(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年5月23日(23.05.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/105814 A1

(51) 国際特許分類:
C10L 3/08 (2006.01) *C07C 1/20* (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) *C07C 9/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/042576

(22) 国際出願日： 2022年11月16日(16.11.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人: 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: 大塚浩文 (**OHTSUKA Hirofumi**); 〒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). 則岡慎平(**NORIOKA Shimpei**); 〒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).

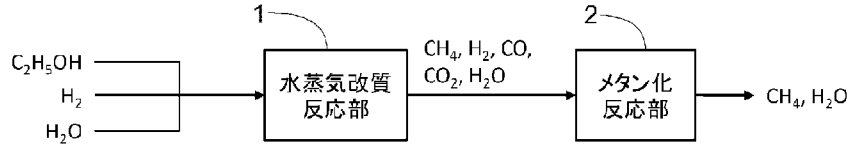
(74) 代理人: 弁理士法人Ｒ＆Ｃ (**R&C IP LAW FIRM**); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目３番３号 Osaka (JP).

(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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, 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,

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING HIGH CALORIFIC VALUE FUEL GAS

(54) 発明の名称： 高発熱量燃料ガスの製造方法



1 Vapor reforming reaction unit
2 Methanation reaction unit

(57) **Abstract:** Provided is a method for producing a high calorific value fuel gas, the method comprising: a vapor reforming step in which ethanol is brought into contact with a ruthenium- or nickel-containing catalyst under conditions of a catalyst inlet temperature of 200 °C to 400 °C (exclusive of 400 °C) in the presence of hydrogen in an amount such that the molar ratio of hydrogen/ethanol is 1.0 to 10 and vapor in an amount such that the molar ratio of vapor/ethanol is 1.2 to 5; and a methanation step in which a gas obtained in the vapor reforming step is brought into contact with the ruthenium- or nickel-containing catalyst under conditions of a catalyst outlet temperature of 230 °C to 330°C.

(57) 要約：エタノールを、水素／エタノールのモル比が１．０以上１０以下となる量の水素及び水蒸気／エタノールのモル比が１．２以上５以下となる量の水蒸気の存在下で、ルテニウム又はニッケルを含有する触媒に、触媒入口温度が２００℃以上４００℃未満となる条件で接触させる水蒸気改質工程と、前記水蒸気改質工程で得られたガスをルテニウム又はニッケルを含有する触媒に触媒出口温度が２３０℃以上３３０℃以下となる条件で接触させるメタン化工程と、を含む高発熱量燃料ガスの製造方法。

WO 2024/105814 A1

［続葉有］

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)）

明　細　書

発明の名称 ： 高発熱量燃料ガスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エタノールを水素の共存下にメタン化して、メタンを主成分とする高発熱量燃料ガスを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 天然ガスを主成分とする都市ガスは、石油など他の化石燃料と比較して燃焼時の二酸化炭素排出量が少なく、環境負荷の小さいエネルギーであるが、地球温暖化等の環境問題が深刻化しつつある近年においては、さらなる二酸化炭素排出量の削減が望まれている。

[0003] 近年、新たなエネルギー資源の一つとして、バイオエタノールなどのバイオマス燃料が注目されている。バイオエタノールは、サトウキビの搾汁やトウモロコシ等の穀物に含まれるデンプンの糖化により得られる糖をアルコール発酵して得られる。バイオエタノールを燃焼させても二酸化炭素は発生するが、原料の植物が生育する過程でこれに対応する量の二酸化炭素を空気中から取り込んでいるため、植物の生育過程から通算すると大気中の二酸化炭素濃度を増加させるものではないと考えることができ、このために、バイオエタノールはカーボンニュートラルな燃料とされている。

[0004] エタノールからメタンを主成分とする燃料ガスを効率的に製造する方法を確立することができれば、例えば、都市ガス原料としてバイオエタノールを使用することにより、二酸化炭素の排出量削減が可能となる。

[0005] 特許文献１には、炭素数２～５の脂肪族アルコール類又は該アルコール類と水との混合物をルテニウム系触媒の存在下に接触分解させる燃料ガスの製造法が開示されている。この文献によれば、接触分解反応は通常４００℃～７００℃、２～１０ｋｇ／ｃｍ^2（絶対圧）の条件で行われるとされており、エタノールを水蒸気の存在下で接触分解させて、体積基準で水素３２％～４４％、メタン２９％～４０％、二酸化炭素１６％～２３％を含み、４２００

～５０５０ｋｃａｌ／ｍ^{3}の燃料ガスが得られたことが示されている。

[0006] 特許文献２には、エタノールを所定の混合比で水と混合し、３００℃～６００℃で、ニッケルを主体とする触媒に通じるエタノールのガス化方法が開示されている。生成したガス状混合物を２５０℃～３５０℃まで冷却したのち接触メタン化工程に導入することにより、二酸化炭素除去後合成天然ガスとして使用できるメタン濃度の高い燃料ガスが得られるとの記載もあるが、接触メタン化工程に関する具体的な記載はなく、接触メタン化工程後の燃料ガス組成に関する具体的な記載もない。

[0007] 特許文献３には、エタノールと水蒸気とを含むエタノール含有原料からメタン含有ガスを製造するメタン含有ガス製造方法であって、担体である無機酸化物の表面にロジウム又はルテニウムを担持した触媒に、前記エタノール含有原料を反応温度４００℃以上で一回通過させる反応工程を包含するメタン含有ガスの製造方法が開示されている。

[0008] この文献の方法でも、得られたメタン含有ガス中のメタン濃度は５５％程度に過ぎず、そのままでは都市ガス原料として使用することができない。

[0009] 都市ガス原料として一般に利用されているのは天然ガスであり、メタンを主成分とし、少量のエタン、プロパン、及びブタンを含有する。天然ガスには、水素及び一酸化炭素は通常含まれず、二酸化炭素は天然ガスの精製過程で除去される。特に、液化天然ガスを原料として製造される都市ガスの場合には、水素、一酸化炭素、及び二酸化炭素は液化精製の過程でほぼ完全に除去されるので、実質的にほとんど含まれない。

[0010] 水素、一酸化炭素及び二酸化炭素が都市ガスに含まれると以下のような問題を引き起こす可能性がある。

[0011] まず、一酸化炭素は、毒性が高いため、ガスが漏洩した場合に中毒事故の恐れを生じる。その許容濃度は２００ｐｐｍとされており、安全上の観点から、燃料ガス中の濃度はこれ以下とするのが望ましく、空気による希釈を考慮しても、１０００ｐｐｍ以下とする必要がある。

[0012] 次に、二酸化炭素は、不燃性であるだけでなく、燃焼を抑える働きがある

。従って、燃料ガスに高濃度で混入した場合、燃料ガスの発熱量の低下に伴う導管でのガス輸送の効率を低下させるだけでなく、燃焼機器の効率の低下を引き起こす恐れもある。

[0013] 最後に、水素は、燃料ガスではあるものの、都市ガスの主成分であるメタンと比較すると単位体積当たりの発熱量が約３分の１しかない。従って、メタン主成分の燃料ガスに水素が混入すると、単位体積当たりの発熱量が低下する。さらに水素は、燃焼速度が速いことから、燃焼機器への影響が大きいことも知られている。

[0014] 以上のように、水素、一酸化炭素及び二酸化炭素は、都市ガスに混入した場合、ガスの供給及び消費の各段階で種々の影響を及ぼすことから、都市ガス導管網に受け入れるガスの品質基準で、水素、一酸化炭素及び二酸化炭素の濃度に制約が設けられるのが一般的である。

[0015] 天然ガス自動車向けの燃料充填所が存在する導管網にあっては、水素濃度の上限を体積基準で２％としている例が知られている（非特許文献１）。米国およびカナダの天然ガス輸送パイプラインでは、二酸化炭素濃度の上限が体積基準で２ないし４％に設定されている例が多い（非特許文献２）。また、水素濃度を体積基準で４％以下、二酸化炭素濃度を体積基準で０．５％以下、一酸化炭素濃度を体積基準で０．０５％以下と規定している例（非特許文献３）、ならびに、メタン及びエタンの合計濃度を体積基準で９３％以上、かつ炭化水素以外の成分の合計濃度を体積基準で４％以下と規定した例（非特許文献４）も知られている。

[0016] エタノールの水蒸気改質によるメタン主成分ガスの生成は以下の反応で進行すると考えられる。即ち、エタノールの水蒸気改質反応（式１）により水素及び一酸化炭素が生成する。一酸化炭素の一部はＣＯシフト反応（式２）により水素と二酸化炭素に転換され、残りは水素との反応によりメタンを生成する（式３）。

[0017] $C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$ （式１）

$0.5CO + 0.5H_2O \rightarrow 0.5CO_2 + 0.5H_2$ （式２）

$$1.5CO+4.5H_2 \rightarrow 1.5CH_4+1.5H_2O \quad (式3)$$

総括反応式は、式４に示す通りで、エタノール１モルから、メタン１．５モルと二酸化炭素０．５モルが生成する。

[0018] $$C_2H_5OH \rightarrow 1.5CH_4+0.5CO_2 \quad (式4)$$

すなわち、単純にエタノールを水蒸気の共存下にメタン化反応を行った場合、理想的に反応が進行した場合でも、生成ガスはメタン７５％と二酸化炭素２５％の混合ガスとなり、何らかの方法で二酸化炭素を除去しない限り都市ガス原料として利用することはできない。

[0019] 二酸化炭素の除去方法として、熱炭酸カリウム吸収法や、アミン吸収法などの方法が知られており、ナフサ等を原料とする代替天然ガス製造設備プラントでも、これらの二酸化炭素除去設備が採用された例があるが、いずれの二酸化炭素除去方法も設備費用及び運転費用が高いため、燃料ガス製造の経済性が大きく低下する課題がある。

[0020] 特許文献４には、エタノールからの水素の製造方法であって、０．１～１．０の水素／エタノールのモル比、１．０～１０．０の水蒸気／エタノールのモル比で、３００℃～６００℃でニッケルを基材とする触媒に通じて、メタン、ＣＯ、CO_2及びH_2を含有する流れに変換する工程を含む方法が開示されている。

[0021] この文献の表５には、水蒸気／エタノールのモル比２．８、水素／エタノールのモル比２５０、４００℃、圧力１気圧の条件で、市販メタン化触媒上でのエタノールの変換を実施し、反応時間１５分において変換率９０．１％、メタン選択率９８．８％、ガソリン選択率１．２％と、高いメタン選択性を示したものの、反応時間６０分では変換率が４２．１％まで低下したことが示されている。しかし、水素／エタノールのモル比２５０での反応では、得られるガスは水素を主成分とし、メタンを含むガスとなるため、都市ガス原料として利用することはできない。

さらに、この文献の表７には、水蒸気／炭素のモル比３、４００℃、圧力１０気圧の条件での市販メタン化触媒上でのエタノール変換において、水素

を添加しない場合、短時間で炭素析出による触媒層での圧力損失の上昇が生じたのに対し、水素／エタノールのモル比が０．６では圧力損失の上昇が見られなかったことが示されている。この場合も、得られたガスの組成は、メタンが２７．２～２７．５％、水素が７２．３～７２．８％と、水素を主成分とし、メタンを含むガスとなるため、都市ガス原料として利用することはできない。

[0022] 特許文献５には、触媒の存在下にエタノールを選択的に改質して水素富化生成物を製造する方法であって、水素に対するエタノールのモル比が０．２～１で脱水／水素化反応器に通じて、エタノールを脱水／水素化してエタンを生成し、生成したエタンを断熱的に改質してメタンを含む流れを生成し、生成したメタンを含む流れを水蒸気改質して、水素及び一酸化炭素を含む混合物を生成し、さらに水性ガスシフト反応を行って水素富化生成物を得る方法が記載されている。

[0023] しかし、この文献は、エタノールのエタンへの転換の結果を示すのみで、メタンを含む流れにおけるメタン濃度についての具体的な記載は見られない。

[0024] 特許文献６には、水素製造方法であって、H_2と２個以上の炭素原子を有した炭化水素及び２個以上の炭素原子を有したアルコールからなる群より選択される少なくとも１種との混合物を含んでおり、前記混合物が少なくとも０．１の水素化学量論比（λ）を有している第１供給材料流と、水蒸気を含んだ第２供給材料流とを混ぜ合わせて、予備改質リアクタにおいて、CH_4及びH_2Oを含んだ第１製品流を作ることと、前記第１製品流を改質リアクタ内へ供給することと、前記第１製品流を前記改質リアクタ内で反応させ、ＣＯ及びH_2を含んだ第２製品流を生成することと、を含んだ方法が記載されている。

[0025] しかし、この文献は、炭化水素としてプロパンを用いて、イリジウム触媒上での水蒸気改質反応を４５０℃で実施した際に、水素の添加がプロパン転化率に及ぼした影響を示すのみで、生成したガスの組成、特にメタンの濃度

については、具体的な開示は一切ない。

[0026] 特許文献７には、エタン以上の高級炭化水素の水素化分解によりメタンを製造する方法において、ＬＰＧ、ナフサ、灯軽油などの石油溜出油分その他の炭化水素原料と送入物の水素化によるメタン生成に要する理論水素量の９０％乃至１５０％の水素ガスとを加温下にて高活性ニッケル系固体触媒層に通すことによりメタンを生成せしめるに際し、最高温度を４００℃乃至６００℃の範囲に制御するのに必要な量の水蒸気を送入物と混合して触媒層に添加し、また触媒層の出口温度を最高温度より少なくとも１００℃低く保つように反応熱を間接熱交換により触媒層より取り除くことを特徴とする高純度メタンの製造方法が開示されている。

[0027] この文献では、エタン以上の高級炭化水素として、ヘキサン、軽質直溜ナフサ、灯油留分、またはブタンを用いた例が開示されているが、アルコールを用いることについては、開示されていない。

[0028] また、この文献によれば、当該高純度メタンの製造方法では、エタン以上の高級炭化水素から、水蒸気改質及びメタネーションを経ることなく、メタンが直接得られるとされており、水蒸気は、水素化分解の発熱を制御するために添加するものとされている。

[0029] エタンの水素化分解（式５）の反応熱はエタン１モルあたり６６ｋＪであるが、エタノールからのメタン生成（式６）は、エタノール１モルあたり１５６ｋＪと遥かに大きい発熱を伴うこと、また、炭素－酸素結合の断裂を伴う点で、反応の本質にも差異があり、この文献は、エタノールからのメタン製造に何らの示唆を与えるものではない。

[0030] $C_2H_6+H_2 \rightarrow 2CH_4$ （式５）

$C_2H_5OH+2H_2 \rightarrow 2CH_4+H_2O$ （式６）

エタノールの水蒸気改質により、メタン主成分ガスを得るに際しての別の問題として、特許文献３及び４に記載される炭素析出の問題がある。特許文献３には、水／エタノール＝０．７８（重量比）における水蒸気改質でニッケル触媒を用いた場合、顕著な炭素析出が起こったことが示されている。特

許文献４では、水蒸気／炭素モル比３、４００℃における市販メタン化触媒上でのエタノール変換において、水素を添加しない場合、短時間で炭素析出が起こったことが示されている。水／エタノールのモル比は、特許文献３では２、特許文献４では６となる。エタノールの水蒸気改質で、炭素析出を回避するには、多量の水蒸気を添加する必要がある。エタノール１モルから、メタン１．５モルと二酸化炭素０．５モルを生成する反応（式４）は発熱反応であるが、その発熱は７４ｋＪ（２５℃）に過ぎず、これを水の気化熱として用いても、およそ１．７モルの水蒸気しか生成できない。従って、エタノールの水蒸気改質により、メタン主成分ガスを安定して得るには、外部からの水蒸気の供給が必要になり、この点でも経済的に不利となる。

先行技術文献

特許文献

[0031] 特許文献1：特開昭５２－５２９０２号公報

特許文献2：特開昭５５－１４４０９３号公報

特許文献3：特開２００９－２２７５８８号公報

特許文献4：特開２０１３－５４０６７４号公報

特許文献5：特開２００６－８２９９６号公報

特許文献6：特開２０１０－５２４８２４号公報

特許文献7：特公昭４６－２２７４９号公報

非特許文献

[0032] 非特許文献1：E.I.Koytsoumpa及びS.Karellas、Renewable and Sustainable Energy Reviews、９４巻、２０１８年、ｐ．５３６

非特許文献2：M.M.Foss及びC.Head、Interstate natural gas - quality specifications & interchangeability、Center for energy economics、２００４年

非特許文献3：バイオガス購入要領、大阪瓦斯株式会社、２００８年

非特許文献4：バイオガス購入要領、東京瓦斯株式会社、２００８年

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0033] 本発明が解決しようとする課題は、以上の問題に鑑み、エタノールのメタン化反応により都市ガスとして利用しうる高発熱量のメタン主成分ガスを得るに際して、費用のかさむ二酸化炭素分離設備を用いることなく、そのまま都市ガス原料として利用できるメタン濃度の高い高発熱量燃料ガスが得られ、炭素析出も起き難い経済的に有利な高発熱量燃料ガスの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0034] 本発明に係る高発熱量燃料ガスの製造方法の特徴構成は、エタノールを、水素／エタノールのモル比が１．０以上１０以下となる量の水素及び水蒸気／エタノールのモル比が１．２以上５以下となる量の水蒸気の存在下で、ルテニウム又はニッケルを含有する触媒に、触媒入口温度が２００℃以上４００℃未満となる条件で接触させる水蒸気改質工程と、前記水蒸気改質工程で得られたガスをルテニウム又はニッケルを含有する触媒に触媒出口温度が２３０℃以上３３０℃以下となる条件で接触させるメタン化工程と、を含む点にある。

[0035] 本特徴構成によれば、エタノールの水蒸気改質とメタン化反応を組み合わせた従来の燃料ガスの製造方法では多量に副生する二酸化炭素が、水素との反応によりメタンに変換されるため、得られた燃料ガス中に二酸化炭素が多量に残存することが回避でき、高価な二酸化炭素除去設備を用いることなく、都市ガス原料として使用可能な高発熱量の燃料ガスが得られ、炭素析出も起き難い。

[0036] さらに、エタノールの水蒸気改質工程を水素の存在しない条件で行う場合と比較して、低い温度で水蒸気改質工程を開始することができ、水蒸気改質工程の原料ガスの予熱に要するエネルギーが節減できるため、より経済的に高発熱量の燃料ガスを製造することができる。

[0037] 加えて、エタノールの水蒸気改質とメタン化反応を組み合わせた従来の燃

料ガスの製造方法では、エタノール１モルあたり、１．５モルのメタンしか生成しないところ、本特徴構成によれば、エタノール１モルあたり約２モルのメタンが得られるため、より経済的に高発熱量の燃料ガスを製造することができる。

[0038] 本発明に係る高発熱量燃料ガスの製造方法の更なる特徴構成は、水蒸気改質工程に供給される原料ガスが、さらに一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくとも一方を含んでなる点にある。

[0039] 本特徴構成によれば、２００℃～２５０℃程度の低温でも速やかに進行し、やや大きな発熱を伴う一酸化炭素及び二酸化炭素のメタン化反応が先行して進行することにより、水蒸気改質触媒層で速やかな温度上昇が起こるため、低い温度で水蒸気改質工程を開始することができる。これにより、水蒸気改質工程の原料ガスの予熱に要するエネルギーが節減できるため、より経済的に高発熱量の燃料ガスを製造することができる。

[0040] 本発明に係る高発熱量燃料ガスの製造方法の更なる特徴構成は、、水蒸気改質工程に供給される水素の量が、物質量（モル）基準で計算される｛（水素）＋（エタノール）×６＋（一酸化炭素）｝／｛（エタノール）×２＋（一酸化炭素）＋（二酸化炭素）｝の値が３．９以上４．１以下となる量である点にある。

[0041] 本特徴構成によれば、得られた燃料ガス中の水素および二酸化炭素の残存を低く抑えることが可能で、都市ガス原料として使用しやすい、メタン純度が高い高発熱量の燃料ガスが得られる。

[0042] 本発明に係る高発熱量燃料ガスの製造方法の更なる特徴構成は、エタノールに、水素／エタノールのモル比が１．８以上２．２以下、水蒸気／エタノールのモル比が１．２以上４以下となるように水素及び水蒸気を添加して原料ガスを調整する工程をさらに含み、前記原料ガスが水蒸気改質工程に送入される点にある。

[0043] 本特徴構成によれば、得られた燃料ガス中の水素および二酸化炭素の残存を特に低く抑えることが可能で、都市ガス原料として使用しやすい、メタン

純度が高い高発熱量の燃料ガスが得られる。加えて、触媒上への炭素析出が起き難いことから、長期にわたって、安定して燃料ガスを製造することができる。

[0044] 本発明に係る高発熱量燃料ガスの製造方法の更なる特徴構成は、エタノールに、水素／エタノールのモル比が１．０以上１．８未満、水蒸気／エタノールのモル比が２以上４以下となるように水素及び水蒸気を添加して原料ガスを調整する工程をさらに含み、当該原料ガスが前記水蒸気改質工程に送入されるとともに、前記水蒸気改質工程で得られたガスに水素が添加されて前記メタン化工程に送入される点にある。

[0045] 本特徴構成によれば、水蒸気改質工程を断熱条件で行った場合でも、水蒸気改質触媒層のピーク温度を抑制できるので、触媒の熱劣化が抑制される。発熱反応における触媒の熱劣化の抑制手段として、反応後のガスの一部を反応器入口に戻す、リサイクル操作により、原料ガスを希釈する方法が採用されるが、本特徴構成を採用すると、リサイクル率を抑制し、またはリサイクル操作を行うことなく、水蒸気改質工程を行うことができる。従って、メタン純度が高い高発熱量の燃料ガスをより経済的に得ることができる。

[0046] 本発明に係る高発熱量燃料ガスの製造方法の更なる特徴構成は、エタノールに水素及び水蒸気を添加して調製された前記原料ガスが、水蒸気改質工程で得られたガスの一部と混合されたのち、水蒸気改質工程に送入される点にある。

[0047] 本特徴構成によれば、水蒸気改質工程を断熱条件で行った場合でも、水蒸気改質触媒層のピーク温度を抑制できるので、触媒の熱劣化が抑制される。

図面の簡単な説明

[0048] [図1]本発明の高発熱量燃料ガス製造方法の一態様を示すブロックフロー図である。

[図2]本発明の高発熱量燃料ガス製造方法の別の態様を示すブロックフロー図である。

[図3]本発明の高発熱量燃料ガス製造方法の別の態様を示すブロックフロー図

である。

[図4]本発明の高発熱量燃料ガス製造方法の別の態様を示すブロックフロー図である。

[図5]本発明の高発熱量燃料ガス製造方法の別の態様を示すブロックフロー図である。

[図6]実施例３～６及び比較例１の水蒸気／エタノール比（H_2O／ＥｔＯＨ）における触媒層の温度と炭素活量の関係を示す図である。

[図7]比較例２～４の水蒸気／エタノール比（H_2O／ＥｔＯＨ）における温度と炭素活量の関係を示す図である。

[図8]本発明の高発熱量燃料ガス製造方法の一態様を示すプロセスフロー図である。

[図9]本発明の高発熱量燃料ガス製造方法の別の態様を示すプロセスフロー図である。

[図10]本発明の高発熱量燃料ガス製造方法の別の態様を示すプロセスフロー図である。

発明を実施するための形態

[0049] 〔実施形態〕

以下、本発明に係る高発熱量燃料ガスの製造方法の実施形態について説明する。図１は、本発明の高発熱量燃料ガスの製造方法を示すブロックフロー図である。本実施形態に係る高発熱量燃料ガスの製造方法は、エタノールを、水素／エタノールのモル比が１．０以上１０以下となる量の水素及び水蒸気／エタノールのモル比が１．２以上５以下となる量の水蒸気の存在下で、ルテニウム又はニッケルを含有する触媒に、触媒入口温度が２００℃以上４００℃未満となる条件で接触させる水蒸気改質工程（水蒸気改質反応部１）と、前記水蒸気改質工程で得られたガスをルテニウム又はニッケルを含有する触媒に触媒出口温度が２３０℃以上３３０℃以下となる条件で接触させるメタン化工程（メタン化反応部２）と、を含む。このような構成を備えた高発熱量燃料ガスの製造方法によれば、メタンの占める割合が脱水後の体積基

準で８５％以上、より好ましくは９０％以上、さらに好ましくは９５％以上の高発熱量燃料ガスが得られる。

[0050] 本発明の高発熱量燃料ガスの製造方法において用いるエタノールは、必ずしも発酵法で製造されたものである必要はないが、カーボンニュートラルと見なしうる燃料ガスを製造するという観点では、サトウキビやトウモロコシなどを原料として製造されたバイオエタノールであることが好ましい。

[0051] エタノールは、通常少量の水を含むほか、微量の有機酸やアルデヒド、チオールなどの硫黄化合物を含むことがある。このうち、水は質量基準でエタノールに対して２０％～５０％程度含まれていても差し支えない。原料とするエタノールに水が含まれている場合は、その量に応じて、添加する水蒸気の量を調整することができる。

[0052] 微量の有機酸やアルデヒドは、あまりに多量に含まれる場合、後段の水蒸気改質工程において、炭素析出などを引き起こす恐れがあるが、通常は問題とならない。

[0053] チオールなどの硫黄化合物は、後段の水蒸気改質工程の硫黄被毒を引き起こし、活性低下の原因となるため、硫黄化合物が多量に含まれる場合は、事前に脱硫処理を行うことが望ましい。

[0054] 本発明の高発熱量燃料ガスの製造方法において用いる水素は、どのような製造法で製造されたものでも問題ないが、アルカリ水電解装置、固体高分子形水電解装置、固体酸化物形水電解装置などの水電解装置を用いて製造された水素は、水蒸気改質工程の障害となる不純物が通常含まれないことから好ましい。

[0055] エタノールに対する水素と水蒸気の混合方法、混合順序には特に制約はないが、水素／エタノールのモル比は、１．０以上１０以下とすることが好ましい。水素／エタノールのモル比を１．０未満とすると、燃料ガス中の二酸化炭素濃度を低減し難くなる。水素／エタノールのモル比を１０より大きくすると、燃料ガス中の水素濃度を低減し難くなる。

[0056] 水蒸気／エタノールのモル比は、１．２以上５以下とするのが好ましく、

１．５以上４以下であると、より好ましく、２以上３．５以下とすると、さらに好ましい。水蒸気／エタノールのモル比を１．２未満とすると、触媒上の炭素析出を抑制し難くなる。水蒸気／エタノールのモル比を５より大きくすると、水蒸気生成に要するエネルギーが節減できにくくなるため経済的に不利となりやすい。

[0057] 本発明の高発熱量燃料ガスの製造方法は、エタノール、水素及び水蒸気を含むガスを、ルテニウム又はニッケルを含有する触媒に、触媒入口温度が２００℃以上４００℃未満となる条件で接触させる水蒸気改質工程を含む。

[0058] 水蒸気改質工程で用いる水蒸気改質触媒は、ルテニウム又はニッケルをアルミナなどの無機酸化物担体に担持した触媒である。ルテニウムをアルミナなどの無機酸化物担体に担持した触媒は、炭素析出を起こし難いことから、特に好ましい。水蒸気改質工程は、断熱型の反応器で実施してもよく、熱交換型反応器を用いて、ほぼ一定の触媒層温度を保って実施してもよい。当該水蒸気改質触媒は、水蒸気改質反応部１に充填されて水蒸気改質触媒層を形成する。

[0059] 水蒸気改質工程は、水蒸気改質触媒層の入口温度が２００℃以上４００℃未満となる条件で実施する。水蒸気改質工程では、吸熱反応であるエタノールの水蒸気改質反応と、発熱反応であるメタン化反応が併発して、全体として発熱反応となる。特段の除熱機構を持たない反応器（断熱型反応器）を用い、水蒸気改質触媒層の入口温度を３００℃程度として原料ガスを送入して、実質的に断熱条件で反応を実施した場合、水蒸気改質触媒層の出口温度は通常５００℃～７００℃程度となる。発明者らが鋭意検討した結果、エタノールの水蒸気改質反応は、水蒸気改質触媒層の入口温度を２５０℃程度として原料ガスを送入すると、温度の上昇を伴って反応が進行すること、水蒸気改質触媒層温度が４００℃以上ではエタノールの水蒸気改質反応が速やかに進行することが明らかとなった。そのため、断熱型反応器で実施した場合、エタノールの改質反応が完全に進行しやすい。

[0060] 反応器に熱交換機能を付加した熱交換型反応器を用いると、反応による発

熱を除去しながら反応を進行させることができるので、触媒層温度の上昇を抑えながら水蒸気改質反応を進行させることができ、触媒の耐久性の観点で有利である。適切に反応器を設計し、運転した場合、反応による発熱を除去して、水蒸気改質触媒層の入口温度と水蒸気改質触媒層の出口温度をほぼ一致させ、等温的に反応を行うことができる。ただし、熱交換型反応器であっても、触媒層温度には分布があり、発熱反応が進行している箇所では、断熱型反応の出口温度に近い温度まで温度上昇する場合があることには留意する必要がある。

[0061] メタン化工程で用いるメタン化触媒は、ルテニウム又はニッケルをアルミナなどの無機酸化物担体に担持した触媒である。ルテニウムをアルミナなどの無機酸化物担体に担持した触媒は、炭素析出を起こし難いことから、特に好ましい。メタン化工程は、断熱型の反応器で実施してもよく、熱交換型反応器を用いて、ほぼ一定の触媒層温度を保って実施してもよい。当該メタン化触媒は、メタン化反応部２に充填されてメタン化触媒層を形成する。

[0062] メタン化工程では、発熱反応であるメタン化反応が進行するため、断熱型の反応器を用いて反応を行うと、メタン化触媒層の入口温度よりも高い温度で反応ガスは流出することになる。メタン化反応は、平衡的に低温ほどメタン生成側に進行するため、メタン純度の高い燃料ガスを得る観点では、メタン化触媒層の出口温度を低くすることが有利であり、メタン化触媒層の出口温度が３３０℃以下となる条件で実施する。一方で、低温では、メタン化触媒の活性が低下し、２３０℃未満では反応が進行させることが困難になる。従って、メタン化触媒層の出口温度は２３０℃以上３３０℃以下、より好ましくは２３０℃以上２８０℃以下とする。

[0063] メタン化反応器を断熱型反応器で構成する場合には、複数の反応器を設けるとともに、反応器の間に冷却器を設けて、各反応段の入口温度を２３０℃以上３３０℃以下、より好ましくは２３０℃以上２８０℃以下として、最終段の反応器における触媒層の出口温度が２３０℃以上３３０℃以下となるようにする。

[0064] 水蒸気改質工程における水蒸気改質反応部１内の圧力は、０．３ＭＰａ（絶対圧、以下同様）以上であると、十分な反応速度が得られやすく、５ＭＰａ以下であると設備コストが抑制できて経済的に有利であることから、０．３ＭＰａ以上５ＭＰａ以下とするのがよく、０．５ＭＰａ以上３ＭＰａ以下とするのがより好ましい。

[0065] メタン化工程におけるメタン化反応部２内の圧力は、０．３ＭＰａ以上であると、十分な反応速度が得られやすく、平衡的にもメタン化が進行しやすいこと、５ＭＰａ以下であると設備コストが抑制できて経済的に有利であることから、０．３ＭＰａ以上５ＭＰａ以下とするのがよく、０．５ＭＰａ以上３ＭＰａ以下とするのがより好ましい。

[0066] 水蒸気改質工程、メタン化工程共に、水蒸気改質反応部１内の圧力とメタン化反応部２内の圧力とは０．３ＭＰａ以上５ＭＰａ以下とするのがよく、０．５ＭＰａ以上３ＭＰａ以下とするのがより好ましいことから、各工程の間で圧力を変化させることは通常必要ないが、必要に応じて水蒸気改質反応部１内又はメタン化反応部２内の加圧や減圧の工程を付加してもよい。通常は、各工程における圧力損失に応じて、反応圧力がわずかに低下していくが、特段の問題はない。

[0067] 図２は、本発明の高発熱量燃料ガスの製造方法の別の態様を示すブロックフロー図である。本実施形態に係る高発熱量燃料ガスの製造方法では、水蒸気改質工程に供給される原料ガスが、エタノール、水素、水蒸気に加えて、一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくとも一方を含んでなる。

[0068] 二酸化炭素は、アミン吸収法などの公知の二酸化炭素回収方法を用いて、燃焼排ガスや化学プロセスの排ガスから回収したものであってもよく、大気中から回収した二酸化炭素であってもよい。なお、二酸化炭素が硫黄化合物を含む場合、水蒸気改質触媒及びメタン化触媒を被毒して、劣化させる恐れがあることから、必要がある場合には二酸化炭素の脱硫処理を行う。

[0069] 一酸化炭素は、前記の二酸化炭素を電気化学的に還元して合成したものであってもよく、前記の二酸化炭素を水素との反応（逆水性ガスシフト反応）

により還元したものであってもよい。

[0070] この態様においては、水蒸気改質工程に供給される水素の量が、物質量（モル）基準で計算される｛（水素）＋（エタノール）×６＋（一酸化炭素）｝／｛（エタノール）×２＋（一酸化炭素）＋（二酸化炭素）｝の値が３．９以上４．１以下を満たすように添加されると、メタン化工程後に得られる燃料ガスに含まれるメタン以外の成分の濃度が低くなり、メタン純度が高い、高発熱量の燃料ガスが得られる。上記値が３．９より小さいと、得られた燃料ガス中の二酸化炭素の残存量が多くなる虞がある。上記値が４．１より大きいと、得られた燃料ガス中の水素の残存量が多くなる虞がある。

図３は、本発明の高発熱量燃料ガスの製造方法の別の態様を示すブロックフロー図である。本実施形態に係る高発熱量燃料ガスの製造方法は、図１に示した基本の態様に加えて、原料ガス調整部３において、エタノールに、水素／エタノールのモル比が１．８以上２．２以下且つ水蒸気／エタノールのモル比が１．２以上４以下となるように水素及び水蒸気を添加して原料ガスを調整する原料ガス調整工程をさらに含み、前記原料ガス調整工程を経た調整後ガスが水蒸気改質工程に送入されるよう構成されている。

[0071] 原料ガス調整工程に送入される水素／エタノールのモル比は、１．８以上２．２以下とすることが好ましい。このような構成とすることで、得られた燃料ガス中の水素および二酸化炭素の残存を特に低く抑えることが可能で、都市ガス原料として使用しやすい、メタン純度が高い高発熱量の燃料ガスが得られる。水素／エタノールのモル比を１．８未満とすると燃料ガス中の二酸化炭素濃度を低減し難い虞がある。水素／エタノールのモル比を２．２より大きくすると、燃料ガス中の水素濃度を低減し難い虞がある。

原料ガス調整工程に送入される水蒸気／エタノールのモル比は、１．２以上４以下とすることが好ましい。エタノール１モルと水素２モルから、メタン２モルと水１モルを生成する反応の発熱は１５６ｋＪ（２５℃）なので、これをすべて水の気化熱として用いると、およそ３．５モルの水蒸気が生成できる。水蒸気／エタノールのモル比を１．５以上とすると炭素析出を回避し

やすく、３以下とすると必要な水蒸気量が抑制されることから、経済的に有利となりやすい。従って、水蒸気／エタノールのモル比は、１．５以上３以下とするのがより好ましい。

[0072] なお、水蒸気改質触媒層の出口温度を抑制するため、メタン／エタノールのモル比で０．５以上１．５以下となる量のメタンを添加してもよい。この場合には、炭素析出を回避するため、水蒸気／エタノールのモル比を上記より高くすることが好ましく、２．５以上４以下とするのが好ましい。

[0073] 図４は、本発明の高発熱量燃料ガスの製造方法の別の態様を示すブロックフロー図である。本実施形態に係る高発熱量燃料ガスの製造方法は、図１に示した基本の態様に加えて、原料ガス調整部３において、エタノールに、水素／エタノールのモル比が１．０以上１．８未満、水蒸気／エタノールのモル比が２以上４以下となるように水素及び水蒸気を添加して原料ガスを調整する原料ガス調整工程をさらに含み、前記原料ガス調整工程を経た調整後ガスが水蒸気改質工程に送入されるとともに、水蒸気改質工程で得られた水蒸気改質反応部出口ガスに水素が添加されてメタン化工程に送入されるように構成されている。

[0074] 原料ガス調整工程に送入される水素／エタノールのモル比は、１．０以上１．８未満とする。この構成によれば、水蒸気改質工程を断熱条件で行った際の水蒸気改質触媒層のピーク温度が抑制される。水素／エタノールのモル比が１．５以下であると、抑制の効果がより大きい。水素／エタノールのモル比が１．０より小さいと、水素濃度の低下によりメタン化反応の進行が遅くなり、メタン化反応の進行による温度上昇が小さくなって、エタノールの改質反応が十分進まなくなる虞がある。水素／エタノールのモル比が１．８以上であると、水蒸気改質触媒層のピーク温度を抑制する効果が乏しくなる。本明細書において、「触媒層のピーク温度」とは、触媒層の温度の最大値を指す。

[0075] 水蒸気／エタノールのモル比は、２以上４以下とすることが好ましいが、水蒸気／エタノールのモル比を２．５以上とすると、触媒の炭素析出が抑制

されやすく、３以下とすると必要な水蒸気量が抑制されることから、経済的に有利となりやすい。従って、水蒸気／エタノールのモル比は、２．５以上３以下とするのが好ましい。水蒸気／エタノールのモル比が２．５より小さいと、水蒸気改質反応部の出口温度が高くなり、炭素活量も１を超えることから、熱劣化や炭素析出による水蒸気改質触媒が劣化する虞がある。水蒸気／エタノールのモル比が４より大きいと、多量の水蒸気を必要とすることから経済性が低下する虞がある。

[0076] 本実施形態では、水蒸気改質工程で得られた水蒸気改質反応部出口ガスに、水素が添加されてメタン化工程に送入される。水素の添加量は、原料ガス調整工程でエタノールと混合された水素との合計で、エタノールに対するモル比が１．８以上２．２以下とすると、メタン純度が高い高発熱量の燃料ガスが得られやすいので好ましく、前記のモル比が２．０以上２．１以下であるとより好ましい。

[0077] 図５は、本発明の高発熱量燃料ガスの製造方法の別の態様を示すブロックフロー図である。本実施形態に係る高発熱量燃料ガスの製造方法は、図３に示した態様に加えて、原料ガス調整工程で調整された調整後ガスと、水蒸気改質工程で得られた水蒸気改質反応部出口ガスの一部とが混合されたのち、水蒸気改質工程に送入されるように構成されている。

[0078] 水蒸気改質工程は発熱反応であり、水蒸気改質触媒が高温に晒されることにより、その耐久性が問題となる場合がある。本態様においては、水蒸気改質反応部出口ガスの一部が調整後ガスに混合され、調整後ガスが希釈されることで、水蒸気改質工程における温度上昇が緩和される。

[0079] 原料ガス調整部３には、水蒸気改質反応部１の出口ガス（水蒸気改質反応部出口ガス）の一部をリサイクルするためのリサイクルコンプレッサー５と、リサイクル量を調整するための流量調整手段を設けてもよい。

[0080] 〔実施例及び比較例〕

以下に示す試験例１～４は、本発明の高発熱量燃料ガスの製造方法のうち、水蒸気改質工程に関する試験例である。

[0081] 〔試験例１〕

ステンレス製反応管（内径２０ｍｍ）の中心部に温度計測用のさや管（外径６ｍｍ）を通し、反応管とさや管の間に、活性アルミナ担体（２～４ｍｍの球状）に２質量％のルテニウムを担持した触媒１２ｍＬ（約９ｇ）を充填し、触媒層を形成した。触媒層の上下いずれにも、アルミナボールを３０ｍｍの高さに充填した。この反応管を電気炉内に装填して、触媒層上のアルミナボール層の中心部の温度が２５０℃となるよう加熱しながら、窒素ガスに２％の水素ガス（体積基準）を混合した還元ガスを流通し、１時間還元処理を行った。

[0082] 上記還元処理後、反応管内の圧力を０．７ＭＰａ（絶対圧）に保って、触媒層上のアルミナボール層の中心部、すなわち触媒層上端より１５ｍｍ上の温度が２５０℃となるよう加熱しながら、触媒層の入口からエタノール２００ｍＬ／分（０℃、１気圧の標準状態における体積、以下同様）、水素４００ｍＬ／分、水蒸気４００ｍＬ／分を混合した原料ガスを触媒層に、上から下に向けて流通した。触媒層の出口ガスは、氷冷トラップで凝縮成分（水、エタノール）を分離したのち、ガス中の一酸化炭素、二酸化炭素、水素及び窒素を、ガスクロマトグラフ（アジレント製Ｍｉｃｒｏ－ＧＣ、ＴＣＤ検出器付き）で、炭化水素（メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、ブタン）及びエタノールをガスクロマトグラフ（島津製作所製ＧＣ－２０１４、ＦＩＤ検出器付き）で分析した。また、氷冷トラップで凝縮した凝縮水中のエタノールは、ガスクロマトグラフ（島津製作所製ＧＣ－２０１４、ＦＩＤ検出器付き）で分析した。

[0083] なお、温度制御点を触媒層内部ではなく、触媒層上端より上のアルミナボール層の部分としたのは、触媒層内部では反応に伴う発熱により正確に温度を計測することが難しいためである。アルミナボール層内では、反応は進行しないため、触媒層入口のガス温度はアルミナボール層の中心部とほぼ一致する。以下では、触媒層の入口温度と記載した場合、触媒層上のアルミナボール層の中心部の温度を指すものとする。なお、触媒層内部（上部、中部、

下部の３点）の温度もさや管内に挿入した熱電対を用いて計測した。

[0084] ２５０℃での測定が終わった後、試験ガスを流通したまま、触媒層の入口温度を３００℃、３５０℃、４００℃に順次変更し、同様に触媒層出口ガスをガスクロマトグラフで分析した。

[0085] 反応におけるエタノール転化率を次の式により計算した。触媒層の出口ガスに含まれるエタノールには、氷冷トラップを通過したガスに加えて、氷冷トラップで凝縮した水に溶解しているエタノールも含んでいる。

[0086] エタノール転化率［％］＝１００×｛１－（触媒層出口ガスに含まれるエタノールの単位時間当たりの物質量）／（触媒層に供給したエタノールの単位時間当たりの物質量）｝

触媒層入口温度ごとの、触媒層上部、中部及び下部温度、並びに凝縮水分離後のガス組成の分析結果、エタノール転化率を表１に示す。

[0087] 触媒層の入口温度が２５０℃のとき、生成したガスは、メタン８８．７％、水素９．３％と二酸化炭素２．０％を含むメタン主成分のガスとなった。エタノール転化率は９８．０％であり、凝縮水中に若干のエタノールが残存していた。触媒層内の最高温度は３３９℃（上部）で、触媒層の出口では２８４℃であった。メタンの生成に伴う発熱で、触媒層内の温度は触媒層入口の温度より高くなるものの、触媒層が十分に断熱されていないため、触媒層内で放熱により温度が低下することがわかる。

[0088] 触媒層の入口温度が３００℃のとき、生成したガスは、メタン８７．６％を含むメタン主成分のガスとなった。エタノール転化率は１００％であり、ガス中にも凝縮水中にもエタノールは検出されなかった。触媒層内の最高温度は３７１℃であった。触媒層の入口温度が２５０℃のときに比べて、触媒層内の最高温度が高くなったため、エタノールの完全転化が達成されたと考えられる。

[0089] 触媒層の入口温度を、３５０℃、４００℃とすると、触媒層の出口温度が高くなることにより、生成ガスのメタン濃度は、触媒層の入口温度が３００℃の場合と比較して、やや低くなった。

[表1]

触媒温度	入口	℃	250	300	350	400
	上部	℃	339	371	408	445
	中部	℃	315	347	384	422
	下部	℃	284	319	357	397
ガス濃度	H_2	vol%	9.3	10.2	14.2	19.4
	CO	vol%	0.0	0.0	0.0	0.1
	CO_2	vol%	2.0	2.2	3.2	4.5
	CH_4	vol%	88.7	87.6	82.6	76.0
エタノール転化率		%	98.0	100.0	100.0	100.0

[0090] 〔試験例２〕

触媒層に供給する原料ガスのうち水素の半量を窒素に置き換えて、エタノール２００ｍＬ／分、水素２００ｍＬ／分、窒素２００ｍＬ／分、水蒸気４００ｍＬ／分としたほかは、試験例１と同様に試験した。窒素は、単位時間当たりに触媒に供給するガスの合計流量を試験例１と同じとするため添加したものである。

[0091] 触媒層の入口温度ごとの、触媒層上部、中部及び下部温度、並びに凝縮水分離後のガス組成の分析結果、エタノール転化率を表２に示す。

[0092] 触媒層の入口温度が２５０℃のとき、生成したガスは、メタン５１．６％、水素５．９％、二酸化炭素８．７％と、微量（０．０２％以下）のエタン及びプロパンを含むメタン主成分のガスとなった。窒素を除いても、生成ガス中には二酸化炭素が多量に残存したが、これは量論的に、エタノールに含まれるすべての炭素をメタン化するには水素が不足するためである。エタノール転化率は９７．８％であり、凝縮水に加えて、ガスにも若干のエタノールが残存していた。触媒層内の最高温度は、３６３℃（上部および中部）で、触媒層下部では３３６℃であった。触媒層の入口温度が３００℃以上では、エタノール転化率は１００％となり、生成ガス中の炭化水素はメタンのみとなった。

[表2]

触媒温度	入口	℃	250	300	350	400
	上部	℃	363	387	422	459
	中部	℃	363	376	410	447
	下部	℃	336	353	387	426
ガス濃度	H_2	vol%	5.9	6.0	8.8	12.6
	CO	vol%	0.1	0.0	0.1	0.2
	CO_2	vol%	8.7	8.8	9.2	9.8
	CH_4	vol%	51.6	51.6	49.4	46.3
	N_2	vol%	33.4	33.2	32.1	30.7
エタノール転化率		%	97.8	100.0	100.0	100.0

[0093] 〔試験例３〕

触媒層に供給するガスの水素の全量を窒素に置き換えて、エタノール２００ｍＬ／分、窒素４００ｍＬ／分、水蒸気４００ｍＬ／分としたほかは、試験例１と同様に試験した。

[0094] 触媒層の入口温度ごとの、当該触媒層上部、中部及び下部温度、並びに凝縮水分離後のガス組成の分析結果、エタノール転化率を表３に示す。

[0095] 触媒層の入口温度が２５０℃のとき、エタノール転化率は１１．５％にとどまった。触媒層の入口温度の上昇とともに、エタノール転化率は上昇したが、当該触媒層の入口温度４００℃でもエタノール転化率は６４．６％にとどまった。また、いずれの温度でも生成ガス（窒素を控除した後）は水素が主成分で、一酸化炭素、二酸化炭素、メタンと、少量（０．０２％～４．０％）のＣ２～Ｃ４炭化水素（エチレン、エタン、プロピレン、プロパン及びブタン）を含んでいた。

[表3]

触媒温度	入口	℃	250	300	350	400
	上部	℃	251	296	348	392
	中部	℃	253	297	349	394
	下部	℃	257	301	352	398
ガス濃度	H_2	vol%	6.1	11.1	12.2	14.3
	CO	vol%	2.4	5.8	2.9	2.1
	CO_2	vol%	0.4	0.8	2.0	3.1
	CH_4	vol%	2.2	6.0	3.9	3.2
	N_2	vol%	86.5	73.9	75.1	69.2
エタノール転化率		%	11.5	30.0	45.9	64.6

[0096] 〔試験例４〕

反応管内の圧力を０．１ＭＰａ（絶対圧）としたほかは、試験例１と同様に試験した。

[0097] 触媒層の入口温度ごとの、触媒層上部、中部及び下部温度、並びに凝縮水分離後のガス組成の分析結果、エタノール転化率を表４に示す。

[0098] エタノール転化率は、触媒層の入口温度が２５０℃では３８．４％にとどまったが、触媒層の入口温度３００℃では９８．０％、３５０℃以上では１００％となった。生成したガスのメタン濃度は、試験例１と比較すると低かった。これは温度の上昇を伴って反応が進行すること、水蒸気改質触媒層温度が４００℃以上ではエタノールの水蒸気改質反応が速やかに進行するためであると考えられる。

[表4]

触媒温度	入口	℃	250	300	350	400
	上部	℃	250	381	412	447
	中部	℃	256	412	436	466
	下部	℃	263	387	414	448
ガス濃度	H_2	vol%	73.7	37.0	40.0	44.7
	CO	vol%	10.8	0.4	0.7	1.2
	CO_2	vol%	0.1	8.3	9.2	10.2
	CH_4	vol%	12.7	54.2	50.2	43.9
エタノール転化率		%	38.4	98.0	100.0	100.0

[0099] 〔試験例１～４の評価〕

エタノールに、水素／エタノールのモル比２．０、水蒸気／エタノールのモル比２．０となるように水素及び水蒸気を添加して、ルテニウムを含有する触媒に接触させた試験例１では、触媒層の入口温度が２５０℃以上であれば、エタノールはほぼ転化し、メタンを主成分とするガスが得られる。また、触媒層の入口温度が３００℃以上、触媒層内の最高温度が３７０℃以上となる条件で接触させると、エタノールは完全にメタン主成分ガスに転化することができる。

[0100] 水素／エタノールのモル比を１．０にした試験例２では、エタノールの転化率は水素／エタノールのモル比２．０の場合と同程度であるものの、生成

したガス中に二酸化炭素が多く残存する。

[0101] また、水素を添加しない試験例３では、エタノールは触媒層の入口温度が４００℃（触媒層内部温度３９２℃～３９８℃）でも完全転化しない。特許文献３に開示されているように、水素を添加しない単なるエタノールの水蒸気改質反応で、十分なエタノール転化率を得るには、４００℃またはそれより高い温度が必要となる。

反応圧力を０．１ＭＰａとした試験例４では、試験例１と比較すると３００℃以下の温度域でエタノール転化率が低くなった。水蒸気改質反応の反応速度が低下したことが伺える。生成したガスのメタン濃度が、試験例１と比較して低かったのは、メタン化反応の平衡転化率が、反応圧力が高いほど高くなることも一因と考えられる。

以上の点から、水蒸気改質工程を、触媒層の入口温度を２５０℃～３００℃程度の比較的低温で行っても、十分なエタノール転化率を得るという観点では、水素／エタノールのモル比を１．０以上とし、常圧よりも高い反応圧力が好ましいことが理解される。

[0102] 実施例１及び実施例２は、長尺の反応管の入口側と出口側に触媒を２段に充填し、エタノール、水素及び水蒸気を含む原料ガスを異なる温度で各触媒層に接触させて、入口側を水蒸気改質反応部１として水蒸気改質反応を、出口側をメタン化反応部２としてメタン化反応を行い、高発熱量燃料ガスの製造を試みた例である。

[0103] 〔実施例１〕

ステンレス製反応管（内径２０ｍｍ）の中心部に温度計測用のさや管（外径６ｍｍ）を通し、反応管とさや管の間に、活性アルミナ担体（２～４ｍｍの球状）に２質量％のルテニウムを担持した触媒１２ｍＬ（約９ｇ）を充填し、水蒸気改質触媒層を形成した。水蒸気改質触媒層の上には、アルミナボールを３０ｍｍの高さに充填した。水蒸気改質触媒層の下には、アルミナボールを１４５ｍｍの高さに充填し、水蒸気改質触媒層の出口ガスを冷却するための冷却ゾーンとし、そのさらに下に活性アルミナ担体（２～４ｍｍの球

状）に２質量％のルテニウムを担持した触媒４３ｍＬ（約３３ｇ）を充填し、メタン化触媒層を形成した。さや管内の、水蒸気改質触媒層の上のアルミナボール層の中心部に当たる位置と、水蒸気改質触媒層の上部、中部及び下部にあたる位置、並びにメタン化触媒層の上部、中部及び下部にあたる位置に温度計測用の熱電対を設けた。

[0104] この反応管を電気炉に装填した。電気炉は、上段、中段、下段の３ゾーンからなっており、それぞれの加熱出力を個別に制御可能となっている。水蒸気改質触媒層の下端が、電気炉の上段ヒーターの下端と同じ高さに位置し、下段ヒーターの上下端がメタン化触媒層の上下端と同じ高さに位置するように、反応管を電気炉に装填した。

[0105] 上段ヒーターは、水蒸気改質触媒層の上のアルミナボール層の中心部の温度が約２５０℃となるよう制御し、下段ヒーターは、メタン化触媒層出口部の温度が２５０℃となるよう制御し、窒素ガスに２％の水素ガス（体積基準）を混合した還元ガスを流通して、１時間還元処理を行った。

[0106] 上記還元処理後、反応管内の圧力を０．７ＭＰａ（絶対圧）に保って、上段ヒーターは、水蒸気改質触媒層の上のアルミナボール層の中心部の温度（水蒸気改質触媒層の入口温度）が３００℃となるよう制御し、下段ヒーターは、メタン化触媒層の出口部（下部）の温度が２７０℃となるよう制御しながら、エタノール２００ｍＬ／分、水素４００ｍＬ／分、水蒸気４００ｍＬ／分を混合したガスを上から下に向けて触媒層に流通した。触媒層出口ガスは、試験例１と同様にして分析した。

[0107] 反応開始から１，２，３，４時間経過時点での、水蒸気改質触媒層の入口温度、水蒸気改質触媒層上部、中部及び下部温度、メタン化触媒層上部、中部及び下部温度、並びに凝縮水分離後のガス組成の分析結果、エタノール転化率を表５に示す。

[0108] 反応開始から１時間後には、水蒸気改質触媒層の入口温度は２９５℃で、水蒸気改質触媒上部温度は３９２℃、メタン化触媒層の出口温度（下部）は２６９℃であった。凝縮水分離後のガスは、メタン９４．２％、水素５．３

％、二酸化炭素０．５％となり、メタンを主成分とし、少量の水素と二酸化炭素を含むメタン主成分ガスとなっていた。エタノール転化率は１００％であった。

[0109] 反応開始から２時間以降は、水蒸気改質触媒層の入口温度は２９９～３００℃で安定に制御され、水蒸気改質触媒層の上部温度は３９７～４０１℃、メタン化触媒層の出口温度（下部）は２７０～２７１℃で、反応は安定して継続した。凝縮水分離後のガスは、メタン９５％、水素４％、二酸化炭素１％で安定して推移し、都市ガス原料として利用しやすい、メタン純度の高いガスが得られた。エタノール転化率は１００％で推移した。

[表5]

経過時間			1h	2h	3h	4h
水蒸気改質触媒温度	入口	℃	295	299	300	299
	上部	℃	392	397	400	401
	中部	℃	363	370	374	374
	下部	℃	333	341	345	346
メタン化触媒温度	上部	℃	263	271	274	275
	中部	℃	277	281	282	283
	下部	℃	269	270	270	271
ガス濃度	H_2	vol%	5.3	4.2	4.2	4.2
	CO	vol%	0	0	0	0
	CO_2	vol%	0.5	0.8	1.0	0.9
	CH_4	vol%	94.2	95.0	94.8	94.9
エタノール転化率		%	100.0	100.0	100.0	100.0

[0110] 〔実施例２〕

水蒸気改質触媒層に供給するガスを、エタノール２００ｍＬ／分、水素２００ｍＬ／分、水蒸気４００ｍＬ／分を混合したガスとしたほかは、実施例１と同様に試験した。

[0111] 反応開始から１，２，３，４時間経過時点での、水蒸気改質触媒層の入口温度、水蒸気改質触媒層上部、中部及び下部温度、メタン化触媒層上部、中部及び下部温度、並びに凝縮水分離後のガス組成の分析結果、エタノール転化率を表６に示す。

[0112] エタノール転化率は１００％で安定に推移した。凝縮水分離後のガスの組成は、メタン８５．５％、水素１．９％、二酸化炭素１２．６％で安定して

推移した。得られたガスは、メタンが主成分であるが、二酸化炭素濃度がやや高い。一般的な都市ガス導管網においては、そのまま都市ガス原料として利用することは難しいが、許容される二酸化炭素濃度の上限が高い都市ガス導管網では、都市ガス原料として利用できる場合がある。

[表6]

経過時間			1h	2h	3h	4h
水蒸気改質触媒温度	入口	℃	299	299	299	301
	上部	℃	383	387	388	389
	中部	℃	354	360	363	363
	下部	℃	322	330	333	334
メタン化触媒温度	上部	℃	264	270	272	273
	中部	℃	280	282	284	283
	下部	℃	270	271	271	270
ガス濃度	H_2	vol%	1.9	1.9	1.9	1.9
	CO	vol%	0	0	0	0
	CO_2	vol%	12.6	12.6	12.6	12.6
	CH_4	vol%	85.5	85.5	85.5	85.5
エタノール転化率		%	100.0	100.0	100.0	100.0

[0113] 以下に、プロセス計算に基づく試算例を示す。各機器及び配管における圧力損失及び放熱損失は考慮していない。

[0114] 〔実施例３〕

本実施例では、図３に示すように、水蒸気改質反応部１に原料ガスが供給される前に、原料ガスの配合を調整する原料ガス調整部３を備える。原料ガス調整部３には、エタノール、水素及び水が１：２：１．２のモル比、圧力０．７ＭＰａ（絶対圧）で供給される。原料ガス調整部３では、これらが混合され、３００℃まで加熱されることで原料ガスが調整された調整後ガスが、水蒸気改質反応部１に送入される。

[0115] 水蒸気改質反応部１では、前記原料ガスが、断熱条件の下で水蒸気改質触媒に接触して、エタノールの水蒸気改質反応、ＣＯシフト反応及びメタン化反応が進行して、化学平衡状態に達し、生成したガスは２５０℃に冷却されてメタン化反応部２に送入される。

[0116] メタン化反応部２では、２５０℃の等温条件の下でＣＯシフト反応及びメタン化反応が進行して、化学平衡状態に達し、メタンと水蒸気を主成分とす

る燃料ガスが得られる。この燃料ガスを冷却し、水を凝縮分離すると、メタンを主成分とし、少量の水素と二酸化炭素を含む燃料ガスが得られる。

[0117] それぞれの反応部における入口及び出口温度、並びに出口ガスの組成（脱水後の体積基準）及び炭素活量を表７に示す。ここで、炭素活量は、出口ガスの一酸化炭素及び二酸化炭素の分圧（P_{CO}、P_{CO2}）と、熱力学的に計算される一酸化炭素の不均化反応（式７）の平衡定数（K_P）を用いて、K_P／（P_{CO2}／P_{CO}^2）として計算され、この値が１より大きいとき、化学平衡的には炭素析出反応が進行する。

$$2CO \rightarrow C（固体）＋CO_2 \qquad （式７）$$

[表7]

		水蒸気改質	メタン化
入口温度(℃)		300	250
出口温度(℃)		619	250
出口組成(%)	CH_4	39.44	96.20
	H_2	47.48	3.04
	CO	4.85	0.00
	CO_2	8.23	0.76
炭素活量		0.981	0.276

[0118] 水蒸気改質反応部１の出口温度は６１９℃となる。水蒸気改質反応部１における出口のガス組成は、メタン３９．４４％、水素４７．４８％となり、メタン濃度は４０％に満たず、高濃度の水素を含むガスとなる。

[0119] メタン化反応部２における出口のガス組成は、メタン９６．２０％、水素３．０４％、二酸化炭素０．７６％で、都市ガス原料として使用できる程度のメタン純度の高い燃料ガス（高発熱量燃料ガス）となる。

[0120] 水蒸気改質反応部１の出口及びメタン化反応部２の出口共に、炭素活量は１を下回っており、化学平衡的には炭素析出が回避される。

[0121] なお、上記では、水蒸気改質反応は断熱条件で、メタン化反応は等温条件で反応するものとしたが、断熱型反応器における反応においても、反応器表面からの放熱が一定程度生じるほか、熱交換型反応器においても局所的には温度上昇が生じることがある。メタン化触媒層の触媒層温度は２５０℃以上であり、ピーク温度は、反応による発熱と熱交換による除熱のバランスによ

るが、２５０℃よりも１００℃乃至２００℃程度高くなる場合があり得る。水蒸気改質触媒層の出口温度は、断熱が完全であった場合６１９℃となるが、断熱が完全でない場合は、それよりも１００℃乃至２００℃程度低くなる場合があり得る。

従って、水蒸気改質触媒及びメタン化触媒の両者を通じて、触媒層の最低温度は２５０℃以上であり、最高温度は６１９℃以下となる。その観点では、エタノール、水素及び水が１：２：１．２のモル比、圧力０．７ＭＰａにおいて、２５０℃以上６１９℃以下の全温度領域において、エタノールの水蒸気改質反応、ＣＯシフト反応及びメタン化反応が平衡に達した条件で炭素活量が１を下回ることが望ましい。

[0122] 図６（水蒸気／エタノール＝１．２）には、各温度において、化学平衡状態に達した状態での炭素活量を示している。２５０℃～６１９℃の全温度範囲において、炭素活量が１を下回っていることから、断熱条件、等温条件及びそれらの中間的な条件のいずれの場合であっても、化学平衡的には炭素析出が回避される。

[0123] 〔実施例４〕

原料ガス調整部３に供給されるエタノール、水素及び水のモル比を、エタノール：水素：水＝１：２：１．５とするほかは、実施例３と同様として試算した。

[0124] それぞれの反応部における入口及び出口温度、並びに出口ガスの組成（脱水後の体積基準）及び炭素活量を表８に示す。

[表8]

		水蒸気改質	メタン化
入口温度(℃)		300	250
出口温度(℃)		608	250
出口組成(%)	CH_4	39.14	95.90
	H_2	47.86	3.28
	CO	4.15	0.00
	CO_2	8.85	0.82
炭素活量		0.861	0.253

[0125] 水蒸気改質反応部１の出口温度は６０８℃となる。水蒸気改質反応部１に

おける出口のガス組成は、メタン３９．１４％、水素４７．８６％となる。添加される水蒸気が増加したことにより、水を生成物とするメタン化反応が平衡的に進行し難くなり、実施例１と比較するとメタンの濃度はわずかに低下する。

[0126] メタン化反応部２における出口のガス組成は、メタン９５．９０％、水素３．２８％、二酸化炭素０．８２％となって、メタンの濃度はわずかに低下するが、都市ガス原料として使用できる程度のメタン純度の高い燃料ガス（高発熱量燃料ガス）となる。

[0127] 水蒸気改質反応部１の出口及びメタン化反応部２の出口共に、炭素活量は１を下回り、実施例３と比較しても低くなる。水蒸気の添加量が増加することで、炭素析出が起こりにくくなるためと考えられる。図６（水蒸気／エタノール＝１．５）に示すように、２５０℃～６０８℃の全温度範囲において、炭素活量が１を下回り、水蒸気改質及びメタン化反応で想定される全温度領域において、平衡的には炭素析出が生じない。

[0128] 〔実施例５〕

原料ガス調整部３に供給されるエタノール、水素及び水のモル比を、エタノール：水素：水＝１：２：２とするほかは、実施例３と同様として試算した。

[0129] それぞれの反応部における入口及び出口温度、並びに出口ガスの組成（脱水後の体積基準）及び炭素活量を表９に示す。

[表9]

		水蒸気改質	メタン化
入口温度(℃)		300	250
出口温度(℃)		591	250
出口組成(%)	CH_4	38.83	95.42
	H_2	48.28	3.66
	CO	3.25	0.00
	CO_2	9.64	0.92
炭素活量		0.714	0.223

[0130] メタン化反応部２における出口のガス組成は、メタン９５．４２％、水素３．６６％、二酸化炭素０．９２％となって、メタンの濃度は実施例４より

もわずかに低下するが、都市ガス原料として使用できる程度のメタン純度の高い燃料ガス（高発熱量燃料ガス）となっている。

[0131] このガス組成は、エタノール、水素及び水のモル比が同じで、メタン化触媒層の出口温度および反応圧力がほぼ同じ実施例１で得られたガス組成（メタン９４．９％、水素４．２％、二酸化炭素０．９％）とほぼ一致していることがわかる。

[0132] 水蒸気改質反応部１の出口及びメタン化反応部２の出口共に、炭素活量は１を十分下回る。図６（水蒸気／エタノール＝２）に示すように、２５０℃～５９１℃の全温度範囲において、炭素活量が１を下回り、水蒸気改質及びメタン化反応で想定される全温度領域において、平衡的には炭素析出が生じない。

[0133] 〔実施例６〕

原料ガス調整部３に供給されるエタノール、水素及び水のモル比を、エタノール：水素：水＝１：２：３とするほかは、実施例３と同様として試算した。

[0134] それぞれの反応部における入口及び出口温度、並びに出口ガスの組成（脱水後の体積基準）及び炭素活量を表１０に示す。

[表10]

		水蒸気改質	メタン化
入口温度(℃)		300	250
出口温度(℃)		562	250
出口組成(%)	CH_4	38.66	94.51
	H_2	48.66	4.39
	CO	2.09	0.00
	CO_2	10.60	1.10
炭素活量		0.531	0.183

[0135] 水蒸気改質反応部１の出口温度は５６２℃となる。実施例３と比較すると５０℃以上低下しているが、これは水蒸気の添加量が増加したことで、温度上昇が緩和されるためであり、水蒸気改質触媒の耐久性の観点では有利となる。

[0136] メタン化反応部２における出口のガス組成は、メタン９４．５１％、水素

４．３９％、二酸化炭素１．１０％となって、メタンの濃度は実施例５よりもわずかに低下するが、都市ガス原料として使用できる程度のメタン純度の高い燃料ガス（高発熱量燃料ガス）となっている。

[0137] 水蒸気改質反応部１の出口及びメタン化反応部２の出口共に、炭素活量は１を十分下回った。また、図６（水蒸気／エタノール＝３）に示すように、２５０℃～５６２℃の全温度範囲において、炭素活量が１を下回り、水蒸気改質及びメタン化反応で想定される全温度領域において、平衡的には炭素析出は生じない。

[0138] 〔比較例１〕

原料ガス調整部３に供給されるエタノール、水素及び水のモル比を、エタノール：水素：水＝１：２：１とするほかは、実施例３と同様として試算した。

[0139] それぞれの反応部における入口及び出口温度、並びに出口ガスの組成（脱水後の体積基準）及び炭素活量を表１１に示す。

[表11]

		水蒸気改質	メタン化
入口温度(℃)		300	250
出口温度(℃)		628	250
出口組成(%)	CH_4	39.71	96.41
	H_2	47.15	2.87
	CO	5.40	0.00
	CO_2	7.74	0.72
炭素活量		1.081	0.295

[0140] 水蒸気改質反応部１の出口温度は６２８℃となる。また、水蒸気改質反応部１の出口の炭素活量は１を超えた。実施例と比較すると、水蒸気の添加量が少ないことにより、水蒸気改質反応部１の出口温度が高くなり、炭素活量も１を超えることから、熱劣化や炭素析出による水蒸気改質触媒の劣化が懸念される。

[0141] 図６（水蒸気／エタノール＝１）に示すように、５８０℃以下では、平衡的には炭素析出は生じないことから、除熱しながら反応を進めることで、炭素析出を回避できる可能性があるが、局所的には断熱反応の出口温度に近い温度に達する可能性があり、その制御は一定の困難を伴う。

[0142] 〔比較例２〕

原料ガス調整部３に供給されるエタノール及び水のモル比を、エタノール：水＝１：２として、水素の添加を行わないほかは、実施例３と同様として試算した。

[0143] それぞれの反応部における入口及び出口温度、並びに出口ガスの組成（脱水後の体積基準）及び炭素活量を表１２に示す。

[表12]

		水蒸気改質	メタン化
入口温度(℃)		300	250
出口温度(℃)		518	250
出口組成(%)	CH_4	49.36	73.87
	H_2	25.09	1.13
	CO	2.21	0.00
	CO_2	23.34	25.00
炭素活量		1.162	1.485

[0144] 水蒸気改質反応部１の出口温度は５１８℃となる。水蒸気改質反応部１における出口のガス組成は、メタン４９．３６％、水素２５．０９％となる。実施例１と比較するとメタン濃度は高い。これは出口温度が実施例１と比較して低いため、メタン化反応が平衡的に進みやすくなることが原因であると考えられる。

[0145] 一方で、メタン化反応部２における出口のガス組成は、メタン７３．８７％、水素１．１３％、二酸化炭素２５．００％となって、二酸化炭素の除去を行わない限り、都市ガス原料として使用することが困難である。

[0146] 更なる問題として、水蒸気改質反応部１の出口及びメタン化反応部２の出口共に、炭素活量が１を超えており、炭素析出による水蒸気改質触媒及びメタン化触媒の劣化が懸念される。図７（水蒸気／エタノール＝２．０）には、各温度において、化学平衡状態に達した状態での炭素活量を示している。７００℃以下の全温度範囲において、炭素活量が１を超えていることから、断熱条件、等温条件及びそれらの中間的な条件のいずれの場合であっても、化学平衡的には炭素析出が進行する。

[0147] 〔比較例３〕

原料ガス調整部３に供給されるエタノール及び水のモル比を、エタノール：水＝１：２．５としたほかは、比較例２と同様として試算した。

[0148] それぞれの反応部における入口温度及び出口温度、並びに出口ガスの組成（脱水後の体積基準）及び炭素活量を表１３に示す。

[表13]

		水蒸気改質	メタン化
入口温度(℃)		300	250
出口温度(℃)		502	250
出口組成(%)	CH_4	49.02	73.66
	H_2	25.58	1.33
	CO	1.60	0.00
	CO_2	23.80	25.00
炭素活量		0.932	1.189

[0149] 水蒸気改質反応部１の出口温度は５０２℃となり、炭素活量は１を下回った。

[0150] メタン化反応部２における出口のガス組成は、メタン７３．６６％、水素１．３３％、二酸化炭素２５．００％となって、二酸化炭素の除去を行わない限り、都市ガス原料として使用できない。またメタン化反応部２における出口の炭素活量は１を超えており、炭素析出によるメタン化触媒の劣化が懸念される。図７（水蒸気／エタノール＝２．５）には、各温度において、化学平衡状態に達した状態での炭素活量を示している。３４０℃以下では、炭素活量が１を超えていることから、メタン化を進行させるために低温でメタン化反応を行うと、化学平衡的には炭素析出が進行する。

[0151] 〔比較例４〕

原料ガス調整部３に供給されるエタノール及び水のモル比を、エタノール：水＝１：３としたほかは、比較例２と同様として試算した。

[0152] それぞれの反応部における入口及び出口温度、並びに出口ガスの組成（脱水後の体積基準）及び炭素活量を表１４に示す。

[表14]

		水蒸気改質	メタン化
入口温度(℃)		300	250
出口温度(℃)		488	250
出口組成(%)	CH_4	48.84	73.46
	H_2	25.86	1.54
	CO	1.21	0.00
	CO_2	24.10	25.00
炭素活量		0.779	0.991

[0153] 水蒸気改質反応部１の出口の温度は４８８℃となった。

[0154] メタン化反応部２における出口のガス組成は、メタン７３．４６％、水素１．５４％、二酸化炭素２５．００％となって、二酸化炭素の除去を行わない限り、都市ガス原料として使用することは困難である。水蒸気改質反応部１の出口及びメタン化反応部２の出口共に、炭素活量は１を下回っており、化学平衡的には炭素析出が回避される。比較例２～４の結果は、水素を共存させない単純なエタノールの水蒸気改質では、平衡的に炭素析出を回避するには、エタノールに対する水蒸気のモル比が３以上（生成するメタンに対するモル比では２以上）となるように水蒸気を添加する必要があることを示している。なお、図５（水蒸気／エタノール＝３．０）に示す通り、２４５℃以下では、炭素活量が１を超えるので、メタン化を進行させるために２４５℃以下でメタン化反応を行うと、化学平衡的には炭素析出が進行する可能性がある。

[0155] 〔実施例７〕

原料ガス調整部３に供給されるエタノール、水素及び水のモル比を、エタノール：水素：水＝１：２．５：２とするほかは、実施例３と同様として試算した。

[0156] それぞれの反応部における入口及び出口温度、並びに出口ガスの組成（脱水後の体積基準）及び炭素活量を表１５に示す。

[表15]

		水蒸気改質	メタン化
入口温度(℃)		300	250
出口温度(℃)		601	250
出口組成(%)	CH_4	36.76	80.00
	H_2	52.35	20.00
	CO	3.13	0.00
	CO_2	7.76	0.00
炭素活量		0.644	0.006

[0157] メタン化反応部２における出口のガス組成は、メタン８０．００%、水素２０．００%となって、比較的高濃度の水素を含むものの、一酸化炭素および二酸化炭素濃度はいずれも０．０１%未満となった。

[0158] 水蒸気改質反応部１の出口及びメタン化反応部２の出口共に、炭素活量は１を十分下回った。

[0159] 〔実施例８〕

原料ガス調整部３に供給されるエタノール、水素及び水のモル比を、エタノール：水素：水＝１：１．５：２とするほかは、実施例３と同様として試算した。

[0160] それぞれの反応部における入口及び出口温度、並びに出口ガスの組成（脱水後の体積基準）及び炭素活量を表１６に示す。

[表16]

		水蒸気改質	メタン化
入口温度(℃)		300	250
出口温度(℃)		579	250
出口組成(%)	CH_4	41.37	91.28
	H_2	43.43	2.08
	CO	3.22	0.00
	CO_2	11.98	6.64
炭素活量		0.792	0.626

[0161] メタン化反応部２における出口のガス組成は、メタン９１．２８%、水素２．０８%、二酸化炭素６．６４%となった。

[0162] 水蒸気改質反応部１の出口及びメタン化反応部２の出口共に、炭素活量は１を十分下回った。

[0163] 〔実施例９〕

原料ガス調整部３に供給されるエタノール、水素及び水のモル比を、エタ

ノール：水素：水＝１：１：２とするほかは、実施例３と同様として試算した。

[0164] それぞれの反応部における入口及び出口温度、並びに出口ガスの組成（脱水後の体積基準）及び炭素活量を表１７に示す。

[表17]

		水蒸気改質	メタン化
入口温度(℃)		300	250
出口温度(℃)		563	250
出口組成(%)	CH_4	43.97	85.67
	H_2	38.01	1.63
	CO	3.07	0.00
	CO_2	14.95	12.70
炭素活量		0.889	0.918

[0165] メタン化反応部２における出口のガス組成は、メタン８５．６７％、水素１．６３％、二酸化炭素１２．７０％となった。

[0166] このガス組成は、エタノール、水素及び水のモル比が同じで、メタン化触媒層出口温度および反応圧力がほぼ同じ実施例２で得られたガス組成（メタン８５．５％、水素１．９％、二酸化炭素１２．６％）とほぼ一致していることがわかる。

[0167] 水蒸気改質反応部１の出口及びメタン化反応部２の出口共に、炭素活量は１を下回った。実施例２では、４時間にわたってガス組成が変化することなく、安定にメタン主成分ガスが得られたが、本反応条件においては炭素活量が１を十分下回っていることが、安定した反応を可能にしたと推測される。

[0168] 〔実施例１０〕

本実施例では、燃料ガス製造プロセスの試算例を示す。プロセスフローを図８に示す。

[0169] 原料ガス調整工程が行われる原料ガス調整部３には、温度２５℃、圧力０．８ＭＰａで、エタノール、水素及び水がそれぞれ１ｍｏｌ／ｓ、２．０ｍｏｌ／ｓ、２．０ｍｏｌ／ｓの流量で供給される。原料ガス調整部３は、熱交換器３１～３４を備えている。

[0170] エタノール、水素及び水は、加熱、混合されて、原料ガスとなり、さらに

３００℃まで加熱されて水蒸気改質反応部１に送入される。

[0171] 水蒸気改質工程が行われる水蒸気改質反応部１は、水蒸気改質反応器１１と熱交換器１２を備える。原料ガスは水蒸気改質反応器１１に送入され、断熱的にエタノールの水蒸気改質反応、ＣＯシフト反応及びメタン化反応が進行する。水蒸気改質反応器１１の出口ガスは、熱交換器１２において２５０℃まで冷却されたのち、メタン化反応部２に送入される。

[0172] メタン化工程が行われるメタン化反応部２は、第１メタン化反応器２１、熱交換器２２、第２メタン化反応器２３、熱交換器２４を備える。

[0173] 第１メタン化反応器２１は断熱型の反応器であり、その出口ガスは、熱交換器２２で２５０℃まで冷却されたのち、第２メタン化反応器２３に送入される。第２メタン化反応器２３は、熱交換型の反応器であり、ほぼ２５０℃を保ってメタン化反応が進行し、２５０℃の平衡組成までメタン化反応が進行する。第２メタン化反応器２３の出口ガスは熱交換器２４で冷却され、水を分離して脱水すると、メタンを主成分とする燃料ガスとなる。

[0174] プロセスの主要な箇所における、温度及び流量を表１８に示す。

[0175] 得られる燃料ガスの組成（脱水後の体積基準）は、メタン９５．６５％、水素３．４８％、二酸化炭素０．８７％、一酸化炭素２ｐｐｍとなる。本発明の方法により、都市ガスとして利用できる、メタン純度の高い燃料ガス（高発熱量燃料ガス）が得られることがわかる。

[0176] また、原料ガスが３００℃まで加熱されて水蒸気改質反応部１に送入され、第２メタン化反応器２３においてほぼ２５０℃を保ってメタン化反応が進行するため、各反応器の出口において、炭素活量は１を下回っており、化学平衡的には炭素析出が回避されることが予想される。

[表18]

	温度	圧力	流量[mol/s]					
	℃	MPa	H_2	CO	CO_2	H_2O	CH_4	C_2H_5OH
原料ガス調整部入口	25	0.8	2.000	0.000	0.000	2.000	0.000	1.000
水蒸気改質反応器入口	300	0.8	2.000	0.000	0.000	2.000	0.000	1.000
水蒸気改質反応器出口	596	0.8	1.833	0.124	0.365	2.146	1.511	0.000
第1メタン化反応器入口	250	0.8	1.833	0.124	0.365	2.146	1.511	0.000
第1メタン化反応器出口	479	0.8	0.855	0.012	0.205	2.579	1.783	0.000
第2メタン化反応器入口	250	0.8	0.855	0.012	0.205	2.579	1.783	0.000
第2メタン化反応器出口	250	0.8	0.072	0.000	0.018	2.964	1.982	0.000
燃料ガス(脱水後)	25	0.8	0.072	0.000	0.018	0.000	1.982	0.000

[0177] 〔実施例１１〕

水素の流量を２．０ｍｏｌ／ｓから１．０ｍｏｌ／ｓに変更したほかは、実施例１０と同様に試算した。

プロセスの主要な箇所における、温度及び流量を表１９に示す。

[0178] 得られる燃料ガスの組成（脱水後の体積基準）は、メタン８５．７８％、水素１．５３％、二酸化炭素１２．６９％、一酸化炭素１８ｐｐｍとなる。

[0179] また、原料ガスが３００℃まで加熱されて水蒸気改質反応部１に送入され、第２メタン化反応器２３においてほぼ２５０℃を保ってメタン化反応が進行するため、各反応器の出口において、炭素活量は１を下回っており、化学平衡的には炭素析出が回避されることが予想される。

[表19]

	温度	圧力	流量[mol/s]					
	℃	MPa	H_2	CO	CO_2	H_2O	CH_4	C_2H_5OH
原料ガス調整部入口	25	0.8	1.000	0.000	0.000	2.000	0.000	1.000
水蒸気改質反応器入口	300	0.8	1.000	0.000	0.000	2.000	0.000	1.000
水蒸気改質反応器出口	568	0.8	1.204	0.099	0.477	1.947	1.424	0.000
第1メタン化反応器入口	250	0.8	1.204	0.099	0.477	1.947	1.424	0.000
第1メタン化反応器出口	448	0.8	0.463	0.010	0.358	2.274	1.632	0.000
第2メタン化反応器入口	250	0.8	0.463	0.010	0.358	2.274	1.632	0.000
第2メタン化反応器出口	250	0.8	0.031	0.000	0.258	2.484	1.742	0.000
燃料ガス(脱水後)	25	0.8	0.031	0.000	0.258	0.000	1.742	0.000

[0180] 〔実施例１２〕

本実施例では、図４にブロックフロー図を示した形態での燃料ガス製造プロセスの試算例を示す。プロセスフローを図９に示す。

[0181] 原料ガス調整工程が行われる原料ガス調整部３には、温度２５℃、圧力０．８ＭＰａで、エタノール、水素及び水がそれぞれ１ｍｏｌ／ｓ、１．０ｍｏｌ／ｓ、２．０ｍｏｌ／ｓの流量で供給される。原料ガス調整部３は、熱交換器３１～３４を備えている。

[0182] エタノール、水素及び水は、加熱、混合されて、原料ガスとなり、さらに３００℃まで加熱されて水蒸気改質反応部１に送入される。

[0183] 水蒸気改質工程が行われる水蒸気改質反応部１は、水蒸気改質反応器１１と熱交換器１２を備える。原料ガスは水蒸気改質反応器１１に送入され、断熱的にエタノールの水蒸気改質反応、ＣＯシフト反応及びメタン化反応が進行する。水蒸気改質反応器１１の出口ガスは、熱交換器１２において所定温度まで冷却されたのち、原料ガス調整部３に入る水素供給ラインから水素１．０ｍｏｌ／ｓが添加されて、２５０℃でメタン化反応部２に送入される。

[0184] メタン化工程が行われるメタン化反応部２は、第１メタン化反応器２１、熱交換器２２、第２メタン化反応器２３、熱交換器２４を備える。

[0185] 第１メタン化反応器２１は断熱型の反応器であり、その出口ガスは、熱交換器２２で２５０℃まで冷却されたのち、第２メタン化反応器２３に送入される。第２メタン化反応器２３は、熱交換型の反応器であり、ほぼ２５０℃を保ってメタン化反応が進行し、２５０℃の平衡組成までメタン化反応が進行する。第２メタン化反応器２３の出口ガスは熱交換器２４で冷却され、水を分離して脱水すると、メタンを主成分とする燃料ガスとなる。

[0186] プロセスの主要な箇所における、温度及び流量を表２０に示す。

[0187] 得られる燃料ガスの組成（脱水後の体積基準）は、メタン９５．６５％、水素３．４８％、二酸化炭素０．８７％、一酸化炭素２ｐｐｍとなる。本発明の方法により、都市ガスとして利用できる、メタン純度の高い燃料ガス（高発熱量燃料ガス）が得られることがわかる。また、各反応器の出口において、炭素活量は１を下回っており、化学平衡的には炭素析出が回避される。

[0188] 実施例１０と実施例１２を比較すると、得られる燃料ガスの組成は同じである。一方で、水蒸気改質反応器出口の温度は、実施例１０が５９６℃であ

るのに対し、実施例１２では５６８℃と、約３０℃低くなる。これは、実施例１２の条件では、エタノールの炭素をすべてメタン化するには化学量論的に水素が不足しており、発熱反応であるメタン化反応の進行度合いが低いためである。そのため、水素の一部を、水蒸気改質反応器をバイパスしてメタン化反応入口に投入することは、水蒸気改質反応に用いる触媒の熱劣化を抑制する効果がある。

[表20]

	温度	圧力	流量[mol/s]					
	℃	MPa	H_2	CO	CO_2	H_2O	CH_4	C_2H_5OH
原料ガス調整部入口	25	0.8	1.000	0.000	0.000	2.000	0.000	1.000
水蒸気改質反応器入口	300	0.8	1.000	0.000	0.000	2.000	0.000	1.000
水蒸気改質反応器出口	568	0.8	1.204	0.099	0.477	1.947	1.424	0.000
第1メタン化反応器入口	256	0.8	2.204	0.099	0.477	1.947	1.424	0.000
第1メタン化反応器出口	506	0.8	1.036	0.022	0.242	2.493	1.735	0.000
第2メタン化反応器入口	250	0.8	1.036	0.022	0.242	2.493	1.735	0.000
第2メタン化反応器出口	250	0.8	0.072	0.000	0.018	2.964	1.982	0.000
燃料ガス(脱水後)	25	0.8	0.072	0.000	0.018	0.000	1.982	0.000

[0189] 〔実施例１３〕

本実施例では、図５にブロックフロー図を示した形態での燃料ガス製造プロセスの試算例を示す。プロセスフローを図１０に示す。

[0190] 原料ガス調整工程には、温度２５℃、圧力０．８ＭＰａで、エタノール、水素及び水がそれぞれ１ｍｏｌ／ｓ、２．０ｍｏｌ／ｓ、２．０ｍｏｌ／ｓの流量で供給される。原料ガス調整工程では、これらが加熱、混合されるとともに、水蒸気改質反応器１１の出口からのリサイクルガスと混合され、３００℃まで加熱されて、原料ガスとなり、水蒸気改質工程に送入される。

[0191] 水蒸気改質工程では、原料ガスが水蒸気改質反応器１１に送入され、断熱的に反応が進行する。水蒸気改質反応器１１の出口ガスは２５０℃まで冷却されたのち、その１／３が、リサイクルコンプレッサー５を通じて原料ガス調整工程に返送され、残りは第１メタン化反応器２１に送入される。第１メタン化反応器２１は断熱型の反応器であり、その出口ガスは、熱交換器２２で２５０℃まで冷却されたのち、第２メタン化反応器２３に送入される。第

２メタン化反応器２３は、熱交換型の反応器であり、ほぼ２５０℃を保ってメタン化反応が進行し、２５０℃の平衡組成までメタン化反応が進行する。第２メタン化反応器２３の出口ガスは熱交換器２４で冷却され、水を分離して脱水すると、メタンを主成分とする燃料ガスとなる。

[0192] プロセスの主要な箇所における、温度及び流量を表２１に示す。

[0193] 得られる燃料ガスの組成（脱水後の体積基準）は、メタン９５．６５％、水素３．４８％、二酸化炭素０．８７％、一酸化炭素２ｐｐｍとなる。本発明の方法により、都市ガスとして利用できる、メタン純度の高い燃料ガス（高発熱量燃料ガス）が得られることがわかる。また、各反応器の出口において、炭素活量は１を下回っており、化学平衡的には炭素析出が回避される。

[0194] 実施例１０と実施例１３を比較すると、得られる燃料ガスの組成は同じである。一方で、水蒸気改質反応器出口の温度は、実施例１０が５９６℃であるのに対し、実施例１２では５５９℃と、約４０℃低くなる。これは、水蒸気改質反応部出口ガスの一部を水蒸気改質反応器入口に戻してリサイクルしたことにより、反応ガスの希釈で温度上昇が抑制されたものである。水蒸気改質反応部出口ガスの一部を水蒸気改質反応器入口に戻すことで、水蒸気改質反応に用いる触媒の熱劣化が抑制される。

[0195] 実施例１３では、エタノールに水素及び水蒸気を混合して調製された段階での、水素／エタノールのモル比は２．０、水蒸気／エタノールのモル比は２．０であるが、水蒸気改質工程出口ガスから返送されたガスと混合されてから、水蒸気改質工程に送入されるため、水蒸気改質工程入口での水素／エタノールのモル比は２．７３６、水蒸気／エタノールのモル比は３．１４８とやや異なっている。にも関わらず、水蒸気改質工程に供給されるエタノール、水素、一酸化炭素、二酸化炭素の物質量（モル）基準の量を用いて計算される｛（水素）＋（エタノール）×６＋（一酸化炭素）｝／｛（エタノール）×２＋（一酸化炭素）＋（二酸化炭素）｝の値は、４．０となっているため、原料ガスが適切な配分で配合されていることからメタン純度の高い燃料ガスが得られる。

[表21]

	温度	圧力	流量[mol/s]					
	℃	MPa	H_2	CO	CO_2	H_2O	CH_4	C_2H_5OH
原料ガス調整部入口	25	0.8	2.000	0.000	0.000	2.000	0.000	1.000
水蒸気改質反応器入口	300	0.8	2.736	0.032	0.160	3.148	0.808	1.000
水蒸気改質反応器出口	559	0.8	2.209	0.097	0.479	3.444	2.423	0.000
第1メタン化反応器入口	250	0.8	1.473	0.065	0.320	2.296	1.616	0.000
第1メタン化反応器出口	440	0.8	0.624	0.005	0.153	2.690	1.843	0.000
第2メタン化反応器入口	250	0.8	0.624	0.005	0.153	2.690	1.843	0.000
第2メタン化反応器出口	250	0.8	0.072	0.000	0.018	2.964	1.982	0.000
燃料ガス(脱水後)	25	0.8	0.072	0.000	0.018	0.000	1.982	0.000

[0196] 〔実施例１４〕

本実施例では、図２にブロックフロー図を示した、水蒸気改質工程に供給される原料がさらに二酸化炭素を含む燃料ガス製造プロセスの試算例を示す。なお、実施例１３と同様に、水蒸気改質反応部出口ガスの一部を水蒸気改質反応器入口に戻す構成を採用した。

[0197] 原料ガス調整工程には、温度２５℃、圧力０．８ＭＰａで、エタノール、水素、水及び二酸化炭素がそれぞれ１ｍｏｌ／ｓ、６．０ｍｏｌ／ｓ、２．０ｍｏｌ／ｓ、１．０ｍｏｌ／ｓの流量で供給される。原料ガス調整工程では、これらが加熱、混合されるとともに、水蒸気改質反応器１１の出口からのリサイクルガスと混合され、３００℃まで加熱されて、原料ガスとなり、水蒸気改質工程に送入される。

[0198] 水蒸気改質工程では、原料ガスが水蒸気改質反応器１１に送入され、断熱的に反応が進行する。水蒸気改質反応器１１の出口ガスは２５０℃まで冷却されたのち、その１／３が、リサイクルコンプレッサー５を通じて原料ガス調整工程に返送され、残りは第１メタン化反応器２１に送入される。第１メタン化反応器２１は断熱型の反応器であり、その出口ガスは、熱交換器２２で２５０℃まで冷却されたのち、第２メタン化反応器２３に送入される。第２メタン化反応器２３は、熱交換型の反応器であり、ほぼ２５０℃を保ってメタン化反応が進行し、２５０℃の平衡組成までメタン化反応が進行する。第２メタン化反応器２３の出口ガスは熱交換器２４で冷却され、水を分離し

て脱水すると、メタンを主成分とする燃料ガスとなる。

[0199] プロセスの主要な箇所における、温度及び流量を表２２に示す。

[0200] 得られる燃料ガスの組成（脱水後の体積基準）は、メタン９５．３５％、水素３．７２％、二酸化炭素０．９３％、一酸化炭素２ｐｐｍとなる。本発明の方法により、都市ガスとして利用できる、メタン純度の高い燃料ガス（高発熱量燃料ガス）が得られることがわかる。また、各反応器の出口において、炭素活量は１を下回っており、化学平衡的には炭素析出が回避される。

[0201] 本実施例では、エタノールに水素、水蒸気に加えて二酸化炭素も混合して原料ガスが調製されるため、原料ガス調製段階での、水素／エタノールのモル比は６．０となっており、これがさらに、水蒸気改質工程出口ガスから返送されたガスと混合されてから、水蒸気改質工程に送入されるため、水蒸気改質工程入口での水素／エタノールのモル比は７．５８１、水蒸気／エタノールのモル比は３．７６８と、やや大きくなっている。にも関わらず、水蒸気改質工程に供給されるエタノール、水素、一酸化炭素、二酸化炭素の物質量（モル）基準の量を用いて計算される｛（水素）＋（エタノール）×６＋（一酸化炭素）｝／｛（エタノール）×２＋（一酸化炭素）＋（二酸化炭素）｝の値は、４．０となっているため、原料ガスが適切な配分で配合されていることからメタン純度の高い燃料ガスが得られる。

[表22]

	温度	圧力	流量[mol/s]					
	℃	MPa	H_2	CO	CO_2	H_2O	CH_4	C_2H_5OH
原料ガス調整部入口	25	0.8	6.000	0.000	1.000	2.000	0.000	1.000
水蒸気改質反応器入口	300	0.8	7.581	0.117	1.307	3.768	1.075	1.000
水蒸気改質反応器出口	609	0.8	4.742	0.352	0.922	5.304	3.226	0.000
第1メタン化反応器入口	250	0.8	3.162	0.234	0.615	3.536	2.151	0.000
第1メタン化反応器出口	494	0.8	1.533	0.026	0.363	4.247	2.610	0.000
第2メタン化反応器入口	250	0.8	1.533	0.026	0.363	4.247	2.610	0.000
第2メタン化反応器出口	250	0.8	0.116	0.000	0.029	4.942	2.971	0.000
燃料ガス(脱水後)	25	0.8	0.116	0.000	0.029	0.000	2.971	0.000

[0202] 〔その他の実施形態〕

最後に、本発明に係る高発熱量燃料ガスの製造方法のその他の実施形態に

ついて説明する。なお、以下のそれぞれの実施形態で開示される構成は、矛盾が生じない限り、他の実施形態で開示される構成と組み合わせて適用することも可能である。

[0203] 実施例３～１４の実施形態では、水蒸気改質工程に用いる水蒸気改質反応器を断熱型の反応器で構成した例について特に説明した。しかし、本発明に係る水蒸気改質工程において用いる反応器は、特に限定されず、熱交換型反応器で構成してもよい。

[0204] 実施例１０～１４の実施形態では、メタン化工程に用いるメタン化反応器として断熱型の第１メタン化反応器２１と、熱交換型の第２メタン化反応器２３で構成した例について特に説明した。しかし、本発明に係るメタン化工程において用いる反応器は、メタン化反応器の最終段の触媒層の出口温度が２３０℃以上３３０℃以下となっている限り、特に限定されず、断熱型反応器を２段以上連結して構成してもよいし、熱交換型反応器を２段以上連結して構成してもよい。

[0205] 実施例１０～１４の実施形態では、水蒸気改質反応器とメタン化工程に用いるメタン化反応器とが別個の反応器に収容され、さらに熱交換器を備えて、水蒸気改質反応器を出たガスが熱交換器に通じて冷却されたのち、メタン化反応器に挿入されるよう構成した例について、特に説明した。しかし、本発明に係る水蒸気改質反応器とメタン化反応器とは、一体で構成されていてもよく、例えば、単一の反応器に、同一又は異なる触媒を充填して、入口付近には熱交換器を設けないか、あるいは出口付近に対して、入口付近の熱交換機能を小さく設計することにより、反応器の前半部では断熱あるいはそれに近い条件で反応を進行させ、後半部では等温あるいはそれに近い条件で反応を進行させてもよい。この場合、原料ガスが３００℃で水蒸気改質反応器に導入され、前半部では断熱的に反応が進行して、触媒層温度のピークが例えば４００℃程度となるようにし、後半部では水蒸気改質反応で生成したガスが徐々に冷却されて、メタン化反応が進行し、２３０℃以上３３０℃以下となって反応器を出るように設計してもよい。この場合、反応器の前半部で

、水蒸気改質工程が行われ、反応器の後半部でメタン化工程が実施されることになる。

[0206] また、本発明は、従来公知のメタン転化率の向上手段の併用を排除するものではなく、例えば、多段型反応の途中段で、反応ガスを冷却して水蒸気の一部を凝縮、分離する構成としてもよい。この場合でも、本発明の方法を用いると、水蒸気を極端に除去することなく、燃料ガス中の水素及び二酸化炭素濃度を低下させることができる。

[0207] また、本発明は、従来公知のメタン純度の向上手段の併用を排除するものではなく、例えば、メタン化反応後の燃料ガスに少量の酸素を添加して、水素のみを選択的に酸化する選択酸化反応を行うことにより、メタン化反応後の燃料ガスから水素を低減して、よりメタン純度の高い燃料ガスを得ることも可能である。

[0208] 実施例１４の実施形態では、原料ガスが二酸化炭素を含む構成であったが、このような実施例に限定したものではなく、原料ガスが一酸化炭素を含んでいてもよいし、一酸化炭素及び二酸化炭素を含んでいてもよい。

[0209] なお、上記実施形態（別実施形態を含む、以下同じ）で開示される構成は、矛盾が生じない限り、他の実施形態で開示される構成と組み合わせて適用することが可能であり、また、本明細書において開示された実施形態は例示であって、本発明の実施形態はこれに限定されず、本発明の目的を逸脱しない範囲内で適宜改変することが可能である。

産業上の利用可能性

[0210] 本発明は、たとえば、都市ガスとして供給するための燃料ガスを製造する方法として利用することができる。

符号の説明

[0211] １ ：水蒸気改質反応部

２ ：メタン化反応部

３ ：原料ガス調整部

４ ：熱交換器

５　　：リサイクルコンプレッサー

１１　　：水蒸気改質反応器

１２　　：熱交換器

２１　　：第１メタン化反応器

２２　　：熱交換器

２３　　：第２メタン化反応器

２４　　：熱交換器

請求の範囲

[請求項1] エタノールを、水素／エタノールのモル比が１．０以上１０以下となる量の水素及び水蒸気／エタノールのモル比が１．２以上５以下となる量の水蒸気の存在下で、ルテニウム又はニッケルを含有する触媒に、触媒の入口温度が２００℃以上４００℃未満となる条件で接触させる水蒸気改質工程と、前記水蒸気改質工程で得られたガスをルテニウム又はニッケルを含有する触媒に触媒の出口温度が２３０℃以上３３０℃以下となる条件で接触させるメタン化工程と、を含む高発熱量燃料ガスの製造方法。

[請求項2] 水蒸気改質工程に供給される原料ガスが、さらに一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくとも一方を含んでなる請求項１に記載の高発熱量燃料ガスの製造方法。

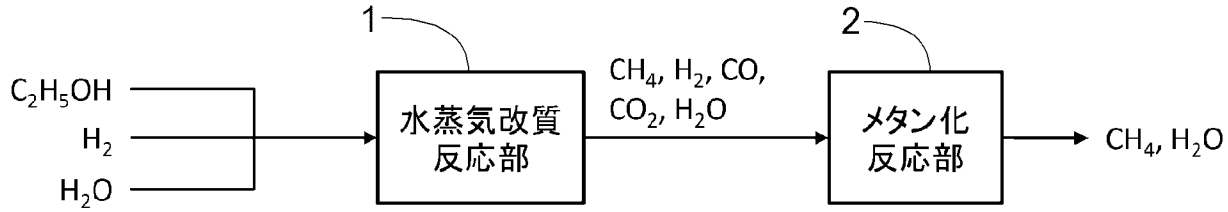
[請求項3] 水蒸気改質工程に供給される水素の量が、物質量（モル）基準で計算される｛（水素）＋（エタノール）×６＋（一酸化炭素）｝／｛（エタノール）×２＋（一酸化炭素）＋（二酸化炭素）｝の値が３．９以上４．１以下となる量である請求項２に記載の高発熱量燃料ガスの製造方法。

[請求項4] エタノールに、水素／エタノールのモル比が１．８以上２．２以下、水蒸気／エタノールのモル比が１．２以上４以下となるように水素及び水蒸気を添加して原料ガスを調整する工程をさらに含み、前記原料ガスが水蒸気改質工程に送入される請求項１に記載の高発熱量燃料ガスの製造方法。

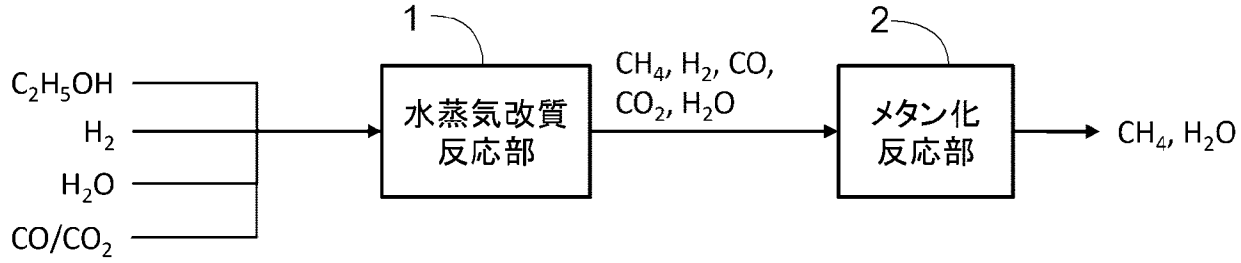
[請求項5] エタノールに、水素／エタノールのモル比が１．０以上１．８未満、水蒸気／エタノールのモル比が２以上４以下となるように水素及び水蒸気を添加して原料ガスを調整する工程をさらに含み、当該原料ガスが前記水蒸気改質工程に送入されるとともに、前記水蒸気改質工程で得られたガスに水素が添加されて前記メタン化工程に送入される請求項１に記載の高発熱量燃料ガスの製造方法。

[請求項6] エタノールに水素及び水蒸気を添加して調製された前記原料ガスが、水蒸気改質工程で得られたガスの一部と混合されたのち、水蒸気改質工程に送入される請求項４又は５に記載の高発熱量燃料ガスの製造方法。

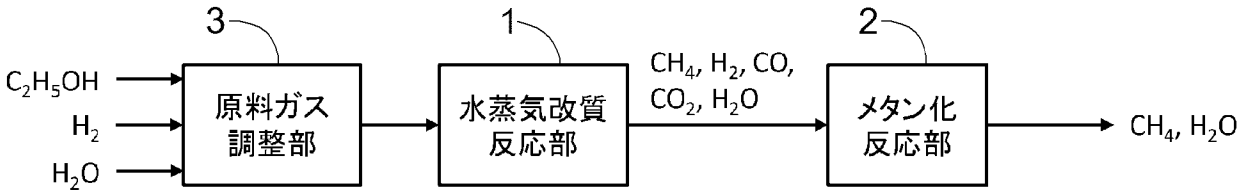
[図1]


1
2
C_2H_5OH
H_2
H_2O
水蒸気改質
反応部
CH_4, H_2, CO,
CO_2, H_2O
メタン化
反応部
CH_4, H_2O

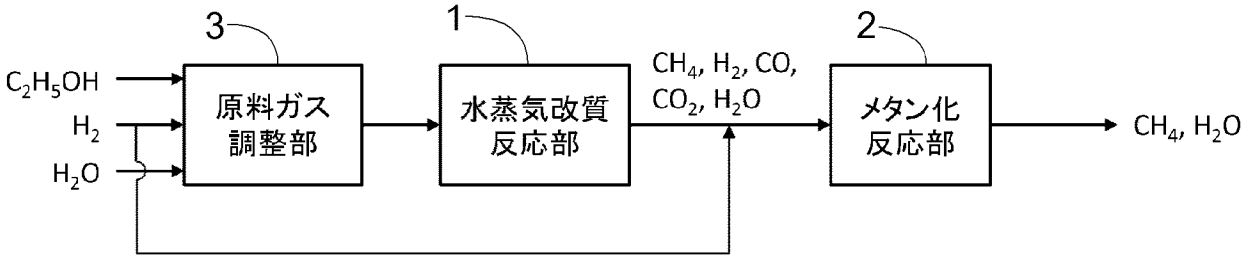
[図2]


1
2
C_2H_5OH
H_2
H_2O
CO/CO_2
水蒸気改質
反応部
CH_4, H_2, CO,
CO_2, H_2O
メタン化
反応部
CH_4, H_2O

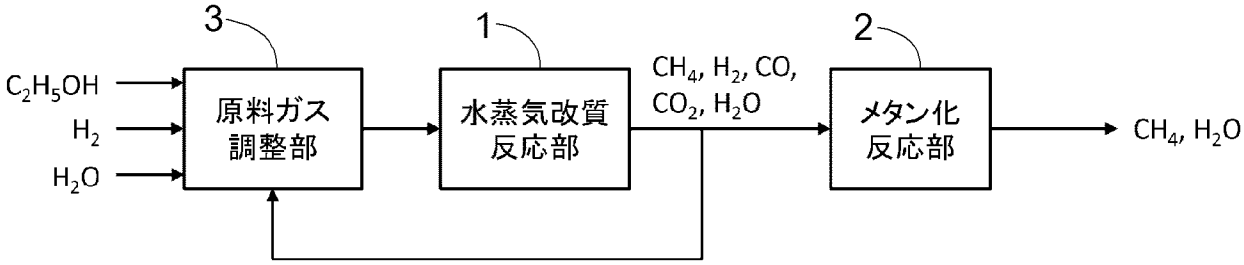
[図3]


3
1
2
C_2H_5OH
H_2
H_2O
原料ガス
調整部
水蒸気改質
反応部
CH_4, H_2, CO,
CO_2, H_2O
メタン化
反応部
CH_4, H_2O

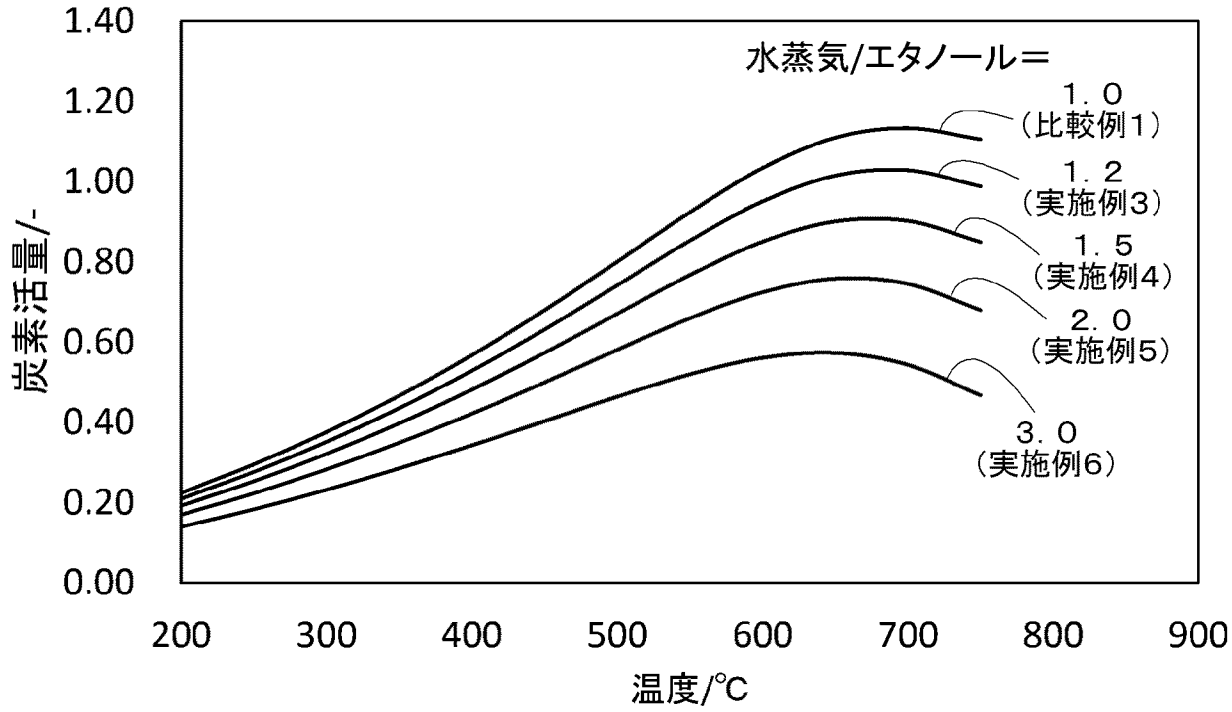
[図4]


3
1
2
C_2H_5OH
H_2
H_2O
原料ガス
調整部
水蒸気改質
反応部
CH_4, H_2, CO,
CO_2, H_2O
メタン化
反応部
CH_4, H_2O

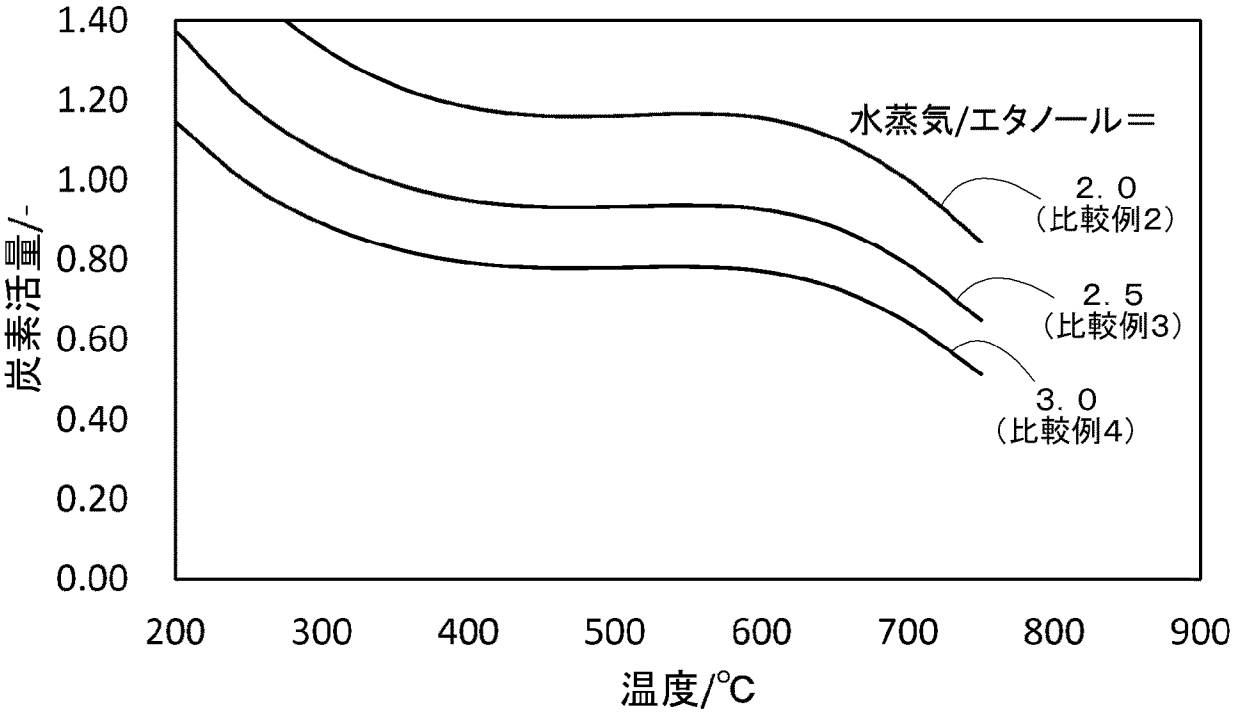
[図5]


3
1
2
C_2H_5OH
H_2
H_2O
原料ガス
調整部
水蒸気改質
反応部
CH_4, H_2, CO,
CO_2, H_2O
メタン化
反応部
CH_4, H_2O

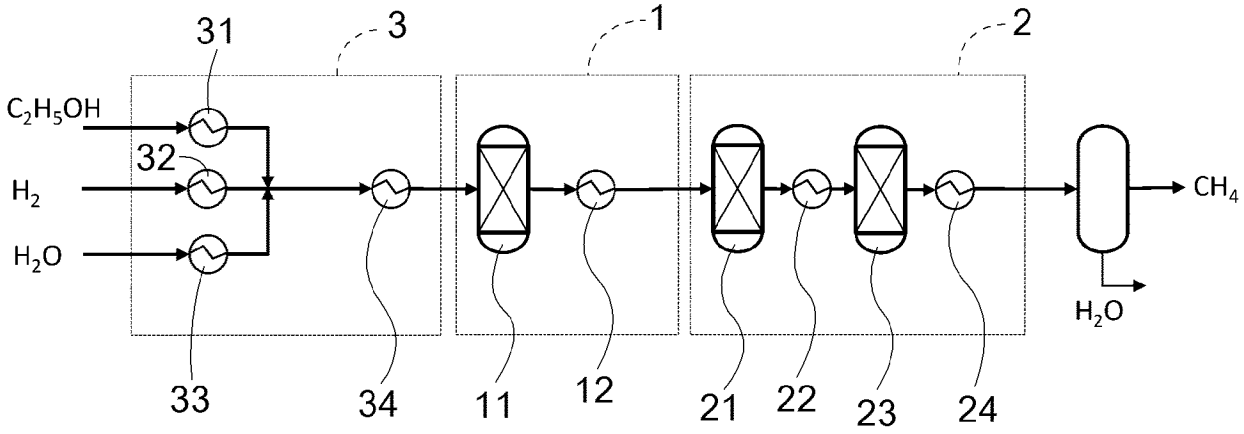
[図6]


水蒸気/エタノール＝
1．0
（比較例1）
1．2
（実施例3）
1．5
（実施例4）
2．0
（実施例5）
3．0
（実施例6）
炭素活量/-
温度/℃
1.40
1.20
1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
200
300
400
500
600
700
800
900

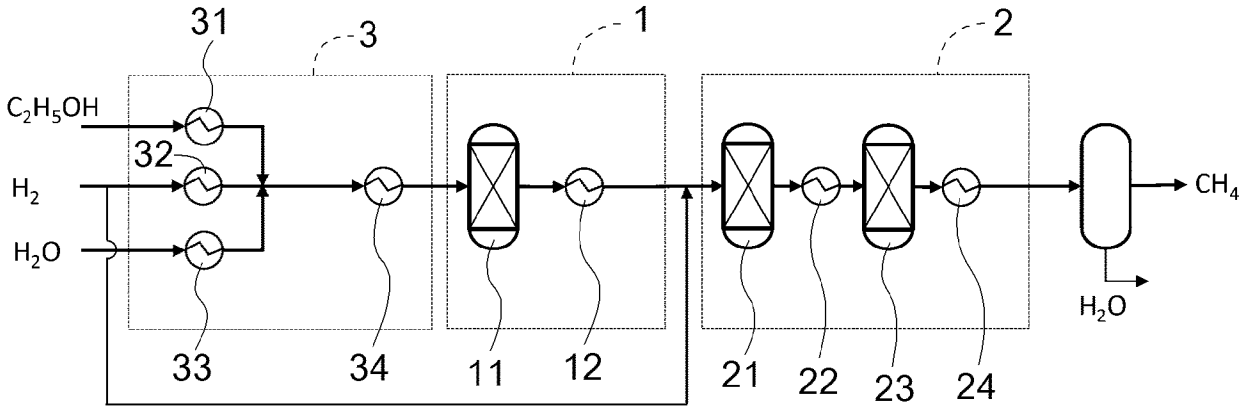
[図7]


水蒸気/エタノール＝
2．0
（比較例2）
2．5
（比較例3）
3．0
（比較例4）
炭素活量/-
温度/℃
1.40
1.20
1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
200
300
400
500
600
700
800
900

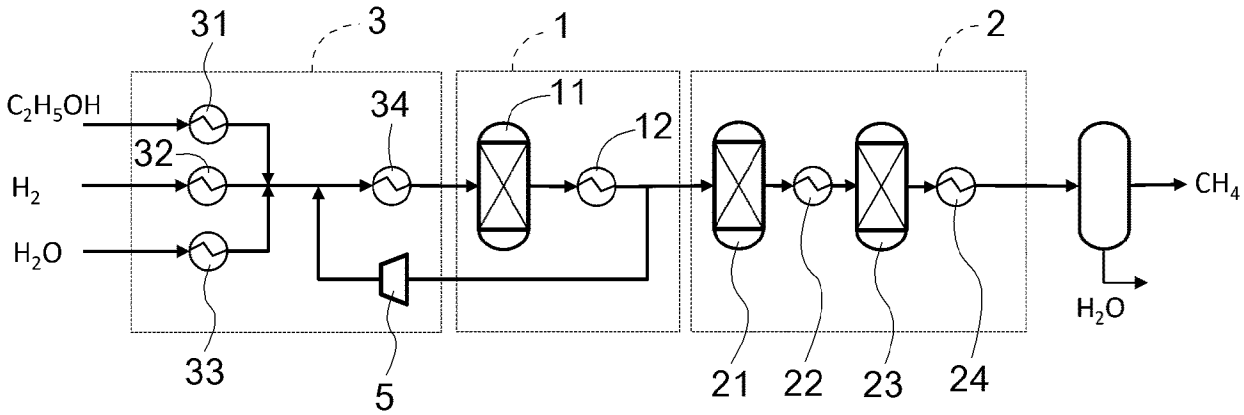
[図8]


31
3
1
2
C_2H_5OH
32
H_2
H_2O
CH_4
H_2O
33
34
11
12
21
22
23
24

[図9]


31
3
1
2
C_2H_5OH
32
H_2
H_2O
CH_4
H_2O
33
34
11
12
21
22
23
24

[図10]


31
3
1
2
C_2H_5OH
34
11
12
32
H_2
H_2O
CH_4
H_2O
33
5
21
22
23
24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/042576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10L 3/08(2006.01)i; ***C07B 61/00***(2006.01)i; ***C07C 1/20***(2006.01)i; ***C07C 9/04***(2006.01)i
FI: C10L3/08; C07B61/00 300; C07C1/20; C07C9/04

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)

C10L3/08; C07B61/00; C07C1/20; C07C9/04

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
A	JP 56-120796 A (BRITISH GAS CORP.) 22 September 1981 (1981-09-22)	1-6
A	JP 2009-227588 A (OSAKA GAS CO., LTD.) 08 October 2009 (2009-10-08)	1-6
A	JP 2013-540674 A (PETROLEO BRASILEIRO SA PETROBRAS) 07 November 2013 (2013-11-07)	1-6
E, X	JP 2022-176895 A (OSAKA GAS CO., LTD.) 30 November 2022 (2022-11-30) claim 1, examples 5, 6	1-4, 6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"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
07 December 2022	**20 December 2022**
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/042576

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 56-120796 A	22 September 1981	GB 2068407 A	
		EP 34407 A1	
JP 2009-227588 A	08 October 2009	(Family: none)	
JP 2013-540674 A	07 November 2013	US 2012/0070367 A1	
		WO 2012/031341 A1	
		EP 2607302 A1	
JP 2022-176895 A	30 November 2022	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/042576

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C10L 3/08(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 1/20(2006.01)i; C07C 9/04(2006.01)i
FI: C10L3/08; C07B61/00 300; C07C1/20; C07C9/04

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））

C10L3/08; C07B61/00; C07C1/20; C07C9/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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	関連する請求項の番号
A	JP 56-120796 A (ブリティッシュ・ガス・コーポレーション) 22.09.1981 (1981-09-22)	1-6
A	JP 2009-227588 A (大阪瓦斯株式会社) 08.10.2009 (2009-10-08)	1-6
A	JP 2013-540674 A (ペトロレオ ブラジレイロ ソシエダ アノニマ － ペトロブラス) 07.11.2013 (2013-11-07)	1-6
E, X	JP 2022-176895 A (大阪瓦斯株式会社) 30.11.2022 (2022-11-30) 請求項1,実施例5-6	1-4,6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“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
07.12.2022	20.12.2022

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）
森　健一 4V 9263
電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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/JP2022/042576

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 56-120796 A	22.09.1981	GB 2068407 A	
		EP 34407 A1	
JP 2009-227588 A	08.10.2009	（ファミリーなし）	
JP 2013-540674 A	07.11.2013	US 2012/0070367 A1	
		WO 2012/031341 A1	
		EP 2607302 A1	
JP 2022-176895 A	30.11.2022	（ファミリーなし）	