

(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
2006年12月14日 (14.12.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/132040 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 3/38 (2006.01) C01B 3/56 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2006/308641

(22) 国際出願日:

2006年4月25日 (25.04.2006)

(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2005-167206 2005年6月7日 (07.06.2005) JP
特願2005-168541 2005年6月8日 (08.06.2005) JP
特願2005-328978

2005年11月14日 (14.11.2005) JP

特願2005-328979

2005年11月14日 (14.11.2005) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中尾 昇 (NAKAO,

Noboru) [JP/JP]; 〒6512271 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内 Hyogo (JP). 山下 岳史 (YAMASHITA, Takeshi) [JP/JP]; 〒6512271 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内 Hyogo (JP). 藤澤 彰利 (FUJISAWA, Akitoshi) [JP/JP]; 〒6512271 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内 Hyogo (JP). 由良 康太 (YURA, Keita) [JP/JP]; 〒6512271 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内 Hyogo (JP).

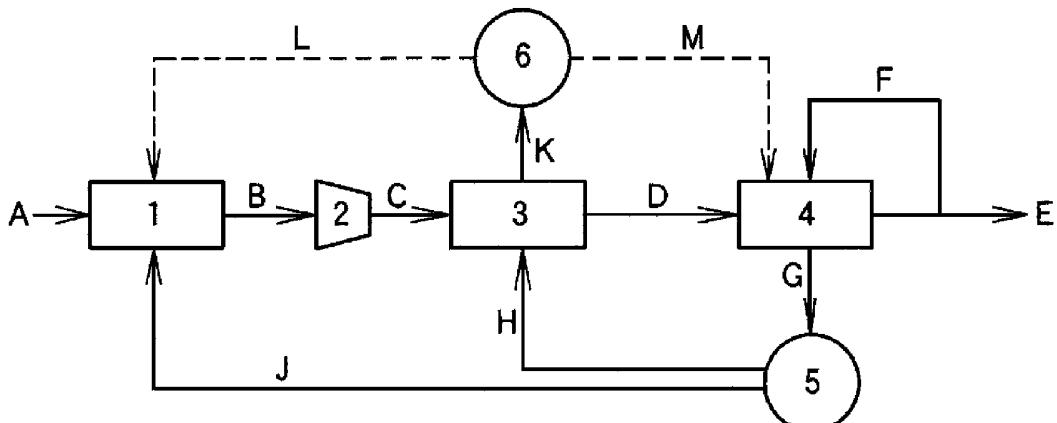
(74) 代理人: 河宮 治, 外 (KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル青山特許事務所 Osaka (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

/ 続葉有 /

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING HIGH-PURITY HYDROGEN

(54) 発明の名称: 高純度水素製造方法



WO 2006/132040 A1

(57) Abstract: A process by which hydrogen is recovered from a reforming gas in a high recovery and which contributes to reductions in equipment size and equipment cost. The process comprises compressing with a compressor (2) a hydrogen-rich reforming gas (B) obtained by reforming a raw material (A) with a reforming device (1), passing the compressed gas through a PSA apparatus (3) to adsorptively remove unnecessary gases other than CO, and then passing the resultant gas through a CO-removing device (4) packed with a CO adsorbent having a copper halide deposited thereon to thereby adsorptively remove CO. Thus, high-purity hydrogen (E) is obtained.

(57) 要約: 改質ガスから高い回収率で水素を回収し、かつ設備のコンパクト化、設備コストの低減に寄与するために、改質用原料Aを改質装置1にて改質して得た水素リッチな改質ガスBを、圧縮機2で圧縮してPSA装置3に通じCO以外の不要ガスを吸着除去したのち、ハロゲン化銅を担持させたCO吸着剤を充填したCO除去装置4に通じてCOを吸着除去することにより、高純度水素Eを得る。



MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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⁹ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

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

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

高純度水素製造方法

技術分野

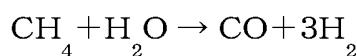
[0001] 本発明は、リン酸形や固体高分子形等のプロトン伝導形燃料電池等に用いられる高純度水素の製造方法に関し、詳しくは、燃料電池のエネルギー源(燃料)である水素を製造する際に副生する一酸化炭素や二酸化炭素、水や、未反応のメタンなどを除去し、高純度の水素を効率良く製造する方法に関する。

背景技術

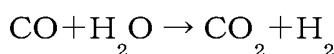
[0002] 近年、地球温暖化防止対策ともあいまって、エネルギーの原油依存体質からの脱却が世界的規模で重要課題となっており、環境保全に対する取組みが先行する欧州の先進国はもとより、米国や日本をはじめとするアジア諸国においても、水素ガスをエネルギー源とする燃料電池の実用化に向けての取組みが活発化している。

[0003] 燃料電池の燃料として使用される水素ガスの製造方法について多くの研究が進められているが、現時点でも最も安価で実現性の高い製造方法は、原料として天然ガス、LPG、灯油、ガソリン、メタノール、ジメチルエーテルなどを使用し、これらを改質して水素ガスを製造する方法である。このような原料を改質して水素ガスを製造する方法、例えば天然ガスを改質して水素を製造するプロセスでは、通常水蒸気改質法が最もよく用いられている。天然ガスの主成分はメタン(CH_4)であり、水蒸気改質法において以下のような2段階の反応で水素が生成する。

[0004] (1) 改質反応



(2) 変成反応



[0005] 上記のような反応が理想的に進行すれば、生成物は H_2 と CO_2 のみであるが、実際にはメタンのコーリングによる炭素の生成防止の観点より、過剰の水蒸気を用いるために、改質反応、変成反応後のガス(以下、「改質ガス」と呼ぶ。)中には水素(H_2)と合わせて水蒸気(H_2O)や未反応メタン(CH_4)、一酸化炭素(CO)、および二酸化炭

素(CO_2)が含まれることになる。通常、燃料電池自動車用の燃料水素としては5N(99.999容積% (以下、「容積%」を単に「%」と表す。))程度以上の水素純度が求められ、特にCOについては、固体高分子形燃料電池の電極用触媒に用いられる白金(Pt)の被毒劣化防止の観点から10ppm以下の濃度に下げる必要があり、燃料電池の耐久性を考えた場合、さらに0.2ppm以下程度まで濃度を低減する必要があるとされている。

[0006] 従来から実施されている改質ガスからの水素の精製法としては、以下の2つの方法が代表的である。

(1) 選択酸化触媒法

(2) 水素PSA(Pressure Swing Adsorption)法

[0007] (1)の選択酸化触媒法は、主に定置形燃料電池(家庭用燃料電池を含む)に対して開発が進められている技術であり、改質ガスに空気または酸素を添加し触媒を用いて改質ガス中のCOガスを選択的に酸化し CO_2 にして除去し、燃料電池に対するCOの被毒を防止する技術である。常圧プロセスであること、比較的高い空塔速度(SV)で使用できることにより装置のコンパクト化が可能なことが本技術の特徴であるが、CO以外の不純物である、 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 の除去を行う技術ではないため、自動車用向けの燃料電池に対して要求される高純度水素を精製する方式としては利用できない。

[0008] いっぽう、(2)の水素PSA法は、ゼオライトやカーボンモレキュラーシーブ、アルミニウなどの複数の吸着剤を組み合わせ、圧力スイングを行いながら改質ガス中の CO_2 、 CH_4 、 H_2O 、COを全て除去するプロセスである。自動車用の燃料電池に供給するための水素に対してはCO以外の不純物の除去も要求されるため、水素供給ステーションで化石燃料を改質して燃料水素を製造する場合には、通常この水素PSA法が採用されている。

[0009] 水素PSA法により水素を精製する場合においては、高圧下で水素以外の不純物を吸着除去して製品水素を回収し、不純物であるCO、 CH_4 、 H_2O 、 CO_2 を吸着したPSA用吸着剤は、圧力を高圧から常圧まで下げる操作および製品水素で洗浄する操作により吸着したCO、 CH_4 、 H_2O 、 CO_2 を脱着させ、吸着剤を再生する。吸着剤

を再生した吸着塔は再び昇圧し、改質ガスを流して製品水素の精製操作に供する。

- [0010] 水素PSA法に対する課題としては、従来水素PSA法では、粗製水素中に最大1%程度含まれるCOの除去が難しく、多量の吸着剤が必要になるため、水素PSA設備のサイズ(吸着塔サイズ)が非常に大きくなるという問題や製品水素の回収率が十分ではないため、水素の精製コストが高くなるという問題があった。
- [0011] このような課題に対し従来よりさまざまな技術開発がなされている。たとえば、特許文献1には、不純物を吸着した後の吸着塔の洗浄工程を洗浄対象となる塔内に導入した洗浄ガスの少なくとも一部が塔外に導出されるまで行う方法により、水素ガスの回収率が従来法の70%より最大76%まで向上させる方法が開示されている。
- [0012] また、特許文献2には、洗浄ガスとして吸着工程を終了した吸着塔の塔内ガスを利用して、その洗浄ガス量を吸着剤の充填容積の2~7倍とすることで水素ガス回収率を76%に改善する方法が、さらに特許文献3には、吸着剤としてSi/Al比が1~1.5のフォージャサイト(faujasite)構造を有するリチウムイオン交換率が95%以上のゼオライトを単独で用いることで、水素PSA設備の小型化と水素回収率の74%までの向上方法が開示されている。
- [0013] しかしながら、これらの方法はいずれも水素PSA法によりCOを含む水素中の不純物ガスを全て水素PSA法により精製する方法であり、吸着剤のCOガス吸着容量が十分ではないため、設備の大幅な小型化に対しては限界があった。また、水素回収率についても上記のようなさまざまな方法による改善策が検討されているものの未だ十分ではないのが現状である。
- [0014] 他に水素PSAのサイズのコンパクト化に寄与する技術として、水素PSAでCOを吸着除去するのではなく、事前に選択酸化触媒にてCOを酸化してCO₂に変換した後、水素PSAに通すことで水素中のCO₂、CH₄、H₂Oを除去する方法も検討されている(非特許文献1参照)。この方法は水素PSA装置の小型化には効果的であるが、COを選択酸化する段階で過剰の酸素を導入するため、COと反応しない酸素は水素と反応し、水素を消費することになるため、システム全体として考えると水素の回収率の低下を招くという問題がある。

非特許文献1:NEDO平成13年度報告書、新PSA方式による水素製造技術開発、

2002年

特許文献1:特開2002-177726号公報(特許請求の範囲など)

特許文献2:特開2002-191923号公報(特許請求の範囲など)

特許文献3:特開2002-191924号公報(特許請求の範囲など)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0015] そこで本発明の目的は、改質ガスから高い回収率で水素を回収し、かつ設備のコンパクト化、設備コストの低減に寄与する高純度水素製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0016] 第1の発明は、改質用原料を改質して水素リッチな改質ガスを得る改質工程と、前記改質ガスを圧縮機により圧縮して圧縮改質ガスとする改質ガス圧縮工程と、前記圧縮改質ガスをPSA吸着塔に通じてCO以外の不要ガスを吸着除去しCO含有水素ガスを得る不要ガス除去工程と、前記CO含有水素ガスをCO吸着剤を充填したCO吸着塔に通じてCOを吸着除去して高純度水素を得るCO除去工程と、を備えたことを特徴とする高純度水素製造方法である。
- [0017] 第2の発明は、前記不要ガス除去工程と前記CO除去工程との間に、前記CO含有水素ガスを圧縮機により圧縮するCO含有水素ガス圧縮工程を設けたものである。
- [0018] 第3の発明は、前記改質工程と前記改質ガス圧縮工程との間に、前記改質ガス中の湿分を吸着式除湿装置により除去する湿分除去工程を設けたものである。
- [0019] 第4の発明は、改質用原料を改質して水素リッチな改質ガスを得る改質工程と、前記改質ガスをCO吸着剤を充填したCO吸着塔に通じてCOを吸着除去しCO除去ガスを得るCO除去工程と、前記CO除去ガスを圧縮機により圧縮して圧縮ガスとするガス圧縮工程と、前記圧縮ガスをPSA吸着塔に通じてCO以外の不要ガスを吸着除去して高純度水素を得る不要ガス除去工程と、を備えたことを特徴とする高純度水素製造方法である。
- [0020] 第5の発明は、前記CO除去ガス圧縮工程に代えて、または加えて、前記改質工程とCO除去工程との間に、前記改質ガスを圧縮機により圧縮する改質ガス圧縮工程を

設けたものである。

- [0021] 第6の発明は、前記改質工程と前記CO除去工程との間に、前記改質ガス中の湿分を吸着式除湿装置により除去する湿分除去工程を設けたものである。
- [0022] 第7の発明は、前記吸着式除湿装置に用いられる湿分吸着剤がアルミナ系吸着剤および／またはシリカ系吸着剤であり、前記PSA用吸着剤が炭素系吸着剤である。
- [0023] 第8の発明は、前記改質工程が、以下の(a)～(e)のいずれかの工程である。
 - (a) 改質用原料を水蒸気で改質して水素リッチな改質ガスを得る工程
 - (b) 改質用原料を水蒸気で改質した後に変成させて水素リッチな改質ガスを得る工程
 - (c) 炭化水素含有燃料を部分酸化により改質して水素リッチな改質ガスを得る工程
 - (d) 炭化水素含有燃料を部分酸化により改質させると同時に水蒸気で改質して水素リッチな改質ガスを得る工程
 - (e) 炭化水素含有燃料を水蒸気で改質した後にセラミックフィルタ等の粗製分離膜を流通させて水素濃度を高めて水素リッチな改質ガスを得る工程
- [0024] 第9の発明は、前記不要ガス除去工程が、CO以外の不要ガスを吸着除去する不要ガス吸着ステップと、前記PSA吸着塔に充填されたPSA用吸着剤を再生するPSA用吸着剤再生ステップとを有し、前記CO除去工程が、COを吸着除去するCO吸着ステップと、前記CO吸着剤を再生するCO吸着剤再生ステップとを有するものである。
- [0025] 第10の発明は、前記CO除去工程が、前記CO吸着剤を充填してなるCO吸着塔を複数備えたCO除去装置を用いて行うものであり、1つのCO吸着塔につき、前記CO吸着ステップと前記CO吸着剤再生ステップとを交互に行い、任意の時点において、少なくともいずれか1基のCO吸着塔にて前記CO吸着ステップを行うものである。
- [0026] 第11の発明は、前記CO除去工程が、前記CO吸着剤を充填したCO吸着塔を3塔以上備えたCO除去装置を用いて行うものであり、下記の(1)および(2)の工程を繰り返すものである。
 - (1) いずれか1塔のCO吸着塔にて前記CO吸着剤再生ステップを行いつつ、残りのCO吸着塔を直列に接続して前記CO吸着ステップを行う工程

(2)ついで前記直列に接続したCO吸着塔のうち最上流側のCO吸着塔を前記直列接続から分離するとともに、前記CO吸着剤再生ステップを終了したCO吸着塔を前記直列接続の最下流側に接続する工程

- [0027] 第12の発明は、前記CO吸着剤再生ステップにおいて、前記高純度水素の一部を前記CO吸着塔に通じて前記CO吸着剤を再生するものである。
- [0028] 第13の発明は、前記CO吸着剤再生ステップで前記CO吸着塔から排出されたCO吸着塔オフガスを、前記改質工程における変成反応用原料として用いるものである。
- [0029] 第14の発明は、前記CO吸着剤再生ステップで前記CO吸着塔から排出されたCO吸着塔オフガスを、前記PSA用吸着剤再生ステップにおける再生用洗浄ガスとして用いるものである。
- [0030] 第15の発明は、前記PSA用吸着剤再生ステップで前記PSA吸着塔から排出されたPSA吸着塔オフガスを、前記改質工程における改質ガス製造のための燃料として用いるものである。
- [0031] 第16の発明は、前記CO吸着剤再生ステップにおいて前記CO吸着剤を再生するための熱量として、前記PSA用吸着剤再生ステップで前記PSA吸着塔から排出されたPSAオフガスの燃焼カロリおよび／または前記改質ガスの顯熱を用いるものである。
- [0032] 第17の発明は、前記PSA用吸着剤再生ステップにおいて、前記高純度水素の一部を前記PSA吸着塔に通じて前記PSA用吸着剤を再生するものである。
- [0033] 第18の発明は、前記CO吸着剤再生ステップにおいて、前記PSA用吸着剤再生ステップで前記PSA吸着塔から排出されたPSA吸着塔オフガスを前記CO吸着塔に通じて前記CO吸着剤を再生するものである。
- [0034] 第19の発明は、前記PSA用吸着剤再生ステップにおいて、前記PSA用吸着剤再生ステップで前記PSA吸着塔から排出されたPSA吸着塔オフガスを再生用1次洗浄ガスとし、前記高純度水素の一部を再生用2次洗浄ガスとして順次前記CO吸着塔に通じて前記CO吸着剤を再生するものである。
- [0035] 第20の発明は、前記改質工程における改質ガス製造のための燃料として、前記C

○吸着剤再生ステップで前記CO吸着塔から排出されたCO吸着塔オフガスおよび／または前記PSA用吸着剤再生ステップで前記PSA吸着塔から排出されたPSA吸着塔オフガスを用いるものである。

- [0036] 第21の発明は、前記CO吸着剤再生ステップにおいて前記CO吸着剤を加熱する熱量として、前記CO吸着剤再生ステップで前記CO吸着塔から排出されたCO吸着塔オフガスの燃焼カロリ、前記PSA用吸着剤再生ステップで前記PSA吸着塔から排出されたPSA吸着塔オフガスの燃焼カロリ、前記改質ガスの顯熱、またはこれらのいずれか2種以上を用いるものである。
- [0037] 第22の発明は、前記PSA用吸着剤再生ステップで前記PSA吸着塔から排出されたPSA吸着塔オフガスを、前記CO吸着剤再生ステップにおける再生用洗浄ガスとして用いるものである。
- [0038] 第23の発明は、前記CO吸着剤再生ステップで前記CO吸着塔から排出されたCO吸着塔オフガスを、前記改質工程における改質ガス製造のための燃料として用いるものである。
- [0039] 第24の発明は、前記CO吸着剤再生ステップにおいて前記CO吸着剤を再生するための熱量として、前記CO吸着剤再生ステップで前記CO吸着塔から排出されたCO吸着塔オフガスの燃焼カロリおよび／または前記改質ガスの顯熱を用いるものである。
- [0040] 第25の発明は、前記CO吸着ステップが0.5MPa(ゲージ圧)以上の高圧下で行われ、前記CO吸着剤再生ステップが-0.05MPa(ゲージ圧)以下の減圧下で行われるものである。
- [0041] 第26の発明は、前記不要ガス吸着ステップが0.5MPa(ゲージ圧)以上の高圧下で行われ、前記PSA用吸着剤再生ステップが常圧下で行われるものである。
- [0042] 第27の発明は、前記CO吸着剤が、シリカ、アルミナ、活性炭、グラファイトおよびポリスチレン系樹脂よりなる群から選択される1種以上の担体に、ハロゲン化銅(I)および／もしくはハロゲン化銅(II)を担持させた材料、またはこの材料を還元処理したものである。
- [0043] 第28の発明は、前記PSA吸着塔に用いられる吸着剤が、アルミナ系吸着剤および

／またはシリカ系吸着剤と、炭素系吸着剤とからなるものである。

発明の効果

[0044] 本発明によれば、PSA吸着塔とCO吸着剤を充填したCO吸着塔とを組み合わせることで、改質ガスから高い回収率で高純度の水素を回収できるようになり、その結果、製造装置を大幅にコンパクト化でき、低成本で高純度水素が得られるようになった。

図面の簡単な説明

[0045] [図1]実施形態1に係る高純度水素製造プロセスを示すフロー図である。

[図2]実施形態2に係る高純度水素製造プロセスを示すフロー図である。

[図3]実施形態3に係る高純度水素製造プロセスを示すフロー図である。

[図4]実施形態1における、CO除去装置の切り替え操作を説明するフロー図である。

[図5]実施形態4に係るCO除去装置の概略を示すフロー図である。

[図6]実施形態5に係る高純度水素製造プロセスを示すフロー図である。

[図7]実施形態5における、CO除去装置の切り替え操作を説明するフロー図である。

[図8]実施形態6に係るCO除去装置の概略を示すフロー図である。

[図9]実施例1に用いた水素精製実験装置の概略を示すフロー図である。

[図10]実施例2に用いた水素精製実験装置の概略を示すフロー図である。

符号の説明

[0046] 1…改質装置

2…圧縮機

3…PSA装置

4…CO除去装置

4a, 4b, 4c…CO吸着塔

5, 6, 8, 9…バッファタンク

7…真空ポンプ

A…改質用原料

B…改質ガス

C…圧縮改質ガス

D…CO含有水素ガス

E…高純度水素(製品水素)
F, H…再生用洗浄ガス
F1…再生用1次洗浄ガス
F2…再生用2次洗浄ガス
G…CO吸着塔オフガス
J…変成器用原料
K…PSA吸着塔オフガス
L, L'…改質器用燃料
M, M'…加熱用燃料
O…CO除去ガス
P…圧縮ガス
Q…PSA吸着塔オフガスの一部(再生用洗浄ガス)
R…PSA吸着塔オフガスの残部
S…CO吸着塔オフガス
T…改質器用燃料
U…加熱用燃料

発明を実施するための最良の形態

[0047] 以下、本発明の実施の形態について図1～8のフロー図を参照しつつ詳細に説明する。

[実施形態1]

実施形態の一例を図1のフロー図に示す。同図において、符号1は改質用原料を改質して水素リッチな改質ガスを得る改質装置1、符号2は前記改質ガスを圧縮して圧縮改質ガスとする圧縮機2、符号3は前記圧縮改質ガスからCO以外の不要ガスを吸着除去しCO含有水素ガスを得るPSA(Pressure Swing Adsorption)装置3、符号4は前記CO含有水素ガスからCOを吸着除去するCO吸着剤を充填したCO除去装置4をそれぞれ示す。

[0049] (改質工程)

本発明の改質工程には、例えば通常用いられる水蒸気改質器と変成器との組合せ

からなる改質装置1を用いればよい。改質器にて天然ガス等の炭化水素を含有する改質用原料Aを水蒸気で改質して H_2 およびCOを主成分とするガスとした後、変成器にてこのガスにさらに水蒸気を添加して変成し H_2 を主成分とする(水素リッチな)改質ガスBを生成する。この改質ガスB中には、 H_2 の他、 CO_2 、 CH_4 、 H_2O などとともに、0.5～1.0%程度の少量のCOが残留している。

[0050] (改質ガス圧縮工程)

本発明の改質ガス圧縮工程には、次工程のPSA吸着塔を用いた不要ガス除去工程にて圧力スイングにより改質ガスB中から不要ガスを吸着除去するため、改質ガスBを圧縮する圧縮機2を用いる。圧縮機2にて改質ガスBを圧縮して1.0MPa(ゲージ圧)程度に昇圧した圧縮改質ガスCとする。なお、後工程の不要ガス除去工程およびCO除去工程においては低温ほど吸着反応が促進されること、ならびに圧縮機を保護する必要があることから、圧縮機2の上流側に高温の改質ガスBを冷却するための熱交換器(図示せず)を設けるのが望ましい。

[0051] (不要ガス除去工程)

本発明の不要ガス除去工程には、CO以外の不要ガス、すなわち CO_2 、 CH_4 、 H_2O を吸着する吸着剤が充填された複数のPSA吸着塔からなるPSA装置3を用いる。これらの不要ガスを吸着する吸着剤(以下、「PSA用吸着剤」ともいう。)としては、活性アルミナなどのアルミナ系吸着剤および/またはシリカゲルなどのシリカ系吸着剤と、カーボンモレキュラーシーブなどの炭素系吸着剤とを組み合わせたものが好適である。アルミナ系吸着剤および/またはシリカ系吸着剤が圧縮改質ガスC中の H_2O を吸着除去し、炭素系吸着剤が CO_2 および CH_4 を吸着除去する役割を受け持つ。このように本発明においてはPSA装置3で積極的にCOを吸着除去する必要がないため、上述した従来の水素PSA法に比べ吸着塔サイズを大幅に小さくできる。以下、不要ガス吸着ステップとPSA用吸着剤再生ステップに分けて説明する。

[0052] [不要ガス吸着ステップ]: 1MPa(ゲージ圧)程度に圧縮された圧縮改質ガスCを、複数あるPSA吸着塔のうち1つのPSA吸着塔を通過させ、COガス以外の不要ガス CO_2 、 CH_4 、 H_2O を選択的に吸着除去することにより、CO含有水素ガスDが得られる。

[0053] [PSA用吸着剤再生ステップ]:残りのPSA吸着塔においては、上記吸着操作により吸着能力が低下した吸着剤を再生するため、PSA吸着塔内を高圧から常圧まで減圧した後、再生用洗浄ガスHを流通させる。再生用洗浄ガスHとしては、例えばCO除去装置4のCO吸着塔に充填されたCO吸着剤の再生に用いたCO吸着塔オフガスGを用いることができる(後記CO吸着塔オフガスの有効利用の説明中で詳述)。このように、PSA吸着塔装置3の複数のPSA吸着塔につき、不要ガス吸着ステップとPSA用吸着剤再生ステップとからなるサイクルをサイクリックに継続することにより、吸着剤の吸着能力を長期に維持しつつ連続的にCO含有水素ガスDを得ることができる。

[0054] (CO除去工程)

本発明のCO除去工程には、図4に示すように、CO吸着剤を充填したCO吸着塔を2基以上(図示の例では3基)からなるCO除去装置4を用いる。以下、CO吸着ステップとCO吸着剤再生ステップに分けて説明し、さらにそれらのステップの切り替え操作について説明を行う。

[0055] [CO吸着ステップ]:CO含有水素ガスDをCO吸着剤を充填したCO除去装置4を通過させ、CO含有水素ガスD中のCOを選択的に吸着除去する。CO吸着剤としては、シリカ、アルミナ、活性炭、グラファイトおよびポリスチレン系樹脂よりなる群から選択される1種以上の担体に、ハロゲン化銅(I)および／もしくはハロゲン化銅(II)を担持させた材料、またはこの材料を還元処理したものがCOを化学吸着するのでCOに対する選択性が高く好適に用いられ、なかでもアルミナ担体に塩化銅(I)を担持した材料は、吸着剤の機械的強度が高く、CO吸着容量が大きく、選択性も高いため推奨される。このようなハロゲン化銅を担持させたCO吸着剤は、ゼオライトモレキュラーシーブス、カーボンモレキュラーシーブス、活性炭、または活性アルミナといった従来の吸着剤に比べ数倍の吸着容量を有するため、CO除去装置4を小型化することが可能である。

[0056] [CO吸着剤再生ステップ]:CO吸着剤の吸着性能を維持するために、CO吸着ステップにおいてCO除去装置4の出口側のCO濃度が所定の濃度まで上昇(破過)する前にCO吸着剤を再生する必要がある。CO吸着剤の再生は、吸着サイトに吸着し

たCOを脱離させて除去する必要があるため、再生用洗浄ガスとしてCOを実質的に含まないガスを流通させつつ行う。また、COの脱離反応は温度が高いほど促進されるため、CO吸着剤は40～150°Cに加熱した状態で再生(洗浄)を行うことが望ましい。このような条件を満足させるため、上記再生用洗浄ガスとして用いるCOを実質的に含まないガスとして、製品水素Eの一部Fを利用し、これを上述の図示しない熱交換器で改質ガスBと熱交換し(すなわち、改質ガスBの顯熱を利用し)加熱して使用すればよい。

[0057] [CO吸着ステップとCO吸着剤再生ステップとの切り替え操作]:それぞれのCO吸着塔につき、上記CO吸着ステップとCO吸着剤再生ステップとを交互に切り替える必要があるが、連続的に高純度水素Eを製造するためには、3塔のうち少なくとも1塔は常にCO吸着ステップとしておく必要がある。なお、CO吸着ステップにあったCO吸着塔をCO吸着剤再生ステップに移行させ再生を十分に行うには、CO吸着剤をCO脱離反応が活発化する温度まで昇温させるのに長時間を要することから、3塔のうち2塔をCO吸着ステップとしておき、残りの1塔のみをCO吸着剤再生ステップとするのが推奨される。そして、図4(a)に示すように、CO吸着ステップにある2塔(4a、4b)を直列に接続し、CO含有水素ガスDを2塔に分配して通過させてではなく、2塔を順次通過させてCOを吸着除去するようとする。そして、所定時間経過後、上流側のCO吸着塔4aがCOにより完全破過したとき、この上流側のCO吸着塔4aを直列接続から切り離すとともに、吸着剤の再生が完了したCO吸着塔4cをCO吸着塔4bの下流側に接続する。そして、同図(b)に示すように、CO吸着塔4aの吸着剤を再生しつつ、CO吸着塔4b、4cからなる直列接続を用いてCOを吸着除去する。以下、同様の手順により、同図(c)さらには同図(a)の状態へと戻り、このような切り替え操作が繰り返される。このように、2塔を直列に接続し、その上流側から順次再生を行うことにより、下流側のCO吸着塔は常にCO吸着容量を残した状態にあるので、破過(出口のCO濃度の上昇)が発生することなく、常にCOが十分に取り除かれた高純度水素Eが得られる。また、上流側のCO吸着塔はその吸着容量をほぼ使い切った状態まで使用できるため、それぞれの吸着塔に吸着剤を過剰に充填する必要がなく、吸着剤コストの低減および設備の小型化を実現できる。

[0058] (オフガスの有効利用)

[CO吸着塔オフガスの有効利用]:上記CO吸着剤再生ステップにてCO吸着剤を再生した後のガスであるCO吸着塔オフガスGは、図1に示すように、一時的にバッファタンク5に貯蔵して例えば以下のように有効利用するとよい。

[0059] このCO吸着塔オフガスGは高濃度にH₂およびCOを含有するので、上記改質工程における変成反応用原料Jとして好適に利用できる。このようにCO吸着塔オフガスGを変成反応用原料Jとして循環使用することで、単位改質用原料当たりの高純度水素の製造量が増加し、高純度水素の製造コストを低減できる。

[0060] また、CO吸着塔オフガスGは、上記PSA用吸着剤再生ステップの説明中で概略述べたように、PSA用吸着剤の再生用洗浄ガスHとしても好適に用いることができる。通常PSA用吸着剤の再生用洗浄ガスとしては、精製後の製品水素を用いるが、製品水素を再生用洗浄ガスとして用いるとシステム全体としての水素回収率の低下を招くため好ましくない。これに対し、本実施形態ではCO吸着塔オフガスGを用いることで水素回収率の低下を抑制することができる。

[0061] [PSA吸着塔オフガスの有効利用]:上記CO吸着塔オフガスGをPSA用吸着剤の再生用洗浄ガスHとして用いた場合、その再生後のガスであるPSA吸着塔オフガスKは、一時的にバッファタンク6に貯蔵して例えば以下のように有効利用するとよい。

[0062] このPSAオフガスKは上記PSA用吸着剤再生ステップにてPSA用吸着剤から脱着されたCO₂、CH₄、H₂Oなどの不要ガスを含むとともに依然としてH₂およびCOを高濃度に含有する。したがって、PSA吸着塔オフガスK中のH₂、COおよびCH₄成分の燃焼エネルギーを有効利用するため、PSA吸着塔オフガスKを、上記改質工程における改質ガスB製造のための燃料Lおよび／または上記CO吸着剤再生ステップにおけるCO吸着剤の再生のための加熱用燃料Mとして用いるのが推奨される。

[0063] [実施形態2]

別の実施形態を図2に示す。上記実施形態1では、図1に示すように、高純度水素の一部FをまずCO除去装置4に流通させてCO吸着剤を再生し、そのオフガス(CO吸着塔オフガス)GをPSA吸着装置3に流通させてPSA用吸着剤を再生する例を示

したが、本実施形態は、図2に示すように、その流通順序を入れ替え、高純度水素の一部HをまずPSA吸着装置3に流通させてPSA用吸着剤を再生し、そのオフガス(PSA吸着塔オフガス)KをCO除去装置4に流通させてCO吸着剤を再生する例を示したものである。本実施形態によれば、高純度水素Eを用いずにPSA吸着塔オフガスKを用いてCO吸着剤を再生するので、上記実施形態1と同様、水素回収率の低下を抑制できる。

- [0064] PSA吸着塔オフガスKは、 H_2 の他、PSA用吸着剤の再生により脱着した CO_2 、 C 、 H_4 、 H_2O 等を含有するものの、COを実質的に含まないため、CO吸着剤の再生用洗浄ガスFとして用いることができる。また、燃焼カロリを有する H_2 、 CH_4 成分を含有するため、上記実施例1と同様、改質用燃料Lおよび／またはCO吸着剤の再生のための加熱用燃料Mとして用いることができる。
- [0065] また、CO吸着塔オフガスGは、上記PSA吸着塔オフガスKの成分に、さらにCO吸着剤の再生により脱着したCOを含むため、PSA吸着塔オフガスKと同様、改質用燃料L'やCO吸着剤の再生のための加熱用燃料M'として用いることができる。ただし、このガスGは、上記実施形態1の場合と異なり CH_4 を含むので、変成器用原料として改質工程に循環使用するのは好ましくない。すなわち、 CH_4 を含むガスを変成器に導入すると改質ガスB中の未反応 CH_4 濃度が上昇し、PSA装置3の負荷が増大してしまうためである。
- [0066] [実施形態3]
- さらに別の実施形態を図3に示す。本実施形態は、上記実施形態2と同様、PSA用吸着剤の再生には高純度水素の一部Fを用いるが、CO吸着剤の再生は、PSA吸着塔オフガスKを再生用1次洗浄ガスF1とし、高純度水素Eの他の一部を再生用2次洗浄ガスF2として順次CO吸着塔に流通させて行う例を示したものである。
- [0067] 上記実施形態2と比較して、再生用2次洗浄ガスF2として製品水素(高純度水素)Eを用いるため水素回収率は低下するものの、仕上げの洗浄を不純物を含まない高純度水素で行うことでCO吸着剤の再生がより高度に行えるため、さらに純度の高い製品水素を得ることができる。
- [0068] (実施形態1～3の変形例)

上記実施形態1～3では、CO除去装置4に常圧のCO含有水素ガスDを導入する例を示したが、PSA装置3とCO除去装置4の間(すなわち、上記不要ガス除去工程と上記CO除去工程との間)に圧縮機(CO含有水素ガス圧縮工程)を設け、CO含有水素ガスDをこの圧縮機で圧縮してからCO除去装置4に導入してもよい。圧縮によりCO含有水素ガスD中のCO分圧が上昇して単位吸着剤当たりのCOガス吸着容量が増加し、CO吸着剤量を低減できるため、CO吸着塔がコンパクト化し設備コストを低減できる。

- [0069] また、改質装置1と圧縮機2の間(すなわち、上記改質工程と上記改質ガス圧縮工程との間)、言い換れば、改質装置1の下流側(次工程)に、改質ガスB中のH₂Oを除去する吸着式の除湿装置を設けてもよい。吸着剤としてはアルミナ系もしくはシリカ系の吸着剤を用いることができ、さらにはこれらを併用して用いることもできる。これによりPSA装置3でH₂Oを除去する必要がなくなりPSA吸着塔をさらに小型化できることに加え、圧縮機2の前段で除湿することにより圧縮機2での水分凝縮が防止でき、さらにはPSA吸着塔オフガス中にH₂Oが混入しないためその燃焼カロリが増加し、燃料としての利用に好都合である。
- [0070] また、上記実施形態1～3では、CO除去工程として3塔のCO吸着塔を順次切り替えて用いる例を示したが、2塔または4塔以上のCO吸着塔を順次切り替えて用いてもよい。なお、2塔の吸着塔を切り替えて用いる場合は、吸着操作に用いている1つの吸着塔がCOにより破壊する前に(すなわち、COが漏れ出す前に)吸着操作を停止し、もう1つの再生ずみの吸着塔に切り替える必要があるため、CO吸着剤の吸着容量を全て用いることができない。これに対し、上記実施形態1～3で説明した3塔の吸着塔を切り替えて用いる場合は、上述したようにCO吸着剤の吸着容量をほぼ全て用いることができ、吸着剤使用量が大幅に低減できるため、3塔切り替えのほうがより推奨される。ちなみに、常圧+2塔切り替えのシステムに比べ、高圧+3塔切り替えのシステムを採用することにより、吸着剤使用量を1／5程度まで低減することが可能である。
- [0071] また、長期間連続して高純度水素を製造する必要がない場合は、必ずしも複数のCO吸着塔を切り替えて用いる必要はなく、单一のCO吸着塔を用い、定期検査時な

どに吸着剤の再生ないし取替えを行うようにしてもよい。

- [0072] 上記実施形態1～3では、オフガス(CO吸着塔オフガスG、PSA吸着塔オフガスK)をいったんバッファタンク5, 6に貯蔵し、これらのバッファタンク5, 6から各装置に分配する例を示したが、これらのバッファタンク5, 6のいずれかまたは両方を省略して、いずれかまたは両方のオフガスを各装置に直接導入するようにしてもよい。ただしこの場合、オフガス量と各装置への導入ガス量との間に過不足が生じやすく、ガス量バランスを保つのが困難であるので、バッファタンク5, 6を設けるのがより望ましい。
- [0073] また、上記実施形態1～3では、改質工程として改質器＋変成器の組合せを例示したが、変成器に代えてセラミックフィルタ等の粗製分離膜を用いてもよい。すなわち、上記実施形態1～3では、改質工程として改質用原料を水蒸気で改質した後に変成して水素リッチな改質ガスを得る工程を例示したが、水蒸気で改質した後にセラミックフィルタ等の粗製分離膜を流通させて水素濃度を高めて水素リッチな改質ガスを得る工程も当然に適用できる。
- [0074] さらには、CO吸着剤のCO吸着性能によっては、変成器を省略して改質器のみのプロセスも成立しうる。すなわち、改質工程として、水蒸気で改質しただけで改質ガスを得る工程も適用可能であり、さらには水蒸気改質に代えて部分酸化を用いて改質ガスを得る工程、あるいは部分酸化により改質させると同時に水蒸気で改質して改質ガスを得る工程も適用しうるものである。
- [0075] [実施形態4]
- 上記実施形態1～3では、CO吸着剤を加熱した状態(すなわち、温度スイング)で再生する例を示したが、PSA用吸着剤と同様、圧力スイングにより再生してもよい。例えば、前記CO吸着ステップを0. 5MPa(ゲージ圧)以上の高圧下で行い、前記CO吸着剤再生ステップを-0. 05MPa(ゲージ圧)以下の減圧下で行うことができる。以下、図5に示すCO除去装置4のフロー図を参照しつつ、詳細に説明する。
- [0076] CO除去装置4は、3つのCO吸着塔4a, 4b, 4cを有し、各吸着塔4a～4cには吸着剤として例えばアルミナに塩化銅(I)を担持したCO吸着剤が充填されている。ライン101はCO含有水素ガスDの導入ラインである。ライン101と各CO吸着塔4a～4cとはそれぞれ弁A1、弁B1、弁C1を介して接続されている。

- [0077] ライン102はCO吸着塔内を減圧するために用いるラインで、均圧(後述の均圧ステップ参照)の終了したCO吸着塔の圧力をさらに常圧付近まで減圧する(後述の第1減圧ステップ参照)ために使用される。ライン102は弁A2、弁B2、弁C2を介して吸着塔4a～4cとそれぞれ接続されている。
- [0078] ライン103は常圧付近までの減圧(第1減圧ステップ)が終了したCO吸着塔をさらに大気圧以下(-0.05MPa(ゲージ圧)以下)の負圧まで減圧(後述の第2減圧ステップ参照)するラインであり、真空ポンプ7と吸着塔4a～4cとがそれぞれ弁A3、弁B3、弁C3を介して接続されている。ライン102およびライン103の真空ポンプの排気ガスはバッファタンク8に一時的に貯蔵される。バッファタンク8に貯蔵されたガスはカロリーガスとして、例えば改質ガスBを製造する際の改質器の燃料などとして有効利用することが可能である。
- [0079] ライン104はCO吸着塔にてCO含有水素ガスDよりCOガスを除去して得た高純度水素Eの回収ラインであり、CO吸着塔4a～4cとはそれぞれ弁A5、弁B5、弁C5を介して接続されており、回収した高純度水素Eはバッファタンク9に一時的に貯蔵される。
- [0080] ライン105はCOガスのCO吸着ステップが終了し、負圧までの減圧(後述の第2減圧ステップ参照)後にCO吸着塔を洗浄して再生するためのラインである。CO吸着塔4a～4cとバッファタンク9とは弁D1および弁A6、弁B6、弁C6を介して接続されており、CO吸着剤の再生用洗浄ガスとしては回収した高純度水素Eの一部を使用することが可能である。CO吸着剤の再生用洗浄ガスとしてはPSA吸着塔オフガスKを利用することも可能であり、その場合高純度水素Eを使用する必要はないため、精製した高純度水素(製品水素)の回収率をさらに高めることが可能である。
- [0081] ライン106は均圧(均圧ステップ)を行うためのラインであり、CO吸着ステップの終了したCO吸着塔とCO吸着剤再生ステップの終了したCO吸着塔との間でガスの均圧を行うために用いられる。具体的には弁A4、弁B4、弁C4のうち、均圧を行う2つの塔に接続された弁2個を開放し、他の弁を閉じることにより2つのCO吸着塔の均圧が可能となる。
- [0082] 次に、CO除去工程におけるCO吸着除去およびCO吸着剤の再生の操作手順を

具体的に説明する。なお、以下においてはCO吸着塔4aの操作手順のみについて説明するが、運転は表1のタイムテーブルに示すように、CO吸着塔4a, 4b, 4cの3塔を用いてサイクリックに行う。

- [0083] 1) [CO吸着ステップ]: PSA装置3で不要ガスを除去して得られた高圧のCO含有水素ガスDを吸着塔4aに導入し、COガスをCO吸着剤により除去し、高純度水素Eを回収する(弁A2, A3, A4, A6:閉、弁A1, A5:開)。
- [0084] 2) [均圧ステップ]: 上記CO吸着操作(CO吸着ステップ)を終了し、CO吸着塔4aのガスの一部を再生操作(CO吸着剤再生ステップ)の終了した吸着塔4cに移送する。ここで、例えば、CO吸着塔4aを0. 9MPa(ゲージ圧)でCO吸着操作を行った場合、CO吸着塔4cのCO吸着剤は減圧下で再生するため、本ステップでCO吸着塔4a, 4cの内圧はいずれも約0. 5MPa(ゲージ圧)となる(弁A1, A2, A3, A5, A6, 弁C1, C2, C3, C5, C6:閉、弁A4, 弁C4:開)。
- [0085] 3) [第1減圧ステップ]: 均圧操作(減圧ステップ)の終了した吸着塔4aの内圧を常圧付近まで減圧する(弁A1, A3, A4, A5, A6:閉、弁A2:開)。
- [0086] 4) [第2減圧ステップ]: 常圧付近の圧力まで減圧したCO吸着塔4aをさらに真空ポンプ7を用いて負圧まで減圧する(弁A1, A2, A4, A5, A6:閉、弁A3:開)。
- [0087] 5) [CO吸着剤再生ステップ]: 減圧した状態で洗浄ガスを流し、CO吸着剤を再生する(弁A1, A2, A4, A5:閉、弁A3, A6、弁D1:開)。
- [0088] 6) [均圧ステップ]: CO吸着剤の再生が終了したCO吸着塔4aにCO吸着ステップの終了したCO吸着塔4b内のガスの一部を移送する(弁A1, A2, A3, A5, A6, 弁B1, B2, B3, B5, B6:閉、弁A4, 弁B4:開)。
- [0089] 7) [昇圧ステップ]: 吸着塔4a内にバッファタンク9より高純度水素Eを導入し、CO吸着塔4a内の圧力をCO吸着を行う圧力まで昇圧する(弁A1, A2, A3, A4, A6:閉、弁A5:開)。
- [0090] 8) 上記1)から7)の操作ステップを繰り返し、CO吸着除去およびCO吸着剤の再生を繰り返す。

[表1]

吸着塔	4 a	4 b	4 c
操作ステップ	吸着	均圧	
		昇圧	第1減圧
			第2減圧
	均圧	再生	
		吸着	均圧
			昇圧
	昇圧	均圧	
		第1減圧	吸着
		第2減圧	
		再生	

- [0091] 本実施形態によれば、CO除去装置4は、常圧よりさらに減圧した負圧下でCO吸着剤を再生するとともに、高圧下でCO含有水素ガスDからCOガスを吸着除去するプロセスであり、CO含有水素ガスDからのCO除去をコンパクトな装置で実現することができ、かつCO収率(つまり、CO除去効率)も高くすることが可能である。
- [0092] 一方、PSA装置3は、常圧と高圧の圧力スイングでCO以外の不要ガスの精製を行うようにするのが推奨される。PSA装置3も減圧下で吸着剤の再生を行うことはもちろん可能であり、この場合は常圧下での再生と比べて不要ガスの収率(つまり、不要ガスの除去効率)の改善が期待できるものの、CO除去装置4と比較し吸着塔容積が大きいため、真空ポンプを用いて減圧にするための動力が過大になる。したがって、CO除去のためのCO除去装置4とCO以外の不要ガス除去のためのPSA装置3とに分けて別の装置として設け、それぞれの装置において減圧再生、常圧再生を行うことで、ガスの精製処理に掛かるランニングコストを抑制でき、全体として経済性が高く、コンパクトな処理プロセスが構築できる。

[0093] (実施形態4の変形例)

上記実施形態4では、CO除去装置4は、3塔のCO吸着塔で構成する例を示したが、上記実施形態1～3と同様、2塔または4塔以上のCO吸着塔で構成してもよい。ただし、2塔で構成する場合は、実施形態4で説明したような2塔を用いての均圧操作ができず、高圧化したガスの圧力エネルギーを有効に回収できないので、3塔以上

で構成するのが推奨される。

[0094] なお、長期間連続して高純度水素を製造する必要がない場合は、上記実施形態1～3と同様、単一のCO吸着塔で構成してもよい。

[0095] また、上記実施形態4では、CO除去装置4での吸着操作にPSA装置3から排出されたままのCO含有水素ガスDの圧力を用いる例を示したが、PSA装置3とCO除去装置4との間にも別途圧縮器を設けて、PSA装置3より高い圧力で吸着操作を行うようにしてもよい。

[0096] [実施形態5]

上記実施形態1～4では、CO除去装置4をPSA装置3の下流側に配設する例を示したが、本実施形態は、CO除去装置4をPSA装置3の上流側に配設する例を示したものである。即ち、上記実施形態1～4では、改質装置1、圧縮機2、PSA装置3およびCO除去装置4の順番の処理を経て製品水素である高純度水素Eを得たのに対し、本実施形態では、図6に示すように、改質装置1、CO除去装置4、圧縮機2およびPSA装置3の順番の処理を経て高純度水素Eを得るようにしている。以下、図6に示すフロー図を参照しつつ、詳細に説明する。なお、改質工程は実施形態1と同様である。

[0097] (CO除去工程)

実施形態5のCO除去工程は、実施形態1と同様に、図7に示す3基のCO吸着塔4a, 4b, 4cからなるCO除去装置4を用いる。

[0098] [CO吸着ステップ]:改質ガスBをCO除去装置4を通過させ、改質ガスB中のCOを選択的に吸着除去する。CO除去装置4に充填するCO吸着剤は実施形態1と同様の材料が適用可能であり、なかでもアルミナ担体に塩化銅(I)を担持した材料は、CO除去装置4を小型化しても5N程度の高純度水素Eを安定して高効率で製造でき、大幅に製造コストを低減できる。

[0099] [CO吸着剤再生ステップ]:CO吸着剤の吸着性能を維持するためのCO吸着剤の再生は、再生用洗浄ガスとして用いるCOを実質的に含まないガスとして、高純度水素Eの一部Fを用いてPSA装置3を再生洗浄した後のPSA吸着塔オフガスの一部Qを用い、図示しない熱交換器で改質ガスBと熱交換し(すなわち、改質ガスBの

顯熱を利用し)加熱して使用すればよい。

[0100] [CO吸着ステップとCO吸着剤再生ステップとの切り替え操作]:実施形態1と同様に、連続的に高純度水素Eを製造するためには、3塔のうち少なくとも1塔は常にCO吸着ステップとしておく必要がある。そのため、図7(a)に示すように、CO吸着ステップにある2塔(4a、4b)を直列に接続し、改質ガスBを2塔に対して順次通過させてCOを吸着除去する。そして、所定時間経過後、上流側のCO吸着塔4aがCOにより完全破壊した後、この上流側のCO吸着塔4aを直列接続から切り離すとともに、吸着剤の再生が完了したCO吸着塔4cをCO吸着塔4bの下流側に接続する。そして、同図(b)に示すように、CO吸着塔4aの吸着剤を再生しつつ、CO吸着塔4b、4cからなる直列接続を用いてCOを吸着除去する。以下、同様の手順により、同図(c)さらには同図(a)の状態へと戻り、このような切り替え操作が繰り返される。

[0101] (改質ガス圧縮工程)

実施形態5の改質ガス圧縮工程には、実施形態1と同様に、次の不要ガス除去工程にて不要ガスを吸着除去するため、CO除去ガスOを圧縮する圧縮機2を用い、CO除去ガスOを圧縮して1.0MPa(ゲージ圧)程度に昇圧した圧縮ガスPとする。

[0102] (不要ガス除去工程)

実施形態5の不要ガス除去工程には、先のCO除去装置4すでにCOが除去されているためPSA装置3でCOを吸着除去する必要がないので、実施形態1と比較すると吸着塔サイズを大幅に小さくできる。以下、不要ガス吸着ステップとPSA用吸着剤再生ステップに分けて説明する。

[0103] [不要ガス吸着ステップ]:1MPa(ゲージ圧)程度に圧縮された圧縮ガスPを、複数あるPSA吸着塔のうち1つのPSA吸着塔を通過させ、COガス以外の不要ガスCO₂、CH₄、H₂Oを選択的に吸着除去することにより、製品水素(高純度水素)Eが得られる。

[0104] [PSA用吸着剤再生ステップ]:吸着能力が低下した吸着剤を再生するため、PSA吸着塔内を高圧から常圧まで減圧した後、再生用洗浄ガスFを流通させる。再生用洗浄ガスFとしては、実施形態1と同様に製品水素Eの一部Fを用いればよい。このように、複数のPSA吸着塔につき、不要ガス吸着ステップとPSA用吸着剤再生ス

テップとからなるサイクルをサイクリックに継続することにより、吸着剤の吸着能力を長期に維持しつつ連続的に製品水素(高純度水素)Eを得ることができる。

[0105] (オフガスの有効利用)

[PSA吸着塔オフガスの有効利用]:PSA吸着塔オフガスは、製品水素Eの主成分であるH₂に、PSA用吸着剤の再生により脱着されたCO₂、CH₄、H₂Oなどの不要ガスを含む。しかしながらこのオフガスはCOを含まないので、上記CO吸着剤再生ステップで述べたように、その一部QはCO吸着剤の再生用洗浄ガスとして用いることができる。ここで、CO吸着剤の再生用洗浄ガス(すなわち、COを実質的に含まないガス)としては、精製後の製品水素を用いることも考えられるが、製品水素を再生用洗浄ガスとして用いるとシステム全体としての水素回収率の低下を招くため好ましくない。これに対し、本実施形態ではPSA吸着塔オフガスの一部Qを用いることで水素回収率の低下を抑制することができる。また、PSA吸着塔オフガスのうち上記CO吸着剤の再生用洗浄ガスとして用いる以外の残部Rは、上記のとおりH₂およびCH₄を含むので、それらの成分の燃焼カロリを有効利用するため、バッファタンク5に一時的に貯蔵して、上記改質工程における改質ガスB製造のための燃料Tおよび／または上記CO吸着剤再生ステップにおけるCO吸着剤の再生のための加熱用燃料Uとして用いるのが推奨される。

[0106] [CO吸着塔オフガスの有効利用]:上記CO吸着剤再生ステップにてCO吸着剤を再生した後のガスであるCO吸着塔オフガスSは、上記PSA吸着塔オフガスQの成分に、さらにCO吸着剤の再生により脱着したCOを含むため、PSAオフガスの残部Rとともにバッファタンク5に一時的に貯蔵して、上記と同様、改質用燃料Tおよび／またはCO吸着剤の再生のための加熱用燃料Uとして用いることができる。

[0107] (実施形態5の変形例)

上記実施形態では、CO除去装置4とPSA装置3との間に圧縮機2(CO除去ガス圧縮工程)を設ける例を示したが、改質装置1とCO除去装置4との間(すなわち、実施形態1と同様に上記改質工程の次工程)に圧縮機(改質ガス圧縮工程)を更に設け、改質ガスBをこの圧縮機で例えば1.0MPa程度に圧縮してからCO除去装置4に導入してもよい。この場合、圧縮により改質ガスB中のCO分圧が上昇して単位吸

着剤当たりのCOガス吸着容量が増加し、CO吸着剤量を低減できるため、CO吸着塔がコンパクト化し設備コストを低減できる。なお、CO除去装置4から放出されたCO除去ガスOは減圧されることなく高圧のままPSA装置3に導入されるため、圧縮機2を省略しても問題はない。

- [0108] また、実施形態1～3の変形例でも記載したように、改質装置1の下流側(次工程)に、除湿装置を設けてもよい。なお、上記実施形態5の変形例のように、圧縮機を改質装置1とCO除去装置4との間に設ける場合は、上記水分凝縮防止効果を発揮させるため、この圧縮機より上流側に除湿装置を設けるのがよい。
- [0109] また、上記実施形態5においても、CO除去工程として2塔または4塔以上のCO吸着塔を順次切り替えて用いてもよい。ちなみに、常圧+2塔切り替えのシステムに比べ、高圧+3塔切り替えのシステムを採用することにより、吸着剤使用量を1／5程度まで低減することが可能である。勿論、单一のCO吸着塔を用い、定期検査時などに吸着剤の再生ないし取替えを行うようにしてもよい。
- [0110] また、上記実施形態5では、PSA吸着塔オフガスの残部RとCO吸着塔オフガスSと一緒に1つのバッファタンク5に貯蔵して用いる例を示したが、2つのバッファタンクに別々に貯蔵し別個に用いるようにしてもよい。
- [0111] また、上記実施形態5では、CO吸着剤の再生用洗浄ガスとしてPSA吸着塔オフガスの一部をCO吸着塔に直接導入し、残部をバッファタンクに貯蔵する例を示したが、PSA吸着塔オフガスを、CO吸着塔オフガスとは別個のバッファタンクにいったん全量貯蔵した後、そこから一部をCO吸着塔に供給するようにしてもよい。
- [0112] また、上記実施形態5では、上記オフガス(PSA吸着塔オフガスの残部RおよびCO吸着塔オフガスS)をバッファタンク5に貯蔵し、このバッファタンク5から各装置に分配する例を示したが、このバッファタンク5を省略して、オフガスを各装置に直接導入するようにしてもよい。ただしこの場合、オフガス量と各装置への導入ガス量との間に過不足が生じやすく、ガス量バランスを保つのが困難であるので、バッファタンク5を設けるのがより望ましい。
- [0113] また、上記実施形態5では、改質工程として改質器+変成器の組合せを例示したが、実施形態1～3の変形例でも記載したように、変成器に代えてセラミックフィルタ

等の粗製分離膜を用いてもよい。さらには、CO吸着剤のCO吸着性能によっては、変成器を省略して改質器のみのプロセスも成立しうる。

[0114] [実施形態6]

上記実施形態5では、CO吸着剤を加熱した状態(すなわち、温度スイング)で再生する例を示したが、実施形態4と同様に、圧力スイングにより再生してもよい。

[0115] 図8に示すように、この実施形態6において、各CO吸着塔4a, 4b, 4cと、ライン101, 102, 103, 104, 105, 106と、弁A1, A2, A3, A4, A5, A6, B1, B2, B3, B4, B5, B6, C1, C2, C3, C4, C5, C6, D1, D2, D3, D4と、真空ポンプ7と、バッファタンク8, 9との接続構成は、実施形態4と同様である。そして、このCO除去装置4には、前工程の改質装置1から改質ガスBが供給され、次工程の圧縮機2に対してCO除去ガスOを供給する点で、実施形態4と相違している。

[0116] この実施形態6では、CO除去装置4において圧力スイングを適用するため、上記実施形態5ではCO除去装置4の下流側に設けた圧縮機2を、CO除去装置4の上流側、すなわち、改質装置1とCO除去装置4との間に設けて、改質ガスBをライン101に導入する前に高圧化しておく必要がある。また、CO吸着剤の再生用洗浄ガスとしては回収したCO除去ガスOの一部を使用することが可能である。CO吸着剤の再生用洗浄ガスとしてはPSA吸着塔オフガスの一部Qを利用することも可能であり、その場合CO除去ガスOを使用する必要はないため、精製した高純度水素(製品水素)の回収率をさらに高めることが可能である。

[0117] 次に、実施形態6のCO除去工程におけるCO吸着除去およびCO吸着剤の再生の操作手順を具体的に説明する。なお、以下においてはCO吸着塔4aの操作手順のみについて説明するが、運転は実施形態4の表1のタイムテーブルに示すように、CO吸着塔4a, 4b, 4cの3塔を用いてサイクリックに行う。

[0118] 1) [CO吸着ステップ]: 上記圧縮機で圧縮された高圧の改質ガスBを吸着塔4aに導入し、COガスをCO吸着剤により除去し、CO除去ガスOを回収する(弁A2, A3, A4, A6:閉、弁A1, A5:開)。

[0119] 2)の[均圧ステップ]、3)の[第1減圧ステップ]、4)の[第2減圧ステップ]、5)の[CO吸着剤再生ステップ]、6)の[均圧ステップ]は、実施形態4と同様である。

- [0120] 7) [昇圧ステップ]: 吸着塔4a内にバッファタンク9よりCO除去ガスOを導入し、CO吸着塔4a内の圧力をCO吸着を行う圧力まで昇圧する(弁A1, A2, A3, A4, A6:閉、弁A5:開)。
- [0121] 8) 上記1)から7)の操作ステップを繰り返し、CO吸着除去およびCO吸着剤の再生を繰り返す。
- [0122] 本実施形態によれば、CO除去装置4は、常圧よりさらに減圧した負圧下でCO吸着剤を再生するとともに、高圧下で改質ガスBからCOガスを吸着除去するプロセスであり、改質ガスBからのCO除去をコンパクトな装置で実現することができ、かつCO収率(つまり、CO除去効率)も高くすることが可能である。また、実施形態4と同様に、PSA装置3は、常圧と高圧の圧力スイングでCO以外の不要ガスの精製を行うようにするのが推奨される。PSA装置3も減圧下で吸着剤の再生を行うことはもちろん可能である。

[0123] (実施形態6の変形例)

上記実施形態6では、CO除去装置4は、3塔のCO吸着塔で構成する例を示したが、上記実施形態4と同様、2塔または4塔以上のCO吸着塔で構成してもよい。また、長期間連続して高純度水素を製造する必要がない場合は、実施形態4と同様に単一のCO吸着塔で構成してもよい。

- [0124] また、上記実施形態6では、CO除去装置4の上流側のみに圧縮機を設ける例を示したが、これに加えてCO除去装置4とPSA装置3との間にも圧縮器を設けて、PSA装置3をCO除去装置4より高い圧力で吸着操作ができるようにしてもよい。

実施例

[0125] (実施例1)

本発明に係る実施形態1～4の効果を確認するため、図9に示す実験装置を用いて水素精製実験(高純度水素製造実験)を行った。同図に示すように、本実験装置は4塔のPSA吸着塔からなるPSA装置と2塔のCO吸着塔からなるCO除去装置などで構成され、各吸着塔の前後に設けたバルブの操作によりガス流路の切り替えおよび昇圧・減圧操作ができるように構成されている。そして、市販のポンベガスを混合して模擬的な改質ガスを調製し、7気圧(絶対圧(以下、同じ); 1気圧=0.101325MPa

)の圧力で本実験装置に導入し、水素精製実験を行った。

- [0126] まずPSA装置では、いずれかのPSA吸着塔に7気圧下で改質ガスを流通させて H_2O 、 CH_4 、 CO_2 を除去し、 CO ガスが破過した後 CH_4 ガスが破過する前に別の吸着塔に切り替える運転を行った。上記改質ガス流通後の吸着塔は4気圧まで減圧し、減圧の過程で放出されたガスは洗浄再生の終了した別の吸着塔に導入した。4気圧まで減圧した吸着塔はさらに1気圧まで減圧し、減圧後の吸着塔を CO 吸着塔のオフガスで洗浄し、吸着成分を除去した。洗浄後の吸着塔には別の吸着塔を減圧させる過程で放出されたガスを導入して4気圧まで昇圧し、さらに水素ガスを充填し7気圧まで昇圧後、改質ガスに切り替え再び水素ガスの精製に供した。以上のようなサイクルを4塔の吸着塔を用いてサイクリックに行い、改質ガスからの CO 含有水素ガスの回収を行った。
- [0127] そして CO 除去装置では、2塔の CO 吸着塔のうち、一方の吸着塔に上記PSA装置で回収した CO 含有水素ガスを流通させて CO 除去を行い、他方の吸着塔には市販の水素ガスを流通させて吸着剤の洗浄再生を行った。
- [0128] 以下の各条件で水素精製実験を行い、改質ガス中の H_2 量に対する回収された製品水素中の H_2 量の割合(水素回収率)を調査した。

[0129] (比較例)

PSA装置のみで水素精製を行う従来法を模擬するため、以下の条件にて水素精製実験を実施した。

[0130] •改質ガス組成

$\text{H}_2:71\%$ 、 $\text{CH}_4:1\%$ 、 $\text{CO}:14\%$ 、 $\text{CO}_2:9\%$ 、 $\text{H}_2\text{O}:5\%$

- CO 吸着塔:ガスをバイパスさせ、PSAのみで水素を精製
- PSA用吸着剤:アルミナ、カーボンモレキュラーシーブス、ゼオライト5A

[0131] (本発明例1)

PSA装置+ CO 除去装置で水素精製を行う本発明の実施形態を模擬するため、以下の条件にて水素精製実験を実施した。

[0132] •改質ガス組成

$\text{H}_2:71\%$ 、 $\text{CH}_4:1\%$ 、 $\text{CO}:14\%$ 、 $\text{CO}_2:9\%$ 、 $\text{H}_2\text{O}:5\%$

- ・CO吸着剤:塩化銅(I)担持アルミナ
- ・PSA用吸着剤:アルミナ、カーボンモレキュラーシーブス

[0133] (本発明例2)

除湿装置+PSA装置+CO除去装置で水素精製を行う本発明の実施形態を模擬するため、以下の条件にて水素精製実験を実施した。

[0134] ・改質ガス組成

$$\text{H}_2 : 74\% \text{, CH}_4 : 1\% \text{, CO} : 15\% \text{, CO}_2 : 10\% \text{, H}_2\text{O} : 0\%$$

- ・CO吸着剤:塩化銅(I)担持アルミナ
- ・PSA用吸着剤:カーボンモレキュラーシーブス

[0135] (実験結果)

実験結果を表2に示す。CO除去装置を用いずにPSA装置のみで水素精製を行った比較例では水素回収率は69%であった。

[0136] これに対し、PSA装置の後段にCO除去装置を設置した場合に相当する本発明例1では水素回収率は78%と顕著に上昇した。また、PSA装置における精製の負荷が減少したことにより、比較例に比べてPSA装置に用いる全吸着剤の体積は54%まで減少した。

[0137] さらに、PSA装置の前段に除湿装置を設置した場合に相当する本発明例2では水素回収率はさらに上昇し、80%という非常に高い回収率が得られた。また、PSA装置に用いる全吸着剤量もアルミナを用いる必要がなくなったため、比較例に比べ44%にまで低減した。

[0138] 上記の結果から、改質ガスの精製において、PSA装置の後段にCO吸着塔からなるCO除去装置を設置することで顕著に水素回収率を向上させられるばかりでなく、PSA装置の大幅な小型化が実現できることが確認された。

[表2]

	CO吸着塔	改質ガス中 H ₂ O濃度 (vol%)	PSA用吸着剤	水素回収率 (%)
比較例	なし	5	アルミ/CMS*/セオライト	69
本発明例1	あり	5	アルミ/CMS*	78
本発明例2	あり	0	CMS*	80

* : CMS=カーボンモレキュラーシーブス

[0139] (実施例2)

本発明に係る実施形態5, 6の効果を確認するため、図10に示す実験装置を用いて水素精製実験(高純度水素製造実験)を行った。同図に示すように、本実験装置は、実施例1と同様に、2塔のCO吸着塔からなるCO除去装置と4塔のPSA吸着塔からなるPSA装置とで構成され、各吸着塔の前後に設けたバルブの操作によりガス流路の切り替えおよび昇圧・減圧操作ができるように構成されている。そして、市販のボンベガスを混合して模擬的な改質ガスを調製し、7気圧(絶対圧(以下、同じ); 1気圧=0.101325MPa)の圧力で本実験装置に導入し、水素精製実験を行った。

- [0140] まずCO除去装置では、2塔のCO吸着塔のうち、一方の吸着塔に上記7気圧の改質ガスを流通させてCO除去を行い、他方の吸着塔には後述のPSA吸着塔を再生した後のオフガス(PSA吸着塔オフガス)を流通させて吸着剤の洗浄再生を行った。
- [0141] そしてPSA装置では、いずれかのPSA吸着塔に上記CO除去装置でCOを吸着除去した後の7気圧のガス(CO除去ガス)を流通させてH₂O、CH₄、CO₂を除去し、これらの不要ガス成分が破過する前に別の吸着塔に切り替える運転を行った。上記CO除去ガス流通後の吸着塔は4気圧まで減圧し、減圧の過程で放出されたガスは洗浄再生の終了した別の吸着塔に導入した。4気圧まで減圧した吸着塔はさらに1気圧まで減圧し、減圧後の吸着塔を回収した製品水素で洗浄し、吸着成分を除去した。洗浄後の吸着塔には別の吸着塔を減圧させる過程で放出されたガスを導入して4気圧まで昇圧し、さらに水素ガスを充填し7気圧まで昇圧後、改質ガスに切り替え再び水素ガスの精製に供した。以上のようなサイクルを4塔の吸着塔を用いてサイクリックに行い、改質ガスからのCO含有水素ガスの回収を行った。

[0142] 以下の各条件で水素精製実験を行い、改質ガス中の H_2 量に対する回収された製品水素中の H_2 量の割合(水素回収率)を調査した。

[0143] (比較例)

PSA装置のみで水素精製を行う従来法を模擬するため、以下の実施例1と同様の条件にて水素精製実験を実施した。

[0144] •改質ガス組成

H_2 :71%、 CH_4 :1%、CO:14%、 CO_2 :9%、 H_2O :5%

•CO吸着塔:ガスをバイパスさせ、PSAのみで水素を精製

•PSA用吸着剤:アルミナ、カーボンモレキュラーシーブス、ゼオライト5A

[0145] (本発明例1)

CO除去装置+PSA装置で水素精製を行う本発明の実施形態を模擬するため、以下の条件にて水素精製実験を実施した。

[0146] •改質ガス組成

H_2 :71%、 CH_4 :1%、CO:14%、 CO_2 :9%、 H_2O :5%

•CO吸着剤:塩化銅(I)担持アルミナ

•PSA用吸着剤:アルミナ、カーボンモレキュラーシーブス

[0147] (本発明例2)

除湿装置+CO除去装置+PSA装置で水素精製を行う本発明の実施形態を模擬するため、以下の条件にて水素精製実験を実施した。

[0148] •改質ガス組成

H_2 :74%、 CH_4 :1%、CO:15%、 CO_2 :10%、 H_2O :0%

•CO吸着剤:塩化銅(I)担持アルミナ

•PSA用吸着剤:カーボンモレキュラーシーブス

[0149] (実験結果)

実験結果を表3に示す。CO除去装置を用いずにPSA装置のみで水素精製を行った比較例では水素回収率は69%であった。

[0150] これに対し、CO除去装置の後段にPSA装置を設置した場合に相当する本発明例1では水素回収率は81%と顕著に上昇した。また、PSA装置における精製の負荷が

減少したことにより、比較例に比べてPSA装置に用いる全吸着剤の体積は51%まで減少した。

- [0151] さらに、CO除去装置の前段に除湿装置を設置した場合に相当する本発明例2では水素回収率はさらに上昇し、84%という非常に高い回収率が得られた。また、PSA装置に用いる全吸着剤量もアルミナを用いる必要がなくなったため、比較例に比べ42%にまで低減した。
- [0152] 上記の結果から、改質ガスの精製において、PSA装置の前段にCO吸着塔からなるCO除去装置を設置することで顕著に水素回収率を向上させられるばかりでなく、PSA装置の大幅な小型化が実現できることが確認された。

[表3]

	CO吸着塔	改質ガス中 H ₂ O濃度 (vol%)	PSA用吸着剤	水素回収率 (%)
比較例	なし	5	アルミナ/CMS*/セオライト	69
本発明例1	あり	5	アルミナ/CMS*	81
本発明例2	あり	0	CMS*	84

* : CMS=カーボンモレキュラーシーブス

請求の範囲

- [1] 改質用原料を改質して水素リッチな改質ガスを得る改質工程と、前記改質ガスを圧縮機により圧縮して圧縮改質ガスとする改質ガス圧縮工程と、前記圧縮改質ガスをPSA吸着塔に通じてCO以外の不要ガスを吸着除去しCO含有水素ガスを得る不要ガス除去工程と、前記CO含有水素ガスをCO吸着剤を充填したCO吸着塔に通じてCOを吸着除去して高純度水素を得るCO除去工程と、を備えたことを特徴とする高純度水素製造方法。
- [2] 前記不要ガス除去工程と前記CO除去工程との間に、前記CO含有水素ガスを圧縮機により圧縮するCO含有水素ガス圧縮工程を設けた請求項1に記載の高純度水素製造方法。
- [3] 前記改質工程と前記改質ガス圧縮工程との間に、前記改質ガス中の湿分を吸着式除湿装置により除去する湿分除去工程を設けた請求項1または2に記載の高純度水素製造方法。
- [4] 改質用原料を改質して水素リッチな改質ガスを得る改質工程と、前記改質ガスをCO吸着剤を充填したCO吸着塔に通じてCOを吸着除去しCO除去ガスを得るCO除去工程と、前記CO除去ガスを圧縮機により圧縮して圧縮ガスとするガス圧縮工程と、前記圧縮ガスをPSA吸着塔に通じてCO以外の不要ガスを吸着除去して高純度水素を得る不要ガス除去工程と、を備えたことを特徴とする高純度水素製造方法。
- [5] 前記CO除去ガス圧縮工程に代えて、または加えて、前記改質工程とCO除去工程との間に、前記改質ガスを圧縮機により圧縮する改質ガス圧縮工程を設けた請求項4に記載の高純度水素製造方法。
- [6] 前記改質工程と前記CO除去工程との間に、前記改質ガス中の湿分を吸着式除湿装置により除去する湿分除去工程を設けた請求項4または5に記載の高純度水素製造方法。
- [7] 前記吸着式除湿装置に用いられる湿分吸着剤がアルミナ系吸着剤および／またはシリカ系吸着剤であり、前記PSA用吸着剤が炭素系吸着剤である請求項3または6に記載の高純度水素製造方法。
- [8] 前記改質工程が、以下の(a)～(e)のいずれかの工程である請求項1～7のいずれ

か1項に記載の高純度水素製造方法。

- (a) 改質用原料を水蒸気で改質して水素リッチな改質ガスを得る工程
- (b) 改質用原料を水蒸気で改質した後に変成させて水素リッチな改質ガスを得る工程
- (c) 炭化水素含有燃料を部分酸化により改質して水素リッチな改質ガスを得る工程
- (d) 炭化水素含有燃料を部分酸化により改質させると同時に水蒸気で改質して水素リッチな改質ガスを得る工程
- (e) 炭化水素含有燃料を水蒸気で改質した後にセラミックフィルタ等の粗製分離膜を流通させて水素濃度を高めて水素リッチな改質ガスを得る工程

- [9] 前記不要ガス除去工程が、CO以外の不要ガスを吸着除去する不要ガス吸着ステップと、前記PSA吸着塔に充填されたPSA用吸着剤を再生するPSA用吸着剤再生ステップとを有し、前記CO除去工程が、COを吸着除去するCO吸着ステップと、前記CO吸着剤を再生するCO吸着剤再生ステップとを有する請求項1～8のいずれか1項に記載の高純度水素製造方法。
- [10] 前記CO除去工程が、前記CO吸着剤を充填してなるCO吸着塔を複数備えたCO除去装置を用いて行うものであり、1つのCO吸着塔につき、前記CO吸着ステップと前記CO吸着剤再生ステップとを交互に行い、任意の時点において、少なくともいずれか1基のCO吸着塔にて前記CO吸着ステップを行う請求項9に記載の高純度水素製造方法。
- [11] 前記CO除去工程が、前記CO吸着剤を充填したCO吸着塔を3塔以上備えたCO除去装置を用いて行うものであり、下記の(1)および(2)の工程を繰り返すものである請求項10に記載の高純度水素製造方法。
 - (1) いずれか1塔のCO吸着塔にて前記CO吸着剤再生ステップを行いつつ、残りのCO吸着塔を直列に接続して前記CO吸着ステップを行う工程
 - (2) ついで前記直列に接続したCO吸着塔のうち最上流側のCO吸着塔を前記直列接続から分離するとともに、前記CO吸着剤再生ステップを終了したCO吸着塔を前記直列接続の最下流側に接続する工程
- [12] 前記CO吸着剤再生ステップにおいて、前記高純度水素の一部を前記CO吸着塔

に通じて前記CO吸着剤を再生する請求項9～11のいずれか1項に記載の高純度水素製造方法。

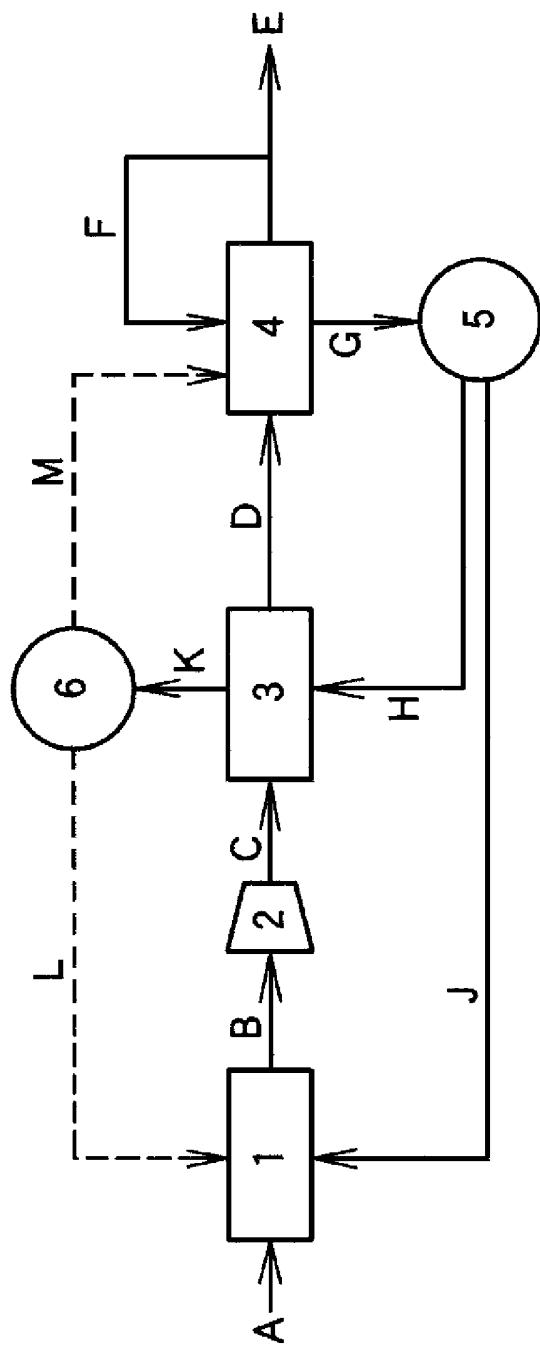
- [13] 前記CO吸着剤再生ステップで前記CO吸着塔から排出されたCO吸着塔オフガスを、前記改質工程における変成反応用原料として用いる請求項12に記載の高純度水素製造方法。
- [14] 前記CO吸着剤再生ステップで前記CO吸着塔から排出されたCO吸着塔オフガスを、前記PSA用吸着剤再生ステップにおける再生用洗浄ガスとして用いる請求項12または13に記載の高純度水素製造方法。
- [15] 前記PSA用吸着剤再生ステップで前記PSA吸着塔から排出されたPSA吸着塔オフガスを、前記改質工程における改質ガス製造のための燃料として用いる請求項14に記載の高純度水素製造方法。
- [16] 前記CO吸着剤再生ステップにおいて前記CO吸着剤を再生するための熱量として、前記PSA用吸着剤再生ステップで前記PSA吸着塔から排出されたPSAオフガスの燃焼カロリおよび／または前記改質ガスの顕熱を用いる請求項14または15に記載の高純度水素製造方法。
- [17] 前記PSA用吸着剤再生ステップにおいて、前記高純度水素の一部を前記PSA吸着塔に通じて前記PSA用吸着剤を再生する請求項9～11のいずれか1項に記載の高純度水素製造方法。
- [18] 前記CO吸着剤再生ステップにおいて、前記PSA用吸着剤再生ステップで前記PSA吸着塔から排出されたPSA吸着塔オフガスを前記CO吸着塔に通じて前記CO吸着剤を再生する請求項17に記載の高純度水素製造方法。
- [19] 前記PSA用吸着剤再生ステップにおいて、前記PSA用吸着剤再生ステップで前記PSA吸着塔から排出されたPSA吸着塔オフガスを再生用1次洗浄ガスとし、前記高純度水素の一部を再生用2次洗浄ガスとして順次前記CO吸着塔に通じて前記CO吸着剤を再生する請求項17に記載の高純度水素製造方法。
- [20] 前記改質工程における改質ガス製造のための燃料として、前記CO吸着剤再生ステップで前記CO吸着塔から排出されたCO吸着塔オフガスおよび／または前記PSA用吸着剤再生ステップで前記PSA吸着塔から排出されたPSA吸着塔オフガスを

用いる請求項18または19に記載の高純度水素製造方法。

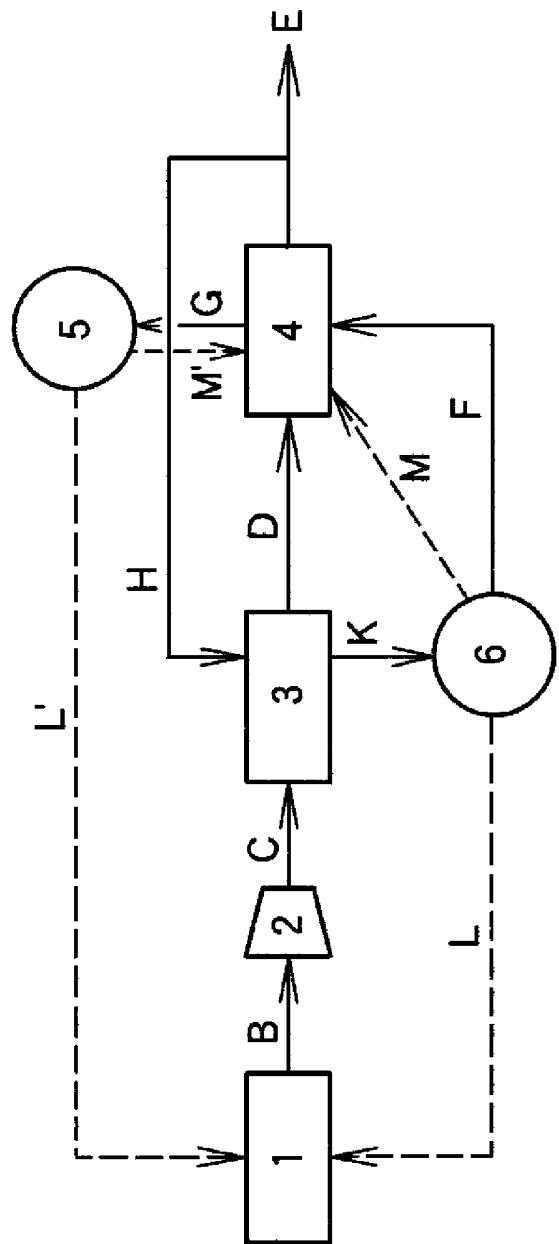
- [21] 前記CO吸着剤再生ステップにおいて前記CO吸着剤を加熱する熱量として、前記CO吸着剤再生ステップで前記CO吸着塔から排出されたCO吸着塔オフガスの燃焼カロリ、前記PSA用吸着剤再生ステップで前記PSA吸着塔から排出されたPSA吸着塔オフガスの燃焼カロリ、前記改質ガスの顯熱、またはこれらのいずれか2種以上を用いる請求項18～20のいずれか1項に記載の高純度水素製造方法。
- [22] 前記PSA用吸着剤再生ステップで前記PSA吸着塔から排出されたPSA吸着塔オフガスを、前記CO吸着剤再生ステップにおける再生用洗浄ガスとして用いる請求項17に記載の高純度水素製造方法。
- [23] 前記CO吸着剤再生ステップで前記CO吸着塔から排出されたCO吸着塔オフガスを、前記改質工程における改質ガス製造のための燃料として用いる請求項22に記載の高純度水素製造方法。
- [24] 前記CO吸着剤再生ステップにおいて前記CO吸着剤を再生するための熱量として、前記CO吸着剤再生ステップで前記CO吸着塔から排出されたCO吸着塔オフガスの燃焼カロリおよび／または前記改質ガスの顯熱を用いる請求項22または23に記載の高純度水素製造方法。
- [25] 前記CO吸着ステップが0.5MPa(ゲージ圧)以上の高圧下で行われ、前記CO吸着剤再生ステップが-0.05MPa(ゲージ圧)以下の減圧下で行われる請求項12～24のいずれか1項に記載の高純度水素製造方法。
- [26] 前記不要ガス吸着ステップが0.5MPa(ゲージ圧)以上の高圧下で行われ、前記PSA用吸着剤再生ステップが常圧下で行われる請求項25に記載の高純度水素製造方法。
- [27] 前記CO吸着剤が、シリカ、アルミナ、活性炭、グラファイトおよびポリスチレン系樹脂よりなる群から選択される1種以上の担体に、ハロゲン化銅(I)および／もしくはハロゲン化銅(II)を担持させた材料、またはこの材料を還元処理したものである請求項1～26のいずれか1項に記載の高純度水素製造方法。
- [28] 前記PSA吸着塔に用いられる吸着剤が、アルミナ系吸着剤および／またはシリカ系吸着剤と、炭素系吸着剤とからなる請求項1～27のいずれか1項に記載の高純度

水素製造方法。

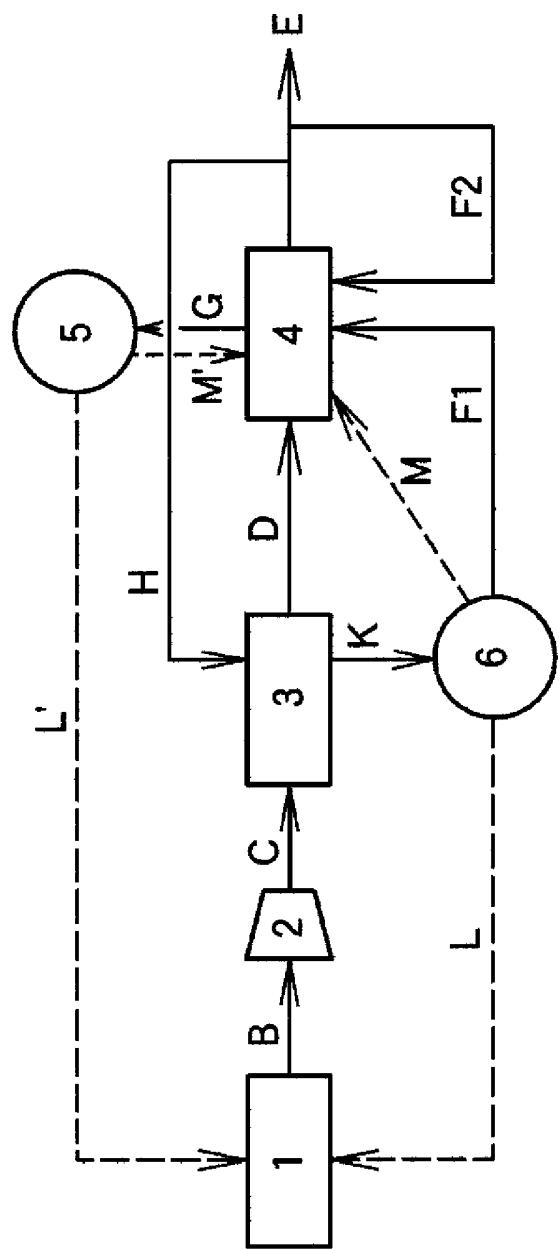
[図1]



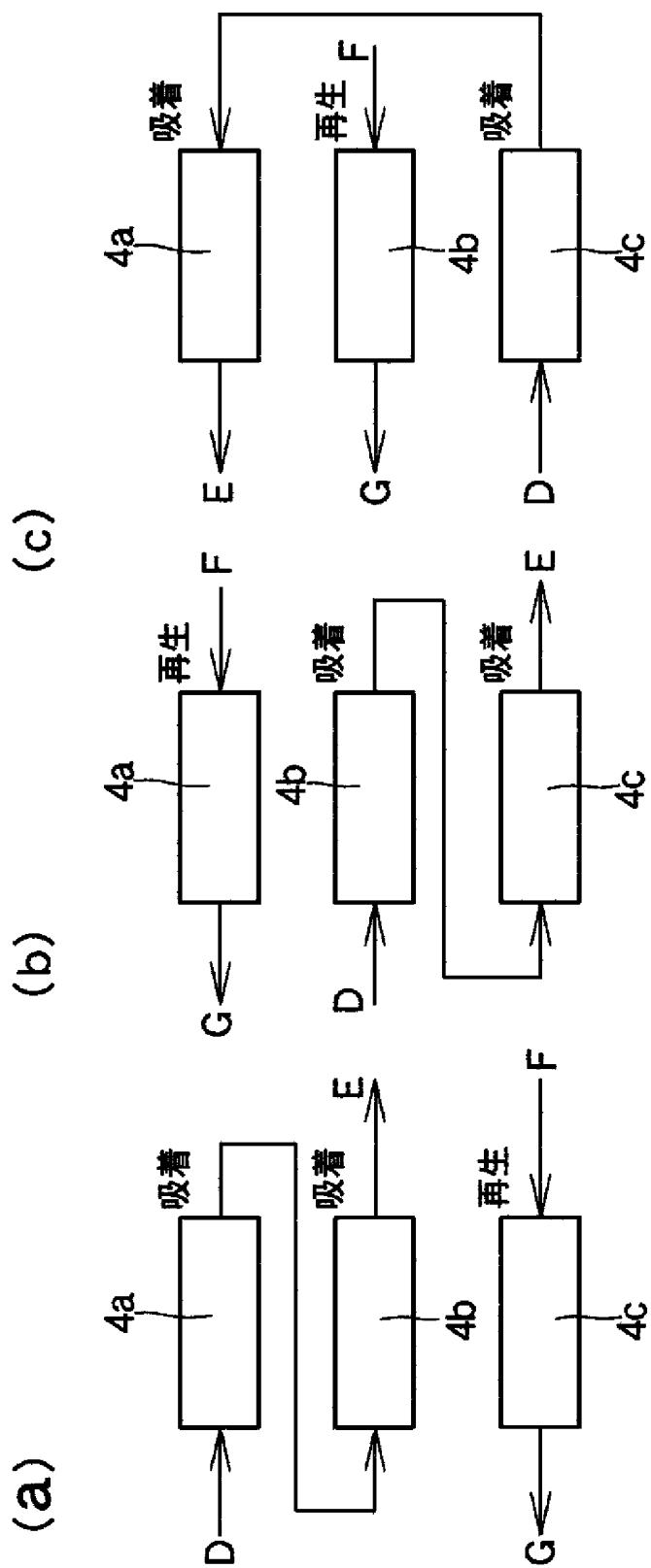
[図2]



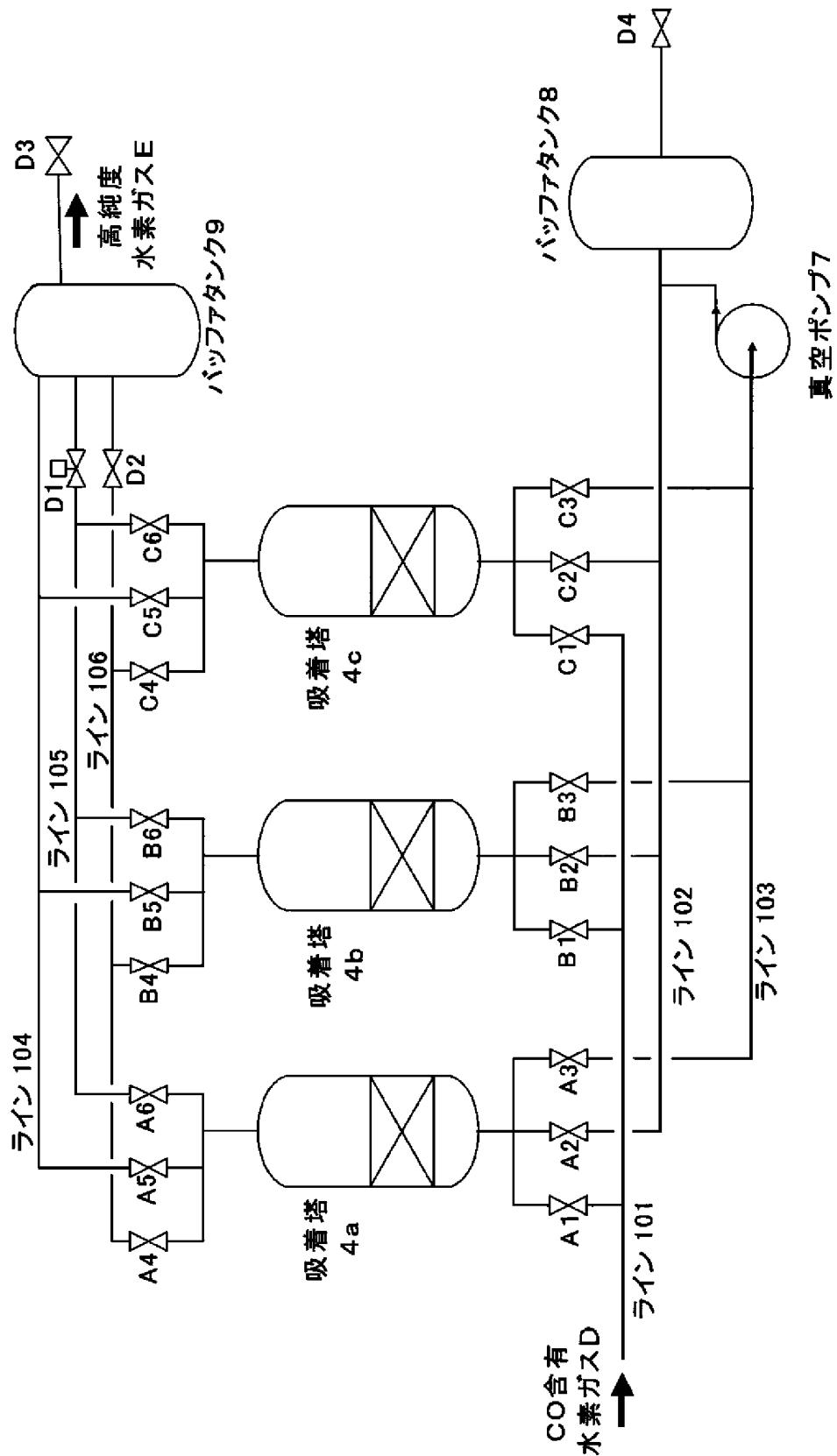
[図3]



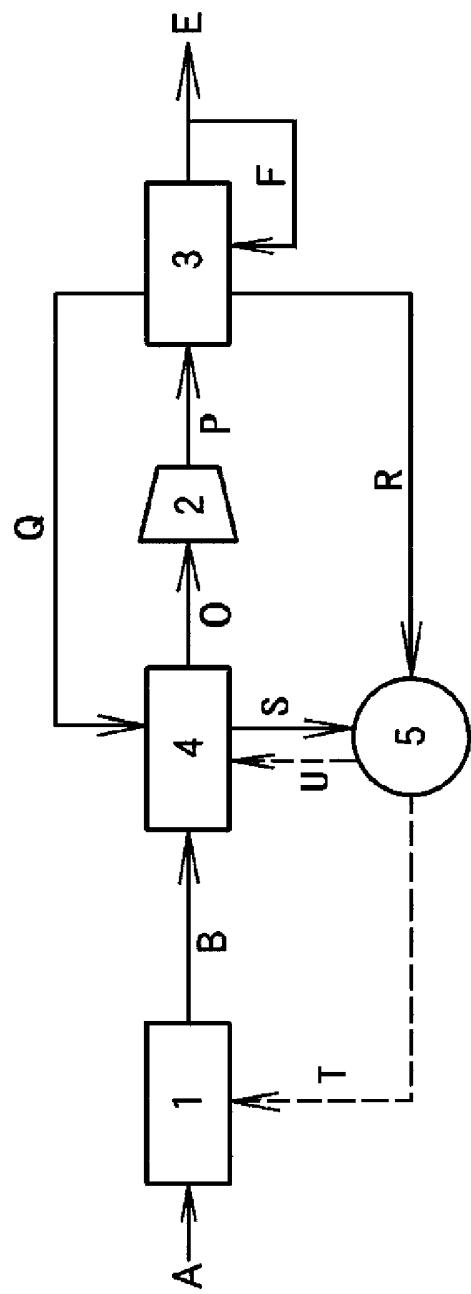
[図4]



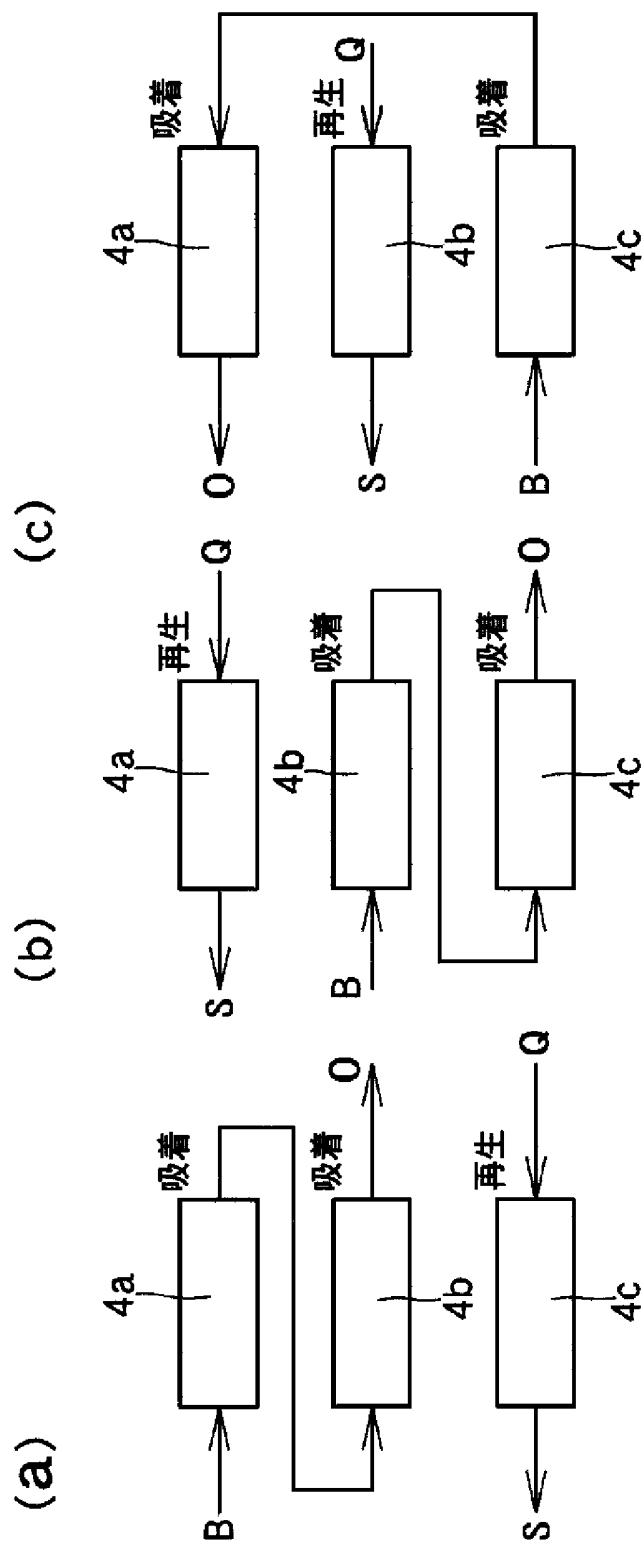
[四五]



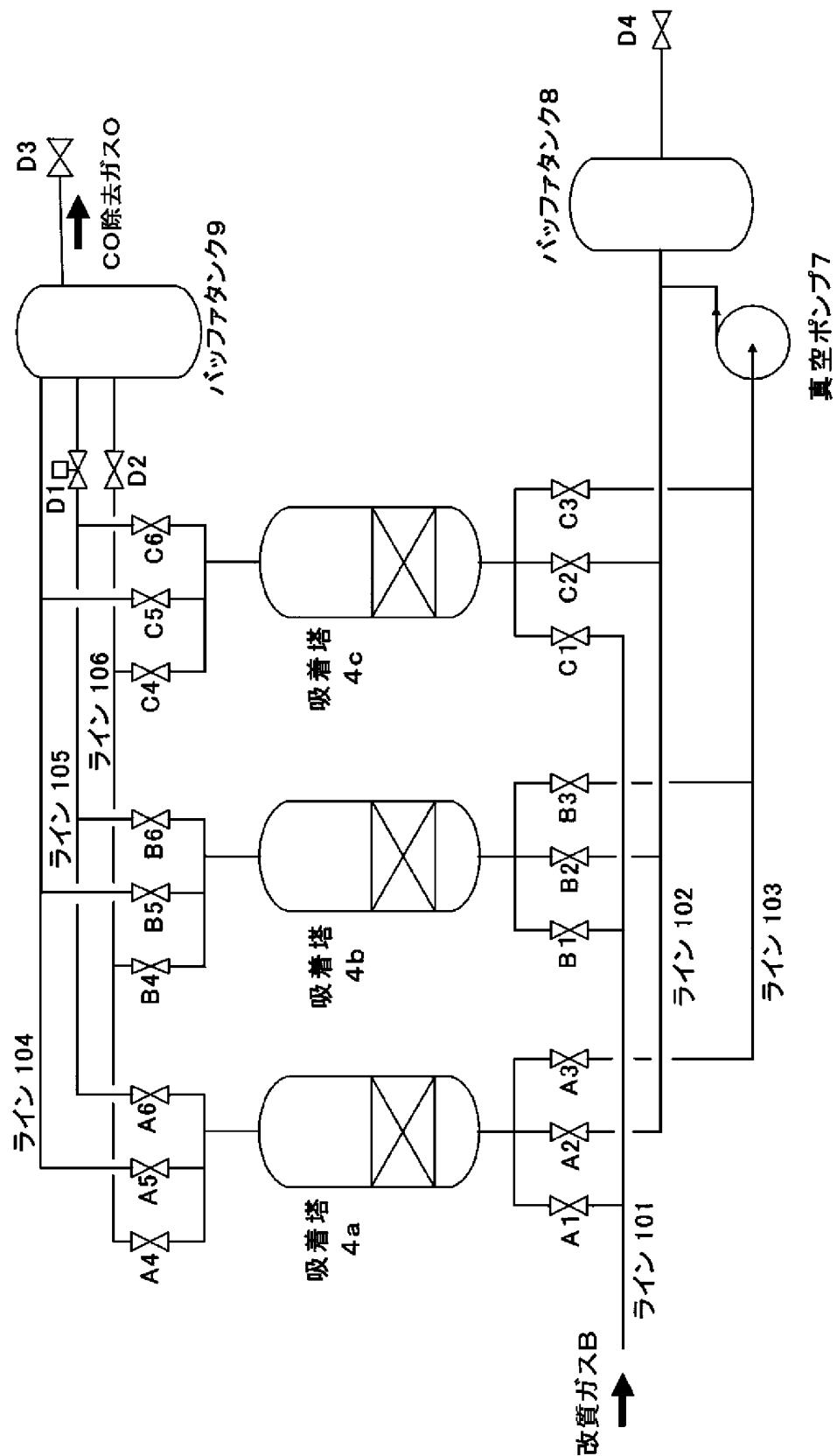
[図6]



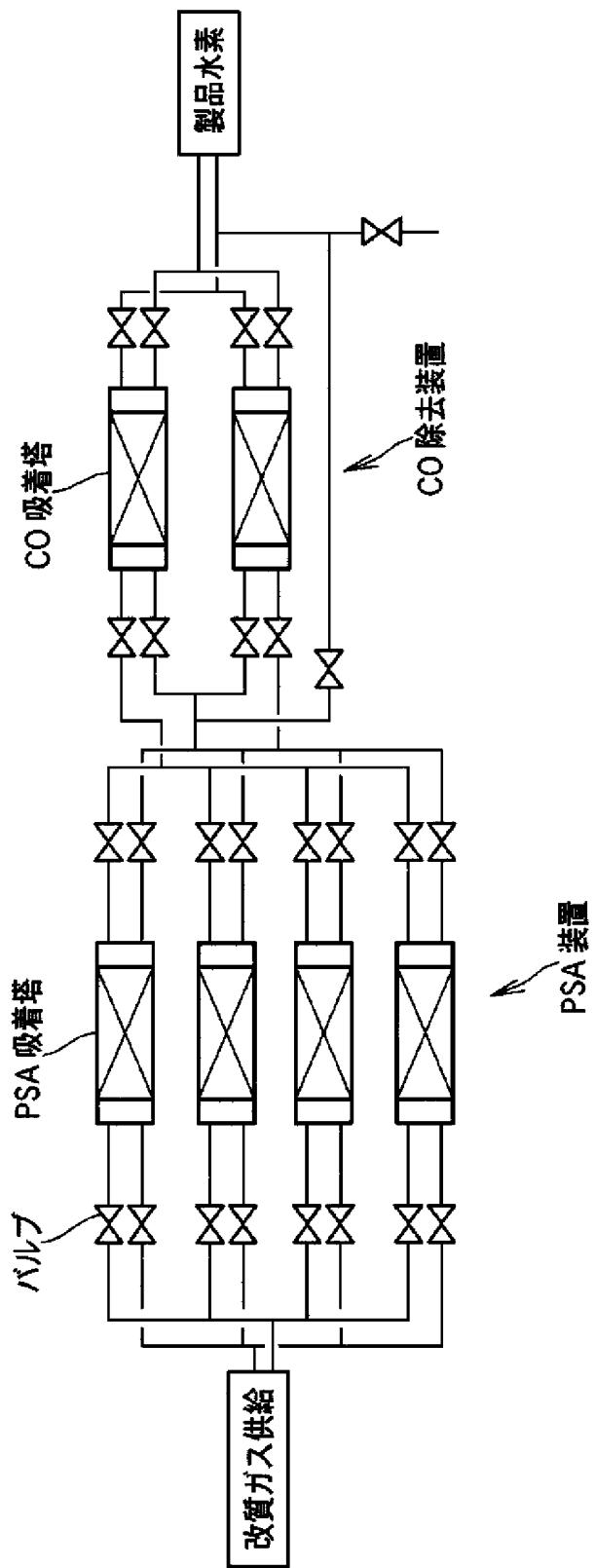
[図7]



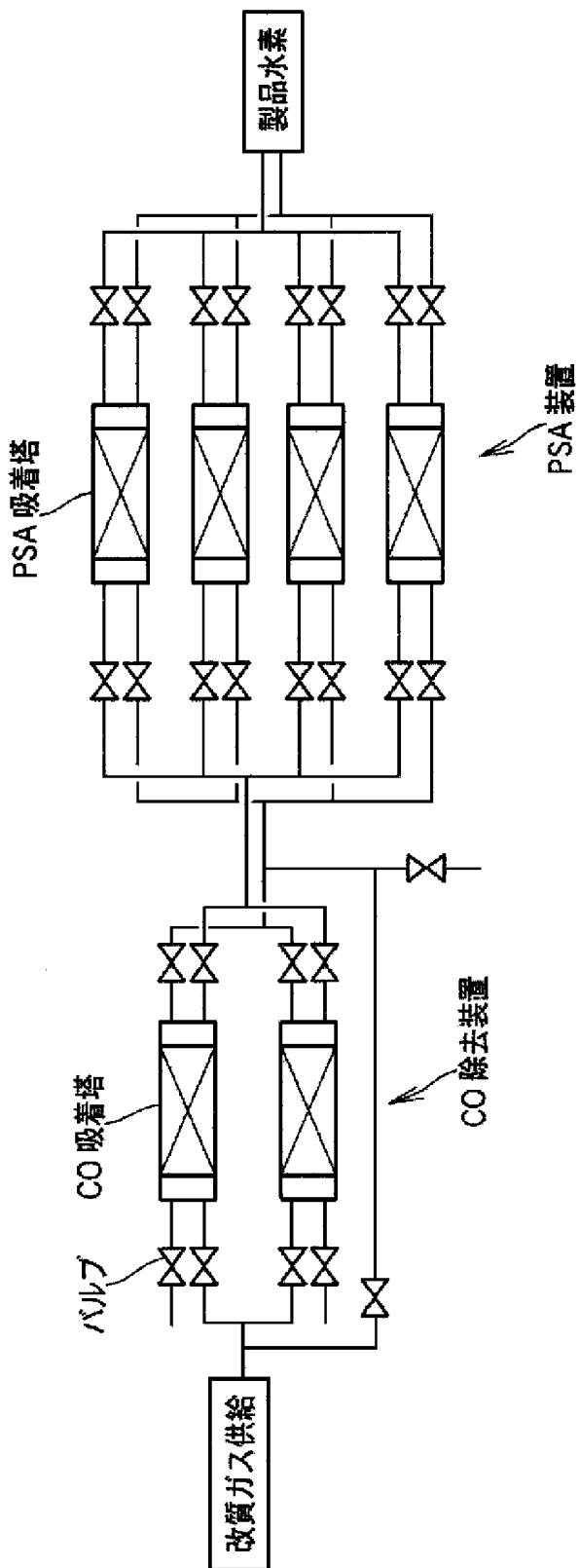
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/308641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B3/38(2006.01)i, C01B3/56(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)
C01B3/38, C01B3/56

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 1996-2006
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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 A	WO 2000/059825 A1 (Ebara Corp.), 12 October, 2000 (12.10.00), Claims 1, 5, 10, 14; page 6, line 22 to page 7, line 20; page 8, lines 5 to 26; page 11, line 3 to page 12, line 10; best mode for carrying out the invention; Figs. 3, 8 (Family: none)	1-3, 7-13, 15, 17, 20, 23, 25-28 14, 16, 18, 19, 21, 22, 24
Y A	JP 2001-261306 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 26 September, 2001 (26.09.01), Claim 1; Par. No. [0005]; mode for carrying out the invention; drawings (Family: none)	4-13, 15, 17, 20, 23, 25-28 14, 16, 18, 19, 21, 22, 24

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 July, 2006 (28.07.06)

Date of mailing of the international search report
08 August, 2006 (08.08.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2006/308641

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-201005 A (Air Products and Chemicals, Inc.), 16 July, 2002 (16.07.02), Claims; Par. Nos. [0009] to [0013]; Fig. 1 & US 2002/0058169 A1 & EP 1205433 A1	4
A	JP 2004-512650 A (Questair Technologies Inc.), 22 April, 2004 (22.04.04), & US 2002/0098394 A1 & WO 2002/035623 A2	1-28
A	JP 2686349 B2 (Electric Power Development Co., Ltd.), 08 December, 1997 (08.12.97), (Family: none)	1-28
A	JP 4-200713 A (Nippon Steel Corp.), 21 July, 1992 (21.07.92), (Family: none)	1-28
A	JP 1-30762 B2 (NKK Corp.), 21 June, 1989 (21.06.89), & US 4743276 A & EP 170884 A1	1-28

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01B3/38(2006.01)i, C01B3/56(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. C01B3/38, C01B3/56

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号
X	WO 2000/059825 A1 (株式会社荏原製作所) 2000. 10. 12 請求の範囲 1, 5, 10, 14, 6頁22行-7頁20行, 8頁5行-26行, 11頁3行-12頁10行, 発明を実施するための最も良の形態, 図3, 8 (ファミリーなし)	1-3, 7-13, 15, 17, 20, 23, 25- 28
A		14, 16, 18, 19, 21, 22, 24

 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 28. 07. 2006	国際調査報告の発送日 08. 08. 2006
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） 後藤 政博 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 4G 8926

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 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 1 - 2 6 1 3 0 6 A (大阪瓦斯株式会社) 2 0 0 1. 0 9. 2 6	4-13, 15, 17, 2 0, 23, 25-28
A	請求項 1, 【0005】、発明の実施の形態、図面 (ファミリーなし)	14, 16, 18, 19, 21, 22, 24
Y	J P 2 0 0 2 - 2 0 1 0 0 5 A (エア プロダクツ アンド ケミカルズ インコ ポリテッド) 2 0 0 2. 0 7. 1 6 特許請求の範囲、【0009】 - 【0013】、図 1 & U S 2 0 0 2 / 0 0 5 8 1 6 9 A 1 & E P 1 2 0 5 4 3 3 A 1	4
A	J P 2 0 0 4 - 5 1 2 6 5 0 A (クエストエア テクノロジーズ インコポ レテ ッド) 2 0 0 4. 0 4. 2 2 & U S 2 0 0 2 / 0 0 9 8 3 9 4 A 1 & W O 2 0 0 2 / 0 3 5 6 2 3 A 2	1-28
A	J P 2 6 8 6 3 4 9 B 2 (電源開発株式会社) 1 9 9 7. 1 2. 0 8 (ファミリーなし)	1-28
A	J P 4 - 2 0 0 7 1 3 A (新日本製鐵株式会社) 1 9 9 2. 0 7. 2 1 (ファミリーなし)	1-28
A	J P 1 - 3 0 7 6 2 B 2 (日本鋼管株式会社) 1 9 8 9. 0 6. 2 1 & U S 4 7 4 3 2 7 6 A & E P 1 7 0 8 8 4 A 1	1-28