

(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
2020年9月10日(10.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/179501 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 35/02 (2006.01) *C01B 3/30* (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/007070

(22) 国際出願日: 2020年2月21日(21.02.2020)

(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 2019-039742 2019年3月5日(05.03.2019) JP

(71) 出願人: 戸田工業株式会社 (**TODA KOGYO CORP.**) [JP/JP]; 〒7320828 広島県広島市南区京橋町1番23号 Hiroshima (JP).

(72) 発明者: 片山 美和 (**KATAYAMA Miwa**); 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 河瀬 俊介 (**KAWASE Syunsuke**); 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 河合 一誠 (**KAWAI Kazushige**); 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 河合 菜穂 (**KAWAI Noho**); 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 井関 勝守, 外 (**ISEKI Katsumori et al.**); 〒5310072 大阪府大阪市北区豊崎3-19-3 ピアスタワー14階 Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** CATALYST PARTICLES AND HYDROGEN PRODUCTION METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: 触媒粒子及びそれを用いた水素製造方法

(57) **Abstract:** In reactions conducted by allowing catalyst particles to flow inside a furnace, the present invention makes it possible to reduce deposition of the catalyst particles inside the furnace and to improve the production efficiency of desired products. Provided are catalyst particles used in applications in which the same are allowed to flow inside a furnace while being heated, wherein the angle of collapse is not more than 30°.

(57) 要約: 触媒粒子を炉内で流動させて行う反応において、触媒粒子の炉内への付着を低減できるようにし、所望の生成物の製造効率を向上できるようにする。本発明の触媒粒子は、炉内で流動されながら加熱される用途で用いられる触媒粒子であって、崩潰角が30°以下である。



WO 2020/179501 A1

明 細 書

発明の名称：触媒粒子及びそれを用いた水素製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素熱分解用の触媒粒子及びそれを用いた水素製造方法に関し、特に、流動性が高い触媒粒子及びそれを用いた水素製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、気体や固体等の被処理物に加熱処理を施して、所望の生成物を得るために種々の炉が用いられている。例えば特許文献1には、炉として保持器によって支持された触媒層を収容する反応容器を含む連続式固定床触媒反応装置を用いて、反応容器内で炭化水素含有ガスを加熱することで水素、一酸化炭素及びメタン等を製造することが記載されている。

[0003] また、特許文献2には、回転炉内に触媒粒子と共にエチレン等の炭化水素を含有する原料ガスを導入し、触媒粒子を回転により流動させながら加熱することにより、触媒粒子上にカーボンナノチューブを生成させることについて記載されている。さらに、特許文献3には、炉としてスクリーフィーダを反応容器内に備えたスクリー式触媒反応装置を使用して、メタンを改質して、ナノ炭素及び水素を製造する方法が記載されている。

[0004] 上記特許文献2及び3では、回転炉内に触媒粒子及び原料ガスを連続的に導入する一方で、触媒に堆積されたカーボンナノチューブ又はナノ炭素を反応容器内から連続的に排出している。特にこのような生成物が触媒に堆積するような反応の場合、触媒における原料ガスとの接触面積が次第に低減して反応効率が低減するが、特許文献2及び3では、生成物が堆積された触媒粒子の排出と共に、新鮮な触媒が導入されるため、連続的に高効率の反応を維持できる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-166106号公報

特許文献2：特表2013-518015号公報

特許文献3：特開2011-116656号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献2及び3のような反応の場合、触媒粒子を炉の回転やスクリーにより流動させてはいるものの、触媒粒子が炉の内壁やスクリーの羽根に付着することが起こり得る。そうすると、触媒粒子及びそれに堆積した生成物が排出されないまま維持され、その結果、全体として反応効率が低減し、所望の生成物の製造効率が低減することとなる。

[0007] 本発明は、前記の問題に鑑みてなされたものであり、その目的は、触媒粒子を炉内で流動させて行う反応において、触媒粒子の炉の内壁への付着を低減できるようにし、所望の生成物の製造効率を向上できるようにすることにある。また、そのような触媒粒子を用いて、効率良く水素を製造できるようにすることにある。

課題を解決するための手段

[0008] 前記の目的を達成するために、本発明では、触媒粒子を流動性が高く炉の内壁に付着し難い構成とした。

[0009] 具体的に、本発明に係る触媒粒子は、炉内で流動されながら加熱されて用いられる触媒粒子であって、崩潰角が 30° 以下であることを特徴とする。

[0010] 本発明に係る触媒粒子によると、粒子の流動性の指標の一つである崩潰角が 30° 以下であるため流動性が高く、炉内で流動されながら用いられる場合に炉の内壁に付着し難い。このため、連続的に炉内への触媒粒子の導入及び炉外への触媒粒子の排出を行う場合に、触媒粒子が炉内に付着して留まることを防止できる。また、上記の通り流動性が高いため、炉内における原料ガスとの接触性を向上できて、所望の生成物を得るための反応を効率良く促進することができる。

[0011] 本発明に係る触媒粒子は、スパチュラ角が 58° 以下であることが好まし

い。

[0012] この場合、触媒粒子は、崩潰角が 30° 以下であり、さらに崩潰角と同様に粒子の流動性の指標の一つであるスパチュラ角が 58° 以下であるため、流動性に優れ、触媒粒子の炉内における付着防止効果をより良好にすることができる。

[0013] 本発明に係る水素の製造方法は、炉内に崩潰角が 30° 以下である触媒粒子と、炭化水素を含む原料ガスを投入するステップと、前記炉内で前記触媒粒子を流動させながら前記触媒粒子及び原料ガスを加熱するステップと、前記加熱により発生した水素を回収するステップとを含むことを特徴とする。

[0014] 本発明に係る水素の製造方法によると、粒子の流動性の指標の一つである崩潰角が 30° 以下である触媒粒子を用いるため、上述の通り、触媒粒子が炉内に付着して留まることを防止できる。従って、炭化水素を含む原料ガスに対する触媒粒子の接触性を向上することができるため、触媒粒子が効率良く炭化水素から水素を発生させる反応を促進することができる。その結果、水素の収率を向上することができる。

[0015] 本発明に係る水素の製造方法において、触媒粒子は、スパチュラ角が 58° 以下であることが好ましい。

[0016] この場合、触媒粒子は、崩潰角が 30° 以下であり、さらに崩潰角と同様に粒子の流動性の指標の一つであるスパチュラ角が 58° 以下であるため、上述の通り、流動性に優れ、触媒粒子の炉内における付着防止効果をより良好にすることができる。従って、原料ガスに対する触媒粒子の接触性をより向上することができるため、水素の収率をより向上することができる。

[0017] 本発明に係る水素の製造方法において、前記炉は、ロータリーキルンであってもよい。

[0018] 本発明に係る水素の製造方法は、上述の通り、流動性が高い触媒粒子を用いて、触媒粒子の炉内における付着防止効果を良好にすることができるため、炉内に投入された触媒粒子を回転により流動させるロータリーキルンを採用する場合に、特に有効である。

[0019] 本発明に係る水素の製造方法において、メタン直接改質（DMR）反応によって水素を発生させてもよい。

[0020] 本発明に係る水素の製造方法は、上述の通り、流動性が高い触媒粒子を用いて、触媒粒子の炉内における付着防止効果をより良好にすることができるため、メタンガスと触媒粒子とをより効率良く接触させて反応を促進できる。さらに、DMRは二酸化炭素等の酸化炭素ガスが発生しない点で有用である。

発明の効果

[0021] 本発明に係る触媒粒子及びそれを用いた水素の製造方法によると、触媒粒子の流動性が高いため、触媒粒子の炉内への付着を低減でき、原料ガスとの接触性を向上できるため、触媒粒子が水素生成反応を効率良く促進できるので、水素の製造効率を向上できる。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明を実施するための形態を図面に基づいて説明する。以下の好ましい実施形態の説明は、本質的に例示に過ぎず、本発明、その適用方法或いはその用途を制限することを意図するものではない。

[0023] 本発明に係る触媒粒子は、崩潰角が 30° 以下であることを特徴とし、炉内で流動されながら加熱される用途で用いられるものであり、一例として炭化水素熱分解用の触媒粒子として用いられる。特に、本発明に係る触媒粒子の崩潰角は、 $20^{\circ} \sim 28^{\circ}$ であることが好ましい。崩潰角とは、粒子の流動性の指標の一つとして用いられ、山型の粒子層が衝撃によって崩れたときの、斜面（稜線）と水平面とのなす角で表される。具体的には、漏斗等を介して粒子を台の上に落下させ、山型の粒子層を形成させた後に、所定の衝撃を与えて崩れた粒子層の斜面と水平面（台の表面）とのなす角で表される。衝撃を受けた山型の粒子層は、粒子の流動性が高いほど平たく崩れるため、崩潰角が小さくなる。

[0024] 本発明に係る触媒粒子は、崩潰角が 30° 以下と小さいため流動性が高い。従って、炉内で流動されながら加熱される用途で用いられる場合に炉の内

壁に付着し難い。このため、連続的に炉内への触媒粒子の導入及び炉外への触媒粒子の排出を行う場合に、触媒粒子が炉内に付着して留まることを防止できる。また、流動性が高いため、炉内において加熱により反応される原料ガスとの接触性を向上できて、所望の生成物を得るための反応を効率良く促進することができる。

[0025] さらに、本発明に係る触媒粒子は、スパチュラ角が 58° 以下であることが好ましく、スパチュラ角が $47^{\circ} \sim 57^{\circ}$ であることがより好ましい。スパチュラ角は、崩潰角と同様に粒子の流動性の指標の一つとして用いられる。スパチュラ角とは、ヘラ（スパチュラ）の上に、粒子層を積層させた後に、ヘラをゆっくりと持ち上げてヘラの上に堆積された粒子層の斜面（稜線）と水平面（ヘラの表面）とのなす角をA、その後所定の衝撃を与えて崩れた粒子層の斜面と（稜線）と水平面（ヘラの表面）とのなす角をBとした場合、 $(A+B)/2$ で表される。粒子の流動性が高いほどヘラを持ち上げた際に平たく崩れるため、スパチュラ角が小さくなる。従って、触媒粒子の崩潰角が 30° 以下であるのに加えて、スパチュラ角が 58° 以下であれば流動性に優れ、上記効果をより向上することができて好ましい。

[0026] 本発明は、上記特徴を有する触媒粒子を用いる水素の製造方法も対象とする。本発明に係る水素の製造方法は、炉内に上記特徴を有する触媒粒子と炭化水素を含む原料ガスを投入し、炉内で触媒粒子を流動させながら触媒粒子と原料ガスとを加熱し、これにより発生した水素を回収することを特徴とする。本発明に係る水素の製造方法は、上記特徴を有する触媒粒子を用いるため、炉内で触媒粒子を効率的に流動できて、原料ガスとの接触性を向上できる。その結果、触媒粒子による触媒作用を効率良く発揮させることができて、水素の収率を向上できる。

[0027] 本発明に係る水素の製造方法で用いられる炉は、原料ガスを導入することで、触媒を介して、水素が生成されるものであり、触媒粒子を流動させることができれば、特に装置の構造及び原理に限定されず選択することができる。具体的には垂直に設けられた反応管において上下に処理物を流動させるこ

とで処理する機構の流動床や、水平に長い反応管を設置し、水平方向に処理物を輸送して流動させる機構のスクリー方式の管状炉、ロータリーキルン等であって反応場で触媒粒子と原料ガスとの固気接触が促進される形態の装置が好適に用いられる。固気接触の促進は、流動床では、下から吹き上げられる原料ガスによって触媒が流動することにより、スクリー式管状炉では、スクリーによって触媒と原料ガスが混合されることにより、ロータリーキルンでは、回転によるずりあるいはフライトによる触媒の掻き揚げにより行われる。また、選択する装置により、バッチ式、連続式、バッチ連続式などのいずれの方式も取り得るが、これらも特に限定されるものではない。中でも、炉内で炉壁に触媒粒子が付着する問題が存在するロータリーキルン等の回転炉を用いた場合、特に連続式、バッチ連続式のロータリーキルンを用いた場合、本発明の触媒粒子の高流動性により得られる効果がより高く示され得る。

[0028] 本発明において原料ガスは、プロパンガス、液化天然ガス（LNG）、都市ガス、純メタンなどの炭化水素ガスなどが用いられるが、触媒を介して、炭化水素の熱分解により水素および固体炭素を生成するものであれば特に限定されるものではない。また、原料ガス濃度の調整や、触媒の失活を防ぐ等の目的のために、原料ガスに水素や不活性ガス、酸化性ガスが混合されていてもよい。高濃度の水素を製造するという観点では、反応場に導入するガスに含まれる原料ガスの濃度は60vol%以上が好ましく、90vol%以上がより好ましく、95vol%以上が更に好ましい。本発明において、メタンガスを直接固体炭素と水素とに熱分解するメタン直接改質（DMR）反応を利用して水素合成を行うことが好ましい。前記反応では、メタンガスを触媒と共に加熱することによりメタンが分解されて水素ガスと固体炭素が生成される。この反応では二酸化炭素等の酸化炭素ガスが発生しない点で有用である。通常、固体炭素は触媒粒子の表面に積層した形態で生成され、その形状や結晶性は触媒をはじめとする反応条件にもよるが、少なくとも一部がカーボンナノチューブなどの繊維状の結晶性炭素であることが好ましい。

- [0029] 本発明において用いられる触媒粒子は、上記特徴を有するものであり、炭化水素の熱分解により水素および固体炭素を生成するものであれば、その組成は特に限定されず、例えばFe、Co、Ni及びMnのうち1種以上を含み、これらの金属元素の酸化物等の金属化合物、金属担持物や金属化合物の担持物、又はそれらの物理混合物が用いられ得る。また、これらの金属元素に加えて、水素の生成量を上げるために、AlやMgを含んでいてもよい。
- [0030] 触媒粒子の挙動粒子径の範囲は、炉内で流動する範囲であれば特に限定しないが、メディアン径（ d_{50} ）で $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ が好ましく、 $2.5\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ が特に好ましい。
- [0031] 本発明において用いられる触媒粒子の粉体特性の調整には、種々の処理方法を用いることができるが、処理装置としては、例えば、せん断応力により粉砕するカッターミル、ピンミル方式での粉砕、圧縮せん断応力により粉砕する石臼式粉砕機（グローミル、マスコロイダーなど）やサンドミル、ミックスマラー、衝撃により粉砕するハンマーミル（ジョークラッシャー）、気流式粉砕機であるジェットミルなどによる粒度の調整および粒子性状の調整が可能である。
- [0032] 以下に本発明に係る水素の製造方法の一実施形態について説明する。ここでは、炉として直径 250mm の連続式ロータリーキルンを準備し、触媒粒子として酸化鉄からなり崩潰角が 30° 以下の触媒粒子を用い、炭化水素としてメタンガスを用いる。本実施形態では、ロータリーキルン内に $0.01\text{g}/\text{min}\sim 7.5\text{g}/\text{min}$ で連続的に触媒粒子を供給すると共に、 $0.5\text{L}/\text{min}\sim 50\text{L}/\text{min}$ で連続的にメタンガスを供給する。ガスの投入方法については多段で投入しても構わない。供給された触媒粒子及びメタンガスは、ロータリーキルン内で $400^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ の温度で加熱される。これにより、炉内にて触媒を介してメタンが熱分解され、水素と固体炭素が生成される。その後、発生した水素および固体炭素が表面に積層された触媒粒子は、ロータリーキルンの一端に設けられた供給口と反対側に設けられた排出口から連続的に排出される。なお、直径 150mm のバッチ式ロータリ

ーキルンを用いる場合、前記触媒の供給量は0.01g～100g、メタンガス供給量は0.1L/min～50L/minである。連続式、バッチ連続式、バッチ式に関わらず、ロータリーキルンの反応部における回転数は、0.1rpm～60rpm程度である。

[0033] このような、本実施形態に係る水素の製造方法では、用いる触媒粒子の崩潰角が30°以下であり、流動性が高いため炉内に付着することが防止され、炉内での反応後にロータリーキルンの排出口から適切に排出される。また、流動性が高いため、メタンガスとの接触性を向上でき、メタンの熱分解反応の触媒効率が向上する。それらの結果、水素及び固体炭素の収率を向上することができる。

実施例

[0034] 以下に、本発明に係る触媒粒子及びそれを用いた水素の製造方法を詳細に説明するための実施例を示す。

[0035] まず、触媒粒子の原料として、酸化鉄粒子と、Al/Mgの比率が0.4であり、AlとMgを含有量の和で13wt%含む酸化鉄を主成分とする金属酸化物粒子とを準備した。

[0036] 続いて、それらの原料を、下記表1に示す所定の処理条件（A：ハイスピードミル（タニナカO&K株式会社製）による粉砕、B：乳鉢粉砕、C：100回タッピングによる圧縮）で粉砕または圧縮して、以下の表1に示す実施例及び比較例の触媒粒子を生成した。表1に、生成した触媒粒子の物性を示す。なお、当該物性のうち崩潰角の測定は、パウダテスト（登録商標）（ホソカワミクロン株式会社製）を用いて行なった。漏斗から台へ触媒粒子を落下させ、積もった粉の山に、付属の錘を用いて3回衝撃を加え、稜線と台とがなす角の測定を10回程度行い、その平均値を崩潰角とした。また、スパチュラ角の測定についても、パウダテスト（登録商標）（ホソカワミクロン株式会社製）を用いて行なった。バット上に静置したヘラの上に触媒粒子の山を盛ってから、ヘラを静かに持ち上げた後、ヘラ上の粉の稜線とヘラとがなす角度（A）及びその後付属の錘で1回衝撃を加えた後の角度（B）の

間の値 $(A + B) / 2$ を 10 回程度求め、その平均値をスパチュラ角とした。
D50 はレーザー回折散乱式粒度分布測定装置 LMS-2000e (株式会社セイシン企業製) を用いて測定した。

[0037] [表1]

	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	比較例 1-1	比較例 1-2	比較例 2-1
原料	酸化鉄	酸化鉄	Al/Mg 含有 酸化鉄	Al/Mg 含有 酸化鉄	Al/Mg 含有 酸化鉄	Al/Mg 含有 酸化鉄	酸化鉄	酸化鉄	Al/Mg 含有 酸化鉄
処理	A+B	A+B	A+C	A+C	A	A	A+C	A+C	A
崩潰角 (度)	28.6	25.3	23.5	22.3	26.5	27.4	30.3	33.7	31.8
スパチュラ角 (度)	51.4	52.6	57.1	53.9	55.6	56.2	61.9	59.6	58.5
D50 (μm)	34.3	20.5	7.3	7.9	18.9	7.3	32.1	6.5	6.6

[0038] 表1に示すように、崩潰角が 30° 以下のものを実施例とし、 30° を超えるものを比較例とした。また、原料粒子として酸化鉄を用いたものを実施例1又は比較例1とし、Al及びMgを含有する酸化鉄を用いたものを実施例2又は比較例2とした。なお、表1に示すように、スパチュラ角は、各実施例では 58° 以下であり、各比較例では 58° を超える。

[0039] 次に、上記各実施例及び比較例の触媒粒子を用いて、ロータリーキルン内で水素及び固体炭素を生成した。具体的に、周長が0.63m又は0.48mの回転反応部(レトルト)を用いたバッチ式ロータリーキルンに所定量の触媒を予め投入後、不活性雰囲気中で5.67rpmで回転させながら1時間程度で昇温し、所定の温度で不活性ガスから都市ガス13Aに切り替えて3時間、反応を行うことによって、水素および固体炭素を生成した。そして、各実施例及び比較例の触媒粒子において、レトルトがその出口が下方に向く

ように45°以上傾けられた状態でロータリーキルンの回転のみで排出された固体炭素が表面に積層された触媒粒子の量、及び炉壁に付着した触媒粒子に対して炉壁を叩いて衝撃を与えることで強制的に排出された触媒粒子量とを測定し、回転のみで排出された触媒粒子の割合を算出した。各実施例及び比較例における炉内への供給触媒量、設定温度、炉円周長といった条件と、上記測定及び算出結果を以下の表2に示す。

[0040] [表2]

	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	比較例 1-1	比較例 1-2	比較例 2-1
触媒量 (g)	3.0	3.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
設定温 度(°C)	725.0	725.0	705.0	705.0	705.0	705.0	705.0	705.0	705.0
炉円周 長(m)	0.63	0.63	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
回転で の排出 量(g)	18.9	19.4	48.7	51.1	48.8	49.6	15.9	17.1	38.1
強制的 に排出 量(g)	1.2	1.1	2.8	1.3	3.6	3.8	2.7	3.3	16.2
総収量 (g)	20.0	20.5	51.5	52.4	52.4	53.3	18.6	20.4	54.3
排出割 合(%)	94.2	94.8	94.6	97.5	93.1	92.9	85.5	83.6	70.1

[0041] 表2に示すように、実施例1-1、2及び実施例2-1～4の触媒粒子を用いた場合、メタン熱分解反応に対して触媒作用した後の触媒粒子のうち90%以上の量をロータリーキルンの回転のみで回収することができた。一方、比較例の触媒粒子1-1、2及び比較例2-1の触媒粒子を用いた場合、70%～86%程度の触媒粒子がロータリーキルンの回転のみで回収するこ

とができた。この結果から、崩潰角が 30° 以下であり、さらにスパチュラ角が 58° 以下である各実施例の触媒粒子を用いれば、触媒粒子がロータリーキルンの炉壁に付着することを防止できる。

[0042] 以上から、本発明に係る触媒粒子は、触媒粒子の流動性が高いため、触媒粒子の炉内への付着を低減でき、原料ガスとの接触性を向上できるため、触媒粒子が水素生成反応を効率良く促進できるので、水素の製造効率を向上できて有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 炉内で流動されながら加熱される用途で用いられる触媒粒子であって、
崩潰角が 30° 以下であることを特徴とする触媒粒子。
- [請求項2] スパチュラ角が 58° 以下であることを特徴とする請求項1に記載の触媒粒子。
- [請求項3] 炉内に崩潰角が 30° 以下である触媒粒子と、炭化水素を含む原料ガスとを投入するステップと、
前記炉内で前記触媒粒子を流動させながら前記触媒粒子及び原料ガスを加熱するステップと、
前記加熱により発生した水素を回収するステップとを含むことを特徴とする水素の製造方法。
- [請求項4] 前記触媒粒子は、スパチュラ角が 58° 以下であることを特徴とする請求項3に記載の水素の製造方法。
- [請求項5] 前記炉は、ロータリーキルンであることを特徴とする請求項3又は4に記載の水素の製造方法。
- [請求項6] メタン直接改質（DMR）反応によって水素を発生させることを特徴とする請求項3～5のいずれか1項に記載の水素の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/007070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B01J35/02 (2006.01) i, B01J23/745 (2006.01) i, C01B3/30 (2006.01) i
FI: B01J35/02 Z, B01J23/745 M, C01B3/30

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)

Int. Cl. B01J35/02, B01J23/745, C01B3/30

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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	JP 59-006944 A (NIPPON DEVELOPMENT CONSULTING KK)	1-2
Y	14 January 1984, claims 1-2, page 4, lower right column, line 11 to page 5, lower right column, line 20, claims 1-2, page 4, lower right column, line 11 to page 5, lower right column, line 20	3-6
Y	JP 2006-516946 A (UNIVERSITE DE LIEGE) 13 July 2006, claims 1-16, paragraphs [0010], [0013]-[0019], fig. 1	3-6
A		1-2
Y	KR 10-2012-0075760 A (CHEIL IND ING) 09 July 2012, claims 1-10, paragraphs [0010]-[0015], [0065]-[0067]	3-6
A		1-2



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
25.03.2020

Date of mailing of the international search report
07.04.2020

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/JP2020/007070

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 2009-221030 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 01 October 2009, claims 1-9, paragraphs [0009], [0058]-[0061], [0069]-[0079], [0085]-[0087]	1-6
A	WO 2016/140227 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION GUNMA UNIVERSITY) 09 September 2016, claims 1-10, paragraph [0007]	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/007070

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 59-006944 A	14.01.1984	(Family: none)	
JP 2006-516946 A	13.07.2006	US 2007/0025906 A1 claims 1-16, paragraphs [0016], [0019]-[0024], fig. 1 WO 2004/069742 A1 EP 1445236 A1	
KR 10-2012-0075760 A	09.07.2012	(Family: none)	
JP 2009-221030 A	01.10.2009	US 2010/0197986 A1 claims 15-28, paragraphs [0007], [0078], [0079], [0170], [0171], [0186]-[0210] WO 2009/037992 A1 EP 2189435 A1	
WO 2016/140227 A1	09.09.2016	US 2018/0043339 A1 claims 1-10, paragraph [0018]	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 35/02(2006.01)i; B01J 23/745(2006.01)i; C01B 3/30(2006.01)i FI: B01J35/02 Z; B01J23/745 M; C01B3/30		
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）） B01J35/02; B01J23/745; C01B3/30		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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	JP 59-006944 A（株式会社日本開発コンサルタント）14.01.1984（1984-01-14） 特許請求の範囲1-2, 第4頁右下欄第11行-第5頁右下欄第20行	1-2
Y	特許請求の範囲1-2, 第4頁右下欄第11行-第5頁右下欄第20行	3-6
Y	JP 2006-516946 A（ユニベルシテ・ド・リエージュ）13.07.2006（2006-07-13） 請求項1-16, 段落[0010], [0013]-[0019], 図1	3-6
A		1-2
Y	KR 10-2012-0075760 A（CHEIL IND INC）09.07.2012（2012-07-09） 請求項1-10, 段落[0010]-[0015], [0065]-[0067]	3-6
A		1-2
A	JP 2009-221030 A（旭化成ケミカルズ株式会社）01.10.2009（2009-10-01） 請求項1-9, 段落[0009], [0058]-[0061], [0069]-[0079], [0085]-[0087]	1-6
A	WO 2016/140227 A1（国立大学法人 群馬大学）09.09.2016（2016-09-09） 請求の範囲1-10, 段落[0007]	1-6
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 25.03.2020		国際調査報告の発送日 07.04.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 森坂 英昭 4G 4760 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/007070

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	59-006944	A	14.01.1984	(ファミリーなし)	
JP	2006-516946	A	13.07.2006	US 2007/0025906 A1	
				請求項1-16, 段落[0016],	
				[0019]-[0024], 図1	
				WO 2004/069742 A1	
				EP 1445236 A1	
KR	10-2012-0075760	A	09.07.2012	(ファミリーなし)	
JP	2009-221030	A	01.10.2009	US 2010/0197986 A1	
				請求項15-28, 段落[0007],	
				[0078]-[0079], [0170]-	
				[0171], [0186]-[0210]	
				WO 2009/037992 A1	
				EP 2189435 A1	
WO	2016/140227	A1	09.09.2016	US 2018/0043339 A1	
				請求項1-10, 段落[0018]	