

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6161508号
(P6161508)

(45) 発行日 平成29年7月12日(2017.7.12)

(24) 登録日 平成29年6月23日(2017.6.23)

(51) Int.Cl.		F I			
BO1J 38/60	(2006.01)	BO1J	38/60		
BO1J 23/92	(2006.01)	BO1J	23/92		M
BO1J 23/02	(2006.01)	BO1J	23/02		M

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2013-220607 (P2013-220607)	(73) 特許権者	000006208
(22) 出願日	平成25年10月23日(2013.10.23)		三菱重工株式会社
(65) 公開番号	特開2015-80767 (P2015-80767A)		東京都港区港南二丁目16番5号
(43) 公開日	平成27年4月27日(2015.4.27)	(74) 代理人	100089118
審査請求日	平成28年9月1日(2016.9.1)		弁理士 酒井 宏明
		(74) 代理人	100118762
			弁理士 高村 順
		(72) 発明者	米村 将直
			東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
		(72) 発明者	澤田 明宏
			東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 CO₂ 転換触媒の触媒再生方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素原料をガス化してガス化ガス中の硫化カルボニル(CO₂S)を加水分解するCO₂ 転換触媒の再生方法であって、

使用済のCO₂ 転換触媒を、酸溶液中に所定時間浸漬処理することを特徴とするCO₂ 転換触媒の触媒再生方法。

【請求項2】

炭素原料をガス化してガス化ガス中の硫化カルボニル(CO₂S)を加水分解するCO₂ 転換触媒の再生方法であって、

使用済のCO₂ 転換触媒を、アルカリ溶液中に所定時間浸漬処理した後、酸溶液中に所定時間浸漬処理することを特徴とするCO₂ 転換触媒の触媒再生方法。

【請求項3】

炭素原料をガス化してガス化ガス中の硫化カルボニル(CO₂S)を加水分解するCO₂ 転換触媒の再生方法であって、

使用済のCO₂ 転換触媒を、酸溶液中に所定時間浸漬処理した後、アルカリ溶液中に所定時間浸漬処理することを特徴とするCO₂ 転換触媒の触媒再生方法。

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれか一つにおいて、

前記浸漬処理が、所定の加温状態で行うことを特徴とするCO₂ 転換触媒の触媒再生方

法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、C O S 転換触媒の触媒再生方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年では、良質な化石燃料だけではなく、低質な化石燃料をも積極的に用いるという多様化の観点から、石炭や重質油といった低質な燃料の有効利用が求められている。また、火力発電の分野では発電効率向上の観点から、ガス燃料を用いるガスタービンとスチームタービンを併用した石炭ガス化複合発電 (Integrated coal. Gasification Combined Cycle: I G C C) や、炭化水素ガスを燃料電池に導入する発電も普及しつつある。そこで、低質な燃料をガス化してこれらの発電に利用する研究開発が行われている。

10

【0003】

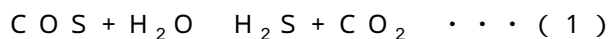
ところで、低質な燃料には一般に硫黄化合物が多く含まれており、これをガス化したガスをそのまま燃焼すると硫黄化合物が硫酸化合物として煙突から大気に排出されて酸性雨等の環境破壊源となる。そこで、通常の火力発電においてはボイラの後流に排煙脱硫装置を設置して、硫黄化合物をたとえば石膏として除去することが実用化されている。ところが、複合発電においてはガスタービンの入口温度が通常の火力発電におけるボイラの温度よりも高いために材料の腐食が顕著である。そこで、硫黄化合物をはじめとする各種の不純物を、ガスタービンの後流ではなく前流において除去し、材料を保護する必要があり、前記排煙脱硫装置は適用できない。例えば燃料電池発電を設置する場合においても、材料の保護による発電効率及び耐久性の確保は必須であり、各種の不純物は同様に燃料電池の前流において除去する必要がある。

20

【0004】

前記不純物の除去方法として、水溶性の成分は水スクラバで除去し、硫化水素 (H₂S) についてはアミン類の水溶液で除去する、いわゆる湿式ガス精製プロセスが実用化されている。ところが、アミン類の水溶液では硫化水素 (H₂S) は除去できるが、硫化カルボニル (C O S) は除去できない。そこで、C O S 転換触媒を用いて (1) 式に示す加水分解反応を行って、アミン類の水溶液で除去できる硫化水素 (H₂S) の形に変換する反応を促進している。

30



【0005】

ここに、C O S 転換触媒としては、例えばチタニアを含む触媒や、アルミナと I V 族金属とバリウムを含む触媒や、アルカリ金属と酸化クロムとアルミナを含む触媒等が知られている (特許文献 1)。

【0006】

ところで、

石炭ガス化複合発電 (Integrated coal. Gasification Combined Cycle: I G C C) において、ガス化ガス中の C O S に対して C O S 転換触媒を用いて連続使用していくと、ガス化ガス中のダスト分 (例えば硫化物) が、C O S 転換触媒の表面を覆う、いわゆる触媒被毒が発生し、触媒性能が低下する、という問題がある。

40

この被毒して性能が低下した触媒は、再生処理により再利用されている。

【0007】

この触媒再生方法としては、例えば触媒を加熱処理した後、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムを再担持する方法が提案されている (特許文献 2)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】特開 2 0 0 4 - 7 5 7 1 2 号公報

50

【特許文献2】特開2001-162174号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従来技術のCO₂触媒の再生方法は、触媒の活性成分を再度担持するので、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の比較的高価な薬剤の費用が嵩むと、いう問題がある。

【0010】

よって、比較的高価な薬剤を用いることがなく、触媒再生が安価となるCO₂転換触媒の再生方法の出現が切望されている。

【0011】

本発明は、前記問題に鑑み、安価なCO₂転換触媒の再生方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上述した課題を解決するための本発明の第1の発明は、炭素原料をガス化してガス化ガス中の硫化カルボニル(CO₂S)を加水分解するCO₂転換触媒の再生方法であって、使用済のCO₂転換触媒を、酸溶液中に所定時間浸漬処理することを特徴とするCO₂転換触媒の触媒再生方法にある。

【0013】

本発明によれば、使用済の劣化したCO₂転換触媒を酸溶液中に浸漬処理することで、触媒表面に付着している硫化物等の被毒成分が除去され、触媒再生をすることができる。

【0014】

第2の発明は、炭素原料をガス化してガス化ガス中の硫化カルボニル(CO₂S)を加水分解するCO₂転換触媒の再生方法であって、使用済のCO₂転換触媒を、アルカリ溶液中に所定時間浸漬処理した後、酸溶液中に所定時間浸漬処理することを特徴とするCO₂転換触媒の触媒再生方法にある。

【0015】

本発明によれば、使用済の劣化したCO₂転換触媒をアルカリ溶液中に浸漬処理した後、酸溶液中で浸漬処理して、中和処理することで、触媒表面に付着している硫化物等の被毒成分が除去され、触媒再生をすることができる。

【0016】

第3の発明は、炭素原料をガス化してガス化ガス中の硫化カルボニル(CO₂S)を加水分解するCO₂転換触媒の再生方法であって、使用済のCO₂転換触媒を、酸溶液中に所定時間浸漬処理した後、アルカリ溶液中に所定時間浸漬処理することを特徴とするCO₂転換触媒の触媒再生方法にある。

【0017】

本発明によれば、使用済の劣化したCO₂転換触媒を酸溶液中に浸漬処理した後、アルカリ溶液中で浸漬処理して、中和処理することで、触媒表面に付着している硫化物等の被毒成分が除去され、触媒再生をすることができる。

【0018】

第4の発明は、第1乃至3のいずれか一つにおいて、前記浸漬処理が、所定の加温状態(例えば60～80)で行うことを特徴とするCO₂転換触媒の触媒再生方法にある。

【0019】

本発明によれば、使用済の劣化したCO₂転換触媒を、酸溶液中に加温状態で浸漬処理することで、触媒表面に付着している硫化物等の被毒成分が除去され、触媒再生をすることができる。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、酸、アルカリ等による薬剤洗浄を施すことで、CO₂転換触媒上に付

10

20

30

40

50

着した被毒物質を除去することが可能となり、再度利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は、各条件による触媒回復率について、試験した結果を示す図である。

【図2】図2は、CO₂転換触媒の温度変化と、CO₂転換率との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下に添付図面を参照して、本発明の好適な実施例を詳細に説明する。なお、この実施例により本発明が限定されるものではなく、また、実施例が複数ある場合には、各実施例を組み合わせる構成するものも含むものである。

10

【実施例1】

【0023】

実施例1に係るCO₂転換触媒の触媒再生方法について説明する。

実施例1に係るCO₂転換触媒の触媒再生方法は、例えば石炭等の炭素原料をガス化してガス化ガス中の硫化カルボニル(CO₂S)を加水分解するCO₂転換触媒の再生方法であって、使用済のCO₂転換触媒を、酸溶液中に所定時間浸漬処理するものである。

【0024】

以下、実施例1に係る触媒の再生方法の手順を説明する。

(1) 先ず、石炭ガス化発電プラントのCO₂転換装置に充填したCO₂転換触媒を取り出す。

20

(2) この取り出したCO₂転換触媒に付着しているダスト分をエアブロー等のガス噴射装置により除去する。

(3) 次に、浸漬容器内に酸溶液を所定量投入し、この酸溶液にエアブロー処理したCO₂転換触媒を浸漬する。ここで、酸溶液の量は、少なくともCO₂転換触媒が十分かくれる程度とする。より好ましくは、酸溶液/CO₂転換触媒=3体積比以上とするのがよい。

酸溶液は、0.1規定(N)以上、1規定(N)程度の硫酸(H₂SO₄)、塩酸(HCl)、硝酸(HNO₃)等を用いることができる。

この薬剤処理において、薬剤溶液を加温(例えば60~80℃)処理すると、付着した硫化物等の除去効率が向上する。

30

(4) この浸漬状態のまま15~60分程度静置させ、浸漬処理する。

(5) 別の容器に準備した水(例えばイオン交換水)に浸漬処理したCO₂転換触媒を続けて浸漬させ、水洗浄処理する。ここで、洗浄溶液の量は、少なくともCO₂転換触媒が十分かくれる程度とする。より好ましくは、水/CO₂転換触媒=3体積比以上とするのがよい。

(6) この浸漬状態のまま例えば15分~60分程度静置させ、水洗浄処理する。

(7) 洗浄処理後、CO₂転換触媒を引き上げ、触媒内の余剰液を除去した後、乾燥処理する。

乾燥は自然乾燥、加温乾燥のいずれでもよい。ここで、加熱乾燥の場合には、80~200℃が好ましく、110~150℃が特に好ましい。

40

【0025】

このように酸による薬剤洗浄を施すことで、CO₂転換触媒上に付着した被毒物質を除去することが可能となり、再度利用することができる。

【0026】

ここで、工程(2)のエアブローによりダスト除去は、触媒のダスト付着量により省略することができる。

【実施例2】

【0027】

実施例2に係るCO₂転換触媒の触媒再生方法について説明する。

実施例2に係るCO₂転換触媒の触媒再生方法は、例えば石炭等の炭素原料をガス化し

50

てガス化ガス中の硫化カルボニル(COS)を加水分解するCOS転換触媒の再生方法であって、使用済のCOS転換触媒を、アルカリ溶液中に所定時間浸漬処理するものである。

【0028】

以下、実施例2に係る触媒の再生方法の手順を説明する。

(1) 先ず、石炭ガス化発電プラントのCOS転換装置に充填した触媒を取り出す。

(2) この取り出したCOS転換触媒に付着しているダスト分をエアブロー等のガス噴射装置により除去する。

(3) 次に、浸漬容器内にアルカリ溶液を所定量投入し、このアルカリ溶液にエアブロー処理したCOS転換触媒を浸漬する。ここで、アルカリ溶液の量は、少なくともCOS転換触媒が十分浸漬される程度とする。より好ましくは、アルカリ溶液/COS転換触媒 = 3体積比以上とするのがよい。

10

アルカリ溶液は、0.1規定(N)以上、1規定(N)程度の水酸化ナトリウム(NaOH)、アンモニア水(NH₄OH)、炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)等を用いることができる。

この薬剤処理において、薬剤溶液を加温(例えば60~80)処理すると、付着した硫化物等の除去効率が向上する。

(4) この浸漬状態のまま例えば15分~60分程度静置させ、浸漬処理する。

(5) 別の容器に準備した水(例えばイオン交換水)に浸漬処理したCOS転換触媒を続けて浸漬させ、水洗浄処理する。ここで、洗浄溶液の量は、少なくともCOS転換触媒が十分かくれる程度とする。より好ましくは、水/COS転換触媒 = 3体積比以上とするのがよい。

20

(6) この浸漬状態のまま例えば15分~60分程度静置させ、水洗浄処理する。

(7) 洗浄処理後、COS転換触媒を引き上げ、触媒内の余剰液を除去した後、乾燥処理する。

乾燥は自然乾燥、加温乾燥のいずれでもよい。また、焼成処理してもよい。

【0029】

このようにアルカリによる薬剤洗浄を施すことで、COS転換触媒上に付着した被毒物質を除去することが可能となり、再度利用することができる。

【実施例3】

30

【0030】

実施例3に係るCOS転換触媒の触媒再生方法について説明する。

実施例3に係るCOS転換触媒の触媒再生方法は、例えば石炭等の炭素原料をガス化してガス化ガス中の硫化カルボニル(COS)を加水分解するCOS転換触媒の再生方法であって、使用済のCOS転換触媒を、アルカリ溶液中に所定時間浸漬処理した後、酸溶液中に所定時間浸漬処理するものである。

【0031】

以下、実施例3に係る触媒の再生方法の手順を説明する。

(1) 先ず、石炭ガス化発電プラントのCOS転換装置に充填した触媒を取り出す。

(2) この取り出したCOS転換触媒に付着しているダスト分をエアブロー等のガス噴射装置により除去する。

40

(3) 次に、浸漬容器内にアルカリ溶液を所定量投入し、このアルカリ溶液にエアブロー処理したCOS転換触媒を浸漬する。ここで、アルカリ溶液の量は、少なくともCOS転換触媒が十分かくれる程度とする。より好ましくは、アルカリ溶液/COS転換触媒 = 3体積比以上とするのがよい。

アルカリ溶液は、0.1規定(N)以上、1規定(N)程度の水酸化ナトリウム(NaOH)、アンモニア水(NH₄OH)、炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)等を用いることができる。

この薬剤処理において、薬剤溶液を加温(例えば60~80)処理すると、付着した硫化物等の除去効率が向上する。

50

(4) この浸漬状態のまま例えば15分～60分程度静置させ、浸漬処理する。

(5) 次に、別の浸漬容器内に酸溶液を所定量投入し、この酸溶液にアルカリ処理したCO₂転換触媒を浸漬する。ここで、酸溶液の量は、少なくともCO₂転換触媒が十分かくれる程度とする。より好ましくは、酸溶液/CO₂転換触媒=3体積比以上とするのがよい。

酸溶液は、0.1規定(N)以上、1規定(N)程度の硫酸(H₂SO₄)、塩酸(HCl)、硝酸(HNO₃)等を用いることができる。

この薬剤処理において、薬剤溶液を加温(例えば60～80℃)処理すると、付着した硫化物等の除去効率が向上する。

(6) 更に、別の容器に準備した水(例えばイオン交換水)に浸漬処理したCO₂転換触媒を続けて浸漬させ、水洗浄処理する。ここで、洗浄溶液の量は、少なくともCO₂転換触媒が十分かくれる程度とする。より好ましくは、水/CO₂転換触媒=3体積比以上とするのがよい。

(7) この浸漬状態のまま例えば15分～60分程度静置させ、水洗浄処理する。

(8) 洗浄処理後、CO₂転換触媒を引き上げ、触媒内の余剰液を除去した後、乾燥処理する。

乾燥は自然乾燥、加温乾燥のいずれでもよい。また、焼成処理してもよい。

【0032】

このようにアルカリによる薬剤洗浄を施すと共に、その後酸で中和処理することで、CO₂転換触媒上に付着した被毒物質を除去することが可能となり、再度利用することができる。

【実施例4】

【0033】

実施例4に係るCO₂転換触媒の触媒再生方法について説明する。

実施例4に係るCO₂転換触媒の触媒再生方法は、例えば石炭等の炭素原料をガス化してガス化ガス中の硫化カルボニル(CO₂S)を加水分解するCO₂転換触媒の再生方法であって、使用済のCO₂転換触媒を、酸溶液中に所定時間浸漬処理した後、アルカリ溶液中に所定時間浸漬処理するものである。

【0034】

以下、実施例4に係る触媒の再生方法の手順を説明する。

(1) 先ず、石炭ガス化発電プラントのCO₂転換装置に充填した触媒を取り出す。

(2) この取り出したCO₂転換触媒に付着しているダスト分をエアブロー等のガス噴射装置により除去する。

(3) 次に、浸漬容器内に酸溶液を所定量投入し、この酸溶液にエアブロー処理したCO₂転換触媒を浸漬する。ここで、酸溶液の量は、少なくともCO₂転換触媒が十分かくれる程度とする。より好ましくは、酸溶液/CO₂転換触媒=3体積比以上とするのがよい。

酸溶液は、0.1規定(N)以上、1規定(N)程度の硫酸(H₂SO₄)、塩酸(HCl)、硝酸(HNO₃)等を用いることができる。

この薬剤処理において、薬剤溶液を加温(例えば60～80℃)処理すると、付着した硫化物等の除去効率が向上する。

(4) この浸漬状態のまま例えば15分～60分程度静置させ、浸漬処理する。

(5) 次に、別の浸漬容器内にアルカリ溶液を所定量投入し、このアルカリ溶液に酸処理したCO₂転換触媒を浸漬する。ここで、アルカリ溶液の量は、少なくともCO₂転換触媒が十分かくれる程度とする。より好ましくは、アルカリ溶液/CO₂転換触媒=3体積比以上とするのがよい。

アルカリ溶液は、0.1規定(N)以上、1規定(N)程度の水酸化ナトリウム(NaOH)、アンモニア水(NH₄OH)、炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)等を用いることができる。

この薬剤処理において、薬剤溶液を加温(例えば60～80℃)処理すると、付着した

10

20

30

40

50

硫化物等の除去効率が向上する。

(6) 更に、別の容器に準備した水(例えばイオン交換水)に浸漬処理したCO₂転換触媒を続けて浸漬させ、水洗浄処理する。ここで、洗浄溶液の量は、少なくともCO₂転換触媒が十分かくれる程度とする。より好ましくは、水/CO₂転換触媒 = 3体積比以上とするのがよい。

(7) この浸漬状態のまま例えば15分~60分程度静置させ、水洗浄処理する。

(8) 洗浄処理後、CO₂転換触媒を引き上げ、触媒内の余剰液を除去した後、乾燥処理する。

乾燥は自然乾燥、加温乾燥のいずれでもよい。また、焼成処理してもよい。

【0035】

10

このように酸による薬剤洗浄を施すと共に、その後アルカリで中和処理することで、CO₂転換触媒上に付着した被毒物質を除去することが可能となり、再度利用することができる。

【0036】

[試験例]

次に、本発明の効果を示す試験例について、説明するが、本発明は、この試験例に何ら限定されるものではない。

【0037】

試験例1は、1Nの硫酸で使用済のCO₂転換触媒を、常温で30分間浸漬処理し、水で30分洗浄処理したものである。

20

試験例2は、1Nの硫酸で使用済のCO₂転換触媒を、加温(60)で30分間浸漬処理し、水で30分洗浄処理したものである。

試験例3は、1Nの水酸化ナトリウム水溶液で使用済のCO₂転換触媒を、常温で30分間浸漬処理し、次いで1Nの硫酸でアルカリ処理後のCO₂転換触媒を、常温で30分間中和漬処理し、水で30分洗浄処理したものである。

【0038】

本試験に用いたCO₂転換触媒は、Ba/TiO₂系のハニカム型の触媒で、再生品のCO₂転換率を測定した温度は、300 とした。

【0039】

回復率は、 K/K_0 より求めた。但し、Kは、再生後のCO₂転換触媒の反応速度定数であり、 K_0 は、新品CO₂転換触媒の反応速度定数である。

30

【0040】

本試験においては、再生前(使用直後)のものを比較例とした。

使用前の新品を基準の「1」とし、図1に、各条件による触媒回復率について、試験した結果を示す。

【0041】

図1に示すように、酸処理単独、アルカリ及び酸併用処理のいずれにおいても、再生前の触媒よりは、触媒回復率の向上が確認された。

特に、酸処理においては、常温処理よりも、加温処理を行ったほうが触媒回復率の向上が確認された。

40

【0042】

本試験により、回復率が8割以上であるので、従来のような新たに薬剤で触媒成分を再度担持する場合と異なり、安価なCO₂転換触媒の再生方法を確立することができた。

【0043】

図2は、CO₂転換触媒の温度変化と、CO₂転換率との関係を示す図である。

試験例1の再生CO₂転換触媒を用いて、触媒処理温度(250、300、350)でのCO₂転換率を測定し、図2に示した。

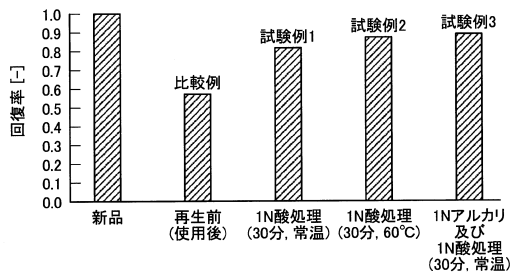
図2に示すように、試験例1(酸処理品)は、再生前の触媒より、常にCO₂転換率が高いものであったことが確認された。

特に、酸処理したものは、270 程度を超える温度域から、新品よりCO₂転換率が

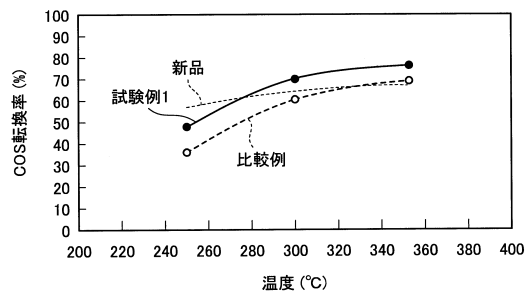
50

高いことが確認された。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 田中 幸男
東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
- (72)発明者 吉岡 紘志
東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
- (72)発明者 安武 聡信
東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内

審査官 山口 俊樹

- (56)参考文献 米国特許第3282831(US, A)
中国特許出願公開第101961654(CN, A)
中国特許出願公開第102921477(CN, A)
中国特許出願公開第101670302(CN, A)
特開2006-143959(JP, A)
特開平06-218230(JP, A)
特開2001-162174(JP, A)
特開昭61-212524(JP, A)
特開2009-233634(JP, A)
中国特許出願公開第1329941(CN, A)
中国特許出願公開第102500429(CN, A)
特開2015-127037(JP, A)
H. WANG et al., Reactivation of CoNiAl Calcined Hydrotalcite-like Compounds for Hydrolysis of Carbonyl Sulfide, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013年, 52, 9331-9336.

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J21/00-38/74
JSTPlus(JDreamIII)
JST7580(JDreamIII)
JSTChina(JDreamIII)
CAplus(STN)