

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B1)

(11)特許番号  
特許第7089235号  
(P7089235)

(45)発行日 令和4年6月22日(2022.6.22)

(24)登録日 令和4年6月14日(2022.6.14)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 B	3/26 (2006.01)	C 0 1 B	3/26	
B 0 1 J	35/10 (2006.01)	B 0 1 J	35/10	3 0 1 A
B 0 1 J	23/745 (2006.01)	B 0 1 J	23/745	M
C 0 1 B	32/05 (2017.01)	C 0 1 B	32/05	
B 0 1 J	38/00 (2006.01)	B 0 1 J	38/00	A

請求項の数 11 (全26頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-153622(P2021-153622)

(22)出願日 令和3年9月21日(2021.9.21)

審査請求日 令和3年12月27日(2021.12.27)

(31)優先権主張番号 特願2020-218453(P2020-218453)

(32)優先日 令和2年12月28日(2020.12.28)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者 000006208

三菱重工業株式会社  
東京都千代田区丸の内三丁目2番3号

(74)代理人 110000785

誠真 I P 特許業務法人

(72)発明者

清澤 正志  
神奈川県横浜市西区みなとみらい三丁目  
3番1号 三菱パワー株式会社内

(72)発明者

野島 繁  
東京都千代田区丸の内三丁目2番3号  
三菱重工業株式会社内

(72)発明者

田中 敦  
東京都千代田区丸の内三丁目2番3号  
三菱重工業株式会社内

(72)発明者

岩本 和大

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭化水素の直接分解装置及び直接分解方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する炭化水素の直接分解装置であって、鉄の純度が86%以上の金属製の複数の粒子の集合体の非担持触媒である触媒が収容された反応器を備え、

前記反応器は、炭化水素を含む原料ガスが供給されるように構成され、

前記複数の粒子の粒径の範囲は2 μm ~ 3 mmの範囲であり、前記複数の粒子を構成する鉄の結晶子サイズは2 nm以上60 nm未満である、炭化水素の直接分解装置。

【請求項2】

BET法による前記複数の粒子の比表面積は0.1 m<sup>2</sup>/g以上10 m<sup>2</sup>/g以下、又は、水銀圧入法による前記複数の粒子の細孔比表面積は0.01 m<sup>2</sup>/g以上1 m<sup>2</sup>/g以下である、請求項1に記載の炭化水素の直接分解装置。

【請求項3】

前記複数の粒子の細孔容積は0.01 cc/g以上1 cc/g以下である、請求項1または2に記載の炭化水素の直接分解装置。

【請求項4】

炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する反応は600 ~ 900 の温度範囲で行われる、請求項1 ~ 3のいずれか一項に記載の炭化水素の直接分解装置。

【請求項5】

前記原料ガスにおける炭化水素の分圧は0.025 MPa ~ 0.1 MPaである、請求項

1 ~ 4のいずれか一項に記載の炭化水素の直接分解装置。

【請求項 6】

前記触媒に付着したカーボンを前記触媒から除去するカーボン除去装置をさらに備える、請求項 1 ~ 5のいずれか一項に記載の炭化水素の直接分解装置。

【請求項 7】

前記カーボン除去装置は、前記反応器に収容された前記触媒を流動床にする流動床形成装置である、請求項 6に記載の炭化水素の直接分解装置。

【請求項 8】

前記カーボン除去装置は、

前記反応器内の前記触媒の一部を再生する触媒再生装置と、

前記反応器から前記触媒再生装置へ前記触媒を供給するための触媒供給ラインと、

前記触媒再生装置から前記反応器へ前記触媒を戻すための触媒戻りラインと

を備える、請求項 6または 7に記載の炭化水素の直接分解装置。

【請求項 9】

水素を含む反応ガスが前記反応器から流出後に流通する反応ガス流通ラインと、

前記反応ガス流通ラインに設けられ、前記反応ガスからカーボンを分離する固気分離装置とをさらに備える、請求項 1 ~ 8のいずれか一項に記載の炭化水素の直接分解装置。

【請求項 10】

炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する炭化水素の直接分解方法であって、

炭化水素を含む原料ガスを、鉄の純度が 86%以上の金属製の複数の粒子の集合体の非担持触媒である触媒に供給するステップを含む、

前記複数の粒子の粒径の範囲は 2 μm ~ 3 mmの範囲であり、前記複数の粒子を構成する鉄の結晶子サイズは 2 nm以上 60 nm未満である、炭化水素の直接分解方法。

【請求項 11】

前記触媒に付着したカーボンを前記触媒から除去するステップをさらに含む、請求項 10に記載の炭化水素の直接分解方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、炭化水素の直接分解装置及び直接分解方法に関する。

【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、メタン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。メタン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、

10

20

30

40

50

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。特許文献 1 には、触媒成分である鉄を担体に担持した担持触媒を使用して、水素又は二酸化炭素の少なくとも一方の共存下で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記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特許第4697941号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献 1 には、炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する反応の活性が 1 時間以内に急降下する結果が開示されており、この反応の活性維持が課題となっている。このような急激な活性の低下が生じるのは、生成したカーボンが触媒の活性点を覆ってしまう触媒劣化が原因と考えられる。これに対し、本開示の発明者らは、鉄を担体に担持した担持触媒ではなく、鉄製の粒子からなる触媒を使用することにより、この反応の活性を大幅に長く維持できることを見出した。特許文献 1 には、担持触媒の代わりに鉄の単体からなる触媒を使用してもよいことが記載されているが、担持触媒を用いた検討しか具体的には記載されておらず、鉄製の粒子からなる触媒を使用すればこの反応の活性を長く維持できることを、特許文献 1 の特許権者は気づいていない。

20

【0007】

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、炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する反応の活性を長く維持することのできる炭化水素の直接分解装置及び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】

【0008】

上記目的を達成するため、本開示に係る炭化水素の直接分解装置は、炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する炭化水素の直接分解装置であって、鉄の純度が 86% 以上の金属製の複数の粒子の集合体の非担持触媒である触媒が収容された反応器を備え、前記反応器は、炭化水素を含む原料ガスが供給されるように構成され、前記複数の粒子の粒径の範囲は 2 μm ~ 3 mm の範囲であり、前記複数の粒子を構成する鉄の結晶子サイズは 2 nm 以上 60 nm 未満である。

30

【0009】

上記目的を達成するため、本開示に係る炭化水素の直接分解方法は、炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する炭化水素の直接分解方法であって、炭化水素を含む原料ガスを、鉄の純度が 86% 以上の金属製の複数の粒子の集合体の非担持触媒である触媒に供給するステップを含み、前記複数の粒子の粒径の範囲は 2 μm ~ 3 mm の範囲であり、前記複数の粒子を構成する鉄の結晶子サイズは 2 nm 以上 60 nm 未満である。

【発明の効果】

40

【0010】

本開示の炭化水素の直接分解装置及び直接分解方法によれば、炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する反応の触媒として、鉄の純度が 86% 以上の金属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することにより、この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。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】本開示の一実施形態に係る炭化水素の直接分解装置の構成模式図である。

【図 2】本開示の一実施形態に係る炭化水素の直接分解方法の効果を検証するための実験

50

装置の構成模式図である。

【図 3】実施例 1 の実験結果を表す図である。

【図 4】比較例 1 の実験結果を表す図である。

【図 5】比較例 2 の実験結果を表す図である。

【図 6】実施例 1 の実験開始前及び実験終了後の触媒の写真である。

【図 7】実施例 1 の触媒作用のメカニズムを説明するための図である。

【図 8】実施例 1 の触媒作用のメカニズムの第 1 段階における触媒の粒子の表面の写真である。

【図 9】実施例 1 の触媒作用のメカニズムの第 2 段階における触媒の粒子の表面の写真である。

10

【図 10】実施例 1 の触媒作用のメカニズムの第 4 段階における触媒の粒子の表面の写真である。

【図 11】実施例 1 の触媒作用のメカニズムの第 1 段階及び第 4 段階における触媒の粒子の X 線回折パターンである。

【図 12】実施例 2 ~ 4 の実験結果を表す図である。

【図 13】実施例 2 ~ 7 の実験結果を表す図である。

【図 14】炭素鋼の平衡状態における金属組織相図である。

【図 15】実施例 8 ~ 11 の実験結果を表す図である。

【図 16】実施例 12 の実験結果を表す図である。

【図 17】実施例 13 の実験結果を表す図である。

20

【図 18】実施例 14 の実験結果を表す図である。

【図 19】実施例 15 の実験結果を表す図である。

【図 20】実施例 16 ~ 23 並びに比較例 3 ~ 5 の実験結果を表す図である。

【図 21】実施例 16、19 ~ 23 及び比較例 5 のそれぞれにおける結晶子サイズと水素生成量との関係を表す図である。

【図 22】実施例 17、18、20 及び比較例 5 のそれぞれにおける BET 法による比表面積とメタン転化率のピーク値との関係を表す図である。

【図 23】実施例 17、18、20 及び比較例 5 のそれぞれにおける水銀圧入法による細孔比表面積とメタン転化率のピーク値との関係を表す図である。

【図 24】実施例 17、18、20 及び比較例 5 のそれぞれにおける細孔容積（メソ孔及びマクロ孔）とメタン転化率のピーク値との関係を表す図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本開示の実施の形態による炭化水素の直接分解装置及び直接分解方法について、図面に基づいて説明する。かかる実施の形態は、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。

【0013】

< 本開示の一実施形態に係る炭化水素の直接分解装置の構成 >

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、必須な構成要件として、触媒 2 が収容された反応器 3 を備えている。反応器 3 には、反応器 3 の内部、特に触媒 2 を昇温するための加熱装置 4（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 3 には、炭化水素のみを含む原料ガス、又は、炭化水素と不活性ガス（窒素又は希ガス）とを含む原料ガスを反応器 3 に供給するための原料供給ライン 5 と、原料ガス中の炭化水素が触媒 2 によって反応して生成した水素を含む反応ガスが反応器 3 から流出後に流通する反応ガス流通ライン 6 とが接続されている。

40

【0014】

後述するが、触媒 2 は複数の粒子を備えた構成を有しており、反応器 3 内では触媒 2 の各粒子は静置した状態でもよいし、上向きに原料ガスを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。原料ガス中の炭化水素が触媒 2 によって反応して生成したカーボンが触媒 2 の粒子に付着するが、触媒 2 が流動床

50

を形成する場合には、触媒 2 の粒子同士が互いに擦れ合うことで、触媒 2 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。このため、触媒 2 が流動床を形成するための流動床形成装置（反応器 3 内で触媒を支持するためのプレート 1 2 であって原料ガスが通過する複数の穴が形成されたもの）は、触媒 2 に付着したカーボンを触媒 2 から除去するカーボン除去装置を構成する。流動床式の反応器は、いくつかの反応器の形式の一つであるので、このような形式の反応器を採用することで、反応器の構成要件の一部をカーボン除去装置として兼用することができるので、カーボン除去装置を別途設ける必要がなくなり、炭化水素の直接分解装置 1 の構成を単純化することができる。

#### 【 0 0 1 5 】

また、炭化水素の直接分解装置 1 は、カーボン除去装置として、反応器 3 の外部に設けられた触媒再生装置 8 を備えてもよい。触媒再生装置 8 は、反応器 3 から触媒再生装置 8 へ触媒 2 を供給するための触媒供給ライン 9 と、触媒再生装置 8 から反応器 3 へ触媒 2 を戻すための触媒戻りライン 1 0 とを介して反応器 3 と連通している。触媒再生装置 8 の構成は特に限定するものではなく、例えば、触媒 2 を攪拌することによって触媒 2 の粒子同士を互いに擦れ合わせることでできる回転式配管（キルン）等を用いることができる。触媒再生装置 8 のその他の構成としては、触媒 2 を溶解することによって触媒 2 からカーボンを除去するものや、水素と水蒸気と酸素とによってカーボンをメタンや一酸化炭素、二酸化炭素に転換させて触媒 2 からカーボンを除去するものも使用可能である。

10

#### 【 0 0 1 6 】

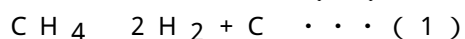
反応ガス流通ライン 6 には、バグフィルタやサイクロン等の固気分離装置 7 を設けてもよい。また、反応ガス中の水素の濃度にもよるが、必要であれば、反応ガス中の水素を精製するための、すなわち水素濃度を上昇させるための水素精製装置 1 1 を反応ガス流通ライン 6 に設けてもよい。水素精製装置 1 1 の構成は特に限定しないが、例えば、圧力変動吸着（P S A）装置等を使用することができる。

20

#### 【 0 0 1 7 】

<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（直接分解方法）>  
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 1 の動作（直接分解方法）について説明する。原料供給ライン 5 を介して反応器 3 内に流入した原料ガスは、触媒 2 を通過する。この際、原料ガス中の炭化水素は水素とカーボンに直接分解される（以下ではこの反応を「直接分解反応」という）。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、下記の反応式（1）で表される反応が反応器 3 内で生じる。

30



尚、直接分解反応を促進するために、加熱装置 4 によって触媒 2 の温度を 6 0 0 ~ 9 0 0 の範囲に維持することが好ましい。この温度範囲の技術的意義については後述する。

#### 【 0 0 1 8 】

直接分解反応における触媒 2 の触媒作用の具体的なメカニズムについては後述するが、生成したカーボンは触媒 2 に付着し、生成した水素は、未反応の炭化水素（及び不活性ガス）とともに反応ガスとして反応器 3 から流出し、反応ガス流通ライン 6 を流通する。カーボンの回収は、反応器 3 への反応ガスの供給を停止した後に、反応器 3 から触媒 2 を回収し、必要であれば触媒 2 に付着したカーボンを除去することによって行うことができる。水素の回収は、反応ガス流通ライン 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。

40

#### 【 0 0 1 9 】

反応器 3 内の触媒 2 が流動床を形成している場合は、触媒 2 の粒子同士が常に互いに擦れ合わされる状態であるので、触媒 2 に付着したカーボンが物理的に除去されて、カーボンの回収が容易にできるようになる。この場合には、カーボンの微粒子が反応ガスに同伴されやすくなるので、反応ガス流通ライン 6 に固気分離装置 7 を設けることにより、反応ガスに同伴されたカーボンの微粒子を、固気分離装置 7 によって反応ガスから除去して回収することができる。尚、反応器 3 内の触媒 2 が流動床を形成していなくても、生成したカーボンの一部が反応ガスに同伴される可能性はあるので、この場合でも反応ガス流通ライ

50

ン 6 に固気分離装置 7 を設けてもよい。

【 0 0 2 0 】

また、反応ガス流通ライン 6 に水素精製装置 1 1 が設けられている場合には、水素が精製される。これにより、炭化水素の転化率が低い場合には、反応ガス中の水素濃度が低くなるので、水素精製装置 1 1 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。

【 0 0 2 1 】

触媒再生装置 8 が設けられている場合には、反応器 3 に反応ガスを供給中であっても、反応器 3 内の触媒 2 の一部を触媒供給ライン 9 を介して触媒再生装置 8 に供給して、触媒 2 に付着したカーボンを触媒 2 から除去した（触媒 2 を再生した）後、触媒戻りライン 1 0 を介して反応器 3 に戻すことができる。これにより、生成したカーボンが付着した触媒 2 からカーボンを除去して再生し、再生された触媒 2 を再使用することができるので、炭化水素の直接分解装置 1 の稼働時間を長くすることができる。また、触媒再生装置 8 によって触媒 2 から除去されたカーボンを回収することで、原料ガスを反応器 3 に供給中であってもカーボンの回収を行うことができる。尚、触媒再生装置 8 で再生した触媒 2 の全てを反応器 3 に戻す必要はなく、触媒 2 から除去されたカーボンの回収と共に触媒 2 の一部を回収・廃棄し、新品の触媒 2 を反応器 3 内に補充してもよい。

10

【 0 0 2 2 】

< 本開示の炭化水素の直接分解装置及び直接分解方法に使用される触媒 >

触媒 2 は、鉄製の複数の粒子を備えている。すなわち、触媒 2 は、鉄を担体に担持した担持触媒ではなく、鉄製の粒子の集合体である。触媒 2 の各粒子は鉄のみで形成されていることに限定されず、不可避免的に鉄に混入してしまう成分（不可避免的不純物）や鉄以外の金属元素のある程度の混入は許容される。このため本願では、「鉄製」とは、鉄の純度が下限値から 1 0 0 % の範囲を有する金属製を意味することとする。鉄の純度の下限値については後述する。

20

【 0 0 2 3 】

本開示の発明者らは、このような構成を有する触媒 2 を使用することにより、反応式（ 1 ）の活性を長く維持できることを見出したが、以下に説明するように、触媒 2 を使用した場合の実施例 1 と、担持触媒を使用した場合の比較例 1 及び 2 と対比することでその効果を明らかにする。尚、実施例 1 で使用する触媒は、株式会社ニラコから入手可能な鉄粉（粒径は 4 3  $\mu\text{m}$  以下）である。比較例 1 で使用する触媒は、M g O 製の担体に活性成分としての鉄及びモリブデンを担持させた担持触媒である。鉄の含有量は 2 . 7 質量%であり、モリブデンの含有量は 0 . 3 質量%であり、担体の粒径は約 1 m m である。比較例 2 で使用する触媒は、比較例 1 の触媒に対して鉄の含有量を 1 6 質量%に変更したものである。

30

【 0 0 2 4 】

実施例 1 と比較例 1 及び 2 とを対比するための実験装置の構成を図 2 に示す。実験装置 2 0 は、実施例 1 並びに比較例 1 及び 2 それぞれの触媒 2 2 を収容した内径 1 6 m m の石英製の反応器 2 3 を備えている。反応器 2 3 は、電気炉 2 4 で加熱可能になっている。反応器 2 3 には、メタン及びアルゴンをそれぞれ供給するための原料供給ライン 2 5 と、メタンの直接分解反応によって生成した水素を含む反応ガスが反応器 2 3 から流出後に流通する反応ガス流通ライン 2 6 とが接続されている。すなわち、実施例 1 並びに比較例 1 及び 2 のそれぞれにおいて、反応器 2 3 に供給される原料ガスは、メタンとアルゴンとの混合ガス又はメタンのみのものである。反応ガス流通ライン 2 6 は、反応ガスの組成を測定するためのガスクロマトグラフィー 2 7 に接続されている。実施例 1 並びに比較例 1 及び 2 のそれぞれの実験条件を下記表 1 にまとめる。

40

【 0 0 2 5 】

50

【表 1】

実施例／比較例	実施例 1	比較例 1	比較例 2
反応温度 (°C)	900	900	800
触媒量 (cc)	2	19	10
触媒層の高さ (cm)	1.0	5	5
原料ガスの流量 (cc/min)	100	100	1000
空間速度 (h <sup>-1</sup> )	6000	6000	6000
原料ガスの組成	メタン：20vol%，アルゴン：80vol%		

10

## 【0026】

実施例 1 並びに比較例 1 及び 2 のそれぞれの実験結果を図 3 ~ 5 に示す。図 3 には、反応ガス中のメタン及び水素の濃度の経時変化と、メタンの転化率の経時変化とが示されている。図 4 及び 5 にはそれぞれ、メタンの転化率の経時変化が示されている。メタンの転化率は、下記式 (2) で定義される。比較例 1 では、メタンの転化率は、実験開始直後に急激に上昇した後に、実験開始から 1 時間が経過する前あたりから低下している。比較例 2 では、実験開始から 1 時間が経過するあたりまでメタン転化率がほぼ一定であり、その後にメタン転化率が低下している。一方、実施例 1 ではメタンの転化率は、最大値まで上昇するのに約 7 時間程度かかっているものの、その後は少なくとも実験開始後 14 時間経過まではほぼ一定である。実施例 1 では、実験開始から 14 時間後に、アルゴンの供給を停止するとともにメタンの供給量を増加させて原料ガスの流量を 100 cc/min に維持した上で、原料ガスの組成をメタン 100% に変更している。その後、実験開始後 20 時間経過したタイミングで実験を終了している。実験開始後 14 ~ 20 時間の間のメタン転化率もほぼ一定である。

20

$$\text{転化率} = (1 - (\text{未反応のメタン量} / \text{原料のメタン量})) \times 100 \quad \dots (2)$$

## 【0027】

この結果から、比較例 1 及び 2 に対して、実施例 1 では反応式 (1) で表される反応の活性が大幅に長く維持されていることが分かった。しかも、実施例 1 の条件では、メタンの転化率は 90% に近い値となっており、供給されたメタンの大部分が分解される結果となっている。これは、原料ガスの組成 (原料ガス中のメタンの含有量) を変更しても同じ結果である。

30

## 【0028】

また、実験開始からメタン転化率が最大値の 1/10 に低下するまでに得られた水素の量を単位触媒量当たりの量で表すと、比較例 1 では 100 (cc - 水素 / cc - 触媒)、比較例 2 では 200 (cc - 水素 / cc - 触媒) であったのに対し、実施例 1 では実験開始から実験終了までの間に得られた水素の量を単位触媒量当たりの量で表すと、20000 (cc - 水素 / cc - 触媒) となっていることから、反応式 (1) で表される反応の生成物としての水素の生成量を大幅に上昇できることが分かった。

## 【0029】

また、実施例 1 の実験開始前及び実験終了後における触媒の写真を図 6 に示す。実験開始前の触媒層の高さは 1.0 cm であったのに対し、実験終了後の触媒層の高さは約 10.5 cm まで増加している。これは、反応式 (1) で表される反応の生成物としてのカーボンが触媒に付着することによって高が増加しているためであり、水素の生成量に応じた量のカーボンも生成していることが確認できた。

40

## 【0030】

この実験結果から、本開示の発明者らは、実施例 1 では、比較例 1 及び 2 で使用した従来の担持触媒とは違うメカニズムで触媒が機能していると考えている。すなわち、従来の担持触媒を用いた場合は、実験開始直後から触媒作用が機能するものの、生成したカーボンが触媒の活性点を覆うことによってメタンが活性点に到達できなくなるため、早い段階で活性が低下すると考えている。これに対し、実施例 1 のように鉄粉から構成された触媒を

50

用いた場合は、比較例 1 及び 2 と同じように生成したカーボンが鉄粉の表面に付着しても、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はないかと考えている。以下に、実施例 1 における触媒作用のメカニズムを詳細に説明する。

#### 【 0 0 3 1 】

図 7 に示されるように、触媒の粒子 3 0 にメタンが到達し始めた第 1 段階では、触媒の活性は非常に低いため、反応式 ( 1 ) で表される反応の反応速度は非常に遅い。しかし、徐々にこの反応が生じ始め、水素及びカーボンが生成し始める。続く第 2 段階において、水素侵食によって触媒の粒子 3 0 に粒界 3 1 が生じる。この粒界 3 1 を起点として、触媒の粒子 3 0 から鉄の微粒子がマイグレーションにより移動し、生成したカーボンと反応して鉄カーバイド 3 2 が形成される。この鉄カーバイド 3 2 が触媒の活性点となる。触媒の粒子 3 0 におけるこのような活性点の数が徐々に増えていくことにより、反応式 ( 1 ) で表される反応の活性が上昇する。

10

#### 【 0 0 3 2 】

第 1 段階から第 2 段階までの上記説明の検証をするために、第 1 段階及び第 2 段階のそれぞれにおける触媒の粒子 3 0 の表面の写真を撮影し、それぞれ図 8 及び図 9 に示す。第 1 段階では、図 8 に示されるように、触媒粒子には鉄の微粒子は確認されず、オーステナイト特有の平滑面が確認される。これに対し、第 2 段階では、図 9 に示されるように、触媒粒子にはサブミクロンオーダーの縞模様が確認できる。このことから、水素侵食に伴って鉄のカーバイド化が進行し、サブミクロンオーダーの鉄の微粒子に分割されて、活性点の前駆体が形成されていると考えられる。

20

#### 【 0 0 3 3 】

図 7 に示されるように、第 2 段階に続く第 3 段階では、活性点である鉄カーバイド 3 2 にメタンが吸着し、メタンが水素及びカーボンに分解され、カーボン 3 3 は鉄カーバイド 3 2 と触媒の粒子 3 0 との間に堆積する。続く第 4 段階では、鉄カーバイド 3 2 にメタンが吸着し、メタンが水素及びカーボンに分解されると、カーボンは、鉄カーバイド 3 2 と、既に堆積しているカーボンとの間に堆積する。このようにしてカーボン 3 3 が触媒の粒子 3 0 から延びるように成長していく。鉄カーバイド 3 2 は、成長するカーボンの上部 ( 触媒の粒子 3 0 から離れた方の端部 ) に存在することになるので、カーボン 3 3 によるメタンの鉄カーバイド 3 2 への到達の阻害効果はほとんどない。

#### 【 0 0 3 4 】

第 3 段階から第 4 段階までの上記説明を検証するために、第 4 段階における触媒の粒子 3 0 の表面の写真を撮影して図 1 0 に示す。第 4 段階では、サブミクロンオーダーの鉄の微粒子の表面にカーボンが析出し、コアシェル構造を形成している状態が確認される。このサブミクロンオーダーの鉄の微粒子は、活性点としての鉄カーバイド ( セメント (  $Fe_3C$  ) / マルテンサイト (  $Fe_{1.88}C_{0.12}$  ) ) であると考えられる。尚、鉄カーバイドの周りに存在するカーボンは、活性点の担体としての機能を有することになり、活性点の安定化や高性能化にも寄与するものと考えられる。

30

#### 【 0 0 3 5 】

第 1 段階の状態の触媒の粒子 3 0 と、第 4 段階の状態の触媒の粒子 3 0 とのそれぞれの X 線回折パターンを図 1 1 に示す。第 1 段階の状態では、触媒の粒子 3 0 を形成する鉄単体の  $-Fe$  ( フェライト ) のピークのみが見られるのに対し、第 4 段階の状態では、 $-Fe$  ( フェライト ) のピークだけではなく、グラファイト及びマルテンサイト (  $Fe_{1.88}C_{0.12}$  ) のそれぞれのピークも確認できる。この結果からも鉄カーバイドの存在が確認され、活性点がサブミクロンオーダーの鉄の微粒子 ( 鉄カーバイド ) であることが裏付けられる。尚、第 4 段階の状態の X 線回折パターンにはマルテンサイトのピークのみが確認され、セメントのピークが確認されないのは、X 線回折パターンの撮影時に触媒の粒子 3 0 を室温まで急速に冷却した影響ではないかと考えている。

40

#### 【 0 0 3 6 】

図 7 に示されるように、第 4 段階の後に第 5 段階は必ずしも生じるものではないが、第 5 段階では、自然に又は物理的な力の作用でカーボン 3 3 が触媒の粒子 3 0 から剥がれる。

50



そうすると、活性点としての鉄カーバイド 3 2 は触媒の粒子 3 0 から無くなってしまいが、鉄カーバイド 3 2 は触媒の粒子 3 0 から継続的に出現していくので、活性点の急激な減少も生じない。

【 0 0 3 7 】

このような第 1 段階から第 4 段階（場合によっては第 5 段階も含む）までのメカニズムによって、実施例 1 の実験結果の特徴、すなわち、実験開始から 5 時間経過までにゆっくりと反応の活性が上昇することと、その後の反応の活性は長時間安定することとは十分に説明することができる。

【 0 0 3 8 】

このように、直接分解反応の触媒として、鉄製の複数の粒子を備える触媒を使用することにより、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、直接分解反応の活性を長く維持することができる。

【 0 0 3 9 】

< 本開示の炭化水素の直接分解装置及び直接分解方法に与える各種因子の検討 >

[ 反応温度 ]

次に、本開示の炭化水素の直接分解装置 1 及び直接分解方法に対する反応温度の影響を検討するために、図 2 に示される実験装置 2 0 を用いて実施例 2 ~ 4 の実験を行った。実施例 2 ~ 4 それぞれの実験条件を下記表 2 にまとめる。尚、実施例 2 ~ 4 で用いた触媒は、実施例 1 で用いた触媒と同じである。

【 0 0 4 0 】

【表 2】

実施例	2	3	4
反応温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	900	800	750
触媒量 (cc)	0.2	0.2	0.2
触媒層の高さ (cm)	0.1	0.1	0.1
原料ガスの流量 (cc/min)	20	20	20
空間速度 ( $\text{h}^{-1}$ )	6000	6000	6000
原料ガスの組成	メタン : 100vol%		

【 0 0 4 1 】

実施例 2 ~ 4 それぞれの実験結果を図 1 2 に示す。図 1 2 には、メタンの転化率の経時変化が示されている。実施例 2 ~ 4 それぞれのメタン転化率の大小関係によれば、反応温度が高くなるほどメタン転化率のピーク値は高くなり、同ピーク値に達するまでの時間は短くなると言える。

【 0 0 4 2 】

実施例 2 及び 3 では、実験開始から 2 0 時間までの間にメタン転化率が最高値に達した後減少に転じ、実施例 4 では、実験開始から 4 0 時間までは非常に緩やかにメタン転化率が上昇し、その後に非常に緩やかな減少に転じている。実施例 4 では、反応温度の低さによって触媒作用の作用、特に、上述した第 2 段階までのメカニズムの発現が遅くなったことにより、メタン転化率の最高値が低くなったためと考えられる。

【 0 0 4 3 】

しかしながら、実施例 2 及び 3 のそれぞれについて、実験開始からメタン転化率が最大値の 1 / 1 0 に低下するまでの間に得られた水素の量を単位触媒量当たりの量で表すと、7 5 0 0 0 (cc - 水素 / cc - 触媒)、1 2 0 0 0 0 (cc - 水素 / cc - 触媒) であり

、実施例 4 については、実験開始から 200 時間が経過するまでの間に得られた水素の量を単位触媒量当たりの量で表すと、150000 (cc - 水素 / cc - 触媒) であった。これらの結果は、従来の担持触媒を使用した場合の比較例 1 及び 2 と対比すれば水素の生成量が大幅に増大していることを示していることから、実施例 2 ~ 4 の条件でも、上述した触媒作用のメカニズムが生じていると考えられる。そして実施例 2 ~ 4 の実験結果から、反応温度が 750 から 900 であれば、直接分解反応の活性を長く維持することができると言える。

【0044】

実施例 2 ~ 4 の実験結果から、反応温度が 750 から 900 であれば、直接分解反応の活性を長く維持できる確認された。次に、実施例 5 ~ 7 の実験を行い、750 未満の反応温度で直接分解反応の活性を長く維持できるかどうかを検討した。実施例 5 ~ 7 それぞれの反応温度を下記表 3 にまとめる。実施例 5 ~ 7 において反応温度以外の条件は実施例 2 ~ 4 と同じであり、実施例 5 ~ 7 で用いた触媒は、実施例 1 ~ 4 で用いた触媒と同じである。

【0045】

【表 3】

実施例	5	6	7
反応温度 (°C)	700	650	600

【0046】

実施例 2 ~ 4 では、実験開始後メタン転化率が上昇し、メタン転化率がピークに達した後は減少する挙動を示した。実施例 5 ~ 7 のメタン転化率の経時変化は示さないが、実施例 5 ~ 7 でも同様の挙動を示す。すなわち、実施例 2 ~ 7 のそれぞれにおいてメタン転化率のピーク値が存在する。図 13 に、実施例 2 ~ 7 における反応温度とメタン転化率のピーク値との関係を示す。

【0047】

図 13 によれば、600 ~ 900 の反応温度において、反応温度が低くなるほどメタン転化率のピーク値が低くなるのが分かった。ただし、反応温度が 600 であっても、メタン転化率のピーク値は約 5% を維持している。実施例 1 ~ 4 で使用した触媒を使用すれば、直接分解反応の活性が大幅に長く維持されることが分かっているため、実施例 5 ~ 7 においても直接分解反応の活性は長く維持されるはずである。そうすると、実施例 5 ~ 7 におけるメタン転化率のピーク値が約 5% ~ 20% 弱であっても、直接分解反応の活性が長く持続することにより、比較例 1 及び 2 に比べて、水素及びカーボンの生成量が多くなると考えられる。

【0048】

尚、炭素鋼の平衡状態における金属組織相図を図 14 に示している (引用元: [https://www.monotaro.com/s/pages/readingseries/kikaibuhinhyomensyori\\_0105/](https://www.monotaro.com/s/pages/readingseries/kikaibuhinhyomensyori_0105/))。これによれば、727 以上で鉄相は  $\gamma$ -Fe (オーステナイト) に変化する。このため、反応式 (1) で表される反応中は、触媒の鉄がオーステナイトの状態となるので、原料ガス中のメタンと反応して鉄カーバイドを形成し、これが活性点となって新たな活性点を発現させることができると考えられる。このような金属組成相図に基づく理論的に考察からは、727 以上の反応温度であれば、上述の効果を得られることが理解できる。

【0049】

[メタンの分圧]

次に、本開示の炭化水素の直接分解装置 1 及び直接分解方法に対するメタンの分圧の影響を検討するために、図 2 に示される実験装置 20 を用いて実施例 8 ~ 11 の実験を行った。実施例 8 ~ 11 それぞれの実験条件を下記表 4 にまとめる。尚、実施例 8 ~ 11 において反応温度、触媒量、触媒層の高さ、原料ガスの流量、及び空間速度は実施例 2 ~ 4 と同

じであり、実施例 8 ~ 11 で用いた触媒は、実施例 1 ~ 7 で用いた触媒と同じである。

【 0 0 5 0 】

【表 4】

実施例	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
メタンの分圧 (MPa)	0.025	0.05	0.075	0.1
原料ガスの組成 (a)メタン (b)アルゴン	(a) 25vol% (b) 75vol%	(a) 50vol% (b) 50vol%	(a) 75vol% (b) 25vol%	(a) 100vol% (b) 0vol%

10

【 0 0 5 1 】

図 15 に、実施例 8 ~ 11 におけるメタンの分圧とメタン転化率のピーク値との関係を示す。図 15 によれば、0.025 MPa ~ 0.1 MPa のメタンの分圧において、メタンの分圧が大きくなるほどメタン転化率のピーク値が緩やかに低下することが分かった。ただし、メタンの分圧が 0.025 MPa のときのメタン転化率のピーク値が 60% 弱であるのに対し、メタンの分圧が 0.1 MPa のときのメタン転化率のピーク値が 50% 弱であることからすれば、メタンの分圧が上記範囲内であれば、メタンの分圧がメタン転化率のピーク値に与える影響は小さいと言える。実施例 1 ~ 4 で使用した触媒を使用すれば、直接分解反応の活性が大幅に長く維持されることが分かっているため、実施例 8 ~ 11 においても直接分解反応の活性は長く維持されると考えられる。

20

【 0 0 5 2 】

[ 触媒の粒径 ]

次に、本開示の炭化水素の直接分解装置 1 及び直接分解方法に対する触媒の粒径の影響を検討するために、図 2 に示される実験装置 20 を用いて実施例 12 ~ 15 の実験を行った。実施例 12 ~ 15 それぞれの実験条件を下記表 5 にまとめる。実施例 12 ~ 15 において触媒量、触媒層の高さ、原料ガスの流量、及び空間速度は実施例 2 ~ 4 と同じである。

【 0 0 5 3 】

【表 5】

実施例	12	13	14	15
反応温度 (°C)	800	800	900	900
触媒の粒子径 (mm)	0.04~0.15	2~3	0.005~0.01	0.002~0.005
原料ガスの組成	メタン : 100vol%			

30

【 0 0 5 4 】

実施例 12 の触媒は、高純度化学研究所から入手可能な鉄粉末であり、篩によって 0.04 ~ 0.15 mm の範囲の粒径のものを選別して使用した。実施例 13 の触媒は、高純度化学研究所から入手可能であり、篩によって 2 ~ 3 mm の範囲の粒径のものを選別して使用した。実施例 14 の触媒は、高純度化学研究所から入手可能なカルボニル鉄の粉末である。実施例 15 の触媒は、高純度化学研究所から入手可能なカルボニル鉄の粉末である。

40

【 0 0 5 5 】

実施例 12 ~ 15 それぞれの実験結果を図 16 ~ 19 に示す。実施例 12 ~ 15 のいずれも、実施例 1 のようにメタン転化率の最高値がほぼ 90% に達することはなく、それぞれの実験例でタイミングは異なるものの、メタン転化率が徐々に上昇して最高値に達した後徐々に低下する挙動を示した。図 16 に示されるように、実施例 12 では、実験開始から約 18 時間経過後にメタン転化率が最高値に達し、図 17 に示されるように、実施例 13 では、実験開始から約 51 時間経過後にメタン転化率が最高値に達している。また、図

50

18及び19のそれぞれに示されるように、実施例14及び15のそれぞれでは、実験開始から約1時間経過後にメタン転化率が最高値に達している。

【0056】

また、実施例12では、実験開始から300時間が経過するまでの間に得られた水素の量を単位触媒量当たりの量で表すと、200000(cc-水素/cc-触媒)であり、実施例13では、実験開始から300時間が経過するまでの間に得られた水素の量を単位触媒量当たりの量で表すと、200000(cc-水素/cc-触媒)であり、実施例14では、実験開始から25時間が経過するまでの間に得られた水素の量を単位触媒量当たりの量で表すと、120000(cc-水素/cc-触媒)であり、実施例15では、実験開始から25時間が経過するまでの間に得られた水素の量を単位触媒量当たりの量で表すと、150000(cc-水素/cc-触媒)であった。これらの結果は、従来の担持触媒を使用した場合の比較例1及び2と対比すれば水素の生成量が大幅に増大していることを示していることから、実施例12～15の条件でも、上述した触媒作用のメカニズムが生じていると考えられる。そして実施例12～15の実験結果から、鉄製の粒子の粒径が2 $\mu$ m～3mmの範囲であれば、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効果を維持しながら、触媒の比表面積を大きくできるので、高い活性を長く維持することができると言える。

10

【0057】

[触媒の粒子を構成する鉄の形態]

次に、本開示の炭化水素の直接分解装置1及び直接分解方法に対する鉄の形態の影響を検討するために、図2に示される実験装置20を用いて実施例16～23並びに比較例3～5の実験を行った。実施例16～23それぞれの実験条件を下記表6にまとめ、比較例3～5それぞれの実験条件を下記表7にまとめる。尚、実施例16～23及び比較例3～5において反応温度、触媒量、触媒層の高さ、原料ガスの流量、空間速度、原料ガスの組成は実施例3と同じである。

20

【0058】

【表6】

実施例	16	17	18	19	20	21	22	23
鉄種	電解鉄	電解鉄	還元鉄	還元鉄	カルボニル鉄粉	転炉ダスト	カイロ用鉄粉	アトマイズ粉
鉄純度 (wt%)	99	99	99	86	99	94	98	99
粒径 ( $\mu$ m)	45	36	150	56	4	165	60	120

30

【0059】

【表7】

比較例	3	4	5
鉄種	ヘマタイト (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	マグネタイト (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	鉄粉
鉄純度 (wt%)	69	71	99
粒径 ( $\mu$ m)	1	1	100

40

【0060】

実施例16及び17の触媒は、ニコラから入手可能な電解鉄であり、実施例18の触媒は

50

、高純度化学研究所から入手可能な還元鉄であり、実施例 19 の触媒は、同和 I P クリエイションから入手可能な還元鉄であり、実施例 20 の触媒は、高純度化学研究所から入手可能なカルボニル鉄であり、実施例 21 の触媒は、アステック入江から入手可能な転炉ダストであり、実施例 22 の触媒は、パウダーテックから入手可能なカイロ用鉄粉であり、実施例 23 の触媒は、J F E から入手可能なアトマイズ粉である。比較例 3 ~ 5 の触媒はいずれも、高純度化学研究所から入手可能である。

#### 【 0 0 6 1 】

実施例 16 ~ 23 並びに比較例 3 ~ 5 それぞれの実験結果を図 20 に示す。図 20 には、実施例 16 ~ 23 並びに比較例 3 ~ 5 のそれぞれにおいて実験開始からメタン転化率が最大値の 1 / 10 に低下するまでの間に得られた水素の単位触媒量当たりの量が示されている。比較例 3 及び 4 は鉄鉱石であり、実施例 16 ~ 23 に比べて粒径が小さいものの、後者に比べて水素の生成量が大幅に低いことから、鉄製の複数の粒子を備えた触媒を用いた場合の方が、鉄鉱石を触媒に用いた場合に比べて水素の生成量が大幅に多いことが分かった。また、実施例 16 ~ 23 から、鉄種によって水素の生成量に違いがあるものの、鉄鉱石に比べて約 4 倍から約 7 倍の水素の生成量が得られることから、鉄種にかかわらず鉄製の複数の粒子を備えた触媒を用いた場合の方が、鉄鉱石を触媒に用いた場合に比べて水素の生成量について良好な作用効果が得られると言える。また、実施例 16 ~ 23 によれば、鉄の純度が 86 % 以上の鉄製の粒子であれば、水素の生成量について良好な作用効果が得られると言える。

#### 【 0 0 6 2 】

##### [ 鉄の結晶子サイズ ]

図 7 を用いた反応機構の説明で述べたように、鉄の粒子が微粒化していくことで活性が向上する。このため、粒界を多く含み結晶性が低い鉄の粒子ほど、活性化しやすいと言える。結晶性は X 線回折分析により評価することができ、X 線回折分析によって得られた回折ピークから結晶子サイズを評価することができる。

#### 【 0 0 6 3 】

具体的には、X 線回折分析 ( J I S K 0 1 3 1 ) によって触媒粒子の X 線回折ピークを取得し、鉄 ( 1 1 0 ) のピークを対象に平滑化及びバックグラウンド補正を含む画像処理を行う。K 2 成分除去後の回折ピークの半値幅から、下記シェラーの式 ( 3 ) を用いて、結晶子サイズ  $D$  ( nm ) を得ることができる。シェラーの式 ( 3 ) において、 $K$  はシェラー定数であり、 $\lambda$  ( nm ) は X 線の波長であり、 $B$  ( rad ) は回折線幅の広がりであり、 $\theta$  ( rad ) はブラッグ角である。

$$D = K / B \cos \theta \cdots ( 3 )$$

#### 【 0 0 6 4 】

実施例 16、19 ~ 23 のそれぞれの触媒の粒子について上述の方法で結晶子サイズを求め、結晶子サイズと水素の生成量との関係を図 21 に示す ( 各プロット近傍の丸括弧内の数字は実施例の番号を示す )。図 21 には、実施例 16、19 ~ 23 の他に比較例 5 の結晶子サイズと水素の生成量との関係も示している ( 比較例 5 に相当するプロット近傍には [ 5 ] が付されている )。比較例 5 は、100  $\mu$ m の粒径を有する鉄粉を触媒の粒子として用いて、実施例 16、19 ~ 23 のそれぞれと同じ条件の実験を行い、単位触媒量当たりの水素の生成量を求めたものである。図 21 によれば、結晶子サイズが 60 nm 未満である実施例 16、19 ~ 23 では、100 ( cc - 水素 / cc - 触媒 ) を超える水素の生成量が得られているが、結晶子サイズが 60 nm を超える比較例 5 では、実施例 16、19 ~ 23 のそれぞれに比べて、水素の生成量が急激に低下している。この結果から、触媒の粒子を構成する鉄の結晶子サイズが 60 nm 未満であれば、良好な水素の生成量が得られる、すなわち、直接分解反応の活性は長く維持されると言える。尚、直接分解反応の活性を長く維持させるためには結晶子サイズは小さいほど好ましいため、結晶子サイズについての下限值を設定する必要はないが、X 線回折法による金属触媒の結晶子径測定方法に関する J I S 規格 ( J I S H 7 8 0 5 ( 2 0 0 5 ) ) を参照することにより、一般的な測定限界としての 2 nm を、結晶子サイズについての下限值としてもよい。

## 【 0 0 6 5 】

## [ 触媒の粒子の表面物性 ]

図 7 を用いた反応機構の説明で述べたように、触媒の粒子からサブミクロンオーダーの鉄の微粒子が分割され、これが活性の前駆体となることを考察した。このような鉄の微粒子が形成されやすいほど、触媒が短時間で活性化しやすい、つまり反応式 ( 1 ) で表される反応が速く進みメタン転化率のピーク値が高くなると考えられる。そこで、次に、本開示の炭化水素の直接分解装置 1 及び直接分解方法に対する触媒の粒子の表面物性の影響を検討した。触媒の粒子の表面物性として、BET法 ( J I S Z 8 8 3 0 , J I S R 1 6 2 6 ) による比表面積と、水銀圧入法 ( J I S R 1 6 5 5 ) による細孔比表面積と、BET法によって測定されるメソ孔の容積及び水銀圧入法によって測定されるマクロ孔の容積の合計値である細孔容積とを用いた。尚、BET法では50 nm以下のミクロ孔/メソ孔を測定しており、水銀圧入法では50 nm以上のマクロ孔を測定している。

10

## 【 0 0 6 6 】

実施例 1 7、1 8 及び 2 0 並びに比較例 5 のそれぞれの BET 法による比表面積とメタン転化率のピーク値との関係を図 2 2 に示す ( 各プロット近傍の丸括弧内の数字は実施例の番号を示し、[ 5 ] 近傍のプロットは比較例 5 を示す ) 。

## 【 0 0 6 7 】

図 2 2 によれば、BET法による比表面積が  $0.1 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上である実施例 1 7、1 8、2 0 では、メタン転化率のピーク値が約 3 0 % ~ 約 6 0 % の範囲であるのに対し、BET法による比表面積が  $0.1 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満である比較例 5 では、メタン転化率のピーク値が 1 % 未満といった極めて低い値を示している。この結果から、BET法による比表面積が  $0.1 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であれば、メタン転化率のピーク値に与える影響は小さいと言える。実施例 1 7、1 8、2 0 での水素生成量は比較例 5 に比べて大きいことが分かっているので、BET法による比表面積が  $0.1 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であれば、直接分解反応が速く進むと考えられる。尚、直接分解反応を速くさせるためには BET 法による比表面積が大きいほど好ましいため、BET法による比表面積についての上限值を設定する必要はないが、下限値の 1 0 0 倍を目安として  $10 \text{ m}^2 / \text{g}$  を上限値としてもよい。

20

## 【 0 0 6 8 】

実施例 1 7、1 8、2 0 及び比較例 5 のそれぞれの水銀圧入法による細孔比表面積とメタン転化率のピーク値との関係を図 2 3 に示す ( 各プロット近傍の丸括弧内の数字は実施例の番号を示し、[ 5 ] 近傍のプロットは比較例 5 を示す ) 。図 2 3 によれば、水銀圧入法による細孔比表面積が  $0.01 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上である実施例 1 7、1 8、2 0 では、メタン転化率のピーク値が約 3 0 % ~ 約 6 0 % の範囲であるのに対し、水銀圧入法による細孔比表面積が  $0.01 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満である比較例 5 では、メタン転化率のピーク値が 1 % 未満といった極めて低い値を示している。この結果から、水銀圧入法による細孔比表面積が  $0.01 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であれば、メタン転化率のピーク値に与える影響は小さいと言える。実施例 1 7、1 8、2 0 での水素生成量は比較例 5 に比べて大きいことが分かっているので、水銀圧入法による細孔比表面積が  $0.01 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であれば、直接分解反応が速く進むと考えられる。尚、直接分解反応を速くさせるためには水銀圧入法による細孔比表面積が大きいほど好ましいため、水銀圧入法による細孔比表面積についての上限值を設定する必要はないが、下限値の 1 0 0 倍を目安として  $1 \text{ m}^2 / \text{g}$  を上限値としてもよい。

30

40

## 【 0 0 6 9 】

実施例 1 7、1 8、2 0 及び比較例 5 のそれぞれの細孔容積とメタン転化率のピーク値との関係を図 2 4 に示す ( 各プロット近傍の丸括弧内の数字は実施例の番号を示し、[ 5 ] 近傍のプロットは比較例 5 を示す ) 。図 2 4 によれば、細孔容積が  $0.01 \text{ cc} / \text{g}$  以上である実施例 1 7、1 8、2 0 では、メタン転化率のピーク値が約 3 0 % ~ 約 6 0 % の範囲であるのに対し、細孔容積が  $0.01 \text{ cc} / \text{g}$  未満である比較例 5 では、メタン転化率のピーク値が 1 % 未満といった極めて低い値を示している。この結果から、細孔容積が  $0.01 \text{ cc} / \text{g}$  以上であれば、メタン転化率のピーク値に与える影響は小さいと言える。実施例 1 7、1 8、2 0 での水素生成量は比較例 5 に比べて大きいことが分かっているの

50

で、細孔容積が  $0.01 \text{ cc/g}$  以上であれば、直接分解反応が速く進むと考えられる。尚、直接分解反応を速くさせるためには細孔容積が大きいほど好ましいため、細孔容積についての上限値を設定する必要はないが、下限値の  $100$  倍を目安として  $1 \text{ cc/g}$  を上限値としてもよい。

【0070】

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。

【0071】

[1]一の態様に係る炭化水素の直接分解装置は、炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する炭化水素の直接分解装置(1)であって、鉄の純度が86%以上の金属製の複数の粒子を備えた触媒(2)が収容される反応器(3)を備え、前記反応器(3)は、炭化水素を含む原料ガスが供給されるように構成されている。

10

【0072】

本開示の炭化水素の直接分解装置によれば、炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する反応の触媒として、鉄の純度が86%以上の金属製の複数の粒子を備える触媒を使用することにより、この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。

【0073】

[2]別の態様に係る炭化水素の直接分解装置は、[1]の炭化水素の直接分解装置であって、前記複数の粒子を構成する鉄の結晶子サイズは  $2 \text{ nm}$  以上  $60 \text{ nm}$  未満である。

20

【0074】

このような構成によれば、炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する反応の活性を長く維持することができる。

【0075】

[3]別の態様に係る炭化水素の直接分解装置は、[1]または[2]の炭化水素の直接分解装置であって、BET法による前記複数の粒子の比表面積は  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  以下、又は、水銀圧入法による前記複数の粒子の細孔比表面積は  $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  以下である。

30

【0076】

このような構成によれば、炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する反応の活性を高め、反応を速く進めることができる。

【0077】

[4]別の態様に係る炭化水素の直接分解装置は、[1]～[3]のいずれかの炭化水素の直接分解装置であって、前記複数の粒子の細孔容積は  $0.01 \text{ cc/g}$  以上  $1 \text{ cc/g}$  以下である。

【0078】

このような構成によれば、炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する反応の活性を高め、反応を速く進めることができる。

40

【0079】

[5]別の態様に係る炭化水素の直接分解装置は、[1]～[4]のいずれかの炭化水素の直接分解装置であって、前記複数の粒子の粒径の範囲は  $2 \mu\text{m}$ ～ $3 \text{ mm}$ の範囲である。

【0080】

このような構成によれば、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効果を維持しながら、触媒の比表面積を大きくできるので、高い活性を長く維持することができる。

【0081】

[6]さらに別の態様に係る炭化水素の直接分解装置は、[1]～[5]のいずれかの炭

50

化水素の直接分解装置であって、  
炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する反応は、600 ~ 900 の温度範囲で行われる。

【0082】

このような構成によれば、炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する反応中は、触媒の鉄がオーステナイトの状態となるので、原料ガス中の炭化水素と反応して鉄カーバイドを形成し、これが活性点となって新たな活性点を発現させることができる。

【0083】

[7]さらに別の態様に係る炭化水素の直接分解装置は、[1]~[6]のいずれかの炭化水素の直接分解装置であって、  
前記原料ガスにおける炭化水素の分圧は0.025MPa~0.1MPaである。

10

【0084】

このような構成によれば、炭化水素の直接分解反応の活性を長く維持することができる。

【0085】

[8]さらに別の態様に係る炭化水素の直接分解装置は、[1]~[7]のいずれかの炭化水素の直接分解装置であって、  
前記触媒(2)に付着したカーボンを前記触媒(2)から除去するカーボン除去装置をさらに備える。

【0086】

このような構成によれば、触媒に付着したカーボンが触媒から除去されるので、活性点の急激な減少は生じない。また、カーボンの回収が容易にできるようになる。

20

【0087】

[9]さらに別の態様に係る炭化水素の直接分解装置は、[8]の炭化水素の直接分解装置であって、  
前記カーボン除去装置は、前記反応器(3)に収容された前記触媒(2)を流動床にする流動床形成装置(プレート12)である。

【0088】

触媒が流動床の状態であれば、触媒同士が擦れ合って、触媒に付着するカーボンを物理的に剥離することができる。流動床式の反応器は、いくつかの反応器の形式の一つであるので、このような形式の反応器を採用することで、反応器の構成要件の一部をカーボン除去装置として兼用することができるので、カーボン除去装置を別途設ける必要がなくなり、炭化水素の直接分解装置の構成を単純化することができる。

30

【0089】

[10]さらに別の態様に係る炭化水素の直接分解装置は、[8]または[9]の炭化水素の直接分解装置であって、  
前記カーボン除去装置は、  
前記反応器(3)内の前記触媒(2)の一部を再生する触媒再生装置(8)と、  
前記反応器(3)から前記触媒再生装置(8)へ前記触媒を供給するための触媒供給ライン(9)と、  
前記触媒再生装置(8)から前記反応器(3)へ前記触媒(2)を戻すための触媒戻りライン(10)と  
を備える。

40

【0090】

このような構成によれば、生成したカーボンが付着した触媒からカーボンを除去して再生し、再生された触媒の少なくとも一部を再使用することができるので、炭化水素の直接分解装置の稼働時間を長くすることができる。

【0091】

[11]さらに別の態様に係る炭化水素の直接分解装置は、[1]~[10]のいずれかの炭化水素の直接分解装置であって、  
水素を含む反応ガスが前記反応器(3)から流出後に流通する反応ガス流通ライン(6)

50



と、

前記反応ガス流通ライン（６）に設けられ、前記反応ガスからカーボンを分離する固気分離装置（７）と

をさらに備える。

【００９２】

このような構成によれば、生成したカーボンが反応ガスに同伴されても、反応ガスからカーボンを分離できる。

【００９３】

[ １２ ] 一の態様に係る炭化水素の直接分解方法は、

炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する炭化水素の直接分解方法であって、

炭化水素を含む原料ガスを、鉄の純度が８６％以上の金属製の複数の粒子を備える触媒に供給するステップを含む。

【００９４】

本開示の炭化水素の直接分解方法によれば、炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する反応の触媒として、鉄の純度が８６％以上の金属製の複数の粒子を備える触媒を使用することにより、この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。

【００９５】

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

前記触媒に付着したカーボンを前記触媒から除去するステップをさらに含む。

【００９６】

このような方法によれば、触媒上に付着したカーボンが触媒から除去されるので、カーボンの回収が容易にできるようになる。

【符号の説明】

【００９７】

- １ 直接分解装置
- ２ 触媒
- ３ 反応器
- ６ 反応ガス流通ライン
- ７ 固気分離装置
- ８ 触媒再生装置（カーボン除去装置）
- ９ 触媒供給ライン（カーボン除去装置）
- １０ 触媒戻りライン（カーボン除去装置）
- １２ プレート（カーボン除去装置）

10

20

30

40

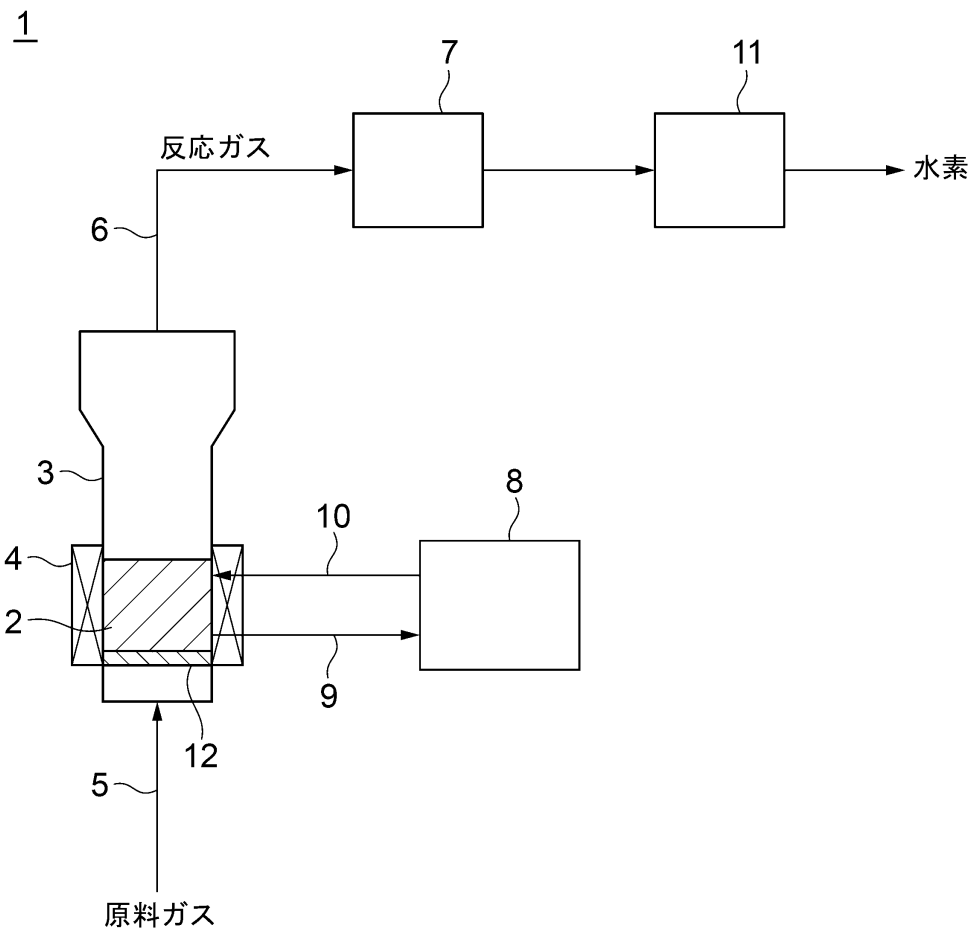
50

【要約】

【課題】炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する反応の活性を長く維持することのできる炭化水素の直接分解装置及び直接分解方法を提供する。

【解決手段】炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する炭化水素の直接分解装置は、鉄の純度が86%以上の金属製の複数の粒子を備える触媒が収容された反応器を備え、反応器は、炭化水素を含む原料ガスが供給されるように構成されている。

【選択図】図1



10

20

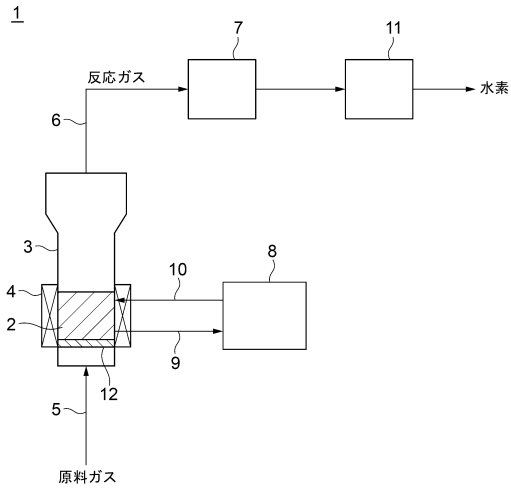
30

40

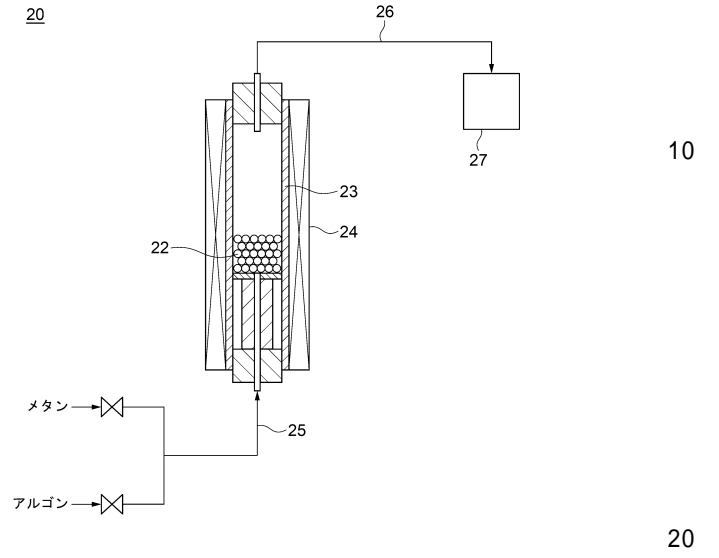
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

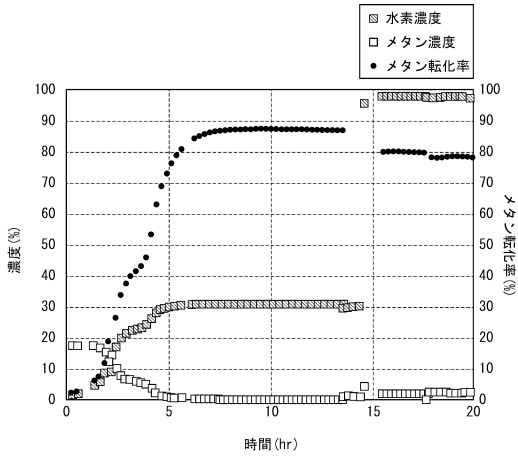
20

30

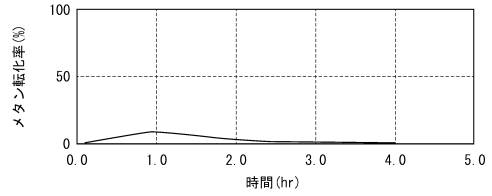
40

50

【 図 3 】



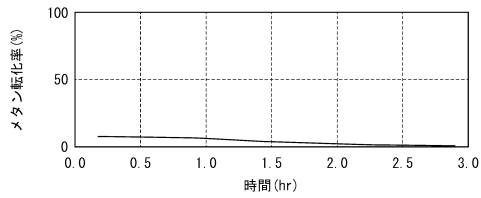
【 図 4 】



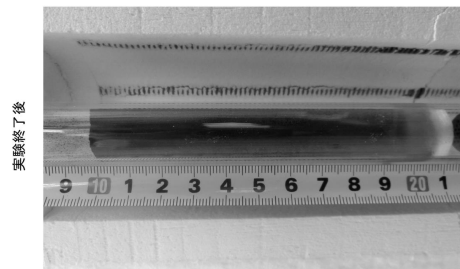
10

20

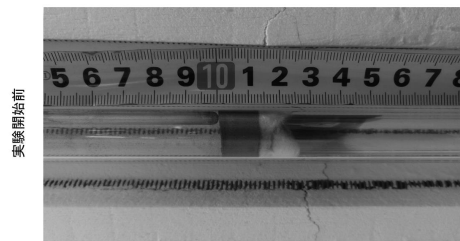
【 図 5 】



【 図 6 】



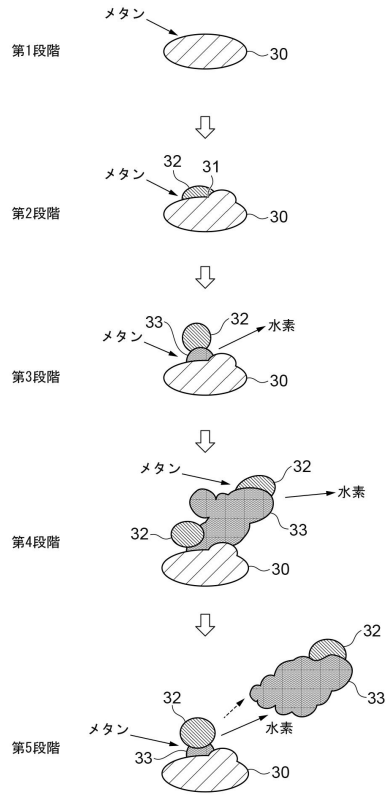
30



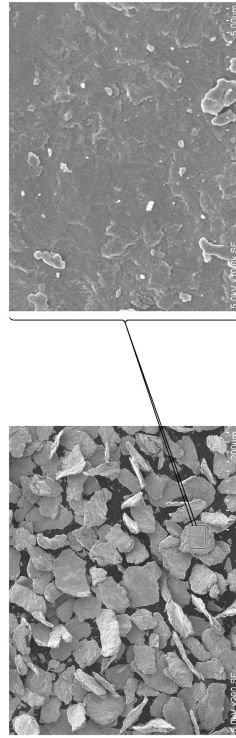
40

50

【図7】



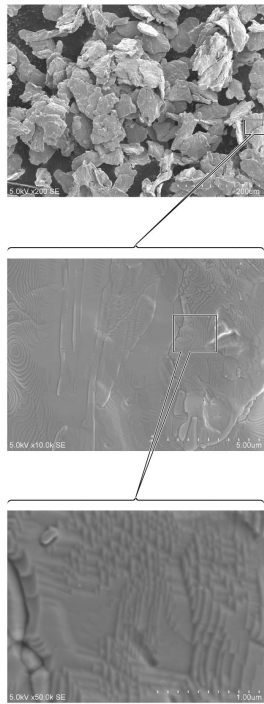
【図8】



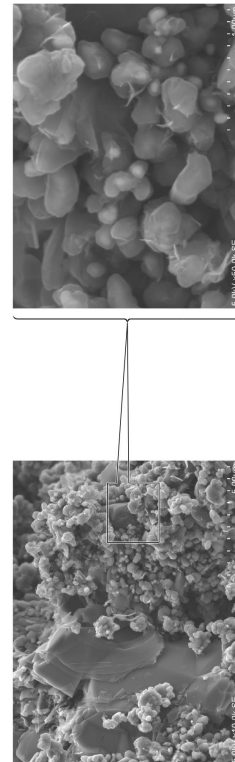
10

20

【図9】



【図10】

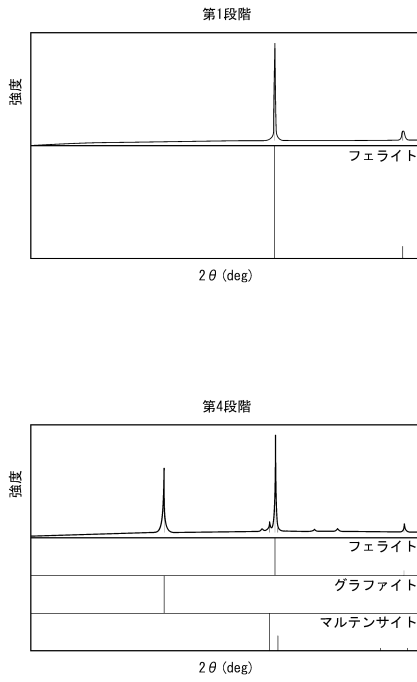


30

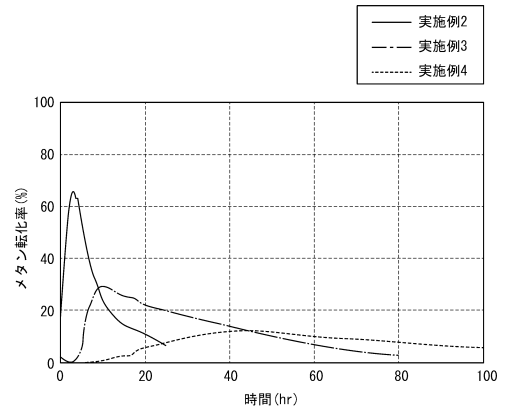
40

50

【 図 1 1 】



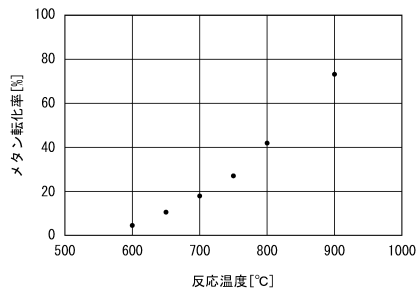
【 図 1 2 】



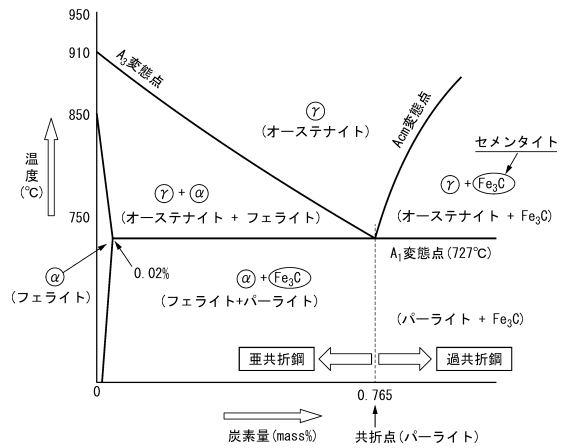
10

20

【 図 1 3 】



【 図 1 4 】

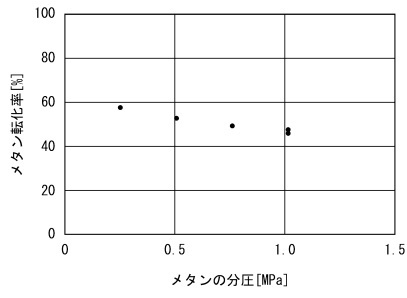


30

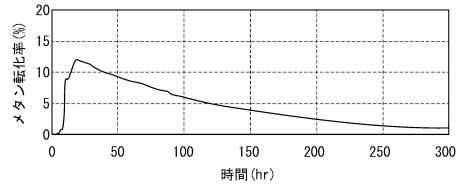
40

50

【 図 1 5 】



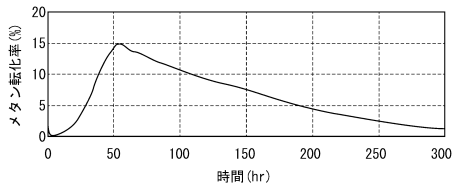
【 図 1 6 】



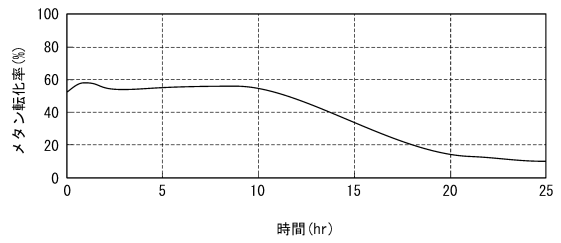
10

20

【 図 1 7 】



【 図 1 8 】

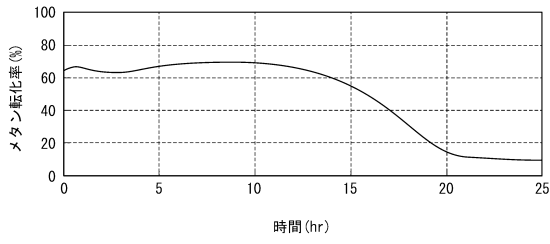


30

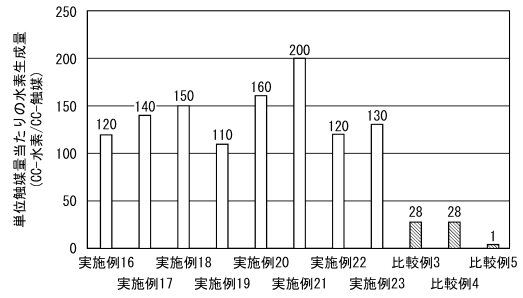
40

50

【 図 19 】



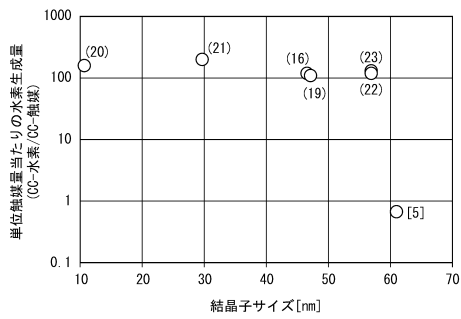
【 図 20 】



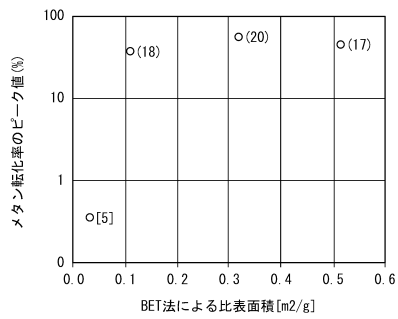
10

20

【 図 21 】



【 図 22 】



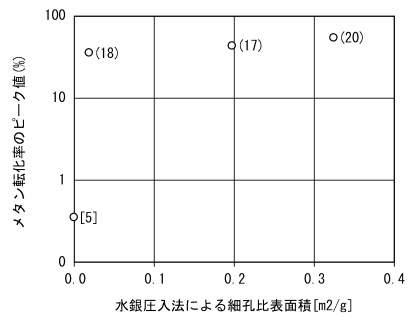
30

40

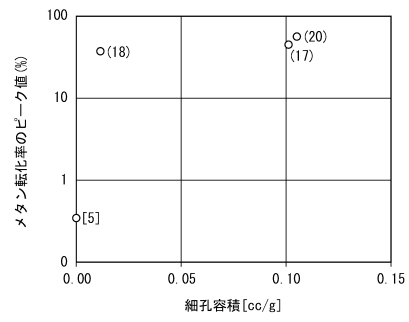
50



【 図 2 3 】



【 図 2 4 】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(51)国際特許分類

**B 0 1 J 23/94 (2006.01)**

F I

B 0 1 J 23/94

M

東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 三菱重工業株式会社内

(72)発明者 久保田 崇史

東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 三菱重工業株式会社内

審査官 山本 吾一

(56)参考文献

特開2013-095616(JP,A)

特開2019-075263(JP,A)

特開2003-192301(JP,A)

特表2009-513466(JP,A)

特表2001-526164(JP,A)

特表2007-527348(JP,A)

Chem. Pap., 2005年, Vol.59, No.6b, pp.496-499

Lu Zhou et al., CHEMSUSCHEM Communications, 9, 2016年, 1243-1248

Lu Zhou et al., Applied Catalysis B: Environmental, 208, 2017年, 44-59

Liangguang Tang et al., Catalysis Communications, 2010年, 11, 1215-1219

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

C 0 1 B 3 / 0 0

C 0 1 B 3 2 / 0 0

B 0 1 J

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )