●製品 & 技術

有機溶媒脱水用 NaA 型ゼオライト膜モジュール

近藤正和・松尾保夫・森上好雄・阿部 淳

三井造船(株)プロセス機器事業部 ☎ 104 東京都中央区築地 5-6-4

Tubular-type pervaporation module with NaA membrane

Masakazu Kondo, Yasuo Matuo, Yosio Morigami and Jun Abe

Mitsui Engineering and Shipbuilding Co. Ltd.,
Process equipment division.
5-6-4 Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo 104, Japan

Zeolite NaA membrane was prepared on the surface of porous tubular support composed of mullite, α -alumina and cristobalite using the hydrothermal synthesis. Based on pervaporation and vapor permeation measurements using $H_2O/EtOH$, zeolite NaA membrane showed very high water-selective permeation irrespective of the ethanol concentration. The tubular-type modules have been fabricated with zeolite membrane, which has excellent mechanical strength, thermal resistance and extremely high durability to solvents.

The preparation procedure is briefly mentioned and the characteristics of the zeolite NaA membrane are shown with some experimental results.

Key words : pervaporation/vapor permeation/zeolite NaA membrane/dehydration of solvents/
tubular-type module

1. はじめに

近年、共沸混合物や近沸点混合物などの液体混合物を分離する手段として、浸透気化法が注目されている。特に少量の水を含む有機溶媒からの脱水は、蒸留法に比べ省エネルギーであると言われている。しかし、現在実用化されている膜は有機高分子膜に限られており、機械的強度、耐熱性、耐溶剤性および膜分離性能の制約から、その適用

がアルコール類の脱水に限られている。最近、高分子膜に比べ、耐熱性および耐溶剤性に優れている無機材料の利用が、活発に検討されている。なかでもミクロ多孔性無機材料の代表であるゼオライト膜は1980年代に特許提案されて以来、世界的に注目されている。浸透気化あるいは蒸気透過におけるゼオライト膜の実用化には、膜分離性能の向上と、それ自身を薄膜とすると機械的強度に乏しいため、多孔質支持体上に製膜する必要がある

Fig. 1 Schematic illustration of the synthetic procedure of zeolite NaA membrane

る。分離の原理としては浸透気化、蒸気透過とも膜の片側に液体あるいは蒸気混合物を置き、他方を減圧にするかキャリアガスを流すことで、目的成分を蒸気の状態で透過側に取り出す方法である。膜の性能は浸透気化、蒸気透過ともに透過流束 Q [kg/m²h] と分離係数 α の2つの指標で表される。分離係数は、A, B 2成分系の場合、供給側および透過側のそれぞれの重量分率（またはモル分率）を X_A , X_B および Y_A , Y_B とすると $\alpha_{A/B} = (Y_A/Y_B)/(X_A/X_B)$ で表せる。

われわれは、アルミナ、クリストバライトおよびシリカで構成されるムライト質の多孔円筒状支持体外表面上への NaA 型ゼオライトの膜化を検討し、高分子膜に比べ高い膜性能を有しかつ機械的強度、耐熱性、耐溶剤性に優れた廉価なゼオライト複合膜の製膜法を確立した。同時に、浸透気化ばかりでなく、蒸気透過でも高い膜分離性能を有する管状膜モジュールを開発した。本稿ではこのゼオライト膜および膜モジュールについて紹介する。

2. NaA 型ゼオライト複合膜^{1, 4, 5)}

ゼオライト膜の作成に影響する製膜因子は、原料ゲルの組成、熟成時間、合成温度、合成時間および攪拌速度などである。NaA 型ゼオライト膜の製膜手順を Fig. 1 に示す。

NaA 型ゼオライト膜は、多孔円筒状ムライト支持体（気孔率約 40%，平均細孔径 1 μ m）に種結晶を塗布した後、アルミノシリケートゲル中へ

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of (a) zeolite NaA powder, (b) mullite support and (c) zeolite NaA membrane on mullite support.

浸漬し水熱処理することにより、支持体外表面に形成される。水熱処理時のゲルの熱流動状態を観察・検討した結果、支持体表面近傍でのゲルの熱流動状態の重要性和最適条件の創出手法を見出し、水熱処理法による NaA 型ゼオライト膜の量産技術が確立できた。Fig. 2 に量産技術で製膜したゼオライト膜および NaA 型ゼオライト粉末の X 線回折図を示す。典型的な市販の NaA 型ゼオライト粉末と回折パターンが一致し、膜が NaA 型ゼオライトであることを示す。Fig. 3 に複合膜表面形態の SEM 写真と膜全体の写真を示す。得られた NaA 型ゼオライト膜の表面は、析出した 2~4 μ m の結晶により緻密に覆われ、膜厚は 10 μ m 程度であった。膜は外側のゼオライト膜、内側のムライト支持体およびそれらの間に両者の混在組成を持つ界面層の 3 層で構成された複合膜で、ゼオライト膜と支持体との接着強度は非常に高く実用上全く支障がない。

3. NaA 型ゼオライト複合膜の特徴^{2, 3)}

3.1 浸透気化膜性能

Fig. 4 は NaA 型ゼオライト複合膜の供給液温度 50°C における水/エタノール混合液の分離結果である。全透過流束 Q は供給液中の水濃度が高くなるに従い増加し、分離係数 α はエタノール

Fig. 3 SEM micrograph (a) and photograph (b) of zeolite membrane

Fig. 4 Effect of feed composition on separation properties
evaluation : PV with EtOH/H₂O solution at 50°C

Fig. 5 Arrhenius plots of the water permeation rate through zeolite membrane
evaluation : PV with 95 wt% EtOH

Fig. 6 Effect of feed composition on separation properties
evaluation : VP with EtOH/H₂O mixture at 105°C

濃度 88 wt% で分析限界外, 95 wt% で 5,000, 99.5 wt% で約 500 となり NaA 型ゼオライト膜は全濃度範囲で優れた水選択透過性を有する. Fig. 5 に供給エタノール濃度 95 wt% における

透過流束 Q と分離係数 α への温度の影響を示す. 温度の上昇とともに透過量は増えるが, 分離係数はほとんど変化しない. このときの水の活性化エネルギー ΔE_{ap} を求めると 36 KJ/mol となる. 操作温度 75°C, 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 Q と分離係数 α は, ほとんど一定であり高い水選択透過性を示す. 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, 透過流束 Q は透過側圧力の上昇とともに減少するが, 分離係数 α はほとんど変化しない.

3.2 蒸気透過膜性能

Fig. 6 は NaA 型ゼオライト複合膜の供給側圧力 1 atm, 105°C における水/エタノール混合蒸気の分離結果である. 全透過流束 Q は供給蒸気的水分濃度が低くなるに従い減少し, 分離係数 α

はエタノール濃度 90 wt% で 1,000, 97 wt% で約 10,000 と逆に増加し、浸透気化の場合と同様 NaA 型ゼオライト複合膜は全濃度範囲で優れた水蒸気選択透過性を有する。

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°C、エタノール濃度 95 wt% の水溶液の供給液側圧力を 10 kg/cm²、1 kg/cm² と交互に繰り返し変化させた場合の NaA 型ゼオライト複合膜の様相と各供給液圧力における浸透気化膜性能試験を調べた結果、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、NaA 型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。

Table 1 は電気炉で熱処理した NaA 型ゼオライト複合膜の操作温度 75°C、エタノール濃度 90 wt% の水混合液での分離結果である。熱処理温度が 200°C までは透過流束 Q 、分離係数 α になんら影響を及ぼさないが、300°C、500°C で熱処理す

Table 1 Heat resistance of zeolite NaA membranes
(evaluation : PV with 95 wt% EtOH at 75°C)

Annealing condition	Membrane weight [g]	Q [kg/m ² h]	α [-]
As synthesis	16.1251	1.10	5900
200°C, 3h	15.9683	1.11	5890
300°C, 3h	15.9357	0.625	910
500°C, 3h	15.8985	0.306	26

ることによって透過流束 Q 、分離係数 α とともに低下した。この結果から、NaA 型ゼオライト複合膜は 200°C までの耐熱性を有すると言える。

3.4 耐溶剤性

Table 2 に NaA 型ゼオライト複合膜による水／有機混合物の浸透気化分離および蒸気透過分離結果を示す。これまでに水／エタノール系の分離については多くの報告例があるが、それらの膜に比べゼオライト膜は優れた水選択透過性を有する。さらに高性能な分離膜の報告例がほとんどない水／メタノール系においても高い水選択透過性を示す。同様に水／アセトン、ジオキサンおよび DMF 系においても膜は安定で高い水選択性を示す。

NaA 型ゼオライトは酸に弱く、アルカリに強

Table 2 Vapor permeation and pervaporation properties of zeolite NaA membranes for organic solvent with water content of 5 wt%

Solvent	Temp. [°C]	Q [kg/m ² h]	α [-]
PV			
Methanol	50	0.23	1500
Ethanol	50	0.396	4800
Acetone	50	0.747	5400
DMF	60	0.428	7800
Dioxane	60	0.842	8400
VP			
Methanol	105	1.75	4600
Ethanol	105	2.27	8200
Dioxane	105	3.90	9100

Fig. 7 Schematic view of the tubular-type pervaporation module

いことが知られている。そこでゼオライト膜の耐酸性を調べるため、NaA 型ゼオライト膜をフェノールと酢酸に浸漬した後、その浸透気化膜性能変化を水／エタノール混合液で調べた。95°C フェノール 100% 溶液に 48 時間浸漬した後のゼオライト膜では、操作温度 75°C、エタノール濃度 95 wt% での透過流速 Q は 1.1 [kg/m²h] から 0.9 [kg/m²h] まで低下し、分離係数 α も 5,000 から 500 まで低下した。また、室温の酢酸 100% 溶液にゼオライト膜を 24 時間浸漬し、水洗後乾燥するとゼオライトが粉状となり劣化が見られた。これらの結果からゼオライト複合膜も、NaA 型ゼオライトと同様酸には弱いことが分かった。

4. 円筒型ゼオライト膜モジュール⁵⁾

NaA 型ゼオライト膜の特徴を活かすために、片面を封止処理したゼオライト膜を両管板から所定ピッチ配列になるよう交互に差し込み、片端で固定された構造の膜モジュールを開発した。Fig. 7 に有効膜面積 0.5 m² の円筒型膜モジュールの概要および写真を示す。濃度分極層の成長を抑えるため、処理対象流体は管外を流れ、管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、透過物は管内を通りチャンバーに集められる。

この膜モジュールを用いて操作温度 95°C、IPA 濃度 87.8 wt% の水溶液を 99.95 wt% 以上

まで繰り返し脱水し、約 3,000 時間の脱水試験により膜モジュールの耐久性を確認した。この結果より、IPA 等の溶媒の再生・精製システムが供試できる。

5. おわりに

現在、円筒型ゼオライト膜モジュールの標準化を用途開発を鋭意行っている。円筒型ゼオライト膜モジュールは浸透気化および蒸気透過分離に使用でき、機械的強度、耐熱性、耐溶剤性を有するので、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. Kita, K. Horii, Y. Ohtoshi, K. Tanaka, K. Okamoto : *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 206 (1995)
- 2) H. Kita, K. Horii, K. Tanaka, K. Okamoto, N. Miyake, M. Kondo : *Proc. 7th Int. Conf. On Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Bakish Materials Corporation, Englewood, NJ (1995)
- 3) H. Kita : *Maku (Membrane)*, **20**, 169 (1995)
- 4) K. Okamoto, H. Kita, M. Kondo, N. Miyake and Y. Matsuo, *US Pat.*, 5554286 (1996)
- 5) M. Kondo, M. Komori, H. Kita and K. Okamoto : *J. Membr. Sci.*, **133**, 133 (1997)

(受付 1998 年 2 月 1 日 掲載決定 2 月 20 日)