

(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2020-151708

(P2020-151708A)

(43) 公開日 令和2年9月24日(2020.9.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 53/22 (2006.01)	B O 1 D 53/22	4 D 0 0 6
B O 1 D 71/02 (2006.01)	B O 1 D 71/02 5 0 0	4 G 0 7 2
B O 1 D 69/00 (2006.01)	B O 1 D 69/00	
B O 1 D 69/10 (2006.01)	B O 1 D 69/10	
B O 1 D 69/12 (2006.01)	B O 1 D 69/12	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2020-44754 (P2020-44754)
 (22) 出願日 令和2年3月13日(2020.3.13)
 (31) 優先権主張番号 特願2019-47760 (P2019-47760)
 (32) 優先日 平成31年3月14日(2019.3.14)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(71) 出願人 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 100196380
 弁理士 森 匡輝
 (72) 発明者 森山 教洋
 広島県東広島市鏡山一丁目3番2号 国立
 大学法人広島大学内
 (72) 発明者 金指 正言
 広島県東広島市鏡山一丁目3番2号 国立
 大学法人広島大学内
 (72) 発明者 長澤 寛規
 広島県東広島市鏡山一丁目3番2号 国立
 大学法人広島大学内

最終頁に続く

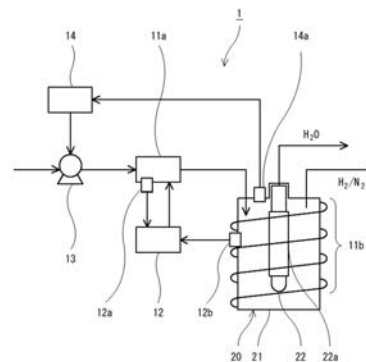
(54) 【発明の名称】 気体脱湿装置及び気体脱湿方法

(57) 【要約】

【課題】高い熱安定性を有するとともに、水蒸気透過性の高い気体脱湿装置及び気体脱湿方法を提供する。

【解決手段】本発明に係る気体脱湿装置1は、水蒸気を含む混合気体から水蒸気を除去する分離膜22aを有する分離ユニット20を備える。また、分離膜22aは、ケイ素と炭素とを含むアモルファス構造を有する多孔質分離膜、又は、ケイ素と金属イオンとを含むアモルファス構造を有する多孔質分離膜である。これにより、気体脱湿装置1は、熱安定性が高く、高温環境下であっても安定した脱湿性能を発揮できる。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

水蒸気を含む混合気体から水蒸気を除去する分離膜を有する分離ユニットを備え、前記分離膜は、ケイ素と炭素とを含むアモルファス構造を有する多孔質分離膜である、ことを特徴とする気体脱湿装置。

【請求項 2】

水蒸気を含む混合気体から水蒸気を除去する分離膜を有する分離ユニットを備え、前記分離膜は、ケイ素と金属イオンとを含むアモルファス構造を有する多孔質分離膜である、ことを特徴とする気体脱湿装置。

10

【請求項 3】

前記金属イオンは、アルミニウム、ジルコニウム、ニッケル及びコバルトのうち、少なくとも 1 つを含む、ことを特徴とする請求項 2 に記載の気体脱湿装置。

【請求項 4】

前記分離膜は、細孔径が 0.5 nm 以上 2 nm 以下であり、ケイ素と炭素とを含む多孔質材料の中間層を備える、ことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の気体脱湿装置。

【請求項 5】

前記分離膜は、高分子支持体を備える、ことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の気体脱湿装置。

20

【請求項 6】

前記分離膜に供給される前記混合気体の温度を調整する加熱ユニットを備え、前記加熱ユニットは、前記混合気体の温度を 80 以上 300 以下に調整する、ことを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の気体脱湿装置。

【請求項 7】

ケイ素と炭素とを含むアモルファス構造を有する多孔質の分離膜を備える分離ユニットに、水蒸気を含む混合気体を供給し、前記混合気体から水蒸気を除去する、ことを特徴とする気体脱湿方法。

30

【請求項 8】

ケイ素と金属イオンとを含むアモルファス構造を有する多孔質の分離膜を備える分離ユニットに、水蒸気を含む混合気体を供給し、前記混合気体から水蒸気を除去する、ことを特徴とする気体脱湿方法。

【請求項 9】

前記金属イオンは、アルミニウム、ジルコニウム、ニッケル及びコバルトのうち、少なくとも 1 つを含む、ことを特徴とする請求項 8 に記載の気体脱湿方法。

40

【請求項 10】

前記分離膜は、細孔径が 0.5 nm 以上 2 nm 以下であり、ケイ素と炭素とを含む多孔質材料の中間層を備える、ことを特徴とする請求項 7 から 9 のいずれか一項に記載の気体脱湿方法。

【請求項 11】

前記分離膜は、高分子支持体を備える、ことを特徴とする請求項 7 から 9 のいずれか一項に記載の気体脱湿方法。

【請求項 12】

50

前記分離膜へ供給される前記混合気体の温度を、80以上300以下に調整する、ことを特徴とする請求項7から11のいずれか一項に記載の気体脱湿方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、気体脱湿装置及び気体脱湿方法に関する。

【背景技術】

【0002】

分離膜による物質の分離濃縮は、低消費エネルギーであり、様々な分離膜が開発されている。このような分離膜を用いて、気体の脱湿を行う脱湿装置が開発されている（例えば、特許文献1）。 10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2013-176765号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1の気体脱湿装置は、ゼオライトを含む分離膜を用いることにより、気体から水蒸気を分離する。しかしながら、ゼオライト膜を用いた気体脱湿装置では、水蒸気の透過性が十分でなく、効率的な脱湿を行うためには、より水蒸気の透過性の高い気体脱湿装置が求められる。 20

【0005】

また、加熱後に排気される、発電設備のボイラからの排気等のように、脱湿される気体は高温であることが多い。したがって、分離膜には、高い熱安定性が求められる。

【0006】

本発明は、上述の事情に鑑みてなされたものであり、高い熱安定性を有するとともに、水蒸気透過性の高い気体脱湿装置及び気体脱湿方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的を達成するために、この発明の第1の観点に係る気体脱湿装置は、水蒸気を含む混合気体から水蒸気を除去する分離膜を有する分離ユニットを備え、前記分離膜は、ケイ素と炭素とを含むアモルファス構造を有する多孔質分離膜である。 30

【0008】

この発明の第2の観点に係る気体脱湿装置は、水蒸気を含む混合気体から水蒸気を除去する分離膜を有する分離ユニットを備え、前記分離膜は、ケイ素と金属イオンとを含むアモルファス構造を有する多孔質分離膜である。

【0009】

また、前記金属イオンは、アルミニウム、ジルコニウム、ニッケル及びコバルトのうち、少なくとも1つを含む、こととしてもよい。 40

【0010】

また、前記分離膜は、細孔径が0.5nm以上2nm以下であり、ケイ素と炭素とを含む多孔質材料の中間層を備える、こととしてもよい。

【0011】

また、前記分離膜は、高分子支持体を備える、こととしてもよい。 50

【0012】

また、前記分離膜に供給される前記混合気体の温度を調整する加熱ユニットを備え、前記加熱ユニットは、前記混合気体の温度を80以上300以下に調整することとしてもよい。

【0013】

この発明の第3の観点に係る気体脱湿方法では、ケイ素と炭素とを含むアモルファス構造を有する多孔質の分離膜を備える分離ユニットに、水蒸気を含む混合気体を供給し、前記混合気体から水蒸気を除去する。

10

【0014】

この発明の第4の観点に係る気体脱湿方法では、ケイ素と金属イオンとを含むアモルファス構造を有する多孔質の分離膜を備える分離ユニットに、水蒸気を含む混合気体を供給し、前記混合気体から水蒸気を除去する。

【0015】

また、前記金属イオンは、アルミニウム、ジルコニウム、ニッケル及びコバルトのうち、少なくとも1つを含むこととしてもよい。

【0016】

また、前記分離膜は、細孔径が0.5nm以上2nm以下であり、ケイ素と炭素とを含む多孔質材料の中間層を備えることとしてもよい。

20

【0017】

また、前記分離膜は、高分子支持体を備えることとしてもよい。

【0018】

また、前記分離膜へ供給される前記混合気体の温度を、80以上300以下に調整することとしてもよい。

30

【発明の効果】

【0019】

本発明の気体脱湿装置及び気体脱湿方法によれば、ケイ素と炭素とを含むアモルファス構造又はケイ素と金属イオンとを含むアモルファス構造を有する多孔質分離膜を用いるので、熱安定性が高く、高温環境下であっても高い脱湿性能を発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明の実施の形態に係る気体脱湿装置の概略構成を示す概念図である。

【図2】実施の形態に係る気体脱湿装置の構成を示す概念図である。

40

【図3】平均細孔径が0.48nmの分離膜を用いた場合の透過率の例を示すグラフである。

【図4】平均細孔径が0.53nmの分離膜を用いた場合の透過率の例を示すグラフである。

【図5】分離膜の種類と水蒸気の透過率との関係を示すグラフである。

【図6】高温高湿条件（膜透過側圧力＝大気圧）における分離膜の種類と水蒸気の透過率との関係を示す図であり、（A）は、水素と水との分離特性を示すグラフ、（B）は、窒素と水との分離特性を示すグラフである。

【図7】高温条件における分離特性の時間変化を示すグラフである。

【図8】ナノパーメポロメトリー法による中間層の細孔径の測定例を示すグラフである。

50

【図 9】実施の形態 1、実施の形態 2 及び実施の形態 3 に係る分離膜における気体の種類と透過率との関係を示すグラフである。

【図 10】金属イオンを含む分離膜の脱水特性を示す図であり、(A)は、IPAの脱水特性を示すグラフ、(B)は、EtOHの脱水特性を示すグラフである。

【図 11】金属ドーブによる細孔径の変化を示す概念図である。

【図 12】高分子支持体を有する分離膜の高温環境下における脱水特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

(実施の形態 1)

以下、図を参照しつつ、本発明の実施の形態に係る気体脱湿装置及び気体脱湿方法について説明する。本実施の形態に係る気体脱湿装置 1 は、図 1 に示すように、ポンプ 13、圧力制御ユニット 14、加熱ユニット 11、温度制御ユニット 12、分離ユニット 20 を備える。

【0022】

ポンプ 13 は、水蒸気を含む混合気体を加熱ユニット 11 へ送出するポンプである。ポンプ 13 の種類は特に限定されず、圧力制御ユニット 14 から出力される制御信号に従って、混合気体の流量を制御可能なポンプであればよい。

【0023】

圧力制御ユニット 14 は、分離ユニット 20 に取り付けられた圧力センサ 14a の測定データを入力し、分離ユニット 20 内に流入する混合気体の圧力が、予め定められた圧力範囲となるように、ポンプ 13 の流量を制御する。

【0024】

加熱ユニット 11 は、分離ユニット 20 内に供給される混合気体の温度が、予め定められた温度範囲となるように、混合気体を加熱又は冷却する。図 2 に示すように、本実施の形態に係る加熱ユニット 11 は、分離ユニット 20 へ流入する前の混合気体の温度を調整する第 1 加熱器 11a と、分離ユニット 20 に取り付けられ、分離ユニット 20 へ流入した混合気体の温度を調整する第 2 加熱器 11b とを備える。

【0025】

第 1 加熱器 11a は、ポンプ 13 と分離ユニット 20 との中間部に配置された温度調節器である。第 1 加熱器 11a は、低温で流入された混合気体を予め定められた温度範囲に加熱し、又は、高温で流入された混合気体を予め定められた温度範囲に冷却する。これにより、例えば、発電設備のボイラからの排気等、高温の混合気体を脱湿に適した温度に調整して分離ユニット 20 へ送出することができる。

【0026】

第 2 加熱器 11b は、分離ユニット 20 に流入され、分離膜 22a へ供給される混合気体を予め定められた温度範囲に調整する温度調節器である。第 2 加熱器 11b は、例えば、分離ユニット 20 の周囲に取り付けられたマントルヒータである。

【0027】

温度制御ユニット 12 は、分離ユニット 20 へ流入する混合気体の測定温度に基づいて、加熱ユニット 11 を制御して、混合気体の温度が予め定められた温度範囲となるように調整する。

【0028】

本実施の形態に係る温度制御ユニット 12 は、第 1 加熱器 11a に取り付けられた第 1 温度センサ 12a の測定データに基づいて、第 1 加熱器 11a を制御する。また、温度制御ユニット 12 は、分離ユニット 20 に取り付けられた第 2 温度センサ 12b の測定データに基づいて、第 2 加熱器 11b を制御する。これにより、分離ユニット 20 内の混合気体の温度は、予め定められた温度範囲となるように調整される。予め定められた混合気体の温度範囲は、例えば、80 以上 300 以下であり、より好ましくは 80 以上 200 以下である。混合気体の温度範囲の例については、後述する。

10

20

30

40

50

【0029】

分離ユニット20は、容器21、分離膜モジュール22、を備える。また、分離膜モジュール22は、分離膜22aを備える。図2に示すように、容器21は、分離膜モジュール22を収容する。第1加熱器11aから送出された、水蒸気を含む混合気体は、容器21内の分離膜モジュール22外側部分に流入する。そして、混合気体中の水蒸気は、分離膜モジュール22の分離膜22aを透過して、分離膜モジュール22の内側部分から排出される。また、脱湿された混合気体は、分離膜22aの非透過側、すなわち容器21の分離膜モジュール22外側部分から、排出される。

【0030】

分離膜22aは、支持体、中間層及び分離層を備える。以下、本実施の形態に係る分離膜22aの構成及び製造方法について説明する。

10

【0031】

(支持体)

本実施の形態に係る分離膜22aの支持体は、多孔質基材である。支持体の材質は特に限定されず、無機多孔体、有機多孔体などを用いることができる。支持体は、好ましくは、高温での混合気体の脱湿に耐え得る強度を有する無機多孔体である。

【0032】

支持体となり得る無機多孔体としては、例えば - アルミナ、ムライト、 - アルミナ、ジルコニア、チタニア、あるいはこれらの複合物からなるセラミクスが挙げられる。特に、安価かつ入手容易であり、化学的耐性、耐熱性、強度において優れている - アルミナを主成分とするセラミクスが好ましい。

20

【0033】

支持体の形状は特に限定されないが、円筒状や板状が好適である。支持体の平均細孔径は、 $0.05\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 程度が好ましい。細孔径が大きすぎると分離層の細孔径との差が大きくなり過ぎ、細孔径が小さすぎると透過性能が低下する。より好ましくは $0.1 \sim 5\mu\text{m}$ であり、 $0.5 \sim 3\mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0034】

(中間層)

分離膜22aは、支持体と分離層との間に中間層を設けて隣接する層間の細孔径の差を小さくすることが好ましい。したがって、中間層は、支持体の細孔径より小さく、分離層の細孔径より大きい細孔径を有する。このような大きさの細孔径を有する中間層を形成できるものであれば、中間層を構成する材質は限定されない。例えば、支持体を構成する材質の成分を含む微粒子である。また、例えば、支持体が有機多孔体であり、細孔径の調整を適切に行える場合、中間層の形成を省略してもよい。

30

【0035】

(分離層)

本実施の形態に係る分離膜22aの分離層は、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン(1,2-bis(triethoxysilyl)ethane: B T E S E)を、溶媒としてのエタノール中で、水及び塩酸と混合して生成したゾルを中間層上にコーティング、焼成して形成する。

【0036】

分離層は、上記B T E S Eに限られず、ケイ素と炭素とを含むアモルファス構造を有する多孔質分離膜、又はケイ素と金属イオンとを含むアモルファス構造を有する多孔質分離膜であればよい。ケイ素と炭素とを含むアモルファス構造を有する多孔質分離膜は、例えば、オルガノシリカ、炭化ケイ素系材料等からなる多孔質分離膜である。

40

【0037】

オルガノシリカとしては、架橋型アルコキシシラン又は側鎖に炭化水素を有するアルコキシシランを前駆体とする、 $C/Si = 1$ のbis(triethoxysilyl)methane(B T E S M)、methyltriethoxysilane(M T E S)、 $C/Si = 2$ のbis(triethoxysilyl)ethane(B T E S E)、bis(triethoxysilyl)ethylene(B T E S E t y)、bis(triethoxysilyl)acetylene(B T E S A)等が挙げられる。

50

【0038】

また、炭化ケイ素系材料からなる多孔質分離膜としては、カルボシラン、ポリチタノカルボシラン等を前駆体とする多孔質分離膜が挙げられる。これら、ケイ素と炭素とを含むアモルファス構造を有する多孔質分離膜は、熱安定性が高いので、高温環境下であっても安定した分離特性を発揮することができる。

【0039】

また、ケイ素と金属イオンとを含むアモルファス構造を有する多孔質分離膜からなる分離層は、上述のケイ素を含むアモルファス構造を有する多孔質分離膜において、アルミニウム、ジルコニウム、ニッケル、コバルト等の金属イオンを少なくとも1つ含むものである。これらの金属イオンは、シリカの水熱安定性を向上させるので、高温環境下であっても安定した分離特性を発揮できる。

10

【0040】

(分離膜の製造方法)

続いて、本実施の形態に係る分離膜22aの製造方法の例について、詳細に説明する。

【0041】

本実施の形態に係る分離膜22aの製造方法では、まず、支持体である平均細孔径約1 μ mの多孔性 - アルミナ管(株)ニッカトー製、外径10mm、長さ100mm)の外表面に、 - アルミナ粒子を塗布し、多孔性 - アルミナ管の外表面の均質化を行う。

【0042】

より具体的には、シリカ - ジルコニア($\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ ($\text{Si}/\text{Zr} = 1:1$))コロイドゾルをバインダーとして10wt%程度に希釈したアルミナ微粒子(平均粒径1.9 μ m)(住友化学工業(株))を、不織布(ベンコット(登録商標),旭化成(株))を用いてアルミナ管の外表面に塗布する。そして、20分間の室温乾燥、10分間180 $^{\circ}$ で乾燥した後、電気管状炉(EKR-29K, いすゞ製作所(株))で550 $^{\circ}$, 空气中で15分間焼成する。この操作を計2回行う。

20

【0043】

次に、外表面を均質化した分離膜支持体を予め高温(170 $^{\circ}$ ~180 $^{\circ}$)に加熱し、分離膜支持体の外表面に、シリカ - ジルコニアコロイドゾルの希薄溶液を、不織布を用いて塗布し(ホットコーティング法)、550 $^{\circ}$ の空气中で15分間焼成する。これにより、分離膜支持体の外表面に平均孔径約1nmの中間層を形成する。

30

【0044】

続いて、中間層上に分離層を形成する。具体的には、前駆体としてのBTSEを、溶媒としてのエタノール中で、水及び塩酸と混合する。そして、加水分解及び縮合反応を促進するため、この溶液を50 $^{\circ}$ の水浴中で1時間攪拌しゾルを生成する。また、BTSE濃度は5wt%であり、酸モル比AR(HCl/BTSE)は10 $^{-4}$ ~100、水モル比WR($\text{H}_2\text{O}/\text{BTSE}$)は120~240に調整される。

【0045】

更に、上記で生成したBTSE由来のゾルを、0.25wt%に希釈して、室温にて、不織布(ベンコット(商品名),旭化成(株))を用いて、中間層上に塗布(コールドコーティング)する。そして、300 $^{\circ}$ で焼成して、中間層上に分離層を形成することにより、分離膜22aを製造する。

40

【0046】

続いて、本実施の形態に係る気体脱湿装置1を用いた気体脱湿方法について、水素と水蒸気との混合気体、及び窒素と水蒸気との混合気体の脱湿を例として説明する。

【0047】

図2に示すように、水蒸気を含む混合気体は、ポンプ13によって、加熱ユニット11の第1加熱器11aへ送られる。混合気体の流量は、分離ユニット20に取り付けられた圧力センサ14aの測定データに基づいて、圧力制御ユニット14により制御される。これにより、分離ユニット20中の分離膜22aに掛かる混合気体の圧力が、適正に保たれる。混合気体の圧力は、例えば、大気圧~10気圧程度である。

50

【 0 0 4 8 】

ポンプ 1 3 から送られた混合気体は、第 1 加熱器 1 1 a で、予め定められた温度範囲になるように温度調整される。

【 0 0 4 9 】

予め定められた混合気体の温度範囲は、気体脱湿装置 1 が適用される機械、設備等によって異なるが、例えば、常温の混合気体を 8 0 以上に加熱する。これにより、混合気体中の水分を確実に気化させて、混合気体を分離ユニット 2 0 へ送出することができる。本実施の形態では、分離膜 2 2 a の分離層として、無機物質であるオルガノシリカを含むオルガノシリカ膜を用いているので、有機物質の分離層では適用が困難となる 8 0 以上の高温環境下でも、安定して脱湿を行うことができる。

10

【 0 0 5 0 】

また、例えば、気体脱湿装置 1 が発電設備のボイラからの排気に適用される場合、高温の混合気体が気体脱湿装置 1 へ流入される。オルガノシリカ膜は、ゼオライト等の他の無機膜と比べて、より高い耐熱性を有している。しかしながら、分離層の焼成温度である 3 0 0 を超える温度では、分離特性が低下する。したがって、予め定められる混合気体の温度範囲を 8 0 以上 3 0 0 以下とすることで、気体脱湿装置 1 の脱湿性能を向上させることができる。

【 0 0 5 1 】

第 1 加熱器 1 1 a から送出された、水蒸気を含む混合気体は、容器 2 1 へと流入される。より詳細には、混合気体は、容器 2 1 内に配置された分離膜モジュール 2 2 の外側の領域に流入される。容器 2 1 に流入した混合気体は、第 2 加熱器 1 1 b によって、予め定められた温度範囲、すなわち 8 0 以上 3 0 0 以下に保持される。これにより、第 1 加熱器 1 1 a と容器 2 1 との間の配管等により混合気体の温度が変化した場合でも、分離膜 2 2 a へ供給される混合気体の温度を適正に保つことができる。

20

【 0 0 5 2 】

混合気体中の水蒸気は、上述の通り、分離膜モジュール 2 2 の分離膜 2 2 a を透過して、分離膜モジュール 2 2 の内側部分から排出される。また、脱湿された混合気体は、容器 2 1 の非透過側から排出される。

【 0 0 5 3 】

以上により、水蒸気を含む混合気体から水蒸気を分離して、混合気体を脱湿することができる。

30

【 0 0 5 4 】

本実施の形態により、混合気体の脱湿を行った場合の例を以下に示す。本例では、分離膜 2 2 a の細孔径の大きさによる分離性能の差を示すため、2 種類の分離膜 M O - 1 及び M O - 2 を用いる。M O - 1 と M O - 2 の細孔径に差をつけるため、分離膜 2 2 a の分離層を生成する際の酸モル比 A R を調整した。より具体的には、M O - 1 では A R を $1 0^{-1}$ とし、M O - 2 では A R を $1 0^0$ とした。これにより、M O - 1 の平均孔径は 0 . 4 8 n m、M O - 2 の平均孔径は 0 . 5 3 n m となった。

【 0 0 5 5 】

M O - 1 を分離膜 2 2 a として用いた場合の透過率及び分離性能を図 3 及び表 1 に示す。また、M O - 2 を分離膜 2 2 a として用いた場合の透過率及び分離性能を図 4 及び表 1 に示す。図 3 及び図 4 は、水蒸気 (H ₂ O)、水素 (H ₂) 及び窒素 (N ₂) それぞれの透過率と、H ₂ O / H ₂ 及び H ₂ O / N ₂ の分離性能を示している。

40

【 0 0 5 6 】

図 3、4 及び表 1 に示すように、M O - 1、M O - 2 のいずれの分離膜 2 2 a も十分な分離性能、すなわち脱湿性能を有していることがわかる。また、8 0 ~ 2 0 0 の高温状況下で十分な脱湿性能を示していることがわかる。

【 0 0 5 7 】

【表 1】

Membrane	200°C			80°C		
	H ₂ O permeance (H ₂ O/H ₂) [mol/(m ² sPa)]	H ₂ O/H ₂	H ₂ O/N ₂	H ₂ O permeance (H ₂ O/H ₂) [mol/(m ² sPa)]	H ₂ O/H ₂	H ₂ O/N ₂
MO-1 (0.48nm)	4.3×10^{-6}	4.5	160	6.6×10^{-6}	120	3300
MO-2 (0.53nm)	4.7×10^{-6}	4.0	72	7.1×10^{-6}	180	1400

【0058】

また、分離膜 22a として、オルガノシリカ膜を用いた場合と他の材料を用いた場合の水蒸気の透過率の例を図 5 に示す。図 5 に示すように、BTSE を用いたオルガノシリカ膜は高い透過率を示しており、脱湿を行う分離膜 22a として適していることがわかる。また、図 6 (A)、(B) に示すように、150 ~ 300 の高温環境下で、他の材料の分離膜 22a と比較して、H₂O/H₂ 及び H₂O/N₂ について、水の透過率が 10 倍程度高く、高い脱湿性能を得られることがわかる。

10

【0059】

以上説明したように、本実施の形態に係る気体脱湿装置及び気体脱湿方法では、ケイ素と炭素とを含むアモルファス構造を有する多孔質分離膜である、オルガノシリカを含む分離膜を用いるので、高い水蒸気透過性を発揮することができる。

【0060】

また、水蒸気を含む混合気体の温度を 80 以上 300 以下、好ましくは 80 以上 200 以下とすることにより、分離膜の安定した分離性能を保持しつつ、より高い分離性能を発揮することができる。

20

【0061】

(実施の形態 2)

上記実施の形態 1 では、中間層の材料としてシリカ - ジルコニアを用いることとしたが、疎水性を有する他の材料を用いることとしてもよい。より具体的には、分離膜 22a は、細孔径が 0.5 nm 以上 2 nm 以下であり、ケイ素と炭素とを含む多孔質材料の中間層を備えることとしてもよい。本実施の形態では、BTSE を材料とする中間層を用いた分離膜 22a を備える気体脱湿装置 1 について説明する。本実施の形態では、分離膜 22a、特に中間層の組成が実施の形態 1 と異なり、その他、ポンプ 13、圧力制御ユニット 14、加熱ユニット 11、温度制御ユニット 12 等の構成は、実施の形態 1 と同様であるので、同じ符号を付して、詳細な説明は省略する。

30

【0062】

以下、本実施の形態 2 に係る分離膜 22a の構成及び製造方法について説明する。まず、実施の形態 1 に係る分離膜 22a と同様に、BTSE を、溶媒としてのエタノール中で、水及び塩酸と混合してゾルを生成する。生成した BTSE 由来のゾル (pH は 2 程度) に、アンモニア水を加えて pH を 10 程度に調整し、縮重合を促進するために室温で攪拌する。そして、塩酸を加えて pH を 2 程度に戻し、BTSE 由来のゾル (以下、pH スイングゾルという。) を生成する。なお、pH スイングゾルのゾル粒径は、pH 10 程度の状態における攪拌時間を制御することにより、制御可能である。

40

【0063】

続いて、実施の形態 1 と同様の支持体である多孔性 - アルミナ管の外表面に、pH スイングゾル (粒径: 20 ~ 40 nm) をバインダーとして 10 wt % 程度に希釈したアルミナ微粒子を、不織布で塗布し、300 で 15 分間焼成する。この操作を計 2 回行うことにより、分離膜支持体の外表面を均質化する。

【0064】

外表面を均質化した分離膜支持体を予め高温 (170 ~ 180) に加熱し、分離膜支持体の外表面に、pH スイングゾル (粒径: 20 ~ 40 nm) の希薄溶液を、不織布を用いて塗布する (ホットコーティング法)。そして、300 で 30 分間焼成することによ

50

り、平均細孔径約 1 nm で B T E S E 由来の疎水性の中間層を形成する。

【 0 0 6 5 】

中間層上に形成する分離層は、実施の形態 1 と同様の B T E S E 由来であり、実施の形態 1 と同様の方法で形成される。

【 0 0 6 6 】

図 7 は、本実施の形態に係る分離膜 2 2 a、すなわち中間層と分離層とがともに B T E S E 由来である分離膜 2 2 a (B T E S E / B T E S E) を用いた場合の水熱安定性を示すグラフである。図 7 に示すように、本実施の形態に係る分離膜 2 2 a では、2 0 0 の高温条件下、膜透過側大気開放で 3 0 0 時間以上動作させた場合であっても、高い脱水性が維持されており、3 6 0 時間後でも $5.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot (\text{m}^2 \text{ s Pa})$ の高い水の透過率を示している。これは、B T E S E 由来の中間層がケイ素 (S i) と炭素 (C) とを含み、疎水的であるので、水に対して安定的であるためと考えられる。

10

【 0 0 6 7 】

分離膜 2 2 a の疎水性について、図 8 を参照しつつ説明する。図 8 は、本実施の形態に係る分離膜 2 2 a の細孔径の測定例を示すグラフである。分離膜 2 2 a のナノ細孔の測定は、ナノパームポロメトリーを用いて行った。ナノパームポロメトリーは、凝縮性ガスと非凝縮性ガスとを多孔性膜に供給し、凝縮性ガスである蒸気成分の毛管凝縮によって非凝縮性ガスである窒素の透過がブロックされる現象から細孔径を測定するものである。

【 0 0 6 8 】

図 8 では中間層について、凝縮性ガスとしてヘキサン蒸気及び水蒸気を用いて測定している。図 8 に示すように、ケルビン径が 2 nm 以下の範囲で、ヘキサン蒸気の場合より水蒸気の場合の窒素透過率が高くなっている。したがって、本実施の形態に係る分離膜 2 2 a の細孔径を 2 nm 以下に調製することにより、分離膜 2 2 a は疎水的となり、水に対して安定的となる。また、分離膜 2 2 a の細孔径は、実用的な透過性の観点から 0.5 nm 以上であることが好ましい。したがって、本実施の形態に係る分離膜 2 2 a は、0.5 nm 以上 2 nm 以下の細孔径を有する疎水的な多孔質材料であることが好ましい。

20

【 0 0 6 9 】

以上説明したように、本実施の形態に係る分離膜 2 2 a は、疎水性の中間層として、細孔径が 0.5 nm 以上 2 nm 以下であり、ケイ素と炭素とを含む多孔質材料の中間層を備える。これにより、高温高湿環境下において細孔内の水分と中間層の成分とが反応して分離性能が低下することを抑制できる。したがって、分離膜 2 2 a を長寿命化することができる。

30

【 0 0 7 0 】

本実施の形態に係る疎水性の中間層は、B T E S E 由来の中間層であることとしたが、これに限られない。例えば、B T E S E にテトラエトキシシラン (Tetraethoxysilane : T E O S) 等、他の物質を混合して生成される疎水性ゾルを焼成して中間層を形成してもよい。また、T E O S とメチルトリメトキシシラン (Methyltrimethoxysilane : M T M S) を溶媒中で縮合させた疎水性のポリマーゾルを焼成して中間層を形成してもよい。この場合、中間層は、疎水性を有し、高温高湿環境下で水と反応して分離特性が劣化することを抑制できるものであればよく、分離膜の透過性能、耐久性等を調整するための物質が、一種又は二種以上混合されていてもよい。

40

【 0 0 7 1 】

(実施の形態 3)

上記実施の形態 1 及び実施の形態 2 に係る分離膜 2 2 a は、中間層を有することとしたが、分離膜 2 2 a は、中間層を有しないこととしてもよい。本実施の形態では、中間層を形成せず、支持体上に直接分離層が形成された分離膜 2 2 a を用いた気体脱湿装置 1 について説明する。本実施の形態では、分離膜 2 2 a の組成が実施の形態 1 及び実施の形態 2 と異なり、その他の構成は、実施の形態 1 及び実施の形態 2 と同様であるので、同じ符号を付して、詳細な説明は省略する。

【 0 0 7 2 】

50

以下、本実施の形態3に係る分離膜22aの構成及び製造方法について説明する。本実施の形態に係る支持体は、上記各実施の形態と同様の多孔性 - アルミナ管である。支持体である多孔性 - アルミナ管の外表面に、pHスイングゾル（粒径：20～40nm）をバインダーとして10wt%程度に希釈したアルミナ微粒子を、不織布で塗布し、300で15分間焼成する。この操作を計2回行うことにより、分離膜支持体の外表面を均質化する。

【0073】

外表面を均質化した分離膜支持体を予め高温（170～180）に加熱し、分離膜支持体の外表面に、pHスイングゾル（粒径：10～20nm）の希薄溶液を、不織布を用いて塗布する（ホットコーティング法）。そして、300で30分間焼成することにより、分離層を形成する。

10

【0074】

本実施の形態に係る分離膜22a、すなわち支持体上に中間層を形成せず、BTSE由来の分離層を形成した分離膜22a（DC-BTSE）を用いた場合の水熱安定性を図7に示す。図7に示すように、本実施の形態に係る分離膜22aでは、実施の形態1に係るシリカ-ジルコニア由来の分離膜22a（SiO₂-ZrO₂）と比較して、50時間までの分離特性低下が小さく、高い水熱安定性を有していることがわかる。

【0075】

以上説明したように、本実施の形態に係る分離膜22aは、分離性能が低下することを抑制できる。したがって、分離膜22aを長寿命化することができる。

20

【0076】

上記各実施の形態に係る分離膜22aにおける、種々の気体の透過率を図9に示す。図9に示すように、実施の形態2に係る分離膜22a（BTSE/BTSE）は、種々の気体について、実施の形態1に係る分離膜22a（BTSE/SiO₂-ZrO₂）と同等の透過率を有していることがわかる。また、実施の形態3に係る分離膜22a（DC-BTSE）は、実施の形態1及び実施の形態2に係る分離膜22aと同様の透過特性を有していることがわかる。これらに基づき、脱湿の対象となる混合気体、分離膜22aに要求される耐久性等によって、適当な分離膜22aを選択して使用すればよい。

【0077】

（実施の形態4）

上記各実施の形態では、支持体として多孔性 - アルミナ管を用いることとしたが、他の多孔体を用いることとしてもよい。本実施の形態では、高分子材料を用いた高分子支持体上に分離層を形成する分離膜22aを用いた気体脱湿装置1について説明する。

30

【0078】

また、本実施の形態に係る分離膜22aは、ケイ素と金属イオンであるアルミニウムとを含むアモルファス構造を有する多孔質分離膜である。本実施の形態では、分離膜22aの支持体及び分離層が上記各実施の形態と異なる。その他の構成は、上記各実施の形態と同様であるので、同じ符号を付して、詳細な説明は省略する。

【0079】

耐熱性高分子支持体は、膜状や中空糸膜等の中空状のものが用いられる。耐熱性高分子支持体は、高温環境下での気相脱湿に耐えられるように、300程度までの耐熱性を有することが好ましい。さらに、耐熱高分子支持体は、分離膜22aを形成する際の焼成温度に耐え得る耐熱性を有するものが用いられる。耐熱性高分子支持体として、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、これらの誘導体が挙げられる。耐熱性高分子支持体は、市販されているもの（例えば、膜状の耐熱性高分子支持体としてNTR-7450（製品番号）：日東電工株式会社）をそのまま用いてもよい。

40

【0080】

本実施の形態に係るポリマーゾルの製造方法について説明する。まず、BTSEを、

50

溶媒としてのエタノール中で、水及び硝酸と混合してゾルを生成する。B T E S E、水、硝酸の割合は、B T E S E : H₂O : HNO₃ = 1 : 120 : 0.1である。そして、生成されたゾルに、Al(NO₃)₃/9H₂Oを添加する。添加の割合は、Al/Si = 5 ~ 25%程度である。Al(NO₃)₃/9H₂Oを添加した後、加水分解、縮重合を促進するために50 で90分間攪拌する。

【0081】

続いて、調製されたポリマーゾルを、高分子支持体であるNTR-7450上に塗布する。ポリマーゾルの塗布は、スピンコーティング法、ディップコーティング法のほか、不織布をポリマーゾルに浸して耐熱性高分子支持体上に塗布するなど、種々の方法により行うことができる。

【0082】

塗布したポリマーゾルを乾燥した後、焼成を行う。焼成を行うことにより、脱水縮合がより進行し、ネットワークが緻密になる。焼成温度は、100 より高い温度とすることが好ましい。また、400 以上で焼成すると、Si-X-Siのアルキル鎖が分解されてしまい、細孔が形成されなくなってしまうため、400 より低い温度で焼成することが好ましい。更に、100 以上200 以下であることが好ましい。

【0083】

以上により、高分子支持体上に分離層を有する分離膜22aが得られる。図10(A)、(B)に、本実施の形態に係る分離膜22aの液相での分離特性を示す。図10(A)は、イソプロピルアルコール(IPA)90wt%における水の分離特性を示している。図10(B)は、エチルアルコール(EtOH)90wt%における水の分離特性を示している。また、比較のため、金属イオンとしてジルコニウムをドーブした分離膜22aの分離特性も示している。

【0084】

図10(A)、(B)に示すように、ケイ素とともに、アルミニウム、ジルコニウム等の金属イオンを含む分離膜22aを用いることにより、高い水の分離性能を得られることがわかる。これは、図11に示すように、金属ドーブによってイオン架橋が生じ、細孔径が小さくなり、選択性が高まるためと考えられる。

【0085】

本実施の形態に係る分離膜22aを、130 の高温環境下で、気相の脱水に用いた場合の例を図12に示す。本例では、最初の150分間は水蒸気のみを供給し、その後は水モル分率が10%(10kPa)の窒素との混合気体を供給して、水の透過率を計測している。図12に示すように、300分経過時までの水透過率は約 4×10^{-6} mol/(m²sPa)を保っている。また、透過側の窒素量は検出限界以下であった。

【0086】

以上説明したように、本実施の形態に係る分離膜22aは、高分子支持体に製膜されるので、分離膜22aの製造コストを低下させることができる。また、高分子支持体を用いることにより、大面積の分離膜22aを製造することが容易となり、大規模な気体脱湿装置1を構築することが可能となる。

【0087】

また、ケイ素と金属イオンとを含む分離膜22aを用いることにより、高い分離特性を得られる高性能な分離膜22aを構成することができる。

【0088】

本実施の形態では、金属イオンとしてアルミニウムを用いることとしたが、これに限られない。例えば、図10(A)、(B)で示したジルコニウムの他、ニッケル、コバルト等を用いることとしてもよい。

【0089】

上記各実施の形態に係る気体脱湿装置1は、ポンプ13及び圧力制御ユニット14を備えることとしたが、これに限られない。例えば、ボイラ等の設備から排出され、気体脱湿装置1へ流入する混合気体の圧力が、気体脱湿装置1の動作に適した圧力として予め定め

10

20

30

40

50

られた範囲内であれば、ポンプ 13 及び圧力制御ユニット 14 は省略されてもよい。

【0090】

また、上記各実施の形態に係る気体脱湿装置 1 は、加熱ユニット 11 及び温度制御ユニット 12 を備えることとしたが、これに限られない。例えば、ボイラ等の設備から排出され、気体脱湿装置 1 へ流入する混合気体の温度が、気体脱湿装置 1 の動作に適した温度として予め定められた範囲内であれば、加熱ユニット 11 及び温度制御ユニット 12 は省略されてもよい。

【産業上の利用可能性】

【0091】

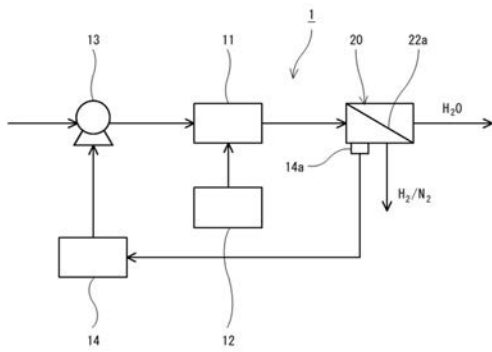
本発明は、水蒸気を含む混合気体から水蒸気を除去する脱湿プロセスに好適である。特に、省エネルギーが求められる脱湿プロセス、高温の混合気体を脱湿する脱湿プロセスに好適である。

【符号の説明】

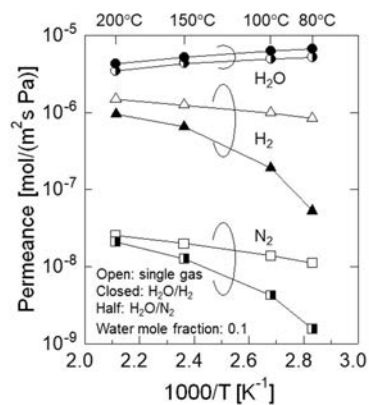
【0092】

- 1 気体脱湿装置、11 加熱ユニット、11a 第1加熱器、11b 第2加熱器、12 温度制御ユニット、12a 第1温度センサ、12b 第2温度センサ、13 ポンプ、14 圧力制御ユニット、20 分離ユニット、21 容器、22 分離膜モジュール、22a 分離膜

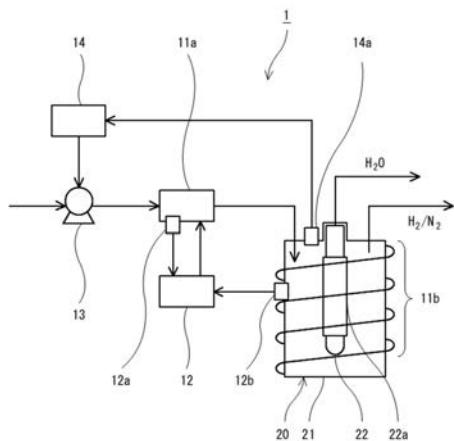
【図1】



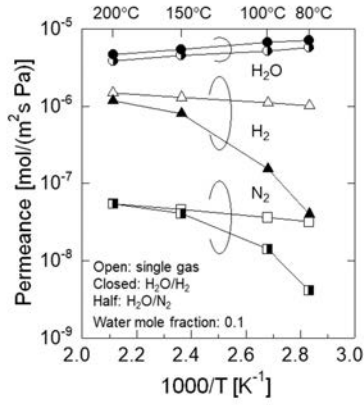
【図3】



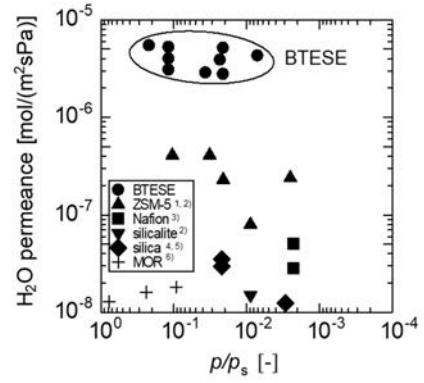
【図2】



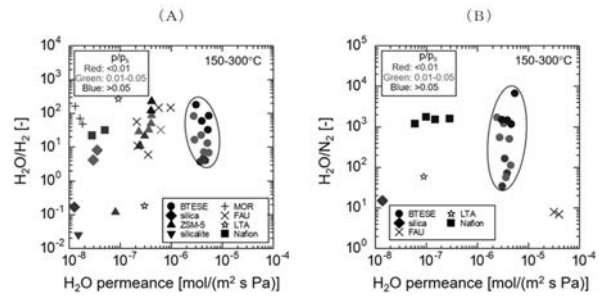
【 図 4 】



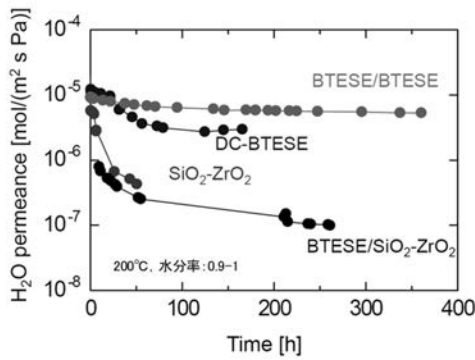
【 図 5 】



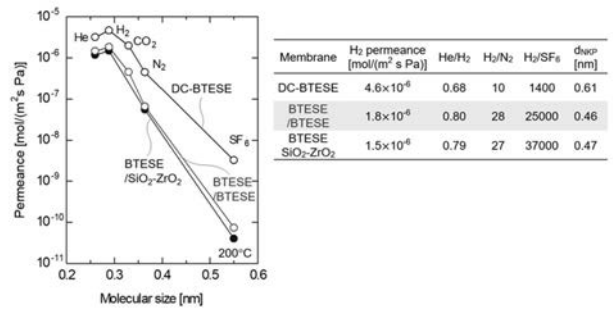
【 図 6 】



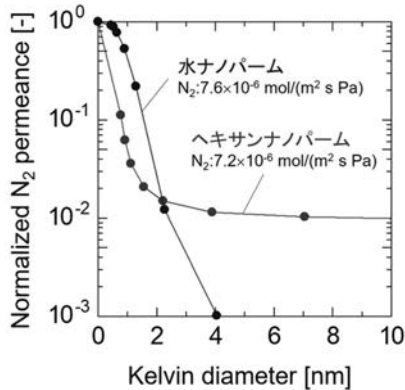
【 図 7 】



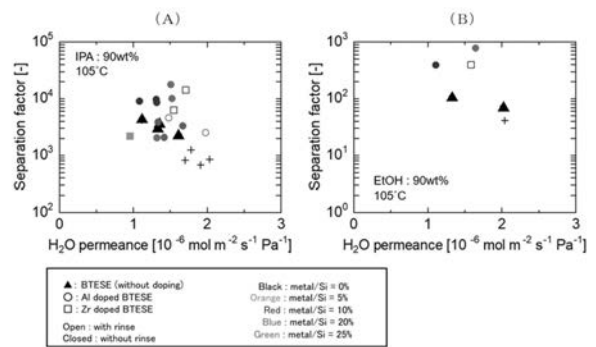
【 図 9 】



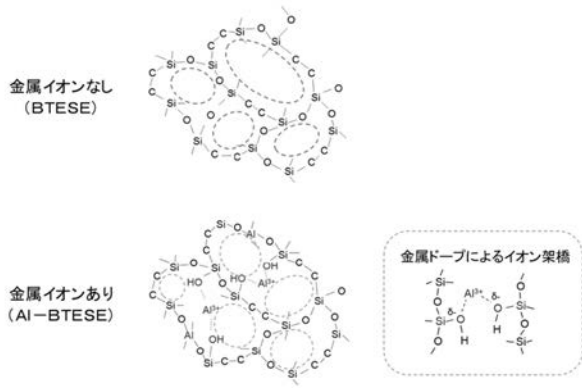
【 図 8 】



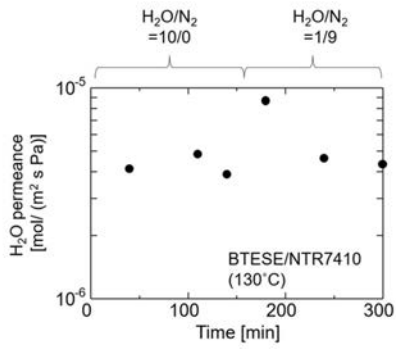
【 図 10 】



【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



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 71/06	(2006.01)		B 0 1 D	71/06	
C 0 1 B 33/113	(2006.01)		C 0 1 B	33/113	Z

(72)発明者 都留 稔了

広島県東広島市鏡山一丁目3番2号 国立大学法人広島大学内

Fターム(参考) 4D006 GA41 HA21 KE16R MA09 MA22 MB15 MC03 MC65X MC90 NA45
NA49 NA50 NA62 PA01 PB17 PB19 PB65
4G072 AA25 AA36 AA38 BB09 FF02 FF07 GG03 GG04 HH30 JJ11
JJ14 KK13 MM01 PP01 PP03 RR05 RR12 TT08 UU30