

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7482164号  
(P7482164)

(45)発行日 令和6年5月13日(2024.5.13)

(24)登録日 令和6年5月1日(2024.5.1)

(51)国際特許分類		F I			
C 0 1 B	3/26 (2006.01)	C 0 1 B	3/26		
C 0 1 B	32/05 (2017.01)	C 0 1 B	32/05		
B 0 1 J	23/745 (2006.01)	B 0 1 J	23/745	M	

請求項の数 7 (全14頁)

(21)出願番号	特願2022-37899(P2022-37899)	(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
(22)出願日	令和4年3月11日(2022.3.11)	(74)代理人	110000785 S S I P 弁理士法人
(65)公開番号	特開2023-132527(P2023-132527 A)	(72)発明者	田中 幸男 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
(43)公開日	令和5年9月22日(2023.9.22)	(72)発明者	清澤 正志 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
審査請求日	令和6年2月6日(2024.2.6)	(72)発明者	安武 聡信 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
早期審査対象出願		(72)発明者	久保田 崇史

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭化水素の直接分解方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

第1反応器及び第2反応器のそれぞれにおいて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、  
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連続的に前記第1反応器に流通させた後に前記第2反応器に流通させるステップと、

炭化水素を含む原料ガスを連続的に前記第1反応器又は前記第2反応器の一方に流通させた後に前記第1反応器又は前記第2反応器の他方に流通させるステップと  
を含み、

前記第1反応器内の圧力よりも前記第2反応器内の圧力が高い条件で、前記第1反応器内及び前記第2反応器内のそれぞれにおいて前記原料ガスと前記触媒とが接触する、炭化水素の直接分解方法。

## 【請求項2】

大気圧を $P_0$  kPaとすると、前記第1反応器内の圧力は $P_0$  kPa ~  $(P_0 + 50)$  kPaであり、第2反応器内の圧力は3 MPa以下である、請求項1に記載の炭化水素の直接分解方法。

## 【請求項3】

前記第2反応器におけるメタンの転化率の目標値 $X$ (%)を決定するステップと、  
前記第2反応器内の温度におけるメタンの平衡転化率 $Y$ (%)を取得するステップと、  
 $X > Y$ となる条件で前記第2反応器内の圧力を決定するステップと

10

20

により、前記第 2 反応器内の圧力が決定される、請求項 2 に記載の炭化水素の直接分解方法。

【請求項 4】

前記第 1 反応器内及び前記第 2 反応器内のそれぞれにおいて、600 ~ 900 の温度範囲で前記原料ガスと前記触媒とが接触する、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方法。

【請求項 5】

前記第 2 反応器から流出する流出ガスの一部を前記第 1 反応器に供給するステップを含む、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方法。

【請求項 6】

前記流出ガスの一部を前記第 1 反応器に供給するステップの前に、前記流出ガスを炭化水素と水素とに分離するステップを備え、

前記流出ガスから分離された炭化水素を含むガスを前記第 1 反応器に供給する、請求項 5 に記載の炭化水素の直接分解方法。

【請求項 7】

前記原料ガスを連続的に前記第 2 反応器に流通させた後に前記第 1 反応器に流通させる、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、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、土木用途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。

【0005】

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であった。これに対し、本開示の発明者らの研究により、鉄を含む金属製の複数の粒子の集合体の非担持触媒を使

10

20

30

40

50

用すると炭化水素の直接分解反応の活性を長く維持できることを明らかにしている（本願出願人により出願された特願 2021-153622号）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特許第4697941号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、本開示の発明者らの研究では、鉄を含む金属製の複数の粒子の集合体の非担持触媒を使用すると炭化水素の直接分解反応の活性を長く維持できることは明らかになったものの、この触媒を使用して適切なコストで炭化水素を直接分解することが依然として課題として残されている。尚、これは、上記非担持触媒に特有の課題ではなく、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炭化水素の直接分解を行う場合にも当てはまる。

10

【0008】

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、適切なコストで炭化水素を直接分解できる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】

【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、第1反応器及び第2反応器のそれぞれにおいて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、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連続的に前記第1反応器に流通させた後に前記第2反応器に流通させるステップと、炭化水素を含む原料ガスを連続的に前記第1反応器又は前記第2反応器の一方に流通させた後に前記第1反応器又は前記第2反応器の他方に流通させるステップとを含み、前記第1反応器内の圧力よりも前記第2反応器内の圧力が高い条件で、前記第1反応器内及び前記第2反応器内のそれぞれにおいて前記原料ガスと前記触媒とが接触する。

20

【発明の効果】

【0010】

本開示の炭化水素の直接分解方法によれば、第1反応器で触媒の前処理を行った後に、第1反応器内の圧力よりも内部の圧力が高い第2反応器で炭化水素の直接分解を行うことにより、1つの反応器において触媒の前処理及び炭化水素の直接分解を行う場合に比べて、第1反応器及び第2反応器の容積の合計を小さくすることができるので、適切なコストで炭化水素を直接分解できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本開示の実施形態1に係る炭化水素の直接分解方法を実施するための装置の構成模式図である。

【図2】本開示の実施形態1に係る炭化水素の直接分解方法の作用効果を検討するための実験を行う実験装置の構成模式図である。

40

【図3】本開示の実施形態1に係る炭化水素の直接分解方法の作用効果を検討するための実験で得られたメタン転化率の経時変化を示すグラフである。

【図4】本開示の実施形態1に係る炭化水素の直接分解方法の作用効果を検討するためのモデルである構成1における物質収支を示す図である。

【図5】本開示の実施形態1に係る炭化水素の直接分解方法の作用効果を検討するためのモデルである構成2における物質収支を示す図である。

【図6】本開示の実施形態2に係る炭化水素の直接分解方法を実施するための装置の構成模式図である。

【発明を実施するための形態】

50

## 【 0 0 1 2 】

以下、本開示の実施形態による炭化水素の直接分解方法について、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。

## 【 0 0 1 3 】

(実施形態 1)

< 本開示の実施形態 1 に係る炭化水素の直接分解方法を実施するための装置の構成 >

図 1 に、本開示の実施形態 1 に係る炭化水素の直接分解方法を実施するための装置 1 の構成を示す。装置 1 は、第 1 反応器 2 及び第 2 反応器 3 を備えている。装置 1 は、後述する構成の触媒 4 を連続的に第 1 反応器 2 に流通させた後に第 2 反応器 3 に流通させるように構成されている。このような構成を実現するために、例えば、第 1 反応器 2 に触媒 4 を供給するための触媒供給ライン 5 と、第 1 反応器 2 から流出した触媒 4 を第 2 反応器 3 に供給する触媒移送ライン 6 と、第 2 反応器 3 から触媒 4 を流出させる触媒流出ライン 7 とを設け、これらを例えば密閉式のベルトコンベアやスクリーフイーダで構成してもよい。

10

## 【 0 0 1 4 】

装置 1 はさらに、天然ガス又は天然ガス等を精製したガスのように、炭化水素を含む原料ガスを第 1 反応器 2 に供給するガス供給ライン 8 と、第 1 反応器 2 から流出した原料ガスを第 2 反応器 3 に供給するガス移送ライン 9 と、第 2 反応器 3 から流出した流出ガスが流通するガス流出ライン 10 とを備えている。ガス供給ライン 8 及びガス移送ライン 9 にはそれぞれ、原料ガスを昇圧するための圧縮機 11 及び 12 が設けられている。

20

## 【 0 0 1 5 】

必須の構成ではないが、装置 1 は、ガス流出ライン 10 から分岐するとともにガス供給ライン 8 に接続するガスリサイクルライン 13 を備えてもよい。また、ガスリサイクルライン 13 を備える装置 1 には、ガスリサイクルライン 13 がガス流出ライン 10 から分岐する分岐点に、流出ガスを炭化水素リッチガスと水素リッチガスとに分離するガス分離器 14 を設けてもよい。ガス分離器 14 の構成は特に限定するものではなく、例えば膜分離器等であってもよい。

## 【 0 0 1 6 】

触媒 4 は、鉄製の複数の粒子を備えている。すなわち、触媒 4 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の非担持触媒である。触媒 4 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 100% の範囲を有する金属製を意味することとする。

30

## 【 0 0 1 7 】

本願出願人の先願（特願 2021-153622 号）では、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である非担持触媒に接触させることで、炭化水素をカーボン及び水素に直接分解する反応（以下ではこの反応を「直接分解反応」という）の活性を長く維持できることを明らかにした。これにより、本開示においても、上述の鉄の純度の「下限値」を 86% とする。

## 【 0 0 1 8 】

< 本開示の実施形態 1 に係る炭化水素の直接分解方法 >

装置 1 において、触媒供給ライン 5 を介して第 1 反応器 2 に触媒 4 を連続的に供給する。第 1 反応器 2 に流入した触媒 4 は、予め設計された滞留時間だけ第 1 反応器 2 内に滞留した後、第 1 反応器 2 から順次流出する。第 1 反応器 2 から流出した触媒 4 は、触媒移送ライン 6 を介して第 2 反応器 3 に連続的に流入する。第 2 反応器 3 に流入した触媒 4 も、予め設計された滞留時間だけ第 2 反応器 3 内に滞留した後、第 2 反応器 3 から触媒流出ライン 7 を介して順次流出する。

40

## 【 0 0 1 9 】

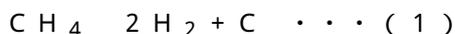
また、装置 1 において、ガス供給ライン 8 を介して第 1 反応器 2 に原料ガスを連続的に供給する。第 1 反応器 2 に流入した原料ガスは、予め設計された滞留時間だけ第 1 反応器

50

2 内に滞留した後、第 1 反応器 2 から順次流出する。第 1 反応器 2 から流出した原料ガスは、ガス移送ライン 9 を介して第 2 反応器 3 に連続的に流入する。第 2 反応器 3 に流入した原料ガスも、予め設計された滞留時間だけ第 2 反応器 3 内に滞留した後、第 2 反応器 3 からガス流出ライン 10 を介して順次流出する。

#### 【 0 0 2 0 】

第 1 反応器 2 及び第 2 反応器 3 のそれぞれにおいて原料ガスと触媒 4 とが接触することで、原料ガス中の炭化水素が水素とカーボンに直接分解される。この直接分解反応は、炭化水素としてメタンを例にすると、下記の反応式 ( 1 ) で表される反応が第 1 反応器 2 内及び第 2 反応器 3 内のそれぞれで生じる。



#### 【 0 0 2 1 】

本願出願人の先願で明らかにしたように、上述した非担持触媒を触媒 4 として使用すると炭化水素の直接分解反応の活性が長く維持されるものの、直接分解反応の活性が十分に上昇するまでには約 5 ~ 10 時間かかる。このため、第 1 反応器 2 は主に、触媒 4 の前処理を行うためのものであり、第 2 反応器 3 が主に、炭化水素の直接分解を行うためのものである。第 1 反応器 2 における前処理では、原料ガス中の炭化水素が水素とカーボンとに直接分解され、生成した水素による水素侵食によって触媒 4 の鉄がサブミクロンオーダーの鉄の微粒子に分割され、生成カーボンに高分散化されるので、触媒 4 の活性が上昇する。この過程で、原料ガス中の炭化水素の一部は水素とカーボンとに直接分解されるので、第 1 反応器 2 から流出する原料ガスには水素が含まれており、第 1 反応器 2 から流出する触媒 4 にはカーボンが付着している。

#### 【 0 0 2 2 】

第 1 反応器 2 における触媒 4 の前処理によって、第 1 反応器 2 から流出した触媒 4 は十分な活性を示すようになっているので、第 2 反応器 3 内で炭化水素と接触することにより、十分な活性で炭化水素が水素とカーボンとに直接分解される。ガス流出ライン 10 を介して第 2 反応器 3 から流出した流出ガスを回収することにより、又は、流出ガス中の水素の濃度によっては流出ガスを精製することにより、水素を得ることができる。触媒流出ライン 7 を介して第 2 反応器 3 から流出した触媒 4 にはカーボンが付着しているので、触媒 4 から任意の方法でカーボンを除去すれば、カーボンを回収することができ、カーボンを除去した触媒 4 を装置 1 において再使用してもよい。

#### 【 0 0 2 3 】

装置 1 にガスリサイクルライン 13 が設けられている場合、第 2 反応器 3 から流出した流出ガスの一部はガスリサイクルライン 13 を流通し、ガス供給ライン 8 を流通する原料ガスと合流して第 1 反応器 2 に流入する。流出ガスには未反応の炭化水素が含まれているので、未反応の炭化水素の一部は第 1 反応器 2 に戻されることにより、再び直接分解される機会を得ることになる。これにより、水素の収率を向上することができる。また、流出ガスには水素も含まれているので、第 1 反応器 2 に水素が供給されることになる。第 1 反応器 2 における触媒 4 の前処理には水素が必要であるため、前処理の効率を向上することもできる。

#### 【 0 0 2 4 】

装置 1 にガス分離器 14 が設けられている場合、流出ガスに含まれる炭化水素を第 1 反応器 2 に供給することができるので、水素の収率を向上することができる。また、流出ガスから炭化水素が除去されるので、回収される水素の純度を高めることもできる。

#### 【 0 0 2 5 】

本願出願人の先願では、600 ~ 900 の温度範囲で直接分解反応を行うことで、直接分解反応の活性を長く維持できることも明らかにした。このため、本開示の炭化水素の直接分解方法でも、第 1 反応器 2 及び第 2 反応器 3 内の温度は上記範囲内にすることが好ましい。第 1 反応器 2 において主に触媒 4 の前処理を行う一方で第 2 反応器 3 において主に炭化水素の直接分解を行うことを考慮すると、第 1 反応器 2 内及び第 2 反応器 3 内の条件がそれぞれの目的に適したものになるようにすることが好ましい。触媒 4 の前処理を

10

20

30

40

50

行う目的を考慮すると、第 1 反応器 2 内の温度は 8 0 0 以下とすることが好ましい。炭化水素の直接分解を行う目的を考慮すると、第 2 反応器 3 内の温度は 7 0 0 以上とすることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

< 本開示の実施形態 1 に係る炭化水素の直接分解方法の作用効果 >

本開示の実施形態 1 に係る炭化水素の直接分解方法の作用効果を検討するためのシミュレーションに必要な基礎的データを採取するために、次に説明する実験を行った。図 2 に、この実験を行うための実験装置 2 0 の構成模式図を示す。

【 0 0 2 7 】

実験装置 2 0 は、上述の触媒 4 を載置した目皿 2 8 を内部に收容する内径 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。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。この実験装置 2 0 を用いて、炭化水素としてのメタンを水素とカーボンとに直接分解する実験を行った。実験条件を下記表 1 にまとめる。

【 0 0 2 8 】

【表 1】

反応温度 [°C]	8 0 0
触媒量 [c c]	0 . 2
触媒の平均粒径 [ $\mu$ m]	4 0
触媒中の鉄含有率 [w t %]	1 0 0
反応器内の圧力 [a t m]	1
メタンの流量 [N c c / m i n]	2 0

【 0 0 2 9 】

触媒 4 を反応器 2 3 内に設置した後、反応器 2 3 内をアルゴンで置換した。続いて、反応器 2 3 内にアルゴンを流通させながら、電気炉 2 4 を起動して、反応器 2 3 内を 8 0 0 まで昇温した。反応器 2 3 内の温度が 8 0 0 となったら、反応器 2 3 に供給するガスをアルゴンからメタンに切り替え、反応器 2 3 内にメタンガスを流通させた。定期的にガスクロマトグラフィー 2 7 で、反応器 2 3 から流出する反応ガスの組成を測定した。

【 0 0 3 0 】

ガスクロマトグラフィー 2 7 によって測定された反応ガスの組成から、下記式 ( 2 ) 及び ( 3 ) によって、メタン転化率 C R [%] 及び水素製造量 P R [N c c / m i n] を算出した。その結果を下記表 2 にまとめる。

$$C R = C_{M e} / ( C_{M e} + C_{H 2} \times 0 . 5 ) \times 1 0 0 \quad \dots ( 2 )$$

ここで、 $C_{M e}$  は反応ガス中のメタンの濃度 [v o l %] であり、 $C_{H 2}$  は反応ガス中の水素の濃度 [v o l %] である。

$$P R = F_{M e} \times C R / 1 0 0 \times 2 \quad \dots ( 3 )$$

ここで、 $F_{M e}$  はメタンの供給量 [N c c / m i n] である。

【 0 0 3 1 】

【表 2】

経過時間 [h r]	メタン転化率 [%]	水素製造量 [N c c / m i n]
0 . 3	0 . 7	0 . 3
1 1 . 8	4 4 . 1	1 7 . 6
1 8 . 1	4 4 . 3	1 7 . 7
3 0 . 1	2 5 . 7	1 0 . 3

【 0 0 3 2 】

表 2 にまとめたメタン転化率の経時変化を図 3 に示す。実験開始後 10 時間程度まではメタン転化率が上昇していることから、触媒 4 の活性が上昇していく過程とみなすことができる。実験開始後 10 ~ 20 時間の間は、メタン転化率が一定であることから、触媒 4 の活性が十分に高い状態が維持される過程とみなすことができる。実験開始から 20 時間経過後は、メタン転化率が低下していることから、触媒 4 が劣化していく過程とみなすことができる。すなわち、実験開始後 10 時間程度までは主に触媒 4 の前処理が行われ、実験開始から 10 時間経過後は主にメタンの直接分解反応が行われていると言える。

【 0 0 3 3 】

実施形態 1 に係る炭化水素の直接分解方法では、第 1 反応器 2 において触媒 4 の前処理を行い、前処理後の触媒 4 を用いて第 2 反応器 3 で炭化水素の直接分解を行うが、両反応器における反応条件を変更すれば、両反応器における反応をさらに効率的に行うことができる。以下では、2 つのモデルの比較、すなわち、1 つの反応器を用いたとき（以下、「構成 1」という）と、2 つの反応器を用いたとき（以下、「構成 2」という）との比較を行う。ただし、構成 2 は、2 つの反応器内のそれぞれの圧力を異なる条件とする。構成 1 及び構成 2 のそれぞれにおける反応器の条件を下記表 3 とする。

【 0 0 3 4 】

【表 3】

		構成 1	構成 2
第 1 反応器	温度 [°C]	800	800
	圧力 [kPa]	101.3	101.3
第 2 反応器	温度 [°C]	—	800
	圧力 [kPa]	—	301.3

【 0 0 3 5 】

構成 1 と構成 2 との比較を行うために、表 2 の結果から、圧力を 301.3 kPa とした場合のメタン転化率を推測する必要がある。メタンの分解速度  $r(\text{Me})$  は下記式 (4) で表せることが知られている。

$$r(\text{Me}) = kP(\text{Me}) \cdots (4)$$

ここで、 $k$  は速度定数であり、 $P(\text{Me})$  はメタンの分圧である。この式 (4) を利用すると、圧力が 1 atm (101.3 kPa) のときのメタン転化率を 45% とすると、圧力が 301.3 kPa のときのメタン転化率は 80% と推測される。

【 0 0 3 6 】

構成 1 は、1 つの反応器内で触媒の前処理と、炭化水素の直接分解とを行う形態である。表 2 及び図 3 によれば、前処理に 10 時間かかり、その後 10 時間は十分な触媒活性 (45% のメタン転化率) が維持されることから、触媒の反応器における滞留時間を 20 時間とし、20 時間における水素製造量が  $10000 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$  となる構成 1 の物質収支を図 4 に示す。構成 1 では、反応器に供給される触媒供給量は  $1.85 \text{ m}^3 / \text{hr}$  であり、カーボンの生成量が  $159 \text{ m}^3 / \text{hr}$  となる。そうすると、反応器に触媒及びメタンの供給を開始してから 20 時間後の触媒及びカーボンの体積は、以下のように算出される。

$$1.85 \text{ m}^3 + 159 \text{ m}^3 / \text{hr} \times 20 \text{ hr} = 3182 \text{ m}^3$$

したがって、反応器は少なくとも  $3182 \text{ m}^3$  の容積が必要となる。

【 0 0 3 7 】

構成 2 は、第 1 反応器内で触媒の前処理を行い、第 1 反応器とは別の第 2 反応器内で炭化水素の直接分解とを行う形態である。触媒の第 1 反応器における滞留時間を 10 時間とし、第 2 反応器でのメタン転化率は 80% とし、水素製造量が  $10000 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$  となる構成 2 の物質収支を図 5 に示す。構成 2 では、第 1 反応器に供給される触媒供給量は  $1.13 \text{ m}^3 / \text{hr}$  であり、第 1 反応器におけるカーボンの生成量が  $24.2 \text{ m}^3 / \text{hr}$  となる。触媒の第 2 反応器における滞留時間は 6.8 時間となり、第 2 反応器におけるカーボンの生成量が  $96.9 \text{ m}^3 / \text{hr}$  となる。そうすると、第 1 反応器に触媒及びメタンの供給を開始してから 10 時間後の触媒及びカーボンの体積は、以下のように算出される。

$$1.13 \text{ m}^3 + 24.2 \text{ m}^3 / \text{hr} \times 10 \text{ hr} = 243 \text{ m}^3$$

したがって、第1反応器は少なくとも $243 \text{ m}^3$ の容積が必要となる。また、第2反応器における6.8時間での触媒及びカーボンの体積は、以下のように算出される。

$$1.13 \text{ m}^3 + 96.9 \text{ m}^3 / \text{hr} \times 6.8 \text{ hr} = 660 \text{ m}^3$$

したがって、第2反応器は少なくとも $660 \text{ m}^3$ の容積が必要となる。

#### 【0038】

構成1と構成2とを比較すると、構成1では、反応器は少なくとも $3182 \text{ m}^3$ の容積が必要であり、構成2では、第1反応器及び第2反応器の両方を合わせて少なくとも $903 \text{ m}^3$  ( $243 \text{ m}^3 + 660 \text{ m}^3$ )の容積が必要となる。したがって、第1反応器で触媒の前処理を行った後に、第1反応器内の圧力よりも内部の圧力が高い第2反応器で炭化水素の直接分解を行うことにより、1つの反応器において触媒の前処理及び炭化水素の直接分解を行う場合に比べて、第1反応器及び第2反応器の容積の合計を小さくすることができるので、適切なコストで炭化水素を直接分解できる。

10

#### 【0039】

触媒の前処理は大気圧 $P_0$  [kPa]下で行っても問題ないので、第1反応器内の圧力はほぼ大気圧、すなわち $P_0$  [kPa] ~  $(P_0 + 50)$  kPaであることが好ましい。一方で、炭化水素の直接分解は圧力が高いほど分解速度が高くなるので、第2反応器内の圧力は、少なくとも第1反応器内の圧力よりも高く、メタン転化率の平衡制約を考慮すると3MPa以下であることが好ましい。

#### 【0040】

20

メタン転化率の平衡制約を考慮した第2反応器内の圧力を決定する方法の一例を挙げる。温度と圧力が決まるとメタンの平衡転化率を決定できる。ここで、メタンの平衡転化率とは、メタンの直接分解反応の化学平衡の制約上、触媒活性を向上させたとしてもそれ以上には転化率が向上しない転化率を意味する。例えば、クラリアントAG (スイス、バーゼル＝ラント準州、ムッテンツ) によって配布された非売品の触媒手帳に記載されている各温度における平衡定数データを利用して、ある温度範囲及びある圧力範囲におけるメタンの平衡転化率を算出すると、下記表4が得られる。第2反応器におけるメタンの目標転化率 $X$ を決定すれば、ある温度かつある圧力におけるメタンの平衡転化率 $Y$ を表4から取得し、 $X = Y$ となる条件で第2反応器内の圧力を決定することができる。例えば、 $X = 45\%$ と決定し、第2反応器内の温度が $800$  の場合には、表4から、 $800$  かつ $2.0 \text{ MPa G}$ のときのメタンの平衡転化率が $45.8\%$ であることがわかるので、 $2.0 \text{ MPa G}$ 以下の圧力を第2反応器内の圧力として決定することができる。

30

#### 【0041】

##### 【表4】

圧力 [MPa G]	メタンの平衡転化率 [%]		
	700℃	800℃	900℃
0	81.3	92.0	96.4
0.1	70.4	85.7	93.2
0.2	63.0	80.6	90.3
0.3	57.5	76.3	87.7
0.5	49.8	69.4	83.0
0.9	40.6	59.8	75.6
1.0	39.0	58.0	74.0
2.0	29.3	45.8	62.3
3.0	24.5	39.1	54.8

40

#### 【0042】

##### (実施形態2)

次に、本開示の実施形態2に係る炭化水素の直接分解方法について説明する。実施形態2に係る炭化水素の直接分解方法は、実施形態1に対して、装置1における触媒4の流れ

50

と原料ガスの流れとが逆になるように変更したものである。尚、実施形態 2 において、実施形態 1 の構成要件と同じものは同じ参照符号を付し、その詳細な説明は省略する。

#### 【0043】

<本開示の実施形態 2 に係る炭化水素の直接分解方法を実施するための装置の構成>

図 6 に、本開示の実施形態 2 に係る炭化水素の直接分解方法を実施するための装置 1 の構成を示す。装置 1 は、原料ガスを第 2 反応器 3 に供給するガス供給ライン 8 と、第 2 反応器 3 から流出した原料ガスを第 1 反応器 2 に供給するガス移送ライン 9 と、第 1 反応器 2 から流出ガスを流出させるガス流出ライン 10 とを備えている。その他の構成は、ガス移送ライン 9 に圧縮機 12 が設けられていない点と、ガスリサイクルライン 13 (図 1 参照) 及びガス分離器 14 (図 1 参照) を設ける必要がない点とを除き、実施形態 1 と同じである。

10

#### 【0044】

<本開示の実施形態 2 に係る炭化水素の直接分解方法>

装置 1 において、ガス供給ライン 8 を介して第 2 反応器 3 に原料ガスを連続的に供給する。第 2 反応器 3 に流入した原料ガスは、予め設計された滞留時間だけ第 2 反応器 3 内に滞留した後、第 2 反応器 3 から順次流出する。第 2 反応器 3 から流出した原料ガスは、ガス移送ライン 9 を介して第 1 反応器 2 に連続的に流入する。第 1 反応器 2 に流入した原料ガスも、予め設計された滞留時間だけ第 1 反応器 2 内に滞留した後、第 1 反応器 2 からガス流出ライン 10 を介して順次流出する。触媒 4 の流れは実施形態 1 と同じである。

#### 【0045】

<本開示の実施形態 2 に係る炭化水素の直接分解方法の作用効果>

実施形態 2 においても、第 1 反応器 2 では主に触媒 4 の前処理が行われ、第 2 反応器 3 では主に炭化水素の直接分解が行われる点は、実施形態 1 と同じである。このため、実施形態 2 でも実施形態 1 と同様に、第 1 反応器 2 及び第 2 反応器 3 の容積の合計を小さくすることができるので、適切なコストで炭化水素を直接分解できる。

20

#### 【0046】

実施形態 2 は、実施形態 1 に対して原料ガスの流れる方向が逆となっている。すなわち、実施形態 2 では、原料ガスが第 2 反応器 3 を通過した後に第 1 反応器 2 を通過するようになっている。この構成の場合、第 2 反応器 3 で炭化水素の直接分解が行われるので、第 2 反応器 3 から流出したガスには水素が含まれている。したがって、第 1 反応器 2 に水素が流入するので、触媒 4 の前処理が水素の存在下で行われることになる。触媒 4 の前処理が水素の存在下で行われることによる作用効果を以下で検討する。

30

#### 【0047】

図 2 に示される実験装置 20 を用いて、実施例及び比較例の実験を行った。両実験とも、触媒 4 の前処理を 10 時間行った後に、条件を変更し、前処理した触媒 4 を用いて直接分解反応を 10 時間行った。前処理及び直接分解反応の条件はいずれも表 1 の条件と同じである。ただし、前処理において反応器に供給されるガスの組成(メタン/水素の体積比)は、実施例では 50/50 であるのに対し、比較例では 100/0 であった。つまり、実施例では水素の存在下で触媒 4 の前処理を行い、比較例ではメタンのみで触媒 4 の前処理を行った点だけが両者で相違する。

40

#### 【0048】

直接分解反応中のメタン転化率のピーク値は、実施例では 38.9% であり、比較例では 27.7% であった。この結果から、水素の存在下で触媒を前処理すると、直接分解反応における炭化水素の転化率が向上すると言える。そうすると、実施形態 2 に係る炭化水素の分解反応では、第 2 反応器 3 から流出するガスには水素が含まれており、第 2 反応器 3 から流出するガスが第 1 反応器 2 に供給されることにより、第 1 反応器 2 において水素の存在下で触媒 4 の前処理が行われるので、実施形態 1 に比べて直接分解反応中の炭化水素も転化率のピーク値が高くなる。その結果、炭化水素の転化率を向上することができる。

#### 【0049】

<実施形態 1 及び 2 に対する変形例>

50

実施形態 1 及び 2 では、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を用いて炭化水素の直接分解を行っているが、この触媒に限定するものではない。触媒成分として鉄を含む触媒であればどのような構成の触媒でもよく、例えば、触媒成分である鉄を担体に担持した担持触媒を用いてもよい。

【0050】

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。

【0051】

[1] 一の態様に係る炭化水素の直接分解方法は、

第 1 反応器 (2) 及び第 2 反応器 (3) のそれぞれにおいて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、

触媒成分として鉄を含む触媒 (4) を連続的に前記第 1 反応器 (2) に流通させた後に前記第 2 反応器 (3) に流通させるステップと、

炭化水素を含む原料ガスを連続的に前記第 1 反応器 (2) 又は前記第 2 反応器 (3) の一方に流通させた後に前記第 1 反応器 (2) 又は前記第 2 反応器 (3) の他方に流通させるステップと

を含み、

前記第 1 反応器 (2) 内の圧力よりも前記第 2 反応器 (3) 内の圧力が高い条件で、前記第 1 反応器 (2) 内及び前記第 2 反応器 (3) 内のそれぞれにおいて前記原料ガスと前記触媒 (4) とが接触する。

【0052】

本開示の炭化水素の直接分解方法によれば、第 1 反応器で触媒の前処理を行った後に、第 1 反応器内の圧力よりも内部の圧力が高い第 2 反応器で炭化水素の直接分解を行うことにより、1 つの反応器において触媒の前処理及び炭化水素の直接分解を行う場合に比べて、第 1 反応器及び第 2 反応器の容積の合計を小さくすることができるので、適切なコストで炭化水素を直接分解できる。

【0053】

[2] 別の態様に係る炭化水素の直接分解方法は、[1] の炭化水素の直接分解方法であって、

前記触媒は、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。

【0054】

このような方法によれば、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を用いた場合に、適切なコストで炭化水素を直接分解できる。

【0055】

[3] さらに別の態様に係る炭化水素の直接分解方法は、[1] または [2] の炭化水素の直接分解方法であって、

大気圧を  $P_0$  kPa とすると、前記第 1 反応器 (2) 内の圧力は  $P_0$  kPa ~  $(P_0 + 50)$  kPa であり、第 2 反応器 (3) 内の圧力は 3 MPa 以下である。

【0056】

このような方法によれば、第 2 反応器における炭化水素の直接分解反応の活性を高めることができるので、適切なコストで炭化水素を直接分解できる。

【0057】

[4] 別の態様に係る炭化水素の直接分解方法は、[3] の炭化水素の直接分解方法であって、

前記第 2 反応器 (3) におけるメタンの転化率の目標値  $X$  (%) を決定するステップと、前記第 2 反応器 (3) 内の温度におけるメタンの平衡転化率  $Y$  (%) を取得するステップと、

$X$ 、 $Y$  となる条件で前記第 2 反応器 (3) 内の圧力を決定するステップとにより、前記第 2 反応器 (3) 内の圧力が決定される。

【0058】

このような方法によれば、簡易かつ適切に第 2 反応器内の圧力を決定することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 9 】

[ 5 ] さらに別の態様に係る炭化水素の直接分解方法は、[ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかの炭化水素の直接分解方法であって、

前記第 1 反応器 ( 2 ) 内及び前記第 2 反応器 ( 3 ) 内のそれぞれにおいて、6 0 0 ~ 9 0 0 の温度範囲で前記原料ガスと前記触媒 ( 4 ) とが接触する。

## 【 0 0 6 0 】

このような方法によれば、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。

## 【 0 0 6 1 】

[ 6 ] さらに別の態様に係る炭化水素の直接分解方法は、[ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかの炭化水素の直接分解方法であって、

前記第 2 反応器 ( 3 ) から流出する流出ガスの一部を前記第 1 反応器 ( 2 ) に供給するステップを含む。

## 【 0 0 6 2 】

このような方法によれば、未反応の炭化水素が再び直接分解されるので、水素の収率を向上することができる。

## 【 0 0 6 3 】

[ 7 ] さらに別の態様に係る炭化水素の直接分解方法は、[ 6 ] の炭化水素の直接分解方法であって、

前記流出ガスの一部を前記第 1 反応器 ( 2 ) に供給するステップの前に、前記流出ガスを炭化水素と水素とに分離するステップを備え、

前記流出ガスから分離された炭化水素を含むガスを前記第 1 反応器 ( 2 ) に供給する。

## 【 0 0 6 4 】

このような方法によれば、未反応の炭化水素のみが再び直接分解されるので、回収される水素の純度を高められるとともに、水素の収率を向上することができる。

## 【 0 0 6 5 】

[ 8 ] さらに別の態様に係る炭化水素の直接分解方法は、[ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかの炭化水素の直接分解方法であって、

前記原料ガスを連続的に前記第 2 反応器 ( 3 ) に流通させた後に前記第 1 反応器 ( 2 ) に流通させる。

## 【 0 0 6 6 】

このような方法によれば、第 2 反応器から流出するガスには水素が含まれており、第 2 反応器から流出するガスが第 1 反応器に供給されることにより、第 1 反応器において水素の存在下で触媒の前処理が行われるので、炭化水素の転化率を向上することができる。

## 【 符号の説明 】

## 【 0 0 6 7 】

- 2 第 1 反応器
- 3 第 2 反応器
- 4 触媒

10

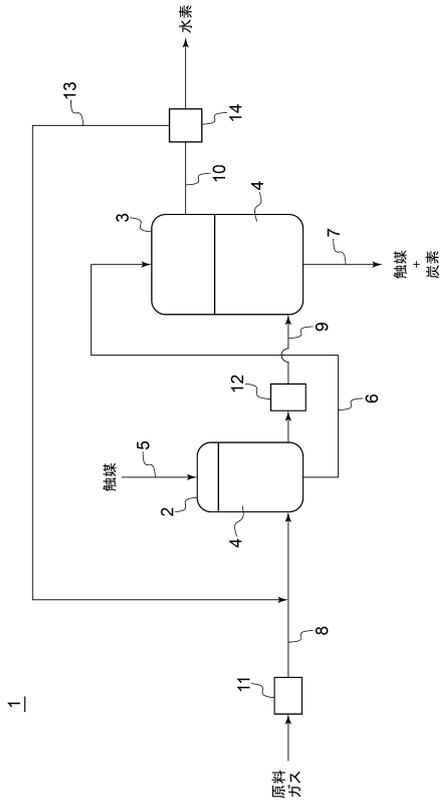
20

30

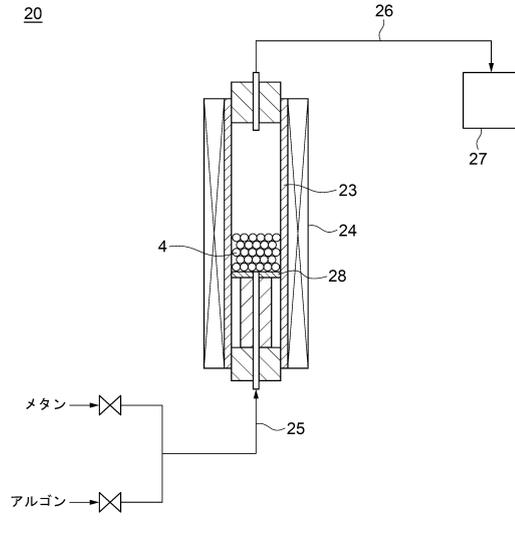
40

50

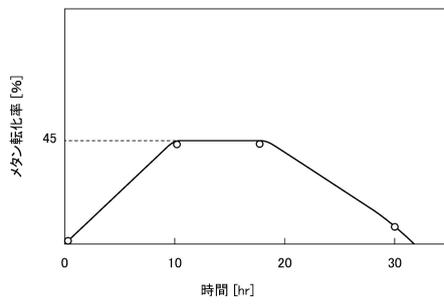
【図面】  
【図 1】



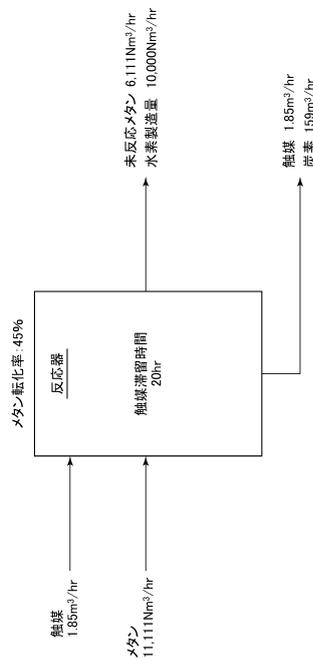
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

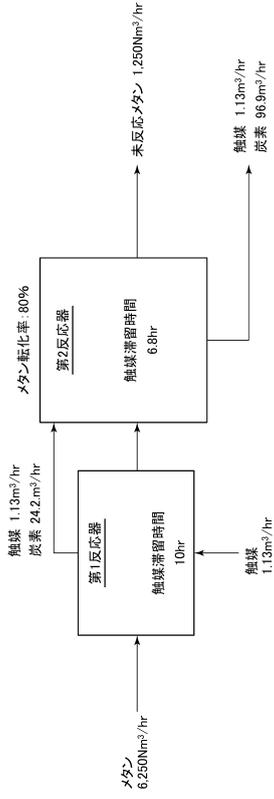
20

30

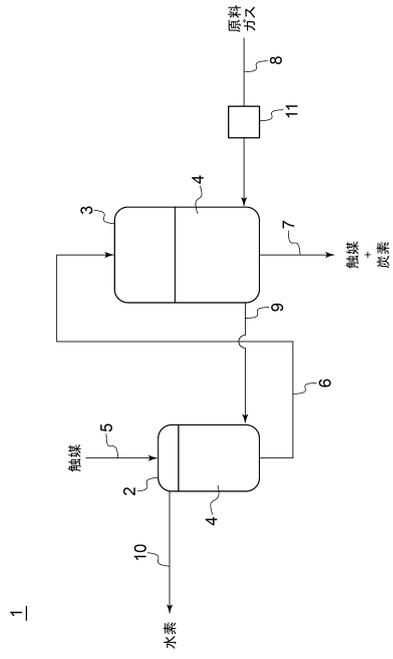
40

50

【 図 5 】



【 図 6 】



1

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

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

審査官 玉井 一輝

(56)参考文献 特開2022-009048(JP,A)

特開2012-236727(JP,A)

特開2013-095616(JP,A)

特開2001-354405(JP,A)

特表2007-527348(JP,A)

特開2022-104521(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C01B 3/00 - 6/34

B01J 21/00 - 38/74

C01B 32/05