

明 細 書

発明の名称： 反応装置及び反応システム

技術分野

[0001] 本開示は、反応体（反応原料）を含んだ流体である反応流体を、熱媒流体との熱交換を利用して加熱又は冷却することによって反応体の化学反応を進行させるための熱交換型の反応装置及び反応システムに関する。

背景技術

[0002] 熱交換型の反応装置は、反応体（反応原料）を含んだガス状又は液状の流体を加熱又は冷却して反応体の熱的反応（吸熱反応、発熱反応）を進行させる化学反応装置として知られている。このような反応装置では、反応流体を流通させる反応流路と熱媒流体を流通させる熱媒流路とが装置内に設けられ、反応流体及び熱媒流体が各々入口から供給されて出口から排出される迄の間に相互の熱交換が進行するように構成される。反応装置内に設けられる反応流路及び熱媒流路は、概して、熱交換を容易にするために、各々、複数の流路に分岐して伝熱面積が増加するように形成される。又、化学反応の進行は、触媒の使用によって促進されるので、反応流路内に触媒を設置すると、反応流路内での反応効率を向上させることが可能である。このような反応装置は、天然ガスや合成ガス、水素ガス等の製造／精製プラントにおいて、メタンの水蒸気改質反応やドライリフォーミング反応等の熱的反応を実施する装置として利用することができ、その重要性は、近年の水素製造技術への関心が高まるに伴って増しつつある。

[0003] 化学反応における反応速度及び反応効率は、反応条件によって変化し得るので、化学反応を好適な反応効率で良好に進行させるためには、反応装置に供給される反応流体の組成（反応体濃度）や供給速度等を調整可能なように反応装置を構成することが好ましい。特開2012-246170号公報（下記特許文献1）には、燃焼空気の熱を利用して水蒸気改質を行う改質器に原料及び水を供給して水素を生成する水素生成装置及び燃料電池システムが

開示され、改質器の温度が所定温度になるように改質器への水の供給量及び燃焼空気のうちの一方を制御することが記載される。このように、原料の供給を制御することによって、反応条件を最適化することができる。

- [0004] 他方、再公表特許WO2011/148604（下記特許文献2）にも、水蒸気改質によって水素を生成する改質器を備えた燃料電池システムが開示される。但し、この文献においては、原料及び水の供給を停止した後に、残留水によって改質触媒が劣化することを抑制するために原料ガスを改質器に供給するように原料ガスの供給を制御することが記載される。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2012-246170号公報
特許文献2：再公表特許WO2011/148604

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 水蒸気改質反応において使用する反応触媒に関する問題は、上述の反応停止後の劣化だけでなく、反応進行中に炭素が生じて触媒表面へ析出する点もある。炭素析出が生じると、触媒の被覆による反応体との接触阻害によって反応が困難になる。このため、反応効率が低下し、屢々、触媒の交換が必要となる。炭素析出は、水蒸気を化学量論量より過剰に供給することによって抑制することが可能である。しかし、水蒸気の供給によるエネルギー消費は大きく、供給量を可能な限り削減できることが望ましい。又、原料ガスの濃度が相対的に低くなるため、反応効率や生成物の回収効率の点においても不利になる。従って、炭素の析出を抑制すると共に水蒸気の供給量を削減可能な技術的改善が必要である。
- [0007] 好ましくない副生成物の生成は、水蒸気改質反応に限らず、様々な化学反応において屢々見られる。その対策は、反応の種類によって異なるにしても、化学量論比とは異なる比率で反応体が反応するように反応系に工夫を施す

ことは多い。従って、このような化学反応の進行において副生成物を抑制しつつ反応効率を高めるための技術的改善は重要であり、このような技術的改善が成された熱交換型の反応装置の提供は、工業生産において、水蒸気改質反応のみならず、様々な化学反応にとって非常に有用な手段となり、副生成物を抑制しつつ効率的に反応を進行させることが可能となる。

[0008] 本開示は、このような課題を解決し、副生成物の生成を抑制可能な反応体の比率が化学量論比とは異なる反応において、反応体の供給を化学量論比に近づけつつ副生成物の抑制を実現し得る熱交換型の反応装置及び反応システム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] 上記課題を解決するために、本願発明者等は、熱交換型の反応装置の構成について鋭意研究を行い、反応体の供給を化学量論比に近づけつつ副生成物の生成を抑制することが可能な装置構成及びシステム構成を見出し、本開示の技術を成すに至った。

[0010] 本開示の一態様によれば、反応装置は、熱媒流体と反応流体との熱交換を利用して前記反応流体において反応を進行させる反応装置であって、前記熱媒流体を流通させる熱媒流路と、第一反応体を含有する反応流体を流通させる反応流路と、前記反応流路の途中に第二反応体を補給するための補給路とを内部に有する熱交換体、及び、前記反応流路内に設けられて前記反応流体における反応を促進する触媒体を有することを要旨とする。

[0011] 上記反応装置において、前記熱交換体は、前記補給路が前記反応流路の途中と連通する複数の孔を有するように形成され、前記第二反応体は、前記複数の孔を通じて断続的に前記反応流路の反応流体に補給されるように構成することができる。更に、第二反応体を一部と残部とに分割する分配器と、前記分配器によって分割される前記第二反応体の一部と第一反応体とを含有する混合物を生成する混合器とを有するように構成し、前記分配器は、前記第二反応体の残部を前記補給路へ供給し、前記混合器は、前記混合物を前記反応流体として前記反応流路に供給すると好都合である。前記第二反応体を分

割する比率を調整可能な分配器を用いると好適である。上記反応装置を炭化水素の水蒸気改質に使用する場合、前記第一反応体は水蒸気を含み、前記第二反応体は炭化水素を含む。

[0012] 又、本開示の一態様によれば、反応システムは、熱媒流体と反応流体との熱交換を利用して第一反応体と第二反応体との反応を進行させる反応システムであって、熱媒流体との熱交換を利用して、第一反応体と第二反応体の一部とを含有する反応流体において第一反応体と第二反応体との反応を進行させる第一反応部と、前記第一反応部から排出される反応流体に第二反応体の残部を補給する混合部と、熱媒流体との熱交換を利用して、前記混合部によって第二反応体の残部が補給された反応流体において第一反応体と第二反応体との反応を進行させる第二反応部とを有し、前記第一反応部及び第二反応部は、各々、第一反応体と第二反応体との反応を促進させる触媒体が内部に設けられた熱交換体を有することを要旨とする。

[0013] 前記熱交換体は、前記熱媒流体を流通させる熱媒流路と、前記反応流体を流通させる反応流路とを内部に有し、前記触媒体は前記反応流路に設けられる。更に、第二反応体の一部と残部とに分割する分配器を有し、前記分配器によって分割される前記第二反応体の一部と第一反応体とを有する混合物が前記反応流体として前記第一反応部に供給され、前記分配器は、前記第二反応体の残部を前記混合部へ供給するように構成するとよい。

[0014] 又、本開示の一態様によれば、上記反応装置又は反応システムを用いて遂行可能な反応方法は、熱媒流体と反応流体との熱交換を利用して前記反応流体において改質反応を進行させる反応方法であって、炭化水素の一部と残部とに分割する分割処理と、触媒の存在下で、炭化水素の一部及び酸化剤を含有する反応流体と熱媒流体とを熱交換させて炭化水素の改質反応を進行させる反応処理と、前記反応処理の途中の反応流体に炭化水素の残部を補給する補給処理とを有し、前記反応処理に供給される初期の反応流体における酸化剤量の炭化水素量に対する比率、及び、前記補給処理で炭化水素が補給された反応流体における酸化剤量の炭化水素量に対する比率が、前記改質反応に

最適な比率になるように、炭化水素及び酸化剤の使用量が調整される。

発明の効果

[0015] 本開示によれば、水蒸気改質反応等のような化学量論比とは異なる反応体比で実施されている熱的反応について、副生成物等を抑制しつつ反応体比を化学量論比に近づけることができ、条件改善及び効率化が可能な反応装置が提供されるので、熱的反応を利用した化学合成において、反応触媒の耐久性及び使用寿命の向上による費用の削減や、目的とする反応生成物の安定供給及び製造コストの削減に寄与することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]反応システムの基本構成を概略的に説明するための説明図。

[図2]反応装置を構成する熱交換体の一実施形態を示す部分斜視図

[図3]図2の熱交換体のA-A線矢視断面図。

[図4]熱交換体における流路の構成を説明するための図であり、図4(a)は図3の熱交換体のB-B線断面、図4(b)はC-C線断面、及び、図4(c)はD-D線断面。

[図5]反応装置を構成する熱交換体の他の実施形態を示す断面図

[図6]図6(a)は、図5の熱交換体のV-V線断面、図6(b)はW-W線断面、図6(c)はY-Y線断面、及び、図6(d)はZ-Z線断面。

[図7]熱交換体を用いて構成される反応装置の一実施形態を示す側面図。

発明を実施するための形態

[0017] 熱交換型の反応装置は、熱媒流体を流通させる熱媒流路と、反応体を含有する反応流体を流通させる反応流路とを内部に有する熱交換体を有する反応装置であり、熱媒流体と反応流体との熱交換を利用して反応流体を加熱又は冷却することによって反応体の熱的反応を進行させる。このような反応装置を用いて水蒸気改質を実施する場合、反応体（つまり、反応原料、又は、化学反応に関与する物質）は、水蒸気（第一反応体）及び炭化水素化合物（第二反応体）であり、水蒸気は酸化剤として機能し、例えば、メタンと水蒸気とは、下記式(1)のような水蒸気改質反応に従って反応する。又、酸化剤

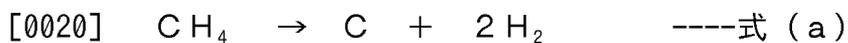
として二酸化炭素を用いて改質するドライリフォーミング反応においては、下記式（２）のような反応が進行する。これらの反応は吸熱反応であり、熱媒流体による加熱によって反応が進行する。



[炭化水素に一般化した場合： $\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow (n + m/2)\text{H}_2 + n\text{CO}$]



[0019] 上記式（１）から解るように、水蒸気改質反応における水蒸気とメタンとの化学量論比は１／１であり、原理的には、水蒸気と炭化水素とを１対１の割合で含有する混合ガスを反応装置に供給して加熱することによって反応は良好に進行することになる。しかし、実際には、副生成物として炭素が析出し（コーキング）、反応触媒表面を被覆して触媒が作用し難くなり、又、活性低下や劣化を生じ易い。このため、反応効率が低下したり、触媒の交換が必要となるので、触媒に要する費用や反応装置の性能調整、メンテナンスに要する費用が問題となる。炭素が析出する反応としては、複数の反応が存在し、例えば、原料ガスである炭化水素の分解反応（下記式（a）参照）や、生成した一酸化炭素の不飽和化反応（下記式（b）参照）などが挙げられる。この他に、原料ガスに含まれる微量の不飽和炭化水素や芳香族成分に起因する反応などもある。



[0021] 炭素の析出は、水蒸気と炭化水素の炭素数との比率（S／C比：Steam to Carbon ratio）が小さいと生じ易くなり、又、炭素数が多い炭化水素を使用する場合にも炭素析出が生じ易くなる。他方、上記式（１）の水蒸気改質反応と同時に、一酸化炭素と水蒸気とから二酸化炭素及び水素が生成するシフト反応が触媒中で進行することが知られている。このようなことから、一般的に、反応装置に供給する原料ガスに対して予め過剰量の水蒸気を混合し、S／C比を大幅に増加させた状態で反応装置に供給して水蒸気改質反応が行

われる。例えば、メタンが豊富な天然ガス等を原料として使用する場合には、2.5～3程度のS/C比で反応させ、炭素数が多い成分を含むLPGやナフサ等を使用する場合には、天然ガスの場合より高いS/C比で反応させて水蒸気改質が行われる。このようにS/C比を高く設定することにより、炭素の析出が抑制されるが、多量の水蒸気を使用するためにエネルギー消費が大きくなり、反応装置へ供給するガスに含まれる原料ガス濃度が低いことにより反応効率が低くなる。

[0022] 上述の問題は、原料の供給形態について工夫することによって解決することができる。具体的には、原料ガスを複数の部分に分割し、一部のみを水蒸気に混合して最初から水蒸気と反応させて、残部を反応途中において補充する。このような供給形態では、使用する水蒸気及び原料ガスの量が化学量論比であっても、S/C比が化学量論比以上となる反応条件の反応系を構成することができる。つまり、本開示においては、エネルギー消費や反応効率について改善する有効な手法として、第一反応体（例えば、水蒸気）と第二反応体（例えば、炭化水素）とを反応させる際に、第二反応体を複数の部分に分割し、第一反応体に対して第二反応体を逐次的に供給するように反応系（反応装置、反応システム）を構成することを提案する。

[0023] 第一反応体及び第二反応体として水蒸気及びメタンを使用するメタンの水蒸気改質反応を例として、第二反応体の分割供給によって形成される反応系について、反応進行を簡略化した近似的な計算に基づいて以下に検討する。

[0024] 先ず、メタンを初期分と補充分の2つに分割して、改質触媒が装着された反応流路に初期分のメタンと水蒸気との混合ガスを供給し、反応流路の中間に補充分のメタンを供給する場合について検討する。尚、上述の改質反応は平衡反応であり、実際の反応系においては複数の反応が並行して進行し得るが、以下の検討においては、混合ガス中において水蒸気改質反応のみが完全に進行するものと仮定する。触媒を使用した水蒸気改質反応の反応速度は非常に速いので、混合ガスに含まれるメタンは反応流路の中間に到達する迄に消費されると想定され、反応流路の中間におけるガス中のメタンは補充分の

メタンとなる。この前提に基づいて、混合ガスとして供給される水蒸気量のメタン総量（初期分と補充分の合計）に対する当量比（つまり、メタン総量に対するS/C比）をNとし、メタン総量のうちの補充分の比率を α （ $0 < \alpha < 1$ ）とすると、反応開始時におけるS/C比（ X_i で示す）、及び、反応流路中間におけるS/C比（ X_m で示す）は下記のようなになる。従って、 α が0.5である時、 $X_i = 2N$ 、 $X_m = 2N - 1$ となり、Nが1である場合には、反応初期から中間までの期間においてS/C比は1を超える。つまり、化学量論量の水蒸気を用いて1を超えるS/C比での反応が可能である。

$$[0025] \quad X_i = N / (1 - \alpha)$$

$$X_m = [N - (1 - \alpha)] / \alpha$$

[0026] α が増加するにつれて、反応開始時のS/C比（ X_i ）は増加し、中間におけるS/C比（ X_m ）は減少するので、これらが等しくなる時（ $X_i = X_m$ ）の補充分の比率（ α_e で示す）を求めると、下記のような値となる。更に、補充分の比率が α_e となるような分割供給を行った時の反応開始時のS/C比（ X_i ）、及び、中間におけるS/C比（ X_m ）を求めると、下記のようなになる。N>1においては、 $X_i (= X_m)$ は、反応流路におけるS/C比の最低値となり、補充分の比率が α_e となるような分割供給を行うと、反応流路におけるS/C比は、メタン総量におけるS/C比（=N）を常に超える。

$$[0027] \quad \alpha_e = - (N - 1) + [N (N - 1)]^{1/2}$$

$$X_i (= X_m) = N / \{N - [N (N - 1)]^{1/2}\}$$

N = 1.05において、	$\alpha_e \doteq 0.18$ 、	$X_i (= X_m) \doteq 1.28$
N = 1.1において、	$\alpha_e \doteq 0.23$ 、	$X_i (= X_m) \doteq 1.43$
N = 1.3において、	$\alpha_e \doteq 0.32$ 、	$X_i (= X_m) \doteq 1.92$
N = 1.5において、	$\alpha_e \doteq 0.36$ 、	$X_i (= X_m) \doteq 2.36$
N = 2.0において、	$\alpha_e \doteq 0.41$ 、	$X_i (= X_m) \doteq 3.4$

[0028] 従って、上述に基づいて、 $X_i (= X_m)$ の値として、従来の水蒸気改質反応において設定されるS/C比を適用し、メタン総量におけるS/C比（=N）を求めて、補充分の比率が α_e となるような分割供給を行えば、炭素析出

を抑制しつつ水蒸気の供給量を削減することができる。2分割供給においては、Nの値を1.6～1.8程度とすることによって、従来法における2.5～3のS/C比が達成される。

[0029] 更に、メタンの供給を3つに分割した場合にも、上述と同様にして、混合ガスとして供給される水蒸気量のメタン総量（初期分と補充分の合計）に対する比率（つまり、メタン総量におけるS/C比）をNとし、メタン総量のうちの1回目の補充分の比率を α 、2回目の補充分の比率を β （ $0 < \alpha$, $\beta < 1$, $0 < \alpha + \beta < 1$ ）とすると、反応開始時におけるS/C比（ X_i で示す）、1回目の補充時におけるS/C比（ X_1 で示す）、及び、2回目の補充時におけるS/C比（ X_2 で示す）は下記のようになる。

$$\begin{aligned}
 [0030] \quad X_i &= N / [1 - (\alpha + \beta)] \\
 X_1 &= [N - 1 + (\alpha + \beta)] / \alpha \\
 X_2 &= (N - 1 + \beta) / \beta
 \end{aligned}$$

[0031] 従って、メタンの供給を均等に3分割した場合には、 $X_i = 3N$ 、 $X_1 = 3N - 1$ 、 $X_2 = 3N - 2$ 、となり、Nが1である場合には、反応初期から2回目の補充までの期間においてS/C比は1を超え、化学量論量の水蒸気を用いて1を超えるS/C比での反応が可能である。二分割の場合と同様にして、初期及び補充時におけるS/C比（ X_i 、 X_1 及び X_2 ）が等しくなるような補充分の比率 α_e 、 β_e を上述の式から求めて、補充分の比率が α_e 、 β_e となるような分割供給を行えば、 $N > 1$ において、反応流路におけるS/C比は、 $X_i (= X_1 = X_2)$ の値を最小値として、メタン総量におけるS/C比を常に超える。更に、上述に基づいて、 $X_i (= X_1 = X_2)$ の値として、従来の水蒸気改質反応において設定されるS/C比を適用し、メタン総量におけるS/C比（ $= N$ ）を求めて、補充分の比率が α_e となるような分割供給を行えば、炭素の析出を抑制しつつ水蒸気の供給量を削減することができる。3分割供給においては、2分割供給の場合よりも小さいNの値で、同様のS/C比を達成することが可能であり、補充分として分割する部数（補給段数）を増加することによって、Nの値を1に更に近づけることが可能であることが容

易に理解される。

[0032] 前述においては、補充分として分割する比率の好適値を、簡略化した近似計算によって求めている。しかし、実際には、複数反応が並行して平衡状態を形成するので、反応速度解析に基づいたシミュレーションを利用して、定法に従って反応体の濃度変化を調べることによって、実用に適した分割供給の条件を更に的確に決定することができる。例えば、温度：800℃、圧力：1 barの条件でメタンの水蒸気改質反応を行った時の反応体濃度の変化を、平衡改質のシミュレーションによるガス組成の計算によって求めた一例においては、水蒸気とメタン総量との比が2である（ $N=2$ ）時にメタンを均等に2分割（ $\alpha=0.5$ ）した場合（初期のS/C比=4）、メタン補給時におけるS/C比は2.55程度（近似計算では3）となり、99.2%の改質率（メタン濃度基準）で最終改質ガス（水素収率：理論量の53%、CO及びCO₂を含む）が得られる。同様に、水蒸気とメタン総量との比が3である（ $N=3$ ）時にメタンを均等に2分割した場合（初期のS/C比=6）は、メタン補給時におけるS/C比は4.22程度（近似計算では5）となり、99.75%の改質率で最終改質ガス（水素収率：理論量の65%、CO及びCO₂を含む）が得られる。このようなシミュレーションにおいて、前述の分割比率 α を考慮すれば、好適なS/C比を達成可能なNの値を更に小さく設定することができる。

[0033] 更に、炭素の析出は、生成した水素とメタンとの比率が小さい時、メタンの分解反応の進行に起因して生じ易くなる。メタンの分割供給は、水素とメタンとの比率が高くなるように作用するので、この点に関しても、メタンの分割供給は、炭素の析出抑制に有利である。

[0034] 従って、上述によれば、反応触媒表面への炭素の析出を抑制しつつ水蒸気の供給量を化学量論比に近づけるように減少させて水蒸気改質反応を実施可能な熱交換型の反応装置及び反応システムを提供することができる。

[0035] 上述のように、本開示の技術によって、副生成物の抑制等を理由として第一反応体を化学量論量より過剰に供給する必要がある反応系であっても、第

二反応体の一部を補充分として分割し、分割比率を好適化して供給することによって、第一反応体の供給量を化学量論量に近づけることができる。

[0036] 上述のような反応体の分割供給による熱的反応の遂行は、一般的な熱交換型の反応装置を利用した反応システムによって実施することができる。この場合、反応システムは、複数の反応装置を直列に接続して、1つの反応装置と後続の反応装置との間において反応体を補充するような形態に構成し、これによって、反応途中での反応体の供給が可能である。或いは、単一の反応装置において反応体の分割供給による熱的反応を遂行可能なように熱交換型の反応装置を構成することも可能である。

[0037] 以下に、本開示の実施形態について図面を参照して詳細に説明する。尚、実施形態において示す寸法、材料、その他、具体的な数値等は、開示内容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、本開示を限定するものではない。又、本願明細書及び図面において、実質的に同一の機能及び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、本開示に直接関係のない要素は図示を省略する。

[0038] 先ず、反応体の分割供給による熱的反応の遂行が可能な反応システムの基本的な構成を概略的に記載する図1を参照して、本開示における反応システムを大まかに説明する。図1は、一般的な熱交換型の反応装置を用いて構成される反応システムの一実施形態を示し、水蒸気を第一反応体M1とし、炭化水素を第二反応体M2として反応システムに供給する。

[0039] 図1の反応システムRは、第一混合部A1、第一反応部B1、第二混合部A2及び第二反応部B2を有し、これらはラインL1、L2、L3によって順次直列に接続される。第一混合部A1及び第二混合部A2は、第一反応体及び第二反応体を含む混合流体を調製するための装置である。これらは、各々、流体を均質に混合して混合流体を調製可能なものであればよく、一般的な改質操作において水蒸気及び炭化水素を混合して混合ガスを調製する際に使用されるガス混合器が好適である。しかし、これに限定されず、流量調整弁や切替弁を用いて混合器と同等の流れ制御機能を持たせた機構などであっ

てもよい。第一反応部B 1及び第二反応部B 2は、調製された混合流体を加熱して熱的反応を進行させる反応装置を用いて構成され、水蒸気及び炭化水素から調製された混合ガスを炭化水素の改質温度に加熱することにより、炭化水素の改質反応を進行させる改質器として機能する。第一反応部B 1及び第二反応部B 2を構成する反応装置として、熱交換型の反応装置が好適に使用される。熱交換型の反応装置は、反応流路と熱媒流路とを内部に有する熱交換体を有しており、供給される混合ガスを熱媒流体との熱交換によって加熱する。第一反応部B 1及び第二反応部B 2に適用される反応装置は、一般的に改質反応に利用される様々な形態の反応装置から適宜選択すればよい。反応流路内に改質触媒を配置することによって改質反応が促進される。取り扱いの容易さ等の観点から、触媒を構造体に担持させて触媒体に調製すると好適であり、これを反応流路に装填することによって触媒体が簡便に反応流路内に取り付けられる。又、必要に応じて、熱伝導性素材で形成された伝熱部材を熱媒流路内に設置することにより、熱媒流体から熱交換体への熱伝達が促進され、コルゲート形状の伝熱部材が好適に利用される。

[0040] 改質触媒としては、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）等の活性金属を触媒成分として有する触媒が挙げられる。1種、又は、反応促進に有効である限り、複数種の触媒を組み合わせ使用してもよく、上述のような触媒から適宜選択して使用すればよい。このような触媒を構造材に担持して触媒体に調製すると、取り扱いが容易である。触媒を担持する構造材は、入手可能な耐熱性の金属やセラミックスから、成形加工が可能で、触媒の担持が可能なものが選択される。薄板状の構造材を波形に成形して触媒体を調製すると、流体との接触効率の観点から好ましい。又、ペレット、タブレット、ハニカム等の形状の触媒体も好ましい。耐熱性の金属としては、Fe（鉄）、Cr（クロム）、Al（アルミニウム）、Y（イットリウム）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Mg（マグネシウム）、Ti（チタン）、Mo（モリブデン）、W（タングステン）、Nb（ニオ

ブ)、Ta (タンタル) 等の金属の1種又は複数種を主成分とする耐熱合金がある。例えば、Fecralloy (登録商標) 等の耐熱合金製の薄板状構造材を成形加工して触媒体を構成すると好ましい。成形されたコルゲート板の市販品を入手して使用しても良い。触媒の担持方法については、既存の技術を利用して行うことができ、使用する触媒に応じて適切な方法を周知の手法から適宜選択すればよい。具体的には、表面修飾等によって構造材上に直接担持する方法や、担体を用いて間接的に担持する方法などがある。実用的には、担体を用いた触媒の担持が容易である。担体は、反応装置で実施する反応の進行を阻害せず、耐久性を有する材料であって、使用する触媒を良好に担持し得るものが適宜選択される。セラミックスとしては、例えば、 Al_2O_3 (アルミナ)、 TiO_2 (チタニア)、 ZrO_2 (ジルコニア)、 CeO_2 (セリア)、 SiO_2 (シリカ) 等の金属酸化物が挙げられ、1種又は複数種を選択して担体として使用することができる。担体を用いた担持方法は、公知の方法から適宜選択することができ、例えば、成形した構造材表面に、触媒と担体との混合物層を形成する方式や、担体層を形成した後に表面修飾等によって触媒を担持させる方式などが挙げられる。

[0041] 図1において、第一反応体M1 (水蒸気) の供給ラインL4は、第一混合部A1に接続され、第二反応体M2 (炭化水素) の供給ラインは、供給ラインL5, L6に分岐されて、第一混合部A1及び第二混合部A2に各々接続される。従って、第二反応体M2は第一混合部A1及び第二混合部A2に分割して供給される。供給ラインL5, L6の分岐部分には、第一混合部A1及び第二混合部A2に供給される第二反応体M2の分配割合を調整可能な分配器Dが設置される。又、加熱用の熱媒流体Hを供給するラインL7が、第一反応部B1及び第二反応部B2に接続される。熱媒流体Hとして、反応装置の構成素材を腐食させない流体物質が好適に使用でき、例えば、水、油等の液状物質や、燃焼ガス等の気体状物質が使用できる。熱媒流体として気体状物質を使用する構成は、液体媒体を使用する場合と比較して、取り扱いが容易である。

[0042] 図1の反応システムRにおいて、第一反応体M1及び第二反応体M2の一部が第一混合部A1へ供給されると、混合流体、つまり、水蒸気に炭化水素ガスが添加された混合ガスが調製される。この混合ガスは、反応流体として第一反応部B1に供給されて、熱媒流体Hとの熱交換によって加熱されて改質反応が進行し、反応流路内の触媒によって改質反応の進行が促進される。この結果、第一反応部B1から排出される反応流体（一次改質ガス）は、改質反応によって生じる水素及び一酸化炭素を含み、炭化水素が消費されると共に、反応した炭化水素と当量分の水蒸気が消費される。この間にシフト反応が進行すると、一酸化炭素と水蒸気との作用によって二酸化炭素及び水素が生じる。反応流体（一次改質ガス）は、第二混合部A2に供給されて第二反応体M2の残部が補充された後、第二反応部B2に供給され、同様に熱媒流体Hによって加熱されて改質反応が進行する。第二反応部B2において、第二混合部A2で補充された第二反応体M2から水素が生じるので、第二反応部B2から排出される反応流体（最終改質ガスG）の水素濃度は更に高くなる。

[0043] このような反応システムRにおいては、第一反応部B1及び第二反応部B2を構成する反応装置の2つの熱交換体によって、1段目及び2段目からなる断続的な反応流路が形成され、第一反応体として水蒸気が1段目及び2段目の反応流路を流通する。第二反応体である炭化水素は、一部が水蒸気と共に1段目の反応流路を流通し、残部は、反応流路の途中（つまり、1段目と2段目の間の第二混合部A2）において反応流体に補充される。従って、第二反応体M2の供給ラインが接続された第二混合部A2は、第二反応体を反応流路の途中に補給するための補給路を形成する。このように混合部及び反応部を繰り返し直列に接続する構成によって、第二反応体の分割供給は実施可能であり、混合部及び反応部の繰り返し回数を変更することによって、供給の分割数を変更できる。

[0044] 炭化水素の水蒸気改質反応の進行は、ガス圧力及び反応温度に依存し、又、触媒の種類によっても異なるが、概して500℃程度以上において進行す

る。一方、炭素の析出も高温域において発生し、650℃程度以上の領域においては格段に発生し易くなる。このため、一般的には、天然ガスの水蒸気改質においては、S/C比が2~3.5程度となるように水蒸気を供給して反応を進行させ、加熱条件は、最終温度が700~950℃程度となるように設定される。反応の進行はガス圧力によっても変化するが、原料として供給されるガスの圧力（概して1~50bar程度）に応じて好適な進行になるように加熱温度を適宜設定することができる。図1の反応システムRにおいても、このような加熱温度を採用することができ、第一反応部B1及び第二反応部B2における加熱温度は、使用する触媒における至適温度を考慮して、上述の温度範囲から適宜設定すればよい。S/C比は、600℃の温度では1.2以上、900℃では1.5以上であることが好ましい。ナフサやLPG等の炭素数が高いガスの改質では天然ガスの場合より高いS/C比が適用される。前述したように、近似計算によれば、炭化水素の補充分の分割比率 α （第二混合部A2へ供給する比率）が0.4前後（ $\equiv \alpha_e$ ）となるように第二反応体M2の分割供給を行うと、第二反応体M2の総供給流量に対して化学量論量の1.6~1.8倍程度となる流量で水蒸気を供給した時に、反応流路におけるS/C比の最低値は、2.5~3の範囲になる。従って、反応流路を流通する反応流体におけるS/C比は、常にこの範囲以上の値になる。このように、使用する第二反応体M2のガス組成から決定される好適なS/C比に基づいて、反応流路におけるS/C比の最低値として、 $X_i = X_m$ となる値を求め、この値が好適なS/C比になるような補充分の比率 α_e 、及び、第二反応体M2の総供給流量に対する水蒸気の流量の比率Nを決定すると、これらを参考値として分割供給の条件設定を進めることができる。

[0045] 反応システムRにおける反応体の分割供給による利点、即ち、水蒸気の供給量の削減は、第一反応部B1及び第二反応部B2において異なる加熱温度を設定したり、異なる種類の触媒を利用しても実現される。この場合、第一反応部B1及び第二反応部B2の各反応条件における好適なS/C比のうちの高い方の値に基づいて、補充分の比率 α_e 、及び、第二反応体M2の総供給

流量に対する水蒸気の流量の比率 N を決定するとよい。

[0046] このような反応体を分割供給する反応システム R において、第一反応体 M 1 の代わりに、二酸化炭素、又は、水蒸気と二酸化炭素の混合物を使用することも可能であり、二酸化炭素を用いた場合は、二酸化炭素改質が実施され、前述の式 (2) で示すドライリフォーミング反応が進行する。

[0047] 上述の反応システム R の二つの反応装置で遂行される反応体の分割供給を、単一の反応装置において実施可能なように熱交換型の反応装置を構成することも可能である。そのような反応装置の一実施形態を、図 2～図 4 を参照して説明する。図 2～図 4 は、熱交換型反応装置の主要部、つまり、熱交換体 1 を示し、図 2 は、熱交換体 1 の一部の斜視図、図 3 は、図 2 における熱交換体 1 の A-A 線断面図、図 4 は、熱交換体 1 を構成する各部材を説明するための断面図である。

[0048] 熱交換体 1 は、熱媒流体 H を流通させる熱媒流路 2 と、反応流体 F を流通させる反応流路 3 と、反応体を前記反応流路の途中に補給するための補給路 4 を内部に有する。流体との接触面積を大きくして熱伝導を促進するために、熱媒流路 2、反応流路 3 及び補給路 4 は、各々、並行する複数の支流路 2 a, 3 a, 4 a に分岐される。熱交換体 1 は、熱媒流路 2、反応流路 3 及び補給路 4 が上下方向に順次繰り返されるように配置された多段構造に構成される。図 2～図 4 の熱交換体 1 においては、5 列×7 段の支流路 2 a, 3 a, 4 a が形成され、最上段及び最下段の支流路 2 a が熱媒流路 2 であり、支流路 2 a の間に配置される支流路 3 a, 4 a が反応流路 3 及び補給路 4 であるが、勿論、この配列順に限定する必要はない。図 3 に示すように、熱交換体 1 は、反応流路 3 の支流路 3 a と補給路 4 の支流路 4 a とを連通する複数の貫通孔 8 を有し、補給路 4 の支流路 4 a を流通する反応体は、貫通孔 8 を通じて反応流路 3 の支流路 3 a へ供給される。反応流路 3 の支流路 3 a には触媒体 C_t が取り付けられる。触媒体 C_t は、反応流体との接触面積を増加させるために、波状に丸く湾曲したコルゲート板状のものや、ギザギザに屈曲する形状のもの、或いは、これらに類似する形状のものなどであってよく

、支流路3 aに挿入されて挿脱可能に密接固定される。触媒体C tは、反応流路3の支流路3 aに対応した長さであると好ましいが、これに限定されるわけではない。

[0049] 図2及び図3のような多段構造の熱交換体1は、流路用の溝を一側に形成した平板を用いた組み立て体として構成することができる。図2においては、熱媒流路2用の溝5を形成した平板P1と、反応流路3用の溝6を形成した平板P2と、補給路4用の溝7を形成した平板P3とを順に重ねて、溝がない平板P0（蓋体）で最上部の平板P1の溝を覆うように組み立てることによって熱交換体1が形成される。平板P0～P3は、耐熱性を有する熱伝導性素材で調製される長方形の平板状部材を用いて作製される。このような平板積層型の熱交換体1は、反応体の分割供給に関する条件変更に応じて溝を形成する加工が容易であり、切削工具を用いて適正な貫通孔を有する溝を平板に形成することによって、組み立てた熱交換体には反応体の分割供給が可能な補給路が設けられる。このような平板積層型の熱交換体における各平板について、図3及び図4を参照して説明する。

[0050] 図4は、熱交換体1を構成する各平板における溝の形態を説明するための、熱交換体1の断面図である。図4(a)は、熱媒流路2用の溝5が形成された平板P1の図3におけるB-B線断面を、図4(b)は、反応流路3用の溝6が形成された平板P2の図3におけるC-C線断面を、図4(c)は、補給路4用の溝7が形成された平板P3の図3におけるD-D線断面を各々記載する。尚、図4に記載される実施形態において、平板P1に形成される溝5は、熱媒流路2の支流路2 a用の溝5 aと、支流路が統合された合流路2 b用の溝5 bとを含んでいる。平板P2に形成される溝6は、反応流路3の支流路3 a用の溝6 aと、支流路が統合された合流路3 b用の溝6 bとを含んでいる。平板P3に形成される溝7は、補給路4の支流路4 a用の溝7 aと、支流路が統合された合流路4 b用の溝7 bとを含んでいる。又、図4(b)においては、平板P2に形成される貫通孔を明示するために、図3に示される触媒体C tの記載を省略する。

[0051] 図4(a)に示すように、平板P1は、基部11、側壁部13、間壁部15及び端壁部17を有する。平板P1上に平板P0(又は平板P3)を積層することによって、平板P1の溝5が熱媒流路2を構成する。基部11は、熱媒流路2の底面を規定し、側壁部13、間壁部15及び端壁部17は、基部11上に立設されて熱媒流路2の側面を規定する。平板P0(又は平板P3)の下面が熱媒流路2の上面となる。側壁部13及び端壁部17は、平板P1の三方の端部に沿って設けられ、間壁部15は、両側の側壁部13の間に平行で等間隔に形成される。溝5aは、間壁部15を介して等間隔で並行し、これらの一端は、溝5bに垂直に接続し、溝5bの両端は、側壁部13を貫通して外部に開放されて、積層状態において熱媒流路2の導入口2cを各々形成する。溝5aの他端は、各々外部に開放されて、積層状態において熱媒流路2の排出口2dを形成する。平板P0(又は平板P3)を重ねた状態では、流れ方向に対する垂直断面が矩形である複数(この実施形態では5つ)の支流路2a及び合流路2bを有する熱媒流路2が、溝5a, 5bによって形成される。熱媒流体Hが2つの導入口2cから導入されると、熱媒流体Hは、合流路2b及び支流路2aを順次流通して、排出口2dから流出する。熱媒流路2の支流路2aには、必要に応じて、熱媒流体からの熱伝達を促進する伝熱部材を配置してもよい。伝熱部材としては、一般的に放熱フィン又はヒートシンクとして使用されるコルゲート板を利用できる。伝熱部材を構成する熱伝導性素材としては、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、鉄系メッキ鋼、ネーバル銅、アルミニウム黄銅等の金属が好適である。

[0052] 反応流路3用の溝6が形成された平板P2は、平板P1と類似の構成を有するが、補給路4からの反応体の供給を受けるための貫通孔8を有する点において相違する。即ち、平板P2は、図4(b)に示すように、基部21、側壁部23、間壁部25及び端壁部27を有し、平板P2上に平板P1を積層することによって、平板P2の溝6は反応流路3を構成する。基部21は、反応流路3の底面を規定し、側壁部23、間壁部25及び端壁部27は、基部21上に立設されて反応流路3の側面を規定し、平板P1の下面が反応流

路3の上面となる。側壁部23及び端壁部27は、平板P2の三方の端部に沿って設けられ、間壁部25は、両側の側壁部23の間に平行で等間隔に形成される。溝6aは、間壁部25を介して等間隔で並行し、これらの一端は、溝6bに垂直に接続し、溝6bの一端は、側壁部23を貫通して外部に開放されて、積層状態において反応流路3の導入口3cを形成する。溝6aの他端は、各々外部に開放されて、積層状態において反応流路3の排出口3dを形成する。従って、平板P2に平板P1を重ねて熱交換体を構成した状態では、流れ方向に対する垂直断面が矩形である複数（この実施形態では5つ）の支流路3a及び合流路3bを有する反応流路3が、溝6a, 6bによって形成される。反応流路3の支流路3aには触媒体Ctが設置され（図4（b）では省略）、反応流体Fが導入口3cから導入されると、反応流体Fは、合流路3b及び支流路3aを順次流通し、触媒体Ctと接触した後に、複数の排出口3dから流出する。反応流路3の支流路3aへの触媒体Ctの装着は、熱交換体1の組立の前後何れにおいても可能であり、組立後には排出口3dから挿入することによって装着できる。反応流路3の導入口3cは、熱媒流路2の導入口2cとは反対側に位置し、組み立てられた熱交換体1は、熱媒流体H及び反応流体Fが対向方向に流通する対向流型に構成されている。但し、これは熱媒流体Hの供給／排出を逆にすることによって並行流型に変更可能である。

[0053] 補給路4用の溝7が形成された平板P3も、平板P1と類似の構成を有するが、溝7は、補給路4が導入口4cのみを有するように形成される。即ち、平板P3は、図4（c）に示すように、基部31、側壁部33、間壁部35及び端壁部37を有し、平板P3上に平板P2を積層することによって、平板P3の溝7は補給路4を構成する。基部31は、補給路4の底面を規定し、側壁部33、間壁部35及び端壁部37は、基部31上に立設されて補給路4の側面を規定し、平板P2の下面が補給路4の上面となる。側壁部33及び端壁部37は、平板P3の四方の端部に沿って設けられ、間壁部35は、両側の側壁部33の間に平行で等間隔に形成される。溝7aは、間壁部3

5を介して等間隔で並行し、これらの一端は、溝7bに垂直に接続し、溝7bの一端は、側壁部33を貫通して外部に開放されて、積層状態において補給路4の導入口4cを形成する。溝7aの他端は閉鎖されているが、平板P2の基部21には、溝6aの各々の途中で複数の貫通孔8が設けられ、平板P2の下側と溝6aとが貫通孔8を介して連通する。従って、積層状態における平板P3の補給路4の支流路4aは、平板P2の反応流路3の支流路3aと貫通孔8を介して接続される。故に、熱交換体を構成した状態では、第二反応体M2が導入口4cから導入されると、第二反応体M2は、合流路4b及び支流路4aを順次流通し、貫通孔8を通過して反応流路3の支流路3aに流入する。流れ方向に対する垂直断面が矩形である複数（この実施形態では5つ）の支流路4a及び合流路4bを有する補給路4が、溝7a, 7bによって形成される。補給路4は、平板P2の貫通孔8を通じた補給が可能であればよいので、補給路4の支流路4aは、反応流路3の最下流の貫通孔8に達する長さに形成される。

[0054] 上述から理解されるように、平板P2の溝6aの途中の基部21に設けられる貫通孔8の設定によって、第二反応体M2の分割供給を適正に調整することができる。つまり、1つの支流路当たり設けられる貫通孔8の数（つまり、補給段数）が1であれば2分割供給となり、貫通孔8の数がnであれば、(n+1)分割供給となる。更に、貫通孔8の位置によって第二反応体M2の補給時期が決定される。又、貫通孔8の開口面積によって、貫通孔8を流通する第二反応体M2の流量をある程度規制可能であるので、1つの支流路に複数の貫通孔8が設けられる場合に、補給路から反応流路へ分割供給される第二反応体M2の分配割合を、各貫通孔8の開口面積によってある程度調整することが可能である。

[0055] 上述においては、第一反応体M1及び第二反応体M2を含む流体、つまり、水蒸気と炭化水素との混合ガスを反応流体Fとして、熱交換体1の反応流路3に供給するように説明した。しかし、図2～図4に示す熱交換体1は、図1の反応システムRの第一混合部A1の機能をも含むように構成すること

も可能である。つまり、反応流路3の合流路3bから支流路3aに分岐する分岐位置に貫通孔8を設けて、各支流路3aの上流端において、反応流体Fに第二反応体M2が混合されるように平板P2を構成する。この場合、第一反応体M1（水蒸気）のみを含む流体を反応流体Fとして反応流路3の導入口3cに供給し、第二反応体M2を補給路4の導入口4cに供給することにより、熱交換体1内の反応流路において第一反応体M1と第二反応体M2の一部との混合ガスが調製される。混合ガスは、支流路3aを流通する間に反応が進行し、支流路3aの途中で更に補充分の第二反応体M2が補給される。

[0056] 又、図2～図4の熱交換体1は、平板P1～P3の上下方向の配列順序が逆になる積層構造に変形することも可能である。その場合、第二反応体の補給を可能にするための貫通孔8は、反応流路3用の溝6を有する平板P2ではなく、補給路4用の溝7を有する平板P3の基部31に形成される。

[0057] 図2～図4の熱交換体1は、3つの平板P1～P3を一つの積層単位として構成される。しかし、例えば、図5に示すように、4つの平板を一つの積層単位として熱交換体を構成すると、反応流路を折り返すように形成して、外部へ排出する前の反応流体（改質ガス）の熱量を反応体へ供給することができる。図5に示す熱交換体1'は、熱媒流路用の溝を形成した平板P1'と、反応流路の往路用の溝を形成した平板P2'と、補給路用の溝を形成した平板P3'と、反応流路の復路用の溝を形成した平板P4'とを順に重ねて、溝がない平板P0（蓋体）で最上部の平板P1'の溝を覆うように組み立てることによって形成される。反応流路は、平板P2'の往路と平板P4'の復路とを有し、往路及び復路は、平板P2'の基部及び平板P3'の端壁部に形成される貫通孔9a、9bによって接続される。反応流路3'の往路3eには触媒体Ctが付設される。

[0058] 図6は、図5の熱交換体1'を構成する各平板における溝の形態を説明するための、熱交換体1'の断面図である。図6(a)は、図5における平板P1'のV-V線断面を、図6(b)は、図5における平板P2'のW-W線断

面を、図6(c)は、図5における平板P3'のY-Y線断面を、図6(d)は、図5における平板P4のZ-Z線断面を各々記載する。図6(b)においては、平板P2'に形成される貫通孔を明示するために、図5に示される触媒体Ctの記載を省略する。

[0059] 図6(a)に示すように、平板P1'に形成される溝5'は、熱媒流路2'の導入路2e及び導出路2fを構成する溝5e及び溝5fを含み、熱媒流体Hは、平板P1の側壁部に形成される導入口2cから導入路2eに供給され、導出路2fの開放端である排出口2d'から放出される。一方、図6(b)及び図6(d)に示すように、反応流路3'を構成する溝6'は、平板P2'に形成される往路3e用の溝6eと、平板P4に形成される復路3f、3g用の溝6f、6gとを含む。往路3e及び復路3fを接続するために、平板P2'の基部を貫通する貫通孔9aが溝6eの末端位置に形成され、更に、平板P3'の端壁部を貫通する貫通孔9bが、平板P2'の貫通孔9aに対応する位置に形成される(図6(c)参照)。平板P3'は、貫通孔9bを有する点を除いては、実質的に図4(c)の平板P3と同様の構成である。この実施形態においても、必要に応じて、熱媒流路2'の導入路2e及び導出路2fに、熱媒流体からの熱伝達を促進する伝熱部材を配置することができる。その場合、熱交換体1'を組み立てる前に伝熱部材を平板P1'の溝に装着する。

[0060] 熱交換体1'において、熱媒流体Hが、平板P1'の両側面の導入口2cから供給されると、熱媒流体Hは、導入路2e及び導出路2fを順次流通して、排出口2d'から流出する。第一反応体M1(及び第二反応体M2)を含む反応流体Fは、平板P2'の一端面の導入口3c'から並列する往路3eへ導入されて、触媒体Ct(図6(b)では省略)と接触して熱反応の進行が促進され、往路3eの下流端から貫通孔9a及び平板P3'の貫通孔9bを介して、平板P4の並列する復路3fを流通した後に復路3gにおいて合流し、排出口3hから放出される。一方、補給用の第二反応体M2は、平板P3'の一側面の導入口4cから合流路4bへ供給されて、支流路4aを

流通する間に、平板 P 2' の複数の貫通孔 8 を通じて反応流路 3' の往路 3 e へ断続的に供給される。供給される第二反応体 M 2 (炭化水素) の温度が低い場合は、支流路 4 a を流通する間に、復路 3 f を流通する反応流体 (最終改質ガス G) の熱量によって加熱される。尚、反応流路 3' の復路 3 f の少なくとも一部、特に上流側の部分に、必要に応じて触媒体を設けることが可能である。その場合、復路 3 f への触媒体の装着は組立前に行われる。反応流路 3' の往路 3 e への触媒体 C t の装着は、熱交換体 1' の組立の前後何れにおいても可能である。

[0061] 熱交換体 1' に関して、上述の点以外については熱交換体 1 と同様であり、熱交換体 1 に関する記載を参照できるので、詳細な説明については省略する。

[0062] 上述した実施形態においては、熱交換体は、平板状の伝熱体を積層した積層体として説明している。しかし、熱交換体がこのような積層体である必要はない。又、上記実施形態においては、流れ方向に垂直な断面が長方形である流路について説明しているが、流路の断面は円柱状や楕円柱状等の他の形状であっても良い。

[0063] 上述したような熱交換体を主要部として用いて、反応装置を構成することができる。図 7 は、熱交換体を用いて構成される反応装置の一実施形態を示す。図 7 の反応装置 10 の熱交換体 1'' は、図 2 ~ 図 4 の熱交換体 1 と同様に、3 つの平板 P 1 ~ P 3 を一つの積層単位として構成される。つまり、平板 P 1 ~ P 3 を水平に配置して鉛直方向に順次積層し、最上部に平板 P 0 を載置して直方体形の積層体に組み立てることによって形成される。図 7 における熱交換体 1'' は、平板の積層数を除いて、図 2 の熱交換体 1 と実質的に同じ構造を有する。積層体の両端は、四角環状の固定部材 40 に嵌合され、外周を周回する固定部材 40 によって積層された各部材が密接固定されて、積層構造が保持される。積層体の組立時に各部材間を TIG (Tungsten Inert Gas) 溶接や拡散接合等のような接合方法を利用して固着させると、各部材間の接触不良に起因する伝熱性の低下等が防止される。尚、熱交換体 1'' は

、平板P1～P3の積層単位を少なくとも1つ用いて構成可能であるが、積層単位の数が多い方が、熱交換性能が良い。この実施形態においては、積層単位の数複数（4つ）であり、平板P1の数は平板P2、P3の数より1つ多く、最上位及び最下位に平板P1が位置する。反応装置10は、熱交換体1”からの放熱を抑制するようにハウジング又は断熱材を用いて熱交換体1”の周囲を覆うと、熱損失を抑制する点で好ましい。複数の熱交換体1”を1つのハウジングで覆って、反応装置10が複数の熱交換体1”を有するように構成しても良い。

[0064] 熱交換体1”の各部を構成する熱伝導性素材としては、鉄系合金やニッケル合金等の耐熱性金属がある。具体的には、ステンレス鋼等の鉄系合金、インコネル625（登録商標）、インコネル617（登録商標）、Haynes 230（登録商標）等のニッケル合金のような耐熱合金が挙げられる。これらの熱伝導性素材は、反応流路での反応進行や熱媒流体として使用し得る燃焼ガスに対する耐久性（耐食性）を有するので好ましいが、これらに限定されるものではない。又、鉄系メッキ鋼や、フッ素樹脂等の耐熱樹脂で被覆した金属、或いは、カーボングラファイト等でもよい。積層体を固定する固定部材40は、耐熱性及び強度を有する素材で構成され、放熱による熱損失を抑制するために熱伝導性が低い素材であることが好ましい。固定部材40を熱交換体1”と同様の素材で形成する場合は、断熱素材で被覆することが望ましい。両側の固定部材40に接続するようにハウジングを構成すると、放熱抑制の点で好ましい。

[0065] 熱交換体1”は、強度を有する断熱性の支柱41によって支持される。熱交換体1”の一側面において、熱媒流路の導入口2cと補給路の導入口4cとが互いに反対側の端部に位置するように開口する。図7には示されないが、導入口2c及び導入口4cを有する側面とは反対側の側面には、熱媒流路の導入口と反応流路の導入口とが互いに反対側の端部に位置するように開口する。

[0066] 長手方向の開口を有する縦長で中空の導入部材43が、熱媒流路の導入口

2cを覆うように熱交換体1”の側面に付設されて、導入口2cを鉛直方向に接続する熱媒流体用の供給路が形成される。導入部材43の中央には、導入管45が接続される。図示されないが、反対側の側面においても、熱媒流路の導入口を覆うように縦長で中空の導入部材が付設されて熱媒流体用の供給路が形成される。同様に、長手方向の開口を有する縦長で中空の導入部材47が、補給路の導入口4cを覆うように熱交換体1”の側面に付設されて、鉛直方向に導入口4cを接続する第二反応体用の供給路が形成される。図示されないが、反対側の側面においても、反応流路の導入口を覆うように縦長で中空の導入部材が付設されて反応流体用の供給路が形成される。導入部材47の中央には、導入管49が接続される。

[0067] 反応装置10の反応流体用導入部材に、図1の反応システムRの第一混合部A1に相当する混合器を接続すると、第一反応体及び第二反応体の一部を含む反応流体を混合器によって調製して反応装置10の反応流路に供給することができる。この場合、第二反応体を供給するラインを、分配器を介して分岐させて、混合器及び反応装置10に接続する。これにより、反応流路及び補給路に第二反応体を分割して供給する分割比率を、分配器によって調整することができる。或いは、前述したように、反応流路の分岐位置に貫通孔を有するように平板P2の形態を変更することによって、第一反応体及び第二反応体の一部を含む反応流体を反応装置10内において調製することも可能である。その場合、反応流路の支流路の上流端において、反応流体Fに第二反応体M2の一部が流入して混合ガスが調製される。従って、混合器の省略が可能になり、第一反応体M1（水蒸気）のみを含む流体を反応流体Fとして、反応装置10の反応流路に直接供給することが可能である。

[0068] 更に、熱交換体1”は、熱媒流路の排出口を有する側の側面に、凹状に湾曲した鏡板51が着脱可能又は開閉可能に取り付けられ、熱交換体1”と鏡板51との間に空間が形成されるように鏡板51が熱交換体1”の側面を覆う。鏡板51の中央には導出管53が設けられる。従って、導入管45から熱媒流体を供給すると、熱媒流体は、導入部材43から導入口2cに流入し

て熱媒流路を流通し、熱交換体 1” から放出される熱媒流体は、鏡板 5 1 と熱交換体 1” との間の空間を通じて導出管 5 3 から排出される。同様に、熱交換体 1” は、反応流路の排出口を有する側の側面にも、凹状に湾曲した鏡板 5 5 が着脱可能又は開閉可能に取り付けられ、熱交換体 1” と鏡板 5 5 との間に空間が形成されるように鏡板 5 5 が熱交換体 1” の側面を覆う。鏡板 5 5 の中央には導出管 5 7 が設けられる。従って、導入管から供給される反応流体は、導入部材から熱交換体 1” 内の反応流路に流入し、熱交換体 1” から放出される反応流体は、鏡板 5 5 と熱交換体 1” との間の空間を通じて導出管 5 7 から排出される。補給用の第二反応体は、導入管 4 9 から導入部材 4 7 及び導入口 4 c を通じて熱交換体 1” の補給路に供給され、熱交換体 1” 内において、反応流路を流通する反応流体へ断続的に供給される。尚、熱媒流体の導入管 4 5 から導出管 5 3 への流通方向は、逆方向に変更することも可能である。

[0069] 反応装置 10 の構成は、反応流路の単位体積当たりの比表面積が大きい反応装置、所謂コンパクトリアクタに適用することができる。又、上述のような熱交換体の構成は、液-液型熱交換器、気-気型熱交換器及び気-液型熱交換器の何れにも適用可能であり、反応流体及び熱媒流体は、気体及び液体の何れであっても反応装置 10 において取り扱いが可能である。故に、化学反応に関与する原料などの物質（反応体）を有する任意の流体を反応流体として反応装置 10 に供給して、目的生成物を合成することができる。反応流体は、反応に関与しないキャリアを含有しても良い。キャリアは、実施する化学反応を考慮して、反応の進行に影響を与えない物質から適宜選択することができ、気体状の反応流体に使用可能なキャリアとして、不活性ガスや低反応性の気体状物質（反応装置内の温度において）等の気体キャリアが挙げられる。

[0070] 上述のような反応装置を、副反応の進行抑制や他の反応進行上の理由等によって化学量論比とは異なる反応体比で反応させる条件設定が必要とされる熱的反応に対して適用することにより、反応体比を化学量論比に近づけて化

学合成の効率を改善することが可能である。そして、様々な熱的反応（吸熱反応、発熱反応）による化学合成を、上述の反応装置 10 を用いて実施可能である。

[0071] 化学合成に利用される熱的反応は、上述の水蒸気改質反応やドライフォーミング以外にも様々な反応があり、例えば、下記式（3）で示すシフト反応、下記式（4）で示すメタネーション反応、下記式（5）で示すフィッシャーートロプシュ（Fischer tropsch）合成反応等の発熱反応がある。これらの反応における反応流体は、気体状である。



[0073] 又、上記反応以外に、アセチル化反応、付加反応、アルキル化反応、脱アルキル化反応、水素脱アルキル化反応、還元性アルキル化反応、アミン化反応、芳香族化反応、アリール化反応、自熱式改質反応、カルボニル化反応、脱カルボニル化反応、還元性カルボニル化反応、カルボキシル化反応、還元性カルボキシル化反応、還元性カップリング反応、縮合反応、分解（クラッキング）反応、水素分解反応、環化反応、シクロオリゴマー化（cyclooligomerization）反応、脱ハロゲン化反応、二量体化反応、エポキシ化反応、エステル化反応、交換反応、ハロゲン化反応、水素化反応、水素ハロゲン化反応、同族体形成（homologation）反応、水和反応、脱水反応、水素化反応、脱水素化反応、水素カルボキシル化反応、水素ホルミル化反応、水添分解反応、水素金属化反応、ヒドロシリル化反応、加水分解反応、水素化処理反応、異性体化反応、メチル化反応、脱メチル化反応、メタセシス（置換）反応、ニトロ化反応、酸化反応、部分酸化反応、重合反応、還元反応、逆水性ガスシフト（reverse water gas shift）反応、スルホン化反応、短鎖重合反応、エステル交換反応、三量体化反応等の実施に本開示の技術を適用してもよい。

[0074] 以上、添付図面を参照しながら本開示の実施形態について説明したが、本

開示はこのような実施形態に限定されず、請求の範囲に記載された範疇において、当業者が想到し得る各種の変更例又は修正例についても当然に本開示の技術的範囲に属するものと理解される。

産業上の利用可能性

[0075] 熱媒流体との熱交換を利用して発熱又は吸熱を伴う熱的反応を進行させる熱交換型の反応装置に適用して、化学量論比とは異なる反応体比で実施されている化学反応における条件改善及び効率化が可能な反応装置が提供され、水蒸気改質反応等の化学合成において、反応触媒の耐久性や使用寿命の向上による費用の削減や、目的生成物の安定供給及び製造コストの削減の実現に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 熱媒流体と反応流体との熱交換を利用して前記反応流体において反応を進行させる反応装置であって、
前記熱媒流体を流通させる熱媒流路と、第一反応体を含有する反応流体を流通させる反応流路と、前記反応流路の途中に第二反応体を補給するための補給路とを内部に有する熱交換体、及び、
前記反応流路内に設けられて前記反応流体における反応を促進する触媒体
を有する反応装置。
- [請求項2] 前記熱交換体は、前記補給路が前記反応流路の途中と連通する複数の孔を有するように形成され、前記第二反応体は、前記複数の孔を通じて断続的に前記反応流路の反応流体に補給される請求項1に記載の反応装置。
- [請求項3] 更に、第二反応体を一部と残部とに分割する分配器と、前記分配器によって分割される前記第二反応体の一部と第一反応体とを含有する混合物を生成する混合器とを有し、
前記分配器は、前記第二反応体の残部を前記補給路へ供給し、前記混合器は、前記混合物を前記反応流体として前記反応流路に供給する請求項1又は2に記載の反応装置。
- [請求項4] 前記分配器は、前記第二反応体を分割する比率を調整可能である請求項3に記載の反応装置。
- [請求項5] 前記第一反応体は水蒸気を含み、前記第二反応体は炭化水素を含み、炭化水素の水蒸気改質に使用される請求項3又は4に記載の反応装置。
- [請求項6] 熱媒流体と反応流体との熱交換を利用して第一反応体と第二反応体との反応を進行させる反応システムであって、
熱媒流体との熱交換を利用して、第一反応体と第二反応体の一部とを含有する反応流体において第一反応体と第二反応体との反応を進行

させる第一反応部と、

前記第一反応部から排出される反応流体に第二反応体の残部を補給する混合部と、

熱媒流体との熱交換を利用して、前記混合部によって第二反応体の残部が補給された反応流体において第一反応体と第二反応体との反応を進行させる第二反応部と

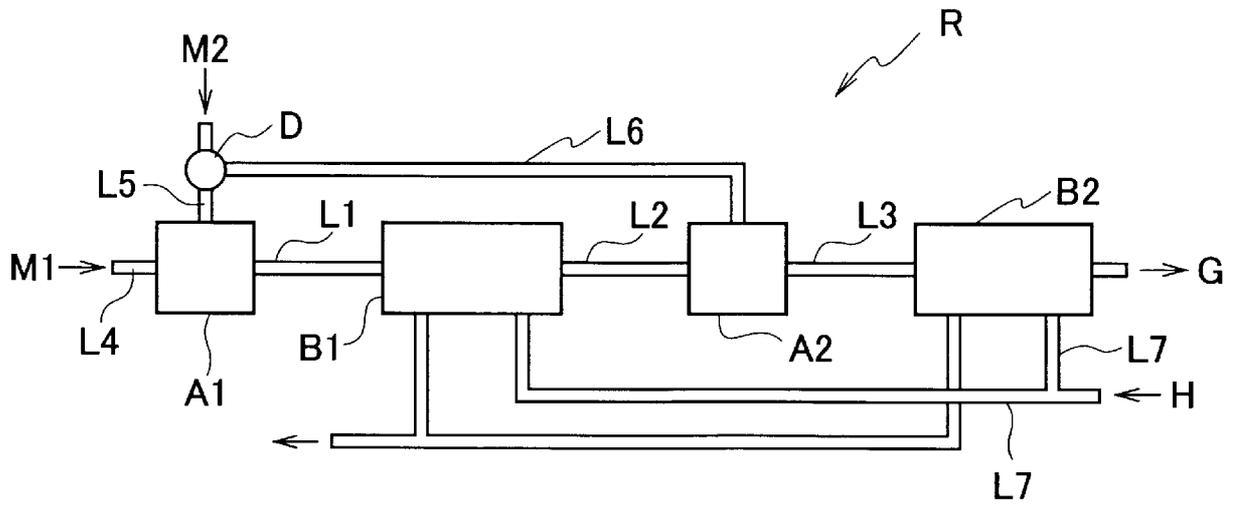
を有し、前記第一反応部及び第二反応部は、各々、第一反応体と第二反応体との反応を促進させる触媒体が内部に設けられた熱交換体を有する反応システム。

[請求項7] 前記熱交換体は、前記熱媒流体を流通させる熱媒流路と、前記反応流体を流通させる反応流路とを内部に有し、前記触媒体は前記反応流路に設けられる請求項6に記載の反応システム。

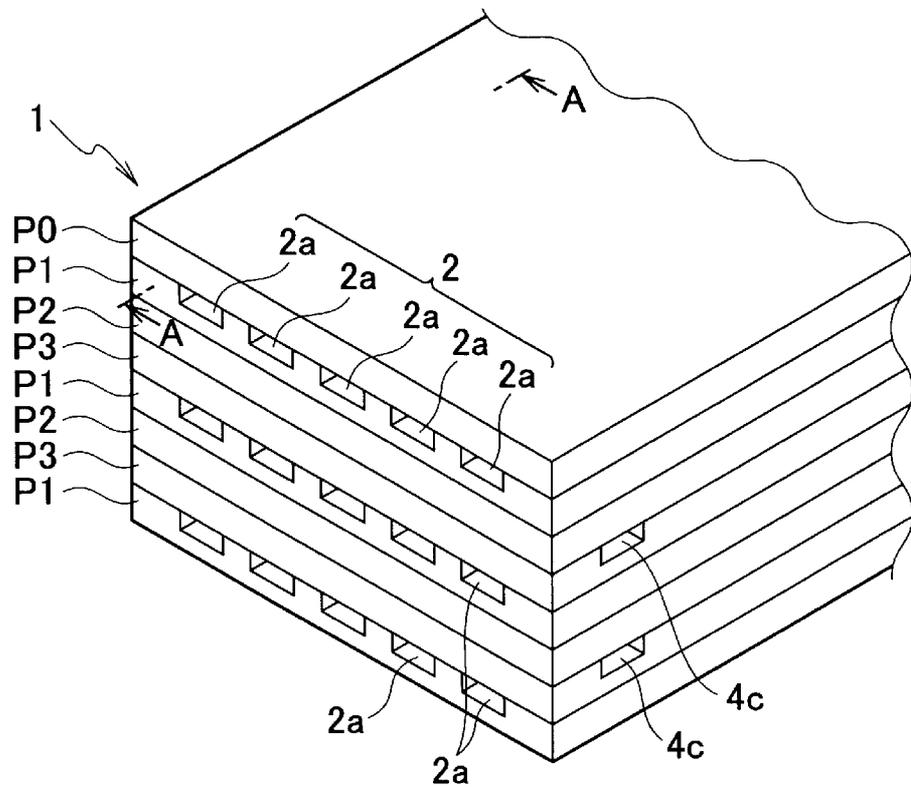
[請求項8] 更に、第二反応体を一部と残部とに分割する分配器を有し、前記分配器によって分割される前記第二反応体の一部と第一反応体とを有する混合物が前記反応流体として前記第一反応部に供給され、前記分配器は、前記第二反応体の残部を前記混合部へ供給する請求項6又は7に記載の反応システム。

[請求項9] 前記第一反応体は水蒸気を含み、前記第二反応体は炭化水素を含み、炭化水素の水蒸気改質に使用される請求項6～8の何れか一項に記載の反応システム。

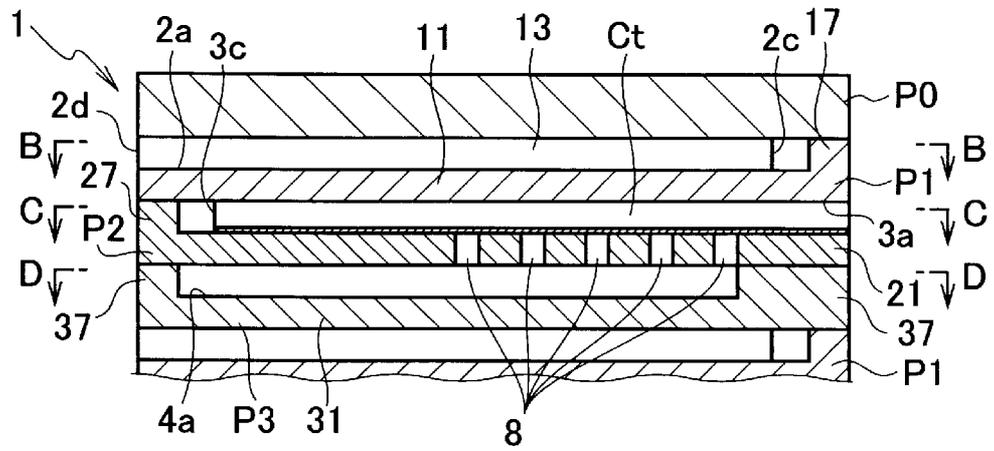
[図1]



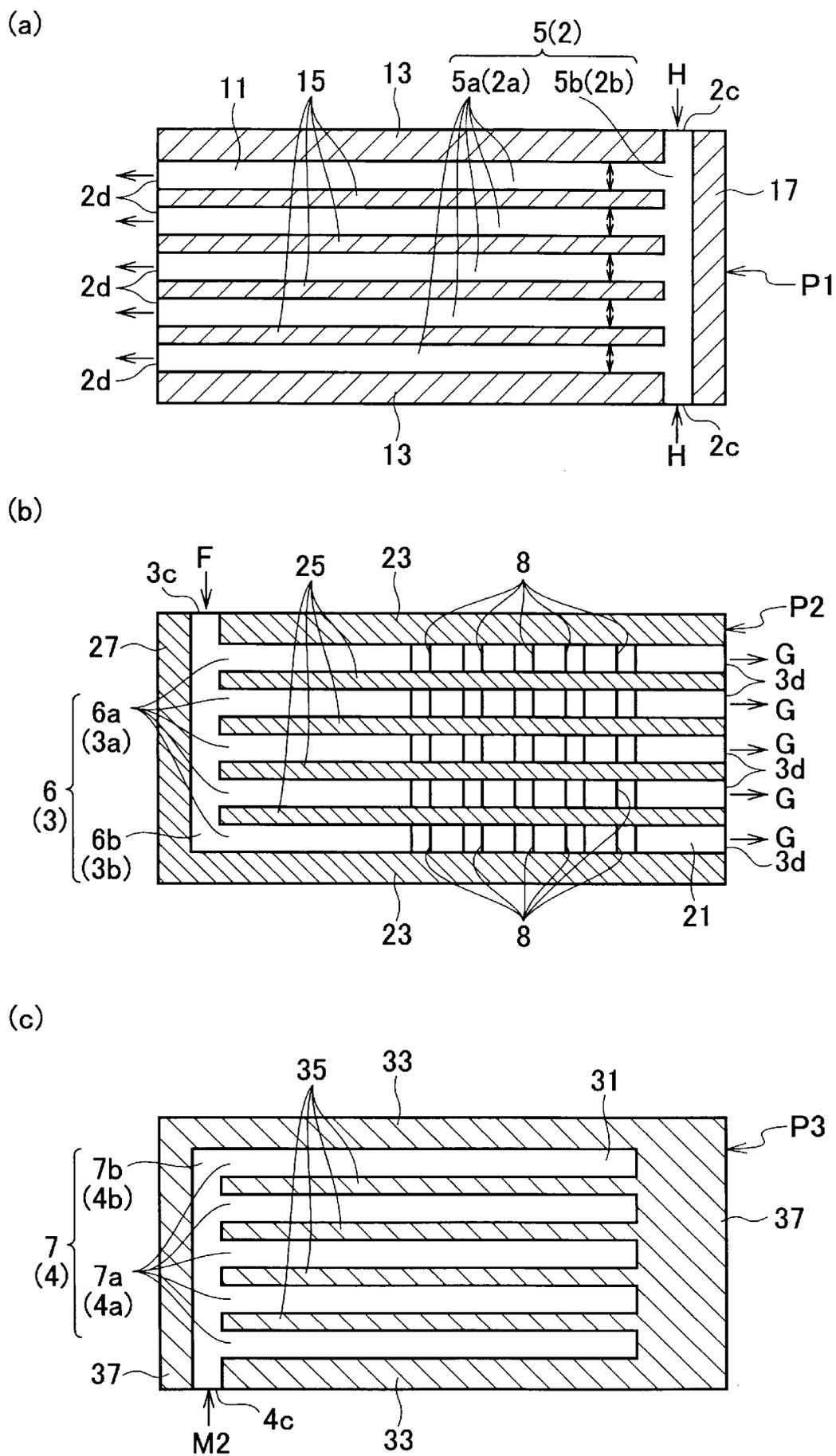
[図2]



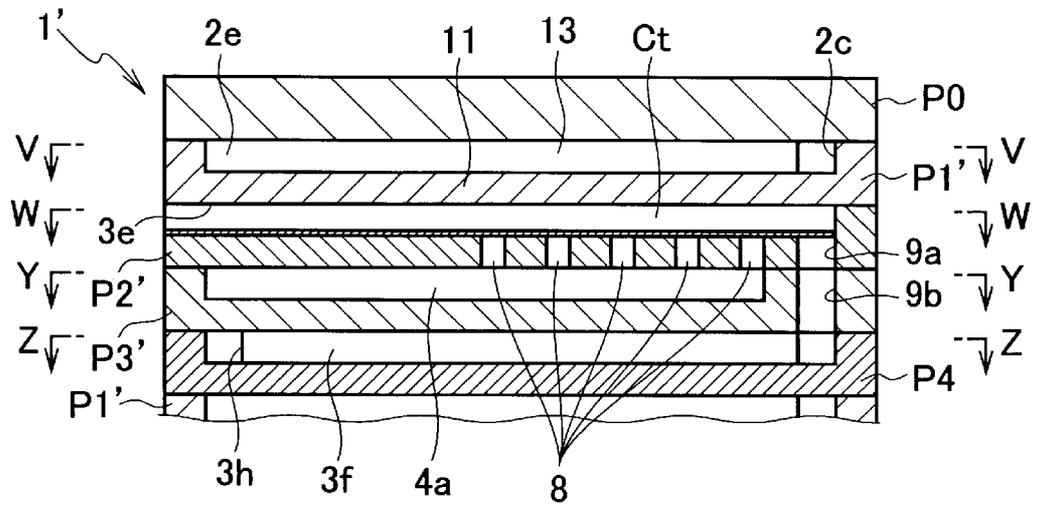
[図3]



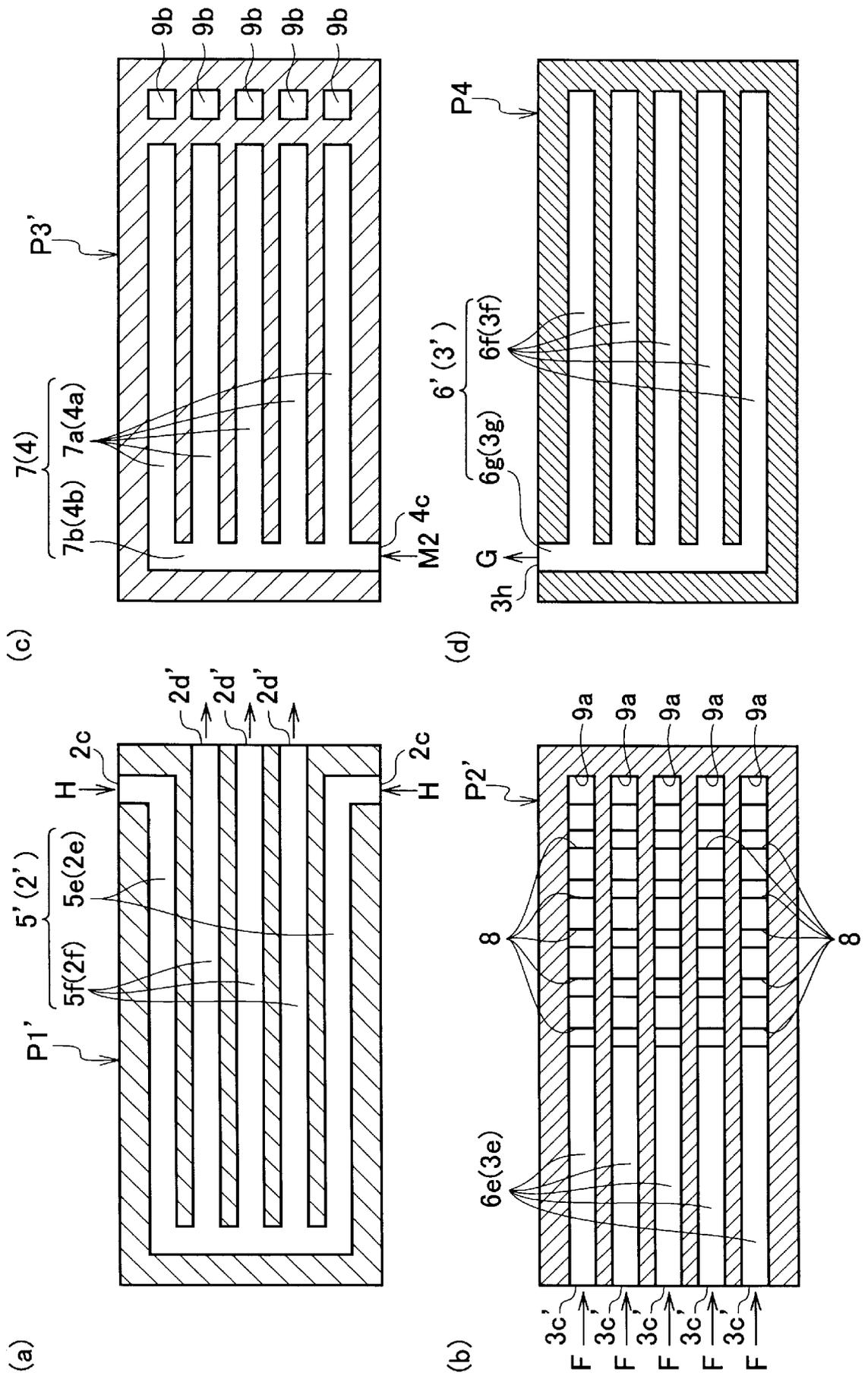
[図4]



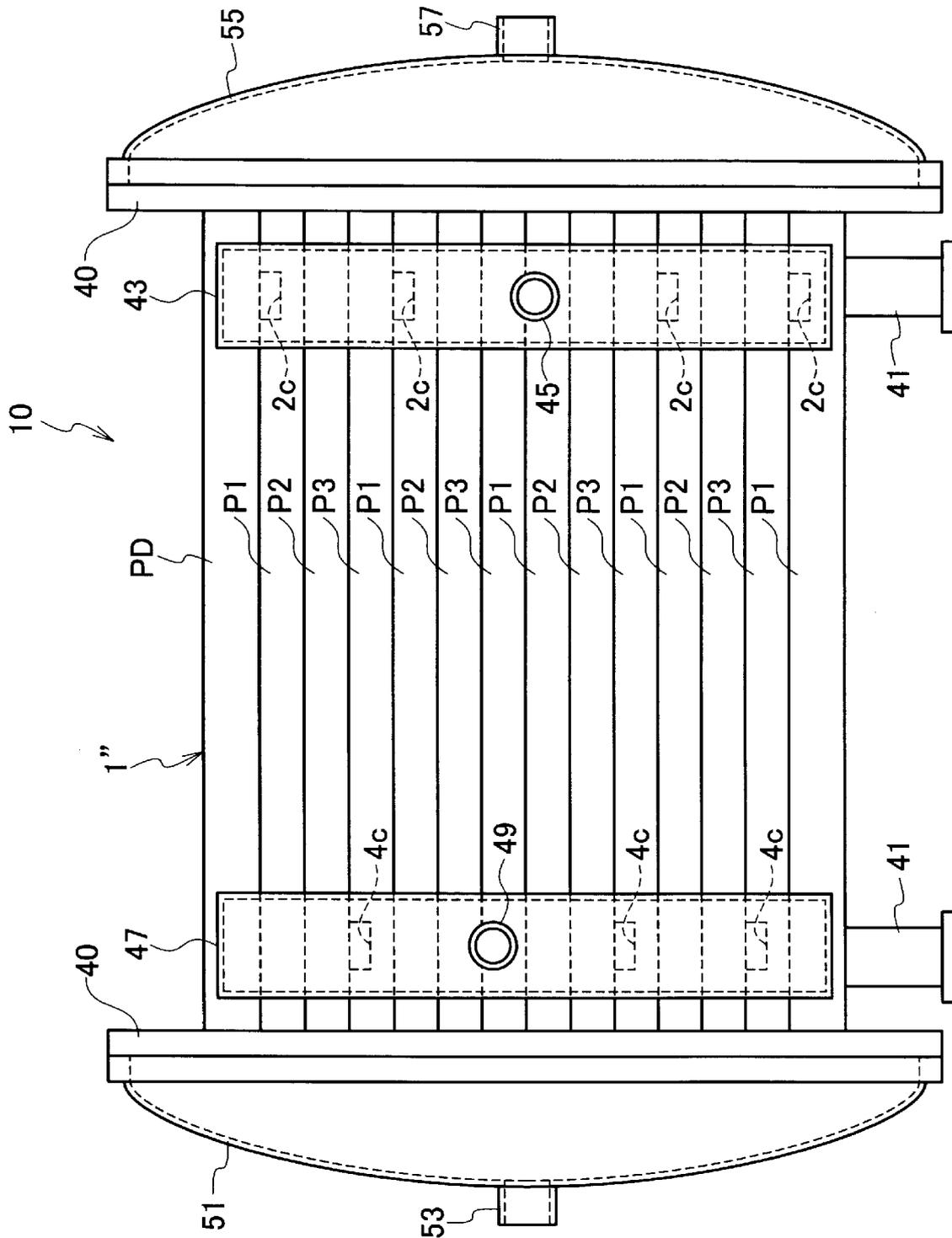
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/006600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J19/24(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, C01B3/38(2006.01)i, F28D9/00(2006.01)i, F28F3/08(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)
B01J19/24, B01J35/02, C01B3/38, F28D9/00, F28F3/08

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2017</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2017</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2017</i>

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.
Y	JP 2016-23107 A (Denso Corp.), 08 February 2016 (08.02.2016), paragraphs [0008] to [0015], [0039] to [0054], [0086]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-9
Y	JP 2007-297238 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 15 November 2007 (15.11.2007), paragraph [0002] & US 2009/0064579 A1 paragraph [0004] & WO 2007/122497 A2 & CN 101426720 A	1-9

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 04 April 2017 (04.04.17)	Date of mailing of the international search report 18 April 2017 (18.04.17)
---	--

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/JP2017/006600

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-501700 A (Saudi Basic Industries Corp.), 17 January 2013 (17.01.2013), paragraph [0060]; fig. 1 & US 2012/0149788 A1 paragraphs [0059] to [0060]; fig. 1 & WO 2011/018233 A1 & EP 2464598 A1 & CN 102498060 A & KR 10-2012-0054632 A	3-5, 8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J19/24(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, C01B3/38(2006.01)i, F28D9/00(2006.01)i, F28F3/08(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. B01J19/24, B01J35/02, C01B3/38, F28D9/00, F28F3/08

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
Y	JP 2016-23107 A (株式会社デンソー) 2016.02.08, [0008]-[0015], [0039]-[0054], [0086], 図 1-3 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2007-297238 A (株式会社豊田中央研究所) 2007.11.15, [0002] & US 2009/0064579 A1, [0004] & WO 2007/122497 A2 & CN 101426720 A	1-9

☑ 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

04.04.2017

国際調査報告の発送日

18.04.2017

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)

関根 崇

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4Q

3838

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
Y	JP 2013-501700 A (サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレーション) 2013.01.17, [0060], 図 1 & US 2012/0149788 A1, [0059]-[0060], 図 1 & WO 2011/018233 A1 & EP 2464598 A1 & CN 102498060 A & KR 10-2012-0054632 A	3-5, 8