

(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2017-7872

(P2017-7872A)

(43) 公開日 平成29年1月12日(2017.1.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 3/38 (2006.01)	C O 1 B 3/38	4 G 1 4 O
C O 1 B 3/40 (2006.01)	C O 1 B 3/40	4 G 1 6 9
B O 1 J 23/89 (2006.01)	B O 1 J 23/89	M

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-121594 (P2015-121594)	(71) 出願人	000126115
(22) 出願日	平成27年6月17日 (2015. 6. 17)		エア・ウォーター株式会社
			北海道札幌市中央区北3条西1丁目2番地
		(74) 代理人	100109472
			弁理士 森本 直之
		(72) 発明者	藤本 和之
			大阪府堺市西区築港新町2丁6番地40
			株式会社エア・ウォーター総合開発研究所
			内
		(72) 発明者	貝川 貴紀
			大阪府堺市西区築港新町2丁6番地40
			株式会社エア・ウォーター総合開発研究所
			内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 合成ガスの製造方法および装置

(57) 【要約】

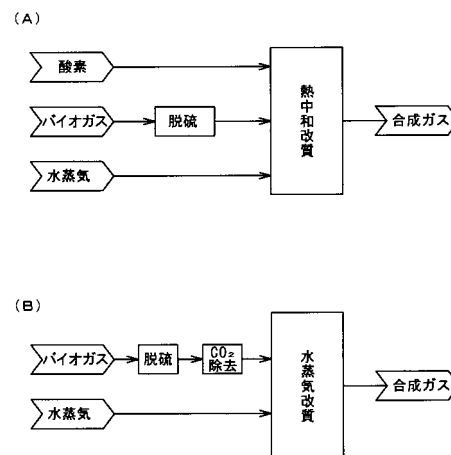
【課題】 バイオガスを原料とし、CO₂ 除去の前処理を行うことなく、H₂ / CO のモル比が1～2程度の合成ガスを発生させる合成ガスの製造方法を提供する。

【解決手段】 炭化水素系ガスと酸素系ガスと水蒸気を改質反応させ、一酸化炭素と水素を主体とした合成ガスを製造するにあたって、

上記炭化水素系ガスとしてバイオガスを用い、

上記バイオガスを上記改質反応に供する際に、二酸化炭素を分離除去しない。バイオガスを原料として、その前処理をすることなく一酸化炭素と水素を主体とした合成ガスを発生させる。P S AのようなCO₂ の除去工程に費用や動力をかけることなく、所望の合成ガスを得ることができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

炭化水素系ガスと酸素系ガスと水蒸気を改質反応させ、一酸化炭素と水素を主体とした合成ガスを製造するにあたって、

上記炭化水素系ガスとしてバイオガスを用い、

上記バイオガスを上記改質反応に供する際に、二酸化炭素を分離除去しない

ことを特徴とする合成ガスの製造方法。

【請求項 2】

上記バイオガスは、メタンが 50 体積 % 以上 70 体積 % 以下であり、残部が二酸化炭素と不純物である

請求項 1 記載の合成ガスの製造方法。

【請求項 3】

上記バイオガスと酸素系ガスと水蒸気の混合比がモル比で、

$\text{CO}_2 / \text{C} = 0 \sim 2$ 、

$\text{H}_2\text{O} / \text{C} = 0.5 \sim 2.5$ 、

$\text{O}_2 / \text{C} = 0.35 \sim 0.6$ である

請求項 1 または 2 記載の合成ガスの製造方法。

【請求項 4】

上記改質反応に用いる触媒として、Rh 修飾 ($\text{Ni} - \text{CeO}_2$) - Pt 触媒を用い、上記炭化水素系ガスの燃焼反応と改質反応を同じ反応領域内で同時に進行させる

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の合成ガスの製造方法。

【請求項 5】

炭化水素系ガスと酸素系ガスと水蒸気を改質反応させ、一酸化炭素と水素を主体とした合成ガスを得る改質器を備え、

上記炭化水素系ガスとしてバイオガスを用い、

上記改質器に供する上記バイオガスから二酸化炭素を分離除去する手段を備えていないことを特徴とする合成ガスの製造装置。

【請求項 6】

上記バイオガスは、メタンが 50 体積 % 以上 70 体積 % 以下であり、残部が二酸化炭素と不純物である

請求項 5 記載の合成ガスの製造装置。

【請求項 7】

上記バイオガスと酸素系ガスと水蒸気の混合比がモル比で、

$\text{CO}_2 / \text{C} = 0 \sim 2$ 、

$\text{H}_2\text{O} / \text{C} = 0.5 \sim 2.5$ 、

$\text{O}_2 / \text{C} = 0.35 \sim 0.6$ である

請求項 5 または 6 記載の合成ガスの製造装置。

【請求項 8】

上記改質反応に用いる触媒が Rh 修飾 ($\text{Ni} - \text{CeO}_2$) - Pt 触媒であり、上記炭化水素系ガスの燃焼反応と改質反応を同じ反応領域内で同時に進行させる

請求項 5 ~ 7 のいずれか一項に記載の合成ガスの製造装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、バイオガスを原料とし、一酸化炭素と水素を主体とした合成ガスを発生させる合成ガスの製造方法および装置に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

近年の社会は、環境問題への関心を高めている。それに伴って私たちは、低炭素化社会の実現に向けて、バイオマスを産業資源として利用することに注目を集めている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

バイオマスは、生態系の資源であるため、その性質上、季節によって生産量が変動しやすい。したがって、一般にバイオマスは、石油に比べて安定供給に不安があり、貯蔵や輸送に課題が残されている。

【 0 0 0 4 】

バイオマスのなかでもパームヤシは、赤道付近を栽培地とし、年間を通して安定的に生産される。このようなパームヤシは、パームオイルの原料として利用されている。つまりパームヤシは、安定供給が実現したバイオマスだといえる。

【 0 0 0 5 】

パームヤシから得られるパームオイルは、食用油とするほか、マーガリン・ショートニング・石鹸などの原料として利用される。近年では、パームオイルをバイオディーゼル燃料として利用することも進められている。植物油のなかでもパームオイルは、世界でも屈指の生産量を誇り、その消費量も年々増加している。それに伴い、パームヤシの生産量も今後の増加が見込まれている。

10

【 0 0 0 6 】

パームオイルを大量生産すると、その搾りかすが大量に生成する。大量に生成したパームヤシの搾りかすは、ほんの一部が燃料や肥料として利用されているに過ぎない。その大部分は、廃棄物として処理されている。

【 0 0 0 7 】

その廃棄物を処理する過程で、搾りかすが嫌気発酵すると、メタンと二酸化炭素の混合ガス（バイオガス）が発生する。バイオガスの一部は発電などに利用されることがあるものの、大部分はそのまま大気中に放散され、有効利用されていないのが現状である。

20

【 0 0 0 8 】

このような事情から、大気放散されているバイオガスを有効利用する方法が検討されている。たとえば、バイオガスからメタンを精製して自動車用のバイオ燃料として利用することが進められている。また、バイオガスを原料としてメタノールやエタノールを合成し、それを有効利用することも積極的に進められている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

30

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 4 0 2 4 6 9 6 号 公 報

【 特許文献 2 】 特表 2 0 1 4 5 2 4 4 0 3 号 公 報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

メタノールやエタノールを工業的に製造するには、一酸化炭素と水素を主成分とする合成ガスを原料として、メタノール合成反応やエタノール合成反応により得る方法が採用されている。その原料となる合成ガスは、メタン等の炭化水素ガスを水蒸気改質し、一酸化炭素と水素に変換して得られる。上記水蒸気改質に供するメタンとして、一般には天然ガスを用いることが多い。近年になって、上記メタンとして上述したバイオガスを用いることが検討され始めている。

40

【 0 0 1 1 】

メタノールなどの合成に供する合成ガスは、用途に応じ、合成ガス中に存在する一酸化炭素と水素の好ましい比率が存在する。たとえば、メタノール合成やフィッシャー・トロプシュ合成（F T 合成）を行う場合、好ましい比率はモル比で $H_2 / CO = 2.0$ である。ジメチルエーテルを合成する場合、好ましい比率はモル比で $H_2 / CO = 1.0$ である。

【 0 0 1 2 】

一方、メタンを水蒸気改質して得られた合成ガスは、一酸化炭素と水素の比率が、モル比で $H_2 / CO = 3 \sim 5$ 程度になる。メタノールなどの合成反応に必要な比率に比べ、水

50

素の存在比率が大幅に高い。つまり、メタンの水蒸気改質で得られる合成ガスは、メタノール合成等の原料として適当な組成ではない。この合成ガスからメタノールを合成すると、反応に対して水素が過剰となる。

【 0 0 1 3 】

これにはつぎのような対処が必要である。すなわち、メタンを水蒸気改質して得られた合成ガスからメタノールを合成するとき、余剰となった水素を、改質炉を加熱するための燃料の一部として使用する。また、改質反応で副生した CO_2 の一部を、原料のメタンに添加し、一酸化炭素と水素の比率を調整する。

【 0 0 1 4 】

ここで、バイオガスは、メタン以外に二酸化炭素が 40 体積 % 程度も含まれる。メタンを主要成分とする天然ガスに比べ、二酸化炭素濃度が極めて高い。二酸化炭素濃度が高いバイオガスを炭酸ガス改質すると、一酸化炭素比率が高い合成ガスが発生する。合成ガスの一酸化炭素比率が高いと、ブドワール反応 ($2\text{CO} + \text{C} + \text{CO}_2$) により、カーボンが析出しやすい。改質器より下流の機器内や改質触媒上でカーボンが析出すると、機器が閉塞して圧力損失が上昇したり、触媒の活性が低下したりして、改質装置の安定的な運転を阻害する。

10

【 0 0 1 5 】

このため、いままでの合成ガスの製造方法は、上記した特許文献 1 や特許文献 2 の開示に止まっていた。上記特許文献 1 は、二酸化炭素濃度が低い天然ガスを改質する方法である。上記特許文献 2 は、バイオガスから CO_2 を除去したバイオメタンを改質する方法である。

20

【 0 0 1 6 】

〔 特 許 文 献 1 〕

上記特許文献 1 には、下記の記載がある。

〔 請 求 項 1 〕

炭化水素系ガスと酸素系ガスを含む原料ガスを改質反応させて一酸化炭素と水素を主体とした合成ガスを製造する合成ガスの製造方法であって、

上記改質反応で生じる改質ガスにおいて起こるブドワール反応 ($2\text{CO} + \text{C} + \text{CO}_2$) の平衡を左辺へ移動させるよう、改質ガスが 700 以上の温度を保っている状態で改質ガスに対して炭酸ガスを導入することを特徴とする合成ガス製造方法。

30

〔 請 求 項 2 〕

上記改質反応で生じる改質ガスにおいて起こる水性ガス反応 ($\text{H}_2 + \text{CO} + \text{C} + \text{H}_2\text{O}$) の平衡を左辺へ移動させるよう、改質ガスが 700 以上の温度を保っている状態で改質ガスに対して水を導入する請求項 1 記載の合成ガス製造方法。

〔 0 0 4 2 〕

この装置は、酸素を導入する酸素導入路 1、炭酸ガスを導入する炭酸ガス導入路 2、炭化水素ガスとして天然ガスを導入する炭化水素導入路 3 が原料ガス導入路 4 に合流し、これらの原料ガスが改質器 5 に導入されるようになっている。

【 0 0 1 7 】

このように、特許文献 1 には、改質ガスからのカーボン析出を抑制するため、水蒸気を過剰に添加して改質する方法が開示されている。この場合、 $\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_4$ のモル比が 3 ~ 5 となるほどに、過剰の水蒸気を酸化剤として添加する。

40

【 0 0 1 8 】

このように、酸化剤として水蒸気を過剰に添加する方法では、大量の水蒸気を発生させるためのエネルギーが必要である。さらに、改質器に導入された過剰の水蒸気を加熱するエネルギーも必要である。また、メタノール合成に適した合成ガスを発生するよう、原料ガスの組成を調整することは困難である。

【 0 0 1 9 】

ここで、酸化剤として水蒸気を添加する方法で、一酸化炭素と水素を所望の比率に調整するためには、つぎの方法が考えられる。第 1 は、改質器の下流で CO シフト反応によ

50

て組成を調整する方法である。第２は、発生した合成ガスから一酸化炭素と水素をそれぞれ分離精製し、その後、所望の比率で再混合する方法である。

【００２０】

上記第１の方法では、ＣＯシフト反応に伴うエネルギーが余分に必要である。上記第２の方法では、一酸化炭素と水素の分離精製に伴うエネルギーが余分に必要である。そのうえ、分離精製の過程で成分の一部がロスしてしまう。このように、いずれの方法もコスト面で不利である。

【００２１】

〔特許文献２〕

上記特許文献２には、下記の記載がある。

10

〔要約〕

本発明は、バイオメタンを水蒸気改質することによって水素を生成するため、およびＰＳＡによってシフトしたシンガスを精製することによって水素を生成するための方法に関するものであり、バイオメタンを生成するために供給したバイオガスの第１部分を精製する少なくとも１つの工程を含み、それが改質され、得られたシンガスがＰＳＡによってシフトおよび精製される。ＰＳＡからの排出物は、改質炉のための二次燃料として使用され、原料または部分精製したバイオガスは、炉のための一次燃料として使用される。

【００２２】

このように、上記特許文献２では、改質にあたり、バイオガスからＣＯ₂を除去したバイオメタンを得るためには、ＰＳＡなどの除去工程が余分に必要である。なお、ＣＯ₂を除去しないバイオガスを改質すると、カーボン析出の問題が生じることは上述したとおりである。

20

【００２３】

以上のように、ＣＯ₂を高濃度に含むバイオガスを直接改質して合成ガスを製造するプロセスは、これまで確立されていない。そのための運転方法も確立されていなかった。

【００２４】

本発明は、上記課題を解決するため、つぎの目的をもってなされたものである。

バイオガスを原料とし、ＣＯ₂除去の前処理を行うことなく、Ｈ₂／ＣＯのモル比が１～２程度の合成ガスを発生させる合成ガスの製造方法および装置を提供する。

【課題を解決するための手段】

30

【００２５】

上記目的を達成するため、請求項１記載の合成ガスの製造方法は、つぎの構成を採用した。

炭化水素系ガスと酸素系ガスと水蒸気を改質反応させ、一酸化炭素と水素を主体とした合成ガスを製造するにあたって、

上記炭化水素系ガスとしてバイオガスを用い、

上記バイオガスを上記改質反応に供する際に、二酸化炭素を分離除去しない。

【００２６】

請求項２記載の合成ガスの製造方法は、請求項１記載の構成に加え、つぎの構成を採用した。

40

上記バイオガスは、メタンが５０体積％以上７０体積％以下であり、残部が二酸化炭素と不純物である。

【００２７】

請求項３記載の合成ガスの製造方法は、請求項１または２記載の構成に加え、つぎの構成を採用した。

上記バイオガスと酸素系ガスと水蒸気の混合比がモル比で、

ＣＯ₂／Ｃ＝０～２、

Ｈ₂Ｏ／Ｃ＝０．５～２．５、

Ｏ₂／Ｃ＝０．３５～０．６である。

【００２８】

50

請求項 4 記載の合成ガスの製造方法は、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の構成に加え、つぎの構成を採用した。

上記改質反応に用いる触媒として、Rh 修飾 (Ni - CeO₂) - Pt 触媒を用い、上記炭化水素系ガスの燃焼反応と改質反応を同じ反応領域内で同時に進行させる。

【0029】

上記目的を達成するため、請求項 5 記載の合成ガス製造装置は、つぎの構成を採用した。

炭化水素系ガスと酸素系ガスと水蒸気を改質反応させ、一酸化炭素と水素を主体とした合成ガスを得る改質器を備え、

上記炭化水素系ガスとしてバイオガスを用い、

10

上記改質器に供する上記バイオガスから二酸化炭素を分離除去する手段を備えていない。

【0030】

請求項 6 記載の合成ガスの製造装置は、請求項 5 記載の構成に加え、つぎの構成を採用した。

上記バイオガスは、メタンが 50 体積 % 以上 70 体積 % 以下であり、残部が二酸化炭素と不純物である。

【0031】

請求項 7 記載の合成ガスの製造装置は、請求項 5 または 6 記載の構成に加え、つぎの構成を採用した。

20

上記バイオガスと酸素系ガスと水蒸気の混合比がモル比で、

CO₂ / C = 0 ~ 2、

H₂O / C = 0.5 ~ 2.5、

O₂ / C = 0.35 ~ 0.6 である。

【0032】

請求項 8 記載の合成ガスの製造装置は、請求項 5 ~ 7 のいずれか一項に記載の構成に加え、つぎの構成を採用した。

上記改質反応に用いる触媒が Rh 修飾 (Ni - CeO₂) - Pt 触媒であり、上記炭化水素系ガスの燃焼反応と改質反応を同じ反応領域内で同時に進行させる。

【発明の効果】

30

【0033】

請求項 1 記載の合成ガスの製造方法および請求項 5 記載の合成ガスの製造装置は、上記炭化水素系ガスとしてバイオガスを用い、上記バイオガスを改質反応に供する際に、二酸化炭素を分離除去しない。

このように、本発明は、バイオガスを原料として、その前処理をすることなく一酸化炭素と水素を主体とした合成ガスを発生させる。したがって、本発明によれば、PSA のような二酸化炭素の除去工程に費用や動力をかけることなく、所望の合成ガスを得ることができる。

【0034】

請求項 2 記載の合成ガスの製造方法および請求項 6 記載の合成ガスの製造装置は、上記バイオガスは、メタンが 50 体積 % 以上 70 体積 % 以下であり、残部が二酸化炭素と不純物である。

40

本発明では、上記のような組成のバイオガスを原料として、PSA のような二酸化炭素の除去工程に費用や動力をかけることなく、所望の合成ガスを得ることができる。

【0035】

請求項 3 記載の合成ガスの製造方法および請求項 7 記載の合成ガスの製造装置は、上記バイオガスと酸素系ガスと水蒸気の混合比がモル比で、CO₂ / C = 0 ~ 2、H₂O / C = 0.5 ~ 2.5、O₂ / C = 0.35 ~ 0.6 である。

このようにすることにより本発明は、バイオガスを原料とし、CO₂ 除去の前処理を行うことなく、H₂ / CO のモル比が 1 ~ 2 程度の合成ガスを発生させることができる。

50

【 0 0 3 6 】

請求項 4 記載の合成ガスの製造方法および請求項 8 記載の合成ガスの製造装置は、上記改質反応に用いる触媒として、Rh 修飾 (Ni - CeO₂) - Pt 触媒を用い、上記炭化水素系ガスの燃焼反応と改質反応を同じ反応領域内で同時に進行させる。

本発明は、発熱反応である燃焼反応と吸熱反応である改質反応を、同じ反応領域内で同時に進行させる。したがって本発明は、燃焼反応で発生した熱エネルギーを改質反応の熱源として利用でき、エネルギー効率がよくなる。さらに本発明は、上記反応領域では発熱反応と吸熱反応とが同時に進行し、熱的な中和が起こる。例えば、改質器内に触媒燃焼反応を単独で行う領域を設ける場合に比べ、反応領域の温度上昇が抑制される。つまり本発明は、改質器に用いる耐熱材料や改質器自体の耐熱構造が、それほどの高温仕様でなくてすみ、設備コストを節減できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 7 】

【 図 1 】 合成ガス製造方法を説明する工程図。(A) は本発明を適用した実施形態の一例を示す工程、(B) は従来工程である。

【 図 2 】 本発明を適用した第 1 実施形態の合成ガス製造装置を示す図。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 8 】

つぎに、本発明を実施するための形態を説明する。

【 0 0 3 9 】

図 1 は合成ガス製造方法を説明する工程図である。(A) は本発明を適用した実施形態の一例を示す工程、(B) は従来工程である。

【 0 0 4 0 】

対象とする合成ガス製造方法は、バイオガスを改質して合成ガスを得るものである。得られる合成ガスは、一酸化炭素と水素を主成分として含むガスである。上記合成ガスは、例えば、一酸化炭素と水素を合成してメタノールやエタノールを生成する用途に供することができる。

【 0 0 4 1 】

〔 従来工程 〕

図 1 (B) に示すように、従来は、バイオガスと水蒸気を水蒸気改質して合成ガスを得ていた。

【 0 0 4 2 】

上記バイオガスは、メタンと二酸化炭素を主要成分とするガスである。上記バイオガスを水蒸気改質工程に導入する前処理として、脱硫工程と CO₂ 除去工程を行う。上記脱硫工程では、改質触媒の被毒成分である硫黄成分を除去する。上記 CO₂ 除去工程は、バイオガスに多く含まれる二酸化炭素を除去する。上記 CO₂ 除去工程として、例えば PSA 法が採用される。そして、メタンを主成分としたバイオメタンを水蒸気改質工程に導入する。

【 0 0 4 3 】

〔 実施形態の工程 〕

図 1 (A) に示すように、本実施形態では、炭化水素系ガスと酸素系ガスと水蒸気を改質反応させ、一酸化炭素と水素を主体とした合成ガスを製造する。上記炭化水素系ガスとしてバイオガスを用いる。上記改質反応は熱中和改質反応である。そして、上記バイオガスを上記改質反応に供する際に、二酸化炭素を分離除去しない。すなわち、本実施形態は、バイオガスから二酸化炭素を分離除去する工程がなく、二酸化炭素の分離除去器も使用しない。

【 0 0 4 4 】

本発明が対象とするバイオガスは、バイオ燃料の一種である。上記バイオガスは、生物の排泄物、有機質肥料、生分解性物質、汚泥、汚水、ゴミ、エネルギー作物などを発酵または嫌気性消化させることにより発生するガスである。上記バイオガスは、例えば、パー

10

20

30

40

50

ムヤシの搾りかすやサトウキビなどを、気密性の高い発酵槽で発酵させて生産することができる。

【 0 0 4 5 】

上記バイオガスの主成分は、メタンと二酸化炭素であり、その他の不純物として窒素・水素・酸素・硫黄分などを含むことがある。

【 0 0 4 6 】

上記バイオガスとして、一般的な組成であるメタンが 5 0 体積 % 以上 7 0 体積 % 以下であり、残部が二酸化炭素と不純物であるものを用いるのが好ましい。メタンが 5 0 体積 % 未満になると、合成ガスの発生効率が低下する。また、発生した合成ガスの組成が、メタノールやエタノールの合成に適したものにならない。一方、メタンが 7 0 体積 % を超える濃度とするためには、バイオガス中の二酸化炭素の除去工程が必要となり、余分な動力や費用がかかることとなる。

10

【 0 0 4 7 】

上記バイオガスは、動物由来・植物由来を問わず、硫黄分が含有されている。硫黄分は、改質触媒に対する被毒成分であり、触媒活性を失わせる。このため、本実施形態では、改質器に導入する前のバイオガスから硫黄分を除去する脱硫工程を行う。

【 0 0 4 8 】

上記脱硫工程は、例えば、硫黄分を硫化水素に変換する水素化触媒と、硫化水素吸着剤を用いた脱硫を採用することができる。

上記水素化触媒は、例えば、ニッケル・コバルト・モリブデンなどの金属をアルミナやシリカ・アルミナに担持したものを用いることができる。硫黄分は水素との反応によって硫化水素となって分離される。

20

上記硫化水素吸着剤としては、たとえば、酸化亜鉛系吸着剤や鉄系吸着剤のように化学反応によって乾式で吸着除去するものや、活性炭系吸着剤のように、物理的に吸着するものを用いることができる。

【 0 0 4 9 】

上記脱硫工程では、硫黄分を 1 p p m 以下まで低下させるのが好ましい。

【 0 0 5 0 】

脱硫されたバイオガスは、所定の量の水蒸気と混合されたのち、酸素と混合され、改質工程に導入される。

30

【 0 0 5 1 】

本実施形態では、上記改質工程における改質反応に用いる触媒として、R h 修飾 (N i - C e O ₂) - P t 触媒を用い、上記炭化水素系ガスの燃焼反応と改質反応は同じ反応領域内で同時に進行する。

【 0 0 5 2 】

改質反応用の触媒として、四元系触媒である R h 修飾 (N i - C e O ₂) - P t 触媒を用いることにより、炭化水素の一部を完全燃焼させて、炭化水素を C O ₂ と H ₂ O に変換させる燃焼反応が生じる。改質反応は、吸熱反応であり、この燃焼反応により発生する燃焼熱を利用して進行する。改質反応では、燃焼反応により生成した C O ₂ と H ₂ O 、および原料バイオガス中に含まれる C O ₂ と原料として導入した H ₂ O を、残余の炭化水素と反応させて H ₂ と C O に変換させる改質反応とを、上記触媒上で進行させ、炭化水素を H ₂ と C O とに変換させる。

40

【 0 0 5 3 】

原料ガス中に H ₂ O と C O ₂ が含まれる場合、改質反応として、水蒸気改質反応 (下記の式 (1)) と炭酸ガス改質反応 (下記の式 (2)) が同時に進行する。水蒸気改質反応と炭酸ガス改質反応が進行する比率は、原料ガスの組成により決定されるため、原料ガスの組成を調整することで、改質ガス組成を調整する。

水蒸気改質反応 $C H_4 + H_2 O \rightarrow 3 H_2 + C O$. . . 式 (1)

炭酸ガス改質反応 $C H_4 + C O_2 \rightarrow 2 H_2 + 2 C O$. . . 式 (2)

【 0 0 5 4 】

50

上記Rh修飾(Ni-CeO₂)-Pt触媒は、例えば、適当な表面積を有するアルミナ担体表面にRhを担持させ、ついでPtを担持させ、さらにNiとCeO₂とを同時担持させることにより得られる。ただし、担体の材質や形状の選択、被覆物形成の有無またはその材質の選択は、種々のバリエーションが可能である。

【0055】

Rhの担持は、Rhの水溶性塩の水溶液を含浸後、乾燥、焼成、水素還元することにより行われる。また、Ptの担持は、Ptの水溶性塩の水溶液を含浸後、乾燥、焼成、水素還元することにより行われる。NiおよびCeO₂の同時担持は、Niの水溶性塩およびCeの水溶性塩の混合水溶液を含浸後、乾燥、焼成、水素還元することにより行われる。

【0056】

上に例示した手順により、目的とするRh修飾(Ni-CeO₂)-Pt触媒が得られる。各成分の組成は重量比で、Rh:Ni:CeO₂:Pt=(0.05-0.5):(3.0-10.0):(2.0-8.0):(0.3-5.0)、望ましくは、Rh:Ni:CeO₂:Pt=(0.1-0.4):(4.0-9.0):(2.0-5.0):(0.3-3.0)に設定することが好ましい。

【0057】

上記Rh修飾(Ni-CeO₂)-Pt触媒の製造において、上記における各段階での水素還元処理を省略し、実際の使用に際して触媒を高温で水素還元して用いることもできる。また、各段階で水素還元処理を行ったときも、さらに使用に際して触媒を高温で水素還元して用いることができる。

【0058】

〔実施形態の装置〕

図2は、本発明を適用した実施形態の合成ガス製造装置の一例を示す。

【0059】

この装置は、改質器5と、脱硫器6と、水蒸気発生器15とを備えている。上記改質器5には、原料ガスを導入する原料ガス導入路4が上流側に接続され、改質ガスを導出する改質ガス路12が下流側に接続されている。改質ガス路12には、改質器5に近い上流側から下流側に向かって順に、第1熱交換器7、第2熱交換器8、第3熱交換器9、第4熱交換器10、第5熱交換器11が配置されている。

【0060】

この装置は、バイオガス、水蒸気、酸素ガスが原料ガスとして導入される。

【0061】

上記バイオガスは、バイオガス導入路1によって導入され、第3熱交換器9における改質ガスとの熱交換で加熱されて脱硫器6に導入される。上記脱硫器6には、上述した脱硫工程を行うための水素化触媒および硫化水素吸着剤が充填されている。上記脱硫器6で脱硫されたバイオガスは、水蒸気と合流されて混合ガス路19に導入される。

【0062】

上記水蒸気は、純水導入路2から導入された純水から発生させる。上記純水導入路2から導入された純水は、第4熱交換器10における改質ガスとの熱交換で加熱され、水蒸気発生器15に導入される。上記水蒸気発生器15では導入した純水から水蒸気を発生させる。上記水蒸気発生器15から排出されるドレン水は、第2熱交換器8における改質ガスとの熱交換で加熱され、再び水蒸気発生器15に戻される。水蒸気発生器15で純水から発生した水蒸気は、水蒸気路18によって混合ガス路19に導入され、バイオガスと合流される。

【0063】

バイオガスと水蒸気の混合ガスは、第1熱交換器7における改質ガスとの熱交換で加熱され、原料ガス導入路4に合流される。符号20はバイパス路20であり、バイオガスと水蒸気の混合ガスを、第1熱交換器7に経由させずに原料ガス導入路4に合流させる。

【0064】

上記酸素ガスは、酸素ガス導入路3によって導入され、原料ガス導入路4に合流される

10

20

30

40

50

。上記原料ガス導入路 4 において、バイオガスと水蒸気の混合ガスに酸素ガスが混合され、ここでバイオガスと水蒸気と酸素ガスが混合された原料ガスが改質器 5 に導入される。

【 0 0 6 5 】

上記改質器 5 には、上述した R h 修飾 (N i - C e O ₂) - P t 触媒が充填され、バイオガスに含まれる炭化水素系ガスの燃焼反応と改質反応を同じ反応領域内で同時に進行させる。改質器 5 で得られた改質ガスは、改質ガス路 1 2 を通過するあいだに、第 1 熱交換器 7、第 2 熱交換器 8、第 3 熱交換器 9、第 4 熱交換器 1 0、第 5 熱交換器 1 1 を通過する。それぞれでの熱交換に改質ガスの熱が供される。第 5 熱交換器 1 1 では、冷却水導入路 1 4 から導入される冷却水によって改質ガスが冷却される。

【 0 0 6 6 】

上記第 5 熱交換器 1 1 で冷却された改質ガスは、気液分離器 1 3 で水分が除去される。水分が除去された改質ガスは、合成ガス路 1 7 を通して合成ガスとしてメタノール合成等の使用に供される。気液分離器 1 3 で分離された水分は排水路 1 6 から排水される。合成ガス路 1 7 を通過する合成ガスの一部は、還流路 2 1 を経由してバイオガス導入路 1 に還流される。これにより、原料バイオガス中の硫黄成分を、水素化して脱硫するために必要な水素ガスを供給する。なお、水素化脱硫を行わない場合、還流路 2 1 の設置は必須ではない。

【 0 0 6 7 】

〔改質条件〕

上記実施形態の方法および装置によって得られた改質ガスの組成は、H₂、CO、CH₄、CO₂、H₂O である。その比率が、メタノール合成や F T 合成に有利な、合成ガス中の水素と一酸化炭素の比率が理論上およそ 2 となるように、改質反応に供する原料ガスの組成、改質の温度および改質の圧力を、平衡計算の結果に基づいて設定した。

【 0 0 6 8 】

具体的には、以下の条件である。

組成：バイオガスと酸素系ガスと水蒸気の混合比

$$\text{CO}_2 / \text{C} = 0.0 \sim 2.0$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{C} = 0.5 \sim 2.5$$

$$\text{O}_2 / \text{C} = 0.35 \sim 0.60$$

温度および圧力

改質触媒の入口における原料ガスの温度：300～700

改質器 5 の出口における圧力：50～2000 kPaG

【 0 0 6 9 】

上記組成はつぎのとおりモル比を示している。

$$\text{CO}_2 / \text{C} = (\text{原料ガス中炭酸ガス} [\text{mol}]) / (\text{原料バイオガス中炭素} [\text{mol}])$$

$$\text{S} / \text{C} = (\text{原料ガス中水分} [\text{mol}]) / (\text{原料バイオガス中炭素} [\text{mol}])$$

$$\text{O}_2 / \text{C} = (\text{原料ガス中酸素} [\text{mol}]) / (\text{原料バイオガス中炭素} [\text{mol}])$$

【 0 0 7 0 】

上記改質反応により、一酸化炭素と水素を主体とした合成ガスが得られる。得られた合成ガスは、原料バイオガスの昇温やスチームの製造に熱を利用した後さらに冷却され、気液分離された後、メタノール合成や F T 合成の利用に供することができる。このように、CO₂ 濃度が高いバイオガスについて、前処理で炭酸ガスを除去することなく改質し、メタノール合成や F T 合成に供することがきる合成ガスを製造できる。

【 0 0 7 1 】

本実施形態の方法で得られた改質ガスの組成を一例として挙げれば、つぎのようなものになる。

$$\text{H}_2 = 41.9\%$$

$$\text{CO} = 20.9\%$$

$$\text{CH}_4 = 1.2\%$$

$$\text{CO}_2 = 15.1\%$$

$$\text{H}_2\text{O} = 20.8\%$$

【0072】

表1は、改質器5の入口の温度を400とし、改質器5の出口の圧力を、80kPaG、800kPaG、2000kPaGとしたケースシュミレーションした結果である。いずれも、カーボン活性値は1以下となっている。つまり、カーボンの析出を生じることなく、運転できることを確認した。

【0073】

【表1】

試験番号		単位	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
原料バイオガス組成	CH ₄	体積%	60	60	60	65	70	50	55
	CO ₂	体積%	40	40	40	35	30	50	45
改質器入口温度		℃	400	400	400	400	400	400	400
改質器出口温度		℃	720	780	720	790	800	750	770
改質圧力		kPaG	80	800	2000	800	800	800	800
運転条件	O ₂ /C	—	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	H ₂ O/C	—	0.88	1.13	2.50	0.99	0.88	1.44	1.29
	CO ₂ /C	—	0.58	0.58	1.77	0.47	0.37	0.87	0.71
H ₂ /CO		—	2	2	2	2	2	2	2
カーボン活性値	Ac1	—	0.24	0.24	0.24	0.48	0.47	0.50	0.49
	Ac2	—	0.24	0.24	0.24	0.44	0.43	0.45	0.44

【0074】

〔カーボン活性値〕

本実施形態では、改質ガスからのカーボン析出の起こりやすさを示す指標として、カーボン活性値を用いた。

【0075】

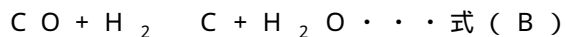
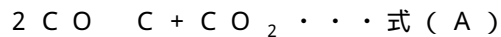
カーボン活性値は、析出反応毎に、CO、H₂、CO₂、H₂Oの分圧、および温度から求められる平衡定数を用いて計算される値である。カーボン活性値が1を超えていなければ、平衡上、カーボンの析出が起こらない。

【0076】

原料ガス中のCO₂濃度が高い条件において、改質反応が進行し、反応器中のCO分圧、H₂分圧が上昇することにより、カーボンが析出し易くなる。

【0077】

カーボンの析出は、下記の反応により発生すると想定される（白井裕三、財団法人電力中央研究所報告、研究報告W00010，2001）。



【0078】

ここで、式(A)、式(B)で表わされる反応は平衡反応であり、カーボンが析出するか否かは、反応ガス中のCO、CO₂、H₂、H₂Oの分圧と反応ガスの温度から想定することができる。

【0079】

理論上、下記の計算式(C)(D)で求められるカーボン活性値が1を上回る場合に、式(A)および式(B)の反応に従いカーボンが析出する。カーボン活性値が1を下回る場合には、式(A)および式(B)の逆反応に従い、カーボンのガス化反応が起こり、カーボンの析出は起こらない。

【0080】

$$A1(\text{反応式(A)に対するカーボン活性値}) = K1 \times (\text{CO})^2 / (\text{CO}_2) \cdot$$

・ ・ 式 (C)

A_2 (反応式 (B) に対するカーボン活性値) = $K_2 \times (CO) \times (H_2) / (H_2O)$ ・ ・ ・ 式 (D)

【 0 0 8 1 】

K_1 , K_2 は、温度から求められる平衡定数である。

参考文献 1 : 大木力 , N T N T E C H N I C A L R E V I E W , N O . 7 4 , p . 4 2 ~ 4 9 , 2 0 0 6

参考文献 2 : 石神逸男 , 大阪府立産業技術総合研究所報告 , N o . 2 1 , p . 9 ~ 1 6 , 2 0 0 7)

【 0 0 8 2 】

10

〔実施形態の作用効果〕

本実施形態では、改質ガスのカーボン活性値が 1 以下で、かつメタノール合成や F T 合成に有利な組成で合成ガスが得られるよう、改質反応に供する原料ガスの組成、改質の温度および改質の圧力を設定した。

【 0 0 8 3 】

つまり、メタンと炭酸ガスを主成分とするバイオガスを改質する合成ガスの製造において、以下の条件を確立した。

(1) バイオガス中の CO_2 を事前に除去する工程を経ずに直接改質して合成ガスを得られた。

(2) メタノール合成や F T 合成に有利な比率で合成ガスを発生できた。

20

【 0 0 8 4 】

その結果、以下の効果を得た。

(1) 従来の一般的なバイオガスの改質で必要であった、 CO_2 の除去設備を不要とした。 CO_2 除去にかかる設備を削減し、動力も削減できた。

(2) メタノール合成や F T 合成に有利な比率で合成ガスを製造できる。従来必要であった、精製および混合の設備が不要となる。精製工程におけるロスもなくなり、合成ガスの製造コストの低減を図ることができた。

【符号の説明】

【 0 0 8 5 】

30

1 : バイオガス導入路

2 : 純水導入路

3 : 酸素ガス導入路

4 : 原料ガス導入路

5 : 改質器

6 : 脱硫器

7 : 第 1 熱交換器

8 : 第 2 熱交換器

9 : 第 3 熱交換器

1 0 : 第 4 熱交換器

1 1 : 第 5 熱交換器

40

1 2 : 改質ガス路

1 3 : 気液分離器

1 4 : 冷却水導入路

1 5 : 水蒸気発生器

1 6 : 排水路

1 7 : 合成ガス路

1 8 : 水蒸気路

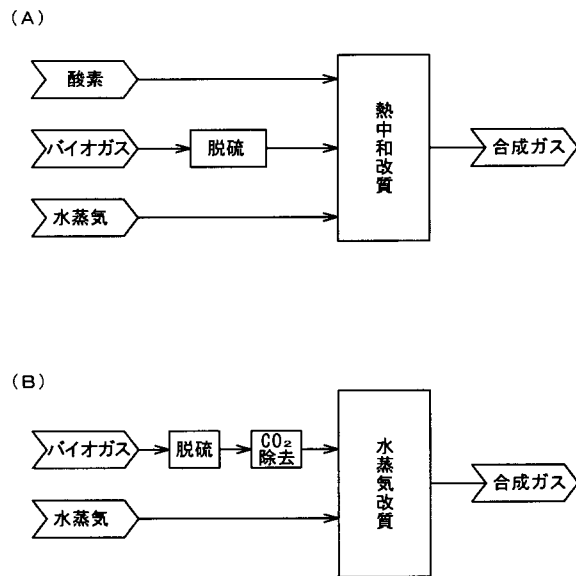
1 9 : 混合ガス路

2 0 : バイパス路

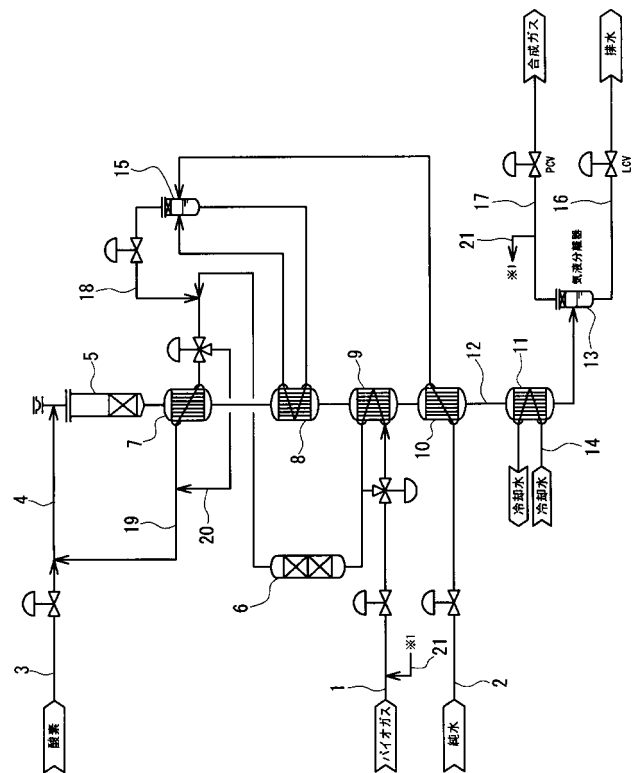
2 1 : 還流路

50

【図 1】



【図 2】



【手続補正書】

【提出日】平成28年5月24日(2016.5.24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】

表1は、改質器5の入口の温度を400とし、改質器5の出口の圧力を、80kPa G、800kPa G、2000kPa Gとしたケースシミュレーションした結果である。いずれも、カーボン活性値は1以下となっている。つまり、カーボンの析出を生じることなく、運転できることを確認した。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G140 EA03 EA05 EA06 EA07 EA09 EB01 EB12 EB41 EC02 EC03
EC04
4G169 AA03 AA08 AA09 BA01B BB02A BB02B BB04A BB04B BC43A BC43B
BC68A BC68B BC71A BC71B BC75A BC75B CC17 DA05 FA01 FA02
FB19 FB20 FB30 FB44