

明 細 書

発明の名称：

メタネーション装置、メタネーション方法、炭化水素の直接分解装置、及び炭化水素の直接分解方法

技術分野

[0001] 本開示は、メタネーション装置、メタネーション方法、炭化水素の直接分解装置、及び炭化水素の直接分解方法に関する。

本願は、2023年12月27日に日本国特許庁に出願された特願2023-220345号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

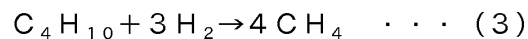
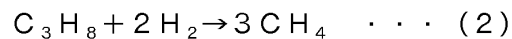
背景技術

[0002] 現状、各種エネルギーの製造は、石油や石炭、天然ガス等の化石燃料に大きく依存しているが、地球環境保全等の観点からは、化石燃料の燃焼によって放出される二酸化炭素の排出量の増加が問題視されている。2015年に合意されたパリ協定では、気候変動問題に対応するために、二酸化炭素の排出量の低減が要求されているが、火力発電所等では、化石燃料の燃焼による二酸化炭素の排出量の削減が重要な課題となっている。排出された二酸化炭素を分離・回収するプロセスが精力的に検討されている一方で、化石燃料の代替燃料を用いて、二酸化炭素を排出せずにエネルギーを製造する技術も検討されている。

[0003] そこで、化石燃料の代替燃料として、燃焼によって二酸化炭素を排出しないクリーンな燃料である水素が注目されている。水素は例えば、天然ガスに含まれるメタンを水蒸気改質することによって製造することができる。しかし、この製造方法では副生成物として一酸化炭素が生成し、一酸化炭素は最終的に酸化されて二酸化炭素として排出されてしまう。一方で、化石燃料を使用せずに水から水素を製造する方法として、水電解法や光触媒法等が検討されているが、これらの方法では多大なエネルギーを必要として経済的に問題がある。

- [0004] これに対し、炭化水素を直接分解させて水素及びカーボンを製造する方法が開発されている。炭化水素の直接分解の特徴は、二酸化炭素を排出せずに水素燃料を得られる点、並びに、副生するカーボンは固体であるため容易に固定化できるとともに、カーボンそのものを電極材料やタイヤ材料、建築材料等の幅広い用途に有効利用できる点にある。これまで、担持触媒と炭化水素ガスとを接触させることにより、炭化水素を水素とカーボンとに直接分解する方法が開発されているが、炭化水素の直接分解反応の生成物であるカーボンが触媒に付着することにより、短時間で触媒活性が低下してしまうことが問題となっていた。
- [0005] これに対し、本開示の出願人は、特許文献1に記載されるように、鉄製の複数の粒子の集合体の非担持触媒である触媒を使用して、炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する方法を開発した。この方法によれば、炭化水素の直接分解反応の生成物であるカーボンが触媒に付着しても、新たな活性点を発現させることで活性が維持されるので、この反応の活性を長く維持することができるかと考察した。
- [0006] 炭化水素の直接分解反応の原料ガスとして、例えば天然ガスを使用すると、天然ガスにはメタン以外にエタンやプロパン、ブタン等の2つ以上の炭素原子を有する飽和炭化水素（以下、「飽和炭化水素C₂＋」という）が含まれており、飽和炭化水素C₂＋はメタンに比べて反応性が高いので、メタンの直接分解反応を生じさせるための温度では、飽和炭化水素C₂＋の熱分解や重合反応等の副反応によって、例えば配管の閉塞等を生じさせることがある。飽和炭化水素C₂＋が含まれる原料ガスを炭化水素の直接分解反応の原料として使用する場合、このようなリスクを抑制するために、飽和炭化水素C₂＋を原料ガスから除去する必要がある。
- [0007] 飽和炭化水素C₂＋としてエタン、プロパン、ブタンを例にすると、下記反応式（1）～（3）のように、各飽和炭化水素C₂＋と水素とが反応して各飽和炭化水素C₂＋をメタンに転化することにより、原料ガスから除去することができる。一般的には水素と二酸化炭素とからメタンを合成すること

をメタネーションと呼ぶことが多いが、本開示では、反応式（１）～（３）のように、飽和炭化水素 C_2+ と水素とが反応することにより飽和炭化水素 C_2+ がメタンに転化される反応を「メタネーション」と定義することとする。



先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第7089235号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、メタネーションの温度条件次第で、原料ガスに含まれているメタン又は転化されたメタンの一部が水素及びカーボンに直接分解される可能性がある。そうすると、メタネーション触媒にカーボンが付着することによりメタネーション触媒が劣化し、メタネーションの活性が低下するので、原料ガスからの飽和炭化水素 C_2+ の除去性能が低下してしまうおそれがある。

[0010] 上述の事情に鑑みて、本開示の少なくとも1つの実施形態は、メタネーション用の触媒の劣化を抑制できるメタネーション装置、メタネーション方法、炭化水素の直接分解装置、及び炭化水素の直接分解方法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

[0011] 上記目的を達成するため、本開示に係るメタネーション装置は、2つ以上の炭素原子を有する飽和炭化水素 C_2+ と水素とが反応して前記飽和炭化水素 C_2+ がメタンに転化されるメタネーションにより、メタンと前記飽和炭化水素 C_2+ とを含む原料ガスから前記飽和炭化水素 C_2+ を除去するメタ

ネーション装置であって、前記メタネーション用の触媒から構成された少なくとも2つの触媒層であって、前記原料ガスと水素含有ガスとを含む混合ガスの流通方向において間隔をあけて設けられた少なくとも2つの触媒層と、前記混合ガスの流通方向において最も上流側の触媒層よりも上流側に前記水素含有ガスを供給するための水素供給ラインと、前記混合ガスの流通方向において最も上流側の触媒層よりも上流側と、前記混合ガスの流通方向において隣り合う2つの触媒層間とのそれぞれに前記原料ガスを供給するための原料ガス供給ラインと、前記混合ガスの流通方向において隣り合う2つの触媒層間に設けられ、前記隣り合う2つの触媒層のうち、前記混合ガスの流通方向において上流側の触媒層から流出した前記混合ガスを冷却する冷却器とを備える。

- [0012] また、本開示に係るメタネーション方法は、2つ以上の炭素原子を有する飽和炭化水素 C_2+ と水素とが反応して前記飽和炭化水素 C_2+ がメタンに転化されるメタネーションにより、メタンと前記飽和炭化水素 C_2+ とを含む原料ガスから前記飽和炭化水素 C_2+ を除去するメタネーション方法であって、前記メタネーション用の触媒から構成された少なくとも2つの触媒層であって、前記原料ガスと水素含有ガスとを含む混合ガスの流通方向において間隔をあけて設けられた少なくとも2つの触媒層のうち最も上流側の触媒層に前記水素含有ガスを流通させるステップと、前記混合ガスの流通方向において最も上流側の触媒層に前記原料ガスの一部を流通させるステップと、前記混合ガスの流通方向において隣り合う2つの触媒層間に前記原料ガスの残りを供給するステップと、前記隣り合う2つの触媒層のうち上流側の触媒層から流出した前記混合ガスを冷却するステップと、冷却された混合ガスと、前記混合ガスの流通方向において隣り合う2つの触媒層間に供給された前記原料ガスとを、前記隣り合う2つの触媒層のうち下流側の触媒層に流通させるステップとを含む。

発明の効果

- [0013] 本開示のメタネーション装置及びメタネーション方法によれば、各触媒層

におけるメタネーションによって、各触媒層を流通する混合ガスの温度が上昇するが、原料ガスを各触媒層に分割して供給することにより、各触媒層におけるメタネーションを穏やかにすることができ、さらに、各触媒層から流出した混合ガスを冷却することにより、混合ガスの流通方向における隣の触媒層に流入する混合ガスの温度を低下させることができる。これにより、各触媒層においてメタネーションによって混合ガスの温度が上昇しても、メタンの直接分解が生じない程度に抑制することができるので、メタネーション用の触媒にカーボンが付着することを抑制でき、その結果、メタネーション用の触媒の劣化を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本開示の一実施形態に係るメタネーション装置を備える炭化水素の直接分解装置の構成模式図である。

[図2]シミュレーション1のメタネーション装置の構成模式図である。

[図3]シミュレーション2のメタネーション装置の構成模式図である。

[図4]シミュレーション3のメタネーション装置の構成模式図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本開示の実施形態によるメタネーション装置及びメタネーション方法について、図面に基づいて説明する。以下で説明する実施形態は、本開示の一態様を示すものであり、この開示を限定するものではなく、本開示の技術的思想の範囲内で任意に変更可能である。

[0016] <本開示の一実施形態に係るメタネーション装置及び炭化水素の直接分解装置の構成>

以下の実施形態では、本開示の一実施形態に係るメタネーション装置を炭化水素の直接分解装置の一構成要件として説明するが、この形態に限定するものではなく、任意の装置の一構成要件、又は、単独の装置として使用する形態であってもよい。図1に示されるように、本開示の一実施形態に係る炭化水素の直接分解装置1は、メタネーション装置2と、反応器22とを備えている。メタネーション装置2と反応器22とは処理済ガス供給ライン5に

よって連通されている。直接分解装置 1 は、処理済ガス供給ライン 5 を流通するガス（後述する処理済ガス）の一部をサンプリングしてガスの組成を測定するためのガスクロマトグラフィー 16 を備えてもよい。

[0017] メタネーション装置 2 は筐体 10 を備え、筐体 10 の内部には、メタネーション用の触媒から構成された触媒層 11 と、冷却器 13 とが設けられている。触媒層 11 は、筐体 10 の両端間に間隔を空けて設けられた 2 つの触媒層、すなわち第 1 触媒層 11 a 及び第 2 触媒層 11 b を備えている。後述するように、筐体 10 内では、筐体 10 の一方の端部から他方の端部に向かう方向にガスが流通するが、このガスの流通方向において上流側の触媒層を第 1 触媒層 11 a とし、下流側の触媒層を第 2 触媒層 11 b とする。メタネーション用の触媒として、任意のメタネーション用の触媒を使用できるが、ニッケル、鉄、コバルト、又は貴金属元素をアルミナに担持させた担持触媒を例示することができる。触媒形状についても特に限定するものではなく、打錠性形状、リング状、押し出し状、粒状ペレット形状等、任意の形状の触媒を使用することができる。

[0018] 筐体 10 内には、第 1 触媒層 11 a と第 2 触媒層 11 b との間に空間 12 が構成され、空間 12 内には冷却器 13 が設けられている。冷却器 13 の構成は特に限定しないが、冷却器 13 は例えば、上述のガスと任意の冷媒とが熱交換することによりガスを冷却する構成を有するものであってもよい。

[0019] 図 1 の構成では、筐体 10 内に、2 つの触媒層（すなわち第 1 触媒層 11 a 及び第 2 触媒層 11 b）と、それらの間（すなわち空間 12 内）に設けられた 1 つの冷却器 13 とが設けられているが、3 つ以上の触媒層、すなわち少なくとも 2 つの触媒層が設けられる形態でもよく、3 つ以上の触媒層が設けられる構成では、上述のガスの流通方向において隣り合う 2 つの触媒層間の空間 12 のそれぞれに冷却器 13 が設けられる。

[0020] メタネーション装置 2 は、筐体 10 内に水素含有ガスを供給するための水素供給ライン 3 と、筐体 10 内に原料ガスを供給するための原料ガス供給ライン 4 とをさらに備えている。水素供給ライン 3 は、筐体 10 内における上

述のガスの流通方向において第1触媒層11aよりも上流側で筐体10に接続されている。水素供給ライン3には、筐体10内への水素含有ガスの供給量を調節するための流量調節弁14を設けてもよい。水素供給ライン3を流通する水素含有ガスは、純粋な水素ガスであってもよいし、メタネーションに寄与しない成分（希ガス、窒素、メタン等）と水素との混合ガスであってもよい。原料ガスは、メタンと2つ以上の炭素原子を有する飽和炭化水素 C_2+ （エタン、プロパン、ブタン等）とを含むガスであり、例えば、天然ガス、圧縮天然ガス（CNG）、都市ガス、液化石油ガス、ナフサ等を原料ガスとして使用することができる。したがって、筐体10内を流通する上述のガスとは、水素供給ライン3を介して筐体10内に供給された水素含有ガスと原料ガス供給ライン4を介して筐体10内に供給された原料ガスとを含む混合ガスである。

[0021] 原料ガス供給ライン4は分岐ライン4a、4bに分岐して、一方の分岐ライン4aは、筐体10内における上述の混合ガスの流通方向において第1触媒層11aよりも上流側で筐体10に接続され、他方の分岐ライン4bは、第1触媒層11a及び第2触媒層11b間で筐体10に接続されている。分岐ライン4aは、水素供給ライン3と合流しないで筐体10に接続されてもよいし、図1に示されるように、水素供給ライン3と合流してもよい。分岐ライン4bは、空間12に連通するように筐体10に接続されていればよく、分岐ライン4bを介して空間12内に流入する原料ガスが、冷却器13よりも上流側に流入するようにしてもよいし、冷却器13よりも下流側に流入するようにしてもよいし、冷却器13が設けられている領域に流入するようにしてもよい。分岐ライン4a、4bのそれぞれには、分岐ライン4a、4bを介して筐体10内へ供給される原料ガスの供給量を調節するための流量調節弁15a、15bを設けてもよい。水素供給ライン3は、原料ガス供給ライン4のように分岐ラインを備えてもよく、水素供給ライン3の分岐ラインのそれぞれは、第1触媒層11aよりも上流側と、第1触媒層11a及び第2触媒層11b間とのそれぞれで筐体10に接続されてもよい。

- [0022] 反応器 22 内には、炭化水素の直接分解反応用の触媒 20 が収容されている。反応器 22 には、反応器 22 の内部、特に触媒 20 を昇温するための加熱装置 21（例えば、スチームが流通するジャケット等）が設けられている。反応器 22 には、触媒 20 に対して、処理済ガス供給ライン 5 が反応器 22 に接続する位置とは反対側に、製品ガス流通ライン 6 が接続されている。
- [0023] 触媒 20 は特に限定しないが、例えば鉄製の複数の粒子の集合体の非担持触媒であってもよい。反応器 22 内では触媒 20 の各粒子は静置した状態でもよいし、後述する処理済ガスを上向きに噴出させることによって粒子を原料ガス中に懸濁浮遊させた状態である流動床の状態にしてもよい。炭化水素が触媒 20 によって反応するとカーボンと水素とが生成され、カーボンは触媒 20 の粒子に付着する。触媒 20 が流動床を形成する場合には、触媒 20 の粒子同士が互いに擦れ合うことで、触媒 20 の粒子に付着したカーボンは粒子から物理的に除去される。反応器 22 として例えば固定床式の反応器を使用する場合は、触媒 20 に付着したカーボンを触媒 20 から除去するために、反応器 22 の外部にカーボン除去装置を備えてもよい。
- [0024] 直接分解装置 1 は、製品ガス流通ライン 6 と水素供給ライン 3 とを連通する水素リサイクルライン 7 をさらに備えてもよい。水素リサイクルライン 7 には、開閉弁又は流量調節弁のいずれでもよい弁 8 を設けてもよい。
- [0025] <本開示の一実施形態に係るメタネーション装置の動作>
- 次に、本開示の一実施形態に係るメタネーション装置の動作（メタネーション方法）について説明する。水素供給ライン 3 を介して、第 1 触媒層 11 a よりも上流側で筐体 10 内に水素含有ガスが流入する。原料ガス供給ライン 4 を流通する原料ガスの一部が分岐ライン 4 a を介して、第 1 触媒層 11 a よりも上流側で筐体 10 内に流入する。
- [0026] 第 1 触媒層 11 a よりも上流側で筐体 10 内に流入した水素含有ガス及び原料ガスは、第 1 触媒層 11 a に流入する。第 1 触媒層 11 a 内において、メタネーション用の触媒の作用によって、原料ガス中の飽和炭化水素 C₂+ と水素含有ガス中の水素とが反応してメタンが生成され、メタンと、未反応

の飽和炭化水素 C_2+ と、未反応の水素とを含む混合ガスが第1触媒層11aから流出して、空間12に流入する。このようなメタネーションによる反応熱によって混合ガスの温度が上昇するが、原料ガス供給ライン4を流通する原料ガスの全量を第1触媒層11aよりも上流側で筐体10内に供給する場合に比べて、上述の動作では第1触媒層11aにおけるメタネーションが穏やかになる（メタネーションの反応量が少なくなる）ので、第1触媒層11aから流出する混合ガスの温度上昇を抑制することができる。

[0027] 図1に示される構成のメタネーション装置2では、触媒層11を2つに分割して原料ガスを2つに分割して供給しているが、触媒層11の分割数（すなわち原料ガスの分割数）を増やせば、第1触媒層11aを流通する原料ガスの流量が小さくなるので、第1触媒層11aにおけるメタネーションがより穏やかになり、第1触媒層11aから流出する混合ガスの温度上昇をより抑制することができる。第1触媒層11aから流出する混合ガスの温度上昇をメタンの直接分解が生じない程度に抑制できれば、第1触媒層11a内でメタンの直接分解反応が生じるのを抑制でき、第1触媒層11aを構成するメタネーション用の触媒にカーボンが付着することを抑制できるので、メタネーション用の触媒の劣化を抑制することができる。

[0028] 空間12内に流入した混合ガスは、冷却器13内を流通する冷媒と熱交換することにより冷却される。このようにして冷却された混合ガスと、分岐ライン4bを介して流入した原料ガスとが第2触媒層11bに流入する。第2触媒層11b内でも、第1触媒層11a内と同様の原理で、飽和炭化水素 C_2+ と水素とが反応してメタンが生成される。第2触媒層11bには、冷却器13によって冷却された混合ガスが流入するので、このようなメタネーションによって第2触媒層11b内の混合ガスの温度が上昇しても、混合ガスの温度をメタンの直接分解が生じない程度の温度に抑制することができる。その結果、第2触媒層11b内でもメタンの直接分解反応が生じるのを抑制でき、第2触媒層11bを構成するメタネーション用の触媒にカーボンが付着することを抑制できるので、メタネーション用の触媒の劣化を抑制するこ

とができる。

[0029] このようなメタネーション方法によれば、第1触媒層11a及び第2触媒層11bのそれぞれにおけるメタネーションによって、第1触媒層11a及び第2触媒層11bのそれぞれを流通する混合ガスの温度が上昇するが、原料ガスを第1触媒層11a及び第2触媒層11bのそれぞれに分割して供給することにより、第1触媒層11a及び第2触媒層11bのそれぞれにおけるメタネーションを穏やかにすることができる。さらに、第1触媒層11aから流出した混合ガスを冷却することにより、混合ガスの流通方向における隣の第2触媒層11bに流入する混合ガスの温度を低下させることができる。これにより、第1触媒層11a及び第2触媒層11bのそれぞれにおいてメタネーションによって混合ガスの温度が上昇しても、メタンの直接分解が生じない程度に抑制することができるので、メタネーション用の触媒にカーボンが付着することを抑制でき、その結果、メタネーション用の触媒の劣化を抑制することができる。

[0030] このようなメタネーション方法では、原料ガスが分岐ライン4a, 4bを介して分割して供給されているので、第1触媒層11aを流通する混合ガスの流量よりも、第2触媒層11bを流通する混合ガスの流量の方が大きくなる。このため、第1触媒層11aを構成する触媒の量よりも、第2触媒層11bを構成する触媒の量を多くすることが好ましい。これにより、第1触媒層11a及び第2触媒層11bのそれぞれの触媒量を、第1触媒層11a及び第2触媒層11bのそれぞれを流通する混合ガスの量に応じた適切な量にできるので、第1触媒層11a及び第2触媒層11bのそれぞれにおけるメタネーションを適切な条件で行うことができる。尚、触媒層11が3つ以上の触媒層から構成されている場合には、混合ガスの流通方向において下流側の触媒層ほど、各触媒層を構成する触媒の量を多くする構成とすればよい。

[0031] このようなメタネーション方法において、水素含有ガスにメタネーションに寄与しない成分が含まれている場合には、水素含有ガスが水素のみを含む場合に比べて、各触媒層内での水素及び飽和炭化水素C₂ +の濃度が低くな

ることから、各触媒層内においてメタネーション時に発生する熱による混合ガスの温度上昇が抑制されるので、各触媒層におけるメタネーションを穏やかにすることができる。この結果、各触媒層における混合ガスの温度上昇を、メタンの直接分解が生じない程度に抑制することができるので、メタネーション用の触媒にカーボンが付着することを抑制でき、メタネーション用の触媒の劣化を抑制することができる。

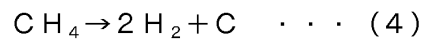
[0032] このようなメタネーション方法では、混合ガス中において飽和炭化水素C₂+に対する水素の濃度比が1以上となるように水素含有ガスの供給量を調節することが好ましい。飽和炭化水素C₂+のうち、最も炭素数の少ないエタンをメタンに変換するためには、エタン1分子につき水素1分子が必要となる。このため、このような条件に調節することにより、化学量論的に、原料ガス中の飽和炭化水素C₂+をメタンに変換することができる。

[0033] ガスクロマトグラフィー16及び流量調節弁14が設けられた構成では、ガスクロマトグラフィー16の測定結果から、メタネーション装置2におけるメタネーションの活性の低下を検出することができ、メタネーションの活性の低下を検出した場合に、流量調節弁14によって水素含有ガスの供給量を増加することができる。水素含有ガスの供給量を増加すると、混合ガス中の水素の濃度が上昇する。そうすると、メタネーション用の触媒に付着したカーボンや重合反応物等と水素とが反応しやすくなるので、付着したカーボンや重合反応物等をメタン等のガスに転化させ、触媒から付着物を除去することができる。すなわち、飽和炭化水素C₂+の熱分解や重合反応等の副反応で生成した生成物によってメタネーション用触媒が劣化するのを抑制でき、又は、劣化した触媒を再生することができる。

[0034] 原料ガス中に硫黄分が含まれていると、メタネーション用の触媒が硫黄分によって劣化するおそれがある。このため、原料ガス供給ライン4に脱硫装置を設けることで、原料ガスが筐体10内に流入する前に、原料ガスから硫黄分を除去することが好ましい。

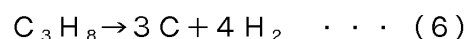
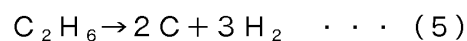
[0035] <本開示の一実施形態に係る炭化水素の直接分解装置の動作>

次に、本開示の一実施形態に係る炭化水素の直接分解装置の動作（炭化水素の直接分解方法）について説明する。第2触媒層11bから流出した混合ガスは、筐体10から流出し、処理済ガスとして処理済ガス供給ライン5を流通して、反応器22に流入する。反応器22内に流入した処理済ガスは、触媒20と接触しながら触媒20を通過する。この際、処理済ガス中の炭化水素は水素とカーボンに直接分解される。この直接分解反応における炭化水素としてメタンを例にすると、下記反応式（4）で表される反応が反応器22内で生じる。



[0036] 直接分解方法によって生成したカーボンは触媒20に付着し、生成した水素は、未反応の炭化水素とともに製品ガスとして反応器22から流出し、製品ガス流通ライン6を流通する。カーボンの回収は、反応器22への処理済ガスの供給を停止した後に、反応器22から触媒20を回収し、必要であれば触媒20に付着したカーボンをカーボン除去装置によって除去することによって行うことができる。水素の回収は、製品ガス流通ライン6を流通する反応ガスを回収することによって行われる。製品ガス流通ライン6に水素精製装置を設けることにより、水素を精製することができる。この場合、炭化水素の転化率が低い場合には処理済ガス中の水素濃度が低くなるが、水素精製装置によって最終製品としての水素の濃度を高めることができる。

[0037] 炭化水素としてメタンの他に、エタンやプロパン等のような飽和炭化水素C₂+が処理済ガス含まれていると、例えばエタンやプロパンも下記反応式（5）及び（6）のように水素とカーボンに直接分解されるが、メタンの直接分解反応を生じさせるための温度（好ましくは600℃～900℃）では、飽和炭化水素C₂+の熱分解と、それに伴う重合反応（タール生成）等の副反応も生じることがあり、このような副反応によって、例えば配管の閉塞等を生じさせることがある。



[0038] しかしながら、本開示の一実施形態に係る炭化水素の直接分解方法では、メタネーション装置2において、原料ガスから飽和炭化水素C₂ +の少なくとも一部がメタンに転化されることにより除去された処理済ガスを直接分解反応の原料ガスとして使用している。すなわち、メタネーション装置2に供給される当初の原料ガスに比べて、直接分解反応の原料ガスとして使用される処理済ガス中の飽和炭化水素C₂ +の濃度が低くなっている。このため、メタネーション装置2に供給される当初の原料ガスを直接分解反応の原料ガスとして使用する場合に比べて、本開示の一実施形態に係る炭化水素の直接分解方法では、飽和炭化水素C₂ +の熱分解に伴う重合反応（タール生成）等の副反応を抑えることができるので、配管の閉塞等が生じるおそれを低減することができる。

[0039] 水素リサイクルライン7が設けられている場合には、製品ガスの少なくとも一部が水素供給ライン3に供給されるので、水素供給ライン3を流通する水素含有ガスが製品ガスと共に第1触媒層11aよりも上流側で筐体10内に流入する。すなわち、製品ガスの少なくとも一部を水素含有ガスの少なくとも一部として使用することができる。これにより、直接分解装置1に供給される水素の量を低下することができるので、直接分解装置1の運転コストを低下することができる。

[0040] 水素リサイクルライン7に開閉弁である弁8が設けられている場合には、弁8を閉じることにより、製品ガスを水素含有ガスの少なくとも一部として使用せずに、製品ガスの全量を、図示しない貯蔵部又は水素消費設備に移送することができる。弁8が流量調節弁である場合には、水素含有ガスの少なくとも一部として使用する製品ガスの量を調節することができる。

[0041] <本開示のメタネーション方法の作用効果を検証するためのシミュレーション>

次に、本開示のメタネーション方法の作用効果を検証するために行ったシミュレーションを説明する。本開示の発明者らの検討によれば、上述のメタネーションの好適な温度範囲は250℃～360℃である一方、メタンの直

接分解反応の好適な温度範囲は、上述したように600℃～900℃である。このため、本開示のメタネーション方法において、各触媒層から流出する混合ガスの温度を360℃以下に制御できれば、上述の作用効果を適切に奏することができると考えられる。

[0042] (シミュレーション1)

図2に示されるように、触媒層Ⅰ～Ⅴの5つの触媒層が筐体内に設けられ、各触媒層に原料ガスが分割されて(1)～(5)のように供給されるとともに最も上流側の触媒層Ⅰの上流側に水素ガスが供給されるように構成されたメタネーション装置でのシミュレーションを行った。原料ガスの組成を、メタン89vol%、エタン6vol%、プロパン4vol%、ブタン1vol%とした。このような原料ガス中の飽和炭化水素C2+ (エタン、プロパン、ブタン) が触媒層Ⅰ～Ⅴの全体でメタネーションによってメタンに変換された場合の断熱上昇温度は約180℃となる。シミュレーション1では、飽和炭化水素C2+の濃度に対する水素の濃度の比率を1.5とした上で、触媒層Ⅰ～Ⅴのそれぞれにおける断熱上昇温度が60℃となるような、各触媒層へ流入する各ガスの条件を算出した。その際、隣り合う触媒層間で、上記メタネーションの際の発熱により温度が上昇した混合ガスが冷却器で冷媒と熱交換することにより冷却されて、温度が60℃低下するものとする。その結果を下記表1に示す。

[0043] [表1]

各ガスが 流入する 触媒層	混合ガスの流量 [Nm ³ /hr]	水素の流量 [Nm ³ /hr]	炭化水素の流量[Nm ³ /hr]			飽和炭化水素C2+ の含有量 [vol%]	温度上昇 [℃]
			メタン	飽和炭化水素 C2+	合計		
Ⅰ	393	283	108	12	110	3.0	60
Ⅱ	543	259	134	16	150	3.0	60
Ⅲ	753	227	187	23	210	3.0	60
Ⅳ	1043	181	258	32	290	3.1	60
Ⅴ	1439	95	351	43	394	3.0	60
全体	1439	283	1028	128	1156	8.9	180

[0044] 表1によれば、原料ガス(1)～(5)のそれぞれの供給量を、(1)110Nm³/hr、(2)150Nm³/hr、(3)210Nm³/hr、(4)290Nm³/hr、(5)394Nm³/hrとすることで、各触媒層から流出する混合ガスの温度を360℃以下に制御できる。

[0045] (シミュレーション2)

図3に示されるように、触媒層Ⅰ及びⅡの2つの触媒層が筐体内に設けられ、各触媒層に原料ガスが分割して(1)及び(2)のように供給されるとともに最も上流側の触媒層Ⅰの上流側に水素ガスが供給されるように構成されたメタネーション装置でのシミュレーションを行った。尚、シミュレーション2では、メタネーションに寄与しない成分が水素含有ガスに含まれている場合を想定して、触媒層Ⅰの上流側に供給される水素ガスに1121Nm³/hrの流量のメタンが供給されているものとする。シミュレーション1と同じ組成の原料ガス中の飽和炭化水素C₂+が触媒層Ⅰ及びⅡの全体でメタネーションによってメタンに変換された場合の断熱上昇温度は、シミュレーション2では約100℃となる。シミュレーション2でも、シミュレーション1と同様に、飽和炭化水素C₂+の濃度に対する水素の濃度の比率を1.5とした上で、触媒層Ⅰ及びⅡのそれぞれにおける断熱上昇温度が60℃となるような、各触媒層へ流入する各ガスの条件を算出した。その際、触媒層Ⅰ及びⅡ間で、原料ガスと水素ガスとの混合ガスが冷却器で冷媒と熱交換することにより冷却されて、温度が60℃低下するものとする。その結果を下記表2に示す。尚、表2における水素の供給量は、メタンの供給量を除いた流量である。

[0046] [表2]

各ガスが 流入する 触媒層	混合ガスの流量 [Nm ³ /hr]	水素の流量 [Nm ³ /hr]	炭化水素の流量[Nm ³ /hr]			飽和炭化水素C ₂ + の含有量 [vol%]	温度上昇 [℃]
			メタン	飽和炭化水素 C ₂ +	合計		
Ⅰ	2070	283	413	51	463	3.0	60
Ⅱ	2560	259	616	77	693	2.9	60
全体	2560	283	1156	128	1156	5.0	100

[0047] 表2によれば、原料ガス(1)及び(2)のそれぞれの供給量を、(1)463Nm³/hr、(2)693Nm³/hrとすることで、各触媒層から流出する混合ガスの温度を360℃以下に制御できる。

[0048] (シミュレーション3)

図4に示されるように、触媒層Ⅰ～Ⅲの3つの触媒層が筐体内に設けられ、各触媒層に原料ガスが分割して(1)～(3)のように供給されると

ともに最も上流側の触媒層Ⅰの上流側に水素ガスが供給されるように構成されたメタネーション装置でのシミュレーションを行った。尚、シミュレーション3でもシミュレーション2と同様に、メタネーションに寄与しない成分が水素含有ガスに含まれている場合を想定して、触媒層Ⅰの上流側に供給される水素ガスに720Nm³/hrの流量のメタンが供給されているものとする。シミュレーション1と同じ組成の原料ガス中の飽和炭化水素C₂+が触媒層Ⅰ～Ⅲの全体でメタネーションによってメタンに変換された場合の断熱上昇温度は、シミュレーション2では約120℃となる。シミュレーション3では、飽和炭化水素C₂+の濃度に対する水素の濃度の比率を1.5とした上で、触媒層Ⅰ～Ⅲのそれぞれにおける断熱上昇温度が60℃以下となるような、各触媒層へ流入する各ガスの条件を算出した。その際、隣り合う触媒層間で、原料ガスと水素ガスとの混合ガスが冷却器で冷媒と熱交換することにより冷却されて、温度が60℃低下するものとする。その結果を下記表3に示す。尚、表3における水素の供給量は、メタンの供給量を除いた流量である。

[0049] [表3]

各ガスが 流入する 触媒層	混合ガスの流量 [Nm ³ /hr]	水素の流量 [Nm ³ /hr]	炭化水素の流量[Nm ³ /hr]			飽和炭化水素C ₂ + の含有量 [vol%]	温度上昇 [℃]
			メタン	飽和炭化水素 C ₂ +	合計		
Ⅰ	1259	283	226	28	254	2.2	45
Ⅱ	1648	255	347	43	391	2.6	52
Ⅲ	2159	212	453	56	509	2.6	52
全体	2159	283	1028	128	1156	5.9	120

[0050] 表3によれば、原料ガス（1）～（3）のそれぞれの供給量を、（1）254Nm³/hr、（2）391Nm³/hr、（3）509Nm³/hrとすることで、各触媒層から流出する混合ガスの温度を360℃以下に制御できる。

[0051] シミュレーション1～3から、メタネーション用の触媒から構成された触媒層を複数の層に分割し、各触媒層に原料ガスを分割して供給し、各触媒層から流出した混合ガスを冷却器で冷却することにより、各触媒層においてメタネーションによって混合ガスの温度が上昇しても、メタンの直接分解が生

じない程度に抑制することができる。

[0052] 上記各実施形態に記載の内容は、例えば以下のように把握される。

[0053] [1] 一の態様に係るメタネーション装置は、

2つ以上の炭素原子を有する飽和炭化水素C₂+と水素とが反応して前記飽和炭化水素C₂+がメタンに転化されるメタネーションにより、メタンと前記飽和炭化水素C₂+とを含む原料ガスから前記飽和炭化水素C₂+を除去するメタネーション装置(2)であって、

前記メタネーション用の触媒から構成された少なくとも2つの触媒層(11a, 11b)であって、前記原料ガスと水素含有ガスとを含む混合ガスの流通方向において間隔をあけて設けられた少なくとも2つの触媒層(11a, 11b)と、

前記混合ガスの流通方向において最も上流側の触媒層(11a)よりも上流側に前記水素含有ガスを供給するための水素供給ライン(3)と、

前記混合ガスの流通方向において最も上流側の触媒層(11a)よりも上流側と、前記混合ガスの流通方向において隣り合う2つの触媒層(11a, 11b)間とのそれぞれに前記原料ガスを供給するための原料ガス供給ライン(4)と、

前記混合ガスの流通方向において隣り合う2つの触媒層(11a, 11b)間に設けられ、前記隣り合う2つの触媒層(11a, 11b)のうち、前記混合ガスの流通方向において上流側の触媒層(11a)から流出した前記混合ガスを冷却する冷却器(13)とを備える。

[0054] 本開示のメタネーション装置によれば、各触媒層におけるメタネーションによって、各触媒層を流通する混合ガスの温度が上昇するが、原料ガスを各触媒層に分割して供給することにより、各触媒層におけるメタネーションを穏やかにすることができ、さらに、各触媒層から流出した混合ガスを冷却することにより、混合ガスの流通方向における隣の触媒層に流入する混合ガスの温度を低下させることができる。これにより、各触媒層においてメタネー

ションによって混合ガスの温度が上昇しても、メタンの直接分解が生じない程度に抑制することができるので、メタネーション用の触媒にカーボンが付着することを抑制でき、その結果、メタネーション用の触媒の劣化を抑制することができる。

[0055] [2] 別の態様に係るメタネーション装置は、[1]のメタネーション装置であって、

前記少なくとも2つの触媒層(11a, 11b)のそれぞれを構成する触媒の量は、前記混合ガスの流通方向において下流側の触媒層(11b)ほど多くなっている。

[0056] 上記[1]の構成によれば、原料ガスを各触媒層に分割して供給することにより、下流側の触媒層ほど流通する混合ガスの量が多くなる。このため、上記構成によれば、各触媒層の触媒の量を、各触媒層を流通する混合ガスの量に応じた適切な量にできるので、各触媒層におけるメタネーションを適切な条件で行うことができる。

[0057] [3] さらに別の態様に係るメタネーション装置は、[1]または[2]のメタネーション装置であって、

前記触媒は、ニッケル、鉄、コバルト、又は気金属元素をアルミナに担持させた担持触媒である。

[0058] このような構成によれば、各触媒層においてメタネーションを適切に行うことができる。

[0059] [4] 一の態様に係る炭化水素の直接分解装置は、

[1]～[3]のいずれかのメタネーション装置と、

炭化水素の直接分解反応用の触媒(20)が収容された反応器(22)と

、

前記メタネーション装置(2)から流出したガスである処理済ガスを前記反応器(22)に供給するための処理済ガス供給ライン(5)とを備える。

[0060] 本開示の炭化水素の直接分解装置によれば、原料ガスに比べて処理済ガス

中の飽和炭化水素C₂ +の含有量が低下するので、飽和炭化水素C₂ +の熱分解や重合反応等の副反応に起因するリスクを抑制することができる。

[0061] [5] 別の態様に係る炭化水素の直接分解装置は、[4]の炭化水素の直接分解装置であって、

前記反応器(22)において炭化水素が直接分解することにより生成した水素を含む製品ガスが前記反応器から流出後に流通する製品ガス流通ライン(6)と、

製品ガス流通ライン(6)と前記水素供給ライン(3)とを連通する水素リサイクルライン(7)とを備える。

[0062] このような構成によれば、製品ガス中の水素の少なくとも一部を、メタネーション装置に供給する水素の少なくとも一部として使用するので、直接分解装置に供給される水素の量を低下することができ、その結果、炭化水素の直接分解装置の運転コストを低下することができる。

[0063] [6] 一の態様に係るメタネーション方法は、

2つ以上の炭素原子を有する飽和炭化水素C₂ +と水素とが反応して前記飽和炭化水素C₂ +がメタンに転化されるメタネーションにより、メタンと前記飽和炭化水素C₂ +とを含む原料ガスから前記飽和炭化水素C₂ +を除去するメタネーション方法であって、

前記メタネーション用の触媒から構成された少なくとも2つの触媒層(11a, 11b)であって、前記原料ガスと水素含有ガスとを含む混合ガスの流通方向において間隔をあけて設けられた少なくとも2つの触媒層(11a, 11b)のうち最も上流側の触媒層(11a)に前記水素含有ガスを流通させるステップと、

前記混合ガスの流通方向において最も上流側の触媒層(11a)に前記原料ガスの一部を流通させるステップと、

前記混合ガスの流通方向において隣り合う2つの触媒層(11a, 11b)間に前記原料ガスの残りを供給するステップと、

前記隣り合う2つの触媒層(11a, 11b)のうち上流側の触媒層(11a)から流出した前記混合ガスを冷却するステップと、

冷却された混合ガスと、前記混合ガスの流通方向において隣り合う2つの触媒層(11a, 11b)間に供給された前記原料ガスとを、前記隣り合う2つの触媒層(11a, 11b)のうち下流側の触媒層(11b)に流通させるステップと

を含む。

[0064] 本開示のメタネーション方法によれば、各触媒層におけるメタネーションによって、各触媒層を流通する混合ガスの温度が上昇するが、原料ガスを各触媒層に分割して供給することにより、各触媒層におけるメタネーションを穏やかにすることができ、さらに、各触媒層から流出した混合ガスを冷却することにより、混合ガスの流通方向における隣の触媒層に流入する混合ガスの温度を低下させることができる。これにより、各触媒層においてメタネーションによって混合ガスの温度が上昇しても、メタンの直接分解が生じない程度に抑制することができるので、メタネーション用の触媒にカーボンが付着することを抑制でき、その結果、メタネーション用の触媒の劣化を抑制することができる。

[0065] [7] 別の態様に係るメタネーション方法は、[6]のメタネーション方法であって、

前記混合ガス中において前記飽和炭化水素C₂+に対する水素の濃度比が1以上となるように前記水素含有ガスの供給量を調節する。

[0066] 飽和炭化水素C₂+のうち、最も炭素数の少ないエタンをメタンに変換するためには、エタン1分子につき水素1分子が必要となる。このため、このような方法によれば、化学量論的に、原料ガス中の飽和炭化水素C₂+をメタンに変換することができる。

[0067] [8] さらに別の態様に係るメタネーション方法は、[6]または[7]のメタネーション方法であって、

前記水素含有ガスは、前記メタネーションに寄与しない成分と水素とを含

む。

[0068] このような方法によれば、水素のみを供給した場合に比べて各触媒層内の水素及び飽和炭化水素C₂ +の濃度が低くなることから、各触媒層内においてメタネーション時に発生する熱による混合ガスの温度上昇が抑制されるので、各触媒層におけるメタネーションを穏やかにすることができる。この結果、各触媒層における混合ガスの温度上昇を、メタンの直接分解が生じない程度に抑制することができるので、メタネーション用の触媒にカーボンが付着することを抑制でき、メタネーション用の触媒の劣化を抑制することができる。

[0069] [9] さらに別の態様に係るメタネーション方法は、[6]～[8]のいずれかのメタネーション方法であって、

前記メタネーションの活性の低下を検出するステップと、

前記活性の低下を検出した場合に、前記水素含有ガスの供給量を増加するステップと

を含む。

[0070] このような方法によれば、飽和炭化水素C₂ +の熱分解や重合反応等の副反応で生成した生成物によってメタネーション用触媒が劣化するのを抑制でき、又は、劣化した触媒を再生することができる。

[0071] [10] さらに別の態様に係るメタネーション方法は、[6]～[9]のいずれかのメタネーション方法であって、

前記原料ガスは、天然ガス、圧縮天然ガス、都市ガス、液化石油ガス、又はナフサである。

[0072] このような方法によれば、原料ガスを別途調製することなく、一般的に入手可能な炭化水素ガスを原料ガスとして使用することができる。

[0073] [11] 一の態様に係る炭化水素の直接分解方法は、

[6]～[10]のいずれかのメタネーション方法によって、前記原料ガス中の前記飽和炭化水素C₂ +をメタンに転化するステップと、

前記飽和炭化水素C₂ +をメタンに転化した後のガスである処理済ガスを

炭化水素の直接分解反応用の触媒（20）に接触させることによって、前記処理済ガス中のメタンを水素とカーボンとに直接分解するステップとを含む。

[0074] 本開示の炭化水素の直接分解方法によれば、原料ガスに比べて処理済ガス中の飽和炭化水素C₂＋の含有量が低下するので、飽和炭化水素C₂＋の熱分解や重合反応等の副反応に起因するリスクを抑制することができる。

[0075] [12] 別の態様に係る炭化水素の直接分解方法は、[11]の炭化水素の直接分解方法であって、

前記処理済ガス中のメタンを水素とカーボンとに直接分解することにより生成した水素を含む製品ガスの少なくとも一部を、前記混合ガスの流通方向において間隔をあけて設けられた少なくとも2つの触媒層（11a, 11b）のうち最も上流側の触媒層（11a）に供給する前記水素含有ガスの少なくとも一部として使用する。

[0076] このような方法によれば、製品ガス中の水素の少なくとも一部を、メタネーション方法で使用する水素の少なくとも一部とするので、メタネーション方法で使用する水素の量を低下することができ、その結果、炭化水素の直接分解装置の運転コストを低下することができる。

符号の説明

- [0077]
- 1 直接分解装置
 - 2 メタネーション装置
 - 3 水素供給ライン
 - 4 原料ガス供給ライン
 - 5 処理済ガス供給ライン
 - 6 製品ガス流通ライン
 - 7 水素リサイクルライン
 - 11a 第1触媒層（触媒層）
 - 11b 第2触媒層（触媒層）
 - 13 冷却器

2 0 触媒

2 2 反応器

請求の範囲

- [請求項1] 2つ以上の炭素原子を有する飽和炭化水素と水素とが反応して前記飽和炭化水素がメタンに転化されるメタネーションにより、メタンと前記飽和炭化水素とを含む原料ガスから前記飽和炭化水素を除去するメタネーション装置であって、
- 前記メタネーション用の触媒から構成された少なくとも2つの触媒層であって、前記原料ガスと水素含有ガスとを含む混合ガスの流通方向において間隔をあけて設けられた少なくとも2つの触媒層と、
- 前記混合ガスの流通方向において最も上流側の触媒層よりも上流側に前記水素含有ガスを供給するための水素供給ラインと、
- 前記混合ガスの流通方向において最も上流側の触媒層よりも上流側と、前記混合ガスの流通方向において隣り合う2つの触媒層間とのそれぞれに前記原料ガスを供給するための原料ガス供給ラインと、
- 前記混合ガスの流通方向において隣り合う2つの触媒層間に設けられ、前記隣り合う2つの触媒層のうち、前記混合ガスの流通方向において上流側の触媒層から流出した前記混合ガスを冷却する冷却器とを備えるメタネーション装置。
- [請求項2] 前記少なくとも2つの触媒層のそれぞれを構成する触媒の量は、前記混合ガスの流通方向において下流側の触媒層ほど多くなっている、請求項1に記載のメタネーション装置。
- [請求項3] 前記触媒は、ニッケル、鉄、コバルト、又は貴金属元素をアルミナに担持させた担持触媒である、請求項1または2に記載のメタネーション装置。
- [請求項4] 請求項1または2に記載のメタネーション装置と、
- 炭化水素の直接分解反応用の触媒が収容された反応器と、
- 前記メタネーション装置から流出したガスである処理済ガスを前記反応器に供給するための処理済ガス供給ラインと
- を備える炭化水素の直接分解装置。

- [請求項5] 前記反応器において炭化水素が直接分解することにより生成した水素を含む製品ガスが前記反応器から流出後に流通する製品ガス流通ラインと、
- 製品ガス流通ラインと前記水素供給ラインとを連通する水素リサイクルラインと
- を備える、請求項4に記載の炭化水素の直接分解装置。
- [請求項6] 2つ以上の炭素原子を有する飽和炭化水素と水素とが反応して前記飽和炭化水素がメタンに転化されるメタネーションにより、メタンと前記飽和炭化水素とを含む原料ガスから前記飽和炭化水素を除去するメタネーション方法であって、
- 前記メタネーション用の触媒から構成された少なくとも2つの触媒層であって、前記原料ガスと水素含有ガスとを含む混合ガスの流通方向において間隔をあけて設けられた少なくとも2つの触媒層のうち最も上流側の触媒層に前記水素含有ガスを流通させるステップと、
- 前記混合ガスの流通方向において最も上流側の触媒層に前記原料ガスの一部を流通させるステップと、
- 前記混合ガスの流通方向において隣り合う2つの触媒層間に前記原料ガスの残りを供給するステップと、
- 前記隣り合う2つの触媒層のうち上流側の触媒層から流出した前記混合ガスを冷却するステップと、
- 冷却された混合ガスと、前記混合ガスの流通方向において隣り合う2つの触媒層間に供給された前記原料ガスとを、前記隣り合う2つの触媒層のうち下流側の触媒層に流通させるステップと
- を含むメタネーション方法。
- [請求項7] 前記混合ガス中において前記飽和炭化水素に対する水素の濃度比が1以上となるように前記水素含有ガスの供給量を調節する、請求項6に記載のメタネーション方法。
- [請求項8] 前記水素含有ガスは、前記メタネーションに寄与しない成分と水素

とを含む、請求項6または7に記載のメタネーション方法。

- [請求項9] 前記メタネーションの活性の低下を検出するステップと、
前記活性の低下を検出した場合に、前記水素含有ガスの供給量を増加するステップと
を含む、請求項6または7に記載のメタネーション方法。

- [請求項10] 前記原料ガスは、天然ガス、圧縮天然ガス、都市ガス、液化石油ガス、又はナフサである、請求項6または7に記載のメタネーション方法。

- [請求項11] 請求項6または7に記載のメタネーション方法によって、前記原料ガス中の前記飽和炭化水素をメタンに転化するステップと、
前記飽和炭化水素をメタンに転化した後のガスである処理済ガスを炭化水素の直接分解反応用の触媒に接触させることによって、前記処理済ガス中のメタンを水素とカーボンとに直接分解するステップと
を含む炭化水素の直接分解方法。

- [請求項12] 前記処理済ガス中のメタンを水素とカーボンとに直接分解することにより生成した水素を含む製品ガスの少なくとも一部を、前記混合ガスの流通方向において間隔をあけて設けられた少なくとも2つの触媒層のうち最も上流側の触媒層に供給する前記水素含有ガスの少なくとも一部として使用する、請求項11に記載の炭化水素の直接分解方法。