

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6025870号  
(P6025870)

(45) 発行日 平成28年11月16日(2016.11.16)

(24) 登録日 平成28年10月21日(2016.10.21)

(51) Int.Cl.

F I

<b>B O 1 J</b>	<b>23/883</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B O 1 J</b>	23/883	M
<b>B O 1 J</b>	<b>35/10</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B O 1 J</b>	35/10	3 O 1 G
<b>C 1 O K</b>	<b>3/04</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 1 O K</b>	3/04	
<b>C 1 O K</b>	<b>1/08</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 1 O K</b>	1/08	
<b>C 1 O K</b>	<b>1/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 1 O K</b>	1/02	

請求項の数 4 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-554051 (P2014-554051)  
 (86) (22) 出願日 平成24年12月28日(2012.12.28)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2012/084232  
 (87) 国際公開番号 W02014/103076  
 (87) 国際公開日 平成26年7月3日(2014.7.3)  
 審査請求日 平成27年2月2日(2015.2.2)

(73) 特許権者 000006208  
 三菱重工業株式会社  
 東京都港区港南二丁目16番5号  
 (74) 代理人 100089118  
 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 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 COシフト触媒、COシフト反応装置及びガス化ガスの精製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガス中の一酸化炭素(CO)を改質するCOシフト触媒であって、  
酸化チタンからなる担体に、NiO及びMoO<sub>3</sub>の担持成分が担持され、且つ、  
前記担体と担持成分からなる触媒の焼成後の平均細孔径が30nm以上であり、アナターゼ型の結晶構造であることを特徴とするCOシフト触媒。

【請求項2】

請求項1において、  
 前記MoO<sub>3</sub>の担持量が0.1~25重量%であると共に、NiOの担持量が0.01~10重量%であることを特徴とするCOシフト触媒。

10

【請求項3】

請求項1又は2のCOシフト触媒を反応塔内に充填してなることを特徴とするCOシフト反応装置。

【請求項4】

ガス化炉で得られたガス化ガス中の煤塵をフィルタで除去した後、  
湿式スクラバ装置によりさらに前記ガス化ガス中のハロゲンを除去し、  
次いで、前記ガス化ガス中の二酸化炭素及び硫化水素を除去し、  
 請求項1又は2のCOシフト触媒を用いて、前記ガス化ガス中のCOをCO<sub>2</sub>に変換するCOシフト反応させ、精製ガスを得ることを特徴とするガス化ガスの精製方法。

【発明の詳細な説明】

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ガス化ガス中のCOをCO<sub>2</sub>に変換するCOシフト触媒、COシフト反応装置及びガス化ガスの精製方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

石炭の有効利用は近年のエネルギー問題での切り札の一つとして注目されている。

一方、石炭を付加価値の高いエネルギー媒体として、変換するためには石炭ガス化技術、ガス精製技術などの高度な技術が必要とされる。

このガス化ガスを用いて発電する石炭ガス化複合発電システムが提案されている（特許文献1）。

10

## 【0003】

この石炭ガス化複合発電（Integrated coal Gasification Combined Cycle：IGCC）とは、石炭を高温高压のガス化炉で可燃性ガスに転換し、そのガス化ガスを燃料としてガスタービンと蒸気タービンとによる複合発電を行うシステムをいう。

## 【0004】

例えば石炭ガス化ガス（生成ガス）中に存在する炭化水素化合物は、殆どが一酸化炭素（CO）であり、二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）、炭化水素（CH<sub>4</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>）は数パーセントに過ぎない。この結果、CO<sub>2</sub>を回収するためには、生成ガス中に存在するCOをCO<sub>2</sub>に転換する必要があり、水蒸気（H<sub>2</sub>O）を添加しつつ、シフト触媒を用いて、下記反応によってCO<sub>2</sub>に転換することが提案されている（特許文献2）。

20



## 【0005】

これまで、化学工業分野でのシフト反応に対する知見より、COシフト反応器入口での水蒸気添加割合（H<sub>2</sub>O / CO）を十分に高くすることにより、上記（1）の反応を進めた上で、希望するCO / CO<sub>2</sub>転換率を得ることができることとなる。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

30

【特許文献1】特開2004-331701号公報

【特許文献2】特開2011-157486号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

ところで、例えばCOシフト触媒として、Co-Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒が一般的に用いられているが、高温域（例えば350以上）で活性を発動するため、C析出が懸念される。

そこで、C析出への対策として、過剰の水蒸気量（水蒸気（H<sub>2</sub>O） / CO = 3）を添加する必要があった。

40

## 【0008】

一方、CO<sub>2</sub>回収設備を備えたIGCCプラントは発電プラントであり、環境（CO<sub>2</sub>排出量の低減）に配慮すると共に、プラント発電効率にも重点を置く必要がある。

つまり、シフト反応器に供給しつつ水蒸気添加割合（H<sub>2</sub>O / CO）のための水蒸気添加源として、例えばHRSG（排熱回収ボイラ）よりの抽気中圧蒸気を用いているが、抽気水蒸気量を低減することが、プラント効率向上を図る上で重要な要素であるため、HRSG（排熱回収ボイラ）からの抽気水蒸気量をなるべく減らすことが、発電効率上昇の点から求められている。

## 【0009】

そこで、水蒸気の供給量を、水蒸気（H<sub>2</sub>O） / CO = 3 から水蒸気（H<sub>2</sub>O） / CO =

50

1程度に大幅に低下した場合であっても、C析出への耐久性の向上を図ることができ、長期間に亘って安定してCOシフト変換が可能となるCOシフト触媒の出現が切望されている。

【0010】

本発明は、前記問題に鑑み、水蒸気量が少ない場合でも触媒劣化の程度が激しくなく、COシフト反応を安定して効率よく行うことができるCOシフト触媒、COシフト反応装置及びガス化ガスの精製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】

【0011】

上述した課題を解決するための本発明の第1の発明は、ガス中の一酸化炭素(CO)を改質するCOシフト触媒であって、酸化チタンからなる担体に、NiO及びMoO<sub>3</sub>の担持成分が担持され、且つ、前記担体と担持成分からなる触媒の焼成後の平均細孔径が30nm以上であり、アナターゼ型の結晶構造であることを特徴とするCOシフト触媒にある。

10

【0012】

第2の発明は、第1の発明において、前記活性成分の主成分の担持量が0.1~25重量%であると共に、副成分の担持量が0.01~10重量%であることを特徴とするCOシフト触媒にある。

【0013】

第3の発明は、第1又は2のCOシフト触媒を反応塔内に充填してなることを特徴とするCOシフト反応装置にある。

20

【0014】

第4の発明は、ガス化炉で得られたガス化ガス中の煤塵をフィルタで除去した後、湿式スクラバ装置によりさらに前記ガス化ガス中のハロゲンを除去し、次いで、前記ガス化ガス中の二酸化炭素及び硫化水素を除去し、第1又は第2のCOシフト触媒を用いて、前記ガス化ガス中のCOをCO<sub>2</sub>に変換するCOシフト反応させ、精製ガスを得ることを特徴とするガス化ガスの精製方法にある。

【発明の効果】

【0015】

本発明にかかるCOシフト触媒は、触媒の平均細孔径を大きくしているため、炭素(C)析出が発生する場合においても、耐久性に優れ、長期間安定してCOシフト反応を維持することができる、という効果を奏する。

30

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、本実施例に係るCOシフト触媒を充填したCOシフト反応装置を備えたガス化ガス精製システムの概略図である。

【図2】図2は、試験触媒2との耐久試験の初期CO転化率(%)と、100時間経過後のCO転化率(%)とを比較したグラフである。

【図3】図3は、石炭ガス化発電プラントの一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0017】

以下、本発明につき図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、下記実施例により本発明が限定されるものではない。また、下記実施例における構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のもの、いわゆる均等の範囲のものが含まれる。さらに、下記実施例で開示した構成要素は適宜組み合わせることが可能である。

【実施例】

【0018】

本発明による実施例に係るCOシフト触媒及びそれを用いたCOシフト反応装置について、図面を参照して説明する。図1は、COシフト触媒を充填したCOシフト反応装置を備えたガス化ガス精製システムの概略図である。

50

図1に示すように、ガス化ガス精製システム10は、燃料Fである石炭をガス化するガス化炉11と、生成ガスであるガス化ガス12中の煤塵を除去するフィルタ13と、フィルタ13を通過した後のガス化ガス12中のハロゲンを除去する湿式スクラバ装置14と、熱交換後のガス化ガス12中のCO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Sを吸収除去する吸収塔15Aと再生する再生塔15Bからなると共に再生塔15B側に再生過熱器16を備えたガス精製装置15と、ガス化ガス12の温度を上げる第1の熱交換器17及び第2の熱交換器18と、温度が例えば300に上昇されたガス化ガス12中のCOをCO<sub>2</sub>に変換して精製ガス22とするCOシフト触媒19を備えたCOシフト反応装置20と、を具備するものである。なお、図1中、符号21は水蒸気を図示する。

【0019】

ガス化炉11で、燃料Fである石炭を空気や酸素等のガス化剤と接触させ、燃焼・ガス化させることによってガス化ガス12が生成される。ガス化炉11で生成されるガス化ガス12は、一酸化炭素(CO)、水素(H<sub>2</sub>)、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を主成分とするものであるが、石炭中に微量に含まれる元素(例えばハロゲン化合物、水銀(Hg)などの重金属)や、石炭ガス化の際の未燃化合物(たとえばフェノール、アントラセンなどの多環芳香族、シアン、アンモニアなど)等も微量に含有する。

【0020】

ガス化炉11で生じたガス化ガス12は、ガス化炉11からフィルタ13に導入される。フィルタ13に導入されたガス化ガス12は、ガス化ガス12中の煤塵が除去される。なお、フィルタ以外に、サイクロンや電気集塵装置(EP:Electrostatic Precipitator)等を用いるようにしてもよい。

【0021】

ガス化ガス12は、フィルタ13で煤塵が除去された後、ガス精製装置15によりガス精製が行われ、その後ガス化ガス12の温度を第1及び第2の熱交換器17、18により上昇させている。

次いで、水蒸気21が水蒸気供給装置(水蒸気供給手段)により供給された後、COシフト触媒19を有するCOシフト反応装置20に導入される。このCOシフト反応装置20により、ガス化ガス12中の一酸化炭素(CO)を改質し、COシフト触媒19下で二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)に変換するようにしている。

【0022】

本発明に係るCOシフト触媒19は、ガス中の一酸化炭素(CO)を改質するCOシフト触媒であって、モリブデン(Mo)又は鉄(Fe)のいずれか一種を主成分とすると共に、ニッケル(Ni)又はルテニウム(Ru)のいずれか一種を副成分とする活性成分と、この活性成分を担持するチタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)及びセリウム(Ce)の酸化物の担体とから構成され、担体の平均細孔径を、大きなものとするものである。

【0023】

担体としては、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>の酸化物であるのが好ましい。

【0024】

本発明では、担体の平均細孔径を大きくしているので、本発明のCOシフト触媒を用いる場合、水蒸気量を低減(例えば(水蒸気(H<sub>2</sub>O)/CO=3から水蒸気(H<sub>2</sub>O)/CO=1程度に大幅に低下)させた場合であっても、細孔径が大きい孔に対して炭素(C)が析出しても、細孔径の全てを覆うこととならず、活性成分を覆うこととならないものとなる。この結果、長期間に亘って、低水蒸気量でCOシフト反応を進行させても、炭素析出はあるものの、細孔径の全てが閉塞されるものではないので、COシフト反応効率の大幅な低下がなく、良好なCOシフト反応を進行させることが可能となる。

【0025】

ここで、主成分であるモリブデン(Mo)又は鉄(Fe)の担持量としては、0.1~25重量%、より好ましくは7~20重量%とするのがよく、副成分であるニッケル(Ni)又はルテニウム(Ru)の担持量としては、0.01~10重量%、より好ましくは2~10重量%が好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 6 】

平均細孔径は、後述の試験例に示すように、300 (30nm)以上とするのが好ましい。

この平均細孔径を大きくするために、担体の焼成温度を通常の500 から、550以上、好ましくは、600 以上、より好ましくは、700 以上の高温での焼成を所定時間行うようにしている。

## 【 0 0 2 7 】

なお、焼成温度の上限としては、担体の結晶構造がアナターゼ型からルチル型に変換する850 以下とするのが好ましい。

10

## 【 0 0 2 8 】

また、焼成時間としては、少なくとも1時間以上、好ましくは2時間以上、より好ましくは3時間以上とするのがよい。

## 【 0 0 2 9 】

このように、本発明に係るCOシフト触媒によれば、ガス化炉11でガス化したガス化ガス12中のCOをH<sub>2</sub>に変換する際に、水蒸気(H<sub>2</sub>O)/CO=3から水蒸気(H<sub>2</sub>O)/CO=1程度に大幅に低下した場合に、炭素の析出があっても、担体の細孔を所定以上に大きくしているため、C析出への耐久性の向上を図ることができ、長期間に亘って安定してCOシフト変換が可能となる。また、供給する水蒸気量を低減させることとなり、高効率なガス精製プロセスを提供することができる。

20

## 【 0 0 3 0 】

## [ 試験例 ]

以下、本発明の効果を示す試験例について説明する。

## 1) 試験触媒1の製法

石原産業製酸化チタン(TiO<sub>2</sub>(「MC-90」商品名))を100g磁製皿に入れ、150mlの水に溶かした硝酸ニッケル・6水和物(NN)とモリブデン酸アンモニウム・4水和物(MA)を、最終的に得られる全粉末量に対してNiOが4重量%、MoO<sub>3</sub>が14重量%担持されるように添加後、磁製皿上で蒸発乾固含浸した。そして、得られた粉末を乾燥器で完全に乾燥後、600 で3時間(昇温速度100 /h)焼成を施すことにより粉末触媒を得た。

30

得られた粉末触媒を30tonの加圧成形器で粉末を固定化させた後、粒径が所定粒径(例えば2~4mm)の範囲となるように破碎後篩い分けして試験触媒1を得た。

## 【 0 0 3 1 】

## 2) 試験触媒2の製法

石原産業製酸化チタン(TiO<sub>2</sub>(「MC-90」商品名))を100g磁製皿に入れ、150mlの水に溶かした硝酸ニッケル・6水和物(NN)とモリブデン酸アンモニウム・4水和物(MA)を、最終的に得られる全粉末量に対してNiOが4重量%、MoO<sub>3</sub>が14重量%担持されるように添加後、磁製皿上で蒸発乾固含浸した。そして、得られた粉末を乾燥器で完全に乾燥後、700 で3時間(昇温速度100 /h)焼成を施すことにより粉末触媒を得た。

40

得られた触媒粉末を30tonの加圧成形器で粉末を固定化させた後、粒径が所定粒径(例えば2~4mm)の範囲となるように破碎後篩い分けして試験触媒2を得た。

## 【 0 0 3 2 】

## 3) 試験触媒3の製法

石原産業製酸化チタン(TiO<sub>2</sub>(「MC-90」商品名))を100g磁製皿に入れ、150mlの水に溶かした硝酸ニッケル・6水和物(NN)とモリブデン酸アンモニウム・4水和物(MA)を、最終的に得られる全粉末量に対してNiOが4重量%、MoO<sub>3</sub>が14重量%担持されるように添加後、磁製皿上で蒸発乾固含浸した。そして、得られた粉末を乾燥器で完全に乾燥後、800 で3時間(昇温速度100 /h)焼成を施す

50

ことにより粉末触媒を得た。

得られた触媒粉末を30 t o nの加圧成形器で粉末を固定化させた後、粒径が所定粒径（例えば2～4 mm）の範囲となるように破碎後篩い分けして試験触媒3を得た。

【0033】

#### 4) 試験触媒4の製法

石原産業製酸化チタン（ $TiO_2$ （「MC-90」商品名））を100 g磁製皿に入れ、150 mlの水に溶かした硝酸ニッケル・6水和物（NN）とモリブデン酸アンモニウム・4水和物（MA）を、最終的に得られる全粉末量に対してNiOが2重量%、 $MoO_3$ が7重量%担持されるように添加後、磁製皿上で蒸発乾固含浸した。そして、得られた粉末を乾燥器で完全に乾燥後、700 で3時間（昇温速度100 / h）焼成を施すことにより粉末触媒を得た。

10

得られた触媒粉末を30 t o nの加圧成形器で粉末を固定化させた後、粒径が所定粒径（例えば2～4 mm）の範囲となるように破碎後篩い分けして試験触媒4を得た。

【0034】

#### 5) 試験触媒5の製法

石原産業製酸化チタン（ $TiO_2$ （「MC-90」商品名））を100 g磁製皿に入れ、150 mlの水に溶かした硝酸ニッケル・6水和物（NN）とモリブデン酸アンモニウム・4水和物（MA）を、最終的に得られる全粉末量に対してNiOが10重量%、 $MoO_3$ が20重量%担持されるように添加後、磁製皿上で蒸発乾固含浸した。そして、得られた粉末を乾燥器で完全に乾燥後、700 で3時間（昇温速度100 / h）焼成を施すことにより粉末触媒を得た。

20

得られた触媒粉末を30 t o nの加圧成形器で粉末を固定化させた後、粒径が所定粒径（例えば2～4 mm）の範囲となるように破碎後篩い分けして試験触媒5を得た。

【0035】

#### 6) 試験触媒6の製法

試験触媒2の製法において、含浸する前に酸化チタン（ $TiO_2$ （「MC-90」商品名））を100 g磁製皿に入れ、700 で3時間（昇温速度100 / h）焼成を施し、その後、150 mlの水に溶かした硝酸ニッケル・6水和物（NN）とモリブデン酸アンモニウム・4水和物（MA）を、最終的に得られる全粉末量に対してNiOが4重量%、 $MoO_3$ が14重量%担持されるように添加後、Ni及びMoを蒸発乾固法で含浸処理し、乾燥後、500 で3時間（昇温速度100 / h）焼成を施すことにより試験触媒6を得た。

30

【0036】

#### 7) 比較触媒1の製法

石原産業製酸化チタン（ $TiO_2$ （「MC-90」商品名））を100 g磁製皿に入れ、150 mlの水に溶かした硝酸ニッケル・6水和物（NN）とモリブデン酸アンモニウム・4水和物（MA）を、最終的に得られる全粉末量に対してNiOが4重量%、 $MoO_3$ が10重量%担持されるように添加後、磁製皿上で蒸発乾固含浸した。そして、得られた粉末を乾燥器で完全に乾燥後、500 で3時間（昇温速度100 / h）焼成を施すことにより粉末触媒を得た。

40

得られた触媒粉末を30 t o nの加圧成形器で粉末を固定化させた後、粒径が所定粒径（例えば2～4 mm）の範囲となるように破碎後篩い分けして比較触媒1を得た。

【0037】

#### 8) 比較触媒2の製法

石原産業製酸化チタン（ $TiO_2$ （「MC-90」商品名））を100 g磁製皿に入れ、150 mlの水に溶かした硝酸ニッケル・6水和物（NN）とモリブデン酸アンモニウム・4水和物（MA）を、最終的に得られる全粉末量に対してNiOが4重量%、 $MoO_3$ が14重量%担持されるように添加後、磁製皿上で蒸発乾固含浸した。そして、得られた粉末を乾燥器で完全に乾燥後、850 で3時間（昇温速度100 / h）焼成を施すことにより粉末触媒を得た。

50

得られた触媒粉末を30 t o nの加圧成形器で粉末を固定化させた後、粒径が所定粒径（例えば2～4 mm）の範囲となるように破碎後篩い分けして比較触媒2を得た。

【0038】

触媒の評価は下記のようにして行った。

評価試験は、内径14 mmの管型反応管に触媒を3.3 cc充填し、流通式マイクロリアクタ装置により触媒活性を評価した。

初期の触媒活性の比較は、触媒層入口、出口のガス流量変化のCO転化率を求めた。

【0039】

初期及び耐久後の活性評価条件は、以下の条件とした。

ガス組成は、 $H_2 / CO / CO_2 = 30 / 50 / 20$ モル%、 $H_2S = 700$  ppm、 $S / CO = 1.0$ とし、0.9 MPa、温度250、 $SV = 6$ 、 $000 h^{-1}$ の条件で試験した。

10

【0040】

CO転化率は下記式(I)による。

CO転化率(%) =  $(1 - (\text{触媒層出口COガス流速}(\text{mol}/\text{時間})) / (\text{触媒層入口COガス流速}(\text{mol}/\text{時間}))) \times 100 \dots (I)$

【0041】

また、耐久(加速)試験は以下の条件とした。

ガス組成は、 $H_2 / CO / CO_2 = 30 / 50 / 20$ モル%、 $H_2S = 700$  ppm、 $S / CO = 0.1$ とし、0.9 MPa、温度450、 $SV = 2$ 、 $000 h^{-1}$ の条件で試験した。

20

【0042】

この触媒の組成の一覧及び試験の結果を表1に示す。

【0043】

【表 1】

(表 1)

	活性成分			担体成分	焼成温度 (°C × 3h)	平均 細孔径 (Å)	初期比表 面積 (m <sup>2</sup> /g)	初期CO 転化率 (%)	100h耐久後 CO転化率 (%)	C析出量 (wt%)	劣化 割合 (%)
	金属	担持量 (wt%)	金属								
試験触媒1	Mo	14	Ni	4	TiO <sub>2</sub>	600	32.5	70.2	59.7	1.06	85
試験触媒2	Mo	14	Ni	4	TiO <sub>2</sub>	700	19.1	65.1	61.3	1.05	94
試験触媒3	Mo	14	Ni	4	TiO <sub>2</sub>	800	14.2	62.3	58.8	1.03	94
試験触媒4	Mo	7	Ni	2	TiO <sub>2</sub>	700	18.7	68.5	65.1	1.05	95
試験触媒5	Mo	20	Ni	10	TiO <sub>2</sub>	700	16.2	75.9	68.0	1.21	90
試験触媒6	Mo	14	Ni	4	TiO <sub>2</sub>	700 (含浸前)	17.5	69.2	64.1	1.08	93
比較触媒1	Mo	14	Ni	4	TiO <sub>2</sub>	500	69.5	73.2	54.9	1.12	75
比較触媒2	Mo	14	Ni	4	TiO <sub>2</sub>	850	2	13.2	-	-	-

【 0 0 4 4 】

表 1 に示すように、本試験例に係る触媒 1 乃至 6 は、低水蒸気量であっても、100 時間の耐久試験後の CO 転化率の低下が少なく、CO シフト反応が良好に維持されることが

10

20

30

40

50

確認された。

いずれの触媒もCO転化率の劣化割合は85%~95%と良好であり、大幅な低下はなかった。

【0045】

特に、試験触媒2~5のMo-Ni系触媒は初期活性も良好であり、100時間耐久試験後のCO転化率の低下は極めて小さいものであった。

【0046】

これに対し、比較例にかかる比較触媒1は、CO転化率が大幅に低下(劣化割合75%)した。なお、比較触媒2は、高温処理(850)であったので、担体の結晶構造がルチル型に変化しており、殆ど触媒活性は無かった。

【0047】

図2は、試験触媒2との耐久試験の初期CO転化率(%)と、100時間経過後のCO転化率(%)とを比較したグラフである。

図2により明らかのように、試験触媒2は、細孔径が大きい(403)ので、初期のCO転化率は比較触媒1(73.2%)より小さい(65%)ものの、耐久試験で炭素析出があった場合においても、100時間経過後のCO転化率(%)は、比較触媒1の結果(54.9%)に較べて、61.3%とその劣化割合は小さい(94%)ものであった。

【0048】

よって、本試験にかかるCOシフト触媒は、触媒の平均細孔径を大きくしているため、炭素(C)析出が発生する場合においても、耐久性に優れ、長期間安定してCOシフト反応を維持できることが判明した。

【0049】

<石炭ガス化発電プラント>

本実施例に係るCOシフト反応装置20を備えた石炭ガス化発電プラントについて、図面を参照して説明する。図3は、石炭ガス化発電プラントの一例を示す図である。図3に示すように、石炭ガス化発電プラント50は、ガス化炉11と、フィルタ13と、COS変換装置51と、COシフト反応装置20と、ガス精製装置(H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>回収装置)15と、複合発電設備52とを有する。

【0050】

ガス化炉11に、燃料Fである石炭と、ガス化空気圧縮機53からの空気54とを供給し、石炭をガス化炉11でガス化し、生成ガスであるガス化ガス12を得る。また、ガス化炉11には、空気54を空気分離装置55で窒素(N<sub>2</sub>)と酸素(O<sub>2</sub>)とに分離して、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>を適宜ガス化炉11内に供給する。石炭ガス化発電プラント50は、ガス化炉11で得られたガス化ガス12をフィルタ13に供給し、除塵した後、COS変換装置51に供給し、ガス化ガス12中に含まれるCOSをH<sub>2</sub>Sに変換する。

その後、H<sub>2</sub>Sを含むガス化ガス12をCOシフト反応装置20に供給すると共に水蒸気21をCOシフト反応装置20内に供給し、COシフト反応装置20内でガス化ガス12中のCOをCO<sub>2</sub>に変換するCOシフト反応を起こさせる。

このCOシフト反応装置20では、本発明にかかるCOシフト触媒を用いているので、上述の通り水蒸気量を大幅に低減させても、改質ガスを長期間に亘って効率よく生成することができる。

COシフト反応装置20でガス化ガス12中のCOをCO<sub>2</sub>に変換した後、得られた改質ガスをガス精製装置15であるH<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>回収装置に供給し、H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>回収装置で改質ガス中のCO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Sを除去する。

【0051】

ガス精製装置15で精製処理された後の精製ガス22は、複合発電設備52に供給される。複合発電設備52は、ガスタービン61と、蒸気タービン62と、発電機63と、排熱回収ボイラ(HRSG: Heat Recovery Steam Generator)64とを有する。複合発電設備52は、精製ガス22を発電手段であるガスタービン61の燃焼器65に供給する。また、ガスタービン61は、圧縮機66に供給された空気

10

20

30

40

50

67を燃焼器65に供給する。ガスタービン61は、精製ガス22を燃焼器65で燃焼して高温・高圧の燃焼ガス68を生成し、この燃焼ガス68によってタービン69を駆動する。タービン69は発電機63と連結されており、タービン69が駆動することによって発電機63が電力を発生する。タービン69を駆動した後の排ガス70は500～600の温度を持っているため、排熱回収ボイラ(HRSG: Heat Recovery Steam Generator)64へ送られて熱エネルギーが回収される。排熱回収ボイラ(HRSG)64では、排ガス70の熱エネルギーによって蒸気71が生成され、この蒸気71によって蒸気タービン62を駆動する。蒸気71は蒸気タービン62で使用された後、蒸気タービン62から排出され、熱交換器72で冷却された後、排熱回収ボイラ64に供給される。また、排熱回収ボイラ64で熱エネルギーを回収された排ガス73は、脱硝装置(図示せず)等で排ガス73中のNOx等が除去された後、煙突74を介して大気中へ放出される。

10

#### 【0052】

このように、本実施例に係るCOシフト反応装置20を備えた石炭ガス化発電プラント50は、ガス化炉11でガス化されたガス化ガス12を、COシフト反応装置20において、水蒸気量を低減させた場合(水蒸気(H<sub>2</sub>O)/CO=1程度)でも、COシフト触媒の劣化を抑制しつつ、ガス化ガス12中に含まれるCOをCO<sub>2</sub>に変換して改質ガスを長期間に亘って安定してCOシフト反応を行うことができる。

これにより、COシフト反応において、少ない水蒸気で安定してCOシフト反応を継続することができるので、HRSG64から抽気する水蒸気量を減らすことができ、石炭ガス化発電プラント50のエネルギー効率が向上した運転を行うことが可能となる。

20

#### 【0053】

なお、COシフト反応装置20は、COS変換装置51とガス精製装置(H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>回収装置)15との間(H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>回収装置の前段側)に設置する場合に限定されるものではなく、ガス精製装置(H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>回収装置)15の後流側に設置するようにしてもよい。

#### 【0054】

また、本実施例では、ガス精製装置(H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>回収装置)15から排出された精製ガス22をタービン用のガスとして用いた場合について説明したが、COシフト反応装置20ではガス化ガス12に大量に含まれるCOをCO<sub>2</sub>に変換するため、タービン用のガス以外に、例えばメタノール、アンモニアなどの化成品を合成する原料ガスとして用いてもよい。

30

#### 【0055】

以上、本実施例に係るCOシフト反応装置20は、ガス化炉11で石炭などの燃料Fをガス化させることによって生成されたガス化ガス12中のCOをCO<sub>2</sub>に変換する場合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く、例えば、燃料電池等でCOを含有するガスをCO<sub>2</sub>に変換するためのCOシフト反応装置等においても同様に適用することができる。

#### 【符号の説明】

#### 【0056】

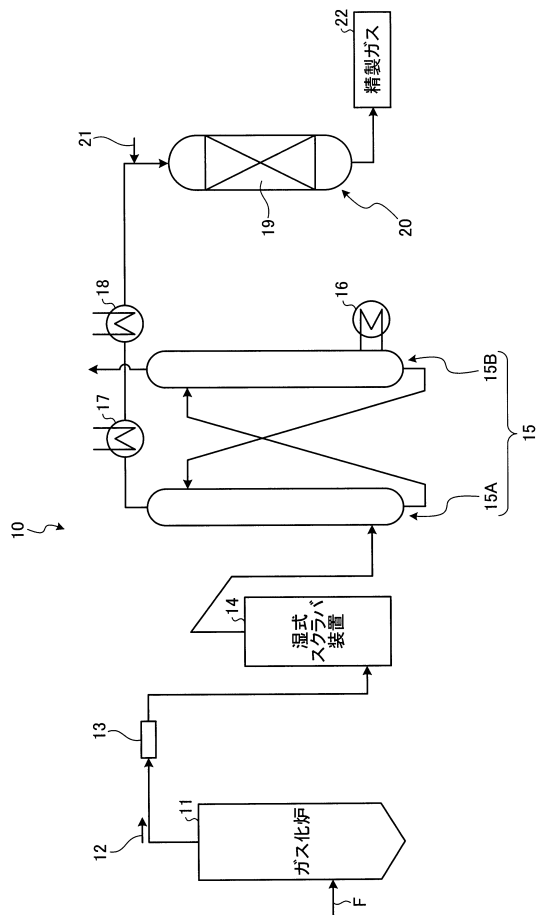
- 10 ガス化ガス精製システム
- 11 ガス化炉
- 12 ガス化ガス
- 13 フィルタ
- 14 湿式スクラバ装置
- 15 A 吸収塔
- 15 B 再生塔
- 15 ガス精製装置
- 19 COシフト触媒
- 20 COシフト反応装置

40

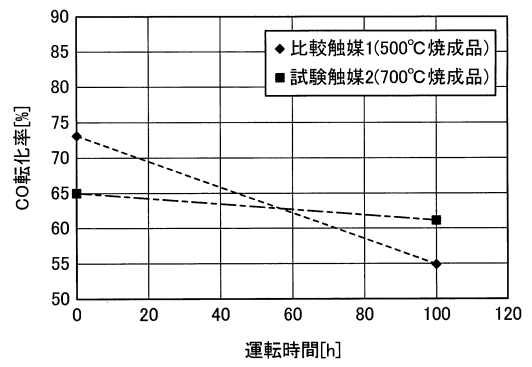
50

- 2 1 水蒸気
- 2 2 精製ガス

【図1】



【図2】





フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 1 0 K 1/12 (2006.01) C 1 0 K 1/12

- (72)発明者 藤井 秀治  
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 東野 耕次  
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 洲崎 誠  
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 吉田 香織  
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 大城 公孝

- (56)参考文献 国際公開第2011/105501(WO, A1)  
特開2008-104906(JP, A)  
特表2005-521617(JP, A)  
特開昭50-084490(JP, A)  
特開昭49-130385(JP, A)  
特開平01-223197(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4  
C 0 1 B 3 / 0 0 - 3 / 5 8  
C 1 0 K 1 / 0 0 - 3 / 0 6  
W P I  
C N K I