



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112512962 A

(43) 申请公布日 2021.03.16

(21) 申请号 201980035980.X

(22) 申请日 2019.05.14

(30) 优先权数据

2018-102465 2018.05.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.11.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/019098 2019.05.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/230368 JA 2019.12.05

(71) 申请人 株式会社斋田FDS

地址 日本静岡県

申请人 恩亿凯嘉股份有限公司

(72) 发明人 吉村武朗 大根田训之

佐治木弘尚 门口泰也 泽间善成

山田强 市川智大 松尾知宽

立川拓梦 小松晃

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 张桂霞 梅黎

(51) Int.Cl.

C01B 3/26 (2006.01)

B01J 8/02 (2006.01)

B01J 23/42 (2006.01)

C01B 3/22 (2006.01)

C07C 5/367 (2006.01)

C07C 15/06 (2006.01)

C07C 15/073 (2006.01)

C07C 15/24 (2006.01)

C07C 45/29 (2006.01)

C07C 47/055 (2006.01)

C07C 47/06 (2006.01)

C07C 49/08 (2006.01)

C07D 213/133 (2006.01)

C07D 217/02 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

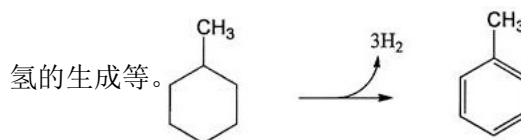
权利要求书1页 说明书18页 附图12页

(54) 发明名称

装置及其所使用的催化剂

(57) 摘要

本发明涉及装置和氢生成方法,所述装置包含:可贮存含有有机化合物的液体的贮存部、收纳固体催化剂的催化剂收纳部、和对通过所述催化剂收纳部的所述液体照射微波的微波照射单元,所述装置的特征在于,所述固体催化剂是被成型且在平均粒径比100 μ m大的载体上承载有贵金属的固体催化剂,所述氢生成方法的特征在于,对通过收纳有被成型且在平均粒径比100 μ m大的载体上承载有贵金属的固体催化剂的催化剂收纳部的含有有机化合物的液体照射微波,由于所述装置和氢生成方法不需要高温热源等,而且容易进行催化剂的回收或更换等,所以可用于



1. 装置,其包含:
可贮存含有有机化合物的液体的贮存部、
收纳固体催化剂的催化剂收纳部、和
对通过所述催化剂收纳部的所述液体照射微波的微波照射单元,
所述装置的特征在于,所述固体催化剂是被成型且在平均粒径比100 μm 大的载体上承载有贵金属的固体催化剂。
2. 权利要求1所述的装置,其中,所述载体是含有碳的载体。
3. 权利要求1或2所述的装置,其特征在于,所述载体的比表面积值为50~2000 m^2/g 。
4. 权利要求1~3中任一项所述的装置,其中,所述有机化合物为醇或有机氢化物。
5. 权利要求4所述的装置,其中,所述醇为异丙醇。
6. 权利要求4所述的装置,其中,所述有机氢化物为甲基环己烷。
7. 权利要求1~6中任一项所述的装置,其为氢发生用。
8. 权利要求1~6中任一项所述的装置,其为芳构化用。
9. 权利要求1~6中任一项所述的装置,其为加氢用。
10. 微波照射用催化剂,其特征在于,被成型且在平均粒径比100 μm 大的载体上承载有贵金属。
11. 氢生成方法,其特征在于,对通过收纳有被成型且在平均粒径比100 μm 大的载体上承载有贵金属的固体催化剂的催化剂收纳部的含有有机化合物的液体照射微波。
12. 权利要求11的氢生成方法,其使用权利要求1~6中任一项所述的装置。
13. 芳构化方法,其特征在于,对通过收纳有被成型且在平均粒径比100 μm 大的载体上承载有贵金属的固体催化剂的催化剂收纳部的含有有机化合物的液体照射微波。
14. 权利要求13所述的芳构化方法,其使用权利要求1~6中任一项所述的装置。
15. 加氢方法,其特征在于,对通过收纳有被成型且在平均粒径比100 μm 大的载体上承载有贵金属的固体催化剂的催化剂收纳部的含有有机化合物的液体照射微波。
16. 权利要求15所述的加氢方法,其使用权利要求1~6中任一项所述的装置。

装置及其所使用的催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及可用于由含有有机化合物的液体生成氢的装置及其所使用的催化剂等。

背景技术

[0002] 目前,已知通过蒸汽重整法由甲醇等液体原料生成氢的技术或利用脱氢反应由甲醇水溶液生成氢的技术。

[0003] 但是,利用蒸汽重整法的氢的生成通常需要200℃以上的高温反应条件。因此,需要高温热源等,主要在安全性或有效性等方面存在问题。另外,在目前的利用脱氢反应等的氢的生成中,主要使用均相催化剂。因此,催化剂的回收或更换等困难,主要在持续性方面存在问题。(专利文献1、非专利文献1)

另外,也已知使燃料和水在非均相的重整催化剂上进行蒸汽重整反应的实例,但需要高温条件。(专利文献2、3)

另外,还已知利用非均相催化剂和微波的由有机氢化物生成氢的方法(专利文献4),但存在效率差(输出高)、或发生热点(非专利文献2)等问题。

[0004] 现有技术文献

专利文献

专利文献1:日本特开2013-163624号公报;

专利文献2:日本特开2016-130186号公报;

专利文献3:日本特再公表2013-039091号公报;

专利文献4:日本特开2016-175821号公报;

非专利文献

非专利文献1:Chem. Commun., 2015, 51, 6714-6725;

非专利文献2:Kuriin Enerugii (Clean Energy), 2017, 7, 15-24。

发明内容

[0005] 发明所要解决的课题

因此,本发明的课题在于,提供不需要高温热源等,而且容易进行催化剂的回收或更换等,可用于氢的生成等的装置和氢发生方法。

[0006] 用于解决课题的手段

本发明人为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现,通过在包含可贮存含有有机化合物的液体的贮存部、收纳固体催化剂的催化剂收纳部、和对通过所述催化剂收纳部的所述液体照射微波的微波照射单元的装置中,使用特定形状的固体催化剂作为所述固体催化剂,解决上述课题,从而完成了本发明。

[0007] 另外,本发明人发现,由上述装置生成的氢可用于加氢等,从而完成了本发明。

[0008] 即,本发明为装置,其包含:

可贮存含有有机化合物的液体的贮存部、
收纳固体催化剂的催化剂收纳部、和
对通过所述催化剂收纳部的所述液体照射微波的微波照射单元，

所述装置的特征在于，所述固体催化剂是被成型且在平均粒径比100 μm 大的载体上承载有贵金属的固体催化剂。

[0009] 另外，本发明为微波照射用催化剂，其特征在于，被成型且在平均粒径比100 μm 大的载体上承载有贵金属。

[0010] 此外，本发明为氢生成方法，其特征在于，对通过收纳有被成型且在平均粒径比100 μm 大的载体上承载有贵金属的固体催化剂的催化剂收纳部的含有有机化合物的液体照射微波。

[0011] 此外，本发明为芳构化方法，其特征在于，对通过收纳有被成型且在平均粒径比100 μm 大的载体上承载有贵金属的固体催化剂的催化剂收纳部的含有有机化合物的液体照射微波。

[0012] 此外，本发明为加氢方法，其特征在于，对通过收纳有被成型且在平均粒径比100 μm 大的载体上承载有贵金属的固体催化剂的催化剂收纳部的含有有机化合物的液体照射微波。

[0013] 发明效果

由于本发明的装置是对通过收纳有被成型且在平均粒径比100 μm 大的载体上承载有贵金属的固体催化剂的催化剂收纳部的含有有机化合物的液体照射微波的装置，所以可迅速升温至适合于由所述液体生成氢的温度，可安全性高、效率高、持续性高地进行氢的生成。

[0014] 另一方面，若是通常用于这样的反应的粉末载体，则每单位催化剂重量的几何学表面积也大，可期待高活性，但即使如本发明的成型载体那样使用每单位催化剂重量的几何学表面积小的催化剂，也可实现这样的高活性的反应，这是本发明的值得特殊说明的特征之一。

[0015] 另外，由于成型载体在填充到反应容器中时形成空隙，可使反应底物大量流通，因此通过使用具有这样的作用的载体的催化剂可高效地促进反应，这在产业上可以说是非常有利的效果。在本发明中可在目前所没有的低温下促进以脱氢为代表的反应。这样的低温状态可通过利用热成像测定装置监测反应时的催化剂的收纳容器来确认。在这里，在收纳于容器中的反应中的催化剂的局部的一部分中，也有会发生高温的情况，但从催化剂整体来看的反应时的温度是目前所没有的低温，以这样的低温进行高效率的反应，这无论是从能量上还是从安全上都可以说在产业上是非常有利的。

[0016] 另外，由于本发明的微波照射用催化剂为非均相催化剂，所以催化剂的回收或更换等也容易。

[0017] 此外，由于本发明的氢生成方法、芳构化方法、加氢方法也利用上述固体催化剂，所以催化剂收纳部的温度也低，可安全性高、效率高、持续性高地进行。

附图说明

[0018] [图1] 是表示本发明的第1实施方式的氢生成装置和氢生成方法中的氢生成反应

的一个实例的图。

[0019] [图2] 是表示所述第1实施方式所涉及的氢生成装置的示意结构的图。

[0020] [图3] 是作为所述第1实施方式所涉及的氢生成装置的组成要素的微波装置的整体结构图。

[0021] [图4] 是所述第1实施方式所涉及的微波装置的空腔谐振器的示意结构图, (A) 是从与图3相同的方向观察的正视图, (B) 是左侧视图, (C) 是俯视图。

[0022] [图5] 是表示所述第1实施方式所涉及的微波装置中的流通管向空腔谐振器(的辐照室)的设置状态的一个实例的截面图。

[0023] [图6] 是表示本发明的第2实施方式所涉及的氢生成装置的示意结构的图。

[0024] [图7] 是表示所述第2实施方式所涉及的微波装置中的流通管向空腔谐振器(的辐照室)的设置状态的一个实例的截面图。

[0025] [图8] 是表示所述第2实施方式的氢生成装置和氢生成方法中的氢生成反应的一个实例的图。

[0026] [图9] 是表示所述第2实施方式中的实验结果的图。

[0027] [图10] 是表示所述第2实施方式的氢生成装置和氢生成方法中的氢生成反应的另一个实例的图。

[0028] [图11] 是表示处理时间与氢纯度的关系的图。

[0029] [图12] 是表示本发明的第3实施方式所涉及的氢生成装置的示意结构的图。

[0030] [图13] 是表示本发明的第4实施方式的氢生成装置和氢生成方法中的氢生成反应的一个实例的图。

[0031] [图14] 是表示本发明的实验12的结果的图。

具体实施方式

[0032] 首先,对本发明的实施方式的概要进行说明。本实施方式提供可由含有有机化合物的液体持续地生成氢的装置和方法。本实施方式中的装置是包含可贮存含有有机化合物的液体(以下有时也简称为“液体”)的贮存部、收纳固体催化剂的催化剂收纳部、和对通过所述催化剂收纳部的所述液体照射微波的微波照射单元的装置,其中,所述固体催化剂是被成型且在平均粒径比 $100\mu\text{m}$ 大的载体上承载有贵金属的固体催化剂。在该装置中,对通过收纳有被成型且在平均粒径比 $100\mu\text{m}$ 大的载体上承载有贵金属的固体催化剂的催化剂收纳部的含有有机化合物的液体照射微波,产生氢生成反应而生成氢。所述液体可只通过催化剂收纳部1次,但优选使贮存部和催化剂收纳部循环多次而重复反应。需说明的是,在本说明书中,平均粒径是指重量基准的平均粒径。

[0033] 上述装置所使用的含有有机化合物的液体是由有机化合物和溶剂构成的液体。在这里,作为溶剂,可列举出水或甲醇、乙醇、丙醇等醇,己烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯等有机溶剂等,另外,有机化合物也可兼作溶剂。另外,为了增加与固体催化剂的接触机会,在该液体中也可含有碱性试剂。作为碱性试剂,例如可列举出氢氧化钠、氢氧化钾等,优选为氢氧化钠。

[0034] 有机化合物只要是通过上述反应发生氢的有机化合物,则无特殊限定,例如可列举出醇、有机氢化物等。具体而言,作为醇,主要可列举出直链型或分支型的低级醇等。在这

些醇中优选甲醇、乙醇、异丙醇,特别是甲醇因氢含有率高而优选。具体而言,作为有机氢化物,可列举出甲基环己烷、环己烷、乙基环己烷、甲氧基环己烷、联环己烷、环己基苯、萘烷等饱和烃或四氢呋喃(THF)、四氢吡喃(THP)、四氢喹啉、四氢异喹啉、哌啶、甲基哌啶、哌嗪、甲基哌嗪、二甲基哌嗪等杂环化合物。其中优选甲基环己烷、乙基环己烷、萘烷、四氢异喹啉、甲基哌啶、联环己烷、环己基苯。

[0035] 图1是表示本实施方式的装置和方法中的所述氢生成反应的一个实例的图,表示所述醇为甲醇、且所述碱性试剂为氢氧化钠的情况。图1(A)表示由含有甲醇和水的混合液(甲醇水溶液)生成氢的反应,图1(B)表示由含有甲醇、水和氢氧化钠的混合液(甲醇水溶液+氢氧化钠)生成氢的反应。

[0036] 如图1所示,在所述醇为甲醇的情况下,由含有甲醇和水的混合液、和含有甲醇、水和氢氧化钠的混合液中的任一种,均能够以3:1的比例生成氢和二氧化碳。另外,在图1(A)所示的氢生成反应和图1(B)所示的氢生成反应的任一种中,可理解为通过适当补充随着氢(和二氧化碳)的生成而消耗的甲醇和水(即甲醇水溶液),可持续地生成氢(和二氧化碳)。当然,在图1(B)所示的氢生成反应中,也可根据需要进一步补充氢氧化钠。

[0037] 图2是表示本实施方式所涉及的装置的示意结构的图。该装置是由含有醇、水和碱性试剂的混合液(以下称为“原料混合液”)生成氢的氢生成装置1。如图2所示,氢生成装置1包含贮存罐3、微波装置5、连接贮存罐3和微波装置5的流体通路7、和送液泵9。

[0038] 贮存罐3被形成为可贮存规定量的所述原料混合液。在贮存罐3上设置有用于向贮存罐3内供给/补充所述原料混合液的供给补充口31和用于取出所生成的氢的氢取出口32。在本实施方式中,供给补充口31和氢取出口32被配置在贮存罐3的上面。在这里,如上所述(参照图1),在所述醇为甲醇的情况下,与氢同时还生成二氧化碳。因此,在所述醇为甲醇的情况下,如图2中用虚线所示,优选在贮存罐3上进一步设置有二氧化碳排出口33。这种情况下,二氧化碳排出口33被配置在氢取出口32的下侧且所述原料混合液的液面的上侧(例如贮存罐3的侧面上部)。

[0039] 微波装置5是谐振腔型的微波装置。如图3所示,微波装置5包含微波发生器51、波导管52、空腔谐振器53和控制器54。另外,在空腔谐振器53上设置有天线55和流通管60。微波装置5被构成为对流过流通管60的被处理液(在这里,所述原料混合液相当于所述被处理液)照射微波。以下,对微波装置5的各组成要素进行说明。

[0040] 微波发生器51发生规定频率的微波。微波发生器51包含可变频率振荡器511和可变放大器512。可变频率振荡器511被构成为可输出频率可变的微波。在本实施方式中,可变频率振荡器511在作为ISM频带的2.4GHz~2.5GHz的范围内可变更微波的频率。可变放大器512放大由可变频率振荡器511输出的微波的功率。需说明的是,可变频率振荡器511和可变放大器512的工作、即由微波发生器51输出的微波的频率和功率由控制器54控制。

[0041] 波导管52将由微波发生器51输出的微波导入至空腔谐振器53。具体而言,由微波发生器51输出的微波通过以同轴电缆57连接的隔离器571、定向耦合器572等被输送至同轴波导管转换器573。而且,经过同轴波导管转换器573的微波由波导管52导波,通过下述可变光阑(耦合窗、耦合狭缝)531,导入至形成在空腔谐振器53内的空腔部(辐照室)532。

[0042] 空腔谐振器53向辐照室532导入微波而产生电磁场的共振。图4是空腔谐振器53的示意结构图。图4(A)是空腔谐振器53的正视图,图4(B)是空腔谐振器53的左侧视图,图4(C)

是空腔谐振器53的俯视图。

[0043] 如图4所示,空腔谐振器53具有彼此相对的正方形的上壁533和底壁534、和长方形的四个侧壁535~538。而且,在空腔谐振器53的内部形成有方柱状的空腔部(辐照室) 532。需说明的是,在本实施方式中,为了连接波导管52,将侧壁535的面积扩大,以与波导管52的凸缘521对应。

[0044] 在侧壁535的中央部位,向辐照室532导入微波的可变光阑531开口(图4(B))。可变光阑531被形成为其长边与辐照室532的中心线C1平行的纵长的长方形。辐照室532的中心线C1是连接辐照室532的上面的中心与底面的中心(在这里为上壁533的中心与底壁534的中心)的线。

[0045] 由波导管52通过可变光阑531导入至辐照室532内的微波在共振时发生沿中心线C1方向的单模电场。在本实施方式中,若辐照室532内什么也没有,则在辐照室532内激发TM110模式的电磁场。实际上,由于在辐照室532内存在流通管60或流过该流通管60的被处理液,所以不是严格意义上的TM110模式的电磁场,但在辐照室532内发生分布大致符合TM110模式的电磁场分布的电磁场。

[0046] 将微波从波导管52耦合到空腔谐振器53的可变光阑531与使在辐照室532内激发的电磁场只是预期的单模(TM110)有关。在图4(B)所示的可变光阑531中,在其长边(侧缘)由微波产生的电流在中心线C1的方向流动,由于该电流,发生围绕中心线C1的磁场和与中心线C1平行的电场。

[0047] 若将微波导入至辐照室532,则可通过在中心线C1的方向间隔设置的2根天线55(例如环形的天线)检测电场或磁场的强度,将其检测结果输入至控制器54。例如,可将2根天线输出中的一个用于观测用,将另一个用于控制用。但是,2根天线并不是必需的,只要至少有控制用的天线即可。另外,由温度检测部(省略图示)检测的所述被处理液(所述原料混合液)的温度也可输入至控制器54。而且,控制器54被构成为基于这些输入和操作员の設定来控制微波发生器51。

[0048] 若由操作员进行开始照射微波的操作,则控制器54使微波发生器51开始输出微波,执行频率控制过程。该频率控制过程是依据天线55的检测结果,使由微波发生器51输出的微波的频率与辐照室532的共振频率调谐的控制。在执行频率控制过程时,控制器54一边扫描可变频率振荡器511的频率,一边根据天线55的检测结果判断调谐频率。

[0049] 控制器54在基于频率控制过程的调谐之后,执行控制微波的功率的功率控制过程。该功率控制过程是依据在开始照射微波前由操作员设定的条件控制微波发生器51的可变放大器512,来控制微波的功率的过程。在该功率控制过程中,控制器54基于天线55的检测结果和/或所述被处理液(所述原料混合液)的温度检测结果,调整由微波发生器51输出的微波的功率。

[0050] 接下来,对设置在空腔谐振器53(的辐照室532)上的流通管60进行说明。图5是表示流通管60向空腔谐振器53的辐照室532的设置状态的一个实例的截面图。需说明的是,在本实施方式中,如图5中的箭头B所示,所述被处理液(即所述原料混合液)从上向下流过流通管60(即辐照室532内)。

[0051] 流通管60只要由可透过微波且可耐受所发生的热的材质构成即可,例如由石英玻璃制或陶瓷制、树脂制等的管,形成为轴线(管轴) C2为直线状的直管。流通管60具有贯通

辐照室532的长度。流通管60被设置成其轴线(管轴) C2与辐照室532的中心线C1大致一致。辐照室532的中心线C1与在辐照室532内发生的电场的方向一致且是电场最强的地方。因此,通过使流通管60的轴线C2与辐照室532的中心线C1大致一致,可高效地对流过流通管60的所述被处理液(所述原料混合液)照射微波。另外,在本实施方式中,流通管60被构成为相对于空腔谐振器53(即辐照室532)可拆卸。

[0052] 以下,对相对于空腔谐振器53(辐照室532)可拆卸的流通管60的设置结构进行具体地说明。

[0053] 在本实施方式中,在构成空腔谐振器53的上壁533和底壁534的中央部,分别朝外设置有圆筒部件539。圆筒部件539被构成为不将导入至辐照室532内的微波排到外部而支撑流通管60。具体而言,圆筒部件539具有凸缘部539a,以收容凸缘部539a的状态用螺栓等紧固在上壁533和底壁534的各自外侧面上所形成的凹部上。固定的圆筒部件539的中心线与辐照室532的中心线C1大致一致,固定的圆筒部件539的内部空间与在上壁533、底壁534的凹部中央所形成的贯通孔533a、534a连通。

[0054] 在流通管60的上端60a侧的规定部位安装有盖部件61。盖部件61具有与固定在上壁533上的圆筒部件539的内周面嵌合或螺纹结合的突出部61a。

[0055] 在上端60a侧的所述规定部位安装有盖部件61的流通管60,从其下端60b,通过固定在上壁533上的圆筒部件539(的内部空间)和在上壁533上所形成的贯通孔533a插入至辐照室532内。所插入的流通管60的下端60b,进入至通过辐照室532内且固定在底壁534上的圆筒部件539的内部空间中。在固定在底壁534上的圆筒部件539的前端部,固定有流通管保持部件62。在流通管保持部件62上,形成有与流通管60的下端60b侧的外径相对应的直径的贯通孔。而且,在流通管60的下端60b侧插入至流通管保持部件62的所述贯通孔中的状态下,将盖部件61的突出部61a与固定在上壁533上的圆筒部件539的内周面嵌合或螺纹结合。由此,将流通管60设置在空腔谐振器53(的辐照室532)上。需说明的是,所设置的流通管60的轴线C2与辐照室532的中心线C1大致一致,流通管60的下端60b侧向辐照室532外突出。另外,通过将盖部件61从圆筒部件539上取下,然后向上方拉出,可将流通管60从空腔谐振器53上取下。因此,在本实施方式中容易进行流通管60的更换等。此外,流通管60可被构成为由盖部件61保持,在这种情况下,省略流通管保持部件62。

[0056] 对流通管60进行进一步地说明。在本实施方式中,流通管60具有可收纳固体催化剂10的催化剂收纳部601。另外,在本实施方式中,催化剂收纳部601被形成为直径比流通管60的其它部位大,在催化剂收纳部601的底部安装有催化剂保持部件11。但是,并不限于此,催化剂收纳部601也可被形成为直径与流通管60的其它部位相同。另外,催化剂收纳部601的形状无特殊限定,例如可为直管、直蛇形管等。催化剂保持部件11使所述被处理液(所述液)通过,另一方面,保持固体催化剂10以使固体催化剂10不落下。催化剂保持部件11例如可由石英过滤器构成,在制备流通管60时安装在催化剂收纳部601的底部。或者,催化剂保持部件11可由棉或玻璃棉等构成,在收纳固体催化剂10前安装在催化剂收纳部601的底部。而且,将多个(大量)固体催化剂10从流通管60的上端60a依次投入,由催化剂保持部件11保持,由此将多个(大量)固体催化剂10收纳在催化剂收纳部601中。

[0057] 如上所述,固体催化剂10是被成型且在平均粒径比 $100\mu\text{m}$ 大的载体上承载有贵金属的固体催化剂。作为固体催化剂所使用的载体,例如可列举出氧化铝、二氧化硅、沸石、氧

化锆、氧化钛、二氧化铈等无机氧化物或它们的复合氧化物,活性碳、碳纳米管、石墨、石墨烯等碳和碳化硅、碳化钨等碳化合物,以及使所述无机氧化物或所述复合氧化物中含浸有聚乙烯醇或油脂等有机成分,调整碳化温度、烧成时间、烧成气氛等对该含浸成型载体进行蒸烧,由此残留碳成分而得到的载体等含有碳的载体等。这些载体可将1或2种以上组合。另外,可将这些载体依据常规方法成型,且制成平均粒径比 $100\mu\text{m}$ 大的载体。在这些载体中,优选为含有碳的载体,由于比表面积值大,可提高所承载的贵金属的分散性,廉价且高活性,所以更优选为活性碳。碳的来源无特殊限定,例如优选椰子壳炭的粉炭(粉煤),来源于油炉法、灯黑法、槽法、煤气炉法、乙炔分解法、热法等石油原料燃烧的碳等。载体的成型只要采用转动造粒法或挤出成型等已知的方法来制备平均粒径比 $100\mu\text{m}$ 大的载体,或在成型后选择平均粒径比 $100\mu\text{m}$ 大的载体即可。载体的平均粒径比 $100\mu\text{m}$ 大,优选 $200\mu\text{m}$ 以上,上限无特殊限定,但优选 10mm 以下,更优选 1mm 以下,特别优选 $500\mu\text{m}$ 以下。若平均粒径比 $100\mu\text{m}$ 小,则因载体吸收微波导致的发热变得过大,从而有无法进行反应热或热点的控制的情况。另外,若平均粒径超过 10mm ,则空隙变得过大,催化剂的每单位体积的几何学表面积(球体的表面积)变小,在用作催化剂的情况下,有时无法得到充分的活性。需说明的是,这样的载体的粒径除了重量基准的平均粒径以外,也可以是作为利用激光衍射法得到的D50而确定的粒径。虽然激光衍射法确认了基于体积基准的粒径,但D50是粒度分布大的一侧与小的一侧为等量的点,也被称为中位径。在用这样的D50表示本发明所使用的载体的粒径的情况下,由于与重量基准的平均粒径相同的理由,湿式的测定值D50比 $100\mu\text{m}$ 大,优选 $200\mu\text{m}$ 以上,上限无特殊限定,优选 2mm 以下,更优选 1mm 以下,特别优选 $500\mu\text{m}$ 以下。载体的比表面积值(BET值)无特殊限定,例如为 $50\sim 2,000\text{m}^2/\text{g}$,优选为 $100\sim 1,500\text{m}^2/\text{g}$ 。需说明的是,若比表面积值过小,则贵金属成分的分散性会降低,从而反应性有时会降低。另外,虽然理由尚不明确,但比表面积值即使过大,在本发明方法中反应性有时也会降低。只要被成型,则载体的形状无特殊限定,可以是球状或圆柱状、粒状,特别优选球状。作为这样的载体,除了如上所述地制备的载体以外,也可利用由KUREHA CORPORATION销售的活性碳珠(A-BAC-MP,平均粒径为 $500\mu\text{m}$,比表面积值为 $1200\text{m}^2/\text{g}$,球状;A-BAC-SP,重量基准的平均粒径为 $400\mu\text{m}$ 以下,利用激光衍射法得到的D50粒径为 $328\mu\text{m}$,比表面积值为 $1286\text{m}^2/\text{g}$,球状)等市售品。需说明的是,平均粒径或比表面积可依据常规方法来测定。

[0058] 另外,在本发明中使用的载体除了全部为上述载体以外,也可以是一部分由不含有在本发明中有意义的碳成分的无机氧化物或复合氧化物、不因微波而发热的树脂或玻璃构成的粒子等。使用这样的粒子等也可称为催化剂的稀释。在用这样的粒子等稀释上述载体的情况下,粒子的大小无特殊限定,即可比上述载体小也可比上述载体大,只要根据使用状况适当选择即可,但为了保持稳定的稀释状态,优选为与上述载体相同的大小。

[0059] 作为固体催化剂10所使用的贵金属,可列举出铂、钯、铑、钌、铱等,其中特别优选铂或钯。贵金属相对于载体,换算成金属,优选含有 $0.1\sim 20\text{wt}\%$,进一步优选含有 $1\sim 10\text{wt}\%$ 。需说明的是,若贵金属量过少,则反应性有时降低,即使过多,有时也不能得到与使用量相称的活性。另外,若贵金属量过多,则催化剂上的钯彼此有时会凝聚,在这种情况下,贵金属粒子整体的表面积降低,活性有时也会降低。另外,若为反应进行的范围,则除了贵金属以外,为了提高选择性等,也可含有其它的添加成分。作为其它的添加成分,可列举出银(Ag)、镍(Ni)、铜(Cu)、钴(Co)、锌(Zn)、锡(Sn)等。

[0060] 使贵金属承载于上述载体上的方法无特殊限定,例如可列举出含浸法、共沉淀法、吸附法等。

[0061] 这样的固体催化剂容易进行反应后的催化剂的分离、分离的催化剂的再使用。另外,这样的催化剂可抑制如无法控制因微波照射产生的反应那样的极端热点的生成,因此认为作为微波照射用催化剂是优选的。

[0062] 作为固体催化剂10的具体实例,例如可列举出在平均粒径比100 μm 大的成型的球状活性碳上承载有0.1~15wt%的铂的“Pt/碳珠催化剂”或在平均粒径比100 μm 大的成型的球状活性碳上承载有0.1~15wt%的钯的“Pd/碳珠催化剂”。这些“Pt/碳珠催化剂”或“Pd/碳珠催化剂”可依据公知的方法或实施例所记载的方法来调制。另外,作为固体催化剂10的具体实例,例如可列举出在平均粒径比100 μm 大的成型的球状以外形状的活性碳上承载有0.1~15wt%的铂或钯的催化剂。这些催化剂可依据公知的方法来调制,例如也可利用[Pt carbon pellet] (铂含量:0.5wt%,圆柱状,直径为2~3mm,长度为3~10mm)、[Pd carbon granules (含水晶)] (钯含量:0.5wt%,粒状,粒径为2~5mm)、[Pd carbon granules (W) LA type] (钯含量:0.5wt%,粒状,粒径为2~5mm) (均为N.E. Chemcat Corporation制)等市售品。

[0063] 固体催化剂10只要在进行反应期间存在于催化剂收纳部601内即可,例如相对于存在于催化剂收纳部601内的有机化合物为0.01~90mol%,优选为0.1~50mol%。

[0064] 在这里,在本实施方式中,在催化剂收纳部601中不仅收纳有多个固体催化剂10,也收纳有多个粒子状部件12。多个粒子状部件12在催化剂收纳部601内被配置在固体催化剂10的上侧。粒子状部件12可使用上述载体等,也可由不吸收或几乎不吸收微波的材料,例如氧化铝、氟树脂、石英或硼硅酸玻璃形成。在本实施方式中,粒子状部件12被形成得比固体催化剂10大。但是,并不限于此,粒子状部件12也可以是和固体催化剂10大致相同的大小或形成得比固体催化剂10小。而且,多个粒子状部件12例如通过在将多个固体催化剂10收纳在催化剂收纳部601中后,从流通管60的上端60a依次投入而配置在多个固体催化剂10的上面。这样的催化剂收纳部的形状无特殊限定,可以是具有直管状或螺旋状的形状。

[0065] 需说明的是,在图5中示出多个固体催化剂10和多个粒子状部件12分别为球形的情况。但是,并不限于此,固体催化剂10和粒子状部件12可以是填料状或圆柱状等各种形状。

[0066] 另外,在多个固体催化剂10与多个粒子状部件12之间可配置有过滤材料等。所述过滤材料等具有柔性和弹性,例如通过将多个固体催化剂10收纳在催化剂收纳部601中后从流通管60的上端60a插入而设置在多个固体催化剂10上。而且,在设置所述过滤材料后,将多个粒子状部件12收纳在催化剂收纳部601中。这样,通过所述过滤材料等将多个固体催化剂10与多个粒子状部件12确实地分离,因此在将它们回收时特别方便。

[0067] 返回到图2,流体通路7包含用于将贮存罐3内的所述原料混合液导入至微波装置5的流通管60中的供给通路71和用于将从微波装置5的流通管60流出的所述原料混合液返回至贮存罐3中的返回通路72。将供给通路71的一端与贮存罐3上的所述原料混合液的出口部34连接,将供给通路71的另一端与微波装置5的流通管60的上端60a连接。将返回通路72的一端与微波装置5的流通管60的下端60b连接,将返回通路72的另一端与贮存罐3上的所述原料混合液的入口部35连接。

[0068] 在供给通路71上设置有送液泵9。送液泵9通过将所述原料混合液吸引并排出,使

所述原料混合液按照贮存罐3→供给通路71→微波装置5的流通管60（催化剂收纳部601）→返回通路72（→贮存罐3）的顺序循环。

[0069] 接下来,对如上构成的氢生成装置1的作用进行说明。若启动送液泵9,则所述原料混合液沿图2中的箭头A方向流动并循环。在微波装置5中,所述原料混合液沿图5中的箭头B方向流过流通管60。另外,若启动微波装置5,则在辐照室532内激发TM110模式的电磁场(即,对流过流通管60的所述原料混合液照射微波)。

[0070] 如上所述,流通管60的轴线C2与作为在辐照室532内发生的电场的方向的中心线C1大致一致。因此,导入至微波装置5的流通管60中的所述原料混合液,首先在流过流通管60的催化剂收纳部601上侧的部位时,充分地吸收微波。由此,所述原料混合液的温度迅速上升。

[0071] 然后,所述原料混合液流入至催化剂收纳部601中。如上所述,在催化剂收纳部601中收纳有多个粒子状部件12和多个固体催化剂10。因此,在催化剂收纳部601中所述原料混合液的流动被打乱(搅拌)。另外,由于多个粒子状部件12和多个固体催化剂10的存在,催化剂收纳部601内的电场分布变得不均匀,电场的强度平均地减少。因此,在催化剂收纳部601中,与流入至催化剂收纳部601前相比,所述原料混合液对微波的吸收减少。即,所述原料混合液在抑制温度上升的状态下一边被搅拌一边通过催化剂收纳部601。因此,通过在流入至催化剂收纳部601前使所述原料混合液的温度上升至适当温度范围的下限值附近,在通过催化剂收纳部601期间,可将所述原料混合液的温度维持在所述适当温度范围。另外,在所述原料混合液中反应的物质相互的接触机会或所述原料混合液与催化剂的接触机会也增加。由此,在催化剂收纳部601中促进氢生成反应,从而可有效地生成氢。

[0072] 然后,所述原料混合液和生成的氢从流通管60的下端60b流出,通过返回通路72被导入(返回)至贮存罐3中。而且,将生成的氢从氢取出口32取出。另外,因氢的生成而消耗的所述原料混合液被从供给补充口31适当补充至贮存罐3内。例如,在贮存罐3中设置有液位传感器,当贮存罐3内的所述原料混合液的液面下降至第1规定位置时,补充所述原料混合液以使所述原料混合液的液面上升至比所述第1规定位置高的第2规定位置。由此,在氢生成装置1中,可持续地生成氢。

[0073] 需说明的是,在所述醇为甲醇的情况下,即在所述原料混合液是含有甲醇、水和碱性试剂的混合液的情况下,被构成为在将与氢同时生成的二氧化碳从二氧化碳排出口33排出的同时,从供给补充口31补充甲醇和水(甲醇水溶液)。

[0074] 在本实施方式中,原料混合液相当于本发明的“液体”,贮存罐3相当于本发明的“贮存部”,流体通路7和送液泵9相当于本发明的“循环单元”,微波装置5相当于本发明的“微波照射单元”,氢取出口32相当于本发明的“第1取出部”,供给补充口31相当于本发明的“补充部”。

[0075] 本实施方式所涉及的氢生成装置1被构成为一边使所述原料混合液(醇+水+碱性试剂)在贮存罐3与催化剂收纳部601之间循环,一边对通过催化剂收纳部601的所述原料混合液照射微波而产生所述氢生成反应。通过使所述原料混合液循环,所述原料混合液反复通过收纳有多个固体催化剂10的催化剂收纳部601。另外,微波可使循环的(流动的)所述原料混合液的温度迅速升温至适合于所述氢生成反应的温度。因此,根据本实施方式所涉及的氢生成装置1,可有效地生成氢。

[0076] 另外,在本实施方式所涉及的氢生成装置1中,贮存罐3具有供给补充口31,可适当补充所述原料混合液。因此,根据本实施方式所涉及的氢生成装置1,可持续地生成氢。

[0077] 此外,在本实施方式所涉及的氢生成装置1中,在微波装置5中,具有催化剂收纳部601的流通管60被构成为相对于空腔谐振器53(辐照室532)可拆卸。因此,根据本实施方式所涉及的氢生成装置1,流通管60的更换容易,也容易进行催化剂(多个固体催化剂10)的回收或更换等。

[0078] 需说明的是,在本实施方式中,氢生成装置1被构成为在使所述原料混合液(醇+水+碱性试剂)在贮存罐3与催化剂收纳部601之间循环的同时,对通过催化剂收纳部601的所述原料混合液照射微波而产生所述氢生成反应。但是,并不限于此。如上所述,代替所述原料混合液,氢生成装置1也可使如醇水溶液(醇+水)这样的有机化合物与水的混合溶液或如只是醇这样的只是有机化合物在贮存罐3与催化剂收纳部601之间循环。在这种情况下,可通过适当补充有机化合物水溶液或只是有机化合物而持续地生成氢。需说明的是,在这种情况下,有机化合物水溶液和只是有机化合物(即醇等有机化合物本身)当然可分别相当于本发明的“液体”。

[0079] 另外,在本实施方式中,在多个固体催化剂10的上侧配置有多个粒子状部件12。即,将多个固体催化剂10和多个粒子状部件12收纳在流通管60的催化剂收纳部601中。但是,并不限于此。可只将多个固体催化剂10收纳在催化剂收纳部601中,也可在多个固体催化剂10的上侧和下侧配置多个粒子状部件12,还可将多个固体催化剂10和多个粒子状部件12在混杂的状态下收纳在催化剂收纳部601中。

[0080] 另外,在本实施方式中,流通管60可形成为直管。但是,并不限于此。流通管60可具有在辐照室532内呈螺旋状延伸的螺旋管部,该螺旋管部的全部或部分构成催化剂收纳部601。在这种情况下,流通管60具有所述螺旋管部和与该螺旋管部的两端分别连接的一对直管部。所述螺旋管部被形成为可插入在构成空腔谐振器53的上壁533上所形成的贯通孔533a,在一个直管部上安装有盖部件61,将另一个直管部插入至流通管保持部件62的所述贯通孔中。与通过直管的情况相比,在通过螺旋管的情况下,所述原料混合液对微波的吸收减少。因此,通过流通管60具有所述螺旋管部,在可将所述原料混合液的温度更长时间地维持在适当温度范围的同时,也可增加所述原料混合液与催化剂的接触机会(接触时间)。由此,可更有效地生成氢。

[0081] 另外,在本实施方式中,构成为所述原料混合液从上向下流过流通管60(辐照室532内)。但是,并不限于此,也可构成为所述原料混合液从下向上流过流通管60(辐照室532内)。在这种情况下,将供给通路71的一端与贮存罐3上的所述原料混合液的出口部34连接,将供给通路71的另一端与微波装置5的流通管60的下端60b连接。另外,将返回通路72的一端与微波装置5的流通管60的上端60a连接,将返回通路72的另一端与贮存罐3上的所述原料混合液的入口部35连接。此外,在催化剂收纳部601中,主要在多个固体催化剂10的下面配置多个粒子状部件12。这样也可得到与本实施方式相同的效果。

[0082] 需说明的是,在本实施方式中,基本上使用所述原料混合液作为含有有机化合物的液体进行说明,但即使将其置换为有机氢化物等,当然也可相同地实施。

[0083] 另外,在本实施方式中,在有机化合物具有环状结构的情况下,通过生成氢(脱氢),可进行芳构化。作为这样的有机化合物,例如可列举出甲基环己烷、环己烷、乙基环己

烷、甲氧基环己烷、萘烷、联环己烷、环己基苯等饱和烃，四氢呋喃(THF)、四氢吡喃(THP)、四氢喹啉、四氢异喹啉、哌啶、甲基哌啶、哌嗪、甲基哌嗪、二甲基哌嗪等杂环化合物等。

[0084] 此外，在本实施方式中，由于由有机化合物生成氢，所以也可将其进行有机化合物的分子内加氢，或例如进行双键、三键或芳环等不饱和键，叠氮基、硝基、羰基、芳族卤素、环氧化物、苯甲基酯、苯甲基醚、苯甲基氧基羰基(Cbz基)，三甲基甲硅烷基(TMS基)或三乙基甲硅烷基(TEOS基)等甲硅烷基系保护基等具有加成氢的结构的其他化合物的加氢。

[0085] 此外，由本实施方式可知，本发明可用于如汽油或轻油这样的链长较长的CH的裂解或如由CH和水通过蒸汽重整生成氢这样的汽车尾气净化用途(NO_x还原成分或煤的易燃烧成分的生成)。

[0086] 以下，对本实施方式的实施例进行说明。但是，以下所示的实施例对本发明无任何限定。

[0087] (实施例1) 由含有甲醇、水和氢氧化钠的混合液生成氢

将甲醇和水以体积比为2:1 (20mL:10mL)的比例混合来制作甲醇水溶液，在所制作的甲醇水溶液中加入4.64g (116mmol)的氢氧化钠来制作原料混合液。在所述氢生成装置1中，在使所制作的原料混合液(甲醇水溶液+氢氧化钠)以0.3~0.5mL/min的送液速度循环时，可从氢取出口32取出氢。

[0088] (实施例2) 由含有异丙醇、水和氢氧化钠的混合液生成氢

将异丙醇和水以体积比为2:1 (120mL:60mL)的比例混合来制作异丙醇水溶液，在所制作的异丙醇水溶液中加入1.6g (40mmol)的氢氧化钠来制作原料混合液。在所述氢生成装置1中，在使所制作的原料混合液(异丙醇水溶液+氢氧化钠)以约1.0mL/min的送液速度循环时，可从氢取出口32取出氢。

[0089] 接下来，使用图6和图7对本发明的第2实施方式进行说明。图6是表示本实施方式所涉及的氢生成装置的示意结构的图。图7是表示本实施方式所涉及的微波装置中的流通管向空腔谐振器(的辐照室)的设置状态的一个实例的截面图。

[0090] 对与前述第1实施方式不同之处进行说明。

[0091] 在本实施方式中，氢生成装置1'由含有有机化合物(醇)的液体(以下称为“原料液”)生成氢。

[0092] 构成氢生成装置1'的贮存罐3被形成为可贮存规定量的所述原料液。在贮存罐3上设置有用于向贮存罐3内供给/补充所述原料液的供给补充口31和用于取出生成的氢的氢取出口32。

[0093] 构成氢生成装置1'的微波装置5被构成为对流过流通管60的被处理液(在这里，所述原料液相当于所述被处理液)照射微波。

[0094] 在本实施方式中，将供给通路71的一端与贮存罐3上的所述原料液的出口部34连接，将供给通路71的另一端与微波装置5的流通管60的下端60b连接。另外，将返回通路72的一端与微波装置5的流通管60的上端60a连接，将返回通路72的另一端与贮存罐3上的所述原料液的入口部35连接。而且，如图7中的箭头D所示，被构成为所述原料液从下向上流过流通管60(辐照室532内)。

[0095] 在本实施方式中，流通管60在直管状的催化剂收纳部601的下方且下端60b的上方(换言之，在催化剂收纳部601的上游侧)具有螺旋管部602。螺旋管部602在辐照室532内呈

螺旋状延伸。需说明的是,在本实施方式中,虽然省略所述粒子状部件12,但也可与所述第1实施方式相同地在催化剂收纳部601中收纳有所述粒子状部件12。

[0096] 在本实施方式中,设置在供给通路71上的送液泵9通过将所述原料液吸引并排出,使所述原料液按照贮存罐3→供给通路71→微波装置5的流通管60(螺旋管部602→催化剂收纳部601)→返回通路72(→贮存罐3)的顺序循环。

[0097] 在本实施方式中,在返回通路72的中间设置有回压阀75。在供给通路71上的送液泵9的下游侧设置有用于把握反应体系内的回压的压力计76。通过变更回压阀75的开度,可变更反应体系内的回压。反应体系内的回压只要是反应进行的范围,则无特殊限定,优选0~10MPa。在本实施方式中,由于是发生氢的反应,所以在回压低时反应进行,因此认为是优选的,但若在反应管中发生气泡,则有微波的控制变困难的情况。

[0098] 在本实施方式中,在返回通路72的一端部(流通管60的上端60a附近)设置有温度传感器77。该温度传感器77用于把握刚通过催化剂收纳部601后的被处理液的温度。

[0099] 在本实施方式中,氢生成装置1'具有用于冷却流过返回通路72的被处理液的冷却装置80。冷却装置80例如具有贮存冷却液的贮存部。在冷却装置80中,通过使该冷却液吸收流过返回通路72的被处理液的热,可使该被处理液的温度降低。对于冷却装置80,可通过未图示的控制单元进行控制,以使该冷却液的温度为所期望的温度。需说明的是,冷却装置80并不限于液冷式,也可以是空冷式。

[0100] 图8是表示本实施方式的氢生成装置和氢生成方法中的氢生成反应的一个实例的图,表示构成所述原料液的醇为异丙醇的情况。

[0101] 如图8所示,在构成所述原料液的醇为异丙醇的情况下,能够以1:1的比例生成氢和丙酮。另外,在图8所示的氢生成反应中,可理解为通过供给补充口31适当补充随着氢(和丙酮)的生成而消耗的异丙醇,由此可持续地生成氢(和丙酮)。在这里,在图8所示的氢生成反应中,在氢的生成的同时所生成的羰基化合物为丙酮。换言之,在图8所示的氢生成反应中,在氢的生成的同时所生成的酮为丙酮。

[0102] 使用本实施方式的氢生成装置1'进行4个氢生成实验。将这4个实验的结果示出于图9中(实验1~4)。其中,在实验1中使用20mol%异丙醇水溶液(含有异丙醇和水的液体)作为所述原料液。在实验2~4中使用异丙醇作为所述原料液。

[0103] [实验1~4的共同项目]

各实验临开始前存在于氢生成装置1'的体系内(由贮存罐3、流体通路7和流通管60构成的体系内)的所述原料液的总量为6.9mL。在玻璃制催化剂收纳部601中,作为固体催化剂10,收纳有80mg的在制备例1中制备的Pt/碳珠催化剂。图9所示的流速是与各实验时的所述原料液的送液速度对应的流速。图9所示的微波输出是微波装置5中的微波的输出值。图9所示的回压是压力计76的指示值(测定值)。图9所示的处理时间是在各实验中进行氢的生成的时间。图9所示的反应率表示在各实验中,在所述处理时间内,所述原料液中的异丙醇中被用于生成氢的量的比例(物质量比)。例如,实验1中的反应率为90%是指实验开始之初存在的异丙醇中的90%在6.5小时(所述处理时间)内被用于氢的生成。该反应率可基于所述图8所示的氢生成反应,通过用¹H NMR确定各实验中的经过所述处理时间后残留的异丙醇与丙酮的物质量比来把握。图9所示的氢发生量表示在各实验中在所述处理时间内生成的氢的量(换言之,在所述处理时间内发生的氢的量),具体而言,是在所述处理时间内从氢

取出口32取出的氢的量。图9所示的氢纯度表示在各实验中在所述处理时间内生成的氢的纯度(在所述处理时间内从氢取出口32取出的氢的纯度),是在所述处理时间内从氢取出口32取出的氢的量相对于气体总量的比例。对于图9所示的氢发生量和氢纯度,其确定可使用气相色谱法。图9所示的温度是用温度传感器77测定的温度的最高值。

[0104] [制备例1]

在30℃下向5L烧杯中装入2.4L的纯水和16g的碱灰(Na_2CO_3)并搅拌,使16g的氯铂酸钾(K_2PtCl_6)溶解,投入110g的活性碳珠(KUREHA CORPORATION制,A-BAC-MP:重量基准的平均粒径为500 μm ,D50粒径为456 μm ,比表面积值为1291 m^2/g ,球状)后,升温至90℃并搅拌30分钟。向该溶液中加入34mL的33%甲酸钠(HCOONa)并搅拌30分钟来进行承载。将其通过倾析用25L的纯水清洗,过滤后,在80℃下干燥过夜,得到含有5wt%铂的Pt/碳珠催化剂。需说明的是,D50粒径和比表面积值如下测定。

[0105] <D50粒径>

测定原理:激光衍射/散射法(湿式测定)

测定装置:Microtrac公司制 MT3300EXII

<比表面积值>

测定原理:氮气吸附法

测定装置:Micromeritics公司制ASAP 2420

[实验1]

在实验1中,使用20mol%异丙醇水溶液(含有异丙醇和水的液体)作为所述原料液。在实验1中,作为设定条件,将所述流速设为0.4mL/min,将所述微波输出设为10W,将所述回压设为2MPa,将所述处理时间设为6.5小时,使所述原料液循环。在该条件下使用氢生成装置1'进行氢的生成时,从氢取出口32取出2.07L的氢,该取出的氢的纯度为96%。在实验1中,所述反应率为90%。在实验1中,刚通过催化剂收纳部601后的所述原料液的温度达到166℃。

[0106] [实验2]

在实验2中,使用异丙醇作为所述原料液。在实验2中,作为设定条件,将所述流速设为0.4mL/min,将所述微波输出设为10W,将所述回压设为2MPa,将所述处理时间设为6.5小时,使所述原料液循环。在该条件下使用氢生成装置1'进行氢的生成时,从氢取出口32取出2.23L的氢,该取出的氢的纯度为86%。在实验2中,所述反应率为94%以上。在实验2中,刚通过催化剂收纳部601后的所述原料液的温度达到164℃。

[0107] [实验3]

在实验3中,使用异丙醇作为所述原料液。在实验3中,作为设定条件,将所述流速设为0.6mL/min,将所述微波输出设为10W,将所述回压设为2MPa,将所述处理时间设为3小时,使所述原料液循环。在该条件下使用氢生成装置1'进行氢的生成时,从氢取出口32取出1.34L的氢,该取出的氢的纯度为55%。在实验3中,所述反应率为53%。在实验3中,刚通过催化剂收纳部601后的所述原料液的温度达到124℃。

[0108] [实验4]

在实验4中,使用异丙醇作为所述原料液。在实验4中,作为设定条件,将所述流速设为0.4mL/min,将所述微波输出设为10W,将所述回压设为1MPa,将所述处理时间设为3小时,使所述原料液循环。在该条件下使用氢生成装置1'进行氢的生成时,从氢取出口32取出

1.41L的氢,该取出的氢的纯度为96%。在实验4中,所述反应率为70%。在实验4中,刚通过催化剂收纳部601后的所述原料液的温度达到144℃。

[0109] 图10是表示本实施方式的氢生成装置和氢生成方法中的氢生成反应的另一个实例的图,表示构成所述原料液的醇为乙醇的情况。

[0110] 如图10所示,在构成所述原料液的醇为乙醇的情况下,能够以1:1的比例生成氢和乙醛。另外,在图10所示的氢生成反应中,可理解为通过供给补充口31适当补充随着氢(和乙醛)的生成而消耗的乙醇,由此可持续地生成氢(和乙醛)。在这里,在图10所示的氢生成反应中,在氢的生成的同时所生成的羰基化合物为乙醛。换言之,在图10所示的氢生成反应中,在氢的生成的同时所生成的醛为乙醛。即使构成所述原料液的醇是乙醇,也可使用所述氢生成装置1'进行氢的生成,从氢取出口32取出氢。

[0111] 在本实施方式中,反应体系内为中性。但是,与所述第1实施方式相同地,所述原料液可进一步含有碱性试剂,在这种情况下,反应体系内可变为碱性。

[0112] 图11是表示通过氢生成装置1'进行氢生成的时间(处理时间)与从氢取出口32取出的氢的纯度(氢纯度)的关系的图。其中,所述原料液中的醇为异丙醇。

[0113] 本发明人发现,若一边使所述原料液在贮存罐3与催化剂收纳部601之间循环,一边对通过催化剂收纳部601的所述原料液照射微波来持续产生所述氢生成反应,则如图11中的实线 α 所示,存在处理时间越长,从氢取出口32取出的氢的纯度越低的倾向。即,发现存在处理时间越长,从氢取出口32取出的氢以外的气体增加的倾向。另外,本发明人发现,在该氢以外的气体中可含有一氧化碳或二氧化碳等。

[0114] 此外,本发明人发现,若不使所述原料液在贮存罐3与催化剂收纳部601之间循环,而只从贮存罐3向催化剂收纳部601供给所述原料液,对通过催化剂收纳部601的所述原料液照射微波来持续产生所述氢生成反应,则即使处理时间流逝,从反应体系内取出的氢的纯度仍维持在高的状态(大致100%的状态)(参照图11中的点划线 β)。

[0115] 本发明人根据这些见解发现,在氢的生成的同时所生成的丙酮(参照图8)对所述氢以外的气体的发生有不小的影响。基于这些见解,本发明人提出以下实施方式(第3实施方式)。

[0116] 图12是表示本发明的第3实施方式所涉及的氢生成装置的示意结构的图。

[0117] 对与所述第2实施方式不同之处进行说明。

[0118] 在本实施方式中,氢生成装置1'进一步具有分离装置90。分离装置90被设置在供给通路71上的送液泵9的上游侧。分离装置90可实现将与所述氢的生成的同时所生成并混入至所述原料液中的羰基化合物从所述原料液中分离的功能。在分离装置90中,利用所述原料液的沸点与所述羰基化合物的沸点的差异,通过蒸馏,将所述羰基化合物从所述原料液中分离。分离装置90设置有用于取出从所述原料液中分离的羰基化合物的取出口91。在这里,取出口91相当于本发明的“第2取出部”。

[0119] 若构成所述原料液的醇为异丙醇,则用分离装置90从所述原料液中分离丙酮(羰基化合物、酮),进而从取出口91取出丙酮(羰基化合物、酮)。若构成所述原料液的醇为乙醇,则用分离装置90从所述原料液中分离乙醛(羰基化合物、醛),可从取出口91取出乙醛(羰基化合物、醛)。

[0120] 根据本实施方式,可通过分离装置90将与氢的生成的同时所生成并混入至所述原

料液中的羰基化合物从所述原料液中分离并从取出口91取出。因此,即使一边使所述原料液在贮存罐3与催化剂收纳部601之间循环,一边对通过催化剂收纳部601的所述原料液照射微波来长时间地持续产生所述氢生成反应,也可将从氢取出口32取出的氢的纯度维持在高的状态。

[0121] 需说明的是,在本实施方式中,用于取出所生成的氢的氢取出口32被设置在贮存罐3上,但也可取而代之地设置在分离装置90上。在这种情况下,用分离装置90,利用所述原料液的沸点与所述羰基化合物的沸点和氢的沸点的差异,通过蒸馏,可将所述羰基化合物和氢从所述原料液中分离。

[0122] 在本实施方式中,分离装置90被设置在供给通路71上的送液泵9的上游侧,但分离装置90的设置位置并不限于此而是任意的。另外,当然也可将分离装置90应用于所述第1实施方式。

[0123] 所述第2和第3实施方式中的冷却装置80的设置位置并不限于图6和图12所示的位置而是任意的。另外,冷却装置80可被构成为冷却贮存在贮存罐3中的所述原料液。另外,当然也可将冷却装置80应用于所述第1实施方式。

[0124] 对于所述第1实施方式中的所述原料混合液和所述第2和第3实施方式中的所述原料液,不仅可含有1种醇,也可含有2种以上的醇。所述原料混合液中的醇例如可以是甲醇、乙醇和异丙醇中的至少1种。另外,所述原料液中的醇例如可以是甲醇、乙醇和异丙醇中的至少1种。

[0125] 图13是表示本实施方式的氢生成装置和氢生成方法中的氢生成反应的一个实例(第4实施方式)的图,由含有有机化合物(有机氢化物)的液体生成氢。具体而言,有机氢化物为甲基环己烷。

[0126] 如图13所示,在构成所述原料液的有机氢化物为甲基环己烷的情况下,能够以3:1的比例生成氢和甲苯。另外,在图13所示的氢生成反应中,可以理解为通过供给补充口31适当补充随着氢(和甲苯)的生成而消耗的甲基环己烷,由此可持续地生成氢(和甲苯)。在这里,在图13所示的氢生成反应中,甲基环己烷通过氢的生成而被芳构化,从而成为甲苯。

[0127] 使用本实施方式的氢生成装置1'进行2个氢生成实验。

[0128] [实验5~6的共同项目]

除了原料液不同以外,与实验1~4的共同项目是相同的。

[0129] [实验5]

在实验5中,使用甲基环己烷作为所述原料液。在实验5中,作为设定条件,将所述流速设为0.5mL/min,将所述微波输出设为10W,将所述回压设为0MPa,将所述处理时间设为3.5小时,输送所述原料液。在该条件下使用氢生成装置1'进行氢的生成时,从氢取出口32取出6.65L的氢,该取出的氢的纯度为99.8%。在实验5中,所述反应率为95%。在实验5中,刚通过催化剂收纳部601后的所述原料液的温度达到122℃。从取出口回收甲苯。

[0130] [实验6]

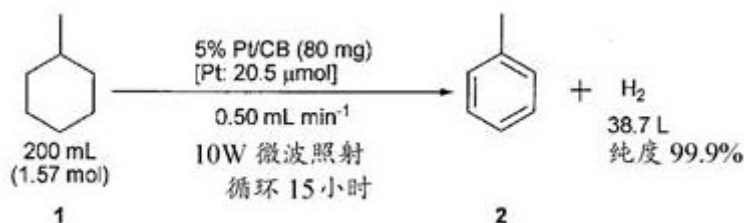
在实验6中,使用甲基环己烷作为所述原料液。在实验6中,作为设定条件,将所述流速设为0.8mL/min,将所述微波输出设为10W,将所述回压设为常压,将所述处理时间设为3.5小时,输送所述原料液。在该条件下使用氢生成装置1'进行氢的生成时,从氢取出口32取出5.32L的氢,该取出的氢的纯度为99.7%。在实验6中,所述反应率为87%。在实验6中,刚

通过催化剂收纳部601后的所述原料液的温度达到125℃。从取出口回收甲苯。

[0131] [实验7]

在除了将实验5的送液时间设为15小时并输送200mL的甲基环己烷(1.57mol)以外,相同地进行氢的生成时,催化剂未失活,得到38.7L的纯度为99.9%的氢气。此时,每1个催化剂金属原子催化7万次以上(将甲基环己烷→甲基环己烯+H₂计算为一次)的脱氢反应,可期待以少量的催化剂金属大量制备氢气。

[0132] [化学式1]



[比较实验1]

在比较实验1中,使用甲基环己烷作为所述原料液。在比较实验1中,作为设定条件,将所述流速设为0.5mL/min,将所述微波输出设为10W,将所述回压设为常压,代替Pt/碳珠催化剂而使用未承载有贵金属的活性碳珠(KUREHA CORPORATION制,BAC-MP:平均粒径为500μm,比表面积值为1200m²/g,球状),将所述处理时间设为3.5小时,输送所述原料液。在该条件下使用氢生成装置1'进行氢的生成时,从取出口32几乎取不出氢。在比较实验1中,刚通过催化剂收纳部601后的所述原料液的温度达到109℃。

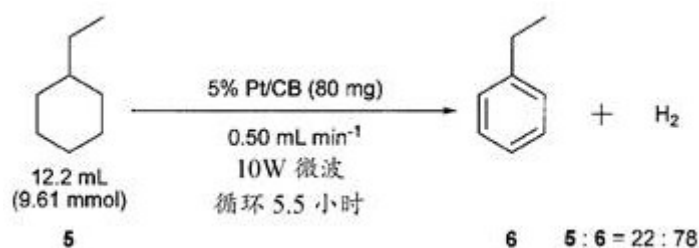
[0133] [比较实验2]

在比较实验2中,使用甲基环己烷作为所述原料液。在比较实验2中,代替Pt/碳珠催化剂而使用承载10%Pt的活性碳(N. E. Chemcat Corporation制,制品名:10%Pt-C(W)K型催化剂,平均粒径为30μm,粉末状),但会引起堵塞而无法送液。

[0134] [实验8]

在除了将实验5的送液时间设为5.5小时并使用乙基环己烷作为所述原料液以外,相同地进行反应时,得到乙基苯,产率为78%。

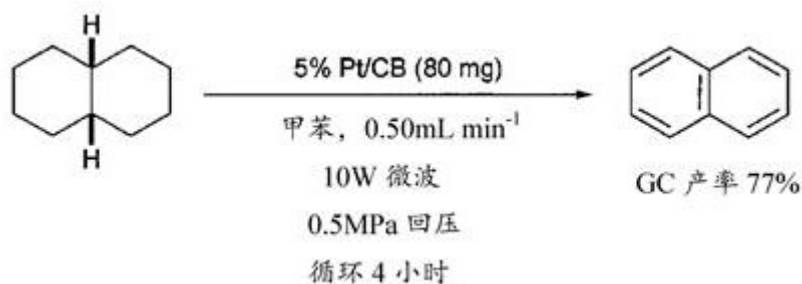
[0135] [化学式2]



[实验9]

将实验8的送液时间设为4小时并使用0.5mol/L萘烷的甲苯溶液作为所述原料液。在除了将回压设为0.5MPa以外,与实验8相同地进行氢的生成时,得到萘烷,产率为77%。

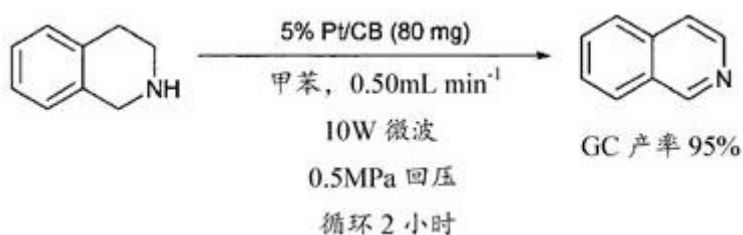
[0136] [化学式3]



[实验10]

将实验9的送液时间设为2小时并使用0.5mol/L 1,2,3,4-四氢异喹啉的甲苯溶液作为所述原料液。在与实验9相同地进行反应时,得到异喹啉,产率为95%。含有可能引起催化剂中毒的氮原子的杂环化合物的芳构化也高效地进行。

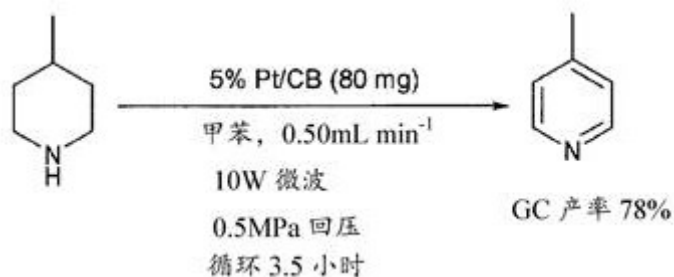
[0137] [化学式4]



[实验11]

将实验9的送液时间设为3.5小时并使用0.5mol/L 4-甲基哌啶的甲苯溶液作为所述原料液。在与实验9相同地进行反应时,得到4-甲基吡啶,产率为78%。

[0138] [化学式5]



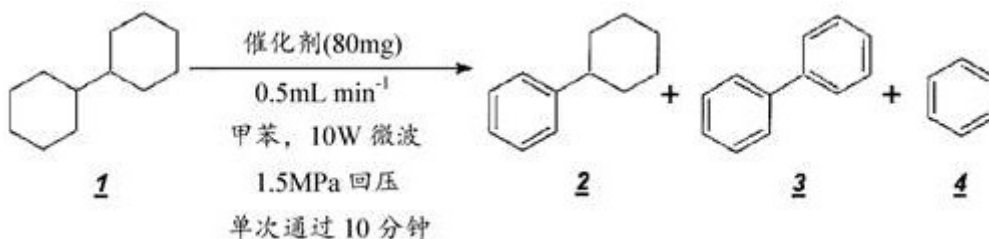
[制备例2]

除了将制备例1中的活性碳珠变更为其它的活性碳珠 (KUREHA CORPORATION制,A-BAC-SP:重量基准的平均粒径为400 μ m以下,D50粒径为328 μ m,比表面积值为1286m²/g,球状) 以外,与制备例1相同地进行处理而得到含有5wt%铂的Pt/碳珠催化剂。D50粒径和比表面积值与制备例1相同地进行测定。

[0139] [实验12]

使用制备例1和制备例2的催化剂,将实验9的送液时间设为单次通过10分钟,将所述原料液设为0.5mol/L联环己烷的甲苯溶液,将回压设为1.5MPa,除此以外,与实验9相同地进行反应。将反应后的化合物的各自产率记录在图14中。

[0140] [化学式6]



通过气相色谱法实测的反应式中的化合物2、3、4都是作为底物的化合物1脱氢而得到的,可知制备例1的催化剂、制备例2的催化剂均发挥了优异的氢生成能力。另外,虽然制备例2的催化剂使用了粒径比制备例1小的载体,但作为底物的联环己烷脱氢而得到的联苯或苯的产率高,可知氢生成能力优异。

[0141] 由以上可知,所述实施方式终究是示例本发明的实施方式,本发明除了通过说明的实施方式直接表示的内容以外,当然还包括在权利要求书内由本领域技术人员所做的各种改良/变更。

[0142] 符号说明

1,1'…氢生成装置,3…贮存罐,5…微波装置,7…流体通路,9…送液泵,10…固体催化剂,12…粒子状部件,31…供给补充口,32…氢取出口,51…微波发生器,52…波导管,53…空腔谐振器,54…控制器,60…流通管,71…供给通路,72…返回通路,80…冷却装置,90…分离装置,91…取出口,532…辐照室,601…催化剂收纳部,602…螺旋管部。

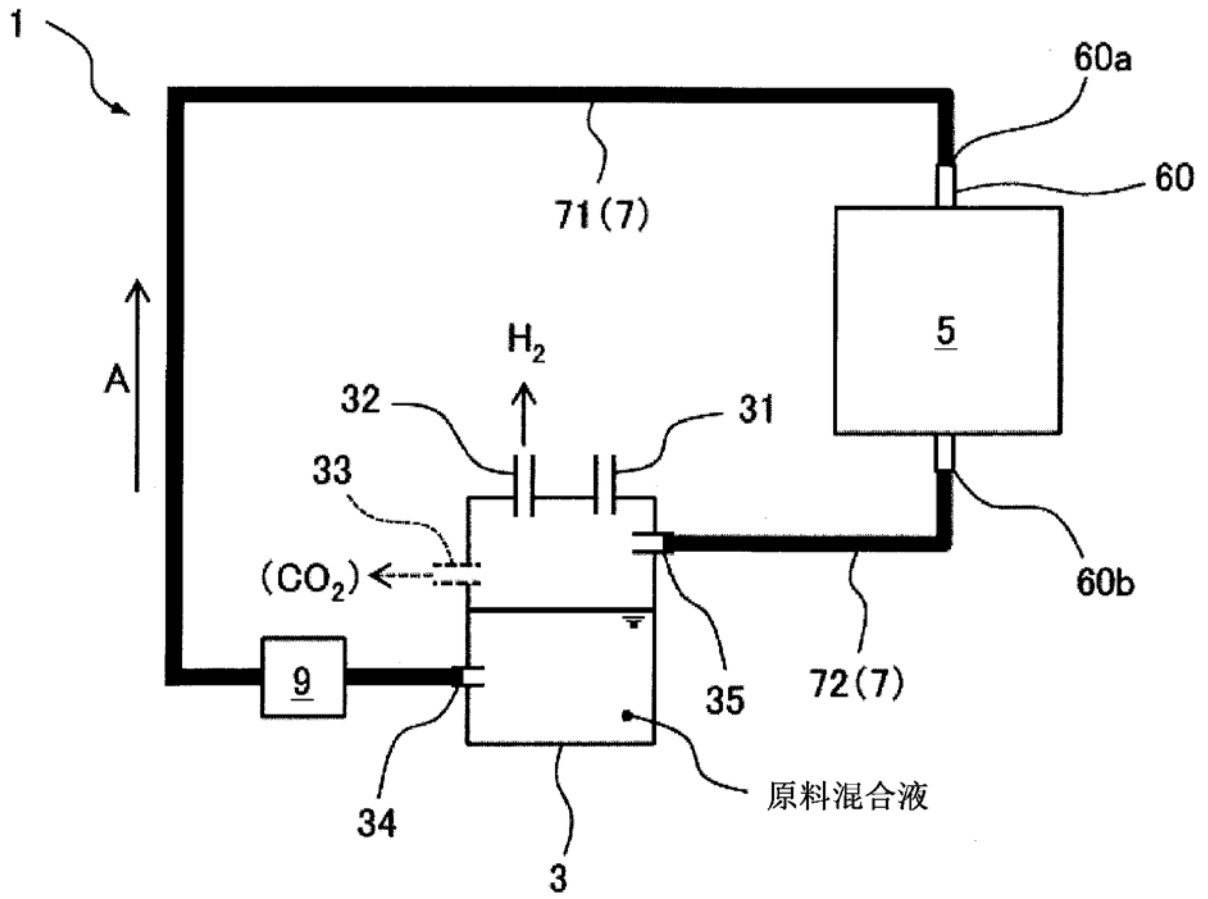


图 2

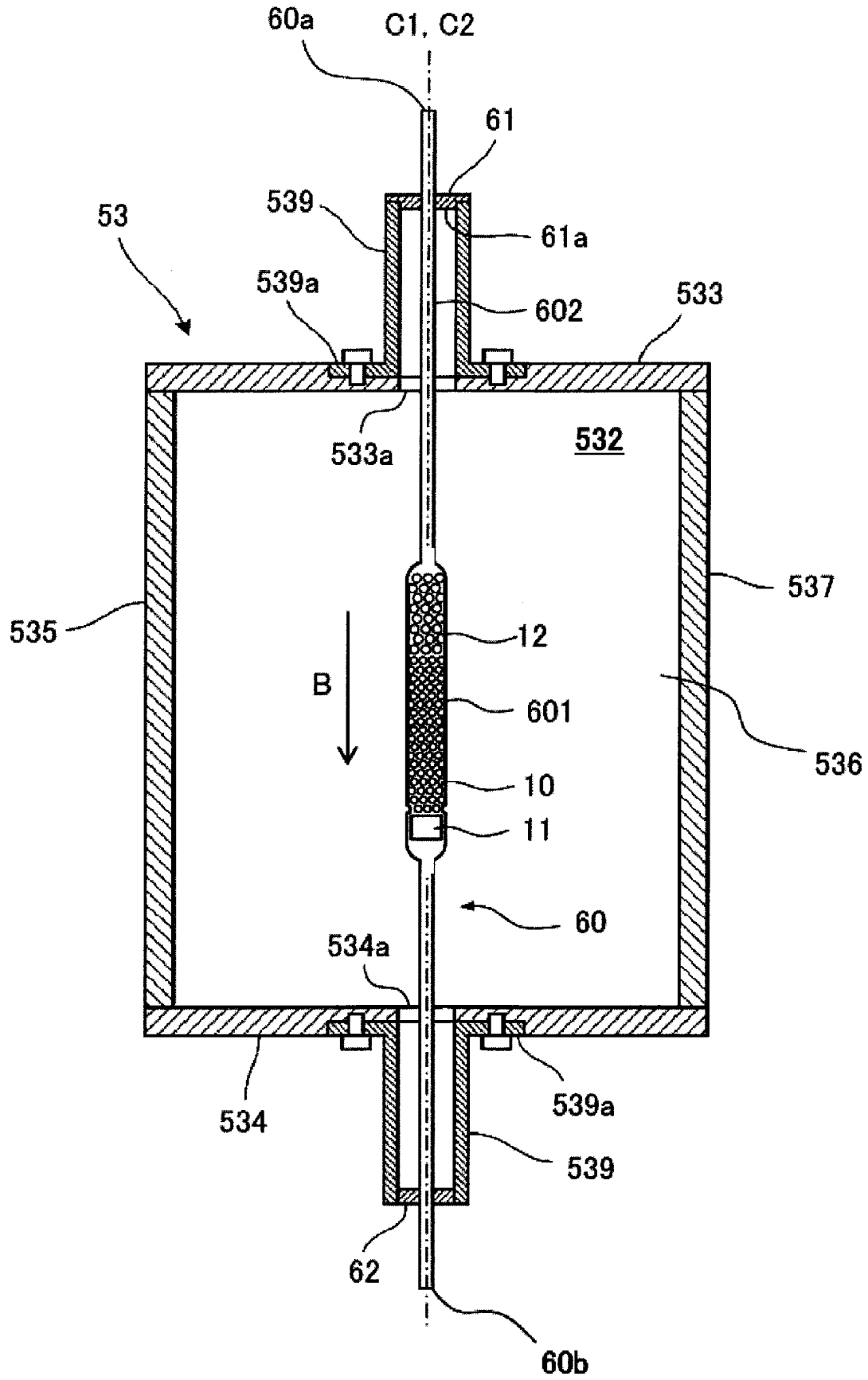


图 5

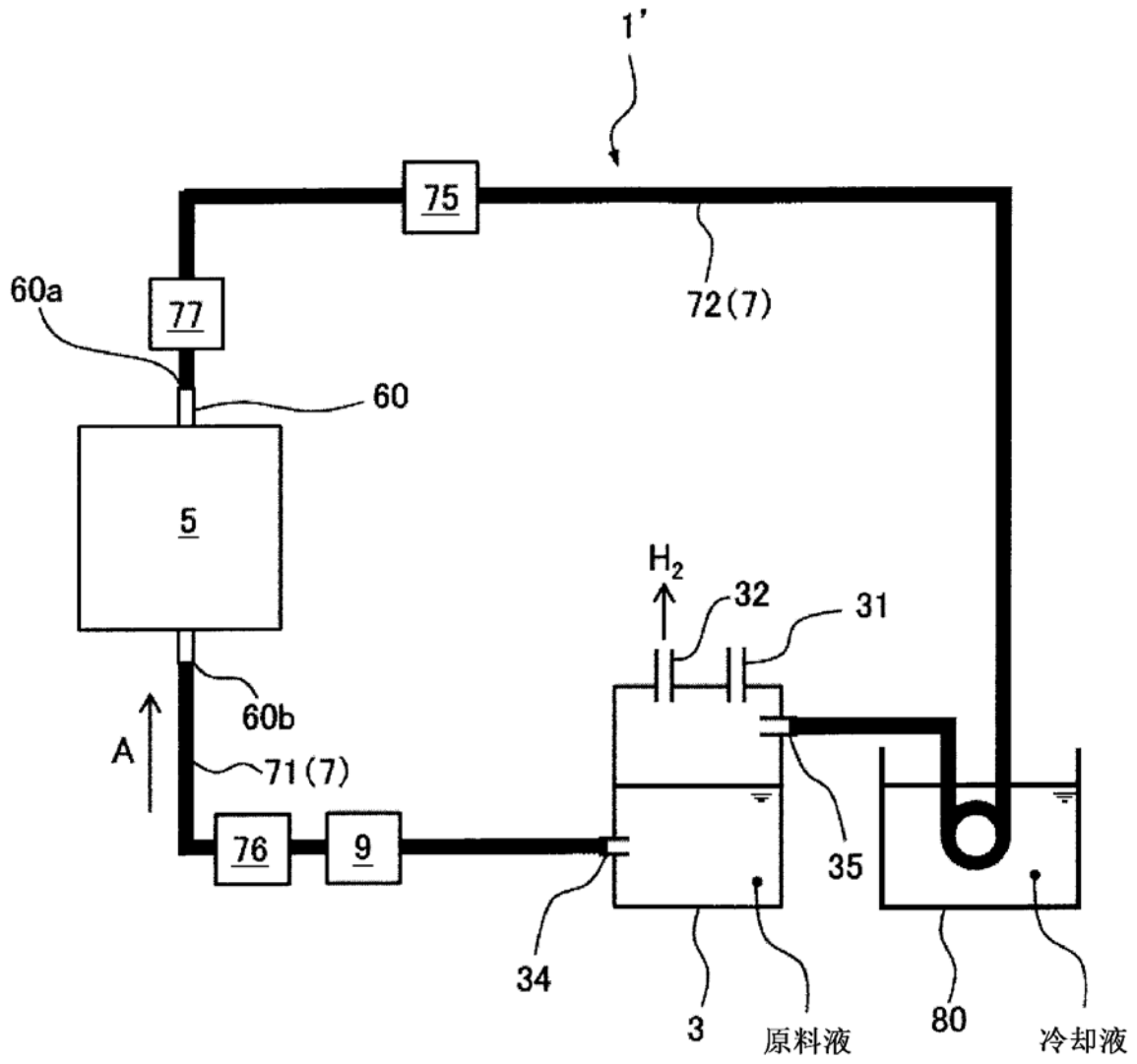


图 6

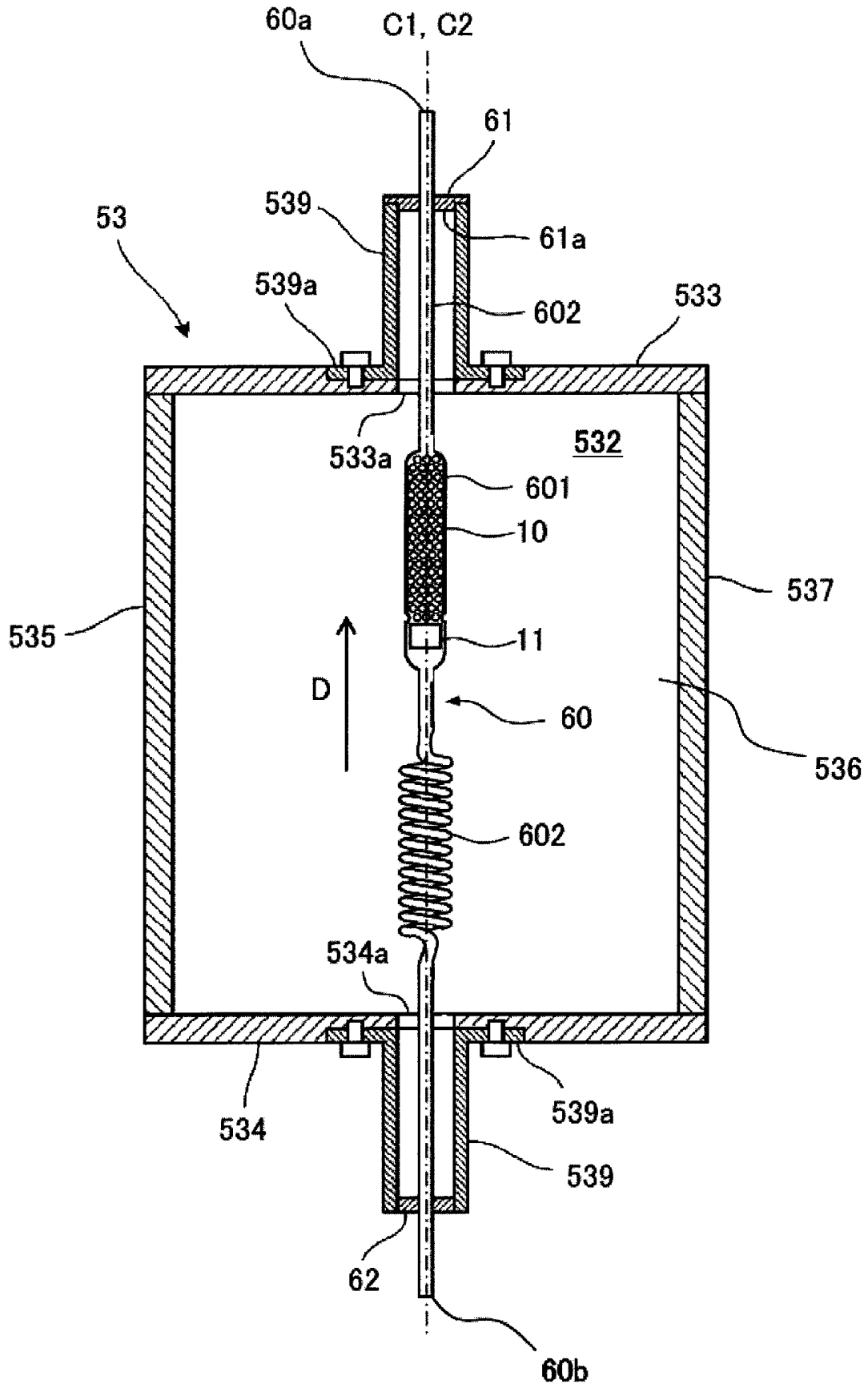


图 7

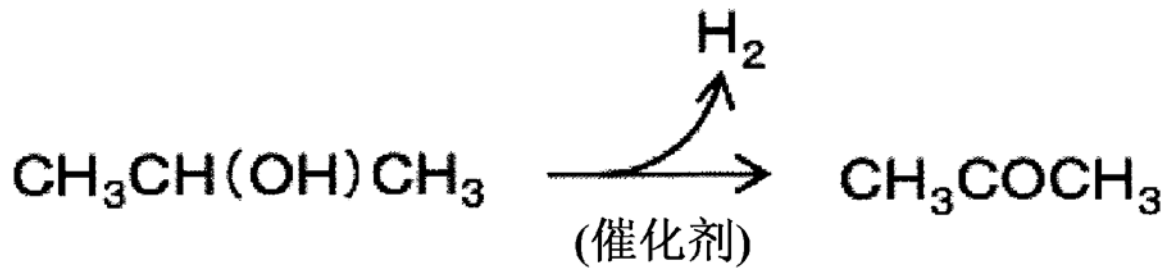


图 8

	原料液	流速 mL/min	微波输出 W	回压 MPa	处理时间 Hr	反应率 %	氢发生量 L	氢纯度 %	温度 °C
实验 1	异丙醇+水	0.4	10	2	6.5	90	2.07	96	166
实验 2	异丙醇	0.4	10	2	6.5	>94	2.23	86	164
实验 3	异丙醇	0.6	10	2	3	53	1.34	55	124
实验 4	异丙醇	0.4	10	1	3	70	1.41	96	144

图 9

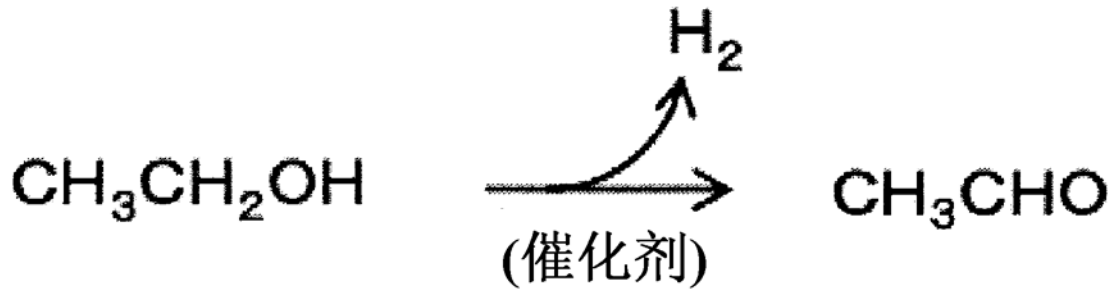


图 10

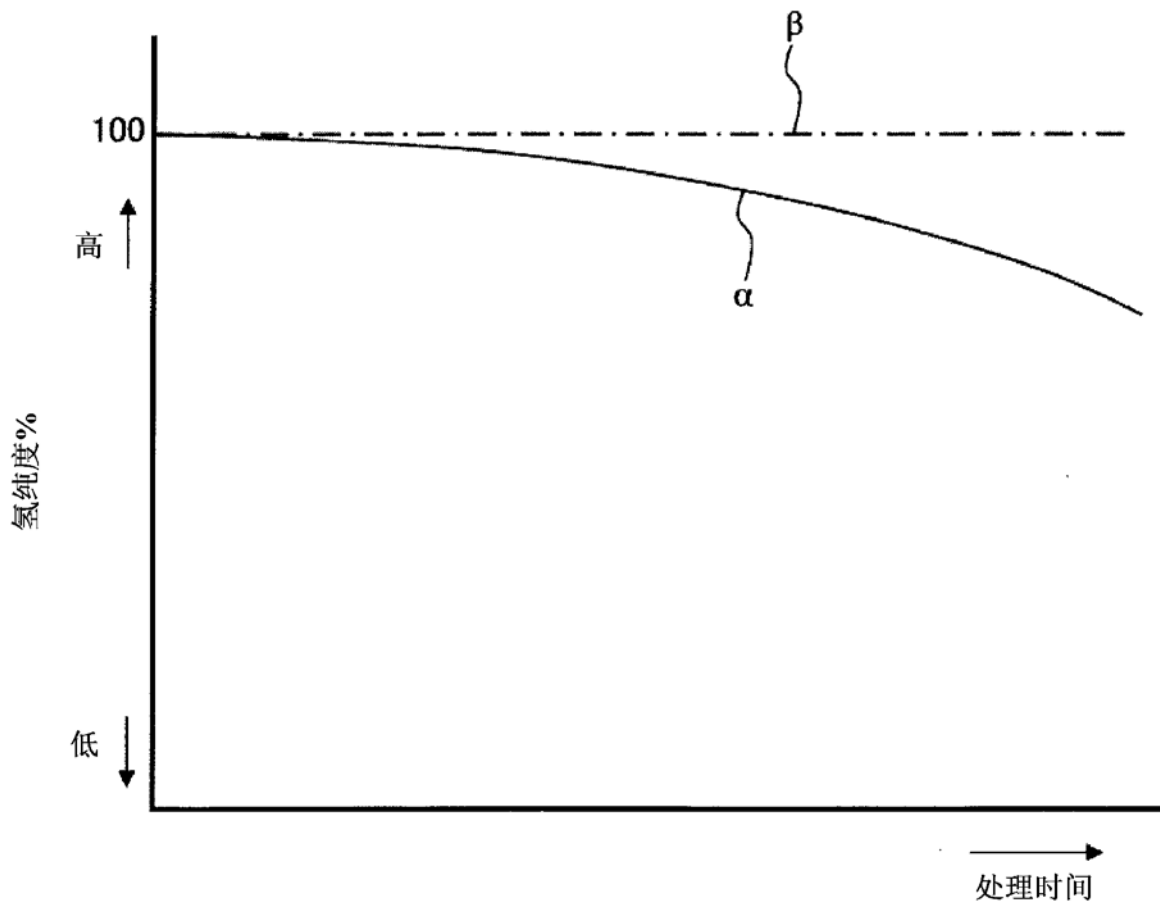


图 11

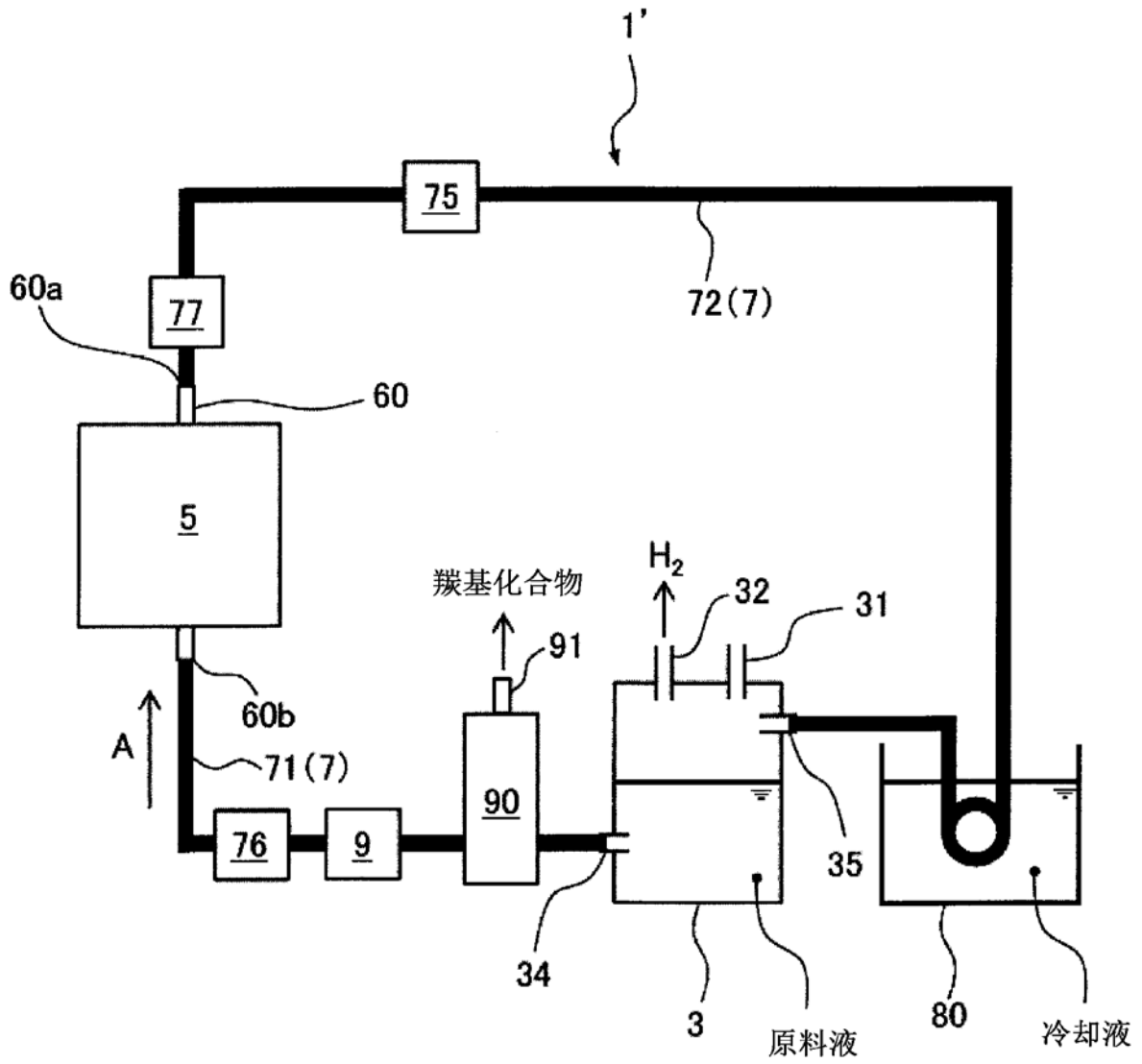


图 12

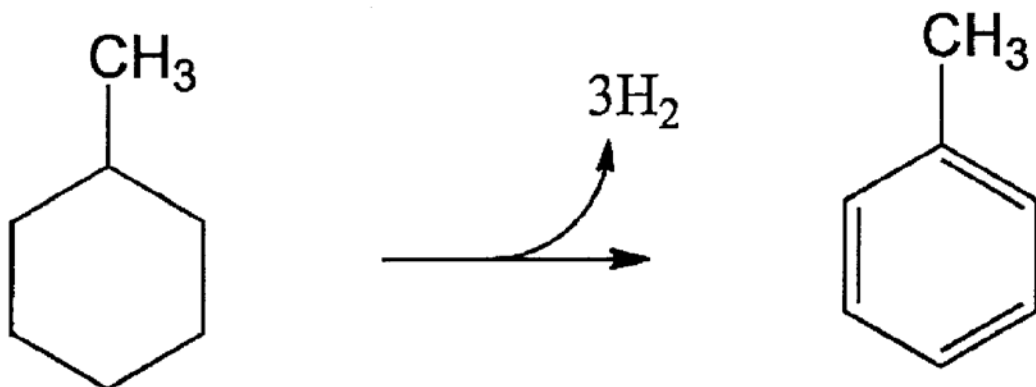


图 13

催化剂	产率 (%)			
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
制备例 1 的催化剂	30	11	50	9
制备例 2 的催化剂	15	7	63	15

图 14