(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 3 月 7 日(07.03.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/031817 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 23/00 (2006.01) *B01J 23/44* (2006.01)
B01D 53/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/071809

(22) 国際出願日: 2012 年 8 月 29 日(29.08.2012)

(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 2011-188788 2011 年 8 月 31 日(31.08.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大陽日酸株式会社(TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目３番２６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): 足立 貴義 (ADACHI Takayoshi) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目３番２６号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP). 橋本 幸恵 (HASHIMOTO Sachie) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目３番２６号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 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, PE, PG, PH, 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.

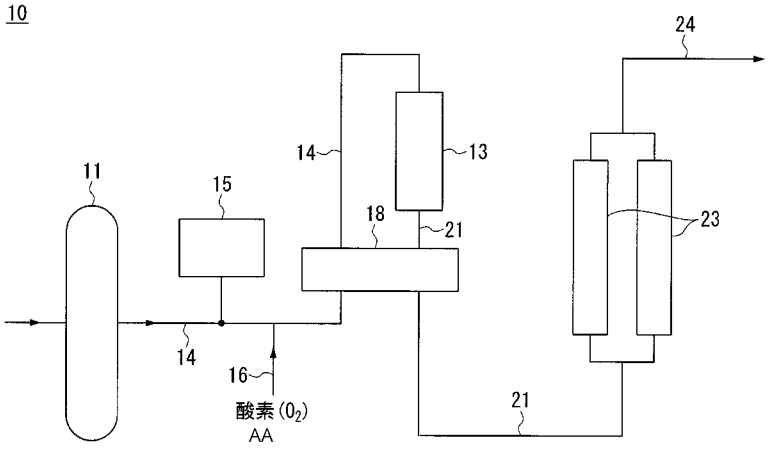
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

[続葉有]

(54) **Title**: INERT GAS PURIFICATION METHOD

(54) 発明の名称 : 不活性ガス精製方法

[図1]



AA... OXYGEN (O_2)

(57) **Abstract**: This inert gas purification method, whereby an inert gas containing hydrogen and carbon monoxide is purified, includes: a first step in which oxygen is added to an inert gas, and hydrogen is converted into water through a reaction that uses a catalyst; and a second step, in which, after the first step, carbon monoxide and water are removed from the inert gas by an adsorbent.

(57) 要約: 水素及び一酸化炭素を含む不活性ガスを精製する不活性ガス精製方法であって、不活性ガスに酸素を添加し、触媒を用いた反応により水素を水にする第１の工程と、第１の工程後、吸着剤により、不活性ガスから一酸化炭素及び水を除去する第２の工程と、を含む。

WO 2013/031817 A1

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 ： 不活性ガス精製方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸化防止や窒化防止する際に使用される不活性ガスを再利用するための不活性ガス精製方法に関する。

本願は、２０１１年８月３１日に、日本に出願された特願２０１１－１８８７８８号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] セラミクスや金属等を加熱する加熱炉では、酸化防止や窒化防止のために、窒素やアルゴンなどの不活性ガスが使用されている。この際、使用される不活性ガスの量は、非常に多いため、使用したガスを精製することで、不活性ガスを再利用することが望まれている。

[0003] 特許文献１には、不活性ガスであるアルゴンの精製を行なうアルゴン精製方法、及びアルゴン精製装置が開示されている。この方法では、一酸化炭素や水素などの還元性ガスを含むアルゴンガスに酸素が添加される、三段階の触媒反応を行うことで、それぞれの還元性ガスの酸化を行っている。

具体的には上記特許文献１には、第１の触媒塔で一酸化炭素や水素を含むアルゴンガスに酸素を添加することにより一酸化炭素を酸化し、続いて第２及び第３の触媒塔で酸素を添加することにより水素を酸化し、これら触媒塔で生成した反応生成物である二酸化炭素と水分については後段の吸着塔で除去することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１０－１８００６７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献１記載のアルゴン精製方法では、触媒塔において

一酸化炭素及び水素の全量を酸素で酸化するため、非常に多くの量の酸素及び触媒が必要であり、コストが増加してしまう。

つまり、特許文献１記載のアルゴン精製方法では、不活性ガスを効率良く精製することができないという問題があった。

[0006] そこで、本発明は、不活性ガスを効率良く精製することの可能な不活性ガス精製方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するため、本発明は以下の方法を提供する。

本発明は、水素及び一酸化炭素を含む不活性ガスを精製する不活性ガス精製方法であって、前記不活性ガスに酸素を添加し、触媒を用いた反応により水素を水にする第１の工程と、前記第１の工程後、吸着剤により、前記不活性ガスから前記一酸化炭素、前記水、及び第一の工程で前記一酸化炭素の酸化により発生した二酸化炭素を除去する第２の工程と、を含むことを特徴とする不活性ガス精製方法である。

（１）．すなわち、本発明の第一の態様は、水素及び一酸化炭素を含む不活性ガスを精製する不活性ガス精製方法であって、

前記不活性ガスに酸素を添加し、触媒を用いた反応により水素を水にする第１の工程と、

前記第１の工程後、吸着剤により、前記不活性ガスから前記一酸化炭素、及び前記水を除去する第２の工程と、

を含むことを特徴とする不活性ガス精製方法である。

[0008] （２）．上記本発明の方法は、前記第１の工程において、前記触媒の温度が、１３５～２００℃の範囲内であることが好ましい。

[0009] （３）．（１）や（２）に記載される上記本発明の方法は、前記第１の工程において、前記不活性ガスに添加された前記酸素の濃度が、１ｖｏｌ％以下であることが好ましい。

[0010] （４）．上記（１）～（３）に記載される上記本発明の方法は、前記触媒が、アルミナにパラジウムが坦持されていることが好ましい。

（５）．上記（１）～（４）の本発明の方法は、前記吸着剤が、ゼオライト、アルミナ、活性炭のうち、少なくとも１種よりなることが好ましい。

（６）．上記（１）～（５）の本発明の方法は、第１工程の前に、水素及び一酸化炭素を含む不活性ガスに含まれる水素濃度を測定するサブ工程を含み、第１工程で添加される酸素の量が、前記サブ工程で測定された水素濃度の１／２の量であることが好ましい。

[0011] （７）．上記（１）～（３）、（５）～（６）の本発明の方法は、前記触媒が、アルミナに白金を担持させた触媒であることも好ましい。

（８）．上記（１）～（７）の本発明の方法は、

第１工程の前に、水素及び一酸化炭素を含む不活性ガスに含まれる水素濃度を測定するサブ工程を含み、

第１工程で添加された酸素の量が、前記サブ工程で測定された水素濃度の１／２～１の量であり、かつ前記不活性ガスに添加された酸素の濃度が、１ｖｏｌ％以下であり、

前記触媒が、アルミナにパラジウムが坦持されている触媒及びアルミナに白金が坦持されている触媒のどちらかであり、

前記触媒の温度が、１３５～２００℃の範囲内にコントロールされることも好ましい。上記第１工程で添加される酸素の量は、前記サブ工程で測定された水素濃度の１／２の量であることも好ましい。

[0012] （９）．上記（１）～（８）の本発明の方法は、

第１の工程が、以下の工程（ａ）～（ｂ）で構成されることが好ましい。

（ａ）：水素濃度が２ｖｏｌ％を超える、水素及び一酸化炭素を含む不活性ガスに、前記不活性ガスに対して１ｖｏｌ％以下の酸素を添加し、触媒を用いた反応により水素を水にする工程、

（ｂ）：（ａ）工程によって処理された、水素濃度が２ｖｏｌ％以下になった、水素及び一酸化炭素を含む不活性ガスに、前記不活性ガスに対して１ｖｏｌ％以下になるように酸素を添加し、触媒を用いた反応により水素を水にする工程。

（１０）上記（１）～（９）の本発明の方法は、

第２の工程において、第一の工程で前記一酸化炭素の酸化により発生した二酸化炭素が除去されることが好ましい。

[0013] また、上記本発明の方法によれば、前記不活性ガスがアルゴンであることが好ましい。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、不活性ガスに酸素を添加し、触媒を用いた反応により水素を水にする第１の工程と、第１の工程後、吸着剤により、不活性ガスから一酸化炭素、水、及び、必要に応じて二酸化炭素、を除去する第２の工程と、を含むことにより、難吸着成分である水素を選択的に酸化させて易吸着成分である水とし、その後、易吸着成分である一酸化炭素及び水を容易に吸着除去することが可能となる。これにより、従来の不活性ガスの精製方法と比較して、不活性ガスの精製を効率よく行うことができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の実施の形態に係る不活性ガス精製装置の概略構成を示す図である。

[図2]本発明の実施の形態の変形例に係る不活性ガス精製装置の概略構成を示す図である。

[図3]実施例の第１－１の実験において、触媒の温度を５０～２８０℃の範囲で変化させた際の、触媒塔から排出される原料ガスに含まれる水素及び一酸化炭素の濃度を示す図である。

[図4]実施例の第１－２の実験において、触媒の温度を５０～２８０℃の範囲で変化させた際の、触媒塔から排出される原料ガスに含まれる水素及び一酸化炭素の濃度を示す図である。

[図5]実施例の第２の実験において、触媒の温度を３０～２８０℃の範囲で変化させた際の、触媒塔から排出される原料ガスに含まれる水素及び一酸化炭素の濃度を示す図である。

[図6]実施例の第３の実験において、触媒の温度を３０～４００℃の範囲で変

化させた際の、触媒塔から排出される原料ガスに含まれる水素及び一酸化炭素の濃度を示す図である。

[図7]実施例の第４の実験において、触媒の温度を３０～２８０℃の範囲で変化させた際の、触媒塔から排出される原料ガスに含まれる水素及び一酸化炭素の濃度を示す図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の好ましい実施の形態について図面を参照して説明する。しかしながら本発明はこれら例のみに限定されるものではない。特に記載の無い限り、数、位置、材料などを必要に応じて選択や追加や省略してもよい。

（実施の形態）

図１は、本発明の実施の形態に係る不活性ガス精製装置の概略構成を示す図である。

図１を参照するに、本実施の形態の不活性ガス精製装置１０は、バッファタンク１１と、触媒塔１３と、第１のガス輸送ライン１４と、水素濃度分析計１５と、酸素供給ライン１６と、熱交換器１８と、第２のガス輸送ライン２１と、吸着分離部２３と、ガス排出ライン２４と、を有する。

[0017] バッファタンク１１は、一酸化炭素及び水素を含む不活性ガス（より具体的には、セラミクスや金属等を溶融する加熱炉（図示せず）からの排ガス等）である原料ガス（以下、「原料ガスＡ」という）が貯留されるタンクである。バッファタンク１１は、第１のガス輸送ライン１４と接続されている。原料ガスは一酸化炭素及び水素を含む不活性ガスである限り特に限定されない。例えば、原料ガスＡは、実質的に一酸化炭素、水素及びアルゴンガスのみからなるガスであることも好ましい。一酸化炭素、水素、及び少なくとも１種の不活性ガスのみからなるガスであってもよい。また原料ガスＡは、二酸化炭素を含まないガスであることも好ましい。

[0018] 触媒塔１３は、第１のガス輸送ライン１４を介して、バッファタンク１１と接続されている。触媒塔１３は、第１のガス輸送ライン１４のうち、熱交換器１８を一度通過した後の部分に設けられている。触媒塔１３は、第２の

ガス輸送ライン２１の一端と接続されている。

[0019] 触媒塔１３には、第１のガス輸送ライン１４により、酸素が添加された原料ガスＡが輸送される。触媒塔１３では、触媒により原料ガスＡに含まれる水素と添加された酸素とを反応（触媒反応）させることで、水を生成する。

触媒反応後の原料ガスＡは、一旦、室温（例えば、２５℃）程度まで冷却された後、吸着分離部２３に導入される。

[0020] 触媒塔１３で使用する触媒としては、水素を酸化することが可能な触媒であれば特に問題なく使用できる。

具体的には、上記触媒としては、例えば、アルミナ、シリカ、アルミナシリケート等の担体に、白金、パラジウム、ロジウム、及びルテニウムのうち、少なくとも１種を担持させた触媒が好適である。アルミナやパラジウムを用いることが特に好ましい。

[0021] また、水素を酸化できる触媒は、一般に一酸化炭素も酸化させる。したがって、水素の酸化を効率よく行う為に一酸化炭素の酸化を抑制する観点から、触媒塔１３の温度は、コントロールされることが好ましい。温度は必要に応じて選択できる。一酸化炭素から二酸化炭素が形成されることにより水素の酸化が抑制されることを避ける為には、条件にもよるが、２００℃以下に設定することが好ましい。酸素を高い濃度で加える時、例えば１．５～２．５ｖｏｌ％の酸素を加える時は、温度上昇が起こりやすい為、上限を３００℃以下としてもよいが、温度対策を行うことが好ましい。また水素の酸化を促進させる点からは温度は、７０℃以上が好ましく、１３５℃以上であることがより好ましい。よって１３５～２００℃の範囲内に設定することがより好ましい。触媒層の温度の確認は、熱電対の様な温度計等で行うことができ、温度のコントロールは温度調節器で制御されたヒーター等で行うことができる。特に好ましくは、前記温度は１６０～２００℃の範囲である。触媒塔１３は、ヒータと温度計を搭載した触媒塔１３であってもよい。

[0022] 水素濃度分析計１５は、第１のガス輸送ライン１４のうち、バッファタンク１１と酸素供給ライン１６との間に位置する部分を流れる原料ガスＡに含

まれる水素濃度を計測する。水素濃度分析計１５は、任意に選択できる手段により、計測した原料ガスＡに含まれる水素濃度の結果を、酸素供給ライン１６に送ることができる。

[0023] 酸素供給ライン１６は、第１のガス輸送ライン１４のうち、水素濃度分析計１５の分析位置と熱交換器１８との間に位置する部分から分岐された分岐ラインである。酸素供給ライン１６は、第１のガス輸送ライン１４により輸送される原料ガスＡに酸素を添加するためのラインである。

[0024] 酸素供給ライン１６は酸素を、好ましくは水素濃度分析計１５により計測された原料ガスＡに含まれる水素濃度の１／２の量の酸素を、原料ガスＡに添加する。この比率により効率よく反応を行うことができる。例えば、原料ガスＡ中の水素濃度が２％の時、加える酸素の量を１％とすることができる。

なお必要に応じて、原料ガスＡに添加する酸素の量は、上記の比率以外に変更しても良い。水素に対して過剰気味に加えても良い。例えば、原料ガスＡに含まれる水素の体積に対して、酸素の量は、例えば、０．５～１．２倍の体積であっても良く、０．５～１倍の体積であることもより良く、さらに０．５～０．５５倍の体積であることも好ましい。

原料ガスＡに添加する酸素の添加量は、触媒塔１３の温度上昇を抑える観点から、原料ガスＡに対して１ｖｏｌ％以下とすることが好ましい。なお酸素の下限値は特に設定されないが、水素の酸化を行うために０ｖｏｌ％よりは大きいことが本発明では必要である。

[0025] 図２は、本発明の実施の形態の変形例に係る不活性ガス精製装置の概略構成を示す図である。図２において、図１に示す不活性ガス精製装置１０と同一構成部分には同一符号を付す。

図２では吸着分離部２３は２つの吸着槽から構成されている。両方の吸着槽を同時に使用しても良いし、片方ずつを使用することにより使用済みの槽を交換し連続的に吸着分離を行わせても良い。なお本発明において吸着槽の数は制限されず、一つ以上であれば特に問題なく使用できる。

[0026] 原料ガスＡに添加する酸素の添加量は１ｖｏｌ％以下とすることが好ましいと述べた。しかしながら、原料ガスＡ中の水素濃度が２ｖｏｌ％を超えている場合、温度上昇を抑えるために酸素の添加量を原料ガスＡに対して１ｖｏｌ％以下にすると、原料ガスＡを処理して得たガス中に水素が残留してしまう。

[0027] そこで、原料ガスＡ中の水素濃度が高くなることが想定される場合には、２つ以上の触媒槽を使用しても良い。例えば、図２に示すように、バッファタンク１１と吸着分離部２３との間に、触媒塔１３、第１のガス輸送ライン１４、水素濃度分析計１５、酸素供給ライン１６、熱交換器１８、及び第２のガス輸送ライン２１よりなるユニットが複数（図２の場合、２つ）かつ直列に設置された不活性ガス精製装置３０を用いて、各触媒塔１３に導入される原料ガスＡに添加する酸素の添加量を１ｖｏｌ％以下にするとよい。

[0028] 熱交換器１８は、触媒塔１３の前段に位置する第１のガス輸送ライン１４、及び触媒塔１３の後段に位置する第２のガス輸送ライン２１に設けられている。

このように、触媒塔１３の前段に位置する第１のガス輸送ライン１４、及び触媒塔１３の後段に位置する第２のガス輸送ライン２１に熱交換器１８を設けることにより、触媒処理工程における熱効率を向上させることができる。

[0029] 吸着分離部２３は、一端が第２のガス輸送ライン２１の分岐した他端と接続されており、他端がガス排出ライン２４と接続されている。第２のガス輸送ライン２１は、熱交換器１８を通過しており、触媒塔１３から排出され、かつ温度が室温（例えば、２５℃）程度まで冷却された原料ガスＡ（原料ガスAからほぼ水素が除かれたガス）を吸着分離部２３に輸送する。

[0030] 吸着分離部２３では、吸着剤により、上記原料ガスＡに含まれる一酸化炭素、及び触媒塔１３で生成された水の除去を行う。これにより、吸着分離部２３の出口側からガス排出ライン２４を介して、精製された不活性ガスを取り出すことができる。精製された不活性ガスでは、一酸化炭素と水素の量が

処理前の原料ガスAと比較して大幅に減少されている。

吸着分離部２３で使用する吸着剤としては、特に限定されず、一酸化炭素及び水を吸着可能な吸着剤を用いることができる。

[0031] なお、触媒塔１３において、一部の一酸化炭素が酸化されることで、二酸化炭素を生成する可能性がある。そこで、吸着分離部２３で使用する吸着剤としては、一酸化炭素及び水を吸着可能で、かつ微量の二酸化炭素も吸着可能な吸着剤を用いると更に好ましい。

このような吸着剤としては、例えば、ゼオライト、アルミナ、及び活性炭のうち、少なくとも１種よりなるものを用いることができる。２種類以上の材料を用いて、吸着剤を積層構造としても良い。積層構造とされた吸着剤として最も好適な組み合わせの１つとして、例えば、アルミナと、ゼオライトと、を順次積層させたものがある。

[0032] 本実施の形態の不活性ガス精製方法によれば、水素及び一酸化炭素を含む不活性ガスに酸素を添加し、触媒反応により水素を水にする第１の工程と、第１の工程後、吸着剤により、不活性ガスから一酸化炭素、水、及び、必要に応じて二酸化炭素、を除去する第２の工程と、を含む。このことにより、難吸着成分である水素を選択的に酸化させて易吸着成分である水とし、その後、易吸着成分である一酸化炭素及び水を容易に吸着除去することが可能となる。

これにより、従来の不活性ガスの精製方法と比較して、不活性ガスの精製を効率よく行うことができる。

なお本発明の方法で処理される不活性ガスは特に制限なく、アルゴン、窒素、ヘリウム、ネオン及びキセノンなどの一般的な不活性ガスの中から選択できる。本発明の方法により精製処理される不活性ガスに含まれる水素及び一酸化炭素の量も任意で設定できる。水素の量は好ましくは、０．０１～１０％であり、より好ましくは０．１％～１０％であり、さらに好ましくは０．１～４％であり、特に好ましくは０．１％～１％である。一酸化炭素の量は好ましくは、１％～５０％であり、より好ましくは１％から２０％であり

、さらに好ましくは１％～１０％であり、特に好ましくは１％～５％である。

[0033] 以上、本発明の好ましい実施の形態について詳述したが、本発明はかかる特定の実施の形態に限定されるものではない。特許請求の範囲内に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

実施例

[0034] 以下に本発明の方法における、第１の工程の好ましい条件（触媒の温度条件）での優れた効果を説明する。なお以下の例は本発明の好ましい例を説明するものであり、本発明をこれのみに限定するものではない。

評価においては、図１に示すものと同じ不活性ガス精製装置を使用した。

「第１－１の実験」

（触媒反応温度の評価（その１））

一酸化炭素（５ｖｏｌ％）、水素（０．１ｖｏｌ％）、及び酸素（０．１ｖｏｌ％）を含むアルゴンガス７．０Ｌ／ｍｉｎを用意した。

この混合ガスを、アルミナにパラジウムを坦持させた触媒（４２ｃｃ）（エヌイーケムキャット社製ＮＤ－１０１）を充填した触媒塔１３（図１参照）に導入した。

そして、触媒の温度を５０～２８０℃の範囲で変化させる実験を行った。具体的には、設定した各温度で、６０分間の触媒処理を行って評価した。この際の触媒塔１３から排出される原料ガスに含まれる水素及び一酸化炭素の濃度について評価した。以下、この実験を「第１－１の実験」という。

この結果を図３に示す。図３は、触媒の温度を５０～２８０℃の範囲で変化させた際の触媒塔から排出される原料ガスに含まれる水素及び一酸化炭素の濃度を測定した結果を示す図である。（なお、この評価に用いた水素及び一酸化炭素の濃度測定器は、図１には示されていない。）

[0035] 図３を参照するに、触媒の温度が５０℃を超えると水素の酸化が徐々に始まり、触媒の温度が１３５～２００℃になると水素が優先的に酸化されて、水素濃度が０．０１ｖｏｌ％になることが確認できた。

[0036] また、触媒の温度が２００℃を超えると、水素の反応率が減少し、一酸化炭素の酸化が水素の酸化に優先して始まっていることが分かった。

「第１－２の実験」

さらに、触媒として、アルミナに白金を担持させたもの（エヌイーケムキャット社製ＮＭ－１０１）を使用した以外は、上記実験と同じ条件の実験を行った。この場合でも同様に、図４に示すように、１３５～２００℃で水素が優先的に酸化されるという結果を得た。

つまり、触媒の温度は、１３５～２００℃の範囲内に設定するとよいことが確認できた。

[0037] 「第２の実験」

（触媒反応温度の評価（その２））

先に説明した第１－１の実験とは、不活性ガスに含まれる水素の濃度及びそれに対応して酸素の量を変えた以外は、同様な実験を行った。

一酸化炭素（５ｖｏｌ％）、水素（１ｖｏｌ％）、及び酸素（１ｖｏｌ％）を含むアルゴンガス７．０Ｌ／ｍｉｎを用意した。この混合ガスを、アルミナにパラジウムを坦持させた触媒（４２ｃｃ）を充填した触媒塔１３（図１参照）に導入した。そして、触媒の温度を２５～２８０℃の範囲で変化させ、その際の触媒塔１３から排出される原料ガスに含まれる水素濃度について評価した。以下、この実験を「第２の実験」という。

[0038] この場合、触媒の温度が１００℃を超えると、水素と酸素の反応が始まり、その反応熱により２００℃付近まで急激に温度が上昇した。このときの、すなわち触媒の温度が２００℃の時の、触媒塔の出口側における不活性ガスに含まれる水素の濃度は、０．０ｖｏｌ％であり、一酸化炭素濃度は、４．０ｖｏｌ％となった（図５参照）。

この条件では、不活性ガスに含まれる全ての水素が酸化されたが、一部の一酸化炭素も反応していることが分かった。

[0039] 「第３の実験」

（触媒反応温度の評価（その３））

一酸化炭素（５ｖｏｌ％）、水素（４ｖｏｌ％）、及び酸素（２ｖｏｌ％）を含むアルゴンガスを用いて、その他は第２の実験と同様の条件による実験を行った。

この場合、触媒の温度が６０℃を超えると、反応熱により触媒の温度が急激に３００℃に達し、その後４００度に達した。また、触媒の温度が３００℃の時の、触媒塔１３の出口側における水素の濃度は、３．５ｖｏｌ％であり、一酸化炭素の濃度は、１．５ｖｏｌ％となった（図６参照）。この実験を「第３の実験」という。

第２の実験と比較して、より多くの一酸化炭素が反応して二酸化炭素になり、水素の反応が抑制されたことが確認できた。

「第４の実験」

（触媒反応温度の評価（その４））

一酸化炭素（５ｖｏｌ％）、水素（１ｖｏｌ％）、及び酸素（０．５ｖｏｌ％）を含むアルゴンガスを用いた以外は、第２の実験と同様の条件による実験を行った。この実験を「第４の実験」という。２００℃以下で水素が優先的に酸化される、という結果を得た。その結果を図７に示す。

産業上の利用可能性

[0040] 本発明は、従来の不活性ガスの精製方法と比較して、不活性ガスの精製を効率よく行うことの可能な不活性ガス精製方法を提供できる。本発明は、酸化防止や窒化防止する際に使用される不活性ガスを再利用するための不活性ガス精製方法に適用可能である。

符号の説明

[0041] １０，３０…不活性ガス精製装置

１１…バッファタンク

１３…触媒塔

１４…第１のガス輸送ライン

１５…水素濃度分析計

１６…酸素供給ライン

１８…熱交換器

２１…第２のガス輸送ライン

２３…吸着分離部

２４…ガス排出ライン

請求の範囲

［請求項1］ 水素及び一酸化炭素を含む不活性ガスを精製する不活性ガス精製方法であって、

前記不活性ガスに酸素を添加し、触媒を用いた反応により水素を水にする第１の工程と、

前記第１の工程後、吸着剤により、前記不活性ガスから前記一酸化炭素、及び前記水を除去する第２の工程と、

を含むことを特徴とする不活性ガス精製方法。

［請求項2］ 前記第１の工程において、前記触媒の温度が、１３５～２００℃の範囲内であることを特徴とする請求項１記載の不活性ガス精製方法。

［請求項3］ 前記第１の工程において、前記不活性ガスに添加された前記酸素の濃度が、１ｖｏｌ％以下であることを特徴とする請求項１に記載の不活性ガス精製方法。

［請求項4］ 前記触媒が、アルミナにパラジウムが坦持されている触媒であることを特徴とする請求項１に記載の不活性ガス精製方法。

［請求項5］ 前記吸着剤が、ゼオライト、アルミナ、活性炭のうち、少なくとも１種よりなることを特徴とする請求項１に記載の不活性ガス精製方法。

［請求項6］ 第１工程の前に、水素及び一酸化炭素を含む不活性ガスに含まれる水素濃度を測定するサブ工程を含み、

第１工程で添加される酸素の量が、前記サブ工程で測定された水素濃度の１／２の量であることを特徴とする請求項１に記載の不活性ガス精製方法。

［請求項7］ 前記触媒が、アルミナに白金を担持させた触媒であることを特徴とする請求項１に記載の不活性ガス精製方法。

［請求項8］ 第１工程の前に、水素及び一酸化炭素を含む不活性ガスに含まれる水素濃度を測定するサブ工程を含み、

第１工程で添加された酸素の量が、前記サブ工程で測定された水素

濃度の１／２～１の量であり、かつ前記不活性ガスに添加された酸素の濃度が、１ｖｏｌ％以下であり、

前記触媒が、アルミナにパラジウムが坦持されている触媒及びアルミナに白金が坦持されている触媒のどちらかであり、

前記触媒の温度が、１３５～２００℃の範囲内にコントロールされる

ことを特徴とする請求項１に記載の不活性ガス精製方法。

[請求項9] 第１の工程が、以下の工程（ａ）～（ｂ）で構成される、

（ａ）：水素濃度が２ｖｏｌ％を超える、水素及び一酸化炭素を含む不活性ガスに、前記不活性ガスに対して１ｖｏｌ％以下の酸素を添加し、触媒を用いた反応により水素を水にする工程：

（ｂ）：（ａ）工程によって処理された、水素濃度が２ｖｏｌ％以下になった、水素及び一酸化炭素を含む不活性ガスに、前記不活性ガスに対して１ｖｏｌ％以下になるように酸素を添加し、触媒を用いた反応により水素を水にする工程：

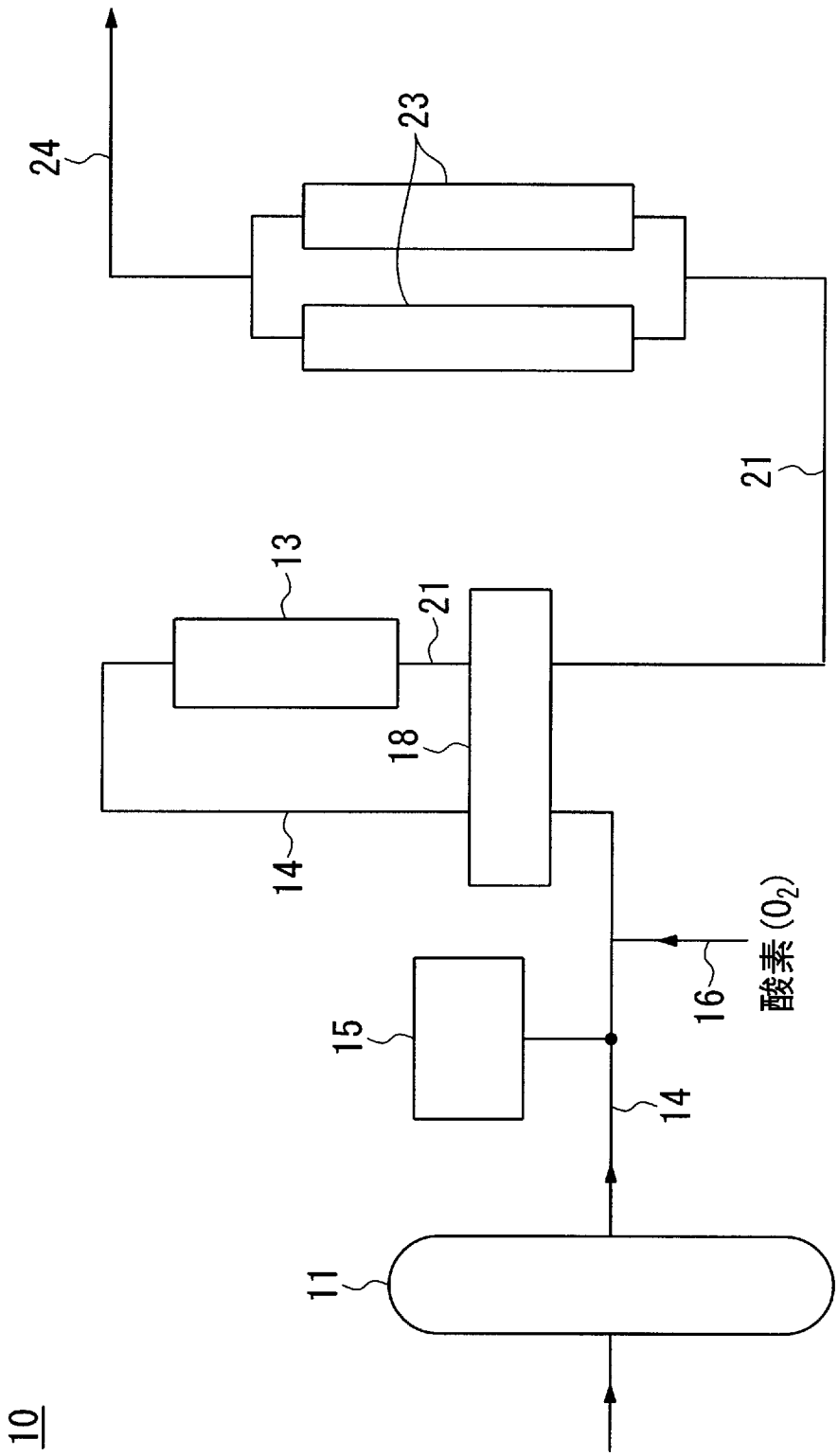
請求項１に記載の不活性ガス精製方法。

[請求項10] 第２の工程において、第一の工程で前記一酸化炭素の酸化により発生した二酸化炭素が除去される、請求項１に記載の不活性ガス精製方法。

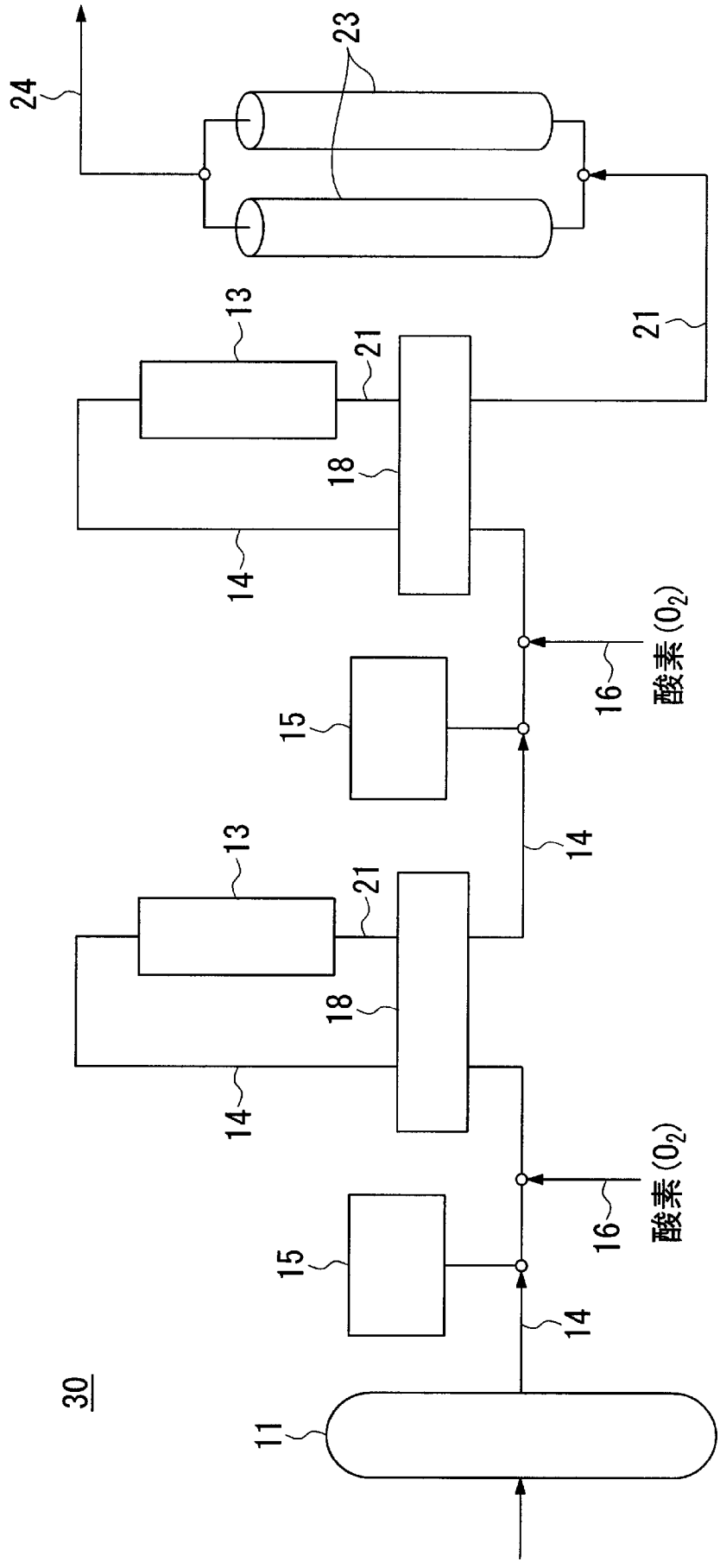
[請求項11] 第１工程で添加される酸素の量が、前記サブ工程で測定された水素濃度の１／２の量であることを特徴とする請求項８に記載の不活性ガス精製方法。

[請求項12] 前記不活性ガスがアルゴンである、請求項１に記載の不活性ガス精製方法。

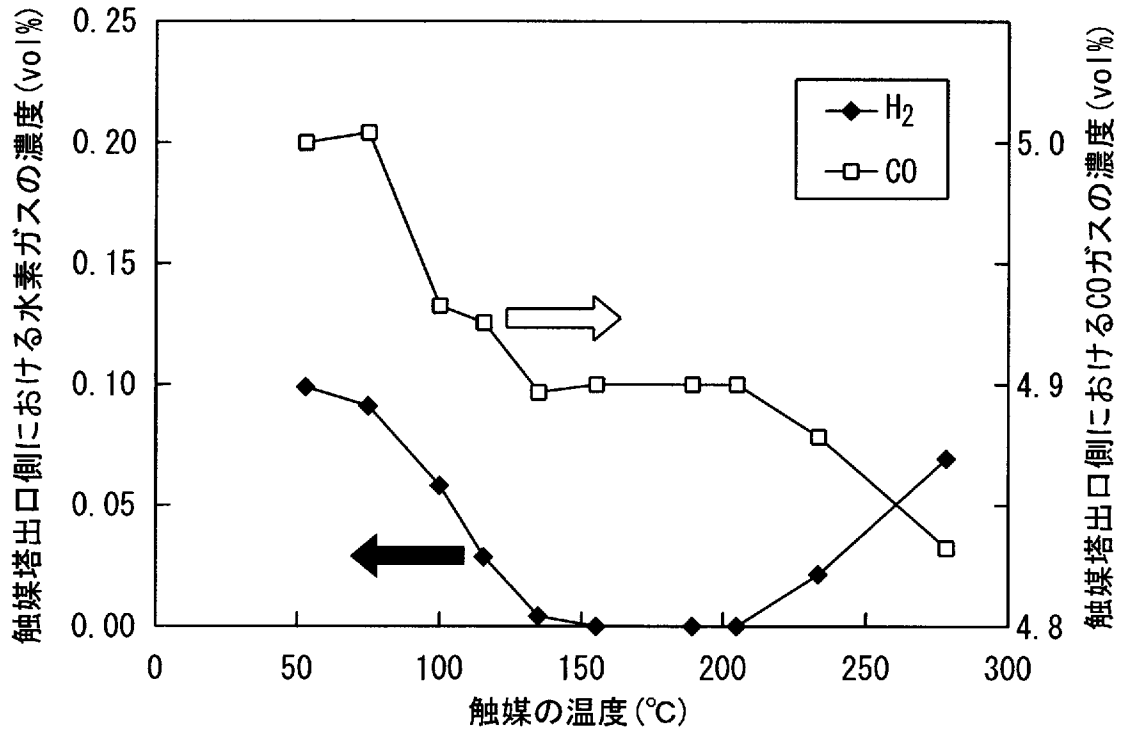
[図1]



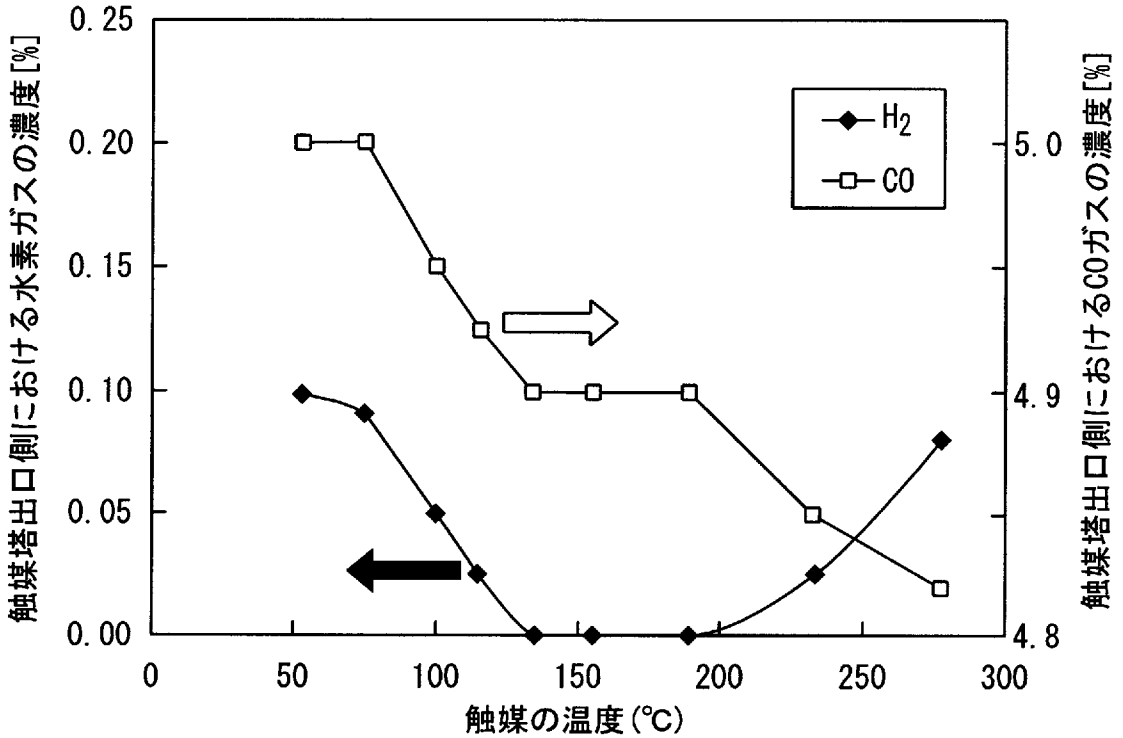
[図2]



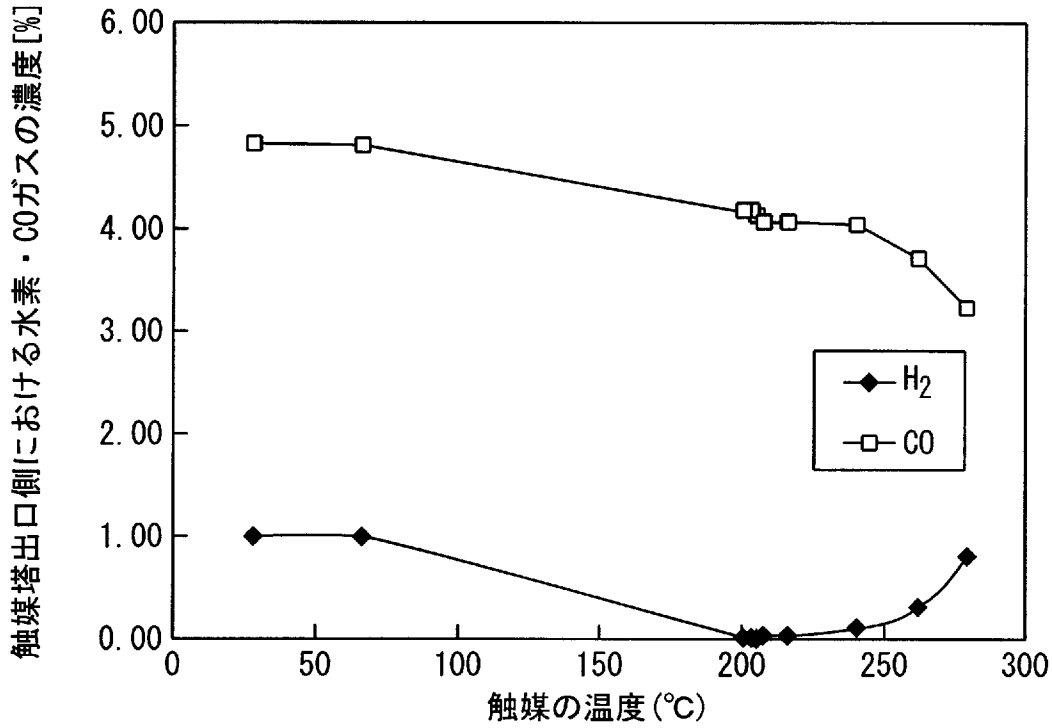
[図3]


触媒塔出口側における水素ガスの濃度(vol%)
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
H2
CO
5.0
4.9
4.8
触媒塔出口側におけるCOガスの濃度(vol%)
0
50
100
150
200
250
300
触媒の温度(℃)

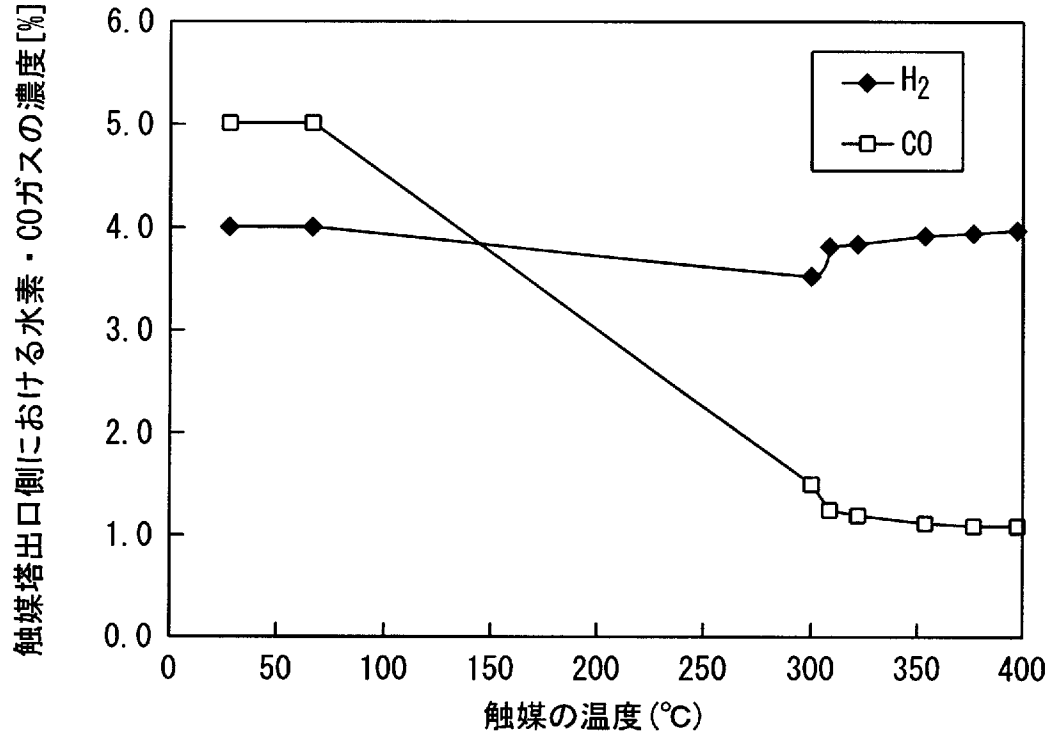
[図4]


触媒塔出口側における水素ガスの濃度[%]
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
H2
CO
5.0
4.9
4.8
触媒塔出口側におけるCOガスの濃度[%]
0
50
100
150
200
250
300
触媒の温度(℃)

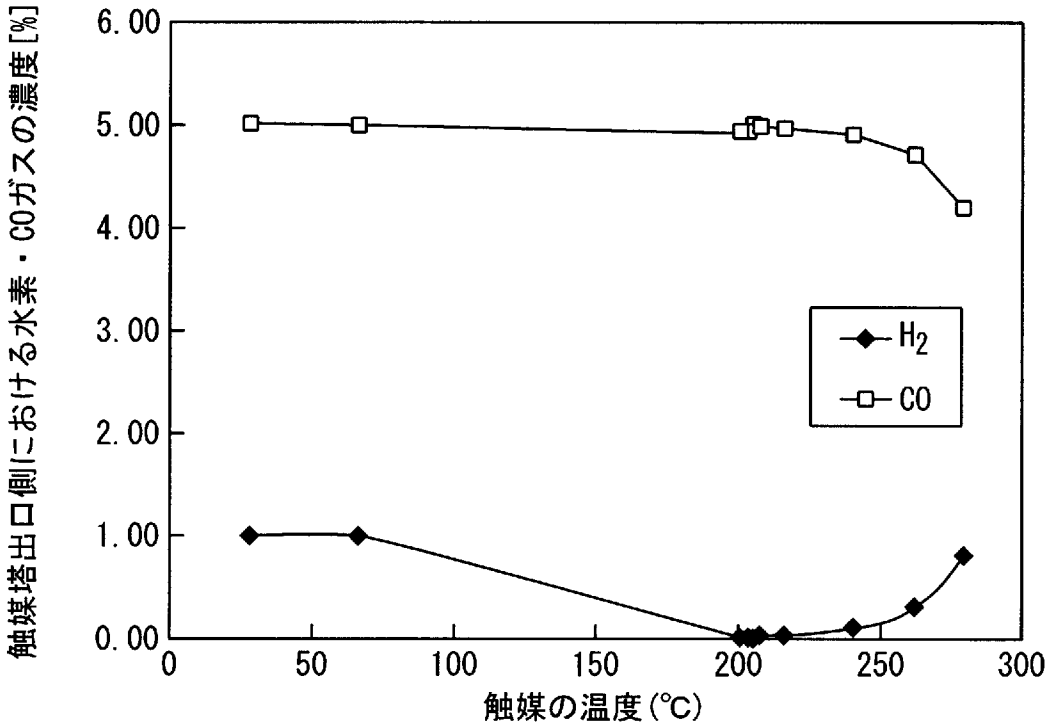
[図5]


触媒塔出口側における水素・COガスの濃度[%]
6.00
5.00
4.00
3.00
2.00
1.00
0.00
0
50
100
150
200
250
300
触媒の温度(℃)
H2
CO

[図6]


触媒塔出口側における水素・COガスの濃度[%]
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
0
50
100
150
200
250
300
350
400
触媒の温度(℃)
H2
CO

[図7]


触媒塔出口側における水素・COガスの濃度[%]
6.00
5.00
4.00
3.00
2.00
1.00
0.00
0
50
100
150
200
250
300
触媒の温度(℃)
H2
CO

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/071809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B23/00(2006.01)i, *B01D53/04*(2006.01)i, *B01J23/44*(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)
C01B23/00, B01D53/04, B01J23/44

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 3496079 B2 (Nippon Sanso Corp.), 28 November 2003 (28.11.2003), claims; paragraphs [0004] to [0005], [0008] to [0016], [0025] to [0027] (Family: none)	1-6,8-12 7
X Y	JP 7-138007 A (Nippon Sanso Corp.), 30 May 1995 (30.05.1995), abstract; claims; paragraphs [0003], [0006] to [0028]; fig. 1 (Family: none)	1-6,8-12 7
X Y	JP 60-204608 A (Hitachi, Ltd.), 16 October 1985 (16.10.1985), claims; page 2, lower left column to page 4, upper right column; fig. 2 to 3 (Family: none)	1,3-7,9-12 2,8

☒ 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	Date of mailing of the international search report
06 November, 2012 (06.11.12)	13 November, 2012 (13.11.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/071809

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 3-218910 A (Nippon Sanso Corp.), 26 September 1991 (26.09.1991), page 2, upper left column to page 2, upper right column; page 3, upper left column; page 4, upper left column; fig. 2 (Family: none)	1,3-7,9-12 2,8
X X	JP 59-152210 A (Hitachi, Ltd.), 30 August 1984 (30.08.1984), claims; page 2, upper right column to page 3, lower left column; page 4, lower right column to page 5, lower left column (Family: none)	1-5,7,9-10, 12
A	JP 10-114508 A (The BOC Group, Inc.), 06 May 1998 (06.05.1998), abstract; claims; paragraphs [0009] to [0057]; examples; fig. 1, 2 & US 6113869 A & EP 832678 A2 & CA 2214557 A & ID 18367 A & CA 2214557 A1	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０７１８０９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B23/00(2006.01)i, B01D53/04(2006.01)i, B01J23/44(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.　C01B23/00, B01D53/04, B01J23/44

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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 3496079 B2（日本酸素株式会社）2003.11.28, 特許請求の範囲、【０００４】～【０００５】、【０００８】～【００１６】、【００２５】～【００２７】（ファミリーなし）	1-6,8-12 7
X Y	JP 7-138007 A（日本酸素株式会社）1995.05.30, 要約、特許請求の範囲、【０００３】、【０００６】～【００２８】、【図１】（ファミリーなし）	1-6,8-12 7

☑　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 ０６．１１．２０１２	国際調査報告の発送日 １３．１１．２０１２
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）　４Ｇ　９２６６ 廣野　知子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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 60-204608 A（株式会社日立製作所）1985.10.16，特許請求の範囲、p. 2左下欄～p.4右上欄、第2図～第3図（ファミリーなし）	1,3-7,9-12 2,8
X Y	JP 3-218910 A（日本酸素株式会社）1991.09.26，p. 2左上欄～p.2右上欄、p.3左上欄、p.4左上欄、第２図（ファミリーなし）	1,3-7,9-12 2,8
X X	JP 59-152210 A（株式会社日立製作所）1984.08.30，特許請求の範囲、p.2右上欄～p.3左下欄、p.4右下欄～p.5左下欄（ファミリーなし）	1-5,7,9-10,12
A	JP 10-114508 A（ザ・ビーオーシー・グループ・インコーポレーテッド）1998.05.06，要約、特許請求の範囲、【０００９】～【００５７】、実施例、図１、図２ & US 6113869 A & EP 832678 A2 & CA 2214557 A & ID 18367 A & CA 2214557 A1	1-12