

特集 蒸留・膜・吸着のハイブリッド化による次世代省エネ分離技術

特集

化学品の製造プロセスの省エネルギー化に向けて、現行の蒸留プロセスの高効率化に加えて、膜分離や吸着プロセスとのハイブリッド化による省エネ分離技術の研究が進められている。最近では、アルコール-水系や酢酸-水系を対象とした脱水分離プロセスに関して、蒸留と膜分離のハイブリッド化による新規分離プロセスの研究が進展した。本特集では、次世代省エネルギー分離技術の実用化に向けて、蒸留プロセスの高効率化と蒸留・膜分離・吸着プロセスのハイブリッド化に関する最新の研究動向を紹介する。(本特集は、第48回秋季大会の分離プロセス部会シンポジウム「脱水分離プロセスの省エネルギー化を目指す膜、蒸留プロセスの展開」と連動して企画されたものである。)

(編集担当：原 伸生・川端鋭憲・松田圭悟)†

蒸留・膜・吸着のハイブリッド化への期待とゼオライト膜を用いた脱水プロセスの開発

松方 正彦

1. はじめに

モノづくりを支える素材産業である鉄鋼や化学産業は、一方で大きなエネルギーを消費する産業でもある。図1に示すように、我が国の業種別CO₂排出量の内訳は、鉄鋼の53%を筆頭に、化学産業は20%強のエネルギーを消費している。日本の産業をリードする自動車産業のCO₂排出量は、鉄鋼や化学が生産した部材を組み立てるに過ぎないことから、CO₂排出量は数%以下でありこの図ではそのほかに含まれている。化学分野では長年に亘って効率改善に努力し、その省エネ技術は高度に洗練されてきた。

1970年代から今日まで我が国のGDPは大きく伸びてきたが、それにもかかわらず我が国の産業部門のエネルギー消費量はほとんど変わっていない。このことは、エネルギー消費量の大きい鉄鋼、化学などの分野において、継続して徹底した省エネルギーが図られてきた成果であり、これが

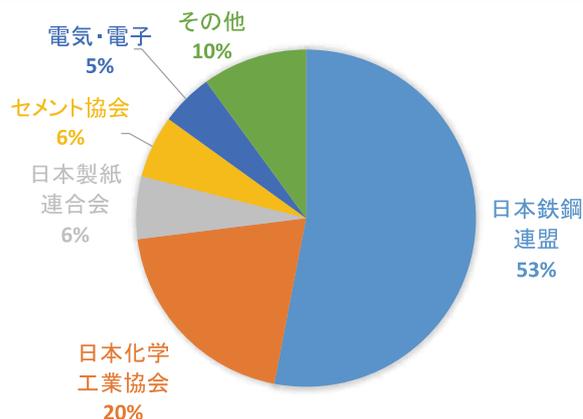


図1 我が国の業種別CO₂排出量
産業構造審議会環境部会 地球環境小委員会・中央環境審議会地球環境部会第24回合同会合資料より

我が国の産業競争力の源泉であった。一方で、近年ではCOP21に代表されるようにCO₂放出量削減に対する強い国際的な要請から、産業界は一層のエネルギー削減を迫られている。

これまでの生産技術の効率化、省エネルギーの徹底によりCO₂放出量の削減効果については、我が国は頭打ちであって、コンビナートにおける熱利用の効率化も進んでおり、化学産業において現行の単位操作の組み合わせによる大規模な省エネルギーの達成は難しい。



Prospects of Hybridization of Distillation, Membrane and Adsorption and Its Application to Dehydration Process using Zeolite Membrane
Masahiko MATSUKATA (正会員)
1989年 早稲田大学大学院理工学研究科応用化学専攻博士後期課程修了, 工学博士
現在 早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻 教授

連絡先: 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

E-mail mmatsu@waseda.jp

2016年7月29日受理

† Hara, N. 平成27, 28年度化工誌編集委員(9号特集主査)
(国研)産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門
Kawabata, T. 同上 明治大学農学部
Matsuda, K. 同上 山形大学学術研究院

こうした背景にあつて、大規模なエネルギー削減を可能とする技術が創製されるならば、我が国の化学産業のグローバルな競争力確保にとって大きく資することが期待できる。しかし、今後さらに大規模な省エネルギーを達成するためにはアプローチの革新的転換が必要である。

図2に示すように、化学産業では、エネルギー使用量のうち約40%が分離工程に使われている。分離工程のうち90%以上のエネルギーが蒸留によって使われているので、蒸留で使用しているエネルギーの一部でも削減できれば、そのインパクトは非常に大きい。省エネ型の分離技術の候補の一番手は膜分離であるが、膜分離技術が石油・化学分野において大規模に導入された例はこれまでほとんどなく、宇部興産(株)で唯一の実例がある¹⁾。

2. イソプロピルアルコールの脱水プロセス用分離膜

筆者らは2009～2013年度にかけてイソプロピルアルコール(IPA)の膜脱水技術の開発を新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のプロジェクトとして推進した。開発

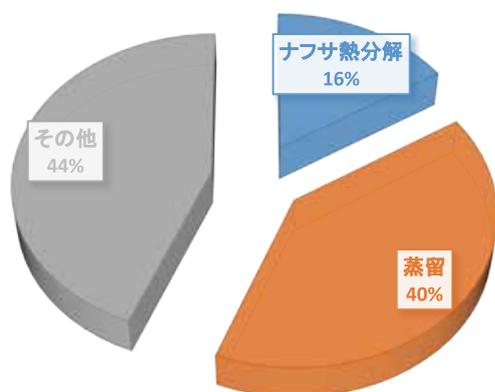


図2 化学産業におけるCO₂排出量内訳
経済産業省化学課調べ



図3 JX日鉱日石エネルギー(株)(現JXエネルギー)川崎製造所に設置したIPA/水膜分離試験装置

したIPAの脱水膜については、JX日鉱日石エネルギー(現JXエネルギー)の川崎製造所にあるIPA製造プラントに脱水実験設備(図3)を設置し、2012～2013年度にかけて、世界初となる石油化学工場の実ストリームを用いたゼオライト膜の性能評価試験を実施した。

IPAは酸触媒を用いたプロピレンの水和によって製造されている。



この反応は強く平衡に制約されることから、プロピレン反応率を高めるために、水大過剰の条件下で反応がおこなわれている。このため、反応器出口からは生成物のIPAと大過剰の水の混合物が得られる。IPAと水はまず通常の蒸留塔で分離されるが、水濃度約13 wt%程度で共沸混合物をつくることから、現在のプロセスでは蒸留塔後段に設置した共沸蒸留塔によって脱水精製がおこなわれている。結果的に、大量の水の蒸発潜熱が消費されるためIPAの製造プロセスにおいてはIPAの分離精製に大きなエネルギーが使われており、脱水プロセス全体のうちおよそ35%のエネルギーが使われている。このため、共沸蒸留塔の代わりに蒸留塔後段に膜分離プロセスを設け、一段目の蒸留塔の塔頂蒸気を直接脱水することができれば、現行プロセスに対して30%を超える大きな省エネルギーが可能であることがわかる。

本研究プロジェクトでは、ゼオライトを分離膜材料としてとりあげた。ゼオライトは均一な細孔による分子ふるい作用や吸着特性により高効率な分離が可能と期待され、特に低シリカゼオライト膜はそれが持つ親水性により優れた脱水膜としての応用が期待できる。すでにバイオエタノールの脱水や半導体の溶剤回収用に工業化されているLTA型(A型)ゼオライト膜は透過流束、分離性能ともに優れるが、高温高濃度水蒸気下では不安定である。このため、A型ゼオライト膜を用いた工業プロセスは供給水濃度が比較的低い条件で用いられている。一方で、IPA/水共沸混合物の共沸蒸留プロセスを膜分離プロセスに置き換えるには、20 wt%以上の水を含む高含水条件での蒸気透過分離(Vapor Permeation, VP)をおこなうことが必要で、耐熱性および耐水蒸気安定性の高い膜の開発が必要である。

このプロジェクトでは、IPA脱水用膜として、三菱化学がチャバサイト型構造^{注)}をもち比較的ハイシリカで耐水性に優れるSSZ-13を、また日立造船が強い親水性と耐水蒸気性を期待できるY型ゼオライトを薄膜化した分離膜を開発した。長さ約1 mの管状のα-アルミナ製多孔質セラミッ

注)構造についてはInternational Zeolite AssociationのHPを参照してください。http://izasc-mirror.la.asu.edu/fimi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=CHA&-find

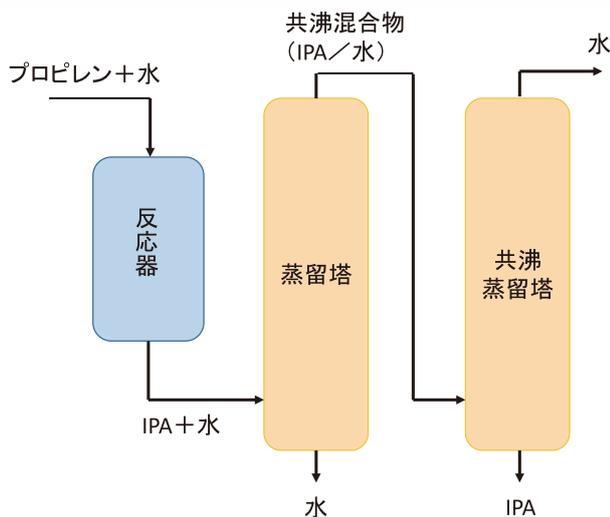


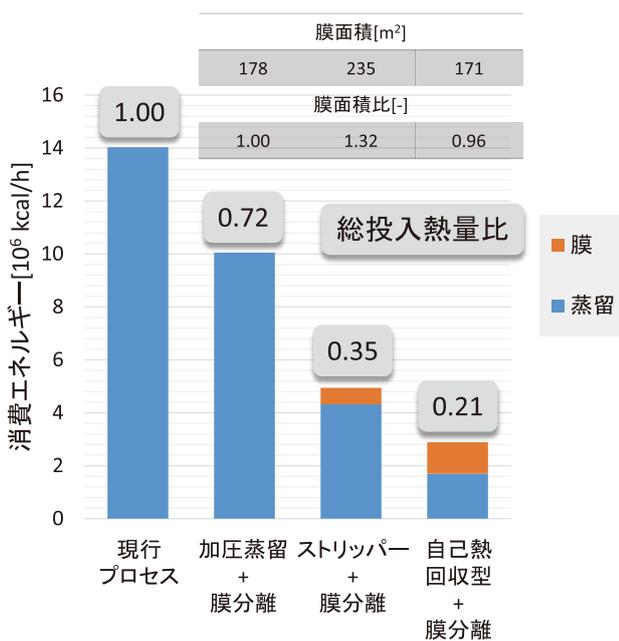
図4 IPA製造プロセスの概要

ク支持体の外表面に、これらゼオライトを製膜した膜エレメントが得られた。

これらの膜エレメントを用いて、JX日鉱日石エネルギー(株)川崎製造所に設置した試験装置(図3)で膜の性能評価をおこない、良好な透過分離特性を維持しつつ、目標とした連続運転200時間超を達成した。透過試験に用いたIPA/水混合物は、一段目の蒸留塔塔頂から得られた共沸混合物の蒸気(図4)である。

3. 分離膜導入による省エネ効果

膜分離技術の導入にあたっては、反応器出口から得られる生成物の含水量が大きいことから蒸留塔を膜分離と完全に置き換えて脱水することは現実的ではなく、蒸留と膜を



IPA脱水プロセスのタイプ

図5 蒸留/膜ハイブリッドIPA脱水プロセスの省エネ性の比較

組み合わせたハイブリッドプロセスを検討する必要がある。以下では、分離膜導入による省エネ効果を定量的に把握するため、独自に開発した膜分離モデルを商用の汎用プロセスシミュレーターに組み込んで、プロセスシミュレーションをおこなった結果について述べる。

現行プロセスをベースとして、様々な蒸留塔と膜の組み合わせについて、熱需要と各ケースについて必要となる膜面積を計算した結果を図5に示す。前段の蒸留塔を加圧とし、共沸混合物まで濃縮した塔頂蒸気を膜によって脱水処理する場合には、現行プロセスと比較して熱需要が72%にまで削減できる。すなわち28%もの大きな省エネ効果があることがわかった。また、蒸留塔を常圧ストリッパーとし、塔頂蒸気の濃縮を65%までとすることで蒸留塔の熱負荷を低減し、これと膜を組み合わせると65%の省エネが可能となる。また、さらに、自己熱再生型蒸留システムと膜を組み合わせた場合には79%までの極めて大規模なエネルギー削減を達成できる可能性があることがわかった。2番目のストリッパーと膜のハイブリッドケースでは、水濃度が高い混合蒸気を処理するため膜面積がその分大きくなる。自己熱再生型蒸留システムと膜を組み合わせた場合のシステムの概略を図6に示す。蒸留塔後段、分離膜の前段にコンプレッサーを設置し、熱回収をおこなうシステムである。

コストについて、単純ペイアウトタイムを用いて検討すると、新設プラントの場合には経済性が最も劣るケースにおいても約1年となり、IPA製造プロセスに対して蒸留—膜分離ハイブリッド技術は経済的メリットが大きい大規模省エネルギー技術として十分に期待できる。

4. 高純度化手法について

IPAをはじめとした化学品は、バイオエタノールなど燃料と比較して、様々なグレードの純度で製品化され、中には非常に高純度を要求されるものも多い。そのような場合には、複数の性能の膜の組み合わせ、また、さらに吸着分離プロセスとの組み合わせが望ましいことがわかってきた。

高純度化する場合には、膜の供給側と透過側で濃度差が非常に小さくなるため、高選択性の膜を高濃縮部分に用いると必要膜面積が大きくなってしまふ。このような場合には、低濃度から高濃度に濃縮する箇所には高選択性の膜を、高濃縮部分にはそれよりも少し選択性の低い膜を用いると必要膜面積を小さくすることができることがわかってきた。選択性が低い膜では透過側に製品の漏れが起きるが、これをフィードに戻せば原料のロスを防ぐことができる。高濃縮部分では透過量が小さいので、コストもほとんど

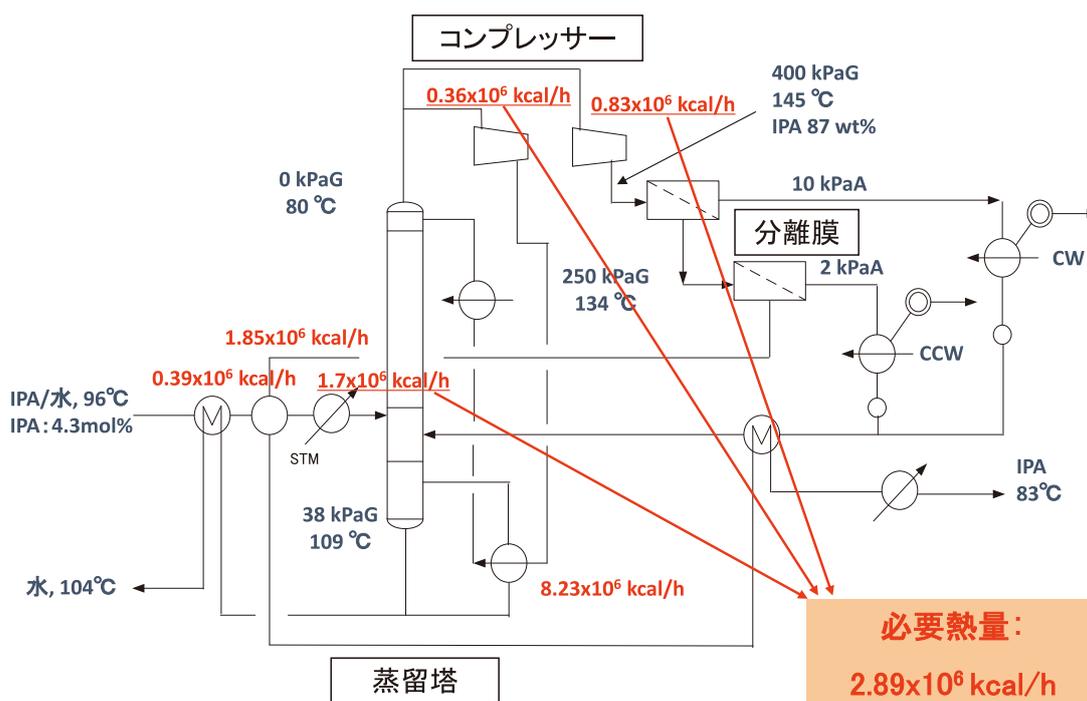


図6 蒸留/膜ハイブリッドIPA脱水プロセス計算の一例。自己熱再生型蒸留システムと膜分離の組み合わせ

ど増大せず、必要膜面積が小さくなる効果のほうが大きくなる。

また、さらに高純度化が必要な場合には、圧力スイング法など吸着分離プロセスをプロセスの最後段に設置することも効果的である。高純度化のためだけに吸着分離を用いればプロセスのサイズは小さくなり、経済的に成り立つようになる。

5. おわりに

IPA 製造プロセスにおける脱水工程について分離膜開発とその分離膜を用いたプロセス設計のケーススタディをおこない、適切に分離膜を蒸留とハイブリッド化することで、分離工程のエネルギーを大きく削減できることがわかってきた。蒸留と膜の組み合わせ方には様々な方法があり、省エネ性とコストの両面から、個別の分離ニーズについて詳しく検討する必要がある。

膜分離技術導入にあたって必要となる分離性能は、高選択性であればよいということではなく、濃縮の度合いに応じて適切な選択性をもつ複数種類の膜を必要とするケース

があることは重要であり、分離膜開発において留意すべきことである。

さらに、高純度製品を製造するためには、最後段に吸着分を用いることが適当なケースもあることから、分離膜そのものはもちろんのこと、蒸留/膜/吸着分離のハイブリッド化手法の開発と省エネ性とコストの評価、さらには吸着材の開発など、様々な視点で多様な領域の研究者・技術者の貢献が必要である。ご関心を向けていただければ幸いです。

謝辞

本稿で述べた研究開発成果の大部分は、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)委託事業「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」によっておこなわれた。成果は、事業原簿 <http://www.nedo.go.jp/content/100165786.pdf> に記載されているので、参考にさせていただきたい。

引用文献

- 1) http://www.ube-ind.co.jp/japanese/products/chemical/chemical_14_01.htm