

(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
2011 年 9 月 1 日(01.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/105501 A1

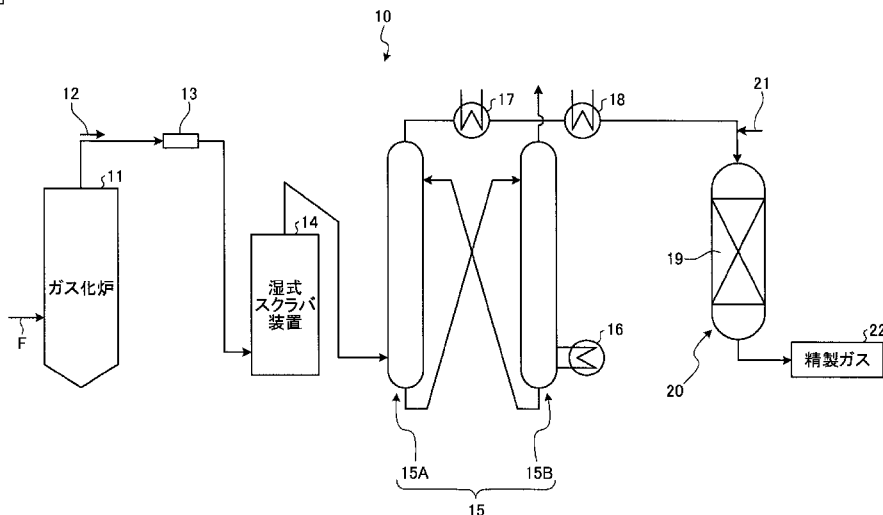
- (51) 国際特許分類:
B01J 23/88 (2006.01) C10K 1/02 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) C10K 1/08 (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01) C10K 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054167
- (22) 国際出願日: 2011 年 2 月 24 日(24.02.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-039412 2010 年 2 月 24 日(24.02.2010) JP
- (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). 米村 将直 (YONEMURA, Masanao). 今井 哲也 (IMAI, Tetsuya).
- (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, 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, 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 (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

[続葉有]

(54) Title: CO SHIFT CATALYST, CO SHIFT REACTION APPARATUS, AND METHOD FOR PURIFICATION OF GASIFIED GAS

(54) 発明の名称: COシフト触媒、COシフト反応装置及びガス化ガスの精製方法

[図1]



11 GASIFICATION FURNACE
14 WET SCRUBBER UNIT
22 PURIFIED GAS

(57) Abstract: Disclosed is a CO shift catalyst for modifying carbon monoxide (CO) in a gas, which comprises: an active component that contains any one element selected from molybdenum (Mo) and iron (Fe) as the main ingredient and any one element selected from nickel (Ni) and ruthenium (Ru) as an auxiliary ingredient; and a carrier that supports the active component thereon and comprises at least one oxide selected from oxides of titanium (Ti), zirconium (Zr) and cerium (Ce). The CO shift catalyst is applicable to a CO shift reaction apparatus (20) that enables the conversion of CO contained in a gasified gas (12) generated in a gasification furnace (11) into CO₂.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/105501 A1



(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))

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、モリブデン(Mo)又は鉄(Fe)のいずれか一種を主成分とすると共に、ニッケル(Ni)又はルテチウム(Lu)のいずれか一種を副成分とする活性成分と、この活性成分を担持するチタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)及びセリウム(Ce)のいずれか一種又は二種以上の酸化物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COシフト反応装置20に適用できる。

明 細 書

発明の名称：

ＣＯシフト触媒、ＣＯシフト反応装置及びガス化ガスの精製方法

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、ＣＯシフト反応装置及び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による複合発電を行うシステムをいう。

[0003] この一例を図３及び図４に示す。図３は、石炭ガス化発電プラントを示す説明図であり、図４は、他の石炭ガス化発電プラントを示す説明図である。

図３に示すように、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は空気を窒素（Ｎ₂）と酸素（Ｏ₂）とに分離する空気分離装置、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 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 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 102 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 103 中に含まれる一酸化炭素 (CO) と水蒸気 (H_2O) から水素 (H_2) を生成するいわゆる 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。



[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。

[0007] この CO シフト触媒を有する CO シフト反応装置 106 は、図 3 に示す石炭ガス化発電プラント 100-1 のような COS 変換装置 105 と $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 回収装置 107 との間 ($\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 回収装置 107 の前段側) に設置する以外に、図 4 に示す石炭ガス化発電プラント 100-2 のように、 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 回収装置 107 の後段側に設置することが提案される場合もある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 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

[0009] ところで、図3に示すような $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 回収装置107の前段側に CO シフト反応装置106を設置する場合には、 H_2S が多量（約1000ppm）に存在するので、 CO シフト触媒を硫化させて活性が得られるコバルト（ Co ）－モリブデン（ Mo ）系触媒を用いることができるが、図4に示すような $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 回収装置107の後段側に CO シフト反応装置106を設置する場合には、 H_2S が除去される結果、硫化が足りず、触媒性能を発揮することができない、という問題がある。

[0010] また、 CO シフト触媒の一般的な触媒である銅（ Cu ）－亜鉛（ Zn ）系触媒では、硫黄成分（ S 成分）雰囲気では被毒されるので、図4に示すような $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 回収装置107の後段側に CO シフト反応装置106を設置する場合には使用できない、という問題がある。

[0011] そこで、 H_2S 濃度が0.1～100ppm、好ましくは0.5～50ppmの範囲にて、耐 S 性に優れ、且つ高比表面積担体を用いることで、触媒性能の安定化が図れる 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、 H_2S 濃度が低い場合でも耐 S 性に優れ、触媒性能の安定化が図れる CO シフト触媒、 CO シフト反応装置及び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、モリブデン（ Mo ）又は鉄（ Fe ）のいずれか一種を主成分とすると共に、ニッケル（ Ni ）又はルテ

ニウム（Ru）のいずれか一種を副成分とする活性成分と、この活性成分を担持するチタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）及びセリウム（Ce）のいずれか一種又は二種以上の酸化物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、活性成分の主成分の担持量が0.1～25重量%であると共に、副成分の担持量が0.01～1.5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。

[0017] 第5の発明は、ガス化炉で得られたガス化ガス中の煤塵をフィルタで除去した後、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及び硫化水素を除去し、第1乃至3のいずれか一つのCOシフト触媒を用いて、低濃度の硫化水素下において、ガス化ガス中のCOをCO₂に変換するCOシフト反応させ精製ガスを得ることを特徴とするガス化ガスの精製方法にある。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、低H₂S濃度であってもCOシフト反応をさせることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [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、触媒活性とH₂S濃度との関係を示す図である。

[図3]図3は、石炭ガス化発電プラントを示す説明図である。

[図4]図4は、他の石炭ガス化発電プラントを示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0020] 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

[0021] 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、フィルタ13を通過した後のガス化ガス12中のハロゲンを除去する湿式スクラバ装置14と、熱交換後のガス化ガス12中のCO₂及びH₂Sを吸収除去する吸収塔15Aと再生する再生塔15Bからなると共に再生塔15B側に再生過熱器16を備えたガス精製装置15と、ガス化ガス12の温度を上げる第1の熱交換器17及び第2の熱交換器18と、温度が300℃に上昇されたガス化ガス12中のCOをCO₂に変換して精製ガス22とするCOシフト触媒19を備えたCOシフト反応装置20と、を具備するものである。なお、図1中、符号21は水蒸気を図示する。

[0022] 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、モリブデン(Mo)又は鉄(Fe)のいずれか一種を主成分とすると共に、ニッケル(Ni)又はルテニウム(Ru)のいずれか一種を副成分とする活性成分と、この活性成分を担持するチタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)及びセリウム(Ce)の酸化物のいずれか一種又は二種以上を担体とするものである。

[0023] 担体に、チタン(Ti)、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。

[0024] 前記担体としては、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 の酸化物であるのが好ましい。

[0025] 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。

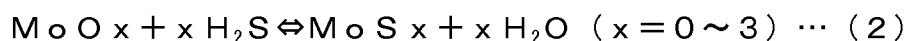
ここで、得られる複合酸化物としては、例えば $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 、等の複合酸化物を例示することができる。

[0026] ここで、主成分であるモリブデン（Mo）又は鉄（Fe）の担持量としては、0.1～25重量%、より好ましくは5～22重量%とするのが良く、副成分であるニッケル（Ni）又はルテニウム（Ru）の担持量としては、0.01～10重量%、より好ましくは3～10重量%が好ましく、ルテニウム（Ru）の場合、より好ましくは0.01～1.5重量%とするのが良い。

[0027] 本発明によれば、前記COシフト触媒19を有するCOシフト反応装置20を用いて、低 H_2S 濃度においてCOシフト反応させ、精製ガス22を得ることができる。

[0028] ここで、COシフト触媒の触媒硫化時における化学平衡式について説明する。

下記式（2）は、酸化モリブデンが硫化水素を反応して硫化モリブデンとなる反応式である。



[0029] 1) 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。

2) ここで、触媒活性と硫化度合い（硫化物の割合を示す）とは相関関係を有し、硫化度合いが小さければ、触媒活性も低いこととなる。

3) ルシャトリエの法則から、系内の 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、硫化モリブデンの量が減少し、活

性も低くなる傾向となる。

4) 本発明のMo-Ni系触媒では、副成分としてNi元素を含んでいるので、低H₂S濃度でも硫化モリブデンを安定させることができるので、H₂S分圧が小さい場合であっても、平衡組成は式(2)において、左側に傾くことが抑制され、触媒活性も維持できると、推察される。

[0030] すなわち、H₂S／CO₂回収装置であるガス精製装置15の後段側にCOシフト反応装置20を設置する場合には、H₂S濃度が0.1～100ppmとなり、上記式(2)における平衡が左側に移動するのを、副成分のNi触媒により抑制されるので、触媒活性が良好に維持され、しかも耐S性に優れ、且つ高比表面積担体を用いることで、触媒性能の安定化を図ることができる。

[0031] 図2は、触媒活性とH₂S濃度との関係を示す図である。図2中、縦軸はSフリーでのCu-Zn系触媒の性能を1とした場合における相対性能であり、横軸はガス中のH₂S濃度(ppm)である。

図2に示すように、本発明に係るMo-Ni系触媒では、H₂S濃度が0.1ppm程度と極めて低い場合でも触媒活性が示され、H₂S濃度が10～1000ppmでは、相対値0.9以上の高い活性を示している。

これに対して、Co-Mo系触媒では、H₂S濃度10～100ppmでは、相対値0.3以下と低い活性を示している。

これにより、本発明に係るMo-Ni系触媒は、H₂S濃度が極めて低い場合でも触媒活性が示されることとなることが判明した。

[0032] このように、本発明に係るCOシフト触媒によれば、ガス化炉11でガス化したガス化ガス12中のCOをH₂に変換する際に、ガス精製装置15の後段側における低H₂S濃度の場合でもシフト反応を可能となり、高効率なガス精製プロセスを提供することができる。

[0033] [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。

1) 触媒1の製法[含浸(IMP)法]

石原産業製酸化チタン (TiO_2 (「MC-90」商品名)) を 100 g 磁製皿に入れ、150 ml の水に溶かした硝酸ニッケル・6水和物 (NN) とモリブデン酸アンモニウム・4水和物 (MA) を、最終的に得られる全粉末量に対して NiO が 5 重量%、 MoO_3 が 15 重量%担持されるように添加後、磁製皿上で蒸発乾固含浸した。そして、得られた粉末を乾燥器で完全に乾燥後、500°C で 3 時間 (昇温速度 100°C/h) 焼成を施すことにより粉末触媒を得た。

得られた触媒粉末を 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触媒 1 を得た。

[0034] 2) 触媒 2 の製法 [沈殿 (PR) 法]

石原産業製酸化チタン (TiO_2 (「MC-90」商品名)) を 100 g、3 L の水が入ったビーカーに入れ、その中に硝酸ニッケル・6水和物を最終的に得られる全粉末量に対して NiO が 5 重量%となるように添加する。

ビーカー内を攪拌して硝酸ニッケルを溶解後、攪拌を継続した状態で炭酸ナトリウム 2.5 mol % を水 2 L に溶解させた溶液を滴下し、沈殿させる。

次に、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 MoO_3 が 15 重量%担持されるように添加し、攪拌溶解する。

そして、攪拌を継続した状態で 1 N の硝酸水溶液を滴下し、沈殿させる。

最後に、遠心分離機で洗浄ろ過、乾燥後、500°C で 3 時間 (昇温速度 100°C/h) 焼成を施すことにより粉末触媒を得た。

得られた触媒粉末を 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触媒 2 を得た。

[0035] 3) 触媒 3 の製法 [含浸 (IMP) 法]

第一希元素製 10 重量% $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ を 100 g 磁製皿に入れ、150 ml 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 NiO が 5 重量%、 MoO_3 が 15 重量%担持されるように添加後、磁製皿上で蒸発乾固含浸した。そし

て、得られた粉末を乾燥器で完全に乾燥後、 500°C で3時間（昇温速度 $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ）焼成を施すことにより粉末触媒を得た。

得られた触媒粉末を30 t o n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触媒3を得た。

[0036] 4) 触媒4の製法〔含浸（IMP）法〕

第一希元素製 CeO_2 を100 g磁製皿に入れ、150 ml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NiOが6重量%、 MoO_3 が20重量%担持されるように添加後、磁製皿上で蒸発乾固含浸した。そして、得られた粉末を乾燥器で完全に乾燥後、 500°C で3時間（昇温速度 $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ）焼成を施すことにより粉末触媒を得た。

得られた触媒粉末を30 t o n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触媒4を得た。

[0037] 5) 触媒5の製法〔含浸（IMP）法〕

第一希元素製80重量% $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ を100 g磁製皿に入れ、150 ml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NiOが6重量%、 MoO_3 が14重量%担持されるように添加後、磁製皿上で蒸発乾固含浸した。そして、得られた粉末を乾燥器で完全に乾燥後、 500°C で3時間（昇温速度 $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ）焼成を施すことにより粉末触媒を得た。得られた触媒粉末を30 t o n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触媒5を得た。

[0038] 6) 触媒6の製法〔含浸（IMP）法〕

石原産業製酸化チタン（ TiO_2 （「MC-90」商品名））を100 g磁製皿に入れ、100 mlの水に溶かした硝酸ルテニウム（RN）水溶液と硝酸鉄(II)・6水和物（FN）を、最終的に得られる全粉末量に対してRuが1重量%、FeOが17重量%担持されるように添加後、磁製皿上で蒸発乾固含浸した。そして、得られた粉末を乾燥器で完全に乾燥後、 500°C で3

時間（昇温速度 $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ）焼成を施すことにより粉末触媒を得た。得られた触媒粉末を 30 t o n の加圧成形器で粉末を固定化させた後、粒径が $2\sim 4\text{ mm}$ の範囲となるように破碎後篩い分けして触媒 6 を得た。

[0039] 7) 触媒 7 の製法 [含浸 (IMP) 法]

第一希元素製 10 重量% $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ を 100 g 磁製皿に入れ、 100 ml の水に溶かした硝酸ニッケル・6水和物 (NN) と硝酸鉄 (III)・6水和物 (FN) を、最終的に得られる全粉末量に対して Ni が 9 重量%、 Fe_2O_3 が 17 重量%担持されるように添加後、磁製皿上で蒸発乾固含浸した。そして、得られた粉末を乾燥器で完全に乾燥後、 500°C で 3 時間（昇温速度 $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ）焼成を施すことにより粉末触媒を得た。得られた触媒粉末を 30 t o n の加圧成形器で粉末を固定化させた後、粒径が $2\sim 4\text{ mm}$ の範囲となるように破碎後篩い分けして触媒 7 を得た。

[0040] 8) 比較触媒 1 の製法 [含浸 (IMP) 法]

住友化学製 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A-11) を 100 g 磁製皿に入れ、 150 ml の水に溶かした硝酸コバルト・6水和物 (CN) とモリブデン酸アンモニウム・4水和物 (MA) を、最終的に得られる全粉末量に対して CoO が 4 重量%、 MoO_3 が 13 重量%担持されるように添加後、磁製皿上で蒸発乾固含浸した。そして、得られた粉末を乾燥器で完全に乾燥後、 500°C で 3 時間（昇温速度 $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ）焼成を施すことにより粉末触媒を得た。

得られた触媒粉末を 30 t o n の加圧成形器で粉末を固定化させた後、粒径が $2\sim 4\text{ mm}$ の範囲となるように破碎後篩い分けして比較触媒 1（比 1）を得た。

[0041] 9) 比較触媒 2 の製法 [共沈 (CPR) 法]

炭酸ナトリウムを水 2 L に溶解させ、 60°C に保温してこのアルカリ溶液を溶液 A とした。次に硝酸アルミニウム及び硝酸亜鉛を水 400 ml に溶解させ、 60°C に保温した酸性溶液を溶液 B とした。また、硝酸銅 (CUN) を水 400 ml に溶かして 60°C に保温した酸性溶液を溶液 C とした。なお、硝酸アルミニウム、硝酸亜鉛及び硝酸銅の比率は金属酸化物の形態で 50

: 15 : 35 重量%となるように配合し、炭酸ナトリウムは硝酸アルミニウム、硝酸亜鉛及び硝酸銅の添加モル量の2倍量とした。さらに上記配合で調製する触媒量は理論換算で100gとなるように原料を添加した。

調製方法は、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。得られた比較触媒粉末を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2（比2）を得た。

[0042] 触媒の評価は下記のようにして行った。

評価試験は、内径14mmの管型反応管に触媒を3.3cc充填し、流通式マイクロリアクタ装置により触媒活性を評価した。触媒活性の比較は、触媒層入口、出口のガス流量変化で、下記表2に示すCO転化率と定義するパラメータで整理した。

ガス組成は、 $H_2/CO/CO_2/H_2O = 17/24/11/48$ モル%、 $H_2S = 20$ ppm、 $S/CO = 2.0$ とし、0.9MPa、温度250℃の条件で試験した。評価条件については表2に示す。CO転化率は表2の下段の式による。

[0043] この触媒の組成の一覧及び試験の結果を表1に示す。

[0044]

[表1]

表1

触媒 番号	活性成分						担体成分 (酸化物)	調製方法	比表面積 (m ² /g) 初期→200h耐久後	CO転化率(%) at 250°C 初期→200h耐久後
	金属	担持量 (wt%)	出発塩	金属	担持量 (wt%)	出発塩				
1	Mo	15	MA	Ni	5	NN	Ti	IMP	120→111	95→90
2	Mo	15	MA	Ni	5	NN	Ti	PR	115→102	93→88
3	Mo	15	MA	Ni	5	NN	Zr/Ti	IMP	98→90	82→71
4	Mo	20	MA	Ni	6	NN	Ce	IMP	40→36	93→85
5	Mo	14	MA	Ni	6	NN	Ce/Zr	IMP	76→69	92→86
6	Fe	17	FN(Ⅱ)	Ru	1	RN	Ti	IMP	112→99	76→70
7	Fe	17	FN(Ⅲ)	Ni	9	NN	Ce/Ti	IMP	45→43	59→56
比1	Mo	13	MA	Co	4	CN	Al	IMP	94→35	57→39
比2	Cu	35	CUN	Zn	15	ZN	Al	CPR	50→20	2→0

[0045] [表2]

表2 触媒評価条件

温度	250°C
圧力	0.9MPa
GHSV(ガス量)	5,000h ⁻¹ (16.6 $\frac{\text{L}}{\text{g}}/\text{h}$)
ガス組成	H ₂ /CO/CO ₂ /H ₂ O=17/24/11/48mol%

$$\text{CO転化率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{触媒層出口COガス流量(mol/h)}}{\text{触媒層入口COガス流量(mol/h)}} \right) \times 100$$

[0046] 表1に示すように、本試験例に係る触媒は、低H₂S濃度（20ppm）においても活性が良好であり、いずれの触媒もCO転化率が良好であった。特に、触媒1～5のMo-Ni系触媒は初期活性も良好であり、200時間耐久試験後のCO転化率の低下は極めて小さいものであった。

これに対し、比較例にかかる比較触媒1は、CO転化率が大幅に低下した。比較触媒2は殆ど活性が無かった。

符号の説明

- [0047]
- 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 湿式スクラバ装置
 - 15A 吸収塔
 - 15B 再生塔
 - 15 ガス精製装置
 - 16 再生過熱器
 - 17 第1の熱交換器
 - 18 第2の熱交換器
 - 19 COシフト触媒

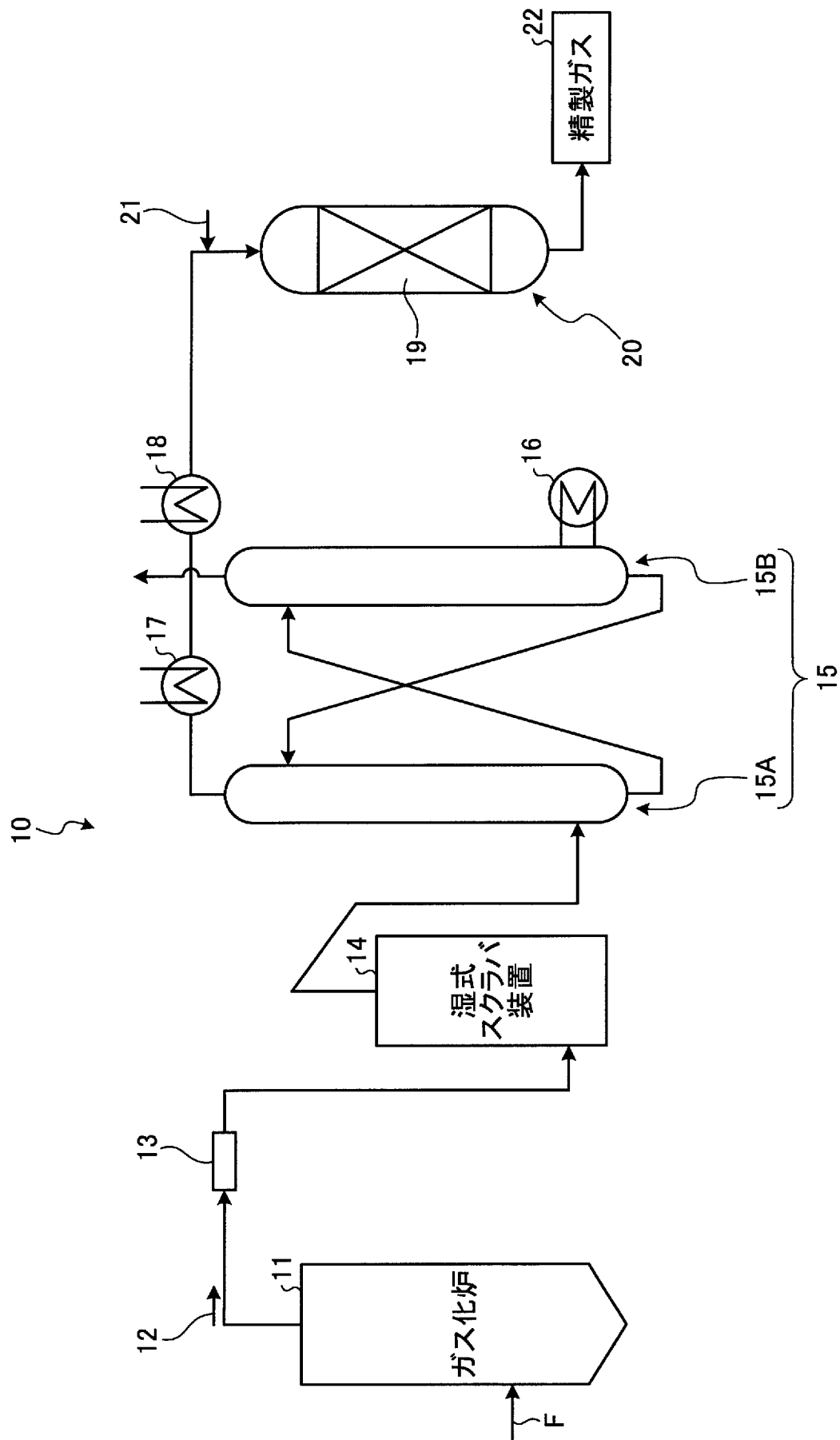
2 0 C O シフト反応装置

2 2 精製ガス

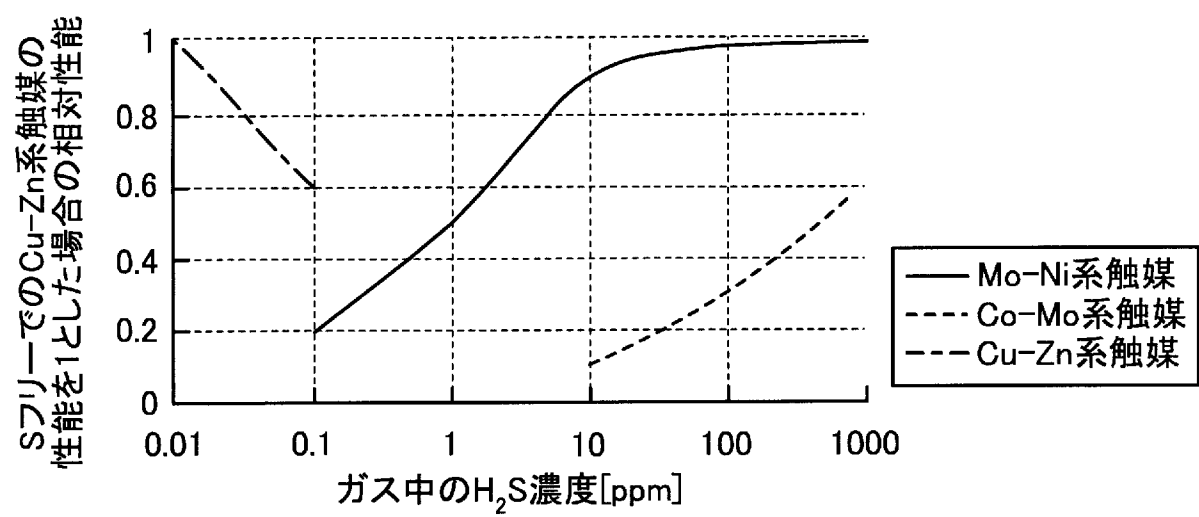
請求の範囲

- [請求項1] 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、
 モリブデン（Mo）又は鉄（Fe）のいずれか一種を主成分とする
 と共に、
 ニッケル（Ni）又はルテニウム（Ru）のいずれか一種を副成分と
 する活性成分と、
 この活性成分を担持するチタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）及
 びセリウム（Ce）のいずれか一種又は二種以上の酸化物を担体とす
 ることを特徴とするCO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COシフト触媒。
- [請求項3] 請求項1又は2において、
 活性成分の主成分の担持量が0.1～25重量%であると共に、副
 成分の担持量が0.01～1.5重量%であることを特徴とするCO
 シフト触媒。
- [請求項4] 請求項1乃至3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。
- [請求項5] ガス化炉で得られたガス化ガス中の煤塵をフィルタで除去した後、
 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及び硫化水素を除去し、
 請求項1乃至3のいずれか一つのCOシフト触媒を用いて、
 低濃度の硫化水素下において、ガス化ガス中のCOをCO₂に変換
 するCOシフト反応させ精製ガスを得ることを特徴とするガス化ガス
 の精製方法。

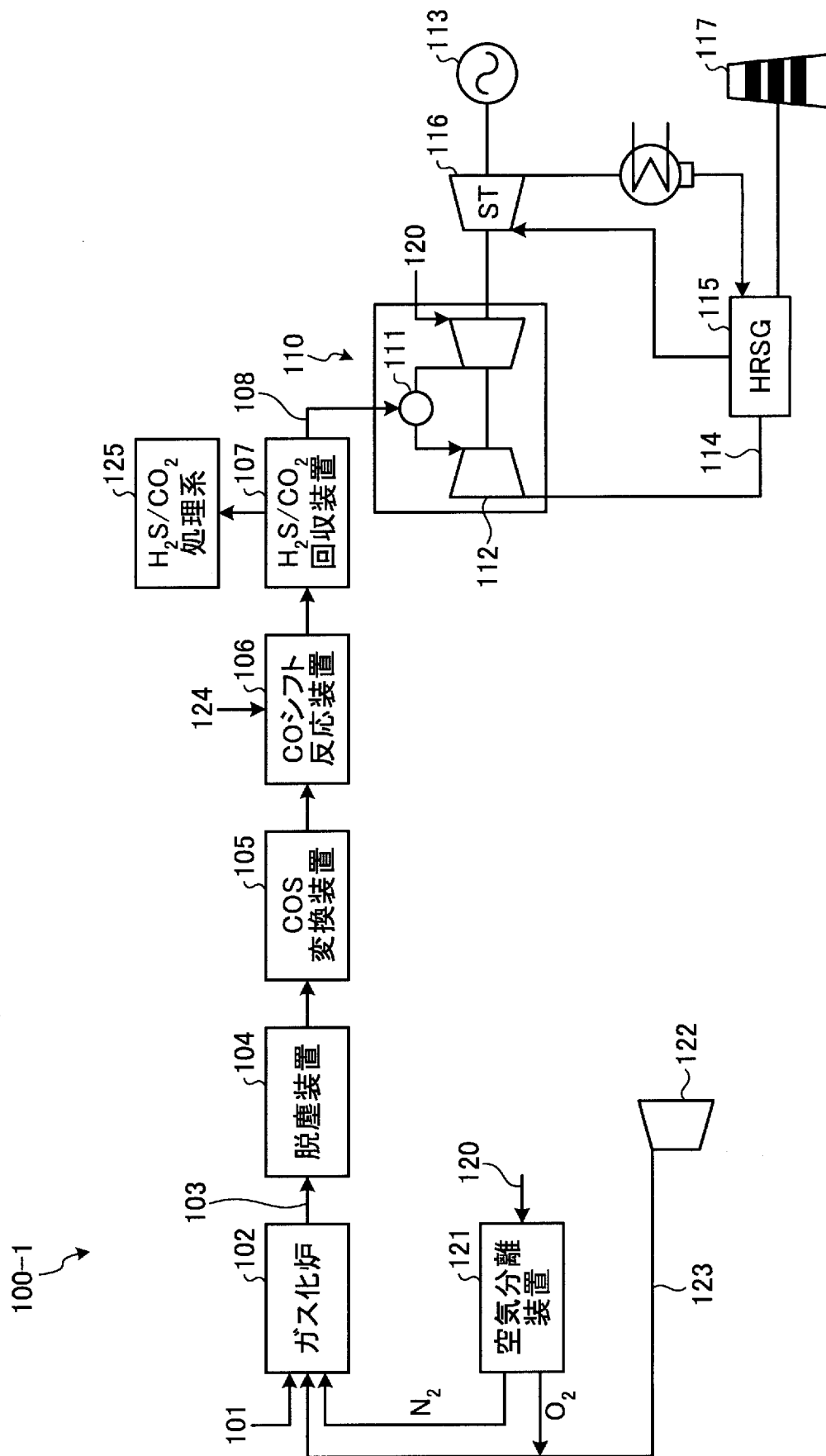
[図1]



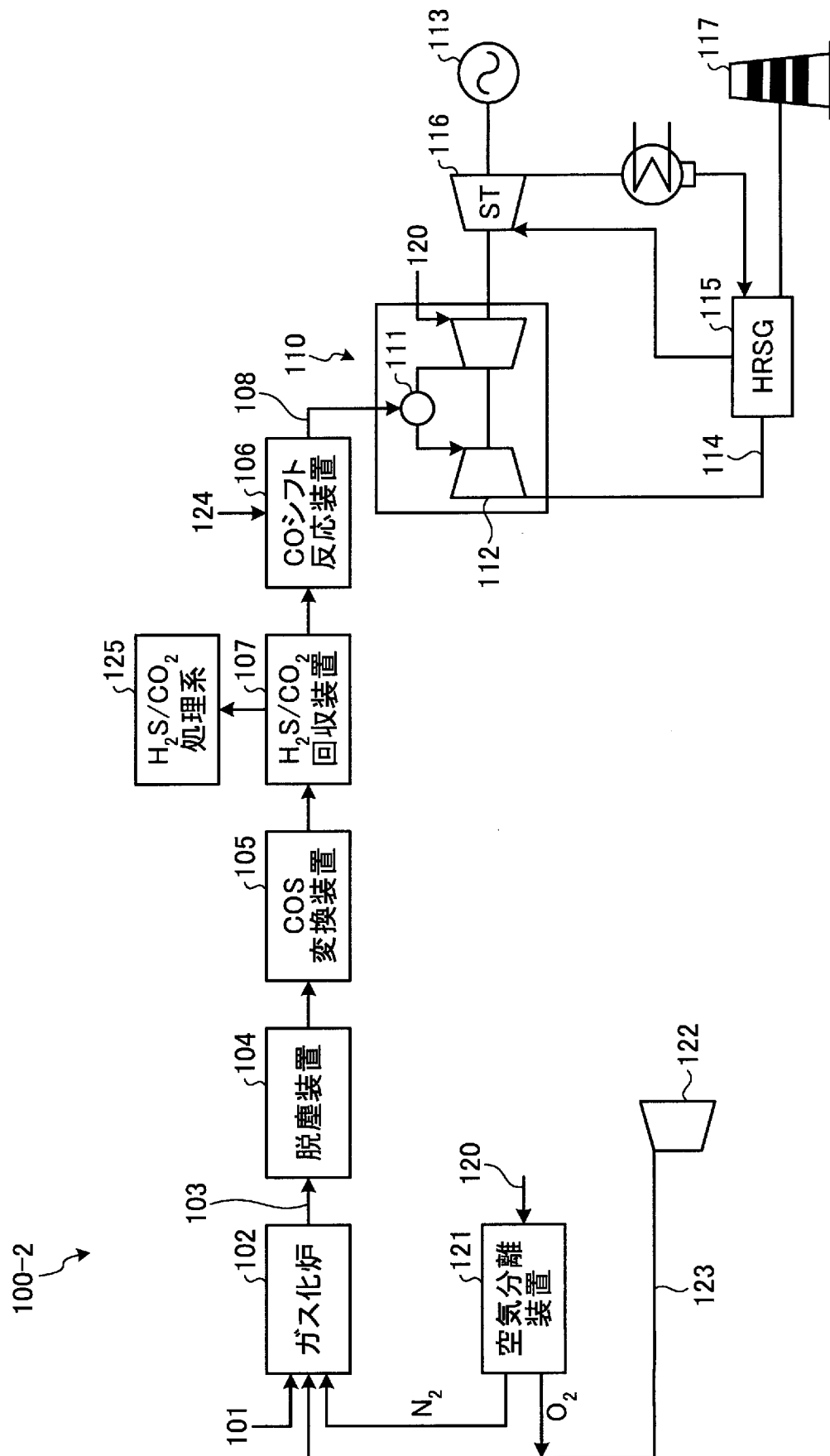
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/88(2006.01)i, B01J23/755(2006.01)i, B01J23/89(2006.01)i, C10K1/02(2006.01)i, C10K1/08(2006.01)i, C10K3/04(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)

B01J23/88, B01J23/755, B01J23/89, C10K1/02, C10K1/08, C10K3/04

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 2006-181473 A (Toda Kogyo Corp.), 13 July 2006 (13.07.2006), claims; example 10; table 1 (Family: none)	1-4 5
X Y	JP 2003-073107 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 March 2003 (12.03.2003), claims; example 6; table 6 & JP 2003-73107 A & US 2003/0175562 A1 & EP 1354853 A1 & WO 2002/059038 A1 & CN 1457320 A & CN 101712461 A	1-4 5

☒ 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
28 April, 2011 (28.04.11)

Date of mailing of the international search report
17 May, 2011 (17.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054167

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-521617 A (UTC Fuel Cells, L.L.C.), 21 July 2005 (21.07.2005), examples 36, 44; table 10 & US 2003/0186805 A1 & US 7166263 B2 & US 2007/0093382 A1 & US 2007/0105228 A1 & US 2007/0264174 A1 & WO 2003/082741 A1 & WO 2003/082740 A1 & DE 10392447 T	1-4 5
Y	JP 56-48553 B2 (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 16 November 1981 (16.11.1981), entire text (Family: none)	5
A	JP 2009-090184 A (Toda Kogyo Corp.), 30 April 2009 (30.04.2009), claims; examples; tables 1 to 4 (Family: none)	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054167

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:

CO shift catalyst specified in claim 1 of the present application is described in the following document 1 which is cited in this international search report. Therefore, the invention in claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the invention described in the document 1 and does not have a special technical feature, and consequently, the invention in claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions in claims as indicated below are relevant to main invention.

Claims 1 - 4

Document 1: JP 2006-181473 A (Toda Kogyo Corp.), 13 July 2006 (13.07.2006), claims, example 10, table 1

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 additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the 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.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J23/88(2006.01)i, B01J23/755(2006.01)i, B01J23/89(2006.01)i, C10K1/02(2006.01)i, C10K1/08(2006.01)i, C10K3/04(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. B01J23/88, B01J23/755, B01J23/89, C10K1/02, C10K1/08, C10K3/04

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 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 2006-181473 A（戸田工業株式会社）2006.07.13, 特許請求の範囲, 実施例10, 表1（ファミリーなし）	1-4 5
X Y	JP 2003-073107 A（松下電器産業株式会社）2003.03.12, 特許請求の範囲, 実施例6, 表6 & JP 2003-73107 A & US 2003/0175562 A1 & EP 1354853 A1 & WO 2002/059038 A1 & CN 1457320 A & CN 101712461 A	1-4 5

☒ 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

2 8 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 5 . 2 0 1 1

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）

後藤 政博

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4 G

8 9 2 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 Y	JP 2005-521617 A (ユーティリーシー フューエル セルズ, エルエルシー) 2005.07.21, 実施例 3 6, 実施例 4 4, 表 1 0 & US 2003/0186805 A1 & US 7166263 B2 & US 2007/0093382 A1 & US 2007/0105228 A1 & US 2007/0264174 A1 & WO 2003/082741 A1 & WO 2003/082740 A1 & DE 10392447 T	1-4 5
Y	JP 56-48553 B2 (工業技術院長) 1981.11.16, 全文 (ファミリーなし)	5
A	JP 2009-090184 A (戸田工業株式会社) 2009.04.30, 特許請求の範囲, 実施例, 表 1 - 4 (ファミリーなし)	1-5

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（PCT17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ころの国際調査機関は認めた。

下記の国際調査報告で引用した文献1には、請求項1で特定されるCOシフト触媒が記載されているから、請求項1に係る発明は、文献1に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しないため、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が、主発明である。

請求項1－4

文献1：JP 2006-181473 A（戸田工業株式会社）2006.07.13，特許請求の範囲，実施例10，表1

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。