

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年1月11日 (11.01.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/004342 A1

- (51) 国際特許分類:
C10J 3/00 (2006.01) C10J 3/48 (2006.01)
B01J 20/04 (2006.01) C10K 1/26 (2006.01)
C10J 3/46 (2006.01) C10K 1/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/305785
- (22) 国際出願日: 2006年3月23日 (23.03.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-195945 2005年7月5日 (05.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 石川島播磨重工業株式会社 (ISHIKAWAJIMA-HARIMA

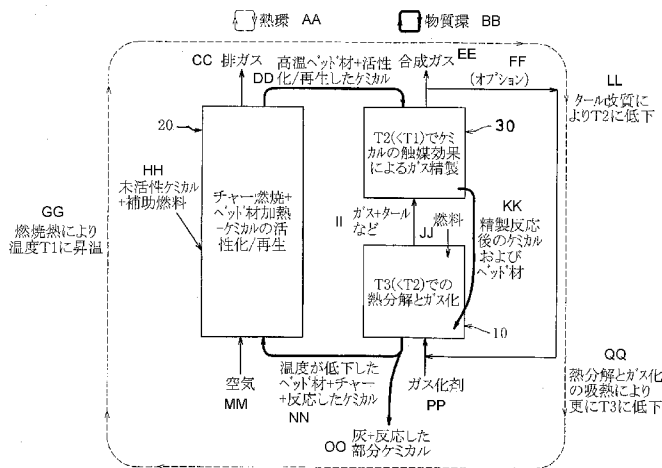
HEAVY INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1358710
東京都江東区豊洲三丁目1番1号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 許光文 (KYO, Koubun) [CN/JP]; 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 石川島播磨重工業株式会社内 Tokyo (JP). 村上高広 (MURAKAMI, Takahiro) [JP/JP]; 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 石川島播磨重工業株式会社内 Tokyo (JP). 須田俊之 (SUDA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 石川島播磨重工業株式会社内 Tokyo (JP). 草間滋 (KUSAMA, Shigeru) [JP/JP]; 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 石川島播磨重工業株式会社内 Tokyo (JP). 藤森俊郎 (FUJIMORI, Toshiro) [JP/JP]; 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 石川島播磨重工業株式会社内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF SOLID FUEL GASIFICATION INCLUDING GAS PURIFICATION AND GASIFIER EMPLOYING THE METHOD

(54) 発明の名称: ガス精製を統合した固体燃料のガス化方法及び該方法を用いたガス化装置



- 10... PYROLYSIS AND GASIFICATION AT T3 (<T2)
- 20... CHAR COMBUSTION + BED MATERIAL HEATING + CHEMICAL ACTIVATION/REGENERATION
- 30... GAS PURIFICATION BY CATALYTIC EFFECT OF CHEMICAL AT T2 (<T1)
- AA... HEAT CYCLE
- BB... SUBSTANCE CYCLE
- CC... DISCHARGE GAS
- DD... HIGH-TEMPERATURE BED MATERIAL + ACTIVATED/REGENERATED CHEMICAL
- EE... SYNTHESIS GAS
- FF... (OPTION)
- GG... RISING TO TEMPERATURE T1 BY COMBUSTION HEAT
- HH... UNACTIVATED CHEMICAL + AUXILIARY FUEL
- II... GAS + TAR, ETC.
- JJ... FUEL
- KK... CHEMICAL AND BED MATERIAL AFTER PURIFICATION REACTION
- LL... DECLINING TO T2 BY TAR REFORMING
- MM... AIR
- NN... COOLED BED MATERIAL + CHAR + REACTED CHEMICAL
- OO... ACH + PART OF REACTED CHEMICAL
- PP... GASIFYING AGENT
- QQ... FURTHER DECLINING TO T3 BY ENDOTHERM BY PYROLYSIS AND GASIFICATION

(57) Abstract: A method in which the function of causing CO₂ contained in a gas to be absorbed by a chemical to accelerate a gasification reaction is reconciled with the catalytic function of reforming a tar contained in the gas produced by the gasification reaction, and which enables a high gasification efficiency and the production of a clean product gas to be realized. A process of gasification is divided into three phases, i.e., a gasification oven (10) in which pyrolysis and gasification are conducted (pyrolysis/gasification phase; first step), a combustion oven (20) in which char is burnt to obtain a burnt active chemical (char combustion phase; second step), and a gas purification oven (30) in which the gas obtained by the gasification is purified (gasification/gas purification phase; third step). Due to the thermal transfer by a flowable heat carrier and a chemical or the harmony between the chemical reactions of the chemical in the phases, the temperature in the gasification oven (10) and that in the gas purification oven (30) are independently regulated respectively to a low to medium temperature (773-1073°K), which is necessary for CO₂ absorption and gasification, and to a high temperature (1073°K or higher), which is necessary for gas purification.

(57) 要約: ケミカルによってガス中のCO₂を吸収してガス化反応を促進する作用と当該ガス化反応により生成されたガス化ガス中のタールを改質する触媒作用との両立を図り、高いガス化効率とクリーンな製品ガスの生産を実現可能にする。ガス化の過程を熱分解とガス化とで行うガス化炉10(熱分解ガス化フェーズ、第

一工程)、チャーを燃焼させ焼成した活性ケミカルを得る燃焼炉20

[続葉有]

WO 2007/004342 A1



- (74) 代理人: 山田 恒光, 外(YAMADA, Tsunemitsu et al.);
〒1010047 東京都千代田区内神田三丁目5番3号 矢
萩第二ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(チャー燃烧フェーズ、第二工程) 及びガス化ガスを精製するガス精製炉30 (ガス化ガス精製フェーズ、第三工程) の3つの過程 (フェーズ) に分け、流動熱媒体やケミカルによる熱伝達により、また該ケミカルが各フェーズで行う化学反応の調和により、独立して、ガス化炉10をCO₂の吸収ができるガス化に必要な低中温 (773~1073°K) に制御し、ガス精製炉30をガス精製に必要な高温 (1073°K以上) に制御する。

明 細 書

ガス精製を統合した固体燃料のガス化方法及び該方法を用いたガス化装置

技術分野

[0001] 本発明は、固体燃料のガス化技術に係り、詳しくは固体燃料を高効率に更にクリーンにガス化する技術に関する。

背景技術

[0002] ガス化炉における一般的な石炭、バイオマス、各種廃棄物等の固体燃料のガス化は、十分な反応速度及び反応への十分な熱供給を得るため、1123° K近傍或いはそれ以上の高温環境下で行われている。ガス化炉内でこのような1123° K近傍或いはそれ以上の高温環境を得るためには固体燃料自身を一部燃焼させる必要がある。

[0003] しかしながら、このように固体燃料自身を燃焼させてしまうと燃料のガス化効率が低下するという問題があり、燃料の燃焼とガス化とを同じ反応空間(即ち、ガス化炉内)で行うと、生成したガス化ガス中に大量のCO₂及びN₂等の不活性ガスが巻き混じること回避できず、製品ガスの純度とカロリーを低下してしまう。

[0004] 一方、高温下で生成したガス化ガス中には、COやCO₂の含有量が多い一方でH₂の含有量が少なく、例えばGTL (Gas to Liquid)の合成プロセスに必要なH₂富化製品ガスを生産するためには、高温のガス化ガスを冷却して独立にCOシフト反応やCO₂の除去を行う必要がある。

[0005] 固体燃料のガス化に伴うCO₂の同時除去としては、CaOベースの酸化物等のケミカルを用いてガス化炉においてガス化ガス中のCO₂を吸収する方法が従来より知られているが、1123° K以上の高温環境下では、CO₂の吸収を起こさせるために化学平衡の関係からガス化炉を20気圧またはこれ以上の高圧環境に置かなければならないという制約がある(特許文献1、2等参照)。

[0006] 現実には、このような高圧下でのガス化技術は、コスト制限等により、数百MWの大型のエネルギー、燃料生産システムでしか利用できず、様々な他の低容量のシステム、例えば分散型水素燃料電池発電及び合成システムでは、低圧望ましくは常圧で

のガス化による H_2 富化製品ガスの生産が要求されている。

- [0007] これより、上記GTLを含む様々なエネルギー規模のエネルギー、燃料生産システムへ応用したり、或いは次世代の高効率な発電システムを構築するためには、低中温と低圧で高効率化できるガス化方法が不可欠と考えられる。
- [0008] 即ち、低中温でのガス化を実現できれば、固体燃料自身を燃焼させなくても、例えばガス化の熱源として様々な工業廃熱(例えば、ガスタービン機からの排出ガスの熱等)を利用でき、ガス化の高効率化を期待できる。また高圧環境下に置かなくても、例えば常圧下であっても、低中温であればCaO等の酸化物ケミカルによってガス化ガス中の CO_2 が良好に吸収される。
- [0009] 一方、固体燃料自身を燃焼させて燃料をガス化する方法(通常の部分酸化法:他のガス化剤を使用しない場合、またはAuto-thermalガス化法:他のガス化剤、例えばスチーム或いは CO_2 を使用する場合)においては、燃焼により生成した CO_2 と燃焼用空気の供給により供給された N_2 等の不活性ガスのガス化ガスへの巻き混じりを回避するため、固体燃料のガス化をガス化炉で行い、ガス化後のチャーをガス化炉と分離した燃焼炉で燃焼させ、これらガス化炉と燃焼炉間に熱流動媒体を循環させることで熱を燃焼炉からガス化炉へ輸送する循環型の流動層二塔式ガス化手法が知られている(特許文献3、4等参照)。
- [0010] そして、このような燃料ガス化とチャー燃焼とを分離したガス化方法において、さらにガス化ガス中の CO_2 を吸収し H_2 富化製品ガスを生産することを目的として、燃焼炉とガス化炉との間を循環する熱媒体にCaOケミカルを添加するAER(Absorption Enhanced Reforming)と呼ばれるガス化方法が近年ヨーロッパで開発されている(非特許文献1参照)。当該AER法では、循環流動層を用い、ダウンカマー側に設置するガス化炉において873~973°K且つ常圧の環境下でバイオマスのガス化を行い、CaOケミカルで CO_2 を吸収して高 H_2 含有量のガス化ガスを得るとともにガス化反応を促進させるようにし、これにより生成された $CaCO_3$ をライザ燃焼炉においてCaOに再生し、流動熱媒体とともに再びガス化炉に循環させるようにしている。

特許文献1:US4231760号公報

特許文献2:特開2004-59816号公報

特許文献3:US4568362号公報

特許文献4:AT405937B号公報

非特許文献1:<http://www.aer-gas.de>

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0011] ところで、燃焼(チャー)とガス化(燃料)を分離した前記現存のガス化方法は、ガス化反応の温度が1123°K以上の高温(特許文献3、4)か973°K程度の低中温(AER)のいずれかのものである。
- [0012] しかしながら、低中温でガス化を行う場合、タールが多く発生するという問題を避けられず、上記のAERではCaOを触媒として機能させてタールを改質するように図っているものの、CaOがタールに対して触媒機能を十分に発揮するには実に1123°K以上の高温が必要であることが一般的に知られており、AERのような873~973°Kの低温環境では、タールが十分に改質されず、即ちガス化ガスが十分に精製されないという問題がある。これより、上記のAER法により得られるガス化ガス中には実際には多くのタールを含んでいると予測される。
- [0013] 一方、ガス化反応温度が1123°K以上である場合には、ガス化ガス中のタール改質に対してはCaOベースのケミカルの触媒機能を十分に発揮できるものの、このような高温ではCaOによるCO₂の吸収を十分に行うことができず、上述したように、CO₂の吸収を起こさせるためにはガス化炉の操作圧力を20気圧以上の高圧に設置しなければならず、高圧環境でのガス化はコストがかかり、ガス化技術の応用範囲にも制限が生じるという問題がある。
- [0014] このように、CaOのようなケミカルによるガス化ガス中のタールを改質する触媒作用とガス中のCO₂を吸収してガス化反応を促進する作用とは両立しないのが現実である。
- [0015] 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、ケミカルによってガス中のCO₂を吸収してガス化反応を促進する作用と当該ガス化反応により生成されたガス化ガス中のタールを改質する触媒作用との両立を図り、高いガス化効率とクリーンな生成ガスの生産を実現可能なガス精製を統合した固体

燃料のガス化方法及び該方法を用いたガス化装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] 上記した目的を達成するために、本発明の第一の局面によれば、本発明は、固体燃料とガス化剤とを熱分解ガス化フェーズ反応器に供給し、該熱分解ガス化フェーズ反応器内において、熱媒体との接触により前記固体燃料を熱分解して生成したチャーを前記ガス化剤によりガス化し、該熱分解とガス化により生成されるガス化ガス中の CO_2 を該フェーズの反応温度下で活性ケミカルにより吸収する第一工程と、前記熱分解ガス化フェーズ反応器内でガス化し切れず残留したチャー、前記固体燃料の熱分解とガス化に寄与して低温化した熱媒体、前記 CO_2 と反応して低活性化した低活性ケミカル及び新添加の未活性化ケミカルをチャー燃焼フェーズ反応器に供給し、該チャー燃焼フェーズ反応器内において、酸化剤により前記チャーを燃焼させ、該燃焼熱で前記低温化した熱媒体を加熱するとともに、前記低活性ケミカルを焼成して再活性化し且つ前記未活性化ケミカルを焼成して活性化する第二工程と、前記チャー燃焼フェーズ反応器内で加熱された熱媒体と活性化した活性ケミカルとともに前記熱分解ガス化フェーズ反応器から前記ガス化ガスをガス化ガス精製フェーズ反応器に供給し、該ガス化ガス精製フェーズ反応器内において、前記活性ケミカルを触媒として機能させて前記ガス化ガス中のタールを該フェーズの反応温度下で改質するとともに前記ガス化ガス中の H_2S 、 HCl を吸収して前記ガス化ガスを精製し、該ガス化ガスの精製に主に触媒として寄与した活性ケミカルを熱媒体とともに前記熱分解ガス化フェーズ反応器に循環させる第三工程とからなることを特徴とする、ガス精製を統合した固体燃料のガス化方法に向けられている。

[0017] これより、チャー燃焼フェーズ反応器内において熱媒体が加熱されるとともに不活性ケミカル及び新添加の未活性化ケミカルが焼成されて活性ケミカルが生成されると(第二工程)、これら高温化した熱媒体及び活性ケミカルがガス化ガス精製フェーズ反応器に供給され、ガス化ガス精製フェーズ反応器内では、該フェーズの高温の反応温度のもと、ガス化ガス中のタールが活性ケミカルを触媒として良好に改質されるとともにガス化ガス中の H_2S 、 HCl が活性ケミカルに良好に吸収される(第三工程)。そして、熱媒体とタールを改質し H_2S 、 HCl を吸収したケミカルは CO_2 の吸収活性を

保持したまま熱分解ガス化フェーズ反応器に循環され、熱分解ガス化フェーズ反応器内では、該フェーズの低中温の反応温度のもと、固体燃料の熱分解、ガス化により生成されるガス化ガス中のCO₂が当該ケミカルによって良好に吸収される(第一工程)。

- [0018] 前記第一工程では、前記熱分解ガス化フェーズ反応器内における該フェーズの反応温度は、少なくとも前記活性ケミカルによる前記ガス化ガス中のCO₂の吸収反応と調和して773~1073°Kに制御することができる。

これより、熱分解ガス化フェーズ反応器内での該フェーズの反応温度が、活性ケミカルによるガス化ガス中のCO₂の吸収反応等と調和することで、活性ケミカルがガス化ガス中のCO₂を良好に吸収可能な773~1073°Kの低中温に維持され、熱分解ガス化フェーズ反応器内がほぼ常圧であっても、ガス化により生成されたガス化ガス中のCO₂が活性ケミカルにより確実に吸収される。

- [0019] 前記第二工程では、前記チャー燃焼フェーズ反応器内における反応温度は、少なくとも前記低活性ケミカルの再活性化反応及び前記未活性化ケミカルの活性化反応と調和して1073°K以上に制御することができる。

これより、チャー燃焼フェーズ反応器内での反応温度が、低活性ケミカルの再活性化反応及び未活性化ケミカルの活性化反応等と調和することで1073°K以上の高温に維持され、熱媒体と活性ケミカルとが十分に高温化されるとともに十分に活性化した活性ケミカルが生起される。

- [0020] 前記第三工程では、前記ガス化ガス精製フェーズ反応器内における該フェーズの反応温度は、少なくとも前記タールの改質反応に対する前記活性ケミカルの触媒機能の十分な発揮と調和して1073°K以上、且つ、前記チャー燃焼フェーズ反応器内における反応温度よりも低く、前記熱分解ガス化フェーズ反応器内における該フェーズの反応温度よりも高く制御することができる。

これより、ガス化ガス精製フェーズ反応器内での該フェーズの反応温度が、活性ケミカルのタール改質反応に対する触媒機能の発揮等と調和することで、活性ケミカルがガス化ガス中のタールを良好に改質可能な1073°K以上の高温に維持され、活性ケミカルによってガス化ガスの中のタールが確実に改質され、同時にH₂S、HCl等も

良好に除去される。この場合、当該フェーズにおけるタール改質反応の多少吸熱によって該フェーズの高温の反応温度はチャー燃焼フェーズにおける反応温度、即ちチャー燃焼フェーズで加熱された粒子及び活性ケミカルの温度より少し低くなるが、確実に熱分解ガス化フェーズ反応器におけるそのフェーズの低中温の反応温度より高くなっている。

[0021] 前記未活性化ケミカルは金属炭酸塩または水酸化塩をベースとする鉱物であってよい。

このように未活性化ケミカルが金属炭酸塩 (CaCO_3 等) または水酸化塩をベースとする鉱物 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等) であると、活性化した活性ケミカル (CaO 等) は、熱分解ガス化フェーズ反応器内では、該フェーズの低中温の反応温度のもと、ガス化ガス中の CO_2 を十分に吸収可能であり、ガス化ガス精製フェーズ反応器内では、該フェーズの高温の反応温度のもと、好適に触媒として機能してガス化ガス中のタールを十分に改質可能である。

[0022] 本発明の第二の局面によれば、本発明は、固体燃料とガス化剤とを供給し、熱媒体との接触により前記固体燃料を熱分解して生成したチャーを前記ガス化剤によりガス化するとともに、該熱分解とガス化により生成されるガス化ガス中の CO_2 を熱分解ガス化の反応温度下で活性ケミカルにより吸収する熱分解ガス化フェーズ反応器と、前記熱分解ガス化フェーズ反応器内でガス化し切れず残留したチャー、前記固体燃料の熱分解とガス化に寄与して低温化した熱媒体、前記 CO_2 と反応して低活性化した低活性ケミカル及び新添加の未活性化ケミカルを供給し、酸化剤により前記チャーを燃焼させ、該燃焼熱で前記低温化した熱媒体を加熱するとともに、前記低活性ケミカルを焼成して再活性化し且つ前記未活性化ケミカルを焼成して活性化するチャー燃焼フェーズ反応器と、前記チャー燃焼フェーズ反応器内で加熱された熱媒体と活性化した活性ケミカルとともに前記熱分解ガス化フェーズ反応器から前記ガス化ガスを供給し、前記活性ケミカルを触媒として機能させて前記ガス化ガス中のタールをタール改質の反応温度下で改質するとともに前記ガス化ガス中の H_2S 、 HCl を吸収して前記ガス化ガスを精製し、該ガス化ガスの精製に主に触媒として寄与した活性ケミカルを熱媒体とともに前記熱分解ガス化フェーズ反応器に循環させるガス化ガス精製

フェーズ反応器とを備えたことを特徴とする、ガス精製を統合した固体燃料のガス化装置に向けられている。

[0023] これより、チャー燃焼フェーズ反応器内において熱媒体が加熱されるとともに不活性ケミカル及び新添加の未活性化ケミカルが焼成されて活性ケミカルが生成されると、これら高温化した熱媒体及び活性ケミカルがガス化ガス精製フェーズ反応器に供給され、当該ガス化ガス精製フェーズ反応器内では、タール改質に必要なタール改質の高温の反応温度のもと、ガス化ガス中のタールが活性ケミカルを触媒として良好に改質されるとともにガス化ガス中の H_2S 、 HCl が活性ケミカルに良好に吸収される。そして、熱媒体とタールを改質し H_2S 、 HCl を吸収したケミカルは CO_2 の吸収活性を保持したまま熱分解ガス化フェーズ反応器に循環され、当該熱分解ガス化フェーズ反応器内では、 CO_2 の吸収に必要な熱分解ガス化の低中温の反応温度のもと、固体燃料の熱分解、ガス化により生成されるガス化ガス中の CO_2 が当該ケミカルによって良好に吸収される。

[0024] 前記熱分解ガス化フェーズ反応器内における前記熱分解ガス化の反応温度は、少なくとも前記活性ケミカルによる前記ガス化ガス中の CO_2 の吸収反応と調和して773～1073°Kに制御することができる。

これより、熱分解ガス化フェーズ反応器内での熱分解ガス化の反応温度が、活性ケミカルによるガス化ガス中の CO_2 の吸収反応等と調和することで、活性ケミカルがガス化ガス中の CO_2 を良好に吸収可能な773～1073°Kの低中温に維持され、熱分解ガス化フェーズ反応器内がほぼ常圧であっても、ガス化により生成されたガス化ガス中の CO_2 が活性ケミカルにより確実に吸収される。

[0025] 前記チャー燃焼フェーズ反応器内における反応温度は、少なくとも前記低活性ケミカルの再活性化反応及び前記未活性化ケミカルの活性化反応と調和して1073°K以上に制御することができる。

これより、チャー燃焼フェーズ反応器内での反応温度が、低活性ケミカルの再活性化反応及び未活性化ケミカルの活性化反応等と調和することで1073°K以上に維持され、熱媒体と活性ケミカルとが十分に高温化されるとともに十分に活性化した活性ケミカルが生起される。

[0026] 前記ガス化ガス精製フェーズ反応器内における前記タール改質の反応温度は、少なくとも前記タールの改質反応に対する前記活性ケミカルの触媒機能の十分な発揮と調和して1073° K以上、且つ、前記チャー燃焼フェーズ反応器内における反応温度よりも低く、前記熱分解ガス化フェーズ反応器内における前記熱分解ガス化の反応温度よりも高く制御することができる。

これより、ガス化ガス精製フェーズ反応器内でのタール改質の反応温度が、活性ケミカルのタール改質反応に対する触媒機能の発揮等と調和することで、活性ケミカルがガス化ガス中のタールを良好に改質可能な1073° K以上の高温に維持され、活性ケミカルによってガス化ガス中のタールが確実に改質され、同時に H_2S 、 HCl 等も良好に除去される。この場合、当該フェーズにおけるタール改質反応の多少吸熱によって該フェーズの高温の反応温度はチャー燃焼フェーズにおける反応温度、即ちチャー燃焼フェーズで加熱された粒子及び活性ケミカルの温度より少し低くなるが、確実に熱分解ガス化フェーズ反応器におけるそのフェーズの低中温の反応温度より高くなっている。

[0027] 前記未活性化ケミカルは金属炭酸塩または水酸化塩をベースとする鉱物であってよい。

[0028] このように未活性化ケミカルが金属炭酸塩($CaCO_3$ 等)または水酸化塩をベースとする鉱物($Ca(OH)_2$ 等)であると、活性化した活性ケミカル(CaO 等)は、熱分解ガス化フェーズ反応器内では、熱分解ガス化の低中温の反応温度のもと、ガス化ガス中の CO_2 を十分に吸収可能であり、ガス化ガス精製フェーズ反応器内では、タール改質の高温の反応温度のもと、好適に触媒として機能してガス化ガス中のタールを十分に改質可能である。

[0029] 前記ガス化ガス精製フェーズ反応器は前記熱分解ガス化フェーズ反応器よりも水平断面積を大きくすることができる。

これより、ガス化ガスがガス化ガス精製フェーズ反応器内に滞留する時間が長くなり、ガス化ガスが十分に精製される。

[0030] 前記ガス化ガス精製フェーズ反応器と前記熱分解ガス化フェーズ反応器とは一体に設けられ、前記ガス化ガス精製フェーズ反応器から前記熱分解ガス化フェーズ反

応器に前記熱媒体と前記活性ケミカルとを循環させるための粒子通路が、前記一体をなす前記ガス化ガス精製フェーズ反応器及び前記熱分解ガス化フェーズ反応器の内部または外部に配設することができる。

これより、ガス化ガス精製フェーズ反応器と熱分解ガス化フェーズ反応器とが一体に設けられていることで装置全体がコンパクトになり、また、ガス化ガス精製フェーズ反応器から熱分解ガス化フェーズ反応器への粒子通路を内部または外部に配置することで、熱媒体及び活性ケミカルの循環の安定化が図られる。

発明の効果

[0031] 本発明の第一局面によるガス精製を統合した固体燃料のガス化方法によれば、固体燃料のガス化に係る全過程を熱分解ガス化、チャー燃焼及びガス化ガス精製の三つのフェーズに分け、固体燃料の熱分解ガス化により生成されるガス化ガス中のタールをガス化ガス精製フェーズにおいて該フェーズの高温の反応温度のもとで活性ケミカルにより改質し、当該タールの改質に触媒として寄与した活性ケミカルを熱媒体とともに熱分解ガス化フェーズに循環させ、当該熱分解ガス化フェーズにおいて該フェーズの低中温の反応温度のもとでガス化ガス中のCO₂を同じ活性ケミカルにより吸収するようにし、さらにチャー燃焼フェーズにおいて熱媒体を加熱するとともに低活性化ケミカル、即ち低活性ケミカル及び新添加の未活性化ケミカルを焼成により活性化させるようにしているため、活性ケミカルを循環させながら、当該活性ケミカルによって、熱分解ガス化フェーズではガス化ガス中のCO₂を適正な反応温度のもとで十分に吸収でき、且つ、ガス化ガス精製フェーズではガス化ガス中のタールを適正な反応温度のもとで十分に改質するようにでき、さらにチャー燃焼フェーズではタールの改質に寄与する前に低活性及び未活性化ケミカルを十分に活性化した状態にすることができる。

即ち、熱分解ガス化、チャー燃焼及びガス化ガス精製の各フェーズ毎に反応温度を独立に最大の反応パフォーマンスが実現されるようにでき、ケミカルによってガス中のCO₂を吸収してガス化反応を促進する作用と当該ガス化反応により生成されたガス化ガス中のタールを改質する触媒作用との両立を図ることができる。

これにより、固体燃料のガス化を高効率にしてクリーンに実現でき、高品質のガス化

ガスを得ることができる。

- [0032] 熱分解ガス化フェーズ反応器内では、活性ケミカルによるガス化ガス中のCO₂の吸収反応等との調和により、該フェーズの反応温度を活性ケミカルがガス化ガス中のCO₂を良好に吸収可能な773~1073°Kの低中温に維持するようにできるので、熱分解ガス化フェーズ反応器内を高圧とせずにはほぼ常圧とした場合であっても、ガス化により生成されたガス化ガス中のCO₂を活性ケミカルによって確実に吸収することができる。
- [0033] チャー燃焼フェーズ反応器内では、低活性ケミカルの再活性化反応及び未活性化ケミカルの活性化反応等との調和により、反応温度を1073°K以上の高温に維持するようにできるので、熱媒体と活性ケミカルとを十分に高温化させるとともに活性ケミカルを十分に活性化させることができる。
- [0034] ガス化ガス精製フェーズ反応器内では、タール改質反応に対する活性ケミカルの触媒機能の発揮等との調和により、該フェーズの反応温度を活性ケミカルがガス化ガス中のタールを良好に改質可能な1073°K以上の高温に維持するようにできるので、ガス化ガス中のタールを活性ケミカルによって確実に改質することができ、同時にH₂S、HCl等も良好に除去することができる。なお、この場合、当該フェーズにおけるタール改質反応の多少吸熱によって該フェーズの高温の反応温度はチャー燃焼フェーズにおける反応温度、即ちチャー燃焼フェーズで加熱された粒子及び活性ケミカルの温度より少し低くなるが、当該反応温度については確実に熱分解ガス化フェーズ反応器におけるそのフェーズの低中温の反応温度よりも高くできる。
- [0035] また、未活性化ケミカルは金属炭酸塩(CaCO₃等)または水酸化塩をベースとする鉱物(Ca(OH)₂等)であってよいので、活性化した活性ケミカル(CaO等)により、熱分解ガス化フェーズ反応器内では該フェーズの低中温の反応温度のもとにガス化ガス中のCO₂を十分に吸収することができ、ガス化ガス精製フェーズ反応器内では該フェーズの高温の反応温度のもとにガス化ガス中のタールを十分に改質することができる。
- [0036] 本発明の第二の局面によるガス精製を統合した固体燃料のガス化装置によれば、前記第一の局面と同様に、固体燃料のガス化に係る全過程を熱分解ガス化、チャー

燃焼及びガス化ガス精製の三つのフェーズに分け、活性ケミカルを循環させながら、当該活性ケミカルによって、熱分解ガス化フェーズではガス化ガス中の CO_2 を適正な反応温度のもとで十分に吸収でき、ガス化ガス精製フェーズではガス化ガス中のタールを適正な反応温度のもとで十分に改質するようにでき、さらにチャー燃焼フェーズではタールの改質に寄与する前に低活性及び未活性化ケミカルを十分に活性化した状態にすることができる。

即ち、熱分解ガス化、チャー燃焼及びガス化ガス精製の各フェーズ毎に反応温度を独立に最大の反応パフォーマンスが実現されるようにでき、ケミカルによってガス中の CO_2 を吸収してガス化反応を促進する作用と当該ガス化反応により生成されたガス化ガス中のタールを改質する触媒作用との両立を図ることができる。

これにより、固体燃料のガス化を高効率にしてクリーンに実現でき、高品質のガス化ガスを得ることができる。

- [0037] 熱分解ガス化フェーズ反応器内では、活性ケミカルによるガス化ガス中の CO_2 の吸収反応等との調和により、熱分解ガス化の反応温度を活性ケミカルがガス化ガス中の CO_2 を良好に吸収可能な $773\sim 1073^\circ\text{K}$ の低中温に維持するようにできるので、熱分解ガス化フェーズ反応器内を高圧とせずにはほぼ常圧とした場合であっても、ガス化により生成されたガス化ガス中の CO_2 を活性ケミカルによって確実に吸収することができる。
- [0038] チャー燃焼フェーズ反応器内では、低活性ケミカルの再活性化反応及び未活性化ケミカルの活性化反応等との調和により、反応温度を 1073°K 以上の高温に維持するようにできるので、熱媒体と活性ケミカルとを十分に高温化させるとともに活性ケミカルを十分に活性化させることができる。
- [0039] ガス化ガス精製フェーズ反応器内では、タール改質反応に対する活性ケミカルの触媒機能の発揮等との調和により、タール改質の反応温度を活性ケミカルがガス化ガス中のタールを良好に改質可能な 1073°K 以上の高温に維持するようにできるので、ガス化ガス中のタールを活性ケミカルによって確実に改質することができ、同時に H_2S 、 HCl 等も良好に除去することができる。なお、この場合、当該フェーズにおけるタール改質反応の多少吸熱によって該フェーズの高温の反応温度はチャー燃

焼フェーズにおける反応温度、即ちそこで加熱された粒子及び活性ケミカルの温度より少し低くなるが、当該反応温度については確実に熱分解ガス化フェーズ反応器におけるそのフェーズの低中温の反応温度よりも高くできる。

[0040] 未活性化ケミカルは金属炭酸塩 (CaCO_3 等) または水酸化塩をベースとする鉱物 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等) であってよいので、活性化した活性ケミカル (CaO 等) により、熱分解ガス化フェーズ反応器内では熱分解ガス化の低中温の反応温度のもとにガス化ガス中の CO_2 を十分に吸収することができ、ガス化ガス精製フェーズ反応器内ではタール改質の高温の反応温度のもとにガス化ガス中のタールを十分に改質することができる。

[0041] ガス化ガス精製フェーズ反応器は熱分解ガス化フェーズ反応器よりも水平断面積が大きくてよいので、ガス化ガスがガス化ガス精製フェーズ反応器内に滞留する時間を長くでき、ガス化ガスを十分に精製することができる。

[0042] ガス化ガス精製フェーズ反応器と熱分解ガス化フェーズ反応器とを一体に設けることができることで装置全体をコンパクトにでき、また、ガス化ガス精製フェーズ反応器から熱分解ガス化フェーズ反応器への粒子通路を内部または外部に配置することで、熱媒体及び活性ケミカルの循環の安定化を図ることができる。

図面の簡単な説明

[0043] [図1]本発明の第1実施例に係るガス精製を統合した固体燃料のガス化方法を用いたガス化装置の概略構成図である。

[図2]本発明に係るガス精製を統合した固体燃料のガス化方法の作用原理図である。

[図3]低 CO_2 濃度で温度が変化した場合の CaCO_3 のTG重量変化を示す図である。

[図4] CaO と CO_2 との化学反応における圧力と温度とに基づく化学平衡を示す図である。

[図5]常圧且つより低い濃度の CO_2 の存在下で雰囲気温度を 1000°K 近傍まで上昇させた場合の CaO のTG重量変化を示す図である。

[図6]常圧且つより高い濃度の CO_2 の存在下で雰囲気温度を 1130°K 近傍まで上昇させた場合の CaO のTG重量変化を示す図である。

[図7]本発明の第2実施例に係るガス精製を統合した固体燃料のガス化方法を用いたガス化装置の概略構成図である。

[図8]本発明の第3実施例に係るガス精製を統合した固体燃料のガス化方法を用いたガス化装置の概略構成図である。

[図9]本発明の第4実施例に係るガス精製を統合した固体燃料のガス化方法を用いたガス化装置の概略構成図である。

符号の説明

- [0044] 10 ガス化炉(熱分解ガス化フェーズ反応器)
12 流動層
14 上段流動層
15, 15', 15'' 粒子輸送管(粒子通路)
20 燃焼炉(チャー燃焼フェーズ反応器)
20a ケミカル供給管(未活性化ケミカル供給手段)
22 流動層
30 ガス精製炉(ガス化ガス精製フェーズ反応器)
32 流動層
40 粒子分級装置(排出手段)

発明を実施するための最良の形態

[0045] 以下、本発明の実施例を添付図面に基づいて説明する。

実施例 1

[0046] 先ず、第1実施例について説明する。

図1を参照すると、本発明の第1実施例に係るガス精製を統合した固体燃料のガス化装置の概略構成図が示されており、以下図1に基づき説明する。

[0047] 本発明に係るガス精製を統合した固体燃料のガス化方法を用いたガス化装置は、外部循環型の流動層を有したシステムとして構成され、図1に示すように、ガス化炉(熱分解ガス化フェーズ反応器)10と燃焼炉(チャー燃焼フェーズ反応器)20とガス精製炉(ガス化ガス精製フェーズ反応器)30とが別体に設けられ、流動熱媒体(砂等のベッド材)とともに固形成分がガス化炉10、燃焼炉20及びガス精製炉30内を循環す

るよう構成されている。

- [0048] ガス化炉10は、流動層12に固体燃料(石炭、バイオマス、廃棄物等)を供給するとともにガス化剤(スチーマ、 CO_2 等)を供給して後述の如く加熱され高温化された流動熱媒体の熱により固体燃料のガス化(燃料熱分解を含む)を行う装置である。当該ガス化炉10の上部はガス精製炉30に連通しており、これより、ガス化炉10でガス化された製品ガス(生成ガス、ガス化ガス)はガス精製炉30に供給される。
- [0049] ガス化炉10の側面中央部分は粒子分級装置40を介して燃焼炉20の下部に連通している。粒子分級装置40は固体燃料の灰と後述の低活性ケミカルの一部、ガス化により生成されたチャー及び低温化した流動熱媒体とを分離するものであり、固体燃料の灰(燃焼炉20におけるチャーの燃焼により生成した灰)及び後述の部分低活性ケミカルを排出して廃棄するとともに、チャー、低活性ケミカルの一部及び流動熱媒体を燃焼炉20の下部に供給する機能を有している。
- [0050] 燃焼炉20は、流動層22に下方から酸化剤(空気または O_2)を供給することでガス化炉10から供給されたチャーを燃焼させ且つ流動熱媒体を加熱して高温化する装置であり、当該燃焼炉20の上部はサイクロン50に連通している。サイクロン50は固形成分とガス成分とを分離する装置であり、燃焼炉20で生成された排ガスを大気中に排出する一方、高温化した流動熱媒体や排ガス中の固体成分をガス精製炉30へ供給する機能を有している。
- [0051] また、上記燃焼炉20には、石灰石(CaCO_3)等の未活性化状態のケミカル(未活性化ケミカル、化学剤)を流動層22に供給するケミカル供給管(未活性化ケミカル供給手段)20aが設けられている。
- [0052] ガス精製炉30は、ガス化炉10から供給された製品ガスを精製する装置であり、製品ガス中のタールを改質するとともに、製品ガス中の H_2S や HCl 等を吸収し除去可能に構成されている。
- [0053] 当該ガス精製炉30の上部はサイクロン55に連通している。サイクロン55は上記サイクロン50と同様に固形成分とガス成分とを分離する遠心分離装置であり、ガス精製炉30で精製された製品ガスを、例えば燃料としてガスタービン等へ供給する一方、その製品ガス流中に含まれる固体成分をガス化炉10へ戻す機能を有している。

- [0054] ガス精製炉30の側面中央部分からは粒子輸送管15(粒子通路)がガス化炉10内に向けて延びており、これにより主として流動熱媒体等の粒子が当該粒子輸送管15を介してガス化炉10に供給される。
- [0055] 以下、このように構成された本発明に係るガス精製を統合した固体燃料のガス化方法を用いたガス化装置の作用及び固体燃料のガス化ガス精製方法について説明する。
- [0056] 図2を参照すると、本発明に係るガス精製を統合した固体燃料のガス化方法の作用原理図が概略的に示されており、以下同図をも参照しながら説明する。なお、図2中には実線矢印でガス、流動熱媒体、ケミカル等の物質の循環(物質環)を、破線で熱の循環(熱環)を概念的に示してある。
- [0057] 上述したように、燃焼炉20にはガス化炉10から供給されたチャーとともに酸化剤が供給され、チャーの燃焼が行われる。このとき、燃焼炉20内の流動層22には石灰石(CaCO_3)等のケミカルが供給され、 CaCO_3 等が流動熱媒体とともにチャーの燃焼熱によって加熱される。詳しくは、チャーの燃焼ではガス化炉10での固体燃料のガス化のような吸熱反応がないため、燃焼炉20内の温度は下記表1に示す式(16)の CaCO_3 分解化学反応との調和により、高温T1(例えば、 1073°K 以上)にまで良好に加熱される。なお、表1中の ΔH_0 はプラス(+)が吸熱量を示し、マイナス(-)が放熱量を示す。
- [0058] [表1]

フェーズ	主な反応	ΔH_0 [kJ]	役割
熱分解/ガス化 (ガス化炉) (973±50°K)	(1) $C_mH_nO_x \rightarrow C+CO+H_2+CO_2+\dots$	$\Delta H_0 > 0$	燃料熱分解
	(2) $C+H_2O \rightarrow CO+H_2$	+131.3	スチームガス化
	(3) $C+CO_2 \rightarrow 2CO$	+172.5	CO ₂ ガス化
	(4) $CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$	-41.2	CO シフト
	(5) $CO_2+CaO \rightarrow CaCO_3$	-170.4	CO ₂ 吸収
	(6) $C+2H_2 \rightarrow CH_4$	-74.9	C メタン化
	(7) $CO+3H_2 \rightarrow CH_4+H_2O$	-206.2	CO メタン化
	(8) $CO_2+4H_2 \rightarrow CH_4+2H_2O$	-165.0	CO ₂ メタン化
	(9) $CaO+H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$	-109.0	ケミカル水和化
	(10) $H_2S+CaO \rightarrow CaS+H_2O$	$\Delta H_0 < 0$	H ₂ S 吸収
	(11) $2HCl+CaO \rightarrow CaCl_2+CO$	$\Delta H_0 > 0$	HCl 吸収
ガス精製 (ガス精製炉) (1123°K 近傍)	(12) $Tars+H_2O \rightarrow CO+H_2+CO_2+\dots$	$\Delta H_0 > 0$	ターール改質
	(13) $H_2S+CaO \rightarrow CaS+H_2O$	$\Delta H_0 < 0$	H ₂ S 吸収
	(14) $2HCl+CaO \rightarrow CaCl_2+H_2O$	$\Delta H_0 > 0$	HCl 吸収
チャー燃烧 (燃烧炉) (≥ 1123°K)	(15) $C+O_2 \rightarrow CO_2$	-393.5	チャー燃烧
	(16) $CaCO_3 \rightarrow CaO+CO_2$	+170.4	CaCO ₃ の焼成
	(17) $2CaS+O_2 \rightarrow 2CaO+SO_2$	$\Delta H_0 > 0$	CaS の再生

[0059] また、チャーの燃烧は固体燃料のガス化と別にしているため、ガス化ガス中のCO₂含有量が通常の燃烧とガス化の共存するガス化炉より低く、故に燃烧炉20内のCO₂の濃度は、一般のガス化炉では20mol%以上であるのに対し、例えば10~15mol%程度の低い値に抑えられる。

[0060] これより、燃烧炉20では、高温且つ低CO₂の下、CaCO₃等が表1の化学反応式(16)のように良好に熱分解され、CaO等の活性ケミカルが良好に焼成される(第二工程)。

[0061] 図3を参照すると、低CO₂濃度で温度が変化した場合のCaCO₃のTG焼成における重量変化(TG重量変化)が図示されており、同図より、CO₂濃度が低ければ(例えば、15mol%)、1050°K程度の温度でCaCO₃の焼成が開始され、化学反応式(16)の如くCaOが良好に焼成されることが分かる。ここに、CO₂濃度が15mol%、1050°K及びこれ以上の温度の反応条件は、まさに燃烧炉20内の雰囲気である。

[0062] このように焼成されたCaO等の活性ケミカルは、高温化した流動熱媒体とともにサイクロン50を経てガス精製炉30に供給される。また、ガス精製炉30にはガス化炉10においてガス化された製品ガスも供給される。

- [0063] ガス精製炉30内では、ガス化炉10においてガス化された製品ガスが上記CaO等の活性ケミカルの触媒作用によって精製される。
- [0064] 詳しくは、ガス精製炉30内では、流動熱媒体やCaO等の活性ケミカルの熱により上記表1に示す式(12)～(14)のようなガス精製化学反応が進行する。ここでは、反応熱が少ないために流動層32における反応温度(該フェーズの反応温度、タール改質の反応温度)T2がサイクロン50からの粒子の温度と略同等の1073°K以上の高温となり、タール改質反応式(12)に対するCaO等の活性ケミカルの触媒機能が十分に発揮される。なお、タール改質反応式(12)の多少吸熱はガス精製炉30を通る粒子の温度を多少低下させるため、実際には反応温度T2は上記燃焼炉20における上記T1より多少低い温度である。
- [0065] これより、製品ガス中にはタール、煤塵やH₂S、HCl等が含まれているところ、ガス精製炉30の流動層32は、活性ケミカルのタール改質反応式(12)に対する触媒機能の発揮等と調和して当該触媒機能を十分に発揮するのに必要な高温(>1073°K)に維持され、CaO等はタールや煤塵に対しては良好に触媒機能を発揮し(タールの改質)、或いは付着機能を発揮して(タールと煤塵の付着)これらを浄化可能である。また、CaO等はH₂SやHCl等に対しては酸化剤として酸化機能を発揮し、これらを吸収可能である。故に、ガス精製炉30では、製品ガス中のタール、煤塵やH₂S、HCl等がCaO等によって十分に除去され、製品ガスが良好に精製される(第三工程)。
- [0066] そして、製品ガスの精製に使用された精製反応後のCaO等は、流動熱媒体とともに粒子輸送管15を介してガス化炉10に循環される。なお、製品ガスとともにガス精製炉30を飛び出したCaO等についてもサイクロン55によって固気分離されてガス化炉10に送られる。
- [0067] ガス化炉10内では、流動熱媒体やCaO等の熱存在のもと、CaO等のケミカルのCO₂吸収活性を介して上記表1に示す式(1)～(11)のような化学反応が進行し、式(1)～(3)の強吸熱反応である燃料熱分解とチャーガス化により上記のガス精製炉30からの固形分(粒子)温度が上記反応温度T2よりさらに低下する。そして、1～5atmの低い反応圧のもと、CO₂の吸収反応(5)との調和により、例えば燃料処理量の調整等を行うことで、流動層12における反応温度が反応温度T3(例えば、773～107

3°K、好ましくは873~1023°K)、即ちCO₂の吸収化学反応に必要な低中温に制御される。

[0068] これより、ガス化炉10内では、低圧及び必要な低中温T3の環境のもと、固体燃料のガス化が行われるとともにCaO等がCO₂と反応してCO₂が良好に吸収される。

[0069] つまり、CaOとCO₂との化学反応においては、圧力と温度とに基づき図4に示すような化学平衡が存在しているのであるが、ガス化炉10内が低圧(例えば、1~5atm)であれば、例え常圧(1atm)であっても、ガス化炉10内の温度が低中温T3(例えば、873~1023°K)に維持されることでCaOはCO₂を良好に吸収可能であり、表1の化学反応式(5)の反応を良好に生起可能である。

[0070] 図5を参照すると、常圧且つ10mol%のCO₂の存在下で雰囲気温度を1000°K近傍まで上昇させた場合のCaOの重量変化(TG重量変化)が図示され、図6を参照すると、比較例として常圧且つ25mol%のCO₂の存在下で雰囲気温度を1130°K近傍まで上昇させた場合のCaOの重量変化(TG重量変化)が図示されているが、これらの図より、高CO₂分圧があっても高温の1130°K近傍では変化しないCaOの重量が、より低いCO₂分圧の場合の低中温の1000°K近傍では大きく増加しており、CaOが後の温度条件で良好にCaCO₃に変換されていることがわかる。

[0071] このように、ガス化炉10では、CaO等の活性ケミカルは製品ガス中のCO₂と良好に反応してCO₂を吸収し、CaCO₃等の不活性ケミカル、即ち元のケミカルに戻される。

[0072] そして、このように製品ガスからCO₂が除去されると、製品ガスの有する燃焼カロリーが高められ、製品ガス中のH₂濃度が高められる(H₂富化)。さらに、CaO等によるCO₂の吸収は放熱反応であるためにガス化反応速度の促進が図られる。また、このようにガス化炉10の流動層12が温度制御されることになると、ガス化(燃料熱分解を含む)のための熱供給の安定化も図られる(第一工程)。

[0073] CaO等の活性ケミカルがCO₂と反応してCaCO₃等の低活性ケミカルになると、再生可能な一部のCaCO₃等はチャー及び燃料ガス化反応によって低温化した流動熱媒体とともに再び燃焼炉20に送られ、上述のようにして再度活性化されてCaO等に再生される。

[0074] 一方、CaO等がH₂S等の酸化に使用されるとCaS等が生成されるが、当該CaS等、

或いはガス化炉10内で反応した部分低活性ケミカルは、粒子分級装置40において分離され、灰とともに排出されて廃棄される。

[0075] なお、このようにCaS等や部分低活性ケミカルが廃棄されると、CaO等が不足することになるが、当該不足分に相当するCaCO₃等は鉱物(例えば、石灰石)の状態ケミカル供給管20aから燃焼炉20の流動層22に補充され(新添加の未活性化ケミカル)、故にCaO等は継続して良好に生成され続ける。

[0076] 以上説明したように、本発明に係るガス精製を統合した固体燃料のガス化方法を用いたガス化装置では、ガス化の全過程を燃料熱分解及びガス化を行うガス化炉10(熱分解ガス化フェーズ、第一工程)、ガス化後のチャーを燃焼させCaCO₃等のケミカルを焼成してCaO等の活性ケミカルを得る燃焼炉20(チャー燃焼フェーズ、第二工程)及び製品ガスを精製するガス精製炉30(ガス化ガス精製フェーズ、第三工程)の3つの過程(フェーズ)に分けるようにしている。

[0077] 従って、各炉の温度を独立にして容易に制御可能であり、特に、ガス精製炉30では、燃焼炉20から循環される高温の流動熱媒体やCaO等の活性ケミカルの熱により、また活性ケミカルのタール改質反応に対する触媒機能の発揮等との調和により、流動層32を反応温度T2(例えば、1073° K以上)、即ち活性CaO等がタール改質反応に対し触媒機能を十分に発揮するのに必要な高温に温度制御することができ、ガス化炉10では、ガス精製炉30から循環される流動熱媒体やCaO等の有する熱存在のもと、ガス化炉10へ供給する燃料量の調整等を行うことで、流動層12をCaO等によるCO₂の吸収化学反応との調和により反応温度T3(例えば、873~1023° K)、即ちCO₂の吸収化学反応に必要な低中温に温度制御することができる。

[0078] これより、燃焼炉20内の流動層22において流動熱媒体が加熱されるとともにCaCO₃等のケミカルが焼成されてCaO等の活性ケミカルが生成されると、これら流動熱媒体及びCaO等がガス精製炉30に供給されるが、ガス精製炉30内の流動層32では、所定の反応温度T2のもと、CaO等を触媒として製品ガスを良好に精製でき、製品ガス中のタール、煤塵やH₂S、HCl等を良好に除去することができる。また、ガス化炉10内の流動層12では、所定の反応温度T3且つ所定の低圧(1~5atm)のもと、ガス化により生成された製品ガス中のCO₂をCaO等の活性ケミカルにより良好に吸収す

ることができ、製品ガスの有する燃焼カロリーを高め且つ製品ガス中の H_2 濃度を高めることができるとともに(H_2 富化)、ガス化反応速度の促進を図ることができ、さらにはガス化(燃料熱分解を含む)のための熱供給を安定したものにできる。

[0079] 即ち、ケミカルによってガス中の CO_2 を吸収してガス化反応(燃料熱分解を含む)を促進する作用と当該ガス化反応により生成された製品ガス中のタールを改質する触媒作用との両立を図ることができる。

[0080] これにより、全体としてガス化効率を高めながら、利用価値の高いクリーンで高品質な製品ガスを得ることができる。

[0081] なお、図1中にオプションとして示すように、精製した製品ガスの一部をガス化剤とともにガス化炉10に還流させるようにしてもよく、このようにすれば、製品ガスの熱を用いてガス化炉10内の温度を制御するようにでき、ガス化(燃料熱分解を含む)のための熱供給をより安定したものにできる。

[0082] また、ガス化炉10内の温度が低中温である所定の反応温度 T_3 (例えば、 $873\sim 1023\text{ K}$)に維持されることになると、ガス化(燃料熱分解を含む)のための安定した熱源として様々な工業廃熱(例えば、ガスタービン機からの排出ガスの熱等)を利用でき、高効率なシステムを構築することが可能である。

実施例 2

[0083] 次に、第2実施例について説明する。

図7を参照すると、本発明の第2実施例に係るガス精製を統合した固体燃料のガス化方法を用いたガス化装置の概略構成図が示されており、以下図7に基づき説明する。なお、ここでは、上記第1実施例との共通部分については説明を省略する。

[0084] 当該第2実施例では、装置は、ガス化炉10とガス精製炉30とが上下方向で連結されて一体に設けられ、焼成された CaO 等の活性ケミカルと流動熱媒体とがガス精製炉30及びガス化炉10の内部に設けられた粒子輸送管(粒子通路)15'を介してガス化炉10に通されるよう構成されている。

[0085] このようにガス化炉10とガス精製炉30とを一体に構成すると、装置を全体としてコンパクトなものにできるとともに、流動熱媒体及び CaO 等の活性ケミカルがガス化炉10への移動の安定化を図り、ガス化のための熱供給をさらに安定したものにできる。

[0086] なお、図7中にオプションとして示すように、上記と同様、精製した製品ガスの一部をガス化剤とともにガス化炉10に還流させるようにしてもよい。

実施例 3

[0087] 次に、第3実施例について説明する。

図8を参照すると、本発明の第3実施例に係るガス精製を統合した固体燃料のガス化方法を用いたガス化装置の概略構成図が示されており、以下図8に基づき説明する。なお、ここでは、上記第2実施例と異なる部分についてのみ説明する。

[0088] 当該第3実施例では、装置は、ガス化炉10とガス精製炉30とが一体に設けられるとともに、ガス精製炉30の水平断面積がガス化炉10よりも大きくなるように構成されている。

[0089] このようにガス精製炉30の水平断面積がガス化炉10よりも大きくなるように構成されると、ガス化炉10内で生成された製品ガスがガス精製炉30の流動層32に滞留する時間が長くなり、製品ガスがガス精製炉30を通過する際においてより一層良好に精製される。

[0090] これにより、製品ガス中のタール、煤塵や H_2S 、 HCl 等を上記第2実施例の場合よりも一層確実に除去することができ、製品ガスの精製効果のさらなる向上を図ることができる。

[0091] なお、図8中にオプションとして示すように、上記と同様、精製した製品ガスの一部をガス化剤とともにガス化炉10に還流させるようにしてもよい。

実施例 4

[0092] 次に、第4実施例について説明する。

図9を参照すると、本発明の第4実施例に係るガス精製を統合した固体燃料のガス化方法を用いたガス化装置の概略構成図が示されており、以下図9に基づき説明する。なお、ここでは、やはり上記第2実施例と異なる部分についてのみ説明する。

[0093] 当該第4実施例では、装置は、ガス化炉10とガス精製炉30とが一体に設けられるとともに、ガス精製炉30とガス化炉10との間に外部通路として粒子輸送管(粒子通路)15”を備えて構成されている。

[0094] このようにガス精製炉30とガス化炉10とが外部通路である粒子輸送管15”で連通

されていると、CaO等の活性ケミカルと流動熱媒体とがガス精製炉30から粒子輸送管15”を介してガス化炉10に供給される。このとき、これら流動熱媒体や活性ケミカルとともに精製した製品ガスの一部が粒子輸送管15”に送られ、流動熱媒体や活性ケミカル等の粒子のガス精製炉30からガス化炉10への供給が強化される。

[0095] これにより、上記第2実施例の場合よりも流動熱媒体及びCaO等の活性ケミカルのガス化炉10への移動の安定化を図るようにでき、ガス化のための熱供給をより安定したものにできる。

[0096] なお、図9中にオプションとして示すように、上記と同様、精製した製品ガスの一部をガス化剤とともにガス化炉10に還流させるようにしてもよい。

[0097] 以上で本発明に係る実施例の説明を終えるが、本発明は上記実施例に限られるものではなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲で変形可能である。

[0098] 例えば、上記実施例では、ケミカルを石灰石(CaCO_3)とし、活性ケミカルをCaOとして説明したが、ケミカルはドロマイト($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)その他の金属炭酸塩または水酸化塩をベースとする鉱物($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等)であってもよく、活性ケミカルについてはMgO、CaO・MgO等であってもよい。

[0099] また、上記実施例では、外部循環型の流動層を有したシステムについて説明したが、本発明は移動層を有したシステムについても適用可能である。

産業上の利用可能性

[0100] 固体燃料のガス化ガス中に含まれるタールや H_2S を天然鉱物を用いて容易且つ安価に除去し、更に、ガス化ガスを十分に精製する際に有効に利用できる。

請求の範囲

- [1] 固体燃料とガス化剤とを熱分解ガス化フェーズ反応器に供給し、該熱分解ガス化フェーズ反応器内において、熱媒体との接触により前記固体燃料を熱分解して生成したチャーを前記ガス化剤によりガス化し、該熱分解とガス化により生成されるガス化ガス中の CO_2 を該フェーズの反応温度下で活性ケミカルにより吸収する第一工程と、
前記熱分解ガス化フェーズ反応器内でガス化し切れず残留したチャー、前記固体燃料の熱分解とガス化に寄与して低温化した熱媒体、前記 CO_2 と反応して低活性化した低活性ケミカル及び新添加の未活性化ケミカルをチャー燃焼フェーズ反応器に供給し、該チャー燃焼フェーズ反応器内において、酸化剤により前記チャーを燃焼させ、該燃焼熱で前記低温化した熱媒体を加熱するとともに、前記低活性ケミカルを焼成して再活性化し且つ前記未活性化ケミカルを焼成して活性化する第二工程と、
前記チャー燃焼フェーズ反応器内で加熱された熱媒体と活性化した活性ケミカルとともに前記熱分解ガス化フェーズ反応器から前記ガス化ガスをガス化ガス精製フェーズ反応器に供給し、該ガス化ガス精製フェーズ反応器内において、前記活性ケミカルを触媒として機能させて前記ガス化ガス中のタールを該フェーズの反応温度下で改質するとともに前記ガス化ガス中の H_2S 、 HCl を吸収して前記ガス化ガスを精製し、該ガス化ガスの精製に主に触媒として寄与した活性ケミカルを熱媒体とともに前記熱分解ガス化フェーズ反応器に循環させる第三工程と、
からなることを特徴とするガス精製を統合した固体燃料のガス化方法。
- [2] 前記第一工程では、前記熱分解ガス化フェーズ反応器内における該フェーズの反応温度は、少なくとも前記活性ケミカルによる前記ガス化ガス中の CO_2 の吸収反応と調和して $773\sim 1073^\circ\text{K}$ に制御されることを特徴とする、請求項1記載のガス精製を統合した固体燃料のガス化方法。
- [3] 前記第二工程では、前記チャー燃焼フェーズ反応器内における反応温度は、少なくとも前記低活性ケミカルの再活性化反応及び前記未活性化ケミカルの活性化反応と調和して 1073°K 以上に制御されることを特徴とする、請求項1記載のガス精製を統合した固体燃料のガス化方法。
- [4] 前記第三工程では、前記ガス化ガス精製フェーズ反応器内における該フェーズの

反応温度は、少なくとも前記タールの改質反応に対する前記活性ケミカルの触媒機能の十分な発揮と調和して1073° K以上、且つ、前記チャー燃焼フェーズ反応器内における反応温度よりも低く、前記熱分解ガス化フェーズ反応器内における該フェーズの反応温度よりも高く制御されることを特徴とする、請求項1記載のガス精製を統合した固体燃料のガス化方法。

[5] 前記未活性化ケミカルは金属炭酸塩または水酸化塩をベースとする鉱物であることを特徴とする、請求項1乃至4のいずれか1つに記載のガス精製を統合した固体燃料のガス化方法。

[6] 固体燃料とガス化剤とを供給し、熱媒体との接触により前記固体燃料を熱分解して生成したチャーを前記ガス化剤によりガス化するとともに、該熱分解とガス化により生成されるガス化ガス中のCO₂を熱分解ガス化の反応温度下で活性ケミカルにより吸収する熱分解ガス化フェーズ反応器と、

前記熱分解ガス化フェーズ反応器内でガス化し切れず残留したチャー、前記固体燃料の熱分解とガス化に寄与して低温化した熱媒体、前記CO₂と反応して低活性化した低活性ケミカル及び新添加の未活性化ケミカルを供給し、酸化剤により前記チャーを燃焼させ、該燃焼熱で前記低温化した熱媒体を加熱するとともに、前記低活性ケミカルを焼成して再活性化し且つ前記未活性化ケミカルを焼成して活性化するチャー燃焼フェーズ反応器と、

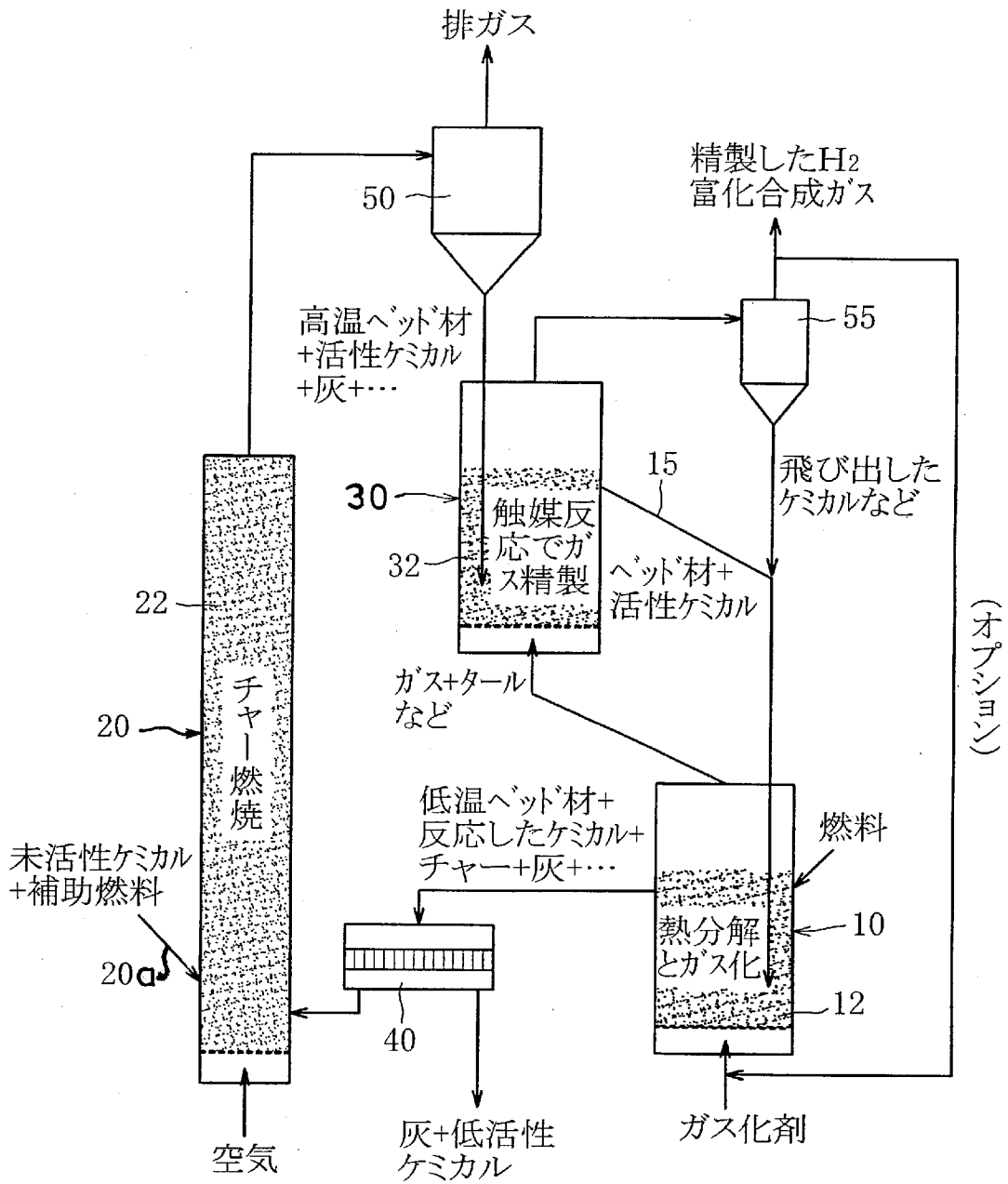
前記チャー燃焼フェーズ反応器内で加熱された熱媒体と活性化した活性ケミカルとともに前記熱分解ガス化フェーズ反応器から前記ガス化ガスを供給し、前記活性ケミカルを触媒として機能させて前記ガス化ガス中のタールをタール改質の反応温度下で改質するとともに前記ガス化ガス中のH₂S、HClを吸収して前記ガス化ガスを精製し、該ガス化ガスの精製に主に触媒として寄与した活性ケミカルを熱媒体とともに前記熱分解ガス化フェーズ反応器に循環させるガス化ガス精製フェーズ反応器と、を備えたことを特徴とするガス精製を統合した固体燃料のガス化装置。

[7] 前記熱分解ガス化フェーズ反応器内における前記熱分解ガス化の反応温度は、少なくとも前記活性ケミカルによる前記ガス化ガス中のCO₂の吸収反応と調和して773～1073° Kに制御されることを特徴とする、請求項6記載のガス精製を統合した固体

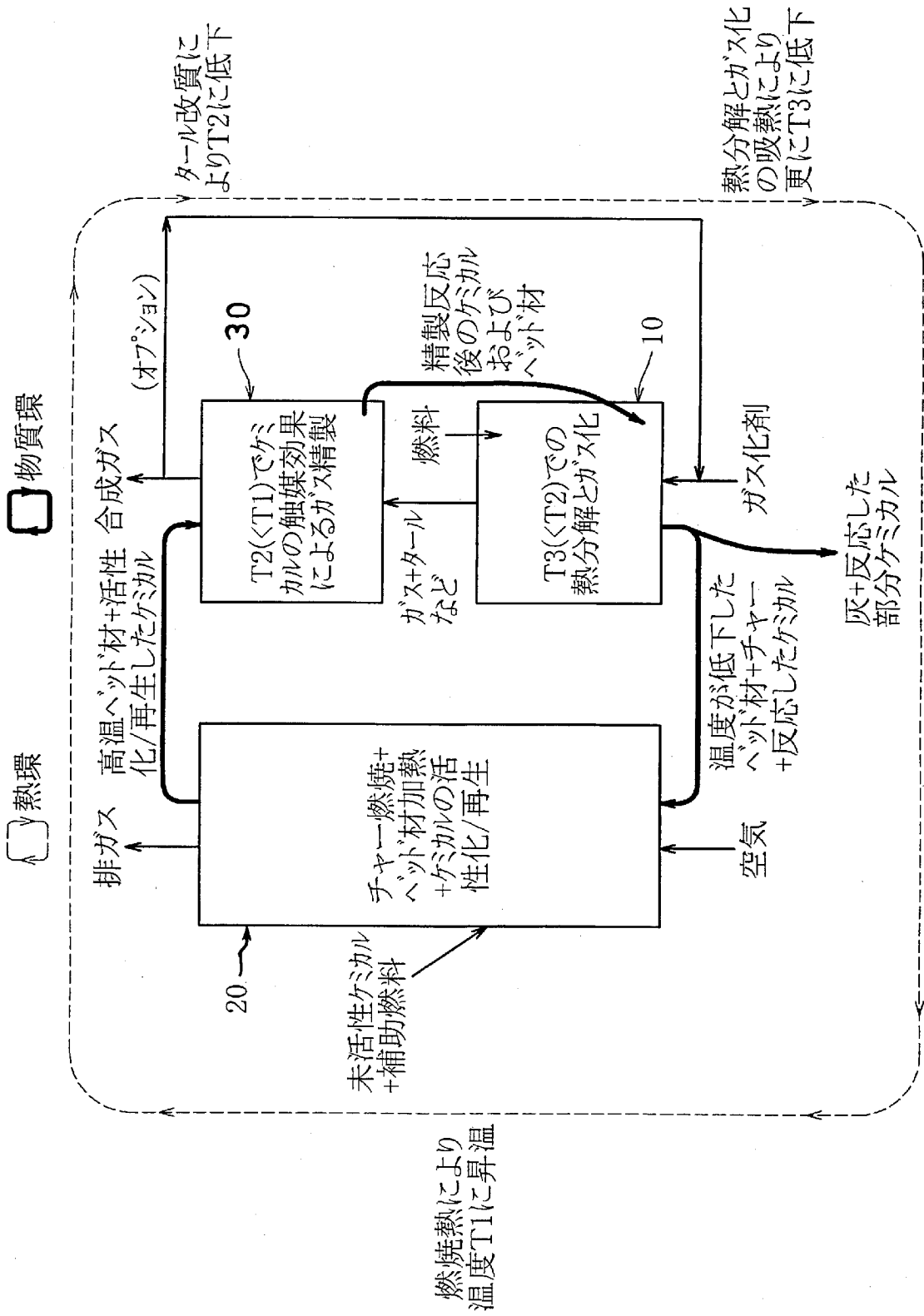
燃料のガス化装置。

- [8] 前記チャー燃焼フェーズ反応器内における反応温度は、少なくとも前記低活性ケミカルの再活性化反応及び前記未活性化ケミカルの活性化反応と調和して1073° K以上に制御されることを特徴とする、請求項6記載のガス精製を統合した固体燃料のガス化装置。
- [9] 前記ガス化ガス精製フェーズ反応器内における前記タール改質の反応温度は、少なくとも前記タールの改質反応に対する前記活性ケミカルの触媒機能の十分な発揮と調和して1073° K以上、且つ、前記チャー燃焼フェーズ反応器内における反応温度よりも低く、前記熱分解ガス化フェーズ反応器内における前記熱分解ガス化の反応温度よりも高く制御されることを特徴とする、請求項6記載のガス精製を統合した固体燃料のガス化装置。
- [10] 前記未活性化ケミカルは金属炭酸塩または水酸化塩をベースとする鉱物であることを特徴とする、請求項6乃至9のいずれか1つに記載のガス精製を統合した固体燃料のガス化装置。
- [11] 前記ガス化ガス精製フェーズ反応器は前記熱分解ガス化フェーズ反応器よりも水平断面積が大きいことを特徴とする、請求項6乃至9のいずれか1つに記載のガス精製を統合した固体燃料のガス化装置。
- [12] 前記ガス化ガス精製フェーズ反応器と前記熱分解ガス化フェーズ反応器とは一体に設けられ、
前記ガス化ガス精製フェーズ反応器から前記熱分解ガス化フェーズ反応器に前記熱媒体と前記活性ケミカルとを循環させるための粒子通路が、前記一体をなす前記ガス化ガス精製フェーズ反応器及び前記熱分解ガス化フェーズ反応器の内部または外部に配設されていることを特徴とする、請求項6乃至9のいずれか1つに記載のガス精製を統合した固体燃料のガス化装置。

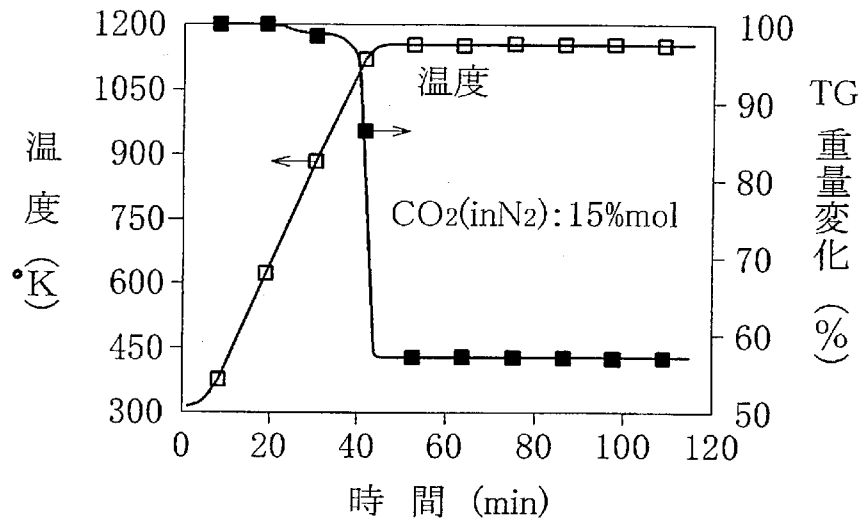
[図1]



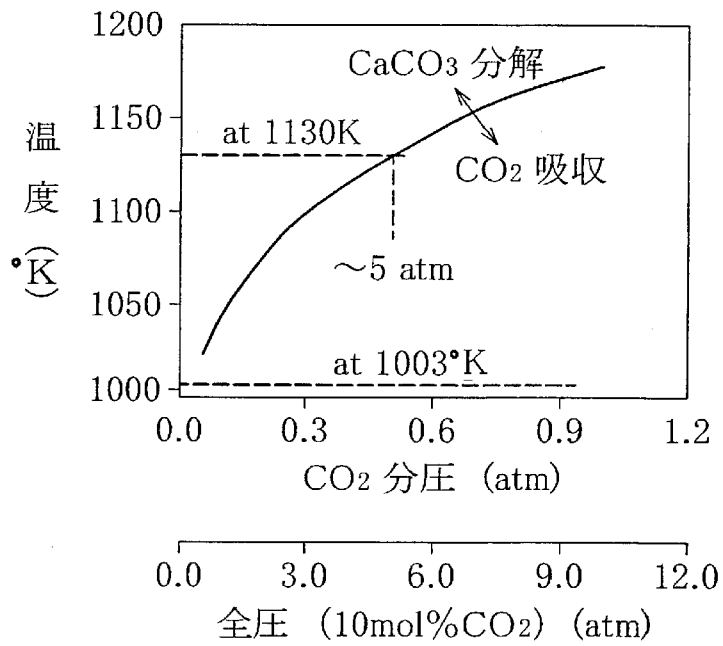
[図2]



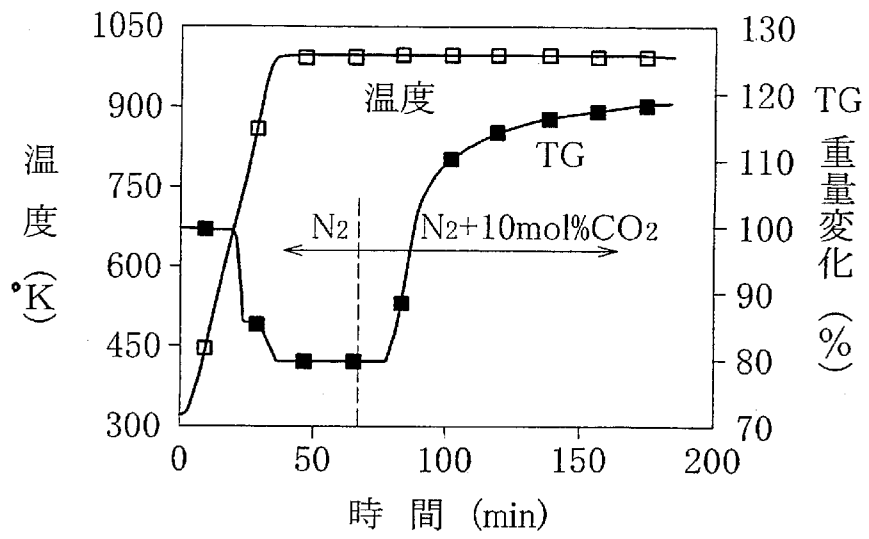
[図3]



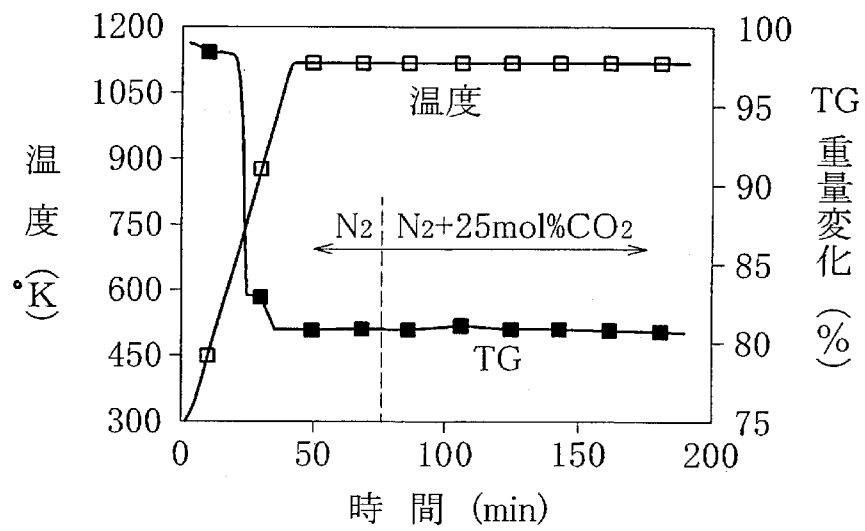
[図4]



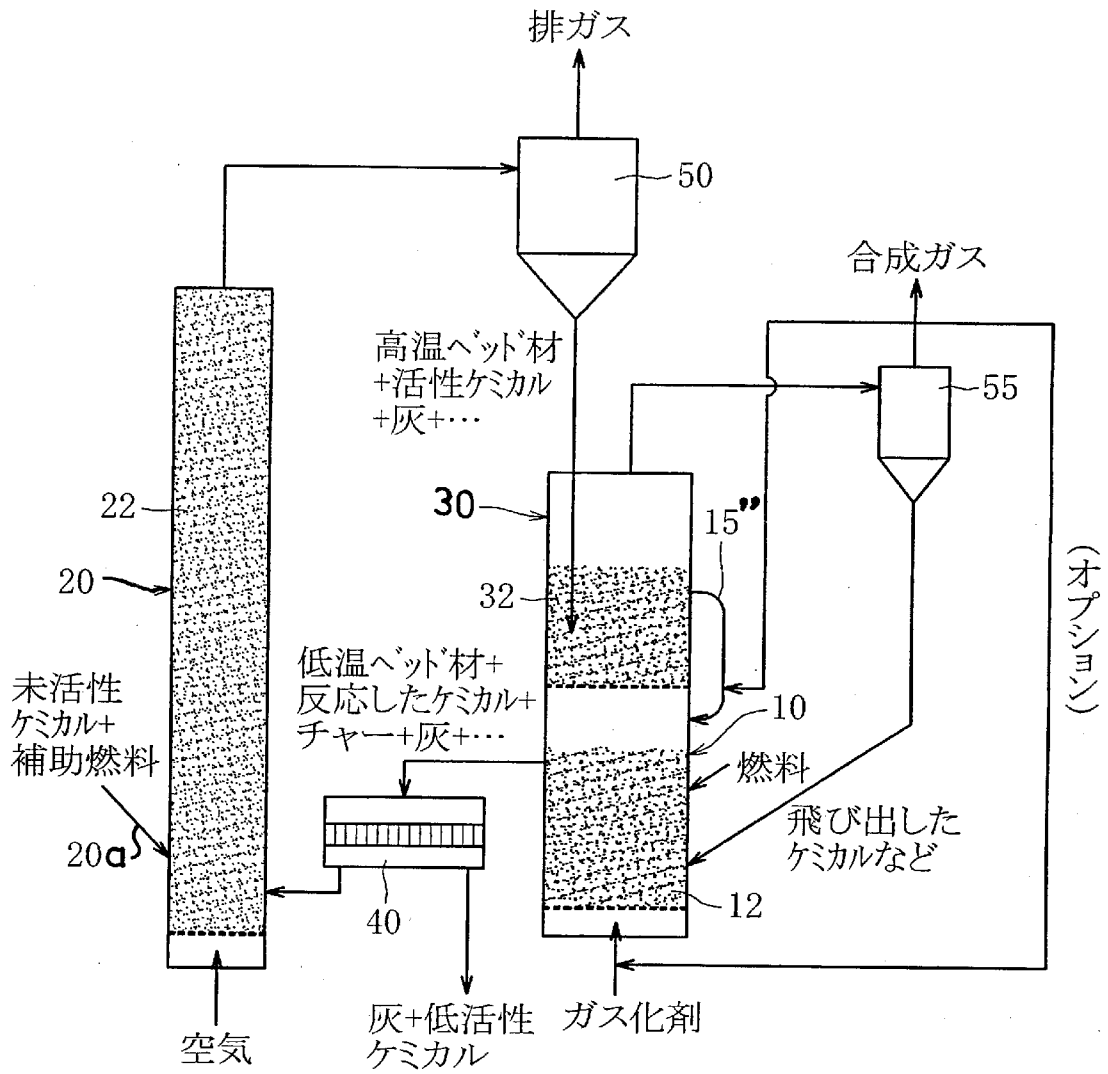
[図5]



[図6]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10J3/00 (2006.01), **B01J20/04** (2006.01), **C10J3/46** (2006.01), **C10J3/48** (2006.01), **C10K1/26** (2006.01), **C10K1/30** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J20/04, C10J3/00-3/48, C10K1/00-1/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-53876 A (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), 19 February, 2002 (19.02.02), Claims; Par. Nos. [0020] to [0029]; Fig. 1 (Family: none)	1-12
A	JP 7-54666 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 28 February, 1995 (28.02.95), Claims; Par. Nos. [0011] to [0016]; Fig. 1 (Family: none)	1-12
A	JP 59-184291 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 19 October, 1984 (19.10.84), Claims; examples (Family: none)	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
14 June, 2006 (14.06.06)

Date of mailing of the international search report
27 June, 2006 (27.06.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305785

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-238973 A (Ebara Corp.), 27 August, 2003 (27.08.03), Claims & US 2004/0244289 A1 & EP 1431373 A1	1-12
A	JP 2001-316680 A (Ebara Corp.), 16 November, 2001 (16.11.01), Claims; Par. Nos. [0026] to [0071] (Family: none)	1-12
A	US 4231760 A (Continental Oil Co.), 04 November, 1980 (04.11.80), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C10J3/00(2006.01), B01J20/04(2006.01), C10J3/46(2006.01), C10J3/48(2006.01), C10K1/26(2006.01), C10K1/30(2006.01)			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J 20/04, C10J 3/00-3/48, C10K 1/00-1/34			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP 2002-53876 A (川崎重工業株式会社) 2002.02.19, 【特許請求の範囲】、【0020】 - 【0029】、【図1】 (ファミリーなし)	1-12	
A	JP 7-54666 A (石川島播磨重工業株式会社) 1995.02.28, 【特許請求の範囲】、【0011】 - 【0016】、【図1】 (ファミリーなし)	1-12	
A	JP 59-184291 A (三菱重工業株式会社) 1984.10.19, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-12	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 14.06.2006		国際調査報告の発送日 27.06.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 菅原 洋平	4V 3133 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-238973 A (株式会社荏原製作所) 2003. 08. 27, 【特許請求の範囲】等 & US 2004/0244289 A1 & EP 1431373 A1	1-12
A	JP 2001-316680 A (株式会社荏原製作所) 2001. 11. 16, 【特許請求の範囲】、【0026】 - 【0071】等 (ファミリーなし)	1-12
A	US 4231760 A (Continental Oil Company) 1980. 11. 04, Claims, Fig1 (ファミリーなし)	1-12