

(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
2024年12月5日(05.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/248149 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 35/54 (2024.01) C01B 3/40 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01) C01B 5/00 (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01) C01B 32/40 (2017.01)
B01J 23/83 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) C07C 1/12 (2006.01)
B01J 35/60 (2024.01) C07C 9/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/020102

(22) 国際出願日: 2024年5月31日(31.05.2024)

(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 2023-091756 2023年6月2日(02.06.2023) JP

(71) 出願人: 国立大学法人静岡大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION SHIZUOKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒4228529 静岡県静岡市駿河区大谷 8 3 6 Shizuoka (JP).

(72) 発明者: 福原 長寿 (FUKUHARA Choji); 〒4328561 静岡県浜松市中央区城北 3 丁目 5 - 1 国立大学法人静岡大学内 Shizuoka (JP). 赤

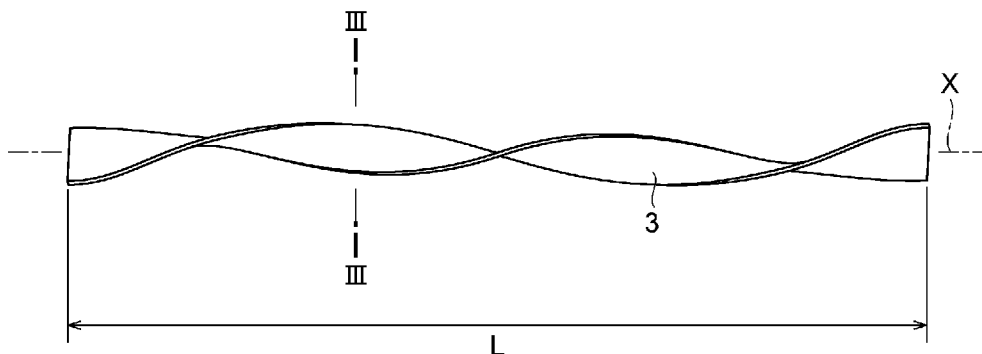
間 弘(AKAMA Hiroshi); 〒4328561 静岡県浜松市中央区城北 3 丁目 5 - 1 国立大学法人静岡大学内 Shizuoka (JP). 渡部 綾(WATANABE Ryo); 〒4328561 静岡県浜松市中央区城北 3 丁目 5 - 1 国立大学法人静岡大学内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 1 号 丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) Title: STRUCTURE CATALYST, METHOD FOR PRODUCING COMPOUND, AND REACTION DEVICE

(54) 発明の名称: 構造体触媒、化合物を製造する方法、及び反応装置



(57) Abstract: Disclosed is a structural catalyst that includes: a substrate extending along a fixed axis; and a catalyst layer provided on the substrate. The substrate comprises a porous metal section that includes an outer surface of the substrate. The catalyst layer adheres to the porous metal section. The substrate includes a plate-like section that extends along the axis while twisting in a direction of rotation about the axis.

(57) 要約: 一定の軸線に沿って延在する基材と、基材上に設けられた触媒層とを含む構造体触媒が開示される。基材が、基材の外表面を含む多孔質金属部を有し、触媒層が多孔質金属部に付着している。基材が、軸線を中心として回転する方向にねじれながら軸線に沿って延在している板状部を有する。

[続葉有]

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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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：構造体触媒、化合物を製造する方法、及び反応装置

技術分野

[0001] 本開示は、構造体触媒、化合物を製造する方法、及び反応装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、基材上に設けられた触媒の存在下での気固系反応によって、各種の化合物を製造することが検討されている（例えば、特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2020-033280号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、触媒存在下での気固系反応によって、高い効率で目的の化合物を得ることに関する。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示は以下を含む。

[1]

一定の軸線に沿って延在する基材と、
前記基材上に設けられた触媒層と、
を含み、

前記基材が、前記基材の外表面を含む多孔質金属部を有し、前記触媒層が
前記多孔質金属部に付着しており、

前記基材が、前記軸線を中心として回転する方向にねじれながら前記軸線
に沿って延在している板状部を有する、
構造体触媒。

[2]

前記触媒層の質量が、前記基材の体積1L当たり1.0g以上である、[

１］に記載の構造体触媒。

〔３〕

前記多孔質金属部の平均孔径が０．１ｍｍ以上である、〔１〕又は〔２〕に記載の構造体触媒。

〔４〕

前記触媒層が、前記基材の外表面全体を覆っている、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の構造体触媒。

〔５〕

〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の構造体触媒が設けられた反応管内での気固系反応によって、原料ガスから目的の化合物を生成させることを含み、

前記構造体触媒が、前記軸線が前記反応管の長手方向に平行になる向きで前記反応管に挿入されている、
化合物を製造する方法。

〔６〕

反応管と、

該反応管内に收容された〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の構造体触媒と、
を具備し、

前記構造体触媒が、前記軸線が前記反応管の長手方向に平行になる向きで前記反応管に挿入されている、
反応装置。

発明の効果

〔０００６〕 触媒存在下での気固系反応によって、高い効率で目的の化合物を得ることができる。少ない圧力損失で連続的な気固系反応を行うことも可能である。

図面の簡単な説明

〔０００７〕 〔図１〕反応装置の一例を示す模式図である。

〔図２〕構造体触媒の一例を示す模式図である。

〔図３〕図２のⅠⅠⅠ－ⅠⅠⅠ線端面図である。

[図4]作製された構造体触媒の一例の写真である。

[図5]メタネーション反応試験において、 CO_2 conversionと、原料ガスにおける CO_2 濃度との関係を示すグラフである。

[図6]メタネーション反応試験において、 CO_2 conversionと、原料ガスにおける CO_2 濃度との関係を示すグラフである。

[図7]メタネーション反応試験において、 CO_2 conversionと、原料ガスにおける CO_2 濃度との関係を示すグラフである。

[図8]メタネーション反応試験において、 CO_2 conversionと、電気炉の設定温度との関係を示すグラフである。

[図9]メタネーション反応試験において、圧力損失と電気炉の設定温度との関係を示すグラフである。

[図10]ドライ改質反応試験において、 CH_4 conversionと温度との関係を示すグラフである。

[図11]ドライ改質反応試験において、 CO_2 conversionと温度との関係を示すグラフである。

[図12]逆シフト反応試験において、 CO_2 conversionと温度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

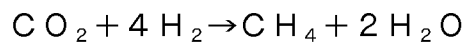
[0008] 本発明は以下の例に限定されない。

[0009] 本開示に係る化合物を製造する方法の例は、構造体触媒が設けられた反応管内での気固系反応によって、原料ガスから目的の化合物を生成させることを含む。図1は、化合物を製造するために用いられる反応装置の例を示す模式図である。図1に示す反応装置10は、反応管1と、反応管1内に収容された構造体触媒3と、反応管1の両端にそれぞれ設けられたガス入口5A及びガス出口5Bとを備える。出発物質を含む原料ガス G_0 がガス入口5Aから反応管1に導入される。反応管1内の原料ガス中で、構造体触媒3が有する触媒の作用によって気固系反応が進行する。気固系反応の生成物である目的の化合物を含む生成物ガス G_1 が、ガス出口5Bから排出される。

[0010] 必要により、反応管 1 はその外部に設けられた熱源 7 から熱を供給することにより加熱される。熱源 7 は、通常、反応管 1 の周囲に設けられる。熱源 7 は、特に制限されないが、例えば、抵抗加熱等により発熱する電熱ヒーターであってもよいし、所定の温度に加熱された熱媒であってもよい。熱源 7 の温度は、例えば 5℃以上 1000℃以下の範囲で、気固系反応の種類等を考慮して調整することができる。

[0011] 反応管 1 の長さは、例えば 10～20000 mmであってもよい。反応管 1 の内径は、例えば 5～200 mmであってもよい。反応管 1 が複数設けられてもよい。反応管 1 の内面が非多孔質であってもよい。反応管 1 の非多孔質の内面を形成する部分の空孔率が 10%以下であってもよい。

[0012] 気固系反応は、例えば、以下の反応により二酸化炭素及び水素からメタンを生成するメタネーション反応を含んでもよい。メタネーション反応の場合、原料ガスは二酸化炭素及び水素を含み、生成物ガスは目的とする化合物であるメタン、及び水を含む。効率的な反応等の観点から、原料ガスが酸素を更に含んでもよい。



[0013] 本開示に係る方法に適用される気固系反応は、メタネーション反応に限られない。気固系反応の他の例は、脱水素反応、水素化反応、水蒸気改質反応、ドライ改質反応、水性ガスシフト反応、逆シフト反応、アンモニア合成反応、アンモニア分解反応及び脱硝反応を含む。

[0014] 図 2 は、構造体触媒の一例を示す模式図であり、図 3 は図 2 の I-I 線端面図である。図 2 及び図 3 に示す構造体触媒 3 は、一定の軸線 X に沿って延在する部分を有する基材 30 と、基材 30 の外表面 S を覆う触媒層 35 とを有する。基材 30 において、軸線 X は基材 30 の中心線でもある。図 3 の例の場合、触媒層 35 は、基材 30 の外表面全体を覆っているが、触媒層 35 は、基材 30 の外表面全体を覆っていなくてもよい。基材 30 は、全体として、軸線 X を中心として回転する方向にねじれながら軸線 X に沿って延在する板状部から構成される。本明細書において、このような形状を「

スパイラル型」ということがある。図1の反応装置10において、構造体触媒3は、軸線Xが反応管1の長手方向に平行になる向きで反応管1に挿入される。2本以上の構造体触媒3が、1本の反応管内に直列に挿入されてもよい。反応管1に挿入された構造体触媒3は、反応管と一体化されていないことから、反応管1から容易に取り出すことができる。この点で、構造体触媒3は反応管の内面から凸に設けられた板状の部材上に設けられた触媒と比較して有利である。構造体触媒3が、反応管1の内面から離れて設けられてもよい。

[0015] 基材30又はその板状部は、基材30の外表面を含む多孔質金属部を有する。基材30の全体が多孔質金属部であってもよいし、基材30が、最表層に位置する多孔質金属部と、多孔質金属部の内側に設けられた非多孔質の内部構造体とを有していてもよい。触媒層35は、多孔質金属部に付着している。触媒層35の一部が、多孔質金属部の空孔内に侵入していてもよい。言い換えると、触媒層35が、多孔質金属部の空孔内に侵入した部分と、多孔質金属部の外部に設けられた部分とを有していてもよい。

[0016] 構造体触媒3において基材30に付着している触媒層35の量が大きいと、特に効率的に気固系反応が進行する傾向がある。例えば、基材30に付着した触媒層35の質量が、基材の体積1L当たり1g以上1000g以下であってもよい。基材30に付着した触媒層35の質量は、基材の体積1L当たり10g以上、20g以上、30g以上、40g以上、又は50g以上であってもよい。多孔質金属部を有する基材30は、触媒層35の付着量を容易に大きくすることを可能にする。ここでの基材の体積は、多孔質金属部における空孔の体積も含む。なお、本明細書において、基材の体積とは、スパイラル状に加工された基材が形成する円柱空間の体積を指す。例えば、幅100mm、長さ100mmのスパイラル型の基材の体積は、0.785Lとなる。

[0017] 多孔質金属部は、互いに連通する空孔を含んでもよい。多孔質金属部の平均孔径は、例えば、1 μ m以上100mm以下であってもよい。ここでの平

均孔径は、多孔質金属部を構成する複数の空孔の孔径の平均値である。空孔の最大幅を、空孔の孔径とみなすことができる。平均孔径は、例えば任意の10個以上の空孔の孔径の平均値であることができる。多孔質金属部の平均孔径は、5 μm 以上、10 μm 以上、50 μm 以上、0.1 mm以上、0.2 mm以上、0.3 mm以上、又は0.4 mm以上であってもよく、50 mm以下、40 mm以下、30 mm以下、20 mm以下、10 mm以下、5 mm以下、4 mm以下、3 mm以下、2 mm以下、又は1 mm以下であってもよい。

[0018] 多孔質金属部における空孔率は、例えば40%以上99%以下であってもよい。空孔率は、空孔の体積を含む多孔質金属部の全体積を基準とする、空孔の体積の割合である。多孔質金属部における空孔率は、45%以上、50%以上、55%以上、60%以上、65%以上、70%以上、75%以上、80%以上、又は90%以上であってもよく、95%以下、90%以下、85%以下、80%以下、75%以下、70%以下、65%以下、又は60%以下であってもよい。

[0019] 基材30の多孔質金属部は、任意の金属の成形体であることができる。多孔質金属部は、例えば、ニッケル、クロム、錫、アルミニウム、鉄、タンゲステン、鉄、コバルト、銅、ジルコニウム、チタニウム、ケイ素、マグネシウム、ステンレス、又は、これらを含む合金、酸化物若しくは炭化物を含む金属成形体であってもよい。ニッケル、又はニッケル合金を含む多孔質金属部は、気固系反応の効率の更なる向上に寄与し得る。

[0020] 基材30（板状部）の軸線Xに沿う方向における長さL、軸線Xに垂直な方向における最大幅W、及び板状部の厚みTは、反応管の形状、サイズ等に応じて、適宜設定される。長さLは、例えば5 mm以上又は40 mm以上であってもよく、2000 mm以下又は5000 mm以下であってもよい。長さLは、最大幅Wよりも大きいことが多いが、最大幅Wよりも小さくてもよい。基材30（板状部）又は構造体触媒3の厚さは、例えば0.1 mm以上100 mm以下であってもよい。

- [0021] 基材30（板状部）の最大幅Wは、構造体触媒3を反応管1に挿入できるように設定される。最大幅Wが反応管の内径に近いと、装置のコンパクト化の点で有利であるとともに、反応管からの伝熱の効率が高められ得る。具体的には、基材30の最大幅Wの反応管1の内径に対する比が、0.85以上又は0.90以上であってもよいし、1.0以下又は0.95以下であってもよい。最大幅Wは、例えば2mm以上又は5mm以上であってもよく、500mm以下又は1000mm以下であってもよい。
- [0022] 図2及び図3に示される構造体触媒の例において、ねじれを中心である軸線Xが基材30の内部に位置する。軸線Xが基材30の外部に位置し、軸線X及びその近傍に空孔が形成されるような構造を基材30が有してもよい。ただし、構造体触媒を通過するガスの圧力損失の低減、及び反応効率の観点からは、軸線Xが基材30の内部に位置する構造が有利であり得る。
- [0023] 図2に例示される構造体触媒の場合、基材の板状部は、軸線Xの周りに一方向にねじれているが、基材（板状部）の形状はこれに限定されず、適宜変形が可能である。例えば、基材（板状部）が、軸線Xに沿う方向から基材を見たときに、時計周りの方向にねじれている部分と、反時計周りの方向にねじれている部分とを含んでいてもよい。ねじれの周期は一定である必要はなく、変化していてもよい。ガスの効率的な攪拌の観点から、基材（板状部）がスタティックミキサーエレメントであってもよい。ねじれている板状体を含む基材は、当業者には理解されるように、成形体を通常の方法により加工して得ることができる。
- [0024] 触媒層35は、気固系反応の反応を促進する触媒を含む。触媒の種類は、気固系反応の種類等に応じて選択することができる。例えば、触媒が、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、カリウム、カルシウム、ナトリウム、及びイリジウムからなる群より選ばれる1種以上の触媒金属を含んでもよい。これら触媒金属は、例えばメタネーション反応を促進する触媒として機能する。
- [0025] 触媒層35を構成する触媒が、ニッケル、マグネシウム、ジルコニウム、ケイ素、チタン、アルミニウム、ルテニウム、及びロジウムからなる群より

選ばれる1種以上の触媒金属と、酸化ニッケル (NiO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化ケイ素 (SiO_2)、酸化マグネシウム (MgO)、及び酸化チタン (TiO_2) からなる群より選ばれる1種以上の金属酸化物とを含んでもよい。これらの成分を含む触媒は、例えばドライ改質反応を促進する触媒として機能する。触媒層35を構成する触媒が、銅、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、ルテニウム、白金、ロジウム、銀、クロム、及びマグネシウムからなる群より選ばれる1種以上の触媒金属と、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化クロム (Cr_2O_3)、酸化ケイ素 (SiO_2)、及び酸化マグネシウム (MgO) から選ばれる1種以上の金属酸化物とを含んでもよい。これらの成分を含む触媒は、例えば水性ガスシフト反応及び逆シフト反応を促進する触媒として機能する。

[0026] 触媒層35を構成する触媒が、触媒金属を担持する担体を含んでもよい。担体は、例えば、セリウム、ジルコニウム、イットリウム、アルミニウム、ケイ素、及びマグネシウムから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む金属酸化物を含有する。金属酸化物が、セリウム、ジルコニウム、イットリウム、アルミニウム、ケイ素、及びマグネシウムから選ばれる2種以上の金属元素を含んでもよい。担体は、酸化セリウム (CeO_2)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ケイ素 (SiO_2)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化クロム (Cr_2O_3 、 Cr_3O_4)、酸化鉄 (Fe_2O_3 、 Fe_3O_4)、又は、セリウム、ジルコニウム、イットリウム、アルミニウム、ケイ素及びマグネシウム、亜鉛、クロム、鉄、から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む複合酸化物であってもよい。複合酸化物が、セリウム、ジルコニウム、イットリウム、アルミニウム、ケイ素及びマグネシウムから選ばれる2種以上の金属元素を含んでもよい。

[0027] 触媒層35における触媒金属の含有量は、特に制限されないが、例えば、担体の質量を基準として0.01～50質量%であってもよい。

[0028] 触媒層35における担体及び触媒金属の合計の含有量は、触媒層35の質量を基準として、例えば0.1～100質量%、1～100質量%、10～100質量%、30～100質量%、50～100質量%、70～100質量%、80～100質量%、又は90～100質量%であってもよい。

[0029] スパイラル型の構造体触媒は、例えば、粒子状の触媒及び分散媒を含む触媒分散液を準備することと、触媒分散液に、多孔質金属部を有するスパイラル型の基材を浸漬することと、触媒分散液から基材を取り出し、基材に付着している触媒分散液から分散媒を除去することを含む方法によって製造することができる。この方法によって得られる構造体触媒において、触媒層の一部が多孔質金属部の空孔内に侵入していることが多い。触媒分散液に含まれる分散媒は、水、アルコール又はこれらの組み合わせであってもよい。

実施例

[0030] 本発明は以下の実施例に限定されない。

[0031] 試験1A：メタネーション反応

1-1. 構造体触媒

(1) スパイラル型の基材

ニッケルクロム合金の板状の成形体である以下の多孔質金属基板、及び非多孔質のアルミニウム基板を基材として準備した。

多孔質金属基板：

有効面積（比表面積）：1200～6000 m²/m³、幅：11 mm、長さ：150 mm、厚さ：1.2 mm、平均孔径：0.5～1.0 mm、空孔率：60～98%

アルミニウム基板：

幅：11 mm、長さ：150 mm、厚さ：1.0 mm

[0032] 各基材の両端を把持し、基材の長手方向に沿う軸線を中心として回転する方向に基材をねじれさせた。これにより、多孔質金属部を有するスパイラル型の基材として、多孔質Ni-Cr部材、及びアルミニウム部材を得た。

[0033] (2) 触媒層の形成

各基材を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した。水酸化ナトリウム水溶液から取り出した各基材を、Niを担持したCeO₂粒子（Ni/CeO₂）が水に分散した触媒スラリー（触媒分散液）に、室温で約0.5～10分間、浸漬した。触媒スラリーから取り出した基材に付着した触媒スラリーを熱風で乾燥して、Ni/CeO₂を含み基材の外表面を覆う触媒層を有する構造体触媒を得た。触媒層の基材1個当たりの付着量は、多孔質Ni-Cr部材において1.1gで、アルミニウム部材において0.33gであった。触媒層の基材の体積1L当たりの付着量は、多孔質Ni-Cr部材において78g/Lで、アルミニウム部材において23g/Lであった。図4は、作製された構造体触媒の一例の写真である。

[0034] Ruを担持したCeO₂粒子（Ru/CeO₂）が水に分散した触媒スラリーを準備し、上記と同様の手順で、Ru/CeO₂を含み基材の外表面を覆う触媒層を有する構造体触媒を得た。触媒層の金属部材1個当たりの付着量は、多孔質Ni-Cr部材において1.1gで、アルミニウム部材において0.33gであった。触媒層の基材の体積1L当たりの付着量は、多孔質Ni-Cr部材において78g/Lで、アルミニウム部材において23g/Lであった。

[0035] 1-2. メタネーション反応試験

実施例1A

ガス入口及びガス出口を有する第一反応管（内径：12mm）に、多孔質Ni-Cr部材、及びNi/CeO₂を含む触媒層を有する3本の構造体触媒を直列に挿入した。第一反応管にガス出口側で配管を介して接続された第二反応管（内径：12mm）に、多孔質Ni-Cr部材、及びRu/CeO₂を含む触媒層を有する3本の構造体触媒を直列に挿入した。第一反応管のガス入口から、二酸化炭素及び水素を含む原料ガス、及び酸素ガスを連続的に導入した。第一反応管から流出したガスを、追加の酸素ガスとともに第二反応管に導入した。第二反応管から流出した生成物ガスにおけるCO₂濃度を定量し、測定結果から、CO₂からメタンへの転化率（CO₂ conversion）を算出した。

on) を求めた。このメタネーション反応試験を、第一反応管及び第二反応管を電気炉で 200°C 又は 100°C で加熱する条件、及び反応管を電気炉で加熱しない条件で、原料ガスにおける二酸化炭素の濃度を変化させながら行った。その他の反応条件は以下のとおりであった。

ガス流量： $3.0\text{ L}/\text{分}$

H_2/CO_2 比： 4.0 (化学量論)

CO_2 濃度： $1 \sim 16$ 体積%

O_2 濃度： 3 体積% (第一反応管及び第二反応管)

[0036] 比較例 1 A

アルミニウム部材、及び Ni/CeO_2 を含む触媒層を有する 3 本の構造体触媒を第一反応管に挿入し、アルミニウム部材、及び Ru/CeO_2 を含む触媒層を有する 3 本の構造体触媒を第二反応管に挿入したこと以外は実施例 1 と同様の反応試験を行った。

[0037] 結果

図 5、図 6 及び図 7 は、 CO_2 conversion と、原料ガスにおける CO_2 濃度との関係を示すグラフである。図 5 は加熱温度が 200°C である反応条件の結果を示し、図 6 は加熱温度が 100°C である反応条件の結果を示し、図 7 は反応管を加熱しない反応条件の結果を示す。スパイラル型の多孔質 $\text{Ni}-\text{Cr}$ 部材を有する構造体触媒 (実施例 1 A) は、スパイラル型の非多孔質のアルミニウム部材を有する構造体触媒 (比較例 1 A) と比較して、有意に高い CO_2 conversion を示した。特に、電気炉による加熱のない反応条件のときに両者の差が大きかった。ここで確認された効果は、触媒量の増加だけから想定される程度を超えるものであり、多孔質金属部材とスパイラル型の形状との組合せによる特異的な作用によって発揮されたといえる。

[0038] 試験 1 B：メタネーション反応

1-1. 構造体触媒

(1) スパイラル型の基材

ニッケルクロム合金の板状の成形体である以下の多孔質金属基板、及び非多孔質のアルミニウム基板を基材として準備した。

多孔質金属基板：

有効面積（比表面積）： $1000 \sim 7000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 、幅：7 mm、長さ：50 mm、平均孔径：0.4～1.0 mm

アルミニウム基板：

幅：7 mm、長さ：50 mm

[0039] 各基材の両端を把持し、基材の長手方向に沿う軸線を中心として回転する方向に基材をねじれさせた。これにより、多孔質金属部を有するスパイラル型の基材として、多孔質Ni-Cr部材、及び非多孔質アルミニウム部材を得た。

(2) 触媒層の形成

基材として多孔質Ni-Cr部材、又は非多孔質アルミニウム部材を用い、Ru/CeO₂を含み基材の外表面を覆う触媒層を、試験1Aと同様の方法で形成して、構造体触媒を得た。Ru/CeO₂におけるRuの含有量は、Ru/CeO₂の質量を基準として10質量%であった。多孔質Ni-Cr部材、及び非多孔質アルミニウム部材のいずれの場合も、触媒層の基材1個当たりの付着量は0.15 gであった。

[0040] 1-3. 粒状触媒

Ruを担持したCeO₂粒子である以下の触媒を石英砂にて希釈した粒状触媒を準備した。

触媒：Ru/CeO₂（Ru含有量：Ru/CeO₂の質量を基準として10質量%）

平均粒径：0.5 mm

触媒量：0.6 g

[0041] 1-2. メタネーション反応試験

実施例1B

ガス入口及びガス出口を有する反応管（内径：8 mm）に、多孔質Ni-

Cr部材、及びNi／CeO₂を含む触媒層を有する4本の構造体触媒を直列に挿入した。4本の構造体触媒の合計の長さは200mmであった。反応管のガス入口から、二酸化炭素、水素、窒素及び酸素を含む原料ガスを連続的に導入した。反応管から流出した生成物ガスにおけるCO₂濃度を定量し、測定結果から、CO₂からメタンへの転化率(CO₂ conversion)を求めた。このメタネーション反応試験を、反応管を150℃、200℃、250℃、300℃、350℃又は400℃に設定された電気炉内で加熱する条件で行った。各ガスの流量は以下のとおりであった。構造体触媒の上流側の圧力、及び構造体触媒の下流側における圧力を測定し、それらの差を圧力損失ΔPとした。

総ガス流量：1000mL／分

CO₂流量：100mL／分（10体積％）

H₂流量：460mL／分（46体積％）

N₂流量：410mL／分（41体積％）

O₂流量：30mL／分（3体積％）

[0042] 比較例1B

アルミニウム部材、及びNi／CeO₂を含む触媒層を有する4本の構造体触媒を反応管に挿入したこと以外は実施例1Bと同様の反応試験を行った。

[0043] 比較例2B

実施例1Bと同じサイズの反応管に、Ni／CeO₂を含む粒状触媒を入れ、長さ200mmの触媒層を形成した。触媒層に含まれるNi／CeO₂の量は0.6gであった。この触媒層によるメタネーション反応試験を、実施例1Bと同様の条件で行った。触媒層の上流側の圧力、及び触媒層の下流側における圧力を測定し、それらの差を圧力損失ΔPとした。

[0044] 結果

図8は、CO₂ conversionと、電気炉の設定温度との関係を示すグラフである。図中のEquilibriumは、各温度における平衡状態でのCO₂の転化率を示す。スパイラル型の多孔質Ni－Cr部材を有する

構造体触媒（実施例 1 B）は、スパイラル型の非多孔質のアルミニウム部材を有する構造体触媒（比較例 1 B）と比較して、有意に高い CO_2 conversion を示した。特に、 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ の低温の反応条件のときに両者の差が大きかった。

[0045] 図 9 は、圧力損失 ΔP と、電気炉の設置温度との関係を示すグラフである。粒状触媒を含む比較例 2 B の触媒層の場合、温度の上昇にともなって圧力損失が増大する傾向があった。一方、スパイラル型の構造体触媒を用いた実施例 1 B の場合、温度にかかわらず圧力損失は実質的に認められなかった。

[0046] 試験 2：ドライ改質反応

2-1. 構造体触媒

(1) スパイラル型の基材

ニッケルクロム合金の板状の成形体である以下の多孔質金属基板、及び非多孔質のステンレス基板を基材として準備した。

多孔質金属基板：

有効面積（比表面積）： $1200 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 、幅：7 mm、長さ：55 mm、厚さ：2.2 mm、平均孔径：0.85 mm

ステンレス基板：

幅：7 mm、長さ：55 mm、厚さ：0.1 mm

[0047] 各基材の両端を把持し、基材の長手方向に沿う軸線を中心として回転する方向に基材をねじれさせた。これにより、多孔質金属部を有するスパイラル型の基材として、多孔質 Ni-Cr 部材、及びステンレス部材を得た。

[0048] (2) 触媒層の形成

各基材を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した。水酸化ナトリウム水溶液から取り出した各基材を、Ni を担持した Al_2O_3 粒子 ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) が水に分散した触媒スラリー（触媒分散液）に、室温で約 0.56～5 分間、浸漬した。触媒スラリーから取り出した基材に付着した触媒スラリーを熱風で乾燥して、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を含み基材の外表面を覆う触媒層を有する構造体触媒を得た。触媒層の基材 1 個当たりの付着量は、多孔質 Ni-Cr 部材

において 93.9 mg で、ステンレス部材において 20.6 mg であった。
触媒層の基材の体積 1 L 当たりの付着量は、多孔質 Ni-Cr 部材において
45 g/L で、ステンレス部材において 10 g/L であった。

[0049] 2-2. ドライ改質反応試験

実施例 2

ガス入口及びガス出口を有する反応管（内径：8 mm）に、多孔質 Ni-Cr 部材、及び Ni/Al₂O₃ を含む触媒層を有する 6 本の構造体触媒を直列に挿入した。反応管のガス入口から、メタン及び二酸化炭素を含む原料ガスを連続的に導入した。反応管から流出した生成物ガスにおけるメタン及び二酸化炭素の濃度を定量し、測定結果から、メタン及び二酸化炭素の転化率を求めた。このドライ改質反応試験を、反応管を電気炉で 550、600℃、650℃、又は 700℃ に加熱する条件で行った。その他の反応条件は以下のとおりであった。

ガス流量：1000 mL/分

CO₂/CH₄ 比：1.2

[0050] 比較例 2

ステンレス部材、及び Ni/Al₂O₃ を含む触媒層を有する 6 本の構造体触媒を反応管に挿入したこと以外は実施例 2 と同様の反応試験を行った。

[0051] 結果

図 10 は、メタンの転化率（CH₄ conversion）と、温度（電気炉の設定温度）との関係を示すグラフである。図 11 は、二酸化炭素の転化率（CO₂ conversion）と、温度（電気炉の設定温度）との関係を示すグラフである。各図中の Equilibrium は、各温度における平衡状態での CH₄ 又は CO₂ の転化率を示す。スパイラル型の多孔質 Ni-Cr 部材を有する構造体触媒（実施例 2）は、スパイラル型の非多孔質のステンレス部材を有する構造体触媒（比較例 2）と比較して、有意に高い CH₄ conversion 及び CO₂ conversion を示した。

[0052] 試験 3：逆シフト反応

3-1. 構造体触媒

(1) スパイラル型の基材

ニッケルクロム合金の板状の成形体である以下の多孔質金属基板、及び非多孔質のステンレス基板を基材として準備した。

多孔質金属基板：

有効面積（比表面積）：3,000～6,000 m²/m³、幅：7 mm、長さ：100 mm、厚さ：1.2 mm、平均孔径：0.51 mm、空孔率：60～98%

アルミニウム基板：

幅：7 mm、長さ：100 mm、厚さ：1.0 mm

[0053] 各基材の両端を把持し、基材の長手方向に沿う軸線を中心として回転する方向に基材をねじれさせた。これにより、多孔質金属部を有するスパイラル型の基材として、多孔質Ni-Cr部材、及びアルミニウム部材を得た。

[0054] (2) 触媒層の形成

各基材を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した。水酸化ナトリウム水溶液から取り出した各基材を、Ruを担持したCeO₂粒子（Ru/CeO₂、Ru：10質量%）が水に分散した触媒スラリー（触媒分散液）に、室温で約0.5～5.0分間、浸漬した。触媒スラリーから取り出した基材に付着した触媒スラリーを熱風で乾燥して、Ru/CeO₂を含み基材の外表面を覆う触媒層を有する構造体触媒を得た。触媒層の基材1個当たりの付着量は、多孔質Ni-Cr部材において1.2 gで、アルミニウム部材において0.4 gであった。触媒層の基材の体積1 L当たりの付着量は、多孔質Ni-Cr部材において160 g/Lで、アルミニウム部材において80 g/Lであった。

[0055] 3-2. 逆シフト反応試験

実施例3

ガス入口及びガス出口を有する反応管（内径：8 mm）に、多孔質Ni-Cr部材、及びRu/CeO₂を含む触媒層を有する2本の構造体触媒を直列

に挿入した。反応管のガス入口から、二酸化炭素、水素及び窒素を含む原料ガスを連続的に導入した。反応管から流出した生成物ガスにおける二酸化炭素の濃度を定量し、測定結果から、二酸化炭素の転化率を求めた。このドライ改質反応試験を、反応管を電気炉で400、450℃、500℃、550℃、又は600℃に加熱する条件で行った。その他の反応条件は以下のとおりであった。

ガス流量：500 mL／分

CO₂／H₂／N₂比：1／1／0.5

[0056] 比較例3

アルミニウム部材、及びRu／CeO₂を含む触媒層を有する2本の構造体触媒を反応管に挿入したこと以外は実施例3と同様の反応試験を行った。

[0057] 結果

図12は、二酸化炭素の転化率（CO₂ conversion）と、温度（電気炉の設定温度）との関係を示すグラフである。図中のEquilibriumは、各温度における平衡状態でのCO₂の転化率を示す。スパイラル型の多孔質Ni－Cr部材を有する構造体触媒（実施例3）は、スパイラル型の非多孔質のアルミニウム部材を有する構造体触媒（比較例3）と比較して、有意に高いCO₂ conversionを示した。

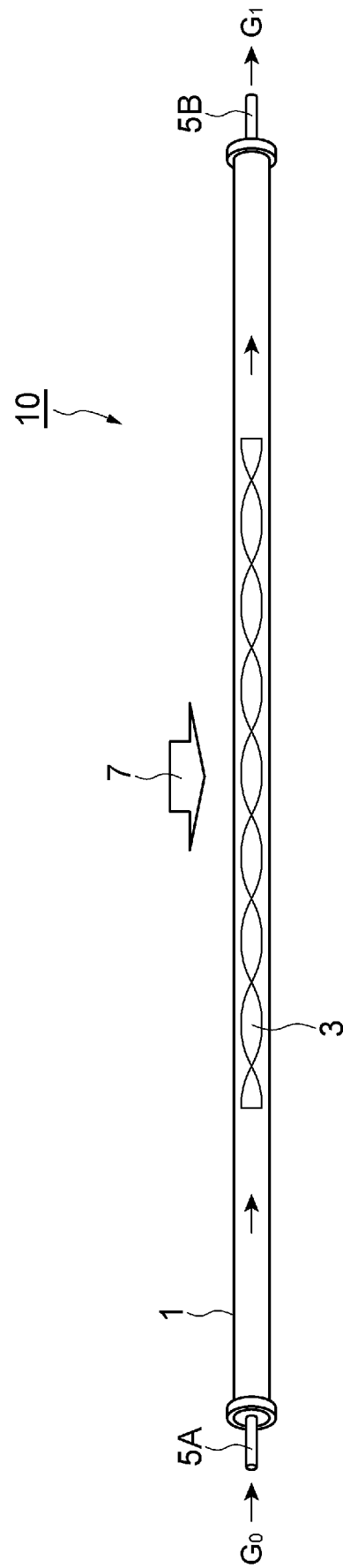
符号の説明

[0058] 1…反応管、3…構造体触媒、7…熱源、10…反応装置、30…基材（板状部）、35…触媒層、G₀…原料ガス、S…外表面、X…軸線。

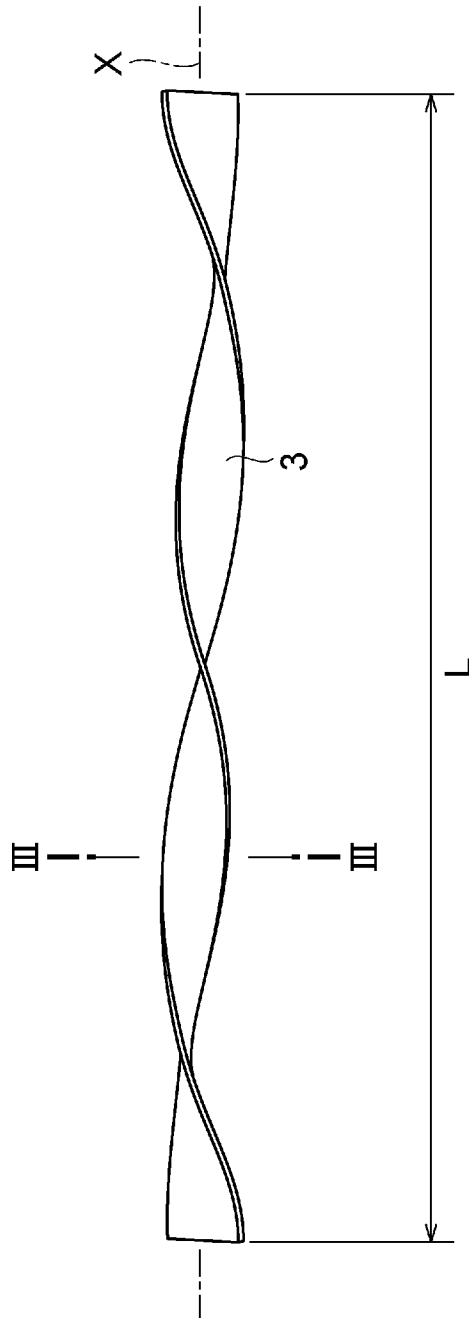
請求の範囲

- [請求項1] 一定の軸線に沿って延在する基材と、
前記基材上に設けられた触媒層と、
を含み、
前記基材が、前記基材の外表面を含む多孔質金属部を有し、前記触媒層が前記多孔質金属部に付着しており、
前記基材が、前記軸線を中心として回転する方向にねじれながら前記軸線に沿って延在している板状部を有する、
構造体触媒。
- [請求項2] 前記触媒層の質量が、前記基材の体積 1 L 当たり 1 g 以上である、
請求項 1 に記載の構造体触媒。
- [請求項3] 前記多孔質金属部の平均孔径が 0.1 mm 以上である、請求項 1 に
記載の構造体触媒。
- [請求項4] 前記触媒層が、前記基材の外表面全体を覆っている、請求項 1 に記
載の構造体触媒。
- [請求項5] 請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の構造体触媒が設けられた反応
管内での気固系反応によって、原料ガスから目的の化合物を生成させ
ることを含み、
前記構造体触媒が、前記軸線が前記反応管の長手方向に平行になる
向きで前記反応管に挿入されている、
化合物を製造する方法。
- [請求項6] 反応管と、
該反応管内に収容された請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の構造
体触媒と、
を具備し、
前記構造体触媒が、前記軸線が前記反応管の長手方向に平行になる
向きで前記反応管に挿入されている、
反応装置。

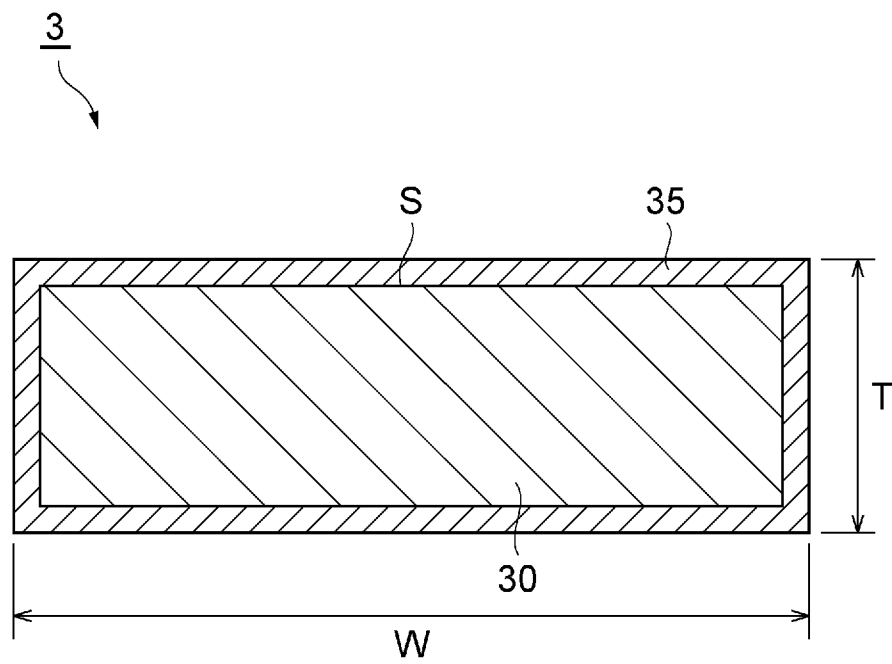
[図1]



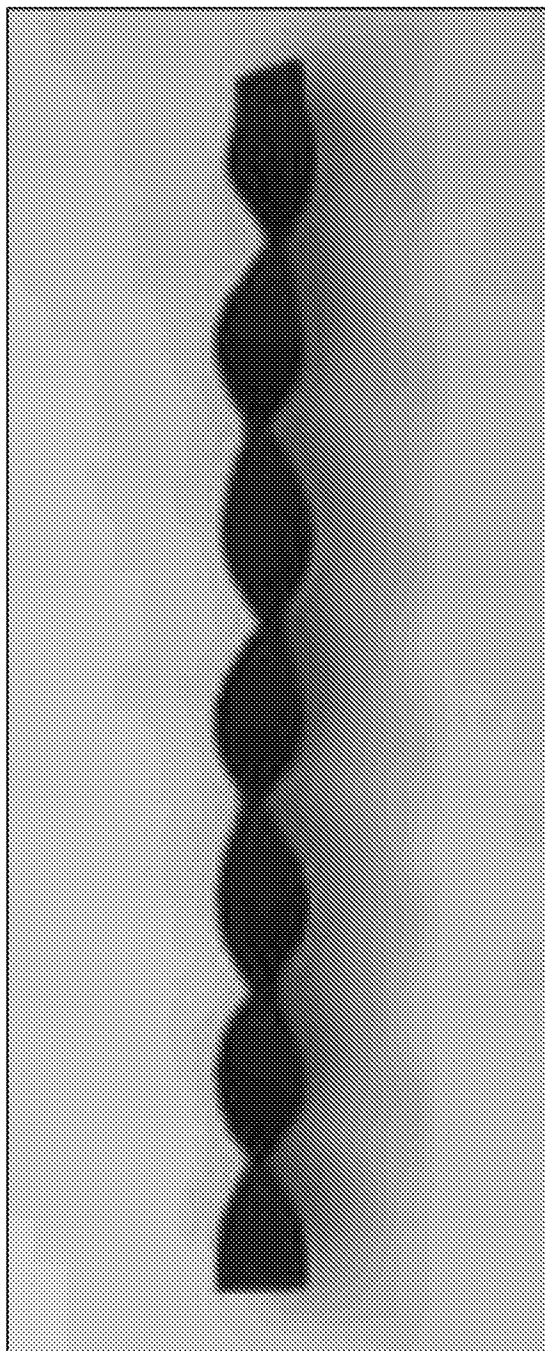
[図2]



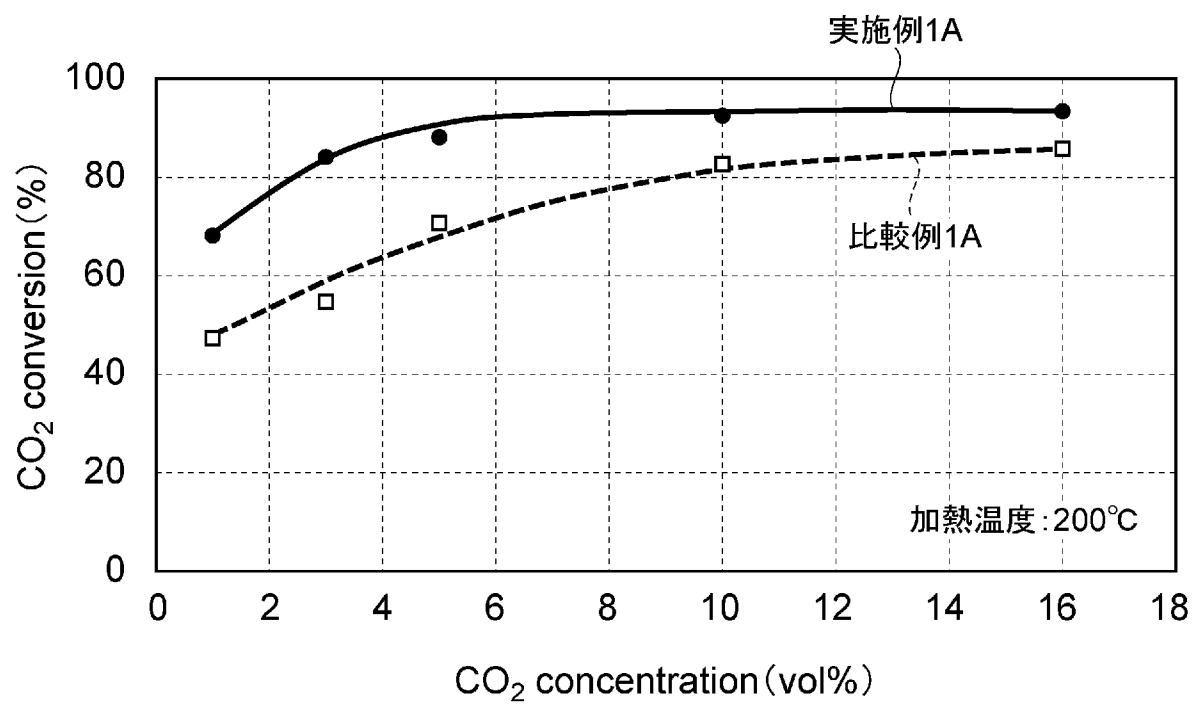
[図3]



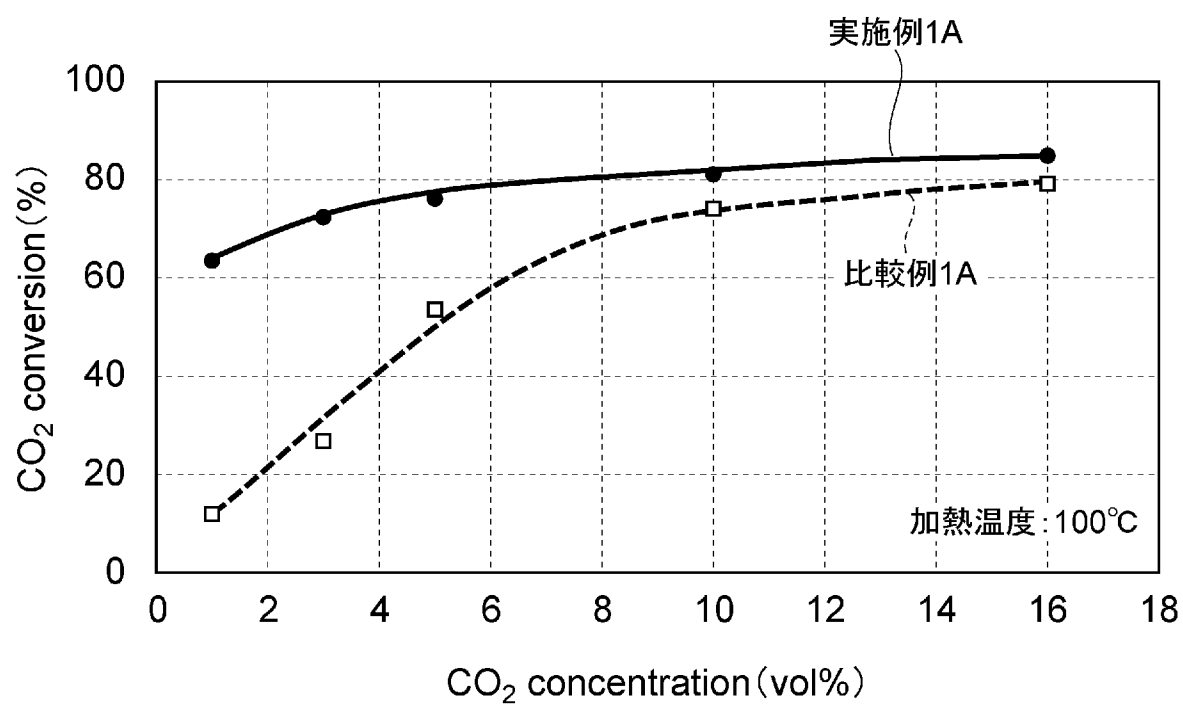
[図4]



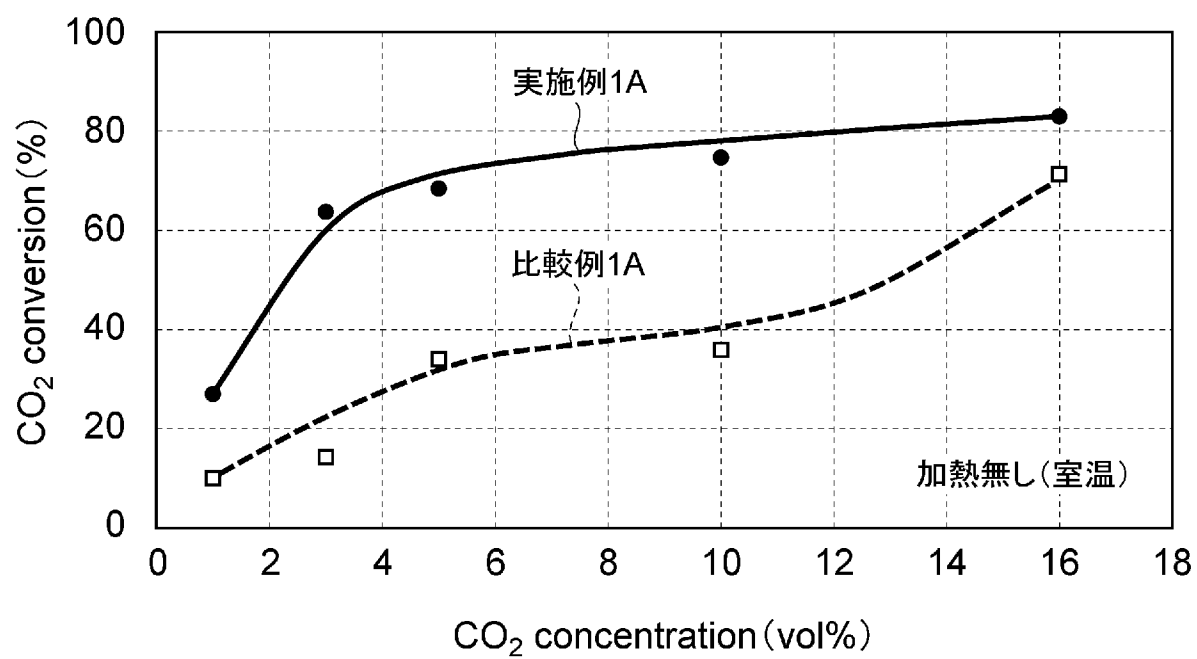
[図5]



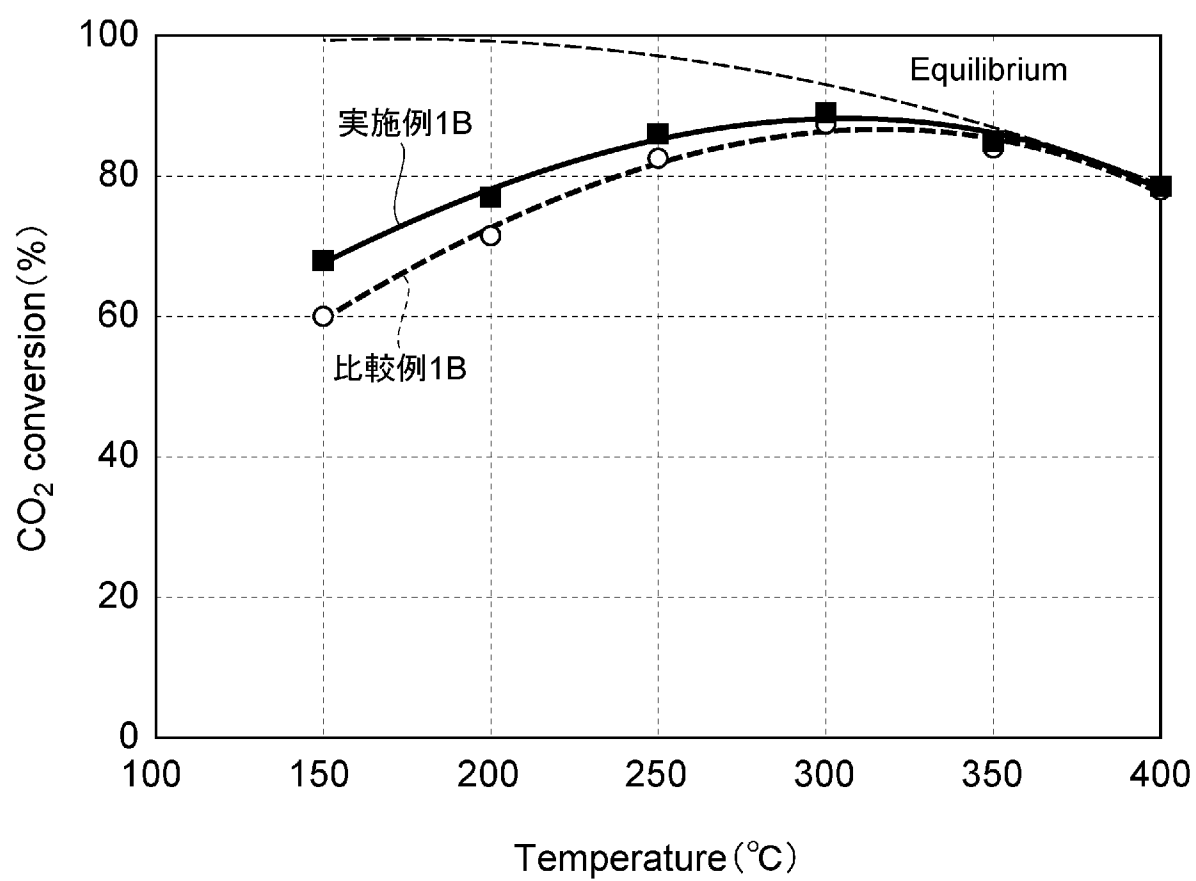
[図6]



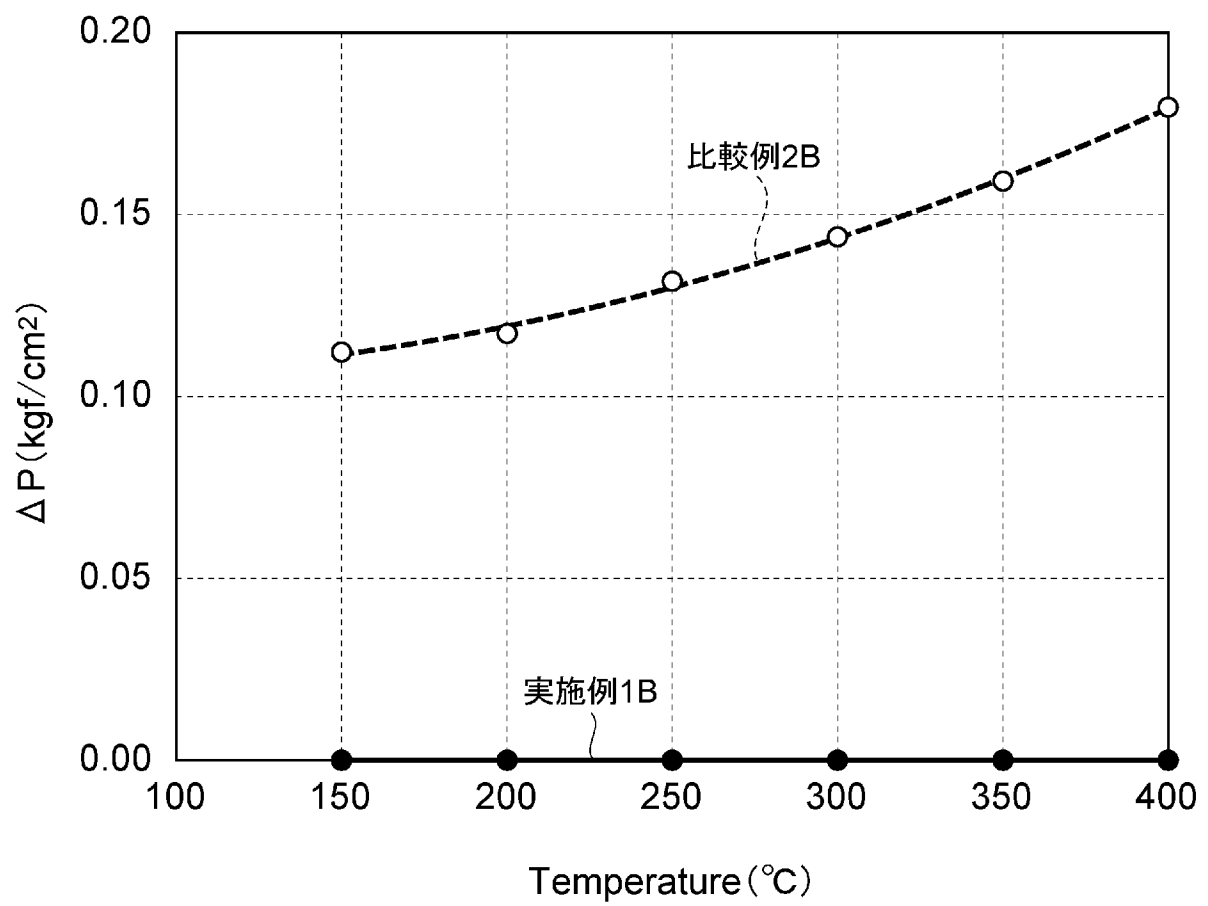
[図7]



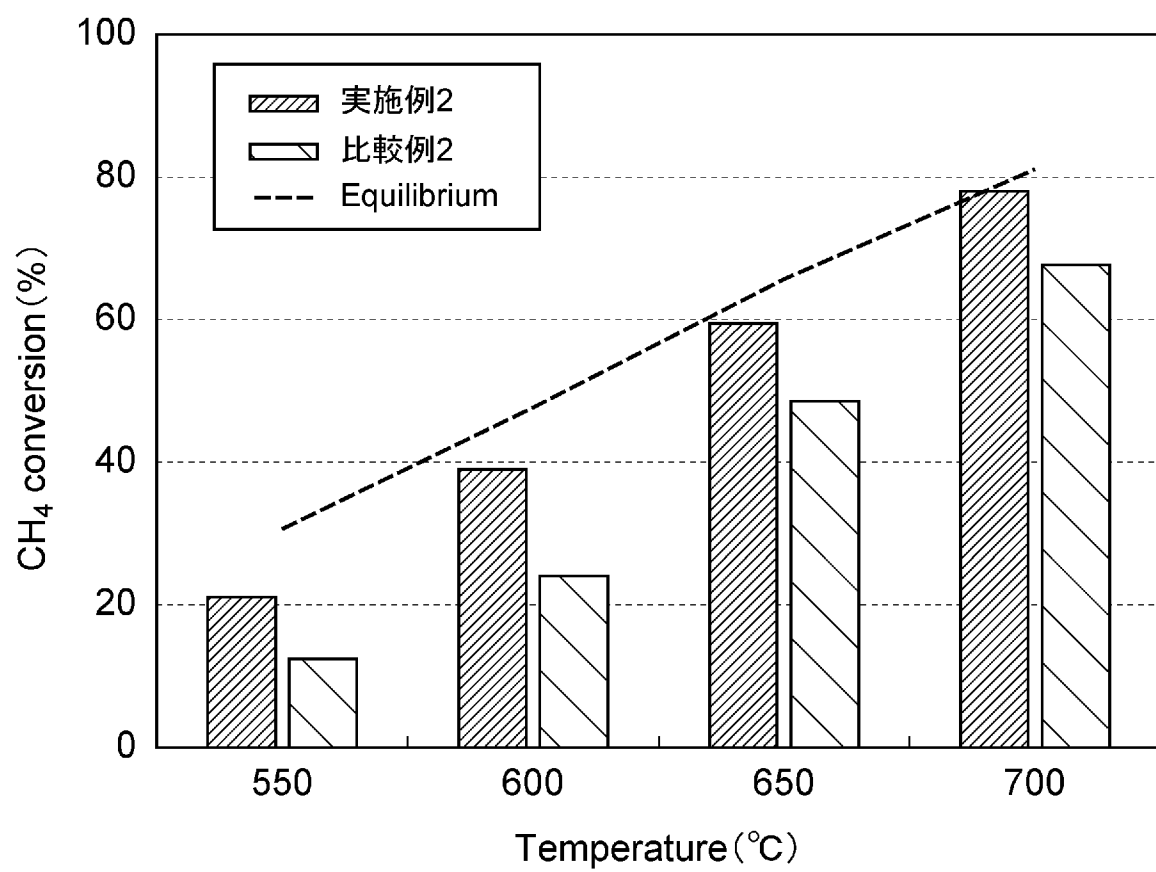
[図8]



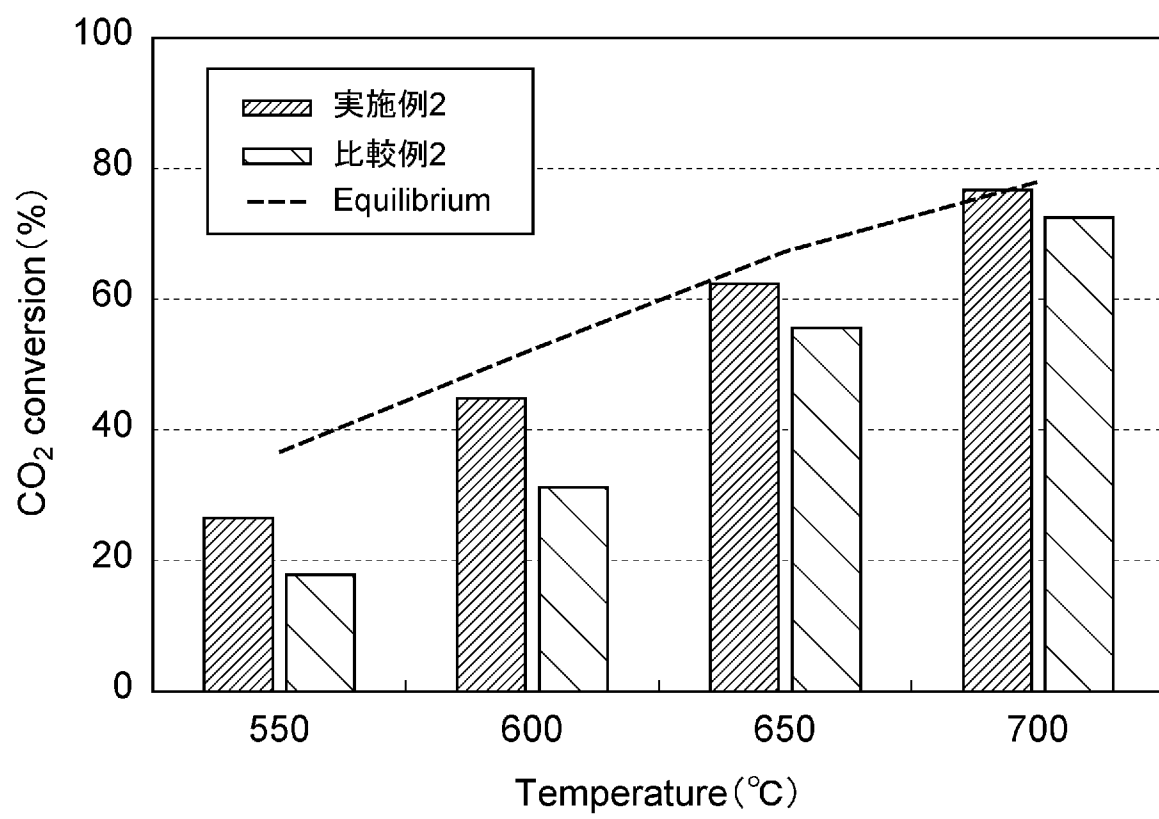
[図9]



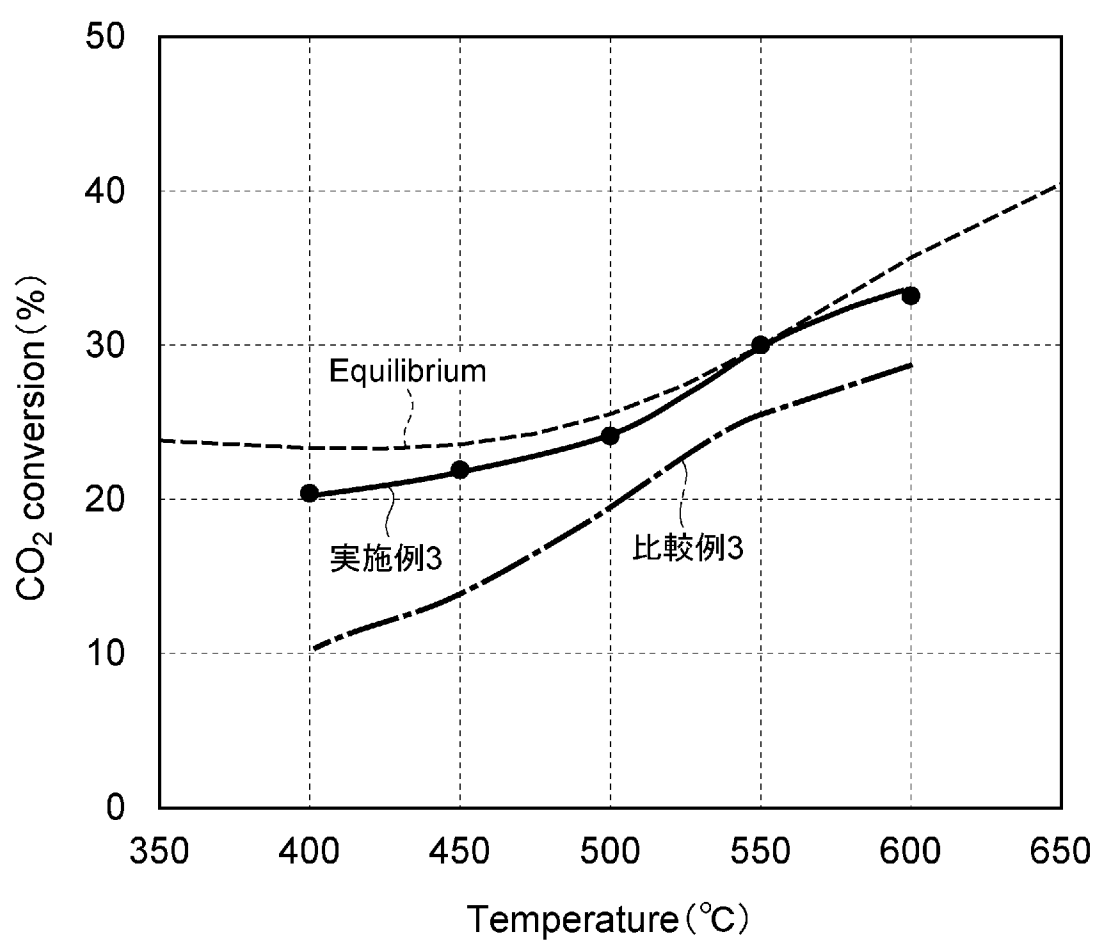
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/020102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 35/54(2024.01)i; **B01J 19/24**(2006.01)i; **B01J 23/63**(2006.01)i; **B01J 23/83**(2006.01)i; **B01J 23/755**(2006.01)i; **B01J 35/60**(2024.01)i; **C01B 3/40**(2006.01)i; **C01B 5/00**(2006.01)i; **C01B 32/40**(2017.01)i; **C07B 61/00**(2006.01)i; **C07C 1/12**(2006.01)i; **C07C 9/04**(2006.01)i

FI: B01J35/54 301Z; B01J35/60 G; B01J23/83 Z; B01J23/63 Z; B01J23/755 M; B01J23/63 M; C01B5/00 Z; C01B3/40; C01B32/40; C07C1/12; C07C9/04; B01J19/24 A; C07B61/00 300

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J35/54; B01J19/24; B01J23/63; B01J23/83; B01J23/755; B01J35/60; C01B3/40; C01B5/00; C01B32/40; C07B61/00; C07C1/12; C07C9/04

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-159266 A (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION SHIZUOKA UNIVERSITY) 05 September 2016 (2016-09-05) claims, paragraphs [0014]-[0045], examples, fig. 1-3	1-6
X	WO 2016/039385 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION SHIZUOKA UNIVERSITY) 17 March 2016 (2016-03-17) paragraphs [0042]-[0062], examples, fig. 3-5	1-6
A	WO 2023/286803 A1 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 19 January 2023 (2023-01-19)	1-6
A	WO 2022/210469 A1 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 06 October 2022 (2022-10-06)	1-6



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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

01 August 2024

Date of mailing of the international search report

13 August 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-261841 A (HITACHI HOMETEC LTD.) 20 September 1994 (1994-09-20)	1-6
A	JP 2012-236182 A (NIPPON SEISEN CO., LTD.) 06 December 2012 (2012-12-06)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/020102

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2016-159266	A	05 September 2016	(Family: none)	
WO	2016/039385	A1	17 March 2016	(Family: none)	
WO	2023/286803	A1	19 January 2023	JP	2023-12391 A
WO	2022/210469	A1	06 October 2022	EP	4316658 A1
				JP	2022-157595 A
JP	6-261841	A	20 September 1994	(Family: none)	
JP	2012-236182	A	06 December 2012	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B01J 35/54(2024.01)i; B01J 19/24(2006.01)i; B01J 23/63(2006.01)i; B01J 23/83(2006.01)i; B01J 23/755(2006.01)i; B01J 35/60(2024.01)i; C01B 3/40(2006.01)i; C01B 5/00(2006.01)i; C01B 32/40(2017.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 1/12(2006.01)i; C07C 9/04(2006.01)i
FI: B01J35/54 301Z; B01J35/60 G; B01J23/83 Z; B01J23/63 Z; B01J23/755 M; B01J23/63 M; C01B5/00 Z; C01B3/40; C01B32/40; C07C1/12; C07C9/04; B01J19/24 A; C07B61/00 300

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））

B01J35/54; B01J19/24; B01J23/63; B01J23/83; B01J23/755; B01J35/60; C01B3/40; C01B5/00; C01B32/40; C07B61/00; C07C1/12; C07C9/04

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1971-2024年
日本国実用新案登録公報1996-2024年
日本国登録実用新案公報1994-2024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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)

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 2016-159266 A（国立大学法人静岡大学）05.09.2016（2016-09-05） 特許請求の範囲，[0014]-[0045]，実施例，[図1]-[図3]	1-6
X	WO 2016/039385 A1（国立大学法人静岡大学）17.03.2016（2016-03-17） [0042]-[0062]，実施例，[図3]-[図5]	1-6
A	WO 2023/286803 A1（三菱重工業株式会社）19.01.2023（2023-01-19）	1-6
A	WO 2022/210469 A1（三菱重工業株式会社）06.10.2022（2022-10-06）	1-6
A	JP 6-261841 A（株式会社日立ホームテック）20.09.1994（1994-09-20）	1-6
A	JP 2012-236182 A（日本精線株式会社）06.12.2012（2012-12-06）	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、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
01.08.2024

国際調査報告の発送日
13.08.2024

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）

壺内 信吾 4Q 3773

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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/JP2024/020102

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2016-159266	A	05.09.2016	(ファミリーなし)			
WO	2016/039385	A1	17.03.2016	(ファミリーなし)			
WO	2023/286803	A1	19.01.2023	JP	2023-12391	A	
WO	2022/210469	A1	06.10.2022	EP	4316658	A1	
				JP	2022-157595	A	
JP	6-261841	A	20.09.1994	(ファミリーなし)			
JP	2012-236182	A	06.12.2012	(ファミリーなし)			