

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5371181号
(P5371181)

(45) 発行日 平成25年12月18日 (2013.12.18)

(24) 登録日 平成25年9月27日 (2013.9.27)

(51) Int. Cl.		F I	
C 1 0 J	3/00	(2006.01)	C 1 0 J 3/00 Z A B A
C 1 0 J	3/54	(2006.01)	C 1 0 J 3/54 J
B 0 9 B	3/00	(2006.01)	B 0 9 B 3/00 3 0 2 A
C 0 1 B	3/02	(2006.01)	B 0 9 B 3/00 3 0 2 C
C 0 1 B	3/38	(2006.01)	B 0 9 B 3/00 3 0 2 Z

請求項の数 6 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-175328 (P2006-175328)
 (22) 出願日 平成18年6月26日 (2006.6.26)
 (65) 公開番号 特開2008-1865 (P2008-1865A)
 (43) 公開日 平成20年1月10日 (2008.1.10)
 審査請求日 平成21年6月24日 (2009.6.24)

(73) 特許権者 501273886
 独立行政法人国立環境研究所
 茨城県つくば市小野川16-2
 (73) 特許権者 000005119
 日立造船株式会社
 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番8
 9号
 (73) 特許権者 506220140
 川本 克也
 神奈川県横浜市金沢区能見台6-15-6
 (73) 特許権者 506220298
 呉 畏
 茨城県つくば市並木4-1-1 419-
 102号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素含有ガス製造方法および水素含有ガス製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭化水素を含む材料から水素含有ガスを製造する方法であって、
 水蒸気と酸素の共存下に該炭化水素を含む材料から水素を含むガスを生じさせるガス化
 工程と、

触媒全重量当たり、5重量%超かつ50重量%未満のNiおよび5重量%超かつ50重
 量%未満のCaOを含み、かつ、Al₂O₃を含む、ガス中タールの分解及び水素回収用
 触媒層中を、該ガス化工程により生じたガスが通過するようにさせて、該ガス中に含まれ
 るタールを分解し、かつ、該タールから水素を生じさせる工程と
 を包含することを特徴とする方法。

【請求項2】

前記触媒のNi含有量が10重量%超かつ30重量%未満であり、CaO含有量が10
 重量%超かつ30重量%未満であり、(Ni+CaO)の含有量が20重量%超かつ60
 重量%未満である請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記ガス化工程が、0.01~0.50の部分燃焼率、500~900の温度範囲で
 行われる、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

前記ガス化工程が700~800の温度範囲で行われる請求項3に記載の方法。

【請求項5】

前記炭化水素を含む材料は、木質系バイオマス、プラスチック、RPF、RDFおよび一般廃棄物からなる群から選択される、請求項1～4のいずれか1つに記載の方法。

【請求項6】

炭化水素を含む材料を貯蔵するための原料貯槽と、該材料を切り出すための原料切り出し装置と、ケイ砂が充填層材として充填され該材料を水素含有ガスにガス化するガス化炉と、切り出された材料を該ガス化炉に供給する供給装置と、ガス化炉において生成した水素含有ガス中のタール分を分解しかつ水素を生じさせる、触媒全重量当たり、5重量%超かつ50重量%未満のNiおよび5重量%超かつ50重量%未満のCaOを含む、ガス中タールの分解及び水素回収用触媒を充填したタール分解及び水素回収触媒充填塔と、該ガス化炉および該タール分解及び水素回収触媒充填塔のそれぞれに酸素および水蒸気の混合ガスを提供するガス混合器とを備えたことを特徴とする水素含有ガス製造装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化水素を含む材料、例えば、木質系バイオマス、廃プラスチック、RPF、RDF、都市ゴミ等の廃棄物から燃料電池等に使用され得る水素含有ガスを製造する方法および水素含有ガス製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

水素は燃焼しても二酸化炭素を排出することがなく、二酸化炭素排出量の削減に寄与し得る燃料であるので、水素は、将来的に燃料電池等の発電用燃料、ガスエンジン発電機燃料等として利用することが期待されている。

20

【0003】

また、上記のように使用される水素は、これを含む合成ガスとして、炭化水素を原料として製造されることが知られているが、最近では、エネルギー利用の効率化のため、水素製造用の材料として、木質系バイオマス、廃プラスチック、RPF (Refuse Paper & Plastic Fuel)、RDF (Refuse Derived Fuel)、都市ゴミ等の廃棄物を用いることが注目されている。

【0004】

従来型のバイオマスおよび廃棄物を原料とする水素製造について、図2に示す流動層ガス化炉の概要図に基づいて説明する。

30

【0005】

バイオマス等の原料は、ホッパー(101)に投入される。次いで、ホッパー(101)内の原料は、ホッパー(101)下部に設けられたテーブルフィーダー(102)により所定量ずつに切り出されて、図示を省略するスクリュフィーダーにより、流動層ガス化炉(103)の下部に投入される。流動層ガス化炉(103)は、その底部に散気盤(104)が設置されており、下部にケイ砂等の流動媒体が充填されている。ガス混合器(106a)でO₂ポンペ(105)から導入される酸素にボイラー(107)で発生させた水蒸気を混合して、原料に対する部分燃焼率が0.2～0.4となるように酸素濃度を調整した(O₂+水蒸気)混合ガスを流動層ガス化炉(103)に供給する(図中(a))

40

【0006】

続いて、上記部分燃焼により発生したガス化ガスを、流動層ガス化炉(103)の上部からガス改質炉(110)に供給する。また、上記と同様に、ガス混合器(106b)では、投入原料に対して部分燃焼率が0.2～0.4となるように酸素量を調整した(O₂+水蒸気)混合ガスを調製し、ガス改質炉(110)に供給する(図中(b))で示す。ガス改質炉(110)では、ガス化ガス中に含まれるタール分を部分燃焼熱およびガス改

50

質炉(110)の周囲に設けられたヒータ(111)により1000 で部分燃焼させることにより分解する。

【0007】

ガス改質炉(110)を出たガス化ガスは、ガス冷却器(112)により冷却された後、ガス洗浄塔(113)に通されて洗浄された後、誘引送風機(IDF)(114)を通過させた後、回収される。

【0008】

しかし、ガス化ガス中のタール分を部分燃焼させることにより分解除去する従来の方法では、必然的に、ガス化工程で生成した水素の一部を燃焼させることになるので、回収ガス中の水素濃度が低くなるという問題がある。タール分は、一般的に、ガス化に必要な温度より高温である1000 以上の温度域で数秒の滞留時間がないと分解しないといわれているため、部分燃焼効率を上げるためには、このような高温が必要であり、水素濃度低下の問題は避けることができない。

10

【0009】

炭化水素を含む材料から水素含有ガスを製造する際に発生するタールを分解する方法として触媒反応を利用することが考えられる。

【0010】

例えば、特許文献1には、タール分を分解する作用を有する触媒として、Na、K、Mg、Ca、Ba、Zn、Ni、Pb、Ti、Cu、Fe、Al、Pt、V、W、Mo、Rh、Cr、Mn、Zr、Pd、Ag、Au、Ir、Sr、Sb、Si、Co、Sn、Te、Bi、Li、In、Re、Ruおよび希土類元素、またはそれらの酸化物、ケイ酸塩または炭酸塩等から選ばれる1種または2種以上を主成分として含有しているものが挙げられている。

20

【0011】

しかし、上記に挙げられた触媒は、タールトラブルを回避するためにガス化で発生したタールを分解するためにのみ用いられており、生じたタールは全量燃焼しており、タール分から水素を回収する旨の開示はない。

【特許文献1】特開2001-81478号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0012】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、タール分解のみならずタールから水素を回収することができ、結果として、水素濃度を向上させることができる水素ガス製造方法および水素ガス製造装置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】

【0013】

本発明は、従来から水素改質触媒として使用されているNi系触媒と、タール分解触媒として使用されているCaO触媒を、特定の比率に組み合わせることで、タールを分解することができ、かつ、タールから水素を回収することができるという、従来知られていない効果を見出し、この知見に基づいて本願発明を完成した。

40

【0014】

すなわち、本発明の炭化水素を含む材料から水素含有ガスを製造する方法は、水蒸気と酸素の共存下に該炭化水素を含む材料から水素を含むガスを生じさせるガス化工程と、触媒全重量当たり、5重量%超かつ50重量%未満のNiおよび5重量%超かつ50重量%未満のCaOを含む、タール分解及び水素回収用触媒層中を、該ガス化工程により生じたガスが通過するようにさせて、該ガス中に含まれるタールを分解し、かつ、該タールから水素を生じさせる工程とを包含することを特徴とするものである。

【0015】

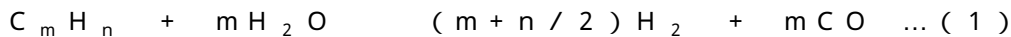
本発明のような触媒活性成分の特定比率の組み合わせによる考えられる相互作用について説明する。

50

【0016】

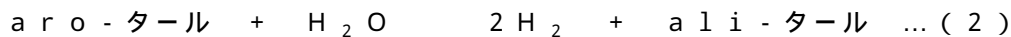
炭化水素の熱分解により発生するタールは、大略して、直鎖状タール（以下、「a l i - タール」と称する）と縮合環状タール（以下、「a r o - タール」と称する）に分類される。このうち、a l i - タールは、下記式（1）に示されるように、炭化水素の熱分解によって同じく生じるガス（炭素数1～3）と共に、N i 系触媒の作用による通常のスチーム・リフォーミング反応により、一酸化炭素と水素に変換される。

【0017】



他方、a r o - タールは、下記式（2）に示されるように、C a O 触媒の作用により、水素とa l i - タールに変換される。そして、この反応で生じたa l i - タールは、式（1）により、一酸化炭素と水素に変換される。

【0018】



本発明では、上記式（1）および（2）の相互作用により、炭化水素の分解により生じたタールが、都合よく水素ガスに変換され、結果として、水素ガス濃度を高くすることが可能である。

【0019】

上記本発明の方法において、前記ガス化工程が、0.01～0.50の部分燃焼率、500～900の温度範囲で行われることが好ましい。

【0020】

ここで、部分燃焼率は、下記式で与えられる値である。

【0021】

部分燃焼率 = (供給された酸素量) / (原料の完全燃焼に必要な酸素量)

部分燃焼率が0.01に満たないと、熱分解温度が500を達成することができず熱分解を達成できないおそれがあり、0.50を超えると、流動床温度が900を超えるおそれがあり、砂が固着するシンタリング現象等が起こり、運転が継続できないおそれがある。さらに、前記ガス化工程は、700～800の温度範囲で行われることがより好ましい。

【0022】

上記本発明の方法において、前記触媒活性成分を担持する担体としては、当分野に公知のあらゆるもの、例えば、A l ₂ O ₃、S i O ₂等が用いられてよいが、中でもA l ₂ O ₃を用いることにより良好な結果が得られる。

【0023】

上記本発明の方法において、前記炭化水素を含む材料としては、炭化水素を含むものであれば、いかなるものを用いてもよいが、エネルギーの効率的利用を促進する観点から、木質系バイオマス、プラスチック、R P F、R D Fおよび一般廃棄物からなる群から選択されるものを用いることが好ましい。

【0024】

また、本発明の水素含有ガス製造装置は、炭化水素を含む材料を貯蔵するための原料貯槽と、該材料を切り出すための原料切り出し装置と、ケイ砂が充填層材として充填され該材料を水素含有ガスにガス化するガス化炉と、切り出された材料を該ガス化炉に供給する供給装置と、ガス化炉において生成した水素含有ガス中のタール分を分解しかつ水素を生じさせる、触媒全重量当たり、5重量%超かつ50重量%未満のN iおよび5重量%超かつ50重量%未満のC a oを含む、タール分解及び水素回収用触媒を充填したタール分解及び水素回収触媒充填塔と、該ガス化炉および該タール分解及び水素回収触媒充填塔のそれぞれに酸素および水蒸気の混合ガスを提供するガス混合器とを備えたことを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0025】

本発明は、水蒸気と酸素の共存下に該炭化水素を含む材料から水素を含むガスを生じさ

10

20

30

40

50

せるガス化工程からのガスが、NiおよびCaOの双方を所定の割合で含む触媒を通過するようにさせ、NiおよびCaOのそれぞれをタール分に対して作用させ、両触媒活性成分の相互作用により、ガス中に含まれるタールを分解し、かつ、該タールから水素を生じさせるので、タール分解性および水素回収を、それぞれの触媒を単独で用いる場合よりも格段に向上させることができ、燃料電池に好適に適用することができるガスを供給することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、本発明のバイオマスおよび廃棄物を原料として用いる水素製造装置について、図1に示す流動層ガス化炉の概要図に基づいて説明する。

10

【0027】

バイオマス等の原料は、ホッパー(1)に投入される。次いで、ホッパー(1)内の原料は、ホッパー(1)下部に設けられたテーブルフィーダー(2)により所定量ずつ切り出されて、図示を省略するスクリューフフィーダーにより、流動層ガス化炉(3)の下部に投入される。流動層ガス化炉(3)は、例えば、内径150mm、高さ2000mmの円筒構造のものが用いられる。流動層ガス化炉(3)は、その底部に散気盤(4)が設置されており、下部にケイ砂(例えばJIS4号ケイ砂)等の流動媒体が充填されている(例えば4kg)。ガス混合器(6a)でO₂ポンペ(5)から導入される酸素にボイラー(7)で発生させた水蒸気を混合して、原料に対する部分燃焼率が0.2~0.4となるように酸素濃度を調整した(O₂+水蒸気)混合ガスを流動層ガス化炉(3)に供給する(図中(a)で示す)。流動層ガス化炉(3)内に投入された上記原料は、混合ガスにより部分燃焼し、この部分燃焼による燃焼熱および流動層ガス化炉(3)の外周囲に設けられたヒータ(9)による加熱により、600~750で水素を含有するガス化ガスが生じさせられる。

20

【0028】

続いて、上記部分燃焼により発生したガス化ガスを、流動層ガス化炉(3)の上部から触媒充填層(10)に供給する。

【0029】

触媒充填層(10)には、Ni触媒およびCaO触媒が充填されており、各含有量は、Ni触媒については、触媒全重量当たり、5重量%超かつ50重量%未満であり、CaO触媒については、5重量%超かつ50重量%未満である。触媒充填層(10)内を通過するガス化ガスの空間速度は、500~10000h⁻¹であり、その際の温度は、ヒータ(11)により500~800にされる。

30

【0030】

触媒充填層(10)を出たガス化ガスは、ガス冷却器(12)により冷却された後、図示を省略するサイクロンからガス洗浄塔(13)に通されて洗浄された後、誘引送風機(IDF)(14)を通過させた後、回収される。

【0031】

(実施例)

次に、本発明の水素ガス製造方法について実施例により具体的に説明する。

40

【0032】

水素ガス製造装置として、図1に示す構成のものを用い、触媒充填層の触媒として、25重量%のNiおよび25重量%のCaOが担持され、他の成分を含まないAl₂O₃担持触媒を用いた。

【0033】

炭化水素を含む材料としては、スギ、ヒノキのオガクズからなるペレット(以下、WB P: Wood Biomass Pellet)、RPFを用いた。これらの物性を下記表1に示す。

【0034】

【表 1】

分析項目		WBP	RPF	分析方法
工業分析	水分 (重量%)	4.2	5.5	JIS M8812
	揮発分 (重量%)	80.8	82.4	
	固定炭素分 (重量%)	14.6	5.0	
	灰分 (重量%)	0.4	7.1	
元素分析	C (重量%)	50.3	50.1	JIS M 8813
	H (重量%)	6.07	7.24	
	N (重量%)	0.09	0.54	
	O (計算) (重量%)	43.12	29.44	
	Cl (重量%)	0.02	0.05	
	S (重量%)	0.01	0.07	
発熱量分析	(kcal/kg)	4.658	5.131	JIS M 8814
燃焼計算	理論酸素量 (Nm ³ /kg)	0.93	1.06	

* 工業分析、発熱量分析および燃焼計算は供試ベースであり、元素分析はdryベースとした。

【0035】

下記表 2 に示す設定条件として、上記材料から水素含有ガスを製造した。

【0036】

【表 2】

	WBP	RPF
原料供給量 (kg/h)	15.0	12.7
投入熱量 (MJ/h)	272	272
ガス化温度 (°C)	550~750	550~750
部分燃焼率	0.2~0.35	0.3~0.37
[H ₂ O] / [C] 比	1.5	2.0
触媒層温度 (°C)	600	600

【0037】

WBPを原料とした場合の結果を下記表 3 に示す。なお、表 3 には、参考のため、図 2 に示す従来の水素製造方法により得られた結果および触媒処理を行わなかった場合の結果を併せて示している。

【0038】

【表 3】

	実施例	従来法	触媒なし
タール濃度 (g/Nm^3)	0.1	0.1	50
水素濃度 (容積%)	69	33	30

【0039】

10

実施例と従来法および触媒処理を行わなかった場合とを比較すると、実施例1ではタール分を $0.1 g/Nm^3$ の濃度まで分解することができ、かつ、69容積%の高濃度の水素濃度を得ることができた。従来法では、実施例と同程度にタールを分解することができるが、タール分解処理時の部分燃焼に起因して水素濃度が実施例により得られたような高濃度の水素濃度を得ることができなかつた。また、実施例と触媒処理を行わなかった場合とを比較すると、触媒処理を行わなかった場合に残存するタール分が多いのは当然であるとして、得られた水素濃度が実施例と触媒処理を行わなかった場合とで格段の差があるのは、実施例では、タール分を分解するのみならず、タールから水素を回収することができることを示すものである。

【0040】

20

続いて、CaOの含有量およびNiの含有量をそれぞれ変化させた場合における効果について検討した。使用した触媒の各成分の含有量および各触媒を用いた場合のそれぞれの結果を下記表4に併せて示す。

【0041】

【表 4】

	実施例	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
Ni含有量 (重量%)	25	50	0	45	5
CaO含有量 (重量%)	25	0	50	5	45
タール濃度 (g/Nm^3)	0.1	2	2	1	1
水素濃度 (容積%)	69	55	35	57	57

30

【0042】

40

表4に示されるように、CaOを含まない比較例1およびNiを含まない比較例2のいずれの場合も、実施例と比較して、タール分解および水素濃度が不良であることが分かる。また、CaO含有量が少ない比較例3およびNi含有量が少ない比較例4では、比較例1および2よりは、良好な結果が得られているが、特にタール分解性において実施例1により得られた結果には及ばないことが分かる。これにより、CaO含有量およびNi含有量が適切でない場合には、望ましい結果が得られないことが分かった。

【0043】

次に、実施例2として、表1に示す組成値を有するRPFについて水素ガスを製造する方法を実施した。その結果、タール濃度： $0.1 g/Nm^3$ 、水素濃度：68容積%が得られ、WBPと同様に良好な結果が得られた。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 4 4 】

【 図 1 】 本発明の水素含有ガス製造装置を示す構成図である。

【 図 2 】 従来の水素含有ガス製造装置を示す構成図である。

【 符号の説明 】

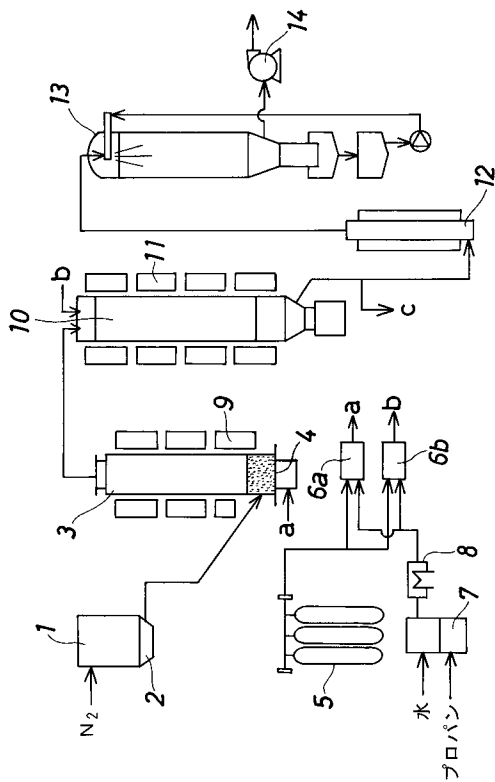
【 0 0 4 5 】

- 1 ホッパー
- 2 テーブルフィーダー
- 3 流動層ガス化炉
- 4 散気盤
- 5 O₂ ポンペ
- 6 ガス混合器
- 7 ボイラー
- 8 ヒータ
- 9 ヒータ
- 10 触媒充填層
- 11 ヒータ
- 12 ガス冷却器
- 13 ガス洗浄塔
- 14 誘引送風機

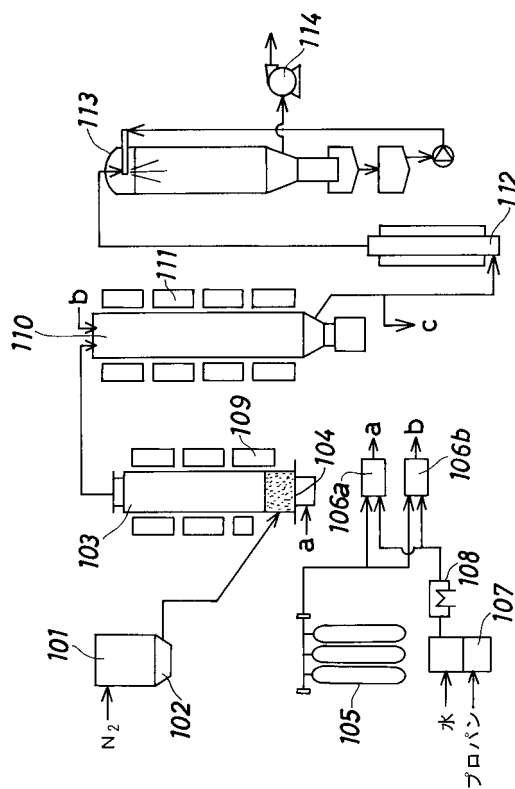
10

20

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 23/78 (2006.01) C 0 1 B 3/02 Z
 C 0 1 B 3/38
 B 0 1 J 23/78 M

(73)特許権者 506220184

倉持 秀敏

茨城県つくば市松代5-528-102

(73)特許権者 505266145

酒井 伸一

兵庫県神戸市東灘区渦森台4-2-11

(74)代理人 100079038

弁理士 渡邊 彰

(74)代理人 100060874

弁理士 岸本 瑛之助

(74)代理人 100069338

弁理士 清末 康子

(72)発明者 川本 克也

神奈川県横浜市金沢区能見台6-15-6

(72)発明者 呉 畏

茨城県つくば市並木4-1-1 419-102号

(72)発明者 倉持 秀敏

茨城県つくば市松代5-528-102

(72)発明者 酒井 伸一

兵庫県神戸市東灘区渦森台4-2-11

(72)発明者 福島 龍太郎

大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内

(72)発明者 田中 新吾

大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 特開2006-068723(JP,A)

特開2003-246990(JP,A)

特開2003-238973(JP,A)

特開2006-075693(JP,A)

特公昭56-024576(JP,B1)

特開2000-240922(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 1 0 J 3 / 0 0

B 0 1 J 2 3 / 7 8

B 0 9 B 3 / 0 0

C 0 1 B 3 / 0 2

C 0 1 B 3 / 3 8

C 1 0 J 3 / 5 4