

《 解 説 》

実機バイオエタノール脱水用ゼオライト膜の現状

近藤正和

元 三井造船株式会社

バイオエタノール無水化用蒸気透過 (VP) 膜プロセスが設計される前に、商業上利用可能なゼオライト膜のVP特質が、水/エタノール系で調べられた。ゼオライト膜は、非常に優れたVP膜性能を示した。ゼオライトNaA膜によるバイオエタノールのVP脱水実験が、実験室規模の蒸留と膜の組み合わせプロセスで繰り返し行われた。蒸留処理されたバイオエタノールは、NaA膜性能にほとんど影響を与えなかった。リトアニアのバイオエタノール生産工場向け脱水プラント (生産量60,000 kg/day, 135 °C, 84.8 wt% エタノールから99.8 wt% 以上まで脱水) が、計画された。この装置は、550本/モジュールの長尺円筒型膜モジュール6基から成っていた。2005年3月の初期運転では、生産量は125 °Cの操作条件で設計値を超えていた。供給蒸気に含まれる汚染物質により、膜性能の低下および膜劣化が生じた。2006年9月に、劣化膜がT型膜に入れ替えられ、プラント運転温度が145 °Cまで上げられ、2006年12月まで運転された。その後、ステージ1 (No.1 及び2のモジュール) の膜すべてが、交換された。入口ノズルの近くはT型膜で、それ以外は新規NaA膜が用いられた。このプラントによる無水バイオエタノールは、今までのところ支障なく生産されている。

キーワード：蒸気透過，ゼオライト膜，長尺円筒型モジュール，脱水，バイオエタノール

1. はじめに

カーボンニュートラルであるバイオ燃料の関心が、世界的に急速に高まっている。各国における地球温暖化対策として、また世界的なエネルギー需要増大、原油価格高騰の対処法からもバイオ燃料の導入が有意義と考えられている。なかでもバイオエタノールは、ブラジルとアメリカですでにガソリンへの混合燃料として利用され、欧州でもガソリンへの添加が、始められている。ガソリンへの混合燃料として利用されるバイオエタノールは、無水エタノールに精製されるのが一般的である。

バイオエタノールの無水化には、共沸蒸留、膜分離および吸着分離による方法があり、それぞれ一長一短を有する。ブラジルでは共沸蒸留、アメリカでは吸着分離が、主に用いられているのに対し、欧州

では所要エネルギーの省エネルギー性から、膜分離の利用が検討されている。膜利用の形態は、蒸留と膜とのハイブリッドで、蒸留塔からの留出蒸気を膜により脱水・精製する蒸気透過 (VP) 法である。このハイブリッドプロセスは、吸着分離のような共沸蒸留代替観点からの省エネルギーのみでなく、蒸留塔塔頂留出エタノール濃度を低く抑制することで、還流凝縮エネルギーを1/10以下に大幅に削減する。VP用の膜として、耐熱性、耐薬品性、機械的強度および高い膜性能が要求され、従来の高分子膜では適用が難しかったが、ゼオライト膜の商業化により、蒸留・膜の商業ハイブリッドプロセスの実現が可能となった。

北欧リトアニアのアルコール飲料メーカーで、余剰となった飲料用アルコールの無水化 (濃度99.8 wt% 以上, 30,000 kg/日) が計画され、2004年12月に無水化用の世界最大級の膜面積を有するゼオライト膜モジュール6基 (550本/モジュール, 有効膜面積16 m²/モジュール) がphase 1プラントとしてこの飲料メーカーに納入された。2005年3月

受理日：2008年4月1日

〒290-0003 千葉県市原市辰巳台東4-11-22

e-mail: xgb75346@biglobe.ne.jp

EU 地域向けガソリン添加用無水バイオエタノール製造のため、このプラント (phase 1) が稼動しはじめ、この実績により同年9月にはphase 1プラントと全く同じ脱水能力を有するバイオエタノール製造プラント (phase 2) が増設された。この飲料メーカーのバイオエタノール製造プラントは、2006年12月に一部 (第一ステージ) の膜が新膜に交換されたものの、現在も支障なく稼動中で、無水バイオエタノールを製造している。

また、2007年4月にリトアニアの5倍弱の製造能力を有する無水バイオエタノール製造プラントが、フィンランドSt1で建設されはじめた。このバイオエタノール製造プラントでは、濃度99.7 wt%以上に無水化されたバイオエタノールが126,000 kg/日製造される計画である。このプラントに用いられるゼオライト膜モジュールは、リトアニア用モジュールの約4倍の規模 (1,760本/モジュール、有効膜面積50 m²/モジュール) で、このモジュールを8基備えたプラントは、2008年4月に運転開始予定である。

本稿では、脱水膜として実用化されているゼオライト膜の浸透気化 (PV) およびVP特性、モジュール構造、リトアニアで稼動中のバイオエタノール脱水用ゼオライト膜の現状を述べる。

2. PV (VP) 分離

PV (VP) の原理は極めて簡単である。処理対象成分と親和性のある分離膜を用い、膜の供給側に混合物を流し、その透過側を減圧もしくは不活性ガスを流すことで、各成分の透過速度差により分離が行われる。

ミクロ孔を有するゼオライト複合膜では、ミクロ孔膜の立場で分離の過程が以下のように説明できる。混合物中のある分子が十分大きなサイズで、ミクロ孔に入り込むことができない場合、分子ふるいによる分離が起こる。両成分分子が共に孔を通過できるサイズの場合、分離は孔への吸着性と孔中の拡散性の違いによって生じ、特に、ある成分が選択的に吸着し、他の成分分子が孔に入ることをブロックするとき、高い分離能が生じる。これとは別に、高分子膜と同じように、吸着拡散モデルで説明される場合もある。このモデルによれば、膜分離の過程は、供給側で膜へ選択的に吸着、膜中を選択的に拡散、透過側で膜から蒸気で脱着という三つの過程から成り

立っている²⁻⁴⁾。

いずれの場合も膜の両側における各成分の蒸気圧差が、膜透過の駆動力であるため、膜透過流束は温度が高いほど大きい。透過物が液から蒸気へと相変化するPVに対し、VPでは相変化は起こらない。相変化に必要な蒸発潜熱が膜に隣接した環境から補われるため、PVでは供給液温度低下が生じるが、VPでは供給側の温度低下は起こらない。膜分離システムとしては、膜モジュールのほかに、PVではこの蒸発潜熱を補給する加熱システム (VPでは必要ない)、透過側を減圧にするためのシステムおよび膜透過蒸気を回収するためのシステムで構成される。

膜の性能はPV、VPともに透過流束Q (kg/m²h) と分離係数 α の二つの指標で表される。分離係数 α はA、B成分系の場合、供給側と透過側のA、B成分の濃度をそれぞれ X_A 、 X_B および Y_A 、 Y_B とすると、 $\alpha_{A/B} = (Y_A/Y_B)/(X_A/X_B)$ で表される。

3. ゼオライト複合膜

3.1 製膜

ゼオライト膜を実用化するためには、安価な高性能膜の量産が必要とされる。高性能膜を作製するためには、ゼオライト結晶を支持体全体に均一に緻密にしかも薄く析出させねばならない。支持体表面形態に最適な種結晶サイズおよび塗布量を見出すとともに、水熱合成時の支持体溶出を抑えることで、工業用の高性能ゼオライト膜が得られた。

NaA型ゼオライト膜⁵⁻⁷⁾の水和ゲルはケイ酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、水酸化ナトリウムおよび純水で作られる ($Al_2O_3:SiO_2:Na_2O:H_2O = 1:2:2:120$)。一方、T型ゼオライト膜⁸⁻¹¹⁾の水和ゲルは湿式シリカ、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび純水で作られ ($Al_2O_3:SiO_2:(Na_2O + K_2O):H_2O = 1:54:20.79:863$)、24時間熟成される。

ゼオライト膜は、種結晶が塗布された多孔円筒状ムライト支持体 (気孔率約40%、平均細孔径1 μm) をこの水和ゲル中へ浸漬し、100℃で水熱処理 (A型膜は3.5時間、T型膜は30時間) することにより、支持体外表面に形成される。

図1に、水熱合成法により製膜されたNaA型膜とT型膜の表面及び横断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。得られたNaA型膜の表面は、2~4 μm

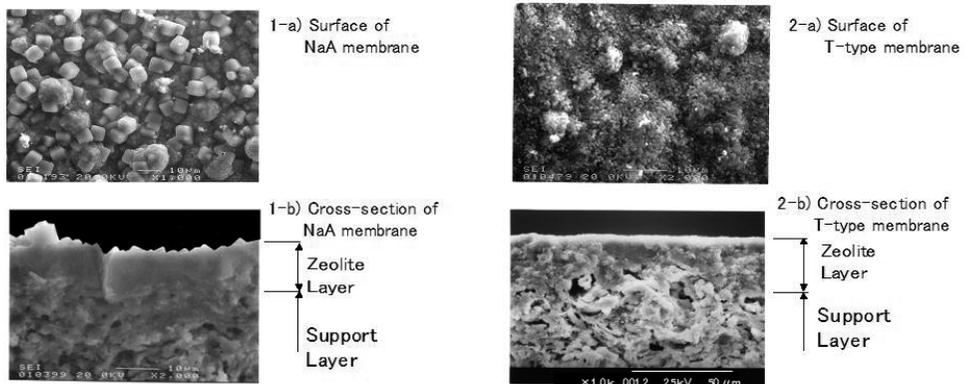


図1 ゼオライト複合膜の表面および断面SEM写真 (1-NaA型, 2-T型ゼオライト膜)

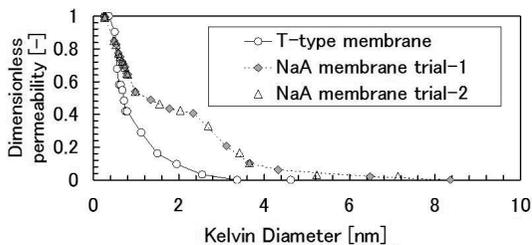


図2 湿りガス透過法によるゼオライト膜のKelvin径計測結果

の結晶により密に覆われ、ランダム結晶配向であり、膜厚は10 μm 程度である。T型ゼオライト膜の表面は0.1 μm 径 \times 1.3 μm 長程度の細円柱状結晶により粗く覆われており、A型膜と異なり多少の結晶配向が認められる。膜厚は20～30 μm 程度である。電子線マイクロアナライザー (EPMA) による膜横断面方向のSi/Al比の分布から、支持管の外側表面は表面のゼオライト結晶層とその下の中間層で構成された複合膜である¹⁰⁻¹²⁾ことが分かった。

3.2 ゼオライト複合膜の特性

実用化されたゼオライト膜は、結晶粒界が存在する多結晶膜である。低分子の透過・分離には、ゼオライト固有の細孔、結晶粒子の界面に存在するマイクロ孔およびゼオライト結晶と支持体孔との界面のマイクロ孔の寄与が考えられる。

図2に湿りガス透過の動力学法¹³⁾によるNaA型膜とT型膜の測定結果を示す。2 nm以下の孔径に対し物理的意味を失うKelvin式の制約上、正確な孔径分布測定値ではないが、マイクロ孔の比較には有効な方

法である。

膜の平均細孔径を50%無次元透過係数のKelvin径と定義すると、A型膜、T型膜の平均細孔径はそれぞれ1.4 nm, 0.8 nmである。一方、凝縮水が窒素透過をブロックすることにより、NaA型膜では0.75以上、T型膜では0.61以上の相対湿度(蒸気圧/飽和蒸気圧)で窒素透過は観察されない。これらのことから、T型膜のマイクロ孔分布はNaA型膜より狭いといえる。

表1にNaA型膜とT型膜のPV (VP) 性能を示す。今までに報告されている水選択性高分子膜に比べ、NaA型膜とT型膜は共に有機物/水混合物のPV (VP) 分離で、非常に優れた水選択透過性を示す。

PV分離によるゼオライト膜の種々の純成分透過流束が、図3に相対比較されている。図中には比較のために、70 wt%エタノール水溶液での水成分透過流束も表示されている。吸着挙動と同じで、NaA型およびT型ともに、溶媒の極性が高いほど、膜透過流束が大きい。また、T型膜のマイクロ孔がA型膜より小さいにもかかわらず、T型膜のアルコール透過流束がA型膜より高いのは興味深い。

A型ゼオライトはSi/Al比が1であり、 (AlO_4) -四面体とその対イオンのため親水性が強く、高い水分吸着能を有する。一方、T型ゼオライトのSi/Al比は3～4で、A型ゼオライトほど強くはないが親水性で、高い水分吸着能を有する。有機物/水系のPVおよびVPで、両膜の優れた水選択透過性は、マイクロ孔への水分子の細孔充填(あるいは毛管凝縮)に起因し、マイクロ孔が水分子で閉塞され、他の分子が透過できず、水分子のみが透過することで、生じている

表1 ゼオライト膜のPVおよびVP性能

zeolite NaA membrane for water/organic mixtures					
separation system	temp [K]	feed water [wt%]	Q [kg/(m ² ·h)]	α [-]	
methanol (PV)	323	10	0.319	2,100	
ethanol (PV)	348	10	1.691	10,000	
	(VP)	408	10	13.71	15,000
	(VP)	408	5	8.403	30,000
	(VP)	408	0.5	0.767	3,500
i-propanol (PV)	348	10	2.278	10,000	
acetone (PV)	323	10	0.816	5,600	
dioxane (PV)	333	10	1.091	9,000	

T type zeolite membrane for water/organic mixtures				
separation system	temp [K]	feed water [wt%]	Q [kg/(m ² ·h)]	α [-]
methanol (PV)	323	10	0.359	27
ethanol (PV)	348	10	1.43	2,100
	(VP)	408	10	11.6
i-propanol (PV)	348	10	2	10,000

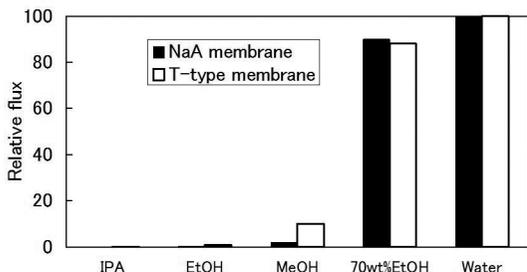


図3 純成分に対するゼオライト膜のPV特性 (透過流束の相対比較, 70 wt%EtOH水溶液での水透過流束も表示)

と考えられる。

図4にNaA型ゼオライト膜の水透過流束に対する水蒸気分圧の関係を示す。T型膜では、メタノール水溶液を除き、同様の関係が得られた。用いられたPVにおける水蒸気分圧は、Antoine式およびWilson式より計算された。透過側圧力が供給側に比べ無視できる場合、PV・VP (飽和あるいは過熱度が低い条件) でのNaA型膜およびT型膜の水透過流束は、有機溶媒の種類にかかわらず供給側水蒸気分圧に比

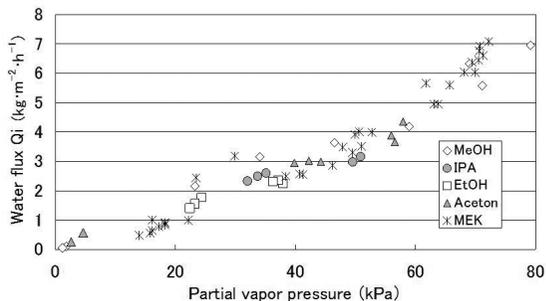


図4 NaA型ゼオライト膜の水透過流束に及ぼす供給側水蒸気分圧の影響

例する。一方、VPの過熱度が大きくなると、透過流束および分離係数は低下する^{7,10}。これは膜中に存在するマイクロ孔で、水分子により細孔充填 (あるいは毛管凝縮) しないマイクロ孔が出現するためと考えている。

操作温度75℃、供給エタノール濃度90 wt%で膜透過側圧力0.133 kPa ~ 2.6 kPaにおける透過流束と分離係数は、透過側圧力に比べ供給側水蒸気分圧が大きいいため、ほとんど一定であり高い水選択性を示す。一方、供給エタノール濃度が99 wt%の場合には、透過側圧力を0.133 kPaから2.6 kPaへと上げていくと、供給側水蒸気分圧が小さいため、透過側圧力の影響を受けるようになり、透過流束と分離係数は透過側圧力の上昇とともに減少する^{7,12}。

3.3 機械的強度および耐熱性

膜の透過側圧力を0.133 kPaにし、操作温度50℃で95 wt%エタノール水溶液の供給液側圧力を1 MPa, 0.1 MPaと交互に繰り返し変化させた場合のゼオライト複合膜の様相と各供給液圧力におけるPV分離を調べた結果、膜の異常および膜性能への供給液圧力の影響は認められなかった。これらの結果から、ゼオライト複合膜は実用上十分な機械的強度を有すると言える。

表2に電気炉を用いて各種の温度で熱処理したNaA型ゼオライト複合膜のPV分離結果を示す。PV分離は操作温度75℃、95 wt%エタノール水溶液で行われた。

熱処理温度が200℃までは透過流束、分離係数は変化しない。300℃以上の熱処理では、透過流束、分離係数はともに低下した。この結果から、ゼオラ

表2 浸透気化性能に及ぼすNaA型ゼオライト膜の熱処理条件の影響

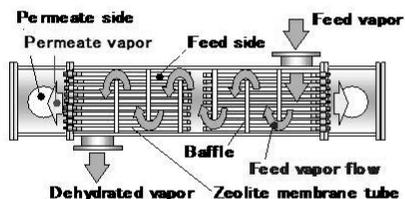
evaluation : PV with 95 wt% EtOH at 75 °C

Annealing Condition	Membrane Weight [g]	Q [$\text{kgm}^{-2} \text{h}^{-1}$]	α [-]
As-synthesized	16.1251	1.10	5,900
200 °C, 3 h	15.9683	1.11	5,890
300 °C, 3 h	15.9357	0.625	910
500 °C, 3 h	15.8985	0.306	26

表3 T型ゼオライト膜の酸安定性試験結果¹⁴⁾。(酢酸水溶液への浸漬前後での浸透気化分離性能変化)

evaluation: PV with 90 wt% EtOH at 75 °C

Dipping Condition	Q [$\text{kgm}^{-2} \text{h}^{-1}$]	α [-]
pH4 acetic acid for 7days : before	0.95	530
	1.25	2,300
pH3 acetic acid for 7days : before	0.97	630
	1.19	1,300



Schematic view of the long tubular-type module

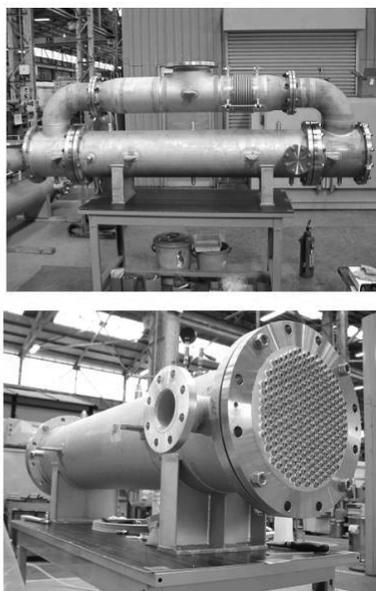


図5 長尺円筒型膜モジュールの概要およびバイオアルコール脱水用蒸気透過膜モジュール (84.8 wt% EtOH, 1,250 kg/hを99.8 wt%以上に精製)

イト複合膜は200 °Cまでの耐熱性を有すると言える。

3.4 耐酸性

Si/Al比の大きなゼオライトほど、耐酸性が高いことは良く知られている。ゼオライト膜を酢酸水溶液に浸漬し、その前後の水/エタノール系のPV分離結果で耐酸性を評価した。pH4の酢酸水溶液に24時間浸漬させたNaA型ゼオライト膜は、分離係数が1/100程度まで低下し、透過流束が10倍増加した。この結果から、NaA型膜は、NaA型結晶と同様、酸には弱いことが分かった。

高木ら¹⁴⁾は、Si/Al比3~4のT型膜をpH4あるいは3の酢酸水溶液に7日間浸漬し、その前後でのPV

分離膜性能変化を調べた。その結果を表3に示す。

彼らによれば、膜に付着していた未反応ゲルの溶解・離脱が、浸漬3日目まで分離係数及び透過流束を増加させるが、それ以後は安定したと報告している。我々は、未反応ゲルを除去するため、合成直後の膜を洗浄し、さらに半日純水に浸漬させた。この膜を乾燥後、高木らと同じ条件で酢酸浸漬試験を行ったところ、高木らの結果と異なり、酢酸水溶液の浸漬前後でT型膜のPV分離性能に変化は、認められなかった。いずれにせよ、両者の結果は、T型膜に耐酸性があることを示唆している。



Feed 84.8wt% EtOH → Product 99.8wt% EtOH
 Flow Rate 60kL/day
 膜面積 16.0m²(550本) × 6基/Unit × 2Unit

図6 脱水プラント全景写真

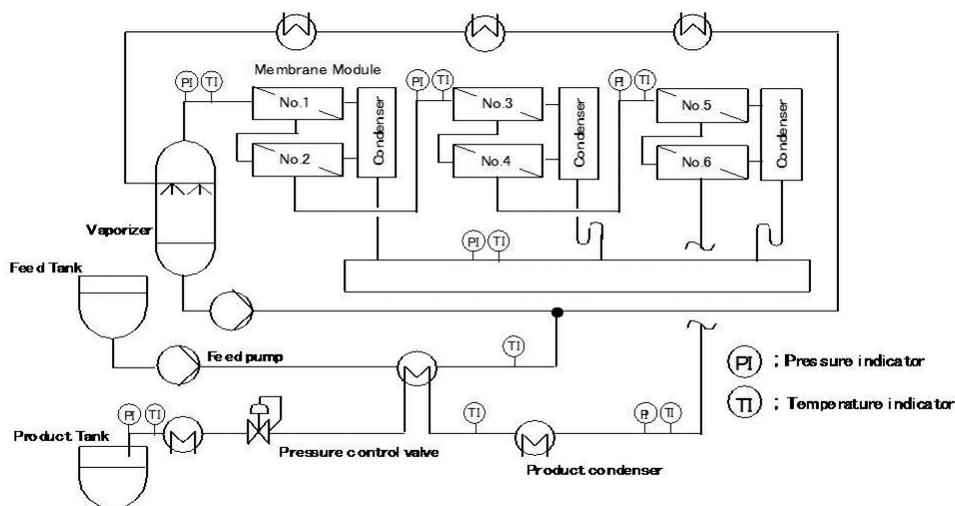


図7 脱水プラントプロセスフロー

4. 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。少流量処理用の二重円筒型膜モジュールは、レンズ洗浄用IPA精製用¹⁵⁾に実用化され、多量の処理対象物用に円筒型ゼオライト膜モジュールが、有機溶媒脱水用¹⁶⁾に実用化された。VPでは蒸気流速が速いため、圧力損失を低く抑えると同時に蒸気を膜面に長く接触させる長尺円筒型ゼオライト膜モジュールが、VP分離用に開発された。構造は円筒型膜モジュールと同じであるが、円筒型膜モジュールでは膜を両管板か

ら交互に差し込まれているのに対し、膜を両管板から突き合わせて差し込まれている。図5はバイオエタノール脱水用に実用化されたVP用長尺円筒型膜モジュールとその概要で、ゼオライト複合膜550本/モジュール、6モジュールで構成されている¹⁷⁾。

モジュールサイズが大きいため、真空容器を用いず膜モジュールの両サイドにチャンバーが設けられている。透過物は膜内側を通り、モジュールの両チャンバー内に集められ、コンデンサーで凝縮される。

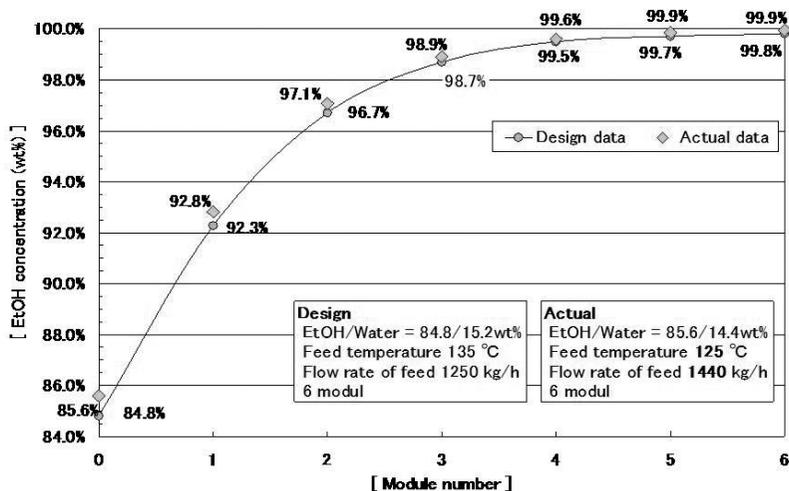


図8 設計データとプラント運転データの比較

4.1 リトアニアの飲料メーカーにおける脱水プロセス¹⁸⁾

実プラントにはNaA型膜を用いたVPプロセスが計画された。VPプロセスでは、系内の圧力損失を抑え、供給蒸気の膜接触時間を長く保持し、かつ高いモジュール効率を有するモジュール構造が要求される。そのため、前節の長尺円筒型膜モジュールが、採用された。脱水プロセス計画では、長尺型モジュールには、ゼオライト膜550本/基が組込まれモジュール効率0.7、安全率1.0が用いられた。プラントは6基のモジュールを直列配置、135℃の運転温度により84.8 wt%のバイオエタノールを99.8 wt%以上の無水エタノール30,000 kg/日製造できるように設計された。この脱水プラントの全景写真とプロセスフローを図6, 7に示す。膜モジュールは2基/ステージの3ステージに分けられ、エタノールは第1ステージ (No.1, 2モジュール) で84.8 wt%から96.7 wt%まで濃縮され、第2ステージ (No.3, 4モジュール) で99.5 wt%まで濃縮された後、最終的に第3ステージで99.8 wt%以上に精製される計画である。透過側圧力は、それぞれのステージに対し最適な圧力を保持させるため、3系統の減圧系が適用されており、より効率的に無水化が行われるように設計された。このときのシミュレーション結果を図8に示す。

表4 バイオエタノール無水化プラント性能データ

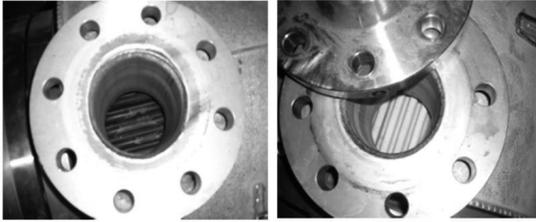
	unit	Design	Operation	
			in Mar., 2005	in Sep., 2006
Feed concentration	H ₂ O wt%	15.2	14.4	14.4
Product concentration	H ₂ O wt%	0.2	0.1	0.2
Permeate concentration	H ₂ O wt%	75	99	99
Feed flow rate	kg/h	1,250	1,440	1,250
Module inlet temperature	K	408	398	418
Permeate pressure	kPa	4	7.5	4

4.2 プラント点検結果

表4に無水エタノール製造プラントの設計値、2005年3月の初期運転データおよび2006年9月のデータを示す。

初期運転結果では、より低い運転温度でも設計値以上の無水エタノールを製造することができ、長尺円筒型モジュールの効率が0.9以上であることを示唆している。しかし、2006年9月のデータでは、モジュール効率が0.6程度まで低下したことを示唆したため、モジュール点検が行われた。汚れ状況を比較するため、No.1モジュールとNo.3モジュールの入口ノズル部写真を図9に示す。

点検の結果、第1ステージ (No.1, 2モジュール) の膜表面が褐色物質が覆われていた。特に、モジュールの蒸気入口ノズル近辺で膜の汚れは激しく、劣化した膜も認められた。その他のステージでは、膜



No. 1 モジュール

No. 3 モジュール

図9 膜の様相写真

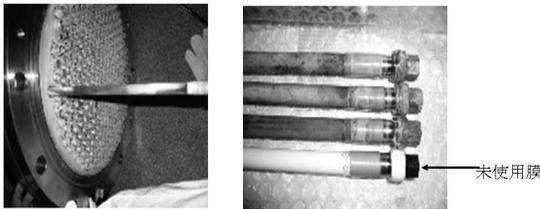


図10 汚染膜の外観写真

に異常は認められなかった。図10に汚染膜の外観写真を示す。比較のため、未使用の膜が示されている。

明らかに、膜表面が褐色の物質で覆われていることが分かる。この褐色物質をICPで分析した結果、 SO_4 、C、Naイオンが検出された。膜には、 SO_4 およびCイオンは含まれていないので、これらのイオンは原料由来によるものである。これらのイオンは、実験室ベースの蒸留操作ではほとんどカットされたが、実機蒸留操作ではカットできないのか、あるいはミスオペレーションによるものかは不明である。

劣化膜以外の褐色物質に覆われた膜の性能評価を行った結果、膜の透過流束は初期値の1/50以下、透過物は水のみで分離係数 ∞ であった。この結果は、汚染物質が膜表面ばかりでなく、膜欠陥部をも覆っていることを示唆している。

本プラントでは、劣化膜のみT型膜と入れ替え、操作温度を145℃に上昇することで2006年12月(生産量保障期間2年)まで対応した。その後、第1ステージ(No.1, 2モジュール)の膜が新しい膜に入れ替えられた。入り口ノズル近辺にT型膜が適用され、それ以外はNaA型膜が使用され、プラントは設計条件で現在も無水エタノール製造に支障なく稼動中である。

5. おわりに

世界的なバイオエタノール利用拡大のなか、最も大きな膜面積を有するゼオライト膜モジュールが、フィンランドSt1向け自動車燃料添加用無水エタノール製造プラントに適用された。リトアニアの場合と同様、長尺円筒型膜モジュールが採用され、プラントはゼオライト膜1,760本/基、8基のモジュールを直列配置、135℃の運転温度により85 wt%のバイオエタノールを99.7 wt%以上の無水エタノール126,000 kg/日製造できるように設計されている。このプラントは、現在北欧フィンランド/ラップランドに建設、2008年4月に運転開始予定である。

文 献

- 1) Buss-SMS-Canzler GmbH, Customer Information Ethanol/BKA/Marz 2006, Hungry and Kuhni AG, Separation Processes & Technologies Catalog, Gewerbestrasse 28 CH-4123 Allschwil Switzerland.
- 2) N. Nomura, T. Yamaguchi, and S. Nakao, *J. Membr. Sci.*, **144**, 161 (1998).
- 3) M. Kondo, Y. Kumazawa, T. Yamamura, J. Abe, H. Kita, and K. Okamoto, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29**, 2591 (2004).
- 4) S. Sommer and T. Melin, *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 4509 (2005).
- 5) H. Kita, K. Horii, Y. Ohtoshi, K. Tanaka, and K. Okamoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 206 (1995).
- 6) K. Okamoto, H. Kita, M. Kondo, N. Miyake, and Y. Matsuo, US Pat., 5554286 (1996).
- 7) K. Okamoto, H. Kita, K. Horii, K. Tanaka, and M. Kondo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 163 (2001).
- 8) K. Okamoto, H. Kita, M. Kondo, and Y. Morigami, US Pat., 6159542 (2000).
- 9) A. Eltner, H.-G. Gobbel, A. Nickel, L. Puppe, M. Kondo, Y. Morigami, K. Okamoto, and H. Kita, EP 0982067 A1 (2000).
- 10) M. Kondo, T. Nakane, H. Kita, and K. Okamoto, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **27**, 395 (2002).
- 11) Y. Cui, H. Kita, and K. Okamoto, *J. Membr. Sci.*, **236**, 17 (2004).
- 12) M. Kondo, M. Komori, H. Kita, and K. Okamoto, *J. Membr. Sci.*, **133**, 133 (1997).
- 13) T. Tsuru, T. Hino, T. Yoshioka, and M. Asaeda, *J. Membr. Sci.*, **186**, 257 (2001).
- 14) 高木俊介, 喜多英敏, 岡本健一, 近藤正和, 化学工学シンポジウムシリーズ, **66**, 90 (1998).
- 15) M. Kondo, T. Yamamura, T. Yukitake, Y. Matsuo,

- H. Kita, and K. Okamoto, *Sep. Purif. Tch.*, **32**, 191 (2003).
- 16) Y. Morigami, M. Kondo, J. Abe, H. Kita, and K. Okamoto, *Sep. Purif. Tech.*, **25**, 251 (2001).
- 17) T. Yamamura, M. Kondo, J. Abe, H. Kita, and K. Okamoto, Proc. 10th APCCHE Congress, Kitakyushu Japan (2004).
- 18) 近藤正和, 山村忠史, 杉本悦夫, 喜多英敏, 膜シンポジウム, **19**, 49 (2007).

Present Condition of Zeolite Membranes used in Bio-ethanol Plant

Masakazu Kondo

Past Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.

Vapor permeation (VP) properties of commercially available zeolite membranes (dimensions of 12 mm o.d., 9 mm i.d. and 800 mm length) were examined in the water/ethanol systems, which were distilled by lab-scale column, before equipments to produce anhydrous bio-ethanol were designed. The membranes displayed extremely excellent water-permselective performance for the water/ethanol systems in VP. The repeated experiment of ethanol dehydration by VP with a zeolite NaA membrane was carried out using bio-ethanol liquid which was distilled by lab-scale column. The distilled ethanol hardly influenced the NaA membrane performance in VP. The dehydration equipment which can dehydrate 60,000 kg day⁻¹ of ethanol at less than 0.2 wt% water from 84.8 wt% ethanol at 135 °C was designed for bio-ethanol production plant in Lithuania. This equipment was consisting of 6 long tubular type modules, which was composed of 550 zeolite membranes. In the initial operation result at 125 °C in March, 2005, the ethanol was dehydrated over the designed value of 135 °C. By the lowering of membrane performance by the fouling included in the feed vapor, the operating temperature of the plant was raised to 145 °C in September, 2006, and then the plant was operated until December, 2006. Membranes in stage 1 (No.1 and 2 modules) were replaced in December, 2006. T-type membranes were applied near the entrance nozzle and NaA membranes were used except for there. Then anhydrous bio-ethanol in this plant has been produced without a hitch up to the present.

Keywords; Vapor permeation, Zeolite membrane, Long tubular type module, Dehydration, Bio-ethanol