

(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2013-124193

(P2013-124193A)

(43) 公開日 平成25年6月24日(2013.6.24)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
CO1B	23/00	(2006.01)	CO1B	23/00	F	4D012		
BO1D	53/04	(2006.01)	CO1B	23/00	C	4G066		
BO1J	20/20	(2006.01)	BO1D	53/04	B			
BO1J	20/18	(2006.01)	BO1D	53/04	F			
BO1J	20/34	(2006.01)	BO1J	20/20	B			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-272332 (P2011-272332)
 (22) 出願日 平成23年12月13日 (2011.12.13)

(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 100095429
 弁理士 根本 進
 (72) 発明者 山本 守彦
 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
 (72) 発明者 岸井 充
 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 志摩 康一
 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

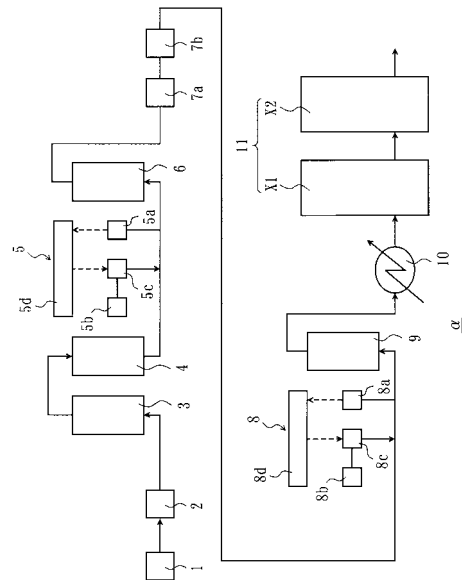
(54) 【発明の名称】 ヘリウムガスの精製方法および精製装置

(57) 【要約】

【課題】 回収ヘリウムガスを低コストで高純度に精製できる実用的な方法と装置を提供する。

【解決手段】 不純物である含有酸素量は不純物である水素、一酸化炭素、炭化水素の全てと反応するのに必要な量よりも多いヘリウムガスから、炭化水素を活性炭により吸着除去する。次に、不純物の中の酸素を水素、一酸化炭素、残った炭化水素と、パラジウム又はロジウムを触媒として反応させる。次に、ヘリウムガスの水素モル濃度が残留酸素モル濃度の2倍以上にならないように水素を添加し、パラジウム、白金、又はロジウムを触媒として反応させた後に、水分含有率を脱水装置により低減し、残留酸素モル濃度の2倍を超えるモル濃度の一酸化炭素を添加する。次に、酸素と一酸化炭素とをルテニウム、パラジウム、又はロジウムを触媒として反応させた後に、ヘリウムガスの一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、水を圧スイング吸着法により活性アルミナとゼオライトに吸着させる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

不純物として少なくとも水素、一酸化炭素、炭化水素、および空気由来の窒素と酸素を含有し、その含有された酸素の量は含有された水素、一酸化炭素、および炭化水素の全てと反応するのに必要な量よりも多いヘリウムガスを精製する方法であって、

前記ヘリウムガスにおける炭化水素を、活性炭により吸着除去し、

次に、前記ヘリウムガスにおける酸素を、水素、一酸化炭素、および前記活性炭に吸着されなかった炭化水素と第 1 反应用触媒を用いて反応させることで、酸素を残留させた状態で二酸化炭素と水を生成し、

次に、前記ヘリウムガスにおける水素モル濃度が酸素モル濃度の 2 倍以上にならないように、前記ヘリウムガスに水素を添加し、

次に、前記ヘリウムガスにおける酸素と水素とを、第 2 反应用触媒を用いて反応させることで、酸素を残留させた状態で水を生成し、

次に、前記ヘリウムガスの水分含有率を脱水装置を用いて低減し、

前記ヘリウムガスにおける一酸化炭素モル濃度が酸素モル濃度の 2 倍を超えるように、前記ヘリウムガスに一酸化炭素を添加し、

次に、前記ヘリウムガスにおける酸素と一酸化炭素とを、第 3 反应用触媒を用いて反応させることで、一酸化炭素を残留させた状態で二酸化炭素を生成し、

しかる後に、前記ヘリウムガスにおける少なくとも一酸化炭素、二酸化炭素、窒素および水を、吸着剤を用いて圧カスイング吸着法により吸着除去し、

前記第 1 反应用触媒として、パラジウム又はロジウムを用い、

前記第 2 反应用触媒として、パラジウム、白金、又はロジウムを用い、

前記第 3 反应用触媒として、ルテニウム、パラジウム、又はロジウムを用い、

前記圧カスイング吸着法による吸着に際し、活性アルミナとゼオライトを吸着剤として用いることを特徴とするヘリウムガスの精製方法。

【請求項 2】

前記第 3 反应用触媒として、ルテニウム又はロジウムを用いる請求項 1 に記載のヘリウムガスの精製方法。

【請求項 3】

前記吸着剤として X 型ゼオライトを用いる請求項 1 又は 2 に記載のヘリウムガスの精製方法。

【請求項 4】

前記圧カスイング吸着法による吸着後に、前記ヘリウムガスにおける不純物の中の少なくとも窒素を、吸着剤を用いて - 10 ~ - 50 でのサーマルスイング吸着法により吸着除去する請求項 1 ~ 3 の中の何れか 1 項に記載のヘリウムガスの精製方法。

【請求項 5】

不純物として少なくとも水素、一酸化炭素、炭化水素、および空気由来の窒素と酸素を含有し、その含有された酸素の量は含有された水素、一酸化炭素、および炭化水素の全てと反応するのに必要な量よりも多いヘリウムガスを精製する装置であって、

前記ヘリウムガスが導入される活性炭塔と、

前記活性炭塔から流出する前記ヘリウムガスが導入される第 1 反応器と、

前記第 1 反応器から流出する前記ヘリウムガスが導入される第 2 反応器と、

前記第 2 反応器に導入される前記ヘリウムガスにおける水素モル濃度が酸素モル濃度の 2 倍以上にならないように、前記ヘリウムガスに水素を添加する水素供給装置と、

前記第 2 反応器から流出する前記ヘリウムガスが導入される第 3 反応器と、

前記第 3 反応器に導入される前記ヘリウムガスにおける一酸化炭素モル濃度が酸素モル濃度の 2 倍を超えるように、前記ヘリウムガスに一酸化炭素を添加する一酸化炭素供給装置と、

前記第 2 反応器と前記第 3 反応器との間において前記ヘリウムガスの水分含有率を低減する脱水装置と、

10

20

30

40

50

前記第3反応器に接続される吸着装置とを備え、

前記第1反応器に、第1反应用触媒としてパラジウム又はロジウムが入れられ、

前記第2反応器に、第2反应用触媒としてパラジウム、白金、又はロジウムが入れられ

、
前記第3反応器に、第3反应用触媒としてルテニウム、パラジウム、又はロジウムが入れられ、

前記吸着装置は、前記ヘリウムガスにおける少なくとも一酸化炭素、二酸化炭素、窒素および水を、吸着剤を用いた圧カスイング吸着法により吸着する圧カスイング吸着ユニットを有し、

前記圧カスイング吸着ユニットは、活性アルミナとゼオライトを吸着剤として用いることを特徴とするヘリウムガスの精製装置。

【請求項6】

前記第3反応器に、第3反应用触媒としてルテニウム又はロジウムが入れられる請求項5に記載のヘリウムガスの精製装置。

【請求項7】

前記圧カスイング吸着ユニットは、活性アルミナとX型ゼオライトを吸着剤として用いる請求項5又は6に記載のヘリウムガスの精製装置。

【請求項8】

前記吸着装置は、前記圧カスイング吸着法による不純物の吸着後に、前記ヘリウムガスにおける不純物の中の少なくとも窒素を、吸着剤を用いて-10 ~ -50 でのサーマルスイング吸着法により吸着するサーマルスイング吸着ユニットを有する請求項5~7の中の何れか1項に記載のヘリウムガスの精製装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば光ファイバーの製造工程での使用後に回収され、不純物として少なくとも水素、一酸化炭素、炭化水素および空気由来の窒素と酸素を含有するヘリウムガスを精製するのに適した方法と装置に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば光ファイバーの線引き工程で使用され、使用後に大気中に放散されたヘリウムガスを回収して再利用する場合がある。そのような回収ヘリウムガスは、例えば光ファイバーの線引き工程において混入する水素、一酸化炭素、使用後に大気中に放散されることで混入する空気由来の窒素、酸素等、および回収時に用いる油回転真空ポンプ由来の炭化水素、油分を不純物として含有することから、精製して純度を高める必要がある。

【0003】

そこで、精製前のヘリウムガスに含有される不純物を、液体窒素を冷熱源とした深冷操作により液化除去し、残余の微量不純物を吸着剤により吸着除去する方法が知られている（特許文献1参照）。また、精製前のヘリウムガスに水素を添加し、その水素を不純物である空気成分の酸素と反応させることで水分を生成させ、その水分を除去した後に、膜分離手段により残りの不純物を除去する方法が知られている（特許文献2参照）。さらに、精製前のヘリウム等の希ガスに含有される不純物を、合金ゲッターと接触させることで除去する方法が知られている（特許文献3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平10-311674号公報

【特許文献2】特開2003-246611号公報

【特許文献3】特開平4-209710号公報

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】**【0005】**

特許文献1に記載の方法では液体窒素による深冷操作が必要であるため冷却エネルギーが増大し、特許文献2に記載の方法では膜分離モジュールが必要になるため設備コストが高くなり、何れもヘリウムガスの回収メリットが小さくなる。また、特許文献2に記載の方法では精製対象のヘリウムガスへの水素添加により酸素を除去しているが、水素の十分な除去は考慮されておらず、光ファイバー素材のような水素により劣化が進む材料に対して悪影響を及ぼすおそれがある。特許文献3に記載の方法は、合金ゲッターの能力が小さいことから、不純物濃度がppmオーダーの低純度であるヘリウムガスを、超高純度にする場合にしか利用できず、多量の不純物が混入する場合は直接利用できない。さらに、空気が数十%含有され、かつ、回収に用いる油回転真空ポンプ由来の炭化水素がppmオーダーでなく数百~数千ppm含有されるヘリウムガスを高純度に精製して回収する方法は無かった。

10

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明方法は、不純物として少なくとも水素、一酸化炭素、炭化水素、および空気由来の窒素と酸素を含有し、その含有された酸素の量は含有された水素、一酸化炭素、および炭化水素の全てと反応するのに必要な量よりも多いヘリウムガスを精製する際に適用され、以下の各工程を有する。

【0007】

本発明においては、第1工程としてヘリウムガスにおける炭化水素を活性炭により吸着除去する。これにより、精製対象のヘリウムガスにおける炭素数が多い炭化水素を、活性炭に吸着させることで除去できる。

20

例えば、活性炭を充填した活性炭塔にヘリウムガスを送る。ヘリウムガスが油分を含有する場合、オイルフィルターを通すことで油分を除去した後に活性炭塔に通すのが好ましい。炭素数が少ない炭化水素は活性炭に吸着されない。そのため活性炭塔を出たヘリウムガスは、例えば、約30%前後の空気と、一酸化炭素、二酸化炭素、水素の他に炭素数が1~6の炭化水素を不純物として含む。

【0008】

第2工程として、前記ヘリウムガスにおける酸素を、前記ヘリウムガスにおける水素、一酸化炭素、および前記活性炭に吸着されなかった炭化水素と、第1反应用触媒を用いて反応させる。

30

これにより、ヘリウムガスに残った炭素数が少ない炭化水素は、第1反应用触媒を用いた酸素との反応により水と二酸化炭素に変換できる。この際、ヘリウムガスに水素を添加しないので、水の大量生成による反応温度低下を防止して反応を促進できる。

炭化水素を酸素と十分に反応させるためには反応温度を300~400にする必要がある。そのため、第1反应用触媒として高温での反応性、耐久性が良いパラジウム又はロジウムを用いる。その反応温度は350以上にするのが好ましい。

パラジウム触媒またはロジウム触媒を充填した第1反応器にヘリウムガスを送ることで、水素は水に、一酸化炭素は二酸化炭素に、炭化水素は水と二酸化炭素に変換され、酸素が残留される。

40

【0009】

第3工程として、前記ヘリウムガスにおける水素モル濃度が酸素モル濃度の2倍以上にならないように、前記ヘリウムガスに水素を添加する。

この場合、ヘリウムガスにおける残存酸素量を分析し、水素のモル比が、ヘリウムガスに残留する全ての酸素が水素と反応するのに必要な理論モル比より僅かに少なくなるように、水素を添加するのが好ましい。

これにより、後の第2反应用触媒を用いた反応後に水素が残留するのを防止できる。

【0010】

第4工程として、前記ヘリウムガスにおける酸素と水素とを、第2反应用触媒を用いて

50

反応させる。これにより、酸素を残留させた状態で水を生成させる。

これにより、ヘリウムガスにおける残留酸素量を低減できるので、後に残留酸素を第3反应用触媒を用いて反応させるために添加する一酸化炭素添加の量を少なくできる。すなわち、高価で比較的毒性の高い一酸化炭素の添加量を少なくできる。

第2反应用触媒を用いた反応温度は100～300 でよいことから、第2反应用触媒としてパラジウム、白金、又はロジウムを用いる。

この反応後は、ヘリウムガスに窒素、水、二酸化炭素および残存酸素が含まれることになる。

【0011】

第5工程として、前記ヘリウムガスの水分含有率を脱水装置を用いて低減する。

これにより、後の第7工程において一酸化炭素と水が反応して水素が生成されるのを防止できる。水素はヘリウムと同様な挙動をすることから圧力スイング吸着法でもサーマルスイング吸着法でも吸着除去が困難である。よって、第4工程と第7工程の間において脱水する必要がある。

脱水装置として、例えば脱水剤である活性アルミナを充填した塔を2基設置し、ヘリウムガスの流路に交互に接続されるものを用い、一方の塔により脱水を行っている間に他方の塔の脱水剤を再生する。

精製対象のヘリウムガスにおける酸素含有率が高い場合、第4工程において多量の水が生成されるので、脱水装置を複数段とするのが好ましい。この場合、前段の脱水装置として、例えばヘリウムガスを通気させる脱水剤の充填塔や、ヘリウムガスを加圧冷却して凝縮された水分を除去する冷凍式脱水装置を用いることができる。

【0012】

第6工程として、前記ヘリウムガスにおける一酸化炭素モル濃度が酸素モル濃度の2倍を超えるように、前記ヘリウムガスに一酸化炭素を添加する。

この場合、ヘリウムガスにおける残存酸素量を分析し、一酸化炭素のモル比が、ヘリウムガスに残留する全ての酸素が一酸化炭素と反応するのに必要な理論モル比より僅かに多くなるように、一酸化炭素を添加するのが好ましい。

【0013】

第7工程として、前記ヘリウムガスにおける酸素と一酸化炭素とを、第3反应用触媒を用いて反応させる。これにより、一酸化炭素を残留させた状態で二酸化炭素を生成させる。

この際、ヘリウムガスに微量の水が残存していても一酸化炭素と反応しないように、第3反应用触媒としてルテニウム、パラジウム、又はロジウムを用いる。これにより、一酸化炭素と水蒸気との水性ガスシフト反応を防止し、水素の生成を防ぐことができる。さらに、150 以下でも反応を進行できるルテニウム又はロジウムを第3反应用触媒として用いるのがより好ましい。

この反応後は、ヘリウムガスに窒素、二酸化炭素、微量の水、微量の一酸化炭素が含まれることになる。なお、ヘリウムガスに空気由来のアルゴンが含有される場合があるが、ヘリウムガスの用途が光ファイバーの線引き工程のように不活性ガスとしての特性を利用するものである場合、アルゴンはヘリウムを代替えることから不純物として捉えることなく無視してよい。

【0014】

第8工程として、前記ヘリウムガスにおける少なくとも一酸化炭素、二酸化炭素、窒素および水を、吸着剤を用いて圧力スイング吸着法により吸着除去する。

圧力スイング吸着法による吸着の際に炭化水素、酸素、水素の吸着は不要であり、脱水装置により水分含有率も低減されているので、吸着剤の吸着負荷を低減し、ヘリウムガスの回収率および純度を高めることができる。

圧力スイング吸着法により、ヘリウムガスにおける一酸化炭素、二酸化炭素、水分の含有率を好ましくはモルppmオーダー以下になるまで低減し、さらに窒素含有率を数モルppm以下まで低減できる。

10

20

30

40

50

圧カスイング吸着法による吸着に際して用いる吸着剤は、活性アルミナ、カーボンモレキュラシブ、ゼオライトなどが使用可能であるが、窒素吸着効果を高めるために活性アルミナとゼオライトを用いる。特に活性アルミナとX型ゼオライトを積層して用いるのが好ましい。

【0015】

上記本発明の第1～第8工程を実施することで、例えば光ファイバーの冷却用に用いた後に回収されたヘリウムガスを精製でき、その精製後のヘリウムガスにおける不純物含有量を例えば窒素数モルppm以下、酸素、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、炭化水素を1モルppm未満にできる。

【0016】

ヘリウムガスにおける窒素濃度を更に低減する必要がある場合、前記圧カスイング吸着法による吸着後に、前記ヘリウムガスにおける不純物の中の窒素を、吸着剤を用いて-10～-50でのサーマルスイング吸着法により吸着除去するのが好ましい。サーマルスイング吸着法による吸着により、ヘリウムガスにおける窒素含有率を1モルppm未満まで低減できる。

サーマルスイング吸着法においては、吸着温度が低い程に吸着能力が向上するため、単純に窒素濃度の低減のみを考えると吸着温度は低い程望ましい。しかし、工業的に使用する場合には、冷熱を発生させるコストを考慮する必要があることから、-10～-50の吸着温度として市販の工業用冷凍機を利用するのが望ましい。

【0017】

本発明装置は、不純物として少なくとも水素、一酸化炭素、炭化水素、および空気由来の窒素と酸素を含有し、その含有された酸素の量は含有された水素、一酸化炭素、および炭化水素の全てと反応するのに必要な量よりも多いヘリウムガスを精製する装置であり、以下を備える。

前記ヘリウムガスが導入される活性炭塔。活性炭塔は、例えば油分フィルターと活性炭を充填した塔により構成できる。

前記活性炭塔から流出する前記ヘリウムガスが導入される第1反応器。第1反応器に、酸素を水素、一酸化炭素、および炭化水素と反応させる第1反应用触媒が入れられる。第1反应用触媒として、例えば300～400に加熱可能なパラジウム触媒又はロジウム触媒が用いられる。

前記第1反応器から流出する前記ヘリウムガスが導入される第2反応器。第2反応器に、酸素を水素と反応させる第2反应用触媒が入れられる。第2反应用触媒として、例えば100～300に加熱可能なパラジウム、白金、又はロジウムが用いられる。

前記第2反応器に導入される前記ヘリウムガスにおける水素モル濃度が酸素モル濃度の2倍以上にならないように、前記ヘリウムガスに水素を添加する水素供給装置。水素供給装置は、例えばヘリウムガスにおける酸素量を分析する分析計と、その分析結果に応じて水素を供給する供給器により構成できる。

前記第2反応器から流出する前記ヘリウムガスが導入される第3反応器。第3反応器に、酸素を一酸化炭素と反応させる第3反应用触媒が入れられる。第3反应用触媒として、例えば50～300まで加熱可能なルテニウム、パラジウム、又はロジウムが用いられる。

前記第3反応器に導入される前記ヘリウムガスにおける一酸化炭素モル濃度が酸素モル濃度の2倍を超えるように、前記ヘリウムガスに一酸化炭素を添加する一酸化炭素供給装置。一酸化炭素供給装置は、例えばヘリウムガスにおける酸素量を分析する分析計と、その分析結果に応じて一酸化炭素を供給する供給器により構成できる。

前記第2反応器と前記第3反応器との間において前記ヘリウムガスの水分含有率を低減する脱水装置。脱水装置は、例えば活性アルミナを充填した塔により構成できる。

前記第3反応器に接続される吸着装置。吸着装置は、前記ヘリウムガスにおける少なくとも一酸化炭素、二酸化炭素、窒素および水を、吸着剤を用いた圧カスイング吸着法により吸着する圧カスイング吸着ユニットを有する。圧カスイング吸着ユニットは、例えば活

10

20

30

40

50

性アルミナとLi-X型のようなX型ゼオライトが充填された複数の吸着塔を有する。

本発明の吸着装置は、前記圧力スイング吸着法による不純物の吸着後に、前記ヘリウムガスにおける不純物の中の少なくとも窒素を、吸着剤を用いて-10 ~ -50でのサーマルスイング吸着法により吸着するサーマルスイング吸着ユニットを有するのが好ましい。サーマルスイング吸着ユニットは、例えばCa-X型ゼオライトが充填されたシェルアンドチューブ型の複数の吸着塔を有し、脱着温度は20 ~ 50とされる。

本発明装置によれば本発明方法を実施できる。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、水素、一酸化炭素、炭化水素、および空気由来の窒素と酸素を含有する回収ヘリウムガスを精製する場合に、大きな精製エネルギーを要することなく効果的に不純物含有率を低減することで、低コストで高純度にヘリウムガスを精製できる実用的な方法と装置を提供できる。

10

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の実施形態に係るヘリウムガスの精製装置の構成説明図

【図2】本発明の実施形態に係るヘリウムガスの精製装置におけるPSAユニットの構成説明図

【図3】本発明の実施形態に係るヘリウムガスの精製装置におけるTSAユニットの構成説明図

20

【発明を実施するための形態】

【0020】

図1に示すヘリウムガスの精製装置は、精製対象のヘリウムガスの供給源1、フィルター2、活性炭塔3、第1反応器4、水素供給装置5、第2反応器6、脱水装置7a・7b、一酸化炭素供給装置8、第3反応器9、冷却器10および吸着装置11を備える。

【0021】

精製対象のヘリウムガスは、供給源1から油回転真空ポンプ(図示省略)を介して回収され、フィルター2により油分が除去されると共に除塵された後に、活性炭塔3に導入される。フィルター2としては特殊なものを用いる必要がなく、一般的なフィルター、例えばCKD社製AF1000Pを使用できる。

30

【0022】

フィルター2を通過した精製対象のヘリウムガスは、ヘリウム(He)の他に不純物として少なくとも水素(H₂)、一酸化炭素(CO)、空気由来の窒素(N₂)と酸素(O₂)、さらに上記油回転真空ポンプ由来の炭化水素を含有し、さらに、フィルター2によって除去できなかった油分を含有する。なお、その他の微量の不純物を含有していてもよい。

【0023】

精製対象のヘリウムガスに不純物として含有される水素と一酸化炭素は、空気に微量含有されるものを含むが、主には空気由来でなくヘリウムガスの使用環境において混入するものである。例えば、光ファイバーの線引き工程での使用後に大気中に放散されたヘリウムガスを回収した場合、線引き工程において混入する水素および一酸化炭素と、回収時に混入する空気由来の窒素および酸素と、上記のような油回転真空ポンプ由来の炭化水素、油分以外に、その空気由来の二酸化炭素等がヘリウムガスに含有される。なお、精製対象のヘリウムガスは、空気が混入した場合はアルゴン(Ar)を含有するが、空気中のアルゴン含有率は酸素や窒素に比べて低く、また、精製されたヘリウムガスの用途が不活性ガスとしての特性を利用するものである場合はアルゴンで代替できることから、アルゴンは不純物として捉えることなく無視してよい。

40

【0024】

精製対象のヘリウムガスに含有された酸素の量は、含有された水素、一酸化炭素、および炭化水素の全てと反応するのに必要な量よりも多い。例えば、光ファイバーの線引き工

50

程での使用後に大気中に放散されたヘリウムガスを回収した場合、精製対象のヘリウムガスにおける酸素含有量は、水素含有量、一酸化炭素含有量、および炭化水素含有量よりもはるかに多く、空気濃度は10～50モル%であって通常20～40モル%であり、水素濃度および一酸化炭素濃度はそれぞれ10～90モルppmであり、炭化水素濃度は数千モルppm程度である。

【0025】

活性炭塔3において、ヘリウムガスにおける炭素数の多い炭化水素が活性炭により吸着除去され、また、フィルター2により除去されなかった油分も併せて活性炭により吸着除去される。活性炭としては特殊なものを用いる必要がなく、入手容易な成型炭、例えば日本エンパイロ製GX6/8成型炭などを用いることができる。

10

【0026】

活性炭塔3を出たヘリウムガスには、不純物として少なくとも水素、一酸化炭素、活性炭により吸着されなかった炭素数が1～6の炭化水素、および、例えば約30モル%前後の空気が含まれることから、その空気由来の窒素、酸素、二酸化炭素等が含有される。この活性炭塔3から流出するヘリウムガスは第1反応器4に導入される。

【0027】

第1反応器4において、ヘリウムガスにおける酸素を水素、一酸化炭素、および活性炭に吸着されなかった炭化水素と、第1反应用触媒を用いて反応させることで、酸素を残留させた状態で二酸化炭素と水を生成する。そのため、酸素を水素、一酸化炭素、および炭化水素と反応させる第1反应用触媒が第1反応器4に充填される。第1反応器4において炭化水素を完全に除去するために反応温度を300～400にする必要がある。このため、第1反应用触媒として白金系触媒のなかで高温での反応性、耐久性の良いパラジウム(Pd)触媒、またはロジウム(Rh)触媒が選択される。第1反応器4において、ヘリウムガスにおける水素は水に、一酸化炭素は二酸化炭素に、炭化水素は水と二酸化炭素に変換される。この場合、水素と一酸化炭素と炭化水素と反応させる酸素は、回収されたヘリウムガス中に充分量含まれているので、回収ヘリウムガスは第1反応器4に通気するだけで良く、酸素を添加する必要はない。

20

【0028】

第1反応器4から流出するヘリウムガスは第2反応器6に導入される。この第2反応器6に導入されるヘリウムガスにおける水素濃度が、水素供給装置5による水素添加により調節される。水素供給装置5は、第2反応器6に導入されるヘリウムガスにおける水素モル濃度が酸素モル濃度の2倍以上にならないように、ヘリウムガスに水素を添加する。このヘリウムガスへの水素の添加により、ヘリウムガスにおける水素モル濃度を酸素モル濃度の1.97倍～1.99倍の値にするのが好ましく、1.99倍以下とすることで、第2反応器6における反応後にヘリウムガスに水素濃度が1モルppm以上残留することはない。

30

【0029】

本実施形態の水素供給装置5は、酸素濃度測定器5a、水素供給源5b、水素量調整器5c及びコントローラ5dを有する。酸素濃度測定器5aは、第2反応器6に導入されるヘリウムガスにおける酸素モル濃度を測定し、その測定値をコントローラ5dに送る。その測定値に基づきコントローラ5dは、水素モル濃度を酸素モル濃度の2倍未満の値にするのに必要な添加水素流量に対応する制御信号を、水素量調整器5cに送る。水素量調整器5cは、水素供給源5bから第2反応器6へ到る流路を、その制御信号に応じた流量の水素が供給されるように開度調整する。これにより、第2反応器6における精製対象のヘリウムガスにおける水素モル濃度は、酸素モル濃度の2倍未満の値とされる。

40

【0030】

第2反応器6に、酸素を水素と反応させる第2反应用触媒が充填される。これにより、第2反応器6内のヘリウムガスにおける酸素と水素とを第2反应用触媒を用いて反応させることで、酸素を残留させた状態で水を生成させる。この際、反応温度は100～300でよい。第2反应用触媒として、白金系触媒であるパラジウム、白金(Pt)またはロ

50

ジウムの何れを用いてもよい。

【0031】

第2反応器6から流出するヘリウムガスの水分含有率を、第2反応器6と第3反応器9との間において脱水装置7a・7bを用いて低減する。これにより、第3反応器9において酸素と一酸化炭素とを反応させる際に、水と一酸化炭素とが反応して水素が生成されるのを防止する。これは、吸着操作に際して水素はヘリウムと同じような挙動をするため、圧カスイング吸着法やサーマルスイング吸着法ではヘリウムガスから除去困難なことによる。

【0032】

本実施形態の脱水装置7a・7bは前段装置7aと後段装置7bを有するが、単一段の装置あるいは3段以上の装置でもよい。脱水装置7a・7bとしては、冷凍機や脱湿剤を充填したカラム等を用い、脱水操作によりヘリウムガスの水分含有率を約1000モルppm未満まで低減できるものがよい。例えば、ヘリウムガスを加圧して吸着剤により水分を除去し、吸着剤を減圧下で再生させる加圧式脱水装置、ヘリウムガスを加圧冷却して凝縮された水分を除去する冷凍式脱水装置、ヘリウムガスに含まれる水分を脱水剤により除去し、脱水剤を加熱して再生させる加熱再生式脱水装置等を組み合わせて用いることができる。また、後段の脱水装置7bとして加熱再生式脱水装置を1基、あるいは複数を並列または直列に接続して用いるのが、水分含有率を効果的に低減する上で好ましく、これによりヘリウムガスに含まれる水分を約99モル%以上除去できる。

【0033】

第2反応器6から流出したヘリウムガスは、脱水装置7a・7bにより水分含有率を低減された後に第3反応器9に導入される。一酸化炭素供給装置8は、第3反応器9に導入されるヘリウムガスにおける一酸化炭素モル濃度が酸素モル濃度の2倍を超えるように、ヘリウムガスに一酸化炭素を添加する。一酸化炭素供給装置8は、第3反応器9に導入されるヘリウムガスにおける一酸化炭素モル濃度が酸素モル濃度の2倍を超えるように、ヘリウムガスに一酸化炭素を添加する。このヘリウムガスへの一酸化炭素の添加により、ヘリウムガスにおける一酸化炭素モル濃度を酸素モル濃度の2.02倍~2.5倍の値にするのが好ましく、2.02倍以上とすることで酸素を確実に低減でき、2.5倍以下とすることで一酸化炭素濃度が必要以上に高くなることはない。

【0034】

本実施形態の一酸化炭素供給装置8は、酸素濃度測定器8a、一酸化炭素供給源8b、一酸化炭素量調整器8c及びコントローラ8dを有する。酸素濃度測定器8aは、第3反応器9に導入されるヘリウムガスにおける酸素モル濃度を測定し、その測定値をコントローラ8dに送る。その測定値に基づきコントローラ8dは、一酸化炭素モル濃度を酸素モル濃度の2倍を超える値にするのに必要な添加一酸化炭素流量に対応する制御信号を、一酸化炭素量調整器8cに送る。一酸化炭素量調整器8cは、一酸化炭素供給源8bから第3反応器9へ到る流路を、その制御信号に応じた流量の一酸化炭素が供給されるように開度調整する。これにより、第3反応器塔9における精製対象のヘリウムガスにおける一酸化炭素モル濃度は、酸素モル濃度の2倍を超える値とされる。

【0035】

第3反応器9に、酸素を一酸化炭素と反応させる第3反应用触媒が充填される。これにより、第3反応器9内のヘリウムガスにおける酸素と一酸化炭素とを第3反应用触媒を用いて反応させることで、一酸化炭素を残留させた状態で二酸化炭素と水を生成させる。第3反应用触媒として、ルテニウム(Ru)、ロジウム又はパラジウムが用いられる。これらの触媒の中でルテニウムおよびロジウムは、150以下で反応を進行させることができ、ヘリウムガスに微量の水分が残留していても影響を受けないので好適である。

【0036】

第3反応器9における反応温度は、高くなる程に一酸化炭素が水と反応して水素が発生しやすくなり、低くなる程に一酸化炭素が触媒の働きを阻害する被毒現象により酸素と一酸化炭素との反応が妨げられる。そのため、酸素と一酸化炭素の反応温度は50~130

10

20

30

40

50

が好ましい。また、一酸化炭素のモル濃度は、酸素モル濃度の2.02倍～2.4倍、あるいは3000モルppmまでとし、酸素モル濃度は1000モルppmまでとするのが好ましい。これにより、ヘリウムガスにおける酸素濃度は約1モルppmまで低減され、水素は新たに生成することがなく水素濃度は1モルppm未満に抑えられ、一酸化炭素の残留量は若干量とされて一酸化炭素濃度が数百モルppmまたはそれ以下まで低減されるのが望ましい。

【0037】

なお、第1反応器4に導入されるヘリウムガスを、第1反応器4での反応に適した温度に予熱するため加熱器を設け、第1反応器4から出たヘリウムガスを、第3反応器9への導入前に第3反応器9での反応に適した温度に冷却する冷却器を設けてもよい。

10

【0038】

第3反応器9に冷却器10を介して吸着装置11が接続される。第3反応器9から流出するヘリウムガスは、冷却器10によって冷却された後に吸着装置11に導入される。吸着装置11はPSA（圧力スイング吸着）ユニットX1とTSA（サーマルスイング吸着）ユニットX2を有する。PSAユニットX1は、ヘリウムガスにおける不純物の中の一酸化炭素、二酸化炭素、水および窒素を、吸着剤を用いて常温での圧力スイング吸着法により吸着して除去する。PSAユニットX1により、ヘリウムガスにおける一酸化炭素、二酸化炭素および水の含有率を例えば1モルppm未満まで低減し、窒素含有率を例えば数モルppm以下まで低減できる。TSAユニットX2は、その圧力スイング吸着法による不純物の吸着後に、ヘリウムガスにおける不純物の中の窒素を、吸着剤を用いて-10

20

【0039】

PSAユニットX1は公知のものを用いることができる。例えば図2に示すPSAユニットX1は4塔式であり、第3反応器9から流出するヘリウムガスを圧縮する圧縮機12と、4つの第1～第4吸着塔13を有し、各吸着塔13に吸着剤が充填されている。

【0040】

圧力スイング吸着法のために用いる吸着剤としては、一酸化炭素、二酸化炭素、水分、および窒素の吸着に適したものが用いられ、例えば、脱水用にアルミナ、主に二酸化炭素の吸着用にカーボン系吸着剤、水と二酸化炭素の吸着用に活性アルミナ、主に一酸化炭素と窒素の吸着用にゼオライト系吸着剤が積層して充填される。なお、ゼオライト系吸着剤と他の吸着剤は2層に積層してもよいし3層以上に交互に積層してもよい。ゼオライト系吸着剤としては一酸化炭素及び窒素の吸着効果が高いゼオライトモレキュラーシーブが好ましく、さらに好ましくはX型ゼオライトである。

30

【0041】

圧力スイング吸着法により窒素を効率良く吸着除去するには、活性アルミナとX型ゼオライトを積層して用いるのが好ましい。活性アルミナとX型ゼオライトを用いる理由は、活性アルミナにより水分、二酸化炭素の吸着および脱着が出来るので、X型ゼオライトによる一酸化炭素、窒素の吸着効果を高くできることに拠る。すなわち、二酸化炭素はX型ゼオライトからの脱着が比較的困難であり、X型ゼオライトの吸着効果を低減させるが、活性アルミナを用いることでX型ゼオライトに二酸化炭素が吸着されるのを抑制できる。活性アルミナのX型ゼオライトに対する重量比が小さくなると、窒素の吸着破過時間が短くなり、大きくなると吸着破過時間が長くなるので、活性アルミナとX型ゼオライトの積層比は5/95～30/70が良い。

40

【0042】

圧縮機12は、各吸着塔13の入口13aに切替バルブ13bを介して接続される。

吸着塔13の入口13aそれぞれは、切替バルブ13eおよびサイレンサー13fを介して大気中に接続される。

吸着塔13の出口13kそれぞれは、切替バルブ13lを介して流出配管13mに接続され、切替バルブ13nを介して昇圧配管13oに接続され、切替バルブ13pを介して

50

均圧・洗浄出側配管 13 q に接続され、切替バルブ 13 r を介して均圧・洗浄入側配管 13 s に接続される。

流出配管 13 m は、入口側圧力調節バルブ 13 t を介して T S A ユニット X 2 に接続され、T S A ユニット X 2 に導入されるヘリウムガスの圧力が一定とされる。

昇圧配管 13 o は、流量制御バルブ 13 u、流量指示調節計 13 v を介して流出配管 13 m に接続され、昇圧配管 13 o での流量が一定に調節されることにより、T S A ユニット X 2 に導入されるヘリウムガスの流量変動が防止される。

均圧・洗浄出側配管 13 q と均圧・洗浄入側配管 13 s は、一对の連結配管 13 w を介して互いに接続され、各連結配管 13 w に切替バルブ 13 x が設けられている。

【0043】

P S A ユニット X 1 の第 1 ~ 第 4 吸着塔 13 それぞれにおいて、吸着工程、減圧 I 工程（洗浄ガス出工程）、減圧 II 工程（均圧ガス出工程）、脱着工程、洗浄工程（洗浄ガス入工程）、昇圧 I 工程（均圧ガス入工程）、昇圧 II 工程が順次行われる。第 1 吸着塔 13 を基準に各工程を説明する。

すなわち、第 1 吸着塔 13 において切替バルブ 13 b と切替バルブ 13 l のみが開かれ、第 3 反応器 9 から供給されるヘリウムガスは圧縮機 12 から切替バルブ 13 b を介して第 1 吸着塔 13 に導入される。これにより、第 1 吸着塔 13 において導入されたヘリウムガス中の少なくとも一酸化炭素、二酸化炭素、水分および窒素の大部分が吸着剤に吸着されることで吸着工程が行われ、不純物の含有率が低減されたヘリウムガスが第 1 吸着塔 13 から流出配管 13 m を介して T S A ユニット X 2 に送られる。この際、流出配管 13 m に送られたヘリウムガスの一部は、昇圧配管 13 o、流量制御バルブ 13 u を介して別の吸着塔（本実施形態では第 2 吸着塔 13）に送られ、第 2 吸着塔 13 において昇圧 II 工程が行われる。

次に、第 1 吸着塔 13 の切替バルブ 13 b、13 l を閉じ、切替バルブ 13 p を開き、別の吸着塔（本実施形態では第 4 吸着塔 13）の切替バルブ 13 r を開き、切替バルブ 13 x の中の 1 つを開く。これにより、第 1 吸着塔 13 の上部の比較的の不純物含有率の少ないヘリウムガスが、均圧・洗浄入側配管 13 s を介して第 4 吸着塔 13 に送られ、第 1 吸着塔 13 において減圧 I 工程が行われる。この際、第 4 吸着塔 13 においては切替バルブ 13 e が開かれ、洗浄工程が行われる。

次に、第 1 吸着塔 13 の切替バルブ 13 p と第 4 吸着塔 13 の切替バルブ 13 r を開いたまま、第 4 吸着塔 13 の切替バルブ 13 e を閉じることで、第 1 吸着塔 13 と第 4 吸着塔 13 の間において内部圧力が相互に均一、またはほぼ均一になるまで第 4 吸着塔 13 にガスの回収を実施する減圧 II 工程が行われる。この際、切替バルブ 13 x は場合に依り 2 つとも開けてもよい。

次に、第 1 吸着塔 13 の切替バルブ 13 e を開き、切替バルブ 13 p を閉じることにより、吸着剤から不純物を脱着する脱着工程が行われ、不純物はガスと共にサイレンサー 13 f を介して大気中に放出される。

次に、第 1 吸着塔 13 の切替バルブ 13 r を開き、吸着工程を終わった状態の第 2 吸着塔 13 の切替バルブ 13 b、13 l を閉じ、切替バルブ 13 p を開く。これにより、第 2 吸着塔 13 の上部の比較的の不純物含有率の少ないヘリウムガスが、均圧・洗浄入側配管 13 s を介して第 1 吸着塔 13 に送られ、第 1 吸着塔 13 において洗浄工程が行われる。第 1 吸着塔 13 において洗浄工程で用いられたガスは、切替バルブ 13 e、サイレンサー 13 f を介して大気中に放出される。この際、第 2 吸着塔 13 で減圧 I 工程が行われる。

次に、第 2 吸着塔 13 の切替バルブ 13 p と第 1 吸着塔 13 の切替バルブ 13 r を開いたまま、第 1 吸着塔 13 の切替バルブ 13 e を閉じることで昇圧 I 工程が行われる。この際、切替バルブ 13 x は場合に依り 2 つとも開いてもよい。

しかる後に、第 1 吸着塔 13 の切替バルブ 13 r を閉じて一旦、工程の無い待機状態になる。これは、第 4 吸着塔 13 の昇圧 II 工程が完了するまで持続する。第 4 吸着塔 13 の昇圧が完了して、吸着工程が第 3 吸着塔 13 から第 4 吸着塔 13 に切り替わると、第 1 吸着塔の切替バルブ 13 n を開き、吸着工程にある別の吸着塔（本実施形態では第 4 吸着塔

10

20

30

40

50

13) から流出配管 13m に送られたヘリウムガスの一部が、昇圧配管 13o、流量制御バルブ 13u を介して第 1 吸着塔 13 に送られることで、第 1 吸着塔 13 において昇圧 II 工程が行われる。

上記の各工程が第 1 ~ 第 4 吸着塔 13 それぞれにおいて順次繰り返されることで、不純物含有率を低減されたヘリウムガスが T S A ユニット X 2 に連続して送られる。

なお、P S A ユニット X 1 は図 2 に示すものに限定されず、例えば塔数は 4 以外、例えば 2 でも 3 でもよい。

【 0 0 4 4 】

T S A ユニット X 2 は公知のものを用いることができる。例えば、図 3 に示す T S A ユニット X 2 は 2 塔式であり、P S A ユニット X 1 から送られてくるヘリウムガスを予冷する熱交換型予冷器 21 と、予冷器 21 により冷却されたヘリウムガスを更に冷却する熱交換型冷却器 22 と、第 1、第 2 吸着塔 23、各吸着塔 23 を覆う熱交換部 24 を有する。熱交換部 24 は、吸着工程時には冷媒で吸着剤を冷却し、脱着工程時には熱媒で吸着剤を加熱する。各吸着塔 23 は、吸着剤が充填された多数の内管を有する。その吸着剤としては窒素の吸着に適したものが用いられ、例えばカルシウム (C a) またはリチウム (L i) でイオン交換されたゼオライト系吸着剤を用いるのが好ましく、さらに、イオン交換率 70 % 以上とするのが特に好ましく、比表面積 $600 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上とするのが特に好ましい。

冷却器 22 は、各吸着塔 23 の入口 23a に切替バルブ 23b を介して接続される。

吸着塔 23 の入口 23a それぞれは、切替バルブ 23c を介して大気中に通じる。

吸着塔 23 の出口 23e それぞれは、切替バルブ 23f を介して流出配管 23g に接続され、切替バルブ 23h を介して冷却・昇圧用配管 23i に接続され、切替バルブ 23j を介して第 2 洗浄用配管 23k に接続される。

流出配管 23g は予冷器 21 の一部を構成し、流出配管 23g から流出する精製されたヘリウムガスにより、P S A ユニット X 1 から送られてくるヘリウムガスが冷却される。流出配管 23g から精製されたヘリウムガスが入口側圧力制御バルブ 23l を介し流出される。

冷却・昇圧用配管 23i、洗浄用配管 23k は、流量計 23m、流量制御バルブ 23o、切替バルブ 23n を介して流出配管 23g に接続される。

熱交換部 24 は多管式とされ、吸着塔 23 を構成する多数の内管を囲む外管 24a、冷媒供給源 24b、冷媒用ラジエタ 24c、熱媒供給源 24d、熱媒用ラジエタ 24e で構成される。また、冷媒供給源 24b から供給される冷媒を外管 24a、冷媒用ラジエタ 24c を介して循環させる状態と、熱媒供給源 24d から供給される熱媒を外管 24a、熱媒用ラジエタ 24e を介して循環させる状態とに切り換えるための複数の切替バルブ 24f が設けられている。さらに、冷媒用ラジエタ 24c から分岐する配管により冷却器 22 の一部が構成され、冷媒供給源 24b から供給される冷媒によりヘリウムガスが冷却器 22 において冷却され、その冷媒はタンク 24g に還流される。

【 0 0 4 5 】

T S A ユニット X 2 の第 1、第 2 吸着塔 23 それぞれにおいて、吸着工程、脱着工程、洗浄工程、冷却工程、昇圧工程が順次行われる。

すなわち、T S A ユニット X 2 において、P S A ユニット X 1 から供給されるヘリウムガスは予冷器 21、冷却器 22 において冷却された後に、切替バルブ 23b を介して第 1 吸着塔 23 に導入される。この際、第 1 吸着塔 23 は熱交換部 24 において冷媒が循環することで - 10 ~ - 50 に冷却される状態とされ、切替バルブ 23c、23h、23j は閉じられ、切替バルブ 23f は開かれ、ヘリウムガスに含有される少なくとも窒素は吸着剤に吸着される。これにより、第 1 吸着塔 23 において吸着工程が行われ、不純物の含有率が低減された精製ヘリウムガスが、第 1 吸着塔 23 から入口側圧力制御バルブ 23l を介して流出される。

第 1 吸着塔 23 において吸着工程が行われている間に、第 2 吸着塔 23 において脱着工程、洗浄工程、冷却工程、昇圧工程が進行する。

すなわち第2吸着塔23においては、吸着工程が終了した後、脱着工程を実施するため、切替バルブ23b、23fが閉じられ、切替バルブ23cが開かれる。これにより第2吸着塔23においては、不純物を含んだヘリウムガスが大気中に放出され、圧力がほぼ大気圧まで低下される。この脱着工程においては、第2吸着塔23で吸着工程時に冷媒を循環させていた熱交換部24の切替バルブ24fを、閉状態に切り替えて冷媒の循環を停止させ、冷媒を熱交換部24から抜き出して冷媒供給源24bに戻す切替バルブ24fを開状態に切り替える。

次に、第2吸着塔23において洗浄工程を実施するため、第2吸着塔23の切替バルブ23c、23jと洗浄用配管23kの切替バルブ23nが開状態とされ、熱交換型予冷器21における熱交換により加熱された精製ヘリウムガスの一部が、洗浄用配管23kを介して第2吸着塔23に導入される。これにより第2吸着塔23においては、吸着剤からの不純物の脱着と精製ヘリウムガスによる洗浄が実施され、その洗浄に用いられたヘリウムガスは切替バルブ23cから不純物と共に大気中に放出される。この洗浄工程においては、第2吸着塔23で熱媒を循環させるための熱交換部24の切替バルブ24fを開状態に切り替える。

次に、第2吸着塔23において冷却工程を実施するため、第2吸着塔23の切替バルブ23jと洗浄用配管23kの切替バルブ23nが閉状態とされ、第2吸着塔23の切替バルブ23hと冷却・昇圧用配管23iの切替バルブ23nが開状態とされ、第1吸着塔23から流出する精製ヘリウムガスの一部が冷却・昇圧用配管23iを介して第2吸着塔23に導入される。これにより、第2吸着塔23内を冷却した精製ヘリウムガスは、切替バルブ23cを介して大気中に放出される。この冷却工程においては、熱媒を循環させるための切替バルブ24fを閉じ状態に切り替えて熱媒循環を停止させ、熱媒を熱交換部24から抜き出して熱媒供給源24dに戻す切替バルブ24fを開状態に切り替える。熱媒の抜き出しの終了後に、第2吸着塔23で冷媒を循環させるための熱交換部24の切替バルブ24fを開状態に切り替え、冷媒循環状態とする。この冷媒循環状態は、次の昇圧工程、それに続く吸着工程の終了まで継続する。

次に、第2吸着塔23において昇圧工程を実施するため、第2吸着塔23の切替バルブ23cが閉じられ、第1吸着塔23から流出する精製ヘリウムガスの一部が導入されることで第2吸着塔23の内部が昇圧される。この昇圧工程は、第2吸着塔23の内圧が第1吸着塔23の内圧とほぼ等しくなるまで継続される。昇圧工程が終了すれば、第2吸着塔23の切替バルブ23hと冷却・昇圧用配管23iの切替バルブ23nが閉じられ、これによって第2吸着塔23の全ての切替バルブ23b、23c、23f、23h、23jが閉じた状態となり、第2吸着塔23は次の吸着工程まで待機状態になる。

第2吸着塔23の吸着工程は第1吸着塔23の吸着工程と同様に実施される。第2吸着塔23において吸着工程が行われている間に、第1吸着塔23において脱着工程、洗浄工程、冷却工程、昇圧工程が第2吸着塔23におけると同様に進行される。

なお、TSAユニットX2は図3に示すものに限定されず、例えば塔数は2以上、例えば3でも4でもよい。

【0046】

上記精製装置により、活性炭塔3においてヘリウムガスにおける炭化水素を活性炭により吸着除去した後に、第1反応器4においてヘリウムガスにおける酸素を水素、一酸化炭素、および活性炭に吸着されなかった炭化水素と第1反应用触媒を用いて反応させることで、酸素を残留させた状態で二酸化炭素と水を生成させる。次に、水素供給装置5によりヘリウムガスにおける水素モル濃度が酸素モル濃度の2倍以上にならないように、ヘリウムガスに水素を添加する。次に、第2反応器6においてヘリウムガスにおける酸素と水素とを第2反应用触媒を用いて反応させることで、酸素を残留させた状態で水を生成させる。次に、ヘリウムガスの水分含有率を脱水装置7a・7bを用いて低減し、また、一酸化炭素供給装置8によりヘリウムガスにおける一酸化炭素モル濃度が酸素モル濃度の2倍を超えるように、ヘリウムガスに一酸化炭素を添加する。次に、第3反応器9においてヘリウムガスにおける酸素と一酸化炭素とを第3反应用触媒を用いて反応させることで、一

10

20

30

40

50

酸化炭素を残留させた状態で二酸化炭素を生成する。次に、ヘリウムガスにおける少なくとも一酸化炭素、二酸化炭素、窒素および水を、P S AユニットX 1において吸着剤を用いて圧力スイング吸着法により吸着除去し、しかる後に、ヘリウムガスにおける不純物の中の少なくとも窒素を、T S AユニットX 2において吸着剤を用いて - 1 0 ~ - 5 0 でのサーマルスイング吸着法により吸着する。

【実施例 1】

【0047】

上記精製装置を用いてヘリウムガスの精製を行った。回収ヘリウムガスは不純物として窒素を30.3モル%、酸素を5.98モル%、水素を80モルppm、一酸化炭素を80モルppm、二酸化炭素を50モルppm、水分を20モルppm、炭化水素としてメタンを110モルppm、C2~C6の炭化水素をC1の炭素換算で350モルppm、油分を5g/m³それぞれ含有するものを用いた。なお、回収ヘリウムガスはアルゴンを含むが無視するものとする。

そのヘリウムガスを、標準状態で4.2L/minの流量でオイルフィルター2(CKD製フィルタVFA1000)を介して活性炭塔3に導入した。活性炭塔3は呼び径32Aのパイプ状で、日本エンパイロケミカルズ製GX6/8成型炭を10L充填した。

次に、活性炭塔3を通過したヘリウムガスを第1反応器4に導入した。第1反応器4にはアルミナ担持のパラジウム触媒(エヌ・イーケムキャット製DASH-220D)を60mL充填した。第1反応器4における反応条件として、反応温度350、大気圧、空間速度4500/hとした。第1反応器4に導入されるヘリウムガスには、一酸化炭素、水素、炭化水素と反応させるのに十分な量の酸素が含有されているので、何も添加せず第1反応器4において反応を行なった。

第1反応器4を出たヘリウムガスは、酸素濃度を測定すると5.9モル%であったので、酸素と反応させて水を生成するのに必要な量の0.99モル倍の水素を添加し、しかる後に第2反応器6に導入した。第2反応器6にはアルミナ担持のルテニウム触媒(ズードケミー製RUA3MM)を60mL充填した。第3反応器9における反応条件は、反応温度150、大気圧、空間速度4500/hとした。

第2反応器6を出たヘリウムガスを脱水装置7a・7bに導入した。脱水装置7a・7bは、呼び径100Aのパイプ状容器に活性アルミナ(住友化学製KHD-24)を85L充填した塔を、2基直列に接続したものにより構成した。

脱水装置7a・7bを出たヘリウムガスは、酸素濃度が630モルppmであったので、一酸化炭素を1320モルppm添加した後に、第3反応器9に導入した。

第3反応器9にはアルミナ担持のルテニウム触媒(ズードケミー製RUA3MM)を60mL充填した。第3反応器9における反応条件は、反応温度110、大気圧、空間速度4500/hとした。

各反応器4、6、9の出口でのヘリウムガス中の不純物濃度は表2に示す通りであった。

第3反応器9から流出するヘリウムガスを冷却器10で室温まで冷却後に、吸着装置11により不純物の含有率を低減した。

P S AユニットX 1は、呼び径80A、長さ1mのパイプ状の4塔式とし、各塔に吸着剤として活性アルミナ(住友化学製KHD-24)とLi-X型ゼオライト(東ソー製NSA-700)を8L充填した。この時の吸着剤は、アルミナ/Li-X型ゼオライト=10/90の重量比で各吸着塔内に積層した。吸着圧力は0.8MPaG、脱着圧力は0.01MPaGとした。サイクルタイムは110秒に設定し、均圧15秒とした。

P S AユニットX 1から流出する精製されたヘリウムガスの組成は表1および以下に示す通りであった。精製対象のヘリウムガスが含有するアルゴンを無視することから、表1におけるヘリウム純度はアルゴンを除いて求めた純度である。

酸素1モルppm未満、窒素2.0モルppm、水素1モルppm未満、一酸化炭素1モルppm未満、二酸化炭素1モルppm未満、メタン1モルppm未満、水分1モルppm未満であった。

10

20

30

40

50

ヘリウムガスの酸素濃度はTeledyne社製微量酸素濃度計型式311を用いて、メタン濃度は島津製作所製GC-FIDを用いて、一酸化炭素および二酸化炭素の濃度は同じく島津製作所製GC-FIDを用いてメタナイザーを介して測定した。水素濃度についてはGL Science社製GC-PIDを用いて測定した。窒素濃度は島津製作所製GC-PDDを用いて測定した。水分は、GEセンシング・ジャパン社製の露点計DEWMET-2を用いて測定した。

【実施例2】

【0048】

PSAユニットX1に充填する活性アルミナとLiXの積層比を10/90から30/70に変更し、他は実施例1と同様にしてヘリウムガスを精製した。PSAユニットX1の出口での精製されたヘリウムガスの組成は表1および以下に示す通りであった。

酸素1モルppm未満、窒素1.5モルppm、水素1モルppm未満、一酸化炭素1モルppm未満、二酸化炭素1モルppm未満、メタン1モルppm未満、水分1モルppm未満であった。

【実施例3】

【0049】

実施例1ではPSAユニットX1から流出する精製されたヘリウムガスの組成を測定したが、本実施例では、TSAユニットX2から流出する精製されたヘリウムガスの組成を測定した。TSAユニットX2は2塔式とし、各吸着塔に吸着剤としてCaX型ゼオライト(東ソー製SA-600A)を1.5L充填し、吸着圧力は0.8MPaG、脱着圧力は0.03MPaG、吸着温度は-35、脱着温度は40とした。他は実施例1と同様とした。TSAユニットX2の出口での精製されたヘリウムガスの組成は表1および以下に示す通りであった。

酸素1モルppm未満、窒素1モルppm未満、水素1モルppm未満、一酸化炭素1モルppm未満、二酸化炭素1モルppm未満、メタン1モルppm未満、水分1モルppm未満であった。

【比較例1】

【0050】

PSAユニットX1に充填する吸着剤をLi-X型ゼオライトのみとし、これ以外は実施例1と同様にしてヘリウムガスを精製した。PSAユニットX1の出口での精製されたヘリウムガスの組成は表1および以下に示す通りであった。

酸素1モルppm未満、窒素160モルppm、水素1モルppm未満、一酸化炭素1モルppm未満、二酸化炭素1モルppm未満、メタン1モルppm未満、水分1モルppm未満であった。

【0051】

10

20

30

【表 1】

	PSA 吸着剤	TSA 吸着剤	PSA または TSA 出口不純物濃度 [mol ppm]							ヘリウム純度 [mol %]	
			酸素	窒素	水素	一酸化炭素	二酸化炭素	メタン	水分		
実施例 1	アルミナ/Li-X = 10/90	—	<1	2.0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	>99.99
実施例 2	アルミナ/Li-X = 30/70	—	<1	1.5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	>99.99
実施例 3	アルミナ/Li-X = 10/90	Ca-X 型 ゼオライト	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	>99.999
比較例 1	アルミナ/Li-X = 0/100	—	<1	160	<1	<1	<1	<1	<1	<1	>99.9

10

20

30

【実施例 4】

【0052】

第 1 反応器 4 に、アルミナ担持のロジウム触媒（エヌ・イー ケムキャット製 0.5% ペレット）を 60 mL 充填し、それ以外は実施例 1 と同様にしてヘリウムガスを精製した。

40

各反応器 4、6、9 出口でのヘリウムガス中の不純物濃度は表 2 に示す通りであり、特に第 1 反応器 4 出口での不純物濃度は以下の通りであった。

窒素 30 モル%、酸素 5.9 モル%、水素 1 モル ppm 未満、一酸化炭素 1 モル ppm 未満、二酸化炭素 580 モル ppm、水分 700 モル ppm、炭化水素としてメタンおよび C₂ ~ C₆ の炭化水素が C₁ の炭素換算で 1 モル ppm 未満であった。

また、TSA ユニット X 2 の出口での生成されたヘリウムガス中の不純物濃度は、表 3 および以下に示す通りであった。

窒素 1 モル ppm 未満、酸素 1 モル ppm 未満、水素 1 モル ppm 未満、一酸化炭素 1

50

モルppm未満、二酸化炭素1モルppm未満、水分1モルppm未満、炭化水素としてメタンおよびC₂～C₆の炭化水素がC₁の炭素換算で1モルppm未満であった。

【実施例5】

【0053】

第2反応器6にアルミナ担持のロジウム触媒（エヌ・イー ケムキャット製0.5%ペレット）を60mL充填し、それ以外は実施例1と同様にしてヘリウムガスを精製した。

各反応器4、6、9出口でのヘリウムガス中の不純物濃度は表2に示す通りであり、特に第2反応器6出口での不純物濃度は以下の通りであった。

窒素28.4モル%、酸素560モルppm、水素1モルppm未満、一酸化炭素1モルppm未満、二酸化炭素570モルppm、水分11.1モル%、炭化水素としてメタンおよびC₂～C₆の炭化水素がC₁の炭素換算で1モルppm未満であった。

また、PSAユニットX1の出口での生成されたヘリウムガス中の不純物濃度は、表3および以下に示す通りであった。

窒素1.9モルppm、酸素1モルppm未満、水素1モルppm未満、一酸化炭素1モルppm未満、二酸化炭素1モルppm未満、水分1モルppm未満、炭化水素としてメタンおよびC₂～C₆の炭化水素がC₁の炭素換算で1モルppm未満であった。

【実施例6】

【0054】

第2反応器6にアルミナ担持の白金触媒（エヌ・イー ケムキャット製DASH-220）を60mL充填し、それ以外は実施例1と同様にしてヘリウムガスを精製した。

各反応器4、6、9出口でのヘリウムガス中の不純物濃度は表2に示す通りであり、特に第2反応器6出口での不純物濃度は以下の通りであった。

窒素28.3モル%、酸素550モルppm、水素1モルppm未満、一酸化炭素1モルppm未満、二酸化炭素565モルppm、水分11.2モル%、炭化水素としてメタンおよびC₂～C₆の炭化水素がC₁の炭素換算で1モルppm未満であった。

また、PSAユニットX1の出口での生成されたヘリウムガス中の不純物濃度は、表3および以下に示す通りであった。

窒素1.8モルppm、酸素1モルppm未満、水素1モルppm未満、一酸化炭素1モルppm未満、二酸化炭素1モルppm未満、水分1モルppm未満、炭化水素としてメタンおよびC₂～C₆の炭化水素がC₁の炭素換算で1モルppm未満であった。

【実施例7】

【0055】

第3反応器9にアルミナ担持のロジウム触媒（エヌ・イー ケムキャット製0.5%ペレット）を60mL充填し、それ以外は実施例1と同様にしてヘリウムガスを精製した。

各反応器4、6、9出口でのヘリウムガス中の不純物濃度は表2に示す通りであり、特に第3反応器9出口での不純物濃度は以下の通りであった。

窒素31.8モル%、酸素1モルppm未満、水素1モルppm未満、一酸化炭素60モルppm、二酸化炭素1900モルppm、水分0.1モル%、炭化水素としてメタンおよびC₂～C₆の炭化水素がC₁の炭素換算で1モルppm未満であった。

また、PSAユニットX1の出口での生成されたヘリウムガス中の不純物濃度は、表3および以下に示す通りであった。

窒素2.2モルppm、酸素1モルppm未満、水素1モルppm未満、一酸化炭素1モルppm未満、二酸化炭素1モルppm未満、水分1モルppm未満、炭化水素としてメタンおよびC₂～C₆の炭化水素がC₁の炭素換算で1モルppm未満であった。

【実施例8】

【0056】

第3反応器9にアルミナ担持のパラジウム触媒（エヌ・イー ケムキャット製DASH-220D）を60mL充填し、それ以外は実施例1と同様にしてヘリウムガスを精製した。

各反応器4、6、9出口でのヘリウムガス中の不純物濃度は表2に示す通りであり、特

10

20

30

40

50

に第3反応器9出口での不純物濃度は以下の通りであった。

窒素31.8モル%、酸素1モルppm未満、水素1モルppm未満、一酸化炭素60モルppm、二酸化炭素1890モルppm、水分0.1モル%、炭化水素としてメタンおよびC2～C6の炭化水素がC1の炭素換算で1モルppm未満であった。

また、TSAユニットX2の出口での生成されたヘリウムガス中の不純物濃度は、表3および以下に示す通りであった。

窒素1モルppm未満、酸素1モルppm未満、水素1モルppm未満、一酸化炭素1モルppm未満、二酸化炭素1モルppm未満、水分1モルppm未満、炭化水素としてメタンおよびC2～C6の炭化水素がC1の炭素換算で1モルppm未満であった。

【比較例2】

10

【0057】

第1反応器4にアルミナ担持の白金触媒(エヌ・イー ケムキャット製DASH-220)を60mL充填し、それ以外は実施例1と同様にしてヘリウムガスを精製した。

各反応器4、6、9出口でのヘリウムガス中の不純物濃度は表2に示す通りであり、特に第1反応器4出口での不純物濃度は以下の通りであった。

窒素30モル%、酸素5.9モル%、水素1モルppm未満、一酸化炭素1モルppm未満、二酸化炭素560モルppm、水分310モルppm、炭化水素としてメタンおよびC2～C6の炭化水素がC1の炭素換算で20モルppmであった。

また、PSAユニットX1の出口での生成されたヘリウムガス中の不純物濃度は、表3および以下に示す通りであった。

20

窒素1.9モルppm、酸素1モルppm未満、水素1モルppm未満、一酸化炭素1モルppm未満、二酸化炭素1モルppm未満、水分1モルppm未満、炭化水素としてメタンおよびC2～C6の炭化水素がC1の炭素換算で14モルppmであった。

【比較例3】

【0058】

第3反応器9にアルミナ担持の白金触媒(エヌ・イー ケムキャット製DASH-220)を60mL充填し、それ以外は実施例1と同様にしてヘリウムガスを精製した。

各反応器4、6、9出口でのヘリウムガス中の不純物濃度は表2に示す通りであり、特に第3反応器9出口での不純物濃度は以下の通りであった。

窒素31.8モル%、酸素210モルppm、水素1モルppm未満、一酸化炭素480モルppm、二酸化炭素1470モルppm、水分0.1モル%、炭化水素としてメタンおよびC2～C6の炭化水素がC1の炭素換算で1モルppm未満であった。

30

また、PSAユニットX1の出口での生成されたヘリウムガス中の不純物濃度は、表3および以下に示す通りであった。

窒素1.8モルppm、酸素220モルppm、水素1モルppm未満、一酸化炭素1モルppm未満、二酸化炭素1モルppm未満、水分1モルppm未満、炭化水素としてメタンおよびC2～C6の炭化水素がC1の炭素換算で1モルppm未満であった。

【比較例4】

【0059】

第3反応器9にアルミナ担持の白金触媒(エヌ・イー ケムキャット製DASH-220)を60mL充填し、反応条件は温度250とした。それ以外は実施例1と同様にしてヘリウムガスを精製した。

40

各反応器4、6、9出口でのヘリウムガス中の不純物濃度は表2に示す通りであり、特に第3反応器9出口での不純物濃度は以下の通りであった。

窒素31.8モル%、酸素1モルppm未満、水素40モルppm、一酸化炭素45モルppm、二酸化炭素1890モルppm、水分0.1モル%、炭化水素としてメタンおよびC2～C6の炭化水素がC1の炭素換算で1モルppm未満であった。

また、PSAユニットX1の出口での生成されたヘリウムガス中の不純物濃度は、表3および以下に示す通りであった。

窒素2.0モルppm、酸素1モルppm未満、水素58モルppm、一酸化炭素1モ

50

ル ppm 未満、二酸化炭素 1 モル ppm 未満、水分 1 モル ppm 未満、炭化水素としてメタンおよび C₂ ~ C₆ の炭化水素が C₁ の炭素換算で 1 モル ppm 未満であった。

【 0 0 6 0 】

【 表 2 】

	第1 反応器 触媒	反応 温度 〔℃〕	第1 反応器出口不純物濃度						
			酸素 〔mol%〕	窒素 〔mol%〕	水素 〔molppm〕	一酸化炭素 〔molppm〕	二酸化炭素 〔molppm〕	炭化水素 〔molppm〕	水分 〔molppm〕
実施例 1	Pd/アルミナ	350	5.9	30	<1	<1	590	<1	690
実施例 4	Rh/アルミナ	350	5.9	30	<1	<1	580	<1	700
実施例 5	Pd/アルミナ	350	5.9	30	<1	<1	580	<1	710
実施例 6	Pd/アルミナ	350	5.9	30	<1	<1	590	<1	680
実施例 7	Pd/アルミナ	350	5.9	30	<1	<1	585	<1	690
実施例 8	Pd/アルミナ	350	5.9	30	<1	<1	595	<1	690
比較例 2	Pt/アルミナ	350	5.9	30	<1	<1	560	20	310
比較例 3	Pd/アルミナ	350	5.9	30	<1	<1	590	<1	530
比較例 4	Pd/アルミナ	350	5.9	30	<1	<1	580	<1	510
	第2 反応器 触媒	反応 温度 〔℃〕	第2 反応器出口不純物濃度						
			酸素 〔molppm〕	窒素 〔mol%〕	水素 〔molppm〕	一酸化炭素 〔molppm〕	二酸化炭素 〔molppm〕	炭化水素 〔molppm〕	水分 〔mol%〕
実施例 1	Pd/アルミナ	150	560	28.3	<1	<1	560	<1	11.1
実施例 4	Pd/アルミナ	150	560	28.3	<1	<1	550	<1	11.1
実施例 5	Rh/アルミナ	150	560	28.4	<1	<1	570	<1	11.1
実施例 6	Pt/アルミナ	150	550	28.3	<1	<1	565	<1	11.2
実施例 7	Pd/アルミナ	150	570	28.3	<1	<1	560	<1	11.1
実施例 8	Pd/アルミナ	150	570	28.3	<1	<1	565	<1	11.1
比較例 2	Pd/アルミナ	150	560	28.3	<1	<1	530	19	11.1
比較例 3	Pd/アルミナ	150	570	28.3	<1	<1	570	<1	11.1
比較例 4	Pd/アルミナ	150	560	28.3	<1	<1	570	<1	11.1
	第3 反応器 触媒	反応 温度 〔℃〕	第3 反応器出口不純物濃度						
			酸素 〔molppm〕	窒素 〔mol%〕	水素 〔molppm〕	一酸化炭素 〔molppm〕	二酸化炭素 〔molppm〕	炭化水素 〔molppm〕	水分 〔mol%〕
実施例 1	Ru/アルミナ	110	<1	31.8	<1	60	1890	<1	0.1
実施例 4	Ru/アルミナ	110	<1	31.9	<1	55	1880	<1	0.1
実施例 5	Ru/アルミナ	110	<1	31.8	<1	60	1880	<1	0.1
実施例 6	Ru/アルミナ	110	<1	31.8	<1	55	1890	<1	0.1
実施例 7	Rh/アルミナ	110	<1	31.8	<1	60	1900	<1	0.1
実施例 8	Pd/アルミナ	110	<1	31.8	<1	60	1890	<1	0.1
比較例 2	Ru/アルミナ	110	<1	31.8	<1	55	1850	21	0.1
比較例 3	Pt/アルミナ	110	210	31.8	<1	480	1470	<1	0.1
比較例 4	Pt/アルミナ	250	<1	31.8	40	45	1890	<1	0.1

【 0 0 6 1 】

【表 3】

	PSAまたはTSA出口不純物濃度 (mol ppm)							水分	
	酸素	窒素	水素	一酸化炭素	二酸化炭素	炭化水素			
実施例 1	<1	2.0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
実施例 4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
実施例 5	<1	1.9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
実施例 6	<1	1.8	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
実施例 7	<1	2.2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
実施例 8	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
比較例 2	<1	1.9	<1	<1	<1	14	<1	<1	
比較例 3	220	1.8	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
比較例 4	<1	2.0	58	<1	<1	<1	<1	<1	
	TSA 吸着剤								
	—								
	Ca-X型ゼオライト								
	—								
	—								
	—								
	Ca-X型ゼオライト								
	—								
	—								
	—								
	PSA 吸着剤								
	アルミナ/Li-X型 =10/90								

10

20

30

【0062】

上記表 1 から以下を確認できる。

圧力スイング吸着法における吸着剤として Li-X 型ゼオライトだけでなく活性アルミナを用いることで、ヘリウムガスからの窒素の除去効果が高くなる。さらにサーマルスイング吸着法による吸着を行うことで、ヘリウムガスにおける窒素濃度を第 1 反応器 4 の出口で 1 mol ppm 未満まで低減できる。

40

【0063】

上記表 2 から以下を確認できる。

第 1 反応用触媒としてパラジウムまたはロジウムを用いることで、プラチナを用いる場合に比べて、第 2 反応器 6 の出口でヘリウムガスにおける炭化水素濃度を低減し、1 mol ppm 未満まで低減できる。

第 2 反応用触媒としてパラジウム、ロジウムまたは白金を用いることで、ヘリウムガスにおける酸素濃度を数百 mol ppm 程度まで低減できる。

第 3 反応用触媒としてルテニウム、ロジウムまたはパラジウムを用いることで、プラチ

50

ナを用いる場合に比べて、第3反応器9の出口でヘリウムガスにおける酸素濃度と水素濃度を何れも低減し、1モルppm未満まで低減できる。

【0064】

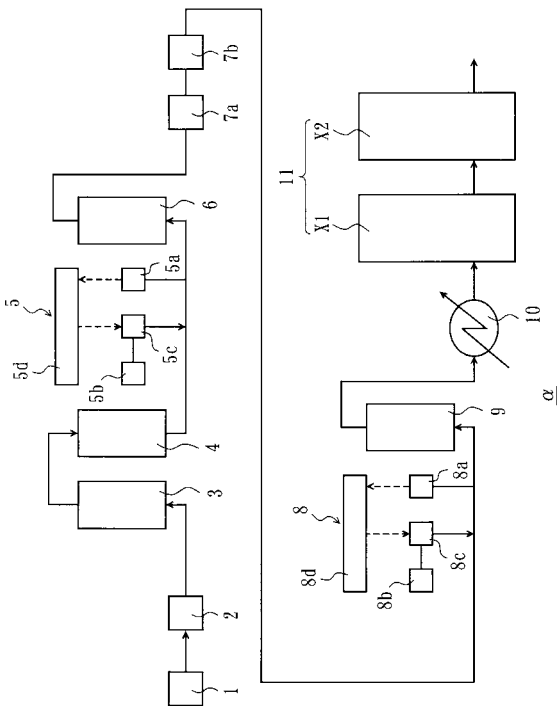
本発明は上記実施形態や実施例に限定されない。例えば、本発明により精製されるヘリウムガスは、光ファイバーの線引き工程での使用後に大気中に放散されたヘリウムガスを回収したものに限定されず、不純物として少なくとも水素、一酸化炭素、炭化水素、および空気由来の窒素と酸素を含有するものであればよい。また、サーマルスイング吸着法による吸着はヘリウムガスにおける窒素含有量を1ppm未満にする場合は必要であるが、要求されるヘリウムガスの純度によっては精製装置がTSAユニットを備えていなくてもよい。

【符号の説明】

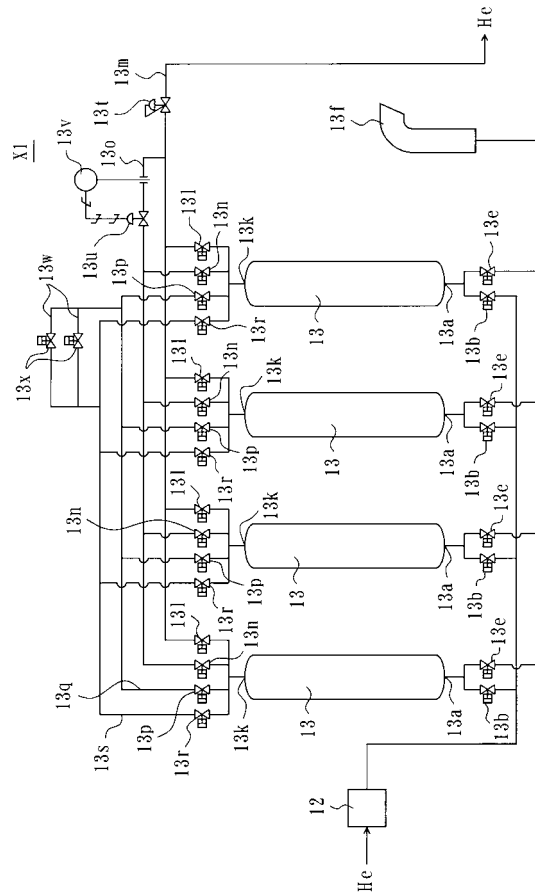
【0065】

...精製装置、3...活性炭塔、4...第1反応器、5...水素供給装置、6...第2反応器、7a・7b...脱水装置、8...一酸化炭素供給装置、9...第3反応器、11...吸着装置、X1...PSAユニット、X2...TSAユニット

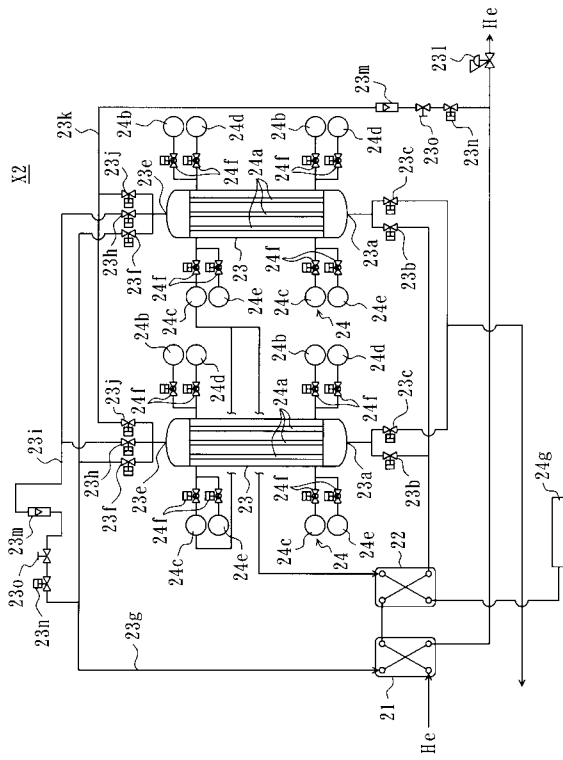
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	B 0 1 J 20/18	B
	B 0 1 J 20/34	E
	B 0 1 J 20/34	H
Fターム(参考)	4D012 BA01 BA02 BA03 CA20 CB16 CD04 CD07 CG01 CH05 CJ01 CJ02 CJ04 CJ05 CK01 4G066 AA05B AA20B AA61B AA62B BA36 CA27 CA35 CA43 CA51 DA05 GA14 GA16	