

(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
2014 年 3 月 20 日(20.03.2014)



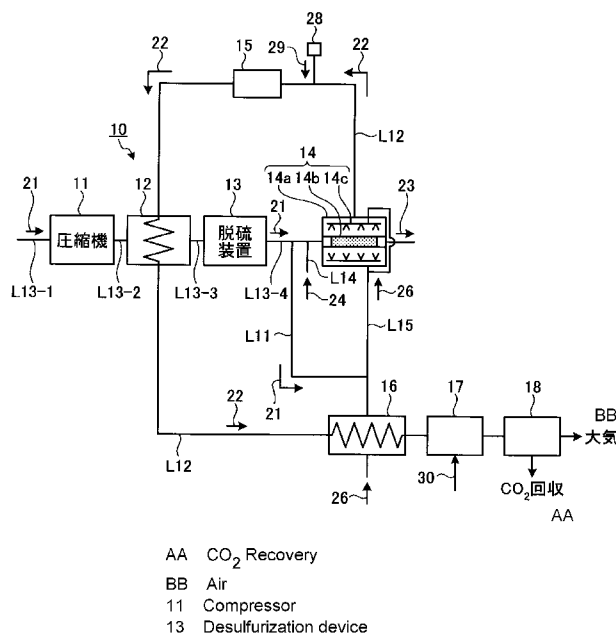
(10) 国際公開番号
WO 2014/041645 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/20 (2006.01) *C01C 1/04* (2006.01)
C01B 31/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/073374
- (22) 国際出願日: 2012 年 9 月 12 日(12.09.2012)
- (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(米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 桜井 幹也 (SAKURAI, Mikiya). 奥住 尚哉 (OKUZUMI, Naoya). 志村 良太 (SHIMURA, Ryota). 宮本 修一 (MIYAMOTO, Shuichi). 清木 義夫 (SEIKI, Yoshio). 大空 弘幸 (OSORA, Hiroyuki).
- (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, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (74) 代理人: 酒井 宏明, 外 (SAKAI, Hiroaki et al.); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: REFORMING DEVICE AND DEVICES FOR MANUFACTURING CHEMICAL PRODUCTS COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: 改質装置およびそれを備えた化成品の製造装置

【図1】



(57) Abstract: This reforming device (10) comprises a compressor (11), a heat exchanger (12), a desulfurization device (13), a reforming unit (14), a source gas branching line (L11) for supplying compressed natural gas (21) to the reforming unit (14) by extracting from the downstream side, with respect to the flow direction of the natural gas (21), of the desulfurization device (13), and a flue gas discharge line (L12) for discharging flue gas (22) generated by the reforming unit (14). The heat exchanger (12) is provided in the flue gas discharge line (L12), and the flue gas (22) is used as a heating medium for the compressed natural gas (21).

(57) 要約: 本発明に係る改質装置 10 は、圧縮機 11 と、熱交換器 12 と、脱硫装置 13 と、改質器 14 と、圧縮された天然ガス 21 を天然ガス 21 の流れ方向に対して脱硫装置 13 の下流側から抜きして改質器 14 に供給する原料ガス分岐ライン L11 と、改質器 14 で発生した燃焼排ガス 22 を排出する燃焼排ガス排出ライン L12 と、を有し、熱交換器 12 が燃焼排ガス排出ライン L12 に設けられ、燃焼排ガス 22 を圧縮された天然ガス 21 の加熱媒体として用いる。

明 細 書

発明の名称：改質装置およびそれを備えた化成品の製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、天然ガス等を改質する改質器の燃料として天然ガスを用いて天然ガスを改質する改質装置およびそれを備えた化成品の製造装置に関する。

背景技術

[0002] メタノールおよびアンモニアを製造する際、天然ガス等を改質器で改質した改質ガスが用いられている（例えば、特許文献 1、2 参照）。天然ガス等を改質器で改質して改質ガスとする際、天然ガスを改質器に供給する前に天然ガスの一部を抜き出して改質器の燃料として用い、改質器に供給した天然ガスを改質している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平 6－2 3 4 5 1 7 号公報

特許文献2：特許第 4 1 6 8 2 1 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献 1、2 のように、従来から用いられているメタノールおよびアンモニアを製造する方法では、一般的に、まず天然ガスを改質圧まで圧縮している。そして、天然ガスを圧縮する前に脱硫していない天然ガスの一部を抜き出して改質器の燃料として使用している。今後、メタノールおよびアンモニアの生産効率の向上を図る上で、天然ガスを加熱する際に熱媒体から天然ガスへの熱回収量を向上させ、天然ガスを改質する際の熱効率の向上を図るため、改質装置を更に改善する必要がある。

[0005] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、天然ガスを改質する際の熱効率を向上させることができる改質装置およびそれを備えた化成品の製造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

- [0006] 上述した課題を解決するため、本発明に係る改質装置は、炭化水素、硫黄を含む原料ガスを圧縮する第1圧縮部と、圧縮された前記原料ガスを加熱する熱交換部と、加熱された前記原料ガス中に含まれる硫黄分を除去する脱硫部と、前記原料ガス中の前記炭化水素をCOとCO₂との何れか一方または両方に改質し、COとCO₂との何れか一方または両方を含む改質ガスを生成する改質部と、圧縮された前記原料ガスを前記原料ガスの流れ方向に対して前記脱硫部の上流側と下流側との何れか一方または両方から抜き出して、前記改質部で加熱に用いる燃焼用燃料として供給する原料ガス分岐ラインと、前記改質部で燃焼により発生した燃焼排ガスを排出する燃焼排ガス排出ラインと、を有し、前記熱交換部が前記燃焼排ガス排出ラインに設けられ、前記燃焼排ガスは圧縮された前記原料ガスの加熱媒体として用いられることを特徴とする。
- [0007] 本発明においては、前記改質部が、前記原料ガスに水蒸気を供給して、前記原料ガス中の炭化水素をCO、CO₂の何れか一方または両方に一次改質する第1の改質部と、燃焼空気と前記原料ガス分岐ラインから供給される圧縮された前記原料ガスとを用いて、前記第1の改質部で一次改質後の前記原料ガス中の炭化水素をCO、CO₂の何れか一方または両方に二次改質して改質ガスとする第2の改質部と、を有することが好ましい。
- [0008] 本発明においては、前記燃焼排ガス排出ラインの前記改質部と前記熱交換部との間に設けられ、前記改質部で生成された燃焼排ガス中に含まれるNO_xを除去する脱硝部と、前記燃焼排ガス排出ラインの前記燃焼排ガスの流れ方向に対して前記熱交換部よりも下流側に設けられ、前記燃焼排ガス中に含まれるCO₂を除去するCO₂回収部と、の何れか一方または両方を有することが好ましい。
- [0009] 本発明に係る化成品の製造装置は、上記何れか1つに記載の改質装置と、前記改質ガスを用いて化成品を製造する化成品生成部と、を有することを特徴とする。

[0010] 本発明に係るアンモニアおよびメタノールの製造システムは、前記化成品生成部が、前記改質ガス中のCOをCO₂に転化し、CO₂を含むシフトガスを生成するCOシフト反応部と、前記シフトガス中のCO₂を分離する炭酸ガス除去部と、前記炭酸ガス分離部でCO₂が分離されたCO₂除去ガス中のCO₂をメタン化してメタンを生成するメタン化部と、前記メタン化部で生成した前記メタンを圧縮する複数の第2圧縮部と、何れかの前記第2圧縮部から排出される高圧の前記改質ガスからH₂を分離する水素分離部と、前記第2圧縮部で水素が分離された前記メタンを用いてアンモニアを製造するアンモニア合成部と、前記炭酸ガス除去部で分離されたCO₂と前記第2圧縮部で分離されたH₂とを原料としてメタノールを合成するメタノール合成部と、を有し、アンモニアおよびメタノールを製造することを特徴とする。

[0011] 本発明の尿素およびメタノールの製造システムは、上記のアンモニアおよびメタノールの製造システムと、前記アンモニア合成部で得られたアンモニアを用いて尿素を合成する尿素合成部と、前記炭酸ガス除去部から前記メタノール合成部に供給されるCO₂の一部を前記尿素合成部に供給する炭酸ガス分岐供給ラインと、を有することを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、天然ガスを加熱する際に熱媒体から天然ガスへの熱回収量を向上させることができるため、天然ガスを改質する際の熱効率を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本発明の第1の実施形態に係る改質装置の概略図である。

[図2]図2は、改質装置の他の構成の一例を示す図である。

[図3]図3は、改質装置の他の構成の一例を示す図である。

[図4]図4は、改質装置の他の構成の一例を示す図である。

[図5]図5は、改質装置の他の構成の一例を示す図である。

[図6]図6は、本発明の第2の実施形態に係るアンモニアおよびメタノールの製造システムの概略図である。

[図7]図7は、本発明の第3の実施形態に係る尿素およびメタノールの製造システムの概略図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明につき図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、下記の発明を実施するための形態（以下、実施形態という）により本発明が限定されるものではない。また、下記実施形態における構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のもの、いわゆる均等の範囲のものが含まれる。さらに、下記実施形態で開示した構成要素は適宜組み合わせることが可能である。

[0015] [第1の実施形態]

<改質装置>

本発明の第1の実施形態に係る改質装置について、図面を参照して説明する。図1は、本発明の第1の実施形態に係る改質装置の概略図である。図1に示すように、改質装置10は、圧縮機（圧縮手段）11と、熱交換器（熱交換手段）12と、脱硫装置（脱硫手段）13と、改質器14と、脱硝装置（脱硝手段）15と、熱交換器16と、冷却装置17と、CO₂回収装置18と、原料ガス分岐ラインL11と、燃焼排ガス排出ラインL12と、を有するものである。

[0016] なお、本実施形態では、炭化水素、硫黄を含む原料ガスとして、天然ガス21を用いているが、これに限定されるものではなく、炭化水素を含む原料ガスであればよく、例えば、液化石油ガス（Liquefied Petroleum Gas：LPG）、ブタンあるいはナフサ等他の炭化水素から得られる合成ガス、原油や天然ガスの生産に随伴して生産される天然ガス液（Natural Gas Liquid：NGL）、メタンハイドレートなどが挙げられる。

[0017] 圧縮機11は天然ガス21を圧縮するものであり、天然ガス21を所定の圧力にまで上昇させる。天然ガス21は原料ガス供給ラインL13-1を通過して圧縮機11に供給される。天然ガス21は圧縮機11で所定の圧力にまで上昇させ、高温にした後、原料ガス供給ラインL13-2を通過して熱交換

器 1 2 に供給される。

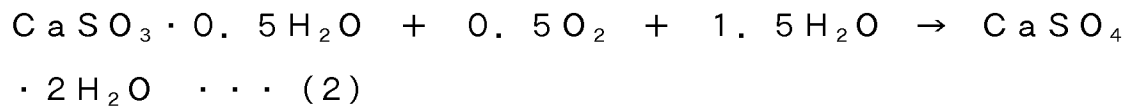
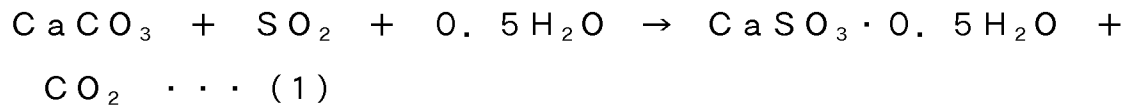
[0018] 熱交換器 1 2 は、圧縮された天然ガス 2 1 を加熱するものである。熱交換器 1 2 は、燃焼排ガス排出ライン L 1 2 に設けられている。熱交換器 1 2 としては、シェルアンドチューブ式熱交換器（多管式熱交換器）が用いられる。熱交換器 1 2 は、シェル（胴体）側を 2 次側として、胴体内に天然ガス 2 1 を流通させ、熱交換器 1 2 のチューブ（伝熱管）側を 1 次側として、伝熱管内に、後述するように、改質器 1 4 から排出される燃焼排ガス 2 2 を加熱媒体として流通させる。熱交換器 1 2 は、伝熱管側に供給される燃焼排ガス 2 2 を熱源として用い、天然ガス 2 1 を胴体内に流通させて、伝熱管の外面を被加熱面として天然ガス 2 1 を加熱する。

[0019] なお、熱交換器 1 2 はシェルアンドチューブ式熱交換器に限定されるものではなく、天然ガス 2 1 と燃焼排ガス 2 2 とを間接的に熱交換できるものであればよい。

[0020] 天然ガス 2 1 は熱交換器 1 2 で燃焼排ガス 2 2 と熱交換され加熱された後、原料ガス供給ライン L 1 3-3 を通って脱硫装置 1 3 に供給される。

[0021] 脱硫装置 1 3 は、加熱された天然ガス 2 1 中に含まれる硫黄酸化物（ SO_x ）などの硫黄分（S 分）を除去するものである。脱硫装置 1 3 は従来より公知のものが用いられ、湿式または乾式のいずれでも用いることができる。脱硫装置 1 3 が湿式法で天然ガス 2 1 中の S 分を除去する吸収塔である場合、脱硫装置 1 3 では、アルカリ吸収液として例えば石灰スラリー（水に石灰石粉末を溶解させた水溶液）が用いられ、塔内の温度は $30^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 程度に調節されている。石灰スラリーは脱硫装置 1 3 の塔底部に供給される。脱硫装置 1 3 の塔底部に供給された石灰スラリーは吸収液送給ラインなどを介して脱硫装置 1 3 内の複数のノズルに送られ、前記ノズルから例えば吸収塔の塔頂部側に向かって噴出される。脱硫装置 1 3 の塔底部側から上昇してくる天然ガス 2 1 が前記ノズルから噴出する石灰スラリーと気液接触することにより、天然ガス 2 1 中の S 分が石灰スラリーにより吸収され、天然ガス 2 1 から分離、除去される。脱硫装置 1 3 の内部において、天然ガス 2 1 中の

S分は石灰スラリーと下記式（１）で表される反応を生じる。さらに、天然ガス２１中のS分を吸収した石灰スラリーは、脱硫装置１３の塔底部に供給される空気（図示せず）により酸化処理され、空気と下記式（２）で表される反応を生じる。このようにして、天然ガス２１中のS分は脱硫装置１３において石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の形で捕獲される。



[0022] 石灰スラリーにより浄化された天然ガス２１は脱硫装置１３の塔頂部側より排出される。その後、天然ガス２１は原料ガス供給ラインＬ１３－４を通過して改質器１４内に供給される。原料ガス供給ラインＬ１３－４は水蒸気供給ラインＬ１４と連結されている。水蒸気２４は水蒸気供給ラインＬ１４を通過して原料ガス供給ラインＬ１３－４内に供給され、天然ガス２１と混合される。天然ガス２１は水蒸気供給ラインＬ１４中で水蒸気２４が混合された後、改質器１４内に供給される。

[0023] 改質器１４は、天然ガス２１中の炭化水素を CO 、 CO_2 の何れか一方または両方に改質し、 CO 、 CO_2 の何れか一方または両方を含む改質ガス２３を生成するものである。改質器１４は、本体１４ａと、触媒反応管１４ｂと、バーナ１４ｃとを有する。触媒反応管１４ｂは、本体１４ａの内部に設けられ、触媒反応管１４ｂ内には改質触媒を備える改質触媒層を備えている。バーナ１４ｃは本体１４ａの内部に設けられ、燃焼空気２６を燃焼して燃焼排ガス２２を発生させ、触媒反応管１４ｂを加熱する。バーナ１４ｃは空気供給ラインＬ１５と連結されている。燃焼空気２６が空気供給ラインＬ１５を通過してバーナ１４ｃに供給される。燃焼空気２６は、後述するように、熱交換器１６で燃焼排ガス２２と熱交換されて加熱された後、改質器１４に供給される。触媒反応管１４ｂは燃焼排ガス２２により加熱されて、天然ガス２１が触媒反応管１４ｂの前記改質触媒層を通過する際に前記改質触媒と接触

することで、下記式（３）、（４）のように、天然ガス２１中の炭化水素がＣＯ、ＣＯ_２に改質される。これにより、ＣＯ、ＣＯ_２を含む改質ガス２３が生成される。この改質ガス２３のガス温度は、例えば４００℃～１０００℃の範囲内になっている。



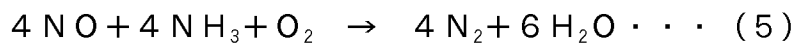
[0024] 原料ガス分岐ラインＬ１１は、脱硫装置１３の下流側と空気供給ラインＬ１５とを連結している。原料ガス分岐ラインＬ１１は、圧縮機１１で圧縮された天然ガス２１を天然ガス２１の流れ方向に対して脱硫装置１３の下流側から抜き出して空気供給ラインＬ１５を通過する燃焼排ガス２２に混合する。天然ガス２１中に含まれるＳ分は脱硫装置１３で除去されているため、Ｓ分を含まない天然ガス２１が空気供給ラインＬ１５に供給される。

[0025] 改質器１４で生成された改質ガス２３は、水素、液体炭化水素、メタノールまたはアンモニアなどを合成するための原料ガスとして用いられる。また、改質器１４から排出される燃焼排ガス２２は燃焼排ガス排出ラインＬ１２を通過して脱硝装置１５に供給される。

[0026] 燃焼排ガス排出ラインＬ１２は改質器１４で燃焼空気２６を用いて燃料用として原料ガス分岐ラインＬ１１に抜き出した天然ガス２１を含む燃料を燃焼して発生した燃焼排ガス２２を排出するためのラインである。燃焼排ガス排出ラインＬ１２はその途中に脱硝装置１５と、脱硝装置１５の上流側に還元剤注入器２８とを備えている。燃焼排ガス排出ラインＬ１２を通る燃焼排ガス２２は脱硝装置１５に供給される途中で還元剤注入器２８から還元剤２９が燃焼排ガス２２に供給される。還元剤２９としては、例えばアンモニア（ＮＨ_３）、尿素（ＮＨ_２（ＣＯ）ＮＨ_２）、塩化アンモニウム（ＮＨ_４Ｃｌ）などが用いられる。還元剤２９は、還元剤２９を含む溶液または気体で燃焼排ガス排出ラインＬ１２に供給される。還元剤２９を含む溶液が燃焼排ガス排出ラインＬ１２に供給される場合、還元剤２９を含む溶液の液滴は燃焼排ガス２２の高温雰囲気温度により蒸発して気化される。

[0027] 燃焼排ガス 22 は還元剤 29 を含んだ状態で燃焼排ガス排出ライン L 12 を通って脱硝装置 15 に供給される。

[0028] 脱硝装置 15 は、燃焼排ガス排出ライン L 12 の改質器 14 と熱交換器 12 との間に設けられ、改質器 14 で生成された燃焼排ガス 22 中に含まれる窒素酸化物 (NO_x) を除去するものである。脱硝装置 15 は、従来より公知のものが用いられ、例えば脱硝装置 15 はその内部に燃焼排ガス 22 中の NO_x を除去する脱硝触媒が充填されている脱硝触媒層を備えたものが用いられる。脱硝装置 15 内に供給された燃焼排ガス 22 は、脱硝触媒層に充填されている脱硝触媒と接触することにより、脱硝触媒上で燃焼排ガス 22 中の NO_x は下記式 (5) のように還元剤 29 と還元反応が進行して還元され、窒素ガス (N_2) と水 (H_2O) に分解・除去される。



[0029] 燃焼排ガス 22 は脱硝装置 15 で燃焼排ガス 22 中の NO_x が除去された後、熱交換器 12 に供給される。そして、熱交換器 12 において、燃焼排ガス 22 は、上述の通り、天然ガス 21 と熱交換されて天然ガス 21 を加熱する。その後、燃焼排ガス 22 は燃焼排ガス排出ライン L 12 を通って熱交換器 12 から熱交換器 16 に供給される。

[0030] 熱交換器 16 は、燃焼空気 26 を加熱するものである。熱交換器 16 は、熱交換器 12 と同様、燃焼排ガス排出ライン L 12 に設けられている。熱交換器 16 としては、熱交換器 12 と同様、シェルアンドチューブ式熱交換器（多管式熱交換器）が用いられる。熱交換器 16 は、シェル（胴体）側を 2 次側として、胴体内に燃焼空気 26 を流通させ、チューブ（伝熱管）側を 1 次側として、伝熱管内に燃焼排ガス 22 を流通させる。熱交換器 16 は伝熱管側に供給される燃焼排ガス 22 を熱源として用い、燃焼空気 26 を胴体内に流通させて、伝熱管の外表面を被加熱面として燃焼空気 26 を加熱する。

[0031] 燃焼排ガス 22 は熱交換器 16 で燃焼空気 26 と熱交換された後、冷却装置 17 に供給される。また、燃焼空気 26 は、熱交換器 16 で燃焼排ガス 22 と熱交換されて加熱された後、改質器 14 に供給される。

[0032] 冷却装置 17 は、燃焼排ガス 22 を冷却するものである。冷却装置 17 は、その内部と外部を冷却水 30 が循環する冷却塔である。冷却装置 17 では、塔頂部側から冷却水 30 を供給し、塔内部に供給された燃焼排ガス 22 を冷却水 30 と気液接触させて冷却する。冷却水 30 は燃焼排ガス 22 と気液接触した後、塔底部に貯留され、外部に抜き出されて冷却器で冷却された後、再度、塔内に供給され、燃焼排ガス 22 と気液接触させる。なお、冷却装置 17 は、燃焼排ガス 22 を冷却水 30 と直接接触させて燃焼排ガス 22 を冷却する装置に限定されるものではなく、燃焼排ガス 22 を冷却水 30 と間接的に熱交換させて冷却するものでもよい。

[0033] 燃焼排ガス 22 は冷却装置 17 で冷却された後、CO₂回収装置 18 に供給される。

[0034] CO₂回収装置 18 は、燃焼排ガス 22 中に含まれるCO₂を除去するものである。CO₂回収装置 18 は、燃焼排ガス排出ライン L12 の燃焼排ガス 22 の流れ方向に対して熱交換器 16 よりも下流側に設けられる。CO₂回収装置 18 は従来より公知のものをを用いることができる。CO₂回収装置 18 としては、例えば、塔内でアミン系のCO₂吸収液と燃焼排ガス 22 とを気液接触させてCO₂吸収液中に燃焼排ガス 22 中のCO₂を吸収するCO₂吸収塔と、塔内でCO₂吸収液に吸収されたCO₂を放散してCO₂吸収液を再生する再生塔とを備えた装置などを用いることができる。燃焼排ガス 22 はCO₂吸収塔内でCO₂吸収液と気液接触させることで、燃焼排ガス 22 中のCO₂はCO₂吸収液に吸収され、燃焼排ガス 22 中のCO₂が除去される。燃焼排ガス 22 はCO₂回収装置 18 で燃焼排ガス 22 中に含まれるCO₂が除去された後、浄化ガスとして大気中に放出される。

[0035] このように、改質装置 10 は原料ガス分岐ライン L11 を備え、原料ガス分岐ライン L11 により圧縮機 11 で圧縮された天然ガス 21 の一部を天然ガス 21 の流れ方向に対して脱硫装置 13 の下流側から抜き出して、改質器 14 の燃料として用いている。このため、従来のように熱交換器 12 に天然ガス 21 を供給する前に天然ガス 21 の一部を抜き出す場合に比べて熱交換

器 1 2 に供給される天然ガス 2 1 の供給量を増大させることができる。この結果、熱交換器 1 2 で燃焼排ガス 2 2 と熱交換される天然ガス 2 1 の量を増大させることができるため、燃焼排ガス 2 2 の有する熱を天然ガス 2 1 に更に多く回収することができる。よって、改質装置 1 0 によれば、天然ガス 2 1 を加熱する際に、燃焼排ガス 2 2 から天然ガス 2 1 への熱回収量を向上させることができるため、天然ガス 2 1 を改質する際の熱効率を向上させることができる。また、圧縮機 1 1 で圧縮した後の天然ガス 2 1 は高温となっているため、改質器 1 4 で燃料として用いるために要する天然ガス 2 1 の量を低減することができる。

[0036] 例えば、熱交換器 1 2 で燃焼排ガス 2 2 で天然ガス 2 1 を加熱する際に燃焼排ガス 2 2 からの天然ガス 2 1 の熱回収量は、従来のように圧縮機 1 1 に天然ガス 2 1 を供給する前に抜き出す場合に比べて、例えば 40%～50% 程度向上させることができる。圧縮機 1 1 で圧縮した後の天然ガス 2 1 は圧縮機 1 1 で圧縮する前の天然ガス 2 1 よりも高温となっているため、改質器 1 4 で燃料として用いられる天然ガス 2 1 の量を例えば 1%～1.5% 程度低減することができる。

[0037] また、原料ガス分岐ライン L 1 1 は、脱硫装置 1 3 の下流側と空気供給ライン L 1 5 とを連結し、圧縮機 1 1 で圧縮された天然ガス 2 1 を天然ガス 2 1 の流れ方向に対して脱硫装置 1 3 の下流側から抜き出して空気供給ライン L 1 5 を通過する燃焼排ガス 2 2 に混合している。天然ガス 2 1 中に含まれる S 分は脱硫装置 1 3 で除去されているため、空気供給ライン L 1 5 には S 分を含まない天然ガス 2 1 を供給することができる。この結果、改質器 1 4 から排出される燃焼排ガス 2 2 中には S 分が含まれないため、燃焼排ガス 2 2 が熱交換器 1 2 で天然ガス 2 1 と熱交換して燃焼排ガス 2 2 の温度が低下しても、燃焼排ガス排出ライン L 1 2 の熱交換器 1 2 よりも燃焼排ガス 2 2 のガス流れ方向の後流側で燃焼排ガス排出ライン L 1 2 に腐食が生じることを抑制することができる。すなわち、特許文献 1、2 などのように従来から用いられているメタノールおよびアンモニアを製造する方法では、一般に脱

硫していない天然ガスの一部を抜き出して改質器の燃料として使用している場合が多い。そのため、燃焼排ガスの熱回収量を増大して燃焼排ガスの温度が低下した場合などでは、燃焼排ガスが通る配管の通路内で燃焼排ガス中に含まれる無水硫酸などS分に起因して硫酸腐食を生じる可能性がある。硫酸腐食とは、燃焼排ガスの温度が燃焼排ガス中に含まれる無水硫酸などS分の酸の露点温度以下となって、燃焼排ガス中に含まれるS分が水分と結合して硫酸 (H_2SO_4) となって凝縮し、金属を腐食させることをいう。そのため、燃焼排ガスが通る配管の材料には硫酸など酸に対して高い耐食性を有する耐酸鋼を使用する必要がある。これに対し、本実施形態では、改質器14から排出される燃焼排ガス22はS分を含んでいないため、燃焼排ガス22が熱交換器12で天然ガス21と熱交換して燃焼排ガス22の温度が低下しても燃焼排ガス排出ラインL12の熱交換器12よりも燃焼排ガス22のガス流れ方向の後流側で燃焼排ガス排出ラインL12の通路内に腐食が生じることを抑制できる。そのため、燃焼排ガス排出ラインL12の材料は耐酸鋼に限定されることなく他の材料を用いることができ、適用範囲を広げることができる。

[0038] また、特許文献1、2などのように従来から用いられているメタノールおよびアンモニアを製造する方法では、燃焼排ガスが通る配管の通路内に硫酸腐食を生じる可能性を考慮して、燃焼排ガスと天然ガスとを熱交換させる熱交換器で燃焼排ガスが保有する熱の回収を十分に行えない。そのため、メタノールおよびアンモニアを製造するプラント設備の運転費用は高くなり、製品の製造コストが高くなる可能性がある。これに対し、本実施形態では、燃焼排ガス22の温度が熱交換器12で低下しても燃焼排ガス排出ラインL12に腐食が生じるのを抑制することができるため、燃焼排ガス22を更に冷却することが可能となる。そのため、熱交換器12において燃焼排ガス22が保有する熱を天然ガス21により多く回収することができ、改質装置10の熱効率を向上させることができる。

[0039] また、燃焼排ガス排出ラインL12に脱硝装置15などが設置されている

場合にはアンモニアなどの還元剤 29 を煙道中に供給するが、特許文献 1、2 などのように従来から用いられているメタノールおよびアンモニアを製造する方法では、未反応のアンモニア（リークアンモニアともいう）と S 分が反応して硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウムなどが析出する可能性があった。硫酸アンモニウムは燃焼排ガスと天然ガスとを熱交換させる熱交換器内の伝熱管やコイルなどに析出して燃焼排ガスが通る配管内を閉塞して圧力損失を増大させる可能性がある。硫酸水素アンモニウムは燃焼排ガスと天然ガスとを熱交換させる熱交換器、燃焼排ガスが通る配管を形成する材料などに腐食を生じさせる可能性がある。これに対し、本実施形態では、改質器 14 から排出される燃焼排ガス 22 には S 分が存在していないため、アンモニアなどの還元剤 29 を脱硝装置 15 の上流側で燃焼排ガス排出ライン L 12 中に供給しても、未反応のアンモニアなどの還元剤 29 と S 分が反応して硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウムなどが生成されるのを抑制することができる。これにより、燃焼排ガス排出ライン L 12 中に硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウムなどが堆積して燃焼排ガス排出ライン L 12 内の圧力損失の増加、燃焼排ガス排出ライン L 12 の通路内の腐食等が生じるのを抑制することができる。

[0040] また、環境規制等に対応するため、CO₂回収装置 18 を設け、燃焼排ガス 22 に含まれる CO₂を除去するようにしているが、特許文献 1、2 などのように従来から用いられているメタノールおよびアンモニアを製造する方法では、CO₂回収装置よりも燃焼排ガスのガス流れ方向の上流側に脱硫装置を設け、CO₂回収装置の入口での燃焼排ガス中の硫黄濃度を所定値（例えば 1 ppm）以下とする必要がある。また、脱硫装置を設ける分だけ設置する装置数が多くなり、各装置を配置する場所が限定されると共に設備費用が増大する。これに対し、本実施形態では、改質器 14 から排出される燃焼排ガス 22 には S 分が存在しないため、CO₂回収装置 18 よりも燃焼排ガス 22 のガス流れ方向の上流側に脱硫装置を設けることなく、燃焼排ガス 22 中の CO₂を回収することができる。そのため、燃焼排ガス 22 中の CO₂を回収するた

めに要する設備費用の低減を図ることができる。

[0041] なお、本実施形態においては、改質装置 10 は、改質器 14 を 1 つだけ備えているが、これに限定されるものではなく、改質器 14 は複数備えていてもよい。図 2 は、改質装置 10 の他の構成の一例を示す図である。図 2 に示すように、改質器 14 は、第 1 改質器 14-1 と、第 2 改質器 14-2 とを備えていてもよい。

[0042] 第 1 改質器 14-1 は、天然ガス 21 に水蒸気 24 を供給して、天然ガス 21 中の炭化水素を CO、CO₂ の何れか一方両方に一次改質するものである。第 1 改質器 14-1 は、本体と、その内部に改質触媒を備える改質触媒層とを有する。また、第 1 改質器 14-1 は水蒸気供給ライン L14 と連結されている。水蒸気 24 は水蒸気供給ライン L14 を通って第 1 改質器 14-1 内に供給され、天然ガス 21 と混合される。天然ガス 21 は前記本体内で水蒸気 24 が混合された後、前記改質触媒層に供給される。天然ガス 21 は第 1 改質器 14-1 内の前記改質触媒層を通過する際に前記改質触媒と接触することで、下記式 (3)、(4) のように、天然ガス 21 中の炭化水素が CO、CO₂ に一次改質される。



[0043] 天然ガス 21 は第 1 改質器 14-1 で一次改質された後、第 2 改質器 14-2 に供給される。

[0044] 第 2 改質器 14-2 は、一次改質後の天然ガス 21 を燃焼空気 26 と原料ガス分岐ライン L11 から燃料用として抜き出した天然ガス 21 を用いて加熱して、天然ガス 21 中の炭化水素を CO、CO₂ の何れか一方または両方に二次改質するものである。第 2 改質器 14-2 は、本体 14a と、触媒反応管 14b と、バーナ 14c とを有する。触媒反応管 14b はバーナ 14c で燃焼により発生した燃焼排ガス 22 により加熱されて、一次改質後の天然ガス 21 が触媒反応管 14b の前記改質触媒層を通過する際に前記改質触媒と接触することで、上記式 (3)、(4) のように、天然ガス 21 中の炭化水

素が CO 、 CO_2 の何れか一方または両方に二次改質すると共に部分酸化される。

- [0045] 改質器 14 が第 1 改質器 14-1 と第 2 改質器 14-2 との 2 段で構成される場合、第 2 改質器 14-2 から排出される燃焼排ガス 22 の一部または全部を第 1 改質器 14-1 の改質触媒層の加熱用の加熱媒体として用いてもよい。
- [0046] また、本実施形態においては、原料ガス分岐ライン L 11 は、空気供給ライン L 15 と接続するように設け、天然ガス 21 を燃焼空気 26 と共に空気供給ライン L 15 を通って改質器 14 内に供給するようにしているが、これに限定されるものではなく、図 3 に示すように、原料ガス分岐ライン L 11 を改質器 14 に接続して天然ガス 21 と燃焼空気 26 とをそれぞれ別々に改質器 14 内に供給するようにしてもよい。
- [0047] また、本実施形態においては、原料ガス分岐ライン L 11 が天然ガス 21 の流れ方向に対して脱硫装置 13 の下流側と接続するように設けられているが、これに限定されるものではなく、図 4 に示すように、脱硫装置 13 の上流側と空気供給ライン L 15 とを接続する原料ガス分岐ライン L 21 を設け、天然ガス 21 の一部を原料ガス分岐ライン L 21 が天然ガス 21 の流れ方向に対して脱硫装置 13 の上流側から抜き出すようにしてもよい。また、図 5 に示すように、原料ガス分岐ライン L 11、L 21 を設け、天然ガス 21 の一部を天然ガス 21 の流れ方向に対して脱硫装置 13 の上流側および下流側から抜き出すようにしてもよい。
- [0048] また、本実施形態においては、改質装置 10 は脱硝装置 15 を備えているがこれに限定されるものではなく、脱硝装置 15 は備えなくてもよい。
- [0049] また、本実施形態においては、改質装置 10 は、冷却装置 17 および CO_2 回収装置 18 を備えているが、これに限定されるものではなく、燃焼排ガス 22 中に含まれる CO_2 の回収が不要な場合などにはこれらの装置は備えなくてもよい。
- [0050] 以上のように、改質装置 10 は、上記のような諸特性を有することから、

改質装置 10 で得られる改質ガス 23 を用いて化成品の製造等に用いることができる。化成品として、具体的には、例えば、アンモニア、メタノール、尿素、水素、F T 合成によりワックス、軽油、灯油、ガソリンなどの液体炭化水素の液体燃料等が挙げられる。特に、改質装置 10 をアンモニアおよびメタノールの製造システムまたは尿素およびメタノールの製造システムに適用することで、メタノールおよびアンモニアの製造効率または尿素およびメタノールの製造効率の向上を図ることができる。

[0051] [第 2 の実施形態]

<化成品の製造装置>

次に、上記図 1 に示す第 1 の実施形態に係る改質装置 10 を化成品の製造装置に適用した場合の一例について、図面を参照して説明する。化成品の製造装置は、改質装置 10 と、改質装置 10 で得られる改質ガス 23 を用いて化成品を製造する化成品生成部とを有するものである。本実施形態では、化成品としてアンモニアおよびメタノールを製造する場合について説明する。

[0052] [アンモニアおよびメタノールの製造システム]

図 6 は、本発明の第 2 の実施形態に係るアンモニアおよびメタノールの製造システムの概略図である。なお、上記図 1 に示す第 1 の実施形態に係る改質装置と同様の構成については同一であるため、重複した説明は省略する。図 6 に示すように、アンモニアおよびメタノールの製造システム 40 は、改質装置 10 と、CO シフト反応装置 (CO シフト反応部) 41 と、炭酸ガス除去装置 (炭酸ガス除去部) 42 と、メタン化装置 (メタン化部) 43 と、圧縮機 44-1、44-2、水素分離装置 (水素分離部) 45 と、アンモニア合成塔 (アンモニア合成部) 46 と、メタノール合成塔 (メタノール合成部) 47 とを有するものである。なお、本実施形態では、CO シフト反応装置 41、炭酸ガス除去装置 42、メタン化装置 43 と、圧縮機 44-1、44-2、水素分離装置 45、アンモニア合成塔 46、およびメタノール合成塔 47 を化成品生成部とする。

[0053] (CO シフト反応装置)

COシフト反応装置41は、改質ガス23中のCOをCO₂に転化（シフト）し、CO₂を含むシフトガス51を生成するものである。COシフト反応装置41は、例えば、COをCO₂に転化（シフト）するCOシフト反应用触媒を充填した充填部を備えるCOシフト反応器などが用いられる。

[0054] 改質装置10で天然ガス21を改質して得られた改質ガス23は、改質装置10から排出され、COシフト反応装置41に供給される。COシフト反応装置41では、下記式（6）のように、改質ガス23中のCOをCO₂に転化し、CO₂を含むシフトガス51を生成する。また、シフトガス51のガス温度は、例えば150℃～1000℃の範囲内になっている。



[0055] COシフト反応装置41で生成されたシフトガス51は、COシフト反応装置41から排出され、炭酸ガス除去装置42に供給される。

[0056] （炭酸ガス除去装置）

炭酸ガス除去装置42は、シフトガス51中の炭酸ガス（CO₂）を除去するものである。炭酸ガス除去装置42としては、例えば、アミン溶剤などCO₂吸収液を用いて化学吸着を利用してシフトガス51中のCO₂を除去する装置、CO₂を除去する触媒を備えた装置、またはシフトガス51中のCO₂を分離する分離膜を備えた膜分離装置などが用いられる。炭酸ガス除去装置42で、シフトガス51中のCO₂を除去して、CO₂とCO₂が除去されたCO₂除去ガス52とを生成する。また、CO₂除去ガス52のガス温度は、例えば50℃程度である。

[0057] 炭酸ガス除去装置42は、炭酸ガス供給ラインL31と連結されている。

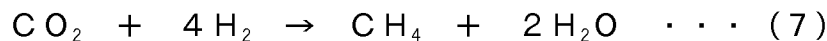
炭酸ガス除去装置42でシフトガス51から分離されたCO₂は、炭酸ガス供給ラインL31を通してメタノール合成塔47に供給され、メタノール合成用のガスとして用いられる。

[0058] 炭酸ガス除去装置42から排出されたCO₂除去ガス52は、メタン化装置43に供給される。

[0059] （メタン化装置）

メタン化装置 43 は、炭酸ガス除去装置 42 で CO_2 が除去された CO_2 除去ガス 52 中の CO_2 をメタン化するものである。メタン化装置 43 としては、例えば、内部にメタネーション触媒を充填した触媒部を備えたメタネーション反応器（メタネータ）などが用いられる。前記触媒部での反応温度（メタネーション温度）は、メタネーション触媒が使用できる限界温度の観点から、 220°C 以上 450°C 以下であることが好ましく、より好ましくは 290°C 以上 350°C 以下である。

[0060] メタン化装置 43 では、下記式 (7) のように、 CO_2 除去ガス 52 中の CO_2 をメタン化し、メタンを含む CO_2 除去ガス 53 を生成する。



[0061] メタン化装置 43 から排出された CO_2 除去ガス 53 は、圧縮機 44-1 に供給される。

[0062] (圧縮機)

圧縮機 44-1、44-2 は、 CO_2 除去ガス 53 を圧縮するものである。圧縮機 44-1 は低圧圧縮機であり、圧縮機 44-2 は高圧圧縮機である。圧縮機 44-1、44-2 で CO_2 除去ガス 53 の圧力をアンモニア合成に好適な圧力に適宜調整される。本実施形態では、圧縮機 44-1、44-2 は低圧と高圧との二段としているが、これに限定されるものではなく、圧縮機を一段としてもよいし、低圧圧縮機と中圧圧縮機と高圧圧縮機との三段とするなど複数段としてもよい。

[0063] 圧縮機 44-1 で CO_2 除去ガス 53 の圧力を上昇させた後、 CO_2 除去ガス 53 は水素分離装置 45 に供給される。

[0064] (水素分離装置)

水素分離装置 45 は、圧縮機 44-1 と圧縮機 44-2 との間に設けられる。水素分離装置 45 は、 CO_2 除去ガス 53 から CO_2 除去ガス 53 に含まれる一部の水素 (H_2) を分離するものである。水素分離装置 45 は、水素透過性機能膜を備えた膜分離装置である。なお、本実施形態において、水素透過性機能膜とは、ガス中に含まれる少なくとも一部の H_2 を分離するための膜で

ある。

[0065] 水素透過性機能膜としては、例えば、パラジウム（Pd）膜、ポリスルホン、ポリアミド、ポリイミド等の高分子膜や、中空糸状に成形されたものを多数束ねたものを使用することが好ましい。水素透過性機能膜は、材質、使用条件、寿命、水素透過係数、選択率を基に適宜最適な設計とすることができる。

[0066] 水素分離装置45で、CO₂除去ガス53は水素透過性機能膜を透過することで、CO₂除去ガス53に含まれる水素は水素透過性機能膜で分離される。水素分離装置45で水素が分離されたCO₂除去ガス53は、水素分離装置45から排出される。

[0067] 水素分離装置45は、水素供給ラインL32と連結されており、水素分離装置45においてシフトガス51から分離された水素の一部は、水素供給ラインL32を通してメタノール合成塔47に供給され、メタノール合成用のガスとして用いられる。

[0068] なお、本実施形態において、水素分離装置45として、水素透過性機能膜を備えた膜分離装置を用いているが、これに限定されるものではなく、例えば圧力スイング吸着装置（PSA）等を用いることができ、CO₂除去ガス53中に含まれる少なくとも一部の水素を分離できる装置であればよい。

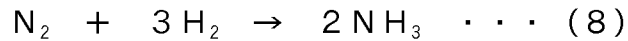
[0069] 水素分離装置45から排出されたCO₂除去ガス53は圧縮機44-2に供給される。圧縮機44-2でCO₂除去ガス53の圧力をアンモニア合成に好適な圧力に適宜調整された後、CO₂除去ガス53はアンモニア合成塔46に供給される。また、水素分離装置45で分離された水素は水素供給ラインL32を通してメタノール合成塔47に供給される。

[0070] （アンモニア合成塔）

アンモニア合成塔46は、メタン化装置43でCO₂除去ガス53中のCO₂をメタン化した後、アンモニア（NH₃）55を製造するものである。アンモニア合成塔46は、従来より一般的に用いられているものを用いることができ、例えば、反応器内の1つ以上の床に触媒を配置したアンモニア合成反応

器などが挙げられる。このアンモニア合成反応器に、窒素（ N_2 ）および水素を含有する合成ガスとして CO_2 除去ガス53を流してアンモニアを合成する方法などが用いられる。

[0071] アンモニア合成塔46では、下記式（8）のように、 CO_2 除去ガス53中の窒素と水素とが反応して、アンモニア55を生成する。

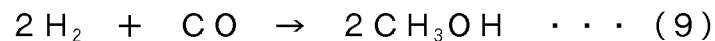


[0072] 水素分離装置45で分離された水素は水素供給ラインL32を通り、炭酸ガス除去装置42で分離された CO_2 は炭酸ガス供給ラインL31を通り、水素分離装置45で分離された水素および炭酸ガス除去装置42で分離された CO_2 は、メタノール合成塔47に供給される。

[0073] （メタノール合成塔）

メタノール合成塔47は、炭酸ガス除去装置42で分離された二酸化炭素と圧縮機44-1、44-2で分離された水素とを原料としてメタノール56を合成するものである。メタノール合成塔47は、従来より一般的に用いられているものを用いることができ、例えば、触媒反応器を有するメタノール合成装置などが用いられる。

[0074] メタノール合成塔47では、下記式（9）のように、 CO_2 除去ガス52中の水素と一酸化炭素とが反応して、メタノール56を生成する。



[0075] よって、アンモニアおよびメタノールの製造システム40は、アンモニア合成塔46で得られたアンモニア55と、炭酸ガス除去装置42で分離された二酸化炭素と水素分離装置45で分離された水素とを用いてメタノール56を得ることができ、アンモニア55およびメタノール56を並列して同時に製造することができる。

[0076] このように、アンモニアおよびメタノールの製造システム40は、改質装置10を備えることで天然ガス21を改質する際の熱効率を向上させることができると共に燃焼排ガス22を処理する過程において燃焼排ガス排出ラインL12の通路内に腐食が生じることを抑制できる。よって、アンモニアお

よびメタノールの製造システム40によれば、アンモニア55およびメタノール56を安定して生産することができると共にアンモニア55およびメタノール56の生産効率を向上させることができる。

[0077] なお、本実施形態においては、圧縮機44-1と圧縮機44-2との間に水素分離装置45を設け、水素分離装置45で分離された全てのCO₂除去ガス53中の水素を分離するようにしているが、これに限定されるものではなく、圧縮機44-1または圧縮機44-2で分離されたCO₂除去ガス53の一部のみを水素分離装置45に供給して水素分離装置45でCO₂除去ガス53中の水素を分離するようにしてもよい。

[0078] [第3の実施形態]

上記図1に示す第1の実施形態に係る改質装置10を化成品として尿素およびメタノールを製造するシステムに適用した場合の一例について、図面を参照して説明する。なお、上記図1に示す第1の実施形態に係る改質装置10および図6に示す第2の実施形態に係るアンモニアおよびメタノールの製造システム40と同様の構成については同一であるため、重複した説明は省略する。

[0079] 図7は、本発明の第3の実施形態に係る尿素およびメタノールの製造システムの概略図である。図7に示すように、尿素およびメタノールの製造システム60は、図6に示す第2の実施形態に係るアンモニアおよびメタノールの製造システム40に、尿素合成塔（尿素合成部）61と、炭酸ガス分岐供給ラインL33とを備えたものである。

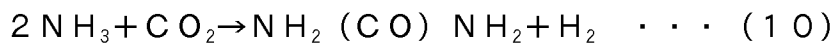
[0080] 尿素合成塔61はアンモニア合成塔46のアンモニア流れ方向の後流側に設けられている。尿素合成塔61はアンモニア合成塔46で得られたアンモニア55を用いて尿素62を合成するものである。尿素合成塔61は、従来より一般に用いられているものを用いることができ、例えば、アンモニアとCO₂とを管内で反応させる尿素合成管などが挙げられる。

[0081] 炭酸ガス分岐供給ラインL33は、炭酸ガス除去装置42からメタノール合成塔47にCO₂を供給する炭酸ガス供給ラインL31から分岐し、尿素合

成塔 6 1 と連結するラインである。

[0082] アンモニア合成塔 4 6 で得られたアンモニア 5 5 は、尿素合成塔 6 1 に供給される。また、炭酸ガス除去装置 4 2 から炭酸ガス供給ライン L 3 1 を通ってメタノール合成塔 4 7 に供給される C O₂の一部は、炭酸ガス分岐供給ライン L 3 3 から尿素合成塔 6 1 に供給される。

[0083] 尿素合成塔 6 1 では、アンモニア合成塔 4 6 で得られたアンモニア 5 5 と、炭酸ガス除去装置 4 2 で分離された C O₂とが、下記反応式 (1 0) のように反応して、尿素 (N H₂ (C O) N H₂) を合成している。



[0084] よって、尿素およびメタノールの製造システム 6 0 は、アンモニア合成塔 4 6 で得られたアンモニア 5 5 と、アンモニア合成の際に炭酸ガス除去装置 4 2 で分離された C O₂とを用いて、尿素 6 2 およびメタノール 5 6 を同時に製造することができる。

[0085] このように、尿素およびメタノールの製造システム 6 0 は、改質装置 1 0 を備えることで、上記第 2 の実施形態に係るアンモニアおよびメタノールの製造システム 4 0 と同様、天然ガス 2 1 を改質する際の熱効率を向上させることができると共に燃焼排ガス 2 2 を処理する過程において燃焼排ガス排出ライン L 1 2 の通路内に腐食が生じることを抑制できる。よって、尿素およびメタノールの製造システム 6 0 によれば、尿素 6 2 およびメタノール 5 6 を安定して生産することができると共に尿素 6 2 およびメタノール 5 6 の生産効率を向上させることができる。

[0086] なお、上記第 2 の実施形態においては、アンモニアおよびメタノールを製造する場合について説明し、第 3 の実施形態においては、尿素およびメタノールを製造する場合について説明したが、上記第 2 または第 3 の実施形態はこれに限定されるものではなく、アンモニアまたは尿素と他の炭化水素などを並列に同時に製造する場合においても同様に用いることができる。

[0087] また、上記第 2 または第 3 の実施形態においては、改質装置 1 0 を用いて前記化成品生成部が化成品としてアンモニアまたは尿素とメタノールとを製

造する場合について説明したが、これらに限定されるものではなく、改質装置 10 は水素を製造する水素製造システム、F T 合成により液体炭化水素の液体燃料を製造するシステムなどにおいても同様に用いることができる。また、これらの化成品を複数組み合わせる製造するようにしてもよい。

符号の説明

- [0088] 10 改質装置
- 11 圧縮機（第1圧縮部）
- 12 熱交換器（熱交換部）
- 13 脱硫装置（脱硫部）
- 14 改質器（改質部）
- 14a 本体
- 14b 触媒反応管
- 14c バーナ
- 14-1 第1改質器
- 14-2 第2改質器
- 15 脱硝装置（脱硝部）
- 16 熱交換器
- 17 冷却装置
- 18 CO₂回収装置（CO₂回収部）
- 21 天然ガス
- 22 燃焼排ガス
- 23 改質ガス
- 24 水蒸気
- 26 燃焼空気
- 28 還元剤注入器
- 29 還元剤
- 30 冷却水
- 40 アンモニアおよびメタノールの製造システム

- 4 1 C Oシフト反応装置 (C Oシフト反応部)
- 4 2 炭酸ガス除去装置 (炭酸ガス除去部)
- 4 3 メタン化装置 (メタン化部)
- 4 4 - 1、4 4 - 2 圧縮機 (第2圧縮部)
- 4 5 水素分離装置 (水素分離部)
- 4 6 アンモニア合成塔 (アンモニア合成部)
- 4 7 メタノール合成塔 (メタノール合成部)
- 5 1 シフトガス
- 5 2、5 3 C O₂除去ガス
- 5 5 アンモニア
- 5 6 メタノール
- 6 0 尿素およびメタノールの製造システム
- 6 1 尿素合成塔
- 6 2 尿素
- L 1 1、L 2 1 原料ガス分岐ライン
- L 1 2 燃焼排ガス排出ライン
- L 1 3 - 1 ~ L 1 3 - 4 原料ガス供給ライン
- L 1 4 水蒸気供給ライン
- L 1 5 空気供給ライン
- L 3 1 炭酸ガス供給ライン
- L 3 2 水素供給ライン
- L 3 3 炭酸ガス分岐供給ライン

請求の範囲

[請求項1]

炭化水素、硫黄を含む原料ガスを圧縮する第1圧縮部と、
圧縮された前記原料ガスを加熱する熱交換部と、
加熱された前記原料ガス中に含まれる硫黄分を除去する脱硫部と、
前記原料ガス中の前記炭化水素をCOとCO₂との何れか一方または両方に改質し、COとCO₂との何れか一方または両方を含む改質ガスを生成する改質部と、

圧縮された前記原料ガスを前記原料ガスの流れ方向に対して前記脱硫部の上流側と下流側との何れか一方または両方から抜き出して、前記改質部で加熱に用いる燃焼用燃料として供給する原料ガス分岐ラインと、

前記改質部で燃焼により発生した燃焼排ガスを排出する燃焼排ガス排出ラインと、

を有し、

前記熱交換部が前記燃焼排ガス排出ラインに設けられ、前記燃焼排ガスは圧縮された前記原料ガスの加熱媒体として用いられることを特徴とする改質装置。

[請求項2]

請求項1において、

前記改質部が、

前記原料ガスに水蒸気を供給して、前記原料ガス中の炭化水素をCO、CO₂の何れか一方または両方に一次改質する第1の改質部と、

燃焼空気と前記原料ガス分岐ラインから供給される圧縮された前記原料ガスとを用いて、前記第1の改質部で一次改質後の前記原料ガス中の炭化水素をCO、CO₂の何れか一方または両方に二次改質して改質ガスとする第2の改質部と、

を有することを特徴とする改質装置。

[請求項3]

請求項1または2において、

前記燃焼排ガス排出ラインの前記改質部と前記熱交換部との間に設

けられ、前記改質部で生成された燃焼排ガス中に含まれる NO_x を除去する脱硝部と、

前記燃焼排ガス排出ラインの前記燃焼排ガスの流れ方向に対して前記熱交換部よりも下流側に設けられ、前記燃焼排ガス中に含まれる CO_2 を除去する CO_2 回収部と、

の何れか一方または両方を有することを特徴とする改質装置。

[請求項4] 請求項1乃至3の何れか1つに記載の改質装置と、

前記改質ガスを用いて化成品を製造する化成品生成部と、
を有することを特徴とする化成品の製造装置。

[請求項5] 前記化成品生成部が、

前記改質ガス中の CO を CO_2 に転化し、 CO_2 を含むシフトガスを生成する CO シフト反応部と、

前記シフトガス中の CO_2 を分離する炭酸ガス除去部と、

前記炭酸ガス分離部で CO_2 が分離された CO_2 除去ガス中の CO_2 をメタン化してメタンを生成するメタン化部と、

前記メタン化部で生成した前記メタンを圧縮する複数の第2圧縮部と、

何れかの前記第2圧縮部から排出される高圧の前記改質ガスから H_2 を分離する水素分離部と、

前記第2圧縮部で水素が分離された前記メタンを用いてアンモニアを製造するアンモニア合成部と、

前記炭酸ガス除去部で分離された CO_2 と前記第2圧縮部で分離された H_2 とを原料としてメタノールを合成するメタノール合成部と、
を有し、

アンモニアおよびメタノールを製造することを特徴とするアンモニアおよびメタノールの製造システム。

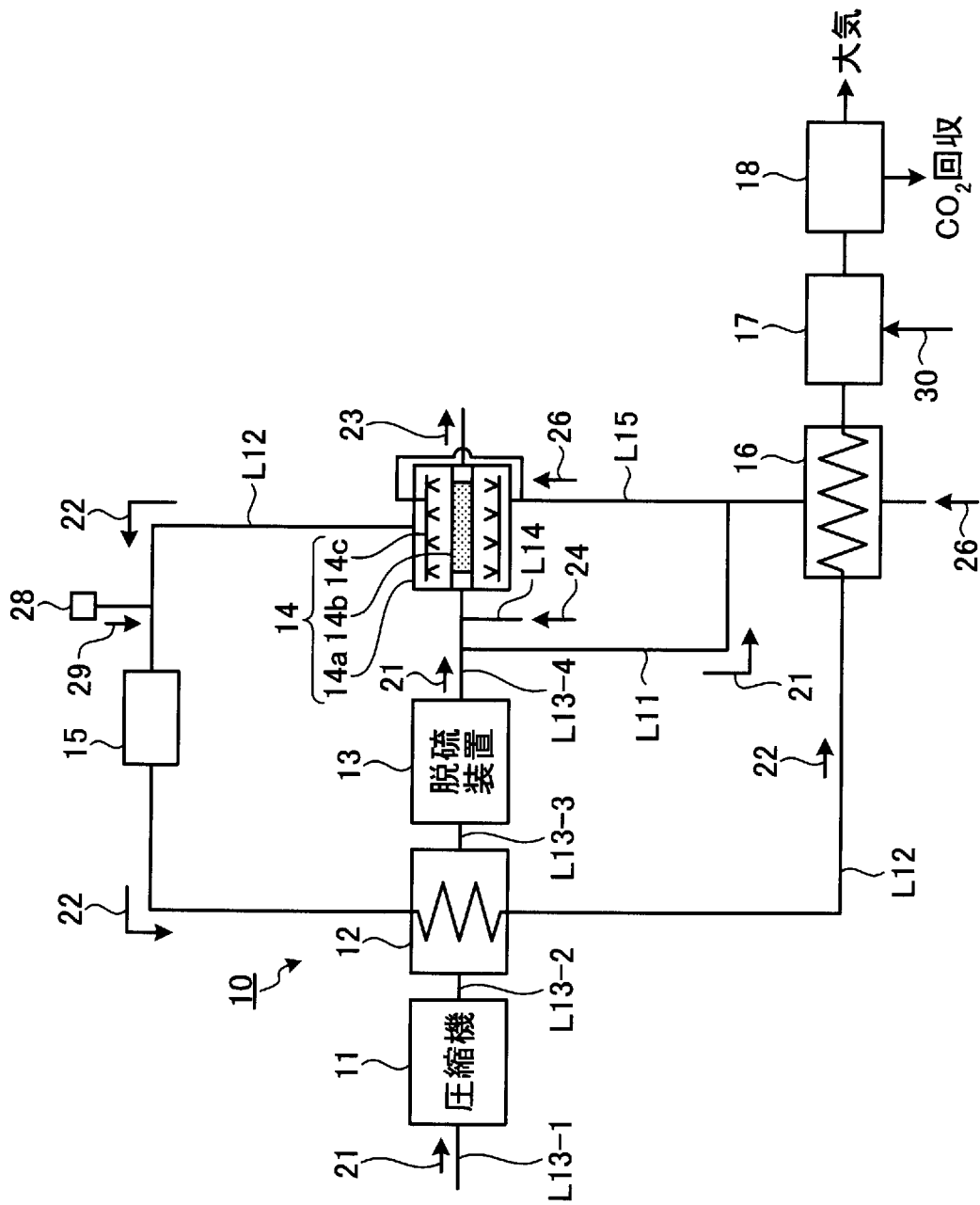
[請求項6] 請求項5に記載のアンモニアおよびメタノールの製造システムと、

前記アンモニア合成部で得られたアンモニアを用いて尿素を合成す

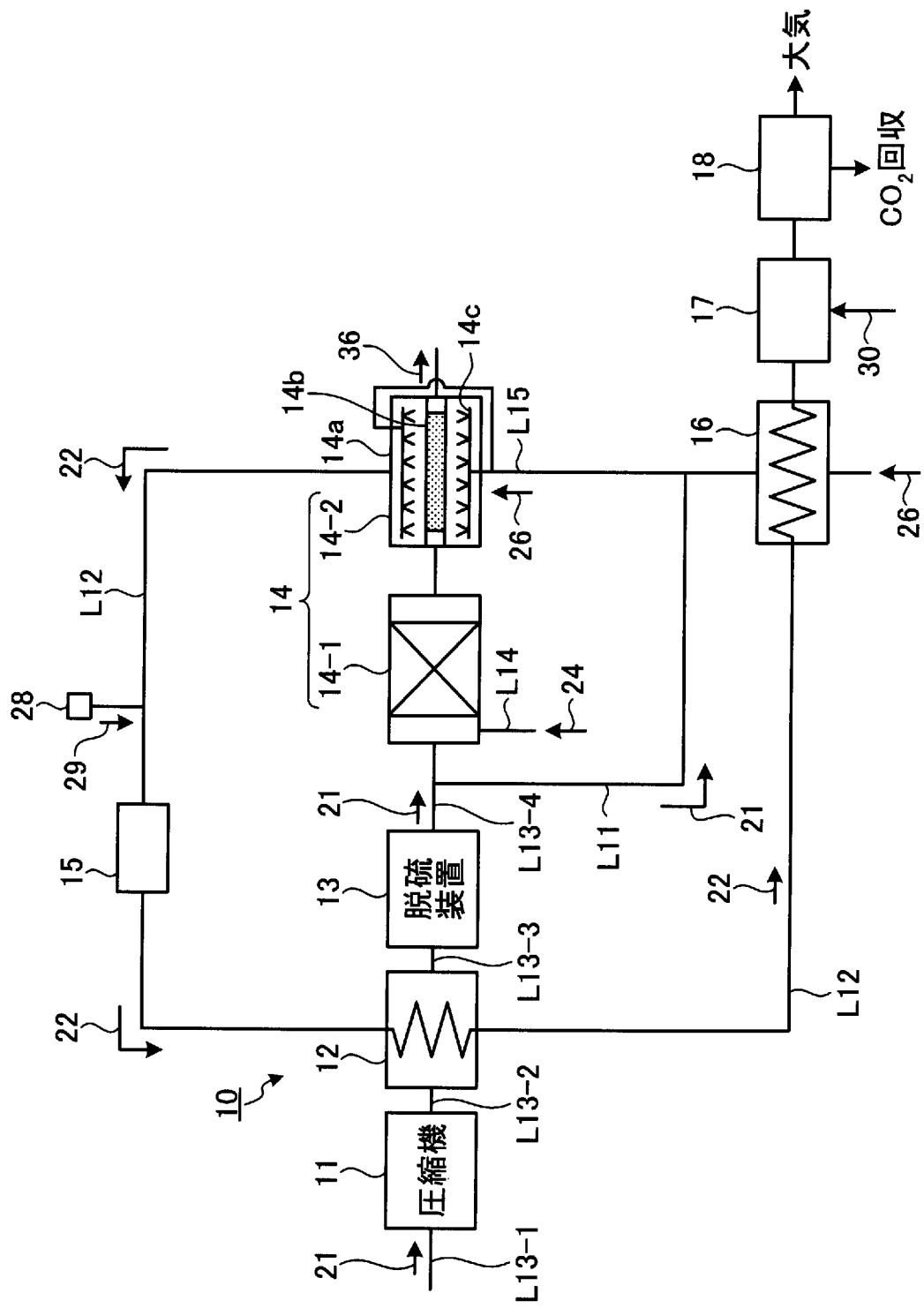
る尿素合成部と、

前記炭酸ガス除去部から前記メタノール合成部に供給される CO_2 の一部を前記尿素合成部に供給する炭酸ガス分岐供給ラインと、
を有することを特徴とする尿素およびメタノールの製造システム。

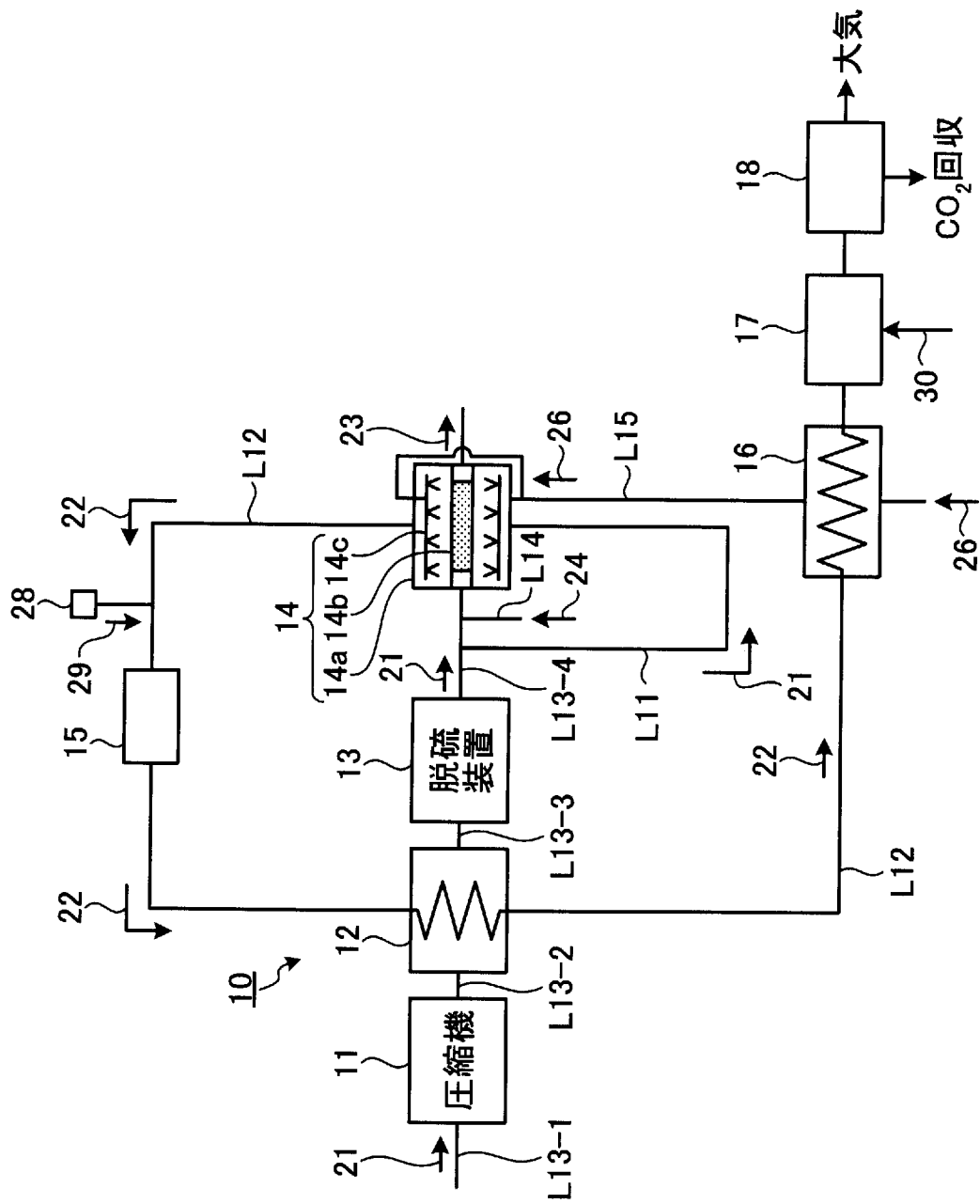
[図1]



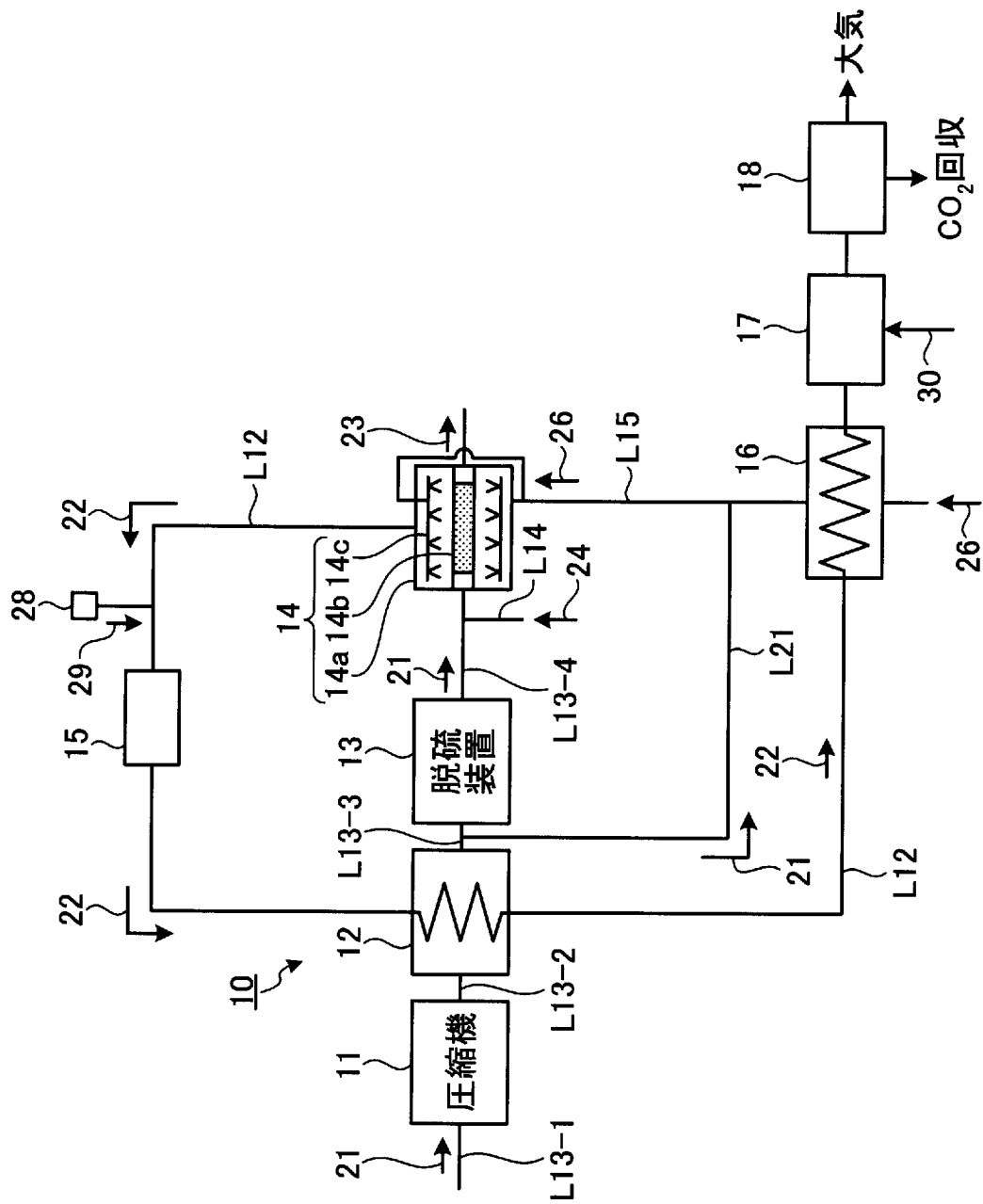
[図2]



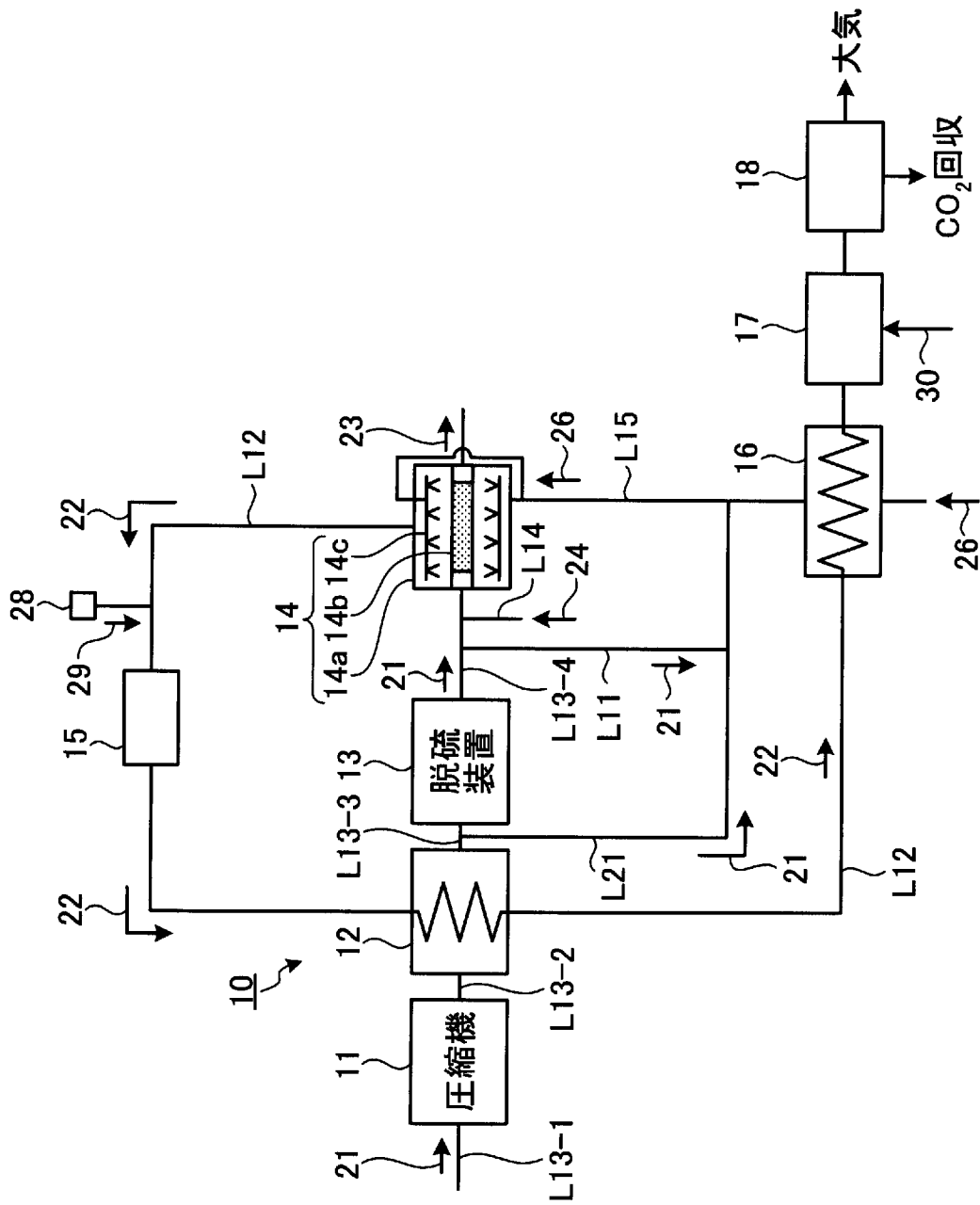
[図3]



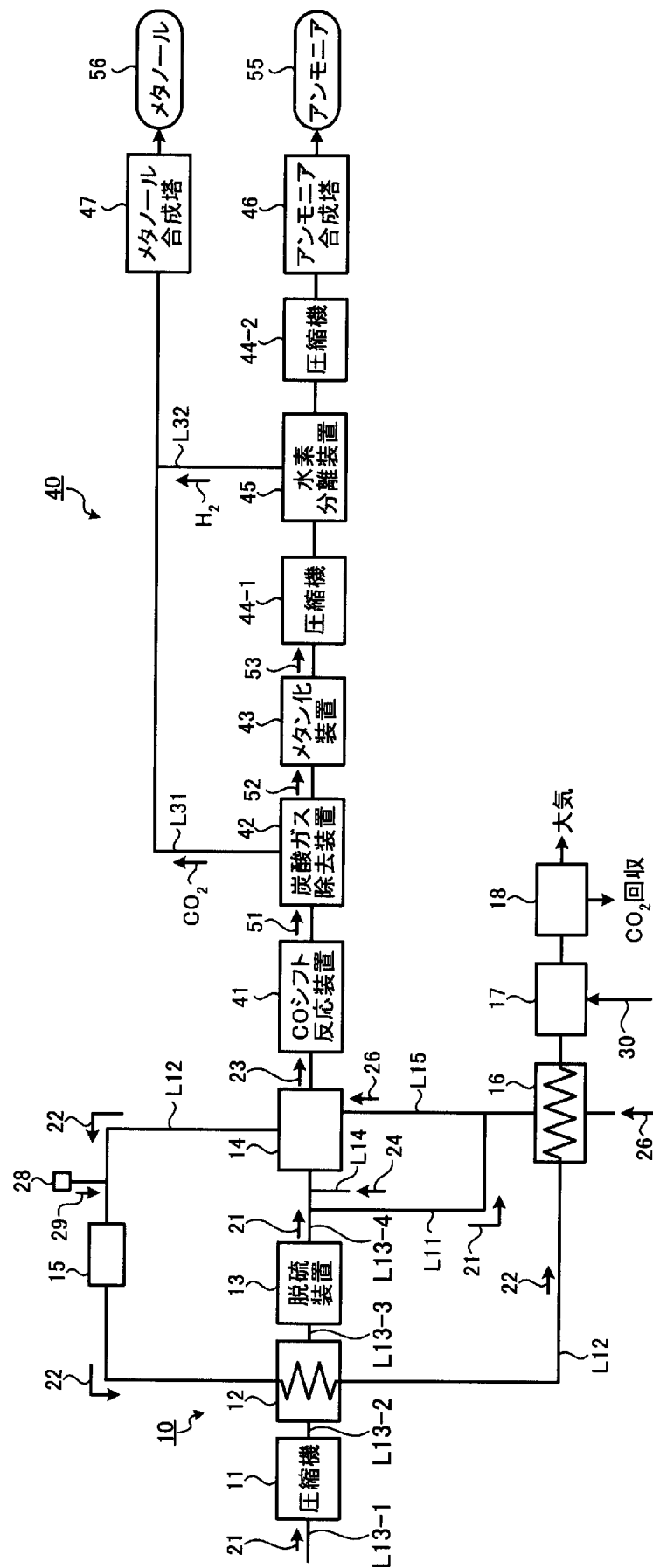
[図4]



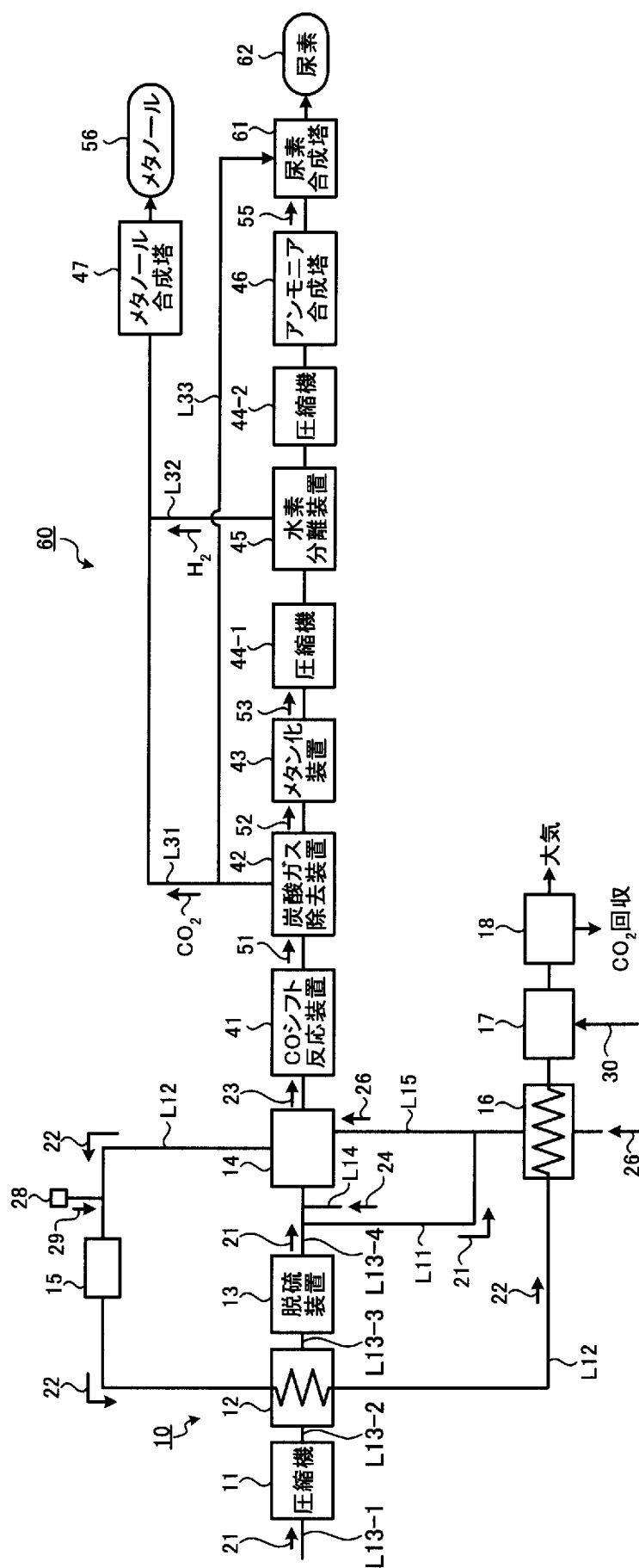
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/073374

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/20(2006.01)i, C01B31/18(2006.01)i, C01C1/04(2006.01)i

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)

C01B31/20, C01B31/18, C01C1/04

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

WPI, JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-263740 A (Toyo Engineering Corp.), 28 September 1999 (28.09.1999), paragraphs [0021] to [0028]; table 1; fig. 1 & US 6100303 A & EP 1016643 A1 & WO 1999/028281 A1 & DE 69836091 D & DE 69836091 T & BR 9806130 A & DK 1016643 T	1, 2, 4 3, 5, 6
Y	JP 2000-169411 A (JGC Corp.), 20 June 2000 (20.06.2000), fig. 1 (Family: none)	3, 5, 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
17 October, 2012 (17.10.12)

Date of mailing of the international search report
06 November, 2012 (06.11.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/073374

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-122812 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 08 May 2001 (08.05.2001), fig. 1 (Family: none)	3, 5, 6
Y	JP 6-234517 A (Toyo Engineering Corp.), 23 August 1994 (23.08.1994), paragraphs [0031] to [0043]; fig. 1 (Family: none)	5, 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/073374

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1 and 2 have no special technical feature, since the inventions are disclosed in JP 11-263740 A.

Further, a special technical feature is found in the invention of claim 3 involving all the matters to define the invention of claim 2.

Accordingly, the inventions of claims 1-3, and the invention of claim 4 which involves all the matters to define the invention of claim 3 are deemed to be a main invention group.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B31/20(2006.01)i, C01B31/18(2006.01)i, C01C1/04(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C01B31/20, C01B31/18, C01C1/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

WPI, JSTPlus(JDreamII)

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
X	JP 11-263740 A (東洋エンジニアリング株式会社) 1999.09.28, 段落【0021】～【0028】、表1、図1 & US 6100303 A & EP 1016643	1, 2, 4
Y	A1 & WO 1999/028281 A1 & DE 69836091 D & DE 69836091 T & BR 9806130 A & DK 1016643 T	3, 5, 6
Y	JP 2000-169411 A (日揮株式会社) 2000.06.20, 図1 (ファミリーなし)	3, 5, 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

1 7 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 1 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

伊藤 光貴

4 G

4 4 8 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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 請求項の番号
Y	JP 2001-122812 A (三菱重工業株式会社) 2001.05.08, 図1 (ファミリーなし)	3, 5, 6
Y	JP 6-234517 A (東洋エンジニアリング株式会社) 1994.08.23, 段落【0031】～【0043】、図1 (ファミリーなし)	5, 6

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1，2に係る発明は、JP 11-263740 Aに記載されたものであるから、特別な技術的特徴を有しない。また、請求項2に係る発明の発明特定事項をすべて含む請求項3に係る発明に、特別な技術的特徴が発見された。

したがって、請求項1～3に係る発明、及び請求項3に係る発明の発明特定事項をすべて含む請求項4に係る発明を、主発明とする。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。