(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
2023年11月2日(02.11.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/210125 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 1/12 (2006.01) *C25B 3/03* (2021.01)
C07C 2/84 (2006.01) *C25B 3/26* (2021.01)
C07C 9/04 (2006.01) *C25B 9/00* (2021.01)
C07C 9/06 (2006.01) *C25B 1/042* (2021.01)
C07C 9/08 (2006.01) *C25B 1/23* (2021.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/005853

(22) 国際出願日： 2023年2月17日(17.02.2023)

(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 2022-072008 2022年4月26日(26.04.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社日立製作所(**HITACHI, LTD.**) [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目６番６号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 軍司 章(**GUNJI Akira**); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目６番６号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).

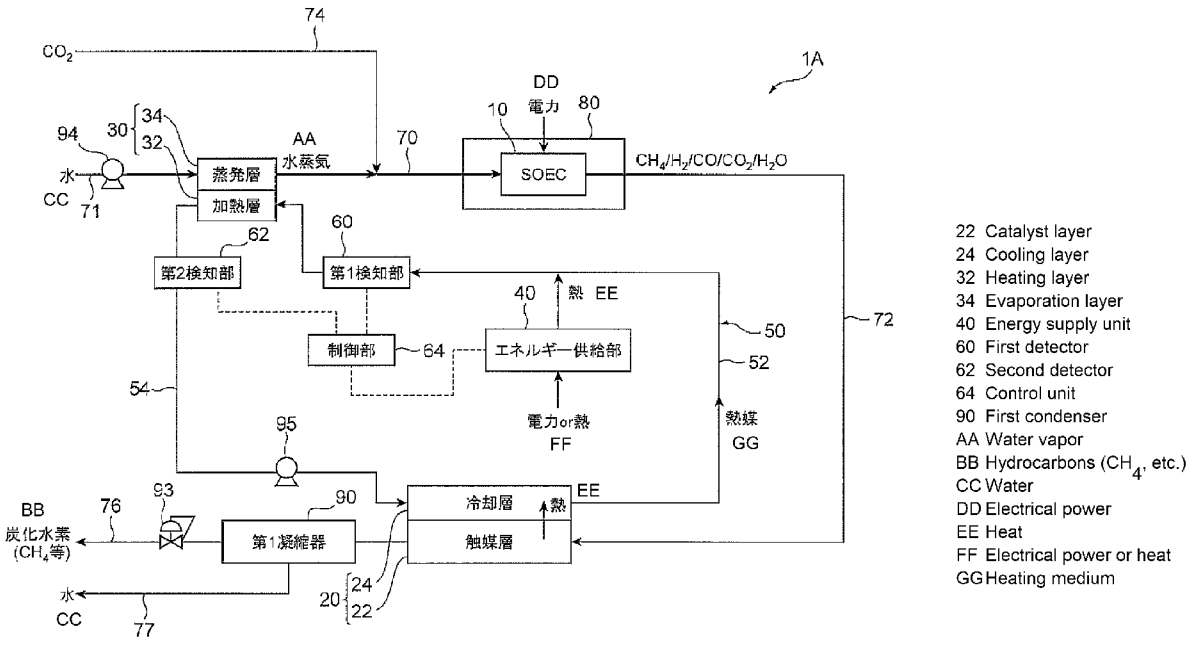
(74) 代理人: 弁理士法人平木国際特許事務所(**HIRAKI & ASSOCIATES**); 〒1056232 東京都港区愛宕二丁目５－１ 愛宕グリーンヒルズＭＯＲＩタワー３２階 Tokyo (JP).

(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,

(54) **Title:** SYSTEM FOR PRODUCING HYDROCARBONS

(54) 発明の名称： 炭化水素製造システム

図１



(57) **Abstract:** Provided is a system for producing hydrocarbons, the system enabling stable operational control of both a catalytic reactor for generating hydrocarbons and a solid oxide electrolysis cell for performing high-temperature electrolysis. This system for producing hydrocarbons comprises: a solid oxide electrolysis cell for generating a gas containing methane, hydrogen, and carbon monoxide from a gas containing water vapor and carbon dioxide; a catalytic reactor for generating hydrocarbons from the gas generated by the solid oxide electrolysis cell; an evaporator for inducing formation of water vapor using heat from when the hydrocarbons are generated in the catalytic reactor; and an energy supply device

WO 2023/210125 A1

[続葉有]

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, 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:

一　国際調査報告(条約第21条(3))

for supplying thermal energy for generating the water vapor directly or indirectly to the evaporator.

(57) 要約:炭化水素を生成する触媒反応器と高温電解を行う固体酸化物形電解セルの双方の安定した運転の制御を可能とする炭化水素製造システムを提供する。炭化水素製造システムは、水蒸気と二酸化炭素を含有するガスから、メタンと水素と一酸化炭素とを含有するガスを生成する固体酸化物形電解セルと、前記固体酸化物形セルで生成した前記ガスから炭化水素を生成する触媒反応器と、前記触媒反応器において前記炭化水素が生成されるときの熱を利用して前記水蒸気を発生させる蒸発器と、前記水蒸気を生成するための熱エネルギーを、前記蒸発器に、直接又は間接的に供給するエネルギー供給装置と、を備える。

明　細　書

発明の名称 ： 炭化水素製造システム

技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素製造システムに関する。

背景技術

[0002] 地球温暖化抑制のため、二酸化炭素排出量の低減が求められており、再生可能エネルギーを利用した発電システムの導入拡大が求められている。しかしながら、再生可能エネルギーとして例えば太陽光や風力等を利用した場合、天候により発電量が大きく変動することがある。このため、その変動を補うためにエネルギーの貯蔵が必要となる。数日や数か月単位での長期のエネルギー貯蔵のためには、エネルギー密度の観点から化学エネルギーへの変換が有用である。変換する化学種として、エネルギー密度が高く、貯蔵、運搬、利用などインフラが整っているメタン、エタン、プロパン、メタノールなどの炭化水素が有望な候補として挙げられる。

[0003] 例えば特許文献１では、メタネーションの反応熱で水を加熱し、加熱した水を水蒸気電解の供給原料として利用することが記載されている。同様に非特許文献１では、メタネーションの反応熱で直接水蒸気を発生させ、その水蒸気を利用して水蒸気電解し、得られた水素をメタネーション反応器に戻すシステムを検討している。

[0004] また、特許文献２では、メタネーション反応工程を複数に分け、原料を後段の反応工程にバイパスさせることで、温度上昇を抑制している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表２０１５－５１３５３１号公報

特許文献2：特開２０１８－１３５２８３号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Ｆｕｅｌ　Ｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　Ｖ

olume 181（1 December, 2018） page 61

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献１に記載の従来技術では、エネルギー効率が向上するものの、水蒸気電解装置とメタンへ変換する反応器との間で熱と物質が循環するため、水蒸気電解装置及び反応器の安定した運転の制御が困難になる。非特許文献１においても、水蒸気電解装置と反応器とを連結させた状態では、水蒸気電解装置及び反応器の安定した運転の制御が困難となったことが報告されている。下記式（１）～（４）に示す通り、低分子の炭化水素を生成する場合ほど反応器での反応熱とその原料となる水蒸気蒸発潜熱の熱量が近い値となり、エネルギーの調整量が減少する。

[0008] そのため、反応器の運転状態の変動により、反応器での熱回収量が変動すると、熱回収量の変動が調整されず、水蒸気発生量がその影響を大きく受ける。その結果、水蒸気電解装置でのH_2発生量が変動し、H_2が供給される反応器の運転状態がさらに変動する。このように一度運転状態に変動が発生すると、水蒸気電解装置及び反応器の安定した運転の制御が困難になる。

$CO_2+4H_2\rightarrow CH_4+2H_2O$（ｇ）

$\Delta H=-165$ｋＪ／ｍｏｌ （１）

$4H_2O$（ｌ）$\rightarrow 4H_2O$（ｇ）

$\Delta H=176$ｋＪ／ｍｏｌ （２）

$2CO_2+7H_2\rightarrow C_2H_6+4H_2O$（ｇ）

$\Delta H=-265$ｋＪ／ｍｏｌ （３）

$7H_2O$（ｌ）$\rightarrow 7H_2O$（ｇ）

$\Delta H=308$ｋＪ／ｍｏｌ （４）

[0009] また、特許文献２に記載の従来技術では、反応工程を複数に分けているため、複数の工程からの熱回収量を安定させることが困難になりやすい。

[0010] 本発明は、上述の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、炭化水素を生成する触媒反応器と高温電解を行う固体酸化物形電解セルの双方の安

定した運転の制御を可能とする炭化水素製造システムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 上記目的を達成するために、本発明に係る炭化水素製造システムは、水蒸気と二酸化炭素を含有するガスから、メタンと水素と一酸化炭素とを含有するガスを生成する固体酸化物形電解セルと、前記固体酸化物形電解セルで生成した前記ガスから炭化水素を生成する触媒反応器と、前記触媒反応器において前記炭化水素が生成されるときの熱を利用して前記水蒸気を発生させる蒸発器と、前記水蒸気を生成するための熱エネルギーを、前記蒸発器に、直接又は間接的に供給するエネルギー供給装置と、を備えることを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明の炭化水素製造システムによれば、触媒反応器と固体酸化物形電解セルの安定した運転の制御が可能となる。上記以外の課題、構成および効果は、以下の実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]第１実施形態に係る炭化水素製造システムのブロック図。

[図2]CO_2：H_2＝１：４の原料ガスの平衡組成図。

[図3]第２実施形態に係る炭化水素製造システムのブロック図。

[図4]変形例に係る炭化水素製造システムのブロック図。

[図5]実施例の炭化水素製造システムのブロック図。

[図6]比較例の炭化水素製造システムのブロック図。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施形態について図面を用いて説明する。なお、各実施形態において同一の符号を付された構成については、特に言及しない限り、各実施形態において同様の機能を有し、その説明を省略する。

[0015] ＜第１実施形態＞

図１を用いて、第１実施形態に係る炭化水素製造システム１Ａについて説明する。図１は、本発明の第１実施形態に係る炭化水素製造システム１Ａの概略構成を示すブロック図である。

[0016] 図１に示すように、本実施形態に係る炭化水素製造システム１Ａは、ＳＯＥＣ（固体酸化物形電解セル）１０と、触媒反応器２０と、蒸発器３０と、エネルギー供給装置４０と、を備える。

[0017] 炭化水素製造システム１Ａは、触媒反応器２０と蒸発器３０の間で熱媒を循環させる熱媒流路５０を有する。熱媒流路５０は、触媒反応器２０から蒸発器３０へ、熱媒を搬送する第１熱媒流路５２と、蒸発器３０から触媒反応器２０へ、熱媒を搬送する第２熱媒流路５４と、を有する。熱媒流路５０には熱媒ポンプ９５が設けられており、熱媒ポンプ９５の駆動により、熱媒が熱媒流路５０を循環する。

[0018] また、炭化水素製造システム１Ａは、蒸発器３０からＳＯＥＣ１０へ水蒸気を供給する水蒸気供給配管（供給配管）７０と、蒸発器３０へ水を供給する水供給配管７１と、ＳＯＥＣ１０から触媒反応器２０へガスを供給するガス供給配管７２と、水蒸気供給配管７０へ二酸化炭素（CO_2）を供給する二酸化炭素供給配管７４と、触媒反応器２０で生成された炭化水素をシステムから取り出す炭化水素搬送配管７６と、第１凝縮器９０において分離された水を搬送する水搬送配管７７と、を有する。

[0019] 触媒反応器２０は、ＳＯＥＣ１０で生成したガス（即ち、メタンと水素と一酸化炭素と二酸化炭素とを含有するガス）から、炭化水素を生成する。例えば、二酸化炭素と水素から合成されるメタンを製造する（メタネーション）反応として、サバティエ反応が知られており、上述した反応式（１）で示される。

[0020] 図１に示すように、触媒反応器２０は、触媒が充填された触媒層２２と、触媒層２２に近接し、かつ、隔離された冷却層２４とを有する。サバティエ反応は、発熱、体積減少反応であるため、低温、高圧において反応が進みやすい。触媒層２２は、通常、反応温度が３００℃前後となるように、冷却層

２４によって冷却される。

[0021] 触媒層２２には、水素や二酸化炭素等を含むガスが供給される。触媒層２２では、上述した反応式（１）や（３）などの反応に基づいて、炭化水素の生成反応が進行する。触媒層２２に充填される触媒には、目的とする炭化水素種に応じて様々な材料が選択できる。例えば、活性金属にはＲｕ、Ｎｉ、Ｃｕなどが選択でき、活性金属の担持体には、Al_2O_3、SiO_2、CeO_2、ZrO_2などが選択できる。また、触媒形状には、ハニカム型、ペレット型などが選択できる。

[0022] 図１に示すように、第１凝縮器９０や分離器（図示せず）は、触媒層２２で反応したガスから、炭化水素以外の水などの成分を、分離する。水搬送配管７７は、分離された水を、例えば、炭化水素製造システム１Ａの外部に搬送する。第１凝縮器９０に供給されたガスから、炭化水素以外の成分を分離するために、水を使用する場合、第１凝縮器９０での熱交換により加温された水を、蒸発器３０へ供給してもよい。

[0023] また、触媒層２２で生成されたCH_4などの炭化水素は、炭化水素搬送配管７６に設けられた背圧弁９３等の圧力調整手段を通過し、製品として取り出される。背圧弁９３は、ＳＯＥＣ１０の内部の圧力を調整する。なお、触媒層２２で反応したガスが、第１凝縮器９０や分離器（図示せず）を通過した後に、当該ガスを、第２触媒反応器（図示せず）で反応させて、さらに炭化水素を生成しても良い。また、分離された炭化水素以外の成分（例えば、水搬送配管７７を通じて取り出された水）を再利用しても良い。

[0024] 冷却層２４には、第２熱媒流路５４を通じて、熱媒が供給され、触媒層２２で発生した熱が、冷却層２４で熱媒に吸収され、触媒層２２が冷却される。冷却層２４へ供給する熱媒には熱媒油、高圧水など様々な種類が選択できる。本実施形態では、常圧よりも高い圧力に加圧された水を高圧水と呼ぶ。熱媒として、高圧水を選択した場合、熱媒油を選択した場合と比較して、熱媒流路５０を循環する熱媒の圧力制御を容易に行うことができる。また、高圧水は、燃焼の危険がないため、より安全に取り扱うことができる。触媒反

応器２０の形状は、シェルアンドチューブ型、プレート型など様々な形状が選択できる。

[0025] 蒸発器３０は、触媒反応器２０において炭化水素が生成されるときの熱を利用して水を加熱し、水蒸気を発生させる。蒸発器３０は、水が蒸発する蒸発層３４と、蒸発層３４と近接し、かつ、隔離された加熱層３２とを有する。蒸発層３４へは、水ポンプ９４の駆動により、水供給配管７１を通じて、水が供給され、加熱層３２へは、第１熱媒流路５２を通じて、冷却層２４を通過した熱媒が供給される。蒸発器３０の形状は、シェルアンドチューブ型、プレート型など様々な形状が選択できる。

[0026] エネルギー供給装置４０は、第１熱媒流路５２に設けられている。エネルギー供給装置４０は、第１熱媒流路５２を通じて、触媒反応器２０から蒸発器３０に供給される熱媒に、熱エネルギーを供給し、熱媒を加熱する。つまり、エネルギー供給装置４０は、熱媒を介して、間接的に、蒸発器３０に熱エネルギーを供給する。エネルギー供給装置４０は、熱媒を、第１熱媒流路５２の外部から加熱しても良いし、第１熱媒流路５２の内部から加熱してもよい。エネルギー供給装置４０は、電気ヒータ、熱交換器など様々な種類が選択できる。

[0027] なお、エネルギー供給装置４０とは別のエネルギー供給装置を、蒸発器３０の出口と触媒反応器２０の入口の間の第２熱媒流路５４に追加で設置しても良い。例えば、Ｎｉ系のメタネーション触媒の適正温度下限は２００～２５０℃であり、１．０ＭＰａにおける水沸点は約１８０℃である。このため、蒸発器３０の出口側の熱媒温度が、触媒反応器２０の触媒層２２の適正温度下限を下回ることがある。この場合、触媒層２２の適正温度下限を上回るように、第２熱媒流路５４に追加で設置したエネルギー供給装置で、熱媒の温度を調整することができる。

[0028] ＳＯＥＣ１０は、水蒸気と二酸化炭素を含有するガスから、メタンと水素と一酸化炭素とを含有するガスを生成する。ＳＯＥＣ１０には、蒸発器３０で発生した水蒸気と、二酸化炭素供給配管７４を通じて搬送されたCO_2と、

が供給される。水蒸気とＣＯ$_2$の混合比は目的とする炭化水素に合わせて選択できる。ＳＯＥＣ１０における炭素析出を抑制する観点から、水蒸気及びＣＯ$_2$の供給量の比（水蒸気／ＣＯ$_2$）は３以上が望ましく、さらに好ましくは３．５以上が望ましい。

[0029] ＳＯＥＣ１０は、５００～１０００℃の高温で作動し、水蒸気とＣＯ$_2$を含有するガスを原料に電気分解が可能である。ＳＯＥＣ１０は、入口ガスを、燃料極、および、空気極の出口ガスと熱交換することで予熱しても良く、また、ヒータ等で加熱しても良い。

[0030] ＳＯＥＣ１０は、水よりもエネルギー状態が高い水蒸気を電解するため、電解に必要なエネルギーが少ないこと、高温で動作するため、反応抵抗が低いことが特徴である。このため、ＳＯＥＣ１０による水蒸気電解は、水の電気分解と比較してエネルギー効率が高い。

[0031] ＳＯＥＣ１０には様々な種類のセルが選択できる。例えば、平板型、円筒型、扁平円筒型などの形状が選択できる。ＳＯＥＣ１０は、電解質支持、空気極支持、燃料極支持、金属支持などの支持体を有している。ＳＯＥＣ１０の構成材料も任意のものが選択できる。燃料極としては、一般にＮｉと電解質のサーメットが使用され、Ｎｉの酸化を防ぐため、燃料極には還元ガスを供給する必要がある。本実施形態に係る炭化水素製造システム１Ａでは、製品である炭化水素を一部再利用し、ＣＯ$_2$に混合する（図示せず）。ＳＯＥＣ１０の作動温度は、構成材料やセル形状に合わせて任意の温度を選択できる。平衡状態におけるＣＨ$_4$濃度、放熱抑制の観点からは８００℃以下が望ましい。

[0032] 本実施形態に係る炭化水素製造システム１Ａは、ＳＯＥＣ１０へ供給する電流値を制御する制御装置（図示せず）を有する。このため、制御装置によりＳＯＥＣ１０へ供給される電流値を変更することにより、ＳＯＥＣ１０における電気化学的な反応量を制御することができる。

[0033] ＳＯＥＣ１０への水蒸気供給量が低下した場合、Ｈ$_2$ＯやＣＯ$_2$の欠乏防止の観点から、ＳＯＥＣ１０へ供給する電流を下げる必要がある。それにとも

ない、触媒反応器２０へのガス供給量が減少し、触媒反応器２０での発熱量が減少する。そのため、熱媒による熱回収量も減少し、ＳＯＥＣ１０への水蒸気供給量がさらに低下する。

[0034] ＳＯＥＣ１０の燃料極には、水蒸気、二酸化炭素に加え、水素、一酸化炭素、メタン、その他の炭化水素を供給してもよい。燃料極では、以下の式（５）、式（６）で示すような電気化学反応が起こる。

$H_2O+2e^-\rightarrow H_2+O^{2-}$（５）

$CO_2+2e^-\rightarrow CO+O^{2-}$（６）

[0035] また、ＳＯＥＣ１０の電極表面では、以下の式（７）、（８）、（９）で示すような反応が起こる。

$H_2+CO_2\rightarrow CO+H_2O$（７）

$CO+3H_2\rightarrow CH_4+H_2O$（８）

$2CO\rightarrow C+CO_2$（９）

[0036] 図２にCO_2：H_2＝１：４の原料ガスの平衡組成を示す。図２は、横軸において、ＳＯＥＣ１０の温度を示し、縦軸において、原料ガスの組成がCO_2：H_2＝１：４である場合、ＳＯＥＣ１０で生成されるCH_4の量を示す。図２では、ＳＯＥＣ１０に供給される原料ガスの圧力（０．１ＭＰａ、０．３ＭＰａ、１．０ＭＰａ）に応じた、CH_4の生成量が示される。

[0037] 図２に示すようにＳＯＥＣ１０の作動温度（約６００℃～約８００℃）においても、常圧（０．１ＭＰａ）よりも高い高圧条件であれば、式（１）や（８）の反応によりCH_4が生成可能である。ＳＯＥＣ１０へ供給される原料ガスのCO_2のCH_4への転化率は１５％以上が望ましく、さらに好ましくは３０％以上が望ましい。式（１）や（８）の反応は発熱反応であり、発生する熱エネルギーの分、ＳＯＥＣ１０における熱的中性電圧が低下し、電解電力を低減することができる。平衡におけるCH_4生成量の増加の観点から、ＳＯＥＣ１０における反応圧力は、常圧（０．１ＭＰａ）よりも高い圧力が望ましく、好ましくは０．３ＭＰａ以上が望ましく、さらに好ましくは１．０ＭＰａ以上が望ましい。ＳＯＥＣ１０に供給されるガスの絶対圧力は、炭化

水素搬送配管７６に設けられた背圧弁９３によって、調整される。

[0038] 図１に示すように、炭化水素製造システム１Ａは、ＳＯＥＣ１０を収容する加圧容器８０を備える。加圧容器８０は、加圧容器８０の内部圧力を、ＳＯＥＣ１０に供給されるガスの圧力と等しくなるように保持する。ＳＯＥＣ１０からのガスリーク抑制、ＳＯＥＣ１０へかかる応力低減の観点から、ＳＯＥＣ１０のスタックは加圧容器８０内に設置し、ＳＯＥＣ１０内と加圧容器８０内の差圧は可能な限り低減することが望ましい。差圧の許容範囲は、ガスシール構造やシール材の材質、セル強度などに依存し、適宜設計できる。

[0039] 上記式（９）に示す不均化反応による炭素析出が発生すると電極の劣化につながる。そのため、式（５）、（６）の反応が起こった後の燃料極出口の組成、温度において、平衡上炭素析出しないようにガス組成、ガス流量、電流値等を制御する必要がある。具体的には、燃料極出口ガスの酸素原子／炭素原子比として２以上が好ましく、３以上がさらに好ましい。

[0040] また、燃料極入口ガス組成および流量に対して、ＳＯＥＣ１０における電解可能量は、「（入口ガスの酸素原子流量）－（入口ガスの炭素原子流量）」で定義される。ＳＯＥＣ１０の各セルに供給されるガスの流量にはばらつきがあり、また、燃料極での反応量にもばらつきがあるので、電解可能量と同等の電流を流した場合、局所的にH_2OやCO_2が欠乏し、セルの劣化や破損につながるおそれがある。このため、電流値は、電解可能量に対して９０％以下、より好ましくは８０％以下が望ましい。一方、電解電流量が小さすぎると、ガスをＳＯＥＣ１０へ供給するために予熱したエネルギーが無駄になるため、エネルギー効率が低下する。このため、電解可能量に対する電解電流量の比率は５０％以上、より好ましくは７０％以上が望ましい。上記のような炭素析出防止、および、H_2OやCO_2欠乏防止の観点から、電流と供給するガス組成等を制御する必要がある。

[0041] ＳＯＥＣ１０における空気極の雰囲気は、空気極材料の還元を防ぐため、酸化雰囲気に保つ必要がある。例えば、空気や酸素を供給することができ、

電解反応中はガスを供給しなくてもよい。ＳＯＥＣ１０として使用する複数のセルの電気的接続（直並列数）は任意に設定できる。

[0042] ＳＯＥＣ１０の燃料極において生成したCH_4、H_2、ＣＯを含むガスは、触媒反応器２０に供給される。当該ガスは、触媒反応器２０に直接供給しても良いし、ガス組成を調整後に供給しても良い。例えば、凝縮器（図示せず）により、H_2Oを取り除くと式（１）の反応が進行しやすくなるため、望ましい。触媒反応器２０へ供給するガス中の元素比Ｈ／Ｃを低減するため、CO_2を追加で供給しても良いし、CH_4を分離しても良い。

[0043] 図１に示すように、炭化水素製造システム１Ａは、第１熱媒流路５２に設けられた第１検知部（検知部）６０と、第１検知部６０によって検知された情報に基づいて、エネルギー供給装置４０の動作を制御する制御部６４と、を有する。

[0044] 第１検知部６０は、蒸発器３０へ供給される熱媒の熱エネルギーを検知する。具体的には、第１検知部６０は、熱媒の熱エネルギーとして、熱媒の温度及び流量の少なくとも一方を検知する。つまり、第１検知部６０は、触媒反応器２０の冷却層２４において加熱された後の熱媒の、蒸発器３０の入口側（第１熱媒流路５２）における温度や流量を検知する。第１検知部６０は、様々な種類のものが選択できる。

[0045] 第１検知部６０の検知情報は制御部６４に伝達される。制御部６４は、第１検知部６０の情報をもとに、エネルギー供給装置４０の熱エネルギー供給量を制御する。具体的には、制御部６４は、蒸発器３０からＳＯＥＣ１０へ供給される水蒸気の流量が所望の範囲となるように、エネルギー供給装置４０の熱エネルギー供給量を制御する。制御部６４は、熱媒の温度と流量、および、予め入手される熱媒の比熱に基づいて、熱媒から蒸発器３０へ供給される熱エネルギーを算出し、その熱エネルギーが所望の範囲となるように、エネルギー供給装置４０の熱エネルギー供給量を制御する。

[0046] 蒸発器３０へ供給される熱エネルギーを所望の範囲に制御することにより、ＳＯＥＣ１０へ供給される水蒸気の流量が所望の範囲となる。これにより

、熱媒による触媒反応器２０からの熱回収量が変動しても、変動により低下した熱回収量を補充するために必要な熱エネルギーを、第１熱媒流路５２を実際に流れる熱媒の温度等に基づいて、正確に算出することができる。よって、エネルギー供給装置４０による過剰な熱エネルギー供給を防ぐことができるので、エネルギー効率を向上させつつ、水蒸気発生量を安定させることができる。

[0047] また、制御部６４は、システム稼働中、エネルギー供給装置４０による熱エネルギーの供給を継続させる制御を行う。これにより、エネルギー供給装置４０における定常的な熱エネルギー供給量が増加する。このため、熱媒による触媒反応器２０からの熱回収量の変動に対し、エネルギー供給装置４０の熱エネルギー供給量を変動させる際に、定常的な熱エネルギー供給量に対する変動量の割合が減少する。定常的な熱エネルギー供給量に対する変動量の割合が減少すると、エネルギー供給装置４０の熱容量の影響による応答の遅れ（即ち、エネルギー供給装置４０が、実際に、熱媒に熱を供給するまでの時間の遅れ）を低減でき、水蒸気発生量の安定な制御が可能となる。蒸発器３０に定常的に供給する熱エネルギーのうち、エネルギー供給装置４０から供給するエネルギーの割合が１５％以上であることが望ましく、さらに好ましくは３０％以上であることが望ましい。

[0048] また、炭化水素製造システム１Ａは、第１検知部６０に加え、第２熱媒流路５４に設けられた第２検知部６２を有してもよい。第２検知部６２は、熱媒の熱エネルギーとして、熱媒の温度及び流量の少なくとも一方を検知する。つまり、第２検知部６２は、蒸発器３０の加熱層３２を通過した熱媒の、第２熱媒流路５４における温度や流量を検知する。

[0049] 第２検知部６２の検知情報は制御部６４に伝達される。制御部６４は、第１検知部６０及び第２検知部６２の情報をもとに、蒸発器３０からＳＯＥＣ１０へ供給される水蒸気の流量が所望の範囲となるように、エネルギー供給装置４０の熱エネルギー供給量を制御する。例えば、制御部６４は、第１熱媒流路５２を流れる熱媒の温度と、第２熱媒流路５４を流れる熱媒の温度と

、を比較し、その差から、蒸発器３０へ供給された熱エネルギーを算出する。なお、制御部６４は、熱媒の温度に加え、第１熱媒流路５２及び第２熱媒流路５４を流れる熱媒の流量を比較し、温度差及び流量差から、蒸発器３０へ供給された熱エネルギーを算出してもよい。これにより、蒸発器３０へ供給された熱エネルギーを、より正確に算出することができる。

[0050] 本実施形態の炭化水素製造システム１Ａによれば、エネルギー供給装置４０によって、熱媒に対して熱が供給されるため、触媒反応器２０の運転状態の変動により、冷却層２４で熱媒に吸収される熱量が低下した場合であっても、低下した熱量を、エネルギー供給装置４０によって補充することができる。このため、蒸発器３０の加熱層３２へ供給される熱媒の熱量の低下が回避され、蒸発器３０の蒸発層３４からＳＯＥＣ１０へ供給される水蒸気量の低下が回避される。この結果、ＳＯＥＣ１０で生成されるガス量の低下が回避される。よって、触媒反応器２０の運転状態が変動したとしても、ＳＯＥＣ１０から触媒反応器２０に供給されるガス量の低下が回避されるため、触媒反応器２０及びＳＯＥＣ１０の運転を安定して制御することができる。

[0051] また、ＳＯＥＣ１０を高圧、かつ、CO_2供給状態で運転することにより、ＳＯＥＣ１０でメタンを生成する。ＳＯＥＣ１０でメタンが生成されることから、触媒反応器２０の触媒層２２を小型化し、触媒反応器２０で生成されるメタンの量を低減した場合であっても、炭化水素製造システム１Ａで得られるメタンの生成量が、低下することを回避できる。このように、メタンの生成量を低下させることなく、コンパクトな触媒反応器２０を提供することができる。また、触媒反応器２０を小型化し、触媒反応器２０での発熱量が減少するので、触媒劣化の原因となる温度上昇を抑制しやすく、触媒の長寿命化を図ることができる。

[0052] また、式（１）や（８）のメタネーション反応は発熱反応であり、発生する熱エネルギーの分、ＳＯＥＣ１０における熱的中性電圧が低下し、電解電力を低減することができる。ＳＯＥＣ１０での電解電力が減少しているので、エネルギー供給装置４０からの定常的なエネルギー供給量が増加しても、

炭化水素製造システム１Ａのエネルギー効率の低下を回避することができる。

[0053] また、エネルギー供給装置４０における定常的な熱エネルギー供給量が増加するため、触媒反応器２０からの熱回収量の変動に対する調整手段として、エネルギー供給装置４０のエネルギー供給量を変動させる際に、定常的な熱エネルギー供給量に対する変動量の割合が減少する。定常的な熱エネルギー供給量に対する変動量の割合が少ないと、エネルギー供給装置４０の熱容量の影響による応答の遅れを低減でき、水蒸気蒸発量を安定させることが可能となる。

[0054] また、システムの起動時、熱媒ポンプ９５及びエネルギー供給装置４０の駆動により、加熱された熱媒を、熱媒流路５０で循環させることができる。このため、触媒反応器２０及び蒸発器３０を、同時に暖めることができ、炭化水素製造システム１Ａを、より迅速に起動することができる。

[0055] ＜第２実施形態＞

次いで、本発明の第２実施形態に係る炭化水素製造システム１Ｂについて、図３に基づいて説明する。図３は、本発明の第２実施形態に係る炭化水素製造システム１Ｂの概略構成を示すブロック図である。第２実施形態の炭化水素製造システム１Ｂにおいて、第１実施形態の炭化水素製造システム１Ａと同様の構成及び動作については、同一の符号を付してその説明を省略する。第２実施形態に係る炭化水素製造システム１Ｂは、第１実施形態に係る炭化水素製造システム１Ａに対し、蒸発器３０が第１蒸発器３６及び第２蒸発器３８を有する点、エネルギー供給装置４０が第２蒸発器３８に熱エネルギーを供給し、第２蒸発器３８が水蒸気を発生させる点、第１検知部６０がＳＯＥＣ１０に供給される水蒸気流量を検知する点、で異なる。

[0056] 図３に示すように、本実施形態に係る炭化水素製造システム１Ｂの蒸発器３０は、触媒反応器２０において炭化水素が生成されるときの熱を利用して水蒸気を発生させる第１蒸発器３６と、エネルギー供給装置４０により供給された熱エネルギーを利用して水蒸気を発生させる第２蒸発器３８と、を有

する。

[0057] 第１蒸発器３６には、水ポンプ９４の駆動により、水供給配管７１を通じて、水が供給され、第１蒸発器３６は、触媒反応器２０からの熱により、水蒸気を発生させることができる。第２蒸発器３８には、水ポンプ９４Ａの駆動により、水供給配管７１Ａを通じて、水が供給され、第２蒸発器３８は、エネルギー供給装置４０からの熱エネルギーにより、水蒸気を発生させることができる。エネルギー供給装置４０は、第２蒸発器３８に、直接、熱エネルギーを供給する。

[0058] 第１蒸発器３６及び第２蒸発器３８は、生成した水蒸気を、水蒸気供給配管７０に供給する。第１蒸発器３６は、触媒反応器２０と統合され、第１蒸発器３６及び触媒反応器２０が直接熱交換している。そのため、高い熱流束で触媒反応器２０の冷却が可能となる。また、熱媒流路５０を不要とすることができるので、炭化水素製造システム１Ｂを簡便かつコンパクトな構成とすることができる。第２蒸発器３８は、第１蒸発器３６と近接していても良いし、分離していても良い。

[0059] 第１検知部６０は、水蒸気供給配管７０を流れる水蒸気の流量、即ちＳＯＥＣ１０に供給される合計の水蒸気流量を検知する。制御部６４は、第１検知部６０での検知情報（水蒸気の流量）をもとに、水蒸気供給配管７０を流れる水蒸気の流量が所望の範囲となるように、エネルギー供給装置４０の熱エネルギー供給量を制御する。これにより、制御部６４は、ＳＯＥＣ１０へ供給される水蒸気量を安定に制御する。

[0060] 通常、蒸発器は、熱媒と比較して、熱容量が高いため、エネルギー供給装置４０によって、第２蒸発器３８へ熱エネルギーが供給されても、所望の水蒸気流量を得るまでに、長時間を要するおそれがある。このため、第１検知部６０で水蒸気流量を測定し、制御部６４では、第２蒸発器３８へ供給された熱エネルギーと水蒸気流量の時間遅れとを考慮して、エネルギー供給装置４０の熱エネルギー供給量を制御（増大）しても良い。

[0061] 第１実施形態の炭化水素製造システム１Ａと同様に、本実施形態に係る炭

化水素製造システム１Ｂでは、触媒反応器２０の発熱量を減少させ、その一方で、第２蒸発器３８での定常的な水蒸気発生量を増加することができる。このため、ＳＯＥＣ１０に対する水蒸気供給量の変動抑制のために、第２蒸発器３８における水蒸気発生量を変動させた際に、定常的な水蒸気発生量に対する、水蒸気変動量の割合が減少する。これにより、第２蒸発器３８の熱容量の影響による応答遅れ（エネルギー供給装置４０によって第２蒸発器３８へ熱エネルギーが供給されてから、所望の水蒸気流量を得るまでの時間の遅れ）を低減でき、ＳＯＥＣ１０への水蒸気量の安定な制御が可能となる。ＳＯＥＣ１０へ定常的に供給する水蒸気量のうち第２蒸発器３８から供給する割合が１５％以上であることが望ましく、さらに好ましくは３０％以上であることが望ましい。

[0062] ＜変形例＞

次いで、本発明の第１実施形態の変形例に係る炭化水素製造システム１Ｃについて、図４に基づいて説明する。図４は、本発明の第１実施形態の変形例に係る炭化水素製造システム１Ｃの概略構成を示すブロック図である。本変形例に係る炭化水素製造システム１Ｃにおいて、第１実施形態に係る炭化水素製造システム１Ａと同様の構成及び動作については、同一の符号を付してその説明を省略する。本変形例に係る炭化水素製造システム１Ｃは、第１実施形態に係る炭化水素製造システム１Ａに対し、ガス供給配管７２に第２凝縮器９１とCH_4の分離器９６を有する点、ＳＯＥＣ１０へ供給するガス組成の比が水蒸気量／二酸化炭素＜４である点、が異なる。

[0063] 図４では、ＳＯＥＣ１０へ供給するガス組成の比を水蒸気量／二酸化炭素＜４とし、ガス供給配管７２に第２凝縮器９１とCH_4の分離器９６を有しているため、触媒反応器２０へ供給するガスのＨ／Ｃ比を低下させることができる。

[0064] C_2H_6、C_3H_8など高分子な炭化水素を生成するためには、触媒反応器２０へ供給するガスのＨ／Ｃ比を低くする必要がある。しかしながら、上述のように、Ｈ／Ｃ比が低いガス、つまり、水蒸気量／二酸化炭素比が低いガス

をＳＯＥＣ１０に供給するとＳＯＥＣ１０内で炭素析出の恐れがある。本変形例に係る炭化水素製造システム１Ｃでは、ＳＯＥＣ１０の出口側のガス供給配管７２においてＣＨ$_4$と水を分離しているため、触媒反応器２０へ供給するガスをＣ$_2$Ｈ$_6$、Ｃ$_3$Ｈ$_8$など高分子な炭化水素の生成に適したＨ／Ｃ比に調整することができ、Ｃ$_2$Ｈ$_6$、Ｃ$_3$Ｈ$_8$など高分子な炭化水素を製品として取り出すことができる。また分離器９６で分離されたＣＨ$_4$は製品として利用できる。

[0065] 本発明を以下の実施例により説明する。図５は、本発明の実施例に係る炭化水素製造システムの概略構成を示すブロック図である。図６は、本発明の比較例に係る炭化水素製造システムの概略構成を示すブロック図である。本実施例に係る炭化水素製造システム１Ｄ、及び、比較例に係る炭化水素製造システム１Ｅにおいて、第１実施形態に係る炭化水素製造システム１Ａと同様の構成及び動作については、同一の符号を付してその説明を省略する。

[0066] ［実施例］

実施例では、図５に示すような構成の炭化水素製造システム１Ｄとした。熱媒には高圧水を使用し、触媒反応器２０の出口から触媒反応器２０の入口へ循環する熱媒流路５０を設置した。また、熱媒流路５０に、高圧水の圧力調整装置９８を設置し、高圧水の圧力を約１０ＭＰａに調整した。

[0067] 蒸発器３０の入口側の熱媒流路５０（第１熱媒流路５２）におけるエネルギー供給装置４０として第１ヒータ４２を設置し、第１熱媒流路５２における熱媒の温度及び流量を、第１検知部６０により測定した。また、蒸発器３０の出口側の熱媒流路５０（第２熱媒流路５４）に第２ヒータ４４を設置し、触媒反応器２０の入口の熱媒温度を２４０℃に調整した。

[0068] 第１凝縮器９０の後段に別の触媒反応器２０Ａ、および、第３凝縮器９２を設置し、ガス組成の調整を行った。

[0069] 触媒反応器２０の触媒層２２にはＮｉ－Ａｌ$_2$Ｏ$_3$触媒を充填し、別の触媒反応器２０Ａの触媒層にはＲｕ－Ａｌ$_2$Ｏ$_3$触媒を充填した。

[0070] ＳＯＥＣ１０内部の圧力が１．０ＭＰａとなるように、背圧弁９３を用い

て、ガス供給配管７２内の圧力を調整した。また、加圧容器８０内の圧力を、ＳＯＥＣ１０内部の圧力と同じに調整した。

[0071] 二酸化炭素（CO_2）を流量４m^3／ｈで二酸化炭素供給配管７４を通じて、水蒸気供給配管７０に供給し、水蒸気供給配管７０において、蒸発器３０で生成した水蒸気と混合し、２００℃程度でＳＯＥＣ１０に供給した。蒸発器３０へ供給する水は、第１凝縮器９０及び第３凝縮器９２に供給され、ガスとの熱交換により加温された水である。

[0072] ＳＯＥＣ１０内部の熱交換器で供給ガスと生成ガスを熱交換し、さらにセルの作動温度７００℃まで、供給ガスを第３ヒータ４６で昇温した後に、セルスタックへ供給した。第３ヒータ４６の平均出力は２．７ｋＷであった。セルスタックは電極面積１２１cm^2のセル８００個で構成し、電流密度０．４Ａ／cm^2、セル当たりの電解電圧１．２０Ｖ、４６．０ｋＷで電解した。電解可能量に対する電解電流量の割合は８０％であった。ＳＯＥＣ１０の燃料極での生成ガスを第２凝縮器９１で５０℃まで冷却して凝縮させた後、ＳＯＥＣ１０の出口ガスと熱交換して２５０℃まで予熱し、触媒反応器２０へ供給した。

[0073] 第２凝縮器９１の出口におけるガス組成は、水素６３％、水蒸気１％、一酸化炭素８％、二酸化炭素１０％、メタン１８％であった。

[0074] 触媒反応器２０において、触媒層２２の出口ガスが３００℃以下となるように、熱媒ポンプ９５及び圧力調整装置９８を用いて、冷却層２４の高圧水流量を制御した。触媒反応器２０での熱媒による熱回収量は平均５．１ｋＷであった。また、熱媒の温度調節に使用した第１ヒータ４２の出力は平均３．１ｋＷであり、蒸発器３０の消費熱量のうち約３８％が第１ヒータ４２からの熱量であった。第２ヒータ４４は定常時には使用しなかった。

[0075] 触媒反応器２０の触媒層２２の出口ガスは、第１凝縮器９０で５０℃まで冷却して凝縮させた後、触媒層２２の出口ガスと熱交換して２００℃以上に予熱し、別の触媒反応器２０Ａに供給した。別の触媒反応器２０Ａの触媒層出口ガスは、第３凝縮器９２で５０℃まで冷却して凝縮させた。その後、ガ

スポンプ９７を用いて、ガス戻り配管７３を通じて、流量０．４m^3／ｈのガスをＳＯＥＣ１０入口の還元ガスとして戻し、残りを製品として取り出した。

[0076] メタン（CH_4）濃度９８．３％、水素（H_2）濃度０．４％のガスを得た。燃焼熱は高位発熱量基準で４４．２ｋＷであった。エネルギー効率（＝製品ガス発熱量／電力消費量）は８４％であった。

[0077] ［比較例］

比較例では、図６に示すような構成のメタネーションシステムとした。図５との違いを主に以下で説明する。

[0078] ＳＯＥＣ１０を加圧容器８０に収容せず、ＳＯＥＣ１０を大気圧０．１ＭＰａ下に置いた。二酸化炭素（CO_2）を流量４m^3／ｈで、二酸化炭素供給配管７４を通じて、水蒸気供給配管７０に供給し、水蒸気供給配管７０において、蒸発器３０で生成した水蒸気と混合し、２５０℃程度でＳＯＥＣ１０に供給した。ＳＯＥＣ１０内部の熱交換器で供給ガスと生成ガスを熱交換し、さらにセルの作動温度７００℃まで、供給ガスを第３ヒータ４６で昇温した後に、セルスタックへ供給した。

[0079] 第３ヒータ４６の平均出力は２．３ｋＷであった。セルスタックは電極面積１２１cm^2のセル６４０個で構成し、電流密度０．５Ａ／cm^2、セル当たりの電解電圧１．３１Ｖ、５０．３ｋＷで電解した。電解可能量に対する電解電流量の割合は８０％であった。ＳＯＥＣ１０の燃料極での生成ガスを実施例と同様に触媒反応器２０の触媒層２２の入口へ導入した。

[0080] 第２凝縮器９１の出口におけるガス組成は、水素６６％、水蒸気１２％、一酸化炭素１４％、二酸化炭素６％、メタン２％であった。触媒反応器２０での熱媒による熱回収量は、変動が少ない時間における平均が１０．０ｋＷであった。

[0081] 第１ヒータ４２、第２ヒータ４４ともに、定常的には使用せず、間欠的な使用を時間平均すると合計で０．３ｋＷであり、蒸発器３０の消費熱量の３％程度であった。触媒反応器２０の触媒層２２の出口からのガスは、実施例

と同様の処理後、製品として取り出した。

[0082] 変動が少ない時間における製品の平均的な組成は、メタン（CH_4）濃度８５％、水素（H_2）濃度３％であり、燃焼熱は高位発熱量基準で４４．３ｋＷであった。エネルギー効率８２％であった。起動後、短い時間のみ定格の出力を得ることができたが、ＳＯＥＣ１０の電圧が急激に上昇したため、電流低下させるなど、定格で安定な運転をすることができなかった。

[0083] 表１に実施例と比較例の生成ガスエネルギーと消費電力を示す。実施例は比較例と比較して、第１ヒータ４２、第２ヒータ４４の出力増加量（２．８ｋＷ）よりも電解電力の低減量（４．３ｋＷ）の方が大きく、エネルギー効率が向上した。

[0084] 表２に実施例と比較例の第１ヒータ４２、第２ヒータ４４の、蒸発器３０の熱量に対する割合、および、触媒反応器２０での熱媒による熱回収量を示す。実施例では３０％以上の熱量を第１ヒータ４２から蒸発器３０に定常的に供給していたため、蒸発器３０で生成される水蒸気量の安定化ができていたと推測される。それに対して、比較例では、第１ヒータ４２から蒸発器３０への定常的な熱供給がなかったため、蒸発器３０で生成される水蒸気量の安定化ができず、定格で安定に運転できなかったと推測される。また、実施例では比較例と比較して触媒反応器２０での発熱量（熱媒による熱回収量）が半減した。

[0085]

[表1]

	実施例	比較例
生成ガス発熱量	４４．２ｋＷ	４４．３ｋＷ
電解電力	４６．０ｋＷ	５０．３ｋＷ
第１ヒータ４２，第２ヒータ４４	３．１ｋＷ	０．３ｋＷ
第３ヒータ４６	２．７ｋＷ	２．３ｋＷ
その他	１．０ｋＷ	１．２ｋＷ
電力合計	５２．８ｋＷ	５４．１ｋＷ
エネルギー効率	８４％	８２％

[0086] [表2]

	実施例	比較例
第１ヒータ４２、第２ヒータ４４の、蒸発器３０熱量に対する割合	３８％	３％
触媒反応器２０での熱媒による熱回収量	５．１ｋＷ	１０．０ｋＷ

[0087] なお、本発明は上記の実施形態に限定されるものではなく、様々な変形例が含まれる。例えば、上記の実施形態は本発明を分かりやすく説明するために詳細に説明したものであり、必ずしも説明した全ての構成を備えるものに限定されるものではない。また、或る実施形態の構成の一部を他の実施形態の構成に置き換えることが可能であり、また、或る実施形態の構成に他の実施形態の構成を加えることも可能である。また、各実施形態の構成の一部について、他の構成の追加・削除・置換をすることが可能である。

[0088] また、上記の各構成、機能、処理部、処理手段等は、それらの一部又は全部を、例えば集積回路にて設計する等によりハードウェアによって実現してもよい。また、上記の各構成、機能等は、プロセッサがそれぞれの機能を実

現するプログラムを解釈し、実行することによりソフトウェアによって実現してもよい。各機能を実現するプログラム、テープ、ファイル等の情報は、メモリや、ハードディスク、ＳＳＤ（solid state drive）等の記録装置、又は、ＩＣカード、ＳＤカード、ＤＶＤ等の記録媒体に置くことができる。

[0089] また、制御線や情報線は説明上必要と考えられるものを示しており、製品上必ずしも全ての制御線や情報線を示しているとは限らない。実際には殆ど全ての構成が相互に接続されていると考えてもよい。

符号の説明

[0090] １Ａ，１Ｂ，１Ｃ，１Ｄ，１Ｅ 炭化水素製造システム、１０ ＳＯＥＣ（固体酸化物形電解セル）、２０，２０Ａ 触媒反応器、３０ 蒸発器、３６ 第１蒸発器、３８ 第２蒸発器、４０ エネルギー供給装置、５０ 熱媒流路、６０ 第１検知部（検知部）、６４ 制御部、７０ 水蒸気供給配管（供給配管）、８０ 加圧容器、９３ 背圧弁（圧力調整手段）

請求の範囲

[請求項1] 水蒸気と二酸化炭素を含有するガスから、メタンと水素と一酸化炭素とを含有するガスを生成する固体酸化物形電解セルと、

前記固体酸化物形電解セルで生成した前記ガスから炭化水素を生成する触媒反応器と、 前記触媒反応器において前記炭化水素が生成されるときの熱を利用して前記水蒸気を発生させる蒸発器と、

前記水蒸気を生成するための熱エネルギーを、前記蒸発器に、直接又は間接的に供給するエネルギー供給装置と、を備えることを特徴とする炭化水素製造システム。

[請求項2] 前記触媒反応器と前記蒸発器の間で熱媒を循環させる熱媒流路を有し、

前記エネルギー供給装置は、前記熱媒流路に設けられていることを特徴とする、請求項１に記載の炭化水素製造システム。

[請求項3] 前記エネルギー供給装置は、前記触媒反応器から前記蒸発器に供給される前記熱媒に、前記熱エネルギーを供給する、ことを特徴とする請求項２に記載の炭化水素製造システム。

[請求項4] 前記蒸発器へ供給される前記熱媒の熱エネルギーを検知する検知部と、

前記検知部の情報をもとに、前記エネルギー供給装置の熱エネルギー供給量を制御する制御部と、を備えることを特徴とする請求項３に記載の炭化水素製造システム。

[請求項5] 前記制御部は、前記水蒸気の流量が所望の範囲となるように、前記エネルギー供給装置の熱エネルギー供給量を制御する、請求項４に記載の炭化水素製造システム。

[請求項6] 前記検知部は、前記熱媒の熱エネルギーとして、前記熱媒の流量と温度の少なくとも一方を検知することを特徴とする請求項５に記載の炭化水素製造システム。

[請求項7] 前記熱媒は、常圧よりも高い圧力を有する高圧水であることを特徴

とする請求項６に記載の炭化水素製造システム。

[請求項8] 前記蒸発器は、

前記触媒反応器において前記炭化水素が生成されるときの熱を利用して前記水蒸気を発生させる第１蒸発器と、

前記エネルギー供給装置により供給された前記熱エネルギーを利用して前記水蒸気を発生させる第２蒸発器と、を有する、ことを特徴とする請求項１に記載の炭化水素製造システム。

[請求項9] 前記第１蒸発器及び前記第２蒸発器で生成された前記水蒸気を前記固体酸化物形電解セルへ供給する供給配管と、

前記供給配管を流れる水蒸気の流量を検知する検知部と、

前記検知部の情報をもとに、前記供給配管を流れる前記水蒸気の流量が所望の範囲となるように、前記エネルギー供給装置の熱エネルギー供給量を制御する制御部と、を備えることを特徴とする請求項８に記載の炭化水素製造システム。

[請求項10] 前記制御部は、システム稼働中、前記エネルギー供給装置による熱エネルギーの供給を継続させる制御を行う、ことを特徴とする請求項４又は９に記載の炭化水素製造システム。

[請求項11] 前記固体酸化物形セルを収容する加圧容器を備え、

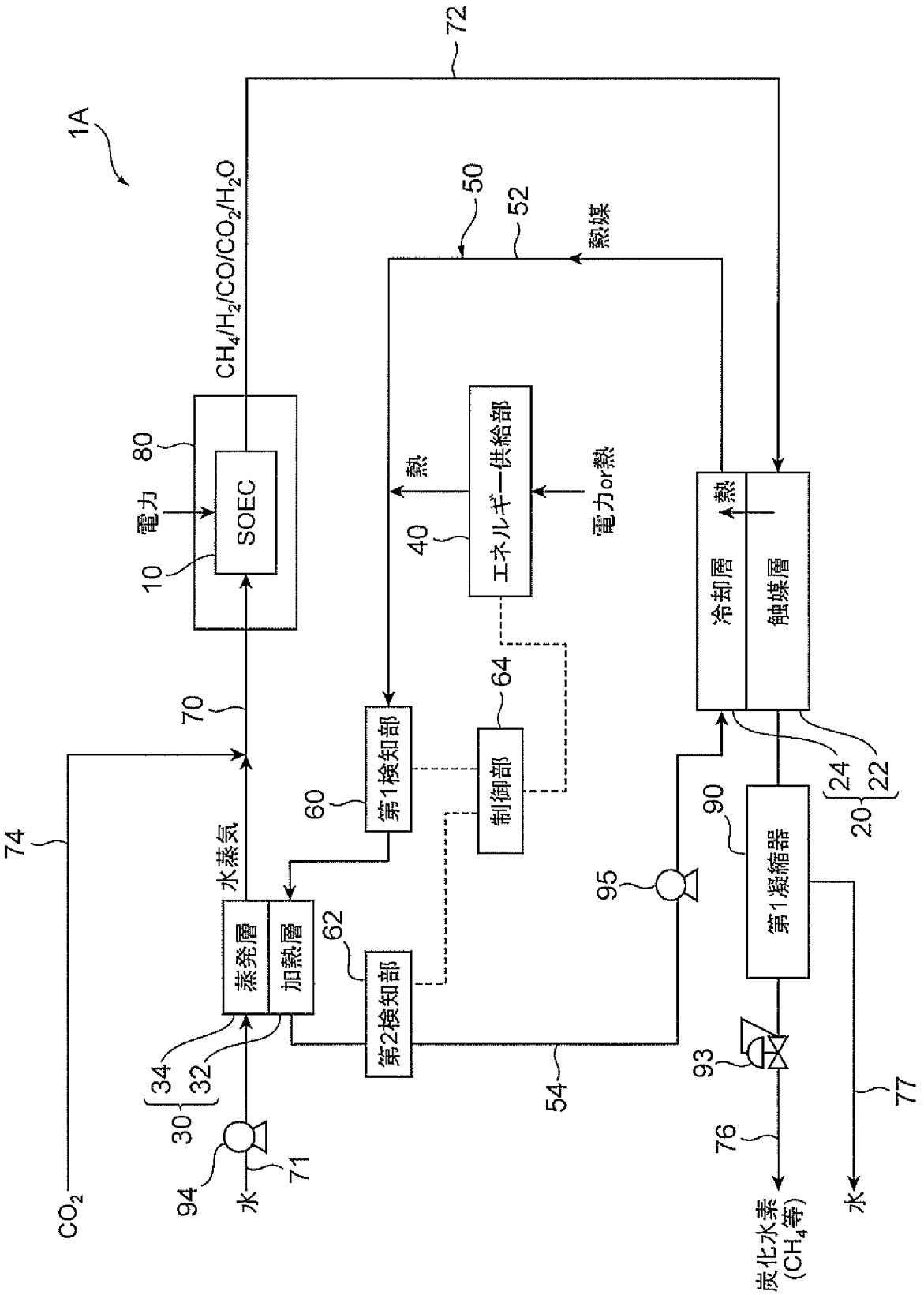
前記加圧容器の内部圧力を、前記固体酸化物形電解セルに供給されるガスの絶対圧力と等しくなるように保持する、ことを特徴とする請求項１に記載の炭化水素製造システム。

[請求項12] 前記固体酸化物形電解セルに供給されるガスの絶対圧力を常圧より高い圧力に調整する圧力調整手段を備える、ことを特徴とする請求項１又は１１に記載の炭化水素製造システム。

[請求項13] 前記圧力調整手段は、前記ガスの絶対圧力を０．３ＭＰａ以上に調整する、請求項１２に記載の炭化水素製造システム。

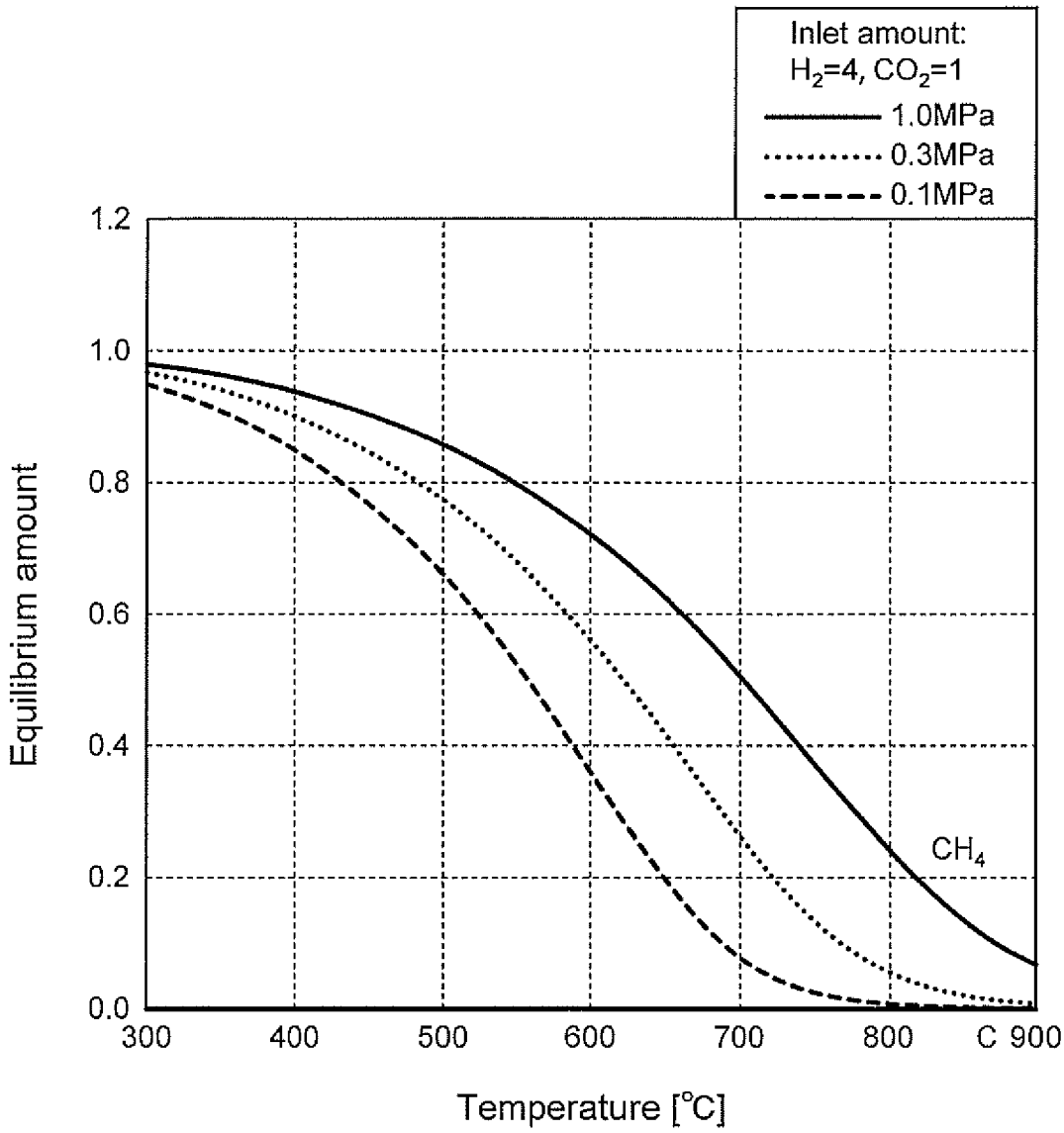
[図1]

図 1


1A
72
50
52
熱媒
$CH_4/H_2/CO/CO_2/H_2O$
80
電力
SOEC
10
熱
40
エネルギー供給部
電力or熱
冷却層
触媒層
熱
70
64
60
第1検知部
制御部
74
水蒸気
蒸発層
加熱層
62
第2検知部
95
90
第1凝縮器
24
22
20
34
32
30
94
水
71
54
93
77
76
CO_2
炭化水素
(CH_4等)
水

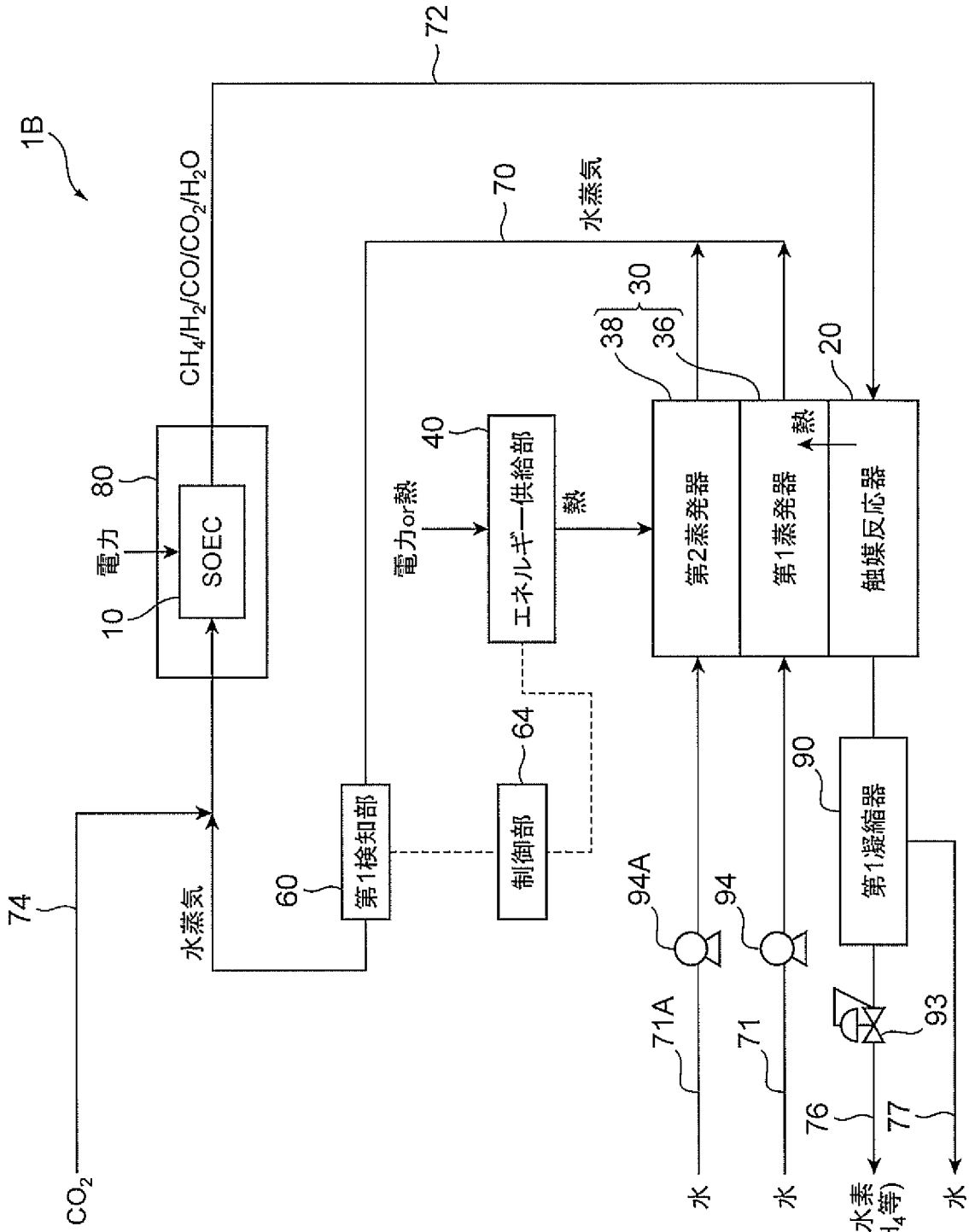
[図2]

図 2


Inlet amount:
H_2=4, CO_2=1
1.0MPa
0.3MPa
0.1MPa
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Equilibrium amount
CH_4
300
400
500
600
700
800
C 900
Temperature [°C]

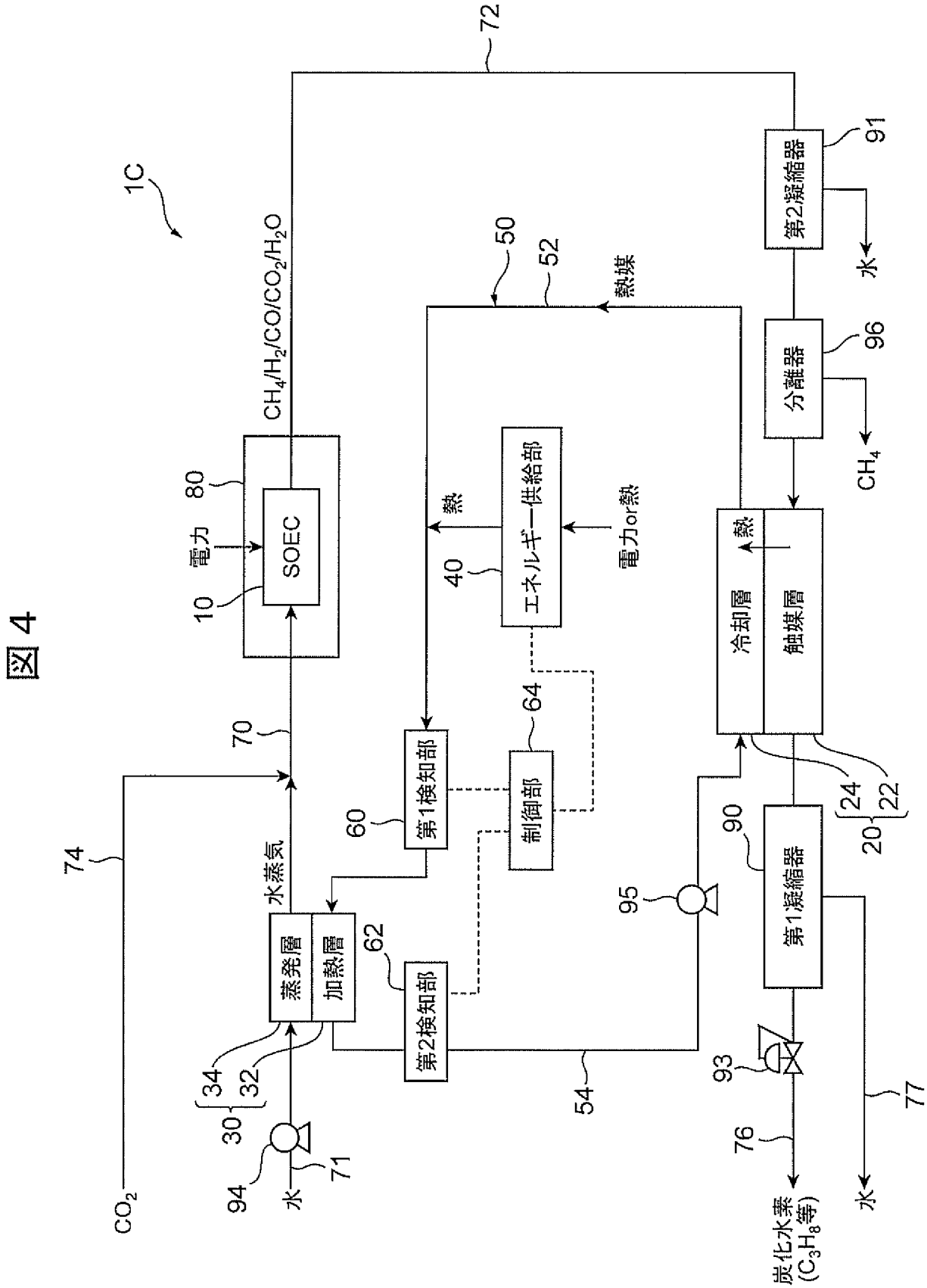
[図3]

図3


1B
72
70
水蒸気
$CH_4/H_2/CO/CO_2/H_2O$
30
38
36
20
80
電力
10
SOEC
40
電力or熱
エネルギー供給部
熱
第2蒸発器
第1蒸発器
触媒反応器
熱
64
制御部
60
第1検知部
90
第1凝縮器
94A
94
71A
71
93
76
77
74
水蒸気
CO_2
水
水
炭化水素
(CH_4等)
水

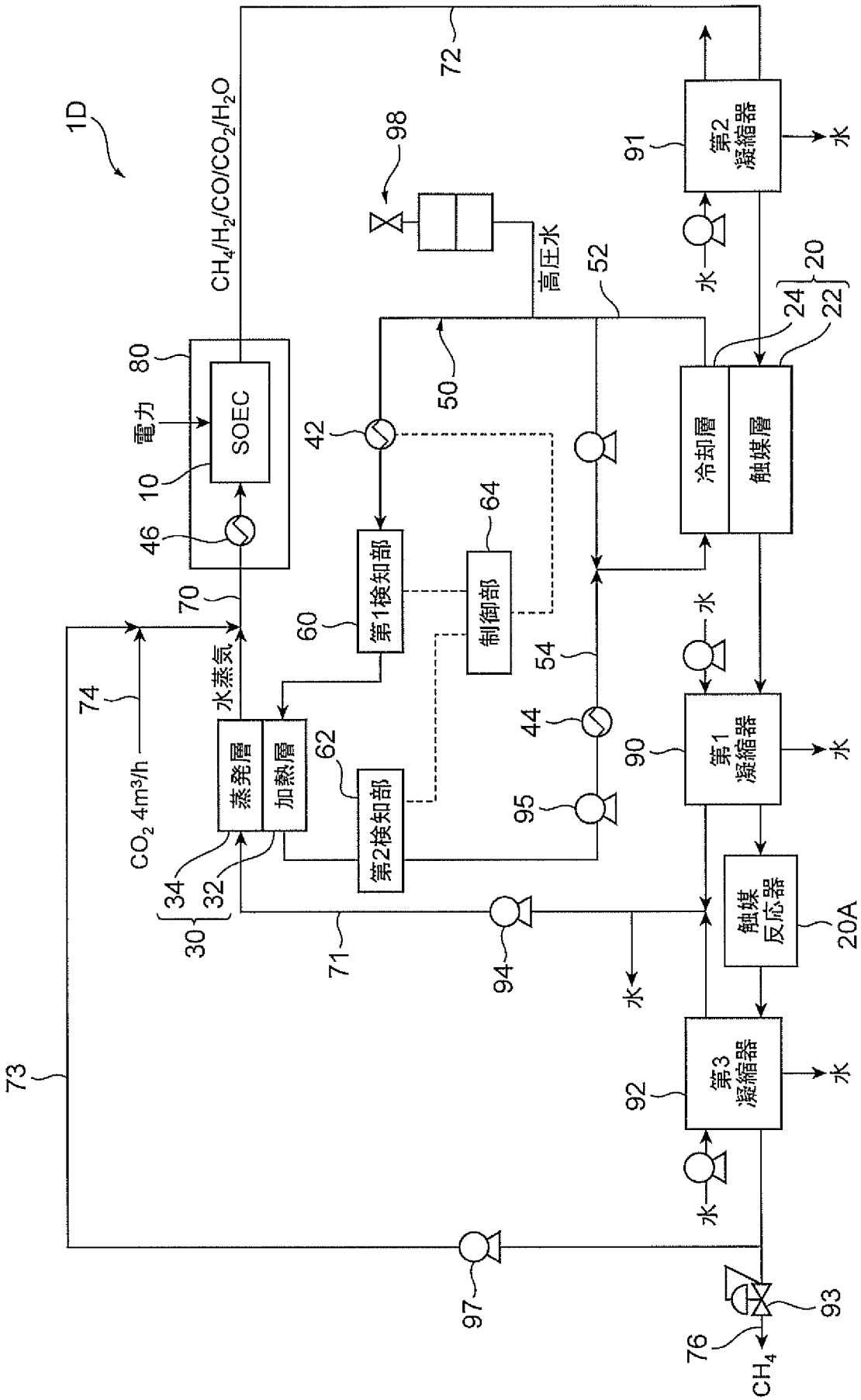
[図4]

図4


1C
72
91
第2凝縮器
水
50
52
熱媒
$CH_4/H_2/CO/CO_2/H_2O$
96
分離器
CH_4
80
電力
10
SOEC
熱
40
エネルギー供給部
電力or熱
64
制御部
70
60
第1検知部
74
水蒸気
蒸発層
加熱層
62
第2検知部
95
冷却層
熱
触媒層
90
第1凝縮器
24
22
20
34
32
30
94
水
71
CO_2
54
93
76
77
水
炭化水素
(C_3H_8等)

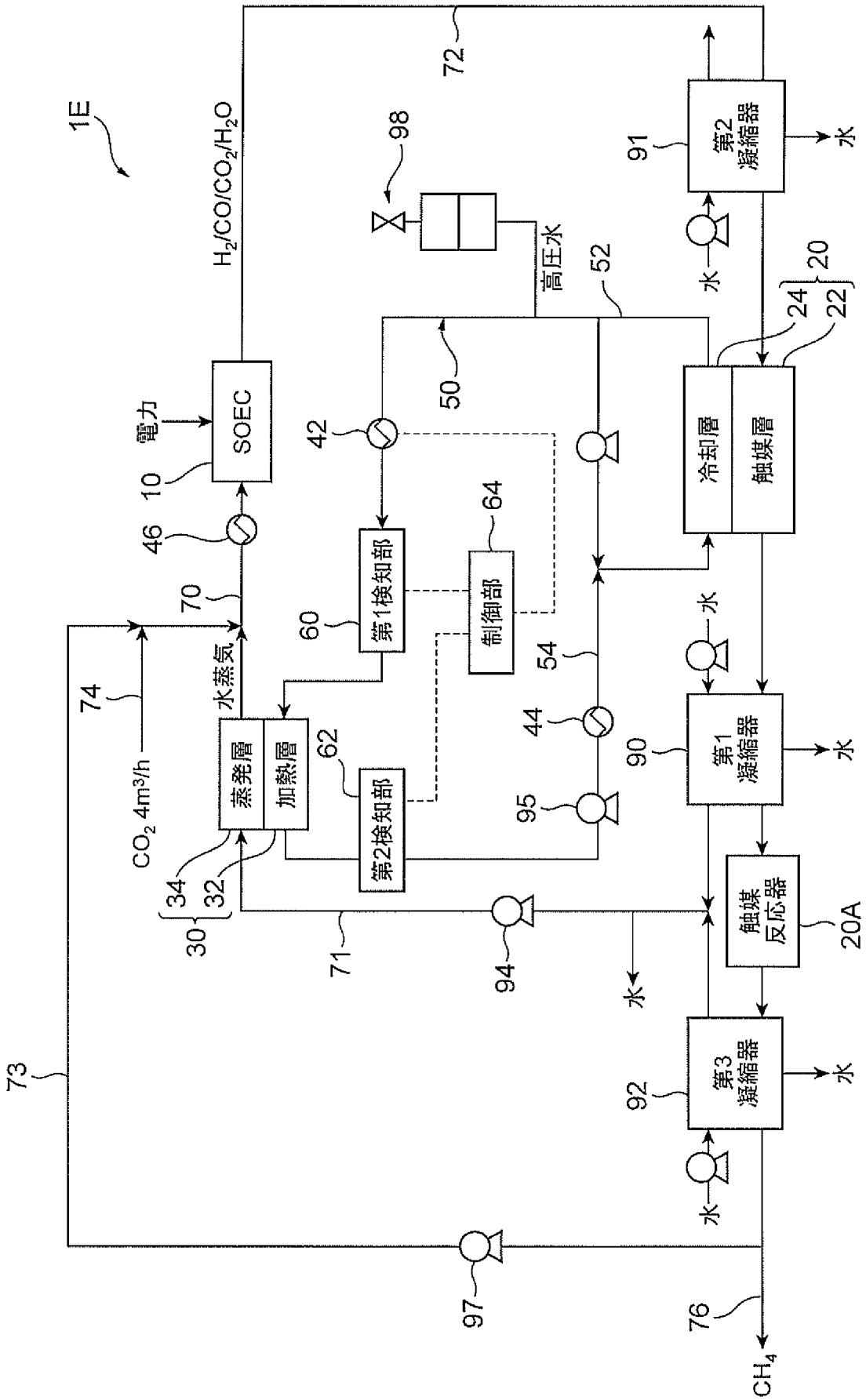
[図5]

図5


1D
$CH_4/H_2/CO/CO_2/H_2O$
72
98
高圧水
91
第2凝縮器
水
水
52
20
24
22
50
80
電力
SOEC
10
42
冷却層
触媒層
46
64
第1検知部
制御部
70
60
54
水
水蒸気
74
44
90
第1凝縮器
水
CO_2 4m³/h
蒸発層
加熱層
62
第2検知部
95
34
32
30
71
94
水
触媒反応器
20A
73
92
第3凝縮器
水
水
97
93
76
CH_4

[図6]

図6


1E
$H_2/CO/CO_2/H_2O$
72
98
高圧水
91
第2凝縮器
水
52
20
24
22
50
42
電力
SOEC
10
冷却層
触媒層
46
64
70
60
第1検知部
制御部
54
水
水蒸気
74
44
90
第1凝縮器
水
CO_2 4m³/h
蒸発層
加熱層
62
95
第2検知部
34
32
30
71
94
触媒反応器
20A
水
73
92
第3凝縮器
水
97
76
CH_4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/005853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 1/12(2006.01)i; ***C07C 2/84***(2006.01)i; ***C07C 9/04***(2006.01)i; ***C07C 9/06***(2006.01)i; ***C07C 9/08***(2006.01)i; ***C25B 3/03***(2021.01)i; ***C25B 3/26***(2021.01)i; ***C25B 9/00***(2021.01)i; ***C25B 1/042***(2021.01)i; ***C25B 1/23***(2021.01)i
FI: C07C1/12; C07C2/84; C07C9/04; C07C9/06; C07C9/08; C25B1/042; C25B1/23; C25B3/03; C25B3/26; C25B9/00 A; C25B9/00 G; C25B9/00 Z

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)

C07C1/00; C07C2/00; C07C9/00; C25B3/00; C25B9/00; C25B1/00

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2021/192004 A1 (HITACHI, LTD.) 30 September 2021 (2021-09-30) claims 1-6, fig. 1-3	1-13
Y	JP 2022-022978 A (OSAKA GAS CO., LTD.) 07 February 2022 (2022-02-07) claims 1-6, examples 1-3, fig. 1-2	1-13
A	JP 2013-119556 A (MITSUBISHI HEAVY IND., LTD.) 17 June 2013 (2013-06-17) claims 1-8	1-13
A	JP 2018-123390 A (TOSHIBA CORP.) 09 August 2018 (2018-08-09) claims 1-14	1-13
A	JP 2018-150595 A (TOSHIBA CORP.) 27 September 2018 (2018-09-27) claims 1-10	1-13
A	JP 2021-008655 A (DENSO CORP.) 28 January 2021 (2021-01-28) claims 1-10	1-13

☑ 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	Date of mailing of the international search report
19 April 2023	**09 May 2023**
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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/005853

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021/156457 A1 (HALDOR TOPSOE A/S) 12 August 2021 (2021-08-12) claims 1-19	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/005853

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/192004 A1	30 September 2021	(Family: none)	
JP 2022-022978 A	07 February 2022	(Family: none)	
JP 2013-119556 A	17 June 2013	(Family: none)	
JP 2018-123390 A	09 August 2018	US 2018/0216243 A1 claims 1-14 EP 3358042 A1 CN 108385130 A	
JP 2018-150595 A	27 September 2018	US 2018/0265440 A1 claims 1-10 EP 3375907 A1 CN 108570690 A	
JP 2021-008655 A	28 January 2021	US 2022/0119964 A1 claims 1-10 WO 2021/002183 A1 EP 3995604 A1 CN 114096698 A	
WO 2021/156457 A1	12 August 2021	EP 4100559 A1 claims 1-19 CN 115087762 A KR 10-2022-0140548 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/005853

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 1/12(2006.01)i; C07C 2/84(2006.01)i; C07C 9/04(2006.01)i; C07C 9/06(2006.01)i; C07C 9/08(2006.01)i; C25B 3/03(2021.01)i; C25B 3/26(2021.01)i; C25B 9/00(2021.01)i; C25B 1/042(2021.01)i; C25B 1/23(2021.01)i

FI: C07C1/12; C07C2/84; C07C9/04; C07C9/06; C07C9/08; C25B1/042; C25B1/23; C25B3/03; C25B3/26; C25B9/00 A; C25B9/00 G; C25B9/00 Z

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））

C07C1/00; C07C2/00; C07C9/00; C25B3/00; C25B9/00; C25B1/00

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	WO 2021/192004 A1 (株式会社日立製作所) 30.09.2021 (2021-09-30) 請求項１－６、図１－３	１－１３
Y	JP 2022-022978 A (大阪瓦斯株式会社) 07.02.2022 (2022-02-07) 請求項１－６、実施例１－3、図１－２	１－１３
A	JP 2013-119556 A (三菱重工業株式会社) 17.06.2013 (2013-06-17) 請求項１－８	１－１３
A	JP 2018-123390 A (株式会社東芝) 09.08.2018 (2018-08-09) 請求項１－１４	１－１３
A	JP 2018-150595 A (株式会社東芝) 27.09.2018 (2018-09-27) 請求項１－１０	１－１３
A	JP 2021-008655 A (株式会社デンソー) 28.01.2021 (2021-01-28) 請求項１－１０	１－１３

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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	国際調査報告の発送日
19.04.2023	09.05.2023

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）

前田　憲彦 4H 8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

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
A	WO 2021/156457 A1 (HALDOR TOPSOE A/S) 12.08.2021 (2021-08-12) 請求項１－１９	１－１３

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/JP2023/005853

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/192004 A1	30.09.2021	（ファミリーなし）	
JP 2022-022978 A	07.02.2022	（ファミリーなし）	
JP 2013-119556 A	17.06.2013	（ファミリーなし）	
JP 2018-123390 A	09.08.2018	US 2018/0216243 A1 クレーム１－１４ EP 3358042 A1 CN 108385130 A	
JP 2018-150595 A	27.09.2018	US 2018/0265440 A1 クレーム１－１０ EP 3375907 A1 CN 108570690 A	
JP 2021-008655 A	28.01.2021	US 2022/0119964 A1 クレーム１－１０ WO 2021/002183 A1 EP 3995604 A1 CN 114096698 A	
WO 2021/156457 A1	12.08.2021	EP 4100559 A1 クレーム１－１９ CN 115087762 A KR 10-2022-0140548 A	