

日立造船式ゼオライト膜脱水システム (HDS™) の開発

Development of the Hitz Dehydration System (HDS™) using Zeolite Membranes



相澤正信	Masanobu Aizawa	①
藤田優	Suguru Fujita	②
高木義信	Yoshinobu Takaki	②
浅利祥広	Yoshihiro Asari	②
矢野和宏	Kazuhiro Yano	②
清水岳弘	Takehiro Shimizu	②

あ ら ま し

当社では、種々のゼオライト膜エレメントおよびそのシステム技術開発を進めているが、本報では A 型ゼオライト膜およびその脱水システム (HDS™) を中心に紹介する。本膜エレメントは、円筒状の多孔質アルミナ部材の外表面に分離機能を担う A 型ゼオライト薄膜をコーティングした構造である。

当社の膜エレメントの特長は、全て無機材料で構成されていることで耐久性に優れ、また分離性能におよぼす膜の微構造部を徹底的に追求したことで、これまで報告されている膜に比べ 2 倍から 6 倍脱水性能が優れていることである。HDS™ は、2008 年に我が国最大のバイオエタノールプラント (北海道・十勝地区) に採用され、現在 2 年近く経過したが、トラブルも無く順調に運転されている。

Abstract

Hitachi Zosen Corporation has been actively engaged in the development of several zeolite membrane elements as well as a complete dehydration system (HDS™). Zeolite elements consist of an alumina support tube and a thin film of zeolite deposited on the outer surface of the tube. These elements are built without the use of any organic material, which leads to high durability. The performances of these elements have been tested and the performance of our NaA type zeolite membrane was 2 to 6 times higher than that of elements in previous reports. HDS™ was adopted for use in Japan's largest commercial bio-ethanol plant in 2008 and has been operated successfully for almost two years without problems.

1. 緒 言

セラミックベースの無機膜は、シャープな細孔径分布を有し、耐熱性、耐薬品性、耐圧性に優れることからその工業的な応用・発展が望まれて久しい。近年の様々な技術進展に伴い、環境・エネルギー、燃料合成などへの新技術創生に対応できるメソ・ナノ膜などの超微細な細孔径を有する分離膜への期待が高まっている。ゼオライトは、ケイ素やアルミニウムなどの金属カチオンと酸素アニオンから形成される規則的な骨格構造を有し、その骨格構造は約190種類 (2009年4月現在) にもおよぶ。その組成 (多様なカチオン種やAl/Si比) に依存して様々な物質に対する親和性が

発現し、また規則的な骨格構造により分子篩効果も期待できるため、ゼオライトの膜製造技術は新規なプロセスを開拓するための分離膜技術として期待が高まってきている¹⁾。具体的にゼオライト膜においては、各種有機溶剤系での分離 (有機溶剤間、脱水など)、酸性物質系での脱水やガス分離あるいは触媒担持型の膜リアクターなど多くの応用候補の領域が挙げられる。本講では、バイオ燃料 (エタノール) や有機溶剤の精製を目的として開発および実用化を行ったA型のゼオライト脱水膜エレメントおよびそれを用いた脱水システム (日立造船式脱水システムとして商標登録: HDS™) を中心に現状の技術を紹介する。

2. ゼオライト膜開発の概要

ゼオライト結晶中には骨格構造に基づく規則的なミ

① Hitz日立造船(株) 事業・製品開発本部 博士(工学)

② Hitz日立造船(株) 事業・製品開発本部

クロ細孔チャンネルが存在し、その組成も多様であって、Al/Si比はゼオライトの親疎水性とイオン交換容量を、カチオン種はカチオン種自身の性質に基づく吸着性とカチオン種の大きさに基づくマイクロ細孔の細孔径を支配する因子となりうる。ゼオライトを膜部材とした分離の原理は、細孔と被分離物質分子の大きさの関係に基づく分子篩作用と分子の細孔内への吸着性の差異の2種類の相互作用と考えられる。各種のゼオライトはそれぞれに特徴ある脱水性能、吸着性能や耐久性（耐水性、耐酸性、耐熱性など）を有しており、被分離物質の性状や共存物質などによって最適なゼオライトの種類と組成を選択し、その膜部材化技術を開発する必要がある。

これまでのゼオライト膜の研究例と細孔径の関係などについて図1²⁾に例示する。例えばNaを添加したA型ゼオライトは、Al含有量が最も多いことに起因して親水性が高く、また細孔径が約0.4 nmであり、分子篩作用も考慮すると脱水用の膜材料として優れている。工業的には目的とするプロセスに対していかに膜プロセスが経済性を発揮できるかが鍵となり、その為には信頼性が高い大型ゼオライト膜を生産性が高いプロセスで製造する技術が重要である。

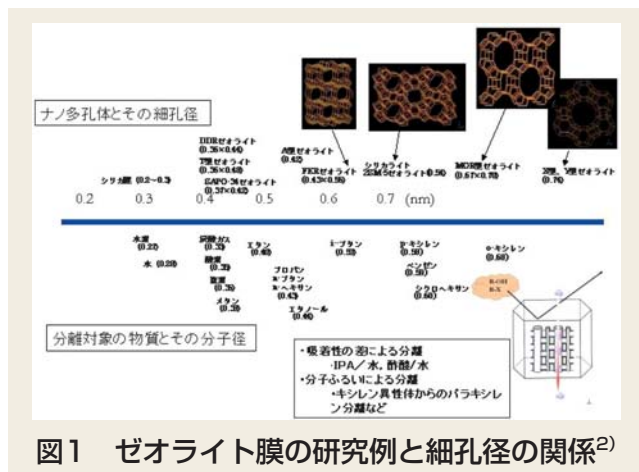


図1 ゼオライト膜の研究例と細孔径の関係²⁾

3. 大型ゼオライト膜の開発

当社では、A型、Y型、ZSM5型およびMOR型などの膜技術開発を進めている。なかでもA型ゼオライト膜はすでに商用化に移行し、国内外のバイオエタノールプラントや有機溶剤脱水用の膜システムとして事業を推進している。

3.1 ゼオライト膜エレメント 膜エレメントは、一般に分離機能を担うゼオライト薄膜とその基盤となる多孔質部材から構成される。膜エレメントの形状は円筒型、平板型あるいはハニカム型など多様な形状が考えられ、目的とする用途によって決定される。多孔質基板は、膜エレメントの構造材料としての信頼性を担う重要な部材で有り、分離物質の透過性のみならず、強度や耐食性、寸法精度など種々の重要な特性を満足しなければならない。当社では、高温・高圧型

の膜エレメントの開発を目指していることから、多孔質基板は円筒型とし、ゼオライト薄膜をその外表面に形成する方法を採用している。この円筒型の多孔質基板（支持管）に必要な特性は、前述の強度特性や被分離物質の透過性以外に真円度、反りなども高性能な膜モジュールを作製する上で重要な特性となる。これらの要素を勘案して、現在の支持管のサイズは外径16 mm-長さ1150 mmとしている。図2にNa添加A型ゼオライト膜エレメントの模式図を示す。このA型ゼオライト薄膜の細孔径は前述したように約0.4nmである。原料に適当な圧力を有する水とエタノールの混合物を供給すると、水の分子径は約0.3nm、エタノールの分子径は約0.5nmであることから、この膜は小サイズの水分子を優先的に内部に透過させることができ、これが膜の分子篩を用いた脱水の原理である。

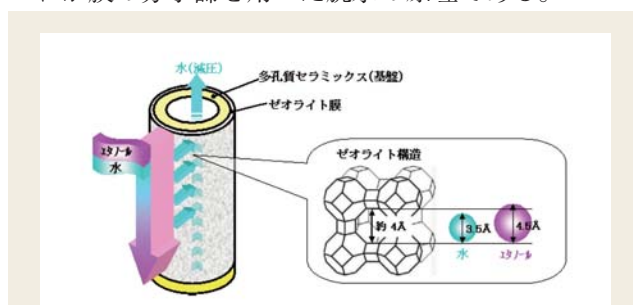


図2 ゼオライト膜の模式図と分子篩の原理

図3に従来のゼオライト膜エレメントの製法および当社が開発した新型ゼオライト膜エレメントの製法を示す。従来は、両端が開口状態の多孔質支持管にゼオライト薄膜を合成されていた。しかし膜モジュールの作製段階で、金属容器（ベッセル）に膜を格納するために金属部材（管板）と接続する必要があることから、従来はゼオライト薄膜合成後に、金属プラグや金属チューブを樹脂製の熱収縮チューブでシール（接続）したゼオライト膜エレメントが作製されていた。しかしながらこの熱収縮チューブ材料固有の特性上、加熱状態が続くことで材料が硬化し、弾力性（プラグやチューブの金属部材とゼオライト膜を接続する力）が失われ、所謂ガス漏れ（分離された物質がまた混ざり合ってしまう分離できなく状態）やさらには金属部材（プラグ、チューブ）とゼオライト膜が外れてしまい膜モジュールが破損するなどの事態が生じやすい。また物質の膜透過流速を増大するためには、後述（例えば(1)式）するように透過の駆動力である膜の1次側（原料側）の物質の温度、圧力を増大することが有効な手段であるが、この樹脂製のシール材の特性（加熱硬化現象）に起因して、運転の温度や圧力におのずと制約（上限）があった。

従って膜性能（物質の透過流速）を向上させ更には膜技術を発展（工業的な採用の加速化）させる上でこのような従来の膜エレメントの構造や製法は、大きな制約や障害要因であると考えられた。そこで当社では、一端が緻密質封止構造であり、もう一端が緻密質開口

構造であり、中央部が多孔質状の特殊な構造を有するアルミナ製支持管の開発に注力し、成功した。次にその支持管の外表面上にゼオライト薄膜を水熱合成法により製膜することで一体型のゼオライト膜エレメントを作製する製法を開発した。これにより当社の膜エレメントは、樹脂材料などを含まず、全て無機材料で構成されており、耐久性に優れ、より高温、高压の条件下でも運転することが可能となった。

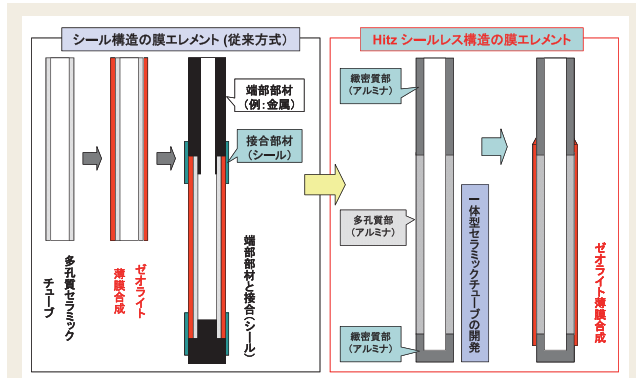


図3 従来型膜エレメント(左図:シール構造)と当社の新型膜エレメント(右図:一体型/シールレス構造)

当社製の膜エレメントの外観を図4に示す。



図4 日立造船製ゼオライト膜エレメントの外観(φ16 mm-1150 mmL)

3.2 ゼオライト膜エレメントの脱水性能

膜分離のプロセスとして、原料が液体の状態にて膜に供給される浸透気化(PV)法とガス状態にて膜に供給される蒸気透過(VP)法の2種が挙げられる。当社では、膜の原料中の不純物による汚染を未然防止するためにVP法を標準的に採用している。膜を透過する物質の流速は、脱水膜の場合は脱水速度(Q)に相当し、以下のような関係式で与えられる。

$$Q = \frac{\text{膜の原料(1次)側と透過(2次)側の水分圧の差}(Pw1 - Pw2)}{\text{分離膜素材の抵抗}(Rm) + \text{運転環境に起因する抵抗}(Rop)} \quad (1)$$

従い脱水速度を向上させるには、以下の方策がある。

①分離膜の1次側(原料側)の水分圧(Pw1)を増大

②分離膜の2次側(透過側)の水分圧(Pw2)を低減

③分離膜素材の抵抗(Rm)を低減

④運転環境に起因する抵抗(Rop)を低減。

①、②はシステムを運転する際のユーティリティ(運転コスト)と密接な関係と制約が有るため、膜エレメントやシステムを開発する上では、③、④が重要な課題である。

ここで、Rmは、物質(水)がゼオライト薄膜内を透過する際の抵抗(Rz)と多孔質支持管内を透過する抵抗(Rs)の2つの抵抗の和として考えられる。Rzはゼオライト種が決定された後は主に薄膜の膜厚に依存する抵抗である。一方、Rsに関しては因子が多くまたそれぞれの相互作用があるため慎重に取り組む必要があるが、一般的には多孔体内の物質の拡散速度(Qd)は以下の(2)式のように与えられる。

$$Qd = \frac{\text{係数}(\alpha) \times \text{気孔率}(\rho) \times \text{気孔径}(dp)^{-2} \times \text{差圧}(Pw1 - Pw2)}{\text{厚み}(t) \times \text{屈曲率}(\xi)} \quad (2)$$

従い、低い抵抗Rmの膜を開発する上では、膜を構成する多孔質支持管の微構造としてρやdpを増大させtやξを低減することが重要である。このような観点から当社では、通常のセラミック量産プロセスにて使用される設備や操作条件の下で、多孔質アルミナ支持管の微構造(ρ、dp、t、ξ)やその製造条件(温度、素地、種々の添加剤など)について多大な実験を行い、膜透過性能(Q)とRmにおよぼす素材因子や製造条件の効果を徹底的に究明した。その結果、膜中の微細な多孔質内の水のモビリティが飛躍的に向上し、それに伴い膜の脱水性能も向上した。

図5に、当社のA型ゼオライト膜のエタノール/水系での脱水性能の推移を示す^{3,4)}。

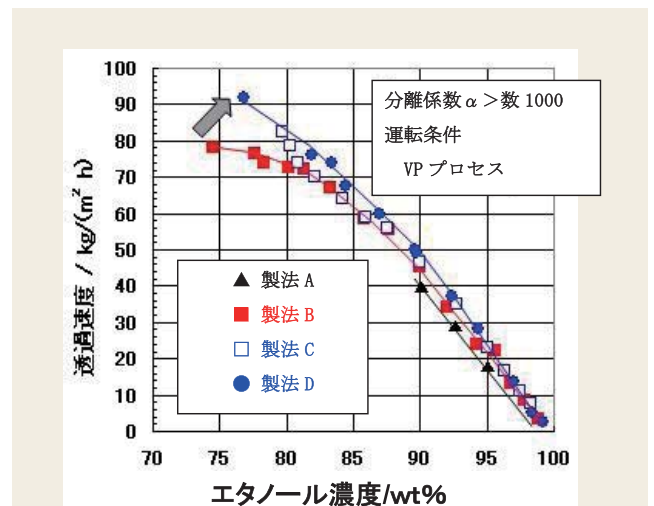


図5 当社製A型ゼオライト膜の性能の推移

測定条件は、運転温度130℃、VPプロセスモードである。膜の透過の駆動力は原理的にゼオライト薄膜の両側の水分圧の差であるため、原料のエタノール濃度が減少するにつれ(水分濃度が増加するにつれ)、膜

の1次側の水分圧が増大するため脱水速度は増大する。製法Bの膜エレメントでは、水分量の増大につれて脱水速度が一定値に漸近する限界流速のような現象が観察されるが、前述したように膜部の微構造を改良することで、その現象は緩和されるとともに、脱水速度も製法C、製法Dの膜エレメントで観察されるように向上した。

図6には同じくエタノールの脱水性能を例に既報^{5,6)}の膜（膜A、膜B）との性能比較を示す。当社製の膜性能は、膜Aに対し約2倍、膜Bに対し約6.5倍脱水能が高いことが分かる。

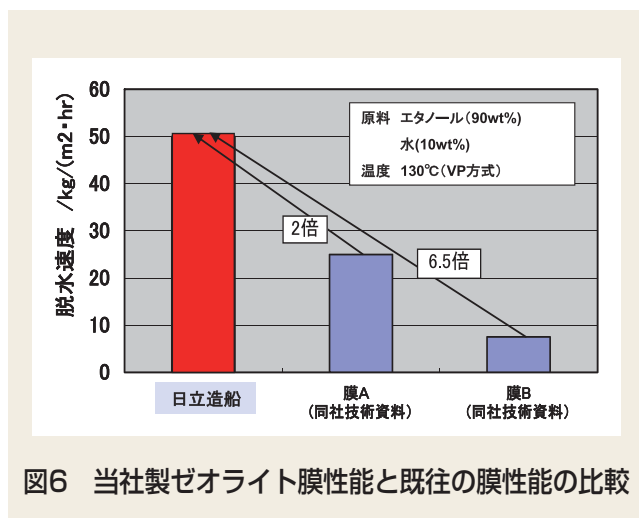


図6 当社製ゼオライト膜性能と既往の膜性能の比較

4. 脱水システム (HDS™) の開発

4.1 膜モジュールの開発 これらの膜エレメントは目的とする生産容量に応じて必要数のモジュールベッセルに格納され、システムに供される。膜モジュールは膜分離システムの核となる機器である。要求される特性としては以下が挙げられる。

- ① 運転に起因する抵抗 (Rop) が小さい
- ② 信頼性向上の面から、膜エレメントには均一な応力が加わることが望ましい。またその場合、圧縮応力として加わる構造が望ましい。(セラミック素材は金属と異なりヤング率は高いものの塑性変形は極めて小さい為、セラミック部材には極力引っ張り応力がかからずなるべく圧縮応力が生ずる状況が長期耐久性 (信頼性) の面から望ましいからである。)
- ③ 信頼性向上の面から、膜エレメント振動 (チューブ振動) などが生じないこと。
- ④ メンテナンスが容易である。
- ⑤ その用途 (カスタマーメリット) に相応の工業的コストであること。

①の観点 (Ropの低減) から、膜表面の原料の濃度分極現象 (境膜現象) が重要な要因となる。即ち、水分が透過した膜表面にはエタノールリッチな層が形成される。もし原料の流れが層流ならばこのエタノールリッチな層内の水分の拡散が透過の律速段階となり、

膜本来の性能が得られにくくなる。従い、原料流れは乱流状態であることが望ましい。

エタノール (90wt%)・水 (10wt%) 系の脱水速度 (透過係数) と乱流因子であるRe数との関係について130°C、VP条件下で測定した結果を図7に示す。

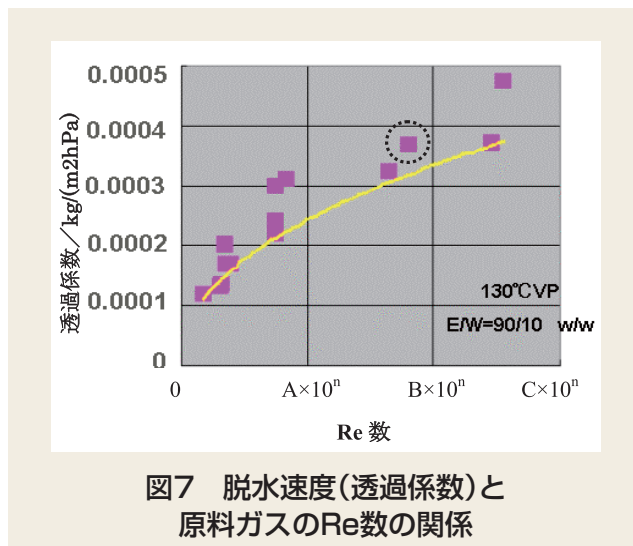


図7 脱水速度(透過係数)と原料ガスのRe数の関係

透過係数は、Re数と共に向上し、調べた範囲では正の相関にあることが判る。既往の研究⁷⁾では、Re数が比較的低い値から透過係数はほぼ一定値に漸近する傾向が報告されている。本開発では、(1)式に示すRmを低減できたために、Ropの効果が既往の研究例に比べより影響を及ぼすこととなり、したがってRopの低減に貢献するRe数の増大に伴い脱水速度 (透過係数) は更に増大したものと考えられる。

なお、図6にて、当社が開発した膜エレメントの脱水速度は約50 kg/m²hであると示したが、これは図7中、破線で囲んだデータに相当する。Re数を増大すればさらに脱水速度は向上する現象は図7に示すように確認されたが、後述するように大型プラントへの適用を図る場合、複数モジュールの設置が必要となり、それに伴い膜モジュール内部やガス配管の原料蒸気流路中に急拡大・縮小などが生じることによる原料蒸気流れの過程での圧力損失等を考慮する必要がある。特に後段の膜モジュールでは圧力損失の影響を十分に考慮して設計する必要がある。現時点では、設計上の安全率を考慮して、図7中の破線で示したデータの条件を当社の標準運転条件 (システム設計上の基本条件、標準的な膜性能) として採用している。

モジュール構造としては種々のデザインが考案されるが、高い脱水速度が必要とされるケースでは、膜の1次側の原料中の濃度分極を低減できるシェル&チューブ型のモジュール構造がコスト面で有利と考えている。

前述した②~⑤の要因を考慮し、膜エレメントに片持ちなどの曲げ応力が生じないように、またメンテナンス (ドレン除去の容易性など) を考慮し、縦型・吊り方式のシェル&チューブ構造の膜モジュール構造を

考案した。図8および図9に膜モジュールベッセルの外観と内部構造の模式図を示す。



図8 膜モジュールベッセルの外観

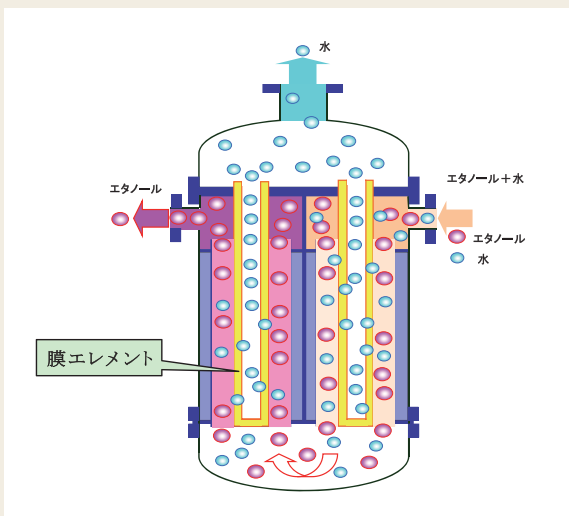


図9 膜モジュールの内部構造模式図

各膜エレメントは金属チューブ（外管）に挿入された構造（2重管構造）となっており、原料蒸気はこの外管と膜エレメントの空隙を流れることとなる。前述したようにRe数（流速）が膜性能に大きく影響をおよぼすことが判明したため、この外管と膜エレメントの位置関係（偏芯の度合い）が脱水性能にどのように影響を及ぼすかシミュレーションし、その得られた知見を反映させて膜モジュールの詳細設計・製作を実施した。

図10に2重管構造の解析モデル⁸⁾を示す。

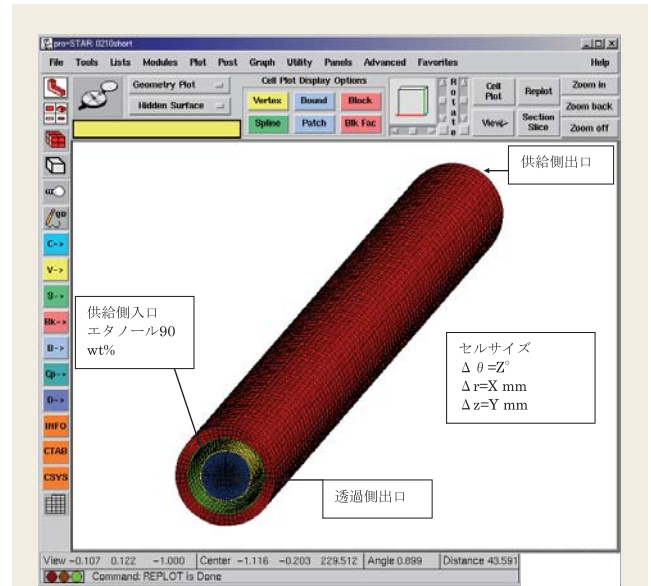


図10 2重管構造の解析モデル

図11に偏芯に伴う膜エレメントの位置に依存した透過流速（係数）を、図12には偏芯に伴う膜のそれぞれの位置での原料の濃度分極状況に関するシミュレーション結果を示す⁶⁾。

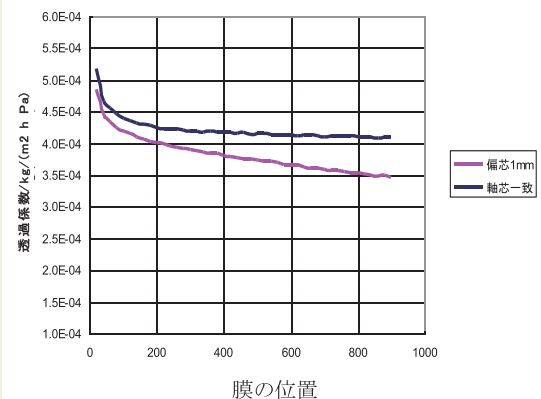


図11 偏芯に伴う膜のそれぞれの位置での透過係数

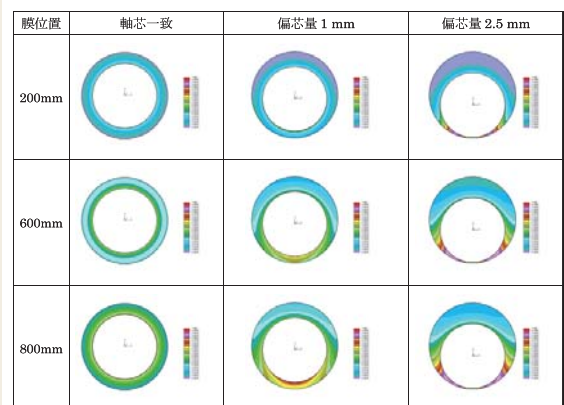


図12 偏芯に伴う膜のそれぞれの位置での原料濃度分極状況

外管に対し膜エレメントが偏って設置されると周囲の空隙の流路面積に差が生じ、原料蒸気の濃度にも分布が生じる。これがRe数については乱流状態にも影響を与えその結果、脱水速度にも分布が生じ、膜本来の性能が得られないという知見が得られた。そこで本開発においては、膜エレメントの外管に対して偏芯が極力小さくなるように構造設計上の工夫を施して膜モジュールを作製することとしている。

4.2 脱水システム (HDS™) の開発 脱水システムとして様々なプロセスが案出されるが、ここではバイオエタノール製造用の無水化システムについて例示する。蒸気透過法 (VP法) において原料蒸気を得る手段として図13に示すように加圧蒸留塔を用い原料の加圧蒸気をそのままダイレクトに膜モジュールに供給するケースと図14に示すように蒸留塔からの原料蒸気を一旦凝縮し液化したものを再度気化器に供給し昇圧した後に膜モジュールに供給するケースがある⁸⁻⁹⁾。

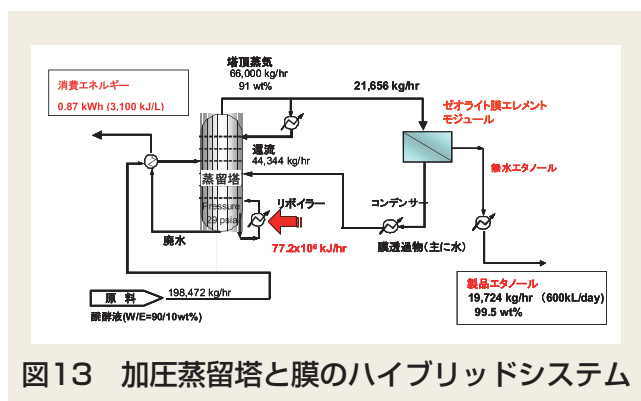


図13 加圧蒸留塔と膜のハイブリッドシステム

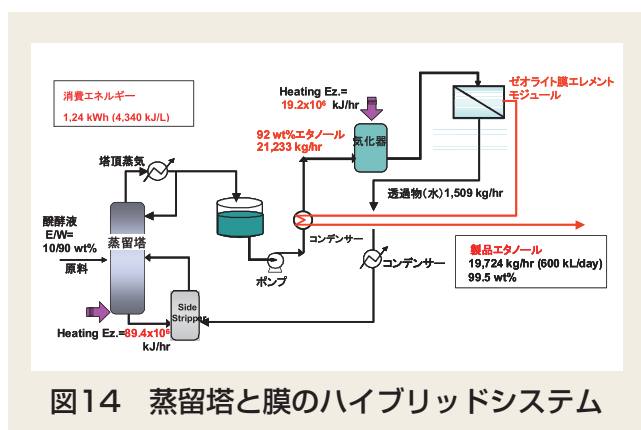


図14 蒸留塔と膜のハイブリッドシステム

原料に依存して発酵エタノール中の不純物は様々な変化をする。従い発酵エタノール中の不純物除去を重要視する場合、蒸留塔はその機能や構造の制約から常圧～減圧方式となる場合が多い。この場合、原料ガスは(1)式に示す駆動力 (P_{w1}) が極めて小さいため、図14のように一旦凝縮して液化し気化器あるいはコンプレッサーなどのよって昇圧して膜モジュールに供給することが必要となる。

無水エタノール1Lを製造する上で蒸留塔や気化器で消費するエネルギーをシミュレーションすると、加

圧蒸留塔ダイレクトシステム (図13) では約3,100kJ/L、図14のように常圧蒸留塔を用い一旦凝縮し、次に気化させるシステムで約4,340kJ/Lとの結果が得られた。省エネルギーの面からは図13のダイレクトシステムが望ましいが、加圧蒸留塔を製造するための初期投資が大きいという課題がある。加えて加圧蒸留塔では一般に不純物 (例えば、ゼオライト材料に吸着しやすいアルデヒドのような低沸系不純物) の除去が困難であり、この場合膜の洗浄などのメンテ費用が高むリスクがある。また加圧蒸留塔では蒸留塔内部 (棚段や充填物) にスケールが付着しやすく、洗浄のためのメンテナンスコストが高むリスクなども考慮する必要がある。従いプラント仕様 (原料種、運転期間、ユーティリティ条件など) を十分に考慮し、いたずらに効率を追求するのではなく、様々なリスクやコストを総合的に考慮してどのようなシステムにすべきかが決定されるべきである。

当社が2008年度にHDS™を受注したバイオエタノールプラント (北海道十勝地区) は年産15,000 kLの生産量を誇る我が国で最大級、そして初めてとなる本格的な商用バイオエタノールプラントである。このプラントにおいては、前述のそれぞれのハイブリッドシステムのメリット、デメリットを総合的に考慮し、図14に示すような常圧蒸留塔と膜のハイブリッドシステムを採用することとした。

また本システムでは、前段の蒸留塔からスリップした不純物を極力カットすることを目的として、単なる気化器では無く、蒸留機能を併せ持った蒸発器を新たに考案して設置した。

図15にこのHDS™の外観を示す (保温工事をする前の状態)。



図15 北海道十勝地区に設置したHDS™の外観

本システムは膜モジュールを4基搭載しており、各々の膜モジュールは、今回開発した新型のゼオライト膜エレメントを276本格納している。本システムは、2009年3月に運転を開始した。ほぼ2年が経過したが、本HDS™においては、膜交換などのトラブルは全く無く、JASOの燃料用無水エタノール規格 (99.6vol%) を十分に満足する99.9vol%超の高品質の無水エタノールが安定して製造されている¹⁰⁻¹¹⁾。

商用プラントの運転を通じて、日立造船製ゼオライト膜エレメントならびにそのHDS™の性能が実証されている。

5. 結 言

当社のゼオライト膜エレメントならびにそれを用いた脱水システム (HDS™) の開発および実用化の状況についてバイオエタノール製造の高効率化の面から概説した。また幅広く産業分野を概観すると、その約30%超のエネルギーを消費している石油・化学関連産業では、その内40%のエネルギーが分離精製を目的とする蒸留プロセスで消費されており、CO₂発生による地球温暖化の防止の観点からもこの多量なエネルギー消費は大きな課題である。このために両産業分野では長年に亘って効率改善に努力した結果その技術は高度に洗練され、改善効果は頭打ちになってきており、革新的で工業的な省エネルギー技術開発にける期待は大きい。その中で膜分離プロセスは大規模な省エネルギー化を達成しうる有力な候補の1つでもある。我々は、日立造船の固有技術の1つであるかかる無機膜技術の更なる高度化、高効率膜システムの実用化を継続することで産業の発展と地球環境との共生に貢献していく所存である。

参考文献

- (1) 例えば、NEDO技術開発機構：「規則性ナノ多孔体精密分離膜材基盤技術の開発」プロジェクト
- (2) 早稲田大学・松方正彦教授からの私信
- (3) 相澤正信；膜分離法を用いたバイオエタノール無水化システムMaterial Srtage、**2008**、10巻、53-54
- (4) S. Fujita et al; Development of Ethanol Dehydration System、Proc. Int. Symp. on Material Cycling Engineering、**2008**、15-16
- (5) 和泉航ほか；ゼオライト膜による燃料用エタノール濃縮脱水プロセスの省エネルギー化、化学工学、**2007**、71巻 (12号)、812-816
- (6) T. Yamamura et al; The Vapor Permeation Module Using Zeolite NaA Membrane for Producing Absolute Ethanol From Biomass Ethanol、Proc. ICIM8、**2004**、599-603

- (7) 青木克裕ほか；バイオリファイナリ技術の工業最前線、(株)シーエムシー出版、**2008**、263-278
- (8) 相澤正信；無機膜を用いたバイオエタノール濃縮脱水技術、第25回ニューメンブレンシンポジウム2008要旨集、日本能率協会、**2008**、S1-2-1～S1-2-16
- (9) Ed. by Gerald Ondrey ; New ceramic-membrane system doubles rate and slashes cost for dehydration ethanol、Chemical Engineering、February **2008**
- (10) 相澤正信；大型ゼオライト膜開発の進展、化学工学会第42回秋季大会要旨集、**2010**、V308
- (11) M. Aizawa et al; Development of Hitz Zeolite Membrane Dehydration System (HDS™) for Bio-Ethanol Production、Abstracts of AIChE、Autumn **2010**、No 19294

【問い合わせ先】

Hitz日立造船(株) プラント・エネルギー本部
プラント営業部
石川 毅
Tel : 03-6404-0841 Fax : 03-6404-0849
E-mail : ishikawa_t@hitachizosen.co.jp

【文責者連絡先】

Hitz日立造船(株) 事業・製品開発本部
相澤正信
Tel : 06-6551-9435 Fax : 06-6551-9906
E-mail : aizawa@hitachizosen.co.jp



相澤正信



藤田 優



高木 義信



浅利 祥広



矢野 和宏



清水 岳弘