

(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2006-328168  
(P2006-328168A)

(43) 公開日 平成18年12月7日(2006.12.7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C10J 3/00 (2006.01)</b>	C10J 3/00 Z A B D	4 D 0 0 4
<b>B01J 31/12 (2006.01)</b>	B01J 31/12 M	4 D 0 5 6
<b>B01J 38/00 (2006.01)</b>	B01J 38/00 3 O 1 Z	4 G 1 6 9
<b>B09B 3/00 (2006.01)</b>	B09B 3/00 3 O 2 Z	4 H 0 6 0
<b>B09B 5/00 (2006.01)</b>	B09B 5/00 Z	4 K 0 0 1
審査請求 有 請求項の数 10 O L		(全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-151972 (P2005-151972)  
(22) 出願日 平成17年5月25日 (2005.5.25)

特許法第30条第1項適用申請有り 2004年11月25日 社団法人日本エネルギー学会発行の「第41回石炭科学会議発表論文集」に発表

(71) 出願人 504145364  
国立大学法人群馬大学  
群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地  
(74) 代理人 100085372  
弁理士 須田 正義  
(72) 発明者 宝田 恭之  
群馬県桐生市菱町2-3535-4  
(72) 発明者 森下 佳代子  
栃木県足利市小俣南町10-2  
Fターム(参考) 4D004 AA02 AA12 AA47 BA03 BA05  
BA06 CA04 CA07 CA27 CC01  
CC03 DA03 DA06  
4D056 AB03 AC21 AC22 BA03 CA31  
CA39  
最終頁に続く

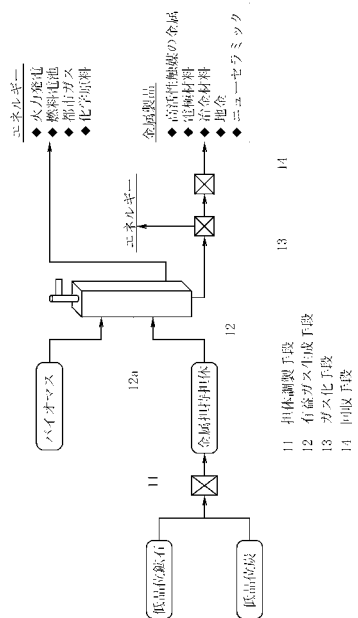
(54) 【発明の名称】 金属担持担体を用いたバイオマスのガス化方法及びシステム並びにその金属担持担体から金属粒子を回収する方法及びシステム

(57) 【要約】

【課題】 タールを分解可能な触媒を安価に調製するとともに、この触媒を用いてバイオマスをガス化するとき生成するタールを効率良く分解・改質して、H<sub>2</sub>、C H<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>等の有益なガスを生成し、更に付加価値の高い金属粒子を副産物として回収する。

【解決手段】 先ず担体調製手段11により、金属イオンを含む水溶液又は懸濁液を、イオン交換能を有する低品位炭粒子と接触させて、金属を担持した担体を調製する。次に有益ガス生成手段12により、上記金属担持担体を触媒として、この担体にバイオマスの熱分解で生成したガス及びタール状物質を500~700の温度で接触させてガス化する。上記担体に担持された金属は遷移金属であることが好ましく、イオン交換能を有する低品位炭粒子の平均粒径は1~5mmであることが好ましく、金属イオンを含む水溶液又は懸濁液は、鉱物から抽出した金属イオンを含む水溶液又は懸濁液であることが好ましい。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属イオンを含む水溶液又は懸濁液を、イオン交換能を有する低品位炭粒子と接触させて、金属を担持した担体を調製する工程と、

バイオマスを熱分解することによりガス及びタール状物質を生成し、前記ガス及びタール状物質を前記金属担持担体に500～700の温度で接触させることにより前記ガス及びタール状物質を分解・改質して有益ガスを生成する工程と

を含む金属担持担体を用いたバイオマスのガス化方法。

## 【請求項 2】

担体に担持された金属が遷移金属である請求項1記載のガス化方法。

10

## 【請求項 3】

イオン交換能を有する低品位炭粒子の平均粒径が1～5mmである請求項1記載のガス化方法。

## 【請求項 4】

金属イオンを含む水溶液又は懸濁液が、鉱物から抽出した金属イオンを含む水溶液又は懸濁液である請求項1記載のガス化方法。

## 【請求項 5】

金属イオンを含む水溶液又は懸濁液を、イオン交換能を有する低品位炭粒子と接触させて、金属を担持した担体を調製する担体調製手段(11)と、

バイオマスを熱分解することによりガス及びタール状物質を生成し、前記ガス及びタール状物質を前記金属担持担体に500～700の温度で接触させることにより前記ガス及びタール状物質を分解・改質して有益ガスを生成する有益ガス生成手段(12)と

を備えた金属担持担体を用いたバイオマスのガス化システム。

20

## 【請求項 6】

担体に担持された金属が遷移金属である請求項5記載のガス化システム。

## 【請求項 7】

イオン交換能を有する低品位炭粒子の平均粒径が1～5mmである請求項5記載のガス化システム。

## 【請求項 8】

金属イオンを含む水溶液又は懸濁液が、鉱物から抽出した金属イオンを含む水溶液又は懸濁液である請求項5記載のガス化システム。

30

## 【請求項 9】

請求項1ないし4いずれかに記載のガス化方法で用いられた使用済みの金属担持担体を所定の雰囲気中で所定の温度に加熱してガス化する工程と、

前記ガス化後の金属担持担体の残渣から金属粒子を回収する工程と

を含む金属担持担体から金属粒子を回収する方法。

## 【請求項 10】

請求項5ないし8いずれかに記載のガス化システムで用いられた使用済みの金属担持担体を所定の雰囲気中で所定の温度に加熱してガス化するガス化手段(13)と、

前記ガス化後の金属担持担体の残渣から金属粒子を回収する回収手段(14)と

を備えた金属担持担体から金属粒子を回収するシステム。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、褐炭等の低品位炭のイオン交換能を有する極めて安価な担体に金属を担持させた金属担持担体を触媒として用いることにより、バイオマスをガス化する方法及びシステムと、使用済みの金属担持担体から金属粒子を回収する方法及びシステムに関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

50

近年、CO<sub>2</sub>放出量の削減やエネルギー資源の拡大の観点から、間伐材や農業系及び畜産系廃棄物等のバイオマス資源のエネルギー利用が注目されている。これまでバイオマスは単純燃焼による熱利用が主であったが、より高度な利用技術としてバイオマスをガス化する燃料ガスの製造方法が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。この燃料ガスの製造方法では、Niを担持した炭素担体からなるNi担持多孔質触媒の存在下で液状バイオマスを250～400の温度で加熱するとともに、1～20MPaの圧力で加圧する。この触媒の寸法は0.3～2mmであり、触媒のNi担持量は35～50重量%である。また炭素担体のBET比表面積は150～200m<sup>2</sup>/gであり、炭素担体の細孔径は1～10nmである。更に液状バイオマスは、バイオマスが水中に粉碎分散された状態で存在している液状物、バイオマスが水中に粉碎分散されかつ部分的に溶解した状態で存在している液状物、或いはバイオマス由来の可溶成分が水中に溶解している液状物であり、上記触媒はこれらの液状物、即ち水溶液中の有機成分を選択的に細孔内に取込む機能を発揮する。

10

このように構成された燃料ガスの製造方法では、バイオマスを液状の形態として、高い効率で有用なガスに変換させることができるので、バイオマスからの燃料ガス製造コストを低減できる。またバイオマス系廃棄物を資源として再利用することにより、CO<sub>2</sub>削減を含む地球環境の保全に貢献できるようになっている。

#### 【0003】

一方、金属イオンを含む水溶液又は懸濁液をイオン交換能を有する担体と接触させて得られる金属担持担体を熱分解し、その後ガス化する、クリーンエネルギー生産及び機能性新素材生産システムが開示されている（例えば、特許文献2参照。）。このシステムでは、金属がニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、鉄等の遷移金属であり、イオン交換能を有する担体が褐炭等の低品位炭又は使用済みの廃イオン交換樹脂である。

20

このように構成されたクリーンエネルギー生産及び機能性新素材生産システムでは、イオン交換能を有する担体（例えば褐炭等）のイオン交換作用を利用して、低品位鉱物中の有用金属を低品位炭等からなる担体に担持し、これを熱分解した後にガス化すると、担持金属がイオン交換金属となってガス化過程で高活性ガス化触媒として作用するため、金属担持担体を比較的低温でガス化して、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>等のガスを生成できる。この結果、これらの生成ガスは、火力発電、都市ガス、化学原料等に利用できる。一方、金属担持担体をガス化した後の残渣からは、粒子サイズが制御された金属単体、金属酸化物、金属炭化物、金属炭酸塩、金属粒子含有炭素などの各種粒子が得られる。これらの粒子は、粉末冶金原料、電極材料、高活性脱硫剤、高活性脱塩剤などに利用できる。このように、褐炭等の低品位炭からクリーンエネルギーを生産できるとともに、化学組成及び粒子サイズが制御された付加価値の高い機能性粒子からなる新素材を生産できるようになっている。

30

【特許文献1】特開2003-246993号公報（請求項1～3、段落[0008]、段落[0021]、段落[0024]、段落[0025]）

【特許文献2】特開2005-13964号公報（請求項1～7、段落[0007]）

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

40

#### 【0004】

しかし、上記従来の特許文献1に示された燃料ガスの製造方法では、バイオマスを液状物にする必要があるため、工数が増大する問題点や、バイオマスのガス化雰囲気は大気圧より高い圧力にする必要があるため、強固なガス生成炉を必要とする問題点があった。

これらの点を解消するために、バイオマスを液状物にせず単に粉碎物とし、大気圧下でガス化すると、有機質の分解が十分に進まないため、タールが生成し、転換効率の向上が望めないだけでなく、ガス生成炉内にタールが付着してしまい、操業に支障をきたすおそれがある。

一方、上記従来の特許文献2に示されたクリーンエネルギー生産及び機能性新素材生産システムでは、低品位鉱物中の有用金属を低品位炭等からなる担体に担持し、これを熱分

50

解した後にガス化しているため、上記金属担持担体からなる触媒がこの触媒自体を熱分解しガス化するためにのみ用いられており、他の物質を熱分解してガス化する触媒としての機能を十分に発揮させていない問題点があった。

本発明の目的は、タールを分解可能な触媒を安価に調製できるとともに、この触媒を用いてバイオマスをガス化するとき生成するタールを効率良く分解・改質して、 $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 等の有益なガスを生成できる、金属担持担体を用いたバイオマスのガス化方法及びシステムを提供することにある。

本発明の別の目的は、使用済みの触媒を燃料として用いることができるとともに、付加価値の高い金属粒子を副産物として回収できる、金属担持担体から金属粒子を回収する方法及びシステムを提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

請求項1に係る発明は、金属イオンを含む水溶液又は懸濁液を、イオン交換能を有する低品位炭粒子と接触させて、金属を担持した担体を調製する工程と、バイオマスを熱分解することによりガス及びタール状物質を生成し、前記ガス及びタール状物質を前記金属担持担体に500～700の温度で接触させることにより前記ガス及びタール状物質を分解・改質して有益ガスを生成する工程とを含む金属担持担体を用いたバイオマスのガス化方法である。

上記担体に担持された金属は遷移金属であることが好ましい。

またイオン交換能を有する低品位炭粒子の平均粒径は1～5mmであることが好ましい

20

更に金属イオンを含む水溶液又は懸濁液は、鉱物から抽出した金属イオンを含む水溶液又は懸濁液であることが好ましい。

【0006】

請求項5に係る発明は、図1に示すように、金属イオンを含む水溶液又は懸濁液を、イオン交換能を有する低品位炭粒子と接触させて、金属を担持した担体を調製する担体調製手段11と、バイオマスを熱分解することによりガス及びタール状物質を生成し、前記ガス及びタール状物質を前記金属担持担体に500～700の温度で接触させることにより前記ガス及びタール状物質を分解・改質して有益ガスを生成する有益ガス生成手段12とを備えた金属担持担体を用いたバイオマスのガス化システムである。

30

上記担体に担持された金属は遷移金属であることが好ましい。

またイオン交換能を有する低品位炭粒子の平均粒径は1～5mmであることが好ましい

更に金属イオンを含む水溶液又は懸濁液は、鉱物から抽出した金属イオンを含む水溶液又は懸濁液であることが好ましい。

【0007】

請求項9に係る発明は、請求項1ないし4いずれかに記載のガス化方法で用いられた使用済みの金属担持担体を所定の雰囲気中で所定の温度に加熱してガス化する工程と、ガス化後の金属担持担体の残渣から金属粒子を回収する工程とを含む金属担持担体から金属粒子を回収する方法である。

40

請求項10に係る発明は、図1に示すように、請求項5ないし8いずれかに記載のガス化システムで用いられた使用済みの金属担持担体を所定の雰囲気中で所定の温度に加熱してガス化するガス化手段13と、ガス化後の金属担持担体の残渣から金属粒子を回収する回収手段14とを備えた金属担持担体から金属粒子を回収するシステムである。

【発明の効果】

【0008】

請求項1に係る発明では、金属イオンを含む水溶液又は懸濁液を、イオン交換能を有する低品位炭粒子と接触させて、金属を担持した担体を調製し、バイオマスを熱分解することにより生成したガス及びタール状物質をこの金属担持担体に500～700の温度で接触させることにより分解・改質して有益ガスを生成する。金属担持担体は触媒として作

50

用する。これにより、タールを分解可能な触媒を安価に調製できるとともに、バイオマスをガス化するとき生成するタールを効率良く分解・改質して、 $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 等の有益なガスを生成できる。また金属担持担体は高活性触媒として作用するため比較的低温でタールを分解・改質することができ、生成ガス（ $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 等）は、火力発電、燃料電池、都市ガス、化学原料等に利用できる。

#### 【0009】

請求項5に係る発明では、担体調製手段により、金属イオンを含む水溶液又は懸濁液を、イオン交換能を有する低品位炭粒子と接触させて、金属を担持した担体を調製し、有益ガス生成手段で金属担持担体にバイオマスの熱分解で生成したガス及びタール状物質を500～700の温度で接触させることにより有益ガスを生成する。これにより、請求項1に係る発明と同様に、タールを分解可能な触媒を安価に調製できるとともに、バイオマスを熱分解してガス化するとき生成するタールを効率良く分解・改質して、 $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 等の有益なガスを生成できる。また金属担持担体は高活性触媒として作用するため比較的低温でタールを分解・改質することができ、生成ガス（ $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 等）は、火力発電、燃料電池、都市ガス、化学原料等に利用できる。

10

#### 【0010】

請求項9に係る発明では、上記ガス化方法で用いられた使用済みの金属担持担体を所定の雰囲気中で所定の温度に加熱してガス化し、ガス化後の金属担持担体の残渣から金属粒子を回収したので、使用済みの触媒を燃料として用いることができるとともに、付加価値の高い金属粒子を副産物として回収できる。

20

請求項10に係る発明では、ガス化手段により、上記ガス化システムで用いられた使用済みの金属担持担体を所定の雰囲気中で所定の温度に加熱してガス化し、回収手段により、上記ガス化後の金属担持担体の残渣から金属粒子を回収したので、請求項9に係る発明と同様に、使用済みの触媒を燃料として用いることができるとともに、付加価値の高い金属粒子を副産物として回収できる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0011】

次に本発明を実施するための最良の形態を図面に基づいて説明する。

図1に示すように、バイオマスのガス化及び金属粒子回収システムは、金属を担持した担体を調製する担体調製手段11と、バイオマスを熱分解することによりガス及びタール状物質を生成し、前記ガス及びタール状物質を金属担持担体に500～700、好ましくは500～600の温度で接触させることにより前記ガス及びタール状物質を分解・改質して有益ガスを生成する有益ガス生成手段12と、使用済みの金属担持担体を所定の雰囲気中で所定の温度に加熱してガス化するガス化手段13と、ガス化後の金属担持担体の残渣から金属粒子を回収する回収手段14とを備える。担体調製手段11は、金属イオンを含む水溶液又は懸濁液を、イオン交換能を有する低品位炭粒子と接触させることにより、金属担持担体を調製するように構成される。上記金属イオンの金属としては、周期表第7族～第12族の遷移金属が挙げられ、具体的には、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、鉄等の金属が挙げられる。これらの金属は、殆どのものが天然の鉱物（鉱石を含む。）中に含まれているので、安価な低品位鉱物（低品位鉱石を含む。）を原料として利用することが好ましい。これらの低品位鉱物から所望の金属イオンを含む水溶液又は懸濁液を調製する方法としては、アンモニア水又は酸（硫酸、リン酸等）を用いて、低品位鉱物から所望の金属を抽出する方法が挙げられる。またイオン交換能を有する低品位炭粒子としては、泥炭、亜炭、褐炭等が挙げられ、褐炭が特に好ましい。この低品位炭粒子の平均粒径は1～5mm、好ましくは1～3mmの範囲に設定される。ここで、低品位炭粒子の平均粒径を1～5mmの範囲に限定したのは、1mm未満では金属担持担体が目詰まりを起こすおそれがあり、5mmを越えると接触効率が低下するからである。更に金属イオンを含む水溶液又は懸濁液をイオン交換能を有する担体と接触させる方法としては、担持したい金属イオンを含む水溶液又は懸濁液中にイオン交換能を有する担体を入れて、室温で数分間～数十時間攪拌する方法が挙げられる。

30

40

50

## 【0012】

バイオマスとしては、スギやヒノキ等の木質系バイオマス、籾殻、稲藁等の農業系バイオマス、牛糞や鶏糞等の畜産系バイオマス等が挙げられる。これらのバイオマスは平均粒径1～5mm、好ましくは1～3mmに粉碎される。バイオマスの平均粒径を1～5mmの範囲に限定したのは、1mm未満では粉碎にかかる負荷が高くなり、5mmを越えると熱伝導が悪くなりバイオマス内部まで分解されるのに時間がかかり過ぎるからである。またバイオマスが灰分を殆ど含まない場合には、金属担持担体とバイオマスは混合した状態でガス生成炉に入れられ、バイオマスが灰分を多く含む場合には、金属担持担体とバイオマスとが直接接触しないように所定の間隔をあけて入れられる。これは、担体に担持された金属粒子が灰分に接触すると、回収手段14で回収された金属粒子の純度が低下してしまうからである。更に有益ガス生成手段12は、この実施の形態では、ガス生成炉12aを有し、ガス生成炉12a内は、不活性ガス雰囲気又はガス化剤中で、大気圧下500～700、好ましくは500～600の範囲に加熱され、これによりガス生成炉12a内で金属担持担体を触媒として、バイオマスの熱分解で生成したガス及びタール状物質が分解・改質されて有益ガスが生成されるように構成される。上記不活性ガスとしては窒素ガスが挙げられ、ガス化剤としてはスチームが挙げられる。ここで、ガス生成炉12a内の温度を500～700の範囲に限定したのは、500未満ではタールの発生を完全に抑制できず、700を越えると担持金属のシントリングなどによる不活性化が起こるからである。なお、この実施の形態では、有益ガス生成手段としてバイオマス及び金属担持担体を入れて加熱するガス生成炉を有するものを挙げたが、所定の炉内にバイオマスを入れ、この炉に接続された煙道に金属担持担体を設け、所定の炉内でバイオマスからガス（タールがガス化したものを含む。）を発生させ、このガスを煙道で金属担持担体と接触させて分解・改質する有益ガス生成手段や、バイオマス及び金属担持担体が流動化している間にバイオマス或いはバイオマス及び金属担持担体から放出されたタールを金属担持担体により分解・改質する流動層を用いてもよい。

## 【0013】

一方、ガス化手段13は、図示しないが、使用済みの金属担持担体を貯留するタンクと、このタンクから供給された金属担持担体を噴射する噴射ノズルと、噴射ノズルが挿入され酸化雰囲気又は還元雰囲気に保持されたガス化炉とを有する。また回収手段14は、上記ガス化後の金属担持担体の残渣を集める装置と、この集められた残渣から金属粒子を分離する装置とを有する。

## 【0014】

このように構成されたガス化システムを用いてバイオマスをガス化する方法を説明する。

先ず低品位鉱物を粗粉碎して酸又はアルカリ溶液により、目的の金属イオンを抽出した後、溶液が中性又はアルカリ性となるようにpH調整する。これにより、金属イオンを含む水溶液又は懸濁液を調製する。低品位鉱物としては、ニッケル鉱石、コバルト鉱石、マンガン鉱石、亜鉛鉱石、鉄鉱石等が挙げられる。例えば、低品位鉱物としてニッケル鉱石を用いた場合、これをアンモニア浸出法（ammonia leach process）にて浸出させることにより、アルカリ性水溶液である $Ni(NH_3)_6CO_3$ 水溶液（ヘキサアミンニッケル炭酸塩水溶液）が得られる。

## 【0015】

次いで上記金属イオンを含む水溶液又は懸濁液に低品位炭粒子を入れて、放置又は攪拌することにより、金属を低品位炭粒子に担持させ、その後、乾燥することにより金属担持担体を調製する。金属の担持量は、金属担持担体100重量%に対して1～20重量%、好ましくは2～10重量%である。ここで、金属の担持量を1～20重量%の範囲に限定したのは、1重量%未満ではタール分解に要する触媒量が膨大になるからであり、20重量%を越えると金属がシントリングし易くなるからである。また上記金属担持担体の乾燥は、自然乾燥又は強制乾燥（例えば、100の炉に60分間程度保持する。）のいずれでもよい。 $Ni(NH_3)_6CO_3$ 水溶液と褐炭を用いる場合には、 $Ni(NH_3)_6CO_3$ 水溶液

1 Lに平均粒径1～5 mmの褐炭を200～500 gを入れて、放置又は攪拌した後に、この褐炭を取出して乾燥することにより、ニッケル担持褐炭からなる金属担持担体を調製する。ここで、 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{CO}_3$ 水溶液1 Lに対する褐炭の混合割合を200～500 gの範囲に限定したのは、200 g未満では担持率が高くなり過ぎ金属微粒子のシタリングを招くからであり、500 gを越えると水溶液に褐炭が完全に浸漬しにくくなるからである。なお、ガス化するバイオマスを平均粒径1～5 mm、好ましくは1～3 mmに粉碎しておく。

#### 【0016】

次に上記バイオマスと金属担持担体とを混合して或いは所定の間隔をあけてガス生成炉12aに入れ、不活性ガス雰囲気又はガス化したガス雰囲気中で、500～700、好ましくは500～600 で熱処理を行う。これにより金属担持担体を触媒として、この担体にバイオマスの熱分解で生成したガス及びタール状物質を接触させることにより、ガス及びタール状物質が分解・改質して有益ガスが生成される。具体的には、上記熱処理により、先ずバイオマスが熱分解してバイオマスからタールを含むガス（ガス及びタール状物質）が発生し、このタールを含むガスが金属担持担体の金属粒子に接触することにより、タールを含むガス（ガス及びタール状物質）が効率良く分解・改質されて、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 等の有益なガスが生成される。これらの生成ガスは、火力発電（ガスタービン、ガスエンジン）、燃料電池、都市ガス、化学原料等に利用できる。従って、このバイオマスのガス化方法により、炭素質の高効率転換を図ることができるとともに、クリーンエネルギーを生産することができる。

10

20

#### 【0017】

なお、上記ガス生成炉内で熱処理を行う前に金属担持担体からタールを除去する脱タール処理を、上記熱処理とは別の前処理として、或いは上記熱処理のうちの最初の1回だけの処理として行ってもよい。この脱タール処理は、金属担持担体を炉に入れ、不活性ガス雰囲気中で、400～600、0～30分間保持することにより行う。ここで、上記脱タール処理の温度を400～600の範囲に限定したのは、400未満では脱タールが不完全になるからであり、600を越えると金属のシタリングが発生するおそれがあるからである。

#### 【0018】

所定時間又は所定回数使用した金属担持担体は再生せずに、所定の雰囲気中で所定の温度に加熱してガス化し、ガス化後の金属担持担体の残渣から金属粒子を回収する。具体的には、ガス化手段13のガス化炉内を $\text{O}_2$ ガス雰囲気とし、ガス化炉内に噴射された金属担持担体を燃焼させると、金属酸化物の粒子を回収できる。この場合、金属担持担体の燃料により発生したエネルギーをボイラー等の加熱に利用できる。またガス化手段13のガス化炉内を $\text{CO}_2$ ガス雰囲気とし、ガス化炉内を数百～1000に加熱すると、金属炭酸塩の粒子を回収できる。更にガス化手段13のガス化炉内を $\text{H}_2$ ガス等の還元雰囲気とし、ガス化炉内を数百～1000に加熱すると、金属微粒子を回収でき、ガス化炉内を1000以上の高温に加熱すると、金属が炭素と反応してガス化されない炭化物が形成され、この炭化物をガス化することにより、金属炭化物の粒子を回収できる。これらの金属粒子は粒子サイズが制御された粒子であり、サブミクロン以下のサイズの揃った金属粒子を製造でき、これらの金属粒子は、高活性触媒（高活性脱硫剤、高活性脱塩剤）の金属、電極材料、粉末冶金（原料金属微粒子、炭素内包超微粒子）、地金、ニューセラミックなどに利用できる。

30

40

#### 【実施例】

#### 【0019】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

##### <実施例1>

先ず190 gの $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と70 gの $(\text{NH}_4)_2$ を、400 gの29重量%アンモニア水と340 gの蒸留水の混合液中に入れて攪拌し、1000 gのヘキサミンニッケル炭酸塩水溶液（ $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{CO}_3$ 水溶液）を調製した。このN

50

i (NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>CO<sub>3</sub>水溶液に、平均粒径1mmの褐炭(Loy-yang炭)を10g入れて、24時間攪拌した後に、褐炭を取出して乾燥することにより、ニッケル担持褐炭からなる金属担持担体を調製した。この金属担持担体の図2に示すような構造になっていると考えられる。この金属担持担体の金属(ニッケル)の担持量は、金属担持担体100重量%に対して12重量%であった。一方、バイオマスとして平均粒径1mmに粉碎したスギを用いた。次いで上記金属担持担体を触媒粒子として、バイオマスを分解・改質することにより有益ガスを生成するために、有益ガス生成手段として固定層二段式反応器を用いた。この反応器は内径20mm及び長さ900mmの石英製の反応管を有する。この反応管の外周面上部には円筒状の第1電気炉(長さ300mm)を設け、反応管の外周面下部には円筒状の第2電気炉(長さ300mm)を設けた。また反応管内には、第1電気炉の中央に位置する第1分散板と、第2電気炉の中央に位置する第2分散板とを配設した。次に反応管の上部の第1分散板上に1gのバイオマスを載せ、第2分散板上に0.85g-Ni/g(d.a.f.)の触媒粒子を載せた後に、反応管内を窒素ガスで置換した。更にこの状態で第2電気炉を制御して触媒粒子を650℃まで昇温した後に、この温度に40分間保持し、反応管内を安定させた。その後、第1電気炉を制御してバイオマスを10℃/分の昇温速度で700℃まで昇温してバイオマスを熱分解することによりガス及びタール状物質を生成し、このガス及びタール状物質を窒素ガス気流により触媒粒子と0.045秒間接触させて分解・改質した。また、触媒粒子はd.a.f.(dry ash free)に基づいて分析した重量である。

10

## 【0020】

20

## &lt;実施例2&gt;

バイオマスとして平均粒径1mmのヒノキを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてガス及びタール状物質を生成し、このガス及びタール状物質を窒素ガス気流により触媒粒子と0.045秒間接触させて分解・改質した。

## &lt;実施例3&gt;

バイオマスとして平均粒径3mmの未粉碎の籾殻を用い、触媒粒子を550℃まで昇温したこと以外は、実施例1と同様にしてガス及びタール状物質を生成し、このガス及びタール状物質を窒素ガス気流により触媒粒子と0.045秒間接触させて分解・改質した。

## &lt;実施例4&gt;

バイオマスとして平均粒径1mmの牛糞を用い、触媒粒子を550℃まで昇温したこと以外は、実施例1と同様にしてガス及びタール状物質を生成し、このガス及びタール状物質を窒素ガス気流により触媒粒子と0.045秒間接触させて分解・改質した。

30

## &lt;比較例1&gt;

触媒粒子を用いなかった、即ち触媒粒子を第2分散板に載せなかったこと以外は、実施例1と同様にしてガス及びタール状物質を生成した。

## &lt;比較例2&gt;

触媒粒子を用いなかった、即ち触媒粒子を第2分散板に載せなかったこと以外は、実施例2と同様にしてガス及びタール状物質を生成した。

## &lt;比較例3&gt;

触媒粒子を用いなかった、即ち触媒粒子を第2分散板に載せなかったこと以外は、実施例3と同様にしてガス及びタール状物質を生成した。

40

## &lt;比較例4&gt;

触媒粒子を用いなかった、即ち触媒粒子を第2分散板に載せなかったこと以外は、実施例4と同様にしてガス及びタール状物質を生成した。

## 【0021】

## &lt;比較試験1及び評価&gt;

実施例1~4及び比較例1~4の生成ガス(加熱開始後100℃毎)をサンプリングしてガスクロマトグラフィーにより分析し、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>等の各ガスの収率を測定した。その結果を図3に示す。

図3から明らかなように、実施例1の比較例1に対するガス収率は約2倍となり、実施

50



例 2 の比較例 2 に対するガス収率は約 2.5 倍となり、実施例 3 の比較例 3 に対するガス収率は約 5 倍となり、実施例 4 の比較例 4 に対するガス収率は約 2.5 倍となった。実施例 1 ~ 4 のガス収率の増大は、 $H_2$  及び  $CH_4$  の増大によるものであり、特に実施例 3 が顕著であった。また比較例 1 ~ 4 では  $C_2$  が生成されたのに対し、実施例 1 ~ 4 では  $C_2$  以上のガス ( $C_2$ 、 $C_3$ 、 $C_4$  等を含むガス) の生成は認められなかった。これは、実施例 1 ~ 4 では、バイオマスから生成されたガスのうち重質炭化水素 (タールがガス化したものを含む。) が触媒粒子 (金属担持担体) により効率良く分解されたためであると考えられる。更に実施例 1 ~ 4 では触媒粒子がバイオマスから生じた水分によって若干ガス化されることが予想されたけれども、実施例 1 ~ 4 の回収した触媒粒子の重量から判断して著しいガス化は認められなかった。

10

## 【0022】

## &lt; 比較例 5 &gt;

触媒粒子として平均粒径 1 mm の川砂を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にしてガス及びタール状物質を生成し、このガス及びタール状物質を窒素ガス気流により触媒粒子と 0.045 秒間接触させて分解・改質した。

## &lt; 比較例 6 &gt;

触媒粒子として平均粒径 1 mm のニッケルを担持したアルミナ ( $Al_2O_3$ ) を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にしてガス及びタール状物質を生成し、このガス及びタール状物質を窒素ガス気流により触媒粒子と 0.045 秒間接触させて分解・改質した。なお、ニッケルの担持量は触媒粒子 100 重量% に対して 20 重量% であった。

20

## &lt; 比較試験 2 及び評価 &gt;

実施例 2、比較例 2、比較例 5 及び 6 の生成ガス (加熱開始後 100 毎) をサンプリングしガスクロマトグラフィーにより分析し、 $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  等の各ガスの収率を測定した。その結果を図 4 に示す。

図 4 から明らかなように、実施例 2 の比較例 2 に対するガス収率は約 2.5 倍となり、実施例 2 の比較例 5 に対するガス収率は約 3 倍となり、実施例 2 の比較例 6 に対するガス収率は約 1.3 倍となった。また比較例 2 及び 5 では  $C_2$  が生成されたのに対し、実施例 2 では比較例 6 と同様に  $C_2$  以上のガス ( $C_2$ 、 $C_3$ 、 $C_4$  等を含むガス) の生成は認められなかった。従って、実施例 2 の触媒粒子をタール分解触媒として用いた場合の触媒活性は、市販の触媒 (比較例 6 の触媒粒子) と同等であるといえる。

30

## 【0023】

## &lt; 比較試験 3 及び評価 &gt;

実施例 2、比較例 2 及び比較例 5 の生成ガスをリアクターを通過させて、リアクターへのタールの付着状況を調べた。その結果を図 5 に示す。

図 5 から明らかなように、比較例 2 及び 5 ではリアクターにタールが付着したのに対し、実施例 2 ではリアクターにタールが全く付着しなかった。このことから、実施例 2 では、バイオマスの熱分解により生成されたガス (タールがガス化した物質 (タール状物質) を含む。) が触媒粒子 (金属担持担体) により効率良く分解・改質されたものと考えられる。

## 【図面の簡単な説明】

40

## 【0024】

【図 1】本発明実施形態の金属担持担体を用いたバイオマスのガス化方法及びシステムを示す構成図である。

【図 2】この金属担持担体の化学構造式である。

【図 3】バイオマスの種類を変えかつ触媒粒子の有無によるガス収率の比較を示す図である。

【図 4】触媒粒子を用いない場合及び触媒粒子の種類を変えた場合のガス収率の比較を示す図である。

【図 5】比較例 2 のバイオマスを熱分解した後のタール付着状況と、比較例 5 及び実施例 2 のバイオマスを熱分解し更にガス及びタール状物質を分解・改質した後のタール付着状

50

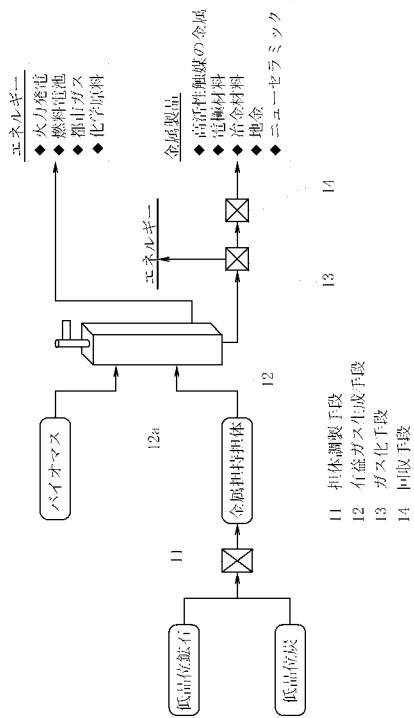
況を示す写真図である。

【符号の説明】

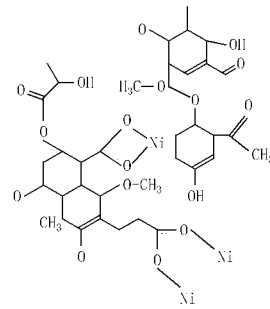
【0025】

- 1 1 担体調製手段
- 1 2 有益ガス生成手段
- 1 3 ガス化手段
- 1 4 回収手段

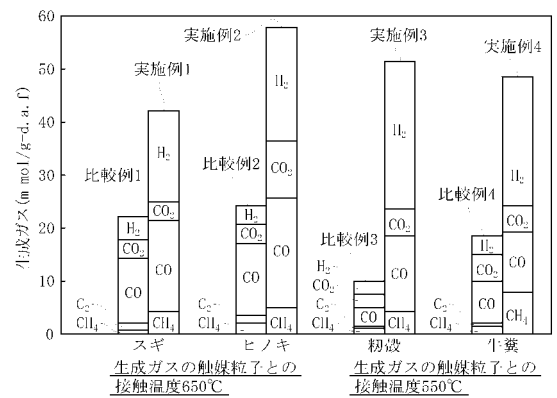
【図1】



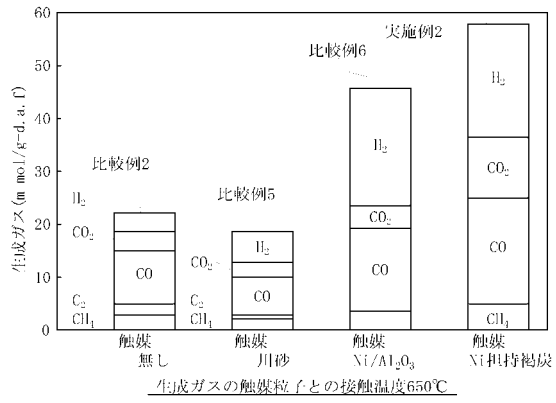
【図2】



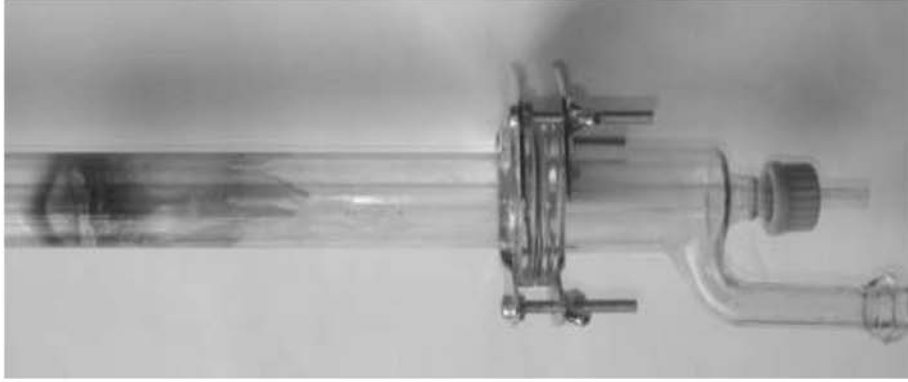
【図3】



【 図 4 】

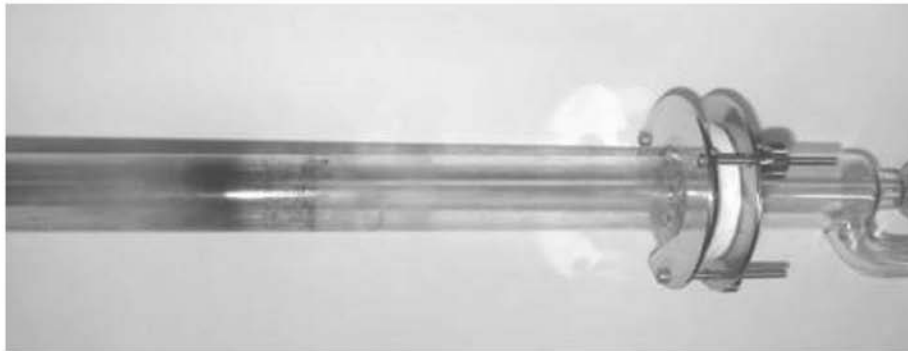


【 図 5 】



比較例 5

触媒粒子：川砂



比較例 2

触媒粒子：無し



実施例 2

触媒粒子：Ni担持褐炭

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
<b>B 0 1 D 11/02 (2006.01)</b>	B 0 1 D	11/02	A
<b>C 1 0 K 3/00 (2006.01)</b>	C 1 0 K	3/00	
<b>C 2 2 B 3/42 (2006.01)</b>	C 2 2 B	3/00	M
<b>C 2 2 B 5/12 (2006.01)</b>	C 2 2 B	5/12	

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA10 BA27B BA29B BC29A BC68B BE01B BE06B BE10B BE37B  
CA01 CA10 CA11 EB18X EB18Y  
4H060 AA01 BB02 BB25 DD23 FF02 GG08  
4K001 AA07 AA10 AA16 AA19 AA30 BA19 CA01 CA07 CA08 DB08  
DB09 HA01