



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103635248 B

(45)授权公告日 2017.09.12

(21)申请号 201280022552.1

专利权人 吉坤日矿日石能源株式会社

(22)申请日 2012.05.09

(72)发明人 泽村健一 相泽正信 清水岳弘

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103635248 A

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

(43)申请公布日 2014.03.12

代理人 谢顺星 张晶

(30)优先权数据

2011-104382 2011.05.09 JP

(51)Int.Cl.

B01D 53/22(2006.01)

B01D 53/26(2006.01)

B01D 61/58(2006.01)

B01D 71/02(2006.01)

C01B 3/50(2006.01)

C01B 32/50(2017.01)

C10L 3/10(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.11.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/061874 2012.05.09

审查员 徐汝隆

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/153763 JA 2012.11.15

(73)专利权人 日立造船株式会社

地址 日本国大阪府

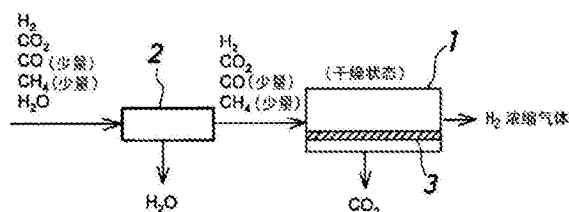
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

CO₂的沸石膜分离回收系统

(57)摘要

本发明提供一种CO₂膜分离回收系统,其在回收氢气制备工艺等的CO₂中,CO₂渗透率和CO₂分离选择性优异。本发明的CO₂的膜分离回收系统,在CO₂膜分离组件(1)的前段具备脱水处理组件(2),并且,CO₂膜分离组件(1)具备在具有CO₂选择渗透性的多孔质基体上成膜的亲水性沸石膜(3),亲水性沸石膜(3)通过100~800℃的加热处理进行了脱水处理。



1. 一种CO₂的膜分离回收系统,其特征在于,在CO₂膜分离装置的前段具备脱水装置,并且,CO₂膜分离装置具备在具有CO₂选择渗透性的多孔质基体上成膜的亲水性沸石膜,该在多孔质基体上成膜的亲水性沸石膜通过100~800℃的加热处理进行了脱水处理,从含有CO₂的60℃以下的混合气体中分离回收CO₂。

2. 根据权利要求1所述的CO₂的膜分离回收系统,其特征在于,所述亲水性沸石膜是FAU型或CHA型。

3. 根据权利要求1所述的CO₂的膜分离回收系统,其特征在于,在脱水装置的后段具备贵金属膜或多孔质分子筛膜,所述贵金属膜选择性地渗透氢气,所述多孔质分子筛膜由二氧化硅或沸石构成,其有效细孔径为0.28~0.33nm。

4. 一种CO₂的膜分离回收方法,其使用权利要求1~3中任意一项所述的CO₂的膜分离回收系统,其特征在于,

在CO₂膜分离工序的前段包含脱水工序,并且,CO₂膜分离工序保持供给气体露点为-80~0℃的干燥状态。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,在由烃或醇制备氢气的工艺中分离回收CO₂。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,包含提纯氢气的工序。

7. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,从含有CO₂的混合气体中分离回收CO₂。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述混合气体为以含有水蒸气的甲烷气体为主要成分的天然气或生物气体。

CO₂的沸石膜分离回收系统

技术领域

[0001] 本发明涉及一种膜分离系统,其在回收氢气制备工艺等的CO₂的分离中,高效率地回收CO₂。

背景技术

[0002] 在现有的工业性应用的氢气制备工艺中,首先通过水蒸气转化或部分氧化,将烃等转化为以氢气和一氧化碳为主要成分的气体,接下来,按照下述化学反应式使一氧化碳与水蒸气反应,从而制备氢气。

[0003] $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$

[0004] 在这样制备的气体中,在含有氢气的同时,也含有大量的CO₂,因此为了氢气的工业性应用,需要除去/回收CO₂。

[0005] 作为CO₂的除去/回收技术,以往使用胺吸收法等化学吸收法、PSA(变压吸附、Pressure Swing Adsorption)等物理吸附法等。但是,这些CO₂的除去/回收技术,吸收剂、吸附剂的再生处理会消耗大量的能量,其成本占CO₂分离成本的一半以上。

[0006] 与此相对,由于膜分离能够连续地操作,不需要吸收剂、吸附剂的再生处理,因此作为节能的工艺而受到期待。

[0007] 在专利文献1、2中,作为CO₂促进输送膜,使用在湿润条件下起作用的有机高分子膜。

[0008] 图5为表示利用如专利文献1和2中所记载的有机高分子膜的膜分离来分离回收CO₂的氢气制备工艺的流程图。

[0009] 作为原料的烃或醇在水蒸气转化炉10中转化,生成H₂、CO₂、CO、CH₄(少量)和H₂O,接下来,将其导入水煤气变换反应器11,在这里将气体中的CO转换为CO₂,气体中的CO降低至少量。生成的气体输送至分离组件12,由有机高分子膜13分离回收CO₂,从而得到H₂浓缩气体。

[0010] 如上所述,通过使用有机高分子膜的分离膜,能够使CO₂/H₂分离选择性达10以上地高选择性地回收CO₂。

[0011] 另一方面,这些分离膜的CO₂渗透率小,其最大为 $2 \times 10^{-7} (\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}))$ 左右,如果考虑应用至大型氢制备设备,则希望CO₂渗透率为 $5 \times 10^{-7} (\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}))$ 以上,且CO₂/H₂分离选择性为10以上。

[0012] 此外,非专利文献1中报道有使用了疏水性沸石膜的CO₂/H₂分离结果,但其在干燥条件下,分子径小的氢气优先渗透,在湿润条件下,少量CO₂优先渗透,其CO₂/H₂分离选择性小,为2.9~6.2左右。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:日本专利特开2008-36463号公报

[0016] 专利文献2:日本专利特许4264194号说明书

[0017] 非专利文献1:膜科学杂志(Journal of Membrane Science),2010年,第360卷,284-291页。

发明内容

[0018] 发明要解决的技术问题

[0019] 本发明鉴于上述情况,其目的在于,提供一种CO₂膜分离回收系统,其在回收氢气制备工艺等的CO₂中,CO₂渗透率及CO₂分离选择性优异。

[0020] 解决技术问题的技术手段

[0021] 为解决上述技术问题,本发明的CO₂膜分离回收系统的特征在于,在CO₂膜分离装置(means)的前段具备脱水装置,并且,CO₂膜分离装置具备在具有CO₂选择渗透性的多孔质基体上成膜的亲水性沸石膜,该亲水性沸石膜通过100~800℃的加热处理进行了脱水处理,优选150~400℃。

[0022] 即使在分子大小小于沸石的细孔径的情况下,通过控制沸石与分子的亲和力,也能够选择性地渗透分离CO₂。CO₂与氢气、甲烷(CH₄)等气体相比,具有强极性,因此基于与沸石中的阳离子静电相互作用,具有强的亲和力。

[0023] 因此,所述亲水性沸石膜只要含有大量可作为CO₂的选择性吸附位的Li⁺、Na⁺、K⁺、Ag⁺、H⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺等阳离子位,没有特别限定,但作为这种亲水性沸石,从CO₂的渗透性、分离选择性和膜的耐久性的观点出发,优选地,可以列举FAU或CHA型的亲水性沸石。

[0024] 优选地,在脱水装置的后段具备下述贵金属膜或多孔质分子筛膜,所述贵金属膜选择性地渗透氢气,所述多孔质分子筛膜由二氧化硅或沸石构成,其有效细孔径为0.28~0.33nm。

[0025] 这里,多孔质分子筛膜的“有效细孔径”通常通过氢气(0.28-0.29nm)、水(0.30nm)、CO₂(0.33nm)、甲烷(0.38nm)等单成分膜渗透试验来评价。例如,如果是渗透氢气、水,但不渗透CO₂、甲烷的膜,则其有效细孔径评价为比氢气大、比CO₂小,为0.28nm以上且小于0.33nm。

[0026] 作为选择性地渗透氢气的金属膜,例如,可以列举Pd膜。

[0027] 此外,本发明是一种使用上述CO₂的膜分离回收系统的CO₂的膜分离回收方法,该方法在CO₂膜分离工序的前段包含脱水工序,并且,CO₂膜分离工序保持在供给气体露点为-80~0℃的干燥状态。

[0028] 通过上述本发明的方法,优选在由烃或醇制备氢气的工艺中分离回收CO₂。

[0029] 上述方法,优选包含通过设置在脱水装置后段的贵金属膜或多孔质分子筛膜进行氢气提纯的工序,所述贵金属膜选择性地渗透氢气,所述多孔质分子筛膜由二氧化硅或沸石构成,其有效细孔径为0.28~0.33nm。

[0030] 此外,通过上述本发明的方法,可从含有CO₂的混合气体中分离回收CO₂。

[0031] 所述混合气体优选为以含有水蒸气的甲烷气体为主要成分的天然气或生物气体。

[0032] 有益效果

[0033] 本发明中,在CO₂膜分离装置的前段具备脱水装置,并且,CO₂膜分离装置具备在具有CO₂选择渗透性的多孔质基体上成膜的亲水性沸石膜,该亲水性沸石膜通过100~800℃

的加热处理进行了脱水处理,优选进行150~400℃的加热处理,因此能够提供一种CO₂膜分离回收系统,其在回收氢气制备工艺等的CO₂中,CO₂渗透率和CO₂分离选择性优异。

附图说明

[0034] 图1为表示本发明的CO₂的膜分离回收系统的流程图。

[0035] 图2为表示CO₂/氢气的分离回收所得到的结果的图表,其表示CO₂及H₂相对于温度的渗透率。

[0036] 图3为表示CO₂/氢气的分离回收所得到的结果的图表,其表示相对于温度的CO₂渗透率/H₂渗透率。

[0037] 图4为表示CO₂/氢气的分离回收所得到的结果的图表,其表示相对于温度的渗透气体CO₂浓度。

[0038] 图5为表示以往的CO₂的膜分离回收系统的流程图。

[0039] 附图标记说明

[0040] 1.CO₂膜分离组件;

[0041] 2.脱水处理组件。

具体实施方式

[0042] 下面,对本发明的CO₂的膜分离回收系统进行详细说明。

[0043] 图1为表示本发明的CO₂的膜分离回收系统的流程图。

[0044] 本发明的CO₂的膜分离系统中,在CO₂膜分离组件1的前段具备脱水处理组件2。

[0045] CO₂膜组件1具备在具有CO₂选择渗透性的多孔质基体上成膜的亲水性沸石膜3。作为多孔质基体,例如,可以列举氧化铝、二氧化硅、堇青石、氧化锆、二氧化钛、硼硅酸盐耐热玻璃(バイコールガラス)、烧结金属等多孔体,但不限于此,可以使用各种多孔体。

[0046] CO₂膜组件1的CO₂膜分离工序中,设置成保持露点为-80~0℃的条件,优选为-20℃以下。

[0047] 作为CO₂渗透分离膜,如上所述,不使用有机高分子材料,而使用在多孔质基体上成膜的亲水性沸石膜3。该亲水性沸石膜需要通过100~800℃、优选150~400℃的加热等保持在除去沸石细孔内的吸附水的状态。关于构成亲水性沸石膜的沸石种类,在CO₂-H₂混合气体体系中,优选具有CO₂选择吸附性的FAU型、CHA型的沸石等。

[0048] 脱水处理组件2只要除去水使导入的气体中的露点为-80~0℃以下、优选为-20℃以下,则可以通过任意方法进行脱水处理,例如,可以通过使用了高分子中空纤维膜或市售的LTA型沸石膜(日立造船制,NaA型沸石膜)的膜式空气干燥器进行除湿。通过由这些膜选择性渗透除去水,能够使后段的CO₂膜分离工序处于干燥状态。脱水膜的渗透侧通过部分循环利用后段的干燥气体而清洁,或通过抽真空,能够连续地除去水分。

[0049] 此外,在需要制备高纯度氢气的情况下,在脱水装置的后段具备贵金属膜或多孔质分子筛膜(省略图示),所述贵金属膜选择性地渗透氢气,所述多孔质分子筛膜由二氧化硅或沸石构成,其有效细孔径为0.28nm~0.33nm。由此,能够不受水蒸气等导致的膜的劣化的影响而进行提纯氢气。

[0050] 根据回收的氢气和CO₂的要求浓度决定提纯氢气在CO₂膜分离的前段还是后段来进

行。例如,在希望优先增加在CO₂膜分离工序回收的渗透CO₂浓度的情况下,为了增加向CO₂膜分离工序供给的气体的CO₂浓度,提纯氢气工序在CO₂膜分离工序的前段进行是有利的。相反,在希望优先增加回收的渗透氢气浓度的情况下,提纯氢气工序在CO₂膜分离工序的后段进行是有利的。

[0051] 本发明的使用沸石膜的CO₂分离回收工艺也能够适用于从以甲烷为主要成分的天燃气或生物气体中分离回收CO₂。

[0052] 通过下面的实施例来说明本发明能够得到上述效果。

[0053] (实施例)

[0054] (CO₂/氢气分离)

[0055] 使用本发明的系统,从氢气中分离回收CO₂。

[0056] 作为使用了根据本发明的用于CO₂分离回收的亲水性沸石膜的实施例1,使用了市售的管状的FAU型沸石膜(日立造船制,NaY型沸石膜)。膜的渗透分离能力的评价通过以下方法进行:将管状的膜元件切断分割成3cm,安装在不锈钢制的膜组件上,作为膜的脱水处理,在300℃的温度下进行加热干燥。

[0057] 从管状沸石膜的外侧供给CO₂-氢气的混合气体,通过测定膜渗透气体的流量和组成,计算出CO₂和氢气的膜渗透率。进行CO₂/氢气分离时的详细条件如下所示。

[0058] • 供给气体组成:CO₂(50%)/氢气(50%)

[0059] • 供给气体总压(绝对压力):4atm

[0060] • 供给气体露点:-20℃以下

[0061] • 供给气体流速:600mL(STP)/min

[0062] • 渗透侧总压:大气压

[0063] • 有效膜面积:10cm²

[0064] (STP=Standard Temperature and Pressure、标准温度和压强)

[0065] 另外,在本实施例中,使用了假设为脱水工序后的模拟气体。

[0066] 在比较例1中,使用以往的有机高分子膜为用于CO₂分离回收的膜,进行了CO₂的分离回收。

[0067] 在比较例2中,是与实施例1相同的FAU型沸石膜,但将没有进行加热干燥的沸石膜用作CO₂分离回收的膜,在湿润的工作气氛下进行了CO₂的分离回收。

[0068] 在比较例3中,是与实施例1相同的FAU型沸石膜,但将没有进行加热干燥的沸石膜用作CO₂分离回收的膜,在干燥的工作气氛下进行了CO₂的分离回收。

[0069] 将CO₂/氢气的分离回收所得到的结果示于图2~4的图表中。

[0070] 如图2所示,CO₂的渗透率在60℃左右变为最大,显示出10⁻⁶(mol/m²·s·Pa)以上的非常高的渗透率。

[0071] 另一方面,氢气渗透率越是低温条件越变小,CO₂与氢气的渗透率的比如图3所示,温度越低而越高,在60℃的工作条件下,CO₂分离选择性大于10,如图4所示,能够分离回收浓度为90%以上的CO₂。

[0072] 在下述表1中,对本发明的CO₂膜分离回收系统与以往的膜分离系统的性能进行了比较。

[0073] 表1

[0074]

	气体渗透率 ($10^{-8}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$)		分离选择性 CO_2/H_2
	CO_2	H_2	
实施例 1	101	5	>10
比较例 1	0.2-20	<1	>10
比较例 2	<0.1	<0.1	-
比较例 3	<1	<1	-

[0075] 比较例1的以往的有机高分子膜,在 CO_2/H_2 分离选择性大于10的条件下, CO_2 渗透率从 $10^{-9}(\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 的程度开始,即使最大也就是 $2\times 10^{-7}(\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 左右,很小,与此相对,通过使用本发明的膜分离系统,即使在维持了 CO_2/H_2 分离选择性为10以上的条件下,也能够得到 CO_2 渗透率为 $10^{-6}(\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 以上的非常高的 CO_2 渗透率。

[0076] 此外,从比较例2和3的结果可知,将进行了脱水处理的亲水性沸石膜用作 CO_2 分离膜和将 CO_2 膜分离工序保持在干燥状态的本发明的特征,有助于得到高的 CO_2 渗透率和 CO_2 分离选择性。

[0077] (CO_2/CH_4 的分离)

[0078] 设置以下条件:供给气体总压:绝对压力0.4MPa、供给气体总流量为600mL(STP)/min,除此之外与上述相同地进行了 CO_2 的分离回收。

[0079] ($\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}$ 的分离)

[0080] 设置以下条件:供给气体总压:绝对压力0.4MPa、供给气体总流量为300mL(STP)/min,除此之外与上述相同地进行了 CO_2 的分离回收。

[0081] 另外,各种供给气体组成相对于 CO_2 分别为1:1,膜渗透侧为大气压(绝对压力0.1MPa)。

[0082] 上述分离试验的结果与 CO_2 /氢气的分离的情况相同,在60℃以下的工作条件下,在湿润条件下并未干燥FAU型沸石膜的 CO_2 渗透率小于 $10^{-8}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$,非常小,基本上未发现分离能力。

[0083] 另一方面,通过在大气压条件下将供给气体露点设为-20℃以下,对膜进行150℃以上的加热处理来保持脱水状态, CO_2 渗透率提高至 $2\times 10^{-7}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 以上,即使对于 CH_4 、CO等各种气体,均发挥了渗透率比为10~100倍以上的高分离能力。

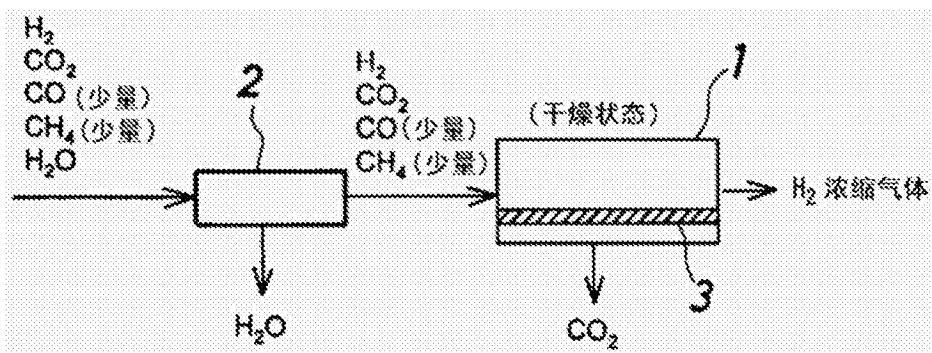


图1

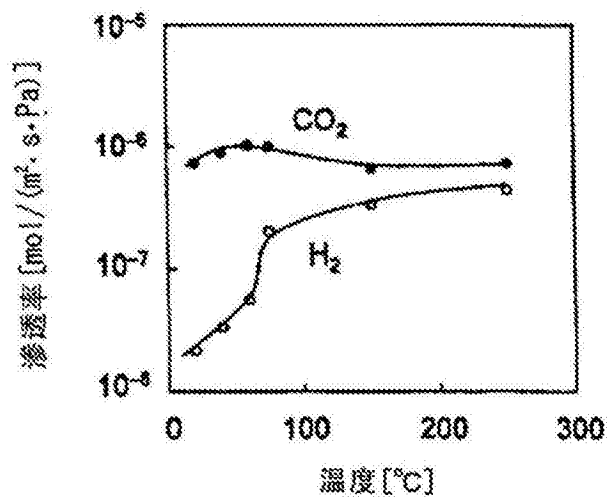


图2

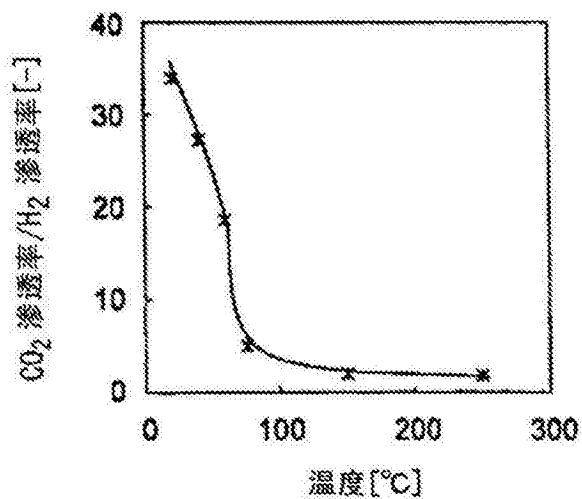


图3

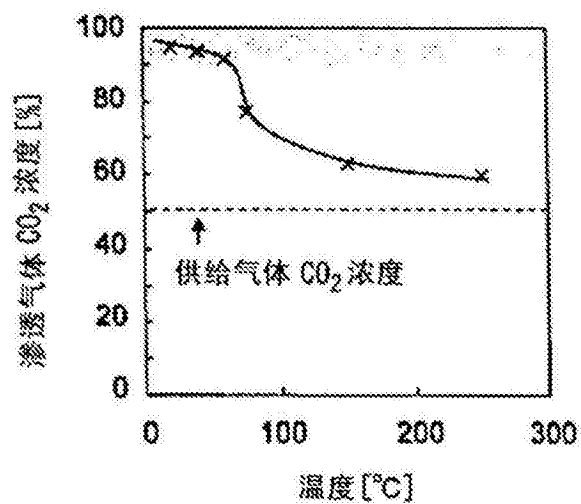


图4

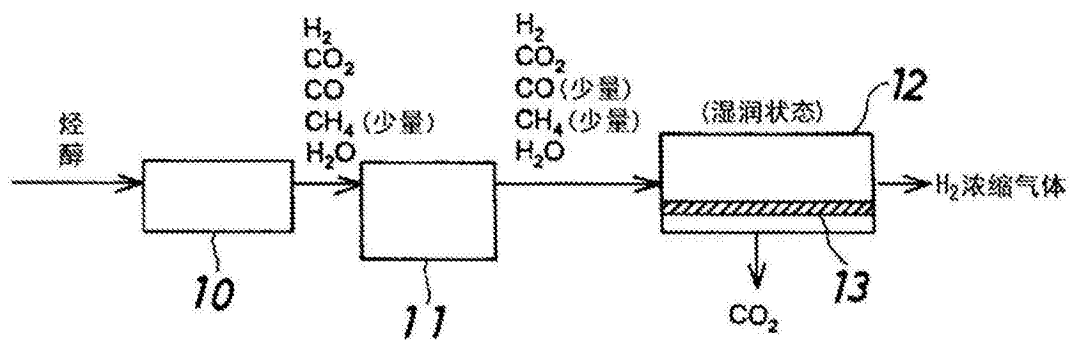


图5