

## 明 細 書

発明の名称：炭化水素の直接分解装置及び直接分解方法

### 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。

本願は、2023年4月18日に日本国特許庁に出願された特願2023-067976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、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、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ことを考察した。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 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

[0007] 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及びエチレンやプロピレン、アセチレン、ブテン等の2つ以上の炭素原子を有する不飽和炭化水素（以下、「2つ以上の炭素原子を有する炭化水素」という）が含まれており、これらの炭化水素はメタンに比べて反応性が高いので、炭化水素の直接分解反応を生じさせるための温度では、これらの炭化水素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。2つ以上の炭素原子を有する炭化水素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、原料ガスから2つ以上の炭素原子

を有する炭化水素を除去する必要がある。

[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、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素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、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素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

[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装置は、メタンと2つ以上の炭素原子を有する炭化水素とを含むガスを原料ガスとして、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装置であって、前記2つ以上の炭素原子を有する炭化水素のメタネーション用の第1触媒が収容された改質器と、前記改質器から流出した改質ガスが流入するように構成されるとともに鉄系触媒である第2触媒が収容された反応器と、前記反応器から流出した生成ガスが流通する生成ガスラインと前記原料ガスが前記改質器に流入するための原料ガスラインとを連通するリサイクルラインとを備える。尚、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、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素と水素とが反応することにより、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素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。

[0010] また、本開示に係る炭化水素の直接分解方法は、メタンと2つ以上の炭素原子を有する炭化水素とを含むガスを原料ガスとして、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、前記2つ以上の炭素原子を有する炭化水素をメタンに変換するメタネーションステップと、前記メタネーションステップにおいて得られた改質ガスを鉄系触媒に接触させる接触ステップと、前記接触ステップにおいて得られた生成ガスの一部を前記原料ガスに供給するリサイクルステップとを含む。

### 発明の効果

[0011] 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、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素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、原料ガス中の2つ以上の炭素原子を有する炭化水素の量を低減することができるので、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素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。

#### 図面の簡単な説明

[0012] [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]各実施例の実験を行った実験装置の構成模式図である。

[図3]実施例1の実験結果を表すグラフである。

[図4]実施例2の実験結果を表すグラフである。

[図5]実施例3の実験結果を表すグラフである。

[図6]実施例4の実験結果を表すグラフである。

#### 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本開示の実施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。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。

[0014] <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、必須の構成要件として、改質器2と、反応器3と、改質器2に供給される原料ガスに反応器3から流出した生成ガスの一部を混合させるためのリサイクルライン4とを備えている。

[0015] 改質器2には、メタンと2つ以上の炭素原子を有する炭化水素（エタン、エチレン、プロパン、ブタン等）とを含むガス（原料ガス）が流通する原料ガスライン5が接続されている。原料ガスとして例えば、天然ガス、圧縮天然ガス（CNG）、都市ガス、液化石油ガス、ナフサ等を使用することができ、その他に、これらの少なくとも2つを任意の比率で混合したガスや、メ

タンガス及び2つ以上の炭素原子を有する炭化水素を任意の比率で混合して調製したガス等も使用することができる。改質器2には、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素のメタネーション用の第1触媒6が収容されている。第1触媒6として、任意のメタネーション用の触媒を使用できるが、アルミナにルテニウム又はニッケルが担持された担持触媒を例示することができる。

[0016] 改質器2と反応器3とは、改質ガスライン7によって連通されている。反応器3内には、炭化水素（メタン及び2つ以上の炭素原子を有する炭化水素）が水素とカーボンとに分解する直接分解反応を生じさせるための第2触媒10が収容されており、反応器3内において後述する動作で水素とカーボンとが生成する。反応器3には、第2触媒10の温度を昇温させるための加熱装置18を設けることが好ましい。反応器3には、水素及び未反応の炭化水素を含む生成ガスが反応器3から流出するための生成ガスライン8と、カーボン（第2触媒10に付着したカーボンを含む）が反応器3から流出するためのカーボン流出ライン9とが接続されている。第2触媒10は、鉄系触媒であり、限定はしないが鉄系触媒の一例として、鉄製の複数の粒子の集合体の非担持触媒を使用してもよい。このような非担持触媒によって炭化水素の直接分解反応が生じるメカニズムについては、本開示の出願人が特許文献1において詳細に説明している。

[0017] リサイクルライン4は、原料ガスライン5と生成ガスライン8とを連通するように構成されている。生成ガスライン8には、原料ガスライン5を流通する原料ガスと生成ガスとが熱交換することにより生成ガスを冷却するためのガスクーラ11と、生成ガスを水素と未反応の炭化水素とに分離するガス分離器12とを設けてもよい。ガス分離器12としては、任意の構成の装置を使用することができるが、例えば圧力変動吸着（PSA）方式の装置を使用してもよい。生成ガスライン8にガスクーラ11が設けられている場合は、リサイクルライン4は、ガスクーラ11よりも上流側で原料ガスライン5と接続されるように構成することができる。生成ガスライン8にガス分離器12が設けられている場合は、リサイクルライン4は、ガス分離器12に接

続するように構成することができる。

[0018] 生成ガスにはカーボンの微粉等の固形物が同伴されている可能性があるため、生成ガスライン 8 に固気分離装置 1 3 を設けてもよい。固気分離装置 1 3 の構成は特に限定しないが、サイクロンやバグフィルター等を使用してもよく、複数の装置を組み合わせた構成のものを使用してもよい。

[0019] 改質ガスライン 7 には、生成ガスライン 8 を流通する生成ガスと改質ガスライン 7 を流通する改質ガスとが熱交換することにより改質ガスを加熱するための熱交換器 1 4 を設けてもよい。尚、改質ガスとは、改質器 2 から流出したガスであり、後述する動作によって原料ガス中の 2 つ以上の炭素原子を有する炭化水素がメタンに変換されることにより、原料ガスに対して 2 つ以上の炭素原子を有する炭化水素の濃度を低減させたガスである。

[0020] リサイクルライン 4 には、リサイクルライン 4 を流通する生成ガスの流量を調節するための流量調節装置 1 5、例えば流量調節バルブやブロー等を設けてもよい。また、原料ガスライン 5 には、リサイクルライン 4 が原料ガスライン 5 に接続する接続位置よりも下流側に、原料ガス中の 2 つ以上の炭素原子を有する炭化水素と水素との濃度比を取得する濃度比取得装置 1 6 を設けてもよい。濃度比取得装置 1 6 は例えば、原料ガス中の 2 つ以上の炭素原子を有する炭化水素及び水素のそれぞれの濃度を検出するセンサと、これらのセンサから検出値のデータを取得して上述の濃度比を算出するコンピュータとから構成してもよい。流量調節装置 1 5 と濃度比取得装置 1 6 との両方を設ける場合には、例えばコンピュータのような制御装置 1 7 を設け、上述の濃度比に関して上限値及び下限値で画定される任意の範囲を制御装置 1 7 に設定しておき、濃度比取得装置 1 6 による検出値がその範囲内となるように、制御装置 1 7 が流量調節装置 1 5 を操作（例えば、流量調節バルブの開度やブローの吐出量の調節等）するように構成される。

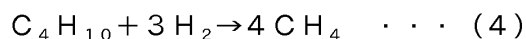
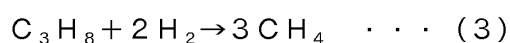
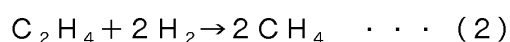
[0021] <本開示の一実施形態に係る炭化水素の直接分解装置の動作>

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 1 の動作（炭化水素の直接分解方法）について説明する。原料ガスが原料ガスライン 5 を流

通して改質器 2 に流入する。原料ガスライン 5 にガスクーラ 11 が設けられている場合、原料ガスは、ガスクーラ 11 において後述する動作で加熱された後に改質器 2 に流入する。また、生成ガスライン 8 を流通する生成ガスの一部はリサイクルライン 4 を介して、ガスクーラ 11 で加熱される前又は加熱された後に、原料ガスライン 5 を流通する原料ガスに供給されることにより原料ガスと混合されて（炭化水素の直接分解方法におけるリサイクルステップ）、改質器 2 に流入する。

[0022] 後述するように、生成ガスには水素が含まれているので、原料ガスと生成ガスとが混合された混合ガスが改質器 2 に流入することにより、改質器 2 内には、原料ガス由来のメタン及び 2 つ以上の炭素原子を有する炭化水素と、生成ガス由来の水素及び反応器 3 内で直接分解されなかった未反応の炭化水素（後述する）とが存在することになる。

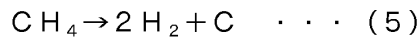
[0023] 改質器 2 内の 2 つ以上の炭素原子を有する炭化水素は、第 1 触媒 6 の触媒作用により、水素と反応してメタンに変換される（炭化水素の直接分解方法におけるメタネーションステップ）。2 つ以上の炭素原子を有する炭化水素としてエタン、エチレン、プロパン、ブタンを例にすると、下記の反応式（1）～（4）で表される反応（メタネーション）が改質器 2 内で生じる。メタネーションは、250～500℃の温度範囲でかつ 930～10000 h r<sup>-1</sup> の空間速度で行われることが好ましい。



[0024] 改質器 2 におけるメタネーションにより、改質器 2 から流出する改質ガス中の 2 つ以上の炭素原子を有する炭化水素の濃度は、改質器 2 に流入する混合ガス中の 2 つ以上の炭素原子を有する炭化水素の濃度よりも低くなる。改質器 2 から流出した改質ガスは改質ガスライン 7 を流通して反応器 3 に流入するが、熱交換器 14 が設けられている場合、改質ガスは熱交換器 14 にお

いて、後述する動作で加熱された後、反応器 3 に流入する。

- [0025] 反応器 3 内に流入した改質ガスは、第 2 触媒 10 と接触しながら第 2 触媒 10 を通過する（炭化水素の直接分解方法における接触ステップ）。この際、改質ガス中の炭化水素は水素とカーボンに直接分解される。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（5）で表される反応が反応器 3 内で生じる。



- [0026] 直接分解反応の活性が長く維持される原理については、本開示の出願人が特許文献 1 において詳細に説明している。また、直接分解反応を促進するために、加熱装置 18 によって第 2 触媒 10 の温度を 600℃～900℃の範囲に維持することが好ましいことも同様である。

- [0027] 直接分解方法によって生成したカーボンは第 2 触媒 10 に付着し、生成した水素は、未反応の炭化水素とともに生成ガスとして反応器 3 から流出し、生成ガスライン 8 を流通する。熱交換器 14 が設けられている場合には、熱交換器 14 において、生成ガスライン 8 を流通する生成ガスは、改質ガスライン 7 を流通する改質ガスと熱交換することにより冷却され、改質ガスは加熱される。また、生成ガスライン 8 に固気分離装置 13 が設けられている場合には、生成ガスに同伴されているカーボンの微粉等の固形物が回収され、生成ガス中の固形物の含有量が低減される。さらに、ガスクーラ 11 が設けられている場合には、ガスクーラ 11 において生成ガスは、原料ガスライン 5 を流通する原料ガス又は混合ガスと熱交換することにより冷却され、原料ガス又は混合ガスは加熱される。さらに、生成ガスライン 8 にガス分離器 12 が設けられている場合には、生成ガスから未反応の炭化水素が分離され、水素濃度が高められた生成ガスが製品ガスとして、図示しない水素貯蔵装置又は水素消費装置に供給される。

- [0028] 尚、ガス分離器 12 が設けられている場合、ガス分離器 12 とリサイクルライン 4 との位置関係によっては、生成ガスから分離された未反応の炭化水素がリサイクルライン 4 を流通することになる。この場合、リサイクルライ

ン４を流通するガスは、未反応の炭化水素が主成分であるものの水素も若干は含まれているので、反応器３に流入した混合ガス中のそれぞれの成分の濃度は異なるものの、存在する成分の種類としては、生成ガスライン８にガス分離器１２が設けられていない場合と同じである。

[0029] カーボンの回収は、カーボン流出ライン９を介して、カーボン及び第２触媒１０に付着したカーボンを反応器３から流出させることによって行うことができる。回収したカーボンは、必要に応じて、図示しないカーボン除去装置によってカーボンと第２触媒１０とを分離することにより、カーボンに含まれる第２触媒１０の含有量を低減することができる。

[0030] このように、本開示の炭化水素の直接分解装置１によれば、生成ガスの一部がリサイクルライン４を介して改質器２に供給される。生成ガスには反応器３における炭化水素の直接分解反応によって生成した水素が含まれているので、生成ガスの一部が改質器２に供給されることにより、水素が改質器２に供給されることになる。改質器２における２つ以上の炭素原子を有する炭化水素のメタネーションのためには水素が必要であるが、改質器２に水素が供給されることになるので、改質器２においてメタネーションを生じさせることができる。これにより、２つ以上の炭素原子を有する炭化水素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、原料ガス中の２つ以上の炭素原子を有する炭化水素の量を低減することができるので、２つ以上の炭素原子を有する炭化水素の熱分解や重合反応等の副反応に起因するリスク（例えば配管の閉塞等）を抑制することができる。また、生成ガスの一部をリサイクル（リサイクルライン４を介して改質器２に供給）させることにより、メタネーションに必要な水素を改質器２に供給するための供給装置を新たに外部に設置することを省け、コストを低減することもできる。

[0031] リサイクルライン４に流量調節装置１５が設けられている場合には、リサイクルライン４を流通する生成ガスの流量を流量調節装置１５によって調節することにより、原料ガスと生成ガスとの混合比、したがって、混合ガス中

の2つ以上の炭素原子を有する炭化水素と水素との濃度比を制御することができる。例えば、混合ガス中の水素の割合を増加させる場合には、リサイクルライン4を流通する生成ガスの流量を増加すればよいし、混合ガス中の水素の割合を低下させる場合には、リサイクルライン4を流通する生成ガスの流量を低下すればよい。このように、メタネーションに必要な量の水素を改質器2に供給することができるので、原料ガス中の2つ以上の炭素原子を有する炭化水素の量を低減することができる。

[0032] 流量調節装置15に加えて、原料ガスライン5に濃度比取得装置16が設けられている場合には、リサイクルライン4を流通する生成ガスの流量の流量調節装置15による調節を、濃度比取得装置16による検出値に基づいて行うことができる。例えば、濃度比取得装置16による検出値が、制御装置17に予め設定された範囲の上限値を超えている場合には、リサイクルライン4を流通する生成ガスの流量を低下すればよいし、濃度比取得装置16による検出値が、制御装置17に予め設定された範囲の下限値を下回る場合には、リサイクルライン4を流通する生成ガスの流量を増加すればよい。このように、濃度比取得装置16によって取得された濃度比に基づいて、流量調節装置15が改質器2に供給する生成ガスの流量を調節することができるので、メタネーションに必要な量の水素を適切に改質器2に供給することができる。その結果、原料ガス中の2つ以上の炭素原子を有する炭化水素の量を適切に低減することができる。

[0033] 反応式(1)～(4)によれば、エタン1分子をメタンに変換するためには水素1分子が必要であり、エチレン及びプロパンの場合は水素2分子が必要であり、ブタンの場合は水素3分子が必要である。そうすると、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素がエタンのみの場合であれば、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素に対する水素の濃度比が少なくとも1である必要がある。通常は、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素としてエタンだけではなくエチレンやプロパン、ブタン、その他の炭化水素が含まれているので、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素を化学量論的にメタンに変換するために

は、改質器 2 において、2 つ以上の炭素原子を有する炭化水素に対する水素の濃度比を 1 以上とする必要がある。上述した流量調節装置 15 及び濃度比取得装置 16 を用いた動作によって、このような濃度比を実現することができる。

- [0034] 改質器 2 においてメタネーションが継続すると、2 つ以上の炭素原子を有する炭化水素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第 1 触媒 6 が劣化する場合がある。このような場合には、上述した流量調節装置 15 及び濃度比取得装置 16 を用いた動作によって、2 つ以上の炭素原子を有する炭化水素に対する水素の濃度比が上昇するように、リサイクルライン 4 を流通する生成ガスの流量を増加する。これにより、第 1 触媒 6 を再生することができる。尚、このように濃度比の上昇により第 1 触媒 6 の再生効果があることは、後述する実施例で検証する。また、例えば原料ガスの切り替え等により、2 つ以上の炭素原子を有する炭化水素として炭素数の多い炭化水素の割合が増えることを予想できる場合には、2 つ以上の炭素原子を有する炭化水素に対する水素の濃度比を予め上昇しておくことにより、第 1 触媒 6 が劣化するのを抑制することもできる。

## 実施例

### [0035] <実施例 1>

本開示の発明者らは、上述した第 1 触媒 6 に相当する触媒として、アルミナにルテニウムが担持された担持触媒を用いたエタンのメタネーションの検証実験を行った。実施例 1 の担持触媒は、アルミナ担体 100 重量部にルテニウムを 1 重量部担持した直径 3 mm かつ長さ 3 mm の円柱状の粒子の集合体から構成されている。

- [0036] 実施例 1 の担持触媒は、以下の手順で調製した。日揮化学製のアルミナ（N 6 1 1）の粉末 100 重量部に対して、塩化ルテニウムをルテニウム換算で 1 重量部秤量し、水 100 重量部に溶解させ、塩化ルテニウム水溶液を調製した。上記アルミナ粉末に対して、塩化ルテニウム水溶液を滴下して攪拌しながら含浸させ、110℃で攪拌を行いながら水分を揮発させ、ルテニウ

ムをアルミナに担持させた。水分が完全に揮発した後に、ルテニウムが担持されたアルミナを、空气中で500℃に5時間加熱して、残存する塩素を揮発させた。このようにして得られた粉末状の担持触媒を打錠成型機で、上述の円柱形状に成型した。

[0037] 次に、実施例1の実験を行った実験装置の構成を図2に示す。実験装置20は、上述の手順で調製した実施例1の触媒22を収容した内径22mmの石英製の反応器23を備えている。反応器23は、電気炉24で加熱可能になっている。反応器23には、反応器23に原料ガスを供給するための原料ガスライン25が接続されている。原料ガスライン25の上流端には、炭化水素ガス供給ライン31と、水素供給ライン32と、窒素供給ライン33とが接続されており、炭化水素ガスとしてのエタンと水素と窒素とのいずれか又はこれらのうちのいくつかは混合された混合ガスが原料ガスとして、原料ガスライン25を介して反応器23に供給されるように構成されている。また、反応器23には、エタンのメタンネーションによって生成したメタンを含む生成ガスが反応器23から流出後に流通する生成ガスライン26が接続されている。生成ガスライン26は、生成ガスの組成を測定するためのガスクロマトグラフィー27に接続されている。

[0038] 次に、実施例1の実験方法を説明する。2.4ccの触媒22を反応器23に収容した後、電気炉24によって触媒22を400℃に加熱した。触媒22の温度が400℃まで昇温した後、10vol%の水素及び90vol%の窒素を含む原料ガスを40cc/minの流量（空間速度1000hr<sup>-1</sup>）で反応器23に3時間流通させ、触媒22の活性化処理を行った。活性化処理の終了後、電気炉24を調整して触媒22の温度を300℃まで低下した後、エタン及び水素の流量をそれぞれ20cc/minとすることにより、エタンと水素との濃度比が1:1、すなわち50vol%のエタン及び50vol%の水素を含む原料ガスを40cc/minの流量で反応器23に流通させ、エタンのメタンネーションを開始した。メタンネーションを開始してから17時間経過後、電気炉24によって触媒22の温度を400℃まで

昇温し、メタネーションを開始してから20時間経過後までこの状態を維持した。次に、電気炉24を調整して触媒22の温度を300℃まで低下し、メタネーションを開始してから23時間経過後までこの状態を維持した。次に、水素の流量を20cc/minから40cc/minに増加することにより、エタンと水素との濃度比が1:2の原料ガスを60cc/minの流量（空間速度1500hr<sup>-1</sup>）で反応器23に流通させ、メタネーションを開始してから25時間経過後までこの状態を維持した。メタネーションを開始してから25時間経過後まで、生成ガスの組成をガスクロマトグラフィー27で測定した。

[0039] 生成ガスの組成から、下記式（6）によってエタンの転化率を算出した。

$$\text{エタンの転化率} = (1 - m_{\text{C}_2\text{H}_6\_out} / m_{\text{C}_2\text{H}_6\_in}) \times 100 \quad \dots (6)$$

式（6）において、 $m_{\text{C}_2\text{H}_6\_out}$ は生成ガス中のエタンの流量であり、 $m_{\text{C}_2\text{H}_6\_in}$ は原料ガス中のエタンの量である。

[0040] 図3に、実施例1の実験においてメタネーションを開始してから25時間経過後までの生成ガス中の水素、メタン、及びエタンのそれぞれの濃度と、エタンの転化率との経時変化を示す。メタネーションを開始してから17時間経過後までは、エタンの転化率が約96%を安定的に維持した。その後、触媒22の温度を400℃まで昇温させると、メタネーションを開始してから20時間経過後までにエタンの転化率が87%まで低下した。その後、触媒22の温度を300℃に低下すると、エタンの転化率が一時的に80%未満に低下するが、その後再び上昇し、メタネーションを開始してから23時間経過後には85%まで回復した。

[0041] ここまでの結果から、メタネーションの初期はメタネーションの活性が良好であるが、触媒22の温度を300℃から400℃へ上昇したことに伴ってメタネーションの活性の低下が見られ、さらに、触媒22の温度を400℃から300℃に低下したことにより、メタネーションの活性が大きく低下することが明らかになり、触媒22の劣化が確認された。尚、メタネーショ

ンを開始してから17時間経過後までは、生成ガス中の組成分析結果から、反応式(1)で表される反応がほぼ化学量論的に進行していることが確認できた。

[0042] また、メタネーションを開始してから23時間経過後に、エタンと水素との濃度比が1:2にすることで、メタネーションを開始してから25時間経過後には、エタンの転化率が95%以上まで回復した。触媒22が経時的に劣化する原因としては、エタンの重合反応のような副反応によって生成する副生成物が触媒22の表面に付着すること等を考えることができる。原料ガス中の水素の濃度を上昇することで、触媒22の表面に付着した副生成物が分解除去されて、触媒22が再生されるのではないかと考えられる。また、触媒22の劣化が予想される条件となる場合には、原料ガス中の水素濃度を予め上昇させることにより、触媒22の劣化を抑制できると考えられる。

[0043] <実施例2>

本開示の発明者らは、上述した第1触媒6に相当する触媒として、アルミナにニッケルが担持された担持触媒を用いたエタンのメタネーションの検証実験を行った。実施例2の担持触媒は、アルミナ担体100重量部にニッケルを30重量部担持した直径3mmかつ長さ3mmの円柱状の粒子の集合体から構成されている。

[0044] 実施例2の担持触媒は、以下の手順で調製した。日揮化学製のアルミナ(N611)の粉末100重量部に対して、硝酸ニッケルをニッケル換算で30重量部秤量し、水100重量部に溶解させ、硝酸ニッケル水溶液を調製した。上記アルミナ粉末に対して、硝酸ニッケル水溶液を滴下して連続攪拌しながら含浸させ、110℃で攪拌を行いながら水分を揮発させ、酸化ニッケルをアルミナに担持させた。水分が完全に揮発した後に、酸化ニッケルを担持したアルミナを、空气中で500℃に5時間加熱して、残存する硝酸塩を分解させた。このようにして得られた粉末状の担持触媒を打錠成型機で、上述の円柱形状に成型した。

[0045] 次に、実施例2の実験方法を説明する。上述の手順で調製した実施例2の

2. 4 c c の触媒 2 2 を反応器 2 3 に収容した後、実施例 1 と同じ方法で触媒 2 2 の活性化処理を行った。活性化処理の終了後、電気炉 2 4 を調整して触媒 2 2 の温度を 1 3 0 °C まで低下した後、エタン及び水素の流量をそれぞれ 2 0 c c / m i n とすることにより、エタンと水素との濃度比が 1 : 1、すなわち 5 0 v o l % のエタン及び 5 0 v o l % の水素を含む原料ガスを 4 0 c c / m i n の流量（空間速度 1 0 0 0 h r <sup>-1</sup>）で反応器 2 3 に流通させ、エタンのメタネーションを開始した。メタネーションを開始してから 1 時間経過後に触媒 2 2 の温度を 2 0 0 °C まで昇温し、次いで、メタネーションを開始してから 2 時間経過後に触媒 2 2 の温度を 3 0 0 °C まで昇温し、メタネーションを開始してから 1 8 時間経過後までこの状態を維持した。

[0046] メタネーションを開始してから 1 8 時間経過後に触媒 2 2 の温度を 4 0 0 °C まで昇温し、メタネーションを開始してから 2 2 時間経過後までこの状態を維持した。次に、メタネーションを開始してから 2 2 時間経過後に触媒 2 2 の温度を 3 0 0 °C まで低下し、メタネーションを開始してから 2 5 時間経過後までこの状態を維持した。次に、メタネーションを開始してから 2 5 時間経過後に触媒 2 2 の温度を 5 0 0 °C まで昇温し、メタネーションを開始してから 2 8 時間経過後までこの状態を維持した。次に、メタネーションを開始してから 2 8 時間経過後に触媒 2 2 の温度を 3 0 0 °C まで低下し、メタネーションを開始してから 4 4 時間経過後までこの状態を維持した。次に、メタネーションを開始してから 4 4 時間経過後に水素の流量を 2 0 c c / m i n から 4 0 c c / m i n に増加することにより、エタンと水素との濃度比が 1 : 2 の原料ガスを 6 0 c c / m i n の流量（空間速度 1 5 0 0 h r <sup>-1</sup>）で反応器 2 3 に流通させ、メタネーションを開始してから 4 8 時間経過後までこの状態を維持した。次に、メタネーションを開始してから 4 8 時間経過後に水素の流量を 4 0 c c / m i n から 2 0 c c / m i n に減少することにより、エタンと水素との濃度比が 1 : 1 の原料ガスを 4 0 c c / m i n の流量（空間速度 1 0 0 0 h r <sup>-1</sup>）で反応器 2 3 に流通させ、メタネーションを開始してから 5 0 時間経過後までこの状態を維持した。メタネーションを開始

してから50時間経過後まで、生成ガスの組成をガスクロマトグラフィー27で測定した。

- [0047] 生成ガスの組成から、式(6)によってエタンの転化率を算出し、下記式(7)によってメタンの選択率を算出した。

$$\text{メタンの選択率} = m_{\text{CH}_4\_out} / (2 \times (m_{\text{C}_2\text{H}_6\_in} - m_{\text{C}_2\text{H}_6\_out})) \times 100 \dots (7)$$

式(7)において、 $m_{\text{CH}_4\_out}$ は原料ガス中のメタンの流量である。

- [0048] 図4に、実施例2の実験においてメタネーションを開始してから50時間経過後までのエタンの転化率及びメタンの選択率の経時変化を示す。エタンの転化率の経時変化によれば、触媒22の温度が130℃及び200℃の条件ではメタネーションはほとんど生じず、触媒22の温度を300℃まで昇温させることでメタネーションが生じたことが分かった。触媒22の温度が300℃の条件では、メタネーションの開始後18時間までは、エタンの転化率が約98%という高い活性が安定的に得られ、さらにメタンの選択率も約99%という高い状態が安定的に得られた。その後、触媒22の温度を400℃に昇温させた条件でも、メタネーションの開始後22時間までは、エタンの転化率が約99%という高い活性が安定的に得られ、さらにメタンの選択率も約96%という高い状態が安定的に得られた。さらにその後、触媒22の温度を300℃に低下した条件でも、メタネーションの開始後25時間までは、エタンの転化率が約95%という高い活性が安定的に得られ、さらにメタンの選択率も約99%という高い状態が安定的に得られた。さらにその後、触媒22の温度を500℃に昇温させた条件では、メタネーションの開始後28時間までは、エタンの転化率が約100%という高い活性が安定的に得られ、メタンの選択率はやや低下したものの約85%という比較的高い状態が得られた。このように、メタネーションの開始後28時間までは、触媒22の温度が300～500℃の条件では、エタンの転化率及びメタンの選択率とも良好な結果を示しており、触媒22の劣化は確認されなかった。

[0049] メタネーションの開始後28時間経過後に触媒22の温度を300℃に低下した後にエタンの転化率が徐々に低下し、メタネーションの開始後44時間経過後にエタンの転化率が約90%となったことから、触媒22が劣化し始めた又は劣化するおそれがあると判断した。このため、原料ガス中のエタンと水素との濃度比を1:2に変更した状態を4時間継続した後に原料ガス中のエタンと水素との濃度比を1:1に戻した状態を2時間継続すると、エタンの転化率は96%まで回復した。この結果からも、原料ガス中の水素濃度を上昇させることによって、触媒22の再生及び劣化の抑制が可能であると考えられる。

[0050] <実施例3>

本開示の発明者らは、実施例2の触媒22を用いるとともに炭化水素ガスとしてCNGを用いた実施例3の実験を行った。尚、実施例3で使用したCNGは一般の脱硫済の都市ガスであり、代表組成は、メタンが89.9vol%、エタンが4.4vol%、プロパンが4.6vol%、ブタンが1.0vol%、窒素等のその他の成分が0.1vol%である。

[0051] 次に、実施例3の実験方法を説明する。実施例2の2.4ccの触媒22を反応器23に収容した後、実施例2と同じ方法で触媒22の活性化処理を行った。活性化処理の終了後、電気炉24を調整して触媒22の温度を250℃まで低下した後、都市ガスの代表組成に基づいて、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素に対する水素の濃度比が1.5となるように、CNGの流量が59cc/minかつ水素の流量が16cc/minとなるように調整し、CNG及び水素の混合ガスである原料ガスを75cc/minの流量（空間速度を930hr<sup>-1</sup>）で反応器23に流通させ、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素のメタネーションを開始した。メタネーションを開始してから3時間後に触媒22の温度を300℃まで昇温し、メタネーションを開始してから5時間後に触媒22の温度を400℃まで昇温し、メタネーションを開始してから9時間後に触媒22の温度を300℃に低下した。

[0052] 次に、メタネーションを開始してから23時間後に、触媒22の温度及び

2つ以上の炭素原子を有する炭化水素に対する水素の濃度比をそのままの状態、CNGの流量を320cc/minに増加するとともに水素の流量を80cc/minに増加することにより、原料ガスの流量を400cc/min（空間速度を5000hr<sup>-1</sup>）に増加した。その後、メタネーションを開始してから26時間後に触媒22の温度を400℃まで昇温し、メタネーションを開始してから29時間後に触媒22の温度を500℃まで昇温し、メタネーションを開始してから31時間後に触媒22の温度を300℃に低下し、メタネーションを開始してから34時間経過後までこの状態を維持した。メタネーションを開始してから34時間経過後まで、生成ガスの組成をガスクロマトグラフィー27で測定した。

[0053] 生成ガスの組成から、式（7）によってメタンの選択率を算出し、下記式（8）によって、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素の転化率を算出した。

2つ以上の炭素原子を有する炭化水素の転化率

$$= (1 - m_{C2+out} / m_{C2+in}) \times 100 \quad \dots (8)$$

式（8）において、 $m_{C2+out}$ は生成ガス中の2つ以上の炭素原子を有する炭化水素の流量であり、 $m_{C2+in}$ は原料ガス中の2つ以上の炭素原子を有する炭化水素の量である。

[0054] 図5に、実施例3の実験においてメタネーションを開始してから34時間経過後までの2つ以上の炭素原子を有する炭化水素の転化率及びメタンの選択率の経時変化を示す。メタネーションを開始してから23時間後まで、すなわち、原料ガスの空間速度が930hr<sup>-1</sup>の条件で触媒22の温度が250～400℃の範囲では、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素の転化率及びメタンの選択率が約100%であった。また、メタネーションを開始してから23時間後、すなわち、原料ガスの空間速度が5000hr<sup>-1</sup>の条件で触媒22の温度が300～500℃の範囲では、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素の転化率は97%以上であり、メタンの選択率は約100%であった。ここまでの結果から、原料ガスの空間速度が930～5000hr<sup>-1</sup>

の範囲であり、触媒 22 の温度が 250～500℃の範囲では、原料ガスとして CNG を使用しても、原料ガスとしてエタンを使用した場合と同様に、高いメタネーション活性を得られることが分かった。

[0055] ただし、触媒 22 の温度を 500℃に昇温した後にメタンの選択率が 30%以下まで低下し、メタネーションを開始してから 31 時間経過後に、2 つ以上の炭素原子を有する炭化水素の転化率が約 60%まで低下した。さらに、このタイミングで、生成ガス中の水素の濃度の上昇も見られたことから、この条件（触媒 22 の温度が 500℃の条件）では、反応式（5）で表されるメタンの直接分解反応が併発したものと考えられる。

[0056] その後、メタネーションを開始してから 31 時間経過後に触媒 22 の温度を 300℃まで低下したが、2 つ以上の炭素原子を有する炭化水素の転化率は徐々に上昇するものの、メタネーションを開始してから 34 時間経過後までに約 70%までしか回復しなかった。すなわち、触媒 22 の劣化が確認された。この劣化原因としては、触媒 22 の温度が高温（具体的には 500℃）では、メタンの直接分解反応により生成したカーボンによる触媒 22 の被毒が生じたためでないかと推定される。

[0057] <実施例 4>

本開示の発明者らは、実施例 3 に対して、原料ガスの空間速度を 10000 hr<sup>-1</sup>にした実施例 4 の検証実験を行った。実施例 2 の 2.4 cc の触媒 22 を反応器 23 に収容した後、実施例 2 と同じ方法で触媒 22 の活性化処理を行った。活性化処理の終了後、電気炉 24 を調整して触媒 22 の温度を 250℃まで低下した後、都市ガスの代表組成に基づいて、2 つ以上の炭素原子を有する炭化水素に対する水素の濃度比が 1.5 となるように、CNG の流量が 640 cc/min かつ水素の流量が 160 cc/min となるように調整し、CNG 及び水素の混合ガスである原料ガスを 800 cc/min の流量（空間速度を 10000 hr<sup>-1</sup>）で反応器 23 に流通させ、2 つ以上の炭素原子を有する炭化水素のメタネーションを開始した。

[0058] メタネーションを開始してから 2.5 時間後に触媒 22 の温度を 300℃

まで昇温し、メタネーションを開始してから25時間後に触媒22の温度を250℃に低下し、メタネーションを開始してから27.5時間後に触媒22の温度を300℃まで昇温し、メタネーションを開始してから95時間後に触媒22の温度を250℃に低下し、メタネーションを開始してから97.5時間後に触媒22の温度を300℃まで昇温し、メタネーションを開始してから100時間経過後までこの状態を維持した。メタネーションを開始してから100時間経過後まで、生成ガスの組成をガスクロマトグラフィー27で測定した。

[0059] 図6に、実施例4の実験においてメタネーションを開始してから100時間経過後までの2つ以上の炭素原子を有する炭化水素の転化率及びメタンの選択率の経時変化を示す。メタネーションを開始してから100時間の間、触媒22の温度が250℃の場合、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素の転化率が83～84%であり、メタンの選択率は約100%であった。触媒22の温度が300℃の場合、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素の転化率が93～94%であり、メタンの選択率は約100%であった。実施例4の条件では、メタネーションを開始してから100時間の間で触媒22の劣化は見られず、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素の転化率も、比較的安定的に高い値を示した。

[0060] 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。

[0061] [1] 一の態様に係る炭化水素の直接分解装置は、

メタンと2つ以上の炭素原子を有する炭化水素とを含むガスを原料ガスとして、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装置(1)であって、

前記2つ以上の炭素原子を有する炭化水素のメタネーション用の第1触媒(6)が収容された改質器(2)と、

前記改質器(2)から流出した改質ガスが流入するように構成されるとともに鉄系触媒である第2触媒(10)が収容された反応器(3)と、

前記反応器(3)から流出した生成ガスが流通する生成ガスライン(8)

と前記原料ガスが前記改質器（２）に流入するための原料ガスライン（５）とを連通するリサイクルライン（４）とを備える。

[0062] 本開示の炭化水素の直接分解装置によれば、生成ガスの一部がリサイクルラインを介して改質器に供給される。生成ガスには反応器における炭化水素の直接分解反応によって生成した水素が含まれているので、生成ガスの一部が改質器に供給されることにより、水素が改質器に供給されることになる。改質器における２つ以上の炭素原子を有する炭化水素のメタネーションのためには水素が必要であるが、改質器に水素が供給されることになるので、改質器においてメタネーションを生じさせることができる。これにより、２つ以上の炭素原子を有する炭化水素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、原料ガス中の２つ以上の炭素原子を有する炭化水素の量を低減することができるので、２つ以上の炭素原子を有する炭化水素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。

[0063] [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、

前記リサイクルライン（４）には、該リサイクルライン（４）を流通する前記生成ガスの流量を調節するための流量調節装置（１５）が設けられている。

[0064] このような構成によれば、メタネーションに必要な量の水素を改質器に供給することができるので、原料ガス中の２つ以上の炭素原子を有する炭化水素の量を低減することができる。

[0065] [３] さらに別の態様に係る炭化水素の直接分解装置は、[２]の炭化水素の直接分解装置であって、

前記リサイクルライン（４）を介して前記生成ガスが供給された前記原料ガス中の前記２つ以上の炭素原子を有する炭化水素と水素との濃度比を取得する濃度比取得装置（１６）を備える。

[0066] このような構成によれば、濃度比取得装置によって取得された濃度比に基づいて、流量調節装置が改質器に供給する生成ガスの流量を調節することができるので、メタネーションに必要な量の水素を適切に改質器に供給することができる。その結果、原料ガス中の2つ以上の炭素原子を有する炭化水素の量を適切に低減することができる。

[0067] [4] さらに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、

前記第1触媒(6)は、アルミナにルテニウム又はニッケルが担持された担持触媒である。

[0068] このような構成によれば、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素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、原料ガスから2つ以上の炭素原子を有する炭化水素を除去することができる。

[0069] [5] 一の態様に係る炭化水素の直接分解方法は、

メタンと2つ以上の炭素原子を有する炭化水素とを含むガスを原料ガスとして、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、

前記2つ以上の炭素原子を有する炭化水素をメタンに変換するメタネーションステップと、

前記メタネーションステップにおいて得られた改質ガスを鉄系触媒(第2触媒10)に接触させる接触ステップと、

前記接触ステップにおいて得られた生成ガスの一部を前記原料ガスに供給するリサイクルステップとを含む。

[0070] 本開示の炭化水素の直接分解方法によれば、生成ガスの一部がメタネーションステップで使用される。生成ガスには接触ステップにおける炭化水素の直接分解反応によって生成した水素が含まれているので、メタネーションステップにおいて水素が存在することになる。2つ以上の炭素原子を有する炭化水素のメタネーションのためには水素が必要であるが、メタネーションス

テップにおいて水素が存在することになるので、メタネーションを生じさせることができる。これにより、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素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、原料ガス中の2つ以上の炭素原子を有する炭化水素の量を低減することができるので、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素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。

[0071] [6] 別の態様に係る炭化水素の直接分解方法は、[5]の炭化水素の直接分解方法であって、

前記リサイクルステップは、前記原料ガスに供給する前記生成ガスの流量を調節するステップを含む。

[0072] このような方法によれば、メタネーションステップにおいてメタネーションに必要な量の水素を存在させることができるので、原料ガス中の2つ以上の炭素原子を有する炭化水素の量を低減することができる。

[0073] [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、

前記リサイクルステップは、前記生成ガスが供給された前記原料ガス中の前記2つ以上の炭素原子を有する炭化水素と水素との濃度比を取得するステップをさらに含み、

取得した前記濃度比に基づいて前記原料ガスに供給する前記生成ガスの流量を調節する。

[0074] このような方法によれば、取得された濃度比に基づいて、メタネーションステップに供給する生成ガスの流量を調節することができるので、メタネーションステップにおいてメタネーションに必要な量の水素を適切に存在させることができる。その結果、原料ガス中の2つ以上の炭素原子を有する炭化水素の量を適切に低減することができる。

[0075] [8] さらに別の態様に係る炭化水素の直接分解方法は、[7]の炭化水素の直接分解方法であって、

前記2つ以上の炭素原子を有する炭化水素に対する水素の濃度比が1以上

となるように前記原料ガスに供給する前記生成ガスの流量を調節する。

[0076] 2つ以上の炭素原子を有する炭化水素のうち、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2つ以上の炭素原子を有する炭化水素をメタンに変換することができる。

[0077] [9] さらに別の態様に係る炭化水素の直接分解方法は、[8]の炭化水素の直接分解方法であって、

前記2つ以上の炭素原子を有する炭化水素に対する水素の濃度比が上昇するように前記原料ガスに供給する前記生成ガスの流量を調節する。

[0078] このような方法によれば、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素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。

[0079] [10] さらに別の態様に係る炭化水素の直接分解方法は、[5]～[9]のいずれかの炭化水素の直接分解方法であって、

前記メタネーションステップは、250～500℃の温度範囲でかつ930～10000 h r<sup>-1</sup>の空間速度で行われる。

[0080] このような方法によれば、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素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、原料ガス中の2つ以上の炭素原子を有する炭化水素の量を低減することができるので、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素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。

[0081] [11] さらに別の態様に係る炭化水素の直接分解方法は、[5]～[10]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。

[0082] このような方法によれば、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素が含まれる天然ガス、圧縮天然ガス、都市ガス、液化石油ガス、又はナフサから2つ以上の炭素原子を有する炭化水素を除去してから、原料ガス中の炭化水素の

直接分解を行うことができるので、2つ以上の炭素原子を有する炭化水素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。

### 符号の説明

- [0083]
- 1 直接分解装置
  - 2 改質器
  - 3 反応器
  - 4 リサイクルライン
  - 5 原料ガスライン
  - 6 第1触媒
  - 8 生成ガスライン
  - 10 第2触媒
  - 15 流量調節装置
  - 16 濃度比取得装置

### 請求の範囲

- [請求項1]       メタンと2つ以上の炭素原子を有する炭化水素とを含むガスを原料ガスとして、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装置であって、
- 前記2つ以上の炭素原子を有する炭化水素のメタネーション用の第1触媒が収容された改質器と、
- 前記改質器から流出した改質ガスが流入するように構成されるとともに鉄系触媒である第2触媒が収容された反応器と、
- 前記反応器から流出した生成ガスが流通する生成ガスラインと前記原料ガスが前記改質器に流入するための原料ガスラインとを連通するリサイクルラインと
- を備える炭化水素の直接分解装置。
- [請求項2]       前記リサイクルラインには、該リサイクルラインを流通する前記生成ガスの流量を調節するための流量調節装置が設けられている、請求項1に記載の炭化水素の直接分解装置。
- [請求項3]       前記リサイクルラインを介して前記生成ガスが供給された前記原料ガス中の前記2つ以上の炭素原子を有する炭化水素と水素との濃度比を取得する濃度比取得装置を備える、請求項2に記載の炭化水素の直接分解装置。
- [請求項4]       前記第1触媒は、アルミナにルテニウム又はニッケルが担持された担持触媒である、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]       メタンと2つ以上の炭素原子を有する炭化水素とを含むガスを原料ガスとして、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、
- 前記2つ以上の炭素原子を有する炭化水素をメタンに変換するメタネーションステップと、
- 前記メタネーションステップにおいて得られた改質ガスを鉄系触媒

に接触させる接触ステップと、

前記接触ステップにおいて得られた生成ガスの一部を前記原料ガスに供給するリサイクルステップとを含む炭化水素の直接分解方法。

[請求項6] 前記リサイクルステップは、前記原料ガスに供給する前記生成ガスの流量を調節するステップを含む、請求項5に記載の炭化水素の直接分解方法。

[請求項7] 前記リサイクルステップは、前記生成ガスが供給された前記原料ガス中の前記2つ以上の炭素原子を有する炭化水素と水素との濃度比を取得するステップをさらに含み、

取得した前記濃度比に基づいて前記原料ガスに供給する前記生成ガスの流量を調節する、請求項6に記載の炭化水素の直接分解方法。

[請求項8] 前記2つ以上の炭素原子を有する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原料ガスに供給する前記生成ガスの流量を調節する、請求項7に記載の炭化水素の直接分解方法。

[請求項9] 前記2つ以上の炭素原子を有する炭化水素に対する水素の濃度比が上昇するように前記原料ガスに供給する前記生成ガスの流量を調節する、請求項8に記載の炭化水素の直接分解方法。

[請求項10] 前記メタネーションステップは、250～500℃の温度範囲でかつ930～10000h<sup>-1</sup>の空間速度で行われる、請求項5～9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11] 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5～9のいずれか一項に記載の炭化水素の直接分解方法。