

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6147663号
(P6147663)

(45) 発行日 平成29年6月14日(2017.6.14)

(24) 登録日 平成29年5月26日(2017.5.26)

(51) Int. Cl.		F I			
B O 1 J 38/48	(2006.01)		B O 1 J 38/48		C
B O 1 J 23/02	(2006.01)		B O 1 J 23/02		M
B O 1 J 23/92	(2006.01)		B O 1 J 23/92		M

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2013-273465 (P2013-273465)	(73) 特許権者	000006208
(22) 出願日	平成25年12月27日(2013.12.27)		三菱重工業株式会社
(65) 公開番号	特開2015-127037 (P2015-127037A)		東京都港区港南二丁目16番5号
(43) 公開日	平成27年7月9日(2015.7.9)	(74) 代理人	100089118
審査請求日	平成28年8月10日(2016.8.10)		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】 CO S 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(C O S)を加水分解する酸化バリウム系のCO S 転換触媒の再生方法であって、

使用済のCO S 転換触媒を、バリウム塩水溶液中に所定時間、浸漬処理し、乾燥後焼成処理をすることを特徴とするCO S 転換触媒の触媒再生方法。

【請求項2】

請求項1において、

浸漬処理前に、ダスト除去を行うことを特徴とするCO S 転換触媒の触媒再生方法。

【請求項3】

請求項1又は2において、

浸漬処理前に、水洗浄した後乾燥処理を行うことを特徴とするCO S 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、

前記焼成処理の温度は、200 以上で行うことを特徴とするCO S 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】

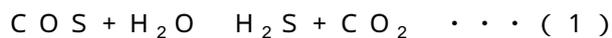
近年では、良質な化石燃料だけではなく、低質な化石燃料をも積極的に用いるという多様化の観点から、石炭や重質油といった低質な燃料の有効利用が求められている。また、火力発電の分野では発電効率向上の観点から、ガス燃料を用いるガスタービンとスチームタービンを併用した石炭ガス化複合発電 (Integrated coal Gasification Combined Cycle: I G C C) や、炭化水素ガスを燃料電池に導入する発電も普及しつつある。そこで、低質な燃料をガス化してこれらの発電に利用する研究開発が行われている。

【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、硫黄化合物を例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るため、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。

【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。



【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。

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 2004 - 75712 号公報

【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】

10

20

30

40

50

従来技術のC O S触媒の再生方法は、アルカリ金属を薬剤した含浸再生方法であり、アルカリ金属の含浸は必ずしも性能が回復するものではなく、しかもまたペレット形状での含浸処理であるため、ペレット同士が接触して、再生の際に粉化してしまう、という問題がある。

【0010】

よって、触媒形状を保持した状態で、回復率の高いC O S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、触媒形状を保持した状態で、回復率の高いC O S転換触媒の再生方法を提供することを課題とする。

10

【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(C O S)を加水分解する酸化バリウム系のC O S転換触媒の再生方法であって、使用済のC O S転換触媒を、バリウム塩水溶液中に所定時間、浸漬処理し、乾燥後焼成処理をすることを特徴とするC O S転換触媒の触媒再生方法にある。

【0013】

第2の発明は、第1の発明において、浸漬処理前に、ダスト除去を行うことを特徴とするC O S転換触媒の触媒再生方法にある。

【0014】

20

第3の発明は、第1又は2の発明において、浸漬処理前に、水洗浄した後乾燥処理を行うことを特徴とするC O S転換触媒の触媒再生方法にある。

【0015】

第4の発明は、第1乃至3のいずれか一つの発明において、前記焼成処理の温度は、200以上で行うことを特徴とするC O S転換触媒の触媒再生方法にある。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、活性成分を再度担持するので、使用済のC O S転換触媒の再利用を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

30

【0017】

【図1】図1は、C O S転換触媒の温度変化と、C O S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】

【0018】

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ものも含むものである。

【実施例1】

【0019】

実施例1に係るC O S転換触媒の触媒再生方法について説明する。

40

実施例1に係るC O S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(C O S)を加水分解する酸化バリウム(例えばBa/TiO₂)系のC O S転換触媒の再生方法であって、使用済のC O S転換触媒を、水洗浄した後乾燥し、次いでバリウム塩水溶液中に所定時間浸漬処理し、乾燥後焼成処理をするものである。

【0020】

本実施例によれば、使用済の劣化したC O S転換触媒に活性成分を再度担持処理することで、触媒再生をすることができる。また、八ニカム型の触媒であるので、触媒形状を保持した状態で、回復率の高いC O S転換触媒の再生を行うことができる。

ここで、本発明の触媒は、バリウム(Ba)を担持した八ニカム型のTiO₂触媒を例

50

示できる。なお、担体としてTiO₂を例示したが、例えばAl₂O₃単独の担体、Al₂O₃とTiO₂との複合酸化物の担体としてもよい。

【0021】

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ハニカム型のBa/TiO₂系のCO₂転換触媒を取り出す。

(2) この取り出したBa/TiO₂系の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、浸漬容器内に洗浄水を所定量投入し、容器内の水に触媒を浸漬処理する。ここで、洗浄水液の量は、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、洗浄水/CO₂転換触媒 = 3体積比以上とするのがよい。

水洗浄の温度は、室温、加温のいずれでもよい。洗浄水としては、例えばイオン交換水を例示することができる。なお、水洗浄を省略することもできる。

(4) 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。

(5) 洗浄水から引き上げ後、CO₂転換触媒内の余剰液の除去後、乾燥処理する。

乾燥温度は、室温乾燥又は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。

(6) 乾燥後、室温まで冷却後、別の容器に準備した酢酸バリウム水溶液に触媒を続けて浸漬処理する。ここで、酢酸バリウム水溶液の量は、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、酢酸バリウム水溶液/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所定時間静置させる。

なお、浸漬条件は、0.5分～120分、より好ましくは、1分～10分静置させるのがよい。

ここで、酢酸バリウム濃度は、0.1～30重量%、好ましくは、1～10重量%とするのがよい。

また、バリウム源としては、酢酸バリウム以外に、例えば硝酸バリウム等を例示することができる。

(8) 酢酸バリウム水溶液に浸漬した後、引き上げ、触媒内の余剰液を除去した後、乾燥処理する。

この乾燥は自然乾燥、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。

(9) 乾燥したCO₂転換触媒を焼成処理する。

焼成処理の焼成温度は、200以上とし、焼成雰囲気は大気中とする。

【0022】

このようにバリウム塩水溶液による薬剤洗浄を施すことで、CO₂転換触媒上に活性成分を再度担持させ、再度利用することができる。

【0023】

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

【0024】

ここで、工程(3)の水洗浄処理は、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】

【0025】

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、実施例1のバリウム塩水溶液での活性成分を再度担持させる前に、前処理を行うようにしてもよい。

この前処理としては、1)酸溶液に浸漬処理する、2)アルカリ溶液で処理した後、酸で中和処理する、3)酸溶液で処理した後、アルカリで中和処理する、のいずれかを行う

10

20

30

40

50

。

【0026】

ここで、酸処理における酸溶液は、0.1規定(N)以上、1規定(N)程度の硫酸(H_2SO_4)、塩酸(HCl)、硝酸(HNO_3)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。

【0027】

アルカリ処理におけるアルカリ溶液は、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(NH_4OH)、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)等を用いることができる。

10

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。

【0028】

薬剤洗浄後は、容器に準備した薬剤(酸溶液又はアルカリ溶液)に浸漬処理したCOS転換触媒を続けて浸漬させ、薬剤洗浄処理をする。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、薬剤(酸又はアルカリ)/COS転換触媒=3体積比以上とするのがよい。

この浸漬状態のまま例えば15分~60分程度静置させ、薬剤処理する。

【0029】

この薬剤洗浄後は、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、洗浄水の量は、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、洗浄水/COS転換触媒=3体積比以上とするのがよい。

20

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。

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。

【0030】

この薬剤を用いて前処理した後、実施例1のバリウム塩水溶液による活性成分の再担持処理を行う。

30

このように活性成分を再担持する前に酸やアルカリにより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、フレッシュな状態で活性成分を再担持することで、再度利用することができる。

【0031】

[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。

【0032】

試験例1は、酢酸バリウム水溶液に使用済のCOS転換触媒を浸漬させ、酸化バリウム(BaO)として0.9重量%となるように含浸処理したものである。

40

試験例2は、酢酸バリウム水溶液に使用済のCOS転換触媒を浸漬させ、酸化バリウム(BaO)として1.8重量%となるように含浸処理したものである。

試験例3は、酢酸バリウム水溶液に使用済のCOS転換触媒を浸漬させ、酸化バリウム(BaO)として3.6重量%となるように含浸処理したものである。

【0033】

本試験に用いたCOS転換触媒は、Ba/TiO₂系の八ニカム型のCOS転換触媒とした。

【0034】

図1は、COS転換触媒の温度変化と、COS転換率との関係を示す図である。

試験例1、2、3の再生COS転換触媒を用いて、触媒処理温度(250、300

50

、350)でのCO₂転換率を測定し、図1に示した。

図1に示すように、試験例2、3(酸化バリウム1.8重量%、3.6重量%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。

なお、試験例1(酸化バリウム0.9重量%品)は、再生前の触媒より、ややCO₂転換率が高いものであったことが確認された。

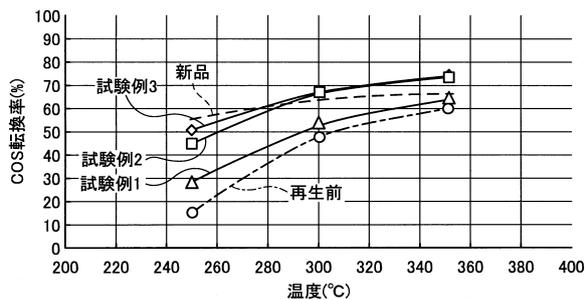
特に、試験例3のものは、280 程度を超える温度域から、新品の触媒よりCO₂転換率が高いことが確認された。

【0035】

再担持の酸化バリウムとして、再担持する活性成分の量としては、酸化バリウム換算で4.0重量%を超えると薬剤コスト高となるので、酸化バリウム換算で4.0重量%以下とするのが好ましい。なお、酸化バリウム換算で0.9重量%の試験例1のものは、やや性能が劣るので、より好ましくは酸化バリウム換算で1.0重量%~4.0重量%の範囲の担持量とするのが好ましい。

10

【図1】



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 森坂 英昭

- (56)参考文献 特開2002-102716(JP, A)
国際公開第2013/125437(WO, A1)
特開2006-143959(JP, A)
特開平06-218230(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00 - 38/74