(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
2022年2月10日(10.02.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/029888 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 32/40 (2017.01) *B01D 53/62* (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) *B01D 71/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/029824

(22) 国際出願日： 2020年8月4日(04.08.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (**SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

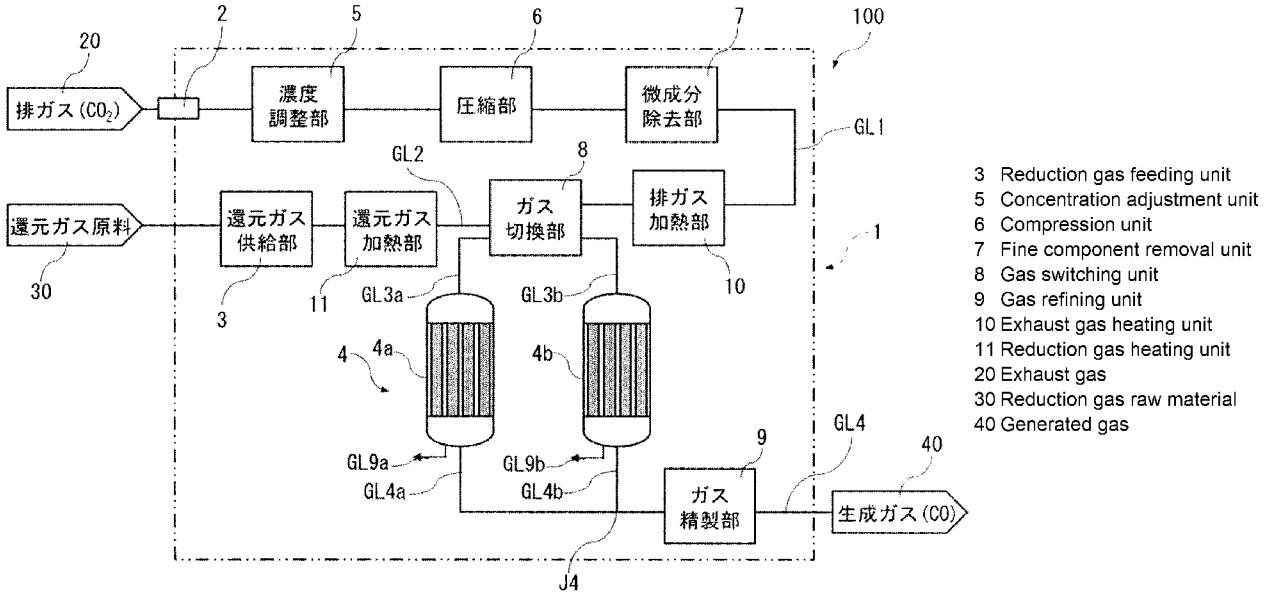
(72) 発明者: 森 大洋(**MORI Taiyou**); 〒3004292 茨城県つくば市和台３２ 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 中村 匡貴(**NAKAMURA Masaki**); 〒3004292 茨城県つくば市和台３２ 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 中間 友樹(**NAKAMA Yuki**); 〒3004292 茨城県つくば市和台３２ 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 駒井 慎二, 外 (**KOMAI Shinji** et al.); 〒1010061 東京都千代田区神田三崎町２－６－７ 田中衡機ビル３階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) **Title:** GAS PRODUCTION DEVICE, GAS PRODUCTION SYSTEM, AND GAS PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称： ガス製造装置、ガス製造システムおよびガス製造方法



(57) **Abstract:** [Problem] To provide a gas production device with which it is possible to efficiently produce a generated gas containing carbon monoxide from a raw material gas containing carbon dioxide, while enhancing energy efficiency. [Solution] A gas production device 1 is a device for bringing a raw material gas and a reducing agent 4R that reduces carbon dioxide into contact with each other and producing a generated gas, the gas production device 1 having a connection part 2 for feeding the raw material gas, a reduction gas feeding unit 3 for feeding a hydrogen-containing reduction gas that reduces the reducing agent 4R in an oxidized state, and a plurality of reactors 4a, 4b that are respectively connected to the connection part 2 and the reduction gas feeding unit 3 and in which the raw material gas and the reduction gas that are fed can be switched. Each of the reactors 4a, 4b has: a housing; and a separation cylinder that is positioned in the housing and

WO 2022/029888 A1

[続葉有]

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

that contains the reducing agent 4R, the separation cylinder being capable of separating hydrogen and water generated by contact with the reducing agent 4R and/or separating carbon monoxide and carbon dioxide.

(57) 要約: 【課題】エネルギー効率を高めつつ、二酸化炭素を含む原料ガスから、一酸化炭素を含む生成ガスを効率よく製造することができるガス製造装置を提供する。 【解決手段】ガス製造装置1は、原料ガスと二酸化炭素を還元する還元剤4Rとを接触させて生成ガスを製造する装置であり、原料ガスを供給する接続部2と、酸化状態の還元剤4Rを還元する水素を含む還元ガスを供給する還元ガス供給部3と、接続部2および還元ガス供給部3にそれぞれ接続され、供給する原料ガスと還元ガスとを切換可能な複数の反応器4a,4bとを有する。各反応器4a,4bは、ハウジングと、ハウジング内に配置され、還元剤4Rを収容するとともに、還元剤4Rとの接触により生成した水と水素との分離および一酸化炭素と二酸化炭素との分離のうちの少なくとも一方が可能な分離筒とを有する。

明　細　書

発明の名称 ：

ガス製造装置、ガス製造システムおよびガス製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガス製造装置、ガス製造システムおよびガス製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、温室効果ガスの一種である二酸化炭素（CO_2）は、その大気中の濃度が上昇を続けている。大気中の二酸化炭素の濃度の上昇は、地球温暖化を助長する。したがって、大気中に放出される二酸化炭素を回収することは重要であり、さらに回収した二酸化炭素を有価物質に変換して再利用できれば、炭素循環社会を実現することができる。

また、地球規模の施策としても、気候変動に関する国際連合枠組条約の京都議定書にもあるように、地球温暖化の原因となる二酸化炭素について、先進国における削減率を、１９９０年を基準として各国別に定め、共同で約束期間内に削減目標値を達成することが定められている。

[0003] その削減目標を達成するため、製鉄所、精錬所または火力発電所から発生した二酸化炭素を含む排気ガスも対象となっており、これらの業界における二酸化炭素の削減に関して、様々な技術改良が行われている。かかる技術の一例としては、CO_2回収・貯留（ＣＣＳ）が挙げられる。しかしながら、この技術では、貯留という物理的な限界があり、根本的な解決策とはなっていない。

その他、例えば、特許文献１には、二酸化炭素から有価物質に変換する技術が開示されている。具体的には、ジルコニウムを含む酸化セリウムを用いて、二酸化炭素から一酸化炭素を製造する製造装置が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許５８５８９２６号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、発明者らの検討によると、特許文献１に記載の発明は、二酸化炭素から一酸化炭素を効果的に変換する金属酸化物を特定する発明である。特許文献１には、一酸化炭素の製造条件や製造装置においても、図にも示されているように概念的または一般的な情報が開示されるのみであり、工業的に一酸化炭素を製造するには、更なる技術改良が必要であることがわかった。また、工業的な一酸化炭素の製造の観点からは、エネルギー効率を高めることも重要である。上記金属酸化物を使用する一酸化炭素の製造では、生成するガスには、一酸化炭素の他、未反応の二酸化炭素も含まれる、また、酸化状態の金属酸化物を再生するために、水素を接触することが行われるが、この際生成するガスに水蒸気（水）の他、未反応の水素も含まれる。

[0006] すなわち、生成するガスには、金属酸化物（還元剤）に接触する前後の物質（すなわち、金属酸化物と反応する前後の物質）が含まれる。これらの物質を分離するには、冷却により凝縮（液化）する温度の違いを利用することが一般的である。しかしながら、冷却に多大なエネルギーを要し、無駄が多い。

そこで、本発明の目的は、エネルギー効率を高めつつ、二酸化炭素を含む原料ガスから、一酸化炭素を含む生成ガスを効率よく製造することができるガス製造装置（すなわち、工業的に有利な製造装置）、ガス製造システムおよびガス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

[0007] このような目的は、下記の本発明により達成される。

[0008] （１） 本発明のガス製造装置は、二酸化炭素を含む原料ガスと、前記二酸化炭素を還元する金属酸化物を含む還元剤とを接触させて、一酸化炭素を含む生成ガスを製造するガス製造装置であって、

前記原料ガスを供給する原料ガス供給部と、

前記二酸化炭素との接触により酸化された前記還元剤を還元する還元物質を含む還元ガスを供給する還元ガス供給部と、

前記原料ガス供給部および前記還元ガス供給部にそれぞれ接続され、供給する前記原料ガスと前記還元ガスとを切換可能な複数の反応器とを有し、

各前記反応器は、反応器本体と、該反応器本体内に配置され、前記還元剤を収容するとともに、前記還元剤との接触により生成した前記還元物質の酸化物と前記還元物質との分離、および、前記一酸化炭素と前記二酸化炭素との分離のうちの少なくとも一方が可能な分離筒とを有する。

[0009] （２） 本発明のガス製造装置では、前記分離筒は、耐熱性を備えることが好ましい。

（３） 本発明のガス製造装置では、前記分離筒は、金属、無機酸化物または金属有機構造体で構成されていることが好ましい。

（４） 本発明のガス製造装置では、前記分離筒は、隣接する空孔同士が連通する連続空孔を備える多孔質体で構成されていることが好ましい。

（５） 本発明のガス製造装置では、前記分離筒は、その空孔率が１０～９０％であることが好ましい。

[0010] （６） 本発明のガス製造装置では、前記還元物質は水素であり、前記還元物質の酸化物は水であり、

前記分離筒は、その平均空孔径が６００ｐｍ以下であることが好ましい。

（７） 本発明のガス製造装置では、前記分離筒は、親水性を備えることが好ましい。

（８） 本発明のガス製造装置では、前記還元剤に含まれる前記金属酸化物は、第３族～第１２族に属する金属元素から選択される少なくとも１種を含有することが好ましい。

（９） 本発明のガス製造装置は、さらに、前記反応器を通過し、分離された後のガス同士を合流させて、混合ガスを生成するガス合流部を有することが好ましい。

[0011] （１０） 本発明のガス製造装置は、さらに、各前記反応器に接続され、

分離された後のガスを移送する互いに独立したガスラインを有することが好ましい。

（１１） 本発明のガス製造装置では、さらに、前記反応器に供給する前の前記原料ガスを加熱する原料ガス加熱部と、

前記反応器に供給する前の前記還元ガスを加熱する還元ガス加熱部とを有することが好ましい。

（１２） 本発明のガス製造システムは、

二酸化炭素を含む原料ガスを生成する原料ガス生成部と、

本発明のガス製造装置とを備え、

前記ガス製造装置が、前記原料ガス供給部を介して前記原料ガス生成部に接続されていることを特徴とする。

[0012] （１３） 本発明のガス製造方法は、二酸化炭素を含む原料ガスと、前記二酸化炭素を還元する金属酸化物を含む還元剤とを接触させて、一酸化炭素を含む生成ガスを製造するガス製造方法であって、

反応器本体と、該反応器本体内に配置され、前記還元剤を収容する分離筒とを有する複数の反応器と、前記原料ガスと、前記二酸化炭素との接触により酸化された前記還元剤を還元する還元物質を含む還元ガスとを準備し、

前記原料ガスと前記還元ガスとを供給する前記反応器を切り換えることにより、各前記反応器の前記分離筒内において前記還元剤に前記原料ガスと前記還元ガスとを交互に接触させて、前記二酸化炭素を前記一酸化炭素に変換した後、前記酸化された還元剤を還元するに際し、

前記分離筒は、前記還元剤との接触により生成した前記還元物質の酸化物と前記還元物質との分離、および、前記一酸化炭素と前記二酸化炭素との分離のうちの少なくとも一方が可能であることを特徴とする。

[0013] （１４） 本発明のガス製造方法では、前記反応器を通過し、分離された後のガス同士を合流させて、混合ガスを生成し、

前記混合ガスをそのまま、または、前記混合ガスから前記一酸化炭素を精製することにより、前記生成ガスとして回収することが好ましい。

（１５） 本発明のガス製造方法では、各前記反応器を通過し、分離された後のガスを、互いに独立して処理することが好ましい。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、エネルギー効率を高めつつ、二酸化炭素を含む原料ガスから、一酸化炭素を含む生成ガスを効率よく製造することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明のガス製造システムの一実施形態を示す概略図である。

[図2]図１の反応器の構成を模式的に示す断面図である。

[図3]図２の一部を拡大して示す図である。

[図4]図１の排ガス加熱部の構成を示す概略図である。

[図5]還元剤加熱部の構成を示す概略図である。

[図6]還元剤加熱部の他の構成を示す概略図である。

[図7]本発明のガス製造装置と炉との接続部付近の構成を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明のガス製造装置、ガス製造システムおよびガス製造方法について、添付図面に示す好適実施形態に基づいて詳細に説明する。

図１は、本発明のガス製造システムの一実施形態を示す概略図であり、図２は、図１の反応器の構成を模式的に示す断面図であり、図３は、図２の一部を拡大して示す図であり、図４は、図１の排ガス加熱部の構成を示す概略図である。

図１に示すガス製造システム１００は、二酸化炭素を含む排ガス（原料ガス）を生成する炉（原料ガス生成部）２０と、接続部２を介して炉２０に接続されたガス製造装置１とを備えている。

なお、本明細書中では、ガスの流れ方向に対して上流側を単に「上流側」、下流側を単に「下流側」とも記載する。

[0017] 炉２０としては、特に限定されないが、例えば、製鉄所、精錬所または火力発電所に付属する炉であり、好ましくは燃焼炉、高炉、転炉等が挙げられる。炉２０では、内容物の燃焼、溶融、精錬等の際に、排ガスが生成（発生

）する。

ゴミ焼却場にける燃焼炉（焼却炉）の場合、内容物（廃棄物）としては、例えば、プラスチック廃棄物、生ゴミ、都市廃棄物（ＭＳＷ）、廃棄タイヤ、バイオマス廃棄物、家庭ゴミ（布団、紙類）、建築部材等が挙げられる。なお、これらの廃棄物は、１種を単独で含んでいても、２種以上を含んでいてもよい。

[0018] 排ガスは、通常、二酸化炭素に加えて、窒素、酸素、一酸化炭素、水蒸気、メタン等の他のガス成分を含む。排ガス中に含まれる二酸化炭素の濃度は、特に限定されないが、生成ガスの製造コスト（一酸化炭素への変換効率）を考慮すると、１体積％以上が好ましく、５体積％以上がより好ましい。

ゴミ焼却場にける燃焼炉からの排ガスの場合、二酸化炭素が５～１５体積％、窒素が６０～７０体積％、酸素が５～１０体積％、水蒸気が１５～２５体積％で含まれる。

[0019] 高炉からの排ガス（高炉ガス）は、高炉において銑鉄を製造する際に発生するガスであり、二酸化炭素が１０～１５体積％、窒素が５５～６０体積％、一酸化炭素が２５～３０体積％、水素が１～５体積％で含まれる。

また、転炉からの排ガス（転炉ガス）は、転炉において鋼を製造する際に発生するガスであり、二酸化炭素が１５～２０体積％、一酸化炭素が５０～６０体積％、窒素が１５～２５体積％、水素が１～５体積％で含まれる。

なお、原料ガスには、排ガスに限らず、二酸化炭素を１００体積％で含む純ガスを使用してもよい。

[0020] ただし、原料ガスとして排ガスを使用すれば、従来、大気中に排出していた二酸化炭素を有効利用することができ、環境への負荷を低減することができる。これらの中でも、炭素循環という観点からは、製鉄所または精錬所で発生した二酸化炭素を含む排ガスが好ましい。

また、高炉ガスや転炉ガスは、炉から排出された未処理のガスをそのまま使用してもよく、例えば、一酸化炭素等を除去する処理を施した後の処理済みガスを使用してもよい。未処理の高炉ガスおよび転炉ガスは、それぞれ上

述のようなガス組成であり、処理済みガスは、燃焼炉からの排ガスで示したガス組成に近いガス組成となる。本明細書では、以上のようなガス（ガス製造装置１に供給される前のガス）をいずれも排ガスと呼ぶ。

[0021] ＜全体構成＞

ガス製造装置１は、炉２０から排出され、接続部２を介して供給される排ガス（二酸化炭素を含む原料ガス）と、排ガス中に含まれる二酸化炭素を還元する金属酸化物を含む還元剤とを接触させて、一酸化炭素を含む生成ガス（合成ガス）を製造する。

ガス製造装置１は、主に、接続部２と、還元ガス供給部３と、２つの反応器４ａ、４ｂと、接続部２と各反応器４ａ、４ｂとを接続するガスラインＧＬ１と、還元ガス供給部３と各反応器４ａ、４ｂとを接続するガスラインＧＬ２と、各反応器４ａ、４ｂに接続されたガスラインＧＬ４とを有している。

本実施形態では、接続部２が、排ガスを反応器４ａ、４ｂに供給する原料ガス供給部を構成している。

なお、必要に応じて、ガスラインＧＬ１、ガスラインＧＬ２およびガスラインＧＬ４の途中の所定の箇所には、ガスを移送するためのポンプを配置してもよい。例えば、後述する圧縮部６で排ガスの圧力を比較的低く調整する場合には、ポンプを配置することにより、ガス製造装置１内でガスを円滑に移送することができる。

[0022] ガスラインＧＬ１は、その一端部において接続部２に接続されている。一方、ガスラインＧＬ１は、その他端部において、ガス切換部８および２つのガスラインＧＬ３ａ、ＧＬ３ｂを介して、それぞれ反応部４が備える反応器４ａ、４ｂの入口ポートに接続されている。

かかる構成により、炉２０から接続部２を介して供給された排ガスは、ガスラインＧＬ１を通過して、各反応器４ａ、４ｂに供給される。

ガス切換部８は、例えば、分岐ガスラインと、この分岐ガスラインの途中に設けられたバルブのような流路開閉機構とを含んで構成することができる

。

[0023] 各反応器４ａ、４ｂは、図２に示すように、還元剤４Ｒをそれぞれ充填（収容）した複数の分離筒４１と、複数の分離筒４１を収納したハウジング（反応器本体）４２とを備える多管式の反応装置（固定層式の反応装置）で構成されている。かかる多管式の反応装置によれば、還元剤４Ｒと排ガスおよび還元ガスとの接触の機会を十分に確保することができる。その結果、生成ガスの製造効率を高めることができる。

本実施形態の還元剤４Ｒは、例えば、粒子状（顆粒状）、鱗片状、ペレット状等であることが好ましい。かかる形状の還元剤４Ｒであれば、分離筒４１への充填効率を高めることができ、分離筒４１内に供給されるガスとの接触面積をより増大させることができる。

還元剤４Ｒが粒子状である場合、その体積平均粒径は、特に限定されないが、１～５０ｍｍであることが好ましく、３～３０ｍｍであることがより好ましい。この場合、還元剤４Ｒと排ガス（二酸化炭素）との接触面積をさらに高め、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率をより向上させることができる。同様に、還元物質を含む還元ガスによる還元剤４Ｒの再生（還元）もより効率よく行うことができる。

粒子状の還元剤４Ｒは、より球形度が高まることから、転動造粒により製造された成形体であることが好ましい。

[0024] また、還元剤４Ｒは、担体に担持させるようにしてもよい。担体の構成材料としては、排ガス（原料ガス）や反応条件等に応じて変性し難いものであればよく、特に限定されないが、例えば、炭素材料（グラファイト、グラフェン等）、ゼオライト、モンモリロナイト、SiO_2、ZrO_2、TiO_2、V_2O_5、ＭｇＯ、アルミナ（Al_2O_3）、シリカ、および、それら材料の複合酸化物等が挙げられる。これらの中でも、ゼオライト、モンモリロナイト、SiO_2、ZrO_2、TiO_2、V_2O_5、ＭｇＯ、アルミナ（Al_2O_3）、シリカ、および、それら材料の複合酸化物が好ましい。かかる材料で構成される担体は、還元剤４Ｒの反応に悪影響を及ぼさず、還元剤４Ｒの担持能に優

れる点で好ましい。ここで、担体は、還元剤４Ｒの反応には関与せず、還元剤４Ｒを単に支持（保持）する。かかる形態の一例としては、担体の表面の少なくとも一部を還元剤４Ｒで被覆する構成が挙げられる。

[0025] 還元剤４Ｒに含まれる金属酸化物（酸素キャリア）は、二酸化炭素を還元することができれば、特に限定されないが、第３族～第１２族に属する金属元素から選択される少なくとも１種を含有することが好ましく、第４族～第１２属に属する金属元素から選択される少なくとも１種を含有することがより好ましく、チタニウム、バナジウム、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、マンガン、クロミウムおよびセリウム等のうちの少なくとも１種を含有することがさらに好ましく、鉄を含有する金属酸化物、セリウムを含有する金属酸化物または複合酸化物が特に好ましい。これらの金属酸化物は、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率が特に良好なため有用である。

[0026] ２つの反応器４ａ、４ｂの容積は、互いにほぼ等しく設定され、処理する排ガスの量（炉２０のサイズやガス製造装置１のサイズ）に応じて、適宜設定される。

本発明では、還元剤４Ｒとの接触により生成した還元物質の酸化物と還元物質との分離、および、一酸化炭素と二酸化炭素との分離のうちの少なくとも一方が可能な分離筒４１を、ハウジング４２内に配置したことを特徴とする。なお、この特徴については、後に詳述する。

[0027] ガスラインＧＬ１の途中には、接続部２側から順に、濃度調整部５と、圧縮部６と、微成分除去部７と、排ガス加熱部（原料ガス加熱部）１０とが設けられている。

濃度調整部５は、排ガス中に含まれる二酸化炭素の濃度を高める（換言すれば、二酸化炭素を濃縮する）ように調整する。排ガスは、酸素等の不要ガス成分も含む。濃度調整部５で排ガス中に含まれる二酸化炭素の濃度を高めることにより、排ガス中に含まれる不要ガス成分の濃度を相対的に低くすることができる。このため、還元剤４Ｒによる二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率に、不要ガス成分が悪影響を及ぼすのを防止または抑制することがで

きる。

濃度調整部５は、排ガス中に含まれる酸素を除去する酸素除去装置により構成することが好ましい。これにより、ガス製造装置１に持ち込まれる酸素の量を低減すること（すなわち、排ガス中に含まれる酸素の濃度を低くなるように調整すること）ができる。このため、排ガスのガス組成を爆発範囲から乖離させ、排ガスの引火を未然に防止することができる。なお、ガス製造装置１の中でも、酸素除去装置での電気エネルギーの消費が大きいため、後述するような再生可能エネルギーとしての電力を使用することが有効である。

[0028] この場合、排ガス中に含まれる酸素の濃度を、排ガス全体に対して１体積％未満に調整することが好ましく、０．５体積％未満に調整することがより好ましく、０．１体積％未満に調整することがさらに好ましい。これにより、排ガスの引火をより確実に防止することができる。

排ガス中に含まれる酸素を除去する酸素除去装置は、低温分離方式（深冷方式）の分離器、圧力スイング吸着（ＰＳＡ）方式の分離器、膜分離方式の分離器、温度スイング吸着（ＴＳＡ）方式の分離器、化学吸収方式の分離器、化学吸着方式の分離器等のうちの１種または２種以上を用いて構成することができる。

なお、濃度調整部５では、排ガス中に二酸化炭素を追加することにより、二酸化炭素が高濃度になるように調整してもよい。

[0029] 圧縮部６は、反応器４ａ、４ｂに供給する前の排ガスの圧力を上昇させる。これにより、反応器４ａ、４ｂで一度に処理可能な排ガスの量を増大させることができる。このため、反応器４ａ、４ｂにおける二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率をより向上させることができる。

かかる圧縮部６は、例えば、遠心式圧縮機、軸流式圧縮機のようなターボ圧縮機、往復動圧縮機（レシプロ圧縮機）、ダイアフラム式圧縮機、シングルスクリュー圧縮機、ツインスクリュー圧縮機、スクロール圧縮機、ロータリー圧縮機、ロータリーピストン型圧縮機、スライドベーン型圧縮機のよう

な容積圧縮機、低圧に対応可能なルーツブロワー（二葉送風機）、遠心式のブロワー等で構成することができる。

[0030] これらの中でも、圧縮部６は、ガス製造システム１００の大規模化の容易性の観点からは、遠心式圧縮機で構成することが好ましく、ガス製造システム１００の製造コストを低減する観点からは、往復動圧縮機で構成することが好ましい。

圧縮部６を通過した後の排ガスの圧力は、特に限定されないが、０～１ＭＰａＧであることが好ましく、０～０．５ＭＰａＧであることがより好ましく、０．０１～０．５ＭＰａＧであることがさらに好ましい。この場合、ガス製造装置１の耐圧性を必要以上に高めることなく、反応器４ａ、４ｂにおける二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率をさらに向上させることができる。

[0031] 微成分除去部７は、排ガス中に含まれる微成分（微量な不要ガス成分等）を除去する。

かかる微成分除去部７は、例えば、気液分離器、保護器（ガードリアクター）およびスクラバー（吸収塔）のうちの少なくとも１種の処理器で構成することができる。

複数の処理器を使用する場合、それらの配置順序は任意であるが、気液分離器と保護器とを組み合わせて使用する場合、気液分離器を保護器より上流側に配置するのが好ましい。この場合、排ガス中からの微成分の除去効率をより高めることができるとともに、保護器の使用期間（寿命）を延長することができる。

[0032] 気液分離器は、例えば、圧縮部６で排ガスを圧縮した際に生じる凝縮水（液体）を排ガスから分離する。この場合、凝縮水中には、排ガス中に残存する不要ガス成分等も溶解して除去される。

気液分離器は、例えば、単なる容器、旋回流式分離器、遠心分離器、表面張力式分離器等で構成することができる。これらの中でも、気液分離器は、構成が単純であり、安価であること等から、単なる容器で構成することが好

ましい。この場合、容器内の気液界面には、気体の通過は許容するが、液体の通過を阻止するフィルタを配置するようにしてもよい。

また、この場合、容器の底部には、液体ラインを接続し、その途中にバルブを設けるようにしてもよい。かかる構成によれば、容器内に貯留された凝縮水は、バルブを開放することにより、液体ラインを介して、ガス製造装置１外に排出することができる。

なお、液体ラインを後述するタンク３０に接続して、排出する凝縮水を再利用するようにしてもよい。

[0033] 気液分離器で凝縮水が除去された排ガスは、例えば、保護器に供給するように構成することができる。

かかる保護器は、排ガス中に含まれる微成分であって、還元剤４Ｒとの接触により還元剤４Ｒの活性を低下させる成分（不活化成分）を捕捉可能な物質を備えていることが好ましい。

かかる構成によれば、排ガスが保護器を通過する際に、保護器内の物質が不活化成分と反応（捕捉）することにより、反応器４ａ、４ｂ内の還元剤４Ｒに到達するのを阻止または抑制して保護すること（すなわち、活性の低下を防止すること）ができる。このため、還元剤４Ｒによる二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率が、不活化成分の悪影響により極端に低下するのを防止または抑制することができる。

[0034] かかる物質には、還元剤４Ｒに含まれる組成であって、不活化成分との接触により還元剤４Ｒの活性を低下させる組成を有する物質、具体的には、還元剤４Ｒに含まれる金属酸化物と同一または類似の金属酸化物を使用することができる。ここで、類似の金属酸化物とは、それに含まれる金属元素は同一であるが、組成が異なる金属酸化物、またはそれに含まれる金属元素の種類は異なるが、元素周期律表における族が同一である金属酸化物のことを言う。

また、不活化成分としては、硫黄、水銀、硫黄化合物、ハロゲン化合物、有機シリコーン、有機リンおよび有機金属化合物から選択される少なくとも

１種であることが好ましく、硫黄および硫黄化合物から選択される少なくとも１種であることがより好ましい。かかる不活化成分を予め除去しておけば、還元剤４Ｒの活性が急激に低下するのを効果的に防止することができる。

なお、上記物質は、還元剤４Ｒの不活化成分と同一の成分により活性が低下する物質であればよく、酸化鉄、酸化亜鉛のような金属酸化物が上記不活化成分の捕捉能に優れる点で好ましい。

[0035] 保護器は、ハウジング内に網材を配置し、上記物質の粒子を網材上に載置する構成、ハウジング内に、上記物質で構成されたハニカム状のフィルタ部材や、円筒状または粒子状の成形体を配置する構成等とすることができる。

特に、保護器を圧縮部６（気液分離器）と排ガス加熱部１０との間に配置する場合には、上記物質の熱による劣化を防止しつつ、不活化成分の除去効率を向上させることができる。

[0036] 排ガス加熱部１０は、反応器４ａ、４ｂに供給する前の排ガスを加熱する。排ガス加熱部１０で反応前（還元前）の排ガスを予め加熱しておくことにより、反応器４ａ、４ｂにおいて、還元剤４Ｒによる二酸化炭素の一酸化炭素への変換（還元）反応をより促進することができる。

排ガス加熱部１０は、例えば、図４に示すように、電熱器１０１と、熱交換器（エコノマイザ）１０２とで構成することができる。

熱交換器１０２は、反応器４ａ、４ｂを通過した後のガス（混合ガス）を排出するガスラインＧＬ４（後述参照）を構成する一部の配管を屈曲させ、ガスラインＧＬ１を構成する配管に接近させて構成されている。かかる構成によれば、反応器４ａ、４ｂを通過した後の高温のガス（混合ガス）の熱を利用して、反応器４ａ、４ｂに供給する前の排ガスを熱交換により加熱するため、熱の有効利用を図ることができる。

[0037] かかる熱交換器１０２は、例えば、ジャケット式熱交換器、浸漬コイル式熱交換器、二重管式熱交換器、シェル＆チューブ式熱交換器、プレート式熱交換器、スパイラル式熱交換器等として構成することができる。

また、排ガス加熱部１０では、電熱器１０１および熱交換器１０２のいず

れか一方を省略してもよい。

排ガス加熱部１０では、電熱器１０１に代えて、燃焼炉等を使用することもできる。ただし、電熱器１０１を使用すれば、その動力源として、再生可能エネルギーとしての電力（電気エネルギー）を使用できるため、環境への負荷を低減することができる。

再生可能エネルギーとしては、太陽光発電、風力発電、水力発電、波力発電、潮力発電、バイオマス発電、地熱発電、太陽熱および地中熱から選択される少なくとも１つを利用した電気エネルギーが使用可能である。

[0038] また、排ガス加熱部１０の上流側（例えば、微成分除去部７の途中である気液分離器と保護器との間）において、ガスラインＧＬ１から排気ガスラインを分岐させ、その端部にガス製造装置１外に設けられたベント部を接続してもよい。

この場合、排気ガスラインの途中には、好ましくはバルブが設けられる。

仮に、ガス製造装置１（ガスラインＧＬ１）内の圧力が必要以上に上昇した場合には、バルブを開放することにより、排気ガスラインを介してベント部から排ガスの一部を排出（放出）することができる。これにより、ガス製造装置１の圧力の上昇による破損を未然に防止することができる。

[0039] ガスラインＧＬ２は、その一端部において還元ガス供給部３に接続されている。一方、ガスラインＧＬ２は、ガス切換部８および２つのガスラインＧＬ３ａ、ＧＬ３ｂを介して、それぞれ反応部４が備える反応器４ａ、４ｂの入口ポートに接続されている。

還元ガス供給部３は、二酸化炭素との接触により酸化された還元剤４Ｒを還元する還元物質を含む還元ガスを供給する。本実施形態の還元ガス供給部３は、水の電気分解により水素を発生させる水素発生装置で構成され、この水素発生装置に水を貯留したガス製造装置１外のタンク（還元ガス原料貯留部）３０が接続されている。かかる構成により、水素発生装置（還元ガス供給部３）から供給された水素（還元物質）を含む還元ガスが、ガスラインＧＬ２を通過して、各反応器４ａ、４ｂに供給される。

水素発生装置によれば、多量の水素を比較的安価かつ簡便に生成することができる。また、ガス製造装置１内で発生する凝縮水を再利用できるという利点もある。なお、ガス製造装置１の中でも、水素発生装置での電気エネルギーの消費が大きいため、上述したような再生可能エネルギーとしての電力を使用することが有効である。

[0040] なお、水素発生装置には、副生水素を発生する装置を使用することもできる。この場合、副生水素を含む還元ガスが各反応器４ａ、４ｂに供給される。副生水素を発生する装置としては、例えば、塩化ナトリウム水溶液を電気分解する装置、石油を水蒸気改質する装置、アンモニアを製造する装置等が挙げられる。

また、ガス製造装置１外のコークス炉に接続部を介してガスラインＧＬ２を接続し、コークス炉からの排ガスを還元ガスとして使用するようにしてもよい。この場合、接続部が還元ガス供給部を構成する。コークス炉からの排ガスは、水素およびメタンを主成分とし、水素を５０～６０体積％で含むためである。

ガスラインＧＬ２の途中には、還元ガス加熱部１１が設けられている。この還元ガス加熱部１１は、反応器４ａ、４ｂに供給する前の還元ガスを加熱する。還元ガス加熱部１１で反応前（酸化前）の還元ガスを予め加熱しておくことにより、反応器４ａ、４ｂにおける還元ガスによる還元剤４Ｒの還元（再生）反応をより促進することができる。

[0041] 還元ガス加熱部１１は、上記排ガス加熱部１０と同様にして構成することができる。還元ガス加熱部１１は、電熱器のみ、熱交換器のみ、電熱器と熱交換器との組み合わせで構成することが好ましく、熱交換器のみ、電熱器と熱交換器との組み合わせで構成することがより好ましい。

還元ガス加熱部１１が熱交換器を備えれば、反応器４ａ、４ｂを通過した後の高温のガス（例えば、混合ガス）の熱を利用して、反応器４ａ、４ｂに供給する前の還元ガスを熱交換により加熱するため、熱の有効利用を図ることができる。

[0042] 以上のような構成によれば、ガス切換部８においてガスライン（流路）を切り換えることにより、例えば、酸化前の還元剤４Ｒが収容された反応器４ａに、ガスラインＧＬ３ａを介して排ガスを供給し、酸化後の還元剤４Ｒが収容された反応器４ｂに、ガスラインＧＬ３ｂを介して還元ガスを供給することができる。このとき、反応器４ａでは下記式１の反応が進行し、反応器４ｂでは下記式２の反応が進行する。

なお、下記式１および式２では、還元剤４Ｒに含まれる金属酸化物が酸化鉄（FeO_{x-1}）である場合を一例として示している。

式１： $CO_2 + FeO_{x-1} \rightarrow CO + FeO_x$

式２： $H_2 + FeO_x \rightarrow H_2O + FeO_{x-1}$

その後、ガス切換部８においてガスラインを上記と反対に切り換えることにより、反応器４ａでは上記式２の反応を進行させ、反応器４ｂでは上記式１の反応を進行させることができる。

[0043] なお、上記式１および式２に示す反応は、いずれも吸熱反応である。このため、ガス製造装置１は、還元剤４Ｒに排ガスまたは還元ガスを接触させる際（すなわち、排ガスまたは還元ガスと還元剤４Ｒとの反応の際）に、還元剤４Ｒを加熱する還元剤加熱部（図１中、図示せず。）をさらに有することが好ましい。

かかる還元剤加熱部を設けることにより、排ガスまたは還元ガスと還元剤４Ｒとの反応における温度を高温に維持して、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率の低下を好適に防止または抑制するとともに、還元ガスによる還元剤４Ｒの再生をさらに促進することができる。

[0044] ただし、還元剤４Ｒの種類によっては、上記式１および式２に示す反応が発熱反応となる場合がある。この場合、ガス製造装置１は、還元剤加熱部に代えて、還元剤４Ｒを冷却する還元剤冷却部を有することが好ましい。かかる還元剤冷却部を設けることにより、排ガスまたは還元ガスと還元剤４Ｒとの反応の際に、還元剤４Ｒが劣化するのを好適に阻止して、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率の低下を好適に防止または抑制するとともに、還元ガ

スによる還元剤４Ｒの再生をさらに促進することができる。

つまり、ガス製造装置１には、還元剤４Ｒの種類（発熱反応または吸熱反応）の違いによって、還元剤４Ｒの温度を調整する還元剤温調部を設けることが好ましい。

なお、還元剤温調部の好適な構成については、後に詳述する。

[0045] 反応器４ａ、４ｂの出口ポートには、それぞれ分岐ガスラインＧＬ４ａ、ＧＬ４ｂが接続され、これらがガス合流部Ｊ４において合流して、ガスラインＧＬ４を構成している。また、分岐ガスラインＧＬ４ａ、ＧＬ４ｂの途中には、必要に応じて、それぞれバルブ（図示せず。）が設けられる。

例えば、バルブの開度を調整することにより、反応器４ａ、４ｂを通過する排ガスおよび還元ガスの通過速度（すなわち、還元剤４Ｒによる排ガスの処理速度および還元ガスによる還元剤４Ｒの処理速度）を設定することができる。

本実施形態では、反応器４ａ、４ｂおよびガス切換部８により、反応部４が構成されている。

[0046] かかる構成により、反応器４ａ、４ｂのそれぞれを通過したガス（本実施形態では、主に、一酸化炭素および水蒸気）は、ガス合流部Ｊ４において合流することにより混合され、混合ガス（合流ガス）が生成された後、１つのガスラインＧＬ４を通過するようになる。

このため、ガス切換部８の流路切換状態（バルブの開閉状態）を変更して、反応器４ａ、４ｂのそれぞれで異なる反応を行えば、混合ガスを連続して製造することができ、最終的には、生成ガスも連続して製造することもできる。また、反応器４ａ、４ｂにおいて交互に同一の反応を繰り返し行うため、混合ガス中に含まれる一酸化炭素の濃度を安定化させ、結果として、生成ガス中に含まれる一酸化炭素の濃度を安定化させることもできる。

したがって、上述したガス製造装置１（ガス製造システム１００）は、二酸化炭素から一酸化炭素を連続かつ安定して製造することができ、工業的に有利である。

[0047] これに対して、ガス合流部Ｊ４を設けない場合、供給するガスを切り換える際には、ガス切換部８を遮断する（バルブを一旦閉じる）必要が生じ、各反応器４ａ、４ｂをバッチ式とせざるを得ない。このため、排ガス中の二酸化炭素の濃度、還元剤４Ｒの種類、反応器４ａ、４ｂの容量等によっては、一酸化炭素の製造時間が長時間となり、変換効率が悪く、工業的に不利になる場合がある。

また、各反応器４ａ、４ｂから排出されるガスの成分が、供給するガスを切り換える度に変化し易い。このため、各反応器４ａ、４ｂから排出されたガスの後処理工程が複雑になってしまう場合がある。

ここで、混合ガス中に含まれる一酸化炭素の濃度は、通常、特定の範囲（混合ガス全体に対して所定の体積%）に調整するのが好ましい。この濃度が低過ぎると、後述するガス精製部９の性能にもよるが、一酸化炭素を高濃度で含む生成ガスを得るのが難しくなる傾向がある。一方、この濃度の上限値を超えて高くしても、最終的に得られる生成ガス中に含まれる一酸化炭素の濃度をさらに高める効果のそれ以上の増大が期待できない。

[0048] ガスラインＧＬ４の反応器４ａ、４ｂの反対側の端部には、生成ガスをガス製造装置１外に排出する生成ガス排出部４０が接続されている。

また、ガスラインＧＬ４の途中には、ガス精製部９が設けられている。

ガス精製部９では、混合ガスから一酸化炭素を精製して、高濃度の一酸化炭素を含む生成ガスを回収する。なお、混合ガス中の一酸化炭素濃度が十分に高い場合には、ガス精製部９を省略してもよい。

かかるガス精製部９は、例えば、冷却器、気液分離器、ガス分離器、分離膜およびスクラバー（吸収塔）のうちの少なくとも１種の処理器で構成することができる。

複数の処理器を使用する場合、それらの配置順序は任意であるが、冷却器と気液分離器とガス分離器とを組み合わせて使用する場合、この順で配置するのが好ましい。この場合、混合ガスからの一酸化炭素の精製効率をより高めることができる。

[0049] 冷却器は、混合ガスを冷却する。これにより、凝縮水（液体）が生成する。

かかる冷却器は、配管の周囲に冷媒を通過させるためのジャケットを配置したジャケット式の冷却装置、反応器４ａ、４ｂと同様の構成（図２参照）とし、管体内に混合ガスを、管体の周囲に冷媒をそれぞれ通過させる多管式の冷却装置、エアフィンクーラー等を含んで構成することができる。

[0050] 気液分離器は、冷却器で混合ガスを冷却する際に生じる凝縮水を混合ガスから分離する。このとき、凝縮水には、混合ガス中に残存する不要ガス成分（特に、二酸化炭素）を溶解して除去することができるという利点がある。

気液分離器は、微成分除去部７の気液分離器と同様に構成することができ、好ましくは単なる容器で構成することができる。この場合、容器内の気液界面には、気体の通過は許容するが、液体の通過を阻止するフィルタを配置するようにしてもよい。

また、この場合、容器の底部には、液体ラインを接続し、その途中にバルブを設けるようにしてもよい。かかる構成によれば、容器内に貯留された凝縮水は、バルブを開放することにより、液体ラインを介して、ガス製造装置１外に排出（放出）することができる。

[0051] さらに、液体ラインの途中のバルブより下流側には、ドレイントラップを設けることが好ましい。これにより、仮に、バルブが誤作動して、液体ラインに一酸化炭素や水素が流出しても、ドレイントラップに貯留され、ガス製造装置１外に排出されるのを未然に防止することができる。このドレイントラップに代えて、あるいは、ドレイントラップとともに、バルブの誤作動検知機能、バルブが誤作動した際の冗長化対策を施してもよい。

なお、液体ラインを上述したタンク３０に接続して、排出する凝縮水を再利用するようにしてもよい。

[0052] ガス分離器は、例えば、低温分離方式（深冷方式）の分離器、圧力スイング吸着（ＰＳＡ）方式の分離器、膜分離方式の分離器、温度スイング吸着（ＴＳＡ）方式の分離器、金属イオン（例えば、銅イオン）と有機配位子（例

えば、５－アジドイソフタル酸）とを複合化した多孔性配位高分子（Ｐｏｒｏｕｓ　Ｃｏｏｒｄｉｎａｔｉｏｎ　Ｐｏｌｙｍｅｒ：ＰＣＰ）を用いた分離器、アミン吸収を利用した分離器等のうちの１種または２種以上を用いて構成することができる。

また、ガスラインＧＬ４の気液分離器とガス分離器との間には、バルブを設けるようにしてもよい。この場合、バルブの開度を調整することにより、混合ガスの処理速度（生成ガスの製造速度）を調節することができる。

[0053] 本実施形態では、気液分離器から排出される混合ガス中に含まれる一酸化炭素の濃度は、混合ガス全体に対して７５～９０体積％となっている。

したがって、比較的低い濃度（７５～９０体積％）で一酸化炭素を含む生成ガスを利用可能な分野では、混合ガスから一酸化炭素を精製することなく、そのまま次工程に供給することができる。すなわち、ガス分離器を省略することができる。

かかる分野としては、例えば、生成ガスから微生物（例えば、クロストリジウム等）による発酵により有価物質（例えば、エタノール等）を合成する分野、生成ガスを燃料または還元剤として使用して鉄鋼を製造する分野、電気デバイスを製造する分野、一酸化炭素を合成原料とする化学品（ホスゲン、酢酸等）を合成する分野等が挙げられる。

[0054] 一方、比較的高い濃度（９０体積％超）で一酸化炭素を含む生成ガスを利用する必要がある分野では、混合ガスから一酸化炭素を精製して、高濃度で一酸化炭素を含む生成ガスを得る。

かかる分野としては、例えば、生成ガスを還元剤として使用する分野（高炉）、生成ガスを燃料として使用して火力により発電する分野、生成ガスを原料として化学品を製造する分野、生成ガスを燃料として使用する燃料電池の分野等が挙げられる。

[0055] 本実施形態では、分離筒４１が還元剤４Ｒとの接触により生成した水（還元物質の酸化物）と水素（還元物質）との分離、および、分離筒４１が還元剤４Ｒとの接触により生成した一酸化炭素と二酸化炭素との分離のうちの少

なくとも一方が可能に構成されている。

特に、分離筒４１は、その壁部を水（水蒸気）または一酸化炭素を透過させ、水素または二酸化炭素と分離するように構成されることが好ましい。本明細書中では、還元剤４Ｒとの接触による反応により生成した水および一酸化炭素を、「還元剤４Ｒに接触した後の物質」と、還元剤４Ｒとの接触（反応）する前の水素および二酸化炭素を、「還元剤４Ｒに接触する前の物質」と記載する場合がある。

かかる構成によれば、分離筒４１の内腔部（反応場）から反応生成物（還元剤４Ｒに接触した後の物質）を除去すること、すなわち、還元剤４Ｒに接触する前後の物質を分離することができるため、還元剤４Ｒの活性を維持することができる。このため、上記式１および式２における反応を長時間継続すること、すなわち、二酸化炭素から一酸化炭素への変換効率、および、酸化状態の還元剤４Ｒの還元（再生）効率を向上させることができる。その結果、二酸化炭素を含む原料ガスから、一酸化炭素を含む生成ガスを効率よく製造することができる。

[0056] この場合、分離筒４１を透過した水および一酸化炭素は、反応器４ａ、４ｂから分岐ガスラインＧＬ４ａ、ＧＬ４ｂに排出される。一方、分離筒４１内を通過した未反応の水素および未反応の二酸化炭素は、ハウジング４２（空間４３）に接続されたガスラインＧＬ９ａ、ＧＬ９ｂに排出される。

これらのガスラインＧＬ９ａ、ＧＬ９ｂは、それぞれガスラインＧＬ１およびガスラインＧＬ２の途中に接続されてもよい。これにより、未反応の水素および未反応の二酸化炭素を再利用することができる。

分岐ガスラインＧＬ４ａ、ＧＬ４ｂに排出されるガスには、水または一酸化炭素以外の他のガス成分が含まれていてもよいし、ガスラインＧＬ９ａ、ＧＬ９ｂに排出されるガスにも、水素または二酸化炭素以外の他のガス成分が含まれていてもよい。

[0057] なお、一酸化炭素と二酸化炭素との分離、および、水と水素との分離は、それぞれ、凝縮（液化）する温度の違いを利用して、各反応器４ａ、４ｂか

ら排出されるガスを冷却することによっても可能である。しかしながら、この場合、反応器４ａ、４ｂの下流側で、分離後のガス成分を高温状態で使用する際（例えば、上記熱交換器１０２で使用する際等）には、再度、加熱する必要があり、冷却および再度の加熱に要するエネルギーに無駄が生じる。これに対して、本発明では、分離後のガス成分の温度の低下が生じ難いため、生成ガスの製造全体における熱エネルギーの削減に寄与すること、すなわち、エネルギー効率を高めることができる。

[0058] 上述したように、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率の低下を防止する観点からは、還元剤４Ｒを加熱することが好ましい。したがって、分離筒４１は、耐熱性を備えることが好ましい。これにより、分離筒４１の変質および劣化を防止しつつ、還元剤４Ｒを十分に加熱することができる。

かかる分離筒４１は、金属、無機酸化物または金属有機構造体（Ｍｅｔａｌ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｆｒａｍｅｗｏｒｋｓ：ＭＯＦ）で構成されていることが好ましい。この場合、分離筒４１に優れた耐熱性を付与し易い。ここで、金属としては、例えば、チタン、アルミニウム、銅、ニッケル、クロム、コバルトまたはこれらを含む合金等が挙げられる。無機酸化物としては、例えば、シリカ、ゼオライト等が挙げられる。また、金属有機構造体としては、例えば、硝酸亜鉛水和物とテレフタル酸ジアニオンとの構造体、硝酸銅水和物とトリメシン酸トリアニオンとの構造体等が挙げられる。金属を用いる場合、分離筒４１は、好ましくは、空孔率が８０％以上の多孔質材料で構成される。

[0059] 分離筒４１は、隣接する空孔同士が連通する連続空孔（筒壁を貫通する細孔）を備える多孔質体で構成されていることが好ましい。かかる構成の分離筒４１であれば、水または一酸化炭素の透過率を高めて、水と水素との分離および／または一酸化炭素と二酸化炭素との分離をより円滑かつ確実に行うことができる。

分離筒４１の空孔率は、特に限定されないが、１０～９０％であることが好ましく、２０～６０％であることがより好ましい。これにより、分離筒４

１の機械的強度が極端に低下するのを防止しつつ、水または一酸化炭素の透過率を十分に高く維持することができる。

なお、分離筒４１の形状は、特に限定されず、円筒状、四角形、六角形のような角筒状等が挙げられる。

[0060] 二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率の低下をより確実に防止または抑制する観点からは、酸化状態の還元剤４Ｒの還元（再生）効率を高めることが有効である。

すなわち、図３に示すように、供給された水素（H_2）を、分離筒４１内で還元剤４Ｒと接触させることにより生成した水（H_2O）を、分離筒４１を介してハウジング４２内の空間４３に移動させるように構成するのが好ましい。

この場合、分離筒４１の平均空孔径は、６００ｐｍ以下であるのが好ましく、４００～５００ｐｍであるのがより好ましい。これにより、水と水素との分離効率をより向上させることができる。

なお、ハウジング４２内の空間４３は、減圧してもよいし、キャリアガス（スウィープガス）を通過させるようにしてもよい。キャリアガスとしては、例えば、ヘリウム、アルゴンのような不活性ガス等が挙げられる。

[0061] また、分離筒４１は、親水性を備えることが好ましい。分離筒４１が親水性を有すれば、水の分離筒４１に対する親和性が高まり、水が分離筒４１をより円滑に透過し易くなる。

分離筒４１に親水性を付与する方法としては、無機酸化物中の金属元素の比率を変更（例えば、Ａｌ／Ｓｉ比を高める等）して分離筒４１の極性を向上させる方法、分離筒４１を親水性ポリマーで被覆する方法、分離筒４１を親水性基（極性基）を有するカップリング剤で処理する方法、分離筒４１に対してプラズマ処理、コロナ放電処理等を行う方法等が挙げられる。

さらに、分離筒４１の表面電位を調整することにより、水に対する親和性を制御するようにしてもよい。

[0062] 一方、分離筒４１において、一酸化炭素と二酸化炭素との分離を優先させ

て行う場合、水と水素との分離および一酸化炭素と二酸化炭素との分離の双方を同時に行う場合には、分離筒４１の構成材料、空孔率、平均空孔径、親水性または疎水性の程度、表面電位等を適宜組み合わせて設定するようにすればよい。

[0063] 次に、ガス製造システム１００の使用方法（作用）について説明する。

［１］まず、ガス切換部８においてガスライン（流路）を切り換えることにより、接続部２と反応器４ａとを連通し、還元ガス供給部３と反応器４ｂとを連通する。

［２］次に、この状態で、炉２０から接続部２を介して排ガスの供給を開始する。

炉２０から供給される排ガスは、通常、５０～３００℃の高温であるが、濃度調整部５に至るまでに、３０～５０℃にまで冷却される。

[0064] ［３］次に、排ガスは、酸素除去装置（濃度調整部５）を通過する。これにより、排ガスから酸素が除去され、排ガス中に含まれる二酸化炭素の濃度が上昇する。

［４］次に、排ガスは、圧縮部６を通過する。これにより、排ガスの圧力が上昇する。

［５］次に、排ガスは、微成分除去部７を通過する。これにより、圧縮部６で排ガスを圧縮した際に生じる凝縮水や、還元剤４Ｒの活性を低下させる不活化成分が排ガスから除去される。

[0065] ［６］次に、排ガスは、排ガス加熱部１０を通過する。これにより、排ガスが加熱される。

［７］次に、排ガスは、反応器４ａに供給される。反応器４ａでは、還元剤４Ｒにより排ガス中の二酸化炭素が一酸化炭素に還元される。このとき、一酸化炭素は、分離筒４１を介してハウジング４２内の空間４３に移動してもよい。また、このとき、還元剤４Ｒは、酸化される。

上記工程［６］における排ガスの加熱温度は、３００～７００℃であることが好ましく、４５０～７００℃であることがより好ましく、６００～７０

０℃であることがさらに好ましく、６５０～７００℃であることが特に好ましい。排ガスの加熱温度を上記範囲に設定すれば、例えば、二酸化炭素を一酸化炭素へ変換する際の吸熱反応による還元剤４Ｒの急激な温度低下を防止または抑制することができるため、反応器４ａにおける二酸化炭素の還元反応をより円滑に進行させることができる。

[0066] ［８］上記工程［２］～［７］と並行して、タンク３０から水（還元ガス原料）を水素発生装置（還元ガス供給部３）に供給し、水から水素を生成する。

［９］次に、水素を含む還元ガスは、還元ガス加熱部１１を通過する。これにより、還元ガスが加熱される。

［１０］次に、還元ガスは、反応器４ｂに供給される。反応器４ｂでは、還元ガス（水素）により酸化状態の還元剤４Ｒが還元（再生）される。このとき、水が生成され、本実施形態では、分離筒４１を介してハウジング４２内の空間４３に移動して、水素と分離される。

上記工程［９］における還元ガスの加熱温度は、３００～７００℃であることが好ましく、４５０～７００℃であることがより好ましく、６００～７００℃であることがさらに好ましく、６５０～７００℃であることが特に好ましい。還元ガスの加熱温度を上記範囲に設定すれば、例えば、酸化状態の還元剤４Ｒを還元（再生）する際の吸熱反応による還元剤４Ｒの急激な温度低下を防止または抑制することができるため、反応器４ｂにおける還元剤４Ｒの還元反応をより円滑に進行させることができる。

[0067] ここで、排ガス加熱部１０による排ガスの加熱温度をＸ［℃］とし、還元ガス加熱部１１による還元ガスの加熱温度をＹ［℃］としたとき、｜Ｘ－Ｙ｜（すなわち、ＸとＹとの差の絶対値）は、０～２５なる関係を満足することが好ましく、０～２０なる関係を満足することがより好ましく、０～１５なる関係を満足することがさらに好ましい。換言すれば、排ガスの加熱温度Ｘと還元ガスの加熱温度Ｙとは同一であっても、若干異なっていてもよい。上記関係を満足するように、ＸおよびＹを設定すれば、二酸化炭素の一酸化

炭素への変換と還元ガスによる還元剤４Ｒの還元とを良好なバランスで進行させることができる。

なお、排ガスの加熱温度Ｘと還元ガスの加熱温度Ｙとを異ならせる場合、還元ガスによる還元剤４Ｒの還元反応に要する熱量が、還元剤４Ｒによる二酸化炭素の還元反応に要する熱量よりも大きくなる傾向にあるため、還元ガスの加熱温度Ｙを排ガスの加熱温度Ｘより高く設定することが好ましい。

[0068] 本実施形態において、ガス切換部８においてガスラインの切り換えタイミング（すなわち、反応器４ａ、４ｂに供給する排ガスと還元ガスとの切り換えタイミング）は、条件Ｉ：反応器４ａまたは４ｂへ所定の量の排ガスを供給したとき、または条件II：二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率が所定の値を下回ったときとすることが好ましい。これにより、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率が大きく低下する前に、反応器４ａ、４ｂの切り換えを行うため、混合ガス中に含まれる一酸化炭素の濃度を増大させ、かつ安定化させることができる。

なお、条件IIの検出には、反応器４ａ、４ｂの入口および出口ポート付近にそれぞれガス濃度センサを配置しておけばよい。このガス濃度センサの検出値に基づいて、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率を計算により求めることができる。

[0069] また、混合ガス中に含まれる一酸化炭素の濃度をより安定化させる観点から、反応器４ａ、４ｂへの排ガスの供給量と、反応器４ａ、４ｂへの還元ガスの供給量とは、できる限り近くなるように設定することが好ましい。具体的には、反応器４ａ、４ｂへの排ガスの供給量Ｐ［ｍＬ／分］とし、反応器４ａ、４ｂへの還元ガスの供給量をＱ［ｍＬ／分］としたとき、Ｐ／Ｑは、０．９～２なる関係を満足することが好ましく、０．９５～１．５なる関係を満足することがより好ましい。排ガスの供給量Ｐが多過ぎると、反応器４ａ、４ｂ内の還元剤４Ｒの量によっては、一酸化炭素に変換されることなく、反応器４ａ、４ｂから排出される二酸化炭素の量が増加する傾向がある。

[0070] 上記条件Ｉにおける所定の量は、還元剤４Ｒに占める質量の割合が最も多

い金属元素１モル当たり、二酸化炭素が０．０１～３モルの量であることが好ましく、０．１～２．５モルの量であることがより好ましい。

また、上記条件IIにおける所定の値は、５０～１００％であることが好ましく、６０～１００％であることがより好ましく、７０～１００％であることがさらに好ましい。なお、所定値の上限は、９５％以下であってもよく、９０％以下であってもよい。

いずれの場合も、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率が極端に低下する前に、反応器４ａ、４ｂの切り換えが可能であり、結果として、一酸化炭素を高濃度で含む混合ガスを安定して得ることができ、よって、一酸化炭素を高濃度で含む生成ガスを製造することもできる。

[0071] なお、還元ガス（還元物質）の供給量Ｑは、還元剤４Ｒに占める質量の割合が最も多い金属元素１モル当たり、水素が０．１～３モルの量であることが好ましく、０．１５～２．５モルの量であることがより好ましい。還元ガスの供給量Ｑを上限値を超えて多くしても、酸化状態の還元剤４Ｒを還元する効果のそれ以上の増大が期待できない。一方、還元ガスの供給量Ｑが少な過ぎると、還元ガス中に含まれる水素の量によっては、還元剤４Ｒの還元が不十分になる場合がある。

また、反応器４ａ、４ｂに供給する還元ガスの圧力は、大気圧であってもよく、加圧（排ガスと同程度）であってもよい。

[0072] ［１１］次に、反応器４ａ、４ｂを通過したガスは、合流して混合ガスが生成される。一方、分離筒４１で分離された水（または、水および一酸化炭素）は、ガスラインＧＬ９ａ、ＧＬ９ｂから排出される。この時点で、混合ガスの温度は、通常、６００～６５０℃である。この時点での混合ガスの温度が上記範囲であれば、反応器４ａ、４ｂ内の温度が十分に高温に維持されていることを意味し、還元剤４Ｒによる二酸化炭素の一酸化炭素への変換や、還元ガスによる還元剤４Ｒの還元が効率よく進行していると判断することができる。

［１２］次に、混合ガスは、ガス精製部９に至るまでに、１００～３００

℃にまで冷却される。

［１３］次に、混合ガスは、ガス精製部９を通過する。これにより、例えば、生成された凝縮水および凝縮水に溶解する二酸化炭素等が除去される。その結果、混合ガスから一酸化炭素が精製され、一酸化炭素を高濃度で含む生成ガスが得られる。

なお、得られる生成ガスの温度は、２０～５０℃である。

［１４］次に、生成ガスは、生成ガス排出部４０からガス製造装置１外に排出され、次工程に供される。

[0073] ＜還元剤加熱部（還元剤温調部）の構成＞

図５は、還元剤加熱部の構成を示す概略図であり、図６は、還元剤加熱部の他の構成を示す概略図である。

図５に示す還元剤加熱部１２は、ハウジング４２の外周に設けられたジャケット（図示せず）に供給する媒体と、媒体をジャケットに移送する移送装置１２１と、媒体を加熱する加熱装置１２２とを備えている。

[0074] 本構成例の還元剤加熱部１２は、反応器４ａ、４ｂのそれぞれに接続された循環式の媒体ラインＭＬ１を備え、この媒体ラインＭＬ１に媒体が充填されている。媒体ラインＭＬ１は、途中で分岐した後、各反応器４ａ、４ｂに接続され、その後、再度合流して１つになっている。また、１つになった媒体ラインＭＬ１の途中には、移送装置１２１および加熱装置１２２が配置されている。

かかる構成によれば、加熱装置１２２で加熱された媒体が、媒体ラインＭＬ１を循環する際に、反応器４ａ、４ｂのジャケットに供給される。これにより、還元剤４Ｒがハウジング４２および分離筒４１を介して間接的に加熱される。また、２つの反応器４ａ、４ｂの還元剤４Ｒの加熱温度をほぼ等しく設定することもできる。

還元剤４Ｒの加熱温度は、３００～７００℃であることが好ましく、６５０～７００℃であることがより好ましい。加熱温度が高過ぎると、還元剤４Ｒを構成する金属酸化物の種類にもよるが、還元剤４Ｒが劣化して活性が低

下し易くなる傾向がある。一方、加熱温度が低過ぎると、高濃度で一酸化炭素を含む生成ガスの製造に要する時間が長くなる傾向がある。

[0075] 媒体としては、気体、液体（粘性液体を含む。）等が挙げられる。

加熱装置１２２は、電熱器のみで構成することができる他、電熱器と排ガス加熱部１０で記載したのと同様の熱交換器とで構成することもできる。

後者の構成によれば、反応器４ａ、４ｂを通過した後の高温のガスの熱を利用して、反応器４ａ、４ｂに供給する前の媒体を熱交換により加熱するため、熱の有効利用を図ることができる。

なお、媒体として気体を使用する場合、移送装置１２１は、送風機で構成することができる。また、媒体として液体を使用する場合、移送装置１２１は、ポンプで構成することができる。

なお、還元剤加熱部１２は、媒体（加熱ガス）を用いる構成に代えて、電気ヒーターで構成することもできる。この場合、電気ヒーターによる加熱は、反応器４ａ、４ｂのハウジング４２に対して行ってよいし、還元剤４Ｒが充填された分離筒４１に対して別個に行ってもよい。

[0076] 図６に示す還元剤加熱部１２は、非循環式の媒体ラインＭＬ２を備えており、媒体として大気（気体）を使用するように構成されている。

本構成例では、媒体ラインＭＬ２の大気の供給口側から順に、移送装置１２１（送風機）と、第１熱交換器１２３と、電熱器で構成された加熱装置１２４とが配置され、大気の排出口側に、第２熱交換器１２５が配置されている。

第１熱交換器１２３および第２熱交換器１２５は、それぞれ熱交換器１０２と同様の構成を有していることが好ましい。

第１熱交換器１２３は、反応器４ａ、４ｂの分離筒４１内を通過した後のガス（例えば、混合ガス）と、反応器４ａ、４ｂのジャケットに供給する前の大気との間で熱交換する。一方、第２熱交換器１２５は、反応器４ａ、４ｂのジャケットを通過した後の大気と、反応器４ａ、４ｂに供給する前の排ガスとの間で熱交換する。

[0077] 反応器４ａ、４ｂを通過した後の高温のガスまたは大気（媒体）の熱を利用して、反応器４ａ、４ｂに供給する前の大気（媒体）または排ガスを熱交換により加熱するため、熱の有効利用を図ることができる。

なお、第２熱交換器１２５は、反応器４ａ、４ｂに供給する前の排ガスとの間で熱交換する構成に代えて、反応器４ａ、４ｂに供給する前の還元ガスとの間で熱交換する構成としてもよく、反応器４ａ、４ｂに供給する前の排ガスおよび還元ガスの双方との間で熱交換する構成としてもよい。

また、図６に示す構成例によれば、図５に示す構成例より、移送装置１２１に接触する媒体の温度が低くなるため、比較的安価な耐熱性の低い移送装置でも使用可能であるという利点がある。

[0078] ここで、反応器４ａ、４ｂ（還元剤４Ｒ）を加熱するのに燃焼炉等を用いると、還元剤４Ｒの加熱温度（反応温度）を維持するのに、燃料を燃焼する必要が生じる。このため、二酸化炭素が発生し、二酸化炭素を大気中に放出せざるを得ないことになる。

これに対して、還元剤加熱部１２を図５および図６に示す構成とすることにより、移送装置１２１および加熱装置１２２、１２４の動力源として、上述したような再生可能エネルギーとしての電力（電気エネルギー）を使用できるため、環境への負荷を低減することができる。

また、ガス製造装置１内に存在する可燃ガスへの引火の可能性をより確実に低減することができるという利点もある。

[0079] なお、還元剤加熱部は、図５および図６に示す構成に代えて、還元剤４Ｒに対してマイクロ波を照射する照射装置を備える構成とすることもできる。

マイクロ波の照射により還元剤４Ｒを加熱する構成によれば、還元剤４Ｒを比較的短時間で、目的の温度まで加熱することができる。また、還元剤４Ｒの表面付近のみならず、中心部まで均一に加熱し易い。さらに、還元剤４Ｒの加熱温度を精密に制御し易い。よって、照射装置を使用すれば、生成ガスの製造効率をより高めることができる。加えて、かかる照射装置は、図５および図６に示す構成と比較して、小型化が可能である。

また、マイクロ波の照射の場合、還元剤４Ｒの表面付近のみを局所的（優先的）に目的とする温度に上昇させることができる。このため、高温で反応が進行する場合（吸熱反応の場合）には、その効率を高め易い。この場合、還元剤４Ｒの表面付近のみの温度を上昇させるだけのエネルギーを投入すればよいので、エネルギー効率も向上する。

[0080] マイクロ波は、周波数３００ＭＨｚ～３００ＧＨｚの電磁波を意味し、周波数３００～３０００ＭＨｚの極超短波（ＵＨＦ）、周波数３～３０ＧＨｚのセンチメートル波（ＳＨＦ）、周波数３０～３００ＧＨｚのミリ波（ＥＨＦ）、周波数３００～３０００ＧＨｚのサブミリ波（ＳＨＦ）に分類される。中でも、マイクロ波としては、極超短波（ＵＨＦ）が好ましい。極超短波（ＵＨＦ）を使用することにより、還元剤４Ｒをより短時間で、目的の温度まで加熱することができる。

なお、マイクロ波の照射を行う場合、電波法に準拠した電波の漏洩対策が適切に講じられる。

[0081] また、マイクロ波の照射は、連続的に行ってもよく、間欠的（パルス的）に行ってもよい。

マイクロ波の照射を連続的に行えば、二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率および還元ガスによる還元剤４Ｒの再生（還元）効率がさらに高まることを、本発明者らは知見している。その理由は、必ずしも明確ではないが、反応器４ａ、４ｂ内に供給される排ガス中に含まれる二酸化炭素、還元ガス中に含まれる水素および還元剤４Ｒが、連続的に照射されるマイクロ波により活性化されることが要因であると考えられる。

一方、マイクロ波の照射を間欠的に行う場合には、二酸化炭素の一酸化炭素への変換および還元ガスによる還元剤４Ｒの再生（還元）の際の吸熱反応に必要なエネルギー分だけを補償するように、所定のタイミングでマイクロ波を照射すればよいので、エネルギー効率を高めることができる。

[0082] マイクロ波の照射による加熱の場合、排ガスの加熱温度、還元ガスの加熱温度及び還元剤４Ｒの加熱温度は、それぞれ上述と同じ範囲としてもよく、

上述と異なる範囲としてもよい。例えば、上記各加熱温度は、３００～７００℃に設定することができる。

なお、照射装置は、反応器４ａ、４ｂの内部に配置してもよく、外部に配置してもよい。上述したように、濃度調整部５により、排ガスのガス組成を爆発範囲から乖離させておけば、マイクロ波の照射条件によらず、排ガスに対する着火源となることを好適に防止することができる。

また、照射装置の動力源には、電気エネルギーが使用されるため、この電気エネルギーを再生可能エネルギーに切り換え易いというメリットもある。

[0083] 上述したように、還元剤４Ｒによる反応が発熱反応である場合、還元剤温調部を還元剤冷却部として構成することができる。この場合、例えば、図５および図６に示す構成において、第１熱交換器１２３および第２熱交換器１２５を省略し、加熱装置１２２、１２４を冷却装置に変更すればよい。冷却装置としては、ジャケット式の冷却装置、多管式の冷却装置等が挙げられる。この場合も、還元剤４Ｒの冷却温度（温調後の温度）を、上述と同じ範囲とするのが好ましい。

[0084] ＜接続部付近の構成＞

図７は、本発明のガス製造装置と炉との接続部（原料ガス供給部）付近の構成を示す概略図である。

図７に示すように、炉２０は、排ガスを大気に排出する煙突２１を備えている。煙突２１の高さ方向の途中には、分岐部２２にガスライン２３の一端部が接続されている。また、このガスライン２３の他端部は、ガス製造装置１の接続部２に接続されている。

[0085] 図７に示す構成では、接続部２と濃度調整部５との間に、冷却部１３が設けられている。そして、この冷却部１３は、冷却装置１３１と、冷却装置１３１に接続された容器１３２とを備えている。冷却装置１３１は、上述したようなジャケット式の冷却装置、多管式の冷却装置等で構成することができる。

炉２０から供給される排ガスは、水蒸気の他、酸化ガス成分（SO_x、ＨＣ

Ｉ等）も含むため、冷却部１３での冷却により、酸化ガス成分とともに、水蒸気を凝縮させ、酸化ガス成分が溶解した凝縮水（酸性水溶液）として除去することが好ましい。これにより、ガスラインＧＬ１を構成する配管の腐食を好適に防止することができる。

本構成例では、冷却装置１３１で排ガスを冷却することにより酸性水溶液が生成され、この酸性水溶液は、容器１３２に貯留され、排ガスと分離される。また、容器１３２内の気液界面には、気体の通過は許容するが、液体の通過を阻止するフィルタを配置するようにしてもよい。

かかる構成の場合、分岐部２２と冷却装置１３１との離間距離（図７中、Ｌ１）は、特に限定されないが、１０ｍ以下が好ましく、１～５ｍであることがより好ましい。離間距離Ｌ１を上記範囲に設定すれば、ガスラインＧＬ１の目的としない箇所において、酸性ガスが溶解した凝縮水（酸性水溶液）が生成されるのを阻止して、ガスラインＧＬ１を構成する配管の腐食をより確実に防止することができる。

[0086] また、ガス製造システム１００が例えば寒冷地等に施設される場合、特に、炉２０とガス製造装置１との離間距離Ｌ２によっては、ガスライン２３の途中で凝縮水が生成され、さらに凍結に至ることがある。これが原因で、ガスライン２３を構成する配管が破損するおそれがある。

したがって、このようなトラブルを防ぐために、ガスライン２３中の排ガスを加熱することが好ましい。加熱温度は、凍結が生じない温度であればよいが、酸露点温度（例えば、１２０℃）以上であることが好ましく、１２０～１５０℃であることがより好ましい。これにより、ガスライン２３を構成する配管が破損するのを防止しつつ、酸性ガスが溶解した凝縮水の生成による配管の腐食も好適に防止することができる。

なお、ガスライン２３中の排ガスを加熱するには、例えば、ガスライン２３を構成する配管の周囲に電熱線（ヒータ）を巻回して配置すればよい。また、耐腐食目的の場合、ヒーターを用いず、耐腐食性の樹脂材料（例えば、フッ素系樹脂材料）で構成される樹脂ライニング配管等を用いてもよい。

なお、本構成例においては、必要に応じて、容器１３２を省略してもよい。

[0087] なお、上記実施形態では、原料ガスの一例として排ガスを代表に説明したが、上述したように、原料ガスとしては、二酸化炭素を含むガスであれば、特に排ガスに限定されるものではない。したがって、上記実施形態において、排ガスの各種処理条件（圧縮部６による加圧の圧力、反応器４ａ、４ｂへ供給する前の加熱温度、反応器４ａ、４ｂへの供給量等を含む。）は、その他の原料ガスについても同様に適用することができる。

[0088] 以上のようなガス製造装置１、ガス製造システム１００を使用して、二酸化炭素を含む原料ガスから、一酸化炭素を含む生成ガスを製造することができる。

＜ガス製造方法＞

本実施形態のガス製造方法は、上記排ガス（原料ガス）と、上記還元剤４Ｒとを接触させて、一酸化炭素を含む生成ガスを製造する方法であり、Ｉ：還元剤４Ｒを収容した分離筒４１を内部に配置した複数の反応器４ａ、４ｂと、二酸化炭素を含む排ガスと、二酸化炭素との接触により酸化された還元剤４Ｒを還元する水素（還元物質）を含む還元ガスとを準備し、II：排ガスと還元ガスとを供給する反応器４ａ、４ｂを切り換えることにより、各反応器４ａ、４ｂ（分離筒４１）内において還元剤４Ｒに排ガスと還元ガスとを交互に接触させて、二酸化炭素を一酸化炭素に変換した後、酸化された還元剤４Ｒを還元する。この際、分離筒４１は、還元剤４Ｒとの接触により生成した水（還元物質の酸化物）と水素（還元物質）との分離、および、一酸化炭素と二酸化炭素との分離のうちの少なくとも一方が可能である。

[0089] ＜製造物＞

上記ガス製造装置１、ガス製造システム１００を使用して製造された生成ガスは、通常、一酸化炭素の濃度が６０体積％以上、好ましくは７５体積％以上、より好ましくは９０体積％以上である。

また、上述したような生成ガスは、微生物（例えば、クロストリジウム等

）による発酵により有価物質（例えば、エタノール等）を合成する分野、燃料または還元剤として使用して鉄鋼を製造する分野、電気デバイスを製造する分野、一酸化炭素を合成原料とする化学品（ホスゲン、酢酸等）を製造する分野、還元剤として使用する分野（高炉）、燃料として使用して火力により発電する分野、燃料として使用する燃料電池の分野等において使用することができる。

[0090] また、上述したガス製造システム１００（ガス製造装置１）において、反応器４ａ、４ｂを通過したガスは、反応器４ａ、４ｂを通過した直後に合流する構成であったが、合流する前に各種処理が施されてもよい。すなわち、分岐ガスラインＧＬ４ａ、ＧＬ４ｂの途中には、任意の目的で、少なくとも１種の処理器を設けることができる。

また、ガス合流部Ｊ４を省略して、分岐ガスラインＧＬ４ａ、ＧＬ４ｂを独立したガスラインとしてもよい。この場合、各反応器４ａ、４ｂを通過し、分離された後のガス（水または一酸化炭素）は、互いに独立した分岐ガスラインＧＬ４ａ、ＧＬ４ｂを移送される。例えば、水（水蒸気）を含むガスは、廃棄処理またはタンク３０への変換処理に供し、一酸化炭素を含むガスは、必要に応じて精製処理に供した後、後段の処理に供される。かかる構成によれば、各反応器４ａ、４ｂを通過し、分離された後のガスを互いに独立して処理することができる。

[0091] 以上、本発明のガス製造装置、ガス製造システムおよびガス製造方法について説明したが、本発明は、これらに限定されるものではない。

例えば、本発明のガス製造装置およびガス製造システムは、それぞれ上記実施形態に対して、他の任意の追加の構成を有していてもよく、同様の機能を発揮する任意の構成と置換されていてよく、一部の構成が省略されていてもよい。

また、本発明のガス製造方法は、上記実施形態に対して、任意の目的の工程が追加されていてもよい。

[0092] また、上記実施形態では、還元ガスとして水素を含むガスを代表に説明し

たが、還元ガスには、還元物質として、水素に代えてまたは水素とともに、炭化水素（例えば、メタン、エタン、アセチレン等）およびアンモニアから選択される少なくとも１種を含むガスを使用することもできる。

また、上記実施形態では、反応器に供給する前の排ガス（原料ガス）、還元ガスまたは加熱用の媒体と、混合ガスとの間で熱交換する構成の熱交換器について説明したが、各反応器から排出され、混合ガスとされる前のガスと熱交換する構成の熱交換器を採用するようにしてもよい。

実施例

[0093] 次に、本発明の具体的実施例について説明する。なお、本発明は、以下の具体的実施例に限定されるものではない。

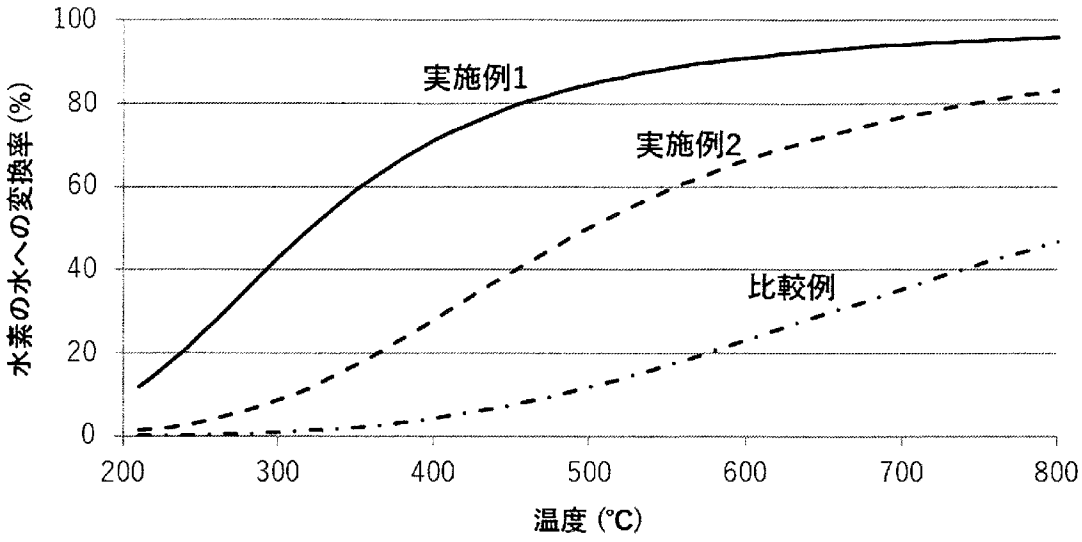
（実施例１、２および比較例）

分離筒の水素と水（水蒸気）との選択比を設定することにより、酸化状態の還元剤の還元（再生）効率の変化をシミュレーションした。

なお、還元剤の構成材料は、酸化セリウムとした。また、分離筒の空孔率、平均空孔径および親水性の程度を変更することにより、分離筒の水素と水との選択比が、水素：水＝１：１００００（実施例１）、１：１００（実施例２）および１：０（比較例）となるように設定した。

このシミュレーション結果を、以下の表１に示す。

[0094] [表1]



[0095] 表１に示すように、分離筒の水素に対する水の選択比を高めること、すなわち、水を分離筒を透過させて、水素と水とを分離する程度を高めることにより、同じ温度であっても、水素の水への変更効率をより高めることができることがわかる。

符号の説明

[0096] １００…ガス製造システム

１…ガス製造装置

２…接続部

３…還元ガス供給部

４…反応部

４ａ、４ｂ…反応器

４１…分離筒、４２…ハウジング、４３…空間、４４…隔壁部、４Ｒ…還元剤

５…濃度調整部

６…圧縮部

７…微成分除去部

８…ガス切換部

９…ガス精製部

１０…排ガス加熱部

１０１…電熱器、１０２…熱交換器

１１…還元ガス加熱部

１２…還元剤加熱部

１２１…移送装置、１２２…加熱装置、１２３…第１熱交換器、１２４…電熱器、

１２５…第２熱交換器

１３…冷却部

１３１…冷却装置、１３２…容器

２０…炉

２１…煙突、２２…分岐部、２３…ガスライン

３０…タンク

４０…生成ガス排出部

ＧＬ１…ガスライン

ＧＬ２…ガスライン

ＧＬ３ａ、ＧＬ３ｂ…ガスライン

ＧＬ４…ガスライン

ＧＬ４ａ、ＧＬ４ｂ…分岐ガスライン、Ｊ４…ガス合流部

ＧＬ９ａ、ＧＬ９ｂ…ガスライン

Ｌ１…離間距離

Ｌ２…離間距離

請求の範囲

[請求項1] 二酸化炭素を含む原料ガスと、前記二酸化炭素を還元する金属酸化物を含む還元剤とを接触させて、一酸化炭素を含む生成ガスを製造するガス製造装置であって、

前記原料ガスを供給する原料ガス供給部と、

前記二酸化炭素との接触により酸化された前記還元剤を還元する還元物質を含む還元ガスを供給する還元ガス供給部と、

前記原料ガス供給部および前記還元ガス供給部にそれぞれ接続され、供給する前記原料ガスと前記還元ガスとを切換可能な複数の反応器とを有し、

各前記反応器は、反応器本体と、該反応器本体内に配置され、前記還元剤を収容するとともに、前記還元剤との接触により生成した前記還元物質の酸化物と前記還元物質との分離、および、前記一酸化炭素と前記二酸化炭素との分離のうちの少なくとも一方が可能な分離筒とを有することを特徴とするガス製造装置。

[請求項2] 前記分離筒は、耐熱性を備える請求項１に記載のガス製造装置。

[請求項3] 前記分離筒は、金属、無機酸化物または金属有機構造体で構成されている請求項１または２に記載のガス製造装置。

[請求項4] 前記分離筒は、隣接する空孔同士が連通する連続空孔を備える多孔質体で構成されている請求項１～３のいずれか１項に記載のガス製造装置。

[請求項5] 前記分離筒は、その空孔率が１０～９０％である請求項４に記載のガス製造装置。

[請求項6] 前記還元物質は水素であり、前記還元物質の酸化物は水であり、

前記分離筒は、その平均空孔径が６００ｐｍ以下である請求項４または５に記載のガス製造装置。

[請求項7] 前記分離筒は、親水性を備える請求項６に記載のガス製造装置。

[請求項8] 前記還元剤に含まれる前記金属酸化物は、第３族～第１２族に属す

る金属元素から選択される少なくとも１種を含有する請求項１～７のいずれか１項に記載のガス製造装置。

[請求項9] さらに、前記反応器を通過し、分離された後のガス同士を合流させて、混合ガスを生成するガス合流部を有する請求項１～８のいずれか１項に記載のガス製造装置。

[請求項10] さらに、各前記反応器に接続され、分離された後のガスを移送する互いに独立したガスラインを有する請求項１～８のいずれか１項に記載のガス製造装置。

[請求項11] さらに、前記反応器に供給する前の前記原料ガスを加熱する原料ガス加熱部と、

前記反応器に供給する前の前記還元ガスを加熱する還元ガス加熱部とを有する請求項１～１０のいずれか１項に記載のガス製造装置。

[請求項12] 二酸化炭素を含む原料ガスを生成する原料ガス生成部と、

請求項１～１１のいずれか１項に記載のガス製造装置とを備え、

前記ガス製造装置が、前記原料ガス供給部を介して前記原料ガス生成部に接続されていることを特徴とするガス製造システム。

[請求項13] 二酸化炭素を含む原料ガスと、前記二酸化炭素を還元する金属酸化物を含む還元剤とを接触させて、一酸化炭素を含む生成ガスを製造するガス製造方法であって、

反応器本体と、該反応器本体内に配置され、前記還元剤を収容する分離筒とを有する複数の反応器と、前記原料ガスと、前記二酸化炭素との接触により酸化された前記還元剤を還元する還元物質を含む還元ガスとを準備し、

前記原料ガスと前記還元ガスとを供給する前記反応器を切り換えることにより、各前記反応器の前記分離筒内において前記還元剤に前記原料ガスと前記還元ガスとを交互に接触させて、前記二酸化炭素を前記一酸化炭素に変換した後、前記酸化された還元剤を還元するに際し、

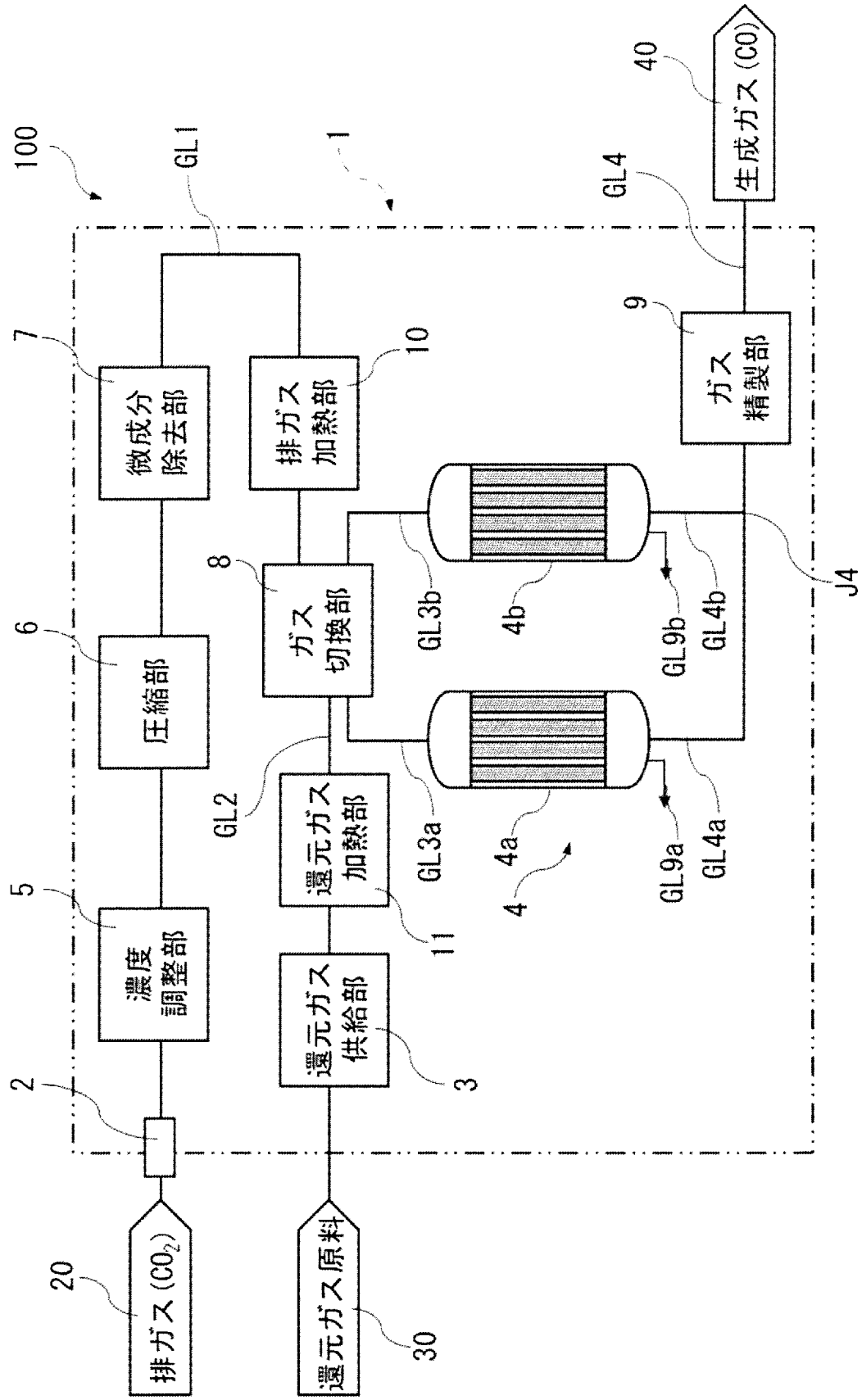
前記分離筒は、前記還元剤との接触により生成した前記還元物質の酸化物と前記還元物質との分離、および、前記一酸化炭素と前記二酸化炭素との分離のうちの少なくとも一方が可能であることを特徴とするガス製造方法。

[請求項14] 前記反応器を通過し、分離された後のガス同士を合流させて、混合ガスを生成し、

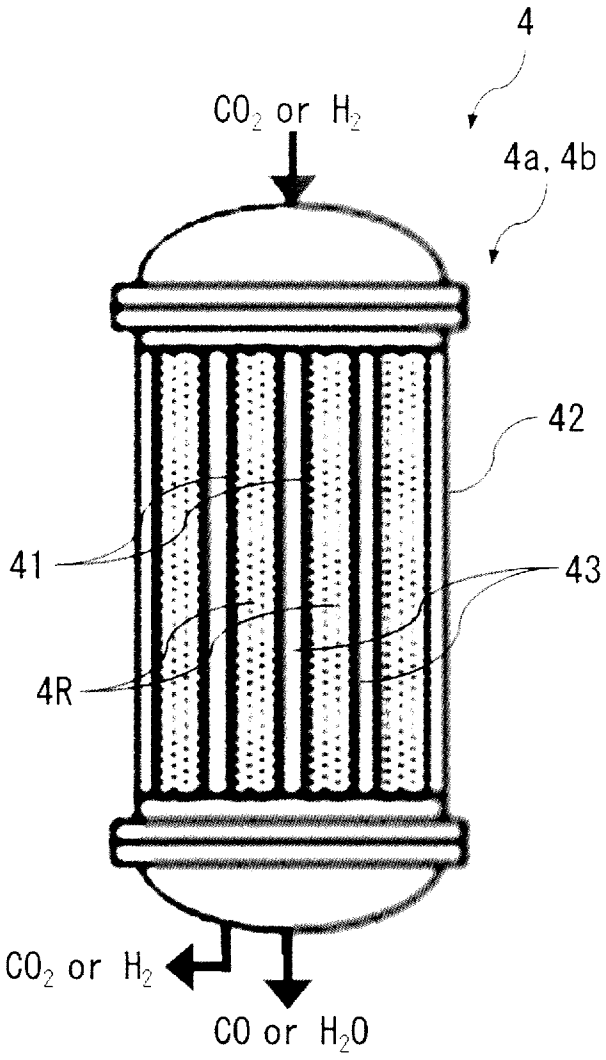
前記混合ガスをそのまま、または、前記混合ガスから前記一酸化炭素を精製することにより、前記生成ガスとして回収する請求項１３に記載のガス製造方法。

[請求項15] 各前記反応器を通過し、分離された後のガスを、互いに独立して処理する請求項１３に記載のガス製造方法。

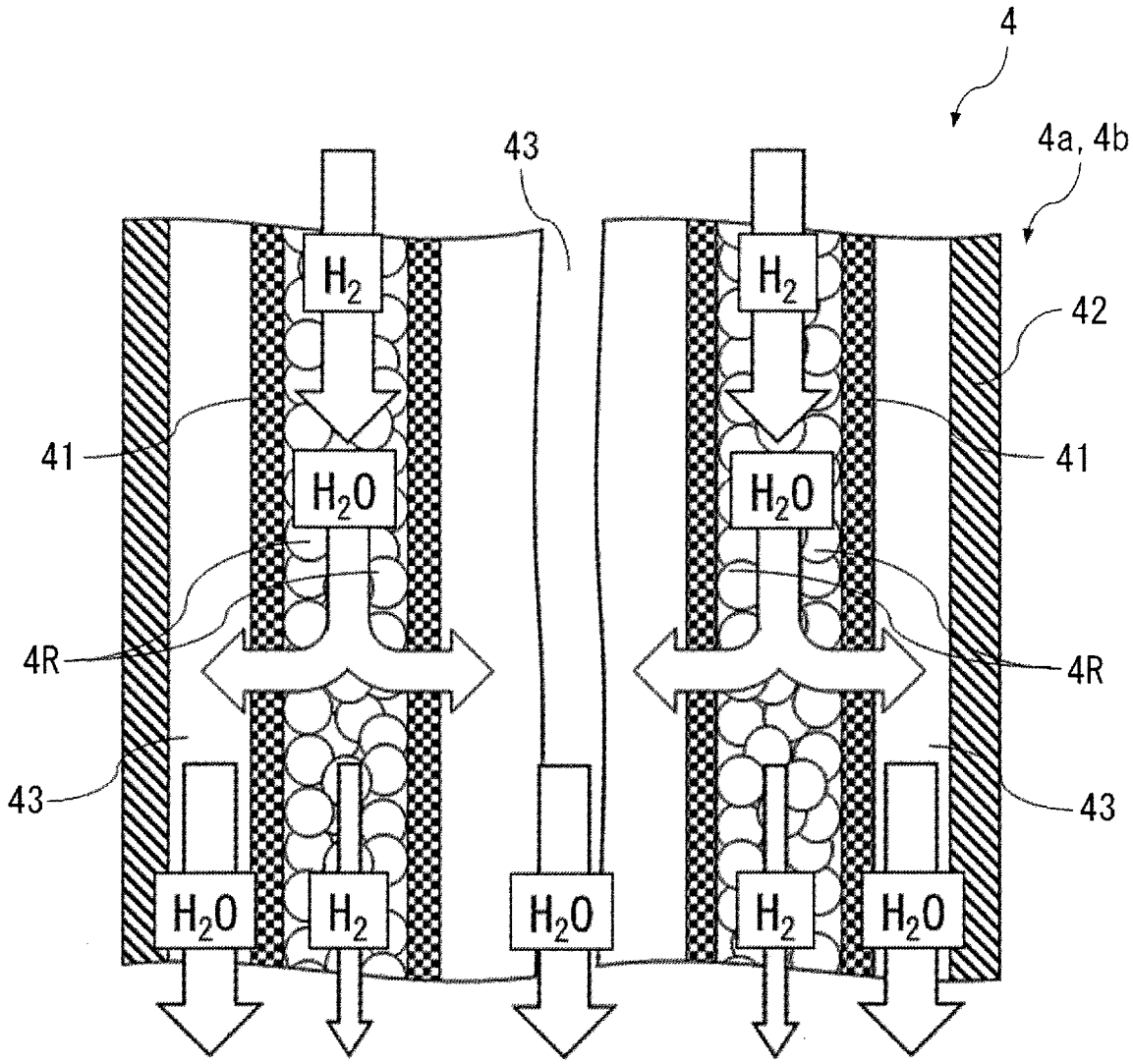
[図1]


100
GL1
1
40
生成ガス(CO)
GL4
9
ガス精製部
7
微成分除去部
10
排ガス加熱部
8
ガス切換部
GL3b
4b
GL9b
GL4b
J4
6
圧縮部
GL2
GL3a
4a
GL9a
GL4a
4
5
濃度調整部
還元ガス加熱部
11
還元ガス供給部
3
2
20
排ガス(CO2)
30
還元ガス原料

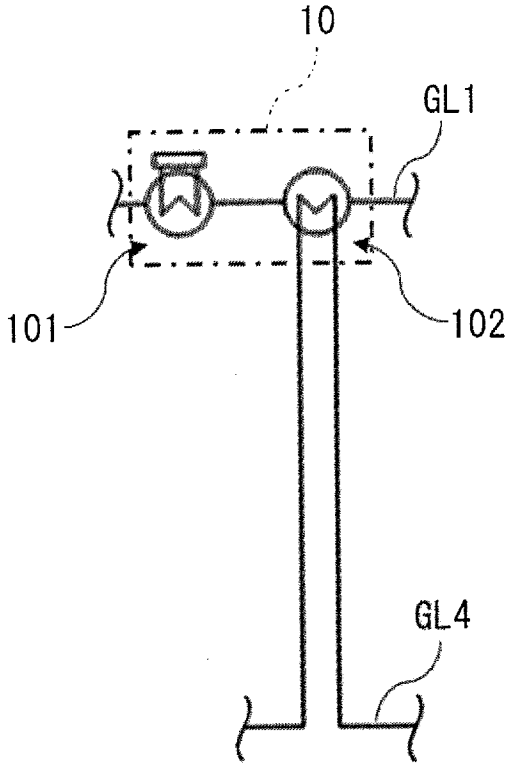
[図2]



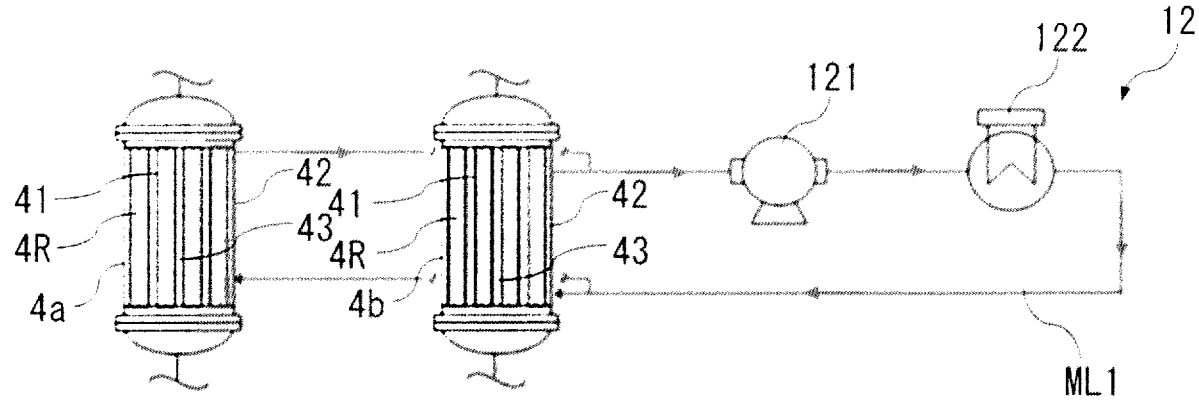
[図3]


4
4a, 4b
43
42
41
41
4R
4R
43
43
H_2
H_2
H_2O
H_2O
H_2O
H_2
H_2
H_2O

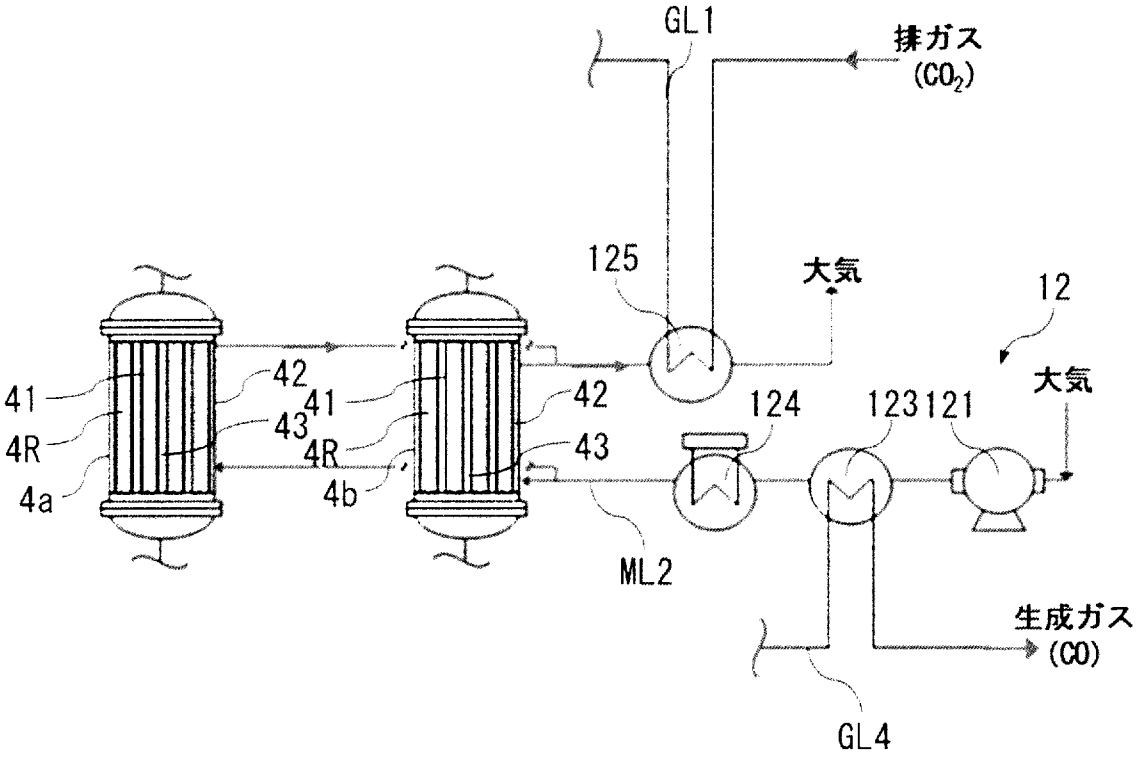
[図4]


10
GL1
101
102
GL4

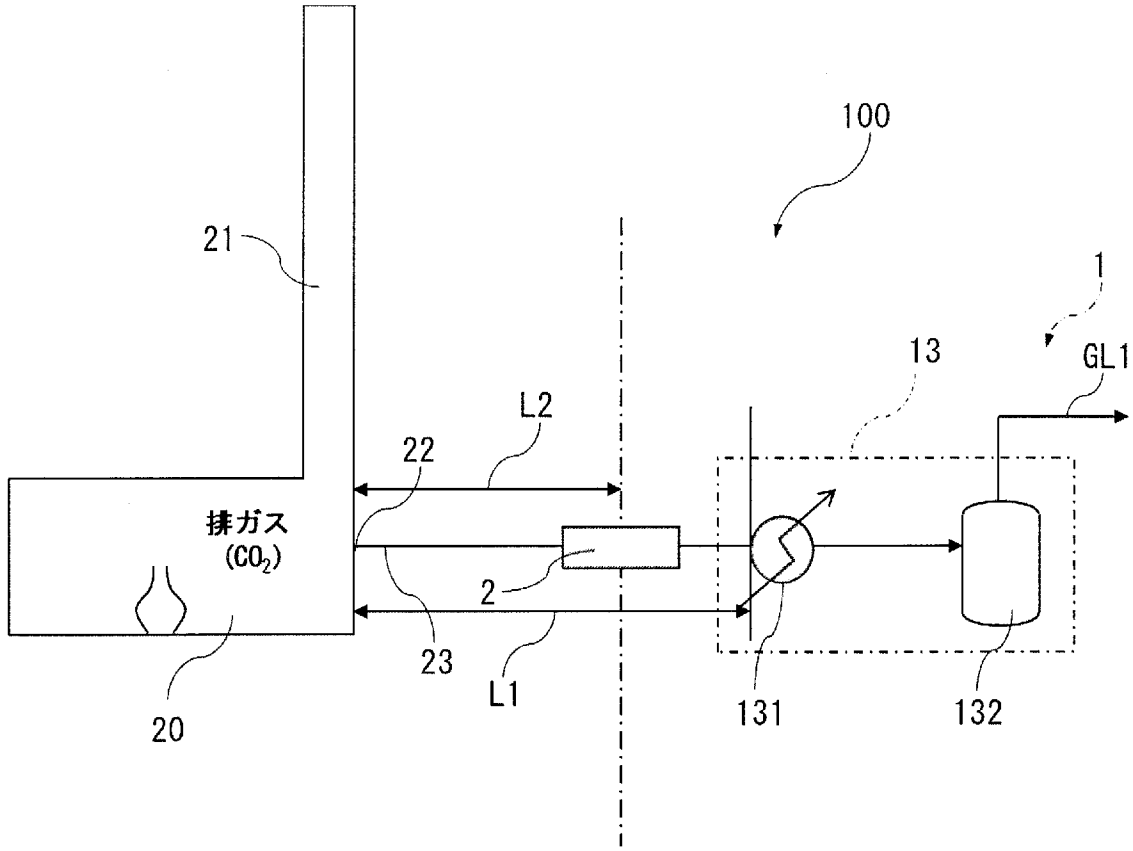
[図5]


12
122
121
41
4R
4a
42
41
43
4R
4b
42
43
ML1

[図6]


GL1
排ガス
(CO_2)
125
大気
12
大気
41
4R
4a
42
41
43
4R
4b
42
43
124
123
121
ML2
生成ガス
(CO)
GL4

[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/029824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C01B32/40(2017.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D53/62(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i
FI: C01B32/40, B01D53/22, B01D53/62 ZAB, B01D71/02 500
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. Cl. C01B32/40, B01D53/22, B01D53/62, B01D71/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII); DWPI (Derwent Innovation); CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/136045 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 03 November 2011, claims, paragraphs [0014]-[0031], [0036]-[0040], [0045], fig. 2	1-15
Y	KR 10-2020-0055939 A (INDUSTRIAL COOPERATION FOUNDAT I ON CHONBUK NAT I ONAL UNIVERSITY) 22 May 2020, claims, paragraphs [0013]-[0065]	1-15
Y	WO 2019/230853 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 05 December 2019, claims, paragraphs [0010]-[0016], [0057], [0058], [0062]-[0088], fig. 1	1-15

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19.10.2020	02.11.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/029824

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	伊藤直次. 膜反応器. 膜. 2006, vol. 31, no. 1, pp. 14-15, <DOI: 10.5360/membrane.31.14>, p. 14, left column, second paragraph to right column, first paragraph, fig. 1, (ITOH, Naotsugu. Membrane Reactors. Membrane.)	1-15
Y	SAMIMI, F. et al. Green Methanol Production Process from Indirect GO2 Conversion: RWGS Reactor versus RWGS Membrane Reactor. Journal of Environmental Chemical Engineering, 29 November 2018, vol. 7, 102813, doi: 10.1016/j.jece.2018.102813, fig. 2, p. 3, left column, paragraph 2, p. 3, right column, paragraph 2	1-15
Y	JP 2017-504469 A (KING ABDULLAH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 09 February 2017, claims, examples	3-12
Y	JP 2019-508241 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 28 March 2019, claims, examples, fig. 1	3-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/029824

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2011/136045 A1	03.11.2011	TW 201141783 A	
KR 10-2020-0055939 A	22.05.2020	(Family: none)	
WO 2019/230853 A1	05.12.2019	(Family: none)	
JP 2017-504469 A	09.02.2017	US 2016/0296883 A1 claims, examples WO 2015/081237 A1 EP 3074115 A1 AU 2014354691 A1 CA 2932066 A CN 105934267 A KR 10-2016-0096630 A	
JP 2019-508241 A	28.03.2019	US 2019/0070568 A1 claims, examples, fig. 1 WO 2017/148473 A1 EP 3423174 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/029824

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01B 32/40(2017.01)i; B01D 53/22(2006.01)i; B01D 53/62(2006.01)i; B01D 71/02(2006.01)i
FI: C01B32/40; B01D53/22; B01D53/62 ZAB; B01D71/02 500

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））

C01B32/40; B01D53/22; B01D53/62; B01D71/02

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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）

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII); DWPI (Derwent Innovation); CAplus/REGISTRY (STN)

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
Y	WO 2011/136045 A1 (三井金属鉱業株式会社) 03.11.2011 (2011-11-03) 請求の範囲, 0014-0031, 0036-0040, 0045, 図2	1-15
Y	KR 10-2020-0055939 A (INDUSTRIAL COOPERATION FOUNDATION CHONBUK NATIONAL UNIVERSITY) 22.05.2020 (2020-05-22) 請求の範囲, 段落0013-0065	1-15
Y	WO 2019/230853 A1 (積水化学工業株式会社) 05.12.2019 (2019-12-05) 特許請求の範囲, 段落0010-0016, 0057-0058, 0062-0088, 図1	1-15
Y	伊藤直次, 膜反応器, 膜, 2006, Vol.31, No.1, pp.14-15, doi: 10.5360/membrane.31.14 第14頁左欄第2段落-右欄第1段落, 図1	1-15
Y	SAMIMI, F. et al., Green Methanol Production Process from Indirect CO2 Conversion: RWGS Reactor versus RWGS Membrane Reactor, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018.11.29, Vol.7, 102813, doi: 10.1016/j.jece.2018.102813 図2, 第3頁左欄第2段落, 第3頁右欄第2段落	1-15

☑ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
19.10.2020	02.11.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
佐藤　慶明 4G 1189
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
Y	JP 2017-504469 A (キング アブドラ ユニバーシティ オブ サイエンス アンド テクノロジー) 09.02.2017 (2017-02-09) 特許請求の範囲，実施例	3-12
Y	JP 2019-508241 A (フラウンホーファー ゲゼルシャフト ツア フェルデルング デア アンゲヴァンテン フォルシュング エー ファウ) 28.03.2019 (2019-03-28) 特許請求の範囲，実施例，図1	3-12

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/029824

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2011/136045 A1	03.11.2011	TW 201141783 A	
KR 10-2020-0055939 A	22.05.2020	（ファミリーなし）	
WO 2019/230853 A1	05.12.2019	（ファミリーなし）	
JP 2017-504469 A	09.02.2017	US 2016/0296883 A1 請求の範囲，実施例 WO 2015/081237 A1 EP 3074115 A1 AU 2014354691 A1 CA 2932066 A CN 105934267 A KR 10-2016-0096630 A	
JP 2019-508241 A	28.03.2019	US 2019/0070568 A1 請求の範囲，実施例，図1 WO 2017/148473 A1 EP 3423174 A1	