

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-167629

(P2011-167629A)

(43) 公開日 平成23年9月1日(2011.9.1)

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

**B O 1 D 53/04 (2006.01)**

B O 1 D 53/04

B

4 D O 1 2

**B O 1 D 53/02 (2006.01)**

B O 1 D 53/04

F

4 G 1 4 O

**C O 1 B 3/56 (2006.01)**

B O 1 D 53/02

Z

C O 1 B 3/56

Z

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2010-33552 (P2010-33552)

(22) 出願日 平成22年2月18日 (2010.2.18)

(71) 出願人 000195661

住友精化株式会社

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

(74) 代理人 100086380

弁理士 吉田 稔

(74) 代理人 100103078

弁理士 田中 達也

(72) 発明者 中谷 光利

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

住友精化株式会社内

(72) 発明者 住田 俊彦

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

住友精化株式会社内

最終頁に続く

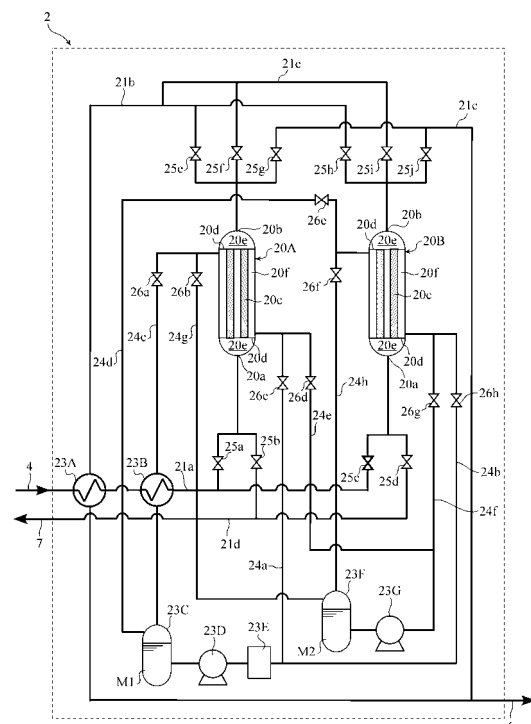
(54) 【発明の名称】 水素ガスの分離方法、および水素ガス分離装置

## (57) 【要約】

【課題】水素ガス分離に係る装置の大型化を抑制しつつ、高純度水素を高回収率で得るのに適した方法と装置を提供する。

【解決手段】本方法は、吸着剤が充填された吸着塔を用いて行うP S A法により、吸着塔に水素を含む混合ガスを導入して不純物を吸着剤に吸着させ、吸着塔から水素富化ガスを導出する吸着工程、および吸着剤から不純物を脱着させ、吸着塔からガスを導出する脱着工程、を含むサイクルを行うP S Aガス分離工程と、吸着剤が充填された吸着塔20A、20Bを用いて行うT S A法により、吸着塔内の吸着剤が低温の状態にて、当該吸着塔に水素富化ガスを導入して不純物を吸着剤に吸着させ、当該吸着塔から水素富化ガスよりも高純度の製品水素ガスを導出する吸着工程、および吸着塔内の吸着剤を昇温させつつ当該吸着剤から不純物を脱着させて当該吸着塔からガスを導出する再生工程、を含むサイクルを行うT S Aガス分離工程と、を含む。

【選択図】図2



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

水素を含む混合ガスから、水素ガスを分離するための方法であって、

P S A 吸着剤が充填された P S A 吸着塔を用いて行う圧力変動吸着法により、上記 P S A 吸着塔が相対的に高圧である状態にて、上記 P S A 吸着塔に上記混合ガスを導入して当該混合ガス中の不純物を上記 P S A 吸着剤に吸着させ、当該 P S A 吸着塔から水素が富化された水素富化ガスを導出する P S A 吸着工程、および上記 P S A 吸着塔を減圧して上記 P S A 吸着剤から不純物を脱着させ、当該 P S A 吸着塔からガスを導出する脱着工程、を含むサイクルを繰り返し行う圧力変動吸着式ガス分離工程と、

T S A 吸着剤が充填された T S A 吸着塔を用いて行う温度変動吸着法により、上記 T S A 吸着塔内の上記 T S A 吸着剤が相対的に低温の吸着用温度にある状態にて、当該 T S A 吸着塔に上記水素富化ガスを導入して当該水素富化ガス中の不純物を上記 T S A 吸着剤に吸着させ、当該 T S A 吸着塔から、上記水素富化ガスよりも水素が富化された製品水素ガスを導出する T S A 吸着工程、および上記 T S A 吸着塔内の上記 T S A 吸着剤を相対的に高温の温度へと昇温させつつ当該 T S A 吸着剤から不純物を脱着させて当該 T S A 吸着塔からガスを導出することにより当該 T S A 吸着剤を再生する再生工程、を含むサイクルを繰り返し行う温度変動吸着式ガス分離工程と、を含む、水素ガスの分離方法。

10

**【請求項 2】**

上記温度変動吸着式ガス分離工程では、複数の上記 T S A 吸着塔のそれぞれにおいて上記 T S A 吸着工程および再生工程を行うことにより、上記 T S A 吸着工程が少なくともい

20

**【請求項 3】**

上記 T S A 吸着塔は、その内部に上記 T S A 吸着剤が充填された吸着管を備え、

上記 T S A 吸着工程では、液状冷媒を上記 T S A 吸着塔内に通流させることにより、上記 T S A 吸着剤を冷却し、

上記再生工程では、液状熱媒を上記 T S A 吸着塔内に通流させることにより、上記 T S A 吸着剤を加熱する、請求項 1 または 2 に記載の水素ガスの分離方法。

**【請求項 4】**

上記再生工程にある上記 T S A 吸着塔から導出されるガスは、上記 P S A 吸着塔に導入される前の上記混合ガスに合流させられる、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の水素ガスの分離方法。

30

**【請求項 5】**

上記混合ガスは、炭化水素系原料の水蒸気改質反応により得られる改質ガスである、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の水素ガスの分離方法。

**【請求項 6】**

上記 T S A 吸着剤は、シリカ、アルミナ、活性炭、グラファイト、ポリスチレン系樹脂およびゼオライトからなる群より選択される 1 または複数で構成される、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の水素ガスの分離方法。

40

**【請求項 7】**

上記 T S A 吸着剤がゼオライトを含むとき、当該ゼオライトは、A 型、X 型、Y 型、モルデナイト型および M F I 型よりなる群から選択される構造を有し、交換イオンが K、L i、M g、N a および C a からなる群より選択されるイオンで交換されている、請求項 6 に記載の水素ガスの分離方法。

**【請求項 8】**

上記 P S A 吸着剤は、シリカ、アルミナ、活性炭、グラファイト、ポリスチレン系樹脂およびゼオライトからなる群より選択される 1 または複数で構成される、請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の水素ガスの分離方法。

**【請求項 9】**

上記 P S A 吸着剤がゼオライトを含むとき、当該ゼオライトは、A 型、X 型、Y 型、モ

50

ルデナイト型およびM F I型よりなる群から選択される構造を有し、交換イオンがK、Li、Mg、NaおよびCaからなる群より選択されるイオンで交換されている、請求項8に記載の水素ガスの分離方法。

【請求項10】

上記T S A吸着工程における上記吸着用温度は、 $-50 \sim -30$  であり、上記再生工程における上記T S A吸着剤の最高温度は、 $30 \sim 50$  である、請求項1ないし9のいずれかに記載の水素ガスの分離方法。

【請求項11】

上記T S A吸着工程における上記T S A吸着塔の内部圧力は、 $0.01 \sim 1$  M P a Gであり、上記再生工程における上記T S A吸着塔の内部圧力は、上記T S A吸着工程における上記T S A吸着塔の内部圧力より低い限りにおいて、大気圧から $0.05$  M P a Gの範囲である、請求項1ないし10のいずれかに記載の水素ガスの分離方法。

10

【請求項12】

上記P S A吸着工程における上記P S A吸着塔の内部の最高圧力は、 $0.5$  M P a G以上であり、上記脱着工程における上記P S A吸着塔の内部の最低圧力は大気圧である、請求項1ないし11のいずれかに記載の水素ガスの分離方法。

【請求項13】

水素を含む混合ガスから、水素ガスを分離するための装置であって、

P S A吸着剤が充填されたP S A吸着塔を用いて行う圧力変動吸着法により、上記P S A吸着塔に上記混合ガスを導入して当該混合ガス中の不純物を上記P S A吸着剤に吸着させ、当該P S A吸着塔から水素富化ガスを導出し、且つ、上記P S A吸着塔を減圧して上記P S A吸着剤から不純物を脱着させ、当該P S A吸着塔からガスを導出するための、圧力変動吸着式ガス分離装置と、

20

T S A吸着剤が充填されたT S A吸着塔を用いて行う温度変動吸着法により、上記T S A吸着塔内の上記T S A吸着剤が相対的に低温の状態にて、当該T S A吸着塔に上記水素富化ガスを導入して当該水素富化ガス中の不純物を上記T S A吸着剤に吸着させ、当該T S A吸着塔から製品水素ガスを導出し、且つ、上記T S A吸着塔内の上記T S A吸着剤を相対的に高温へと昇温させつつ当該T S A吸着剤から不純物を脱着させ、当該T S A吸着塔からガスを導出するための、温度変動吸着式ガス分離装置と、を備える、水素ガス分離装置。

30

【請求項14】

上記T S A吸着塔は、第1ガス通過口および第2ガス通過口を有し、当該第1および第2ガス通過口と連通し且つ上記T S A吸着剤が充填された吸着管を備え、

上記温度変動吸着式ガス分離装置は、

上記吸着管内の上記T S A吸着剤を冷却するために上記T S A吸着塔に供給される液状冷媒を保持するための冷媒貯槽と、

上記吸着管内の上記T S A吸着剤を加熱するために前記T S A吸着塔に供給される液状熱媒を保持するための熱媒貯槽と、

上記冷媒貯槽から上記T S A吸着塔に上記冷媒を供給するための第1の冷媒ラインと、

上記T S A吸着塔から上記冷媒貯槽に上記冷媒を戻すための第2の冷媒ラインと、

40

上記熱媒貯槽から上記T S A吸着塔に上記熱媒を供給するための第1の熱媒ラインと、

上記T S A吸着塔から上記熱媒貯槽に上記熱媒を戻すための第2の熱媒ラインと、を備える、請求項13に記載の水素ガス分離装置。

【請求項15】

上記P S A吸着塔から導出される上記水素富化ガスを上記T S A吸着塔の上記第1ガス通過口側に供給可能に上記圧力変動式ガス分離装置および上記T S A吸着塔の間を繋ぐ第1の配管と、

上記T S A吸着塔の上記第1ガス通過口側から導出されるガスを上記圧力変動吸着式ガス分離装置に供給可能に上記T S A吸着塔および上記圧力変動式ガス分離装置の間を繋ぐ第2の配管を備える、請求項14に記載の水素ガス分離装置。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、水素を含む混合ガスから不純物を除去して、高純度の水素ガスを効率よく分離する方法および装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、地球温暖化防止対策とも相俟って、エネルギーの原油依存体質からの脱却が世界的規模で重要課題となっており、環境保全に対する取り組みが盛んに行われている。かかる環境保全に対する取り組みとして、先行する欧州の先進国はもとより、米国や日本をはじめとするアジア諸国においても、水素ガスをエネルギー源とする燃料電池の実用化が進められている。

10

## 【0003】

燃料電池の燃料として使用される水素ガスの製造方法についても多くの研究が進められているが、現時点で最も安価で実現性の高い製造方法は、原料として天然ガス、LPG、灯油、ガソリン、メタノール、ジメチルエーテルなどの炭化水素系原料を使用し、これらを改質して水素ガスを製造する方法である。例えば天然ガスを改質して水素を製造するプロセスでは、水蒸気改質法が最もよく用いられている。天然ガスの主成分はメタン（ $\text{CH}_4$ ）であり、水蒸気改質法においては下記の式（1）および（2）で表される２段階の反応（改質反応および変成反応）により水素が生成する。

20

## 【0004】

## 【化1】



## 【化2】



## 【0005】

上記のような反応が理想的に進行すれば、生成物は水素（ $\text{H}_2$ ）と二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）のみであるが、実際には改質反応・変成反応後のガス（以下、「改質ガス」と呼ぶ。）中には主成分の水素と合わせて不純物である水蒸気（ $\text{H}_2\text{O}$ ）や未反応メタン（ $\text{CH}_4$ ）、一酸化炭素（ $\text{CO}$ ）、および二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）が含まれる。これら不純物のうち一酸化炭素については、最大で１％程度含まれる。一般に、燃料電池自動車用の燃料水素ガスとしては５N（９９．９９９容積％）程度以上の水素純度が求められ、特に一酸化炭素については、固体高分子形燃料電池の電極用触媒に用いられる白金（Pt）の被毒劣化防止の観点から１０ppm以下の濃度に下げる必要がある。さらに、燃料電池の耐久性を考えた場合、一酸化炭素の濃度を０．２ppm以下程度まで低減する必要があるとされている。

30

## 【0006】

水素を含む混合ガス（改質ガス）から水素ガスを分離する代表的な方法として、選択酸化触媒法および圧力変動吸着法（PSA法）が知られている。

40

## 【0007】

選択酸化触媒法は、主に定置形燃料電池（家庭用燃料電池を含む）に対して開発が進められている技術であり、改質ガスに空気や酸素を添加し触媒を用いて改質ガス中の一酸化炭素ガスを選択的に酸化させて二酸化炭素にすることにより、燃料電池に対する一酸化炭素の被毒を防止する技術である。この選択酸化触媒法は、常圧プロセスであること、および比較的高い空塔速度（SV）で使用できることにより、装置のコンパクト化が可能である。その一方、一酸化炭素以外の不純物である二酸化炭素、水蒸気、メタンを有意に除去することができず、また、一酸化炭素と反応しない余剰分の酸素が水素と反応して水素を

50

消費し、水素の回収率の低下を招いてしまう。このようなことから、選択酸化触媒法は、高い水素純度が要求される自動車用の燃料水素ガスの分離には利用することができない。

【0008】

一方、圧力変動吸着法（P S A法）は、不純物（二酸化炭素、メタン、水蒸気、一酸化炭素）を優先的に吸着する吸着剤が充填された吸着塔を用い、塔内の圧力を変動させながら改質ガス中の二酸化炭素、メタン、水蒸気、一酸化炭素を有意に除去する技術である。燃料電池自動車用の燃料水素ガスについては、一酸化炭素以外の不純物の除去も要求されるため、水素供給ステーションで化石燃料を改質して燃料水素を製造する場合には、通常このP S A法が採用される。

【0009】

P S A法による水素ガスの分離は、例えば各吸着塔において少なくとも吸着工程および脱着工程を含むサイクルを繰り返すことにより行われる。吸着工程では、高圧下で吸着塔に混合ガスを導入して当該混合ガス中の不純物を吸着剤に吸着させ、水素が富化された水素富化ガスを導出する。脱着工程では、吸着塔内を減圧して吸着剤から不純物を脱着させつつ塔外へガスを導出し、吸着剤を再生させる。

【0010】

P S A法においては、得られる水素ガスの純度や回収率の観点から、種々の改良がなされている（例えば、特許文献1～3を参照）。例えば、特許文献1には、不純物を吸着した後の吸着塔の洗浄工程を洗浄対象となる塔内に導入した洗浄ガスの少なくとも一部が塔外に導出されるまで行う方法により、水素ガスの回収率が従来法の70%より最大76%まで向上させる方法が開示されている。また、特許文献2には、洗浄ガスとして吸着工程を終了した吸着塔の塔内ガスを利用して、その洗浄ガス量を吸着剤の充填容量の2～7倍とすることで水素ガスの回収率が76%に改善する方法が開示されている。さらに特許文献3には、吸着剤として、S i / A l比が1～1.5のフォージャサイト構造を有し、かつリチウムイオン交換率が95%以上のゼオライトを単独で用いることで、P S A設備の小型化と水素ガスの回収率を74%まで向上させる方法が開示されている。

【0011】

しかしながら、これら特許文献1～3に開示された方法は、いずれも、一酸化炭素を含む混合ガス中の不純物成分の全てをP S A法により除去する方法であるが、P S A法では吸着剤による一酸化炭素の吸着容量が十分ではない。このため、P S A法において一酸化炭素の除去率を高めるには、多量の吸着剤を用いることに起因して吸着塔のサイズを極端に大きくする必要があり、その結果、P S A法による水素ガス分離に係る装置の大型化を招いてしまう。したがって、改質ガス中に最大1%程度含まれる一酸化炭素について、P S A法により、装置の大型化を抑制しつつ、燃料電池自動車用の燃料水素ガスに要求される一酸化炭素ガス濃度（0.2ppm以下）程度にほぼ全て除去することは、事実上不可能であった。また、水素回収率についても上記のようなP S A法による様々な改善策が検討されているものの、未だ充分ではない状況にある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2002-177726号公報

【特許文献1】特開2002-191923号公報

【特許文献1】特開2002-191924号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、このような事情の下で考え出されたものであって、水素を含む混合ガスから水素ガスを分離するにあたり、当該水素ガス分離に係る装置の大型化を抑制しつつ、高純度水素を高回収率で得るのに適した方法および装置を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 4 】

本発明の第 1 の側面によって提供される水素ガスの分離方法は、水素を含む混合ガスから、水素ガスを分離するための方法であって、P S A 吸着剤が充填された P S A 吸着塔を用いて行う圧力変動吸着法により、上記 P S A 吸着塔が相対的に高圧である状態にて、上記 P S A 吸着塔に上記混合ガスを導入して当該混合ガス中の不純物を上記 P S A 吸着剤に吸着させ、当該 P S A 吸着塔から水素が富化された水素富化ガスを導出する P S A 吸着工程、および上記 P S A 吸着塔を減圧して上記 P S A 吸着剤から不純物を脱着させ、当該 P S A 吸着塔からガスを導出する脱着工程、を含むサイクルを繰り返し行う圧力変動吸着式ガス分離工程と、T S A 吸着剤が充填された T S A 吸着塔を用いて行う温度変動吸着法により、上記 T S A 吸着塔内の上記 T S A 吸着剤が相対的に低温の吸着用温度にある状態にて、当該 T S A 吸着塔に上記水素富化ガスを導入して当該水素富化ガス中の不純物を上記 T S A 吸着剤に吸着させ、当該 T S A 吸着塔から、上記水素富化ガスよりも水素が富化された製品水素ガスを導出する T S A 吸着工程、および上記 T S A 吸着塔内の上記 T S A 吸着剤を相対的に高温の温度へと昇温させつつ当該 T S A 吸着剤から不純物を脱着させて当該 T S A 吸着塔からガスを導出することにより当該 T S A 吸着剤を再生する再生工程、を含むサイクルを繰り返し行う温度変動吸着式ガス分離工程と、を含む。

10

## 【 0 0 1 5 】

好ましくは、上記温度変動吸着式ガス分離工程では、複数の上記 T S A 吸着塔のそれぞれにおいて上記 T S A 吸着工程および再生工程を行うことにより、上記 T S A 吸着工程が少なくともいずれか 1 つの上記 T S A 吸着塔にて常時的に行われる。

20

## 【 0 0 1 6 】

好ましくは、上記 T S A 吸着塔は、その内部に上記 T S A 吸着剤が充填された吸着管を備え、上記 T S A 吸着工程では、液状冷媒を上記 T S A 吸着塔内に通流させることにより、上記 T S A 吸着剤を冷却し、上記再生工程では、液状熱媒を上記 T S A 吸着塔内に通流させることにより、上記 T S A 吸着剤を加熱する。

## 【 0 0 1 7 】

好ましくは、上記再生工程にある上記 T S A 吸着塔から導出されるガスは、上記 P S A 吸着塔に導入される前の上記混合ガスに合流させられる。

## 【 0 0 1 8 】

好ましくは、上記混合ガスは、炭化水素系原料の水蒸気改質反応により得られる改質ガスである。

30

## 【 0 0 1 9 】

好ましくは、上記 T S A 吸着剤は、シリカ、アルミナ、活性炭、グラファイト、ポリスチレン系樹脂およびゼオライトからなる群より選択される 1 または複数で構成される。

## 【 0 0 2 0 】

好ましくは、上記 T S A 吸着剤がゼオライトを含むとき、当該ゼオライトは、A 型、X 型、Y 型、モルデナイト型および M F I 型よりなる群から選択される構造を有し、交換イオンが K、L i、M g、N a および C a からなる群より選択されるイオンで交換されている。

40

## 【 0 0 2 1 】

好ましくは、上記 P S A 吸着剤は、シリカ、アルミナ、活性炭、グラファイト、ポリスチレン系樹脂およびゼオライトからなる群より選択される 1 または複数で構成される。

## 【 0 0 2 2 】

好ましくは、上記 P S A 吸着剤がゼオライトを含むとき、当該ゼオライトは、A 型、X 型、Y 型、モルデナイト型および M F I 型よりなる群から選択される構造を有し、交換イオンが K、L i、M g、N a および C a からなる群より選択されるイオンで交換されている。

## 【 0 0 2 3 】

好ましくは、上記 T S A 吸着工程における上記吸着用温度は、- 5 0 ~ - 3 0 であり、上記再生工程における上記 T S A 吸着剤の最高温度は、3 0 ~ 5 0 である。

50

## 【 0 0 2 4 】

好ましくは、上記 T S A 吸着工程における上記 T S A 吸着塔の内部圧力は、0.01 ~ 1 M P a G であり、上記再生工程における上記 T S A 吸着塔の内部圧力は、上記 T S A 吸着工程における上記 T S A 吸着塔の内部圧力より低い限りにおいて、大気圧から 0.05 M P a G の範囲である。

## 【 0 0 2 5 】

好ましくは、上記 P S A 吸着工程における上記 P S A 吸着塔の内部の最高圧力は、0.5 M P a G 以上であり、上記脱着工程における上記 P S A 吸着塔の内部の最低圧力は大気圧である。

## 【 0 0 2 6 】

本発明の第 2 の側面によって提供される水素ガス分離装置は、水素を含む混合ガスから、水素ガスを分離するための装置であって、P S A 吸着剤が充填された P S A 吸着塔を用いて行う圧力変動吸着法により、上記 P S A 吸着塔に上記混合ガスを導入して当該混合ガス中の不純物を上記 P S A 吸着剤に吸着させ、当該 P S A 吸着塔から水素富化ガスを導出し、且つ、上記 P S A 吸着塔を減圧して上記 P S A 吸着剤から不純物を脱着させ、当該 P S A 吸着塔からガスを導出するための、圧力変動吸着式ガス分離装置と、T S A 吸着剤が充填された T S A 吸着塔を用いて行う温度変動吸着法により、上記 T S A 吸着塔内の上記 T S A 吸着剤が相対的に低温の状態にて、当該 T S A 吸着塔に上記水素富化ガスを導入して当該水素富化ガス中の不純物を上記 T S A 吸着剤に吸着させ、当該 T S A 吸着塔から製品水素ガスを導出し、且つ、上記 T S A 吸着塔内の上記 T S A 吸着剤を相対的に高温へと昇温させつつ当該 T S A 吸着剤から不純物を脱着させ、当該 T S A 吸着塔からガスを導出するための、温度変動吸着式ガス分離装置と、を備える。

## 【 0 0 2 7 】

本発明の第 2 の側面において、好ましくは、上記 T S A 吸着塔は、第 1 ガス通過口および第 2 ガス通過口を有し、当該第 1 および第 2 ガス通過口と連通し且つ上記 T S A 吸着剤が充填された吸着管を備え、上記温度変動吸着式ガス分離装置は、上記吸着管内の上記 T S A 吸着剤を冷却するために上記 T S A 吸着塔に供給される液状冷媒を保持するための冷媒貯槽と、上記吸着管内の上記 T S A 吸着剤を加熱するために前記 T S A 吸着塔に供給される液状熱媒を保持するための熱媒貯槽と、上記冷媒貯槽から上記 T S A 吸着塔に上記冷媒を供給するための第 1 の冷媒ラインと、上記 T S A 吸着塔から上記冷媒貯槽に上記冷媒を戻すための第 2 の冷媒ラインと、上記熱媒貯槽から上記 T S A 吸着塔に上記熱媒を供給するための第 1 の熱媒ラインと、上記 T S A 吸着塔から上記熱媒貯槽に上記熱媒を戻すための第 2 の熱媒ラインと、を備える。

## 【 0 0 2 8 】

本発明の第 2 の側面において、好ましくは、上記 P S A 吸着塔から導出される上記水素富化ガスを上記 T S A 吸着塔の上記第 1 ガス通過口側に供給可能に上記圧力変動式ガス分離装置および上記 T S A 吸着塔の間を繋ぐ第 1 の配管と、上記 T S A 吸着塔の上記第 1 ガス通過口側から導出されるガスを上記圧力変動吸着式ガス分離装置に供給可能に上記 T S A 吸着塔および上記圧力変動式ガス分離装置の間を繋ぐ第 2 の配管と、を備える。このような構成を具備する装置によれば、本発明の第 1 の側面に係る方法を適切に実行することが可能である。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 2 9 】

本発明によれば、水素を含む混合ガスから水素ガスを濃縮分離するに際し、圧力変動吸着法（P S A 法）と温度変動吸着法（T S A 法）とを組み合わせることにより、高純度水素を高回収率で得ることが可能となる。特に不純物たる一酸化炭素は他の不純物に比べて P S A 法によってほぼ全て除去するのは困難であるところ、P S A 法を経た水素富化ガスについて T S A 法によるガス分離を行うことにより、一酸化炭素を効率よくほぼ全て除去することができる。このことは、本発明方法を実現する水素ガス分離に係る装置の大型化の抑制に寄与し、低コストで高純度水素を得るのに資する。

## 【 0 0 3 0 】

本発明のその他の特徴および利点は、添付図面を参照して以下に行う詳細な説明によって、より明らかとなる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 3 1 】

【 図 1 】 本発明に係る水素ガスの分離方法を実現するための水素ガス分離装置の概略構成図である。

【 図 2 】 本発明に係る水素ガスの分離方法を実現するための水素ガス分離装置の一部である T S A ガス分離装置の構成図である。

【 図 3 】 図 2 に示す T S A ガス分離装置にて実行される T S A ガス分離工程において、各 T S A 吸着塔で行われる工程（ステップ）、および各ステップにおける各弁の開閉状態を示す図である。

10

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 3 2 】

以下、本発明の好ましい実施の形態として、水素を含む混合ガスから水素ガスを濃縮分離する方法について、図面を参照して具体的に説明する。

## 【 0 0 3 3 】

図 1 は、本実施形態に係る水素ガスの分離方法を実行するのに使用することができる水素ガス分離装置の概略構成を示している。水素ガス分離装置 X は、直列的に配置された圧力変動吸着式ガス分離装置（ P S A ガス分離装置） 1 および温度変動吸着式ガス分離装置（ T S A ガス分離装置） 2 と、これらにつながる配管とを備えている。

20

## 【 0 0 3 4 】

P S A ガス分離装置 1 は、例えば吸着剤（ P S A 吸着剤）が充填された複数の吸着塔（ P S A 吸着塔、図示略）と、ガス流路をなす所定の配管（図示略）とを備え、圧力変動吸着式ガス分離工程（ P S A ガス分離工程）を行うべく、水素を含む混合ガスから、圧力変動吸着法（ P S A 法）を利用して水素を濃縮分離することが可能なように構成されたものである。 P S A 吸着剤は、混合ガスに含まれる不純物を選択的に吸着するためのものである。このような吸着剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、活性炭、グラファイト、ポリスチレン系樹脂およびゼオライトなどが挙げられ、これらは単独で使用しても複数種を併用してもよい。また、 P S A 吸着剤がゼオライトを含む場合、当該ゼオライトは、例えば、 A 型、 X 型、 Y 型、モルデナイト型および M F I 型よりなる群から選択される構造を有し、交換イオンが K、 L i、 M g、 N a および C a からなる群より選択されるイオンで交換されたものが用いられる。実際に使用される吸着剤は、混合ガスの組成、つまり除去すべき不純物の種類により個々具体的に決定される。例えば混合ガスとして後述するメタンの水蒸気改質によって得られたガス（改質ガス）を用いる場合、当該改質ガスには、主成分である水素の他に、不純物としての水蒸気や未反応メタン、一酸化炭素、および二酸化炭素が含まれる。例えば、二酸化炭素やメタンを吸着するための吸着剤としては、ゼオライトモレキュラーシーブ（ C a A 型）、カーボンモレキュラーシーブ、アルミナを用いることができる。水分を吸着するための吸着剤としては、アルミナゲルを用いることができる。一酸化炭素を吸着するための吸着剤としては、ゼオライトモレキュラーシーブ（ C a X 型）を用いることができる。

30

40

## 【 0 0 3 5 】

P S A ガス分離工程では、単一の吸着塔について、例えば吸着工程（ P S A 吸着工程）、および脱着工程を含むサイクルが繰り返される。吸着工程は、塔内が所定の高压状態にある吸着塔に混合ガスを導入して当該混合ガス中の不純物を吸着剤に吸着させ、当該吸着塔から水素が富化された水素富化ガスを導出するための工程である。脱着工程は、例えば吸着工程を終えた吸着塔を減圧して吸着剤から不純物を脱着させ、塔内のガスをオフガスとして塔外へ導出するための工程である。 P S A 吸着工程における塔内の最高圧力は、例えば 0 . 5 M P a G 以上とされる。脱着工程における最低圧力は、例えば大気圧とされる。

50



## 【 0 0 3 6 】

P S A ガス分離工程としては、上記の吸着工程および脱着工程の他にも、減圧工程、昇圧工程、洗浄工程などの各工程を適宜含めてもよい。例えば、減圧工程は、吸着工程を終えた吸着塔について、後に行われる脱着工程のために塔内の圧力を低下させておく工程である。昇圧工程は、後に行われる吸着工程のために、吸着工程あるいは減圧工程にある他の吸着塔から導出される水素濃度の高いガスを吸着塔に導入し、塔内の圧力を上昇させる工程である。洗浄工程は、脱着工程を終えた吸着塔に対し、吸着工程あるいは減圧工程を行っている他の吸着塔から導出される水素濃度の高いガスを吸着塔に導入することにより、当該吸着塔内に滞留するガス（吸着剤から脱着した不純物を含む）を水素濃度の高いガスに置き換え、吸着塔内のガスをオフガスとして塔外に導出する工程である。

10

## 【 0 0 3 7 】

このように、P S A ガス分離工程（圧力変動吸着法）により、混合ガスから水素ガスを濃縮分離する操作は、例えば公知の技術（特開 2 0 0 2 - 1 7 7 7 2 6 号公報記載の技術）を利用して実現することができる。

## 【 0 0 3 8 】

P S A ガス分離装置 1 には、混合ガスを供給するための混合ガス供給配管 3 が接続されている。混合ガスは、例えば炭化水素系原料の水蒸気改質反応により得られた改質ガスである。ここで、炭化水素系原料としては、天然ガス、L P G、灯油、ガソリン、メタノール、ジメチルエーテルなどが挙げられる。例えば、天然ガス（主成分はメタン）の水蒸気改質反応においては、上述の式（1）で表される改質反応と、上述の式（2）で表される  
20 変成反応との 2 段階の反応を経ている。そして、改質ガスには、主成分たる水素の他に、二酸化炭素、未反応のメタン、水蒸気、および一酸化炭素が不純物として含まれ、一酸化炭素の濃度（体積濃度）は、0.5%程度である。

20

## 【 0 0 3 9 】

P S A ガス分離装置 1 にはまた、水素富化ガス送出配管 4、およびガス排出配管 5 が接続されている。水素富化ガス送出配管 4 は、吸着塔から導出される水素富化ガスを T S A ガス分離装置 2 に送り出すためのものである。ガス排出配管 5 は、吸着塔から導出されるオフガスを装置外に排出するためのものである。

## 【 0 0 4 0 】

P S A ガス分離工程を経て導出される水素富化ガスにおいて、例えば一酸化炭素以外の  
30 不純物は 1 p p m 以下の濃度にまで除去されている。その一方、当該水素富化ガスには一酸化炭素が約 1 0 p p m 程度残存している。

30

## 【 0 0 4 1 】

図 2 に示すように、T S A ガス分離装置 2 は、吸着塔 2 0 A、2 0 B（T S A 吸着塔）と、ガス流路をなす配管 2 1 a ~ 2 1 e と、熱交換器 2 3 A と、クーラ 2 3 B と、冷媒タンク 2 3 C と、冷媒ポンプ 2 3 D と、ブラインクーラ 2 3 E と、熱媒タンク 2 3 F と、熱媒ポンプ 2 3 G と、冷媒流れ及び熱媒流れに係る配管 2 4 a ~ 2 4 h とを備え、P S A ガス分離装置 1 からの水素富化ガスから、温度変動吸着法（T S A 法）を利用して水素を更に濃縮分離することが可能なように構成されたものである。

## 【 0 0 4 2 】

吸着塔 2 0 A、2 0 B のそれぞれは、ガス通過口 2 0 a、2 0 b、少なくとも一本の吸着管 2 0 c、二枚の管板 2 0 d、空間部 2 0 e、2 0 f を有する。吸着管 2 0 c には、水素富化ガスに含まれる不純物を選択的に吸着するための吸着剤（T S A 吸着剤）が充填されている。このような吸着剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、活性炭、グラファイト、ポリスチレン系樹脂およびゼオライトなどが挙げられ、これらは単独で使用しても複数種を併用してもよい。また、T S A 吸着剤がゼオライトを含む場合、当該ゼオライトは、例えば、A 型、X 型、Y 型、モルデナイト型および M F I 型よりなる群から選択される構造を有し、交換イオンが K、L i、M g、N a および C a からなる群より選択されるイオンで交換されたものが用いられる。実際に使用される吸着剤は、水素富化ガスの組成、つまり除去すべき不純物の種類により個々具体的に決定される。本実施形態では、水素富  
40

40

50

化ガスとして、上述のようにメタンの水蒸気改質による改質ガスから水素が濃縮分離されたガスを用いる場合、不純物たる一酸化炭素を吸着するための吸着剤が用いられる。そのような吸着剤としては、例えばゼオライトモレキュラーシーブ（C a X 型）を用いることができる。

【0043】

吸着剤が充填された吸着管 20 c は、塔内において管板 20 d に支持されており、吸着管 20 c 内部と空間部 20 e ないしガス通過口 20 a , 20 b とは連通している。また、空間部 20 e はガス流路の一部であり、空間部 20 f は、冷媒や熱媒を受容する部位であり、これら空間部 20 e , 20 f は管板 20 d によって仕切られている。

【0044】

図 1 および図 2 に示すように、T S A ガス分離装置 2 には、製品ガス用配管 6 および T S A オフガス用配管 7 が接続されている。製品ガス用配管 6 は、後述する各吸着塔 20 A , 20 B のガス通過口 20 b から導出される製品水素ガスを回収するための配管である。T S A オフガス用配管 7 は、後述する各吸着塔 20 A , 20 B のガス通過口 20 a から導出されるガスを混合ガスに合流させて P S A ガス分離装置 1 に供給するためのものであり、混合ガス供給配管 3 に繋がれている。

【0045】

配管 21 a は、P S A ガス分離装置 1 からの水素富化ガスを吸着塔 20 A , 20 B に供給するためのものであり、水素富化ガス送出配管 4 と、分岐路を介して吸着塔 20 A , 20 B の各ガス通過口 20 a のそれぞれとを繋いでいる。

【0046】

配管 21 b は、各吸着塔 20 A , 20 B から導出される製品水素ガスの流路であり、製品ガス用配管 6 と、分岐路を介して吸着塔 20 A , 20 B の各ガス通過口 20 b のそれぞれとを繋いでいる。

【0047】

配管 21 c は、配管 21 b 内を通流する製品水素ガスの一部を吸着塔 20 A , 20 B に供給するためのものであり、配管 21 b と、分岐路を介して吸着塔 20 A , 20 B の各ガス通過口 20 b のそれぞれとを繋いでいる。

【0048】

配管 21 d は、各吸着塔 20 A , 20 B から導出されるオフガスを混合ガスに合流させて P S A ガス分離装置 1 に供給するためのものであり、T S A オフガス用配管 7 と、分岐路を介して吸着塔 20 A , 20 B の各ガス通過口 20 a のそれぞれとを繋いでいる。

【0049】

配管 21 e は、吸着塔 20 A , 20 B を互いに接続するためのものであり、分岐路を介して吸着塔 20 A のガス通過口 20 b と吸着塔 20 B のガス通過口 20 b とを繋いでいる。

【0050】

熱交換器 23 A は、P S A ガス分離装置 1 から導出され、水素富化ガス送出配管 4 を介して供給された水素富化ガスを冷却するためのものである。クーラ 23 B は、熱交換器 23 A を経た水素富化ガスを冷却するためのものである。冷媒タンク 23 C は、液状の冷媒 M 1 を保持するためのものである。冷媒 M 1 としては、例えば、エタノール水溶液、メタノール水溶液、塩化カルシウム水溶液、塩化メチレン、またはエチレングリコールを使用することができる。冷媒ポンプ 23 D は、冷媒タンク 23 C 内の冷媒 M 1 をブラインクーラ 23 E 側ないし吸着塔 20 A , 20 B 側に送流するためのものである。ブラインクーラ 23 E は、冷媒 M 1 が吸着塔 20 A , 20 B に至る前に当該冷媒 M 1 を所定温度まで冷却するための、冷凍機付き冷媒冷却器である。熱媒タンク 23 F は、液状の熱媒 M 2 を保持し且つ熱媒 M 2 を加熱するためのものである。熱媒タンク 23 F には所定の加熱手段（図示略）が設けられている。熱媒 M 2 としては、例えば、エタノール水溶液、メタノール水溶液、塩化カルシウム水溶液、塩化メチレン、またはエチレングリコールを使用することができる。本実施形態では、冷媒 M 1 および熱媒 M 2 は同種の液体である。熱媒ポンプ 2

10

20

30

40

50

3 G は、熱媒タンク 2 3 F 内の熱媒 M 2 を吸着塔 2 0 A , 2 0 B 側に送流するためのものである。

【 0 0 5 1 】

配管 2 4 a , 2 4 b は、吸着塔 2 0 A , 2 0 B への冷媒供給用配管であり、冷媒タンク 2 3 C、冷媒ポンプ 2 3 D、ブラインクーラ 2 3 E を直列に連結し、且つ、吸着塔 2 0 A , 2 0 B の空間部 2 0 f の下端側と連通可能に設けられている。

【 0 0 5 2 】

配管 2 4 c , 2 4 d は、吸着塔 2 0 A , 2 0 B からの冷媒回収用配管であり、吸着塔 2 0 A , 2 0 B の空間部 2 0 f の上端側と連通可能であり且つ空間部 2 0 f の下端側と連通可能に、設けられている。また、配管 2 4 c , 2 4 d は、冷媒タンク 2 3 C に接続されている。

10

【 0 0 5 3 】

配管 2 4 e , 2 4 f は、吸着塔 2 0 A , 2 0 B への熱媒供給用配管であり、熱媒タンク 2 3 F および熱媒ポンプ 2 3 G を直列に連結し、且つ、吸着塔 2 0 A , 2 0 B の空間部 2 0 f の下端側と連通可能に設けられている。

【 0 0 5 4 】

配管 2 4 g , 2 4 h は、吸着塔 2 0 A , 2 0 B からの熱媒回収用配管であり、吸着塔 2 0 A , 2 0 B の空間部 2 0 f の上端側と連通可能であり且つ空間部 2 0 f の下端側と連通可能に、設けられている。また、配管 2 4 g , 2 4 h は、熱媒タンク 2 3 F に接続されている。

20

【 0 0 5 5 】

配管 2 1 a ~ 2 1 e , 2 4 a ~ 2 4 h には、複数の弁 2 5 a ~ 2 5 j , 2 6 a ~ 2 6 h が設けられており、各弁 2 5 a ~ 2 5 j , 2 6 a ~ 2 6 h の開閉状態を適宜切り替えることにより、各吸着塔 2 0 A , 2 0 B 内での流体の流れ方向や圧力が調整される。各吸着塔 2 0 A , 2 0 B においては、弁 2 5 a ~ 2 5 j , 2 6 a ~ 2 6 h の切り替え状態に応じて、吸着工程 ( T S A 吸着工程 )、および再生工程を含むサイクルが繰り返される。吸着工程では、吸着管 2 0 c 内が所定の高圧・低温状態にある吸着塔に水素富化ガスを供給することにより当該水素富化ガス中の不純物を吸着管 2 0 c 内の吸着剤に吸着させ、当該吸着塔から、上記水素富化ガスよりも水素が富化された製品水素ガスを導出させる。再生工程では、吸着工程を終えた吸着塔内の圧力を低下させる減圧工程、吸着塔内の温度を上昇させる昇温操作を行い、吸着剤からの不純物の脱着、塔外への導出を高温・低圧下で行う加熱脱着工程、および吸着管 2 0 c 内を降温させる冷却操作と吸着工程への準備として吸着管 2 0 c 内の圧力を上昇させる昇圧操作とを同時に行う冷却昇圧工程が順次行われる。なお、吸着工程を行っている吸着塔においては、吸着管 2 0 c 内の最高圧力は例えば 0 . 4 ~ 1 M P a G とされ、吸着管 2 0 c 内の吸着剤の最低温度は例えば - 5 0 ~ - 3 0 とされる。加熱脱着工程を行っている吸着塔においては、吸着管 2 0 c 内の最低圧力は例えば大気圧程度とされ、吸着管 2 0 c 内の吸着剤の最高温度は例えば 3 0 ~ 5 0 とされる。

30

【 0 0 5 6 】

本発明の実施形態においては、以上のように構成された T S A ガス分離装置 2 を用いて水素富化ガスから製品水素ガスが分離される。各吸着塔 2 0 A , 2 0 B では図 3 に示すようなタイミング ( ステップ ) で各工程が行われ、ステップ N o . 1 ~ 6 を 1 サイクルとして、このようなサイクルが繰り返し行われる。なお、図 3 には、各ステップにおける各弁 2 5 a ~ 2 5 j , 2 6 a ~ 2 6 h の開閉状態を同時に示した。

40

【 0 0 5 7 】

ステップ N o . 1 では、図 3 に示したように各弁 2 5 a ~ 2 5 j , 2 6 a ~ 2 6 h の開閉状態が選択され、吸着塔 2 0 A では吸着工程が行われ、吸着塔 2 0 B では減圧工程 ( 塔内の減圧、昇温 ) が行われている。

【 0 0 5 8 】

より具体的には、ステップ 1 では、冷媒 M 1 が、冷媒タンク 2 3 C から配管 2 4 a を介して吸着塔 2 0 A の空間部 2 0 f の下端側に供給される。この冷媒 M 1 は、冷媒タンク 2

50

3 C から冷媒ポンプ 2 3 D によってポンプアップされてブラインクーラ 2 3 E を通過して冷却されたものである。ブラインクーラ 2 3 E による冷媒 M 1 の冷却温度は例えば - 5 0 ~ - 4 0 である。これとともに、吸着塔 2 0 A の空間部 2 0 f の上端側から配管 2 4 c を介して冷媒タンク 2 3 C に冷媒 M 1 が回収される。この冷媒 M 1 は、冷媒タンク 2 3 C に回収される前にクーラ 2 3 B を通過し、水素富化ガスを冷却するのに利用される。冷媒 M 1 と水素富化ガスの比熱の差が大きいので、クーラ 2 3 B では効率よく水素富化ガスを冷却することができる。冷媒 M 1 は、吸着塔 2 0 A の空間部 2 0 f とブラインクーラ 2 3 E との間を巡回し、これにより、吸着塔 2 0 A の吸着管 2 0 c 内の吸着剤は冷却され続けて低温の吸着用温度に維持される。吸着用温度は低くとも - 5 0 とする。本実施形態では、吸着用温度は例えば - 3 5 である。これとともに、吸着塔 2 0 A のガス通過口 2 0 a 側に配管 2 1 a を介して水素富化ガスが導入されて、当該水素富化ガス中の不純物たる一酸化炭素を吸着塔 2 0 A の吸着管 2 0 c 内の吸着剤に吸着させ、且つ、水素富化ガスよりも水素が富化された製品水素ガスが吸着塔 2 0 A のガス通過口 2 0 b 側から導出される。製品水素ガスは、配管 2 1 b、製品ガス用配管 6 を介して装置外へ回収される。この製品水素ガスは、装置外に回収される前に熱交換器 2 3 A を通過し、水素富化ガスを冷却するのに利用される。換言すると、製品水素ガスは、熱交換器 2 3 A を通過する際に、相対的に高温な水素富化ガスによって加熱される。吸着工程にある吸着塔 2 0 A の吸着管 2 0 c の内部圧力は、0.01 ~ 1 MPa の範囲である。

10

#### 【0059】

これとともに、熱媒 M 2 が、熱媒ポンプ 2 3 G によってポンプアップされて熱媒タンク 2 3 F から配管 2 4 f を介して吸着塔 2 0 B の空間部 2 0 f の下端側に供給される。熱媒タンク 2 3 F 内では、熱媒 M 2 は例えば 4 5 ~ 5 0 に加熱されている。これとともに、吸着塔 2 0 B の空間部 2 0 f の上端側から配管 2 4 h を介して熱媒タンク 2 3 F に熱媒 M 2 が回収される。熱媒 M 2 は、吸着塔 2 0 B の空間部 2 0 f と熱媒タンク 2 3 F との間を巡回し、これにより、吸着塔 2 0 B の吸着管 2 0 c 内の吸着剤は加熱されて昇温する。また、吸着塔 2 0 B では、先に吸着工程を行っていたことから、ステップ 1 の開始時に吸着管 2 0 c の内部は大気圧よりも高圧下にある（図 3 に示されるステップ No. 6 参照）。そして、吸着塔 2 0 B の吸着管 2 0 c 内のガスがガス通過口 2 0 a 側から導出され、配管 2 1 d を介して T S A オフガス用配管 7 に送り出される。これにより、吸着塔 2 0 B の吸着管 2 0 c の内部は、所定の圧力まで減圧される。

20

30

#### 【0060】

ステップ No. 2 では、図 3 に示したように各弁 2 5 a ~ 2 5 j , 2 6 a ~ 2 6 h の開閉状態が選択され、吸着塔 2 0 A では吸着工程が行われ、吸着塔 2 0 B では加熱脱着工程が行われている。

#### 【0061】

より具体的には、ステップ 2 では、吸着塔 2 0 A において、ステップ 1 から引き続き吸着工程が行われ、製品水素ガスが導出される。製品水素ガスは、熱交換器 2 3 A を通過する際に、相対的に高温な水素富化ガスによって加熱される。そして、加熱されたこの製品水素ガスは、一部が配管 2 1 b、製品ガス用配管 6 を介して装置外へ回収され、残りが製品パージガスとして配管 2 1 c を介して吸着塔 2 0 B に供給される。

40

#### 【0062】

これとともに、熱媒 M 2 が、吸着塔 2 0 B の空間部 2 0 f と熱媒タンク 2 3 F との間を巡回し、これにより、吸着塔 2 0 B の吸着管 2 0 c 内の吸着剤は加熱され続けて例えば 4 0 に至るまで昇温される。加熱脱着工程における吸着剤の最高温度は高くとも 5 0 とする。吸着塔 2 0 B では、先に減圧工程を終えて、吸着管 2 0 c の内部は高温・低圧下にあることから、吸着剤から不純物が脱着する。また、これとともに、吸着塔 2 0 B のガス通過口 2 0 b 側に、吸着塔 2 0 A から導出された製品水素ガスの一部が配管 2 1 c を介して導入されつつ、吸着塔 2 0 B のガス通過口 2 0 a 側から吸着管 2 0 c 内のガスが導出される。これにより、吸着管 2 0 c の内部を洗浄することができる。さらに、吸着塔 2 0 B に導入される製品水素ガスは熱交換器 2 3 A で加熱されているため、吸着管 2 0 c 内の吸

50

着剤の昇温（加熱）に寄与する。吸着塔 20B のガス通過口 20a 側から導出されたガスは、配管 21d を介して T S A オフガス用配管 7 に送り出される。また、加熱脱着工程にある吸着塔 20B の吸着管 20c の内部圧力は、吸着工程における吸着管 20c の内部圧力より低い限りにおいて、大気圧から 0.05 MPa G の範囲である。

【0063】

ステップ No. 3 では、図 3 に示したように各弁 25a ~ 25j , 26a ~ 26h の開閉状態が選択され、吸着塔 20A では吸着工程が行われ、吸着塔 20B では冷却昇圧工程が行われている。

【0064】

より具体的には、ステップ 3 では、吸着塔 20A において、ステップ 1 から引き続き吸着工程が行われ、製品水素ガスが導出される。この製品水素ガスは、一部が配管 21b、製品ガス用配管 6 を介して装置外へ回収され、残りが製品バージガスとして配管 21e を介して吸着塔 20B に供給される。

10

【0065】

これとともに、冷媒 M1 が、冷媒タンク 23C から配管 24b を介して吸着塔 20B の空間部 20f の下端側に供給される。この冷媒 M1 は、冷媒タンク 23C から冷媒ポンプ 23D によってポンプアップされてブラインクーラ 23E を通過して冷却されたものである。これとともに、吸着塔 20B の空間部 20f の上端側から配管 24d を介して冷媒タンク 23C に冷媒 M1 が回収される。冷媒 M1 は、吸着塔 20B の空間部 20f とブラインクーラ 23E との間を巡回し、これにより、吸着塔 20B の吸着管 20c 内の吸着剤は冷却され続けて例えば -35（吸着用温度）に至るまで降温される。これとともに、吸着塔 20B のガス通過口 20b 側に、吸着塔 20A から導出された製品水素ガスの一部が配管 21e を介して導入される。これにより、吸着塔 20B の吸着管 20c 内部を昇圧することができる。さらに、吸着塔 20B へと導入される製品水素ガスは、吸着工程を経て低温であり且つ加熱されていないため、吸着塔 20B の吸着管 20c 内の吸着剤の冷却に寄与する。

20

【0066】

ステップ No. 4 ~ No. 6 では、ステップ No. 1 ~ No. 3 で吸着塔 20A において行われたのと同様に、吸着塔 20B において吸着工程が行われる。これとともに、ステップ No. 4 ~ No. 6 では、ステップ No. 1 ~ No. 3 で吸着塔 20B において行われたのと同様に、吸着塔 20A において、減圧工程（ステップ No. 4）、加熱脱着工程（ステップ No. 5）、冷却昇圧工程（ステップ No. 6）が行われる。

30

【0067】

以上のようにして、T S A ガス分離装置 2 では、吸着塔 20A , 20B のいずれかで T S A 吸着工程が常時的に行われ、水素ガス分離装置 X から、高純度の製品水素ガスが回収され続ける。この製品水素ガスにおいて、一酸化炭素は 0.1 ppm 以下の濃度にまで除去されている。

【0068】

本実施形態によれば、水素を含む混合ガスから水素ガスを濃縮分離するに際し、P S A 法と T S A 法とを組み合わせることにより、高純度水素を高回収率で得ることが可能となる。特に不純物たる一酸化炭素は他の不純物に比べて P S A 法によってほぼ全て除去するのは困難であるところ、P S A 法を経た水素富化ガスについて T S A 法によるガス分離を行うことにより、一酸化炭素を効率よくほぼ全て除去することができる。このことは、本発明方法を実現する水素ガス分離装置 X の大型化の抑制に寄与し、低コストで高純度水素を得るのに資する。

40

【0069】

本実施形態の T S A 法によるガス分離は、既に水素が富化された水素富化ガスから更に水素が濃縮された製品水素ガスを得るために行われる。したがって、T S A 法における再生工程（減圧工程ないし加熱脱着工程）にある吸着塔 20A , 20B の吸着管 20c から導出されるオフガスの水素濃度は、混合ガスに比べて高い。本実施形態では、このような

50

オフガスを、装置外に排気せずに混合ガスに合流させ、P S A 法およびT S A 法による再度の水素富化に供する。したがって、このような方法は、高純度水素を高回収率で得るのに適している。

#### 【0070】

加えて、本実施形態によると、T S A ガス分離装置2でのT S A サイクル時間を短縮化しやすい。本実施形態では、吸着剤の温度変動を伴うT S A 法を実行するうえで、液状の冷媒M 1および液状の熱媒M 2を用いて吸着剤の温度変動を実現するからである。

#### 【0071】

具体的には、T S A 法における加熱脱着工程では、液状の熱媒M 2を用いて吸着管20 c内の吸着剤を加熱する。吸着剤が充填されている吸着管20 cに液状の熱媒M 2を接触させて、当該熱媒M 2から吸着管20 c内の吸着剤へと熱を供給することによって、吸着剤を加熱する。液状の熱媒M 2は気体よりも比熱が相当程度に大きいので、T S A 法において吸着剤を加熱するための媒体として気体を用いる場合よりも、本実施形態のように液状の熱媒M 2を用いて吸着剤を加熱する場合の方が、吸着剤を所望の温度にまで早く昇温させることができる。これにより、短時間で加熱脱着工程を終了させることが可能である。加熱脱着工程時間の短縮化は、T S A サイクル時間の短縮化に資する。

10

#### 【0072】

一方、冷却昇圧工程では、液状の冷媒M 1を用いて吸着管20 c内の吸着剤を冷却する。吸着剤が充填されている吸着管20 cに液状の冷媒M 1を接触させて、当該冷媒M 1によって吸着管20 c内の吸着剤から熱を奪うことによって、吸着剤を冷却する。液状の冷媒M 1は気体よりも比熱が相当程度に大きいので、T S A 法において吸着剤を冷却するための媒体として気体を用いる場合よりも、本実施形態のように液状の冷媒M 1を用いて吸着剤を冷却する場合の方が、吸着剤を所望の温度にまで早く降温させることができる。これにより、短時間で冷却昇圧工程を終了させることが可能である。冷却昇圧工程時間の短縮化は、T S A サイクル時間の短縮化に資する。

20

#### 【0073】

本実施形態の水素ガス分離方法において、T S A ガス分離装置2での吸着工程における吸着剤の吸着用温度は、上述のように- 50 以上である。このような構成は、本方法を簡便に実施する観点から好ましい。低くとも- 50 の吸着用温度を実現する程度に冷媒M 1を冷却することは、比較的入手が容易な冷却機等によって実現可能だからである。

30

#### 【0074】

本方法のT S A ガス分離装置2での加熱脱着工程において加熱される吸着剤の温度は、上述のように、高くとも50 である。加熱脱着工程において高くとも50 の加熱温度を実現する程度に熱媒M 2を加熱することは、比較的入手が容易な電気ヒータ等によって実現可能である。

#### 【0075】

本方法のT S A ガス分離装置2での吸着工程にある吸着塔20 A , 20 Bの吸着管20 cの内部圧力は、上述のように0.01 ~ 1 M P a Gの範囲であり、且つ、再生工程（加熱脱着工程）にある吸着塔20 A , 20 Bの吸着管20 cの内部圧力は、上述のように、吸着工程における吸着管20 cの内部圧力より低い限りにおいて、大気圧から0.05 M P a Gの範囲である。このような構成は、吸着工程にて吸着剤への不純物一酸化炭素の吸着を促進し、加熱脱着工程にて吸着剤から不純物一酸化炭素の脱着を促進するうえで、好適である。

40

#### 【実施例】

#### 【0076】

##### 〔実施例1〕

本実施例では、複数の吸着塔を有するP S A ガス分離装置1と、図2に示したような2つの吸着塔20 A , 20 Bを備えるT S A ガス分離装置2により、以下に説明する条件下で、図3に示したステップからなるT S A サイクルを繰り返し行って改質ガスからの水素ガスの分離を試みた。その結果を表1に示した。

50

## 【 0 0 7 7 】

各 P S A 吸着塔内には、P S A 吸着剤としてゼオライトモレキュラーシーブ、カーボンモレキュラーシーブ、アルミナを積層して、合計 2 . 9 3 5 L 充填した。改質ガスとしては、組成が、水素 7 7 . 7 7 容積 %、二酸化炭素 1 9 . 6 2 容積 %、一酸化炭素 1 容積 %、窒素 0 . 0 0 0 8 容積 %、メタン 1 . 6 1 容積 % であるものを用いた。改質ガス流量は、8 . 8 1 L / m i n とした。P S A ガス分離装置 1 の吸着工程における P S A 吸着塔内の最高圧力は 0 . 9 M P a G とした。また、脱着圧力は 0 . 0 1 M P a G とした。

## 【 0 0 7 8 】

T S A ガス分離装置 2 の各吸着塔 2 0 A , 2 0 B の吸着管 2 0 c 内には、T S A 吸着剤としてゼオライトモレキュラーシーブ ( C a X 型 ) を 6 . 0 5 L 充填した。T S A ガス分離装置 2 の吸着工程における各吸着塔 2 0 A , 2 0 B の吸着管 2 0 c 内の最高圧力は 0 . 9 M P a G、吸着管 2 0 c 内の最低温度は - 3 5 、再生工程における吸着管 2 0 c 内の最低圧力は大気圧付近、吸着管 2 0 c 内の最高温度を 4 0 とした。

10

## 【 0 0 7 9 】

## 〔 実施例 2 〕

本実施例においては、各 P S A 吸着塔内に充填する P S A 吸着剤としてゼオライトモレキュラーシーブ ( L i X 型 ) を使用した以外は実施例 1 と同様にして水素ガスの分離を試みた。その結果を表 1 に示した。

## 【 0 0 8 0 】

## 〔 実施例 3 〕

本実施例においては、P S A ガス分離装置 1 の吸着工程における P S A 吸着塔内の最高圧力を 0 . 5 M P a G にした以外は実施例 1 と同様にして水素ガスの分離を試みた。その結果を表 1 に示した。

20

## 【 0 0 8 1 】

## 〔 実施例 4 〕

本実施例においては、吸着塔 2 0 A , 2 0 B に充填する T S A 吸着剤としてゼオライトモレキュラーシーブ ( L i X 型 ) を使用した以外は実施例 1 と同様にして水素ガスの分離を試みた。その結果を表 1 に示した。

## 【 0 0 8 2 】

## 〔 実施例 5 〕

本実施例においては、吸着塔 2 0 A , 2 0 B に充填する T S A 吸着剤としてゼオライトモレキュラーシーブ ( C a モルデナイト型 ) を使用した以外は実施例 1 と同様にして水素ガスの分離を試みた。その結果を表 1 に示した。

30

## 【 0 0 8 3 】

## 〔 実施例 6 〕

本実施例においては、T S A ガス分離装置 2 の吸着工程における各吸着塔 2 0 A , 2 0 B の吸着管 2 0 c 内の最低温度を - 5 0 にした以外は実施例 1 と同様にして水素ガスの分離を試みた。その結果を表 1 に示した。

## 【 0 0 8 4 】

## 〔 実施例 7 〕

本実施例においては、T S A ガス分離装置 2 の再生工程における吸着管 2 0 c 内の最高温度を 2 5 にした以外は実施例 1 と同様にして水素ガスの分離を試みた。その結果を表 1 に示した。

40

## 【 0 0 8 5 】

## 〔 比較例 1 〕

本比較例においては、P S A ガス分離装置 1 で精製された水素富化ガスを T S A ガス分離装置 2 で精製しない以外は実施例 1 と同様にして水素ガスの分離を試みた。その結果を表 1 に示した。

## 【 0 0 8 6 】

## 〔 比較例 2 〕

50

本比較例においては、T S A ガス分離装置 2 の吸着工程における各吸着塔 2 0 A , 2 0 B の吸着管 2 0 c 内の最低温度を 0 にした以外は実施例 1 と同様にして水素ガスの分離を試みた。その結果を表 1 に示した。

【 0 0 8 7 】

【表 1】

	P S A 吸着塔			T S A 吸着塔			製品水素ガス	
	吸着剤	吸着圧力	脱着圧力	吸着剤	吸着温度	再生温度	CO濃度	H <sub>2</sub> 純度
実施例 1	CaA	0.9MpaG	0.01MpaG	CaX	-35℃	40℃	<0.1ppm	99.9999%
実施例 2	LiX	0.9MpaG	0.01MpaG	CaX	-35℃	40℃	<0.1ppm	99.9999%
実施例 3	CaA	0.5MpaG	0.01MpaG	CaX	-35℃	40℃	<0.1ppm	99.9999%
実施例 4	CaA	0.9MpaG	0.01MpaG	LiX	-35℃	40℃	<0.1ppm	99.9999%
実施例 5	CaA	0.9MpaG	0.01MpaG	Caモルデナイト	-35℃	40℃	<0.1ppm	99.9999%
実施例 6	CaA	0.9MpaG	0.01MpaG	CaX	-50℃	40℃	<0.1ppm	99.9999%
実施例 7	CaA	0.9MpaG	0.01MpaG	CaX	-35℃	25℃	<0.1ppm	99.9999%
比較例 1	CaA	0.9MpaG	0.01MpaG	—	—	—	10ppm	99.99%
比較例 2	CaA	0.9MpaG	0.01MpaG	CaX	0℃	40℃	1ppm	99.999%

10

20

【符号の説明】

【 0 0 8 8 】

- X 水素ガス分離装置
- 1 P S A ガス分離装置
- 2 T S A ガス分離装置
- 3 混合ガス供給配管
- 4 水素富化ガス送出配管（第 1 の配管）
- 5 ガス排出配管
- 6 製品ガス用配管
- 7 T S A オフガス用配管（第 2 の配管）
- 2 0 A , 2 0 B 吸着塔（T S A 吸着塔）
- 2 0 a ガス通過口（第 1 ガス通過口）
- 2 0 b ガス通過口（第 2 ガス通過口）
- 2 0 c 吸着管
- 2 1 a ~ 2 1 e 配管
- 2 3 C 冷媒タンク
- 2 3 F 熱媒タンク
- 2 4 a ~ 2 4 h 配管
- 2 5 a ~ 2 5 j 弁
- 2 6 a ~ 2 6 h 弁
- M 1 冷媒
- M 2 熱媒

30

40





---

フロントページの続き

(72)発明者 尤 瓏

兵庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1 住友精化株式会社内

(72)発明者 工藤 加奈

兵庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1 住友精化株式会社内

F ターム(参考) 4D012 BA01 BA02 BA03 CA20 CB16 CB17 CD04 CD07 CE03 CF03  
CF04 CG01 CJ03 CJ05 CK10  
4G140 FA02 FC02 FC03 FD00 FD01 FD02 FE01