

(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

(43) 国際公開日  
2015年4月30日(30.04.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/060251 A1

- (51) 国際特許分類:  
B01J 38/60 (2006.01) B01J 23/92 (2006.01)  
B01J 23/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/077838
- (22) 国際出願日: 2014年10月20日(20.10.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-220607 2013年10月23日(23.10.2013) JP
- (71) 出願人: 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番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 米村 将直 (YONEMURA, Masanao); 〒1088215 東京都港区港南二丁目1番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 澤田 明宏 (SAWATA, Akihiro); 〒1088215 東京都港区港南二丁目1番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 田中 幸男 (TANAKA, Yukio); 〒1088215 東京都港区港南二丁目1番5号 三菱重工業株式

会社内 Tokyo (JP). 吉岡 紘志 (YOSHIOKA, Hiroshi); 〒1088215 東京都港区港南二丁目1番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 安武 聡信 (YASUTAKE, Toshinobu); 〒1088215 東京都港区港南二丁目1番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR REGENERATING COS CONVERSION CATALYST

(54) 発明の名称: C O S 転換触媒の触媒再生方法

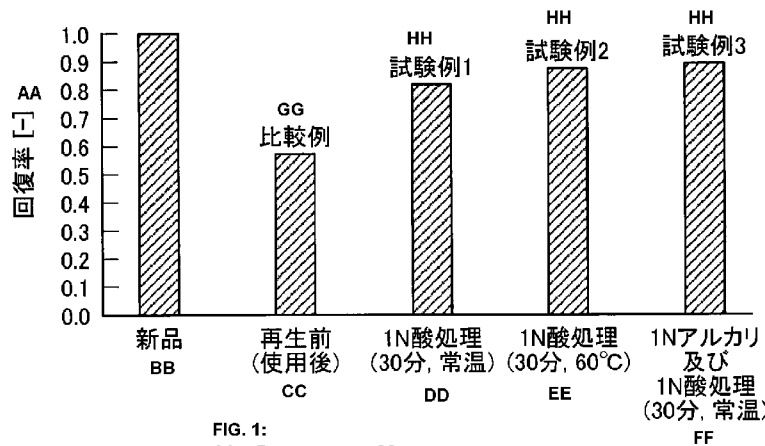


FIG. 1:  
 AA Recovery rate [%]  
 BB Fresh  
 CC Before regeneration (after use)  
 DD Treatment with 1N acid (30min, ordinary temperature)  
 EE Treatment with 1N acid (30min, 60°C)  
 FF Treatment with 1N alkali and 1N acid (30min, ordinary temperature)  
 GG Comparative example  
 HH Test example

(57) Abstract: A method for regenerating a carbonyl sulfide (COS) conversion catalyst for hydrolyzing COS which is contained in a gas obtained by gasifying a carbon material, comprising: immersing a spent COS conversion catalyst in an acid solution for a prescribed time; thereby removing poisoning substances adhering to the surface of the COS conversion catalyst; and thus regenerating the COS conversion catalyst.

(57) 要約: 本発明にかかるC O S 転換触媒の再生方法は、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、酸溶液中に所定時間浸漬処理することにより、C O S 転換触媒の表面に付着した被毒物質を除去し、C O S 転換触媒を再生することができる。



WO 2015/060251 A1



(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：C O S 転換触媒の触媒再生方法

### 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。

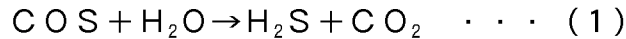
### 背景技術

[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。

[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 ( $H_2S$ ) 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

( $\text{H}_2\text{S}$ ) は除去できるが、硫化カルボニル ( $\text{COS}$ ) は除去できない。そこで、 $\text{COS}$  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 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) の形に変換する反応を促進している。



[0005] ここに、 $\text{COS}$  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ⅠⅤ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: IGCC) において、ガス化ガス中の  $\text{COS}$  に対して  $\text{COS}$  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、 $\text{COS}$  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] 従来技術の  $\text{COS}$  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  $\text{COS}$  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CO<sub>2</sub>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(CO<sub>2</sub>S)を加水分解するCO<sub>2</sub>転換触媒の再生方法であって、使用済のCO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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(CO<sub>2</sub>S)を加水分解するCO<sub>2</sub>転換触媒の再生方法であって、使用済のCO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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(CO<sub>2</sub>S)を加水分解するCO<sub>2</sub>転換触媒の再生方法であって、使用済のCO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>S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、CO<sub>2</sub>S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。

### 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、CO<sub>2</sub>S転換触媒の温度変化と、CO<sub>2</sub>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

[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ものも含むものである。

#### 実施例 1

[0023] 実施例1に係るCO<sub>2</sub>S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CO<sub>2</sub>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(CO<sub>2</sub>S)を加水分解するCO<sub>2</sub>S転換触媒の再生方法であって、使用済のCO<sub>2</sub>S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CO<sub>2</sub>S転換装置に充填したCO<sub>2</sub>S転換触媒を取り出す。

(2) この取り出したCO<sub>2</sub>S転換触媒に付着しているダスト分をエアーブ

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COS転換触媒を浸漬する。ここで、酸溶液の量は、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、酸溶液/COS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(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、塩酸(HCl)、硝酸(HNO<sub>3</sub>)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。

(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。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。

[0025] このように酸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。

[0026] ここで、工程(2)のエアブローによるダスト除去は、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COS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C

OS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。

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<sub>4</sub>OH)、炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)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。

(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

[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ー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ーブロー処理した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(NH<sub>4</sub>OH)、炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)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、別の浸漬容器内に酸溶液を所定量投入し、この酸溶液にアルカリ処理したCOS転換触媒を浸漬する。ここで、酸溶液の量は、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、酸溶液/C

O S 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 ( $H_2SO_4$ )、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  $60 \sim 80^\circ C$ ) 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 CO S 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 CO S 転換触媒が十分かくれる程度とする。より好ましくは、水 / CO S 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、CO S 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、CO S 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 CO S 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 CO 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 (CO S) を加水分解する 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、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 CO S 転換装置に充填した触媒を取り出す。

(2) この取り出したCO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>転換触媒を浸漬する。ここで、酸溶液の量は、少なくともCO<sub>2</sub>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／CO<sub>2</sub>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(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、塩酸(HCl)、硝酸(HNO<sub>3</sub>)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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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／CO<sub>2</sub>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(NH<sub>4</sub>OH)、炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>転換触媒が十分かくれる程度とする。より好ましくは、水／CO<sub>2</sub>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、CO<sub>2</sub>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] 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、CO<sub>2</sub>S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CO<sub>2</sub>S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。

試験例2は、1Nの硫酸で使用済のCO<sub>2</sub>S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CO<sub>2</sub>S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CO<sub>2</sub>S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CO<sub>2</sub>S転換触媒は、Ba/TiO<sub>2</sub>系のハニカム型の触媒で、再生品のCO<sub>2</sub>S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CO<sub>2</sub>S転換触媒の反応速度定数であり、K<sub>0</sub>は、新品CO<sub>2</sub>S転換触媒の反応速度定数である。

[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。

[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CO<sub>2</sub>S転換触媒の再生方法を確立することができた。

[0043] 図2は、CO<sub>2</sub>S転換触媒の温度変化と、CO<sub>2</sub>S転換率との関係を示す図である。

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

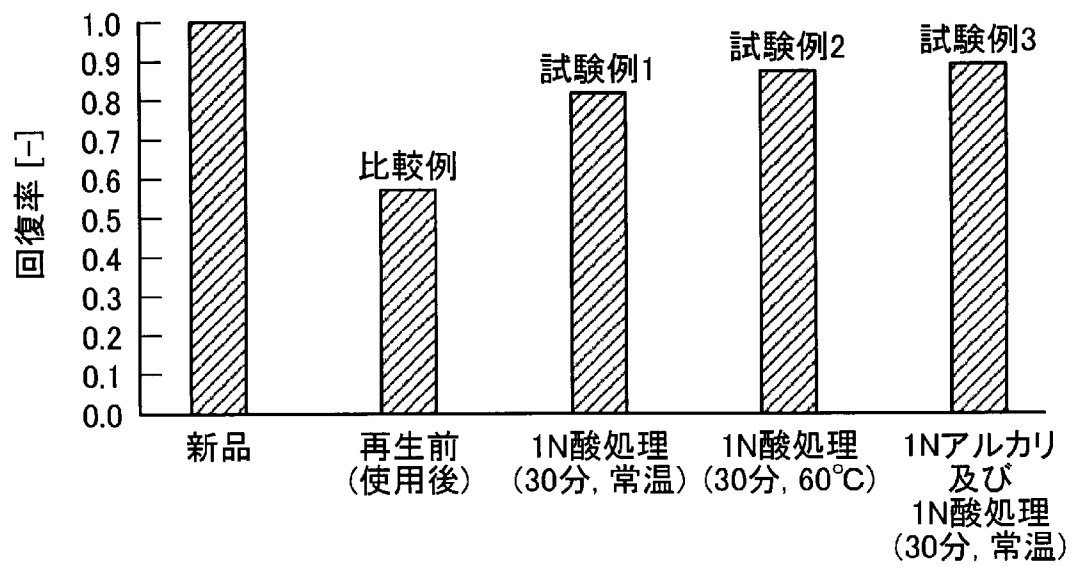
図2に示すように、試験例1（酸処理品）は、再生前の触媒より、常にCO<sub>2</sub>S転換率が高いものであったことが確認された。

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CO<sub>2</sub>S転換率が高いことが確認された。

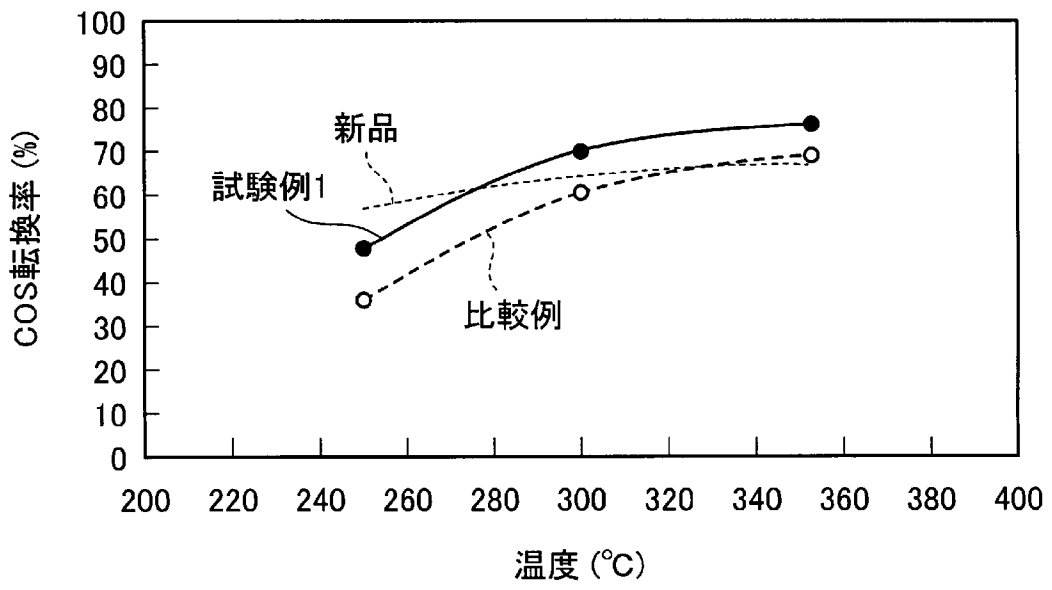
## 請求の範囲

- [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（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、酸溶液中に所定時間浸漬処理することを特徴とするCOS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（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ことを特徴とするCOS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（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、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COS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COS転換触媒の触媒再生方法。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/077838

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>  <i>B01J38/60(2006.01)i, B01J23/02(2006.01)i, B01J23/92(2006.01)i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b></p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  <i>B01J38/60, B01J23/02, B01J23/92</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014</i>  <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014</i></p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  <i>CAplus (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII), CNKI</i></p>														
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">A</td> <td>CN 101961654 A (Kunming University of Science and Technology), 02 February 2011 (02.02.2011), claims; examples (Family: none)</td> <td align="center">1-4</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>CN 102921477 A (Kunming University of Science and Technology), 13 February 2013 (13.02.2013), claims; examples (Family: none)</td> <td align="center">1-4</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>CN 101670302 A (Kunming University of Science and Technology), 17 March 2010 (17.03.2010), claims; examples (Family: none)</td> <td align="center">1-4</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	CN 101961654 A (Kunming University of Science and Technology), 02 February 2011 (02.02.2011), claims; examples (Family: none)	1-4	A	CN 102921477 A (Kunming University of Science and Technology), 13 February 2013 (13.02.2013), claims; examples (Family: none)	1-4	A	CN 101670302 A (Kunming University of Science and Technology), 17 March 2010 (17.03.2010), claims; examples (Family: none)	1-4
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	CN 101961654 A (Kunming University of Science and Technology), 02 February 2011 (02.02.2011), claims; examples (Family: none)	1-4												
A	CN 102921477 A (Kunming University of Science and Technology), 13 February 2013 (13.02.2013), claims; examples (Family: none)	1-4												
A	CN 101670302 A (Kunming University of Science and Technology), 17 March 2010 (17.03.2010), claims; examples (Family: none)	1-4												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<table style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>										
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>													
<p>Date of the actual completion of the international search 10 December, 2014 (10.12.14)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 22 December, 2014 (22.12.14)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/077838

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	H. WANG et al., Reactivation of CoNiAl Calcined Hydrotalcite-like Compounds for Hydrolysis of Carbonyl Sulfide, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52, 9331-9336., ABSTRACT, 2.2. Catalyst Reactivation	1-4
A	JP 2006-143959 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 08 June 2006 (08.06.2006), claims (Family: none)	1-4
A	JP 6-218230 A (Kronos Titan-GmbH), 09 August 1994 (09.08.1994), claims; example 3 & US 5942201 A                      & EP 559010 A2 & DE 4206913 A                      & AU 3298093 A & ES 2086144 T                      & ZA 9301557 A & CA 2090784 A                      & FI 930966 A	1-4
A	JP 2001-162174 A (Kawasaki Steel Corp.), 19 June 2001 (19.06.2001), claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 61-212524 A (Exxon Chemical Patents Inc.), 20 September 1986 (20.09.1986), page 4, upper left column, lines 7 to 17; examples & EP 195534 A1                      & DE 3663656 D	1-4
A	JP 2009-233634 A (Ube Industries, Ltd.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims; examples (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. B01J38/60(2006.01)i, B01J23/02(2006.01)i, B01J23/92(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（IPC））  
 Int.Cl. B01J38/60, B01J23/02, B01J23/92

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 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2014年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2014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）  
 CAplus(STN), JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII), CNKI

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
A	CN 101961654 A（昆明理工大学）2011.02.02, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-4
A	CN 102921477 A（昆明理工大学）2013.02.13, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-4
A	CN 101670302 A（昆明理工大学）2010.03.17, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-4

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 10.12.2014	国際調査報告の発送日 22.12.2014
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 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） 山口 俊樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G	5077
--	---	----	------

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
A	H. WANG et al., Reactivation of CoNiAl Calcined Hydrotalcite-like Compounds for Hydrolysis of Carbonyl Sulfide, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52, 9331-9336., ABSTRACT, 2.2. Catalyst Reactivation	1-4
A	JP 2006-143959 A (松下電工株式会社) 2006.06.08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 6-218230 A (クロノス チタン-ゲゼルシャフト ミット ベシユレンクテル ハフツング) 1994.08.09, 特許請求の範囲、例3 & US 5942201 A & EP 559010 A2 & DE 4206913 A & AU 3298093 A & ES 2086144 T & ZA 9301557 A & CA 2090784 A & FI 930966 A	1-4
A	JP 2001-162174 A (川崎製鉄株式会社) 2001.06.19, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 61-212524 A (エクソン ケミカル パテント インコーポレーテッド) 1986.09.20, 4ページ左上欄7~17行、実施例 & EP 195534 A1 & DE 3663656 D	1-4
A	JP 2009-233634 A (宇部興産株式会社) 2009.10.15, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4