

(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9日(09.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/108546 A1

- (51) 国際特許分類 :
C21B 5/00 (2006.01) C01B 31/20 (2006.01)
B01D 53/04 (2006.01) C21B 5/06 (2006.01)
C01B 31/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 11/054647
- (22) 国際出願日 : 2011年3月1日(01.03.2011)
- (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 2010-045392 2010年3月2日(02.03.2010)
特願 2010-0741 10 2010年3月29日(29.03.2010)
特願 2010-07885 1 2010年3月30日(30.03.2010)
特願 2011-017404 2011年1月31日(31.01.2011)
特願 2011-026229 2011年2月9日(09.02.2011)
特願 2011-035508 2011年2月22日(22.02.2011)
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について) : J F E スチール株式会社 (JFE STEEL CORPORA -

TION) [JP/JP]; 〒100001 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 Tokyo (JP).

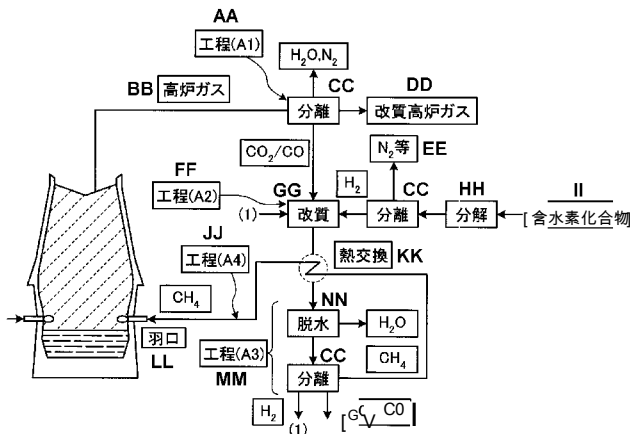
- (72) 発明者 ;および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) : 齊間 等 (SAIMA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒100001 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 茂木 康弘 (MOGI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒100001 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 浅沼 稔 (ASANUMA, Minoru) [JP/JP]; 〒100001 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). ▲高▼木 克彦 (AKAGI, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒100001 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 野内 泰平 (NOUCHI, Taihei) [JP/JP]; 〒100001 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 藤林 晃夫 (FUJIBAYASHI, Akio) [JP/JP]; 〒100001 1

[続葉有]

(54) Title: BLAST FURNACE OPERATION METHOD, IRON MILL OPERATION METHOD, AND METHOD FOR UTILIZING A GAS CONTAINING CARBON OXIDES

(54) 発明の名称 :高炉の操業方法、製鉄所の操業方法、および酸化炭素含有ガスの利用方法

[図10]



- AA STEP (A1)
- BB BLAST FURNACE GAS
- CC SEPARATE
- DD REFORMED BLAST FURNACE GAS
- EE N₂ etc.
- FF STEP (A2)
- GG REFORM
- HH DECOMPOSE
- II HYDROGEN-CONTAINING COMPOUND
- JJ STEP (A4)
- KK CONVERT TO HEAT
- LL TUYERE
- MM STEP (A3)
- NN DEHYDRATE

(57) Abstract: Provided are a blast furnace operation method, iron mill operation method, and method for utilizing a gas containing carbon oxides, comprising: a step (A1) for separating and collecting CO₂ and/or CO from a mixed gas containing CO₂ and/or CO; a step (A2) for adding hydrogen to the CO₂ and/or CO separated and collected in step (A1), and converting the CO₂ and/or CO to CH₄; a step (A3) for separating and removing H₂O from the gas that has passed through step (A2); and a step (A4) for blowing the gas that passed through step (A3) into a blast furnace. CO₂ and/or CO are separated and recovered from a mixed gas and converted (reformed) into CH₄, the CH₄ is blown into a blast furnace, and the CH₄ functions as a heat source and reducing agent. As a result, a blast furnace that effectively utilizes CO₂ and/or CO can be operated at low cost, and the amount of CO₂ generated can be reduced.

(57) 要約 :

[続葉有]

2 11/1085 A1



東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F
Eスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).

(74) 代理人 : 酒井 宏明 (SAKAI, Hiroaki); 〒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^レ得): 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,
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^レ得): 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
(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))

C O₂ および/ "又はCOを含む混合ガスからCO₂ および/ "又はCOを分離回収する工程 (A 1) と、
該工程 (A 1) で分離回収されたC O₂ および/ "又はCOに水素を添加し、C O₂ および/ "又はCOをC
H₄に変換する工程 (A 2) と、該工程 (A 2) を経たガスからH₂Oを分離除去する工程 (A 3) と、
該工程 (A 3) を経たガスを高炉内に吹き込む工程 (A 4) を有する。混合ガスからCO₂ および/ "又は
COを分離回収してこれをC H₄に変換 (改質) し、このC H₄を高炉に吹き込み、C H₄が熱源および還
元剤として機能するようにしたので、C O₂ および/ "又はCOを有効に利用した高炉操業を低コストに実
施することができ、C O₂発生量の削減を図ることができる。

明 細 書

発明の名称 :

高炉の操業方法、製鉄所の操業方法、および酸化炭素含有ガスの利用方法

技術分野

[0001] 本発明は、 CO_2 および／又は CO を含む混合ガスから分離回収した CO_2 および／又は CO を改質し、高炉において熱源（燃料）や還元剤として利用する高炉の操業方法、 CO_2 および／又は CO を含む混合ガスから分離回収した CO_2 および／又は CO を改質し、製鉄所内において熱源（燃料）や還元剤として利用する製鉄所の操業方法、および酸化炭素含有ガス（ CO_2 又は CO_2 と CO を含有する混合ガス）の利用方法に関する。

背景技術

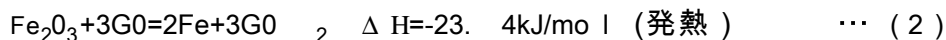
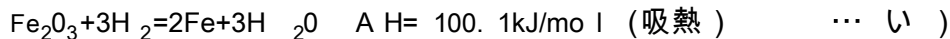
[0002] CO_2 の増加による地球温暖化が、国際的な問題として大きく取り上げられており、その排出量を削減することが全世界的な課題となっている。発生ガスから CO_2 を分離、回収するために様々な技術開発が試みられているが、回収した CO_2 をどのように利用するかについては、有効な手段は提案されていない。回収した CO_2 を地中に埋める技術、いわゆる CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) が欧州や米国、日本などを中心に盛んに研究されている。しかしながら、この方法は、 CO_2 を地中に埋めた後の安全性の観点から、特に地震国である日本においては、社会的な合意が得られにくい。また、財団法人地球環境産業技術研究機構 (RITE) の試算によれば、近海を含む日本付近での CO_2 の埋設可能量を排出量で除した値、すなわち寿命は、わずか50年～100年程度であるとされている。したがって、少なくとも日本においては、 CCS は CO_2 排出削減のための抜本的な解決策にはなりにくいと考えられる。

[0003] 統計によれば、日本の CO_2 排出量は、発電に伴う排出が約30%、鉄鋼生産に伴う排出が10%で、その他では、運輸部門、民生部門が大きな割合を占めている。発電所では、石炭、石油、天然ガスの化学エネルギーを、それ

ら化石燃料の完全酸化によって電力エネルギーに変換するため、 CO_2 が排出される。それ故、化石燃料の使用に見合う量の CO_2 は必然的に発生してしまう。しかしながら、このような化石燃料による発電は、長期的には太陽光発電、風力発電、潮力発電などのいわゆるソフト・エネルギーの利用、バイオマス発電、原子力発電の普及により、徐々に減少していくものと考えられる。

[0004] 一方、鉄鋼生産では種々のプロセスで CO_2 が発生するが、最大の発生源は高炉プロセスである。この高炉プロセスにおける CO_2 の発生は、酸化鉄である鉄鉱石を還元材の炭素により還元し、鉄鉱石中の酸素を除去することに起因する。このため、鉄鋼生産においては、 CO_2 の発生は不可避であると言える。高炉プロセスでは、高炉下部から 1000°C 以上の熱風を送風し、コークスを燃焼させ、鉄鉱石の還元、溶解に必要な熱を供給するとともに、還元ガス(CO)を生成させ、この還元ガスで鉄鉱石を還元し、溶銑を得る。

[0005] CO_2 を発生させない鉄鉱石の還元方法としては、還元ガスとして水素を用いることが考えられる。高炉に水素を吹き込んだ場合、鉄鉱石の水素による還元反応は下記(1)式で表される。コークスなどの燃焼により発生する CO による還元反応は下記(2)式で表される。すなわち、水素による還元反応は吸熱反応であるため、水素を高炉に直接吹き込んだ場合、炉下部の熱を奪い、鉄鉱石の還元、溶解に必要な熱が不足する恐れがあり、炉下部の熱補償が必要となる。



[0006] 一方、特許文献1には、高炉でのコークスなどの還元材比を削減するために、LNGなどの炭化水素系ガスを吹き込む高炉操業方法が開示されている。特許文献2には、高炉で低還元材比操業を指向した場合には、炉上部の熱補償のために、高炉ガスの一部を燃焼させ、高温ガスとして高炉シャフト部に吹き込む技術が開示されている。同文献には、必要に応じて高炉ガス中の CO_2 を除去する技術も開示されている。特許文献3には、高炉ガスを触媒の

存在下でジメチルエーテルと反応させ、ジメチルエーテルと高炉ガス中の CO_2 を CO と水素とに改質する方法が開示されている。特許文献4には、高炉ガス、高炉ガスとコークス炉ガスの混合物、又は高炉ガスから炭酸ガスを除去したガスを燃焼し、高炉シャフト部に導入する技術が示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1 :特開2006_233332号公報
特許文献2 :特開2008_214735号公報
特許文献3 :特開2009_192125号公報
特許文献4 :特開2008_214735号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 上述したように鉄鋼生産において CO_2 の発生は不可避である。このため、発生した CO_2 をいかに有効に利用し、実質の CO_2 発生量を削減するかが重要な課題となる。しかしながら、特許文献1の方法は、高炉にLNGを吹き込むことにより、還元材（コークスなど）が低減でき、間接的に高炉で発生する CO_2 量を低減できるが、発生した CO_2 を有効に利用し、実質の CO_2 発生量を削減するというものではない。また、特許文献2の技術も、特許文献1と同様に実質の CO_2 発生量を削減する技術ではなく、また、分離された CO_2 をさらに有効に利用することについては記載されていない。また、特許文献3の方法で用いられるジメチルエーテルは、石炭、石油、又は天然ガスを CO および H_2 などの合成ガスに一旦変換し、さらにその合成ガスから製造されるものであるため、製造コストが高く、また、その製造工程においてエネルギーを投入することから CO_2 が新たに発生する問題がある。
- [0009] 製鉄所においては高炉、コークス炉、および転炉からそれぞれ高炉ガス、コークス炉ガス、転炉ガスが副生し、これら副生ガスは製鉄所内の加熱炉や熱風炉などの熱源（燃料）として利用されている。一方、高炉において低還

元材比操業を指向した場合、高炉ガスの発生量および発熱量が低下する。また、低還元材比操業に見合うだけのコークス量で良いことから、コークスの生産量を低減することが可能であり、結果としてコークス炉ガスも減少する。したがって、低還元材比操業では、総じて製鉄所内での熱源（燃料）が不足することになる。また、高炉やコークス炉の稼働率が低下したり、設備トラブルなどで発生ガス量が少なくなった場合や、CO₂低減のために鉄スクラップを多量に使用した場合などにおいても、副生ガスの発生量が減少し、製鉄所内での熱源（燃料）が不足することになる。このように熱源となる副生ガスが不足した場合、外部から重油、天然ガスなど炭素含有の燃料を購入する必要がある。

[001 0] 特許文献4には、炭酸ガスを除去して高炉シャフト部へ戻す方法が示されている。しかしながら、この方法では、炭酸ガスよりも窒素を除去しなければ、その効果は小さく、さらに循環、導入された窒素分だけ、高炉ガスの窒素分が増え、高炉ガスの熱量が低下することになる。元来、高炉ガスは1000 kcal/m³以下の低熱量であり、他の高熱量ガスと混合することにより、燃料ガスとして利用されるのが一般的である。高炉ガスの熱量低下は、高熱量ガスの混合比率を上げる必要があるなど負の効果をもたらし、結果的には炭酸ガス排出量を増やす結果となる。このように、鉄鋼生産においてはCO₂の発生は不可避である。また、同時にCOも発生し、そのCOがCO₂に変化してしまう。このため、発生したCO₂やCOを含有する混合ガスをいかに効率的に再利用して、実質のCO₂発生量を削減するかが重要な課題となる。

[001 1] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、発生したCO₂および／又はCOを有効に利用し、実質のCO₂発生量を削減することができる高炉の操業方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、発生したCO₂および／又はCOを有効に利用し、実質のCO₂発生量を削減することができるとともに、製鉄所内で熱源となる副生ガスが不足した場合でもこれを補うことができる製鉄所の操業方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、特に高炉から排出される CO_2 および／又は CO を有効に利用することで、高炉の CO_2 発生量を実質的に低減することができる高炉又は製鉄所の操業方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、 CO_2 および／又は CO を改質するために必要な水素の購入量を減らし、より低コストに実施可能な高炉又は製鉄所の操業方法を提供することにある。

[001 2] また、本発明の他の目的は、発生した CO_2 を改質して高炉で有効に利用することで、実質の CO_2 発生量を削減することができ、しかも低コストに実施することができる高炉の操業方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、発生した CO_2 を改質して製鉄所内で有効に利用することで、実質の CO_2 発生量を削減することができるとともに、製鉄所内で熱源となる副生ガスが不足した場合でもこれを補うことができ、しかも低コストに実施することができる製鉄所の操業方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、特に高炉から排出される CO_2 を改質して有効利用することができる高炉又は製鉄所の操業方法を提供することにある。

[001 3] また、本発明の他の目的は、酸化炭素含有ガス (CO_2 又は CO_2 と CO を含有する混合ガス) を効率的に利用することができる酸化炭素含有ガスの利用方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[001 4] 本発明者らは、上記のような従来技術の課題を解決すべく鋭意検討した結果、 CO_2 および／又は CO を含む混合ガス (好ましくは高炉ガス) から CO_2 および／又は CO を分離回収してこれを CH_4 に変換 (改質) し、この CH_4 を熱源 (燃料) および還元剤として高炉に吹き込み、或いは製鉄所内の加熱炉、熱風炉などのような設備で熱源 (燃料) などとして用いることで、実質的な CO_2 発生量の削減を果たすことができる新たな高炉又は製鉄所の操業方法を創案した。同時に、そのような操業方法において、 CO_2 および／又は CO を CH_4 に変換する際に発生する反応熱を利用して水素を製造することで、より低コストで実施可能な操業方法を創案した。すなわち、本発明の要旨は

以下のとおりである。

- [001 5] CO_2 および／又は CO を含む混合ガスから CO_2 および／又は CO を分離回収する工程 (A 1) と、該工程 (A 1) で分離回収された CO_2 および／又は CO に水素を添加し、 CO_2 および／又は CO を CH_4 に変換する工程 (A 2) と、該工程 (A 2) を経たガスから H_2O を分離除去する工程 (A 3) と、該工程 (A 3) を経たガスを高炉内に吹き込む工程 (A 4) を有することを特徴とする高炉の操業方法。
- [001 6] CO_2 および／又は CO を含む混合ガスから CO_2 および／又は CO を分離回収する工程 (A 1) と、該工程 (A 1) で分離回収された CO_2 および／又は CO に水素を添加し、 CO_2 および／又は CO を CH_4 に変換する工程 (A 2) と、該工程 (A 2) を経たガスから H_2O を分離除去する工程 (A 3) を有し、該工程 (A 3) を経たガスを製鉄所内で燃料および／又は還元剤として利用することを特徴とする製鉄所の操業方法。
- [001 7] また、本発明者らは、上記のような従来技術の課題を解決すべく鋭意検討した結果、 CO_2 を含む混合ガス (好ましくは高炉ガス) から CO_2 を分離回収してこれを CO に変換 (改質) し、この CO を製鉄所内の加熱炉や熱風炉などのような設備の燃料などとして使用し、或いは還元剤として高炉に吹き込むことで、実質的な CO_2 発生量の削減を果たすことができる新たな操業方法を創案した。すなわち、本発明の要旨は以下のとおりである。
- [001 8] CO_2 を含む混合ガスから CO_2 を分離回収する工程 (B 1) と、該工程 (B 1) で分離回収された CO_2 に水素系還元剤を添加し、 CO_2 を CO に変換する工程 (B 2) と、該工程 (B 2) を経たガスから H_2O 又は H_2O と N_2 を分離除去する工程 (B 3) と、該工程 (B 3) を経たガスを高炉内に吹き込む工程 (B 4) を有することを特徴とする高炉の操業方法。
- [001 9] CO_2 を含む混合ガスから CO_2 を分離回収する工程 (B 1) と、該工程 (B 1) で分離回収された CO_2 に水素系還元剤を添加し、 CO_2 を CO に変換する工程 (B 2) と、該工程 (B 2) を経たガスから H_2O 又は H_2O と N_2 を分離除去する工程 (B 3) を有し、該工程 (B 3) を経たガスを製鉄所内の

設備において燃料および／又は還元剤として用いることを特徴とする製鉄所の操業方法。

[0020] さらに、本発明者らは、上記のような従来技術の課題を解決すべく鋭意検討した結果、鉄鋼業あるいはその他の産業などで発生した CO_2 を回収し、これを還元して CO として高炉で再利用することにより、実質的な CO_2 の削減を果たすことが出来ることを見出した。すなわち、製鉄所において発生する高炉ガスや転炉ガスなどの酸化炭素含有ガス（ CO_2 又は CO_2 と CO を含有する混合ガス）を回収し、回収した酸化炭素含有ガスから酸化炭素（ CO_2 又は CO_2 と CO ）を分離し、分離した酸化炭素中の CO_2 を炭化水素系還元剤により還元して CO に変換し、それらによって得られた CO （酸化炭素含有ガスから分離した CO_2 を還元して得られた CO および／又は、酸化炭素含有ガスから分離して得られた CO ）を高炉にて再利用することを着想した。上記の着想に基づいて、本発明は以下の特徴を有している。

[0021] CO_2 又は CO_2 と CO を含有する混合ガスから CO_2 又は CO_2 と CO を分離した後、分離した前記 CO_2 又は前記 CO_2 と CO を炭化水素系還元剤と接触させて CO と水素に転化させ、得られた CO を高炉に導入することを特徴とする酸化炭素含有ガスの利用方法。

発明の効果

[0022] 本発明の高炉又は製鉄所の操業方法によれば、 CO_2 および／又は CO を含む混合ガスから CO_2 および／又は CO を分離回収してこれを CH_4 に変換（改質）し、この CH_4 を熱源（燃料）および還元剤として高炉に吹き込み、或いは製鉄所内の加熱炉や熱風炉などのような設備で熱源（燃料）などとして用いるようにしたので、 CO_2 および／又は CO を有効に利用した高炉や製鉄所全体の操業を低コストに実施することができ、 CO_2 発生量の削減を図ることができる。また、高炉での低還元材比操業の実施やその他の理由で製鉄所内で熱源となる副生ガスが不足した場合でも、その不足分を適切に補うことができる。

[0023] さらに、 CO_2 および／又は CO を CH_4 に変換する際に発生する反応熱を

水素の製造に利用し、製造された水素を上記変換（改質）工程で用いることにより、本発明をより低コストで実施することができる。また、上記反応熱を熱源に利用して有機ハイドライドの脱水素反応により水素を製造するとともに、この脱水素反応工程での反応圧力を、 CO_2 および／又は CO を CH_4 に変換するメタン化反応工程の反応圧力よりも高くすることで、系内でのエネルギー効率が高められ、プロセス全体の省エネルギー化を達成することができる。

[0024] 本発明の高炉又は製鉄所の操業方法によれば、 CO_2 を含む混合ガスから CO_2 を分離回収してこれを CO に変換（改質）し、この CO を製鉄所内の加熱炉や熱風炉などの設備で燃料などとして利用し、或いは還元剤として高炉に吹き込むようにしたので、高炉や製鉄所全体において CO_2 を有効に利用した操業を低コストに実施することができ、 CO_2 発生量の削減を図ることができる。また、高炉での低還元材比操業の実施やその他の理由で製鉄所内で熱源となる副生ガスが不足した場合でも、その不足分を適切に補うことができる。

[0025] 本発明に係る酸化炭素含有ガスの利用方法によれば、酸化炭素含有ガス（ CO_2 又は CO_2 と CO を含有する混合ガス）を効率的に再利用し、実質的に CO_2 の発生を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1] 図1は、工程（A2）が行われる設備の一実施形態を示す説明図である。

[図2] 図2は、工程（A2）および工程（A5）が行われる設備の一実施形態を示す説明図である。

[図3] 図3は、工程（A2）および工程（A5）が行われる設備の他の実施形態を示す説明図である。

[図4] 図4は、工程（A2）および工程（A5）が行われる設備の他の実施形態を示す説明図である。

[図5] 図5は、工程（A2）および工程（A5）が行われる設備の他の実施形

態を示す説明図である。

[図6] 図6は、工程(A2)および工程(A5)が行われる設備の他の実施形態を示す説明図である。

[図7] 図7は、工程(A2)および工程(A5)が行われる設備の他の実施形態を示す説明図である。

[図8] 図8は、工程(A2)および工程(A5)が行われる設備の他の実施形態を示す説明図である。

[図9] 図9は、有機ハイドライドから水素を製造する工程(A5)を有する方法の一実施形態を示す説明図である。

[図10] 図10は、本発明の第1の実施形態である高炉の操業方法において、混合ガスとして高炉ガスを用いる場合の一実施態様(ガスの処理フロー)を示す説明図である。

[図11] 図11は、本発明の第1の実施形態である高炉の操業方法において、混合ガスとして高炉ガスを用いる場合の他の実施態様(ガスの処理フロー)を示す説明図である。

[図12] 図12は、本発明の第2の実施形態である高炉の操業方法において、混合ガスとして高炉ガスを用いる場合の一実施態様(ガスの処理フロー)を示す説明図である。

[図13] 図13は、本発明の第2の実施形態である製鉄所の操業方法において、混合ガスとして高炉ガスを用いる場合の一実施態様(ガスの処理フロー)を示す説明図である。

[図14] 図14は、本発明の酸化炭素含有ガスの利用方法の一実施例を示す図である。

[図15] 図15は、本発明の酸化炭素含有ガスの利用方法の一実施例を示す図である。

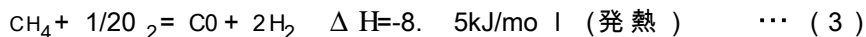
[図16] 図16は、本発明の酸化炭素含有ガスの利用方法の一実施例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0027] 第 1 の実施形態

本発明の第 1 の実施形態である高炉操業方法は、 CO_2 および / 又は CO を含む混合ガスから CO_2 および / 又は CO を分離回収する工程 (A 1) と、該工程 (A 1) で分離回収された CO_2 および / 又は CO に水素を添加し、 CO_2 および / 又は CO を CH_4 に変換する工程 (A 2) と、該工程 (A 2) を経たガスから H_2O を分離除去する工程 (A 3) と、該工程 (A 3) を経たガスを高炉内に吹き込む工程 (A 4) とを有する。さらに、好ましくは、高炉操業方法は、工程 (A 2) で発生する反応熱を利用して水素を製造する工程 (A 5) を有し、この工程 (A 5) で製造された水素の少なくとも一部を工程 (A 2) で用いるとよい。

[0028] 工程 (A 4) で高炉内に吹き込まれた CH_4 は、高炉内において下記 (3) 式の反応により還元剤 (還元ガス) に変換される。



[0029] 上記 (3) 式は発熱反応であり、鉄鉱石の還元に必要な熱として供給される。生成する還元ガスは下記 (4) 式に示すように鉄鉱石を還元する。



[0030] 上記のように CH_4 の燃焼熱も高炉内の鉄鉱石の還元、溶解に利用できるもので、さきに (1) 式に示したような水素による鉄鉱石還元ほど高炉下部への熱補償は必要ない。

[0031] 混合ガスとしては、 CO_2 および / 又は CO を含む混合ガスであれば、その種類は問わない。例えば、製鉄プロセスで発生する混合ガスとしては、高炉ガスや転炉ガスなどが代表的なものとして挙げられるが、これらに限定されるものではなく、他の産業分野で発生する混合ガスであってもよい。 CO_2 を効率的に分離するためには、混合ガスの CO_2 濃度が高いことが望ましいが、高炉ガス、転炉ガス、加熱炉燃焼排ガスなどを前提にした場合、混合ガスとしては、 CO_2 を 15 vol% 以上含むものを対象とすることが好ましい。

[0032] 本発明が最も有用なのは、原料の混合ガスとして高炉ガスを用いる場合であり、高炉ガスに含まれる CO_2 と CO を CH_4 に改質して高炉に熱源および

還元剤として循環させることにより、高炉からの CO_2 排出量を削減することができる。高炉ガスの一般的な組成は、 CO_2 : 15 ~ 25 vol%、 CO : 15 ~ 25 vol%、 N_2 : 45 ~ 55 vol%、水素 : 0 ~ 5 vol%程度である。原料の混合ガスとして高炉ガスを用いる場合、高炉から発生する高炉ガスの一部又は全部を対象とするが、例えば、高炉ガスの10vol%を使用した場合には、 CO_2 排出量を約12%程度削減できる。

[0033] 以下、本発明の第1の実施形態である高炉の操作方法について、これを構成する工程(A1) ~ (A4)、さらに工程(A5)について説明する。

[0034] 工程(A1)

原料ガスである混合ガスは、 CO_2 および/又は CO を含む混合ガスであり、この工程(A1)では、この混合ガスから CO_2 および/又は CO を分離回収する。 CO_2 と CO を含む混合ガスの場合には、混合ガスから CO_2 と CO を分離回収し、工程(A2)で CH_4 に変換(改質)することが好ましいが、これに限られるものではなく、例えば、 CO_2 と CO を含む混合ガスから CO_2 のみを分離回収するようにしてもよい。

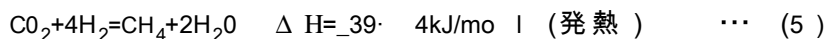
[0035] 混合ガスから CO_2 、 CO を分離回収する方法は、それぞれ任意の方法でよい。混合ガスから CO_2 と CO を各々分離回収する場合、 CO_2 を分離回収した後、 CO を分離回収してもよいし、その逆でもよい。 CO_2 と CO を同時に分離回収してもよい。混合ガスから CO_2 を分離回収する方法としては、例えば、加圧又は冷却により CO_2 を液化又は固化する方法、苛性ソーダやアミンなどの塩基性水溶液に CO_2 を吸収させた後、加熱又は減圧により分離回収する方法、活性炭やゼオライトなどに CO_2 を吸着させた後、加熱又は減圧により分離回収する方法、 CO_2 分離膜により分離回収する方法などが知られており、これらを含む任意の方法を採用することができる。

[0036] 混合ガスから CO を分離回収する方法としては、例えば、銅/活性炭、銅/アルミナ、銅/ゼオライトなどの吸着剤に CO を吸着させた後、加熱又は減圧により分離回収する方法、銅を主要成分とする吸収液に CO を吸収させた後、加熱又は減圧により分離回収する方法などが知られており、これらを

含む任意の方法を採用することができる。以上のようなCO₂を分離回収する方法とCOを分離回収する方法とを同時又は複合的に実施し、CO₂およびCOを同時に分離回収してもよい。混合ガスから分離回収されたCO₂やCOのガス純度に特別な制限はないが、改質工程で使用する反応器の小型化などの観点からは、80 vol%以上の純度であることが好ましい。

[0037] 工程 (A 2)

この工程 (A 2) では、上記工程 (A 1) で分離回収されたCO₂および／又はCOに水素を添加し、CO₂および／又はCOをCH₄に変換 (改質) する。CO₂および／又はCOに水素を添加してCH₄に改質する方法には、特定の触媒などを用いて改質を行う公知の方法を採用することができる。水素によるCO₂の還元反応を下記 (5) 式に、水素によるCOの還元反応を下記 (6) 式に、それぞれ示す。

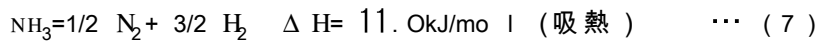


[0038] 上記 (5) 式、(6) 式は発熱反応である。(5) 式は平衡的には低温が有利であり、300℃におけるCO₂平衡転化率は約95%を示す。(6) 式も平衡的には低温が有利であり、300℃におけるCO平衡転化率は約98%を示す。これらの反応には通常使用されているメタン化触媒を利用できる。具体的には、鉄、Ni、Co、Ruなどの遷移金属系触媒を用いることにより、CO₂やCOをCH₄に改質可能である。なかでもNi系触媒は活性が高く、また耐熱性も高く500℃程度の温度まで使用可能であるので、特に好ましい。鉄鉱石を触媒として用いてもよく、特に高結晶水鉱石は、結晶水を脱水すると比表面積が増加し、触媒として好適に利用できる。

[0039] メタン化反応器は、触媒層の圧力損失や、メタン化反応器下流側に後述するような熱交換器を設置する場合にはその圧力損失を考慮して、その入口圧力が0.2～1MPa程度、より好ましくは0.3～0.6MPa程度で運転されることが望ましい。メタン化反応器での反応圧力が低すぎると、圧力損失のためにメタン化反応器下流に吸引ブロワを設置する必要が生じ、消費

動力が増大する。一方、メタン化反応器での反応圧力が高すぎると、 CO_2 および／又は CO 、および H_2 を反応圧力まで昇圧するための消費動力が増大する。

[0040] CO_2 、 CO を CH_4 に改質する場合、 CO_2 、 CO をそれぞれ個別に改質してもよいし、 CO_2 と CO を混合した状態で改質してもよい。 CO_2 および／又は CO に添加される水素の供給源は任意であるが、例えば、アンモニアなどのような含水素化合物を分解して生成させた水素を用いることができる。アンモニアの分解は下記 (7) 式で示される。



[0041] 上記 (7) 式は 400°C で約 95% の平衡転化率を示す。アンモニアは、鉄、Ni、Co などの遷移金属系触媒を用いることにより、窒素と水素に分解可能である。鉄鉱石を触媒として用いてもよく、特に高結晶水鉱石は、結晶水を脱水すると比表面積が増加し、触媒として好適に利用できる。アンモニアは石炭を乾留するコークスを製造する際に発生し (アンモニア発生量は約 $3.3 \text{ Nm}^3/\text{t}$ - 石炭)、現状では、液安又は硫安として回収されている。このアンモニアを本発明において水素源として利用できれば、製鉄所外から水素を調達する必要性がなくなり、或いは製鉄所外から調達する量を少なくすることができる。

[0042] 水素を得るための他の含水素化合物としては、例えば、コークス炉ガスなどが挙げられる。コークス炉ガスから水素を得る場合、コークス炉ガス中の水素を PSA (物理吸着) などで分離回収する方法、コークス炉ガス中の炭化水素を改質 (部分酸化) し、この改質ガスから水素を PSA (物理吸着) などで分離回収する方法、などの方法を採用することができる。バイオマスを部分酸化し、得られたガスから PSA (物理吸着) などで水素を分離回収してもよい。アンモニアなどの含水素化合物を分解して水素を得る場合、分解した後の水素以外のガス成分 (アンモニアの場合には窒素) を分離除去した後、水素を工程 (A2) に供給する。他の供給源から得られる水素としては、例えば、天然ガスなどの炭化水素を水蒸気改質などによって改質することで

製造された水素、液化水素を気化させて得られた水素、有機ハイドライドを脱水素して製造された水素、水の電気分解によって製造された水素などが挙げられる。

[0043] CO_2 および／又は CO に水素を添加し、触媒を用いて CH_4 に改質 (CO_2 、 CO をそれぞれ個別に若しくは混合した状態で改質) するためには、通常、水素を添加した CO_2 および／又は CO を触媒が充填されている反応器に導入し、 CO_2 および／又は CO を CH_4 に変換 (改質) する反応を生じさせる。反応器としては、固定層反応器、流動層反応器、気流層反応器などを用いることができる。これら反応器の形式によって、触媒の物理的な性状が適宜選択される。

[0044] これらのなかでも、メタン化反応器としては、耐熱性に優れる Ni 系触媒などの触媒を充填した断熱型の固定層反応器は工業的実績が多い。図 1 は、工程 (A 2) が行われる設備の一実施形態を示すものであり、触媒 3 (例えば、 Ni 系触媒など) を充填した複数基の反応器 1 (メタン化反応器) がガス流路 4 に直列に配置されている。これらの反応器 1 は、断熱型の固定層反応器からなる。これら複数の反応器 1 に、水素を添加した CO_2 および／又は CO が順次導入され、各反応器 1 において CO_2 および／又は CO を CH_4 に変換 (改質) する反応が生じる。各反応器 1 の下流側のガス流路 4 には熱交換器 2 が配置され、各反応器 1 でのメタン化反応の反応熱 (ガス顕熱) がこの熱交換器 2 で熱回収される。この実施形態では熱媒体として水を用い (5 が熱媒体流路)、熱交換器 2 で蒸気を発生させて熱回収を行っている。

[0045] 反応温度の制御を適切に行いつつ、メタン化反応を効率的に生じさせるには、本実施形態のように、1 基の反応器 1 に充填する触媒量を少なくするとともに、反応器 1 の下流側に設置された熱交換器 2 によって熱回収を行いながら反応温度制御を行い、このような反応器 1 と熱交換器 2 のセットを数基直列に配列した反応器群でメタン化反応を完結させるようにすることが好ましい。

[0046] CO_2 および／又は CO に混合する水素の量は、量論比以上であることが好

ましく、具体的には、水素の量は CO_2 および/又は CO に対する量論比で1以上1.2以下であることが好ましい。量論比が1未満では未反応で残留する CO_2 および/又は CO が増加するだけでなく、メタン化触媒上に炭素質が析出して触媒寿命を短くする恐れがある。一方、量論比が1.2を超えると、反応に対する悪影響は認められないものの、未反応で残留する H_2 が増えて経済性が低下する。

[0047] 工程 (A 3)

この工程 (A 3) では、上記工程 (A 2) を経たガス (以下、改質後ガス」という) から H_2O を分離除去する。水素によって CO_2 および/又は CO を CH_4 に改質した場合、 H_2O が生成する。 H_2O が高炉に導入されると、高炉内のコークスを消費し、逆に CO_2 排出量が増加する。したがって、改質後ガスから H_2O を分離除去する必要がある。改質後ガスから H_2O を分離除去する方法としては、冷却方式、吸着方式などを適用できる。冷却方式では、改質後ガスを露点温度以下に冷却し、 H_2O を凝縮除去する。露点温度は改質ガス中の H_2O 濃度によって決まるが、通常、改質後ガスを 30°C 以下まで冷却すれば、 H_2O を適切に凝縮除去することができ、通常高炉に吹き込まれる送風空気湿分濃度と同程度となるので、高炉作業上好ましい。吸着方式では、シリカゲルなどの除湿用吸着剤を用いるが、吸着塔内で吸着と再生を繰り返す方式、ハニカム状に成型された吸着剤が回転しながら再生、吸着を連続的に繰り返すハニカムローター方式などを適宜採用できる。改質後ガスを冷却する方法としては、例えば、工程 (A 3) を経て高炉に供給される途中の改質後ガス (通常、常温) と熱交換させるようにしてもよい。

[0048] 上記工程 (A 2) で CO_2 および/又は CO の改質のために添加した水素の一部が未反応状態で改質後ガス中に残存していても (通常、添加した水素の一部は未反応状態で改質後ガス中に残存する)、本発明では特に問題とはならないが、残存水素を分離回収して、工程 (A 2) で再利用してもよい。改質後ガスから水素を分離回収するには、例えば、 H_2 以外のガスを吸着剤で吸着分離するPSA法などの方法を採用することができる。改質後ガスに上記工程

(A 2) で CH_4 に改質されなかった CO_2 および／又は CO (特に CO_2) が残存している場合には、例えば、さきに述べたような方法で CO_2 および／又は CO を分離除去してもよい。以上により、改質後ガスは、通常、 CH_4 主体のガス又は実質的に CH_4 のみからなるガスとなる。

[0049] 工程 (A 4)

この工程 (A 4) では、工程 (A 3) を経た改質後ガスを熱源および還元剤として高炉内に吹き込む。改質後ガスは、高炉操業を考慮するとガス温度を高めて高炉内に吹き込むことが好ましく、このため工程 (A 2) を経た直後の高温の改質後ガスと熱交換して昇温させてから高炉に吹き込んでよい。他の熱源を用いて間接加熱により改質後ガスを昇温させてもよい。改質後ガスの高炉内への吹き込みは、通常、羽口を通じて行う。これに限られるものではない。改質後ガスを羽口から吹き込む場合、羽口に吹き込みランスを設置し、この吹き込みランスから吹き込むのが一般的である。

[0050] 工程 (A 5)

この工程 (A 5) は、工程 (A 2) で発生する反応熱を回収、利用して水素を製造するものであり、本発明では、この工程 (A 5) で製造された水素の少なくとも一部を工程 (A 2) で用いる。図 2 - 図 8 は、それぞれ工程 (A 2) および工程 (A 5) が行われる設備の実施形態を示している。さきに挙げた式 (5)、(6) に示されるように、工程 (A 2) において CO_2 および／又は CO を CH_4 に変換する際に発生する反応熱は極めて大きい。特に、Ni 系触媒などのような耐熱性の高い触媒と断熱型のメタン化反応器を用い、メタン化反応器の出側ガス温度が $400 - 500^\circ\text{C}$ 程度になるように制御し、このような改質後ガスから熱回収を行えば、一般に大きな吸熱反応である水素の製造において、その熱を有効に利用することができる。

[0051] 工程 (A 5) の実施形態である水素の製造方法としては、例えば、以下のようなものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

(1) 単環芳香族化合物および／又は多環芳香族化合物の水素化物 (以下、説明の便宜上、これらを総称して「有機ハイドライド」という場合がある)

の脱水素反応により水素を製造するとともに、その脱水素反応の熱源として工程 (A 2) で発生する反応熱を利用する方法。

(2) 工程 (A 2) で発生する反応熱を熱源としてアンモニアを分解し、水素を製造する方法。

(3) 炭化水素の水蒸気改質により水素を製造するとともに、原料となる炭化水素の予熱用の熱源として工程 (A 2) で発生する反応熱を利用する方法。

(4) 炭化水素の水蒸気改質により水素を製造するとともに、工程 (A 2) で発生する反応熱で蒸気を発生させ、この蒸気を改質反応の水蒸気として利用する方法。

(5) 工程 (A 2) で発生する反応熱で蒸気を発生させ、この蒸気により発電を行い、その電力により水の電気分解を行うことで水素を製造する方法。

(6) 工程 (A 2) で発生する反応熱で蒸気を発生させ、この蒸気により発電を行い、その電力を用いた P S A 法 (圧カスイング法) により水素含有ガスから水素を分離することで水素を製造する方法。この方法には、例えば、コークス炉ガスなどから水素を分離する方法、バイオマスやプラスチックなどのガス化ガスから水素を分離する方法などが含まれる。

[0052] 上記 (1) の方法では有機ハイドライドの脱水素反応を行う水素製造用反応器が、上記 (2) の方法ではアンモニア分解を行う水素製造用反応器が、上記 (3) の方法では炭化水素の水蒸気改質を行う水素製造用反応器が、それぞれ用いられ、これらの水素製造用反応器での熱源に、工程 (A 2) で発生する反応熱が利用される。図 2 ～ 図 6 は、上記 (1) ～ (3) の方法を実施するのに好適な設備構成の幾つかの実施形態を示している。以上挙げた方法のなかで、上記 (1) の方法において水素製造原料となる有機ハイドライドは常温で液体であるが、水素製造プロセスでの省エネルギーの観点からは、そのような常温で液体である水素製造原料を用いた方が好ましい。これは、水素製造用反応器に水素製造原料を昇圧して供給する時、気体に較べて液体の方が遥かに小さい動力で昇圧できるからである。

[0053] 図2の実施形態では、図1の実施形態と同じく、触媒3（例えば、Ni系触媒など）が充填された複数基の反応器1（メタン化反応器）がガス流路4に直列に配置され、各反応器1の下流側のガス流路4に熱交換器2が配置され、各反応器1でのメタン化反応の反応熱（ガス顕熱）がこの熱交換器2（5が熱媒体流路）で熱回収される。この実施形態では、熱媒体として水素製造原料、すなわち上記（1）の方法では有機ハイドライドを、上記（2）の方法ではアンモニアを、上記（3）の方法では炭化水素をそれぞれ使い、熱交換器2でその水素製造原料と直接熱交換を行って水素製造原料を予熱する。予熱された水素製造原料は水素製造用反応器6に導入され、上記（1）～（3）のいずれかの方法により水素が製造される。上記（3）の方法については、一般に、水蒸気改質反応温度は高いので、メタン化反応熱は原料炭化水素の予熱用として有効であるが、高い反応率で水蒸気改質反応を行うには、より高温の熱源も供給することが好ましい。

[0054] 図3の実施形態では、図1の実施形態と同じく、触媒3（例えば、Ni系触媒など）が充填された複数基の反応器1（メタン化反応器）がガス流路4に直列に配置され、各反応器1の下流側のガス流路4に熱交換器2が配置され、各反応器1でのメタン化反応の反応熱（ガス顕熱）がこの熱交換器2（5が熱媒体流路）で熱回収される。この実施形態では、熱媒体として水を用い、熱交換器2で蒸気を発生させて熱回収を行い、さらにその蒸気を熱交換器7で水素製造原料と熱交換させ（8が水素製造原料流路）、水素製造原料を予熱する。予熱された水素製造原料は水素製造用反応器6に導入され、上記（1）～（3）のいずれかの方法により水素が製造される。

[0055] 図4の実施形態では、図1の実施形態と同じく、触媒3（例えば、Ni系触媒など）が充填された複数基の反応器1（メタン化反応器）がガス流路4に直列に配置される。各反応器1の下流側のガス流路4が、水素製造用反応器6a（シエルアンドチューブ型反応器）の内部を通過し、ガス流路4を流れるガスの顕熱が水素製造用反応器6aの熱源として利用される。水素製造原料が導入される水素製造反応器6aでは、上記（1）～（3）のいずれか

の方法により水素が製造される。水素製造原料とガス流路4の流れ方向は向流とすることが一般的であるが、並流としてもよい。本実施形態では水素製造用反応器6aとしてシエルアンドチューブ型を例示したが、これに限定されるものではない。

[0056] 図5の実施形態では、図1の実施形態と同じく、触媒3（例えば、Ni系触媒など）が充填された複数基の反応器1（メタン化反応器）がガス流路4に直列に配置され、各反応器1の下流側のガス流路4に熱交換器2が配置され、各反応器1でのメタン化反応の反応熱（ガス顕熱）がこの熱交換器2（5が熱媒体流路）で熱回収される。この実施形態では、熱媒体として水を用い、熱交換器2で蒸気を発生させて熱回収を行う。蒸気が通る熱媒体流路5が水素製造用反応器6a（シエルアンドチューブ型反応器）の内部を通過し、蒸気の顕熱が水素製造用反応器6aの熱源として利用される。水素製造原料が導入される水素製造用反応器6aでは、上記（1）～（3）のいずれかの方法により水素が製造される。水素製造原料とガス流路4の流れ方向は向流とすることが一般的であるが、並流としてもよい。本実施形態では水素製造用反応器6aとしてシエルアンドチューブ型を例示したが、これに限定されるものではない。

[0057] 図6の実施形態では、図1の実施形態と同じく、触媒3（例えば、Ni系触媒など）が充填された複数基の反応器1（メタン化反応器）がガス流路4に直列に配置され、各反応器1の下流側のガス流路4に熱交換器2が配置され、各反応器1でのメタン化反応の反応熱（ガス顕熱）がこの熱交換器2（5が熱媒体流路）で熱回収される。この実施形態では、熱媒体として水を用い、熱交換器2で蒸気を発生させて熱回収を行うが、ガス流路4に直列に配置された複数の反応器のうち、下流側の1又は2以上の反応器1に付設された熱交換器2a（反応器1の下流側に配置された熱交換器2a）に熱媒体流路5を通じてスチームドラム9からの水が流され、熱交換器2aで蒸気を発生させて熱回収を行う。この蒸気はスチームドラム9を経て液体分が除かれた後、上流側の1又は2以上の反応器1に付設された熱交換器2b（反応器

1の下流側に配置された熱交換器2b)に送られ、この熱交換器2bで過熱蒸気を発生させて熱回収を行う。本実施形態で配置された熱交換器2は、熱交換器2aが3基、熱交換器2bが1基である。熱交換器2bで発生した過熱蒸気を熱交換器7で水素製造原料と熱交換させ(8が水素製造原料流路)、水素製造原料を予熱する。この予熱された水素製造原料は水素製造用反応器6に導入され、上記(1)〜(3)のいずれかの方法により水素が製造される。このように工程(A2)の反応熱で過熱蒸気を発生させ、この過熱蒸気を水素製造原料の予熱用熱源として用いる方法は、熱効率に優れており特に好ましい。図6に示される過熱蒸気を発生させる機構は、図5の実施形態の設備に適用してもよい。

[0058] 上記(4)の方法では炭化水素の水蒸気改質を行う水素製造用反応器が用いられ、工程(A2)で発生する反応熱で発生させたスチームが水素製造用反応器に導入される。図7は、(4)の方法を実施するのに好適な設備構成の一実施形態を示している。図7の実施形態では、図1の実施形態と同じく、触媒3(例えば、Ni系触媒など)が充填された複数基の反応器1(メタン化反応器)がガス流路4に直列に配置され、各反応器1の下流側のガス流路4に熱交換器2が配置され、各反応器1でのメタン化反応の反応熱(ガス顕熱)がこの熱交換器2(5が熱媒体流路)で熱回収される。この実施形態では、熱媒体として水を用い、熱交換器2で蒸気を発生させて熱回収を行い、さらにその蒸気が炭化水素が供給される水素製造用反応器10に改質反応の水蒸気として導入され、炭化水素の水蒸気改質により水素が製造される。水蒸気改質反応温度は高いので、メタン化反応の反応熱を利用して発生させた蒸気を改質反応の水蒸気の少なくとも一部として利用する方法は特に有用である。図6のような設備構成で、過熱蒸気を発生させて改質反応の水蒸気の少なくとも一部として供給することは、熱効率の面から特に有効である。

[0059] 図8は上記(5)の方法および(6)の方法を実施するのに好適な設備構成の一実施形態を示している。この実施形態では、図1の実施形態と同じく

、触媒 3（例えば、Ni系触媒など）が充填された複数基の反応器 1（メタン化反応器）がガス流路 4 に直列に配置され、各反応器 1 の下流側のガス流路 4 に熱交換器 2 が配置され、各反応器 1 でのメタン化反応の反応熱（ガス顕熱）がこの熱交換器 2（5 が熱媒体流路）で熱回収される。この実施形態では、熱媒体として水を用い、熱交換器 2 で蒸気を発生させて熱回収を行う。ガス流路 4 に直列に配置された複数の反応器のうち、下流側の 1 又は 2 以上の反応器 1 に付設された熱交換器 2 a（反応器 1 の下流側に配置された熱交換器 2 a）に熱媒体流路 5 を通じてスチームドラム 9 からの水が流され、熱交換器 2 a で蒸気を発生させて熱回収を行う。この蒸気はスチームドラム 9 を経て液体分が除かれた後、上流側の 1 又は 2 以上の反応器 1 に付設された熱交換器 2 b（反応器 1 の下流側に配置された熱交換器 2 b）に送られ、この熱交換器 2 b で過熱蒸気を発生させて熱回収を行う。本実施形態で配置された熱交換器 2 は、熱交換器 2 a が 3 基、熱交換器 2 b が 1 基である。熱交換器 2 b で発生した過熱蒸気をスチームタービン 11 に供給して発電を行う。その電力を水素製造設備（図示せず）に供給し、その電力を用いて、上記（5）の方法では水の電気分解を行うことで水素を製造し、上記（6）の方法では PSA 法により水素含有ガスから水素を分離することで水素を製造する。この方法では、スチームタービン 11 から排出される廃スチーム或いは加圧排熱水の廃熱を利用した熱電変換などの廃熱発電を組み合わせ、発電量を増加させてもよい。

[0060] 以上述べた種々の実施形態のうち、工程（A2）で発生する反応熱を蒸気で熱回収する方法（図3、図5～図8）は、伝熱効率に優れ、発電設備などで多くの実績を有することから好ましい方法である。特に、図1において説明したような、メタン化反応器として耐熱性に優れるNi系触媒などを充填した断熱型の固定層反応器を採用した場合、メタン化反応器出口温度を400～500℃に設定することができるため、反応熱を過熱中圧（圧力2～5MPa程度）蒸気で回収することができ、効率的に水素を製造できるため特に好ましい。

[0061] 上記 (1) の方法において水素製造原料に用いる有機ハイドライドは、単環芳香族化合物の水素化物および多環芳香族化合物の水素化物の中から選ばれる 1 種以上である。具体的には、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、デカリン、メチルデカリン、ジメチルデカリン、テトラリン、パーヒドロアントラセンなどが挙げられ、これらの 1 種以上を用いることができる。有機ハイドライドの脱水素反応温度は 300 ~ 400 °C 程度であり、断熱型のメタン化反応器 1 の出口ガス温度よりも低い温度である。したがって、図 2 ~ 図 6 に示す何れの設備構成によっても有機ハイドライドの脱水素による水素製造が可能である。

[0062] 図 9 は、上記 (1) の方法で有機ハイドライドから水素を製造し、この水素を工程 (A 2) のメタン化反応に利用する場合の一実施形態を模式的に示したものであり、設備構成としては、例えば、図 2 ~ 図 6 に示すものが採用可能である。図において、1 はメタン化反応が行われる反応器 (メタン化反応器)、4 はガス流路、6 は有機ハイドライドの脱水素反応が行われる水素製造用反応器 (脱水素反応器)、12 は水素製造用反応器 6 での脱水素反応生成物から水素を分離する水素分離装置 (蒸留塔)、13 は有機ハイドライドを水素製造用反応器 6 に供給するポンプ、14 は有機ハイドライド脱水素生成物流路、15 は背圧弁、16 は水素分離後の有機ハイドライド脱水素生成物流路である。

[0063] 水素製造用反応器 6 における脱水素反応の反応圧力は、反応器 1 におけるメタン化反応の反応圧力よりも高くすることが好ましい。これは、そのような圧力差を設けることにより、水素製造用反応器 6 で製造された水素を反応器 1 に導入するためのコンプレッサーが不要となり、系内でのエネルギー効率が非常に高くなるためである。具体的には、水素製造用反応器 6 や水素分離装置 12 の圧力損失にもよるが、脱水素反応が行われる水素製造用反応器 6 の入口圧力は、メタン化反応が行われる反応器 1 の入口圧力よりも 0.1 ~ 0.5 MPa 高くすることが好ましく、0.2 ~ 0.4 MPa 高くすることがより好ましい。脱水素反応器 (反応器 6) の入口圧力とメタン化反応器

(反応器 1) の入口圧力の差が小さすぎると、脱水素反応器で製造された水素をメタン化反応器に円滑に導入できなくなる場合があり、一方、脱水素反応器の入口圧力とメタン化反応器の入口圧力の差が大きすぎると、有機ハイドライドの脱水素反応は平衡上、低圧ほど有利であるため、水素収率が低下する。脱水素反応器 (反応器 6) における脱水素反応の反応圧力を、メタン化反応器 (反応器 1) におけるメタン化反応の反応圧力よりも高くすること、好ましくは上述した範囲の圧力差を設けることにより、有機ハイドライドを昇圧して脱水素反応器 (反応器 6) に供給した圧力で脱水素反応の圧力が維持され、さらに、分離した水素を昇圧することなくメタン化反応器 (反応器 1) に円滑に導入することができ、プロセス全体の省エネルギー化を達成することができる。

[0064] 上記 (2) の方法において水素源となるアンモニアの分解反応は、反応圧力 0.1 MPa において平衡転化率が 95% 以上となる反応温度は約 400 °C である。したがって、この場合も有機ハイドライドの脱水素反応と同様、図 2 ~ 図 6 に示す何れの方法によっても水素の製造が可能である。アンモニア分解で生成する物質は N_2 と H_2 だけであるので、Pd 膜などの既存の水素分離膜とアンモニア分解触媒とを組み合わせたメンブレンリアクター中で分解反応を行うことによって、平衡を超える転化率が達成可能であり、好まishi。アンモニア分解触媒としては鉄、Ru、Ni、Co などの遷移金属系触媒を用いることができる。鉄鉱石を触媒として用いてもよく、特に高結晶水鉱石は、結晶水を脱水すると比表面積が増加し、触媒として好適に利用できる。

[0065] 以上説明してきた工程 (A 5) によって製造された水素は、必要に応じて不純物を除去した後、工程 (A 2) のメタン化反応器の上流の水素供給配管に合流させ、メタン化反応に必要な水素の一部として利用される。前記「必要に応じて不純物を除去」とは、工程 (A 2) のメタン化反応、工程 (A 4) の高炉内へのメタン化ガスの吹き込み、および工程 (A 5) の水素製造の各工程において必要とされるレベルまで不純物を除去することを意味する。

具体的には、水素純度として90%以上、より好ましくは95%以上であればよい。水素純度が90%未満では水素中の不純物によるメタン製造触媒の活性低下やメタン化反応器下流に設置された熱交換器などでの伝熱効率の低下の原因となりやすい。工程(A4)の高炉への吹込みにおいて、高炉内での鉄鉱石の還元効率の低下や熱効率の低下の原因となるおそれもある。水素純度が99.999%より高くても工程(A2)、(A4)、(A5)での技術上の問題はないが、必要以上に高純度とするとコスト高となるので、水素純度は99.999%を上限とするのが好ましい。

[0066] 図10は、原料ガス(混合ガス)として高炉ガスを用いる場合の本発明の一実施態様(ガスの処理フロー)を示したものである。この実施形態では、まず、工程(A1)として、高炉ガスからCO₂および/又はCOが分離回収される。高炉ガスはH₂OやN₂を含んでいるので、これらを分離除去することにより、残部ガス(改質高炉ガス)の品位を高めることができ、この残部ガスは燃料や水素源などとして利用できる。次に、工程(A2)として、高炉ガスから分離回収されたCO₂および/又はCOに水素を添加し、CO₂および/又はCOをCH₄に変換(改質)する。水素は、アンモニアなどの含水素化合物を分解して得られ、分解した後の水素以外のガス成分(アンモニアの場合には窒素)を分離除去した後、水素が工程(A2)に供給される。

[0067] 上記工程(A2)を経た改質後ガスは、高炉に導入される直前の改質後ガスと熱交換されることで冷却された後、工程(A3)として、H₂Oが分離除去される。改質後ガス中に工程(A2)で改質されなかったCO₂および/又はCOや未反応の水素が残存している場合には、CO₂および/又はCOと水素を分離回収し、工程(A2)で再利用することもできる。このようにして工程(A3)を経た改質後ガスは、上記工程(A2)を経た直後の高温の改質後ガスと熱交換して昇温させた後、羽口から熱風とともに高炉内に吹き込まれる(工程(A4))。

[0068] 図11は、原料ガス(混合ガス)として高炉ガスを用いる場合の本発明の一実施態様(ガスの処理フロー)を示したものである。この実施形態では、

工程 (A 1) ~ (A 4) は図 10 と同様であるが、工程 (A 5) において、工程 (A 2) で発生する反応熱を利用して水素を製造し、この製造された水素が工程 (A 2) に供給されて、メタン化反応に利用される。工程 (A 5) では、例えば、さきに挙げた (1) ~ (6) の方法と図 2 ~ 図 8 の設備で水素が製造される。

[0069] 次に、本発明の第 1 の実施形態である製鉄所の操業方法について説明する。

[0070] 本発明の第 1 の実施形態である製鉄所の操業方法は、 CO_2 および / 又は CO を含む混合ガスから CO_2 および / 又は CO を分離回収する工程 (A 1) と、該工程 (A 1) で分離回収された CO_2 および / 又は CO に水素を添加し、 CO_2 および / 又は CO を CH_4 に変換する工程 (A 2) と、該工程 (A 2) を経たガスから H_2O を分離除去する工程 (A 3) を有し、該工程 (A 3) を経たガスを製鉄所内で燃料および / 又は還元剤として利用するものである。さらに、好ましくは、製鉄所の操業方法は、工程 (A 2) で発生する反応熱を利用して水素を製造する工程 (A 5) を有し、この工程 (A 5) で製造された水素の少なくとも一部を工程 (A 2) で用いることが望ましい。

[0071] 工程 (A 3) を経たガスを供給する製鉄所内の設備としては、上述した高炉以外に、高炉に供給する熱風を製造する熱風炉、スラブなどの鋼片を加熱する蓄熱パーナのような加熱炉、コークス炉、焼結機などを挙げることができる。加熱炉や熱風炉などの設備に本発明で得られた CH_4 を燃料として供給することで、それらの設備で使用する燃料ガス量を節減することができる。

[0072] 熱風炉で使用される燃料ガスは、通常、高炉ガスとコークス炉ガスを混合し、発熱量 (約 $1000 \text{ kcal} / \text{Nm}^3$) を調整したものであるが、この高炉ガスやコークス炉ガスの代わりに本発明で得られた CH_4 を利用することが可能である。本発明において CO_2 および / 又は CO を改質して得られた CH_4 (低位燃焼熱で約 $8000 \sim 8500 \text{ kcal} / \text{Nm}^3$) は、通常の高炉ガス (低位燃焼熱で約 $800 \text{ kcal} / \text{Nm}^3$) に比較して発熱量が高く、高炉ガスなどに比べて少ない量で済み、配管コストなどの削減につながる。さきに述べたよう

に、製鉄所では高炉、コークス炉、転炉からそれぞれ高炉ガス、コークス炉ガス、転炉ガスが副生し、これら副生ガスは製鉄所内の加熱炉や熱風炉などの熱源（燃料）として利用されているが、この熱源となる副生ガスが種々の理由で不足して、天然ガスなどの外部燃料を使用する場合があります、これを補う熱源として、上記 CO_2 および／又は CO を改質して得られた CH_4 を用いれば、外部燃料使用量の削減が可能となる。

[0073] この製鉄所の操業方法における工程（A1）～（A3）および工程（A5）の内容や対象となる原料ガス（混合ガス）については、さきに述べた高炉の操業方法と同様である。改質後ガスのガス温度を高めて利用する必要がある場合、工程（A2）を経た直後の高温の改質後ガスと熱交換して昇温させてから利用してもよい。他の熱源を用いて間接加熱により改質後ガスを昇温させてもよい。改質後ガス（ CH_4 ）を熱風炉などの設備で利用する場合、通常、当該設備で使用されている燃料（例えば、熱風炉の場合には高炉ガスとコークス炉ガスの混合ガス）の使用量を考慮して改質後ガスの使用量を定める。改質後ガスの使用量に応じて、通常使用されている燃料を減量する。

[0074] [実施例]

本発明を実施する前の高炉操業条件を以下に示す。

送風量 : $1112 \text{ Nm}^3 / \text{t-p}$

酸素富化量 : $7.6 \text{ Nm}^3 / \text{t-p}$

送風中湿分 : $25 \text{ g} / \text{Nm}^3$

送風温度 : 1150°C

還元材比 : $497 \text{ kg} / \text{t-p}$ (コークス比 : $387 \text{ kg} / \text{t-p}$ 、微粉炭比 : $110 \text{ kg} / \text{t-p}$)

高炉ガス発生量 (dry) : $1636 \text{ Nm}^3 / \text{t-p}$ (窒素 : $54.0 \text{ vol}\%$, CO_2 : $21.4 \text{ vol}\%$, CO : $21.0 \text{ vol}\%$, 水素 : $3.6 \text{ vol}\%$)

CO_2 排出量 (高炉に供給したCを CO_2 換算) : $1539 \text{ kg} / \text{t-p}$

[0075] [実施例 1]

図10に示すような処理フローに従い、高炉ガスの一部を改質、循環させ

た。

[0076] 工程 (A 1)

高炉から発生した高炉ガスの約 10 vol% を、CO₂ 吸着剤が充填された吸着塔に導入して絶対圧 200 kPa で CO₂ を吸着させた後、CO₂ を絶対圧 7 kPa で脱着させ、CO₂ (CO₂ 濃度 99 vol%) を得た。CO₂ が分離、回収された後の高炉ガスを CO 吸着剤が充填された吸着塔に導入して絶対圧 200 kPa で CO を吸着させた後、CO を絶対圧 7 kPa で脱着させ、CO (CO 濃度 99 vol%) を得た。

[0077] 工程 (A 2) ~ (A 4)

上記のように分離回収された CO₂ と CO (CO₂ と CO の混合ガス) を改質器 (反応器) に導き、アンモニアの分解により得られた H₂ を添加し (H₂ / (CO₂ + CO) : 5 モル比)、Ni 系触媒を用いて反応温度 : 500 °C、SV (Space Velocity) : 100 h⁻¹ の条件で CH₄ に改質 (変換) した。(CO₂ + CO) 転化率は約 100% であった。この改質後ガスを熱交換器で冷却し、水分除去装置で H₂O を除去し、未反応の H₂ を吸着分離 (除去) した後、高炉羽口から吹き込んだ。吸着分離した H₂ は、再度 (CO₂ + CO) 改質用の水素として利用した。この実施例では、還元材比 : 439 kg / t_p (コークス比 : 329 kg / t_p、微粉炭比 : 110 kg / t_p)、CO₂ 排出量 : 1358 kg / t_p となり、本発明を実施する前の高炉操業条件と比較して CO₂ 排出量を約 11.7% 削減できた。

[0078] [実施例 2]

図 11 に示すような処理フローに従い、高炉ガスの一部を改質、循環させた。工程 (A 2) および工程 (A 5) では、図 5 に示す設備 (但し、反応器 1 と熱交換器 2 のセットが 5 基直列に配置された設備) に、図 6 に示す過熱蒸気を得る機構を組み込んだ設備を用いた。

[0079] 工程 (A 1)

高炉から発生した高炉ガスの約 10 vol% を、CO₂ 吸着剤が充填された吸着塔に導入して絶対圧 200 kPa で CO₂ を吸着させた後、CO₂ を絶対圧

7 k P a で脱着させ、C O₂ (C O₂濃度 9 9 vol%) を得た。C O₂が分離、回収された後の高炉ガスをC O吸着剤が充填された吸着塔に導入して絶対圧 2 0 0 k P a でC Oを吸着させた後、C Oを絶対圧 7 k P a で脱着させ、C O (C O濃度 9 9 vol%) を得た。

[0080] 工程 (A 2) ~ (A 4)

上記のように分離回収されたC O₂、C O (C O₂とC Oの混合ガス)と、純度 9 9 % のH₂をH₂ / (C O₂+ C O) のモル比が 5 となるように各ガスの流量を制御して原料ガスとした。N i系触媒を充填した断熱型のメタン化反応器と熱交換器のセットを 5 基直列とした設備に原料ガスを導入し、反応器入口温度 : 2 6 5 °C、反応器出口温度 : 4 7 0 °C、S V (Space Velocity) : 2 0 0 O h⁻¹の条件でC O₂とC OをC H₄に改質 (変換) した。但し、最終段の反応器 (5 基目) だけは、反応器入口温度 : 2 2 0 °C、反応器出口温度 : 2 5 0 °Cとした。[C O₂+ C O] 転化率は約 1 0 0 %であった。この改質後ガスを熱交換器で冷却し、水分除去装置でH₂Oを除去し、さらに、未反応のH₂を吸着分離 (除去) した後、高炉羽口から吹き込んだ。吸着分離したH₂は、再度 (C O₂+ C O) 改質用の水素として利用した。この実施例では、還元材比 : 4 3 9 k g / t_p (コークス比 : 3 2 9 k g / t_p、微粉炭比 : 1 1 0 k g / t_p)、C O₂排出量 : 1 3 5 8 k g / t_pとなり、本発明を実施する前の高炉操業条件と比較してC O₂排出量を約 1 1 . 7 %削減できた。

[0081] 工程 (A 5)

水素製造用反応器としては、有機ハイドライドの脱水素反応により水素を製造する脱水素反応器を用いた。メタン化反応器下流の熱交換器で蒸気を発生させ、その蒸気をメチルシクロヘキサン (M C H) 脱水素反応器 (シエルアンドチューブ型反応器) のシエル側に供給し、脱水素反応の熱源とした。この蒸気は、圧力 4 M P a、温度 4 0 0 °Cの過熱蒸気であり、流量は 3 8 t / hであった。但し、メタン化反応器に原料ガスを導入するためのコンプレッサー (工程 A 2)、メタン化ガスを高炉内に吹き込むためのコンプレッサー

- (工程 A 4)、並びに、熱交換器に供給する水の昇圧ポンプ (工程 A 5) の動力を蒸気駆動としたため、MCH脱水素反応の熱源として利用可能な蒸気は 26 t/h であった。

[0082] 脱水素反応器のチューブ側に Pt 系脱水素触媒を充填し (SV : 100 h⁻¹)、ここに MCH を 21 t/h 供給し、圧力 0.2 MPa、反応温度は成行きで脱水素反応を行った。脱水素反応器出口ガスには H₂ の他にトルエンと微量の未反応 MCH が含まれるので、脱水素反応器の下流に蒸留塔を設置して、H₂ を分離した。H₂ の目標純度を 95% としたため、蒸留塔の塔頂温度は 42°C であり、コンデンサーは水冷で十分であった。水素の製造量は 12700 Nm³/h であり、工程 (A 2) に供給する H₂ の約 20% を副生することができた。蒸留塔で分離された H₂ の全量を工程 (A 2) の原料ガス供給系に導入し、メタン化反応器でのメタン化反応に利用した。

[0083] [実施例 3]

図 11 に示すような処理フローに従い、高炉ガスの一部を改質、循環させた。工程 (A 2) および工程 (A 5) では、図 5 に示す設備 (但し、反応器 1 と熱交換器 2 のセットが 5 基直列に配置された設備) に、図 6 に示す過熱蒸気を得る機構を組み込んだ設備を用いた。

[0084] 工程 (A 1)

実施例 2 と同様である。

[0085] 工程 (A 2) ~ (A 4)

実施例 2 と同様である。

[0086] 工程 (A 5)

水素製造用反応器としては、NH₃ 分解により水素を製造するメンブレンリアクターを用いた。それ以外は実施例 2 の工程 (A 5) と同様、圧力 4 MPa、温度 400°C の過熱蒸気を 26 t/h 利用して、H₂ の製造を行った。NH₃ の供給量は 14 t/h であった。NH₃ の分解では H₂ の 1/3 モルの N₂ が生成するので、PSA 法によって分解ガスから H₂ を分離した。その結果、純度 99% の H₂ 製造量は 21900 Nm³/h となり、工程 (A 2) で供給

する H_2 の約30%を副生することができた。 NH_3 分解触媒はRu系を用いた。製造された H_2 の全量を工程(A2)の原料ガス供給系に導入し、メタン化反応器でのメタン化反応に利用した。

[0087] [実施例4]

図11に示すような処理フローに従い、高炉ガスの一部を改質、循環させた。工程(A2)および工程(A5)では、図5に示す設備(但し、反応器1と熱交換器2のセットが5基直列に配置された設備)に、図6に示す過熱蒸気を得る機構を組み込んだ設備を用いた。

[0088] 工程(A1)

実施例2と同様である。

[0089] 工程(A2)～(A4)

高炉ガスから分離回収された CO_2 、 CO (CO_2 と CO の混合ガス)と、純度99%の H_2 を $H_2/(CO_2+CO)$ のモル比が5となるように各ガスの流量を制御して原料ガスとした。 Ni 系触媒を充填した断熱型のメタン化反応器と熱交換器のセットを5基直列とした設備に原料ガスを導入し、反応器入口温度:265°C、反応器出口温度:470°C、 SV (Space Velocity):2000 h^{-1} 、反応器入口圧力0.3MPaの条件で CO_2 と CO を CH_4 に改質(変換)した。但し、最終段の反応器(5基目)だけは反応器入口温度:220°C、反応器出口温度:250°Cとした。[CO_2+CO]転化率は約100%であった。最終段反応器下流の熱交換器出口側のメタン化ガスの圧力は0.2MPaであった。

[0090] 前記改質後ガスを熱交換器で冷却し、水分除去装置で H_2O を除去し、未反応の H_2 を吸着分離(除去)した後、高炉羽口から吹き込んだ。吸着分離した H_2 は、再度(CO_2+CO)改質用の水素として利用した。この実施例では、還元材比:439kg/t_p(コークス比:329kg/t_p、微粉炭比:110kg/t_p)、 CO_2 排出量:1358kg/t_pとなり、本発明を実施する前の高炉操業条件と比較して CO_2 排出量を約11.7%削減できた。

[0091] 工程 (A 5)

水素製造用反応器としては、有機ハイドライドの脱水素反応により水素を製造する脱水素反応器を用いた。メタン化反応器下流の熱交換器で蒸気を発生させ、その蒸気をメチルシクロヘキサン (MCH) 脱水素反応器 (シエルアンドチューブ型反応器) のシエル側に供給し、脱水素反応の熱源とした。この蒸気は、圧力 4 MPa、温度 400 °C の過熱蒸気であり、流量は 38 t/h であった。但し、メタン化反応器に原料ガスを導入するためのコンプレッサー (工程 A 2)、メタン化ガスを高炉内に吹き込むためのコンプレッサー (工程 A 4)、並びに、熱交換器に供給する水の昇圧ポンプ (工程 A 5) の動力を蒸気駆動としたため、MCH 脱水素反応の熱源として利用可能な蒸気は 26 t/h であった。

[0092] 脱水素反応器のチューブ側に Pt 系脱水素触媒を充填し (SV : 100 h⁻¹)、ここに MCH を 0.6 MPa に昇圧して 20 t/h 供給した。反応温度は成行きで脱水素反応を行った。脱水素反応器出口圧力は 0.5 MPa であった。脱水素反応器出口ガスには H₂ の他にトルエンと微量の未反応 MCH が含まれるので、脱水素反応器の下流に蒸留塔を設置して、H₂ を分離した。蒸留塔の塔頂圧は 0.4 MPa、H₂ の目標純度は 95% としたため、蒸留塔塔頂温度は 57 °C であり、コンデンサーは水冷で十分であった。

[0093] 水素の製造量は 10600 Nm³/h であり、工程 (A 2) で供給する H₂ の 16% を副生することができた。蒸留塔で分離された H₂ の全量を工程 (A 2) の原料ガス供給系に導入し、メタン化反応器でのメタン化反応に利用した。蒸留塔の塔頂圧、すなわち、分離した水素の圧力は 0.4 MPa なので、メタン化反応器入口圧力 (0.3 MPa) よりも十分に高く、製造した水素は何ら昇圧する必要なく、メタン化反応器に導入できた。脱水素反応の圧力は原料である MCH の圧力 (0.6 MPa) だけで維持することができ、その昇圧軸動力は 8 kW と低く、プロセス全体として大きな省エネルギーが達成できた。

[0094] [実施例 5]

図 1 1 に示すような処理フローに従い、高炉ガスの一部を改質、循環させた。工程 (A 2) および工程 (A 5) では、図 5 に示す設備 (但し、反応器 1 と熱交換器 2 のセットが 5 基直列に配置された設備) に、図 6 に示す過熱蒸気を得る機構を組み込んだ設備を用いた。

[0095] 工程 (A 1)

実施例 2 と同様である。

[0096] 工程 (A 2) ~ (A 4)

実施例 4 と同様である。

[0097] 工程 (A 5)

MCH を 1. 1 MPa に昇圧して脱水素反応器に供給した以外は実施例 4 と同様にして MCH 脱水素反応を行った。脱水素反応器出口圧力は 1 MPa であった。水素の製造量は $9200 \text{ Nm}^3/\text{h}$ と実施例 4 よりも 1 割以上減少したものの、MCH の昇圧軸動力は 19 kW と、実施例 4 (8 kW) の 2. 5 倍に過ぎなかった。

[0098] [実施例 6]

図 1 1 に示すような処理フローに従い、高炉ガスの一部を改質、循環させた。工程 (A 2) および工程 (A 5) では、図 5 に示す設備 (但し、反応器 1 と熱交換器 2 のセットが 5 基直列に配置された設備) に、図 6 に示す過熱蒸気を得る機構を組み込んだ設備を用いた。

[0099] 工程 (A 1)

実施例 2 と同様である。

[0100] 工程 (A 2) ~ (A 4)

実施例 4 と同様である。

[0101] 工程 (A 5)

MCH を 0. 3 MPa に昇圧して脱水素反応器に供給した以外は実施例 4 と同様にして MCH 脱水素反応を行った。脱水素反応器出口圧力は 0. 2 MPa であった。蒸留塔の塔頂圧を 0. 1 MPa としたため、蒸留塔塔頂温度は 28°C となり、コンデンサー冷却は水冷では不十分であり、チラーの設置

が必要であった。水素の製造量は $12700 \text{ Nm}^3/\text{h}$ と実施例 4 よりも増加したものの、製造した水素の圧力が 0.1 MPa であるので、メタン化反応器に導入するためにはコンプレッサーが必要となり、昇圧軸動力は 830 kW と大きな動力が必要となった。MCH の昇圧軸動力は 3 kW であったものの、昇圧動力は合計で 833 kW となり、プロセス全体としてのエネルギー収支は実施例 4 に較べて低下した。

[01 02] 第 2 の実施形態

本発明の第 2 の実施形態である高炉の操業方法は、 CO_2 を含む混合ガスから CO_2 を分離回収する工程 (B 1) と、この工程 (B 1) で分離回収された CO_2 に水素系還元剤を添加し、 CO_2 を CO に変換 (改質) する工程 (B 2) と、この工程 (B 2) を経たガスから H_2O 又は H_2O と N_2 を分離除去する工程 (B 3) と、この工程 (B 3) を経たガス (通常、 CO ガス又は CO 主体のガス) を高炉内に吹き込む工程 (B 4) を有する。混合ガスが CO_2 とともに CO を含む場合の好ましい実施形態では、工程 (B 1) において混合ガスから CO_2 と CO を各々分離回収し、工程 (B 4) では、工程 (B 3) を経たガスを、工程 (B 1) で分離回収された CO とともに高炉内に吹き込む。工程 (B 4) で高炉内に吹き込まれた CO は、鉄鉱石の補助還元剤として機能する。 CO による鉄鉱石の還元は発熱反応であり、水素による鉄鉱石還元ほど高炉下部への熱補償は必要ない。

[01 03] 混合ガスとしては、 CO_2 を含む混合ガス或いは CO_2 と CO を含む混合ガスであれば、その種類は問わない。例えば、製鉄プロセスで発生する混合ガスとしては、高炉ガスや転炉ガスなどが代表的なものとして挙げられるが、これらに限定されるものではなく、他の産業分野で発生する混合ガスであってもよい。 CO_2 を効率的に分離するためには、混合ガスの CO_2 濃度が高いことが望ましいが、高炉ガス、転炉ガス、加熱炉燃焼排ガスなどを前提にした場合、混合ガスとしては、 CO_2 を $15 \text{ vol}\%$ 以上含むものを対象とすることが好ましい。本発明が最も有用なのは、原料の混合ガスとして高炉ガスを用いる場合であり、高炉ガスに含まれる CO_2 を CO に改質して高炉に還元剤

として循環させることにより、高炉からの CO_2 排出量を削減することができる。高炉ガスの一般的な組成は、 CO_2 : 15 ~ 25 vol%、 CO : 15 ~ 25 vol%、 N_2 : 45 ~ 55 vol%、水素 : 0 ~ 5 vol%程度である。原料の混合ガスとして高炉ガスを用いる場合、高炉から発生する高炉ガスの一部又は全部を対象とするが、例えば、高炉ガスの20vol%を使用した場合には、 CO_2 排出量を5 ~ 6%程度削減することができる。

[0104] 以下、本発明の第2の実施形態である高炉の操作方法を構成する工程 (B1) ~ (B4) について説明する。

[0105] 工程 (B1)

原料ガスである混合ガスは、 CO_2 を含む混合ガス (或いは CO_2 と CO を含む混合ガス) であり、この工程 (B1) では、この混合ガスから CO_2 を分離回収する。 CO_2 と CO を含む混合ガスの場合には、混合ガスから CO_2 と CO を各々分離回収し、この分離回収された CO を、工程 (B2) で CO_2 を変換 (改質) して得られた CO とともに、最終的に高炉に吹き込むようにすることが好ましいが、これに限られるものではなく、例えば、 CO_2 と CO を含む混合ガスから、 CO_2 のみを分離回収するようにしてもよい。

[0106] 混合ガスから CO_2 、 CO を分離回収する方法は、それぞれ任意の方法でよい。混合ガスから CO_2 と CO を各々分離回収する場合、 CO_2 を分離回収した後、 CO を分離回収してもよいし、その逆でもよい。 CO_2 と CO を同時に分離回収してもよい。混合ガスから CO_2 を分離回収する方法としては、例えば、加圧又は冷却により CO_2 を液化又は固化する方法、苛性ソーダやアミンなどの塩基性水溶液に CO_2 を吸収させた後、加熱又は減圧により分離回収する方法、活性炭やゼオライトなどに CO_2 を吸着させた後、加熱又は減圧により分離回収する方法、 CO_2 分離膜により分離回収する方法などが知られており、これらを含む任意の方法を採用することができる。

[0107] 混合ガスから CO を分離回収する方法としては、例えば、銅/活性炭、銅/アルミナ、銅/ゼオライトなどの吸着剤に CO を吸着させた後、加熱又は減圧により分離回収する方法、銅を主要成分とする吸収液に CO を吸収させ

た後、加熱又は減圧により分離回収する方法などが知られており、これらを含む任意の方法を採用することができる。混合ガスから分離回収されたCO₂やCOのガス純度に特別な制限はないが、改質工程で使用する反応器の小型化などの観点からは、80 vol%以上の純度であることが好ましい。

[01 08] 工程 (B 2)

この工程 (B 2) では、上記工程 (B 1) で分離回収されたCO₂に水素系還元剤を添加し、CO₂をCOに変換 (改質) するが、水素系還元剤 (ガス) としては、水素、炭化水素、アンモニアなどの中から選ばれる1種以上が用いられる。具体的には、(i) CH₄などを含むLNGやLPG、(ii) CH₄および水素などを含む製鉄所副生ガス (例えば、コークス炉ガスなど)、(iii) 水素、(iv) アンモニア、などが挙げられ、これらの1種以上を用いることができる。CO₂排出量を低減する観点からは、実施の工程でCO₂を新たに発生させないものの方が好ましいので、上記のなかでも炭素を含まない水素系還元剤、すなわち、水素やアンモニアが特に好適である。アンモニアは石炭を乾留するコークスを製造する際に発生し (アンモニア発生量は約3.3 Nm³/t-石炭)、現状では、液安又は硫安として回収されている。このアンモニアを本発明において水素系還元剤として利用できれば、製鉄所外から水素系還元剤を調達する必要がなくなり、或いは製鉄所外から調達する量を少なくすることができる。

[01 09] CO₂を水素系還元剤 (好ましくは水素又は/およびアンモニア) で還元する方法には、特定の触媒などを用いて還元を行う公知の方法を採用することができる。水素によるCO₂還元反応を下記 (8) 式に、またアンモニアによるCO₂還元反応を下記 (9) 式に示す。



[01 10] 上記 (8) 式の反応は、500℃で約45%のCO₂平衡転化率を示し、上記 (9) 式の反応は約95%のCO₂平衡転化率を示す。通常、両反応ともFe、Ni、Coなどの遷移金属系触媒が用いられ (水素系還元剤としてCH₄

などの炭化水素を用いる場合も同様)、 CO_2 が CO に改質される。触媒としては鉄鉱石を用いてもよい。特に高結晶水鉱石は、結晶水を脱水すると比表面積が増加し、触媒として好適に利用できる。 Pd 、 Ru などの貴金属系元素を Al_2O_3 などの酸化物担体に担持した触媒を用いてもよい。

[0111] CO_2 に水素系還元剤を添加し、触媒を用いて CO_2 を CO に改質するには、通常、水素系還元剤を混合した CO_2 を触媒が充填されている反応器に導入し、 CO_2 を CO に変換(改質)する反応を生じさせる。反応器としては、固定層反応器、流動層反応器、気流層反応器などを用いることができるが、反応が吸熱反応であることを考慮すると、流動層反応器又は気流層反応器が特に好ましい。これら反応器の形式によって、触媒の物理的な性状が適宜選択される。 CO_2 に混合する水素系還元剤の量は、量論比以上であることが好ましい。 CO_2 を CO に改質するための反応は、上記反応式に示されるように吸熱反応であり、そのための熱源は、 CO の顕熱、スラグ顕熱、焼結鉱顕熱などの未回収の製鉄所の排熱を利用してもよいし、本発明で得られた CO を燃焼して得られる熱を利用してもよい。別途燃料を燃焼させて熱源としてもよい。

[0112] 工程 (B3)

この工程 (B3) では、上記工程 (B2) を経たガス(以下、「改質後ガス」という)から H_2O 又は H_2O と N_2 を分離除去する。水素系還元剤によって CO_2 を CO に改質した場合、同時に高炉内の還元材(コークスなど)を消費する成分が生成し、この成分が改質後ガス中に含まれてしまうことになる。具体的には、例えば、水素系還元剤として水素や CH_4 などの炭化水素を用いた場合には H_2O が生成し、水素系還元剤としてアンモニアを用いた場合には H_2O と N_2 が生成する。 H_2O が高炉に導入されると、高炉内のコークスを消費し、逆に CO_2 排出量が増加する。一方、 N_2 が高炉に導入されても高炉内のコークスを消費することはないが、 N_2 を高温ガスにするための顕熱が必要となり、結果としてコークス使用量の増加に繋がる。したがって、改質後ガスから H_2O (例えば、水素系還元剤として水素や CH_4 などの炭化水素を

用いた場合)又は H_2O と N_2 (例えば、水素系還元剤としてアンモニアを用いた場合)を分離除去する必要がある。

[0113] 改質後ガスから H_2O を分離除去する方法としては、冷却方式、吸着方式などを適用できる。冷却方式では、改質後ガスを露点温度以下に冷却し、 H_2O を凝集除去する。露点温度は改質ガス中の H_2O 濃度によって決まるが、通常、改質後ガスを $30^\circ C$ 以下まで冷却すれば、 H_2O を適切に凝集除去することができ、通常高炉に吹き込まれる送風空気湿分濃度と同程度となるので、高炉操業上好ましい。吸着方式では、シリカゲルなどの除湿用吸着剤を用いる。吸着塔内で吸着と再生を繰り返す方式、ハニカム状に成型された吸着剤が回転しながら再生、吸着を連続的に繰り返すハニカムローター方式などを適宜採用できる。改質後ガスを冷却する方法としては、例えば、工程(B3)を経て高炉に供給される途中の改質後ガス(通常、常温)と熱交換させるようにしてもよい。改質後ガスから N_2 を分離除去するには、例えば、工程(B1)で行われるような混合ガスから CO を分離回収する方法を適用し、改質後ガスから CO を分離することで実質的に N_2 を分離除去する方法を採ることができる。具体的な方法は、工程(B1)で述べたとおりである。

[0114] 上記工程(B2)で CO_2 の改質のために添加した水素系還元剤(例えば、水素又は/およびアンモニア)の一部が未反応状態で改質後ガス中に残存している場合には、これを分離回収し、工程(B2)で水素系還元剤として再利用することもできる。改質後ガスから水素やアンモニアなどのような水素系還元剤を分離回収するには、例えば、それらのガス成分を吸着剤で吸着させるなどの方法を採ることができる。改質後ガスに上記工程(B2)で CO に改質されなかった CO_2 が残存している場合には、例えば、さきに述べたような方法で CO_2 を分離除去してもよい。以上により、改質後ガスは、通常、 CO 主体のガス又は実質的に CO のみからなるガスとなる。

[0115] 工程(B4)

この工程(B4)では、工程(B3)を経た改質後ガスを補助還元剤として高炉内に吹き込むが、上記工程(B1)で混合ガスから CO も分離回収し

た場合には、このCOと混合してから高炉内に吹き込んでもよい。改質後ガス（又は工程（B1）で分離回収されたCOが混合された改質後ガス）は、高炉操業を考慮するとガス温度を高めて高炉内に吹き込むことが好ましく、このため工程（B2）を経た直後の高温の改質後ガスと熱交換して昇温させてから高炉に吹き込んでもよい。他の熱源を用いて間接加熱により改質後ガスを昇温させてもよい。改質後ガスの高炉内への吹き込みは、通常、羽口を通じて行うが、これに限られるものではない。改質後ガスを羽口から吹き込む場合、羽口に吹き込みランスを設置し、この吹き込みランスから吹き込むのが一般的である。

[0116] 図12は、本発明の第2の実施形態である高炉の操業方法において、原料ガス（混合ガス）として高炉ガスを用いる場合の一実施態様（ガスの処理フロー）を示したものである。この実施形態では、まず、工程（B1）として、高炉ガスからCO₂とCOが各々分離回収される。高炉ガスはH₂OやN₂を含んでいるので、これらを分離除去することにより、残部ガス（改質高炉ガス）の品位を高めることができ、この残部ガスは燃料や水素源などとして利用できる。次に、工程（B2）として、高炉ガスから分離回収されたCO₂に水素系還元剤を添加し、CO₂をCOに変換（改質）する。

[0117] この改質後ガスは、高炉に導入される直前の改質後ガス（工程（B1）で分離回収されたCOが混合された改質後ガス）と熱交換されることで冷却された後、工程（B3）として、H₂O又はH₂OとN₂が分離除去される。まず、脱水によりH₂Oが分離除去され、改質ガスがN₂を含んでいる場合（例えば、水素系還元剤としてアンモニアを用いた場合）にはN₂が分離除去される。改質後ガス中に工程（B2）で改質されなかったCO₂や未反応の水素系還元剤が残存している場合には、CO₂が分離除去されるとともに、水素系還元剤が分離回収され、工程（B2）に送られて再利用される。このようにして工程（B3）を経た改質後ガスに、上記工程（B1）で混合ガスから分離回収されたCOを混合した後、上記工程（B2）を経た直後の高温の改質後ガスと熱交換して昇温させた後、羽口から熱風とともに高炉に吹き込まれる。

[01 18] 次に、本発明の第 2 の実施形態である製鉄所の操業方法について説明する。

この製鉄所の操業方法では、 CO_2 を含む混合ガスから CO_2 を分離回収する工程 (B 1) と、この工程 (B 1) で分離回収された CO_2 に水素系還元剤を添加し、 CO_2 を CO に変換 (改質) する工程 (B 2) と、この工程 (B 2) を経たガスから H_2O 又は H_2O と N_2 を分離除去する工程 (B 3) を有し、この工程 (B 3) を経たガス (通常、 CO ガス又は CO 主体のガス) を製鉄所内において燃料および/又は還元剤として用いる。混合ガスが CO_2 とともに CO を含む場合の好ましい実施形態では、工程 (B 1) において混合ガスから CO_2 と CO を各々分離回収し、工程 (B 3) を経たガスを、工程 (B 1) で分離回収された CO とともに、利用される製鉄所内の設備に供給する。工程 (B 3) を経たガスを供給する製鉄所内の設備としては、上述した高炉以外に、例えば、高炉に供給する熱風を製造する熱風炉、スラブなどの鋼片を加熱する蓄熱パーナのような加熱炉、コークス炉、焼結機などが挙げられるが、これらに限定されない。加熱炉や熱風炉などの設備に本発明で得られた CO を燃料として供給することで、それらの設備で使用する燃料ガス量を節減することができる。

[01 19] 熱風炉で使用される燃料ガスは、通常、高炉ガスとコークス炉ガスを混合し、発熱量 (約 1000 kcal/Nm^3) を調整したものであるが、この高炉ガスやコークス炉ガスの代わりに本発明で得られた CO を利用することが可能である。本発明において CO_2 を改質して得られた CO (約 3000 kcal/Nm^3) は、通常の高炉ガス (約 800 kcal/Nm^3) に比較して発熱量が高く、高炉ガスなどに比べて少ない量で済み、配管コストなどの削減につながる。さきに述べたように、製鉄所では高炉、コークス炉、転炉からそれぞれ高炉ガス、コークス炉ガス、転炉ガスが副生し、これら副生ガスは製鉄所内の加熱炉や熱風炉などの熱源 (燃料) として利用されているが、この熱源となる副生ガスが種々の理由で不足する場合があります、これを補う熱源として、上記 CO_2 を改質して得られた CO は有用である。

[01 20] この製鉄所の操業方法における工程 (B 1) ~ (B 3) の内容や対象となる原料ガス (混合ガス) については、さきに述べた高炉の操業方法と同様である。工程 (B 3) を経た改質後ガスを熱風炉や加熱炉などの燃料および／又は還元剤として利用するが、上記工程 (B 1) で混合ガスからCOも分離回収した場合には、このCOと混合してから利用してもよい。改質後ガス (又は工程 (B 1) で分離回収されたCOが混合された改質後ガス) は、ガス温度を高めて利用することが好ましく、このため工程 (B 2) を経た直後の高温の改質後ガスと熱交換して昇温させてから利用してもよい。他の熱源を用いて間接加熱により改質後ガスを昇温させてもよい。改質後ガスを熱風炉などの設備で利用する場合、通常、当該設備で使用されている燃料 (例えば、熱風炉の場合には高炉ガスとコークス炉ガスの混合ガス) の使用量を考慮して改質後ガスの使用量を定める。改質後ガスの使用量に応じて、通常使用されている燃料を減量する。

[01 21] 図 1 3 は、本発明の第 2 の実施形態である製鉄所の操業方法において、原料ガス (混合ガス) として高炉ガスを用いるとともに、改質後ガスを熱風炉で使用する場合の一実施態様 (ガスの処理フロー) を示したものである。この実施形態では、まず、工程 (B 1) として、高炉ガスからCO₂とCOが各々分離回収される。高炉ガスはH₂OやN₂を含んでいるので、これらを分離除去することにより、残部ガス (改質高炉ガス) の品位を高めることができ、この残部ガスは燃料や水素源などとして利用できる。次に、工程 (B 2) として、高炉ガスから分離回収されたCO₂に水素系還元剤を添加し、CO₂をCOに変換 (改質) する。

[01 22] この改質後ガスは、熱風炉に供給される前の改質後ガス (工程 (B 1) で分離回収されたCOが混合された改質後ガス) と熱交換されることで冷却された後、工程 (B 3) として、H₂O 又はH₂OとN₂が分離除去される。まず、脱水によりH₂Oが分離除去され、改質ガスがN₂を含んでいる場合 (例えば、水素系還元剤としてアンモニアを用いた場合) にはN₂が分離除去される。改質後ガス中に工程 (B 2) で改質されなかったCO₂や未反応の水素系還

元剤が残存している場合には、 CO_2 が分離除去されるとともに、水素系還元剤が分離回収され、工程 (B 2) に送られて再利用される。このようにして工程 (B 3) を経た改質後ガスに、上記工程 (B 1) で混合ガスから分離回収されたCOを混合した後、上記工程 (B 2) を経た直後の高温の改質後ガスと熱交換して昇温させた後、熱風炉に燃料として供給される。

[01 23] [実施例]

(1) 高炉の操業方法に関する実施例

本発明を実施する前の高炉操業条件を以下に示す。

送風量 : $1112 \text{ Nm}^3 / \text{t-p}$

酸素富化量 : $7.6 \text{ Nm}^3 / \text{t-p}$

送風中湿分 : $25 \text{ g} / \text{Nm}^3$

送風温度 : $1150 \text{ }^\circ\text{C}$

還元材比 : $497 \text{ kg} / \text{t-p}$ (コークス比 : $387 \text{ kg} / \text{t-p}$ 、微粉炭比 : $110 \text{ kg} / \text{t-p}$)

高炉ガス発生量 (dry) : $1636 \text{ Nm}^3 / \text{t-p}$ (窒素 : $54.0 \text{ Vol}\%$, CO_2 : $21.4 \text{ Vol}\%$, CO : $21.0 \text{ Vol}\%$, 水素 : $3.6 \text{ Vol}\%$)

CO_2 排出量 (高炉に供給したCを CO_2 換算) : $1539 \text{ kg} / \text{t-p}$

[01 24] [実施例 1]

図12に示すような処理フローに従い、高炉ガスの一部を改質、循環させた。高炉から発生した高炉ガスの約 $20 \text{ Vol}\%$ を、 CO_2 吸着剤が充填された吸着塔に導入して絶対圧 200 kPa で CO_2 を吸着させた後、この CO_2 を絶対圧 7 kPa で脱着させ、 CO_2 (CO_2 濃度 $99 \text{ vol}\%$)を得た (以下、この高炉ガスから分離、回収された CO_2 を「 CO_2 ガスx」という)。この CO_2 が分離、回収された後の高炉ガスをCO吸着剤が充填された吸着塔に導入して絶対圧 200 kPa でCOを吸着させた後、このCOを絶対圧 7 kPa で脱着させ、CO (CO 濃度 $99 \text{ vol}\%$)を得た (以下、この高炉ガスから分離、回収されたCOを「COガスy」という)。

[01 25] 上記 CO_2 ガスxを改質器 (反応器) に導き、ここで水素系還元剤としてH

H_2 を添加し ($H_2/C O_2$: 2 モル比)、Ni系触媒を用いて反応温度 : 600 °C、SV (Space Velocity) : $100 h^{-1}$ の条件でCOに改質 (変換) した。CO₂転化率は約55%であった。この改質後ガスを熱交換器で冷却し、水分除去装置でH₂Oを除去した後、CO吸着塔に導入してCOを分離 (吸着→脱着) した (以下、この分離したCOを「COガスz」という)。CO分離後のガスは未反応のH₂であり、再度、CO₂改質用の水素系還元剤として利用した。上記COガスzを上記COガスyと混合した後、高炉羽口から吹き込んだ。この実施例では、還元材比 : 469 kg / t_p (コークス比 : 359 kg / t_p、微粉炭比 : 110 kg / t_p)、CO₂排出量 : 1453 kg / t_pとなり、本発明を実施する前の高炉操業条件と比較してCO₂排出量を約5.6%削減できた。

[0126] [実施例2]

高炉から発生した高炉ガスの約10vol%を用いた以外は、実施例1と同様の処理を行い、COガスを高炉羽口から吹き込んだ。この実施例では、還元材比 : 484 kg / t_p (コークス比 : 374 kg / t_p、微粉炭比 : 110 kg / t_p)、CO₂排出量 : 1499 kg / t_pとなり、本発明を実施する前の高炉操業条件と比較してCO₂排出量を約2.6%削減できた。

[0127] [実施例3]

水素系還元剤としてアンモニアを用いた以外は、実施例1と同様の処理を行い、COガスを高炉羽口から吹き込んだ。高炉ガスから分離回収されたCO₂ガスxを改質器 (反応器) に導き、ここで水素系還元剤としてアンモニアを添加し ($NH_3/C O_2$: 1.5 モル比)、Ni-Co系触媒を用いて反応温度 : 500 °C、SV : $200 h^{-1}$ の条件でCOに改質 (変換) した。CO₂転化率は約90%であった。この実施例では、還元材比 : 469 kg / t_p (コークス比 : 359 kg / t_p、微粉炭比 : 110 kg / t_p)、CO₂排出量 : 1453 kg / t_pとなり、本発明を実施する前の高炉操業条件と比較してCO₂排出量を約5.6%削減できた。

[0128] (2) 製鉄所の操業方法に関する実施例

[実施例 4]

実施例 1 と同様の方法で CO_2 を改質して得られた CO を熱風炉で燃料として利用した。通常の操業では、高炉ガス : $493 \text{ Nm}^3 / \text{t}_p$ (発熱量 : $740 \text{ kcal} / \text{Nm}^3$) とコークス炉ガス : $40 \text{ Nm}^3 / \text{t}$ (発熱量 : $4580 \text{ kcal} / \text{Nm}^3$) を混合して $533 \text{ Nm}^3 / \text{t}_p$ (発熱量 : $1028 \text{ kcal} / \text{Nm}^3$) の混合ガスとし、この混合ガスを熱風炉にて燃焼させて熱風炉を蓄熱し、この蓄熱された熱風炉に空気を供給することで、 $1112 \text{ Nm}^3 / \text{t}_p$ 、 1150°C の熱風を製造し、高炉に送風している。これに対して本実施例では、上記コークス炉ガスの代わりに本発明法で得られた CO ガス : $75 \text{ Nm}^3 / \text{t}_p$ (発熱量 : $2950 \text{ kcal} / \text{Nm}^3$) を高炉ガス : $493 \text{ Nm}^3 / \text{t}_p$ (発熱量 : $740 \text{ kcal} / \text{Nm}^3$) に混合して $568 \text{ Nm}^3 / \text{t}_p$ ($1032 \text{ kcal} / \text{Nm}^3$) の混合ガスとし、この混合ガスを熱風炉で燃焼させ、 $1112 \text{ Nm}^3 / \text{t}_p$ 、 1150°C の熱風を製造し、高炉に送風した。この結果、通常の操業で利用していた $40 \text{ Nm}^3 / \text{t}_p$ のコークス炉ガスが削減でき、削減されたコークス炉ガスは所内の加熱炉で使用することができた。

[01 29] 酸化炭素含有ガスの利用方法

本発明の一実施形態である酸化炭素含有ガスの利用方法は、鉄鋼業あるいはその他の産業などで発生した酸化炭素含有ガス (CO_2 又は CO と CO を含有する混合ガス) の利用方法であり、さらに詳しくは、鉄鋼業あるいはその他の産業などで発生した酸化炭素含有ガスから酸化炭素 (CO_2 又は CO と CO) を分離、回収し、その酸化炭素中の CO_2 を還元して CO とし、得られた CO を高炉で再利用することにより、実質的な CO_2 の削減を行う酸化炭素含有ガスの利用方法である。

[01 30] すなわち、本発明の一実施形態である酸化炭素含有ガスの利用方法においては、製鉄過程で発生する高炉ガスや転炉ガスなどの酸化炭素含有ガス (CO_2 又は CO と CO を含有する混合ガス) を回収し、回収した酸化炭素含有ガスから、酸化炭素の濃度 (CO_2 と CO の合計の濃度) が 80% 以上となるガスを分離し、分離したガス (CO_2 と CO の合計の濃度が 80% 以上となる

ガス)中の CO_2 を還元剤により還元して、 CO および水素を主成分としたガスに変換し、得られた CO と水素を高炉にて再利用する方法である。回収した酸化炭素含有ガス中の酸化炭素の濃度が80%未満であると、その後工程である還元工程において、反応器が大きくなる、他成分の顕熱の影響が大きくなるなど経済的でない。

[0131] 本発明の一実施形態である酸化炭素含有ガスの利用方法では、原料となる酸化炭素含有ガス(CO_2 又は CO と CO を含有する混合ガス)は、製鉄過程で発生したガスに限る必要はないが、後に還元剤(炭化水素系還元剤)にて還元する工程があるため、その酸素濃度が5%以下であることが望ましい。酸素濃度が5%より高いと燃焼により消費される還元剤が多くなるからである。原料である酸化炭素含有ガス(CO_2 又は CO と CO を含有する混合ガス)から酸化炭素(CO_2 又は CO と CO)を分離、回収する方法は、様々な既知の方法が利用できる。すなわち、 CO_2 を分離、回収した後、 CO を分離、回収する方法や、あるいはその逆に CO を分離、回収した後、 CO_2 を分離、回収する方法や、さらには CO_2 および CO を同時に分離、回収する方法である。

[0132] CO_2 を分離、回収する方法としては、例えば、活性炭やゼオライトなどに吸着させ加熱あるいは減圧により分離、回収する方法(吸着分離法)、加圧あるいは冷却により液化あるいは固化する方法、苛性ソーダ、アミンなどの塩基性水溶液に吸収し加熱あるいは減圧により分離、回収する方法、 CO_2 分離膜により分離、回収する方法、チタン酸バリウムなどの固体炭酸ガス吸収剤に吸収させ加熱あるいは減圧により分離、回収する方法など、既知の方法のいずれをも採用することができる。その中でも、特に後工程への影響が少なく、技術的に確立されている吸着分離法を用いることが好ましい。

[0133] CO を分離、回収する方法としては、例えば、銅/活性炭、銅/アルミナ、銅/ゼオライトなどの CO 吸着剤に吸着させ加熱あるいは減圧により分離、回収する方法(吸着分離法)、銅を主要成分とする CO 吸収液に吸収させ加熱あるいは減圧により分離、回収する方法など、既知の方法のいずれをも

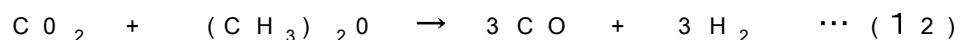
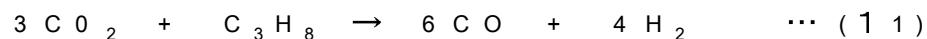
採用することができる。その中でも、特に後工程への影響が少なく、技術的に確立されている吸着分離法を用いることが好ましい。

[01 34] CO_2 を分離、回収する方法と CO を分離、回収する方法とを同時あるいは複合的に実施し、 CO_2 および CO を同時に分離しても良い。

[01 35] 上記のようにして分離、回収した酸化炭素中の CO_2 を還元して CO を得る方法についても、既知の方法を用いることができる。例えば、下記(10)式のようなメタンを還元剤としたドライ・リフォーミングが挙げられる。メタンを還元剤としたドライ・リフォーミング法は、触媒を用いれば700～900℃にて反応が進行するが、1000℃を越えるような高温では熱的に反応が進行する。高炉へガスを吹き込む場合、高温であるほど望ましく、触媒を用いる方法でも熱的に反応を進行させる方法でも、いずれでも採用することが出来、反応後冷却する必要は無く、そのまま高炉に導入することが出来ると望ましい。このように高温の反応を行うためには、外部より熱を加える必要があるが、例えば高炉スラグや転炉スラグなどの未利用の顕熱を用いることも可能であり、加熱により不必要な炭酸ガスを発生させない意味からも望ましい。



[01 36] このドライ・リフォーミング法においては、使用する還元剤はメタンに限る必要はなく、液化石油ガス(LPG : Liquefied Petroleum Gas)などの炭化水素、メタノール、ジメチルエーテル(DME)などのアルコール類やエーテル類、アルデヒド類、ケトン類を用いることが可能である。還元剤としてLPGを使用した場合の CO_2 の還元反応式を下記(11)式に示し、還元剤としてDMEを使用した場合の CO_2 の還元反応式を下記(12)式に示す。



[01 37] 上記において、酸化炭素含有ガスから酸化炭素を分離、回収し、分離、回収した酸化炭素中の CO_2 を還元することによって、 CO (酸化炭素含有ガス

から分離して得られたCOと、酸化炭素含有ガスから分離したCO₂を還元して得られたCO)の濃度が80%以上となるガスを得る際には、別々に分離、回収したCO₂とCOを混合した後、還元してもよいし、あるいは、CO₂を還元した後、別途分離、回収してあったCOと混合してもよい。CO₂とCOを同時に分離、回収し、それを還元してもよい。これらのCO₂と還元剤との反応では、CO₂の転化率を50%以上とする条件を設定するのが好ましく、70%以上とすることが特に好ましい。

[01 38] 上記のCO₂とメタン、LPG、DMEなどの還元剤との反応は吸熱反応である。それゆえ、これらの反応を進行させるためには、外部より熱を加える必要がある。一方、製鉄所や化学工場では、利用されていない排熱がある場合がある。そこで、本発明の一実施形態においては、これらの排熱を吸熱反応を進行させるための熱源の一部又は全部として用いても良い。具体的には、製鉄所における高炉スラグや転炉スラグの顕熱、赤熱コークスの顕熱などが挙げられる。そして、そのCOの濃度が80%以上のガスを高炉に導入する際の位置は、高炉の羽口付近であってもよいし、高炉上部であってもよい。

[01 39] 上記のようにして、この実施形態においては、酸化炭素含有ガス(CO₂又は、CO₂とCOを含有する混合ガス)を効率的に再利用し、実質的にCO₂を抑制することができる。CO₂を還元して得られた水素は、その一部又は全部を高炉に導入せずに、他の用途に用いてもよい。酸化炭素含有ガスがCOを含有していない場合は、上記に示したCOの分離、回収は行わない。酸化炭素含有ガスがCOを含有していても、その含有量が少ないなどでCOを分離、回収しない場合も同様である。

[01 40] [実施例 1]

図14に本発明の一実施形態である酸化炭素含有ガスの利用方法の実施例1(本発明例1)を示す。本発明例1として、図14に示すように、高炉101から発生した高炉ガス(窒素:52%、二酸化炭素:22%、一酸化炭素:23%、水素:3%)を、二酸化炭素吸着剤と一酸化炭素吸着剤とを混

合した吸着剤を充填した吸着塔（P S A ユニット）102において、絶対圧力200 k P aにて吸着させ、これを絶対圧力7 k P aにて脱着させ、C O₂とC Oの合計の濃度が99%のガスを得た。このC O₂とC Oの混合ガスを、C O₂と同量のD M E（還元剤）と混合し、改質反応器103において、銅系触媒存在下、常圧、280℃にて改質反応を行ったところ、C O₂の90%が転化し、改質反応による生成酸化炭素中のC Oの濃度が95%となった。全生成物中のC Oおよび水素の濃度は、それぞれ49%、47%となった。これを高炉の羽口にそのまま導入した。これにより、本発明においては、酸化炭素含有ガス（高炉ガスなど）を効率的に再利用し、実質的にC O₂を抑制することができることが確認された。

[0141] [実施例2]

図15に本発明の一実施形態である酸化炭素含有ガスの利用方法の実施例2（本発明例2）を示す。本発明例2として、図15に示すように、高炉101から発生した高炉ガス（窒素：52%、二酸化炭素：22%、一酸化炭素：23%、水素：3%）を、30℃に保持されたM E A（モノエタノールアミン）水溶液を入れた吸収塔104に流通させ、C O₂を吸収させた。C O₂を吸収させたM E A水溶液を回収塔105において100℃に加熱し、C O₂を放出させ、この発生ガスを冷却することにより、水を凝縮させ、C O₂を回収した。C O₂の純度は99%であった。このC O₂とメタンを主成分とする天然ガスと混合し、900℃にてニッケル系触媒の存在下で改質反応を行った。この結果、C O₂の98%が反応し、生成物中のC Oおよび水素の濃度は、共に49%となった。これを高炉の羽口にそのまま導入した。これにより、本発明においては、酸化炭素含有ガス（高炉ガスなど）を効率的に再利用し、実質的にC O₂を抑制することができることが確認された。

[0142] [実施例3]

図16に本発明の一実施形態である酸化炭素含有ガスの利用方法の実施例3（本発明例3）を示す。本発明例3として、図16に示すように、前述の本発明例1における改質反応器103の熱源として、高温の高炉スラグ11

0を用いた。その他は本発明例1と同様の方法で行った。高温の高炉スラグ110は、スラグ顕熱回収装置106において、熱媒を加熱し、さらにジメチルエーテル109を加熱して、低温の高炉スラグ111となる。スラグ顕熱回収装置106にて加熱されたジメチルエーテル109は、改質反応器103に送られる。一方、加熱された熱媒は、熱媒循環ライン107によって改質反応器103に送られ、炭酸ガスとジメチルエーテルがCOと水素に改質される吸熱反応へ反応熱を供給することによって冷却され、熱媒循環ポンプ108によって再度スラグ顕熱回収装置106に送られる。そして、本発明例1と同じ条件にて試験を行ったところ、CO₂の88%が転化し、改質反応による生成酸化炭素中のCOの濃度が93%となった。全生成物中のCOおよび水素の濃度は、それぞれ48%、46%となった。これを高炉の羽口にそのまま導入した。これにより、本発明においては、酸化炭素含有ガス（高炉ガスなど）を効率的に再利用し、実質的にCO₂を抑制することができることが確認された。

[01 43] 以上、本発明者によってなされた発明を適用した実施の形態について説明したが、本実施形態による本発明の開示の一部をなす記述および図面により本発明は限定されることはない。例えば、このように、本実施形態に基づいて当業者などによりなされる他の実施の形態、実施例および運用技術などは全て本発明の範疇に含まれる。

産業上の利用可能性

[01 44] 本発明は、CO₂および／又はCOを含む混合ガスから分離回収したCO₂および／又はCOを改質し、高炉において熱源（燃料）や還元剤として利用する高炉の操業方法、CO₂および／又はCOを含む混合ガスから分離回収したCO₂および／又はCOを改質し、製鉄所内において熱源（燃料）や還元剤として利用する製鉄所の操業方法、および酸化炭素含有ガス（CO₂又はCOとCOを含む混合ガス）の利用方法に適用することができる。

符号の説明

[01 45] 1 反応器

- 2, 2 a, 2 b 熱交換器
- 3 触媒
- 4 ガス流路
- 5 熱媒体流路
- 6, 6 a 水素製造用反応器
- 7 熱交換器
- 8 水素製造原料流路
- 9 スチームドラム
- 10 水素製造用反応器
- 11 スチームタービン
- 12 水素分離装置
- 13 ポンプ
- 14 有機ハイドライト脱水素生成物流路
- 15 背圧弁
- 16 水素分離後の有機ハイドライト脱水素生成物流路
- 101 高炉
- 102 P S A ユニット
- 103 改質反応器
- 104 吸収塔
- 105 回収塔
- 106 スラグ顕熱回収装置
- 107 熱媒循環ライン
- 108 熱媒循環ポンプ
- 109 ジメチルエーテル
- 110 高炉スラグ (高温)
- 111 高炉スラグ (低温)

請求の範囲

- [請求項1] CO_2 および／又は CO を含む混合ガスから CO_2 および／又は CO を分離回収する工程 (A 1) と、
該工程 (A 1) で分離回収された CO_2 および／又は CO に水素を添加し、 CO_2 および／又は CO を CH_4 に変換する工程 (A 2) と、
該工程 (A 2) を経たガスから H_2O を分離除去する工程 (A 3) と、
該工程 (A 3) を経たガスを高炉内に吹き込む工程 (A 4) と、
を含むことを特徴とする高炉の操業方法。
- [請求項2] CO_2 および／又は CO を含む混合ガスから CO_2 および／又は CO を分離回収する工程 (A 1) と、
該工程 (A 1) で分離回収された CO_2 および／又は CO に水素を添加し、 CO_2 および／又は CO を CH_4 に変換する工程 (A 2) と、
該工程 (A 2) を経たガスから H_2O を分離除去する工程 (A 3) と、
を含み、
該工程 (A 3) を経たガスを製鉄所内で燃料および／又は還元剤として利用することを特徴とする製鉄所の操業方法。
- [請求項3] 工程 (A 3) は、さらに、工程 (A 2) を経たガスから下記 (i) および／又は (ii) を分離除去又は分離回収する工程を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の高炉又は製鉄所の操業方法。
(i) 工程 (A 2) で改質されることなく残存した CO_2 および／又は CO
(ii) 工程 (A 2) で消費されることなく残存した水素
- [請求項4] 混合ガスが高炉ガスであることを特徴とする請求項 1～3 のうち、

いずれか 1 項に記載の高炉又は製鉄所の操業方法。

[請求項5] 工程 (A 2) で用いる水素の少なくとも一部がアンモニアを分解して得られたものであることを特徴とする請求項 1～4 のうち、いずれか 1 項に記載の高炉又は製鉄所の操業方法。

[請求項6] 工程 (A 2) で発生する反応熱を利用して水素を製造する工程 (A 5) を含み、

該工程 (A 5) で製造された水素の少なくとも一部を工程 (A 2) で用いる

ことを特徴とする請求項 1～5 のうち、いずれか 1 項に記載の高炉又は製鉄所の操業方法。

[請求項7] 工程 (A 5) は、単環芳香族化合物および／又は多環芳香族化合物の水素化物の脱水素反応により水素を製造するとともに、その脱水素反応の熱源として工程 (A 2) で発生する反応熱を利用する工程を含むことを特徴とする請求項 6 に記載の高炉又は製鉄所の操業方法。

[請求項8] 工程 (A 5) は、工程 (A 2) でのメタン化反応の反応圧力よりも高い反応圧力で脱水素反応を行うことで水素を製造する工程を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の高炉又は製鉄所の操業方法。

[請求項9] 工程 (A 5) における脱水素反応の反応圧力が、単環芳香族化合物および／又は多環芳香族化合物の水素化物を反応器に供給する圧力で維持されることを特徴とする請求項 8 に記載の高炉又は製鉄所の操業方法。

[請求項10] 工程 (A 5) で製造された水素を、さらに昇圧することなく工程 (A 2) に供給することを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の高炉又は製鉄所の操業方法。

[請求項11] 工程 (A 5) は、工程 (A 2) で発生する反応熱を熱源としてアンモニアを分解し、水素を製造する工程を含むことを特徴とする請求項 6 に記載の高炉又は製鉄所の操業方法。

[請求項12] アンモニアの分解反応を水素分離膜の存在下で行うことを特徴とす

る請求項 11 に記載の高炉又は製鉄所の操業方法。

[請求項13]

工程 (A 5) は、炭化水素の水蒸気改質により水素を製造するとともに、炭化水素の予熱用の熱源として工程 (A 2) で発生する反応熱を利用する工程を含むことを特徴とする請求項 6 に記載の高炉又は製鉄所の操業方法。

[請求項14]

工程 (A 5) は、炭化水素の水蒸気改質により水素を製造するとともに、工程 (A 2) で発生する反応熱で水蒸気を発生させ、この水蒸気を改質反応の水蒸気として利用する工程を含むことを特徴とする請求項 6 に記載の高炉又は製鉄所の操業方法。

[請求項15]

工程 (A 5) は、工程 (A 2) で発生する反応熱で蒸気を発生させ、該蒸気により発電を行い、その電力により水の電気分解を行うことで水素を製造する工程を含むことを特徴とする請求項 6 に記載の高炉又は製鉄所の操業方法。

[請求項16]

工程 (A 5) は、工程 (A 2) で発生する反応熱で蒸気を発生させ、該蒸気により発電を行い、その電力を用いた P S A 法により水素含有ガスから水素を分離することで水素を製造する工程を含むことを特徴とする請求項 6 に記載の高炉又は製鉄所の操業方法。

[請求項17]

CO_2 を含む混合ガスから CO_2 を分離回収する工程 (B 1) と、
該工程 (B 1) で分離回収された CO_2 に水素系還元剤を添加し、
 CO_2 を CO に変換する工程 (B 2) と、
該工程 (B 2) を経たガスから H_2O 又は H_2O と N_2 を分離除去する工程 (B 3) と、
該工程 (B 3) を経たガスを高炉内に吹き込む工程 (B 4) と、
を含むことを特徴とする高炉の操業方法。

[請求項18]

混合ガスが CO_2 とともに CO を含み、
工程 (B 1) では、混合ガスから CO_2 と CO を各々分離回収し、
工程 (B 4) では、工程 (B 3) を経たガスを、工程 (B 1) で分離回収した CO とともに高炉内に吹き込むことを特徴とする請求項 1

7 に記載の高炉の操業方法。

[請求項 19] CO_2 を含む混合ガスから CO_2 を分離回収する工程 (B 1) と、
該工程 (B 1) で分離回収された CO_2 に水素系還元剤を添加し、
 CO_2 を CO に変換する工程 (B 2) と、
該工程 (B 2) を経たガスから H_2O 又は H_2O と N_2 を分離除去する工程 (B 3) と、
を含み、
該工程 (B 3) を経たガスを製鉄所内の設備において燃料および／
又は還元剤として用いることを特徴とする製鉄所の操業方法。

[請求項 20] 混合ガスが CO_2 とともに CO を含み、
工程 (B 1) では、混合ガスから CO_2 と CO を各々分離回収し、
工程 (B 3) を経たガスを、工程 (B 1) で分離回収した CO とともに製鉄所内の設備において燃料および／又は還元剤として用いることを特徴とする請求項 19 に記載の製鉄所の操業方法。

[請求項 21] 工程 (B 3) では、さらに、工程 (B 2) を経たガスから下記 (i)) 又は／および (ii)) を分離除去又は分離回収することを特徴とする請求項 17 ~ 20 のうち、いずれか 1 項に記載の高炉又は製鉄所の操業方法。

(i) 工程 (B 2) で改質されることなく残存した CO_2

(ii) 工程 (B 2) で消費されることなく残存した水素系還元剤

[請求項 22] 混合ガスが高炉ガスであることを特徴とする請求項 17 ~ 21 のうち、いずれか 1 項に記載の高炉又は製鉄所の操業方法。

[請求項 23] 水素系還元剤が、水素又は／およびアンモニアであることを特徴とする請求項 17 ~ 22 のうち、いずれか 1 項に記載の高炉又は製鉄所の操業方法。

[請求項 24] CO_2 又は、 CO_2 と CO を含有する混合ガスから CO_2 又は、 CO_2 と CO を分離した後、分離した前記 CO_2 又は、前記 CO_2 と CO を炭化水素系還元剤と接触させて CO と水素に転化させ、得られた CO

を高炉に導入することを特徴とする酸化炭素含有ガスの利用方法。

[請求項25]

CO_2 又は、 CO_2 と CO を含有する混合ガスが、製鉄所で副生する高炉ガスであることを特徴とする請求項24に記載の酸化炭素含有ガスの利用方法。

[請求項26]

CO_2 又は、 CO_2 と CO を含有する混合ガスが、製鉄所で副生する転炉ガスであることを特徴とする請求項24に記載の酸化炭素含有ガスの利用方法。

[請求項27]

CO_2 又は、 CO_2 と CO を含有する混合ガスから CO_2 又は、 CO_2 と CO を分離する方法が、吸着分離法であることを特徴とする請求項24～26のうち、いずれか1項に記載の酸化炭素含有ガスの利用方法。

[請求項28]

炭化水素系還元剤が、メタンを主成分とするガスであることを特徴とする前記請求項24～27のうち、いずれか1項に記載の酸化炭素含有ガスの利用方法。

[請求項29]

炭化水素系還元剤が、液化石油ガスを主成分とするガスであることを特徴とする請求項24～27のうち、いずれか1項に記載の酸化炭素含有ガスの利用方法。

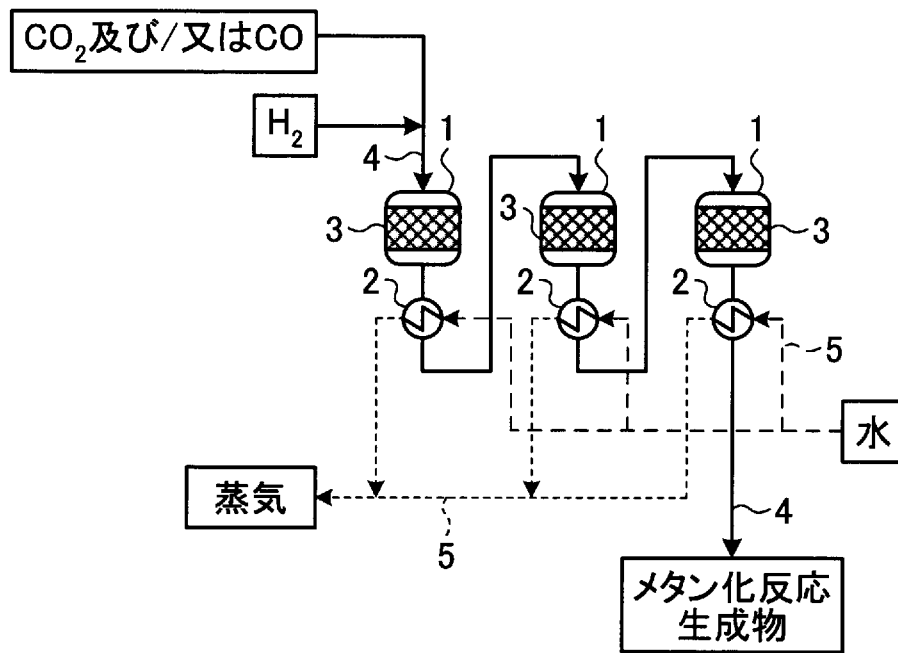
[請求項30]

炭化水素系還元剤が、メタノールおよび／又はジメチルエーテルを主成分とするガスおよび／又は液であることを特徴とする請求項24～27のうち、いずれか1項に記載の酸化炭素含有ガスの利用方法。

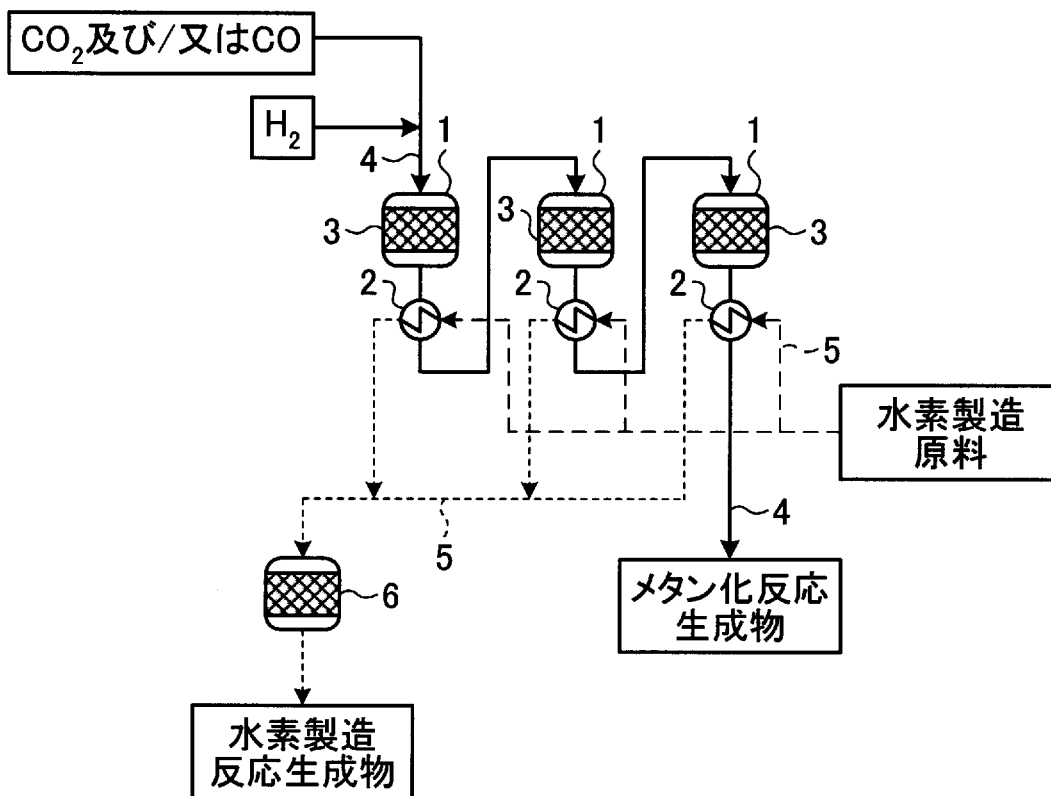
[請求項31]

分離した前記 CO_2 又は、前記 CO_2 と CO を炭化水素系還元剤と接触させて CO と水素に転化させる際の熱源の一部あるいは全部として、製鉄所の排熱を用いることを特徴とする請求項24～30のうち、いずれか1項に記載の酸化炭素含有ガスの利用方法。

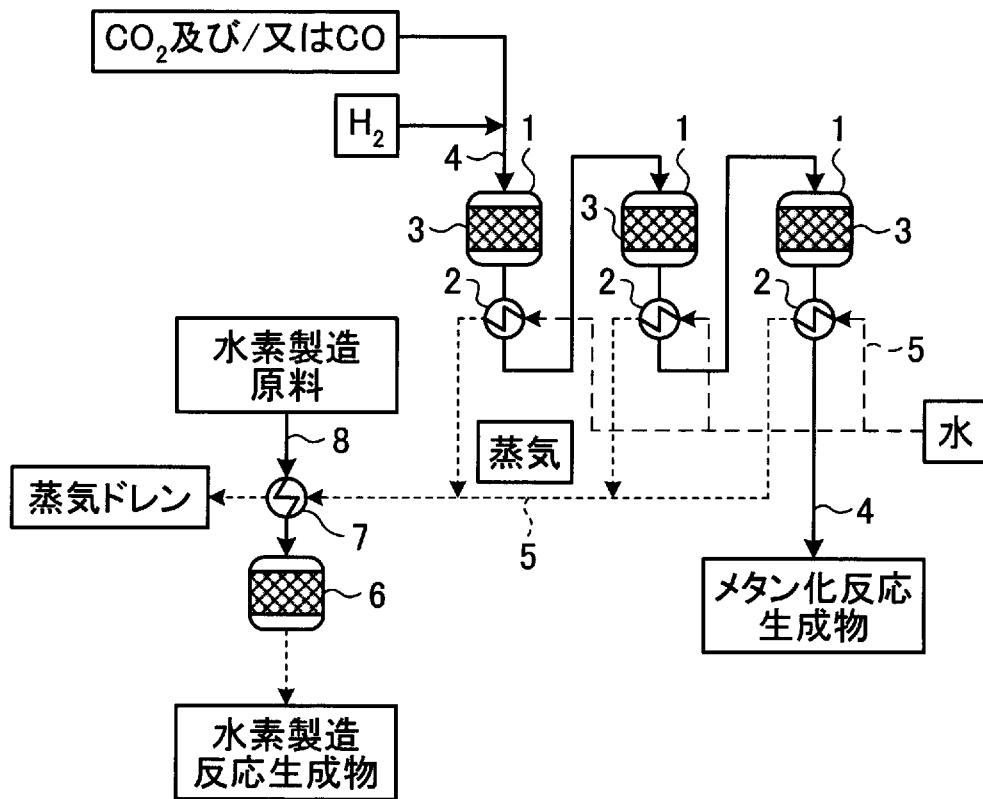
[図1]



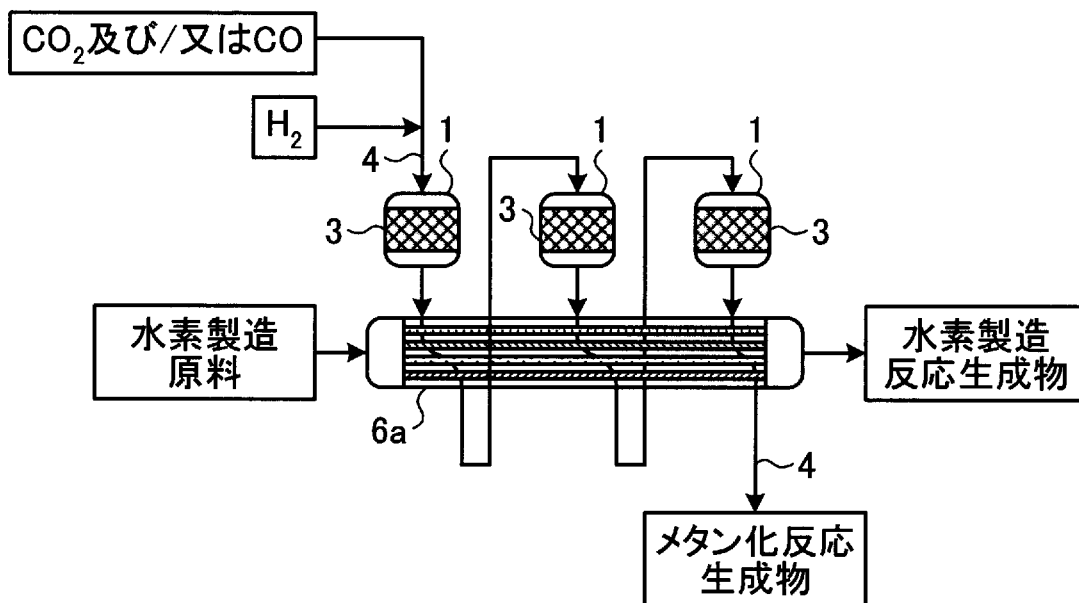
[図2]



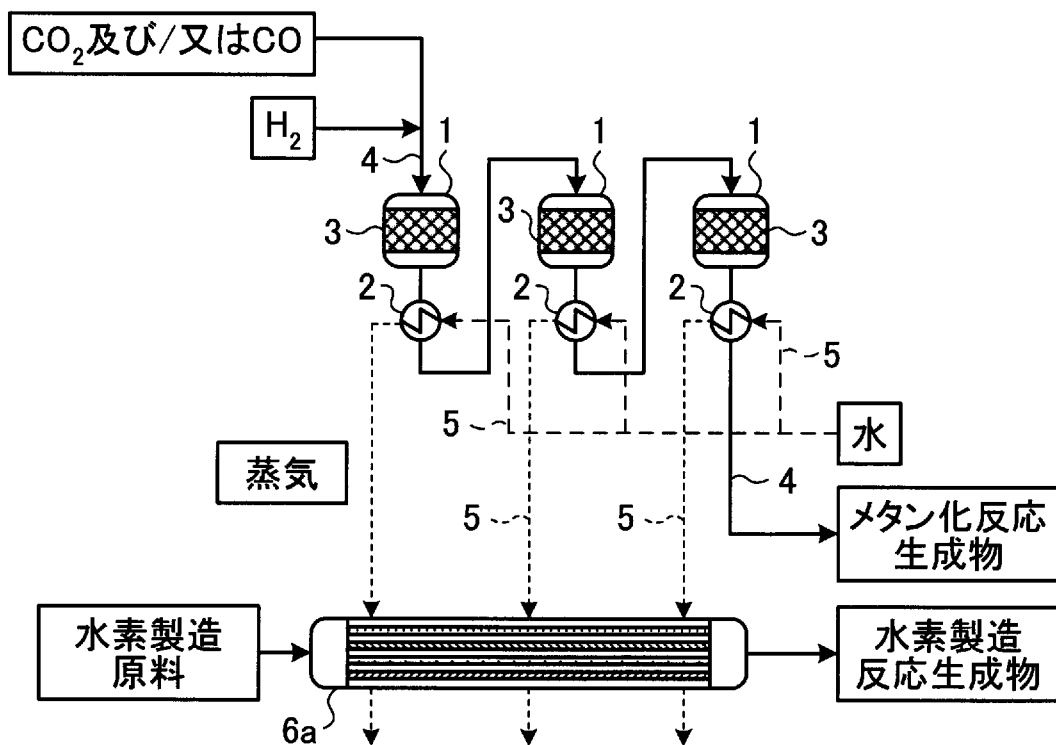
[図3]



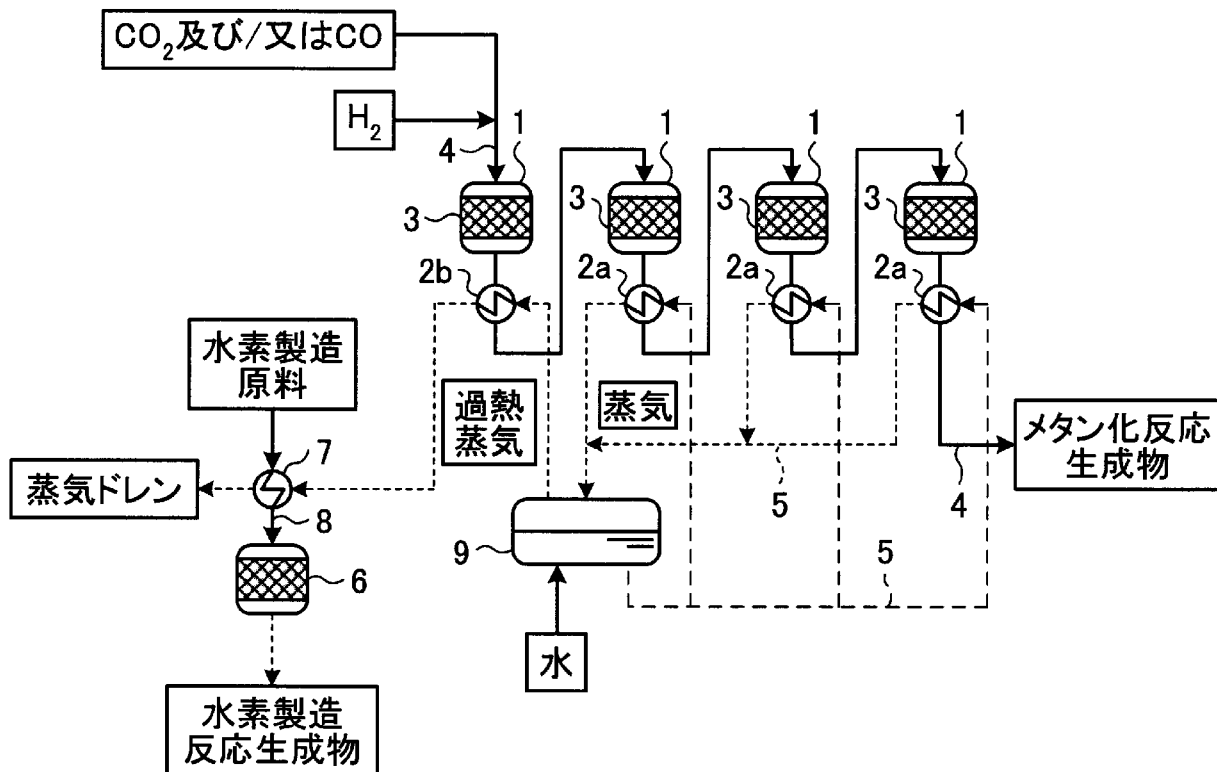
[図4]



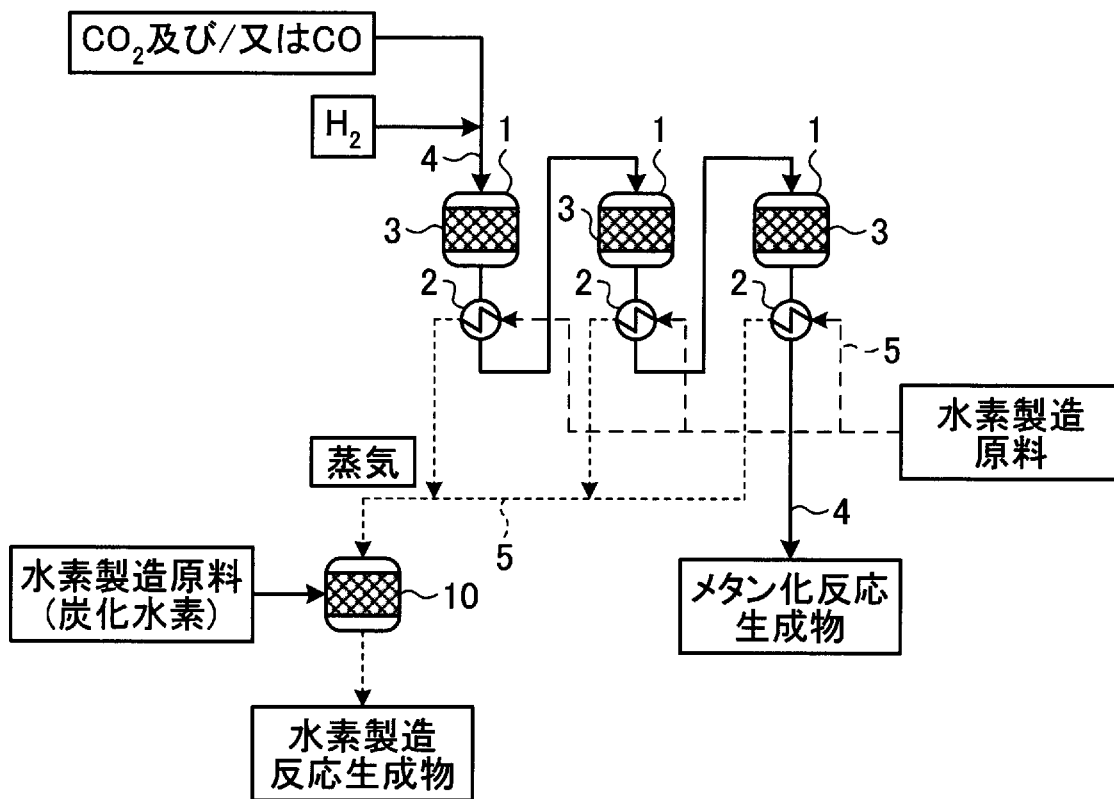
[図5]



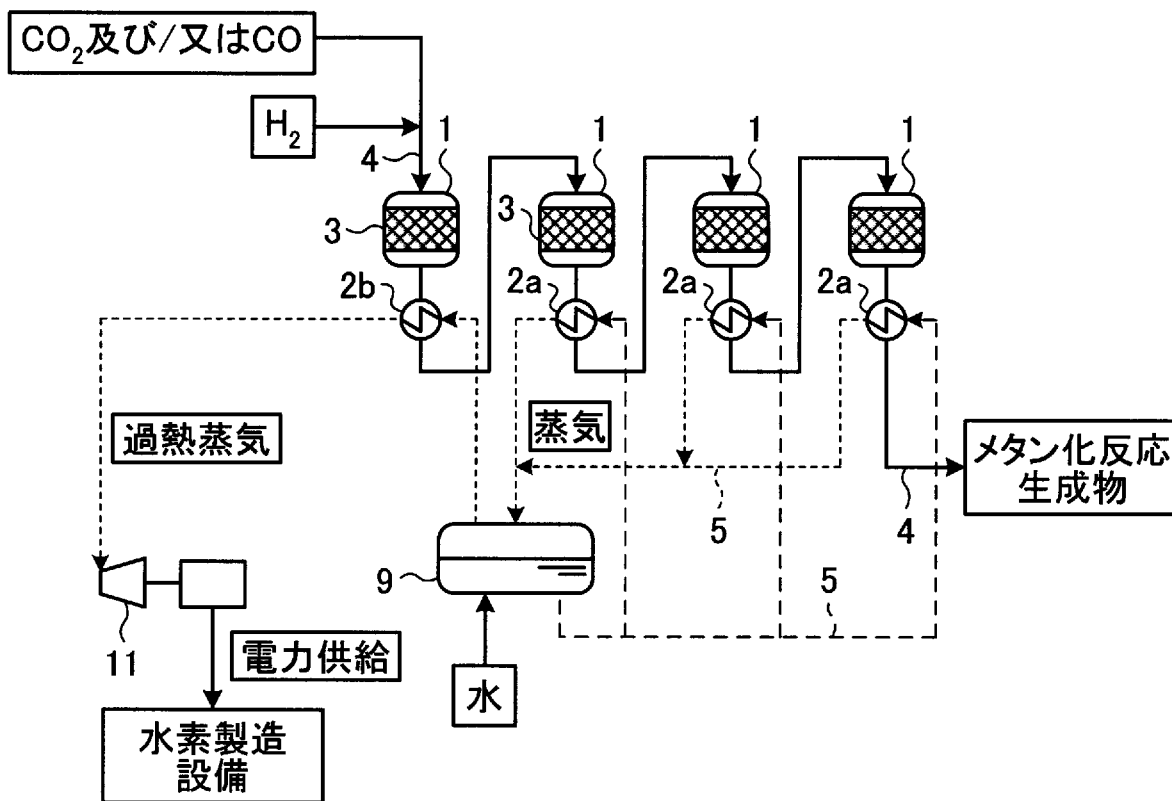
[図6]



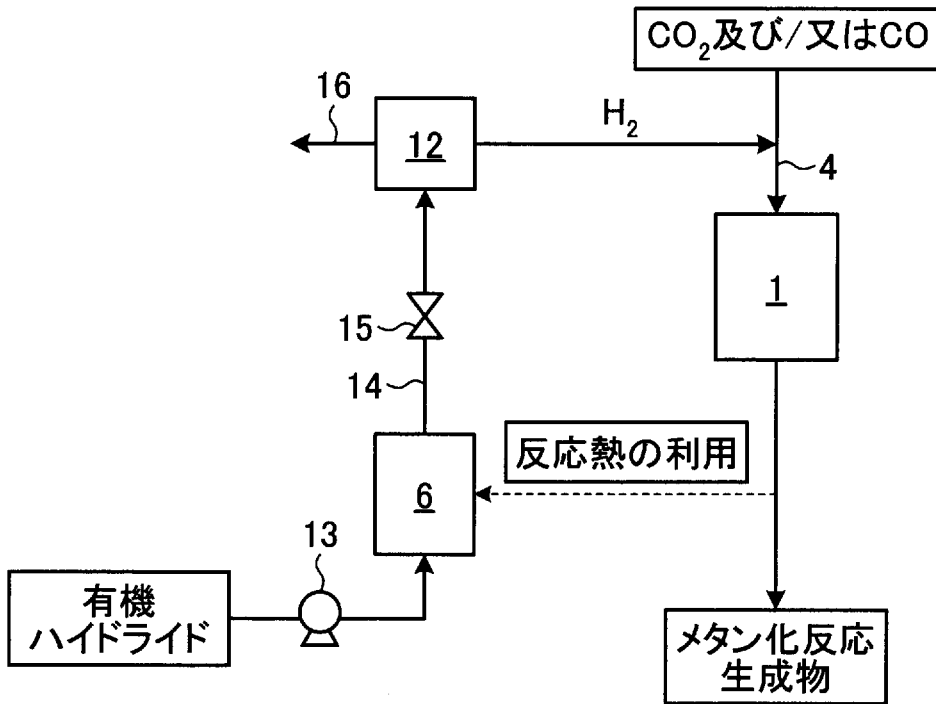
[図7]



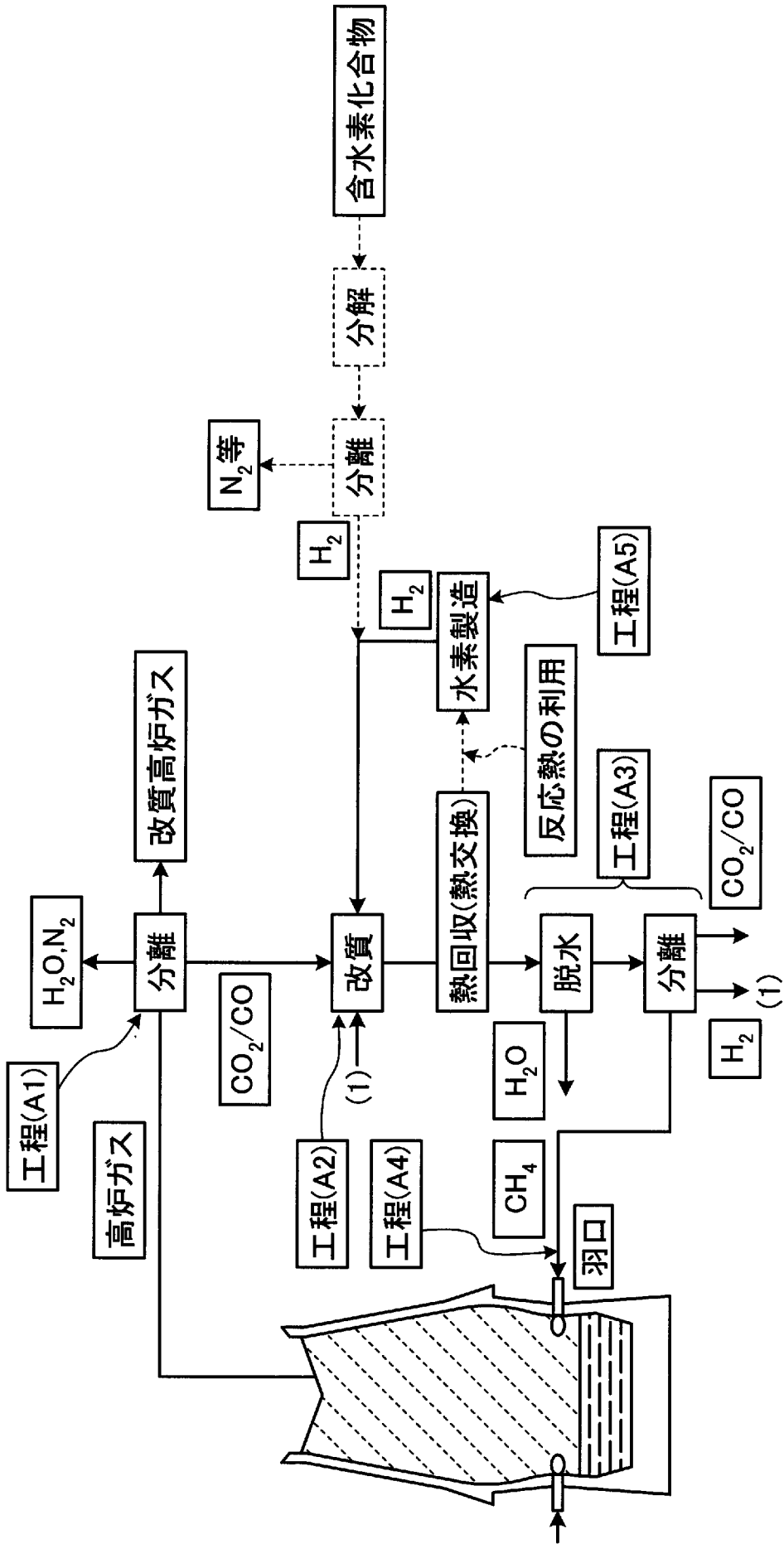
[図8]



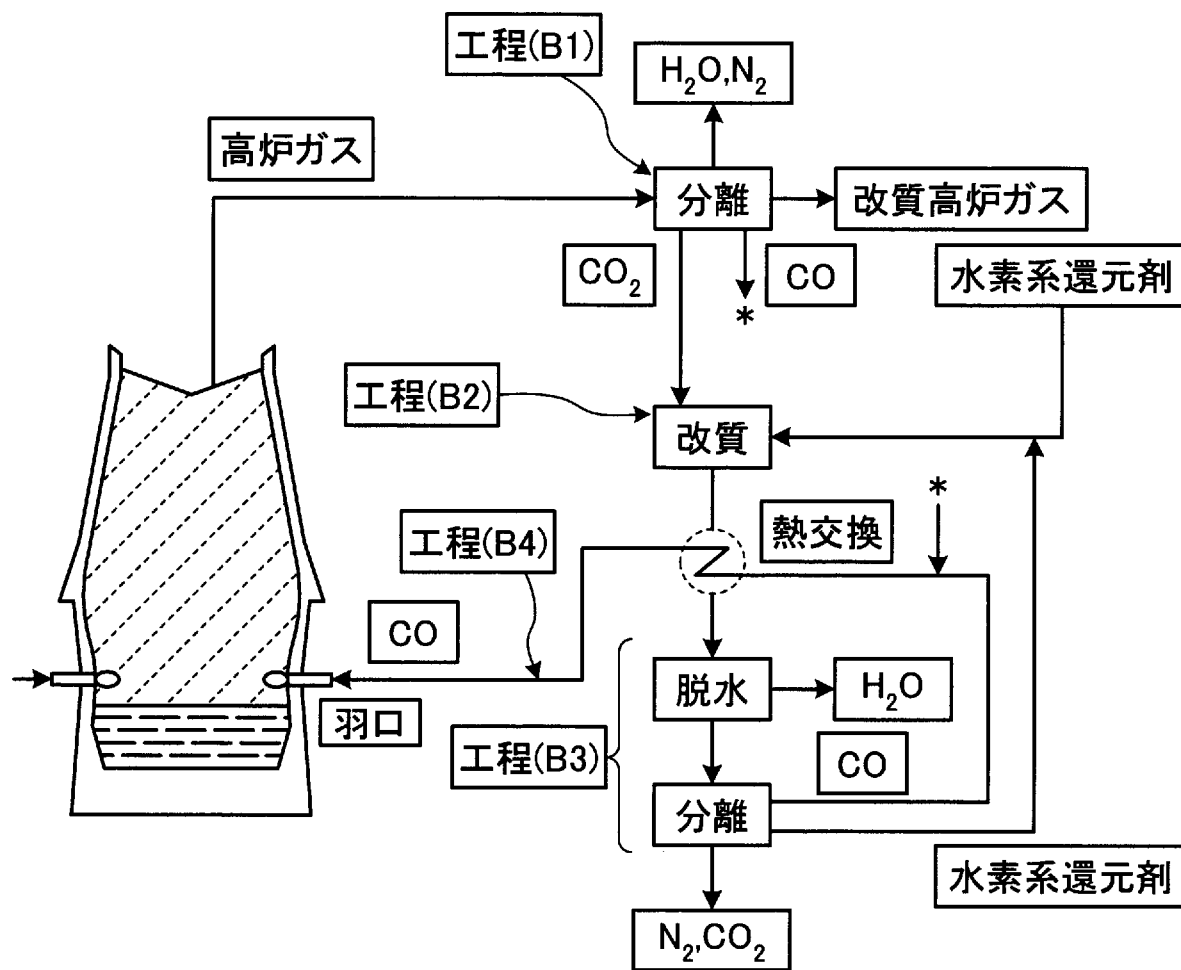
[図9]



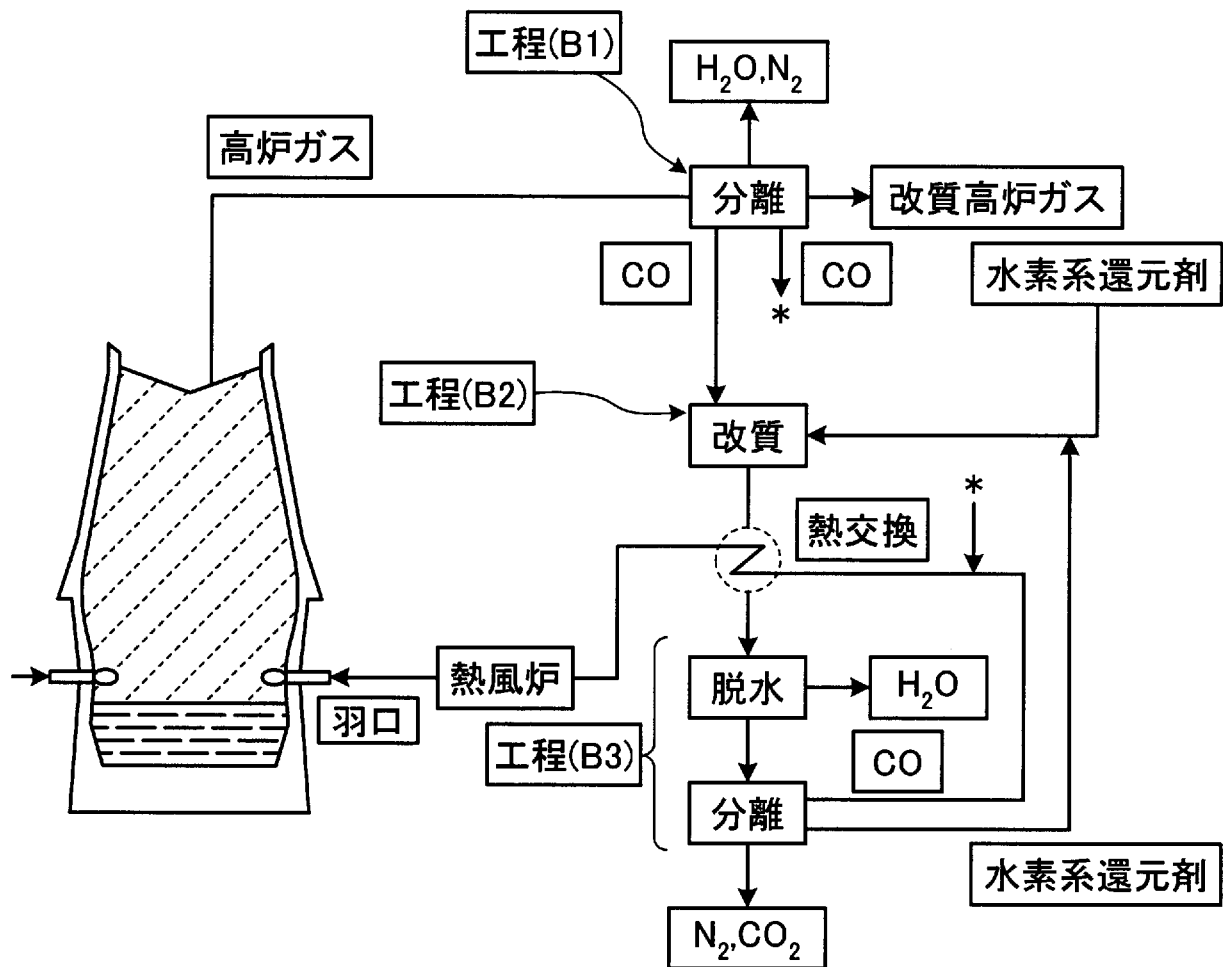
[図11]



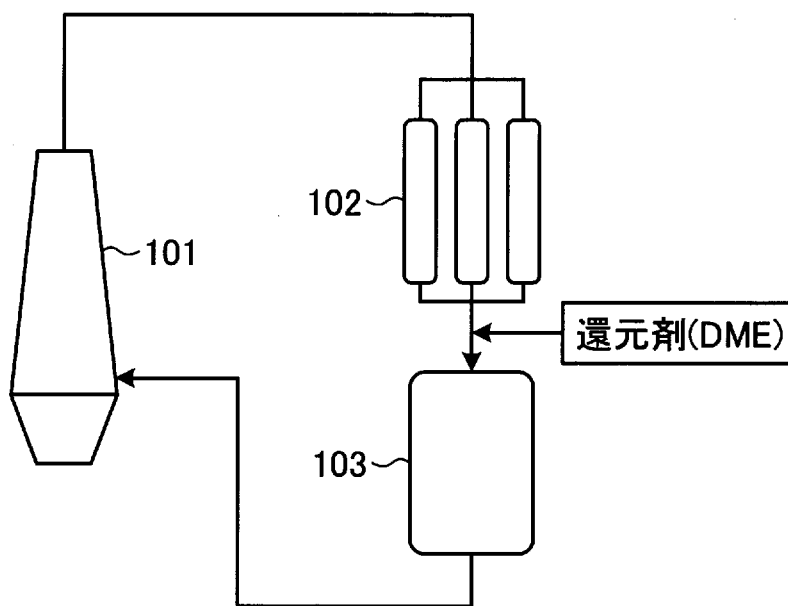
[図12]



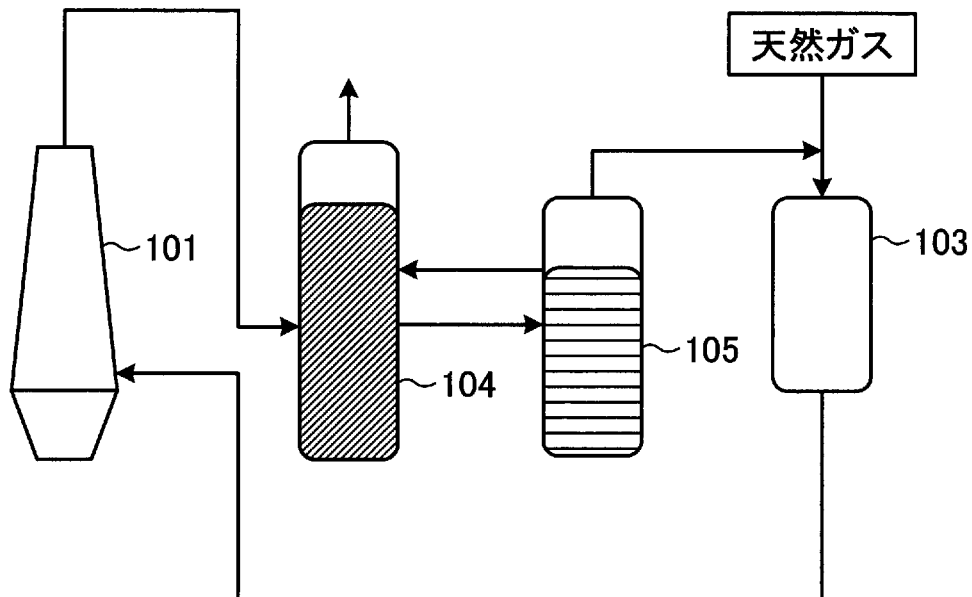
[図13]



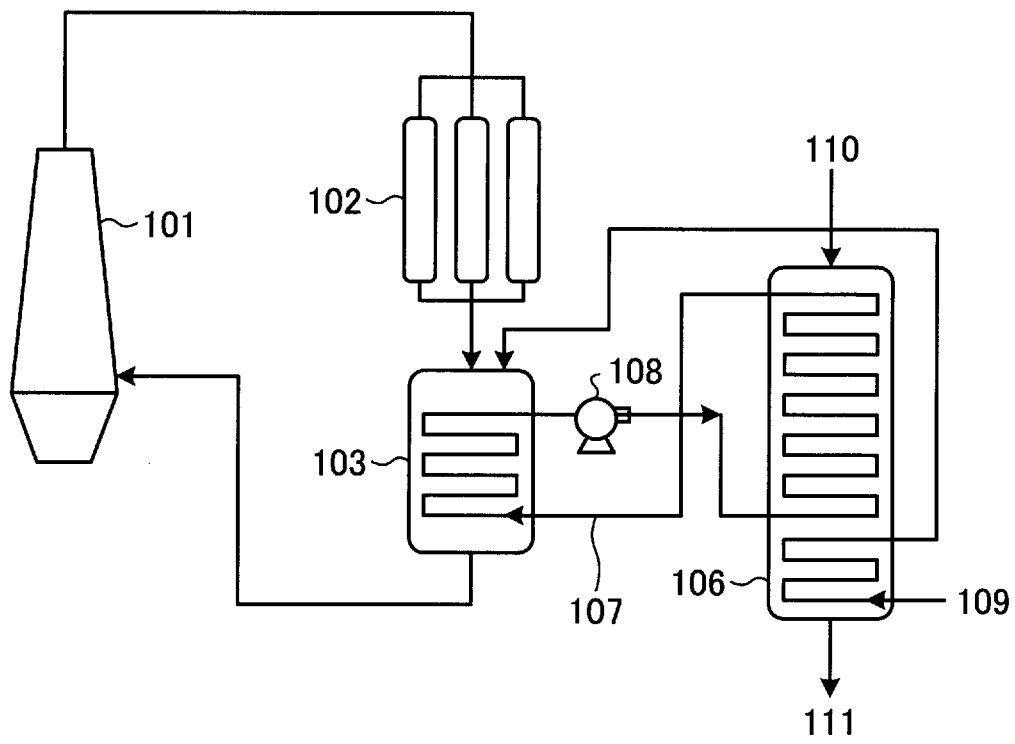
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C21B5/00(2006.01)i, B01D53/04(2006.01)i, C01B31/18(2006.01)i, C01B31/20(2006.01)i, C21B5/06(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)

C21B5/00-5/06, B01D53/04, C01B31/18, C01B31/20-31/22

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	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 A	JP 54-119385 A (Tomoyuki 田村 工), 17 September 1979 (17.09.1979), page 2, lower left column, lines 9 to 15; examples (Family: none)	1-4 5-13 14-16
Y	JP 5-330802 A (The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd.), 14 December 1993 (14.12.1993), claim 4 (Family: none)	5, 6, 11, 12
Y	JP 2007-326053 A (Japan Energy Corp.), 20 December 2007 (20.12.2007), paragraph [0001] (Family: none)	6-10



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

"I" 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
17 May, 2011 (17.05.11)

Date of mailing of the international search report
24 May, 2011 (24.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054647

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2007-90137 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 12 April 2007 (12.04.2007), claim 6 (Family : none)	13 14- 16
X	JP 2007-56159 A (Nippon Steel Corp.), 08 March 2007 (08.03.2007), paragraphs [0004], [0030] (Family : none)	17- 23
X	JP 2009-120897 A (JFE Steel Corp.), 04 June 2009 (04.06.2009), claim 1 (Family : none)	24- 31
A	JP 2001-226295 A (NKK Corp.), 21 August 2001 (21.08.2001), claim 1 (Family : none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C21B5/00 (2006. 01) i, B01D53/04 (2006. 01) i, C01B31/18 (2006. 01) i, C01B31/20 (2006. 01) i, C21B5/06 (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. C21B5/00- 5/06, B01D53/04, C01B31/18, C01B31/20- 31/22

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-
 日本国公開実用新案公報 1971-2
 日本国実用新案登録公報 1996-
 日本国登録実用新案公報 1994-2

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)
 年

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 A	JP 54-119385 A (乾智行) 1979. 09. 17, 第2頁左下欄第9-15行, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 4 5 - 13 14 - 16
Y	JP 5-330802 A (関西熱化学株式会社) 1993. 12. 14, 請求項4 (ファミリーなし)	5, 6, 11, 12
Y	JP 2007-326053 A (株式会社ジャパンエナジー) 2007. 12. 20, 【001】欄 (ファミリーなし)	6 - 10

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

IA 「特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの」
 IE 「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」
 I 「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)」
 Iθ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
 IP 「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」
 IY 「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」
 I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日
 17. 05. 2011

国際調査報告の発送日
 24. 05. 2011

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)
 本多 仁
 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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 A	JP 2007-90137 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2007. 04. 12, 請求項 6 (ファミリーなし)	1 3 1 4 - 1 6
X	JP 2007-56159 A (新日本製鐵株式会社) 2007. 03. 08, D004】欄, D030】欄 (ファミリーなし)	1 7 - 2 3
X	JP 2009-120897 A (J F E スチール株式会社) 2009. 06. 04, 請求項 1 (ファミリーなし)	2 4 - 3 1
A	JP 2001-226295 A (日本鋼管株式会社) 2001. 08. 21, 請求項 1 (ファミリーなし)	1 - 1 6