

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2014 年 11 月 13 日 (3.11.2014)

W O P O I P C T

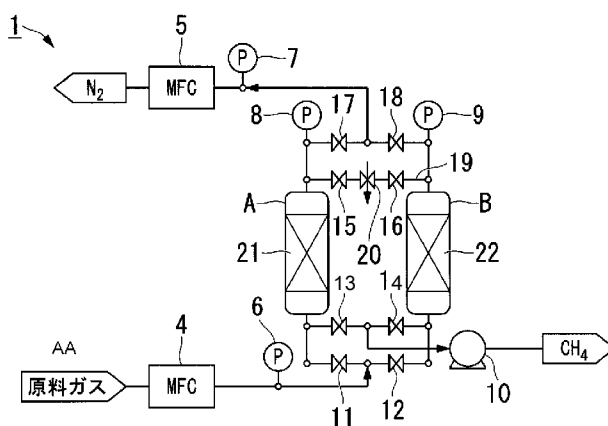
(10) 国際公開番号
W O 2014/181860 A 1

- (51) 国際特許分類 :
B01D 53/04 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01) C10L 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 14/062450
- (22) 国際出願日 : 2014 年 5 月 9 日 (09.05.2014)
- (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 2013-100598 2013 年 5 月 10 日 (10.05.2013) JP
- (71) 出願人 : 大陽日酸株式会社 (AIYO NIPPON
SANSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者 : 中村 章寛 (NAKAMURA Akihiro); 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26号大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP). 足立 貴義 (ADACHI Takayoshi); 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26号大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP). 富岡 孝文 (TOMIOKA Takafumi); 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26号大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP). 重岡 敦子 (SHIGEOKA Atsuko); 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番
- 26号大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP). 長谷川卓也 (HASEGAWA Takuya); 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR SEPARATION OF METHANE AND NITROGEN

(54) 発明の名称 : メタンと窒素の分離方法



AA Source gas

(57) ADSTRACT: Provided is a method whereby, using an inexpensive PSA apparatus, highly pure nitrogen gas can be obtained from a mixed gas of methane and nitrogen, and methane for use in power generation can be recovered at a high recovery rate. Provided is a method for separating methane and nitrogen employing a pressure swing adsorption process using two or more adsorption columns (A, B), to separate methane and nitrogen from a source gas which is a mixed gas of primarily methane and nitrogen, wherein the method for separation of methane and nitrogen is characterized in that the adsorption columns (A, B) are packed with gas separation adsorbents (21, 22) having greater equilibrium absorption of methane than of nitrogen, the duration of the pressure equalization step performed by the adsorption column (A) after completion of the adsorption step and by the adsorption column (B) after completion of the regeneration step is 25-35 seconds, inclusive, and methane is recovered at a concentration of 70% or greater and at a recovery rate of 95% or above, while recovering nitrogen at a concentration of 95% or greater.

(57) 要約:

[続葉有]



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NNLL, NNOO, PPLL, PPTT, RROO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BBFF, BBJJ, CCFJ, CCGG, CCII, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG) .

添 付 公 開 書 類 ；
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

メタンと窒素の混合ガスから、安価な P S A 装置を用いて、高純度の窒素ガスを得るとともに、発電用のメタンを高回収率で回収する方法を提供する。2 塔以上の吸着塔 A , B を用いる圧力変動式吸着法によって、主としてメタン及び窒素よりなる混合ガスである原料ガスから、メタンと窒素とを分離する方法であって、前記吸着塔 A , B には、平衡吸着量が窒素よりメタンの方が大きいガス分離用吸着剤 2 1 , 2 2 が充填されており、吸着工程終了後の前記吸着塔 A と再生工程終了後の前記吸着塔 B とにより行う均圧工程の時間が 2 5 秒以上 3 5 秒以下であり、メタンを 7 0 % 以上の濃度かつ 9 5 % 以上の回収率で得るとともに、窒素を 9 5 % 以上の濃度で回収することの特徴とするメタンと窒素の分離方法を提供する。

明 細 書

発明の名称 : メタンと窒素の分離方法

技術分野

[0001] 本発明は、メタンと窒素の分離方法に関する。

本願は、2013年5月10日に、日本に出願された特願2013_100598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] 天然ガスは、燃焼時に排出する二酸化炭素量が化石エネルギー源の中で最も少ないエネルギー源である。このため天然ガスの使用量は近年増加傾向にあるが、わが国ではLNG（液化天然ガス）を海外ガス田から輸入している。

[0003] 天然ガスの生産、輸送、消費の各段階で比較すると、温室効果ガスの排出量が相対的に高い工程はLNG液化プラントであるとされている。
メタンは、二酸化炭素の21倍の温暖化係数を持つため、LNG液化プラントから発生する排ガス中のメタン量を最小化することは、温室効果ガスの排出量削減のうえで極めて有効である。

[0004] ところで、LNG設備では、外部環境からの侵入熱によってLNGが一部ガス化し、また高圧LNGのエンドフラッシュにより液温度の低下を図ることが行われる際にも一部LNGのガス化が起こる。これらはBoil off Gas（BOG）と言われている。

[0005] BOGの組成は、ガス田の存在する産地によって異なるが、窒素を多く含む場合がある。この場合、窒素は、メタンより大幅に沸点が低いので、BOGは原液より大幅に窒素を多く含むことになり、例えばBOGに含まれる窒素の量は20%～60%となることがある。

もっとも、BOGは、窒素を多く含むとしても大半はメタンであるため、そのままフレイヤー等で燃焼排気するのではメタンのロスが多くなるとともに、環境に与える影響も小さくない。

[0006] したがって、従来は、冷媒を用いてB O Gを再液化して回収することが行われていた。

また、再液化しない場合は深冷分離法を用いてメタンと窒素とを分離し、メタンをガスエンジン等の燃料として発電することが行われていた。

[0007] なお、メタンの濃縮方法としてはP S A法を用いることが知られているが（特許文献1、2）、これらの文献には高純度の窒素ガスとメタンとを高回収率で得るための方法については記載されていない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1 :特開2011_201969号公報

特許文献2 :特許第2579179号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、深冷分離法には、設備費が高価であるという問題があった。加えて、深冷分離法は比較的処理量が多い場合に適した方法であるから、中小のガス田向け、具体的にはB O Gの流量が数千から数万Nm³/h程度の小型のL N G設備には適さず、これらのL N G設備に適したメタンと窒素の分離方法がないのが現状であった。

[0010] なお、ガスエンジン等を用いた発電用燃料として、メタンを用いることを念頭においた場合、燃料中に不活性な成分を含むことは燃焼効率を下げてしまうが、メタン濃度として概ね70%以上があれば効率の大きな落ち込みはない。

したがって、B O Gの分離にあたり、メタン濃度を概ね70%以上にしつつ、環境保護のためにメタン回収率を最大化することが求められている。

[0011] また、L N G設備は可燃性ガスを扱う設備であるから、多量の窒素が保安用に設備シールの用途で用いられている。このような用途に用いられる窒素は、メタンの防爆を目的としたシールであるから、95%以上の濃度があれ

ば足 りる。

[001 2] B O G を分離する際に、深冷分離法を用いれば、窒素を高純度で得ることができるが、上述のように、大型のL N G設備向きであることから、中小型のL N G設備には適せず、設備費が高価すぎるという問題があつた。

[001 3] 本発明は、このような事情を考慮してなされたもので、その目的は、例えばL N G設備で発生するB O G等のメタンと窒素の混合ガスから、安価な装置を用いて、高純度の窒素ガスを得るとともに、発電用のメタンを高回収率で回収する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0014] そこで、上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を採用した。

(1) 2塔以上の吸着塔を用いる圧力変動式吸着法によって、主としてメタン及び窒素よりなる混合ガスである原料ガスからメタンと窒素とを分離する方法であつて、

前記原料ガスを供給し、吸着塔内の圧力を高める加圧工程、
前記吸着塔に充填されたガス分離用吸着剤にメタンを吸着させ窒素を取り出す吸着工程、
圧力が高められた前記吸着塔内のガスを別の吸着塔に移動させる均圧工程、
前記吸着塔内の圧力を下げて前記ガス分離用吸着剤に吸着されていたメタンを脱離させる再生工程を有しており、
前記加圧工程、前記吸着工程、前記均圧工程、および前記再生工程は、2塔以上の前記吸着塔のそれぞれにおいて行われており、
前記均圧工程において、前記吸着工程終了後の前記吸着塔内のガスは、前記再生工程終了後の前記別の吸着塔に移動し、
前記再生工程において回収されるメタンは、70%以上の濃度かつ95%以上の回収率であり、
前記吸着工程において回収される窒素は、95%以上の濃度であり、
前記ガス分離用吸着剤の平衡吸着量が窒素よりメタンの方が大きいことを特徴とすることを特徴とするメタンと窒素の分離方法である。

(2) 前記ガス分離用吸着剤としてベンゼンの吸着量が10～40wt%の炭素質吸着剤を用い、前記均圧工程の時間を7秒以上35秒以下とすることを特徴とする(1)に記載のメタンと窒素の分離方法。

[001 5] (3) 前記均圧工程の時間は25秒以上35秒以下であることを特徴とする(1)に記載のメタンと窒素の分離方法である。

(4) 前記均圧工程において、前記吸着塔における圧力変化が均圧工程の初めから終わりまで徐々に行われるように均圧ガスの流量を制御することを特徴とする(1)に記載のメタンと窒素の分離方法。

(5) 前記吸着塔が3塔以上であり、前記均圧工程を2回以上段階的に行うことを特徴とする(1)に記載のメタンと窒素の分離方法。

[001 6] (6) 前記均圧工程中の圧力値をフィードバックして、前記均圧ガスの流量を制御することを特徴とする(4)に記載のメタンと窒素の分離方法。

(7) 前記吸着工程において、前記原料ガスが充填された前記吸着塔内部の圧力が約0.2MPaGであることを特徴とする(1)に記載のメタンと窒素の分離方法。

[001 7] (8) 前記ガス分離用吸着剤が、ベンゼンの吸着量が10～40wt%、メタンの吸着量が1.7～2.4mol/kg、マクロ孔の平均径が1μm以下であって、直径を2mm以下のペレット状に成形した活性炭系吸着剤であることを特徴とする(1)に記載のメタンと窒素の分離方法。

(9) メタンと窒素とを圧力変動式吸着法により分離するためのガス分離用吸着剤であって、ベンゼンの吸着量が10～40wt%、メタンの吸着量が1.7～2.4mol/kg、マクロ孔の平均径が1μm以下であって直径が2mm以下のペレット状に成形した活性炭系吸着剤であることを特徴とするガス分離用吸着剤。

発明の効果

[001 8] 本発明によれば、圧力変動吸着法を用いているので、安価なPSA装置を用いつつ、例えばBOG等のメタンと窒素の混合ガスから、メタンを95%以上の回収率で得るとともに、濃度95%以上の窒素を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1] 図1は、本発明の第1の実施形態であるメタンと窒素の分離装置の概略を示す系統図である。

[図2] 図2は、本発明の第2の実施形態であるメタンと窒素の分離装置の概略を示す系統図である。

[図3A] 図3Aは、本発明の第2の実施形態であるメタンと窒素の分離方法のプロセスを示す系統図である。

[図3B] 図3Bは、本発明の第2の実施形態であるメタンと窒素の分離方法のプロセスを示す系統図である。

[図3C] 図3Cは、本発明の第2の実施形態であるメタンと窒素の分離方法のプロセスを示す系統図である。

[図4A] 図4Aは、本発明の第2の実施形態であるメタンと窒素の分離方法のプロセスを示す系統図である。

[図4B] 図4Bは、本発明の第2の実施形態であるメタンと窒素の分離方法のプロセスを示す系統図である。

[図4C] 図4Cは、本発明の第2の実施形態であるメタンと窒素の分離方法のプロセスを示す系統図である。

[図5A] 図5Aは、本発明の第2の実施形態であるメタンと窒素の分離方法のプロセスを示す系統図である。

[図5B] 図5Bは、本発明の第2の実施形態であるメタンと窒素の分離方法のプロセスを示す系統図である。

[図5C] 図5Cは、本発明の第2の実施形態であるメタンと窒素の分離方法のプロセスを示す系統図である。

[図6] 図6は、本発明の第2の実施形態であるメタンと窒素の分離方法のプロセスを示す系統図である。

[図7] 図7は、本発明の第1の実施例に用いられるメタンと窒素の分離装置の概略を示す系統図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明を適用した一実施形態であるメタンと窒素の分離装置及びメタンと窒素の分離方法について説明する。

[0021] << 第 1 の実施形態 >> [分離装置]

まず、本発明の第 1 の実施形態であるメタンと窒素の分離装置について説明する。図 1 は、メタンと窒素を分離する分離装置 1 の概略を示す系統図である。本実施形態の分離装置 1 は、P S A 分離方法（圧力変動式吸着法）を実施するために好適な P S A 分離装置である。

[0022] 分離装置 1 は、2 塔の吸着塔 A , B と、供給する原料ガスの流量を調整する M F C（マスフローコントローラー）4 と、取り出す窒素の流量を調整する M F C 5 と、供給する原料ガスの圧力を測定する圧力計 6 と、取り出す窒素の圧力を測定する圧力計 7 と、吸着塔 A , B 内の圧力を測定する圧力計 8 , 9 と、吸着塔 A , B 内のメタンの排気を行うブロー 10 と、吸着塔 A , B を加圧工程、吸着工程、均圧工程、排気工程（再生工程）に切替える開閉弁 11 ~ 18 と、均圧工程時に両吸着塔 A , B を連通させる配管（均圧ライン）19 に設けられた流量調整弁 20 と、から概略構成されている。

[0023] 吸着塔 A , B 内には、ともに同じ材料からなるガス分離用吸着剤 21 , 22 が充填されており、このガス分離用吸着剤 21 , 22 は、平衡吸着量が窒素よりメタンの方が大きいという特性を有している。したがって、ガス分離用吸着剤 21 , 22 は、窒素よりもメタンを優先的に吸着する吸着剤である。

[0024] このようなガス分離用吸着剤 21 , 22 としては種々のものを用いることができるが、例えば、M P 法による平均細孔径が 4 . 5 ~ 15 Å であって、大気圧で温度 298 K におけるメタン吸着量が 20 N c c / g 以上である活性炭、ゼオライト等を用いることができる。

[0025] このような活性炭は、例えば、椰子殻又は椰子殻炭を窒素ガス中において 600 °C で完全に炭化した炭化物を粒径 1 ~ 3 m m の大きさに破碎したものを炭素質材料とし、賦活炉を用いて、窒素を主成分とした水蒸気 10 ~ 15 V o l %、二酸化炭素 15 ~ 20 V o l % 雰囲気下において、800 ~ 86

0 % で賦活することにより得ることができる。

[0026] その他の平衡吸着量が窒素よりメタンの方が大きいガス分離用吸着剤として、ベンゼンの吸着量が 10 ～ 40 w t % の炭素質吸着剤を使うことが好ましい。

さらに、メタン吸着量が 1 . 7 ～ 2 . 4 m o l / k g であって、一次粒子径に由来するマクロ孔の平均径 (Medium diameter) が 1 μ m 以下であり、これを直径が 2 m m 以下のペレット状に成形した活性炭系の吸着剤を使うことが好ましい。

[0027] このような吸着剤は、例えば、椰子殻又は椰子殻炭を窒素ガス中において 600 $^{\circ}$ C で炭化処理した炭化物を粒径 1 ～ 10 μ m の大きさに破碎し、これにバインダーを加え造粒して直径が 2 m m 以下のペレット状とし、その後、賦活炉を用いて水蒸気や二酸化炭素ガスの存在下において、750 ～ 950 $^{\circ}$ C で賦活することにより得ることができる。

[0028] [分離方法]

次に、分離装置 1 を用いたメタンと窒素を同時に分離する分離方法について説明する。

本実施形態の分離方法は、加圧工程、吸着工程、均圧工程、排気工程を各吸着塔 A , B で交互に経時的に行うものであり、具体的には表 1 に示すようなプロセスで行われる。なお、以下の説明では、吸着塔 A で行われている工程名を用いて説明する。

[0029] [表 1]

吸着塔A	加圧工程	吸着工程	均圧工程	排気工程		均圧工程
吸着塔B	排気工程		均圧工程	加圧工程	吸着工程	均圧工程

[0030] < 加圧工程 >

加圧工程は、図示略の圧縮機によって圧縮された原料ガス (原料空気) を吸着塔 A に供給し、吸着塔 A 内部の圧力を例えば 0 . 2 M P a G 程度に高め

る工程である。この際、吸着塔 B では後述する排気工程が行われている。

[0031] 加圧工程では、開閉弁 11, 14 のみが開いており、他の開閉弁は閉じているため、原料ガスは開閉弁 11 を通じて吸着塔 A の入口側から導入される。なお、原料ガスとしては、主としてメタン及び窒素よりなる混合ガスを用いる。

[0032] < 吸着工程 >

加圧工程によって所定の圧力まで吸着塔 A 内が昇圧した後は、吸着工程に移行する。吸着工程は、加圧工程と同様に図示略の圧縮機によって圧縮された原料ガスを吸着塔 A に供給して吸着塔 A 内の圧力を所定の圧力に維持するとともに、窒素を吸着塔 A から取り出す工程である。この際、吸着塔 B では後述する排気工程が継続して行われている。

[0033] 吸着工程では、開閉弁 11, 14, 17 が開いており、他の開閉弁は閉じているため、原料ガスは加圧工程と同様に吸着塔 A にのみ導入される。吸着塔 A 内では、メタンがガス分離用吸着剤 21 に吸着されるため、吸着塔 A 内の入口側から出口側に向かうにつれて窒素濃度が高くなり、吸着塔 A の出口側から取り出されるガスは、例えば 95% 以上の濃度の窒素となる。

取り出された窒素は、MFC5 によって流量が調整された後、外部へと導出される。

[0034] < 均圧工程 >

吸着工程が終了した後は、均圧工程に移行する。均圧工程は、吸着工程終了後の吸着塔 A と排気工程終了後の吸着塔 B を連通させることで、吸着塔 A 内のガスを移動させる工程である。すなわち、均圧工程では、吸着工程によって昇圧した吸着塔 A 内の圧力を、排気工程によって例えば大気圧程度にまで減圧した吸着塔 B が回収する工程である。

[0035] 均圧工程では、開閉弁 15, 16 が開いており、他の開閉弁は閉じているため、吸着工程によって加圧されている吸着塔 A 内のガスが、均圧ライン 19 を通って、排気工程によって減圧された吸着塔 B 内に導入される。なお、以下の説明では、この均圧工程において、移行するガスのことを均圧ガスと

いうことがある。

[0036] また、均圧工程の時間は、25秒以上35秒以下に制御する。均圧工程では吸着塔B内の圧力が上昇するが、均圧工程の時間を25秒以上に制御することで、急激な圧力上昇を防ぐことができる。これにより、例えば濃度95%以上の高純度の窒素を得ることができる。

また、均圧工程中は、原料空気の導入と窒素の取り出しを停止するので、均圧工程時間を長時間に設定すると、吸着塔A、Bの入口側及び出口側のバフアータンク（図示略）を大きくせざるを得ないという不都合が生じる。したがって、均圧工程の時間は35秒以下に制御することが好ましい。

[0037] なお、ガス分離用吸着剤として、ベンゼンの吸着量が10〜40wt%の炭素質吸着剤を用いた場合は、均圧工程時間の下限値を7秒以上とすることができる。

[0038] また、均圧工程においては、吸着塔Bにおける圧力変化が均圧工程の初めから終わりまで徐々に行われるように制御することが好ましい。具体的には、均圧ライン19に流量調整弁20を用いて適宜均圧ガスの流量を調整することにより、吸着塔Bにおける圧力変化を100kPa/sec以下とすることが好ましく、さらには40kPa/sec以下とすることが好ましい。このように調整することで、吸着塔B内での急激な圧力上昇を防止することができる。また、均圧ガスをゆっくり流すことで吸着塔A内の窒素成分を優先的に均圧ガスとして利用でき、取り出す窒素の濃度と回収率を向上させることができる。

[0039] また、均圧工程においては、均圧ガスの流量は、吸着塔A、B内の圧力値をフィードバックして、適切に調整することが好ましい。具体的には、圧力計8、9の値を定期的に図示略の制御部に送信し、これらの値をもとに適切に演算処理した上で、該制御部から流量調整弁20に対して開度を指示するように調整することが好ましい。

なお、本実施形態では、均圧ライン19を吸着塔A、Bの出口側（上部側）に設けた場合について説明したが、吸着塔A、Bの入口側（下部側）に設

けてもよいし、入口側と出口側の両方に設けても構わない。

[0040] < 排気工程 (再生工程) >

吸着塔 A , B 内の圧力がほぼ等しくなったら均圧工程を終了し、排気工程に移行する。

排気工程は、吸着塔 A 内の圧力を、例えば大気圧程度にまで下げてガス分離用吸着剤 2 1 に吸着されていたメタンを脱離させ、ガス分離用吸着剤 2 1 を再生させる工程である。この際、吸着塔 B では加圧工程及びこれに引き続く吸着工程が行われている。

[0041] 排気工程では、開閉弁 1 2 , 1 3 のみが開いており (吸着塔 B が吸着工程の際は開閉弁 1 8 も開いている)、その他の開閉弁は閉じているため、真空ポンプ 1 0 によって吸着塔 A の入口側から、ガス分離用吸着剤 2 1 に付着していたメタンが脱離し掃気される。このプロセスにより、メタンを回収する。回収されるメタンの濃度は例えば 7 0 % 以上であり、また、メタンの回収率は例えば 9 5 % 以上となる。

[0042] < 均圧工程 >

メタンを回収し終えたら排気工程を終えて、再度、均圧工程に移行する。今回は、吸着塔 B の圧力を吸着塔 A で回収することとなり、均圧ガスの移動方向は逆となるが、その他は上述した均圧工程と同様の工程を行う。

均圧工程が終了すると加圧工程に移行し、以降は上記各工程を繰り返す。

[0043] 本実施形態では、メタンと窒素の分離を圧力変動式吸着法によって行っているため、装置としては P S A 装置 (圧力変動式吸着装置) を用いている。この結果、深冷分離装置を採用した場合と比較して、設備コストを大幅に低減することができる。

加えて、本実施形態では、均圧工程の時間を 2 5 秒以上 3 5 秒以下に設定しているため、例えば濃度 9 5 % 以上の高純度の窒素を回収することができる。この結果、本 P S A 装置の後段で窒素の濃度を高純度に精製する必要がなくなり、経済的効果は極めて大きい。

[0044] また、均圧工程において、均圧ライン 1 9 に流量調整弁 2 0 を用いて適宜

均圧ガスの流量を調整することにより、吸着塔 A , B における圧力変化を徐々に行なうことが可能となり、吸着塔 A , B 内での急激な圧力上昇を防止することができる。これにより、より適切に窒素を得ることができる。

[0045] また、均圧工程においては、均圧ガスの流量は、吸着塔 A , B 内の圧力値をフィードバックして、適切に調整するので、圧力変化を徐々に行なわせることが可能となり、吸着塔 A , B 内での急激な圧力上昇をより一層防止することができる。これにより、より一層適切に窒素を得ることができる。

[0046] < 第 2 の実施形態 >

次に、本発明の第 2 の実施形態のメタンと窒素の分離装置及び分離方法について説明する。図 2 は、本実施形態のメタンと窒素を分離する分離装置の概略を示す系統図であり、図 3 A 〜図 5 C は、本実施形態のメタンと窒素の分離方法のプロセスを説明する系統図である。

[0047] 図 2 に示すように、第 1 の実施形態とは吸着塔が 3 つ設けられている点で異なるが、他は概ね同一の内容となっている。以下の説明では、第 1 の実施形態と同様の部分については、適宜説明を省略し、また、図 2 ないし図 5 A 〜C では、M F C やブローア等を省略して記載している。

[0048] [分離装置]

本実施形態の分離装置 3 1 は、3 つの吸着塔 C , D , E を有しており、これらの 3 つの吸着塔 C , D , E には、いずれも同じ材料からなるガス分離用吸着剤 3 2 , 3 3 , 3 4 が充填されている。このガス分離用吸着剤 3 2 , 3 3 , 3 4 は、第 1 の実施形態と同様に、平衡吸着量が窒素よりメタンの方が大きいという特性を有している。

[0049] また、分離装置 3 1 には、開閉弁 3 5 〜4 9 が設けられており、これらの開閉弁 3 5 〜4 9 を制御することによって、吸着塔 C , D , E を加圧工程、吸着工程、第 1 均圧工程、第 2 均圧工程、排気工程、待機工程に切替えている。また、分離装置 3 1 には、流量調整弁 5 0 〜5 5 が設けられている。

[0050] [分離方法]

次に、図 3 A 〜図 5 C を用いて、分離装置 3 1 を用いたメタンと窒素を同

時に分離する分離方法について説明する。本実施形態の分離方法は、各吸着塔 C , D , E において、加圧工程、吸着工程、第 1 均圧工程、第 2 均圧工程、排気工程、第 2 均圧工程、待機工程、第 1 均圧工程をこの順で行うものであるが、各吸着塔 C , D , E では、それぞれこれらの工程を行うタイミングが異なっており、具体的には、表 2 に示すプロセスで行われている。

[0051] なお、以下の説明では、吸着塔 C で行われている工程名を用いて説明する。また、表 2 においては、第 1 均圧工程のことを「均圧 I」、第 2 均圧工程のことを「均圧 II」と記載している。

また、図 3 A ～図 5 C 中、黒の開閉弁は開いており、白の開閉弁は閉じており、ガスが流れている配管については、矢印を付しつつ太くして記載している。

[0052] [表 2]

	操作1	操作2	操作3	操作4	操作5	操作6	操作7	操作8	操作9
	C塔吸着、E塔再生			D塔吸着、C塔再生			E塔吸着、D塔再生		
吸着塔C	加圧	吸着	均圧 I	均圧 II	排気	排気	均圧 II	待機	均圧 I
吸着塔D	均圧 II	待機	均圧 I	加圧	吸着	均圧 I	均圧 II	排気	排気
吸着塔E	均圧 II	排気	排気	均圧 II	待機	均圧 I	加圧	吸着	均圧 I

[0053] < 加圧工程 (操作 1) >

加圧工程 (操作 1) は、第 1 の実施形態と同様に、圧縮された原料ガスを吸着塔 C に供給して、吸着塔 C 内の圧力を高める工程である。

この際、吸着塔 D , E では、後述する第 2 均圧工程が行われている。したがって、吸着塔 D , E で第 2 均圧工程が行われていることから、この工程の時間は 2.5 秒以上 3.5 秒以下に制御する。

[0054] なお、この工程では、図 3 A に示すように、開閉弁 35 , 47 , 49 のみが開いており、他の開閉弁は閉じている。また、吸着塔 E から吸着塔 D へ移動する均圧ガスが通る配管 (均圧ライン) に設けられた流量調整弁 54 , 55 を制御することによって、吸着塔 D における圧力変化を、加圧工程の初め

から終わりまで徐々に行なわれるように制御することが好ましい。

[0055] < 吸着工程 (操作 2) >

加圧工程が終了した後は、吸着工程 (操作 2) に移行する。吸着工程は、第 1 の実施形態と同様に、加圧された原料ガスを吸着塔 C に供給して吸着塔 C 内の圧力を所定の圧力に維持するとともに、例えば濃度 95 % 以上の高純度の窒素ガスを吸着塔 C から取り出す工程である。この際、吸着塔 D では後述する待機工程が行われており、吸着塔 E では後述する排気工程が行われている。なお、この工程では、図 3 B に示すように、開閉弁 35, 42, 44 が開いており、他の開閉弁は閉じている。

[0056] < 第 1 均圧工程 (操作 3) >

吸着工程が終了した後は、第 1 均圧工程 (操作 3) に移行する。第 1 均圧工程では、吸着工程終了後の吸着塔 C と、第 2 均圧工程を経て待機工程を行った後の吸着塔 D とを連通させることで、吸着塔 C 内のガスを吸着塔 D に移動させることで圧力を回収する工程である。

[0057] すなわち、第 1 均圧工程は、吸着工程終了後の吸着塔 C の圧力を、第 2 均圧工程を経て一定程度圧力の高くなった吸着塔 D によって回収する工程である。この際、吸着塔 E では引き続き後述する排気工程が行われている。なお、この工程では、図 3 C に示すように、開閉弁 42, 45, 47 が開いており、他の開閉弁は閉じている。

[0058] この第 1 均圧工程は、第 1 の実施形態の均圧工程と同様に、25 秒以上 35 秒以下行うように制御する。

また、吸着塔 C から吸着塔 D へ移動する均圧ガスが通る配管 (均圧ライン) に設けられた流量調整弁 53, 54 を制御することによって、吸着塔 D における圧力変化を、第 1 均圧工程の初めから終わりまで徐々に行われるように制御することが好ましい。

[0059] < 第 2 均圧工程 (操作 4) >

第 1 均圧工程が終了した後は、第 2 均圧工程 (操作 4) に移行する。第 2 均圧工程は、第 1 均圧工程終了後の吸着塔 C と、排気工程終了後の吸着塔 E

とを連通させることで、吸着塔 C 内のガスを吸着塔 E に移動させて圧力を回収する工程である。

[0060] すなわち、第 2 均圧工程は、第 1 均圧工程によって吸着工程を基準とすると既に減圧している吸着塔 C の圧力を、排気工程により例えば大気圧程度にまで減圧した吸着塔 E が回収する工程である。この際、吸着塔 D では加圧工程が行われている。

なお、この工程では、図 4 A に示すように、開閉弁 3 8 , 4 5 , 4 9 が開いており、他の開閉弁は閉じている。

[0061] この第 2 均圧工程は、第 1 の実施形態の均圧工程と同様に、2 5 秒以上 3 5 秒以下行うように制御する。

また、吸着塔 C から吸着塔 E へ移動する均圧ガスが通る配管（均圧ライン）に設けられた流量調整弁 5 3 , 5 5 を制御することによって、吸着塔 E における圧力変化を、加圧工程の初めから終わりまで徐々に行われるように制御することが好ましい。

[0062] < 排気工程（操作 5）>

第 2 均圧工程が終了した後は、排気工程（操作 5）に移行する。排気工程は、第 1 の実施形態と同様に、吸着塔 C 内の圧力を、例えば大気圧程度にまで下げてガス分離用吸着剤 3 2 に吸着されていたメタンを脱離させ、ガス分離用吸着剤 3 2 を再生させる工程である。この際、吸着塔 D では吸着工程が行われており、吸着塔 E では後述する待機工程が行われている。この工程で回収されるメタンの濃度は、例えば 7 0 % 以上であり、また、メタンの回収率は例えば 9 5 % 以上となる。

なお、この工程では、図 4 B に示すように、開閉弁 3 6 , 3 8 , 4 6 が開いており、他の開閉弁は閉じている。

[0063] < 排気工程（操作 6）>

排気工程（操作 6）では、吸着塔 C では引き続き排気工程を続けている。この際、吸着塔 D と吸着塔 E は第 1 均圧工程を行っている。したがって、吸着塔 D , E において第 1 均圧工程を行っているので、この工程の時間は 2 5

秒以上 3.5 秒以下となるように制御する。

[0064] なお、この工程では、図 4 C に示すように、開閉弁 3.6 , 4.7 , 4.9 が開いており、他の開閉弁は閉じている。また、吸着塔 D から吸着塔 E へ移動する均圧ガスが通る配管（均圧ライン）に設けられた流量調整弁 5.4 , 5.5 を制御することによって、吸着塔 E における圧力変化を、排気工程の初めから終わりまで一定となるように制御することが好ましい。

[0065] < 第 2 均圧工程（操作 7） >

排気工程が終了した後は、第 2 均圧工程（操作 7）に移行する。第 2 均圧工程では、排気工程終了後の吸着塔 C と、第 1 均圧工程終了後の吸着塔 D を連通させることで、吸着塔 D 内のガスを吸着塔 C に移動させる工程である。

すなわち、第 2 均圧工程では、排気工程によって例えば大気圧程度にまで低下した吸着塔 C が、第 1 均圧工程を経た吸着塔 D から圧力を回収する工程である。

[0066] この際、吸着塔 E では加圧工程が行われている。なお、この工程では、図 5 A に示すように、開閉弁 4.1 , 4.5 , 4.7 が開いており、他の開閉弁は閉じている。

この第 2 均圧工程の時間は、2.5 秒以上 3.5 秒以下となるように制御する。また、吸着塔 D から吸着塔 C へ移動する均圧ガスが通る配管（均圧ライン）に設けられた流量調整弁 5.3 , 5.4 を制御することによって、吸着塔 C における圧力変化を、第 2 均圧工程の初めから終わりまで徐々に行われるように制御することが好ましい。

[0067] < 待機工程（操作 8） >

第 2 均圧工程が終了した後は、待機工程（操作 8）に移行する。待機工程では、吸着塔 C は入口側と出口側の開閉弁全てが閉じているので、ガスの入排出はない。この際、吸着塔 D では排気工程が行われており、吸着塔 E では吸着工程が行われている。

なお、この工程では、図 5 B に示すように、開閉弁 3.9 , 4.1 , 4.8 が開いており、他の開閉弁は閉じている。

[0068] < 第 1 均圧工程 (操作 9) >

待機工程が終了した後は、第 1 均圧工程 (操作 9) に移行する。第 1 均圧工程では、第 2 均圧工程を経て待機工程を行った後の吸着塔 C と、吸着工程終了後の吸着塔 E とを連通させることで、吸着塔 E 内のガスを吸着塔 C 内に移動させる工程である。

すなわち、この工程は、吸着工程終了後の吸着塔 E の圧力を、第 2 均圧工程を経て一定程度昇圧した吸着塔 C によって回収する工程である。

[0069] この際、吸着塔 D では排気工程が行われて。なお、この工程では、図 5 C に示すように、開閉弁 3 9 , 4 5 , 4 9 が開いており、他の開閉弁は閉じている。

この第 1 均圧工程の時間は、2 5 秒以上 3 5 秒以下となるように制御する。また、吸着塔 E から吸着塔 C へ移動する均圧ガスが通る配管 (均圧ライン) に設けられた流量調整弁 5 3 , 5 5 を制御することによって、吸着塔 C における圧力変化を、第 1 均圧工程の初めから終わりまで徐々に行われるように制御することが好ましい。

第 1 均圧工程終了後は、加圧工程 (操作 1) に移行し、以降上記各工程を繰り返す。

[0070] 本実施形態では、第 1 の実施形態と同様に、メタンと窒素の分離を P S A 装置で行っているため、深冷分離装置を採用した場合と比較して、設備コストを大幅に低減することができる。また、均圧工程の時間を 2 5 秒以上 3 5 秒以下に設定しているため、高純度の窒素を回収することができる。

[0071] 加えて、吸着工程後の吸着塔の圧力を、第 1 均圧工程と第 2 均圧工程の 2 段階に分けて回収しているため、吸着工程後の吸着塔の圧力の 3 分の 2 の圧力を回収することができる。これにより、吸着工程後の吸着塔に残留した窒素のうち 3 分の 2 を回収することが可能となる。

[0072] また、本実施形態でも、第 1 の実施形態と同様に、流量調整弁 5 0 ~ 5 5 を用いるなどして、均圧工程における圧力変化が均圧工程の初めから終わりまで徐々に行われるように制御することが好ましく、均圧工程中の吸着塔の

圧力値をフィードバックして、流量調整弁 50 〜 55 を制御することが好ましい。

[0073] なお、本実施形態では、均圧ラインを吸着塔 C 〜 E の出口側（上部側）に設けた場合について説明したが、吸着塔 C 〜 E の入口側（下部側）に設けてもよいし、入口側と出口側の両方に設けても構わない。

例えば、第 1 均圧工程（操作 3）において、図 6 に示すように、開閉弁 37, 40, 45, 47 を開くことによって、吸着塔 C から吸着塔 D へ移動する均圧ガスを、吸着塔 C, D の入口側の均圧ラインと、出口側の均圧ラインの両方を通るようにすることができる。

なお、この際も、各均圧ラインに設けられた流量調整弁 50, 51, 53, 54 を制御することによって、吸着塔 D における圧力変化を、第 1 均圧工程の初めから終わりまで徐々に行われるように制御することが好ましい。

[0074] 以上、本発明を実施形態に基づき説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることは言うまでもない。

例えば、上記実施形態では吸着塔が 2 つまたは 3 つの場合（吸着工程が 1 段階または 2 段階の場合）について説明したが、吸着塔が 4 つ以上であっても（吸着工程が 3 段階以上であっても）十分に効果が得られ、吸着塔の数（吸着工程の段階）が増えれば吸着工程後の吸着塔に残留した窒素をより回収することができ好ましい。

[0075] 以下、本発明を実施例により説明する。ただし、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0076] （実施例 1）

実施例 1 では、図 1 に示した分離装置とほぼ同様な分離装置を用いて、メタンと窒素を分離した。但し、図 1 の分離装置とは異なり、本実施例では、図 7 に示すように、予めメタンと窒素が混合された混合ガスの代わりに、メタンと窒素をそれぞれ別の供給源から供給する構成を採用した。

[0077] また、本実施例では、メタンの平衡吸着量が窒素のそれよりも大きい、す

なわち、メタン吸着能力の高い活性炭を充填した容積200mlのカラム2塔を使用してPSA装置とした。原料ガスとして55%メタン+45%窒素の混合ガスを1L/minで供給した。

[0078] カラムの切り替え時間を4分として均圧時間を5〜40秒に変化させて、メタンと窒素の分離を試みた。この時、均圧時間と吸着塔の圧力変化時間が同じになるように均圧ラインに流量調節弁を設け均圧ガス流量をコントロールした。非吸着ガスとして得られる窒素ガスの回収率を70%としたときの窒素濃度と均圧時間の関係を表3に示す。

[0079] [表3]

均圧時間(s)	5	10	15	20	25	35	40
窒素回収率(%)	70	70	70	70	70	70	70
窒素純度(%)	96	97	98	98.5	99	99.5	98.5

[0080] 表3から明らかなように、均圧時間が25〜35秒の時に窒素濃度が99%以上となり優れた分離能力を示すことが判る。

[0081] (実施例2)

次に、実施例1と同様の実験条件で均圧時間を35秒の条件で運転し、均圧時間中の吸着塔の圧力変化が終了する時間を変化させた実験を行った。すなわち、均圧工程の時間は35秒であるが、圧力変化が終了する時間がそれぞれ3、15、35秒となるように均圧ガス流量をコントロールしてメタンと窒素の分離を行った。

圧力変化終了時間と非吸着ガスとして得られる窒素ガスの回収率を70%としたときの窒素濃度と均圧時間の関係を表4に示す。

[0082]

[表4]

均圧時間 (s)	35	35	35
圧力変化終了時間 (s)	5	15	35
窒素回収率 (%)	70	70	70
窒素純度 (%)	96	98	99.5

[0083] (実施例3)

次に、メタン吸着能力の低い活性炭を充填した容積 1.4 L のカラム三塔を使用した、図 2 に示す分離装置を用いて、表 2 に示すプロセスによって、メタンと窒素を同時に分離した。

また、原料ガスとして 55 % メタン + 45 % 窒素の混合ガスを 6 L / min で供給した。

[0084] カラムの切り替え時間を 4 分として (表 2 の操作 1 ~ 3 を 4 分、操作 4 ~ 6 を 4 分、操作 7 ~ 9 を 4 分として)、均圧時間を 5 ~ 40 秒に変化させて (表 2 の第 1 均圧工程、第 2 均圧工程全てを同じ時間で、5 ~ 40 秒間で変化させて)、メタンと窒素の分離を試みた。この時、均圧時間と吸着塔の圧力変化時間が同じになるように均圧ラインに流量調節弁を設け、均圧ガス流量をコントロールした。

非吸着ガスとして得られる窒素ガスの回収率を 70 % としたときの窒素濃度と均圧時間の関係を表 5 に示す。

[0085] [表5]

吸着塔数	3	3	3	3	3	3	2
均圧時間 (s)	5	10	20	25	35	40	35
窒素回収率 (%)	70	70	70	70	70	70	70
窒素純度 (%)	92	94	98	99	99.5	97	80

[0086] 表 5 から明らかなように、吸着能力の低い活性炭を使用しても 3 塔式にすれば窒素濃度を 99 % 以上にすることが出来る事がわかる。この時、窒素濃度が高かった均圧時間は、25 ～ 35 秒で実施例 1、2 の結果と同じであった。

[0087] (比較例 1)

実施例 3 の比較例として、メタン吸着能力の低い活性炭を使用して、カラム数を 2 塔としたメタンと窒素の分離実験を行った。吸着塔数以外の条件は実施例 3 と同じとして、均圧時間は 35 秒で行った。その結果は表 5 の最後の欄に記載した。

この結果より、性能の低い活性炭では、2 塔式では窒素濃度は 80 % しかないが、3 塔式にすることにより大幅な性能向上が可能で、99 % 以上の窒素濃度を得られることが判る。

[0088] (実施例 4)

本実施例では、自社で試作した吸着剤により、図 7 に示す装置を用いてメタンと窒素を分離した。PSA 装置の吸着筒には、容積 1 L のカラム 2 筒を用いた。

吸着剤は、ヤシ殻チャーを振動ミル (中央加工機社製) で約 5 μm に粉碎、バインダーを加えて造粒し、直径が 1.4 mm のペレット状となるように成形したものをしょうした。これを 10 ～ 15 wt % の水蒸気雰囲気下、850 $^{\circ}\text{C}$ で賦活処理を行い、処理時間を変えることで賦活程度の異なる 5 種類の試料サンプル A ～ サンプル E を試作した。

賦活程度の違いを示す指標として、ここではベンゼン吸着量を JIS K 1474 に則り測定した。

ベンゼン吸着量は 7 ～ 38 wt % であった。賦活の度合いが大きいほどベンゼン吸着量は大きな値を示す。

また、メタン吸着量を、容量法吸着量測定装置 (BELSORP—HP—30、日本ベル株式会社製) にて測定した。試料を約 1 g 採取し、正確な重量を測定後、容量既知のセルに入れる。予め容量を測定したガスタンクにメタ

ンガスを導入し、圧力を記録する。試料を入れたセルとガスタンクをつなぎ、圧力が平衡となるまでその状態を維持する。平衡圧力から、メタンの吸着量を計算する。

P S A の操作条件は、カラムの切り替え時間を 2 4 0 秒、均圧時間を 2 5 秒とした。原料ガスのメタンと窒素の比が 5 5 : 4 5 となるよう供給し、メタン濃度が 8 0 % となるように製品窒素量を調整して、その時の窒素濃度およびメタン回収率を測定した。結果を表 6 に示す。

各サンプルのベンゼン吸着量、2 0 0 k P a G でのメタン吸着量およびマクロ孔の平均径を、表 6 に示す。マクロ孔は一次粒子の空隙に由来するものであり、一次粒子径に比例する。

ここで、マクロ孔の平均径は水銀圧入法により 0 . 0 1 μ m までの細孔径分布を測定して求めた値で、測定にはカンタクローム社製水銀ポロシメータ (Pore Master GT) を使用した。

ベンゼン吸着量が 1 0 ~ 3 8 w t % 、メタン吸着量が 1 . 7 ~ 2 . 3 m o l / k g のサンプル B ~ サンプル E において、濃度 8 0 % のメタンを 9 9 % 以上の収率で回収しつつ、9 9 % 以上の窒素を分離回収できた。

一方、ベンゼン吸着量が 7 w t % のサンプル A では、窒素濃度 9 9 % 、メタン回収率 9 9 % のいずれも達成できていない。

[0089] [表 6]

サンプル		A	B	C	D	E
ペレットの直径	mm	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
マクロ孔平均径	μm	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ベンゼン吸着量	w t %	7	10	18	25	38
C H ₄ 吸着量	mol/kg	1.6	1.7	2.0	2.3	2.3
N ₂ 濃度	%	96	99	>99.9	>99.9	>99.9
C H ₄ 回収率	%	97.6	99	>99	>99	>99
C H ₄ 濃度	%	80	80	80	80	80

[0090] (比較例 2)

本比較例では、分子ふるい活性炭 (M S C)、破砕状活性炭 (A C - 1) および粒状活性炭 (A C - 2) を用いてメタンと窒素を分離した。

用いた装置と実施条件は、実施例 4 と同様の条件とした。

各吸着剤のベンゼン吸着量、200 kPaGにおけるメタン平衡吸着量、ペレット径およびマクロ孔の平均径、メタン濃度が80%となるように製品窒素量を調整した時の、窒素濃度およびメタン回収率を表7に示す。

[0091] [表7]

サンプル		M S C	A C - 1	A C - 2
ペレットの直径	mm	2.0	2.36~4.74	4.1
形状	-	ペレット	破砕状	ペレット
ベンゼン吸着量	w t %	-	25	38
CH ₄ 吸着量	mol/kg	1.5	2.0	2.2
N ₂ 濃度	%	84	86	91
CH ₄ 回収率	%	89	90	94

いずれの試料もメタン濃度を80%とすると、窒素濃度が99%を満たさず回収率も95%に達しなかった。

[0092] (実施例 5 および比較例 3)

実施例 5 では、ヤシ殻炭を約 8 μ m に粉砕後、同様に直径 2 mm のペレット状に造粒したものを使用した。サンプル D と同様にベンゼン吸着量が 25 w t % となるよう条件を調整して賦活処理を行いサンプル F を得た。

比較例 3 では、ヤシ殻炭を約 20 μ m に粉砕後、バインダーを加え造粒して直径 4 mm のペレット状に成形したものを使用した。サンプル D、F と同様に、ベンゼン吸着量が 25 w t % となるように賦活条件を調製してサンプル G を得た。

実施例 4 と同様に、図 7 に示す装置を用いてメタンと窒素を分離した。ベンゼン吸着量、200 kPaG でのメタン吸着量、ペレット径およびマクロ孔

の平均径を結果を表 8 に示す。

[0093] [表 8]

サンプル		F	G
ペレットの直径	mm	2.0	4.0
マクロ孔平均径	μm	0.8	2
ベンゼン吸着量	w t %	25	25
CH_4 吸着量	mol/kg	2.3	2.1
N_2 濃度	%	99.5	86
CH_4 回収率	%	> 99	91
CH_4 濃度	%	80	80

サンプル F, G は、ベンゼン吸着量、メタン吸着量がほぼ変わらないが、メタンと窒素の分離性能に大きな違いがある。

活性炭は平衡分離剤であるため通常使用される条件下ではペレットの直径が性能に与える影響は小さく、吸着塔内での圧力損失が与える影響の方が大きい。よって、圧力損失が小さくなるよう一般的には直径 4 mm 程度のペレット状の吸着剤が使用されている。

一方、速度分離型である MSC はペレット内のガスの拡散が性能に大きく影響することから、一般に 2 mm 以下のペレット径のものが使用される。

メタン、窒素の分離は平衡吸着分離であり、これまでの常識からいえばペレットの直径が性能に与える影響は小さいはずであるが、その科学的な理由は不明ながら、上記の結果より、ペレット径が小さく一次粒子径が小さい吸着剤ほど、高い分離性能を示すことがわかった。

[0094] (実施例 6 および比較例 4) 均圧工程時間の比較

サンプル D を用いて、カラムの切り替え時間を 4 分とし、均圧時間を 5 ～ 4

0 秒に変化させて、メタンと窒素の分離性能の評価を行った。この時、均圧時間終了時に均圧が終了する様に均圧ラインに設置された流量調節弁により均圧ガス流量をコントロールした。メタン濃度が80%になるように製品窒素を取り出した時の、窒素濃度およびメタン回収率を表9に示す。

[0095] [表9]

均圧時間	s	5	7	15	20	25	35	40
N ₂ 濃度	%	98.6	99.7	99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9
CH ₄ 回収率	%	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99

表9から、均圧時間を長くするほど窒素濃度、メタン回収率ともに向上することが分かる。ただし、均圧時間が長くなるほど原料ガスを導入する圧縮機やメタンガスを回収するための真空ポンプの効率（稼働時間の割合）が低下するため、使用するこれら機器類の性能との兼ね合いより7秒以上で適切な均圧時間を設定すれば良い。

[0096] （実施例7および比較例5）

サンプルBを用いて、カラムの切り替え時間を4分とし、均圧時間を25秒として、メタンと窒素の分離性能を調べた。この時、吸着塔AとBの圧力が同じになる時間が5〜25秒となる様に均圧ラインに設置された流量調節弁により均圧ガス流量をコントロールした。メタン濃度が80%になるように製品窒素を取り出した時の、窒素純度およびメタン回収率を表10に示す。

[0097] [表10]

均圧時間	s	25	25	25
均圧変化終了時間	s	5	15	25
N ₂ 濃度	%	96	98	99
CH ₄ 回収率	%	97	99	>99

表 10 から、均圧ガス流量を調節して均圧時間の間に均圧ガスが徐々に流れる様に調節すると窒素濃度、メタン回収率ともに向上することが分かる。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明によれば、圧力変動吸着法を用いているので、安価な P S A 装置を用いつつ、例えば B O G 等のメタンと窒素の混合ガスから、メタンを 95 % 以上の回収率で得るとともに、濃度 95 % 以上の窒素を得ることができ、産業上の利用可能性がある。

符号の説明

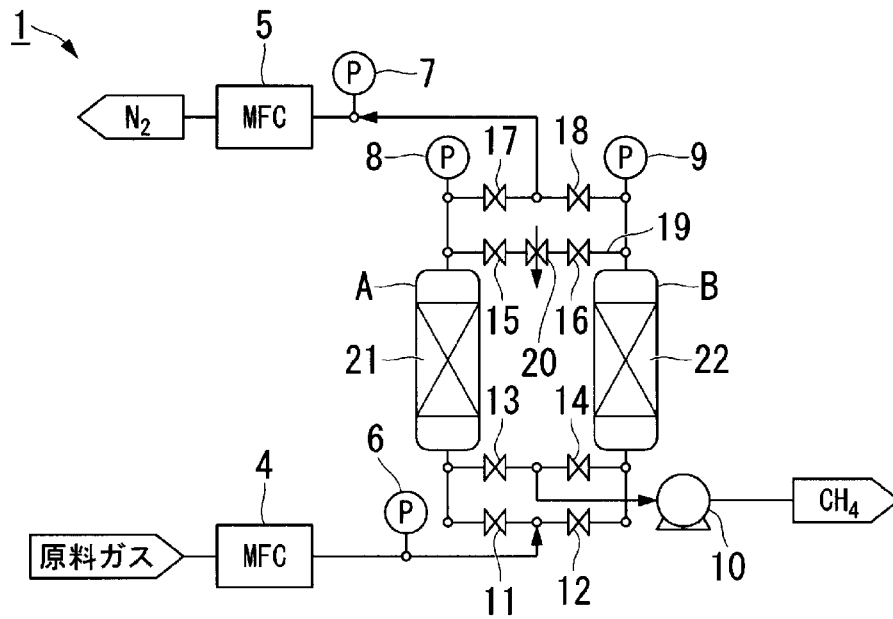
[0099] 1、31 分離装置
 4、5 M F C (マスフローコントローラー)
 6〜9 圧力計
 10 プロア
 11〜18、35〜49 開閉弁
 19 均圧ライン
 20、50〜55 流量調整弁
 21、22、32〜34 ガス分離用吸着剤

請求の範囲

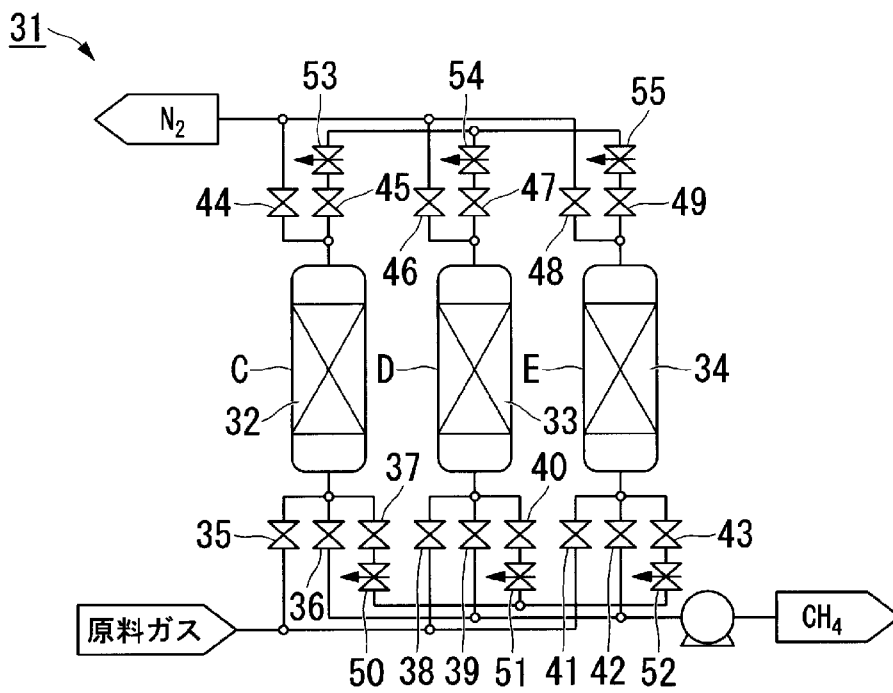
- [請求項 1] 2 塔以上の吸着塔を用いる圧力変動式吸着法によって、主としてメタン及び窒素よりなる混合ガスである原料ガスからメタンと窒素とを分離する方法であって、
- 前記原料ガスを供給し、吸着塔内の圧力を高める加圧工程、
- 前記吸着塔に充填されたガス分離用吸着剤にメタンを吸着させ窒素を取り出す吸着工程、
- 圧力が高められた前記吸着塔内のガスを別の吸着塔に移動させる均圧工程、
- 前記吸着塔内の圧力を下げて前記ガス分離用吸着剤に吸着されていたメタンを脱離させる再生工程を有しており、
- 前記加圧工程、前記吸着工程、前記均圧工程、および前記再生工程は、2 塔以上の前記吸着塔のそれぞれにおいて行われており、
- 前記均圧工程において、前記吸着工程終了後の前記吸着塔内のガスは、前記再生工程終了後の前記別の吸着塔に移動し、
- 前記再生工程において回収されるメタンは、70%以上の濃度かつ95%以上の回収率であり、
- 前記吸着工程において回収される窒素は、95%以上の濃度であり、
- 前記ガス分離用吸着剤の平衡吸着量が窒素よりメタンの方が大きいことを特徴とすることを特徴とするメタンと窒素の分離方法。
- [請求項 2] 前記ガス分離用吸着剤としてベンゼンの吸着量が10〜40wt%の炭素質吸着剤を用い、前記均圧工程の時間を7秒以上35秒以下とすることを特徴とする請求項 1 に記載のメタンと窒素の分離方法。
- [請求項 3] 前記均圧工程の時間は25秒以上35秒以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のメタンと窒素の分離方法。
- [請求項 4] 前記均圧工程において、前記吸着塔における圧力変化が均圧工程の初めから終わりまで徐々に行われるように均圧ガスの流量を制御することを特徴とする請求項 1 に記載のメタンと窒素の分離方法。

- [請求項5] 前記吸着塔が3塔以上であり、前記均圧工程を2回以上段階的に行うことを特徴とする請求項1に記載のメタンと窒素の分離方法。
- [請求項6] 前記均圧工程中の圧力値をフィードバックして、前記均圧ガスの流量を制御することを特徴とする請求項4に記載のメタンと窒素の分離方法。
- [請求項7] 前記吸着工程において、前記原料ガスが充填された前記吸着塔内部の圧力が約0.2 MPa Gであることを特徴とする請求項1に記載のメタンと窒素の分離方法。
- [請求項8] 前記ガス分離用吸着剤が、ベンゼンの吸着量が10～40 wt %、メタンの吸着量が1.7～2.4 mol/kg、マクロ孔の平均径が1 μm以下であって、直径を2 mm以下のペレット状に成形した活性炭系吸着剤であることを特徴とする請求項1に記載のメタンと窒素の分離方法。
- [請求項9] メタンと窒素とを圧力変動式吸着法により分離するためのガス分離用吸着剤であって、ベンゼンの吸着量が10～40 wt %、メタンの吸着量が1.7～2.4 mol/kg、マクロ孔の平均径が1 μm以下であって直径が2 mm以下のペレット状に成形した活性炭系吸着剤であることを特徴とするガス分離用吸着剤。

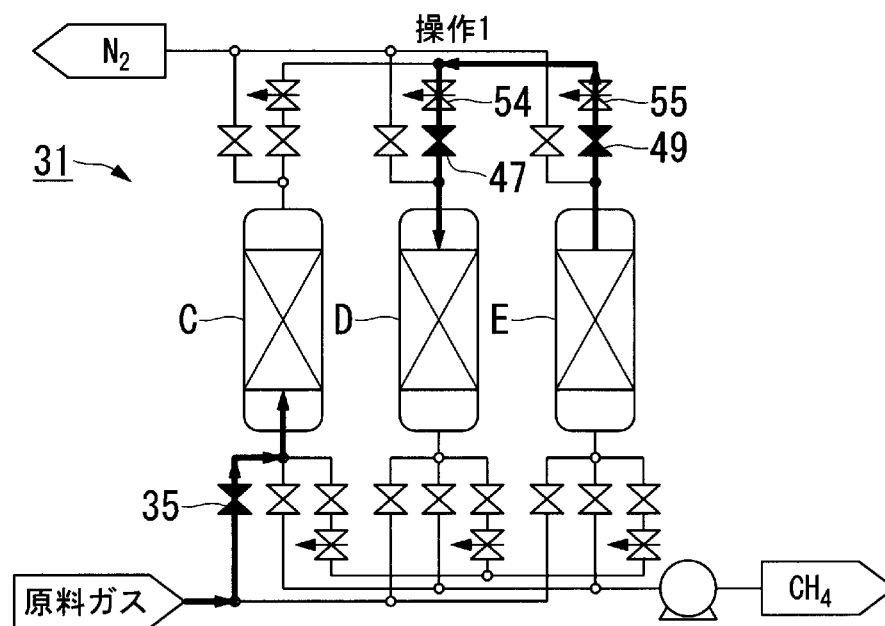
[図1]



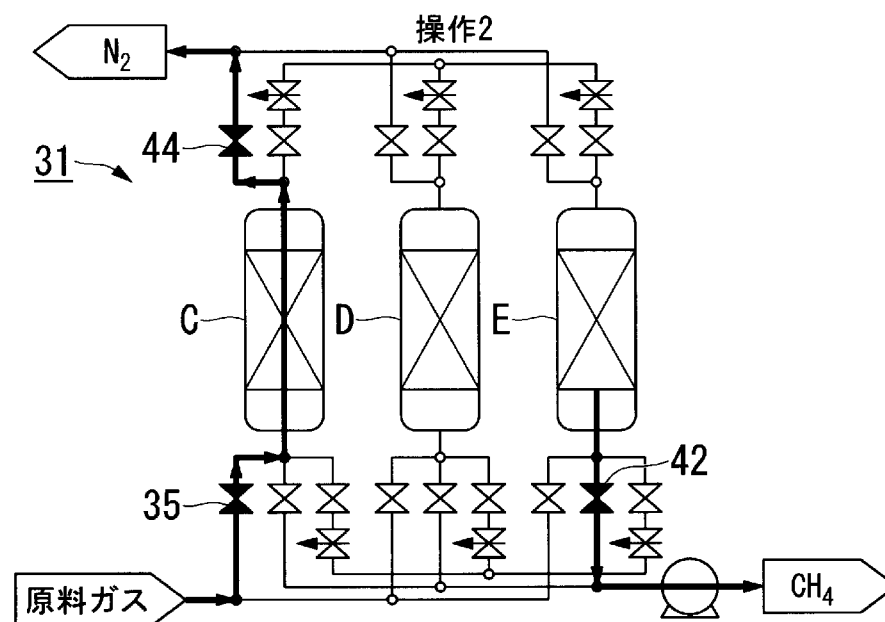
[図2]



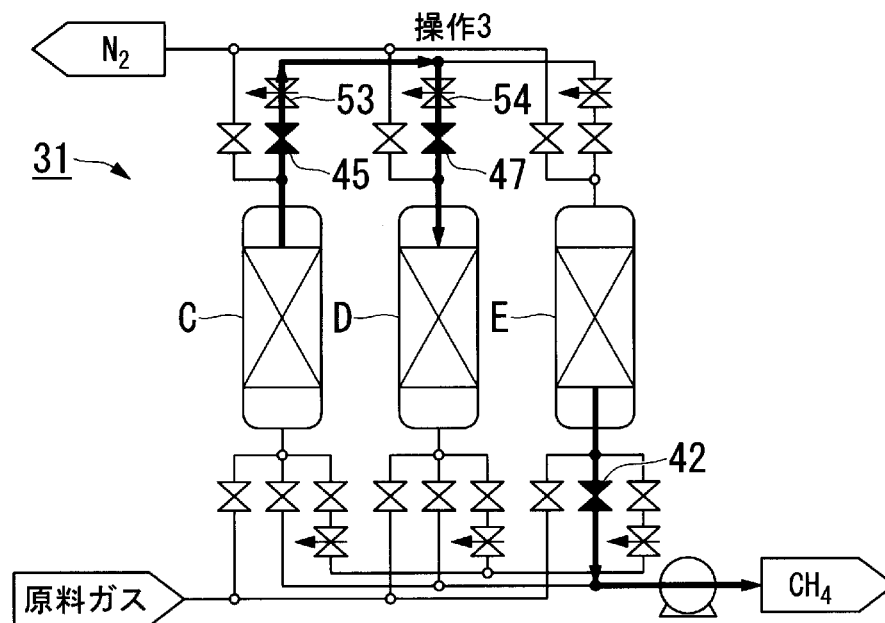
[図3A]



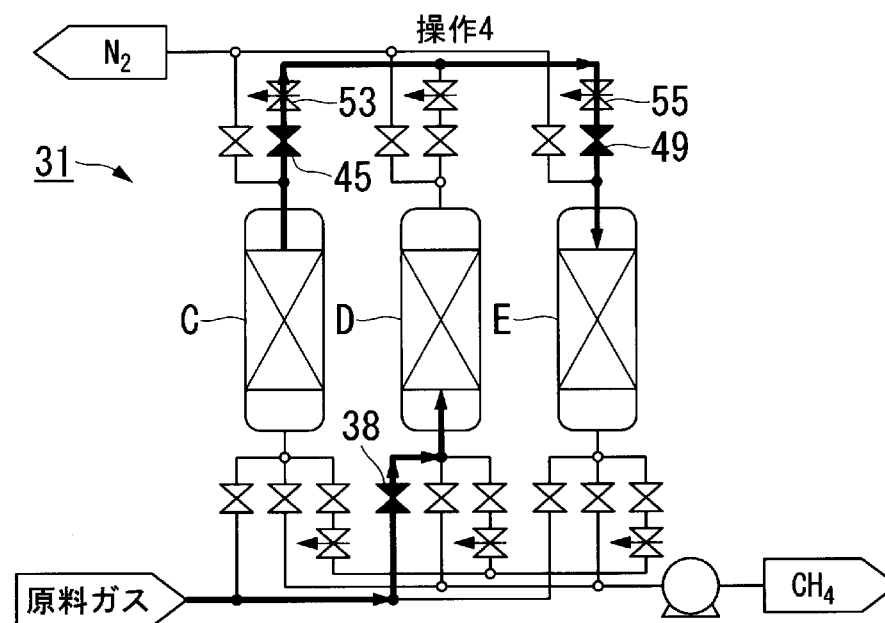
[図3B]



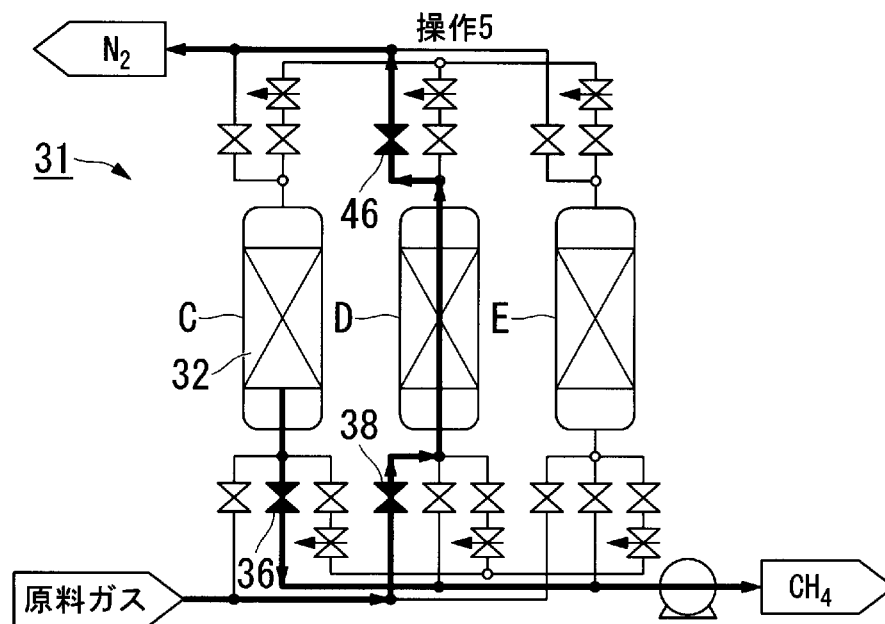
[図3C]



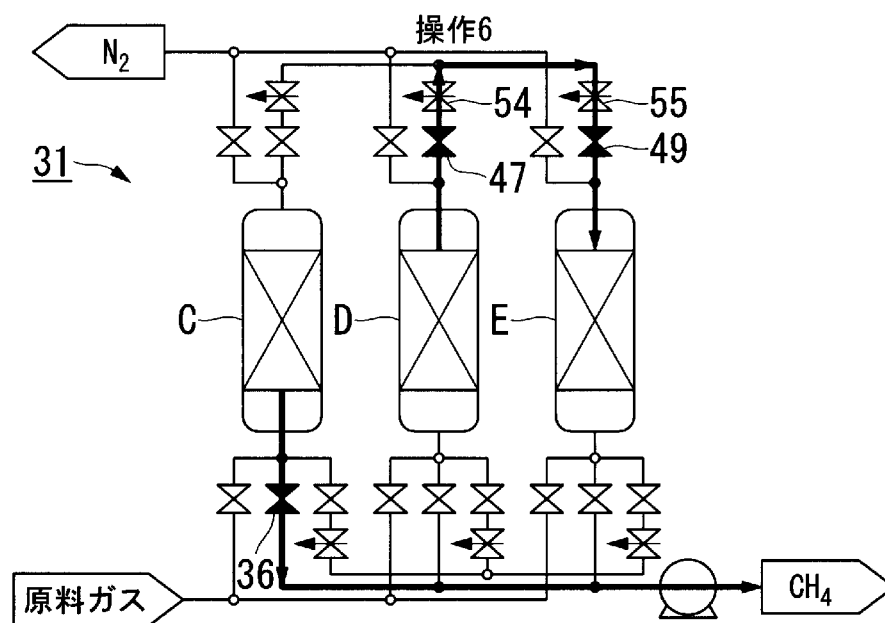
[図4A]



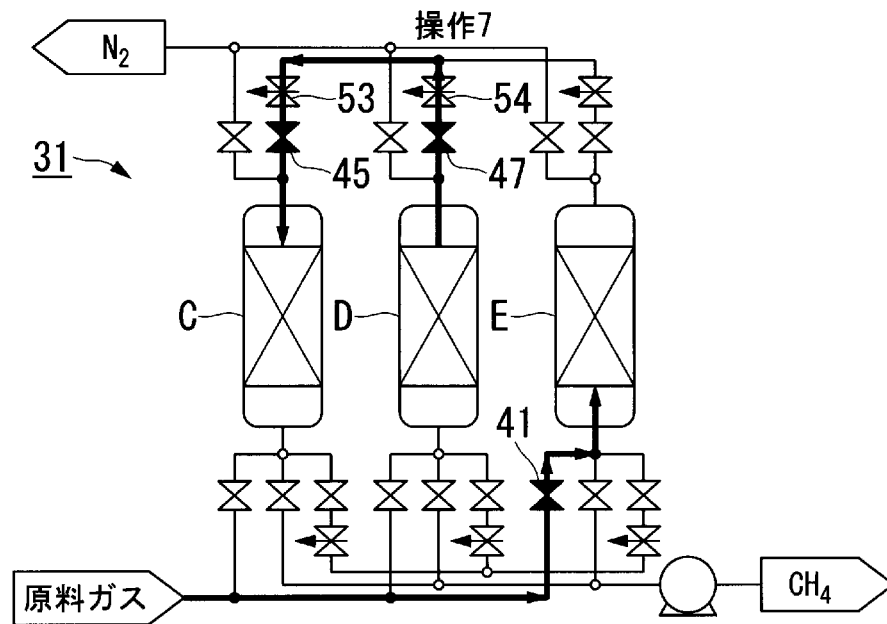
[図4B]



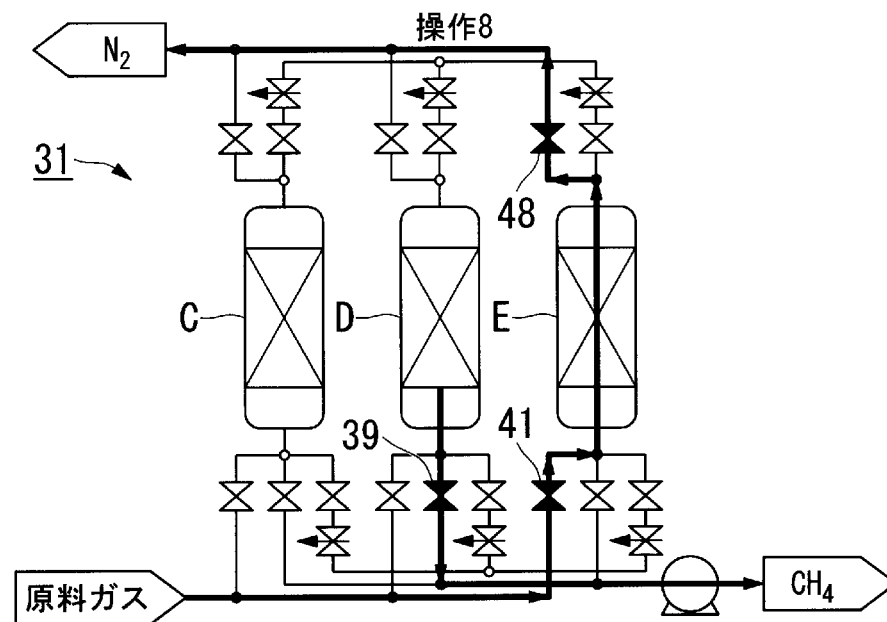
[図4C]



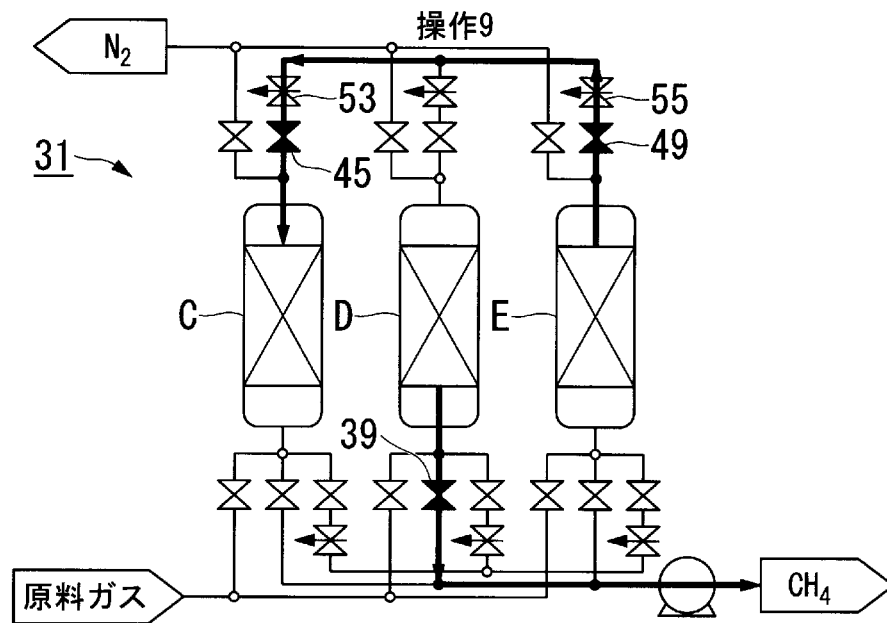
[図5A]



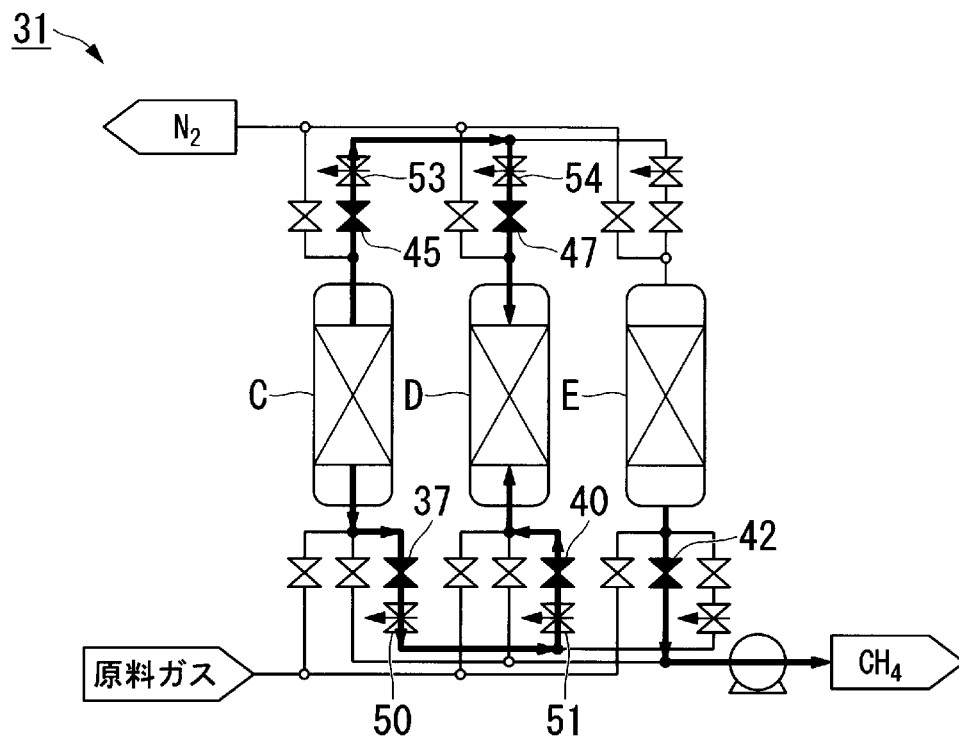
[図5B]



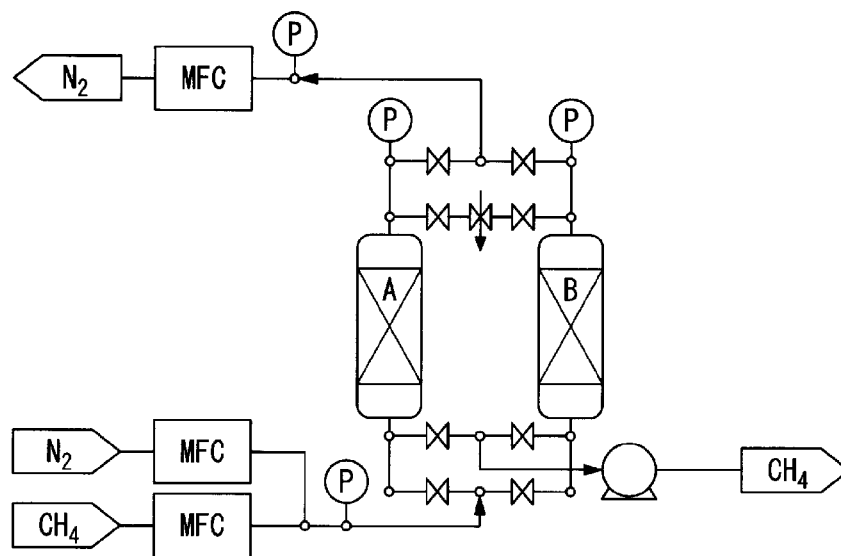
[図5C]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 014 / 062450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B 01 D53/04 (2006.01) i, B 01 J20/20 (2006.01) i, B 01 J20/28 (2006.01) i, C 10 L3/10 (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)

B 01 D53 / 00-53 / 96, B 01 J20 / 00-20 / 34, C 10 L3 / 00-3 / 12

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	1996-2014	
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2014	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2014

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

Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 5536300 A (Nitrotec Corp.), 16 July 1996 (16.07.1996), entire text & US 5792239 A & CA 2160846 A & CA 2210340 A	1-3, 7-9 2, 4-6, 8, 9
X Y	US 5792239 A (Nitrotec Corp.), 11 August 1998 (11.08.1998), entire text & US 5536300 A & CA 2210340 A & CA 2160846 A	1-3, 7-9 2, 4-6, 8, 9



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
07 July, 2014 (07.07.14)

Date of mailing of the international search report
22 July, 2014 (22.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 014 / 062450

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008/53680 A1 (Osaka Gas Co., Ltd.), 08 May 2008 (08.05.2008), paragraphs [0045] to [0049], [0098] to [0138]; claims ; fig. 10, 13 & JP 5033136 B & JP 5221372 B & US 2010/0005958 A1 & US 2010/0115840 A1 & WO 2008/053681 A1 & AU 2007315541 A & CN 101617030 A & CN 101617031 A & AU 2007315542 A & RU 2009120509 A & RU 2009120455 A	2, 8, 9
Y	JP 61-178014 A (Nippon Sanso Corp.), 09 August 1986 (09.08.1986), claims (Family : none)	4, 6
Y	JP 2012-144628 A (Air Water Inc.), 02 August 2012 (02.08.2012), entire text (Family : none)	5
A	JP 2000-312824 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 14 November 2000 (14.11.2000), entire text & DE 10009059 A	1-9

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, B01J20/20 (2006. 01) i, B01J20/28 (2006. 01) i, C10L3/10 (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. B01D53/00-53/96, B01J20/00-20/34, C10L3/00-3/12

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

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)

Thomson Innovation

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 Y	US 5536300 A (Nitrotec Corporation) 1996. 07. 16, 全文 & US 5792239 A & CA 2160846 A & CA 2210340 A	1-3, 7-9 2, 4-6, 8, 9
X Y	US 5792239 A (Nitrotec Corporation) 1998. 08. 11, 全文 & US 5536300 A & CA 2210340 A & CA 2160846 A	1-3, 7-9 2, 4-6, 8, 9

☒ 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、国際出願日後に公表されたもの
- 「F」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)
- 「G」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
- 「Z」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 7 . 2 0 1 4

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

小久保 勝伊

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

4 Q

9 8 3 1

C (続き) . 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
Y	wo 2008/53680 AI (大阪瓦斯株式会社) 2008. 05. 08, [0045] - [0049]、[0098] - [0138]、請求の範囲、図10、 13 & JP 5033136 B & JP 5221372 B & US 2010/0005958 AI & US 2010/0115840 AI & wo 2008/053681 AI & AU 2007315541 A & CN 101617030 A & CN 101617031 A & AU 2007315542 A & RU 2009120509 A & RU 2009120455 A	2, 8, 9
Y	JP 61-178014 A (日本酸素株式会社) 1986. 08. 09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4, 6
Y	JP 2012-144628 A (エア・ウォーター株式会社) 2012. 08. 02, 全文 (ファミリーなし)	5
A	JP 2000-312824 A (武田薬品工業株式会社) 2000. 11. 14, 全文 & DE 10009059 A	1-9