

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-257351

(P2006-257351A)

(43) 公開日 平成18年9月28日(2006.9.28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C10K 1/22 (2006.01)	C10K 1/22 ZAB	4D004
B01J 23/44 (2006.01)	B01J 23/44 M	4G140
B09B 3/00 (2006.01)	B09B 3/00 3O2E	4G169
C01B 3/02 (2006.01)	C01B 3/02 Z	4H060
C10J 3/00 (2006.01)	C10J 3/00 F	5H027
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2005-79571 (P2005-79571)
 (22) 出願日 平成17年3月18日 (2005.3.18)

(71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (71) 出願人 000000099
 石川島播磨重工業株式会社
 東京都江東区豊洲三丁目1番1号
 (74) 代理人 100090022
 弁理士 長門 侃二
 (72) 発明者 横山 友宏
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 (72) 発明者 木村 勝利
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

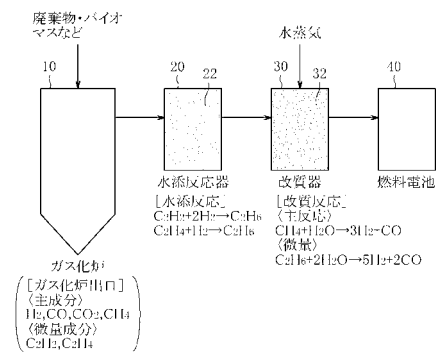
(54) 【発明の名称】 ガス化ガス後処理用触媒反応器及び該触媒反応器を用いたシステム並びにガス化ガス後処理方法

(57) 【要約】

【課題】 簡単な構成にしてエネルギー効率を殆ど低下させることなく且つ低コストでガス化ガス中の不飽和炭化水素を除去可能なガス化ガス後処理用触媒反応器及び該触媒反応器を用いたシステム並びにガス化ガス後処理方法を提供する。

【解決手段】 ガス化ガス後処理用触媒反応器(20)にはバイオマスや廃棄物のガス化炉により生成されるガス化ガス中の不飽和炭化水素の水添反応に対して活性化成分を有する水添触媒(22)を充填するようにした。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ガス化ガス中の不飽和炭化水素の水添反応に対して活性な成分を有する水添触媒を備えたことを特徴とするガス化ガス後処理用触媒反応器。

【請求項 2】

前記水添触媒が、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、銅、マンガン、クロム及びバナジウムのうちの少なくとも一つを前記活性な成分として有し、アルミナ、シリカ、チタニア、セリア及びジルコニアのいずれかの担体に担持されてなることを特徴とする、請求項 1 記載のガス化ガス後処理用触媒反応器。

【請求項 3】

さらに、前記水添触媒の温度を所定の温度範囲に調節する温度調節手段を備えることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載のガス化ガス後処理用触媒反応器。

【請求項 4】

バイオマスや廃棄物からガス化ガスを生成するガス化炉と、
前記ガス化炉で生成されたガス化ガスの流路に設けられた請求項 1 乃至 3 のいずれか記載のガス化ガス後処理用触媒反応器と、
を備えたことを特徴とするガス化システム。

【請求項 5】

ガス化ガスの流路に設けられた請求項 1 乃至 3 のいずれか記載のガス化ガス後処理用触媒反応器と、

前記ガス化ガスの流路に前記ガス化ガス後処理用触媒反応器の下流に位置して設けられ、
ガス化ガスの改質を行う改質触媒装置と、

該ガス化ガス後処理用触媒反応器により後処理され且つ前記改質触媒装置により改質されたガス化ガスを用いて発電を行う燃料電池と、
を備えたことを特徴とする燃料電池発電システム。

【請求項 6】

ガス化ガスの流路に設けられた請求項 1 乃至 3 のいずれか記載のガス化ガス後処理用触媒反応器と、

前記ガス化ガスの流路に前記ガス化ガス後処理用触媒反応器の下流に位置して設けられ、
ガス化ガスの改質を行う改質触媒装置と、

該ガス化ガス後処理用触媒反応器により後処理され且つ前記改質触媒装置により改質されたガス化ガスを液体燃料に変換する化学変換器と、
を備えたことを特徴とする化学変換システム。

【請求項 7】

バイオマスや廃棄物から生成されるガス化ガス中の不飽和炭化水素を該不飽和炭化水素の水添反応に対して活性な成分を有する水添触媒により除去することを特徴とするガス化ガス後処理方法。

【請求項 8】

前記水添触媒が、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、銅、マンガン、クロム及びバナジウムのうちの少なくとも一つを前記活性な成分として有し、アルミナ、シリカ、チタニア、セリア及びジルコニアのいずれかの担体に担持されてなることを特徴とする、請求項 7 記載のガス化ガス後処理方法。

【請求項 9】

さらに、前記水添触媒の温度を所定の温度範囲に調節することを特徴とする、請求項 7 または 8 記載のガス化ガス後処理方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、バイオマスや廃棄物から生成したガス化ガスの後処理を行うガス化ガス後処理用触媒反応器及び該触媒反応器を用いたシステム並びにガス化ガス後処理方法に関する

10

20

30

40

50

。

【背景技術】

【0002】

近年、バイオマスや廃棄物を熱分解や部分酸化法によりガス化し、ガスエンジン、ガスタービン及び燃料電池向けの発電燃料として使用する試みが行われている。未利用のバイオマスや廃棄物を燃料として用いた燃料電池発電システムは、高い発電効率を期待でき、エネルギー資源や環境保全の立場からも、ますますその重要性が増している。特に、燃料電池を用いた発電システムは、窒素酸化物等の有害物質の排出量が少なく、中小型の分散電源から大型の発電システムまで、効率良く発電を行うことが可能であり、今度の普及が期待されている。

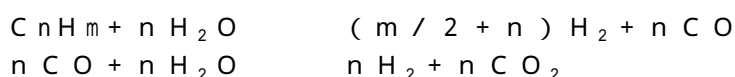
10

【0003】

上記発電以外には、ガス化により生成した水素、一酸化炭素、二酸化炭素を、触媒を用いて化学的に変換し、メタノール、ジメチルエーテル、LPG、GTL燃料等の液体燃料として利用する方法が検討されている。

バイオマスや廃棄物等のガス化反応は、水蒸気を用いたガス化の場合、一般には以下のように表わすことができる。

【0004】

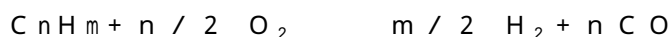


即ち、水蒸気を用いたガス化の場合には、バイオマス成分(C_nH_m)と水蒸気との反応により水素及び一酸化炭素が生成される。また、水蒸気の存在により、一部の一酸化炭素はシフト反応により二酸化炭素に変換される。

20

【0005】

また、部分酸化反応によるガス化反応では、バイオマス成分(C_nH_m)と酸素との反応により水素及び一酸化炭素が生成される。



但し、ガス化反応は複雑で、ガス化の方式、温度、圧力等のガス化条件により様々な成分がガス化ガス中に含まれ、それらの成分濃度も様々である。例えば、バイオマスをガス化した場合には、主成分として、水素、一酸化炭素、二酸化炭素の他に、メタン、エタン、プロパン等のパラフィン系炭化水素や、ガス化の方式によっては分子量の大きいタール分等が生成される場合もある。また、微量成分として、アセチレン(C₂H₂)やオレフィン系炭化水素であるエチレン(C₂H₄)等の不飽和炭化水素や芳香族炭化水素であるベンゼン(C₆H₆)等が含まれる。

30

【0006】

このように、バイオマスや廃棄物のガス化では、ガス化ガス中の主成分、微量成分の濃度は、ガス化の方式や条件により異なり、ガス化ガスを使用する目的に合わせて最適なガス化方法を選定する必要がある。また、ガス化ガスを使用する目的に合わせて、ガス化ガスの洗浄や特定成分の除去を行う必要もある。

例えば、ガス化ガスを燃料電池の燃料として用いる場合には、ガス化ガス中に存在するメタン等の炭化水素を改質触媒を用いて改質する必要がある。また、ガス化ガスの熱量を調整するために、ガス化ガスを都市ガス、天然ガス等の燃料と混合して使用する場合には、やはりガス化ガスを改質触媒を用いて処理する必要がある。

40

【0007】

メタン等の炭化水素の水蒸気改質のためには、通常、ニッケルを活性金属の主成分とした触媒が使用される。しかしながら、この際、ガス化ガス中に不飽和炭化水素が存在していると、たとえ不飽和炭化水素が微量であったとしても、水蒸気改質触媒上で炭素析出が進行し、析出した炭素が触媒層内のガス流路を塞ぎ、改質器の圧損上昇や閉塞を招くおそれがある。また、炭素析出はペレット状に形成された触媒ペレットの内部でも進行することから、触媒ペレットを崩壊させ、粉化させ、触媒層の圧損上昇や閉塞を加速させるおそれもある。このように触媒層の圧損上昇や閉塞が生起されると、例えばガス化ガスを燃料

50

電池発電システムに用いる場合、短期間のうちに燃料電池発電システムの発電効率が低下するおそれがあり好ましいことではない。

【0008】

さらに、ガス化ガスを燃料電池発電システムに用いる場合には、ガス化ガスを改質器を通さずに直接燃料電池の燃料として供給した場合も同様の問題が生じ得る。即ち、熔融炭酸塩形燃料電池（MFC： Molten Carbonate Fuel Cells）や固体酸化物形燃料電池（SOFC： Solid Oxides Fuel Cells）では、燃料電極としてニッケル系の電極触媒が使用されているが、不飽和炭化水素成分が燃料電極室に供給された場合、電極触媒上で炭素析出や電極そのものの粉化が起こり、上記同様に圧損上昇やガス流路の閉塞が懸念される。

10

【0009】

また、ガス化ガスからメタノール、ジメチルエーテル、LPG、GTL燃料等の液体燃料を合成する場合には、ガス化ガス中の炭化水素成分やガス化ガスに混合された炭化水素成分を一旦改質器で改質し、水素、一酸化炭素を主成分としたガス化ガスに変換する必要があるが、この場合においても、上記同様、微量の不飽和炭化水素成分による改質触媒上での炭素析出や触媒ペレットの崩壊が懸念される。

【0010】

このようなことから、例えば部分酸化法によるガス化を行った場合において、酸素、若しくは空気の吹き込み量を増やすことにより不飽和炭化水素成分の濃度を低下させることが考えられる。しかしながら、このように酸素、若しくは空気の吹き込み量を増やした場合には、可燃性ガスである水素、一酸化炭素、メタン等の濃度も同時に減少してしまい、燃料として使用できるカロリーが低下するという問題がある。このことはエネルギー効率が極めて重要な燃料電池発電システムにおいては望ましいことではない。

20

【0011】

そこで、廃棄物の熱分解ガス化ガスを燃料電池向けの燃料として使用する方法として、例えばガス化ガスから水素を分離して使用する方法が提案されている（特許文献1参照）。この方法を用いれば、原理的には不飽和炭化水素等の不純物を含まない水素のみを取り出して燃料として使用することが可能である。

また、ガス化ガス中のタール分の除去を目的としたものとして、ガス化ガスを冷却・洗浄してタール分を除去する他に、タール分を含むガス化ガスを高温改質器に導入し、タール分を高温で分解除去する方法が提案されている（特許文献2、3、4参照）。この方法を用いれば、ガス化ガス中のタール分の除去を行う過程で微量の不飽和炭化水素成分をも分解除去することが可能と考えられる。

30

【特許文献1】特開2000-313892号公報

【特許文献2】特開2004-275901号公報

【特許文献3】特開2004-115688号公報

【特許文献4】特開2004-75852号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、上記特許文献1に開示される方法は、ガス化ガスからの水素分離に掛かるエネルギー消費が大きく、コストも嵩み実用的なものとは言い難い。

また、上記特許文献2、3、4に開示される方法の場合には、ガス化ガスを高温改質器に導入しなければならず、微量の不飽和炭化水素分の除去をエネルギー効率を下げずに行うことができないという欠点があり、やはり実用的なものとは言い難い。

40

【0013】

これより、例えばガス化ガスを燃料電池の燃料として使用する場合においても、これまでも種々の燃料電池発電システムが開発されているところ、現時点ではエネルギー効率、コストの面で実用的なシステムを提供するには至っていない。

本発明はこのような問題点を解決するためになされたもので、その目的とするところは

50

、簡単な構成にしてエネルギー効率を殆ど低下させることなく且つ低コストでガス化ガス中の不飽和炭化水素を除去可能なガス化ガス後処理用触媒反応器及び該触媒反応器を用いたシステム並びにガス化ガス後処理方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記した目的を達成するため、不飽和炭化水素を選択的に除去するための方策について鋭意検討を行った結果、触媒を用いた除去方法がエネルギー効率的、コスト的にみて最も適しており、特に不飽和炭化水素の水添反応（水素添加）に活性な成分を有する水添触媒を用いることで、ガス化ガス中にもともと含まれる水素を使用して、効率良く不飽和炭化水素の除去が可能であることを見出した。

10

【0015】

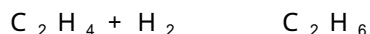
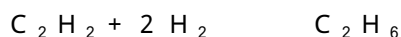
このような見知に基づき、請求項1のガス化ガス後処理用触媒反応器では、ガス化ガス中の不飽和炭化水素の水添反応に対して活性な成分を有する水添触媒を備えたことを特徴とする。

これより、水添触媒によって不飽和炭化水素の水添反応がガス化ガス中にもともと含まれる水素を使用して促進され、ガス化ガス中の不飽和炭化水素が良好に除去される。

【0016】

即ち、代表的な不飽和炭化水素成分はアセチレン（ C_2H_2 ）及びエチレン（ C_2H_4 ）であるが、アセチレン（ C_2H_2 ）及びエチレン（ C_2H_4 ）が以下の水添反応によりエタンにまで良好に転化される。

20



この際、当該触媒反応器は低温から良好に触媒作用を発揮するため、ガス化ガスの再加熱や反応器の加熱に要するエネルギーは最小限に抑えられる。

【0017】

また、常圧においても加圧下においても良好に不飽和炭化水素成分が除去されるので、ガス化ガスの昇圧に掛かるエネルギーは不要である。

さらに、空塔速度に拘わらず良好に不飽和炭化水素成分が除去されるので、反応器本体は小型で済み、省スペース化が図られる。

そして、このようにアセチレン及びエチレンがエタンに転化されると、エタンは飽和炭化水素であるため、ガス化ガスを例えばニッケルを主成分とする改質触媒や燃料電池の電極に給送しても、通常考えられる運転条件であれば改質触媒や燃料電池電極上で炭素析出や触媒及び電極の崩壊が進行することは殆どない。

30

【0018】

請求項2のガス化ガス後処理用触媒反応器では、請求項1において、前記水添触媒が、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、銅、マンガン、クロム及びバナジウムのうちの少なくとも一つを前記活性な成分として有し、アルミナ、シリカ、チタニア及びジルコニアのいずれかの担体に担持されてなることを特徴とする。

これより、特殊な成分（活性金属等）を必要としなくても、不飽和炭化水素以外の副反応である一酸化炭素や二酸化炭素のメタン化反応（メタネーション）の進行を抑制しつつ、触媒反応器が簡単に構成される。

40

【0019】

請求項3のガス化ガス後処理用触媒反応器では、請求項1または2において、さらに、前記水添触媒の温度を所定の温度範囲に調節する温度調節手段を備えることを特徴とする。

これより、水添触媒の温度を所定の温度範囲に調節することで、水添反応が効率よく促進される。

【0020】

例えば、水添触媒の温度が約400を越えると、上記メタン化反応（メタネーション）が副反応として進行する傾向にあるところ、水添触媒の温度をできるだけ約400未

50

満の所定の温度範囲（例えば、80～300）に調節することで当該副反応の進行が抑制される。

請求項4のガス化システムでは、バイオマスや廃棄物からガス化ガスを生成するガス化炉と、前記ガス化炉で生成されたガス化ガスの流路に設けられた請求項1乃至3のいずれか記載のガス化ガス後処理用触媒反応器とを備えたことを特徴とする。

【0021】

これより、バイオマスや廃棄物を利用したガス化ガス中の不飽和炭化水素が良好に除去され、効率のよいガス化システムが実現される。

請求項5の燃料電池発電システムでは、ガス化ガスの流路に設けられた請求項1乃至3のいずれか記載のガス化ガス後処理用触媒反応器と、前記ガス化ガスの流路に前記ガス化ガス後処理用触媒反応器の下流に位置して設けられ、ガス化ガスの改質を行う改質触媒装置と、該ガス化ガス後処理用触媒反応器により後処理され且つ前記改質触媒装置により改質されたガス化ガスを用いて発電を行う燃料電池とを備えたことを特徴とする。

10

【0022】

これより、改質触媒や燃料電池電極上での炭素析出や触媒及び電極の崩壊の進行が防止され、効率のよい燃料電池発電システムが実現される。

請求項6の化学変換システムでは、ガス化ガスの流路に設けられた請求項1乃至3のいずれか記載のガス化ガス後処理用触媒反応器と、前記ガス化ガスの流路に前記ガス化ガス後処理用触媒反応器の下流に位置して設けられ、ガス化ガスの改質を行う改質触媒装置と、該ガス化ガス後処理用触媒反応器により後処理され且つ前記改質触媒装置により改質されたガス化ガスを液体燃料に変換する化学変換器とを備えたことを特徴とする。

20

【0023】

これより、改質触媒での炭素析出や触媒の崩壊の進行が防止され、効率のよい化学変換システムが実現される。

請求項7のガス化ガス後処理方法では、バイオマスや廃棄物から生成されるガス化ガス中の不飽和炭化水素を該不飽和炭化水素の水添反応に対して活性化成分を有する水添触媒により除去することを特徴とする。

【0024】

これより、バイオマスや廃棄物を利用してガス化を行うと不飽和炭化水素が比較的多く含まれる傾向にあるが、ガス化ガスを不飽和炭化水素の水添反応に対して活性化成分を有する水添触媒に通すことで、ガス化ガス中の不飽和炭化水素が良好に除去され、ガス化ガスを例えばニッケルを主成分とする改質触媒や燃料電池の電極に給送しても、改質触媒や燃料電池電極上での炭素析出や触媒及び電極の崩壊の進行が防止される。

30

【0025】

請求項8のガス化ガス後処理方法では、請求項7において、前記水添触媒が、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、銅、マンガン、クロム及びバナジウムのうちの少なくとも一つを前記活性化成分として有し、アルミナ、シリカ、チタニア、セリア及びジルコニアのいずれかの担体に担持されてなることを特徴とする。

これより、水添触媒に特殊な成分（活性金属等）を必要としなくても、副反応であるメタン化反応（メタネーション）の進行を抑制しつつ、ガス化ガス中の不飽和炭化水素が良好に除去される。

40

【0026】

請求項9のガス化ガス後処理方法では、請求項7または8において、さらに、前記水添触媒の温度を所定の温度範囲に調節することを特徴とする。

これより、水添触媒の温度を所定の温度範囲に調節することで、水添反応が効率よく促進され、特に副反応であるメタン化反応（メタネーション）の進行が抑制される。

【発明の効果】

【0027】

請求項1のガス化ガス後処理用触媒反応器によれば、加熱や加圧等の追加のエネルギー投入を最小限に抑え、追加の水素を必要とせず且つ反応器本体の小型化を図りながら、ガ

50

ス化ガス中の不飽和炭化水素を簡単な構成にして高効率且つ低コストで除去でき、ガス化ガスを例えばニッケルを主成分とする改質触媒や燃料電池の電極に給送しても、改質触媒や燃料電池電極上における炭素析出や触媒及び電極の崩壊を防ぎ、改質触媒や燃料電池の性能低下を効率よく防止することができる。

【0028】

請求項2のガス化ガス後処理用触媒反応器によれば、特殊な成分（活性金属等）を必要とせず、副反応であるメタン化反応（メタネーション）の進行を抑制しつつ、触媒反応器を簡単に構成することができる。

請求項3のガス化ガス後処理用触媒反応器によれば、水添触媒の温度を所定の温度範囲に調節することで、水添反応を効率よく促進でき、特に副反応であるメタン化反応（メタネーション）の進行を抑制することができる。

10

【0029】

請求項4のガス化システムによれば、バイオマスや廃棄物を有効利用を図りながら、ガス化ガス中の不飽和炭化水素を簡単な構成にして高効率且つ低コストで除去でき、効率のよいガス化システムを実現することができる。

請求項5の燃料電池発電システムによれば、ガス化ガス中の不飽和炭化水素を簡単な構成にして高効率且つ低コストで除去し、改質触媒や燃料電池電極上における炭素析出や触媒及び電極の崩壊を防いで改質触媒や燃料電池の性能低下を効率よく防止することができる。発電効率の高い燃料電池発電システムを実現することができる。

【0030】

20

請求項6の化学変換システムによれば、ガス化ガス中の不飽和炭化水素を簡単な構成にして高効率且つ低コストで除去し、改質触媒における炭素析出や触媒の崩壊を効率よく防止することができる。変換効率の高い化学変換システムを実現することができる。

請求項7のガス化ガスの後処理方法によれば、バイオマスや廃棄物の有効利用を図りながら、ガス化ガス中の不飽和炭化水素を簡単な構成にして高効率且つ低コストで除去できる。

【0031】

請求項8のガス化ガスの後処理方法によれば、水添触媒に特殊な成分（活性金属等）を必要としなくても、副反応であるメタン化反応（メタネーション）の進行を抑制しつつ、ガス化ガス中の不飽和炭化水素を高効率且つ低コストで除去できる。

30

請求項9のガス化ガスの後処理方法によれば、水添触媒の温度を所定の温度範囲に調節することで、水添反応を効率よく促進でき、特に副反応であるメタン化反応（メタネーション）の進行を抑制することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

以下、本発明に係るガス化ガス後処理用触媒反応器及び該触媒反応器を用いたシステム並びにガス化ガス後処理方法の実施形態を添付図面に基づいて説明する。

図1には、本発明に係るガス化ガス後処理用触媒反応器を用いたシステムの一例として当該触媒反応器を備えたガス化システムを含む燃料電池発電システムが概略的に示されており、以下当該燃料電池発電システムの構成について説明する。

40

【0033】

燃料電池発電システムは、主としてガス化炉10、改質器30及び燃料電池40から構成されている。

ガス化炉10は、バイオマスや廃棄物等の固体燃料を熱分解によりガス化してガス化ガスを生成する装置である。ガス化炉10は種々のものが知られており、ここでは詳細については説明を省略する。

【0034】

ガス化炉10で生成されるガス化ガスには水素（ H_2 ）、一酸化炭素（ CO ）、二酸化炭素（ CO_2 ）、メタン（ CH_4 ）等を主成分として含んでおり、当該ガス化ガスは改質器30に給送される。

50

改質器 30 は、内部に改質触媒 32 を有し、水蒸気 (H₂O) を供給することにより、ガス化炉 10 で生成されたメタン (CH₄) を以下の改質反応によって水素 (H₂) 及び一酸化炭素 (CO) に転化させる触媒装置である。

【0035】



これにより、ガス化ガス中のメタンが利用価値の高い水素及び一酸化炭素に良好に転化される。

改質触媒 32 としては、ここではニッケル (Ni) を活性金属の主成分としたペレット触媒が一般的に採用されるが、ハニカム構造の担体に触媒を担持した構造のものであってよい。

10

【0036】

そして、改質器 30 を通過したガス化ガスは、燃料電池 40 の燃料電極室の電極触媒に給送され、ガス化ガス中の水素 (H₂) や一酸化炭素 (CO) が燃料電池の燃料として使用されて発電が行われる。

燃料電池 40 としては、燃料電極としてニッケル (Ni) 系の電極触媒を使用した熔融炭酸塩形燃料電池 (上記 MCF C) や固体酸化物形燃料電池 (上記 SOFC) が一般に使用される。なお、これらの燃料電池については公知であり、詳細についてはここでは説明を省略する。

【0037】

ところで、ガス化炉 10 でバイオマスや廃棄物等の固体燃料から生成されるガス化ガスには、微量成分としてアセチレン (C₂H₂) 及びエチレン (C₂H₄) をも含んでいる。しかしながら、これらアセチレンやエチレン等の不飽和炭化水素は、上述したように、ニッケル (Ni) を活性金属の主成分とした触媒上や触媒内部で炭素析出を生じさせ、析出した炭素が触媒層内のガス流路を塞いだり、或いは触媒ペレットを崩壊させて粉化させたりして改質器 30 の圧損上昇や閉塞を招くおそれがある。同様に、燃料電池 40 のニッケル (Ni) 系の電極触媒上や電極内部で炭素析出を生じさせ、やはり析出した炭素や電極の粉化により圧損上昇やガス流路の閉塞を招くおそれがある。

20

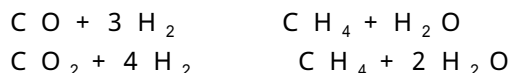
【0038】

このようなことから、ガス化ガスの流路には、これらアセチレンやエチレン等の不飽和炭化水素を除去すべく、即ち不飽和炭化水素を水添反応 (水素添加) により飽和炭化水素とすべく、ガス化炉 10 と改質器 30 との間に位置して本発明に係る水添反応器 (ガス化ガス後処理用触媒反応器) 20 が介装されている。

30

水添反応器 20 は、その内部に水添触媒 22、即ち不飽和炭化水素の水添反応に活性な活性金属を有する触媒が充填されて構成されている。水添触媒 22 としては、目的とする不飽和炭化水素の水添反応を選択的に進行可能である一方、当該水添反応以外の副反応、例えば以下のような一酸化炭素 (CO) や二酸化炭素 (CO₂) のメタン化反応 (メタネーション) を生じさせないような触媒が適用される。

【0039】



40

このように副反応を生じさせない触媒を採用するのは、当該副反応が発熱反応であり、生じされると触媒層の全体或いは一部の温度が著しく上昇して炭化水素成分の熱分解が起こり、抑制したいはずの炭素析出等が却って誘発されてしまうおそれがあるからである。

【0040】

このような触媒としては、パラジウム (Pd)、白金 (Pt) 等を活性金属として有し、アルミナ、チタニア、セリア、ジルコニア等の担体に担持されたものが好適である。

しかしながら、これらに限定されるものではなく、水添触媒 22 は、パラジウム (Pd)、白金 (Pt)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、銅 (Cu)、マンガン (Mn)、クロム (Cr) 及びバナジウム (V) のうちの少なくとも一つを活性金属として有し、アルミナ、シリカ、チタニア、セリア及びジルコニアのいずれかの担体に担持されたもの

50

であればよい。

【0041】

なお、水添触媒22についてもペレット触媒が一般的に採用されるが、タブレット状のもの、或いはハニカム構造の担体に触媒を担持した構造のものであってもよい。

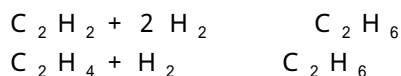
また、水添反応器20には、水添触媒22の温度を調節する温度調節装置（温度調節手段、サーモスタット付電気ヒータ等）が設けられている。これにより、水添触媒22の温度が所定の温度範囲に調節され、水添触媒22が水添反応を円滑に進行可能な状態に保持される。ここに、所定の温度範囲は、炭化水素成分の熱分解による炭素析出を抑制できる温度範囲であればよく、例えば室温から600であればよいが、安定した水添反応を確保すること及び副反応である上記メタン化反応（メタネーション）が約400以上で生じられることを考慮すると、好ましくは80～300の範囲であるのがよい。

【0042】

なお、水添反応器20をガス化炉20に近づけるようにすれば水添触媒22の温度を良好に昇温させることができ効果的である。

これにより、アセチレン（ C_2H_2 ）やエチレン（ C_2H_4 ）等の不飽和炭化水素が水添反応器20において以下の水添反応によりエタン（ C_2H_6 ）、即ち飽和炭化水素に良好に転化される。

【0043】



なお、水添反応においては、ガス化ガス中に含有されている水素がそのまま使用されることになるが、必要に応じて水添反応器20の上流部分から追加の水素を注入することも可能である。

【0044】

そして、このように水添反応によりエタン（ C_2H_6 ）が生成されると、当該エタンは、改質器30において、上記メタン（ CH_4 ）と同様に以下の改質反応によって水素（ H_2 ）及び一酸化炭素（ CO ）に転化され、燃料電池40の燃料として有効に使用される。



以下、実施例1乃至5及び比較例1、2に基づき、本発明に係るガス化ガス後処理用触媒反応器及び該触媒反応器を用いたシステム並びにガス化ガス後処理方法の作用及び効果について説明する。

【0045】

[実施例1]

水添触媒としてパラジウム（Pd）を担持したアルミナ触媒を使用し、当該アルミナ触媒に、水素（ H_2 ）、一酸化炭素（ CO ）、二酸化炭素（ CO_2 ）、メタン（ CH_4 ）及び窒素（ N_2 ）を主成分とするガス中に不飽和炭化水素であるアセチレン（ C_2H_2 ）及びエチレン（ C_2H_4 ）がそれぞれ3350ppm、4620ppm含まれるガス化ガスを流した場合の触媒層温度（平均温度）と触媒層出口でのガス組成（濃度）との関係を図2及び図3に示す。このとき、水添触媒を充填した反応器圧力は200kPa(G)であり、空塔速度は2900/hrである。また、ガス組成の分析は、不飽和炭化水素の微量分析が可能なFID（Flame Ionization Detector）を検出器とするガスクロマトグラフ分析計とガス化ガス主成分である水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、窒素の分析を感度良く実施できるTCD（Thermal Conductivity Detector）を検出器とするガスクロマトグラフ分析計を使用し実施した。

【0046】

図2に示すアセチレン（ C_2H_2 ）、エチレン（ C_2H_4 ）、エタン（ C_2H_6 ）濃度と触媒層温度との関係より、本触媒上では、アセチレン、エチレンのエタンへの水添反応が効率良く進行していることがわかる。水添反応の進行は、触媒層の温度が低温から高温になるに従い、アセチレンのエチレンへの水添反応、エチレンのエタンへの水添反応の順に進行する。

10

20

30

40

50

【0047】

図3に示す水素(H_2)、一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO_2)、メタン(CH_4)濃度と触媒層温度の関係より、これらのガス成分の濃度は、入口ガス組成(inを付記)とほぼ同一であることがわかる。即ち、本触媒上では、アセチレン、エチレンの水添反応は進行するものの、広い温度範囲にわたってメタン化反応等の副反応は進行しない。

【0048】

[実施例2]

水添触媒として実施例1と同じアルミナ触媒を使用し、当該アルミナ触媒に、上記主成分からなるガス中にアセチレン(C_2H_2)及びエチレン(C_2H_4)がそれぞれ335ppm、462ppm含まれるガス化ガスを流した場合の触媒層温度(平均温度)と触媒層出口でのガス組成(濃度)との関係を図4に示す。このとき、水添触媒を充填した反応器圧力は200kPa(G)であり、空塔速度は2900/hrである。

10

【0049】

図4に示すアセチレン(C_2H_2)、エチレン(C_2H_4)、エタン(C_2H_6)濃度と触媒層温度の関係より、本触媒上では、アセチレン、エチレンが低濃度であっても、アセチレン、エチレンのエタンへの水添反応が効率良く進行することがわかる。また、水素(H_2)、一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO_2)、メタン(CH_4)濃度と触媒層温度の関係において広い温度範囲にわたってメタン化反応等の副反応が進行しない点は実施例1の場合と同様である。

【0050】

[実施例3]

水添触媒として実施例1及び2と同じアルミナ触媒を使用し、当該アルミナ触媒に、上記主成分からなるガス中にアセチレン(C_2H_2)及びエチレン(C_2H_4)がそれぞれ3350ppm、4620ppm含まれるガス化ガスを流した場合の、水添触媒を充填した反応器内の圧力と触媒層出口でのガス組成(濃度)との関係を図5に示す。このとき、水添触媒の温度は200である。

20

図5に示すアセチレン(C_2H_2)、エチレン(C_2H_4)、エタン(C_2H_6)濃度と反応器圧力の関係より、アセチレン、エチレンのエタンへの水添反応は、反応器内の圧力に拘わらず効率良く進行することがわかる。

【0051】

[実施例4]

水添触媒として実施例1、2及び3と同じアルミナ触媒を使用し、当該アルミナ触媒に、水蒸気を含むガス化ガスを流した場合の触媒層温度(平均温度)と触媒層出口でのガス組成(濃度)との関係を図6及び図7に示す。水蒸気の濃度は、ガス化ガスに含まれる水蒸気濃度として十分に高い25%とした。このときのガス化ガス中に含まれるアセチレン(C_2H_2)及びエチレン(C_2H_4)の濃度はそれぞれ335ppm、462ppmとし、水添触媒を充填した反応器の圧力は0kPa(G)(常圧)、空塔速度は1935/hrとした。

30

【0052】

図6に示すアセチレン(C_2H_2)、エチレン(C_2H_4)、エタン(C_2H_6)濃度と触媒層温度の関係より、本触媒上では、水蒸気が多量に含まれるガス化ガスであっても、また空塔速度が小さい場合であっても、効率良くアセチレン、エチレンのエタンへの水添反応を進行させることができる。

40

図7に示す水素(H_2)、一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO_2)、メタン(CH_4)濃度と触媒層温度の関係より、これらのガス成分の濃度は、いずれの温度においても触媒層入口の濃度と同一の値を示し、水蒸気が存在する場合においても、また空塔速度が小さい場合においても、メタン化反応等の副反応は進行しないことがわかる。

【0053】

[実施例5]

水添触媒としてパラジウム(Pd)と白金(Pt)をともにアルミナ担体上に担持したアルミナ触媒を使用し、当該アルミナ触媒に、水素(H_2)、一酸化炭素(CO)、二酸化

50

炭素 (CO_2)、メタン (CH_4) を主成分とするガス中に不飽和炭化水素であるアセチレン (C_2H_2) 及びエチレン (C_2H_4) がそれぞれ 335 ppm、462 ppm 含まれるガス化ガスを流した場合の触媒層温度 (平均温度) と触媒層出口でのガス組成 (濃度) との関係を図 8 及び図 9 に示す。なお、このときの水添触媒を充填した反応器の圧力は 0 kPa(G) (常圧) であり、空塔速度は 2900 /hr である。

【0054】

図 8 に示すアセチレン (C_2H_2)、エチレン (C_2H_4)、エタン (C_2H_6) 濃度と触媒層温度の関係より、白金 (Pt) を加えた本触媒上においても、アセチレン、エチレンのエタンへの水添反応は、効率良く進行していることがわかる。

図 9 に示す水素 (H_2)、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO_2)、メタン (CH_4) 濃度と触媒層温度の関係より、本触媒上においても、広い温度範囲にわたってメタン化反応等の副反応は進行しないことがわかる。

【0055】

[比較例 1]

比較例 1 として、水添触媒を充填せずに、水素 (H_2)、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO_2)、メタン (CH_4) を主成分とするガス中に不飽和炭化水素であるアセチレン (C_2H_2) 及びエチレン (C_2H_4) がそれぞれ 3350 ppm、4620 ppm 含まれるガス化ガスを反応器に流した場合の反応器温度 (平均温度) と反応器出口でのガス組成 (濃度) との関係を図 10 に示す。このとき、ガス化ガス中には水蒸気は存在せず (ドライ)、反応器の圧力は 0 kPa(G) (常圧) である。

【0056】

図 10 に示すように、反応器の温度が上昇するとアセチレン濃度は徐々に減少し、一方でエチレン濃度が上昇する。このことから、アセチレンからエチレンへの水添反応が一部進行していることがわかる。しかしながら、アセチレンの大部分をエチレンに転換するには、200 以上の温度が必要であり、水添触媒を使用した場合に比べ、反応の効率が低く、より高い反応温度が必要であることがわかる。また、全ての温度範囲にわたってエタン (C_2H_6) の発生は認められず、触媒が存在しない場合には、水添反応は、エチレンまで終了し、不飽和炭化水素の除去という観点からは甚だ不十分であるといえる。

【0057】

[比較例 2]

比較例 2 として、比較例 1 と同様に、水添触媒を充填せずに、水素 (H_2)、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO_2)、メタン (CH_4) を主成分とするガス中に不飽和炭化水素であるアセチレン (C_2H_2) 及びエチレン (C_2H_4) がそれぞれ 3350 ppm、4620 ppm 含まれるガス化ガスを反応器に流した場合の反応器温度 (平均温度) と反応器出口でのガス組成 (濃度) との関係を図 11 に示す。但し、比較例 2 では、ガス化ガス中に水蒸気を 25% 含んでいる (ウェット)。

【0058】

図 11 に示すように、水蒸気を含むガス化ガスを流した場合においても、比較例 1 と同様に、水添反応はエチレンまでしか進行せず、その効率も、水添触媒を使用した場合に比べると極めて低いものであることがわかる。また、比較例 1 と同様に、全ての温度範囲にわたってエタン (C_2H_6) は生成されず、エチレンが残留し、ガス化ガス中の不飽和炭化水素分の除去という観点からはやはり不十分なものである。

【0059】

以上説明したように、本発明に係るガス化ガス後処理用触媒反応器及び該触媒反応器を用いたシステム並びにガス化ガス後処理方法によれば、水添反応器 20 の水添触媒 22 によってアセチレン (C_2H_2) やエチレン (C_2H_4) 等の不飽和炭化水素の水添反応をガス化ガス中にもともと含まれる水素を使用してメタン化反応 (メタネーション) の発生もなく促進でき、ガス化ガス中のこれらアセチレンやエチレン等の不飽和炭化水素を濃度に拘わらず、また水蒸気の存否に拘わらず良好に除去することができる。即ち、アセチレン (C_2H_2) やエチレン (C_2H_4) 等の不飽和炭化水素を飽和炭化水素であるエタン (C_2H_6)

10

20

30

40

50

)に良好に転化することができる。

【0060】

また、この際、水添触媒22は低温から良好に触媒作用を発揮するため、水添触媒22は温度調節手段によって所定の温度範囲に調節されて触媒性能が好適に維持されるものの、ガス化ガスの再加熱や反応器の加熱に要するエネルギーを最小限に抑えることができる。

また、常圧においても加圧下においても良好に不飽和炭化水素成分を除去でき、ガス化ガスの昇圧に要するエネルギーを一切排除することができる。

【0061】

さらに、空塔速度に拘わらず良好に不飽和炭化水素成分を除去できるため、水添反応器20を小型にでき、省スペース化を図ることができ、ガス化炉20内に装填することも可能である。

これより、バイオマスや廃棄物の有効利用を図りながら、ガス化ガス中のアセチレン、エチレン等の不飽和炭化水素を簡単な構成にして高効率且つ低コストで除去することができる。効率のよいガス化システムを実現することができる。

【0062】

そして、このようにアセチレンやエチレン等の不飽和炭化水素が飽和炭化水素であるエタンに転化されると、ガス化ガスをニッケル(Ni)を主成分とする上記改質器30の触媒や燃料電池40の電極触媒に給送しても、通常考えられる運転条件であればこれら改質器30の触媒や燃料電池40の電極触媒において炭素析出や触媒及び電極の崩壊が進行することが抑制され、改質器30や燃料電池40の性能低下を効率よく防止することができる。発電効率の高い燃料電池発電システムを構築することができる。

【0063】

また、図示しないが、ガス化ガスを液体燃料に変換する化学変換システムに水添反応器20を用いた場合においても、通常考えられる運転条件であれば改質器30の触媒において炭素析出や触媒の崩壊が進行することが抑制され、改質器30の性能低下を効率よく防止することができ、変換効率の高い化学変換システムを構築することができる。

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図1】本発明に係るガス化ガス後処理用触媒反応器を用いたシステムの一例として燃料電池発電システムを示す概略図である。

【図2】実施例1における触媒層温度(平均温度)と触媒層出口でのガス組成(濃度)との関係を示す図である。

【図3】実施例1における触媒層温度(平均温度)と触媒層出口でのガス組成(濃度)との関係を示す他の図である。

【図4】実施例2における触媒層温度(平均温度)と触媒層出口でのガス組成(濃度)との関係を示す図である。

【図5】実施例3における触媒層温度(平均温度)と触媒層出口でのガス組成(濃度)との関係を示す図である。

【図6】実施例4における触媒層温度(平均温度)と触媒層出口でのガス組成(濃度)との関係を示す図である。

【図7】実施例4における触媒層温度(平均温度)と触媒層出口でのガス組成(濃度)との関係を示す他の図である。

【図8】実施例5における触媒層温度(平均温度)と触媒層出口でのガス組成(濃度)との関係を示す図である。

【図9】実施例5における触媒層温度(平均温度)と触媒層出口でのガス組成(濃度)との関係を示す他の図である。

【図10】比較例1における触媒層温度(平均温度)と触媒層出口でのガス組成(濃度)との関係を示す図である。

【図11】比較例2における触媒層温度(平均温度)と触媒層出口でのガス組成(濃度) 50

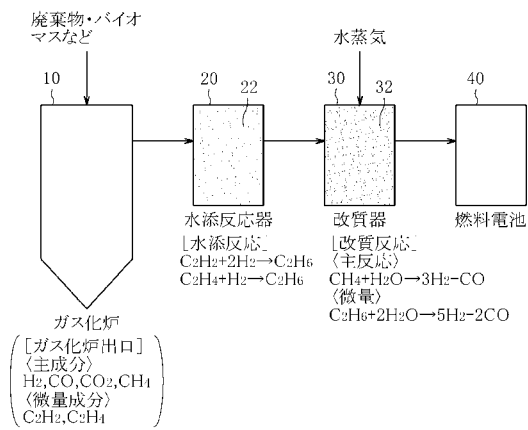
との関係を示す図である。

【符号の説明】

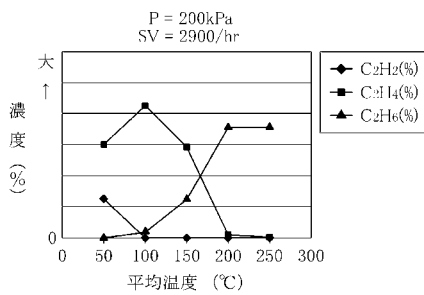
【0065】

- 10 ガス化炉
- 20 水添反応器
- 22 水添触媒
- 30 改質器
- 32 改質触媒
- 40 燃料電池

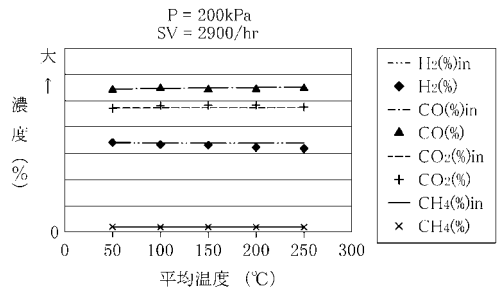
【図1】



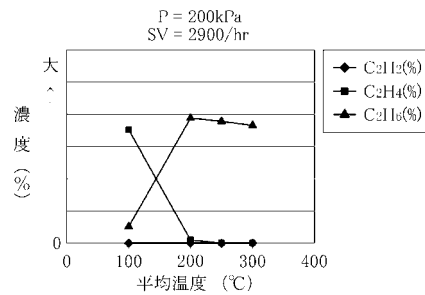
【図2】



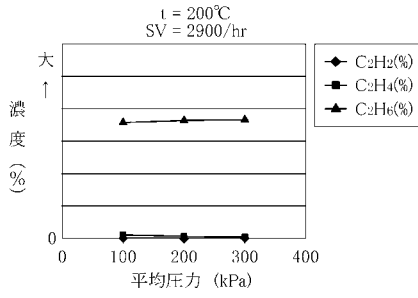
【図3】



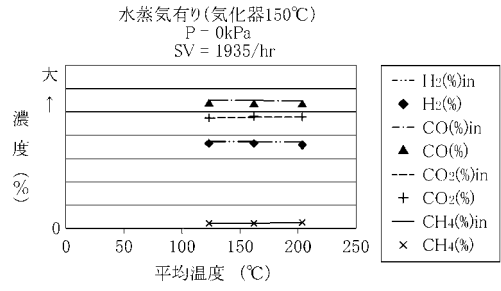
【図4】



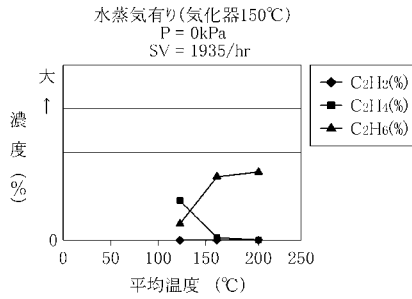
【 図 5 】



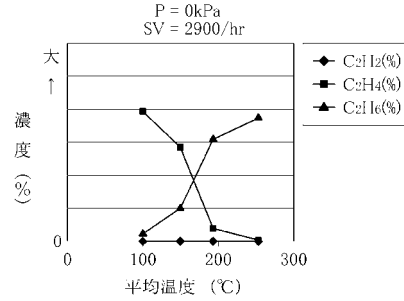
【 図 7 】



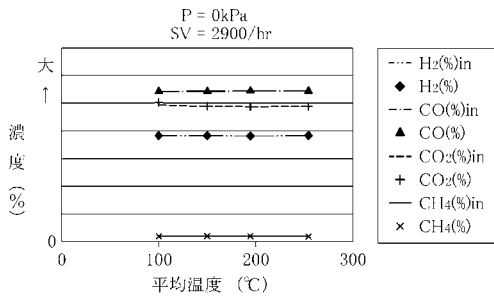
【 図 6 】



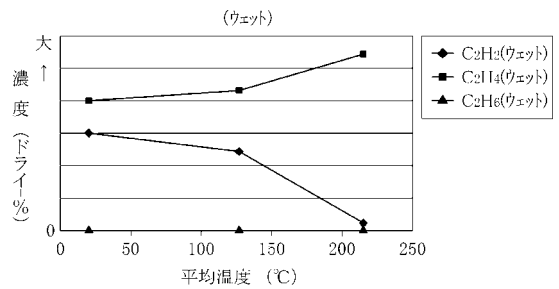
【 図 8 】



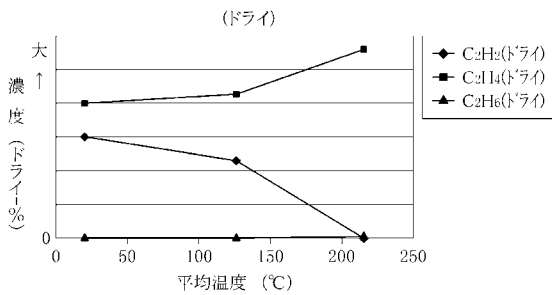
【 図 9 】



【 図 1 1 】



【 図 1 0 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 8/06 (2006.01) H 0 1 M 8/06 G

(72)発明者 鎌田 博之
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 石川島播磨重工業株式会社内

(72)発明者 平岡 龍三
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 石川島播磨重工業株式会社内

(72)発明者 大原 宏明
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 石川島播磨重工業株式会社内

(72)発明者 伊藤 和彦
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 石川島播磨重工業株式会社内

Fターム(参考) 4D004 AA46 BA03 CA27

4G140 BA02 BB03

4G169 AA03 BA01A BA01B BA02A BA04A BA05A BB04A BC31A BC43A BC54A

BC58A BC62A BC70A BC71A BC72A BC72B BC75A BC75B CB02 DA06

4H060 AA01 AA02 BB04 BB17 FF02 GG02

5H027 AA02 BA01