アルコール分離膜

大矢 晴彦*, 松本 幹治

横浜国立大学工学部物質工学科, 240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156

(平成元年 6 月 7 日受理)

アルコール水溶液からアルコールを回収することを目的とする分離膜について、筆者らの研究を含めてレビューした。逆浸透法では 15 wt% まで濃縮可能といえる。圧透析では 2 倍程度まで濃縮できる。透過気化法では無水アルコールを製造できる膜ができ、共沸蒸留塔に置換されて 1 日 150 kl のプラントが運転を開始している。しかし、低濃度の発酵液から 80~95% までの濃縮は蒸留法によっている。この蒸留塔を代替する膜の性能は分離係数 200 程度となる必要がある。

1. はじめに

第一次とそれに続く第二次オイルショックによって新エネルギー開発が急務とされ、その一つとしてエチルアルコールが取り上げられた。よく知られているように、ブラジルではエチルアルコールが自動車の燃料として用いられている。しかし、エチルアルコールを燃焼した時に得られるエネルギーがそのエチルアルコールを生産するために投入したエネルギーより多くなければ、エネルギー問題の解決にはならない。いわゆるエネルギーゲインは、石炭で 36、石油で 13、天然ガスで 12、といわれている。それでは、エチルアルコールのエネルギーゲインはいくらぐらいだろうか。松田と久保田¹⁾によれば、ブラジルのエチルアルコールは 1.0 を上回っている。日本及びアメリカでは 0.37 という低い値となっている。アメリカの Gashol は農民対策には役立つが、エネルギー問題の解決とはなっていない。日本で生甘しょを原料とする時、肥料、労務等に投入されている一次エネルギー換算値では 5,440~8,280 kcal/l・EtOH と算出されており¹⁾、95% エチルアルコールの低位発熱量 4,860 kcal/l・EtOH よりはるかに大きい。また一次エネルギーの 60~70% が蒸留工程で使用されている。

このような観点より、蒸留法に代わって膜分離法が使えればエチルアルコール製造工程の所要エネルギーを著しく少なくできる可能性はある。この時の方式としては Fig. 1 に示すような六つのケースが考えられる。つまり、エチルアルコールと水の混合溶液が膜を透過する時、下流が液体のままの場合、気体となる場合、そしてそれぞれにエチルアルコール濃度が濃くな

る場合と薄くなる場合とがある。また混合気体が気体のまま透過し、エチルアルコール濃度が濃くなる場合と薄くなる場合とが考えられる。

現在までのところ、混合気体でエチルアルコール濃度が濃くなる膜だけが知られていない。しかし、液体膜を利用すると案外簡単にエチルアルコール水溶液の分離ができよう。

以下に、主として筆者の研究室で行われた研究成果を中心として、エチルアルコール水溶液の膜分離についてレビューしてみる。

2. 逆浸透法

2.1 既存の研究

Fig. 1 の左端の下段の場合が逆浸透法に相当する。Kammermeyer と Hagerbauer²⁾ はバイコルガラスを使って、0.4~14 MPa の压力下でエチルアルコール水溶液の分離実験を行ったが、分離はしなかった。Sourirajan^{3),4)} は酢酸セルロース膜を用いて 10.6 MPa 下で 2.26 wt% のエタノール水溶液の分離実験を行い、ち密膜で 36%、非対称膜で 18% の阻止率を得ている。Duvel ら⁵⁾、Matsuura と Sourirajan ら^{6)~8)} は、酢酸セルロース非対称膜を用いて同様の研究を行っているが、Sourirajan 以上の阻止率は得ていない。Fang と Chian⁹⁾ は、11 種類の膜を用いて 4.14 MPa 下で 0.5 wt% のエチルアルコール水溶液の分離実験を行っている。NS-200 膜で 80% の阻止率を得ている。

Fig. 1 Six Types of Separation Scheme for Aqueous Ethyl Alcohol Solution

* 連絡先

2.2 筆者らによる実験¹⁰⁾および解析¹¹⁾

2.2.1 実験結果

東レ(株)よりの試供品である PEC-1000 膜 (以下 PEC と記す)¹²⁾を用いたエチルアルコール水溶液の逆浸透実験結果を Fig. 2 に示す。フィード中のエチルアルコール濃度 2 wt% の場合には阻止率は 80~93% と大変良好な結果となっている。しかし、フィード中のエチルアルコール濃度の増加に伴い阻止率は低下する。フィード濃度 10 wt%, 1.96 MPa 下では 40% まで阻止率は低下している。もっとも 5.88 MPa の高压運転では 15 wt% のフィード濃度でも 70% の阻止率を示している。しかし、フィード濃度が 20 wt% では、5.88 MPa の高压運転でも 50% の阻止率となってしまう。従って、分離の観点からはエチルアルコール濃度 15 wt% までが濃縮の限界といえよう。

一方、透過流束については、エチルアルコール濃度 2, 5, 10 wt% の時には、圧力にはほぼ比例して流束は増加している。ただし、その絶対値については操作圧力 3.92 MPa において、エチルアルコール濃度 2, 5, 10 wt% に対して、0.16, 0.07, 0.025 mol·m⁻²·s⁻¹ と急激に減少している。これは、エチルアルコール濃度の増加に伴い、水溶液の浸透圧が増大し、逆浸透膜内に存在する水を膜の外へ引きずり出し、膜が収縮するためと考えられる¹³⁾。

Fig. 2 Calculated Solution Permeation Flux J_v and Separation R Using Eqs. (2) and (3), Comparing with the Experimental Data

2.2.2 解析

Fig. 2 に示すような、膜透過流束 J_v が 2 けたにもわたって変化するという現象は、実験を行っている当時の逆浸透に対する常識では理解に苦しむことであった。そこで、いろいろな観点から解析を行ってみた。以下は、その結論である。

まず、浸透圧の推定によく用いられる凝固点降下よりの推定値は、過大であることが分かった。むしろ vant' Hoff の式がよりよい推定を与える。正確には、水の活量 A_w を用いた、Eq. (1) より求めるべきであることが明らかとなった。

$$\pi(T) = \frac{RT}{\bar{v}_w} \ln A_w \quad (1)$$

つづいて、溶液およびエチルアルコールの膜透過に関するモデルは、それぞれ Eqs. (2), (3) のように表される。

$$J_v = L_{p0} \exp \{ -\beta_v \pi(C_2) \} (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (2)$$

$$J_s = W_0 \exp \{ -\beta_s \pi(C_2) \} \Delta \pi + (1 - \sigma) \bar{C}_2 J_v \quad (3)$$

先述した浸透圧による膜の収縮の効果が、 $\exp \{ -\beta_v \pi(C_2) \}$ の項として入ることになる。ここに β_v は定数である。 $\pi(C_2)$ は膜面上の濃度 C_2 に対応した浸透圧である。

図中の実線は、 $L_{p0} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\beta_v = 0.279 \text{ MPa}^{-1}$, $W_0 = 1.228 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\beta_s = 0.0$ とした時の推定値であり、実測値とよく合致することが分かる。

Fig. 3 Membrane Area and Energy Required to Concentrate Aqueous Ethyl Alcohol Solution of 0.5 wt% to 5, 10 and 15 wt% Decrease and Increase, Respectively, with Operating Pressure at Two Levels of Concentration Polarization

2.3 エチルアルコール水溶液の濃縮に要するエネルギー

それでは逆浸透法によって希薄エチルアルコール水溶液を濃縮する場合に要するエネルギーおよび所要膜面積はどれくらいとなるであろうか。前節で得られた値を用いて計算してみると Fig. 3 のようになる。初濃度 0.5 wt% を、5、10、15 wt% まで濃縮するに要するエネルギーおよび膜面積を、濃度分極 ($\lambda\theta$) をパラメーターとして求めてある。 $\lambda\theta = k/v_{11}^* = \infty$ は濃度分極がない理想的な場合であり、 $\lambda\theta = 0.5$ はかなり濃度分極がある場合で、実用的なモジュールの最低レベルと考えてよい。

操作圧力を増加させると、所要膜面積は急速に減少するが、所要エネルギーはほぼ直線状に増大する。つまり、固定費と運転費とで定まる最適運転圧力が存在することを意味している。6 MPa の運転圧をとるならば、0.5 wt% から 15 wt% まで濃縮するのに 0.5 kW・h/kg・EtOH 程度を要すが、膜面積は 0.6 m²/kg・EtOH/day 程度となる。

初濃度が高くなると、所要動力および膜面積はほぼ、0.5 wt% の場合の値に反比例（高くなった初濃度/0.5 wt%）して減少する。1 例を Fig. 4 に示しておく。

なお、比較のために、希薄エチルアルコール水溶液を共沸組成まで最少還流比で濃縮するのに要する理論的热量を計算して Fig. 5 に示した。87°C の高熱源と 30°C の冷却水を用いるとすると、0.5 wt% の場合のエクセルギーは $44 \times 10^6 \times (87 - 30) / (273 + 87) / (3.6 \times 10^3) / 10^3 = 1.94 \text{ kW} \cdot \text{h} / \text{kg} \cdot \text{EtOH distilled}$ となる。つまり膜法が 1/4 程度のエネルギーで済むこと

Fig. 4 Energy Required to Concentrate from C_1^0 to C_1^E for no Concentration Polarization

が分かるが、到達濃度が 15 wt% で、さらに蒸留するには追加のエネルギーが必要となる。

2.4 エチルアルコール以外の一級・二級アルコール水溶液の逆浸透分離

実験結果は Table 1 に示すようになっている。膜としては、東レ(株)の PEC-1000、手製の NS-100、および CA 膜を用いている。PEC-1000 には Lp_0 の値からみると 2 種類ある。NS および CA は手製であるのでバラツキは大きい。CA 膜は 90°C、10 分間熱処理品である。

3. 圧透析法

八木と西川¹⁹⁾は、エチルアルコール水溶液に食塩やグルコースを添加し、フィード側の水溶液の浸透圧を人為的に高めて、適当な膜を用い加圧すると、水の膜透過流量を減少させることができ、透過側のエチルアルコール濃度を高めることができることを見出した。これは Fig. 1 の Liquid→Liquid EtOH rich のケースに相当し、圧透析法になる。大矢ら²⁰⁾は八木らの追試を行い、Fig. 6 及び Table 2 に示すように、フィード側の濃度 C_b の約 2 倍の透過液濃度 C_p を得ている。

Fig. 5 Heat Required at Reboiler to Distill Aqueous Ethyl Alcohol Solution, under the Conditions of Minimum Reflux Ratio, Boiling Point Feed Solution and Atmospheric Pressure Operation

Table 1 Membrane Constants of Primary and Secondary Alcohol for Each Membrane Tested

Membrane constants		$\sigma[-]/\beta[1/\text{MPa}]$			$Lp^0 \times 10^8/\omega \times 10^{10}[\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})]$		
Membrane	PEC	NS-100	CA	PEC	NS-100	CA	
Methyl alcohol ¹⁵⁾	.53/.343	.504/.170	.20/.419	5.73/15.4	4.64/28.4	14.5/160	
Ethyl alcohol ¹⁰⁾	1.00/.279	—/—	.525/.184	10.0/1.25	—/—	4.79/13.1	
iso-Propanol ¹⁶⁾	1.00/.344	1.00/.441	.656/.235	5.67/1.14	5.83/.236	4.85/3.82	
n-Butanol ¹⁵⁾	1.00/.595	1.00/.637	.767/.901	5.73/.176	4.02/1.26	2.93/4.00	
Ethylene glycol ¹⁷⁾	1.00/.131	—/—	—/—	12.8/.460	—/—	—/—	
Propylene glycol ¹⁸⁾	1.00/.396	1.00/.204	.981/.120	5.55/.060	5.04/.99	.465/.094	

4. 透過気化法による分離

最初 Membrane permeation 法²¹⁾として登場し、現在では

C_b, C_p : concentration of ethyl alcohol in feed and in permeate, respectively

Fig. 6 Piezo-dialytic Concentration Using FT-30BW Membrane

Pervaporation 法とか、Membrane distillation 法とか、Thermopervaporation 法とか種々の名称で呼ばれる、膜のフィード側が液体で、透過側で気体となる膜分離法がある。一括して透過気化法と総称することにする。この方法では必ず蒸発潜熱の出入を伴っている。その分離のメカニズムは、一つは膜内における溶液の選択透過性と、もう一つは気-液平衡の二つに主として支配されているものと思われる。以下エチルアルコール水溶液系について述べて行く。

4.1 水を選択透過させる膜 (逆膜)

エチルアルコールの濃度が高い場合に、水を選択的に抜くことによって濃縮が可能となる。特に、共沸組成をなくすることができれば、無水アルコール製造のための蒸留塔を1本少なく

Table 2 Piezodialytic Concentration by Various Membranes

Membrane	C_p/C_b [-] Operating pressure [MPa]		
	2.94	3.43	3.92
PEC-1000 ₍₁₎	—	1.60	1.85
PEC-1000 ₍₂₎	—	1.66	1.69
FT-30 B.W.	0.92	1.69	1.94
FT-30 S.W.	0.92	1.57	1.82
NS-100 _{P-1700}	0.48	0.96	0.98
CA(90)	1.27	1.63	2.24

Conc. of EtOH 2 wt %, sucrose 29 wt %

Table 3 Water-Ethyl Alcohol System : Water Preferential Membranes

Source	Principal	Membrane materials & structure	Ethanol Conc. wt % Temp. °C	Pervaporation index* ($\alpha_{\text{water}}^{\text{EtOH}}$)	Flux** (Q)
Patented JP 59, 109, 204 [84, 109, 204] <i>J. Memb. Sci.</i> , 32 , 207 (1987)	GFT, West Germany	Composite membrane having PVA membrane bridged with maleic acid on supporting membrane.	95.0 80.0	9,500	0.01
	Dow Chemical Co., U. S. A.	Mixture membrane consisting of : 80% carboxymethylcellulose, 20% polyacrylate and treated with potassium salt.	80.0 25.0	1,735	0.17***
Patented JP 61, 404 [86, 404]	Ind. & Science Inst. **** (Research Assn.) *****	Cobalt-alginate membrane	93.0 60.0	78,700	0.10
Patent applied for	Ministry of International Trade & Industry **** (Research Assn.) *****	Polyion complex composite membrane consisting of polyacrylic acid and ionen type polycation.	95.0 70.0	3,310	1.69
International Membrane Institute (1987)		Chitosan sulfuric acid salt membrane	90.0 60.0	6,500	0.10
Patent applied for	Ind. & Science Inst. **** (Research Assn.) *****	Hollow system composite membrane, structured with chitosan sulfuric acid salt membrane placed on PAN hollow system base membrane	95.0 60.0	2,700	0.38

* : $\alpha_{\text{EtOH}} = \frac{\text{Water/alcohol conc. ratio of flux}}{\text{Water/alcohol conc. ratio of feed}}$ ** : Q : kg/m²·h *** : kg·mol/m²·hr

**** : Indicate that ownership rights of patents are held by Industrial Science & Technology Inst. or Basic Ind. Bureau, MITI.

***** : Name in parenthesis () indicate that the inventor or author is either Research Association of Polymer Basic Technology or the National Testing Laboratories.

することができる。

水を選択透過させる膜としては、いろいろの材質のものがあるが、実用に耐える膜としては **Table 3** に示すようなポリビニルアルコール (PVA) 膜、キトサン膜、アルギン酸膜などが知られている。商業レベルに達し市販されている膜は、PVA を素材とする GFT 膜と、笹倉機械製作所と加ト吉・徳山曹達のキトサン系の膜である。

GFT 膜を用いた世界最大の透過気化脱水装置がフランスのベチネビルにあるバザンコート糖業共同組合のアルコール工場に納入され、1988 年 5 月より廃糖みつを原料として化学工業用及び燃料用無水アルコールを一日 150 kl の規模で生産を開始した²²⁾。そのフローシートは **Fig. 7** のようになっており、蒸留塔は 1 本だけである。なお、副産物として硫酸カリと家畜飼料を得ている。脱水装置へのフィード濃度は 93.2 wt% で、製品中の濃度は 99.8 wt% である。全膜面積は 2,100 m²、スチーム原単位は 112 kg/kl、電力原単位は 34.4 kW・h/kl といわれている。

4.2 エチルアルコールを選択透過する膜 (正膜)

エチルアルコールを選択的に透過させる膜が存在するならば、希薄溶液からエチルアルコールを回収することができる。理想的に、エチルアルコールのみを透過させる膜が存在するならば、必要な熱量は 0.21 × 10³ kcal/kg・EtOH (0.88 MJ/kg・

EtOH) となる。

実際に知られている正膜としては、Hoover と Hwang²³⁾ 及び木村・野村²⁴⁾ のシリコンゴム膜及び **Table 4** で示すように最近急速に進歩しているシリコンゴムの修飾膜、パーフルオロプロパンのプラズマ重合膜などがある。分離係数 α (エチルアルコール/水) が 30~40 と実用化に近づいてきている。

Fig. 7 Schematic Process Flow Sheet of Ethyl Alcohol Production Plant of Sucric Cooperative de Bazancourt

Fig. 8 x-y Curves and Permeation Flux Rates for Silicone Membrane by (○) Kimura and Nomura²⁴⁾, (△) Hoover and Hwang²³⁾, and (□) for PVA Membrane by Huang and Jarvis²⁷⁾. Solid Lines in x-y Curve are Calculated Assuming as Constant as 9 for Silicone Membrane and 0.018 for PVA Membrane

Table 4 Water-Ethyl Alcohol System : Ethyl Alcohol Preferential Membrane

Source	Principal	Membrane materials & structure	Ethyl alcohol Conc. wt%	Pervaporation index ($\alpha_{\text{water EtOH}}$)	Flux (Q) [kg/(m ² ·h)]
Patented JP 60, 75, 306 [85, 75, 306]	HIGASHIMURA, Toshinobu	Polytrimethylsilyl-1-propene-1 membrane	10.0	30.4	1.90
Polym. Preprint, Jpn., 34, 1841 (1985)	Sagami Chuken	Composite membrane spin-coated with copolymer of polyfluoroalkylacrylate of polymer on bridged polydimethylsiloxane supporting membrane	8.0	45.0	0.05 (estimate)
Patent applied for, and 4th Generation Open Symposium	Ind. & Science National Test. Lab.	Plasma polymerized membrane with perfluoropropane on porous polysulfon base membrane	4.8	7.3	8.1

Hoover らの結果を、下流側をほぼ真空に近い状態にしたときの x - y 関係を木村らの結果と合わせて Fig. 8 に示した。この時の分離係数は 8~9 である。

4.3 正・逆膜システム²⁵⁾

一般に分離能力が十分でない膜を用いて、所期の分離を達成するためには、多段操作とならざるを得ない。通常は同一特性を持つ膜を多段に重ねて使用する考え方であった。田中ら²⁶⁾によって、全く相反する性質をもつ正膜と逆膜とを組み合わせる多段化の概念が提出された。以下に、木村、野村²⁴⁾による正膜、Huang と Jarvis による²⁷⁾逆膜を用いた概念設計の例を示す。膜の上流及び下流側のエチルアルコールの組成 (x_A , y_A とする) の関係、及び透過流速を Fig. 8 に示した。

このデータを用いて、2.5 mol% (6.2 wt%) のフィードか

Fig. 9 Schematic Diagram for Favorable (silicone)-unfavorable (PVA) Membrane System

Fig. 10 Energy Required to Concentrate up to 97.5 mol% of Ethanol from Dilute Aqueous Ethanol Solutions by Favorable-unfavorable Membrane System, Comparing with that by Distillation at Minimum Reflux Ratio. α_1 s are for Favorable Membranes.

らエチルアルコールを濃度 97.5 mol% (99 wt%) で 95% 回収する問題を解くと、Fig. 9 に示すような結果となる。フィードの流量を 1.0 とすると還流量が 0.514 となる。初段にシリコンゴム膜 (SR) を持ってきた時、透過側の組成は 5.1 mol% となる。必要な熱量は Fig. 10 に示すようであって、蒸留法と比較して格段に大きい熱量が必要なが分かる。

この原因は初段の正膜の分離係数 α (蒸留の相対揮発度に対応する概念) が 9 と低いためである。 α を 20, 40 と増加するならば、必要な熱量は減少する。また、第二段の逆膜の分離係数が大き過ぎるために、還流する液中に存在するエチルアルコールを回収せざるを得ない点に問題が残っている。

Table 3 に示す水選択透過性膜のうち、最優秀な膜の分離係数 1/10,000 及び Table 4 のエチルアルコール選択透過性膜の分離係数を 40 として、Fig. 9 の命題を解くと必要なエネルギーは 7.40 MJ/kg·EtOH となる。 $\alpha_1 = 40$, $x_A = 6.2$ wt% のライン上にくる。つまり、いかに水選択透過膜の性能が改善されようとも、エチルアルコールを蒸留塔なしで回収するためにはエネルギーの観点から、エチルアルコール選択透過性膜の改良こそ全てであることが分かる。

5. 発酵工程との組合せ^{29),30),31)}

エタノール発酵における問題点の一つとして、微生物により生産されたエチルアルコールや老廃物の蓄積による発酵能力の低下がある。その対策としてエチルアルコール回収工程 (例えば真空蒸留や抽出) を発酵工程に組み込む方法がある。そうするとエチルアルコールの生産性を上げることができる。例えば真空蒸留²⁸⁾では相対揮発度が 9 ぐらいで、Fig. 8 のシリコンゴム膜と大差はない。しかし、Table 4 に示すような分離係数 45 という膜が出現し、透過気化法によるエチルアルコール回収工程に組み込み、さらに Table 3 の水選択透過膜と組み合わせることによって、大変安価に無水エチルアルコールを製造することも夢ではなくなる。

このような観点から筆者ら^{29),30)}はエチルアルコール発酵と疎水性多孔質膜を用いた透過気化法を組み合わせた、エチルアルコール生産の研究を行った。以下に、その概要を述べる。

5.1 実験方法

製パン用生酵母 (*S. Cerevisiae*, オリエンタル酵母社製) とグルコースを基質とし、Wada の培地を用いてエチルアルコール発酵を行った。発酵液の pH は 5.5 に、温度は $30 \pm 1^\circ\text{C}$ に保った。

5.1.1 膜モジュール

透過気化膜はポリプロピレン製疎水性多孔質膜の中空糸モジュール (KPF-190M, 三菱レイヨン社製) である。中空糸の内径は 200 μm で、壁の厚みは 22 μm である。バルブポイントは 1.21 MPa である。有効膜面積 0.3, 0.5 及び 1.0 m^2 のモジュールを用いた。モジュールの内径は 3.5 cm で、有効長さ (すなわち中空糸の長さ) は 17 cm である。したがって、有効膜面積はモジュール内に充てんする中空糸の本数により調節されている。

5.1.2 連続発酵装置

Fig. 11 に膜分離装置を組み込んだ発酵システムの概略図を示す。発酵液は中空糸の内側又は外側を流れ発酵槽に戻る。中

1. fermentor 2. membrane module 3. vacuum pump
4. peristaltic pumps 5. traps 6. pH controller 7.
liquid level controller 8. time controller 9. glucose
solution 10. 1N NaOH solution 11. condenser 12.
solenoid valves 13. manometer 14. magnetic stirrer

Fig. 11 Flow Sheet for Ethyl Alcohol Fermentation and Pervaporation Experiment

Fig. 12 Continuous Ethyl Alcohol Production with Back Washing, Glucose Concentration of Feed 40 wt%

空糸の外側又は内側は真空ポンプにより減圧され、膜を透過したエチルアルコール、水は -10°C のコンデンサーおよびコールドトラップ 5B (-30°C)、5C (-70°C)で凝縮捕集される。膜透過に伴い、発酵槽内の液量が減少するが、液面調節計により一定濃度グルコース水溶液が供給される。また、透過気体の圧力をマノメーターにより測定した。膜の目詰まりを防止するために窒素ガスによる膜の加圧逆洗を一定周期で行った。通常運転の場合、電磁弁 12B を閉じ電磁弁 12A を開放しておくが、逆洗を行う場合は逆の操作を行う。逆洗はタイマーにより通常運転 10 分間ごとに 10 秒間、圧力 0.6 MPa で行った。

5.2 実験結果

実験結果の一例を Fig. 12 に示す。フィード液中のグルコース濃度を 40 wt% としているので、膜透過液中のエチルアルコール濃度は半分の 20 wt% となっている。一方、発酵液中のエチルアルコール濃度は 5% 程度と低くなっている。酵母に対するエチルアルコール阻害が少なくなっている。グルコースの濃度はほぼ 0 に保たれており、酵母の生産性は実験期間中何ら変化を受けていない。なお 1 カ月間の長期にわたってほぼ安定していた。また、逆洗によって膜の目詰まりが防止されていて、透過量 120 g/l 以上が確保されている。なお、発酵液中と透過気体中のエチルアルコール濃度の関係は常圧における気-液平衡関係とほぼ等しくなっている。この時のエチルアルコールの発酵能力は $18.4 \text{ g} \cdot \text{EtOH} / (\text{l} \cdot \text{h})$ となっており、RAPAD (Research Association for Petroleum Alternatives Development, 新燃料油開発技術研究組合) の目標値に達している。

5.3 高性能の膜を用いる場合

以上の研究より、Table 4 に示すような高性能の膜を組み込んで連続エチルアルコール発酵では、いかにしてフィード中のグルコース等基質濃度を上げるといった困難な問題に集約されるように思われる。なぜならば、グルコースの半分がエチルアルコールとなるので、透過側のエチルアルコール濃度はいかに高性能の膜を用いようとも半分となってしまうからである。つまり、高性能の膜を用いると発酵槽のエチルアルコール濃度が低くなるだけである。

研究開発の選択としてはグルコース濃度をいかにして上げるか、あるいは発酵液からいかにして水だけを除去するかにある。

6. 気体分離膜

浅枝ら^{32),33)}は多孔質セラミック円筒の外側にアルミナ薄膜を担持させたシリカ-アルミナゲル膜を用いて、水-エチルアルコール混合蒸気を処理し、水を選択的に透過させている。ポリイミド膜もやはり水を選択的に透過させる。橋本は³⁵⁾蒸留塔とこの膜を用いた場合の経済計算を行っている。

7. おわりに

このほか、膜分離法の範ちゅうに入れるかどうか疑問ではあるが、いわゆる田村膜が世間を騒がせた。アルコール分離膜が本当の意味で蒸留法と対抗できるためにはどうしても、優秀なエチルアルコール選択透過性膜の開発のいかにかかっているといえよう。

しかし、無水アルコールの製造方法としては従来の共沸蒸留法を漸次駆逐すると思われる。

Nomenclatures

A_w : activity of water	[—]
b : rate of bottom	[—]
C_i : concentration	[mol·m ⁻³ , [kg·m ⁻³]
D : accumulation rate	[—]
J_i : flux	[mol·m ⁻² ·s ⁻¹], [m ³ ·m ⁻² ·s ⁻¹]
k : mass transfer coefficient	[m·s ⁻¹]
L_j : flow rate	[—]
L_{p0} : solution permeability coefficient	[mol·m ² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹]
P : pressure	[Pa, MPa, kg/cm ² ·G]
R : gas constant	[J·mol ⁻¹ , K ⁻¹]
R : recycle rate	[—]
R : rejection	[—]
T : temperature	[°C, K]
$\bar{v}_w$: partial molar volume of water	[m ³ ·mol ⁻¹]
v_w^* : flux of pure water	[m ³ ·m ⁻² ·s ⁻¹]
x_i : liquid-phase mole fraction	[—]
y_i : gaseous-phase mole fraction	[—]
α : separation factor	[—]
β_i : osmotic pressure induced compaction coefficient	[MPa ⁻¹]
Δ : difference	[—]
$\lambda\theta : k/v_w^*$	[—]
π : osmotic pressure	[MPa]
σ : reflection coefficient	[—]
ω : solute permeation coefficient	[mol·m ⁻² ·s ⁻¹ ·MPa ⁻¹]

<Superscript>

- 0 : inlet, initial position
- : mean value, in membrane

<Subscript>

- 1 : bulk, feed side, 1st stage
- 2 : on membrane surface, 2nd stage
- 3 : permeation side

<Symbols>

- A : component A
- b : bulk, feed side, bottom
- D : dehydrated matter
- E : ethyl alcohol
- F : feed
- P : permeation side
- R : recycle
- S : solute
- v : solution
- w : water

References

- 1) Matsuda, S., Kubota, H., *Kagaku Keizai*, **29**, (3), 2 (1982).
- 2) Kammermeyer, K., Hagenbauer, D. H., *AIChE J.*, **1**, 215 (1955).
- 3) Sourirajan, S., *IEC Fundamentals*, **2**, 51 (1963).
- 4) Sourirajan, S., *IECPRD*, **4**, 206 (1965).
- 5) Duvel Jr., W. A., Helfgott, T., Genetelli, E. J., paper presented before the division of Water, Air and Waste Chemistry, Chicago, III., Sept. 13~18 (1970).
- 6) Matsuura, T., Sourirajan, S., *J. A. P. S.*, **15**, 2905 (1971).
- 7) Matsuura, T., Bednas, M. E., Sourirajan, S., *J. A. P. S.*, **18**, 556 (1974).
- 8) Matsuura, T., Blais, P., Dickson, J. M., Sourirajan, S., *J. A. P. S.*, **18**, 3671 (1974), **19**, 801 (1975).
- 9) Fang, H. H. P., Chian, E. S. K., *Environ. Sci. Tech.*, **10**, 364 (1976).
- 10) Ohya, H., Kazama, E., Negishi, Y., Urayama, Y., Kitazato, G., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **7**, 372 (1981).
- 11) Ohya, H., Kazama, E., Negishi, Y., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **8**, 144 (1982).
- 12) Kurihara, M., Kanamura, N., Harumiya, N., Yoshimura, K., Hagiwara, S., Proc. 4th IDEA Meeting, Vol. 3, Nice, France, Oct. 22-29(1979), p. 13.
- 13) Niwa, M., Ohya, H., Hara, T., Negishi, Y., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 726 (1989).
- 14) Ohya, H., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **8**, 154 (1982).
- 15) Niwa, M., Ohya, M., Yaguchi, H., Negishi, Y., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **14**, 497 (1988).
- 16) Ohya, H., Taga, J., Negishi, Y., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **9**, 283 (1983).
- 17) Osada, T., Baba, Y., Komura, A., Ishizu, Y., Ohya, H., *Membrane*, **9**, 55 (1984).
- 18) Okada, M., Master's Thesis, Yokohama National University, Yokohama, (1983).
- 19) Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 58, 188, 829 [83, 188, 829].
- 20) Niwa, M., Ohya, H., Katauke, K., Negishi, Y., Ishizu, Y., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **12**, 661 (1986).
- 21) U. S. US 2, 913, 506.
- 22) Rapin, J. L., Proc. 3rd Int. Conf. Pervap. Proc. in Chem. Ind., Narrcy, France, Sept. 1988, p. 364.
- 23) Hoover, K. C., Huang, S. T., *J. Memb. Sci.*, **10**, 253 (1982).
- 24) Kimura, S., Nomura, M., *Membrane*, **8**, 177 (1983).
- 25) Ohya, H., *Membrane*, **9**, 171 (1984).
- 26) Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 57, 165, 005 [82, 165, 005].
- 27) Huang, R. Y. M., Jarvis, N. R., *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 2341 (1970).
- 28) Kolot, F. B., *Process Biochemistry*, **19**, 7 (1984).
- 29) Matsumoto, K., Ohya, H., Daigo, M., *Membrane*, **10**, 305 (1985).
- 30) Matsumoto, K., Sugiyama, T., Ohya, H., *J. Fermentation Tech.*, **64**, 487 (1986).
- 31) Matsumoto, K., Ohya, H., Negishi, Y., Katagiri, H., Futamura, Y., Proc. 53rd Annual Meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan, Sendai, April 1988, p. 290.
- 32) Asaeda, M., *J. Chem. Eng. Japan*, **19**, 72 (1986).
- 33) Asaeda, M., *J. Chem. Eng. Japan*, **19**, 84 (1986).
- 34) Hashimoto, K., *Membrane*, **11**, 303 (1986).
- 35) Nakamura, A., Makino, H., *Membrane*, **12**, 289 (1987).

Summary**Membranes for Separation of Aqueous Alcohol Solutions**

Haruhiko OHYA and Kanji MATSUMOTO

Dept. of Material Science & Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Yokohama National University,
156 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240

A review was conducted of published papers mainly written by the authors on membrane separation to recover ethyl alcohol (EtOH) and other primary and secondary alcohols from their aqueous solutions. Using reverse osmosis, it is feasible for aqueous solution of EtOH to be concentrated up to 15 wt%. With piezodialysis process it can be concentrated twofold. There are membranes which can be used to produce 100% EtOH by pervaporation process. The capacity of

the largest EtOH production plant in France is 150 kl/day, using pervaporation process instead of azeotropic distillation process. But the plant still uses distillation process to concentrate EtOH up to 80–95% from the fermented broth of lower concentration. If pervaporation process could be used to replace the distillation process, from economical point of view, a membrane permeable to EtOH selectively, having separation factor of over 200, should be developed.

.....

Keywords

Ethyl alcohol, Membrane, Separation, Reverse osmosis, Piezodialysis, Pervaporation