

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4386735号
(P4386735)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月9日(2009.10.9)

(51) Int.Cl.	F I	
BO1D 53/04 (2006.01)	BO1D 53/04	B
BO1D 53/02 (2006.01)	BO1D 53/02	Z
BO1J 20/08 (2006.01)	BO1J 20/08	A
BO1J 20/10 (2006.01)	BO1J 20/10	D
BO1J 20/20 (2006.01)	BO1J 20/20	B

請求項の数 16 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-569309 (P2003-569309)	(73) 特許権者	591036572
(86) (22) 出願日	平成15年2月5日(2003.2.5)		レール・リキード・ソシエテ・アノニム・
(65) 公表番号	特表2005-517526 (P2005-517526A)		ブール・レテュード・エ・レクスプロワタ
(43) 公表日	平成17年6月16日(2005.6.16)		シオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2003/000350		ード
(87) 国際公開番号	W02003/070357		フランス国、75007 パリ、カイ・ド
(87) 国際公開日	平成15年8月28日(2003.8.28)		ルセイ 75
審査請求日	平成18年1月31日(2006.1.31)	(74) 代理人	100058479
(31) 優先権主張番号	02/01919		弁理士 鈴江 武彦
(32) 優先日	平成14年2月15日(2002.2.15)	(74) 代理人	100091351
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100084618
			弁理士 村松 貞男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高圧力で再生される吸着剤上での水素／炭化水素混合物の処理

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水素 (H_2) と炭化水素 (C_nH_m) から選ばれる不純物とを含有するガス混合物を分離するための P S A 法であって、

a) 該精製するガス混合物を少なくともシリカゲルを含有する第 1 の吸着剤、および少なくとも活性炭を含有する第 2 の吸着剤と、該処理するガス混合物中に存在する前記不純物の少なくとも一部を前記吸着剤上に吸着させるために、接触させ、

b) 水素を生産圧力 (P') で生産させ、

c) 工程 (a) で吸着した前記不純物の少なくとも一部を脱着させ、

d) 工程 (c) で脱着した前記不純物を含有する廃ガス流を、2 ～ 10 バール (絶対) の再生圧力 (P'') で生産する

方法。

【請求項 2】

前記再生圧力 (P'') が、3 バール (絶対) 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記再生圧力 (P'') が、4 バール (絶対) 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記廃ガス流が、この廃ガス流の事前の圧縮工程なしに前記再生圧力 (P'') で直接生

10

20

産されることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

工程 (a) における前記ガスが、20～50 バール（絶対）の吸着圧力 (P) にある請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

工程 (a) に先立ち、前記精製するガス混合物を活性アルミナタイプの吸着剤と接触させることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記活性アルミナが、少なくとも $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の単位質量当りの表面積、および $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の気孔体積を有することを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

10

【請求項 8】

前記シリカゲルが、 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の単位質量当りの表面積、および $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の気孔体積を有することを特徴とする請求項 1～7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記活性炭が、 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の単位質量当りの表面積、および $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の気孔体積を有することを特徴とする請求項 1～6 に記載の方法。

【請求項 10】

工程 b) において、水素が、20～50 バール（絶対）の生産圧力 (P') で、および／または少なくとも 98.5 体積%の純度をもって生産されることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 11】

工程 d) で生産された廃ガス流を石油化学設備に送ることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

工程 d) で生産された廃ガス流を、ガスまたはガス混合物が 3～8 バール（絶対）で流れるラインに送ることを特徴とする請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記精製するガス混合物が、 CO_2 、水蒸気、 N_2 および CO から選ばれる不純物をさらに含有することを特徴とする請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

30

前記精製するガス混合物が、炭化水素鎖に少なくとも 3 個の炭素原子を有する炭化水素を含有することを特徴とする請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

前記精製するガス混合物をまず前記シリカゲルと接触させた後、前記活性炭と接触させることを特徴とする請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

前記精製するガス混合物が、接触改質ユニットにより生産されることを特徴とする請求項 1～15 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

40

【0001】

本発明は、水素 (H_2) と炭化水素タイプ (C_nH_m) の不純物を含有するガス混合物を分離するための PSA (圧力スウィング吸着) 法であって、該処理するガス混合物中に存在する不純物を吸着させ、水素に富む流れを生産し、さらに 2～10 バール（絶対）の再生圧力で廃ガス流を生産するために、精製するガス混合物を活性炭およびシリカゲルと接触させる方法に関する。

【0002】

PSA 法は、ガスを分離するために、および精製するために非常にしばしば使用される。

【0003】

50

水素に富むガスの処理の場合、この方法は、典型的に99体積%以上の純度をもって純粋な水素流を、および精製する初期ガス混合物中に存在する他の種を濃縮した水素貧化廃ガスを生成するために好適である。

【0004】

いずれのPSA法も、以下の2つの主工程：

ー 固体吸着剤上に水素以外の化合物が吸着され、したがって保持されるところの吸着圧力(P)で、供給ガスを、それぞれ1種またはそれ以上の吸着剤を含有する1またはそれ以上の床と接触させる吸着相。床を去るガスは、吸着圧力(P)に近い生産圧力(P')で生産される精製水素である。一般に、これら圧力PとP'の差は、1バール未満である。

10

【0005】

ー 吸着剤を、吸着した化合物が脱着されるところの、 $P'' < P$ のような再生圧力(P'')で、供給ガス以外の溶出ガスにより掃引した後、この再生圧力(P'')で吸着床の下流で回収する脱着相。この脱着工程が完了したら、吸着剤を新たな吸着工程に供することができる。

【0006】

再生圧力(P'')が低いほど、不所望の化合物の脱着が効率的となる。それ故、この再生圧力(P'')は、生成する水素の純度、水素回収率、および必要とされる吸着剤の量に強い影響を有する。

【0007】

20

実際、 H_2 /炭化水素混合物を処理するために一般に使用される吸着剤は、1.5～2バール(絶対)の再生圧力を必要とするが、常に3バール(絶対)未満である。これは、再生圧力がこの最大値を超えると、精製するガス混合物中に常に存在する、プロパンより重い種が、吸着剤上に恒久的に吸着され、吸着剤を急速に被毒させるからである。

【0008】

さらに、すべての石油化学設備において、すべてのユニットからの炭化水素に富む廃ガス、特に水素精製ユニットからの廃ガスは、大気に放出することができない。それらは、設備の種々のバーナーに供給する燃料ガスネットワークに集められる。

【0009】

このネットワークの圧力(P''')は、一般に、4～7バール(絶対)であり、すなわち、實際上、常に3バール(絶対)以上である。

30

【0010】

このことは、存在する圧力差により、PSAユニットからの廃ガスを石油化学設備の燃料ネットワークに直接送ることがまったくできない理由を説明するものである。

【0011】

この問題を解決することを試みて多くの代案が提案されている。

【0012】

1つの既知の解決策によれば、PSAユニットを出るガスを、後に石油化学設備の燃料ネットワークに導入するために、ガス圧縮機のような回転装置により圧縮し、それによりこの廃ガスの圧力を圧力P''から圧力P'''に上昇させている。

40

【0013】

他の既知の解決策によれば、いくつかの炉のバーナーをガスを圧力P''で燃焼させるように再配置し、従前の場合のようにこれを圧縮することを回避する。

【0014】

しかしながら、これら2つの既知の解決策は、一般に水素精製の総コストを係数1.5～3だけ増加させるので、非常に高価である。

【0015】

したがって、提起される課題は、水素に富むガス、特に C_{3+} タイプの、すなわち炭素原子数が3以上の少なくとも1種の重質炭化水素種を含有する水素に富むガスを、経済的に、しかも先行技術で遭遇する問題に直面することなく、精製し得ることである。

50

【0016】

すなわち、本発明の解決策は、水素 (H_2) と炭化水素 (C_nH_m) から選ばれる不純物とを含有するガス混合物を分離するための P S A 法であって、

a) 該精製するガス混合物を少なくともシリカゲルを含有する第 1 の吸着剤、および少なくとも活性炭を含有する第 2 の吸着剤と、該処理するガス混合物中に存在する前記不純物の少なくとも一部を前記吸着剤上に吸着させるために、接触させ、

b) 水素を生産圧力 (P') で生産させ、

c) 工程 (a) で吸着した不純物の少なくとも一部を脱着させ、

d) 工程 (c) で脱着した前記不純物を含有する廃ガス流を、2～10 バール (絶対) の再生圧力 (P'') で生産する

方法である。

10

【0017】

場合により、本発明の方法は、以下の技術的特徴の 1 つまたはそれ以上を含み得る：

- 前記再生圧力 (P'') が、3 バール (絶対) 以上であること、
- 前記再生圧力 (P'') が、4 バール (絶対) 以上であること、
- 前記廃ガス流が、この廃ガス流の事前の圧縮工程なしに前記再生圧力 (P'') で直接生産されること、

- 工程 (a) における前記ガスが、20～50 バール (絶対) の吸着圧力 (P) にあること、

- 工程 (a) に先立ち、前記精製するガス混合物を活性アルミナタイプの吸着剤と接触させること、

20

- 前記活性アルミナが、少なくとも $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $270\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の単位質量当りの表面積、および $0.25\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の気孔体積を有すること、

- 前記シリカゲルが、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の単位質量当りの表面積、および $0.25\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の気孔体積を有すること、

- 前記活性炭が、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $850\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の単位質量当りの表面積、および $0.25\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の気孔体積を有すること、

- 工程 b) において、水素が、20～50 バール (絶対) の生産圧力 (P') で、および/または少なくとも 98.5 体積% の純度をもって生産されること、

- 工程 d) で生産された廃ガス流を石油化学設備、特に精油所の燃料ネットワークに送ること、

30

- 工程 d) で生産された廃ガス流を、ガスまたはガス混合物が 3～8 バール (絶対) で流れるラインに送ること、

- 前記精製するガス混合物が、 CO_2 、水蒸気、 N_2 および CO から選ばれる不純物をさらに含有すること、

- 前記精製するガス混合物が、炭化水素鎖に少なくとも 3 個の炭素原子を含有する炭化水素、好ましくはプロパン、プロペン、ブタン、ブテン、ペンタン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびそれらの異性体から選ばれる炭化水素を含有すること、

- 前記精製するガス混合物をまず前記シリカゲルと接触させた後、前記活性炭と接触させること、

40

- 前記精製するガス混合物が、接触改質ユニットにより生産されること。

【0018】

複数の吸着剤床の特定の組み合わせを用いることによって、本発明は、再生工程を高圧力で、より正確には、P S A ユニットが設置されている石油化学設備の燃料ネットワークの圧力に等しいかそれよりも大きな圧力で行うことを可能とする。

【0019】

すなわち、図 2 は、石油化学設備でのこの P S A 法の一体化を示す。処理される供給ガス 10 は、P S A 11 に導入され、その中で本発明の方法により精製され、それにより、精製された水素ガス流 12 を回収する。さらに、廃ガス 13 も回収され、本発明に従い、例えば 3～10 バール (絶対) の再生圧力で、石油化学設備の燃料ガスネットワーク 14

50

に送ることができる。

【0020】

本発明は、P S A法における吸着剤の再生圧力を有意に増加させ、それによりP S Aを出る廃ガスの非常に頻繁で、非常に高価な圧縮工程を排除するように働く。

【0021】

活性炭とシリカゲルのそれぞれの量は、供給ガスの C_{3+} 含有量、供給ガスの圧力P、廃ガスの圧力P'および生産する水素の所望の純度に従って選択される。

【0022】

好ましくは、本発明の吸着剤は、入口に活性アルミナの床を含み、シリカゲルの床および活性炭の床が、以下に示す割合で、添付の図面に示すように、それに続く。

10

【0023】

事実、図1に示されているように、

— 吸着ゾーンの供給サイド（入口）に配置されるアルミナ層1は、吸着剤合計量の0～10体積%を構成し、

— アルミナ1と活性炭3の2つの層の間に挟まれたシリカゲル層2は、吸着剤合計量の30～70%を構成し、

吸着ゾーンの生産サイド（出口）に配置される活性炭層3は、吸着剤合計量の30～70%を構成する。

【0024】

したがって、精製されるガスは、アルミナ層1、シリカゲル層2および活性炭層3を連続的に通過する。

20

【0025】

使用するアルミナの単位質量当りの表面積は、少なくとも $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $270\text{ m}^2/\text{g}$ 以上でなければならず、 $0.25\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の気孔体積を有する。これは、二酸化炭素(CO_2)を可逆的に吸着するために好適なアルカリ化合物でドープすることができる。この粒子は、サイズが1～5 mm、好ましくは2～3.5 mmである。

【0026】

使用するシリカゲルは、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の単位質量当りの表面積、および $0.25\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の気孔体積を有する。この粒子は、サイズが、1～5 mm、好ましくは2～3.5 mmである。このシリカゲルは、これと組み合わせる活性炭よりも少なくとも2倍小さいヘンリー定数を有する。活性炭は、以下の特性を有する。

30

【0027】

活性炭は、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $850\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の単位質量当りの表面積、および $0.25\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の気孔体積を有する。この粒子は、サイズが1～5 mmでなければならない。

【0028】

本発明の方法は、3～20、好ましくは約6～12の吸着器を用いるP S Aユニット中で実施することができる。

【0029】

40

実施例

改質設備に設置された接触改質ユニットからの水素流の精製中において本発明の方法の有効性を確認した。水素流の組成および特性を以下の表1に示す。

【表 1】

供給ガス	特性
吸着圧力	2.6バール（絶対）
温度	40℃
成分	モル組成
H ₂	75%
CH ₄	11%
C ₂ H ₆	7%
C ₃ H ₈	4%
C ₄ H ₁₀	2.5%
C ₅ +	0.5%

10

【0030】

このガス流を、本発明による吸着剤の組み合わせと、比較のために先行技術による一連の吸着剤（活性炭のみ）を用いたPSA法による精製に供した。

20

【0031】

通常のPSAユニットの操作条件は以下のとおりであった。

【0032】

- － 吸着圧力：2.6バール（絶対）
- － 吸着器の数：6
- － バランシングの数：6
- － ガス温度：40℃
- － シリカゲル：ソルビード（Sorbead）の名の下でエンゲルハルト（Engelhard）により販売されているもの
- － 活性炭：R3エクストラ（Extra）の名の下でノリト（Norit）により販売されているもの
- － シリカゲル／活性炭の比率：50／50（先行技術では0／100）。

30

【0033】

得られた結果（純度、回収率）を以下の表2に示す。

10

	従来の吸着剤 活性炭		本発明の吸着剤 50%シリカゲル+50%活性炭	
再生圧力	1. 6バール (絶対)	6バール (絶対)	1. 6バール (絶対)	6バール (絶対)
生産された水素 の純度、体積%	99.5%	操作不能 C ₃ +化合物の不 完全な脱着	99.5	99.5
純粋生成物中の 水素の回収率	90%		89%	65%
吸着剤体積当り に生産された H ₂ のスループ ット	688 Sm ³ /h/m ³		656 Sm ³ /h/m ³	142 Sm ³ /h/m ³

20

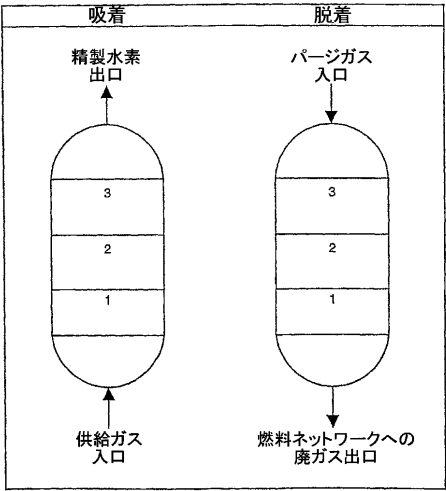
表 2 に示されるように、本発明による吸着剤の適正な組み合わせのみが、99.5%の純度で水素を生産する一方、圧縮工程なしに、6 バール（絶対）の圧力で廃ガスを生産するように作用し得る。先行技術による活性炭の場合では、重質炭化水素（ C_{3+} ）の脱着が不完全である。この吸着剤は、供給ガス中に存在する不純物により急速に汚染され、長期にわたって99.5%以上の生成物純度を維持することが阻止される。

30

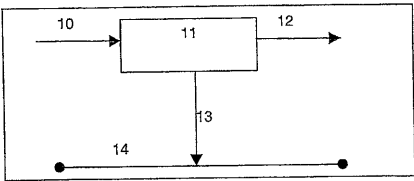
【 0 0 3 6 】

- 1 …アルミナ層
2 …シリカゲル層
3 …活性炭層
1 0 …処理される供給ガス
1 1 …P S Aユニット
1 2 …精製された水素ガス流 1 2
1 3 …廃ガス

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 1 B 3/56 (2006.01) C 0 1 B 3/56 Z

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 ドゥ・スーザ、ギローム

フランス国、9 2 1 3 0 イッシーレ・ムーリノー、リュ・デュ・キャピテーヌ・フェルベル
1

(72)発明者 トロミュール、パスカル

フランス国、4 5 5 2 0 セルコッテ、ルット・ドゥ・ギディ 9 6

審査官 神田 和輝

(56)参考文献 特開平06-304431 (JP, A)

特開2001-300244 (JP, A)

特公昭47-048107 (JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 53/02-53/12

B01J 20/00-20/34

C01B 3/00-3/58

C10K 1/00-3/06

C10L 3/00-3/04