

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-253003

(P2013-253003A)

(43) 公開日 平成25年12月19日(2013.12.19)

(51) Int.Cl.  
C01B 3/38 (2006.01)

F1  
C01B 3/38

テーマコード(参考)  
4G140

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2012-130647 (P2012-130647)  
(22) 出願日 平成24年6月8日(2012.6.8)

(71) 出願人 000195661  
住友精化株式会社  
兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1  
(74) 代理人 100095429  
弁理士 根本 進  
(72) 発明者 桑名 晃裕  
兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1住  
友精化株式会社内  
(72) 発明者 坂本 純一  
兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1住  
友精化株式会社内  
(72) 発明者 畑 啓之  
兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1住  
友精化株式会社内  
Fターム(参考) 4G140 EA03 EA06 EA07 EB03 EB18  
EB23 EB39 EB44 EB46

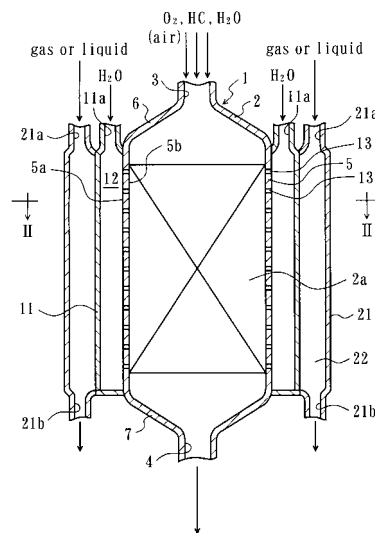
(54) 【発明の名称】 水素の生成方法および生成装置

(57) 【要約】

【課題】炭化水素を水および酸素と反応させるオートサーマル改質工程に用いられる反応器の耐熱性を向上させる。

【解決手段】反応器2は、炭化水素および酸素を含むガスを導入するためのガス導入口3と、ガス導入口3の下流において炭化水素と酸素との反応領域2aを形成する周壁5とを有する。オートサーマル改質工程での炭化水素と酸素との反応熱により加熱される周壁5を冷却するための水蒸気を、周壁5の内外周面5b、5aを貫通する水蒸気通路を介して、周壁5の外部から反応領域2aに導入する。オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気の少なくとも一部として、周壁5を冷却した水蒸気を用いる。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

炭化水素を酸素および水蒸気と反応器において触媒を用いて反応させるオートサーマル改質工程を有し、

前記反応器は、炭化水素および酸素を含むガスを導入するためのガス導入口と、前記ガス導入口の下流において炭化水素と酸素との反応領域を形成する周壁とを有する水素の生成方法において、

前記オートサーマル改質工程での炭化水素と酸素との反応熱により加熱される前記周壁を冷却するための水蒸気を、前記周壁の内外周面を貫通する水蒸気通路を介して、前記周壁の外部から前記反応領域に導入し、

前記オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気の少なくとも一部として、前記周壁を冷却した水蒸気を用いることを特徴とする水素の生成方法。

**【請求項 2】**

前記水蒸気通路を通過する水蒸気とは別の水蒸気を、前記オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気として、炭化水素および酸素と共に前記ガス導入口を介して前記反応領域に導入する請求項 1 に記載の水素の生成方法。

**【請求項 3】**

炭化水素を酸素および水蒸気と触媒を用いて反応させるオートサーマル改質工程を実行するための反応器を備え、

前記反応器は、炭化水素および酸素を含むガスを導入するためのガス導入口と、前記ガス導入口の下流において炭化水素と酸素との反応領域を形成する周壁とを有する水素の生成装置において、

前記周壁の内外周面を貫通する水蒸気通路を備え、

前記オートサーマル改質工程での炭化水素と酸素との反応熱により加熱される前記周壁の冷却用水蒸気の供給源が、前記水蒸気通路に接続され、

前記周壁を冷却した水蒸気が、前記オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気の少なくとも一部として用いられるように、前記水蒸気通路を介して前記周壁の外部から前記反応領域に導入されることを特徴とする水素の生成装置。

**【請求項 4】**

前記周壁の外周面を覆う空間形成部を備え、

前記周壁の外周面に沿った環状領域において、前記周壁の外周面に対向する空間が前記空間形成部により形成され、

前記空間と前記反応領域との間において、前記周壁に周方向の間隔をおいて複数の貫通孔が形成され、

前記貫通孔により前記水蒸気通路が構成され、

前記周壁の冷却用水蒸気の供給源が、前記空間を介して前記水蒸気通路に接続される請求項 3 に記載の水素の生成装置。

**【請求項 5】**

前記周壁の一端から前記ガス導入口に向かい延びるカバーが設けられ、

前記カバーにおける前記周壁の一端に沿った環状部位に、前記周壁の内周面よりも内方に向かい延びる凹部が形成され、

前記凹部と前記反応領域との間において、前記カバーに周方向の間隔をおいて複数の貫通孔が形成され、

前記周壁の冷却用水蒸気の供給源が、前記凹部を介して前記カバーに形成された前記貫通孔に接続される請求項 4 に記載の水素の生成装置。

**【請求項 6】**

前記空間形成部を囲む流路が設けられ、

前記流路に、前記空間に導入される水蒸気の冷却用流体が導入される請求項 4 または 5 に記載の水素の生成装置。

**【発明の詳細な説明】**

10

20

30

40

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、炭化水素を酸素および水蒸気と反応させるオートサーマル改質によって水素を生成する方法と、この方法を実施するのに適した水素の生成装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

水素はクリーンなエネルギーと言われ、水素自動車や燃料電池の燃料として期待されている。さらに、水素は工業的には還元剤として用いられるなど、広い用途を有する。従来、部分酸化反応と水蒸気改質反応を組み合わせたオートサーマル改質により水素を生成する方法が知られている。

10

## 【0003】

メタノールは酸素を含むことから、比較的低い温度でオートサーマル改質工程を実行である（特許文献1参照）。しかし、酸素を含まないメタンのような炭化水素においては、オートサーマル改質工程は例えば700 で進行されることが示されている（特許文献2参照）。また、用いる触媒を特定のものとする場合でも、炭化水素のオートサーマル改質を進める際の温度は550 ~ 650 程度になることが示されている（特許文献3参照）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

20

【特許文献1】特表W02008/149900号公報

【特許文献2】特開2002-121007号公報

【特許文献3】特開2004-196646号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

オートサーマル改質工程を実行するための反応器としては、炭化水素と酸素を含むガスを導入するためのガス導入口と、このガス導入口の下流において炭化水素と酸素との反応領域を形成する周壁とを有するものが用いられている。そのような反応器の材質は、一般的に炭素鋼またはステンレス鋼とされている。

30

## 【0006】

一般的な炭素鋼は耐熱温度が400 以下と言われ、また、一般的なステンレス鋼であるSUS304材でも耐熱温度は700 以下と言われている。そのため、反応器の材質を一般的な炭素鋼やステンレス鋼として炭化水素のオートサーマル改質工程を実行した場合、炭化水素と酸素との反応である部分酸化反応の際に高熱に曝されることで反応器の寿命が短くなるという問題がある。また、反応器の材質としてクロム、ニッケルの含量が多いSUS310S等の耐熱性に優れたものを採用すると、反応器が高価になるという問題がある。

## 【0007】

そこで、部分酸化反応に際して反応器を外部から冷却することが考えられる。しかし、炭化水素と酸素との反応領域では大きな熱エネルギーが発生する。そのため、反応器を外部から冷却しても、反応領域を形成する周壁の内周面は高熱に曝されるので、耐熱性を十分に向上できないという問題がある。

40

## 【0008】

本発明は、上記のような従来技術の問題を解決できる水素の生成方法と生成装置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】

本発明による水素の生成方法は、炭化水素を酸素および水蒸気と反応器において触媒を用いて反応させるオートサーマル改質工程を有し、前記反応器は、炭化水素および酸素を

50

含むガスを導入するためのガス導入口と、前記ガス導入口の下流において炭化水素と酸素との反応領域を形成する周壁とを有する。本発明方法は、前記オートサーマル改質工程での炭化水素と酸素との反応熱により加熱される前記周壁を冷却するための水蒸気を、前記周壁の内外周面を貫通する水蒸気通路を介して、前記周壁の外部から前記反応領域に導入し、前記オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気の少なくとも一部として、前記周壁を冷却した水蒸気を用いることを特徴とする。

本発明によれば、オートサーマル改質工程での炭化水素と酸素との反応熱により加熱される周壁を冷却するための水蒸気を、周壁の内外周面を貫通する水蒸気通路を介して反応領域に導くことができる。これにより、高熱に曝される周壁の内周面側を冷却できるので、反応器の耐熱性を向上できる。さらに、炭化水素と酸素との部分酸化反応での反応熱を、周壁を冷却した水蒸気と炭化水素との水蒸気改質反応により吸収できる。

10

#### 【0010】

本発明方法においては、前記水蒸気通路を通過する水蒸気とは別の水蒸気を、前記オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気として、炭化水素および酸素と共に前記ガス導入口を介して前記反応領域に導入するのが好ましい。

部分酸化反応により生成されるガス温度が高過ぎると触媒活性が低下する。よって、周壁を冷却するために水蒸気通路を通過する水蒸気とは別の水蒸気を、ガス導入口から炭化水素および酸素と共に反応領域に導入することで、部分酸化反応により生成されるガス温度が高くなり過ぎるのを防止しつつ、その水蒸気を水蒸気改質反応に供することができる。

20

#### 【0011】

本発明による水素の生成装置は、炭化水素を酸素および水蒸気と触媒を用いて反応させるオートサーマル改質工程を実行するための反応器を備え、前記反応器は、炭化水素および酸素を含むガスを導入するためのガス導入口と、前記ガス導入口の下流において炭化水素と酸素との反応領域を形成する周壁とを有する。本発明装置は、前記周壁の内外周面を貫通する水蒸気通路を備え、前記オートサーマル改質工程での炭化水素と酸素との反応熱により加熱される前記周壁の冷却用水蒸気の供給源が、前記水蒸気通路に接続され、前記周壁を冷却した水蒸気が、前記オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気の少なくとも一部として用いられるように、前記水蒸気通路を介して前記周壁の外部から前記反応領域に導入されることを特徴とする。

30

本発明装置によれば本発明方法を実施できる。

#### 【0012】

本発明装置において、前記周壁の外周面を覆う空間形成部を備え、前記周壁の外周面に沿った環状領域において、前記周壁の外周面に対向する空間が前記空間形成部により形成され、前記空間と前記反応領域との間において、前記周壁に周方向の間隔を有して複数の貫通孔が形成され、前記貫通孔により前記水蒸気通路が構成され、前記周壁の冷却用水蒸気の供給源が、前記空間を介して前記水蒸気通路に接続されるのが好ましい。これにより、周壁の冷却用水蒸気を確実に周壁の内周面側に導くことができる。また、周壁を冷却した水蒸気を反応領域の中心に向かい流動させ、反応領域の温度を中心から周壁の内周面に向かうに従い低くし、周壁を効果的に冷却できる。

40

さらに、前記周壁の一端から前記ガス導入口に向かい延びるカバーが設けられ、前記カバーにおける前記周壁の一端に沿った環状部位に、前記周壁の内周面よりも内方に向かい延びる凹部が形成され、前記凹部と前記反応領域との間において、前記カバーに周方向の間隔を有して複数の貫通孔が形成され、前記周壁の冷却用水蒸気の供給源が、前記凹部を介して前記カバーに形成された前記貫通孔に接続されるのが好ましい。これによっても、周壁の冷却用水蒸気を周壁の内周面側に導くことができる。

また、前記空間形成部を囲む流路が設けられ、前記流路に、前記空間に導入される水蒸気の冷却用流体が導入されるのが好ましい。これにより、周壁の冷却用水蒸気を冷却用流体により冷却できる。

#### 【発明の効果】

50

## 【 0 0 1 3 】

本発明の水素の生成方法および生成装置によれば、炭化水素を水および酸素と反応させるオートサーマル改質工程に用いられる反応器の耐熱性を向上し、反応器の材質として高価なものを用いる必要性をなくし、反応器の寿命を延長してコスト低減を図ることができる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 4 】

【 図 1 】 本発明の第 1 実施形態に係る水素の生成装置の構成説明用縦断面図

【 図 2 】 図 1 の II - II 線断面図

【 図 3 】 本発明の第 1 実施形態に係る水素の生成装置の構成説明用部分縦断面図

10

【 図 4 】 本発明の第 2 実施形態に係る水素の生成装置の構成説明用縦断面図

【 図 5 】 図 4 の V - V 線断面図

【 図 6 】 本発明の第 2 実施形態に係る水素の生成装置の構成説明用部分縦断面図

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 5 】

図 1 ~ 図 3 に示す第 1 実施形態に係る水素の生成装置 1 は、炭化水素を酸素および水蒸気と反応させるオートサーマル改質工程を実行するための反応器 2 を備える。本実施形態の反応器 2 は、上端がガス導入口 3 とされ、下端がガス流出口 4 とされ、ガス導入口 3 とガス流出口 4 との間に上下方向軸心の円筒状周壁 5 を有する。

## 【 0 0 1 6 】

20

周壁 5 の一端からガス導入口 3 に向かい延びる上部カバー 6 が設けられ、上部カバー 6 にガス導入口 3 が形成されている。上部カバー 6 の内径は、ガス導入口 3 から導入されたガスの流れが拡散するように、ガスの流れの下流に向かうに従い大きくされている。周壁 5 の他端からガス流出口 4 に向かい延びる下部カバー 7 が設けられ、下部カバー 7 にガス流出口 4 が形成されている。下部カバー 7 の内径は、ガス流出口 4 から流出するガスの流れが絞られるように、ガスの流れの下流に向かうに従い小さくされている。

## 【 0 0 1 7 】

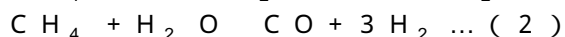
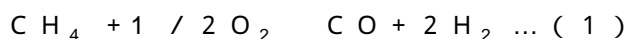
ガス導入口 3 は、炭化水素および酸素を含むガスと水蒸気を反応器 2 に導入するために用いられる。炭化水素として、例えばメタンを主成分とする天然ガスや LPG、蒸気状態のガソリン、ナフサ、灯油などが反応領域 2 a に導入される。酸素は、例えば酸素ガスとして、あるいは空気や酸素富化ガスに含まれる状態で反応領域 2 a に導入される。炭化水素、酸素、水蒸気はそれぞれ図外供給源から供給され、混合された後にガス導入口 3 に導かれてもよいし、混合されることなくガス導入口 3 に導かれてもよい。

30

## 【 0 0 1 8 】

周壁 5 は、ガス導入口 3 の下流において炭化水素と酸素との反応領域 2 a を形成する。本実施形態の反応領域 2 a においては、炭化水素と水蒸気との反応および一酸化炭素と水蒸気との反応も行われる。すなわち、オートサーマル改質工程は部分酸化反応と水蒸気改質反応の組み合わせであり、例えば炭化水素がメタンである場合、以下の式 ( 1 ) で示される部分酸化反応と式 ( 2 ) で示される水蒸気改質反応により水素が生成される。さらに、式 ( 3 ) で示されるシフト反応がオートサーマル改質工程に含まれる場合がある。発熱反応である部分酸化反応により発生する熱により反応領域 2 a の温度が一定以上に保持され、その熱が式 ( 2 ) の吸熱反応である水蒸気改質反応により吸収される。また、シフト反応によっても水素を生成する場合、シフト反応による発生熱も水蒸気改質反応により吸収される。

40



## 【 0 0 1 9 】

反応領域 2 a に、オートサーマル改質工程における反応を促進する触媒が充填される。触媒の種類はオートサーマル改質に適するものであれば特に限定されない。一般的に、白

50

金、パラジウム、ニッケル、ロジウムなどの貴金属触媒を使用でき、特に、ロジウムが好適である。これらの触媒は、一般的に高温でも利用可能であるとされるが、ある温度レベルを超えるとシタリングを起こすので触媒活性低下の原因になる。そのため、部分酸化反応の最高到達温度は、シタリングを起こす温度レベル以下に抑えるのが好ましい。部分酸化反応の最高到達温度がシタリングを起こすレベルよりも高くなることが予想される場合、本実施形態のように炭化水素および酸素と同時に水蒸気もガス導入口3から反応領域2 aに導入するのが好ましい。例えば、シタリングを起こす温度レベルは、白金触媒では約700、パラジウム触媒で約600、ロジウム触媒で約800といわれている。

#### 【0020】

例えば、部分酸化反応に供されるメタン量と水蒸気改質反応に供されるメタン量を等しくし、メタン、酸素、水蒸気を、モル比2.0:0.5:3.0として式(1)~(3)に従い完全に反応させる場合を考える。この場合、式(1)の部分酸化反応のみが、式(2)の水蒸気改質反応を進行させるのに必要な600の温度下で開始されたとすると、部分酸化反応の終了時に生成される反応ガスの温度は820となる。そこで触媒活性が低下するのを防止するため、本実施形態のように炭化水素および酸素と同時に水蒸気もガス導入口3から反応領域2 aに導入し、部分酸化反応を水蒸気の存在下で行い、部分酸化反応により生成されるガスの温度が高くなり過ぎるのを防止するのが好ましい。

#### 【0021】

オートサーマル改質工程において生成された水素を含むガスは、ガス流出口4から流出される。ガス流出口4から流出されるガスから水素を分離するため、ガス流出口4に圧力スイング吸着装置等のガス分離装置を接続すればよい。

#### 【0022】

周壁5の外周面5 aは、筒状部材により構成される空間形成部11により間隔をおいて覆われている。空間形成部11の上下端は内方に向かい延伸し、延伸端それぞれは上部カバー6と下部カバー7に溶接等により固着されている。これにより、周壁5の外周面5 aに沿う環状領域において、周壁の外周面5 aに対向する空間12が空間形成部11により形成されている。空間形成部11の上部に、空間12に冷却用水蒸気を導入するための複数の水蒸気導入口11 aが設けられ、一方、空間12の下部は閉鎖されている。なお、空間12内から凝縮水を排出するためのドレン配管を設けてもよい。

#### 【0023】

空間12と反応領域2 aとの間において、周壁5に複数の貫通孔13が形成されている。本実施形態の貫通孔13は、周方向および軸方向の間隔をおいて形成されている。なお、貫通孔13は少なくとも周方向の間隔をおいて形成されていればよい。貫通孔13の径は、反応領域2 aに充填される粒状触媒が周壁5の外部に脱落しないように、触媒の粒径よりも小さくされる。なお、開口13の径を触媒の粒径以上とし、触媒の脱落を防止する金属ネットにより周壁5を覆うようにしてもよい。貫通孔13の径、数、ピッチ、位置は、貫通孔13を通過する冷却用水蒸気が周壁5を冷却できるように実験により定めればよい。本実施形態の貫通孔13は、周壁5の略全域において分布するように形成されるが、部分酸化反応は反応領域2 aの上流で主に進行することから、周壁5の上部領域においてのみ分布するように形成してもよい。

#### 【0024】

各貫通孔13により、周壁5の内外周面5 b、5 aを貫通する水蒸気通路が構成されている。水蒸気導入口11 cに冷却用水蒸気の供給源(図示省略)が接続されることで、空間12に冷却用水蒸気が導入される。これにより、冷却用水蒸気の供給源が、空間12を介して貫通孔13により構成される水蒸気通路に接続される。その冷却用水蒸気により、オートサーマル改質工程での炭化水素と酸素との反応熱により加熱される周壁5が冷却される。すなわち、図3において破線矢印で示すように、冷却用水蒸気は周壁5の外周面5 a側から内周面5 b側に水蒸気通路を介して導かれ、反応領域2 aの中心に向かい流動する。これにより、高熱に曝される周壁5の内周面5 b側を冷却できる。冷却用水蒸気の

10

20

30

40

50

温度は、本実施形態では370 とされるが、部分酸化反応による生成ガスよりも低く、反応器2の材質として一般的に用いられる炭素鋼やステンレス鋼等の耐熱温度に応じて定めればよく、周壁5を500 以下に冷却できる温度とされるのが好ましい。

【0025】

周壁5を冷却した水蒸気は、貫通孔13により構成される水蒸気通路を介して周壁5の外部から反応領域2aに導入されるので、オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気の一部として用いられる。これにより、炭化水素と酸素との部分酸化反応での反応熱を、周壁5を冷却した水蒸気と炭化水素との水蒸気改質反応により吸収できる。

【0026】

オートサーマル改質工程において効率的に水素を生成するためには、各反応に十分な温度を保った上で、系全体では発熱反応の発熱量と吸熱反応の吸熱量とがバランスするのが好ましい。そのような熱的なバランスをとる上では、部分酸化反応に供されるメタン量を水蒸気改質反応に供されるメタン量よりも多くし、例えば、メタン、酸素、水蒸気のモル比を2.00:0.77:2.46として式(1)~(3)に従い完全反応させる。なお、水蒸気は完全反応させる場合よりも若干過剰にするのが好ましい。

10

【0027】

空間形成部11の外周面は、筒状部材により構成される流路形成部21により覆われている。流路形成部21の上下端は空間形成部11に向かい延伸し、延伸端それぞれが空間形成部11の外周面に溶接等により固着されている。これにより、空間形成部11の外周面に沿う環状領域において、空間形成部11を囲む流路22が流路形成部21により形成されている。流路形成部21の上部に、冷却用流体の図外供給源に接続される複数の流入口21aが形成されている。これにより、空間12に導入される冷却用水蒸気の流れが、流路22に導入される。流路形成部21の下部に形成される複数の流出口21bから、流路22に導入された冷却用流体が流出する。流出口21bから流出する冷却用流体は、供給源に還流させてもよいし、廃棄してもよい。冷却用流体は、空間12内の水蒸気を冷却できるものであればよく、例えば、空間12内の水蒸気よりも低温の水蒸気、不活性ガス、水等の液体を用いることができ、370 以下とするのが好ましい。ガス導入口3から酸素を含むガスとして空気を導入し、ガス流出口4に圧力スイング吸着装置等のガス分離装置を接続する場合、ガス分離装置により水素から分離される空気中の窒素を、冷却用流体として用いることができる。冷却用流体として液体を用い、流路22内で蒸発させることで、蒸発熱によっても空間12内の水蒸気を冷却できる。

20

30

【0028】

上記構成の水素の生成装置1を用い、反応器2において炭化水素を酸素および水蒸気と反応させるオートサーマル改質工程を実行すると、反応領域2aの上流部分すなわちガス導入口3に近い部分において、部分酸化反応が主に進行し、水蒸気改質反応とシフト反応が幾分かは進行する。この際、部分酸化反応の反応熱により加熱される周壁5を冷却するための水蒸気が、周壁5の内外周面5b、5aを貫通する水蒸気通路を介し、周壁5の外部から反応領域2aに導入される。これにより、周壁5を冷却した水蒸気を、オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気の一部として用いることができる。また、オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気として、周壁5を冷却するために水蒸気通路を通過する水蒸気とは別の水蒸気が、炭化水素および酸素と共にガス導入口3を介して反応領域2aに導入される。

40

【0029】

反応領域2aにおいて、部分酸化反応により生成された高温の反応ガスとガス導入口3から導入された水蒸気は、貫通孔13から導入された水蒸気に取り囲まれた状態で、下流に向かい流れる。下流に向かうに従い、部分酸化反応により生成されたガスが水蒸気と混合される。これにより、反応領域2aの下流部分においては、水蒸気改質反応とシフト反応が主に進行し、部分酸化反応が幾分かは進行する。水蒸気改質反応の進行により、反応領域2aにおける温度は下流に向かうに従い低下する。反応領域2aの上流部分での部分酸化反応後のガスの流れが下流部分で滞留する時間を確保するため、周壁5に邪魔板等を取

50

り付け、上流部分での発生熱を下流部分での水蒸気改質反応により利用するのが好ましい。また、部分酸化反応により生成されたガスを、貫通孔 13 から導入された水蒸気とできるだけ均一に混合させるため、ガスの流れを乱流とする邪魔板等を周壁 5 に取り付けるのが好ましい。

#### 【0030】

上記実施形態によれば、オートサーマル改質工程での炭化水素と酸素との反応熱により加熱される周壁 5 を冷却するための水蒸気を、周壁 5 の外周面 5 a から内周面 5 b 側に水蒸気通路を介して導くことができる。これにより、高熱に曝される周壁 5 の内周面 5 b 側を冷却できるので、反応器 2 の耐熱性を向上できる。さらに、炭化水素と酸素との部分酸化反応での反応熱を、周壁 5 を冷却した水蒸気と炭化水素との水蒸気改質反応により吸収できる。よって、効率的に水素を生成できると共に、周壁 5 の材質として一般的な炭素鋼やステンレス鋼等を用いることができる。よって、炭化水素のオートサーマル改質を工業的に実行する上での懸案事項を、周壁 5 の温度を制御することで解決できる。また、水蒸気通路を通過する水蒸気とは別の水蒸気を、ガス導入口 3 から炭化水素および酸素と共に反応領域 2 a に導入することで、部分酸化反応により生成されるガス温度が高くなり過ぎて触媒活性が低下するのを防止しつつ、その水蒸気を水蒸気改質反応に供することができる。さらに、周壁 5 を冷却した水蒸気を反応領域 2 a の中心に向かい流動させ、反応領域 2 a の温度を中心から周壁 5 の内周面 5 b に向かうに従い低くし、周壁 5 を効果的に冷却できる。また、周壁 5 を冷却する水蒸気を、流路 22 を流れる流体により冷却できる。

10

#### 【0031】

図 4 ~ 図 6 は第 2 実施形態に係る水素の生成装置 1 を示す。以下、第 1 実施形態との相違点を説明し、同一部分は同一符号で示して説明を省略する。

20

#### 【0032】

第 2 実施形態においては、上部カバー 6 における周壁 5 の一端に沿った環状部位に、周壁 5 の内周面 5 b よりも内方に向かい延びる凹部 30 が形成されている。凹部 30 と反応領域 2 a との間において、上部カバー 6 に複数の貫通孔 31 が周方向の間隔をおいて形成されている。凹部 30 は空間 12 に連なるものとされることで、水蒸気導入口 11 a を介して凹部 30 に冷却用水蒸気が導入される。これにより冷却用水蒸気の供給源が、凹部 30 を介して貫通孔 31 に接続される。その冷却用水蒸気により、オートサーマル改質工程での炭化水素と酸素との反応熱により加熱される周壁 5 が冷却される。すなわち、図 6 において破線矢印 で示すように、冷却用水蒸気は周壁 5 の一端側から内周面 5 b 側に貫通孔 31 を介して導かれ、周壁 5 の内周面 5 b に沿って流動する。これにより、高熱に曝される周壁 5 の内周面 5 b 側を冷却できる。他は第 1 実施形態と同様とされる。

30

#### 【実施例】

#### 【0033】

第 1 実施形態の生成装置 1 を用いて水素を生成した。反応器 2 の周壁 5 は、内径 10.4 mm、長さ 300 mm とした。反応領域 2 a に充填する触媒として、アルミナに担持したロジウム触媒 (0.5% Rh / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NEケムキャット製) を 14 g 用いた。

ガス導入口 3 から反応領域 2 a に、予めヒーターにて 600 °C に加熱したメタン、酸素、水蒸気を、モル比 2.00 : 0.77 : 2.00、流量 1.06 L / 分で導入した。

40

冷却用水蒸気として空間 12 に 370 °C の水蒸気を 88 ml / 分で導入し、反応領域 2 a に導入されるメタン、酸素、水蒸気のモル比を、2.00 : 0.77 : 2.46 よりも水蒸気が若干過剰になるものとした。

流路 22 に冷却用流体は導入しなかった。

ガス流出口 4 から流出するガスから残存水蒸気を除去し、ガスクロマトグラフィー (島津製作所 GC-TCD) で分析したところ、その組成は水素、一酸化炭素、二酸化炭素であり、モル比は 77.8 : 10.4 : 11.8 であり、生成ガス総流量は 2.25 L / 分であった。反応領域 2 a の入り口付近での周壁 5 の温度を測定したところ、500 °C 以下であった。

#### 【比較例】

50

## 【 0 0 3 4 】

空間 1 2 への冷却用水蒸気の導入を止め、ガス導入口 3 からメタン、酸素、水蒸気をモル比 2 . 0 0 : 0 . 7 7 : 2 . 4 6 よりも水蒸気が若干過剰になるものとして、流量 1 . 1 5 L / 分で導入した以外は、実施例と同様にして水素を生成した。

ガス流出口 4 から流出するガスから残存水蒸気を除去し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、その組成は水素、一酸化炭素、二酸化炭素であり、モル比は 7 7 . 7 : 1 0 . 5 : 1 1 . 8 であり、生成ガス総流量は 2 . 2 3 L / 分であった。生成ガスの組成、量は実施例と大差なかった。しかし、反応領域 2 a の入り口付近での周壁 5 の温度を測定したところ、最大 7 8 0 であった。

## 【 0 0 3 5 】

本発明は上記実施形態に限定されない。

例えば、上記各実施形態の反応器 2 においては、単一の反応領域 2 a で部分酸化反応、水蒸気改質反応、およびシフト反応が実行されるものとしたが、反応器に部分酸化反応を主に実行するための反応領域、水蒸気改質反応を主に実行するための反応領域、およびシフト反応を主に実行するための反応領域を、個別の周壁を用いて独立して形成してもよい。この場合、部分酸化反応を主に実行するための反応領域を形成する周壁を冷却するために本発明が適用されればよい。また、反応領域毎に充填する触媒の種類を異なるものとしてもよい。例えば、シフト反応を、ルテニウム、パラジウム、ロジウムなどの貴金属系触媒を充填した独立の反応領域で主に実行する場合、反応速度が遅くならないよう 3 0 0 以上で実行するため、反応領域を外部から加熱しなければならない場合がある。これに対し、アルミナに銅を担持した  $Cu / Al_2 O_3$  触媒や、銅と酸化亜鉛を担持した  $Cu / ZnO / Al_2 O_3$  触媒等の銅系触媒を充填した独立の反応領域でシフト反応を主に実行する場合、必要な反応温度は 2 6 0 ~ 3 0 0 であって貴金属系触媒を用いる場合よりも低くてよい。

## 【 0 0 3 6 】

また、耐熱性の高い触媒を用いるような場合、周壁 5 を冷却した水蒸気をオートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気の全部とし、ガス導入口 3 から導入しなくてもよい。要は、周壁 5 を冷却した水蒸気を、オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気の少なくとも一部として用いればよい。

## 【 符号の説明 】

## 【 0 0 3 7 】

1、1 ... 水素の生成装置、2 ... 反応器、2 a ... 反応領域、3 ... ガス導入口、5 ... 周壁、5 a ... 外周面、5 b ... 内周面、6 ... 上部カバー、1 1 ... 空間形成部材、1 2 ... 空間、1 3 ... 貫通孔、2 2 ... 流路、3 0 ... 凹部、3 1 ... 貫通孔。

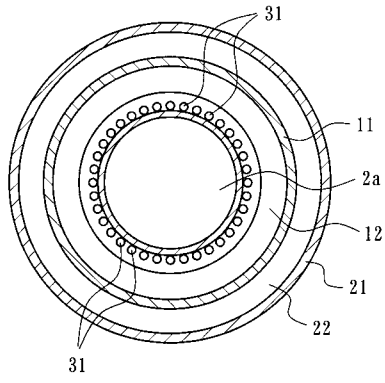
10

20

30



【 図 5 】



【 図 6 】

