

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5291855号
(P5291855)

(45) 発行日 平成25年9月18日 (2013.9.18)

(24) 登録日 平成25年6月14日 (2013.6.14)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 D 53/04 (2006.01)
B O 1 J 20/02 (2006.01)
B O 1 J 20/34 (2006.01)
C O 1 B 3/56 (2006.01)

B O 1 D 53/04 F
 B O 1 D 53/04 G
 B O 1 J 20/02 B
 B O 1 J 20/34 F
 C O 1 B 3/56 Z

請求項の数 21 (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願2002-585063 (P2002-585063)
 (86) (22) 出願日 平成14年4月29日 (2002.4.29)
 (65) 公表番号 特表2004-535280 (P2004-535280A)
 (43) 公表日 平成16年11月25日 (2004.11.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/011860
 (87) 国際公開番号 W02002/087729
 (87) 国際公開日 平成14年11月7日 (2002.11.7)
 審査請求日 平成16年12月24日 (2004.12.24)
 審判番号 不服2011-14630 (P2011-14630/J1)
 審判請求日 平成23年7月7日 (2011.7.7)
 (31) 優先権主張番号 09/845,778
 (32) 優先日 平成13年4月30日 (2001.4.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 09/845,777
 (32) 優先日 平成13年4月30日 (2001.4.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500005985
 バッテル・メモリアル・インスティテュー
 ト
 アメリカ合衆国 ワシントン州 リッチラ
 ンド バッテル ブルバード 902
 (74) 代理人 100095577
 弁理士 小西 富雅
 (72) 発明者 トンコビッチ, アンナ リー, ワイ.
 アメリカ合衆国 オハイオ州 43040
 メアリーズビル ラウシュ ロード 1
 1875
 (72) 発明者 モンザイク, ブルース, エフ.
 アメリカ合衆国 オハイオ州 43015
 デラウェア プランニー ロード 74
 60

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 流体混合物から流体成分を分離する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

流体混合物から流体成分を分離する方法であって、

流体成分を収着することを含む第1ステップであって、この第1ステップは流体混合物を第1温度でフローチャネルの中に入れて通過させることを含み、

収着剤は前記フローチャネル内にあり、前記流体混合物は多孔性接触器を通過することなく前記収着剤に接触することを特徴とし、また、前記フローチャネルは入口から出口までの長さを有し、前記フローチャネルを通るフローは前記チャネルの長さ方向に対する少なくとも1つの断面では前記フローチャネルの高さが1 cm以下であるように制約され、この断面は高さ、幅を有し、その高さは1 cm以下であることを特徴とする前記第1ステップと、

前記収着剤表面の温度を上昇させることを含む第2ステップであって、エネルギー源からエネルギーを付加することを含む前記第2ステップと、

前記収着剤から流体成分を第2温度で脱離させ、また、前記第1ステップで収着された流体成分を得ることを含む第3ステップであって、

前記第2温度は前記第1温度よりも高いことを特徴とする前記第3ステップと、
 を含み、前記方法は更に前記第1、第2及び第3ステップは複数のサイクルにわたり繰り返され、それぞれのサイクルは10秒未満であり、前記流体混合物はガス溶液であり、前記第2と第3ステップは同時に起こることを特徴とする前記方法。

【請求項 2】

10

20

前記収着剤からの熱がマイクロチャンネル熱交換器に伝達されることを特徴とする請求項 1 に記載されている前記方法。

【請求項 3】

前記フローチャンネルは少なくとも 1 つのチャンネル壁を含み、また、前記収着剤は前記流体混合物に曝露されることを特徴とする請求項 1 と 2 のいずれかに記載されている前記方法。

【請求項 4】

前記方法が、前記第 3 ステップに続くものであって、前記フローチャンネルからマイクロチャンネル熱交換器の中に熱を移す 1 つのステップをさらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載されている前記方法。

10

【請求項 5】

前記収着剤はモノリシック（一体式）多孔質挿入片であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載されている前記方法。

【請求項 6】

組み合わせられた前記第 1 と第 2 ステップは、

非濃縮流体混合物に関しては、10 秒以下しかかからず、また、前記第 1 ステップで収着された気体成分の少なくとも 20 % が前記収着剤から脱離されることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載されている前記方法。

【請求項 7】

前記フローチャンネルを通して流れる全ての前記流体が多孔質収着剤を通して流れることを特徴とする請求項 6 に記載されている前記方法。

20

【請求項 8】

流体混合物から流体成分を分離する方法であって、

第 1 温度と第 1 圧力において第 1 収着領域の中に流体混合物を入れて通過させる第 1 のステップであって、前記第 1 収着領域がフローチャンネルおよび前記フローチャンネル内にある第 1 収着剤を含み、前記流体混合物は多孔性接触器を通過することなく前記第 1 収着剤に接触することを特徴とし、また、前記収着領域における前記温度と圧力が前記第 1 収着領域中の前記第 1 収着剤の中への前記流体成分の収着を容易なものにするように選択される前記ステップと、

前記第 1 収着領域からマイクロチャンネル熱交換器の中に熱を伝達し、また、前記流体混合物から前記流体成分を選択的に取り除き、したがって前記第 1 収着剤の中の収着された成分と前記成分の中で減損したものとなる流体混合物を結果的に生じる第 2 のステップと、前記成分が減損した流体混合物を第 2 温度と第 2 圧力において第 2 収着領域の中に入れて通過させる第 3 のステップであって、前記第 2 収着領域が第 2 収着剤を含むことを特徴とし、また、前記第 2 収着領域における前記温度と圧力が、前記第 2 収着領域における前記収着剤の中に前記流体成分の収着を容易にするように選択されることを特徴とする前記ステップと、

30

前記第 2 収着領域からマイクロチャンネル熱交換器の中に熱を伝達し、また、前記成分を減損させた流体混合物から前記流体成分を選択的に取り除き、したがって前記第 2 収着剤の中の収着された成分とさらに成分が減損した気体混合物を結果的に生じる第 4 のステップであって、

40

前記第 2 温度が第 1 温度とは異なっていることを特徴とする前記ステップと、

前記第 1 収着剤を第 3 温度に上昇させるように、第 1 収着剤全体への 1 cm 以下の距離を通じて第 1 収着剤に対して熱を付加し、同時に、前記第 1 収着剤から前記成分を脱離する第 5 のステップと、

前記第 2 収着剤を第 4 温度に上昇させるように、第 2 収着剤全体への 1 cm 以下の距離を通じて第 2 収着剤に対して熱を付加し、同時に、前記第 2 収着剤から前記成分を脱離する第 6 のステップと、

前記第 1 と第 2 収着剤から脱離された前記成分を得る第 7 のステップと、

を含み、前記方法は更に前記第 1 から第 7 のステップは複数のサイクルにわたり繰り返さ

50

れ、それぞれのサイクルは 10 秒未満であり、前記流体混合物はガス溶液であることを特徴とする前記方法。

【請求項 9】

前記第 2 圧力は前記第 1 圧力とは異なることを特徴とする請求項 8 に記載されている前記方法。

【請求項 10】

前記第 1 収着剤は多孔質収着剤であることを特徴とする請求項 8 と 9 のいずれかに記載されている前記方法。

【請求項 11】

前記第 1 と第 2 収着剤から脱離された前記成分が前記第 1 収着領域の中に再循環されて戻ることを特徴とする請求項 8 ~ 10 のいずれかに記載されている前記方法。

10

【請求項 12】

前記流体混合物は水素含有ガス混合物であり、また、前記流体成分は水素であることを特徴とする請求項 8 ~ 11 のいずれかに記載されている前記方法。

【請求項 13】

前記チャンネルの通るフローは、前記チャンネルの少なくとも 1 つの断面では、いずれかのポイントからチャンネル壁までのもっとも遠い距離は 0.5 cm 未満であり、また、水素ガスを収着する前記ステップが $H_2 / (\text{秒})$ (収着剤の cm^3) の少なくとも 0.01 mmol の速度で行われるよう制約されることを特徴とする請求項 12 に記載されている前記方法。

20

【請求項 14】

前記第 1 収着剤はパラジウムまたはパラジウム合金を含むことを特徴とする請求項 12 と 13 のいずれかに記載されている前記方法。

【請求項 15】

前記得られた水素は圧縮されていないことを特徴とする請求項 12 ~ 14 のいずれかに記載されている前記方法。

【請求項 16】

前記第 5 及び第 6 のステップは秒当たり少なくとも 100 の速度で温度を上昇させることを含むことを特徴とする請求項 12 ~ 15 のいずれかに記載されている前記方法。

【請求項 17】

前記第 5 及び第 6 のステップにおける脱離の速度は加熱された掃引ガスを使用することにより増加させることを特徴とする請求項 16 に記載されている前記方法。

30

【請求項 18】

前記方法が前記フローチャンネルの入口に供給原料を導入しながら、収着されたガスを駆逐するように前記チャンネルの長さを加熱していくステップを含むことを特徴とする請求項 12 ~ 17 のいずれかに記載されている前記方法。

【請求項 19】

前記方法は産物ガスを生産し、また、前記得られた産物ガスは前記水素含有ガス混合物よりも少なくとも 10 倍高い水素純度を有し、また、前記方法は 1 日当たり収着剤の cc 当たり少なくとも 2000 $scf H_2$ の速度で水素を生産することを特徴とする請求項 18 に記載されている前記方法。

40

【請求項 20】

前記第 5 及び第 6 のステップは 10 秒以下しかかからず、また、前記第 1 のステップで収着された前記水素の少なくとも 20% が前記第 1 収着剤から脱離されることを特徴とする請求項 12 ~ 19 のいずれかに記載されている前記方法。

【請求項 21】

前記方法はさらに、前記第 5 及び第 6 のステップから得られた前記水素が前記第 1 収着領域の中に再循環されることを特徴とする請求項 20 に記載されている前記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、熱的にサイクル化された収着と脱離により分離させるための諸方法と装置に関する。本発明はまた、熱的にサイクル化された収着と脱離による水素分離に関するものであり、また、水素収着剤を含む1つの装置に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

流体混合物由来の流体成分の分離は100年以上もの間、科学的かつ経済的な非常に大きな興味の対象となってきた。本発明は流体混合物に由来する流体成分を熱的にサイクル化させた収着と脱離により分離させるための諸方法と装置に関する。われわれの実験作業と、以下の説明の多くは、水素ガスを分離させることに関する。しかしながら、そのより広範な観点からみると、本発明は、あらゆる流体、超臨界流体を含む気体かあるいは液体かのいずれにも適用することが可能である。

10

【 0 0 0 3 】

精製された水素は、さまざまな工業プロセスの中で使用されてきたし、またこれからも引き続き使用される。例えば、石油の精製には、ディーゼル、ガソリン、そしてその他の石油製品について法的な要求事項に適合させるために、水素量を増加させる手段が用いられている。北アメリカ、ヨーロッパ、およびその他の地域では燃料に関する規制が次第に厳しくなっているため、水素をベースとした処理プロセスが実質的に増加することが予想される。例えば、米国のディーゼル燃料における硫黄のレベルは、250 ppmという現行のレベルから15 ppmへと2007年までに減らさなければならない。硫黄のレベルを低くするためにはいくつかの選択肢が存在するが、商業的に入手可能なプロセスでは全て、水素入力ストリームを必要としている。

20

【 0 0 0 4 】

水素使用において主要なものをもう1つ挙げるとすると、原油をグレードアップして、ガソリンを作る段階である。ガソリンに対する増大する世界的需要に応えるために、さらに密度の高いさらに等級の低い原油を開発する必要がある、また、ガソリンにグレードアップするためには水素添加が必要となる。

【 0 0 0 5 】

さらに、10年以上にわたって、燃料電池用の清浄な電力源としての水素に対して集中的な研究調査と開発努力が向けられてきた。従来からの電力システムと比較すると、水素を電力源とする燃料電池はエネルギー的に効率的なものであり、頑丈であり、また、環境汚染を生じることが少ない。燃料電池は完全に、スモッグのもっとも悪名高い前駆体であるオゾンと窒素酸化物を取り除くことができる。しかしながら、かかりすぎるコスト、装置の大きさなどの問題、また、そのプロセスの複雑さが、もっとも一般的な電力源を水素をベースとする燃料電池技術が代替するのを妨げてきたのである。

30

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

本発明は流体を分離するための装置と諸方法を提供する。本発明は、例えば、水蒸気改質（リフォーミング）反応（典型的には、水素、一酸化炭素、二酸化炭素を含むガス）の中で形成される水素を精製するのに使用することができる。従来からの流体分離技術に比べると、本発明の本構造と手順の多くのものが比較的簡単であり、小さなものを含めて広範な範囲にわたって計測可能であり、また、コスト効果的な大量生産を受け入れることが可能である。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

第1の局面では、本発明は、少なくとも2つのステップを含む、流体混合物由来の1つの流体成分を分離する方法を提供する。第1ステップでは、流体混合物が、第1の温度で1つのフローチャネルの中に入ってきて通過する。フローチャネルは、上記チャネル内にある収着剤を含み、また、上記フローチャネルを通るフローは、上記チャネルの少なくと

50

も1つの断面の中で、上記フローチャネルの高さが1cm以下であるように限定される。上記収着剤から発生する熱はマイクロチャネル熱交換器に運ばれる。上記流体混合物は、接触子を通することなく上記収着剤と接触する。その後、第2ステップでは、エネルギーが付加され、また、上記収着剤の温度が上昇する。1つの流体成分は第2温度で上記収着剤から脱離され、また、第1ステップで収着された流体成分が得られる。第2温度は第1温度よりも高い。

【0008】

第2の局面では、本発明は少なくとも2つのステップを含む、流体混合物由来の流体成分を分離するもう1つの方法を提供する。第1のステップでは、気体の混合物が第1温度でフローチャネルの中に入って通過していく。フローチャネルはチャンネル内に収着剤を含み、チャンネルを通るフローはチャンネルの少なくとも1つの断面の中で、フローチャネルの高さが1cm以下であるよう制約される。その後、第2ステップでは、エネルギー源から発せられるエネルギーが付け加えられ、また、上記収着剤の温度が上昇する。1つの流体成分は第2温度で脱離され、また、第1ステップで収着された流体成分が得られる。第2温度は第1温度よりも高い。非濃縮流体混合物（すなわち、気体あるいは超臨界流体）に関しては、第1と第2ステップを併せて、10秒以下しかかからず、また、その場合は、第1ステップで収着された気体成分の少なくとも20%が上記収着剤から脱離されるか、あるいは、液体混合物に関しては、1000秒以下かかり、またその場合は、第1ステップで収着された上記流体成分の少なくとも20%が上記収着剤から脱離される。

【0009】

第3局面では、本発明は流体混合物由来の流体成分を分離するためのもう1つの方法を提供する。本方法では、流体混合物は第1温度と第1圧力で第1収着領域の中に入って通過していき、そこでは第1収着領域は第1収着剤を含み、また、そこでは、第1収着領域では温度と圧力が、第1収着領域にある第1収着剤の中への流体成分の収着をしやすくするように選択される。第1収着領域から発生する熱はマイクロチャネル熱交換器の中に運ばれる。上記流体混合物由来の流体成分は選択的に収着され、したがって結果的には、第1収着剤の中に収着された成分と、上記成分が相対的に減損された流体混合物が生じる。相対的に成分が減損した流体混合物は第2温度と第2圧力で第2収着領域の中に入れられ、通過させられ、そこでは、第2収着領域は、第2収着剤を含み、またそこでは第2収着領域の中での温度と圧力は、第2収着領域内での上記収着剤の中への流体成分の収着を容易にするように選択される。熱は第2収着領域からマイクロチャネル熱交換器の中に伝達されていく。流体成分は上記相対的に成分が減損した流体混合物から選択的に収着され、したがって、結果的に第2収着剤の中に収着された成分と、相対的にさらに成分が減損された気体混合物が生じる。第2温度は第1温度とは異なる。実質的に第1収着剤全体に対して約1cm以下の距離で、第3温度まで第1収着剤の温度を上昇させるために熱は第1収着剤に加えられ、また、前記成分は第1収着剤から脱離させる。第4温度にまで第2収着剤の温度を上昇させるために、第2収着剤全体に対して実質的に約1cm以下の距離で熱は第2収着剤に加えられ、また、成分は第2収着剤から脱離させる。そして、第1と第2収着剤から脱離させた成分が得られる。

【0010】

第4局面では、本発明は以下のものを含む流体分離装置を提供する。すなわち、多孔質収着剤を含むフローチャネルであって、上記フローチャネルは少なくとも1つの1cm以下の寸法を有し、上記フローチャネルの少なくとも1つの断面では、上記多孔質収着剤が上記断面の少なくとも90%を占有する上記フローチャネルと、上記フローチャネルと熱接触しているマイクロチャネル熱交換器と、を含む。本発明はまた、流体混合物由来の流体成分を精製する本装置の使用法を提供する。

【0011】

第5の局面では、本発明は以下のものを含む、流体分離装置を提供する。すなわち、フローチャネルの第1アレイと、フローチャネルの第2アレイと、第2アレイの入口に第1アレイの出口を接続する少なくとも1本の導管と、流体導管を通るフローを制御すること

ができる弁と、を含む。フローチャネルの第1アレイには、少なくとも2つのフローチャネルが含まれるが、それぞれのフローチャネルには、1つの入口と、1つの出口と、上記入口と上記出口の間に配置された収着剤が含まれる。上記少なくとも2つのフローチャネルのそれぞれは、マイクロチャネル熱交換器と熱接触しており、また、1 cm以下という少なくとも1つの寸法を有する。この寸法はマイクロチャネル熱交換器に向かう方向の寸法である。第1アレイにはまた、少なくとも1つのアレイ入口と少なくとも1つのアレイ出口が含まれる。フローチャネルの第2アレイには少なくとも2つのフローチャネルが含まれるが、フローチャネルのそれぞれには、1つの入口と、1つの出口と、上記入口と上記出口の間に配置されている収着剤とが含まれる。上記少なくとも2つのフローチャネルのそれぞれはマイクロチャネル熱交換器と熱接触しており、また、1 cm以下という少なくとも1つの寸法を有する。この寸法はマイクロチャネル熱交換器に向かう方向における測定寸法である。第2アレイにはまた、少なくとも1つのアレイ入口と少なくとも1つのアレイ出口が含まれる。本発明にはまた、流体成分が第1アレイに収着され、また、同時に第2アレイにある流体成分が脱離される本装置を使用する1つの方法が含まれる。

【0012】

第6の局面では、本発明が水素ガスを分離する1つの方法を提供する。本方法では、水素含有ガス混合物が第1温度で1つのチャネルの中に入って通過していく。本チャネルには、上記ガスに対して曝露される1つの表面を有する上記チャネル内にある収着剤が含まれる。上記チャネルを通るフローは、上記チャネルの少なくとも1つの断面では、チャネル壁までのもっとも遠い距離は0.5 cm以下であるよう制約される。この第1温度における収着は少なくとも0.1 mol H₂ / (秒) (収着剤の cm³) の速度で起こり、ここでは収着剤の容量は本方法で使用する収着剤の容量であり、またそこでは、その速度はそれぞれのサイクルの収着相にわたって平均化され、また、「第1温度」は収着相時の収着剤 (収着剤フィルムの界面における、また、フローチャネルの表面におけるフィルムに関して測定され、あるいは多孔質収着剤に関して、多孔質収着剤内において測定される) の平均温度である。その後、第1温度よりも高い第2温度に、収着剤の温度を上昇させるために、エネルギーが収着剤に加えられる。第2温度においては、水素は脱離され、また、水素ガスが得られる。「第2温度」は脱離相時の収着剤 (上述のとおり測定される) の平均温度である。

【0013】

第7の局面では、本発明は、水素ガスを収着する第1ステップを含む水素ガスを分離する1つの方法を提供する。この第1ステップでは、水素を含むガス混合物を第1温度でチャネルの中に入れて通過させる。このチャネルは、チャネル内部に気体に曝露する表面を有する収着剤を含む。第2ステップでは、第1の温度より高い温度に収着剤の温度を上げるため収着剤にエネルギーが加えられる。その後、第3ステップでは、第1温度よりも高い第2温度で水素ガスが脱離し、水素ガスが得られる。本方法では、第2と第3ステップを組み合わせたものは、10秒以下しか時間がかからず、第1ステップにおいて収着される水素の少なくとも20%が上記収着剤から脱離される。

【0014】

第8の局面では、本発明は、気体混合物から水素ガスを分離する方法を提供するが、その方法においては、第1ステップで、第1温度において、水素を含むガス混合物が、水素を収着する収着剤と接触する。この収着剤には、水素収着剤の上に重なるPd (パラジウム) あるいはPd (パラジウム) 合金の層が含まれる。その後引き続いて、第2ステップでは、エネルギーが上記収着剤に加えられ、したがって、上記収着剤を、第1温度よりも高い第2温度に上昇させ、水素が上記収着剤から脱離する。得られた脱離水素は供給ガス混合物よりも高い純度のものである。

【0015】

第9の局面では、本発明はガス混合物から水素を分離するための1つの方法を提供し、そこでは、水素含有ガス混合物は第1温度と第1圧力で第1収着領域の中に入れて通過される。そこでは、第1収着領域が、第1収着剤を含み、またそこでは、第1収着領域にお

10

20

30

40

50

ける収着剤の温度と圧力が第1収着領域にある第1収着剤の中への水素の収着を容易にするように選択される。水素はガス混合物から選択的に取り除かれ、結果として第1収着剤に収着された水素と相対的に水素の減損したガス混合物を生じる。相対的に水素を減損したガス混合物が、第2温度と第2圧力で第2収着領域の中に入り、通過する。第2収着領域は第2収着剤を含み、また、第2収着領域における温度と圧力は、第2収着領域における収着剤の中への水素の収着を容易にするように選択される。水素は相対的に水素を減損したガス混合物から選択的に取り除かれ、結果として第2収着剤に収着された水素と相対的にさらに水素を減損したガス混合物を生じる。第2温度は第1温度とは異なる。第3温度に第1収着剤を上昇させるために、第1収着剤全体に対して実質的に約1cm以下の距離において熱が第1収着剤に加えられ、また、水素が第1収着剤から脱離する。第4温度に第2収着剤を上昇させるために、第2収着剤全体に対して実質的に約1cm以下の距離において熱が第2収着剤に加えられ、また、水素が第2収着剤から脱離する。第1と第2収着剤から脱離した水素が得られる。第1と第2収着剤から得られる水素の量は、加えられた合計熱量が同じであると仮定して、同じ温度で第1と第2収着剤を操作することにより得られるであろう量よりも多い。本発明のこの第4の局面は一般的に適用可能なものであるが、急速で効率的な熱伝達を達成するために、熱交換器と熱接触していて、1cm以下という寸法を有するチャンネルのなかに上記収着剤を置くことが好ましい。

10

【0016】

本発明はまた、内部表面を有するフローチャンネルが少なくとも上記内部表面の一部ではパラジウム（パラジウム合金を含む）を含む水素分離装置を提供する。フローチャンネルは1cm以下の少なくとも1つの寸法を有し、また、熱交換器は上記フローチャンネルと熱接触している。

20

【0017】

本発明はさらに、フローチャンネルには入口と、出口と、上記入口と出口との間に配置された収着剤とが含まれる1つの水素分離装置を提供する。上記収着剤は水素収着剤の表面の90%よりも大きな割合の表面コーティングを有する水素収着剤を含み、そこでは、上記表面コーティングはパラジウムを含む。熱交換器は収着剤と熱接触している。

【0018】

さらにもう1つの局面では、本発明は、水素収着剤の薄いフィルムを供えたフローチャンネルを含む水素分離装置を提供する。上記フィルムは非常に薄いため、通常の水素収着剤（ニッケルなど）が粉々になる複数の収着／脱離サイクル条件後であっても上記装置に密着する。

30

【0019】

本明細書に記載されている上記装置のいずれもが、1つの水素含有ガス混合物から水素を分離するのに使用することができる。本発明には、水素を分離するための、本明細書に記載されている上記装置のいずれかを使用するこの装置と諸方法が含まれる。

【0020】

本発明の温度スイング収着（TSS）プロセスに関与している低圧変化によって非常に薄い金属シムとフォイル構築物が可能となり、したがって、非常に小さな金属質量が可能となり、また、したがって非常に迅速なサイクル時間が可能となる。薄い壁で仕切られた構築物によりまた、温度スイング収着（TSS）装置の容量当たりの表面積の大きな値が可能となり、それによって、装置の単位容量当たりの高率の生産性で生産し、それによって、工業規模処理用に必要とされる高い生産率が提供される。また、本発明の重要な小平面（ファセット）は、そのハードウェアの単位容量（SA/V）機構当たりの表面積の高い値により、大きな値を有する表面積、薄いフィルムの形態で上記装置内に蓄積される上記収着剤が可能になる。そのため、上記収着剤種、例えば、水素分離した場合の水素化物などは、上記収着剤の表面上にいったん形成されると、上記収着剤内部固体容量を完全に負荷するほど遠くに移動する必要はなく、比較すると、床全体にわたる圧力低下を減少させるために粗い粒子を含有する通常の厚い収着剤床では、遅いプロセスになると考えられている。例えば、これらの条件での水素分離を実施する場合は、Pd（パラジウム）は非

40

50

常にわずかな水素を負荷し、また、上記薄い金属フィルム/フォイル/シムは、短い拡散距離のため、水素化物を急速に完全に負荷することができる。さらに一般的には、非常に薄い収着剤層のみが必要とされるため、また、任意に急速サイクル化することができるため、Pd（パラジウム）のように通常非常にコスト高いものであると考えられている収着剤材料を使用することができるという利点が、上記温度スイング収着（TSS）設計に対してある。

【0021】

大容量の水素を選択的に収着するパラジウムの能力は長い間知られてきたが、われわれは、水素に関して、適当に構築された装置では、あるいは適当に実施される諸方法では、収着および脱離の迅速速度が生じ、それにより、比較的小さなハードウェア容量で水素ガス（ここ以降、単に水素と言う）の比較的大容量を効率的に分離することが急速サーマルサイクル化には可能となる。

10

【0022】

以下のものを含む本発明のさまざまな実施態様により非常に数多くの利得が提供される。すなわち、コスト減少、分離容量を減少させたハードウェア、耐久性、安定性、分離速度、小さな容量の装置を用いて流体成分の大容量を分離する能力、パッケージされた床あるいは膜技術に関連したエネルギー効率の改善と、コスト削減である。

【0023】

本発明には、数字に示されている構造のいずれかを有する装置が含まれる。しかしながら、こうした特異的な構造は、本発明を実施するための唯一の手段ではなく、したがって、本発明の装置あるいは諸方法を限定するものとして解釈されるべきではない。本発明にはまた、流体混合物が、図示説明されている装置のいずれかを通過する諸方法が含まれる。例えば、図5aに参照し、本発明には、流体混合物がフロー分布シートを通過して流れ、また、上記分布フローが収着剤含有コンパートメントの中に入って通過していく1つの方法が含まれる。

20

【0024】

（用語集）

「ハードウェア容量」とは、上記装置が単一ユニットの中に統合されない場合には、全ての部分品の合計を含む上記分離装置の外部容量を意味する。

【0025】

「内部表面」は、流れる流体、例えば、気体に晒されている上記フローチャネルの内部にあるいずれかの表面を言う。内部表面は、光学測定あるいはN₂吸着などの適切な技術により測定することが可能である。

30

【0026】

「収着/脱離」とは、流体、例えば、気体を取り込まれるメカニズムには関係なく、取り込まれた気体の合計量を言う。言い換えれば、「収着」は吸着と吸収を合計したものである。

【0027】

「流体混合物」という用語は、第1成分の百万部のうちの1部および999,999部（ppm）の間と、上記第1成分ではない1つの成分の少なくとも1部（ppm）を含有する流体混合物を意味する。例えば、「水素含有ガス混合物」という用語は百万部のうちの1部および999,999部水素（そのアイソトープを含む）の間のものと水素あるいはそのアイソトープではない1つの気体の少なくとも1ppmを含有するガス混合物を意味する。

40

【0028】

「成分」という用語は分子を言う。本明細書に記載されている上記諸方法のいずれもが2つ以上の成分を分離する（例えば、収着する）ことができる。しかし、上記収着ステップは選択的に成分を分割し、すなわち、1つの収着ステップが、上記気体混合物の中にある1つの選択された成分の相対的な量を増加させるかあるいは減少させるかのいずれかを行う。

50

【 0 0 2 9 】

場合によっては、本明細書では、「溶質」という用語を用いる。この用語は成分を意味する。「溶質」という用語を用いる場合に、50容量%あるいは50質量%よりも少ない割合でその成分が存在していなければならないという条件は要求されない。

【 0 0 3 0 】

本明細書中で用いられている「水素」という用語には水素とその同位元素（アイソトープ）全てが含まれる。

【 0 0 3 1 】

「得る」という用語は、その成分、例えば、水素が、燃焼、燃料電池操作、化学合成、その他などのその後に行き続いて行われる化学的プロセスの中で蓄積されるかあるいは使用されるかのいずれかのために回収されることを意味する。しかし、「得る」というその用語は、その成分、例えば、水素を単に冷媒として使用することを意味するわけではない。

10

【 0 0 3 2 】

「熱交換器」という用語は、熱を加える、また取り除くもしくは移すことができる1つの成分、あるいは複数の成分の組み合わせを意味する。熱交換器の好ましい実施例には、温度の高い流体から温度の低い流体へと切り換えることができるマイクロチャンネルと、ヒートシンクとを組み合わせた電気抵抗器と、熱電材料とが含まれる。

【 0 0 3 3 】

「TSA」とは、サーマルスイング吸着のことである。

20

【 0 0 3 4 】

「多孔性接触器」とは、それにより収着剤に達するようにフローが生起する多孔質あるいは多孔材料のことである。

【 0 0 3 5 】

[微量化学システムにおけるサーマルスイング収着の理論]

マイクロチャンネルアーキテクチャの使用法は収着をベースとする分離と精製のプロセスに関する明瞭な長所を有する。特に、サーマルスイングをベースとした収着に関しては、急速加熱冷却システムに対する能力により、上記収着剤の床のさらに効果的な使用が可能になる。さらに、工学的に処理された収着剤の形態により物質移動抵抗を減少させることができる。

30

【 0 0 3 6 】

[物質移動時間比較]

不定常状態の物質移動に関しては、溶質が多孔質マトリックスを通して拡散する時間は等式(1)に定義されている。すなわち、

【 0 0 3 7 】

【 数 1 】

$$\tau = \frac{x^2}{D_e} \quad (1)$$

40

【 0 0 3 8 】

ここでは、 x は距離 x を拡散するのに必要とする時間に等しく、また、 x は拡散が起こる距離であり、また、 D_e は多孔質マトリックス内の溶液中の溶質に関する効果的拡散係数である。効果的拡散係数は、特定の多孔質幾何学形に関するくねり係数により分割された分子拡散係数 (D_0) として定義される。ほぼ直線であるポアに関しては、くねり係数は1単位に近づく。非直線であって、また、固体マトリックスを曲がりくねって通るポアに関しては、くねり係数は10程度であると考えられる。

【 0 0 3 9 】

50

上記分子拡散の値はさまざまな温度と圧力における溶質と溶液の両方の機能として変化する。気体相に関する分子拡散係数 (D_a) の典型的な値は、気体溶質中で $0.1 \sim 0.01 \text{ cm}^2 / \text{s}$ の範囲にある。液体相溶液中の液体相溶質に関する分子拡散係数 (D_a) の典型的な値は、 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ の範囲にある。くねり係数は多孔質ペレットあるいは基板内のポアのかねり性質の機能として大きく変化する。マイクロチャネルシステムを従来のものと比較する目的で、3 という共通くねり値が選択される。

【0040】

円筒状あるいは球形状のペレットに関しては、拡散距離 x はペレット直径 ($d_{\text{ペレット}}$) の半分である。従来の収着システムで使用されているペレットに関する典型的な寸法は 1 cm 程度である。多孔質ペレット内の溶質の気体相拡散に必要とされる典型的な時間は以下の式 (2 - 3) により定義される。

10

【0041】

【数2】

$$\tau_{\text{pellet}} = \frac{x^2}{D_e} = \frac{\frac{d_{\text{pellet}}^2}{4}}{\frac{0.1 - 0.01 \text{ cm}^2 / \text{s}}{3}} \sim 7.5 \text{ to } 75 \text{ seconds for a gas phase solution} \quad (2)$$

20

(気相溶液に対して 7.5 から 75 秒)

【0042】

【数3】

$$\tau_{\text{pellet}} = \frac{x^2}{D_e} = \frac{\frac{d_{\text{pellet}}^2}{4}}{\frac{10^{-4} - 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}}{3}} \sim 7500 \text{ to } 75000 \text{ seconds for a liquid phase solution}$$

(3)

30

(液相溶液に対して 7500 から 75000 秒)

【0043】

拡散のための時間は、距離の 2 乗の関数としてさまざまに変化するため、拡散距離を減少させることは、拡散に必要とされる時間を減少させる際にそれを不均衡なものにする役割を果たす。通常の収着技術においては、より小さなペレットを使用することが可能であるが、しかしそれはシステム全体の圧力低下という代償を払ってのことである。バルクフローは、無作為に詰め込まれたペレットの間にある隙間の中を移動していく。上記ペレットの大きさが減少されるため、上記隙間の大きさもまた減少され、従って、等しい大きさの床の長さに対して、より大きな正味圧力低下を与えることになる。

40

【0044】

微量化学をベースにした収着システムのための拡散通路の長さは通常の技術のものよりもかなり小さい。マイクロチャネルにおいて工学的に処理された収着剤のための最大の厚さあるいは拡散距離は約 2 mm である。好適には、上記工学的に処理された収着剤の厚さ (例えば、金属フォーム上にコーティングされた収着剤) は 1 mm 未満であり、さらに好適には、 0.25 mm に近いものとなる。工学的に処理された収着剤の実際の厚さは対立変数の最適化により設定することができる。工学的に処理された収着剤が厚くなれば、収着剤の容量 (収着に対する活性部位) がさらに大きくなり、また、したがって、さらに大きな収容能力を有することになる。しかしながら、工学的に処理された収着剤が厚くなれば、さらに長い物質移動と熱伝達時間を有することになる。マイクロチャネルをベース

50

にした工学的に処理された収着剤における物質移動のための典型的な時間は、(4 - 5) で定義される。すなわち、

【 0 0 4 5 】

【数 4】

$$\tau_{\text{eng-sorbent}} = \frac{x^2}{D_e} = \frac{0.025^2 \text{ cm}^2}{\frac{0.1 - 0.01 \text{ cm}^2 / \text{s}}{3}} \sim 0.02 \text{ to } 0.2 \text{ seconds for a gas phase solution} \quad (4)$$

10

(気相溶液に対しては 0 . 0 2 から 0 . 2 秒)

【 0 0 4 6 】

【数 5】

$$\tau_{\text{eng-sorbent}} = \frac{x^2}{D_e} = \frac{0.025^2 \text{ cm}^2}{\frac{10^{-4} - 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}}{3}} \sim 20 \text{ to } 200 \text{ seconds for a liquid phase solution}$$

20

(5)

(液相溶液に対しては 2 0 から 2 0 0 秒)

【 0 0 4 7 】

1つのマイクロチャンネル内に収納された工学的に処理された収着剤の中にあるソルベート(収着された物質)のための物質移動時間は、気相および液相分離の両方のための通常の収着剤ペレットにおけるものよりも100～1000倍程度短いものとなっている。物質移動時間の実際の値は、分子拡散係数、くねり係数、ペレットあるいは工学的に処理されたソルベート内での物質移動の実際の距離といった実際の値とともにさまざまに変化することになる。

【 0 0 4 8 】

30

(熱伝達時間の比較)

熱伝達のための固有時間は、熱伝達流体を分離する媒体を通じてか、あるいは収着剤を通じてかのいずれかによる伝熱の関数となりうるものであり、あるいは上記時間は上記熱伝達流体と上記分離媒体あるいは壁との間に発生する対流熱伝達に要する時間の関数となりうる。

【 0 0 4 9 】

対流限界熱伝達の場合に関しては、集中定数法が、熱伝達のための固有時間を予測するには適切なものである。この方法は、B i o t (B i) 数が 0 . 1 未満である場合に適当なものとなる。B i o t 数は式(6)で定義される。

【 0 0 5 0 】

40

【数 6】

$$\text{Bi} = \frac{h(\frac{V}{A})}{k} \quad (6)$$

【 0 0 5 1 】

hが対流熱伝達係数と等しい場合は、Vは熱伝達が起こる容量と等しく、Aは熱伝達の平面の表面積かつ熱伝達に対して直角の平面の表面積により定義され、kは材料の熱伝導

50

率である。

【 0 0 5 2 】

気体熱伝達流体に関して経験的に測定されたものとしてのマイクロチャネルにおける対流熱伝達係数 (h) の値は、200 から 2000 $W / m^2 \cdot K$ へと典型的には変化する。マイクロチャネル中の液体熱伝達流体の値は典型的には、10,000 ~ 30,000 $W / m^2 \cdot K$ の範囲で変化する。通常の大きさの熱交換システムにおける対流熱伝達係数の値は、典型的には、気体および液体熱伝達流体の両方に対してそれぞれ、少なくとも1桁小さい絶対値である。

【 0 0 5 3 】

熱伝導率 (k) の値はたいいていの金属に対してよく定義されており、上記多孔質収着剤に関しては測定することができる。マイクロチャネルをベースにしたシステムを通常の収着システムと比較する目的で、典型的な値が k に対して選択される。アルミニウムを構築材料と仮定すると、この金属の熱伝導率は大雑把に言って 220 $W / m \cdot K$ である。アルミニウムフォームが典型的な工学的に処理された収着剤の基板として選択され、概算有効熱伝導率は約 10 $W / m \cdot K$ と定義される。通常の収着剤システムの中の基板として使用されるセラミックをベースにしたペレットは、2 $W / m \cdot K$ に近いものである少々低い効果的な熱伝導率を有することになる。

【 0 0 5 4 】

マイクロチャネルをベースにしたシステムにおける V / A の値は、 V が高さ \times 長さ \times 幅に等しく、また、 A が高さ \times 長さ \times 幅に等しい典型的な直線 (レクティリニア) 幾何学形をベースにして簡単に計算される。その結果生じる V / A の値は、熱が上記熱交換器および収着剤へ、また、上記熱交換器および収着剤からそこを通過して伝達させなければならない臨界厚さである幅に減少される。

【 0 0 5 5 】

収着剤ペレットの通常の固定床を収納するための典型的なものである円筒形の管に関しては、 V / A の値は、4 で割った上記管の直径の値に減少される。容量は、 \times 直径の 2 乗 / 4 \times 長さとして定義される。熱伝達のための面積 A は、 \times 管の直径 \times 長さである。

【 0 0 5 6 】

気体熱伝達流体に関してその結果生じる $B i o t$ 数の計算法は等式 (7 - 9) に示す。

【 0 0 5 7 】

マイクロチャネルシステム (h は $W / m^2 / K$ という単位で表わされ、 k は $W / m / K$ という単位で表わされ、 V / A は m という単位で表わされ、また、典型的なウェブと工学的に処理された、(すなわち、多孔質の) 収着剤の両方とも厚さ 0.25 mm を有すると仮定する。)

【 0 0 5 8 】

【 数 7 】

$$Bi_{web} = \frac{h(\frac{V}{A})}{k} = \frac{1000(0.00025)}{220} = 0.0011 \quad (7)$$

【 0 0 5 9 】

10

20

30

40

【数 8】

$$Bi_{\text{eng-sorbent}} = \frac{h(\frac{V}{A})}{k} = \frac{1000(0.00025)}{10} = 0.025 \quad (8)$$

【0060】

従来のシステム（h、k、V/Aの単位は同じ。典型的な床の直径は10cm以上）

10

【0061】

【数 9】

$$Bi_{\text{conventional}} = \frac{h(\frac{V}{A})}{k} = \frac{100(0.025)}{2} = 1.25 \quad (9)$$

【0062】

したがって、気体熱伝達流体の場合に関しては、マイクロチャネルシステムにおける熱伝達の固有時間は対流抵抗により優位に決定され、また、通常の収着システムに関しては、固有熱伝達時間は、伝導抵抗により優位に決定される。

20

【0063】

液体が熱伝達流体として使用される場合、対流熱伝達係数はおよそ1つの桁大きくなる。このレジームでは、上記工学的に処理された収着剤を通る熱伝達のBiot数は0.1を超え、また、したがって、マイクロチャネルをベースにした収着装置における熱伝達の固有時間は対流抵抗よりも伝導抵抗により優位に決定される。通常のシステムに関しては、Biot数は大きくなるだけになり、また、その優位に決定している熱伝達抵抗は伝導性のまま残る。

【0064】

集中定数分析に関しては、熱伝達の固有時間は、等式(10-13)により定義される。これら等式では、Tは時間の関数としての実際の温度であり、T_{ss}は安定状態の温度であり、また、T₀は0に等しい時間における、あるいは1つのサイクルの出発点における開始時間である。

30

【0065】

【数 10】

$$\frac{T - T_{ss}}{T_0 - T_{ss}} = \exp(-Bi * Fo) \quad (10)$$

40

【0066】

【数 11】

$$Fo = \frac{\alpha t}{(\frac{V}{A})^2} \quad (11)$$

【0067】

【数 1 2】

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p} \quad (12)$$

【0 0 6 8】

固有熱伝達時間に関して等式を再構成すると、 t は等式 1 3 で定義される。

【0 0 6 9】

10

【数 1 3】

$$t = \frac{\left(\frac{V}{A}\right)^2 (-\ln(\frac{T - T_{ss}}{T_0 - T_{ss}}))}{\alpha Bi} \quad (13)$$

【0 0 7 0】

周囲条件においてはアルミニウムウェブに対する α の値は、およそ $9 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$ である。アルミニウムフォームに対する α の値はおよそ $4 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$ である。

20

【0 0 7 1】

上記壁内の温度が上記熱伝達流体の温度の 95% に到達するために、必要とされる時間は等式 (14) に示す。

【0 0 7 2】

【数 1 4】

$$t = \frac{(0.00025 \text{ m})^2 (-\ln(0.05))}{9 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} 0.0011} = 1.9 \text{ sec} \quad (14)$$

30

【0 0 7 3】

上記工学的に処理された収着剤の温度が上記熱伝達流体の温度の 95% に到達するために必要とされる時間に対する解は等式 (15) に示す。

【0 0 7 4】

【数 1 5】

$$t = \frac{(0.00025 \text{ m})^2 (-\ln(0.05))}{4 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} 0.025} = 0.19 \text{ sec} \quad (15)$$

40

【0 0 7 5】

上記工学的に処理された収着剤の温度が上記熱伝達流体の初期温度の 95% に達するために必要な合計時間は、約 2 秒である。

【0 0 7 6】

上記熱伝達流体の温度が所望される収着温度あるいは脱離温度よりもずっと高い温度で維持される場合、その場合は、熱伝達の固有時間はかなり短いものになる。1 つの例として、安定状態のたった 10% だけが所望される場合、その場合は、熱伝達の固有時間は、28 という因子により減少される。1 つの例の計算は等式 (16) に示す。

50

【 0 0 7 7 】

【 数 1 6 】

$$t = \frac{(0.00025m)^2 (-\ln(.9))}{9 \times 10^{-5} \frac{m^2}{s} 0.0011} = 0.07 \text{ sec} \quad (16)$$

【 0 0 7 8 】

上記工学的に処理された収着剤を通しての熱伝達の付加的な時間は 0 . 0 0 7 秒になる。 10

伝熱 - 抵抗優先レジームにおける熱伝達の固有時間は等式 (1 7) により定義される。

【 0 0 7 9 】

【 数 1 7 】

$$t = factor \frac{x^2}{\alpha} \quad (17)$$

【 0 0 8 0 】

上記因子は経験的な熱伝達曲線から決定され、また、異なる幾何学的形状に対して定義される。無限の長さのシリンダー（例えば、直径よりもずっと長い長さ）と安定状態の 9 5 % の所望される温度アプローチに関しては、上記因子は 0 . 6 に等しい。 20

【 0 0 8 1 】

セラミック収着ペレットのパッケージされた床に関しては、 の値はおおよそ $1 . 3 \times 10^{-6} m^2 / s$ である。通常の収着床の固有熱伝達時間に対する解は等式 (1 8) により定義される。

【 0 0 8 2 】

【 数 1 8 】

$$t = 0.6 \frac{0.05^2 m^2}{1.3 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s}} = 1150 \text{ sec} \quad (18)$$

【 0 0 8 3 】

安定状態の 9 5 % というアプローチが要求されているものではなく、またその装置が安定状態のたったの 1 0 % 以内までのみで運転される場合、その場合は、固有時間は等式 (1 9) により定義される。

【 0 0 8 4 】

【 数 1 9 】

$$t = 0.1 \frac{0.05^2 m^2}{1.3 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s}} = 192 \text{ sec} \quad (19)$$

【 0 0 8 5 】

対流抵抗ではなく伝熱抵抗により優位に決定されている（例えば、気体熱伝達流体ではなく液体熱伝達流体）マイクロチャネルをベースにした収着システムに関しては、その場合は、平衡状態に対して 9 5 % アプローチが所望されるときには、熱伝達の固有時間は等 50

式(20)により定義される。平衡状態に対してより制限が少ないアプローチが要求される場合、その場合は、熱伝達の固有時間はより短くなることもある。

【0086】

【数20】

$$t = 1.3 \frac{0.00025^2 m^2}{4 \times 10^{-5} \frac{m^2}{s}} = 0.002 \text{ sec} \quad (20)$$

10

【0087】

[マイクロチャネルをベースにした収着装置と通常の収着ハードウェアとの間の比較]

マイクロチャネルをベースにした収着装置における熱伝達の固有時間は、上記マイクロチャネル装置において液体熱伝達流体かあるいは気体熱伝達流体かのいずれかが使用される場合は、典型的には、通常のパッケージ床収着装置よりも100倍からさらに1000倍短い。

【0088】

熱および物質移動の固有時間は、必要不可欠なマルチステージ分離装置に対して要求されるサイクル時間を駆動するわけであるが、しかしながら、それら熱伝達および物質移動の固有時間は上記サイクル時間に等しいわけではない。

20

【0089】

(サイクル時間)

サイクル時間は気体および気体分離に対して推定することができる。液体熱伝達流体の場合に関しては、物質移動時間に必要とされる時間が上記サイクル時間を優位に決定することが考えられる。気相分離に関しては、固有物質移動時間は0.02~0.2秒である。これは、マルチステージ平衡状態ステージ分離モデルの中で平衡化する理論上の平面に対する時間と等しい。サイクルは、例えば、5~10あるいはそれ以上の理論上のステージを有する場合もある。さらに、上記装置のデッドゾーンを通して移動する混合物の時間は上記サイクル時間の計算の中に含めなければならない。したがって、気相分離用の5~10ステージマイクロチャネルをベースにした収着装置のサイクル時間はおおよそ0.1~1秒という低値となることが多い。実際の値は、活用できない容量(デッドボリューム)を減少させる設計効率を含めた複数の変数による。

30

【0090】

液相分離に関しては、物質移動に要求される時間は常にマイクロチャネル装置におけるサイクル時間を優位に決定することになる。固有物質移動時間は、マイクロチャネル装置ではおおよそ20~200秒である。最低5~10ステージサイクル時間はおおよそ100~1000秒になることが考えられる。

【0091】

マイクロチャネルをベースにした収着装置において同じ程度の分離をより短いサイクル時間で達成しようとするれば、床容量は大幅に小さくなり、またしたがってハードウェアのコストが大幅に安くなる可能性が出てくる。加熱および冷却用の付加的なカラムおよびパージストリームは、マイクロチャネル装置では必要ない。通常のTSAプロセスは多くの場合、収着あるいは脱離サイクルの前に、大量熱伝達により床を加熱あるいは冷却する目的で分離パージストリームを導入することにより上記床容量により伝導性熱伝達の長い固有時間を減少させる。余剰ストリームのこの付加は、したがって、収着、あるいは脱離のいずれでも常に上記収着剤床を完全には利用し得ないことにより収着床の非効率ならびに付加コストを招いてしまうことになる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0092】

図1は、開放チャネル4と収着剤6を含むフローチャネル2の1つの実施例を図示説明

50

する。上記チャネルを通る正味ガスフローの方向は矢印により示されている。フローガスは内部表面 8 で上記収着剤 6 と接触する。上記フローチャネルの少なくとも 1 部に関しては、上記開放チャネルの中のいずれかのポイントから上記内部表面までの距離（フローに対して直角である平面の中で測定される）は、10 mm 以下であり、好適には、0.1 mm 以下である。フローガス、例えば、水素は上記収着剤に近接しているサーマルスイング収着装置を利用することにより、上記距離と物質移動の時間が最小になる。

【0093】

好適な実施態様では、上記フローチャネル（あるいはいくつかの好適な実施態様では、上記開放チャネル）は以下のものを有する。すなわち、1 cm 未満の高さ h 、さらに好適には、2 mm 未満の高さ h を有し、また、いくつかの実施態様では、0.5 ~ 2 mm の高さ h を有する。幅と長さは、どんな値のものでもよい。しかしながら、これらパラメーターは、最適な設計になるよう設計を考慮したものとなっている。さらに長い長さを使用することにより、いずれかの一定のサイクルの間に収着に対するさらなる活性部位が作り出されることになるが、しかし、少なくともいくつかの状況では、そしてまた、さらに長いレジデンス時間ではさらに高い圧力低下という代償を支払わなければならない。上記収着剤ゾーンの幅を増加させることにより、また、収着のためのさらなる活性部位を作り出すことになる。しかしながら、幅を増加することにより、上記幅があまりに大きい場合は、フロー分散要素を使用して緩和することができるが、フロー不適正分布の問題につながるようになるであろう。長さとは、流体特性とチャネルサイズに比したアクセス可能なヘッダーサイズという観点から最適化することができる。いくつかの好適な実施態様では、幅（高さとはフローに対して直角）は 0.01 cm ~ 300 cm であり、さらに好適には、2 cm ~ 25 cm である。また、長さは 0.01 cm ~ 300 cm であり、さらに好適には、2 cm ~ 25 cm である。

【0094】

上記フローチャネルは熱交換器マイクロチャネルのアレイの上、あるいはその下、あるいは隣りにあるチャンバの中に配置することができる。1つの代替的な配置（図示せず）では、上記フローチャネルは、熱交換器チャネルの隣接しているチャネルの間で相互配置のやり方で（すなわち、共平面により交互に）配置することができる。いくつかの実施態様では、フローチャネルを有する少なくとも 3 層は、熱交換器 10 を有する少なくとも 4 層と相互に重ねる。上記フローチャネルは、いずれの形状でも可能であるが、好適には、非閉塞性開放チャネルを有する直線的なものである。

【0095】

上記内部表面 8 は好適には、Pd（パラジウム）合金あるいは金属 Pd（パラジウム）である。Pd（パラジウム）は驚くほどの早い速度で水素を収着し、また、脱離することができ、サイクル時間を減少させることが分かっている。Pd（パラジウム）はまた、良好な熱伝導体である。触媒におけるのとは異なり、表面パラジウムは、酸化物表面上に分散されており、また、好適には、1つの連続的な層である。低温では、水素は収着剤 6 の中に表面 8 を通って急速に収着される。いくつかの好適な実施態様では、上記水素収着剤 6 は上記表面 8 と同じ材料である。他の実施態様では、上記水素収着剤 6 には水素を逆に収着するもう 1 つの材料が含まれる。例えば、上記収着剤には、上記金属水素化物形成要素のいずれかを含むことができる（Greenwoodら、Chemistry of the Elements（1984）を参照）。好適な収着剤材料には、Pd（パラジウム）、Pd（パラジウム）合金、Ti（チタン）、V（バナジウム）、LaNi₅、Al（アルミニウム）ドープドニッケルランタナイド、Ni（ニッケル）が含まれる。上記表面 8 上の水素に対して Pd（パラジウム）あるいは Pd（パラジウム）合金を良好に選択するので、下に横たわっている収着剤 6 には、水素に対する選択性は必要ない。例えば、10 mm ~ 1 mm という厚さを有する水素化物形成収着剤下層は、0.025 mm 未満の厚さ、さらに好適には 0.0001 mm ~ 0.02 mm という厚さを持つ薄い Pd（パラジウム）表面露出下層でコーティングされる。好適には上記収着剤の露出表面（すなわち、フローチャネル中の水素含有ガスに露出されている表面）の少なくとも 80 %、さら

に好適には、少なくとも90%が、Pd（パラジウム）あるいはPd（パラジウム）合金で塗布される。いくつかの適用に関しては、良好な選択性は要求されず、上記収着剤はPd（パラジウム）表面を有する必要はない。上記収着剤層の厚さは、一定の水素量を収着するのに要求される収着剤の容量をベースにして選択されることが考えられる。

【0096】

好適な実施態様では、上記水素収着剤は薄い層である。通常の水素収着剤はサイクリングの結果としてぼろぼろになって崩壊し、したがって、熱伝達特性を低下させ、また、装置の安定性を低下させる。本発明においては、上記収着剤層は上記収着剤／水素化物層の拡大と収縮によりぼろぼろになって崩壊するという結果を招かないようにその厚さを薄いまま維持することができる。代わりに、その薄さのために割れ目が形成される可能性があるが、上記収着剤層はその下に横たわっているチャンネルあるいは熱交換壁に対する良好な接着性を維持している。フローチャンネルの高さを非常に小さなものにすることができるため、また、高速度でサイクル化された上記装置、薄い収着剤層を含む複数フローチャンネルは水素の優位な量を分離するために一緒に使用することができる。好適な実施態様では、表面8を含む上記収着剤6は、0.0001～1mmの厚さを有し、さらに好適には、0.004～0.1mmの厚さを有する。いくつかの好適な実施態様では、上記収着剤は濃縮（非多孔質）薄層であり、したがって、それによって上記熱交換器表面に対する接着性を最大にし、また、容量の関数として収着能力を最大にする。

【0097】

空間の最大限度の使用に関しては、好適な実施態様では、上記フローチャンネルの内部表面の少なくとも80%はPd（パラジウム）あるいはPd（パラジウム）合金でコーティングされる。サイクル化の後、残留水素の何らかの量は、上記収着剤の中に残るが、収量喪失ということにはならない。他の好適な収着剤には、パラジウム銀合金などのパラジウム合金が含まれる。パラジウム合金は複数のサイクルにわたって崩壊することに対するその大きな抵抗力のため、上記装置の耐久性を向上させることができる。好適には、例えば、収着速度および／または収着能力および／または収着選択性を向上させるために収着時に水素化物を形成するために上記収着剤材料は相転移を行う。

【0098】

（水素あるいはいずれかの他の成分を収着するための）上記収着剤には、解離キネティックスを改善し、したがって収着時間を減少させ、また、サイクル時間全体を減少させるプロモーターあるいは金属間化合物が含まれるのがよい。例えば、Pd（パラジウム）の表面上のRu（ルテニウム）粒子は収着と脱離の速度を増加させることが可能である。一般的には、1次材料に対して2次（あるいは3次）の材料の付加（多くの場合で非常に少量）が、不均一系における上記1次材料の表面上への水素吸着の正味速度（あるいは他の気体）に影響を及ぼす。上記吸着プロセスのキネティックスと表面組成に影響を与えることにより、上記付加された材料はまた、1次材料表面の最終的な吸着能力（あるいは見掛け上の能力）を増大することができる。収着の速度（純粋にキネティックス現象）を増大する第1効果は、上記付加的な材料の上記化学的性質（それは、水素の場合は、さらに速い解離性水素吸着という結果を生じる）の2倍の成績であり、また、物理的に分離された表面構造、それが今度は最終的な吸着能力（あるいは見掛け上の能力）に影響を及ぼすことができるという結果を生むために、この化学的性質がいかにして上記1次材料と相互作用するかである。

【0099】

減損部位様部位にあるRu（ルテニウム）は、「底面」中の端部あるいは隅から離れて横たわっているRu原子よりもさらに速い速度で水素を吸着する（そしてその後には解離する）。したがって、Ru上での水素吸着の観察された（あるいは「見掛け上の」）キネティックスは異なるRu部位の異なるキネティックスの重ね合わせを実際に表わしている。この現象は反対の効果をも有するように適用することもできる。すなわち、容易に／急速には水素を吸着することはない1つのシステムにRuのような元素を付加することは、さらに速い見掛け上の吸着キネティックスを生じるという結果になる。

【 0 1 0 0 】

第2の効果の説明(1つの材料の最終的な吸着能力の見掛け上の改変)はさらにもう少し複雑になっているが、基本的には、それは同じ考え方を延長したものである。キネティックスを改変することでは、1つのシステムの平衡状態を変えることはできないため、この考え方は熱力学を侵害するものであるように考えられる。しかし現実には、観察された効果は、重ね合わせ効果のデコンボリュション(分解分離)が実際には原因となっているのである。すなわち、1つの材料の異なる相は異なる吸着化学量論組成を有しており(すなわち、表面金属原子(M)の1つのパッキング配置(この配置を配置111と呼ぶ)は、 $M(111):A=1:1$ という比率で気体(A)を吸着することが可能であり、一方、もう1つの配置(配置110と呼ぶ)(これは、ある一定の比率で同じ材料の中に存在している)では、 $M(110):A=1:2$ とさらに多く吸着される。選択的に(111)部位を占有し、また、さらに多くのAを、 $N(111):A=1:2$ で吸着する第2の材料(N)を付加することにより、上記気体Aのさらに多くの正味吸着を結果的に生じることになる。NもまたMよりもAをより速く吸着する場合、その場合は、第1の効果と第2の効果は互いに補い合う。

10

【 0 1 0 1 】

一般的には、上記収着剤は所望される成分の収着に合せて選択される。上記収着剤は、上記フローチャネル壁上に濃密な、あるいは多孔質の収着剤層として配置することができる。上記収着剤は、上記フローチャネル上に直接コーティングすることができる。上記収着剤は一種の多孔質収着剤でありうるものであり、好適には、1つのフローチャネルの中に挿入されたモノリス(一体型)である。上記収着剤はまた、1つの多孔質基板上に配置することも可能であり、好適には、熱伝導型フェルトあるいは熱伝導型連続多孔質フォームである。1つの多孔質収着剤は、好適には、モノリスの形態であるが、1つのフローチャネルの中に挿入することができるものである。セラミックなどの比較的薄い界面層は、接着力を向上させ、および/または収着表面積を増加させるために上記多孔質基板と収着剤との間に挿入することが可能である。代替的には、上記多孔質基板は、上記収着剤材料から完全に形成することができる。いくつかの実施態様では、1つの多孔質収着剤が、実質的には、全ての気体のフローが上記多孔質収着剤(典型的には収着剤を塗布された多孔質基板)を通るように、上記開放チャネルを充填するあるいは実質的に充填する。

20

【 0 1 0 2 】

熱交換器10は、上記フローチャネルと熱的に接触している。好適には、上記熱交換器は上記チャネル(単数あるいは複数)が、約2mm未満の高さ(上述されている寸法)および/または幅dを有することを意味しているマイクロチャネル熱交換器である。上記熱交換器内の上記熱交換流体のフローは、上記フローチャネルを通る気体フローと比べて、クロスフロー(図示説明あり)、カウンターフローあるいはコフローでありうる。好適には、熱交換器は上記フローチャネルに直接隣接しており、また、さらに好適には、上記熱交換器は実質的に上記フローチャネルと重複している。1つの特に好適な実施態様では、熱交換器とフローチャネルは隣り合っており、また、実質的には、互いに広がっている、高さよりも実質的に幅と長さが大きい、薄い層である。好適には、同じ壁12は、上記熱交換器とフローチャネルの両方の壁を含み、また、この実施態様では、上記壁は、上記熱交換器の高さを計算する際には含められているが、上記フローチャネルの高さを計算する際には含められていない。上記熱交換器はスチール、アルミニウムあるいはプラスチックなどの熱的に伝導性のある材料を通じて上記フローチャネルと接触する。上記熱交換器は、特に好適なものである水と熱伝達液体(Thermal TMなど)、気体と水蒸気はさほど好適なものではないが、それらとともにいずれかの適当な熱交換流体を利用することができる。1つの特に好適な実施態様では、収着および/または脱離のための条件が、熱輸送流体の相変化と一致させるために選択され、例えば、熱伝達の非常に高速度のものが、ストリームを濃縮するおよび/または蒸発させることにより得ることができる。

30

40

【 0 1 0 3 】

一般的に、最小熱質量を有する1つのシステムを形成することは非常に望ましいことで

50

ある。好適には、サーマルスイング収着は、比較的薄い壁が上記システムを収容するのに使用することができるように、低い圧力で（好適には、約 1 ~ 1 0 0 0 p s i g、さらに好適には、1 ~ 3 0 0 p s i g）で実施される。低圧力運転はさらに、1つの特別な圧力範囲に対して最適化されている比較的狭い温度範囲を有するステージにおける収着と脱離を操作することにより補いまた助けることができる。好適な実施態様では、構造的な支持体が少しだけ、比較的低い圧力で運転することになる領域に設けられる。

【 0 1 0 4 】

図 2 は、そのそれぞれが熱交換器（複数）の間に挟まれている複数のフローチャネルの間に 1つの供給ストリームが分配されている本発明の 1つの実施態様を概略的に図示説明している。弁（黒丸で図示されている）は熱交換流体だけではなく気体のフローも制御し

10

【 0 1 0 5 】

図 3 a は、1つの収着剤（斜交線の陰影を付けてある）が 1つの開放チャネルの両側に配置されているケースを図示説明している。上記供給ストリーム中の 1つの成分が、上記開放チャネルから、それが収着され、また、したがって上記供給ストリームから分離されることが可能である上記壁の中に拡散することができる。図 3 a 中の点により図示されているように、上記装置の能力は、フローチャネルと熱交換器の反復層を束ねることにより、容易に増加させることができた。図 3 b は、図 3 a の中で表現されていたものなどの装置により分離プロセスを図示説明している。弱く収着された分子（ ）と強く収着された分子（ ）を含む 1つの気体混合物は上記フローチャネルの中に入る。陰影を付けた分子は、上記収着剤の中に、あるいはその上に実際に収着させた分子を表わしている軽く陰影を付けた円を伴う好適に収着された分子を示している。ポアは蛇行性の 3 次元構造内への迅速な分子拡散を可能にするのには十分大きいものである。その後、溶質は分子的に、あるいはクヌーセン拡散によるかのいずれかで、上記工学的に処理された収着剤基板上にコーティングされた活性収着剤内に見つかったさらに小さなポアの中に拡散することが可能である。上記さらに小さなポアの大きさは、上記大きなポアの大きさよりも小さいものである。好適には、上記ポアは、急速な収着のための数多くの部位を備えた広い表面積を可能なものとするマイクロ多孔質から中程度の多孔質範囲にある。収着は低温で起こり、また、温度は上記好適に収着された分子が上記チャネルから溶出する前に高温に切り換えられる。上記精製されたストリーム（ ）はこのプロセスから生じる少なくとも 2つの産物ストリームの一つである。上記プロセスは複数成分分離用に設計し、また、運転することができたが、そこでは、3 次あるいはそれ以上の混合物は、ただ 2 分するだけではなく成分に分離される。しかしながら、複数のストリームを分離すること、あるいは精製することは、付加的なステージを必要とするようになる。好適には、上記マイクロチャネル寸法は約 2 mm 以下である。上記高さとは長さはいずれかの値のものである。工学的に処理された、例えば、多孔質、収着剤の厚さは好適には、1 0 0 ミクロンと 5 0 0 ミクロンの間である。さらに好適には、上記工学的に処理された収着剤の厚さは 1 0 0 と 2 5 0 ミクロンの間である。対流フローは上記工学的に処理された収着剤に隣接しているギャップを本来的には通っていく。上記溶質は最初上記工学的に処理された収着剤へのギャップを通して拡散し、そしてその後は、上記工学的に処理された収着剤を通じて拡散を続ける。上記工学的に処理された拡散の方向は、最初、対流フローの方向に対して直角方向である。

20

30

40

【 0 1 0 6 】

図 4 a は、1つの多孔質収着剤（斜交線の陰影を付けてある）は上記フローチャネルを充填している構造を図示説明している。上記収着剤は多孔質であるため、フローは上記収着剤を通して起こるが、しかし、上記フローチャネルを通過する圧力低下は一般的には、開放チャネルの場合よりも高い。

【 0 1 0 7 】

図 4 b は、1つのマイクロチャネルをベースにした収着装置内の 1つの多孔質収着剤のための 1つの代替的な実施態様を図示説明している。本実施態様では、フローは最初上記収着剤を直接通っていく。本実施態様内での物質移動の拡散距離は、図 1 ~ 3 に図示され

50

ている構造による上記フローよりも短いものとなる可能性がある。上記物質移動距離は本来的には、対流フローが起こる上記大きなポアの大きさにより、また、上記工学的に処理された収着剤基板の表面上に置かれた上記活性収着剤薬の上記コーティング厚さにより制限される。これらポアの大きさは典型的には、10～500ミクロンの範囲にある。しかしながら、物質移動抵抗における減少は、圧力低下での増加により相殺されることになる。フローは開放性ポアの上記蛇行性ネットワークを通る力であるため、増加する摩擦の喪失が圧力低下を増大させることになる。低圧力の下降維持に敏感ではない適用の場合には、このアプローチは好ましいものとなる可能性がある。

【0108】

本明細書に説明されている上記「多孔質材料」（「多孔質収着剤」を含めて）は、5～98%のポア容量を有する多孔質材料を言い、さらに好適には、合計の多孔質材料の容量の30～95%を有する多孔質材料を言う。上記材料のポア容量の少なくとも20%（さらに好適には少なくとも50%）は0.1～300ミクロンの大きさ（直径）の範囲にあるポアを含み、さらに好適には、0.3～200ミクロン、そしてその上さらに好適には、1～100ミクロンの大きさ（直径）の範囲にあるポアを含む。ポア容量とポアの大きさの分布は水銀ポリシメトリーと窒素吸着とにより測定される（上記ポアが円筒形幾何学形状であると仮定）。知られているように、水銀ポリシメトリーと窒素吸着は補完的な技術であって、水銀ポリシメトリーのほうは大きなポアサイズ（30nmよりも大きなもの）を測定するにはより正確であり、また、窒素吸着のほうは小さなポア（50nm未満）に関してはより正確である。約0.1～300ミクロンの範囲にあるポアサイズは、たい

10

20

【0109】

図5aは、装置860を示し、そこではフロー分布層862（典型的には無作為、定型、あるいは間隔を空けたポア、スロット、穴などを有するシート）がチャンバ866の長さに沿って供給原料864を分配することができる。上記チャンバ866は好適には、1つの収着剤材料868を含む（このように、低い圧力低下を可能にすることができる、上記チャンバの長さに沿った単一層として図示説明されているが、1つの収着剤868が本明細書に記載されている上記構造のいずれかを有することが可能であることを認識すべきである）。

30

【0110】

図5bは、ある種のフローは上記多孔質材料の中にある上記大きなポアを通して対流的に移動することが可能であるが、バルクフローパス820が多孔質収着剤材料822の間に配置される1つの実施態様を図示説明している。上記大きなポアを通るフローは上記多孔質挿入のポア直径が大きくなると、増加し、また、上記開放領域の液圧直径よりも下の大きさに近づいていく。このチャンバは、収着剤のリングあるいは部分リングを備えた1本の管として形状化することができるが、さらに好適には、平面上での配置である。上記平面上での配置により、付加的なチャンバ、熱交換器などのその他の成分を備えたチャンバを経済的に束ねることが可能になる。バルクフローチャンネルが近接して直線的に通る構造により、低い圧力低下のみを伴う気相分離を実施する機会が作り出される。

40

【0111】

図5cと5dは、波形挿入片826により収着のための広い表面積が設けられ、一方、近接しているフローパス828、832により、少しの圧力低下で収着を実行するのが可能になる収着チャンバの構造を図示する。上記挿入片826は1つの多孔質収着剤材料の表面コーティングを有するか、あるいは好適には、1つの多孔質収着剤材料を含むかのいずれかである。同様の構造が図9dで図示説明される。

【0112】

10

20

30

40

50

図 5 e は、気体フローが部分的に上記収着剤を通して、またその周辺にあるように、1 つの波形多孔質収着剤材料 8 2 6 が上記収着チャンバの中に配置される 1 つの実施態様を図示説明している。本構造は、上記多孔質収着剤との接触を確実なものとする。しかしながら、本構造は、1 つの開放チャンネルによるものよりも有意に大きな圧力低下という短所を有しているが、上記収着剤表面との上記気体のさらに密接な接触を保てるという長所を有する。

【 0 1 1 3 】

図 5 f と 5 g は、収着剤繊維 8 3 6 , 8 3 8 を用いている。これら繊維は、例えば、多孔質セラミック、金属あるいは複合材料繊維であるのがよい。圧力低下を起こすことがより少ないので、平行繊維 8 3 6 が好ましいものとなる。上記繊維 8 3 8 は、上記チャンバを通る蛇行性フローを作り出す。いずれの場合でも、圧力低下を起こすことが少なく、より良好な熱伝導性を有することができ、また、さらに均一で、制御された表面を設けることができるため、収着繊維のほうが粉末よりも好ましい。上記チャンバ壁 8 4 0 , 8 4 2 は、セラミック、プラスチック、金属（良好な熱伝導性に関して）あるいは複合材料であってよい。

【 0 1 1 4 】

図 5 h と 5 i は、バッフル 8 4 6 , 8 4 8 を備えたチャンバを図示説明している。バッフル 8 4 6 はある種の多孔質収着剤材料から構成されるプレートあるいはロッド、あるいはある種の収着剤材料で塗布されているプレートあるいはロッドを含む。バッフル 8 4 8 は、ある種の多孔質収着剤材料から構成されるプレートあるいはロッドを含む。フローは、平行 8 4 9 かあるいは非平行 8 4 7 かのいずれかであることが可能であり、あるいは異なる溶質は、異なる方向に流れることができる（例えば、直交溶質フロー）。いずれの場合でも、上記チャンバを通る近接しているバルクフローがある。これらバッフルは乱流を作り出すことができ、また、上記収着剤との気体溶質の接触を向上させることができる。好適には熱伝導性金属を含む上記バッフルは、上記壁に、（あるいは上記壁から）良好な熱伝達を提供する。上記チャンバ壁 8 5 4 は、壁 8 4 2 に関して上で説明されている同じ材料のものであってよい。

【 0 1 1 5 】

図 5 j は、近接しているバルクフローチャンネル 8 5 2 がその中にあるある種の多孔質収着剤材料 8 5 0 を図示説明している。マトリックス 8 5 0 は上記チャンバ壁でありうるし、あるいはアーティクル 8 5 5 全体が 1 つの開口部の中に適合している挿入片でありうる。好適には、上記マトリックス材料には、1 ~ 1 0 , 0 0 0 バルクフローチャンネル 8 5 2 が含まれ、さらに好適には、1 0 ~ 1 0 0 0 バルクフローチャンネル 8 5 2 が含まれる。1 つの好適な実施態様では、これらチャンネルは蛇行性のものである。さらにもう 1 つの実施態様では、上記チャンネル 8 5 2 は収着剤材料およびバルクフローで充填され、また、溶質は最初上記マトリックスを通る。

【 0 1 1 6 】

図 6 a は、管 / チャンバ 9 0 4 を備えている 1 つの収着装置 9 0 2 を図示説明しているが、そのそれぞれは本明細書に記載されている上記構造のいずれにおいてもある種の多孔質収着剤（図示せず）を含めることが可能である。上記気体混合物は上記管を通して流れる。これら管の外側にあるのは、バルクフロー容量 9 0 6 である。1 つの好適な実施態様では、1 つの熱交換流体が上記バルクフロー容量の中を通して流れる。すなわち、上記熱交換流体のフローは、気体の溶質および産物の上記フローに対するクロスフローであり、並流フローあるいはカウンターフローでありうる。

【 0 1 1 7 】

図 6 b は、1 つの多孔質収着剤材料 9 0 8 が、上記チャンバ壁 9 1 0 に対して直接接触することなく上記チャンバ内に配置される構造を図示説明している。本実施態様は、より高い熱伝達抵抗を克服するためにより長いサイクル時間を必要とする場合がある。もう 1 つの実施態様（図示せず）では、上記材料 9 0 8 は（分子拡散が起こる）大きなポア構造のコアと、外側上にある小さなポア構造（それを通してクヌーセン拡散が起こる）を含む

。収着剤は、上記小さなポア構造にコーティングする、あるいは上記大きなポア構造、あるいは両方にコーティングすることが可能である。

【0118】

図6cの上面は、バルクフローパス912および多孔質収着剤材料914, 916を有するチャンバ911を図示説明している。多孔質プラグ916はバルクフローパス912を通過した後に収着されずにそのまま残っているいずれかの気体種に対する接触をもたらすのに役立つ。本実施例およびその他の図におけるフローレジームは典型的には、2000未満のReynolds番号という伝統的な定義をベースにした層流である。上記フローレジームが上記マイクロチャンネルの中にある遷移性のものかあるいは乱流性のものであってもよいが、これは一般的ではない。層流フローに関しては、上記チャンネルの中央線に沿って移動する気体種になる。全ての分子が上記多孔質収着剤に拡散する機会を有する可能性があるわけではない。収着する上記壁に対して拡散しないそうした分子に関しては、それを「スリップ」と言う。したがって、平衡状態よりも低い数パーセンテージポイントとなる全体の収着が達成可能であることが示唆されるであろう。上記チャンネルの長さの一部分の全体断面を通る上記多孔質収着剤材料を使用することは、スリップを軽減するのに役立つ、また、全体のより高い収着能力を可能にするのに役立つ。

10

【0119】

図6cの底面は、マルチ収着チャンバ922と混合チャンバ924から構成される1つの収着装置を図示説明している。上記混合チャンバは少なくとも2つのチャンバ922から出てくる気体を混ぜ合わせる。上記混合チャンバは、複数のチャンバの間の濃度をおそらく層流フローストリームラインとなるものを混合することにより均等にするのを手助けし、また、流体の中央線スリップを減少させることにより少なくとも2つのチャンバが1つのチャンバに接合される場合よりもさらに高い全体の収着率を確実なものとする手助けをする。

20

【0120】

図6dは、少なくとも2つの収着チャンバ930, 932からの上記バルクフローが多孔質材料934の中に流れて入るセパレータを図示説明している。運転の1つの代替的なモードでは、フローはフローパス930を通して流れ、多孔質材料934を通り、そしてフローパス932を通して出る。本実施態様はまた、流体の起こる可能性があるスリップを減少させ、また、平衡状態で予測されるものに近い全体の収着をもたらすのに役立つ。

30

【0121】

図6eはフォーク型構造を示し、そこでは気体混合物は、約2mm以下の寸法を有する第1コンパートメント936に入り、また、対流的に多孔質収着材料938を通過していき、またその後には多孔質材料940を対流式に通って移動する。コンパートメント936の中を移動しながら、上記供給原料は、上記多孔質収着剤に拡散してもよい。上記多孔質材料940の中に存在している気体は第2コンパートメント942の中に流れる。上記コンパートメント936と942は、偏向される、あるいは偏向されない場合がある。多孔質分割器938を偏向させることにより、隣接する第1コンパートメントの中にある上記気体フローは、成分のスリップを減少させるためにさらに混合される。

40

【0122】

図6fは、上記第1フローパスの中のある種の多孔質収着剤の1つの側に沿って上記供給原料が流れ、少なくとも1つの曲がりを作り、またその後には、少なくとも1つの第2フローパスを形成するように、反対側のフロー方向に上記多孔質収着剤のもう1つの側に沿って移動して戻るフロー構造を図示説明している。1つの代替的な構造では、第2の収着剤は第2のフローパス用に使用するのがよい。もう1つの構造では、1つの壁が上記第1と第2のフローパスの中で使用される上記多孔質収着剤を分離するのがよい。

【0123】

もう1つの好適な実施態様は、図7に図示説明されている。本実施態様では、1つの流体混合物供給ストリーム702、例えば、水素含有供給ストリームは開放チャンネル704の中に入って通過していく。1つのサイクルの冷却相時には、1つの成分、例えば、水素

50

は選択的に収着剤 706 に収着される。脱離するためには、上記供給ストリームは中断され、また、熱は電氣的に抵抗性のある加熱要素 708 から加えられる。制約された容量の装置における電氣的な加熱により急速に温度を上昇させることができ（秒当たり 100 以上、これについては、例えば、本明細書に参考文献として組み込まれている米国特許第 6,174,049 号および米国特許第 4,849,774 号を参照）、したがって、非常に短い脱離相を可能なものにする。上記電気抵抗器 708 からの熱はその後にマイクロチャンネル冷却器 710 を通って移動していく。この構造では、上記熱交換器は冷却液流体 712 と電気抵抗加熱との組み合わせにより形成される（任意の向流フローの中に図示されている）。1つの代替的な実施態様では、上記収着剤が、ヒートシンク（上記構造には、例えば、熱伝導性材料の比較的質量の大きなブロックを含めることが可能となっている）と熱接触している電氣的に遮断する材料の上に 1 枚の薄いフィルムの形態になっている。脱離に関しては、上記加熱は非常に迅速であるので、上記熱の無視できる部分は、上記絶縁材料を通して伝えられていき、また、上記ヒートシンクの中に入っていく。上記電流を停止するに当たっては、上記収着剤は上記ヒートシンクの温度にまで急速に冷却され、また、1つの収着サイクルを開始することができる。

【0124】

水素分離の場合、Pd（パラジウム）上にある水素の上記収着熱は 800 cc に対して約 37,000 J / モル、あるいは 1247 J である。Pd（パラジウム）1 cc、11.98 グラムは、水素 800 cc（289 K）を吸着することができる。Pd（パラジウム）の熱容量は 0.243 J / gm K である。20 K という温度変化を仮定すると、上記 Pd（パラジウム）により吸着される上記熱は 58 J / cc となる。水素 800 cc に対して要求される合計の熱は 1306 J になる。Pd（パラジウム）の上記電気抵抗性は 13.8 Ohm / cm（371 K）である。上記 Pd（パラジウム）フィルムは 3 μm の厚さであり、1 cm の幅である場合は、Pd（パラジウム）の 1 cc に対して、ストリップは 3333 cm の長さとなる。n cm の長さである場合は、断面は $0.0003 * n \text{ cm}^2$ であり、また、その長さは $3333 / n \text{ cm}$ になる。上記フィルムの抵抗はその後 $1.53 * 10^8 / n^2$ である。上記 Pd（パラジウム）を加熱するのに、また水素を脱離するのに必要とされるエネルギーは 800 cc 当たり 1306 ワット秒、あるいはリットル当たり 1632 ワット秒である。n が 1000 である場合は、0.3 秒の加熱を行うのに必要とされる電流は 5.3 アンペアであり、電位は 816 ボルトである。n が 2000 である場合、0.01 秒の加熱を行うのに必要とされる電流は 58.4 アンペアであり、また、そのポテンシャルは 224 ボルトである。

【0125】

1つの好適な実施態様では、迅速かつ効率的な熱交換は、熱交換層の間に 1つのフローチャンネル層を挟むことにより達成される。さらに好適には、上記分離装置は、熱交換器とフローチャンネルの複数の交互に重なる層で作上げられる。上記熱交換器とフローチャンネルは、より大きなシステムの中に多岐管化して入れることができる。1つのこうしたシステムは図 8 に概略的に図示説明される。上記概略的に図示説明されている装置の運転では、1つの流体混合物は、第 1 ヘッダーの中に通過して入っていき、また、介在する熱交換器（図示せず）とともに複数のフローチャンネルの中に分配される。1つの成分は、上記フローチャンネル中の上記収着剤、例えば、上記 Pd（パラジウム）表面の中に、あるいは上記収着剤を通して選択的には収着される。成分減損流体が 1つのヘッダーの中に集められ、また、さらなる成分が収着される第 2 ユニット（ステージ II）の中に通され、また、その上さらに残留成分をステージ III において上記フローチャンネルの中に移動することができる。最後に、少なくとも 1つの成分で減損している産物流体は出口 82 を通じて放出されるか、あるいは集められる。いくつかの実施態様では、1つの入口弁が閉じられ、また、温度を上昇させる。より高い温度では、上記成分は脱離され、また集められる。所望される場合は、掃引流体、例えば、掃引ガスを使用することができる。

【0126】

上記収着剤の能力は、1つのフローチャンネルの開始部に供給原料を導入しながら、収着

流体、例えば、ガスを駆逐するために1つのフローチャネルの長さにならって加熱することによりさらに増強することができる。この技術においては、加熱は、非収着供給ストリームが上記フローチャネル出口に達する前に、上記脱離種が出て行くようにその時間が調節される。

【0127】

水素などの可燃性成分に関しては、上記システムは、脱離が起こっている上記装置の別の領域（あるいはステージ）では、上記供給ストリームとともに出て行く非収着成分を燃焼することにより、さらに効率的に作り上げることができる。適当な導管および弁は、1つの収着層と熱接触している加熱器層に対して上記非収着成分ストリームを方向付けるのに使用することができる。

10

【0128】

非常に数多くの付加的なステップを本発明の諸方法に付け加えることができる。例えば、上記供給流体は、上記収着剤表面を害することができる上記供給混合物から構成成分を取り除くために事前に処理することができる。1つの選択肢は1つ事前処理ゾーンあるいは床の中のゼオライトなどの分子篩収着剤を使用することである。脱離は、加熱掃引流体、例えば、加熱掃引ガスを使用することによりさらに迅速に行うことができる。いずれかのステージで得られた流体は、再循環させて、より早い時期のステージに戻すことができる。

【0129】

上記フローチャネルおよび熱交換器は独立したユニットでありえ、あるいは水蒸気リフォーマー、水-ガスシフト反応炉、その他などの反応炉の出口に接続することができ、また、分離された水素はその後、燃料電池などの別の装置の中に通すことができ、したがって、電力システムを形成することができる。本明細書に記載されている水素収着装置を組み込んでいるシステムには、以下のものを含めることができる。すなわち、大きな水素プラント（1日当たりの100+数百万基準立方フィートまで：MMSCFD）から、モジュラー水素発電ユニット（～1MMSCFD）、分配発電機用の燃料プロセッサ、自動車用燃料電池のための燃料プロセッサ、携帯装置の中にあるバッテリーに代わる燃料電池のための非常に小さい燃料プロセッサまでが含まれる。

20

【0130】

上記流体分離装置は、例えば、薄い金属あるいは複合材料プレート、例えば、Pd（パラジウム）複合材料プレートを上記熱交換器表面に接合することにより形成することが可能であり、あるいは1つの収着剤、例えば、Pd（パラジウム）を、上記熱交換器の壁に対する材料として使用することにより、形成することが可能である。これらプレートはきわめて薄いものとすることができ、例えば、1μm以下とすることができる。熱交換器用のチャネルプレートは、放電加工（EDM）、ミリング、エッチング、蒸着金属あるいは合金、また、無電解めっきPd（パラジウム）金属、リン化合物および合金などの技術により作り上げることができる。フローチャネルは、中央プレートが1つのチャネルあるいはそれにより切断されたチャネルを有し、また、上面および底面プレートは、収着剤をコーティングした内部表面、例えば、水蒸気コーティングPd（パラジウム）内部表面を有する3枚のプレートを接合することにより製造することができる。フローチャネルは代替的には、上記構造全体に均一な蒸着をもたらす技術、無電解めっきを施すのがよい。1つの多孔質挿入片は、上記フローチャネルの中に挿入することができる。上記熱交換器プレートを含む上記プレートは、上記Pd（パラジウム）材料を収着剤として蒸着させながら、束ねて、また、拡散結合し、あるいは上記Pd（パラジウム）含有プレートで密封することができる。

30

40

【0131】

上記収着装置は、プラスチックなどの非金属材料から構築することができる。約400より下の温度に関しては、たいいていの収着システムのための運転温度に耐えることができるさまざまなプラスチックがある。たいいていの溶質用の収着剤の能力は、低温で達成されるもっとも高い能力を備えていて、温度に反比例するため、たいいていの収着システムは

50

比較的低い温度で運転する。1つの好適なプラスチック材料は、電氣的に加熱することができるポリイミドである。すなわち、したがって、電気ヒーターは、上記熱交換流体の代わりに、あるいは上記交換流体に加えて、使用することが可能である。また、収着剤あるいは上記収着剤を含有する上記基板材料を電氣的に加熱することができ、またしたがって、上記装置を構築するのに使用される上記バルク材料を加熱することを回避することが可能となっている。

【0132】

薄い収着剤層の使用は、高度に信頼できる薄いコーティングを生み出す表面仕上げプロセスが高価なミリング技術だけということではなく使用することができるので、本発明の装置の製造には1つの利得である。こうした表面仕上げの諸方法は無電解めっき法、電解質めっき法、スパッタリングコーティング法、化学的蒸着法、電解研磨法、電鍍法、その他である。こうした技術はまた、純金属、合金、および/またはこれらの複数層の堆積を容易に可能なものにする。それらは、一日に何千平方フィートも生成することができる、ロール焼付けプロセスにおいてさえもバッチあるいは高度に経済的な連続モードで運転することができる。これらのコーティング平坦シートはその後に切断され、上記装置の製造を仕上げるためにフロー分散剤と伝熱流体担体層とにより層化される。最終的な密封は、いずれも関わっている上記材料と寸法に対してもっとも実地的なものである接着剤、溶接、拡散接合法、ロウ付け、その他を使用して行うことができる。

【0133】

入力流体混合物には、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 $C_1 \sim C_{10}$ アルカン類、特に、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 、ナフタおよび他の軽石油をベースにした供給成分、 N_2 、 O_2 、 Ar （アルゴン）、アンモニア、低級アルコール、特にメタノール、エタノール、プロパノール、亜硫酸ガス、そして SO_2 、 SO_3 、 H_2S 、 CS_2 、 COS などの非常に数多くの気体が含まれる。上記流体混合物にはまた、溶液中のアルカン類、アルケン類、アルコール類、エーテル類、酸類、水、そしてその他の有機あるいは無機成分を含む液体の混合物が含まれる。

【0134】

上記流体混合物供給原料は、上記の源のTとP特性を有することになり、また、精製された産物のための望ましいTとPを有することになる。さまざまな供給原料と標的P-Tプロフィールを収容するように上記収着剤組成が選択されるので、ガスを特定のTおよび/またはPに事前調整する必要がないのは、本発明の1つの長所である。特殊な収着剤とP-T範囲に関しては、上記流体混合物、例えば、水素含有ガスは $1 \times 10^{-4} \text{ mbar} \sim 20 \text{ bar}$ 、そしてより好ましく $1 \times 10^{-3} \text{ mbar} \sim 3 \text{ bar}$ はという好適な部分圧（絶対値）範囲にあって上記フローチャネルの中に流れ込むことが可能である。上記圧力は、上記装置は破裂しないように十分に低く維持されるべきである。いくつかの実施態様では、上記フローチャネルには、層流フローを最小にするように、内部バッフルが含まれ、あるいは上記気体は十分に狭くなっているので、上記選択された成分の収着を可能にするのに十分に頻繁に上記収着剤と衝突し、少なくとも上記選択成分、例えば、水素含量の実質的な部分を可能にする。上記装置を通るフロー速度は上記装置の大きさにより、また、望ましい効率や背圧などのその他の因子による。運転の好適なモードにおいては、圧力の変化が典型的にはサーマルサイクリングの結果として起こるが、ポンピング（排気あるいは圧縮用のいずれも）は使用されない。

【0135】

上記分離プロセスは好適には、少なくとも1つの後者のステージが早期ステージよりも低い収着温度で運転される複数ステージで運転される。さらに好適には、上記プロセスには、少なくとも3つの連続的な収着ステージが含まれ、そのそれぞれが連続的に低い温度範囲で実施される。上記選択成分の部分圧は減少するので、低い温度が上記成分をさらに効果的に収着するのに使用される。この技術により、上記温度範囲が全てのステージで同じであった場合は、それよりも狭い平均温度スイングで運転しながら、さらに大量の全体の成分分離がもたらされる。

【0136】

1つの装置において、1つのステージは、1つの流体溶液から1つの成分を収着させるか、あるいは脱離させるかのいずれかを行うマイクロチャネルの平行アレイなどの1つの装置、あるいは1つの装置の一部である。単一の装置はマルチステージ工程を有することができる。1つのプロセスにおいては、1つのステージは、分離が起こる1つの収着あるいは脱離運転であり、好適には、平衡状態が実質的に達成される（少なくとも約85%）1つの収着あるいは脱離運転である。

【0137】

（3ステージ収着装置の説明）

3ステージ収着装置の前提は、温度が上記収着サイクル時にもっとも低く、また、上記脱離サイクル時にもっとも温度が高いという点で2ステージ収着装置に類似している。上記供給原料は、1つの連続的あるいは半連続的なやり方で左から右に循環され（図9a～9cに図示）、あるいは右から左に（図示せず）交互に循環される。

10

【0138】

2ステージと3ステージ収着装置の間にある主要な差異は、上記脱離と収着ステージの間にある付加的なステージの付加である。典型的には、そこにはまた、回収収率、産物純度、および/またはエネルギー利用における増加がある。付加的なチャネルは、1つの溶質を強力に保持し、あるいはさらにゆっくりと温度を変化させる部位を含む高度な表面不均質性を上記収着剤は有する場合には脱離に対する付加的な時間を設けることを含めて、1つあるいは複数の目的に役立つことになる。第3ステージの付加はまた、供給スイッチの前に上記収着チャネルを事前に冷却するのに使用される可能性がある。上記収着サイクルの全ての時間の間、温度が T_c に等しいため、これにより、特定のステージの能力を事実上増加させることになる。

20

【0139】

高い温度および低い温度は可燃性ガスあるいは水蒸気を含む加熱された、あるいは冷却された伝熱流体、水あるいはガスにより制御することができる。電気（ジュール熱）によってもまた制御することができる加熱は好適には、 $-50 \sim 1000$ の範囲にあり、さらに好適には、 $8 \sim 160$ の範囲である。たいていの例では、上記フローチャネルの温度は上記熱交換器を通して流れる上記熱交換流体の温度により制御される。温度は連続的に変化していくことができるが、しかしながら、温度は好適には、最小遷移時間で高い温度から低い温度にジャンプして、あるいは低い温度から高い温度にジャンプして、一般的には10秒当たり1回よりも速く、好適には、秒当たり1～10回、また、もっとも好適には秒当たり100～1000回遷移する。その良好な熱伝導性、低熱キャパシティ、短い熱輸送距離を備えた本発明の装置の上記構築は、上記フローチャネルにおける急速な温度変化を可能なものにする。急速な温度変化のこの能力は、上記収着剤、例えば、Pd（パラジウム）あるいはPd（パラジウム）合金、水素収着表面が上記フローチャネルの上記壁上に配置されるところではさらに向上される。上記Pd（パラジウム）表面の温度変化（例えば、熱電対により測定されるように）が、 $200 \sim 2000$ / 秒の1つの好適な範囲を有して、少なくとも20 / 秒の速度で実施される。

30

【0140】

本発明のプロセスは好適には、 $0.1 \sim 1000$ Hz、さらに好適には、 $100 \sim 1000$ Hzという収着/脱離サイクル時間にわたり実施される。さらに好適には、それぞれのサイクルの収着（低 T ）部分が好適には $0.1 \sim 10$ 秒間、さらに好適には、 $0.001 \sim 2$ 秒間生じる。一方、それぞれのサイクルの脱離部分は好適には、 $0.1 \sim 1$ 秒間生じ、さらに好適には $0.001 \sim 0.01$ 秒間生じる。

40

【0141】

回収された成分の純度（1つの実施例として水素を使用して）は、いくつかのやり方で改善することが可能である。合計空隙容量は好適には、TSS収着/脱離装置の設計において最小化される。したがって、流体通路は好適には短くまた小さい。この特徴はまた、ガス拡散と輸送距離が短いため、収着のための時間を減少させる手助けともなる。上記P

50

d (パラジウム)の実施例に関しては、STPにおける H_2 ガスの800容量を超える量がPd (パラジウム)の容量当たり収着可能である。したがって、上記収着容量は10 μ mの厚さであり、また、上記ガスコンパートメントが100 μ mの厚さであり、その後は汚染物を有する元の供給ガスのおよそ1/10はまだ上記ガスコンパートメント内に残留する。Pd (パラジウム)に対する高い H_2 収着係数のためそれを完全に負荷するためには上記収着剤に対して供給ガスの容量の数百倍を流すことが必要であることは留意すべきことである。したがって、この好適なケースでは、上記残留ガス汚染物がまだ負荷の後にも上記チャネルに存在する場合であって、この残留供給ガスが、上記脱離サイクル時に上記供給ガスコンパートメントの中に残ることが可能になる場合であっても、上記汚染物の約90%が取り除かれる。

10

【0142】

上記残留供給ガスの中にある上記汚染物を操作する第2手段は、上記精製された産物ストリームから再循環して戻された上記精製された H_2 の小さな量を上記ガス空間にバックフラッシュすることになり、おそらく、上記産物ガスの0.1~10%が再循環される。バックフラッシュがさらに大量になると、上記水素ガス産物はさらにそれだけ純度を増す。マルチステージTSS装置では、産物ガス純度とエネルギー保存を改善するために、中間部分精製ストリームを上記フラッシュガス用に使用することもまた可能となっている。

【0143】

供給ガスと精製された産物ガスとの間での交差汚染を最小にする第3の手段は、脱離の前の非常に短い(<2秒、好適には、0.1秒未満)時間に上記ガスコンパートメントを少なくとも部分的に排気することになる。減圧曝露時間は排気時に H_2 の低い部分圧のため、未熟 H_2 脱離が原因となって H_2 の喪失を最小にするように非常に短く維持される。また、完全な排気は必要なく、排気レベルは正比例して所望される残留不純物レベルに達する。

20

【0144】

本発明の諸方法と装置はその特性により特徴付けることができる。例えば、水素分離の場合は、本発明の上記諸方法と装置は、以下の特性の1つあるいはそれ以上により特徴付けることができる。好適には、単一の収着ステップにおいては、水素は、収着剤の立方センチメートル(cc)当たり0.001~約0.05モル H_2 という速度で収着され、さらに好適には、少なくとも0.01、また、その上さらに好適には収着剤の少なくとも0.03モル H_2 である。この収着ステップは好適には10秒未満に起こり、また、さらに好適には、1秒未満であり、また、その上さらに好適には、0.1秒未満である。

30

【0145】

好適には、単一の脱離ステップでは、水素は、収着剤の立方センチメートル(cc)当たり0.001~約0.05モル H_2 という速度で脱離され、さらに好適には、少なくとも0.01、また、その上にさらに好適には、収着剤の立方センチメートル(cc)当たり少なくとも0.03モル H_2 という速度で脱離される。この脱離ステップは好適には、10秒未満で起こり、さらに好適には1秒未満で、また、その上さらに好適には、0.1秒未満で起こる。

【0146】

40

全体として見直した場合、本発明のもっとも重要な特性は、分離能力と生産性である。好適には、本発明のプロセスと装置から得られるガスは、純度で少なくとも2倍であり、さらに好適には少なくとも10倍(汚染物の初期質量の1/10、例えば、90%の純度~99%の純度)であり、その上さらに好適には少なくとも100倍であり、初期水素含有混合物よりもさらに純度が高くなる。また、好適には、本発明は、1日当たりの収着剤の立方センチメートル(cc)当たり100~約3000基準立方フィート(scf) H_2 、さらに公的には少なくとも1000、また、その上さらに好適には、少なくとも1日当たり収着剤の立方センチメートル(cc)当たり2000 scf H_2 という速度で水素を生産する。この速度はバッチ、半連続あるいは連続形態で生じさせることができ、また、1日のいずれかの部分に対して、また、複数日数に対してはさらに好適に生じさせる

50

ことができる。

【実施例】

【0147】

試験装置は、Pd（パラジウム）金属、Pd（パラジウム）-P合金、あるいはPd（パラジウム）-Ni（ニッケル）合金かのいずれかのPd（パラジウム）コーティングで覆われたその外部表面を有した0.5インチステンレスあるいは低炭素スチール管を使用して構築された。上記Pd（パラジウム）で覆われた管の8インチは、ガス入口と圧力計を有する2インチ直径管の中に外被されて入れられた。冷水（8～15℃）と109～153℃水蒸気が、1つのサイクルのコールド部分とホット部分用の管をそれぞれ通された。

10

【0148】

パラジウム、すなわち、パラジウム-リン合金は以下のように無電解めっきされた。すなわち、2.0g Pd（パラジウム）Cl₂、3.8g 酒石酸カリウムナトリウム四水化物、5.12g エチレンジアミン、200mlの水の中に入っている0.82g 次亜リン酸ナトリウムを混合して、1つのパラジウム溶液を作成し、また、HClを添加することによりpHを8.5に調節した。ステンレススチールバーは、硫酸で処理され、水で洗浄され、また、いかなる油を取り除くためにトルエンで拭き取られた。上記ステンレススチールバーはその後に、2.4g 硫酸スズと250mlの水の中に入っている10ml濃縮HClを溶解させることにより作成された増感剤と3分間反応させた。増感されたスチールバーはその後、0.0125g Pd（パラジウム）Cl₂と250ml水の中に入っている10ml濃縮HClを溶解させることにより作成された種溶液に1分間移送された。上記スチールバーは取り除かれ、水で洗浄され、そして、上記パラジウム溶液の中に浸漬させることにより、すぐにめっきされた。所望される厚さに蒸着した後、上記バーは取り除かれ、イソプロピルアルコールで洗浄され、また乾燥された。脱イオン化された水が全ての配合物の中で使用された。

20

【0149】

パラジウムは以下のように電解質めっきされた。電解質パラジウム溶液は、2.5g 亜硝酸ジアミンパラジウム（II）を、250mlの水の中に入っている27.5g スルファミン酸アンモニウムと混合することにより作成され、また、アンモニアを添加することによりpHを7.5～8.5に調節した。ステンレススチールバーは水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウムの溶液の中に浸漬することにより洗浄された。上記スチールバーはこの溶液から取り除き、また、油を取り除くためにトルエンで拭き取った。電線は上記バーに取り付けられ、一方、上記バーは水酸化ナトリウム洗浄溶液の中にあって、電流は50A/ft²の電流密度で2分間印加された。上記バーは取り除かれ、またすぐに上記電解質パラジウム溶液の中に置かれ、カソード（陰極）として上記スチールバーにより5A/ft²が印加された。低炭素スチールは相似プロセスにより電気めっきされた。

30

【0150】

Pd（パラジウム）-ニッケルサーメットでコーティングしている1本の管が製造業者の指示により作成された。

40

【0151】

それぞれの管に対して、複数のサイクルが実施された。残留酸素が仮性の結果（水に成長した）を導くが、これら運転は被覆物を適応させることが必要であったため、初期運転の結果は破棄された。データの実施例は図10aと10bに図示されている。数回の運転の結果は平均化され、また、その結果は下の表に示す。窒素ガスとベアステンレススチールがそれぞれ対照と空試験で使用された。

【0152】

【表 1】

表 1 水素収着と脱離の速度

気体	システム	平均脱離速度 (PSI/秒)	標準偏差 (PSI/秒)	平均吸着速度 (PSI/秒)	標準偏差 (PSI/秒)
窒素	0.2687 g 電解質 Pd (パラジウム)	0.748	0.064	0.511	0.034
窒素	12.0591 g サーマット Pd (パラジウム)	0.736	0.028	0.591	0.017
水素	12.0591 g サーマット Pd (パラジウム)	1.333	0.159	1.087	0.032
窒素	0.2687 g 電解質 Pd (パラジウム)	0.770	0.013	0.589	0.106
水素	0.2687 g 電解質 Pd (パラジウム)	1.833	0.057	1.533	0.099
水素	Bare SS	1.367	0.055	1.033	0.006
窒素	Bare SS	0.756	0.009	0.627	0.040
窒素	0.67 ミクロン無電解 Pd (パラジウム)	0.746	0.023	0.650	0.010
水素	0.67 ミクロン無電解 Pd (パラジウム)	1.553	0.021	1.170	0.020

10

【0153】

20

対照と空試験を用いて、吸着 / 脱離速度はその後、全てのガスが温度の変化のために起こす膨張 / 収縮の効果に対して訂正される。さらに、その空（ベアステンレススチールバー）方法での脱離 / 吸着速度がパラジウムの効果を完全に調べるために差し引かれる。

【0154】

【数 2 1】

$$\left[\left(\frac{\Delta p_{H_2, \text{desorption, electroless Pd}}}{\Delta \text{time}} \right) - \left(\frac{\Delta p_{H_2, \text{desorption, SS}}}{\Delta \text{time}} \right) \right] - \left[\left(\frac{\Delta p_{N_2, \text{desorption, electroless Pd}}}{\Delta \text{time}} \right) - \left(\frac{\Delta p_{N_2, \text{desorption, SS}}}{\Delta \text{time}} \right) \right] = \frac{\Delta p_{H_2, \text{desorption, electroless Pd, corrected}}}{\Delta \text{time}}$$

30

【0155】

再び、上記無電解パラジウムシステムを 1 つの実施例として使用する（表 1 のデータ）

【0156】

【数 2 2】

$$[(1.553 \text{ psig/sec}) - (1.367 \text{ psig/sec})] - [(0.746 \text{ psig/sec}) - (0.756 \text{ psig/sec})] = 0.186 \text{ psig/sec}$$

【0157】

パラジウム上の窒素についての平均脱離速度はステンレススチール上の窒素についての脱離速度よりも遅いことに留意。差（0.01 psig / 秒）は値の不確定性内にあって、数字は実質的に等しいものと仮定される。

40

【0158】

不確定を伝搬するためには、一般的な誤差伝搬等式が使用される。

【数 2 3】

For $x = f(u, v, \dots)$

$$\text{Then: } \sigma_x^2 \cong \sigma_u^2 \left(\frac{\partial x}{\partial u} \right)^2 + \sigma_v^2 \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right)^2 + \dots$$

【0159】

50

われわれの等式は実質的に $X = [A - B] - [C - D]$ であるので、その場合は、すなわち、

【数 2 4】

$$\sigma_X^2 = \sigma_A^2 \left(\frac{\partial X}{\partial A} \right)^2 + \sigma_B^2 \left(\frac{\partial X}{\partial B} \right)^2 + \sigma_C^2 \left(\frac{\partial X}{\partial C} \right)^2 + \sigma_D^2 \left(\frac{\partial X}{\partial D} \right)^2$$

or...

$$\sigma_X^2 = \sigma_A^2 (1)^2 + \sigma_B^2 (-1)^2 + \sigma_C^2 (1)^2 + \sigma_D^2 (-1)^2 = \sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_C^2 + \sigma_D^2$$

10

finally,

$$\sigma_X = \sqrt{(0.021 \text{ psig/sec})^2 + (0.055 \text{ psig/sec})^2 + (0.023 \text{ psig/sec})^2 + (0.009 \text{ psig/sec})^2}$$

$$\sigma_X = 0.064 \text{ psig/sec}$$

【0 1 6 0】

そのため、上記無電解パラジウム系についての訂正された水素脱離速度は、 $0.186 \pm 0.064 \text{ psig/sec}$ であると報告される。これは圧力における変化であるので、その場合は、 $\text{psig/sec} = \text{psia/sec}$ である。

20

次のステップは psia/sec から脱離時に放出される水素ガスのモル数に変換することとなる。この変換は、理想気体の法則、 $pV = nRT$ を用いて達成される。この場合、 $(p/dt)V = (n/dt)RT$ 、ここでは (p/dt) は psia/sec の脱離速度（上で計算されている）、 V は反応炉の容量 ($0.620 \pm 0.001 \text{ L}$)、 (n/dt) は水素/秒のモル数の脱離速度である。 R は理想気体の定数 ($1.206049 \text{ L} \cdot \text{psia} / \text{mol} \cdot \text{K}$)、 T は脱離温度 ($150 \text{ } ^\circ\text{C}$ 423 K) である。そこで、

【数 2 5】

$$\frac{\Delta n}{dt} = \frac{(\Delta p/dt)V}{RT} = \frac{(0.186 \text{ psia/sec})(0.620 \text{ L})}{\left(\frac{1.206049 \text{ L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) (423 \text{ K})} = 0.000226 \text{ mol/sec}$$

30

【0 1 6 1】

誤差は、一般的な誤差伝搬等式を使用して再び伝搬され、また、この値は $(2.26 \pm 0.78) \times 10^{-4} \text{ mol H}_2 / \text{sec}$ として報告される。上記無電解パラジウム系に関しては、上記バー上にめっきされたパラジウムの質量は、電子平衡により $0.0661 \pm 0.0001 \text{ g}$ であると測定された。パラジウムが 12.02 g/cm^3 の公知の密度を有するため、めっきされたパラジウムの容量が以下の式を用いて計算される。すなわち、

【数 2 6】

$$V_{Pd} = \frac{\text{Mass}_{Pd}}{\text{Density}_{Pd}} = \frac{0.0661 \text{ g}}{12.02 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)} = 0.005499 \text{ cm}^3 \text{ Pd}$$

40

【0 1 6 2】

以前と同様、誤差は伝搬され、また、めっきされたパラジウムの容量は $(5.50 \pm 0.01) \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ として報告される。

パラジウムの立方センチメートル当たり秒当たり生産された水素ガスの量はここでは計算することができる。すなわち、

【数 2 7】

$$\beta = \frac{dn/dt}{V_{Pd}} = \frac{(0.000226 \text{ mol H}_2 / \text{sec})}{(0.00550 \text{ cm}^3 \text{ Pd})} = \frac{0.0411 \text{ mol H}_2}{\text{sec} \cdot \text{cm}^3 \text{ Pd}}$$

【0 1 6 3】

誤差伝搬の後、 β が $(4.11 \pm 1.41) \times 10^{-2}$ モル H_2 / 秒 $\cdot \text{cm}^3 \text{ Pd}$ (パラジウム) であると報告される。

図 10 a から、近似脱離時間は 0.6 秒である。この値は記録され、またその後にサイクル 5 と 6 についての脱離時間に沿って、平均脱離時間が計算される。上記無電解パラジウム系に関しては、平均脱離時間は 0.6 ± 0.1 秒である。ここでは、パラジウムの立方センチメートル当たりサイクル当たり脱離で放出された水素のモル数を計算することが可能となる。

10

【数 2 8】

$$\varepsilon = \beta \times \text{Cycle Time} = \left(\frac{0.0411 \text{ mol H}_2}{\text{sec} \cdot \text{cm}^3} \right) \times 0.6 \text{ seconds} = \frac{0.0247 \text{ mol H}_2}{\text{cycle} \cdot \text{cm}^3}$$

【0 1 6 4】

誤差伝搬の後、 ε が $(2.47 \pm 0.94) \times 10^{-2}$ モル H_2 / サイクル $\cdot \text{cm}^3 \text{ Pd}$ (パラジウム) 。

20

上記サイクル時間が分かると、1 日当たりの脱離サイクルの理論数を計算することが可能となる。

【数 2 9】

$$v = \frac{(\text{seconds/day})}{(\text{seconds/cycle})} = \frac{(86400 \text{ seconds/day})}{(0.6 \text{ seconds/cycle})} = 144000 \text{ cycles/day}$$

ここにおいて、 $v = 144000 \pm 24000$ サイクル / 日

【0 1 6 5】

最終的には、パラジウムの立方センチメートル当たり 1 日当たり放出された水素の標準立方フィート を算出することができる。

30

【数 3 0】

$$\varphi = \varepsilon v \left(\frac{22.4 \text{ L H}_2}{\text{mol H}_2} \right) \left(\frac{0.0353 \text{ scf H}_2}{\text{L H}_2} \right) = \left(\frac{0.0247 \text{ mol H}_2}{\text{cycle} \cdot \text{cm}^3} \right) \left(\frac{144000 \text{ cycle}}{\text{day}} \right) \left(\frac{22.4 \text{ L H}_2}{\text{mol H}_2} \right) \left(\frac{0.0353 \text{ scf H}_2}{\text{L H}_2} \right)$$

$$\varphi = \frac{2812 \text{ scf H}_2}{\text{day} \cdot \text{cm}^3 \text{ Pd}}$$

40

【0 1 6 6】

誤差伝搬の後、この値は以下のものであることが記録される。

【数 3 1】

$$\phi = (2.81 \pm 1.17) \times 10^3 \text{ scf H}_2 / \text{day} \cdot \text{cm}^3 \text{ Pd}.$$

このように、1 日当たり水素の 100 万標準立方フィートを脱離するため、パラジウムの必要量は、 V_{Pd} (パラジウム) , $MSCF$ は以下ようになる。すなわち、

【数 3 2】

$$V_{\text{Pd,MSCF}} = \frac{(1000000 \text{ scf H}_2/\text{day})}{\phi} = \frac{(1000000 \text{ scf H}_2/\text{day})}{(2810 \text{ scf H}_2/\text{day} \cdot \text{cm}^3 \text{ Pd})} = 356 \text{ cm}^3 \text{ Pd}$$

(3.56 ± 1.48) × 10² cm³ Pd (パラジウム) と記録される。この値をパラジウムの質量, $m_{\text{Pd}}(\text{パラジウム})$, MSCF に変換する。

【数 3 3】

$$m_{\text{Pd,MSCF}} = V_{\text{Pd,MSCF}} \times \text{Density}_{\text{Pd}} = (356 \text{ cm}^3 \text{ Pd}) \times (0.01202 \text{ kg/cm}^3 \text{ Pd}) = 4.28 \text{ kg Pd}$$

10

4.28 ± 1.79 kg Pd (パラジウム) と記録される。これら計算は吸着と電解質パラジウム系について繰り返された。

【0 1 6 7】

以下の条件:

初期圧力 = - 7.00 + / - 0.05 psig

初期温度 = 298 + / - 3 K

脱離に対する $T = + 139 \text{ K} (423 \text{ K}) (150)$

吸着に対する $T = - 139 \text{ K} (284 \text{ K}) (11)$

【0 1 6 8】

20

無電解めっきパラジウム (ステンレススチール上):

脱離速度 = (2.81 ± 1.17) × 10³ scfH₂ / (day*cm³Pd)

$m_{\text{Pd,MSCF}} = 4.28 \pm 1.79 \text{ kgPd}$

吸着速度 = (2.55 ± 1.36) × 10³ scfH₂ / (day*cm³Pd)

$m_{\text{Pd,MSCF}} = 4.71 \pm 2.51 \text{ kgPd}$

単一サイクル脱離 = (2.47 ± 0.94) × 10⁻² molH₂ / (day*cm³Pd)

単一サイクル吸着 = (4.11 ± 1.82) × 10⁻² molH₂ / (day*cm³Pd)

30

【0 1 6 9】

無電解系の諸特性:

0.0661 g Pd (パラジウム) = 5.50 × 10⁻³ cm³ Pd (パラジウム) = 6.211 × 10⁻⁴ モル Pd (パラジウム) = 81.79 cm² の面積にわたる 0.672 ミクロン厚さ。脱離サイクル時間 = 0.6 ± 0.1 秒。吸着サイクル時間 = 1.1 ± 0.2 秒。

【0 1 7 0】

電解めっきパラジウム (低炭素スチール上):

脱離速度 = (1.73 ± 0.49) × 10³ scfH₂ / (day*cm³Pd)

$m_{\text{Pd,MSCF}} = 6.95 \pm 1.97 \text{ kgPd}$

40

吸着速度 = (2.77 ± 0.76) × 10³ scfH₂ / (day*cm³Pd)

$m_{\text{Pd,MSCF}} = 4.34 \pm 1.19 \text{ kgPd}$

単一サイクル脱離 = (2.03 ± 0.51) × 10⁻² molH₂ / (day*cm³Pd)

単一サイクル吸着 = (3.64 ± 0.91) × 10⁻² molH₂ / (day*cm³Pd)

【0 1 7 1】

電解質系の諸特性:

0.2687 g Pd (パラジウム) = 2.235 × 10⁻² cm³ Pd (パラジウム) = 50

2.525×10^{-3} モル Pd (パラジウム) = 79.80 cm^2 の面積にわたる 2.80 ミクロン厚さ。脱離サイクル時間 = 0.8 ± 0.1 秒。吸着サイクル時間 = 0.9 ± 0.1 秒。

【0172】

さらに、本発明における水素ガスに関する収着 / 脱離速度は水素 (P_{H_2}) の部分圧とともに増加することが発見された。 P_{H_2} に伴う速度のこの増加は表 2 に示されており、そこでは、上記供給ガスの P_{H_2} が約 2.17 という因子により変化された収着 / 脱離データの 2 つのセットが比較されている。

【0173】

【表 2】

表 2

収着剤	P_{H_2} (psia)	観察された収着速度 (psi/秒)	観察された脱離速度 (psi/秒)	温度ジャンプ範囲 (°C)
Pd (パラジウム) – Pd 合金 (無電解めっき法により作成)	7.600	1.170	1.553	107
Pd (パラジウム) – Pd 合金 (無電解めっき法により作成)	16.526	2.364	2.654	83

【0174】

われわれとしてはいかなる理論によっても拘束されることは望むところではないが、 P_{H_2} 依存性を示すことが通常予想されていないと考えられる脱離例に関するこの予想外の結果は、上記収着サイクル時に上記収着剤における H_2 のより高い負荷が原因となっていることが考えられる。この供給圧力の恩恵は、本発明を実施するのに用いられるもっと低い温度ジャンプ範囲をも可能にするほど顕著なものである。こうした短いジャンプ時間はプロセスサイクル時間と伝熱要求数量を減らし、それによって、エネルギー要求数量を減らし、また、ある一定の装置設計と構造に関する精製水素の生産性を増加させる。

【0175】

[通常ステージ化収着装置対マイクロチャネルをベースにしたステージ化収着装置を比較する計算実施例]

ステージ化されたマイクロチャネルサーマルスイング収着装置は図 11 と 12 に図示されている。この 2 ステージの合計収着時間は 1 秒よりも少々少なく、そこでは、上記収着時間は 0.4 秒と 1 秒の間に設定される。実施例の設計に関しては、 0.6 という収着時間が選択される。この装置の収着時間とハードウェア容量を含む期待された結果が文献に記載されているサイクル収着装置に対して記録されている値に比較される。明瞭さに関しては、収着時間はある一定の分離を達成するために異なるステージの数を要求する装置を比較するための手段として、1 つのステージを通して上記供給原料が流れる時間としてこの実施例においては定義される。

【0176】

通常の 4 ステージ収着装置における上記収着時間は 60 秒程度であって、また、2 ステージマイクロチャネル装置での上記収着時間は 0.6 秒である。この 100 倍の改善はまた上記活性収着剤容量における減少を伴って実現する。上記通常実施例における合計収着剤ハードウェアは大雑把に言って 3 立方インチであり、また、上記要求された収着剤負荷は 38 グラムであった。上記マイクロチャネル収着装置 (上記通常の実施例を超える 5 倍の上記溶質レベルにおける増加も操作する) では、要求される活性収着剤容量は 0.6 立方インチ、要求された収着剤負荷は 0.89 グラムである。本発明の実施例はある一定の分離を達成するために、活性収着剤の分量あるいは重量における 50 倍減少を示す。本実施例はまた、 5 倍を超える上記収着剤容量における減少を示している。

さらなる改善は上記設計変数の最適化により可能である。

【 0 1 7 7 】

[通常のステージ化された収着装置]

通常のステージ化された収着装置は1996年にTonkovichとCarrにより記載されている。発泡性溶液の中に入っていて、また、窒素を含有しているジメチルエーテルからのプロピレンの分離は、上記供給ポイントを固定収着床を通り越して移動させることにより達成された。

ステージは、Alltech Chromosorb 101の60/80メッシュペレットの通常のパッケージされた床から構成されている。周囲条件では、上記ジメチルエーテルは上記プロピレンよりもさらに強く収着される。窒素はこれら条件下では収着することはない。3ステージかあるいは4ステージかのいずれか（最適）の上記記載されている系に関しては、それぞれのカラムには、0.5" O D 12 の長さのステンレススチール管に設置された収着剤がおおよそ9.5 g含まれる。パッケージされた床に対して0.4の典型的な空隙部分が想定される。500 mL / 分の窒素フロー速度では、ジメチルエーテルに関するブレイクスルー時間は102秒であり、プロピレンに関しては、42秒である。プロピレンの入口モル部分は0.035であって、また、ジメチルエーテルの入口モル部分は0.01である。合計フロー速度はおおよそ523 mL / 分であった。このフロー速度と床容量で、個々のステージ（カラム）内の不動作時間は0.5秒程度であった。この装置の目標は、この希薄複数成分混合物用の2本の超高純度産物ストリームを生産することであった。

【 0 1 7 8 】

上記記載されているプロセスは理想的清浄カラムを作り出すために、供給スイッチングの直前にカラム（ステージ）から強力に収着された溶質（ジメチルエーテル）の残留量を完全に脱離するよう付加のカラムと分離パージガスの付加を必要とした。収着時間あるいは上記供給原料が隣接しているカラムに切り替えられる時間は50～81秒の実験的な範囲にある。全ての場合において、上記供給スイッチング時間は、分離される溶質破過時間の間に設定しなければならない。

【 0 1 7 9 】

第3分離以上の例では、上記供給スイッチング時間がある値に理想的に選択されるが、その値が複数になると連続した供給スイッチングが連続した分離溶質の間におさまる。1つの実施例として、付加的な溶質Cは、シメチルエーテルとプロピレンの2分分離混合物に添加され、その破過時間は200秒であり、その後は80秒のスイッチング時間の選択は十分となる。第1ステージでは、プロピレンは、ジメチルエーテルとCの混合物から分離されることになっている。第2ステージでは、160秒という時間でジメチルエーテルは、上記非常に強力な収着されているCを後に残して上記ステージから溶出される。最終ステージでは、240秒という時間で、上記非常に強力に収着されたCは溶出し、また、上記システムから取り除かれる。

【 0 1 8 0 】

要約すると、本実施例に関しては、プロピレンとジメチルエーテルの2分混合物を分離することためには38グラムの合計収着剤重量が必要であった。合計収着剤量はおおよそ3立方インチあるいは49立方センチメートルであった。

【 0 1 8 1 】

[マイクロチャネルをベースにしたステージ化された収着装置]

マイクロチャネルをベースにしたサーマルスイング収着装置の使用法は、上記参考文献に記載されている上記システムを超えるはっきりとした長所を有することになる。当初、サーマルスイング収着の使用法は、供給スイッチングの前に、1つのステージを洗浄する急ぎの目的で付加的なパージカラムを必要とする可能性を減少させることになる。上記脱離ステージを加熱することにより、上記強力に収着されたジメチルエーテルはさらに急速に溶出する。上記サーマルスイングマイクロチャネルをベースにした分離のその他の明瞭な長所は減少された収着であり、また、脱離時間（またしたがって、減少させたハードウェアと収着剤容量）である。

想像上の装置設計が図 10 と 11 に図示されている。マイクロチャネル装置の中の 1 つのステージは 6 つの熱交換マイクロチャネルを持つ 5 つの同様に間にはさみ込まれた収着剤含有マイクロチャネルの平行アレイである。上記収着剤含有マイクロチャネルは、フロースルー工学的に処理された収着剤で充填されることが可能である。上記収着剤は 0.03 幅 (750 ミクロン) であり、また、隣接しているマイクロチャネル熱交換チャネルの隣りにあるアルミニウム装置の中に設置される。

【0182】

同じ活性収着剤、Chromosorb 101 は多孔質ニッケルあるいはアルミニウムフォーム上に堆積される、あるいはコーティングされる。それぞれの収着マイクロチャネルは長さ 2 で、高さ 1 である。収着含有マイクロチャネルの合計容量は 0.06 立方インチ、あるいは約 1 立方センチメートルである。上記容量は上記多孔質の工学的に処理された収着剤でほぼ完全に充填される。上記工学的に処理された基板 (多孔質ニッケルあるいはアルミニウム) はおよそ 90% 多孔質であり、また、10% 金属である。10% の重量負荷に対して Chromosorb 101 により上記工学的に処理された収着剤基板をコーティングすることが考えられる (収着剤であるものが上記金属重量の 10% に添加されている)。新しいシステムの 1 つのチャネルにある活性収着剤の合計重量はここでは収着剤の $1 \text{ cc} \times 8.9 \text{ グラム} / \text{cc} \times 0.1 \text{ 金属密度} \times 0.1 \text{ 収着負荷} \sim 0.089 \text{ グラム}$ である。5 チャネルを含む 1 つのステージに対する上記収着剤負荷は 0.445 グラムである。2 ステージ装置全体に対する合計収着剤負荷は 0.89 グラムである。ステージ当たりのこの負荷は、参考文献の実施例におけるステージ当たりの負荷のおおよそ 4.7% である。上記マイクロチャネル装置に対する合計負荷は上記参考文献の実施例における負荷のおおよそ 2.3% である。

上記通常の装置では、9.5 グラムの収着剤負荷により 523 mL / 分の合計フローストリームにおける 0.035 モル分率の供給混合物のための 42 秒のプロピレンの破過時間が与えられる。上記ステージの 0.5 秒と相互接続パイプにおける推定 0.5 秒から上記システムに関する不動作時間を差し引くことにより、 $0.035 \times 523 \text{ mL} / \text{分} / 9.5 \text{ グラム} \times 4.1 \text{ 秒}$ という収着剤の能力が収着剤のグラム当たりのプロピレンの 1.32 mL に等しいとする。上記ジメチルエーテルに関しては、上記収着剤能力は $0.01 \times 523 \text{ mL} / \text{分} / 9.5 \text{ グラム} \times 10.1 \text{ 秒}$ あるいは収着剤のグラム当たりジメチルエーテルの 0.93 mL に等しい。

ステージ当たり 0.445 グラムの収着剤重量にわたる室温で約 523 mL / 分で流れる 0.175 モル分率プロピレンと、0.05 モル分率ジメチルエーテルと、0.775 モル分率窒素の混合物に関しては、期待されていた破過時間は、プロピレンに関しては約 0.39 秒、また、Tonkovich と Carr が 1996 年に報告した値から算出された同様の収着剤能力を使用することをベースにしたジメチルエーテルに関しては、約 0.95 秒である。

【0183】

上記マイクロチャネル装置では、上記収着サイクルが室温で起こり、一方、上記脱離サイクルがさらに高い温度で起こることが考えられる。20 ~ 50 という温度上昇は、上記脱離サイクル時に上記収着剤されたジメチルエーテルを駆逐するのに十分であって然るべきである。伝熱に対する上記対流抵抗を減少するために加熱と冷却が液体伝熱流体、水の使用を通して達成されることになる。上記収着サイクル時に、5 の水は、上記収着ステージにおける 20 まで温度を下げるために、上記隣接して間にはさみ込まれた伝熱マイクロチャネルの中に入る。上記脱離サイクル時に、90 の水は上記脱離ステージの温度を 40 に上昇させるために、上記隣接して間にはさみ込まれたマイクロチャネル伝熱チャネルを通して流れる。

上記供給スイッチング時間は、上記 2 つの溶質の破過時間の間に設定されなければならない (0.39 秒と 0.95 秒)、また、0.6 秒で選択される。このスイッチング時間で、上記収着と脱離ステージをそれぞれ、冷却し、また加熱するのに上記伝熱流体にとっては十分な時間がある。

【 0 1 8 4 】

[マイクロチャネルをベースとした収着装置における物質移動のための時間]

マイクロチャネルをベースにした工学的に処理された収着剤における物質移動のための特性時間は(21)に定義されている。1つの多孔質ニッケルあるいはアルミニウムフォームの中に空いている上記ポアの平均的なサイズは約200と250ミクロンの間である。室温および1気圧での窒素溶液の中のプロピレンとジメチルエーテルの拡散度はChapman-Enskog理論により計算される約 $0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$ と $0.12 \text{ cm}^2/\text{s}$ である。 $0.11 \text{ cm}^2/\text{s}$ という平均値を用いて、両方の溶質のための固有物質移動時間は約0.02秒である。この実施例に関しては、0.6秒という供給スイッチング時間は、分離のための30の平衡状態ステージといった程度のものを提供することになる。これは、1つのマイクロチャネルの中にある上記2つの溶質の良好な分離を達成するのに十分以上のものである。

10

【 数 3 4 】

$$\tau_{\text{eng-sorbent}} = \frac{x^2}{D_e} = \frac{0.025^2 \text{ cm}^2}{\frac{0.11 \text{ cm}^2/\text{s}}{3}} = 0.017 \text{ seconds} \sim 0.02 \text{ seconds}$$

(21)

20

【 0 1 8 5 】

[マイクロチャネルをベースにした収着装置における伝熱に要する時間]

対流抵抗ではなく伝導抵抗により優位に決定される上記マイクロチャネルをベースにした収着システム(例えば、ガス伝熱流体ではなくて液体伝熱流体)の場合、その場合は、伝熱の固有時間は等式(22~24)により定義されている。

上記収着ステージと脱離ステージの温度は、5 と 90 の間でそれぞれ循環されている伝熱流体の使用により、それぞれ20 と 40 の間で循環される。

【 数 3 5 】

$$y_{\text{sorption}} = \frac{T - T_{ss}}{T0 - T_{ss}} = \frac{20C - 5C}{90C - 5C} = 0.18 \quad (22)$$

30

【 数 3 6 】

$$y_{\text{desorption}} = \frac{T - T_{ss}}{T0 - T_{ss}} = \frac{40C - 90C}{5C - 90C} = 0.59 \quad (23)$$

【 数 3 7 】

40

$$t = (\text{factor})(x2)/\alpha \quad (24)$$

【 0 1 8 6 】

[収着時伝熱の固有時間]

上記熱伝達チャネルと上記収着含有マイクロチャネルの間にある上記金属ウェブを通る伝導時間は等式(25)に示されており、そこでは、アルミニウムウェブについて $x = 0.00025 \text{ m}$ 、 $\alpha = 9.16 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ である。工学的に処理された収着剤を通る伝導時間は等式(26)に示されており、そこでは、 $x = 0.000375 \text{ m}$ (上記間にはさみ込まれているマイクロチャネルの間の熱伝達対称性のため、工学的に処理され

50

た収着剤の幅の半分)と、 α はおよそ $4 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$ である。上記「因子」は、矩形チャンネルの中の伝導制限熱伝達に関する経験的な熱伝達曲線から求められる。

【数 3 8】

$$t = 0.8 \frac{0.00025^2 \text{ m}^2}{9.16 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}} = 0.0005 \text{ sec} \quad (25)$$

【数 3 9】

10

$$t = 0.8 \frac{0.000375^2 \text{ m}^2}{4 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}} = 0.0028 \text{ sec} \quad (26)$$

【0 1 8 7】

上記工学的に処理された収着剤を通る熱伝達の合計固有時間は、この実施例に記載されている温度の上記収着サイクル時に、約 0.003 秒よりも少ない。これは、0.6 秒収着サイクルの開始時に上記熱交換流体の迅速なスイッチングは、収着に関する合計時間の 0.5 % よりも少ない時間しかかからないことになる。

20

【0 1 8 8】

[脱離時熱伝達の固有時間]

上記熱交換マイクロチャンネルと上記工学的に処理された収着剤の間上記金属ウェブを通る上記脱離サイクル時に熱伝達の合計固有時間を等式 (27) に示す。上記工学的に処理された収着剤を通る伝導の時間を等式 (28) に示す。上記脱離サイクル時の伝導の合計時間は約 0.003 秒よりも短い。これは、0.6 秒収着サイクルの開始時に上記熱交換流体の迅速なスイッチが脱離の合計時間の 0.5 % よりも少ない時間しかかからないことを示している。

【数 4 0】

30

$$t = 0.7 \frac{0.00025^2 \text{ m}^2}{9.16 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}} = 0.0005 \text{ sec} \quad (27)$$

【数 4 1】

$$t = 0.7 \frac{0.000375^2 \text{ m}^2}{4 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}} = 0.0025 \text{ sec} \quad (28)$$

40

【0 1 8 9】

[サイクル時不動作時間の推定]

この装置の完全サイクル時間は、収着と脱離の時間に加えて上記不動作時間を含めることが必要となる。4 ウェイソレノイド弁 (図Aに図示される構造) から上記相互接続パイプを通り、上記ヘッダーを通り、また、最終的には上記マイクロチャンネルそれ自体を通して移動するのに、供給スイッチング直後、冷却剤ストリーム (収着の場合) あるいはホットストリーム (脱離の場合) には時間の一定量がかかることになる。1つの実施例として、ASCOソレノイド弁は、30 Hz のサイクル速度で都合よく使用することが可能であ

50

る。

10 L / 分の合計冷却剤フロー速度に関しては、上記熱伝達マイクロチャネル (0.02" 幅および収着剤マイクロチャネルと同じ高さ) を通る対流の推定時間は上記フロー速度により分割された容量として計算される。上記チャネル容量は、2 インチ x 1 インチ x 0.02" = 0.02 立方インチ、あるいは 0.13 立方センチメートルである。個々の熱交換マイクロチャネルを通るフロー速度 (6 伝熱マイクロチャネル内に散在している 5 収着剤マイクロチャネルを仮定する) はおよそ 1667 mL / 分である。個々の平行伝熱マイクロチャネルを通る対流フローの時間は約 0.005 秒である。

【0190】

上記ヘッダーを通る対流フローの時間は、合計フロー速度 (10 L / 分) により上記ヘッダーを分割することにより推定される。上記ヘッダー容量は上記面 (1") の高さ x 均一なフロー分布に必要とされるヘッダー深さ (0.25") x チャネルのアレイの幅 (6 x 0.02" + 5 x 0.03" + 10 x 0.01" = 0.37") であり、それは、0.09 立方インチあるいは約 1.5 立方センチメートルに等しい。上記ヘッダーにおける上記不動作時間は 10 L / 分により分割された 1.5 立方センチメートルであり、それは約 0.009 秒と等しい。

上記 4 方向ソレノイド弁から出ている上記相互接続パイプ中での対流の時間は、パイプの中の 3 / 8 の 1" フロー長さとして推定される。合計容量は 0.0352 立方インチあるいは 0.58 立方センチメートルである。このパイプを通る対流の上記不動作時間はおよそ 0.004 秒である。

上記熱伝達側の合計不動作時間は、上記チャネルを通る対流に関しては 0.005 秒であり、上記ヘッダーを通る対流に関してはプラス 0.009 秒であり、上記相互接続パイプを通る対流に関してはプラス 0.004 秒である。合計不動作時間はおよそ 0.018 秒である。

0.6 秒という合計サイクル時間に関しては、およそ 0.018 秒が、上記伝熱側についての不動作時間の一部として浪費されている。これは、合計サイクル時間のおおよそ 3% に等しく、これは受け入れることが可能なものである。

低いフロー速度が上記熱伝達流体に関して所望される場合、その場合は、上記熱伝達側についての上記不動作時間は合計サイクル時間のより大きなパーセンテージとなる。しかしながら、上記フローヘッダーおよび / または上記相互接続パイプのいずれにおけるさらなる容量の削減も熱伝達側の不動作時間を減らすことが可能となっている。

要約すると、上記マイクロチャネルをベースにした収着装置は、システム当たり 0.89 グラムの合計収着容量に関しては、ステージ当たり収着剤 0.445 グラムを必要としている。選択されたサイクル時間は 0.6 秒である。

【0191】

本発明の好適な実施態様を説明してきたが、広範な局面においては本発明から逸脱することなく数多くの変更例や修正例を実施することが可能であることは、熟練した技術者を有する同業者であれば、明らかなことであろう。添付されている請求項はしたがって、本発明の真の精神とその範囲内のものとなる全てのこうした変更例と修正例を網羅することを意図している。

【図面の簡単な説明】

【0192】

【図 1】図 1 は、フローチャネルと熱交換器の略断面図である。

【図 2】図 2 は、弁 (黒丸) を含む流体収着装置の略図である。

【図 3 a】図 3 は、フローチャネルと熱交換器の略断面図である。収着剤はフローチャネル壁上に配置されている。

【図 3 b】図 3 は、フローチャネルと熱交換器の略断面図である。収着剤はフローチャネル壁上に配置されている。

【図 4 a】図 4 a は、フローチャネルと熱交換器の略断面図である。

【図 4 b】図 4 b は、多孔質収着剤を含むフローチャネルと、上記収着剤に隣接している

対流フロー用のフローパスの略断面図である。

【図4c】図4cは、多孔質収着剤が充填されたフローチャンネルの略断面図である。上記収着剤は、フローが実質的に上記収着剤を通るように上記フローチャンネルの中に配置されている。

【図5】図5は、(a)収着含有コンパートメントの中へのフローを分配するフロー分配シートと、(b)多孔質収着剤層の間に配置されたバルクフローチャンネルと、(c)2重波形収着剤と、(d)上記収着剤表面の上にわたる気体フローを伴う波形収着剤と、(e)上記収着剤を通る気体フローを伴う波形収着剤と、(f)収着剤材料のワイヤーと、(g)ファイバー、(h)多孔質収着剤材料のコーティングを有するバッフルと、(i)多孔質収着剤材料から構成されるバッフルと、(j)バルクフローチャンネルを備えた多孔質マトリックスと、を含む収着チャンバ構造の略断面図を図示説明している。

10

【図6】図6は、(a)熱交換流体のクロスフローを伴う収着剤チャンネルの斜視図と、(b)上記チャンバの上記壁に直接接触しない多孔質収着剤材料の断面図と、(c)上蓋 - 多孔質プラグを備えたチャンバと、底 - 混合チャンバを備えた複数のフローチャンネル、(d)多孔質収着剤剤利用を充填したU字形チャンネルと、(e)多孔質仕切り板と、(f)多孔質収着剤材料の層の間に流れるように方向つけられている混合ストリームと、を含む収着剤チャンバ構造の略図を図示説明している。

【図7】図7は、フローチャンネルと熱交換器の略断面図である。

【図8】図8は、複数のフローチャンネルがそれぞれの段階で使用される複数の収着装置を概略的に図示説明している。

20

【図9a】図9aは、3段階収着プロセスを概略的に図示説明している。

【図9b】図9bは、3段階収着プロセスを概略的に図示説明している。

【図9c】図9cは、3段階収着プロセスを概略的に図示説明している。

【図10a】図10aは、水素脱離のプロット作図である。

【図10b】図10bは、水素脱離のプロット作図である。

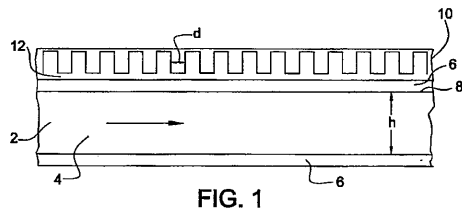
【図10c】図10cは、水素脱離のプロット作図である。

【図11】図11は、2段階収着プロセスを概略的に図示説明している。白丸は上記熱交換流体のフローを制御する弁を表している。黒丸は産物流体のフローを制御する弁を表している。

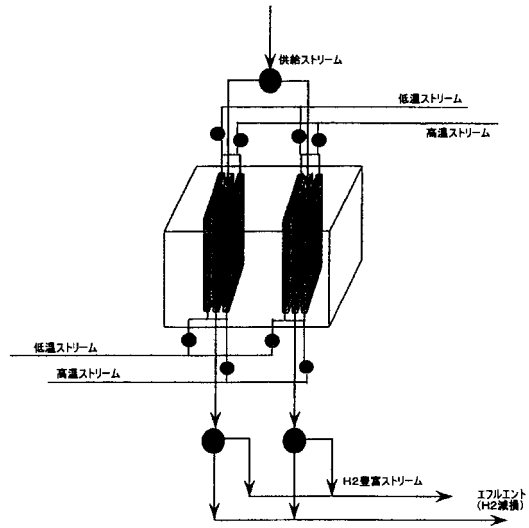
【図12】図12は、収着プロセスにおける1つの段階として機能することができるマイクロチャンネル装置を図示説明している。十字領域は多孔質収着剤を示し、白丸の線は熱交換チャンネルを表している。

30

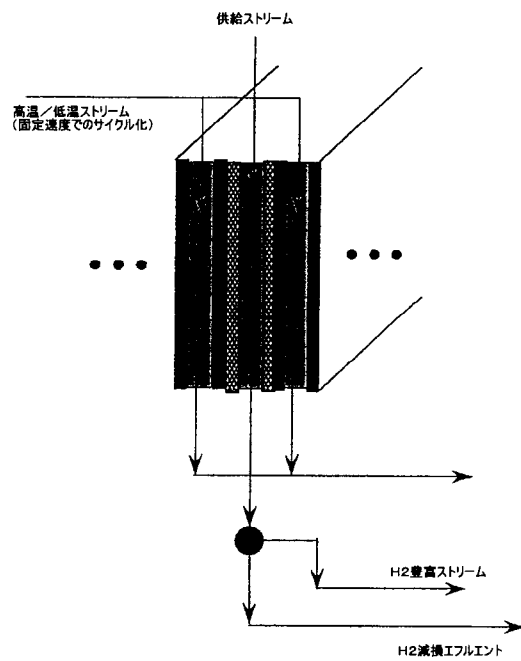
【図 1】



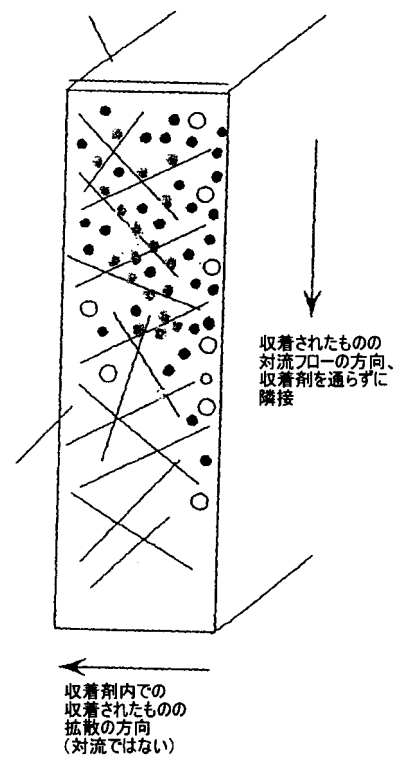
【図 2】



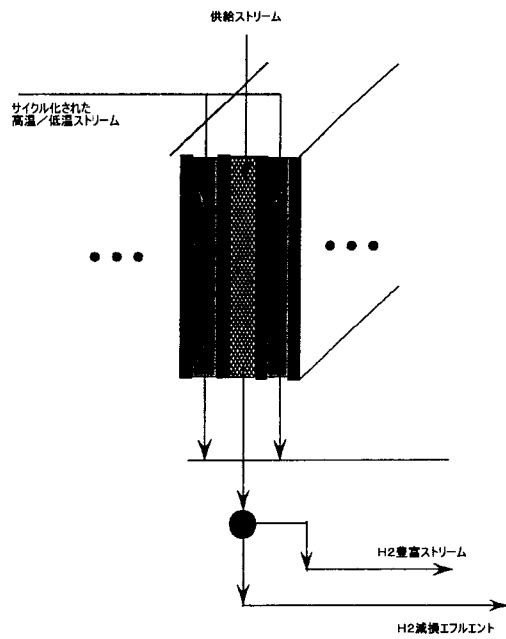
【図 3 a】



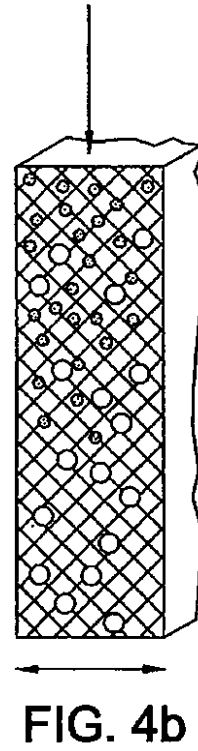
【図 3 b】



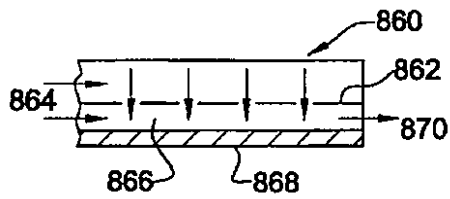
【図 4 a】



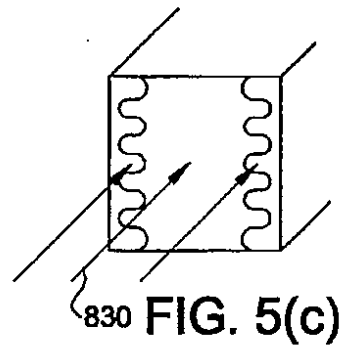
【図 4 b】



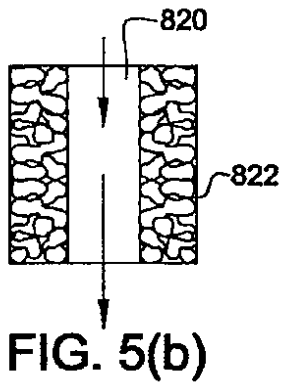
【図 5 (a)】

**FIG. 5(a)**

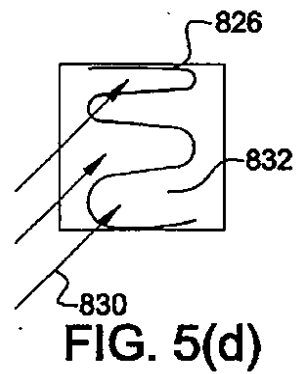
【図 5 (c)】



【図 5 (b)】



【図 5 (d)】



【図 5 (e) 】

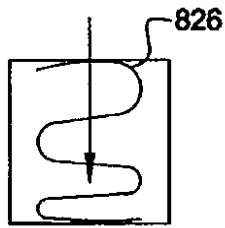


FIG. 5(e)

【図 5 (f) 】

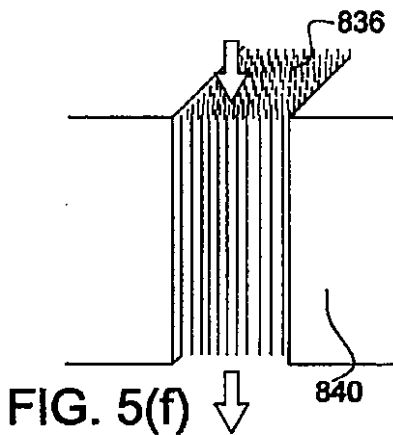


FIG. 5(f)

【図 5 (i) 】

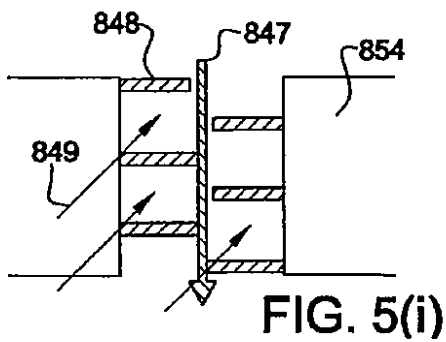


FIG. 5(i)

【図 5 (j) 】

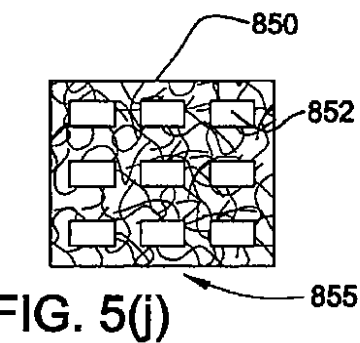


FIG. 5(j)

【図 5 (g) 】

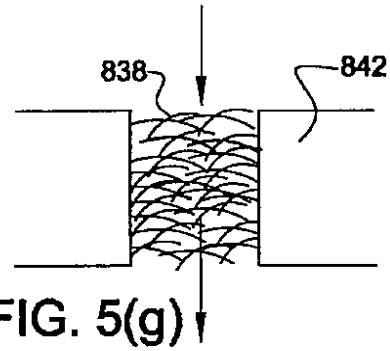


FIG. 5(g)

【図 5 (h) 】

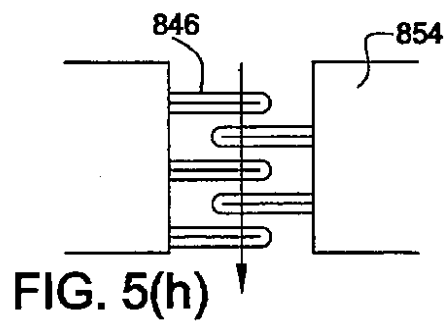


FIG. 5(h)

【図 6 (a) 】

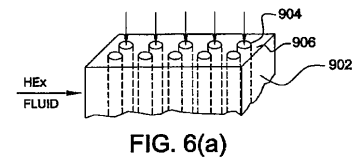


FIG. 6(a)

【図 6 (b) 】

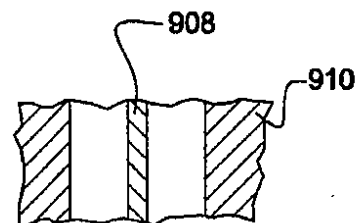


FIG. 6(b)

【 図 6 (c) 】

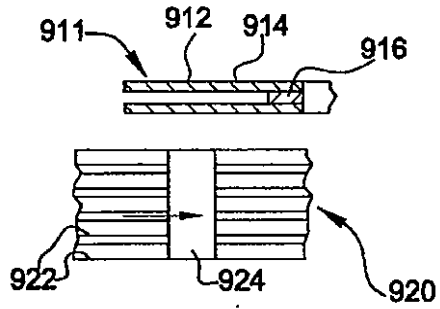


FIG. 6(c)

【 図 6 (d) 】

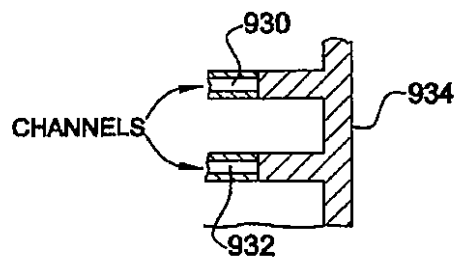


FIG. 6(d)

【図 6 (e)】

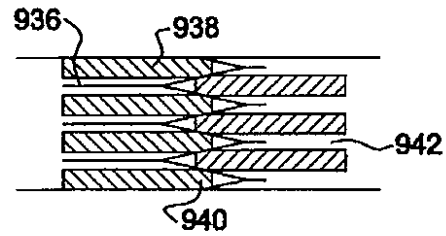


FIG. 6(e)

【 図 6 (f) 】

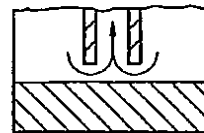


FIG. 6(f)

【圖 7】

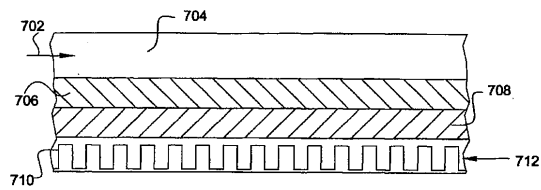
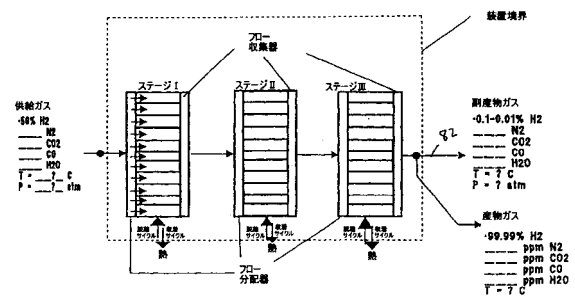
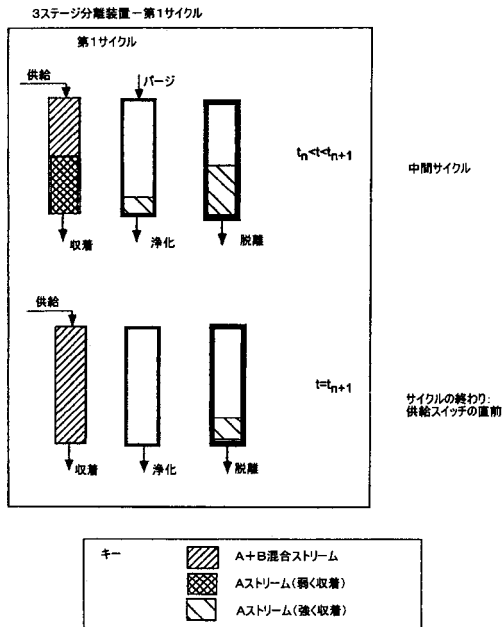


FIG. 7

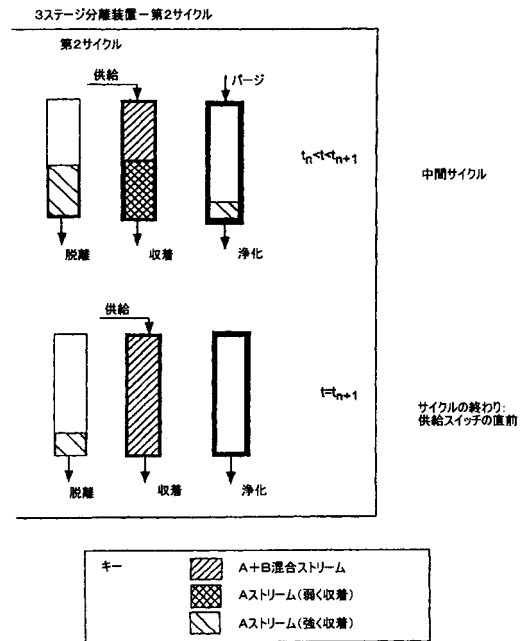
【圖 8】



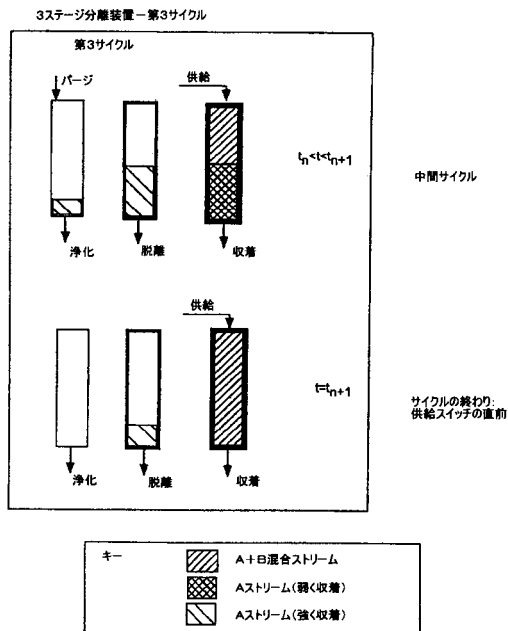
【図 9 a】



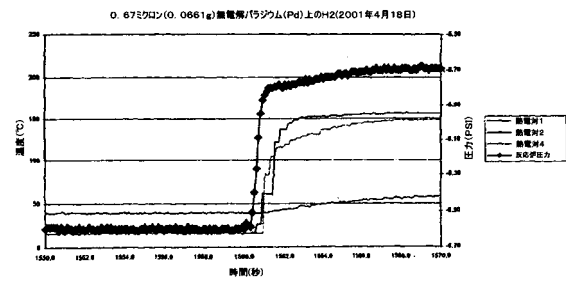
【図 9 b】



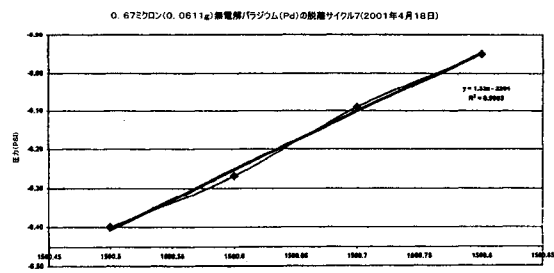
【図 9 c】



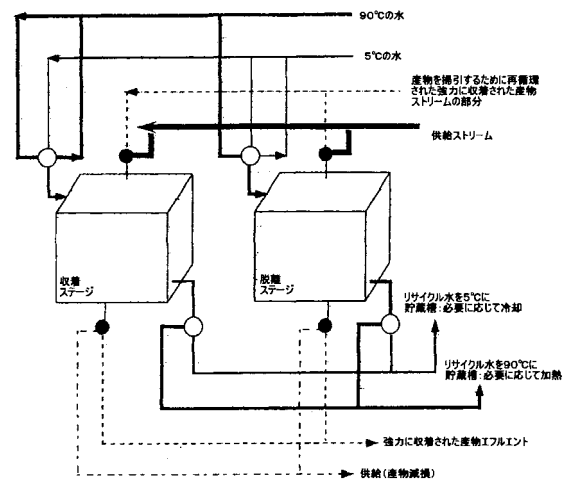
【図 10 a】



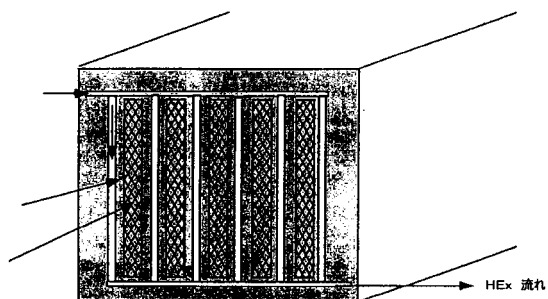
【図10b】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

- (72)発明者 ワング, ヤング
アメリカ合衆国 ワシントン州 99352 リッチランド トゥルーン コート 2884
- (72)発明者 ヴァンダウィール, ディビッド, ピー.
アメリカ合衆国 オハイオ州 43212 コロンバス アッシュランド アヴェニュー 1860
- (72)発明者 ペリー, スティーブン, ティー.
アメリカ合衆国 オハイオ州 43119 ガロウェイ スクアッド ドライブ 8458
- (72)発明者 フィッツジェラルド, シーン, ピー.
アメリカ合衆国 オハイオ州 43221 コロンバス ケイティ ドライブ 3429
- (72)発明者 シモンズ, ウェイン, ダブリュ.
アメリカ合衆国 オハイオ州 43017 ダブリン タータン フィールズ ドライブ 8870
- (72)発明者 マクダニエル, ジェフリー, エス.
アメリカ合衆国 オハイオ州 43214 コロンバス ウェスト スクレイヤー プレイス 227
- (72)発明者 ウェラー ジュニア, アルバート, イー.
アメリカ合衆国 オハイオ州 43212 コロンバス ケンブリッジ ブルバード 1325
- (72)発明者 ククセイ, チャド, エム.
アメリカ合衆国 オハイオ州 43212 コロンバス ダブリュ. サード アヴェニュー 1704

合議体

審判長 新海 岳

審判官 井上 茂夫

審判官 加藤 友也

- (56)参考文献 国際公開第00/76629 (WO, A1)
国際公開第01/12312 (WO, A2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

B01D 53/04

B01J 20/02

B01J 20/34

C01B 3/56