

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-200767

(P2014-200767A)

(43) 公開日 平成26年10月27日(2014.10.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1D 53/22 (2006.01)	BO1D 53/22	4D006
BO1D 69/12 (2006.01)	BO1D 69/12	4G140
BO1D 71/02 (2006.01)	BO1D 71/02 500	4G146
BO1D 71/38 (2006.01)	BO1D 71/38	
BO1D 69/00 (2006.01)	BO1D 69/00 500	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-80871 (P2013-80871)
 (22) 出願日 平成25年4月9日 (2013.4.9)

(71) 出願人 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (71) 出願人 305009898
 株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ
 京都府京都市南区上鳥羽錦立町11-2
 B-1
 (74) 代理人 100111811
 弁理士 山田 茂樹
 (72) 発明者 中筋 雄大
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
 住友化学株式会社内

最終頁に続く

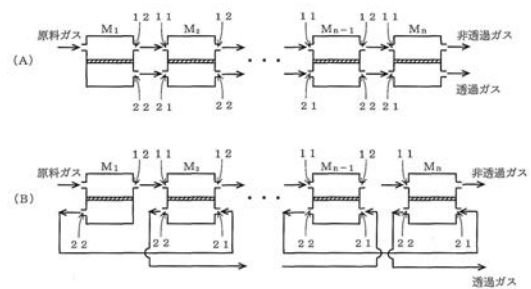
(54) 【発明の名称】 ガス分離装置及びそれを用いた酸性ガスの分離方法

(57) 【要約】

【課題】親水性ポリマーを含むガス分離膜を備えた複数個の分離膜モジュールを直列に連結したガス分離装置において、ガス流動方向下流側の分離膜モジュールであってもガス分離性能の低下を抑制し効率的にガス分離を行えるようにする。

【解決手段】第1ガス供給口11及び第1ガス排出口12を有する第1ガス流路1と、第2ガス排出口22を有する第2ガス流路2とが、親水性ポリマーを含むガス分離膜3で隔てられた構造を有する2つ以上の分離膜モジュールMが直列に連結された構造を有し、最上流の分離膜モジュール以外の分離膜モジュールは、第2ガス流路が第2ガス供給口をさらに有する。連続する2つの分離膜モジュールM_{x-1}、M_xにおいて、分離膜モジュールM_{x-1}の第1ガス排出口12と分離膜モジュールM_xの第1ガス供給口11とを連結し、且つ、分離膜モジュールM_{x-1}の第2ガス排出口22と分離膜モジュールM_xの第2ガス供給口21とを連結する。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

2つ以上の分離膜モジュールが直列に連結された構造を有するガス分離装置であって、前記各分離膜モジュールが、第1ガス供給口及び第1ガス排出口を有する第1ガス流路と、第2ガス排出口を有する第2ガス流路とが、親水性ポリマーを含むガス分離膜で隔てられた構造を有し、

最上流の分離膜モジュール以外の分離膜モジュールは、第2ガス流路が第2ガス供給口を有し、

連続する2つの分離膜モジュールのそれぞれにおいて、ガス流動方向上流側の分離膜モジュールの第1ガス排出口とガス流動方向下流側の分離膜モジュールの第1ガス供給口とが連結し、且つ、ガス流動方向上流側の分離膜モジュールの第2ガス排出口とガス流動方向下流側の分離膜モジュールの第2ガス供給口とが連結していることを特徴とするガス分離装置。

10

【請求項 2】

前記ガス分離膜が、親水性ポリマー膜と多孔膜とが積層された構造を有し、少なくとも一つの酸性ガスを選択透過するものである請求項1記載のガス分離装置。

【請求項 3】

前記親水性ポリマーが、ポリビニルアルコール-ポリアクリル酸共重合体と、酸性ガスと可逆的に反応する物質とを有するものである請求項1又は2記載のガス分離装置。

【請求項 4】

前記酸性ガスと可逆的に反応する物質が、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩又はアルカリ金属水酸化物である請求項3記載のガス分離装置。

20

【請求項 5】

前記酸性ガスと可逆的に反応する物質が、炭酸ルビジウム又は炭酸セシウムである請求項3記載のガス分離装置。

【請求項 6】

前記酸性ガスが、炭酸ガスである請求項2～5のいずれか記載のガス分離装置。

【請求項 7】

請求項1～6のいずれか記載のガス分離装置に、酸性ガスと水蒸気とを含む原料ガスを供給し、原料ガスから酸性ガスを分離することを特徴とする酸性ガスの分離方法。

30

【請求項 8】

前記酸性ガスが、炭酸ガスである請求項7記載の分離方法。

【請求項 9】

調湿装置によって湿度を調節した原料ガスを、請求項1～6のいずれか記載のガス分離装置に供給する請求項7又は8記載の分離方法。

【請求項 10】

前記調湿装置が、熱交換器、圧縮機および水分追加装置からなる群から選ばれる少なくとも一つの加湿装置である請求項9記載の分離方法。

【請求項 11】

前記調湿装置が、熱交換器および減圧機からなる群から選ばれる少なくとも一つの除湿装置である請求項9記載の分離方法。

40

【請求項 12】

原料ガスの相対湿度が、30%以上100%未満である請求項7～11のいずれか記載の分離方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明はガス分離装置及びそれを用いた酸性ガスの分離方法に関し、より詳細には、複数のガス分離モジュールを直列に連結したガス分離装置及びそれを用いた酸性ガスの分離方法に関するものである。

50

【背景技術】

【0002】

従来から、ガスの分離を効率よく行うために、2つ以上の分離膜モジュールを直列に連結したガス分離装置が用いられている。このようなガス分離装置では、連続する分離膜モジュールの、ガス流動方向上流側の分離膜モジュールの非透過ガス排出口と、ガス流動方向下流側の分離膜モジュールのガス供給口とが連結され、分離膜を透過したガスは分離膜モジュールごとに排出されていた。

【0003】

一方、近年、親水性ポリマーを含むガス分離膜が種々開発されている。かかる分離膜は、通常、分離膜モジュール中の原料ガスの湿度が低くなると分離性能が低下する傾向にある。このため、かかる分離膜を、分離膜モジュールを直列に連結した前述のガス分離装置に用いると、各分離膜モジュールごとに透過ガスとして水蒸気が排出されるため、ガスの湿度はガス流動方向下流側の分離膜モジュールに行くほど低くなり、ガス分離性能が低下するという問題があった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2009-195900号公報

【特許文献2】US2010/0300114

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで本発明は、親水性ポリマーを含むガス分離膜を備えた複数個の分離膜モジュールを直列に連結したガス分離装置において、ガス流動方向下流側の分離膜モジュールであってもガス分離性能の低下を抑制し効率的にガス分離を行えるようにすることをその目的とするものである。

【0006】

また、本発明の目的は、原料ガスから酸性ガスを効率的に分離できる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

30

【0007】

前記目的を達成する本発明に係るガス分離装置は、2つ以上の分離膜モジュールが直列に連結された構造を有するガス分離装置であって、前記各分離膜モジュールが、第1ガス供給口及び第1ガス排出口を有する第1ガス流路と、第2ガス排出口を有する第2ガス流路とが、親水性ポリマーを含むガス分離膜で隔てられた構造を有し、最上流の分離膜モジュール以外の分離膜モジュールは、第2ガス流路が第2ガス供給口を有し、連続する2つの分離膜モジュールのそれぞれにおいて、ガス流動方向上流側の分離膜モジュールの第1ガス排出口とガス流動方向下流側の分離膜モジュールの第1ガス供給口とが連結し、且つ、ガス流動方向上流側の分離膜モジュールの第2ガス排出口とガス流動方向下流側の分離膜モジュールの第2ガス供給口とが連結していることを特徴とする。なお、最上流の分離膜モジュールは、第2ガス流路が第2ガス供給口を有していてもよいが、第2ガス供給口を有していないことが好ましい。

40

【0008】

ここで、前記ガス分離膜としては、親水性ポリマー膜と多孔膜とが積層された構造を有し、少なくとも一つの酸性ガスを選択透過するものが好ましい。

【0009】

そして、前記親水性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール(PVA) - ポリアクリル酸(PAA)共重合体と、酸性ガスと可逆的に反応する物質とを有するものが好ましい。

【0010】

50

前記酸性ガスと可逆的に反応する物質は、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩又はアルカリ金属水酸化物であるのが好ましく、アルカリ金属炭酸塩であるのがさらに好ましい。

【0011】

前記アルカリ金属炭酸塩は、炭酸ルビジウム又は炭酸セシウムであるのが好ましく、炭酸セシウムであるのがさらに好ましい。

【0012】

前記酸性ガスは、炭酸ガスであるのが好ましい。

【0013】

また本発明によれば、前記のいずれか記載のガス分離装置に、酸性ガスと水蒸気とを含む原料ガスを供給し、原料ガスから酸性ガスを分離することを特徴とする酸性ガスの分離方法が提供される。

10

【0014】

ここで、前記親水性ポリマーを含むガス分離膜を有する前記のいずれか記載のガス分離装置では、原料ガスは、調湿装置によって湿度を調節した後、該ガス分離装置に供給することが好ましく、原料ガスの相対湿度が100%未満であれば、該調湿装置は熱交換器、圧縮機および水分追加装置からなる群から選ばれる少なくとも一つの加湿装置であり、該加湿装置にて原料ガスの相対湿度を増加させることが好ましく、原料ガスの相対湿度が100%以上であれば、該調湿装置は熱交換器および減圧機からなる群から選ばれる少なくとも一つの除湿装置であり、該除湿装置にて相対湿度を減少させることが好ましい。

20

【0015】

なお、必要に応じて前記調湿装置にて調湿された原料ガスの相対湿度が、30%以上100%未満であることが好ましく、50%以上100%未満であることがさらに好ましい。原料ガスの相対湿度が100%以上であれば、後述する酸性ガスと可逆的に反応する物質が親水性ポリマー表面に凝縮した水により薄められたり、該物質が親水性ポリマーから流出したりするために、ガス分離性能が低下するという問題があった。

【発明の効果】

【0016】

本発明のガス分離装置によれば、ガス流動方向下流側の分離膜モジュールでも原料ガスの湿度低下が抑制され、ガス分離装置全体として高いガス分離性能が得られる。

30

【0017】

また本発明の方法によれば、原料ガスから酸性ガス（好ましくは炭酸ガス）を効率的に分離できる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明のガス分離装置に用いる分離膜モジュールの一例を示す概略断面図である。

【図2】本発明のガス分離装置の一例を示す概説図である。

【図3】実施例1及び比較例1で用いるガス分離膜の、原料ガスの相対湿度に対する炭酸ガスの透過度の変化を示す図である。

40

【図4】比較例1で用いるガス分離装置の概説図である。

【図5】実施例1のガス分離装置の前に原料ガスの湿度を調整する調湿装置を配置した場合の具体例を示す図である。

【図6】膜分離モジュールをクリスマスツリー配列した場合の概説図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

図1に、本発明のガス分離装置に用いる分離膜モジュールMの一例を示す概略断面図を示す。図1の分離膜モジュールMは、第1ガス流路1と第2ガス流路2とがガス分離膜3で仕切られた構造を有する。第1ガス流路1の対向する壁には第1ガス供給口11と第1ガス排出口12とが形成されている。第2ガス流路2にも同様に、対向する壁に第2ガス

50

供給口 2 1 と第 2 ガス排出口 2 2 とが形成されている。

【 0 0 2 0 】

原料ガスが、第 1 ガス供給口 1 1 から第 1 ガス流路 1 に供給される。そして、第 1 ガス流路 1 を原料ガスが流動する間に、原料ガスに含まれる一部の特定ガス（少なくとも一つの酸性ガスを含む）がガス分離膜 3 を透過して第 2 ガス流路 2 に移動する。そして、特定ガスの一部が除去された原料ガス（非透過ガス）が第 1 ガス排出口 1 2 から排出され、原料ガスから分離された特定ガスが第 2 ガス排出口 2 2 から排出される。

【 0 0 2 1 】

なお、図 1 に示した分離膜モジュール M では、第 1 ガス流路 1 を流動する原料ガス（非透過ガス）の流動方向と、第 2 ガス流路 2 を流動する特定ガス（透過ガス）の流動方向とは同じ方向（以下、「並流」と記すことがある）であったが、原料ガスと特定ガスの流動方向は逆方向（以下、「向流」と記すことがある）であってももちろん構わない。

10

【 0 0 2 2 】

ここで使用するガス分離膜 3 としては、親水性ポリマーを有するものであれば特に限定はなく従来公知のものが使用できる。より好適には、親水性ポリマー膜と多孔膜とが積層された状態のものが挙げられる。この場合、酸性ガスが選択的に透過・分離されるものが好ましく、炭酸ガスが選択的に透過・分離されるものがより好ましい。

【 0 0 2 3 】

酸性ガスとしては、炭酸ガス、硫化水素、硫化カルボニル、硫黄酸化物（ SO_x ）及び窒素酸化物（ NO_x ）から選択される 1 種又は 2 種以上が挙げられ、好ましくはこれらから選択される 1 種であり、より好ましくは炭酸ガス、硫化水素又は硫黄酸化物（ SO_x ）であり、さらに好ましくは炭酸ガスである。

20

【 0 0 2 4 】

親水性ポリマーとしては、例えば、PVA - PAA 共重合体と、酸性ガスと可逆的に反応する物質とを有するものが好ましい。前記物質としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどのアルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩又はアルカリ金属水酸化物であるのが好ましく、アルカリ金属炭酸塩であるのがより好ましい。これらの中でも炭酸ルビジウム又は炭酸セシウムがさらに好ましく、炭酸セシウムがさらに好ましい。その他の具体例としては、特開平 8-243364 号公報に開示の炭酸ガスキャリアーや炭酸ガス以外の酸性ガスキャリアーとして記載された物質が挙げられる。これら

30

【 0 0 2 5 】

「酸性ガスと可逆的に反応する物質」とは、酸性ガスが炭酸ガスである場合、下記反応式（1）で表される反応を生起させ得る物質をいう。



【 0 0 2 6 】

多孔膜としては、例えば、フッ素樹脂、ポリオレフィン、セラミックス、金属などからなるものが好適に使用される。これらの中でも、フッ素樹脂からなるものがより好ましく、四フッ化エチレン共重合体（PTFE）多孔膜がさらに好ましい。

【 0 0 2 7 】

親水性ポリマー膜と多孔膜とが積層された構造のガス分離膜の作製方法としては、例えば、多孔膜上に、水を含む媒質と PVA - PAA 共重合体とアルカリ金属の炭酸塩とを含む塗工液を塗布し、得られた塗布物から媒質を除去して該親水性ポリマー膜を該多孔膜上に担持させる方法が挙げられる。

40

【 0 0 2 8 】

本発明のガス分離装置では、上記構造の分離膜モジュール M を複数個直列に連結された構造を有する。そして、前記分離膜モジュールの連結構造内の連続した 2 つの分離膜モジュールのそれぞれにおいて、ガス流動方向上流側の分離膜モジュールの第 1 ガス排出口 1 2 とガス流動方向下流側の分離膜モジュールの第 1 ガス供給口 1 1 とを連結し、且つ、ガス流動方向上流側の分離膜モジュールの第 2 ガス排出口 2 2 とガス流動方向下流側の分離

50

膜モジュールの第2ガス供給口21とを連結することが大きな特徴である。

【0029】

図2(A)、(B)に、本発明のガス分離装置の一例を示す概説図を示す。図2(A)、(B)のガス分離装置は、 n 個の分離膜モジュール $M_1, M_2, \dots, M_{n-1}, M_n$ を直列に連結したものであって、それぞれ連続する2つの分離膜モジュール M_{x-1}, M_x のそれぞれの間では、ガス流動方向上流側の分離膜モジュール M_{x-1} の第1ガス排出口12と、ガス流動方向下流側の分離膜モジュール M_x の第1ガス供給口11とが連結し、ガス流動方向上流側の分離膜モジュール M_{x-1} の第2ガス排出口22とガス流動方向下流側の分離膜モジュール M_x の第2ガス供給口21とが連結している。これにより、原料ガスに含まれていた水蒸気は、分離膜モジュール M_{x-1} においてガス分離膜3を透過して第2ガス流路2に移動しても、従来装置のように装置外に排出されることなく、次の分離膜モジュール M_x の第2ガス流路2に流入するので、ガス流動方向下流側の分離膜モジュール M_x におけるガスの湿度低下が抑制され、ガス分離性能の低下が抑えられる。なお、図2(A)に示すガス分離装置は、原料ガス(非透過ガス)の流動方向と特定ガス(透過ガス)の流動方向とが並流の場合の一例であり、図2(B)に示すガス分離装置は、原料ガス(非透過ガス)の流動方向と特定ガス(透過ガス)の流動方向とが向流の場合の一例である。

10

【0030】

直列に連結する分離膜モジュール M の数に特に限定はなく、原料ガスから分離するガスの、原料ガス中の濃度が所望値以下となるように分離膜モジュール M の連結個数を定めればよい。

20

【0031】

また、直列に連結した分離膜モジュール M の各段において、分離膜モジュール M を並列に接続することにも特に限定はなく、その並列に接続する分離膜モジュール M の数は圧力損失や分離効率を考慮して定めればよく、図6に例示するように、下流になるほど並列に接続した分離膜モジュール M の数を減少させるクリスマスツリー配列としてもよい。

【0032】

本発明のガス分離装置と、分離膜モジュール M に供給される原料ガスの湿度を事前に調節する調湿装置とを組み合わせることにより、本発明のガス分離装置にて発揮される透過分離性能を向上することができる。

30

【0033】

図5(A)から(E)に、本発明のガス分離装置の前に原料ガスの調湿装置を配置した場合の具体例を示す。図7で例示されている調湿装置は、熱交換器32、34または圧縮機36または減圧機37または水分追加装置38の少なくとも一つから構成されている。どの例示が適切かの判断基準は、調湿装置と本発明のガス分離装置とを含めたガス分離プロセス全体のランニングコストと設備コストが挙げられる。

【0034】

本発明のガス分離装置は、酸性ガスと水蒸気とを含む原料ガスから酸性ガスを分離する場合に好適に使用される。例えば、水素製造や尿素製造等の大規模プラントで合成される合成ガスや、天然ガス、排ガスから炭酸ガスを高い選択率で分離する場合に好適に使用される。ガス分離膜内の炭酸ガスと炭酸イオンとの反応は上記反応式(1)で示される。この反応式から理解されるように、分離膜内の水分が多いほど化学平衡は右側にシフトし、炭酸ガスの透過が促進される(図3を参照)。したがって、ガス流動方向下流側の分離膜モジュールにおけるガスの湿度低下が抑えられる本発明のガス分離装置は炭酸ガスの分離に好適に使用される。

40

【実施例】

【0035】

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが本発明はこれらの例に何ら限定されるものではない。

【0036】

50

実施例 1

図 2 (A) と (B) にそれぞれ示した構成のガス分離装置において、分離膜モジュールの連結数を 1 つから一つずつ増やして、水素ガスと、炭酸ガスと、水蒸気とを含んだ原料ガスを供給した場合の膜分離シミュレーションを実施し、炭酸ガスの除去率が 50 % を達成する分離膜モジュールの連結数を推算した。シミュレーション結果を表 1 に示す。なお、ガス分離条件は次の通りである。

【 0 0 3 7 】

(ガス分離条件)

1 . ガス分離膜

透過度 ($\text{mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$)水 (水蒸気) : 5.00×10^{-4}

炭酸ガス : 図 3 に示すようにガスの相対湿度によって変化

水素ガス : 1.00×10^{-6} 膜面積 : 24 ($\text{m}^2 / \text{分離膜モジュール}$)

2 . 圧力

第 1 ガス流路側 : 1500 kPa

第 2 ガス流路側 : 101.3 kPa

3 . 温度

120

4 . 原料ガス成分

水素ガス : $8.00 \text{ mol} / \text{s}$ 炭酸ガス : $2.00 \text{ mol} / \text{s}$ 水 (水蒸気) : $1.27 \text{ mol} / \text{s}$

【 0 0 3 8 】

比較例 1

図 4 に示す構成のガス分離装置、すなわち、分離膜モジュールを直列に連結すると共に、各分離膜モジュールの第 2 ガス流路から排出される透過ガスは装置外に排出するガス分離装置において、実施例 1 と同様にして、分離膜モジュールの数を 1 つから一つずつ増やして、水素ガスと、炭酸ガスと、水蒸気とを含んだ原料ガスを供給した場合の膜分離シミュレーションを実施し、炭酸ガスの除去率が 50 % を達成する分離膜モジュールの連結数を推算した。シミュレーション結果を表 1 に示す。なお、ガス分離条件は実施例 1 と同様である。

【 0 0 3 9 】

【表 1】

	ガス分離装置を示す図	炭酸ガス除去率50%を達成するために必要な膜分離モジュール連結数(段)
実施例1	図2(A)	7
	図2(B)	7
比較例1	図4	11

【 0 0 4 0 】

表 1 から理解されるように、実施例 1 のガス分離装置では、7 つ目の分離膜モジュールで炭酸ガスの除去率が 50 % に達した。

【 0 0 4 1 】

一方、比較例 1 のガス分離装置では、炭酸ガスの除去率は 11 つ目の分離膜モジュールでようやく 50 % に達した。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 2 】

10

20

30

40

50

本発明のガス分離装置では、ガス流動方向下流側の分離膜モジュールでも原料ガスの湿度低下が抑制され、ガス分離装置全体として高いガス分離性能が得られ有用である。

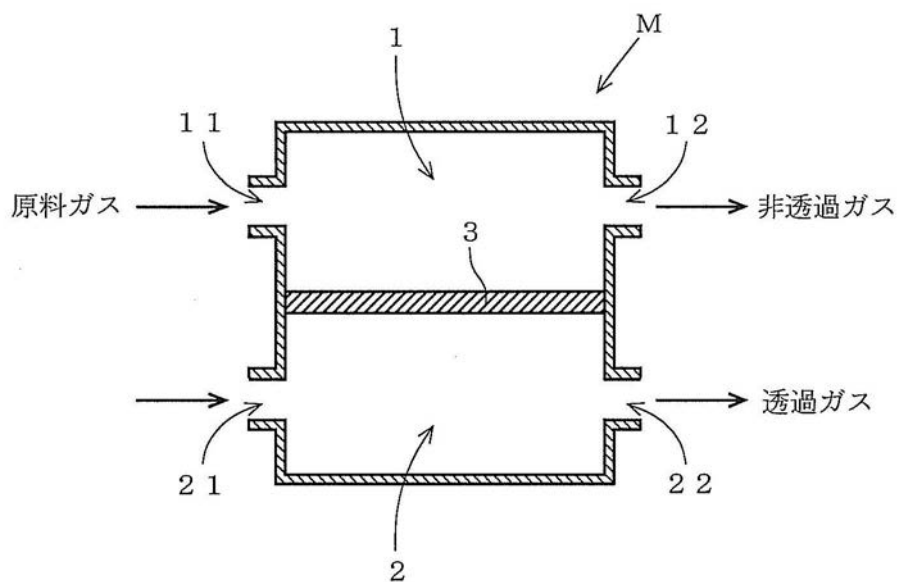
【符号の説明】

【 0 0 4 3 】

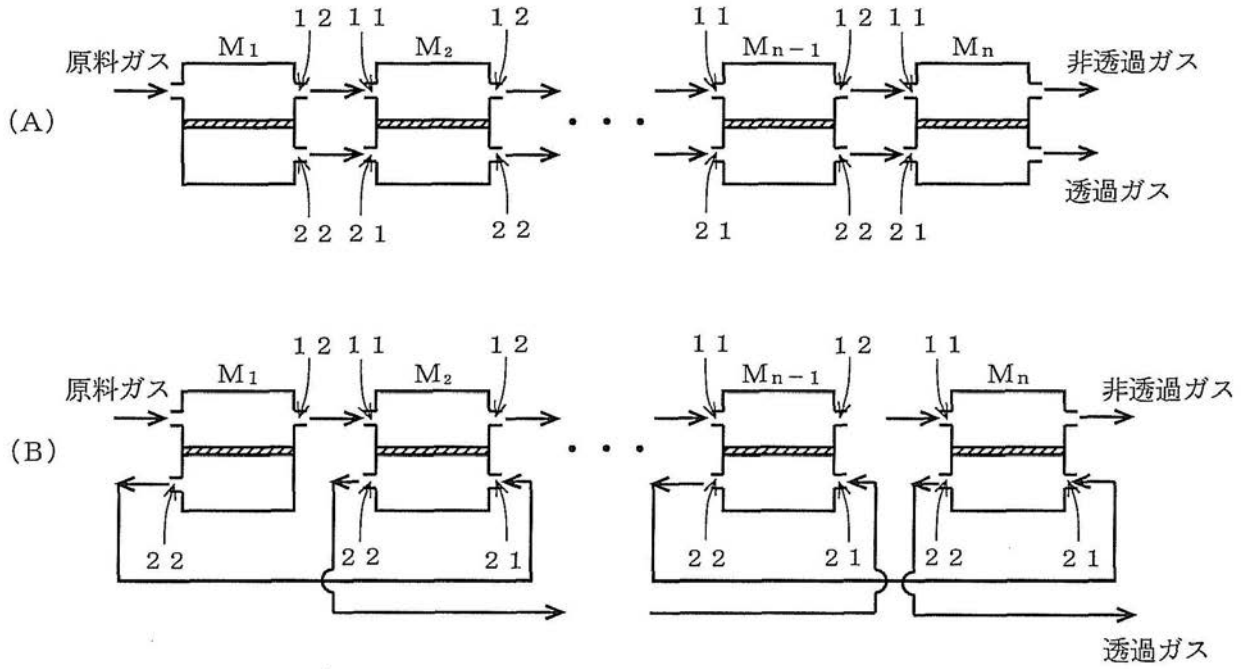
- 1 第 1 ガス流路
- 2 第 2 ガス流路
- M 分離膜モジュール
- 1 1 第 1 ガス供給口
- 1 2 第 1 ガス排出口
- 2 1 第 2 ガス供給口
- 2 2 第 2 ガス排出口
- 3 1 原料ガス
- 3 2 熱交換器
- 3 3 気液分離器
- 3 4 熱交換器
- 3 5 分離膜モジュール
- 3 6 圧縮機
- 3 7 減圧機
- 3 8 水分追加装置

10

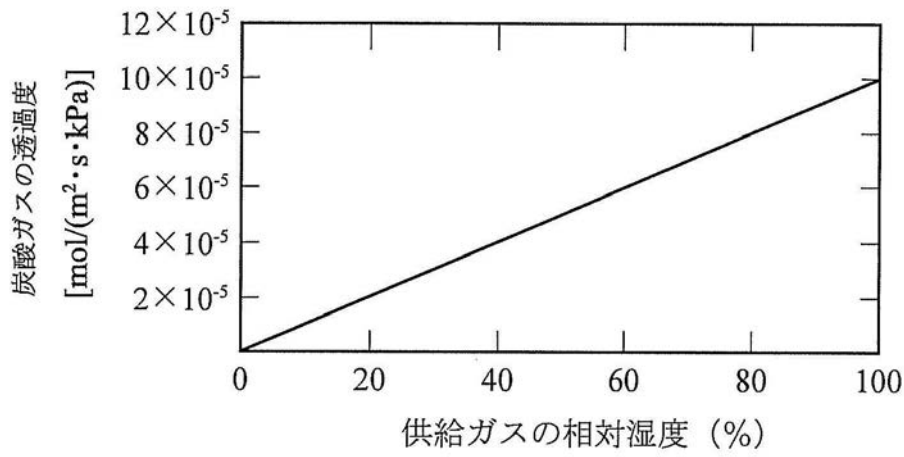
【 図 1 】



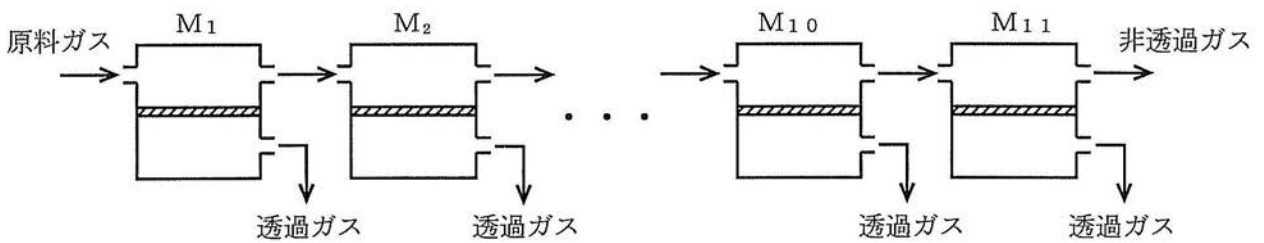
【図2】



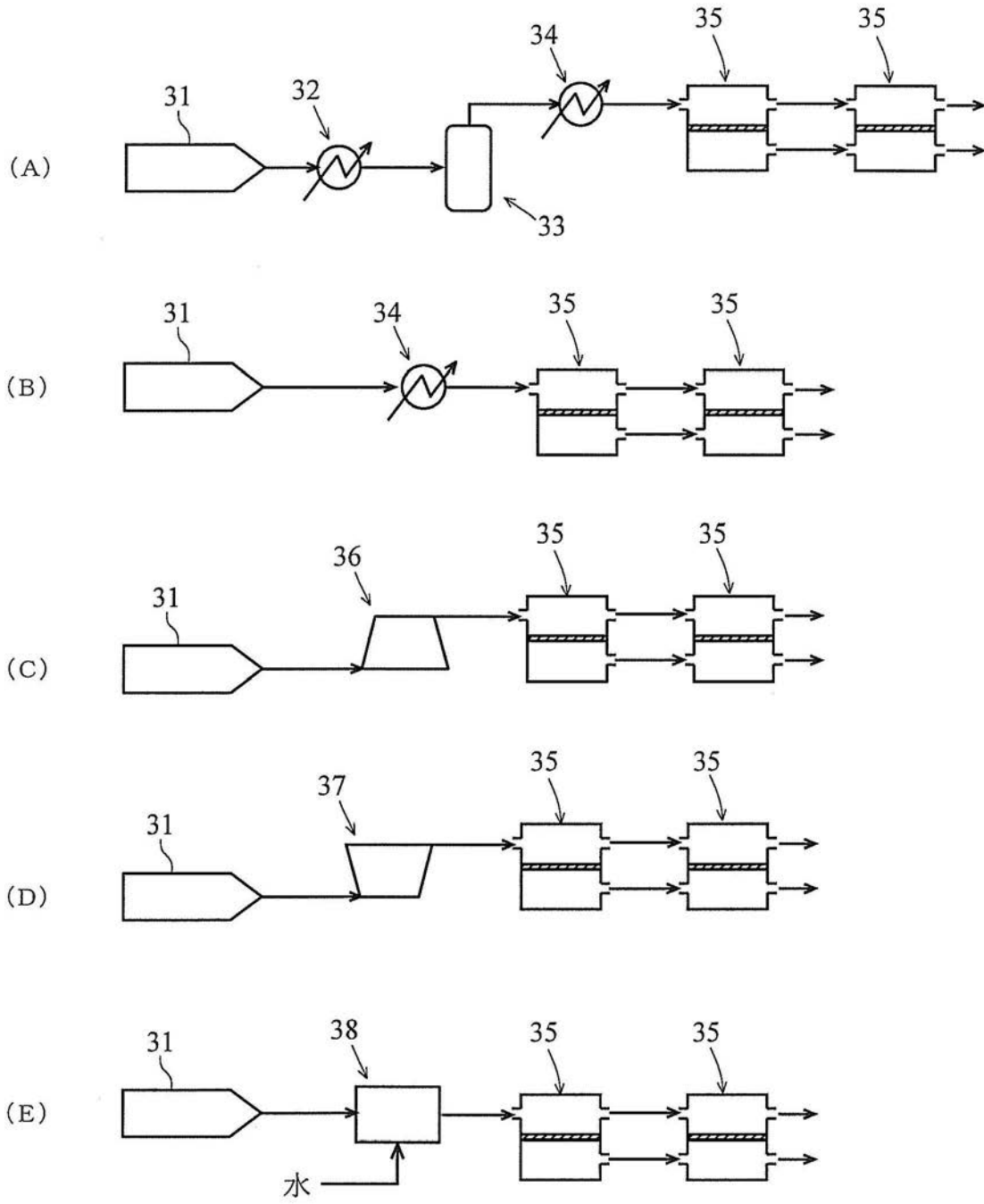
【図3】



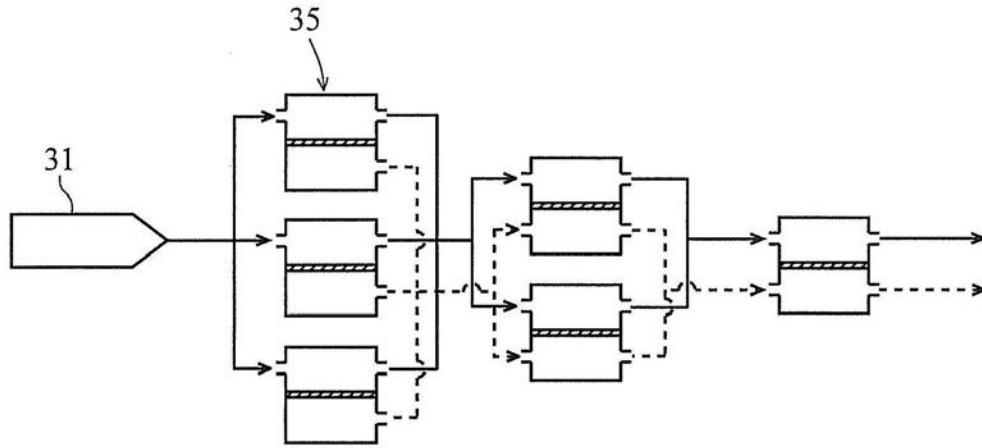
【図4】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
B 0 1 D 71/40	(2006.01)	B 0 1 D	71/40	
C 0 1 B 31/20	(2006.01)	C 0 1 B	31/20	B
C 0 1 B 3/56	(2006.01)	C 0 1 B	3/56	Z

(72)発明者 首藤 淳

大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内

(72)発明者 古川 信一

大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内

(72)発明者 岡田 治

京都市南区上鳥羽鉾立町11-2 B-1 株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ内

(72)発明者 花井 伸彰

京都市南区上鳥羽鉾立町11-2 B-1 株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ内

(72)発明者 井崎 博和

京都市南区上鳥羽鉾立町11-2 B-1 株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ内

Fターム(参考) 4D006 GA41 KA01 KA52 KA53 KA54 KA55 KA56 KA68 KA69 KB30
 MA06 MB04 MB06 MB09 MC01 MC02 MC03 MC22 MC30 MC33
 MC36 NA46 PA05 PB18 PB64 PB70 PC80
 4G140 FA04 FB04 FC01 FD05 FD06 FE06
 4G146 JA02 JC12 JC33