

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第4968526号  
(P4968526)

(45) 発行日 平成24年7月4日 (2012. 7. 4)

(24) 登録日 平成24年4月13日 (2012. 4. 13)

|                          |                |
|--------------------------|----------------|
| (51) Int. Cl.            | F 1            |
| C O 1 B 3/56 (2006. 01)  | C O 1 B 3/56 Z |
| B O 1 D 53/22 (2006. 01) | B O 1 D 53/22  |
| C 1 O G 45/02 (2006. 01) | C 1 O G 45/02  |
| C 1 O G 45/58 (2006. 01) | C 1 O G 45/58  |

請求項の数 7 (全 17 頁)

|           |                              |           |                                                       |
|-----------|------------------------------|-----------|-------------------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2007-163887 (P2007-163887) | (73) 特許権者 | 502053100<br>石油コンビナート高度統合運営技術研究組合<br>東京都港区西新橋二丁目19番5号 |
| (22) 出願日  | 平成19年6月21日 (2007. 6. 21)     | (73) 特許権者 | 000105567<br>コスモ石油株式会社<br>東京都港区芝浦1丁目1番1号              |
| (65) 公開番号 | 特開2009-1454 (P2009-1454A)    | (74) 代理人  | 100103218<br>弁理士 牧村 浩次                                |
| (43) 公開日  | 平成21年1月8日 (2009. 1. 8)       | (74) 代理人  | 100115392<br>弁理士 八本 佳子                                |
| 審査請求日     | 平成21年6月24日 (2009. 6. 24)     | (74) 代理人  | 100126642<br>弁理士 竹澤 誠                                 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素含有ガスの分離方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

石油精製工程から得られる第1水素含有ガスと、該第1水素含有ガスよりも圧力の低い第2水素含有ガスとを、水素分離膜装置を介して、高純度水素と、オフガスに分離する水素含有ガスの分離方法であって、

水素含有ガス圧力調整手段を用いて、前記第2水素含有ガスの圧力を調整して、第1水素含有ガスと合流させ、

前記第1水素含有ガスと第2水素含有ガスを合流させて得られた水素含有合流ガスを前記水素分離膜装置に導入する際に、温度調整手段を用いて水素含有合流ガスの温度を調整し、

高純度水素圧力調整手段を用いて、前記水素分離膜装置を介して得られた高純度水素の圧力を調整するとともに、

負荷制御手段を用いて、前記水素含有ガス圧力調整手段と、前記温度調整手段と、前記高純度水素圧力調整手段において使用されるエネルギーを最小化するように制御されていることを特徴とする水素含有ガスの分離方法。

【請求項2】

前記第1水素含有ガスまたは第2水素含有ガスの水素純度が変化した場合に、  
前記水素含有ガス圧力調整手段による第2水素含有ガスの圧力の調整、  
前記温度調整手段による水素含有合流ガスの温度の調整、または、  
前記高純度水素圧力調整手段による高純度水素の圧力の調整

のいずれかを選択的に行うことを特徴とする請求項 1 に記載の水素含有ガスの分離方法。

【請求項 3】

前記第 1 水素含有ガスまたは第 2 水素含有ガスの流量が変化した場合に、  
前記水素含有ガス圧力調整手段による第 2 水素含有ガスの圧力の調整、  
前記温度調整手段による水素含有合流ガスの温度の調整、または、  
前記高純度水素圧力調整手段による高純度水素の圧力の調整

のいずれかを選択的に行うことを特徴とする請求項 1 から 2 のいずれかに記載の水素含有ガスの分離方法。

【請求項 4】

前記水素分離膜装置を介して分離された高純度の水素を、石油精製工程の脱硫工程、異性化工程のいずれかの工程に供給するように構成されていることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の水素含有ガスの分離方法。

10

【請求項 5】

前記水素分離膜装置を介して分離されたオフガスを、石油精製工程に供給するように構成されていることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の水素含有ガスの分離方法。

【請求項 6】

前記第 1 水素含有ガスが、前記石油精製工程の接触改質工程から得られた水素含有ガスであることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の水素含有ガスの分離方法。

【請求項 7】

20

前記第 2 水素含有ガスが、前記石油精製工程の脱硫工程から得られた水素含有ガスであることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の水素含有ガスの分離方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素含有ガスの分離方法に関し、より詳細には、石油精製工程から得られる水素含有ガスと、石油化学工程から得られる水素含有ガスを、高純度の水素と、オフガスに分離して、石油精製工程において、これらの分離した高純度の水素と、オフガスを使用する方法に関する。

【背景技術】

30

【0002】

従来より、石油化学コンビナートにおいては、石油精製会社、石油化学会社などの多数の会社が隣接するように立地している。

図 5 および図 6 は、これらの石油化学コンビナートにおいて、石油精製会社（石油精製工程）A と石油化学会社（石油化学工程）B の工程を示す概略ブロック図であり、図 5 は、石油化学コンビナートにおいて、石油精製会社（石油精製工程）A の工程を示す概略ブロック図、図 6 は、石油化学コンビナートにおいて、石油化学会社（石油化学工程）B の工程を示す概略ブロック図である。

【0003】

なお、これらの図では、説明の便宜上、理解の容易のために一部分を省略して図示している。

40

ところで、石油精製会社（石油精製工程）A では、図 5 に示したように、原油タンカーで運搬され、原油タンクに貯留された原油を、常圧蒸留装置 100 を用いて蒸留分離することによって、ガス、LPG、ナフサ、灯油、軽油、常圧残油にそれぞれ分離される。

【0004】

このうちガスは、燃料ガスとして石油精製会社内で使用され、LPG は LPG 回収装置 102 を介して、プロパン、ブタンを回収している。また、ナフサは、ナフサ脱硫装置 104 を用いて、水素を添加して硫黄分を硫化水素（ $H_2S$ ）に変える脱硫反応によって、硫黄分を除去した後、接触改質装置 110 によって、水素の存在下で触媒を用いて接触改質反応を行っている。この接触改質反応によって、芳香族炭化水素を主成分とする改質ガ

50

ソリンの他、副生成物として水素、メタン、エタン、LPGなどが得られる。

【0005】

改質ガソリンは、ガソリン調整装置106を介して、他のガソリン基材（例えば、脱硫ナフサ、流動接触分解装置から得られる分解ガソリン等）と混合され、ガソリンが製造される。

【0006】

なお、図7に示したように、接触改質装置110では、接触改質装置反応器111とガス分離器112を有し、ガス分離器112を介して、水素、メタン、エタンと、LPG、改質ガソリンに分離される。このうち水素、メタン、エタンなどを含んだ第1水素含有ガスは、いわゆる「リフォーマガス（Reformer Gas）」（水素純度約70～80%）と呼ば

10

【0007】

また、接触改質装置110のガス分離器112によって分離されたリフォーマガスは、接触改質装置で改質反応用にリサイクルされる他に燃料ガスとして石油精製会社内で使用され、LPGと改質ガソリンは、LPG分離塔で分離される。

【0008】

さらに、灯油、軽油は、灯油脱硫装置108、軽油脱硫装置114を用いて、水素を添加して硫黄分を硫化水素（ $H_2S$ ）に変える脱硫反応によって、硫黄分を除去して、石油製品である灯油、軽油が製造されている。

【0009】

20

また、常圧残油は、減圧蒸留装置116を用いて蒸留分離することによって、減圧軽油、減圧残油にそれぞれ分離される。分離された減圧軽油は、重油間接脱硫装置118を用いて、水素を添加して硫黄分を硫化水素（ $H_2S$ ）に変える脱硫反応によって、硫黄分を除去した後、流動接触分解装置101で分解ガソリンや分解軽油が製造される。

【0010】

一方、減圧蒸留装置116を用いて分離された減圧残油は、アスファルトの原料となる。

また、常圧残油の一部は、重油直接脱硫装置120を用いて、水素を添加して硫黄分を硫化水素（ $H_2S$ ）に変える脱硫反応によって、硫黄分を除去した後、重油調整装置103を介して、他の重油基材（例えば、分解軽油、重油直接脱硫残渣油等）と混合され重油が製造される。

30

【0011】

そして、これらの脱硫装置、すなわち、ナフサ脱硫装置104、灯油脱硫装置108、軽油脱硫装置114、重油間接脱硫装置118、重油直接脱硫装置120による脱硫反応で得られた、水素、メタン、硫化水素（ $H_2S$ ）を含んだガスは、図5および図8に示したように、ガス洗浄装置122に供給される。

【0012】

このガス洗浄装置122では、モノエタノールアミン、ジイソプロパノールアミンなどのアミンと接触させることによって、硫化水素（ $H_2S$ ）のみを除去し、残りのメタン、水素などを含んだ第2水素含有ガスは、いわゆる「スウィートガス（Sweet Gas）」（水素純度約60%）と呼ばれ、燃料ガスとして用いられる（以下、「スウィートガス」と言う）。

40

【0013】

一方、図5および図6に示したように、石油化学会社（石油化学工程）Bでは、石油精製会社（石油精製工程）Aで得られたナフサを、石油化学用原料ナフサとして用いて、ナフサ分解分離装置124によって、エチレン、プロピレンなどの他、ブタン留分、分解ガソリン等が得られる。

【0014】

また、石油化学会社（石油化学工程）Bでは、このナフサ分解分離装置124によって得られたブタン留分からブチレンを精製後、メチルエチルケトン合成装置126を用いて

50

、メチルエチルケトン、セカンダリーブチルアルコールなどが製造されている。

【0015】

ところで、石油精製会社（石油精製工程）Aでは、脱硫装置、特に、軽油脱硫装置114、重油間接脱硫装置118、重油直接脱硫装置120と異性化装置においては、高純度の水素を使用している。

【0016】

このため、石油精製会社（石油精製工程）Aでは、多量の高純度の水素が必要であり、図示しないが、別途、水素製造装置を用いて、高純度の水素（水素純度約97%）を製造して、この高純度の水素を、上記の脱硫装置、異性化装置に用いている。

【0017】

一方、水素製造装置以外の水素含有ガスとして、接触改質装置110によって得られたリフォーマガス（水素純度約70～80%）が、ナフサ脱硫装置104、灯油脱硫装置108などで使用されているが、水素純度が低いため、その他の脱硫装置には使用できない状態である。また、ガス洗浄装置122によって得られたスウィートガス（水素純度約60%）は、水素純度も圧力も低いため、このままの状態では脱硫装置用の水素としては使用できない。このため、例えば、常圧蒸留装置100、減圧蒸留装置116、脱硫装置などの加熱炉の燃料ガスとして使用するか、水素分離膜装置を介して高純度の水素を分離して、再度上記の脱硫装置に用いられていた。

【0018】

従来、水素分離膜装置を介して高純度の水素を分離する際には、得られる水素の純度を一定に保つために、水素分離膜装置の入口圧力、出口圧力、入口温度を一定として運転されていた。このため、リフォーマガスやスウィートガスの水素純度や流量が変化した場合には、水素分離膜装置の水素分離膜の本数を増減することによって得られる水素の純度を一定に保っていた。

【特許文献1】特開2003-327969号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

しかしながら、水素分離膜の本数を増減する方法において水素純度を一定に保つためには、流量変動に対応して頻繁に分離膜本数を切り替える必要があり、現場での複雑な作業が増えるため改善が望まれていた。

【0020】

本発明は、このような現状に鑑み、石油精製会社（石油精製工程）Aにおいて得られるリフォーマガス、スウィートガスからなる水素含有ガスから高純度の水素を分離する際に、水素分離膜装置の水素分離膜の本数を増減させることなく、一定の水素純度が自動的に得られることが可能な、水素含有ガスの分離方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明は、前述したような従来技術における課題及び目的を達成するために発明されたものであって、本発明の水素含有ガスの分離方法は、石油精製工程から得られる第1水素含有ガスと、該第1水素含有ガスよりも圧力の低い第2水素含有ガスとを、水素分離膜装置を介して、高純度の水素と、オフガスに分離する水素含有ガスの分離方法であって、

水素含有ガス圧力調整手段を用いて、前記第2水素含有ガスの圧力を調整して、第1水素含有ガスと合流させ、

前記第1水素含有ガスと第2水素含有ガスを合流させて得られた水素含有合流ガスを前記水素分離膜装置に導入する際に、温度調整手段を用いて水素含有合流ガスの温度を調整し、

高純度水素圧力調整手段を用いて、前記水素分離膜装置を介して得られた高純度水素の圧力を調整するとともに、

前記水素含有ガス圧力調整手段と、前記温度調整手段と、前記高純度水素圧力調整手段

10

20

30

40

50

において使用されるエネルギーを最小化するように制御されていることを特徴とする

このように構成することによって、石油精製会社（石油精製工程）Aにおいて、接触改質装置110によって得られたリフォーマガス（第1水素含有ガス）、ガス洗浄装置122によって得られたスウィートガス（第2水素含有ガス）とを水素分離膜装置を介して、高純度水素とオフガスに分離することができる。

【0022】

さらには、水素含有ガス圧力調整手段を用いた第2水素含有ガス（スウィートガス）の圧力（膜入口圧力）の調整、温度調整手段を用いた水素含有合流ガス（リフォーマガスとスウィートガスの混合ガス）の温度（膜入口温度）の調整、高純度水素圧力調整手段を用いた高純度水素の圧力（膜出口圧力）の調整を、水素含有ガス圧力調整手段と、温度調整手段と、高純度水素圧力調整手段において使用されるエネルギーを最小化するように制御されているため、リフォーマガスやスウィートガスの水素純度や流量が変化した場合であっても、水素分離膜装置の水素分離膜の本数を増減させることなく、水素の純度を一定に保つことができるとともに、水素含有ガスの分離を行う際に必要なエネルギーを自動的に最小とすることができ、エネルギーコストを低下することができる。

10

【0023】

また、本発明の水素含有ガスの分離方法は、前記第1水素含有ガスまたは第2水素含有ガスの水素純度が変化した場合に、

前記水素含有ガス圧力調整手段による第2水素含有ガスの圧力の調整、

前記温度調整手段による水素含有合流ガスの温度の調整、または、

前記高純度水素圧力調整手段による高純度水素の圧力の調整

のいずれかを選択的に行うことを特徴とする。

20

【0024】

また、本発明の水素含有ガスの分離方法は、前記第1水素含有ガスまたは第2水素含有ガスの流量が変化した場合に、

前記水素含有ガス圧力調整手段による第2水素含有ガスの圧力の調整、

前記温度調整手段による水素含有合流ガスの温度の調整、または、

前記高純度水素圧力調整手段による高純度水素の圧力の調整

のいずれかを選択的に行うことを特徴とする。

【0025】

このように構成することによって、水素含有ガス圧力調整手段を用いた第2水素含有ガス（スウィートガス）の圧力（膜入口圧力）の調整、温度調整手段を用いた水素含有合流ガス（リフォーマガスとスウィートガスの混合ガス）の温度（膜入口温度）の調整、高純度水素圧力調整手段を用いた高純度水素の圧力（膜出口圧力）の調整を選択的に行うことができるため、リフォーマガスやスウィートガスの水素純度や流量の変化に対して、最適な調整を行うことができ、水素分離膜装置を介して得られる水素の純度を一定に保つことができる。

30

【0026】

さらには、膜入口圧力の調整、膜入口温度の調整、膜出口圧力の調整に必要なコストを鑑みて、適宜選択的に膜入口圧力の調整、膜入口温度の調整、膜出口圧力の調整を行うことができるので、水素含有ガスの分離を行うのに必要なコストを低減させることができる。

40

【0027】

また、本発明の水素含有ガスの分離方法は、前記水素分離膜装置を介して分離された高純度の水素を、石油精製工程の脱硫工程、異性化工程のいずれかの工程に供給するように構成されていることを特徴とする。

【0028】

このように構成することによって、水素分離膜装置を介して分離された高純度の水素を、石油精製工程の脱硫工程や、ノルマルパラフィンをイソパラフィンに異性化する異性化工程において有効に利用することができ、石油精製工程にある水素製造装置の稼動を低減

50

できる可能性がある。

#### 【0029】

また、本発明の水素含有ガスの分離方法は、前記水素分離膜装置を介して分離されたオフガスを、石油精製工程に供給するように構成されていることを特徴とする。

このように構成することによって、水素分離膜装置を介して分離された、例えば、メタン、エタンなどからなる燃料ガスであるオフガスを、石油精製会社（石油精製工程）Aにおいて、例えば、常圧蒸留装置100、減圧蒸留装置116、脱硫装置などの加熱炉の燃料ガスとして有効に利用することができる。

#### 【0030】

また、本発明の水素含有ガスの分離方法は、前記第1水素含有ガスが、前記石油精製工程の接触改質工程から得られた水素含有ガスであることを特徴とする。

また、本発明の水素含有ガスの分離方法は、前記第2水素含有ガスが、前記石油精製工程の脱硫工程から得られた水素含有ガスであることを特徴とする。

#### 【0031】

このように構成することによって、接触改質装置110によって得られたリフォーマガス（第1水素含有ガス）（水素純度約70～80%、圧力約3.0MPa）と、脱硫工程後のガス洗浄装置122によって得られたスウィートガス（第2水素含有ガス）（水素純度約60%、圧力約0.3MPa）から、高純度の水素を得ることができる。

#### 【発明の効果】

#### 【0032】

本発明によれば、石油精製会社（石油精製工程）Aにおいて、接触改質装置110によって得られたリフォーマガス（水素純度約70～80%）とガス洗浄装置122によって得られたスウィートガスからなる低純度の水素含有ガスを、水素分離膜装置を介して高純度の水素とオフガスに分離する際に、水素分離膜装置の入口圧力、出口圧力、入口温度を調整することによって、水素分離膜装置の水素分離膜の本数を増減させることなく、一定の水素純度を得ることが可能となる。

#### 【0033】

これにより、リフォーマガスやスウィートガスの水素純度や流量が変化した場合にも、水素分離膜装置の水素分離膜の本数を切替える作業がなくなるため、作業の効率化が図ることができる。

#### 【0034】

また、水素含有ガス圧力調整手段を用いた第2水素含有ガス（スウィートガス）の圧力（膜入口圧力）の調整、温度調整手段を用いた水素含有合流ガス（リフォーマガスとスウィートガスの混合ガス）の温度（膜入口温度）の調整、高純度水素圧力調整手段を用いた高純度水素の圧力（膜出口圧力）の調整を選択的に行うことができるため、リフォーマガスやスウィートガスの水素純度や流量の変化に対して、最適な調整を行うことができ、水素分離膜装置を介して得られる水素の純度を一定に保つことができる。

#### 【0035】

さらには、膜入口圧力の調整、膜入口温度の調整、膜出口圧力の調整に必要なコストを鑑みて、適宜選択的に膜入口圧力の調整、膜入口温度の調整、膜出口圧力の調整を行うことができるので、水素含有ガスの分離を行うのに必要なコストを低減させることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0036】

以下、本発明の実施の形態（実施例）を図面に基づいてより詳細に説明する。

図1は、本発明の水素含有ガスの分離方法を用いた水素含有ガスの概略ブロック図、図2は、図1の脱硫工程からのスウィートガスの水素分離膜装置による分離の概略と、図1の接触改質工程からのリフォーマガスの水素分離膜装置による分離の概略を示す概略ブロック図である。

#### 【0037】

図１において、符号１０は、全体で本発明の水素含有ガスの分離方法を示している。

本発明の水素含有ガスの分離方法では、図５に示した概略ブロック図において、石油精製会社（石油精製工程）Ａにおいて、ナフサを、ナフサ脱硫装置１０４を用いて、水素を添加して硫黄分を硫化水素（ $H_2S$ ）に変える脱硫反応によって、硫黄分を除去した後、接触改質装置１１０によって得られた水素、メタン、エタンの炭化水素ガスを使用するものである。

#### 【００３８】

すなわち、図２に示したように、接触改質装置１１０で改質された改質ガソリンと副生成物として得られた炭化水素ガスは、ガス分離機１１２を介して、メタン、エタン、水素などを含んだいわゆる「リフォーマガス（Reformer Gas）」と呼ばれる水素含有ガス（水素純度約７０～８０％、圧力約３．０ＭＰａ）とＬＧＰ、改質ガソリンに分離される。

10

#### 【００３９】

本発明の水素含有ガスの分離方法では、この水素、メタン、エタンなどを含んだリフォーマガスを用いるものであって、図１に示したように、リフォーマガス１２は、リフォーマガス導入経路１１において、先ず、開閉バルブ１６を介して、水洗塔１４に導入される。この水洗塔１４では、リフォーマガス１２を水と交流接触させることによって、リフォーマガス１２に含まれる、例えば、塩素ガスなどの不純物ガスが除去される。

#### 【００４０】

そして、水洗塔１４で不純物ガスが除去されたリフォーマガス１２は、フローコントロールバルブ（流量調整弁）１８によって、一定の流量になるように調整されて、リフォーマガス導入経路１１を介して、後述するスウィートガス導入経路２０と合流された後、フィルター装置２２に導入されるようになっている。

20

#### 【００４１】

一方、図５に示した概略ブロック図において、脱硫装置、すなわち、ナフサ脱硫装置１０４、灯油脱硫装置１０８、軽油脱硫装置１１４、重油間接脱硫装置１１８、重油直接脱硫装置１２０による脱硫反応で得られた、水素、メタン、エタン、硫化水素（ $H_2S$ ）を含んだガスは、図２に示したように、ガス洗浄装置１２２において、モノエタノールアミン、ジイソプロパノールアミンなどのアミンと接触させることによって、硫化水素（ $H_2S$ ）のみが除去され、メタン、エタン、水素などを含んだいわゆる「スウィートガス（Sweet Gas）」と呼ばれる水素含有ガス（水素純度約６０％、圧力約０．３ＭＰａ）が得られる。

30

#### 【００４２】

本発明の水素含有ガスの分離方法では、このメタン、エタン、水素などを含んだスウィートガスを用いるものであって、図１に示したように、スウィートガス２４は、スウィートガス導入経路２０において、先ず、開閉バルブ２６を介して、水洗塔２８に導入される。この水洗塔２８では、スウィートガス２４を水と交流接触させることによって、スウィートガス２４に含まれる、例えば、アンモニアガス、塩素ガスなどの不純物ガスが除去される。

#### 【００４３】

そして、水洗塔２８で不純物ガスが除去されたスウィートガス２４は、その圧力が約０．３ＭＰａと低い圧力であるので、リフォーマガス１２の圧力である約３．０ＭＰａと同等の圧力となるように、圧縮機（コンプレッサー）３０を介して昇圧された後、流量調整弁（フローコントロールバルブ）３２によって、一定の流量になるように調整されて、スウィートガス導入経路２０を介して、前述したリフォーマガス導入経路１１を介して合流されるリフォーマガス１２とともに、フィルター装置２２に導入されるようになっている。

40

#### 【００４４】

なお、スウィートガス導入経路２０では、スウィートガス還流経路３６、圧力調整弁３８を介して、圧縮機３０により昇圧されたスウィートガス２４の一部が戻されるように制御され、スウィートガス２４の圧力が一定になるように制御されている。

50

## 【0045】

フィルター装置22に導入されたリフォーマガス12とスウィートガス24からなる水素含有ガスは、フィルター装置22において、水洗塔14、18を通過することによって、水分が含まれており、配管内にスケールが溜まるのを防止するために、水分、スケールなどのダストが除去される。

## 【0046】

このようにフィルター装置22において、水分、ダストが除去された水素含有ガスは、熱交換器40を通過することによって、低圧蒸気(約0.3MPa、140℃)によって熱交換されて、水素含有ガスの温度が、約60～90℃になるように調整される。なお、熱交換器40には、温度コントロールバルブ42によって、低圧蒸気の流量を調整して、水素含有ガスの温度が、約60～90℃になるように制御されている。

10

## 【0047】

このように熱交換器40を通過することによって、約60～90℃の温度に維持された水素含有ガスは、水素分離膜導入経路44を介して、水素分離膜装置46に導入されるようになっている。

## 【0048】

なお、この水素分離膜装置46の水素分離膜48の数は、処理する水素含有ガスの量に応じて適宜変更することができる。この実施例では、処理量を考慮して、2つの水素分離膜48を用いているが、もちろん、水素分離膜装置48の数は何ら限定されるものではなく、1つでも、3個以上であってもよい。

20

## 【0049】

また、この水素分離膜装置46の水素分離膜48は、例えば、高分子中空糸膜モジュールで構成され、分子の小さい水素分子は膜を透過して、分子の大きい、例えば、メタンなどのその他のガスは膜を透過しないものであって、これにより水素を高純度で回収できるように構成されている。

## 【0050】

水素分離膜48によって分離された高純度水素(97%以上)は、水素回収経路52を介して、水素供給装置を構成する水素供給経路54に導入されるようになっている。

この水素供給経路54では、熱交換器56によって、高純度の水素が、例えば、40℃に冷却される。そして、熱交換器56によって冷却された高純度の水素は、その圧力が約0.2MPa程度に低下しているので、約1.8MPaの圧力になるように、圧縮機58を介して昇圧された後、流量調整弁60によって、一定の流量になるように調整されて、高純度水素ヘッダー62に導入されるようになっている。

30

## 【0051】

なお、水素供給経路54を流れる高純度水素の圧力や流量が高くなりすぎた場合には、圧力調整弁64のバルブを開き、高純度水素廃棄経路65を介して高純度水素の一部を焼却処分できるようになっている。

## 【0052】

また、水素供給経路54では、水素ガス還流経路66、圧力調整弁68を介して、圧縮機58により昇圧された高純度水素の一部が戻されるように制御され、高純度水素ヘッダー62に導入される高純度水素の圧力が一定となるように制御されている。

40

## 【0053】

このように高純度水素ヘッダー62に導入された高純度の水素は、石油精製会社(石油精製工程)Aにおいて、脱硫装置における脱硫反応、ノルマルパラフィンをイソパラフィンに異性化する異性化工程に供給することができるようになっている。

## 【0054】

一方、水素分離膜48によって分離された、例えば、メタン、エタンなどのその他のガスを含んだオフガスは、燃料ガス回収経路70を介して、圧力調整弁72によって、一定の流量になるように調整されて、オフガス供給装置を構成するオフガス供給経路74に導入されるようになっている。

50

## 【0055】

このオフガス供給経路74では、熱交換器76によって、オフガスが、例えば、40℃に冷却され、燃料ガスヘッダー80に導入されるようになっている。なお、図中、符号78は開閉バルブである。

## 【0056】

このように燃料ガスヘッダー80に導入されたオフガスは、燃料ガスであるオフガスを、石油精製会社（石油精製工程）Aにおいて、例えば、常圧蒸留装置100、減圧蒸留装置116、脱硫装置などの加熱炉の燃料ガスとして使用することができるようになっている。

## 【0057】

なお、圧縮機30、流量調整弁32、温度コントロールバルブ42、圧力調整弁72、圧縮機58、圧力調整弁68は、水素分離膜設備の負荷制御を行う水素分離膜設備負荷制御システム90によって自動的に制御されるようになっている。

## 【0058】

以下に、リフォーマガス12やスウィートガス24の水素純度または流量が変化した場合の制御方法について、図3、図4に基づいて説明する。

## （1）流量一定・水素純度低下ケース

図3は、リフォーマガス12またはスウィートガス24の水素純度が低下した場合に、水素分離膜装置46を介して得られる高純度水素の水素純度を一定に保つための制御ステップを示すフロー図である。

## 【0059】

まず、S100に示すように、リフォーマガス12またはスウィートガス24の流量が一定に保たれた状態で、水素純度のみが低下した場合には、S101に示すように、水素分離膜48を介して得られる高純度水素の水素純度は低下してしまう。

## 【0060】

そのため、S102、S108、S113のいずれかの調整方法をとることによって、高純度水素の水素純度が増加するように制御する。以下に、それぞれの調整方法によって、高純度水素の水素純度が増加するプロセスを説明する。

## 【0061】

## （a）膜入口圧力調整ケース

S102に示すように、圧力調整弁72を開くことによって、S103のように、リフォーマガス12、およびスウィートガス24の圧力は低下し、水素分離膜導入経路44の圧力が低下する。これにより、S104に示すように、リフォーマガス12、およびスウィートガス24の流量を一定に保つため、流量調整弁18、32を閉じる。

## 【0062】

一方、水素分離膜48の入口圧力が低下することにより、水素回収経路52の圧力は一定であるため、水素分離膜46の膜差圧が低下し、水素ガスは水素分離膜を通して水素回収経路52を流れるが、S105に示すように、水素以外のガス、例えば、メタン、エタンなどのガスは水素分離膜を透過せずにオフガス供給経路74側に流れることにより流量が増加し、S106のように水素回収経路52の流量が低下する。

## 【0063】

これは、オフガスに含まれるメタンやエタンなどのその他のガスに比べて、水素の分子が小さいことから、メタンやエタンなどのその他のガスが水素分離膜48を透過しにくいためである。

## 【0064】

このように制御することによって、S107に示すように、水素回収経路52を流れる高純度水素の水素純度を増加させることが可能となる。

なお、この実施例では圧縮機58の吸込口側の圧力を上昇させることによって、圧縮機58の圧縮比を低下させて、圧縮機58の動力の削減、すなわち、水素含有ガスの分離を行う際に必要なエネルギーを削減しているが、これに限られるものではなく、圧縮機30

10

20

30

40

50

の圧縮比を低下させるように制御してもよいし、熱交換器 40 に流入する低圧蒸気の量を減らすように制御してもよい。

【0065】

(b) 膜出口圧力調整ケース

S108 に示すように、圧力調節弁 68 を開けることによって圧縮機 58 の吸込み圧力が上昇し、S109 のように、水素分離膜 46 の透過側である水素回収経路 52 の流量が低下する。これにより、水素分離膜導入経路 44 の圧力は一定であるため、水素分離膜 46 の膜差圧が低下する。

【0066】

ここで、水素分離膜 46 の膜差圧が低下することにより、水素分離膜 48 を透過し水素回収経路 52 に流れていた水素以外のガス、例えば、メタンやエタンなどのその他のガスがオフガス回収経路 74 側に流れることとなり、S110 に示すようにオフガス供給経路 74 の流量が増加する。

【0067】

これは、水素の分子に比べて、オフガスに含まれるメタンやエタンなどのその他のガスの分子が大きいことから、水素分離膜 48 を透過しにくくなるためである。

このように制御することによって、S111 に示すように、水素回収経路 52 を流れる高純度水素の水素純度を増加させることが可能となる。

【0068】

(c) 膜入口温度調整ケース

S112 に示すように、圧力調整弁 72 は一定のまま、温度コントロールバルブ 42 を閉めることによって、熱交換器 40 に流入させる低圧蒸気の量を減らすことで、水素分離膜導入経路 44 を流れる水素含有ガスの温度を低下させる。

【0069】

水素含有ガスの温度が低く、水素ガス以外のメタンやエタンなどその他のガスが不活性化した状態のほうが、水素分離膜 48 を透過しにくくなり、水素含有ガスの温度を低下させることによって、水素が水素分離膜 48 を透過して、水素回収経路 52 を流れる高純度水素の水素純度は増加することとなる。

【0070】

このように制御することによって、S113 に示すように、水素回収経路 52 を流れる高純度水素の水素純度を増加させることが可能となる。

以上のように、リフォーマガス 12 またはスウィートガス 24 の流量が一定に保たれた状態で、水素純度のみが低下した場合には、水素分離膜設備負荷制御システム 90 によって膜入口圧力、膜出口圧力、膜入口温度のいずれかが選択的に調整される。このため、水素分離膜 48 を透過して得られる高純度水素の水素純度は一定に保たれることになる。

【0071】

なお、膜入口圧力、膜出口圧力、膜入口温度のうちどれが調整されるかは、水素分離膜設備負荷制御システム 90 によって、圧縮機 30 及び圧縮機 58 の動力を最小化、および熱交換器 40 で使用される低圧蒸気の量を最小化するように選択される。

【0072】

また、事前に、低圧蒸気の単価、電力単価を水素分離膜設備負荷制御システム 90 に入力しておくことによって、圧縮機 30、58 の使用電力量、熱交換器 40 の使用蒸気量に基づいて、エネルギーコストが最小化されるように、膜入口圧力、膜出口圧力、膜入口温度を調整することができる。

【0073】

さらには、(a) 膜入口圧力調整ケース、(b) 膜出口圧力調整ケース、(c) 膜入口温度調整ケースのいずれの場合にも、S114 のように水素分離膜設備負荷制御システムによって、調整後の膜入口圧力、膜出口圧力、膜入口温度に基づいて最適な調整手段が選択され、再帰的に膜入口圧力、膜出口圧力、膜入口温度を調整している。

【0074】

10

20

30

40

50

このように、再帰的に膜入口圧力、膜出口圧力、膜入口温度を調整することによって、高純度水素の水素純度を一定に保つことができるとともに、水素含有ガスの分離に必要なエネルギーを自動的に最小化することができる。

【0075】

(2) 水素純度一定・流量低下ケース

ついで、リフォーマガス12またはスウィートガス24の純度が一定に保たれた状態で、流量のみが低下した場合における、高純度水素の水素純度を一定に保つための制御ステップを図4により説明する。

【0076】

まず、S200に示すように、リフォーマガス12またはスウィートガス24の水素純度が一定に保たれた状態で、流量のみが低下した場合には、S201に示すように、水素分離膜48を介して得られる高純度水素の水素純度は低下してしまう。

【0077】

そのため、S202、S208、S213のいずれかの調整方法をとることによって、高純度水素の水素純度が増加するように制御する。以下に、それぞれの調整方法によって、高純度水素の水素純度が増加するプロセスを説明する。

【0078】

(a) 膜入口圧力調整ケース

S202に示すように、圧力調整弁72を開くことによって、S203のように、リフォーマガス12、およびスウィートガス24の圧力は低下し、水素分離膜導入経路44の圧力が低下する。これにより、S204に示すように、リフォーマガス12、およびスウィートガス24の流量を一定に保つため、流量調整弁18、32を閉じる。

【0079】

一方、水素分離膜48の入口圧力が低下することにより、水素回収経路52の圧力は一定であるため、水素分離膜46の膜差圧が低下し、水素ガスは水素分離膜を通して水素回収経路52を流れるが、S205に示すように、水素以外のガス、例えば、メタン、エタンなどのガスは水素分離膜を透過せずにオフガス供給経路74側に流れることにより流量が増加し、S206のように水素回収経路52の流量が低下する。

【0080】

これは、オフガスに含まれるメタンやエタンなどのその他のガスに比べて、水素の分子が小さいことから、メタンやエタンなどのその他のガスが水素分離膜48を透過しにくいためである。

【0081】

このように制御することによって、S207に示すように、水素回収経路52を流れる高純度水素の水素純度を増加させることが可能となる。

なお、この実施例では圧縮機58の吸込口側の圧力を上昇させることによって、圧縮機58の圧縮比を低下させて、圧縮機58の動力の削減、すなわち、水素含有ガスの分離を行う際に必要なエネルギーを削減しているが、これに限られるものではなく、圧縮機30の圧縮比を低下させるように制御してもよいし、熱交換器40に流入する低圧蒸気の量を減らすように制御してもよい。

【0082】

(b) 膜出口圧力調整ケース

S208に示すように、圧力調節弁68を開けることによって圧縮機58の吸込み圧力が上昇し、S209のように、水素分離膜46の透過側である水素回収経路52の流量が低下する。これにより、水素分離膜導入経路44の圧力は一定であるため、水素分離膜46の膜差圧が低下する。

【0083】

ここで、水素分離膜46の膜差圧が低下することにより、水素分離膜48を透過し水素回収経路52に流れていた水素以外のガス、例えば、メタンやエタンなどのその他のガスがオフガス回収経路74側に流れることとなり、S210に示すようにオフガス供給経路

10

20

30

40

50

7 4の流量が増加する。

【0084】

これは、水素の分子に比べて、オフガスに含まれるメタンやエタンなどのその他のガスの分子が大きいことから、水素分離膜48を透過しにくくなるためである。

このように制御することによって、S211に示すように、水素回収経路52を流れる高純度水素の水素純度を増加させることが可能となる。

【0085】

(c) 膜入口温度調整ケース

S212に示すように、圧力調整弁72は一定のまま、温度コントロールバルブ42を閉めることによって、熱交換器40に流入させる低圧蒸気の量を減らすことで、水素分離膜導入経路44を流れる水素含有ガスの温度を低下させる。

【0086】

水素含有ガスの温度が低く、水素ガス以外のメタンやエタンなどその他のガスが不活性化した状態のほうが、水素分離膜48を透過しにくくなり、水素含有ガスの温度を低下させることによって、水素が水素分離膜48を透過して、水素回収経路52を流れる高純度水素の水素純度は増加することとなる。

【0087】

このように制御することによって、S213に示すように、水素回収経路52を流れる高純度水素の水素純度を増加させることが可能となる。

以上のように、リフォーマガス12またはスウィートガス24の水素純度が一定に保たれた状態で、流量のみが低下した場合にも、前述した流量一定・水素純度低下ケースと同様に膜入口圧力、膜出口圧力、膜入口温度のいずれかを調整することによって、水素分離膜48を透過して得られる高純度水素の水素純度を一定に保つように制御することができる。

【0088】

なお、膜入口圧力、膜出口圧力、膜入口温度のうちどれが調整されるかは、水素分離膜設備負荷制御システム90によって、圧縮機30及び圧縮機58の動力、および熱交換器40で使用される低圧蒸気の使用量を最小化するように選択される。

【0089】

また、事前に、低圧蒸気の単価、電力単価を水素分離膜設備負荷制御システム90に力しておくことによって、圧縮機30、58の使用電力量、熱交換器40の使用蒸気量に基づいて、エネルギーコストが最小化されるように、膜入口圧力、膜出口圧力、膜入口温度を調整することができる。

【0090】

さらには、(a) 膜入口圧力調整ケース、(b) 膜出口圧力調整ケース、(c) 膜入口温度調整ケースのいずれの場合にも、S214に示すように、水素分離膜設備負荷制御システム90によって、調整後の膜入口圧力、膜出口圧力、膜入口温度に基づいて最適な調整手段が選択され、再帰的に膜入口圧力、膜出口圧力、膜入口温度を調整している。

【0091】

このように、再帰的に膜入口圧力、膜出口圧力、膜入口温度を調整することによって、高純度水素の水素純度を一定に保つことができるとともに、水素含有ガスの分離に必要なエネルギーを自動的に最小化することができる。

【0092】

このように、リフォーマガス12やスウィートガス24の水素純度または流量が変化した場合に、水素分離膜設備負荷制御システム90によって、膜入口圧力、膜出口圧力、膜入口温度の調整を行うことによって、水素分離膜48を透過して得られる高純度水素の水素純度を一定に保つことができる。

【0093】

このため、従来のようにリフォーマガス12やスウィートガス24の水素純度や流量の変化に応じて水素分離膜48の本数を増減させる必要がないので、作業効率を向上させる

10

20

30

40

50

ことができる。

【0094】

また、低圧蒸気の単価や電力単価、圧縮機の使用電力量などに基づいて、水素分離膜設備負荷制御システム90が自動的に、膜入口圧力の調整、膜出口圧力の調整、膜入口温度の調整を選択的に行うことができるため、コストを低下させることができる。

【0095】

なお、この実施例では、リフォーマガス12またはスウィートガス24の水素純度または流量が低下したケースについてのみ説明したが、リフォーマガス12やスウィートガス24の水素純度または流量が増加した場合や、リフォーマガス12やスウィートガス24の水素純度及び流量が同時に変化した場合であっても、水素分離膜設備負荷制御システム90によって、膜入口圧力、膜出口圧力、膜入口温度を適宜選択的に調整されることによって、水素分離膜48を透過して得られる水素の純度を一定に保つことができる。

10

【0096】

以上、本発明の好ましい実施の態様を説明してきたが、本発明はこれに限定されることはなく、例えば、上記実施例では、石油精製会社（石油精製工程）Aのみを考慮に入れたが、石油化学会社（石油化学工程）Bやその他の化学会社、鉄鋼会社などの高純度の水素、燃料を必要とする会社の設備にも、本発明で得られた高純度水素、燃料であるオフガスを提供するようにすることも可能であるなど本発明の目的を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

20

【図面の簡単な説明】

【0097】

【図1】図1は、本発明の水素含有ガスの分離方法の概略ブロック図である。

【図2】図2は、図1の脱硫工程からのスウィートガスの水素分離膜装置による分離の概略と、図1の接触改質工程からのリフォーマガスの水素分離膜装置による分離の概略を示す概略ブロック図である。

【図3】図3は、リフォーマガス12またはスウィートガス24の水素純度が低下した場合に、水素分離膜装置46を介して得られる高純度水素の水素純度を一定に保つための制御ステップを示すフロー図である。

【図4】図4は、リフォーマガス12またはスウィートガス24の流量が低下した場合に、水素分離膜装置46を介して得られる高純度水素の水素純度を一定に保つための制御ステップを示すフロー図である。

30

【図5】図5は、石油化学コンビナートにおいて、石油精製会社（石油精製工程）Aの工程を示す概略ブロック図である。

【図6】図6は、石油化学コンビナートにおいて、石油化学会社（石油化学工程）Bの工程を示す概略ブロック図である。

【図7】図7は、接触改質工程からのリフォーマガスの水素分離膜装置による分離の概略を示す概略ブロック図である。

【図8】図8は、脱硫工程からのスウィートガスの水素分離膜装置による分離の概略を示す概略ブロック図である。

40

【符号の説明】

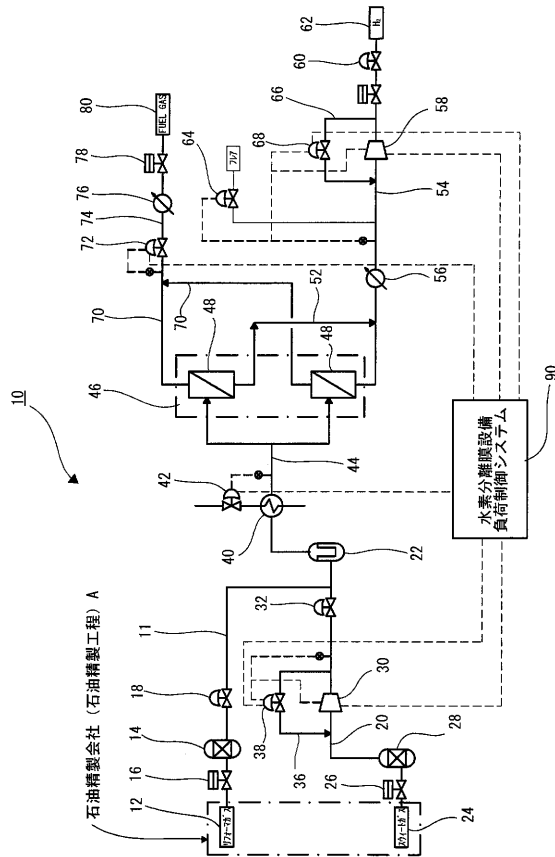
【0098】

- 10 水素含有ガスの分離方法
- 11 リフォーマガス導入経路
- 12 リフォーマガス
- 14 水洗塔
- 16 開閉バルブ
- 18 流量調整弁
- 20 スウィートガス導入経路
- 22 フィルター装置
- 24 スウィートガス

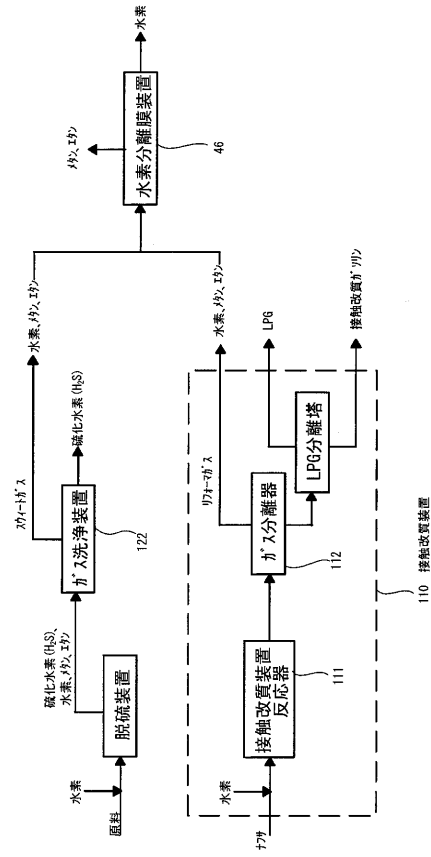
50

|       |                 |    |
|-------|-----------------|----|
| 2 6   | 開閉バルブ           |    |
| 2 8   | 水洗塔             |    |
| 3 0   | 圧縮機             |    |
| 3 2   | 流量調整弁           |    |
| 3 6   | スウィートガス還流経路     |    |
| 3 8   | 圧力調整弁           |    |
| 4 0   | 熱交換器            |    |
| 4 2   | 温度コントロールバルブ     |    |
| 4 4   | 水素分離膜導入経路       |    |
| 4 6   | 水素分離膜装置         | 10 |
| 4 8   | 水素分離膜           |    |
| 5 2   | 水素回収経路          |    |
| 5 4   | 水素供給経路          |    |
| 5 6   | 熱交換器            |    |
| 5 8   | 圧縮機             |    |
| 6 0   | 流量調整弁           |    |
| 6 2   | 高純度水素ヘッダー       |    |
| 6 4   | 圧力調整弁           |    |
| 6 5   | 高純度水素廃棄経路       |    |
| 6 6   | 水素ガス還流経路        | 20 |
| 6 8   | 圧力調整弁           |    |
| 7 0   | 燃料ガス回収経路        |    |
| 7 2   | 圧力調整弁           |    |
| 7 4   | オフガス供給経路        |    |
| 7 6   | 熱交換器            |    |
| 7 8   | 開閉バルブ           |    |
| 8 0   | 燃料ガスヘッダー        |    |
| 9 0   | 水素分離膜設備負荷制御システム |    |
| 1 0 0 | 常圧蒸留装置          |    |
| 1 0 1 | 流動接触分解装置        | 30 |
| 1 0 2 | 回収装置            |    |
| 1 0 3 | 重油調整装置          |    |
| 1 0 4 | ナフサ脱硫装置         |    |
| 1 0 6 | ガソリン調整装置        |    |
| 1 0 8 | 灯油脱硫装置          |    |
| 1 1 0 | 接触改質装置          |    |
| 1 1 1 | 接触改質装置反応器       |    |
| 1 1 2 | ガス分離器           |    |
| 1 1 2 | ガス分離機           |    |
| 1 1 4 | 軽油脱硫装置          | 40 |
| 1 1 6 | 減圧蒸留装置          |    |
| 1 1 8 | 重油間接脱硫装置        |    |
| 1 2 0 | 重油直接脱硫装置        |    |
| 1 2 2 | ガス洗浄装置          |    |
| 1 2 4 | ナフサ分解分離装置       |    |
| 1 2 6 | メチルエチルケトン合成装置   |    |

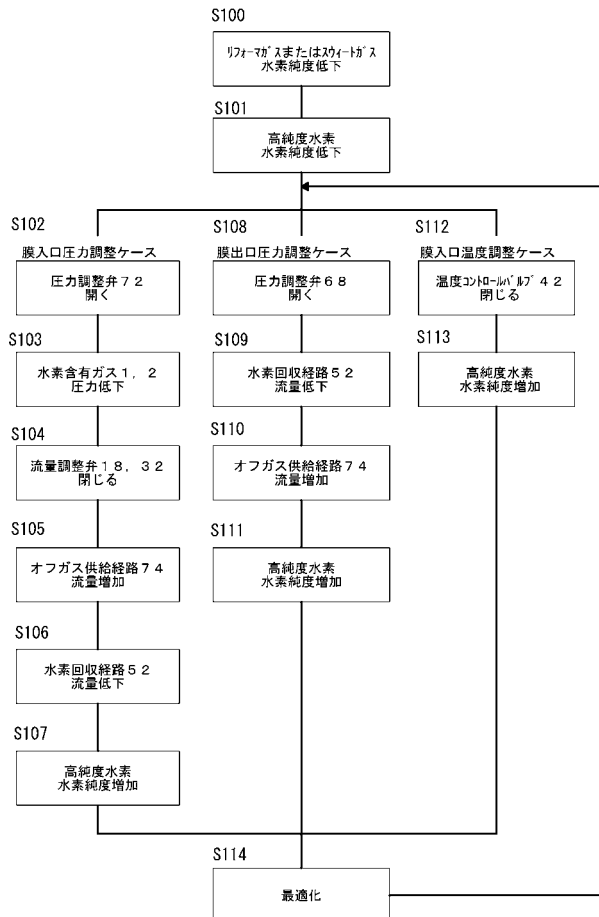
【図 1】



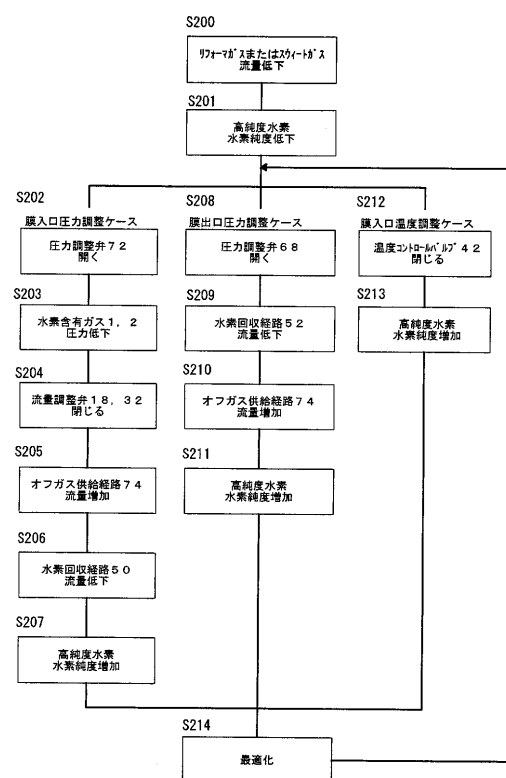
【図 2】



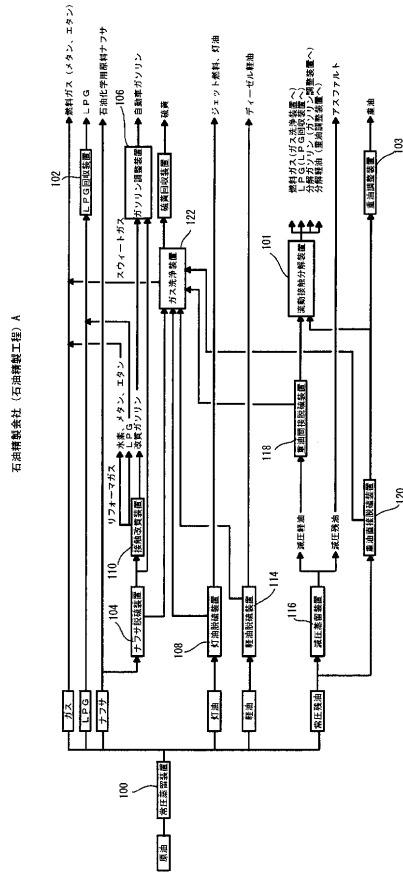
【図 3】



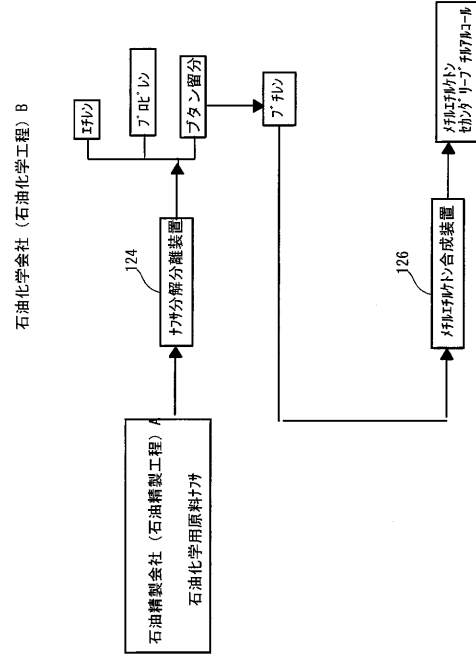
【図 4】



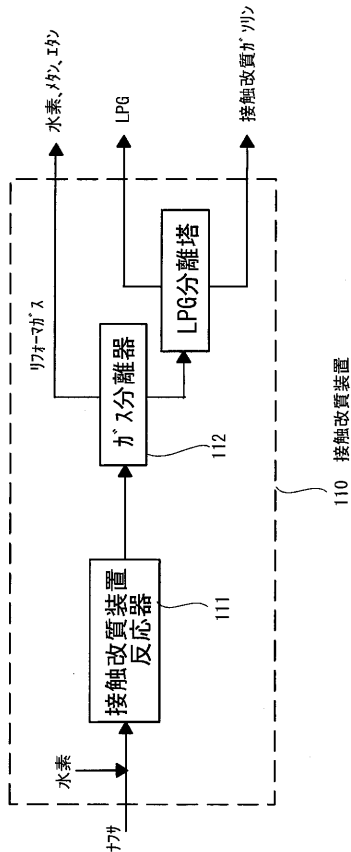
【図 5】



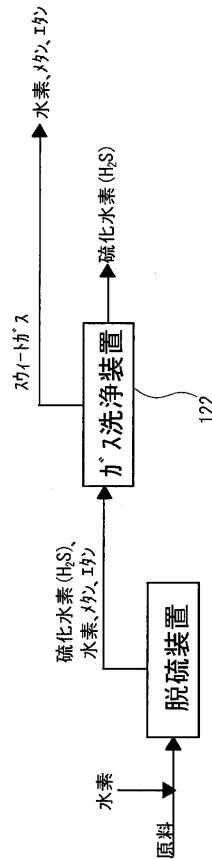
【図 6】



【図 7】



【図 8】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 中森 雄二  
千葉県市原市五井海岸2番地 コスモ石油株式会社 千葉製油所内
- (72)発明者 後藤 真也  
千葉県市原市五井海岸2番地 コスモ石油株式会社 千葉製油所内
- (72)発明者 小川 武彦  
千葉県市原市五井海岸2番地 コスモ石油株式会社 千葉製油所内

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開平02-115018 (JP, A)  
特開平09-278403 (JP, A)  
特開2003-327969 (JP, A)  
特開2005-228525 (JP, A)  
特開2005-289765 (JP, A)  
特表2006-528594 (JP, A)  
特開2007-099528 (JP, A)  
国際公開第2006/079025 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01B3/00-6/34  
B01D53/22  
C10G45/02  
C10G45/58