

無機膜分離プロセスの最新動向と今後の展望

松方正彦
早稲田大学先進理工

2030年の向こう側を見据えて何をすべきか

- 国際競争力強化
- 国内コンビナートの国際競争力強化
- 海外に売れる技術としての国際競争力強化

- 国内コンビナートの国際競争力強化
 - 過剰精製設備の解消による需要に見合った生産体制の構築
 - 統合運営による設備最適化
 - 石油精製と石油化学の垂直統合によるコンビナートおよび産業構造の最適化

重要だが
消極的！

最先端技術の開発の重要性

- 国内コンビナート事業の縮小均衡は不可避

国内コンビナートの縮小均衡は最先端技術の開発・実現による国際競争力があってこそ可能

海外に売れる技術であってこそ、開発投資の意義
(国内のみで使える技術的対応は効果が小さい、あるいは効果の寿命が短い)

解は:

国内コンビナートを最先端・新技術の発信基地に
新技術をグローバルに事業展開

短期・中期の現業は、国民生活(経済・雇用)の維持発展

研究開発は、未来を作る仕事

石油分野の研究人材育成は「瀕死」の状況、国からの投資も不可欠

未来型の技術開発を考察する際の基準

- よりどころ
 - COP21 Paris Agreement
 - Tokyo GSC Statement 2015
 - UN SDGs
 - ICEF2017
 - NESTI2050
- それと、我が国の化学産業の維持発展

Tokyo GSC Statement 2015

[Green Chemistry Blog](#)

7th International Conference on Green and Sustainable Chemistry, GSC-7

03 Aug 2016

Masahiko MATSUKATA, Co-Chair of Planning Committee

.....The global chemistry community has been addressing future-oriented research, innovation, education, and development towards environmentally-benign systems, processes, and products for the sustainable development of society.

..... **Long-term global issues, in areas such as food and water security of supply, energy generation and consumption, resource efficiency, emerging markets, and technological advances and responsible industrial practices have increasingly become major and complicated societal concerns....**

Therefore, expectations are growing for innovations, based on the chemical sciences and technologies, as driving forces to solve such issues and to achieve **the sustainable development of society with enhanced quality of life and well-being.**

.....The global chemistry community will advance Green and Sustainable Chemistry through **global partnership and collaboration** and by **bridging the boundaries that traditionally separate disciplines, academia, industries, consumers, governments, and nations.**

July 8, 2015

Kyohei Takahashi on behalf of Organizing Committee

Milton Hearn AM, David Constable, Sir Martyn Poliakoff, Masahiko Matsukata on behalf of International Advisory Board of 7th International GSC Conference Tokyo (GSC-7), Japan, July 5-8, 2015

UN: Sustainable Development Goals by 2030

- Goal 1. End poverty in all its forms everywhere
- Goal 2. End hunger, achieve **food security and improved nutrition** and promote **sustainable agriculture**
- Goal 3. Ensure **healthy lives and promote well-being for all at all ages**
- Goal 4. Ensure **inclusive and equitable quality education** and promote lifelong learning opportunities for all
- Goal 5. Achieve gender equality and empower all women and girls
- Goal 6. Ensure availability and sustainable management of **water and sanitation** for all
- Goal 7. Ensure access to **affordable, reliable, sustainable and modern energy** for all
- Goal 8. Promote **sustained, inclusive and sustainable economic growth, full and productive employment and decent work** for all
- Goal 9. Build **resilient infrastructure, promote inclusive and sustainable industrialization and foster innovation**
- Goal 10. Reduce inequality within and among countries
- Goal 11. Make cities and human settlements inclusive, safe, resilient and sustainable
- Goal 12. Ensure **sustainable consumption and production patterns**
- Goal 13. Take **urgent action to combat climate change and its impacts***
- Goal 14. Conserve and sustainably use **the oceans, seas and marine resources for sustainable development**
- Goal 15. Protect, restore and promote sustainable use of **terrestrial ecosystems, sustainably manage forests, combat desertification, and halt and reverse land degradation and halt biodiversity loss**
- Goal 16. Promote peaceful and inclusive societies for sustainable development, provide access to justice for all and build effective, accountable and inclusive institutions at all levels
- Goal 17. Strengthen the means of implementation and revitalize the global partnership for sustainable development

パリ協定と炭素循環型社会

- 2050年にCO₂削減80%を達成する社会と技術を想定して、技術をバックキャスト
- 我が国がCO₂削減80%を達成しようとする、電力部門における化石資源を用いた発電、およびガソリン等燃料油の製造はほぼゼロ(残るのは船舶、ジェット燃料?)
- 化学産業は依然として有機化合物の産業
 - 廃棄物から生じるCO₂は回収して原料化
 - 水素源に人工光合成あるいは電解より得られた水素を用いて合成ガスを製造
 - C1化学によって基礎化学品を製造、機能性学品等高付加価値品へと展開

「炭素循環型」の化学産業と社会を形成することは十分に可能

NESTI2050

○多目的超電導：モーターや送電等への適用で、電力損失を大幅減

省エネルギー



1 革新的
生産プロセス

○高温高压プロセスの無い、革新的な素材技術
➢ 分離膜や触媒を使い、20~50%の省エネ

2 超軽量・
耐熱構造材料

○材料の軽量化・耐熱化によるエネルギー効率向上
➢ 自動車重量を半減、1800℃以上に安定適用

蓄エネルギー



3 次世代
蓄電池

○リチウム電池の限界を超える革新的蓄電池
➢ 電気自動車が、1回の充電で700km以上走行

4 水素等製造・
貯蔵・利用

○水素等の効率的なエネルギーキャリアを開発
➢ CO₂を出さずに水素等製造、水素で発電

創エネルギー



5 次世代
太陽光発電

○新材料・新構造の、全く新しい太陽光発電
➢ 発電効率2倍、基幹電源並みの価格

6 次世代
地熱発電

○現在は利用困難な新しい地熱資源を利用
➢ 地熱発電の導入可能性を数倍以上拡大

7 CO₂固定化・
有効利用

○排ガス等からCO₂を分離回収し、化学品や炭化水素燃料の原料へ転換・利用
➢ 分離回収エネルギー半減、CO₂削減量や効率の格段の向上

分野別革新技術

※IC

原料転換の流れ

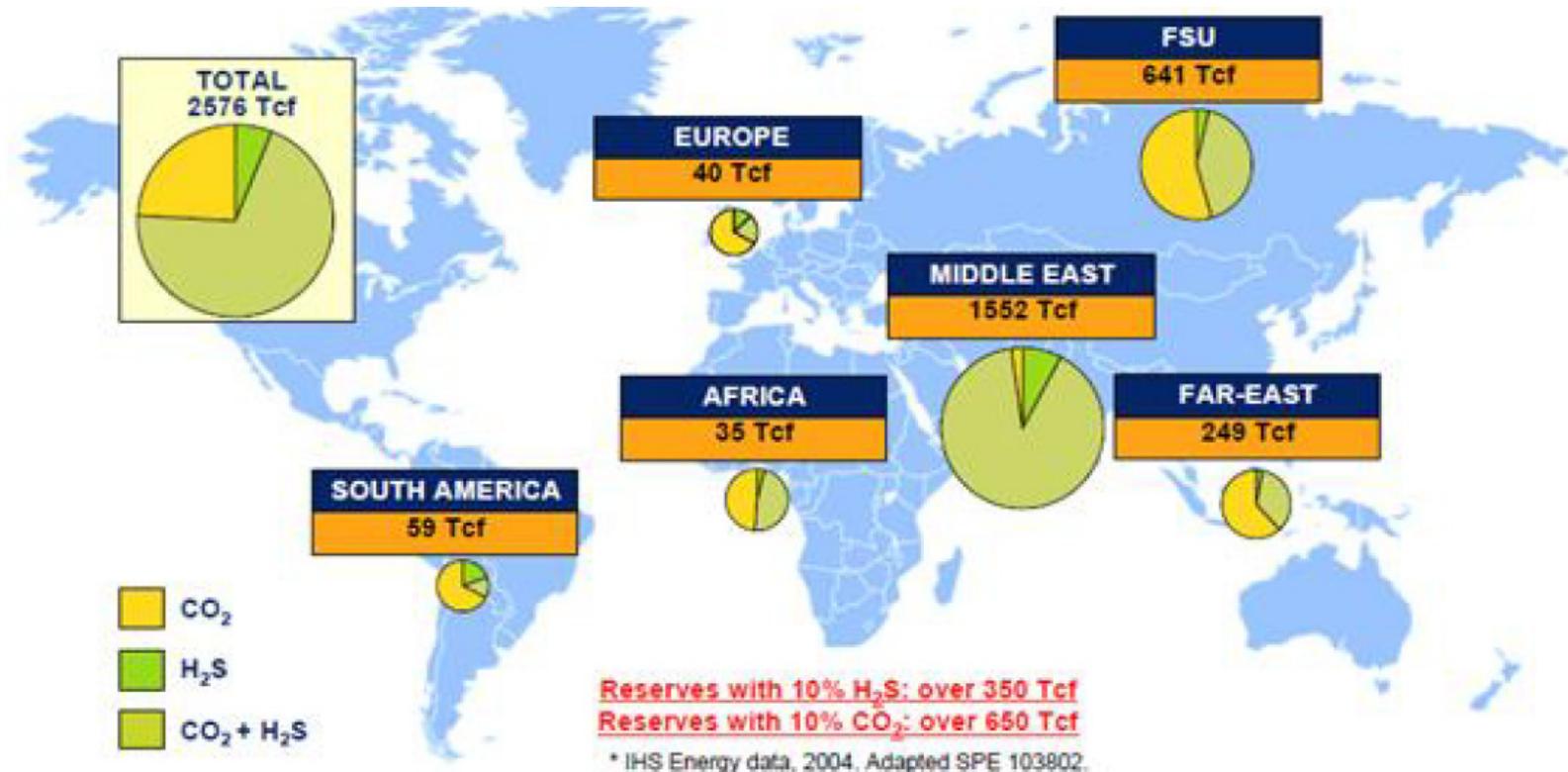
- 石炭の時代
 - 18世紀初頭～20世紀半ば
- 石油の時代
 - 20世紀半ば～21世紀初頭
- ガスの時代
 - 21世紀初頭～

ダイナミックな技術と社会システムの転換が急速に進む
時代の転換はどんどん早くなる

人口減少・増加、健康・福祉、新エネルギー導入進展、AI・IoT、HEV・EV.....

「未来なるもの」を何を基準にしてどのように考えるか

世界の高酸性度天然ガスの確認埋蔵量



出典: Foster Wheeler Energy Ltd., "New Challenges & Solutions in Designing Large Sour Gas Projects"

地域別の高酸性度天然ガス確認埋蔵量の推計量と割合

単位：Bcm

地域	確認埋蔵量 合計	H2S+CO2 10%以上 CO2 10%以上	
			%
中東	72,827	38,700	53%
旧ソ連	58,240	17,200	30%
欧州	5,775	1,000	17%
アフリカ	14,063	900	6%
東南アジア	14,207	6,900	49%
南米	7,099	1,300	18%

LNG 流通の各工程におけるコスト

工程	コスト	備考
採掘	世界平均: 1.8 ドル/MMBTU アジア: 1.4 ドル/MMBTU	掘削コスト(探鉱コストは含まず) パイプライン供給する際には、炭酸ガス等の分離コストが含まれる場合がある。
液化施設への輸送	2~3.5ドル/MMBTU	生産地から液化施設までのパイプラインによる輸送コスト
液化	1~3ドル/MMBTU	炭酸ガス分離など前処理工程のコストを含む。
輸送	米国から UK: 約 1.1ドル/MMBTU 米国から日本: 約 2.1ドル/MMBTU アジアから日本: 約 1ドル/MMBTU	タンカー輸送コスト

出典: 各種資料より三菱総合研究所作成

CO₂の分離回収コスト

LNGとして供給する場合には液化コストに、パイプラインで供給する場合には採掘コストに含まれる

純粋な天然ガス1m₃あたり熱量:0.04MMBTU

CO₂含有量10%(ほか90%が純粋な天然ガス)であれば1m₃あたり0.036MMBTU

CO₂含有量50%(ほか50%が純粋な天然ガス)であれば1m₃あたり0.02MMBTU

CO₂ガス1m₃あたりの質量は約0.002トン

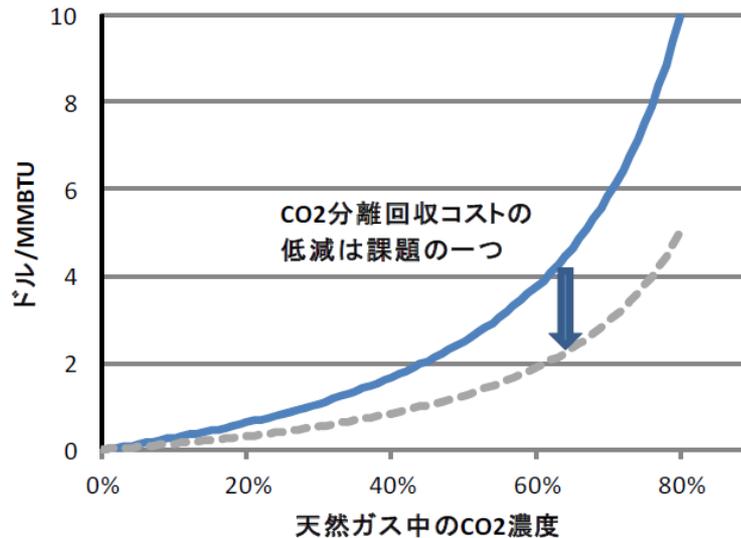
CO₂分離回収コストを50USD/トンと仮定

採掘される天然ガスの熱量あたりに換算すると、CO₂含有量10%、50%のガス田で、それぞれ、

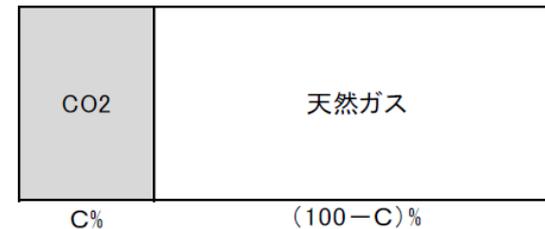
$$(50\text{USD/トン} \times 0.002 \text{トン/m}_3 \times 0.1 \text{ m}_3) / 0.036\text{MMBTU} = \text{約}0.28\text{USD/MMBTU}$$

$$(50\text{USD/トン} \times 0.002 \text{トン/m}_3 \times 0.5 \text{ m}_3) / 0.02\text{MMBTU} = \text{約}2.5 \text{ USD/MMBTU}$$

天然ガス中のCO₂ 濃度とCO₂ 分離回収コストの関係(試算)



MMBTUあたりCO₂分離回収コストは、
CO₂濃度(C%)として、
 $C / (100 - C)$ に比例



$$\begin{aligned} \text{分離回収費用} &= \alpha C \text{ USD} \\ \text{天然ガス熱量} &= (100 - C)\beta \text{ MMBTU} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{MMBTUあたり回収費用} \\ &= \alpha / \beta \times C / (100 - C) \text{ [USD/MMBTU]} \end{aligned}$$

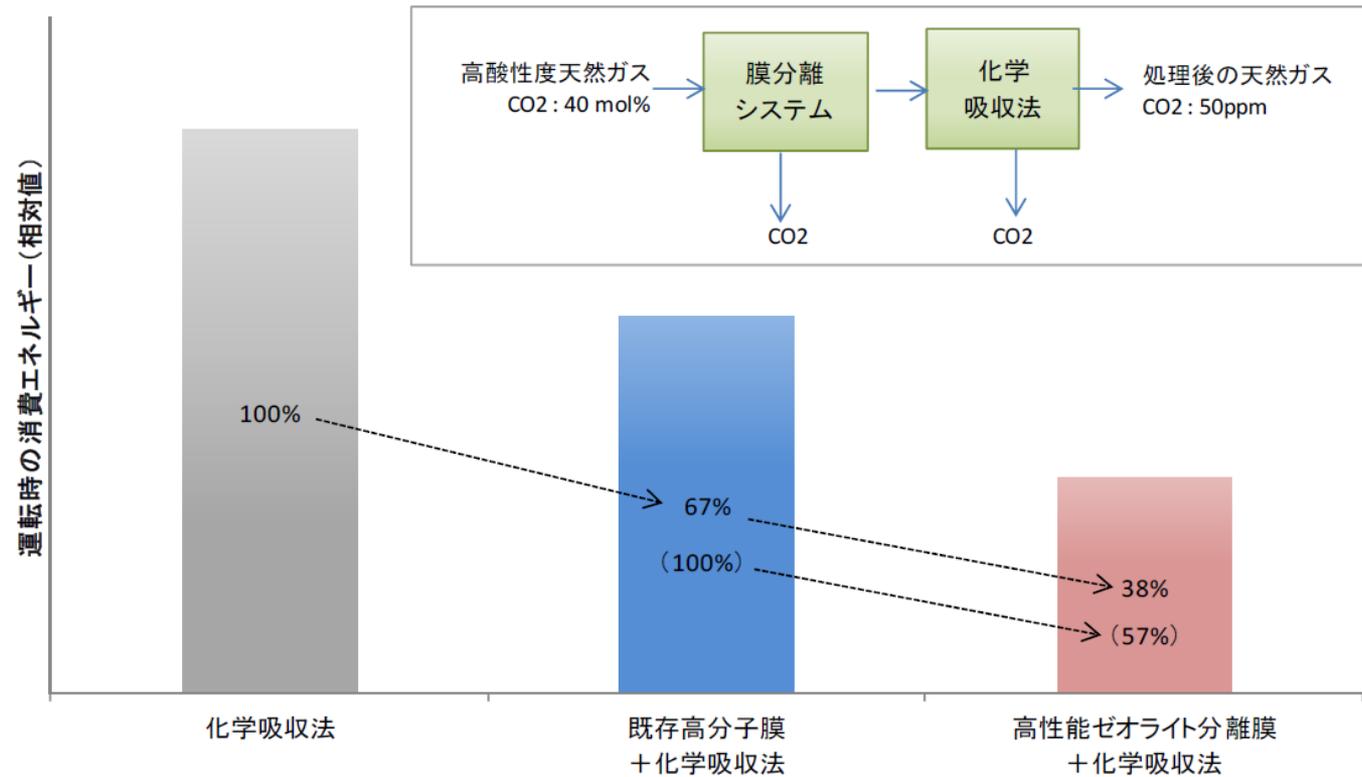
CO₂ 濃度60%で単位熱量当たりのコスト上昇大

回収コスト50USD/トンとき

60%で約4ドル/MMBTU、70%で約6ドル/MMBTU

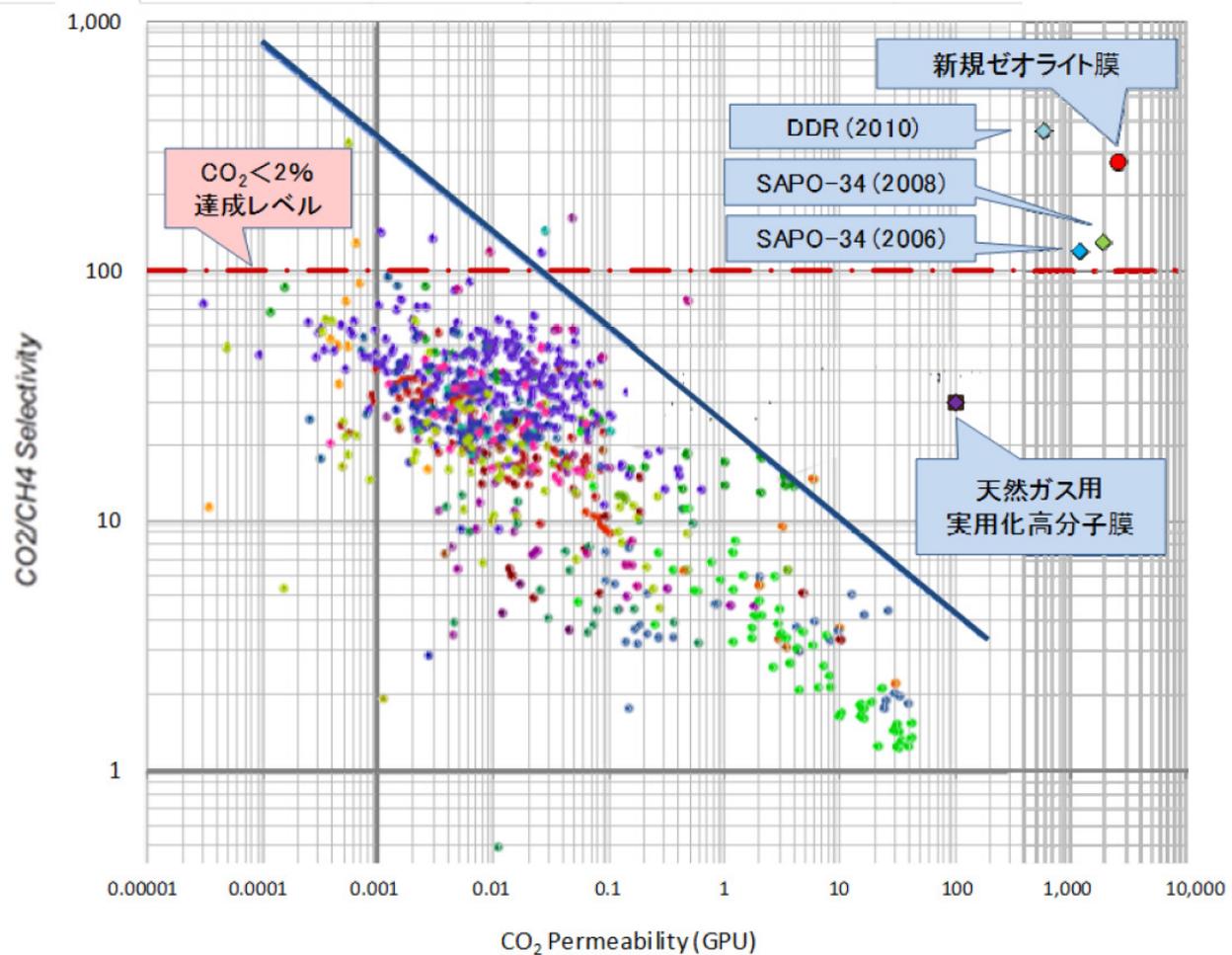
破線: CO₂ 分離回収のランニングコスト約6割減(ランニングコストが8割、資本コストを2割と置いた)とするとCO₂ 濃度が60~70%でも分離回収コストは2ドル/MMBTU
大幅なコスト削減の可能性

AGR と膜分離法のCO2 除去にかかるエネルギー比



出典: JOGMEC 資料より三菱総合研究所作成

既存高分子分離膜と高性能ゼオライト分離膜のCO₂/CH₄ 分離性能



GPU: 1×10^{-6} (STP) $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$, $10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{sPa}) = 299 \text{ GPU}$

■: 天然ガス用実用化高分子膜

●: 高性能新規ゼオライト膜、50°C (特開 2012-66242)

出典: 三菱化学テクノリサーチ

炭酸ガスマネジメントの視点でのゼオライト分離膜の得失比較

利 点、ポテンシャル

CO₂透過性が高分子膜より高い

高温での安定性が高く、苛酷な環境条件にも耐性がある

高い圧力差に耐える

膜汚染後も洗浄が容易である

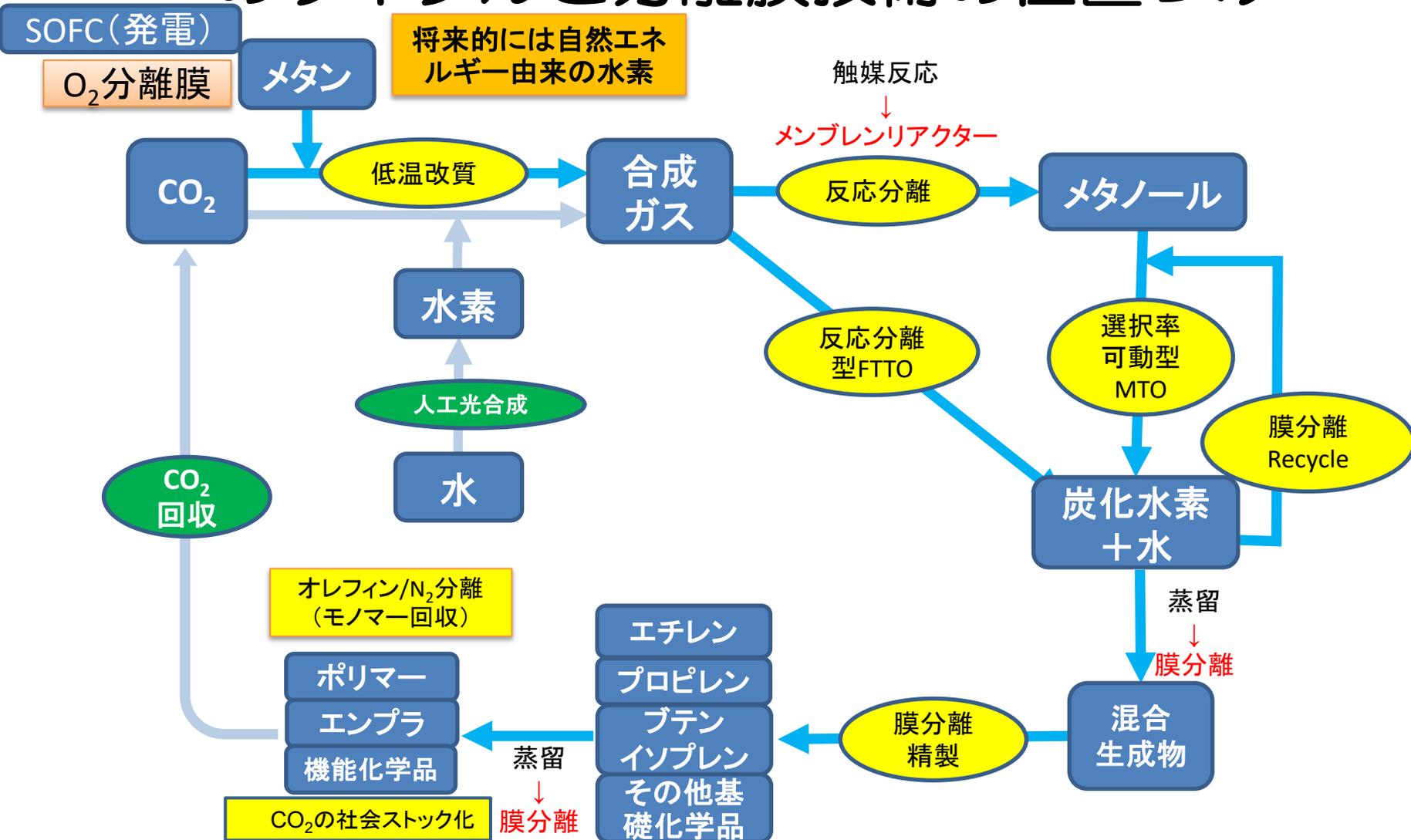
課 題

大量生産技術は今後の課題である

温度勾配による割れなど、脆弱性がある

モジュール容積に対する有効分離面積の比が小さい

COP21対応：化学産業における炭素循環のサイクルと分離膜技術の位置づけ



Seven chemical separations to change the world

Sholl, D. S.; Lively, R. P., Nature, vol 532, pg 435, 2016



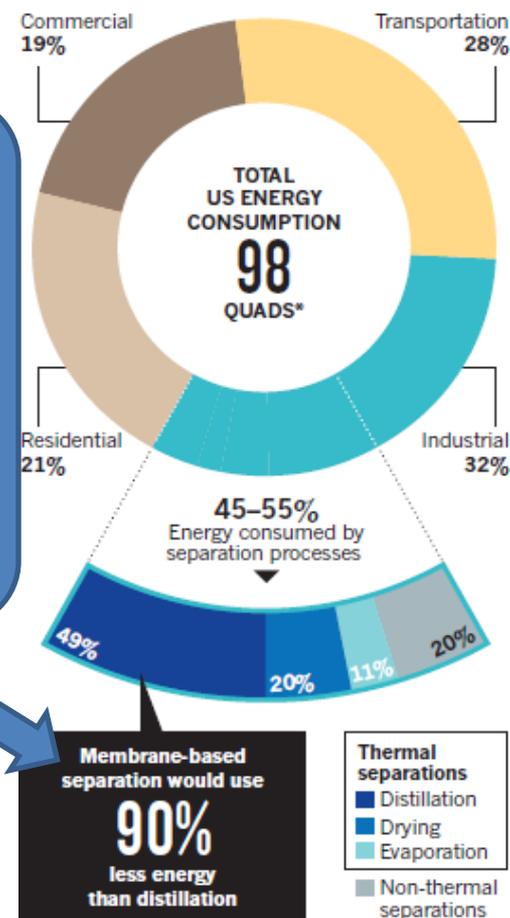
Seven Chemical Separations

- Hydrocarbons from crude oil
- Uranium from seawater
- Alkenes from alkanes
- Greenhouse gases from dilute emissions
- Rare-earth metals from ores
- Benzene derivatives from each other
- Trace contaminants from water

Membrane separation makes possible to save energy consumption

CUTTING COSTS

Chemical separations account for about half of US industrial energy use and 10–15% of the nation's total energy consumption. Developing alternatives that don't use heat could make 80% of these separations 10 times more energy efficient.



*A quad is a unit of energy equal to 10^{15} British Thermal Units

CRUDE OIL-TO-CHEMICALS

原油から全量高付加価値の化学品を
作る革新的技術開発の潮流

SAUDI ARAMCO と SABIC がCRUDE OIL-TO-
CHEMICALS COMPLEX のサウジでのFSに合意

28 Jun 2016

<https://www.sabic.com/me/en/newsandmediarelations/news/2016/all/20160628-Saudi-Aramco-and-SABIC-Sign-Heads-of-Agreement>

<http://www.ogj.com/articles/2016/06/aramco-sabic-plan-joint-study-for-crude-to-chemicals-complex.html>

PEP Report 29J

EXXONがシンガポールにおいて原油の水蒸気分解から直
接化学品を製造

Dec 2015

<https://www.ihs.com/products/chemical-technology-pep-steam-cracking-crude-oil-29j.html>

分離技術を巡る米国の動き

基礎科学～エンジニアリングまでの連携に注目

The screenshot shows a web browser window displaying the ALTSEP website. The browser's address bar shows 'altsep.org'. The website header features the ALTSEP logo and the tagline 'Sustainable Separation Processes: Accelerating Industrial Application of Less Energy-Intensive Alternative Separations'. A left-hand navigation menu includes links for Home, About, Participation, Roadmap, Workshops, Related Events, and Library. The main content area is titled 'Sustainable Separation Processes' and contains text about the Energy Intensity of Chemical Processing Grand Challenge and a collaborative effort to accelerate industrial applications of less energy-intensive alternative separation processes. The footer includes logos for AIChE and ACS Green Chemistry. The Windows taskbar at the bottom shows the time as 14:01 on 2017/08/25.

ALTSEP Sustainable Separation Processes: Accelerating Industrial Application of Less Energy-Intensive Alternative Separations

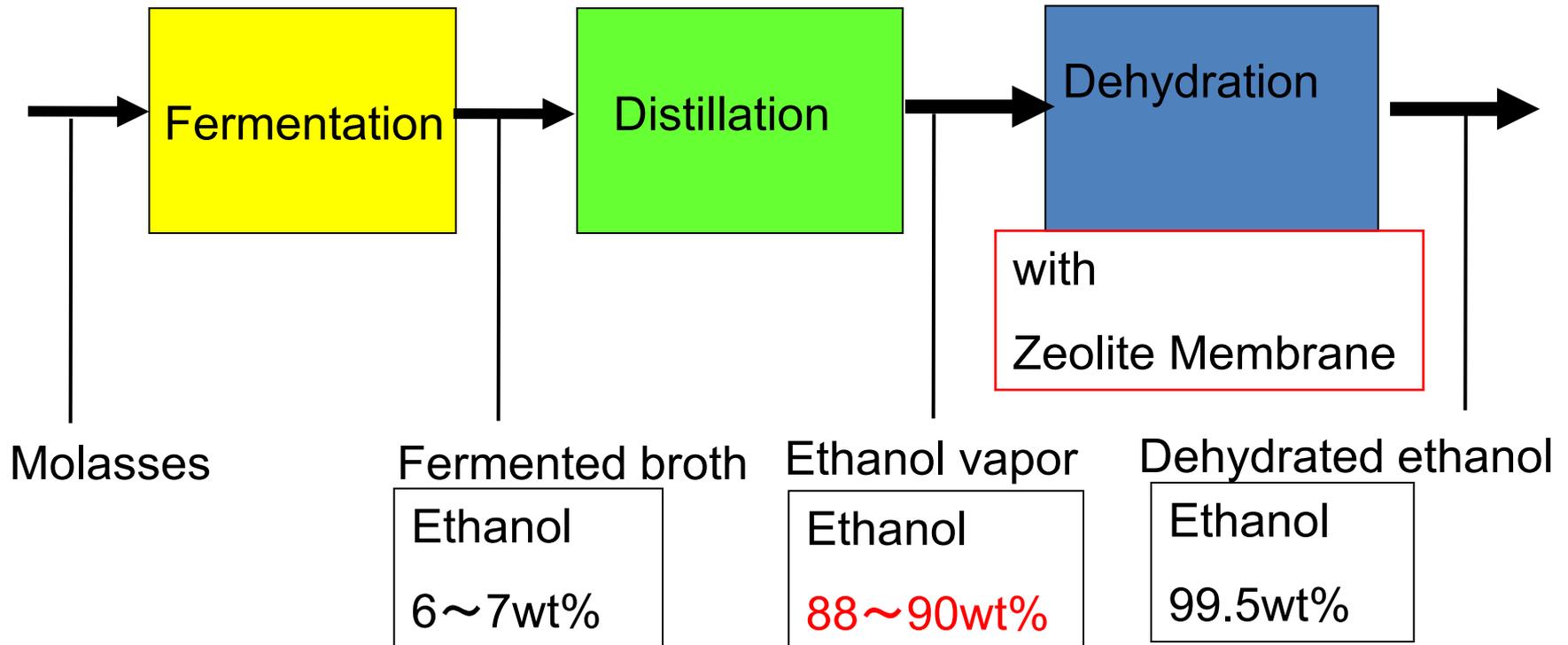
Sustainable Separation Processes

To meet the Energy Intensity of Chemical Processing Grand Challenge, the National Research Council called for the development of alternatives to distillation for more energy and cost efficient chemical separations. Reducing the energy required to manufacture products is a fundamental and common goal of the American Chemical Society Green Chemistry Institute® (ACS GCI) Chemical Manufacturers Roundtable. With a \$500,000 NIST Advanced Manufacturing Technology Consortia (AMTech) Program Planning Award, the ACS GCI Chemical Manufacturers Roundtable has initiated a collaborative effort to accelerate the industrial application of less energy-intensive alternative separation processes.

The collaboration base includes leaders in the chemical and pharmaceutical sector, universities, and professional organizations such as the American Institute of Chemical Engineers (AIChE), including its Institute for Sustainability, Separations Division, and Computational Molecular Simulation & Engineering Forum, and the Industrial Fluid Properties Simulation Collective.

AIChE ACS Green Chemistry

エタノール合成へのゼオライト膜の適用



Capacity of the Plant 1,200 L/d

Production Started March, 2006

Dehydration of IPA

Semiconductor Industry (Recovery of IPA)

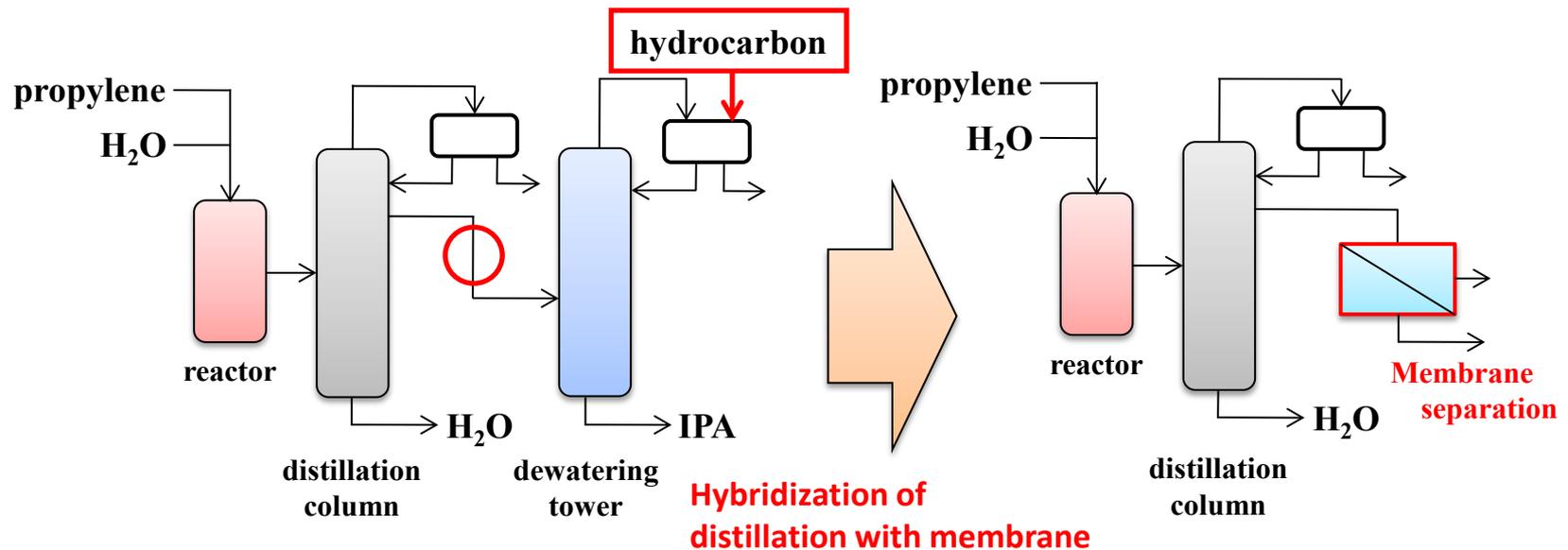
Water content of IPA solution is relatively low (water content = 12-15 %(wt))

→ Separation process with NaA (LTA)-type membrane has been commercialized

IPA production (Hydration of propylene)

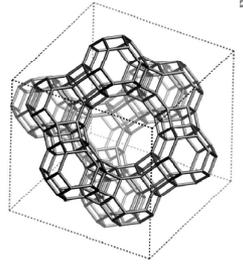


→ The product contains a large amount of water (H₂O=85–88 %(wt))

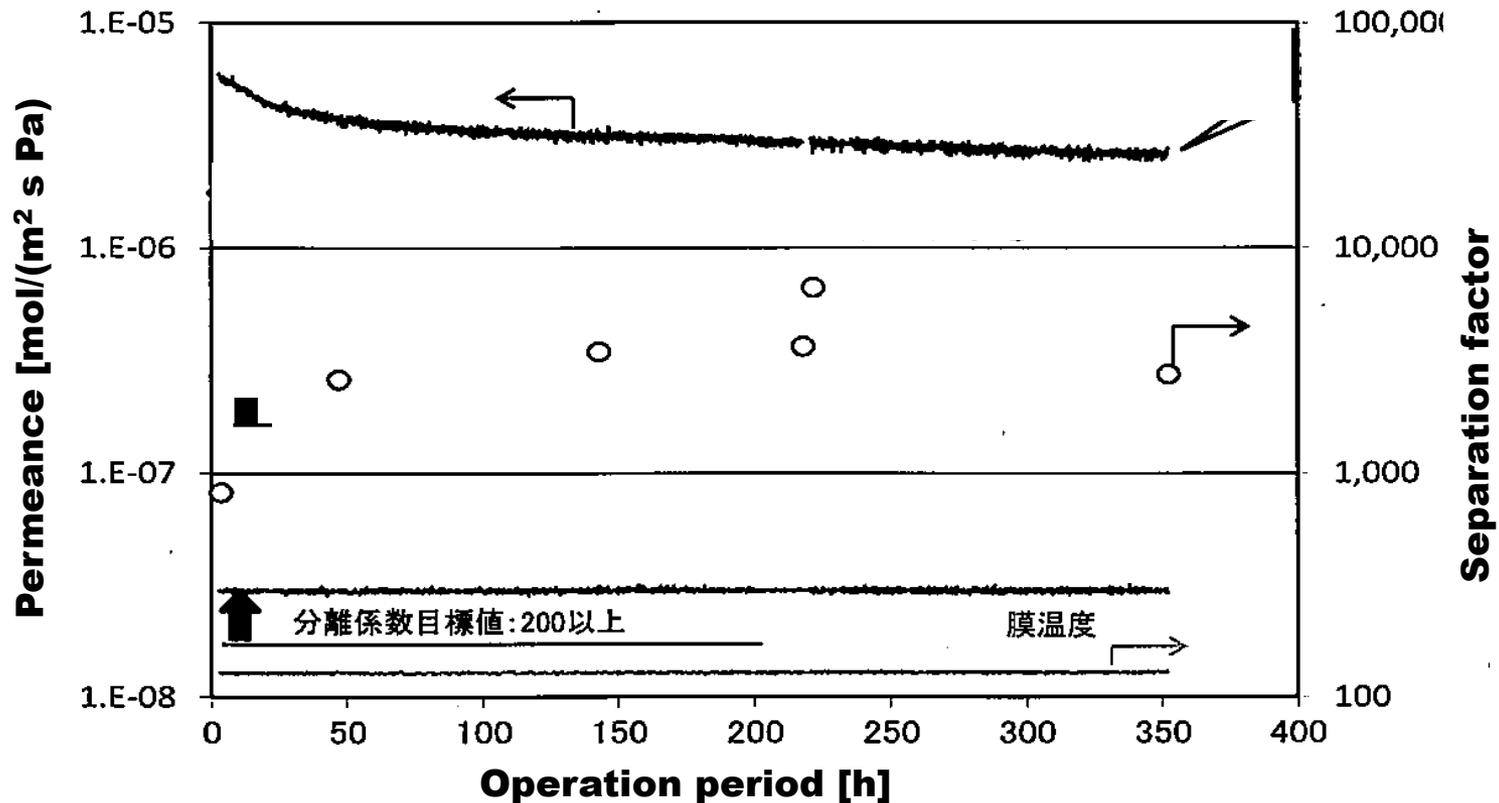


Use of membrane can largely reduce energy consumption

Long life test of FAU membrane (Hitachi Zosen Co., Hitz)

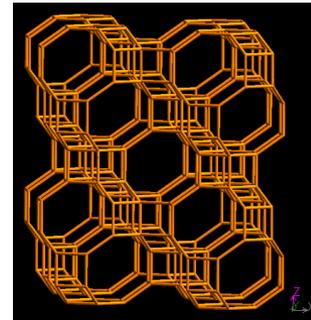
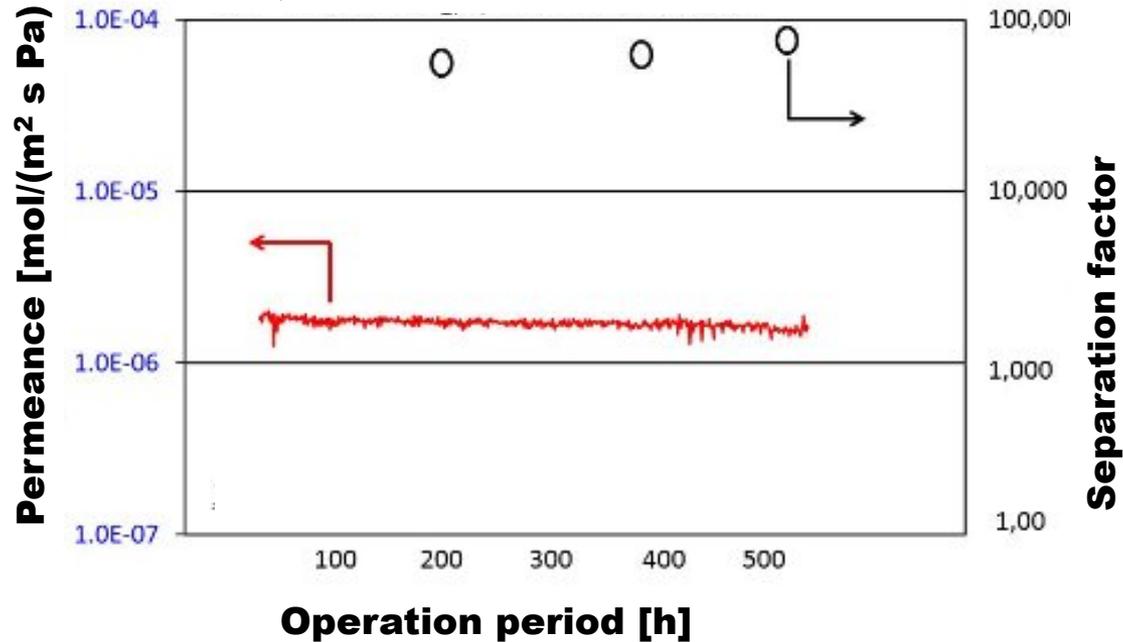


Membrane temperature, 130°C; Feed vapor pressure, 300 kPaG; Feed flow rate, 60 kg/h;
Pressure at permeation side, 55 kPaA



Long life test of CHA membrane (Mistubishi Chem.)

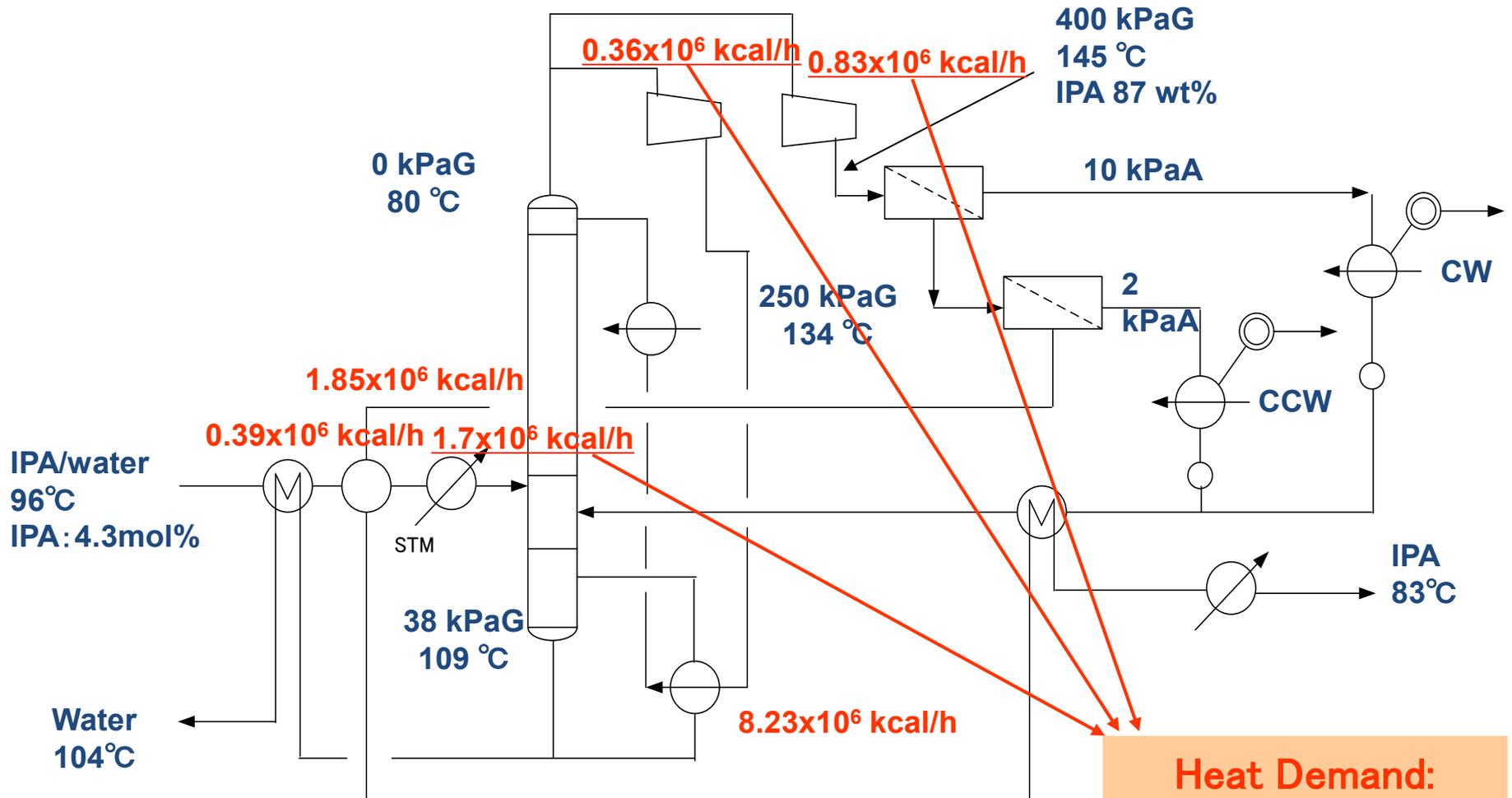
**Membrane temperature, 130°C; Feed
vapor pressure, 300 kPaG; Feed flow
rate, 60 kg/h; Pressure at permeation
side, 55 kPaA**



SSZ-13

Co-production with membrane

85% IPA Concentration at the Top of Tower



79% Energy Saving!

Effect of membrane on heat demand for IPA dehydration

	Base Case	Case1 Pressurized Distillation	Case4 Stripper	Case5 Co-production
IPA Conc. (Top)		85wt%	65wt%	85wt%
Reboiler (10 ⁶ kcal/h)	14.03	10.05	4.32	1.70
Compressor (10 ⁶ kcal/h)	–	–	0.62	1.19
Total (10 ⁶ kcal/h)	14.03	10.05	4.94	2.89
Relative heat demand	1.00	0.72	0.35	0.21
Membrane (m ²)	–	177.8	234.6	171.1
Relative Membrane area	–	1.00	1.32	0.96

Huge Energy Saving 38-79%!!

プロピレン分離に対する膜の適用可能性

	Cooling Water [GJ/h]	Steam [GJ/h]	Electricity for compressor [kW] ([GJ/h])	Total [GJ/h]
Distillation	118	118		236
Membrane	20.7	12.9	2081 (7.5)	41.1

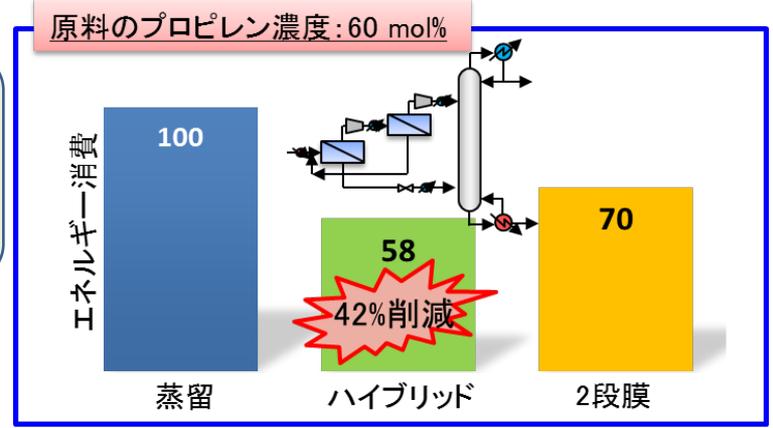
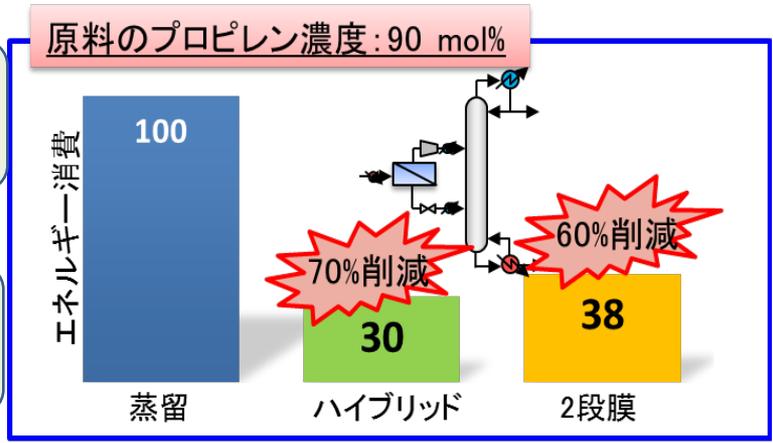
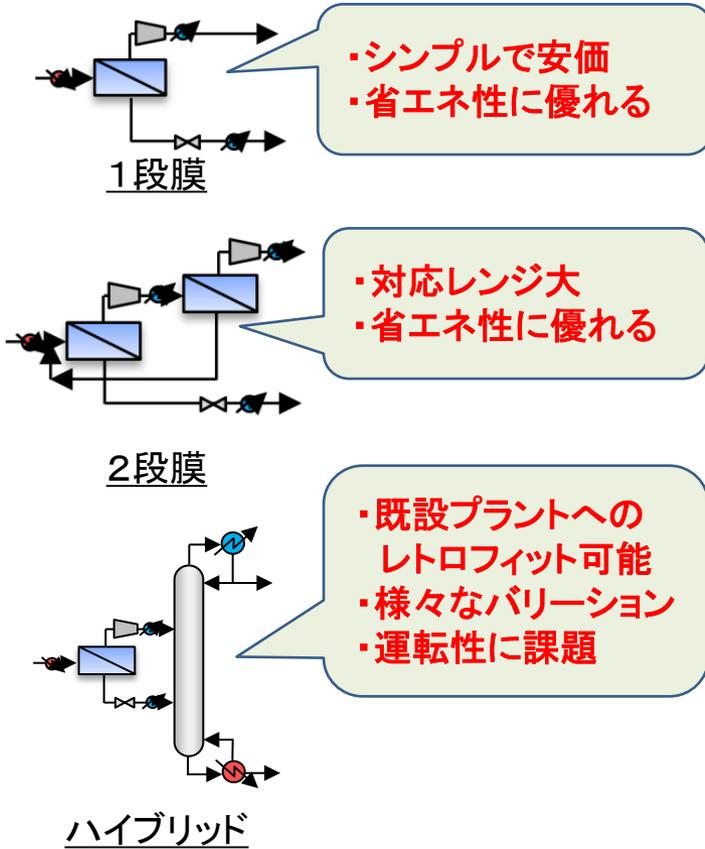
必要なエネルギー源が熱から電気にシフト

ca. 82% reduction!

◆プロピレン／プロパン分離を対象とした省エネ性検討(1)

原料ガス中のプロピレン濃度

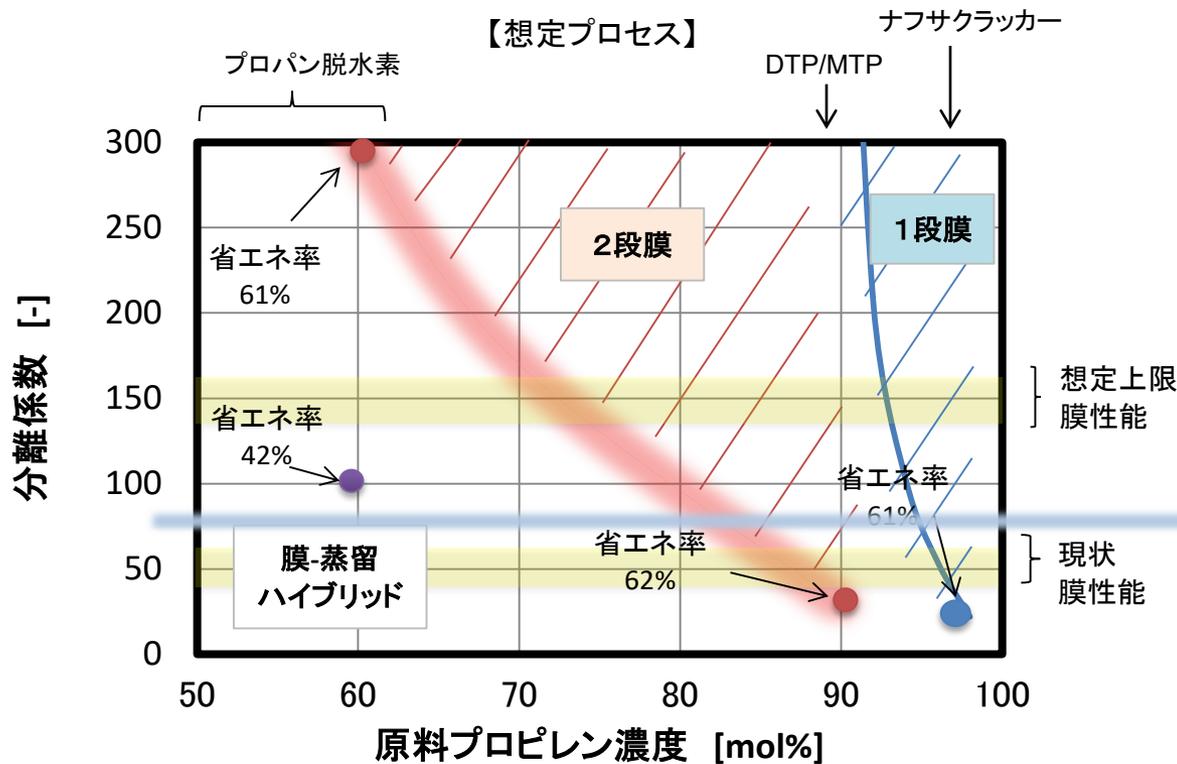
↑ 高
↓ 低



オレフィン製造プロセスによって原料ガス中のプロピレン濃度は大きく異なる

プロピレン濃度が低いケースでも省エネを達成可能なハイブリッド型プロセスを構築

◆プロピレン/プロパンを対象とした省エネ性検討(2)



各種オレフィン製造プロセスを想定し、分離膜の必要性能(分離係数)と適用可能プロセス、省エネ性が明確になった

分離膜の要求性能

※ 設定条件
 C_3 =製品純度: 99.5%
 C_3 =製品回収率: 99.5%

◆ 他の分離系における分離膜性能目標値(分離係数)の検討

分離系	対象プロセス	原料濃度 [mol%]	1段膜	2段膜	製品仕様
C_2/C_2 分離	エタンクラッカー	85	>1,000	>1,000	純度99.95mol%
	MTP	98	300	50	回収率99.5%
$H_2/C_2, C_3$ 分離	深冷分離代替	65	50	(*)	純度95mol% 回収率90%
H_2 /軽質ガス分離	PSA代替	65	20,000	(*)	純度99.99mol% 回収率90%
N_2 分離	PP製造プロセス モノマー回収	67	200	(*)	純度99mol% 回収率95%

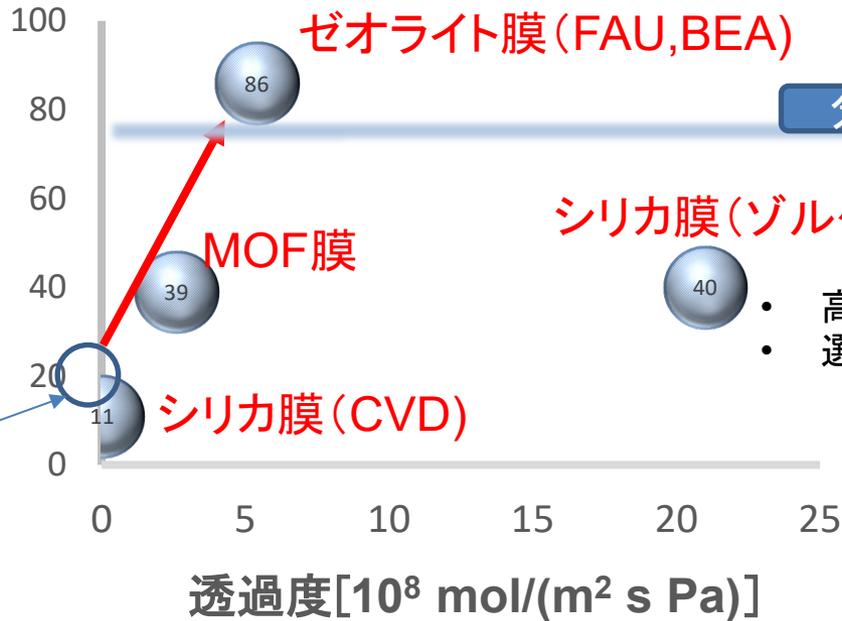
(*): 1段膜プロセスにて対応可能

○プロパン／プロピレン分離

回収率と製品純度の軸

分離係数[-]

先行研究(文献値)



- 高選択性
- 理想的には200近くまで可能
- 透過性能向上が課題

分離膜の要求性能

- 高透過性
- 選択性向上が課題

コストの軸

Ag⁺イオン交換型ゼオライト膜(FAU, BEA)が、必要とされる分離係数を超える

MeOH synthesis

MeOH



- Feedstock of HCHO and AcOH
- H₂ carrier etc.

ISSUE:

Low one-pass MeOH yield due to thermodynamic limitation

MeOH synthesis

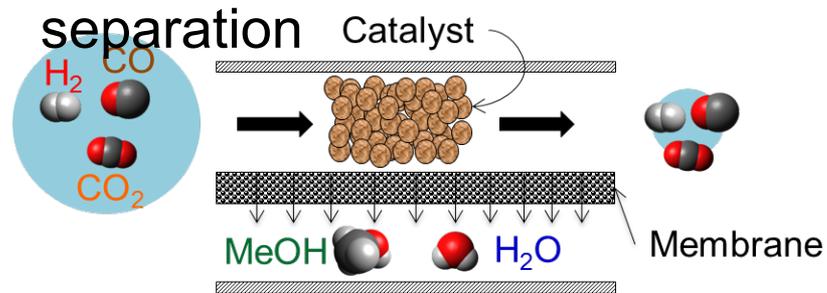


Cat. ; Cu/ZnO/Al₂O₃

Temp. ; **473 ~ 573 K** Pressure ; **5 ~ 10 MPa**

➤ Reaction + Membrane

separation

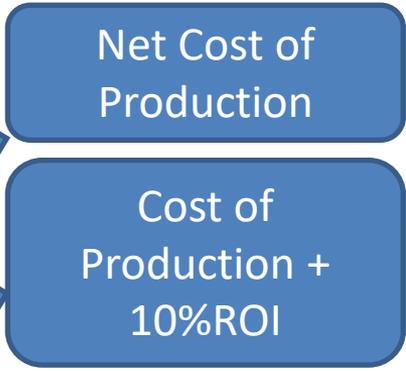


Improvement of MeOH yield

RJ636: BNRI Membrane Methanol Reactor
Production Cost Estimation for 2,500 MTPD Methanol Plant

[A] General Information									
Plant Capacity : 2,500 MTPD or 0.825 million Ton/Year									
Plant Location : Middle East									
Annual Operation Day : 330 Days/year									
				Base Case			Alternative Case		
				Conventional LP MeOH Process			BNRI's Membrane Process		
				Unit		(Milliun US\$)	Unit		(Milliun US\$)
[B] Plant Cost				On-site Facility		200.0	On-site Facility		193.0
				Utility & Off-site facilities		80.0	Utility & Off-site facilities		76.0
				Total Investment Cost		280.0	Total Investment Cost		269.0
				Unit Consumption		Unit Cost	Unit Consumption		Unit Cost
				(per Ton MeOH)		(US\$/Ton)	(per Ton MeOH)		(US\$/Ton)
[C] Production Cost Summary									
(1) Raw Material									
a) NG as Process Feed		3.000	US\$/Gcal	7.350	Gcal	22.050	7.430	Gcal	22.290
(2) Utilities									
a) NG as Fuel		3.000	US\$/Gcal	0.490	Gcal	1.470	0.290	Gcal	0.870
b) Electric Power		0.032	US\$/kWh	70.230	kWh	2.247	67.470	kWh	2.159
c) Desalinated Water		1.900	US\$/Ton	1.020	Ton	1.938	1.090	Ton	2.071
d) Sea Cooling Water		0.018	US\$/Ton	139.550	Ton	2.512	110.710	Ton	1.993
Total Utilities						8.167			7.093
Total Raw Materail & Utilities						30.217			29.383
(3) Catalysts & Chemicals		3.00	US\$/Ton			4.000			4.000
(4) Direct Fixed Cost									
a) Superintendent: 2 Men		29,600	US\$/Y			0.072			0.072
b) Foreman: 1 x 4 = 4 Men		24,500	US\$/Y			0.119			0.119
c) Board Operator: 2 x 4 = 8 Men		24,500	US\$/Y			0.238			0.238
d) Operator: 5 x 4 = 20 Men		21,600	US\$/Y			0.524			0.524
Total Labor Cost						0.952			0.952
e) Maintenance Cost (2% of Plant Cost)						6.788			6.521
g) Direct Overhead (90% of Total Labor Cost)						0.857			0.857
Total Direct Fixed Cost						7.644			7.378
(5) Allocated Fixed Cost									
a) General Plant Overhead (50% of Direct Fixed Cost)						3.822			3.689
b) Insurance (1% of Plant Cost)						3.394			2.607
c) Enviromental (0.5% of Plant Cost)						1.697			1.335
Total Allocated Fixed Cost						8.913			7.631
Total Cash Cost						50.775			44.392
(6) Depreciation (10% for Plant Cost)						33.939			32.606
Net Cost of Production						84.714			76.998
						(100.0%)			(90.9%)
Return on Investment (ROI) before Tax (10% of Plant Cost)						33.939			32.606
Cost of Production + 10% ROI						118.654			109.604
						(100.0%)			(92.4%)

21,600	US\$/Y	0.524	0.524
		0.952	0.952
Plant Cost)		6.788	6.521
Total Labor Cost)		0.857	0.857
		7.644	7.378
50% of Direct Fixed Cost)		3.822	3.689
Plant Cost)		3.394	2.607
Plant Cost)		1.697	1.335
		8.913	7.631
		50.775	44.392
Plant Cost)		33.939	32.606
		84.714	76.998
		(100.0%)	(90.9%)
Plant Tax (10% of Plant Cost)		33.939	32.606
		118.654	109.604
		(100.0%)	(92.4%)



E-Factor: 廃棄物重量(kg) / 生成物重量(kg)

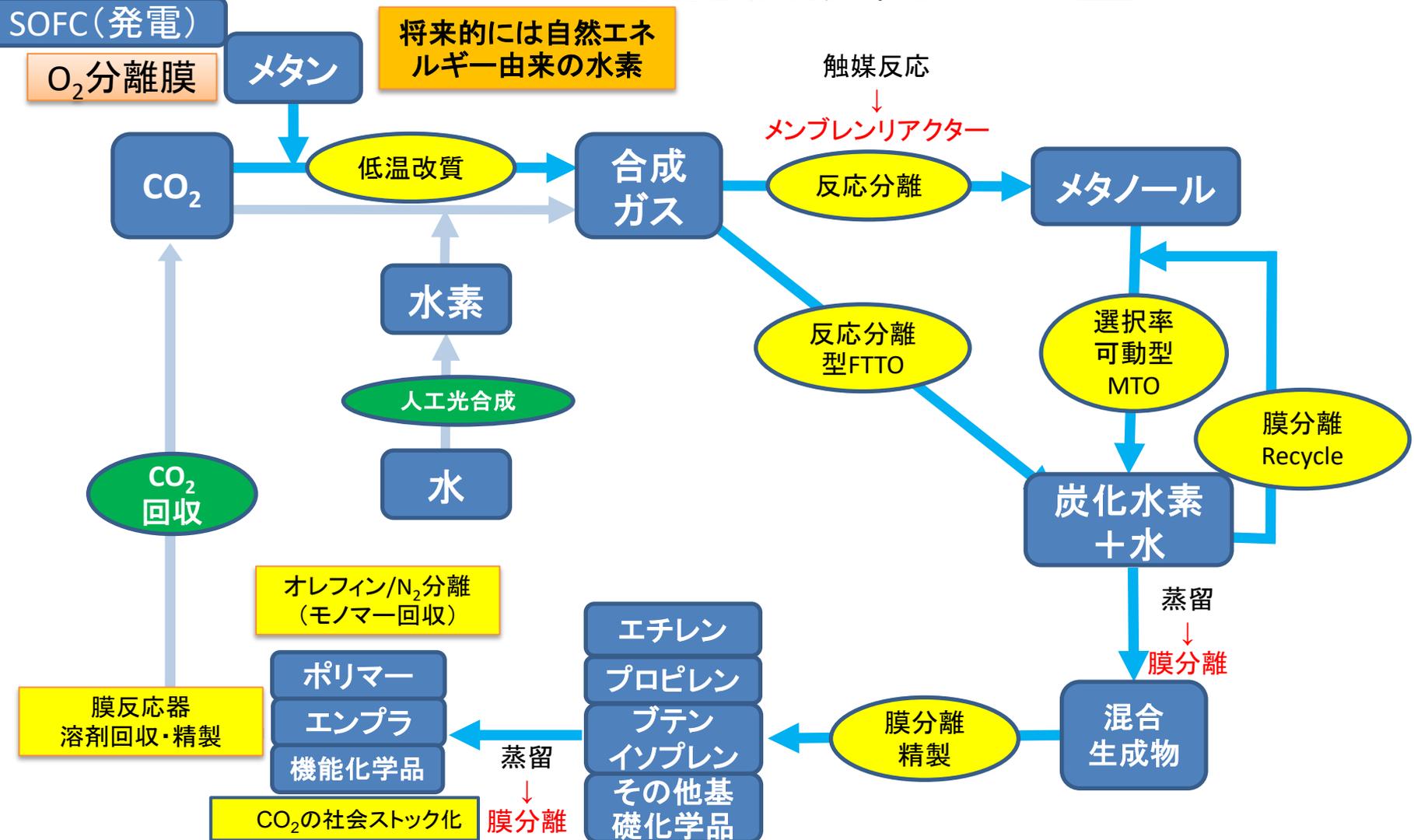
産業セグメント	生産量/トン	E-Factor
石油精製	$10^6 - 10^8$	< 0.1
石油化学	$10^4 - 10^6$	$< 1-5$
ファインケミカルズ	$10^2 - 10^4$	5-10
製薬	$10 - 10^3$	25-100

廃棄物重量

石油化学	$10^4 - 10^6$ トン
ファインケミカルズ	$500 - 10^5$ トン
製薬	$250 - 10^5$ トン

分離技術の革新は、石油精製から、機能性化学品、ファインケミカルズ、製薬に至るまで等しく重要

COP21対応：化学産業における炭素循環のサイクルと分離膜技術の位置づけ



Concluding Remarks

Chemists and chemical engineers have already possessed knowledges and ideas to realize carbon recycling industries and society. Keys to approach the goal would be development of novel catalysts, novel separation technologies mainly involving membrane separation, and novel processes.

global partnership and collaboration, bridging the boundaries that traditionally separate disciplines, academia, industries, consumers, governments, and nations.

ご清聴ありがとうございました