

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年12月31日(31.12.2014)



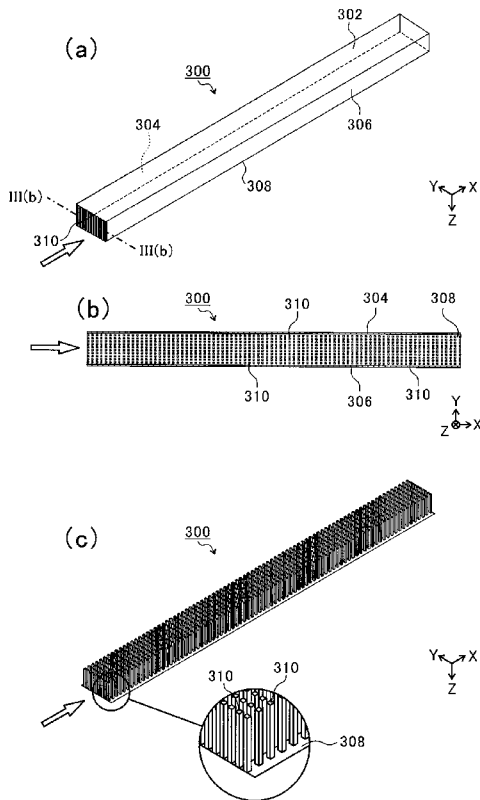
(10) 国際公開番号
WO 2014/208444 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/02 (2006.01) *C01B 3/38* (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01) *C01B 3/48* (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01) *C01B 3/58* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/066279
- (22) 国際出願日: 2014年6月19日(19.06.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-133516 2013年6月26日(26.06.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社 I H I (IHI CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 濱田 行貴(HAMADA, Koki); 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 株式会社 I H I 内 Tokyo (JP). 鎌田 博之(KAMATA, Hiroyuki); 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 株式会社 I H I 内 Tokyo (JP). 吉野谷 拓哉(YOSHINOYA, Takuya); 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 株式会社 I H I 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外(MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: CATALYST STRUCTURE, REACTOR, AND MANUFACTURING METHOD FOR CATALYST STRUCTURE

(54) 発明の名称: 触媒構造体、リアクタ、および、触媒構造体の製造方法



(57) Abstract: A catalyst structure (300) is provided in a reaction-side flow path of a reactor provided with the reaction-side flow path through which a fluid as a reaction object flows, and is provided with a plurality of pillar-shaped pin rods (310) which extend in a direction crossing the flow direction of the fluid in the reaction-side flow path, and a catalyst which is supported on the surfaces of the pin rods (310) and accelerates the reaction of the reaction fluid.

(57) 要約: 触媒構造体(300)は、反応対象としての流体を流通させる反応側流路を備えたリアクタの反応側流路内に設けられ、反応側流路における流体の流通方向に交差する方向に延伸した柱形状の複数のピンロッド(310)と、ピンロッド(310)の表面に担持され、反応流体の反応を促進させる触媒と、を備える。

WO 2014/208444 A1

GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

触媒構造体、リアクタ、および、触媒構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、反応対象となる流体である反応流体の反応を促進させる触媒構造体、触媒構造体を用いて反応を遂行するリアクタ、および、触媒構造体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 流路断面の少なくとも1辺が数mm程度のリアクタや、1mm未満のマイクロリアクタ（microreactor）等の微小な空間を反応場とするリアクタ（コンパクトリアクタ）は、単位体積あたりの比表面積が大きいため、伝熱効率が高く、反応速度や収率を向上させることができる。また、対流や拡散態様を任意に設定することが可能であるため、迅速混合や濃度分布を能動的に設定する制御が可能である。従って、上述のリアクタでは、反応を厳密に制御することが可能となる。

[0003] このようなリアクタでは、反応側流路内（反応場）に触媒を配し、その反応側流路に反応対象としての流体（以下、反応流体と称する）を流通させて反応を促進する。特許文献1は、反応側流路内に触媒を配する技術を開示している。この技術では、波板形状（コルゲート形状）の金属板に触媒を担持させておき、反応側流路全域に亘って触媒が均一に配されるように、当該触媒を担持した金属板を反応側流路に設置する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2000-154001号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献1に記載された技術では、反応側流路内が金属板によって区

画されて複数の流路が形成されることとなり、当該流路を流通する反応流体の流れは層流となる。

[0006] このため、金属板によって区画された流路を流通する反応流体のバルク（反応流体のうち界面に触れていない部分）から触媒表面への物質移動係数が小さくなり、触媒表面での拡散抵抗が大きくなってしまう。したがって、反応流体と触媒との接触効率が律速となり、反応効率が抑制されてしまうおそれがある。

[0007] また、反応流体の流れが層流となることから、反応流体は、反応側流路の入口の流量分布（濃度分布）がそのまま維持されて出口まで導かれる。この場合、入口の流量分布に偏りがあると、流量の大きい箇所での反応効率が、流量の小さい箇所よりも低下し、リアクタ全体の反応効率が低下してしまうおそれがある。

[0008] 本発明は、このような課題に鑑み、反応対象としての流体と触媒との接触効率を向上させることができ、流体の反応効率の向上を図ることが可能な触媒構造体、リアクタ、および、触媒構造体の製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の第1の態様は、反応としての流体を流通させる反応側流路を備えたリアクタの前記反応側流路内に設けられる触媒構造体であって、前記反応側流路における前記流体の流通方向に交差する方向に延伸した柱形状の複数のピンロッドと、前記ピンロッドの表面に担持され、前記流体の反応を促進させる触媒と、を備えたことを要旨とする。

[0010] 本発明の第2の態様はリアクタであって、反応としての流体を流通させる反応側流路と、前記反応側流路内に設けられ、前記反応側流路における前記流体の流通方向に交差する方向に延伸した複数のピンロッドと、前記ピンロッドの表面に担持され前記流体の反応を促進させる触媒とを有する触媒構造体と、を備えたことを要旨とする。

[0011] 前記触媒構造体のピンロッドの密度は、前記反応側流路における前記流体

の流通方向の上流側より下流側の方が小さくてもよい。

[0012] 前記リアクタは、前記反応側流路外から前記流体を加熱または冷却する温度制御部をさらに備えてもよい。

[0013] 前記温度制御部は、伝熱隔壁を介して前記反応側流路と並行して設けられ、前記反応側流路を流通する前記流体と熱交換を行う熱媒体を流通させる熱媒体側流路を含んでもよい。

[0014] 前記熱媒体は気体であってもよい。

[0015] 前記反応側流路と、前記熱媒体側流路とが交互に積層されていてもよい。

[0016] 上記課題を解決するために、本発明の触媒構造体の製造方法は、反応対象となる流体である反応流体が流通する反応側流路を備えたリアクタの前記反応側流路内に設けられる触媒構造体の製造方法であって、複数のスリットが形成されたスリット板と、前記スリット板と積層した際に前記スリットおよび前記スリット間に配される板部に対応する位置に切り欠きが形成されたスペーサとを交互に積層して構造体を形成する工程と、前記積層された構造体の表面に、前記流体の反応を促進させる触媒を担持させる工程と、を有することを特徴とする。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、反応対象としての流体と触媒との接触効率を向上させることができ、流体の反応効率の向上を図ることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1 (a) 及び図1 (b) は、本発明の実施形態に係るリアクタを説明するための図である。

[図2]図2 (a) は本発明の実施形態に係る熱媒体側流路を説明するための図、図2 (b) は本発明の実施形態に係る反応側流路を説明するための図である。

[図3]図3 (a) ~図3 (c) は、本発明の実施形態に係る触媒構造体の構成を説明するための図である。

[図4]図4 (a) 及び図4 (b) は、比較例の触媒構造体を説明するための図

である。

[図5]図5は、本発明の実施形態に係る触媒構造体の製造方法の処理の流れを説明するためのフローチャートである。

[図6]図6(a)～6(c)は、本発明の実施形態に係る積層工程を説明するための図である。

[図7]図7(a)～7(c)は、本発明の実施形態の変形例にかかる触媒構造体を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。かかる実施形態に示す寸法、材料、その他具体的な数値等は、発明の理解を容易とするための例示にすぎず、特に断る場合を除き、本発明を限定するものではない。なお、本明細書および図面において、実質的に同一の機能、構成を有する要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略し、本発明に直接関係のない要素は図示を省略する。また、反応対象としての流体を反応流体と称する。

[0020] (リアクタ100)

図1(a)及び図1(b)は、本実施形態にかかるリアクタ100を説明するための図である。図2(a)は、熱媒体側流路220を説明するための図である。図2(b)は、反応側流路210を説明するための図である。垂直に交わるX軸、Y軸、Z軸は、各図に示すように定義されている。また、図1(a)及び図1(b)中、理解を容易にするために触媒構造体300の記載を省略する。

[0021] 図1(a)及び図1(b)に示すようにリアクタ100は、複数の伝熱隔壁110が予め定められた間隔で離隔して積層された構造を有する。また、リアクタ100は、上面102、伝熱隔壁110(110a、110bで示す場合もある)、反応流体導入部120、反応流体排出部122、熱媒体導入部130、熱媒体排出部132を備える。これらはすべて金属材料(例えば、ステンレス鋼(SUS310、Haynes(登録商標)230)等の

耐熱金属)で形成されている。

[0022] リアクタ100を製造する場合、伝熱隔壁110を積層してそれぞれを接合し、上面102を最上段の伝熱隔壁110に接合する。そして、反応流体導入部120、反応流体排出部122、熱媒体導入部130、熱媒体排出部132を、積層された伝熱隔壁110にそれぞれ接合する。リアクタ100を製造する際に用いる接合方法に限定はないが、例えば、TIG (Tungsten Inert Gas) 溶接や拡散接合が利用できる。

[0023] 伝熱隔壁110によって区画される空間のうち、反応流体導入部120および反応流体排出部122側に形成された孔210aを介して、反応流体導入部120および反応流体排出部122と連通した空間が反応側流路210となる。また、伝熱隔壁110によって区画される空間のうち、熱媒体導入部130および熱媒体排出部132側に形成された孔220aを介して、熱媒体導入部130および熱媒体排出部132と連通した空間が熱媒体側流路220となる。本実施形態のリアクタ100では、反応側流路210と熱媒体側流路220とが伝熱隔壁110に区画されて並行して設けられ、反応側流路210と熱媒体側流路220とが交互に積層されている。

[0024] 図2(a)に示すように、熱媒体側流路220は、底面が伝熱隔壁110(図2(a)中、110aで示す)で構成される。また、熱媒体側流路220の上面は上面102もしくは後述する伝熱隔壁110(図2(b)中、110bで示す)で構成される。伝熱隔壁110aには、伝熱隔壁110間の間隙を保持するためのリブ112が複数立設されている。伝熱隔壁110aには、リアクタ100の側壁を構成する側壁部114と、反応流体導入部120からの流体(の混入を防止するためのサイドバー116とが立設されている。また、両側にある側壁部114のうち、熱媒体導入部130および熱媒体排出部132が接合される側壁部114には、切り欠き114aが設けられている。伝熱隔壁110が積層されたとき、この切り欠き114aが孔220aを形成する。この孔220aの形成により、熱媒体導入部130から孔220aを介して熱媒体側流路220内へ熱媒体が導入される。あるい

は、熱媒体側流路 220 内から孔 220 a を介して熱媒体排出部 132 へ熱媒体が排出される。

[0025] 反応側流路 210 は、図 2 (b) に示すように、底面が伝熱隔壁 110 b で構成される。また、反応側流路 210 の上面は、伝熱隔壁 110 a で構成される。伝熱隔壁 110 b にも、上記伝熱隔壁 110 a と同様に伝熱隔壁 110 間の間隙を保持するための複数のリブ 112 と、側壁部 114 が複数立設されている。なお、伝熱隔壁 110 b には、伝熱隔壁 110 a と異なり、サイドバー 116 が設けられていない。そのため、両側の壁部 114 の間に間隙 114 b が形成される。間隙 114 b は、伝熱隔壁 110 が積層されたときに、孔 210 a を形成する。この孔 210 a の形成によって、反応流体導入部 120 から孔 210 a を介して反応側流路 210 内へ反応流体が導入される。あるいは、反応側流路 210 内から孔 210 a を介して反応流体排出部 122 へ反応生成物が排出される。

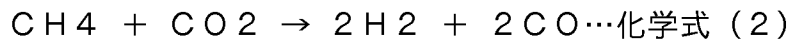
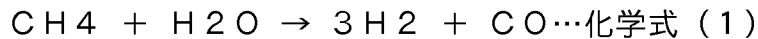
[0026] 反応側流路 210 内には、反応流体の反応を促進させる触媒構造体 300 が設けられている。触媒構造体 300 の具体的な構成については後に詳述する。

[0027] 図 1 (a) において実線の矢印で示すように、熱媒体は、熱媒体導入部 130 から導入され、熱媒体側流路 220 を流通し、熱媒体排出部 132 から排出される。一方、図 1 (b) 中破線の矢印で示すように、反応流体は反応流体導入部 120 から導入され、反応側流路 210 を流通し、反応流体排出部 122 から排出される。なお、図 1 に示すように、本実施形態において、反応流体と熱媒体とは、対向流の関係となっている。

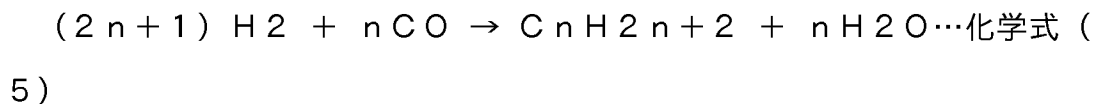
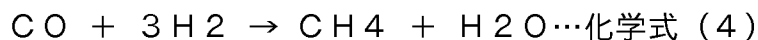
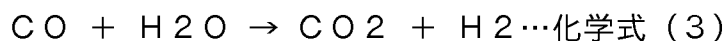
[0028] このように、反応側流路 210 と熱媒体側流路 220 とが伝熱隔壁 110 に区画されて並行して設けられる。この構成により、熱媒体は、熱媒体側流路 220 を流通する際に、伝熱隔壁 110 を介して、反応側流路 210 を流通する反応流体と熱交換する。すなわち、反応側流路 210 において吸熱反応が遂行される場合、熱媒体側流路 220 および熱媒体は、反応側流路 210 を流通する反応流体に熱を供給（加熱）し、反応側流路 210 において発

熱反応が遂行される場合、熱媒体側流路 220 および熱媒体は、反応側流路 210 を流通する反応流体を除熱（冷却）する温度制御部として機能する。

[0029] 吸熱反応は、例えば、下記化学式（1）に示すメタンの水蒸気改質反応や、化学式（2）に示すメタンのドライリフォーミング反応が挙げられる。



[0030] また、発熱反応は、例えば、下記化学式（3）に示すシフト反応や、化学式（4）に示すメタネーション反応、化学式（5）に示す FT（Fischer Tropsch）合成反応が挙げられる。



[0031] なお、本実施形態において、熱媒体側流路 220 には、熱媒体として気体が流通する。この場合、熱媒体を液体で構成する場合と比較して、リアクタの取り扱いが容易になる。

[0032] 以上説明したように、反応流体は反応場として設けられた反応側流路 210 を流通し、反応流体と熱交換を行う熱媒体は熱媒体側流路 220 を流通する。本実施形態にかかるリアクタ 100 では、熱媒体側流路 220 が、伝熱隔壁 110 を隔てて反応側流路 210 と並行して設けられている。従って、反応側流路 210 において効率よく反応（吸熱反応、発熱反応）を遂行することができる。

[0033] 以下、リアクタ 100 の反応側流路 210 内に設けられ、反応流体の反応を促進させる触媒構造体 300 について詳述する。

[0034] （触媒構造体 300）

図 3（a）～図 3（c）は、触媒構造体 300 の具体的な構成を説明するための図である。図 3（a）は触媒構造体 300 の斜視図である。図 3（b）は図 3（a）における I-I（b）-I-I（b）線の XY 断面図である

。図3(c)は触媒構造体300の上面302と側面304、306とを省略した斜視図である。垂直に交わるX軸、Y軸、Z軸は図に示すように定義されている。また、図3(a)～図3(c)では、反応流体の流通方向を白抜きの矢印で示す。

[0035] 図3(a)～図3(c)に示すように、触媒構造体300は、上面302と、側面304、306と、底面308とによって囲繞された中空形状に形成されている。当該囲繞された空間内には、複数のピンロッド310が配されている。

[0036] ピンロッド310は、柱形状（例えば四角柱形状）に形成されている。ピンロッド310は、触媒構造体300が反応側流路210内に設けられた際に反応流体の流通方向に交差する方向に延伸するように構成されている。本実施形態においてピンロッド310は、反応流体の流通方向と直交する方向に延伸するように上面302と底面308とに接続される。

[0037] そして、上面302、側面304、306、底面308、ピンロッド310の表面には、反応流体の反応を促進させる触媒が担持されている。

[0038] このように、触媒構造体300が複数のピンロッド310を備えている。従って、触媒構造体300を反応側流路210内に設置した際に、反応側流路210（触媒構造体300内）を流通する反応流体の流れを乱流とすることができる。

[0039] 図4(a)及び図4(b)は、比較例の触媒構造体30を説明するための図である。図4(a)は触媒構造体30の斜視図である。図4(b)は図4(a)におけるI-V(b)-I-V(b)線のXY断面図である。垂直に交わるX軸、Y軸、Z軸は図に示すように定義されている。また、図4(a)及び図4(b)では、反応流体の流通方向を白抜きの矢印で示す。

[0040] 図4(a)に示すように、比較例の触媒構造体30は、隆起および陥没した板形状（波板形状、コルゲート形状）の本体部32と、本体部32に担持された触媒とを備える。したがって、触媒構造体30が反応側流路210内に設置された場合、図4(b)に示すように本体部32は、反応側流路21

0内に複数（この例では、7つ）の流路34を形成する。この場合、流路34には、反応流体の流れを阻害する物体が存在しないため、流路34を流通する反応流体は層流となる。このため、流路34を流通する反応流体のバルクから触媒表面への物質移動係数が小さくなり、触媒表面での拡散抵抗が大きくなってしまふ。

[0041] また、流路34を流通する反応流体が層流となることから、反応流体は、反応側流路210の入口における流量分布がそのまま維持されて出口まで導かれる。この場合、入口の流量分布に偏りがあると、流量が大きい箇所での反応効率が、流量が小さい箇所よりも低下する可能性がある。つまり、リアクタ全体の反応効率が低下してしまうおそれがある。

[0042] そこで、上述したように、本実施形態にかかる触媒構造体300は、複数のピンロッド310を備えている。複数のピンロッド310は、反応流体の流れを乱流とする。これにより、反応側流路210を流通する反応流体のバルクから触媒表面への物質移動係数を大きくすることができ、触媒表面での拡散抵抗を小さくすることが可能となる。したがって、反応流体と触媒との接触効率を向上させることができ、反応効率を向上させることが可能となる。

[0043] また、反応側流路210を流通する反応流体の流れが乱流となることから、反応流体は、反応側流路210を流通する間に混合される。したがって、反応側流路210の入口の流量分布（濃度分布）に偏りがあつたとしても、反応側流路210を流通する間に流量分布が均一化される。これにより、反応側流路210内での反応効率のバラツキを低減することができ、リアクタ100全体の反応効率が低下してしまう事態を抑制することが可能となる。

[0044] また、触媒構造体300は、上面302、側面304、306、底面308を備えているので、比較例の触媒構造体30と比較して、反応側流路210を構成する伝熱隔壁110との接触面積を大きくすることができる。これにより、反応側流路210（反応流体）と熱媒体側流路220との伝熱効率を向上させることができ、反応効率を向上させることが可能となる。

[0045] なお、触媒構造体300を構成する上面302、側面304、306、底面308、ピンロッド310は、Fe（鉄）、Cr（クロム）、Al（アルミニウム）、Y（イットリウム）を主成分とする耐熱合金、例えば、FeCrAlloy（登録商標）等の金属で構成される。また、触媒の担体は、リアクタ100で遂行する反応によって適宜選択され、例えば、Al₂O₃（アルミナ）、TiO₂（チタニア）、ZrO₂（ジルコニア）、CeO₂（セリア）、SiO₂（シリカ）の群から選択される1または複数である。また、触媒（活性金属）は、リアクタ100で遂行する反応によって適宜選択され、例えば、Ni（ニッケル）、Co（コバルト）、Fe（鉄）、Pt（白金）、Ru（ルテニウム）、Rh（ロジウム）、Pd（パラジウム）の群から選択される1または複数である。

[0046] 本発明を限定するものではないが、触媒構造体300の寸法について説明する。Y軸方向（図3（a）参照）における触媒構造体300の幅は、例えば、12mmである。Z軸方向における触媒構造体300の高さは、例えば、4mmである。ピンロッド310の断面積は、例えば、0.01mm²～1mm²である。ピンロッド310間の距離（ピンロッド310とピンロッド310の間隙間の距離）は、例えば、1mm以下である。

[0047] （触媒構造体300の製造方法）

続いて、上記触媒構造体300の製造方法について説明する。図5は、触媒構造体300の製造方法の処理の流れを説明するためのフローチャートである。図5に示すように、触媒構造体300の製造方法は、積層工程S110、前処理工程S120、下塗り工程S130、触媒担体形成工程S140、第1焼成工程S150、触媒担持工程S160、第2焼成工程S170を含んで構成される。以下、各工程について詳述する。

[0048] （積層工程S110）

図6（a）～図（c）は、積層工程S110を説明するための図である。図6（a）に示すように、スリット板350には複数のスリット352が並列して形成されている。一方、図6（b）に示すように、スペーサ360に

は切り欠き 362 が形成されている。切り欠き 362 は、スリット板 350 と積層した際にスリット 352、および、スリット 352 間に配される板部 354 に対応する位置に位置している。積層工程 S110 では、このスリット板 350 と、スペーサ 360 とを交互に積層し、ろう付け、溶接等の接合をして構造体 380 を形成する（図 6（c）参照）。

[0049] なお、スリット板 350 およびスペーサ 360 は、Fe（鉄）、Cr（クロム）、Al（アルミニウム）、Y（イットリウム）を主成分とする耐熱合金、例えば、Fecralloy（登録商標）等の金属で構成される。

[0050] （前処理工程 S120）

前処理工程 S120 では、アセトンを用いて構造体 380 を脱脂し、その後、構造体 380 を予め定められた気体雰囲気下に曝し、予め定められた温度で、予め定められた時間熱処理を行う。これにより、構造体 380 の表面に Al₂O₃ を主成分とする針状の結晶を析出させることができる。

[0051] （下塗り工程 S130）

前処理工程 S120 を行った後、針状の結晶を析出させた構造体 380 を、下塗り剤（例えば、ベーマイト）と、硝酸とを含む懸濁液に浸漬し、その後、懸濁液から引き上げ、余分なスラリーを除去する。そして、懸濁液から引き上げた構造体 380 を乾燥させる。こうして、構造体 380 に下塗り剤が塗布される。

[0052] （触媒担体形成工程 S140）

下塗り工程 S130 を行った後、下塗り剤が塗布された構造体 380 を、触媒の担体（例えば、 γ 相の Al₂O₃）と、ベーマイトと、硝酸とを含む懸濁液に浸漬し、その後、懸濁液から引き上げ、余分なスラリーを除去する。そして、懸濁液から引き上げた構造体 380 を乾燥させる。続いて、予め定められた気体雰囲気下に曝し、予め定められた温度で、予め定められた時間熱処理を行う。

[0053] 触媒担体形成工程 S140 を複数回繰り返し行うことで、所望される量の触媒担体を構造体 380 の表面に付着させることができる。

[0054] (第1焼成工程S150)

触媒担体形成工程S140を行った後、触媒担体が付着した構造体380を、予め定められた気体雰囲気下に曝し、予め定められた温度で、予め定められた時間熱処理を行い、触媒担体を焼成する。これにより、構造体380の表面に多孔質の触媒担体が形成される。

[0055] (触媒担持工程S160)

第1焼成工程S150を行った後、表面に多孔質の触媒担体が形成された構造体380を、活性金属(例えば、Ni)の塩が溶解された溶液に浸漬し、その後、溶液から引き上げ、溶液から引き上げた構造体380を乾燥させる。

[0056] 触媒担持工程S160を複数回繰り返し行うことで、所望される量の触媒を構造体380の表面に担持させることができる。

[0057] (第2焼成工程S170)

触媒担持工程S160を行った後、触媒が担持された構造体380を、予め定められた気体雰囲気下に曝し、予め定められた温度で、予め定められた時間熱処理を行い、触媒を焼成する。これにより、構造体380の表面に多孔質の触媒が形成される。

[0058] 以上説明したように、本実施形態にかかる触媒構造体300、触媒構造体300を備えたりアクタ100、触媒構造体300の製造方法によれば、反応流体と触媒との接触効率を向上させることができ、反応流体の反応効率の向上を図ることが可能となる。

[0059] (変形例)

図7(a)～図7(c)は、変形例にかかる触媒構造体を説明するための図であり、ピンロッド310の配置について説明するための図である。なお、各図は、理解を容易にするために、ピンロッド310を大きく、かつ、ピンロッド310の数を少なく示している。

[0060] 図7(a)は、上記実施形態において説明した触媒構造体300におけるピンロッド310の配置を示す。この図に示すように、ピンロッド310は

、列方向（反応流体の流通方向と直交する方向）にも、行方向（反応流体の流通方向）にも等しい間隔で配されている。

[0061] 図7（b）は、変形例にかかる触媒構造体400におけるピンロッド310の配置を示す。この図に示すように、ピンロッド310の配置を、反応流体の上流側から下流側に向かって1列目、2列目、・・・、n列目とした場合、任意の列のピンロッド310の列方向の位置と、当該列と隣り合う列のピンロッド310の列方向の位置とが互いにずれていてもよい。

[0062] また、図7（c）は、変形例にかかる触媒構造体500におけるピンロッド310の配置を示す。この図に示すように、触媒構造体500を反応側流路210に配した際に、ピンロッド310の密度（例えば単位面積当たりの密度）が、反応側流路210における反応流体の流通方向の上流側より下流側の方が小さくなるように、ピンロッド310を配してもよい。つまり、触媒（ピンロッド310）の比表面積が、上流側より下流側の方が小さくなるように、ピンロッド310を配してもよい。

[0063] リアクタ100の反応側流路210において反応を遂行する場合、反応流体の反応は、反応側流路210を流通するに連れて（換言すれば、反応流体が流れることで）反応が進行する。従って、反応側流路210の上流側では反応頻度が高くなり、反応側流路210の下流側では反応頻度が低くなる。なぜなら、反応側流路210の上流側では反応流体に未反応の物質が相対的に多く含まれるのに対して、反応側流路210の下流側では、未反応の物質が、目的とする反応生成物に変換されて相対的に少なくなっているためである。

[0064] したがって、反応側流路210の下流側における触媒（ピンロッド310）の比表面積を小さくしても、反応効率に影響はない。

[0065] 一方、上記触媒構造体の製造方法を利用して、触媒構造体500を製造する場合、上流側より下流側の方に、厚み（図6中、X軸方向の厚み）が大きいスペーサ360を積層することで、スペーサ360の数を低減することができ、スリット板350およびスペーサ360に要するコストを削減するこ

とが可能となる。

[0066] なお、ピンロッド310の密度が、上流側より下流側の方が小さくなるように、ピンロッド310を配した触媒構造体500は、上述したように、ピンロッド310の隣り合う列間の距離が、上流側より下流側の方が大きくなるように構成してもよいし、同じ列のピンロッド310の数を上流側より下流側を少なく構成してもよい。つまり、同じ列のピンロッド310間の距離を大きくしてもよい。

[0067] 以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明はかかる実施形態に限定されないことは言うまでもない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

[0068] 例えば、上記実施形態において、ピンロッド310が四角柱である場合を例に挙げて説明したが、ピンロッド310は、柱形状であれば、断面形状に限定はなく、円柱形状や、三角形形状等の多角形状であってもよい。

[0069] また、上記実施形態において、上面302、側面304、306、底面308、ピンロッド310の表面に、触媒が担持される場合を例に挙げて説明したが、少なくともピンロッド310の表面に触媒が担持されればよい。

[0070] また、上記実施形態において、ピンロッド310が反応流体の流通方向と直交する方向に延伸するよう構成された触媒構造体300について説明したが、ピンロッド310が反応流体の流通方向と交差する方向に延伸するよう構成された触媒構造体であってもよく、かかる構成でも反応流体の流れを乱流とすることができる。

[0071] また、上記実施形態において、スペーサ360が、触媒構造体300となったときに、上面302、側面304、306、底面308すべてに対応する部位を含んで構成される場合を例に挙げて説明した。しかし、スペーサ360は、スリット板350と積層した際にスリット352および板部354に対応する位置に切り欠き362が形成されていればよく、触媒構造体300

0となったときに、上面302、側面304、306、底面308の群から選択されるいずれか1または複数に対応する部位を含んで構成されればよい。つまり、スリット板350を積層したときに、スリット板350の間に間隙を維持できればよい。

[0072] また、上記実施形態において、温度制御部として熱媒体側流路220を例に挙げて説明した。しかし、反応側流路210外から反応流体を加熱したり、冷却したりすることができれば、温度制御部はヒータやクーラであってもよい。

[0073] また、上記実施形態において、熱媒体側流路220を流通する熱媒体が気体の場合を例に挙げて説明したが、液体であってもよい。

[0074] また、上記実施形態において、反応側流路210と熱媒体側流路220とが交互に積層されたリアクタ100について説明したが、必ずしも積層される必要はない。

[0075] また、上記実施形態において、反応側流路210を流通する反応流体と熱媒体側流路220を流通する熱媒体とが対向流の関係にある場合を例に挙げて説明したが、反応流体と熱媒体とが平行流の関係にあってもよい。

[0076] また、上記実施形態において説明した、触媒構造体の製造方法（構造体への触媒の担持方法）は、単なる例示にすぎず、他の方法を利用することもできる。

産業上の利用可能性

[0077] 本発明は、反応対象となる流体である反応流体の反応を促進させる触媒構造体、触媒構造体を用いて反応を遂行するリアクタ、および、触媒構造体の製造方法に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 反応対象としての流体を流通させる反応側流路を備えたりアクタの前記反応側流路内に設けられる触媒構造体であって、
前記反応側流路における前記流体の流通方向に交差する方向に延伸した柱形状の複数のピンロッドと、
前記ピンロッドの表面に担持され、前記流体の反応を促進させる触媒と、
を備えたことを特徴とする触媒構造体。
- [請求項2] 反応対象としての流体を流通させる反応側流路と、
前記反応側流路内に設けられ、前記反応側流路における前記流体の流通方向に交差する方向に延伸した複数のピンロッドと、前記ピンロッドの表面に担持され前記流体の反応を促進させる触媒とを有する触媒構造体と、
を備えたことを特徴とするリアクタ。
- [請求項3] 前記触媒構造体のピンロッドの密度は、前記反応側流路における前記流体の流通方向の上流側より下流側の方が小さいことを特徴とする請求項2に記載のリアクタ。
- [請求項4] 前記反応側流路外から前記流体を加熱または冷却する温度制御部をさらに備えたことを特徴とする請求項2または3に記載のリアクタ。
- [請求項5] 前記温度制御部は、
伝熱隔壁を介して前記反応側流路と並行して設けられ、前記反応側流路を流通する前記流体と熱交換を行う熱媒体を流通させる熱媒体側流路を含むことを特徴とする請求項4に記載のリアクタ。
- [請求項6] 前記熱媒体は気体であることを特徴とする請求項5に記載のリアクタ。
- [請求項7] 前記反応側流路と、前記熱媒体側流路とが交互に積層されていることを特徴とする請求項5または6に記載のリアクタ。
- [請求項8] 反応対象としての流体を流通させる反応側流路を備えたりアクタの

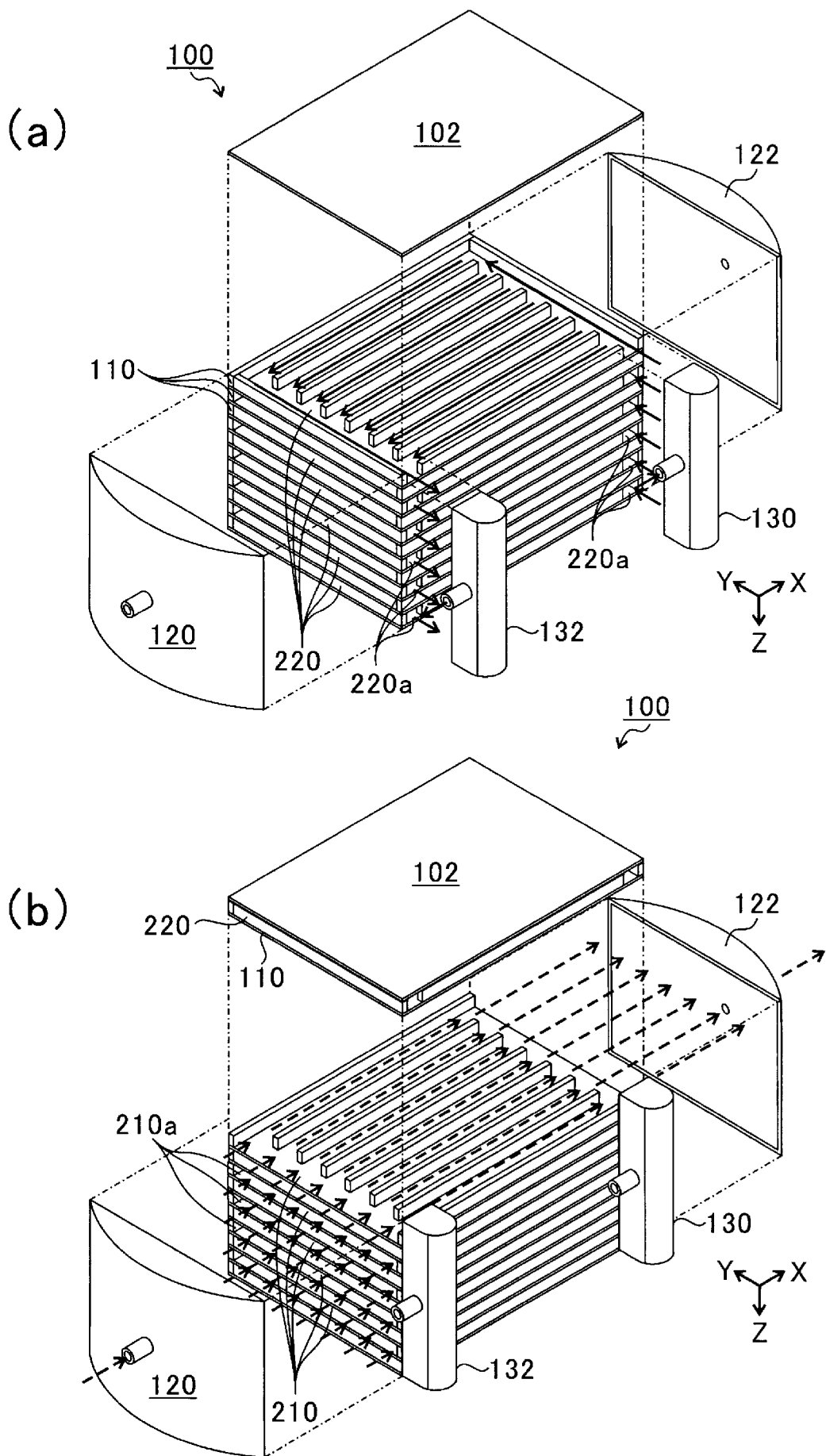
前記反応側流路内に設けられる触媒構造体の製造方法であって、

複数のスリットが形成されたスリット板と、前記スリット板と積層した際に前記スリットおよび前記スリット間に配される板部に対応する位置に切り欠きが形成されたスペーサとを交互に積層して構造体を形成する工程と、

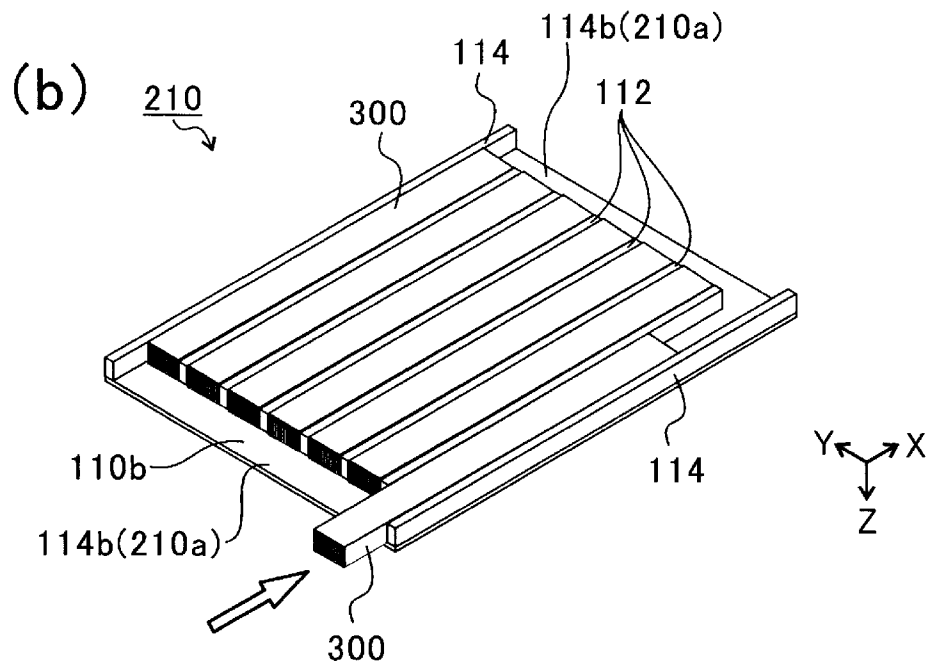
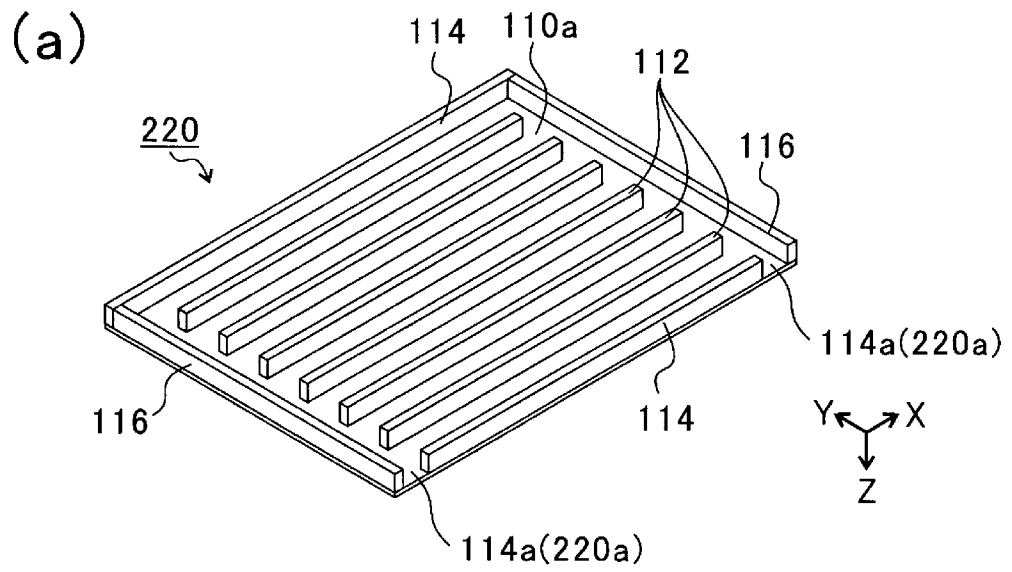
前記積層された構造体の表面に、前記流体の反応を促進させる触媒を担持させる工程と、

を有することを特徴とする触媒構造体の製造方法。

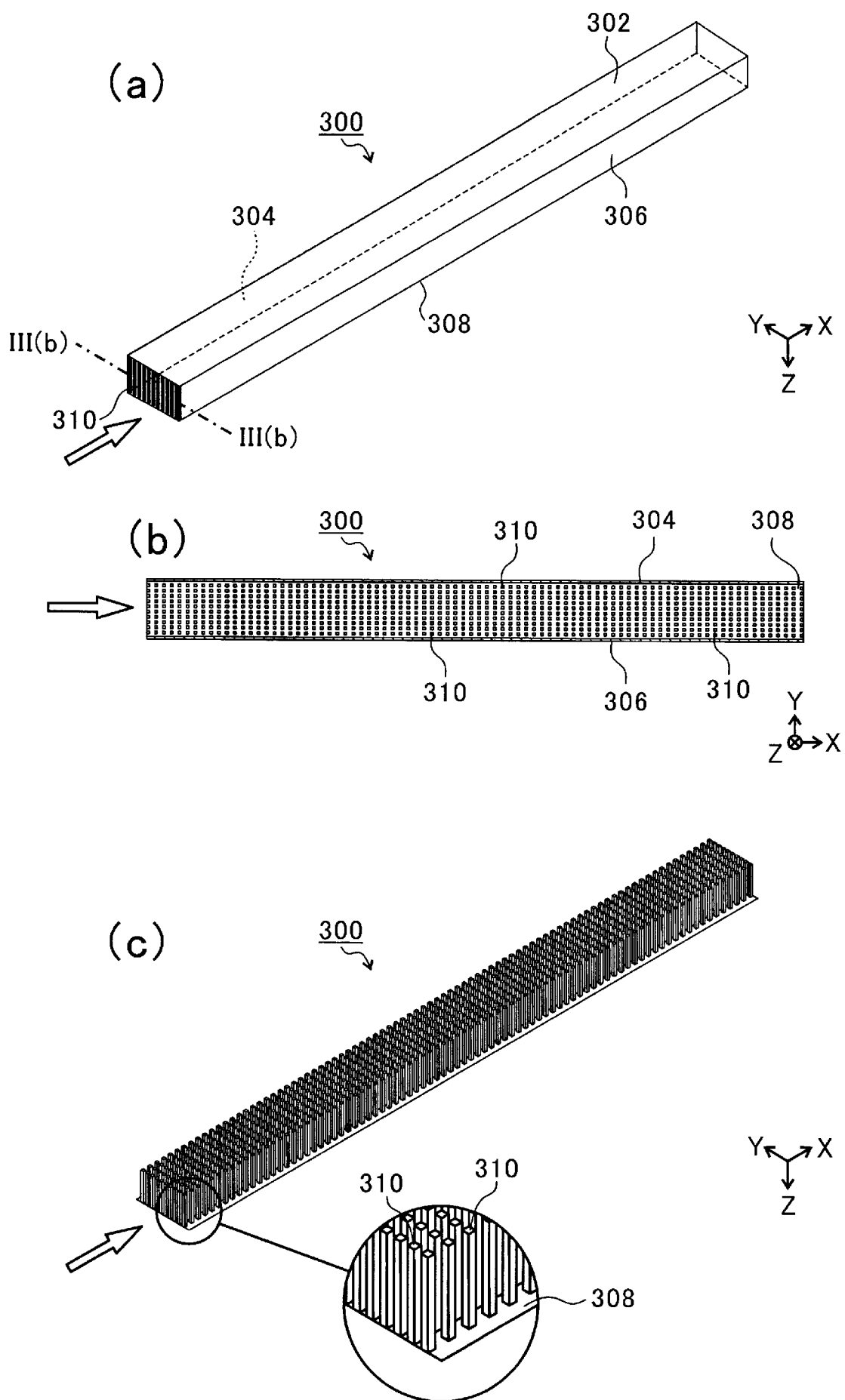
[図1]



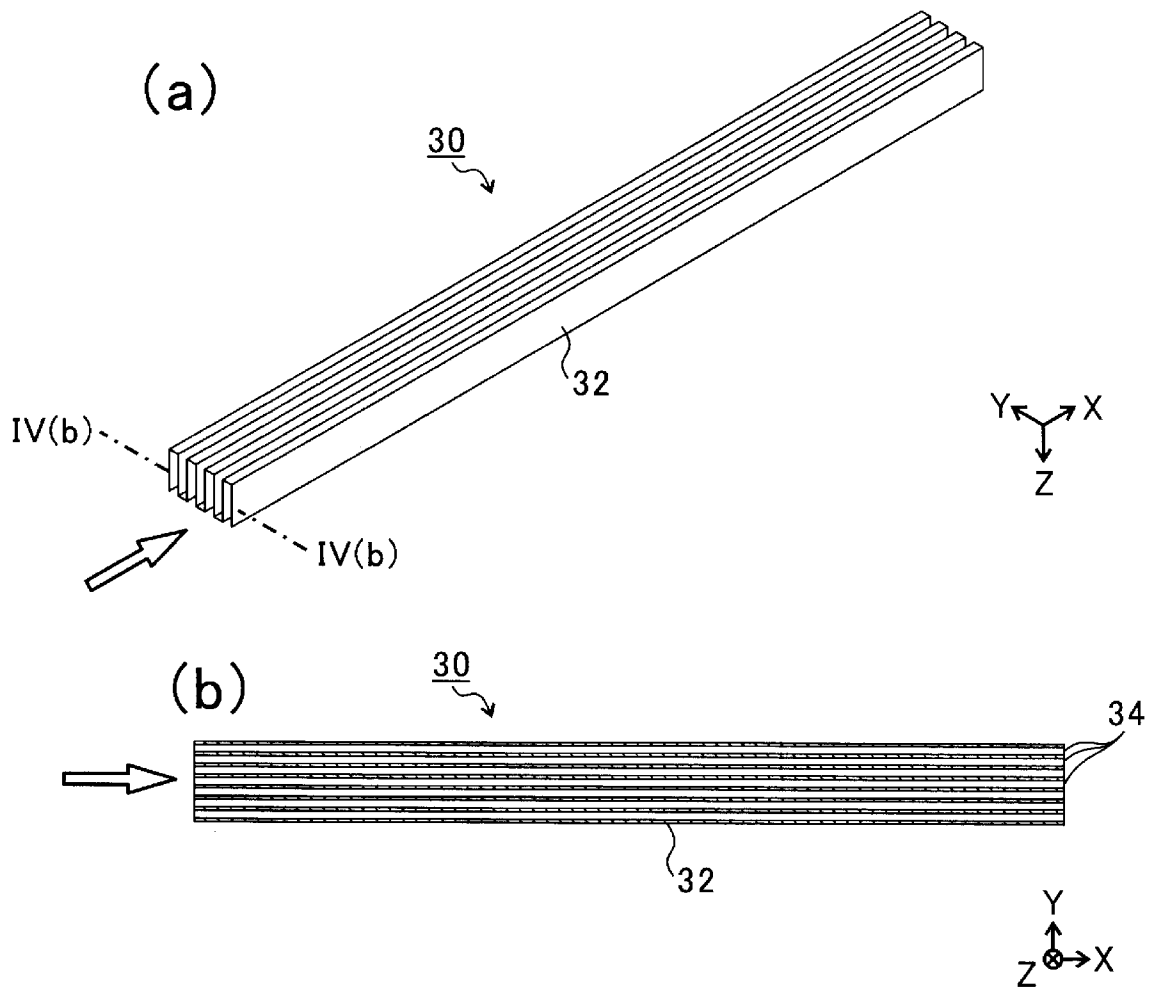
[図2]



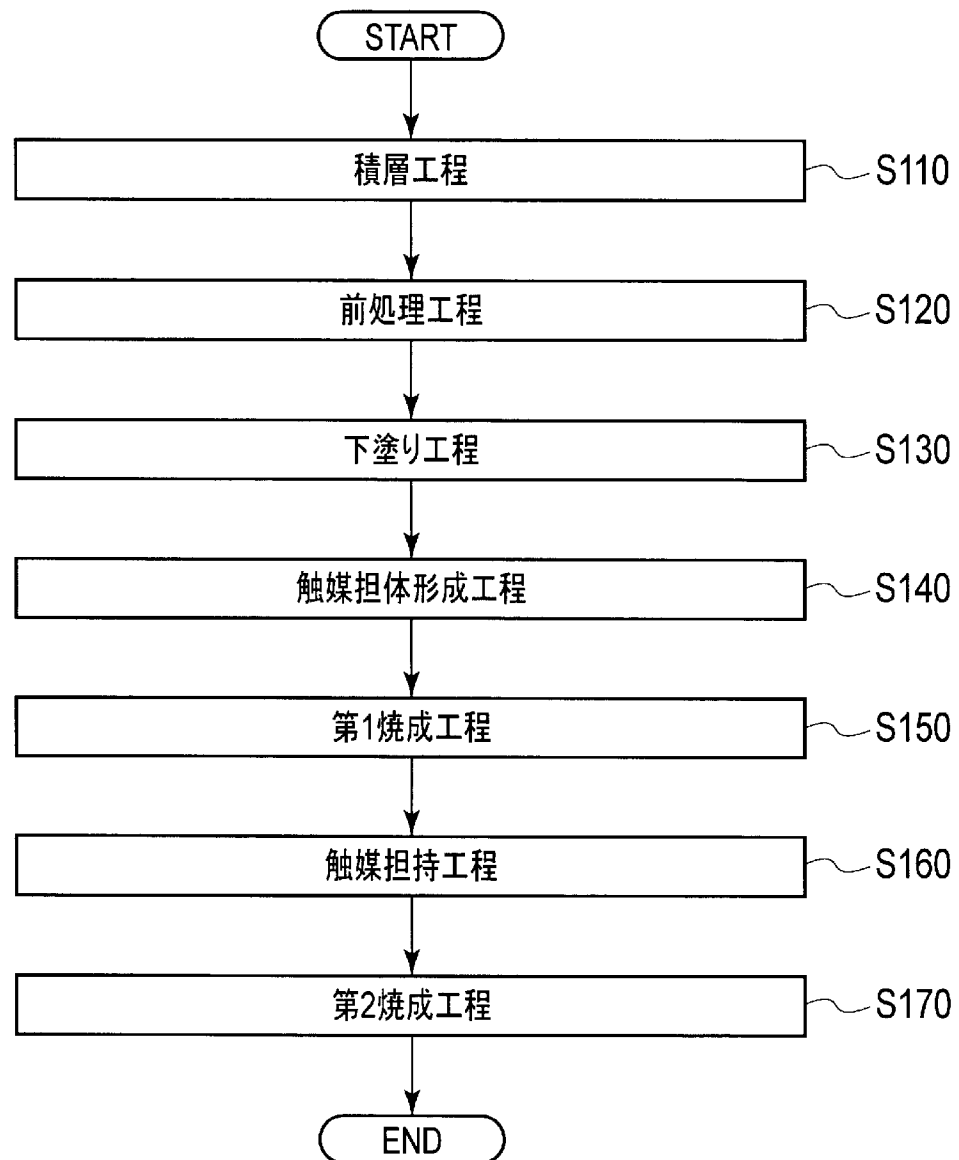
[図3]



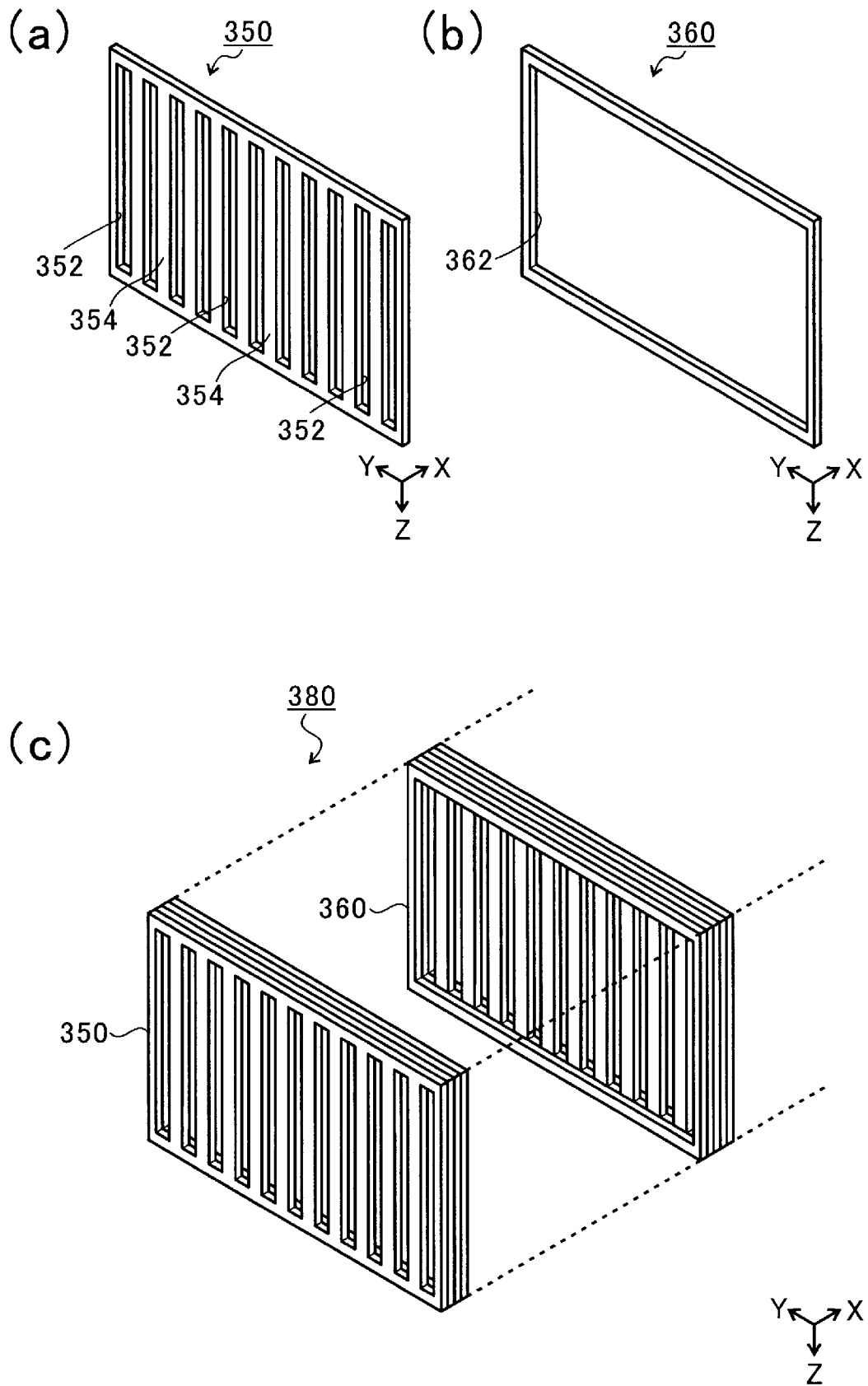
[図4]



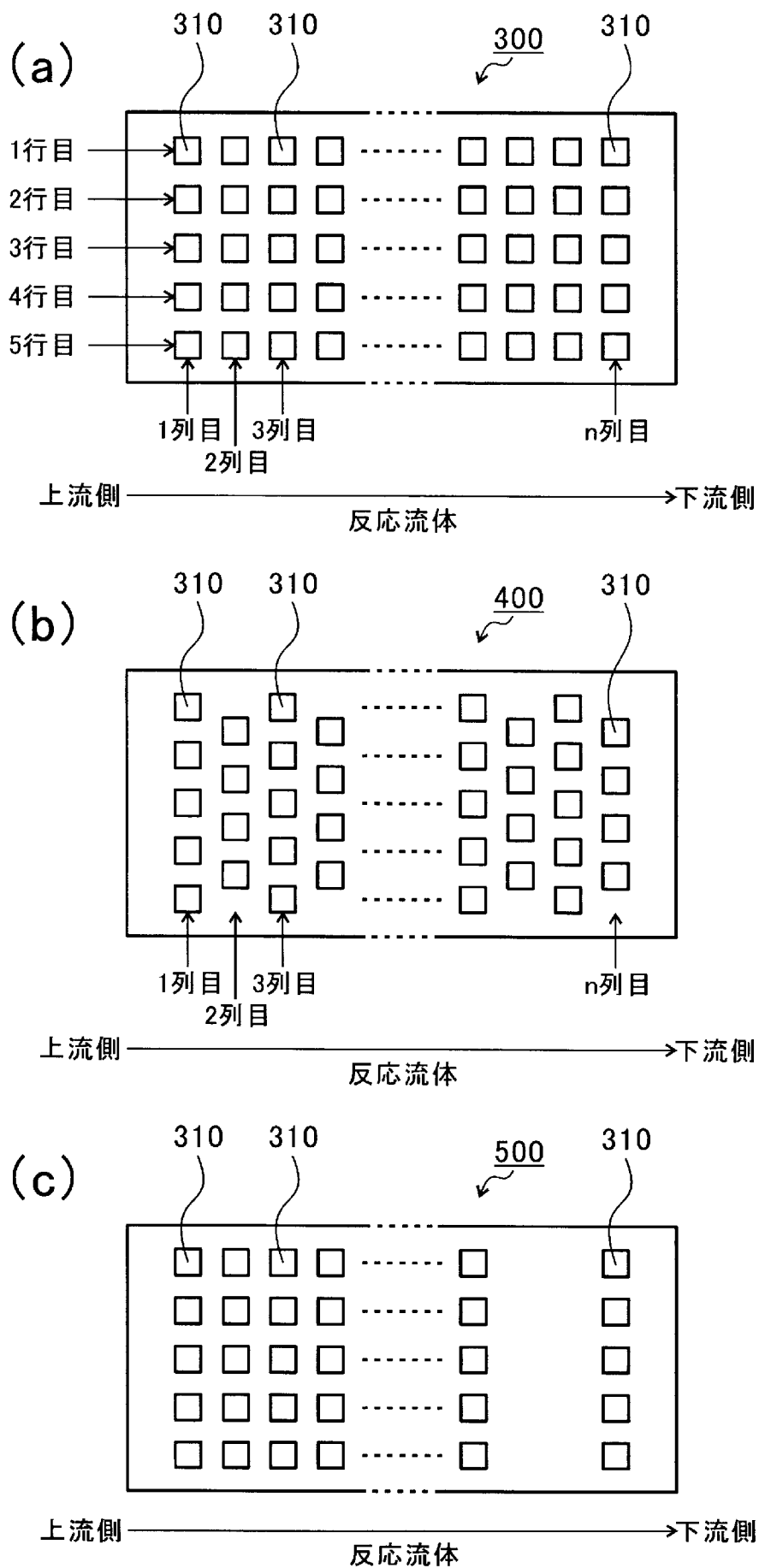
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/066279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J35/02(2006.01)i, B01J19/00(2006.01)i, B01J19/24(2006.01)i, C01B3/38(2006.01)i, C01B3/48(2006.01)i, C01B3/58(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B01J35/02, B01J19/00, B01J19/24, C01B3/38, C01B3/48, C01B3/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2004-041940 A (Oriental Kiden Co., Ltd.), 12 February 2004 (12.02.2004), claims; paragraphs [0001], [0009]; fig. 1 to 5 (Family: none)	1-3 1-7 8
X Y A	JP 48-067305 A (Nippondenso Co., Ltd.), 14 September 1973 (14.09.1973), claims; page 1, right column, lines 8 to 13; page 2, lower left column, line 1 to lower right column, line 5; fig. 4 (Family: none)	1-3 1-7 8
X	WO 2008/105295 A1 (Nagamune Industrial Co., Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), paragraphs [0095] to [0096]; fig. 16 (Family: none)	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 16 September, 2014 (16.09.14)	Date of mailing of the international search report 22 September, 2014 (22.09.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/066279

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-158433 A (Yutaka Giken Co., Ltd.), 20 June 1995 (20.06.1995), claims; fig. 1, 5 (Family: none)	1-3
Y	JP 11-137968 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 25 May 1999 (25.05.1999), claims; paragraph [0011]; fig. 1, 2 (Family: none)	4-7
Y	JP 5-047402 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 26 February 1993 (26.02.1993), paragraph [0012]; fig. 3 & US 5270127 A & EP 529329 A2 & DE 69218518 T & DE 69218518 D	5-7
Y	JP 2001-340731 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 11 December 2001 (11.12.2001), paragraphs [0018], [0023]; fig. 5 (Family: none)	1-3
E,A	JP 2014-151245 A (IHI Corp.), 25 August 2014 (25.08.2014), entire text & WO 2014/123152 A1	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/066279

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature of the invention of claim 1 has been publicly known as disclosed in the documents 1-4.

Consequently, claims 1-8 involve two or more inventions, since claims 1-8 are classified into a main invention group of claims 1-7 and invention groups of other claims.

Document 1: JP 2004-041940 A (Oriental Kiden Co., Ltd.)

Document 2: JP 48-067305 A (Nippondenso Co., Ltd.)

Document 3: WO 2008/105295 A1 (Nagamune Industrial Co., Ltd.)

Document 4: JP 7-158433 A (Yutaka Giken Co., Ltd.)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. B01J35/02(2006.01)i, B01J19/00(2006.01)i, B01J19/24(2006.01)i, C01B3/38(2006.01)i, C01B3/48(2006.01)i, C01B3/58(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. B01J35/02, B01J19/00, B01J19/24, C01B3/38, C01B3/48, C01B3/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2014年
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年
 日本国登録実用新案公報 1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2004-041940 A（オリエンタル機電株式会社） 2004.02.12, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0009】、【図1】 －【図5】（ファミリーなし）	1-3 1-7 8
X Y A	JP 48-067305 A（日本電装株式会社） 1973.09.14, 特許請求の範囲, 第1頁右欄第8-13行, 第2頁左下欄第1行-右下欄第5行, 第4図（ファミリーなし）	1-3 1-7 8

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 16.09.2014	国際調査報告の発送日 22.09.2014
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 佐藤 哲 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G	3947
--	--	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2008/105295 A1 (長宗産業株式会社) 2008.09.04, [0095] - [0096], [図16] (ファミリーなし)	1-3
X	JP 7-158433 A (株式会社ユタカ技研) 1995.06.20, 【特許請求の範囲】, 【図1】, 【図5】 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 11-137968 A (石川島播磨重工業株式会社) 1999.05.25, 【特許請求の範囲】, 【0011】, 【図1】, 【図2】 (ファミリーなし)	4-7
Y	JP 5-047402 A (石川島播磨重工業株式会社) 1993.02.26, 【0012】, 【図3】 & US 5270127 A & EP 529329 A2 & DE 69218518 T & DE 69218518 D	5-7
Y	JP 2001-340731 A (バブコック日立株式会社) 2001.12.11, 【0018】, 【0023】, 【図5】 (ファミリーなし)	1-3
E, A	JP 2014-151245 A (株式会社 I H I) 2014.08.25, 全文 & WO 2014/123152 A1	1-8

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明の技術的特徴は、文献1-4に記載されているように公知である。

そうすると、請求項1-8は、請求項1-7の主発明とそれ以外の請求項の発明とに区別されるから、請求項1-8は二以上の発明を含むものである。

文献1 : JP 2004-041940 A (オリエンタル機電株式会社)
文献2 : JP 48-067305 A (日本電装株式会社)
文献3 : WO 2008/105295 A1 (長宗産業株式会社)
文献4 : JP 7-158433 A (株式会社ユタカ技研)

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。