

(51)Int.Cl.

F I

B 0 1 D	53/22	(2006.01)	B 0 1 D	53/22
B 0 1 D	63/02	(2006.01)	B 0 1 D	63/02
B 0 1 D	63/08	(2006.01)	B 0 1 D	63/08
B 0 1 D	71/64	(2006.01)	B 0 1 D	71/64
B 0 1 D	71/56	(2006.01)	B 0 1 D	71/56

請求項の数37 (全19頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2013-517129(P2013-517129)
(86)(22)出願日 平成23年5月26日(2011.5.26)
(65)公表番号 特表2013-534863(P2013-534863A)
(43)公表日 平成25年9月9日(2013.9.9)
(86)国際出願番号 PCT/EP2011/058636
(87)国際公開番号 W02012/000727
(87)国際公開日 平成24年1月5日(2012.1.5)
審査請求日 平成26年3月5日(2014.3.5)
(31)優先権主張番号 10168121.1
(32)優先日 平成22年7月1日(2010.7.1)
(33)優先権主張国 欧州特許庁(EP)

(73)特許権者 509316589
エボニック ファイバース ゲゼルシャフ
ト ミット ベシュレンクテル ハフツン
グ
Evonik Fibres GmbH
オーストリア国 シェアフリング・アム・
アッターゼー ゲヴェアベパーク 4
Gewerbepark 4, A - 4 8
6 1 Schoerfling am A
ttersee, Austria

(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
ンハルト
(74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ガス分離法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

膜分離工程(1)～(3)、少なくとも1つのコンプレッサ(4)、及び/又は少なくとも1つの真空ポンプ(15)を有する、ガス分離装置であって、

原料流分離工程(1)は、少なくとも2種の成分から成る原料流(5)を、第一透過流(6)と、第一濃縮流(7)とに分離し、

濃縮体分離工程(2)は、前記第一濃縮流(7)を、前記原料流(5)に供給される第二透過流(9)と、生成物として取り出される第二濃縮流(8)とに分け、

透過体分離工程(3)は、前記第一透過流(6)を、前記原料流(5)に供給される第三濃縮流(10)と、生成物として取り出される第三透過流(11)とに分ける、

前記ガス分離装置において、

- ・前記第一透過流(6)は、再圧縮にかけられることなく、
- ・少なくとも前記原料流分離工程(1)において、混合ガス選択性が少なくとも30であるガス分離膜モジュールを使用し、
- ・前記装置は、前記第二透過流(9)、及び前記第三濃縮流(10)で返送されるガスの体積が合計で、粗製ガス流(17)の体積の60体積%未満であるように構成されており、

- ・前記原料流分離工程(1)の少なくとも1種の透過ガスの濃度が、前記第二透過流(9)及び前記第三濃縮流(10)の返送後に、前記原料流(5)中で、それぞれ前記粗製ガス流(17)中の濃度と比較して高められる、

前記ガス分離装置。

【請求項 2】

1つ若しくは2つの真空ポンプ(15)を有する、請求項1に記載の装置。

【請求項 3】

前記原料流分離工程(1)の少なくとも1種の透過ガスの濃度が、前記第二透過流(9)及び前記第三濃縮流(10)の返送後に、前記原料流(5)中で、それぞれ前記粗製ガス流(17)中の濃度と比較して少なくとも2%高められる、請求項1に記載の装置。

【請求項 4】

前記原料流分離工程(1)の少なくとも1種の透過ガスの濃度が、前記第二透過流(9)及び前記第三濃縮流(10)の返送後に、前記原料流(5)中で、それぞれ前記粗製ガス流(17)中の濃度と比較して少なくとも3%高められる、請求項1に記載の装置。

10

【請求項 5】

前記原料流分離工程(1)の少なくとも1種の透過ガスの濃度が、前記第二透過流(9)及び前記第三濃縮流(10)の返送後に、前記原料流(5)中で、それぞれ前記粗製ガス流(17)中の濃度と比較して3~40%高められる、請求項1に記載の装置。

【請求項 6】

再精製のために、前記第二透過流(9)及び前記第三濃縮流(10)を、前記コンプレッサ(4)の吸引側に通すことを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項に記載の装置。

【請求項 7】

多段階コンプレッサ(4)を使用することを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項に記載の装置。

20

【請求項 8】

前記第二透過流(9)及び/又は第三濃縮流(10)を、2つの圧縮工程の間で前記コンプレッサ(4)に導入することを特徴とする、請求項7に記載の装置。

【請求項 9】

前記第一濃縮流(7)及び/又は前記第二濃縮流(8)及び/又は前記第三濃縮流(10)を、減圧弁に通すことを特徴とする、請求項1から8までのいずれか1項に記載の装置。

【請求項 10】

前記膜分離工程(1)~(3)の少なくとも1つにおいて、混合ガス選択性が少なくとも35であるガス分離膜モジュールを使用することを特徴とする、請求項1から9までのいずれか1項に記載の装置。

30

【請求項 11】

前記混合ガス選択性が少なくとも40であるガス分離膜モジュールを使用することを特徴とする、請求項10に記載の装置。

【請求項 12】

前記混合ガス選択性が少なくとも45であるガス分離膜モジュールを使用することを特徴とする、請求項10に記載の装置。

【請求項 13】

前記膜分離工程(1)~(3)すべてにおいて、混合ガス選択性が少なくとも30であるガス分離膜モジュールを使用することを特徴とする、請求項1から9までのいずれか1項に記載の装置。

40

【請求項 14】

前記膜分離工程(1)~(3)の少なくとも1つが、並列及び/又は直列に接続された複数のガス分離膜モジュールを有することを特徴とする、請求項1から13までのいずれか1項に記載の装置。

【請求項 15】

1つ又は複数のガス分離膜モジュールが、中空糸膜及び/又は平膜から成ることを特徴とする、請求項1から14までのいずれか1項に記載の装置。

50

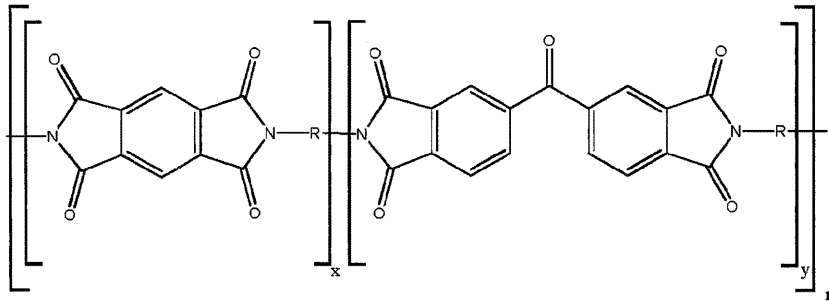
【請求項 1 6】

膜の分離活性層のための材料として、非晶質若しくは部分結晶質のプラスチックを使用し、当該プラスチックは、ポリイミド、ポリアミド、ポリスルホン、酢酸セルロースとその誘導体、ポリフェニレンオキシド、ポリシロキサン、それ自体でミクロ多孔性のポリマー、混合マトリックス膜、促進輸送膜、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、又はこれらの混合物であることを特徴とする、請求項 1 から 1 5 までのいずれか 1 項に記載の装置。

【請求項 1 7】

膜の分離活性層のための材料として、下記一般式のポリイミド：

【化 1】

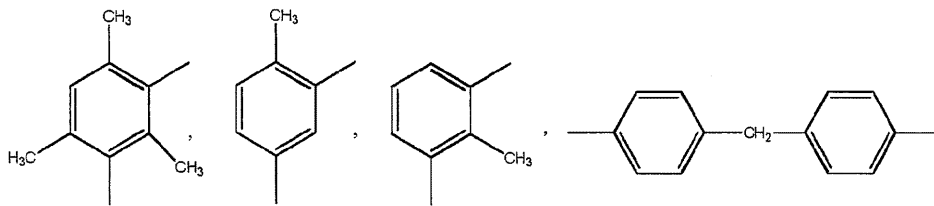


10

を使用し、

上記式中、R は以下のものから成る群：

【化 2】



20

から選択され、 x 、 y はモル割合であり、 $0 < x < 0.5$ 、かつ $1 > y > 0.5$ であることを特徴とする、請求項 1 6 に記載の装置。

30

【請求項 1 8】

前記粗製ガス流 (1 7) によって装置に導入される前記原料流分離工程 (1) の濃縮体成分が、少なくとも 9 5 %、前記第二濃縮流 (8) によって排出されることを特徴とする、請求項 1 から 1 7 までのいずれか 1 項に記載の装置。

【請求項 1 9】

前記濃縮体成分が、少なくとも 9 7 %、前記第二濃縮流 (8) によって排出されることを特徴とする、請求項 1 8 に記載の装置。

【請求項 2 0】

前記濃縮体成分が、少なくとも 9 9 %、前記第二濃縮流 (8) によって排出されることを特徴とする、請求項 1 8 に記載の装置。

40

【請求項 2 1】

前記濃縮体成分が、少なくとも 9 9 . 5 %、前記第二濃縮流 (8) によって排出されることを特徴とする、請求項 1 8 に記載の装置。

【請求項 2 2】

前記粗製ガス流 (1 7) によって装置に導入される前記原料流分離工程 (1) の濃縮体成分が、最大 5 %、前記第三透過流 (1 1) によって排出されることを特徴とする、請求項 1 から 2 1 までのいずれか 1 項に記載の装置。

【請求項 2 3】

前記濃縮体成分が、最大 3 %、前記第三透過流 (1 1) によって排出されることを特徴

50

とする、請求項 2 2 に記載の装置。

【請求項 2 4】

前記濃縮体成分が、最大 1 %、前記第三透過流 (1 1) によって排出されることを特徴とする、請求項 2 2 に記載の装置。

【請求項 2 5】

前記濃縮体成分が、最大 0 . 5 %、前記第三透過流 (1 1) によって排出されることを特徴とする、請求項 2 2 に記載の装置。

【請求項 2 6】

請求項 1 から 2 5 までのいずれか 1 項に記載の装置を用いることを特徴とする、ガス混合体を分離するための方法。

10

【請求項 2 7】

ガス混合体として、主に二酸化炭素とメタンを含有するが、これらのみから成るわけではない混合物、又は主に水素とメタンを含有するが、これらのみから成るわけではない混合物、又は主に一酸化炭素と水素を含有するが、これらのみから成るわけではない混合物、又は粗製バイオガス、又は粗製天然ガスを使用することを特徴とする、請求項 2 6 に記載の方法。

【請求項 2 8】

前記原料流分離工程 (1) の透過体側 (6) の圧力を 1 ~ 3 0 b a r に調整することを特徴とする、請求項 2 6 又は 2 7 に記載の方法。

【請求項 2 9】

前記原料流分離工程 (1) の透過体側 (6) の圧力を 2 ~ 2 0 b a r に調整することを特徴とする、請求項 2 8 に記載の方法。

20

【請求項 3 0】

前記原料流分離工程 (1) の透過体側 (6) の圧力を 3 ~ 1 0 b a r に調整することを特徴とする、請求項 2 8 に記載の方法。

【請求項 3 1】

前記原料流分離工程 (1) の透過体側 (6) の圧力を、前記透過体分離工程 (3) の濃縮体側で、減圧弁 (1 4) によって調整することを特徴とする、請求項 2 8 から 3 0 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 2】

前記第一濃縮流 (7) 及び前記第二濃縮流 (8) の圧力を 1 ~ 1 0 0 b a r に調整することを特徴とする、請求項 2 6 から 3 1 までのいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 3 3】

前記第一濃縮流 (7) 及び前記第二濃縮流 (8) の圧力を 5 ~ 8 0 b a r に調整することを特徴とする、請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 4】

前記第一濃縮流 (7) 及び前記第二濃縮流 (8) の圧力を 1 0 ~ 7 0 b a r に調整することを特徴とする、請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 5】

前記第一濃縮流 (7) 及び前記第二濃縮流 (8) の圧力を、第二濃縮流 (8) 中で、減圧弁 (1 3) によって調整することを特徴とする、請求項 3 2 から 3 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 3 6】

分離負荷用の動力として、それぞれの膜分離工程における濃縮体側と透過体側との分圧差を用い、ここで前記分圧差を、

コンプレッサによって、前記原料流 (5) 中で、及び / 又は

真空ポンプ (1 5) によって、前記第二透過流 (9) 及び / 又は前記第三透過流 (1 1) 中で、及び / 又は

透過体側の洗浄ガス流によって

発生させることを特徴とする、請求項 2 6 から 3 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

50

【請求項 37】

前記原料流分離工程(1)の透過体の圧力が、周辺圧力に対して同じであるか、又は高められており、これにより前記透過体分離工程(3)の濃縮体と透過体との間に分圧差がなおも存在しており、このため、前記透過体分離工程(3)の透過体が周辺圧力又は減圧下にある場合には、動力が得られることを特徴とする、請求項32から36までのいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ガス混合体を、それぞれ純度が高められた2つのフラクションに分離するための特別な装置、特にガス分離膜モジュールの連鎖化に関する。 10

【0002】

ガス分離膜を用いれば、各ガスの透過性(=単位時間、面積、差圧、及び層厚あたりの物質流量)が異なることにより、プラスチック中でガス混合体を分離することができる。このプラスチックは一般に、中空糸又は平膜に加工される。これらの膜の特徴は、膜表面における分離層が非常に薄いことであり、このため膜の透過力(=単位時間、面積、差圧、及び層厚あたりの物質流量)が可能な限り大きくなる。

【0003】

単に膜を通過した場合の分離性能は、膜の選択性以外に、膜の高圧と低圧との圧力比に依存している。この圧力比が大きくなればなるほど、その分だけ達成可能な最大分離性能が良好になる。 20

【0004】

圧力比が少ない範囲では、異なる選択性についての曲線は非常に密接している(図1参照)。分離性能はこの範囲では、圧力比によって決まる。そのためこの範囲は、「圧力限界」と呼ばれる。圧力比が高い範囲では、分離性能は圧力比の影響をほとんど受けない。この領域は、「選択性限界」と呼ばれる。

【0005】

気体を分離するための一連の膜配置は、文献から公知である。Baker, IndEngChemRes, Natural Gas Processing with Membranes, 47 (2008)には、公知の様々な配置が詳細に挙げられている。よってメタン(濃縮ガス)とCO₂(透過ガス)の分離例では、図2に記載の単純な一工程の膜分離工程で、確かに生成物中で高い純度が達成できる(CH₄: 98%)。しかしながらここでは、透過体側の排ガス流の品質に影響を与えることはできず、その純度は低い(CO₂: 44%)。これに相応して、メタンのスリップ又は損失は大きい。 30

【0006】

返送を有する一段階の配置の場合(図3)、純度を容易に向上させることができる。しかしながらこれによつては、僅かな濃縮ガス収率と、透過ガス品質という基本的な問題が解決できない。

【0007】

透過体純度と保持成分の収率を高めるためには、一連の多段階配置が公知である。再圧縮機と第一透過体の返送とを有する、単純な透過体の段階付け配置では(図4)、透過純度(86%)とメタン収率が改善できる。 40

【0008】

透過性良好な成分が高濃度(30%)で現れる場合、文献によれば図5に記載の配置が有利であり得る。透過ガス分が多い流れが2つ(CO₂が82%、CO₂が93%)と、濃縮ガス分が多い流れが1つ(CH₄が82%)生じる。

【0009】

Bhide (MemSci, Hybrid processes for the removal of acid gases from natural gas, 1998)は、天然ガスから酸性ガスを除去するための三工程プロセスを示している(図6)。処理すべきガス流は、前方に接続された膜でおおまかに浄化(Grobreinigung)され 50

る。圧力側に残る予備浄化された天然ガスは、別の膜を介して輸送される。濃縮側には、目的生成物流（酸性ガス分が増えた天然ガス）が生じる。透過側の酸性ガス分が増えた流れを加圧し、別の膜工程に供給する。この工程の濃縮体は、前接続された工程の圧力水準に圧縮され、当該工程の前で再循環される。このさらなるエネルギー的、経済的コストによって、メタンの収率が高められる。この配置の欠点は、コンプレッサのためのコストであり、また酸性ガス分が増えた流れの純度が不十分なことである。

【 0 0 1 0 】

Chenar (MemSci Application of Cardo-type polyimide (PI) and polyphenylene oxide (PPO) hollow, 2008)は、透過体が段階付けされたプロセスであって、再圧縮を有するものを記載している（図7）。この配置の欠点は、濃縮ガスの純度が厳しく制限されていること、また再圧縮のためのさらなるコストである。

10

【 0 0 1 1 】

EP0 799 634は、図8に記載の配置を開示している。しかしながらその欠点は、油又は水を封止剤又は滑剤として投入しなければならない可能性があること、投資コストのさらなる増加、さらなるコンプレッサによるエネルギー消費の上昇、また可動部脱落の可能性が高まることである。

【 0 0 1 2 】

上記方法の欠点は、さらなる再圧縮と、分離流全体におけるさらに明らかな濃縮ガス純度の低下、また濃縮流中における濃縮ガスの収率が不十分なことである。

【 0 0 1 3 】

図9が示しているのは、特にバイオガスを処理するためにしばしば提案され、また実施される技術である（Air Liquide and Harasek）。ここで開示されているのは、濃縮体が段階付けされた配置である。

20

【 0 0 1 4 】

TU Eindhovenは、内部で段階付けされた配置を開発しており、これは90%超のメタン純度を可能にするものである（図10参照）。この配置の欠点は、濃縮ガスの純度が不十分なことである。

【 0 0 1 5 】

EP 0 603 798には、窒素を発生させるための多段階の配置が開示されている。この方法の欠点は、透過させる成分の純度が不十分なことであり、また少なくとも2つのコンプレッサを用いることである。

30

【 0 0 1 6 】

EP0695574が開示しているのは、できる限り純粋な濃縮流を生成させるため、透過流を洗浄流として一部利用する配置である。この配置の欠点は、濃縮体全体の純度が不十分なことである。

【 0 0 1 7 】

US 5753011には、透過体が段階付けされた膜分離工程と、圧カスイング吸着（PSA）とを組み合わせると、2つの生成物流について、高い純度を達成可能なことが開示されている。この方法の欠点は、コストの高いPSAを用いることである。

【 0 0 1 8 】

EP1634946には、バイオガスの処理方法が開示されている。ここでは、メタン含分が多い流れから、メタンを熱的に利用することが記載されている。その欠点は、コストが高いことと、ガスの損失である。

40

【 0 0 1 9 】

EP0596268には、最終的に、3つの異なるガス組成物を発生させるための様々な配置が開示されている。

【 0 0 2 0 】

US 6,565,626 B1及びUS 6,168,649 B1にはそれぞれ、3つの膜分離工程を有する膜分離法が開示されており、ここで第二段階又は第三段階の濃縮流と透過流は、粗製ガス流に返送される。

50

【 0 0 2 1 】

従来技術から公知の方法の欠点は、透過ガスの高純度か、又は濃縮ガスの高純度のいずれかしか達成できないことである。透過ガスの高純度と、濃縮ガスの高純度とを同時に達成するため、例えば、バイオガスを処理する際、及びバイオガスを天然ガスパイプラインに供給する際に、高いメタン純度に関する要求、及びメタンスリップの制限による高度な要求が求められる場合、再圧縮ユニット無しで、又は透過流若しくは濃縮流をさらに精製することなく（例えば熱による透過流の追加燃焼、若しくは濃縮流に対する圧カスイング吸着無しで）行える方法は存在しない。

【 0 0 2 2 】

この従来技術から出発して、本願発明の課題は、従来技術の方法及び装置が有する欠点を非常に僅かしか有さない、ガス混合体の分離・精製装置及び方法を提供することであった。特に、透過ガスと濃縮ガスが同時に高純度で得られる方法及び装置を提供するべきである。さらなる特別な課題では、前記方法及び装置が、投資コストと稼働コストの点で有利であり、かつ／又は比較的容易に方法に導入できるのが望ましい。

10

【 0 0 2 3 】

次の特別な課題では、任意のガス混合体に対してできる限り汎用的に使用可能な方法／装置を提供するべきである。特に、バイオガス及び天然ガスの製造時に生じるガス流、又は他の気体（例えば水、水素、硫化水素）の存在下で、二酸化炭素及びメタンを含有するガス流を分離することが可能になるべきである。

【 0 0 2 4 】

本発明のさらなる特別な課題は、できる限りメタン含有粗製ガス流を精製して、同じ処理量で、従来技術の方法に比べてメタン放出量が低減され、そのためこの強力な温室効果ガスによる環境負荷が低減される、方法又は装置を提供することにあった。

20

【 0 0 2 5 】

明示的には記載しないが、さらなる課題は、以下の請求項、明細書、実施例、及び図の全体から得られる。

【 0 0 2 6 】

意外なことに、請求項 1 又は当該請求項 1 に従属する請求項に記載の装置によって、透過体と濃縮体の純粋な流れが得られることが判明し、この際に 1 つより多いコンプレッサは必要とならないか、又は透過流又は濃縮流は、別の方法によって再度精製する必要はない。よって本発明による装置により、透過流と濃縮流を同時に高純度で得ることが可能になる。プラントのための投資コストは低く、さらに後続の精製方法が不要になる。このため、純粋な膜分離法によって、設定された課題が解決できる。

30

【 0 0 2 7 】

よって本発明の請求項の対象は、請求項 1 から 1 2、又は 1 3 ~ 1 8 に記載され、後続の明細書、実施例、及び図 1 1 で詳細に規定される装置若しくは方法である。

【 0 0 2 8 】

以下、本発明を詳細に説明する。まずは、いくつかの重要な用語について定義する。

【 0 0 2 9 】

各ガスの透過性の比率により、2 種類のガスを分離するための膜の選択性が得られ、これによりこの膜が、どれくらい良好にガス混合物を二成分に分別可能かが分かる。透過体とは、膜、膜モジュール、又は膜分離工程の低圧側に生じる流れ全体を言う。

40

【 0 0 3 0 】

透過ガスとはそれぞれ、膜により、膜モジュールにより、又は膜分離工程で、透過流中で各導入流に対して増加した（1 種又は複数種の）成分を言う。

【 0 0 3 1 】

濃縮体とは、膜、膜モジュール、又は膜分離工程の高圧側に生じる流れ全体を言い、これは、膜を通り抜けるものではない。

【 0 0 3 2 】

濃縮ガスとはそれぞれ、膜により、膜モジュールにより、又は膜分離工程で、濃縮流中

50

で各導入流に対して増加した（１種又は複数種の）成分を言う。

【 0 0 3 3 】

粗製ガス、又は粗製ガス混合体、又は粗製ガス流（１７）とは、少なくとも２種のガスの混合物、又はこのようなガス混合体の流れを言い、これは本発明による方法又は装置によって、分離すべきものである。

【 0 0 3 4 】

原料流（５）とは、原料流分離工程（１）に供給されるガス流を言う。この流れは、方法を実施するために、粗製ガス流（１７）に、又はコンプレッサにより圧縮される粗製ガス流に相当することがある。第二透過流（９）又は第三濃縮流（１０）の返送後、原料流（５）は、粗製ガス流（１７）のガス、第二透過流（９）のガス、及び第三濃縮流（１）のガスから構成される。ここで原料流（５）は、流体（９）及び（１０）を、両方とも圧縮されていない粗製ガス流（１７）と、又は両方とも圧縮された粗製ガス流と、又は一方を圧縮されていない粗製ガス流と、そしてもう一方を圧縮された粗製ガス流と混合することによって製造できるか、或いは、流体（９）及び／又は（１０）をコンプレッサ内で粗製ガス流（１７）と混合することによって製造できる。前記変法の組み合わせは、本願発明に包含されている。

10

【 0 0 3 5 】

原料流分離工程（１）とは、原料流（５）を、第一透過流（６）と、第一濃縮流（７）とに分離するための膜分離工程を言う。

【 0 0 3 6 】

濃縮体分離工程（２）とは、原料流分離工程（１）と同じ構成であるか、又は異なって構成された膜分離工程を言い、ここでは、第一濃縮流（７）が、第二透過流（９）と、第二濃縮流（８）とに分離される。

20

【 0 0 3 7 】

透過体分離工程（３）は、原料流分離工程（１）又は濃縮体分離工程（２）と同じ構成であるか、又は異なって構成された膜分離工程を言い、ここでは、第一透過流（６）が、第三透過流（１１）と、第三濃縮流（１０）とに分離される。

【 0 0 3 8 】

以下に記載する本発明による方法の好ましい、特別な実施形態、及び好ましく、特に適した実施態様、また符号と符号の説明によって、本発明を単に例示的により詳しく説明するが、これにより本発明が、これらの実施例や適用例に、又は各実施例の範囲における各特徴の組み合わせに制限されることはない。

30

【 0 0 3 9 】

具体的な実施例との関連で記載され、かつ／又は表現されている各特徴が、これらの実施例に、又はこれらの実施例のその他の特徴との組み合わせに制限されることはない。それどころか、本明細書等で特に取り扱われていなかったとしても、技術的可能性の範囲内で、それぞれ別の変法と組み合わせることができる。

【 0 0 4 0 】

各図面及び図面の説明における同じ記号は、同様に作用する成分又は部材をあらわす。図面の説明により、符号を有さない特徴であっても、そのような特徴は、以下に記載されているか否かに拘わらず明らかになる。その一方でまた、本明細書に含まれているが、図面から明らかではない特徴も、当業者は容易に理解できる。

40

【 0 0 4 1 】

本発明による装置は（例示的には、図１１参照）、３つの膜分離工程の連鎖を包含する。各段階は、１つ以上の物理的なガス分離モジュールから成り、当該モジュールが１つの段階の中で並列又は直接に接続されている。モジュール内におけるガス分離のための動力としては、濃縮体側と透過体側との間に分圧が、各膜分離工程で発生する。この分圧差は、原料流分離工程（１）の供給側に設置されたコンプレッサ（４）によって、かつ／又は少なくとも１つの、好ましくは１つ又は２つの真空ポンプによって（図１１では図示せず）、好ましくは第二透過流（９）における濃縮体分離工程（２）の透過体側で、及び／又

50

は第三透過流（ 1 1 ）における透過体分離工程（ 3 ）の透過体側で発生させる。任意で、1つ以上の膜分離工程で分圧差を透過体側の洗浄ガス流によって生成させるか、又は強化することが有利であり得る。

【 0 0 4 2 】

本発明の好ましい実施態様では、コンプレッサ（ 4 ）が、粗製ガス流（ 1 7 ）、第二透過流（ 9 ）、及び/又は第三濃縮流（ 1 0 ）との粗製ガス混合物又はガス混合体を、5 ~ 1 0 0 b a r の範囲、しかしながら好ましくは9 ~ 7 5 b a r の範囲の所望の圧力にする。得られた原料流（ 5 ）は、原料流分離工程（ 1 ）に導入する。原料流分離工程（ 1 ）では、粗製ガス混合体の予備分離を、透過が容易な成分（透過ガス、これは大部分が第一工程の透過体に到達する）と、それほど透過が速くない成分（濃縮ガス、これは膜によって主に保持され、濃縮体中で増加する）が得られる。

10

【 0 0 4 3 】

本発明による方法又は本発明による装置の特徴は、原料流分離工程（ 1 ）の少なくとも1つの透過ガスの濃度が、第二透過流（ 9 ）と第三濃縮流（ 1 0 ）の返送後に、原料流（ 5 ）でそれぞれ粗製ガス流（ 1 7 ）中の濃度と比べて高められ、好ましくは少なくとも2 %、特に好ましくは少なくとも3 %、極めて特に好ましくは3 ~ 4 0 % 高められるように、構成されていることである。この向上性は、粗製ガス流（ 1 7 ）の組成に依存することがあり、透過ガスの濃度が低い場合（ 1 0 ~ 2 0 % ）に特に顕著である。通常、透過ガスの濃度向上は、粗製ガス流（ 1 7 ）における透過ガスの含有率が3 0 ~ 7 0 % であれば、2 ~ 1 5 %、特に好ましくは3 ~ 8 % である。つまり発明者らは、原料流分離工程（ 1 ）における透過ガスの濃度を向上させれば、濃縮ガスについてプロセス全体の収率が増加し、これにより濃縮ガスの損失が減少することを発見したのである。同じ分離方法工程（観察される工程の原料流に対する、透過流の比率が同じ）の場合、供給流分離工程（ 1 ）において透過が容易な少なくとも1種の成分 A の濃度、又は原料流（ 5 ）における透過ガス A の濃度を高めれば、供給流分離工程（ 1 ）の透過体への透過ガスが明らかに少なくなる。同様に、成分 A 又は透過ガス A の濃度が、精製すべき供給流（ 5 ）で減少すれば、低下が確認された。よって、工程分離区分は、精製すべき原料流（ 5 ）中の成分 A 又は透過ガス A 5 0 % という濃度について、1 0 ~ 6 0 %、好ましくは1 5 ~ 5 5 %、特に好ましくは2 0 ~ 5 0 % である。従って本発明の特に好ましい実施態様では、本発明による方法又は本発明による装置は、原料流分離工程（ 1 ）の透過ガスの含分が、原料流（ 5 ）中で原料流（ 5 ）の体積に対して、第二透過流（ 9 ）及び第三濃縮流（ 1 0 ）の返送後に、4 0 体積 % 以上、好ましくは5 0 体積 % 超、極めて特に好ましくは5 5 体積 % 超である。

20

30

【 0 0 4 4 】

原料流（ 5 ）中でのこの透過ガスの濃度向上により、前述のように原料流分離工程（ 1 ）の効率が向上し、このことはまた、第一透過流（ 6 ）中の濃縮ガス B が少なくなることにつながる。このことによりまた、透過体分離工程（ 3 ）の効率が向上し、これによりここでもまた、不所望の濃縮ガスが、第三透過流（ 1 0 ）に到達する量が少なくなる。特に、メタン含有粗製ガスを分離する場合、このことは環境汚染をもたらすメタンの不所望な放出が明らかに低減できるという利点につながる。

【 0 0 4 5 】

一般的に原料流分離工程（ 1 ）では、原料流（ 5 ）の成分 A 又は透過ガス A の好適には2 0 ~ 1 0 0 %、特に好ましくは4 0 ~ 7 0 % が、透過体へと移行する。

40

【 0 0 4 6 】

原料流分離工程（ 1 ）の濃縮体は、任意で減圧により、任意で存在する減圧弁（ 1 2 ）によって、又は第一濃縮流（ 7 ）による圧力上昇により、濃縮体分離工程（ 2 ）の第一濃縮流（ 7 ）によって供給され、ここで上質な精製が行われる。濃縮体分離工程（ 2 ）の濃縮対側、すなわち第二濃縮流（ 8 ）中には、好ましくは減圧弁（ 1 3 ）が存在し、これにより系内の圧力を一定に保つことができる。透過が困難な成分の含分、又は濃縮ガス B の含分は、濃縮体分離工程（ 2 ）でさらに高められ、これにより成分 B の含分、又は濃縮ガス B の含分は、第二濃縮流（ 8 ）中で9 0 % 超、好ましくは9 5 % 超、特に好ましくは9

50

7%超になる。特に好ましい変法では、本発明による方法又は本発明による装置の特徴は、粗製ガス流(17)によって装置に導入される原料流分離工程(1)の濃縮成分が、少なくとも95%、好ましくは少なくとも97%、特に好ましくは少なくとも99%、極めて特に好ましくは少なくとも99.5%、第二濃縮流(8)によって排出されることにある。

【0047】

濃縮体分離工程(2)の工程分離区分は、成分A又は透過ガスAの濃度が第一濃縮流(7)中で50%の場合、10~60%、好ましくは20~50%である。

【0048】

濃縮流分離工程(2)の透過体は、第二透過流(9)によって返送され、原料流(5)に供給され、再度精製される。これは、先に「原料流」という用語で説明した通り、1つのコンプレッサ(4)又は1つだが多段階のコンプレッサ(4)を用いるかによって、様々な方法で行うことができる。一段階コンプレッサ(4)の場合、第二透過流(9)は好ましくは、コンプレッサ(4)の吸引側に供給する(図11参照)。多段階コンプレッサを用いる場合、第二透過流(9)は、2つの圧縮工程の間でコンプレッサに導入するのが好ましい。

10

【0049】

成分A又は透過ガスAが著しく増加した原料流分離工程(1)の透過体は、透過体分離工程(3)の第一透過流(6)によって供給される。必要な場合には、減圧弁(14)によって、透過体分離工程(3)の濃縮流、すなわち第三濃縮流(10)において、原料流分離工程(1)の透過体の圧力が周辺圧力に低下することを防止することができる(図11参照)。このようにして、透過体分離工程(3)に対する動力が得られたままにすることができる。透過体分離工程(3)は、成分B又は濃縮ガスBの含分が、95%超、好ましくは97%超、特に好ましくは99%超の透過体を生成させ、この透過体は、第三透過流(11)によって、装置から排出される。本発明の特に好ましい実施態様では、粗製ガス流(17)により装置に導入される供給流分離工程(1)の濃縮体成分の最大5%、好ましくは最大3%、特に好ましくは最大1%、極めて特に好ましくは最大0.5%が、第三透過流(11)によって排出されるように構成されている。

20

【0050】

透過体分離工程(3)の工程分離区分は、50~95%、好ましくは70~93%である。

30

【0051】

第三濃縮流(10)は、返送され、供給流(5)に供給され、再度精製される。これは前述のように、様々なやり方で行うことができ、例えば1つのコンプレッサ(4)又は1つだが多段階のコンプレッサ(4)を用いるかによる。一段階コンプレッサ(4)の場合、第三濃縮流(10)は好ましくは、コンプレッサ(4)の吸引側に供給する(図11参照)。多段階コンプレッサを用いる場合、第三濃縮流(10)は、2つの圧縮工程の間でコンプレッサに導入するのが好ましい。好ましい態様では、透過体分離工程(3)の濃縮体を、完全に放圧無しで、コンプレッサ(4)の高められた圧縮工程へと再循環し、かつ/又は第二工程の透過体を、コンプレッサ(4)の高められた圧縮工程へと再循環する。

40

【0052】

本発明による方法又は本発明による装置の特徴は特に、第二透過流(9)、及び第三濃縮流(10)で返送されるガス体積が合計で、粗製ガス流(17)の体積の60体積%未満、好ましくは10~50体積%、極めて特に好ましくは、20~40体積%であるように構成されていることにある。返送すべき濃縮ガス流量の制御は、例えば膜分離工程(1)~(3)におけるそれぞれの膜モジュールの選択によって、又は系内の圧力によって、又はフローによって制御できる。このため、本発明による方法又は装置の特徴は、返送流が非常に少ないにも拘わらず、前述のように原料流(5)における透過体成分濃度の向上が保証されることである。このことは明らかに、方法全体の効率を控除させる。

【0053】

50

第一透過流（６）は好ましくは、透過体分離工程（３）の原料圧力が、好ましくは減圧弁（１４）を用いて、透過体分離工程（３）の濃縮体側で１～３０ｂａｒ、好ましくは２～２０ｂａｒ、特に好ましくは３～１０ｂａｒであるように行う。

【００５４】

前述のように、１つの多段階コンプレッサ（４）を用いることが特に有利である。つまりこの場合には、透過体分離工程（３）の濃縮体を完全に放圧することが省略できる。と言うのも、透過体分離工程（３）の濃縮体は、コンプレッサ（４）の２つの圧縮工程の間に貯蔵できるからである。

【００５５】

濃縮体分離工程（２）は、原料圧への放圧の際に通常、選択性が制限される範囲で稼働されていたため、第二透過流（９）のみを多段階圧力上昇ユニット（すなわち、多段階コンプレッサ（４））の比較的高い圧力水準に放圧することが有利であり得る。と言うのも、これにより圧縮ユニットの稼働コストが、分離性能を明らかに悪化させことなく減少するからである。従って本発明の特に好ましい実施態様では、多段階コンプレッサ（４）を使用し、ガス流（９）及び（１０）をこのコンプレッサに、それぞれ２つの圧縮段階の間で供給する。

【００５６】

前述のように本発明による装置は、１つ以上の減圧弁（１２）、（１３）、又は（１４）を有することができる。好ましい実施態様では、好ましくは減圧弁（１４）によって、原料流分離工程（１）についての圧力低下が、１～３０ｂａｒに、好適には２～２０ｂａｒに、特に好ましくは３～１０ｂａｒに制限されることが保証される。同時に、又は代替的に、好適には減圧弁（１３）によって、原料流分離工程（１）及び濃縮体分離工程（２）についての圧力低下が、１～１００ｂａｒに、好適には５～８０ｂａｒに、特に好ましくは１０～７０ｂａｒに制限されることが保証される。

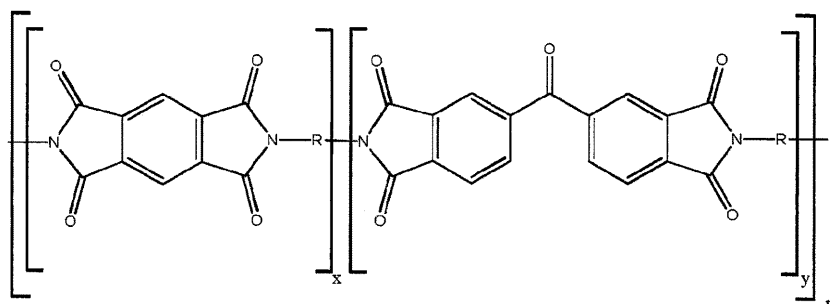
【００５７】

本発明による装置又は本発明による方法は原則的に、２元系のガス混合体又は多数のガス混合体を分離可能なあらゆる膜で実現できる。膜材料としてはプラスチックを用いるのが好ましいが、これのみに限定されるわけではない。分離活性層中のプラスチックとして特に好ましいのは、ポリイミド、ポリアミド、ポリスルホン、酢酸セルロースとその誘導体、ポリフェニレンオキシド、ポリシロキサン、それ自体でマイクロ多孔性のポリマー、混合マトリックス膜、促進輸送膜、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、炭素膜、若しくはゼオライト、又はこれらの混合物が考慮される。

【００５８】

特に好ましい膜は、分離活性層の材料として、又は完成した膜の材料として、以下の式のポリイミドを有する

【化１】



前記式中、Rは、以下のものからなる群から選択される：

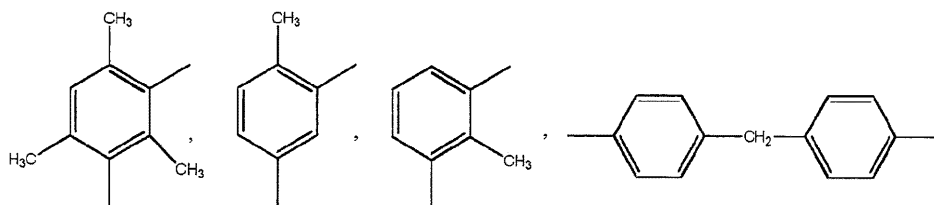
10

20

30

40

【化 2】



ここで x 、 y はモル割合であり、 $0 < x < 0.5$ 、かつ $1 > y > 0.5$ である。このような膜は、Evonik Fibres GmbH社から、Polyimid P84及びPolyimid P84 HTという名称で得られる。この好ましい膜の製造方法は、WO 2011/009919 A1に開示されている。この公開公報に開示された膜は全て、本発明による方法での使用に好ましいものである。単純な繰り返しを避けるため、この特許出願の内容は、ここで完全に引用されたものとする。この膜によって、最良の分離性能が得られることが判明した。

10

【0059】

この膜は好適には、中空系膜及び/又は平膜の形で使用する。この膜は、モジュールするために用いられ、そうするとこのモジュールは分離負荷に使用できる。モジュールとしては、技術的に公知のあらゆるガス透過性モジュール、例えば中空系ガス分離モジュール、らせん状ガス分離モジュール、クッションガス分離モジュール、又は管束型ガス分離モジュールが使用できる。

20

【0060】

ガス分離膜モジュールは本発明によれば、成分 A 及び B のガス混合体選択性（膜を介した、物質流 B に対する物質流量 A の比の値）が、少なくとも 30、好適には少なくとも 35、特に好ましくは少なくとも 40、極めて特に好ましくは少なくとも 45、特に好ましくは少なくとも 45 ~ 80 である。膜の選択性が高いことには、分離がより効率的になり、濃縮体分離工程（2）からの透過体、又は透過体分離工程（3）からの濃縮体を返送する量がより少なくなるという利点がある。これにより特に、一段階のコンプレッサ（4）を用いる場合には、より少量のガスを二度圧縮（doppely komprimiert）すればよく、このことは、プラント稼働の際に経済的な利点をもたらす。選択性が 45 の非常に選択性の高い膜モジュールの場合、粗製ガスとして原料流分離工程（1）に導入されるガスの約 35% だけを二度圧縮すればよく、選択性がわずかに 10 の膜モジュールによっては、二度の圧縮が最大 300% に達することがある。35% 又は 300% という記載は、等モル量の成分 A 及び B のガス混合体（= 原料）を入れた場合の試験に関するものであり、ここで成分 B の 98.5% が、工程（2）の濃縮ガス中で、及び成分 B の 99% が工程（3）の透過流中に含まれていた。

30

【0061】

より選択性の高い膜を有する本発明による方法が、実質的に経済性につながることで、またコンプレッサに必要とされるサイズと、必要なエネルギーを削減できることは明らかである。

【0062】

本発明による方法/本発明による装置には特に、これらが純粋な膜分離法であり、かつ透過流（11）及び/又は濃縮流（8）をさらに精製することなく、多くの用途に使用できるという利点がある。例えば、バイオガス又は天然ガスを精製する際（=メタンから二酸化炭素を分離）、濃縮体をより上質に洗浄するための圧力スイング吸着又はアミン洗浄が必要とならないため、この濃縮体を天然ガスパイプラインへ供給できるのである。

40

【0063】

さらに、本発明による方法/本発明による装置によって、純粋な濃縮流（8）と、純粋な透過流（11）が、バイオガス精製及び天然ガス精製に際して同時に製造できる。従って、メタンを多量に損失することなく、また環境を大きく損なうことなく大気中に放出でき、この際には触媒を用いる追加燃焼、若しくは火力発電所（Blockheizkraftwerk）での

50

利用によってガスをさらに処理する必要も無い。従って、さらなるプラント部分への投資が省略でき、このことはバイオガスと天然ガスのための経済的な精製プロセスにつながる。

【 0 0 6 4 】

さらなる利点は、本発明による方法 / 本発明による装置が、従来技術から公知の方法に比べて、明らかに低減された装置コストとエネルギーコストで運用できることである。

【 0 0 6 5 】

特に、本発明による特徴であるガス混合体選択性、返送する濃縮流量の制御、及び原料流 (5) 中の透過体成分の向上を組み合わせることによって、従来技術の方法よりも明らかに優れた装置又は方法が提供できる。

10

【 0 0 6 6 】

本発明による装置又は本発明による方法は、特に少なくとも 2 種のガスを有するガス混合体を分離するために使用でき、ここで極めて特に好ましくはガス混合体として、主に二酸化炭素とメタンを含有するが、これらのみから成るわけではない混合物、又は主に水素とメタンを含有するが、これらのみから成るわけではない混合物、又は主に一酸化炭素と水素を含有するが、これらのみから成るわけではない混合物、又は粗製バイオガス、又は粗製天然ガスが分離される。

【 0 0 6 7 】

以下の実施例により、本発明をより詳細に説明、記載するが、本発明は決してこれらに制限されるものではない。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 6 8 】

【 図 1 】 圧力比と選択性の、分離性能に対する影響を示す。

【 図 2 】 一工程の膜分離工程であって、返送が無いものを示す。

【 図 3 】 一工程の膜分離工程であって、返送があるものを示す。

【 図 4 】 二工程の膜分離工程であって、再圧縮と返送があるものを示す。

【 図 5 】 濃縮体と透過体が段階付けされており、再圧縮があり、かつ第二濃縮体工程において、第一濃縮体工程への返送がある態様を示す。

【 図 6 】 濃縮体と透過体が段階付けされており、再圧縮があり、かつ第二濃縮体工程において、第一濃縮体工程への返送がある態様を示す。

30

【 図 7 】 再圧縮を有する透過体の段階付けを示す。

【 図 8 】 第二工程からの透過体返送を有する濃縮体の段階付けと、再圧縮を有する透過体の段階付けを示す。

【 図 9 】 濃縮体の段階付けであって、第二工程からの透過体返送を有するものを示す。

【 図 1 0 】 内部的な透過体段階付けの配置を示す。

【 図 1 1 】 本発明による複数の膜モジュールの例示的な配置を示す。

【 0 0 6 9 】

以下の実施例では、本発明によるモジュール配置と、特定の圧力を適用することによって、純度が 9 6 % 超のメタンと、純度が 9 7 % 超の二酸化炭素とを同時に、二酸化炭素とメタンとの混合物 (比率は 5 0 : 5 0) から製造可能であることを示すことができた。

40

【 0 0 7 0 】

比較例 1 : 選択性が標準的なポリイミド膜を用いた、メタンと二酸化炭素との混合物 (混合比は 5 0 : 5 0) の分離

図 1 1 に示した配置を用いた。各工程は、ポリイミド中空糸 (UBE社、Type NM B01 A) から成る中空糸膜モジュールから成る。メタン 5 0 % と、二酸化炭素 5 0 % とからなる粗製ガス混合物 (バイオガス混合物にほぼ相当) 1 . 7 8 m³ / h を、混合チャンバ (図 1 1 では図示せず) に導入し、その後、ガス流 (9) 及び (1 0) からの返送ガスと一緒に、2 5 b a r に圧縮する。この圧縮され、2 0 に冷却されたガスを、原料流分離工程 (1) に入れる。引き続き、原料流分離工程 (1) の濃縮体を、第一濃縮流 (7) によって、濃縮体分離工程 (2) に導入する。濃縮体分離工程 (2) の濃縮体側にある減圧弁 (

50

13)を18.2 bar(絶対)に調節し、これによって膜分離工程(1)及び(2)の膜を通過する動力を決める。濃縮体分離工程(2)の濃縮体は、メタン含分が98.5%であり、二酸化炭素含分が1.5%である。この混合物の0.895 m³/hが、濃縮体分離工程(2)を出た。濃縮体分離工程(2)の透過体は、体積流量が0.743 m³/hであり、そのメタン含分は34.5%、二酸化炭素含分は65.5%であり、第二透過流(9)によって混合チャンバに返送され、コンプレッサ(4)によって再度圧縮される。

【0071】

原料流分離工程(1)の透過体は、体積流量が1.67 m³/hであり、その二酸化炭素含分は91.0%、メタン含分は9.0%であり、第一透過流(6)によって原料として透過体分離工程(3)に導入する。工程(1)の膜による圧力低下は、周辺圧力に達することはなく、透過体分離工程(3)の濃縮体側にある減圧弁(14)によって4.2 bar(絶対)に制限されている。これにより、透過体分離工程(3)からの第三透過流(11)が0.885 m³/h得られ、その組成は、二酸化炭素99.0%、メタン僅か1.0%である。透過体分離工程(3)からの第三濃縮流(10)は、0.801 m³/hであり、その組成は、メタン17.9%、二酸化炭素82.1%であり、混合チャンバに返送され、再度圧縮される。従って、返送されるガス流(9)及び(10)の合計は、1.544 m³/hであり、分離すべきガスの返送量に対して86.7%である。比較的高い二度圧縮比率によって、純粋な生成物流が得られる。使用した膜は、メタンについて二酸化炭素のガス混合体選択性が20と、標準的なものである。

【0072】

実施例1：高選択性ポリイミド膜を用いた、メタンと二酸化炭素との混合物(混合比は50:50)の分離

図11に示す配置を用いた。各工程は、分離表面積がモジュール1つあたり約5 m²の、高選択性ポリイミド中空系から成る中空系膜モジュールから成る。このポリイミド中空系は、オーストリア国特許出願A1164/2009の実施例19に従って製造したのだが、ここで沈殿浴温度10の代わりに、40で作業したものである。メタン50%と、二酸化炭素50%とからなる粗製ガス混合物(バイオガス混合物にほぼ相当)1 m³/hを、混合チャンバ(図11では図示せず)に導入し、その後、ガス流(9)及び(10)からの返送ガスと一緒に、25 barに圧縮する。この圧縮され、20に冷却されたガスを、原料流分離工程(1)に入れる。この段階の濃縮体を、第一濃縮流(7)によって濃縮体分離工程(2)に供給する。濃縮体分離工程(2)の濃縮体側にある減圧弁(13)を18.4 bar(絶対)に調節し、これによって膜分離工程(1)及び(2)の膜を通過する動力を決める。濃縮体分離工程(2)の濃縮体は、メタン含分が98.5%であり、二酸化炭素含分が1.5%である。この混合物の0.503 m³/hが、濃縮体分離工程(2)を出た。濃縮体分離工程(2)の透過体は、体積流量が0.262 m³/hであり、そのメタン含分は24.6%、二酸化炭素含分は75.4%であり、これは第二透過流(9)によって混合チャンバに返送され、コンプレッサ(4)によって再度圧縮される。

【0073】

原料流分離工程(1)の透過体は、体積流量が0.547 m³/hであり、その二酸化炭素含分は92.4%、メタン含分は7.6%であり、第一透過流(6)によって原料として透過体分離工程(3)に導入される。しかしながら工程(1)の膜による圧力低下は、周辺圧力に達することはなく、透過体分離工程(3)の濃縮体側にある減圧弁(14)によって5.0 bar(絶対)に制限されている。これにより、透過体分離工程(3)からの第三透過流(11)が0.497 m³/h得られ、その組成は、二酸化炭素99.0%、メタン僅か1.0%である。透過体分離工程(3)からの第三濃縮流(10)は、0.050 m³/hである。従って、返送されるガス流(9)及び(10)の合計は、0.312 m³/hであり、分離すべきガスの返送量に対して31.2%である。標準的な二度圧縮比率によって、純粋な生成物流が得られる。使用した膜は、メタンについて二酸化炭素のガス混合体選択性が45と高いものである。従って、比較例における20に比べて

45 という高い選択性により、再圧縮が 86.7%ではなく 31.2%と低下することによって、経済的に有利なプロセスが可能になる。

【0074】

実施例 2：高選択性ポリイミド膜を用いた、メタンと二酸化炭素との混合物（混合比は 50：50）の分離、透過流中のメタン含分が 0.5%未満の場合

様々な立法者を満足させるためには、大気中へのメタン損失をできる限り僅かに保つ必要がある。第三透過流（11）中のメタン濃度を 0.5 体積%未満に低下させるために、図 11 に記載の配置を用いた。各工程は、分離表面積がモジュール 1 つあたり約 5 m²の、高選択性ポリイミドから成る中空糸膜モジュールから成る。このポリイミド中空糸は、オーストリア国特許出願 A1164/2009 の実施例 19 に従って製造したのだが、ここで沈殿浴温度 10 の代わりに、40 で作業したものである。メタン 50%と、二酸化炭素 50%とからなる粗製ガス混合物（バイオガス混合物にほぼ相当）1 m³/h を、混合チャンバ（図 11 では図示せず）に導入し、その後、ガス流（9）及び（10）からの返送ガスと一緒に、25 bar に圧縮する。この圧縮され、20 に冷却されたガスを、原料流分離工程（1）に入れる。この段階の濃縮体を、第一濃縮流（7）によって濃縮体分離工程（2）に供給する。濃縮体分離工程（2）の濃縮体側にある減圧弁（13）を 18.1 bar（絶対）に調節し、これによって膜分離工程（1）及び（2）の膜を通過する動力を決める。濃縮体分離工程（2）の濃縮体は、メタン含分が 98.5%であり、二酸化炭素含分が 1.5%である。この混合物の 0.505 m³/h が、濃縮体分離工程（2）を出た。濃縮体分離工程（2）の透過体は体積流量が 0.244 m³/h であり、そのメタン含分は 26.1%、二酸化炭素含分は 73.9%であり、第二透過流（9）によって混合チャンバに返送され、コンプレッサ（4）によって再度圧縮される。

【0075】

原料流分離工程（1）の透過体は、体積流量が 0.607 m³/h であり、その二酸化炭素含分は 93.1%、メタン含分は 6.9%であり、第一透過流（6）によって原料として透過体分離工程（3）に導入される。しかしながら工程（1）の膜による圧力低下は、周辺圧力に達することはなく、透過体分離工程（3）の濃縮体側にある減圧弁（14）によって 4.4 bar（絶対）に制限されている。これにより、透過体分離工程（3）からの第三透過流（11）が 0.495 m³/h 得られ、その組成は、二酸化炭素 99.5%、メタン僅か 0.5%である。透過体分離工程（3）からの第三濃縮流（10）は 0.112 m³/h であり、その組成は、メタン 35%、二酸化炭素 65%であり、混合チャンバに返送され、再度圧縮される。従って、返送されるガス流（9）及び（10）の合計は、0.356 m³/h であり、分離すべきガスの返送量に対して 35.6%である。標準的な二度圧縮比率によって、純粋な生成物流が得られる。使用した膜は、メタンについて二酸化炭素のガス混合体選択性が 45 と高いものである。

【0076】

実施例 3：高選択性ポリイミド膜を用いた、メタンと二酸化炭素との混合物（混合比は 50：50）の分離、透過流中のメタン含分が 0.5%未満の場合、工程 2 の透過体のための真空ポンプを用いて

様々な立法者を満足させるためには、大気中へのメタン損失をできる限り僅かに保つ必要がある。真空ポンプ（図 11 では図示せず）を補って、第三透過流（11）中のメタン濃度を 0.5 体積%未満に低下させるために、図 11 に記載の配置を用いた。各工程は、分離表面積がモジュール 1 つあたり約 5 m²の、高選択性ポリイミド中空糸から成る中空糸膜モジュールから成る。このポリイミド中空糸は、オーストリア国特許出願 A1164/2009 の実施例 19 に従って製造したのだが、ここで沈殿浴温度 10 の代わりに、40 で作業したものである。メタン 50%と、二酸化炭素 50%とからなる粗製ガス混合物（バイオガス混合物にほぼ相当）1 m³/h を、混合チャンバ（図 11 では図示せず）に導入し、その後、ガス流（9）及び（10）からの返送ガスと一緒に、25 bar に圧縮する。この圧縮され、20 に冷却されたガスを、原料流分離工程（1）に入れる。この段階の濃縮体を、第一濃縮流（7）によって濃縮体分離工程（2）に供給する。濃縮体分離工程

(2) の濃縮体側にある減圧弁 (1 3) を 1 4 . 5 b a r (絶対) に調節し、これによって膜分離工程 (1) 及び (2) の膜を通過する動力を決める。濃縮体分離工程 (2) の濃縮体は、メタン含分が 9 8 . 5 % であり、二酸化炭素含分が 1 . 5 % である。この混合物の 0 . 5 0 5 m³ / h が、濃縮体分離工程 (2) を出た。濃縮体分離工程 (2) の透過体を、真空ポンプによって圧力 0 . 2 b a r (絶対) にし、その体積流量は 0 . 3 7 1 m³ / h であり、そのメタン含分は 1 3 . 3 %、二酸化炭素含分は 8 6 . 7 % である。このガス流を、真空ポンプの圧力側から、第二透過流 (9) によって混合チャンバに返送し、コンプレッサ (4) によって再度圧縮する。

【 0 0 7 7 】

原料流分離工程 (1) の透過体は、体積流量が 0 . 5 4 2 m³ / h であり、その二酸化炭素含分は 9 4 . 8 %、メタン含分は 5 . 2 % であり、第一透過流 (6) によって原料として透過体分離工程 (3) に導入される。しかしながら工程 (1) の膜による圧力低下は、周辺圧力に達することはなく、透過体分離工程 (3) の濃縮体側にある減圧弁 (1 4) によって 4 . 4 b a r (絶対) に制限されている。これにより、透過体分離工程 (3) からの第三透過流 (1 1) が 0 . 4 9 5 m³ / h 得られ、その組成は、二酸化炭素 9 9 . 5 %、メタン僅か 0 . 5 % である。透過体分離工程 (3) からの第三濃縮流 (1 0) は、0 . 0 4 7 m³ / h であり、その組成は、メタン 5 4 . 9 %、二酸化炭素 4 5 . 1 % であり、混合チャンバに返送され、再度圧縮される。従って、返送されるガス流 (9) 及び (1 0) の合計は、0 . 4 1 7 m³ / h であり、分離すべきガスの返送量に対して 4 1 . 7 % である。標準的な二度圧縮比率によって、純粋な生成物流が得られる。使用した膜は、メタンについて二酸化炭素のガス混合体選択性が 4 5 と高いものである。先の実施例 2 とは異なり、必要となる圧力は少なく (1 8 . 1 b a r ではなく、1 4 . 5 b a r、すなわち実施例 2 の圧力の 8 0 . 1 %)、6 . 1 % 超のみが、二度目の圧縮にかけられ、このことが圧縮作業における節約につながる。

【 0 0 7 8 】

実施例 4 : 高選択性ポリイミド膜を用いた、メタンと二酸化炭素との混合物 (混合比は 5 0 : 5 0) の分離、透過流中のメタン含分が 0 . 5 % 未満の場合、工程 2 の透過体のための真空ポンプを用いて、濃縮体純度が改善されたもの

様々な立法者を満足させるためには、大気中へのメタン損失をできる限り僅かに保つ必要がある。

【 0 0 7 9 】

真空ポンプ (図 1 1 では図示せず) を補って、第二濃縮流 (8) 中のメタン濃度を向上させるために、図 1 1 に記載の配置を用いた。真空により、濃縮体分離工程 (2) における圧力比が、第二透過流 (9) における圧力低下によって改善され、これにより動力が高められ、第二濃縮流 (8) 中の純度をより高めることができる。

【 0 0 8 0 】

各工程は、モジュール 1 つあたりの分離表面積が約 5 m² のモジュールから成る。このポリイミド中空糸は、オーストリア国特許出願 A1164/2009 の実施例 1 9 に従って製造したのだが、ここで沈殿浴温度 1 0 の代わりに、4 0 で作業したものである。メタン 5 0 % と、二酸化炭素 5 0 % とからなる粗製ガス混合物 (バイオガス混合物にほぼ相当) 1 m³ / h を、混合チャンバ (図 1 1 では図示せず) に導入し、その後、ガス流 (9) 及び (1 0) からの返送ガスと一緒に、2 5 b a r に圧縮する。この圧縮され、2 0 に冷却されたガスを、原料流分離工程 (1) に入れる。この段階の濃縮体を、第一濃縮流 (7) によって濃縮体分離工程 (2) に供給する。濃縮体分離工程 (2) の濃縮体側にある減圧弁 (1 3) を 1 8 . 1 b a r (絶対) に調節し、これによって膜分離工程 (1) 及び (2) の膜を通過する動力を決める。濃縮体分離工程 (2) の濃縮体は、メタン含分が 9 9 . 7 % であり、二酸化炭素含分が 0 . 3 % である。この混合物の 0 . 4 9 9 m³ / h が、濃縮体分離工程 (2) を出た。濃縮体分離工程 (2) の透過体を、真空ポンプによって圧力 0 . 2 b a r (絶対) にし、その体積流量は 0 . 2 5 8 m³ / h であり、そのメタン含分は 2 5 . 8 %、二酸化炭素含分は 7 4 . 2 % である。このガス流を、真空ポンプの圧力側か

10

20

30

40

50

ら、第二透過流（ 9 ）によって混合チャンバに返送し、コンプレッサ（ 4 ）によって再度圧縮する。

【 0 0 8 1 】

原料流分離工程（ 1 ）の透過体は、体積流量が $0.608 \text{ m}^3 / \text{h}$ であり、その二酸化炭素含分は 93.2% 、メタン含分は 6.8% であり、第一透過流（ 6 ）によって原料として透過体分離工程（ 3 ）に導入される。しかしながら工程（ 1 ）の膜による圧力低下は、周辺圧力に達することなく、透過体分離工程（ 3 ）の濃縮体側にある減圧弁（ 1 4 ）によって 4.4 bar （絶対）に制限されている。これにより、透過体分離工程（ 3 ）からの第三透過流（ 1 1 ）が $0.501 \text{ m}^3 / \text{h}$ 得られ、その組成は、二酸化炭素 99.5% 、メタン僅か 0.5% である。透過体分離工程（ 3 ）からの第三濃縮流（ 1 0 ）は、 $0.107 \text{ m}^3 / \text{h}$ であり、その組成は、メタン 36.2% 、二酸化炭素 63.8% であり、混合チャンバに返送され、再度圧縮される。従って、返送されるガス流（ 9 ）及び（ 1 0 ）の合計は、 $0.366 \text{ m}^3 / \text{h}$ であり、分離すべきガスの返送量に対して 36.6% である。標準的な二度圧縮比率によって、純粋な生成物流が得られる。使用した膜は、メタンについて二酸化炭素のガス混合体選択性が 45 と高いものである。実施例 3 とは異なり、濃縮体分離工程（ 2 ）の透過側で真空ポンプを用いることによって、同じ圧縮出力で、明らかにより純度の高い濃縮体得られる（メタン 98.5% ではなく、 99.7% ）。

10

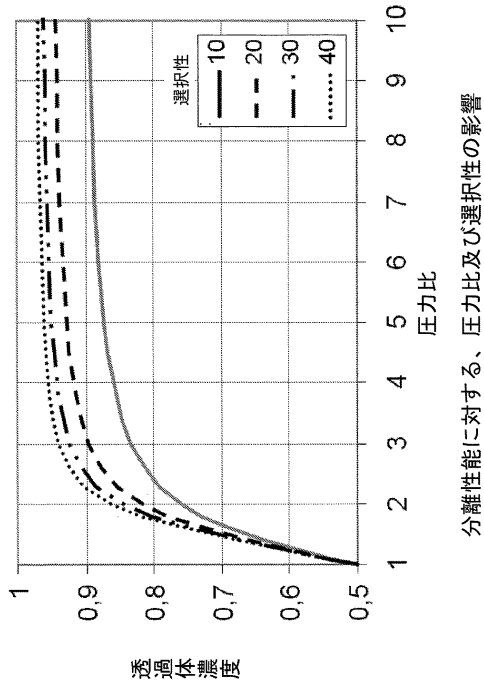
【符号の説明】

【 0 0 8 2 】

1 原料流分離工程、 2 濃縮体分離工程、 3 透過体分離工程、 4 一段階又は多段階のコンプレッサ、 5 原料流、 6 第一透過流、 7 第一濃縮流、 8 第二濃縮流、 9 第二透過流、 1 0 第三濃縮流、 1 1 第三透過流、 1 2 第一濃縮流 7 における、任意の減圧弁、 1 3 第二濃縮流 8 における、任意の減圧弁、 1 4 第三濃縮流 1 0 における、任意の減圧弁、 1 5 真空ポンプ（図示せず）、 1 6 混合チャンバ（図示せず）、 1 7 粗製ガス流

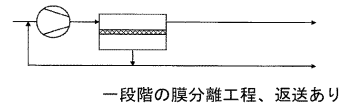
20

【 図 1 】



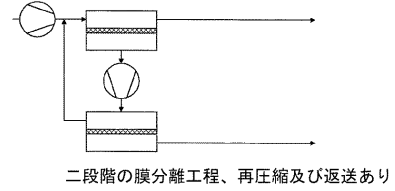
分離性能に対する、圧力比及び選択性の影響

【 図 3 】



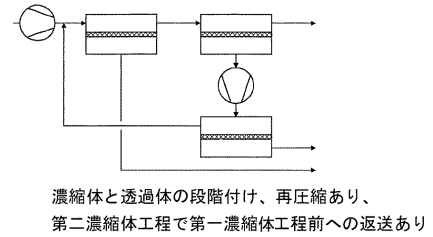
一段階の膜分離工程、返送あり

【 図 4 】



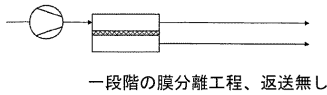
二段階の膜分離工程、再圧縮及び返送あり

【 図 5 】



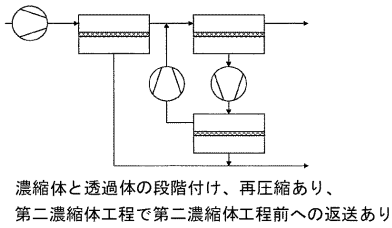
濃縮体と透過体の段階付け、再圧縮あり、
第二濃縮体工程で第一濃縮体工程前への返送あり

【 図 2 】



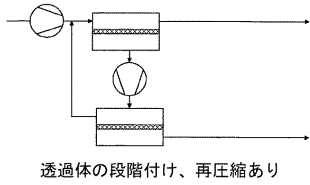
一段階の膜分離工程、返送無し

【 図 6 】



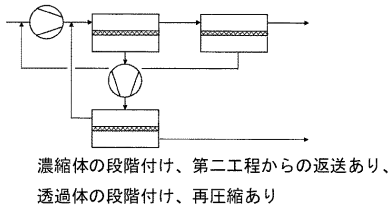
濃縮体と透過体の段階付け、再圧縮あり、
第二濃縮体工程で第二濃縮体工程前への返送あり

【 図 7 】



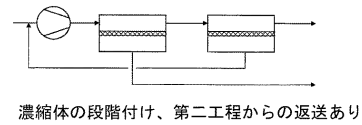
透過体の段階付け、再圧縮あり

【 図 8 】



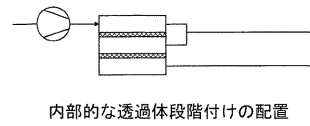
濃縮体の段階付け、第二工程からの返送あり、
透過体の段階付け、再圧縮あり

【 図 9 】



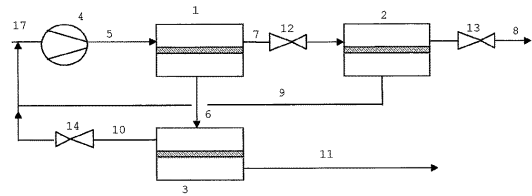
濃縮体の段階付け、第二工程からの返送あり

【 図 10 】



内部的な透過体段階付けの配置

【 図 11 】



本発明による複数の膜モジュールの例示的な配置

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<i>B 0 1 D</i>	71/68	(2006.01)	<i>B 0 1 D</i>	71/68	
<i>B 0 1 D</i>	71/16	(2006.01)	<i>B 0 1 D</i>	71/16	
<i>B 0 1 D</i>	71/52	(2006.01)	<i>B 0 1 D</i>	71/52	
<i>B 0 1 D</i>	71/70	(2006.01)	<i>B 0 1 D</i>	71/70	5 0 0
<i>B 0 1 D</i>	69/00	(2006.01)	<i>B 0 1 D</i>	69/00	5 0 0

(72)発明者 マークス ウンゲランク
オーストリア国 ペアク ミュンツバッハーシュトラーゼ 2 2

(72)発明者 ゲッツ バウムガートン
ドイツ連邦共和国 ハルタン・アム・ゼー ラインハート - フレーリクス - シュトラーゼ 2 0

(72)発明者 マークス プリスケ
ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ アム ケーニヒスホーフ 1 3

(72)発明者 ハラルト レーゲル
オーストリア国 ヴァラン・アン・デア・トラトナハ ミュールバッハガッセ 2 0

審査官 池田 周士郎

(56)参考文献 米国特許第0 6 5 6 5 6 2 6 (U S , B 1)
米国特許第0 6 1 6 8 6 4 9 (U S , B 1)
米国特許出願公開第2 0 0 6 / 0 1 9 6 3 5 5 (U S , A 1)
特開2 0 0 9 - 2 4 2 7 7 3 (J P , A)
特開昭5 9 - 1 3 0 5 2 0 (J P , A)
特開平1 1 - 0 0 3 7 2 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
B 0 1 D 5 3 / 2 2
B 0 1 D 6 1 / 0 0 - 7 1 / 8 2