

明 細 書

発明の名称：水素製造装置および水素製造方法

技術分野

[0001] 本発明は水素製造装置および水素製造方法に関する。また、同様の構成を有する炭素凝集体製造装置および炭素凝集体製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、水素は石油資源の熱化学分解または電気分解などで製造されており、主に水蒸気改質反応によって製造されている。しかしながら、この方法は多量の水蒸気を必要とするためエネルギーのロスが多く、またその製造過程において二酸化炭素（ CO_2 ）または一酸化炭素（ CO ）を副生するため、環境負荷低減の観点から問題がある。

[0003] そこで、環境負荷を低減した水素製造方法として、 CO_2 フリーの水素製造技術が所望されている。 CO_2 フリーの水素製造技術は、現状下記（i）～（iii）の3つに大別される。（i）化石燃料改質＋CCS（二酸化炭素回収貯留：Carbon dioxide Capture and Storage）、（ii）水電解プロセス、（iii）炭化水素の熱分解。

[0004] 本願発明は、上記（iii）の技術に関する。上記（iii）の技術は、メタンなどの炭化水素を原料とし、特定の触媒を用いて、炭化水素を水素と固体炭素とに直接分解する技術である。

[0005] 特許文献1および特許文献2には、上記（iii）の技術例が開示されている。特許文献1および特許文献2には、マイクロ波を照射することにより活性化された触媒の存在下で、含水素化合物（例えばメタン）の熱分解を進行させて水素を生成する水素製造装置が開示されている。

[0006] また、上記（iii）の技術は、炭化水素を分解して固体炭素を得る技術であると解釈することもできる。特許文献3には、マイクロ波を照射することにより活性化された触媒の存在下で炭素化合物（例えばメタン）を基質とする反応を進行させてグラフェンを得るグラフェン製造装置が開示されてい

る。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開2015-20929号公報

特許文献2：日本国特開2015-44702号公報

特許文献3：日本国特開2015-221733号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1および特許文献2に記載の従来技術では、固定床型反応プロセスが採用されている。これらの技術では、反応に伴い触媒表面上に固体炭素が析出し、短時間で触媒が失活するため、触媒量に対する生成効率が悪く、連続運転が困難であるという問題がある。

[0009] 特許文献3に記載の技術によって得られるグラフェンは、ニッケル粒子の周囲に生成し、ニッケル粒子を含んだ粒子の直径は、200nm程度である。メタンなどの炭素化合物を熱分解して得られる炭素材料を電極用途などへ応用することを考える場合、より粒径の大きい（例えばマイクロメートルオーダー）炭素材料が得られれば、工業的に非常に有用となる可能性がある。

[0010] 本発明の一態様は、環境に優しく経済的に優れた水素製造装置を提供することを目的とする。また本発明の一態様は、産業的に有用な炭素凝集体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る水素製造装置は、炭化水素熱分解用の触媒を含む充填材を備える反応器と、炭化水素化合物を含むガスを前記反応器内に供給するガス供給部と、前記触媒にマイクロ波を照射するマイクロ波照射部とを備える。前記ガス供給部は、前記充填材が流動化する流速で前記ガスを供給し、前記マイクロ波により活性化された前記触媒の存在下で前記炭化水素化合物が熱分解されることで水素が生成する。

[0012] 本発明の一態様に係る水素製造方法は、上記水素製造装置を用いて水素を製造する。

[0013] 本発明の一態様に係る炭素凝集体製造装置は、炭化水素熱分解用の触媒を含む充填材を備える反応器と、炭化水素化合物を含むガスを前記反応器に供給するガス供給部と、前記触媒にマイクロ波を照射するマイクロ波照射部とを備える。前記ガス供給部は、前記充填材が流動する流速で前記ガスを供給し、前記マイクロ波によって活性化された前記触媒の存在下で前記炭化水素化合物が熱分解されることで炭素凝集体が生成する。

[0014] 本発明の一態様に係る炭素凝集体製造方法は、上述の炭素凝集体製造装置を用いて炭素凝集体を製造する。

発明の効果

[0015] 本発明の一態様によれば、環境に優しく経済的に優れた水素製造装置を提供することができる。また本発明の一実施態様によれば、産業的に有用な炭素凝集体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の実施形態に係る水素製造装置の構成を模式的に示す概略図である。

[図2]本実施形態に係る水素製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図3]実施例の試験に用いた水素製造装置の主要部の概略図である。

[図4]実施例の試験に用いた水素製造装置の反応器の拡大図と、周辺機器を含む概略図である。

[図5]比較例の試験に用いた水素製造装置の主要部の概略図である。

[図6]実施例で得られた炭素凝集体を走査型電子顕微鏡で撮影した画像である。

[図7]比較例で得られた固体炭素を走査型電子顕微鏡で撮影した画像である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明に係る水素製造装置の例示的な実施形態について以下に詳細に説明する。本発明の実施形態は、以下に示す具体例に限られるものではない。

[0018] 〔実施形態〕

図1は、本発明の例示的な一実施形態に係る水素製造装置1の構成を模式的に示す概略図である。図1に示すように、水素製造装置1は、反応器10と、ガス供給装置20（ガス供給部）と、マイクロ波照射装置30（マイクロ波照射部）と、サイクロン40（分離部）とを備える。水素製造装置1は、さらに、熱交換器22A・22B、水添反応器23、脱硫反応器24、P S A精製器50（圧力スウィング吸着方式の精製器；Pressure Swing Adsorption）、冷却装置60を備えていてもよい。水素製造装置1は、上記構成要素と、各経路L1～L17などを備えて、概略構成されている。

[0019] 本発明の水素製造装置1は、マイクロ波により活性化された触媒121の存在下で炭化水素化合物が熱分解されることで水素が生成し、副生物として炭素凝集体を得る装置である。なお、水素製造装置1の構成は、主生成物を炭素凝集体とし、水素を副生物とする炭素凝集体製造装置として用いられてもよい。また、水素製造装置1を用いた本発明の水素製造方法は、上記と同様に炭素凝集体製造方法としても解釈され得る。

[0020] 本発明では、原料として炭化水素化合物を用いる。本発明における炭化水素化合物としては、メタン、エタン、ブタン、ヘキサン、エチレン、プロピレン、アセチレンなどを用いることができるが、メタンを用いることが好ましい。

[0021] 本発明において用いられ得る触媒121は、炭化水素熱分解用の触媒である。触媒121としては、炭化水素を分解し得る触媒であれば特に限定されないが、例えば、ニッケル（Ni）、炭化モリブデン（Mo₂C）、ゼオライト（例えば、HZSM-5ゼオライト、モルデナイト、フェリエライト、ベータ型、Y型などの合成ゼオライトが挙げられ、HZSM-5ゼオライトが好ましい）、鉄（Fe）、コバルト（Co）などが用いられ得る。また、これらの触媒を1種以上混合したものを触媒121としてもよい。触媒121に含まれる触媒は、任意に選択され得るが、HZSM-5ゼオライトを含むことが好ましい。触媒121がHZSM-5ゼオライトを含むことにより

、生成される水素の選択性を向上させることができる。

[0022] 反応器10の内部に導入される充填材12は、触媒121に加え、サセプタ成分を含んでいてもよい。サセプタ成分は、マイクロ波を吸収し、自己発熱することで加熱され得る物質である。サセプタ成分としては、例えば、炭化ケイ素(SiC)、炭素(C)などが用いられ得る。充填材12がサセプタ成分を含有することにより、マイクロ波の照射による触媒121の加熱効果をさらに向上させることができる。なお、充填材12における触媒121と、サセプタ成分との混合比は任意に設定することができ、例えば重量比で70:30としてもよい。

[0023] 反応器10は、触媒121を含む充填材12を備える流動層反応器である。反応器10の底部には炭化水素化合物を含むガス(ガスG1と称する)を導入するガス導入部101が設けられている。また、反応器10の上部には、生成した水素ガス(H₂)、未反応の炭化水素化合物、および炭化水素化合物の熱分解により生成した固体炭素を含む固気混合物を排出するための排出部102が設けられている。本発明で得られる固体炭素は、炭素凝集体を含む。さらに、反応器10には、上記固気混合物に含まれることにより減少した触媒121を補充するために触媒121を導入する触媒導入部103が設けられている。反応器10の内部には、充填材12がガス導入部101を塞ぐ可能性を低減し、充填材12を支持するためのフィルタ13が設けられている。フィルタ13は、特に限定されないが、例えば石英ガラスフィルタなどを用いることができる。

[0024] 反応器10の形状、大きさなどは内部の触媒121に対してマイクロ波の照射を行うことができ、かつ内部において触媒121の存在下における水素化合物の熱分解を進行させることが可能である限り特に限定されない。

[0025] また、反応器10は、反射温度計(図示せず)を備えていてもよい。当該反射温度計を用いてマイクロ波照射によって加熱される触媒121の温度(表面温度)を測定することができる。当該反射温度計は、公知のものを使用することができる。当該反射温度計によって測定した表面温度に基づいて、

マイクロ波の出力を制御してもよい。

[0026] マイクロ波照射装置 30 は、反応器 10 内部の触媒 121 にマイクロ波を照射する装置である。マイクロ波照射装置 30 は、シングルモードまたはマルチモードのいずれを採用してもよい。

[0027] ガス供給装置 20 は、炭化水素化合物を含むガス（ガス G1）を反応器 10 に対して供給するための装置である。ガス供給装置 20 は、例えば、流量計および制御装置を備えており、ガス導入部 101 を介して、反応器 10 内の充填材が流動化する流速でガス G1 を反応器 10 内に供給することができる。

[0028] 熱交換器 22A および熱交換器 22B は、それぞれ多管式熱交換器である。熱交換器 22A および熱交換器 22B は、主として反応器 10 に供給されるガスの予熱および反応器 10 から排出されたガスの冷却を目的として設置され得る。熱交換器 22A および熱交換器 22B は、公知のものをを用いることができる。

[0029] 水添反応器 23 および脱硫反応器 24 は、反応器 10 に供給されるガス G1 を水添脱硫するための装置である。水添反応器 23 および脱硫反応器 24 は、従来の水素製造プラントなどで一般的に用いられる装置を用いることができる。

[0030] サイクロン 40 は、反応器 10 の排出部 102 から排出された H_2 、未反応の炭化水素化合物、および／または固体炭素を含む固気混合物を、固体成分と気体成分とに分離するための装置である。サイクロン 40 は、反応器 10 の下流に配置され得る。

[0031] P S A 精製器 50 は、反応器 10 から排出された H_2 、未反応の炭化水素化合物を含むガスから、 H_2 を分離するための装置である。P S A 精製器 50 としては、一般的に用いられる公知の装置を用いることができる。

[0032] 冷却装置 60 は、サイクロン 40 によって分離された、炭素凝集体を含む固体成分を冷却するための装置である。

[0033] 本発明の水素製造装置 1 は、環境に優しい CO_2 フリー技術である。また、

水素製造装置 1 が上記構成を有することにより、連続運転を可能にする。さらに、 H_2 と共に、工業的に有用な炭素凝集体を得ることができる。かかる炭素凝集体は電極等に利用できるため、炭素資源を無駄にすることなく、経済的にも優れる。

[0034] (水素製造方法)

図 2 は、本実施形態に係る水素製造方法の一例を示すフローチャートである。本実施形態に係る水素製造方法は、例えば、図 2 に示すフローチャートに従って実行される。なお、図 2 に示すフローチャートは一例であり、これに限定されない。本実施形態に係る水素製造方法における各工程について以下に詳細に説明する。

[0035] (水添脱硫工程 S 1)

水添脱硫工程 S 1 は、原料として供給されるガス G 1 中の硫黄を含む不純物成分を低減する工程である。ガス G 1 に硫黄成分が混入していると、触媒に悪影響を及ぼすため、水添反応器 2 3 および脱硫反応器 2 4 によってガス G 1 中の硫黄成分を低減させる。ガス G 1 は、水添反応器 2 3 の前に熱交換器 2 2 A によって予熱されてもよい。原料として供給されたガス G 1 の水添脱硫工程 S 1 は、図 1 において、経路 L 1－熱交換器 2 2 A－経路 L 2－水添反応器 2 3－経路 L 3－脱硫反応器 2 4－経路 L 4 によって示されている。水添脱硫工程 S 1 は必須の工程ではないが、水添脱硫工程 S 1 を含むことにより、触媒寿命を延長することができる。

[0036] (ガス供給工程 S 2)

ガス供給工程 S 2 は、反応器 1 0 に対して、ガス G 1 を供給する工程である。ガス供給工程において、ガス供給装置 2 0 は、反応器 1 0 内の充填材 1 2 を流動化させる流速でガス G 1 を供給する。充填材 1 2 を流動化させるために必要な流速（最小流動化速度 u_{mf} ）は、例えば、以下の式（1）を用いて算出することができる。式（1）中、 Re_{mf} [－] は粒子レイノルズ数、 d_p [m] は粒径、 ρ_f [kg/m³] はガス密度、 μ [Pa・s] はガス粘度である。ガス供給装置 2 0 によるガス G 1 の供給は、水素製造装置 1 の運転

中、連続的に実施され得る。

[数1]

$$\text{Re}_{mf} = \frac{d_p \rho_f u_{mf}}{\mu} \quad \dots (1)$$

(マイクロ波照射工程 S 3)

マイクロ波照射工程 S 3 は、ガス供給工程 S 2 におけるガス G 1 の供給により流動状態にある触媒 1 2 1 に対して、マイクロ波を照射する工程である。マイクロ波照射工程 S 3 において、マイクロ波照射装置 3 0 は、マルチモードまたはシングルモードでマイクロ波を触媒 1 2 1 に照射し、触媒 1 2 1 を加熱によって活性化させる。これにより、活性化された触媒 1 2 1 と接触するガス G 1 に含まれる炭化水素化合物の熱分解が進行する。

[0037] マイクロ波照射装置 3 0 から照射されるマイクロ波の出力および周波数については、触媒 1 2 1 を活性化して炭化水素化合物を熱分解し得る限り特に限定されず、当業者が適宜設定し得る。また、マイクロ波の出力および周波数は、反射温度計によって測定される触媒 1 2 1 の表面温度を、熱分解反応に適した反応温度に維持するように制御されてもよい。

[0038] 触媒 1 2 1 は、マイクロ波の照射により、例えば 5 0 0 ~ 6 0 0 °C に加熱される。この表面温度は、例えば反応器 1 0 が備える反射温度計（図示せず）により測定され得る。反応器 1 0 内の充填材 1 2 がサセプタ成分を含む場合、サセプタ成分は、マイクロ波照射装置 3 0 によって放射されたマイクロ波を吸収し、自己発熱することで周囲に熱を放出する。これにより、マイクロ波による触媒 1 2 1 の加熱効率を向上させることができる。

[0039] (滞留時間制御工程 S 4)

滞留時間制御工程 S 4 は、固体炭素として得られる炭素凝集体の粒子径を制御するために、反応器 1 0 内でのガス G 1 の滞留時間を調節する工程である。

[0040] 滞留時間制御工程 S 4 では、例えば、反応器 1 0 内の、流動層の高さを調節することにより、滞留時間を調節する。例えば、流動層の高さを高くする

ことにより、滞留時間を長くすることができる。あるいは、触媒導入部 103 から触媒を導入する速度を変化させることにより、滞留時間を調節してもよい。

[0041] マイクロ波照射工程 S3 において、加熱された触媒表面において、炭化水素化合物が水素と炭素に分解され、炭素原子は触媒表面に炭素として析出し、例えばカーボンナノオニオン (CNO) を形成する。CNO は複数のグラフフェンシートが同心球殻状に閉じた構造をしたカーボンナノ粒子である。例えば、触媒 121 として Ni を用いる場合、ニッケル内包カーボンナノオニオン (Ni-CNO) が形成され得る。反応器 10 は、流動層反応器であるため、反応器 10 内に滞留している間に、生成した CNO は、凝集体を形成し得る。

[0042] 反応器 10 における CNO の凝集は、流動層造粒プロセスと同様の機構にて理解することができると考えられる。すなわち、一般的な流動層造粒プロセスにおいては、粒子表面に付着力を有する材料が分布し、これをバイндаとして粒子成長がおこる。反応器 10 内での反応においては、触媒表面に析出する炭素原子自体がバイндаとして機能すると考えられるため、反応器内の滞留時間が大きいほど凝集粒径も大きくなると考えられる。そのため、滞留時間を制御することにより、CNO 凝集体の粒径を制御することができると考えられる。

[0043] 本実施形態で得られる炭素凝集体の一例であるニッケル内包カーボンナノオニオン (Ni-CNO) は、各種電極用途への応用が期待される材料である。電極に関する技術において、電極の性能を向上させるために、Ni 化合物の固体粒子を充填するときの充填率を向上させることが重要である。充填率を向上させるためには、例えば、オーダー単位で粒径の異なる粒子を好適な割合で混合することが理論上有効であることが知られている。

[0044] ナノメートルオーダーの微細な Ni-CNO 粒子は、従来の技術により容易に得ることができる。本願発明は、反応器 10 内で CNO を CNO 凝集体として成長させることにより、マイクロメートルオーダーまで成長した CN

O凝集体を得ることができる。このようなCNO凝集体は、電極材料としての用途が期待され、工業的に有用なものであると考えられる。

[0045] 本実施形態で得られる炭素凝集体の平均粒径は $1\mu\text{m}$ 以上であり得る。炭素凝集体の平均粒径は、例えば、電子顕微鏡で撮影した電子顕微鏡像に対し、2値化による前処理を施した上で粒径を測定し、複数この炭素凝集体の粒径の平均値を算出することによりもとめることができる。

[0046] (分離工程S5)

分離工程S5は、反応器10から排出された、固気混合物を、固体と気体とに分離する工程である。反応器10内での反応により生成された H_2 、未反応の炭化水素化合物、および凝集が進み、嵩密度が低下した炭素凝集体を含む混合物は、反応器10の上部に設けられた排出部102から排出される。排出された当該混合物は、サイクロン40に導入され、固体成分と気体成分に分離され得る。なお、反応器10から排出される炭素凝集体は、触媒121および／またはサセプタ成分を含んでいてもよい。

[0047] なお、本実施形態では、固気分離をするための装置としてサイクロン40を用いているが、分離工程S5において用いられる分離装置（または分離部材）は、固体と気体とを分離できるものであればよい。例えば、バグフィルタ、セラミックフィルタ、篩などの他の公知の分離手段を用いて固体と気体とを分離してもよい。

[0048] サイクロン40によって分離された、 H_2 および炭化水素化合物を含む気体成分の少なくとも一部は、熱交換器22A・熱交換器22Bを通過し、PSA精製器50によって H_2 と、未反応の炭化水素化合物を含む気体成分とに分離され得る。PSA精製器50によって分離された H_2 は、図1に示す経路L11を介して排出され、回収されるかまたは系外で利用され得る。PSA精製器50によって分離された未反応の炭化水素化合物を含む気体成分は、熱交換器22Bによって予熱され、原料としてのガスG1の一部として反応器10に再供給されてもよい。反応器10に再供給するための経路は、図1において、経路L13－熱交換器22B－経路L8で示されている。

- [0049] また、サイクロン40によって分離され、 H_2 および炭化水素化合物を含む気体成分の少なくとも一部は、水添脱硫工程S1で用いるための H_2 源として利用されてもよい。生成した H_2 を水添脱硫工程S1で用いるための経路は、図1において、経路L7－熱交換器22B－熱交換器22A－経路L2で示されている。これにより、生成した H_2 を系内で有効利用することができる。
- [0050] さらに、サイクロン40によって分離され、 H_2 および炭化水素化合物を含む気体成分の少なくとも一部は、未反応の炭化水素化合物を含むため、原料としてのガスG1の一部として反応器10に再供給されてもよい。反応器10に再供給するための経路は、図1において、経路L7－熱交換器22B－経路L8で示されている。これにより、炭化水素化合物の転化率を向上させることができる。
- [0051] サイクロン40によって分離された固体成分は、経路L14を介して回収され、冷却装置60へと供給される。冷却装置60に供給された固体成分は、冷却され、触媒121および／またはサセプタ成分を含む固体炭素は、経路L15を介して回収され得る。固体炭素に同伴するプロセスガス（例えば、未反応のメタン、PSAにて分離しきれなかった水素、触媒に同伴する不活性窒素など）は、経路16を介して系外へ排出され得る。
- [0052] （実施形態まとめ）
- （1）本願発明の態様1に係る水素製造装置は、炭化水素熱分解用の触媒を含む充填材を備える反応器と、炭化水素化合物を含むガスを前記反応器内に供給するガス供給部と、前記触媒にマイクロ波を照射するマイクロ波照射部とを備え、前記ガス供給部は、前記充填材が流動化する流速で前記ガスを供給し、前記マイクロ波により活性化された前記触媒の存在下で前記炭化水素化合物が熱分解されることで水素が生成する。
- [0053] （2）本願発明の態様2に係る水素製造装置は、上記態様1において、前記ガスが、前記反応器の下部から供給される。
- [0054] （3）本願発明の態様3に係る水素製造装置は、上記態様1または2において、前記反応器の上部または前記反応器の下流に、前記触媒を含む固体と

、前記水素および／または前記炭化水素化合物を含む気体とを分離する分離部を備える。

[0055] (4) 本願発明の態様4に係る水素製造装置は、上記態様1から3のいずれかにおいて、前記触媒がH Z S M-5ゼオライトを含む。

[0056] (5) 本願発明の態様5に係る水素製造装置は、上記態様1から4のいずれかにおいて、前記炭化水素化合物がメタンである。

[0057] (6) 本願発明の態様6に係る水素製造装置は、上記態様1から5のいずれかにおいて、前記マイクロ波により活性化された前記触媒の存在下で前記炭化水素化合物が熱分解されることで水素が生成する際に、炭素凝集体が生成する。

[0058] (7) 本願発明の態様7に係る水素製造装置は、上記態様6において、前記炭素凝集体はカーボンナノオニオン凝集体である。

[0059] (8) 本願発明の態様8に係る水素製造装置は、上記態様6または7において、前記炭素凝集体の平均粒子径は、1 μ m以上である。

[0060] (9) 本願発明の態様9に係る水素製造方法は、上記態様1から8のいずれかの水素製造装置を用いて水素を製造する。

[0061] (10) 本願発明の態様10に係る炭素凝集体製造装置は、炭化水素熱分解用の触媒を含む充填材を備える反応器と、炭化水素化合物を含むガスを前記反応器に供給するガス供給部と、前記触媒にマイクロ波を照射するマイクロ波照射部とを備え、前記ガス供給部は、前記充填材が流動する流速で前記ガスを供給し、前記マイクロ波によって活性化された前記触媒の存在下で前記炭化水素化合物が熱分解されることで炭素凝集体が生成する。

[0062] (11) 本願発明の態様11に係る炭素凝集体の製造方法は、上記態様10の炭素凝集体製造装置を用いて炭素凝集体を製造する。

[0063] (12) 本願発明の態様12に係る炭素凝集体の製造方法は、上記態様11において、前記炭素凝集体の粒子径を制御するために、前記反応器内における前記ガスの滞留時間を制御する、滞留時間制御工程を含む。

[0064] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した

範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

[0065] 〔実証試験〕

以下では、上記実施形態の水素製造装置 1 を用いた水素製造方法の効果を実証するためのラボスケール試験について説明する。

[0066] （水素製造装置 1 A について）

図 3 は、本発明に係る実施例の試験に用いた水素製造装置 1 A の主要部の概略図である。図 4 は、水素製造装置 1 A の反応器 1 0 A の拡大図と共に、試験に用いた周辺機器をあわせて示す概略図である。図 3 に示すように、水素製造装置 1 A は、反応器 1 0 A と、ガス供給装置 2 0 A（ガス供給部）と、マイクロ波照射装置 3 0 A（マイクロ波照射部）と、反射温度計 7 0 A とを備える。

[0067] 反応器 1 0 A は、筐体 1 1 0 A 内に收容されている。筐体 1 1 0 A には、筐体 1 1 0 A 外部の経路から、反応器 1 0 A へ原料ガスを供給するためのガス導入部 1 0 1 A が設けられている。ガス供給装置 2 0 A から供給される原料ガスは、ガス導入部 1 0 1 A を介し、反応器 1 0 A の下部から反応器 1 0 A 内に供給される。すなわち、反応器 1 0 A は流動層反応器である。また、筐体 1 1 0 A には、反応器 1 0 A から筐体 1 1 0 A 外の経路へと反応後のガスを排出するための排出部 1 0 2 A が設けられている。

[0068] 図 4 に示すように、反応器 1 0 A は、充填材 1 2 A を收容するための外径 3 0 mm（内径 2 6 mm）、高さ 2 0 0 mm の石英ガラス管に、延長用の 2 つのガラス管を、擦り合わせジョイントにより接続することにより構成した。反応器 1 0 A の下部には孔径 4 0 ～ 1 0 0 μ m の石英ガラスフィルタを配置し、当該フィルタの上に、充填材 1 2 A を充填した。反応器 1 0 A の上部には石英ウールが充填されており、反応器 1 0 A 内での反応で生じたガスおよび／または未反応のガス成分のみが排出部 1 0 2 A から排出される。

[0069] マイクロ波照射装置 3 0 A は、マイクロ波照射部材 3 3 A、電源部 3 1 A

および制御部 3 2 A を備える。マイクロ波照射部材 3 3 A から照射されるマイクロ波の出力および周波数は、制御部 3 2 A によって制御され得る。マイクロ波照射部材 3 3 A は、マグネトロンによって構成されているが、電源部 3 1 A から供給されるマイクロ波励起電流によって励起され、マイクロ波を放射し得る部材であればマグネトロンに限定されない。

[0070] (水素製造装置 1 B について)

図 5 は、比較例の試験に用いた水素製造装置 1 B の主要部の概略図である。水素製造装置 1 A の反応器 1 0 A は流動層反応器として構成されているが、水素製造装置 1 B の反応器 1 0 B は、固定床反応器である。ガス供給装置 2 0 A から供給される原料ガスは、ガス導入部 1 0 1 B を介し、反応器 1 0 B の上部から反応器 1 0 B 内に供給される。固定床を通過した気体は、反応器 1 0 B の下部から排出され、排出部 1 0 2 B を介して筐体 1 1 0 B 外の経路へと排出される。

[0071] 反応器 1 0 B の外形は、反応器 1 0 A と同様である。反応器 1 0 B 内には、図 5 に示すように、反応器 1 0 B の下部から、触媒 1 2 1 (高さ 1 c m)、S i C (サセプタ成分として) (高さ 1. 2 5 c m)、触媒 1 2 1 (高さ 1. 5 c m)、S i C (高さ 1. 2 5 c m)、触媒 1 2 1 (高さ 1 c m) が積層され、固定床が形成されている。これらの各層の間には仕切りとして石英ウールが配されている。反応器 1 0 B 内に充填された触媒 1 2 1 および S i C からなる充填材を、充填材 1 4 B と称する。水素製造装置 1 B について、上述した点以外は、水素製造装置 1 A と同様である。

[0072] 表 1 は、実施例および比較例の試験条件および結果を示すものである。

[表1]

	原料ガス	流量	触媒			サセプタ(SiC)		充填材重量	炭素形態	粒子径	水素収率	U/Umf
			HZSM-5	Ni	Mo2C	(混合)	(積層)					
		[ccm]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[g]		[μm]	[%/sec]	
実施例	CH ₄	600	47	20	1	29	3	19.6	Ni-CNO凝集体	50	≥1.0	3.96
比較例		50	48	20	2		30	17.7	Ni-CNO	0.2	≥1.0	-

なお、マイクロ波照射装置 3 0 A、反射温度計 7 0 A、および筐体 1 1 0 A を備える反応装置として、マルチモード式マイクロ波反応装置 (四国計測

工業（株） μ Reactor Ex）を利用した。当該装置の発振周波数は、2.45 GHzである。

[0073] （実施例）

まず、HZSM-5ゼオライト（HZSM-5）、炭化モリブデン（Mo₂C）およびニッケル粉末（Ni）を、物理混合し、触媒121とした。混合した各成分の重量比率は、触媒121およびサセプタを含む充填材12Aの総重量（19.6 g）を100として、Mo₂C : Ni : HZSM-5 = 1 : 20 : 47である。続いて、サセプタ成分として、SiCを、充填材12Aの総重量を100として29%の比率で加え、物理的に混合することにより第1充填材とした。

[0074] 充填材12Aの総重量を100として3%の比率のSiCを、第2充填材として反応器10A内に充填し、その上に上記第1充填材を積層した。前記第1充填材と、前記第2充填材とを合わせて、充填材12Aと称する。充填材12Aを充填した反応器10Aを上記反応装置内に設置した。ガス供給装置20Aから、ガス導入部101Aを介して、CH₄を600 ml/minで導入するとともに、マルチモードで反応器10A内の触媒121に対してマイクロ波を照射し、反応を進行させた。CH₄の流速は、流量計201によって測定され得る（図4参照）。反応温度は、触媒121の表面温度とし、反射温度計70Aを用いて計測した。反応温度が600℃になるよう、マイクロ波の出力を制御した（400～1000W）。排出部102Aから排出された反応生成物（気体）の成分量を、図4に示すように接続されたガスクロマトグラフ91によってオンラインで定量した。定量結果に基づき、水素収率を算出したところ、1%/sec以上であった。なお、水素収率は、単位時間あたりの反応速度 r として算出した。反応速度 r は、反応率を反応時間で除することにより求められ得る。 U/U_{mf} は、CH₄の流速を、上述した最小流動化速度で割った値であり、安定流動化の指標となるものである。本実施例の U/U_{mf} は3.96であり、安定した流動層が形成されていることがわかる。

[0075] 図6は、実施例で得られた炭素凝集体を走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：SEM）で撮影した画像である。実施例では、固体炭素として、粒子径約 $50\mu\text{m}$ の凝集型Ni-CNOが得られた。

[0076] （比較例）

まず、HZSM-5ゼオライト（HZSM-5）、炭化モリブデン（Mo₂C）およびニッケル粉末（Ni）を、物理混合し、触媒121とした。混合した触媒121と、SiCを、上記（水素製造装置1Bについて）の欄で説明したように積層し、充填材14Bによって構成される固定床とした。各成分の重量比率は、触媒121およびサセプタを含む充填材14Bの総重量（17.7g）を100として、Mo₂C：Ni：HZSM-5：SiC＝2：20：48：30である。

[0077] 充填材14Bを充填した反応器10Bを上記反応装置内に設置した。ガス供給装置20Aから、ガス導入部101Bを介して、CH₄を50ml/minで導入するとともに、マルチモードで反応器10B内の触媒121に対してマイクロ波を照射し、反応を進行させた。反応温度は、反射温度計70Aを用いて触媒121の表面温度を計測し、600℃になるよう、マイクロ波の出力を制御した（400～1000W）。排出部102Bから排出された反応生成物の成分量を、ガスクロマトグラフによってオンラインで定量し、水素収率を求めたところ、1%/sec以上であった。

[0078] 図7は、比較例で得られた炭素をSEMで撮影した画像である。比較例では、固体炭素として、粒子径約200nmのNi-CNOが得られた。

[0079] 上記実証試験により、本発明に係る水素製造方法によれば、水素収率を維持しつつ、産業的に有用な大きな粒子径を有する炭素凝集体を得ることが実証された。

符号の説明

[0080] 1、1A、1B 水素製造装置
10、10A、10B 反応器
12、12A、14B 充填材

20、20A、20B ガス供給装置（ガス供給部）

30、30A マイクロ波照射装置（マイクロ波照射部）

40 サイクロン（分離部）

121 触媒

請求の範囲

- [請求項1] 炭化水素熱分解用の触媒を含む充填材を備える反応器と、
炭化水素化合物を含むガスを前記反応器内に供給するガス供給部と、
、
前記触媒にマイクロ波を照射するマイクロ波照射部とを備え、
前記ガス供給部は、前記充填材が流動化する流速で前記ガスを供給し、
前記マイクロ波により活性化された前記触媒の存在下で前記炭化水素化合物が熱分解されることで水素が生成する、水素製造装置。
- [請求項2] 前記ガスは、前記反応器の下部から供給される、請求項1に記載の水素製造装置。
- [請求項3] 前記反応器の上部または前記反応器の下流に、前記触媒を含む固体と、前記水素および／または前記炭化水素化合物を含む気体とを分離する分離部を備える、請求項1に記載の水素製造装置。
- [請求項4] 前記触媒はH Z S M－5ゼオライトを含む、請求項1に記載の水素製造装置。
- [請求項5] 前記炭化水素化合物はメタンである、請求項1に記載の水素製造装置。
- [請求項6] 前記マイクロ波により活性化された前記触媒の存在下で前記炭化水素化合物が熱分解されることで水素が生成する際に、炭素凝集体が生成する、請求項1に記載の水素製造装置。
- [請求項7] 前記炭素凝集体はカーボンナノオニオン凝集体である、請求項6に記載の水素製造装置。
- [請求項8] 前記炭素凝集体の平均粒子径は、1 μ m以上である、請求項6に記載の水素製造装置。
- [請求項9] 請求項1から8のいずれか1項に記載の水素製造装置を用いて水素を製造する、水素製造方法。
- [請求項10] 炭化水素熱分解用の触媒を含む充填材を備える反応器と、

炭化水素化合物を含むガスを前記反応器に供給するガス供給部と、
前記触媒にマイクロ波を照射するマイクロ波照射部とを備え、
前記ガス供給部は、前記充填材が流動する流速で前記ガスを供給し
、

前記マイクロ波によって活性化された前記触媒の存在下で前記炭化
水素化合物が熱分解されることで炭素凝集体が生成する、炭素凝集体
製造装置。

[請求項11] 請求項10に記載の炭素凝集体製造装置を用いて炭素凝集体を製造
する、炭素凝集体の製造方法。

[請求項12] 前記炭素凝集体の粒子径を制御するために、前記反応器内における
前記ガスの滞留時間を制御する、滞留時間制御工程を含む、請求項1
1に記載の炭素凝集体の製造方法。