

Hitz 式ゼオライト膜を用いた CO₂ 分離システムへの適用

Application for CO₂ Separation System Using Hitz Zeolite Membrane



藤 田	優	Suguru Fujita	①
高 木	義 信	Yoshinobu Takaki	③
矢 野	和 宏	Kazuhiro Yano	①
澤 村	健 一	Ken-ichi Sawamura	②
浅 利	祥 広	Yoshihiro Asari	③
篠 矢	健太郎	Kentaro Shinoya	①

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れを用いたシステムの開発を進めているが、本報では、既報にてバイオエタノール脱水への適用を例に紹介したA型ゼオライト膜での開発をベースに、別種のゼオライトを用いてCO₂を選択的に透過させる膜エレメントを開発した内容を中心に紹介する。ゼオライト膜にとって有効なCO₂分離への適用先は、ガス田から噴出する天然ガスに随伴されるCO₂の除去やIGCCにおける石炭ガス化後のCO₂分離など、被分離媒体が高圧状態で存在する場合に適しており、そのような場合では他の分離技術と比較して大きな省エネ性を実現することができる。

Abstract

Hitachi Zosen Corporation is actively engaged in the development of zeolite membrane elements and separation systems using these membranes. In a past report, we presented the development of a NaA type zeolite membrane element for bio-ethanol dehydration. Here, we introduce one based on it: the development status of the membrane element capable of selective CO₂ permeation using different kind of zeolite. Zeolite membranes are effective for high-pressurized feed gas separation, such as CO₂ removal from natural gas and CO₂ separation from pre-combustion gas in an integrated gasification combined cycle (IGCC). In this application, it can save far more energy than other separation technologies.

1. 緒 言

産業分野の約40%のエネルギーを消費している石油・化学関連産業では、その内の40%程度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。これまで当該産業分野では、長年に亘って効率改善に努力してきたが、効果は頭打ちになってきており、革新的かつ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革新的技術の一つである。

セラミックベースの無機膜は、耐熱性、耐薬品性、耐圧性に優れていることから、その工業的な応用・発展が望まれて久しい。中でもゼオライトは、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、その組成（多様なカチオンやAl/Si比）に依存して様々な物質に対する親和性が発現し、また分子篩効果も期待できるため、ゼオライトによる膜分離技術に期待が高まっている。

そのような背景の中、当社ではバイオ燃料（エタノール）や有機溶剤の精製・脱水を目的としたA型ゼオライトの膜エレメントおよびそれを用いた脱水システムを開発し、現在商用化に至っている。一方でゼオライト膜の更なる用途拡大に向け、A型のほかにY型、MOR型など各種ゼオライト膜の技術開発を進めているが、本稿では地球温暖化に多大な影響を与えているCO₂を選択的に透過させる膜技術の現状について紹介する。

2. 当社ゼオライト膜の概要

当社のゼオライト膜エレメントは冒頭写真に示されているが、直径16mmで長さ1130mmのサイズとなるチューブ

① Hitachi日立造船㈱ 環境・エネルギー・プラント本部 開発センター

② Hitachi日立造船㈱ 環境・エネルギー・プラント本部 開発センター 博士(工学)

③ Hitachi日立造船㈱ 技術開発本部 環境・プラント研究室

形状のものである。

構造としては、高温・高圧環境下など過酷な条件での耐久性を考慮し、熱収縮チューブのような樹脂材料を含まない全て無機材料で構成される一体型のゼオライト膜エレメントを実現している。図1に示すとおり、一端が緻密質状の封止、他端が同緻密質状の開口構造で、それらの間に多孔質状のチューブによって構成されたアルミナ製支持体を作製し、その支持体の外表面上にゼオライトの薄膜が水熱合成法によって成膜されている。

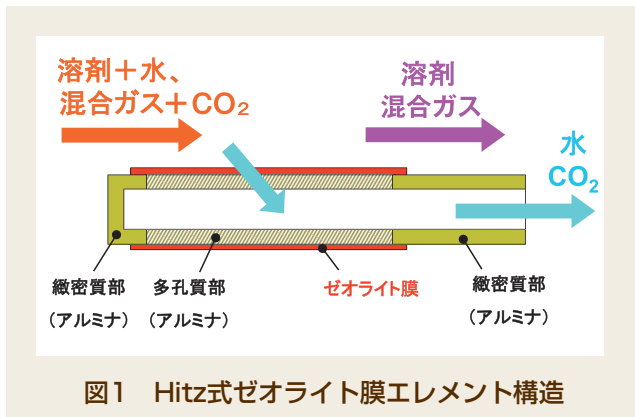


図1 Hitz式ゼオライト膜エレメント構造

この膜エレメントを使って分離する場合、膜エレメントの外表面に沿ってガス状や液状の原料を流し、膜エレメントの内側を減圧させることで、水やCO₂などの分離対象媒体を透過させる。この透過形態は膜エレメントの外側から内側に圧力を加える、つまり膜エレメントに対し圧縮応力を加えることになるが、この形態がより高圧に耐えうる効果をもたらす。

当社ではアルミナ多孔質部分の微構造（空隙率や細孔径など）とゼオライト薄膜とのマッチングに関する実験を行うことで、透過性や分離選択性など膜性能自体の高度化や分離対象媒体による各種ゼオライトの特性を活かした使い分けを実現させている。現在当社で商業化および開発されているゼオライト膜の種類を表1に示すが、本稿で紹介するCO₂分離へ適用されるゼオライト膜はY型となる。

表1 日立造船製ゼオライト膜の種類

種類	Si/Al 比	結晶 口径	用途例
A 型	1.0	4.0Å	低含水/中性有機媒体の脱水
Y 型	3.0	7.5Å	高含水/中性有機媒体の脱水 CO ₂ 等のガス分離
MOR 型	8~10	6.0Å	酸性有機媒体の脱水
ZSM-5 型	10~12	5.5Å	各種ガス分離（精製）

3. CO₂ 分離用途への展開

CO₂が温室効果ガスとして注目され、その排出量増大による地球環境に及ぼす悪影響が叫ばれて久しい。CO₂排出削減への取り組みとして、各種システム・機器の省エネ化や排出権取引などが挙げられるが、一方でCO₂を

分離回収して地球上の地底や海底に貯留させる、いわゆるCCS (Carbon dioxide Capture and Storage) と呼ばれる方法についても世界で開発が進んでいる。

現在このCCSに関してCO₂を処理するのに必要なコストが数千円/ton-CO₂と言われており、このコスト削減が大きな課題となっている。特にCO₂を分離する工程において、技術的には化学吸収法と呼ばれる方法が主流の一つとして挙げられるが、その分離に要するコストに約4,000円/ton-CO₂以上がかかっている状況で、不採算であると言わざるを得ない。

この分離工程の低コスト化を目指して、既往の方法における技術開発も当然進められているが、分離方法として最もシンプルゆえ、低コスト化実現の可能性が高いと言われているのが膜分離法である。そこで本章では、各種分離技術を比較した上で、ゼオライト膜に適した分離用途を述べる。

3.1 CO₂分離技術の比較

これから説明する各々の方法について、概念的な原理を図2に示すが、これら以外にも深冷分離や酸素燃焼といった方法もある。

(1) 吸収法

圧力の低いガスに対しては化学吸収法と呼ばれる方法が一般的に使われるが、これはCO₂を選択的に溶解できるアミンや炭酸カリ水溶液などのアルカリ性溶液を吸収液として利用し、CO₂を化学反応によって吸収させ、その後吸収液を加熱することでCO₂を放出させて回収する方法である。一方圧力の高いガスの場合は、物理吸収法と呼ばれる方法となり、メタノールやポリエチレングリコールなどの吸収液を用いてCO₂を物理的に吸収させ、その後減圧・加熱することでCO₂を放散・回収する方法である。

本方法は技術的には最も進んでいる方法ではあるが、何れもCO₂を放出（放散）させるときに大きな熱エネルギーを必要とする。低エネルギーでの再生可能な吸収液の開発や未利用排熱などの利用による効率化などの開発が進められている。

(2) 吸着法

ゼオライトや活性炭などの多孔質の吸着剤を用いて、比較的高い圧力下で吸着剤にCO₂を吸着させ、その吸着剤から低い圧力下でCO₂を脱着させて回収する方法であり、PSA (Pressure Swing Adsorption) 法とも呼ばれている。さらにCO₂の脱着時に熱を加えて脱着を促進させるPTSA (Pressure and Temperature Swing Adsorption) 法と呼ばれる方法もある。

本方法では脱着時における真空での回収にエネルギーが消費され、また大型化の場合には多数の吸着塔を並べる必要がある点で、吸収法に比較するとコストが高くなると言われているが、圧力の高いガスからのCO₂分離では低コスト化が期待されている。

(3) 膜分離法

高分子膜やセラミック膜などを利用して、膜を介する圧力差を駆動力として気体の透過を促し、目的とする気体 (CO₂) のみを透過させる方法である。

上述のように圧力差を利用して透過させるので、加圧

されたガスであれば追加のエネルギーは必要とされないことから、大幅なコスト削減が期待されている。既往の膜に対する課題として、透過性や選択性の向上、高寿命化などが挙げられるが、その課題を克服する方法の一つとして、ゼオライト膜の適用が考えられる。

3.2 ゼオライト膜に適したCO₂分離用途 一言でCO₂分離といっても、その分離対象となるガスの発生源には多様な種類がある。発電所や鉄鋼分野の関連で発生する燃焼排ガスからのCO₂分離は、その市場性が極めて大きい点を勘案すれば、用途候補先として掲げて開発を進めたいところである。ただし、燃焼排ガスは通常大気圧レベルの圧力であり、膜を透過する駆動力を得るためには、圧縮機などの動力が必要となる。その点から、前項で述べられている通り、膜分離法にとっては加圧されたガスを分離対象とすることが優位であり、以下にその用途例を示す。

(1) 天然ガス随伴CO₂の除去

燃焼後のCO₂発生量が他の化石燃料に比べて少ない天然ガスは今後更に生産量の増大が見込まれているが、そのガス田から噴出する天然ガスにはCO₂が随伴されており、その精製・濃縮過程ではCO₂除去が必要となる。ガス田から噴出してくるガスは数MPa以上の圧力を有していることから、他の分離技術に比べ膜分離には優位な状況を獲得することができる。また膜分離技術が普及されることで生産性向上が図られれば、これまで生産性の観点から採掘をしなかったCO₂含有率の高いガス田にも適用され、生産量拡大に貢献できる可能性がある。

また同様の用途として、バイオガスからのCO₂除去やCO₂を利用したEOR (Enhanced Oil Recovery: 石油増進回収) によって取り出された原油の随伴ガス中に含まれる有益なメタンガスなどからCO₂を除去する場合なども考えられる。

(2) ガス化反応後のCO₂除去

石炭やコークスといった固体燃料や石油、ナフサのような液体燃料をガス化・水蒸気改質して、二次燃料の水素を取り出す過程においてCO₂が発生する。最近このガス化技術において注目されているのが、石炭ガス化複合発電 (Integrated coal Gasification Combined Cycle, IGCC) である。ガス化させるメリットはガスタービンと蒸気タービンのコンバインド発電による高効率化であるが、改質後の加圧された状態から膜を使ってCO₂を分離することにより、ガスタービン燃焼温度を引き上げることができ、何れ燃焼ガスとして排出されるCO₂を燃焼前に加圧環境下で回収することができるメリットがある。

同様の用途として、今後期待される水素社会に向けて、化石燃料から水素を製造する工程でのCO₂除去などにも利用されることが考えられる。

4. 当社ゼオライト膜のCO₂分離性能

本章では、ゼオライト膜によるCO₂分離の仕組みと当社での開発状況として性能の現状を紹介する。

4.1 Y型ゼオライト膜によるCO₂分離の仕組み

ゼオライト膜による分離の仕組みとして、一般的に分子ふるいによるメカニズムと優先 (競争) 吸着によるメカニズムがある。既報に挙げたエタノールからの脱水として使用されているA型ゼオライト膜の場合は、A型ゼオライトの親水性から吸着による効果も十分認められるが、結晶細孔が水とエタノールの各分子サイズの間にあることを利用した分子ふるいによるものである。

一方、今回のCO₂分離に関しては、NaY型ゼオライトという種類が使われているが、この結晶細孔は表1の通り7.5Åであり、例えば前章に掲げたメタンや水素との分離を考えた場合、分子ふるいによる分離は不可能である。ただしNaY型ゼオライトは、ゼオライト結晶内にNa⁺の

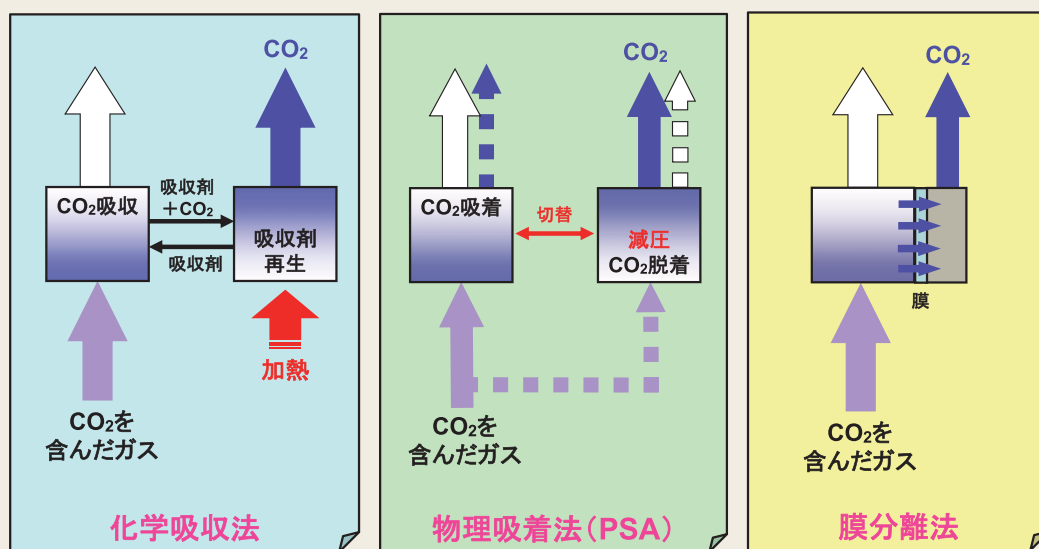


図2 各種CO₂分離技術の概念図

カチオンが存在しているものであり、このNa⁺によってCO₂の高い吸着性が確保されており、NaY型ゼオライトへのCO₂の優先的な吸着性を利用した分離が可能となる。分離メカニズムのイメージとして図3に示すが、水素より吸着性の高いCO₂がゼオライト細孔内を分子で埋めていきながら透過する一方で、細孔内にCO₂分子が埋まることで水素分子が細孔内に入りにくくなり、その結果CO₂の選択性を高めることになっていると考えられる。

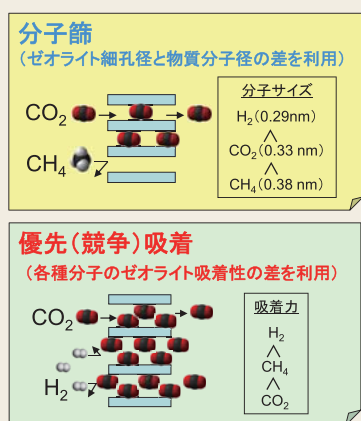


図3 CO₂膜分離のメカニズム

4.2 CO₂の分離性能 ここでは当社で開発中のNaY型ゼオライト膜によるCO₂とH₂における分離性能の状況を中心に紹介する。

4.2.1 ゼオライト素材の特性 図4にゼオライト各種素材としてのCO₂/H₂分離性に対する相対的な特性を示す。ゼオライトの種類によって、CO₂に対する吸着特性や結晶の細孔構造などが異なることから特性に差が見られるが、NaY型は素材としてCO₂/H₂分離に有望であることが示唆されている。

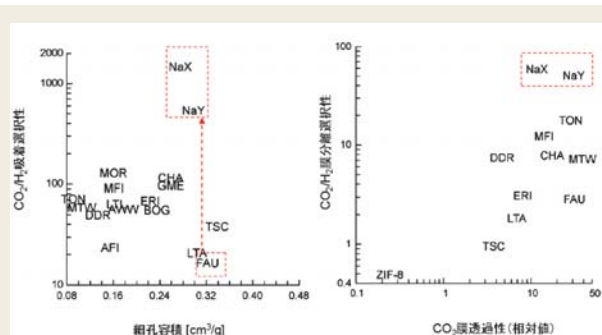


図4 CO₂/H₂に対する各種ゼオライトの特性

4.2.2 CO₂/H₂分離特性 NaY型ゼオライト膜によるCO₂とH₂での分離性能を図5に示す。ここでCO₂回収率とは、原料ガス中に含まれるCO₂のうち、膜を透過した分の比率を示す。CO₂回収率が高くなるほど、膜を透過しないガス中のCO₂濃度が低くなるため、膜一次側(保持側)のCO₂濃度が平均的に低下していくことになるが、図5に示すとおり、その濃度低下にしたがってCO₂とH₂の透過度比が低下していく傾向にある。つまり膜一次側のCO₂濃度がCO₂の分離選択性に影響を及ぼしている。

これは4.1項で述べたCO₂分離のメカニズムに記述されている優先吸着による影響と考えられる。すなわち、膜一次側のCO₂濃度が低くなると、その分ゼオライト細孔内を埋めるCO₂分子が少なくなり、H₂分子が同細孔内を通過しやすくなることに起因していると考えられる。

この結果から、CO₂濃度の低いガスにこのNaY型を適用するのは厳しく、高濃度条件で使用するのが望ましいと言える。

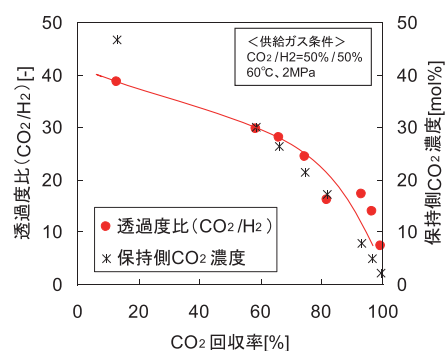


図5 CO₂回収率に対する透過度比

一方、このNaY型は水の吸着性がCO₂より更に高いため、CO₂の分離においてガス中の水分濃度が分離性能に影響を及ぼすことが考えられる。図6にガス中の水分量に対する相対的なCO₂透過量を示す。この図からわかる通り、水分濃度が性能に著しく影響を及ぼしており、NaY型ゼオライト膜が性能を発揮させるためには、供給ガスにある程度の乾燥状態で膜に持ち込むことが必要になり、これは実用化に向けて課題となるケースがあると考えられる。

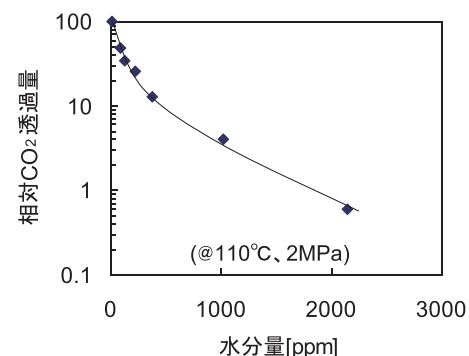


図6 CO₂透過性能における水分の影響

4.2.3 長尺化における性能状況 これまで示してきた性能データは、全て3cmレベルの短い膜を使ったものであるが、商品化の観点から、長尺化における膜性能の均一性確保も欠かすことができない課題である。

当社では標準サイズ(φ16mm×1130mmL)での膜エレメントの製造技術を有しているが、この膜エレメントにおける膜性能の均一性を確認するために、膜エレメントを6cmのピースに分割・切断(図7参照)して、各々のピースにおけるCO₂/H₂分離性能をチェックした。表2に各ピー

スの透過度、透過CO₂濃度、および透過度比を示すが、各々で僅かな差は見られるものの、均一性としては問題ないレベルと判断して良く、当社の製造技術は十分な均一性が確保されている。

また、表2記載の性能数値は既往の高分子膜などと比較して、透過度比（分離性）では同等レベルではあるが、CO₂の透過度は2オーダー以上高い数値を示しており、他種膜を凌駕している。

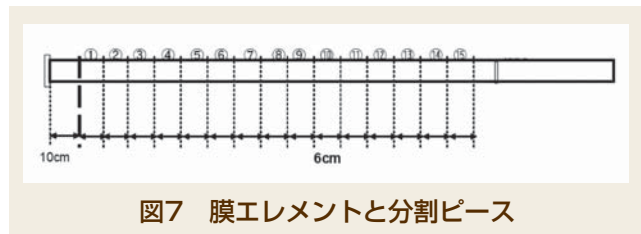


図7 膜エレメントと分割ピース

表2 各ピースのCO₂透過性能

部位	CO ₂ 透過度 [mol/(m ² sPa)]	透過CO ₂ 濃度 [%]	透過度比 (CO ₂ /H ₂)
①	1.55 × 10 ⁻⁶	96.3	29
④	1.61 × 10 ⁻⁶	96.8	36
⑫	1.51 × 10 ⁻⁶	97.0	39
⑮	1.22 × 10 ⁻⁶	96.6	34

<供給ガス条件>

CO₂/H₂=50%/50%、60°C、2MPa

5. システムへの適用例

前章において、NaY型ゼオライト膜のCO₂/H₂分離性能の一部を紹介したが、本章では実システムに対する現状性能での適用可能性を、IGCCや水素製造などで使われるガス化（改質）プロセスからCO₂を分離回収する場合を例に述べる。

ガス化プロセスにおいて、膜を使ってCO₂を分離させるメリットは、炭素系資源は燃焼や精製過程において何れCO₂が発生することになるが、ガス化反応により高温・高圧状態で、且つ比較的高いCO₂濃度のガスが得られることから、膜分離によって分離にかかるコストが大幅に低減される可能性がある。

一方、分離されたCO₂は何か有効的に活用されることが望ましいが、その中の一つとしてEORが挙げられる。ただし、EORで利用されるCO₂は90%以上の濃度が必要となるため、膜分離を使うにしても相応の分離選択性が必要となってくる。

図8に石炭ガス化を想定したCO₂膜分離の概要及び条件を、図9にその条件に基づいた膜の分離係数による透過CO₂濃度と透過側へのH₂ロスをプロットしたグラフを示す。本稿で挙げたNaY型ゼオライト膜は分離係数で言えば20~30に相当するが、図9に示されているように、透過するガスのCO₂濃度はその分離係数であれば90%以上になっている。ただし一方で燃料として使われるH₂が透

過側へロスされる面も考慮すると、やはり分離係数は高い方が良いと言える。

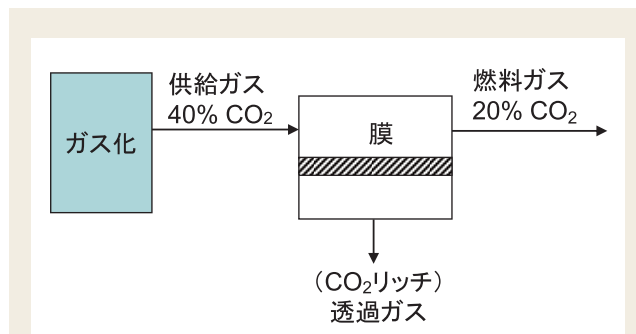


図8 ガス化反応後のCO₂膜分離概要

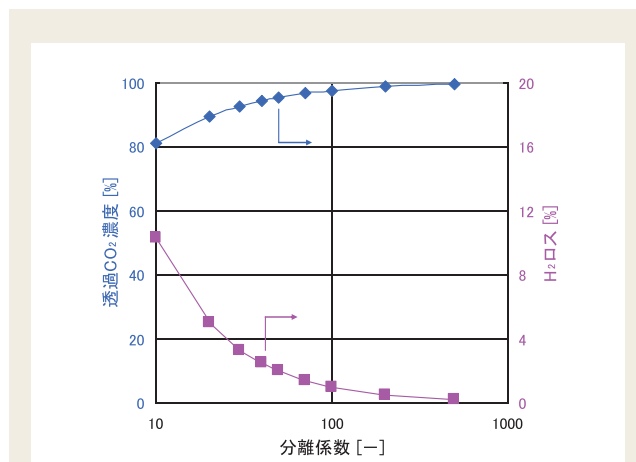


図9 供給ガスと透過ガスのCO₂濃度関係

6. 結言

当社では、バイオエタノール燃料の脱水技術に適用されるA型ゼオライト膜の開発・商品化を皮切りに、他の用途にも展開できるゼオライト膜の開発を進めているが、本稿ではその一部となるCO₂分離に適用されるゼオライト膜について紹介した。

ゼオライト膜は、セラミックス製の支持体外表面にゼオライトの薄膜がコーティングされている構造であり、この構造はゼオライトの種類を問わない。当社ではゼオライトの薄膜合成技術のみならず、支持体製造から手掛けていることから、色々な種類のゼオライトを使って膜エレメントを仕上げることに對して、幅広く応用が可能な製造技術を有している。

今後もこの製造技術を更に高度化させながら、脱水やCO₂分離だけでなく、炭化水素同士の分離や平衡反応過程における反応転化率の向上を目的とした膜リアクターなど、各種分離プロセスの革新的技術に貢献できる分野への適用を目指した技術開発を継続させ、ユーザーを巻き込みながら実用化を図っていくことにより、化学産業の発展と省エネルギー化に基づく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) 相澤正信ほか：日立造船式ゼオライト膜脱水システム，日立造船技報，**2011**，72 (1)，39-45.
- 2) 高木義信ほか：エタノール無水化技術の開発，日立造船技報，**2008**，68 (2)，34-39.
- 3) 澤村健一：ゼオライト膜による二酸化炭素膜分離システム，技術情報センター講習会テキスト，**2013-4-23**，V-1～21.
- 4) R.Krishna et al. : J.Membr.Sci., **2010**, 360, 323-333
- 5) RITE Today Annual Report, **2009**, vol.4, 8-11.
- 6) 高木正人：CO₂を分ける，生産と技術，**2010**，64 (1)，25-29.
- 7) H.Lin, B.Freeman et al. : Plasticization-Enhanced Hydrogen Purification Using Polymeric Membranes, Science, **2006**, vol.311, 639-642.
- 8) 林潤一郎：石炭ガス化，石炭エネルギーセンター第4回石炭基礎講座，**2013-2-10**.

【文責者連絡先】

Hitz日立造船(株) 環境・エネルギー・プラント本部
開発センター

藤田 優

Tel : 06-6551-9472 Fax : 06-6551-9086

e-mail : fujita_su@hitachizosen.co.jp

Hitachi Zosen Corporation
Environment, Energy & Plant Headquarters
Business & Product Development Center
Suguru Fujita

Tel : +81-6-6551-9472 Fax : +81-6-6551-9086

e-mail : fujita_su@hitachizosen.co.jp



藤田 優



高木 義信



矢野 和宏



澤村 健一



浅利 祥広



篠矢 健太郎