

京都大学	博士 (工学)	氏名	佐々木 崇
論文題目	次世代石炭火力発電の高効率化と CO ₂ 排出量低減を両立させる触媒技術に関する研究		

(論文内容の要旨)

2016年11月に発効された「パリ協定」に代表されるように、地球温暖化防止という社会課題に対し、世界規模で規制強化及び技術開発が展開されている。代表的な地球温暖化ガスである CO₂ は発電、産業、運輸等、各種業界から多面的に排出されているが、中でも化石燃料を利用する火力発電からの排出量が多い。化石燃料の中でも、特に埋蔵量が多く、安価で地域偏在性が小さく安定供給が可能な石炭を燃料とした石炭火力発電は、日本において将来に渡って重要な電力供給源となると予想される。しかし、昨今の CO₂ 排出に対する規制強化を背景に、石炭火力発電における CO₂ 排出量削減対策は必須である。

本論文は、高効率化が可能な次世代型石炭火力発電である、石炭ガス化複合発電システム(IGCC: Integrated coal Gasification Combined Cycle)における CO₂ 排出量削減及び高効率化を両立する技術開発を目的として、CO₂ 回収型 IGCC に適用可能な触媒の開発についてまとめたものであって、5章からなっている。

第1章は序論であり、世界及び日本における CO₂ 排出抑制に関する規制強化を背景に開発が進められている各種産業界からの CO₂ 分離回収技術の動向、及び本研究で対象とした石炭ガス化複合発電に CO₂ 回収機能を備えた CO₂ 回収型 IGCC の概要及びその課題について述べた。CO₂ 回収型 IGCC は CO₂ 回収設備の付設により発電効率が大きく低下するが、発電効率低下の大きな要因であるシフト反応工程で使用する反応用蒸気により蒸気タービンの効率低下を引き起こすという課題に着目し、シフト反応で使用する蒸気量低減を成し得る触媒を開発することを本研究の目的とした。

第2章では、CO₂ 回収型 IGCC の送電端効率向上を目的として、シフト反応に供する反応水蒸気量を低減し得る新規触媒の開発結果を示した。シフト反応の理論に基づき、反応水蒸気量を低減するには触媒作動温度の低温化が有効であると判断し、触媒担体及び活性成分の最適化を行った結果、市販触媒である Co/Mo/Al 触媒に対して反応起動温度を低温化でき、200℃の低温領域でも高い活性を有する Ni/Mo/Ti 触媒を開発した。さらに、IGCC 運転下と同じ高圧反応条件での各種基本活性評価により、反応起動温度、水蒸気供給量、及び反応ガス中の H₂S 濃度の観点で Co/Mo/Al 触媒よりも優位性が高いことを確認した。また、触媒の活性を最大化させる前処理条件を探索した結果、SV250 h⁻¹、H₂S 分圧 6.0 kPa、H₂/H₂S 比 1.3~4.3 mol/mol、一次硫化温度 200℃、及び二次硫化温度 300℃が導かれた。更に、模擬石炭ガス化ガスを用いた耐久性試験を高温、低温領域にて実施し、各温度域での触媒劣化速度を把握し、実際の反応器をデザインする際の安全率に関する指針を導くことができた。

第3章では、実際の石炭ガス化ガスを用いて開発した低温作動型サワーシフト触媒(Ni/Mo/Ti)と市販の Co/Mo/Al 触媒を対象とし、触媒に求められる3要素である「活性」、「耐久性」、及び「選択性」について検討した。各種基本活性評価の結果、Ni/Mo/Ti 触媒は実ガス流通下においても Co/Mo/Al 触媒よりも低温、且つ低蒸気供給条件でシフト反応が進行することが確認された。また、石炭ガス化ガスに微量含まれ、サワーシフト触媒上でシフト反応と同様に加水分解反応で進行する硫化カルボニル(COS)及び

京都大学	博士 (工学)	氏名	佐々木 崇
<p>シアン化水素 (HCN) の転化率は、それぞれ 70 %、90 % 以上であることが確認された。触媒入口温度 200 °C、H₂O/CO 比 1.2 mol/mol で 1,000 h の連続試験を行った結果、Ni/Mo/Ti 触媒は 1,000 h 後も CO 転化率は初期活性を維持したのに対し、Co/Mo/Al 触媒は 400 h 以降、経時的に低下した。Co/Mo/Al 触媒の活性低下は担体成分の変性に起因していることが確認され、Co/Mo/Al 触媒は上述条件で運転することは困難であると推測された。</p> <p>第 4 章では、本研究で開発した低温作動型サワーシフト触媒である Ni/Mo/Ti 触媒の CO₂ 回収型 IGCC への適用性を「発電効率」と「CO₂ 排出量」の観点から評価した。発電規模 370 MW 級の CO₂ 回収型 IGCC に Ni/Mo/Ti 触媒及び Co/Mo/Al 触媒を適用した際の送電端効率を比較した結果、Ni/Mo/Ti 触媒適用時は Co/Mo/Al 触媒適用時に比べて +0.8 pt% の効率改善効果が見積もられ、送電端効率は 40.0 % を達成可能であるとの試算を得た。また、送電端出力当たりの CO₂ 排出量 (kg/kWh) を比較すると、IGCC 単独での 0.452 kg/kWh に対し、CO₂ 回収型 IGCC に開発した Ni/Mo/Ti 触媒を適用すると 0.048 kg/kWh まで低減することを明らかにした。</p> <p>第 5 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、地球温暖化問題への取り組みとして、石炭ガス化複合発電システム (IGCC) における CO₂ 排出量削減、及び高効率化を両立することを目的に、石炭ガス化ガス中の CO を CO₂ に変換するシフト反応における水蒸気供給量を低減させることを可能とするサワーシフト触媒の開発を目標に研究した成果についてまとめたものである。得られた主な成果は次のとおりである。

1. シフト反応の理論に基づき、反応水蒸気量を低減するには触媒作動温度の低温化が有効であることを見出し、触媒担体及び活性成分の最適化を行った結果、市販触媒である Co/Mo/Al 触媒に対して低温で高い活性を有する Ni/Mo/Ti 触媒を開発した。
2. パイロットスケールの試験設備にて実際の石炭ガス化ガス流通下で開発した Ni/Mo/Ti 触媒の初期活性及び耐久性を評価し、低温、低蒸気供給条件にて市販触媒である Co/Mo/Al 触媒よりも高活性かつ耐久性が高いことを確認した。
3. 開発した Ni/Mo/Ti 触媒の CO₂ 回収型 IGCC への適用性を発電効率の観点から評価した結果、Ni/Mo/Ti 触媒は Co/Mo/Al 触媒適用時に比べて +0.8 pt% の効率改善効果が見積もられ、送電端効率は 40.0 % を達成可能であるとの試算結果を得た。さらに、Ni/Mo/Ti 触媒の実機適用時の CO₂ 排出量を比較すると、IGCC 単独での 0.452 kg/kWh に対し、0.048 kg/kWh まで低減することがわかった。

本論文は、地球温暖化問題の制約下で CO₂ 排出量削減が望まれる石炭火力発電分野において、学術上、實際上寄与するところが少なくない。本論文で開発された触媒の他分野での利用も今後期待される。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 9 月 25 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。