

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年12月21日 (21.12.2006)

PCT

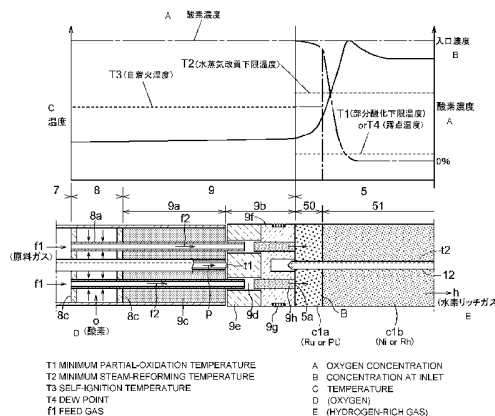
(10) 国際公開番号
WO 2006/134887 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 3/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/311783
- (22) 国際出願日: 2006年6月13日 (13.06.2006)
- (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2005-172456 2005年6月13日 (13.06.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大阪瓦斯株式会社 (OSAKA GAS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野口冬樹 (NOGUCHI, Fuyuki) [JP/JP]; 〒5410046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka (JP). 井上直樹 (INOUE, Naoki) [JP/JP]; 〒5410046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka (JP). 横山晃太 (YOKOYAMA, Kota) [JP/JP]; 〒5410046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 北村修一郎 (KITAMURA, Shuichiro); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS AND APPARATUS FOR PRODUCING HYDROGEN-CONTAINING GAS

(54) 発明の名称: 水素含有ガスの製造方法及び装置



(57) Abstract: A technique for producing a hydrogen-containing gas in which a reforming reaction is caused to stably proceed from the inlet part of a catalytic-reaction chamber (5) without fail and problems such as, e.g., the decrease in catalytic activity caused by carbon deposition can be prevented while realizing a satisfactory reforming efficiency. Thus, stable reforming performance can be maintained over long. Reforming is performed by mixing an oxygen-containing gas (o) with a feed gas (f1) obtained by mixing steam with a hydrocarbon fuel, introducing the gas mixture into a catalytic-reaction chamber (5), and subjecting it to a partial oxidation reaction and a steam reforming reaction to obtain a hydrogen-containing gas. In the reforming, the chamber (9) preceding the catalytic-reaction chamber (5) is regulated so as to have a temperature which is not lower than the minimum partial-oxidation temperature (T1) and is lower than the minimum steam-reforming temperature (T2) and which is lower than the self-ignition temperature (T3), which is the temperature at which the gas mixture (f2) ignites by itself during the period required for the gas mixture (f2) to move from a mixing chamber (8) to the catalytic-reaction chamber (5). In a first catalyst part (50), the gas mixture (f2) is heated to the self-ignition temperature (T3).

(57) 要約: 改質反応を触媒反応室5の入口部位から確実に安定して起こさせ、良好な改質効率を実現しながら、カーボン析出による触媒活性の低下等の問題を防止して長期に亘って安定した改質性能を維持することが可能となる水素含有ガスの製造技術を得る。水蒸気と炭化水素系燃料とが混合された原料ガスf1に対して酸素含有ガスoを混合し触媒反応室5に導き、部分酸化反応及び水蒸気改質反応により水素含有ガスを得る改質を実行するに、触媒反応室5の前室9を、部分酸化下限温度T1以上、水蒸気改質下限温度T2未満の温度で、混合室8から触媒反応室5に到達するの

[続葉有]

WO 2006/134887 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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。

明 細 書

水素含有ガスの製造方法及び装置

技術分野

[0001] 本発明は、水蒸気と炭化水素系燃料とが混合された原料ガスに対して酸素含有ガスを混合室で混合する混合工程と、前記混合室で得られた混合ガスを触媒反応室の上流側に設けた前室を介して前記触媒反応室に導き、前記混合ガスを改質触媒に接触させて、部分酸化反応及び水蒸気改質反応により水素含有ガスを得る改質工程とを実行する水素含有ガスの製造方法に関するとともに、この種の水素含有ガスの製造方法を使用する製造装置に関する。

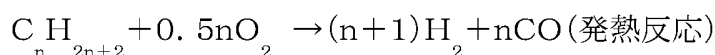
背景技術

[0002] 例えば、FT(Fischer Tropsch)合成、メタノール合成又はアンモニア合成の原ガスとして炭化水素系燃料を触媒反応を利用して改質し、水素リッチなガスを得ることができる。

この種の炭化水素系燃料の触媒改質反応としては、部分酸化反応と水蒸気改質反応が知られている。

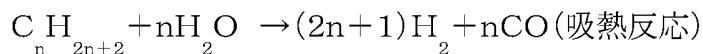
前記部分酸化反応は、下記化1に示す化学式に従ったものであり、所謂、発熱反応である。

[0003] [化1]



[0004] 前記水蒸気改質反応は、下記化2に示す化学式に従ったものであり、所謂、吸熱反応である。

[0005] [化2]



[0006] 従って、改質触媒を選択することにより、部分酸化反応と水蒸気改質反応をともに発生させることができる。そして、部分酸化反応を触媒反応室の前段側で発生させ、その熱を利用して部分酸化と水蒸気改質とを触媒反応室の後段側で発生させることが可能である。

[0007] そこで、水蒸気と炭化水素系燃料とが混合された原料ガスに対して、この原料ガスに酸素含有ガス(例えば純酸素)を混合し、得られた混合ガスにおいて、部分酸化反応を触媒層の前段側で発生させ、反応ガスの温度を水蒸気改質反応の必要な温度にまで昇温し、触媒層の後段側で主に水蒸気改質反応を起こさせて水素リッチなガスを得ることが提案されている。

この改質技術はオートサーマル改質とも呼ばれ、一連の反応は、化1、化2の反応が同時に起こる。

[0008] この改質形態では、改質触媒を充填した触媒反応室を単一の反応室とした場合、触媒反応室の入口付近から昇温が始まり、下流側に行くに従って温度が上昇し、ピーク温度に到達する。その後、入口温度、入口ガス組成、反応圧力によって決まる平衡温度に収束する。

[0009] さて、この種のオートサーマル技術として、特許文献1に開示される技術が知られている。

[0010] 特許文献1に開示される技術では、当該明細書の特許請求の範囲に記載されているように、「炭化水素系化合物と水と空気とを含有する原料を改質触媒体に接触することにより水素を生成する水素発生装置において、前記改質触媒体が2段で構成され、前段には少なくとも白金またはロジウムを含有する改質触媒、後段には少なくともルテニウムまたはロジウムを含有する改質触媒を設置し、ただし、前記前段の改質触媒と前記後段の改質触媒はそれぞれ異なる元素から構成されること」が提案されている。

この提案の構成を採用する場合は、前段側の改質触媒により部分酸化反応を起こさせ、所定の温度領域に到達した後、水蒸気改質を含む反応を行うことができる。

特許文献1:特開2002-121007号公報(特許請求の範囲)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、この従来技術にあつては、触媒反応室より上流側に位置する無触媒部位の状態は何ら議論されていない。

触媒反応室より上流側の無触媒部位を本願にあつては前室と呼ぶが、触媒反応室

の入口近傍において発生する反応が発熱反応であることから、この部位の温度は相当な温度に達する。従って、前室の出口部位（触媒反応室への入口に繋がる部位）も相当な温度となる。ここで、この部位に到達するガスを考えると、この部位のガスは、水蒸気、炭化水素系燃料とが混合された原料ガスに酸素が混ざった混合ガスとなっており、酸素と炭化水素系燃料が含まれていることから自着火の可能性がある。この部位において自着火が発生すると、すすが発生したり、異常に高いガス温度になるなどの問題が発生し、前室内の状態が不安定になり、前室・触媒反応室において良好な運転状態を維持できない。

- [0012] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、部分酸化反応及び水蒸気改質反応により水素含有ガスを得る水素含有ガスの製造方法において、触媒反応室の上流側に設けられる前室における状態が安定した水素含有ガスの製造方法を得るとともに、その方法を使用する製造装置を得ることにある。

課題を解決するための手段

- [0013] 上記目的を達成するための、水蒸気と炭化水素系燃料とが混合された原料ガスに対して酸素含有ガスを混合室で混合する混合工程と、前記混合室で得られた混合ガスを触媒反応室の上流側に設けた前室を介して前記触媒反応室に導き、前記混合ガスを改質触媒に接触させて、部分酸化反応及び水蒸気改質反応により水素含有ガスを得る改質工程とを実行する水素含有ガスの製造方法の特徴構成は、以下のとおりである。

即ち、前記触媒反応室が、低温酸化活性に富む第一改質触媒が配設される第一触媒部と、前記第一触媒部の下流側に設けられ、改質活性に富む第二改質触媒が配設される第二触媒部を含み、前記混合室から前記触媒反応室に前記混合ガスが到達するのに要する移流時間で前記混合ガスが自着火する温度を自着火温度とし、前記第一改質触媒が前記部分酸化反応を起こす下限温度を部分酸化下限温度として、前記部分酸化下限温度以上、前記自着火温度未満の温度に、前記前室の温度を設定して前記混合ガスを前記触媒反応室に導入する。

- [0014] この方法にあつては、触媒反応室における触媒が、第一改質触媒と第二改質触媒とに分けられ、入口側に酸化活性に富む第一改質触媒を、その下流側に改質活性

に富む第二改質触媒を配設する。そして、前室から第一触媒部に関して、部分酸化下限温度以上、自着火温度未満の温度で混合ガスが触媒反応室の入口に到達する。

結果、この前室部位では、自着火を起こすことなく確実に触媒反応室入口に到達してから、第一改質触媒による部分酸化反応を開始させることができ、前室の状態が不安定となることを積極的に避けることができる。

[0015] さらに、上記第一改質触媒は低温酸化活性に富むため、比較的低温側の温度域からもその触媒反応を起こす。結果、前室内における混合ガスの温度を、その自着火温度未満の比較的低温としても、触媒反応室に導入された段階で部分酸化反応が進行するため、前室での混合ガスの状態を安定した状態に保ちながら、触媒反応室入口部位での反応を良好に起こさせることができる。

[0016] 先に説明した低温酸化活性に富む第一改質触媒としては、ルテニウム又は白金の一種以上を含有する改質触媒とすることができ、改質活性に富む第二改質触媒としては、ニッケル、ロジウム又はルテニウムの一種以上を含有する改質触媒とすることができる。

[0017] この方法を使用する、水蒸気と炭化水素系燃料とが混合された原料ガスに対して酸素含有ガスを混合する混合室と、前記混合室で得られた混合ガスが前室を介して導かれる前記触媒反応室とを備え、前記混合ガスを改質触媒に接触させて、部分酸化反応及び水蒸気改質反応により水素含有ガスを得る水素含有ガスの製造装置の特徴構成は、前記触媒反応室が、入口側から低温酸化活性に富む第一改質触媒が配設される第一触媒部と、前記第一触媒部の下流側に設けられ、改質活性に富む第二改質触媒が配設される第二触媒部を備え、前記混合室から前記触媒反応室に前記混合ガスが到達するのに要する移流時間で前記混合ガスが自着火する温度を自着火温度とし、前記第一改質触媒が前記部分酸化反応を起こす下限温度を部分酸化下限温度として、前記部分酸化下限温度以上、前記自着火温度未満の温度に、前記前室の温度を設定する前室温度設定手段を備えることとなる。

[0018] 上記水素含有ガスの製造方法にあつて、前記第一触媒部の第一改質触媒濃度を、前記前室の温度が前記部分酸化下限温度以上、前記自着火温度未満の温度に

設定された状態で、第一触媒部出口温度が、前記自着火温度以下、前記第二触媒が部分酸化を起こす温度以上となる濃度に配設することが好ましい。

[0019] この方法を使用する水素含有ガスの製造装置では、前記第一触媒部の第一改質触媒濃度を、前記前室の温度が前記部分酸化下限温度以上、前記自着火温度未満の温度に設定された状態で、第一触媒部出口温度が、前記自着火温度以下、前記第二触媒が部分酸化を起こす温度以上となる濃度とする。

[0020] 本願における第一改質触媒の役割は混合ガス温度を第二改質触媒が酸化反応を誘起する温度まで昇温することにある。一方、第一触媒部出口温度は、触媒反応室の入口温度、第一触媒部で部分酸化により発生する熱及び第二触媒部から伝達される熱で主に決まる。そこで、この方法にあつては、低温酸化活性に富む第一触媒部で、触媒燃焼を利用しながら第二改質触媒が部分酸化反応を誘起する温度まで上昇させる。一方、ここで、第二改質触媒が部分酸化をおこしうる温度とはいいながら、なお自着火温度以下の制約は守る。

この構造においては、第一触媒部と第二触媒部との境界近傍(特に第二触媒部の入口近傍)において、混合ガスの第二改質触媒による酸化が実質的に始まり進行する。即ち、従来型の部分酸化及び水蒸気改質は第二触媒部で進行させることができ、第一触媒部を、第二触媒部で進行させる部分酸化及び水蒸気改質の始点を適切に設定する機能部位として働くこととなる。

[0021] さて、この構造をとる場合に、前記第一触媒部と前記第二触媒部との間に、前記第一触媒部より伝熱特性が低い熱遮蔽層を設けることが好ましい。

即ち、水素含有ガスの製造装置としては、前記第一触媒部と前記第二触媒部との間に、前記第一触媒部より伝熱特性が低い熱遮蔽層が設けられていることとなる。

これまで説明してきたように、第一触媒部出口温度は、第二触媒が部分酸化を起こす温度以上、自着火温度以下とされる。一方、第二触媒部の入口近傍では、第二触媒による部分酸化が進行し、水蒸気改質が可能な温度まで急速に上昇した後、ピーク温度に到達し、その後、ピーク温度より低い平衡温度に到達する。ここで、第二触媒部入口の温度からピーク温度に到達するまでの反応は、第二触媒の活性が高い場合、非常に急速に起こり、第二触媒部入口内側の近傍部位でピーク温度に達する

場合もある。この状況にあつては、このピーク温度の影響が上流側の昇温に繋がりやすく、第一・第二触媒部を一体とした場合、ピーク温度位置が第一触媒部側へ移動し不安定な状況となる虞がある。

[0022] そこで、第一触媒部と第二触媒部との間に、熱遮蔽層を設ける。このように熱遮蔽層を設ける場合は、第二触媒部から、その触媒部より低温となっている第一触媒部出口側への熱伝達を抑制することが可能となり、結果的に、第一触媒部出口で予定されている温度(自着火温度以下で、第二触媒が部分酸化を起こす温度以上の温度)を安定的に実現できる。

[0023] さて、前記第一触媒部に触媒活性を有さない非活性部材を混合して、前記第一改質触媒濃度を設定することが好ましい。

本願にあつては、第一改質触媒として低温酸化活性に富む触媒を採用するが、先に説明したピーク温度の現出部位は、第二触媒部に留めておく必要がある。即ち、第一触媒部で発生する熱を、この部出口における温度が適切値となる発熱量に抑えておく必要がある。そこで、第一触媒部に非活性部材を混合して、第一改質触媒と非活性部材との量(第一改質触媒濃度)を調整することで、第一触媒部出口温度を本願が目標とする温度に調整することができる。

[0024] さて、この構成において、前記第一触媒部出口温度を、前記自着火温度とすることが好ましい。

水素含有ガスの製造装置としては、通常運転状態において、前記第一触媒部出口温度が前記自着火温度であるものとなる。

[0025] このように第一触媒部出口温度を自着火温度とすることで、第二触媒部入口温度を可能な限り高い温度に設定し、本来的な第二触媒部での部分酸化反応・水蒸気改質反応を、第二触媒部入口近傍で迅速に起こさせるように働かせることとなり、第一触媒部を好適に使用することとなる。

[0026] この点、第一触媒部部位にあつては、図3に一点鎖線で示すように実質的に酸素が残存している。従って、実質的な改質反応が始まる第二触媒部の入口部位に、例えば酸化活性に富むルテニウムを配設した場合、高温で酸素が存在するため、ルテニウムが劣化・飛散する問題が発生しやすい。

これに対して、本願構成にあつては、自着火温度以下との制限が働く、第一触媒部に関しては、温度が上昇傾向を有するものでありながら、なお低温域にある。結果、この部位にルテニウムを使用しても劣化・飛散等の問題を発生することはない。即ち、低温酸化活性の高いルテニウムを有効且つ好適に使用できる。

[0027] さて、これまで説明してきた構成において、前記部分酸化下限温度と前記混合ガスの露点温度とに関して高い側の温度を前室下限温度とし、前記自着火温度を前室上限温度として、前記前室を流れる前記混合ガスの温度を、前記前室上限温度未満、前記前室下限温度より高い温度に維持することが好ましい。

[0028] 本願に係る水素含有ガスの製造方法で使用する混合ガスには水蒸気が混合されており、その露点の問題となる。改質反応を部分酸化を起こすことができる下限温度に近づけると、混合ガスの状態によっては結露が発生する場合がある。結露が発生すると触媒反応に対する阻害要因となるとともに良好なガス流れを確保できない。そこで、混合ガスの状態に関して、露点温度をも考慮して、混合ガスのガス状態を前室において確保することで、良好な運転状態が維持できる。

[0029] この構成の水素含有ガスの製造装置は、前記部分酸化下限温度と前記混合ガスの露点温度とに関して高い側の温度を前室下限温度とし、前記自着火温度を前室上限温度として、前記前室を流れる前記混合ガスの温度を、前記前室上限温度未満、前記前室下限温度より高い温度に維持する装置となる。

[0030] さて、これまで説明してきた水素含有ガスの製造方法において、前記炭化水素系燃料及び酸素含有ガスの硫黄化合物濃度を1ppb以下にすることが好ましい。

炭化水素系燃料中の硫黄酸化物濃度が上がるに従って、触媒反応室内で発生する反応のピーク温度は上昇する傾向を有する。そして、改質触媒がルテニウムの場合、硫黄化合物濃度を1ppb以下とすることにより、触媒反応室内のピーク温度を安定した反応が得られる温度とできる。ここで、1ppb以下であればよく、その下限を問うものではない。この濃度を低下することで改質触媒の劣化も避けられる。

[0031] 低温酸化活性に富み、改質活性に富む触媒としては、ルテニウムが知られているが、本願における第一触媒及び第二触媒として、その濃度を変えて両部でルテニウムを使用する場合は、下記のように使用することができる。

[0032] 即ち、水蒸気と炭化水素系燃料とが混合された原料ガスに対して酸素含有ガスを混合室で混合する混合工程と、前記混合室で得られた混合ガスを触媒反応室の上流側に設けた前室を介して前記触媒反応室に導き、前記混合ガスを改質触媒に接触させて、部分酸化反応及び水蒸気改質反応により水素含有ガスを得る改質工程とを執行する水素含有ガスの製造方法としては、前記触媒反応室が、ルテニウム触媒が配設される第一触媒部と、前記第一触媒部の下流側に設けられ、前記第一触媒部より濃度の高い状態でルテニウム触媒が配設される第二触媒部を含み、前記混合室から前記触媒反応室に前記混合ガスが到達するのに要する移流時間で前記混合ガスが自着火する温度を自着火温度とし、前記第一改質触媒が前記部分酸化反応を起こす下限温度を部分酸化下限温度として、前記部分酸化下限温度以上、前記自着火温度未満の温度に、前記前室の温度を設定して前記混合ガスを前記触媒反応室に導入するとともに、前記第一触媒部のルテニウム濃度を、前記前室の温度が前記部分酸化下限温度以上、前記自着火温度未満の温度に設定された状態で、第一触媒部出口温度が、前記自着火温度以下、前記第二触媒部で部分酸化を起こす温度以上となる濃度に設定し、前記第一触媒部と前記第二触媒部との間に、前記第一触媒部より伝熱特性が低い熱遮蔽層を設けてあるものとする。

この場合、水素含有ガスの製造装置は、水蒸気と炭化水素系燃料とが混合された原料ガスに対して酸素含有ガスを混合する混合室と、前記混合室で得られた混合ガスが前室を介して導かれる前記触媒反応室とを備え、前記混合ガスを改質触媒に接触させて、部分酸化反応及び水蒸気改質反応により水素含有ガスを得る水素含有ガスの製造装置であって、前記触媒反応室が、入口側からルテニウム触媒が配設される第一触媒部と、前記第一触媒部の下流側に設けられ、前記第一触媒部より濃度の高い状態でルテニウム触媒が配設される第二触媒部を備え、前記混合室から前記触媒反応室に前記混合ガスが到達するのに要する移流時間で前記混合ガスが自着火する温度を自着火温度とし、前記第一改質触媒が前記部分酸化反応を起こす下限温度を部分酸化下限温度として、前記部分酸化下限温度以上、前記自着火温度未満の温度に、前記前室の温度を設定する前室温度設定手段を備えるとともに、前記第一触媒部における前記ルテニウム触媒の濃度を、前記前室の温度が前記部分

酸化下限温度以上、前記自着火温度未満の温度に設定された状態で、第一触媒部出口温度が、前記自着火温度以下、前記第二触媒部で部分酸化を起こす温度以上となる濃度とされ、前記第一触媒部と前記第二触媒部との間に、前記第一触媒部より伝熱特性が低い熱遮蔽層が設けられている水素含有ガスの製造装置とできる。

[0033] このようなルテニウムのみを使用する場合、先に説明したように、第一触媒部のルテニウム濃度を設定するに、触媒活性を有さない非活性部材を混合して濃度を設定することができる。

[0034] また、前記部分酸化下限温度と前記混合ガスの露点温度とに関して高い側の温度を前室下限温度とし、前記自着火温度を前室上限温度として、前記前室を流れる前記混合ガスの温度を、前記前室上限温度未満、前記前室下限温度より高い温度に維持することで、結露の問題も解消できる。

発明を実施するための最良の形態

[0035] 以下、図面に基づいて本願に係る水素含有ガス製造装置1を説明する。

[GTL製造プロセス]

図1は、本願に係る水素含有ガス製造装置1を、水素含有ガスを一方の原ガスとするFT合成反応器(図面にFT反応器と記載)2の上流側に備えたGTL(Gas-To-Liquid)製造プロセス3の構成を示したものである。同図に示すように、このシステム3は、本願の水素含有ガス製造装置1をFT合成反応器2の上流側に備えて構成されており、水素含有ガス製造装置1には、天然ガス等の炭化水素系燃料f、水蒸気s及び酸素含有ガスである酸素oが供給され、改質の後、水素リッチガスhがFT合成反応器2に送られる。

炭化水素系燃料としては、前記天然ガスの他、ガス状態にあるアルコール、エーテル、LPG、ナフサ、ガソリン、灯油、軽油、重油、アスファルテン油、オイルサンド油、石炭液化油、シェールオイル、廃プラスチック油及びバイオフェューエル等を採用できる。

[0036] 炭化水素系燃料fに対する処理系統を説明すると、炭化水素系燃料fは脱硫装置4により1ppb以下まで脱硫された後、水蒸気sが添加され本願にいう原料ガスf1とされる。この原料ガスf1に対して、同図に示すように酸素含有ガスとしての酸素oがさらに

混合されて、単一の触媒反応室5に導入される。この触媒反応室5には、前記炭化水素系燃料f、水蒸気s及び酸素oが混合された混合ガスf2に対して、オートサーマル改質反応を発生可能な改質触媒c1が配置されている。この触媒反応室5にあつては、その入口側部位で主に部分酸化反応が発生し、その下流側において主に水蒸気改質反応が起こる。

[0037] この種の改質触媒としては、具体的には、ルテニウム、白金、ニッケル、ロジウムなどの貴金属系触媒が好ましく用いられる。

但し、第一実施形態にあつては、ルテニウム、白金を低温酸化活性に富む第一改質触媒c1aとして使用し、ニッケル、ロジウムを改質活性に富む第二改質触媒c1bとして使用する。このように、改質触媒c1を2群に分けて扱っている理由は、本願にあつては、前室9内の混合ガス温度を自着火温度T3未満の温度とするため、前室9内における温度から第二改質触媒が酸化を行える温度までに至る温度上昇を、第一改質触媒c1aで誘起して、前室9の状態ですできるだけ安定させようとするためである。

一方、第二実施形態にあつては、ルテニウムを低温酸化活性に富む第一改質触媒d1として使用し、改質活性に富む第二改質触媒d1としても使用する。このように、ルテニウムを第一改質触媒及び第二改質触媒として扱う理由は、発明者らの実験・検討により、部分酸化・水蒸気改質を行うシステムにおいて、同じルテニウムを第一触媒部及び第二触媒部で異なった濃度で使用することで、比較的低いピーク温度で、良好且つ安定的な運転が可能であることが判明したためである。

[0038] これらの触媒はどのような形状でもよく、担体の制限も特にないが、望ましくはアルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、マグネシア、カルシアから選ばれる1種を主成分とする担体が好ましく、この担体に担持して、タブレット状、球状、リング状の成型品の形で使用するか、ハニカム状に成型して使用するのが好ましい。

[0039] この種の触媒の製造に関して代表例を、アルミナ担体にルテニウムを担持させる場合に関して説明すると、例えば、球状のアルミナ担体(4~6mm)を塩化ルテニウム水溶液に浸漬し、空气中80℃で2時間乾燥した後、固定化(NaOH水溶液による処理)、還元(水素による処理)し、さらに洗浄(90℃温度処理)、乾燥(空气中80℃放置)することにより調製できる。

- [0040] さらに、アルミナ担体に白金、ニッケル、ロジウムを担持させる場合に関して説明すると、上記、塩化ルテニウムの代わりに、塩化白金酸、硝酸ロジウム、硝酸ニッケル、塩化ロジウムを使用し、650℃で1時間焼成することにより調製できる。
- [0041] 担持率は例えば、3.0質量%(wt%)とでき、触媒をシリカとして30質量%のコロイダルシリカ溶液に分散させ触媒スラリーとし、この触媒スラリーを400セル、直径24mm Φ 、長さ2cmのコージェライト製ハニカムに担持できる。これらに前記触媒スラリーをディップし、500℃で1時間、空気中で焼成した。担持量はハニカム容積1dm³(リットル)あたり貴金属が3g担持される。
- 後述する第二実施形態では、担持率は、3.0質量%より低い値に設定する。
- [0042] 本願にあつては、この触媒反応室5への混合ガスf2の導入形態を良好なものとして、触媒反応室5において、オートサーマル改質反応が良好に発生するようにしている。ここで、反応の良好な発生とは、入口5a近傍で始めて部分酸化反応が発生すること、触媒反応室5内においてカーボンの発生がないことが重要な要件となり、さらに、触媒反応室5の入口5aにおける混合ガスf2の状態(特に温度状態)が適切に制御されることで、反応室内の状態が、部分酸化単独状態から水蒸気改質を含む部分酸化状態に適切に遷移することを意味する。
- [0043] 図1に示すように、前記触媒反応室5は鉛直上下方向に配設されており、上部側から原料ガスf1(炭化水素系燃料fに水蒸気sを混ぜられたガス)が供給され、酸素oが混合された混合ガスf2が、触媒反応室5の上側に設けられた入口5aから導入され、改質反応を終えて、触媒反応室5の下方からFT合成反応器2側へ水素リッチガスhが送られる。
- [0044] さて、本願にあつては、水素含有ガスの製造装置1として、第一実施形態及び第二実施形態を示す。
- [0045] 〔第一実施形態〕
- 以下、この実施形態の水素含有ガス製造装置1の具体的構成を、図1、2を参照しながら説明する。
- [0046] 〔水素含有ガス製造装置〕
- この水素含有ガス製造装置1は、先に説明した炭化水素系燃料fに対する、脱硫、

水蒸気添加、酸素混合及び改質までの工程を受持つように構成されている。

前記脱硫は脱硫室6において実行され、脱硫室6から送出される炭化水素系燃料fに水蒸気sを混合した原料ガスf1が生成される。図2は、この装置1における、原料ガス室7、混合室8、前室9及び触媒反応室5の具体的構成を示したものである。本願は、前室9の構成及びその使用形態に特徴があるため、同図には触媒反応室5の上部側のみを示している。触媒反応室5の下部側に設けられる出側は、出口5bを介して接続管5cでFT合成反応器2の水素導入口2aに接続されている。

[0047] 脱硫

前記脱硫室6には水添脱硫触媒(NiMoxやCoMoxなど)と吸着脱硫剤(ZnO)と酸化銅、酸化亜鉛等を混合した銅亜鉛系高次脱硫触媒等の脱硫触媒c2が配設され、この室6で、硫黄化合物濃度を1ppb以下にする。

上記した銅亜鉛系高次脱硫触媒の他、銀系触媒、さらには、ニッケル、クロム、マンガ、鉄、コバルト、パラジウム、イリジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、金等を含む脱硫触媒も採用可能である。

[0048] 水蒸気混合

脱硫を経た炭化水素系燃料fは、別途水蒸気供給管10を経て供給される水蒸気sを添加される。ここで、炭化水素系燃料fに対する水蒸気s量は、燃料中に含まれる炭素Cに対する水蒸気H₂Oの割合をモル比で[H₂O/C]として、0.1~3.0(好ましくは0.1~1.0)とされる。また、この部位での温度は200~400℃(好ましくは200~300℃)程度である。このようにして得られるガスを本願にあっては、原料ガスf1と呼ぶ。

[0049] 一方、本願の水素含有ガスの製造装置1には、図1、2に示すように、酸素oも供給される。また、原料ガスf1、あるいはその成分ガスである炭化水素系燃料f、水蒸気sあるいは不活性ガス等であるパージガスpを供給してもよい。そして、これらのガスが、下記に詳述する改質ユニット11で適切に反応処理される。

[0050] 改質ユニット11

図2に示すように、改質ユニット11は、ユニットの上部側に、原料ガス室7、混合室8及び前室9を備えて構成されており、その下側に触媒反応室5を備えている。

改質ユニット11の上部側は、概略二重管構造とされており、その内管11a内を介して前記パーシガスpが前記前室9の下部域に供給できるように構成されている。さらに、図2に示すように、この内管11a内には温度計測用の熱電対t1が前室概中間部位まで延出して配設されており、前室9の代表温度(入口温度)を計測可能に構成されている。

[0051] 原料ガス室7

図2に示すように、原料ガス室7は水蒸気sが混合された原料ガスf1が導入される導入口7aと、この導入口7aが開口する中間路部7bと、この中間路部7bより流路断面が大きな流路拡大部7cを備えて構成されている。この流路拡大部7cの下手側に、混合室8が設けられている。

[0052] 混合室8

混合室8は、所謂、シェルアンドチューブ型の混合構造が採用されており、前記流路拡大部7cから原料ガスf1が流入するチューブ8a内の流路に、その外側に設けられる酸素室8bから、酸素oが流入するように構成されている。従って、原料ガスf1に対して酸素oが流入することで、このチューブ8a内で原料ガスf1と酸素oとが混合した混合ガスf2を形成できる。

同図に示すように、前記チューブ8aは、混合室8を区画する仕切り板8c、8cの離間距離を越えて下部側の延出されており、この流路を流下することで、十分な混合状態が得られるように構成されている。

ここで、炭化水素系燃料fに対する酸素o量は、燃料中に含まれる炭素Cに対する酸素 O_2 の割合をモル比で $[O_2/C]$ として、0.05~1.0(好ましくは0.3~0.7)とされる。また、この部位での温度は200~400℃(好ましくは200~300℃)程度である。このようにして得られるガスを本願にあっては、混合ガスf2と呼ぶ。

[0053] 前室9

前室9は、触媒反応室5に対する調整室としての役割を果たすように設けられており、先に説明したチューブ8aが延出される導入部9aと、この導入部9aと触媒反応室5との間に設けられる調整部9bとを備えて構成されている。

前記導入部9aには、図示するようにチューブ8aが下方に侵入・延出されており、こ

れらチューブ8aの先端から混合ガスf2が放出される。前記チューブ8aの外周部位9cは中実とされており、ガスが滞留することはない。さらに、前記内管11aを介して先に説明したパージガスpが導入部9aの先端に供給される構造が採用されており、上記パージガスpの供給及びチューブ8a外側の中実構造により、混合ガスf2の上側への上昇及び滞留は起こらない。

[0054] 前記調整部9bは、この部位において前室9の温度を適切に調整するとともに、比較的細い流路であるチューブ8a内を流れてきた混合ガスf2を、僅かに流路拡大しつつさらに混合し、触媒反応室5への導入をスムーズに行う。従って、図2に示すように、調整部9bにおいて混合ガスf2が流れるガス流路9dでは、その断面積が僅かに増加されて、ガス流速が低下する。

さて、これまで説明してきた構成において、混合室8及び前室9における混合ガスf2の流速は、原料ガス室7に於ける前記原料ガスf1の最低流速より高くなるように流路断面積が設定されており、混合ガスf2のこの室内での滞留時間をできるだけ短くする構成が採用されている。

[0055] 同図に示すように調整部9bの上部側及び下部側には、前記調整部9bのガス流路9dを形成する状態で、それぞれブロック9e及びブロック9fが設けられている。これら材料を設ける理由は、触媒反応室5からの熱が上流側へ伝播するのを防止し断熱を良好に行うことを目的とする。従って材料としてはアルミナや窒化珪素等のセラミック材料が望ましい。同図において、前記ブロック9fの外径側部位にはセラミックロープ9gを設置し、ブロック9fと耐火材のすき間にガスが流れないようにしている。

さらに図2に示す例では、前記調整部9bのガス流路9d内に通気性を有する断熱材料9hが配設され、触媒反応室5と前室9との境界における断熱と混合未反応ガスの対流防止が確保されている。

[0056] 触媒反応室5

触媒反応室5は、本願に係る水素含有ガス製造装置1の主要部となる部位であり、これまでも示したように改質触媒c1が配設される部位である。

さて、本願に係る触媒反応室5は、内部に配設される改質触媒の種類選択及び分布に関して独特の構成が採用されている。この分布状態に対して、図3に基づいて

説明する。

図3は、横軸にガスの流れ方向を(混合ガスは左から右に流れる)、縦軸に温度及び酸素濃度を取ったものである。同図上側の図面において、左側に示される温度軸に従って、実線で混合ガスの温度を示している。さらに、横方向の破線で、部分酸化下限温度T1、水蒸気改質下限温度T2、自着火温度T3、露天温度T4を示している。

一方、同図上側の図面において、右側に示される酸素濃度軸に従って、一点鎖線で酸素濃度を示している。同図からも判明するように、酸素濃度は前室内において混合室で得られ、前室入口において達成されている入口濃度を保ったまま、触媒反応室入口5aに至り、第二触媒部c1bの入口を過ぎた後、ほぼ、その全量が消費されることを示している。

[0057] 図3に示すように、触媒反応室5は、入口5a側から低温酸化活性に富む第一改質触媒c1aが配設される第一触媒部50と、この第一触媒部50の下流側に接続され、改質活性に富む第二改質触媒c1bが配設される第二触媒部51を備えて構成されている。ここで、第一改質触媒c1aとは先に示し、図3にも示すように、ルテニウム系触媒若しくは白金系触媒あるいはそれらの混合触媒である。一方、第二改質触媒c1bとは、ニッケル系触媒若しくはロジウム系触媒あるいはそれらの混合触媒である。

この例における第一改質触媒c1a、第二改質触媒c1bの担持率は、第一触媒をルテニウム、第二触媒をニッケルとして、それぞれ3質量%である。

[0058] さらに、これら第一触媒部50、第二触媒部51の流れ方向における分布に関して説明すると、第一触媒部50と第二触媒部51との境界Bにおける温度が、第二触媒が酸化反応を誘起できる温度以上かつ自着火温度以下となるように位置関係が決定されている。

[0059] また、触媒反応室5に供給する総ガス流量を第一+第二触媒の量を基準とした時間あたりの気体空間速度(但し、標準状態換算の値)で $750\text{h}^{-1}\sim 300000\text{h}^{-1}$ (好ましくは $10000\text{h}^{-1}\sim 300000\text{h}^{-1}$ 、より好ましくは $50000\text{h}^{-1}\sim 300000\text{h}^{-1}$)の範囲としている。

[0060] 反応時の圧力についての制限は特にはない。用途により、反応圧力を変更すること

が可能である。GTLなどの液体燃料合成用途に用いる場合は、2～7MPa程度で使用することとなる。一方、燃料電池用の水素製造用途に用いる場合は、常圧付近(例えば、1MPa以下)で使用する。

[0061] 以上が、本願に係る水素含有ガス製造装置1のハード側の構成であるが、この装置構成に対して、本願装置は、前室9及び触媒反応室5における反応状態を適正なものとするべく構成されている。

即ち、本願装置1では、触媒反応室5への混合ガスf2の入口温度を適正化すべく工夫が成されている。例えば、これまで説明してきた構成において、混合ガスf2のガス流路9dを比較的小として、この流路9dにおける流速を上げることで、混合ガスf2の前室9内での滞留時間を一定時間以下としている。又、触媒反応室5と前室9との境界における断熱を高いものとして、触媒反応室5の温度が前室9に影響しないようにしている。さらには、パージガスpを前室9に導入して混合ガスf2の逆流及び滞留を防止している等が、本願におけるハード側の工夫点である。

[0062] 本願の水素含有ガス製造装置1にあつては、図1に示すように、その反応状態を制御するための制御装置13が備えられており、炭化水素系燃料fの種類、系内への投入量及び温度、水蒸気sの系内への投入量及び温度さらには、酸素oの系内への投入量及び温度が、この制御装置13でモニター可能に構成されている。

一方、図2に示すように、先に説明した改質ユニット11の上部及び下部側からユニット11内に挿入される熱電対t1、t2により、前室9の調整部9bの入口及び出口(触媒反応室の入口5a)における温度、及び触媒反応室5内の流れ方向における温度もモニター可能に構成されている。

そして、制御装置13からの制御指令に従って、水素含有ガス製造装置1内への炭化水素系燃料投入量、水蒸気投入量、酸素投入量を調整可能とされている。

[0063] さて、制御装置13の構成に関して説明すると、図1、3を参照して、この制御装置13には、第一改質触媒c1aが部分酸化反応を起こす下限温度を部分酸化下限温度T1、第二改質触媒c1bが水蒸気改質反応を起こす下限温度を水蒸気改質下限温度T2として、部分酸化下限温度T1以上、水蒸気改質下限温度T2未満の温度で、混合室8から触媒反応室5に混合ガスf2が到達するのに要する移流時間で混合ガス

f2が自着火する温度である自着火温度T3に対して、当該自着火温度未満の温度に、混合室8及び前室9の温度を設定する温度設定手段13aが備えられている。

さらに、この温度設定手段13aに対して、部分酸化下限温度と混合ガスf2の露点温度T4とに関して高い側の温度を前室下限温度とし、混合ガスf2の自着火温度を前室上限温度として、前室9を流れる混合ガスf2の温度を、前室上限温度未満、前室下限温度より高い温度に維持する前室混合ガス温度維持手段(図1に単に温度維持手段と記載)13bが備えられている。

[0064] 以下、制御装置13内における下限温度と上限温度とに関して説明する。

下限温度

部分酸化下限温度は混合ガスf2が改質触媒c1aに接触して部分酸化反応を起こす下限温度T1であり、触媒反応室5に収納される第一改質触媒c1aによって、この下限温度T1は決まる。例えば、改質触媒c1aが上述のようなルテニウム系触媒である場合は200°C程度であり、第一改質触媒c1aが白金系触媒である場合も200°C程度である。従って、制御装置13に設けられる記憶手段13c内には、この部分酸化下限温度が記憶格納されており、制御装置13側でこの部分酸化下限温度T1を適宜読み出し利用可能に構成されている。

[0065] 一方、混合ガスf2に関しては、前記炭化水素系燃料f、水蒸気s及び酸素oの投入量に従った混合ガスの露点温度T4が決まる。そこで、前記記憶手段13cには各ガスの投入量に従った露点温度データが記憶されており、このデータを利用して現状で前記前室9内に存在する混合ガスf2の露点温度T4を、各ガスの投入量から推定可能としている。

[0066] 従って、制御装置13にあつては、改質触媒c1aの種類に基づく部分酸化下限温度T1及び前室内に存在すると推定される混合ガスf2の組成から推定される混合ガスf2の露点温度T4に従って、両者の高い側の温度として下限温度(前室下限温度)を求める。

[0067] 上限温度

前室9内に存在する混合ガスf2の自着火温度T3は、前室9内の混合ガスf2の組成及びその前室9内における滞留時間(この滞留時間とは、混合室8において酸素o

を混合された後、混合室8を出てから触媒反応室5の入口5aに至るまでの時間であり、本願の場合、混合室8出側のチューブ内を経て触媒反応室5の入口5aに至るまでの混合ガスf2の所要移流時間を意味する)に依存する。

そこで、記憶手段13cに、前記滞留時間において、初めて着火する混合ガスf2の組成状態に従った自着火温度T3が記憶されており、この温度で上限温度を得ることが可能となっている。このような、滞留時間(図上「着火遅れ時間」と表示)と自着火温度T3(図上「混合ガス温度」と表示)との関係を混合ガスf2に関して示したのが図4である。同図は、混合ガスf2が、炭化水素系燃料が天然ガスで、 $[N_2/C]$ 、 $[O_2/C]$ が、それぞれ(0.6~1.0)と、(0.1あるいは0.4)である場合を示している。この状態における混合ガスの圧力は4MPaである。燃焼反応は混合ガスの衝突頻度に律速され、実際の頻度因子は分子の直径や自由度によるが、 H_2O の衝突頻度を1とすると N_2 は0.7から0.8程度となるので、同図の実施例では窒素ガスを水蒸気に替えて導入している。

[0068] 制御装置13にあつては、前記温度設定手段13a、さらに具体的には前記前室混合ガス温度維持手段13bが、先に説明した手法に従って、炭化水素系燃料投入量、水蒸気投入量、酸素投入量等を調整して良好な運転状態を確保する。

[0069] 以下、制御装置13による本願に係る水素含有ガス製造装置1の運転状態に関して説明する。

1 前室9内の混合ガス温度が前室上限温度(自着火温度)及び前室下限温度(部分酸化下限温度と露点温度の高い方の温度)内にある場合

この場合は、触媒反応室5における反応は一応適切な状態にあると推定される。但し、このような適正な状態にあつても、触媒反応室5の状態を安定した状態に保つため、前室9に於ける混合ガスf2の温度を、前記前室上限温度及び前室下限温度との範囲内で、前記触媒反応室5の温度に従って制御する。このようにすることで、安定且つ適正な作動状態を維持できる。

ここで、昇温操作が必要な場合、炭化水素量を一定として酸素量を増加させる、あるいは水蒸気量を減少させることで、その目的を達成することができる。逆に、降温操作が必要な場合、酸素量を減少させる、あるいは水蒸気量を増加させることで、その

目的を達成することができる。

[0070] この実施形態の運転例を以下に示した。

この例では、第一触媒としてルテニウム(担持率0.7質量%)を、第二触媒としてニッケル(担持率10質量%)を使用した。

運転条件

原料ガス f1

組成	メタン	88.4%	エタン	7.3%		
	プロパン	3.1%	n-ブタン	0.6%	i-ブタン	0.6%
投入量	678 Nm ³ /hr					

水蒸気

投入量 378 kg/hr

酸素

投入量 157 Nm³/hr

[H₂O/C=0.6、O₂/C=0.2]

前室入口温度 200℃より高く300℃未満の温度

混合ガスの自着火温度 300~350℃

混合ガスの前室滞留時間 0.48sec

混合ガスの露点 196℃

触媒反応室入口温度 200℃より高く300℃未満の温度

反応圧力 4MPaG

SV=40000h⁻¹

触媒反応室容積 33dm³(リットル)

第一触媒の部分酸化下限温度200℃

第二触媒の部分酸化下限温度250℃

この条件にて、触媒反応室出口5cで、生成ガス中に含まれる炭素COに対する水素酸H₂の割合をモル比で[H₂/CO]として、[H₂/CO]=2となる改質を行えた。

[0071] [第一実施形態の別実施形態]

(1) 上記の実施の形態にあつては、混合室から延出されるチューブとほぼ同径のガス流路を前室の調整部内に設け、チューブ、ガス流路を介して混合ガスの流速を比較的高く維持して滞留時間を短くし、触媒反応室に混合ガスを導く例を示したが、図5に示すように、チューブの出口より下流側に合流路90を設け、この合流路90を介して触媒反応室5に混合ガスf2を流入させるようにしてもよい。但し、この合流路90の断面積は、その部位において実現する滞留時間が、自着火遅れ時間未満で触媒層へ到達する流速を実現できるものとする。このようにすると、混合ガスf2の性状を均一化し、触媒反応室5の入口近傍における混合ガスf2の触媒反応室断面方向への拡散を良好なものとする。

(2) 上記の実施の形態にあつては、水素含有ガス製造装置に、前記温度設定手段13a, 前室混合ガス温度維持手段13bを設け、積極的に炭化水素系燃料に対する水蒸気、酸素の投入量を制御して、触媒反応部の反応を適正な状態に維持したが、通常運転状態がほぼ確定している場合は、先に説明した改質ユニット11における各室7, 8, 9での流速がほぼ決定することから、前室9における混合ガスの温度が適切となるようにその流路断面構成を構成してもよい。

即ち、改質触媒c1によって部分酸化下限温度が決り、混合ガスf2のガス組成が決まると、その露点は決まることから、本願にいう前室下限温度は決まる。

一方、前室上限温度に関しては、混合ガスf2が流れるチューブ8a内および、その下流側の調整部9bのガス流路9dの形状により、混合ガスf2が混合室8から触媒反応室5に到達するまでの最大の滞留時間が決まる。そこで、先に説明したような図4に示す混合ガスの温度と滞留時間との関係を予め求めておき、上記最大の滞留時間分だけ混合ガスf2が前室に留まった場合にも、混合ガスf2が自着火しない温度を、前室上限温度とすることで、本願の目的を達成することができる。

(3) 上記の実施の形態にあつては、前室における混合ガスの温度を、触媒反応室の代表温度に従って制御する例を示したが、基本的には、触媒反応室の入口で部分酸化反応を発生できればよいため、先に説明した、温度設定手段13a, 前室混合ガスの温度維持手段13bの制御を構成するに、前室における混合ガスの温度を、前室下限温度側に導くように構成することもできる。

この場合、改質に必要となる部分酸化反応の発生を確保できる。

(4) 上記の実施の形態にあつては、前室における混合ガスの滞留時間と、その滞留時間分だけ混合ガスが前室に留まった場合に、混合ガスが自着火を起こさない温度に前室を設定して改質を行う例を示したが、前室内に積極的に火炎伝播を阻止する手段を設けてもよい。

図6は、このような例を示したものであり、チューブ8aの先端にフレイムアレスタ60を配設するとともに、ガス流路9dの内壁61及びよどみを発生する部位62に火炎伝播防止用に金塗覆処理wを施している。このようにしても、前室9での火炎形成・伝播を防止することができる。

[0072] 第二実施形態

この実施形態の水素含有ガス製造装置1の全体構造を示したのが、図7であり、先の第一実施形態の図2に対応する図が図8、図9、図3に対応する図が図10である。

図7からも判明するように、この例ではパージガスpを改質ユニット5内で使用することはない。一方、第一実施例で説明した炭化水素系燃料fに対する、脱硫、水蒸気添加、酸素混合及び改質までの工程は、基本的に変わるところはない。

前記脱硫は脱硫室6において実行され硫黄化合物濃度は1ppb以下まで脱硫される。脱硫室6から送出される炭化水素系燃料fに水蒸気sを混合した原料ガスf1が生成される。炭化水素系燃料fに対する水蒸気s量は、燃料中に含まれる炭素Cに対する水蒸気 H_2O の割合をモル比で $[H_2O/C]$ として、0.1~3.0(好ましくは0.1~1.0)とされる。また、この部位での温度は200~400℃(好ましくは200~300℃)程度である。

[0073] 図8、図9は、この装置1における、原料ガス室7、混合室8、前室9及び触媒反応室5の具体的構成を示したものである。本実施形態は、前室9及び触媒反応室5の構成及びその使用形態に特徴があるため、同図には触媒反応室5の上部側のみを示している。触媒反応室5の下部側に設けられる出側は、出口5bを介して接続管5cでFT合成反応器2の水素導入口2aに接続されている。

[0074] 図8に示すように、この例における改質ユニット110は、シングルノズル方式の循環流が発生しない構造とし、予混合ゾーンにバッフル111を設け、速やかに酸素ガスo

と原料ガスf1を均一に混合することができるように構成されている。

[0075] 改質ユニット110

図9に示すように、改質ユニット110は、ユニットの上部側に、原料ガス室7、混合室8及び前室9を備えて構成されており、その下側に触媒反応室5を備えている。

改質ユニット110の上部側は、概略二重管構造とされており、その内管110a内を介して酸素ガスoが混合室8、前室9に供給できるように構成されている。さらに、図示するように、この内管110a下部並びに原料ガス室7下部にはそれぞれ温度計測用の熱電対t1、t2が配設されており、内管及び前室9の代表温度(入口温度)を計測可能に構成されている。これらの熱電対t1、t2で測定される代表温度は、制御装置13側で温度設定、温度維持に使用される。

[0076] 原料ガス室7

図8に示すように、原料ガス室7は水蒸気sが混合された原料ガスf1が導入される導入口7aと、この導入口7aが開口する中間路部7bと、この中間路部7bより流路断面が大きな流路拡大部7cを備えて構成されている。この流路拡大部7cの下手側に、混合室8が設けられている。

[0077] 混合室8

図9に示すように、混合室8は、シングルノズルバップル型の混合構造が採用されており、流路拡大部7cから原料ガスf1と内管110a内を介して酸素ガスoが混合室8に配備されているバップル方式の衝突板80、81に当たって均一に混合した混合ガスf2を形成できる。同図に示すように、衝突板80、81が所定の間隔を空けて設けられており、混合ガスf2は衝突、拡散を繰り返すことで、所望の均一混合状態が得られる。

中間に配設される衝突板81を挟んで、上下に一对設けられる衝突板80は、図9右側に示すように、外径側に複数(図示するものは8個)の流通孔80aを備えたものである。一方、中間に配設される衝突板81は、中央部に流通孔81aを備えたものである。

ここで、炭化水素系燃料fに対する酸素o量は、燃料中に含まれる炭素Cに対する酸素O₂の割合をモル比で[O₂/C]として、0.05~1.0(好ましくは0.3~0.7)とされる。また、この部位での温度は200~400℃(好ましくは200~300℃)程度である。このようにして得られるガスを本願にあっては、混合ガスf2と呼ぶ。

[0078] 前室9

前室9は、触媒反応室5に対する調整室としての役割を果たすように設けられており、先に説明した混合室8から供給される混合ガスf2を更に混合調整するアルミナボール層9cを備えた導入部9aとブロック9eを備えた調整部9bとを備えて構成されている。

前記導入部9aは、この部位において前室9の温度を適切に調整するとともに、混合室8を流れてきた混合ガスf2を、一旦流路拡大しつつさらに混合し、触媒反応室5への導入をリング状にスムーズに行う。従って、図に示すように、この調整部9aにおいて混合ガスf2の流路は拡大され、そのガス流速が低下する。

そして、調整部9bにブロック9eを設けることにより、図9に示すように、触媒反応室5へ流入する流れは、中央側の流れFIと周部側の流れFOの二重筒状の流れとして触媒反応室5に導入される。

[0079] さて、これまで説明してきた構成において、混合室8及び前室9における混合ガスf2の流速は、原料ガス室7に於ける前記原料ガスf1の最低流速より高くなるように流路断面積が設定されており、混合ガスf2のこの室内での滞留時間をできるだけ短くする構成が採用されている。

[0080] 先に説明したブロック9eは、流れを決定する役割を担うとともに、触媒反応室5からの熱が上流側へ伝播するのを防止し断熱を良好に行うことを目的とするものである。従って材料としてはアルミナや窒化珪素等のセラミック材料が望ましい。同図において、前記ブロック9eの外径側部位には小口径のアルミナボールを設置し、ブロック9fと耐火材のすき間のガス流速が低下しないようにしている。

さらに図に示す例では、前記調整部9bのガス流路9d内にもアルミナボールが配設され、触媒反応室5と前室9との境界における断熱と混合未反応ガスの対流防止が確保されている。

[0081] 触媒反応室5

触媒反応室5は、本願に係る水素含有ガス製造装置1の主要部となる部位であり、改質触媒d1が配設される部位である。

この例でも、触媒反応室5は、内部に配設される改質触媒の種類選択及び分布に

関して独特の構成が採用されている。この分布状態に対して、図10に基づいて説明する。

図10は、横軸にガスの流れ方向を(混合ガスは左から右に流れる)、縦軸に温度を取ったものである。同図上側の図面において、左側に示される温度軸に従って、実線で混合ガスの温度を示している。さらに、横方向の破線で、部分酸化下限温度T1、水蒸気改質下限温度T2、自着火温度T3、露天温度T4を示している。

[0082] 図10に示すように、触媒反応室5は、入口5a側から低温酸化活性に富むとともに改質活性にも富む第三改質触媒d1が低濃度で配設される第一触媒部50と、この第一触媒部50の下流側に設けられ、アルミナボールが配設されている熱遮蔽層55と、前記第三改質触媒d1が前記第一触媒部50より高濃度で配設される第二触媒部51を備えて構成されている。ここで、第三改質触媒d1とは先に図10にも示したようにルテニウム系触媒である。以下の説明では、第一触媒部50に低濃度で配設される触媒を「第一改質触媒」と呼び、第二触媒部51に高濃度で配設される触媒を「第二改質触媒」と呼ぶ。

第一改質触媒の担持率は0.014質量%であり、第二改質触媒の担持率は0.7～3質量%である。第一触媒部50の触媒濃度(単位体積当りの触媒量)は、第二触媒部51のそれに対して低い状態にある。

[0083] さらに、これら第一触媒部50、第二触媒部51の流れ方向における分布に関して説明すると、通常運転状態において、第一触媒部出口50oでは、その部位の温度が、自着火温度以下、第二触媒が部分酸化を始める温度以上となるように位置(流れ方向の位置)関係が決定されている。

[0084] また、触媒反応室5に供給する総ガス流量を第一+第二触媒の量を基準とした時間あたりの気体空間速度(但し、標準状態換算の値)で 750h^{-1} ～ 300000h^{-1} (好ましくは 10000h^{-1} ～ 300000h^{-1} 、より好ましくは 50000h^{-1} ～ 300000h^{-1})の範囲としている。

[0085] 反応時の圧力についての制限は特にはない。用途により、反応圧力を変更することが可能である。実施例に示すように、GTLなどの液体燃料合成用途に用いる場合は、2～7MPa程度で使用することとなる。一方、燃料電池用の水素製造用途に用いる

場合は、常圧付近(例えば、1MPa以下)で使用する。

[0086] このような触媒反応室の構造を採用することにより、以下に説明するように、第一触媒部50で部分酸化反応をおこさせながら順次昇温を行い、第一触媒部出口温度T50 \circ を、自着火温度以下、第二触媒部51で部分酸化が始まる温度に制御できる。

一方、第二触媒部51では、入口近傍から部分酸化が始まり、所定の昇温を経てほぼその入口近傍で水蒸気改質反応が進行する温度に到達し、さらにピーク温度に達することとなる。

即ち、第一触媒部出口50 \circ と第二触媒部入口51i近傍(流れ下流側近傍)における温度分布は、図10に示すように下流側に向かうに従って高温となる。しかしながら、前記第一触媒部50と第二触媒部51との間に設けられている熱遮蔽層55の存在により、第二触媒部入口51i側から第一触媒部出口50 \circ 側への熱伝達は制限され、流れ方向に層厚の短い熱遮蔽層55を設けるだけで、第一触媒部50の温度を自着火温度以下に維持するとともに、第二触媒部入口51iで、この部位での触媒による部分酸化、引き続き水蒸気改質を確実にできるものとした。

[0087] 触媒反応室

第二実施形態に関する実験

以下、図11、図12に基づいて、発明者らが行った模擬実験結果について説明する。

これら模擬実験に際しては、上記の第二実施形態の第一触媒部50、熱遮蔽層55及び第二触媒部51を備えた触媒反応室5を模擬した実験設備と、前記熱遮蔽層55を備えず、第一触媒部50の下流側に第二触媒部51を備えた実験設備を用意した。

図11、図12において、横軸は触媒反応室入口からの距離を示しており、縦軸は温度を示している。また、同図、下側に第一触媒部50、熱遮蔽層55、第二触媒部51の別を模式的に示した。

[0088] この実験の条件の概略を以下に箇条書きする。

原料ガス f1

組成 メタン 88.5%、エタン 7.2%

プロパン 3.1% n-ブタン 0.6% i-ブタン 0.6%

投入量 16.03dm^3 (リットル) / min

水蒸気

投入量 11.54dm^3 (リットル) / min

酸素

投入量 3.85dm^3 (リットル) / min

$[\text{H}_2\text{O}/\text{C}=0.6, \text{O}_2/\text{C}=0.2]$

前室入口温度 200°C より高く 300°C 未満の温度

混合ガスの自着火温度 $300\sim 350^\circ\text{C}$

混合ガスの露点 122°C

触媒反応室入口温度 200°C より高く 300°C 未満の温度

反応圧力 $0.5\sim 0.52\text{MPa}$ ($5.1\sim 5.3\text{kg}/\text{cm}^2$)

SV(第一触媒部) = 20000h^{-1}

第一触媒反応室容積 0.1dm^3 (リットル)

SV(第二触媒部) = 100000h^{-1}

第二触媒反応室容積 0.02dm^3 (リットル)

第一触媒の部分酸化下限温度 200°C

第二触媒の部分酸化下限温度 200°C

この条件にて、第一触媒の担持率を0.014質量%、第二触媒の担持率を0.7質量%として運転したところ、触媒反応室入口でほぼ0質量%であった水素量を、改質反応により反応室出口で40質量%まで高めることができた。

[0089] 第一触媒部50の触媒濃度

図11は、第二実施形態と同様な触媒反応室構造を採用する場合に、第一改質触媒の担持率を変化させた場合の温度分布を示したものである。

図11においては、第一触媒部50に配設する第一改質触媒の担持率が異なるが、その相違を図右上に示した。

第一改質触媒の担持率としては、ルテニウム触媒の担持率を0.007質量%、0.0

14質量%、0.035質量%と変化させた。熱遮蔽層55には、アルミナボールを配設し、さらに、第二触媒部では、ルテニウム触媒の担持率を0.7質量%とした。この例では、担持率が上記のものを、100%該当部位に配した。

図からも判明するように、第一触媒部に配設される触媒の濃度(担持率)が低い側の2例においては、第一触媒部出口50oまで自着火温度以下の低温状態が保たれ、第二触媒部入口51i近傍で急速に温度上昇が起こっており、ピーク温度は、第二触媒部入口51iの下流側近傍で発現している。従って、本願が目的としている温度分布を良好に実現できている。

さらに、濃度の高い側の結果は、濃度の低い側の結果に対して第一触媒部出口50oの温度が高くなっており、触媒濃度を適切に選択することで、第一触媒部50で発生する部分酸化反応を良好に利用できることが分かる。この点、ルテニウム濃度を0.014質量%とした場合の反応ガス組成を、第一触媒部入口50iから10cm進入した側のガス組成を調べたところ、この位置で、 H_2 、 CO_2 濃度が増加し、 O_2 、 CH_4 濃度が減少していた。よって、この僅かの温度上昇は有為差があると考えられる。

結果、触媒濃度を適切に選択することで、第一触媒部50で発生する部分酸化反応を良好に利用できることが分かる。

[0090] 一方、最も濃度の高い例は、ピーク温度が第一触媒部の入口近傍に形成されており、好ましくない。

[0091] さらに、発明者らは、第一触媒部50に触媒活性を有しないアルミナボールを配設した実験も行ったが、その結果は、ルテニウム濃度が0.007質量%のものに近いものであった。結果、この濃度まで第一触媒部に配設する触媒の濃度を低下させると、熱伝導による影響が多分に出るものと推察された。

[0092] 熱遮蔽層55

上記図11に示した実験例は、第一触媒部50と第二触媒部51との間に、熱遮蔽層55を設けた例である。一方、図12に、熱遮蔽層55を設けることなく第一触媒部50と第二触媒部51とを連結し、第一触媒部50に、ルテニウム濃度が0.007質量%の触媒を配設した場合の結果を示した。図からも判明するように、ピーク温度が第一触媒部の入口近傍に形成されており、好ましくない。

〔第二実施形態の別実施形態〕

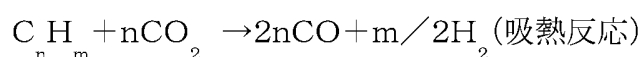
(1) 上記の実施形態では、第一触媒部50と第二触媒部51とに所定の異なる担持率の触媒を100%収納して、その部位の触媒量の調整(濃度)を適切に行った。しかしながら、各触媒部に触媒を収納するのに、アルミナボールといった触媒活性を有しない非活性部材を混合して、触媒濃度を調整してもよい。即ち、第一触媒部50の触媒濃度は、第二触媒部51の触媒濃度に対して低く設定するため、同一の担持率の触媒を利用し、第一触媒部50側にはアルミナボール等を適切な量混入することで、当該部位の触媒濃度を適切な状態に設定してもよい。

(2) 上記の実施の形態にあつては、第一触媒部50と第二触媒部51との間に、熱遮蔽層55を設ける例を示したが、触媒反応室5内を流れるガスの流速により、ピーク温度の位置を第二触媒部51の近傍内側に保てるのであれば、この熱遮蔽層55を設ける必要はない。

[0093] 〔第一実施形態・第二実施形態共通の別実施形態〕

これまで説明してきた実施の形態にあつては、炭化水素系燃料に対して水蒸気を添加し、部分酸化反応を経た後、水蒸気改質反応を起こさせる例を示したが、所謂、二酸化炭素改質反応を起こさせてもよい。この二酸化炭素改質反応も吸熱反応であり、反応形態は以下に示す化3に従うものとなる。

[0094] [化3]



[0095] 図13に、化2に従った水蒸気改質及び化3に従った二酸化炭素改質を行わせるGTL製造プロセスの構成例を図1に対応して示した。設備構成は、図1に示すものと同様であるが、図1に示す例では、炭化水素系燃料fに水蒸気sのみを添加して原料ガスf1を得ていたのに対して、この例では、水蒸気s及び二酸化炭素CO₂も添加して原料ガスf1を得ている。このGTL製造プロセスでは、水蒸気改質反応と二酸化炭素改質反応との両者の反応を進行させることができる。

このような反応形態にあつても、本願に係る水素含有ガスの製造方法及び装置では、前室、それに続く触媒反応室での状態を所望の良好なものとする。

産業上の利用可能性

[0096] 部分酸化反応及び水蒸気改質反応により水素含有ガスを得る水素含有ガスの製造方法において、触媒反応室の上流側に設けられる前室における状態が安定した水素含有ガスの製造方法を得るとともに、その方法を使用する製造装置を得ることができた。

図面の簡単な説明

[0097] [図1]本発明に係る水素含有ガスの製造装置を備えたGTL製造プロセスの構成を示す図

[図2]改質ユニットの上部構成を示す図

[図3]触媒反応室における入口温度と触媒反応室内温度との関係を示す図

[図4]混合ガス温度と着火遅れ時間との関係を示す図

[図5]前室の別構成例を示す図

[図6]図2に対応する前室構成において火炎伝播抑制手段を設けた例を示す図

[図7]本発明に係る第二実施形態の水素含有ガスの製造装置を備えたGTL製造プロセスの構成を示す図

[図8]第二実施形態における改質ユニットの上部構成の概略を示す図

[図9]第二実施形態における改質ユニットの入口部位の詳細を示す図

[図10]第二実施形態における触媒反応室における入口温度と触媒反応室内温度との関係を示す図

[図11]第一触媒部の触媒濃度と温度分布との関係を示す図

[図12]熱遮蔽層を設けない場合の実験結果を示す図

[図13]水蒸気改質とともに、二酸化炭素改質を行う場合の別実施形態を示す図

符号の説明

[0098] 1 水素含有ガスの製造装置

2 FT合成反応器

4 脱硫装置

5 触媒反応室

7 原料ガス室

8 混合室

- 8a チューブ
- 8b 酸素室
- 9 前室
- 11 改質ユニット
- 13 制御装置
- 13a 温度設定手段
- 13b 温度維持手段
- 13c 記憶手段
- 50 第一改質部
- 51 第二改質部
- c1 改質触媒
- c1a 第一改質触媒
- c1b 第二改質触媒
- c2 脱硫触媒
- f 炭化水素系燃料
- f1 原料ガス
- f2 混合ガス
- h 水素リッチガス
- o 酸素
- p パージガス
- s 水蒸気

請求の範囲

- [1] 水蒸気と炭化水素系燃料とが混合された原料ガスに対して酸素含有ガスを混合室で混合する混合工程と、
前記混合室で得られた混合ガスを触媒反応室の上流側に設けた前室を介して前記触媒反応室に導き、前記混合ガスを改質触媒に接触させて、部分酸化反応及び水蒸気改質反応により水素含有ガスを得る改質工程とを実行する水素含有ガスの製造方法であって、
前記触媒反応室が、低温酸化活性に富む第一改質触媒が配設される第一触媒部と、前記第一触媒部の下流側に設けられ、改質活性に富む第二改質触媒が配設される第二触媒部を含み、
前記混合室から前記触媒反応室に前記混合ガスが到達するのに要する移流時間で前記混合ガスが自着火する温度を自着火温度とし、前記第一改質触媒が前記部分酸化反応を起こす下限温度を部分酸化下限温度として、前記部分酸化下限温度以上、前記自着火温度未満の温度に、前記前室の温度を設定して前記混合ガスを前記触媒反応室に導入する水素含有ガスの製造方法。
- [2] 前記第一触媒部の第一改質触媒濃度を、
前記前室の温度が前記部分酸化下限温度以上、前記自着火温度未満の温度に設定された状態で、第一触媒部出口温度が、前記自着火温度以下、前記第二触媒が部分酸化を起こす温度以上となる濃度とする請求項1記載の水素含有ガスの製造方法。
- [3] 前記第一触媒部と前記第二触媒部との間に、前記第一触媒部より伝熱特性が低い熱遮蔽層を設ける請求項2記載の水素含有ガスの製造方法。
- [4] 前記第一触媒部に触媒活性を有さない非活性部材を混合して、前記第一触媒部の前記第一改質触媒濃度を設定する請求項2記載の水素含有ガスの製造方法。
- [5] 前記第一触媒部出口温度を、前記自着火温度とする請求項2記載の水素含有ガスの製造方法。
- [6] 前記部分酸化下限温度と前記混合ガスの露点温度とに関して高い側の温度を前室下限温度とし、前記自着火温度を前室上限温度として、

前記前室を流れる前記混合ガスの温度を、前記前室上限温度未満、前記前室下限温度より高い温度に維持する請求項5記載の水素含有ガスの製造方法。

[7] 前記炭化水素系燃料の硫黄化合物濃度を1ppb以下にする請求項6項記載の水素含有ガスの製造方法。

[8] 前記第一改質触媒がルテニウム又は白金の一種以上を含有する改質触媒であり、前記第二改質触媒がニッケル、ロジウム又はルテニウムの一種以上を含有する改質触媒である請求項1～7のいずれか1項記載の水素含有ガスの製造方法。

[9] 水蒸気と炭化水素系燃料とが混合された原料ガスに対して酸素含有ガスを混合する混合室と、前記混合室で得られた混合ガスが前室を介して導かれる前記触媒反応室とを備え、

前記混合ガスを改質触媒に接触させて、部分酸化反応及び水蒸気改質反応により水素含有ガスを得る水素含有ガスの製造装置であって、

前記触媒反応室が、入口側から低温酸化活性に富む第一改質触媒が配設される第一触媒部と、前記第一触媒部の下流側に設けられ、改質活性に富む第二改質触媒が配設される第二触媒部を備え、

前記混合室から前記触媒反応室に前記混合ガスが到達するのに要する移流時間で前記混合ガスが自着火する温度を自着火温度とし、前記第一改質触媒が前記部分酸化反応を起こす下限温度を部分酸化下限温度として、前記部分酸化下限温度以上、前記自着火温度未満の温度に、前記前室の温度を設定する前室温度設定手段を備えた水素含有ガスの製造装置。

[10] 前記第一触媒部の第一改質触媒濃度が、前記前室の温度が前記部分酸化下限温度以上、前記自着火温度未満の温度に設定された状態で、第一触媒部出口温度が、前記自着火温度以下、前記第二触媒が部分酸化を起こす温度以上となる濃度とされている請求項9記載の水素含有ガスの製造装置。

[11] 前記第一触媒部と前記第二触媒部との間に、前記第一触媒部より伝熱特性が低い熱遮蔽層が設けられている請求項10記載の水素含有ガスの製造装置。

[12] 前記第一触媒部に触媒活性を有さない非活性部材を混合して、前記第一触媒適

切昇温配設状態とされている請求項10記載の水素含有ガスの製造装置。

[13] 通常運転状態において、前記第一触媒部出口温度が前記自着火温度である請求項10記載の水素含有ガスの製造装置。

[14] 前記部分酸化下限温度と前記混合ガスの露点温度とに関して高い側の温度を前室下限温度とし、前記自着火温度を前室上限温度として、前記前室を流れる前記混合ガスの温度を、前記前室上限温度未満、前記前室下限温度より高い温度に維持する請求項13記載の水素含有ガスの製造装置。

[15] 前記触媒反応室に導入される混合ガスの硫黄化合物濃度を1ppb以下にする脱硫装置を備えた請求項14記載の水素含有ガスの製造装置。

[16] 前記第一改質触媒がルテニウム又は白金の一種以上を含有する改質触媒であり、前記第二改質触媒がニッケル、ロジウム又はルテニウムの一種以上を含有する改質触媒である請求項9～15のいずれか1項記載の水素含有ガスの製造装置。

[17] 水蒸気と炭化水素系燃料とが混合された原料ガスに対して酸素含有ガスを混合室で混合する混合工程と、

前記混合室で得られた混合ガスを触媒反応室の上流側に設けた前室を介して前記触媒反応室に導き、前記混合ガスを改質触媒に接触させて、部分酸化反応及び水蒸気改質反応により水素含有ガスを得る改質工程とを実行する水素含有ガスの製造方法であって、

前記触媒反応室が、ルテニウム触媒が配設される第一触媒部と、前記第一触媒部の下流側に設けられ、前記第一触媒部より濃度の高い状態でルテニウム触媒が配設される第二触媒部を含み、

前記混合室から前記触媒反応室に前記混合ガスが到達するのに要する移流時間で前記混合ガスが自着火する温度を自着火温度とし、前記第一改質触媒が前記部分酸化反応を起こす下限温度を部分酸化下限温度として、前記部分酸化下限温度以上、前記自着火温度未満の温度に、前記前室の温度を設定して前記混合ガスを前記触媒反応室に導入するとともに、

前記第一触媒部のルテニウム濃度を、前記前室の温度が前記部分酸化下限温度以上、前記自着火温度未満の温度に設定された状態で、第一触媒部出口温度が、

前記自着火温度以下、前記第二触媒部で部分酸化を起こす温度以上となる濃度に設定し、

前記第一触媒部と前記第二触媒部との間に、前記第一触媒部より伝熱特性が低い熱遮蔽層を設けてある水素含有ガスの製造方法。

[18] 前記第一触媒部のルテニウム濃度を設定するに、触媒活性を有さない非活性部材を混合して濃度を設定する請求項17記載の水素含有ガスの製造方法。

[19] 前記部分酸化下限温度と前記混合ガスの露点温度とに関して高い側の温度を前室下限温度とし、前記自着火温度を前室上限温度として、前記前室を流れる前記混合ガスの温度を、前記前室上限温度未満、前記前室下限温度より高い温度に維持する請求項17又は18記載の水素含有ガスの製造方法。

[20] 水蒸気と炭化水素系燃料とが混合された原料ガスに対して酸素含有ガスを混合する混合室と、前記混合室で得られた混合ガスが前室を介して導かれる前記触媒反応室とを備え、

前記混合ガスを改質触媒に接触させて、部分酸化反応及び水蒸気改質反応により水素含有ガスを得る水素含有ガスの製造装置であって、

前記触媒反応室が、入口側からルテニウム触媒が配設される第一触媒部と、前記第一触媒部の下流側に設けられ、前記第一触媒部より濃度の高い状態でルテニウム触媒が配設される第二触媒部を備え、

前記混合室から前記触媒反応室に前記混合ガスが到達するのに要する移流時間で前記混合ガスが自着火する温度を自着火温度とし、前記第一改質触媒が前記部分酸化反応を起こす下限温度を部分酸化下限温度として、前記部分酸化下限温度以上、前記自着火温度未満の温度に、前記前室の温度を設定する前室温度設定手段を備えるとともに、

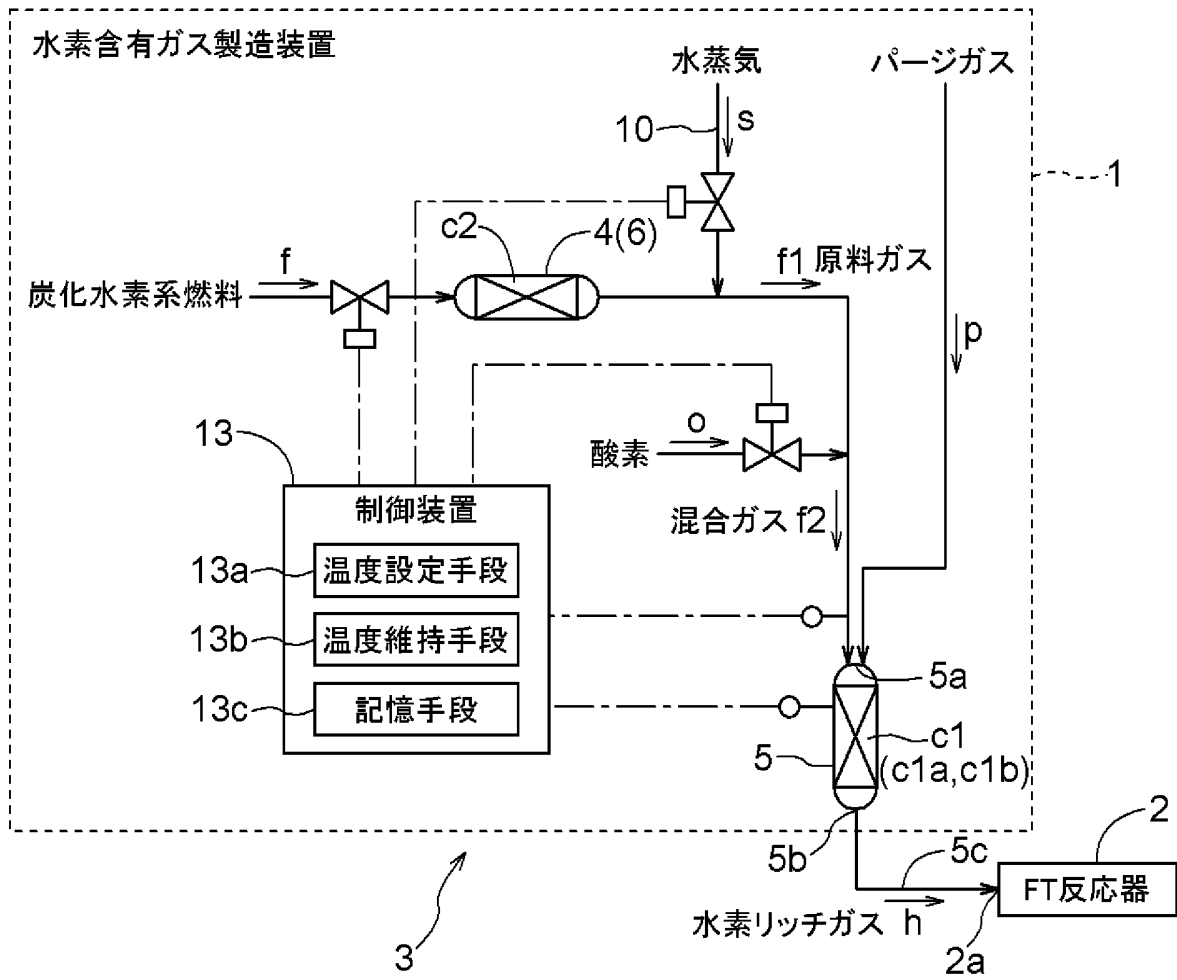
前記第一触媒部における前記ルテニウム触媒の濃度を、前記前室の温度が前記部分酸化下限温度以上、前記自着火温度未満の温度に設定された状態で、第一触媒部出口温度が、前記自着火温度以下、前記第二触媒部で部分酸化を起こす温度以上となる濃度とされ、

前記第一触媒部と前記第二触媒部との間に、前記第一触媒部より伝熱特性が低い

熱遮蔽層が設けられている水素含有ガスの製造装置。

- [21] 前記第一触媒部に触媒活性を有さない非活性部材を混合して、適切昇温配設状態とされている請求項20記載の水素含有ガスの製造装置。
- [22] 前記部分酸化下限温度と前記混合ガスの露点温度とに関して高い側の温度を前室下限温度とし、前記自着火温度を前室上限温度として、
前記前室を流れる前記混合ガスの温度を、前記前室上限温度未満、前記前室下限温度より高い温度に維持する請求項20又は21記載の水素含有ガスの製造装置。

[図1]



[図2]

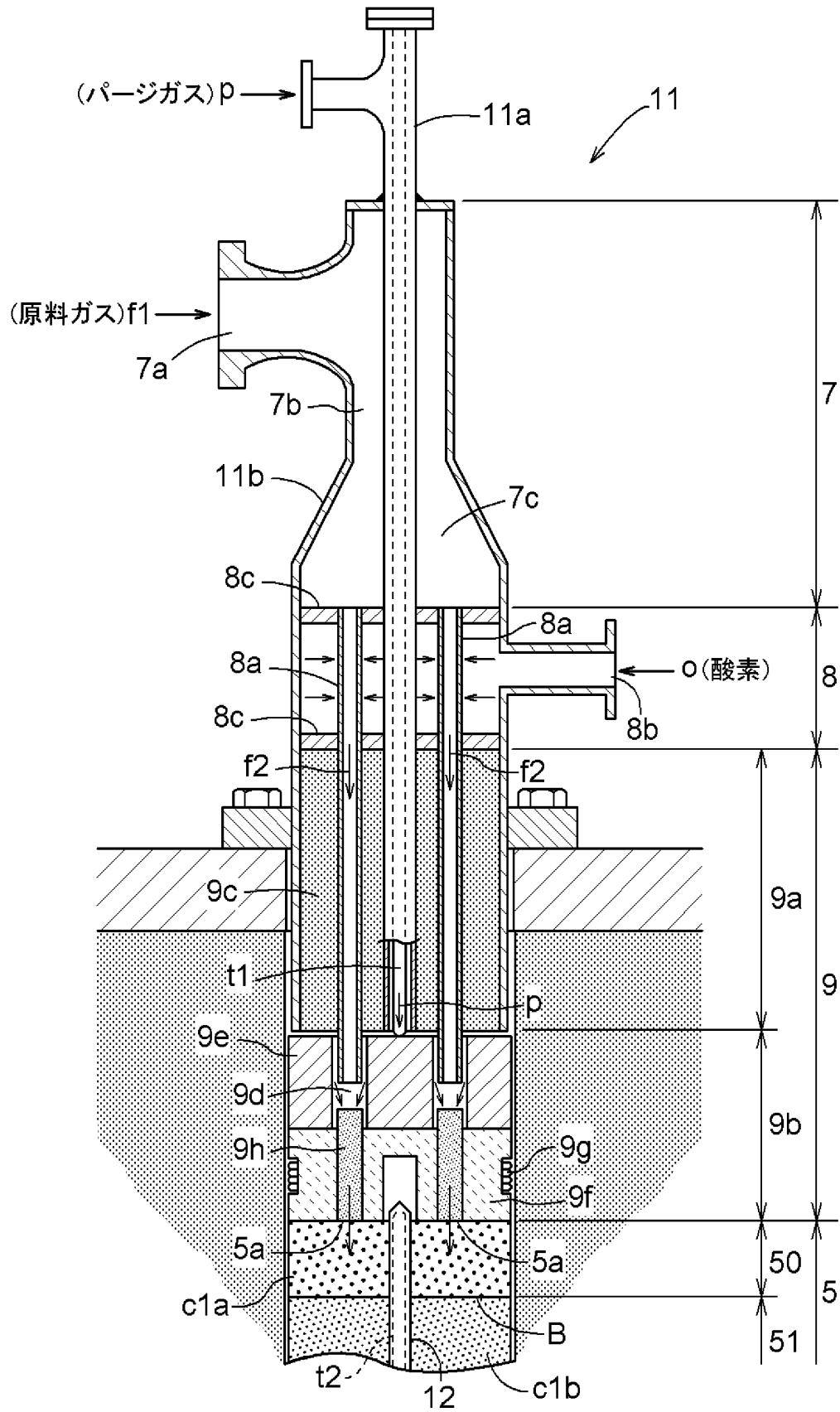
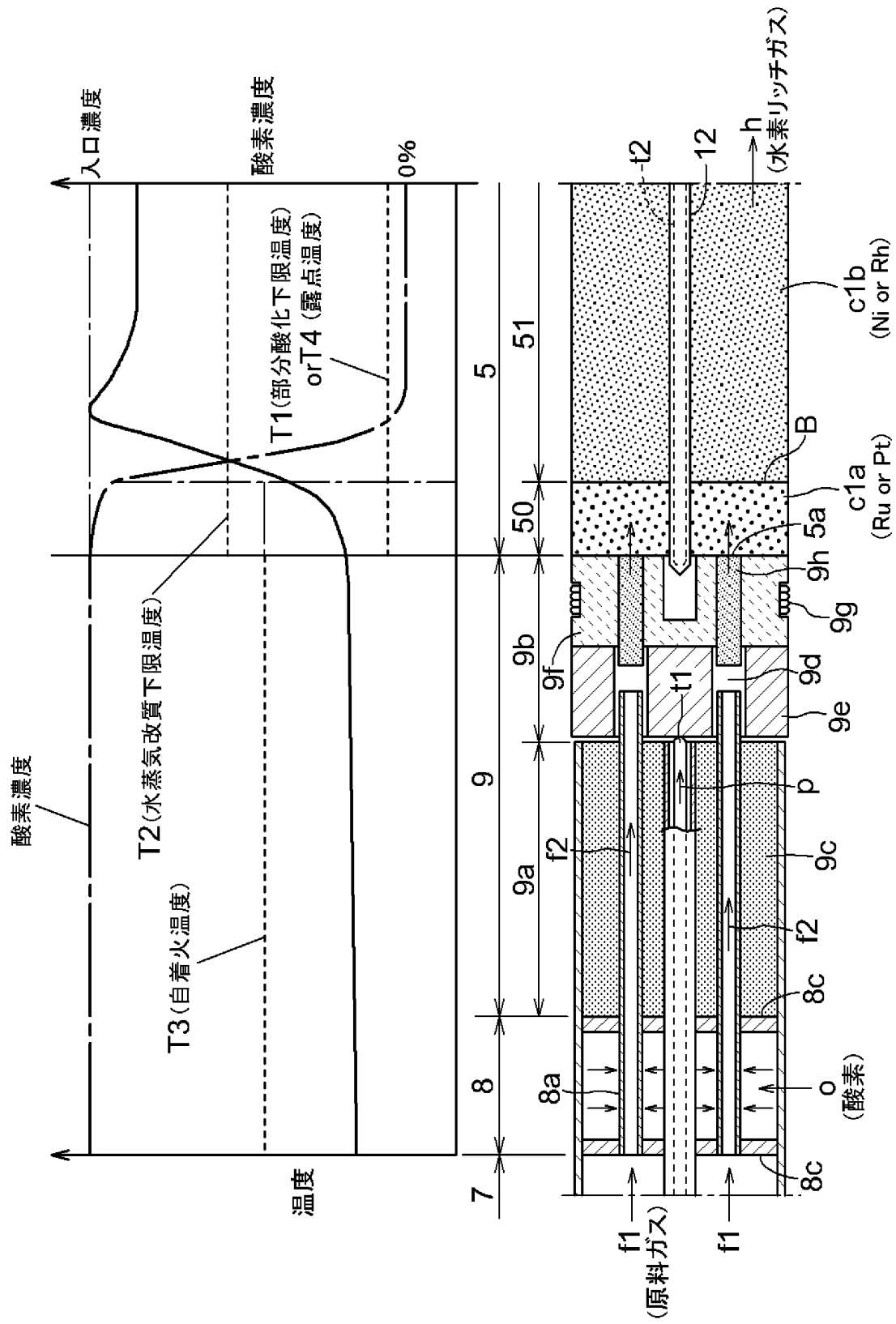
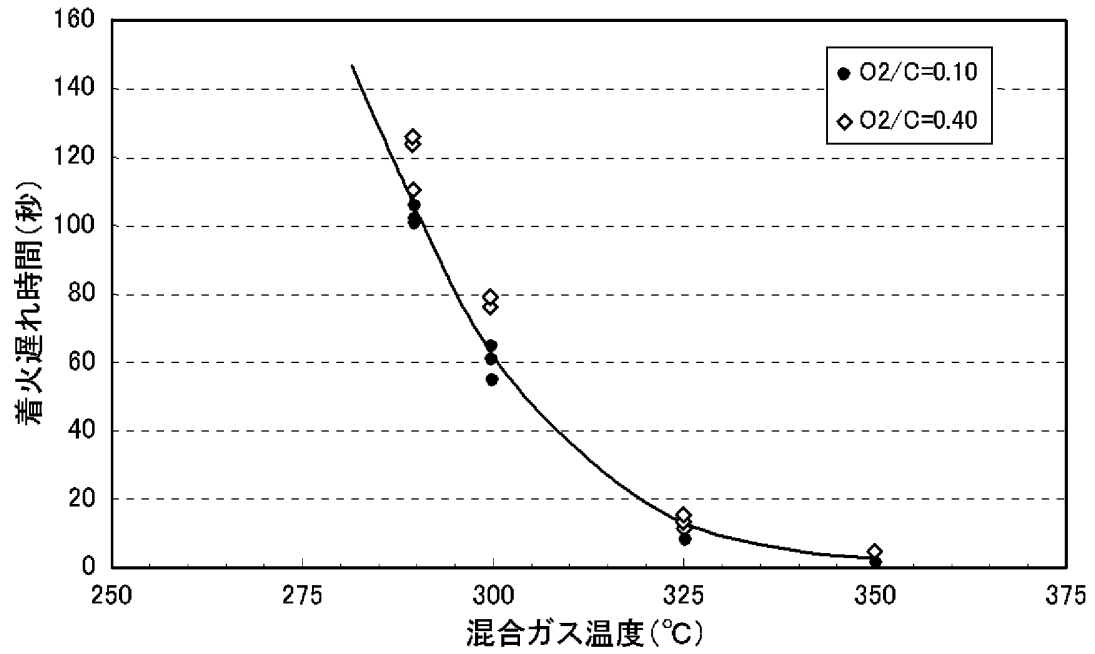


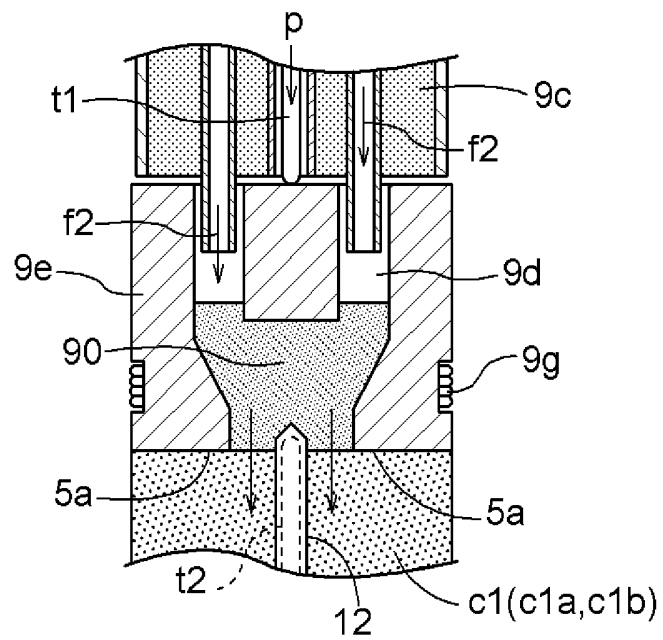
図3



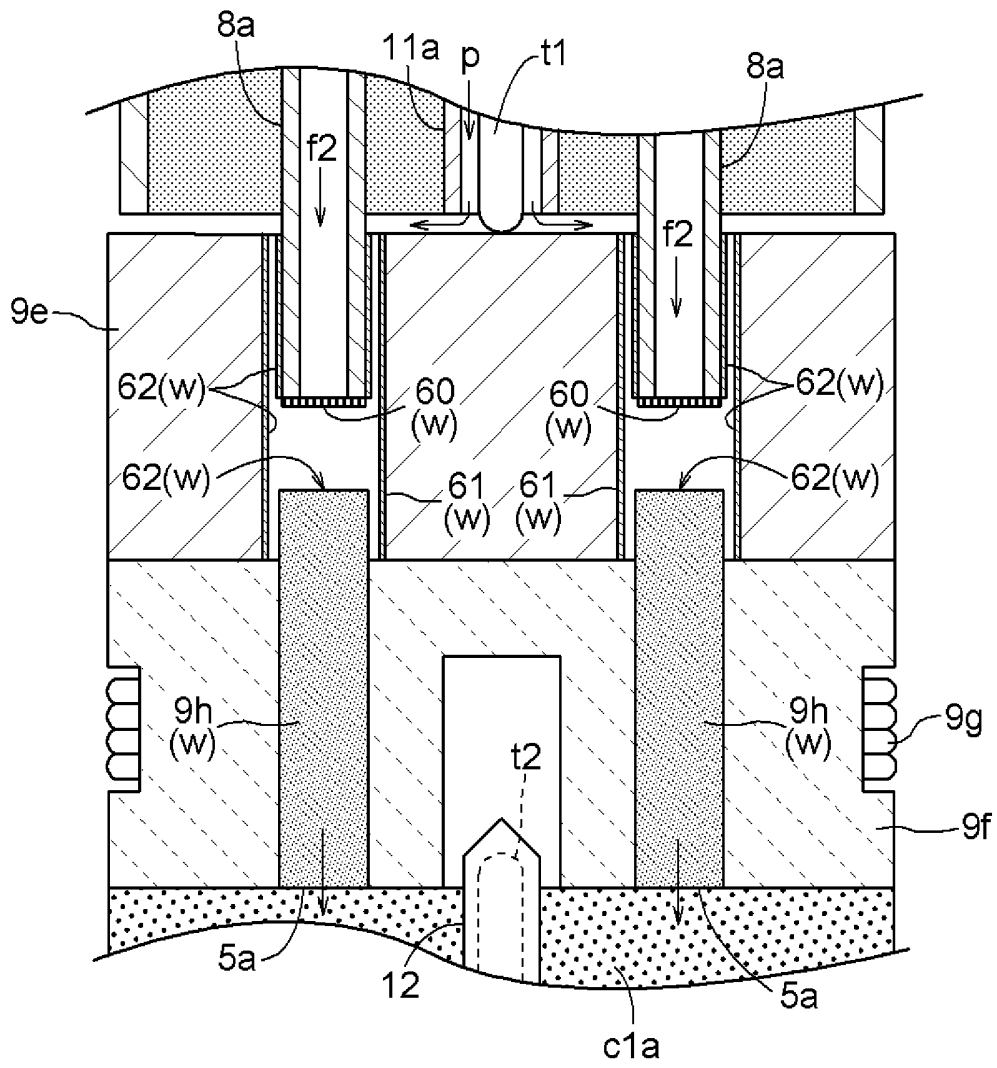
[図4]



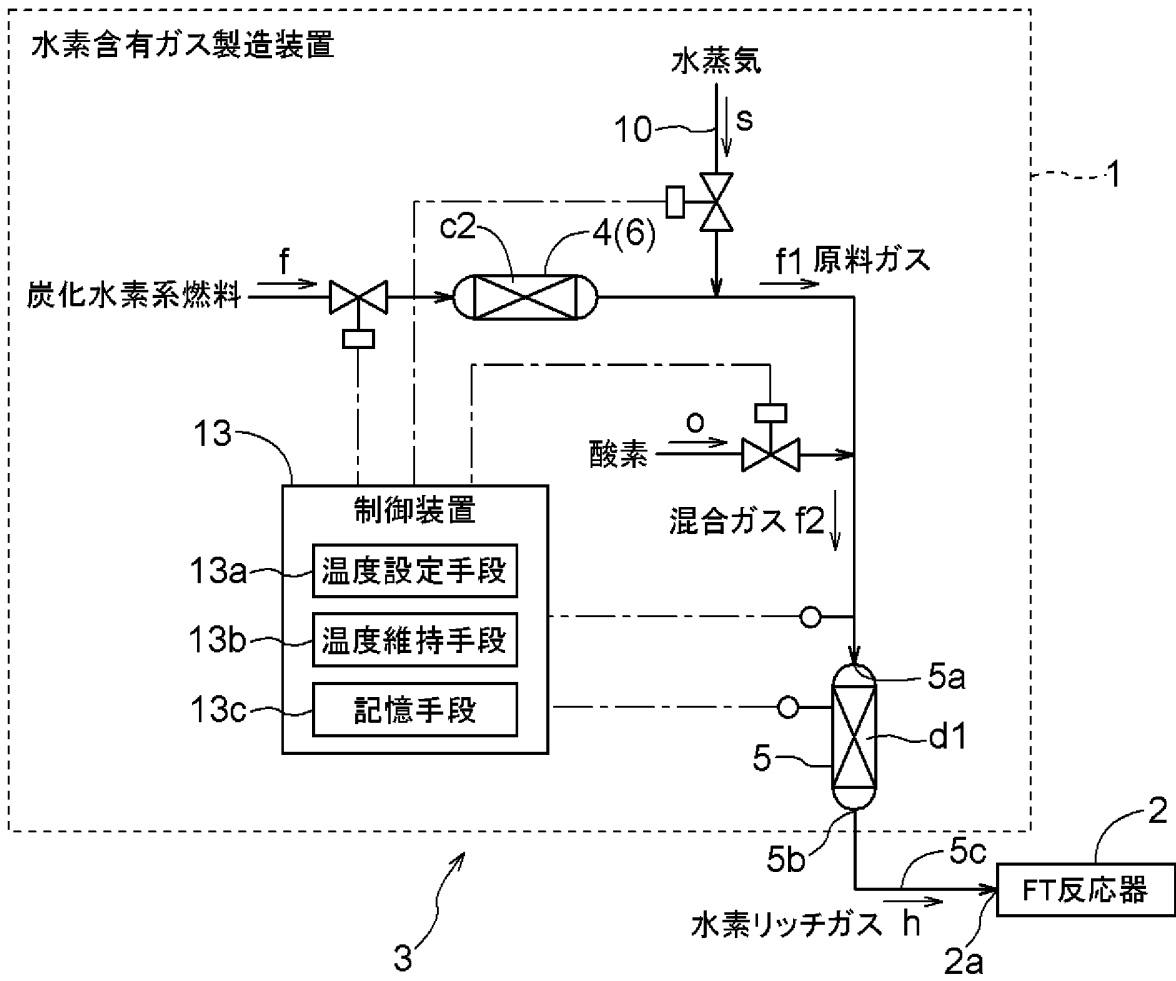
[図5]



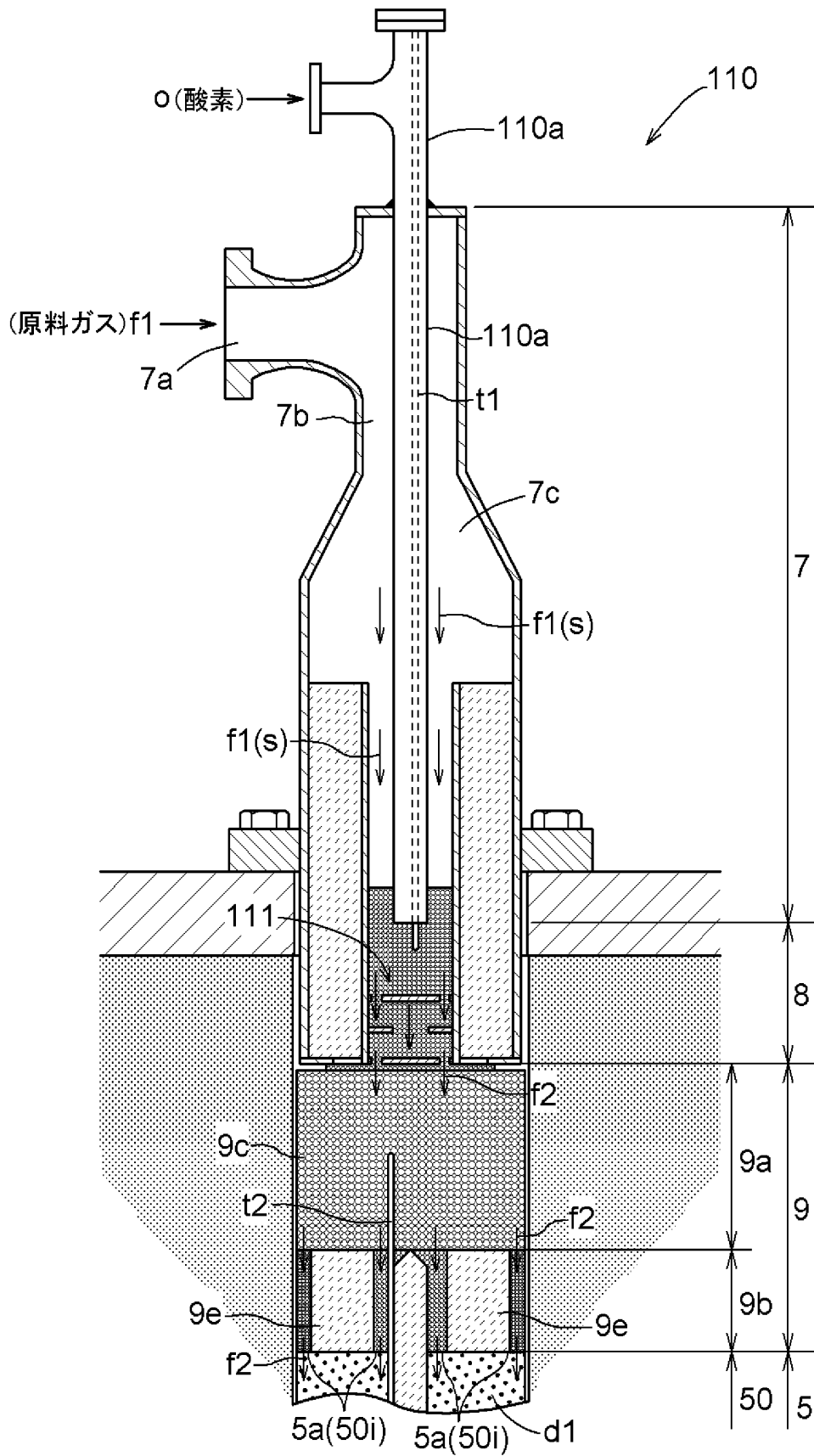
[図6]



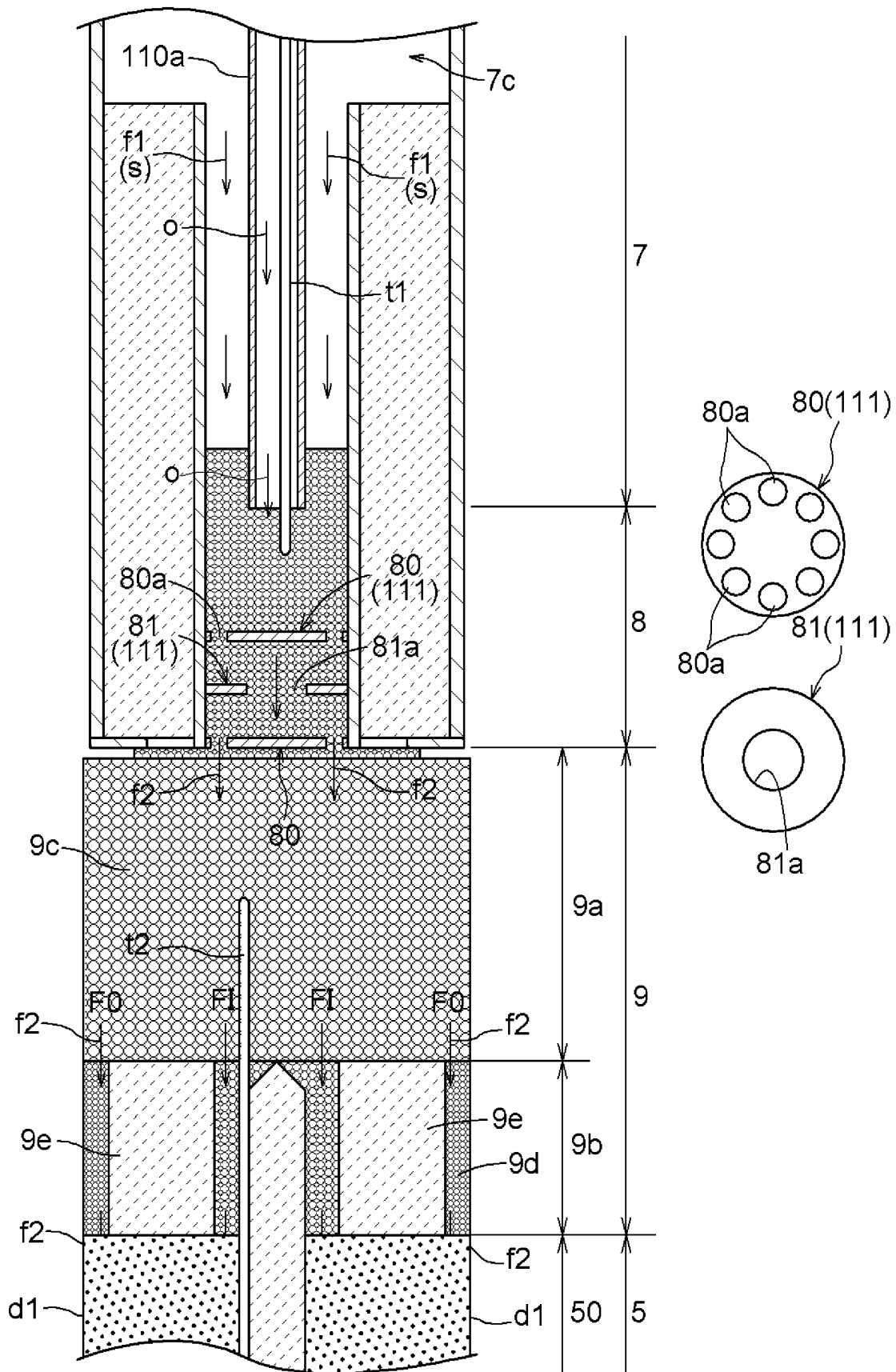
[図7]



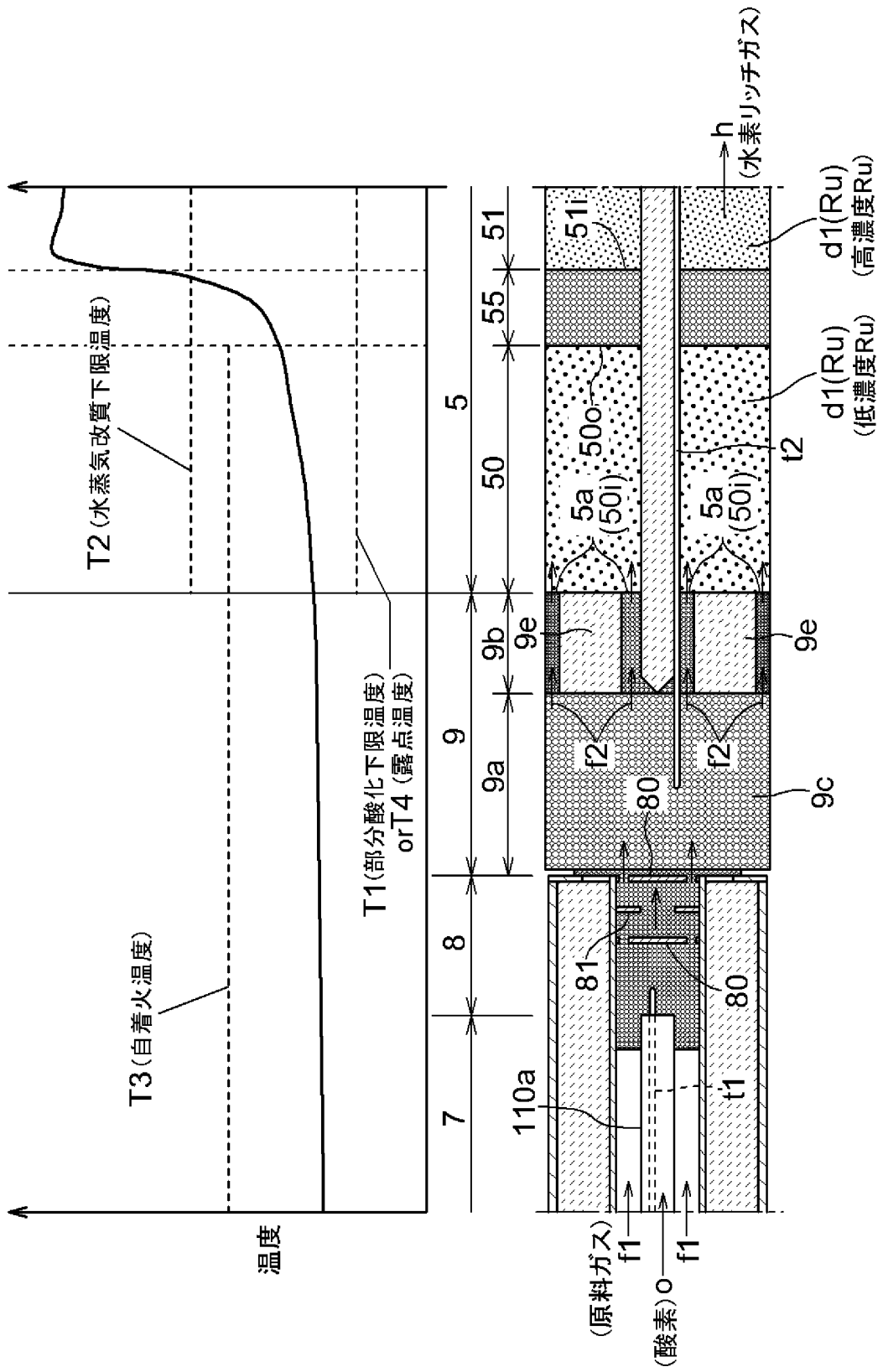
[図8]



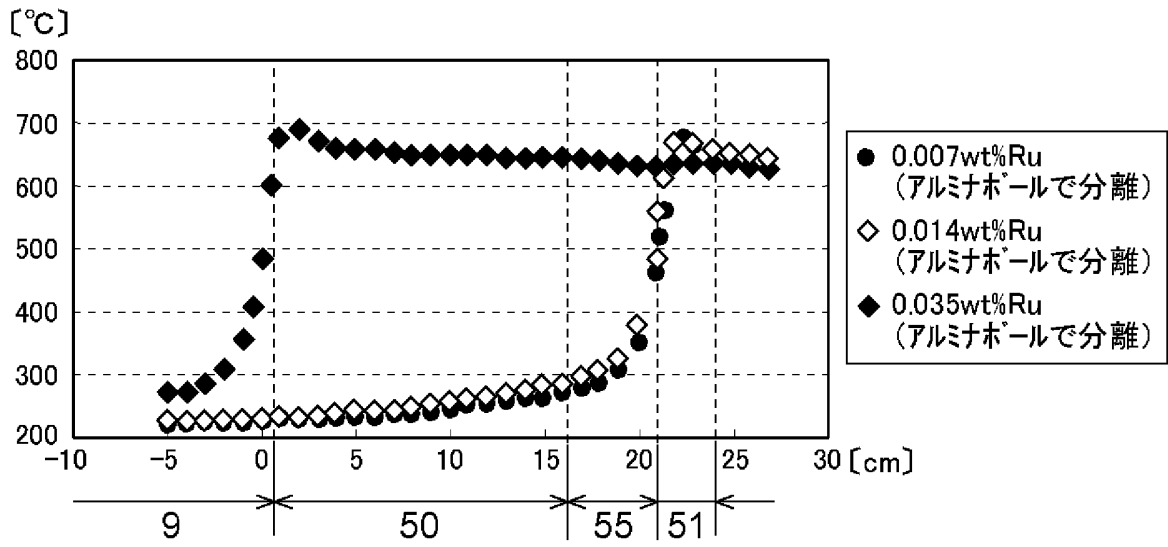
[図9]



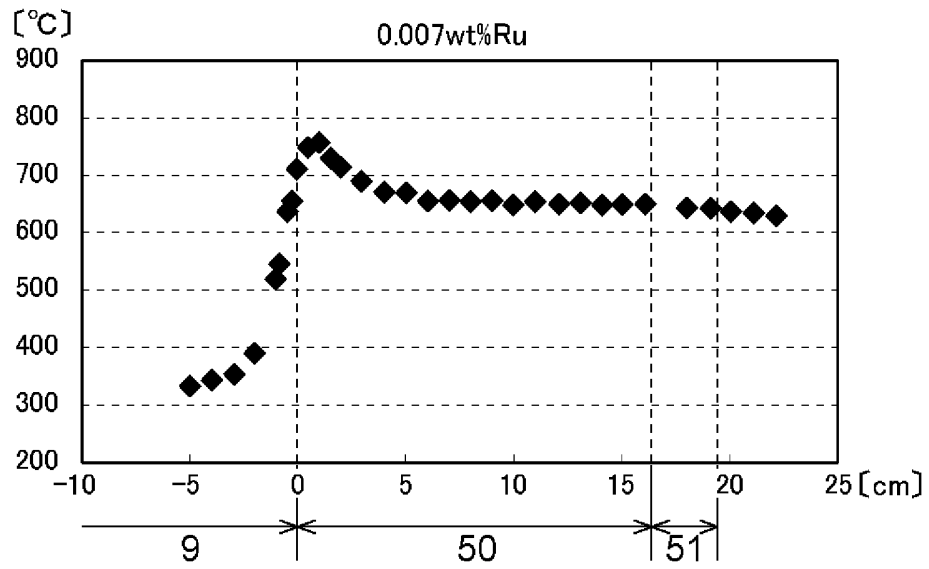
[図10]



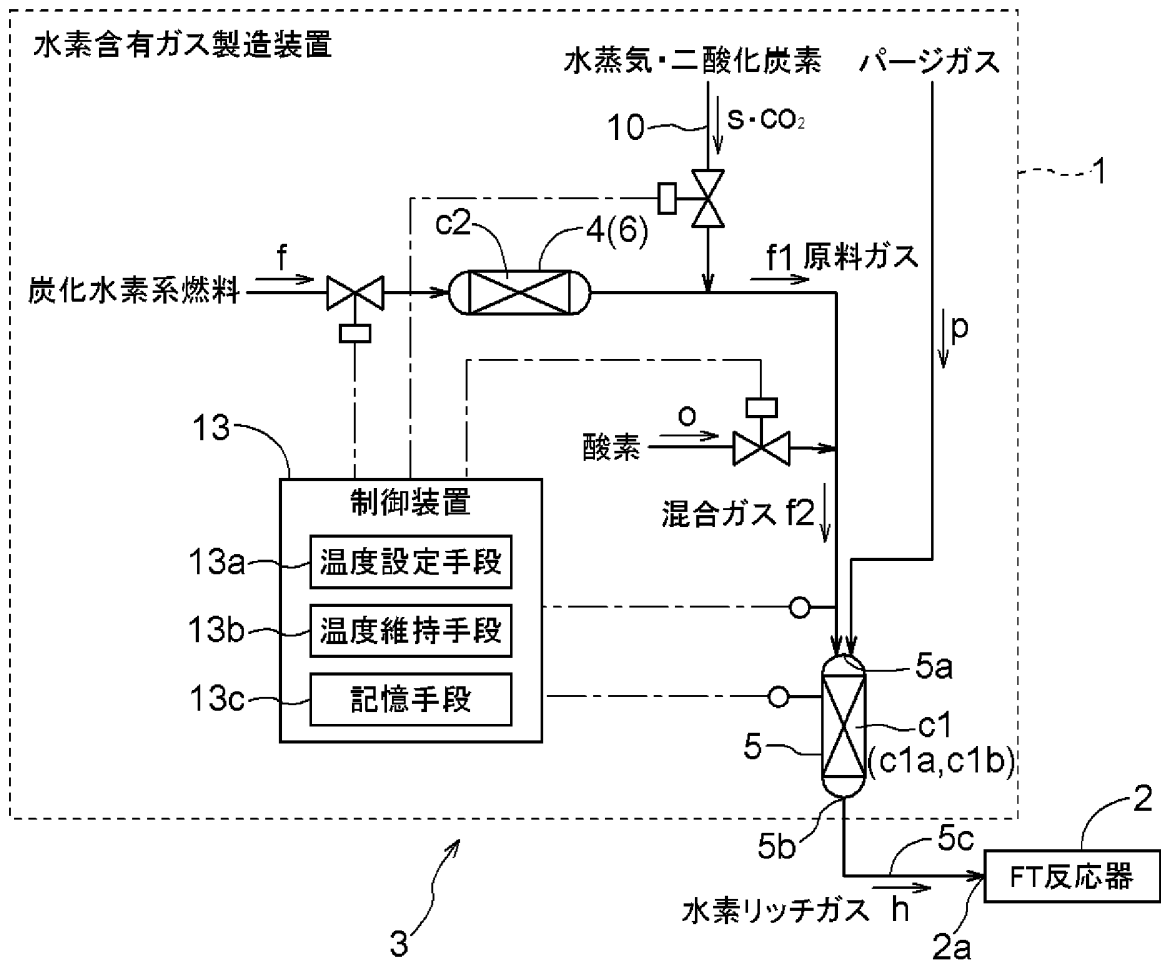
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/311783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B3/38 (2006.01)

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)

C01B3/32-3/48 (2006.01)

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-201103 A (General Motors Corp.), 15 July, 2003 (15.07.03), Claims; Par. Nos. [0019] to [0024]; Figs. 1, 2 & US 2003/0072700 A1 & DE 10247540 A	1, 8, 9, 16
Y	JP 1-145301 A (Davy McKee Corp.), 07 June, 1989 (07.06.89), Claims 3, 8, 18 & EP 303438 A2 & SU 1831468 A & NO 883567 A & AU 2098988 A & NZ 225819 A & CN 1031511 A & DK 453388 A & IN 171834 A & ZA 8805994 A & AR 244176 A	1, 8, 9, 16

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 application or patent 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
10 July, 2006 (10.07.06)

Date of mailing of the international search report
18 July, 2006 (18.07.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/311783

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 11-92102 A (Toyota Motor Corp.), 06 April, 1999 (06.04.99), Claim 6; Par. Nos. [0106] to [0111] & US 6887286 B & EP 1103518 A1 & BR 9911883 A & CN 1308588 A & PL 345402 A & CA 2336545 A & CN 1430301 A	2-7, 10-15, 17-22
A	JP 2003-306311 A (Nippon Oil Corp.), 28 October, 2003 (28.10.03), Claims; Par. Nos. [0057] to [0060] (Family: none)	2-7, 10-15, 17-22
A	JP 11-335101 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 07 December, 1999 (07.12.99), Claim 1 (Family: none)	7, 15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B3/38(2006.01)										
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. C01B3/32-3/48(2006.01)										
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 <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="border:none;">日本国実用新案公報</td> <td style="border:none;">1922-1996年</td> </tr> <tr> <td style="border:none;">日本国公開実用新案公報</td> <td style="border:none;">1971-2006年</td> </tr> <tr> <td style="border:none;">日本国実用新案登録公報</td> <td style="border:none;">1996-2006年</td> </tr> <tr> <td style="border:none;">日本国登録実用新案公報</td> <td style="border:none;">1994-2006年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2006年									
日本国実用新案登録公報	1996-2006年									
日本国登録実用新案公報	1994-2006年									
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号								
Y	JP 2003-201103 A (ゼネラル・モーターズ・コーポレーション) 2003.07.15, 特許請求の範囲, 段落【0019】-段落【0024】, 図1, 2 & US 2003/0072700 A1 & DE 10247540 A	1, 8, 9, 16								
Y	JP 1-145301 A (テレハイ・マッキー・コーポレーション) 1989.06.07, 請求項3, 8, 18 & EP 303438 A2 & SU 1831468 A & NO 883567 A & AU 2098988 A & NZ 225819 A & CN 1031511 A & DK 453388 A & IN 171834 A & ZA 8805994 A & AR 244176 A	1, 8, 9, 16								
<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 10.07.2006	国際調査報告の発送日 18.07.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 安齋 美佐子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 9439								

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 11-92102 A (トヨタ自動車株式会社) 1999. 04. 06, 請求項 6, 段落【0106】 - 段落【0111】 & US 6887286 B & EP 1103518 A1 & BR 9911883 A & CN 1308588 A & PL 345402 A & CA 2336545 A & CN 1430301 A	2-7, 10-15, 17 -22
A	JP 2003-306311 A (新日本石油株式会社) 2003. 10. 28, 特許請求の範囲, 段落【0057】 - 段落【0060】 (ファミリーなし)	2-7, 10-15, 17 -22
A	JP 11-335101 A (大阪瓦斯株式会社) 1999. 12. 07, 請求項 1 (ファミリーなし)	7, 15