

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4564218号
(P4564218)

(45) 発行日 平成22年10月20日 (2010.10.20)

(24) 登録日 平成22年8月6日 (2010.8.6)

(51) Int. Cl.	F I
BO1D 53/22 (2006.01)	BO1D 53/22
BO1D 63/02 (2006.01)	BO1D 63/02
BO1D 69/12 (2006.01)	BO1D 69/12
BO1D 71/32 (2006.01)	BO1D 71/32
BO1D 71/34 (2006.01)	BO1D 71/34

請求項の数 9 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-559588 (P2001-559588)
 (86) (22) 出願日 平成13年1月31日 (2001.1.31)
 (65) 公表番号 特表2003-522634 (P2003-522634A)
 (43) 公表日 平成15年7月29日 (2003.7.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/003022
 (87) 国際公開番号 W02001/060499
 (87) 国際公開日 平成13年8月23日 (2001.8.23)
 審査請求日 平成19年11月9日 (2007.11.9)
 (31) 優先権主張番号 09/506,636
 (32) 優先日 平成12年2月18日 (2000.2.18)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 301014041
 シー・エム・エス・テクノロジーズ・ホールディングス・インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 デラウェア州 1980
 4 ニューポート ウォーター・ストリート 335
 (74) 代理人 100088214
 弁理士 生田 哲郎
 (74) 代理人 100100402
 弁理士 名越 秀夫
 (72) 発明者 ケヴィン・パトリック・カラハン
 アメリカ合衆国 デラウェア州 1980
 5 ウィルミントン ノース・バンククロフト 921

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素富化空気製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

縦軸を定める細長いシェルと、外面と管腔面を定め、外面と管腔面の内少なくとも一方に付着させた酸素・窒素選択透過性の非孔性層とを各々持つ微孔性中空繊維からなる複数の膜を含み、該膜が、前記細長いシェルに設置され、繊維群を流体が平行に連絡するよう連結し、管腔面内に管側ボリュームと、非孔性層の外側と注封した両端間のシェル内にシェル側ボリュームを定めるように注封した両端部を含む、細長い繊維束を形成することを特徴とする膜モジュールを用い、

大気原料ガス組成を連続して管側ボリュームか、シェル側ボリュームに導入することにより、透過ガスボリュームを前記膜を通して透過物ボリュームとし、原料ガスの窒素濃度に比して窒素が富化した残留物を残すことにより、大気空気の窒素濃度を富化するガス膜分離方法において、

リサイクルされたガスを含まない原料ガスを、管側ボリュームかシェル側ボリュームかのどちらかに導入し、掃引フロー用原料ガスを、一段分離で窒素濃度80~90%の範囲の残留ガスを生成するのに有効な速度で、透過物ボリュームに導入させることを特徴とするガス膜分離法。

【請求項2】

酸素/窒素選択度が1.9~3.8の範囲の膜を用い、段カットが0.1~0.9の範囲になるように原料ガスおよび透過ガスの流速を調整することを更に特徴とする請求項1記載のガス膜分離法。

【請求項 3】

掃引フローを原料ガス流速の 10 ~ 150 % の速度に維持することを更に特徴とする請求項 2 記載のガス膜分離法。

【請求項 4】

掃引フローを原料ガス流に対して向流方向に、膜モジュールに吸引させることを更に特徴とする請求項 1 記載のガス膜分離法。

【請求項 5】

掃引フローを原料ガス流に対して並流方向に、膜モジュールに吸引させることを更に特徴とする請求項 1 記載のガス膜分離法。

【請求項 6】

掃引フローを原料ガス流に対して向流方向に、膜モジュールに吹き込むことからなる請求項 1 記載のガス膜分離法。

【請求項 7】

掃引フローを原料ガス流に対して並流方向に、膜モジュールに吹き込むことを更に特徴とする請求項 1 記載のガス膜分離法。

【請求項 8】

空気の窒素濃度を富化する方法に於いて、

縦軸を定める細長いシェルと、

該細長いシェル中に設置された酸素と窒素に対して選択透過性の複数の膜であって、該膜が、(i) 孔径 $0.005 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の微孔性中空繊維、(ii) 外面、(iii) 管腔面を定める管腔、及び(iv) 酸素と比べて窒素に対して難選択透過性であり、外面と管腔面の内少なくとも一方に付着させた選択的ガス透過性ポリマーからなる非孔性層を含むことを特徴とし、該中空繊維が、管腔群を流体が平行に連絡するよう連結して、管腔内の管側ボリュームと、非孔性層の外側と注封した両端部間のシェル内のシェル側ボリュームを定める注封両端部を持つ細長い中空繊維束を形成することを特徴とする膜と、

シェル側ゾーンにガスの出し入れを行う、シェル側の複数のポートと、

管側ゾーン的一端にガスの導入を行う、管側の入口ポートと、

管側ゾーンの他端からガスを抜き出す、管側の出口ポートとを持つ膜モジュールを提供し、

79 体積 % の窒素と 21 体積 % の酸素の組成を持つ原料空気を供給し、

膜の一方の側に前記原料空気を接触させることにより酸素と窒素を膜を通して透過させ、膜の一方の側に接触する第 1 窒素濃度の残留ガスと、膜の他方の側に接触する透過ガスを生成させ、

第 1 窒素濃度より高い第 2 窒素濃度で、かつ、80 ~ 90 % の範囲の残留混合ガスを生成するのに有効な速度で、原料空気の掃引フローを第 1 シェル側ポートを通して透過混合ガス中に導入し、

管側の出口から残留混合ガスを抜き出し、

第 2 シェル側ポートから透過混合ガスを抜き出して、

該第 2 窒素濃度を一段式膜分離で生成することを特徴とする空気窒素富化法。

【請求項 9】

空気の窒素濃度を富化する方法に於いて、

縦軸を定める細長いシェルと、

該細長いシェル中に設置された酸素と窒素に対して選択透過性の複数の膜であって、該膜が、(i) 孔径 $0.005 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の微孔性中空繊維、(ii) 外面、(iii) 管腔面を定める管腔、及び(iv) 酸素と比べて窒素に対して難選択透過性であり、外面と管腔面の内少なくとも一方に付着させた選択的ガス透過性ポリマーからなる非孔性層を含むことを特徴とし、該中空繊維が、管腔群を流体が平行に連絡するよう連結して、管腔内の管側ボリュームと、非孔性層の外側と注封した両端部間のシェル内のシェル側ボリュームを定める注封両端部を持つ細長い中空繊維束を形成することを特徴とする膜と、

シェル側ゾーンにガスの出し入れを行う、シェル側の複数のポートと、

10

20

30

40

50

管側ゾーン的一端にガスの導入を行う、管側の入口ポートと、管側ゾーンの他端からガスを抜き出す、管側の出口ポートとを持つ膜モジュールを提供し、

79体積%の窒素と21体積%の酸素の組成を持つ原料空気を供給し、

膜の一方の側に前記原料空気を接触させることにより酸素と窒素を膜を透過させ、膜の一方の側に接触する第1窒素濃度の残留ガスと、膜の他方の側に接触する透過ガスを生成させ、

第1窒素濃度より高い第2窒素濃度で、かつ、80～90%の範囲の残留混合ガスを生成するのに有効な速度で、原料空気の掃引フローを管側入口ポートを通して透過混合ガス中に導入し、

第2シェル側ポートから残留混合ガスを抜き出し、

管側の出口ポートから透過混合ガスを抜き出して、

該第2窒素濃度を一段式膜分離で生成することを特徴とする空気窒素富化法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、気体透過膜を用い、該膜に選択的に透過性の気体混合物から難透過成分（選択透過性の低い成分）を濃縮することに関する。更に詳しくは、酸素選択透過膜を用いて空気の窒素濃度を富化する方法に関する。

【0002】

発明の背景及び要約

膜による流体混合物の成分の分離は、現代工業上重要な意義をもつ高度に開発された技術である。一般に膜分離プロセスは、流体原料混合物を流体透過性膜の一方の側に接触させることから成る。膜の組成は、一例として、流体中の希望成分が選択的にその膜を透過するように選ぶ。即ち、各成分が膜を透過する速度は異なる。より優先的に透過する成分は、難透過成分より速く透過する。従って、優先的に透過する成分は、原料混合物とは反対の膜の側、しばしば透過物組成と呼ばれる混合物中に濃縮される。膜の原料混合物側の組成は、優先的に透過する成分が不十分になり、従って、難透過性成分が濃縮して来る。この混合生成物はしばしば残留物組成と呼ばれている。

【0003】

膜を通過する流量は、主として膜の両側の流体間の物理的性質の差によって定まる推進力の影響を受ける。例えば、透過による膜分離では、推進力は、原料と透過物の組成中の流体成分間の分圧の差である。ある条件下、例えば優先的に透過する成分を膜の透過物側の近辺から取り除かないような場合、この特性差が減少して推進力が低下し、膜を通過する流量が低下することがある。この際、優先的に透過する成分の濃度が上がり、透過物中の分圧が増加し、原料中の分圧に接近する量になる。分圧差が0に低下するにつれ、膜を通過する該成分の流れは、減少し、最終的には停止する。

【0004】

しばしば、難透過成分を富化した残留物組成が希望の分離製品であることがある。連続的な膜分離では、透過物製品中の諸成分は、原料組成、フロー流速、及び他の操作状況が安定であると仮定すると、通常定常状態濃度に到達する。この為に、残留物混合物も定常状態濃度になり、一段分離で到達可能な、難透過成分の最高純度が制限されることになる。この定常状態は、例えば段階カット（つまり原料流量に対する透過物流量比率を変更すれば、高純度側へ移動させることができる。しかし、これによって、膜分離ユニットを通過する全体のフローが、許容できない程低い生産レベルに低下する。従って、一段膜分離は、当該技術分野では、通常難透過成分濃度をほんのわずか、濃縮達成することに止まると理解されている。ガス成分をかなり高濃度で得るために、当該技術分野では主に多段膜分離に依存してきた。

【0005】

透過速度を上昇させる為に膜を通過させる高い推進力の増加を目的として、時に好まれた

10

20

30

40

50

技術では、膜の透過物の側を流体で掃引することが必要になる。このときの掃引流体が、膜に隣接している領域から透過物流体を運び去り、これが、推進力を増大し、透過を促進する。

【 0 0 0 6 】

米国特許 3, 536, 611 は、例えばナフサから選択的に低オクタン価の成分を取り除いてガソリン原料のオクタン価を増加させ、灯油から芳香属系を取り除くことにより、主として液体を濃縮する装置と膜分離法を開示する。好ましい態様では、膜は多くの毛細管から作られ、この毛細管はシェル内の中央の分配管を取り巻く織りマットの形に形成される。掃引フローは、毛細管の間の隙間のスペースを通して放射状に拡散するように導入される。掃引用には、原料、透過物及び残留物と異なる流体を使用する。

10

【 0 0 0 7 】

米国特許 3, 499, 062 は、酸素富化空気の増加、炭化水素からメタンの分離、他のガスとの混合物から水素の回収、ヘリウムの再精製など、種々の流体精製用一段及び多段階式膜分離プロセスを開示している。該特許は、望ましい有効な濃度勾配を維持するために、より低い圧力の入口フローの一部でもよいが、掃引フローを使用し、膜分離器の透過物部分を通して移動させることを開示している。

【 0 0 0 8 】

米国特許 5, 226, 932 は、乾燥した製品あるいは外部から供給された乾性ガスのいずれかの浄化ガスを原料ガスの流れとは反対向きの流れ（以下、向流）の透過物を通して流す傍ら、加圧で膜分離器を通して原料ガスを流すことを含むプロセスを開示している。

20

【 0 0 0 9 】

米国特許 5, 378, 263 は空気から非常に高純度、つまり、典型的には 99% 以上の窒素を空気から生産するための多段階式膜システムを開示している。また、ある条件下では、第 1 分離段階の透過物側に対する向流パージ用フローとして 3 段階分離からの透過物製品を使用することにより、分離効率が向上する場合があることが教示されている。

【 0 0 1 0 】

ガス混合物から難透過成分を、今まで可能であると思われた濃度より著しく高い濃度まで精製するための簡単で効率的な膜分離方法を提供することが望ましいと思われる。従って、ここに、ガス混合物の一成分の濃度を富化する方法を提供する。すなわち、

一種の選択的ガス透過性膜を用いし、

30

一つの成分が別の成分より選択的ガス透過膜を通しての透過性が難選択透過性である 2 成分を含むガスの原料混合物を供給し、

選択的ガス透過性膜の一方の側に前記混合ガスを接触させることにより二成分を膜を通して透過させ、膜の一方の側に接触しており、原料混合ガスに比して難透過性成分の濃度が第 1 富化濃度になっている残留混合ガスと、膜の反対側に接触している透過混合ガスを生成し、

透過混合ガスに、原料ガス混合物の掃引フローを、残留物ガス混合物中の難透過性成分の第 2 富化濃度を第 1 富化濃度より高くするのに有効な流速で導入し、

第 1 富化濃度より高い、第 2 濃度を一段式膜分離で生成することから成ることを特徴とするガス混合物の一成分の濃度を富化する方法。

40

【 0 0 1 1 】

この発明は、更に富化ガス混合物生産用の一段式膜分離装置を提供する、即ち、選択的ガス透過性膜と、

一つの成分が別の成分より選択的ガス透過膜を通して難選択透過性である 2 成分を含むガスの原料混合物を供給する手段と、

選択的ガス透過性膜の一方の側に前記混合ガスを接触させることにより二成分を膜を通して透過させ、膜の一方の側に接触しており、原料混合ガスに比して難透過性成分の濃度が第 1 富化濃度になっている残留混合ガスと、膜の反対側に接触している透過混合ガスを生成する手段と、

透過混合ガスに、原料ガス混合物の掃引フローを、残留物ガス混合物中の難透過性成分の

50

第2富化濃度を第1富化濃度より高くするのに有効な流速で導入する手段とを含むことを特徴とする富化混合ガス発生用一段式膜分離装置。

【0012】

詳細な説明

本発明は、混合ガス中の難透過性成分をこれまで可能であるとされていた濃度よりも高い濃度へ濃縮するための改善された一段式膜分離プロセスに関する。一段式膜分離プロセスでは、原料混合物は装置を一度だけ通過し、その際、混合物の成分が選択的に透過性の膜の一方の側に接触する。優先的に透過性の成分（以下、選択透過性成分）は、他の成分より膜を速く通過し、通常定常速度で抜き取られる透過物中に濃縮する。残留混合物は選択透過性成分が不足するようになり、難透過性成分が濃縮する。多段式プロセスでは、一回目の膜分離からの透過物及び（又は）残留物を、更に一回以上膜分離に供給する。したがって、例えば、既に多少濃縮された一回目の膜分離で得られたと透過物（以下、一段透過物）を別の分離ユニットに仕込むことで非常に高純度の透過物製品が得られる。

10

【0013】

本発明の新規な一段膜分離では、主要な目的は、難透過性成分が濃縮された残留物製品を得ることである。本プロセスはさらに原料より難透過性成分の高い濃度の透過物製品を生成するが、ここでは、この製品は余り重要ではない。

【0014】

この新規な膜分離プロセスは、掃引フローを透過物混合ガス中へ、好ましくは、ガス透過性膜の透過物側の近くに導入することから成る。重要なことは、掃引フローの組成は、膜分離装置に最初に供給される原料混合ガスと同じである。掃引フローは、原料混合物と同一組成のガス混合物の合成により生成できるが、原料ガス混合物自体の一部を透過物に転用する方が好ましい。もちろん、後者のやり方は、原料混合物の一部を消費し、分離用に残る量が減少する。したがって、この方法は、最も原料の供給が十分である／又は安価である分離に最適である。例えば、この新規なプロセスは、より詳細に下記に述べるように、大気中の空気から窒素が富化された空気を得るのに理想的である。

20

【0015】

掃引フローは、膜分離装置の透過物が集まる空間（以下、透過物室）の中で膜に近いところに導入すべきである。掃引フローはいくつかの効果をもたらす。まず、掃引フローの速度によって、膜の近くの領域が攪拌され、隣接した境界層の厚さが減る。この層は、透過物フロー全体より難透過性成分を高い濃度で含んでいる。従って、厚い境界層は、透過への駆動力を減少させ、残留物中の難透過性成分の最大濃度を低下し得る。掃引フローに含まれている優先的透過成分の濃度は、透過物のそれに比べても低い。掃引を導入することでこのように優先的に透過性の成分がさらに薄まり、透過への駆動力が増加する。この結果、残留物の中での優先的に透過性が低い成分の最大濃度がより高くなる。

30

【0016】

膜の近くの透過物へ原料組成ガスの適切なフローを導入すると、残留物中の難透過性成分の濃度が、掃引しない場合の富化残留物ガスのなかでの難透過性成分よりはるかに高くなることを見出した。さらに、残留物中の難透過性成分の純度は、先行技術での一段式分離で生成できると考えられた程度より著しく高い。

40

【0017】

この新規な分離プロセスは、従来の装置をほんの僅か改造すれば実施できる点有利である。図1で示すように、この新規な膜分離プロセスの基本的態様は、混合ガス8をフィルター要素を備えたフィルター1を通して供給することからなるが、このフィルター1は、原料混合物に混入する可能性のある粒子が下流に設けた装置に侵入するの防ぐためのフィルター要素を含むものである。ある態様では、フロー（空気流）を締切弁3及び4、ならびに閉鎖バルブ2を開き、送風機5を使用して、膜モジュール6の中へ吹き込む。空気流、送風機の出口における原料ガスの圧力、該混合物中の諸成分の性質、ガス透過性膜の組成、などの操作状況によっては、任意の熱交換器11でモジュールへ入る前に原料温度を調整するが望ましいこともある。

50

【0018】

膜モジュールは、分離すべき原料混合物の成分を選択的に透過し得るよう選ばれた組成の非孔性ガス透過性膜9を含む。モジュールの容器7は、膜によって膜9に接してお互いに反対側にある、供給側/残留室10及び透過側室12に分割されている。原料ガスが原料/残留物室10を通過するにつれて、原料ガスの成分は膜9を夫々異なった速度で透過し、透過物が蓄積する空間12(以下、透過物室12)に原料混合物と比べて優先的に透過する成分を生成し、原料/残留物室10に難透過性成分の富化された残留物組成の難透過物成分を生成する。残留物組成は輸送管15によって原料/残留物室から排出する。透過物組成は、輸送ライン17を通して流出させ、締切弁18を通して転送し、別のプロセスで消費されるか、又は廃棄される。

10

【0019】

他の形式では、原料ガスは、バルブ3、4を閉じバルブ2を開け、同時に真空ポンプ1で透過物室から透過物組成を吸引することにより、配管19を通して該モジュール中に投入できる。これは、バルブ18を閉じ輸送ライン17の開放弁13を開ければできる。

【0020】

本発明によれば、難透過性成分の濃度は、さらに透過物室へ掃引フロー24を導入することにより、相当富化され得る。これは、図では、移送ライン20を通して送風機22に原料混合ガスの一部を抜き出すように表わされている。

【0021】

非孔性膜は支持体なしの単一体のガス透過性膜構造でもよいが、本発明による選択的ガス透過性膜は、好ましくは、微孔性基質の支持層上に付着させた選択的ガス透過性ポリマーの非孔性層を含み、該非孔性膜は、支持有孔性基質と隣接し同一の広がりをもっている。有孔性支持は、非多孔性膜に構造上の強度をもたらす。

20

【0022】

非孔性層のポリマーは良い選択性、つまり約1.4より大きな選択性、及び透過すべき諸成分に対する高い透過性の両方を持つべきである。そのような膜材料は、小形の膜モジュールを使用しても、高い透過速度で残留物中の難透過性成分が優れた純度を得る能力を与える。自由容積が大きいポリマーは非常に有用であることが判明した。代表的なポリマーは、ポリトリメチルシリルプロピン、シリコンゴム、及び或種のパーフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオクソール(「PDD」)の無定形の共重合体を含む。PDDの共重合体は、種々の混合ガス用の優れた透過性及び選択性と言う特異性を兼ね備えている点、特に好ましい。さらに、そのようなPDD共重合体は、非常に早い膜通過流速を達成するために微孔性基質上に薄い層を形成し易い。

30

【0023】

好ましい態様では、共重合体は、PDDと、少なくともテトラフルオロエチレン[tetrafluoroethylene](「TFE」)、パーフルオロメチルビニルエーテル[perfluoromethyl vinyl ether]、フッ化ビニリデン[vinylidene fluoride]、ヘキサフルオロプロピレン[hexafluoropropylene]及び、クロロトリフルオロエチレン[chlorotrifluoroethylene]から成る基から選択した一つの単量体との共重合体である。他の好ましい態様において、その共重合体は、PDDと補完的な量のTFEの2元共重合体、特にPDDを50~95モル%含むような重合体である。2元共重合体の例は、米国特許4,754,009(E.N.Squire(1988年6月28日発行))；米国特許4,530,569(E.N.Squire(1985年7月23日発行))に更に詳細に述べられている。過フッ化(Perfluorinated)ジオキソール単量体は、米国特許4,565,855(B.C.Anderson, D.C.Enland及びP.R.Resnick(1986年1月21日発行))に開示されている。これらの米国特許全ての開示事項は、引用によってここに組み入れる。

40

【0024】

無定型共重合体は、そのガラス遷移温度(Tg)で特徴付けできるが、この温度は、膜の

50

特定の共重合体、特にTFEの量、又は、存在することがある他の共重合単量体の組成によって変わる。Tgの例は、前述の米国特許4,754,009、E.N.Squireの第1図に示されており、15%テトラフルオロエチレン共重合単量体を含む2元共重合体の260 から、少なくとも60モル%テトラフルオロエチレンを含む2元共重合体の100 未満までの範囲に及ぶ。

【0025】

ガス透過性膜は、非孔性であることを確定することが望ましい。膜に孔がないことは、既知の方法、例えば顕微鏡で膜表面を検査するような様々な方法で決めることができる。PDD共重合体は本質的に様々なガスに対して選択的にガス透過性であるので、PDD共重合体は特に、この点に関して有利である。具体的に言えば、PDD共重合体の非孔性膜は、酸素/窒素ガス選択性が約1.4より大きい。従って、PDD共重合体膜を通して、2種類のガス（例えば酸素と窒素）の流速の差異を測定して、膜が選択的にガス透過性であること、その為膜表面全体が完全に非孔性である事を確認できる。

10

【0026】

多孔性基質は、穿孔シート、多孔性の織布又は不織布及び微孔性ポリマー・フィルムのような先行技術で既知の多くの利用可能な多孔性及び微孔性材料から選べる。基質組成は、原料混合ガスの諸成分に不活性であるべきである。さらに、希望の膜形態へ成型するのに向いていなければならない。多孔性のマトリックスがガスの移送面積全体に亘って非孔性膜を十分に支持することができる限り、多孔性あるいは微孔性基質の孔径は特に重要ではない。好ましくは、微孔性基質の孔径は、約0.005~1.0µmである。代表的な多孔性の基質原料は、ポリエチレン及びポリプロピレンのようなポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン及びポリフッ化ビニリデン及びその他、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリイミド、酢酸セルロース及び硝酸セルロースのような組成を含む。

20

【0027】

非孔性ガス透過性膜及び微孔性支持体は層間を接合せずに層を重ねることができるが、何らかのタイプの接着がある方が好ましい。例えば、この2層は機械的に重ね合わせるか、あるいはむしろ、加熱によりあるいは接着剤で接着する方が好ましい。特に好ましい態様では、非孔性層は、微孔性基質の一方の側に、その場で塗付して形成するのが好ましい。選択性ガス透過性膜の形は、様々な形式から選べ、例えば平板でもよいシート状、ひだつき、又はスパイラル巻きにして、表面对容積比の増加を図ることができる。膜は、さらに管状か管・リボン形式でもよい。膜の管及び管リボンは、米国特許5,565,166に開示されており、参照によってここに組込む。

30

【0028】

特に好ましい態様の中では、この発明により使用される選択的ガス透過性膜は、微孔性の中空繊維の支持体上に薄い層として塗付して得られる。そのような複合中空繊維は、膜構造ボリュームの1ユニット当たりに対して非常に大きな表面積を提供するので、小さな占拠空間で非常に高いガス流速が達成できる点、有利である。この有利な表面对容積は、多繊維膜モジュールに複合中空繊維を集積することで更に利用できる。そのようなモジュールは、典型的には実質的に並列に整列せしめた多くの中空繊維束を含む。中空繊維の両端は、固定用媒体、例えばエポキシ樹脂中に注封（pot）する。次いで、この中空繊維束は注封された両端のところで輪切りにし、複数の束にして容器（ケーシング）に組み込み、多管式（シェル・チューブ型）ユニットにできる。多繊維膜モジュールの組立てに就いては、前述の米国特許3,536,611及び3,499,062）に開示されており、その開示内容はここに参照することで組込む。

40

【0029】

非孔性膜はモジュールを束ねて組み立てる前に中空繊維の表面上に形成したり、あるいは、モジュール内に組み込んでから中空繊維の表面上にその場で形成することができる。Stuart M.Nemseの米国特許5,914,154（その開示内容は参照によってその全体をここに組み入れられる）は、そのような非孔性膜で被覆された中空繊維モジ

50

ジュールを生成するのに特に有効な方法を開示している。

【0030】

この新規な膜分離プロセスのいくつかの観点が多繊維中空繊維膜モジュール30の断面図を示す図2から理解できる。モジュールは細長く、好ましくは円筒状のシェル32を備え、その内側に複数の微孔性中空繊維33が実質的にモジュールの長手方向の軸（以下、縦軸）に平行に整列するように設置されている。この中空繊維は両端35、36で注封してある。しばしばモジュールの「管（チューブ）側」と呼ばれている空間容積は、両端蓋（キャップ）37、38内のゾーン（帯域）39、40と共に中空繊維31の管腔で囲まれている。出入口（ポート）T1とT2は夫々帯域39、40にガスを出し入れするための輸送する手段を提供するが、管腔31がこれらのゾーンを連結するので、ポートは互いに流体的に連絡している。しばしばモジュールの「シェル側」と呼ばれる中空繊維膜の反対側のゾーン41は、シェル32内で、両端蓋35、36間の繊維群を囲む空間で定められる。ゾーン41にガスを出し入れするためのポートS1及びS2が設けてある。

10

【0031】

透過が中空繊維の内部から中空繊維の外部の方向に起こるとして、ここに図2をさらに説明を加えるが、この逆方向、つまり、外から内部に向かって透過を実施するモジュールの構成も予期できる。中空繊維においては、選択的透過性のポリマーの非孔性層34が管腔31の表面を被覆する。原料混合ガスをポートT1を経てゾーン39に導入する。ゾーン39で、混合組成は、原料と同一のままである。ガスが中空繊維の管腔を通して通過するにつれて、選択的な透過が起こり、ゾーン40に原料より難透過性成分に富んだ残留物製品組成が生成する。製品はポートT2経由でゾーン40から出る。

20

【0032】

透過物副産物は、ゾーン41からポートS1及びS2のいずれかを通して放出できる。図2は、これらのシェル側ポートが透過物ゾーンの両端近くにあり、どちらのシェル側ポートを放出に選ぶかによって原料ガスの流れと反対方向の流れ（以下、向流）か原料ガスの流れと同じ方向の流れ（以下、並流）かの透過物フローが決まることを示している。例えば、ポートS1を放出用に使用する場合、透過副産物の大部分がポートを通して出るのに、原料ガスのフローの方向と向流方向に流れなければならない。反対に、S2を通して放出する場合、透過物は大部分原料ガスに並流して流れる。

30

【0033】

この発明によれば、第2のシェル側ポートは掃引フローを導入するために使用される。従って、透過物の向流操作では、掃引フローはポートS2経由で導入する。同様に、その掃引を並流操作するにはポートS1を通して導入する。

【0034】

掃引フローは、加圧下又は吸引下の透過物ゾーン41へ導入できる。前者では、掃引ガスは、透過物ゾーン41の圧力より高圧に圧縮して供給する。これで掃引フローを透過物中へ吹き込む。後者では、掃引ガスは透過物ゾーンの圧力とほぼ同じ圧力で供給すること好ましく、真空ポンプのような吸引源を使い、ガスが膜を透過するより早い速度でゾーン41から透過物ガスを抜き出す。これで、透過物ゾーンが真空条件下になり、それにより掃引ガスをモジュールのシェル側41に取り込む。

40

【0035】

掃引フローを達成するのに4つの様式が非常に有用である事が判明した。即ち、これらは向流 吸引、並流 吸引、並流 加圧及び向流 加圧を含む。向流 吸引が好ましい。

【0036】

本発明は、それに関する代表的な態様の実施例でここに説明するが、他に断りがなければ総ての部、割合、及びパーセントはすべて重量に基づく。

【0037】

実施例

（実施例1）

50

独自のコンピューター・数学モデル用ソフトウェアを使用して、一段式分離を下記条件に基づいて計算した：

分離モジュール：	図2のような構成	
モジュール直径	7.62cm	
分離媒体		
基質	微孔性ポリスルホン中空繊維	
膜	65モル%PDD-35モル%TFE共	
重合体の		
	非孔性層膜、	
膜厚さ	0.15 μ m	10
稼働繊維長	76.2cm	
繊維数	約2543	
繊維充填密度	53%	
繊維外径	1.1mm	
繊維内径	0.8mm	
酸素/窒素選択性	2.50 条件	
原料組成	空気(20.95体積%酸素； 79.05体積%窒素)	
ポートT1における原料圧力	239 kPa絶対値	
掃引フロー組成	空気(20.95体積%酸素； 79.05体積%窒素)	20
ポートT2における掃引圧力	1気圧(101kPa絶対値)	
温度	25℃	

【0038】

3つの段階カット(stage cut)のそれぞれの値での掃引フロー速度を計算し、結果は表Iに示した。

【0039】

【表1】

表 1

掃引フロー、原料当たり%	残留物中の窒素(体積%)		
	段階カット	段階カット	段階カット
	0.25	0.50	0.85
0	81.62	85.33	94.54
10	82.27	85.71	90.55
20	82.59	85.90	89.48
30	82.77	86.00	89.00
40	82.89	86.05	88.72
50	82.97	86.09	
60	83.03	86.11	
70	83.07	86.13	
80	83.10	86.13	
90	83.13	86.14	
100	83.15	86.14	
125	83.19	86.13	
150	83.20	86.11	
175	83.21		
200	83.22		

【0040】

表1は、掃引なしで約90%未満の富化窒素を提供する分離・富化が、掃引フローでかなり向上することを示す。例えば、段階カット0.25でほんの10%の掃引フローで81.62%から82.27%になり、原料ガス比増加分25.3%に向上する。200%の掃引フローで、増加分は61.9%向上する。0.50の段階カット条件下の増加分の向上はより小さいが、6.0%の低いレベルから12.9%の高いレベルに達し、なお顕著である。高い段階カットでは、掃引フローは40%の掃引で、10%の掃引での25.8%の増加分ロスから37.6%の増加分のロスまで生成する。この例は、一段、低～中程度レベル迄の段階カットに於いて、低選択性の膜分離プロセスでの掃引が本質的に難透過性成分の純度を向上させる可能性を持っていることを示す。高い段階カットより低いポンプ/送風機速度で操作ができるので、低い段階カットでよい性能が得られるのは望ましい。さらに、そのような膜が典型的にはより高い透過性したがって、優れた生産力を示し、その為に、低選択性膜で富化を向上させる能力を持つことはまた有利である。従って、この発明では、膜面積が小さい、より小型のモジュールが使用できる。

【0041】

(実施例2)

数学モデルを使用して、ガス分離に対する掃引フローの効果を調べた。

計算は以下の点以外、例1と同じプロセス・パラメーターに基づいて行った。:

分離モジュール: 図2のような構成

モジュール直径 17.8cm

分離媒体

基質 微孔性ポリスルホン中空繊維

膜 65モル%PDD~35モル%TFE共重合体の

非孔性層膜

10

20

30

40

50

繊維数 約 7 9 , 0 3 0
 繊維充填密度 4 0 %
 繊維外径 0 . 4 m m
 繊維内径 0 . 3 m m
 酸素 / 窒素選択性 5 . 0

【 0 0 4 2 】

モデル研究の結果は表 2 に示す。

【 0 0 4 3 】

【表 2】

表 2

10

掃引フロー、 原料当たり%	段階カット 0. 05		段階カット 0. 10		段階カット 0. 25		段階カット 0. 50	
	残留物 N ₂ 体積%	T2-T1 ΔP Pa						
0	79. 81	68. 9	80. 62	68. 9	83. 38	68. 9	89. 4	68. 9
25	80. 94	758	82. 36	414	85. 64	207	89. 60	138
50	81. 08	1448	82. 69	758	86. 25	345	89. 75	207
75	81. 13	2068	82. 82	1103	86. 50	483	89. 70	276
100	81. 15	2758	82. 90	1448	86. 64	620	89. 66	345
125	81. 16	3447	82. 94	1793	86. 72	758	89. 63	414
150	81. 17	4068	82. 97	2137	86. 78	896	89. 61	483
175	81. 17	4757	82. 99	2482	86. 82	1034	89. 60	552
200	81. 17	5378	82. 99	2827	86. 82	1172	89. 58	620

20

【 0 0 4 4 】

この例は、原料ガス掃引フローを一段膜分離へ加えることが、原料ガス当たり掃引フロー値 7 5 % 未満、及び段階カット 0 . 5 0 未満において、高選択性膜の残留物の窒素純度を向上させるのに有効なことを示す。

【 0 0 4 5 】

(実施例 3 ~ 6 及び比較例 1)

これらの例で、図 3 ~ 6 の中で示すように、ガス分離システムを設定した。

図 3 に参照のように周囲の大気中の空気は移送ライン 5 2 を通して空気圧縮機 5 1 へ導入した。

【 0 0 4 6 】

この空気は圧縮され、ドライヤー 5 3 中で乾燥した。圧力調節器 5 4 を調節して、圧力計 5 6 で示すように膜モジュール 6 0 に供給された空気を希望の圧力に維持した。膜モジュール 6 0 への原料気流は流量計 5 5 で測定した。ロータメーターとして記号的に示したが、様々な例において利用された流量計の各々は、ロータメーター・タイプあるいは容積羽根型ガス流量計のいずれかであった。

【 0 0 4 7 】

膜モジュール 6 0 は、図 2 で図解するような円筒状のシェル・チューブ型であった。モジュールには、0 . 8 m m の内径、0 . 3 m m の壁厚さ及び 2 5 . 4 c m の長さの中空繊維を 2 3 4 0 本備えていた。この中空繊維の管腔は、8 7 モル% P D D / 1 3 モル% T F E 共重合体の酸素 / 窒素選択的ガス透過性組成物で約 0 . 8 3 μ m の厚さに塗付した。操作に先立って、純粋な酸素及び純粋な窒素をモジュールに別々に供給し、透過速度を別々に測定し、酸素について 2 , 4 8 5 ガス透過ユニット (G P U) 及び 1 , 3 2 2 の G P U 窒素であった。従って、モジュールの酸素 / 窒素選択性は 1 . 8 8 であった

40

【 0 0 4 8 】

原料空気はポート T 1 を通してモジュール 6 0 のチューブ側に導入し、ポート T 2 を通して放出され、その際、放出圧力を圧力計 6 2 で測定した。流量計 6 4 が示す希望の流量を

50

得るために、残留物空気流は制御弁 63 で放出側で制御した。大気に排気するに先立って、残留物空気の酸素濃度を Servomex モデル 570A 酸素分析計 65 を使用し、常磁性磁化率法で測定した。シェル側透過物の圧力は、細長いモジュール・シェルの長さの中途に置いた圧力計 61 で測定した。

【0049】

本システムは、下記の手法（実施例 3）による向流 吸引モードで操作した。酸素富化された透過物空気は、真空ポンプ 66 によって、シェル側から原料供給端（つまり原料ポート T1 の近く）に置いた、ポート S1 を通して吸引した。透過物空気の温度は温度計 67 によりポート S1 付近で測定した。透過物の酸素濃度及びフローは、酸素分析計 68 及び流量計 69 でそれぞれ測定した。周囲の大気の掃引空気は、残留物端（つまり残留物ポート T2 の近く）に位置したポート S2 の 1.27 cm の直径穴を通してシェル側へ導入した。

10

【0050】

コンプレッサー 51 を開始し、圧力制御器 54 を調節し、膜モジュール・管への空気供給を約 1.4 kg/cm^2 （約 20 psig（平方インチ当たり約 20 ポンド））に維持するようにした。真空ポンプ 66 を開始し、流量制御弁 63 を調整し、名目上、約 10%、25%、50% あるいは 90% の安定した段階カットを得るようにした。透過物流量は、機器 55 によって測定した原料流量から機器 64 によって測定し残留物流量を差引くことにより求めた。その後、実際の段階カット、つまり、原料流の透過分率は、透過物流量を原料流量で割ることにより計算した。システム機器が指示した圧力、温度、及び流れ濃度を記録した。チューブ間の圧力低下は、56 の原料供給圧力から 62 の残留物圧力を引くことにより計算した。圧力比パラメータは、原料及び残留物圧力 62 及び 56 の平均値をシェル側圧力 61 で割ったものとして定義した。生の流量測定値は、標準温度及び圧力条件下の値（つまり約 16（60°F）、1 気圧）に変換された。掃引空気流量は、シェル側排気流量 69 から透過物流量を引くことにより求めた。この手法は、ポート S2 を閉じて（比較例 1）で繰り返した。

20

【0051】

実施例 3 の手法を繰り返したが、システムは、並流吸引モード（実施例 4）で作動するよう修正した。図 4 に示すように、真空ポンプ 66 はポート S2 に位置し、掃引空気をポート S1 を通して導入した。シェル側の温度は S1 で測定した。システムを向流圧縮モード（実施例 5）及び並流圧縮モード（実施例 6）に構成して、同様に、図 5、図 6 に示すように、この手法を繰り返した（夫々、実施例 5、6）。図に見られるように、送風機 70 でポート S2（向流操作）あるいは S1（並流操作）中に周囲の空気を吹き込んだ。実施例 3～6 及び比較例 1 で記録されたデータ及びそれから計算したパラメータを表 3 に示す。表に掲げた残留物窒素濃度は、機器 65 で測定した酸素濃度を 100 体積% から差引いて計算した。

30

【0052】

実施例 5、6 を標準値及び実施例 3、4 と比較するのはこれらの試験で得た圧力比が異なるので多少困難である（即ち、前者で約 2.15 に対して後者で約 2.35）。圧縮モードの例で圧力比が吸引モード例の圧力比にもっと近接するようにコントロールされていれば、残留物の窒素富化が向上していたであろうと思われる。それにも関わらず、これらの例は、実験条件に変動がある事を考慮に入れると、非掃引フロー・プロセスに比べて掃引フローが残留物流れの窒素富化をおしなべて著しく改善している事が判る。しかも、段階カットを名目上 10% から 90% に上げるにつれて、非掃引条件下の残留物の窒素富化はわずかに増加した。対照的に、段階カットを上げるにつれて掃引フローでは各々残留物窒素濃度が安定して上昇を示した。向流吸引の実施例 3 で最大の増加が実証された。掃引フローは、窒素富化を 85.9～87.6 体積% まで上昇させることができたが、これは非掃引プロセスより十分の数体積% 高く、その点、典型的な設備の非掃引フロー・プロセスの窒素富化能力をかなり実際的に向上させる事を意味する。

40

【0053】

50

(実施例 7 ~ 10 及び比較例 2)

図 3 ~ 図 6 に示すのものと同一のシステム構成を用い、酸素 / 窒素選択性 2.63 の膜モジュールを用いる以外、実施例 3 ~ 6 の手法を繰り返した。モジュールは、0.8 mm の内径、0.3 mm の壁厚さ及び 71.1 cm の長さの 2340 本の中空繊維を備えていた。繊維管腔は、65 mol % PDD / 35 mol % TFE 共重合体の酸素 / 窒素選択的ガス透過性組成物で約 0.34 μ m の厚さに塗付した。純粋な酸素及び純粋な窒素透過速度は別々に測定し、それぞれ 908 GPU 及び 345 GPU であった。

【0054】

これら実施例の結果は表 IV に示す。一般に、比較例 2 と実施例 7 ~ 10 の残留物窒素濃度は各段階カットにおいて各々、対応する比較 1 と実施例 3 ~ 6 の値より大きかった。

例えば、実施例 7 の段階カット 0.263 で窒素 83.2 体積 % を段階カット 0.270 で実施例 3 の窒素 81.9 体積 % の比較すればよい。この結果は、実施例の群で使ったモジュールの酸素 / 窒素選択性の差に起因する。このグループの実施例に就いては、掃引の残留物窒素値は、約 0.90 未満の対応段階カットで、各々非掃引比較例 2 より高かった。向流吸引モードで操作した実施例 7 で窒素濃度は最も上昇した。残留物窒素濃度の成績は、段階カット約 0.90 では、標準とおよそ同等であった。

実施例 11 ~ 14 及び比較例 3

【0055】

酸素 / 窒素選択性 3.8 の膜モジュールが使用したことを除いて、前グループの実施例の手法を繰り返した。モジュールは、分離膜が約 0.2 mm の内径及び 30.5 cm の長さのポリスルホン (ミズーリ州セントルイス Permea 社の製品) である非対称のポリスルホン中空繊維を備えていた。

【0056】

これらの例のデータを表 V に示す。使用した流量計の正確さが不十分なので、これらの例では、段階カット約 0.90 で操作することができなかった。前のグループの例と比較して、対応する段階カットで、より高い酸素 / 窒素選択性を持つ膜モジュールを使用した為より高い残留物窒素濃度が得られた。重要なことには、この発明に関して、掃引フローで得られた残留物窒素濃度は、同様の段階カットで得た非掃引フローの濃度より実質的に高かった。

【0057】

向流吸引掃引フローの実施例 3、7 及び 11 での残留物体積 % 窒素対段階カットのプロットをそれぞれ図 7 ~ 9 に示すが、データ点は黒円で示してある。対応する膜モジュール、即ち比較例 1 ~ 3 を利用する非掃引フローで得た同じデータは、それぞれこれらの図で白円で示してある。これらのプロットは、一段膜モジュール分離において、残留物中約 80 ~ 90 体積 % の窒素間で掃引フローが同じ段階カットで非掃引フローより実質的に高い窒素富化を達成する事を示す。

【0058】

例えば、酸素 / 窒素選択性が 2.83 である図 8 を参照すれば、掃引なしでは段階カット 0.4 の場合僅か 83 体積 % 窒素の残留物が生成するが (点 a)、掃引では 84.5 体積 % 窒素 (点 b) が生成する事が判る。別の見方をすれば、非掃引フロー膜モジュール分離では、同じ 84.5 体積 % 窒素 (点 c) を供給するのに段階カット 0.61 で作動しなければならなくなる。原料ガスの 1 分当たり標準状態の 2.83 立方メートル (100 立方フィート) 毎に、段階カット 0.4 での分離が残留物の 1.70 立方メートル (60 scfm) を生産し、段階カット 0.61 では、残留物を単に 1.10 立方メートル (39 scfm) 生成するので、これは、生産力が極端に減少することを表わす。

【0059】

この新規なプロセスは、混合ガス中の難透過性成分の富化された組成を得るのに一般に使用できる。特に、80 ~ 90 体積 % 窒素の範囲の窒素富化空気を得るのに役立つ。この属性は窒素酸化物のような環境上不適当な排気ガス副産物の減少目的に、内燃機関、特にディーゼルエンジンに燃焼空気を供給するような多くの設備に大きな価値がある。この発明

10

20

30

40

50

の他の利用は、燃料タンク及び食物貯蔵容器用、及び農産物貯蔵庫及びサイロの害虫駆除などの為の空気遮断用に不活性発大気を供給することを含む。

【 0 0 6 0 】

本発明の特定の様式を図面及び前項の記述の説明用に選定し、当業者に本発明のこれらの形式を完全、十分に記述するために特定の用語で実施例を述べたが、実質的に等価か、優れた結果及び/又は業績をもたらす様々な代用及び修正が、下記請求項の範囲及び骨子以内と見なされることを理解すべきである。例えば、前の例において、シェル側ポート S 1 及び S 2 は、円筒状モジュールの軸に沿って見る時 6 時の位置になるように整列させたが、別の態様では、これらのポートはお互いに 1 8 0 度でもよい、即ち、一方を 6 時に他方を 1 2 時に、あるいは他の相対的な角度にずらしてもよい。別の考えられる変法では、繊維がモジュールの延長軸と実質的に平行して整列していない中空繊維モジュールを用いる必要がある。例えば、繊維を、軸に沿って、その回りに螺旋状の経路を通るように巻き付けてもよい。更にもう一つの態様では、シェル側に、モジュールの一端から突き出て、有孔管の形として軸方向に伸び、中空繊維の束「の真中」を通り、該束に囲まれている軸と同心のポートを備えていてもよい。好ましくはこの態様では、繊維束が非ガス透過性フィルムの外部円筒に包まれており、該フィルムは邪魔板的に働いて中心にある有孔管から流出するガスを繊維束の長さ全体に亘って誘導するように働く。

【 0 0 6 1 】

【表 3】

表 3

O ₂ /N ₂ 選択比 1.88	段階 カット	圧力					フロー				濃度		
		原料 供給 kg/cm ² (psig)	残留物 kg/cm ² (psig)	管低下 kg/cm ² (psig)	シエル センチメートル 水注 (インチ水柱)	圧力比	原料 供給 m ³ (scfm)	残留物 m ³ (scfm)	シエル 全体 m ³ (scfm)	透過物 m ³ (scfm)	シエル 温度 °C (° F)	透過物 酸素 体積%	残留物 窒素 体積%
図の参照番号		56	62		61		55	64	69		67	68	65
比較例1	0.097	1.4 (20)	1.34 (19.2)	0.06 (0.80)	4.5 (1.8)	2.32	1.17 (41.2)	1.05 (37.2)	- (-)	0.11 (4.0)	18 (65)	27.0	79.9
	0.253	1.4 (20)	1.37 (19.5)	0.04 (0.50)	5 (2)	2.33	0.49 (17.4)	0.37 (13)	- (-)	0.12 (4.4)	21 (69)	25.1	81.2
	0.588	1.4 (20)	1.39 (19.8)	0.01 (0.20)	5 (2)	2.34	0.24 (8.5)	0.10 (3.5)	- (-)	0.14 (5.0)	22 (72)	22.7	84.1
	0.835	1.4 (20)	1.39 (19.9)	0.01 (0.10)	4.5 (1.8)	2.35	0.18 (6.3)	0.03 (1.04)	- (-)	0.15 (5.3)	22 (71)	26.0	86.8
実施例3	0.113	1.4 (20)	1.34 (19.2)	0.06 (0.80)	-25 (-10.00)	2.39	1.20 (42.3)	1.06 (37.5)	0.45 (15.8)	0.14 (4.8)	18 (65)	21.0	80.1
	0.270	1.39 (19.9)	1.36 (19.4)	0.04 (0.50)	-25 (-10.00)	2.39	0.49 (17.4)	0.36 (12.7)	0.40 (14.2)	0.13 (4.7)	23 (73)	21.1	81.9
	0.588	1.39 (19.8)	1.38 (19.7)	0.01 (0.10)	-17.5 (-7.00)	2.38	0.24 (8.5)	0.10 (3.5)	0.33 (11.5)	0.14 (5.0)	23 (73)	21.1	85.1
	0.838	1.39 (19.9)	1.39 (19.9)	0.0 (0.00)	-15 (-6.00)	2.39	0.18 (6.4)	0.03 (1.04)	0.33 (11.5)	0.15 (5.4)	22 (71)	21.1	87.6
実施例4	0.113	1.4 (20)	1.34 (19.2)	0.06 (0.80)	-25 (-10.00)	2.39	1.20 (42.3)	1.06 (37.5)	0.41 (14.5)	0.14 (4.8)	19 (66)	21.1	80.1
	0.270	1.39 (19.9)	1.36 (19.4)	0.04 (0.50)	-22.5 (-9.00)	2.39	0.49 (17.4)	0.36 (12.7)	0.40 (14.2)	0.13 (4.7)	22 (71)	21.1	81.6
	0.600	1.39 (19.9)	1.39 (19.8)	0.01 (0.10)	-15 (-6.00)	2.39	0.24 (8.5)	0.10 (3.4)	0.33 (11.5)	0.14 (5.1)	22 (72)	21.1	84.1
	0.834	1.39 (19.9)	1.39 (19.9)	0.0 (0.00)	-16.3 (-6.50)	2.39	0.16 (5.8)	0.03 (0.96)	0.34 (12)	0.14 (4.8)	23 (73)	22.0	86.0
実施例5	0.087	1.54 (22)	1.36 (19.4)	0.18 (2.60)	105 (42.00)	2.19	1.17 (41.2)	1.06 (37.6)	0.42 (14.8)	0.10 (3.6)	21 (69)	23.5	80.0
	0.260	1.39 (19.9)	1.37 (19.6)	0.02 (0.30)	105 (42.00)	2.13	0.48 (16.9)	0.35 (12.5)	0.41 (14.4)	0.12 (4.4)	24 (75)	23.1	81.5
	0.600	1.4 (20)	1.38 (19.7)	0.02 (0.30)	105 (42.00)	2.13	0.24 (8.5)	0.10 (3.4)	0.31 (11)	0.14 (5.1)	31 (87)	22.3	84.1
	0.847	1.39 (19.8)	1.39 (19.8)	0.0 (0.00)	118.8 (47.50)	2.1	0.18 (6.4)	0.03 (0.98)	0.32 (11.2)	0.15 (5.4)	33 (92)	21.3	85.9
実施例6	0.090	1.54 (22)	1.36 (19.4)	0.18 (2.60)	105 (42.00)	2.19	1.17 (41.2)	1.06 (37.5)	0.42 (15)	0.10 (3.7)	30 (86)	23.5	80.0
	0.260	1.4 (20)	1.38 (19.7)	0.02 (0.30)	98 (39.20)	2.15	0.48 (16.9)	0.35 (12.5)	0.41 (14.4)	0.12 (4.4)	36 (96)	23.2	81.3
	0.600	1.4 (20)	1.39 (19.9)	0.01 (0.10)	105 (42.00)	2.14	0.24 (8.5)	0.10 (3.4)	0.33 (11.5)	0.14 (5.1)	36 (97)	22.3	83.4
	0.847	1.39 (19.8)	1.39 (19.8)	0.0 (0.00)	118.8 (47.50)	2.1	0.18 (6.4)	0.03 (0.98)	0.31 (11)	0.15 (5.4)	39 (102)	21.6	84.8

10

20

30

【 0 0 6 2 】

【 表 4 】

表 4

O ₂ /N ₂ 選択比 1.88	段階 カット	圧力				圧力比	フロー				シエル 温度 ℃ (° F)	濃度	
		原料 供給 kg/cm ² (psig)	残留物 kg/cm ² (psig)	管低下 kg/cm ² (psig)	シエル センチメートル 水柱 (インチ水柱)		原料 供給 m ³ (scfm)	残留物 m ³ (scfm)	シエル 全体 m ³ (scfm)	透過物 m ³ (scfm)		透過物 酸素 体積%	残留物 窒素 体積%
図の参照番号		56	62		61		55	64	69		67	68	65
比較例2	0.100	1.4 (20.0)	1.39 (19.8)	0.01 (0.20)	-0.6 (-0.25)	2.36	0.68 (23.9)	0.61 (21.5)	- (-)	0.068 (2.4)	19 (67)	30.5	80.0
	0.221	1.4 (20.0)	1.39 (19.9)	0.01 (0.10)	0.8 (0.325)	2.36	0.27 (9.5)	0.21 (7.4)	- (-)	0.059 (2.1)	21 (70)	30.1	81.4
	0.561	1.4 (20.0)	1.39 (19.9)	0.01 (0.10)	0.9 (0.375)	2.35	0.16 (5.7)	0.07 (2.5)	- (-)	0.091 (3.2)	23 (73)	23.7	84.4
	0.914	1.4 (20.0)	1.4 (20.0)	0.0 (0.00)	0.9 (0.375)	2.36	0.10 (3.5)	0.01 (0.3)	- (-)	0.091 (3.2)	23 (74)	16.1	88.8
実施例7	0.096	1.4 (20.0)	1.38 (19.7)	0.02 (0.30)	-18.8 (-7.50)	2.39	0.68 (23.9)	0.61 (21.6)	0.41 (14.50)	0.065 (2.3)	19 (66)	24.1	80.9
	0.263	1.39 (19.9)	1.38 (19.7)	0.01 (0.20)	-18.8 (-7.50)	2.39	0.28 (10)	0.21 (7.37)	0.38 (13.50)	0.074 (2.6)	21 (69)	23.6	83.2
	0.468	1.4 (20.0)	1.39 (19.9)	0.01 (0.10)	-27.5 (-11.00)	2.42	0.13 (4.7)	0.07 (2.5)	0.57 (20.00)	0.062 (2.2)	22 (72)	22.1	86.5
	0.932	1.4 (20.0)	1.4 (20.0)	0.0 (0.00)	-30.0 (-12.00)	2.43	0.09 (3.3)	0.01 (0.225)	0.52 (18.50)	0.088 (3.1)	22 (71)	21.2	88.3
実施例8	0.100	1.4 (20.0)	1.39 (19.8)	0.01 (0.20)	-16.9 (-6.75)	2.39	0.68 (23.9)	0.61 (21.5)	0.41 (14.60)	0.068 (2.4)	19 (67)	24.3	80.8
	0.220	1.39 (19.9)	1.39 (19.8)	0.01 (0.20)	-19.4 (-7.75)	2.40	0.27 (9.5)	0.21 (7.41)	0.39 (13.80)	0.059 (2.1)	21 (70)	23.7	83.0
	0.544	1.4 (20.0)	1.39 (19.9)	0.01 (0.10)	-30.0 (-12.00)	2.43	0.16 (5.7)	0.07 (2.6)	0.55 (19.50)	0.088 (3.1)	21 (69)	22.0	86.0
	0.918	1.4 (20.0)	1.4 (20.0)	0.0 (0.00)	-28.8 (-11.50)	2.43	0.10 (3.4)	0.01 (0.28)	0.52 (18.50)	0.088 (3.1)	22 (72)	21.3	88.0
実施例9	0.105	1.47 (21.0)	1.39 (19.8)	0.08 (1.20)	105 (42.00)	2.17	0.68 (23.9)	0.61 (21.4)	0.39 (13.80)	0.071 (2.5)	29 (84)	23.8	80.7
	0.232	1.39 (19.9)	1.38 (19.7)	0.01 (0.20)	105 (42.00)	2.13	0.27 (9.5)	0.21 (7.3)	0.40 (14.00)	0.062 (2.2)	24 (76)	23.3	82.9
	0.544	1.4 (20.0)	1.39 (19.9)	0.01 (0.10)	84 (33.60)	2.18	0.16 (5.7)	0.07 (2.6)	0.54 (19.00)	0.088 (3.1)	32 (90)	22.0	85.8
	0.915	1.4 (20.0)	1.4 (20.0)	0.0 (0.00)	84 (33.60)	2.18	0.09 (3.3)	0.01 (0.28)	0.52 (18.50)	0.085 (3.0)	33 (92)	21.2	88.3
実施例10	0.109	1.44 (20.5)	1.39 (19.8)	0.05 (0.70)	105 (42.00)	2.15	0.68 (23.9)	0.60 (21.3)	0.38 (13.50)	0.074 (2.6)	31 (87)	23.6	80.7
	0.232	1.39 (19.9)	1.38 (19.7)	0.01 (0.20)	112 (44.80)	2.12	0.27 (9.5)	0.21 (7.3)	0.40 (14.10)	0.062 (2.2)	34 (93)	23.1	82.6
	0.544	1.4 (20.0)	1.39 (19.9)	0.01 (0.10)	80.5 (32.20)	2.19	0.16 (5.7)	0.07 (2.6)	0.54 (19.00)	0.088 (3.1)	37 (99)	22.0	85.3
	0.924	1.39 (19.9)	1.39 (19.9)	0.0 (0.00)	91 (36.40)	2.16	0.10 (3.7)	0.01 (0.28)	0.52 (18.50)	0.096 (3.4)	39 (102)	21.1	86.8

10

20

30

【 0 0 6 3 】

【 表 5 】

表 5

O ₂ /N ₂ 選択比 1.88	段階 カット	圧力				圧力比	フロー				シエル 温度 ℃ (° F)	濃度	
		原料 供給 kg/cm ² (psig)	残留物 kg/cm ² (psig)	管低下 kg/cm ² (psig)	シエル センチメートル 水注 (インチ水柱)		原料 供給 m ³ (scfm)	残留物 m ³ (scfm)	シエル 全体 m ³ (scfm)	透過物 m ³ (scfm)		透過物 酸素 体積%	残留物 窒素 体積%
図の参照番号		56	62	61		55	64	69		67	68	65	
比較例3	0.063	1.4 (20)	1.39 (19.8)	0.014 (0.20)	0 (0)	2.35	0.79 (28)	0.74 (26.25)	- (-)	0.05 (1.8)	20 (68)	33	80.1
	0.310	1.4 (20)	1.4 (19.95)	0.004 (0.05)	0 (0)	2.36	0.28 (10)	0.20 (6.9)	- (-)	0.09 (3.1)	29 (84)	32.1	82.8
	0.483	1.4 (20)	1.4 (20)	0.0 (0.00)	0 (0)	2.36	0.17 (6)	0.09 (3.1)	- (-)	0.08 (2.9)	32 (90)	30.5	86.4
実施例11	0.046	1.4 (20)	1.39 (19.9)	0.007 (0.10)	-20 (-8.00)	2.40	0.80 (28.3)	0.76 (27)	0.20 (7.00)	0.04 (1.3)	21 (69)	20.9	81.1
	0.188	1.4 (20)	1.4 (20)	0.0 (0.00)	-15 (-6.00)	2.40	0.27 (9.6)	0.22 (7.8)	0.18 (6.50)	0.05 (1.8)	23 (74)	20.8	86.0
	0.458	1.4 (20)	1.4 (20)	0.0 (0.00)	-16.3 (-6.50)	2.40	0.17 (5.9)	0.09 (3.2)	0.16 (5.70)	0.08 (2.7)	27 (80)	20.9	88.9
実施例12	0.092	1.4 (20)	1.39 (19.9)	0.007 (0.10)	-20.3 (-8.12)	2.40	0.82 (28.9)	0.74 (26.25)	0.20 (7.00)	0.08 (2.7)	21 (70)	20.9	81.1
	0.147	1.4 (20)	1.4 (19.95)	0.004 (0.05)	-15 (-6.00)	2.39	0.29 (10.2)	0.25 (8.7)	0.19 (6.80)	0.04 (1.5)	21 (70)	20.8	85.6
	0.483	1.4 (20)	1.4 (20)	0.0 (0.00)	-15.5 (-6.20)	2.40	0.17 (6)	0.09 (3.1)	0.16 (5.80)	0.08 (2.9)	23 (73)	20.9	88.9
実施例13	0.092	1.4 (20)	1.39 (19.8)	0.014 (0.20)	70 (28.00)	2.20	0.81 (28.5)	0.74 (26)	0.17 (6.00)	0.07 (2.5)	28 (83)	21.5	82.0
	0.175	1.4 (20)	1.39 (19.9)	0.007 (0.10)	56 (22.40)	2.24	0.29 (10.3)	0.24 (8.5)	0.14 (5.00)	0.05 (1.8)	32 (90)	21.0	86.4
	0.492	1.4 (20)	1.4 (20)	0.0 (0.00)	62.5 (25.00)	2.23	0.17 (5.9)	0.08 (3)	0.15 (5.20)	0.08 (2.9)	36 (97)	21.5	88.6
実施例14	0.101	1.4 (20)	1.39 (19.9)	0.007 (0.10)	70 (28.00)	2.21	0.81 (28.6)	0.73 (25.7)	0.16 (5.50)	0.08 (2.9)	38 (101)	21.3	82.1
	0.190	1.4 (20)	1.39 (19.9)	0.007 (0.10)	56 (22.40)	2.24	0.30 (10.5)	0.24 (8.5)	0.14 (5.00)	0.06 (2.0)	35 (95)	21.4	86.3
	0.483	1.4 (20)	1.4 (20)	0 (0)	56 (22.40)	2.24	0.17 (6)	0.09 (3.1)	0.14 (5.00)	0.08 (2.9)	37 (99)	20.9	89.0

※ 標準リットル/分

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、新規の膜分離プロセスの態様の略図である。

【図 2】 図 2 は、本発明により膜分離プロセスを行うよう適合された中空繊維モジュールの断面図である。

【図 3】 図 3 は、向流・吸引モードにおける新規なプロセスの態様を操作するよう適合された多中空繊維膜モジュールを利用する膜分離装置の略図である。

【図 4】 図 4 は、並流・吸引モードにおける新規なプロセスの態様を操作するよう適合された多中空繊維膜モジュールを利用する膜分離装置の略図である。

【図 5】 図 5 は、向流・圧縮モードにおける新規なプロセスの態様を操作するよう適合された多中空繊維膜モジュールを利用する膜分離装置の略図である。

【図 6】 図 6 は、並流・圧縮モードにおける新規なプロセスの態様を操作するよう適合された多段の中空繊維膜モジュールを利用する膜分離装置の略図である。

【図 7】 図 7 は、酸素/窒素選択性 1.88 である膜分離モジュールを利用し、図 3 のように形成された装置で該新規なプロセスによって空気を分離することにより得られた段階カットの関数としての残留物ガス中の窒素体積%のプロットである。

【図 8】 図 8 は、酸素/窒素選択性 2.63 である膜分離モジュールを利用し、図 3 のように形成された装置で該新規なプロセスによって空気を分離することにより得られた段階カットの関数としての残留物ガス中の体積%窒素のプロットである。

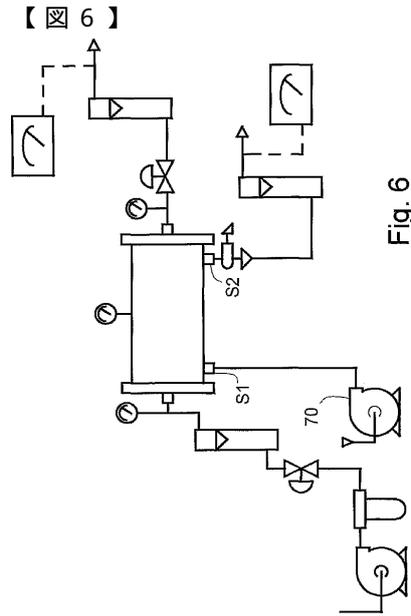
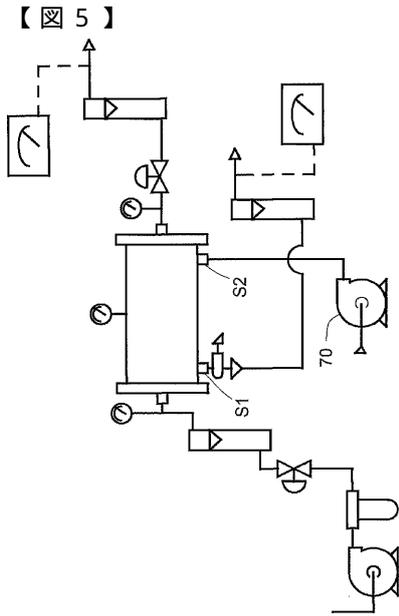
【図 9】 図 9 は、酸素/窒素選択性 3.8 である膜分離モジュールを利用し、図 3 のように形成された装置で該新規なプロセスによって空気を分離することにより得られた段階カットの関数としての残留物ガス中の窒素体積%のプロットである。

10

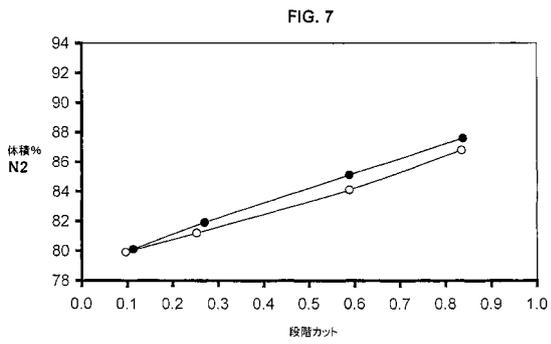
20

30

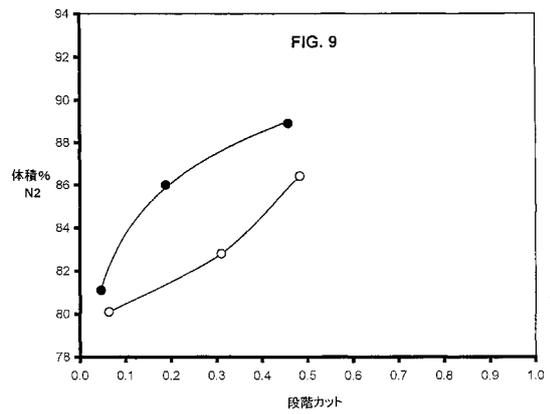
40



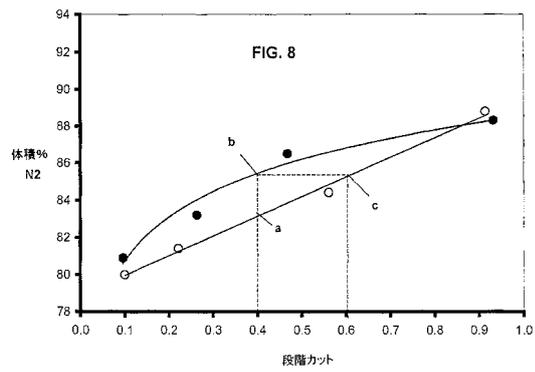
【 図 7 】



【 図 9 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 D 71/36 (2006.01) B 0 1 D 71/36

(72)発明者 スチュアート・マーシャル・ネムサー
アメリカ合衆国 デラウェア州 1 9 8 0 3 ウィルミントン ハンプトン・ロード 3 2 5

審査官 高 岡 裕美

(56)参考文献 実開平 0 4 - 0 6 1 6 1 8 (J P , U)
実開昭 6 1 - 1 6 4 2 3 1 (J P , U)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B01D 53/22
B01D 61/00-71/82