

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4584145号
(P4584145)

(45) 発行日 平成22年11月17日(2010.11.17)

(24) 登録日 平成22年9月10日(2010.9.10)

(51) Int. Cl.	F 1	
CO 1 B 31/02 (2006.01)	CO 1 B 31/02	1 O 1 F
CO 1 B 3/26 (2006.01)	CO 1 B 3/26	Z A B
CO 1 B 3/56 (2006.01)	CO 1 B 3/56	Z
BO 1 J 23/745 (2006.01)	BO 1 J 23/74	3 O 1 M
BO 1 J 23/75 (2006.01)	BO 1 J 23/74	3 1 1 M
請求項の数 15 (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2005-511224 (P2005-511224)
 (86) (22) 出願日 平成15年11月21日(2003.11.21)
 (65) 公表番号 特表2007-527348 (P2007-527348A)
 (43) 公表日 平成19年9月27日(2007.9.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2003/005086
 (87) 国際公開番号 W02005/054124
 (87) 国際公開日 平成17年6月16日(2005.6.16)
 審査請求日 平成18年10月30日(2006.10.30)

(73) 特許権者 506172986
 スタットオイル エイエスエイ
 ノルウェー スタヴァンゲル エヌー４０
 ３５ アイ アンド ケイ アイアール
 ピーエイティー
 (74) 代理人 100103218
 弁理士 牧村 浩次
 (74) 代理人 100110917
 弁理士 鈴木 亨
 (74) 代理人 100115392
 弁理士 八本 佳子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素を転換する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

天然の炭化水素貯留層から抽出されたガス状炭化水素を炭素に転換する方法であって、反応器中、昇温状態および 2 ~ 15 bar の压力下で、該ガス状炭化水素を、該ガス状炭化水素を炭素と水素に転換可能な触媒と接触させ、未転換の炭化水素から生成した水素を分離し、該水素を燃焼してエネルギーを発生させ、該エネルギーにより該反応器もしくは該反応器へのガス状炭化水素のガス流を加熱し、または熱量消費装置もしくは電力消費装置に熱もしくは動力を供給する方法。

【請求項 2】

発生したエネルギーを上記反応器もしくは該反応器へのガス状炭化水素のガス流の加熱に用いる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

発生したエネルギーを、発電機に動力を供給するために用いる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

上記触媒が粒状物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

上記触媒がラネー金属である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

上記触媒が、Ni, Co、および Fe から選ばれる 1 つの元素を含む請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

上記触媒が、1～300 μmの最頻粒子径を有する粒状物である請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 8】

上記水素を内燃機関で燃焼する請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 9】

上記水素を、水素透過膜を用いて未変換の炭化水素から分離する請求項1～8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 10】

上記触媒が海綿鉄である請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項 11】

上記触媒が遷移金属または遷移金属の合金を含む多孔金属触媒である請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 12】

上記炭化水素が上記触媒と3～6 barで接触したものである請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 13】

上記水素透過膜がパラジウム膜である請求項9に記載の方法。

【請求項 14】

上記分離された水素が5モル%以下の炭化水素を含む請求項1～13のいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項 15】

上記ガス状炭化水素が炭化水素の井戸から直接得られるものである請求項1～14のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化水素を環境調和型の製品に転換する方法、詳細には炭素、より詳細には別名フィラメント状炭素またはカーボンフィブリルとしても知られるカーボンナノファイバー(CNF)からなる炭素に転換する方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

天然ガスなどの炭化水素の燃焼を原因とする大気中へのCO₂の排出は、近年、環境に関する話題として特に強く関心が持たれている。そのため、大気中へのCO₂の排出を回避あるいは少なくとも顕著に減少することのできる、天然ガスなどの炭化水素をエネルギーに転換するための方法および装置に多大の資源が投入されてきている。

【0003】

地下貯留層から炭化水素を抽出する場合、液状炭化水素が所望の製品であるのに、ガス状炭化水素、特に炭素数が1～3の炭化水素、そのなかでも特にメタンが必要でないのに大量に抽出されることがよくある。その1つの解決方法として、そのガスを地下貯留層に戻すことが行われているが、この方法は費用がかかる。もうひとつの解決方法は、不要なガスを単に燃焼することであった。しかしながら、この方法では二酸化炭素が発生し、環境の観点からは望ましいものではない。

40

【0004】

炭化水素をエネルギーに転換するには、通常必然的に、水およびCO₂を生ずる燃焼が伴う。そして、排出物をCO₂が高濃度な成分とCO₂が低濃度の成分とに分離し、CO₂が高濃度な成分については油田に注入するなどして蓄え、CO₂が低濃度な部分については大気中に放出することによって、CO₂の排出を減らすことができる。しかし、そのために必要とされる装置は煩雑な上に高価であり、通常大型プラントにしか適さない。

【0005】

50

炭化水素ガスと金属表面との相互作用により脱水素反応が起こり、炭素「ウィスカー」が金属表面上に成長することが従来から知られている。このような炭素ウィスカーは直径が約3～100nm、長さが約0.1～1000μmの炭素繊維であるが、近年では、例えば水素吸蔵容器としての役割を果たす能力を有することなど、興味深い潜在的に有用な性質が明らかにされてきている（例えば、Chambers et al. J. Phys. Chem. B 102: 4253-4256 (1998) および Fan et al. Carbon 37: 1649-1652 (1999) を参照）。

【0006】

しかしながら、このような炭化水素を水素および炭素へ転換することは吸熱反応であり、炭化水素の廃棄手段あるいはエネルギー発生手段として提案されてきてはいない。

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

このような脱水素化反応を用いることにより、CO₂の排出を伴うことなく、炭化水素ガスが商業的に有用で容易に輸送可能な製品、すなわち炭素に転換されることを見出した。

【課題を解決するための手段】

【0008】

すなわち、本発明の第一の態様は、天然の炭化水素貯留層から抽出されたガス状炭化水素を炭素に転換する方法であって、反応器において昇温状態で該ガス状炭化水素を、該ガス状炭化水素を炭素と水素に転換することが可能な触媒と接触させ、未転換の炭化水素と生成した水素を分離し、該水素を燃焼してエネルギーを発生させ、その発生したエネルギーによって該反応器もしくは該反応器へ流れるガス状炭化水素を加熱する方法、または熱もしくは電力消費装置に熱もしくは動力を供給する方法を提供する。

20

【0009】

また、本発明のさらなる態様は、炭化水素ガスを炭素に転換する装置であって、ガス入口とガス排出口とを有する反応容器、炭化水素および水素を含有するガスから水素を除去する分離器、該ガス排出口から該分離器までに到るガス導管、該分離器から出る水素を燃焼してエネルギーを発生させるよう配置された燃焼器、および該燃焼器から該反応容器（例えば、直接反応容器を加熱、あるいは該入口へのガス流れを加熱する）、またはさらなる熱もしくは電力消費装置へエネルギーを移送するように配置されたエネルギー転換器を含む装置である。

30

【0010】

さらに、熱もしくは電力消費装置は、熱もしくは電力の投入が必要とされる装置であればどのような装置であってもよく、例えば、発電機、セントラルヒーティングシステム用などの空気または水の加熱装置でもよい。

【0011】

水素が未転換の炭化水素から分離されると、その燃焼生成物は実質的には二酸化炭素を含まないが、分離は部分的にできるに過ぎないので、CO₂の排出を完全になくすというよりはむしろCO₂の排出を減少させるに留まる。

【0012】

40

分離した水素は、通常30モル%を超える炭化水素は含まず、とりわけ10モル%以下、好ましくは5モル%以下、より好ましくは1モル%以下の炭化水素を含む。

分離した水素は、少なくともその一部は、燃焼させて反応器へ熱として供給することが好ましい。この熱の供給は直接であっても間接であっても、あるいはその両方のいずれであってもよく、例えば燃焼によって発生する蒸気を熱交換で利用および/または発電機の運転に利用してもよい。その出力は、反応器またはそれに導入するガスを加熱するために利用される。水素は、通常、内燃機関で燃焼させるが、「燃焼」という用語には、触媒コンバーターを用いて水に転換することも包含される。

【0013】

本発明の方法で使用されるガス状炭化水素は、炭化水素の井戸から直接得られものが好

50

ましく、パイプラインによって移送されたものであってもよいが、井戸の上部から得られたものが好ましい。あるいは、使用する前に容器などに詰めてもよい。

【0014】

本発明の方法で使用する触媒は、通常、De Jong 等によって「Catal. Rev. Sci. Eng. 42: 481-510 (2000)」記載された金属、あるいは Rodriguez 等によって「J. Mater. Res. 8: 3233-3250 (1993)」に記載された金属である。その内容は、本参照により本明細書の一部を構成する。したがって、本発明により使用される金属触媒は、好ましくは5~10族の金属、例えばニッケル、鉄、コバルト、バナジウム、モリブデン、クロム、およびルテニウム、ならびにこれらの合金、例えば、Fe/Ni、Cu/Niなどの合金から選ばれる。また、ランタノイド元素も使用できる。一般的に、これらの金属は、カーバイドを生成することが必要とされるようである。カーバイドは炭素製造プロセスで使用される温度において不安定である。また、Pt、Au、およびAgなどの貴金属をこれらの金属または合金上に蒸着してもよい。触媒の遷移金属として特に好ましいのは、ニッケル、鉄、もしくはコバルト、またはこれら2つもしくは3つの混合物、例えばNi/Feである。触媒金属中の遷移金属含有量は、少なくともニッケル50wt%であることが特に好ましく、例えばNi70%/Fe30%またはNi100%である。

10

【0015】

触媒には、助触媒、例えばアルミニウムなどのストラクチャルプロモーター (structural promoter) も含まれる。

使用する触媒は、より好ましくは遷移金属またはそれらの合金からなる多孔性金属触媒、例えばPCT/GB03/002221に記載されたものである。この写しを本願に添付して提出した。したがって、その内容は本参照により本明細書の一部を構成する。

20

【0016】

多孔性とは大きい表面積を有する金属を意味し、典型的には金属合金から1つの金属成分を取り除くことにより製造するラネー金属を意味する。本明細書中において多孔性という用語は、中身の詰まった多孔性ではない金属から形成された格子やメッシュには適用されないことは、当業者には容易に理解されるはずである。粒子状の多孔性金属触媒としては、その表面積(例えば、ガス吸着により求められる)は、通常、少なくとも $20\text{ m}^2/\text{g}$ であり、少なくとも $40\text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましく、とりわけ、少なくとも $50\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ までであり、例示すると $50 \sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ である。炭素形成が始まる前の最頻粒子径は、通常 $1 \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $5 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $10 \sim 80\text{ }\mu\text{m}$ の範囲、さらに特に好ましくは $20 \sim 40\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。さらにいうと、多孔性とは、触媒担体についてではなく金属触媒について言及するものである。すなわち、多孔性担体、例えばシリカまたはアルミナに蒸着した中空でない金属の触媒は多孔性金属触媒ではない。

30

【0017】

金属触媒は、特に好ましくは合金から1つの金属成分を全部または一部除去すること、例えば、アルミニウム-遷移金属合金からアルミニウムを除去することにより製造される。このような、アルミニウムが除去されたアルミニウム-遷移金属合金あるいは金属間化合物は、商業的に入手可能(例えば、ドイツ、ゴスラルのH.C. Starck GmbH & Co AG社、商品名 Amperkat (登録商標))であり、あるいは、例えば硝酸などの酸による除去処理によって、アルミニウム合金から調製してもよい。

40

【0018】

H.C. Starck社から入手可能な、Amperkat (登録商標)触媒としては、例えばAmperkat SK-NiFe 6816、SK-Ni 3704、SK-Ni 5544、およびSK-Ni 5546が挙げられ、これらは、それぞれ

Al 4~7 wt% : Ni 62~67 wt% : Fe 26~30 wt%、

Al 4~7 wt% : Ni 93~96 wt% : Fe < 1 wt%、

Al 5~9 wt% : Ni 90~95 wt% : Fe < 0.6 wt%、

および

50

Al 5 ~ 9 wt% : Ni 90 ~ 95 wt% : Fe < 0.6 wt%

である。これら Amperkat 触媒は、その粒度径 (grain size) が約 80 μm であり (すなわち 80 ~ 90 % が 80 μm 未満)、固形分濃度が 20 ~ 50 % であり、見かけ密度 (湿った触媒スラリーとして) が、約 1300 ~ 1800 kg / m^3 である。SK-Ni 5546 の使用が好ましい。

【0019】

触媒は粒子状であることが好ましく、その粒子径は上述したような粒子径、あるいは 10 nm ~ 100 μm であると好都合であり、50 nm ~ 1000 nm が好ましく、80 ~ 200 nm が特に好ましい。

【0020】

また、多孔性の鉄触媒、すなわち海綿鉄 (直接還元鉄) を用いることで、炭素を製造する際の経済性を改善することができる。海綿鉄は、安価であることが大きな利点であり、従来使用していた遷移金属触媒に対する安価な代替品となる。さらに、海綿鉄は、鉄くず中に通常存在している元素、例えば銅、亜鉛、スズ、クロム、モリブデンなどを含んでいない。海綿鉄は硫黄およびリンの含有量が少ない。

【0021】

海綿鉄とは、鉄鉱石を鉄の融点未満 (すなわち 1538 未満) の温度で炭素によって還元することにより形成される金属製品を意味している。海綿鉄は実際に多孔性であり、製鋼において一般的に用いられる。

【0022】

本発明によれば、海綿鉄は炭化水素の転換方法に好適に用いられ、海綿鉄を使用することは新規であるので、本発明のさらなる態様となる。

すなわち、さらなる別の態様として、本発明は、金属触媒と炭素含有ガスとを昇温状態で接触させる繊維状炭素の製造方法であって、該触媒が海綿鉄であることを特徴とする製造方法を提供する。

【0023】

本発明の製法で使用されるガスは炭化水素を含むものであればどのようなガスであってもよく、例えば地中の天然の炭化水素貯留層 (例えば、油田) から得られる炭素数 1 ~ 3 の炭化水素 (例えば、メタン、エタン、プロパン、エテン、エチンなど)、ナフテン、あるいは芳香族化合物が挙げられる。ガスとしては、メタンあるいはメタンを含むものが好ましい。使用するガスとしては、油田から取り出されたオイルから分離された炭化水素を含むガスが特に好ましく、1分子あたりの炭素原子が4以上の炭化水素、水、チソ、および二酸化炭素の除去処理を行ったものであってもよく、触媒毒、例えば硫黄化合物、場合によってはハロゲンの除去処理をしたものが好ましい。触媒毒の除去には通常の方法を用いることができる。このような「天然」ガス中のメタン含有量は、通常、80 ~ 95 モル%の範囲である。

【0024】

ガスが、メタンおよび一酸化炭素を含んでいることは特に好ましい態様の1つである。それは炭素を製造する反応においては、メタン単独よりも一酸化炭素を共存させた方が吸熱はより小さくなるので、必要なエネルギー供給量を低下することができるからである。とりわけ、供給ガスが、メタンと一酸化炭素とを 1 : 99 ~ 99 : 1 のモル比で、より好ましくは、10 : 90 ~ 90 : 10 のモル比で含んでいることが特に好ましい。したがって、ガスはメタンと一酸化炭素とを 1 : 99 ~ 99 : 1 のモル比で含んでおり、好ましくはそのガスが、少なくとも2つの流れとして反応容器中に導入され、しかもその少なくとも1つの流れは実質的に一酸化炭素を含んでおらず、かつ、他の一酸化炭素を含む流れよりも温度が高い状態にあること、例えば 300 以下の一酸化炭素を含有する第一の流れと、600 以上のメタンを含有する第二の流れとを用いることが好ましい。あるいは 300 以下である単一のガスの流れ、例えば 200 ~ 290 を用いることが好ましい。

【0025】

また反応器に導入するガスは、反応において少なくともある一定の時間は、水素を少量

10

20

30

40

50

、例えば1～20モル%、より好ましくは2～10モル%含んでいることが特に好ましい。このようにすることにより、触媒金属の炭素に対する活性(すなわち、金属による炭素の吸収速度)を抑える効果があり、これにより炭素の生成時間を引き伸ばして全収量を増加させ、さらに、非晶質状の炭素生成物の重量パーセントを減少させることができる。所望の水素含有量とするには、水素を反応器への原料ガスに添加することもでき、あるいは反応器からのオフガスを部分的に反応器へ再循環させてもよい。反応器の設計にも依存するが、炭素の製造により生じる水素は、炭素/触媒床の水素含量を適切な値とするのに十分な量である。

【0026】

上述のように、原料ガスの成分として水素を用いるのは好ましい。しかしながら、反応器が、触媒床を出たガスを内部再循環するように構成されている場合には、水素の導入は必要性が小さいかあるいは避けるべきである。

【0027】

本発明の方法では、炭素の製造においては、好ましくは金属触媒1gあたり少なくとも1gの量の炭素が生成し、より好ましくは少なくとも10g/g、さらに好ましくは少なくとも50g/g、特に好ましくは少なくとも100g/g、さらに特に好ましくは少なくとも150g/gである。例えば100～400g/g、典型的には150～250g/g生成している。

【0028】

本発明の製造方法は、通常、炭化水素含有ガスを、触媒に通して流通させることにより実施される。

生成した水素の少なくとも一部は、燃焼させて反応の熱源として供給できるように、反応器を出たガス流から分離する。さらに、触媒へ向かうガス流は、水素を1～20モル%、例えば5～15モル%、好ましくは8～11%含有していることが好ましく、この目的のために、反応器から出たガス流の一部を取り出し、触媒へ向かう炭化水素を含有するガス流と混合することが好ましい。生成した水素は、反応器内部においてガス流から分離していてもよい。例えば、膜(例えば、セラミック膜)を用いて触媒床から水素を分離し、続いて生成した炭素を分離、排出してもよい。

【0029】

本発明の製造は、通常は350～1200の昇温条件、好ましくは400～700、より好ましくは500～680、特に好ましくは525～630、例えば約600で実施する。特に好ましくは、温度は900未満、より好ましくは850未満、さらに好ましくは800未満、特に好ましくは750未満、例えば700未満であり、また、550を超える温度、好ましくは600を超える温度、特に630を超える温度が好ましい。運転温度を630～680とすると、特に炭素が生成する速度およびその収量が上昇して良好であることが分かっている。

【0030】

触媒へ向かうガス流は、好ましくは、例えば2～15barの加圧条件とすること、特に3～6barとすることが好ましい。メタンを炭素の原料ガスとして用いる際には、圧力が15barを超えると、必要以上のメタン吸着が起こるため好ましくない。

【0031】

極めて驚くべきことに、もし、ガス圧の上昇により反応温度が上昇しても、あるいはその逆の場合であっても、触媒活性および収量は維持され得る。しかしながら、反応時間(あるいは、連続製造プロセスにおける反応器の滞留時間)が長くなると、生成する炭素中の非晶質炭素の割合が上昇する傾向にある。反応時間あるいは滞留時間とは、触媒/炭素が反応器中で反応条件下にある時間のことをいう。反応時間(あるいは、それに見合った滞留時間)は、好ましくは30時間までであり、より好ましくは10時間までであり、特に好ましくは3時間までである。

【0032】

触媒は、下部から上部に向かうガス流との反応領域として存在する。しかしながら、あ

10

20

30

40

50

るいは、ガスを触媒床に対して概ね水平方向に通してもよい。この目的のためには、反応器は実質的に水平の管であってもよく、さらに、ガスの流れ方向に断面積が増加していてもよい。炭素の生成が進行するにしたがって、触媒床が大きくなる。また、触媒粒子上に炭素が被覆されて、反応器の壁に粒子が付着する、さらに触媒床が圧縮されて炭素の生成速度が減少することから、反応器壁の下部は、触媒床が存在する最初の位置から下流の少なくとも一部を、下方に向かった傾斜としてもよい。このような水平型の反応器の設計にすることで、炭素の収量にほとんど不利な影響を与えることなく、製造中に炭素生成物を自然に圧縮することができるという利点がある。このようにして得られる炭素は圧縮されて、その密度は、典型的には約 $0.4 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ 、より典型的には $0.5 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ である。圧縮をしない場合には、その密度は、通常 $0.4 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ である。別の方法として、例えば、ガスおよび熱の分布を改良するため、および/または排出口に向かう炭素生成物の流れを良くするために、触媒/炭素床を機械的に攪拌してもよい。

10

【0033】

本発明の方法は、連続式で行ってもバッチ式で行ってもよい。前者の場合、本発明の方法を実施するための反応器は、触媒床の上流端に未使用の触媒を導入する手段、および触媒床の下流端に例えば、分離可能な沈降タンクのような炭素を回収する手段を備えていてもよい。炭素製品の製造、特にバルク用途の製造においては、ポリオレフィン工業で用いられる反応器の設計と同様の設計をすることができる。これら反応器は、大量移送ができて好都合であるように、しかも、触媒活性のある金属表面におけるガス分子の反応性を増大させるように設計されている。

20

【0034】

本発明の方法で使用する反応器は、通常 $10 \sim 100 \text{ m}^3$ 、好ましくは $50 \sim 70 \text{ m}^3$ の容積を有し、総生産容量は数千キログラムとすることが可能である。反応器の容積は、典型的には、炭素の一時間あたりの製造量 1 kg 当り、少なくとも 10 L である。そのようにすると、連続運転の場合に、典型的には、メタンのフィード速度は $500 \sim 2000 \text{ kg/hour}$ 、例えば、 $1000 \sim 1500 \text{ kg/hour}$ とすることができ、炭素を取り出す速度は $200 \sim 2000 \text{ kg/hour}$ 、例えば、 $750 \sim 1250 \text{ kg/hour}$ とすることができ、このような反応器を運転するために必要なエネルギー供給量は、一般的には百 kW の単位であり、例えば $100 \sim 1000 \text{ kW}$ であり、より一般的には、 $500 \sim 750 \text{ kW}$ である。別の言い方をすると、必要とされるエネルギーは、典型的には $1 \sim 5 \text{ kW/kgC} \cdot \text{hour}^{-1}$ 、例えば $2 \sim 3.5 \text{ kW/kgC} \cdot \text{hour}^{-1}$ である。小規模な場合は、反応器へのエネルギー供給は、反応器の外部加熱または熱源に接続した熱媒体すなわち熱交換媒体を反応器内部に取り込むことにより行うことができる。一方、反応器のサイズが大きくなるにしたがって、反応器へ供給するガスをさらに加熱する必要性が高まる。例えば温度は、 $300 \sim 1200$ 、より好ましくは $300 \sim 1000$ 、特に好ましくは $500 \sim 900$ 、最も好ましくは $800 \sim 850$ の温度とする必要性が高まる。触媒の失活を最小限にするためには、加熱した供給ガスを、攪拌している触媒/炭素床の複数箇所へ供給するか、あるいはガス流動床の下面全体にわたって供給することが好ましい。導入ガスが一酸化炭素およびメタンを含んでいる場合には、一酸化炭素はより低温（例えば、 < 300 ）で導入すること、および、例えば鉄金属の粉末が供給ラインにたまること（*dusting*）を避けるために別の供給ラインから導入することが好ましい。

30

40

【0035】

上述したように、触媒を圧縮すると炭素の生成が遅くなるので、本発明の方法を実施する反応器は、触媒床を攪拌する手段を備えていることが好ましい。触媒床が水平な流動床である場合には、攪拌は触媒床を通過するガス流により行ってもよい。しかしながら、ガス流が実質的に水平である場合には、反応器の触媒床の起点から下流の位置に、可動式攪拌器または静的攪拌器を備えていることが好ましい。本発明の方法がバッチ式で行われる場合には、反応器における反応領域の終点方向に向かって触媒/炭素層床を積極的あるいは

50

は結果的に圧縮することで、反応器における反応領域の終点に方向に向かって炭素の生成を減速させたり、停止させたりすることができる。

【0036】

一般的に、本発明の製造方法により製造される炭素は、炭素生成後に圧縮および/または機械的攪拌(例えばミル加工)をする。炭素製品は、繊維状の粒子(例えば「毛毬(furball)」)の形態であり、繊維状の製品が所望の場合には、ミル加工することで繊維状にすることができ、一方、製品の密度および機械的強度を上げるためには圧縮すればよい。

【0037】

反応器から排出されたガスは、金属水素化物を生成することによって水素を除去できる分離器を通過させることが好ましい。カラム中の金属水素化物のペレットは生成した水素を低温で吸着し、続いてカラムの温度を上昇させることで、吸着した水素を回収することができる。あるいは、例えばガス中の炭素含有成分を透過させないパラジウム膜のような水素透過膜にガスを通わせて、水素を除去することができる。また、圧カスイング吸着法(PSA)も代わりに適用可能な分離方式である。使用可能な別の分離方法としては、高分子膜を用いる方法が挙げられる。このような高分子膜は、水素およびその他のガス成分の分離用として、市販されている。水素含有量を減少したガスは、その後反応器に再循環させることができる。

10

【0038】

水素は、所望によりその他の金属、例えば、Mg、Mg/Ni、Ca/Ni、La/Ni、Fe/Ti、Ti/Crなどに吸着させてもよい。

20

特に好ましい態様は、触媒を開始処理または前処理したものである。炭素を製造できるどんな触媒でも、例えば多孔性金属触媒ではない触媒においても、炭素を製造する主工程の反応温度よりも低い温度において、水素をほとんどあるいは全く含有していない原料ガスと一定時間接触させる処理により炭素の生成速度および炭素の収量が増大する。この前処理は、炭素製造の主工程と比べて触媒の炭素生成活性が大きいプロセス条件で行うことが好ましい。したがって、この工程は、第一の段階において、炭素製造触媒を第一の炭化水素含有ガスと第一の温度で第一の時間接触させ、続いて、該触媒を第二の炭化水素含有ガスと第二の温度で第二の時間接触させるものであって、該第一のガスは該第二のガスと比べて水素(H₂)のモルパーセントが低く、該第一の温度は該第二の温度よりも低く、該第一の時間は該第二の時間よりも短いことを特徴とするものである。もし、炭素製品の黒鉛含量を高めたい場合には、第一の温度を低く、および/または第二の温度を高くすればよい。

30

【0039】

本発明の態様では、触媒は遷移金属、ランタニド金属あるいはそれらの合金が好ましく、中でも、好ましくは遷移金属、より好ましくは多孔性の金属であり、とりわけ、ニッケル含有金属、特にラネー金属が好ましい。第二の時間における温度、圧力、ガス組成は、好ましくは炭素製造について上で記載した通りである。第一の時間における温度は、好ましくは400~600の範囲、より好ましくは450~550、さらに好ましくは、460から500である。第一の時間における水素のモルパーセントは、好ましくは0~2モル%、より好ましくは0~1モル%、さらに好ましくは0~0.25モル%、特に好ましくは0~0.05モル%である。第一の時間における圧力は、好ましくは5~10bar、特に好ましくは6~9barである。第一の時間の継続時間は、好ましくは1~60分であり、より好ましくは2~40分であり、特に好ましくは5~15分である。

40

【0040】

触媒にこの前処理または開始処理を施すことにより、触媒は、炭素をその表面に有する含炭素金属粒子からなる触媒/炭素の凝集物となる。

前処理を行う前に、例えば表面の酸化物を減少させるために、必要に応じて昇温条件下において触媒を水素で処理してもよい。

【0041】

50

本発明の方法により製造される炭素は、反応器から取り出した後に、例えば触媒物質を除去するための処理、炭素繊維を非晶性物質から分離するための処理、添加剤を混合するための処理あるいは圧縮処理をすることができる。触媒の除去としては、一般的には、酸処理あるいは塩基処理を挙げることができる。炭素繊維の分離方法としては、例えば、液に分散して沈降（例えば、遠心分離）させる方法、場合によってはそれに磁気選別などのその他の方法を組み合わせた方法が挙げられる。添加剤の処理としては、例えば、炭素上に触媒的に活性な物質をさらに蒸着させそれにより炭素は触媒担体の働きをすること、または炭素内に水素を吸着することが挙げられる。さらに、圧縮は、成形した炭素製品、例えばペレット、ロッドなどを製造する際に行われる。

【0042】

また、炭素製品中の触媒含有量を減少するための処理は加熱によって行われる。例えば1000より高い温度、好ましくは2000を超え、例えば、2200～3000が好ましい。また、この処理を行うことにより全灰分量を著しく低減することができる。

【0043】

また、炭素製品からの触媒の除去は、一酸化炭素の流れに接触させて行ってもよい。好ましくは昇温、昇圧条件で、例えば少なくとも50かつ少なくとも20bar、好ましくは、50～200かつ30～60barの条件である。一酸化炭素は、同伴する金属カルボニルを昇温条件、例えば230～400の条件で析出させた後再循環流としてもよい。

【0044】

このような温度処理および/または一酸化炭素処理をすることにより、特に金属含有量の低い炭素を製造できる。例えば、金属含有量0.2重量%未満、とりわけ0.1重量%未満、好ましくは0.05%重量未満、より好ましくは0.01重量%未満、例えば0.001重量%のように低いものも製造できる。

【0045】

本明細書で参照した刊行物は、参照したことにより本明細書の一部を構成する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0046】

本発明の方法および装置を実施例および添付図面を参照してさらに述べる。

図1は、本発明の装置の一態様を示す模式図である。

図1は、本発明に係る装置の構成を模式的に示している。炭化水素含有ガス、好ましくはメタン含有ガスはガス入口ライン14およびガス入口18を通して反応容器2に入る。反応容器からのオフガスは、ガス出口19およびガス排出ライン3を通して出る。オフガスは、図示されるようにパラジウム膜5で隔てられた2つの部屋からなる分離器4に供給される。水素はオフガスから分離されて、供給ライン7を通じて燃焼器9に供給され、例えば、空気、酸素、高酸素濃度空気または酸素/不活性ガスの混合物を用いて燃焼する。水素供給ライン7は、水素ガス供給部または空気供給部にエネルギーを移動させるための熱交換器16を備えている。

【0047】

図示した態様においては、燃焼器への供給される空気は空気供給ライン6を通り、熱交換器12を経由して分離器へ送られる。

燃焼器から出る燃焼排ガスは、排気ライン10を通じて放出される。図示した態様においては、その排気ラインには、炭化水素および空気の供給ラインを加熱するために、熱交換器11および12が備えられている。

【0048】

燃焼器により発生した電気エネルギーは、反応容器および/または炭化水素供給部の加熱および/または発電機20への動力の供給に用いられる。

分離器4からの水素含量の少ないガスは、出口ライン8から出るが、ライン13からは全く排気されないか、一部が排気されるか、または全量が排気されるかのいずれかである。あるいはライン13を通して、図示してはいないバーナーへ供給される。それ以外は、

10

20

30

40

50

熱交換器 11 を経由してライン 14 に供給される前に原料炭化水素ガス（例えば、メタンあるいは天然ガス）と混合器 15 で混合される。原料ガスは、約 200 bar の圧力で、注入ライン 1 を通じて供給することが好ましい。混合器 15 は、原料炭化水素ガスを約 200 bar から 1 ~ 5 bar まで減圧して駆動するエゼクタポンプでもよい。

【0049】

反応器 2 は、圧損が最小限となるように構成されている流動床型の反応器である。また、反応器は、新しい触媒を添加しながら、連続的に失活した触媒の交換および炭素の取り出しができるように構成されたものであってもよい。熱損失は表面積に比例するので、反応器はコンパクトなほうがよい。

【0050】

燃焼器 9 は、例えば空気 / 水素の混合物で作動するどのような内燃機関でもよく、例えばピストンエンジン、バンケルエンジンまたはタービンなどである。

燃焼器からの燃焼排ガスの温度は、一般的には、500 ~ 1400、例えば約 900 である。

【0051】

パラジウム膜を用いる場合、膜を横切って急激な温度勾配が生じることを避けるために、空気を分離器 4 に送る前に、燃焼器からの燃焼排ガスにより、例えば熱交換器 12 で熱交換し、典型的には少なくとも 400 まで予熱される。そして、空気と水素との混合物が燃焼器 9 に導入される前に、空気と水素との混合物は、冷たい空気、場合によってはライン 1 の反応器に入る天然ガスにより、熱交換器あるいは中間冷却器 16 で冷却される。

【0052】

内燃機関は、比較的非効率的なエネルギー変換器であるが、燃焼排ガスの熱をガス供給物の加熱に用いるので、本発明の装置により得られる全エネルギー生成量は大きく、その結果反応容器 2 の吸熱反応を促進することができる。

【0053】

上で説明した内燃機関から出る高温の燃焼排ガスの熱を反応器に移動させることに対する解決方法は、上述した方法以外でも実施できる。一例として、触媒床を通る流路に燃焼排ガスあるいはその一部を通過させることにより、燃焼排ガスの熱またはその一部を、反応容器 2 の触媒床を直接加熱するために用いてもよく、またガスが反応容器 2 に入る前に、熱の一部を用いてそのガスを加熱してもよい。出口端も含めて触媒床全体を高温にして高い転化率を達成するためには、反応容器 2 の触媒床を直接加熱することが好ましい。

【実施例】

【0054】

以下、模擬実験により、上に記載し図 1 に示した本発明に係る装置またはエネルギー変換器を例示する。

【0055】

10

20

30

【表 1】

表 1. 反応器の物質収支

メタン消費量	0.32 kmol/h
膜5を介して得られるH ₂ 生成物	0.6 kmol/h
再循環量、ライン8	0.7 kmol/h
排出量、ライン13	0.02 kmol/h
導入される空気、ライン6 (0.3 kmol/h O ₂ +1.2 kmol/h N ₂)	1.5 kmol/h
排気ガス、ライン10 (0.6 kmol/h H ₂ O+1.2 kmol/h N ₂)	1.8 kmol/h

10

【0056】

【表 2】

表 2. エネルギー変換器のエネルギー収支

	エネルギー生成量
内燃機関エンジン	25.8 kW
排気ガス、910-500℃、熱交換器11	7.3 kW
30%メタン転化率の際の反応器中の吸熱エネルギー	-7.3 kW
排気ガス、500-120℃、熱交換器12	6.1 kW
空気、20-500℃、熱交換器12	-6.1 kW
空気+H ₂ 、500-20℃、中間冷却器16	8.4 kW
CH ₄ 、20-500℃、熱交換器11	-1.9 kW
中間冷却器中の空冷用空気	-6.5 kW
炭素繊維	7.2 kW
総エネルギー生成量	33.0 kW

20

30

【0057】

このモデルで製造される炭素繊維は、1時間あたり炭素3.6 kgに達する。このモデルでは、これら炭素繊維は生成物と考えられるので、エネルギー収量7.2 kWとしてこのモデルに入っている。

40

【0058】

さらに、このモデルは理想状態に基づくものであり、とりわけ熱損失がないものである。ライン13からのパージガスは、燃焼器9で燃焼させてもよいし、反応容器もしくはそれに供給されるガスを直接加熱するために燃焼してもよく、そうすると実際には起こる熱損失の少なくとも一部を補償することになる。

【産業上の利用可能性】

【0059】

上述した装置は過疎地域のCO₂が発生しないエネルギー転換装置、例えば、小型で移

50

動可能な発電プラントとしても使用できるコンパクトで比較的小さな装置として構成されている。このような装置は、船、移動式あるいは固定式の沖合設備、陸上用の車、およびその他の隔離された場所で使用できる。CO₂を放出する代わりに、炭素が、比較的容易に取り扱うことができる形態の炭素のウイスキーとして取り出される。

【0060】

装置を許容可能なノイズレベルおよび熱効率で使用するためには、熱交換器11、12に燃焼器の排出側の圧力損失を最低限にするように消音器を設置することが好ましい。

炭素のウイスキーには非常に様々な用途がある。上述したように、その炭素ウイスキーは比較的多くの水素を吸着できるので、水素の輸送に使用できる。一例として、炭素グラムあたり、23リッターを超える量を吸蔵し得ることが報告されている。水素を一度取り出した後に、炭素を再生して水素の吸蔵に再使用できる。

10

【0061】

加えて、ミクロ繊維の形態である炭素ウイスキーは、複合材、プラスチックなどの強化を目的として潜在的に利用可能である。さらに、様々なガスを吸着するのに使用できるだけでなく、触媒担体としても使用可能である。

【0062】

上述した装置に加えて、様々な改変および変更が考えられる。

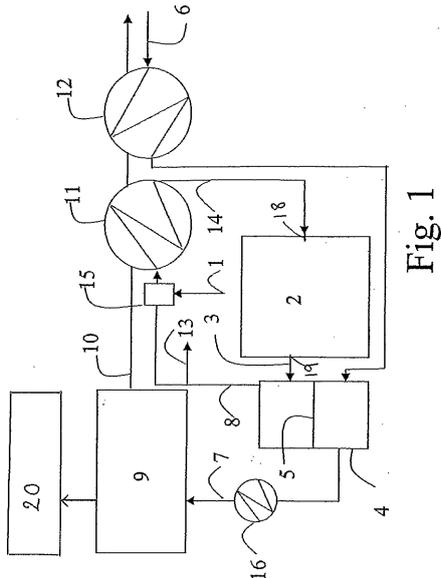
【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】 図1は、本発明の装置の一態様を示す模式図である。

20

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 23/755 (2006.01) B 0 1 J 23/74 3 2 1 M
D 0 1 F 9/127 (2006.01) D 0 1 F 9/127

- (72)発明者 エドウィン, エミール
 ノルウェー スタヴァンゲル エヌ - 4 0 3 5 アイ アンド ケイ アイアール ピーエイティ
 ー, スタットオイル エイエスエイ
- (72)発明者 アルネセン, トーレ
 ノルウェー スタヴァンゲル エヌ - 4 0 3 5 アイ アンド ケイ アイアール ピーエイティ
 ー, スタットオイル エイエスエイ
- (72)発明者 アーサー, クヌート - イーヴァル
 ノルウェー スタヴァンゲル エヌ - 4 0 3 5 アイ アンド ケイ アイアール ピーエイティ
 ー, スタットオイル エイエスエイ
- (72)発明者 リッター, アーリング
 ノルウェー スタヴァンゲル エヌ - 4 0 3 5 アイ アンド ケイ アイアール ピーエイティ
 ー, スタットオイル エイエスエイ
- (72)発明者 ヨハンセン, ヨハン, アーノルド
 ノルウェー スタヴァンゲル エヌ - 4 0 3 5 アイ アンド ケイ アイアール ピーエイティ
 ー, スタットオイル エイエスエイ

審査官 小野 久子

- (56)参考文献 特開2003 - 103235 (JP, A)
 特開2001 - 046864 (JP, A)
 国際公開第03 / 064318 (WO, A1)
 特表平06 - 511226 (JP, A)
 特開平05 - 270801 (JP, A)
 特開平05 - 294606 (JP, A)
 特開2001 - 321670 (JP, A)
 特開2003 - 166130 (JP, A)
 米国特許第04650657 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/00-31/36
 B01J 23/745
 B01J 23/75
 B01J 23/755
 C01B 3/00- 6/34
 D01F 9/127
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)