

(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2021-138646

(P2021-138646A)

(43) 公開日 令和3年9月16日(2021.9.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 7/04 (2006.01)	C 0 7 C 7/04	4 D 0 0 6
C 0 7 C 11/06 (2006.01)	C 0 7 C 11/06	4 H 0 0 6
C 0 7 C 7/12 (2006.01)	C 0 7 C 7/12	
B 0 1 D 53/22 (2006.01)	B 0 1 D 53/22	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2020-37102 (P2020-37102)	(71) 出願人	301021533
(22) 出願日	令和2年3月4日 (2020.3.4)		国立研究開発法人産業技術総合研究所
			東京都千代田区霞が関1-3-1
(出願人による申告) 平成26年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発」に係る委託研究、産業技術力強化法第17条の適用を受ける特許出願		(71) 出願人	899000068
			学校法人早稲田大学
			東京都新宿区戸塚町1丁目104番地
		(71) 出願人	000006035
			三菱ケミカル株式会社
			東京都千代田区丸の内1-1-1
		(71) 出願人	513056835
			人工光合成化学プロセス技術研究組合
			東京都千代田区岩本町二丁目11番9号
		(74) 代理人	110002860
			特許業務法人秀和特許事務所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルケン及び／又はアルカンの濃縮方法並びに濃縮装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】膜分離装置と蒸留塔を組み合わせ、炭素数が2～4の範囲内であり同炭素数のアルケンとアルカンを含む混合物から少なくとも一方を濃縮する新規な濃縮方法及び濃縮装置の提供。

【解決手段】膜分離装置と蒸留塔とを組み合わせ、炭素数が2～4の範囲内であつ同炭素数のアルケンとアルカンとを含む原料混合物から該アルケン及び／又は該アルカンを濃縮する濃縮方法であつて、前記原料混合物を膜分離装置に供給しアルケンを膜透過させて濃縮するアルケン濃縮ステップ、及び前記濃縮ステップの膜透過混合物を蒸留塔に供給し、塔頂から軽沸分を留出させ、塔底からアルケンを回収するアルケン回収ステップ、を含む濃縮方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

膜分離装置と蒸留塔とを組み合わせ、炭素数が 2 ~ 4 の範囲内でかつ同炭素数のアルケンとアルカンとを含む原料混合物から該アルケン及び / 又は該アルカンを濃縮する濃縮方法であって、

前記原料混合物を膜分離装置に供給しアルケンを膜透過させて濃縮するアルケン濃縮ステップ、及び

前記濃縮ステップの膜透過混合物を蒸留塔に供給し、塔頂から軽沸分を留出させ、塔底からアルケンを回収するアルケン回収ステップ、を含む濃縮方法。

10

【請求項 2】

前記膜分離装置は 2 段の膜分離装置であり、

前記アルケン濃縮ステップは、前記原料混合物を 1 段目の膜分離装置に供給して膜透過混合物を蒸留塔に供給するとともに、その膜未透過混合物を 2 段目の膜分離装置に供給してその膜透過混合物を前記 1 段目の膜分離装置の供給路に循環供給する、請求項 1 に記載の濃縮方法。

【請求項 3】

前記膜分離装置の理想分離係数が 5 以上である請求項 1 又は 2 に記載の濃縮方法。

【請求項 4】

アルケンを膜透過させて濃縮する膜分離装置と、

蒸留により軽沸分を留出させる蒸留塔と、

前記膜分離装置に接続され、炭素数が 2 ~ 4 の範囲内でかつ同炭素数のアルケンとアルカンとを含む原料混合物を供給する原料供給路と、

前記膜分離装置に接続され、その膜未透過アルカンを回収するアルカン回収路と、

前記膜分離装置及び前記蒸留塔に接続され、その膜透過混合物を前記蒸留塔に供給する膜透過混合物供給路と、

前記蒸留塔に接続され、蒸留塔の塔頂からの留出物を回収する軽沸分回収路と、

前記蒸留塔に接続され、蒸留塔の塔底からのアルケンを回収するアルケン回収路と、を具備する濃縮装置。

20

【請求項 5】

アルケンを膜透過させて濃縮する 1 段目の膜分離装置及び 2 段目の膜分離装置と、

蒸留により軽沸分を留出させる蒸留塔と、

前記 1 段目の膜分離装置に接続され、炭素数が 2 ~ 4 の範囲内でかつ同炭素数のアルケンとアルカンとを含む原料混合物を供給する原料供給路と、

前記 1 段目の膜分離装置及び前記 2 段目の膜分離装置に接続され、前記 1 段目の膜分離装置の膜未透過混合物を前記 2 段目の膜分離装置に供給する膜未透過混合物供給路と、

前記 1 段目の膜分離装置及び前記 2 段目の膜分離装置に接続され、前記 2 段目の膜分離装置の膜透過混合物を前記 1 段目の膜分離装置に循環供給する膜透過混合物循環供給路と、

前記 2 段目の膜分離装置に接続され、その膜未透過アルカンを回収するアルカン回収路と、

前記 1 段目の膜分離装置及び蒸留塔に接続され、その膜透過混合物を前記蒸留塔に供給する膜透過混合物供給路と、

前記蒸留塔に接続され、蒸留塔の塔頂からの留出物を回収する軽沸分回収路と、

前記蒸留塔に接続され、蒸留塔の塔底からのアルケンを回収するアルケン回収路と、を具備する濃縮装置。

30

40

【請求項 6】

前記膜分離装置は、理想分離係数が 5 以上である請求項 4 又は 5 に記載の濃縮装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、膜分離と蒸留とを組み合わせ、同炭素数のアルケンとアルカンを含む混合物からそれらの少なくとも一方を濃縮する濃縮方法や濃縮装置に関するものである。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

従来、プロピレンやエチレンなどは、ナフサや液化石油ガスのスチームクラッキング、製油所での流動接触分解(FCC: Fluid Catalytic Cracking)、天然ガス中のプロパンの脱水素法、メタノールを原料としたMTO(Methanol To Olefin)法やMTP(Methanol To Propylene)法等により生産されている。

そのような生産過程では、プロピレンはプロパンと分離して濃縮する必要がある、また、エチレンはエタンと分離して濃縮する必要がある。そのような同炭素数のアルケン(プロピレン、エチレン等)とアルカン(プロパン、エタン等)を含む混合物からアルケンを分離、濃縮するには、従来蒸留塔が用いられているが、その際多量のエネルギーが消費されることが知られている。

【 0 0 0 3 】

そのような多量のエネルギーが必要とされる濃縮工程については、省エネルギー化が検討されてきており、アルケンとアルカンの混合物からアルケンを分離、濃縮する際に膜分離装置を利用することも検討されている。

【 0 0 0 4 】

プロピレンの濃縮における膜分離装置の利用形態としては、蒸留塔を用いず、膜分離装置を1段、又は、2段で使用するもの、1段又は2段の膜分離装置と蒸留塔とをハイブリッド化したものが検討されている(非特許文献1参照)。

【 0 0 0 5 】

また、膜分離装置と蒸留塔とをハイブリッド化した濃縮において、膜分離装置を2段とし、1段目の膜分離装置の膜透過物を2段目の膜分離装置に供給し、且つ2段目の膜分離装置の未透過物を1段目の膜分離装置に循環させることが検討されている(特許文献1参照)。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献1 】 特開 2 0 1 8 - 1 5 4 5 9 1 号公報

【 非特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 非特許文献1 】 平成 2 8 年度 NEDO 『TSC Foresight』セミナー(第2回)松方正彦「高性能膜分離プロセスの 最新動向と将来展望」8 - 1 0 頁

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

1 段又は 2 段の膜分離装置と蒸留塔とをハイブリッド化したものは、原料ガス中のアルケン濃度が高い場合だけでなく比較的低い場合でも省エネルギー化が可能であるとされているところ、本発明者らが検討したところでは、省エネルギーの観点から更なる改善の余地を残していた。

本発明は、膜分離装置と蒸留塔とを組み合わせ、炭素数が 2 ~ 4 の範囲内であり同炭素数のアルケンとアルカンを含む混合物から少なくとも一方を濃縮する新規な濃縮方法や濃縮装置を提供することを課題とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、膜分離装置と蒸留塔とをハイブリッド化した濃縮についての検討をすすめ、省エネルギーの観点から、更なる改善が可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

本発明は、以下の要旨を含む。

(1) 膜分離装置と蒸留塔とを組み合わせ、炭素数が 2 ~ 4 の範囲内でかつ同炭素数のアルケンとアルカンとを含む原料混合物から該アルケン及び / 又は該アルカンを濃縮する濃縮方法であって、

前記原料混合物を膜分離装置に供給しアルケンを膜透過させて濃縮するアルケン濃縮ステップ、及び

前記濃縮ステップの膜透過混合物を蒸留塔に供給し、塔頂から軽沸分を留出させ、塔底からアルケンを回収するアルケン回収ステップ、
を含む濃縮方法。

(2) 前記膜分離装置は 2 段の膜分離装置であり、

前記アルケン濃縮ステップは、前記原料混合物を 1 段目の膜分離装置に供給して膜透過混合物を蒸留塔に供給するとともに、その膜未透過混合物を 2 段目の膜分離装置に供給してその膜透過混合物を前記 1 段目の膜分離装置の供給路に循環供給する、(1) に記載の濃縮方法。

(3) 前記膜分離装置の理想分離係数が 5 以上である (1) 又は (2) に記載の濃縮方法。

(4) アルケンを膜透過させて濃縮する膜分離装置と、

蒸留により軽沸分を留出させる蒸留塔と、

前記膜分離装置に接続され、炭素数が 2 ~ 4 の範囲内でかつ同炭素数のアルケンとアルカンとを含む原料混合物を供給する原料供給路と、

前記膜分離装置に接続され、その膜未透過アルカンを回収するアルカン回収路と、

前記膜分離装置及び前記蒸留塔に接続され、その膜透過混合物を前記蒸留塔に供給する膜透過混合物供給路と、

前記蒸留塔に接続され、蒸留塔の塔頂からの留出物を回収する軽沸分回収路と、

前記蒸留塔に接続され、蒸留塔の塔底からのアルケンを回収するアルケン回収路と、
を具備する濃縮装置。

(5) アルケンを膜透過させて濃縮する 1 段目の膜分離装置及び 2 段目の膜分離装置と、
蒸留により軽沸分を留出させる蒸留塔と、

前記 1 段目の膜分離装置に接続され、炭素数が 2 ~ 4 の範囲内でかつ同炭素数のアルケンとアルカンとを含む原料混合物を供給する原料供給路と、

前記 1 段目の膜分離装置及び前記 2 段目の膜分離装置に接続され、前記 1 段目の膜分離装置の膜未透過混合物を前記 2 段目の膜分離装置に供給する膜未透過混合物供給路と、

前記 1 段目の膜分離装置及び前記 2 段目の膜分離装置に接続され、前記 2 段目の膜分離装置の膜透過混合物を前記 1 段目の膜分離装置に循環供給する膜透過混合物循環供給路と、

前記 2 段目の膜分離装置に接続され、その膜未透過アルカンを回収するアルカン回収路と、

前記 1 段目の膜分離装置及び蒸留塔に接続され、その膜透過混合物を前記蒸留塔に供給する膜透過混合物供給路と、

前記蒸留塔に接続され、蒸留塔の塔頂からの留出物を回収する軽沸分回収路と、

前記蒸留塔に接続され、蒸留塔の塔底からのアルケンを回収するアルケン回収路と、
を具備する濃縮装置。

(6) 前記膜分離装置は、理想分離係数が 5 以上である (4) 又は (5) に記載の濃縮装置。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 1 】

本発明の濃縮方法や濃縮装置によれば、炭素数が 2 ~ 4 の範囲内でかつ同炭素数のアルケンとアルカンとを含む混合物からアルケンとアルカンの少なくとも一方を更に少ないエネルギーで効果的に濃縮することができる。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】**【 0 0 1 2 】**

【図 1】本発明の一形態である濃縮装置の概略図である。

【図 2】実施例 1 において膜分離装置 10 の膜面積と膜分離装置 9 の膜面積の関係を示す図である。

【図 3】実施例 1 において膜分離装置 10 の膜面積と膜透過物（透過流れ）0 中のプロパン流量を示す図である。

【図 4】比較例 1 の概略図である。

【図 5】実施例 1 と比較例 1 の投入エネルギーの比較の図である。

【図 6】比較例 2 の概略図である。

10

【図 7】比較例 3 の概略図である。

【図 8】比較例 4 の概略図である。

【図 9】実施例 1 と比較例 2, 3, 4 の投入エネルギーの比較の図である。

【図 10】膜の分離係数によるエネルギー消費量変化を示す図である。

【発明を実施するための形態】**【 0 0 1 3 】**

本発明の一実施形態は、膜分離装置と蒸留塔とを組み合わせ、炭素数が 2 ~ 4 の範囲内でかつ同炭素数のアルケンとアルカンとを含む原料混合物から該アルケン及び / 又は該アルカンを濃縮する濃縮方法である。具体的には、原料混合物を膜分離装置に供給しアルケンを膜透過させて濃縮するアルケン濃縮ステップ、及び前記濃縮ステップの膜透過混合物を蒸留塔に供給し、塔頂から軽沸分を留出させ、塔底からアルケンを回収するアルケン回収ステップ、を含む。

20

【 0 0 1 4 】

炭素数が 2 ~ 4 の範囲内でかつ同炭素数のアルケンとアルカンの組み合わせは、エチレンとエタン、プロピレンとプロパン、ブテンとブタン、が挙げられる。原料混合物は、これらのいずれかの組み合わせを含み、更に他の成分を含んでいてもよい。

【 0 0 1 5 】

製品として求められるアルケンの濃度は、使用目的により異なる。例えば、プロピレンの場合、ポリマーグレード（99.5%以上）、ケミカルグレード（93%以上）、リファイナリーグレード（60%以上）などがあり、濃度を高くするには、その分、精製にかかるエネルギー負荷が大きくなる。

30

【 0 0 1 6 】

アルケン濃縮ステップは、原料混合物を膜分離装置に供給しアルケンを膜透過させてアルケン濃度を濃縮するステップである。膜分離装置に用いられる分離膜は、同炭素数のアルケンとアルカンとを含む原料混合物からアルケンを透過できれば特段限定されず、典型的には、ゼオライト膜、MOF 膜、シリカ膜が用いられる。ゼオライト膜としては、FAU 型ゼオライト分離膜、BEA 型ゼオライト膜があげられる。

膜分離装置の形式としては、十字流式、向流式、並流式などの形式が存在するが、いずれの形式も採用することができる。膜分離装置では、アルケンとアルカンは気体状態で膜分離されるので、原料混合物が液体を含むなどの状態に応じて、原料混合物の供給路に原料混合物を加熱する、加熱器を設けることもできる。

40

【 0 0 1 7 】

膜分離装置の分離膜は、理想分離係数が通常 5 以上、好ましくは 8 以上、より好ましくは 15 以上である。理想分離係数が小さいと、十分な省エネルギー効果が得られない。分離膜の理想分離係数の上限は限定する必要がなく、実現可能な範囲（現状では、100 程度まで）のものであれば利用できる。

【 0 0 1 8 】

膜分離装置は、1 段の膜分離装置であってよく、2 段の膜分離装置であってもよい。

1 段の膜分離装置である場合、アルケンが濃縮された膜透過混合物を蒸留塔に供給し、膜未透過混合物はアルカン高濃度混合物として回収する。

50

２段の膜分離装置である場合、１段の膜分離装置でアルケンが濃縮された膜透過混合物を蒸留塔に供給するとともに、アルカン高濃度混合物であるその膜未透過混合物を２段目の膜分離装置に供給する。そして２段目の膜分離装置の膜透過混合物は再度アルケンが濃縮されることから、前記１段目の膜分離装置の供給路に循環供給する。そして、２段目の膜分離装置の膜未透過混合物は、アルカン高濃度混合物として回収する。

【００１９】

蒸留塔は、公知の棚段塔や充填塔のいずれのものも使用可能である。蒸留塔の棚段数は、限定されるものではないが、通常１０以上３００段以下とすることができる。

蒸留塔の塔底からの導出物は、リボイラで加熱された後、その一部は塔底側還流路を通じて最下段の棚段に還流され、残部は、アルケン回収路を通じてアルケンとして回収される。アルケンを気体として回収する場合には、アルケン回収路のリボイラ下流側に加熱器を設けることができる。アルケンを液体として回収する場合には、アルケン回収路のリボイラ下流側に冷却器を設けることもできる。

【００２０】

蒸留塔の塔頂からは軽沸分を留出させ、その一部は、塔頂側還流路に設けたコンデンサで冷却された後、蒸留塔の最上段の棚段に還流される。

【００２１】

以下、本発明の具体的な実施形態について、プロピレンの濃縮装置の概略図である図１に基づき説明する。

濃縮装置は、第１の蒸留塔１、第２の蒸留塔５、第３の蒸留塔１５、１段目膜分離膜装置９、２段目膜分離膜装置１０を備える。また、１段目の膜分離装置９に接続され、１段目の膜分離装置９に混合物を供給する原料供給路と、１段目の膜分離装置９及び２段目の膜分離装置１０に接続され、１段目の膜分離装置９の膜未透過混合物を２段目の膜分離装置１０に供給する膜未透過混合物供給路と、１段目の膜分離装置９及び２段目の膜分離装置１０に接続され、２段目の膜分離装置１０の膜透過混合物を１段目の膜分離装置９に循環供給する膜透過混合物循環供給路と、２段目の膜分離装置１０に接続され、その膜未透過アルカンを回収するアルカン回収路と、１段目の膜分離装置９及び第３の蒸留塔１５に接続され、その膜透過混合物を第３の蒸留塔１５に供給する膜透過混合物供給路と、第３の蒸留塔１５に接続され、第３の蒸留塔１５の塔頂からの留出物を回収する軽沸分回収路と、第３の蒸留塔１５に接続され、第３の蒸留塔１５の塔底からのプロピレンを回収するプロピレン回収路と、を備える。

【００２２】

エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、ブテン、ブタンを含む混合物Ａは第１の蒸留塔１に供給される。第１の蒸留塔１では、原料混合物Ａを主にエチレン及びその他の軽沸成分を含む混合物Ｃと、エチレンよりも沸点の高いプロピレン、プロパン、ブテン及びブタンを含む混合物Ｆと、に分離する。このとき、エタンの一部は混合物Ｃに回収されてよく、残部は混合物Ｆ中に含まれてよい。第１の蒸留塔１の段数は例えば１００段であり、混合物の供給段は蒸留塔の任意の段である。

【００２３】

混合物Ｆは、第２の蒸留塔５に供給される。第２の蒸留塔５では、原料混合物Ｆを主に前述の残留したエタン、プロピレン及びプロパンを含む混合物Ｋと、主にブテン及びブタンを含む混合物Ｊと、に分離する。第２の蒸留塔５の段数は例えば１００段であり、混合物の供給は蒸留塔の任意の段である。

【００２４】

混合物Ｋは、１段目の膜分離装置９に供給される。１段目の膜分離装置では混合物Ｋを、膜を透過した膜透過物Ｏ（透過流れともいう）と膜未透過物Ｌ（未透過流れともいう）とに分離する。膜透過物Ｏに含まれるＣ３成分に占めるプロピレンの割合（プロピレン／（プロピレン＋プロパン））は製品として求められる濃度以上であり、第３の蒸留塔１５に供給される。一方膜未透過物Ｌは、プロパンが濃縮されていると同時に１段目の膜分離

で分離できなかったプロピレンの残部が含まれており、２段目の膜分離装置１０に供給される。

【００２５】

２段目の膜分離装置１０では、膜未透過物Ｌを膜透過物Ｎと膜未透過物Ｍとに分離する。膜透過物Ｎは１段目で分離できなかったプロピレンが濃縮されており、再度１段目の膜分離装置９に供給される。一方膜未透過物Ｍは、目的物であるプロピレンが非常に少なくなっているため、系外へ排出される。

【００２６】

第３の蒸留塔１５に供給された膜透過物Ｏは、第３の蒸留塔で更にプロピレンが濃縮され、塔底からの導出液Ｔに含まれるプロピレン濃度が製品規格を満たす濃度となり得る。従来の方法では、ここで塔頂からプロピレンを取り出し、塔底からプロパンを取り出しており、この方法では、プロピレンとプロパンの沸点差が小さいため、蒸留塔でのエネルギー消費が大きかった。本実施形態においては、蒸留塔においてプロピレンと沸点の離れたエタンを分離するため、蒸留塔でのエネルギー消費を抑えることができる。一方第３の蒸留塔１５の塔頂から留出した流出分Ｑにはエタンが含まれる。第３の蒸留塔１５の段数は例えば１００段であり、膜透過物Ｏの供給は蒸留塔の中央付近の任意の段である。

10

【００２７】

第１の膜分離装置の膜透過物Ｏは、第３の蒸留塔１５においてそのアルケン濃度と棚段上のアルケン濃度との差異が最も小さくなる棚段に供給される。膜透過物Ｏは、その温度が供給される棚段内と大差がないように、原料混供給路の加熱器を調整することが望ましい。第３の蒸留塔１５の棚段に供給される膜透過物Ｏの温度を該棚段内の温度に近づけるように、膜透過物供給路に膜透過物の温度を調整する加熱器及び／又は冷却器などの温度調節器を設けてもよい。

20

【００２８】

上記濃縮装置での、膜分離装置９及び１０、並びに第３の蒸留塔１５が濃縮する濃縮対象は、プロピレンとプロパンを含む混合物であるが、これに限られず、エチレンとエタンとを含む混合物、１－ブテンとｎ－ブタンとを含む混合物であっても、濃縮することができる。

この場合、例えば公知の分離膜と蒸留塔を組み合わせることにより濃縮することができる。分離膜の前段で、目的とするアルケン、同じ炭素数のアルカン、目的アルケンよりも炭素数の少ないアルカンの混合物と、それ以外の成分を分離し、分離膜で目的とするアルケンと同じ炭素数のアルカンとを分離し、後段の蒸留塔で目的とするアルケンと目的アルケンよりも炭素数の少ないアルカンとを分離することでエネルギー消費を抑えることができる。

30

【００２９】

１段目の膜分離装置に供給する混合物のアルケン濃度は特に限定されるものではないが、６０モル％以上である場合に、比較的低エネルギーでの濃縮が可能となる。上限は特に限定されないが、通常９０％以下である。アルケンとアルカンを含む原料混合物は、それ以外の成分や不純物などを含有しないことが望ましいが、濃縮に支障がない程度であれば、それ以外の成分や不純物を所定量以下（例えば、１０モル％以下、好ましくは５モル％以下、より好ましくは１モル％以下）含有することも許容される。

40

【実施例】

【００３０】

実施例及び比較例については、汎用プロセスシミュレータPro/II v9.4を利用し、炭素数が２から４のアルカン及びアルケンの混合物から、プロピレンを分離するプロセスをシミュレーションにより評価した。シミュレーションにあたり、混合物の熱力学的物性は、Peng-Robinson式を適用、物性推算に必要なデータは、Pro/II v9.4に内蔵のデータを利用した。

【００３１】

（フィード条件）

50

フィードはMTO反応器から得られる混合物を想定し、供給流量は 2360 kmol/h 、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、ブテン、ブタンの濃度は、それぞれ18.7、25.6、46.2、3.4、4.2、1.9モル%、温度は39.8、圧力は3873.6 kPaとした。

【0032】

(製品規格)

ポリマーグレードのプロピレン製造を想定し、流量は 1082 kmol/h 、製品中のプロピレンの濃度は、99.5モル%以上、プロピレンの回収率は99.5%以上とした。

【0033】

(膜性能)

膜はAg-FAU型のゼオライト膜を想定し、プロピレンの透過率は $1 \times 10^{-7} \text{ mol/(m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s)}$ 、プロピレンとパラフィンの透過率比を25、プロピレンとエチレンの透過率比を3と設定した。

【0034】

(実施例1)

図1に、実施例1の膜分離と蒸留のハイブリッドプロセスの概略を示す。3基の蒸留塔1、5、15、リボイラ3、7、17、コンデンサ2、6、16、2基の膜分離装置9、10、圧縮機11、13、熱交換器8、12、14、1基のバルブ4を備える。

【0035】

1塔目の蒸留塔1では、主にエチレン及びエチレンよりも沸点の低い軽沸成分を塔頂から回収する。1塔目の蒸留塔1の段数は50段とした。蒸留塔の塔頂圧力は、3873 kPaとした。混合物の供給段は、1塔目の蒸留塔1のリボイラ3の熱量が最小となる28段目とした。1塔目の蒸留塔1の缶出液Fの流量を 1333 kmol/h と設定し、この缶出液に含まれるプロピレン流量を 1089 kmol/h と設定した。また、缶出液に含まれるエタンの流量を 20 kmol/h と設定した。

【0036】

2塔目の蒸留塔5では、主に、プロピレン・プロパンとブテン・ブタンを分離する。2塔目の蒸留塔5の段数は50段とした。蒸留塔の塔頂圧力は、1667 kPaとした。混合物の供給段は2塔目の蒸留塔5のリボイラ7の熱量が最小となる8段目とした。2塔目の蒸留塔5の留出蒸気Kの流量を 1164 kmol/h と設定し、この留出蒸気に含まれるプロピレン流量を 1082 kmol/h と設定した。

【0037】

2塔目の留出蒸気を熱交換器8で120に昇温した後に、膜分離装置9に供給し、主にプロピレンとプロパンを分離する。膜分離装置9の未透過流れを膜分離装置10に供給し、主にプロピレンとプロパンを分離する。膜分離装置10の透過流れNは昇圧した後に、膜分離装置9に供給する。膜分離装置9の透過流れOを昇圧した後に、3塔目の蒸留塔15に供給する。

【0038】

3塔目の蒸留塔15では、主に、プロピレンと少量含まれるエタンを分離する。3塔目の蒸留塔15の段数は150段とした。蒸留塔の塔頂圧力は、1618 kPaとした。膜分離装置9の透過流れOの供給段は、3塔目の蒸留塔15のリボイラ17の熱量が最小となる27段目とした。3塔目の蒸留塔15の缶出液Tの流量を 1082 kmol/h とし、この缶出液Tに含まれるプロピレンの濃度を99.5モル%以上となるように分離した。

【0039】

図1に示した膜分離と蒸留のハイブリッドプロセスの膜分離装置9、10において、膜の分離性能(透過率比)は共通とした。膜分離の透過側圧力は200 kPaとして、供給側圧力は1667 kPaとした。

【0040】

(解析例)

10

20

30

40

50

実施例 1 の膜分離と蒸留のハイブリッドプロセスにおいて製品規格を満たすためには、透過流れ O に含まれるプロピレンの流量が回収率を満たしており、さらに、プロピレンとプロパンの総量中のプロパン濃度が 0.5 モル % 以下にする必要がある。

そこで上記の条件を満たすことが可能な膜分離装置 9、10 の膜面積についてプロセスシミュレータを用いて解析した。計算方法として、膜分離装置 10 の膜面積を変更した場合に、透過流れ O に含まれるプロピレンの流量が 1080 kmol/h になるための膜分離装置 9 の膜面積を算出した。

【0041】

図 2 に膜分離装置 10 の膜面積を変更した場合の膜分離装置 9 の膜面積を示す。膜分離装置 10 の膜面積を大きくすることで、膜分離装置 9 の膜面積は小さくなる。膜分離装置 10 の膜面積の増加は、透過流れ N の流量が増えることを意味しており、膜分離装置 9、10 間のリサイクル流量の増加につながる。これにより、膜分離装置 10 で取り除かれるパラフィンが増えるため、膜分離装置 9 に供給されるプロピレンの濃度が高くなる。その結果、膜分離装置 9 の膜面積が小さくなる。

10

【0042】

図 3 に、膜分離装置 10 の膜面積に対する、透過流れ O 中のプロパンの流量を示す。

膜分離装置 10 によりパラフィン（特に、プロパン）が取り除かれることで、膜分離装置 9 の透過流れ O に含まれるプロパンの流量は低下する。実施例 1 では、3 塔目の蒸留塔 15 の缶出液 T からプロピレンを回収するため、製品規格を満たすためには、透過流れ O に含まれるプロパンの流量は 5.41 kmol/h よりも少なくする必要がある。つまり、膜分離装置 10 の膜面積が 2656 m² よりも大きくする必要があることがわかる。

20

その一方で、膜分離装置 10 の膜面積を過剰に大きく設定することは、圧縮機 11 の負荷も増加し、投入エネルギーが多くなる。そのため、膜分離装置 10 の膜面積は、実施例の実現可能な領域内で小さい値を採用することで投入エネルギーを抑えることができる。

【0043】

（比較例 1）

実施例 1 の膜分離と蒸留のハイブリッドプロセスと、蒸留のみの分離プロセス（比較例 1）との投入エネルギーをプロセスシミュレータにより解析した。図 4 に、蒸留プロセスの概略を示す。

【0044】

1 塔目の蒸留塔 18 では、主に、エチレン・プロピレンとプロピレン・プロパン・ブテン・ブタンを分離する。1 塔目の蒸留塔 18 の段数は 50 段とした。蒸留塔の塔頂圧力は、3873 kPa とした。混合物の供給段は、1 塔目の蒸留塔 18 のリボイラ 20 の負荷が最小となる 21 段目とした。1 塔目の蒸留塔 18 の缶出液流量を 1313 kmol/h と設定し、この缶出液に含まれるプロピレン流量を 1089 kmol/h と設定した。

30

【0045】

2 塔目の蒸留塔 22 では、主に、プロピレン・プロパンとブテン・ブタンを分離する。2 塔目の蒸留塔 22 の段数は 50 段とした。蒸留塔の塔頂圧力は、1667 kPa とした。混合物の供給段は、2 塔目の蒸留塔 22 のリボイラ 24 の負荷が最小となる 18 段目とした。2 塔目の蒸留塔 22 の留出液流量を 1164 kmol/h と設定し、この留出液に含まれるプロピレン流量を 1082 kmol/h と設定した。

40

【0046】

3 塔目の蒸留塔 25 では、主に、プロピレンとプロパンを分離する。3 塔目の蒸留塔 25 の段数は 150 段とした。蒸留塔の塔頂圧力は、1618 kPa とした。混合物の供給段は、3 塔目の蒸留塔 25 のリボイラ 27 の負荷が最小となる 89 段目とした。3 塔目の蒸留塔 25 の留出液流量を 1082 kmol/h と設定し、この留出液に含まれるプロピレン・プロパンの濃度を 99.5 モル % となるように分離した。

【0047】

実施例 1 の膜分離と蒸留のハイブリッドプロセスと比較例 1 の蒸留プロセスの投入エネルギーを比較した結果を図 5 に示す。投入エネルギーは、リボイラ、熱交換器、圧縮機の

50

値を比較した。ここで、圧縮機の投入エネルギーは、所要動力と1次エネルギーへの変換係数 ($9.76 \times 10^{-3} \text{ GJ/h/kW}$) から算出した値である。

【0048】

実施例1の膜分離と蒸留のハイブリッドプロセスと蒸留プロセスの投入エネルギーを比較すると、膜分離を導入することでリボイラ3と17の投入エネルギーが削減されるが、リボイラ7の投入エネルギーは増加した。実施例1の膜分離と蒸留のハイブリッドプロセスにおいては、圧縮機と熱交換器の投入エネルギーが必要となるが、プロセス全体の投入エネルギーは、実施例1の膜分離と蒸留のハイブリッドプロセスの方が蒸留プロセスよりも約57.9%削減された。

【0049】

実施例1の膜分離と蒸留のハイブリッドプロセスと、膜分離装置を1台だけ導入した膜分離と蒸留のハイブリッドプロセス(比較例2、3及び4)の投入エネルギーをプロセスシミュレータにより解析した。

【0050】

(比較例2)

図6に、3塔目の蒸留塔39の直前に膜分離装置36を導入した膜分離と蒸留のハイブリッドプロセスの概略を示す。1塔目の蒸留塔28では、主に、エチレン・プロピレンとプロピレン・プロパン・ブテン・ブタンを分離する。1塔目の蒸留塔28の段数は50段とした。蒸留塔の塔頂圧力は、3873 kPaとした。混合物の供給段は、1塔目の蒸留塔28のリボイラ30の熱量が最小となる21段目とした。1塔目の蒸留塔28の缶出液流量を1313 kmol/hと設定し、この缶出液に含まれるプロピレン流量を1089 kmol/hと設定した。

【0051】

2塔目の蒸留塔32では、主に、プロピレン・プロパンとブテン・ブタンを分離する。2塔目の蒸留塔32の段数は50段とした。蒸留塔の塔頂圧力は、1667 kPaとした。混合物の供給段は2塔目の蒸留塔32のリボイラ34の熱量が最小となる19段目とした。2塔目の蒸留塔32の留出蒸気の流量を1164 kmol/hと設定し、この留出蒸気に含まれるプロピレン流量を1082 kmol/hと設定した。

【0052】

2塔目の留出蒸気を熱交換器35で加熱し、膜分離装置36に供給し、主にプロピレンとプロパンを分離。膜分離装置の面積は、3塔目の蒸留塔39のリボイラ40の負荷が最小となる1991 m²とした。膜分離の透過側の圧力は200 kPaとした。

【0053】

膜分離の透過流れは圧縮機37により1700 kPaまで昇圧して3塔目の蒸留塔39に供給する。膜分離の未透過流れも3塔目の蒸留塔39に供給する。3塔目の蒸留塔39では、主に、プロピレンとプロパンを分離する。3塔目の蒸留塔39の段数は150段とした。蒸留塔の塔頂圧力は、1618 kPaとした。膜分離装置35の透過流れと未透過流れの供給段は、それぞれ、3塔目の蒸留塔39のリボイラ41の負荷が最小となる8と116段目とした。3塔目の蒸留塔39の缶出液の流量を1082 kmol/hとし、この缶出液に含まれるプロピレンの濃度を99.5モル%となるように分離した。

【0054】

(比較例3)

図7に、2塔目の蒸留塔50の直前に膜分離装置47を導入した膜分離と蒸留のハイブリッドプロセスの概略を示す。1塔目の蒸留塔42では、主に、エチレン・プロピレンとプロピレン・プロパン・ブテン・ブタンを分離する。1塔目の蒸留塔42の段数は50段とした。蒸留塔の塔頂圧力は、3873 kPaとした。混合物の供給段は、1塔目の蒸留塔42のリボイラ43の負荷が最小となる21段目とした。1塔目の蒸留塔42の缶出液流量を1313 kmol/hと設定し、この缶出液に含まれるプロピレン流量を1089 kmol/hと設定した。

【0055】

10

20

30

40

50

1 塔目の蒸留塔 4 2 の缶出液を熱交換器 4 6 により加熱し蒸発させ膜分離装置 4 7 に供給し、オレフィンとパラフィンを分離する。膜分離装置 4 7 の膜面積は、2 塔目の蒸留塔 5 0 のリボイラ負荷が最小となる 2705 m^2 とした。膜分離の透過側の圧力は 200 kPa とした。

【0056】

膜分離の透過流れは圧縮機 4 8 により 1700 kPa まで昇圧して蒸留塔に供給し、膜分離の未透過流れも蒸留塔に供給する。2 塔目の蒸留塔 5 0 では、主に、プロピレン・プロパンとブテン・ブタンを分離する。2 塔目の蒸留塔 5 0 の段数は 5 0 段とした。蒸留塔の塔頂圧力は、 1667 kPa とした。膜分離装置 4 7 の透過流れと未透過流れの供給段は、それぞれ、2 塔目の蒸留塔 5 0 のリボイラ 5 2 の負荷が最小となる 1 5 と 2 9 段目とした。2 塔目の蒸留塔 5 0 の留出液流量を 1164 kmol/h と設定し、この留出液に含まれるプロピレン流量を 1082 kmol/h と設定した。

10

【0057】

3 塔目の蒸留塔 5 3 では、主に、プロピレンとプロパンを分離する。3 塔目の蒸留塔 5 3 の段数は 1 5 0 段とした。蒸留塔の塔頂圧力は、 1618 kPa とした。混合物の供給段は、3 塔目の蒸留塔 5 3 のリボイラ 5 5 の負荷が最小となる 8 7 段目とした。3 塔目の蒸留塔 5 3 の留出液流量を 1082 kmol/h とし、この缶出液に含まれるプロピレンの濃度を 99.5 モル%となるように分離した。

【0058】

(比較例 4)

20

図 8 に、1 塔目の蒸留塔 6 0 の直前に膜分離装置 5 7 を導入した膜分離と蒸留のハイブリッドプロセスの概略を示す。混合物を熱交換器 5 6 により蒸発させ膜分離装置 5 7 に供給し、オレフィンとパラフィンを分離する。膜分離装置 5 7 の膜面積は、1 塔目の蒸留塔 6 0 のリボイラ 6 2 の負荷が最小となる 4123 m^2 とした。膜分離の透過側の圧力は 200 kPa とした。

【0059】

膜分離の透過流れは圧縮機 5 8 により 3900 kPa まで昇圧して 1 塔目の蒸留塔 5 9 に供給し、膜分離の未透過流れも 1 塔目の蒸留塔 6 0 に供給する。1 塔目の蒸留塔 6 0 では、主に、エチレン・プロピレンとプロピレン・プロパン・ブテン・ブタンを分離する。1 塔目の蒸留塔 6 0 の段数は 5 0 段とした。蒸留塔の塔頂圧力は、 3873 kPa とした。膜分離装置 5 7 の透過流れと未透過流れは、それぞれ、1 塔目の蒸留塔 6 0 のリボイラ 6 2 の負荷が最小となる 1 0 と 2 8 段目とした。1 塔目の蒸留塔 6 0 の缶出液流量を 1313 kmol/h と設定し、この缶出液に含まれるプロピレン流量を 1089 kmol/h と設定した。

30

【0060】

2 塔目の蒸留塔 6 4 では、主に、プロピレン・プロパンとブテン・ブタンを分離する。2 塔目の蒸留塔 6 4 の段数は 5 0 段とした。蒸留塔の塔頂圧力は、 1667 kPa とした。混合物の供給段は、2 塔目の蒸留塔 6 4 のリボイラ 6 6 の負荷が最小となる 1 9 段目とした。2 塔目の蒸留塔 6 4 の留出液流量を 1164 kmol/h と設定し、この留出液に含まれるプロピレン流量を 1082 kmol/h と設定した。

40

【0061】

3 塔目の蒸留塔 6 7 では、主に、プロピレンとプロパンを分離する。3 塔目の蒸留塔 6 7 の段数は 1 5 0 段とした。蒸留塔の塔頂圧力は、 1618 kPa とした。混合物の供給段は、3 塔目の蒸留塔 6 7 のリボイラ 6 9 の負荷が最小となる 8 9 段目とした。3 塔目の蒸留塔 6 7 の留出液流量を 1082 kmol/h とし、この缶出液に含まれるプロピレンの濃度を 99.5 モル%となるように分離した。

【0062】

図 1 に示した膜分離と蒸留のハイブリッドプロセス(実施例)と図 6、7、8 に示した膜分離と蒸留のハイブリッドプロセス(比較例 2, 3, 4)の投入エネルギーを比較した結果を図 9 に示す。投入エネルギーは、リボイラ、熱交換器、圧縮機の値を比較した。こ

50

ここで、圧縮機の投入エネルギーは、所要動力と1次エネルギーへの変換係数 ($9.76 \times 10^{-3} \text{ GJ/h/kW}$) から算出した値である。

【0063】

実施例1の膜分離と蒸留のハイブリッドプロセスの投入エネルギーは、比較例2、3、4の膜分離と蒸留のハイブリッドプロセスの投入エネルギーよりも、それぞれ、約36、60、65%少なくなった。実施例1のとおりプロピレンの回収方法とプロパンの分離方法を変えることにより、2塔目の蒸留塔5のリボイラ7の負荷は増加量よりも、1塔目の蒸留塔1のリボイラ3と3塔目の蒸留塔15のリボイラ17の負荷の削減量の方が大きくなり、圧縮機11、13や熱交換器8の負荷を考慮しても、プロセス全体で投入エネルギーを削減できることを明らかにした。

10

【0064】

(比較例5)

実施例1と同様のプロセスを想定し、1塔目の蒸留塔1でエタン及びエタンよりも沸点の低い成分を全て留出液Cから回収するとして、プロセス全体のエネルギー消費量を算出した。本比較例においては、膜分離装置9に導入されるのはプロピレンとプロパンのみとなる。そのため、製品規格のプロピレンを膜分離装置9の透過流れOから回収することとなり、3塔目の蒸留塔15は不要となる。

【0065】

比較例5のプロセス全体のエネルギー消費量は、 168.8 GJ/h となり、実施例1のエネルギー消費量 148.9 GJ/h よりも大きくなった。すなわち、第1の蒸留塔1でエタンを全量回収せず、膜分離装置9の後段の蒸留塔15により、塔頂からエタンを分離し、塔底からプロピレンを回収することで、プロセス全体のエネルギー消費量を削減できることが示された。

20

【0066】

(実施例2)

実施例1の膜分離と蒸留のハイブリッドプロセスにおいて、比較例1に対して省エネルギー化が達成可能な膜の分離性能を解析した。具体的には、プロピレンの透過率は固定して、パラフィンの透過率を変更することで、プロピレンとパラフィンの分離係数を変化させ、それ以外の条件は実施例1と同様にしてプロセスシミュレーションを実施した。

【0067】

図10に、膜の分離係数を変えた時のプロセス全体のエネルギー消費量を示す。本実施例において、プロピレンとパラフィンの分離係数が8よりも大きければ、比較例1よりも消費エネルギーが小さくなり、効率的な分離が可能であることが示された。

30

なお、これは本実施例のフィード条件の場合であって、フィード条件が変わった場合、プロセス全体の最適な運転条件を選択することにより分離係数8未満でも効果が得られる。具体的には、フィード組成を変えたり、分離膜の非透過側・透過側の圧力を変えたりすることにより、分離係数が小さい場合でも消費エネルギーを低下させることが可能である。

【産業上の利用可能性】

【0068】

本発明は、例えば、プロピレンとプロパン等の同炭素数のアルケンとアルカンとを含む混合物からそれらの少なくとも一方を高濃度に分離、濃縮するための手段として有利に利用することができ、産業上の利用可能性は極めて高い。

40

本発明は、既設の蒸留塔に膜分離装置を導入する手段としても利用可能であり、また、新設の膜分離と蒸留を組み合わせた装置を設計する手段としても利用可能であり、産業上の利用可能性は極めて高い。

【符号の説明】

【0069】

1、5、15 蒸留塔

9、10 膜分離装置

50

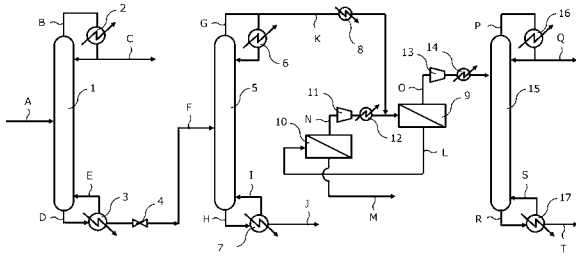
2、6、16 コンデンサ
3、7、17 リボイラ
4 バルブ
11、13 圧縮機
8、12、14 熱交換器
18、22、25 蒸留塔
19、20、26 コンデンサ
20、24、27 リボイラ
21 バルブ
28、32、39 蒸留塔
36 膜分離装置
29、33、40 コンデンサ
30、34、41 リボイラ
31 バルブ
37 圧縮機
35、38 熱交換器
42、50、53 蒸留塔
47 膜分離装置
43、51、54 コンデンサ
44、52、55 リボイラ
45 バルブ
48 圧縮機
46、49 熱交換器
60、64、67 蒸留塔
57 膜分離装置
61、65、68 コンデンサ
62、66、69 リボイラ
63 バルブ
58 圧縮機
56、59 熱交換器

10

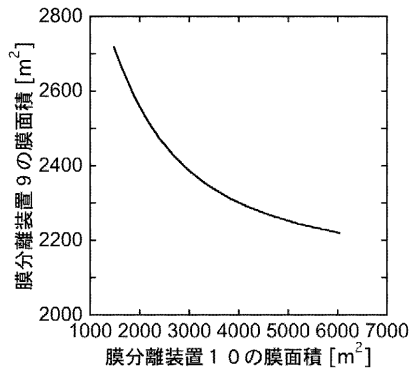
20

30

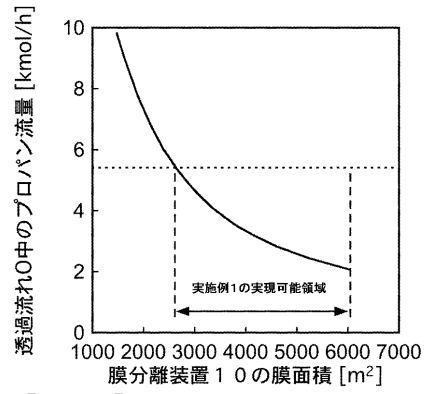
【図 1】



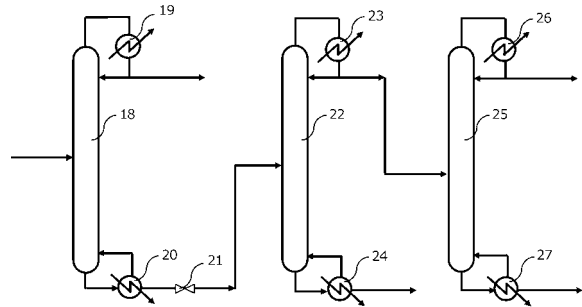
【図 2】



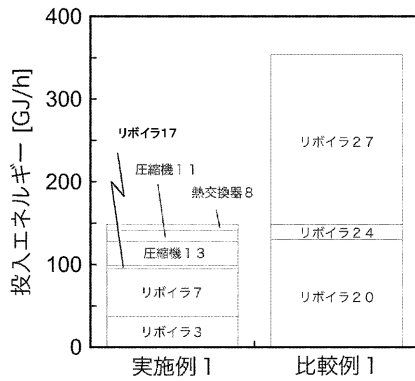
【図 3】



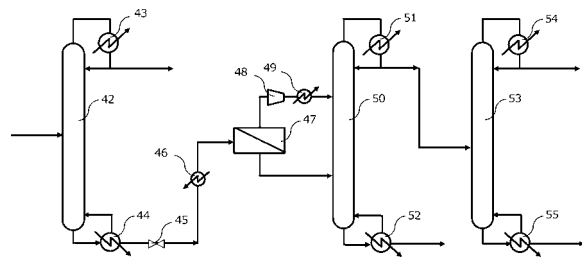
【図 4】



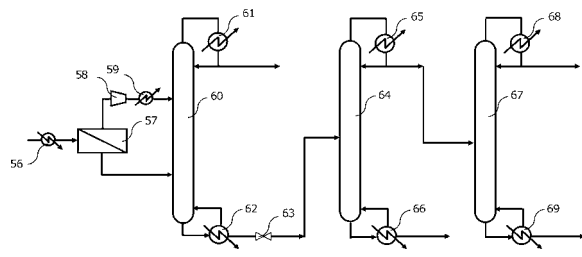
【図 5】



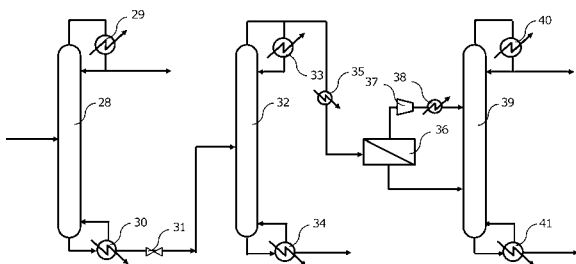
【図 7】



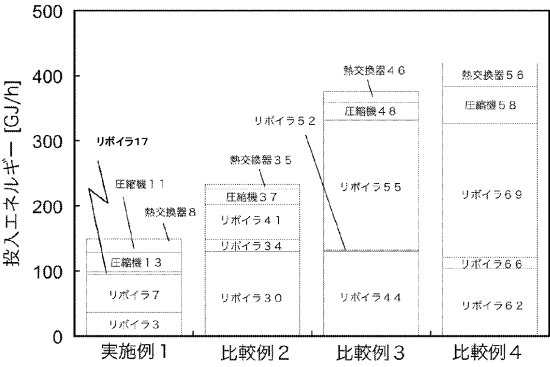
【図 8】



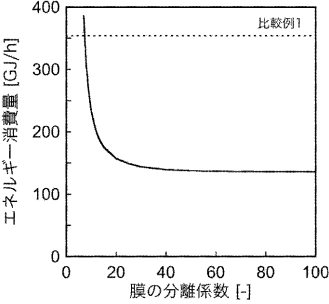
【図 6】



【 図 9 】



【 図 1 0 】



フロントページの続き

- (72)発明者 松方 正彦
東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 0 4 番地 学校法人早稲田大学内
- (72)発明者 酒井 求
東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 0 4 番地 学校法人早稲田大学内
- (72)発明者 片岡 祥
茨城県つくば市梅園 1 - 1 - 1 中央第 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内
- (72)発明者 山木 雄大
茨城県つくば市梅園 1 - 1 - 1 中央第 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内
- (72)発明者 堤内 出
東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱ケミカル株式会社内
- (72)発明者 坂本 尚之
東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱ケミカル株式会社内
- (72)発明者 久次米 正博
東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱ケミカル株式会社内
- (72)発明者 虎谷 信雄
東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱ケミカル株式会社内
- F ターム(参考) 4D006 GA41 JA57Z KA01 KA52 KA54 KA56 KA72 KB18 MB04 MC03
PA05
4H006 AA02 AD11 AD19 BD84