

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-246990
(P2003-246990A)

(43) 公開日 平成15年9月5日(2003.9.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 1 0 J 3/54		C 1 0 J 3/54	L 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/63		3/00	A
C 1 0 J 3/00		B 0 1 J 23/56	H
			K
			3 0 1 M
		審査請求 有	請求項の数15 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2002-366823(P2002-366823)

(22) 出願日 平成14年12月18日(2002.12.18)

(31) 優先権主張番号 特願2001-384857(P2001-384857)

(32) 優先日 平成13年12月18日(2001.12.18)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 391012394
東北大学長
宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号

(72) 発明者 山田 宗慶
宮城県仙台市太白区八木山弥生町18-15

(72) 発明者 富重 圭一
茨城県取手市新町2-2-8-1101

(72) 発明者 アサドウラ・モハマド
千葉県松戸市新松戸3-236-202

(74) 代理人 100058479
弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

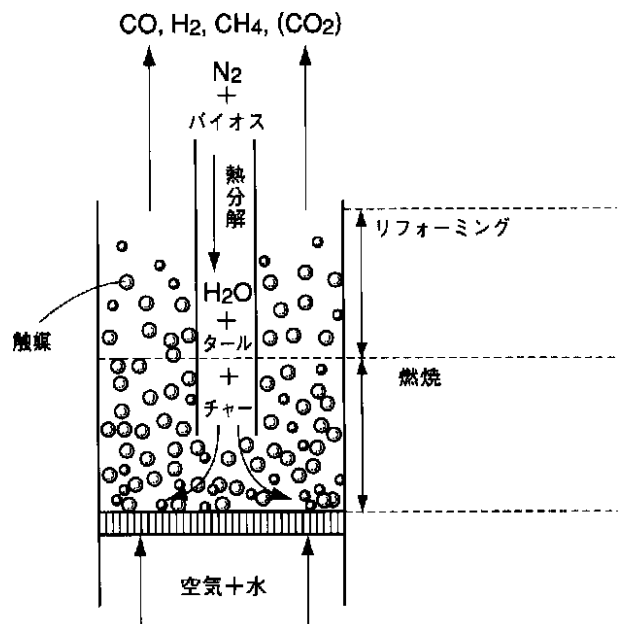
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バイオマスのガス化方法、およびそれに用いられる触媒

(57) 【要約】

【課題】 触媒表面上へタールやチャーを生成させることなく、800 未満の低温でバイオマスを効率よくガス化して、水素および合成ガスを製造する方法を提供する。

【解決手段】 Rh / CeO₂ / M (MはSiO₂、Al₂O₃またはZrO₂である) で表わされる触媒が收容された流動床反応器を、800 未満に加熱する工程と、前記流動床反応器の上部からバイオマス粒子を導入する工程と、前記流動床反応器の下部から空気および水蒸気を導入する工程と、前記バイオマス粒子を前記 Rh / CeO₂ / M触媒表面と反応させることにより、水素および合成ガスを製造する工程とを具備するバイオマスのガス化方法である。前記触媒におけるMは、SiO₂であることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 $Rh/CeO_2/M$ (M は SiO_2 、 Al_2O_3 または ZrO_2 である)で表わされる触媒が収容された流動床反応器を、800 未満に加熱する工程と、前記流動床反応器の上部からバイオマス粒子を導入する工程と、

前記流動床反応器の下部から空気および水蒸気を導入する工程と、

前記バイオマス粒子を前記 $Rh/CeO_2/M$ 触媒表面と反応させることにより、水素および合成ガスを製造する工程とを具備することを特徴とするバイオマスのガス化方法。

【請求項 2】 前記流動床反応器は、500~700 に加熱されることを特徴とする請求項 1 に記載のバイオマスガス化方法。

【請求項 3】 前記 M は SiO_2 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のバイオマスガス化方法。

【請求項 4】 前記バイオマスはセルロースであり、前記触媒における CeO_2 の含有量は35wt%以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のバイオマスガス化方法。

【請求項 5】 前記触媒における CeO_2 の含有量は60wt%以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のバイオマスガス化方法。

【請求項 6】 前記 SiO_2 の表面積は $380m^2/g$ 以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のバイオマスガス化方法。

【請求項 7】 大気圧下で行なわれることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載のバイオマスガス化方法。

【請求項 8】 前記空気の流量は $1000\mu mol/min$ 以上 $4000\mu mol/min$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載のバイオマスガス化方法。

【請求項 9】 前記水蒸気の流量は $1111\mu mol/min$ 以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載のバイオマスガス化方法。

【請求項 10】 $Rh/CeO_2/M$ (M は SiO_2 、 Al_2O_3 または ZrO_2 である)で表わされるバイオマスガス化用触媒。

【請求項 11】 前記 M は SiO_2 であることを特徴とする請求項 10 に記載のバイオマスガス化用触媒。

【請求項 12】 前記 CeO_2 の含有量は35wt%以上であることを特徴とする請求項 10 または 11 に記載のバイオマスガス化用触媒。

【請求項 13】 前記 CeO_2 の含有量は60wt%以上であることを特徴とする請求項 10 ないし 12 のいずれか 1 項に記載のバイオマスガス化用触媒。

【請求項 14】 前記 SiO_2 の表面積は $380m^2/g$ 以上であることを特徴とする請求項 10 ないし 13 のい

ずれか 1 項に記載のバイオマスガス化用触媒。

【請求項 15】 粒径74~240 μm であることを特徴とする請求項 10 ないし 14 のいずれか 1 項に記載のバイオマスガス化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、バイオマスのガス化方法、およびそれに用いられる触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】通常、セルロース等のバイオマスのガス化による合成ガスの製造は、通常800 以上の高温で行なわれている。これは、800 未満の低温では、バイオマスの一部がタールやチャーに変換され、それが原因となって定常な運転ができなくなることによる。このように、より低温で反応した場合には、タールやチャーの生成が増加する傾向にある。このため、低温でのバイオマスのガス化は困難とされていた。

【0003】不都合を何等伴なうことなく、バイオマスのガス化を低温で可能にするためには、適切な触媒が不可欠であるものの、そうした触媒は未だ得られていないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、触媒表面上へタールやチャーを生成させることなく、800 未満の低温でバイオマスを効率よくガス化して、水素および合成ガスを製造する方法を提供することを目的とする。

【0005】また本発明は、800 未満の低温でも触媒表面上へタールやチャーが生成せず、バイオマスを効率よくガス化して、水素および合成ガスを製造可能な触媒を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、 $Rh/CeO_2/M$ (M は SiO_2 、 Al_2O_3 または ZrO_2 である)で表わされる触媒が収容された流動床反応器を、800 未満に加熱する工程と、前記流動床反応器の上部からバイオマス粒子を導入する工程と、前記流動床反応器の下部から空気および水蒸気を導入する工程と、前記バイオマス粒子を前記 $Rh/CeO_2/M$ 触媒表面と反応させることにより、水素および合成ガスを製造する工程とを具備することを特徴とするバイオマスのガス化方法を提供する。

【0007】また本発明は、 $Rh/CeO_2/M$ (M は SiO_2 、 Al_2O_3 または ZrO_2 である)で表わされるバイオマスガス化用触媒を提供する。

【0008】本発明者らは、天然ガスの内部熱供給型リフォーミング反応による合成ガス製造技術において、流動層反応器が非常に有効であることを見出してきた。ここでは、特に、高圧の炭素析出が非常に起こりやすい条件においても、流動層反応器を用いることにより炭素析出が顕著に抑制されることを見出した。これを、タール

やチャーが生成しやすいバイオマスへ適用した。ここで非常に優れた触媒を、流動層反応器を用いてバイオマスと反応させることにより、通常ではとても実現できない低温で、ガス化率100%を得ることが可能となった。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、具体例を示して、本発明をさらに詳細に説明する。

【0010】連続供給流動床反応器を用いて、バイオマスとしてのセルロース粒子(Merk製：粒径100~160 μm)のガス化を行なった。用いた装置の概略を図1に示す。

【0011】フィーダーはガラス製の容器であり、供給を調節するガラスコックを底部に有する。セルロース粒子は、内径5mmおよび8mmの内部管を通した N_2 ガス流によって、触媒床に移動させた。ガス化反応器は、高さ66cm、内径1.8cmの石英管であり、流動床部分を有する。空気および水は、反応器の底から導入し、石英分散板を介して触媒床に到達させた。水蒸気は、マイクロフィーダーを用いて供給した。ステンレススチール製のキャピラリー管を通して上昇する間に蒸発する水は、分散板の底から反応器に導入した。

【0012】触媒層温度は、様々な点を熱電対により測定した。3gの触媒を流動床中に添加し、大気圧下でプロセスを行なった。初期試験において、触媒は、40 cm^3/min の H_2 流で773K30分間、前処理した。反応器の外部と内部との間の温度勾配も測定した。反応器外壁に取り付けた熱電対を温度コントローラーにつないで、反応温度として制御した。 CO 、 CO_2 、 CH_4 、および炭化水素の濃度は、ガスクロパック(Gaskuropack)54)が充填されたステンレス製カラムを用いたメタネーターを具備したFID-GCにより測定した。また、水素の濃度は、モレキュラシーブ13Xが充填されたステンレス製カラムを用いたTCD-GCで測定した。流出ガスの流量は、ソープメンブレンメーターにより測定した。生成ガスの生成速度は、流出ガス

のGC分析から $\mu\text{mol}/\text{min}$ として算出した。炭素変換率($C\text{-conv}$)は、($\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ の生成速度) / (セルロースの全C供給量) $\times 100$ から算出した。 $C\text{-conv}$ および生成速度は、25分間の平均値である。チャーの量は、セルロースの供給を停止した後に、反応温度での空気流のもとで生じるガス(主に CO_2)の量により決定した。

【0013】次に、用いた触媒について説明する。

【0014】まず、種々の組成の CeO_2/M タイプ担体を、 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ およびMの水溶液を用いたインシピエントウェットネス法により調製した。Mとしては、 SiO_2 (アエロジル 380、200および50 m^2/g)、 Al_2O_3 (アエロジル アルミニウムオキサイドC 100 m^2/g)、および ZrO_2 (第一希元素化学工業、100 m^2/g)を用いた。

【0015】 CeO_2 (70 m^2/g)もまた、第一希元素化学工業から入手した。担体は、393Kで12時間乾燥した後、空气中、773Kで3時間熱処理した。Rhは、 $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ のアセトン溶液で担体を含浸することにより担持させた。触媒粒子のサイズは、74~250 μm の範囲である。各試験において、3gの触媒を用い、773Kで30分間、40 cm^3/min の水素流により前処理した。使用前(H_2 処理直後)および使用後のBET表面積は、ジェミニ(Gemini)(マイクロメトリックス(Micrometrics)製)により測定した。

【0016】なお、市販の触媒(TOYO、CCI、G-91)の組成は、Ni:14wt%、 Al_2O_3 :65~70wt%、CaO:10~14wt%、および K_2O :1.4~1.8wt%である。

【0017】773Kにおいて25分間の活性試験を行ない、各触媒の評価を下記表1に示す。

【0018】

【表1】

表 1

触 媒	生成速度/ $\mu\text{mol}/\text{min}$					表面積(m^2/g)					
	CO	H ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ /CO	C-conv. (%) ^a	Char (%) ^b	Tar (%) ^c	使用前	使用後	
添加せず	152	24	5	569	0.2	23					
Rh/CeO ₂	1158	1764	35	898	1.5	67	11	22	59	13	
G-91	477	964	284	1202	2.0	62	18	20	--	--	
Rh/SiO ₂	970	838	128	632	0.9	55	9	36	312	310	
Rh/CeO ₂ /SiO ₂ (10)	546	777	377	1255	1.4	69	11	20	285	277	
Rh/CeO ₂ /SiO ₂ (20)	516	742	648	1253	1.4	77	7	16	250	247	
Rh/CeO ₂ /SiO ₂ (35)	845	1077	676	1178	1.3	86	6	8	208	206	
Rh/CeO ₂ /SiO ₂ (50)	927	1200	750	999	1.3	85	6	9	183	176	
Rh/CeO ₂ /SiO ₂ (80)	975	1370	625	912	1.4	79	5	16	82	77	
Rh/CeO ₂ /SiO ₂ (30) ^e	1189	1684	141	1049	1.3	76	15	9	180	177	
Rh/CeO ₂ /SiO ₂ (10) ^f	1321	1295	170	710	1.0	70	13	17	62	58	
Rh/CeO ₂ /ZrO ₂ (10)	842	816	506	949	1.0	73	16	11	87	86	
Rh/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (50)	886	1212	548	897	1.4	74	14	12	74	76	
Rh/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (20)	399	613	574	1177	1.2	68	17	15	66	61	
Rh/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (30)	448	836	585	1364	1.8	76	14	10	63	56	

表1中、触媒の括弧内の数値は、CeO₂の含有量(wt%)を示す。

【0019】ここでの反応の条件は、以下のとおりである。

【0020】セルロース供給速度：85mg/min
(C：3148 $\mu\text{mol}/\text{min}$ ，H：5245 $\mu\text{mol}/\text{min}$ ，O：2623 $\mu\text{mol}/\text{min}$)

空気流量：51cm³/min(O₂：417 $\mu\text{mol}/\text{min}$)

N₂流量：51cm³/min

生成速度およびC-convは、25分間の平均値とした。

【0021】a：C-conv=(CO+CO₂+CH₄

の生成速度)/(セルロースのC供給量)×100

b：チャー%(反応後のCO₂生成量)/(供給されたセルロースの総C量)×100

c：タール%=(100-(C-conv%)-(チャー%))

d：Rh/CeO₂触媒：6g

e：SiO₂，200m²/g

f：SiO₂，50m²/g

また、827Kにおいて前述と同様の条件下で活性試験を行ない、その際の触媒の評価を、下記表2にまとめる。

【0022】

【表2】

表 2

触 媒	生成速度/ $\mu\text{mol}/\text{min}$					表面積(m^2/g)					
	CO	H ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ /CO	C-conv (%) ^a	Char (%) ^b	Tar (%) ^c	使用前	使用後	
Rh/CeO ₂ /SiO ₂ (10)	1633	1705	233	840	1.1	86	8	6	285	277	
Rh/CeO ₂ /SiO ₂ (35)	1250	1286	653	1050	1.1	94	4	2	208	206	
Rh/CeO ₂ /SiO ₂ (80)	1112	1126	542	954	1.0	83	5	12	82	77	
Rh/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (20)	928	1101	677	1084	1.2	85	9	6	66	61	
Rh/CeO ₂ /ZrO ₂ (21)	1035	1219	609	1103	1.2	87	10	3	74	76	
Rh/CeO ₂	1522	2171	63	1124	1.5	86	9	5	59	13	
Rh/SiO ₂	1194	1287	222	820	1.1	71	12	17	312	310	
G-91	798	1539	418	1261	2.0	79	18	3	--	--	
添加せず	240	76	15	562	0.3	26	14	60	--	--	

【0023】表1および2に示されるように、最も高いC-convを示し、BET表面積の減少が全く生じないことから、Rh/CeO₂/SiO₂(35)が最も高い性能を有する。すなわち、セルロースと空気と水蒸気とから水素および合成ガスが合成され、チャーは燃焼により二酸化炭素となって、触媒表面上には全く析出しなかった。

【0024】これに対して、触媒を添加しない場合には、C-convおよび水素製造のレベルは非常に低く、主な生成物はチャーおよびタールであった。これ

は、反応温度が通常のプロセスより低かったためである。この場合、優れた接触、および熱分解生成物と触媒との混合物が、非常に重要であると考えられる。これは、流動床反応器が反応システムに適用されたためである。市販の水蒸気リフォーミング触媒(G-91)は、C-convは増加したものの、多量のタールがG-91上に生成した。表2においては、Rh/CeO₂触媒は、かなり高いC-convを示したが、反応後にBET表面積が著しく減少している。

【0025】図2～7には、6種類の触媒についての生

成物ガスの生成速度およびC - convの時間に対する依存性を示す。ここでは、反応温度は773Kとし、3gの触媒を用いた。その他の条件は以下の通りである。

【0026】セルロース供給速度：85mg/min
(C：3148μmol/min, H：5245μmol/min, O：2622μmol/min)

空気流量：51cm³/min (O₂：417μmol/min)

N₂流量：51cm³/min

なお、図2はRh/CeO₂/SiO₂(35)、図3はRh/SiO₂、図4はG-91、図5はRh/CeO₂、図6はRh/CeO₂/Al₂O₃(30)、図7はRh/CeO₂/ZrO₂(50)について示してある。

【0027】非常に低い温度において反応が行なわれたものの、Rh/CeO₂/SiO₂(35)上でのC - convおよび生成速度は、図2に示されるように25分の反応時間の間、非常に安定である。25分後にセルロースの供給が停止されると、CO₂は触媒上のチャーの燃焼によって主に生じる。CO₂生成速度は時間とともに減少し、Rh/CeO₂/SiO₂(35)上での減少速度は、他の触媒上より非常に高い。これは、Rh/CeO₂/SiO₂(35)の高い燃焼活性を示している。

【0028】これに対して、Rh/SiO₂上の炭素変換率(C - conv)は、図3に示されるように数分の間に急激に減少する。これはおそらく、堆積されたチャーがRh/SiO₂を失活させ、COおよびH₂の生成が時間とともに減少することによる。メタン化反応は、通常、清浄な金属表面で進行するので、メタン生成量が急激に減少したことから、触媒の表面がタールおよびチャーで覆われたことがわかる。

【0029】G-91触媒についてのC - conv、およびCO₂以外の生成物ガスの生成は、図4に示されるように徐々に減少する。Rh/SiO₂およびG-91は、チャー燃焼の活性が非常に低い。Rh/SiO₂およびG-91上におけるチャーの燃焼に起因したCO₂生成は、Rh/CeO₂/SiO₂上よりも長い時間続いた。チャーの量は、この実験から推測することができる。

【0030】Rh/CeO₂上においては、図5に示されるようにC - convは比較的低い。CO₂生成速度の上昇は、時間ともなうチャー量の増加に関連している。

【0031】図6および図7にそれぞれ示されるように、Rh/CeO₂/Al₂O₃およびRh/CeO₂/ZrO₂上においては、C - convは時間とともに減少する。Rh/CeO₂/Al₂O₃およびRh/CeO₂/ZrO₂上のチャー燃焼速度は、Rh/CeO₂/SiO₂(35)を用いた場合より非常に遅い。

【0032】以上の結果から、生成速度の安定性および高い燃焼活性の点で、Rh/CeO₂/SiO₂(35)

が、最も高い性能を有することが確認された。C - convは、触媒の選択のために最も重要な事項の一つであると考えられる。この意味で、Rh/CeO₂/SiO₂(35)は、低温(773K)において最も高い性能(C - conv、85%)を示した。さらに、それはかなりの量の水素およびCOを生成し、BET表面積は数時間の反応後にもほぼ一定に維持された。これは、CeO₂とSiO₂との相互作用がCeO₂の焼結を妨げること、およびRhがCeO₂表面に分散して効果的に作用するためである。

【0033】Rh/CeO₂/SiO₂において200m²/gおよび50m²/gのようなより表面積の小さいSiO₂を使用することは、セルロースガス化における触媒の性能を低下させる。これは、CeO₂/SiO₂の比較的小さい表面上でのRhの低い分散性に起因する。本実施例におけるガス化温度は、通常ガス化温度(>1173K)より低い(773K)ので、C - conv(23%)および水素生成量(24μmol)のレベルは、非触媒システムではよりいっそう低下する。この場合の主な生成物は、チャーおよびタールである。G-91、Rh/CeO₂、Rh/SiO₂、Rh/ZrO₂およびRh/Al₂O₃のような他の触媒は、触媒を添加しない場合よりはC - convが向上するものの、そのC - convのレベルは、Rh/CeO₂/SiO₂(35)より低い。さらに、この場合のチャーおよびタールの生成量は、Rh/CeO₂/SiO₂の場合よりも多くなる。

【0034】使用前および使用後の触媒のBET表面積を、前記表1にまとめた。Rh/CeO₂のBET表面積は、反応により著しく減少する。Rh/CeO₂/Al₂O₃上では、わずかなBETの減少が観測された。SiO₂およびZrO₂は、表面積の減少を抑制するのに非常に効果的である。

【0035】触媒システムでのセルロースガス化における生成速度およびセルロースガス化中のC - convの温度依存性を、6種類の触媒について図8～13に示す。なお、図8はRh/CeO₂/SiO₂(35)、図9はRh/SiO₂、図10はG-91、図11はRh/CeO₂、図12はRh/CeO₂/Al₂O₃、図13はRh/CeO₂/ZrO₂について示してある。

【0036】条件は、以下の通りである。

【0037】触媒重量：3g

セルロース供給速度：85mg/min (C：3148μmol/min, H：5245μmol/min, O：2622μmol/min)

空気流量：51cm³/min (O₂：417μmol/min)

N₂流量：51cm³/min

図9に示されるように、Rh/SiO₂上のC - convは、773Kにおいて55%であり、973Kにおい

て91%である。これらの値は、G-91上では、図10に示されるように僅かに増加する(773Kで62%、973Kで93%)。Rh/CeO₂、Rh/CeO₂/Al₂O₃、およびRh/CeO₂/ZrO₂は、図11、12および13にそれぞれ示されるように、Rh/SiO₂およびG-91より高いC-convを示した。これは、CeO₂がC-convの向上に非常に効果的であることを示している。炭素変換率は773Kにおいて67%であり、Rh/CeO₂/SiO₂上においては、図8に示されるように923Kで約100%に達する。

【0038】温度が高くなると、COおよびH₂の収率が上昇する。しかしながら、CO₂およびCH₄の生成速度は、反応温度の増加とともに減少する。この傾向は、合成ガス製造における熱力学によって予測される。下記表3には、種々の触媒上においてC-convが90%に達する温度をまとめた。これらの温度は、前述の図8~図13に示した各触媒の温度依存性の結果から予測される。表3に示されるように、Rh/CeO₂/SiO₂(35)は、90%のC-convが達成される温度が他の触媒より非常に低い。

【0039】

【表3】

表 3

触媒	温度(K)
Rh/CeO ₂ /SiO ₂ (35)	795
Rh/SiO ₂	960
G-91	905
Rh/CeO ₂	845
Rh/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (30)	875
Rh/CeO ₂ /ZrO ₂ (50)	900

【0040】図14のグラフには、SiO₂(380mg/g)上のCeO₂含有量(mass%)の変化に伴ったRh/CeO₂/SiO₂の性能を示す。ここでの条件は、以下の通りである。

【0041】触媒重量：3g

セルロース供給速度：85mg/min (C:3148μmol/min, H:5245μmol/min, O:2622μmol/min)

空気流量：51cm³/min (O₂:417μmol/min)

N₂流量：51cm³/min

C-convは、CeO₂含有量が35mass%に上昇するまで増加して86%に達し、この値は、SiO₂上のCeO₂量が35%を越えると減少する。その一方、チャーの生成量は、CeO₂量の増加とともに徐々に減少する。これは、チャー変換へのCeO₂の関与を示唆している。タールの生成は、CeO₂量が35ma

ss%となるまで減少し、80mass%のCeO₂が用いられると増加する。これは、タール変換には、Rhが高分散するのに適した高表面積なCeO₂が必要とされることを示唆している。

【0042】以下に説明するように、タールは水蒸気でリフォーミングされることによって変換される。SiO₂のみの場合およびRh/SiO₂もまた、C-conv、水素およびCOの生成に関して非常に低い性能を示すので、SiO₂上のCeO₂が10および20mass%のように少ない場合には、セルロースガス化の際のRh/CeO₂/SiO₂におけるSiO₂の負の要因を克服することが困難となる。さらに、CeO₂量がより多くなると、SiO₂上へのCeO₂の結晶の形成を引き起こして、CeO₂およびRhの分散性が低下し、その結果、触媒の性能が低下する。

【0043】セルロースのガス化における水蒸気の影響を調べ、その結果を図15に示す。ここでは、反応温度を873Kとし、3gの触媒を用いた。その他の条件は以下の通りである。

【0044】セルロース供給速度：85mg/min (C:3148μmol/min, H:5245μmol/min, O:2622μmol/min)
空気流量：51cm³/min (O₂:417μmol/min)

N₂流量：51cm³/min

水蒸気を導入しない場合には、97%のC-convが達成され、少なくとも1111μmol/minの水蒸気が導入された際には100%のC-convが確認された。反応系への水蒸気の導入は、生成物の分布を大きく変化させる。水性ガスシフト反応(CO+H₂O→CO₂+H₂)は、水蒸気の下で進行するので、水蒸気の流量の増加に伴ってH₂およびCO₂の生成速度は一定の割合で増加する。これに対して、COの生成速度は水蒸気流量の増加に伴って減少する。さらに、メタンの生成速度は、水蒸気の流量の増加に伴って徐々に減少し、これは、同様の反応条件の下でのメタンの水蒸気リフォーミングに起因する。こうした結果は、生成物ガスの組成が所望のものに調整されることを示している。

【0045】図16のグラフには、Rh/CeO₂/SiO₂(35)を用いたセルロースガス化において、供給された水蒸気が、C-convおよび生成速度に及ぼす影響を示す。温度は773Kとし、反応条件は以下の通りである。

【0046】セルロース供給速度：85mg/min (C:3148μmol/min, H:5246μmol/min, O:2624μmol/min)
空気流量：100cm³/min (O₂:818μmol/min)

N₂流量：50cm³/min (N₂:2046μmol/min)

H₂O流量：555～11110 μmol/min

図16に示されるように、水蒸気の導入によってC-convおよび生成物ガスの選択性は、飛躍的に改善された。水蒸気が導入されない場合には、C-convは88%であり、水素の生成量は少ない。一方、H₂O/C=0.35の水蒸気が導入されただけで、C-convは100%に達して、水素の生成量も増加する。さらに、水素およびCO₂の生成は、H₂O/Cの増加に伴って上昇している。このように、水蒸気の添加によって、C-convおよび水素生成量が著しく高められることが確認された。

【0047】水蒸気を導入した場合の温度の影響を、図17のグラフに示す。図17のグラフには、Rh/CeO₂/SiO₂(35)を用いたセルロースガス化における、より低い温度での生成速度およびC-convを示す。ここでの反応条件は、次の通りである。

【0048】セルロース供給速度：85mg/min
(C:3148 μmol/min, H:5246 μmol/min, O:2624 μmol/min)
空気流量：100 cm³/min (O₂:818 μmol/min)

N₂流量：50 cm³/min

H₂O流量：4444 μmol/min

873 Kにおいて、半分の量の水素がセルロース中に存在し、水蒸気はH₂に変換された。この温度は、通常ガス化温度(1173 K)より低い。この温度において、メタンの生成量は著しく減少したが、COの生成量はわずかに増加した。

【0049】生成物ガスの組成は、空気流量にも依存する。反応系への空気流量の影響を調べ、その結果を図18に示す。ここでの反応温度は873 Kとし、3 gの触媒を用いた。その他の条件は、以下の通りである。

【0050】セルロース供給速度：85mg/min
(C:3148 μmol/min, H:5245 μmol/min, O:2622 μmol/min)

図18(a)には、水蒸気流量833 μmol/minの場合を示し、図18(b)には水蒸気流量5555 μmol/minの場合を示した。

【0051】C-convは、空気および水蒸気の関数である。図18(a)に示されるように水蒸気量が少なく(833 μmol/min)空気が存在しない場合には、C-convは86%と比較的低い。これに対して、空気を導入することによって、C-convは著しく増加する。これは、空気に対するチャーの反応性が、水蒸気に対する反応性より非常に高いためである。空気を導入することによって、CO₂生成速度は著しく増加している。メタン生成は、空気流量の増加に伴ってわずかに減少する。メタンは、COの水素化(CO+3H₂→CH₄+H₂O)によって生じるので、これはCO生成速度の減少に関連する。

【0052】図18(b)に示すように多量の水蒸気の存在下では、空気を導入しなくてもC-convは高い。このことは、水蒸気の高い分圧のもとでチャーがガス化され得ることを示す。少量の空気および多量の水蒸気の導入は、生成物の分布を大きく変化させる。水素の生成は急激に増加して、1043 μmol/minの空気が導入されたときに最大値に達するものの、空気流量がさらに増加すると徐々に減少する。水素の生成速度は3500 μmol/min以上であることが望まれるので、空気流量は1000 μmol/min以上4000 μmol/min以下であることが好ましい。反応系に過剰の酸素が存在する場合には、タールは好ましく燃焼反応に関与して、空気流量の増加とともに水素およびCOの生成が減少する。同様の理由から、空気流量の増加に伴って、CO₂は増加しメタンの生成量は減少する。こうしたセルロースの接触ガス化において、水素、COおよびメタンは、有用な生成物であると考えられる。これは、合成ガス(H₂+CO)がクリーンな液体燃料に変換でき、メタンは気体燃料として使用できるからである。それゆえ、種々の反応条件の下での収率を比較した。

【0053】図19は、Rh/CeO₂/SiO₂(35)触媒によるセルロース、水蒸気および空気からのH₂+CH₄収率とCO+CH₄収率との関係を示す。ある反応条件の下では、H₂+CH₄における水素の収率は1に近い。これは、水素への効果的な変換が、低温でさえも行なわれていることを示す。同時に、炭素への変換効率もまた高い。

【0054】本発明のガス化システムにおいて、Rh/CeO₂/SiO₂(35)触媒は、図1に示したように多機能であると考えられる。流動触媒床は、熱分解領域、燃焼領域、およびリフォーミング領域の3つの領域に分けられる。こうした流動床反応器における反応のモデルを、図20に模式的に示す。

【0055】セルロース粒子は、まず、酸素および水蒸気が存在しない熱分解領域に供給される。そこで、タール、チャー、水蒸気および少量のガスへのセルロースの熱分解が進行する。このプロセスは非常に低い温度で行なわれるので、極僅かのCO、H₂、CO₂、およびC_nH_mのようなガスが熱分解領域で生成される。熱分解領域で生じた全ての生成物は、N₂キャリアガスによって触媒床の燃焼領域に導入される。

【0056】酸素が存在する流動床の下部において、触媒は酸化状態にあり、タールおよびチャーの一部が、主として燃焼されてCO₂およびH₂Oが生じる。その後、触媒粒子は流動により上昇して、水素およびCOによって還元される。

【0057】還元された触媒は、次いで、タールおよびチャーの水蒸気リフォーミングに寄与して、COおよび水素が生成される。多くの二次反応もまた、リフォーミ

ング領域で進行する。水性 - ガスシフト反応 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) によって、 CO_2 も生成され、特に高い水蒸気圧の下で水素が生じる。メタンは、メタン化反応 ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) により生じる。

【0058】水蒸気は、ガスへのC - convに直接関わり、特にチャーの変換率を著しく改善する。その結果、低温(773 K)においても100%のC - convを可能にして、水素の高い収率を伴う。これは、反応器の上部における還元されたRh/CeO₂/SiO₂(35)上でのチャーおよびタールの水蒸気リフォーミングの高い活性に起因する。活性の高いRh/CeO₂/SiO₂(35)触媒の上では、タールは完全に変換されると考えられるが、幾分かチャーはリフォーミング領域の触媒表面に残留するかもしれない。触媒床は流動状態で存在するので、触媒は反応器の下部で酸素とさらに相互作用し、触媒表面に残存したチャーのさらなる燃焼に寄与する。

【0059】流動床反応器は、CO₂およびO₂を用いたメタンリフォーミングにおける反応性の低い炭素質成分を除去するために、非常に効果的である。Rh/CeO₂/SiO₂触媒の高い性能は、RhとCeO₂との組み合わせによる円滑な酸化還元特性に起因すると考えられる。安定性の観点からも、Rh/CeO₂/SiO₂は高い性能を有している。SiO₂は、CeO₂の焼結を妨げて、Rh金属粒子はCeO₂上に均一に分散されてどまらる。さらに、流動床反応器は、発熱領域から吸熱領域への熱移動を促進して、反応器の温度を均一にする。

【0060】本システムにおいて、反応器の下部は発熱領域であり、反応器の上部は吸熱領域である。一方、反応器の下部と上部との間、および外部と内部との間の温度差は、わずか(15 K)である。高活性なRh/CeO₂/SiO₂触媒と流動床反応器との組み合わせによって、水素および合成ガスをバイオマスから低温かつ高いエネルギー効率で製造する新規なシステムが得られた。

【0061】以上の例では、バイオマスの一例としてセルロースを用い、そのガス化について説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0062】連続供給流動床反応器を用いて、823 ~ 973 Kの温度範囲で、バイオマスとしての杉の粉末のガス化を行なった。杉の粉末の組成は、(C: 45.9 wt%, H₂O: 10 wt%, H: 5.31 wt%, O: 38.25 wt%, N: 0.11 wt%, Cl: 0.1 wt%, S: 0.2 wt%)である。

【0063】ここで用いた装置は、図1に示したものとほとんど同様である。

【0064】ガス化反応器は、高さ66 cmの石英管である。この反応器の中央には、高さ5 cm、内径18 mmの流動床部分が設けられている。流動床部分の直後の反応器上部の内径は、30 mmと大きく、この領域でガスの流速は急激に低下して、触媒粒子は流動床部分に容

易に戻る。

【0065】バイオマスフィーダーは、直径約0.5 mの小さな開口を底部に有するガラス容器からなり、エレクトリックパイプレーターで容器を振動させることによってバイオマスが連続的に供給される。バイオマスの供給速度は、振動速度により制御した。バイオマス粒子は、内径8.5 mmの内管を通してN₂ガス流により触媒床に運ばれる。空気は、反応器の底部からガス化剤として導入され、これも触媒粒子を流動させる。

【0066】触媒床温度は、様々な点を熱電対により測定した。生成ガスのサンプルは、マイクロシリンジによりサンプリング口から収集し、ガスクロマトグラフ(GC)により分析した。CO、CO₂、CH₄、H₂およびH₂Oが生成物として得られた。CO、CO₂およびCH₄の濃度は、前述と同様のFID-GCにより決定し、水素の濃度は、前述と同様のTCD-GCにより決定した。

【0067】炭素転換率(C - conv)は、($\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ の生成速度) / (バイオマス中の炭素供給速度)により算出した。C - convは、20分間の平均値である。チャーの量は、バイオマスの供給を停止した後に、反応温度での空気流のもとで生じるガス(主としてCO₂)の量により決定した。チャーの量は、($\text{CO}_2 + \text{CO}$ 全量) / (供給されたバイオマス中の全カーボン量)により算出した。タールの量は、(100 - (C - conv)(%) - チャー量(%))として定義した。

【0068】次に、用いた触媒について説明する。

【0069】CeO₂/SiO₂は、Ce(NH₄)₂(NO₃)₆およびSiO₂(アエロジル380 m²/g)の水溶液を用いたインシピエントウェットネス法により調製した。CeO₂の担持は60 wt%であり、括弧内に示した。担体は、393 Kで12時間乾燥した後、空气中、773 Kで2時間、および873 Kで1時間熱処理した。Rhは、Rh(C₅H₇O₂)₃のアセトン溶液で担体を含浸することにより、CeO₂/SiO₂上に担持させた。アセトン溶媒を蒸発させた後、触媒を393 Kで12時間乾燥した。最終的な触媒は、圧縮し、粉碎して、粒径44 ~ 149 μmに篩い分けした。Rhの担持量は、触媒の1.2 × 10⁻⁴ mol/gとした。それぞれの実験において、3 gの触媒を用い、773 Kで0.5時間、水素流で処理した。使用前(H₂処理直後)および使用後のBET表面積は、BET法により測定した。

【0070】比較のために、市販の水蒸気リフォーミング触媒(TOYO、CCI、G-91)およびドロマイトを用意した。水蒸気リフォーミング触媒(TOYO、CCI、G-91)の組成は、Ni: 14 wt%、Al₂O₃: 65 ~ 70 wt%、CaO: 10 ~ 14 wt%、およびK₂O: 1.4 ~ 1.8 wt%である。ドロマイトの組成は、MgO: 21.0 wt%、CaO: 30.

0 wt%、SiO₂: 0.7 wt%、Fe₂O₃: 0.1 wt%、およびAl₂O₃: 0.5 wt%である。反応の前、ドロマイトは773 Kで3時間の熱処理、引き続いて773 Kで0.5時間水素処理した。

【0071】まず、3gのRh/CeO₂/SiO₂(60)触媒を用い、873 Kにおいてバイオマスとしての杉の粉末のガス化を行なった。Rh/CeO₂/SiO₂(60)触媒についての生成物ガスの生成速度およびC-convの時間に対する依存性を、図21のグラフに示す。

【0072】ここでの反応条件は以下の通りである。

【0073】バイオマス供給速度: 60 mg/min (H₂O: 10%, C: 2299 μmol/min, H: 3852 μmol/min, 全O: 1767 μmol/min)

空気流量: 100 cm³/min (N₂: 3274 μmol/min, O₂: 818 μmol/min) (底部から供給)

N₂流量: 50 cm³/min (頂部から供給)

触媒の失活は、バイオマスの触媒ガス化において深刻な問題であるので、触媒の安定性は、この系において非常に重要である。図21に示されるように、20分間の反応の間、873 Kという低い温度においてもC-convは95%と非常に安定である。生成された水素とCOとの比(H₂/CO)は1.7であり、これも安定である。バイオマスの供給が停止されると、CO₂および少量のCOが生成された。このCO₂およびCOは、触媒

上に堆積した炭素質が反応中に燃焼することによって生成されたと考えられる。全CO₂+CO量は、チャー量に相当する。

【0074】前述と同様のRh/CeO₂/SiO₂(60)触媒を3g用いて、823 K~973 Kの範囲で温度を変化させて、バイオマスのガス化試験を行なった。ここでの反応条件は、以下のとおりである。

【0075】バイオマス供給速度: 60 mg/min (H₂O: 10%, C: 2299 μmol/min, H: 3852 μmol/min, O: 1767 μmol/min)

空気流量: 100 cm³/min (N₂: 3274 μmol/min, O₂: 818 μmol/min) (底部から供給)

N₂流量: 50 cm³/min (頂部から供給)

また、市販の水蒸気リフォーミング触媒(G-91)およびドロマイトを用いて、上述と同様の条件でバイオマスのガス化を行なった。さらに、触媒を用いない系についても、上述と同様の条件でバイオマスのガス化を行なった。なお、ドロマイトおよび無触媒系では、反応温度は1173 Kまでとした。

【0076】各ガス化試験について、生成ガスの生成速度、C-conv、チャー量、タール量、およびBET表面積を下記表4にまとめる。

【0077】

【表4】

表 4

触 媒	T/K	生成速度/μmol/min				C-conv (%)	Char (%)	Tar (%)	表面積(m ² /g)	
		CO	H ₂	CO ₂	CH ₄				使用前	使用后
Rh/CeO ₂ /SiO ₂ (60)	823	536	883	1155	255	85	10	5	123	118
	873	676	1116	1240	254	95	5	0		
	923	890	1117	1095	272	98	2	0		
	973	945	1207	1097	238	99	1	0		
G-91	823	487	795	1081	57	71	20	9	33	31
	873	494	1131	1130	95	75	19	6		
	923	695	1300	1188	85	85	10	5		
	973	975	1385	1025	57	90	5	4		
Dolomite	823	353	156	1011	40	61	23	16	1.1	0.9
	873	380	298	1008	67	63	20	17		
	923	490	353	1036	133	72	16	12		
	973	618	412	912	176	74	15	11		
	1073	569	615	979	209	77	12	11		
添加せず	1173	655	720	935	245	80	8	12	--	--
	823	285	66	420	38	32	12	54		
	873	365	105	545	99	44	6	48		
	923	470	111	660	108	54	6	40		
	973	705	141	559	123	60	5	35		
	1073	710	250	598	201	65	4	31		
	1173	818	378	757	217	78	2	20		

【0078】表4に示されるように、Rh/CeO₂/SiO₂(60)上に堆積したチャーの量は、他の触媒上に堆積したものより非常に少ない。これは、触媒の酸

化活性に関連する。本発明者らは、この触媒上でのメタンの燃焼活性が著しく高いことを確認している。このような反応条件のもと、CO₂生成速度は、CO生成速度

より大きい。これは、触媒表面の不活性なタールおよびチャーが変換され、燃焼によりCO₂を生成することにより説明される。これによって、高いC-convが実現される。さらに、メタンを生成するCOの水素化および水性-ガスシフト反応のような種々の二次反応が、Rh/CeO₂/SiO₂(60)上で生じる。これらは全て、COの減少およびCO₂の増加に寄与する。図21は、この系においてメタンが実質的に生成され、その生成速度が非常に安定であることを示している。

【0079】図22のグラフには、種々の反応系における異なる温度でのC-convを示す。この結果から、823K~973Kの温度範囲においては、C-convが、Rh/CeO₂/SiO₂(60) > G-91 > ドロマイト > 無触媒の順であることがわかる。Rh/CeO₂/SiO₂(60)上のC-convは、873~973Kにおいて95%を越えて高い。G-91では、973KにおいてもC-convは95%に達しない。ドロマイトおよび無触媒については、1173KにおいてもC-convは95%に達しない。前述の表4に示されたチャー量の比較から、高いC-convは、チャーの量が少量であることに起因することがわかる。これは、Rh/CeO₂/SiO₂(60)が、チャーの除去に非常に高い性能を有することを示す。さらに、Rh/CeO₂/SiO₂(60)上でのタールの生成量は、他の系より非常に少ない。このこともまた、Rh/CeO₂/SiO₂(60)が、ガスへのタールの変換の非常に高い活性を有していることを示す。

【0080】図23のグラフには、それぞれの系でのCO+H₂+CH₄生成速度の温度依存性を示す。生成ガスが燃料合成(Fischer-Tropsch、メタノール、およびジメチルエーテル)に用いられる場合、COおよびH₂は有用な生成物である。生成物が発電に用いられる場合には、CO、H₂、およびCH₄が有用な生成物である。それゆえ、CO+H₂+CH₄の全生成速度が重要である。全生成速度の温度依存性は、図22のグラフに示したC-convの温度依存性に類似している。

【0081】Rh/CeO₂/SiO₂(60)上での有用な生成物の生成は、他の触媒の場合よりも非常に低い温度で達成される。ドロマイトおよび無触媒の場合、1173Kにおける全生成速度は、823KにおけるRh/CeO₂/SiO₂(60)の全生成速度より遥かに小さい。このことから、Rh/CeO₂/SiO₂(60)は、バイオマスのガス化において、エネルギー的に非常に有効な系を与えることがわかる。Rh/CeO₂/SiO₂(60)とG-91とにおける全生成速度の差は、C-convにおける差より小さく見える。前述の表4に示したように、Rh/CeO₂/SiO₂(60)上ではかなりの量のCH₄が生成され、G-91上ではCH₄は生じない。メタン生成(CO+3H₂→CH₄+H₂O)

では、かなりの量のCOおよびH₂が消費される。このため、Rh/CeO₂/SiO₂(60)とG-91とにおける全生成速度の見かけ上の差が小さい。

【0082】G-91上のチャーの量は、Rh/CeO₂/SiO₂(60)上の量より非常に多い。チャー状炭素の堆積は、合成ガス製造プロセスにおける触媒の失活を引き起こす。したがって、市販の水蒸気リフォーミング触媒(G-91)は、Rh/CeO₂/SiO₂(60)より非常に容易に失活する。チャーまたはコーク状の物質は、吸着剤の表面に堆積することが知られている。非触媒システムでは床中でのそのような吸着がないため、今回の実験系でのそれらの収率は低い。チャーまたはコーク状の物質は、反応器の頂部における冷却領域に堆積して、完全には燃焼されない。

【0083】使用後および使用前の各触媒のBET表面積を、前記表4にまとめた。使用後のRh/CeO₂/SiO₂(60)触媒の表面積は、使用前のものほとんど一致している。このことは、Rh/CeO₂触媒の深刻な問題であるCeO₂の焼結が、反応条件のもとでSiO₂により妨げられることを意味する。さらに、同様のRh/CeO₂/SiO₂(60)触媒を、種々の温度で杉の粉末のガス化に用いたところ、失活は全く観測されなかった。このことから、バイオマス中に存在するSおよびClのような有害物質は、触媒活性に影響しないこともわかる。

【0084】最後に、Rh/CeO₂/SiO₂(60)は、流動床連続供給反応器で823~923Kという低温においても、バイオマスのガス化に効果的に触媒作用を及ぼして、約98%のC-convをもたらす。この触媒は、リフォーミングおよび燃焼反応の両方において高い活性を有するので、タールは完全にガス化されて、非常に少量のチャーが生じる。バイオマス中に含有されるSおよびClは、触媒活性に影響を及ぼすことなく、反応中に失活は全く観測されない。Rh/CeO₂/SiO₂(60)のBET表面積は、ガス化反応の間、維持される。流動床反応器とこの触媒との組み合わせによって、低温かつ高いエネルギー効率でバイオマスをガス化して、合成ガスを製造する新規なシステムが得られた。

【0085】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、触媒表面上へタールやチャーを生成させることなく、800 未満の低温でバイオマスを効率よくガス化して、水素および合成ガスを製造する方法方法が提供される。また本発明によれば、800 未満の低温でも触媒表面上へタールやチャーが蓄積せず、バイオマスを効率よくガス化して、水素および合成ガスを製造可能な触媒が提供される。

【0086】本発明により、バイオマスからの合成ガス製造におけるエネルギーの効率を劇的に向上させること

ができるため、エネルギー関連産業および合成ガスを変換する化学産業に好適に利用することができ、その工業的価値は絶大である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例に用いた連続供給流動床反応器の構成を表わす概略図。

【図 2】Rh / CeO₂ / SiO₂ (35) でのセルロースガス化における C - conv および生成物分布の時間依存性を表わすグラフ図。

【図 3】Rh / SiO₂ でのセルロースガス化における C - conv および生成物分布の時間依存性を表わすグラフ図。

【図 4】G - 91 でのセルロースガス化における C - conv および生成物分布の時間依存性を表わすグラフ図。

【図 5】Rh / CeO₂ でのセルロースガス化における C - conv および生成物分布の時間依存性を表わすグラフ図。

【図 6】Rh / CeO₂ / Al₂O₃ (30) でのセルロースガス化における C - conv および生成物分布の時間依存性を表わすグラフ図。

【図 7】Rh / CeO₂ / ZrO₂ (50) でのセルロースガス化における C - conv および生成物分布の時間依存性を表わすグラフ図。

【図 8】Rh / CeO₂ / SiO₂ (35) でのセルロースガス化における C - conv および生成物分布の温度依存性を表わすグラフ図。

【図 9】Rh / SiO₂ でのセルロースガス化における C - conv および生成物分布の温度依存性を表わすグラフ図。

【図 10】G - 91 でのセルロースガス化における C - conv および生成物分布の温度依存性を表わすグラフ図。

【図 11】Rh / CeO₂ でのセルロースガス化における C - conv および生成物分布の温度依存性を表わすグラフ図。

【図 12】Rh / CeO₂ / Al₂O₃ でのセルロースガス化における C - conv および生成物分布の温度依存性を表わすグラフ図。

【図 13】Rh / CeO₂ / ZrO₂ でのセルロースガス化における C - conv および生成物分布の温度依存性を表わすグラフ図。

【図 14】Rh / CeO₂ / SiO₂ 中の CeO₂ 含有量が C - conv、タール生成およびチャー生成に及ぼす影響を表わすグラフ図。

【図 15】Rh / CeO₂ / SiO₂ (35) を用いたセルロースのガス化における水蒸気の影響を表わすグラフ図。

【図 16】Rh / CeO₂ / SiO₂ (35) を用いたセルロースのガス化における水蒸気の影響を表わすグラフ図。

【図 17】Rh / CeO₂ / SiO₂ (35) を用いたセルロースのガス化における温度の影響を表わすグラフ図。

【図 18】Rh / CeO₂ / SiO₂ (35) を用いたセルロースのガス化における空気流量の影響を表わすグラフ図。

【図 19】種々の反応条件の下での Rh / CeO₂ / SiO₂ (35) を用いたセルロースのガス化における水素収率と C 収率との間の関係を表わすグラフ図。

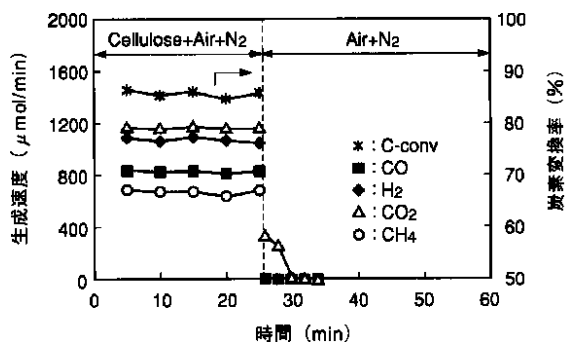
【図 20】本発明の一実施形態における流動床反応器中での反応モデルを表わす模式図。

【図 21】Rh / CeO₂ / SiO₂ (60) での杉の粉末のガス化における C - conv および生成物分布の時間依存性を表わすグラフ図。

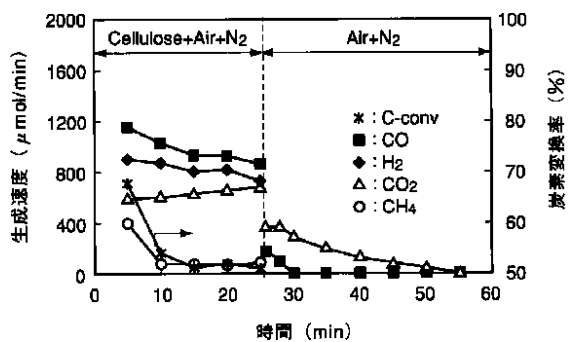
【図 22】Rh / CeO₂ / SiO₂ (60) での杉の粉末のガス化における C - conv の温度依存性を表わすグラフ図。

【図 23】Rh / CeO₂ / SiO₂ (60) での杉の粉末のガス化における CO + H₂ + CH₄ の生成速度の温度依存性を表わす図。

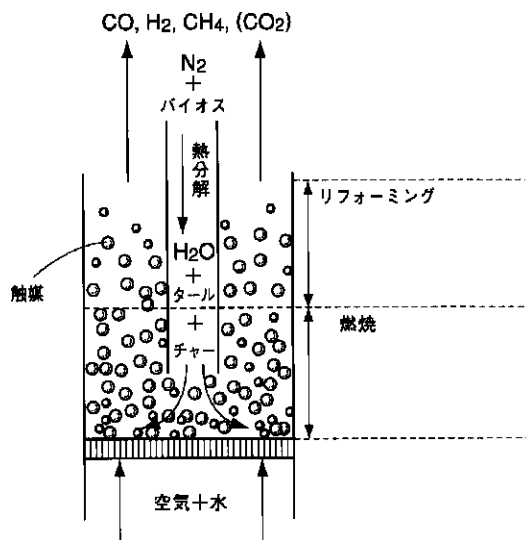
【図 2】



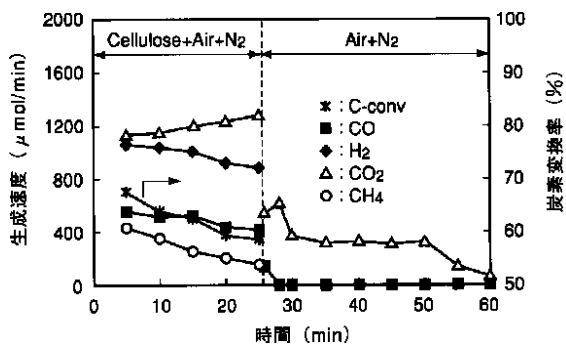
【図 3】



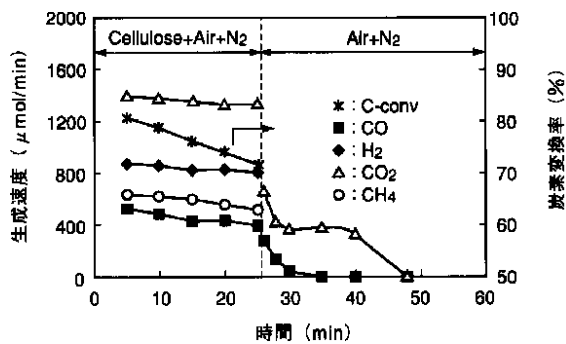
【図1】



【図4】

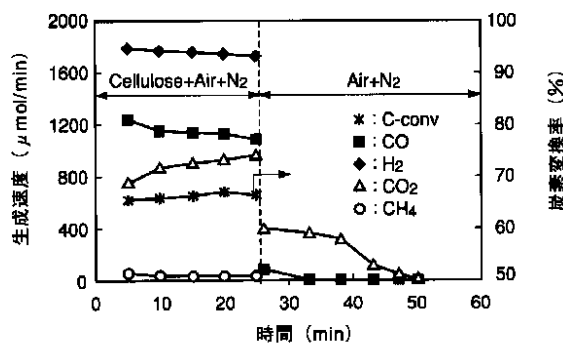


【図6】

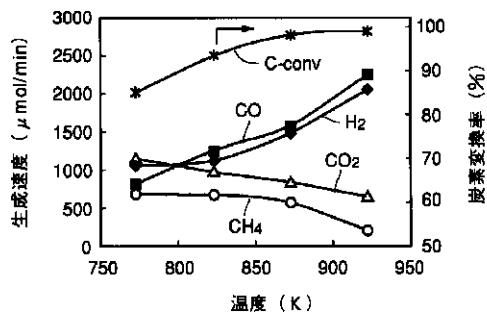
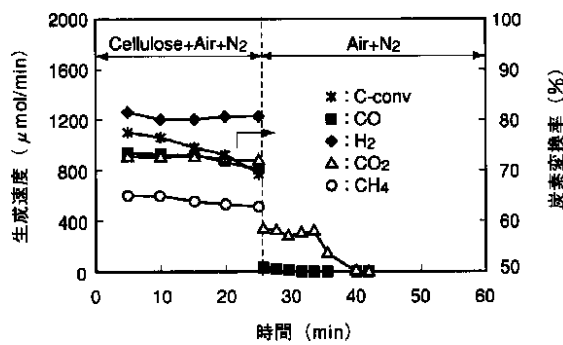


【図8】

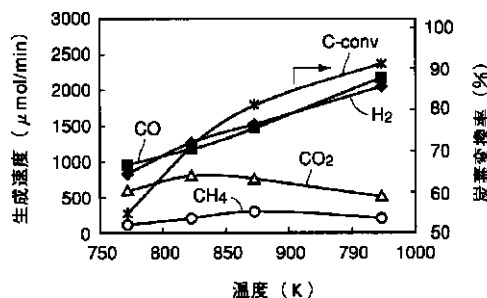
【図5】



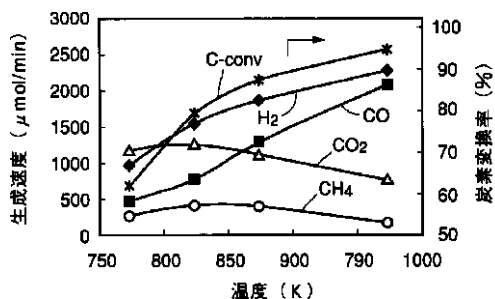
【図7】



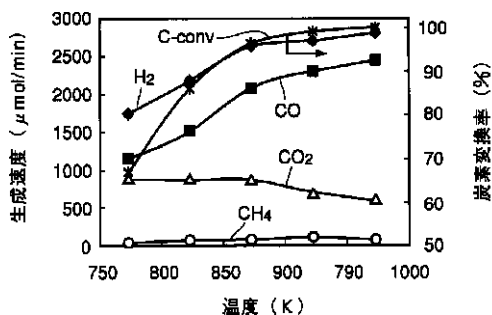
【図9】



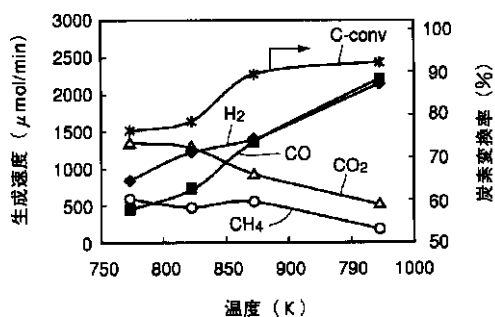
【図10】



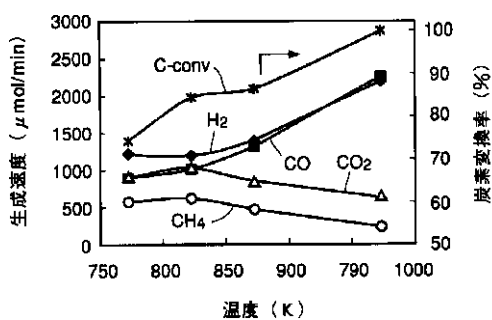
【図11】



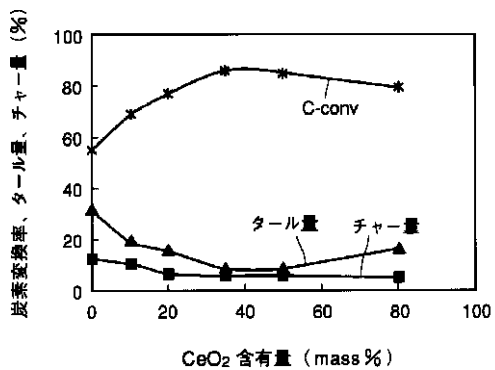
【図12】



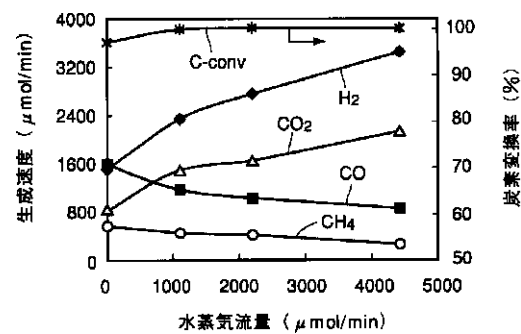
【図13】



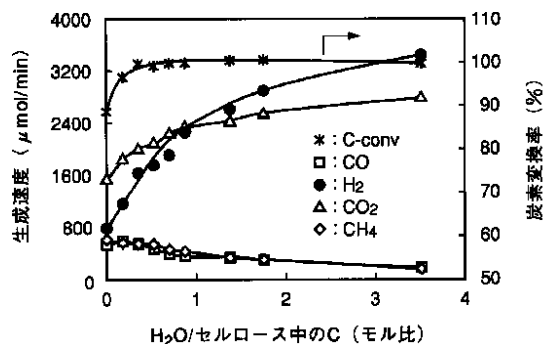
【図14】



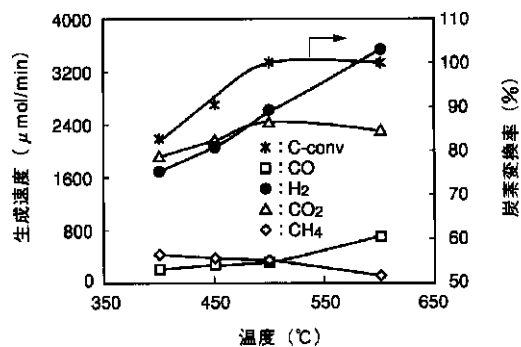
【図15】



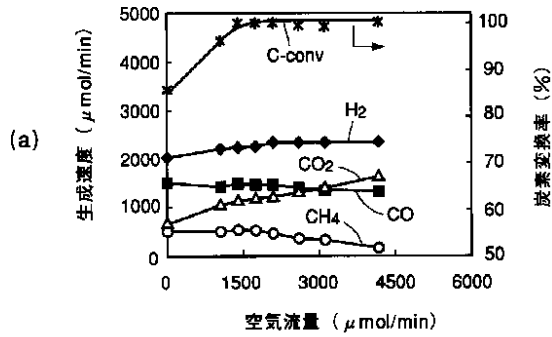
【図16】



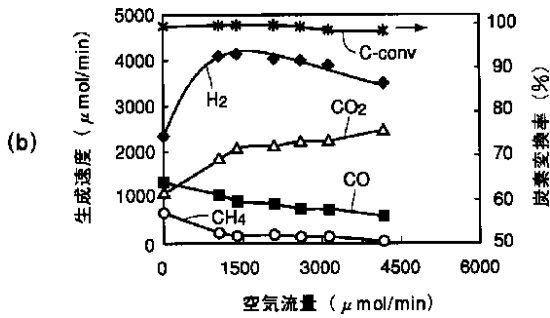
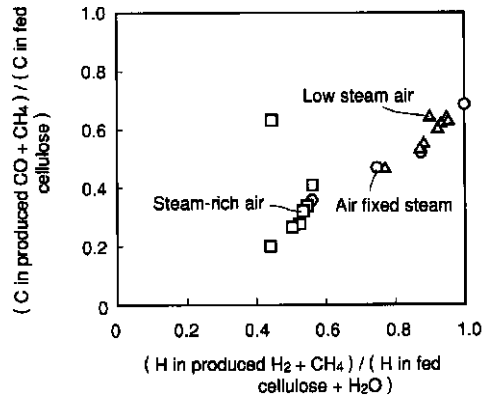
【図17】



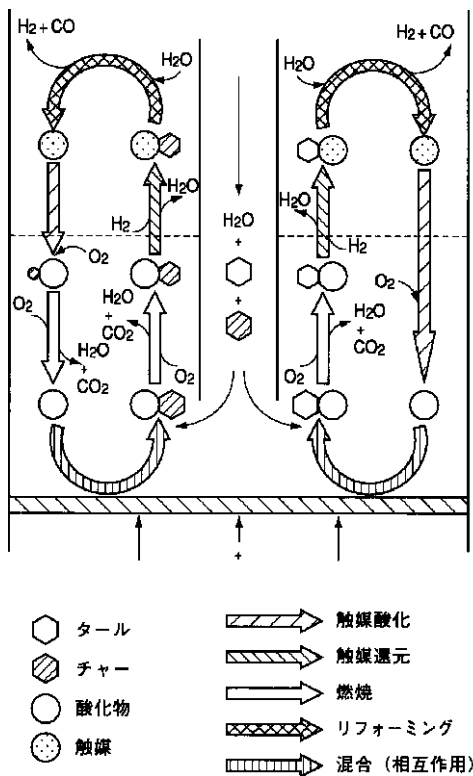
【図18】



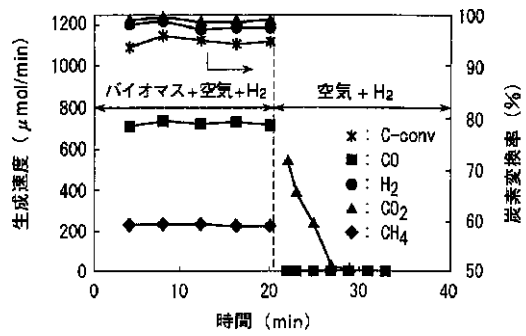
【図19】



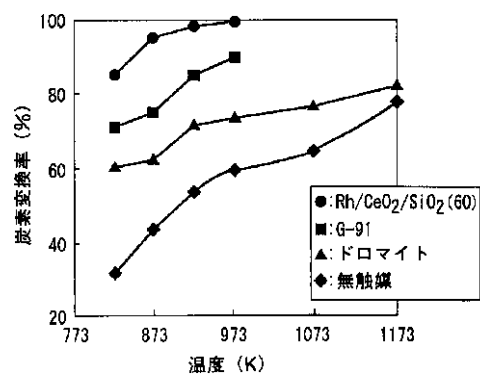
【図20】



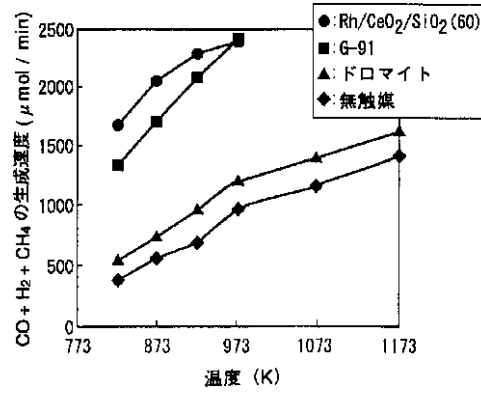
【図21】



【図22】



【図23】



フロントページの続き

(72)発明者 国森 公夫
茨城県つくば市下広岡410 - 148

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B
BA02A BA02B BA05A BA05B
BB06A BB06B BC43A BC43B
BC71A BC71B