

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6810910号  
(P6810910)

(45) 発行日 令和3年1月13日(2021.1.13)

(24) 登録日 令和2年12月16日(2020.12.16)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>BO1D 53/04 (2006.01)</b>	BO1D 53/04	
<b>BO1D 53/14 (2006.01)</b>	BO1D 53/14	100
<b>CO1B 3/04 (2006.01)</b>	BO1D 53/14	210
<b>CO1B 3/56 (2006.01)</b>	CO1B 3/04	B
<b>GO1N 21/3504 (2014.01)</b>	CO1B 3/56	Z
請求項の数 12 (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-555111 (P2017-555111)  
 (86) (22) 出願日 平成28年12月7日 (2016.12.7)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2016/086434  
 (87) 国際公開番号 W02017/099143  
 (87) 国際公開日 平成29年6月15日 (2017.6.15)  
 審査請求日 令和1年5月17日 (2019.5.17)  
 (31) 優先権主張番号 特願2015-238988 (P2015-238988)  
 (32) 優先日 平成27年12月7日 (2015.12.7)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 日本国 (JP)

(出願人による申告) 平成27年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、SIP (戦略的イノベーション創造プログラム)、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(73) 特許権者 000002004  
 昭和電工株式会社  
 東京都港区芝大門1丁目13番9号  
 (73) 特許権者 504136568  
 国立大学法人広島大学  
 広島県東広島市鏡山1丁目3番2号  
 (74) 代理人 100131635  
 弁理士 有永 俊  
 (72) 発明者 青木 隆典  
 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内  
 (72) 発明者 小島 由継  
 広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立大学法人広島大学 先進機能物質研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アンモニア除去設備、アンモニア除去方法、水素ガスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水素及びアンモニアを含有する混合ガス中のアンモニアを除去する第1のアンモニア除去装置と、

前記第1のアンモニア除去装置の後段に設置されており、前記第1のアンモニア除去装置で処理された第1の処理ガスを処理する第2のアンモニア除去装置と、

前記第1のアンモニア除去装置で処理された第1の処理ガス中のアンモニア濃度を測定する第1のアンモニア濃度測定装置と、

を有するアンモニア除去設備であって、

前記第1のアンモニア除去装置は、

並列に設置された着脱可能な複数個の第1のアンモニア除去容器と、

前記複数個の第1のアンモニア除去容器の一部又は全部に前記混合ガスを供給可能な第1の切替装置と、

を有する装置である、アンモニア除去設備。

【請求項2】

前記第2のアンモニア除去装置は、

並列に設置された着脱可能な複数個の第2のアンモニア除去容器と、

前記複数個の第2のアンモニア除去容器の一部又は全部に前記混合ガスを供給可能な第2の切替装置と、

を有する装置である、請求項1に記載のアンモニア除去設備。

## 【請求項 3】

前記第 1 のアンモニア濃度測定装置は、波長スキャンキャビティリングダウン分光法 (WS - CRDS) 方式のガス分析装置である、請求項 1 又は 2 に記載のアンモニア除去設備。

## 【請求項 4】

前記第 1 のアンモニア除去装置で処理された第 1 の処理ガスを前記第 1 のアンモニア濃度測定装置に引き込む第 1 の引込配管と、

前記第 2 のアンモニア除去装置で処理された第 2 の処理ガスを前記第 1 のアンモニア濃度測定装置に引き込む第 2 の引込配管と、

前記第 1 の引込配管と第 1 のアンモニア濃度測定装置との導通と前記第 2 の引込配管と第 1 のアンモニア濃度測定装置との導通との運転切替を行う測定装置用切替装置と、  
を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のアンモニア除去設備。

10

## 【請求項 5】

前記第 2 のアンモニア除去装置で処理された第 2 の処理ガス中のアンモニア濃度を測定する第 2 のアンモニア濃度測定装置を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のアンモニア除去設備。

## 【請求項 6】

前記第 2 のアンモニア濃度測定装置は、波長スキャンキャビティリングダウン分光法 (WS - CRDS) 方式のガス分析装置である、請求項 5 に記載のアンモニア除去設備。

## 【請求項 7】

前記第 1 のアンモニア除去装置は、ゼオライトを収容している、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のアンモニア除去設備。

20

## 【請求項 8】

前記第 2 のアンモニア除去装置は、酸を収容している、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のアンモニア除去設備。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のアンモニア除去設備を用いて前記混合ガスを処理する、アンモニア除去方法。

## 【請求項 10】

前記第 1 のアンモニア除去装置が破過した後に、前記第 1 のアンモニア除去装置の再生又は取替を行う、請求項 9 に記載のアンモニア除去方法。

30

## 【請求項 11】

前記第 2 のアンモニア除去装置が破過する前に、前記第 2 のアンモニア除去装置の再生又は取替を行う、請求項 9 又は 10 に記載のアンモニア除去方法。

## 【請求項 12】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のアンモニア除去設備を用いて、前記混合ガス中のアンモニアを除去する工程を有する、水素ガスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、アンモニア除去設備、アンモニア除去方法及び水素ガスの製造方法に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

水素ガスは、究極のクリーンエネルギーとして期待されている。例えば、水素ガスは燃料電池用の燃料ガスとして用いられる。この水素ガスは、水の電気分解、又は天然ガス、石炭あるいは廃プラスチック等の水蒸気改質等により製造することができる。

ところで、この燃料ガスとしての水素ガスが不純物としてアンモニアを含有すると、アンモニアが燃料電池内の電解質膜や触媒層に悪影響を与える。そのため、燃料ガスを吸着器へ導入してアンモニアを除去した後に、燃料電池に供給することが行われている。

50

また、2個の吸着器を並列に設置し、これら2個の吸着器を交互に切り替えて運転に供することが行われている。これにより、運転に供した後の停止中の吸着器内の吸着剤を再生することができ、連続してアンモニアの除去を実施することが可能となる。

【0003】

例えば、特許文献1には、燃料電池スタックと、前記燃料電池スタックへと供給される燃料ガスが流通するガス流通部と、を有し、前記ガス流通部に、アンモニア吸着部が備えられ、前記アンモニア吸着部に、アンモニア吸着能の異なる第1吸着体及び第2吸着体が備えられることを特徴とする、燃料電池システムが記載されている。

また、特許文献1には、2個のアンモニア吸着部を並列に配設することが記載されている。

10

【0004】

特許文献2には、燃料ガスのアンモニアを吸着する吸着器と、前記吸着器を経由した前記燃料ガスを用いて発電する燃料電池と、前記燃料電池の燃料オフガスから少なくとも水素を選択的に回収して前記燃料オフガスより水素濃度の高い水素含有ガスを生成する水素回収手段と、前記吸着器への前記燃料ガスの供給を停止する停止手段と、前記停止手段によって前記燃料ガスの供給が停止された場合に、前記水素含有ガスを前記吸着器に供給する水素供給手段と、を備えることを特徴とする燃料電池システムが記載されている。

また、特許文献2には、前記吸着器として、第1吸着器及び第2吸着器を並列に配設することが記載されている。

【0005】

一方、燃料ガスとしての水素ガスの原料として、アンモニアを用いることも行われている。アンモニアは、水素の貯蔵及び輸送を容易にする化学物質（水素キャリア）として注目されている。アンモニアは室温、1MPa以下で圧縮することで容易に液化し、液体アンモニアは重量水素密度が17.8質量%と極めて高く、体積水素密度が液体水素の1.5~2.5倍という非常に優れた水素キャリアである。

このように、アンモニアは水素キャリアとして優れているが、アンモニアを分解して水素を取り出す際に、アンモニア分解ガス中にアンモニアが残存することになる。このため、当該アンモニア分解ガスに関しても、アンモニア分解ガス中に残存するアンモニアを除去するための技術が求められている。

【0006】

特許文献3には、アンモニアを水素と窒素に分解するアンモニア分解装置と、該分解装置から排出されるアンモニアを吸着除去するアンモニア吸着装置とを具備し、アンモニア吸着装置に、アンモニア吸着熱が50~180kJ/mol、アンモニア吸着容量が0.1~4mmol/gかつ細孔径50nm~10μmの容積が0.1~1ml/gであるアンモニア吸着剤が含まれることを特徴とする水素製造システムが記載されている。

また、特許文献3には、2個のアンモニア吸着装置を並列に配設することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2009-087726号公報

【特許文献2】特開2011-146175号公報

【特許文献3】特開2015-059075号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1~3のように、並列に併設された2個の吸着器を切替運転する場合、一方の吸着器が破過する前に、他方の吸着器に切替運転する必要がある。そのため、一方の吸着器が未だ十分に吸着能力を有する状態で、余裕をみて他方の吸着器に切替える必要があり、吸着器の再生頻度が多くなるという問題がある。また、吸着器を破過寸前まで使用しよ

20

30

40

50

うとする場合、破過の時期を予測するのは困難であるため、切替える前に吸着器が破過し、アンモニア濃度の高いガスが製造される頻度が多くなるという問題がある。

なお、特許文献1では、第1吸着体及び第2吸着体が、1つのアンモニア吸着部内に備えられているため、第1吸着体及び第2吸着体のいずれかが破過した場合、第1吸着体及び第2吸着体の両方を取替又は再生する必要がある。

【0009】

本発明は、上記の点に鑑みてなされたものであり、アンモニア除去装置の取替頻度又は再生頻度を少なくすることが可能であり、またアンモニア除去装置の破過によりアンモニア濃度の高いガスが製造される頻度を少なくすることが可能なアンモニア除去設備、アンモニア除去方法及び水素ガスの製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者等は鋭意検討した結果、複数個のアンモニア除去装置を直列に配置すると共に、前段のアンモニア装置による処理後のガスのアンモニア濃度を測定することにより、上記課題を解決できることを見出した。

すなわち本発明は、以下の[1]～[15]に関する。

[1] 水素及びアンモニアを含有する混合ガス中のアンモニアを除去する第1のアンモニア除去装置と、前記第1のアンモニア除去装置の後段に設置されており、前記第1のアンモニア除去装置で処理された第1の処理ガスを処理する第2のアンモニア除去装置と、前記第1のアンモニア除去装置で処理された第1の処理ガス中のアンモニア濃度を測定する第1のアンモニア濃度測定装置と、を有するアンモニア除去設備。

[2] 前記第1のアンモニア除去装置は着脱可能な装置である、上記[1]に記載のアンモニア除去設備。

[3] 前記第2のアンモニア除去装置は着脱可能な装置である、上記[1]又は[2]に記載のアンモニア除去設備。

[4] 前記第1のアンモニア濃度測定装置は、波長スキャンキャピティリングダウン分光法(W S - C R D S)方式のガス分析装置である、上記[1]～[3]のいずれかに記載のアンモニア除去設備。

[5] 前記第1のアンモニア除去装置で処理された第1の処理ガスを前記第1のアンモニア濃度測定装置に引き込む第1の引込配管と、前記第2のアンモニア除去装置で処理された第2の処理ガスを前記第1のアンモニア濃度測定装置に引き込む第2の引込配管と、前記第1の引込配管と第1のアンモニア濃度測定装置との導通と前記第2の引込配管と第1のアンモニア濃度測定装置との導通との運転切替を行う測定装置用切替装置と、を有する、上記[1]～[4]のいずれかに記載のアンモニア除去設備。

[6] 前記第2のアンモニア除去装置で処理された第2の処理ガス中のアンモニア濃度を測定する第2のアンモニア濃度測定装置を有する、上記[1]～[4]のいずれかに記載のアンモニア除去設備。

[7] 前記第2のアンモニア濃度測定装置は、波長スキャンキャピティリングダウン分光法(W S - C R D S)方式のガス分析装置である、上記[6]に記載のアンモニア除去設備。

[8] 前記第1のアンモニア除去装置は、ゼオライトを収容している、上記[1]～[7]のいずれかに記載のアンモニア除去設備。

[9] 前記第2のアンモニア除去装置は、酸を収容している、上記[1]～[8]のいずれかに記載のアンモニア除去設備。

[10] 前記第1のアンモニア除去装置は、並列に設置された複数個の第1のアンモニア除去容器と、前記複数個の第1のアンモニア除去容器の一部又は全部に前記混合ガスを供給可能な第1の切替装置と、を有する、上記[1]～[9]のいずれかに記載のアンモニア除去設備。

[11] 前記第2のアンモニア除去装置は、並列に設置された複数個の第2のアンモニア除去容器と、前記複数個の第2のアンモニア除去容器の一部又は全部に前記混合ガスを供

10

20

30

40

50

給可能な第2の切替装置と、を有する、上記[1]~[10]のいずれかに記載のアンモニア除去設備。

[12] 上記[1]~[11]のいずれかに記載のアンモニア除去設備を用いて前記混合ガスを処理する、アンモニア除去方法。

[13] 前記第1のアンモニア除去装置が破過した後に、前記第1のアンモニア除去装置の再生又は取替を行う、上記[12]に記載のアンモニア除去方法。

[14] 前記第2のアンモニア除去装置が破過する前に、前記第2のアンモニア除去装置の再生又は取替を行う、上記[12]又は[13]に記載のアンモニア除去方法。

[15] 上記[1]~[11]のいずれかに記載のアンモニア除去設備を用いて、前記混合ガス中のアンモニアを除去する工程を有する、水素ガスの製造方法。

10

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、アンモニア除去装置の取替頻度又は再生頻度を少なくすることが可能であり、またアンモニア除去装置の破過によりアンモニア濃度の高いガスが系外に排出する頻度を少なくすることが可能なアンモニア除去設備、アンモニア除去方法及び水素ガスの製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】第1の実施の形態に係るアンモニア除去設備の概略図である。

【図2】第2の実施の形態に係るアンモニア除去設備の概略図である。

20

【図3】第3の実施の形態に係るアンモニア除去設備の概略図である。

【図4】第4の実施の形態に係るアンモニア除去設備の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本実施の形態に係るアンモニア除去設備は、水素及びアンモニアを含有する混合ガス中のアンモニアを除去する第1のアンモニア除去装置と、前記第1のアンモニア除去装置の後段に設置されており、前記第1のアンモニア除去装置で処理された第1の処理ガスを処理する第2のアンモニア除去装置と、前記第1のアンモニア除去装置で処理された第1の処理ガス中のアンモニア濃度を測定する第1のアンモニア濃度測定装置と、を有する。

これにより仮に第1のアンモニア除去装置が破過した場合であっても、第2のアンモニア除去装置によって、アンモニア濃度の低いガスを製造することができる。また、第1のアンモニア除去装置を破過するまで使用できるため、第1のアンモニア除去装置の取替頻度又は再生頻度を少なくすることができる。

30

【0014】

前記第1のアンモニア除去装置及び/又は前記第2のアンモニア除去装置は、着脱可能な装置であることが好ましい。

これにより、使用後の前記第1のアンモニア除去装置及び/又は前記第2のアンモニア除去装置を取り外して、異なる場所で再生又は取替えを行うことができる。

【0015】

前記第1のアンモニア濃度測定装置は、波長スキャンキャピティリングダウン分光法(W S - C R D S)方式のガス分析装置であることが好ましい。

40

当該W S - C R D S方式のガス分析装置は、極めて短時間(数秒~数十秒)で、ガス中のアンモニア濃度を測定することができる。このため、ガス中のアンモニア濃度をほぼリアルタイムに検知することができるため、第1のアンモニア濃度測定装置の再生時期又は取替時期を適時に把握することができる。

【0016】

前記アンモニア濃度測定設備は、前記第1のアンモニア除去装置で処理された第1の処理ガスを前記第1のアンモニア濃度測定装置に引き込む第1の引込配管と、前記第2のアンモニア除去装置で処理された第2の処理ガスを前記第1のアンモニア濃度測定装置に引き込む第2の引込配管と、前記第1の引込配管と第1のアンモニア濃度測定装置との導通

50

と前記第2の引込配管と第1のアンモニア濃度測定装置との導通との運転切替を行う測定装置用切替装置と、を有することが好ましい。

これにより、1つの測定装置で2種のガス中におけるアンモニア濃度を測定することが可能である。

【0017】

前記アンモニア除去設備は、前記第2のアンモニア除去装置で処理された第2の処理ガス中のアンモニア濃度を測定する第2のアンモニア濃度測定装置を有することが好ましい。

これにより、処理後ガス中のアンモニア濃度を確認することができる。また、第2のアンモニア除去装置の破過を検知することができる。

なお、この第2のアンモニア濃度測定装置は、波長スキャンキャピティリングダウン分光法(WSCRD)方式のガス分析装置であってもよい。

【0018】

前記第1のアンモニア除去装置は、ゼオライトを収容していることが好ましい。

これにより、アンモニアを十分に除去できると共に、第1のアンモニア除去装置内のゼオライトを再生することができる。

【0019】

前記第2のアンモニア除去装置は、酸を収容していてもよい。

これにより、アンモニアを確実に除去することができる。

【0020】

前記第1のアンモニア除去装置は、並列に設置された複数個の第1のアンモニア除去容器と、前記複数個の第1のアンモニア除去容器の一部又は全部に前記混合ガスを供給可能な第1の切替装置と、を有することが好ましい。

この場合、複数個の第1のアンモニア除去容器を切替運転することにより、使用後の第1のアンモニア除去容器を取替又は再生して運転に復帰させることにより、第1のアンモニア除去装置を連続運転することができる。

【0021】

前記第2のアンモニア除去装置は、並列に設置された複数個の第2のアンモニア除去容器と、前記複数個の第2のアンモニア除去容器の一部又は全部に前記混合ガスを供給可能な第2の切替装置と、を有していてもよい。

これにより、第2のアンモニア除去装置を連続運転することができる。

【0022】

なお、前記アンモニア除去設備は、前記第2のアンモニア除去装置の後段に、更に1器又は複数器のアンモニア除去装置を直接に連結してもよい。例えば、第2のアンモニア除去装置の後段に、配管を介して第3のアンモニア除去装置が連結されてもよく、第3のアンモニア除去装置の後段に配管を介して第4のアンモニア除去装置が連結されてもよく、第4のアンモニア除去装置の後段に、更に1器又は複数器のアンモニア除去装置が配管を介して連結されてもよい。

【0023】

本実施の形態に係るアンモニア除去方法は、上記のいずれかに記載のアンモニア除去設備を用いて前記混合ガスを処理する。

前記第1のアンモニア除去装置が破過した後、前記第1のアンモニア除去装置の再生又は取替を行ってもよい。これにより、第1のアンモニア除去装置の取替又は再生の頻度を低減できる。なお、このように第1のアンモニア除去装置が破過しても、第2のアンモニア除去装置によってガス中のアンモニア濃度を十分に低減させることができる。

また、前記第2のアンモニア除去装置が破過する前に、前記第2のアンモニア除去装置の再生又は取替を行ってもよい。これにより、ガス中のアンモニア濃度を十分に低減させることができる。

【0024】

本実施の形態に係る水素ガスの製造方法は、上記のいずれかに記載のアンモニア除去設

10

20

30

40

50

備を用いて、前記混合ガス中のアンモニアを除去する工程を有する。

【0025】

[第1の実施の形態]

次に、図面を参照して本実施の形態に係るアンモニア除去設備及びアンモニア除去方法を説明する。

<アンモニア除去設備の全体構造>

図1は、第1の実施の形態に係るアンモニア除去設備の模式図である。

第1の実施の形態に係るアンモニア除去設備は、第1のアンモニア除去装置1と、この第1のアンモニア除去装置1の後段に設置されており、前記第1のアンモニア除去装置1で処理された第1の処理ガスを処理する第2のアンモニア除去装置2と、前記第1のアンモニア除去装置1で処理された第1の処理ガス中のアンモニア濃度を測定する第1のアンモニア濃度測定装置11と、前記第2のアンモニア除去装置2で処理された第2の処理ガス中のアンモニア濃度を測定する第2のアンモニア濃度測定装置21と、を有する。

10

【0026】

上記第1のアンモニア除去装置1の流入口には、開閉弁3vを備えた配管3が接続されている。この第1のアンモニア除去装置1の流出口と上記第2のアンモニア除去装置2の流入口とは、開閉弁4vを備えた配管4によって接続されている。この第2のアンモニア除去装置2の流出口には、配管5が接続されている。

【0027】

上記第1のアンモニア濃度測定装置11と上記配管4とが、当該配管4から分岐した第1の引込配管12を介して接続されている。この第1のアンモニア濃度測定装置11と開閉弁3vとは、リード13を介して接続されている。この第1のアンモニア濃度測定装置11は、アンモニア濃度の測定値が閾値を超えた場合に、開閉弁閉止信号をリード13を介して開閉弁3vに送信し、開閉弁3vを閉止可能とされている。

20

また、上記第2のアンモニア濃度測定装置21と上記配管5とが、当該配管5から分岐した第2の引込配管22を介して接続されている。この第2のアンモニア濃度測定装置21と開閉弁4vとは、リード23を介して接続されている。この第2のアンモニア濃度測定装置21は、アンモニア濃度の測定値が閾値を超えた場合に、開閉弁閉止信号をリード23を介して開閉弁4vに送信し、開閉弁4vを閉止可能とされている。

【0028】

<第1のアンモニア除去装置1>

第1のアンモニア除去装置1内には、アンモニア除去材料が収容されている。このアンモニア除去材料としては、後述する混合ガス中のアンモニアを除去できるものであれば特に制限はなく、ゼオライト、活性炭、アルミナ、シリカ、複合酸化物等の吸着剤；アンモニアとの酸塩基反応によってアンモニアを除去するための酸；等が挙げられる。

これらアンモニア除去材料の中では、再生利用可能な観点から、吸着剤が好ましい。また、吸着剤の中では、吸着能の観点から、ゼオライトが好ましい。

30

【0029】

(ゼオライト)

一般に、ゼオライトとは、結晶性アルミノケイ酸塩の総称であるが、本実施の形態で用いるゼオライトは、好ましくは0.5nm以上、2.0nm以下の細孔径を有する。当該ゼオライトの細孔径が0.5nm以上であると、上記混合ガス中のアンモニアを十分に除去することができる。このような観点から、当該ゼオライトの細孔径は、好ましくは0.6nm以上、より好ましくは0.7nm以上、更に好ましくは0.8nm以上である。また、入手し易さの観点から、当該ゼオライトの細孔径は、好ましくは1.9nm以下、より好ましくは1.7nm以下、更に好ましくは1.5nm以下である。

40

【0030】

(ゼオライトの結晶構造)

一般に、ゼオライトが有する結晶構造(骨格構造ともいう。)の基本的な単位は、ケイ素原子又はアルミニウム原子を取り囲んだ4個の酸素原子からなる四面体であり、これら

50

が3次元方向に連なって結晶構造を形成している。

このゼオライトの結晶構造としては、上記細孔径を満たすものであれば特に制限はなく、例えば、国際ゼオライト学会(International Zeolite Association)が定めるアルファベット3文字からなる構造コードにて表される各種の結晶構造が挙げられる。構造コードの一例としては、例えば、LTA、FER、MWW、MFI、MOR、LTL、FAU、BEAのコードが挙げられる。また、当該結晶構造の好適な一態様を、結晶構造の名称で示すと、好ましくはA型、X型、型、Y型、L型、ZSM-5型、MCM-22型、フェリエライト型、及びモルデナイト型からなる群より選ばれる1種であり、より好ましくはA型、X型、及びY型からなる群より選ばれる1種であり、更に好ましくはX型又はY型である。

10

#### 【0031】

一般に、ゼオライトは、その結晶構造中に、陽イオンを有しており、当該陽イオンが、アルミノケイ酸塩から構成される上記結晶構造中の負電荷を補償して、正電荷の不足を補っている。

本実施の形態で用いるゼオライトとしては、上記細孔径を満たすものであれば特に制限はないが、当該陽イオンとして、好ましくは、水素イオン、リチウムイオン、カルシウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、及びバリウムイオンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含有するゼオライトである。そして、より好ましくは、当該陽イオンとして、水素イオン、リチウムイオン、カルシウムイオン、ナトリウムイオン、及びカリウムイオンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含有するゼオライト、更に好ましくは水素イオン、リチウムイオン、カルシウムイオン、及びナトリウムイオンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含有するゼオライトである。

20

#### 【0032】

本実施の形態で用いるゼオライトとしては、上記結晶構造と陽イオンとの組み合わせは、上記細孔径を満たすものであれば特に制限はなく組み合わせることが可能であるが、例えば、上記結晶構造がX型であるゼオライトを用いる場合、混合ガス中のアンモニアを十分に除去する観点から、好ましくは上記陽イオンとして、リチウムイオン、カルシウムイオン及びナトリウムイオンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含有するゼオライト、より好ましくはリチウムイオン及びカルシウムイオンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含有するゼオライト、更に好ましくはリチウムイオンを含有するゼオライトである。

30

また、同様の観点から、上記結晶構造がY型であるゼオライトを用いる場合、好ましくは上記陽イオンとして水素イオン及びナトリウムイオンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含有するゼオライト、より好ましくは水素イオンを含有するゼオライトである。

また、同様の観点から、上記結晶構造がA型であるゼオライトを用いる場合、好ましくは上記陽イオンとしてリチウムイオン及びカルシウムイオンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含有するゼオライトである。

#### 【0033】

(酸)

酸としては、アンモニアとの酸塩基反応によってアンモニアを除去できるものであれば特に限定は無いが、硫酸、硫酸水素塩、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物等が挙げられ、アンモニアの吸着平衡の観点から、好ましくは硫酸水素塩である。

40

硫酸水素塩としては、好ましくは硫酸水素アンモニウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、及び硫酸水素カルシウムの少なくとも1種であり、より好ましくは硫酸水素アンモニウム及び硫酸水素ナトリウムの少なくとも1種であり、さらに好ましくは硫酸水素アンモニウムである。

#### 【0034】

<第2のアンモニア除去装置2>

第2のアンモニア除去装置2内に収容されるアンモニア除去材料としても、後述する混

50

合ガス中のアンモニアを除去できるものであれば特に制限はなく、ゼオライト、活性炭アルミナ、シリカ、複合酸化物等の吸着剤；アンモニアとの酸塩基反応によってアンモニアを除去するための酸；等が挙げられる。これら吸着剤及び酸の詳細は、前述のとおりである。

これらアンモニア除去材料の中では、アンモニア除去設備で処理後のガス中におけるアンモニア濃度を十分に低減する観点から、ゼオライト及び酸が好ましい。

【 0 0 3 5 】

< 第 1 のアンモニア除去装置 1 と第 2 のアンモニア除去装置 2 の組合せ >

第 1 のアンモニア除去装置 1 中に収容されるアンモニア除去材料（以下、「第 1 のアンモニア除去材料」ということがある）と、第 2 のアンモニア除去装置 2 中に収容されるアンモニア除去材料（以下、「第 2 のアンモニア除去材料」ということがある）とは、同一種類としてもよく、異なる種類としてもよい。

【 0 0 3 6 】

例えば、第 1 のアンモニア除去材料を吸着剤にすると共に、第 2 のアンモニア除去材料も吸着剤にしてもよい。これにより、アンモニア除去材料の再生利用をより促進することができる。

この場合、第 1 のアンモニア除去材料を活性炭とし、第 2 のアンモニア除去材料をゼオライトとしてもよい。これにより、第 1 のアンモニア除去材料（活性炭）の再生が容易であると共に、ゼオライトによって十分にガス中のアンモニアを除去することができる。

また、第 1 のアンモニア除去材料及び第 2 のアンモニア除去材料を共にゼオライトとしてもよい。これにより、第 1 のアンモニア除去材料によって低濃度までガス中のアンモニアが除去されるため、第 2 のアンモニア除去材料にかかる負荷が低減し、第 2 のアンモニア除去材料の破過時間が長くなる。

【 0 0 3 7 】

また、第 1 のアンモニア除去材料を吸着剤にすると共に、第 2 のアンモニア除去材料を酸にしてもよい。これにより、第 1 のアンモニア除去材料の再生利用が可能であると共に、第 2 のアンモニア除去材料により、より確実にガス中のアンモニアを除去することができる。

この場合、第 1 のアンモニア除去材料を活性炭としてもよい。これにより、第 1 のアンモニア除去材料（活性炭）の再生が容易である。

また、第 1 のアンモニア除去材料をゼオライトとしてもよい。これにより、第 1 のアンモニア除去材料によって低濃度までガス中のアンモニアが除去されるため、第 2 のアンモニア除去材料にかかる負荷が低減し、酸の寿命が長くなる。

【 0 0 3 8 】

< 第 1 のアンモニア濃度測定装置 1 1 >

第 1 のアンモニア濃度測定装置 1 1 は、ガス中のアンモニア濃度を測定できるものであれば特に制限はなく、質量分析計、分光光度計、滴定等が挙げられるが、応答性の観点から分光光度計が好ましい。

分光光度計としては、好ましくはフーリエ変換赤外分光光度計（F T - I R）、波長スキャンキャビティリングダウン分光法（Wavelength-Scanned Cavity Ring-Down Spectroscopy；W S - C R D S）方式のガス分析装置、等であるが、W S - C R D S 方式のガス分析装置がより好ましい。

すなわち、本発明者等は、W S - C R D S 方式のガス分析装置によれば、短時間で高精度にガス中のアンモニア濃度を測定できるため、破過を速やかに検知することができることを見出した。

ただし、第 1 のアンモニア除去装置 1 が破過しても、その後段に存在する第 2 のアンモニア除去装置 2 によってガス中のアンモニアを十分に除去することが可能である。従って、当該第 1 のアンモニア濃度測定装置 1 1 は、W S - C R D S 方式のガス分析装置以外の装置であってもよい。

【 0 0 3 9 】

< 第 2 のアンモニア濃度測定装置 2 1 >

第 2 のアンモニア濃度測定装置 2 1 は、ガス中のアンモニア濃度を測定できるものであれば特に制限はなく、第 1 のアンモニア濃度測定装置 1 1 と同種の装置を用いることができる。

しかしながら、第 2 のアンモニア除去装置 2 の破過を破過直後に短時間で検知し得る観点から、WS - CRDS 方式のガス分析装置がより好ましい。

なお、定期的に第 2 のアンモニア除去装置 2 を取替又は再生する場合には、第 2 のアンモニア濃度測定装置 2 1 を省略してもよい。

【 0 0 4 0 】

< アンモニア除去方法 >

次に、上記のとおり構成されたアンモニア除去設備を用いてアンモニアを除去する方法の一例を説明する。

【 0 0 4 1 】

( 通常運転時 )

混合ガスを、配管 3 を介して第 1 のアンモニア除去装置 1 に供給する。第 1 のアンモニア除去装置 1 内に供給された混合ガスは、アンモニア除去材料によって混合ガス中のアンモニアが除去されて第 1 の処理ガスとされた後、配管 4 に流出する。

【 0 0 4 2 】

配管 4 に流出された第 1 の処理ガスの一部は、配管 1 2 を介して第 1 のアンモニア濃度測定装置 1 1 に流入し、第 1 のアンモニア濃度測定装置 1 1 によってアンモニア濃度が測定される。なお、測定後のガスは、配管 3、配管 4 又は第 1 のアンモニア除去装置 1 に戻されてもよく、系外に排出されてもよい。

また、配管 4 に流出された第 1 の処理ガスの残部は、第 2 のアンモニア除去装置 2 に供給される。第 2 のアンモニア除去装置 2 内に供給された第 1 の処理ガスは、アンモニア除去材料によって混合ガス中のアンモニアが除去されて第 2 の処理ガスとされた後、配管 5 に流出する。

【 0 0 4 3 】

配管 5 に流出された第 2 の処理ガスの一部は、配管 2 2 を介して第 2 のアンモニア濃度測定装置 2 1 に流入し、第 2 のアンモニア濃度測定装置 2 1 によってアンモニア濃度が測定される。なお、測定後のガスは、配管 3、配管 4、配管 5、第 1 のアンモニア除去装置 1、又は第 2 のアンモニア除去装置 2 に戻されてもよく、系外に排出されてもよい。

また、配管 5 に流出された第 2 の処理ガスの残部は、アンモニア濃度の低いガスとして、系外に排出する。

【 0 0 4 4 】

( 第 1 のアンモニア除去装置 1 の破過時 )

上記通常運転時において、第 1 のアンモニア濃度測定装置 1 1 によるアンモニア濃度の測定値が閾値を超えた場合、第 1 のアンモニア濃度測定装置 1 1 がリード 1 3 を介して開閉弁 3 v に開閉弁閉止信号を送信し、開閉弁 3 v を閉止する。

この状態で、第 1 のアンモニア除去装置 1 を取り外し、異なる場所で、第 1 のアンモニア除去材料の再生又は取替えを行った後、元の位置に取り付ける。その後、開閉弁 3 v を開放し、通常運転に復帰する。また、第 1 のアンモニア除去装置 1 を複数準備しておき速やかに新しい第 1 のアンモニア除去装置 1 を取り付けることもできる。

なお、この閾値は、好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 0 , 0 0 0 モル p p m の範囲内の値であり、より好ましくは 0 . 1 ~ 1 , 0 0 0 モル p p m の範囲内の値であり、さらに好ましくは 1 ~ 1 0 0 モル p p m の範囲内の値である。なお、当該閾値の好適値は、後述する他の実施の形態でも同様である。

【 0 0 4 5 】

( 第 2 のアンモニア除去装置 2 の破過時 )

上記通常運転時において、第 2 のアンモニア濃度測定装置 2 1 によるアンモニア濃度の測定値が閾値を超えた場合、第 2 のアンモニア濃度測定装置 2 1 がリード 2 3 を介して開

10

20

30

40

50

閉弁 4 v に開閉弁閉止信号を送信し、開閉弁 4 v を閉止する。

この状態で、第 2 のアンモニア除去装置 2 を取り外し、異なる場所で、第 2 のアンモニア除去材料の再生又は取替えを行った後、元の位置に取り付ける。その後、開閉弁 4 v を開放し、通常運転に復帰する。また、第 2 のアンモニア除去装置 2 を複数準備しておき速やかに新しい第 2 のアンモニア除去装置 2 を取り付けることもできる。

なお、この閾値は、好ましくは 0.1 モル p p m 以下の範囲内の値であり、より好ましくは 0.09 モル p p m 以下の範囲内の値であり、さらに好ましくは 0.08 モル p p m 以下の範囲内の値である。なお、当該閾値の好適値は、後述する他の実施の形態でも同様である。

#### 【 0 0 4 6 】

< 混合ガス >

混合ガスは、水素及びアンモニアを含有するガスであれば特に制限はない。例えば、混合ガスは、アンモニアを分解して得られる水素、窒素及びアンモニアを含有する分解ガスに由来する混合ガスであってもよく、水の電気分解、又は天然ガス、石炭あるいは廃プラスチック等の水蒸気改質等により得たガスであってもよいが、好ましくはアンモニアを分解して得られる水素、窒素及びアンモニアを含有する分解ガスに由来する混合ガスであり、より好ましくは分解温度 450 以上 600 以下でアンモニアを分解して得られる分解ガスに由来する水素、窒素及びアンモニアを含有する混合ガス、更に好ましくは分解温度 500 以上 600 以下でアンモニアを分解して得られる分解ガスに由来する水素、窒素及びアンモニアを含有する混合ガス、より更に好ましくは分解温度 500 以上 550 以下でアンモニアを分解して得られる分解ガスに由来する水素、窒素及びアンモニアを含有する混合ガスである。

また、当該混合ガス中のアンモニア含有量は、当該混合ガス全量に対して、好ましくは 100,000 モル p p m 以下、より好ましくは 10,000 モル p p m 以下、更に好ましくは 1,000 モル p p m 以下である。

#### 【 0 0 4 7 】

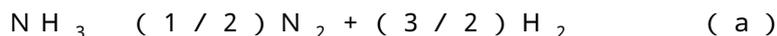
また、当該混合ガス中の水素含有量は、当該混合ガス全量に対して、好ましくは 60 モル % 以上、より好ましくは 70 モル % 以上、更に好ましくは 75 モル % 以上である。

また、当該混合ガス中の窒素含有量は、当該混合ガス全量に対して、好ましくは 40 モル % 以下、より好ましくは 30 モル % 以下、更に好ましくは 25 モル % 以下である。

また、当該混合ガスが更に水分 (H<sub>2</sub>O) を含有している場合、当該水分 (H<sub>2</sub>O) の含有量は、当該混合ガス全量に対して、好ましくは 5.0 モル % 以下、より好ましくは 1.0 モル % 以下、更に好ましくは 1,000 モル p p m 以下、より更に好ましくは 100 モル p p m 以下、より更に好ましくは 20 モル p p m 以下、より更に好ましくは 1.0 モル p p m 以下である。

#### 【 0 0 4 8 】

アンモニアの分解は、下記 (a) 式のように表すことができる。



当該アンモニア分解反応は、化学平衡反応であり、温度が高いほど、アンモニア転化率は向上し、平衡圧力 0.1 MPa、300 ~ 650 の条件で、アンモニア転化率は約 98.2 ~ 99.9 % となる (HSC Chemistry 6.0 を用いて計算した化学平衡状態におけるアンモニア転化率)。

したがって、アンモニアを分解した分解ガス中の窒素と水素とのモル比 (N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> 比、以下、単に「N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>」とも表記する。) は、好ましくは N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> = 1.0 / 2.5 ~ 1.0 / 3.5 の範囲、より好ましくは 1.0 / 2.8 ~ 1.0 / 3.2 の範囲、更に好ましくは 1.0 / 2.9 ~ 1.0 / 3.1 の範囲、より更に好ましくは 1.0 / 3.0 である。

#### 【 0 0 4 9 】

また、混合ガス中の水分量を含めた各成分の好適な組成 (モル分率) は、上述したとおりであり、当該好適な組成を満たすために、例えば、アンモニアと酸素とが反応して水 (

10

20

30

40

50

水蒸気)を発生してしまうオートサーマル方式以外のアンモニア分解方法でアンモニアを分解した分解ガスに由来する混合ガスを用いることが好ましい。

例えば、オートサーマル方式によってアンモニアを分解する場合、混合ガス中の水分量が増加してしまうため、上記アンモニア除去材料が吸着剤である場合に、この吸着剤が当該水分を吸着してしまい、上記アンモニア除去材料が混合ガス中から除去できるアンモニア量が減少してしまう虞がある。また、同量のアンモニア原料を分解して得られる水素量が減少してしまう。その結果、例えば、後述するような高純度の水素が要求される燃料電池(特に、プロトン交換膜から構成される固体高分子形燃料電池)用の水素ガス製造方法に用いる場合に、より多量のアンモニアを分解する必要が生じるとともに、混合ガス中の水分の存在によってアンモニア除去材料の寿命も低下してしまう。したがって、オートサーマル方式以外のアンモニア分解方法でアンモニアを分解することが好ましい。

10

#### 【0050】

また、アンモニアを分解して得られる水素、窒素及びアンモニアを含有する混合ガスを得るためには、上記式(a)のアンモニア分解反応を促進するための触媒を添加することが好ましい。当該触媒としては、上記式(a)のアンモニア分解反応に触媒活性を有するものであって、本発明の効果を奏する限り特に制限はないが、例えば、非貴金属系遷移金属(鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン等)、希土類系(ランタン、セリウム、ネオジム等)、貴金属系(ルテニウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金等)を組成として含む触媒が挙げられる。上記非貴金属系遷移金属は金属単体、合金、窒化物、炭化物、酸化物、複合酸化物として用いることができ、上記希土類系は酸化物として用いることができ、当該非貴金属系遷移金属及び当該希土類系ともに、アルミナ、シリカ、マグネシア、ジルコニア、チタニア等の高い比表面積を有する担体に担持して用いることができる。また、上記貴金属系も、アルミナ、シリカ、マグネシア、ジルコニア、チタニア等の高い比表面積を有する担体に担持して用いることができる。また、上記遷移金属系及び/又は上記希土類系に、少量の上記貴金属系を含有させて用いることもできる。これらの触媒は単体で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

#### 【0051】

混合ガスとして、アンモニアを分解した分解ガス由来の混合ガスを用いる場合、アンモニア分解反応の温度条件は、好ましくは300以上800以下である。そして、耐熱温度が600以下であるステンレススチール(SUS)材料であっても、アンモニア分解反応に用いる設備(容器、配管等)の材料として用いることができるようになる観点から、上記アンモニアの分解反応の温度条件としては、より好ましくは500以上600以下、更に好ましくは500以上550以下である。

30

また、上記アンモニア分解反応時の圧力条件としては、好ましくは0.01~1.0 MPa(abs)、より好ましくは0.05~0.75 MPa(abs)、更に好ましくは0.1~0.5 MPa(abs)である。

#### 【0052】

また、500以上、600以下の条件でアンモニアを分解し、高いアンモニア転化率を達成する場合には、上記アンモニア分解に用いることができる触媒の例の中でも、ニッケル、ルテニウム及びロジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む触媒を用いることが好ましく、ルテニウムを含む触媒(ルテニウム系触媒)を用いることがより好ましい。ルテニウム系触媒を用いる場合、分解温度550以下の条件であっても、上記分解反応が平衡状態となるアンモニア転化率を達成し易い。

40

#### 【0053】

<第1の処理ガス>

第1の処理ガス中のアンモニア濃度としては、好ましくは10,000モルppm以下、より好ましくは1,000モルppm以下、更に好ましくは100モルppm以下である。

#### 【0054】

<第2の処理ガス>

50

第2の処理ガス中のアンモニア濃度としては、好ましくは10モルppm以下、より好ましくは1モルppm以下、更に好ましくは0モルppmである。

【0055】

<変形例>

上記実施の形態では、第1のアンモニア除去装置1及び第2のアンモニア除去装置2は、配管3, 4, 5から取り外し可能とされているが、いずれか一方又は双方が取り外し不能とされていてもよい。その場合、これら装置1又は2を取り外すことなく、装置1又は2に加熱した窒素ガス等を流してアンモニア除去材料中のアンモニアを除去することが好ましい。

第2のアンモニア除去装置2は、連続運転期間の間に破過しない程度の容量のものであってもよい。この場合、連続運転終了後の定期整備時に、第2のアンモニア除去装置2内のアンモニア除去材料を交換又は再生することにより、確実にアンモニアが除去されたガスを得ることができる。なお、この場合、第2のアンモニア濃度測定装置21を省略することにより設備をより簡易なものとすることができ、省略しないことにより第2のアンモニア除去装置2から流出するガス中のアンモニア濃度を確認することができる。

開閉弁3v及び4vとアンモニア濃度測定装置11, 21とは、リード13, 23によって接続されているが、無線であってもよい。

また、アンモニア濃度測定装置11, 21は、開閉弁3v, 4vに開閉信号を送信しない構成とされていてもよい。この場合には、アンモニア濃度測定装置11, 21により測定された測定値が閾値を超えた場合に、人力によって開閉弁3v, 4vを閉止すればよい。

【0056】

本実施の形態では、第1のアンモニア除去装置1と第2のアンモニア除去装置2とが直列に設置されているが、これら装置1, 2の間に、1器又は複数器のアンモニア除去装置が直列又は並列に設置されていてもよい。その場合、1器又は複数器のアンモニア除去装置の一部又は全部において、当該装置から流出されたガス中のアンモニア濃度を測定するためのアンモニア濃度測定装置を設置してもよい。ただし、装置及び運転の簡易化の観点からは、第1のアンモニア除去装置1と第2のアンモニア除去装置2との間には、さらなるアンモニア除去装置を設けないことが好ましい。

第2のアンモニア除去装置2の後段に、更に1器又は複数器のアンモニア除去装置を直接に連結してもよい。例えば、第2のアンモニア除去装置2の後段に、配管を介して第3のアンモニア除去装置が連結されてもよく、第3のアンモニア除去装置の後段に配管を介して第4のアンモニア除去装置が連結されてもよく、第4のアンモニア除去装置の後段に、更に1器又は複数器のアンモニア除去装置が配管を介して連結されてもよい。

なお、後述する実施の形態においても、当該変形例と同様に变形してもよい。

【0057】

[第2の実施の形態]

<アンモニア除去設備の全体構造>

図2は、第2の実施の形態に係るアンモニア除去設備の模式図である。

第2の実施の形態に係るアンモニア除去設備は、第1のアンモニア除去装置1と、この第1のアンモニア除去装置1の後段に設置されており、前記第1のアンモニア除去装置1で処理された第1の処理ガスを処理する第2のアンモニア除去装置2と、前記第1のアンモニア除去装置1で処理された第1の処理ガス中のアンモニア濃度及び前記第2のアンモニア除去装置2で処理された第2の処理ガス中のアンモニア濃度を測定可能な第1のアンモニア濃度測定装置31と、を有する。

【0058】

上記第1のアンモニア除去装置1の流入口には、開閉弁3vを備えた配管3が接続されている。この第1のアンモニア除去装置1の流出口と上記第2のアンモニア除去装置2の流入口とは、開閉弁4vを備えた配管4によって接続されている。この第2のアンモニア除去装置2の流出口には、配管5が接続されている。

## 【 0 0 5 9 】

上記第1のアンモニア濃度測定装置31と上記配管4とが、当該配管4から分岐した第1の引込配管12を介して接続されている。この配管12は開閉弁12vを備えている。この第1のアンモニア濃度測定装置31と開閉弁3vとは、リード13を介して接続されている。この第1のアンモニア濃度測定装置31は、配管12を介して導入されたガス中におけるアンモニア濃度の測定値が閾値を超えた場合に、開閉弁閉止信号をリード13を介して開閉弁3vに送信し、開閉弁3vを閉止可能とされている。

また、上記第1のアンモニア濃度測定装置31と上記配管5とが、当該配管5から分岐した第2の引込配管22を介して接続されている。この配管22は開閉弁22vを備えている。この第1のアンモニア濃度測定装置31と開閉弁4vとは、リード23を介して接続されている。この第1のアンモニア濃度測定装置31は、配管22を介して導入されたガス中におけるアンモニア濃度の測定値が閾値を超えた場合に、開閉弁閉止信号をリード23を介して開閉弁4vに送信し、開閉弁4vを閉止可能とされている。

上記開閉弁12v及び22vにより、測定装置用切替装置が構成されている。この切替装置は、アンモニア濃度測定装置31からの信号によって、切替可能とされている。これにより、1つのアンモニア濃度測定装置31により、配管12から導入されるガスと、配管22から導入されるガスの、アンモニア濃度を測定することができる。

## 【 0 0 6 0 】

当該アンモニア除去設備のその他の構成は、第1の実施の形態に係るアンモニア除去設備と同様であり、各装置の詳細も前述したとおりである。

## 【 0 0 6 1 】

<アンモニア除去方法>

次に、上記のとおり構成されたアンモニア除去設備を用いてアンモニアを除去する方法の一例を説明する。

## 【 0 0 6 2 】

(通常運転時)

混合ガスを、配管3を介して第1のアンモニア除去装置1に供給する。第1のアンモニア除去装置1内に供給された混合ガスは、アンモニア除去材料によって混合ガス中のアンモニアが除去されて第1の処理ガスとされた後、配管4に流出する。

## 【 0 0 6 3 】

配管4に流出された第1の処理ガスの一部は、配管12を介して第1のアンモニア濃度測定装置31に流入し、第1のアンモニア濃度測定装置31によってアンモニア濃度が測定される。なお、測定後のガスは、配管3、配管4、又は第1のアンモニア除去装置1に戻されてもよく、系外に排出されてもよい。

また、配管4に流出された第1の処理ガスの残部は、第2のアンモニア除去装置2に供給される。第2のアンモニア除去装置2内に供給された第1の処理ガスは、アンモニア除去材料によって混合ガス中のアンモニアが除去されて第2の処理ガスとされた後、配管5に流出する。

## 【 0 0 6 4 】

配管5に流出された第2の処理ガスの一部は、配管22を介して第1のアンモニア濃度測定装置31に流入し、第1のアンモニア濃度測定装置31によってアンモニア濃度が測定される。なお、測定後のガスは、系外に排出される。

また、配管5に流出された第2の処理ガスの残部は、アンモニア濃度の低いガスとして、系外に排出する。

## 【 0 0 6 5 】

(第1のアンモニア除去装置1の破過時)

上記通常運転時において、第1のアンモニア濃度測定装置31による、第1の処理ガス中におけるアンモニア濃度の測定値が閾値を超えた場合、第1のアンモニア濃度測定装置31がリード13を介して開閉弁3vに開閉弁閉止信号を送信する。当該開閉弁閉止信号を受信した開閉弁3vは、開閉弁3vを閉止する。

10

20

30

40

50

この状態で、第1のアンモニア除去装置1を取り外し、異なる場所で、第1のアンモニア除去材料の再生又は取替えを行った後、元の位置に取り付ける。その後、開閉弁3vを開放し、通常運転に復帰する。また、第1のアンモニア除去装置1を複数準備しておき速やかに新しい第1のアンモニア除去装置1を取り付けることもできる。

【0066】

(第2のアンモニア除去装置2の破過時)

上記通常運転時において、第1のアンモニア濃度測定装置31による、第2の処理ガス中におけるアンモニア濃度の測定値が閾値を超えた場合、第1のアンモニア濃度測定装置31がリード23を介して開閉弁4vに開閉弁閉止信号を送信する。当該開閉弁閉止信号を受信した開閉弁4vは、開閉弁4vを閉止する。

10

この状態で、第2のアンモニア除去装置2を取り外し、異なる場所で、第2のアンモニア除去材料の再生又は取替えを行った後、元の位置に取り付ける。その後、開閉弁4vを開放し、通常運転に復帰する。また、第2のアンモニア除去装置2を複数準備しておき速やかに新しい第2のアンモニア除去装置2を取り付けることもできる。

【0067】

[第3の実施の形態]

<アンモニア除去設備の全体構造>

図3は、第3の実施の形態に係るアンモニア除去設備の模式図である。

当該アンモニア除去設備は、第1の実施の形態に係るアンモニア除去設備において、第1のアンモニア除去装置1及び開閉弁3vに代えて、並列に設置された複数個(本実施の形態では2個)の第1のアンモニア除去容器1a、1bを有する第1のアンモニア除去装置1A及び三方弁3eを用いたこと以外は、第1の実施の形態に係るアンモニア除去設備と同様である。

20

また、第1の実施の形態に係るアンモニア除去設備と同様の符号は、同様の部分を示す。

【0068】

具体的には、第1のアンモニア除去装置1Aは、並列に設置された2個の第1のアンモニア除去容器1a、1bと、配管3の後端から2本に分岐して2個の第1のアンモニア除去容器1a、1bの流入口に接続される2本の配管3a、3bと、配管4の前端から2本に分岐して2個の第1のアンモニア除去容器1a、1bの流出口に接続される2本の配管3c、3dと、を有する。また、配管3、3a、3bの合流部に、三方弁3eが設置されている。

30

第1のアンモニア濃度測定装置11と三方弁3eとは、リード13を介して接続されている。この第1のアンモニア濃度測定装置11は、アンモニア濃度の測定値が閾値を超えた場合に、三方弁切替信号をリード13を介して三方弁3eに送信可能とされている。

なお、第1のアンモニア除去容器1a、1bは、取り外し可能とされている。

その他の構成は、第1の実施の形態に係るアンモニア除去設備と同様であるため、説明を省略する。

【0069】

<アンモニア除去方法>

次に、上記のとおり構成されたアンモニア除去設備を用いてアンモニアを除去する方法の一例を説明する。

40

【0070】

(通常運転時：第1のアンモニア除去容器1aによる運転時)

混合ガスを、配管3に供給する。配管3内の混合ガスは、三方弁3eによって、配管3aを介して第1のアンモニア除去容器1aに供給される。第1のアンモニア除去容器1a内に供給された混合ガスは、アンモニア除去材料によって混合ガス中のアンモニアが除去されて第1の処理ガスとされた後、配管3cを介して配管4に流出する。

【0071】

配管4に流出された第1の処理ガスの一部は、配管12を介して第1のアンモニア濃度

50

測定装置 1 1 に流入し、第 1 のアンモニア濃度測定装置 1 1 によってアンモニア濃度が測定される。なお、測定後のガスは、配管 4 又は配管 4 よりも上流側に戻されてもよく、系外に排出されてもよい。

また、配管 4 に流出された第 1 の処理ガスの残部は、第 2 のアンモニア除去装置 2 に供給される。第 2 のアンモニア除去装置 2 内に供給された第 1 の処理ガスは、アンモニア除去材料によって混合ガス中のアンモニアが除去されて第 2 の処理ガスとされた後、配管 5 に流出する。

【 0 0 7 2 】

配管 5 に流出された第 2 の処理ガスの一部は、配管 2 2 を介して第 2 のアンモニア濃度測定装置 2 1 に流入し、第 2 のアンモニア濃度測定装置 2 1 によってアンモニア濃度が測定される。なお、測定後のガスは、系外に排出される。

10

【 0 0 7 3 】

( 第 1 のアンモニア除去容器 1 a の破過時 )

上記通常運転時において、第 1 のアンモニア濃度測定装置 1 1 によるアンモニア濃度の測定値が閾値を超えた場合、第 1 のアンモニア濃度測定装置 1 1 がリード 1 3 を介して三方弁 3 e に弁切替信号を送信する。当該弁切替信号を受信した三方弁 3 e は、混合ガスの流入先を、第 1 のアンモニア除去容器 1 b に切り替える。

これにより、第 1 のアンモニア除去容器 1 a に代えて、第 1 のアンモニア除去容器 1 b により、混合ガスが処理されることになる。

また、第 1 のアンモニア除去容器 1 b に切替えた状態で、第 1 のアンモニア除去容器 1 a を取り外し、異なる場所で、第 1 のアンモニア除去材料の再生又は取替えを行った後、元の位置に取り付けて、次の運転まで待機する。

20

【 0 0 7 4 】

( 第 1 のアンモニア除去容器 1 b の破過時 )

上記通常運転時において、第 1 のアンモニア濃度測定装置 1 1 によるアンモニア濃度の測定値が閾値を超えた場合、第 1 のアンモニア濃度測定装置 1 1 がリード 1 3 を介して三方弁 3 e に弁切替信号を送信する。当該弁切替信号を受信した三方弁 3 e は、混合ガスの流入先を、第 1 のアンモニア除去容器 1 a に切り替える。

これにより、第 1 のアンモニア除去容器 1 b に代えて、第 1 のアンモニア除去容器 1 a により、混合ガスが処理されることになる。

30

また、第 1 のアンモニア除去容器 1 b を取り外し、異なる場所で、第 1 のアンモニア除去材料の再生又は取替えを行った後、元の位置に取り付けて、次の運転まで待機する。

【 0 0 7 5 】

( 第 2 のアンモニア除去装置 2 の破過時 )

第 1 の実施の形態と同様である。

( その他 )

なお、上記実施の形態では、第 1 のアンモニア除去容器 1 a、1 b は取り外し可能とされているが、いずれか一方又は双方が取り外し不能とされていてもよい。その場合、これら容器 1 a 又は 1 b を取り外すことなく、容器 1 a 又は 1 b に加熱した窒素ガス等を流してアンモニア除去材料中のアンモニアを除去することが好ましい。

40

また、第 1 のアンモニア除去装置 1 A は、並列に設置された 3 個以上のアンモニア除去容器を有していてもよいが、設備及び運転の簡易化の観点から、2 個であることが好ましい。

【 0 0 7 6 】

[ 第 4 の実施の形態 ]

< アンモニア除去設備の全体構造 >

図 4 は、第 4 の実施の形態に係るアンモニア除去設備の模式図である。

当該アンモニア除去設備は、第 3 の実施の形態に係るアンモニア除去設備において、第 2 のアンモニア除去装置 2 及び開閉弁 4 v に代えて、並列に設置された複数個 ( 本実施の形態では 2 個 ) の第 2 のアンモニア除去容器 2 a、2 b を有する第 2 のアンモニア除去装

50

置 2 A 及び三方弁 4 e を用いたこと以外は、第 3 の実施の形態に係るアンモニア除去設備と同様である。

また、第 3 の実施の形態に係るアンモニア除去設備と同様の符号は、同様の部分を示す。

【 0 0 7 7 】

具体的には、第 2 のアンモニア除去装置 2 A は、並列に設置された 2 個の第 2 のアンモニア除去容器 2 a、2 b と、配管 4 の後端から 2 本に分岐して 2 個の第 2 のアンモニア除去容器 2 a、2 b の流入口に接続される 2 本の配管 4 a、4 b と、配管 5 の前端から 2 本に分岐して 2 個の第 2 のアンモニア除去容器 2 a、2 b の流出口に接続される 2 本の配管 4 c、4 d と、を有する。また、配管 4、4 a、4 b の合流部に、三方弁 4 e が設置されている。

10

第 2 のアンモニア濃度測定装置 2 1 と三方弁 4 e とは、リード 2 3 を介して接続されている。この第 2 のアンモニア濃度測定装置 2 1 は、アンモニア濃度の測定値が閾値を超えた場合に、三方弁切替信号をリード 2 3 を介して三方弁 4 e に送信可能とされている。

なお、第 2 のアンモニア除去容器 2 a、2 b は、取り外し可能とされている。

その他の構成は、第 3 の実施の形態に係るアンモニア除去設備と同様であるため、説明を省略する。

【 0 0 7 8 】

< アンモニア除去方法 >

次に、上記のとおり構成されたアンモニア除去設備を用いてアンモニアを除去する方法の一例を説明する。

20

【 0 0 7 9 】

( 通常運転時 : アンモニア除去容器 1 a、2 a による運転時 )

混合ガスを、配管 3 に供給する。配管 3 内の混合ガスは、三方弁 3 e によって、配管 3 a を介して第 1 のアンモニア除去容器 1 a に供給される。第 1 のアンモニア除去容器 1 a 内に供給された混合ガスは、アンモニア除去材料によって混合ガス中のアンモニアが除去されて第 1 の処理ガスとされた後、配管 3 c を介して配管 4 に流出する。

【 0 0 8 0 】

配管 4 に流出された第 1 の処理ガスの一部は、配管 1 2 を介して第 1 のアンモニア濃度測定装置 1 1 に流入し、第 1 のアンモニア濃度測定装置 1 1 によってアンモニア濃度が測定される。なお、測定後のガスは、配管 4 又は配管 4 よりも上流側に戻されてもよく、系外に排出されてもよい。

30

【 0 0 8 1 】

また、配管 4 に流出された第 1 の処理ガスの残部は、三方弁 4 e によって、配管 4 a を介して第 2 のアンモニア除去容器 2 a に供給される。第 2 のアンモニア除去容器 2 a 内に供給された混合ガスは、アンモニア除去材料によって混合ガス中のアンモニアが除去されて第 2 の処理ガスとされた後、配管 4 c を介して配管 5 に流出する。

【 0 0 8 2 】

配管 5 に流出された第 1 の処理ガスの一部は、配管 2 2 を介して第 2 のアンモニア濃度測定装置 2 1 に流入し、第 2 のアンモニア濃度測定装置 2 1 によってアンモニア濃度が測定される。なお、測定後のガスは、系外に排出される。

40

【 0 0 8 3 】

( 第 1 のアンモニア除去容器 1 a の破過時 )

第 3 の実施の形態の場合と同様である。

( 第 1 のアンモニア除去容器 1 b の破過時 )

第 3 の実施の形態の場合と同様である。

【 0 0 8 4 】

( 第 2 のアンモニア除去容器 2 a の破過時 )

上記通常運転時において、第 2 のアンモニア濃度測定装置 2 1 によるアンモニア濃度の測定値が閾値を超えた場合、第 2 のアンモニア濃度測定装置 2 1 がリード 2 3 を介して三

50

方弁 4 e に弁切替信号を送信する。当該弁切替信号を受信した三方弁 4 e は、混合ガスの流入先を、第 2 のアンモニア除去容器 2 b に切り替える。

この状態で、第 2 のアンモニア除去容器 2 a を取り外し、異なる場所で、第 2 のアンモニア除去材料の再生又は取替えを行った後、元の位置に取り付けて、次の運転まで待機する。

#### 【 0 0 8 5 】

( 第 2 のアンモニア除去容器 2 b の破過時 )

上記通常運転時において、第 2 のアンモニア濃度測定装置 2 1 によるアンモニア濃度の測定値が閾値を超えた場合、第 2 のアンモニア濃度測定装置 2 1 がリード 2 3 を介して三方弁 4 e に弁切替信号を送信する。当該弁切替信号を受信した三方弁 4 e は、混合ガスの流入先を、第 2 のアンモニア除去容器 2 a に切り替える。

この状態で、第 2 のアンモニア除去容器 2 b を取り外し、異なる場所で、第 2 のアンモニア除去材料の再生又は取替えを行った後、元の位置に取り付けて、次の運転まで待機する。

#### 【 0 0 8 6 】

( その他 )

なお、上記実施の形態では、第 2 のアンモニア除去容器 2 a、2 b は取り外し可能とされているが、いずれか一方又は双方が取り外し不能とされていてもよい。

また、第 1 のアンモニア除去装置 1 A 及び第 2 のアンモニア除去装置 2 A の各々は、並列に設置された 3 個以上のアンモニア除去容器を有していてもよいが、設備及び運転の簡易化の観点から、2 個であることが好ましい。

また、第 4 の実施の形態において、第 1 のアンモニア除去装置 1 A 及び三方弁 3 e に代えて、第 1 の実施の形態のような第 1 のアンモニア除去装置 1 及び開閉弁 3 v を用いてもよい。

#### 【 0 0 8 7 】

[ アンモニア除去設備及びアンモニア除去方法の用途 ]

上述したとおり、本発明のアンモニア除去設備及び本発明のアンモニア除去方法は、上記混合ガスから、アンモニア濃度の低いガスを得ることが可能であることから、高純度の水素が要求される燃料電池 ( 特に、プロトン交換膜から構成される固体高分子形燃料電池 ) 用の水素ガス製造方法に用いるアンモニア除去設備及びアンモニア除去方法として好適に用いることができる。特に、高純度の水素が要求される燃料電池自動車用水素ガスの製造方法のためのアンモニア除去設備及びアンモニア除去方法として、より好適に用いることができる。なお、燃料電池を使用する船舶や鉄道等に用いてもよい。

なお、以下、「燃料電池自動車」という場合、公道を走行可能な車両 ( 自家用車両、バス、タクシー等の業務用車両含み、また、四輪車、二輪車等、全ての車両を含む。 )、フォークリフト等の産業用車両を含む意味である。

#### 【 0 0 8 8 】

[ 燃料自動車用水素ガスの製造方法 ]

本発明の燃料電池自動車用水素ガスの製造方法は、上述した本発明のアンモニア除去設備を用いて、前記混合ガス中のアンモニアを除去する工程を有する、燃料電池自動車用水素ガスの製造方法である。

本発明の燃料電池自動車用水素ガスの製造方法は、上述した本発明のアンモニア除去方法の後に、窒素等の不純物を除去するための水素精製工程を有する燃料電池自動車用水素ガスの製造方法であってもよく、又は、上述した本発明のアンモニア除去方法の前に、窒素等の不純物を除去するための混合ガスの精製工程を有する燃料電池自動車用水素ガスの製造方法であってもよい。また、上述した本発明のアンモニア除去方法の前に、窒素等の不純物を除去するための混合ガスの精製工程を有し、更に、上述した本発明のアンモニア除去方法の後に、窒素等の不純物を除去するための水素精製工程を有する燃料電池自動車用水素ガスの製造方法であってもよい。

上記アンモニア除去方法を用いることで、アンモニア含有量が低い高純度の水素、又は

10

20

30

40

50

アンモニアを含有しない高純度の水素を製造することができる。なお、本発明の燃料電池自動車用水素ガスの製造方法で用いるアンモニア除去方法の好適な態様は、本発明のアンモニア除去設備の好適な態様と同様であり、上述したとおりである。

【0089】

<水素精製工程>

上記水素精製工程としては、燃料電池自動車用水素ガスとして使用可能な水素を供給できる方法を有する工程であれば、特に制限はないが、例えば、国際標準規格ISO14687-2で定められるような水素ガス組成を満たす燃料自動車用水素ガスを得られるものであることが好ましい。

当該水素精製の方法としては、一般的な精製方法、例えば、ゼオライト（当該ゼオライトの種類は特に制限はない）、活性炭等、ガス中から特定の成分を選択的に吸着する物質を充填した容器等に処理する気体を導入し、圧力を上下させて分離を行う圧力スイング法（PSA法）、温度を上下させて分離を行う温度スイング法（TSA法）、又は圧力と温度とをそれぞれスイングさせる圧力・温度スイング法といった方法が挙げられる。また、例えば、圧縮機等で昇圧し、気液分離器で極低温下でガス中の窒素を液化して水素と気液分離し、分離した水素ガスを吸着精製塔に通して、残留窒素を除去する方法やパラジウム透過膜法といった方法が挙げられる。

10

【0090】

<混合ガスの精製工程>

上記混合ガスの精製工程としては、上記アンモニアの除去方法以外の方法であって、混合ガスから窒素等の不純物を除去できる方法であれば、特に制限はないが、例えば、上記水素精製工程に記載の方法と同様の方法を用いることができる。

20

【0091】

<水素ガスの用途>

また、本発明の燃料電池自動車用水素ガスの製造方法で得られる水素ガスは、上記アンモニア除去設備及びアンモニア除去方法の用途で上述したとおり、高純度の水素が要求される燃料電池自動車用水素ガスとして好適に用いることができる。

【符号の説明】

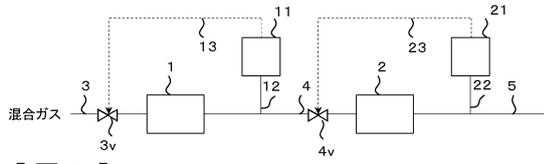
【0092】

- 1、1 A 第1のアンモニア除去装置
- 2、2 A 第2のアンモニア除去装置
- 1 a、1 b 第1のアンモニア除去容器
- 2 a、2 b 第2のアンモニア除去容器
- 1 1 第1のアンモニア濃度測定装置
- 2 1 第2のアンモニア濃度測定装置

30

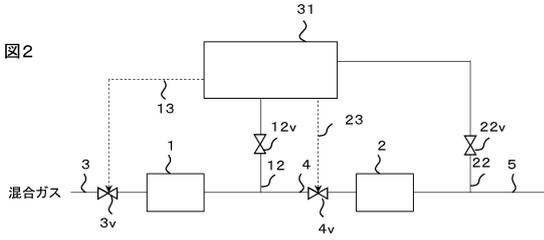
【図1】

図1



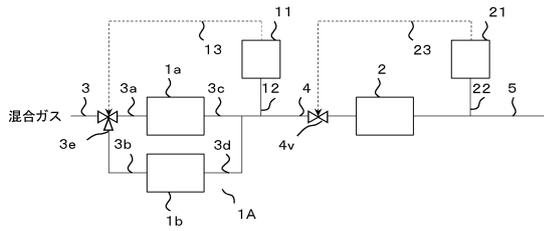
【図2】

図2



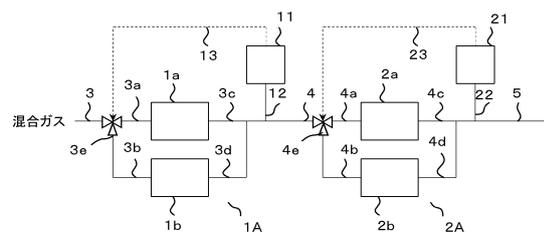
【図3】

図3



【図4】

図4



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

G 0 1 N 21/3504

審査官 佐々木 典子

(56)参考文献 特開2000-233117(JP,A)  
特開2015-059075(JP,A)  
特開昭56-130206(JP,A)  
特開2014-037333(JP,A)  
特開2014-010932(JP,A)  
特開2007-045655(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 D 5 3 / 0 2 - 5 3 / 1 2、  
5 3 / 3 4 - 5 3 / 9 6  
C 0 1 B 3 / 0 0 - 6 / 3 4  
H 0 1 M 8 / 0 4 - 8 / 0 6  
G 0 1 N 2 1 / 3 5 0 4