

(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
2002年11月21日 (21.11.2002)

PCT

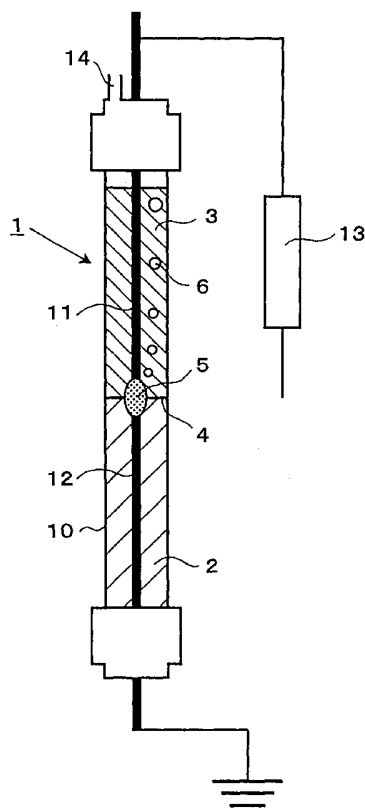
(10) 国際公開番号
WO 02/092499 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 3/32, 3/34 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/04605 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡邊 真人 (WATANABE, Masato) [JP/JP]; 〒156-0043 東京都世田谷区松原5丁目19番5号 Tokyo (JP).
(22) 国際出願日: 2002年5月13日 (13.05.2002)
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 吉田 芳春 (YOSHIDA, Yoshiharu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目21番19号 秀和第二虎ノ門ビル 6階 Tokyo (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2001-144652 2001年5月15日 (15.05.2001) JP (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
(71) 出願人 および
(72) 発明者: 関根 泰 (SEKINE, Yasushi) [JP/JP]; 〒165-0033 東京都中野区若宮2丁目37番10号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR LIQUID PHASE REFORMING OF HYDROCARBON OR OXYGEN-CONTAINING COMPOUND

(54) 発明の名称: 炭化水素、含酸素化合物の液相リフォーミング方法及び装置



(57) Abstract: A method for liquid phase reforming, characterized in that a pulse discharge of electricity is carried out in a liquid containing a hydrocarbon or an oxygen-containing compound and water, thereby reacting the hydrocarbon or the oxygen-containing compound with water to form hydrogen and carbon monoxide. The method has technical features that the objective hydrogen and carbon monoxide are produced by the pulse discharge of electricity in a liquid, that the reaction can be carried out at an ordinary temperature under an ordinary pressure, and that it does not need a process step for separating an untreated material from the product, and further that by-products such as acetylene are dissolved and absorbed in the liquid, and are again reacted and, as a result, converted to a synthesis gas.

[続葉有]



WO 02/092499 A1



TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

添付公開書類：
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

炭化水素又は含酸素化合物と、水とを含む液体中で、パルス放電を行って炭化水素又は含酸素化合物と水とを反応させ、水素と一酸化炭素を生成させることを特徴とする。液体中でのパルス放電によって、目的の水素と一酸化炭素とが得られ、反応を常温常圧で行うことができ、未反応物と生成物とを分離する必要がなく、さらに、アセチレン等の副生成物は、液体中に溶けて吸収され、再度反応し、結果として合成ガスへと転換される。

明細書

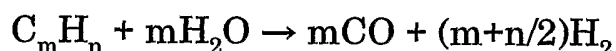
炭化水素、含酸素化合物の液相リフォーミング方法及び装置

5 技術分野

本発明は、炭化水素、含酸素化合物のリフォーミング（改質）方法及び装置に関する。

背景技術

- 10 従来、炭化水素と水蒸気の反応によって、水素と一酸化炭素を製造する方法（スチームリフォーミング）が知られている。スチームリフォーミングは、水蒸気改質とも呼ばれ、一般的に次式の化学反応式で表される。



- 15 スチームリフォーミングによって得られる、水素と一酸化炭素の混合ガス（「合成ガス」と呼ばれる）は、いわゆるC1ケミストリーと呼ばれるジャンルの基幹をなす重要な工業原料であり、メタノール合成、アンモニア合成、ジメチルエーテルの合成原料として用いられ、また、ガソリン製造等に利用されるフィッシャー・トロプシュ反応の原料としても用いられている。

- 20 上記スチームリフォーミングは、従来、アルミナを担体としてニッケル触媒を用い、600～850℃、5～100気圧程度の高圧高温条件下で行われている。しかしながら、この方法は、高圧高温で反応を行うため、高圧高温に耐えうる堅牢な反応装置を用いる必要があり、さらに、
25 高圧高温条件を実現するためのエネルギーコストもかかるという問題があった。また、一酸化炭素への選択率（すなわち、原料の炭化水素を構成する炭素原子の内、一酸化炭素中の炭素原子となるものの割合）が比較的 low、種々の副反応が生じ、生じた副生成物によって反応管が閉

塞したり触媒が劣化したりする問題もあった。

本発明者は、上記従来状況に鑑み鋭意研究を行った結果、従来法よりも低温、常圧で実施することができ、触媒を用いなくても実施することができ、一酸化炭素への選択率が高く、雑多な副反応が起きない新規なスチームリフォーミング方法を見出し、既に特許出願を行っている（特願2000-152432号）。この方法は、気体状の鎖式炭化水素と水蒸気とを含む混合ガス中で直流パルス放電を行って鎖式炭化水素と水蒸気を反応させ、水素と一酸化炭素を生成させる方法であり、非常に低コストで、かつ小型、可搬の反応器により実施可能であるため、天然ガスをメタノールやガソリンに変えて消費地に輸送し、自動車等に供給し、改質した後に燃料電池への水素供給に利用することが期待されている。

しかしながら、一方では、上記出願に係る方法は、未反応物と生成物とを分離する必要があった。また、触媒を用いる従来法に比べてはるかに低温で行われるが、少なくとも水蒸気になる温度までは加熱する必要があり、そのため、より常温に近い温度で反応させうる技術の開発が望まれていた。さらに、上記出願に係る方法では、アセチレン等の副生成物が若干生じるため、これら副生成物のさらなる低減も望まれていた。

そこで本発明では、未反応物と生成物とを分離する必要がなく、常温常圧で反応を行うことができ、さらにアセチレン等の副生成物が一切生じない、新規なリフォーミング方法及び装置を提供することを目的とする。

発明の開示

上記課題を解決するため、本発明は、炭化水素又は含酸素化合物と、水とを含む液体中で、パルス放電を行って前記炭化水素又は含酸素化合物と前記水とを反応させ、水素と一酸化炭素を生成させる液相リフォーミング方法を提供する。

図面の簡単な説明

- 図 1 は、本発明に係る反応装置を示す図である。
図 2 は、本発明に係る反応装置を示す図である。
図 3 は、本発明に係る反応装置を示す図である。
5 図 4 は、本発明に係る反応装置を示す図である。
図 5 は、本発明に係る反応装置を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

- 本発明は、炭化水素又は含酸素化合物と、水とを含む液体中で、パルス放電を行って前記炭化水素又は含酸素化合物と前記水とを反応させ、
10 水素と一酸化炭素を生成させる液相リフォーミング方法である。

- 上記手段によれば、液体中でのパルス放電によって、目的の水素と一酸化炭素とが得られる。この反応は、常温常圧で行うことができる。また生成物は気体として得られるので、未反応物と生成物とを分離する必要がない。さらに、アセチレン等の副生成物は、液体中に溶けて吸収され、再度反応し、結果として合成ガスへと転換される。なお、ここで、
15 「炭化水素又は含酸素化合物と、水とを含む液体」とは、炭化水素と水、含酸素化合物と水、炭化水素と含酸素化合物と水、及びそれらに別の物質が混在した系を包含するものである。

- 20 また、本発明は、上記の液相リフォーミング方法において、炭化水素又は含酸素化合物と、水との界面を形成し、前記界面を介してパルス放電を行うことを特徴とする。

上記手段によれば、水と、炭化水素又は含酸素化合物との反応が界面で進行し、界面から目的の水素及び一酸化炭素が発生する。

- 25 また、本発明は、上記の液相リフォーミング方法において、炭化水素又は含酸素化合物と、水との混合液を形成し、前記混合液内でパルス放電を行うことを特徴とする。

上記手段によれば、混合液内の放電領域で反応が起こり、目的の水素及び一酸化炭素が発生する。

また、本発明は、上記の液相リフォーミング方法において、炭化水素又は含酸素化合物が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、エステルから選ばれる1種以上であることを特徴とする。

- 5 上記手段によれば、原料となる炭化水素又は含酸素化合物の種類が最適化される。

また、本発明は、上記の液相リフォーミング方法を、触媒の非存在下で行うことを特徴とする。

- 10 上記手段によれば、触媒を用いないため、リフォーミングがより低コストに行われる。

さらに、本発明は、上記の液相リフォーミング方法を行うための装置であって、反応器と、前記反応器内に収容された電極と、前記電極に直流電圧を印加する直流電源と、生成した水素及び一酸化炭素を排出する排出口とを備えた液相リフォーミング装置である。

- 15 上記構成によれば、液相リフォーミングを行うための装置が提供される。この装置において、原料である水、炭化水素又は含酸素化合物は、液体状態で反応器内に充填される。そして電極間で放電が行われ、得られた生成物は排出口から排出されて有効利用される。

- 20 また、本発明は、上記の液相リフォーミング方法のうち、界面を介してパルス放電を行う場合に用いられる装置であって、反応器と、前記反応器内に収容された電極と、前記電極の間に界面が形成されるように制御する電極位置制御部と、前記電極に直流電圧を印加する直流電源と、生成した水素及び一酸化炭素を排出する排出口とを備えることを特徴とする液相リフォーミング装置である。

- 25 上記構成によれば、長時間反応を行ったり、反応器自体が動いたりすることによって界面の位置が変動した場合でも、電極の間に常に界面が存在するように電極の位置が制御され、界面での反応が維持される。

以下、実施の形態に基づき、本発明を詳細に説明する。

本発明のリフォーミング方法は、炭化水素又は含酸素化合物と、水と

を含む液体中で、パルス放電を行うことにより炭化水素又は含酸素化合物と水とを反応させ、水素と一酸化炭素を生成させる方法から概略構成される。

炭化水素としては、本発明の反応条件下においてその炭化水素と水とを含む系が液体状態であれば特に限定されず、種々の炭化水素の中から適宜選択することができる。例として、直鎖状、分岐状、あるいは環状のアルカン、アルケン、アルキン等の脂肪族炭化水素や、種々の芳香族炭化水素、あるいはそれらの混合物が挙げられ、さらに具体的には、石油ナフサ、ガソリン、灯油等や、それらの混合物をそのまま用いることもできる。

含酸素化合物は、分子中に酸素原子を含む有機化合物であり、上記炭化水素と同様に、種々の物質の中から適宜選択することができる。例として、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルターシャールブチルエーテル等のエーテル、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド等のアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、酢酸エチル、ギ酸エチル、炭酸ジメチル等のエステル等を挙げる

ことができる。

また水は、 H_2O を過剰に含む液体の意味であり、一般的な水であれば適用可能である。その他、蒸留水、イオン交換水等や、いわゆる「お湯」も、当然に本発明の水の概念に包含される。

そして本発明は、上記炭化水素又は含酸素化合物と、水とを含む液体中で、パルス放電を行うことを特徴とする。ここでパルス放電とは、電極間にパルス電流を流すことであり、例えば $1\ \mu s$ 以下という微小時間内の電子照射を繰り返すため、液相の温度が上昇せず、非常に低温で反応させることができる。なお、パルス放電は、通常は一定間隔で行うが、断続的であっても良い。

放電を行うにあたっては、パルス電源を用いることもできるが、電極間に一定の電圧をかけ、自励的にパルス放電を行わせる直流自励パルス

放電が好適に採用される。この場合、1秒間当たりのパルス放電の回数（以下、「パルス発生頻度」ということがある）は、5回～1000回程度が適当であり、特に50～100回程度が好ましい。パルス発生頻度は、一定電圧の下では電流が高くなるほど多くなり、また、電極間距離が長くなるほど少なくなる。したがって、好ましい電圧、電流及び電極間距離は、上記のパルス発生頻度が達成されるように電圧、電流及び電極間距離を調節することによって自ずから設定される。例として、下記実施例で用いているような、内径4.0mm程度の小型の反応容器を用いる場合には、印加電圧は0.1kV～6.0kV程度、電流は0.1～10mA程度、電極間距離は0.1mm～10mm程度とすることが好ましい。もちろん、印加電圧、電流、及び電極間距離は上記の範囲に限定されるものではなく、より製造能力の高い大型の反応装置を用いる場合には、電極間距離を長くし、上記パルス発生頻度を達成するためにその分、印加電圧及び電流を大きくすることによって実施することができる。

上記のパルス放電を行うことによって、水素及び一酸化炭素が主として生成される。この反応は、放電電流、すなわち電子線が分子に照射されることによってラジカルを生じ、このラジカルが反応を引き起こすものと考えられる。また、副反応として、炭化水素等が分解されアセチレンを主とするC₂化合物と水素とを生じる反応があるが、アセチレン等の副生成物は、原料の炭化水素又は含酸素化合物や、あるいは水に吸収されるため、生成するガスから副生成物を分離する必要がない。なお、吸収されたアセチレン等の副生成物は、パルス放電によって再び反応し、最終的には合成ガスに転換される。

また、本発明の特徴の一つであるが、上記のパルス放電による反応は、触媒を用いることなく行うことができる。したがって、従来の触媒を用いる方法のような欠点がなく、産業上優れている。なお、反応効率を向上させること等を目的として、従来知られた触媒を併用することは自由である。例えば、触媒となる金属粉を、炭化水素又は含酸素化合物と水

とを含む液体中に分散させつつパルス放電を行う場合等が挙げられる。

また、上記の副反応などのために、生成する合成ガスの組成が水素リッチになる場合があるが、水素リッチな合成ガスは、むしろ産業上の有用性が高いため、副反応により生じる水素はそのまま合成ガスに含めて
5 利用できる。また、得られた合成ガスは別段の精製工程を行わずとも産業上の有用性が高いものである。

図1に、本発明のリフォーミング方法を実施するための反応装置の例を示す。図1の反応装置1は、石英管その他のガラス、セラミックなどから構成される反応器10を備え、反応器10内には、一对の電極11、
10 12が対向して設けられている。電極の材質としては、SUS、ニッケル、銅、アルミニウム、鉄、炭素などの一般的な材料を用いることができる。電極の形は特に限定されるものではなく、針状、平板状等の種々の形状にすることができる。また、電極11は、負高電圧電源などの直
流電源13に接続され、他方の電極12はアースされている。

15 反応を行う際には、反応器10内に、原料の水2と炭化水素又は含酸素化合物3とを充填する。そして図1の例は、充填した原料が相分離して界面4が形成された場合について示したものである。この場合、電極11、12は、それら電極の間に界面4が位置するように設置される。そして、直流パルス放電を行うことにより、電極間に放電領域5が形成
20 され、同時に界面4において反応が起こり、目的の水素及び一酸化炭素6が生成する。生成した水素及び一酸化炭素6は、反応器に設けられた排出口14から排出され、種々の用途に供される。

なお、図1の例では、界面4が、電極11と電極12のほぼ中央に位置しているが、界面4がどちらか一方の電極側へ偏って位置するように
25 電極11、12を配置することもできる。また別の場合として、電極11と電極12とを結ぶ方向（放電が起こる方向）と平行に界面を形成させても良い。要するに、電極と他の電極との間に界面4が形成されてい
れば良い。

上記のように界面4を介して放電を行う場合には、長時間反応を続け

て原料を消費したり、反応装置 1 自体が振動等で動いたりすると、界面 4 の位置が変動して電極間から外れる可能性がある。これを防ぐために、本発明の反応装置には、界面 4 の位置が変動しても、それに追従して電極の位置を調整する電極位置制御部を設けることができる。その例を図 2～4 に模式的に示す。図 2 では、界面 4 を介して、電極 1 1 と電極 1 2 とが対向して設けられており、上部の電極 1 1 には電極位置制御部 1 5 が備えられている。この電極位置制御部 1 5 は、界面 4 に浮かぶフロート 1 5 1、及びそのフロート 1 5 1 と電極 1 1 とを接続する支持棒 1 5 2 から構成されている。これによれば、界面 4 の位置が変動すると、それにあわせてフロート 1 5 1 が浮き沈みし、フロート 1 5 1 と一体の電極 1 1 が移動する仕組みになっている。

また、図 3 は、電極 1 1 と電極 1 2 との放電方向に対して平行に界面 4 が形成されている例である。電極 1 2 には電極位置制御部 1 5 が備えられている。この電極位置制御部 1 5 は、具体的には電極 1 2 と一体に設けられたフロート 1 5 1 からなり、電極 1 1 と電極 1 2 との距離を一定に保ったまま、電極 1 2 が電極 1 1 の長さ方向に沿って平行に移動できるようにになっている。これによれば、界面 4 の位置が変動すると、それにあわせてフロート 1 5 1 が浮き沈みし、それに伴い電極 1 1 2 が移動して、電極 1 1 と電極 1 2 との間に常に界面 4 が位置するようになる。

さらに、図 4 の例では、電極 1 1 が、電極 1 1 1 と電極 1 1 2 とから構成され、電極 1 1 2 はフロート 1 5 1 に固定されている。そして、フロート 1 5 1 は電極 1 1 1 の長さ方向に移動可能に取り付けられ、電極 1 1 2 が電極 1 1 1 に対して摺動するようになっている。これによれば、界面 4 の位置が変動すると、それに応じてフロート 1 5 1 とともに電極 1 1 2 が移動し、電極 1 1 2 と電極 1 2 との間に常に界面 4 が位置するようになる。

また、図示しないが、反応器 1 0 には、原料の供給口を設け、原料を適宜補充することによって、連続的に反応させることが可能である。もちろん回分式で行うこともできる。

生成した一酸化炭素は、別途、水蒸気と反応させて水素ガスと二酸化炭素を生成させる反応（水性ガスシフト反応）を行うことにより、さらに水素に変換して有効利用することができる。これにより、合成ガス中の水素の割合をさらに高めることができる。

- 5 なお、図1の反応装置1では、電極に接続する電源として直流電源13を用いているが、この他にも、パルス放電が可能な電源であれば適用でき、例えば、交流電源に整流器を組み合わせることにより半波もしくは全波形の電流が供給されるように構成した電源等を適宜採用することができる。
- 10 また、反応器10に収容する電極は、一対に限らず、必要に応じて複数の電極を用いることができる。

さらに、図1の例は、水2と炭化水素又は含酸素化合物3が、異なる表面エネルギーを有するために自然に相分離し、その結果として界面4が形成される場合であるが、この他にも液-液の界面を形成可能であれば種々の方法が適用可能である。例えばナノ、サブナノの細孔を有する無機分子ふるい膜を介して、水2と炭化水素又は含酸素化合物3との界面（濃度の不連続面を含む）を形成する場合が挙げられる。

15

次に、図5は、反応器10内に、炭化水素又は含酸素化合物と水とを充填し、それらの混合液7を形成し、その混合液7内でパルス放電を行う例である。これにより、上述の図1の場合と同様に水素及び一酸化炭素6を得ることができる。なお、混合液7内で放電する以外は、上記図1の構成に準じて実施することができる。

20

上記混合液7の態様としては、例えば水とエタノールのように自ずから混合する場合や、界面活性剤等を併用してエマルジョン状態とする場合、あるいは機械的手段等により懸濁させた場合等が挙げられる。エマルジョンの場合は、水中油型(o/w)、油中水型(w/o)のいずれをも含む。

25

本発明の装置は、常温常圧で、不純物の少ない合成ガスを製造することができるが、合成ガスが水素リッチであることを生かし、小型で可搬

の水素製造装置として用いることもできる。このような水素製造装置は、自動車等に搭載して、燃料電池用水素供給装置として利用することが可能である。

- 5 以下、本発明を実施例に基づきより具体的に説明する。もっとも、本発明は下記実施例により限定されるものではない。

(実施例 1)

- 反応装置として図 1 に示す装置を作製した。また、原料を充填する反応器としては外径 10 mm、内径 9 mm、長さ 200 mm の石英管を用い、対向させる一対の電極としては SUS 316 を用いた。続いて、石英管の中に水とヘキサンとを体積比 1:1 で充填した。充填した原料は、2 層（上層がヘキサン、下層が水）に分離するので、界面を挟んで電極が対向するように配置し、電極間に一定電圧を印加して直流パルス放電を行なった。また、反応温度は常温（313 K）とした。そしてガス出口から排出される 1 分間当たりの生成ガス量をガスクロマトグラフィで測定した。測定結果を表 1 に示す。なお、表 1 中、電圧における矢印の左の数値は絶縁破壊電圧を示し、右の数値は定常放電電圧を示している。また、表 1 の電極位置は、water が電極間において水の占める部分が多く（界面がヘキサン寄り）、hexane が電極間でヘキサンの占める部分が多く（界面は水寄り）、空欄は電極間のほぼ中央に界面が位置する場合を示している。

表 1

Run No.	電流 / mA	電圧 / kV	電極間距離 / mm	電極位置	H ₂ / μmol	CO / μmol	CO ₂ / μmol
1	4	-0.6→-0.3	<0.1		150.1	4.8	2.1
2	4	-0.4→-0.3	<0.1		152.4	3.0	1.7
3	6	-7~-6→-0.3	<0.1		214.8	2.5	2.0
4	4	-1.5→-0.7	~1		63.7	5.2	1.5
5	4	-0.7→-0.5	<0.1		99.2	3.7	1.5
6	4	-1.5→-1.1~-0.4	1	hexane	113.2	2.2	1.6
7	4	-1.5→-1.1~-0.5	1	hexane	102.6	3.0	1.2
8	4	-1.5→-1.1~-0.5	1	water	118.7	2.2	1.7
9	4	-1.1→-0.5~-0.6	1	water	110.7	2.0	1.7
10	4	-0.7→-0.4~-0.3	1	water	162.2	1.6	2.0
11	4	-1.2~-0.8→-0.4~-0.5	1	water	165.8	2.1	2.5
12	6	-1→-0.3~-0.4	1	water	236.8	1.4	2.0
13	6	-0.8→-0.3	1	water	249.5	1.4	2.2
14	4	-0.7→-0.1	1	water	159.4	1.4	1.7
15	4	-1.2~-1→-0.4~-0.5	1	water	144.3	1.1	3.8
16	4	-1.5→-0.6~-0.7	1	hexane	136.8	1.7	1.8
17	4	-1.5~-1.3→-0.7~-0.9	1	hexane	121.8	0.8	2.2

表 1 に示すように、直流パルス放電によって反応が起こり、水素と一酸化炭素を生成することが確認された。また、生成量は、後述の混合液の場合よりも 3 ～ 10 倍多い値を示した。さらに、アセチレン等の副生成物は検出されなかった。また、界面に対して電極の位置が異なっても

5 同様に水素及び一酸化炭素を生成することがわかった。

(実施例 2)

石英管に充填する原料として、水とメタノールの混合液（体積比 1 : 1）を用いた以外は、上記実施例 1 と同様にして直流パルス放電を行い、

10 生成したガスを測定した。その結果を表 2 に示す。

15

20

25

表 2

Run No.	電流 / mA	電圧 / kV	電極間距離 / mm	H ₂ / μ mol	CO / μ mol	CO ₂ / μ mol
1	3	-2.4→-0.4	0.1	13.4	0.8	2.7
2	3	-0.8→-0.3	0.1	14.8	0.7	2.9
3	5	-3.1→-0.3	0.1	28.7	0.7	3.6
4	5	-3.2→-0.3	0.1	25.2	0.7	3.4
5	8	-3.1→-0.4	0.1	66.9	0.3	4.8
6	3	-1.8→-0.6	0.5	69.7	0.6	2.6
7	3	-1.8→-0.7	0.5	99.6	0.7	3.1
8	5	-4.1→-0.8	0.5	23.6	0.9	5.0
9	5	-4.1→-0.6	0.5	26.2	0.8	4.4

表 2 に示すように、混合液中での直流パルス放電により、目的の水素と一酸化炭素が得られることが示された。また、アセチレン等の副生成物は検出されなかった。

(実施例 3)

石英管に充填する原料として、水とエタノールの混合液（体積比 1 : 1、又は 2 : 1）を用いた以外は、上記実施例 2 と同様にして直流パルス放電を行い、生成したガスを測定した。その結果を表 3 に示す。

10

15

20

25

表 3

Run No.	電流 / mA	電圧 / kV	電極間距離 / mm	H ₂ / μ mol	CO / μ mol	CO ₂ / μ mol	C ₂ H ₅ OH / H ₂ O 体積比
1	3	-1.2→-0.8	0.1	20.4	0.8	1.6	1/1
2	3	-2.0→-1.2	0.1	25.7	0.5	1.4	1/1
3	5	-4.2→-1.5	0.1	69.7	0.5	2.5	1/1
4	5	-3.0→-1.0	0.1	62.9	0.4	1.8	1/1
5	3	-0.7→-0.4	0.1	27.2	0.4	1.9	1/2
6	3	-1.4→-0.4	0.1	27.5	0.3	1.8	1/2
7	5	-1.4→-0.8	0.1	63.7	0.4	2.4	1/2
8	5	-1.8→-0.8	0.1	64.2	0.4	1.5	1/2

表 3 に示すように、原料としてエタノール及び水を用いた場合でも、
 5 上記実施例 2 と同様に、目的の水素及び一酸化炭素が得られることが確

認められた。また、アセチレン等の副生成物は検出されなかった。

産業上の利用可能性

- 5 以上、本発明のリフォーミング方法は、炭化水素又は含酸素化合物と水とを含む液体中においてパルス放電を行うため、常温常圧で実施することができる。投入電力も非常に小さいという効果がある。また、生成物だけがガスとして得られるので、未反応物と生成物とを分離する必要がない。さらに、アセチレン等の副生成物は、水や、炭化水素又は含酸素化合物に吸収されるため、より純粋な生成物を得ることができる。

請求の範囲

1. 炭化水素又は含酸素化合物と、水とを含む液体中で、パルス放電を行って前記炭化水素又は含酸素化合物と前記水とを反応させ、水素と一酸化炭素を生成させる液相リフォーミング方法。
- 5 2. 請求の範囲 1 記載の液相リフォーミング方法において、炭化水素又は含酸素化合物と、水との界面を形成し、前記界面を介してパルス放電を行うことを特徴とする液相リフォーミング方法。
3. 請求の範囲 1 記載の液相リフォーミング方法において、炭化水素
10 又は含酸素化合物と、水との混合液を形成し、前記混合液内でパルス放電を行うことを特徴とする液相リフォーミング方法。
4. 請求の範囲 1～3 のいずれか記載の液相リフォーミング方法において、炭化水素又は含酸素化合物が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、エステルから選ばれる 1
15 種以上であることを特徴とする液相リフォーミング方法。
5. 請求の範囲 1～3 のいずれか記載の液相リフォーミング方法を、触媒の非存在下で行うことを特徴とする液相リフォーミング方法。
6. 請求の範囲 4 記載の液相リフォーミング方法を、触媒の非存在下で行うことを特徴とする液相リフォーミング方法。
- 20 7. 請求の範囲 1～3 のいずれか記載の液相リフォーミング方法を、触媒を併用して行うことを特徴とする液相リフォーミング方法。
8. 請求の範囲 4 記載の液相リフォーミング方法を、触媒を併用して行うことを特徴とする液相リフォーミング方法。
9. 請求の範囲 1～3 のいずれか記載の液相リフォーミング方法にお
25 いて、生成した一酸化炭素を、さらに水蒸気と反応させて水素を得ることを特徴とする液相リフォーミング方法。

10. 請求の範囲4記載の液相リフォーミング方法において、生成した一酸化炭素を、さらに水蒸気と反応させて水素を得ることを特徴とする液相リフォーミング方法。
11. 請求の範囲5記載の液相リフォーミング方法において、生成した一酸化炭素を、さらに水蒸気と反応させて水素を得ることを特徴とする液相リフォーミング方法。
12. 請求の範囲6記載の液相リフォーミング方法において、生成した一酸化炭素を、さらに水蒸気と反応させて水素を得ることを特徴とする液相リフォーミング方法。
- 10 13. 請求の範囲7記載の液相リフォーミング方法において、生成した一酸化炭素を、さらに水蒸気と反応させて水素を得ることを特徴とする液相リフォーミング方法。
13. 請求の範囲8記載の液相リフォーミング方法において、生成した一酸化炭素を、さらに水蒸気と反応させて水素を得ることを特徴とする液相リフォーミング方法。
- 15 14. 請求の範囲1～3のいずれか記載の液相リフォーミング方法を行うための装置であって、反応器と、前記反応器内に収容された電極と、前記電極に直流電圧を印加する直流電源と、生成した水素及び一酸化炭素を排出する排出口とを備えることを特徴とする液相リフォーミング装置。
- 20 15. 請求の範囲4記載の液相リフォーミング方法を行うための装置であって、反応器と、前記反応器内に収容された電極と、前記電極に直流電圧を印加する直流電源と、生成した水素及び一酸化炭素を排出する排出口とを備えることを特徴とする液相リフォーミング装置。
- 25 16. 請求の範囲5記載の液相リフォーミング方法を行うための装置であって、反応器と、前記反応器内に収容された電極と、前記電極に直

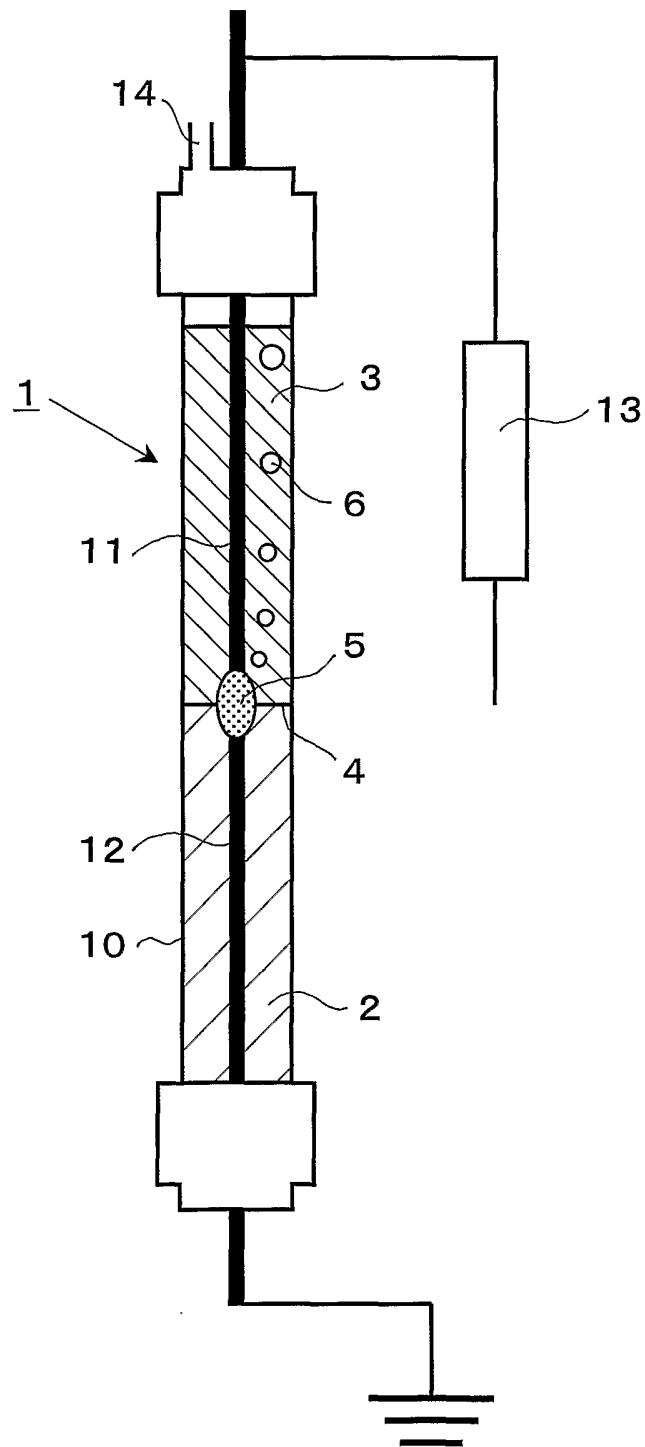
流電圧を印加する直流電源と、生成した水素及び一酸化炭素を排出する排出口とを備えることを特徴とする液相リフォーミング装置。

17. 請求の範囲6記載の液相リフォーミング方法を行うための装置であって、反応器と、前記反応器内に収容された電極と、前記電極に直
- 5 流電圧を印加する直流電源と、生成した水素及び一酸化炭素を排出する排出口とを備えることを特徴とする液相リフォーミング装置。

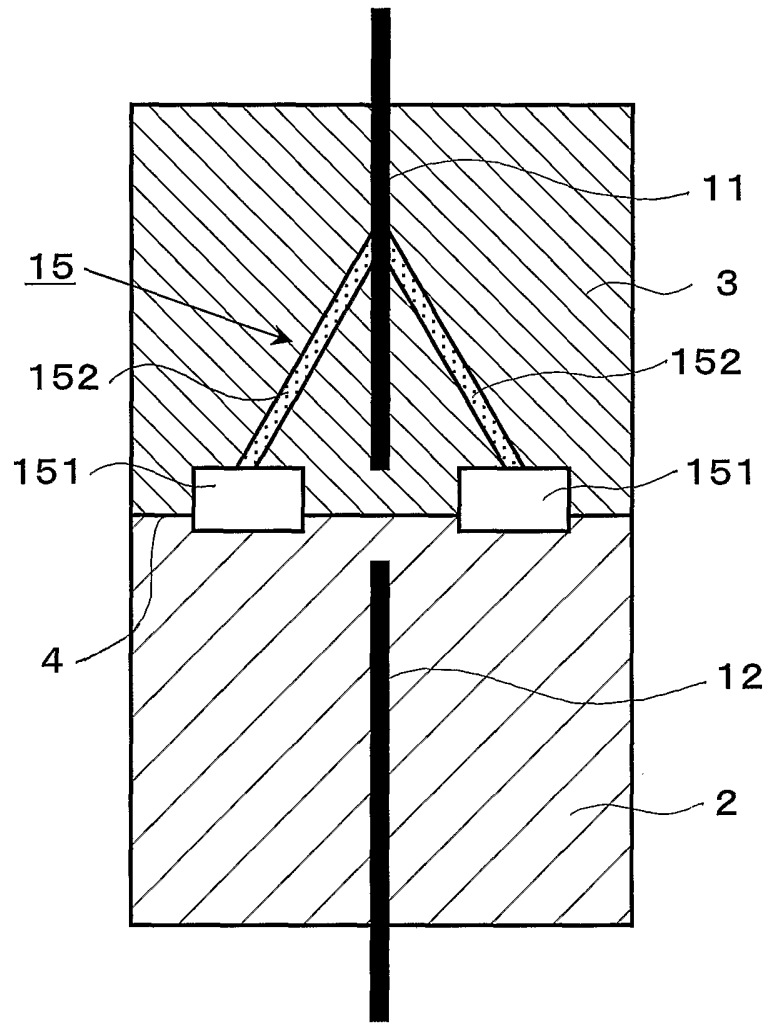
18. 請求の範囲2記載の液相リフォーミング方法を行うための装置であって、反応器と、前記反応器内に収容された電極と、前記電極の間に界面が形成されるように制御する電極位置制御部と、前記電極に直
- 10 流電圧を印加する直流電源と、生成した水素及び一酸化炭素を排出する排出口とを備えることを特徴とする液相リフォーミング装置。

1/5

第1図

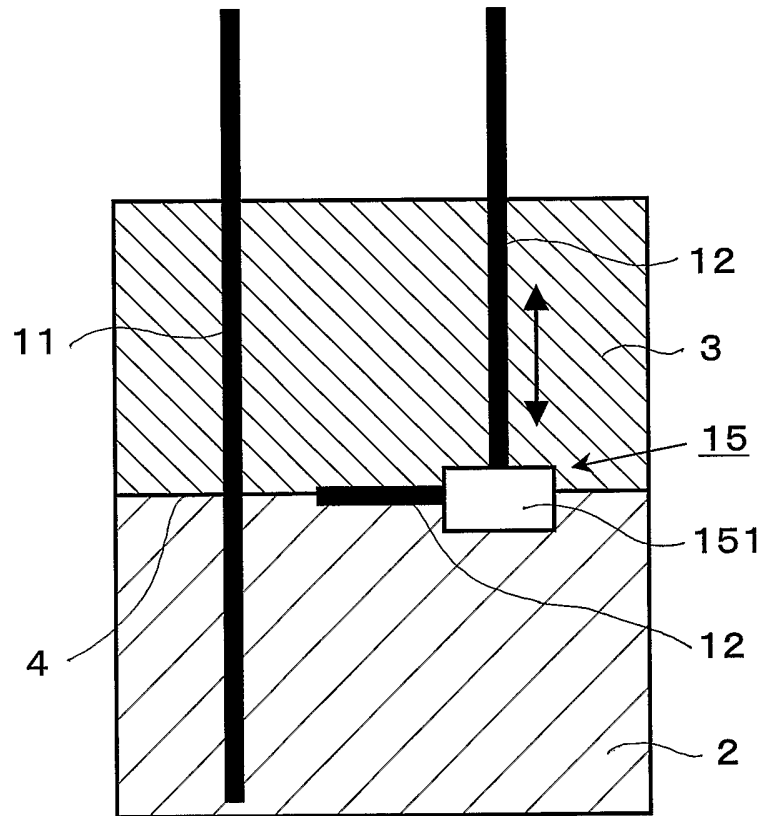


第2図

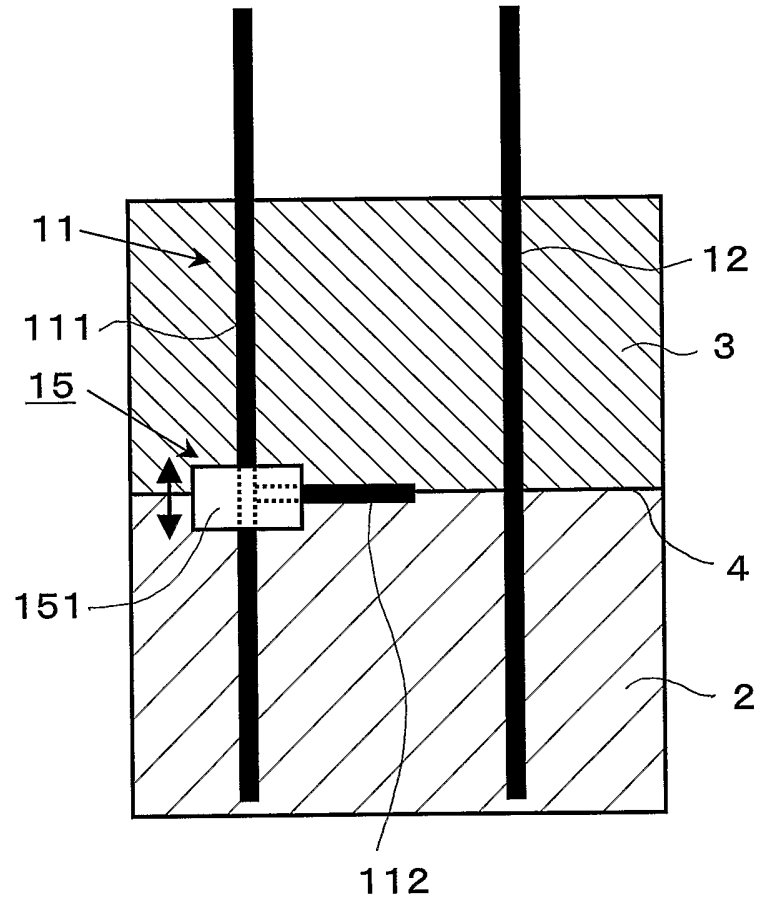


3/5

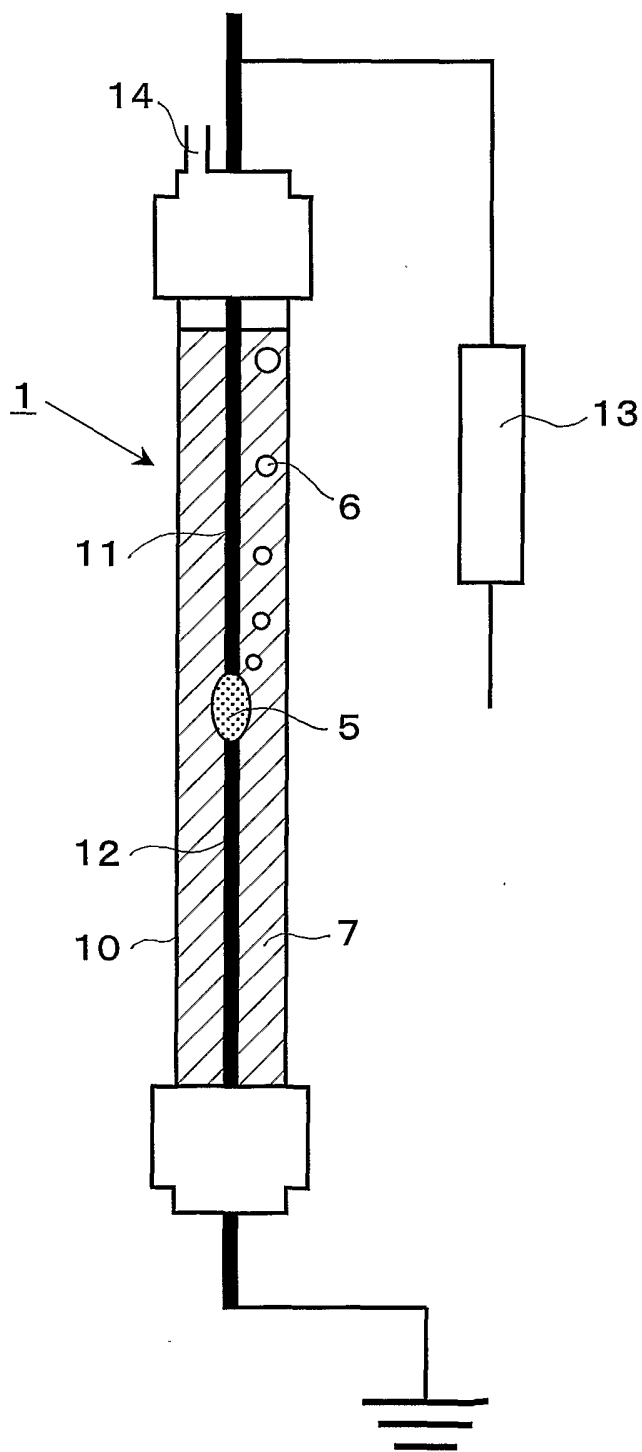
第3図



第4図



第5図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/04605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C01B3/32, 3/34

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.Cl⁷ C01B3/22-3/48, B01J19/00-19/32

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2001-335302 A (Yasushi SEKINE), 04 December, 2001 (04.12.01), Abstract; Claims (Family: none)	1-18
E, A	JP 2001-167784 A (Mitsubishi Motors Corp.), 22 June, 2001 (22.06.01), Abstract; Claims (Family: none)	1-18
A	JP 01-098132 U (NEC Corp.), 30 June, 1989 (30.06.89), Claims (Family: none)	1-18

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 document 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 29 May, 2002 (29.05.02)	Date of mailing of the international search report 11 June, 2002 (11.06.02)
--	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04605

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 53-044915 B2 (Director General, Agency of Industrial Science), 02 December, 1978 (02.12.78), Claims (Family: none)	1-18
A	JP 42-013441 B1 (Iwatani & Co., Ltd.), 31 July, 1967 (31.07.67), Claims (Family: none)	1-18
A	JP 16-2319 B1 (Tomizo AMEMIYA), 20 May, 1941 (20.05.41), Claims (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. ⁷ C01B3/32, 3/34			
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. ⁷ C01B3/22-3/48, B01J19/00-19/32			
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 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002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)			
WPI			
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 請求の範囲の番号	
E, A	JP 2001-335302 A (関根泰) 2001.12.04 要約、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18	
E, A	JP 2001-167784 A (三菱自動車工業株式会社) 2001.06.22 要約、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18	
A	JP 01-098132 U (日本電気株式会社) 1989.06.30 実用新案登録請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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	29.05.02	国際調査報告の発送日	11.06.02
国際調査機関の名称及びあて先	日本国特許庁 (ISA/JP) 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)	4G 9041
		平塚 政宏	電話番号 03-3581-1101 内線 3465

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 請求の範囲の番号
A	JP 53-044915 B2 (工業技術院長) 1978. 12. 02 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 42-013441 B1 (岩谷産業株式会社) 1967. 07. 31 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 16-2319 B1 (雨宮登三) 1941. 05. 20 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18