

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7218155号  
(P7218155)

(45)発行日 令和5年2月6日(2023.2.6)

(24)登録日 令和5年1月27日(2023.1.27)

(51)国際特許分類 F I  
C 0 1 B 3/38 (2006.01) C 0 1 B 3/38

請求項の数 9 (全20頁)

(21)出願番号	特願2018-209530(P2018-209530)	(73)特許権者	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
(22)出願日	平成30年11月7日(2018.11.7)	(74)代理人	110000785 S S I P 弁理士法人
(65)公開番号	特開2020-75829(P2020-75829A)	(72)発明者	行本 敦弘 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
(43)公開日	令和2年5月21日(2020.5.21)	(72)発明者	立花 晋也 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
審査請求日	令和3年10月1日(2021.10.1)	審査官	手島 理

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改質装置、改質ガスの製造方法、及び改質システム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

メタン及び二酸化炭素を含むメタン含有ガスから改質ガスを製造するための改質装置であって、

前記メタン含有ガスの改質を行うための改質触媒が充填される触媒層を内部に有する改質反応管と、

前記触媒層のガス入口側の長さ方向に対応する位置における前記改質反応管の外周面に冷却用流体を吹き付けるための吹き付け装置と、を備える

ことを特徴とする、改質装置。

【請求項2】

前記吹き付け装置は、前記メタン含有ガスが流れる第1管と、前記第1管の外側に配置され、前記冷却用流体が流れる第2管とを少なくとも備える多重管を含む

ことを特徴とする、請求項1に記載の改質装置。

【請求項3】

前記第2管は、前記触媒層に熱を供給するための燃焼器を備えた改質炉の燃焼空間に開口しており、

前記改質装置は、前記冷却用流体に含まれる空気が前記燃焼空間に供給するように構成された

ことを特徴とする、請求項2に記載の改質装置。

【請求項4】

前記冷却用流体の温度は、前記触媒層に前記メタン含有ガスが導入された際に固体炭素が析出する第 1 温度以下である

ことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の改質装置。

【請求項 5】

メタン及び二酸化炭素を含むメタン含有ガスから改質ガスを製造するための改質装置であって、

天井によって炉外空間と仕切られる燃焼空間を有する改質炉と、

前記天井を貫通して設けられ、前記燃焼空間に火炎を生じさせるための燃焼器と、

前記炉外空間から前記燃焼空間へと延びるように前記天井を貫通して設けられ、前記メタン含有ガスの改質を行うための改質触媒が充填される触媒層を内部に有する改質反応管と、

前記触媒層のガス入口側の長さ方向に対応する位置における前記改質反応管の外周に捲かれた断熱材と、を備える

ことを特徴とする、改質装置。

【請求項 6】

前記断熱材の厚さは、前記メタン含有ガスが前記触媒層に導入された際に、前記メタン含有ガスの温度が固体炭素が析出する第 1 温度以下となるような厚さに構成される

ことを特徴とする、請求項 5 に記載の改質装置。

【請求項 7】

メタン及び二酸化炭素を含むメタン含有ガスから改質ガスを製造するための改質装置であって、

前記メタン含有ガスの改質を行うための改質触媒が充填される触媒層を内部に有する改質反応管を備え、

前記触媒層は、ガス流れ方向の断面視において、ガス流れ上流側に配置される第 1 触媒層と、前記第 1 触媒層よりもガス流れ下流側に配置される第 2 触媒層とを含み、

前記第 1 触媒層は、前記第 2 触媒層を流れるガスの流れよりも、前記第 1 触媒層を流れるガスの乱流を促進させるように構成され、又は、

前記第 1 触媒層に含まれる第 1 改質触媒の触媒活性は、前記第 2 触媒層に含まれる第 2 改質触媒の触媒活性よりも大きくなっている

ことを特徴とする、改質装置。

【請求項 8】

メタン及び二酸化炭素を含むメタン含有ガスから改質ガスを製造するための改質装置であって、

前記メタン含有ガスの改質を行うための改質触媒が充填される触媒層を内部に有する改質反応管を備え、

前記触媒層は、ガス流れ方向に直交する方向の断面視において、第 1 触媒層と、前記第 1 触媒層によって囲われるように配置される第 2 触媒層とを含み、

前記第 1 触媒層は、前記第 2 触媒層を流れるガスの流れよりも、前記第 1 触媒層を流れるガスの乱流を促進させるように構成され、又は、

前記第 1 触媒層に含まれる第 1 改質触媒の触媒活性は、前記第 2 触媒層に含まれる第 2 改質触媒の触媒活性よりも大きくなっている

ことを特徴とする、改質装置。

【請求項 9】

メタン及び二酸化炭素を含むメタン含有ガスから改質ガスを製造するための改質システムであって、

請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の改質装置であって第 1 改質装置及び第 2 改質装置を含む改質装置と、

前記改質装置へのメタン含有ガス供給システムであって、前記第 1 改質装置に前記メタン含有ガスを供給するための第 1 メタン含有ガス供給システム、及び、前記第 2 改質装置に前記メタン含有ガスを供給するための第 2 メタン含有ガス供給システムを含むメタン含有ガス供給システムと、

10

20

30

40

50

前記第1改質装置に供給される前記メタン含有ガスに水蒸気を追加的に供給するための追加水蒸気供給系統と、

前記第1改質装置で生成した前記改質ガスを前記第2改質装置に供給するための第1改質ガス排出系統と、を備える

ことを特徴とする、改質システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、改質装置、改質ガスの製造方法、及び改質システムに関する。

【背景技術】

【0002】

二酸化炭素を用いたメタンの改質技術に関して、特許文献1に記載の技術が知られている。特許文献1には、ドライリフォーミング反応が記載されている。ドライリフォーミング反応では、1モルのメタンと1モルの二酸化炭素とが反応し、2モルの水素と2モルの一酸化炭素とを含む改質ガスが生成する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特許第5972678号公報（例えば段落0001参照）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、改質は、改質炉（加熱炉）に設置された改質反応管（加熱炉内反応管）にメタンを含むガス（メタン含有ガス）を供給することで行われる。改質反応管の内部をメタン含有ガスが流れる際、改質炉に備えられた燃焼器からの熱供給により、改質反応管の温度が上昇する。改質反応管の内壁部近傍（管壁内部近傍）におけるガス境膜の伝熱抵抗によって、改質反応管の中央部へ熱が伝わりにくくなり、反応管外部から供給される熱が反応管内壁部近傍に蓄積することで、急激に温度が上昇する。そのため、特に管壁内部近傍においてメタン含有ガスに含まれるメタンが熱分解し、固体炭素が析出し易い。

【0005】

固体炭素が改質触媒に析出すると、改質触媒とメタン含有ガスとの接触が妨げられ、触媒反応効率が低下する。また、改質反応器の圧力損失上昇へとつながり、ガス圧の低下は後流プロセスへ影響を及ぼす。また、改質反応が内部で生じる細孔の内外を繋ぐ流路に炭素が析出すると、細孔が閉塞され改質触媒が破壊される可能性がある。そこで、固体炭素の析出を十分に抑制することが好ましい。

【0006】

特に、ドライリフォーミング反応において、水素の製造量を増やすために二酸化炭素の供給量（メタン含有ガスにおける、メタンに対する二酸化炭素の含有割合）を増やすと、メタン含有ガスの比熱が低下する。具体的には例えば、 $600$ 、 $20\text{ kg/cm}^2$ のメタン含有ガス（メタン1モルに対して3モルの水蒸気を含む）において、メタンに対する二酸化炭素の成分割合（モル比）が0.6のとき、比熱は $0.545\text{ kcal/(kg}\cdot\text{ )}$ である。しかし、このメタン含有ガスにおいて、メタンに対する二酸化炭素の成分割合（モル比）が1になると、比熱は $0.505\text{ kcal/(kg}\cdot\text{ )}$ に低下する。なお、上記メタン含有ガスにおいて、メタンに対する二酸化炭素の成分割合（モル比）が0のとき（即ち二酸化炭素を含まない）、比熱は $0.642\text{ kcal/(kg}\cdot\text{ )}$ である。

【0007】

比熱が小さくなれば、同じ熱流束（熱供給速度）であっても、改質反応管の内部においてガス温度上昇の度合いが大きくなる。特に、メタン含有ガスの温度が低い改質触媒の入口（触媒層入口）において顕著であり、管壁内部近傍の中でも特に触媒層入口で固体炭素が析出し易い。そのため、水素製造量の増大と、固体炭素の析出抑制とを両立させた改質

10

20

30

40

50

技術が望まれている。

【0008】

本開示は、これらの課題に鑑みて為されたものであり、本発明の少なくとも一実施形態は、水素製造量の増大と、固体炭素の析出抑制とを両立させた改質装置及び改質システムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

(1) 本発明の少なくとも一実施形態に係る改質装置は、

メタン及び二酸化炭素を含むメタン含有ガスから改質ガスを製造するための改質装置であって、

前記メタン含有ガスの改質を行うための改質触媒が充填される触媒層を内部に有する改質反応管と、

前記触媒層のガス入口側の長さ方向に対応する位置における前記改質反応管の外周面に冷却用流体を吹き付けるための吹き付け装置と、を備える

ことを特徴とする。

【0010】

上記(1)の構成によれば、触媒層に導入されるメタン含有ガス中の二酸化炭素の成分割合を大きくしても、触媒層入口での熱流束低下により急激な温度上昇が抑制でき、メタンの熱分解を抑制できる。これにより、メタン含有ガス中の二酸化炭素の成分割合を大きくしても、水素製造量の増大と、固体炭素の析出抑制とを両立できる。

【0011】

(2) 幾つかの実施形態では、上記(1)の構成において、

前記吹き付け装置は、前記メタン含有ガスが流れる第1管と、前記第1管の外側に配置され、前記冷却用流体が流れる第2管とを少なくとも備える多重管を含む

ことを特徴とする。

【0012】

上記(2)の構成によれば、第1管を流れるメタン含有ガスへの第1管の周囲からの熱伝達を抑制でき、メタン含有ガスの急激な温度上昇を抑制できる。

【0013】

(3) 幾つかの実施形態では、上記(2)の構成において、

前記第2管は、前記触媒層に熱を供給するための燃焼器を備えた改質炉の燃焼空間に開口しており、

前記改質装置は、前記冷却用流体に含まれる空気を前記燃焼空間に供給するように構成された

ことを特徴とする。

【0014】

上記(3)の構成によれば、冷却用流体に含まれる空気をを用いて第1管の周囲の熱伝達を抑制した後、冷却に使用された空気を改質炉の燃焼用酸素の供給源としても利用できる。

【0015】

(4) 幾つかの実施形態では、上記(1)～(3)の何れか1の構成において、

前記冷却用流体の温度は、前記触媒層に前記メタン含有ガスが導入された際に固体炭素が析出する第1温度以下である

ことを特徴とする。

【0016】

上記(4)の構成によれば、メタン含有ガスへの熱流束を十分に低下でき、触媒層入口における固体炭素析出をより確実に抑制できる。

【0017】

(5) 本発明の少なくとも一実施形態に係る改質装置は、

メタン及び二酸化炭素を含むメタン含有ガスから改質ガスを製造するための改質装置であって、

10

20

30

40

50

前記メタン含有ガスの改質を行うための改質触媒が充填される触媒層を内部に有する改質反応管と、

前記触媒層のガス入口側の長さ方向に対応する位置における前記改質反応管の外周面に設けられた断熱材と、を備える

ことを特徴とする。

【0018】

上記(5)の構成によれば、触媒層入口に設置した断熱材によって、メタン含有ガスへの伝熱抵抗を大きくできる。これにより、熱流束低下により急激な温度上昇が抑制でき、メタンの熱分解を抑制できる。この結果、メタン含有ガス中の二酸化炭素の成分割合を大きくしても、水素製造量の増大と、固体炭素の析出抑制とを両立できる。

10

【0019】

(6) 幾つかの実施形態では、上記(5)の構成において、

前記断熱材の厚さは、前記メタン含有ガスが前記触媒層に導入された際に、前記メタン含有ガスの温度が固体炭素が析出する第1温度以下となるような厚さに構成される

ことを特徴とする。

【0020】

上記(6)の構成によれば、メタン含有ガスへの熱流束を十分に低下でき、触媒層入口における固体炭素析出をより確実に抑制できる。

【0021】

(7) 本発明の少なくとも一実施形態に係る改質装置は、

メタン及び二酸化炭素を含むメタン含有ガスから改質ガスを製造するための改質装置であって、

20

前記メタン含有ガスの改質を行うための改質触媒が充填される触媒層を内部に有する改質反応管を備え、

前記触媒層は、ガス流れ方向の断面視において、ガス流れ上流側に配置される第1触媒層と、前記第1触媒層よりもガス流れ下流側に配置される第2触媒層とを含み、

前記第1触媒層は、前記第2触媒層を流れるガスの流れよりも、前記第1触媒層を流れるガスの乱流を促進させるように構成され、又は、

前記第1触媒層に含まれる第1改質触媒の触媒活性は、前記第2触媒層に含まれる第2改質触媒の触媒活性よりも大きくなっている

30

ことを特徴とする。

【0022】

上記(7)の構成によれば、触媒層に導入されるメタン含有ガス中の二酸化炭素の成分割合を大きくしても、触媒層入口での管内壁近傍でのメタン含有ガスへ熱伝達を促進することで、管中央部改質反応(吸熱反応)で温度低下したメタン含有ガスへの伝熱を促進できる。これにより、管内壁近傍の急激な温度上昇が抑制でき、メタンの熱分解を抑制できる。この結果、メタン含有ガス中の二酸化炭素の成分割合を大きくしても、水素製造量の増大と、固体炭素の析出抑制とを両立できる。

【0023】

(8) 本発明の少なくとも一実施形態に係る改質装置は、

メタン及び二酸化炭素を含むメタン含有ガスから改質ガスを製造するための改質装置であって、

40

前記メタン含有ガスの改質を行うための改質触媒が充填される触媒層を内部に有する改質反応管を備え、

前記触媒層は、ガス流れ方向に直交する方向の断面視において、第1触媒層と、前記第1触媒層によって囲われるように配置される第2触媒層とを含み、

前記第1触媒層は、前記第2触媒層を流れるガスの流れよりも、前記第1触媒層を流れるガスの乱流を促進させるように構成され、又は、

前記第1触媒層に含まれる第1改質触媒の触媒活性は、前記第2触媒層に含まれる第2改質触媒の触媒活性よりも大きくなっている

50

ことを特徴とする。

【0024】

上記(8)の構成によれば、触媒層に導入されるメタン含有ガス中の二酸化炭素の成分割合を大きくしても、触媒層入口での管内壁近傍でのメタン含有ガスへ熱伝達を促進することで、管中央部改質反応(吸熱反応)で温度低下したメタン含有ガスへの伝熱を促進できる。これにより、管内壁近傍の急激な温度上昇が抑制でき、メタンの熱分解を抑制できる。この結果、メタン含有ガス中の二酸化炭素の成分割合を大きくしても、水素製造量の増大と、固体炭素の析出抑制とを両立できる。

【0025】

(9)本発明の少なくとも一実施形態に係る改質システムは、

メタン及び二酸化炭素を含むメタン含有ガスから改質ガスを製造するための改質システムであって、

上記(1)~(8)の何れか1に記載の改質装置であって第1改質装置及び第2改質装置を含む改質装置と、

前記改質装置へのメタン含有ガス供給システムであって、前記第1改質装置に前記メタン含有ガスを供給するための第1メタン含有ガス供給システム、及び、前記第2改質装置に前記メタン含有ガスを供給するための第2メタン含有ガス供給システムを含むメタン含有ガス供給システムと、

前記第1改質装置に供給される前記メタン含有ガスに水蒸気を追加的に供給するための追加水蒸気供給システムと、

前記第1改質装置で生成した前記改質ガスを前記第2改質装置に供給するための第1改質ガス排出システムと、を備える

ことを特徴とする。

【0026】

上記(9)の構成によれば、触媒層に導入されるメタン含有ガス中の二酸化炭素の成分割合を大きくしても、平衡における炭素析出温度未滿とすることができ、メタンの熱分解を抑制できる。これにより、メタン含有ガス中の二酸化炭素の成分割合を大きくしても、水素製造量の増大と、固体炭素の析出抑制とを両立できる。特に、第2改質装置には第1改質装置で未反応の二酸化炭素が供給される。この結果、メタンから固体炭素が析出する熱分解反応を抑制でき、水素製造量の更なる増大を図ることができる。

【発明の効果】

【0027】

本発明の少なくとも一実施形態によれば、水素製造量の増大と、固体炭素の析出抑制とを両立させた改質装置及び改質システムを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の一実施形態に係る改質装置を含む改質炉を示す斜視図である。

【図2】図1のA-A線断面図である。

【図3】本発明の一実施形態に係る改質装置近傍におけるガス流れ方向の断面図である。

【図4】本発明の一実施形態に係る改質装置(実施例)における温度と平衡定数との関係を示すグラフである。

【図5】従来の改質装置(比較例)における温度と平衡定数との関係を示すグラフである。

【図6】本発明の二実施形態に係る改質装置近傍におけるガス流れ方向の断面図である。

【図7】本発明の三実施形態に係る改質装置近傍におけるガス流れ方向の断面図である。

【図8】第1触媒層に充填される第1改質触媒の斜視図である。

【図9】第2触媒層に充填される第2改質触媒の斜視図である。

【図10】本発明の四実施形態に係る改質装置近傍におけるガス流れ方向の断面図である。

【図11】本発明の四実施形態に係る改質装置近傍におけるガス流れ方向に直交する方向の断面図である。

【図12】本発明の一実施形態に係る改質システムの系統図である。

10

20

30

40

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0029】

以下、添付図面を参照して本発明の幾つかの実施形態について説明する。ただし、以下に実施形態として記載されている内容又は図面に記載されている内容は、あくまでも例示に過ぎず、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で、任意に変更して実施することができる。また、各実施形態は、2つ以上を任意に組み合わせて実施することができる。さらに、各実施形態において、共通する部材については同じ符号を付すものとし、説明の簡略化のために重複する説明は省略する。

## 【0030】

また、実施形態として記載されている又は図面に示されている構成部品の寸法、材質、形状、その相対的配置等は、本発明の範囲をこれに限定する趣旨ではなく、単なる説明例にすぎない。

例えば、「ある方向に」、「ある方向に沿って」、「平行」、「直角」、「中心」、「同心」或いは「同軸」等の相対的或いは絶対的な配置を表す表現は、厳密にそのような配置を表すのみならず、公差、若しくは、同じ機能が得られる程度の角度や距離をもって相対的に変位している状態も表すものとする。

例えば、「同一」、「等しい」及び「均質」等の物事が等しい状態であることを表す表現は、厳密に等しい状態を表すのみならず、公差、若しくは、同じ機能が得られる程度の差が存在している状態も表すものとする。

例えば、四角形状や円筒形状等の形状を表す表現は、幾何学的に厳密な意味での四角形状や円筒形状等の形状を表すのみならず、同じ効果が得られる範囲で、凹凸部や面取り部等を含む形状も表すものとする。

一方、一の構成要素を「備える」、「具える」、「具備する」、「含む」、又は、「有する」という表現は、他の構成要素の存在を除外する排他的な表現ではない。

## 【0031】

図1は、本発明の一実施形態に係る改質装置1を含む改質炉100を示す斜視図である。改質炉100は、燃焼空間110と、天井101により燃焼空間110とは仕切られて形成される炉外空間111とを備える。また、改質炉100は、メタン及び二酸化炭素を含むメタン含有ガス（例えば、天然ガスと二酸化炭素との混合ガス）から改質ガスを製造するための改質装置1を備える。なお、メタン含有ガスには、メタン及び二酸化炭素に加えて、水蒸気が含まれていてもよい。メタン含有ガスに水蒸気が含まれる場合、メタンに対する水蒸気の量（モル比、 $S/C$ ）は任意であり、 $S/C$ は例えば3以下である。

## 【0032】

改質装置1は、改質反応管10と、吹き付け装置108とを備える。改質反応管10は、メタン含有ガスの改質を行うための改質触媒12a（図3参照）が充填される触媒層12（図3参照）を内部に有するものである。改質反応管10は、燃焼空間110を縦断するように天井101を貫通して、炉外空間111から延びる。また、触媒層12は、詳細は後記するが、燃焼空間110に対応する位置において改質反応管10の内部に配置される。

## 【0033】

燃焼器102は燃焼空間110において火炎102b（図3参照）を生じさせるためのものである。火炎102bは、燃焼器102の内部の燃料流路102a（図3参照）を流れた空気及び燃料の予混合ガスが着火装置（図示しない）により着火されることで、生じる。また、生じた火炎102bにより、燃焼空間110に熱が生じる。生じた熱は、改質反応管10の管壁を介し、改質反応管10の内部に配置された触媒層12に伝達する。これにより、改質反応管10内を流れるメタン含有ガスの改質が行われる。

## 【0034】

吹き付け装置108は、触媒層12のガス入口側の長さ方向に対応する位置における改質反応管10の外周面に冷却用流体（図示の例では空気）を吹き付けるためのものである。吹き付け装置108には、半円形状流路を形成する半円管を含む空気管105が接続さ

10

20

30

40

50

れる。吹き付け装置 108 は、メタン含有ガスが流れる第 1 管 103 a と、第 1 管 103 a の外側に配置され、冷却用流体が流れる第 2 管 103 b ( 図 3 参照 ) とを少なくとも備える多重管 103 を含む。多重管 103 を含むことで、第 1 管 103 a を流れるメタン含有ガスへの第 1 管 103 a の周囲からの熱伝達を抑制でき、メタン含有ガスの急激な温度上昇を抑制できる。

#### 【 0035 】

図 2 は、図 1 の A - A 線断面図である。改質反応管 10 の一部を構成する第 1 管 103 a の内部には空間 11 が形成され、上記の触媒層 12 は空間 11 に配置される。

#### 【 0036 】

空気管 105 の内部に形成される半円形状流路の流路幅 ( 半円管の内径 ) は、第 2 管 103 b の開口部 106 の内径 ( 大きさ ) よりも大きくなっている。従って、空気管 105 は、第 2 管 103 b の開口部 106 の全体を覆うようにして開口部 106 に接続される。そして、第 2 管 103 b の内部は、第 2 管 103 b の上端に形成された開口部 106 を通じて、空気管 105 の内部と連通する。そのため、空気管 105 を流れる空気は、開口部 106 を通じて、第 2 管 103 b の内部に流れ込む。特に、空気は、開口部 106 を通じて第 2 管 103 b の全周に流れ込むため、第 2 管 103 b の内部での空気の偏流が抑制される。

10

#### 【 0037 】

また、第 1 管 103 a の周囲には、天井 101 の一部に円形の開口部 121 が形成される。開口部 121 について、図 3 を参照しながら説明する。

20

#### 【 0038 】

図 3 は、本発明の一実施形態に係る改質装置 1 近傍におけるガス流れ方向の断面図である。図 3 において、改質触媒 12 a 及び触媒層 12 の一部の図示を省略しており、実際には、触媒層 12 は、燃焼空間 110 の高さ方向全域に亘って改質反応管 10 の内部に收容される。

#### 【 0039 】

触媒層 12 の上部には多孔板 15 a が配置される。従って、改質反応管 10 を炉外空間 111 の側から流れてきたメタン含有ガスは、多孔板 15 a を通じて、触媒層 12 に入る。即ち、多孔板 15 a と触媒層 12 との接続部分に触媒層 12 の入口が形成される。触媒層 12 の入口は、図 3 において改質反応管 10 の内部で左右方向全域に亘る。また、触媒層 12 の入口の高さ方向位置と、天井 101 の下面位置とは一致する。従って、触媒層 12 の全部が燃焼空間 110 の内部側に配置される。

30

#### 【 0040 】

第 1 管 103 a の周囲には、天井 101 の一部に開口部 121 が形成される。そして、開口部 121 は、第 2 管 103 b の燃焼空間 110 に形成される。また、第 2 管 103 b は、ガス流れ下流側に向かって窄まる形状を有する。第 2 管 103 b は、触媒層 12 に熱を供給するための燃焼器 102 を備えた改質炉の燃焼空間 110 に開口しており、改質装置 1 は、上記の空気管 105 から第 2 管 103 b に流れ込んだ冷却用流体に含まれる空気を燃焼空間 110 に供給するように構成される。このようにすることで、冷却用流体に含まれる空気をを用いて第 1 管 103 a の周囲の熱伝達を抑制した後、冷却に使用された空気を改質炉の燃焼用酸素の供給源としても利用できる。

40

#### 【 0041 】

改質反応管 10 の内部に收容される触媒層 12 を冷却するための冷却用流体の温度は、触媒層 12 にメタン含有ガスが導入された際に固体炭素が析出する第 1 温度以下である。ここで、例えば一酸化炭素に起因する固体炭素析出を十分に抑制する観点から、第 1 温度は高いことが好ましい。具体的には、メタン含有ガスに含まれる二酸化炭素の含有量によっても異なるため一概にはいえないものの、第 1 温度は、例えば 350 以下、好ましくは 370 以下、より好ましくは 400 以下である。このような温度範囲の冷却用流体でメタン含有ガスを冷却することで、メタン含有ガスへの熱流束を十分に低下でき、触媒層 12 入口における固体炭素析出をより確実に抑制できる。

50



## 【 0 0 4 2 】

触媒層 1 2 に充填される改質触媒 1 2 a は、メタンの改質が可能な任意の触媒成分を含んで構成される。具体的には例えば、改質触媒 1 2 a に含まれる触媒成分としては、ニッケル、酸化ニッケル等のニッケル系触媒、ルテニウムをアルミナに担持させたルテニウム系触媒等の一種又は二種以上が挙げられる。また、改質触媒 1 2 a の形状としては、任意の形状を採用でき、具体的には例えば、円環状（例えば後記する図 9 を参照）にすることができる。

## 【 0 0 4 3 】

以上の構成を備える改質反応管 1 0 によれば、触媒層 1 2 に導入されるメタン含有ガス中の二酸化炭素の成分割合を大きくしても、触媒層 1 2 入口での熱流束低下により急激な温度上昇が抑制でき、メタンの熱分解を抑制できる。これにより、メタン含有ガス中の二酸化炭素の成分割合を大きくしても、水素製造量の増大と、固体炭素の析出抑制とを両立できる。

10

## 【 0 0 4 4 】

図 4 は、本発明の一実施形態に係る改質装置 1（実施例）における温度と平衡定数との関係を示すグラフである。また、図 5 は、従来の改質装置（比較例）における温度と平衡定数との関係を示すグラフである。図 4 及び図 5 に示すグラフは、本発明者らの検討によるシミュレーションに基づいて得られた温度及び平衡定数をプロットしたものである。また、ここでいう従来の改質装置は、本発明の一実施形態に係る改質装置 1 において吹き付け装置 1 0 8 を備えないこと以外は改質装置 1 と同様の構成を有するものである。そして、吹き付け装置 1 0 8 による冷却用流体の吹き付けにより、本発明の一実施形態に係る改質装置 1 では、触媒層 1 2 の入口において、従来の改質装置の触媒層入口における熱流束の約半分になっている。

20

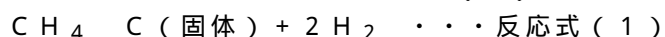
## 【 0 0 4 5 】

図 4 及び図 5 のそれぞれにおいて、プロット A は、触媒層 1 2 の入口における温度及び  $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ （下記反応式（1）参照）の平衡定数  $K_p$  である。プロット A から右方向に連続するプロットは、触媒層 1 2 の入口から 1 0 c m 毎における温度及び平衡定数である。例えば、プロット B は、触媒層 1 2 の入口から 1 0 c m の部分における温度及び平衡定数を示す。なお、温度は、改質反応管 1 0 の管内壁と触媒層 1 2 との接触部分の温度（管壁近傍の触媒層 1 2 の温度）である。また、平衡定数は、触媒層 1 2 の入口及び出口のそれぞれに設けられた温度計及び圧力計により測定される温度及び圧力と、反応速度解析で得られたメタン含有ガス及び改質ガスの組成とに基づいて決定できる。

30

## 【 0 0 4 6 】

メタンの熱分解は、以下の反応式（1）により生じる。



反応式（1）の平衡定数は温度によって変化するため、反応式（1）の炭素析出限界線が、図 4 及び図 5 における破線で示すグラフである。このグラフは、非特許文献 1（J. - W. Snoeck et al., Journal of Catalysis, Volume 169, Issue 1, 1 July 1997, Pages 250 - 262）から引用したものである。破線で示すグラフにおいて、下側領域は固体炭素が析出する領域であり、上側領域は固体炭素が析出しない領域である。

40

## 【 0 0 4 7 】

実施例に相当する図 4 に示すグラフでは、触媒層 1 2 の入口であるプロット A と、触媒層 1 2 の入口から 1 0 c m 下流側のプロット B とは、いずれも、グラフの上側領域に存在した。即ち、メタン含有ガスの温度は、触媒層 1 2 の入口（プロット A）では 6 5 0 °C であった。そして、触媒層 1 2 に入ったメタン含有ガスの温度は急激に上昇して 7 0 0 °C に達した（プロット B）。しかし、プロット A からプロット B までの温度上昇の幅は従来例（図 5 を参照しながら後記する）よりも小さく、固体炭素析出に至るほどの温度幅ではなかった。そして、プロット B からさらにガス流れ下流に向かっても、平衡定数はグラフの下側領域に入り込むことはなく、緩やかに温度が上昇している。従って、本発明の一実施

50

形態に係る改質装置 1 では、触媒層 1 2 において固体炭素の析出が生じないといえる。

【 0 0 4 8 】

一方で、比較例に相当する図 5 に示すグラフでは、触媒層 1 2 の入口でのメタン含有ガスの温度は 6 5 0 であり、プロット A はグラフの上側領域に存在した。しかし、触媒層 1 2 に入ったメタン含有ガスの温度は、上記の図 4 と比べてより急激に上昇して 7 4 0 に達した (プロット B)。この結果、プロット B はグラフの下側領域に入り、触媒層 1 2 において固体炭素が析出すると考えられる。そして、プロット B からさらにガス流れ下流に向かうと、ガス温度は緩やかに上昇し、平衡定数は再度グラフの上側領域に戻る。

【 0 0 4 9 】

これらの図 4 及び図 5 に示すように、触媒層 1 2 の入口から触媒層 1 2 に入った後のメタン含有ガスの温度上昇幅を小さくできれば、触媒層 1 2 での炭素析出を抑制できる。そこで、本発明の一実施形態の改質装置 1 では、触媒層 1 2 の入口において冷却用流体を吹き付けることで、燃焼器 1 0 2 で生じた熱に起因する熱流束の低下が行われている。これにより、触媒層 1 2 の入口におけるメタン含有ガスの急激な温度上昇が抑制され、これにより、メタンの熱分解を抑制できる。

10

【 0 0 5 0 】

特に、メタン含有ガス中の二酸化炭素の成分割合が大きく、比熱が小さくなる場合には、触媒層 1 2 の入口から入った後の温度上昇幅が大きくなる。そこで、このような場合には、冷却用流体の温度を下げたり、冷却用流体の吹き付け量を増加させたりすることで、熱流束の低下量を大きくすればよい。このようにすることで、二酸化炭素の成分割合が大きいメタン含有ガスを用いた場合であっても、触媒層 1 2 での固体炭素の析出を抑制できる。

20

【 0 0 5 1 】

図 6 は、本発明の二実施形態に係る改質装置 2 近傍におけるガス流れ方向の断面図である。改質装置 2 は、上記の改質装置 1 と同様に、メタン及び二酸化炭素を含むメタン含有ガスから改質ガスを製造するためのものである。そして、改質装置 2 は、改質反応管 1 0 と、断熱材 1 3 1 とを備える。改質装置 2 に備えられる改質反応管 1 0 は、上記の改質装置 1 に備えられる改質反応管 1 0 と同様に、メタン含有ガスの改質を行うための改質触媒 1 2 a が充填される触媒層 1 2 を内部に有するものである。

【 0 0 5 2 】

改質装置 2 に備えられる断熱材 1 3 1 は、触媒層 1 2 のガス入口側の長さ方向に対応する位置における改質反応管 1 0 の外周面に設けられたものである。即ち、断熱材 1 3 1 は、改質反応管 1 0 に収容される触媒層 1 2 の入口と断熱材 1 3 1 の上面とが同じ高さ位置になるようにして、改質反応管 1 0 の外周に捲かれる。断熱材 1 3 1 は例えばセラミックを含んで構成される。

30

【 0 0 5 3 】

断熱材 1 3 1 が備えられることで、触媒層 1 2 の入口に設置した断熱材 1 3 1 によって、メタン含有ガスへの伝熱抵抗を大きくできる。これにより、熱流束低下により急激な温度上昇が抑制でき、メタンの熱分解を抑制できる。この結果、メタン含有ガス中の二酸化炭素の成分割合を大きくしても、水素製造量の増大と、固体炭素の析出抑制とを両立できる。

40

【 0 0 5 4 】

断熱材 1 3 1 の厚さ  $d$  は、例えば、メタン含有ガスが触媒層 1 2 に導入された際に、メタン含有ガスの温度が固体炭素が析出する第 1 温度以下となるような厚さに構成される。断熱材 1 3 1 の厚さ  $d$  をこのようにすることで、メタン含有ガスへの熱流束を十分に低下でき、触媒層 1 2 入口における固体炭素析出をより確実に抑制できる。

【 0 0 5 5 】

また、断熱材 1 3 1 の高さ方向長さ  $L$  は、例えば、触媒層 1 2 の高さ方向長さの通常 5 0 % 以下程度、好ましくは 3 0 % 以下程度、より好ましくは 1 0 % 以下程度にすることができる。

50

## 【 0 0 5 6 】

図 7 は、本発明の三実施形態に係る改質装置 3 近傍におけるガス流れ方向の断面図である。改質装置 3 は、上記の改質装置 1 と同様に、メタン及び二酸化炭素を含むメタン含有ガスから改質ガスを製造するためのものである。そして、改質装置 3 は、上記の改質装置 1 と同様に、メタン含有ガスの改質を行うための改質触媒（第 1 改質触媒 1 3 a 及び第 2 改質触媒 1 4 a）が充填される触媒層 1 2 を内部に有する改質反応管 1 0 を備える。

## 【 0 0 5 7 】

ただし、改質装置 3 の改質反応管 1 0 に備えられる触媒層 1 2 は、ガス流れ方向の断面視（図 7 に示す断面視）において、ガス流れ上流側に配置される第 1 触媒層 1 3 と、第 1 触媒層 1 3 よりもガス流れ下流側に配置される第 2 触媒層 1 4 とを含む。第 1 触媒層 1 3 と第 2 触媒層 1 4 との間には、多孔板 1 5 a が配置される。

10

## 【 0 0 5 8 】

第 1 触媒層 1 3 は、第 2 触媒層 1 4 を流れるガスの流れよりも、第 1 触媒層 1 3 を流れるガスの乱流を促進させるように構成される。具体的には、第 1 触媒層 1 3 に充填される第 1 改質触媒 1 3 a の形状等（形状又は大きさのうちの少なくとも一方、以下同じ）は、第 2 触媒層 1 4 に充填される第 2 改質触媒 1 4 a の形状等よりも、流れるガスの乱流を促進させる形状になっている。第 1 改質触媒 1 3 a 及び第 2 改質触媒 1 4 a の各形状等について、図 8 及び図 9 を参照しながら説明する。

## 【 0 0 5 9 】

図 8 は、第 1 触媒層 1 3 に充填される第 1 改質触媒 1 3 a の斜視図である。また、図 9 は、第 2 触媒層 1 4 に充填される第 2 改質触媒 1 4 a の斜視図である。第 1 改質触媒 1 3 a 及び第 2 改質触媒 1 4 a は、いずれも最も長い部分の長さが同程度であり、ほぼ同じ大きさを有する。しかし、第 1 改質触媒 1 3 a は、軸方向に延びる溝を外周面に有する中空の円柱形状を有する一方で、第 2 改質触媒 1 4 a は、外周面が単純な曲面で構成された中空の円柱形状（リング状）を有する。

20

## 【 0 0 6 0 】

このように、第 1 改質触媒 1 3 a の形状等は、第 2 改質触媒 1 4 a の形状等よりも複雑になっている。具体的には、第 1 改質触媒 1 3 a の外表面には複数の凹凸が形成され、外表面が単純な曲面で成形される第 2 改質触媒 1 4 a とは異なり、第 1 改質触媒 1 3 a の形状等は第 2 改質触媒 1 4 a の形状等よりも複雑になっている。そのため、複雑な形状等を有する第 1 改質触媒 1 3 a を充填した第 1 触媒層 1 3 にガスが流れると、第 1 改質触媒 1 3 a よりも単純な形状等を有する第 2 改質触媒 1 4 a を充填した第 2 触媒層 1 4 よりも、流れるガスの乱流が促進される。この結果、特に温度上昇が大きな触媒層 1 2 の入口を含むガス流れ上流側で乱流が促進されることで、ガス流れが触媒層 1 2（具体的には第 1 触媒層 1 3）の内部で複雑になる。これにより、改質反応管 1 0 の管壁内部近傍に形成されるガス境膜を乱すことができ、伝熱抵抗を小さくできる。この結果、触媒層 1 2 の内部で熱拡散が生じやすくなり、管壁内部近傍での温度上昇の程度を抑制できる。このため、メタンの熱分解を抑制できる。

30

## 【 0 0 6 1 】

なお、第 1 改質触媒 1 3 a 及び第 2 改質触媒 1 4 a の形状等は、図示の例に限られず、例えば、触媒手帳（ズードケミー触媒社発行、出版年 2 0 0 1 年）等に記載の触媒を適宜採用できる。

40

## 【 0 0 6 2 】

また、第 1 触媒層 1 3 に含まれる第 1 改質触媒 1 3 a の触媒活性は、第 2 触媒層 1 4 に含まれる第 2 改質触媒 1 4 a の触媒活性よりも大きくなっているようにすることもできる。具体的には、第 1 改質触媒 1 3 a の触媒単位体積あたりの反応速度（ $\text{kmol} / (\text{m}^3 \cdot \text{catalyst} \cdot \text{h})$ ）は、第 2 改質触媒 1 4 a の触媒単位体積あたりの反応速度（ $\text{kmol} / (\text{m}^3 \cdot \text{catalyst} \cdot \text{h})$ ）よりも大きくすることができる。このようにすることで、特に温度上昇が大きな触媒層 1 2 の入口を含むガス流れ上流側において吸熱反応である改質反応を促進でき、触媒層 1 2 の入口から入ったメタン含有ガスの温度を

50

速やかに低下できる。これにより、管壁内部近傍での温度上昇幅を抑制できる。このため、メタンの熱分解を抑制できる。

【0063】

異なる触媒活性を示す第1改質触媒13a及び第2改質触媒14aの成分は特に制限されないが、第1改質触媒13aとしては、例えば上記のルテニウム系触媒が挙げられる。また、第2改質触媒14aとしては、例えば上記のニッケル系触媒が挙げられる。なお、第1改質触媒13a及び第2改質触媒14aが異なる触媒活性を示す場合において、第1改質触媒13aの形状等と第2改質触媒14aの形状等とは同じでもよいし、異なってもよい。

【0064】

このような改質装置3によれば、触媒層12に導入されるメタン含有ガス中の二酸化炭素の成分割合を大きくしても、触媒層12入口での管内壁近傍でのメタン含有ガスへ熱伝達を促進することで、管中央部改質反応(吸熱反応)で温度低下したメタン含有ガスへの伝熱を促進できる。これにより、管内壁近傍の急激な温度上昇が抑制でき、メタンの熱分解を抑制できる。この結果、メタン含有ガス中の二酸化炭素の成分割合を大きくしても、水素製造量の増大と、固体炭素の析出抑制とを両立できる。

【0065】

図10は、本発明の四実施形態に係る改質装置4近傍におけるガス流れ方向の断面図である。改質装置4は、上記の改質装置1~3と同様に、メタン及び二酸化炭素を含むメタン含有ガスから改質ガスを製造するためのものである。改質装置4は、上記の改質装置3と同様に、メタン含有ガスの改質を行うための改質触媒(第1改質触媒13a及び第2改質触媒14a)が充填される触媒層12を内部に有する改質反応管10を備える。触媒層12は、第1触媒層13及び第2触媒層14を含む。ただし、第1触媒層13及び第2触媒層14の配置位置が上記の改質装置4とは異なる。この点について、図11を参照しながら説明する。

【0066】

図11は、本発明の四実施形態に係る改質装置4近傍におけるガス流れ方向に直交する方向の断面図である。触媒層12は、ガス流れ方向に直交する方向の断面視(図11に示す断面視)において、第1触媒層13と、第1触媒層13によって囲われるように配置される第2触媒層14とを含む。第1触媒層13と第2触媒層14との間には、ガス流れ方向に延びる多孔管15b(図10を併せて参照)が配置される。そして、第1触媒層13は、上記の改質装置3の説明した内容と同様に、第2触媒層14を流れるガスの流れよりも、第1触媒層13を流れるガスの乱流を促進させるように構成される。

【0067】

なお、第1触媒層13に充填される第1改質触媒13aは例えば上記の図8に示される形状等を有し、第2触媒層14に充填される第2改質触媒14aは例えば上記の図9に示される形状等を有する。

【0068】

このように、複雑な形状等を有する第1改質触媒13aを充填した第1触媒層13が管壁内部近傍に配置されることで、伝熱抵抗が大きいために温度が急激に上昇し易い管壁内部近傍でのガス流れを乱すことができる。これにより、改質反応管10の管壁内部近傍に形成されるガス境膜を乱すことができ、伝熱抵抗を小さくできる。この結果、触媒層12の内部で熱拡散が生じやすくなり、管壁内部近傍での温度上昇の程度を抑制できる。このため、メタンの熱分解を抑制できる。

【0069】

また、上記の改質装置3と同様に、第1触媒層13に含まれる第1改質触媒13aの触媒活性は、第2触媒層14に含まれる第2改質触媒14aの触媒活性よりも大きくなっているようにすることもできる。このようにすることで、急激に温度が上昇する管壁内部近傍において、吸熱反応である改質反応を促進でき、触媒層12の入口から入ったメタン含有ガスの温度を速やかに低下できる。これにより、管壁内部近傍での温度上昇幅を抑制で

10

20

30

40

50

きる。このため、メタンの熱分解を抑制できる。なお、第1改質触媒13a及び第2改質触媒14aが異なる触媒活性を示す場合において、第1改質触媒13aの形状等と第2改質触媒14aの形状等とは同じでもよいし、異なってもよい。

【0070】

このような改質装置3によれば、触媒層12に導入されるメタン含有ガス中の二酸化炭素の成分割合を大きくしても、触媒層12入口での管内壁近傍でのメタン含有ガスへ熱伝達を促進することで、管中央部改質反応（吸熱反応）で温度低下したメタン含有ガスへの伝熱を促進できる。これにより、管内壁近傍の急激な温度上昇が抑制でき、メタンの熱分解を抑制できる。この結果、メタン含有ガス中の二酸化炭素の成分割合を大きくしても、水素製造量の増大と、固体炭素の析出抑制とを両立できる。

10

【0071】

図12は、本発明の一実施形態に係る改質システム200の系統図である。改質システム200は、メタン及び二酸化炭素を含むメタン含有ガスから改質ガスを製造するためのものである。ただし、図12に示す例では、メタン含有ガス（追加水蒸気供給系統211を通じた水蒸気の追加前（後記する））には、水蒸気も含まれている。水蒸気の含有量は、メタンに対する成分割合（モル比。S/C）として、例えば2.5である。

【0072】

改質システム200は、第1改質装置1A、第2改質装置1B及び第3改質装置1Cを含む改質装置1と、メタン含有ガス供給系統210（第1メタン含有ガス供給系統201、第2メタン含有ガス供給系統202及び第3メタン含有ガス供給系統203）と、追加水蒸気供給系統211と、第1改質ガス排出系統221とを備える。なお、改質システム200では、改質装置1に代えて、又は改質装置1とともに、上記の改質装置2, 3, 4のうちの少なくとも何れか1つの改質装置が備えられてもよい。

20

【0073】

メタン含有ガス供給系統210は、メタン含有ガス供給源（図示しない）に接続され、メタン含有ガス供給源から改質装置1にメタン含有ガスを供給するためのものである。メタン含有ガス供給系統210は、第1改質装置1Aにメタン含有ガスを供給するための第1メタン含有ガス供給系統201、第2改質装置1Bにメタン含有ガスを供給するための第2メタン含有ガス供給系統202、及び第3改質装置1Cにメタン含有ガスを供給するための第3メタン含有ガス供給系統203を含む。

30

【0074】

第1メタン含有ガス供給系統201、第2メタン含有ガス供給系統202及び第3メタン含有ガス供給系統203は一部重複しており、これらの重複部分から分岐して第1メタン含有ガス供給系統201に第1改質装置1Aが接続される。また、残りの重複部分から分岐して、第2メタン含有ガス供給系統202には第2改質装置1Bが、第3メタン含有ガス供給系統203には第3改質装置1Cが接続される。なお、第1改質装置1A、第2改質装置1B及び第3改質装置1Cには、メタン含有ガスが等しい流量でそれぞれ供給される。

【0075】

追加水蒸気供給系統211は、第1改質装置1Aに供給されるメタン含有ガスに水蒸気を追加的に供給するための系統である。追加水蒸気供給系統211は、第1メタン含有ガス供給系統201のうち、第2メタン含有ガス供給系統202及び第3メタン含有ガス供給系統203とは重複していない部分に接続される。従って、第1改質装置1Aには、第2改質装置1B及び第3改質装置1Cよりも多い量の水蒸気が供給される。具体的には例えば、第1改質装置1Aに供給されるメタン含有ガスにおいて、メタンに対する水蒸気の成分割合が例えば3になるように、水蒸気が追加的に供給される。

40

【0076】

第1改質ガス排出系統221は、第1改質装置1Aで生成した改質ガス及び未反応のメタン含有ガス（二酸化炭素及び水蒸気を含む）を第2改質装置1Bに供給するための系統である。第1改質ガス排出系統221は、第2メタン含有ガス供給系統202に接続され

50

る。また、第2改質ガス排出系統222は、第1改質装置1A及び第2改質装置1Bで生成した改質ガス及び未反応のメタン含有ガス（二酸化炭素及び水蒸気を含む）を第3改質装置1Cに供給するための系統である。第2改質ガス排出系統222は、第3メタン含有ガス供給系統203に接続される。そして、第3改質ガス排出系統223は、第1改質装置1A、第2改質装置1B及び第3改質装置1Cで生成した改質ガス及び未反応のメタン含有ガス（二酸化炭素及び水蒸気を含む）を図示しないガスホルダに供給するための系統である。

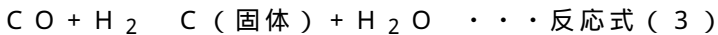
【0077】

改質システム200は、システム全体として、改質装置1に供給する水蒸気の物質量を、改質装置1に供給するメタン含有ガスのS/Cが例えば2.5以下、好ましくは2.3以下、より好ましくは2.1以下、また、その下限は、例えば1以上、好ましくは1.5以上、より好ましくは1.7以上になるように構成される。

10

【0078】

改質装置1における固体炭素の析出は、上記のように、メタンの熱分解（反応式（1）参照）に起因する。また、例えばメタン含有ガスに一酸化炭素が含まれている場合のほか、第1改質装置1Aでの改質に伴い生成した一酸化炭素が供給される第2改質装置1B及び第3改質装置1Cでは、以下の反応式（2）及び（3）に基づく固体炭素析出の可能性がある。ただし、メタン含有ガスには上記のように二酸化炭素が含まれるため、通常は、反応式（2）の正反応（固体炭素が析出する反応）は生じにくい。



20

【0079】

改質ガス流れで1段目（最上流）である第1改質装置1Aに対しては、追加水蒸気供給系統211を通じて、追加的に水蒸気の供給が行われる。これにより、水蒸気（水）の分圧を高めて上記反応式（3）の逆反応を促し、第1改質装置1Aでの炭素析出を抑制できる。一方で、第2改質装置1B及び第3改質装置1Cでは、本発明の一実施形態では、水蒸気の追加は行われない。

【0080】

そして、3つの改質装置1に分散させてメタン含有ガスを供給し、1段目の第1改質装置1Aにのみに水蒸気を追加供給することで、1段目は高S/C（例えばS/C=3）とし、システム全体としては、S/Cを低下させることができる（例えばS/C=2）。そのため、上記のように、メタン含有ガスのS/Cを低くしつつ、第1改質装置1Aに対してのみ水蒸気をすることで、システム全体のS/Cを2.5以下にできる。これにより、炭素析出を抑制し、かつ、水蒸気量を削減できる。

30

【0081】

一方で、2段目である第2改質装置1Bに対しては、水蒸気を追加的に供給してもよいが、上記の例では追加的な水蒸気供給は行われない。これは、1段目の第1改質装置1Aにおいて生成した改質ガスが第2改質装置1Bに供給されるため、水蒸気量が少なくても炭素析出が抑制されるためである。即ち、第2改質装置1Bでは水素が多いため、上記の反応式（1）の正反応が進行しにくく、これにより、炭素析出が抑制される。

40

【0082】

なお、水素が多いため、上記の反応式（3）の正反応が進行する可能性もある。しかし、第2改質装置1Bにはメタン含有ガスに含まれる水蒸気が供給されるため、水蒸気分圧が高くなっている。そのため、反応式（3）の正反応は進行しにくく、反応式（3）の正反応に由来する炭素析出は抑制される。

【0083】

また、第1改質装置1Aで生成した改質ガスには一酸化炭素が含まれ得る。このため、第1改質装置1Aで生成した改質ガスが供給される第2改質装置1Bでは、反応式（2）の正反応が進行することが考えられる。しかし、上記のように、メタン含有ガスには二酸化炭素が含まれることから、反応式（2）の正反応（固体炭素が析出する反応）は進行し

50

にくい。このため、反応式(2)に示すような一酸化炭素の不均化反応に起因する固体炭素析出が抑制される。

【0084】

なお、一酸化炭素の不均化反応は、ガス温度が低下することで生じ易くなる。そこで、改質装置1の触媒層12に導入されるメタン含有ガスの温度は、触媒層12にガス(メタン含有ガス、改質ガス等)が導入された際に固体炭素が析出する第2温度以上にすることが好ましい。

【0085】

そして、3段目である(改質ガス流れで最下流)第3改質装置1Cに対しても、水蒸気を追加的に供給してもよいが、上記の例では追加的な水蒸気供給は行われぬ。これは、3段目の第3改質装置1Cには1段目の第1改質装置1A及び2段目の第2改質装置1Bからの改質ガスが供給されるため、水素の分圧が他の改質装置1と比べて最も高くなっているためである。そのため、3段目の第3改質装置1Cに対しても水蒸気を追加供給せずとも、炭素析出を抑制できる。

10

【0086】

なお、第3改質装置1Cには、1段目の第1改質装置1A及び2段目の第2改質装置1Bでの改質により生成した一酸化炭素が供給されるため、他の改質装置1と比べて一酸化炭素の分圧が高くなる。そのため、上記の反応式(2)の正反応が進行する可能性もある。しかし、第3改質装置1Cにはメタン含有ガスに含まれる二酸化炭素が供給されるため、二酸化炭素の分圧が高くなっている。そのため、反応式(2)の正反応は進行しにくく、反応式(2)の正反応に由来する炭素析出は抑制される。また、第3改質装置1Cにおいてもガス温度は十分に高いことから、上記のように、一酸化炭素の不均化反応に起因する固体炭素析出が抑制される。

20

【0087】

以上のような改質システム200によれば、触媒層12に導入されるメタン含有ガス中の二酸化炭素の成分割合を大きくしても、平衡における炭素析出温度未満とすることができ、メタンの熱分解を抑制できる。これにより、メタン含有ガス中の二酸化炭素の成分割合を大きくしても、水素製造量の増大と、固体炭素の析出抑制とを両立できる。特に、第2改質装置1Bには第1改質装置1Aで未反応の二酸化炭素が供給される。この結果、メタンから固体炭素が析出する熱分解反応を抑制でき、水素製造量の更なる増大を図ることができる。

30

【符号の説明】

【0088】

1, 2, 3, 4 改質装置

1A 第1改質装置

1B 第2改質装置

1C 第3改質装置

10 改質反応管

11 空間

12 触媒層

12a 改質触媒

13 第1触媒層

13a 第1改質触媒

14 第2触媒層

14a 第2改質触媒

15a 多孔板

15b 多孔管

100 改質炉

101 天井

102 燃焼器

40

50

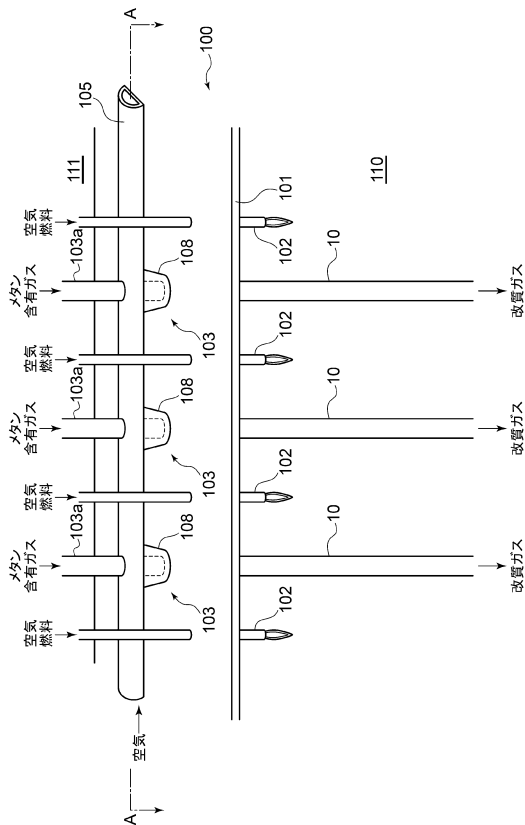
- 102 a 燃料流路
- 102 b 火炎
- 103 多重管
- 103 a 第1管
- 103 b 第2管
- 105 空気管
- 106, 121 開口部
- 108 装置
- 110 燃焼空間
- 111 炉外空間
- 131 断熱材
- 200 改質システム
- 201 第1メタン含有ガス供給系統
- 202 第2メタン含有ガス供給系統
- 203 第3メタン含有ガス供給系統
- 210 メタン含有ガス供給系統
- 211 追加水蒸気供給系統
- 221 第1改質ガス排出系統
- 222 第2改質ガス排出系統
- 223 第3改質ガス排出系統

10

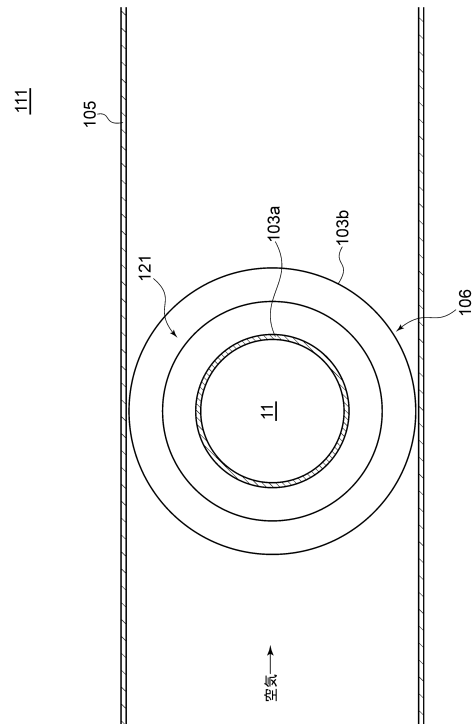
20

【図面】

【図1】



【図2】



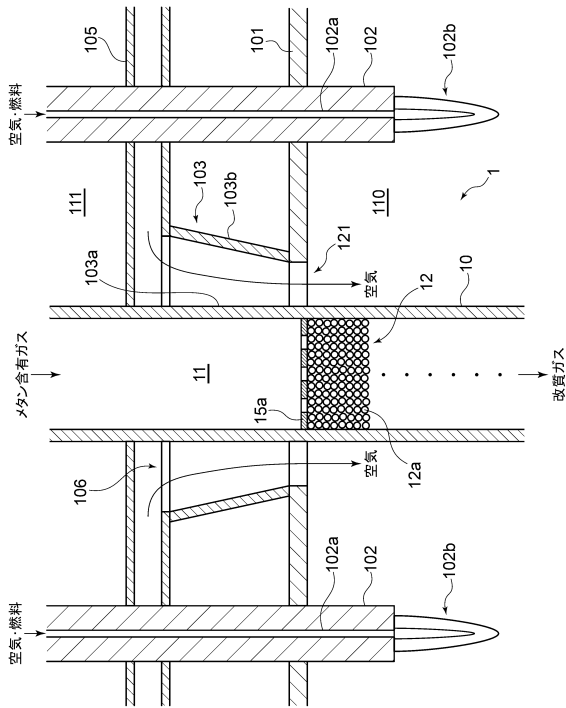
30

40

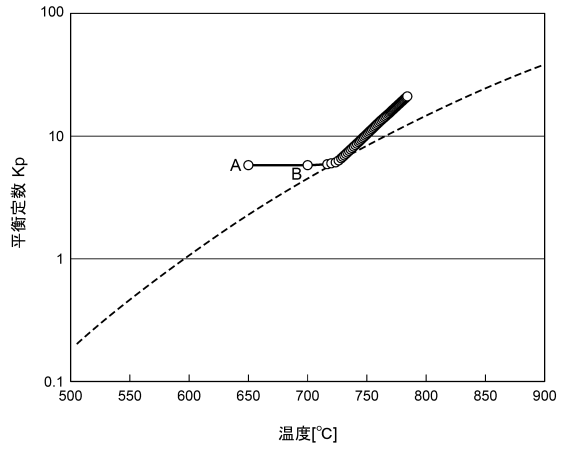
50



【図 3】



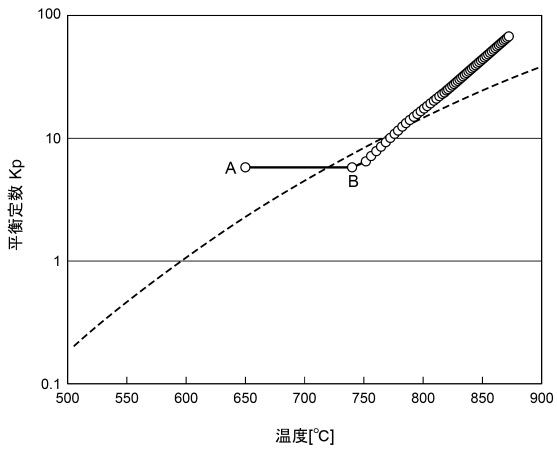
【図 4】



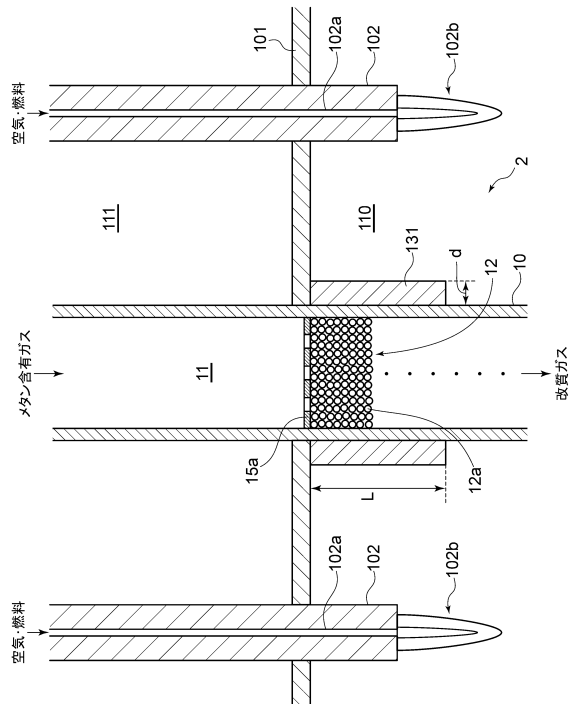
10

20

【図 5】



【図 6】

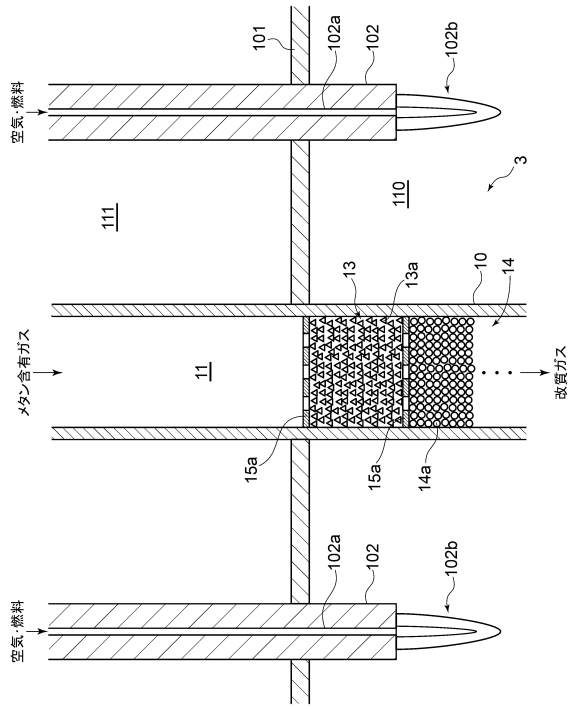


30

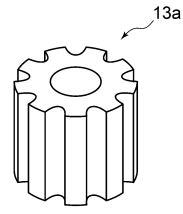
40

50

【図 7】



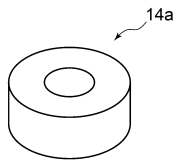
【図 8】



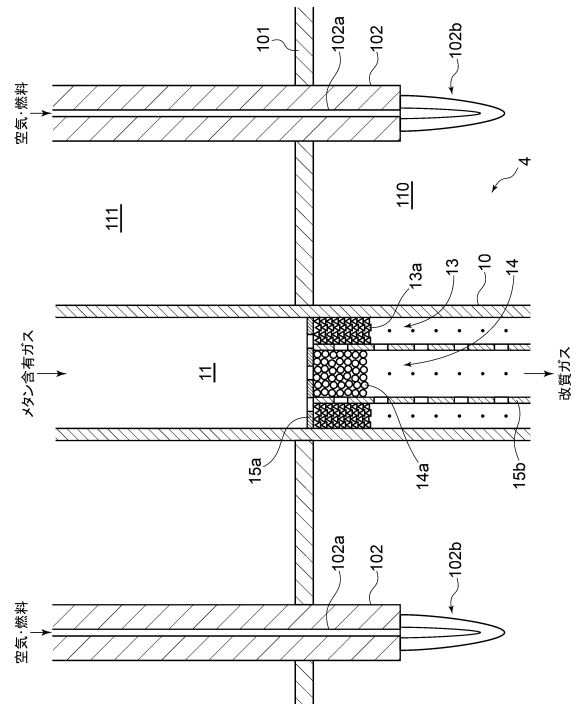
10

20

【図 9】



【図 10】

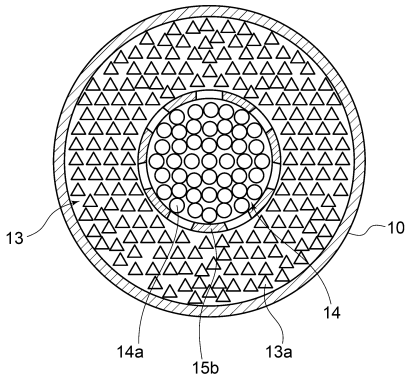


30

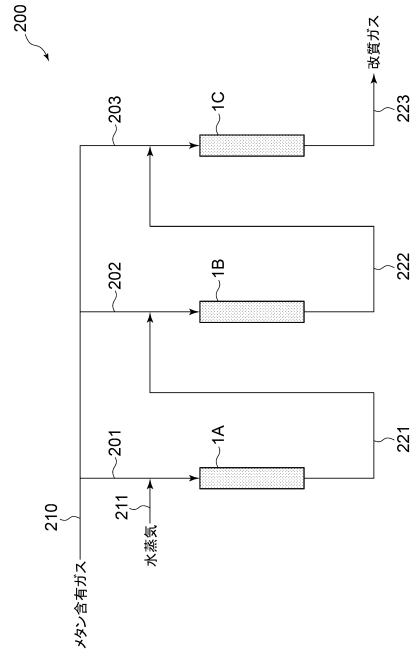
40

50

【図 1 1】



【図 1 2】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭61-222903(JP,A)  
特開平04-214001(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C01B 3/38