

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 9 月 16 日(16.09.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/103739 A1

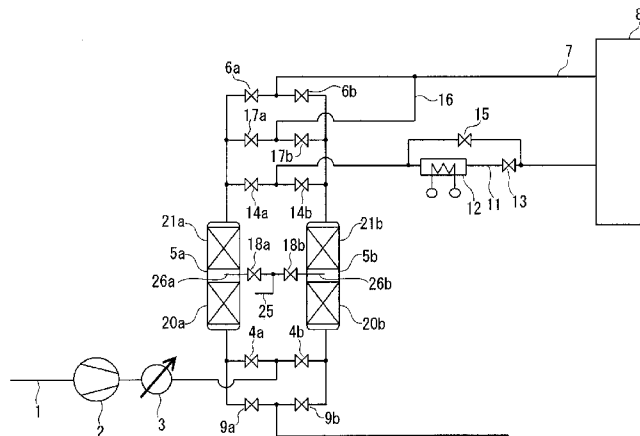
- (51) 国際特許分類:
B01D 53/04 (2006.01) *F25J 3/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/001274
- (22) 国際出願日: 2010 年 2 月 25 日(25.02.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-058724 2009 年 3 月 11 日(11.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大陽日酸株式会社(TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目 3 番 2 6 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村守光 (NAKAMURA, Morimitsu) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目 3 番 2 6 号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP). 川井雅人(KAWAI, Masato) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目 3 番 2 6 号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP). 武井宏之(TAKEI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目 3 番 2 6 号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF PURIFYING AIR

(54) 発明の名称: 空気の精製方法

[図1]



(57) Abstract: A method of purification as a pretreatment of feed air in cryogenic air separation, the method comprising (a) an adsorption step in which pressurized feed air is introduced into an adsorption column packed with a water adsorbent and a carbon dioxide adsorbent in this order from the feed air inlet side, and water and carbon dioxide are removed, (b) a step in which the internal pressure of the adsorption column is reduced to atmospheric pressure, (c) a step for thermally regenerating the adsorbents within the decompressed adsorption column, the step (c) including an overall heating step in which the carbon dioxide adsorbent and the water adsorbent are heated and a partial heating step in which the water adsorbent is heated, (d) a cooling step in which a purge gas that has not been heated is introduced into the adsorption column to cool the adsorbents, and (e) a pressurization step in which the cooled adsorbents are pressurized with the purified air.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/103739 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

深冷空気分離における原料空気の前処理精製方法であって、(a) 加圧した原料空気を、水分吸着剤と二酸化炭素吸着剤とが原料空気の流入側からこの順に充填された吸着筒に導入し水と二酸化炭素とを除去する吸着工程、(b) 吸着筒内を大気圧まで減圧する工程、(c) 二酸化炭素吸着剤と水分吸着剤とを加熱する全体加熱工程と、水分吸着剤を加熱する部分加熱工程とを含む、減圧された吸着筒中の吸着剤を加熱再生する工程、(d) 加温されていないパージガスを前記吸着筒に導入し、前記吸着剤を冷却する冷却工程、及び(e) 冷却された吸着剤を精製された空気により加圧する充圧工程、とを含む。

明 細 書

発明の名称 : 空気の精製方法

技術分野

[0001] この発明は、深冷空気分離における原料空気の前処理精製方法に関する。

本願は、2009年3月11日に、日本に出願された特願2009-058724号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 空気から、蒸留によって窒素、酸素、アルゴン等に分離する深冷空気分離法 (cryogenic air separation) では、蒸留を行うために、原料空気を極低温に冷却する工程の前段階として、水、二酸化炭素およびその他の微量不純物 (炭化水素類、窒素酸化物等) を空気から除去する必要がある。これを空気の前処理精製 (air prepurification) と言う。

たとえば、前記不純物を含む空気をそのまま極低温に冷却すると、水、二酸化炭素、及び窒素酸化物が凝固して配管等を閉塞させる可能性や、炭化水素類が液体酸素溜め内で濃縮されて、安全な操業を行う上での阻害要因となる可能性があるためである。

[0003] 深冷空気分離法の前処理精製に吸着法を用いることは、すでに一般的に行われている。

吸着による前処理精製の一つとして、温度スイング吸着法 (TSA法) が用いられる。これは、複数の吸着筒を有する前処理精製装置によって行われる。吸着筒には、原料空気の流入口側に水を除去するための吸着剤 (たとえば活性アルミナ、シリカゲル、K-A型ゼオライト、Na-A型ゼオライト等) を充填し、その下流側に二酸化炭素を除去するための吸着剤 (たとえばNa-X型ゼオライト等) を充填する。

TSA法では、この前処理精製装置を用いて、相対的に低い温度で原料空気中の不純物を吸着する吸着工程と、相対的に高い温度で行われる吸着剤の再生工程と、を交互に行うことで、連続して空気を精製する。

[0004] 他の方法に、圧カスイング吸着法（P S A法）がある。これは、T S A法と同様に、複数の吸着筒を有する前処理精製装置を用いて精製が行われる。P S A法では、相対的に高い圧力で原料空気中の不純物を吸着する吸着工程と、相対的に低い圧力で行われる吸着剤の再生工程と、を交互に行うことで、連続して空気を精製する。P S A法においてもT S A法と同様に、吸着筒の空気の流入口側に水を除去するための吸着剤（たとえば活性アルミナ、シリカゲル、K－A型ゼオライト、N a－A型ゼオライト等）を充填し、その下流側に二酸化炭素を選択的に吸着する吸着剤（たとえばN a－X型ゼオライト等）を充填する。

[0005] 一般的に従来のT S A法は、次の工程を含む。

- a 加圧空気を吸着筒に導入し前記空気から不純物を除去する吸着工程
- b 吸着工程終了後、吸着筒内を大気圧まで減圧する減圧工程
- c 減圧工程終了後、不純物を含まないパージガスを加温して吸着筒に導入して、吸着剤を加熱再生する加熱工程
- d 加熱工程終了後、不純物を含まないパージガスを加温することなく吸着筒に導入して、吸着筒内を吸着操作可能な温度まで冷却する冷却工程
- e 冷却工程終了後、冷却された吸着筒を精製空気により加圧する充圧工程

[0006] 加圧空気を吸着筒に導入して行われる、前記空気からの不純物の除去においては、前述したように、吸着すべき成分に適した吸着剤を用いている。吸着剤は、高い操作圧力および低い操作温度で吸着容量が増加する特性を有する。よって、吸着筒で処理する空気は、高い圧力、低い温度であることが望ましい。

このような好ましい条件を得るため、従来、原料空気は空気圧縮機により所定の圧力まで圧縮された後、アフタークーラーにより約40℃まで冷却され、さらに冷凍機を用いて5～15℃まで冷却されて、吸着筒に導入されていた。

しかしながら近年、環境にやさしい装置が望まれるようになったことから、フロンを使用した冷凍機（フロン冷凍機）を用いずに前処理精製を行う方

法が、日本国特許 3 4 1 6 3 9 1 号により提案された。

[0007] 冷凍機を用いない条件における空気精製には、困難な点がある。すなわち、空気中に多量に含まれた水の処理が必要になる。空気中の飽和水分量は温度が高いほど多くなるため、もし冷凍機を用いず、アフタークーラーにおいて水が飽和状態となった空気が十分に冷却されないと、多量の水が吸着筒に流入することになる。更に、吸着剤が水を吸着する時に発生する吸着熱により、空気はさらに加温され、その下流側の吸着剤においては、60℃以上の高い温度で二酸化炭素を吸着することになる。

前記日本国特許第 3 4 1 6 3 9 1 号公報に記載の発明は、このような悪条件を、以下の (1) ~ (3) によって解決している。

(1) サイクルタイムの短縮による負荷量の低減

(2) 二酸化炭素吸着量の大きい吸着剤の選択

(3) 再生時の加熱温度と再生ガス量の最適化

[0008] ところで、T S A 法を用いた原料空気の前処理精製では、吸着剤を加熱再生する加熱工程 (c)、吸着剤を冷却する冷却工程 (d) において、多量のパージガスを必要とする。

このパージガスは、清浄な空気が望ましい。一般に、深冷空気分離法においては、製品ガス（窒素、酸素、アルゴン等）を得る蒸留工程において生じたガスであるものの、製品とされないガス（廃窒素、もしくは廃ガスと言われる）が、前処理精製装置のパージガスとして用いられてきた。これは、廃ガスを用いることで、水や二酸化炭素等の不純物を除いた空気を別途製造するよりも、コストがかからないためである。

[0009] 前記日本国特許 3 4 1 6 3 9 1 号公報に記載の発明を基にした技術によれば、冷凍機を用いて 5 ~ 15℃まで冷却する工程を行わない前処理精製においても、空気圧力 700 kPa (Absolute)、吸着筒に流入する空気温度 40℃、サイクルタイム 2 時間の条件では、吸着剤は再生ガス率（再生ガス率 = 前処理精製に使用されるパージガス流量 / 原料空気流量）約 45%、加熱温度 200℃で、再生することが可能である。

一方製品収率について述べれば、現状の技術レベルでは、窒素のみを製品とする単一カラム方式の深冷空気分離法での蒸留性能から、製品収率が60%程度と言われている。また、酸素および窒素を製品とすることができる複式カラム方式（double column process）の深冷空気分離法では、製品収率は80%程度と言われている。

ただし、深冷空気分離法の製品収率は、深冷空気分離全体のプロセスや操作圧力などの条件に依存するので、ここに示した数値は目安である。

[0010] 前述した冷凍機を用いない前処理精製では、再生ガス率が45%である。再生ガス率は数値が小さい方が深冷空気分離法での製品収率を大きくできる。前処理精製は、深冷空気分離法に必ず必要な工程であるから、前処理精製に必要な再生ガス量（前処理精製に使用されるパージガス量）を原料空気量から差し引いた残りが、製品量、すなわち深冷空気分離装置によって得られる製品の合計量、となる。例えば、原料空気量を100%とし再生に必要なガス量45%とすれば、製品量は、原料空気量100%から再生に必要なガス量45%を引いた値、又はそれ以下である。すなわち製品量は55%以下である。

したがって、前処理精製の現状の性能が、深冷空気分離法全体の生産性能の向上を制限しているのが現状である。

近年、深冷空気分離法におけるプロセスの改良などによる蒸留性能の向上で、分離によって得られるガスの製品収率の上昇が見込めるようになった。しかしながら、前処理精製では相変わらずパージガスが多量に必要であり、蒸留工程からの廃ガスの一定量が前処理精製の為に必要なため、向上した蒸留性能に見合った十分な製品収率を得ることができないという問題が生じた。

[0011] ところで、特開昭60-139311号公報に記載の発明には、パージガスとして生空気（水と二酸化炭素をある程度含むもの）を用いる方法が開示されている。この発明には、「加熱昇温工程の全部あるいは加熱昇温工程の一部に通常の空気（生空気）を吸着剤の再生ガスとして、あるいは窒素ガス

などと併用して供給する」ことが記載されている。また、その実施例を示す第3図において、再生用ガス（パージガス）である空気を、吸着筒の精製ガス出口端から供給する旨が記載されている。

しかし、近年用いられるようになった高性能の二酸化炭素吸着剤は、水分を吸着することにより二酸化炭素の吸着能力が著しく低下してしまう。この為、特開昭60-139311号公報に記載の発明のように、水と二酸化炭素をある程度含む生空気をパージガスの一部もしくは全部として用いることは、高性能の二酸化炭素吸着剤を使用する場合には採用できない、と考えられていた。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：日本国特許3416391号

特許文献2：特開昭60-139311号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明では、深冷空気分離法におけるTSA法を用いた原料空気の前処理精製において、吸着剤再生時のパージガスを低減し、パージガスとして利用する深冷分離装置からの廃ガスの使用量を低減することで、製品収率を向上させることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 従来法における吸着剤の再生について本発明の発明者が詳細に検討したところ、水分を脱着させるために必要な熱量は、再生に必要な全再生熱量の約70%を占める（空気圧力：600kPa（A）、空気温度：40℃で評価）ことがわかった。また、水分吸着用の活性アルミナの顕熱を含めると、約80%にもなることが判った。

すなわち水分の脱着には多くの熱量が使用される、言い換えれば多くのパージガスが使用されているので、原料空気の精製において、再生ガス率を低

減するためには、水分吸着剤の再生方法を工夫する必要があることが判った。
。

[0015] この知見に基づきなされた本発明は、

深冷空気分離における原料空気の前処理精製方法であって、

複数の吸着筒を用い、これら吸着筒を、吸着と加熱再生とを交互に行うように切り替えて、いずれかの吸着筒が常に吸着工程にあるようにすることにより連続的に原料空気を精製する方法であり、以下の a ～ e の工程を含み、

a 加圧した原料空気を、原料空気中の水を吸着する水分吸着剤の層と二酸化炭素を吸着する二酸化炭素吸着剤の層とが、原料空気の流入側からこの順に層状に充填された吸着筒に導入し、前記空気から少なくとも水と二酸化炭素とを除去する吸着工程、

b 吸着工程終了後、吸着筒内を大気圧まで減圧する減圧工程、

c 大気圧まで減圧された吸着筒中の前記水分吸着剤と二酸化炭素吸着剤とを加熱再生する加熱工程、

d 水と二酸化炭素とを含まない、加温されていないパージガスを前記吸着筒に導入し、前記水分吸着剤と二酸化炭素吸着剤とを吸着操作可能な温度まで冷却する冷却工程、

e 冷却された前記水分吸着剤と二酸化炭素吸着剤とを精製された空気により加圧する充圧工程

前記加熱工程 c が、

加熱した、水と二酸化炭素とを含まない加熱したパージガスを、前記吸着筒の精製空気流出側供給して前記二酸化炭素吸着剤と前記水分吸着剤を加熱する全体加熱工程と、

加熱した生空気を、前記二酸化炭素吸着剤の層と前記水分吸着剤の層との間に供給して前記水分吸着剤を加熱する部分加熱工程と、

を並行して実施する工程であることを特徴とする、深冷空気分離における原料空気の前処理精製方法である。

さらに、工程 c の前記部分加熱工程を行うための生空気の供給温度は 60

～250℃であることが好ましい。

また、工程cの前記全体加熱工程を行うためのパージガスの供給温度は100～250℃であることが好ましい。

工程cの前記部分加熱工程を行うための生空気の供給量が、前処理精製装置で処理する空気量の5～15%であることが好ましい。

本発明の原料空気の精製方法は、深冷空気分離方法の原料空気の前処理精製に使用できる。

発明の効果

- [0016] 本発明によれば、深冷空気分離におけるTSA法での原料空気の前処理精製において、吸着剤再生時に使用するパージガスの量を低減することが可能となり、製品収率を向上させることができる。また本発明は吸着剤の再生能力に優れるので、吸着筒に導入される空気がフロン冷凍機などで冷却されていない空気であっても吸着及び再生が十分に可能であり、環境に負担を与えない。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]本発明の精製方法を実施するための精製装置の一例を示す概略構成図である。

発明を実施するための形態

- [0018] 以下に本発明の好ましい例を説明するが、本発明はこれらの例のみに限定されることは無い。本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、その他の変更が可能である。

本発明は、加熱再生する工程において、加熱した生空気を水分吸着剤層に供給する部分加熱工程と、不純物を含まない加熱した廃ガスをパージガスとして二酸化炭素吸着剤層に供給することによる全体加熱工程と、を組み合わせ実施することを特徴とする。

ここで、部分加熱工程における加熱した生空気の供給は、水分吸着剤の充填部分のみに対して行う。

また部分加熱工程で水分吸着剤を再生している間に、不純物を含まない加

熱した廃ガスをパージガスとして、二酸化炭素吸着剤充填部分に供給する。
この事により、二酸化炭素吸着剤を再生する全体加熱工程を部分加熱工程と同時に実施できる。これら工程で、二酸化炭素吸着剤は加熱されたパージガスでのみ加熱されるが、水分吸着剤は加熱された生空気、パージガス、あるいは生空気とパージガスの混合ガスによって加熱される。

[0019] ここで、水分吸着剤の部分加熱工程を実施している間、二酸化炭素吸着剤も同時に加熱できる。本発明によれば、二酸化炭素吸着剤層の加温を遅らせることなく、深冷空気分離での蒸留工程において常に出続けている廃ガスを無駄にせず使用できる。更に吸着剤を効率よく再生できる。

本発明において、部分加熱工程に使う生空気は任意に選択でき、原料空気圧縮機の低圧部分から一部を導き出したものでも良い。別途、部分加熱用の空気ブロー等を用意することも差し支えない。

[0020] 加熱した生空気を、水分吸着剤層と二酸化炭素吸着剤層との境界部から供給することにより部分加熱工程を行うが、空気中の水分が二酸化炭素吸着剤の吸着能力を低下させる可能性があることから、加熱工程用の生空気と二酸化炭素吸着剤とが接触しない事が好ましい。このため、両吸着剤層の境界部分から若干水分吸着剤層側に入った部分や、水分吸着剤層中から生空気を供給してもよい。もしくは、水分吸着剤量は通常必要量にしたまま、さらに二酸化炭素吸着剤層の吸着剤境界側に、二酸化炭素吸着剤の保護用の水分吸着剤を若干量追加してもよい。さらに、これらを組み合わせても良い。

また、全体加熱工程を行うための不純物を含まないパージガスは、二酸化炭素吸着剤層の精製ガス出口端から供給する。

部分加熱工程用の生空気の圧力は、水分吸着剤層を通して流れるに十分な圧力であれば良い。

[0021] 全体加熱工程用の不純物を含まないパージガスの圧力は、以下のように決定できる。すなわち、二酸化炭素吸着剤層にはパージガスが供給され、再生ガス流れの下流部側に当たる水分吸着剤層は生空気による加熱（部分加熱）が行われている。これらのことから、部分加熱用空気の圧力に、二酸化炭素

吸着剤層分の圧力損失を加算し、更に配管等による圧力損失分を加えた圧力を、全体加熱工程用のパージガスの圧力とする。前記吸着剤を加熱再生する工程において、水分吸着剤充填部分の部分加熱工程を行うための生空気の供給温度は60～250℃であることが望ましく、80～100℃である事がより好ましい。部分加熱工程を行うための加熱された生空気としては、原料空気圧縮機の低圧部分から空気の一部を導出して使用することがもっとも有効であり、原料空気の圧縮をした際の圧縮熱を有効利用できる。ここで、再生に用いる生空気の量が少ない場合、温度は高めの方がよく、量が多い場合には温度は低くても良い。

- [0022] 前記吸着剤を加熱再生する工程において、全体加熱工程を行うための前記不純物を含まないパージガスの供給温度は100～250℃であることが望ましく、130～210℃である事がより好ましい。100℃以下だと再生が十分行えず、250℃以上だと加熱用ヒーターの容量が大きくなりすぎ、コストアップの要因になる。

吸着剤を加熱再生する工程において、水分吸着剤充填部分の部分加熱工程を行うための生空気の供給量は、前処理精製において処理する原料空気量の5～15%であることが望ましい。この量より少ないと、生空気加熱の効果が現れない。この量より多いと、原料空気圧縮機の吐出量に影響を与える。

- [0023] 本発明の精製方法を図1を参照して具体的に説明する。

大気からライン1を通して取り込まれた空気は、空気圧縮機2により所定の圧力（500～800kPa（A））に圧縮された後、アフタークーラー3により約40℃まで冷却される。冷却された圧縮空気はドレインセパレーター（図示せず）で凝縮水を分離し、冷却された温度における飽和水分を含んで前処理精製装置に入る。前処理精製装置に入る圧縮空気の温度は本発明において任意に選択される。

- [0024] 前処理精製装置は、2基の吸着筒5a、5bとから構成され、これら吸着筒を吸着と加熱再生とを交互に行うように切り替えて、いずれかの吸着筒が常に吸着工程にあるようにすることで、連続的に原料空気を精製できる。吸

着筒 5 a において吸着工程 a が行われている間、吸着筒 5 b で工程 b ~ e による再生工程が行われる。吸着筒の数は必要に応じて変更できる。

なお、以下の説明では、吸着筒 5 a についてのみ各工程を説明し、吸着筒 5 b については、同様の工程が交互に行われるので、その説明を省略する。吸着筒 5 b に使用される各器具の名称についても同じ数値に b がついた記号を用いて記載し、その説明を省略する。

吸着筒 5 a には、その原料空気導入側には、活性アルミナ、シリカゲル、K-A 型ゼオライト、または Na-A 型ゼオライトなどの水分吸着剤 20 a が充填され、その精製空気導出側には、Na-X 型ゼオライトなどの二酸化炭素吸着剤 21 a が充填されている。両吸着剤層の間は分離されており、わずかな空隙が形成されている。この空隙には部分加熱のための加熱生空気を導入するためのライン 26 a が設けられている。

[0025] (吸着工程)

吸着工程では、弁 4 a を開けることで原料空気は吸着筒 5 a に入り、また弁 4 b を開けることで吸着筒 5 b に入る。吸着筒 5 a が吸着工程にあるとき、弁 4 a から入った空気は水分吸着剤 20 a により水分が除去され、次いで二酸化炭素吸着剤 21 a により二酸化炭素およびその他の微量不純物が除去される。

精製された空気は、弁 6 a からライン 7 を介して、空気を液化蒸留する蒸留塔を収納した、いわゆるコールドボックス 8 へ導かれる。前処理精製装置を出た精製空気の水分、二酸化炭素含有量は、一般的にそれぞれ 1 ppm、0.1 ppm 以下である。

[0026] (減圧工程)

吸着筒 5 a の吸着工程が終了したら、弁 4 a、6 a が閉じられ、弁 9 a を開ける。弁 9 a を開けることで、吸着筒 5 a に保持されたガスはサイレンサー（図示せず）を介して大気に放出され、筒内の圧力は大気圧近くまで減圧される。

[0027] (加熱工程)

* 部分加熱

筒内が大気圧近くまで減圧された後、弁 18 a が開き加熱された生空気がライン 25 からライン 26 a を経て吸着筒 5 a に供給される。弁 9 a が開けられており、生空気は吸着筒 5 a の水分吸着剤 20 a 側に向かって供給されるので、水分吸着剤 20 a の加熱が行われ、廃ガスは吸着筒を出て弁 9 a を介して大気へ放出される。なお二酸化炭素吸着剤と水分吸着剤との間に設けられたライン 26 a の末端は水分吸着剤に接近して、又は接触して、あるいは水分吸着剤の中に設けられてもよい。

* 全体加熱

弁 13、弁 14 a を開けることで、コールドボックス 8 からの廃ガスは、ライン 11 を介して加熱設備 12 に入り、所定温度まで加熱されて、弁 14 a を通り、パージガスとして吸着筒 5 a に導入される。

加熱された廃ガスをパージガスとして用いる事により、二酸化炭素吸着剤 21 a、水分吸着剤 20 a の順で加熱を行い、吸着剤の再生が行われ、再生に使用された廃ガスは開いている弁 9 a を介して大気へ放出される。

[0028] 本発明の加熱工程では、水分吸着剤層において部分加熱のため供給された生空気と、全体加熱を行うため二酸化炭素吸着剤 21 a の精製ガス出口端へ供給されたパージガス（コールドボックス 8 からの廃ガス）と、が吸着筒の途中で合流することに特徴がある。

なお本発明では、加熱工程において、吸着筒の途中での合流が行われる限り、加熱工程における部分加熱と全体加熱とを、時間をずらして行う等の改変は可能であり、そのような改変は本発明の意図する範囲に含まれる。部分加熱と全体加熱のどちらかが先に、あるいは同時にスタートしても良いし、どちらかが先に供給を終了しても、あるいは同時に終了しても良い。

供給は同時に終了することが好ましい。

[0029] （冷却工程）

水分吸着剤 20 a の最下部（原料空気流入口）の吸着剤が所定の温度（90～130℃）まで上がった（所定の時間で温度が上がるように、パージ

ガス量、加熱設備容量が決められる）、冷却工程の為に、弁 13 が閉じられ、弁 15 が開けられる。

前記操作によってパージガスは加熱されることなく、弁 14 a を通って吸着筒 5 a に供給される為、吸着剤は次第に冷却される。排ガスは弁 9 a から大気へ放出される。

（充圧工程）

冷却工程が終わると、弁 9 a、14 a、15 が閉じられ、弁 17 a が開けられる。ライン 7 を流れている精製された空気の一部がライン 16 を介して吸着筒 5 a に戻されて、次の吸着工程の操作圧力まで充圧される。充圧が終了すると弁 17 a を閉じて、弁 4 a、6 a を再び開けることで、工程 a から始まる新たなサイクルが開始される。

このように図 1 に示される精製装置を用いる精製方法は、原料空気中の水を吸着する水分吸着剤 20 a、20 b と二酸化炭素を吸着する二酸化炭素吸着剤 21 a、21 b とが層状に充填された、複数であってよい吸着筒 5 a、5 b を用い、これを切り替え使用して連続的に原料空気を精製する方法である。吸着工程、減圧工程、加熱工程、冷却工程、充圧工程を含み、加熱工程が、水と二酸化炭素とを含まない加熱したパージガスを前記二酸化炭素吸着剤の原料空気の流出側に供給して前記二酸化炭素吸着剤と前記水分吸着剤を加熱する全体加熱工程と、加熱した生空気を前記二酸化炭素吸着剤の層と前記水分吸着剤の層との間に供給することにより前記水分吸着剤を加熱する部分加熱工程とを並行して実施する。

[0030] 以下、具体例を示す。ここではダイナミックシミュレーションによって検討した結果を示す。

前処理 T S A プロセスのシミュレーターは、以下の仮定を含む。

- （１）ガスは理想気体の法則に従う、
- （２）吸着筒半径方向の濃度および温度分布は生じない、
- （３）各吸着剤層内のガス流れは軸方向のみの拡散を考慮したプラグフローモデルとする、

(4) 吸着速度は線形推進力 (LDF) モデルとする、

(5) 原料空気の組成は水分、二酸化炭素、窒素、酸素の4成分とする

これらの仮定から基礎方程式を導出した。ここで使用したシミュレーションの詳細は、「日本酸素技報」No. 22、13-18 (2003) に開示されている。

[0031] (比較例1)

以下の条件で、従来の前処理精製方法をシミュレーションした。

吸着筒条件：筒径 1.4 m

水分吸着剤層の充填高さ 0.808 m

二酸化炭素吸着剤層の充填高さ 0.655 m

原料空気条件：700 kPa (A)、40°C、5800 Nm³/h

従来の前処理精製方法として、2筒式前処理精製装置において、各筒における吸着工程2時間、再生工程2時間（減圧、加熱、冷却、充圧）の2時間切替えとして計算した。なお、パージガスは水分と二酸化炭素を含まない精製ガスと仮定した。

加熱工程および冷却工程とも、同じ流量を導入し、両吸着剤の再生を行う。パージガスの流量およびパージガス温度の異なる条件について計算を行い、それぞれの条件において、吸着工程で水分および二酸化炭素がそれぞれ水分吸着剤および二酸化炭素吸着剤から破過する状況を調べた。

[0032] (結果)

パージガスの流量を徐々に減らしながらパージガスの温度を変える計算を繰り返し、水分吸着剤層から水分が、および二酸化炭素吸着剤層から二酸化炭素が破過する状況を調べた。

この結果、水分吸着剤層から水分が、および二酸化炭素吸着剤層から二酸化炭素が破過しない条件は、パージガス流量の下限として2610 Nm³/h（再生ガス率＝パージガス流量／原料空気流量＝45%）であり、このときの再生ガス温度は210°Cであった。

本検討における前処理精製装置の条件では、さらにパージガス流量を減ら

すと、パージガスの温度を上げて、パージガス流れ方向の下流側にある水分吸着剤に再生に必要な熱が十分伝わらず再生ができなかった。

なお、この計算において、水分吸着剤層の最下部（空気流入口）の吸着剤が90～130℃まで上がることが、吸着剤の再生完了、ひいては水、二酸化炭素の破過が起らないことの目安になることが判った。

[0033] （実施例1）

比較例1と同じ吸着筒の条件で、本発明の方法をシミュレーションした。

吸着筒条件：筒径 1.4 m

水分吸着剤層の充填高さ 0.808 m

二酸化炭素吸着剤層の充填高さ 0.655 m

原料空気条件：700 kPa（A）、40℃、5800 Nm³/h

実施例1は、2筒式前処理精製装置において、各筒における吸着工程2時間、再生工程2時間（減圧、加熱、冷却、充圧）の2時間切替えるものとして計算した。

パージガスは水分と二酸化炭素を含まない精製ガスと仮定し、加熱工程および冷却工程とも、同じ流量を導入し、両吸着剤の再生を行った。

加熱工程では、加熱した生空気を水分吸着剤層に供給する部分加熱工程と、加熱した不純物を含まないパージガスを二酸化炭素吸着剤層に供給することによる全体加熱工程とを並行的に実施した。

本実施例では、加熱した生空気の温度と流量は、それぞれ80℃、5800 Nm³/hで一定とした上で、パージガスの流量もしくは加熱工程でのパージガス温度の異なる条件について計算を行った。そして、各条件において吸着工程で水分および二酸化炭素がそれぞれの吸着剤層から破過する状況を調べた。

[0034] （結果）

パージガスの流量を徐々に減らしながらパージガスの温度を変える計算を繰り返し、水分吸着剤層から水分が、および二酸化炭素吸着剤層から二酸化炭素が破過する状況を調べた。

この結果、水分吸着剤層から水分が、および二酸化炭素吸着剤層から二酸化炭素が破過しない条件は、比較例 1 と同じパージガス温度 210°C で、パージガス流量の下限として $2030\text{Nm}^3/\text{h}$ （再生ガス率＝パージガス流量／原料空気流量＝ 35% ）であった。

本発明により、従来プロセスとの比較において、パージガスの流量を $580\text{Nm}^3/\text{h}$ 削減できる。その分、深冷分離装置からの廃ガスを減少させられるので、製品ガス増量が可能となる事が分かる。

[0035]（比較例 2） 以下の比較例 1 と異なる条件で、従来の前処理精製方法をシミュレーションした。

吸着筒条件：筒径 4.4m

水分吸着剤層の充填高さ 0.945m

二酸化炭素吸着剤層の充填高さ 0.657m

原料空気条件： 550kPa （A）、 40°C 、 $50000\text{Nm}^3/\text{h}$

比較例 1 とは別の従来の前処理精製方法として、2 筒式前処理精製装置において、各筒における吸着工程 2 時間、再生工程 2 時間（減圧、加熱、冷却、充圧）の 2 時間切替えとして、上記の条件で計算した。パージガスは水分と二酸化炭素を含まない精製ガスと仮定し、加熱工程および冷却工程とも、同じ流量を導入し、両吸着剤を再生するとした。

また、パージガスの流量もしくは加熱工程でのパージガス温度の異なる条件について計算を行い、それぞれの条件において吸着工程で水分および二酸化炭素がそれぞれの吸着剤層から破過する状況を調べた。

[0036]（結果）

パージガスの流量を減らし、各流量においてパージガスの温度を変えて、水分吸着剤層から水分が、および二酸化炭素吸着剤層から二酸化炭素が破過する状況を調べた。

この結果、水分吸着剤層から水分が、および二酸化炭素吸着剤層から二酸化炭素が破過しない条件は、パージガス流量の下限として $27000\text{Nm}^3/\text{h}$ （再生ガス率＝パージガス流量／原料空気流量＝ 54% ）、このときのパ

ージガス温度は210℃であった。

本前処理精製装置の条件では、さらにパージガス流量を減らすと、パージガスの温度を上げて、パージガス流れ方向の下流側にある水分吸着剤に、再生に必要な熱が十分伝わらず再生ができなかった。

[0037] (実施例2)

比較例2と同じ吸着筒の条件で、本発明の方法をシミュレーションした。

吸着筒条件：塔径4.4m

水分吸着剤層の充填高さ 0.945m

二酸化炭素吸着剤層の充填高さ 0.657m

原料空気条件：550kPa(A)、40℃、50000Nm³/h

2筒式前処理精製装置において、各筒における吸着工程2時間、再生工程2時間(減圧、加熱、冷却、充圧)の2時間切替とした。パージガスは水分と二酸化炭素を含まない精製ガスと仮定し、加熱工程および冷却工程とも、同じ流量を導入し、吸着剤の再生を行なうものとして計算した。

なお加熱工程では、加熱した生空気を水分吸着剤層の充填部分に供給する部分加熱工程と、加熱した不純物を含まないパージガスを二酸化炭素吸着剤層の充填部分に供給することによる全体加熱工程とを、並行的に実施した。

本実施例では、加熱した生空気の温度と流量はそれぞれ200℃、5000Nm³/hで一定とした上で、パージガスの流量もしくは加熱工程でのパージガス温度の異なる条件について計算を行った。それぞれの条件において吸着工程で水分および二酸化炭素がそれぞれの吸着剤から破過する状況を調べた。

[0038] (結果)

パージガスの流量を減らし、各流量でパージガスの温度を上げて、水分吸着剤層から水分が、および二酸化炭素吸着剤層から二酸化炭素が破過する状況を調べた。

この結果、水分吸着剤層から水分が、および二酸化炭素吸着剤層から二酸化炭素が破過しない条件は、比較例1と同じ再生ガス温度210℃で、パー

ジガス流量の下限として $22500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ （再生ガス率＝パージガス流量／原料空気流量＝45％）であった。

従来プロセスとの比較において、本発明によりパージガスの流量を $4500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 削減でき、その分の製品ガス増量が可能となる。

産業上の利用可能性

[0039] 深冷空気分離における T S A 法での原料空気の前処理精製において、吸着剤再生時のパージガスに用いる廃ガスを低減し、製品収率を向上させる。

符号の説明

- [0040]
- 1 ライン
 - 2 空気圧縮機
 - 3 アフタークーラー
 - 4 a、4 b 弁
 - 5 a、5 b 吸着筒
 - 7 ライン
 - 8 コールドボックス 8
 - 20 a、20 b 水分吸着剤
 - 21 a、21 b 二酸化炭素吸着剤
 - 12 加熱設備
 - 25 ライン
 - 26 a、26 b ライン

請求の範囲

[請求項1]

深冷空気分離における原料空気の前処理精製方法であって、

複数の吸着筒を用い、これら吸着筒を、吸着と加熱再生とを交互に行うように切り替えて、いずれかの筒が常に吸着工程にあるようにすることにより連続的に原料空気を精製する方法であり、以下のa～eの工程を含み、

a 加圧した原料空気を、原料空気中の水を吸着する水分吸着剤と二酸化炭素を吸着する二酸化炭素吸着剤とが、原料空気の流入側からこの順に層状に充填された吸着筒に導入し、前記空気から少なくとも水と二酸化炭素とを除去する吸着工程、

b 吸着工程終了後、吸着筒内を大気圧まで減圧する減圧工程、

c 大気圧まで減圧された吸着筒中の前記水分吸着剤と二酸化炭素吸着剤とを加熱再生する加熱工程、

d 水と二酸化炭素とを含まない、加温されていないパージガスを前記吸着筒に導入し、前記水分吸着剤と二酸化炭素吸着剤とを吸着操作可能な温度まで冷却する冷却工程、

e 冷却された前記水分吸着剤と二酸化炭素吸着剤とを、精製された空気により加圧する充圧工程、

前記加熱工程cが、

水と二酸化炭素とを含まない、加熱したパージガスを、前記吸着筒の精製空気の流出側に供給して前記二酸化炭素吸着剤と前記水分吸着剤を加熱する全体加熱工程と、

加熱した生空気を、前記二酸化炭素吸着剤の層と前記水分吸着剤の層との間に供給して前記水分吸着剤を加熱する部分加熱工程と、

を並行して実施する工程であることを特徴とする、深冷空気分離における原料空気の前処理精製方法。

[請求項2]

工程cの前記部分加熱工程を行うための生空気の供給温度が60～250℃であることを特徴とする請求項1記載の深冷空気分離におけ

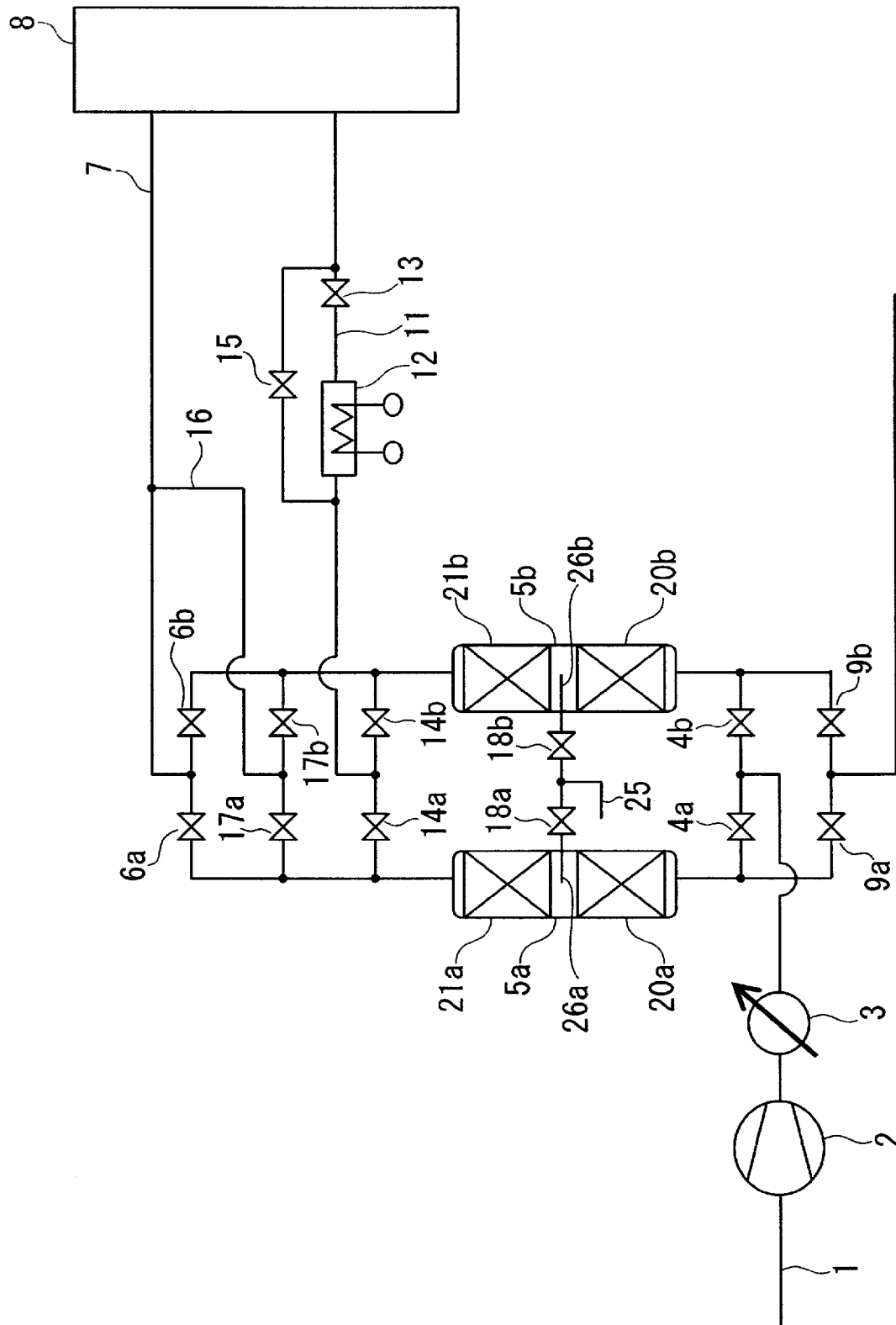
る原料空気の前処理精製方法。

[請求項3] 工程 c の前記全体加熱工程を行うためのパージガスの供給温度が 100～250℃であることを特徴とする請求項 1 記載の深冷空気分離における原料空気の前処理精製方法。

[請求項4] 工程 c の前記部分加熱工程を行うための生空気の供給量が、前処理精製で処理する空気量の 5～15%であることを特徴とする請求項 1 記載の深冷空気分離における原料空気の前処理精製方法。

[請求項5] 請求項 1 記載の原料空気の前処理精製方法を含む、深冷空気分離方法。
。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/001274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/04 (2006.01) i, F25J3/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D53/02-53/12, F25J1/00-5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-015331 A (Yugen Kaisha Kawai Gijutsu Kenkyusho), 20 January 1998 (20.01.1998), claims; entire text; fig. 1 to 5 (Family: none)	1, 2, 4, 5 3
A	JP 10-057744 A (Praxair Technology, Inc.), 03 March 1998 (03.03.1998), claims; entire text; fig. 1 to 4 & US 5766311 A & EP 0815920 A2	1-5
A	JP 61-025640 A (Kurita Water Industries Ltd.), 04 February 1986 (04.02.1986), claims; entire text; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 May, 2010 (11.05.10)

Date of mailing of the international search report
25 May, 2010 (25.05.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D53/04(2006.01)i, F25J3/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D53/02-53/12, F25J1/00-5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 10-015331 A（有限会社川井技術研究所）1998.01.20, 特許請求の範囲, 全文, 図1-5（ファミリーなし）	1, 2, 4, 5 3
A	JP 10-057744 A（プラクスエア・テクノロジー・インコーポレイテッド）1998.03.03, 特許請求の範囲, 全文, 図1-4 & US 5766311 A & EP 0815920 A2	1-5
A	JP 61-025640 A（栗田工業株式会社）1986.02.04, 特許請求の範囲, 全文, 第1-4図（ファミリーなし）	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

神田 和輝

4 Q

3 4 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3468