

明 細 書

発明の名称：水素製造装置

技術分野

[0001] 本開示は、水素製造装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、メタンの熱分解により水素を製造する技術が知られている。たとえば、特許文献1の水素製造装置は、触媒が収容された反応器を有している。反応器の内部にはメタンが導入される。メタンは、反応器の内部において触媒と接触することにより、水素と炭素とに分解される。生成ガスである水素と、未反応のメタンとの混合ガスは、反応器の外部に取り出される。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2019-73411号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 触媒は、たとえば鉄などの金属である。この場合、たとえば、水素製造装置の起動時において、反応器の昇温に伴い、触媒同士が融着するおそれがある。水素製造装置には、触媒同士の融着を抑制することが求められる。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一態様にかかる水素製造装置は、原料ガスである炭化水素ガスを、微細な金属粒子である触媒を使用して熱分解することにより水素を製造する反応器であって、下部から前記原料ガスが導入されることによって内部に前記触媒の流動層が形成される反応器を有する。前記触媒には、前記触媒の流動性を高めるための不活性粒子である流動材が混合される。

図面の簡単な説明

[0006] [図1]図1は、水素製造装置の第1の実施の形態の構成図である。

[図2]図2は、図1の水素製造装置の電氣的な構成を示すブロック図である。

[図3]図3は、水素製造装置の第2の実施の形態の構成図である。

発明を実施するための形態

[0007] <第1の実施の形態>

以下、水素製造装置の第1の実施の形態を説明する。

図1に示すように、水素製造装置10は、圧力容器11と、反応器12とを有している。圧力容器11と反応器12とは、各々、円形の断面形状を有する筒状であって、上下方向に延びている。圧力容器11の内部は、所定の圧力に保たれている。圧力は、たとえば、大気圧よりも高い。反応器12は、圧力容器11の内部に非接触状態で収容されている。反応器12の内径は、全長にわたって同じであってもよい。

[0008] 反応器12の内部には、分散器13が設けられている。分散器13は、たとえば反応器12の軸方向に直交する方向に広がる板状であって、多数の孔を有している。孔は、分散器13を板厚方向に貫通している。分散器13は、反応器12の軸方向の中心位置よりも反応器12の下端部に近い位置に配置されている。分散器13は、反応器12の内部を、上下の2つの空間に仕切っている。上側の空間が反応室12A、下側の空間が風室12Bである。反応室12Aと、風室12Bとは、分散器13の孔を介して互いに連通している。

[0009] 分散器13の上面には、触媒14が堆積している。すなわち、反応室12Aの内部には、分散器13に対して所定の堆積高さまで、触媒14が充填されている。上面は、反応室12A側の分散器13の面である。触媒14は、たとえば、鉄(Fe)、あるいは鉄を主成分とする微細な個体粒子であり、金属粒子である。触媒14は、加熱装置によって加熱される。加熱装置は、たとえば、ヒータ、または、排ガスあるいはスチームが流通するジャケットである。

[0010] 反応器12の下端部には、導入管15が連結されている。導入管15は、圧力容器11の下端部を貫通している。導入管15は、原料ガスを反応器1

2の内部に導入するためのガス流路である。原料ガスは、炭化水素ガスである。炭化水素ガスは、たとえば、メタン、あるいはメタンを主成分とするガスである。炭化水素ガスは、反応器12の内部において触媒14と接触することにより、水素と炭素とに分解される。炭素は、粉末状である。

[0011] 反応器12の上端部には、導出管16が連結されている。導出管16は、圧力容器11の上端部を貫通している。導出管16は、生成ガスを反応器12の外部に導出するためのガス流路である。生成ガスは、反応器12の内部で生成されるガスであって、熱分解により生成される水素と、未反応の炭化水素との混合ガスである。

[0012] 原料ガスは、風室12Bおよび分散器13を介して、反応室12Aに供給される。原料ガスは、分散器13によって整流かつ拡散される。これにより、原料ガスは、均一に反応室12Aに下から流れ込む。反応室12Aに下から原料ガスが吹き込まれることによって、個体粒子である触媒14が、ある程度の高さまで浮遊し、激しく動き回る状態となる。すなわち、激しく動き回る触媒14の層である流動層が形成される。触媒14が流動することによって、触媒14と原料ガスとの良好な混合状態が得られる。これにより、原料ガスと触媒14との接触が促進される。したがって、触媒14による原料ガスの熱分解反応が促進される。

[0013] 反応器12は、流動層式の反応容器である。触媒14は、流動媒体である。原料ガスは、触媒14を流動化させるための流動化ガスである。

<反応温度>

水素を製造する際、反応器12の内部、ひいては触媒14が、所定の反応温度まで加熱される。反応温度は、触媒14による原料ガスの熱分解反応が効率よく進行する温度である。反応温度は、製品仕様などに応じて、所定の温度範囲内の値に設定される。温度範囲の下限值は、たとえば、熱分解の開始温度を基準として設定される。温度範囲の上限値は、たとえば、反応器12の耐熱性に基づき設定される。

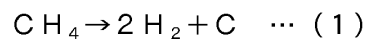
[0014] 反応温度が、温度範囲の下限值未満である場合、原料ガスの熱分解反応が

進行しないおそれがある。これは、反応温度が熱分解の開始温度よりも低い
ため、触媒 1 4 の原料ガスを分解する機能が活性化しないからである。反応
温度が高いほど、原料ガスの熱分解が進行する。ただし、反応温度が、温度
範囲の上限値を超える場合、反応器 1 2 の信頼性が確保できないおそれがあ
る。

[0015] <反応器 1 2 の圧力と水素の発生量との関係>

つぎに、反応器 1 2 の圧力と水素の発生量との関係について説明する。圧
力は、反応器 1 2 の内部の圧力である。反応器 1 2 の内部の圧力は、反応器
1 2 の内部に供給される原料ガスの圧力に応じた圧力となる。ここでは、原
料ガスがメタンである場合を例にとって説明する。

[0016] メタンの熱分解反応は、次式 (1) で表される。



また、メタン熱分解が反応平衡状態にある場合、反応器 1 2 の圧力にかか
わらず、次式 (2) が成立する。

[0017] $P_{\text{H}_2^2} / P_{\text{CH}_4} = \text{一定} \quad \cdots (2)$

ただし、「 $P_{\text{H}_2^2}$ 」は、反応器 1 2 の内部における水素の分圧であって、水
素の発生量に応じた圧力である。「 P_{CH_4} 」は、反応器 1 2 の内部におけるメ
タンの分圧であって、反応器 1 2 に供給されるメタンの圧力に応じた圧力で
ある。「 $/$ 」は、除算を示す。

[0018] 反応器 1 2 の圧力、すなわちメタンの供給圧力が仮に 4 倍になると、一見
、メタンの分圧および水素の分圧も 4 倍になるようにみえる。しかし、先の
式 (2) に従って、水素の分圧は 2 倍になる。すなわち、水素の発生量が圧
力上昇前と比べて $1/2$ になる。

[0019] このように、反応器 1 2 の圧力、すなわちメタンの供給圧力を上昇させ
ると、反応平衡上、水素の発生量は圧力を上昇させる前に比べて少なくなる。
換言すれば、メタンの転化率が低下する。転化率は、反応器 1 2 における熱
分解反応の度合いであって、原料ガスであるメタンから水素への変換率を示
す。反応器 1 2 の圧力、すなわちメタンの供給圧力は、製品仕様などに応じ

て設定される。

[0020] <触媒 1 4 の供給および排出について>

水素製造装置 1 0 の運転中、熱分解反応の進行に伴い触媒 1 4 の活性が徐々に低下する。したがって、原料ガスの分解率を維持するため、反応器 1 2 に新規の触媒 1 4 を供給するとともに、活性が低下した触媒 1 4 を反応器 1 2 から抜き出す必要がある。活性が低下した触媒 1 4 は、失活した触媒 1 4 を含む。失活は、触媒 1 4 の活性が失われて、原料ガスの熱分解反応を起こさなくなることである。分解率は、触媒 1 4 の働きにより、原料ガスが一定の期間に分解される割合である。

[0021] 活性が低下した触媒 1 4 は、新規の触媒 1 4 と比較して、粒径および密度が小さい。活性が低下した触媒 1 4 は、粒径および粒子密度が小さくなることにより、終端速度が空塔速度以下になる。このため、活性が低下した触媒 1 4 は、基本的には、生成ガスと共に、反応器 1 2 から導出管 1 6 を介して反応器 1 2 の外部に導出される。空塔速度は、反応器 1 2 において、仮に充填粒子である触媒 1 4 が存在しないものとして計算される原料ガスの流速である。終端速度は、粒子に上向きの力を与える原料ガスによる抗力と、粒子に下向きの力を与える重力とが釣り合ったときの速度である。

[0022] ただし、活性が低下した触媒 1 4 の中には、原料ガスの熱分解により生成される炭素と結びついて、反応器 1 2 の内部に残留するものがある。これは、生成される炭素と結びつくことにより、活性が低下した触媒 1 4 の粒径または粒子密度が大きくなることによる。このため、活性が低下した触媒 1 4 を反応器 1 2 の外部に排出する必要がある。そこで、本実施の形態では、水素製造装置 1 0 として、つぎの構成を採用している。

[0023] <触媒 1 4 を供給するための構成>

図 1 に示すように、水素製造装置 1 0 は、反応器 1 2 に新規の触媒 1 4 を供給するための第 1 の供給装置 2 1 を有している。第 1 の供給装置 2 1 は、たとえば、ロックホッパシステムである。第 1 の供給装置 2 1 は、第 1 の供給経路 2 2 A に設けられている。第 1 の供給経路 2 2 A は、新規の触媒 1 4

を反応器 1 2 に供給するための経路であって、たとえば、配管により構成される。第 1 の供給経路 2 2 A は、圧力容器 1 1 の下端部を貫通し、反応器 1 2 の下端部に接続されている。

[0024] 第 1 の供給装置 2 1 は、第 1 の受入ホッパ 2 3、第 1 の中間ホッパ 2 4、および第 1 の供給ホッパ 2 5 を有している。反応器 1 2 に近い側から、第 1 の供給ホッパ 2 5、第 1 の中間ホッパ 2 4、および第 1 の受入ホッパ 2 3 が、この順に配置されている。第 1 の中間ホッパ 2 4 は、第 1 の受入ホッパ 2 3 と第 1 の供給ホッパ 2 5 との間に位置している。ホッパは、新規の触媒 1 4 を一時的に貯蔵する装置である。

[0025] 第 1 の受入ホッパ 2 3 は、外部から供給される新規の触媒 1 4 を受け入れ、受け入れた新規の触媒 1 4 を一時的に貯蔵する。第 1 の受入ホッパ 2 3 の圧力は、たとえば、大気圧に維持される。

[0026] 第 1 の中間ホッパ 2 4 には、圧力調整用の配管が弁を介して接続されている。第 1 の中間ホッパ 2 4 に配管を介して高圧ガスを導入することにより、第 1 の中間ホッパ 2 4 の内部の圧力を大気圧よりも高い圧力に高めることが可能である。また、第 1 の中間ホッパ 2 4 内の圧力を、配管を介して放出することにより、第 1 の中間ホッパ 2 4 の内部の圧力を大気圧まで減少させることが可能である。高圧ガスは、窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガスである。

[0027] 第 1 の供給ホッパ 2 5 の圧力は、常時、反応器 1 2 の圧力よりも高い圧力に維持される。これは、たとえば、触媒 1 4 の逆流を抑制するためである。

第 1 の受入ホッパ 2 3 と第 1 の中間ホッパ 2 4 との間の第 1 の供給経路 2 2 A には、第 1 の仕切バルブ 2 6 が設けられている。第 1 の仕切バルブ 2 6 は、第 1 の受入ホッパ 2 3 と第 1 の中間ホッパ 2 4 との間の第 1 の供給経路 2 2 A を開閉する。

[0028] 第 1 の中間ホッパ 2 4 と第 1 の供給ホッパ 2 5 との間の第 1 の供給経路 2 2 A には、第 2 の仕切バルブ 2 7 が設けられている。第 2 の仕切バルブ 2 7 は、第 1 の中間ホッパ 2 4 と第 1 の供給ホッパ 2 5 との間の第 1 の供給経路

22Aを開閉する。

[0029] 第1の供給ホッパ25と反応器12との間の第1の供給経路22Aには、第3の仕切バルブ28と、第1の電動バルブ29とが設けられている。第3の仕切バルブ28は、第1の供給ホッパ25と第1の電動バルブ29との間の第1の供給経路22Aに設けられている。第3の仕切バルブ28は、第1の供給ホッパ25と第1の電動バルブ29との間の第1の供給経路22Aを開閉する。

[0030] 第1の電動バルブ29は、たとえば、ロータリバルブである。第1の電動バルブ29は、モータと、モータの駆動により回転するロータとを有している。ロータの回転数を制御することにより、微細な個体粒子である触媒14の排出量を制御することが可能である。

[0031] 第1の電動バルブ29と反応器12との間の第1の供給経路22Aには、第2の供給経路22Bが接続されている。第2の供給経路22Bは、第1の供給ホッパ25と反応器12との間の第1の供給経路22Aに搬送ガスを供給するための経路であって、たとえば、配管により構成される。搬送ガスは、第1の電動バルブ29と反応器12との間の第1の供給経路22A内の触媒14を反応器12の内部に搬送するためのガスであって、たとえば、窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガスである。触媒14は、搬送ガスの流れとともに移動する。

[0032] <触媒14を排出するための構成>

図1に示すように、水素製造装置10は、活性が低下した触媒14を反応器12から抜き出すための抜き出し装置31を有している。抜き出し装置31は、触媒14の抜き出し経路32に設けられている。抜き出し経路32は、活性が低下した触媒14を反応器12の外部に抜き出すための経路であって、たとえば、配管により構成される。抜き出し経路32の第1の端部は、反応器12のうち、触媒14の流動層の上部に対応する部分に接続されている。上部は、反応器12の軸方向において、分散器13から遠い側の流動層の部分である。

[0033] 抜き出し装置 31 は、冷却器 33、第 2 の電動バルブ 34、および抜き出しホッパ 35 を有している。反応器 12 に近い側から、冷却器 33、第 2 の電動バルブ 34、および抜き出しホッパ 35 が、この順に配置されている。第 2 の電動バルブ 34 は、冷却器 33 と抜き出しホッパ 35 との間に位置している。抜き出しホッパ 35 は、抜き出し経路 32 の第 2 の端部に接続されている。第 2 の端部は、第 1 の端部とは反対側の抜き出し経路 32 の端部である。

[0034] 冷却器 33 は、反応器 12 から抜き出される、活性が低下した触媒 14 を冷却する。第 2 の電動バルブ 34 は、たとえば、ロータリバルブである。第 2 の電動バルブ 34 は、モータと、モータの駆動により回転するロータとを有している。ロータの回転数を制御することにより、微細な個体粒子である触媒 14 の排出量を制御することが可能である。抜き出しホッパ 35 は、活性が低下した触媒 14 を連続的に抜き出し、抜き出される触媒 14 を一時的に貯蔵する。

[0035] <触媒 14 の融着について>

触媒 14 は、たとえば、鉄、あるいは鉄を主成分とする微細な個体粒子である。このため、反応器 12 に触媒 14 のみが収容されている場合、つぎのようなことが懸念される。すなわち、水素製造装置 10 の起動時において、反応器 12 の昇温に伴い触媒 14 同士が融着して、触媒 14 の流動が阻害されるおそれがある。また、水素製造装置 10 の運転中、熱分解反応の進行に伴い徐々に触媒 14 の物性が変化することにより、触媒 14 の流動の安定性が変化することが懸念される。触媒 14 の物性は、触媒 14 の粒径および密度を含む。

[0036] そこで、本実施の形態では、水素製造装置 10 として、つぎの構成を採用している。すなわち、図 1 に示すように、触媒 14 には、流動材 17 が混合される。流動材 17 は、触媒 14 の流動性を高めるためのものである。流動材 17 は、微細な個体粒子であって、たとえばケイ素などの不活性粒子である。

[0037] <流動材 17 を供給するための構成>

図 1 に示すように、水素製造装置 1 0 は、反応器 1 2 に流動材 1 7 を供給するための第 2 の供給装置 4 1 を有している。第 2 の供給装置 4 1 は、第 3 の供給経路 4 2 A に設けられている。第 3 の供給経路 4 2 A は、流動材 1 7 を反応器 1 2 に供給するための経路であって、たとえば、配管により構成される。第 3 の供給経路 4 2 A は、圧力容器 1 1 の下端部を貫通し、反応器 1 2 の下端部に接続されている。

[0038] 第 2 の供給装置 4 1 は、たとえば、ロックホッパシステムであって、第 1 の供給装置 2 1 と同様の構成を有している。すなわち、第 2 の供給装置 4 1 は、第 2 の受入ホッパ 4 3、第 2 の中間ホッパ 4 4、および第 2 の供給ホッパ 4 5 を有している。反応器 1 2 に近い側から、第 2 の供給ホッパ 4 5、第 2 の中間ホッパ 4 4、および第 2 の受入ホッパ 4 3 が、この順に配置されている。第 2 の中間ホッパ 4 4 は、第 2 の受入ホッパ 4 3 と第 2 の供給ホッパ 4 5 との間に位置している。

[0039] 第 2 の受入ホッパ 4 3 は、外部から供給される流動材 1 7 を受け入れ、受け入れた流動材 1 7 を一時的に貯蔵する。第 2 の受入ホッパ 4 3 の圧力は、たとえば、大気圧に維持される。

[0040] 第 2 の中間ホッパ 4 4 には、圧力調整用の配管が弁を介して接続されている。第 2 の中間ホッパ 4 4 に配管を介して高圧ガスを導入することにより、第 2 の中間ホッパ 4 4 の内部の圧力を大気圧よりも高い圧力に高めることが可能である。また、第 2 の中間ホッパ 4 4 内の圧力を、配管を介して放出することにより、第 2 の中間ホッパ 4 4 の内部の圧力を大気圧まで減少させることが可能である。高圧ガスは、窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガスである。

[0041] 第 2 の供給ホッパ 4 5 の圧力は、常時、反応器 1 2 の圧力よりも高い圧力に維持される。これは、たとえば、流動材 1 7 の逆流を抑制するためである。

第 2 の受入ホッパ 4 3 と第 2 の中間ホッパ 4 4 との間の第 3 の供給経路 4 2 A には、第 4 の仕切バルブ 4 6 が設けられている。第 4 の仕切バルブ 4 6

は、第2の受入ホッパ43と第2の中間ホッパ44との間の第3の供給経路42Aを開閉する。

[0042] 第2の中間ホッパ44と第2の供給ホッパ45との間の第3の供給経路42Aには、第5の仕切バルブ47が設けられている。第5の仕切バルブ47は、第2の中間ホッパ44と第2の供給ホッパ45との間の第3の供給経路42Aを開閉する。

[0043] 第2の供給ホッパ45と反応器12との間の第3の供給経路42Aには、第6の仕切バルブ48と、第3の電動バルブ49とが設けられている。第6の仕切バルブ48は、第2の供給ホッパ45と第3の電動バルブ49との間の第3の供給経路42Aに設けられている。第6の仕切バルブ48は、第2の供給ホッパ45と第3の電動バルブ49との間の第3の供給経路42Aを開閉する。

[0044] 第3の電動バルブ49は、たとえば、ロータリバルブである。第3の電動バルブ49は、モータと、モータの駆動により回転するロータとを有している。ロータの回転数を制御することにより、微細な個体粒子である触媒14の排出量を制御することが可能である。

[0045] 第3の電動バルブ49と反応器12との間の第3の供給経路42Aには、第2の供給経路22Bから分岐した第4の供給経路42Bが接続されている。第4の供給経路42Bは、第3の電動バルブ49と反応器12との間の第3の供給経路42Aに搬送ガスを供給するための経路であって、たとえば、配管により構成される。搬送ガスは、第3の電動バルブ49と反応器12との間の第3の供給経路42A内の流動材17を反応器12の内部に搬送するためのガスであって、たとえば、窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガスである。流動材17は、搬送ガスの流れとともに移動する。

[0046] <水素製造装置10の電氣的な構成>

つぎに、水素製造装置10の電氣的な構成について説明する。

図2に示すように、水素製造装置10は、第1の温度センサ51、第2の温度センサ52、差圧センサ53、濃度センサ54、および制御装置55を

有している。

[0047] 第1の温度センサ51は、反応器12に設けられている。第1の温度センサ51は、触媒14の流動層の第1の温度T1を検出する。第1の温度T1は、流動層の上部の温度である。

[0048] 第2の温度センサ52は、反応器12に設けられている。第2の温度センサ52は、触媒14の流動層の第2の温度T2を検出する。第2の温度T2は、流動層の下部の温度である。

[0049] 差圧センサ53は、反応器12に設けられている。差圧センサ53は、反応室12Aの上部と、反応室12Aの下部との間の圧力差 ΔP を検出する。反応室12Aの上部は、反応器12のうち、触媒14の流動層から外れた空塔部分である。反応室12Aの下部は、反応器12のうち、触媒14の流動層に対応する部分であって、たとえば分散器13の直上に対応する部分である。

[0050] 濃度センサ54は、導出管16に設けられている。濃度センサ54は、原料ガスの熱分解により生成される生成ガス中の水素の濃度Mを検出する。

制御装置55は、つぎの3つの構成A1、A2、A3のうちいずれかを含む処理回路を有している。

[0051] A1. ソフトウェアであるコンピュータプログラムに従って動作する1つ以上のプロセッサ。プロセッサは、CPU (central processing unit) およびメモリを含む。

A2. 各種処理のうち少なくとも一部の処理を実行する特定用途向け集積回路 (ASIC) などの1つ以上の専用のハードウェア回路。ASICは、CPUおよびメモリを含む。

[0052] A3. 構成A1、A2を組み合わせたハードウェア回路。

メモリは、コンピュータ（ここではCPU）で読み取り可能とされた媒体であって、コンピュータに対する処理あるいは命令を記述したプログラムを記憶している。メモリは、RAM (random access memory) およびROM (read only memory) を含む。CPUは、メモリに記憶されたプログラムを定め

られた演算周期で実行することによって各種の制御を実行する。

[0053] 制御装置 55 は、第 1 の供給装置 21、抽出装置 31、および第 2 の供給装置 41 の動作を制御する。制御装置 55 は、たとえば、各種のセンサ（51～54）の検出結果に基づき、第 1 の供給装置 21 を通じて、反応器 12 への新規の触媒 14 の供給を制御する。制御装置 55 は、たとえば、各種のセンサ（51～54）の検出結果に基づき、抽出装置 31 を通じて、反応器 12 からの活性が低下した触媒 14 の抽出を制御する。制御装置 55 は、第 2 の供給装置 41 を通じて、反応器 12 への流動材 17 の供給を制御する。

[0054] <触媒 14 の供給処理>

制御装置 55 は、反応器 12 へ触媒 14 を供給する場合、第 1 の供給装置 21 を、つぎのように制御する。すなわち、制御装置 55 は、まず、第 1 の仕切バルブ 26 を開く。これにより、第 1 の受入ホッパ 23 に貯蔵されている新規の触媒 14 が、第 1 の中間ホッパ 24 に重力によって移動する。制御装置 55 は、所定量の触媒 14 を移動させた後、第 1 の仕切バルブ 26 を閉じる。

[0055] つぎに、制御装置 55 は、圧力調整用の配管を通じて、第 1 の中間ホッパ 24 の内部に高圧ガスを導入する。これにより、第 1 の中間ホッパ 24 の内部の圧力が、第 1 の供給ホッパ 25 の圧力と同程度に高められる。第 1 の供給ホッパ 25 の圧力は、反応器 12 の圧力以上の圧力に維持されている。この後、制御装置 55 は、第 2 の仕切バルブ 27 を開く。これにより、第 1 の中間ホッパ 24 内の触媒 14 が、第 1 の供給ホッパ 25 へ払い出される。

[0056] 制御装置 55 は、触媒 14 の第 1 の供給ホッパ 25 への払い出しが完了した後、第 2 の仕切バルブ 27 を閉じ、第 1 の中間ホッパ 24 内のガスを、圧力調整用の配管を通じて放出することにより、第 1 の中間ホッパ 24 の内部の圧力を大気圧まで減少させる。これにより、第 1 の中間ホッパ 24 は、再び第 1 の受入ホッパ 23 から触媒 14 を受け入れることが可能となる。

[0057] つぎに、制御装置 55 は、第 3 の仕切バルブ 28 を開く。これにより、第

１の供給ホッパ２５内の触媒１４が、第１の電動バルブ２９に払い出される。

制御装置５５は、第１の電動バルブ２９から、定量の触媒１４が連続的に送り出されるように、第１の電動バルブ２９を制御する。第１の電動バルブ２９から送り出される触媒１４は、気流搬により反応器１２に供給される。すなわち、第１の電動バルブ２９から送り出される触媒１４は、第１の供給経路２２Ａと第２の供給経路２２Ｂとの接続部分において搬送ガスと合流し、搬送ガスと共に反応器１２に供給される。制御装置５５は、触媒１４が反応器１２に供給されている期間において、第１の仕切バルブ２６を開く。第１の中間ホッパ２４は、第１の受入ホッパ２３からの触媒１４を再び受け入れる。

[0058] 制御装置５５は、第１の供給ホッパ２５内の触媒１４の量が下限付近まで減少すると、第１の仕切バルブ２６を閉じ、圧力調整用の配管を通じて第１の中間ホッパ２４の内部に高圧ガスを導入する。これにより、第１の中間ホッパ２４の内部の圧力が、第１の供給ホッパ２５の圧力と同程度に加圧される。この後、制御装置５５は、第２の仕切バルブ２７を開く。これにより、第１の中間ホッパ２４内の触媒１４が、第１の供給ホッパ２５へ払い出される。

[0059] 制御装置５５は、触媒１４の第１の供給ホッパ２５への払い出しが完了した後、第２の仕切バルブ２７を閉じ、第１の中間ホッパ２４内のガスを、圧力調整用の配管を通じて放出することにより、第１の中間ホッパ２４の内部の圧力を大気圧まで減少させる。制御装置５５は、第１の中間ホッパ２４の内部の圧力が大気圧、すなわち第１の受入ホッパ２３の圧力と同程度になると、第１の仕切バルブ２６を開く。これにより、第１の中間ホッパ２４は、再び第１の受入ホッパ２３から触媒１４を受け入れる。

[0060] 制御装置５５は、以上の処理を繰り返し実行することにより、反応器１２に連続的に触媒１４を供給する。触媒１４は、搬送ガスによって気流搬送されることにより、反応器１２に供給される。

[0061] <反応器 1 2 からの触媒 1 4 の拔出し処理>

制御装置 5 5 は、反応器 1 2 から触媒 1 4 を抜き出す場合、拔出し装置 3 1 を、つぎのように制御する。すなわち、制御装置 5 5 は、冷却器 3 3 および第 2 の電動バルブ 3 4 を作動させる。これにより、活性が低下した触媒 1 4 が反応器 1 2 から抜き出される。抜き出される触媒 1 4 は、冷却器 3 3 によって冷却される。冷却された触媒 1 4 は、第 2 の電動バルブ 3 4 によって、拔出しホッパ 3 5 に送り出される。

[0062] なお、制御装置 5 5 は、触媒 1 4 の拔出し処理と、触媒 1 4 の供給処理とを同じタイミングで実行してもよい。この場合、触媒 1 4 の排出量は、たとえば、第 1 の供給装置 2 1 による触媒 1 4 の供給量と同じであってもよい。また、触媒 1 4 の排出速度は、第 1 の供給装置 2 1 による触媒 1 4 の供給速度と同じであってもよい。このようにすれば、触媒層の高さの変動が緩やかになるとともに、均一な触媒層を保持しやすくなる。製品仕様などによっては、制御装置 5 5 は、触媒 1 4 の拔出し処理と、触媒 1 4 の供給処理とを異なるタイミングで実行してもよい。

[0063] <流動材 1 7 の供給処理>

制御装置 5 5 は、反応器 1 2 へ流動材 1 7 を供給する場合、第 1 の供給装置 2 1 と同様に、第 2 の供給装置 4 1 を制御する。これにより、反応器 1 2 に連続的に流動材 1 7 が供給される。流動材 1 7 は、搬送ガスによって気流搬送されることにより、反応器 1 2 に供給される。流動材 1 7 の供給量は、製品仕様などに応じて適宜の量に設定される。

[0064] なお、制御装置 5 5 は、少なくとも水素製造装置 1 0 の起動時において、反応器 1 2 に収容された触媒 1 4 の活性化処理を実行する前に、流動材 1 7 を反応器 1 2 の内部に供給する。制御装置 5 5 は、流動材 1 7 の供給処理を、たとえば、触媒 1 4 の供給処理、あるいは触媒 1 4 の拔出し処理と同じタイミングで実行してもよい。また、製品仕様などによっては、制御装置 5 5 は、流動材 1 7 の供給処理を、触媒 1 4 の供給処理、あるいは触媒 1 4 の拔出し処理と異なるタイミングで実行してもよい。たとえば、反応器 1 2 への

触媒 1 4 の供給、あるいは反応器 1 2 からの触媒 1 4 の抜き出しが行われた後に、流動材 1 7 を反応器 1 2 に供給するようにしてもよい。

[0065] また、搬送ガスとして、原料ガスを使用してもよい。この場合、新規の触媒 1 4 および流動材 1 7 は、原料ガスの流れによって反応器 1 2 に供給される。

＜第 1 の実施の形態の効果＞

第 1 の実施の形態は、以下の効果を奏する。

[0066] (1-1) 触媒 1 4 に流動材 1 7 を混合することにより、反応器 1 2 の内部で触媒 1 4 同士が融着することを抑制することができる。このため、触媒 1 4 は、安定して流動する。また、触媒 1 4 の流動の安定性を確保することができる。

[0067] (1-2) 流動材 1 7 は、たとえば、新規の触媒 1 4 の供給、あるいは不活性な触媒 1 4 の排出に応じて、反応器 1 2 に供給される。触媒 1 4 同士の融着が抑制される。

(1-3) 反応器 1 2 の圧力が大気圧より高い圧力である。第 2 の供給装置 4 1 は、流動材 1 7 を反応器 1 2 の圧力以上の圧力に加圧して連続的に気流搬送する。この構成によれば、気流搬送により流動材 1 7 を反応器 1 2 に供給することができる。

[0068] (1-4) 反応器 1 2 の圧力が大気圧より高い圧力である。第 1 の供給装置 2 1 は、新規の触媒 1 4 を反応器 1 2 の圧力以上の圧力に加圧して連続的に気流搬送する。この構成によれば、気流搬送により新規の触媒 1 4 を反応器 1 2 に供給することができる。

[0069] (1-5) 活性が低下した触媒 1 4 が、抜き出し装置 3 1 により反応器 1 2 から排出される。このため、原料ガスの熱分解により生成される炭素が、活性が低下した触媒 1 4 と結びついて、反応器 1 2 の内部に残留することを抑制することができる。

[0070] ＜第 2 の実施の形態＞

つぎに、水素製造装置の第 2 の実施の形態を説明する。本実施の形態は、

新規の触媒 1 4 を反応器 1 2 に供給する第 1 の供給装置 2 1 の構成の点で、第 1 の実施の形態と異なる。したがって、第 1 の実施の形態と同様の部材および構成については同一の符号を付し、その詳細な説明を割愛する。

[0071] 活性化処理前の触媒 1 4 は、活性化処理を通じて活性化させる必要がある。活性化処理は、活性化前の触媒 1 4 を、たとえば、所定の活性化処理温度で、所定の時間だけ、加熱する処理である。触媒 1 4 が活性化することにより、原料ガスの熱分解反応が起こるようになる。加熱は、活性化前の触媒 1 4 を加熱できればよく、加熱したガスを触媒 1 4 に接触させてもよいし、バーナを使用してもよい。ガスは、たとえば、原料ガスあるいは窒素である。

[0072] 図 3 に示すように、第 1 の供給装置 2 1 は、ロータリキルン 6 1 と、ホッパ 6 2 とを有している。反応器 1 2 に近い側から、ホッパ 6 2 およびロータリキルン 6 1 が、この順に配置されている。ホッパ 6 2 は、たとえば、第 1 の中間ホッパ 2 4、あるいは第 1 の供給ホッパ 2 5 と同様の構成を有している。

[0073] ロータリキルン 6 1 は、活性化前の触媒 1 4 を攪拌しながら活性化させる活性化装置である。ロータリキルン 6 1 は、導入部 6 1 A、回転体 6 1 B、および排出部 6 1 C を有している。回転体 6 1 B は、中空の円筒状である。回転体 6 1 B は、たとえばモータ（図示略）の回転力が付与されることによって、軸線周りに回転可能である。回転体 6 1 B の第 1 の端部には、導入部 6 1 A が連結されている。導入部 6 1 A の内部と、回転体 6 1 B の内部とは、互いに連通している。回転体 6 1 B の第 2 の端部は、排出部 6 1 C に連結されている。第 2 の端部は、第 1 の端部と反対側の回転体 6 1 B の端部である。回転体 6 1 B の内部と、排出部 6 1 C の内部とは、互いに連通している。排出部 6 1 C は、導入管 1 5 を介して反応器 1 2 に連結されている。

[0074] なお、回転体 6 1 B は、排出部 6 1 C が導入部 6 1 A よりも低くなるように、若干傾斜している。

導入部 6 1 A は、ガス流路（図示略）を介して供給される原料ガスを、回転体 6 1 B の内部に導入する。原料ガスは、炭化水素ガスである。また、導

入部 6 1 A は、触媒 1 4 の供給路（図示略）を介して供給される活性化処理前の触媒 1 4 を、回転体 6 1 B の内部に導入する。回転体 6 1 B の内部に導入される触媒 1 4 は、回転体 6 1 B の回転によって攪拌されながら、加熱装置（図示略）によって加熱される。触媒 1 4 は、原料ガスを、所定の活性化処理温度で所定の時間だけ接触させることにより活性化される。回転体 6 1 B の内部の触媒 1 4 は、回転体 6 1 B の回転に伴い、回転体 6 1 B の第 1 の端部から第 2 の端部に向かって移動し、やがて排出部 6 1 C に到達する。排出部 6 1 C 内の触媒 1 4 は、ホッパ 6 2 を介して反応器 1 2 に供給される。回転体 6 1 B の内部に導入される原料ガスは、導入管 1 5 を介して反応器 1 2 に供給される。

[0075] なお、本実施の形態は、先の第 1 の実施の形態に適用することができる。すなわち、排出部 6 1 C を、たとえば、第 1 の受入ホッパ 2 3、あるいは第 1 の中間ホッパ 2 4 に連結してもよい。この場合、排出部 6 1 C 内の触媒 1 4 は、第 1 の受入ホッパ 2 3、あるいは第 1 の中間ホッパ 2 4 に供給される。排出部 6 1 C を第 1 の中間ホッパ 2 4 に連結する場合、水素製造装置 1 0 として、第 1 の受入ホッパ 2 3 を割愛した構成を採用してもよい。

[0076] また、ロータリキルン 6 1 は、第 1 の供給装置 2 1 の一部でなくてもよい。すなわち、ロータリキルン 6 1 は、第 1 の供給装置 2 1 から独立して設けられていてもよい。反応器 1 2 は、ロータリキルン 6 1 で活性化された触媒 1 4 が供給されるように構成されていればよい。

[0077] <第 2 の実施の形態の効果>

第 2 の実施の形態は、以下の効果を奏する。

（2－1）反応器 1 2 には、触媒 1 4 が、すでに活性化された状態で供給される。活性化済みの触媒 1 4 が反応器 1 2 に供給されるため、反応器 1 2 の内部で触媒 1 4 の活性化処理を行う必要がない。したがって、たとえば、水素製造装置 1 0 の起動時において、反応器 1 2 の昇温に伴い触媒 1 4 同士が融着することが抑制される。また、触媒 1 4 の流動の安定性を確保することができる。

[0078] (2-2) 触媒 14 は、ロータリキルン 61 内で攪拌されながら加熱されることにより活性化される。このため、活性化処理時に触媒 14 同士が融着することが抑制される。したがって、活性化後の触媒 14 を適切な状態で反応器 12 に供給することができる。

[0079] (2-3) また、活性化後の触媒 14 を反応器 12 に供給することにより、反応器 12 の内部に保持する触媒 14 の量を抑えることができる。これは、つぎの理由による。すなわち、触媒 14 は、一定の寿命を以て失活する。失活した触媒 14 は反応器 12 から排出する一方、失活していない触媒 14 は反応器 12 の内部に保持することが好ましい。また、反応器 12 の内部に触媒 14 を連続投入するとともに、反応器 12 から触媒 14 を連続排出しつつも、反応器 12 の内部の触媒 14 は一定量に制御されるべきである。このため、反応器 12 への触媒 14 の投入量は、反応器 12 からの触媒 14 の排出量に近似する。すなわち、反応器 12 の内部に保持される触媒 14 の量は、反応器 12 に触媒 14 を少量投入するとともに反応器 12 から触媒 14 を少量排出する場合と、反応器 12 に触媒 14 を大量投入するとともに反応器 12 から触媒 14 を大量排出する場合とで同じである。一方、特定の触媒 14 が反応器 12 の内部に留まる時間は、反応器 12 への触媒 14 の投入量に依存する。たとえば、反応器 12 に触媒 14 を大量投入するとともに反応器 12 から触媒 14 を大量排出する場合、触媒 14 が反応器 12 の内部に滞在する時間は短くなる。すなわち、予め活性化されていない触媒 14 の場合、失活するまでの時間、すなわち寿命が長くなり、寿命が長くなる分だけ大量の触媒 14 を反応器 12 の内部に保持する必要がある。この点、触媒 14 を前処理することにより、反応器 12 の内部における触媒 14 の充填量を抑えとともに、触媒 14 の寿命を使い切ることが可能となる。前処理は、活性化処理である。

[0080] <他の実施の形態>

なお、各実施の形態は、つぎのように変更して実施してもよい。

・第 1 および第 2 の実施の形態において、反応器 12 の圧力は、大気圧に

維持されていてもよい。この場合、水素製造装置 10 として、圧力容器 11 を割愛した構成を採用してもよい。反応器 12 の圧力が低いほど、メタン転化率が高くなる。

[0081] ・第 1 の実施の形態において、図 1 に二点鎖線の矢印で示すように、反応器 12 の圧力と、第 1 の供給ホッパ 25 の圧力が均等である場合、触媒 14 は、重力落下によって反応器 12 に供給されてもよい。反応器 12 の圧力と、第 2 の供給ホッパ 45 の圧力が均等である場合、流動材 17 は、重力落下によって反応器 12 に供給されてもよい。圧力は、たとえば、大気圧であってもよい。この場合、第 1 の供給ホッパ 25 は、たとえば、第 3 の仕切バルブ 28 と、第 1 の電動バルブ 29 とを介して反応器 12 の上部に連結される。第 2 の供給ホッパ 45 は、第 6 の仕切バルブ 48 と、第 3 の電動バルブ 49 とを介して反応器 12 の上部に連結される。第 2 の実施の形態においても同様である。

[0082] ・第 1 および第 2 の実施の形態において、触媒 14 は、ニッケル、およびコバルトなどの金属、あるいは、それら金属を主成分とする微細な金属粒子であってもよい。

・本明細書において使用される「筒」又は「筒状」という用語は、周壁を有する任意の構造を指しうる。「筒」または「筒状」という用語は、たとえば、円形、楕円形、および鋭いまたは丸い角を持つ多角形の断面形状を有する任意の構造を指しうるが、これらに限定されない。

[0083] ・本明細書において、新規の触媒 14 かどうかは、前処理の有無ではなく、触媒 14 として反応に寄与済であるかどうかである。新規の触媒 14 は、反応に未寄与の触媒 14 である。

[0084] <付記>

本実施の形態に記載の水素製造装置は、たとえば以下のように把握される。

1. 第 1 の態様にかかる水素製造装置 (10) は、原料ガスである炭化水素ガスを、微細な金属粒子である触媒 (14) を使用して熱分解することに

より水素を製造する反応器（１２）であって、下部から前記原料ガスが導入されることによって内部に前記触媒（１４）の流動層が形成される反応器（１２）を有する水素製造装置（１０）であって、前記触媒（１４）には、前記触媒（１４）の流動性を高めるための不活性粒子である流動材（１７）が混合される水素製造装置（１０）。

[0085] 第１の態様にかかる水素製造装置によれば、触媒に流動材を混合することにより、反応器の内部で触媒同士が融着することを抑制することができる。

２．第２の態様にかかる水素製造装置（１０）は、第１の態様にかかる水素製造装置（１０）において、前記反応器（１２）の圧力が大気圧より高い圧力であって、前記反応器（１２）に新規の前記触媒（１４）を供給するように構成される第１の供給装置（２１）と、活性が低下した前記触媒（１４）を前記反応器（１２）から抜き出すように構成される抜き出し装置（３１）と、前記反応器（１２）に前記流動材（１７）を供給するように構成される第２の供給装置（４１）と、を有し、前記第１の供給装置（２１）が、新規の前記触媒（１４）を前記反応器（１２）の圧力以上の圧力に加圧して連続的に気流搬送するように構成され、前記第２の供給装置（４１）が、前記流動材（１７）を前記反応器（１２）の圧力以上の圧力に加圧して連続的に気流搬送するように構成される。

[0086] 第２の態様にかかる水素製造装置によれば、第１の供給装置によって、新規の触媒を気流搬送により反応器に供給するとともに、抜き出し装置によって、活性が低下した触媒を反応器から抜き出すことができる。また、第２の供給装置によって、流動材を気流搬送により反応器に供給することができる。

[0087] ３．第３の態様にかかる水素製造装置（１０）は、第２の態様にかかる水素製造装置（１０）において、前記第１の供給装置（２１）は、活性化前の前記触媒（１４）を攪拌しながら加熱することにより活性化させるように構成される活性化装置（６１）を有し、前記第１の供給装置（２１）は、前記活性化装置（６１）により活性化された前記触媒（１４）を、前記反応器（１２）に供給するように構成される。

[0088] 第3の態様にかかる水素製造装置によれば、活性化された触媒が反応器に供給される。このため、反応器の内部で触媒の活性化処理を行う必要がない。したがって、たとえば、水素製造装置の起動時において、反応器の昇温に伴い触媒同士が融着することを抑制することができる。また、活性化処理時、触媒は攪拌されながら加熱される。このため、活性化処理時に触媒同士が融着することを抑制することができる。

[0089] 4. 第4の態様にかかる水素製造装置（10）は、第2または第3の態様にかかる水素製造装置（10）において、前記気流搬送に使用される搬送ガスが、前記原料ガスである。

[0090] 第4の態様にかかる水素製造装置によれば、原料ガスの流れを利用して、新規の触媒および流動材を反応器に供給することができる。

5. 第5の態様にかかる水素製造装置（10）は、第1の態様にかかる水素製造装置（10）において、新規の前記触媒（14）、および前記流動材（17）が、重力落下により前記反応器（12）に供給されるように構成される。

[0091] 第5の態様にかかる水素製造装置によれば、新規の触媒、および流動材を重力落下により反応器に供給することができる。

6. 第6の態様にかかる水素製造装置（10）は、前記触媒（14）を、重力落下により前記反応器（12）に供給するように構成される第1の供給装置（21）と、活性が低下した前記触媒（14）を前記反応器（12）から抜き出すように構成される抜き出し装置（31）と、前記流動材（17）を、重力落下により前記反応器（12）に供給するように構成される第2の供給装置（41）と、を有し、前記第1の供給装置（21）は、活性化前の前記触媒（14）を攪拌しながら加熱することにより活性化させるように構成される活性化装置（61）を有し、前記第1の供給装置（21）は、前記活性化装置（61）により活性化された前記触媒（14）を、前記反応器（12）に供給するように構成される。

[0092] 第6の態様にかかる水素製造装置によれば、活性化された触媒が反応器に

供給される。このため、反応器の内部で触媒の活性化処理を行う必要がない。したがって、たとえば、水素製造装置の起動時において、反応器の昇温に伴い触媒同士が融着することを抑制することができる。また、活性化処理時、触媒は攪拌されながら加熱される。このため、活性化処理時に触媒同士が融着することを抑制することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 原料ガスである炭化水素ガスを、微細な金属粒子である触媒を使用して熱分解することにより水素を製造する反応器であって、下部から前記原料ガスが導入されることによって内部に前記触媒の流動層が形成される反応器を有する水素製造装置であって、
前記触媒には、前記触媒の流動性を高めるための不活性粒子である流動材が混合される水素製造装置。
- [請求項2] 前記反応器の圧力が大気圧より高い圧力であって、
前記反応器に新規の前記触媒を供給するように構成される第1の供給装置と、
活性が低下した前記触媒を前記反応器から抜き出すように構成される抜き出し装置と、
前記反応器に前記流動材を供給するように構成される第2の供給装置と、を有し、
前記第1の供給装置が、新規の前記触媒を前記反応器の圧力以上の圧力に加圧して連続的に気流搬送するように構成され、
前記第2の供給装置が、前記流動材を前記反応器の圧力以上の圧力に加圧して連続的に気流搬送するように構成される請求項1に記載の水素製造装置。
- [請求項3] 前記第1の供給装置は、活性化前の前記触媒を攪拌しながら加熱することにより活性化させるように構成される活性化装置を有し、
前記第1の供給装置は、前記活性化装置により活性化された前記触媒を、前記反応器に供給するように構成される請求項2に記載の水素製造装置。
- [請求項4] 前記気流搬送に使用される搬送ガスが、前記原料ガスである請求項2または請求項3に記載の水素製造装置。
- [請求項5] 新規の前記触媒、および前記流動材が、重力落下により前記反応器に供給されるように構成される請求項1に記載の水素製造装置。

- [請求項6] 前記触媒を、重力落下により前記反応器に供給するように構成される第1の供給装置と、
- 活性が低下した前記触媒を前記反応器から抜き出すように構成される抜き出し装置と、
- 前記流動材を、重力落下により前記反応器に供給するように構成される第2の供給装置と、を有し、
- 前記第1の供給装置は、活性化前の前記触媒を攪拌しながら加熱することにより活性化させるように構成される活性化装置を有し、
- 前記第1の供給装置は、前記活性化装置により活性化された前記触媒を、前記反応器に供給するように構成される請求項5に記載の水素製造装置。