

# ガス分離用 Hitz ゼオライト膜量産品の品質評価装置・手法の開発

Development of Performance Evaluation Apparatus and Technique for Hitz Zeolite Membrane Gas Separation



板倉 正也	Masaya Itakura	①
藤田 優	Suguru Fujita	②
谷 真衣	Mai Tani	②

## あ ら ま し

当社で開発したゼオライト膜は有機溶媒からの脱水だけでなく、ガス分離においても優れた透過分離性能を有する。しかしながら、ガス分離性能を適正に評価する方法がなかったため、我々は新たにガス分離性能と相関性の高い品質評価装置および方法を開発した。開発した品質評価装置はゼオライト膜モジュールに乾燥空気および水蒸気を供給し、湿度が異なる条件でゼオライト膜から透過した空気量を測定するものであるため、安全かつ低コストでの測定が可能である。品質評価の結果はCO<sub>2</sub>透過分離試験の結果と高い相関性があり、Hitzゼオライト膜のガス分離性能を簡便かつ低コストに評価することができる。

## Abstract

Hitz zeolite membranes have high performance in dehydration of organic solvents and in gas separation. However dehydration performance was not correlated with gas separation. Therefore a technique for evaluating a gas separation performance was required. In this paper, we present the development of a performance evaluation apparatus and technique that can simply evaluate gas separation performance. The performance evaluation was conducted by feeding dry air and water vapor to zeolite membrane modules so that the evaluation could be conducted with safety and reduced cost. The results of this evaluation test were highly correlated with the performance of CO<sub>2</sub> separation. We have successfully achieved development of an easy and low-cost evaluation apparatus and technique for zeolite membrane gas separation.

## 1. 緒 言

CO<sub>2</sub>の分離・回収は既存の技術としてアミン(アミノ基(-NH<sub>2</sub>))を有する有機化合物)を吸収液に用いた化学吸収法と呼ばれる方法が主に用いられている。しかしながら、吸収液を再生させるために莫大なエネルギーを必要とする上に、複雑な操作のため、プラント建設・運転費が高くなり、CO<sub>2</sub>回収・貯蔵事業における全コストの大部分を占める。

また、高濃度CO<sub>2</sub>含有の天然ガス田では既存の技術によるCO<sub>2</sub>除去においても相当のコストがかかるため、

天然ガスが有効利用されていないのが実情である。そのため、これまで利用されなかった化石資源を有効に活用する観点からもCO<sub>2</sub>分離工程の高効率化が急務な課題となっている。

膜分離法は連続分離プロセスであるため、化学吸収法のような再生工程が不要となる上に、圧力差を駆動力として分離が行われるため、条件によってはエネルギーを消費せず分離を行うことが可能である。そのため、大幅な省エネルギー・低コスト化が可能となる。現在のCO<sub>2</sub>分離には有機高分子膜が用いられているが、高圧条件下での耐久性が乏しいことから、その利用範囲は限られている<sup>1)</sup>。そのため、透過分離性能だけでなく、耐久性にも優れた新規分離膜の開発が求められている。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

① Hitz日立造船(株) 技術開発本部 分離膜プロジェクト室 博士(工学)

② Hitz日立造船(株) 技術開発本部 分離膜プロジェクト室

機溶剤の精製・脱水を目的としたゼオライトの膜エレメントおよびそれを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、地球温暖化に多大な影響を与えているCO<sub>2</sub>を選択的に透過させるガス分離用ゼオライト膜の開発も行っている。本報では当社で開発したガス分離用ゼオライト膜の品質評価装置およびその手法とともに、Hitzゼオライト膜のガス分離性能について紹介する。

## 2. Hitz ゼオライト膜

**2.1 ゼオライト膜** ゼオライトとは主にケイ素およびアルミニウムからなる結晶性酸化物の総称であり、その構造中には分子サイズ(1nm以下)の規則的な細孔を有する。ゼオライトはその構造によって分子ふるい能を、化学組成によってはイオン交換能および触媒能を示すことから、触媒や吸着剤、イオン交換剤など非常に幅広い分野で利用されている。近年では、ゼオライトを薄膜化することによる分離膜としての利用が盛んに検討されている<sup>2)</sup>。ゼオライトは2014年3月現在、約220種類の構造が国際ゼオライト学会(International Zeolite Association; IZA)によって認定されている<sup>3)</sup>。さらに、ゼオライトの化学組成(ケイ素とアルミニウムの比やカウンターカチオン種)は変化させることが容易であることから、目的の用途に適した膜の細孔径や化学的特性(親・疎水性など)を有する分離膜の設計が可能である。特に、ゼオライト膜は耐久性に優れており、既往の有機高分子膜では適用できない高温や高圧といった過酷なプロセスへの応用が可能である。難蒸留物質の分離、高圧ガスの分離、および反応系での分離など、これまで有機膜では適用できなかったプロセスに対してゼオライト膜による分離システムを導入することで、化学プロセス等の大幅な効率化、省エネルギー化が期待されている<sup>4)</sup>。

当社ではすでに、数種類の脱水用ゼオライト膜を開発しており(図1)、その中でもA型ゼオライトはSi/Al比が1と高い親水性を有し、かつ0.4nmの細孔を有しており、水(分子径0.3nm)とエタノール(分子径0.43nm)をはじめとした有機溶剤との分離において、優れた選択性を持つ水の透過分離能を示した。この技術は現在Hitz型の脱水システム(Hitz Dehydration System: HDS)として実用化されており、バイオエタノールやイソプロピルアルコール(IPA)などの各種有機溶剤の脱水に適用されている<sup>5)</sup>。

また、当社で開発したY型ゼオライト膜は水/有機溶媒

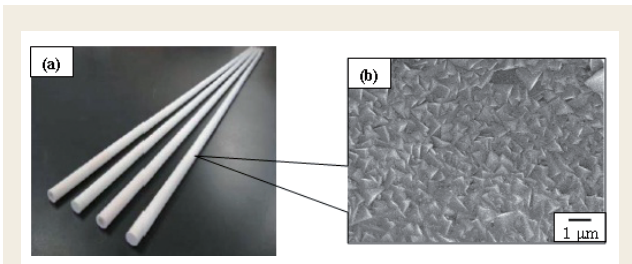


図1 (a)Hitzゼオライト膜の写真および(b)膜表面のSEM像

の分離だけでなく、CO<sub>2</sub>分離においても優れた透過分離性能を示した<sup>6)</sup>。

### 2.2 ゼオライト膜の脱水性能とガス分離性能

当社では製造したゼオライト膜の品質評価は水/IPAもしくは水/エタノールでの脱水によって確認している。しかしながら、図2に示すように、脱水用途に市販しているY型ゼオライト膜エレメント(日立造船株)製、管状、長さ115cm、直径1.6cm、有効膜面積0.05m<sup>2</sup>の脱水性能(水/IPA)とそのCO<sub>2</sub>分離性能との比較より、分離係数 $\alpha$ (水/IP)が約3500の膜と、脱水性能の劣る $\alpha$ (水/IPA) = 2000程度の膜では、ガス分離において分離係数 $\alpha$ (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>)が劣るものと優れるものが混在するように、必ずしも脱水性能の優れた膜がガス分離性能も優れているとは限らず、両者の相関関係が認められなかった。

ゼオライト膜にはゼオライト結晶内(ゼオライト細孔)とゼオライト結晶間の空隙との、2種類の透過経路が存在すると考えられる。ゼオライト細孔の細孔径はA型では0.4nm、Y型では0.74nmのようにゼオライトの構造によって規定されているが、結晶間の空隙による細孔は成膜条件によって異なり、空隙がゼオライト細孔よりも小さい場合は問題ないが、それよりも大きくなると、ゼオライトの分子ふるい能が機能せず非選択的な透過が発生してしまう。しかしながら、ゼオライト膜を脱水用途に利用する場合は、親水性のゼオライト膜の場合は水がゼオライトに優先的に吸着され、結晶間の空隙を閉塞し得る。水で閉塞し得る空隙は水透過量の向上に寄与するため、結果として結晶間の空隙が存在するゼオライト膜の方が脱水性能は優れる場合がありうる。

一方、ゼオライト膜を用いたガス分離では、ゼオライト細孔を効果的に活用するために、水が除去された条件下での利用が適している<sup>7)</sup>。そのため、水による非ゼオライト細孔の閉塞は期待できず、ゼオライト細孔よりも大きな結晶間空隙は非選択的な透過経路となり、ガス分離性能を大きく低下させる要因となる。

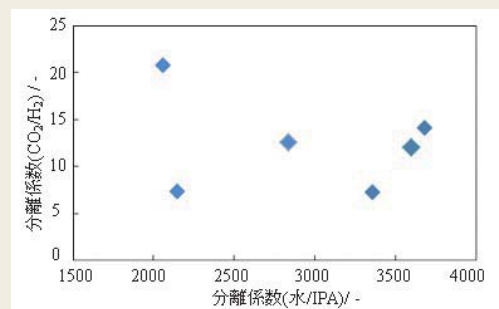


図2 脱水性能とガス分離性能の関係

## 3. パームポロメトリー法

本品質評価は多孔質膜の細孔径分布の評価法として知られている「パームポロメトリー法」に準じた手法で行った。パームポロメトリー法とは水やエタノールなどの凝縮性蒸気とN<sub>2</sub>やアルゴンなどの不活性ガスを始めとし

た非凝縮成分を供給し、多孔質膜を透過した非凝縮成分の透過量を測定することにより、細孔径分布を評価する<sup>8)</sup>。この手法では図3に示すように、凝縮性蒸気が細孔内で凝縮し細孔を閉塞することで非凝縮成分の透過が妨げられることを利用している。閉塞された細孔径(ケルビン径:  $d_k$  [m]) は凝縮性蒸気の相対圧から以下のケルビン式 (1) を用いて概算される。

$$d_k = \frac{-4}{RT} \frac{v \sigma \cos\theta}{\ln(P/P_s)} \quad (1)$$

ここで、Rはガス定数[J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>]、Tは絶対温度[K]、 $v$ は蒸気の実体積[m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>]、 $\sigma$ は表面張力[N·m<sup>-1</sup>]、 $\theta$ は接触角である。P/P<sub>s</sub>は蒸気成分の相対圧であり、Pは蒸気の実分圧[Pa]、P<sub>s</sub>は測定温度での飽和蒸気圧[Pa]である。ケルビン式より各相対圧での細孔径が求められ、その相対圧での非凝縮成分の透過量を測定することで、細孔径分布を評価することができる。このパームポロメトリー法による多孔質膜の評価は複数の特許および論文によって報告されており、A型やY型膜の評価や凝縮性蒸気にプロパンを始めとした炭化水素を用いた方法もある。<sup>9,10)</sup> これらの報告は小型なラボスケールの単一の膜を評価する方法であり、多数のゼオライト膜の品質を評価することは困難である。また、凝縮性蒸気に水以外を、非凝縮成分に空気以外を用いた場合には大気汚染物質を無害化する工程が別途必要なケースがある上に、供給ガスのコストも増大する。

2.2章のように、従来の脱水性能による品質評価方法ではガス分離におけるゼオライト膜の品質評価は不十分であると言える。また、既往のパームポロメトリー法では当社のような工業的に量産された多数のゼオライト膜を効率よく品質評価することは困難である。しかしながら、全てのゼオライト膜を実際に用いるCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>のようなガス分離試験によって評価することは大幅なコストの増大となる。そのため、ガス分離性能と相関性の高い簡便かつ

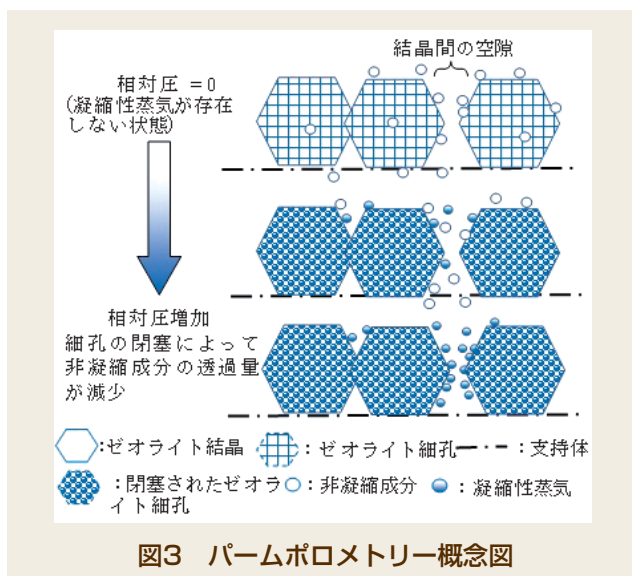


図3 パームポロメトリー概念図

低コストでのガス分離用Hitzゼオライト膜の品質評価装置およびその手法の開発を行った。

## 4. 品質評価装置・手法

**4.1 品質評価装置** 開発した品質評価装置の概略を説明する。本品質評価装置はガス透過試験を行うものであり、図4に品質評価装置の概略構成を模式的に示す。以下に、図4を(A)、(B)、(C) 各部に分けて説明する。

図4 (A) 部はガス供給部であり、乾燥空気を流量コントローラーとバブラーによって所定の相対圧P/P<sub>s</sub> (Pは分圧、P<sub>s</sub>は飽和蒸気圧であり、圧力計およびバブラーの温度より算出) となる湿り空気を供給する。

図4 (B) 部はゼオライト膜を導入する単管膜モジュールである。各単管膜モジュール(図5)の接続は膜の非透過側のガスが直列で流れるように連結されており、全ての単管膜モジュールの温度は恒温槽によって調節され

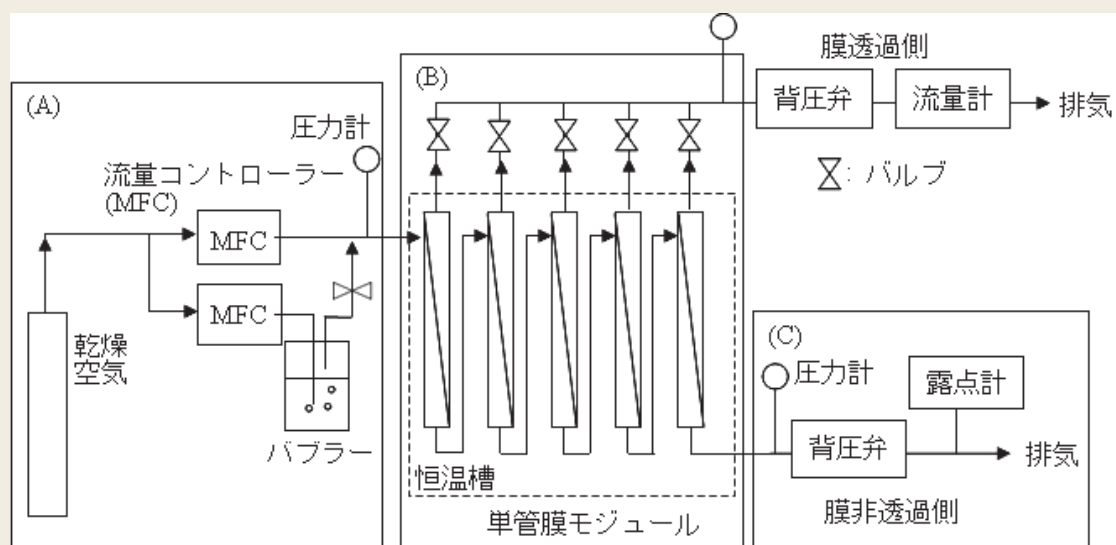


図4 膜品質評価試験装置図



る。一方で膜の透過側ではバルブがそれぞれの単管膜モジュールに取り付けられており、各ゼオライト膜からの透過ガス量をバルブの開閉により個別に測定することを可能にしている。

図4 (C) 部では連結された単管膜モジュールの膜の非透過ガスの湿度が露点計によってリアルタイムで測定される。

また、単位圧力差当たりのガスの透過度を算出するため、供給ガス圧力、膜透過側圧力、膜非透過側圧力を圧力計により測定する。膜を介したガスの圧力差は、背圧弁にて調整し、透過ガス流量は流量計を用いて測定する。

**4.2 品質評価方法** ゼオライト膜の品質評価は3章で説明したように、パームポロメトリー法に準じた手法で行った。測定の手順は以下の通りである。

- (1) 膜モジュールにゼオライト膜を挿入後、空気を流通させながら恒温槽にて膜を乾燥させる。
- (2) 乾燥後、空気の膜透過量を測定する。
- (3) 供給する空気を図4 (A) のバブラーにも通し、所定の湿度を有する空気を流通させる。
- (4) 膜モジュール内の湿度が安定後、空気の膜透過量を測定する。
- (5) 湿度を変化させ、(3) および (4) の操作を繰り返す。上記の測定から得られた空気の膜透過量より、空気透過度  $P$  [ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ] を以下の式 (2) より求めた。

$$P = Q / (\Delta p \times S) \quad (2)$$

ここで、 $Q$  は空気透過量 [ $\text{mol}/\text{s}$ ] であり、 $\Delta p$  は圧力差 [ $\text{Pa}$ ]、 $S$  は膜面積 [ $\text{m}^2$ ] である。乾燥後 (相対圧=0) の空気透過度を基準 (100) とし、各相対圧での相対透過度を求めた。



図5 単管膜モジュール

また、式 (1) のケルビン式より、水の各相対圧0.08、0.2、0.3では、ケルビン径はそれぞれ、約0.8nm、1.2nm、1.5nmとなる。

## 5. 品質評価試験結果

表1にY型ゼオライト膜の水/IPA分離試験結果および本品質評価試験結果を示す。例えば、分離膜no.1、2や6の相対透過率は  $P/P_s=0.3$  においては0.11で同じであるが、 $P/P_s=0.2$  以下の領域では分離膜no.1の相対透過率が分離膜no.2や6に比べて高く、明確な違いが確認された。相対圧=0.3はケルビン式では1.5nmに相当するため、1.5nm以上のガス透過が同じであっても、それ以下の0.8nmや1.2nmの細孔径の範囲では顕著な違いがあることを示す。

ここで、各相対圧  $P/P_s = 0.08, 0.2, 0.3$  において閉塞される最大のマイクロ細孔径をそれぞれ  $R(0.08)$ 、 $R(0.2)$ 、 $R(0.3)$  (ただし、 $R(0.08) < R(0.2) < R(0.3)$ ) とする。分離膜no.1では  $P/P_s=0.08$  の時に水蒸気により閉塞されたマイクロ細孔 ( $R(0.08)$ ) の空気透過の全体に対する寄与率は、 $[100 (P/P_s = 0)$  の時の相対透過率)  $-3.63 (P/$

表1 ゼオライト膜の脱水性能(水/IPA分離試験)と品質評価試験結果

分離膜 no.	水/IPA 分離試験		品質評価試験				
	分離係数 [-]	水透過度 $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$	空気透過度 $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$	相対透過率/%			
				相対圧 = 0 ケルビン径	相対圧 = 0.08 0.8 nm	相対圧 = 0.2 1.2 nm	相対圧 = 0.3 1.5 nm
1	2151	7.11E-06	1.41E-06	100	3.63	2.25	0.11
				寄与率/%	96.4	97.7	99.9
2	2061	8.21E-06	1.30E-06	100	0.59	0.42	0.11
				寄与率/%	99.4	99.6	99.9
3	2840	1.01E-05	1.22E-06	100	1.18	0.69	0.15
				寄与率/%	98.8	99.3	99.8
4	3682	8.72E-06	8.87E-07	100	10.15	5.52	2.24
				寄与率/%	89.9	94.5	97.8
5	3602	8.49E-06	8.04E-07	100	2.65	1.69	0.71
				寄与率/%	98.8	99.3	99.9
6	1483	9.93E-06	1.91E-06	100	0.87	0.51	0.11
				寄与率/%	99.1	99.5	99.9

Ps = 0.08の時の相対透過率)]=96.4%と概算することができる。同様に考えると、P/Ps=0.2の時に閉塞されたマイクロ細孔 (R (0.2)) のガス透過の全体に対する寄与率は  $100 - 2.25 = 97.7\%$ 、また、P/Ps=0.3の時に水蒸気により閉塞されたマイクロ細孔 (R (0.3)) の空気透過の全体に対する寄与率は  $[100 - 0.11 (P/Ps=0.3の時の相対透過率)] = 99.9\%$ と概算することができる。

相対透過率を基に、ゼオライト膜の各マイクロ細孔の空気透過寄与率を表1にまとめた。R (0.3) の寄与率はどのゼオライト膜においても、同程度であったが、R (0.08) での寄与率では、各ゼオライト膜間の差が顕著に現れた。上記の分離膜no.1および2、6においてもR (0.08) の寄与率に約3%の違いが確認された。また、R (0.08) の寄与率が低い (より大きいマイクロ細孔の寄与率が高い) ゼオライト膜の空気透過度が高い傾向も観察されず、大きいマイクロ細孔を多く有するゼオライト膜ほど、空気を透過する傾向は確認されなかった。

図6にY型ゼオライト膜の水/IPA分離試験による分離係数と本品質評価試験によるR (0.08) の寄与率との関係を示す。一般的に両者の関係を想像すると、水/IPA分離試験での分離係数が高いものほど、R (0.08) の寄与率が高くなると思いがちだが、試験を行った結果、そのような傾向は確認されなかった。むしろ、分離係数が低いものほどR (0.08) の寄与率が高くなることを見出すことができる。これは2章で述べたように、水/IPA分離試験において、ゼオライトに吸着された水が結晶の空隙を閉塞し、その空隙は水透過量の向上に寄与するため、R (0.08) の寄与率の低いゼオライト膜の方が脱水性能が優れる結果になったと考えることができる。

## 6. CO<sub>2</sub> 透過分離試験結果との相関性

表2に分離膜 no.1、2、3の各試験結果をまとめた。前述したように、分離膜no.1、2は水/IPA分離試験の結果が同程度でありながら、本品質評価試験でのR (0.08) およびR (0.2) の寄与率が異なる結果となった。両分離膜のCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>透過分離試験では、R (0.08) の寄与率が高い分離膜no.2の方が分離性能が高い結果となった。同様に、分離膜no.2よりもR (0.08) の寄与率の低い (水/IPA分離試験では性能の高い) 分離膜no.3はCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>透過分離試験でも低い分離係数を示した。図7には表2の

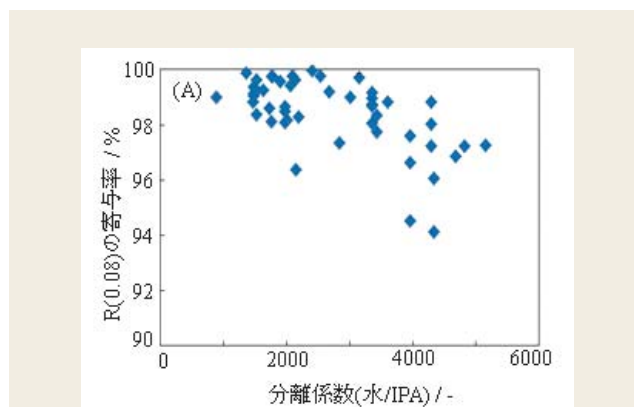


図6 分離係数(水/IPA)とR(0.08)の寄与率の関係

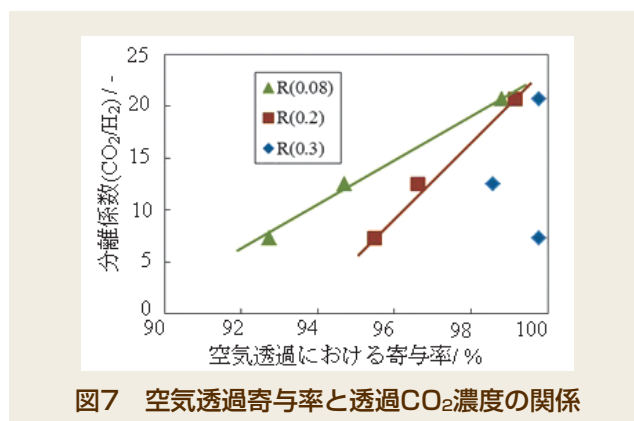


図7 空気透過寄与率と透過CO<sub>2</sub>濃度の関係

関係を踏まえ、ガス分離 (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) における各マイクロ細孔経由の空気透過寄与率との相関を示す。図2で示したように、水/IPA分離性能とガス分離 (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) 性能の間の相関性は不明であった。一方で本品質評価では、細孔径R (0.2) 以下の空気透過寄与率を用いることによって、マイクロ細孔経由の空気透過寄与率とガス分離 (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) 性能との間に相関性を示すことを確認した (図7)。

以上の結果より、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>透過分離試験結果と新たに開発した品質評価試験の結果には、非常に良好な相関関係が確認され、本品質評価試験結果がゼオライト膜のガス分離性能における指標となることがわかった。本報で品質評価試験を行った多くのY型膜が高いR (0.08) 寄与率を有しており、以前の研究の成果<sup>6)</sup>である、ガス分離膜へ適用可能な緻密なゼオライト膜が大量に製造可能であることが本品質評価装置により確認することができた。

表2 各ゼオライト膜の水/IPA分離試験、品質評価試験およびCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>透過分離試験結果

分離膜 no.	水/IPA 分離試験		品質評価試験			CO <sub>2</sub> 分離試験 <sup>a</sup>		
	分離係数	水透過度	空気透過度	R(0.08) 寄与率	R(0.2) 寄与率	R(0.3) 寄与率	CO <sub>2</sub> 透過度	分離係数 α(CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> )
	[-]	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>	%			mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>	[-]
1	2151	7.11E-06	1.41E-06	96.4	97.7	99.9	4.13 × 10 <sup>-7</sup>	7.3
2	2061	8.21E-06	1.30E-06	99.4	99.6	99.9	4.44 × 10 <sup>-7</sup>	20.7
3	2840	1.01E-05	1.22E-06	98.8	99.3	99.8	4.05 × 10 <sup>-7</sup>	12.5

<sup>a</sup>: 供給ガス条件: CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 75%/25%、60 °C、2 MPa

## 7. 結 言

当社で用いられているゼオライト膜の水/有機溶媒系からの脱水による品質評価に代わる、ガス分離における品質評価装置および方法について紹介した。本品質評価試験結果は従来の水/IPA分離試験との相関関係が無かったが、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>透過分離試験との間に非常に良好な相関関係があり、CO<sub>2</sub>分離における性能評価を行う手法として信頼できるものである。

開発した品質評価装置は大型かつ大量のゼオライト膜の品質評価を簡便かつ短時間で行うことが可能となった。更に、供給ガスに空気を用いるため安全性が高く、コストを低く抑えることができた。

今後はCO<sub>2</sub>分離のみならず、炭化水素などの他のガス分離にも適用可能な品質評価試験法を開発し、Hitzゼオライト膜の用途拡大を目指す所存である。

## 参考文献

- 1) Baker, R.W.; Lokhandwala, K.: Ind. Eng. Chem. Res., **2008**, 47, 2109-2121.
- 2) McLeary, E.E. et al.: Micropor. Mesopor. Mater., **2006**, 90, 198-220.
- 3) International Zeolite Association, Website; <http://www.iza-online.org/default.htm>
- 4) Matsukata, M. et al.: Membr. Sci. Technol., **2011**, 14, 175-193.
- 5) 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.
- 6) 藤田優ほか: Hitz式ゼオライト膜を用いたCO<sub>2</sub>分離システムへの適用, Hitz技報, **2013**, 74 (2), 65-70.
- 7) 特開2012-232274号公報
- 8) 特開2001-235417号公報
- 9) 特開2005-74382号公報
- 10) 特開2008-157826号公報

### 【文責者連絡先】

Hitz日立造船(株) 技術開発本部  
 分離膜プロジェクト室  
 板倉正也  
 Tel : 06-6551-9472 Fax : 06-6551-9803  
 e-mail : itakura\_m@hitachizosen.co.jp

Hitachi Zosen Corporation  
 Technology Development Headquarters  
 Membrane Project Department  
 Masaya Itakura  
 Tel : +81-6-6551-9472 Fax : +81-6-6551-9803  
 e-mail : itakura\_m@hitachizosen.co.jp



板倉正也



藤田優



谷真衣