

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2010/131358 A1

(43) 国際公開日

2010 年 11 月 18 日(18.11.2010)

PCT

(51) 国際特許分類:

B01J 23/42 (2006.01)

B01J 23/63 (2006.01)

B01J 23/46 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2009/059068

(22) 国際出願日:

2009 年 5 月 15 日(15.05.2009)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社(MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安武 聡信 (YASUTAKE, Toshinobu). 今井 哲也 (IMAI, Tet-suya). 米村 将直 (YONEMURA, Masanao). 沖野 進 (OKINO, Susumu). 藤川 圭司 (FUJIKAWA, Keiji). 立花 晋也 (TACHIBANA, Shinya).

(74) 代理人: 酒井 宏明, 外 (SAKAI, Hiroaki et al.); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

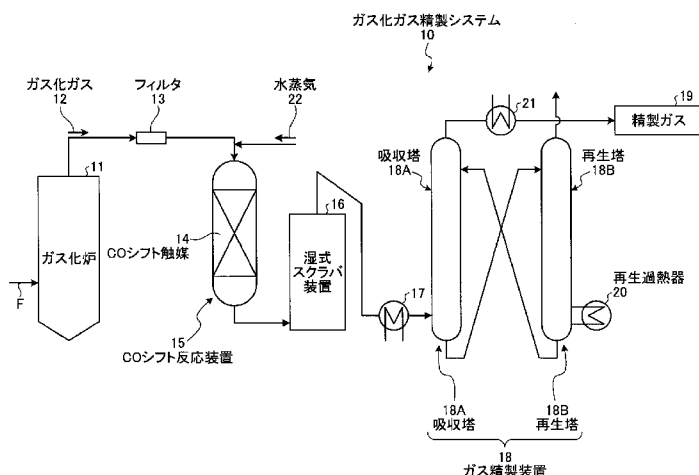
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CO SHIFT CATALYST, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND CO SHIFT REACTOR USING CO SHIFT CATALYST

(54) 発明の名称: COシフト触媒及びその製造方法、並びにCOシフト触媒を用いたCOシフト反応装置

[図1]



11 GASIFICATION FURNACE
12 GASIFIED GAS
13 FILTER
14 CO SHIFT CATALYST
15 CO SHIFT REACTOR
22 WATER VAPOR
16 WET SCRUBBER DEVICE

18A ABSORPTION TOWER
10 GASIFIED GAS PURIFYING SYSTEM
18 GAS PURIFYING DEVICE
18B REGENERATION TOWER
19 PURIFIED GAS
20 REGENERATIVE HEATER

(57) Abstract: Disclosed is a CO shift catalyst for modifying carbon monoxide (CO) in a gas. The CO shift catalyst contains one of platinum (Pt), ruthenium (Ru), iridium (Ir) and rhodium (Rh) or a mixture of these elements as an active component, while having a carrier composed of titanium (Ti), aluminum (Al), zirconium (Zr) or cerium (Ce) which is used for supporting the active component. The CO shift catalyst can be applied to a halogen-resistant CO shift reactor (15) wherein CO in a gasified gas (12) produced in a gasification furnace (11) is converted into CO₂.

(57) 要約: 本発明に係るCOシフト触媒は、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、白金(Pt)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、ロジウム(Rh)のいずれか一種又はこれらの混合物を活性成分とすると共に、この活性成分を担持するチタン(Ti)、アルミニウム(Al)、ジルコニウム(Zr)及びセリウム(Ce)のいずれか一種を担体とするものであり、このCOシフト触媒を用いて、ガス化炉(11)で生成したガス化ガス(12)中のCOをCO₂に変換するハロゲン耐性を備えたCOシフト反応

装置(15)に適用できる。

明 細 書

発明の名称：

ＣＯシフト触媒及びその製造方法、並びにＣＯシフト触媒を用いたＣＯシフト反応装置

技術分野

[0001] 本発明は、ガス化ガス中のＣＯをＣＯ₂に変換するＣＯシフト触媒及びこれを用いたＣＯシフト反応装置、並びに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）。

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。

[0003] この一例を図２に示す。図２は、従来技術に係る石炭ガス化発電プラントを示す説明図である。この石炭ガス化発電プラント１００－１は、石炭１０１をガス化炉１０２でガス化し、生成ガスであるガス化ガス１０３を得た後、脱塵装置１０４で除塵した後、ＣＯＳ変換装置１０５でＣＯＳをＨ₂Ｓに変換した後、ＣＯシフト反応装置１０６でＣＯシフト反応を起こさせた後、Ｈ₂Ｓ／ＣＯ₂回収装置１０７でＣＯ₂を回収すると共に、ガス中のＨ₂Ｓの除去をおこなっている。なお、図中、符号１２０は空気、１２１は空気分離装置、１２２はガス化空気圧縮機、１２３はガス化空気、１２４は水蒸気、１２５はＨ₂Ｓ／ＣＯ₂処理系を各々図示する。

[0004] 前記 H_2S / CO_2 回収装置107で処理された後の生成ガス108は、発電手段であるガスタービン110の燃焼器111に供給され、ここで燃焼して高温・高圧の燃焼ガスを生成し、この燃焼ガスによってタービン112を駆動する。タービン112は発電機113と連結されており、タービン112が駆動することによって発電機113が電力を発生する。タービン112を駆動したあとの排ガス114はまだ $500\sim 600^\circ\text{C}$ の温度を持っているため、HRSG (Heat Recovery Steam Generator: 排熱回収ボイラ) 115へ送られて熱エネルギーを回収することが好ましい。HRSG 115では、排ガスの熱エネルギーによって蒸気が生成され、この蒸気によって蒸気タービン116を駆動する。HRSG 115で熱エネルギーを回収された排ガスは、脱硝装置(図示せず)で排ガス中の NO_x 分が除去された後、煙突117を介して大気中へ放出される。

[0005] このように、ガス化炉101でガス化されたガス化ガス103は、 CO_2 を分離する前に、ガス化ガス中に含まれる CO を CO_2 に変換するいわゆる CO シフト反応装置106が必要となる。

この CO シフト反応は、下記式(1)の反応により有用成分である CO_2 と H_2 とを得るようにしている。



なお、この CO シフト反応を促進する触媒として種々の CO シフト触媒が提案されており、例えば酸化アルミ質担体に担持したモリブデン(Mo)ーコバルト(Co)系触媒、銅(Cu)ー亜鉛(Zn)系触媒が例示される。

[0006] また、 CO シフト反応装置106によれば、ガス化ガス103に大量に含まれる CO を H_2 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合成に適したガス組成の精製ガスが得られる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1: 特開2004-331701号公報

特許文献2: 特公昭59-2537号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、従来のCOシフト触媒としては、CO-Mo系触媒が提案されているが、使用反応温度が350℃と高く、使用する水蒸気124の投入量が膨大となり、省エネルギー化を図ることができない、という問題がある。なお、このCO-Mo系触媒は、硫黄成分（S成分）雰囲気で使用できるという利点がある。

[0009] これに対し、Cu-Zn系触媒は使用反応温度が約300℃以下と低く、ガス精製システムのエネルギー効率が良いが、硫黄成分（S成分）雰囲気では被毒されるので、図2に示すような石炭ガス化発電プラント100-1のように、ガス精製していない場合には使用できない、という問題がある。

[0010] そこで、従来では、図3に示すような石炭ガス化発電プラント100-2のように、COシフト反応の前において被毒成分を除去した後にCOシフト反応をさせるような提案がある。

すなわち、図3に示すように、Cu-Zn系触媒用の石炭ガス化発電プラント100-2は、前記H₂S/CO₂回収装置107の後流側にCOシフト反応装置106を設置し、ガス精製した後にCOシフト反応を行わせることで、ガス化ガスのガス精製処理を行うようにしている。

しかしながら、図3の石炭ガス化発電プラント100-2では、前記H₂S/CO₂回収装置107で精製したガスを、再度高温の300℃近傍まで上昇させる必要があり、ガス精製システムにおいて熱効率的に不利である、という問題がある。

[0011] そこで、ガス精製システムのエネルギー効率が良くしかも、低温活性で耐硫黄雰囲気性を有するCOシフト触媒の出現が望まれている。

[0012] 本発明は、前記問題に鑑み、システムのエネルギー効率が良くしかも、低温活性で耐硫黄雰囲気性を有するCOシフト触媒及びその製造方法、並びにCOシフト触媒を用いたCOシフト反応装置、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

- [0013] 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、白金（Pt）、ルテニウム（Ru）、イリジウム（Ir）、ロジウム（Rh）のいずれか一種又はこれらの混合物を活性成分とすると共に、この活性成分を担持するチタン（Ti）、アルミニウム（Al）、ジルコニウム（Zr）及びセリウム（Ce）のいずれか一種を担体とすることを特徴とするCOシフト触媒にある。
- [0014] 第2の発明は、第1の発明において、前記担体が、少なくとも二種の元素が存在する複合酸化物を含むものであることを特徴とするCOシフト触媒にある。
- [0015] 第3の発明は、第1又は2の発明において、活性成分の添加量が0.01～5重量%であることを特徴とするCOシフト触媒にある。
- [0016] 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、硫酸根を残留させてなることを特徴とするCOシフト触媒にある。
- [0017] 第5の発明は、チタン（Ti）、アルミニウム（Al）、ジルコニウム（Zr）及びセリウム（Ce）のいずれか一種の酸化物、又はこれらの少なくとも二種の元素が存在する複合酸化物に硫酸を添加し、その後水分を蒸発させ、加熱炉で500～600℃で加熱して、担体に硫酸根を残留させ、次いで、該硫酸根を残留させた担体に活性成分を担持させることを特徴とするCOシフト触媒の製造方法にある。
- [0018] 第6の発明は、第5の発明において、前記活性成分が白金（Pt）、ルテニウム（Ru）、イリジウム（Ir）、ロジウム（Rh）のいずれか一種又はこれらの混合物であることを特徴とするCOシフト触媒の製造方法にある。
- [0019] 第7の発明は、第1乃至4のいずれか一つの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。
- [0020] 第8の発明は、ガス化炉で得られたハロゲン化物を含むガス化ガス中の煤塵をフィルタで除去した後、第1乃至4のいずれか一つのCOシフト触媒を

用いて、COシフト反応させ、その後、湿式スクラバ装置によりさらにCOシフト反応後のガス化ガスを浄化し、次いで、ガス化ガス中の二酸化炭素を除去するガス化ガスの精製方法にある。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、低温でのCOシフト反応をさせることができ、省エネルギー化の向上を図ることができる。

図面の簡単な説明

[0022] [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、従来技術に係る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3]図3は、従来技術に係る他の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。

符号の説明

- [0023]
- 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 COシフト触媒
 - 15 COシフト反応装置
 - 16 湿式スクラバ装置
 - 17 第1の熱交換器
 - 18 ガス精製装置

発明を実施するための最良の形態

[0024] 以下、この発明につき図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、この実施例によりこの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、あるいは実質的に同一のもの

が含まれる。

実施例

[0025] 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。

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、ガス化ガス12中のCOをCO₂に変換するCOシフト触媒14を備えたCOシフト反応装置15と、COシフト反応後のガス化ガス12中のハロゲンを除去する湿式スクラバ装置16と、ガス化ガス12の温度を下げる第1の熱交換器17と、熱交換後のガス化ガス12中のCO₂を吸収する吸収塔18Aと再生する再生塔18Bからなるガス精製装置18とを具備するものである。

図1中、符号20は再生過熱器、21は精製ガス19を加熱する第2の熱交換器、22は水蒸気を図示する。

[0026] 本発明に係るCOシフト触媒は、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、白金(Pt)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、ロジウム(Rh)のいずれか一種又はこれらの混合物を活性成分とすると共に、この活性成分を担持するチタン(Ti)、アルミニウム(Al)、ジルコニウム(Zr)及びセリウム(Ce)のいずれか一種を担体とするものである。

[0027] 担体に、チタン(Ti)、アルミニウム(Al)、ジルコニウム(Zr)及びセリウム(Ce)のいずれか一種を用いることで、低温活性に優れた触媒を提供でき、水蒸気量を低減させた場合(例えば350℃から250℃程度と大幅に低下してCOシフト反応を起こさせる。)においてもCOシフト反応を効率よく進行させることが可能となる。

これは、後述する試験例に示すように、Pt等の微量の金属を担持することで、低温活性及びS雰囲気でも良好な触媒活性を起こさせることができる

からである。

[0028] 前記担体としては、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 の酸化物であるのが好ましい。

[0029] また、前記担体が、これらの少なくとも二種又は二種以上の元素が存在する複合酸化物を含むようにしてもよい。なお、複合酸化物と混合物とが併存する場合も含まれる。

ここで、得られる複合酸化物としては、例えば $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等の複合酸化物を例示することができる。

[0030] ここで、白金（Pt）、ルテニウム（Ru）、イリジウム（Ir）、ロジウム（Rh）のいずれか一種又はこれらの混合物を活性成分の添加量としては、0.01～5重量%が好ましく、より好ましくは0.01～0.5重量%とするのが良い。

[0031] また、本発明に係る触媒は、耐硫黄成分性を備えるために、硫酸処理を施すようにしている。

この硫酸処理は、例えば、硫酸又はチオ硫酸等の硫酸系水溶液に触媒を浸漬処理し、乾燥後、高温（約500～600℃）雰囲気下、加熱炉内で乾燥させ、触媒に硫酸根を残留させる処理方法である。

[0032] 具体的な処理方法としては、触媒を1モル濃度の硫酸に導入、ろ過、乾燥後600℃で焼成させる。

ここで、硫酸根もしくは硫酸根の前駆物質とは、硫酸（ H_2SO_4 ）、硫酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 〕、亜硫酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 〕、硫酸水素アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ 〕、塩化スルフリル（ SO_2Cl_2 ）等を挙げることができる。

特に好ましくは硫酸、硫酸アンモニウムおよび塩化スルフリルが適している。

[0033] この硫酸根を含有させる方法については、一例をあげれば、乾燥したIII族（及び／又はIV族金属）の水酸化物もしくは酸化物をその1～10重量部の

0.01～10モル濃度、好ましくは0.1～5モル濃度の硫酸根含有水溶液に浸漬もしくは流下等により、接触させて処理する方法を例示することができる。

[0034] 本発明によれば、前記COシフト触媒14を有するCOシフト反応装置15を用いて、水蒸気供給量を低下させた低温でCOシフト反応させ、その後、湿式スクラバ装置16によりさらにCOシフト反応後のガス化ガスを浄化し、次いで、ガス化ガス中の二酸化炭素を除去して、精製ガス19を得ることができる。

[0035] 図1において、ガス化ガス12は高温350℃であるが、その温度の状態でCOシフト反応装置15によりCOシフト反応を起こさせるので、ガス温度を300℃以下（より好ましくは250℃前後）に下げて、COシフト反応を行うことができる。

その後、湿式スクラバ装置16において、ガス温度を低下させると共に、ガス中のハロゲン化物を除去し、その後ガス精製装置18でガス精製することとなるので、従来のように、一度スクラバ装置で温度を下げた後に再度高温としてCOシフト反応装置106でCOシフト反応を起こさせることがなくなり、エネルギー効率の向上したシステム構成を構築することができることとなる。

[0036] このように、本発明に係るCOシフト触媒によれば、石炭ガス化炉でガス化する際に、水蒸気量を低減させて省エネルギー化を図ったシフト反応を可能となり、熱効率が良好で高効率なガス精製プロセスを提供することができる。

[0037] [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。

(触媒の製法)

[0038] [試験例1-1]

石原産業社製の酸化チタン(TiO_2 (「MC-90」商品名)) 49.5を磁製皿に入れ、50mlの水に溶かしたジニトロジアミン白金硝酸酸性溶

液を、最終的に得られる全粉末量に対してPtが1wt%になるように添加後、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1-1を得た。

得られた触媒粉末1-1を30tonの加圧成形器で粉末を固定化させた後、粒径が2~4mmの範囲となるように破碎後篩い分けして、1mol%の硫酸水溶液100mlに浸漬し、蒸発乾固後、600℃で3時間の焼成を施して硫酸処理を施した触媒1-1（触媒成分：Pt；担体成分：TiO₂）を得た。

[0039] [試験例1-2~試験例1-4]

試験例1のPt担持量を、0.01wt%、0.1wt%及び5wt%に代えたこと以外は、試験例1と同様に操作して粉末触媒1-2~1-4を得た。

得られた触媒粉末1-2~1-4を30tonの加圧成形器で粉末を固定化させた後、粒径が2~4mmの範囲となるように破碎後篩い分けして、1mol%の硫酸水溶液100mlに浸漬し、蒸発乾固後、600℃で3時間の焼成を施して硫酸処理を施した触媒1-2~1-4（触媒成分：Pt；担体成分：TiO₂）を得た。

[0040] [試験例2~試験例10]

試験例の各組成及び原料を表1に記載する内容に代えた事以外は、試験例1と同様に操作して触媒粉末2~10を得た。

得られた触媒粉末2~10を30tonの加圧成形器で粉末を固定化させた後、粒径が2~4mmの範囲となるように破碎後篩い分けして、1mol%の硫酸水溶液100mlに浸漬し、蒸発乾固後、600℃で3時間の焼成を施して硫酸処理を施した触媒2（触媒成分：Pt；担体成分：CeO₂）、触媒3（触媒成分：Pt；担体成分：ZrO₂）、触媒4（触媒成分：Pt；担体成分：Al₂O₃）、触媒5（触媒成分：Ru；担体成分：ZrO₂/Al₂O₃）、触媒6（触媒成分：Ru；担体成分：CeO₂）、触媒7（触媒成分：

I r ; 担体成分 : Al_2O_3) 、触媒 8 (触媒成分 : P t ; 担体成分 : ZrO_2 / TiO_2) 、触媒 9 (触媒成分 : R u ; 担体成分 : ZrO_2) 、触媒 10 (触媒成分 : R u ; 担体成分 : ZrO_2) を得た。

[0041] [比較例 1]

試験例 3 の触媒粉末 3 の組成で、破碎後篩い分け後の硫酸処理を施していない触媒を比較触媒 1 とした。

[0042] [比較例 2]

林純薬製 Al_2O_3 を 83.3 g 磁製皿に入れ、100 ml の水に溶かした硝酸コバルト・6水和物とモリブデン酸アンモニウム・4水和物を、最終的に得られる全粉末量に対して CoO が 4 wt %、 MoO_3 が 13 wt % 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比較粉末触媒 2 を得た。

得られた比較触媒粉末 2 を 30 ton の加圧成形器で粉末を固定化させた後、粒径が 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。

[0043] [比較例 3]

炭酸ナトリウム 2.5 mol % を水 2 L に溶解させ、60℃に保温してこのアルカリ溶液を A とした。次に硝酸アルミニウム 0.123 mol 及び硝酸亜鉛 0.092 mol を水 400 ml に溶解させ、60℃に保温した酸性溶液を溶液 B とした。また、硝酸銅 0.22 mol を水 400 ml に溶かして 60℃に保温した酸性溶液を溶液 C とした。

まず、攪拌しながら溶液 A に溶液 B を 30 分にわたり均一に滴下し沈殿生成液 D を得た。次に、溶液 C を前記の沈殿生成液 D に 30 分にわたり均一に滴下し、アルミニウム、亜鉛及び銅を含有した沈殿生成液 F を得た。

沈殿生成液 F を、2 時間そのまま攪拌することにより熟成を行い、次に沈殿生成液 F のろ液及び Na イオン、NO イオンが検出されないように、十分に洗浄した。さらに、100℃で 24 時間乾燥し、その後、300℃で 3 時

間焼成することにより比較触媒粉末を得た。この比較触媒粉末を比較触媒粉末3とした。

次に、得られた比較触媒粉末2を30tonの加圧成形器で粉末を固定化させた後、粒径が2～4mmの範囲となるように破碎後篩い分けして比較触媒3を得た。

[0044] 試験は、内径20mmの管型反応管に触媒を15.8cc充填し、マスフローコントローラでガス組成、流量を、また電気炉で触媒層温度を制御できるようにした装置により触媒活性を評価した。

ここで、評価条件としては、 $H_2/CO/CO_2 = 30/50/20 \text{ mol\%}$ 、 $S/CO = 2.0$ 、圧力0.1MPa、温度350℃とした。ガス量は1,500 h^{-1} (23.7L/h)とした。

また、触媒活性の比較は、触媒層入口、出口のガス流量変化で、下記に示すCO転化率と定義するパラメータとした。

[0045] $CO \text{ 転化率 (\%)} = (1 - (\text{触媒層出口 } CO \text{ ガス流量 (mol/h)} / \text{触媒層入口 } CO \text{ ガス流量 (mol/h)}))$

また、塩化水素の暴露試験は、HCl濃度100ppmで150時間後のCO転化率を求めた。

[0046] この触媒の一覧を表1に示す。

また、試験の結果を表2に示す。

[0047]

[表1]

表1 触媒リスト

触媒 番号	触媒成分				担体成分 (酸化物)
	貴金属			S処理	
	成分	原料	担持量 (wt%)		
1-1	Pt	ジニトロジアミン白金硝酸酸性溶液	1	有り	TiO ₂
1-2	Pt	ジニトロジアミン白金硝酸酸性溶液	0.01	有り	TiO ₂
1-3	Pt	ジニトロジアミン白金硝酸酸性溶液	0.1	有り	TiO ₂
1-4	Pt	ジニトロジアミン白金硝酸酸性溶液	5	有り	TiO ₂
2	Pt	ジニトロジアミン白金硝酸酸性溶液	0.5	有り	CeO ₂
3	Pt	ジニトロジアミン白金硝酸酸性溶液	0.1	有り	ZrO ₂
4	Pt	ジニトロジアミン白金硝酸酸性溶液	0.05	有り	Al ₂ O ₃
5	Ru	硝酸ルテニウム	0.5	有り	ZrO ₂ /Al ₂ O ₃
6	Rh	硝酸ロジウム	0.1	有り	CeO ₂
7	Ir	塩化イリジウム	0.5	有り	Al ₂ O ₃
8	Pt	ジニトロジアミン白金硝酸酸性溶液	0.05	有り	ZrO ₂ /TiO ₂
9	Ru	硝酸ルテニウム	0.5	有り	ZrO ₂
10	Ru	硝酸ルテニウム	0.05	有り	ZrO ₂
比1	Pt	ジニトロジアミン白金硝酸酸性溶液	0.1	無し	ZrO ₂
比2	Co-Mo			無し	Al ₂ O ₃
比3	Cu-Zn			無し	Al ₂ O ₃

[0048]

[表2]

表2 物性及び活性評価結果

触媒 番号	触媒成分			担体成分 (酸化物)	比表面積 (m ² /g)	CO転化率(%) at 200℃ 初期→4h後	耐Cl性 HCl 100ppm, 150h
	貴金属		S処理				
	成分	担持量 (wt%)					
1-1	Pt	1	有り	TiO ₂	55	76→71	76→71
1-2	Pt	0.01	有り	TiO ₂	57	62→54	
1-3	Pt	0.1	有り	TiO ₂	56	71→67	
1-4	Pt	5	有り	TiO ₂	52	85→84	
2	Pt	0.5	有り	CeO ₂	76	70→60	
3	Pt	0.1	有り	ZrO ₂	49	66→64	
4	Pt	0.05	有り	Al ₂ O ₃	77	61→57	
5	Ru	0.5	有り	ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	122	72→68	
6	Rh	0.1	有り	CeO ₂	75	70→68	
7	Ir	0.5	有り	Al ₂ O ₃	80	66→60	
8	Pt	0.05	有り	ZrO ₂ /TiO ₂	109	65→62	65→64
9	Ru	0.5	有り	ZrO ₂	50	71→66	
10	Ru	0.05	有り	ZrO ₂	50	72→68	
比1	Pt	0.1	無し	ZrO ₂	45	77→25	
比2	Co-Mo		無し	Al ₂ O ₃	47	5	
比3	Cu-Zn		無し	Al ₂ O ₃	58	<1	

[0049] 表2に示すように、本試験例に係る触媒は、低温（200°C）においても活性が良好であり、しかも触媒1-1、触媒8ではHCl暴露後においてもいずれの触媒もCO転化率が良好であった。

これに対し、比較例にかかる比較触媒1は、硫酸処理を施していないので、低温（200°C）においてCO転化率が大幅に低下又は失活した。比較触媒2及び3は低温では活性が低下した。

また、本試験例に係る触媒は、比表面積も比較触媒に対して増大しており、良好であった。

これにより、本試験例に係る触媒は、低温での活性が良好であることが判明した。またハロゲン耐性のCOシフト触媒として用いて有効であることが判明した。

産業上の利用可能性

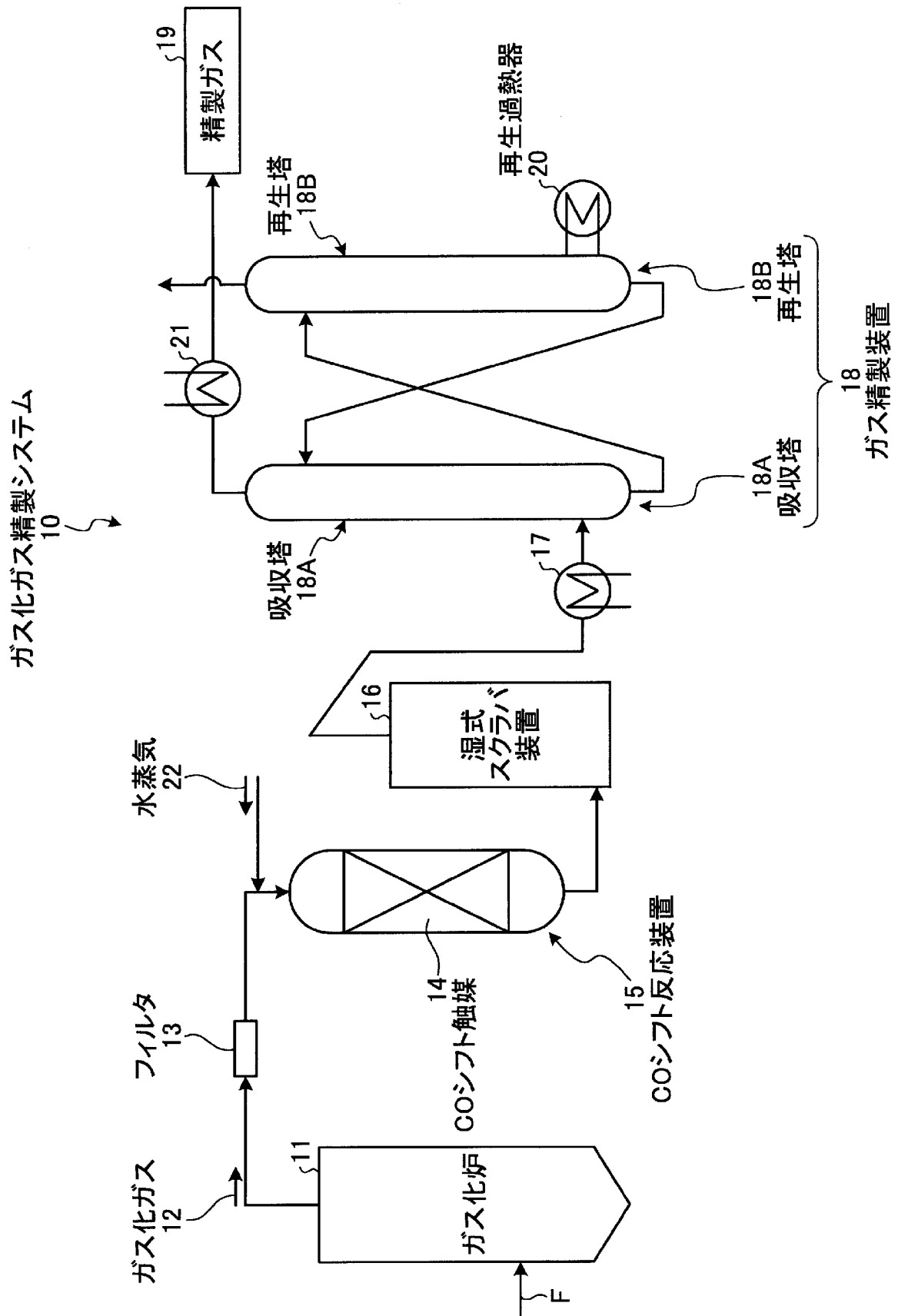
[0050] 以上のように、本発明に係るCOシフト触媒によれば、石炭ガス化炉でガス化する際に、水蒸気量を低減させて省エネルギー化を図ったシフト反応が可能となり、熱効率が良好で高効率なガス精製プロセスを提供することができる。

請求の範囲

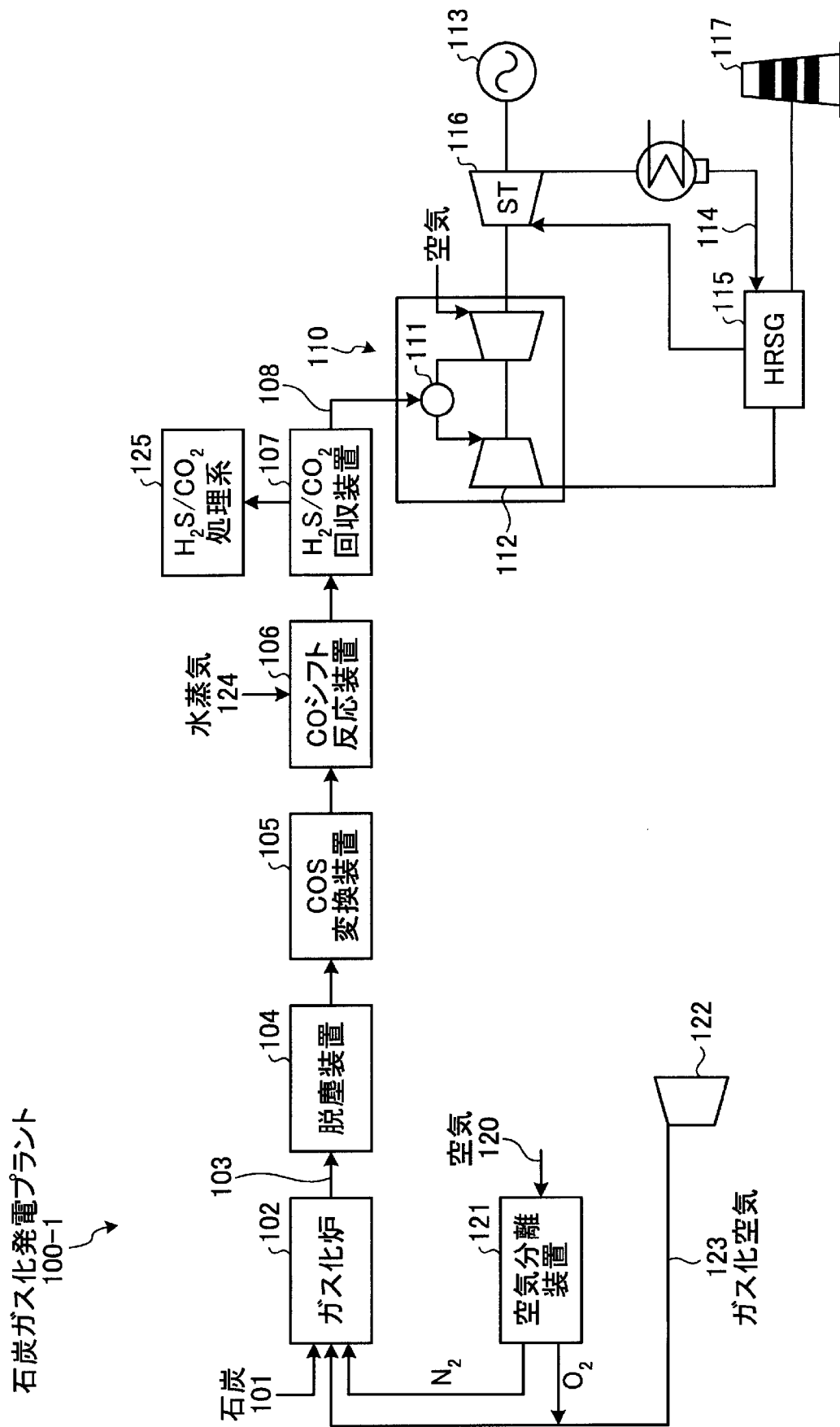
- [請求項1] ガス中の一酸化炭素（C O）を改質するC Oシフト触媒であって、
 白金（P t）、ルテニウム（R u）、イリジウム（I r）、ロジウム（R h）のいずれか一種又はこれらの混合物を活性成分とすると共に、この活性成分を担持するチタン（T i）、アルミニウム（A l）、ジルコニウム（Z r）及びセリウム（C e）のいずれか一種を担体とすることを特徴とするC Oシフト触媒。
- [請求項2] 請求項1において、
 前記担体が、少なくとも二種の元素が存在する複合酸化物を含むものであることを特徴とするC Oシフト触媒。
- [請求項3] 請求項1又は2において、
 活性成分の添加量が0. 01～5重量%であることを特徴とするC Oシフト触媒。
- [請求項4] 請求項1乃至3のいずれか一つにおいて、
 硫酸根を残留させてなることを特徴とするC Oシフト触媒。
- [請求項5] チタン（T i）、アルミニウム（A l）、ジルコニウム（Z r）及びセリウム（C e）のいずれか一種の酸化物、又はこれらの少なくとも二種の元素が存在する複合酸化物に硫酸を添加し、その後水分を蒸発させ、加熱炉で500～600℃で加熱して、担体に硫酸根を残留させ、
 次いで、該硫酸根を残留させた担体に活性成分を担持させることを特徴とするC Oシフト触媒の製造方法。
- [請求項6] 請求項5において、
 前記活性成分が白金（P t）、ルテニウム（R u）、イリジウム（I r）、ロジウム（R h）のいずれか一種又はこれらの混合物であることを特徴とするC Oシフト触媒の製造方法。
- [請求項7] 請求項1乃至4のいずれか一つのC O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C Oシフト反応装置。

- [請求項8] ガス化炉で得られたハロゲン化物を含むガス化ガス中の煤塵をフィルタで除去した後、
- 請求項 1 乃至 4 のいずれか一つのＣＯシフト触媒を用いて、ＣＯシフト反応させ、
- その後、湿式スクラバ装置によりさらにＣＯシフト反応後のガス化ガスを浄化し、
- 次いで、ガス化ガス中の二酸化炭素を除去するガス化ガスの精製方法。

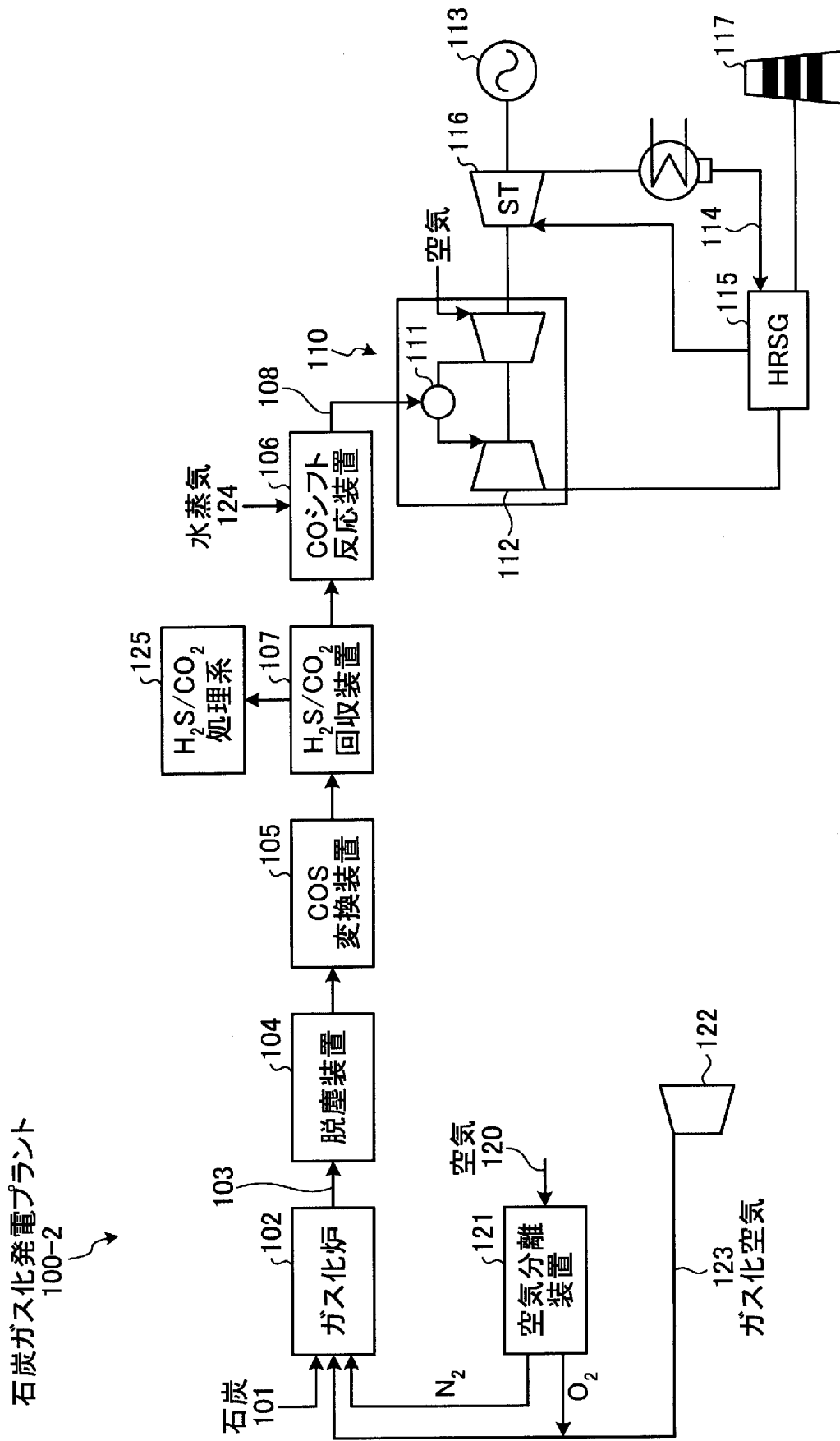
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/059068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/42(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J23/63(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J23/42, B01J23/46, B01J23/63

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-224570 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 13 August, 2002 (13.08.02), Claims; Par. Nos. [0021], [0025], [0026], [0030], [0033] to [0040], [0048] & US 6673739 B2	1-7 8
X Y	JP 2003-275588 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 30 September, 2003 (30.09.03), Claims; Par. Nos. [0034], [0036], [0039] to [0045], [0053] (Family: none)	1-3, 7 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 July, 2009 (13.07.09)

Date of mailing of the international search report
28 July, 2009 (28.07.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/059068

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-160435 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 10 June, 2004 (10.06.04), Claims; Par. Nos. [0030] to [0032] (Family: none)	1-3 4-8
Y A	JP 2004-331701 A (Clean Coal Power R & D Co., Ltd.), 25 November, 2004 (25.11.04), Claims; Par. No. [0024]; Fig. 1 (Family: none)	8 1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/059068

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

First invention: claims 1-4, 7

Second invention: claims 5, 6

Third invention: claim 8

The technical feature set forth in the invention of claim 1 cannot be a technical feature making a contribution over the prior art as disclosed in documents 1-3 cited in this international report, and thus the technical feature cannot be considered as a "special technical feature" within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Consequently, there is no technical relationship among the invention of claims 1-4 and 7 (first invention), (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/059068

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

the invention of claims 5 and 6 (second invention) and the invention of claim 8 (third invention) involving one or more of the same or corresponding special technical features, and thus the inventions of claims 1-8 are not considered so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J23/42(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J23/63(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J23/42, B01J23/46, B01J23/63

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2002-224570 A (株式会社豊田中央研究所) 2002.08.13 特許請求の範囲、【0021】、【0025】、【0026】、【0030】、【0033】～【0040】、 【0048】 & US 6673739 B2	1-7 8
X Y	JP 2003-275588 A (株式会社豊田中央研究所) 2003.09.30 特許請求の範囲、【0034】、【0036】、【0039】～【0045】、【0053】 (ファミリーなし)	1-3, 7 8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 0 7 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 7 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

壺内 信吾

4 G

3 7 7 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2004-160435 A (日産自動車株式会社) 2004.06.10	1-3
A	特許請求の範囲、【0030】～【0032】 (ファミリーなし)	4-8
Y	JP 2004-331701 A (株式会社クリーンコールパワー研究所) 2004.11.25	8
A	特許請求の範囲、【0024】、【図 1】 (ファミリーなし)	1-7

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとその国際調査機関は認めた。

第1発明：請求項 1-4, 7

第2発明：請求項 5, 6

第3発明：請求項 8

請求項1に係る発明に記載された技術的特徴は、国際調査報告で引用した文献1-3に開示されているように、先行技術に対して貢献する技術的特徴といえず、PCT規則13.2の第2文の意味において「特別な技術的特徴」と認めることができない。

よって、請求項1-4, 7に係る発明（第1発明）と、請求項5, 6に係る発明（第2発明）、請求項8に係る発明（第3発明）は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、請求項1-8に係る発明は単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。