(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3664860号
(P3664860)
(45)発行日　平成17年6月29日(2005.6.29)　(24)登録日　平成17年4月8日(2005.4.8)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C01B 3/38	C01B 3/38	
B01D 53/14	B01D 53/14	A
B01D 53/62	B01J 8/06	301
B01J 8/06	B01J 20/04	C
B01J 20/04	C01B 31/24	

請求項の数 8　(全 12 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9-259894
(22)出願日　平成9年9月25日(1997.9.25)
(65)公開番号　特開平10-152302
(43)公開日　平成10年6月9日(1998.6.9)
審査請求日　平成13年5月22日(2001.5.22)
(31)優先権主張番号　特願平8-254081
(32)優先日　平成8年9月26日(1996.9.26)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

前置審査

(73)特許権者　000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目１番１号
(74)代理人　100083161
弁理士　外川　英明
(72)発明者　中川　和明
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　大図　秀行
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　大橋　俊之
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】化学反応装置および主成ガスの回収方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

原料ガスを化学反応させて主成ガスと二酸化炭素の副生ガスを生成する反応器；および前記反応器内に設置され、前記二酸化炭素と反応して炭酸塩を生成するリチウム化ジルコニア；

を具備したことを特徴とする化学反応装置。

【請求項２】

原料ガスが導入されることによって主成ガスおよび二酸化炭素である副生ガスを生成するための内管、およびこの内管を包囲する外管とを具備し、前記内管が二酸化炭素透過性を有する反応器と、

前記内管と前記外管との間の空間に充填され、前記副生ガスと反応してリチウムカーボネートおよびジルコニアを生成するリチウムジルコネートとを備えることを特徴とする化学反応装置。

【請求項３】

原料ガスが導入されることによって主成ガスおよび二酸化炭素である副生ガスを生成するための内管、およびこの内管を包囲する外管とを具備し、前記内管が二酸化炭素透過性を有する反応器と、

前記内管と前記外管との間の空間に充填され、前記副生ガスと反応してリチウムカーボネートおよびジルコニアを生成するリチウムジルコネートとを備え、

前記反応器は、複数配列され、これらの反応器は原料ガス供給源および再生ガス供給源

にそれぞれ連結され、前記原料ガス供給源および再生ガス供給源は切り替え可能であり、かつ

前記再生ガス供給源は、二酸化炭素が前記リチウムカーボネートおよびジルコニアから放出される時の温度以上の温度に加熱されるガスを供給することを特徴とする化学反応装置。

【請求項４】

原料ガスを反応させて主成ガス及び副生ガスとしての二酸化炭素を生成する工程；および

前記二酸化炭素とリチウム化ジルコニアを反応させて前記二酸化炭素を炭酸塩として反応場から除去する工程；

を具備したことを特徴とする主成ガスの回収方法。

【請求項５】

前記原料ガスは、一酸化炭素および水からなり、この原料ガスの反応により生成した主成ガスは水素、副生ガスは二酸化炭素であることを特徴とする請求項４記載の主成ガスの回収方法。

【請求項６】

前記原料ガスは、メタンおよび水からなり、この原料ガスの反応により生成した主成ガスは水素、副生ガスは二酸化炭素であることを特徴とする請求項４記載の主成ガスの回収方法。

【請求項７】

前記リチウム化ジルコニアと前記二酸化炭素と反応後の生成物は、加熱されて二酸化炭素を放出することによりリチウム化ジルコニアに再生されることを特徴とする請求項４記載の主成ガスの回収方法。

【請求項８】

前記リチウム化ジルコニアの再生温度は、前記原料ガスの反応温度を超える温度であることを特徴とする請求項７記載の主成ガスの回収方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化学反応装置および主成ガスの回収方法に関し、特に原料ガスを化学反応させて生成された主成ガスと副生ガスとしての二酸化炭素のうち、二酸化炭素を系外に取り除くことにより主成ガスの反応効率を高める化学反応装置および主成ガスの回収方法に係わる。

【０００２】

【従来の技術】

化学工業プロセスの中には、反応温度と化学平衡の制約から反応効率が数１０％に留まる場合が少なくない。例えば、４００℃以上の温度で一酸化炭素と水との反応させて水素と二酸化炭素を生成して主に水素を回収する化学プロセスでは、二酸化炭素を反応場から除去することによって、前記化学平衡が水素生成側にシフトする。その結果、水素の反応効率が高められる。

【０００３】

このような反応系において、二酸化炭素を選択的に分離除去することが検討されている。例えば、酢酸セルロースのような高分子膜やアルミナのようなセラミツク膜を用いて反応系に生成された二酸化炭素を分離することが考えられている。

【０００４】

しかしながら、前記高分子膜は処理するガスの上限温度が２００℃程度に限られる。このため、４００℃以上の温度で反応して水素を生成する反応場に適用することが実質的に困難である。また、セラミック膜は二酸化炭素の分離速度が低いために前記水素および二酸化炭素を生成する際に前記化学平衡を水素生成側に効果的に移行させることが困難である。

【０００５】
【発明が解決しょうとする課題】
本発明の目的は、原料ガスを高温（例えば４００℃以上）で反応させることにより生成される主成ガスと二酸化炭素の副生ガスのうち、前記二酸化炭素を反応系外に効率よく除去して主成ガスの生成速度を高めることが可能な化学反応装置を提供しようとするものである。
【０００６】
本発明の別の目的は、原料ガスを高温（例えば４００℃以上）で反応させることにより主成ガスと二酸化炭素の副生ガスを生成し、これらのガスのうち、前記二酸化炭素を反応系外に効率よく除去して主成ガスの生成速度を高めことが可能な主成ガスの回収方法を提供しようとするものである。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
本発明の化学反応装置は、原料ガスを化学反応させて主成ガスと二酸化炭素の副生ガスを生成する反応器；および前記反応器内に設置され、前記二酸化炭素と反応して炭酸塩を生成するリチウム化ジルコニア；を具備したことを特徴とする。
本発明の別の化学反応装置は、原料ガスが導入されることによって主成ガスおよび二酸化炭素である副生ガスを生成するための内管、およびこの内管を包囲する外管とを具備し、前記内管が二酸化炭素透過性を有する反応器と、前記内管と前記外管との間の空間に充填され、前記副生ガスと反応してリチウムカーボネートおよびジルコニアを生成するリチウムジルコネートとを備えることを特徴とする。
前記反応器は、複数配列され、これらの反応器は原料ガス供給源および再生ガス供給源にそれぞれ連結され、前記原料ガス供給源および再生ガス供給源は切り替え可能であり、かつ前記再生ガス供給源は、二酸化炭素が前記リチウムカーボネートおよびジルコニアから放出される時の温度以上の温度に加熱されるガスを供給することが好ましい。
【０００８】
本発明に係わる主成ガスの回収方法は、原料ガスを反応させて主成ガス及び副生ガスとしての二酸化炭素を生成する工程；および
前記二酸化炭素とリチウム化ジルコニアを反応させて前記二酸化炭素を炭酸塩として反応場から除去する工程；
を具備したことを特徴とするものである。
【０００９】
【発明の実施の形態】
以下、本発明に係わる化学反応装置を図１を参照してを詳細に説明する。
反応器１は、原料ガスが導入される内管２と、この内管２を包囲する外管３とからなる。前記内管２は、例えば多孔質アルミナのような多孔質セラミックから作られ、二酸化炭素透過性を有する。原料ガスを前記反応器１に導入するための導入管４は、前記内管２の一端に連結されている。
【００１０】
反応触媒粉末５は、前記内管２内に充填されている。二酸化炭素と反応して炭酸塩を生成する化合物の粒状物６は、前記内管２と外管３の間に充填されている。冷却手段である冷却水循環パイプ７は、前記外管３の外周面に捲回されている。排気管８は、前記内管２の他端に連結されている。
【００１１】
前記原料ガスとしては、例えば一酸化炭素と水（水蒸気）、またはメタンと水（水蒸気）等を用いることができる。
前記一酸化炭素と水（水蒸気）からなる原料ガスは、下記の反応式（１）により主成ガスである水素と副生ガスである二酸化炭素を生成する。この反応は、４００℃以上の温度で進行し、かつ発熱を伴う。
【００１２】

$CO+H_2O \rightarrow H_2+CO_2$ …（１）
前記一酸化炭素と水（水蒸気）の反応に用いる前記反応触媒としては、例えば反応が４５０～５５０℃で活発になされる酸化鉄、鉄－クロム複合酸化物のような鉄系酸化物が好ましい。この反応触媒は、前記内管２のみならず、内管２近傍の導入管４部分にも充填してもよい。
【００１３】
前記メタンと水（水蒸気）からなる原料ガスは、下記の二段階反応式（２），（３）により主成ガスである水素と副生ガスである二酸化炭素を生成する。一段目の反応は、７００～８００℃以上で進行し、吸熱を伴う。二段目の反応は、４５０℃以上の温度で進行し、かつ発熱を伴う。
【００１４】
$CH_4+H_2O \rightarrow 3H_2+CO$…（２）
$CO+H_2O \rightarrow H_2+CO_2$ …（３）
したがって、原料ガスの一成分としてメタンを用いた場合にはメタン１モル当たり４モルの水素を生成することができる。
【００１５】
前記メタンと水（水蒸気）の一段目の反応に使用する反応触媒としては、反応が７００～８００℃で活発になされる金属ニッケルのようなニッケル系触媒が好ましい。一酸化炭素と水（水蒸気）の二段目の反応に用いる反応触媒としては、前述した酸化鉄、鉄－クロム複合酸化物のような鉄系酸化物が好ましい。このような反応触媒を前記化学反応装置に充填する場合には、前記内管２近傍の導入管４部分からなる第１ゾーン、前記導入管４近傍の内管２部分からなる第２ゾーンおよびこの第２ゾーンより後段の内管２からなる第３ゾーンに分け、前記第１から第３のゾーンにそれぞれ前記一段目の反応触媒、一段目と二段目の反応触媒の混合物、二段目の反応触媒を充填することが好ましい。
【００１６】
前記内管２と外管３の間に充填される化合物としては、例えばリチウム化ジルコニアが用いられる。このリチウム化ジルコニアは、下記反応式（４）に示すように二酸化炭素と４５０～６５０℃の温度で反応してリチウム炭酸塩とジルコニアを生成する。つまり、リチウム化ジルコニアは前記反応式（１）における一酸化炭素と水の反応温度に近似した温度で二酸化炭素と反応してリチウム炭酸塩を生成する。
【００１７】
Li_2ZrO_3（ｓ）＋CO_2（ｇ）
→ZrO_2（ｓ）＋Li_2CO_3（ｌ）…（４）
また、生成したジルコニアとリチウム炭酸塩は常圧で７８０℃以上、０．６気圧以下で７００℃以上、の温度にて下記反応式(５）に示すように二酸化炭素を放出してリチウム化ジルコニアを再生する。
【００１８】
ZrO_2（ｓ）＋Li_2CO_3（ｌ）
→Li_2ZrO_3（ｓ）＋CO_2（ｇ）…（５）
前記リチウム化ジルコニアは、二酸化炭素と効率よく反応させるために粒状で比表面積が大きいことが好ましい。例えば、平均粒径が２．０μｍ以下であることが好ましい。ただし、前記リチウム化ジルコニアはシート状にして用いてもよい。このようなシート状のリチウム化ジルコニアは、例えば次のような方法により作製される。まず、リチウム化ジルコニアをポリビニルブチラールのような結合剤とメチルエチルケトン、フタル酸ジブチルのような溶媒とともに湿式混合してスラリーを調製する。つづいて、このスラリーをフィルム上に展開して厚さ０．５～２ｍｍのシート素材を作製する。この後、前記シート素材を電気炉で大気中、５００～７００℃で加熱脱脂することによりシート状のリチウム化ジルコニアを作製する。
【００１９】
前記内管２は、その内部に充填される反応触媒粉末５と外管３側に充填される化合物（リ

チウム化ジルコニア）の粒状物６とを分離する役目をなす。このような内管２は、気孔率が５０～８０％の多孔質アルミナ管のような多孔質セラミック管により形成することが好ましい。ただし、前記内管は耐熱性金属からなる網体で形成してもよい。このように反応器１を内管２と外管３を有する二重管構造にすることによって、反応触媒粉末およびリチウム化ジルコニアのような化合物の粒状物の交換が容易になり、メンテナンスが簡便になる。

【００２０】

前記内管２は、原料ガスの反応時間を長くする観点から、原料ガスの流れ方向に長い管状にすることが好ましい。

前記外管３、導入管４および排気管８は、例えば緻密質アルミナのような緻密質セラミック、ニッケル、鉄等から作られる。

【００２１】

前記外管３は、その内側に充填された化合物の粒状物６と反応により生成された副生ガスである二酸化炭素との反応性を高める観点から、原料ガスの流れ方向に長い管状にすることが好ましい。

【００２２】

前記内管２と前記外管３との間は、ここに充填される化合物の粒状物６と反応により生成された副生ガスである二酸化炭素とが十分に反応させるに必要な容積を有することが好ましい。

【００２３】

前記冷却手段である冷却水循環パイプ７は、前述した一酸化炭素と水の反応および前記リチウム化ジルコニアと二酸化炭素との反応が発熱反応であるため、それらの反応に適した温度以上の高い温度になるのを抑制する。ただし、冷却手段は、前記循環パイプに限らない。例えば、複数枚の円盤状のフィンを貫通して取付けた螺旋状の冷却水循環チューブからなるフィンチューブを前記内管２内に配置してもよい。

【００２４】

次に、本発明に係わる主成ガスの回収方法を前述した図１を参照して説明する。ここでは、原料ガスとして一酸化炭素と水蒸気を用いた場合を例にして説明する。

【００２５】

まず、反応器１の内管２に前記原料ガスの反応触媒である酸化鉄系触媒の粉末５を充填する。また、前記内管２，外管３の間に二酸化炭素と反応して炭酸塩を生成する化合物（リチウム化ジルコニア）の粒状物６を充填する。

【００２６】

次いで、予め４００℃以上、好ましくは４５０～５５０℃に加熱された一酸化炭素および水蒸気を導入管４を通して前記内管２内に導入する。この時、前記反応触媒粉末５の反応促進作用により、前述した反応式（１）のように主に内管２内で主成ガスである水素と副生ガスである二酸化炭素とが生成される。生成された副生ガスである二酸化炭素は、多孔質セラミックからなる前記内管２から内管２，外管３の空隙に導入され、ここに充填されたリチウム化シルコニアの粒状物６と接触して前述した反応式（４）に従ってリチウム炭酸塩として反応場から除去される。ここで、前記反応式（１），（４）はほぼ近似した４５０～５５０℃の温度でなされるため、水素および二酸化炭素の生成の場で、二酸化炭素が分離除去される。なお、前記反応式（１），（４）は、いずれも発熱を伴うため、外管３の外周面に配置した冷却水循環パイプ７に冷却水を供給して前記各反応場をそれらの反応に適した４５０～５５０℃の温度に制御する。

【００２７】

このように二酸化炭素と反応して炭酸塩を生成する化合物であるリチウム化ジルコニアを用いることによって、反応場からの二酸化炭素の除去を水素と二酸化炭素とを生成する４５０～５５０℃という高温で行うことができる。その結果、反応場で水素および二酸化炭素の生成と、二酸化炭素の分離、除去とを行うことができるため、前述した反応式（１）の化学平衡が右辺にシフトし、水素の生成速度を高めることができる。すなわち、反応式

（１）において右辺の水素および二酸化炭素の生成を促進するには、その生成ガスのいずれかを反応場から除くことによって、その化学平衡が右辺側にシフトして水素の生成速度が促進される。本発明のように前記生成ガスの一つである二酸化炭素をリチウム化ジルコニアの粒状物６と反応させて分離、除去することにより水素の生成速度（生成効率）を高めることができる。同時に、純度の高い水素を得ることが可能になる。

【００２８】

前記反応器１により生成された水素を含むガスは、排気管８を通して回収される。

前述した内管２，外管３の間に充填したリチウム化ジルコニアの粒状物６により原料ガスの反応で生成した二酸化炭素をリチウム炭酸塩として反応場から除去する過程で、前記反応式（４）に示すようにリチウム化ジルコニアが全てジルコニアに変化すると、反応場での二酸化炭素濃度の低減化が困難になる。ただし、リチウム化ジルコニアと二酸化炭素の反応は、前記反応式（４），（５）に示すように可逆反応である。このため、ジルコニアとリチウム炭酸塩とを前記反応式（４）の反応温度より高い温度（例えば常圧で７８０℃以上）で加熱することにより反応式（５）に示すように二酸化炭素を放出してリチウム化ジルコニアを再生することが可能になる。

【００２９】

このようなリチウム化ジルコニアの性質を利用して反応器を複数配列して、いずれか一方の反応器で水素および二酸化炭素の生成とリチウム化ジルコニアによる二酸化炭素の分離、除去し、他方の反応器でリチウム化ジルコニアを再生する操作を交互に行うことによつて、ほぼ連続的な高純度水素の回収を行うことが可能になる。これを２つの反応器を用いた図２に示す化学反応装置を参照して以下に説明する。

【００３０】

第１、第２の反応器１１ａ，１１ｂは、互いに平行して配列されている。これらの反応器１１ａ，１１ｂは、前述した図１の反応器１と同様な構造を有する。原料ガス供給源１２は、第１、第２の導入管１３ａ，１３ｂを通して前記各反応器１１ａ，１１ｂの一端にそれぞれ連結されている。第１，第２の原料ガス用バルブ１４ａ，１４ｂは、前記第１，第２の導入管１３ａ，１３ｂにそれぞれ介装されている。

【００３１】

再生ガス供給源１５は、第１，第２の供給管１６ａ，１６ｂを通して前記第１，第２の導入管１３ａ，１３ｂにそれぞれ連結されている。なお、前記第１導入管１３ａ側の前記第１供給管１６ａの端部は前記反応器１１ａと前記原料ガス用バルブ１４ａの間の前記第１導入管１３ａ部分に連結されている。前記第２導入管１３ｂ側の前記第２供給管１６ｂの端部は、前記反応器１１ｂと前記原料ガス用バルブ１４ｂの間の前記第２導入管１３ｂ部分に連結されている。第１，第２の再生ガス用バルブ１７ａ，１７ｂは、前記第１，第２の供給管１６ａ，１６ｂにそれぞれ介装されている。第１，第２の排気管１８ａ，１８ｂは、前記各反応器１１ａ，１１ｂの他端にそれぞれ連結されている。

【００３２】

次に、前述した図２の化学反応装置による主成ガスの回収方法を説明する。ここでは、原料ガスとして一酸化炭素と水蒸気を用いた場合を例にして説明する。まず、反応器１１ａ，１１ｂの内管（図示せず）に前記原料ガスの反応触媒である酸化鉄系触媒の粉末をそれぞれ充填する。また、前記内管，外管（図示せず）の間に二酸化炭素と反応して炭酸塩を生成する化合物（例えばリチウム化ジルコニア）の粒状物をそれぞれ充填する。

【００３３】

次いで、第１原料用バルブ１４ａを開、第２原料用バルブ１４ｂを閉とし、第１反応器１１ａを原料ガスの反応場として選択する。つづいて、原料ガス供給源１２から予め４００℃以上、好ましくは４５０～５５０℃に加熱された一酸化炭素および水蒸気を第１導入管１３ａを通して前記第１反応器１１ａの内管内に導入する。この時、前記内管内に充填された反応触媒粉末の反応促進作用により、前述した反応式（１）のように主に内管内で主成ガスである水素と副生ガスである二酸化炭素とが生成される。生成された副生ガスである二酸化炭素は、多孔質セラミックからなる前記内管から内管および外管の空隙に導入さ

れ、ここに充填されたリチウム化シルコニアの粒状物と接触して前述した反応式（４）に従って炭酸リチウムとして反応場から除去される。ここで、前記反応式（１），（４）はほぼ近似した４５０～５５０℃の温度でなされるため、水素および二酸化炭素の生成の場で、二酸化炭素が分離除去される。その結果、水素の生成速度（生成効率）を高めることができると同時に、純度の高い水素を第１排気管１８ａを通して回収することが可能になる。なお、前記反応式（１），（４）は、いずれも発熱を伴うため、前記反応器１１ａの外管の外周面に配置した冷却水循環パイプ（図示せず）に冷却水を供給して前記各反応場をそれらの反応に適した４５０～５５０℃の温度に制御する。

【００３４】

以上のような原料ガスの反応で生成した二酸化炭素をリチウム炭酸塩として分離、除去する過程で、前記反応式（４）に示すようにリチウム化ジルコニアが全てジルコニアに変化する。このような変化が生じたときには、第１原料用バルブ１４ａを閉、第２原料用バルブ１４ｂを開とし、第１反応器１１ａから第２反応器１１ｂに原料ガスの反応場を切り替える。

【００３５】

なお、前記反応器１１ａ，１１ｂの切り替えは、例えば前記第１反応器１１ａに連結された第１排気管１８ａから排出されるガス中の二酸化炭素の濃度を図示しないセンサで検出し、検出された二酸化炭素の濃度が基準値（例えば前記反応式（１）に基づく原料ガスの反応で生成された二酸化炭素の濃度）付近になった時点で行う。

【００３６】

次いで、原料ガス供給源１２から予め４００℃以上、好ましくは４５０～５５０℃に加熱された一酸化炭素および水蒸気を第２導入管１３ｂを通して前記第２反応器１１ｂの内管に導入して前記第１反応器１１ａと同様に純度の高い水素を第２排気管１８ｂを通して回収する。

【００３７】

前記第２反応器１１ｂで純度の高い水素を回収している間に、前記第１供給管１６ａに介装された前記第１再生ガス用バルブ１７ａを開，前記第２供給管１６ｂに介装された前記第２再生ガス用バルブ１７ｂを閉とする。つづいて、再生ガス供給源１５から前記二酸化炭素の反応温度より高い再生ガスを第１供給管１６ａおよび第１導入管１３ａを通して前記第１反応器１１ａの内管内に導入する。この工程において、前記第１反応器１１ａ中のジルコニアおよび炭酸リチウムは燃焼ガスのような加熱ガスの手段または加熱装置により加熱されてもよい。前記加熱再生ガスの供給により、加熱再生ガスは多孔質セラミックからなる内管から内管と外管の空隙に導入され、その空隙に前記反応式（４）に従って生成されたジルコニアと炭酸リチウムが加熱される。その結果、前述した反応式（５）に従って、二酸化炭素を発生すると共にリチウム化ジルコニアが再生される。なお、発生した二酸化炭素は第１排気管１８ａを通して放出される。

【００３８】

前記再生ガスは、前記反応器内で発生する二酸化炭素を排気管を通して排出するためのキャリアガスであり、二酸化炭素以外のガスであれば特にその種類は限定されない。リチウム化ジルコニアの再生において、再生ガスの供給は不可欠ではない。ただし、前記反応器内の二酸化炭素の濃度が高くなると、前記反応式（５）の反応が遅くなり、反応温度を例えば７８０℃以上の高温に設定する必要が生じる。このため、低温での前記リチウム化ジルコニアの再生を行うには前述したように再生ガスを前記反応器内に供給することが好ましい。具体的には、前記反応器の二酸化炭素の分圧が０．６気圧以下となるように再生ガスの流量を設定することにより７００℃前後の温度でリチウム化ジルコニアを再生することが可能になる。

【００３９】

以上説明したように、例えば２つの反応器１１ａ，１１ｂを配列し、いずれか一方の反応器で水素および二酸化炭素の生成とリチウム化ジルコニアによる二酸化炭素の分離、除去し、他方の反応器でリチウム化ジルコニアを再生する操作を交互に行うことによりほぼ連

続的な高純度水素の回収を行うことが可能になる。

【００４０】

【実施例】

以下、本発明の好ましい実施例を説明する。

図１の反応器１において、内管２は気孔率が約６０％の多孔質アルミナ管から形成した。この内管２は、外径が３．５ｃｍ，内径が３ｃｍ，長さが１６０ｃｍである。外管３は、緻密質アルミナ管から形成した。この外管３は、外径が７ｃｍ，内径が５ｃｍ，長さが１６０ｃｍである。前記反応器１の内管２内に酸化鉄（Fe_3O_4）を約１０重量％担持した平均粒径１０μｍのアルミナ粒子１４００ｇを充填して気孔率７０％の触媒層を形成した。また、前記内管２と外管３との間に平均粒径１μｍのリチウム化ジルコニア粒子２７００ｇを充填して気孔率５０％のリチウム化ジルコニア粒状層を形成した。

【００４１】

次いで、原料ガスであるH_2OとCOとをH_2O／CO＝２の比率で混合し、この原料ガスを予め４５０℃に加温し、導入管４を通して前記反応器１の内管２内に１Ｌ／分の割合で導入した。この時、前記外管３の外周面に配置した冷却水循環パイプ７に冷却水を供給して前記触媒層とリチウム化ジルコニア粒状層の各反応場をそれらの反応に適した４５０℃の温度に制御した。

【００４２】

前記原料ガスを前記反応器１に供給する過程で、排気管８から排出されるガス中のCO濃度を測定し、前記反応器１での原料ガスの反応によるCOの消費率（原料ガスの反応効率）を求めた。この結果を下記表１に示す。

【００４３】

（実施例２）

原料ガスを予め５００℃に加温した以外、実施例１と同様な方法により導入管４を通して前記反応器１の内管２内に１Ｌ／分の割合で導入した。

【００４４】

前記原料ガスを前記反応器１に供給する過程で、排気管８から排出されるガス中のCO濃度を測定し、前記反応器１での原料ガスの反応によるCOの消費率を求めた。この結果を下記表１に示す。

【００４５】

（実施例３）

H_2OとCOとをH_2O／CO＝３の比率で混合した原料ガスを使用した以外、実施例１と同様な方法により原料ガスを導入管４を通して前記反応器１の内管２内に１Ｌ／分の割合で導入した。

【００４６】

前記原料ガスを前記反応器１に供給する過程で、排気管８から排出されるガス中のCO濃度を測定し、前記反応器１での原料ガスの反応によるCOの消費率を求めた。この結果を下記表１に示す。

【００４７】

（比較例１）

内管２と外管３の間にリチウム化ジルコニア粒子を充填しない反応器を用いた以外、実施例１と同様な方法により原料ガスを前記反応器１の内管２内に１Ｌ／分の割合で導入した。

【００４８】

前記原料ガスを前記反応器１に供給する過程で、排気管８から排出されるガス中のCO濃度を測定し、前記反応器１での原料ガスの反応によるCOの消費率を求めた。この結果を下記表１に示す。

【００４９】

（比較例２）

内管の外表面に二酸化炭素分離膜として機能する厚さ２０μｍのSiO_2膜を成膜した反

応器を用いた以外、実施例１と同様な方法により原料ガスを前記反応器の内管内に１Ｌ／分の割合で導入した。

【００５０】

前記原料ガスを前記反応器に供給する過程で、排気管から排出されるガス中のＣＯ濃度を測定し、前記反応器での原料ガスの反応によるＣＯの消費率を求めた。この結果を下記表１に示す。

【００５１】

【表１】

	反応器の形態	原料ガス	ＣＯの消費率（％）
実施例１	内管、外管の間にLi_2ZrO_3充填	H_2O／ＣＯ＝２	９８．１
実施例２	同上	H_2O／ＣＯ＝２	９９．０
実施例３	同上	H_2O／ＣＯ＝３	９９．２
比較例１	Li_2ZrO_3充填なし	H_2O／ＣＯ＝２	６９．７
比較例２	内管外表面に分離膜あり	H_2O／ＣＯ＝２	７３．４

【００５２】

前記表１から明らかなように実施例１－３は、比較例１，２に比べてＣＯの消費率、つまり前述した反応式（１）による水素の生成効率が極めて高いことがわかる。これは、図１に示す化学反応装置を用いる実施例１－３では原料ガスの反応場で生成した二酸化炭素がリチウム化ジルコニアと反応して反応場から除去されるため、前述した反応式（１）の化学平衡が右辺側にシフトしたことによるものである。

【００５３】

また、実施例１－３による原料ガスの反応、生成二酸化炭素のリチウム化ジルコニアによる除去を行った後に再生ガスとしての７００℃に加温した窒素ガスを導入管４を通して反応器１に１Ｌ／分の流量で２時間それぞれ供給した。再生ガスの供給終了後、内管２と外管３の間に充填された物質を同定した。その結果、その物質は大部分がリチウム化ジルコニアであることが確認された。

【００５４】

（実施例４）

図１の反応器１において、内管２は気孔率が約６０％の多孔質アルミナ管から形成した。この内管２は、外径が３．５ｃｍ，内径が３ｃｍ，長さが２４０ｃｍである。外管３は、緻密質アルミナ管から形成した。この外管３は、外径が７ｃｍ，内径が５ｃｍ，長さが２４０ｃｍである。

【００５５】

前記反応器１の内管２近傍の長さ８０ｃｍに亘る導入管（外径；３．５ｃｍ、内径；３ｃｍ）４部分に金属ニッケルを約２０重量％担持した平均粒径１０μｍのアルミナ粒子７５０ｇを充填して気孔率７０％の第１触媒層を形成した。前記導入管４近傍の長さ８０ｃｍに亘る前記内管２内に金属ニッケルを約２０重量％担持した平均粒径１０μｍのアルミナ粒子と酸化鉄（Fe_3O_4）を約１０重量％担持した平均粒径１０μｍのアルミナ粒子との混合触媒（混合重量比率；２０／８０）７００ｇを充填して気孔率７０％の第２触媒層を形成した。前記第２触媒層より後段側の前記内管２部分に酸化鉄（Fe_3O_4）を約１

０重量％担持した平均粒径１０μｍのアルミナ粒子１４００ｇを充填して気孔率７０％の第３触媒層を形成した。

【００５６】

さらに、前記内管２と外管３との間に平均粒径１μｍのリチウム化ジルコニア粒子２７００ｇを充填して気孔率５０％のリチウム化ジルコニア粒状層を形成した。

【００５７】

次いで、原料ガスであるH_2 ＯとＣH_4 とをH_2 Ｏ／ＣH_4 ＝４の比率で混合し、この原料ガスを予め７００℃に加温し、導入管４を通して前記反応器１の内管２内に２Ｌ／分の割合で導入した。この時、第１触媒層が配置されている前記導入管４部分に配置したヒータ（図示せず）により前記第１触媒層を７００℃に加熱した。また、前記外管３の外周面に配置した冷却水循環パイプ７に冷却水を供給して前記触媒層とリチウム化ジルコニア粒状層の各反応場をそれらの反応に適した４５０℃の温度に制御した。

【００５８】

前記原料ガスを前記反応器１に供給する過程で、排気管８から排出されるガス中のＣH_4 濃度を測定し、前記反応器１での原料ガスの反応によるＣH_4 の消費率（原料ガスの反応効率）を求めた。その結果をＣH_4 の消費率は、９９％であった。

【００５９】

（比較例３）

内管２と外管３の間にリチウム化ジルコニア粒子を充填しない以外、実施例４と同様な構成の反応器にH_2 Ｏ／ＣH_4 ＝４の比率の原料ガスを２Ｌ／分の割合で導入した。前記反応器１での原料ガスの反応によるＣH_4 の消費率（原料ガスの反応効率）を求めた。その結果、ＣH_4 の消費率は９０％であった。

【００６０】

したがって，前記実施例４は比較例３に比べて水素の生成効率が極めて高いことが確認された。

また、実施例４による原料ガスの反応、生成二酸化炭素のリチウム化ジルコニアによる除去を行った後に再生ガスとしての７００℃に加温した窒素ガスを導入管４を通して反応器１に１Ｌ／分の流量で２時間それぞれ供給した。再生ガスの供給終了後、内管２と外管３の間に充填された物質を同定した。その結果、その物質は大部分がリチウム化ジルコニアであることが確認された。

【００６１】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば原料ガスを４００℃以上の高温で反応させることにより生成される主成ガスと二酸化炭素の副生ガスのうち、前記二酸化炭素を反応場から効率よく除去し、反応平衡の制約を超えて主成ガスの生成速度を高めることが可能な化学反応装置を提供することができる。

【００６２】

本発明によれば、原料ガスを４００℃以上の高温で反応させることにより主成ガスと二酸化炭素の副生ガスを生成し、これらのガスのうち、前記二酸化炭素を反応場から効率よく除去し、反応平衡の制約を超えて主成ガスの生成速度を高めことが可能な主成ガスの回収方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明に係わる化学反応装置の一形態を示す部分切欠断面図。

【図２】本発明に係わる化学反応装置の別の形態を示す概略図。

【符号の説明】

１，１１ａ，１１ｂ…反応器、

２…内管、

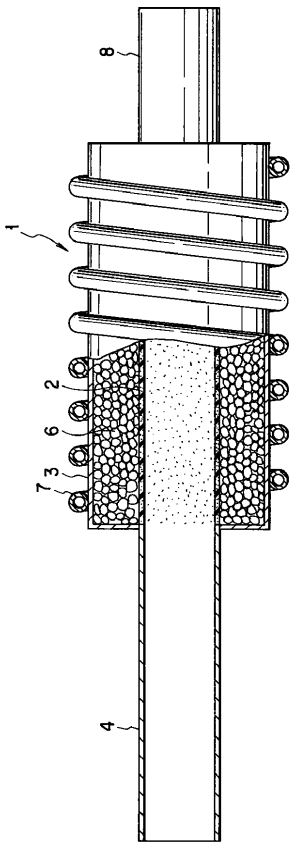
３…外管、

４，１３ａ，１３ｂ…導入管、

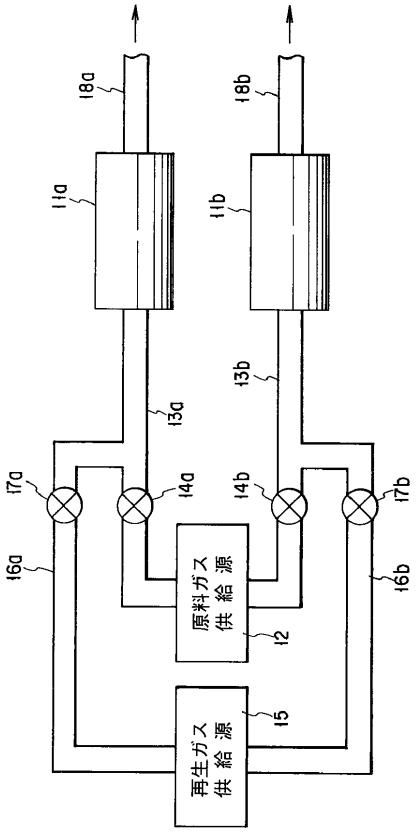
６…粒状物、

７…冷却水循環パイプ、
８，１８ａ，１８ｂ…排気管
１２…原料ガス供給源、
１５…再生ガス供給源。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]		FI		
Ｃ０１Ｂ	31/24	Ｃ０１Ｄ	15/08	
Ｃ０１Ｄ	15/08	Ｃ０１Ｇ	25/00	
Ｃ０１Ｇ	25/00	Ｂ０１Ｄ	53/34	１３５Ｚ

(72)発明者　赤坂　芳浩
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　富松　師浩
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内

審査官　前田　仁志

(56)参考文献　特表平０７－５０８４６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２２６９７１（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１３６４５７（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０９９２１４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C01B 3/38
B01D 53/14
B01D 53/62
B01J 8/06
B01J 20/04
C01B 31/24
C01D 15/08
C01G 25/00