

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2006-505095  
(P2006-505095A)

(43) 公表日 平成18年2月9日(2006.2.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/06 (2006.01)	HO 1 M 8/06 S	4 D O 1 2
BO 1 D 53/06 (2006.01)	BO 1 D 53/06 A	5 H O 2 6
HO 1 M 8/04 (2006.01)	HO 1 M 8/04 N	5 H O 2 7
HO 1 M 8/12 (2006.01)	HO 1 M 8/12	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

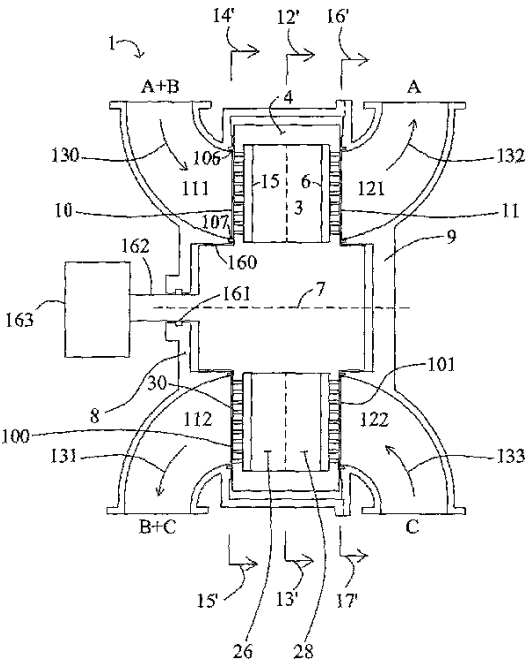
(21) 出願番号 特願2003-575440 (P2003-575440)	(71) 出願人 501102508 クレストエアー テクノロジーズ インコーポレイテッド カナダ国 プリティッシュコロンビア ヴィー5ジェイ 4アール8 パーナベラッセル アヴェニュー 6961
(86) (22) 出願日 平成15年3月14日 (2003.3.14)	(74) 代理人 100072051 弁理士 杉村 興作
(85) 翻訳文提出日 平成16年10月7日 (2004.10.7)	(74) 代理人 100100125 弁理士 高見 和明
(86) 国際出願番号 PCT/CA2003/000371	(74) 代理人 100101096 弁理士 徳永 博
(87) 国際公開番号 W02003/077339	(74) 代理人 100086645 弁理士 岩佐 義幸
(87) 国際公開日 平成15年9月18日 (2003.9.18)	
(31) 優先権主張番号 60/364,771	
(32) 優先日 平成14年3月14日 (2002.3.14)	
(33) 優先権主張国 米国 (US)	
(31) 優先権主張番号 60/376,683	
(32) 優先日 平成14年4月29日 (2002.4.29)	
(33) 優先権主張国 米国 (US)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体酸化物燃料電池用の水素リサイクル

(57) 【要約】

本開示発明は、成分A（例えば水素）とB（例えば二酸化炭素）を含む第1ガス混合物が、分離の第1製品がA成分中で濃縮されるように分離される 一方、成分Bは成分BとCを含む第2ガス混合物を形成するために、置換パージ流内に含まれた第3ガス成分C（例えば空気、酸素濃縮空気又は酸素涸渴の空気）と混合されるようになっており、かつ成分Aを含む第1製品内へ入る成分Cの、又は成分Cを含む第2ガス混合物内へ入る成分Aの相互汚染を防止する備えを有しているガス分離装置を活用する固体酸化物燃料電池(SOFCs)に関する。本発明は燃料電池陽極排気から水素（成分A）を濃縮するのに適用することができ、この場合、希薄な二酸化炭素（成分B）は陰極排気の酸素涸渴空気（成分Cとして）でパージングすることによって例えば大気へ捨てられる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

電流発生システムにおいて、

陽極入口と陽極排気出口をもつ固体酸化物燃料電池と、陽極排気出口と陽極入口に流体連結されかつ陽極排気出口から排気ガスを受け取るため、吸着手段によって排気ガスから使用可能の燃料ガス分離しかつ濃縮するため、およびかかる濃縮された使用可能の燃料ガスを陽極入口へ送出するために作動する回転吸着モジュールを含むことを特徴とする電流発生システム。

## 【請求項 2】

電流発生プロセスにおいて、

陽極入口と陽極排気出口をもつ固体酸化物燃料電池と、回転吸着モジュールを準備し、陽極排気ガスを陽極排気出口から供給ガス混合物として回転吸着モジュールへ提供し、使用可能の燃料ガスを陽極排気ガスから回転吸着モジュール内の吸着手段によって分離して濃縮し、かかる濃縮した使用可能の燃料ガスを陽極入口へ提供すること、を含むことを特徴とするプロセス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本出願は吸着性ガス分離、特に回転圧力揺動吸着 (PSA)、並びに燃料電池への応用、及び Quest Air Technologies' の No.09/591,275、09/808,715、10/039,940、及び 60/351,798 を含む関連特許出願に関するものである。これらの特許出願は参考として本文中に合体されるものである。

## 【0002】

本開示発明はガス分離装置を活用する固体酸化物燃料電池 (SOFC) に関するものであり、このガス分離装置においては、成分 A (例えば水素) と B (例えば二酸化炭素) を含む第 1 のガス分離混合物は、分離の第 1 の製品が成分 A 内で濃縮されるように、分離されるべきであり、一方、成分 B は、置換パージ流内に含まれた第三のガス成分 C (例えば空気、酸素 濃縮空気又は酸素 洶渴空気) と混合されて、成分 B と C を含む第 2 ガス混合物を形成するようにされ、その際成分 A を含む第 1 製品内に成分 C が入ったり又は成分 C を含む第 2 ガス混合物に成分 A が入ったりする相互汚染を防止する備えがなされている。本発明は燃料電池の陽極排気からの水素 (成分 A) の濃縮に適用することができ、その場合、希釈した二酸化炭素 (成分 B) は陰極排気で酸素 洶渴空気 (成分 C の如き) をパージングすることによって例えば大気へ排除される。

## 【背景技術】

## 【0003】

燃料電池は環境に優しい電流源である。電力を生じるのに使用される高温燃料電池の 1 型式は固体酸化物燃料電池 (SOFC) である。この SOFC は水素ガス (又は蒸気リフォーミング (reforming) 及び水性ガスシフト反応によって水素を発生するために陽極チャンネル内で反応する燃料ガス) の流れを受け入れるための陽極チャンネル、酸素ガスの流れを受け入れるための陰極チャンネル、および酸素イオンを伝導するセラミック膜でありかつ陽極チャンネルを陰極チャンネルから分離する固体電解質を含む。陰極チャンネル内の酸素は酸素イオンに解離し、この酸素イオンは電解質を横切って陽極チャンネル内の水素と反応して、電子の流れを発生する。水素が消耗するにつれて、一酸化炭素が直接酸化され又は蒸気によってシフトされて、追加の水素を生じる。二酸化炭素と水蒸気は燃料成分の酸化によって陽極チャンネル内で作られる。固体酸化物燃料電池の典型的な動作温度は約 500 °乃至約 1000 °C である。

## 【0004】

水素 (例えば製油所又は化学的プロセスのオフ ガス (off-gases) から回収されたもの又は水の電気分解によって再生可能なエネルギーから生じたもの) が直接燃料として利用

10

20

30

40

50

できる稀な場合を除いては、水素は適当な燃料処理システムによって化石燃料から作られなければならない。定置発電のためには、水素を、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、蒸気、及び若干の未反応のメタンの混合物を含む“合成ガス”を作るために、蒸気リフォーミング又は部分的酸化によって天然ガスから作るのが好適である。水素が燃料電池陽極チャンネル内で消耗するにつれて、多くの一酸化炭素が水性ガスシフトによって蒸気と反応して、より多くの水素とより多くの二酸化炭素を作る。他の炭素質供給原料（例えばより重質の炭化水素、石炭、又はバイオマス）がまた、部分酸化、ガス化、又はオートサーマル（autothermal）リフォーミングによって“合成ガス”を造るために、酸素及び蒸気と反応させられることができる。また、燃料電池は外部で作られた合成ガス又は水素で動作させることができる。

10

#### 【0005】

SOFCシステムの利点はそれらの高い動作温度が燃料電池と燃料処理システム間の密接なサーマルインテグレーション(thermal integration)を容易になすことである。また、高温は低温燃料電池によって要求される貴金属触媒を排除することを可能にする。しかし、従来のSOFCシステムは、挑戦的な温度状況に直面しそして通常の動作条件の下で非常に高い温度で電池電圧が低下することによって不利なものとされた。

#### 【0006】

燃料の低い燃焼熱はその燃料を酸化することによって発生することができるエネルギー（反応のエンタルピー変化）を有利に限定する。理想的燃料電池によって発生することができる電気化学的エネルギーはしかし、エンタルピー変化より小さい反応の自由エネルギー変化である。エンタルピー変化と自由エネルギー変化間の差は、反応のエンタルピー変化に絶対温度を掛けた積である。この差は高温で広がり、従ってより高い温度の燃料電池は本質的に燃料エネルギーのより小さい部分(fraction)を高い効率で電力に変換する一方、燃料エネルギーのより大きい部分は、低い効率で熱力学ボトムリングサイクル（例えば蒸気又はガスタービンプラント）によって電力に変換されなければならない熱として利用できるに過ぎない。

20

#### 【0007】

燃料電池陽極上へのリフォーミング反応製品（二酸化炭素および蒸気）の蓄積は電気化学的反応を妨害し、そのため自由エネルギーが減少する。陰極上の酸素のより高い酸素分圧と、陽極上のより高い水素分圧が反応を前進させて、自由エネルギーを増す。不幸にして、この反応は陰極チャンネル中の酸素を涸渇させそして陽極チャンネル中の水素を涸渇させる一方、陽極チャンネル中の希釈剤としての二酸化炭素の背圧を急速に増す。それ故自由エネルギー変化は減少し、燃料積重ね体(stack)の電池電圧を直接減らす。これは該システムの電気効率を下げ一方、熱ボトムリングサイクル(bottoming cycle)によってより低い効率で変換されなければならない熱を増す。

30

#### 【0008】

自由エネルギー変化は単純に、電池の起電力（“E”）と反応によってモル当たりの移転した電荷（“2F”）の積である。ここで、2のファクターは炭酸イオンの速度を表す。SOFCのための下記のネルンスト関係式は陽極と陰極のチャンネル中の電気化学的反応の分圧に対する起電力の上記の感度を示す。ここで、基準起電力（“E<sub>0</sub>”）は、基準条件のすべての成分にかつ蒸気として水を用いた場合に適用されるものである。

40

#### 【0009】

#### 【数1】

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{P_{H_2O(anode)}}{P_{H_2(anode)} \cdot P_{O_2(cathode)}^{0.5}} \right]$$

#### 【0010】

吸着ガス分離システムは従来技術では、より高い燃料電池電圧Eを得るように燃料電池内の反応物の分圧を操作するために考えられていた。

50

従来の既知の吸着プロセスによれば、成分 A と B を含む供給ガス混合物の成分 A を濃縮するために、成分 B をより容易に吸着しかつ成分 A をあまり容易に吸着しない吸着性材料が準備される。吸着性材料は吸着器又は吸着性ベッド内で流れチャンネルと接触する。ガス混合物がプロセスの供給ステップの間中に供給圧力と温度で吸着器の第 1 端に導入されると、成分 B は優先的に吸着され、そしてそれが成分 B を装填されるにつれて、成分 A 中で濃縮された第 1 製品が吸着器の第 2 端から送出される。次いで吸着器は、該プロセスを周期的に繰り返すように逆流内で成分 B を吸着するために再生される。

【 0 0 1 1 】

吸着性材料の再生は、従来技術に従って、プレッシャースウィング (pressure swing)、置換パージ、熱スウィング、又はそれらの組合せを含む代わりの方策によって達成することができる。また、二酸化炭素を装填されたカーボン吸着剤の再生はいわゆる電気スウィング吸着で電流を適用することによって達成することができることが主張されている。

【 0 0 1 2 】

現存の圧力スウィング吸着 (PSA) システム又は真空圧力スウィング吸着システム (VPSA) では、吸着器と接触するガスの全圧力は供給ステップの後で (圧力スウィング) 減少し、かくして吸着剤と接触する成分 B の分圧を減らし、そして既に濃縮された成分 A の還流の小部分 (fraction) で一掃することによって排出されるべき成分 B を吸着する。吸着器内のガス混合物の全圧力は上昇させられる一方、吸着器内のガス流はその第 1 端から第 2 端へ差し向けられ、同時に全圧力は再生ステップで減らされる一方、吸着器内のガス流は第 2 端から第 1 端へ向けて戻される。その結果、“軽い” 製品 (より容易に吸着される成分内で 20 涸渴しそしてあまり容易に吸着されない成分 A 中で濃縮されるガスの小部分) が吸着器の第 2 端から放出され、そして“重い” 製品 (より強く吸着される成分 B 内で濃縮されたガスの小部分) が吸着器の第 1 端から排出される。

【 0 0 1 3 】

代案として、全圧力は再生ステップでほぼ一定を保つことができる一方、成分 B は第 3 の好適にはあまり容易に吸着されない成分 C によって脱着 (desorbed) され、この成分は供給ガス混合物の一部ではなく、この成分 C は逆流をなして吸着器の第 2 端から第 1 端へ戻され (置換パージ)、かくして吸着剤を含む成分 B の分圧を減らし、そして置換された成分 B を吸着器の第 1 端から排出する。その結果、第 1 の又は“軽い” 製品 (より容易に吸着される成分 B 内で涸渴しそしてあまり容易に吸着されない成分 A 中で濃縮されるガスの 30 小部分) が吸着器の第 2 端から放出され、そしてより“重い” 製品 (より強く吸着される成分 B と置換成分 C を含むガス混合物) が吸着器の第 1 端から排出される。

【 0 0 1 4 】

再生はまた、すべてのガス種の吸着アフィニティー (affinity) を減らすよう吸着剤の温度 (温度スウィング) を周期的に上昇させることによって達成でき、その結果、成分 B の吸着生じ、前に濃縮された成分 A の還流 (reflux) として又は成分 C で置換パージすることによって、パージ流により逆流内でパージすることができる。熱スウィング吸着 (TSA) は周期的に吸着剤のバルク (bulk) 加熱及び冷却を要求し、従って比較的低いサイクル周波数に制限される。加熱ステップは吸着器の第 2 端へ入る前にパージ流を加熱することによって達成することができる。

【 0 0 1 5 】

従来技術によれば、圧力スウィングとパージ置換は組み合わせられ、そのため置換パージ再生ステップは供給圧力より低い全圧力で達成することができる。熱スウィング吸着プロセスの動作に必要な比較的低いサイクル周波数が容認されるとき、熱スウィングは圧力スウィング及び/又は置換パージ再生方策と組み合わせられることができる。現在の状況の置換パージプロセスの特質は、置換パージ流が外部から提供され、そして通常の PSA 又は TSA プロセスとは違って、分離すべき供給ガス混合物内に含まれていない成分 C を含むことにある。上記通常のプロセスの場合には、パージ流は典型的には、分離を受ける供給ガス混合物の小部分として内部的に得られる。

【 0 0 1 6 】

10

20

30

40

50

以前は、置換パージプロセスの適用は成分 A、B 及び C の適合性によって制限された。全分離が達成されるという状況内ですら、若干の親密な混合は、吸着器内での軸方向分散、ガスキャピティ内の流体ホールドアップ(holdup)、及び流体シールと弁を横切って生じる漏れに起因して、起こるだろう。成分 B と C はプロセスの意図した成果として混合されるのでこれらの成分は明らかに適合性をもたねばならないが、成分 A と C 間の相互汚染もこれらの成分の適合性を要求するために起こるだろう。

【0017】

PSA は、水素と、二酸化炭素を夫々表す成分 A と B を用いた水素浄化に（例えば、一酸化炭素濃度を最小化するための水性ガスシフティングの後に、炭化水素供給原料の蒸気リフォーミング又はガス化によって生じた合成ガスから）広く適用される。この適用においては、空気（又は成分 C として現れる酸素をもつ任意の酸素含有ガス）を用いる置換パージは、水素と酸素間の相互汚染という受け入れ難い出来事に依って従来技術においては実行不可能であった。

10

【0018】

開示発明の要約

本開示発明はガス分離システムを高温燃料電池システムに適用する際の従来技術の幾つかの限界を取り扱うものである。

本開示発明の実施例では、発生システムの融通のきく動作を可能にする、電力及び/又は水素燃料及び/又は使用可能の熱の選択的発生を可能にするために適合する高温燃料電池電気発生システムが提供され、この燃料電池電気発生システムにおいては、発生システムは更に、“温室”ガスや他の環境に有害なガスの発出を軽減するための、及び燃料資源使用の持続性を増す作業の全効率を高めるための手段を組み込む。かかる実施例では、高温燃料電池は SOFC とすることができる。

20

【0019】

開示されたシステムとプロセスの第 1 実施例によれば、少なくとも約 250 °C の温度で動作する少なくとも 1 つの燃料電池を含む電流発生システム、水素ガス分離システム及び/又は圧縮機又は真空ポンプから選択された少なくとも 1 つの装置を含む酸素ガス送出システム、及び水素ガス分離システム、酸素ガス送出システム、又は燃料電池の熱のうちの少なくとも 1 つからエネルギーを回収するための手段を含む装置のための駆動システムが提供される。本開示発明による高温燃料電池を含む電流発生システムの第 2 実施例によれば、ガスタービンシステムが水素ガス分離システム又は酸素ガス送出システムに連結され、この場合ガスタービンシステムは水素ガス分離システム、酸素ガス送出システム又は燃料電池の熱のうちの少なくとも 1 つから回収されたエネルギーによって動力供給される。水素ガス分離システム又は酸素ガス送出システムは圧力スウィング吸着モジュールの如き、吸着モジュールを含む。これらのシステムは固体酸素燃料電池に関連して使用するのに特に有用である。

30

【0020】

本開示発明は高温燃料電池システム内で適用するガス分離に関し、更に詳細には、あまり容易に吸着されない第 1 成分（又は小部分）A と、より容易に吸着される第 2 成分（又は小部分）B を含む第 1 ガス混合物の吸着分離に関するものであり、吸着器の再生は、好適には圧力スウィング又は熱スウィング再生技術と組み合わせた置換パージによって達成される。置換パージ流は好適にはあまり容易に吸着されない第 3 の成分（又は小部分）C を含み、この第 3 成分は再生ステップで成分 B と混合される。高温燃料電池システムに使用するガス分離システムの安全使用のための特別な要件は外部で放出された又は排出されたガス流内の成分 A と B 間の混合を避けるか又は徹底的に最小化する手段を含む。この要件は、燃料電池において、及び成分 A が燃焼可能な燃料でありそして成分 C がオキシダントであるときの如く、成分 A と C が両立し難いか又は相互に化学的に反応するかも知れない他の用途において生じる。成分 C が下流プロセスにおける A のためのシステムに有害に作用するかも知れない場合又はその逆の場合には、他の用途もまた考えることができる。

40

【0021】

50

かくして成分AとBを含む第1ガス混合物は分離されて、分離の第1製品は成分Aを濃縮される一方、成分Bは置換パージ流内に含まれる第3ガス成分Cと混合されて、成分CとBを含む第2ガス混合物を作り、そして成分Cが成分Aを含む第1製品内へ入る相互汚染を、又は成分Aが成分Cを含む第2ガス混合物内へ入る相互汚染を防止する備えを有している。かかる相互汚染は安全又は他の理由から回避され及び/又は少なくとも徹底的に最小化されるのが望ましいだろう。成分Cはパージガス流の主要な又は重要でない成分とすることができる。

#### 【0022】

本開示発明の装置の実施例はN個の吸着器が協働するセットを含み、各吸着器は吸着器の第1と第2の端間に流路をもち、この流路は吸着器内で吸着材料に接触し、成分Bは吸着材料によってあまり容易に吸着されない成分AおよびCと比べてより容易に吸着される。吸着器は或るサイクル期間Tを有する以下に記載する如きプロセスステップを有する周期的吸着プロセスを受けさせられ、N個の吸着器は、プロセスが実質上連続するよう互い違いの配列をなしているこのサイクルのステップを連続的に受けさせられる。

10

#### 【0023】

各吸着器のためのプロセスは供給ステップを含み、この供給ステップでは、第1ガス混合物が第1の全圧で吸着器の第1端に入れられる一方、成分A内で濃縮された第1の又は“軽い”製品ガスが、成分Bが吸着器内に流路の流れチャンネルを含む吸着剤上に優先的に吸着されるにつれて、吸着器の第2端から送出されるようになっている。このプロセスはまた、置換パージステップを含み、このステップでは、成分Cを含む置換パージガスが吸着器の1端に入れられる一方、第2ガス混合物（又は“重い”製品ガス）が、成分Bが吸着剤から脱着するにつれて、吸着器の他端から第2の全圧で放出されるようになっている。第1と第2の圧力は実質上同様であるか、又は第2圧力は分離プロセスのための圧力スウィング成分を得るために、第1圧力より実質上小さくすることができる。また、成分の温度は変わり、例えば成分Cは、分離プロセスのための温度スウィング成分を得るために、他の成分より高い高温にある。第1製品ガスと第2ガス混合物の圧力及び/又は温度が変わる場合、かかる変化は分離プロセスの全効率を増すために利用することができる。

20

#### 【0024】

ガス成分AとCが両立し難い態様では、置換パージステップの直前に、第1の“バッファーステップ”が、成分Aによる切迫した置換パージステップにおいて作られるべき第2ガス混合物（成分BとCを含む）の汚染を回避するために、前の供給ステップから吸着器内に蓄積された介在性のかつ吸着された成分Aを除くために、発明的な開示プロセスにおいて行われる。同様に、置換パージステップの直後に第2の“バッファーステップ”が、成分Cによって後続の供給ステップにおいて作られるべき第1の製品ガスの汚染を回避するため、前の供給パージステップから吸着器内に蓄積された介在性のかつ吸着された成分Cを除くために、開示された発明プロセスにおいて行われる。

30

#### 【0025】

本開示された発明の態様に従ったバッファーステップは、全圧を減らすことによって（例えば適度の真空によって）又はバッファーステップ中のバッファースイープ流の温度を変えることによって、例えば供給及び又はパージガスと比較してバッファースイープガスの温度を減らすことによって、随意に助けられるバッファースイープ流を導入することによって、置換パージの原理の応用を含む数個の仕方で成し遂げられる。典型的には、各バッファーステップは排出流を発生するだろう。この排出流内には成分AとCの若干の混合物があるかも知れず、かかるバッファーステップ排出流は、処分するために、更なる処理（例えばAとCのすべての未反応混合物を除去するための燃焼による）を受けるかも知れない。バッファーステップで置換パージを達成するためのバッファースイープガスはあまり容易に吸着されない任意のガス流として提供することができる。第1のバッファーステップ用の第1バッファースイープガスは好適には、未結合の成分Aを含むべきでなく、第2バッファーステップ用の第2バッファースイープガスは好適には、未結合の成分Cを含むべきでない。第1のバッファースイープガスは成分Cを含む置換パージガスとすることができるか

40

50

、又はそれを含むとができる。第2バッファースイープガスは成分Aを含む第1ガス混合物とするか、又はそれを含むことができる。

【0026】

各バッファーステップ用のバッファースイープガスは不活性ガスとするよう選択することができ、この不活性ガスは各流れの燃焼条件の下でバッファースイープガスの燃焼からリサイクルされた煙道ガスとなし、Aは第1バッファーステップ用のスイープガスから除去され、そしてCは第2バッファーステップ用のスイープガスから除去されるようにされる。代案として、A又はCを含まない任意の他の利用可能なあまり吸着されないガスはバッファースイープガスとして使用する。より高い温度を適用するためには、蒸気をバッファースイープガスとして使用することができる。

10

【0027】

全圧は、バッファーステップの間に減らされることは、がパージされるべき成分A又はCの除去を補助するために、また各バッファーステップの前と後のプロセスステップの間に成分A又はCの如何なる漏れ（吸着器の外部への）をも避けるために望ましい。第1のバッファーステップ中に全圧が減少していると、脱着成分Bはその第1バッファーステップの間中成分Aのパージング(purging)を補助することができる。それ故、バッファーステップの間中、もし第2の圧力が実質上大気圧であるならば、適度のレベルの真空によって全圧を減らす小さい圧力スウイングは、より大きな圧力スウイングが成分Aの濃縮を補助するために適用されるかどうかには関係なく、バッファーステップの信頼性を高めるために使用することができる。同様に、小さい温度スウイングは、関連する成分のパージングを補助するためそしてそれによってバッファーステップの信頼性を高めるため、又は代案として後続の吸着又は脱着ステップの効率を高めるためにバッファーステップの間中実行することができる。

20

【0028】

もし第1の圧力が第2圧力よりずっと大きいならば、該プロセスは、供給ステップの後と第1バッファーステップの前の吸着器の減圧のために及び第2バッファーステップの後と次の供給ステップの前の吸着器の再加圧のために、周知の圧力スウイング吸着プロセスで準備される如く、追加のステップを含むだろう。減圧ステップは同流及び/又は逆流のブローダウン(blowdown)ステップを含むことができる。再加圧ステップはバックフィル(backfill)及び供給加圧ステップを含むことができる。減圧と再加圧ステップは、圧力均等化ステップを受ける吸着器の第1と第2の端間に流体連通を提供することによって、位相はずれの吸着器間で行われる単一の又は複数の圧力均等化ステップによって達成することができる。

30

【0029】

圧力スウイングが現在開示されているプロセス中の置換パージと組み合わせられる場合、PSA及びVPSAプロセスとして既知のステップの何れも、夫々置換パージステップの直前及び直後の第1と第2のバッファーステップによって特徴付けられる本プロセスに組み込むことができるということは、最重要な概念として、理解されるだろう。もし所望ならば、パージガスとして軽い製品ガス又は同流ブローダウンガスを用いるパージステップは置換パージステップに加えて（及びその前又は後に）行うことができる。同様に、温度スウイングが現在開示されているプロセスで置換パージと組み合わせられる場合、TSAプロセスとして既知のステップのいずれも、本プロセスが夫々置換パージステップの直前と直後の第1と第2のバッファーステップによって特徴付けられる場合、本プロセスに組み込まれることは理解されるだろう。

40

【0030】

開示発明の1実施例によれば、これらのステップの間中成分AとCのロスをも最小限としてバッファーステップを行うためには、成分AとC（及び任意のバッファースイープ成分D）は弱く吸着され、そして吸着器の数Nは比較的大きく、かくして吸着材料の在庫品は少なく、そのためバッファーステップはサイクル期間Tの小部分のみを占めることができるというのが望ましい。

50

## 【0031】

本開示発明の1態様による装置の実施例は、各吸着器が連続して、供給ステップの完全サイクル、任意の減圧ステップ、第1バッファーステップ、置換パージステップ、第2のバッファーステップ、及び任意の再加圧ステップを行うために、各吸着器の第1端に連通する第1弁手段と第2端に連通する第2弁手段を含む。

## 【0032】

当業者に既知の複式方向弁輪郭（例えばPSAシステムに使用される如きもの）は、本開示発明に従った装置実施例の吸着器に行き及びそれから出るガス流を制御するために使用することができる。開示発明の特定の実施例では好適な実施例用の回転分配弁は第1と第2の弁手段として使用される。かかる実施例では、N個の吸着器は好適には、第1と第2の弁面上で流体密封接触状に固定子と掛合した回転子内に1配列をなして取り付けられる。かかる実施例発明のガス分離装置は回転吸着モジュール（“RAM”）と称される。

10

## 【0033】

開示したシステムとプロセスに使用するための回転吸着モジュールの実施例の回転子は、第2ガス成分と比較して流路内の第1ガス成分を優先的に吸着するために、吸着材料をその中に受け入れるための複数の流路を含む。このガス分離システムはまた第1ガス成分から第2ガス成分を分離するための流路を通るガス流を容易にするための回転モジュールに連結した圧縮機を含む。固定子は第1固定子弁面と、第2固定子弁面、および固定子弁面に開口する複数の機能区画を含む。機能区画はガス供給区画、軽ガス成分出口区画、及びバッファーガス区画を含む。“軽ガス”は第2のあまり容易に吸着されない成分内で濃縮された取り戻しガスを指す。これは典型的には、第2の弁手段を経て吸着器の第2端から取り戻される。しかし上述の回転モジュールの実施例で実施される本開示発明に従った或るプロセスでは、供給ガス混合物は第2弁手段を経て吸着器の第2端で吸着器ベッドに入ることができ、軽質製品ガスは第1端で取り戻される。同様に、かかるプロセスに合体された任意のバッファー又はパージステップはバッファー又はパージガスを1吸着器の第1又は第2端に入れることによって両方向で行うことができる。開示された回転モジュールが置換パージに加えて、実質的圧力を含むガス分離プロセスを利用して作動される場合、機能区画は、軽還流、ブローダウン、加圧、又は吸着器へ行く又はそれから来るガス分離プロセスの圧力スウィング成分に関連する他のガス流を処理するため、軽還流出口及び取り戻し又は他の区画室を追加的に含む。任意のかかるガス流はまた、バッファー又はパージガス流に加えて、1吸着器からもう1つの吸着器へ、受け入れ吸着器を通して両方向に流れるために、第1と第2の固定子弁面へ開口する夫々の機能区画間に延びる流体連結手段によって移転させられることができる。かかる吸着器間のガス流の移転は、バッファーステップの始めに吸着器から追い出された製品流を捕捉することによって（これらの流れを大気へ排出する代わりに）、製品ガス成分（AとB）の回収を有効に高めるために、そしてバッファーステップを行うのに必要なバッファーガスの容積を減らすために、例えば、バッファーガス流を吸着器間でリサイクルするために、利用することができる。これに加えて、本開示プロセスの或る実施例における後続の供給又はパージステップの始めに追い出されるバッファーガス流のリサイクルはバッファーステップの後に吸着器内に残っている残留バッファーガスの減少を可能にし、この残留バッファーガスは製品ガス流（製品成分AとB含む）に送出され、それによって製品ガス流の純度を増し、そして製品ガス成分がSOFCの燃料ループの如き下流システム又はプロセスを通してリサイクルされる場合、バッファーガス成分の如何なる蓄積をも減らすことになる。

20

30

40

## 【0034】

回転吸着モジュールは高い動作温度でそれ自体作動することができる。例えば、吸着器の動作温度はほぼ周囲温度から約450 °Cの高温までの範囲に亘ることができ、供給ガス混合物と置換パージ及び/又はバッファー流間の回収又は再生熱交換によって簡単化される。回転吸着モジュールは流れチャンネルの長さに沿って或る温度勾配を保つよう作動され、その結果例えば吸着器の第1端の温度は吸着器の第2端の温度より高い。本文中で使用する用語の“吸着器の動作温度”は吸着器及び/又は吸着器ベッドの温度を通して

50



流れるガスの温度を示す。

【0035】

開示発明の他の装置の実施例では、弱く吸着される成分Aと、比較的強く吸着される成分Bと、追加的にもう1つの成分Eを含む供給ガス混合物の分離を可能にするよう適合した回転吸着モジュールが準備され、この成分Eは成分Bと同様に吸着されるか又は成分Bより強く吸着されるものであり、その場合成分Eと共同して濃縮された成分Aを送出しかつ成分Bを含む製品流から分離することが望まれる。回転吸着モジュールは上述した前のモジュールの実施例における如く、回転子と、固定子及び関連する機能区画を含み、そして追加的に回転子モジュール中の吸着器の第2の別のセットと、固定子弁面内に開口し、少なくとも1つの供給ガス区画および製品ガス出口区画を含む機能区画の関連する第2の別のセットを含む。吸着器の第2セット内の吸着材料は、成分AおよびBと比較して吸着成分Eを優先的に吸着するよう選択され、そのため成分A、B及びEを含む最初の供給ガスは、成分Eを分離するために、そして成分Eの実質上ない第2の供給ガス混合物を吸着器の第1セットに機能区画の第1セットを通して提供するために、前の実施例で説明した如く置換パージガス成分Cを使用して成分AとBを分離するために、最初に機能区画の第2セットを通して吸着器の第2セットへ入れられる。成分AとBの分離の後、成分A内で濃縮された結果として出来た製品ガスは、外部への送付と使用のために、濃縮された成分AとEを含む製品流を作るために、成分Eの脱着のために、吸着された成分Eを前もって装填されている吸着器の第2セットへ入れられる。上述の前のモジュールの実施例において説明した如く、成分AとCが両立し難い場合、バッファーガス成分Dが、置換パージステップの前と後に、吸着器ベッドの第1セットから成分AとCの残りを一掃するために使用される。更に、上述の如く、追加のステップが、第1セットの吸着器間にかかるガス流を移転させるために、上述の随意の追加の機能区画を使用して、圧力スウィング又は温度スウィング成分を分離プロセスに与えるために、成分AとBを分離するために加えられる。同様に、追加ステップが、圧力又は温度スウィング成分を分離するために与えるために、供給ガスから成分Eを分離するために加えられ、そして第1セットの吸着器間にかかるガス流の移転に必要なかかる追加の機能区画は固定子弁面に開口する第2セットの機能区画に含まれる。更に、上述の前の実施例における如く、吸着器を通るガス流は両方向に生じ、そして例えばバッファーガス流のリサイクルに備えるために、吸着器の第1と第2の端間で移転される。本装置の実施例では、吸着器の第1と第2のセット及び機能区画の対応するセットは、上述の吸着器セット間のガス流に必要な移転を許すのに適した任意の輪郭をなして、夫々回転子・固定子組立体内に所定場所を占めるよう配置される。可能な輪郭は同軸の環状配置を含み、吸着器の第1と第2のセットと機能区画は、共通の中心軸の回りに互いに径方向に離れた2つの別々の環状ユニットを形成するようになっている。

【0036】

上記2つの装置の実施例の応用例は第1ガス混合物としての合成ガス混合物からの水素（成分A）の濃縮に関するものとして、開示されている。この場合希薄な二酸化炭素（成分B）が、典型的に直接大気中に捨てるために、酸素（成分C）を含む置換パージ流として空気又は好適には窒素濃縮空気を用いて、分離されるようになっている。本開示発明の装置は、空気が、低圧の合成流から二酸化炭素を抜き取るために置換パージ流として空気又は好適には窒素濃縮空気を使用し、かくして高圧に圧縮することなく、有用な水素濃縮を達成するために、痕跡量の二酸化炭素のみを含むという事実を活用する。水蒸気（成分E）が供給ガス中に実質的量で存在し、そして水蒸気を二酸化炭素及びパージガスと一緒に同じパージ流の排気中に送出するのが望ましい場合、1セットの吸着器をもつ吸着モジュールが使用され、そして吸着器中の吸着材料は典型的には、特に分離が高温で行われるような用途においては、かなりのレベルの水蒸気の存在下で二酸化炭素を分離するのに有効であるとして当業者に既知のものから、選択されるだろう。バッファーガス（成分D）は成分A又はCを含まない任意の利用可能なあまり吸着されないガスから選択され、このガスは例えば不活性ガスを含む成分A及びCと両立できる。この応用例において酸素と水素を含む燃料成分間の相互汚染を防止するための本開示装置のバッファーステップおよび他

の特徴構成なしでは、水素濃縮吸着器をパージするために空気又は窒素濃縮空気を使用することは安全の観点から考えられないだろう。水蒸気（成分E）がかなりな量存在し、そして濃縮した水素製品と結合して水蒸気を送出するのが望ましい場合、吸着器の2セットをもつ吸着モジュールが使用され、この場合第1の吸着器セット内の吸着剤は典型的には、関心のある動作温度で水素上の二酸化炭素を優先的に吸着する当業者に既知のものから選択され、そして第2吸着器セット内の吸着剤は典型的には、関心のある動作温度で二酸化炭素と水素の両者上の水蒸気を優先的に吸着する既知のものから選択される。

#### 【0037】

周囲温度近くの合成供給ガス混合物を分離するための応用例では、適当な既知の吸着剤は、水蒸気を吸着するための活性アルミナ、アルミナゲル、シリカゲルを含み、そして活性カーボン、親水性ゼオライト（例えば、タイプ13Xゼオライト及び当業者に既知の多くの他のゼオライト）、及び二酸化炭素を吸着するための疎水性ゼオライト（例えば、タイプYゼオライト又はシリカライト（silicalite））を含む。もし置換パージ流がそれ自体湿気を有するならば、活性カーボン及びYゼオライトの如きゼオライト又はシリカライトの如き比較的疎水性の吸着剤を使用するのが有利である。代案として、回転吸着モジュール内の吸着剤は、分離されるべきガス混合物の特定の成分について高温動作温度（例えば約250℃乃至約400℃）を選ぶよう選択される。例えば、湿った合成ガスを分離するための上述の応用例では、吸着剤は水蒸気よりはむしろ二酸化炭素を選ぶよう選択される。当業者に既知のかかる適当な吸着剤にはアルカリ促進材料が含まれる。例示のアルカリ促進材料にはLi、Na、K、Cs、Rb、の如きアルカリ金属及び/又はCa、Sr、及びBaの如きアルカリ土類金属の陽イオンを含むものが含まれる。これらの材料は典型的には、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、酢酸塩、リン酸塩、硝酸塩、又はアルカリ又はアルカリ土類金属の有機酸塩化合物として準備される。かかる化合物はアルミナの如き任意の適当な基体上に析出させられる。高温動作の特定材料の例には、炭酸カリウムを含浸したアルミナ、及び従来技術中で開示したように、炭酸カリウムで促進させられたハイドロタルサイト（hydrotalcite）が含まれる。

#### 【0038】

本開示発明に従って吸着器中に利用される吸着剤は通常の粒形状の吸着剤であるが、開示された装置とプロセスの実施例では、吸着剤材料が高い表面積の平行通路モノリス（monolith）ないに支持され、従ってプロセスはコンパクトな装置で比較的高いサイクル周波数（例えば、約1秒乃至10秒のサイクル期間）で行われ、有利であることが分かった。このコンパクトな装置は吸着剤の、従ってお互いに化学的反応をする成分AとBの少ない目録（inventory）のみを含む。吸着剤は、シートを分離して流路を形成するためにシート間に間隔スペースをもつ薄い基質シート上に積層シート構造（“吸着剤積層体”）として支持されるのが特に有利であることが分かった。適当なかかる吸着剤積層体の選択と構造に関する更なる詳細は、本出願人の同時係属出願の米国特許出願第10/041,536号に見ることができるが、この出願は参考として本文に組み込まれるものとする。現在開示しているシステムとプロセス（置換パージベースのプロセスによるガス分離）に使用するためには、比較的低い空隙部分（約10%乃至50%の構造容積）と、比較的低い圧力降下（通常のビード付き吸着剤を合体する同様寸法をもつ吸着器と比較して）をもつ吸着剤積層構造が有利であることが分かった。上述の如き吸着剤積層構造の空隙部分、吸着剤充填密度および圧力降下特性は、通常のビード付き吸着剤を合体する吸着器の比較的固定した空隙部分（ほぼ33%）とは違って、積層シートの厚さ、積層構造を形成するのに使用される間隔手段を選択することによって、供給、パージ及びバッファーガス組成、選択された吸着剤材料、及びプロセス要件に従って変化することができる。更に、特に供給ガス成分Bが使用中の吸着剤物質上に幾分弱く吸着される場合か又はバッファーガスが成分AとCの混合を防止するのに使用される場合、現在開示されているシステムとプロセスに使用するためには、約20%乃至30%の範囲内の空隙比と、比較的低い圧力降下をもつ吸着剤積層構造が特に有利であることが分かった。開示されるシステムとプロセスに使用する適当な吸着剤積層構造は、例えば約100乃至300ミクロン厚さの如きステンレス鋼メッシュの

10

20

30

40

50

如き、薄い金属基質材料を使用して形成される。この鋼メッシュは吸着剤層間の間隔手段として、同様の金属メッシュ又はエキスパンデッドメタルフォイル材料と組み合わせることができる。かかる金属基質及びスペーサ材料から形成された積層構造は典型的には、比較的高い熱質量をもち、該装置の任意の機械的又は構造的欠陥の結果として起こる互いに反応する成分 A と C 間の偶発的反応を抑制するための有効な火災防止器としての有効な機能を提供する。代案として、開示されたシステムとプロセスに使用する適当な吸着剤積層構造は、例えば約 100 乃至 300 ミクロン厚さの繊維ガラスメッシュ又はスクリム (scrim) の如き、薄い複合基質材料を使用して形成され、この複合基質材料は吸着剤層間のセラミック印刷した又は他の非金属の間隔材料と組み合わせられる。かかる積層構造は典型的には、比較的低い熱質量をもち、また吸着器内の急速な温度変化を容易にし、このことはガス分離プロセスを比較的高いサイクル速度で作動する温度スウィング成分と合体させる開示されたシステムにおいて有利である。

10

#### 【0039】

現在開示されているシステムとプロセスの他の応用では、固体酸化物燃料電池 (SOFC) から出る陽極排気ガスは二酸化炭素と、水素と一酸化炭素を含む未反応の燃料成分をもつ蒸気とを含む。SOFC 発電設備もまた、窒素濃縮空気の陰極排気流としての又は酸素 VPSA ユニットの真空排気からの利用可能な流れをもつ。この酸素 VPSA ユニットは高い電圧効率と他の利益のために陰極入力へ濃縮酸素を送出するために使用される。かかる SOFC システムでは、燃料電池陽極入口へ水素を分離、濃縮及びリサイクルすることによって、全効率を改良するのが望ましい。本開示発明の 1 実施例では、大部分の一酸化炭素を水素 (成分 A) と二酸化炭素 (成分 B) へ変換するための水性ガスシフティングの後、随意的に水蒸気を少なくとも部分的に除去した後、SOFC 陽極排気ガスは供給ガス混合物として回転吸着モジュール (上述の如き) へ導入される一方、窒素濃縮空気は置換パージガス (成分 C) として使用される。もし置換パージガスとして使用される窒素濃縮空気が濃縮酸素を SOFC 陰極へ提供する酸素 VPSA からの排気であるならば、単一の真空ポンプは、回転吸着モジュールの排気出口から第 2 排気ガス混合物 (排気二酸化炭素と酸素過剰空気を含む) を吸引し、かくして圧力スウィング真空を酸素 VPSA と水素濃縮回転吸着モジュールの両者のために提供するために使用される。

20

#### 【0040】

工業用の H<sub>2</sub>PSA が、高純度と高回収率 (80-85%) を同時に達成するためにかなり高い圧力 (> 10 バール) で通常行われる。供給ガス混合物は実質上供給圧力で水素 (成分 A) を送出的ために高圧で供給されなければならない一方、ほぼ 1 バールの排気分圧で二酸化炭素 (成分 B) を送出的。もし二酸化炭素が大気中へ排出されるならば、これは、二酸化炭素が約 0.00035 バールのその周囲分圧に希釈されるときに失われる混合の自由エネルギーに起因する大きなエネルギー損失を表す。本システムとプロセスは、二酸化炭素を低圧の合成ガス流から取り除き、かくして高圧に圧縮することなしに有用な水素濃縮を達成するために、空気又は好適には窒素濃縮空気を置換パージ流として使用するために、空気が痕跡量の二酸化炭素のみを含むという事実を利用するために使われる。かくして、自由エネルギーは二酸化炭素の希釈物から捕捉され、この希釈物は直接大気中へ排出される。

30

40

#### 【0041】

固体酸化物燃料電池の如き進歩した発電技術への応用では、全効率は本開示発明によるシステムとプロセスを実施することによって思いがけなく増すことができ、このシステムとプロセスは濃縮した水素を SOFC 陽極へリサイクルすることを可能ならしめる一方、二酸化炭素を大気中へ希釈し、かくして二酸化炭素が 1 バールの基準圧力で送出的される燃焼プロセスに通常帰せられるものを越えた余分の自由エネルギーを捕捉するために使用される。酸素と水素を含む燃料成分間の相互汚染を防止するために開示されたシステムとプロセスのバッファーステップと他の特徴構成なしで、水素濃縮吸着器をパージするために空気を使用すること又は窒素濃縮空気さえも使用することは、安全の懸念の観点から通常は予想されないだろう。

50

## 【0042】

本開示発明の他の実施例では、SOFCと、SOFCに連結されたH<sub>2</sub>濃縮回転吸着モジュールを含む電流発生システムが提供される。固体酸素燃料電池は任意の圧力で作動するように設計され、約1パール乃至5パールの動作圧力が本開示システムでは好適である。本開示発明は特に、天然ガスの如き炭化水素燃料を用いる高温SOFC燃料電池電力設備に適用される。追加の実施例では、燃料電池陽極チャンネル入口に入れられる前に、燃料は第1の回転吸着モジュールによって陽極排気ガスから分離された水素濃厚と混合され、この分離は好適には、後リフォーミングと水性ガスシフト反応を受けた後に行われ、陽極排気ガスが水素濃度を上げる一方、一酸化炭素を二酸化炭素に酸化させるようになる。

## 【0043】

炭化水素燃料として天然ガスが重要な場合には、陽極供給ガスは望ましくは、メタンと、多量の過剰のリサイクル水素を含む混合物からなる。過剰の水素はメタン分解反応によってすすの析出を阻止し、かくして陽極供給ガス中に最少限の蒸気量を有してSOFCの安全作業を可能にする。もしリサイクル水素濃度が高レベル（例えば陽極供給ガスの約85 - 90%）に維持されるならば、陽極供給ガス中の蒸気量は非常に低く、又は実質上ゼロに近くなる。陽極供給ガス中の蒸気濃度を最少限とする利益には下記のものが含まれる：

1. H<sub>2</sub>対H<sub>2</sub>Oの高い初期比率は電圧効率と出力を改善するためにネルンスト(Nernst)電位を上げる。

2. メタンは蒸気リフォーミングによって燃料電池反応のための化学的シンクとして作用し、かくして陽極チャンネルに沿ってH<sub>2</sub>対H<sub>2</sub>Oの高比率を維持するのを助ける。

3. H<sub>2</sub>Oは燃料電池酸化反応によって供給されるので、COとH<sub>2</sub>へのメタン転換が陽極チャンネルに沿って遅らされ、かくして陽極入口における過度に急速な吸熱反応蒸気リフォーミングに由来する急な温度勾配を軽減する。

4. 低蒸気濃度はCH<sub>4</sub>とCOのCO<sub>2</sub>への転換を阻止し、かくして陽極チャンネル内の蒸気リフォーミング反応が、全熱バランスを改善するために燃料電池の廃熱を取り上げるために最も高い吸熱となることを保証する。

## 【0044】

対照してみると、従来技術の内部的にリフォーミングするSOFC燃料電池は典型的には、カーボン析出を抑制するために、陽極供給ガス中に実質的な蒸気/カーボン比率をもって作動し、かくして燃料電池電圧性能を低下させる。この従来技術は典型的には、燃料が陽極チャンネルに入るときの過度に急速な吸熱蒸気リフォーミングに由来する陽極入口の過剰な冷却と急な温度勾配を避けるために、燃料天然ガスの実質的に少量のリフォーミングを要求する。

## 【0045】

陽極排気ガスは典型的には、若干の未反応のメタンと、かなり少量の一酸化炭素を含む。本開示されたシステムとプロセスは、蒸気が陽極排気ガスに追加され、そのガスが次いで、高温で断熱後 - リフォーマーへ入れられ、同時に、後 - リフォーマーのための外部熱交換を必要としないように、発熱水性ガスシフト反応で吸熱蒸気リフォーミング反応を行うことを、随意に提供する。

## 【0046】

上記特徴と利益は添付図面に基づく幾つかの実施例についての以下の詳細な説明から更に明らかになるだろう。

## 【0047】

数個の実施例についての詳細な説明

置換バージ再生をなす水素 - 濃縮回転吸着モジュールを図1 - 4につき以下に説明する。本文中で使用する“回転吸着モジュール”は、1つの配列をなした吸着器が固定した弁面又は固定子に対して回転する装置、又は弁面又は固定子が1つの配列をなした吸着器に対して回転する装置の何れかを含むが、これらに限定されるものではない。図示の実施例は回転子に取り付けられた吸着器をもち、この回転子は固定した弁面をもつ固定子であるハウジング内にある。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 8 】

図 1 は回転吸着モジュール 1 を示し、このモジュールは “ N ” 個の吸着器 3 又は吸着器ハウジング本体 4 内にある吸着器チャンネル 3 を含む。各吸着器は第 1 端 5 と第 2 端 6 をもち、それらの間の流路が吸着剤に接触しており、この吸着剤にガス成分 B が、あまり容易に吸着されない成分 A および成分 C と比べてより容易に吸着される。吸着器は吸着器ハウジング本体の軸線 7 の回りに線対称配列をなして展開している。ハウジング本体 4 は軸線 7 の回りに相対的回転運動をなし、第 1 と第 2 の機能本体 8 と 9 は第 1 弁面 10 を横切って第 1 機能本体 8 と掛合し、この第 1 機能本体 8 に成分 A と B を含む第 1 ガス混合物が第 1 セクター内に供給され、そしてその第 1 機能本体から成分 B と C を含んだ第 2 ガス混合物が第 2 セクターから、かつ第 2 機能本体 9 をもつ第 2 弁面 11 を横切って引き出され、第 2 機能本体 9 から成分 A を濃縮した第 1 又は軽質製品が第 1 セクター内に引き込まれ、そしてその第 2 機能本体へ成分 C を含む置換パージ流が第 2 セクター内に供給される。

## 【 0 0 4 9 】

特に図 1 - 5 に示す実施例では、吸着器ハウジング 4 は回転し、今後、これは吸着器回転子 4 と称する。一方、第 1 と第 2 の機能本体は定置しており、そして一緒にモジュールの固定子組立体 12 を構成している。第 1 の機能本体は今後、第 1 弁固定子 8 と称し、そして第 2 機能本体は今後、第 2 弁固定子 9 と称する。他の実施例では、吸着器ハウジング 4 は定置しており、一方、第 1 と第 2 の機能本体は回転分配器弁回転子である。

## 【 0 0 5 0 】

図 1 - 4 に示す実施例では、吸着器を通る流路は軸線 7 に平行であり、従って流れ方向は軸方向であり、一方、第 1 と第 2 の弁面は軸線 7 に垂直な平らな環状ディスクとして示されている。しかし、更に一般的には、吸着器内の流れ方向は軸方向か、又は径方向か、又はそれらの合成方向とすることができ、第 1 と第 2 の弁面は軸線 7 を中心とした、平面形、円錐形、円筒形等を含む任意の回転形体に従って形作られる。プロセスのステップ及び定義されるべき機能区画は吸着器中の径方向の流れ方向又は軸方向の流れ方向にかかわらず、同じ角度関係にある。

## 【 0 0 5 1 】

図 2 - 4 は矢印 12' - 13'、14' - 15'、及び 16' - 17' によって規定された平面内のモジュール 1 の横断面である。各セクション内の矢印 20 は回転子 4 の回転方向を示す。

## 【 0 0 5 2 】

図 2 は図 1 を横切った断面 12' - 13' を示し、この断面は吸着器回転子を横切っている。この場合、“ N ” = 72 である。吸着器 3 は吸着器ホイール 208 の外壁 21 と内壁 22 間に取り付けられている。図示された特定の実施例の各吸着器は吸着剤シート 23 の方形の平らなパック 3 からなり、この場合、軸方向に流れチャンネルを限定するためにシート間にスペーサ 24 をもつ。分離器 25 は空隙スペースを充填しかつ吸着器間の漏れを防止するために吸着器間に備える。パック 3 は吸着剤の容積詰めを改善するために径方向に先細状をなしている。別の実施例では、吸着器は同心状の螺旋状に巻かれた形状に向いた吸着剤積層物の複数層、又は適当なモノリシック(monolithic)構造、又は代案として、ビード付きの又は他の粒状の吸着剤配置を構成する。

## 【 0 0 5 3 】

図 1 に示す如く、吸着器 3 は流れチャンネルの第 1 端 5 と第 2 端 6 の間に複数の別個の区域を含み、ここでは、夫々第 1 端 5 に隣接した第 1 区域 26 と、第 2 端 6 に隣接した第 2 区域 28 の 2 つの区域として示されている。吸着剤の別個の区域の代案として、異なった吸着剤が、ガス流路に沿って吸着剤の濃度勾配が変化する層又は混合物内に準備される。1 吸着剤から他の吸着剤への移り変わりは 1 つの明瞭な移り変わりよりはむしろ 2 つの吸着剤が混和された混合物とすることができる。他の選択は均質であるか又は均質でない異なった吸着剤の 1 混合物を提供することである。

## 【 0 0 5 4 】

約 250 ° C までの周囲温度で作動する H<sub>2</sub> 吸着分離器の場合、第 1 区域は、水又はメタノ

10

20

30

40

50

ール蒸気及び幾つかの二酸化炭素の如き供給ガス混合物の非常に強く吸着された成分を除去するために選択された吸着剤又は乾燥剤を含む。第2区域は、二酸化炭素のバルク分離のために典型的に選択された吸着剤を含む。

【0055】

約 250 °C 乃至約 500 °C で作動する H<sub>2</sub> PSA の場合、第1区域は上記の如く水蒸気に比して CO<sub>2</sub> を優先的に吸着する吸着剤を含む。第2区域は水蒸気にひいて優先的に CO を吸着する吸着剤（例えばゼオライト、Cu (1) 含有物質、又は Ag (1) 含有物質）を含む。1 実施例に従えば、CO<sub>2</sub> 選択吸着剤及び CO 選択吸着剤は2つの別個の区域よりむしろ単一区域と一緒に含まれ又は混入される。

【0056】

吸着剤シートは補強材料又は基質（例えばガラス繊維、金属フォイル、又は金網）を含み、この材料に吸着剤材料が適当な結合剤を用いて付けられる。満足な吸着剤シートは基質上にバインダー成分でゼオライト結晶のスラリーを被覆することによって作られる。成功例には不織形式の繊維ガラススクリム、織成形式の金属（ワイヤメッシュ）織物、及びエキスパンデッドアルミニウムフォイルが含まれる。スペーサは吸着剤シートに隆起したパターンをプリント又は型押しすることによって又は吸着剤シートの隣接した対間に組立てられたスペーサを置くことによって、準備される。代案としての満足なスペーサは、織成形式の金属（ワイヤメッシュ）スクリーン、不織形式の繊維ガラススクリム、及び写真平版パターンにエッチングした流れチャンネルをもつ金属フォイルとして準備される。層状の吸着剤シート材料の吸着器は平らな又は湾曲したシートを積み重ねることによって又は螺旋状巻物を形成することによって作られ、所望形状の吸着器ハウジングの容積を実質上充填するために、シート間の流れチャンネルは吸着器の第1端からその第2端まで延びている。詰められた螺旋状に巻かれた吸着剤をもつ方法と構造の例は2002年1月7日出願の、共同所有の同時係属の U.S. 特許出願第 10/041,536 号中に開示されている。この出願は参考として本願に組み込まれるものとする。

【0057】

典型的な実験シートの厚さは約 100 - 300 ミクロン間で変わり、スペーサ高さは約 75 乃至 200 ミクロンの範囲内にまた、吸着器の流れチャンネル長さは約 10 cm 乃至ほぼ 30 cm の範囲内にある。

【0058】

本発明の他の実施例では、吸着器は吸着剤シートの螺旋状巻物の1配列と上述のスペーサとして準備され、上記配列は回転子内に支持されている。

【0059】

代案として、吸着器は回転子ハブの回りに吸着剤シートの単一の螺旋状巻物を巻き、そして壁21に環体を満たすことによって形成される。隣接した吸着剤シート層間のスペーサは、シート間に軸方向流れチャンネルを設定しそして第1端5と第2端6の間に延びる縦のスペーサ又は波形によって形成され、一方、スペーサ又は波形は流れチャンネルを横切る流れを又は隣接する流れチャンネル間の流れを防止する。その結果、かかる各流れチャンネルは吸着剤集団を通る近隣の流れチャンネルから隔離され、そして小さい独立した吸着剤として役立つ。この取り組み方では、独立した吸着剤の数 N は極めて大きくなる。

【0060】

また代案として、吸着器はモノリス (monolith) 内の、例えばバッファーニカムの室壁 (cell walls) 上にウォッシュコートされた (washcoated) 吸着剤をもつハニカムコーディエライト (cordierite) 滲出物 (extrudate) 内の流れチャンネルとして提供される。回転子は単一の滲出物セクションから又は回転子上に支持されたかかるセクションの1配列から形成される。

【0061】

すべての場合、吸着器及び回転子は協働する流体密封手段で組立てられて、吸着器の第1と第2の端間の実質上すべての流体流が吸着器中の流れチャンネルを通るようにされ、従ってバイパス漏れは避けられるようにされる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 2 】

図 3 は矢印 14'、15'、及び 16'、17' によって限定される夫々の平面内にあ  
る第 1 と第 2 の弁面内の回転子 4 のポート配置(porting)を示す。吸着器ポート 30 は各  
吸着器の第 1 と第 2 の端から夫々の第 1 と第 2 の弁面へ直接流体連通する。各ポート 30  
は各吸着器のために幾つかの小形ポートによって同等に準備される。

## 【 0 0 6 3 】

図 4 は、第 2 弁面 11 内と矢印 16'、17' によって限定された平面内の第 2 固定子  
9 の弁面 101 と同様に、第 1 弁面 10 内と矢印 14'、15' によって限定された平  
面内の第 1 固定子 8 の典型的な固定子弁面 100 を示す。矢印 20 は吸着器回転子による  
回転方向を示す、円周シール 106 と 107 間の環状弁面では、外部導管に開口する第 1  
固定子弁面 100 の開口面積は開けた角度セクター 111 - 116 によって示される。これ  
らのセクターは同じ参照数字 111 - 116 によって示される機能区画に直接連通する  
第 1 機能ポートに対応する径方向シール 118 によって分離される。セクター 113 は第  
1 バッファ- (buffer) ステップ用に使用される。セクター 114 は第 2 バッファ- ステッ  
プ用に使用される。もし圧力スウィングが置換パージ再生を増すために使用されるなら  
ば、セクター 115 は加圧ステップのために備えられ、そしてセクター 116 は減圧ステッ  
プのために備えられる。同様に、外部導管に開口する第 2 固定子弁面 101 の開口面積  
(図 5、7 及び 9 に示される如きもの) は開けた角度セクター 121 - 126 によって示さ  
れ、これらのセクターはまた、同じ参照数字 111 - 116 によって示される機能区画に  
直接連通する第 1 機能ポートに対応する径方向シール 118 によって分離される。典型的  
な径方向シール 118 は隣接セクターに開いている間吸着器のための転移を提供する。漸  
進的開きはスリッパ- と密封面間の先細の隙間チャンネルによって提供され、新しい区画  
に開かれる吸着器の緩やかな圧力均等化を達成する。ずっと広い閉鎖したセクターは、加  
圧又は減圧ステップが他端から行われているとき、吸着器の一端への又はそこからの流れ  
を実質上止めるために準備される。

## 【 0 0 6 4 】

図 1 へ戻れば、第 1 弁面 100 では、供給ガス(成分 A と B を含む第 1 ガス混合物)は  
矢印 125 によって示される如く、第 1 セクター 111 に供給される一方、重質製品(成  
分 B と C を含む第 2 ガス混合物)は矢印 126 で示される如く第 2 セクター排出される。  
第 2 弁面 101 では、第 1 の又は軽質製品ガス(成分 A 中に濃縮されている)矢印 127  
で示される如く、第 1 セクター 211 から送出される一方、置換パージガス(成分 C を含  
む)は矢印 128 で示される如く、第 2 セクター 122 へ供給される。

## 【 0 0 6 5 】

回転子は第 1 固定子 8 内の回転子駆動シャフト 162 上にシャフトシール 161 をもつ  
軸受 160 によって支持され、この固定子は第 1 と第 2 の弁固定子と一体に組立てられる。  
吸着器回転子は例示の回転子駆動手段によって駆動される。

## 【 0 0 6 6 】

図 5 及び図 6

図 5 は、第 1 のバッファ- パージガスとして置換パージガスをもちそして第 2 パージガ  
スとして供給又は第 1 ガス混合物をもつ実施例の第 1 と第 2 の固定子弁面 100 と 101  
を示す。図 5 および図 7 と 9 では、第 1 と第 2 の固定子弁面はセクション矢印 14' - 17'  
によって示される 1 方向で見ており、従って第 1 固定子弁面は背後から見ている一方、  
第 2 弁面は正面から見ている。図 6 は軸線 7 の回りにおける 0°乃至 360°の角度範囲  
を含む円周セクション内において吸着器を通る流れのパターンを示す。図 6、8 及び 10  
の吸着器 3 を横切る破線はガス混合物 A と B、B と C、及び成分 A と C 間の濃度フロント  
を表す。特に、破線 175 は該サイクル間中の二酸化炭素濃度フロントの動きを示す。

## 【 0 0 6 7 】

第 1 のバッファ- パージガスは第 2 弁面 101 中のセクター 123 に弁 180 によって入れ  
られ、そしてガスを第 1 弁面中のセクター 113 から協働する熱回収手段 183 をもつバ  
ーナ 182 へ置き換える。第 2 バッファ- ガスは弁 185 によって第 1 弁面 100 中のセ

クター 1 1 4 に入れられ、そしてガスを第 2 弁面中のセクター 1 2 3 から協働する熱回収手段 1 8 3 をもつバーナ 1 8 2 へ置き換える。熱回収手段はオキシダントと、燃料電池、又は蒸気発生器、又は内燃機関、又はガスタービン、又はスターリング機関へ供給される燃料流を余熱する熱交換器とする。

【 0 0 6 8 】

図 7 と図 8

図 7 は第 1 と第 2 のバッファージガスとしてリサイクルされた煙道ガスをもつ実施例の第 1 と第 2 の固定子弁面 1 0 0 と 1 0 1 を示し、この煙道ガスはバッファージガスの燃焼によって得られ、従って未結合の成分 C が第 1 のバッファージガスから除かれ、そして未結合の成分 A が第 2 のバッファージガスから除かれる。図 8 は軸線 7 の回りに約 0 °乃至 360 °の角度範囲を含む円周セクション内の、吸着器を通る流れパターンを示す。

10

【 0 0 6 9 】

バッファージガス流は第 1 弁面 1 0 0 に入り、第 1 バッファージ流はセクター 1 1 3 を通り、第 2 バッファージ流はセクター 1 1 4 を通る。第 1 バッファージ流の一部は、最初に入る置換パージ流によって置き換えられた後に、セクター 1 1 3 ' から再循環してセクター 1 1 3 へ戻る。

【 0 0 7 0 】

第 1 バッファージ流はセクター 1 2 3 から送風機又は真空ポンプによって引き出され、そして第 2 バッファージ流は送風機又は真空ポンプ 1 8 7 ' によってセクター 1 2 4 から引き出される。バッファージ流は協働する熱回収手段 1 8 3 をもつバーナ 1 8 2 を通過し、そして次いで、排出導管 1 9 0 を通して過剰の水を排除するために凝縮器 1 8 9 を通る。第 1 と第 2 のバッファージ流の完全な又は部分的な分離は、ダッシュ記号を付した仕切り 1 9 1 と 1 9 2 によって示される如く、バーナ 1 8 2 と凝縮器 1 8 9 を通して維持され、従って仕切り 1 9 1 の両側の燃焼条件は、第 1 バッファージガスから未結合成分 C を除くために、第 1 バッファージ流側に濃厚な燃料が、そして第 2 バッファージガスから未結合成分 A を除くために、第 2 バッファージ流側には乏しい燃料がほぼ維持されることになる。代案として、第 1 と第 2 のバッファージ流は、単一の送風機及び/又は真空ポンプ 1 8 7 を通して、そして未結合成分 A と C の両者が失われるようバーナ内に厳密に化学量論的な燃焼条件を維持することによって、バーナと凝縮器を通して混合される。バーナはすべての条件下で満足なかつ十分に完全な燃焼を達成するために触媒燃焼器とすることができる。

20

30

【 0 0 7 1 】

図 9 及び図 1 0

図 9 は圧力スウィングと置換パージ再生の組合せと、第 1 と第 2 のバッファージガスとしてリサイクルされた煙道ガスをもつ実施例の第 1 と第 2 の固定子弁面 1 0 0 と 1 0 1 を示す。図 1 0 は軸線 7 の回りに 0 °乃至 360 °の角度範囲を含む円周セクション内で、吸着器を通る流れパターンを示す。

【 0 0 7 2 】

第 1 固定子弁面 1 0 0 には、供給加圧ステップのためにセクター 1 1 5 が使用されて、供給ガス混合物がオリフィス又は圧力減少拘束器 1 9 3 を通して導入される一方、セクター 1 1 6 が第 1 バッファージステップに先立つ減圧のための向流ブローダウンステップのために使用される。第 2 固定子弁面 1 0 1 では、セクター 1 2 5 が導管 1 9 5 とセクター 1 2 6 をもつ拘束器 1 9 3 を通る軽還流（圧力均等化）による再加圧ステップを提供し、このセクターは対応する減圧ステップを提供する。セクター 1 2 5 は、導管 1 9 5 と対応する減圧ステップを提供するセクター 1 2 6 をもつ拘束器 1 9 6 を通る軽還流により、もう 1 つの再加圧ステップを提供する。

40

【 0 0 7 3 】

弁面 1 0 0 の伸長した閉鎖セクターは、面 1 0 1 の軽還流セクター 1 2 5、1 2 5、1 2 6、及び 1 2 6 に対向する広い径方向シール（例えば 1 9 7、1 9 7）として備えられる。同様に、広い径方向シール（例えば 1 9 8、1 9 8）は供給物加圧セクター

50



115と、面100の向流ブローダウンセクター116に対向する弁面101の閉じたセクター内に設けられる。また、図10においても、セクター111、115、116、125、125、126、及び126に先行する径方向シールは回転子面とこれらのセクターに入る夫々のシール間に先細状のすき間間隙（例えば199）をもち、そのため各吸着器が対応するセクターと整合するとき、先細状のすき間に絞り入る流れによって円滑な加圧と減圧の移り変わり提供するようになることが認められる。

【0074】

もし望むならば、濃縮成分Bの軽還流を使用するパージステップは成分Cを含む置換パージステップに加えて含まれることができる。

【0075】

10

図11-16

以下の実施例は固体酸化物燃料電池発電設備への本発明の応用を示す。SOFC積重ね体302は陽極チャンネル312と陰極チャンネル314の間に介在させた固体酸化物電解質膜310を含む。陽極チャンネルは、陽極排気導管319と陽極戻り導管319を含む陽極ループによって接続された入口316と出口318をもつ一方、陰極チャンネル314は入口320と出口321をもつ。もし燃料が天然ガスであれば、それは陽極チャンネル312内で内部的にリフォームされる一方、適当な過剰の濃度のリサイクルされた水素と好適には若干の蒸気がカーボンの析出を阻止するために、陽極ループ119内に維持される。

【0076】

20

本発明の第1回転吸着モジュール1は水性ガスシフトされかつ冷却された陽極排気ガスを、導管130内の供給ガス混合物として、陽極出口318、第1回収熱交換器322、水性ガスシフト反応器324、第2復熱装置326、及び水回収凝縮器328から受け取る。水性ガスシフト反応器は典型的には、約200°C乃至約400°Cの範囲内の出口温度をもつ。過剰の水は導管329によって排出される。第1回転吸着モジュール1の軽質製品としての水素濃縮ガスは、導管132によってリサイクルファン330へ送出され、その後、濃縮水素リサイクル流が送入導管336によって陽極ループへ供給される供給天然ガスに合流する。陽極リサイクルガスは、陽極入口316へ入る前に、復熱装置326、322内で再加熱される。

【0077】

30

供給空気は送入導管340によって空気供給送風機341へ、次いで復熱装置342によって陰極入口320へ入れられる。無効化した（窒素濃縮した）陰極排気空気が陰極出口から随意的熱ハット回収熱交換器344へ、排出され、そして導管346によって復熱装置342を通して戻され、この導管は第1回転吸着モジュールの置換パージ入口導管133に連通している。無効化した空気と二酸化炭素を含む消費された置換パージガスは導管131によって排気管350へ排出される。

【0078】

図11では、バッファーパージ流が、上述の図5と図6につき説明した如く、供給ガス混合物と置換パージガスから供給される。バッファーパー気はモジュール1からくる導管352によって概略的に示されている。消費されたバッファーパージガスは熱回収手段183をもつバーナー182内で燃やされ、そして煙道導管355によって排出される。

40

【0079】

図12は、図7と8について示す如く、バッファーパージガスとしてリサイクルされた煙道ガスを使用する同様の実施例を示す。消費されたバッファーパージガスは熱回収手段183をもつバーナー182内で燃やされ、余分の水が凝縮器189と水排出導管190によって除去され、そして煙道ガスが概略示された戻し導管360によってモジュール1内のバッファーパー入口セクターへリサイクルされる。

【0080】

図13は、水蒸気の少部分（反応器324内における水性ガスシフトステップの後に陽極排気流内に残っている）を導管319から陽極戻し導管319へ移送するために第2

50

の回転吸着モジュール 380 を使用すること、及び置換パージガスとして真空下で使用するために濃縮酸素を陰極及び窒素濃縮排気へ提供するために V P S A ユニットを使用することを含む 2 つの独立した特徴構成を示す。この例では、バッファパージガスは導管 130 中の供給ガス混合物と 導管 133 中の置換パージガス（これは酸素 V P S A の酸素無効化排気となる）から提供される。

【0081】

第 2 回転吸着モジュール 380 は回転弁面 382 と 383 をもつ第 1 と第 2 の端に掛合した吸着器回転子 381 を含む。それは、水性ガスシフト反応器出口のものとして行うことができる作動温度にある二酸化炭素及び他の陽極ガス成分と比較して水蒸気に高い選択性を有する吸着剤を使用する。

10

【0082】

図 13 では、濃縮酸素は酸素 V P S A ユニット 400 及び随意の酸素製品圧縮器から陰極チャンネル入口 321 に、復熱装置 326 と 322 を通る導管 402 によって直接送出される。V P S A ユニットは、高酸素純度を得るために回転吸着器モジュール 404 と軽還流ループ 406 を含む。窒素濃縮排気は導管 133 に連通する導管 408 によって真空下で送出される。モータ又はエンジン 410 は供給送風機 341 と真空ポンプ 412 を駆動し、この真空ポンプは導管 131 からくる消費した置換パージガスとして排出二酸化炭素をもつ窒素濃縮排気を吸引する。

【0083】

真空ポンプ排出物は、すべての残留可燃成分を除去するために排出導管 414 によって触媒バーナ 416（熱回収手段 183 と協働して）を通過させられる。排気陰極ガスは導管 440 によって陰極チャンネル出口 320 から燃焼器 182 へ運ばれ、かくしてバッファガスバーナに濃縮オキシダントを提供しその上陰極チャンネルから熱を回収する。

20

【0084】

図 11 乃至 13 では、第 1 の回転吸着モジュールは、供給ガス混合物から余分の水を凝縮させた後、周囲温度の直ぐ上で作動する。図 14 乃至 16 は、第 1 回転吸着モジュールが水シフト反応器出口の温度と一致する高温で作動する実施例を示す。吸着剤は二酸化炭素の選択度と水蒸気に対する感度について選択される。適当な吸着剤の 1 例はカリウム増進ハイドロタルサイト (hydrotalcite) である。比較的高温での二酸化炭素の除去は、復熱装置 326 内の流れと熱交換負荷 (load) を減らす。

30

【0085】

図 14 乃至 16 では、導管 132 内の軽質製品流（濃縮水素）はエゼクター 500 内で再結合される第 1 と第 2 のリサイクル流に分けられる。エゼクター 500 はノズル 501、吸入口 502、混合域 503、及び拡散器 504 をもつ。第 1 リサイクル流は、導管 510 によって吸入口 502 へ直接運ばれる。第 2 リサイクル流は復熱装置 326、凝縮器 328、リサイクル送風機 330 を通過させられ、そして送入導管 336 から復熱装置 326 を通ってエゼクターノズル 501 へ戻るよう供給する。送風機 330 がエゼクター 500 を作動させるためにノズル 501 を通して駆動エネルギーを提供することは分かるだろう。

【0086】

図 14 では、導管 329 内の水凝縮物の小部分が、導管 522 によって復熱装置 520 を通り、次いで水性ガスシフト反応器 324 内の蒸気発生器コイル 524 へ、そして導管 360 を経てバッファパージとして使用される蒸気として運ばれる。消費されたバッファパージ蒸気は導管 352 によってバーナ 182 へ運ばれる。

40

【0087】

図 15 及び 16 では、蒸気発生器コイル 524 からくる蒸気の一部は陽極ガスループへ導管 530 によってリサイクルされる。図 15 では、導管 530 は蒸気を復熱装置 322 を通して後 リフォーマー反応器 540 へ運ぶ。この反応器は出口 318 から出る陽極排気ガス中の未反応のメタンと未反応の一酸化炭素の一部を断熱的に変換する。後 リフォーマーは蒸気メタンリフォーミング又は高温水性ガスシフトに有効な既知の触媒の何

50

れかを使用する。代案として、導管 530 は、復熱装置 322 を通過させることなく、蒸気を単に水性ガスシフト反応器 524 の入口内へ導入する。この蒸気の追加、及びその結果達成されるより大きな程度の水性ガスシフトは、陽極ループからの水の除去を助けるために水素回収を最大限となすために、またより効果的な除去のために導管 130 中の二酸化炭素濃度を上げるために、極めて望ましい。別の重要な利益は、極めて望ましいこととして陽極チャンネル内のカーボン析出の危険性を減らすために及び陽極入口内の蒸気の最小濃度をもつカーボンフリーの操作を簡単化するために、陽極戻し導管 319 からくる一酸化炭素を最大限に除去することである。

#### 【0088】

図 16 は、導管 530 からくる蒸気が、供給燃焼を合成ガス（水素及び一酸化炭素）に部分的に変換するばかりでなくその合成ガスの一部をメタン化するために前リフォーマー 550 へ供給され、その結果燃料電池の陽極チャンネル内にすすが析出する危険性を減らすためにより高い炭化水素が少なくとも部分的にメタンに変換されるという構成を示している。前リフォーマーはまた、カーボン析出に対する安全性の限界を広げるために、第 1 の回転吸着モジュール内における二酸化炭素の除去の後に一酸化炭素を最少限となすための水性ガスシフトの平衡を再設定する。前リフォーマーは、不純物を送る公差について選択することができ、メタン化反応を促進するために約 400 °C 乃至約 600 °C の範囲内の比較的低い温度で操作し得る蒸気リフォーミング触媒を使用するだろう。前リフォーマーは、吸熱蒸気リフォーミング反応と発熱メタン化反応間に少なくとも部分的熱バランスを有する状態で断熱的に動作する。本発明では、メタンは燃料電池反応によって生じた水のためのスカベンジャー（蒸気リフォーミングによって）として作用するので、メタンは陽極供給物の望ましい成分である。第 1 回転吸着モジュールからくるリサイクル水素は、図 16 に示す如く供給燃料と共に前リフォーマーを通過させられるか、又は代案として、前リフォーマーを通過することなく陽極入口 316 へ直接バイパスさせられる。

#### 【0089】

蒸気は前リフォーマー内の蒸気リフォーミングおよびコーキング抑制のために十分な濃度で前リフォーマー 550 の入口へ追加されなければならない。

#### 【0090】

水蒸気は、導管 319 と 319 間に連結された乾燥剤湿気交換器として動作する第 2 の回転吸着モジュール 380（図 13 に示される如く）によって何れかの実施例中の陽極ループを横切って運ばれる。

#### 【0091】

ヒートエンジンはバッファーガス燃焼に付随する熱回収手段 183 から入手し得る廃熱又は燃料電池積重ね体の熱交換器 344 からくる廃熱又は発熱水性ガスシフト反応器からくる廃熱を回収するための熱ボトムリングシステムとして使用される。若干の廃熱は反応物を予熱するためにかつ熱交換器口スを克服するために使用されるが、ファン、送風機および真空ポンプの如きプラント補助装置を駆動するために、そして多分送出用に補足的動力を送出するために、補足的なヒートエンジン用の有用な領域が存在する。

#### 【0092】

本発明の水素濃縮と随意的酸素濃縮の特徴は燃料電池の電圧効率と積重ね体電力出力を上げるために役立つので、すべての送出電力は燃料電池積重ね体によって送出され、それ故ヒートエンジンはプラント補助装置を駆動するためにのみ使用されるのが好ましい。

#### 【0093】

エンジン 410 は、陽極及び/又は陰極ガスとの間接熱交換によって、および第 1 P S A ユニットからくる重質製品排気ガスの燃焼によって、及び/又は補足的天然ガス燃料の燃焼によって加熱されるその動作流体として空気を使用するガスタービン（2001年10月26日出願の同時係属出願の“燃料電池用のエネルギー効率のよいガス分離”の或る実施例における如きもの、その内容は参考として本文に組み込まれるものとする）である。

#### 【0094】

代案として、陽極ガス混合物は、例えば復熱装置ガスタービンによって、燃料電池積重ね体熱回収熱力学的サイクル用の動作流体として直接使用される。このことは特に、酸素 V P S A ユニットが陰極オキシダント流として濃縮酸素を濃縮するために使用されるときに魅力的である。ガスタービンはこのとき、酸素分離ユニットを作動するエンジン 4 1 0 として役立ち、そして好適には、ターボチャージャ構造体に適用されるだろう。

【 0 0 9 5 】

エンジン 4 1 0 は、水素および他の燃料価値を含む使用済みのバッファーガスを及び / 又は補足的天然ガス燃料を補給された内燃機関とすることができる。代案として、エンジン 4 1 0 は任意の型式の外燃機関、例えば、蒸気機関、又はスターリングエンジンとすることができる。第 1 の回転吸着モジュールは濃縮水素を発生するので、熱回収手段は有利

10

【 0 0 9 6 】

開示したシステムおよびプロセスには本文の開示内容から離脱しない多くの他の代案および変形があるのは明らかであろう。

【 0 0 9 7 】

SOFc発電設備では、開示されたシステムとプロセスは陽極内の水素対蒸気分圧の比を増すことによって電力発生能力を高めることができる。燃料のより低い加熱値に基づいて予測される効率は、天然ガスを補給される燃料電池電力設備では約 65 % 乃至約 75 % の範囲内にある。開示されたシステムとプロセスはまた、有効に発生させられる電力、純化された水素および建物暖房又は家庭用熱水設備に適した低品質の廃熱の共同発生を容易にする。

20

【 0 0 9 8 】

幾つかの実施例につき開示発明の原理を図示し説明したが、発明の原理から逸脱することなく本発明の配置や細部を変更できることは当業者には明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 9 】

【図 1】回転吸着モジュールの軸方向断面を示す図である。

【図 2】図 1 のモジュールの横断を示す図である。

【図 3】図 1 のモジュールの横断を示すもう 1 つの図である。

【図 4】図 1 のモジュールの横断を示す更に他の図である。

30

【図 5】図 1 のモジュールの別のバッファーステップパージ構造を示す図である。

【図 6】図 1 のモジュールの別のバッファーステップパージ構造を示すもう 1 つの図である。

【図 7】図 1 のモジュールの別のバッファーステップパージ構造を示す更に他の図である。

【図 8】図 1 のモジュールの別のバッファーステップパージ構造を示す更に他の図である。

【図 9】図 1 のモジュールの別のバッファーステップパージ構造を示す更に他の図である。

【図 1 0】図 1 のモジュールの別のバッファーステップパージ構造を示す更に他の図である。

40

【図 1 1】陽極排気ガスから水素を濃縮しかつりサイクルするために回転吸着モジュールを使用する別の SOFC 電力設備の実施例の単純化した概略図である。

【図 1 2】陽極排気ガスから水素を濃縮しかつりサイクルするために回転吸着モジュールを使用する別の SOFC 電力設備のもう 1 つの実施例の単純化した概略図である。

【図 1 3】陽極排気ガスから水素を濃縮しかつりサイクルするために回転吸着モジュールを使用する別の SOFC 電力設備の更に他の実施例の単純化した概略図である。

【図 1 4】陽極排気ガスから水素を濃縮しかつりサイクルするために回転吸着モジュールを使用する別の SOFC 電力設備の更に他の実施例の単純化した概略図である。

【図 1 5】陽極排気ガスから水素を濃縮しかつりサイクルするために回転吸着モジュール

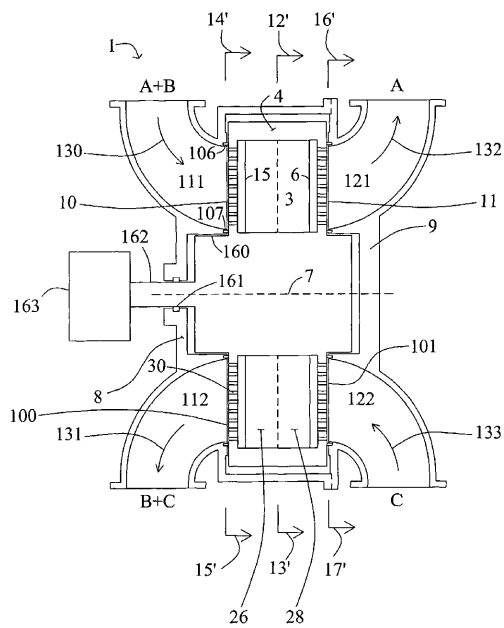
50

を使用する別のSOFC電力設備の更に他の実施例の簡単化した概略図である。

【図16】陽極排気ガスから水素を濃縮しかつリサイクルするために回転吸着モジュールを使用する別のSOFC電力設備の更に他の実施例の簡単化した概略図である。

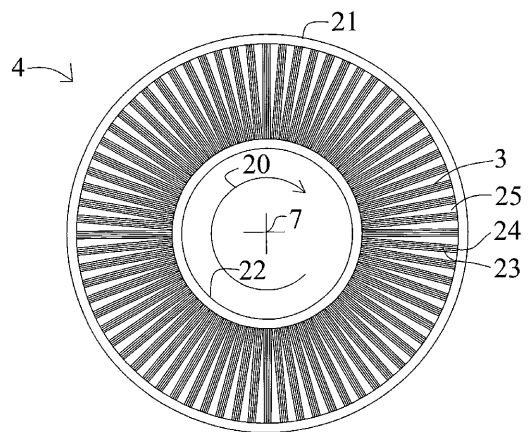
【図1】

Fig. 1



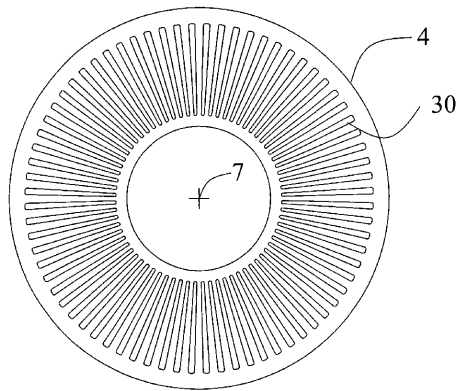
【図2】

Fig. 2



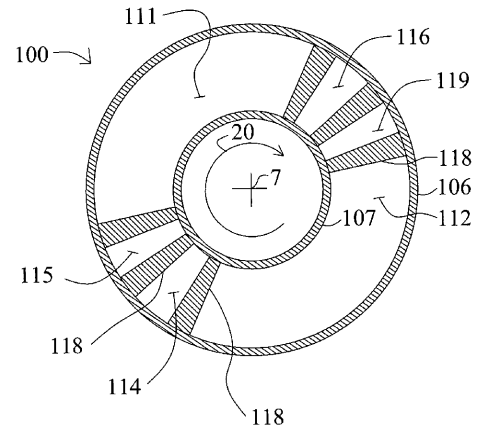
【図 3】

Fig. 3



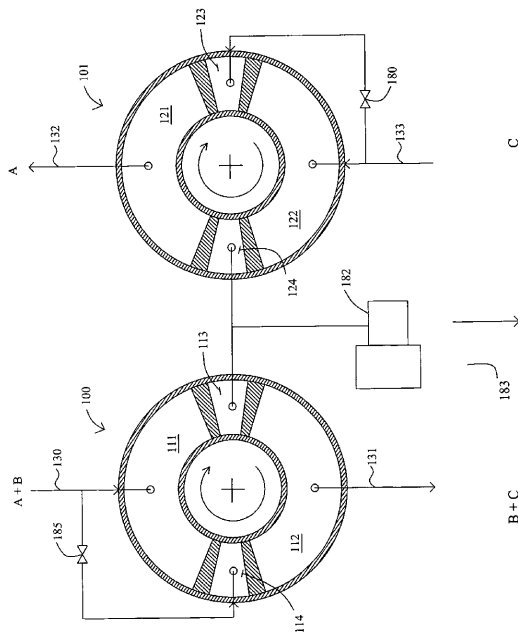
【図 4】

Fig. 4



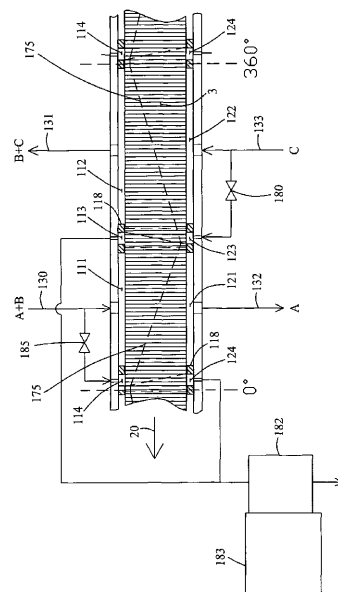
【図 5】

Fig. 5



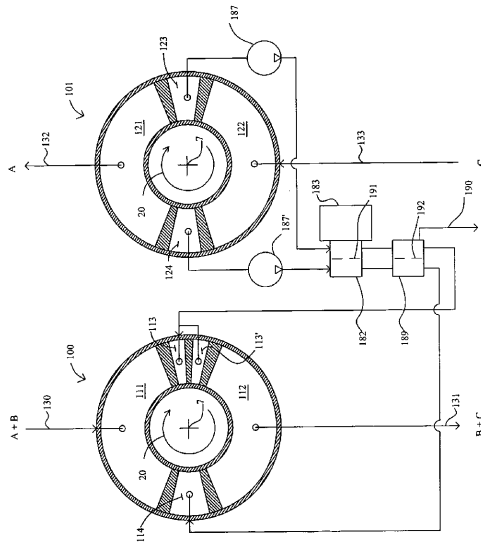
【図 6】

Fig. 6



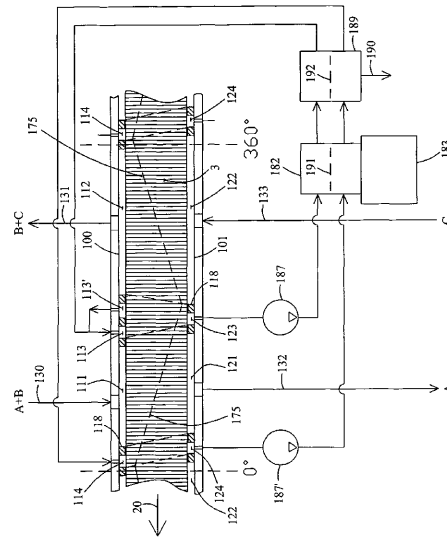
【 図 7 】

Fig. 7



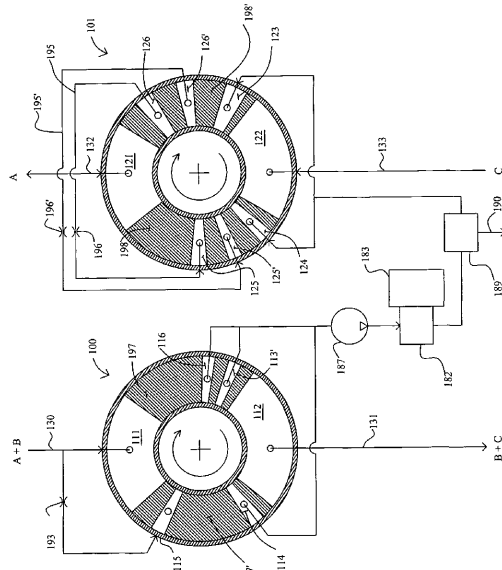
【 図 8 】

Fig. 8



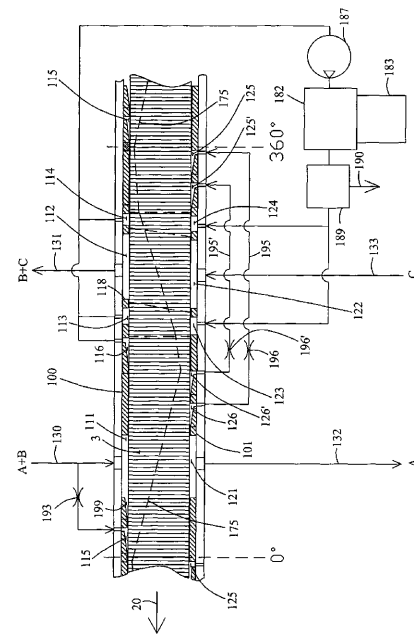
【 図 9 】

Fig. 9



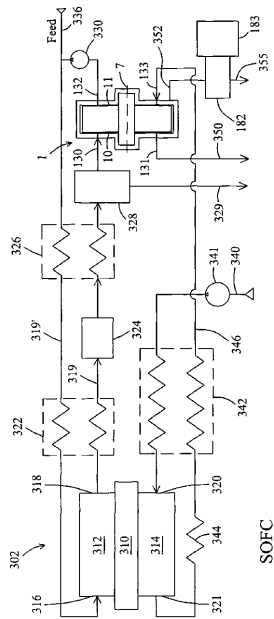
【 図 10 】

Fig. 10



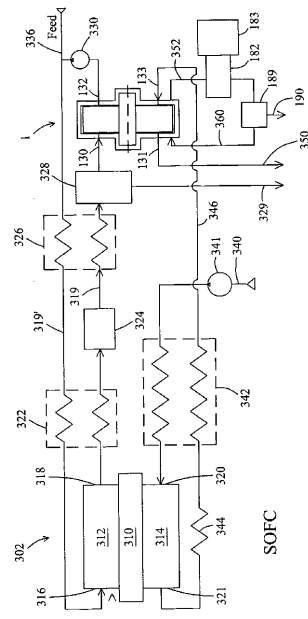
【図 1 1】

Fig. 11



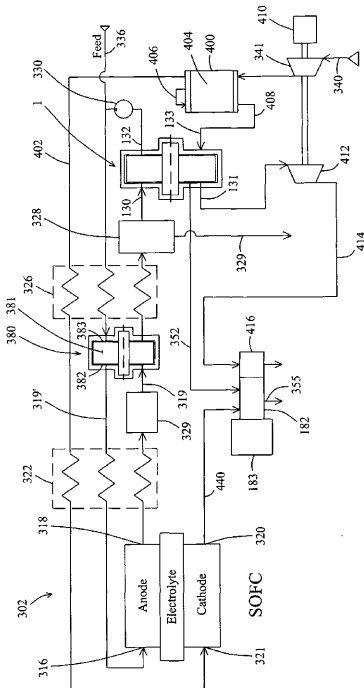
【図 1 2】

Fig. 12



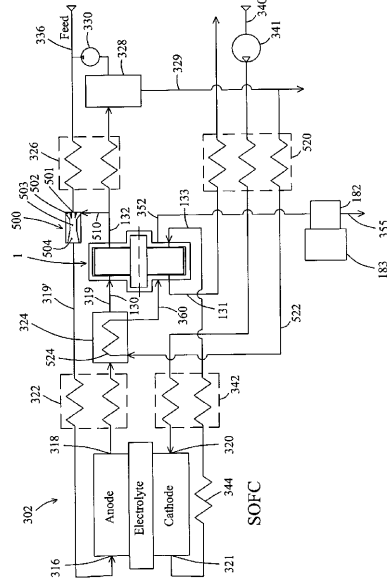
【図 1 3】

Fig. 13



【図 1 4】

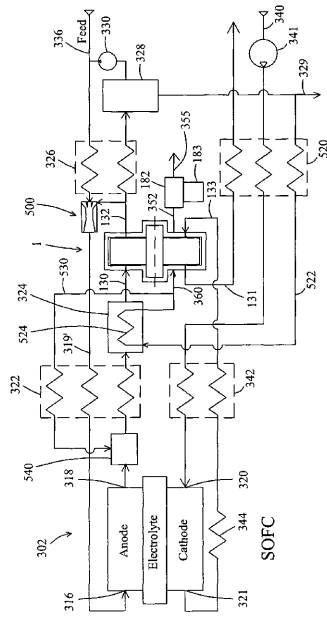
Fig. 14





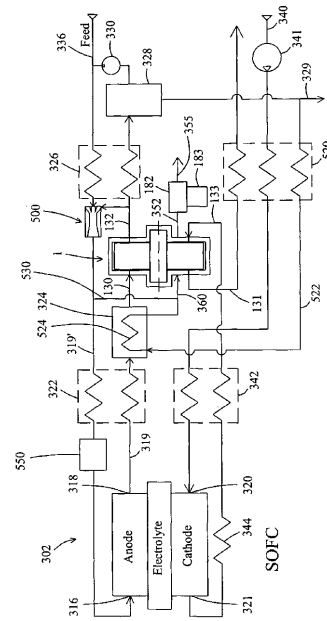
【図 15】

Fig. 15



【図 16】

Fig. 16



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No. PCT/CA 03/00371
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 H01M8/06 H01M8/04 B01D53/06 B01D53/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01M B01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 079 103 A (SCHRAMM WALTER) 7 January 1992 (1992-01-07) the whole document	1,2
A	WO 00/76628 A (QUESTAIR TECHNOLOGIES INC ; DOMAN DAVID G (CA); CONNOR DENIS J (CA); J) 21 December 2000 (2000-12-21) page 1, line 1 - page 5, line 8 page 8, line 7 - page 9, line 6 figures 4-7 claims 1,62	1,2
A	US 6 063 161 A (KEEFER BOWIE GORDON ET AL) 16 May 2000 (2000-05-16) the whole document	1,2
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
14 September 2004		21/09/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kuhn, T

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/CA 03/00371

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 175 061 A (SCHRAMM WALTER ET AL) 29 December 1992 (1992-12-29) column 3, line 36 - line 58 figure -----	1,2
A	US 4 968 329 A (KEEFER BOWIE G) 6 November 1990 (1990-11-06) example 4 figures 1,6 -----	1,2
A	WO 01/47050 A (BALLARD POWER SYSTEMS ; WILKINSON DAVID P (CA); ST PIERRE JEAN (CA); W) 28 June 2001 (2001-06-28) page 1, line 10 - line 16 page 4, line 23 - line 27 page 5, line 13 - page 11, line 26 page 12, line 25 - page 13, line 22 page 16, line 16 - line 22 page 20, line 12 - page 22, line 31 -----	1,2
A	CARSON J L: "Thermodynamics of pressure swing adsorption (PSA) in the recovery of residual hydrogen from SOFC anode gas" PROCEEDINGS OF THE 30TH INTERSOCIETY ENERGY CONVERSION ENGINEERING CONFERENCE (IEEE CAT. NO.95CH35829) ASME NEW YORK, NY, USA, vol. 3, 1995, pages 229-234 vol.3, XP001173076 ISBN: 0-7918-1221-9 abstract -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/CA 03/00371

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5079103	A	07-01-1992	DE 3913581 A1 JP 2301968 A	31-10-1990 14-12-1990
WO 0076628	A	21-12-2000	CA 2274286 A1 US 6406523 B1 AU 5381200 A WO 0076628 A1 CA 2374292 A1 EP 1189677 A1 JP 2003501246 T	09-12-2000 18-06-2002 02-01-2001 21-12-2000 21-12-2000 27-03-2002 14-01-2003
US 6063161	A	16-05-2000	AU 2564097 A CA 2252763 A1 WO 9739821 A1 EP 1340531 A2 EP 0909208 A1 US RE38493 E1	12-11-1997 30-10-1997 30-10-1997 03-09-2003 21-04-1999 13-04-2004
US 5175061	A	29-12-1992	DE 3932217 A1 JP 2301970 A	31-10-1990 14-12-1990
US 4968329	A	06-11-1990	EP 0428511 A1 WO 8903718 A1	29-05-1991 05-05-1989
WO 0147050	A	28-06-2001	AU 2139201 A WO 0147050 A1 CA 2392823 A1 EP 1243048 A1 US 2001049037 A1	03-07-2001 28-06-2001 28-06-2001 25-09-2002 06-12-2001

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100107227

弁理士 藤谷 史朗

(74)代理人 100114292

弁理士 来間 清志

(74)代理人 100119530

弁理士 富田 和幸

(74)代理人 100073313

弁理士 梅本 政夫

(72)発明者 ボウイ ジー キファー

カナダ国 プリティッシュ コロンビア ヴィー 6 アール 2 エム 1 パンクーバー ウェスト  
イレブンス アヴェニュー 4 3 2 4

(72)発明者 マシュー エル バビッキ

カナダ国 プリティッシュ コロンビア ヴィー 7 エス 2 エックス 2 ウェスト パンクーバー  
ウッドビュー プレイス 4 6 9 3

F ターム(参考) 4D012 CA07 CA12 CC04 CD01 CD07 CG06

5H026 AA06

5H027 AA06 BA19