

《 解 説 》

円筒型ゼオライト膜モジュールの開発

近藤正和

三井造船株式会社 玉機技 (開) 膜

耐熱性、耐薬品性を有し、浸透気化および蒸気透過分離に優れた廉価な外表面にゼオライト膜を有する円筒状ゼオライト複合膜 (外径 12 φ, 内径 9 φ, 長さ 800 mm) が創製され、モジュール化が検討された。従来高分子膜モジュールではほとんど無視できた濃度分極と透過蒸気圧力損失が、ゼオライト膜の高選択透過性によりモジュール構造を決定する重要な因子となることが分かった。これら因子への対策を考慮した2種類のモジュールが構築された。両モジュールに用いられた円筒状複合膜は片端が封止処理され、他端が開放されている。ひとつは少流量処理用の二重円筒型膜モジュールで、片封止処理された膜が円管中に挿入され、二重円筒状構造のものである。もうひとつは多流量処理用の円筒型膜モジュールで、片封止処理されたゼオライト膜を両管板から所定ピッチ配列で交互に差し込まれ、片端で固定された構造である。両モジュールとも処理対象流体はこれらゼオライト膜の外側を流れ、膜透過した蒸気は膜の内側を通り開放された膜の他端から真空容器へ放出される。有機溶媒脱水用では、浸透気化および蒸気透過分離に使用され、すでに10基の実績がある。

1. はじめに

浸透気化法は水溶液・非水溶液を問わず、有機溶媒一般の混合物の分離を対象としたもので、膜材料と親和性の高い成分を選択的に透過させて、分離精製する手法である。原理上、蒸留法などで分離が困難な共沸混合物、近沸点混合物、あるいは熱変性しやすく熱分解しやすい物質などの分離精製¹⁾、産業廃水からフェノール等の有害物質の除去・回収^{2,3)}、さらにはバイオマス発酵などから得られる数%のアルコール水溶液の濃縮・分離^{4,5)}と幅広い応用が可能である。しかし、他の膜分離法と違い十分工業的に確立された技術ではなく、これからのいわば次世代の膜分離技術のひとつであるといえる。

最近、高価な多孔質アルミナ支持体上に浸透気化および蒸気透過において高い分離性能を有するZSM-5、NaA型、T型、フォジャサイト(X型とY型)、フェリエライト、モルデナイトなどのゼオライト膜の創製が報告されている⁶⁻¹²⁾ものの、これらの膜の実用化に関する報告はほとんど見あたらない。

ここで問題になるのが膜性能の評価法であろう。膜性能評価には研究の立場とエンジニアリングの立場があるようで、研究の立場において膜の測定基準および性能評価基準が未だ明確に定義されていないため、各研究者の間でも、同じ素材でありながら報告されている膜性能に、大きな差異が認められる。それに対し、エンジニアリングの立場で膜を選定する場合は、透過性と分離性に注目するものの、膜モジュールとしての分離精製に要するコストすなわち原単位、製造原価、エネルギー効率等が評価基準として明確に定義される¹³⁾。本開発では、ゼオライト膜を工業的に使用する目的であるので、膜の評価は明らかにエンジニアリングの立場で行わねばならない。

そこで、低廉な多孔質材料であるアルミナ、クリストパライトおよびシリカの異なる量で構成されるムライト質の多孔円筒状支持体上へのゼオライト製膜が検討され、アルミナ含有量の浸透気化膜分離特性への影響が調べられた。また、そのスケールアップも検討された。その結果、廉価なゼオライト膜の量産が可能となり、浸透気化および蒸気透過分離への適用が実現できた¹⁴⁻¹⁹⁾。これらの詳細は別紙に譲り、ここでは量産化された外表面にゼオライト膜を

有する円筒状ゼオライト複合膜（外径 12 φ，内径 9 φ，長さ 800 mm）実用化のためのゼオライト膜モジュールについて述べる。

2. 円筒型ゼオライト膜モジュール

有機、無機膜にかかわらず工業的に利用するための最少ユニットが膜モジュールである。浸透気化膜モジュールでは、“処理対象液中に高温の有機物が含まれる”，“原理上透過物が膜透過中に液から気相へ相変化するので，蒸発潜熱の補給が必要である”，“膜透過の駆動力が蒸気分圧のため，透過側の蒸気圧力損失を小さくせねばならない”など，他の膜法にはない制約がある。供給物が蒸気である蒸気透過膜モジュールの場合には，蒸発潜熱の補給は不必要である。従来の高分子膜モジュールでは，透過流束が低いためにモジュールの出入り供給液温度差のみを考慮すればよかったが，透過流束が高分子膜より

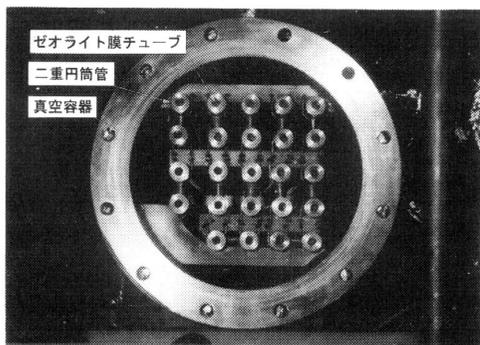
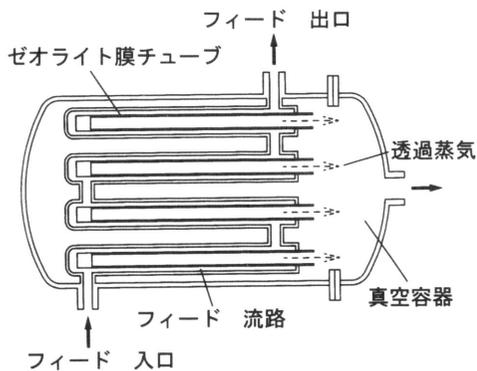


図1 二重円筒型膜モジュールの概要およびIPA精製用蒸気透過膜モジュール（90 wt% IPA 水溶液，10 l/h を 99.5 wt% 以上に精製）

1 オーダー以上高いゼオライト膜では，モジュール化に際し濃度分極も配慮する必要が生じてきた。

開発されたゼオライト膜モジュールは，少流量処理用の二重円筒型膜モジュールと多流量処理用の円筒型膜モジュールで，上記制約への対処が配慮された構造と成っており，浸透気化および蒸気透過分離に使用できる。

2.1 二重円筒型膜モジュール

少量の処理対象物用に開発された二重円筒型膜モジュールは，片封止処理された膜を円管に挿入・二重円筒管とし，他端が開放されている。膜が直列に並ぶようその二重円筒管を交互に連絡配管された二重円管群が，真空容器に収められた構造である。図1はレンズ洗浄用IPAの精製用に実用化された蒸気透過膜分離用二重円筒型膜モジュールの概要および写真で，ゼオライト膜24本で構成されている。供給蒸気流速を早くし，濃度分極層の成長を抑える目的で，円管と円筒状膜外側の隙間を1 mm程度にし，供給蒸気は円管と円筒状膜外側の間を流れ，膜と親和性のある成分が主に膜の外側から内面に透過する。膜透過した蒸気は膜の内側を流れ，開放された膜片側から真空容器へ放出され，コンデンサーで凝縮される。なお，熱損失による供給蒸気の凝縮を防止するため，真空容器にヒーターが設けられている。

2.2 円筒型膜モジュール

多量の処理対象物用に開発された円筒型ゼオライト膜モジュールは，ゼオライト膜の特徴を活かすために，片面が封止処理されたゼオライト膜を両管板から所定ピッチ配列で交互に差し込まれ，片端で固定された構造である。図2は有機溶媒脱水用に実用化された浸透気化膜分離用円筒型膜モジュールとその概要で，ゼオライト複合膜125本/モジュール，8モジュール/真空容器，2真空容器で構成されている。濃度分極の成長を抑えるため，処理対象流体は膜の外側を流れ，膜外側に設けられた欠円形の邪魔板で加速されかつ乱される。一方，透過物は膜内側を通り真空容器に集められ，コンデンサーで凝縮される。

3. おわりに

従来の高分子膜モジュールではあまり問題となら

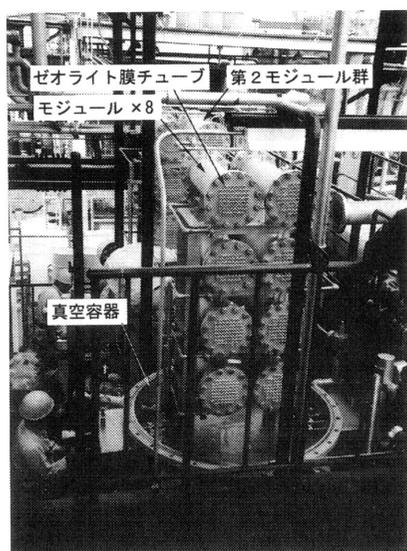
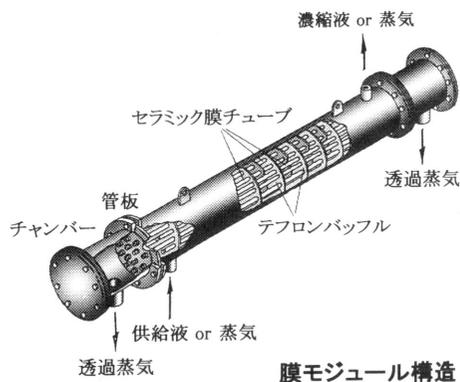


図2 円筒型膜モジュールの概要および有機溶媒脱水用浸透気化膜モジュール（含水10 wt% 溶剤，600 l/h を0.2 wt% 以下に脱水）

なかった供給側での濃度分極，透過側蒸気圧力損失が，ゼオライト膜のモジュール構築ではモジュール効率に影響する重要な因子となった。

これらの因子への対処を配慮した膜モジュール形態は，少量処理用の二重円筒型膜モジュールと多

流量処理用の円筒型膜モジュールの二種類で，脱水用膜モジュールでは既に実用化されている。両膜モジュールとも浸透気化および蒸気透過分離に使用でき，従来の高分子膜では適用が難しいと考えられていた化学工業や薬品工業，石油精製等でも活用されると期待している。

文 献

- 1) H. L. Fleming, *Chem. Eng. Prog.*, July 1992, p.46.
- 2) M. Kondo and H. Sato, *Desalination* **98**, 147 (1994).
- 3) M. Kondo, *Maku (Membrane)* **20**, 194 (1995).
- 4) 吉川正和ほか，*高分子加工* **37**, 548 (1988).
- 5) 近藤正和，*高分子* **46**, 710 (1997).
- 6) N. Nishiyama, K. Ueyama, and M. Matsukata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1967 (1995).
- 7) H. Kita, *Maku (Membrane)* **20**, 169 (1995).
- 8) 松方正彦，*表面*, **34**, 385 (1996).
- 9) 松方正彦，*ゼオライト*, **14**, 3 (1997).
- 10) H. Kita, T. Inoue, H. Asamura, K. Tanaka, and K. Okamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 45 (1997).
- 11) H. Kita, K. Tanaka, K. Okamoto, and M. Kondo, *Proc. Am. Chem. Soc., PMSE.*, **77**, 327 (1997).
- 12) H. Kita, *Maku (Membrane)* **23**, 62 (1998).
- 13) 近藤正和，第22回高分離機能材料研究会講演要旨集，高分子学会，Ed.24 (1996).
- 14) M. Kondo, J. Abe, Y. Morigami, Y. Matsuo, N. Miyake, H. Kita, and K. Okamoto, *Proc. of ICOM'96*, 390 (1996).
- 15) K. Okamoto, H. Kita, M. Kondo, N. Miyake, and Y. Matsuo, *US Pat.*, 5554286 (1996).
- 16) M. Kondo, M. Komori, H. Kita, and K. Okamoto, *J. Membr. Sci.*, **133**, 133 (1997).
- 17) M. Kondo, Y. Matsuo, Y. Morigami, and J. Abe, *Maku (Membrane)* **23**, 95 (1998).
- 18) M. Kondo, Y. Nakamura, M. Matsuda, and Y. Matsuo, *Proc. 4th Japan-Korea Symp. on Sep. Techn.*, 1049 (1996).
- 19) M. Kondo, Y. Morigami, H. Kita, and K. Okamoto, *Proc. 4th IUMRS Int. Conf. in ASIA* (1997).

Tubular Type Pervaporation Module using Zeolite Membrane

Masakazu Kondo

Mitsui Engineering and Shipbuilding Co. Ltd.,
Industrial Machinery Design Dept.

Pervaporation has attracted increasing attention as an effective and energy efficient technique for separation of azeotropic or close-boiling liquid mixtures. Polymeric membranes have been widely investigated for pervaporation of these liquid mixtures. However, practical application of polymeric membranes has been limited to dehydration of alcohols because of insufficiency of their thermal, mechanical and chemical stability.

The recent development of hydrophilic zeolite membranes, which were derived on the surfaces of porous tubular supports composed of mullite, α -alumina and cristobalite using the hydrothermal synthesis, have made it possible to overcome the above limitations of hydrophilic polymeric membranes. These membranes are available in the form of cylindrical tubes 12 mm in outer diameter, 9 mm in inner diameter and 800 mm in length.

Two tubular-type modules (double tube-type module, tubular-type module) with many pieces of zeolite membrane, which have high pervaporation performance and can be purchased at a low price, were designed in order to make the zeolite membranes viable for industrial application. These membranes used in the two modules are sealed at one end of a support tube. The double tube-type module is composed of a membrane inserted in the steel tube and group of these modules are put in a vacuum vessel. In the tubular-type module, membranes sealed at one end of a support tube are inserted alternatively at the designated pitch from both tube sheet and fixed at the tube sheet.

In both modules, solvents are fed to the outer side of the zeolite membrane and the permeated gaseous mixture through the inside of membrane is collected by condenser.

Keywords: Pervaporation, Vapor permeation, Zeolite membrane, Dehydration of solvents, Double tube-type module, Tubular-type module