

(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
2016年9月29日(29.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/152151 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 3/38 (2006.01) B01J 35/04 (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/001657
- (22) 国際出願日: 2016年3月23日(23.03.2016)
- (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 2015-059106 2015年3月23日(23.03.2015) JP
- (71) 出願人: 千代田化工建設株式会社(CHIYODA CORPORATION) [JP/JP]; 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目6番2号 Kanagawa (JP). 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JAPAN OIL, GAS AND METALS NATIONAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門2-10-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 角 茂(KADO, Shigeru); 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目6番2号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP). 浦崎 浩平(URASAKI, Kohei); 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目6番2号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP). 石川 恭司(ISHIKAWA, Kyoji); 〒2208765 神奈川県横浜市西区み

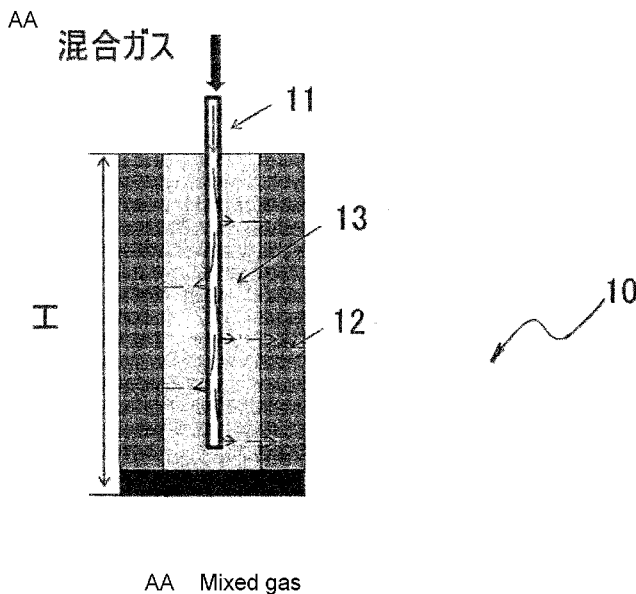
なとみらい四丁目6番2号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP). 河合 裕教(KAWAI, Hironori); 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目6番2号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP). 中島 悠介(NAKAJIMA, Yusuke); 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目6番2号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 岡部 譲, 外(OKABE, Yuzuru et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-6-5丸の内北口ビル22階 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, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) Title: PROCESS AND DEVICE FOR PRODUCING SYNTHESIS GAS

(54) 発明の名称: 合成ガスの製造方法および製造装置



(57) Abstract: When producing synthesis gas by a catalytic partial oxidation method, the present invention prevents hot spots from generating in the catalyst-packed layer through which a mixed gas is being passed at a high speed. This synthesis-gas production process by a catalytic partial oxidation method comprises passing a mixed gas comprising a starting-material gas including lower hydrocarbons and an oxidizing gas containing oxygen through a fixed bed catalyst layer disposed inside a reactor, thereby converting the mixed gas into synthesis gas comprising hydrogen and carbon monoxide as major components, and is characterized in that the mixed gas is passed through the catalyst layer under such conditions that the Reynolds number at the inlet of the catalyst layer is less than 20.

(57) 要約: 接触部分酸化法により合成ガスを製造する際に、触媒充填層内に混合ガスを高速で流通させたときに生じるホットスポットの形成を防止する。低級炭化水素を含む原料ガスと酸素を含む酸化ガスとの混合ガスを反応器内に配置した固定床触媒層に流通させることにより水素と一酸化炭素を主成分とする合成ガスに転化することが

らなる、接触部分酸化法による合成ガスの製造方法において、前記触媒層入り口におけるレイノルズ数が20を超えない条件で前記混合ガスを該触媒層に流通させることを特徴とする方法。



ロシア (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, 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： 合成ガスの製造方法および製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、天然ガス等の低級炭化水素から接触部分酸化法により合成ガスを製造する方法、およびその方法に用いる装置に関する。

背景技術

[0002] 天然ガスは、メタンに代表される低級炭化水素（本願では炭素数 1 ～ 5 の炭化水素をいう）を主成分とする。近年、天然ガスから水素および一酸化炭素を主成分とする合成ガスを製造する技術の開発や改良が進んでいる。合成ガスは、C 1 化学により各種製品を製造するための原料となり、また、メタノール、合成ガソリン、ジメチルエーテル（DME）などといったクリーンな燃料を製造するための原料ともなることから、天然ガスから合成ガスへの改質技術は、天然ガスの有効利用のための基礎となる重要な技術であるといえる。

[0003] 天然ガスから合成ガスへの改質技術として、従来から、水蒸気改質法、オートサーマルリフォーミング（ATR）法、接触部分酸化（CPOX）法などが知られている。このうち、水蒸気改質法は、天然ガスにスチームを添加し、これを加熱炉中に配置され改質触媒が充填された反応管に通すことにより、水素と一酸化炭素を主成分とする合成ガスに転換するものであるが、この反応は吸熱反応なので外部から多量の熱を供給する必要がある、また大規模製造に適用しようとするとも反応装置が巨大化するという難点がある。また、ATR法は、原料である天然ガスの一部を酸素または空気の添加によりバーナー燃焼させ、生成した高温の燃焼ガス中に存在する二酸化炭素および水（スチーム）と天然ガス中の未燃焼メタンとを改質触媒層中で反応させるものであり、燃焼反応で発生した熱を改質反応（吸熱反応）に利用するため外部から熱を供給する必要がないという利点があるが、触媒層の上部が高温のガスに曝されて劣化しやすく、加えて、バーナーの寿命を維持するために過

剰のスチームを供給する必要があるため経済的に最適な条件で運転することが難しいという難点がある。

[0004] 一方、CPOX法は、ATR法のバーナー燃焼を触媒燃焼に変えたものともいえるが、その実質的利点は、ATR法のように燃焼反応と改質反応を段階的に行うのではなく、これらを同時並行的に進行させることにより触媒層の上部のみが高温になることを防止することができる点にあるといえる。そのためには、原料天然ガス中の低級炭化水素を二酸化炭素と水にまで完全燃焼させることなく、水素と一酸化炭素にまで酸化した段階で止める「直接的接触部分酸化（D-CPOX）法」を実施すること、もしくは燃焼反応と改質反応を同時並行的に進行させることが可能な触媒の開発が必要であったが、本発明者らはそのような触媒を開発することでCPOX法の実用化への道を開くことに成功した（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2005-199264号公報
特許文献2：特開2005-187460号公報
特許文献3：特開2005-255431号公報
特許文献4：特開2009-029680号公報

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：Applied catalysis A: General, 348, (2008), 16.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 上に述べたCPOX法（特にD-CPOX法）では、きわめて大きな空間速度で触媒層中にガスを流通させることから、それまでの水蒸気改質法やATR法と比べて反応器を大幅にコンパクト化できるというメリットがある。しかしながら、触媒層を通過するガスの流速が大きくなると、触媒層内にホットスポットが形成されることにより触媒の劣化や破壊をもたらすおそれがある。

あるという問題があることがわかった。

[0008] ホットスポットの形成は、もともとは、燃焼反応が改質反応に先行して生じることにより触媒層の上部が高温に加熱されてホットスポットになるという問題であって、同様な問題は、天然ガスの改質による合成ガスの製造以外の場面でも、例えばオレフィンの気相接触酸化による不飽和アルデヒドや不飽和カルボン酸の製造などで生じることが知られている。そして、それを解決する方策の一つとして、ホットスポットが形成されやすい入口部には活性を抑えた触媒を配置し、出口部に向かって段階的に活性の高い触媒を配置した装置が既に提案されている（特許文献2）。あるいは、燃料電池用の水素ガスを製造するプロセスにおいて、シフトガス中に残留する一酸化炭素を選択的に二酸化炭素に酸化するための反応器として、触媒層中にガス供給管（分配管）を延ばして触媒層の奥深くにもシフトガスを導入するように工夫したラジアルフロー型反応装置が提案されている（特許文献3）。

[0009] しかしながら、CPOX法（特にD-CPOX法）におけるホットスポット形成の問題は、触媒層内を反応性ガスが高速で通過することにより生じるというものであり、たとえ気相での燃焼反応を抑制しても、触媒表面上で燃焼反応が改質反応に先行して進行することにより発生する可能性が高いものである。このような問題に対しては、特許文献2や特許文献3で提案された方策はほとんど通用しない。特許文献2で提案された方策をCPOX法に適用した場合には、入口部付近の低活性触媒上で完全燃焼が進行してしまう恐れがあるため逆効果であるし、そもそも燃焼反応と改質反応とを同時並行的に進行させるというD-CPOX法の趣旨を没却してしまうことになりかねない。さらに、触媒量の増加により経済性が損なわれる懸念は避けきれない。また、特許文献3で提案された方策も、触媒層の深さ方向に原料ガスを分散して導入するというものであるから、触媒層の上部だけでなく全域においてランダムにホットスポットが生じる恐れがあるし、合成ガス製造においては反応の進行とともに原料である炭化水素より反応性の高い水素および一酸化炭素が生成するため、そのような環境下に酸素のような酸化ガスを導入す

ると水素および一酸化炭素の燃焼反応が先行し合成ガス製造効率の低下を招くことが予想される。

[0010] 加えて、CPOX法では、低級炭化水素と酸素含有ガスとの混合ガスを扱うため、一旦着火すると爆発の恐れがあることにも留意する必要がある。この点については、爆発を回避する技術の一つとして、メタン等を含むガスと酸素を含むガスとを混合する混合器内に不活性粒子を充填し、当該充填層内の狭隘な流路におけるガス流速を燃焼速度（火炎の伝播速度）以上とすることにより、火炎が上流側へ逆行するのを防止するという提案がなされている（特許文献4）。しかしながら、この方策は、混合ガスが反応器内の触媒充填層に到達するまでの過程における爆発防止のみに着目したものであって、充填層内におけるホットスポット形成の問題を全く考慮していないし、必要以上に差圧を大きくするという難点もある。

[0011] 以上に鑑み、本発明は、天然ガス等の低級炭化水素含有ガス（原料ガス）を酸素含有ガス（酸化ガス）で部分酸化して水素と一酸化炭素を主成分とする合成ガスを製造する接触部分酸化法（CPOX法、特にD-CPOX法）において、触媒充填層内に混合ガスを高速で流通させたときに生じるホットスポットの形成を防止する方法を提供することを目的とする。

[0012] 加えて、本発明は、触媒充填層内におけるホットスポットの形成を防止するとともに、低級炭化水素含有ガス等からなる可燃性の原料ガスと酸素含有ガスとの混合ガスが触媒充填層に至る間に爆発を起こす危険を同時に回避できる方法を提供することを目的とする。

[0013] また、本発明は、上に述べた方法の実施に適した合成ガス製造装置を提供することを目的とする。

[0014] 本発明の他の目的は、以下に記載する具体的な説明から明らかになるであろう。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明は、低級炭化水素を含む原料ガスと酸素を含む酸化ガスとの混合ガスを反応器内に配置した固定床触媒層に流通させることにより水素と一酸化

炭素を主成分とする合成ガスに転化することからなる、接触部分酸化法による合成ガスの製造方法において、前記触媒層入口におけるレイノルズ数が20を超えない条件で前記混合ガスを該触媒層に流通させることを特徴とする方法を提供し、それにより上記課題を解決する。

[0016] また、本発明は、上記方法において、前記混合ガスの前記触媒層に至る供給流路におけるガス流速が、燃焼限界速度以上であるように前記条件を設定することにより、上記課題を解決する。

[0017] さらに、本発明は、圧力容器内に固定床触媒層を配置し、該触媒層に低級炭化水素を含む原料ガスと酸素を含む酸化ガスとの混合ガスを流通させるように構成された合成ガス製造用の反応器であって、該触媒層に至る該混合ガスの供給流路の相当径Rが次式を満たすことを特徴とする反応器を提供し、それにより上記課題を解決する。

$$R \leq (8F / \pi K)^{1/3}$$

[式中、Fは混合ガスの供給流量を表し、Kは $K = 2V / R$ で定義される速度勾配（Vは燃焼限界速度を表す。）を表し、 π は円周率を表す。]

[0018] さらに、本発明は、触媒層入口におけるレイノルズ数が20以下となる反応面積を有するように構成された上記反応器を提供し、それにより上記課題を解決する。ここで「反応面積」とは、触媒層に対して垂直に流入する混合ガス流の（総）断面積、すなわち混合ガスに対して並列に配された各触媒層の入口側表面の面積の総和のことである。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、接触部分酸化法（CPOX法、特にD-CPOX法）により、低級炭化水素含有ガスを酸素含有ガスで部分酸化して水素と一酸化炭素を主成分とする合成ガスを製造する際に、触媒充填層内に混合ガスを高速で流通させたときに生じるホットスポットの形成を有効に防止することができる。また、ホットスポットの形成を有効に防止しながら、混合ガスが触媒充填層に至る間に爆発を起こす危険を回避するような条件で操作を行うことができる。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1]粒状触媒をカラムに充填して形成した触媒層を示す。
- [図2]フォーム状触媒成形体をカラムに充填して形成した触媒層を示す。
- [図3]ラジアルフロー型反応器の触媒層ユニットを示す。
- [図4]プレート型反応器の触媒層ユニットの積層体を示す。
- [図5]表1のRUN1の試験後のフォーム触媒の様子を示す。
- [図6]表1のRUN6の試験後のフォーム触媒の様子を示す。
- [図7]混合ガスの流路の幅が段階的に減少するように構成した形態を示す。
- [図8]プレート型反応器の触媒層ユニットにおける触媒層内の流速分布を示す。
- [図9A]ガス供給速度と火炎伝播の有無の関係を確認した実験に用いた装置で、円筒管型反応器を構成する装置を示す。
- [図9B]ガス供給速度と火炎伝播の有無の関係を確認した実験に用いた装置で、スリット状供給路を有するプレート型反応器を構成する装置を示す。
- [図10]混合ガスの流路内にパンチ穴を有する金属プレートを配置した形態を示す。

発明を実施するための形態

- [0021] 本発明は、触媒層内の混合ガスの流れに着目するものであって、触媒層の入口部におけるレイノルズ（ Re ）数が20を超えない条件で混合ガスを当該触媒層に流通させることを本質的な特徴とするものである。また、本発明は、触媒層に至る混合ガスの供給流路内における混合ガスの流れに着目するものであって、供給流路内におけるガス流速が混合ガスの燃焼限界速度以上であるような条件で混合ガスを当該触媒層に供給することを本質的な特徴とするものでもある。
- [0022] レイノルズ数は、対象とする流れにおける慣性力の寄与と粘性力の寄与との比（すなわちそれらの相対的な大小関係）を表す無次元数として、装置内の流れを扱う化学工学の分野では周知の指標である。レイノルズ数は、次の式で定義される。

[数1]

$$Re = \frac{\rho u d}{\mu}$$

式中、 Re はレイノルズ数、 ρ は当該流体の密度（ kg/m^3 ）、 u は流速（ m/s ）、 d は当該装置の代表長さ（ m ）、 μ は当該流体の粘度（ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）である。これらの量のうち、密度 ρ 及び粘度 μ は、当該流体の温度や圧力によって変動はするものの、それらの条件が定まれば一義的に定まる量である。また、流速 u も、触媒層内を微視的に見れば場所によって異なるが、混合ガスの供給流量を反応面積で除することにより求めた空塔基準流速を空隙率で除することにより平均流速として定めることができる。しかしながら、代表長さ d は必ずしも一義的に定義できるわけではないため、レイノルズ数を定めるに当たってその都度定義する必要がある。

[0023] 接触部分酸化法では触媒層として各種形態のものを用いることができるが、大きく分けると、図1に示すような粒子が充填された隙間を流体が流れる形式のものと、図2に示すようなフォーム状の連続気泡を流体が流れる形式のものとのがある。本発明においては、前者の場合は、充填粒子の平均粒径 d_p を代表長さにとり、後者の場合は、気泡間の隔壁の平均厚さ（骨格径） d_t を代表長さにとるものとする。すなわち、いずれの場合も、充填物（固体）側の寸法を代表長さにとるわけである。代表長さをこのように定義することにより、当該充填物が充填粒子型である場合と連続気泡型である場合とを統一的に扱うことができる。

[0024] 触媒層を構成する充填物は、それが充填粒子型であれ連続気泡型であれ、セラミックス等からなる耐熱性の支持体上に触媒担持層（担体層）を設け、その担体層に触媒金属を担持させるようにすることが好ましい。支持体用のセラミックスとしては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、ジルコン、イットリウム、ムライト等が適している。担体層を構成する材料は、一般に金属酸化物であることが好ましく、マグネシウム、カルシウム等のⅠⅠ

A族元素の酸化物からなる第1の成分と、セリウム、プラセオジウム又はテルビウムの酸化物からなる第2の成分と、ジルコニア又はカルシア安定化ジルコニアからなる第3の成分との混合物であることが特に好ましい。触媒金属としては、一般にV I I I族の金属が好ましく、ロジウムが特に好ましい。

[0025] 触媒層を構成する充填物は、粒子状のものをそのまま反応器内に充填してもよいが、所定の形状に成形したものを充填する方が触媒層内の空隙のサイズを均一にしやすい。特に、フォーム状の充填物の場合には、通常、当該反応器の内部空間に合わせた形状に成形したものを充填する。このような成形体を多孔質モノリスと呼ぶが、好ましくは、多孔質モノリスは、10～40セル／インチの網目構造を有するセラミックフォーム、または100～400セル／平方インチのハニカム構造を有するセラミックハニカムからなる。このような多孔質モノリス状の充填物を用いる場合、充填物と反応器内壁の隙間を壁効果（wall effect）によりガスがすり抜けるのを防止するために、当該隙間にシール材を充填することが好ましい。触媒層として多孔質モノリス状の充填物を用いた場合は、粒状触媒を充填した場合と比較して空隙率が大きいので、代表長さ（d）が小さい構造体を作ることが可能であり、これにより、供給ガスの空塔速度を大きくしてもRe数が小さくなりホットスポットが形成されにくいという利点がある。また、ガス線速を大きくしても差圧が小さいというメリットもある。反応器内の流れの形式は特に限定されないが、図3に示すように触媒層を円筒状に充填して中心部から円周部に向かう（又はその逆向きの）流れを形成するようにした形式（ラジアルフロー型）や、図4に示すように、平板状の触媒層を一对のガス透過性プレートで挟持したユニットを複数並べた形式（プレート型）は特に好ましいものである。

[0026] 以下、本発明のさらに具体的な実施形態について説明する。以下の実施形態は、本発明を限定するものではなく、単に例示するものである。

[0027] （実施形態1）

本発明の発明者らは、セラミックフォームに触媒担体をコーティングしロ

ジウム（Rh）を担持してフォーム状触媒成形体を作製し、製造した円柱状のフォーム触媒を、図2に示すように円筒状カラムに充填して触媒層を形成し、これに都市ガスと酸素との混合ガスを流すことにより、合成ガスを製造する実験を11回（RUN1～11）行った。得られた合成ガスを適時サンプリングして触媒の反応性能の変化を追跡し、また、使用後の触媒を抜き出して物理的な劣化状態を観察することで、触媒の劣化が少ない安定な運転が行われたかどうかを総合的に判定した。このときの実験条件を表1に、実験結果を表2に示す。

[0028] 図5に表1のRUN1の実験後のフォーム触媒の様子を示す。このときの転化率変化速度（供給した都市ガス中の炭化水素が酸素と反応した割合の時間に対する変化率）は表2のRUN1の結果からわかるように0.01%/h程度と安定しており、抜き出し後の触媒にも損傷はみられない。一方、図6には表1のRUN6の実験後のフォーム触媒の様子を示す。図6に示されるように、ホットスポットの形成によりセラミックフォームの骨格が熔融し大きな穴が開いていることが分かる。このときの転化率変化速度は表2のRUN6の結果からわかるように0.02%/hであった。この結果に基づき、転化率変化速度が0.02%/h以上の低下である場合には、ホットスポットの形成を主要因とする触媒劣化が起こったと判断した。

[0029] (1-1) フォーム状触媒成形体の作製

フォーム状触媒成形体には、20セル/インチ（約8セル/cm、セル径：1.27mm）、30セル/インチ（約12セル/cm、セル径：0.85mm）、34セル/インチ（約13.5セル/cm、セル径：0.75mm）、40セル/インチ（約16セル/cm、セル径：0.64mm）のセラミックフォームを使用した。骨格径 $d(d_t)$ は上記のセル径の範囲内においてはセル径によらず一定で、顕微鏡観察した結果、0.1mmであった。これらの成形体に触媒担体をコーティングし、ロジウムを担持してフォーム状触媒として使用した。コーティングに用いた $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MgO}$ 系粉末は、水酸化セリウム、水酸化ジルコニウムおよび水酸化マグネシウムを

$\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{MgO} = 1/1/1$ （重量比）で混合し、更にこの混合物に対して5重量%のグラファイトを添加して混合し、得られた混合物を圧縮成形して1200℃で6時間焼成した後、これを粉砕して調製した。得られた粉末に水を加えてスラリー化したものを、上記セラミックフォームに対して15～20重量%の割合でコーティングし、これを焼成して触媒担体を製造した。得られた触媒担体へのロジウムの担持は、酢酸ロジウム水溶液を触媒担体に含浸し、これを乾燥、焼成することにより行った。Rh担持量は1wt%とした。

[0030] (1-2) 合成ガスの製造

上記(1-1)で作製した各種サイズのセル径をもつフォーム状触媒成形体をそれぞれ円筒状カラムに充填することにより触媒層を形成した。触媒成形体とカラム内壁の間隙には、ガスのすり抜けを防止するために断熱ウールを充填した。こうして形成した触媒層に、都市ガス($\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10} = 89.5/6.0/2.8/1.6$)と酸素とをO/C比が0.9から1.0の割合で含む混合ガスを、温度250℃で圧力および流速を変えて流すことにより、合成ガスを製造した。実験条件を表1に示す。ガス流量(GHSV)は、全供給ガス量(0℃、1気圧換算)を触媒体積で除して求めた。ガス流速uの値は、触媒層入口での反応条件での流速とし、触媒層の空隙率、触媒層入口温度、入口圧力を用いて算出した。なお、触媒層入口温度は、キャピラリーサンプリング法によりCPOX反応操作中の触媒層温度分布を測定した非特許文献1の結果を参考にして設定した。平均密度 ρ および平均粘度 μ は入口圧力および触媒層入口温度における混合ガス各成分の密度および粘度を存在比に従って重み付けした算術平均値を採用した。そして、Re数は、 $Re = \rho u d / \mu$ を計算して求めた。

[0031] (1-3) 結果

実験結果を表2に示す。炭素転化率は触媒層出口ガスを分析することにより下記定義式から算出した。

炭素転化率 = (供給炭化水素中の全炭素量 [mol/h] - メタン流出量

$[\text{mol/h}] / (\text{供給炭化水素中の全炭素量} [\text{mol/h}])$

反応開始後20分後の炭素転化率と反応時間経過後の炭素転化率の差分を反応時間で除すことで、転化率変化速度($\%/h$)を求めた。転化率変化速度が0.02 $\%/h$ 未満の場合には合成ガスの製造が安定している(○)と評価し、また、転化率変化速度が0.02 $\%/h$ 以上の場合にはホットスポット形成を主要因とする触媒劣化が進行し安定性が悪い(×)と評価した。

[0032] [表1]

【表1】

RUN NO.	骨格径 d	ガス流速 u	平均密度 ρ	平均粘度 μ	Re数 $\rho u d / \mu$	反応面積
	(mm)	(m/s)	(kg/m ³)	(μ Pa.s)	(-)	(cm ²)
1	0.1	0.43	3.95	31.36	5.37	2.0
2	0.1	0.44	3.92	31.29	5.48	2.0
3	0.1	0.65	3.97	31.50	8.15	2.0
4	0.1	0.60	5.89	31.38	11.24	2.0
5	0.1	1.35	3.95	31.36	16.98	0.6
6	0.1	1.40	6.25	31.25	28.02	0.6
7	0.1	0.74	6.15	31.10	14.71	0.6
8	0.1	0.83	6.17	31.13	16.38	0.6
9	0.1	0.91	6.19	31.16	18.04	0.6
10	0.1	1.38	6.28	31.30	27.67	0.6
11	0.1	0.69	8.12	31.36	18.04	0.6

[0033] [表2]

【表2】

RUN NO.	反応開始20分後 炭素転化率	反応時間	反応時間経過後 炭素転化率	転化率変化速度	安定性
	(%)	(h)	(%)	(%/h)	
1	84.3	44	83.7	0.01	○
2	86.0	2000	84.6	0.00	○
3	77.7	18	77.6	0.01	○
4	75.9	20	75.8	0.00	○
5	86.0	141	85.8	0.00	○
6	83.8	41	82.9	0.02	×
7	83.1	1030	82.6	0.00	○
8	84.2	20	84.0	0.01	○
9	84.0	22	83.7	0.01	○
10	86.1	41	84.5	0.04	×
11	81.8	40	81.8	0.00	○

[0034] (1-4) 考察

表2から、 Re 数が20より大きい条件で運転した場合にはホットスポットが形成され、触媒の反応性能の低下が見られることがわかる。

[0035] (実施形態2)

本実施形態においては、フォーム状触媒成形体の代わりに粒状触媒を作製して、これを図1に示すようにカラムに充填して触媒層を形成したことを除き、実施形態1と同様の操作を行った。

[0036] (2-1) 粒状触媒の作製

上記触媒の製造には、圧縮成形して調製した触媒担体を粉砕し篩い分けすることで、A) 粒径0.35~0.43 mm (平均粒径0.39 mm) およびB) 粒径0.85~1.18 mm (平均粒径1.02 mm) の2種類のサイズの粒状触媒を使用した。触媒担体である CeO_2-ZrO_2-MgO は、フォーム触媒のコーティングに用いた CeO_2-ZrO_2-MgO 系粉末と同様にして調製した。得られた触媒担体へのロジウムの担持は、酢酸ロジウム水溶液を触媒担体に含浸し、これを乾燥、焼成することにより行った。ロジウム(Rh)濃度は0.2 wt %とした。

[0037] (2-2) 合成ガスの製造

上記(2-1)で作製した各種サイズの粒状触媒をそれぞれ円筒状カラムに充填することにより触媒層を形成した。こうして形成した触媒層に、メタンもしくは都市ガス($CH_4/C_2H_6/C_3H_8/C_4H_{10}=89.5/6.0/2.8/1.6$)と酸素とをO/C比が0.9から1.0の割合で含む混合ガスを、温度250℃で圧力および流速を変えて流すことにより、合成ガスを製造する実験を10回行った。実験条件を表3に示す。表3において、平均粒径 d は、各粒状触媒を構成する個々の粒子の粒径を顕微鏡観察することにより測定し、その粒径範囲の算術平均値を採用した。触媒層の空隙率は実測の結果、A)の場合は0.64、B)の場合は0.6であったので、これらの値を用いてガス流速 u を算出した。

[0038] (2-3) 結果

実験結果を表4に示す。

[表3]

【表 3】

RUN NO.	平均粒径 d	ガス流速 u	平均密度 ρ	平均粘度 μ	R e 数 $\rho u d / \mu$	反応面積
	(mm)	(m/s)	(kg/m ³)	(μPa.s)	(-)	(cm ²)
1	0.39	0.56	1.67	29.02	12.53	1.7
2	0.39	1.35	1.68	29.04	30.33	1.7
3	0.39	0.49	2.34	29.03	15.50	1.7
4	0.39	0.49	3.34	29.02	21.77	1.7
5	0.39	0.60	3.70	29.50	29.58	1.7
6	1.02	1.11	0.34	29.05	13.03	1.7
7	1.02	2.46	0.34	29.05	28.94	1.7
8	1.02	0.49	1.68	29.05	28.94	1.7
9	1.02	0.29	3.27	28.88	33.59	1.7
10	1.02	0.41	3.29	28.91	47.94	1.7

[0039] [表4]

【表 4】

RUN NO.	反応開始20分後 炭素転化率	反応時間	反応時間経過後 炭素転化率	転化率変化速度	安定性
	(%)	(h)	(%)	(%/h)	
1	80.1	19	80.1	0.00	○
2	82.3	17	81.6	0.04	×
3	81.1	92	80.1	0.01	○
4	79.7	50	75.0	0.09	×
5	86.7	17	84.8	0.11	×
6	82.0	1	82.0	0.00	○
7	80.2	1	79.0	1.21	×
8	78.9	150	72.1	0.05	×
9	67.8	15	66.9	0.06	×
10	67.6	4	66.2	0.34	×

[0040] (2-4) 考察

表4からわかるように、R e 数が20より大きい条件で運転した場合にはホットスポットが形成され、触媒の反応性能の低下が見られることがわかる。

[0041] (実施形態3)

本実施形態においては、実施形態1と同様のセル構造を有するフォーム状触媒の円筒状成形体を用いて、ラジアルフロー型反応器の触媒層ユニットを構成する。図3に示すラジアルフロー型反応器の触媒層ユニット10は、半

径方向に所定の厚みを有する円筒状の触媒成形体の中心軸に当たる位置にガス供給管 11 が配置され、該ガス供給管を通じて供給される原料ガスと酸化ガスとの混合ガスが、該供給管の側面に形成された複数のガス透過孔から触媒層 12 に流入してこれを半径方向に流通し、該触媒層の外表面から合成ガスが流出するという構造をとっている。該触媒層は、10～40セル／インチ（4～16セル／cm）程度のフォーム状成形体からなる。

[0042] ラジアルフロー型反応器の触媒層ユニットでは、ガス供給管から層内に導入されるガスは半径方向に広がりながら流れるため、反応の進行に伴うガスの体積変化を無視すると、一般に、ガス供給管付近では流速が大きく、外表面に近づくに従って次第に流速が小さくなるといえる。本発明は、触媒層入口における Re 数に上限を設けるというものであるから、 $In-Out$ 型のラジアルフロー型反応器では触媒層内全域において Re 数は当該上限以下となる。ただし、実際には反応の進行に伴ってガスのモル数の増加や温度変化が生じ、これがガス体積ひいてはガス流速に影響するので、必ずしも触媒層内全域において Re 数が当該上限以下となるとは限らない。しかしながら、触媒層の入口から内部に深く侵入した領域では（酸素が次第に消費されるため）ホットスポットは次第に形成されにくくなるので、触媒層の入口付近の Re 数が上限値 20 を超えないようにすることが最も重要であり、例えば触媒層の出口付近で Re 数が上限値を多少超えたとしても直ちに本発明の効果が得られなくなるわけではない。

[0043] 上に述べたように、 $In-Out$ 型のラジアルフロー型反応器では、一般にガス流速が最も大きくなる触媒層入口付近（ガス供給管の近傍）における Re 数が当該上限を超えないようにすることになるため、触媒層の外径と内径との比が非常に大きい場合などでは触媒層出口付近の流速が小さくなりすぎることがある。そのようなときは、触媒層と同様なガス流路を有する不活性材料層を、ガス供給管の周りに所定の厚さで円筒状に設ければよい。この場合には、混合ガスが不活性材料層を通りぬけて触媒層に流入した段階での Re 数が当該上限を超えないようにすればよいわけであるから、不活性材料

層を設けない場合と比べて触媒層の外表面付近（触媒層出口側）における流速の低下は相当に緩和される。図3においては、断熱フォーム13が上記不活性材料層の役割を果たしている。このように、不活性材料として断熱材料からなる層を設けることは、それにより触媒層で発生した熱がガス供給管内部に伝わりにくくなるため、ガス供給管内部での混合ガスへの着火現象を防止するのに有効である。また不活性材料層に空隙率の小さい多孔質材をもちいることで、適切な差圧を発生させ、ガス供給管内の圧力が均圧となり、ガス供給管の先端から末端まで均一に触媒層へガスを供給することに有効である。

[0044] なお、図3のラジアルフロー型反応器は、ガスが円筒状の触媒層を内側から外側に向かって流れるIn-Out型であるが、これとは逆に、ガスが円筒状の触媒層を外側から内側に向かって流れるOut-In型の反応器として構成してもよい。

[0045] （実施形態4）

本実施形態においては、実施形態1と同様のセル構造を有するフォーム状触媒のプレート状（平板状）成形体を用い、そのプレート状成形体を挟むようにガス供給プレートとガス捕集プレートを設けた触媒層ユニットを用いて、当該プレート状成形体の厚み方向にガスを流し、また、そのような触媒層ユニットを複数重ねて配置して並列にガスを流すように反応器を構成した。図4は、本実施形態におけるプレート型反応器の触媒層ユニットの積層体の一部を示す断面図である。図4において、各触媒層ユニット20は、プレート状に成形されたフォーム状触媒層21と、それを上下から挟むガス透過性の不活性材料からなる断熱フォーム層22（流入側22aと流出側22b）と、それらを一体に保持する支持枠23からなる。支持枠23は、耐熱衝撃性および断熱性に優れた水平部材23aと該水平部材を支える垂直部材23bおよび23cからなる。垂直部材23bおよび23cには下に述べる間隙へのガス流入口または流出口となるスリットが形成されている。

[0046] なお、図4においては、圧力容器内でガスを上下方向に流通させる反応器

を想定し、各プレート状の触媒層ユニットを水平方向に配置して垂直方向に重ねているので、図4で水平方向に配置された部材を水平部材とよび、それを支持する部材を垂直部材とよんでいるが、触媒層ユニットの配向は図4に例示したものに限られるわけではなく、水平部材および垂直部材の呼び名は触媒層ユニットの配向によって適宜定めることができる。

[0047] 各触媒層ユニットは、所定の幅の間隙により互いに隔てられた位置関係で重ねて配置され、それぞれのユニットの上下両側にある間隙の一方から混合ガスが流入し、他方から合成ガスが流出するように構成されている。このとき、ガス流入用の間隙とガス流出用の間隙とを交互に配置すれば、1つの間隙がそれを挟む2つの触媒層ユニットで共有されることになり、都合がよいので好ましい。

[0048] 反応器に流入した混合ガスは（通常は複数の）スリットを有する垂直部材の一方に沿って上から下に流れ、それらのスリットからガス流入用間隙に流入する。そして、それぞれのガス流入用間隙を水平に流れながら触媒層に侵入し、触媒層を垂直に通過して合成ガスとなる。触媒層を出た合成ガスはそれぞれのガス流出用間隙を水平に流れ、各ガス流出用間隙からの出口であるスリットを通った後、それらのスリットが設けられた他方の垂直部材に沿って上から下に流れて反応器から流出する。

[0049] 図4に示すように、複数の触媒層ユニットを重ねて配置する場合、その重なり方向に沿って流れる混合ガス（原料ガス）は、その流路に沿って設けられた複数のスリットからそれぞれのガス流入用間隙に逐次流入する。従って、当該ガス流路を流れるガスの流量は、上流から下流に向かって次第に減少する。すなわち、流路の幅が一樣であると、混合ガスの流速は上流から下流に行くに従って次第に低下することになり、混合ガスの爆発のリスクが増大してくる惧れがある。それを回避するには、混合ガスの流路の幅が上流から下流に向かって減少するように構成すればよい。図7は、混合ガスの流路の幅が、上流から下流に向かって段階的に減少するように構成する場合を、模式的に示すものである。流路の幅は、このように段階的に減少するようにし

てもよいし、連続的に減少するようにしてもよい。段階的に減少させる場合には、スリットの位置を通過するごとに減少するように構成するのが最も合理的であるが、本発明は、そのような態様に限定されるものではない。

[0050] ところで、図7に示すようなプレート型反応器の触媒層ユニットでは、実際には触媒層を通過するガスの流れは垂直方向（ガス流入／流出用間隙に対して垂直な方向）の流れ成分だけではなく、水平方向（ガス流入／流出用間隙に対して平行な方向）の流れ成分も含んでいる。発明者らは、プレート型反応器の触媒層ユニットにおける触媒層内の流速分布がどのようになるかを、コンピュータを用いてシミュレーションした。その結果を、図8に示す。図8に示されるように、プレート型反応器の触媒層ユニットにおいては、ガス流入用間隙内を流れるガスは、そのガス自身がつもつ圧力でガス分配板のガス通過孔から触媒層内に侵入して行き、反対側に設けられたガス捕集板のガス通過孔からガス流出用間隙内に流れこむわけであるが、触媒層のガス分配板側に適切な差圧を生じるセラミック多孔体を配置することで、ガス流入用間隙内が均圧になり、ガスが触媒層に対して垂直な方向の流れで理想的に触媒層へ導入される。このとき触媒層入口での Re 数が当該上限を超えないように操作条件を設定すればよい。また触媒層出口側にも適切な差圧を生じるセラミック多孔体を配置することで、触媒層内部でも均一な流れが実現される。なお、図8はプレート型を想定してシミュレーションを行ったものであるが、ラジアルフロー型の $Out-In$ 型や $In-Out$ 型でも触媒層入口での Re 数が当該上限を超えないように操作条件を設定すればよい。

[0051] 以上のように、触媒層入口での Re 数が当該上限を超えないように操作条件を設定することによりホットスポットの形成を防止することができるが、一方、触媒層に流入する混合ガスの爆発を防止するためには、ガス供給ライン中でのガス流速を燃焼限界速度より大きくする必要がある。一般に触媒層入口側のガス流速が大きくなる $In-Out$ 型のラジアルフロー型反応器や、複数の平板状触媒層ユニットを上流側から下流側に順次配置する際に流路の断面積を段階的に小さくすることができるプレート型反応器は、そのよう

な設計を行う上で反応器としては好ましい形式である。ここで、燃焼限界速度とは、消炎（吹き消え）を生じさせるために必要な最低ガス流速のことであるが、これは火炎の伝播速度すなわち燃焼反応の速度に依存し、従って、圧力および温度に依存するとともに、管径、反応するガス種および酸素／カーボン比などの組成にも依存する。一般に、天然ガスはメタンを主成分とするガスであるから、原料ガスがメタンの場合、一例としてC P O Xの反応条件である $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1$ 、 1.5 MPa （ゲージ圧）、 0°C での燃焼限界速度は、管径が 15 mm の場合 1.0 m/s 程度であるから、ガス供給ライン中の混合ガスの流速が 1.0 m/s 以上になるようにガスを供給すればよい。また、供給ガスの時間当たりの処理量が決まっている場合には、触媒表面上でホットスポットが形成されないように触媒入口での Re 数が 20 を超えない範囲となるように触媒断面積（反応面積）を決定し、その触媒断面積を有するようにラジアルフロー型もしくはプレート型反応器サイズを決定し、その際にガス供給ライン中のガス流速が燃焼限界速度以上となるガス供給ライン径もしくはスリット幅を決定する。スリット幅を決定する際には相当径を使用するのがよい。ラジアル反応器およびプレート型反応器では、ガス供給ライン末端で最も供給ガスの流速が遅くなり、形状によっては触媒表面へ向かって垂直方向の流れのみとなる。この流れの速さは触媒層入口での Re 数が 20 を超えない範囲によって決定される。例えば、表1のRUN9の条件の場合、触媒層入口で 0.91 m/s である。この条件でのガス供給ライン中の 0°C 換算時のガス線速は 0.26 m/s まで低下する。従って、 0°C での燃焼限界速度が 0.26 m/s より遅くなるように反応条件またはガス供給ライン径もしくはスリット幅を設計することで、ガス供給ライン末端での爆発も回避することができる。

[0052]（実施形態5）

本発明の実施において必要となる燃焼限界速度 V_0 は、反応解析ソフト（Chemkin等）を用いて対向流火炎における吹き消え時の速度勾配（火炎伸長率：Extinction Strain Rate） K （単位 s^{-1} ）を求め、この値から次の式（2）

を満足するガス流速 V （単位 m/s ）の値として求める。

$$K = 2 V / R \quad (2)$$

[0053] R は対向流間隔（単位 m ）であり、これは円筒管内の流れであれば円筒管の直径に相当し、平板状間隙内の流れであれば間隙の幅に相当する。以下、これを相当径 R とよぶ。種々の計算条件（温度、圧力、ガス組成等）の下で火炎伸長率 K の値を予め求めておき、供給流路におけるガス流速 V_1 が所定の条件の下で燃焼限界速度 V_0 を下回らないように相当径 R を定めれば、供給流路での燃焼（火炎の伝播）を防止することができるわけである。ここで、供給流路におけるガス流速 V_1 は、供給ガス量を F （ m^3/s ）として次の式（3）で与えられる。

$$V_1 = 4 F / \pi R^2 \quad (3)$$

[0054] 上に述べたように、供給流路での燃焼を防止する条件は $V_0 \leq V_1$ であるから、この条件と式（2）及び式（3）とから、次の条件式（4）が導かれる。すなわち、この式（4）の条件を満足するように供給流路の相当径 R を設定すればよい。

$$R \leq (8 F / \pi K)^{1/3} \quad (4)$$

[0055] 図9A及び図9Bに示す装置を用いて、供給流路におけるガス流速と燃焼限界速度との大小関係が、火炎伝播の有無に及ぼす影響を確認した。図9Aに示すのは円筒管型反応器を構成する装置、図9Bに示すのはスリット状供給路を有するプレート型反応器を構成する装置である。所定の温度（ $250 \sim 300^\circ\text{C}$ ）および組成（ $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ ）を有するガスを図9Aまたは図9Bに示す装置30に供給し、圧力を上昇させていってガス流入用間隙での火炎伝播（着火後の火炎発生）の有無を検討した。入口側及び出口側のそれぞれについて、ガスの圧力及び温度をそれぞれ圧力計31及び熱電対32で計測した。供給ガス温度および圧力が急激に上昇した場合、火炎が伝播したと判断した。結果を表5に示す。

[0056]

[表5]

【表 5】

RUN NO.	形状	相当径/ mm	供給ガス線速/ m/s	燃焼限界線速/ m/s	火炎伝播の有無
1	スリット	4.6	0.07	0.12	有
2	スリット	4.6	0.06	0.05	無
3	円筒	16.0	0.14	0.68	有
4	円筒	16.0	0.19	0.18	無
5	円筒	9.0	0.39	0.67	有
6	円筒	9.0	0.40	0.28	無

[0057] RUN 1、3、5の結果からわかるように、燃焼限界速度よりガス供給流速が小さい場合は、火炎が伝播することを確認した。一方、RUN 2、4、6の結果からわかるように、燃焼限界速度よりガス供給流速が大きい場合は、火炎の伝播がなく、火炎は吹き消えることを確認した。

[0058] 本発明においては、触媒層におけるRe数が20を超えない範囲で、混合ガスの流速が燃焼限界速度以上となるように操作条件を設定して、混合ガスの爆発を防止することができるが、そのような条件を設定することが困難な場合には、ホットスポット形成の防止を優先し、混合ガスの爆発防止は、特許文献4に記載されるように、混合ガスの流路に消炎作用を有する充填物を配置して達成することもできる。その場合、当該充填物の充填密度が高すぎると、それによる圧損が大きくなって好ましくない場合がある。充填密度が小さくても消炎作用（爆発防止効果）が大きい充填物として、パンチ穴を有する金属プレート（パンチプレート）を複数枚配列する方法がある。図10は、そのようなパンチプレートを混合ガスの流路に配置した様子を示す模式図である。パンチプレートを配列することにより混合ガスの流路の相当径を小さくでき、それに伴いパンチプレート間を流れる混合ガスの燃焼限界速度も小さくなるため、混合ガスの流速を過剰に速くしなくても爆発防止効果が期待される。なお、消炎作用（爆発防止効果）のある充填物は必ずしもパンチプレートに限られるわけではなく、例えば金網や焼結金属等でできた多孔板、あるいは触媒を担持していない不活性なモノリス状セラミックスやアルミナビーズなどを用いてもよい。

[0059] なお混合ガスの温度が、供給ガス流路において自着火温度より低くなるようにすれば、爆発の危険性は低下するし、気相での副反応が抑制され合成ガス選択性の向上およびタールもしくはカーボンといった流路を閉塞する可能性のある物質の生成が抑制される。

[0060] (実施形態6)

本実施形態においては、触媒層の上流側に、低級炭化水素を含む原料ガスと酸素を含む酸化ガスとを混合する混合機構を設け、該混合機構により製造された混合ガスを実施形態1～4のいずれかの触媒層に流通させるようにして、接触部分酸化法による合成ガス製造装置を構成する。

[0061] 混合機構としては、2種類の気体を混合することができるものであれば、どのようなものを用いてもよいが、当該反応器内に設けられるようなコンパクトなものが好ましい。そのようなコンパクトな混合機構を当該触媒層の入口近くに設け、その混合機構で混合されたガスがすぐに触媒層に流入されるように構成することが好ましい。混合機構において十分に混合されたガスは爆発を引き起こしやすいため、その混合機構から当該触媒層の入口までの流路が長くなると、その間におけるガス流速を燃焼限界速度以上にすることが困難になる場合があり、また、防爆のための消炎構造体を設置する距離も長くなるからである。例えば、プレート型構造の反応器であれば、混合機構で生成された混合ガスが、そのままガス供給路から平板状のガス流路に流入して、触媒層に対して平行に流れるように構成することが好ましい。

[0062] この出願は2015年3月23日に提出された日本国特許出願第2015-059106からの優先権を主張するものであり、その内容を引用してこの出願の一部とするものである。

符号の説明

[0063] 10 触媒層ユニット
11 ガス供給管
12 触媒層
13 断熱フォーム

- 2 0 触媒層ユニット
- 2 1 フォーム状触媒層
- 2 2 断熱フォーム層
- 2 3 支持枠
- 3 0 反応器
- 3 1 圧力計
- 3 2 熱電対

請求の範囲

- [請求項1] 低級炭化水素を含む原料ガスと酸素を含む酸化ガスとの混合ガスを反応器内に配置した固定床触媒層に流通させることにより水素と一酸化炭素を主成分とする合成ガスに転化することからなる、接触部分酸化法による合成ガスの製造方法において、前記触媒層入口におけるレイノルズ数が20を超えない条件で前記混合ガスを該触媒層に流通させることを特徴とする方法。
- [請求項2] 前記混合ガスの前記触媒層に至る供給流路におけるガス流速が、燃焼限界速度以上であるように前記条件を設定する請求項1記載の方法。
- [請求項3] 前記混合ガスの前記触媒層の入口における温度が、前記低級炭化水素の自着火温度より低くなるように前記条件を設定する請求項1または2記載の方法。
- [請求項4] 前記混合ガスが、前記原料ガスと前記酸化ガスとをそれぞれ別個に混合容器内に導入して混合することにより得られたものである請求項1～3のいずれか記載の方法。
- [請求項5] 前記低級炭化水素が、メタンである請求項1～4のいずれか記載の方法。
- [請求項6] 前記酸化ガスが、20～99.9モル%の酸素を含む請求項1～5のいずれか記載の方法。
- [請求項7] 圧力容器内に固定床触媒層を配置し、該触媒層に可燃性の原料ガスと酸素を含む酸化ガスとの混合ガスを流通させるように構成された合成ガス製造用の反応器であって、該触媒層に至る該混合ガスの供給流路の相当径Rが次式を満たすことを特徴とする反応器。

$$R \leq (8F / \pi K)^{1/3}$$

[式中、Fは混合ガスの供給流量を表し、Kは $K = 2V / R$ で定義される速度勾配（Vは燃焼限界速度を表す。）を表し、 π は円周率を表す。]

- [請求項8] 触媒層入口におけるレイノルズ数が20以下となる反応面積を有する請求項7記載の反応器。
- [請求項9] 前記触媒層の触媒が多孔質モノリス状である請求項7または8記載の反応器。
- [請求項10] 前記触媒層が、ガス透過性を有する円筒状のガス分配管またはガス捕集管の周りに同心状に配置され、前記混合ガスが該ガス分配管から該触媒層の外表面に向かって、または該触媒層の外表面から該ガス捕集管に向かって流通するように構成されたラジアルフロー型構造を有する請求項7～9のいずれか記載の反応器。
- [請求項11] 前記触媒層の上流側に、前記原料ガスと前記酸化ガスとを混合する混合機構を有し、前記供給流路が、該混合機構で生成された前記混合ガスが前記ガス分配管内または前記外表面上を該触媒層に対して平行に流れるように構成された請求項10記載の反応器。
- [請求項12] 前記供給流路の断面積が上流から下流に向かって減少するように構成された請求項11記載の反応器。
- [請求項13] 前記供給流路内に消炎作用を有する構造体が配置された請求項11または12記載の反応器。
- [請求項14] 前記構造体がパンチ穴を有する金属プレート、金網及び多孔板からなる群より選択される請求項13記載の反応器。
- [請求項15] 前記触媒層が、ガス透過性を有する1組の平行平板状のガス分配板およびガス捕集板に挟まれて配置され、該混合ガスがガス分配板からガス捕集板に向かって流通するように構成されたプレート型構造を有する請求項7～9のいずれか記載の反応器。
- [請求項16] 複数の前記プレート型構造を有する触媒層が、ガス分配板同士またはガス捕集板同士が対向し、その間に平板状のガス流路が形成されるように並べて配置された請求項15記載の反応器。
- [請求項17] 前記触媒層の上流側に、前記原料ガスと前記酸化ガスとを混合する混合機構を有し、前記供給流路が、該混合機構で生成された前記混合

ガスが、前記平板状のガス流路内を該触媒層に対して平行に流れるように構成された請求項 1 6 記載の反応器。

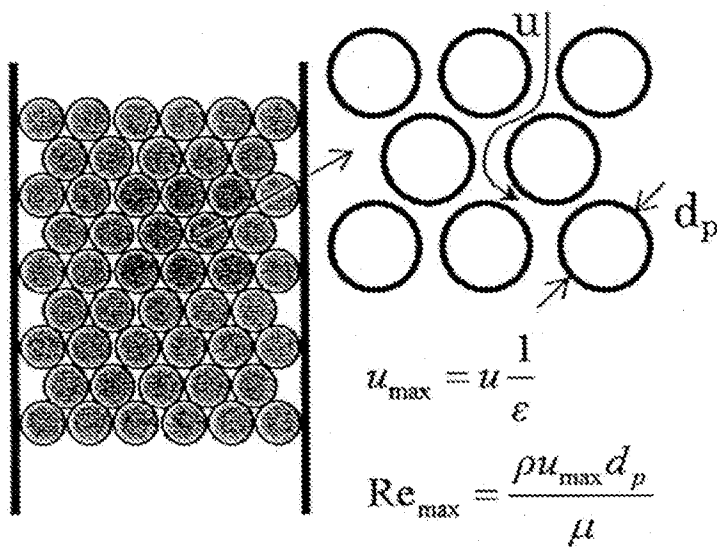
[請求項18] 前記供給流路の断面積が上流から下流に向かって減少するように構成された請求項 1 7 記載の反応器。

[請求項19] 前記供給流路内に消炎作用を有する構造体が配置された請求項 1 7 または 1 8 記載の反応器。

[請求項20] 前記構造体がパンチ穴を有する金属プレート、金網及び多孔板からなる群より選択される請求項 1 9 記載の反応器。

[図1]

粒状触媒



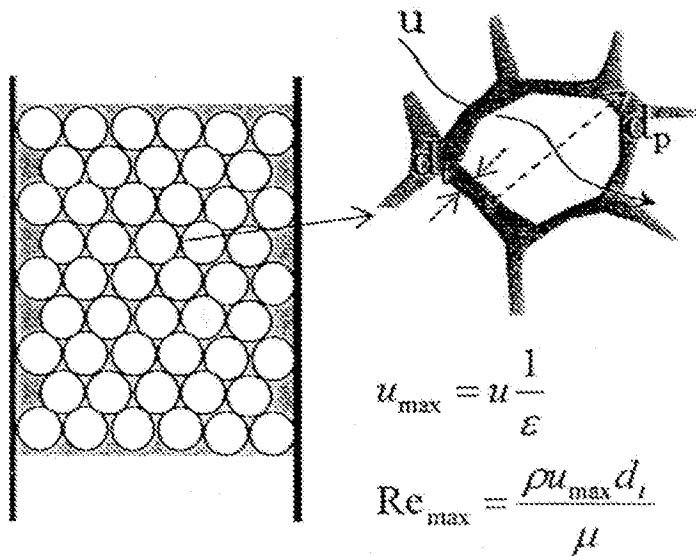
ε: 空隙率

ρ: 密度

μ: 粘度

[図2]

フォーム状触媒成形体

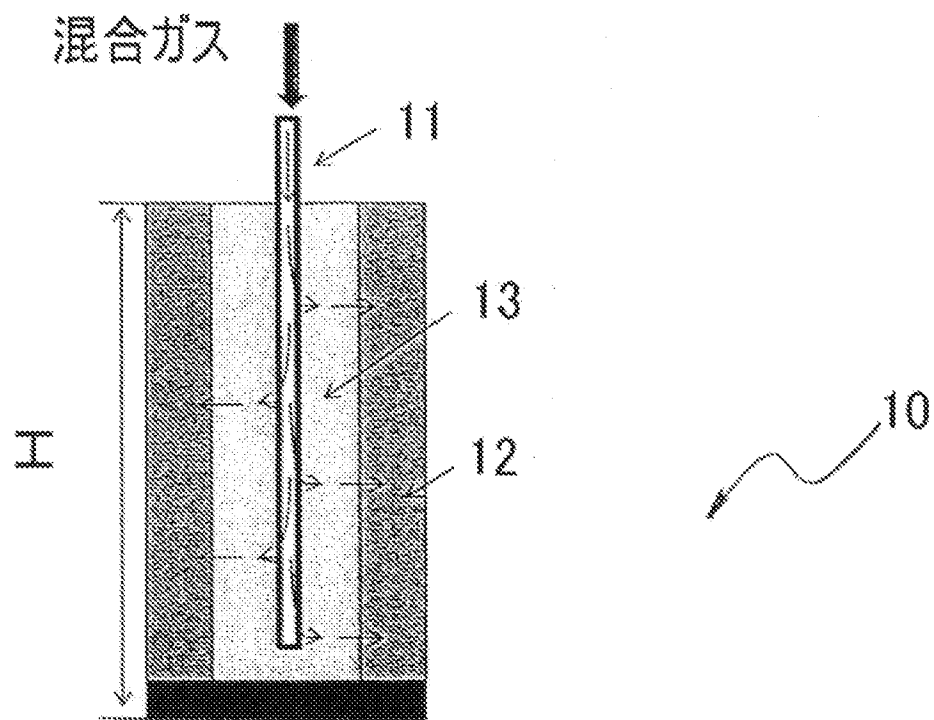


ε: 空隙率

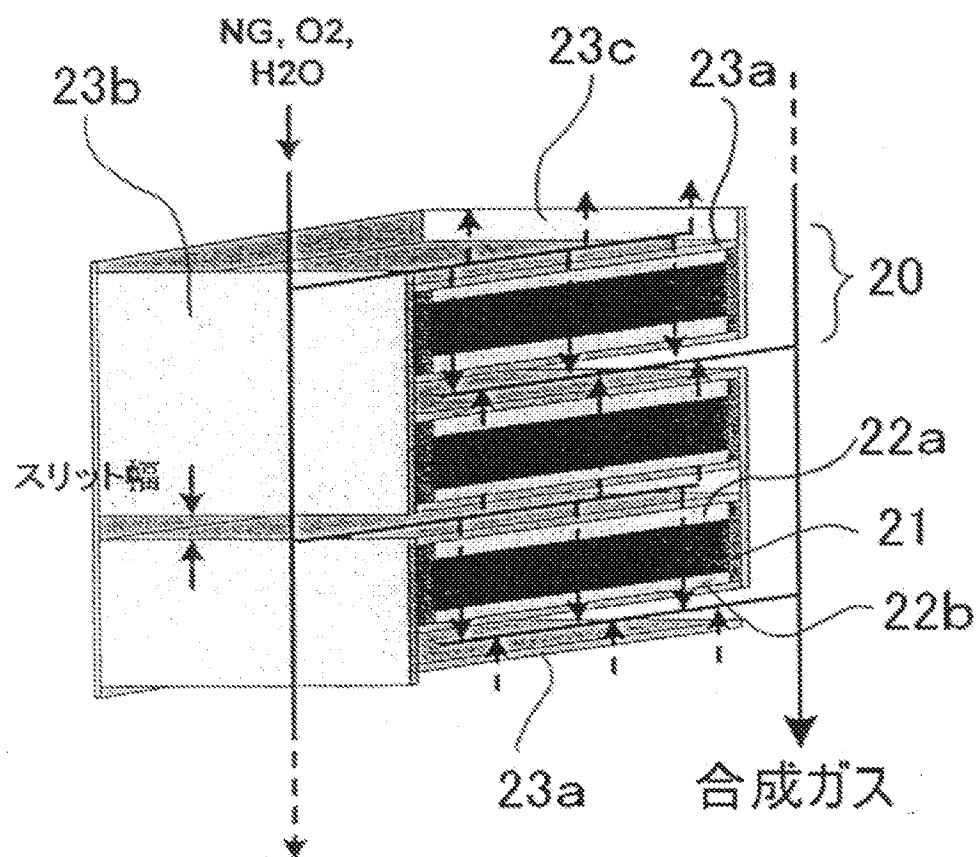
ρ: 密度

μ: 粘度

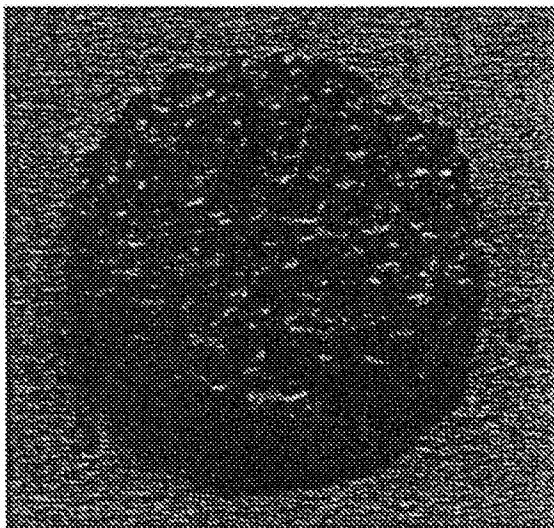
[図3]



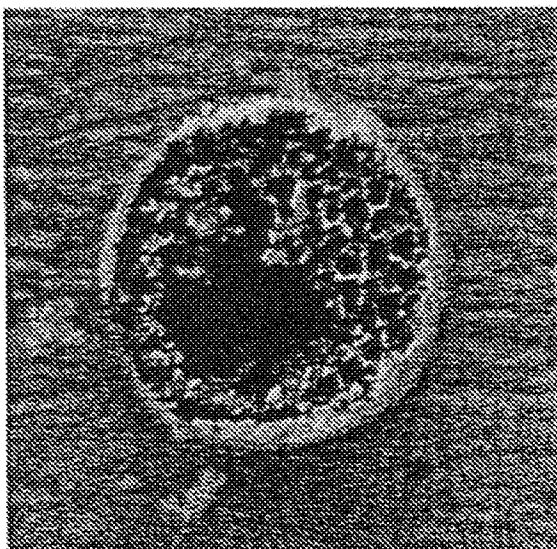
[図4]



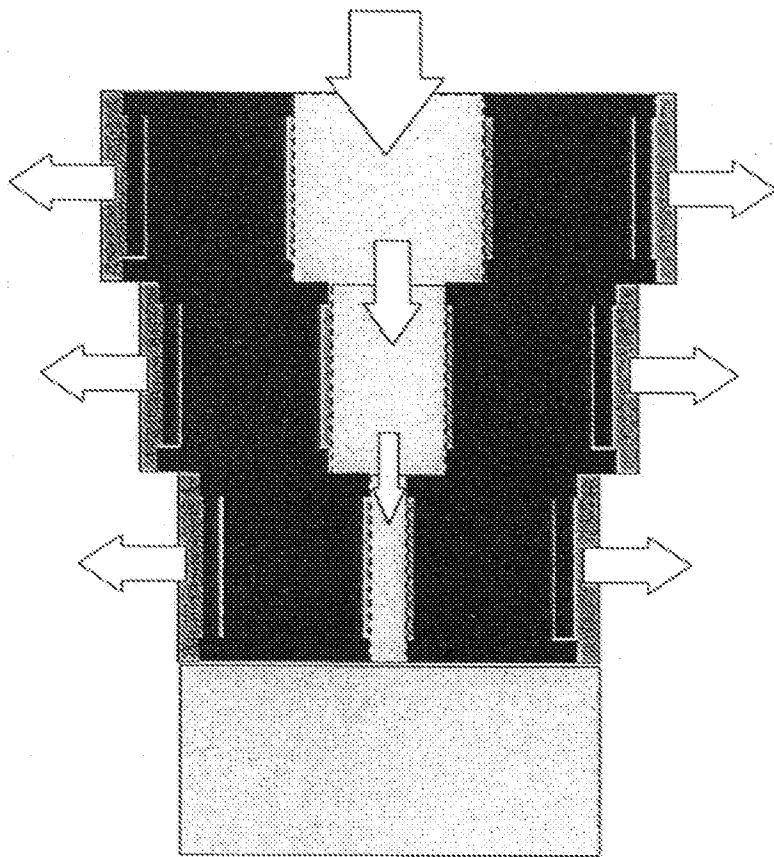
[図5]



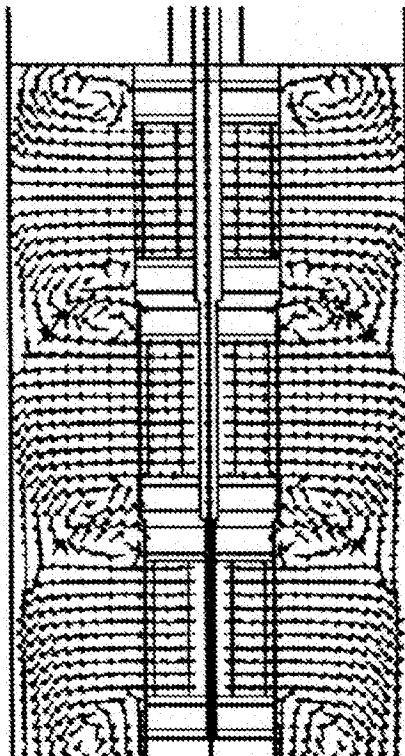
[図6]



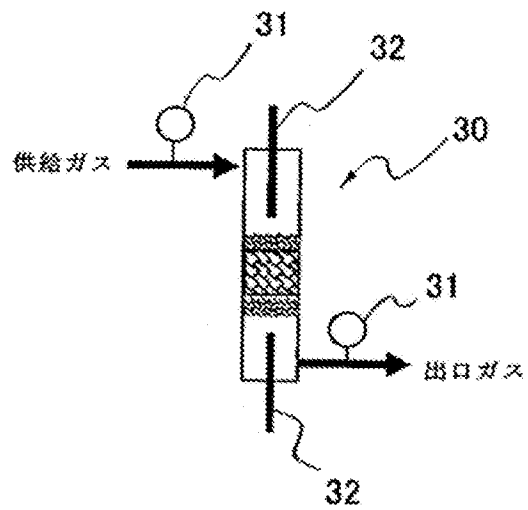
[図7]



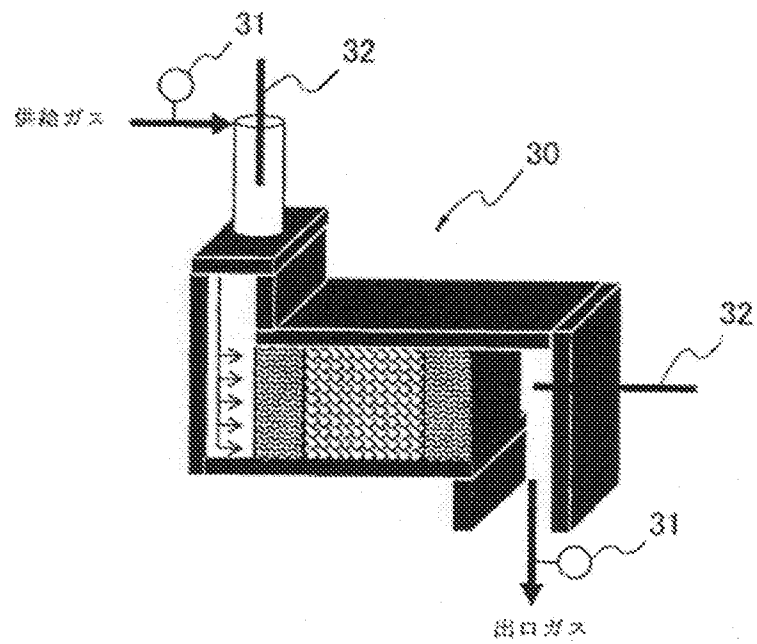
[図8]



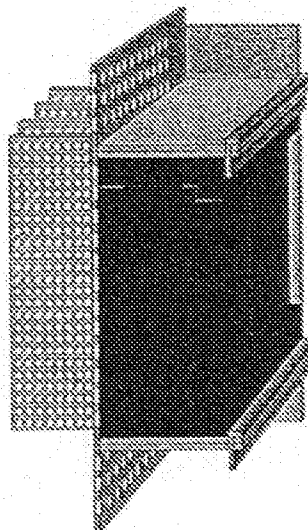
[図9A]



[図9B]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001657

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B3/38(2006.01)i, B01J23/63(2006.01)i, B01J35/04(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)

C01B3/38, B01J23/63, B01J35/04

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 2001-089108 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 03 April 2001 (03.04.2001), claims 1 to 5; paragraphs [0052] to [0070] (Family: none)	1-20
A	JP 2010-517916 A (CTP Hydrogen Corp.), 27 May 2010 (27.05.2010), paragraphs [0004], [0092] & US 2008/0184892 A1 paragraphs [0010], [0096] & WO 2007/126797 A2 & EP 2122731 A2	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "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)
 "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

"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
 "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
 "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
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 May 2016 (26.05.16)

Date of mailing of the international search report
07 June 2016 (07.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001657

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-516843 A (Velocys, Inc.), 20 May 2010 (20.05.2010), claims 1 to 47 & US 2008/0210596 A1 claims 1 to 218 & WO 2008/089376 A2 & EP 2111438 A2	1-20
A	JP 2006-021943 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 26 January 2006 (26.01.2006), claims 1 to 5; paragraphs [0005], [0009] (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01B3/38(2006.01)i, B01J23/63(2006.01)i, B01J35/04(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. C01B3/38, B01J23/63, B01J35/04

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	JP 2001-089108 A（富士電機株式会社）2001.04.03, 請求項1-5, 段落[0052]-[0070]（ファミリーなし）	1-20
A	JP 2010-517916 A（シーティーピー ハイドロゲン コーポレーション）2010.05.27, 段落[0004],[0092] & US 2008/0184892 A1, 段落[0010],[0096] & WO 2007/126797 A2 & EP 2122731 A2	1-20

☒ 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

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「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

「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）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.05.2016

国際調査報告の発送日

07.06.2016

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）

森坂 英昭

4G

4760

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
A	JP 2010-516843 A (ヴェロシス, インク.) 2010. 05. 20, 請求項 1-47 & US 2008/0210596 A1, 請求項 1-218 & WO 2008/089376 A2 & EP 2111438 A2	1-20
A	JP 2006-021943 A (出光興産株式会社) 2006. 01. 26, 請求項 1-5, 段落[0005], [0009] (ファミリーなし)	1-20