

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 10 月 10 日 (10.10.2002)

PCT

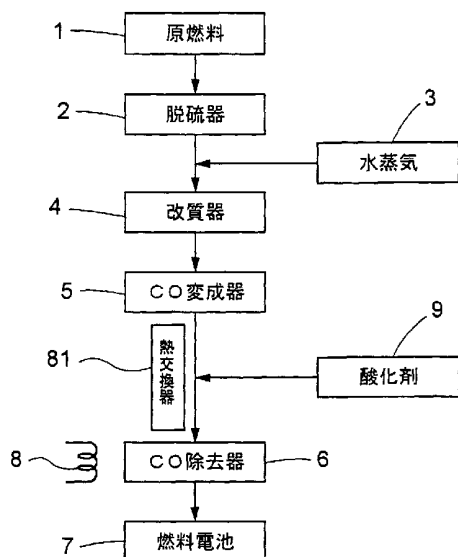
(10) 国際公開番号
WO 02/079084 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 3/32, 大阪府 大阪市 中央区平野町四丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).
3/38, C10K 3/06, H01M 8/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/02870
- (22) 国際出願日: 2002 年 3 月 25 日 (25.03.2002)
- (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2001-91759 2001 年 3 月 28 日 (28.03.2001) JP
特願2001-91760 2001 年 3 月 28 日 (28.03.2001) JP
特願2001-91761 2001 年 3 月 28 日 (28.03.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大阪瓦斯株式会社 (OSAKA GAS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0046
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 越後 満秋 (ECHIGO, Mitsuaki) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府 大阪市 中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka (JP). 田畑 健 (TABATA, Takeshi) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府 大阪市 中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka (JP). 山崎 修 (YAMAZAKI, Osamu) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府 大阪市 中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 北村 修一郎 (KITAMURA, Shuichiro); 〒531-0072 大阪府 大阪市 北区豊崎五丁目 8 番 1 号 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: CARBON MONOXIDE REMOVAL METHOD, OPERATING METHOD FOR FUEL REFORMING SYSTEM, CARBON MONOXIDE REMOVER, FUEL REFORMING SYSTEM HAVING THE CARBON MONOXIDE REMOVER, AND FILTER

(54) 発明の名称: 一酸化炭素除去方法、燃料改質システムの運転方法、一酸化炭素除去器及びこれを備えた燃料改質システム、並びに、フィルタ



- 1...FUEL
2...DESULFURIZER
3...STEAM
4. REFORMER
5...CO TRANSFORMER
6...CO REMOVER
7...FUEL CELL
9...OXIDIZER
81...HEAT EXCHANGER

(57) Abstract: A carbon monoxide removal method capable of removing carbon monoxide stably for long period when a fuel reforming system is operated, comprising the step of adding oxidizer to a reaction gas including hydrogen and carbon monoxide to react on a carbon monoxide removal catalyst so as to remove the carbon monoxide under the conditions that (1) the temperature of the reaction gas is held at 100 °C or below, (2) the temperature of a catalyst layer is held at 130 to 180 °C, and (3) a gas flow passage is formed of a non-ferrous material or (4) an iron particle arresting means is installed on the upstream side of a catalyst part.

[続葉有]



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (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

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特

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。

(57) 要約:

燃料改質システムを運転するに際して、長期間に亘って安定して一酸化炭素を除去する技術を提供する。

水素と一酸化炭素を含む反応ガスに酸化剤を添加し、一酸化炭素除去触媒上で反応させて一酸化炭素を除去するにあたり、(1) 反応ガスを 100℃以下に保持する、(2) 触媒層の温度を 130～180℃に保持する、(3) ガス流通路を非鉄材料により構成する、または(4) 触媒部の上流側に、鉄捕集手段を備える。

明 細 書

一酸化炭素除去方法、燃料改質システムの運転方法、一酸化炭素除去器及びこれを備えた燃料改質システム、並びに、フィルタ

5

技術分野

本発明は、天然ガス、ナフサ、灯油等の炭化水素類又はメタノール等のアルコール類を改質（水蒸気改質、部分燃焼改質など）して得られる改質ガスのように、主成分として水素（ H_2 ）を含み、夾雑物として一酸化炭素（ CO ）を含む混合ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒から構成される触媒層をその筐体内に形成した一酸化炭素除去器に、前記混合ガスに酸化剤を添加した反応ガスを導入する導入工程と、前記一酸化炭素除去触媒上で前記酸化剤と前記混合ガスとを反応させて一酸化炭素を除去する除去工程とを有する一酸化炭素除去方法、及びこれを用いた燃料改質システムの運転方法に関するものである。

15 又、本発明は、前記一酸化炭素除去触媒を収容可能な筐体を備えた一酸化炭素除去器に関し、又、このような一酸化炭素除去器を備えた燃料改質システムに関するものである。

又、本発明は、前記一酸化炭素除去触媒から構成される触媒部を筐体に内装し、前記混合ガスが前記触媒部を通過するよう構成した一酸化炭素除去器、及びこのような一酸化炭素除去器に導入する前記混合ガスを前処理するために採用することが出来る技術に関するものである。

背景技術

従来、天然ガス等の化石燃料を原燃料として、水素と一酸化炭素を含む改質ガス（水素を40体積%以上含むガス（ドライベース））を製造する燃料改質システムにあっては、前記原燃料を、連設した脱硫器、改質器（燃料改質装置）で、脱硫、水蒸気改質（場合によっては部分燃焼改質、もしくは水蒸気改質と部分燃焼改質の組み合わせ）して、水素を主成分とし一酸化炭素、二酸化炭素（ CO_2 ）、水分（ H_2O ）等を含む改質ガスを得ていた。又、前記アルコール類、例えばメ

25

タノールを原燃料とする燃料改質システムは、メタノール改質触媒を内装したメタノール改質器を備え、メタノールから、水素を主成分とし、一酸化炭素、二酸化炭素、水分等を含む改質ガスを得ていた。

ここで、リン酸型燃料電池に供する改質ガスを製造する燃料改質システムにあ
5 っては、一酸化炭素の存在によって、燃料電池の電極触媒が被毒することが知られており、前記水素を主成分とする改質ガスを一酸化炭素変成器に導入し、一酸化炭素変成反応によって、前記一酸化炭素を二酸化炭素に変換し、ガス中の一酸化炭素濃度を所定値以下（例えば、0.5%）とした改質ガスを得ていた。

しかし、固体高分子型燃料電池に供する改質ガスを製造する燃料改質システム
10 にあっては、固体高分子型燃料電池が約80℃という低温で作動することから、微量の一酸化炭素によっても電極触媒が被毒されてしまうために、更に前記一酸化炭素を低減する必要がある、前記一酸化炭素変成器の下流に、一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒を収容した一酸化炭素除去器を設けて、前記一酸化炭素変成器で処理された前記改質ガスに、空気等の酸化剤を添加してこれに導入し、
15 この一酸化炭素除去触媒の存在下で、一酸化炭素を二酸化炭素に酸化し、一酸化炭素濃度を所定濃度以下（例えば、100ppm以下）にまで低減した改質ガスを
得ていた。又、固体高分子型燃料電池のより高い性能や耐久性を確保するために、一酸化炭素濃度を10ppm以下にまで低減した改質ガスを得ていた。

前記一酸化炭素除去器は、筐体に、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）等をアルミナ等の担体に担持した一酸化炭素除去
20 触媒から構成される触媒層を収容する収容部を設けてあって、ガス流入口より前記収容部の前記触媒層に前記改質ガスに空気などの酸化剤を添加したガス（反応ガス）を導入して、前記一酸化炭素除去触媒と接触させ、これによって、前記改質ガス中の一酸化炭素を二酸化炭素に変換していた。そして、前記触媒層を通過
25 して一酸化炭素濃度が減少した前記反応ガスを、前記筐体に貫設されたガス流出口から排出していた。又、前記一酸化炭素除去触媒は、触媒層の温度が80～200℃程度のときに、選択的に一酸化炭素を酸化する反応が進行し易くなるので、温度調整手段（ヒータ、冷却器など）を前記筐体に付設して、前記触媒層がその温度域になるように保持していた。

なお、従来、前記燃料改質システムを構成する部材としては、耐候性、耐熱性、強度、加工性、コストなどの諸事情を勘案して、含鉄材料であるステンレス鋼が主として用いられていた。

5 発明の開示

ところが、前記一酸化炭素除去器を、前記一酸化炭素除去触媒の作用に適した温度域で長期間に亘って運転すると、徐々に前記一酸化炭素除去器から排出される前記改質ガス中の一酸化炭素濃度が高まって数十ppmに達し、前記固体高分子型燃料電池の燃料として供するには一酸化炭素濃度が高くなりすぎる場合があることを、本願発明者らは見出した。このような前記一酸化炭素除去触媒の性能劣化の原因は、従来判明していなかった新知見である。

従って、本発明の目的は、上記欠点に鑑み、前記一酸化炭素除去器や前記燃料改質システムを運転するに際して、長期間に亘って安定して一酸化炭素を除去する方法、及び前記燃料改質システムの運転方法を提供することにある。

15 又、本発明の目的は、上記欠点に鑑み、水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を長期間に亘って除去可能な一酸化炭素除去器並びに燃料改質システムを提供することにある。

又、本発明の目的は、上記欠点に鑑み、水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素濃度を長期間に亘って除去可能な一酸化炭素除去器及びフィルタ並びにこれらを用いた一酸化炭素除去方法を提供することにある。

この目的を達成するための本発明の一酸化炭素除去方法の第一特徴手段は、水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒から構成される触媒層をその筐体内に形成した一酸化炭素除去器に、前記混合ガスに酸化剤を添加した反応ガスを導入する導入工程と、前記一酸化炭素除去触媒上で前記酸化剤と前記混合ガスとを反応させて一酸化炭素を除去する除去工程とを有する一酸化炭素除去方法において、前記導入工程において、100℃以下の前記反応ガスを、前記一酸化炭素除去器に導入する点にある。

更に、上記第一特徴手段において、前記導入工程において、80℃以下の前記反応ガスを、前記一酸化炭素除去器に導入することが好ましい。

又は、上記第一特徴手段において、前記反応ガスの露点が、プロセス圧力において 60℃以下であることが好ましく、

更に、前記反応ガスの露点が、プロセス圧力において 40℃以下であることが好ましい。

- 5 又、この目的を達成するための本発明の一酸化炭素除去方法の第二特徴手段は、水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒から構成される触媒層をその筐体内に形成した一酸化炭素除去器に、前記混合ガスに酸化剤を添加した反応ガスを導入する導入工程と、前記一酸化炭素除去触媒上で酸化剤と前記混合ガスとを反応させて一酸化炭素を除去する除去工程とを有する一酸化炭素除去方法において、前記除去工程において、前記触媒層の最高温度を 130℃以上 180℃以下に保持する点にある。

更に、上記第二特徴手段において、前記触媒層の最高温度が、150℃以上 180℃以下であることが好ましい。

- 15 又、この目的を達成するための本発明の一酸化炭素除去方法の第三特徴手段は、水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒から構成される触媒層をその筐体内に形成した一酸化炭素除去器に、前記混合ガスに酸化剤を添加した反応ガスを導入する導入工程と、前記一酸化炭素除去触媒上で酸化剤と前記混合ガスとを反応させて一酸化炭素を除去する除去工程とを有する一酸化炭素除去方法において、前記導入工程において、100℃以下の前記
20 反応ガスを、前記一酸化炭素除去器に導入し、前記除去工程において、前記触媒層の最高温度を 130℃以上 180℃以下に保持する点にある。

更に、上記特徴手段において、前記混合ガスが炭化水素類又はアルコール類を改質して得られる改質ガスであることが好ましい。

- 25 又は、上記特徴手段において、前記一酸化炭素除去触媒がルテニウムを含む触媒であることが好ましい。

又は、この目的を達成するための本発明の燃料改質システムの運転方法の第一特徴手段は、原燃料と水蒸気とを含むガス中の前記原燃料を水素と一酸化炭素を含む混合ガスに改質する改質触媒を収容した改質器と、前記混合ガス中の一酸化炭素を變成する一酸化炭素變成触媒を収容した一酸化炭素變成器と、前記一酸化

炭素変成器から排出された前記混合ガスに酸化剤を添加した反応ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒を収容した一酸化炭素除去器とを記載順に気体流通可能に配管で連結し、前記一酸化炭素変成器と前記一酸化炭素除去器とを連結する配管内を流通する前記混合ガス又は前記反応ガスに対して熱交換可能に

5 伝熱媒体が流通する熱交換器を設けた燃料改質システムの運転方法において、前記配管内を流通する前記混合ガス又は前記反応ガスと前記熱交換器内を流通する前記伝熱媒体との熱交換によって、前記熱交換器が設けられた部位より下流側の配管内を流通する前記反応ガスを 100℃以下に保持して前記一酸化炭素除去器に導入する点にある。

- 10 この目的を達成するための本発明の一酸化炭素除去器の第一特徴構成は、水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒を収容した触媒収容部と、前記触媒収容部に前記混合ガスを導入し排出するための混合ガス流通路とを設けてある筐体を備えた一酸化炭素除去器において、前記触媒収容部及びその上流側の前記混合ガス流通路の一部又は全部の内壁面を、非鉄材料により構成した点にある。
- 15

前記特徴構成において、前記非鉄材料が銅系材料であることが好ましい。

又は、前記特徴構成において、前記非鉄材料がセラミック又はガラスであることが好ましい。

- 又は、前記特徴構成において、前記触媒収容部及びその上流側の前記混合ガス
- 20 流通路の一部又は全部の内壁面を、アルミナ、シリカ、チタニアからなる群から選択される少なくとも 1 種以上の被覆材で被覆することが好ましい。

又は、前記特徴構成において、前記非鉄材料が合成樹脂であることが好ましい。

又は、前記特徴構成において、前記触媒収容部及びその上流側の前記混合ガス流通路の一部又は全部の内壁面を、前記合成樹脂で被覆することが好ましい。

- 25 更に、前記特徴構成において、前記一酸化炭素除去触媒を収容した領域より上流側に、鉄及び鉄化合物から選択される少なくとも 1 種以上の物質を捕集する鉄捕集手段を設けることが好ましい。

又、この目的を達成するための本発明の燃料改質システムの第一特徴構成は、炭化水素若しくはアルコールを改質反応により水素と一酸化炭素を含む混合ガス

に改質する燃料改質装置と、前記一酸化炭素除去器を記載順に備えた燃料改質システムであって、前記燃料改質装置から前記一酸化炭素除去器に至る部位で、システム内を流れる水素と一酸化炭素を含む混合ガスが接触するガス流通路の一部又は全部の内壁面を、非鉄材料により構成した点にある。

- 5 又、この目的を達成するための本発明の一酸化炭素除去器の第二特徴構成は、水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒から構成される触媒部を筐体に内装し、前記混合ガスが前記触媒部を通過するよう構成した一酸化炭素除去器において、前記触媒部の上流側に、鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも1種以上の物質を捕集する鉄捕集手段を備えた捕集部を設けた点にある。

上記特徴構成において、前記捕集部が、前記筐体に内装されていることが好ましく、

更に、上記特徴構成において、前記鉄捕集手段が、鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも1種以上の物質を捕集可能な多孔質体を備えているこ

- 15 とが好ましく、

更に、上記特徴構成において、前記多孔質体がアルミナを主材とする多孔質体であることが好ましい。

更に、上記特徴構成において、前記捕集部を、80℃～200℃に保温可能な温度調整手段を備えていてもよい。

- 20 又、この目的を達成するための本発明のフィルタの第一特徴構成は、水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒を備えた一酸化炭素除去器に導入する前記混合ガスを前処理するためのフィルタであって、鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも1種以上の物質を捕集可能な鉄捕集手段を備えた捕集部を設けた点にある。

- 25 又、この目的を達成するための本発明の一酸化炭素除去方法の第四特徴手段は、水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を、一酸化炭素除去触媒に接触させて除去する一酸化炭素除去方法において、前記混合ガスに混入した鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも1種以上の物質を予め除去した後に、前記混合ガスを前記一酸化炭素除去触媒に接触させる点にある。

そして、これらの作用効果は、以下の通りである。

本発明において提案する一酸化炭素除去方法及びこれを用いた燃料改質システムの運転方法は、この一酸化炭素除去器に収容した一酸化炭素除去触媒が、鉄又は鉄化合物によって被毒（鉄被毒）されるという新知見に基づくものである。

- 5 更に、本発明において提案する一酸化炭素除去器、燃料改質システム、及び、フィルタも、前記一酸化炭素除去触媒が前記燃料改質システムを構成する材料に含まれる鉄又は鉄化合物によって被毒されるという前記新知見に基づくものである。

- 10 発明者らは、前記一酸化炭素除去器による一酸化炭素除去率が徐々に低下する（劣化する）原因を解明すべく、鋭意研究を進めた結果、前記劣化した触媒の表面の状態を電子プローブ微量分析（E P M A）により解析することによって、その表面に何らかの形態で鉄原子が存在していることを確認した。又、発明者らは、劣化していない触媒の表面にほとんど鉄原子が存在しないことも同時に確認しており、前記触媒の劣化に、前記鉄又は鉄化合物、或いは前記鉄及び鉄化合物双方
15 の存在が深く関与していると考えた。

- そこで、更に、前記劣化した触媒に存在する鉄又は鉄化合物の由来について検討した結果、前記燃料改質システムを構成する部品（例えば、ステンレス鋼製の反応器や配管、熱交換器など）に含まれる鉄又は鉄化合物が、前記改質ガスに混入して、前記一酸化炭素除去器に内装した前記触媒に付着して活性点を塞いで、
20 活性が低下する虞れがあることが分かった。

これまで、一酸化炭素除去器を通常の条件で使用するにあたって、一酸化炭素除去触媒が鉄被毒を受けるとは考えられていなかったが、鉄や鉄化合物が前記改質ガスに混入し、一酸化炭素除去触媒が鉄被毒され得る原因について考察してみると、可能性の一つとして、以下の様なプロセスが推測される。

- 25 先ず、前記一酸化炭素変成器を通過して一酸化炭素濃度を低減した改質ガス（例えば、代表的な組成としては、水素 6 5 %、二酸化炭素 1 9 %、一酸化炭素 0 . 5 %、水蒸気 1 5 . 5 %）は、前記一酸化炭素変成器の出口温度（約 2 0 0 °C 程度）と同程度の温度で、前記一酸化炭素変成器から排出されるわけであるが、後続する前記一酸化炭素除去器の運転温度は、これより低い（8 0 ~ 2 0 0 °C 程度）

ため、前記一酸化炭素除去器に導入する前に、前記一酸化炭素変成器と前記一酸化炭素除去器とを接続する反応器や配管、熱交換器中などで放熱して、その温度が下がる。このとき、前記改質ガスは、水素の濃度が高く、又、前記配管や熱交換器などを構成するステンレス鋼材等には鉄、ニッケルが存在しているので、鉄と一酸化炭素とが結合することによって鉄カルボニル ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) のような形態を取って遊離し易い条件となっている。従って、鉄が前記改質ガスと共に移動して、前記一酸化炭素除去器に流入して、前記一酸化炭素除去触媒に付着することによって、被毒するものと考えられる。

又、前記一酸化炭素変成器と前記一酸化炭素除去器との間で一酸化炭素を除去するために添加する酸化剤や、前記一酸化炭素変成器と前記一酸化炭素除去器との間で結露する水等も前記鉄被毒のプロセスに関与している可能性がある。

ここで、前記筐体がステンレス鋼からなるものであったとしても、前記触媒部周辺の一酸化炭素濃度が触媒反応によって低下するので、前記鉄カルボニルの発生は、前記一酸化炭素除去器の上流域からの流入と比べて、少ないものと考えられる。

そこで、発明者らは、前記一酸化炭素触媒を用いた前記混合ガスからの一酸化炭素の除去方法について鋭意研究の結果、鉄によって前記酸化炭素除去触媒が被毒されにくい一酸化炭素除去方法があることを見出し、本発明を完成するに至った。

又、発明者らは、前記燃料改質システムを構成する部品から、前記一酸化炭素除去器に供給する前記改質ガスへの鉄及び鉄化合物の漏出を抑制することによって、前記一酸化炭素除去触媒の被毒を防ぐことに想到し、鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。

又、発明者らは、前記一酸化炭素除去器に供給する前記改質ガスから鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも1種以上の物質を除去した後に、前記触媒と接触させることによって、前記触媒の被毒を防ぐことに想到し、鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。

ここで、請求項1に記載されているように、水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒から構成される触媒層をその筐体

内に形成した一酸化炭素除去器に、前記混合ガスに酸化剤を添加した反応ガスを導入する導入工程と、前記一酸化炭素除去触媒上で前記酸化剤と前記混合ガスとを反応させて一酸化炭素を除去する除去工程とを有する一酸化炭素除去方法において、前記導入工程において、100℃以下の前記反応ガスを、前記一酸化炭素除去器に導入すると、前記配管等を構成する鉄分と一酸化炭素との結合が起こりにくくなって鉄カルボニルの生成が抑制されることが考えられる。又、前記鉄カルボニルが生成したとしても、その沸点が103℃であるので、前記反応ガスの温度を100℃以下に保つことで気化が抑制され、前記配管の下流にある前記一酸化炭素除去器内への流入を抑制することができると考えられる。

10 尚、前記反応ガスの冷却は0℃以上とすると、空気や水等の媒体を用いて簡便な冷却手段を用いることができる。

更に、上記第一特徴手段において、請求項2に記載してあるように、前記導入工程において、前記一酸化炭素除去器に導入する前記反応ガスの温度を80℃以下とすると、前記鉄カルボニルの生成速度を充分低く抑えることができる上に、
15 前記触媒層の最高温度も制御しやすくなるので好ましい。

更に、前記一酸化炭素除去器に導入する反応ガスに多量の水分が含まれていると、前記一酸化炭素除去器入口に導入される前記反応ガスの温度を100℃以下に下げたときに前記配管内や前記一酸化炭素除去器内で水分が凝集して結露し、これにより、前記配管内や前記一酸化炭素除去器内における前記反応ガスの通路
20 の断面積や容積がランダムに変化し、前記一酸化炭素除去器に供給される前記反応ガスの流量がランダムに変動したり、前記一酸化炭素除去器に収容された前記一酸化炭素除去触媒が凝集水に濡れて活性が低下したりする虞がある。そこで、前記一酸化炭素除去器入口に導入される前記反応ガスの温度を下げると同時に、請求項3に記載されているように、前記反応ガス中の露点がプロセス圧力において60℃以下になるように前記反応ガスに含まれる水蒸気を前記一酸化炭素除去器に導入する前に凝縮分離しておくこと、前記一酸化炭素除去触媒が濡れ難くなるので活性が低下し難くなり、又、前記配管内や一酸化炭素除去器内における前記
25 反応ガスの流量の変動幅を非常に小さく抑えることができる。又、負荷変動時等に前記改質器におけるS/C（蒸気と前記原燃料に含まれる炭素のモル比）が変

動して、前記反応ガス中の水蒸気量が多くなった場合にも、前記配管や一酸化炭素除去器に導入される前記反応ガスの水蒸気量を調整することで、安定して一酸化炭素を除去することができる。

更に、請求項 4 に記載してあるように、前記反応ガスの露点が、プロセス圧力
5 において 40℃以下であると、前記反応ガス中の水分の結露を十分に抑制でき、
又、前記一酸化炭素除去触媒によって前記反応ガス中の一酸化炭素除去触媒を 1
0 ppm以下にまで除去できる温度範囲（特に低温での温度範囲）が広くなり、
低温の前記反応ガスを前記一酸化炭素除去器に導入しても一酸化炭素除去反応を
開始しやすいので好ましい。

10 一方、前記鉄カルボニルは高温で分解したり、重合したりすることが知られて
いる。そこで、請求項 5 に記載されているように、水素と一酸化炭素を含む混合
ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒から構成される触媒層をその
筐体内に形成した一酸化炭素除去器に、前記混合ガスに酸化剤を添加した反応ガ
スを導入する導入工程と、前記一酸化炭素除去触媒上で酸化剤と前記混合ガスと
15 を反応させて一酸化炭素を除去する除去工程とを有する一酸化炭素除去方法にお
いて、前記除去工程における前記触媒層の最高温度を 130℃以上に保持するこ
とによって、前記一酸化炭素除去器に鉄カルボニルが流入した場合であっても、
分解することによって前記一酸化炭素除去触媒への付着状態を制御することがで
き、或いは前記鉄カルボニルの重合によって付着点を実質的に減少させることが
20 できると考えられる。

尚、前記触媒層の温度が高くなりすぎると二酸化炭素のメタン化反応が起こり
易くなり、前記混合ガスに含まれる水素が消費され収量が減少するばかりでなく、
反応熱によって温度の制御が困難になるので、180℃以下に前記触媒層の最高
温度を保持することが好ましい。

25 ここで、請求項 6 に記載してあるように、前記触媒層の最高温度を 150℃以
上 180℃以下とすることで、更に、前記一酸化炭素除去触媒の長寿命化を図る
ことができる（実施例参照）。

更に、請求項 7 に記載されているように、水素と一酸化炭素を含む混合ガス中
の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒から構成される触媒層をその筐体内

に形成した一酸化炭素除去器に、前記混合ガスに酸化剤を添加した反応ガスを導入する導入工程と、前記一酸化炭素除去触媒上で酸化剤と前記混合ガスとを反応させて一酸化炭素を除去する除去工程とを有する一酸化炭素除去方法において、前記導入工程における前記反応ガスの温度を100℃以下として前記一酸化炭素除去器に導入することで、前記触媒層への前記鉄カルボニルの流入を抑制することと、前記除去工程において、前記触媒層の最高温度を130℃以上180℃以下に保持して前記一酸化炭素除去触媒への前記鉄カルボニルの付着を抑制することの相乗効果によって、前記一酸化炭素除去触媒の被毒が更に抑制されて、前記反応ガス中の前記一酸化炭素を非常に高い率で除去することができる。

- 5 更に、請求項8に記載してあるように、前記混合ガスが炭化水素類又はアルコール類を改質して得られる改質ガスである場合に、請求項1～7に記載した方法により一酸化炭素を除去すると、長期間に亘って一酸化炭素を除去できるので好ましい。

- 15 更に、本願発明者らは、前記一酸化炭素除去触媒がルテニウムを含む触媒である場合に、前記鉄被毒による活性低下や寿命短縮といった影響が大きいことを見出したので、請求項9に記載してあるように、前記一酸化炭素除去触媒がルテニウムを含む触媒である場合に、本法を適用すると有効である。

- ここで、原燃料と水蒸気とを含むガス中の前記原燃料を水素と一酸化炭素を含む混合ガスに改質する改質触媒を収容した改質器と、前記混合ガス中の一酸化炭素を變成する一酸化炭素變成触媒を収容した一酸化炭素變成器と、前記一酸化炭素變成器から排出された前記混合ガスに酸化剤を添加した反応ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒を収容した一酸化炭素除去器とを記載順に気体流通可能に配管で連結し、前記一酸化炭素變成器と前記一酸化炭素除去器とを連結する配管内を流通する前記混合ガス又は前記反応ガスに対して熱交換可能に伝熱媒体が流通する熱交換器を設けた燃料改質システムを運転するにあたって、請求項10に記載されているように、前記配管内を流通する前記混合ガス又は前記反応ガスと前記熱交換器内を流通する前記伝熱媒体との熱交換によって、前記熱交換器が設けられた部位より下流側の配管内を流通する前記反応ガスを100℃以下に保持することによって、前記配管内で前記鉄カルボニルが発生することを

抑制することができる。従って、このようにして温度を調整した反応ガスを前記一酸化炭素除去器に導入することで前記触媒層への前記鉄カルボニルの流入を抑制することができ、前記一酸化炭素除去触媒の鉄被毒を軽減して長期間に亘って、前記一酸化炭素除去触媒による一酸化炭素除去活性を高く保持することができる。

- 5 又、本発明の別実施形態としては、請求項 11 に記載してあるように、水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒を収容した触媒収容部と、前記触媒収容部に前記混合ガスを導入し排出するための混合ガス流通路とを設けてある筐体を備えた一酸化炭素除去器において、前記触媒収容部及びその上流側の前記混合ガス流通路の一部又は全部の内壁面を非鉄材料により構成すると、前記混合ガス（燃料ガス）への鉄及び鉄化合物の溶出がなくなるので、前記一酸化炭素除去触媒と鉄及び鉄化合物の接触を防ぐことができる。すると、前記一酸化炭素除去触媒の鉄又は鉄化合物による被毒を防ぐことができるので、前記一酸化炭素除去触媒の活性を高く維持することができる。よって、前記一酸化炭素除去触媒の寿命を延ばすことができ、これに伴って保守点検、前記一酸化炭素除去触媒の交換作業の手間を省くことができる。
- 10
- 15

- 尚、前記一酸化炭素除去器の前記混合ガスと接触する部位については、その一部、好ましくは実質的には全部を前記非鉄材料により構成することを要するが、その他の部位については、前記混合ガスへの鉄供給につながるがないので含鉄材料により構成することもできる。このように構成すると、ステンレス鋼等の含鉄材料が有する利点（強度等）を有し、且つ前記一酸化炭素除去触媒の鉄被毒を防止することができる。
- 20

- 前記特徴構成において、請求項 12 に記載してあるように、前記非鉄材料がリン脱酸銅、真鍮等の銅系材料であると、耐食性、熱の伝導性、耐候性が良好であるので好ましい。又、脱酸銅、真鍮は溶接性がよいので、前記一酸化炭素除去器のみをリン脱酸銅又は真鍮等の銅系材料で構成したとしても、その上下流側に設けられた部材との接合が容易かつ強固なものとなるので、耐久性が高い。
- 25

又、請求項 13 に記載してあるように、前記非鉄材料をセラミック又は石英やパイレックスガラス等のガラスにより構成すると、耐熱性や耐食性に優れているので好ましい。又、珪瑯（ホウロウ）びきも、同様の理由で好ましい。又、前記

一酸化炭素除去触媒の鉄被毒を抑制することができるので、前記一酸化炭素除去触媒の寿命を延ばすことができ、これに伴って保守点検、交換作業の手間を省くことができる。

- ここで、前記混合ガスと前記鉄及び鉄化合物途の接触を回避するために、請求
- 5 項 1 4 に記載してあるように、前記触媒収容部及びその上流側の前記混合ガス流通路の一部又は全部の内壁面を前記セラミックであるアルミナ、シリカ、チタニアからなる群から選択される少なくとも 1 種以上の被覆材で被覆することが好ましい。このようにすれば、従来のステンレス鋼のような含鉄材料から構成される一酸化炭素除去器の内面に前記被覆材をコートする等して、簡単な施行で、前記
- 10 含鉄材料の長所を保持しつつ、経済的に、前記一酸化炭素除去触媒の鉄被毒を抑制することができる。

- 又、請求項 1 5 に記載してあるように、前記非鉄材料を合成樹脂（例えば、前記一酸化炭素除去器の運転温度において、性質・形状が変化しないテフロン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）樹脂等）により構成すると、安価で加工性に優れているので好ましく、又、前記一酸化炭素除去触媒の鉄被毒を抑制
- 15 することができるため、前記一酸化炭素除去触媒の寿命を延ばすことができ、これに伴って保守点検、交換作業の手間を省くことができる。

- ここで、前記混合ガスと前記鉄及び鉄化合物途の接触を回避するために、請求項 1 6 に記載してあるように、前記触媒収容部及びその上流側の前記混合ガス流通路の一部又は全部の内壁面を前記合成樹脂で被覆することが好ましい。このようにすれば、従来のステンレス鋼のような含鉄材料から構成される一酸化炭素除去器の内面に前記合成樹脂の皮膜を形成する等して、簡単な施行で、前記含鉄材料の長所を保持しつつ、経済的に、前記一酸化炭素除去触媒の鉄被毒を抑制
- 20 することができる。

- 25 又、前記一酸化炭素除去触媒を収容した領域より上流側でガスと接触する面にステンレス鋼などの含鉄素材が露呈している部材が設けられているような場合には、前記第一特徴構成において、請求項 1 7 に記載してあるように、前記一酸化炭素除去触媒を収容した領域より上流側に、鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の物質を捕集する鉄捕集手段を設けると、この鉄捕集

手段で、前記一酸化炭素除去触媒を収容した領域より上流側から流れてくるガス中に飛散した鉄及び鉄化合物を捕集することができる。これによって、前記一酸化炭素除去触媒が飛散した鉄又は鉄化合物に接触する機会を更に減らして、前記一酸化炭素除去触媒の鉄被毒を抑制することができる。従って、前記一酸化炭素除去触媒の寿命を延ばすことができ、これに伴って保守点検、交換作業の手間を省くことができる。

更には、請求項 18 に記載してあるように、炭化水素若しくはアルコールを改質反応により水素と一酸化炭素を含む混合ガスに改質する燃料改質装置と、請求項 11 ～ 17 の何れか 1 項に記載の前記一酸化炭素除去器を記載順に備えた燃料改質システムの、前記燃料改質装置から前記一酸化炭素除去器に至る部位であって、システム内を流れる水素と一酸化炭素を含む混合ガスが接触するガス流通路の一部又は全部の内壁面を、非鉄材料により構成すると、かかる領域が、鉄の溶出が起こり易い温度域になったとしても、鉄の供給源がないので前記一酸化炭素除去器への鉄及び鉄化合物の溶出が起こらなくなり、これより下流域への鉄及び鉄化合物の流入を抑制することができる。このようにすると、前記一酸化炭素除去触媒への鉄及び鉄化合物の付着を、更に抑制することができ、前記一酸化炭素除去触媒の鉄被毒が更に抑制される。従って、前記一酸化炭素除去触媒の寿命を延ばすことができ、これに伴って保守点検、交換作業の手間を省くことができる。

本願の更に別の実施形態としては、請求項 19 に記載されているように、水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒から構成される触媒部を筐体に内装し、前記混合ガスが前記触媒部を通過するよう構成した一酸化炭素除去器において、前記触媒部の上流側に捕集部を備え、ここに鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の物質を捕集する鉄捕集手段を設けることによって、前記混合ガスは、先ず、前記捕集部を通過し、このとき、前記鉄捕集手段と接触することによって、前記混合ガス中の鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の物質が前記鉄捕集手段に捕捉され、前記鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の物質が除去された混合ガスが、前記触媒部に到達することになる。すると、前記触媒部にある前記一酸化炭素除去触媒は被毒し難くなるので、長期間に亘って、

その活性を高く維持することができるようになる。従って、水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素濃度の低減が長期間可能な一酸化炭素除去器を提供することができる。

- ここで、温度や共存物質の影響によって鉄の存在形態が変化することを考慮すると、前記鉄被毒の発生を確実に抑制するには、前記鉄捕集手段が鉄及び鉄化合物を捕捉するものであることが好ましい。或いは、その使用態様によって、鉄及び鉄化合物のうちの特定の種の含鉄物質が特に鉄被毒を促進することが明らかな場合、その特定の種の含鉄物質を捕捉する前記鉄捕集手段を用いることもできる。

- 特に、前記燃料改質システムを構成する他の装置、反応器や配管、熱交換器などに、ステンレス鋼を多用するので、その接続等の利便性を考えると、前記一酸化炭素除去器をステンレス鋼で形成しながらも、鉄又は鉄化合物による被毒を防ぐことが出来る点で、本発明に係る一酸化炭素除去器は有用である。

- 上記特徴構成において、請求項 20 に記載してあるように、前記捕集部を、前記筐体に内装してあると、前記触媒部との距離が短いので、例えば、鉄又は鉄化合物を遊離する可能性のある素材により構成される筐体を使用していたとしても、前記捕集部と前記触媒部との間での鉄又は鉄化合物の遊離を招き難いので、前記触媒の被毒を防止する上で好ましい。

- 更に、請求項 21 に記載してあるように、前記鉄捕集手段が、鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の物質を捕集可能な多孔質体を備えていると、単位体積当たりの鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の物質の捕集効率が高いので、前記捕集部の構成をコンパクト化することができる。

- 更に、請求項 22 に記載してあるように、前記多孔質体がアルミナを主材とする多孔質体であると、鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の物質に対する吸着能が高く、鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の物質を捕集し易いので適している。

更に、請求項 23 に記載してあるように、前記捕集部を、80℃～200℃に保温可能な温度調整手段を備えていて、これにより前記捕集部を、80～200℃に保持すれば、前記捕集部の使用温度が、この前段に設けられた前記一酸化炭素

変成器の出口温度並びにこの後段に設けられた前記一酸化炭素除去触媒の温度と同じ温度域となるので、温度制御が容易となり好ましい。

又、水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒を備えた、従来の一酸化炭素除去器に、請求項 2 4 に記載されているように、前記混合ガスを前処理するためのフィルタとしての、鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の物質を捕集可能な鉄捕集手段を備えた捕集部を設けたフィルタを、その上流側に装着してあれば、前記フィルタより上流側で発生した鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の物質を捕集して、前記触媒と鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の物質との接触を防ぐことが出来るので、これによって、前記触媒の被毒を防ぐことが出来る。すると、前記一酸化炭素除去器にある前記一酸化炭素除去触媒が被毒し難くなるので、長期間に亘って、その活性を高く維持することができるようになって、水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素濃度の低減が長期間に亘って可能となる。

又、前記一酸化炭素除去器と独立して、前記フィルタを設けることによって、従来の一酸化炭素除去器をそのまま利用することができると共に、前記鉄捕集手段の保守点検を前記一酸化炭素除去器の保守点検と独立して行なうことができるようになる。

ここで、温度や共存物質の影響によって鉄の存在形態が変化することを考慮すると、前記鉄被毒の発生を確実に抑制するには、前記鉄捕集手段が鉄及び鉄化合物を捕捉するものであることが好ましい。或いは、その使用態様によって、鉄及び鉄化合物のうちの特定の種の含鉄物質が特に鉄被毒を促進することが明らかな場合、その特定の種の含鉄物質を捕捉する前記鉄捕集手段を用いることもできる。

又、請求項 2 5 に記載されているように、水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を、一酸化炭素除去触媒に接触させて除去する一酸化炭素除去方法において、前記混合ガスに混入した鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の物質を予め除去しておくこと、上述したように、前記一酸化炭素除去触媒を被毒する原因物質を、前記一酸化炭素除去触媒と接触する前に取り除くことができる。従って、鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくと

も1種以上の物質を除去した混合ガスを前記一酸化炭素除去触媒に接触させると鉄被毒が抑えられ、長期間に亘って、その活性を高く維持することができるようになる。従って、前記一酸化炭素除去触媒との反応によって、水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素濃度の低減が長期間に亘って可能になる。

- 5 ここで、温度や共存物質の影響によって鉄の存在形態が変化することを考慮すると、前記鉄被毒の発生を確実に抑制するには、一酸化炭素除去触媒に接触させて除去する混合ガスから、鉄及び鉄化合物を除去することが好ましい。

図面の簡単な説明

- 10 図1は、本発明を実施可能な燃料改質システムを表わす概念図である。
- 図2は、一酸化炭素除去器に導入されるガスの温度と一酸化炭素酸化除去活性との相関関係を表わすグラフである。
- 図3は、一酸化炭素除去器の触媒層最高温度と一酸化炭素酸化除去活性との相関関係を表わすグラフである。
- 15 図4は、本発明の別実施形態を表わす概念図である。
- 図5は、本発明の更に別の実施形態を表わす概念図である。
- 図6は、本発明を実施するための反応管の断面図である。
- 図7は、本発明の効果を表わすグラフである。

20 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

- 図1は、本発明に係る一酸化炭素除去方法を実施可能な燃料改質システムを示す。この燃料改質システムは、天然ガス（都市ガス）を原燃料として、固体高分子型燃料電池に供する水素を主成分とする改質ガスを製造するものであって、前
- 25 記原燃料を供給する原燃料供給系1、脱硫触媒を収容した脱硫器2、改質触媒を収容した改質器4、一酸化炭素変成触媒を収容した一酸化炭素変成器5及び前記一酸化炭素除去触媒を収容した一酸化炭素除去器6が配管を通じて接続されている。これらを通過して改質された改質ガス（燃料ガス）は、固体高分子型燃料電池7に供給される。

前記原燃料供給系 1 に貯えられた天然ガスは、前記脱硫器 2 を通過する際に、前記脱硫触媒と接触して硫黄分が除去される。そして、水蒸気発生器 3 から供給される水蒸気と混合された後に、前記改質器 4 に搬送されて、ここで、前記改質触媒と接触して、前記天然ガス中のメタンが主に水素、そして副生物としての一酸化炭素に改質される。このようにして得られた改質ガスは、水素に富むものの、副生成物としての一酸化炭素を十数%含むので、前記固体高分子型燃料電池 7 に直接供給することができない。そこで、前記一酸化炭素変成器 5 において、銅-亜鉛系触媒のような一酸化炭素変成触媒と接触させて、一酸化炭素を二酸化炭素に変成させ、0.5~1%にまで一酸化炭素濃度を下げる。

10 更に、一酸化炭素濃度を 0.5~1%に低減した前記改質ガスは、酸化剤供給器 9 から供給される空気（酸素が酸化剤として作用する）と混合された後に、反応ガスとして、前記配管を通じて前記一酸化炭素除去器 6 に導入される。

この一酸化炭素除去器 6 は、一酸化炭素除去触媒から構成される触媒層をその筐体内に形成し、前記反応ガスが前記触媒層を通過するよう構成したものである。

15 前記一酸化炭素除去触媒は、例えば、ルテニウム、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属をアルミナ球等の担体に担持したものが用いられる。

一酸化炭素濃度を 0.5~1%に低減した前記改質ガスは、前記酸化剤と共に前記一酸化炭素除去器 6 の筐体内に流入すると、ここに形成された前記触媒層に接触する。前記触媒層には前記一酸化炭素除去触媒が収容されていて、ここで前記一酸化炭素除去触媒の触媒反応によって、主として、一酸化炭素が酸素と反応して酸化され二酸化炭素となる。このようにして、前記改質ガス中の一酸化炭素濃度は除去され、最終的には、前記固体高分子型燃料電池 7 に供給される。

20 前記一酸化炭素除去器 6 は、前記触媒層が約 80~180℃となるように運転するので、この範囲に前記筐体の温度を調節するための温度調節手段 8 を備えている。この温度調節手段 8 は、前記筐体を加熱するためのヒータ又は熱源並びに前記筐体を冷却するための冷却器を備えている。

そして、前記触媒層内に流入した鉄カルボニル等の含鉄化合物や金属鉄が前記一酸化炭素除去触媒表面に付着して活性を低下させることを抑制し、又、一酸化炭素のメタン化などの副反応を抑制するために、前記触媒層の最高温度が 130

～180℃、好ましくは、150～180℃になるように、前記温度調節手段8で調整する。

又、前記一酸化炭素変成器5と前記一酸化炭素除去器6とを連結する配管の一部又は全部の外壁面には熱交換器81が沿設されていて、前記熱交換器内を前記
5 配管の壁面を介して前記混合ガスや前記反応ガスと熱交換可能に伝熱媒体（例えば、空気や水等）が流通する。前記熱交換器81を設ける位置は、図1に示すように前記酸化剤が前記混合ガスに添加されるより前の段階であってもよく、或いは、前記混合ガスに前記酸化剤が添加されて前記反応ガスとして流通している部位であってもよい。前記熱交換器81内を流れる前記伝熱媒体と前記配管内を流
10 れる前記混合ガス又は前記反応ガスとの間で熱交換が起こることによって、前記混合ガス又は前記反応ガスは冷却されるので、前記配管に流入する前記混合ガス又は前記反応ガスの流量、温度等を予め測定して前記伝熱媒体の流量等を適切に調整する、或いは所定の流量等で前記伝熱媒体を流通することによって、前記熱交換器81が設けられた部位より下流側の配管内を流れるガスの温度を100℃
15 以下、好ましくは、負荷変動等を考慮して80℃以下に調整する。尚、前記一酸化炭素除去器6の設置環境や使用する前記熱媒体の温度等の要因に基づいて、前記反応ガスの温度（下限）は定まる。

前述したように、前記触媒層の温度を130℃以上180℃以下に調整するか、前記一酸化炭素除去器の上流に接する前記配管の温度を100℃以下に調整する
20 かの何れか少なくとも一方を実施することで前記一酸化炭素除去触媒の鉄被毒を大幅に抑制して、前記一酸化炭素除去触媒の長寿命化及び活性改善を図ることができるが、両方を実施することで相乗効果が得られて、更に前記一酸化炭素除去触媒の長寿命化し活性を改善することができる。

更には、前記配管にドレントラップを設けて、前記一酸化炭素除去器6に導入
25 する前記反応ガス中の水蒸気を凝縮させ、前記反応ガスの露点をプロセス圧力において60℃以下、好ましくは、40℃以下にすると、前記配管や前記一酸化炭素除去器内で結露することを防ぐことができる。

本発明に係る一酸化炭素除去方法は、前記一酸化炭素除去触媒を空間速度（GHSV）が好ましくは500～50,000/時間、更に好ましくは1,000～

30,000/時間で使用することができる。

実施例

以下、上述した本発明に係る一酸化炭素除去方法の効果を実証するための試験について説明する。

- 5 直径2～4mmの球状のγ-Al₂O₃担体を三塩化ルテニウム水溶液に浸漬し、含浸法よりルテニウムを担持させた。これを乾燥させた後、炭酸ナトリウム水溶液に浸漬して前記担体に前記ルテニウムを固定化して、水洗、乾燥し、前駆体を得た。この前駆体をヒドラジン溶液に浸漬して前記前駆体表面のルテニウムを還元し、再度水洗し、105℃で乾燥させてRu/Al₂O₃触媒(A)を得た。得られたRu/Al₂O₃触媒中のルテニウム濃度は0.98重量%、平均細孔直径は7.4nmであった。

- 尚、以下の実施例1、2においては、得られたRu/Al₂O₃触媒を反応管に充填した後、5体積%の水素を含む水素と窒素とを混合したガス気流中で220℃、1.5時間保持した(前処理)。この前処理は、前記Ru/Al₂O₃触媒の低温にける初期活性を高めるための処理である。

(実施例1)

- 一酸化炭素除去触媒としてのRu/Al₂O₃触媒(A)8ccを、内部に外径6mmの熱電対挿入用鞘管を有する内径21.2mmのステンレス鋼製の反応管(筐体)に充填して触媒層を形成した後、前記前処理を施して、2つのマイクロリアクター(一酸化炭素除去器)を作製した。この一酸化炭素除去器の入口から筐体内部に導入された反応模擬ガスは、前記触媒層を通過して、前記出口から筐体外に放出される。又、この一酸化炭素除去器は、前記反応管を外部からヒータにより加熱することによって、前記反応管の温度を制御可能に構成してある。

- 前記一酸化炭素除去器の上流側には、ステンレス鋼製の配管が接続されていて、この配管から前記反応模擬ガスが前記一酸化炭素除去器に対して供給される。

前記反応模擬ガスとしては、前記一酸化炭素変成器の出口ガスに、酸素/一酸化炭素モル比([O₂]/[CO])が1.5となるように、空気を混合したものに相当する組成のガス(一酸化炭素0.5%、メタン0.5%、二酸化炭素20.9%、酸素0.75%、窒素3.0%、水素でバランスの混合ガス1000Nm

1 /分に湿りガス中の水蒸気濃度が5 % (露点33℃相当) になるように水蒸気を添加した反応模擬ガス) を用いた。尚、この時の空間速度 (GHSV) は7, 500 /時間 (ドライベース) となっている。

80℃に加熱した前記反応模擬ガスと、140℃に加熱した前記反応模擬ガスとを、前記配管の夫々に供給し、夫々の前記配管に接続された前記一酸化炭素除去器の前記筐体内の最高温度を90℃に調整して一酸化炭素除去を行なった。尚、前記触媒層の最高温度は110℃になっていた。このとき、前記筐体の出口 (流出口) において前記反応模擬ガス (出口ガス) を経時的に採取し、前記出口ガス中の一酸化炭素濃度 (ドライベース) を、熱伝導度検出器 (TCD) 及び水素炎イオン化検出器 (FID) を搭載したガスクロマトグラフ装置を用いて測定した。この測定結果を、図2に示す。尚、前記ガスクロマトグラフ装置による一酸化炭素の検出下限は、1 ppmである。

140℃のガスを前記配管に供給した一酸化炭素除去器では、運転開始直後から前記出口ガスの一酸化炭素濃度が上昇し始め、運転開始から100時間後には、10 ppmを超えた。一方、80℃のガスを前記配管に供給した一酸化炭素除去器の前記出口ガスの一酸化炭素濃度は、他方の一酸化炭素除去器と比べて運転開始時より低く、運転開始から約100時間経過しても、前記出口ガス中の一酸化炭素濃度は2 ppm程度であった。

ここで、活性が低下した前記一酸化炭素除去触媒を、前記反応管より取り出し、前記EPMAにより前記一酸化炭素除去触媒の表面における原子分布を調べたところ、その表面に鉄が存在することを明らかにした。一方、高い活性を維持していた一酸化炭素除去触媒の表面ではEPMAで表面の原子分布を調べても鉄は検出限界以下であった。

従って、前記一酸化炭素除去器に導入する前記反応ガスの温度を100℃以下に保つことで、前記一酸化炭素除去器への鉄分の流入を抑制し、これによって、前記一酸化炭素除去触媒の活性が高く保たれていると考えられる。

(実施例2)

前記触媒層の前段に直径2～4 mmの球状のγ-アルミナ (アルミナ球) を8 cc 充填した以外は、前記実施例1に係る一酸化炭素除去器と同じ構成の一酸化

炭素除去器を3つ作製して、実施例1で用いた反応ガスと同組成のガスを140℃に加熱して、前記配管の夫々に供給した。これら3種の一酸化炭素除去器の筐体の温度を、夫々100、120、140℃に保持し、前記触媒層の最高温度が120、140、160℃となるようにしたときの前記出口ガス中の一酸化炭素濃度（ドライベース）を図3に示す。

図3に示すように、前記一酸化炭素変成器の出口ガスを模した反応模擬ガスを、前記鉄カルボニルが生成し易い温度域である140℃に加熱して前記配管内を通させた前記一酸化炭素除去器のうち、前記触媒層の最高温度が120℃付近にあるものは、連続運転開始から夫々数百時間後には一酸化炭素除去能が低下し始め、長期運転に適していないことが明らかになった。

一方、前記筐体の温度を120、140℃、即ち、前記触媒層の最高温度を140～160℃付近とした一酸化炭素除去器では、1000時間を越えても前記出口ガスの一酸化炭素濃度が4ppm以下という、高い一酸化炭素除去能を保持し続けた。特に、前記筐体内の温度を140℃、即ち、前記触媒層の最高温度を160℃付近とした一酸化炭素除去器では、2500時間を越えても前記出口ガスの一酸化炭素濃度が4ppm以下という高い一酸化炭素除去能を保持し続けた。このような結果は、前記筐体内の温度を160℃、即ち、前記触媒層の最高温度を180℃付近とした一酸化炭素除去器でも同様に得られた。

ここで、前記反応管から夫々の触媒を取り出して前記EPMにより前記一酸化炭素除去触媒の表面における原子分布を調べたところ、3種類の触媒及び前段に充填したアルミナ球の一部の表面に鉄が存在することを明らかにした。このため、一酸化炭素除去器の入口温度が140℃という鉄化合物が流入しやすい温度であっても、前記触媒層の最高温度を変化させることで、前記一酸化炭素除去触媒の寿命を延長させることができることがわかった。

従って、前記一酸化炭素除去器の前記触媒層の最高温度を130～180℃に保つことで、前記一酸化炭素除去触媒表面への鉄の付着状態を制御し、これによって、前記一酸化炭素除去触媒の活性が長期間に亘って保たれていると考えられる。

更に、以下に、本発明の別実施形態を、図面に基づいて説明する。

図4は、本発明に係る一酸化炭素除去器を備えた燃料改質システムを示す。この燃料改質システムは、天然ガス（都市ガス）を原燃料として、固体高分子型燃料電池に供する水素ガスを主成分とする改質ガスを製造するものであって、前記

5 原燃料を供給する原燃料供給系1、脱硫触媒が内装された脱硫器2、改質触媒が内装された改質器（燃料改質装置）4、一酸化炭素変成触媒が内装された一酸化炭素変成器5及び本発明に係る一酸化炭素除去器6が、その記載順に夫々配管を介して連結されていて、これらを通過して改質された改質ガスは、固体高分子型燃料電池7に供給される。

10 前記原燃料供給系1から供給された天然ガスは、前記脱硫器2を通過する際に、前記脱硫触媒と接触して硫黄分が除去される。そして、水蒸気発生器3から供給される水蒸気と混合された後に、前記改質器4に搬送されて、ここで、前記改質触媒と接触して、前記天然ガス中のメタン等の炭化水素が水素、一酸化炭素、二酸化炭素に改質される。このようにして得られた改質ガスは、水素を主成分とするものの、副生成物としての一酸化炭素を十数%含むので、直接供給すると前記

15 固体高分子型燃料電池7の電極が被毒する。そこで、前記一酸化炭素変成器5を200℃程度で運転して、前記改質ガスを前記前記一酸化炭素変成触媒と接触させて、一酸化炭素を二酸化炭素に変成し、一酸化炭素濃度を0.5～1%にまで下げる。

20 更に、一酸化炭素濃度を0.5～1%に低減した前記改質ガスは、酸化剤供給器9から供給される空気（酸素が酸化剤として作用する）と混合された後、反応ガスとして、前記配管を通じて本発明に係る一酸化炭素除去器6に導入される。

この一酸化炭素除去器6は、前記触媒収容部及びその上流側の前記改質ガス流

25 通路の一部又は全部の内壁面を、非鉄材料により構成することで、前記筐体内での鉄及び鉄化合物の漏出を防止して、前記一酸化炭素除去触媒の鉄被毒を予防するものである。かかる目的を達成するためには、例えば、前記筐体の全体を、リン脱酸銅・真鍮等の銅系材料、セラミック、石英ガラス等のガラス、前記一酸化炭素除去器6の運転温度において性質・形状が変化し難い合成樹脂（テフロン樹脂、PEEK樹脂）等で構成してもよく、又は、ステンレス鋼等を母材とする前

記筐体の内壁面を、前述した非鉄材料で被覆してもよい。又、前記筐体全体を前述した非鉄材料で被覆する必要はなく、前記混合ガス、前記反応ガスが接する内壁面のみを前述した非鉄材料で被覆（ライニング）しても、鉄及び鉄化合物の漏出を防ぐことができる。

- 5 筐体内には、前記一酸化炭素除去触媒（例えば、ルテニウム、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属をアルミナ球等の担体に担持したもの）充填されていて、前記反応ガスが、前記一酸化炭素除去触媒に接触して、一酸化炭素が酸素によって酸化されて二酸化炭素となる。このようにして、最終的には、一酸化炭素濃度は 10 ppm 以下にまで削減された前記改質ガスが、前記固体高分子型燃料電池
- 10 7 に供給される。

又、前記一酸化炭素除去器は、通常、前記触媒を約 80 ～ 200℃ で運転するので、この範囲に前記筐体の温度を調節するための温度調整手段 8 を備えている。この温度調節手段 8 は、前記筐体を加熱するためのヒータ並びに前記筐体を冷却するための冷却器を備えている。

- 15 又、前記一酸化炭素除去器は、前記触媒層が 180℃ になるように運転すると、副反応の進行が抑制され、これによって前記反応ガス中の水素が消費されることを抑制することができる。

- 更には、本発明に係る一酸化炭素除去器及びこれを備えた燃料改質システムは、一酸化炭素を酸化除去するものに限られず、一酸化炭素をメタン化して除去する
- 20 一酸化炭素メタン化除去にも使用することができる。この場合、前掲の触媒を収容した前記一酸化炭素除去器には、酸化剤を導入せず、200℃ 程度の温度で運転する。こうすることによって、一酸化炭素と水素とが反応してメタンが生成し、一酸化炭素を除去することができる。

実施例

- 25 以下、本発明に係る一酸化炭素除去器の性能を実証するための試験について説明する。

直径 2 ～ 4 mm の球状の γ-アルミナ担体を三塩化ルテニウム水溶液に浸漬し、含浸法よりルテニウムを担持させた。これを乾燥させた後、炭酸ナトリウム水溶液に浸漬して前記担体に前記ルテニウムを固定化して、水洗、乾燥し、前駆体を

得た。この前駆体をヒドラジン溶液に浸漬して前記前駆体表面のルテニウムを還元し、再度水洗し、105℃で乾燥させてRu／アルミナ触媒（B）を得た。得られたRu／アルミナ触媒中のルテニウム濃度は0.5重量%、平均最高直径は7.1nmであった。

5 （実施例3）

一酸化炭素除去触媒としての前記Ru／アルミナ触媒（B）8ccを、石英製の反応管（筐体）に充填して、触媒層が形成された触媒部を形成し、一酸化炭素除去器を作製した。この前記一酸化炭素除去器の入口から筐体内部に導入された反応模擬ガスは、前記触媒部を通過して、前記出口から筐体外に放出される。又、
10 この一酸化炭素除去器は、ヒータを有する温度調節手段を備え、前記反応管を外部からヒータにより加熱することによって、前記反応管の温度を制御可能に構成してある。なお、前記反応管の前段には、後述する反応模擬ガスを調製する際に水蒸気を供給するための石英製気化管が設置され、この気化管と前記反応管とはテフロン樹脂製配管で接続されている。

15 この一酸化炭素除去器に、活性化ガス（水素6%、窒素94%）を、1000Nm³/分の流量で導入しながら、前記温度調節手段により、反応管温度が220℃になるまで昇温して、220℃で1.5時間保持して前処理した。この前処理は、前記反応模擬ガスに対して、以下に説明する本処理を低温で行なう場合に、初期活性を高く維持する為に必要な処理である。

20 この後、前記反応管の温度を降温させた後、反応模擬ガスを、空間速度（GHSV）7500/時間（ドライベース）となるように、前記反応管に導入し前記触媒層の最高温度が151℃になるように前記反応管の温度を制御して、一酸化炭素の除去反応（本処理）を行なった。前記反応模擬ガスとしては、前記一酸化炭素変成器の出口ガスに対して一酸化炭素（CO）に対する酸素（O₂）のモル
25 比が1.6となるように空気を混合したものに相当する組成のガス（一酸化炭素0.5%、メタン0.5%、二酸化炭素20.9%、酸素0.8%、窒素3.1%、残部が水素である混合ガス（1000Nm³/分）に湿りガス中の水蒸気濃度が20%となるように水蒸気を添加したガス）を用いた。
を用いた。

なお、前記反応管の入口ガスの温度が120℃になるように、前記気化管と前記配管の温度を120℃とした。

(比較例2)

前記反応管、前記気化管、前記反応管と前記気化管とを接続する前記配管をSUS316鋼で作製した以外は、上記実施例3と同様の構成を有する一酸化炭素除去器を用いて、前記実施例3と同様の操作により、一酸化炭素の選択酸化反応を行なった。

(結果)

実施例3に係る一酸化炭素除去器にあっては、運転開始当初より、出口ガス中の一酸化炭素濃度(ドライベース)は10ppm以下に抑えられ、96時間の連続運転中、その水準を保ちつづけた。

一方、前記比較例2に係る一酸化炭素除去器にあっては、運転開始時は、出口ガス中の一酸化炭素濃度(ドライベース)は10ppm以下であったが、これ以降、徐々に一酸化炭素が上昇し、95時間経過時には14ppmにまで達した。

又、前記実施例3で使用した一酸化炭素除去触媒を、一酸化炭素の選択酸化反応終了後(約100時間運転後)取り出して、EPMAにより表面分析した結果、前記一酸化炭素除去触媒の表面の鉄原子の存在濃度は、検出限界以下であった。一方、比較例2で使用したRu/アルミナ触媒をEPMAにより表面分析した結果、その測定点において、鉄原子が検出され、前記一酸化炭素除去触媒の表面の一部が鉄又は鉄化合物に覆われているとの結果が得られた。

これらの結果から、前記一酸化炭素除去触媒の活性低下と前記一酸化炭素除去触媒表面への前記鉄又は鉄化合物の付着との間に相関関係があることは明らかであり、本発明に係る一酸化炭素除去器は、前記筐体の前記一酸化炭素除去触媒に接する領域の一部又は全部の内壁面を、非鉄材料により構成することによって、前記一酸化炭素除去触媒に鉄及び鉄化合物が接触しないようにすることで、前記一酸化炭素除去触媒の活性を高く維持することが出来る。

以下に本発明の更に別の実施形態を図面に基づいて説明する。

図5は、本発明に係る一酸化炭素除去器を備えた燃料改質システムを示す。この燃料改質システムは、天然ガス(都市ガス)を原燃料として、固体高分子型燃

料電池に供する水素ガスを主成分とする改質ガスを製造するものであって、前記原燃料を供給する原燃料供給系 1、脱硫触媒が内装された脱硫器 2、改質触媒が内装された改質器 4、一酸化炭素變成触媒が内装された一酸化炭素變成器 5 及び本発明に係る一酸化炭素除去器 6 が、その記載順に夫々配管を介して連結されて

5 いて、これらを通過して改質された改質ガスは、固体高分子型燃料電池 7 に供給される。

前記原燃料供給系 1 から導入された天然ガスは、前記脱硫器 2 を通過する際に、前記脱硫触媒と接触して硫黄分が除去される。そして、水蒸気発生器 3 から供給される水蒸気と混合された後に、前記改質器 4 に搬送されて、ここで、前記改質

10 触媒と接触して、前記天然ガス中のメタン等の炭化水素が水素、一酸化炭素、二酸化炭素に改質される。このようにして得られた改質ガスは、水素を主成分とするものの、副生成物としての一酸化炭素を十数%含むので、直接供給すると前記固体高分子型燃料電池 7 の電極が被毒する。そこで、前記一酸化炭素變成器 5 を

15 200℃程度で運転して、前記改質ガスを前記前記一酸化炭素變成触媒と接触させて、一酸化炭素を二酸化炭素に變成し、一酸化炭素濃度を 0.5～1%にまで下げる。

更に、一酸化炭素濃度を 0.5～1%に低減した前記改質ガスは、酸化剤供給器 9 から供給される空気（酸素が酸化剤として作用する）と混合された後に、反応ガスとして本発明に係る一酸化炭素除去器 6 に導入される。

20 この一酸化炭素除去器 6 は、筐体に、鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の物質を捕集する鉄捕集手段（例えば、アルミナ球などの多孔質体）を設けた捕集部 6 a と、その下流側に前記一酸化炭素除去触媒（例えば、ルテニウム、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属をアルミナ球等の担体に担持したもの）から構成される触媒部 6 b とを設けてあって、前記捕集部 6 a

25 を通過した反応ガスが、前記触媒部 6 b に到達するように構成されている。

一酸化炭素濃度を 0.5～1%に低減した前記反応ガスは、先ず、前記捕集部 6 a に流入し、ここで、前記反応ガス中の鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の物質は、前記鉄捕集手段に捕集されて、ガス流中の鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の物質の濃度が削減

される。そして、この鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも１種以上の物質の濃度が低減した前記反応ガスは、前記触媒部 6 b に流入し、前記触媒と接触することで、一酸化炭素が酸素により酸化され、二酸化炭素となる。このようにして、最終的には、前記反応ガス（改質ガス）中の一酸化炭素濃度は 1
5 0 p p m 以下にまで削減され、前記固体高分子型燃料電池 7 に供給される。

又、前記一酸化炭素除去器は、通常、前記触媒を約 8 0 ～ 2 0 0 ℃で運転するので、この範囲に前記筐体の温度を調節するための温度調整手段 8 を備えている。この温度調節手段 8 は、前記筐体を加熱するためのヒータ並びに前記筐体を冷却するための冷却器を備えている。又、前記鉄捕集手段がアルミナ等の場合、8 0
10 ～ 2 0 0 ℃で鉄捕集能力が高いので、この温度調整手段 8 によって、触媒と同様に温度調節することが好ましい。

又、前記一酸化炭素除去器は、前記触媒層が 1 8 0 ℃になるように運転すると、副反応の進行が抑制され、これによって前記改質ガス中の水素が消費されることを抑制することができる。

15 更に、この別実施形態においても、前記一酸化炭素除去器 6 の前記筐体の少なくとも前記触媒部の内壁面を、鉄及び鉄化合物の漏出を防ぐために、上述した鉄及び鉄化合物を除く非鉄材料から構成することができる。又、前記改質器 4 から前記一酸化炭素除去器 6 に至る部位で、前記燃料改質システム内を流れる水素と一酸化炭素を含む混合ガスが接触するガス流通路の一部又は全部の内壁面を、非
20 鉄材料により構成することによって、前記内壁面から鉄及び鉄化合物が漏出することがなくすことができる。かかる領域から前記一酸化炭素除去器 6 への鉄及び鉄化合物の流入を抑制することができると、前記一酸化炭素除去触媒への鉄及び鉄化合物の付着を更に抑制することができ、前記一酸化炭素除去触媒の鉄被毒が大幅に抑制される。ここで、前記鉄及び鉄化合物の漏出を可及的に抑制するため
25 には、前記ガス流通路の内壁面全部を前記非鉄材料により構成することが好ましいが、施行作業の困難性・コスト等を考慮して、前記ガス流通路の一部を重点的に前記非鉄材料で構成することもできる。

このような構成は、例えば、前記改質器 4 から前記一酸化炭素除去器 6 に至る部位で、システム内を流れる水素と一酸化炭素を含む混合ガスが接触するガス流

通路の一部又は全部の内壁面を、非鉄材料でライニングして得ることができ、或いは、このような部分が存在する部材全体を、非鉄材料で構成しても得られる。更に具体的には、前記一酸化炭素除去器 6 とその前段に備えられた一酸化炭素変成器 5 とを連結する配管の一部又は全部の内壁面を、非鉄材料でライニングしたり、或いは、この配管全体を、非鉄材料で構成したりすればよい。

又、一酸化炭素除去器を含めて、公知の構成の燃料改質システムにおける、前記一酸化炭素除去触媒の鉄被毒を防止するとすれば、前記一酸化炭素除去器の入口の前段に、鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の物質を捕集可能な鉄捕集手段を備えた捕集部を設けたフィルタを設置すれば良い。

かかる構成によれば、前記燃料ガスに含まれる鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の物質は、前記鉄捕集手段に捕集されてその下流に流出しないので、従来の構成の一酸化炭素除去器への鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の物質の流入を防止することができる。従って、前記一酸化炭素除去触媒への被毒を防いで、その活性を高く維持することができる。

本発明に係る一酸化炭素除去器及びこれを備えた燃料改質システムは、一酸化炭素を酸化除去するものに限られず、一酸化炭素をメタン化して除去する一酸化炭素メタン化除去にも使用することができる。この場合、前掲の触媒を収容した前記一酸化炭素除去器には、酸化剤を導入せず、200℃程度の温度で運転する。

こうすることによって、一酸化炭素と水素とが反応してメタンが生成し、一酸化炭素を除去することができる。

実施例

以下、本発明に係る一酸化炭素除去器の性能を実証するための試験について説明する。

25 (実施例 4)

図 6 に示すように、一酸化炭素除去触媒としての前記 Ru/アルミナ触媒 (B) 8cc を、ヒータ及び冷却器を備えた温度調節手段 62 をその外周に設けた SUS 製反応管 61 の下流 (出口) 側に充填して触媒部 6b を形成し、更に、前記反応管 61 の前記触媒部 6b の上流 (入口) 側に、鉄捕集手段としてのアルミナ球

を 8 c c 充填して、捕集部 6 a を形成し、一酸化炭素除去器 6 を作製した。尚、前記アルミナ球には、鉄及び多くの鉄化合物が吸着によって捕捉される。

この前記一酸化炭素除去器 6 の入口から前記反応管 6 1 内部に導入された反応模擬ガスは、前記捕集部 6 a を通過した後に、前記触媒部 6 b を通過して、前記
5 出口から前記反応管 6 1 外に放出される。又、この一酸化炭素除去器 6 内の温度は、前記反応模擬ガスの前記一酸化炭素除去器 6 の入口部における温度を測定する測定点 6 3 a、及び、前記捕集部 6 a 及び前記触媒部 6 b の温度を測定する測定点 6 3 b を設けた熱電対 6 3 によってモニタする。尚、これらの位置は可変である。このモニタの結果に基づいて、前記温度調節手段 6 2 は、前記反応管 6 1
10 を加熱・冷却し、前記反応管 6 1 の温度を制御可能に構成してある。なお、前記反応管 6 1 の前段には、後述する反応模擬ガスを調製する際に水蒸気を供給するための S U S 製気化管（図示省略）が設置され、この気化管と前記反応管とは S U S 製配管で接続されている。

この一酸化炭素除去器に、活性化ガス（水素 6 %、窒素 9 4 %）を、1 0 0 0
15 N m l / 分の流量で導入しながら、前記温度調節手段により、前記反応管温度が 2 2 0 ° C になるまで昇温して、2 2 0 ° C で 1 . 5 時間保持して前処理した。この前処理は、前記反応模擬ガスに対して、以下に説明する本処理を低温（1 2 0 ° C）で行なう場合に、初期活性を高く維持する為に必要な処理である。

この後、前記反応管の温度を 1 2 0 ° C にまで降温させて、そのまま 1 2 0 ° C に
20 保ち、反応模擬ガスを、前記入口ガスの温度が 1 2 0 ° C、空間速度（G H S V）が 7 5 0 0 / 時間（ドライベース）となるように、前記反応管に導入して、一酸化炭素の除去反応（本処理）を行なった。前記反応模擬ガスとしては、前記一酸化炭素変成器の出口ガスに対して一酸化炭素（C O）に対する酸素（O₂）のモル比が 1 . 6 となるように空気を混合したものに相当する組成のガス（一酸化炭素
25 素 0 . 5 %、メタン 0 . 5 %、二酸化炭素 2 0 . 9 %、酸素 0 . 8 %、窒素 3 . 1 %、残部が水素である混合ガス（1 0 0 0 N m l / 分）に湿りガス中の水蒸気濃度が 2 0 % となるように水蒸気を添加したガス）を用いた。

なお、このときの、前記触媒層の最高温度は 1 4 7 ° C であった。

（比較例 3）

反応管に鉄捕集手段としてのアルミナ球を充填しなかった以外は、上記実施例 4 と同様の構成を有する一酸化炭素除去器を用いて、前処理の際に前記活性化ガスの代わりに前記反応模擬ガスを使用した以外は前記実施例 4 と同様の操作により、一酸化炭素の除去反応を行なった。

- 5 上記実施例 4 及び比較例 3 による一酸化炭素の除去反応によって得られた改質ガス（出口ガス）における一酸化炭素濃度（ドライベース）の推移を、図 7 に示す。

実施例 4 に係る一酸化炭素除去器にあつては、運転開始当初より、出口ガス中の一酸化炭素濃度は 1 0 p p m 以下に抑えられ、1 0 0 時間の連続運転中、その
10 水準を保ちつづけた。一方、前記比較例に係る一酸化炭素除去器にあつては、運転開始より 4 0 時間経過するまで、出口ガス中の一酸化炭素濃度は 1 0 p p m 弱であったが、これ以降、徐々に一酸化炭素が上昇し、1 0 0 時間経過時には 4 0 p p m にまで達した。

又、前記実施例 4 で使用した触媒を、一酸化炭素の選択酸化反応終了後（1 0
15 0 時間運転後）取り出して、E P M A により表面分析した結果、前記触媒の表面の鉄原子の存在濃度は、検出限界以下であった。一方、比較例 3 で使用した R u / アルミナ触媒を E P M A により表面分析した結果、その測定点において、1 6 . 7 重量%の鉄原子が検出された。

又、前記実施例 4 で前記鉄捕集手段として用いたアルミナ球を取り出したところ、前記アルミナ球の表面に茶色く変色した部分があった。その部分を E P M A
20 で分析したところ、鉄原子が存在していることが判った。

これらの結果から、前記触媒の活性低下と前記触媒表面への前記鉄又は鉄化合物の付着との間に相関関係があることは明らかであり、本発明に係る一酸化炭素除去器は、前記捕集層を設けて、前記触媒層への鉄及び鉄化合物からなる群から
25 選択される少なくとも 1 種以上の物質の流入を阻止することで、前記触媒の活性を高く維持することが出来る。

尚、上記の何れの実施形態においても、本発明を実施するにあたって、前記燃料改質システムで用いる脱硫触媒、改質触媒、一酸化炭素変成触媒は、その種類を限定する必要はなく、公知のものを使用することができる。又、前記改質方法

としては、水蒸気改質に限らず、部分燃焼法を採用することもでき、これにより生じた一酸化炭素を除去するために使用することが出来る。又、本発明に係る一酸化炭素除去器は、メタノールやナフサ等の改質により得られた燃料ガスに含まれる一酸化炭素の除去にも使用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒から構成される触媒層をその筐体内に形成した一酸化炭素除去器に、前記
- 5 混合ガスに酸化剤を添加した反応ガスを導入する導入工程と、前記一酸化炭素除去触媒上で前記酸化剤と前記混合ガスとを反応させて一酸化炭素を除去する除去工程とを有する一酸化炭素除去方法において、
- 前記導入工程において、100℃以下の前記反応ガスを、前記一酸化炭素除去器に導入する一酸化炭素除去方法。
- 10 2. 前記導入工程において、80℃以下の前記反応ガスを、前記一酸化炭素除去器に導入する請求項1に記載の一酸化炭素除去方法。
3. 前記反応ガスの露点が、プロセス圧力において60℃以下である請求項1に記載の一酸化炭素除去方法。
4. 前記反応ガスの露点が、プロセス圧力において40℃以下である請求項3
- 15 に記載の一酸化炭素除去方法。
5. 水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒から構成される触媒層をその筐体内に形成した一酸化炭素除去器に、前記混合ガスに酸化剤を添加した反応ガスを導入する導入工程と、前記一酸化炭素除去触媒上で酸化剤と前記混合ガスとを反応させて一酸化炭素を除去する除去工程
- 20 とを有する一酸化炭素除去方法において、
- 前記除去工程において、前記触媒層の最高温度を130℃以上180℃以下に保持する一酸化炭素除去方法。
6. 前記触媒層の最高温度が、150℃以上180℃以下である請求項5に記載の一酸化炭素除去方法。
- 25 7. 水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒から構成される触媒層をその筐体内に形成した一酸化炭素除去器に、前記混合ガスに酸化剤を添加した反応ガスを導入する導入工程と、前記一酸化炭素除去触媒上で酸化剤と前記混合ガスとを反応させて一酸化炭素を除去する除去工程とを有する一酸化炭素除去方法において、

前記導入工程において、 100°C 以下の前記反応ガスを、前記一酸化炭素除去器に導入し、

前記除去工程において、前記触媒層の最高温度を 130°C 以上 180°C 以下に保持する一酸化炭素除去方法。

5 8. 前記混合ガスが炭化水素類又はアルコール類を改質して得られる改質ガスである請求項1に記載の一酸化炭素除去方法。

9. 前記一酸化炭素除去触媒がルテニウムを含む触媒である請求項1に記載の一酸化炭素除去方法。

10 10. 原燃料と水蒸気とを含むガス中の前記原燃料を水素と一酸化炭素を含む混合ガスに改質する改質触媒を収容した改質器と、前記混合ガス中の一酸化炭素を變成する一酸化炭素變成触媒を収容した一酸化炭素變成器と、前記一酸化炭素變成器から排出された前記混合ガスに酸化剤を添加した反応ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒を収容した一酸化炭素除去器とを記載順に気体流通可能に配管で連結し、前記一酸化炭素變成器と前記一酸化炭素除去器とを連結する配管内を流通する前記混合ガス又は前記反応ガスに対して熱交換可能に伝熱媒体が流通する熱交換器を設けた燃料改質システムの運転方法において、

20 前記配管内を流通する前記混合ガス又は前記反応ガスと前記熱交換器内を流通する前記伝熱媒体との熱交換によって、前記熱交換器が設けられた部位より下流側の配管内を流通する前記反応ガスを 100°C 以下に保持して前記一酸化炭素除去器に導入する燃料改質システムの運転方法。

11. 水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒を収容した触媒収容部と、前記触媒収容部に前記混合ガスを導入し排出するための混合ガス流通路とを設けてある筐体を備えた一酸化炭素除去器において、

25 前記触媒収容部及びその上流側の前記混合ガス流通路の一部又は全部の内壁面を、非鉄材料により構成した一酸化炭素除去器。

12. 前記非鉄材料が銅系材料である請求項11に記載の一酸化炭素除去器。

13. 前記非鉄材料がセラミック又はガラスである請求項11に記載の一酸化炭素除去器。

- 1 4. 前記触媒収容部及びその上流側の前記混合ガス流通路の一部又は全部の内壁面を、アルミナ、シリカ、チタニアからなる群から選択される少なくとも1種以上の被覆材で被覆した請求項13に記載の一酸化炭素除去器。
- 1 5. 前記非鉄材料が合成樹脂である請求項11に記載の一酸化炭素除去器。
- 5 1 6. 前記触媒収容部及びその上流側の前記混合ガス流通路の一部又は全部の内壁面を、前記合成樹脂で被覆した請求項15に記載の一酸化炭素除去器。
- 1 7. 前記一酸化炭素除去触媒を収容した領域より上流側に、鉄及び鉄化合物から選択される少なくとも1種以上の物質を捕集する鉄捕集手段を設けた請求項11に記載の一酸化炭素除去器。
- 10 1 8. 炭化水素若しくはアルコールを改質反応により水素と一酸化炭素を含む混合ガスに改質する燃料改質装置と、請求項11に記載の前記一酸化炭素除去器を記載順に備えた燃料改質システムであって、
前記燃料改質装置から前記一酸化炭素除去器に至る部位で、システム内を流れる水素と一酸化炭素を含む混合ガスが接触するガス流通路の一部又は全部の内壁面を、非鉄材料により構成した燃料改質システム。
- 15 1 9. 水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒から構成される触媒部を筐体に内装し、前記混合ガスが前記触媒部を通過するよう構成した一酸化炭素除去器において、
前記触媒部の上流側に、鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも1種以上の物質を捕集する鉄捕集手段を備えた捕集部を設けた一酸化炭素除去器。
- 20 2 0. 前記捕集部が、前記筐体に内装されている請求項19に記載の一酸化炭素除去器。
- 2 1. 前記鉄捕集手段が、鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも1種以上の物質を捕集可能な多孔質体により構成される請求項19に記載の一酸化炭素除去器。
- 25 2 2. 前記多孔質体がアルミナを主材とする多孔質体である請求項19に記載の一酸化炭素除去器。
- 2 3. 前記捕集部を、80℃～200℃に保温可能な温度調整手段を備えた請求項19に記載の一酸化炭素除去器。

24. 水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去触媒を備えた一酸化炭素除去器に導入する前記混合ガスを前処理するためのフィルタであって、

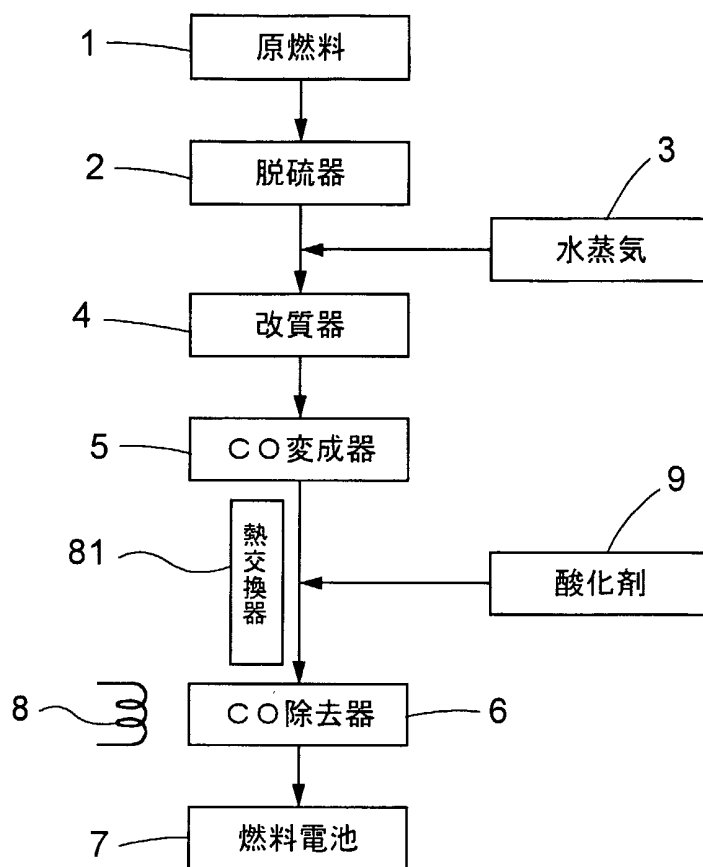
鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも1種以上の物質を捕集可能な鉄捕集手段を備えた捕集部を設けたフィルタ。

25. 水素と一酸化炭素を含む混合ガス中の一酸化炭素を、一酸化炭素除去触媒に接触させて除去する一酸化炭素除去方法において、

前記混合ガスに混入した鉄及び鉄化合物からなる群から選択される少なくとも1種以上の物質を予め除去した後に、前記混合ガスを前記一酸化炭素除去触媒に接触させる一酸化炭素除去方法。

1/4

FIG.1



2/4

FIG.2

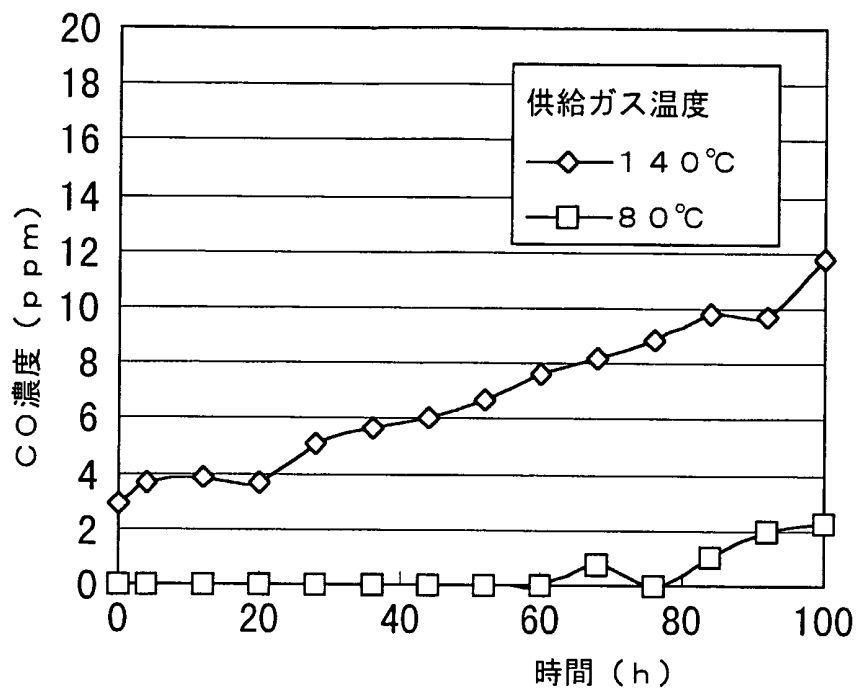
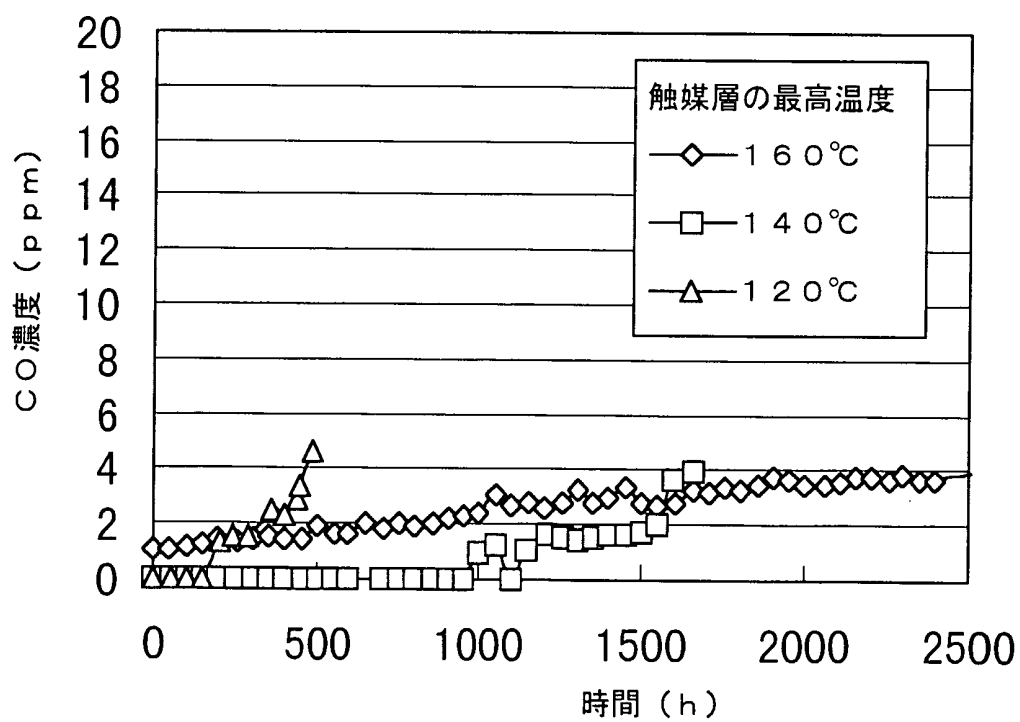


FIG.3



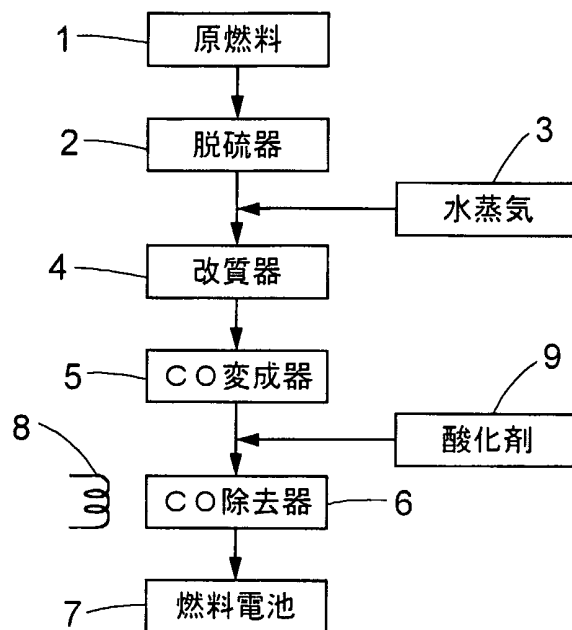
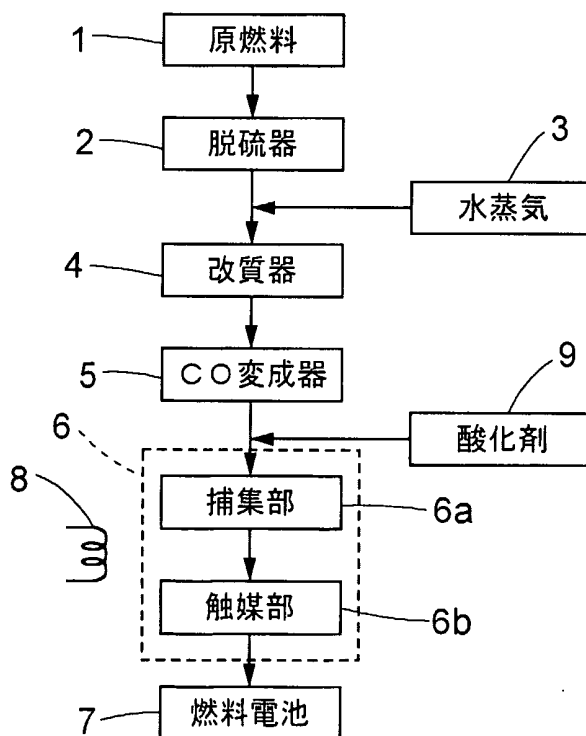
3/4
FIG.4

FIG.5



4/4

FIG.6

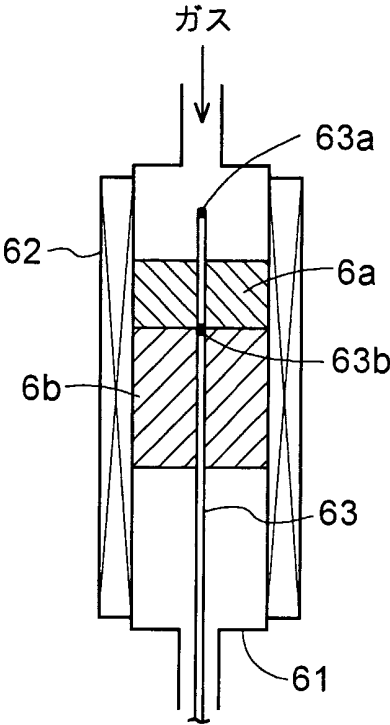
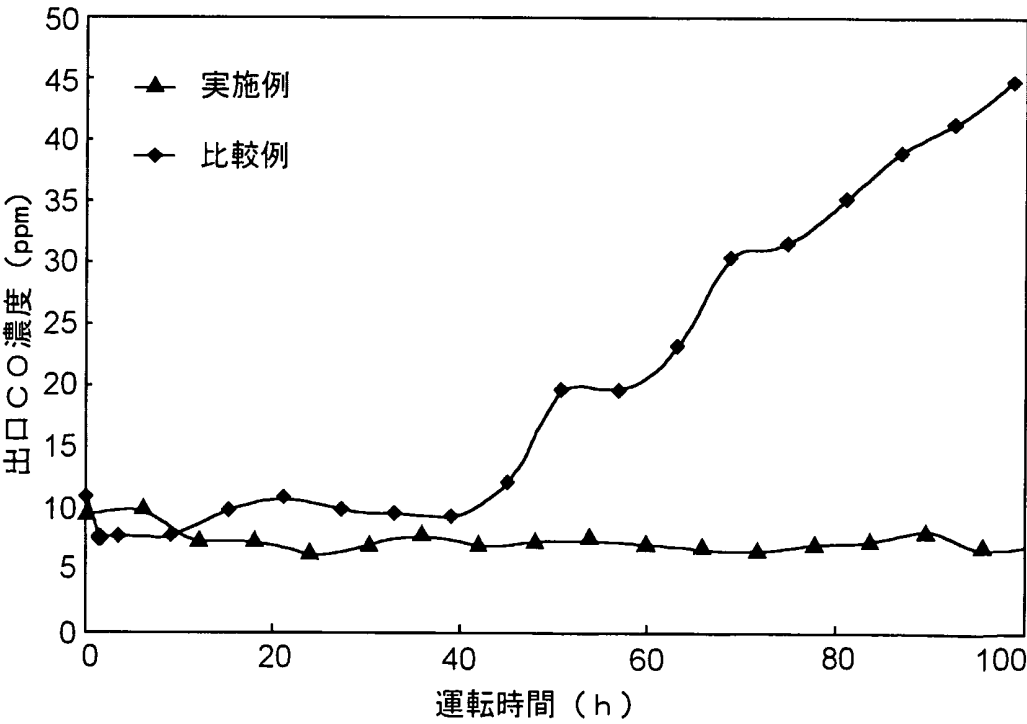


FIG.7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B3/32, 3/38, C10K3/06, H01M8/06

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)

Int.Cl⁷ C01B3/32, 3/38, C10K3/06, H01M8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2002-047002 A (Toyota Motor Corp.), 12 February, 2002 (12.02.02), Abstract; Claim 6; Par. No. [0053] (Family: none)	1-25
E, A	JP 2001-149781 A (Honda Motor Co., Ltd.), 05 June, 2001 (05.06.01), Abstract; Claim 2; Par. No. [0014] (Family: none)	1-25
X Y	JP 11-260837 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 24 September, 1999 (24.09.99), Abstract; Par. Nos. [0018] to [0021] (Family: none)	1, 8-10 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
29 May, 2002 (29.05.02)

Date of mailing of the international search report
11 June, 2002 (11.06.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02870

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 09-266005 A (Toshiba Corp.), 07 October, 1997 (07.10.97), Abstract; Claim 6; Par. Nos. [0036], [0037] (Family: none)	5, 6 7
X Y	JP 09-180749 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 July, 1997 (11.07.97), Abstract; Claim 4; Par. Nos. [0008], [0012]; Fig. 2 (Family: none)	5, 6 7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B3/32, 3/38, C10K3/06, H01M8/06

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. Cl⁷ C01B3/32, 3/38, C10K3/06, H01M8/06

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 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002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)

WPI

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
E, A	JP 2002-047002 A (トヨタ自動車株式会社) 2002. 02. 12 要約、請求項6、段落53 (ファミリーなし)	1-25
E, A	JP 2001-149781 A (本田技研工業株式会社) 2001. 06. 05 要約、請求項2、段落14 (ファミリーなし)	1-25
X Y	JP 11-260837 A (三洋電機株式会社) 1999. 09. 24 要約、段落18-21 (ファミリーなし)	1,8-10 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 05. 02

国際調査報告の発送日

11.06.02

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)

平塚 政宏

4G 9041

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

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
X Y	JP 09-266005 A (株式会社東芝) 1997. 10. 07 要約、請求項6、段落36, 37 (ファミリーなし)	5, 6 7
X Y	JP 09-180749 A (松下電器産業株式会社) 1997. 07. 11 要約、請求項4、段落8, 12, 図2 (ファミリーなし)	5, 6 7