

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4812183号
(P4812183)

(45) 発行日 平成23年11月9日(2011.11.9)

(24) 登録日 平成23年9月2日(2011.9.2)

(51) Int.Cl.	F 1
F 1 7 C 11/00 (2006.01)	F 1 7 C 11/00 A
F 1 7 C 7/00 (2006.01)	F 1 7 C 7/00 A
F 2 3 K 5/00 (2006.01)	F 2 3 K 5/00 3 0 3
B 0 1 J 20/28 (2006.01)	B 0 1 J 20/28 Z
C 1 0 L 3/00 (2006.01)	C 1 0 L 3/00

請求項の数 10 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2001-134307 (P2001-134307)	(73) 特許権者	000000284
(22) 出願日	平成13年5月1日(2001.5.1)		大阪瓦斯株式会社
(65) 公開番号	特開2002-327897 (P2002-327897A)		大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(43) 公開日	平成14年11月15日(2002.11.15)	(74) 代理人	100065215
審査請求日	平成20年4月15日(2008.4.15)		弁理士 三枝 英二
(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成13年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「即効的・革新的エネルギー環境技術開発」「吸着材を用いた新規な天然ガス貯蔵技術開発」に係る委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)		(74) 代理人	100076510
			弁理士 掛樋 悠路
		(74) 代理人	100086427
			弁理士 小原 健志
		(74) 代理人	100090066
			弁理士 中川 博司
		(74) 代理人	100094101
			弁理士 舘 泰光
		(74) 代理人	100099988
			弁理士 斎藤 健治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 天然ガスの吸着貯蔵装置および吸着貯蔵方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

圧力容器に充填した吸着材により天然ガスを吸着する圧力容器を有する吸着式貯蔵装置において、主にメタン以外の成分を吸着するための第一の吸着容器と主にメタンからなる残りのガスを吸着するための第二の吸着容器とを天然ガスの導入方向に順次設け、さらに第一の吸着容器から脱着される又は払い出されるガスと第二の吸着容器から脱着されるガスとを混合する、第一の吸着容器から脱着される又は払い出されるガスの熱量調整手段を設け、且つ、前記熱量調整手段は、第一の吸着容器から脱着される又は払い出されるガスに、第二の吸着容器からの脱着ガスを第一の吸着容器を通さずに直接導入して混合することによる該脱着される又は払い出されるガスの熱量を調整する手段であることを特徴とする天然ガス吸着式貯蔵装置。

10

【請求項2】

熱量調整手段が、第二の吸着容器とガス払い出しラインとをつなぐ熱量調整用ライン上に設けた調整弁であることを特徴とする請求項1に記載の天然ガス吸着式貯蔵装置。

【請求項3】

熱量調整手段が、カスケード制御式熱量調整機であることを特徴とする請求項1に記載の天然ガス吸着式貯蔵装置。

【請求項4】

第一および第二吸着容器に充填する吸着材が、ともに多孔体であって、第一の吸着容器に充填する吸着材の平均細孔径が7 ~ 25 であり、第二の吸着容器に充填する吸着材

20

の平均細孔径が4 ~ 15 であることを特徴とする請求項1 ~ 3のいずれかに記載の天然ガス吸着式貯蔵装置。

【請求項5】

第一の吸着容器に吸着材の加熱手段を設けたことを特徴とする請求項1 ~ 4のいずれかに記載の天然ガス吸着式貯蔵装置。

【請求項6】

第一の吸着容器と第二の吸着容器との間および/または第一の吸着容器よりも後流のガス払い出しライン上に背圧弁を設けたことを特徴とする請求項1 ~ 5のいずれかに記載の天然ガス吸着式貯蔵装置。

【請求項7】

第一の吸着容器内の吸着材が、予め付臭剤を吸着させた吸着材であることを特徴とする請求項1 ~ 6のいずれかに記載の天然ガス吸着式貯蔵装置。

【請求項8】

第一および/または第二の吸着容器の吸着材が、活性炭、ゼオライト、シリカゲルおよび有機金属錯体からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1 ~ 7のいずれかに記載の天然ガス吸着式貯蔵装置。

【請求項9】

第二の吸着容器が、並列に接続された複数個の容器からなり、第一の吸着容器と第二の吸着容器とが直列に接続されている請求項1 ~ 8のいずれかに記載の天然ガス吸着式貯蔵装置。

【請求項10】

圧力容器に充填した吸着材に天然ガスを吸着させて貯蔵する方法において、主にメタン以外の成分を第一の吸着容器において吸着させた後、主にメタンからなる残りのガスを第二の吸着容器において吸着させ、これらの吸着ガスを脱離させる際に、第一の吸着容器から脱着される又は払い出されるガスの熱量が天然ガスの熱量より高くなる場合に、第二の吸着容器から脱着されるガスと混合することにより、脱着される又は払い出されるガスの熱量を調整する天然ガスの吸着貯蔵方法であって、第二の吸着容器から脱着されるガスを、第一の吸着容器を通さずに直接導入して第一の吸着容器から脱着される又は払い出されるガスと混合することにより熱量を調整する、天然ガスの吸着貯蔵方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、天然ガス(付臭された天然ガスを含む)の貯蔵・供給技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

天然ガスは、産地などにより多少異なるが、一般にメタン約88%、エタン約6%、プロパン約3%、ブタン約3%などを含む燃料ガスである。

【0003】

燃料ガス、特に天然ガスを高密度で貯蔵する方法として、一般に天然ガスを-162 に冷却して液化天然ガス(LNG)として貯蔵する方法、常温または高圧下で圧縮天然ガス(CNG)として貯蔵する方法などが知られている。

【0004】

しかしながら、LNGとして貯蔵する方法は、大規模な冷却設備を必要とするので、設備費が高価なものとなる。

【0005】

一方、CNGとして貯蔵する方法は、LNGとして貯蔵する方法に比して、効率が低い。これは、CNG自体のエネルギー密度がLNGに比べると低く、例えば、20MPa程度の加圧下のCNGであっても、そのエネルギー密度は、同体積のLNGの1/3に過ぎないからである。現在、都市部に設置されているガス貯蔵設備における圧力は、1MPa以下であるため、貯蔵密度は一層低いものである。従って、大量の天然ガスを貯蔵するためには、大規模な貯蔵ホルダーが必

10

20

30

40

50

要であり、敷地確保が困難である。さらに、天然ガスの貯蔵圧力に耐えうる高圧容器を用いるので、大型で重量の大きな耐圧容器、調圧弁などが必要となり、設備コストが著しく高くなるなどの問題がある。

【0006】

上記のような問題を解決するためのシステムとして、吸着材に天然ガスを吸着貯蔵する吸着式ガスホルダーおよびガス貯蔵・供給システムが知られている。このシステムにおいては、天然ガス中のエタン、プロパン、ブタンなどの重質分の吸着力が強いために、これらの重質分を繰り返し吸脱着すると吸着材の細孔内に蓄積し、貯蔵性能の低下を引き起こす。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、多成分系天然ガスの吸脱着を繰り返し行った場合にも優れた貯蔵性能を有するとともに、払い出しガスの熱量を調整することのできる貯蔵装置を提供することを主な目的とする。

【0008】

また、容積当たりのガス貯蔵量が大きく、設備費が安価であり、設備がコンパクトで敷地面積の小さいガスホルダー、ガス貯蔵容器などの吸着式貯蔵装置を提供することも目的とする。

【0009】

さらに、脱着ガスの組成の安定化および付臭剤の脱着性能を改善した貯蔵装置を提供することも目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記のような技術の現状を留意しつつ、研究を重ねた結果、天然ガスの貯蔵用圧力容器を主にメタン以外の成分用の吸着材を充填する吸着容器（本明細書中では、「第一の吸着容器」ということがある）と主にメタン用の吸着材を充填する容器（本明細書中では、「第二の吸着容器」ということがある）とに分割するとともに、第一の吸着容器から払い出されるガスと第二の吸着容器から払い出されるガスとを混合する払い出しガスの熱量調整手段を設けることにより、上記の目的を達成することを見出した。

【0011】

すなわち、本発明は、下記の天然ガス吸着貯蔵装置および貯蔵方法を提供することにある。

項1． 圧力容器に充填した吸着材により天然ガスを吸着する圧力容器を有する吸着式貯蔵装置において、主にメタン以外の成分を吸着するための第一の吸着容器と主にメタンからなる残りのガスを吸着するための第二の吸着容器とを天然ガスの導入方向に順次設け、さらに第一の吸着容器から払い出されるガスと第二の吸着容器から払い出されるガスとを混合する払い出しガスの熱量調整手段を設けたことを特徴とする天然ガス吸着式貯蔵装置。

項2． 熱量調整手段が、第二の吸着容器とガス払い出しラインとをつなぐ熱量調整用ライン上に設けた調整弁であることを特徴とする項1に記載の天然ガス吸着式貯蔵装置。

項3． 熱量調整手段が、カスケード制御式熱量調整機であることを特徴とする項1に記載の天然ガス吸着式貯蔵装置。

項4． 第一および第二吸着容器に充填する吸着材が、ともに多孔体であって、第一の吸着容器に充填する吸着材の平均細孔径が7 ～25 であり、第二の吸着容器に充填する吸着材の平均細孔径が4 ～15 であることを特徴とする項1～3のいずれかに記載の天然ガス吸着式貯蔵装置。

項5． 第一の吸着容器に吸着材の加熱手段を設けたことを特徴とする項1～4のいずれかに記載の天然ガス吸着式貯蔵装置。

項6． 第一の吸着容器と第二の吸着容器との間および/または第一の吸着容器よりも後流のガス払い出しライン上に背圧弁を設けたことを特徴とする項1～5のいずれかに記載

10

20

30

40

50

の天然ガス吸着式貯蔵装置。

項 7 . 第一の吸着容器内の吸着材が、予め付臭剤を吸着させた吸着材であることを特徴とする項 1 ~ 6 のいずれかに記載の天然ガス吸着式貯蔵装置。

項 8 . 第一および/または第二の吸着容器の吸着材が、活性炭、ゼオライト、シリカゲルおよび有機金属錯体からなる群から選択される少なくとも1種である項 1 ~ 7 のいずれかに記載の天然ガス吸着式貯蔵装置。

項 9 . 第二の吸着容器が、並列に接続された複数個の容器からなり、第一の吸着容器と第二の吸着容器とが直列に接続されている項 1 ~ 8 のいずれかに記載の天然ガス吸着式貯蔵装置。

項 10 . 圧力容器に充填した吸着材に天然ガスを吸着させて貯蔵する方法において、主にメタン以外の成分を第一の吸着容器において吸着させた後、主にメタンからなる残りのガスを第二の吸着容器において吸着させ、これらの吸着ガスを払い出す際に、第一の吸着容器から払い出されるガスの熱量が天然ガスの熱量より高くなる場合に、第二の吸着容器から払い出されるガスと混合することにより、払い出しガスの熱量を調整することを特徴とする天然ガスの吸着貯蔵方法。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

本発明は、圧力容器に充填した吸着材により天然ガスを吸着する圧力容器を有する吸着式貯蔵装置において、主にメタン以外の成分を吸着するための第一の吸着容器と主にメタンからなる残りのガスを吸着するための第二の吸着容器とを天然ガスの導入方向に順次設け、さらに第一の吸着容器から払い出されるガスと第二の吸着容器から払い出されるガスとを混合する払い出しガスの熱量調整手段を設けたことを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

以下図面を参照しつつ、本発明をさらに詳細に説明する。

【 0 0 1 4 】

図 1 および図 2 に、本発明による吸着式貯蔵装置の一例を概略図として示す。本発明の装置は、ガスの導入方向に順次第一の吸着容器および第二の吸着容器を設ける。

【 0 0 1 5 】

図 1 では、ガス導入ラインとガス払い出しラインの一部が共通のラインとなっているが、図 2 に示すように、ガス導入ラインとガス払い出しラインは、別々に設けてもよい。

【 0 0 1 6 】

本発明の貯蔵対象ガスには、付臭前の天然ガスだけでなく、都市ガスとして使用するために既に付臭された天然ガスも含まれる。貯蔵対象である天然ガスが付臭前後のいずれであるに係わらず、必要に応じて、第一の容器内の吸着材として、付臭剤を吸着させた吸着材を用いることができる。

【 0 0 1 7 】

用いる付臭剤は、当該分野において都市ガスに臭気を与える付臭剤として通常用いられているものであれば特に制限されない。付臭剤として、例えば、ジメチルサルファイド(DMS)、t-ブチルメルカプタン(TBM)、テトラヒドロチオフェン(THT)などのサルファー系化合物などを例示することができる。

【 0 0 1 8 】

第一の吸着容器内の吸着材に吸着させる付臭剤の量は、特に制限されないが、吸着材の重量に対して、通常0.001~5%程度、好ましくは0.01~1%程度である。

【 0 0 1 9 】

第一の吸着容器には、必要に応じて、メタン以外の成分の脱着を促進するために、吸着材の加熱手段としてヒーターなどを設けることができる。

【 0 0 2 0 】

本発明の装置は、必要に応じて、第一の吸着容器と第二の吸着容器との間に第一の吸着容器の圧力を調整できる背圧弁を設けても良い。例えば、図 1 に示すように、ガス導入ラインの第一の吸着容器と第二の吸着容器との間に背圧弁を設けることができる。

【0021】

本発明の装置は、図2に示すように、必要に応じて、第一の吸着容器よりも後流のガス払い出しライン上に、第一の吸着容器の圧力を調整できる背圧弁を有していても良い。

【0022】

背圧弁を全く有しない態様の場合には、第一の吸着容器と第二の吸着容器との間に、バルブ2を設けておくことが好ましい。

【0023】

第一の吸着容器には、メタン以外の成分を吸着できる吸着材が充填されている。第一の吸着容器における吸着材として、活性炭、ゼオライト、シリカゲルなどの多孔体；有機金属錯体などが例示される。有機金属錯体として、フマル酸銅；1,4-トランス-シクロヘキサンジカルボン酸銅；スチルベンジカルボン酸銅；テレフタル酸銅；ターフェニルジカルボン酸銅；ピフェニルジカルボン酸銅；トランジカルボン酸銅；シンナミックジカルボン酸銅；フマル酸銅またはテレフタル酸銅またはシンナミックジカルボン酸銅またはピフェニルジカルボン酸銅とトリエチレンジアミンとの3次元錯体などを例示できる。これらの吸着材は、単独で使用してもよく、或いは2種以上を併用してもよい。多孔体の比表面積は、できるだけ大きいことが好ましい。実用的には、通常約800m²/g以上であり、1000~3000m²/gであることが好ましい。多孔体の平均細孔径は、通常7~25程度であり、より好ましくは10~20程度である。多孔体の細孔容積は、通常0.5~2ml/g程度であり、好ましくは0.6~1.2ml/g程度である。なお、本発明における多孔体の比表面積は、BET法による測定値であり、平均細孔径は、MP法による測定値であり、細孔容積は、窒素吸着データの相対圧が0.99の値から算出した値である。

【0024】

第二の吸着容器には、メタンを吸着できる吸着材が充填されている。第二の吸着容器における吸着材としては、活性炭、ゼオライト、シリカゲルなどの多孔体；有機金属錯体などが例示される。有機金属錯体として、フマル酸銅；1,4-トランス-シクロヘキサンジカルボン酸銅；スチルベンジカルボン酸銅；テレフタル酸銅；ターフェニルジカルボン酸銅；ピフェニルジカルボン酸銅；トランジカルボン酸銅；シンナミックジカルボン酸銅；フマル酸銅またはテレフタル酸銅またはシンナミックジカルボン酸銅またはピフェニルジカルボン酸銅とトリエチレンジアミンとの3次元錯体などを例示できる。これらの吸着材は、単独で使用してもよく、或いは2種以上を併用してもよい。多孔体の比表面積としては、できるだけ大きいことが好ましい。実用的には、通常約400m²/g以上であり、1000~2500m²/gであることが好ましい。メタン吸着材である多孔体の平均細孔径は、通常4~15程度であり、より好ましくは6~12程度である。多孔体の細孔容積は、通常0.2~2ml/g程度であり、好ましくは0.4~1.2ml/g程度である。

【0025】

第一の吸着容器と第二の吸着容器において用いる吸着材は、同一であってもよく、または異なってもよい。第一の吸着容器に加熱手段を設けず、第一吸着容器と第二吸着容器との間に背圧弁を設けない態様においては、第一の吸着容器と第二の吸着容器とでは、異なる種類の吸着材を用いるか、または同種であっても平均細孔径の異なる多孔体を吸着材として用いるのが好ましい。同種または異種の吸着材を充填するに限らず、ともに多孔体を使用する場合には、第一の吸着容器には、第二の吸着容器に充填する吸着材よりも平均細孔径の大きい吸着材を充填するのが好ましい。

【0026】

本発明の装置は、図1および図2に示すように、第一の吸着容器から払い出されるガスと第二の吸着容器から払い出されるガスとを混合する払い出しガスの熱量調整手段を有する。この熱量調整手段は、ガス払い出しラインと第二の吸着容器とをつなぐ熱量調整用ライン上に設けた調整弁であってもよいし、カスケード制御式熱量調整機であってもよい。

【0027】

図1および図2においては、バルブ7が調整弁であり、バルブ6がストップバルブである。

10

20

30

40

50

【0028】

カスケード制御式熱量調整機は、例えば、ガス払い出しラインと熱量調整用ラインとが合流するあたりに設けることができる。カスケード制御式熱量調整機は、図3に示すように、ローカル制御回路として流量比率調整計(FrC)1を組み込み、主制御量調整系である熱量記録調整計(QRC)2からの出力信号でカスケード制御を変えることにより、払い出しガスの熱量調整を行う。3は、第一の吸着容器から払い出された高熱量のガス(ガス払い出しラインを流れる)と第二の吸着容器から払い出された低熱量のガス(熱量調整用ラインを流れる)とを混合する混合器を示す。

【0029】

このように第一の吸着容器から払い出されるガスと第二の吸着容器から払い出されるガスとを混合することにより、払い出しガスの熱量を調整して熱量の変動を抑えることができる。

10

【0030】

本発明においては、必要に応じて、第一の吸着容器および/または第二の吸着容器を複数個設置してもよい。第一の吸着容器および/または第二の吸着容器を複数個設置する場合には、それぞれを並列に設置することができる。例えば、図4に示すように、第二の吸着容器が並列に複数個接続され、第一の吸着容器と第二の吸着容器が直列に接続された実施態様を例示することができる。

【0031】

2種の吸着材のそれぞれの使用量(第一の吸着容器および第二の吸着容器それぞれの充填体積)は、使用する吸着材の種類(吸着能力)などを考慮して、適宜決定することができる。第一の吸着容器と第二の吸着容器との吸着材の充填体積の比は、特に制限されないが、通常1:10~1:1程度、好ましくは1:5~1:1程度、より好ましくは1:3~1:1である。なお、第一または第二吸着容器を複数個付設する場合は、全ての第一または第二吸着容器における吸着材の充填体積の和とする。

20

【0032】

第一の吸着容器および第二の吸着容器の形状は、特に制限されず、同一であってもよく、相異なってもよい。これらの容器の形状として、例えば、円筒形、パイプ形、球形、角筒形などを例示することができる。

【0033】

第一の吸着容器および/または第二の吸着容器は、必要に応じて、地中に埋設することができる。

30

【0034】

本発明の装置などを用いることにより、主にメタン以外の成分を第一の吸着容器において吸着させた後、主にメタンからなる残りのガスを第二の吸着容器において吸着させることにより天然ガスを吸着貯蔵することができる。以下、本発明の装置を用いた天然ガスの吸着貯蔵方法の一例を詳述する。第一の吸着容器と第二の吸着容器との間に背圧弁を設けた態様における吸着貯蔵方法について、図1を参照しながら述べる。

【0035】

まず、導入された天然ガスは、ガス導入ラインおよびバルブ1を経て、第一の吸着容器内に導入される。この時点では、第一の吸着容器と第二の吸着容器との間に必要に応じて設けられた背圧弁に付属するバルブ2、バルブ3、バルブ4およびバルブ6は、閉じられている。背圧弁は、所定圧に設定されており、第一の吸着容器内の圧力が所定圧に達すると背圧弁に付属するバルブ2が開き、第一の吸着容器内を所定圧に保持しながら、メタン以外の成分がある程度吸着された残りの天然ガスが、第二の吸着容器に導入される。天然ガスを導入する場合の第一の吸着容器と第二の吸着容器との間に設けられた背圧弁の設定圧力は、第一の吸着容器の貯蔵圧に応じて適宜設定することができ、通常貯蔵圧力の1/2~貯蔵圧力程度、好ましくは貯蔵圧力程度である。貯蔵圧力は、貯蔵容器の能力に応じて適宜設定することができるが、通常0.1~7MPa程度、好ましくは0.1~3.5MPa程度である。

40

【0036】

50

第一の吸着容器内の吸着材への吸着時の温度および圧力は、特に制限されない。温度は、吸着熱により上昇するので、通常、常温～100 程度(好ましくは常温～60 程度)である。圧力は、約0.1MPa以上(好ましくは0.1～3.4MPa程度)である。

【0037】

第二の吸着容器内の吸着材への吸着時の温度および圧力は、特に制限されない。温度は、吸着熱により上昇するので、通常常温～100 程度(好ましくは常温～60 程度)である。圧力は、約0.1MPa以上(好ましくは0.1～3.4MPa程度)である。

【0038】

第二の吸着容器への天然ガス吸着が終了した時点で、バルブ1およびバルブ2を閉じ、天然ガスをそのまま貯蔵する。

10

【0039】

天然ガスの脱着操作時は、バルブ2とバルブ4を閉じたままバルブ3を開き、必要に応じて第一の吸着容器内に充填した吸着材をヒーターにより加熱して、第一の吸着容器に吸着されているガスの脱着を行い、ガス払い出しラインから天然ガスよりメタン濃度が低いガスを系外に放出する。

【0040】

次いで、バルブ4を開いて、第二の吸着容器内に充填した吸着材に吸着されたメタンを主成分とするガスを脱着させ、バルブ4、第一の吸着容器およびバルブ3を経て、ガス払い出しラインから天然ガスを所定の用途に供する。脱着操作に際しては、必要に応じて第一の吸着容器よりも後流のガス払い出しライン上に設けられた背圧弁による圧力設定により、第一の吸着容器内の圧力を一定に保ちながら、第二の吸着容器内のガスの脱着を行うことが好ましい。第一の吸着容器よりも後流のガス払い出しライン上に設けた背圧弁の圧力は、ガス払い出し時には、通常0.1MPa～払い出し後の貯蔵圧力程度、好ましくは0.1～0.2MPa程度に設定する。

20

【0041】

第一の吸着容器にヒーターを付設していない場合は、バルブ2とバルブ4を閉じたままバルブ3を開き、第一の吸着容器に吸着されているガスを脱着させる。この時、第一の吸着容器の開口部に近い空間部に充填された吸着材により高濃度に吸着されたメタン以外の成分ガスの一部が脱着される。

【0042】

次いで、バルブ4を開き、必要に応じて設けられた背圧弁による圧力設定により、第一の吸着容器内の圧力を一定に保ちながら、第二の吸着容器内に吸着されているガスが、バルブ4、第一の吸着容器およびバルブ3を経て、ガス払い出しラインから払い出され、所定の用途に供する。

30

【0043】

以上の天然ガス脱着操作時において、バルブ3を経て払い出される脱着ガスの熱量が変動し、導入された天然ガスより高熱量の脱着ガスが流れる場合には、バルブ6およびバルブ7を開け、第二の吸着容器から脱着された主にメタンからなる低熱量のガスを混合し、払い出しガスの熱量を調整すればよい。

【0044】

バルブ3を経て出されるガスは、第一の吸着容器からのガス脱着終了付近の低圧時および第二の吸着容器からのガス脱着開始付近の高圧時において、熱量が高くなる。第一の吸着容器からのガス脱着終了付近の低圧時に熱量が高くなるのは、脱着終了付近に脱着されるガスが脱着されにくいエタンなどの高熱量成分の割合が高いガスであるからである。また、第二の吸着容器からのガス脱着開始付近の高圧時に熱量が高くなるのは、脱着されずに第一の吸着容器に残っているエタンなどの高熱量成分が、第二の吸着容器から脱着されて第一の吸着容器に導入される脱着ガスによりパージされ同伴して払い出されるためである。そのため、それらの圧力範囲における脱着ガス又は払い出しガスに、第二の吸着容器からの低熱量の脱着ガスを(第一の吸着容器を通さずに)直接導入して混合し、脱着ガス又は払い出しガスの熱量を調整すればよい。

40

50

【0045】

このような払い出しガスの熱量調整は、図3に示すカスケード制御式熱量調整機を用いて行ってもよい。

【0046】

【発明の効果】

本発明によれば、主にメタンと主にメタン以外の成分ガスとをそれぞれ別個の容器内に収容された吸着材に吸着させることにより、天然ガス中のエタン、プロパン、ブタン等の重質分の分離吸着および脱着を容易に行うことができる。このため、天然ガスの吸脱着操作を繰り返しても、高い貯蔵性能を長期間維持することができ、定常状態での天然ガス貯蔵性能が大幅に向上する。

10

【0047】

また、それぞれの容器に収容された吸着材に吸着させたそれぞれのガスを脱着させて払い出す際に、適宜混合することにより、払い出しガスの熱量を調整することができる。

【0048】

さらに、本発明によれば、吸着材を充填した貯蔵装置の天然ガス貯蔵性能を改善することができるので、貯蔵装置全体を小型化し得るとともに、天然ガスの貯蔵効率を高めることができる。その結果、敷地面積が狭くとも多量の天然ガスを貯蔵することができるので、天然ガス貯蔵設備全体のコストを低減することが可能である。

【0049】

第一の容器と第二の容器との間に背圧弁を設けた場合には、天然ガス導入時において、第一の吸着容器内の圧力が設定圧力に達するまで背圧弁のバルブ2を閉じることにより、第一の吸着容器の圧力を制御することができる。このように制御することにより、第一の吸着容器におけるメタン以外の成分の吸着性能が向上し、第二の吸着容器へのメタン以外の成分の流出を防止することができる。

20

【0050】

第一の吸着容器よりも後流のガス払い出しライン上に背圧弁を設けた場合には、ガス脱着時において、第一の吸着容器の圧力を低圧に保つことができる。これにより、第一の吸着容器に吸着されているメタン以外の成分の脱着を促進することができる。

【0051】

従って、背圧弁を設けることにより、より一層、高い貯蔵性能を長期間維持することができる。定常状態での天然ガス貯蔵性能を大幅に向上することができる。

30

【0052】

第一の吸着容器を設置することにより、天然ガス以外の不純物の除去を行うことができる。不純物の固定吸着のために、吸着性能が低下した場合には、第一の吸着容器内の吸着材のみを入れ替えることにより、吸着貯蔵装置の吸着性能の回復を容易に行うことができる。

【0053】

【実施例】

以下に実施例を示し、本発明の特徴とすることをより一層明らかにする。本発明は、以下の実施例に制限されるものではない。以下の実施例では、天然ガス吸着式貯蔵装置として、図2に示す装置を用いた。いずれの場合も、導入した天然ガスの成分は、メタン87.99%、エタン6.46%、プロパン3.07%、n-ブタン1.50%およびi-ブタン0.98%であった。

40

【0054】

実施例1

第一の吸着容器(60mlの円筒形充填容器)に吸着材Aを充填し、第二の吸着容器(60mlの円筒形充填容器)に吸着材Bを充填した。真空ポンプを用いて、第一および第二吸着容器内を減圧脱気した。次いで、それぞれの容器温度を298Kとし、背圧弁の圧力設定を3.5MPaGにした後、天然ガスを容器に導入した。まず、第一の吸着容器内の圧力が、3.5MPaGとなるまで天然ガスを吸着貯蔵し、次いで、第一の吸着容器内の圧力を3.5MPaGに維持しながら、第二の吸着容器内の圧力が3.5MPaGになるまでガスを導入した。

50

【 0 0 5 5 】

吸着貯蔵後は、バルブ 2 とバルブ 4 を閉めたまま排気側のバルブ 3 を開放し、第一の吸着容器内の圧力が 0MPaG になるまで脱着を行なった。次に、バルブ 4 を開放し、第一の吸着容器内の圧力を 0MPaG に維持しながら、第二の吸着容器内のガスを圧力が 0MPaG になるまで脱着させた。第二の吸着容器から脱着されたガスは、バルブ 4、第一の吸着容器およびバルブ 3 を経て、ガス払い出しラインから払い出された。この際、第二の吸着容器からのガス脱着開始付近の高圧時(第二の吸着容器内の圧力 = 3.0 2.5MPaG)において、バルブ 6 とバルブ 7 (調整弁)を開放し、第二の吸着容器からの脱着ガスを、バルブ 3 を経て払い出されたガスと混合した。

【 0 0 5 6 】

これらの吸脱着操作を繰返し行った。その際、ガスクロマトグラフィを用いて様々な圧力段階における払い出しガスのガス成分の測定を行い、その測定結果から払い出しガスの熱量変化を算出した。様々な圧力段階における払い出しガスの熱量変化を図 5 に示す。図において、上部容器とは第一の吸着容器を示し、下部容器とは第二の吸着容器を示す。また、上部容器 3.0 2.5MPaG とは、第一の吸着容器からのガス脱着開始付近の高圧(第一の吸着容器内の圧力)の段階を示す。上部容器 0.3 0.0MPaG とは、第一の吸着容器からのガス脱着終了付近の低圧(第一の吸着容器内の圧力)の段階を示す。下部容器 3.0 2.5MPaG とは、第二の吸着容器からのガス脱着開始付近の高圧(第二の吸着容器内の圧力)の段階を示す。下部容器 0.3 0.0MPaG とは、第二の吸着容器からのガス脱着終了付近の低圧(第二の吸着容器内の圧力)の段階を示す。

【 0 0 5 7 】

なお、第一の吸着容器には、吸着材として、比表面積 1555m²/g、細孔容積 0.99ml/g、平均細孔径 13 のやし殻活性炭を充填し、第二の吸着容器には、比表面積 1380m²/g、細孔容積 0.71ml/g、平均細孔径 9 のやし殻活性炭を充填した。

【 0 0 5 8 】

実施例 2

図 2 に示す装置において、バルブ 7 (調整弁)の代わりに図 3 に示すカスケード制御式熱量調整機を用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。すなわち、第二の吸着容器からのガス脱着時において、カスケード方式により、払い出しガスの熱量を調整した。ガス成分の測定結果から求めた様々な圧力段階における払い出しガスの熱量変化を図 6 に示す。

【 0 0 5 9 】

比較例 1

図 2 に示す装置において、バルブ 7 (調整弁)を用いずに脱着操作を行った以外は、実施例 1 と同様に行った。すなわち、第二の吸着容器からのガス脱着時において、バルブ 7 (調整弁)を開放せずに、払い出しガスの熱量を調整しなかった。ガス成分の測定結果から求めた様々な圧力段階における払い出しガスの熱量変化を図 7 に示す。

【 0 0 6 0 】

図 7 から明らかのように、第二の吸着容器からのガス脱着開始付近の高圧(第二の吸着容器内の圧力 = 3.0 2.5MPaG)の段階において、払い出しガスの熱量が著しく高くなった。これは、第二の吸着容器からのガス脱着開始時に、脱着されずに第一の吸着容器内に残っていたエタンなどの高熱量成分が、第二の吸着容器から脱着されて第一の吸着容器に導入された脱着ガスと同伴して払い出されたためである。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】本発明による天然ガス吸着式貯蔵装置の一例を示す模式図である。

【 図 2 】本発明による天然ガス吸着式貯蔵装置の別の一例を示す模式図である。

【 図 3 】本発明による熱量調整手段の一例を示す模式図である。

【 図 4 】本発明による天然ガス吸着式貯蔵装置の別の一例として、第二の吸着容器が並列に 5 基接続され、第一の吸着容器と第二の吸着容器が直列に接続された実施態様の概要を示す模式図である。

【 図 5 】実施例 1 において吸着容器の各圧力での払い出しガスの熱量変化を示す図である

10

20

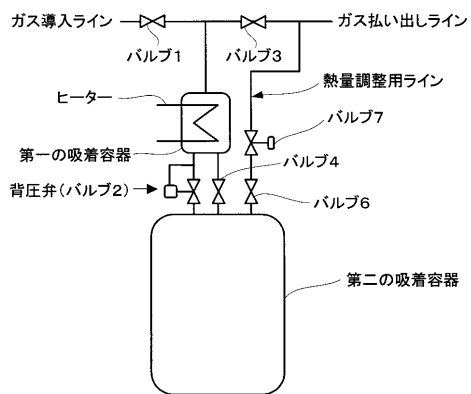
30

40

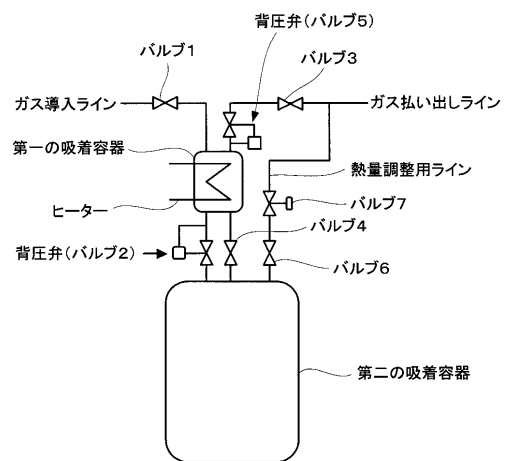
50

- 。
- 【図6】実施例2において吸着容器の各圧力での払い出しガスの熱量変化を示す図である
- 。
- 【図7】比較例1において吸着容器の各圧力での払い出しガスの熱量変化を示す図である
- 。

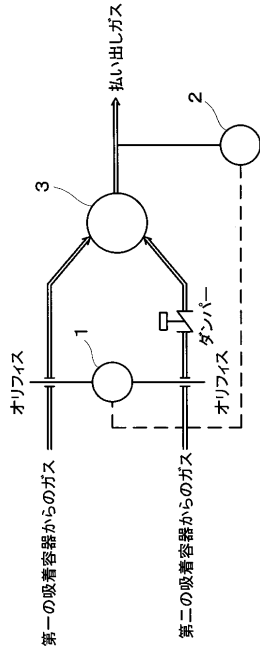
【図1】



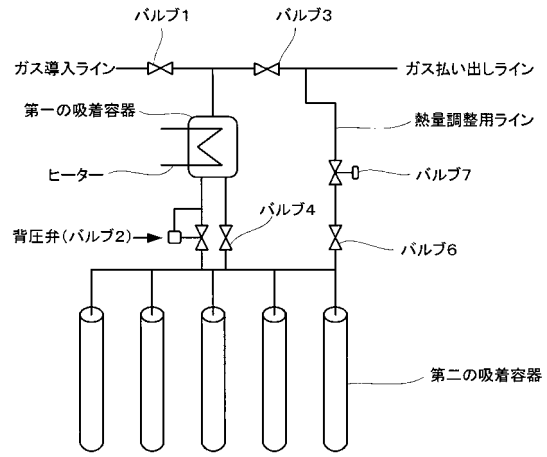
【図2】



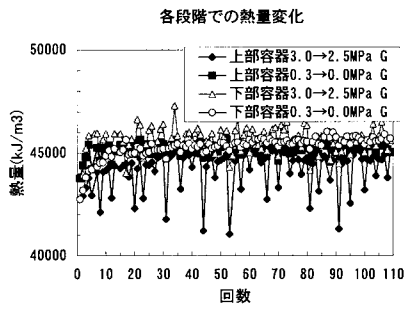
【 図 3 】



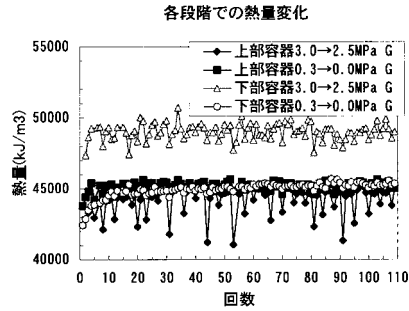
【 図 4 】



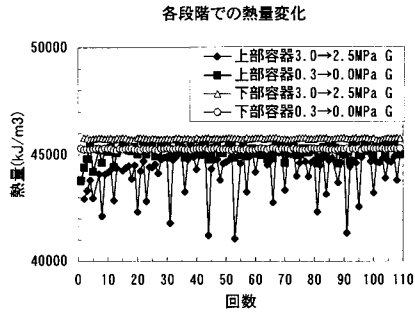
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100105821
弁理士 藤井 淳
- (74)代理人 100099911
弁理士 関 仁士
- (74)代理人 100108084
弁理士 中野 睦子
- (72)発明者 関 建司
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
- (72)発明者 迫田 章義
神奈川県川崎市高津区上作延398-5
- (72)発明者 若村 修
東京都三鷹市下連省9丁4番2-102

審査官 長谷川 一郎

- (56)参考文献 特開2001-056098(JP,A)
特開2000-130694(JP,A)
特開2000-024495(JP,A)
特開2000-202400(JP,A)
特開2000-213696(JP,A)
特開平09-132580(JP,A)
特開平09-049600(JP,A)
特開平11-344200(JP,A)
特開2000-130695(JP,A)
特開昭49-104213(JP,A)
特開2001-187998(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F17C 11/00
F17C 7/00
F23K 5/00
B01J 20/28
C10L 3/00