(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
2013 年 6 月 27 日 (27.06.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/094512 A1

(51) 国際特許分類：
C10K 3/04 (2006.01) C01B 3/12 (2006.01)
B01J 23/88 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2012/082329

(22) 国際出願日： 2012 年 12 月 13 日 (13.12.2012)

(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 2011-281522 2011 年 12 月 22 日 (22.12.2011) 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16番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：東野 耕次 (HIGASHINO, Koji); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16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16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 藤井 秀治 (FUJII, Shuji); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 米村 将直 (YONEMURA, Masanao); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 洲崎 誠 (SUSAKI, Makoto); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 吉田 香織 (YOSHIDA, Kaori); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 清木 義夫 (SEIKI, Yoshio); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Jokyo (JP). 行本 敦弘 (YUKUMOTO, Atsuhiro); 〒108215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).

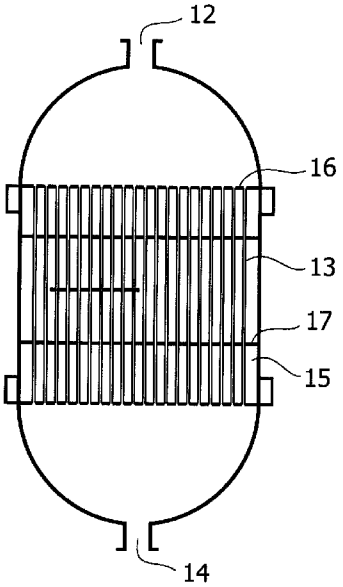
(74) 代理人：奥山 尚一, 外 (OKUYAMA, Shoichi et al); 〒1000014 東京都千代田区永田町2丁目13番5号赤坂エイトワンビル7階 Tokyo (JP).

(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, IS, 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, PA, PE, PG, PH,

[続葉有]

(54) Title: CO SHIFT REACTION APPARATUS AND CO SHIFT REACTION METHOD

(54) 発明の名称：CO シフト反応装置および CO シフト反応方法



(57) Abstract: Provided are: a CO shift reaction apparatus which suppresses decrease of the catalytic activity of a CO shift catalyst that contains molybdenum and prolongs the service life of the catalyst; and a CO shift reaction method which uses the CO shift reaction apparatus. A CO shift reaction apparatus for reforming carbon monoxide in a gas, which is characterized by being provided with at least: a reactor which is provided with at least a CO shift catalyst that contains molybdenum, a gas feed port for introducing the gas, a CO shift catalyst layer which is filled with the CO shift catalyst and through which the introduced gas passes, and a gas discharge port for discharging the gas that has passed through the CO shift catalyst layer; and a cooling means which cools the CO shift catalyst layer.

(57) 要約：

[続葉有]

WO 2013/094512 A1 2013/09

PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

(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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

モリブデンを含有するＣＯシフト触媒の触媒活性の低下を抑制し、触媒を長寿命化するＣＯシフト反応装置およびこれを用いたＣＯシフト反応方法を提供する。ガス中の一酸化炭素を改質するＣＯシフト反応装置であって、モリブデンを含有するＣＯシフト触媒と、ガスを導入するガス導入口と、前記ＣＯシフト触媒が充填され、前記導入されたガスが通過するＣＯシフト触媒層と、前記ＣＯシフト触媒層を通過したガスを排出するガス排出口と、を少なくとも備える反応器と、前記ＣＯシフト触媒層を冷却する冷却手段とを少なくとも備えることを特徴とするＣＯシフト反応装置。

明　細　書

発明の名称　：ＣＯシフト反応装置およびＣＯシフト反応方法

技術分野

[0001] 本発明は、ＣＯシフト反応装置およびこれを用いたＣＯシフト反応方法に関する。

背景技術

[0002] 近年のエネルギー問題の切り札の１つとして、石炭の有効利用が着目されている。石炭を付加価値の高いエネルギー媒体へと変換するためには、石炭をガス化する技術やガス化したものを精製する技術など、高度な技術が用いられる。

[0003] 石炭をガス化したガスを精製するプロセスは、ＣＯ（一酸化炭素）を水と反応させて、H_2（水素分子）と$C0_2$（二酸化炭素）に変換するＣＯシフトプロセスを有している（式１）。

また、石炭ガス化ガスの精製プロセスには、一例として図１のように、脱塵後の原料ガスをＣＯシフト反応器に供給するプロセス構成が考えられ、また、図２のように、ＣＯシフト反応器前流に硫黄分（H_2S等）を除去する回収装置を有するプロセス構成が考えられる。

[0004] [数1]

$$C\bigcirc + H_2\bigcirc \rightarrow C\bigcirc_2 + H_2 \qquad (1)$$

[0005] また、石炭をガス化及び精製して得られた精製ガスは，メタノール，アンモニア等の化成品合成へ適用、あるいは直接発電に用いるシステムも提案されており、この発電システムとしては、石炭ガス化複合発電（Ｉｎｔｅｇｒａｔｅｄ ｃｏａｌ．Ｇａｓｉｆｉｃａｔｉｏｎ Ｃｏｍｂｉｎｅｄ Ｃｙｃｌｅ：ＩＧＣＣ）システムが挙げられる（例えば、特許文献１）。具体的には、石炭を高温高圧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の複合により発電するシステムである。

[0006] 石炭ガス化ガス精製プロセスにおけるＣＯシフト反応を促進する触媒として一般的なものは、モリプデン及びコバルトを活性成分とし、当該活性成分を担持する酸化アルミナを担体とするＣＯシフト触媒（以下、「Ｃｏ＿Ｍｏ／ＡＩ$_2$０$_3$触媒」とする場合がある。）が挙げられる。このＣｏ＿Ｍｏ／ＡＩ$_2$０$_3$触媒は、高温（３５０℃～５００℃程度）において高い活性を有するが、反応温度を高温にすることで炭素質の析出（コーキング）による触媒性能が低下、また、化学平衡上ＣＯ転化率が低くなつてしまうというシステム上の不利も起こる。これらを解消するため、水蒸気をＣＯシフト反応の量論比以上の過剰な水蒸気量、例えばＨ$_2$０／Ｃ０比が２倍以上となる水蒸気量を添加するといつた手法がとられているが、ランニングコストが高いため，添加水蒸気量の低減手法の開発が進められている。

過剰な添加水蒸気量の低減を目的として、低温（２００～３５０℃程度）でも高い活性を有する、モリプデン及びニッケルを活性成分とし、当該活性成分を担持する酸化チタンを担体とするＣＯシフト触媒（以下、「Ｎｉ－Ｍｏ／ＴｉＯ$_2$触媒」とする場合がある。）が提案されている（特許文献２）。しかし、ＣＯシフト反応は発熱反応であるため、一般的な断熱反応器を使用すれば、反応器出口付近では高温となり（４５０～５５０℃程度）、コーキングによる触媒耐久性低下や、化学平衡上の不利が解消されない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献１：特開２００４＿３３１７０１号

特許文献２：特願２０１０＿０３９４１２号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] このような優れた触媒性能をより長く保持することが出来れば、Ｃ０シフ

ト反応に適した条件を長期的に維持することが可能となる結果、ガス精製プロセスがより効率化する。そのため、低水蒸気量での運転時のコーキングを抑制し、触媒の長寿命化することは、ＣＯシフト反応に関する技術分野において、新たな課題といえる。

課題を解決するための手段

[0009] 上記触媒の長寿命化に着目し、本発明者は、ＣＯシフト反応の反応機構と反応装置の構成および反応方法について見直しを行った。

そうしたところ、Ｎｉ＿Ｍｏ/ Ｔｉ０$_2$触媒をはじめとしたＭｏを含有する石炭ガス化ガス用のＣＯシフト触媒を用いた場合に、反応装置の温度が触媒活性に影響するという知見を得た。ＣＯシフト反応は発熱反応であることから、ＣＯシフト反応が反応装置の温度変化に影響すると考え、かかる知見を基に、ＣＯシフト反応に応じて変化する反応装置の温度挙動に着目し、検討を行った。その結果、ＣＯシフト反応によって石炭をガス化したガスが加熱され、これにより高温となったガスが反応装置の触媒を加熱して触媒の温度を上昇させるという加熱の連鎖により、触媒の温度が所定温度を超えてしまうことでコーキング量が増加し、触媒の寿命に影響することがわかった。

この結果を踏まえ、種々の検討を行ったところ、ＣＯシフト反応により上昇するガス温度を制御することにより、触媒温度を所定温度以下とすれば、Ｎｉ-Ｍｏ/ Ｔｉ０$_2$触媒をはじめとしたＭｏを含有する石炭ガス化ガス用のＣＯシフト触媒が長寿命化することを見出し、本発明を完成するに至った。

[001 0] すなわち、本発明に係る第一の形態は、ガス中の一酸化炭素を改質するＣ０シフト反応装置であって、モリブデンを含有するＣＯシフト触媒と、ガスを導入するガス導入口と、前記ＣＯシフト触媒が充填され、前記導入されたガスが通過するＣ０シフト触媒層と、前記Ｃ０シフト触媒層を通過したガスを排出するガス排出口と、を少なくとも備える反応器と、前記ＣＯシフト触媒層を冷却する冷却手段とを少なくとも備えることを特徴とするＣ０シフト反応装置である。

[001 1] 本発明に係る第二の形態は、上記第一の形態のＣＯシフト反応装置を用い

たＣＯシフト反応方法であって、前記冷却手段により、前記ＣＯシフト触媒の温度を３５０℃以下に保持することを特徴とするＣＯシフト反応方法である。

[001 2] 本発明に係る第三の形態は、ガス中の一酸化炭素を改質するＣＯシフト反応装置であって、モリブデンを含有するＣＯシフト触媒と、ガスを導入するガス導入口と、前記ＣＯシフト触媒が充填され、前記導入されたガスが通過するＣＯシフト触媒層と、前記ＣＯシフト触媒層を通過したガスを排出するガス排出口と、を少なくとも備える複数の断熱反応器と、前記ガス排出口から排出されたガスを冷却する少なくとも１つの熱交換手段と、前記ＣＯシフト触媒層に水蒸気を供給する少なくとも１つの水蒸気供給手段と、前記複数の断熱反応器を直列に連結する少なくとも１つのガス管とを少なくとも備えることを特徴とするＣＯシフト反応装置である。

[001 3] 本発明に係る第四の形態は、上記第三の形態のＣＯシフト反応装置を用いたＣＯシフト反応方法であって、少なくとも、前記水蒸気供給手段を用いて、前記Ｃ０シフト触媒層への水蒸気の供給量を調整することによりＣ０シフト反応を制御し、かつ、前記熱交換手段を用いて、前記ガス排出口から排出されたガスが３５０℃以下となるように当該ガスを冷却することにより、前記Ｃ０シフト触媒の温度を３５０℃以下に保持することを特徴とするＣ０シフト反応方法である。

発明の効果

[0014] 本発明のＣＯシフト反応装置およびこれを用いたＣＯシフト反応方法によれば、Ｎｉ－Ｍｏ／Ｔｉ０$_2$系触媒上でのコーキングを抑制し、当該触媒を長寿命化することが可能となる。

図面の簡単な説明

[001 5] [図1]ガス精製プロセスの全体の概略図。

[図2]図１とは異なる態様のガス精製プロセスの全体の概略図。

[図3]本発明のＣＯシフト反応装置の一態様を示す断面図。

[図4]図３とは異なる態様の断熱反応器を用いたＣＯシフト反応装置を示す模

式図。

[図5]本発明とは異なる態様の断熱反応器を用いたＣＯシフト反応装置を示す模式図。

[図6]実施例１のＣＯシフト触媒の温度測定結果を示す図。

[図7]実施例２のＣＯシフト触媒の温度測定結果を示す図。

[図8]比較例１のＣＯシフト触媒の温度測定結果を示す図。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明のＣＯシフト反応装置およびこれを用いたＣＯシフト反応方法について、詳細に説明する。

まず、本発明のＣＯシフト反応装置は、上記式（1）に示すように、ガス中の一酸化炭素を改質する装置である。対象となるガスは、一酸化炭素を含み、これを改質する目的のものであればよく、石炭に酸素や水蒸気等を加えて得られるＣＯとH_2を主成分とする可燃性ガス等が挙げられる。

そして、ＣＯシフト反応装置は、反応器と、冷却手段とを少なくとも備える構成となっている。反応器は、ガス導入口と、ＣＯシフト触媒が充填されたＣＯシフト触媒層と、ガス排出口とを少なくとも備え、上記ガスは、ガス導入口から反応器内へ導入され、ＣＯシフト触媒層を通過することによりＣＯシフト反応が進み、その後ガス排出口から反応器の外へ排出される。

[0017] ＣＯシフト触媒層に充填するＣＯシフト触媒は、Ｍｏを含有する石炭ガス化ガス精製用のＣＯシフト触媒である。当該ＣＯシフト触媒は、ニッケルを含有することがより好ましく、酸化チタンを担体とすることがさらに好ましい。このような好ましい触媒としては、低温活性を有するＮｉ-Ｍｏ/Ｔｉ0_2触媒が挙げられる。

[0018] ここで、主成分であるＭｏは、H_2S存在下においてＣＯシフト反応を促進させることができる。Ｎｉ_Ｍｏ/Ｔｉ0_2触媒の触媒硫化時における化学平衡式について、酸化モリブデンが硫化水素と反応して硫化モリブデンとなる反応を示す式（2）により説明する。

[0019]

[数2]

$$MoOx + xH_2S \Leftrightarrow MoSx + xH_2O \quad (x = 0 \sim 3) \qquad (2)$$

[0020] 触媒活性時のＣＯシフト触媒は、酸化モリブデンと硫化モリブデンの混合状態となっている。触媒活性と硫化モリブデンの割合とは相関関係を有し、硫化モリブデンの割合が小さければ、触媒活性も低くなる。ルシャトリエの法則から、反応器内のH_2S分圧が小さければ、平衡組成は上記式 (2) において左側に傾くので、硫化モリブデンの割合が減少し、触媒活性も低くなる傾向となる。副成分であるＣｏ及びＮｉ等の元素が、H_2Sが低濃度の条件下において硫化モリブデンを安定させることができるため、H_2S分圧が小さい場合であっても、平衡組成は上記式 (2) において左側に傾くことが抑制される結果、触媒活性も維持することができる。

[0021] ＣＯシフト反応装置が備える冷却手段は、触媒温度が高温とならないようＣＯシフト触媒層を冷却することが可能な手段であればよく、ＣＯシフト触媒層周辺を水冷する手段や、他の冷却媒体を用いて冷却する手段が挙げられる。

[0022] その他、ＣＯシフト反応装置として、水蒸気供給手段、冷却ガスを供給する手段，計器類 (温度センサ、濃度センサ、圧力センサ）や、バックアップ用ＣＯシフト反応器、異常発生時の窒素供給といった装置や手段を備えることもできる。例えば、水蒸気供給手段は、ＣＯシフト反応に必要な水を、反応に適した水蒸気の状態でＣＯシフト触媒層に供給することが可能な手段であればよく、水蒸気供給装置等が手段として挙げられる。

[0023] 上記ＣＯシフト反応装置を用いたＣＯシフト反応方法としては、冷却手段を制御することによって、ＣＯシフト触媒の温度を３５０℃以下に保持することが好ましい。Ｍｏを含有する石炭ガス化ガス精製用のＣｏシフト触媒を長期間使用することが出来るからである。

[0024] 次に、上記とは異なる態様の本発明のＣＯシフト反応装置およびこれを用

いたＣＯシフト反応方法について、詳細に説明する。

ＣＯシフト反応装置は、複数の断熱反応器と、少なくとも１つの熱交換手段と、少なくとも１つの水蒸気供給手段と、少なくとも１つのガス管とを少なくとも備える構成となっている。

断熱反応器は、反応器内へガスを導入するガス導入口と、ＣＯシフト触媒が充填され、導入されたガスが通過するＣＯシフト触媒層と、ＣＯシフト触媒層を通過したガスを反応器外へ排出するガス排出口とを少なくとも備える。１つの断熱反応器でＣＯシフト反応を完了させてしまうと、発熱反応によりＣＯシフト触媒が高温となりすぎてしまう。そこで、ＣＯシフト反応を複数の断熱反応器で分散して行う構成を採用することにより、各断熱反応器のＣＯシフト触媒が高温となりすぎてしまうことを防止している。

熱交換手段は、ＣＯシフト反応により高温となったガスを冷却するものであればよく、熱交換器等が挙げられる。熱交換手段にて冷却されたガスは、断熱反応器を直列に連結するガス管を通って上記とは異なる断熱反応器へガス導入口より導入され、ＣＯシフト触媒層を通過することにより、次のＣＯシフト反応が促進されることとなる。

改質対象であるガス、ＣＯシフト触媒、水蒸気供給手段については、上記したとおりである。

[0025] その他、ＣＯシフト反応装置として、計器類（温度センサ、濃度センサ、圧力センサ）や、バックアップ用ＣＯシフト反応器、異常発生時の窒素供給といった装置や手段を備えることもできる。

[0026] 上記ＣＯシフト反応装置を用いたＣＯシフト反応方法としては、水蒸気供給手段を用いて、ＣＯシフト触媒層への水蒸気の供給量を調整することにより、発熱反応であるＣＯシフト反応を制御すると共に、熱交換手段を用いて、ガス排出口から排出されたガスが３５０℃以下となるようにガスを冷却することで、ＣＯシフト触媒の温度を３５０℃以下に保持することが好ましい。Ｍｏを含有する石炭ガス化ガス精製用のＣＯシフト触媒を長期間使用することが出来るからである。

[0027] 以下、ＣＯシフトプロセスの全体と、本発明のＣＯシフト反応装置およびＣＯシフト反応方法について、その実施の形態を、図面を参照して説明する。この場合において、本発明は図面の実施形態に限定されるものではない。

[0028] 図１は、ガス精製プロセス１－１の全体の概略図である。このプロセスでは、まず石炭２を酸素３の存在下にてガス化炉４でガス化する。得られたガスを脱塵装置５で除塵した後、Ｃ０シフト反応装置６でＣ０シフト反応を行い、その後ガス中のH_2Sと$C0_2$をH_2S及び$C0_2$回収装置７で回収する。そして、メタノールやアンモニア等の化成品合成８、もしくはガスタービンあるいは蒸気タービンに導入して発電９を行う。

[0029] 図２は、図１とは異なる態様のガス精製プロセスの全体の概略図である。このプロセスでは、ガスを除塵する工程までは、図１のプロセスと同じ工程を経るが、その後ＣＯＳをＣＯＳ変換装置１０でH_2Sに変換してH_2Sと$C0_2$をH_2S及びCO_2回収装置７で回収してから、ＣＯシフト反応装置６でＣ０シフト反応を行う。その後、図１と同様に化成品合成８、もしくは発電９を行う。

[0030] 図３は、図１、２に示すＣＯシフトプロセスのうち、本発明のＣＯシフト反応装置６の一態様を示す断面図である。ＣＯシフト反応装置は、ガス導入口１２、ＣＯシフト触媒層１３、ガス排出口１４、水１５を基本構成とし、ＣＯシフト触媒層１３を補強する管板１６とバッフル１７を備えている。

対象となるガスは、ガス導入口１２から反応装置内へ導入され、管型反応管内にＣＯシフト触媒が充填されたＣＯシフト触媒層１３にてＣＯシフト反応が促進され、その後ガス排出口１４から反応装置外へ排出される。ＣＯシフト触媒層１３の周囲は、水１５が循環することでＣＯシフト触媒層１３を冷却する仕組みとなっている。ＣＯシフト反応に必要な水蒸気は、ガスと共にガス導入口１２から反応装置内へ導入される。ＣＯシフト反応に応じて水１５の循環量を制御することにより、ＣＯシフト触媒の温度を調整することが可能である。

[0031] 図４は、図３とは異なる態様の断熱反応器を用いたＣＯシフト反応装置を

示す模式図である。複数の断熱反応器１８がガス管１９によって直列に連結されており、ガス管の途中には熱交換手段２０が備えられている。

断熱反応器から排出された高温のガスは、ガス管を通って次の断熱反応器へ導入される際に熱交換手段によって冷却されて、次の断熱反応器へ導入される。熱交換手段２０と断熱反応器１８との間のガス管で、水蒸気供給手段から水蒸気２１が供給され、断熱反応器１８へ導入される仕組みとなっている。

[0032] 図５は、本発明とは異なる態様の、断熱反応器を用いたＣＯシフト反応装置を示す模式図である。図４とは異なり、１つの断熱反応器１８でＣＯシフト反応を完了させる構成となっているため、発熱反応によりＣＯシフト触媒が高温となりすぎてしまい、Ｃ０シフト触媒の寿命に影響してしまう。

実施例

[0033] 以下、実施例及び比較例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0034] [ＣＯシフト触媒の製造]

酸化チタン（TiO_2）（石原産業製「ＭＣ＿９０」）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Ｎｉ０が５質量％、M_0O_3が１５質量％担持されるように添加後、磁製皿上で蒸発乾固含浸した。得られた粉末を乾燥器で完全に乾燥させた後、５００℃で３時間焼成（昇温速度１００℃/ｈ）を施すことにより粉末触媒を得た。

得られた粉末を３０ｔｏｎの加圧成形器で粉末を固定化させた後、粒子径が２～４ｍｍの範囲となるように破砕後、ふるい分けして、Ｎｉ＿Ｍｏ/ TiO_2触媒を得た。

[0035] [実施例１]

評価は、図３に示すＣＯシフト反応装置を用いて行った。管型反応管にＣ０シフト触媒を充填し、ＣＯシフト反応を行う際は、管型反応管の周囲を水１５を循環させて水冷した。対象となるガスは、水蒸気と共にガス導入口か

ら反応器内へ導入し、ガス導入口とガス排出口から排出されるＣＯガスの流量変化から、下記式 (3) に示す式によりＣＯ転化率を算出した。反応器に導入されるガスと水蒸気との混合物の組成は、H_2/ ＣＯ/ $C0_2$/ H_20 = 17/ 24/ 11/ 48モル％、ＧＨＳＶ (単位触媒量あたりのガス量) = 3ＯＯＯh^{-1}、H_2S = 20ｐｐｍ、S/ ＣＯ= 1．0とし、ガス圧力を0．9ＭＰａ、ガス温度を250℃とした。

ＣＯシフト触媒の寿命は、2000時間ガスを流通させた後のＣＯ転化率を、ガス流通初期のＣＯ転化率で除することにより評価した。ＣＯシフト触媒の温度は、Ｃ０シフト触媒層の温度を測定することにより評価した。また、触媒上の炭素質析出量を分析するために，炭素硫黄同時分析装置にて，触媒中の炭素質の定量分析を実施した。

[0036] [数3]

ＣＯ転化率(％)=(1—ガス排出口ＣＯガス流量(mol/h)/ ガス導入口ＣＯガス流量(mol/h)) Ｘ１００ (3)

[0037] [実施例２]

図4に示すＣＯシフト反応装置の3つの断熱反応器18に、ＣＯシフト触媒を充填したものを準備した。対象となるガスは、ガス管19にて水蒸気21と混合され、ガス導入口から断熱反応器内へ導入されてＣＯシフト反応し、ガス排出口からガス管を介して次の断熱反応器へ新たな水蒸気21と混合されて導入されるようにした。断熱反応器から排出された高温のガスは、ガス管を通って次の断熱反応器へ導入される際に熱交換手段20によって冷却されて、次の断熱反応器へ導入される仕組みとし、各断熱反応器のＣＯシフト触媒の温度を350℃以下に保持した。ガスと水蒸気との混合物の組成、ガス圧力、ガス温度およびＣＯシフト触媒の温度測定方法は、実施例1と同条件とし、ＧＨＳＶは、3つの断熱反応器に充填した合計触媒量で、3000 h^{-i}となるように充填した。また、ＣＯ転化率は、最初にガスが導入される断熱反応器のガス導入口と、最後にガスを排出する断熱反応器のガス排出

口から排出されるＣＯガスの流量変化から、下記式 (3) に示す式により算出した。ＣＯシフト触媒の寿命は、実施例１と同様に、２０００時間ガスを流通させた後のＣＯ転化率を、ガス流通初期のＣＯ転化率で除することにより評価した。

また、触媒上の炭素質析出量を分析するために、炭素硫黄同時分析装置にて，触媒中の炭素質の定量分析を実施した。

[0038] [比較例１]

実施例２とは異なり、冷却手段や熱交換手段を用いることなく、１つの断熱反応器１８のみを用いてＣＯシフト反応を行った。断熱反応器へのＣＯシフト触媒の触媒充填量、ガスと水蒸気との混合物の組成、ガス圧力、ガス温度は、実施例２と同条件である。また、ＣＯシフト触媒の寿命評価方法、温度測定方法および炭素質析出量の算出方法についても、実施例１と同方法とした。

[0039] [表1]

	２０００時間後のＣＯ転化率/初期のＣＯ転化率	触媒中の炭素質増加量(ｗｔ%)
実施例１	０．９５	０．６
実施例２	０．９１	０．８
参考例１	０．７７	２．１

[0040] 表１は、各例の２０００時間ガスを流通させた後のＣＯ転化率を、ガス流通初期のＣＯ転化率で除した値、およびＣＯシフト反応を２０００時間行った後の触媒中の炭素質増加量を示す結果である。実施例し ２は、比較例１と比べてＣＯ転化率の低下は極めて小さく、また、炭素質の析出量も小さいことから、炭素質の析出を抑制すると共に、長寿命化した結果となった。

図６～８は、実施例１、２および比較例１のＣＯシフト触媒の温度測定結果を示したものである。横軸が０の場合の温度は、対象ガスがガス導入口から導入されＣＯシフト触媒層へ接触する、ＣＯシフト触媒層の最初の部分の

触媒温度を示しており、横軸が１の場合の温度は、ＣＯシフト触媒層によって発熱するガスがＣＯシフト触媒層を通過し終える、ＣＯシフト触媒層の最後の部分の触媒温度を示している。実施例し　２では、触媒温度は３５０℃以下に保持されているところ (図６、７)、比較例１では、ＣＯシフト反応すなわち発熱反応により、触媒温度が４５０℃まで上昇した (図８)。

表１と図６～８の結果からみて、触媒温度を３５０℃以下に保持することで、触媒が長寿命化したことは明らかである。

産業上の利用可能性

[0041] 本発明のＣＯシフト反応装置およびこれを用いたＣＯシフト反応方法によれば、Ｍｏを含有する石炭ガス化ガス精製用のＣＯシフト触媒の炭素質析出による触媒活性の低下を抑制し、当該触媒を長寿命化できるため、産業上有用である。

符号の説明

[0042]

１－１	ガス精製プロセス
１－２	ガス精製プロセス
２	石炭
３	酸素
４	ガス化炉
５	脱塵装置
６	ＣＯシフト反応装置
７	H_2S/ $C0_2$回収装置
８	化成品合成
９	発電
１０	ｃｏｓ変換装置
１２	ガス導入口
１３	ＣＯシフト触媒層
１４	ガス排出口
１５	水

１６　管板

１７　ﾊﾞｯﾌﾙ

１８　断熱反応器

１９　ガス管

２０　熱交換手段

２１　水蒸気

請求の範囲

[請求項1] ガス中の一酸化炭素を改質するＣＯシフト反応装置であって、

モリブデンを含有するＣＯシフト触媒と、

ガスを導入するガス導入口と、前記ＣＯシフト触媒が充填され、前記導入されたガスが通過するＣＯシフト触媒層と、前記ＣＯシフト触媒層を通過したガスを排出するガス排出口と、を少なくとも備える反応器と、

前記Ｃ０シフト触媒層を冷却する冷却手段と

を少なくとも備えることを特徴とするＣＯシフト反応装置。

[請求項2] 前記ＣＯシフト触媒が、さらにニッケルを含有する請求項１記載のＣＯシフト反応装置。

[請求項3] 前記ＣＯシフト触媒が、酸化チタンを担体とする請求項１または２記載のＣＯシフト反応装置。

[請求項4] 請求項１～３のいずれかに記載のＣＯシフト反応装置を用いたＣＯシフト反応方法であって、

前記冷却手段により、前記Ｃ０シフト触媒の温度を３５０℃以下に保持することを特徴とするＣＯシフト反応方法。

[請求項5] ガス中の一酸化炭素を改質するＣＯシフト反応装置であって、

モリブデンを含有するするＣＯシフト触媒と、

ガスを導入するガス導入口と、前記ＣＯシフト触媒が充填され、前記導入されたガスが通過するＣＯシフト触媒層と、前記ＣＯシフト触媒層を通過したガスを排出するガス排出口と、を少なくとも備える複数の断熱反応器と、

前記ガス排出口から排出されたガスを冷却する少なくとも１つの熱交換手段と、

前記ＣＯシフト触媒層に水蒸気を供給する少なくとも１つの水蒸気供給手段と、

前記複数の断熱反応器を直列に連結する少なくとも１つのガス管と

を少なくとも備えることを特徴とするＣＯシフト反応装置。

[請求項6] 前記ＣＯシフト触媒が、さらにニッケルを含有する請求項５記載のＣＯシフト反応装置。

[請求項7] 前記ＣＯシフト触媒が、酸化チタンを担体とする請求項５または６記載のＣＯシフト反応装置。

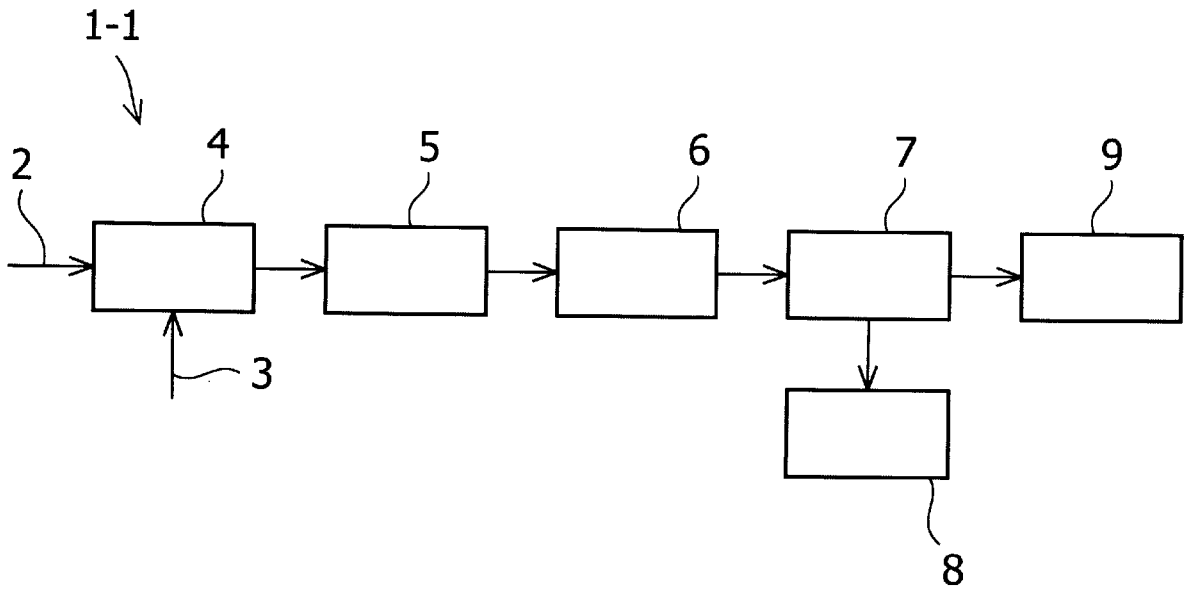
[請求項8] 請求項５～７のいずれかに記載のＣＯシフト反応装置を用いたＣＯシフト反応方法であって、

少なくとも、前記水蒸気供給手段を用いて、前記ＣＯシフト触媒層への水蒸気の供給量を調整することによりＣ０シフト反応を制御し、かつ、

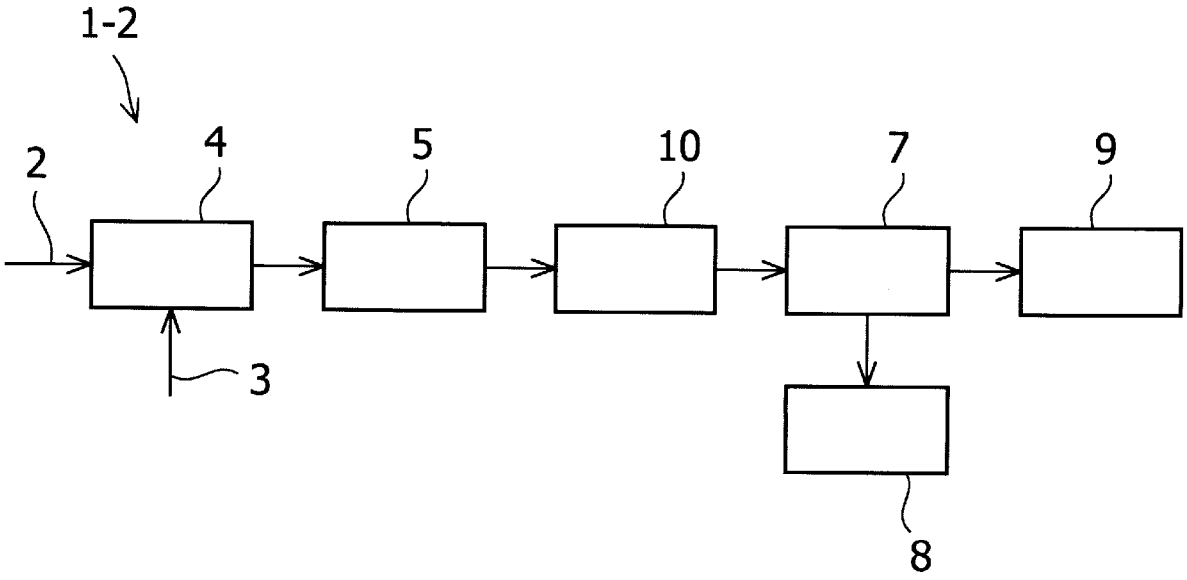
前記熱交換手段を用いて、前記ガス排出口から排出されたガスが３５０℃以下となるように当該ガスを冷却することにより、

前記ＣＯシフト触媒の温度を３５０℃以下に保持することを特徴とするＣＯシフト反応方法。

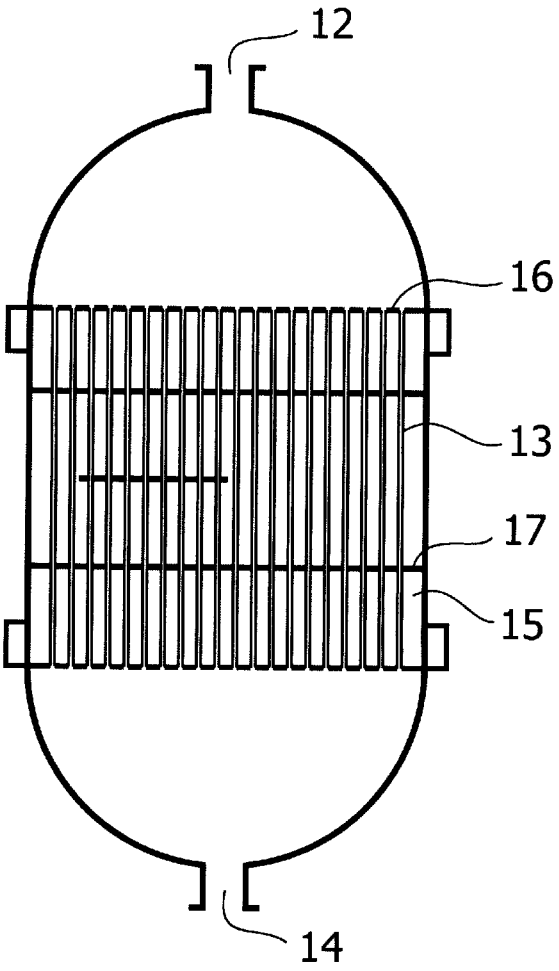
[図1]



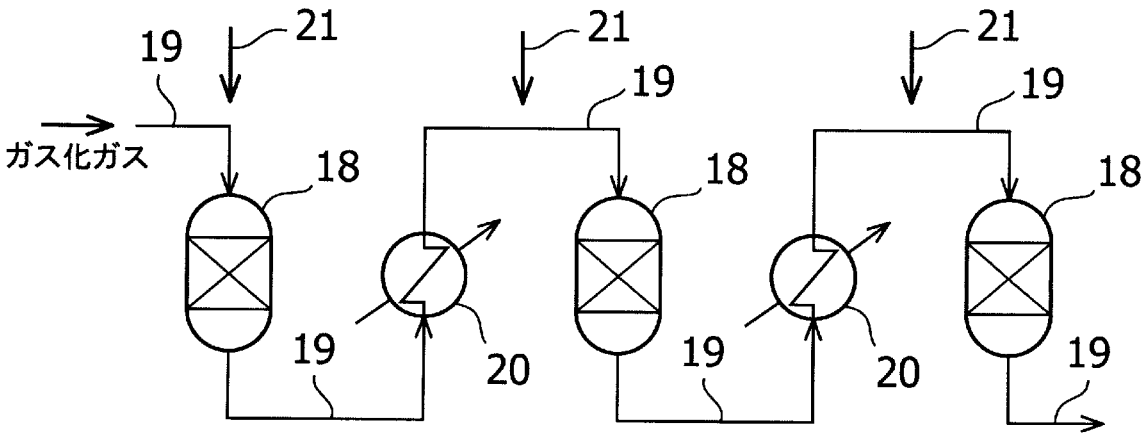
[図2]



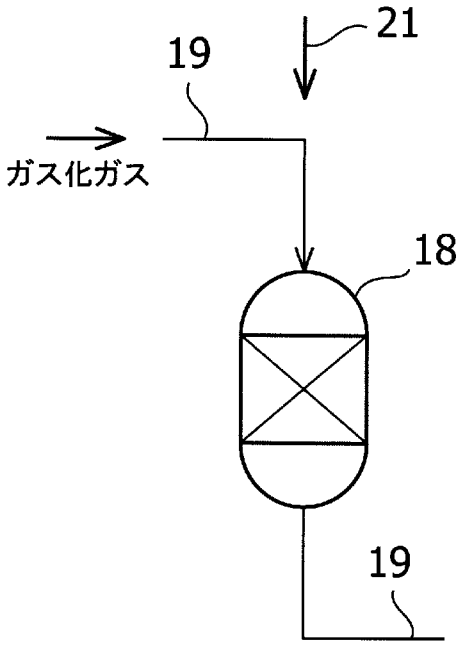
[図3]



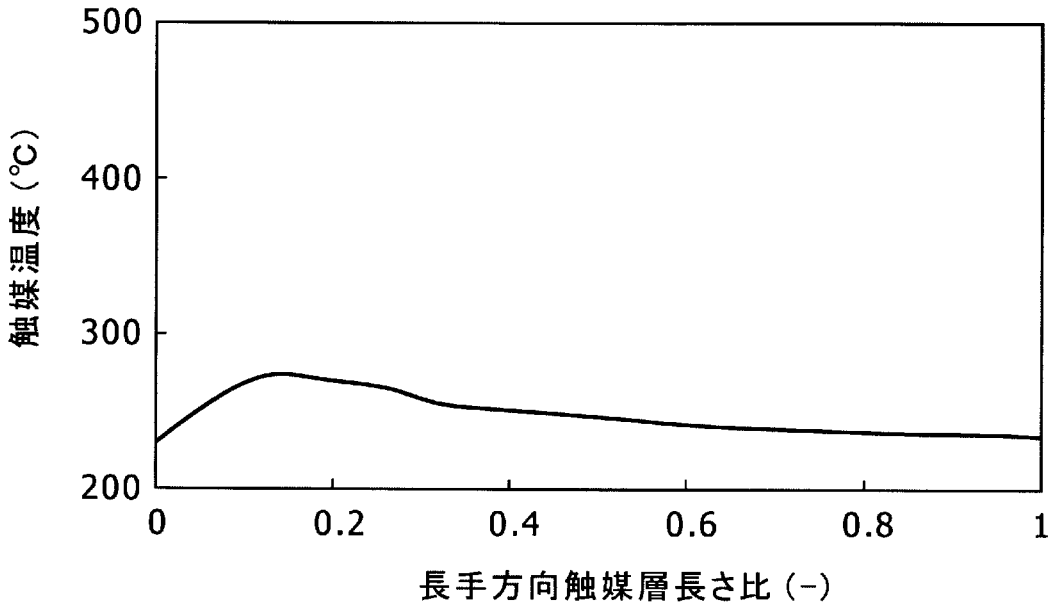
[図4]



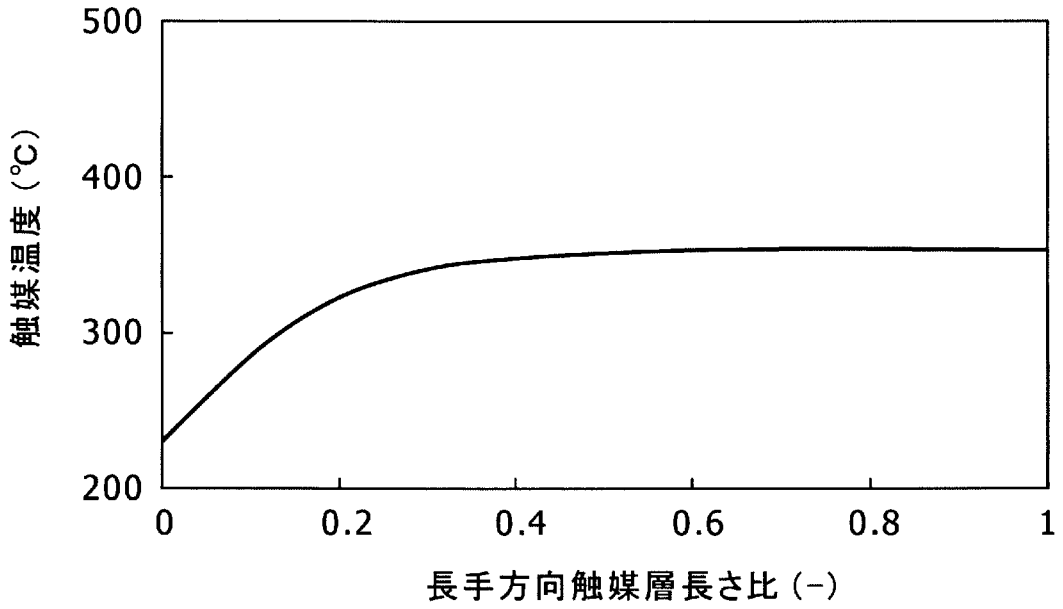
[図5]



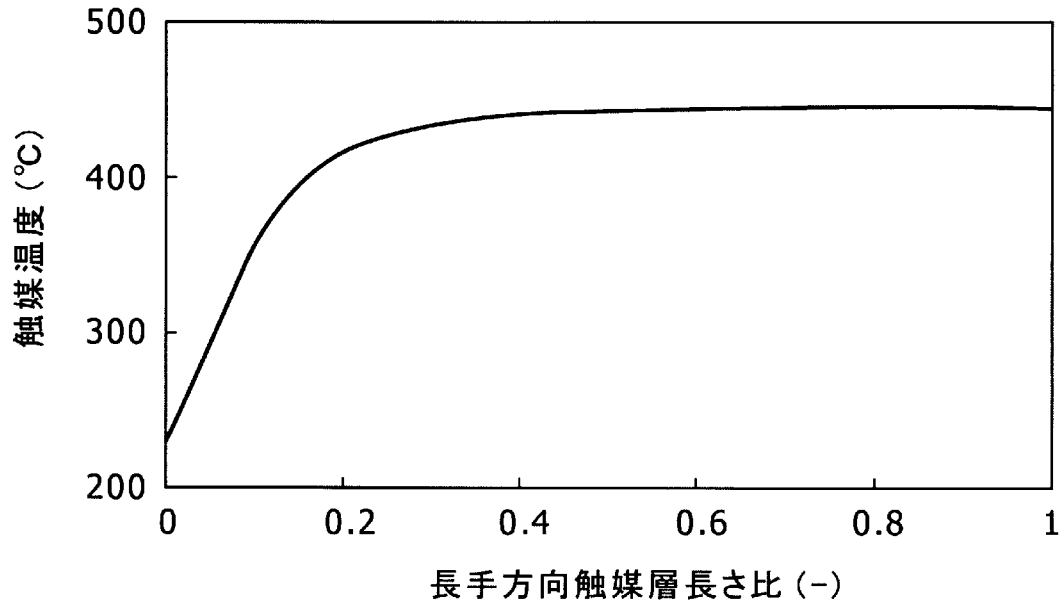
[図6]



[図7]


500
400
300
200
触媒温度（℃）
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
長手方向触媒層長さ比（−）

[図8]


500
400
300
200
触媒温度（℃）
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
長手方向触媒層長さ比（−）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT / JP2 012 / 082329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C10K3/0 4{2006.01)i, B01J23/88 {2006.01)i, C01B3/1 2(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)
C10K3 / 04, B01J23/88, C01B3 / 12

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 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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.
Y	WO 2011/105501 Al (Mit subi shi Heavy Indus trie s, Ltd .), 01 Septembe r 2011 (01.09.2011), paragraph s [0021] to [0030]; claims 1 to 5; fig . 1 (Family: none)	1-8
Y	JP 61-222903 A (Impe rial Chemi cal Indus trie s PLC), 03 Octobe r 1986 (03.10.1986), page 7, upper left column , line 19 to lower left column , line 16 & EP 194067 A2 & AU 8654190 A & NO 8600813 A & ZA 8601412 A & US 4690690 A & CA 1246874 A	1-4

[X] 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 ciaim(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 Hie 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, suet 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	Date of mailing of the international search report
09 January, 2013 (09.01.13)	22 January , 2013 (22.01.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japane se Patent Offi ce	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT / JP2 012 / 082329

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 06-172760 A (Ube Industries, Ltd.), 21 June 1994 (21.06.1994), claim 1; paragraphs [0003], [0008] to [0017]; fig. 1 (Family: none)	1-8
Y	JP 03-074493 A (Kabushiki Kaisha Ishii Tekkosho), 29 March 1991 (29.03.1991), claims 1 to 2; page 1, lower right column, lines 6 to 11; page 2, upper right column, line 15 to page 3, upper left column, line 19; fig. 1 to 2 (Family: none)	5-8
A	JP 2002-060205 A (Toyota Motor Corp.), 26 February 2002 (26.02.2002), claims 1 to 51 & EP 1162171 A1	1-8

国際調査報告

国際出願番号 PCT／JP2012／082329

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl. C10K3/04 (2006.01)i, B01J23/88 (2006.01)i, C01B3/12 (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))

IntCl. C10K3/04, B01J23/88, C01B3/12

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—2013年
日本国実用新案登録公報	1996—2013年
日本国登録実用新案公報	1994—2013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
Y	WO 2011/105501 A1 (三菱重工業株式会社) 2011.09.01, 段落 0021-0030、請求項 1-5、図 1 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 61-222903 A (インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピーエルシー) 1986.10.03, 7頁左上欄19行～同頁左下欄16行 & EP 194067 A2 & AU 8654190 A & NO 8600813 A & ZA 8601412 A & US 4690690 A & CA 1246874 A	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つ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 09.01.2013	国際調査報告の発送日 22.01.2013
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA／JP) 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) 4V 9153 中野 孝一 電話番号 03—3581—1101 内線 3483

様式PCT/ISA／210 (第2ページ) (2009年7月)

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
Y	JP 06-172760 A (宇部興産株式会社) 1994. 06. 21, 請求項1、段落0003、0008-0017 、図1(ファミリーなし)	1－8
Y	JP 03-074493 A (株式会社石井鐵工所) 1991. 03. 29, 請求項1～2、1頁右下欄6～11行、2頁右上欄15行～3頁左上欄19f、第:!～2図 (ファミリーなし)	5 - 8
A	JP 2002-060205 A (トヨタ自動車株式会社) 2002. 02. 26, 請求項1～51 & EP 1162171 A1	1－8