

高シリカCHA型ゼオライト膜の特徴と応用

三菱ケミカル(株)

武脇 隆彦

内容

- 高シリカCHA膜の特徴
- 高シリカCHA膜の応用
 - PV(浸透気化分離)
 - ガス分離
 - 食品分野



Zeolite membrane element

三菱ケミカルのゼオライト分離膜事業

既存



溶剤回収 ZEBREX™



食品 KonKer™

開発



ZEBREX™



バイオエタノール

新規

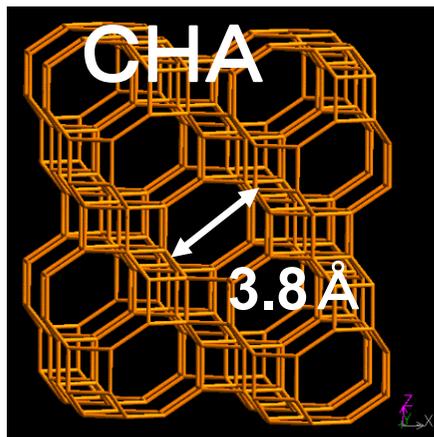


天然ガス



火力発電所など

高Si-CHAゼオライト膜の脱水膜としての期待



<http://www.iza-structure.org/databases/>

水

酢酸

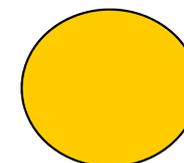
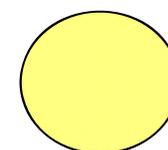
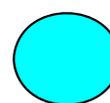
IPA

Kinetic diameter

2.7 Å

4.4 Å

4.7 Å



分離性能

8員環 → 水は通るが有機物は透過しにくい
分子篩効果による高い分離性能

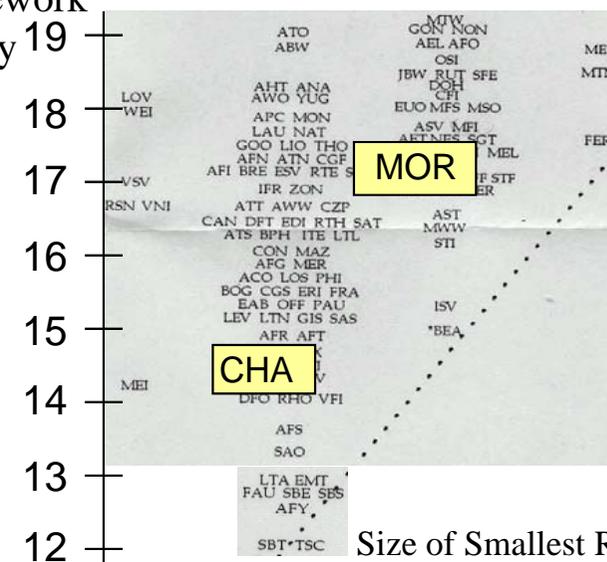
透過量

3次元の細孔構造と、低いフレームワーク密度
→ 大きな拡散速度
親水性高く、H₂O吸着量大 } 高い透過流束

耐酸性・耐水性

高シリカ
→ 耐酸性・耐水性が高い。

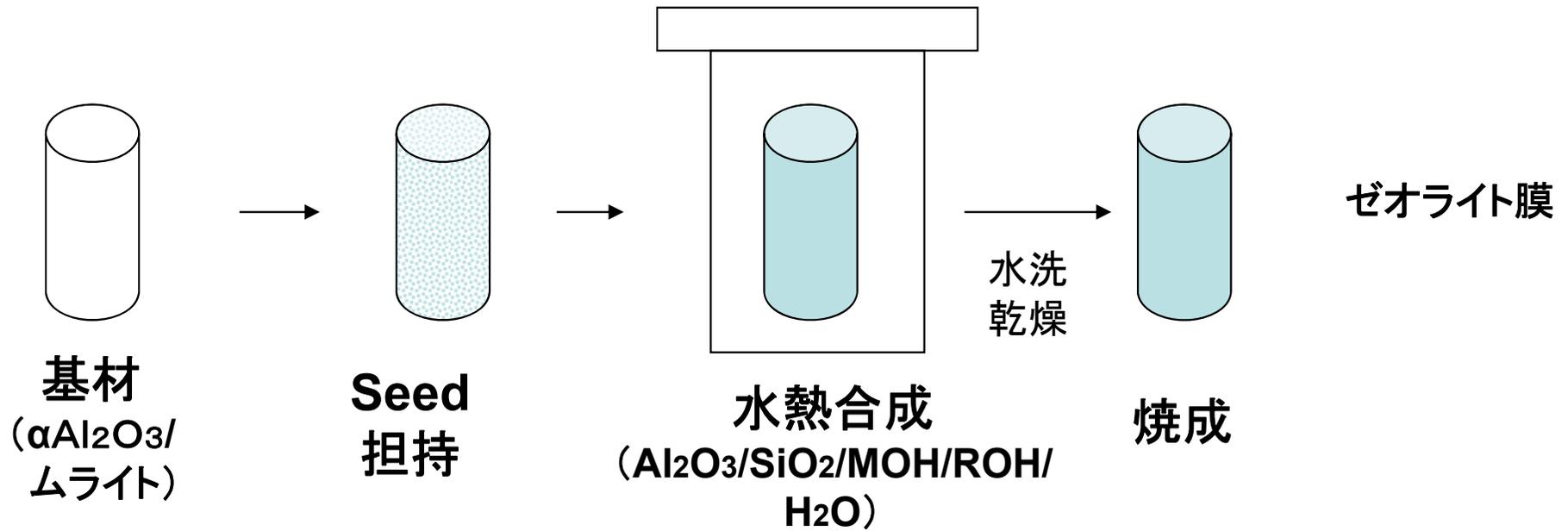
Framework density



空隙率 大

large (IZC)
4

ゼオライト膜合成方法



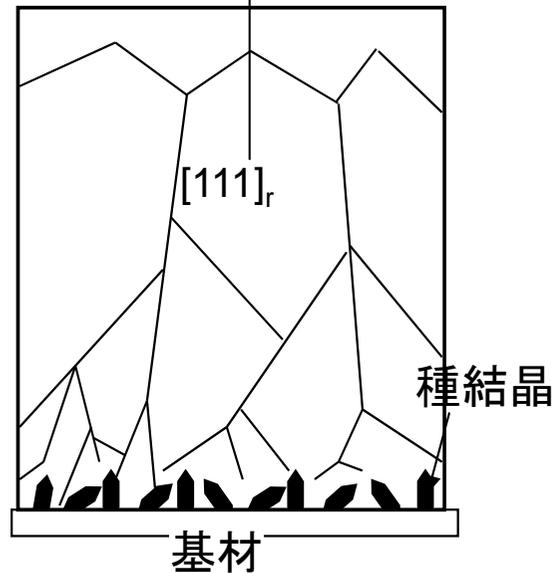
生成過程



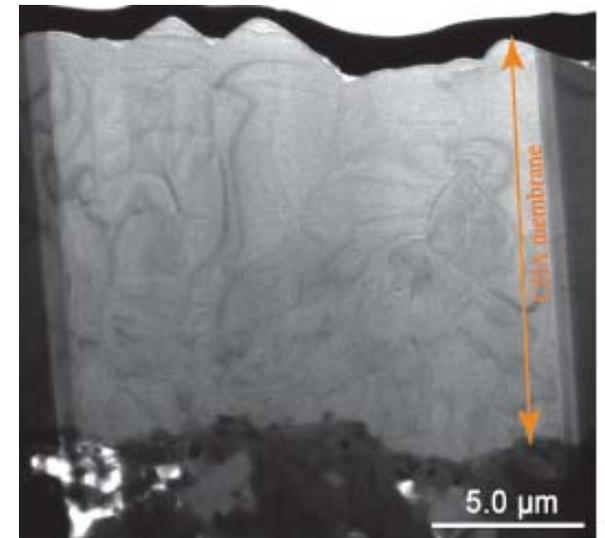
水熱合成

膜の成長

膜の断面模式図

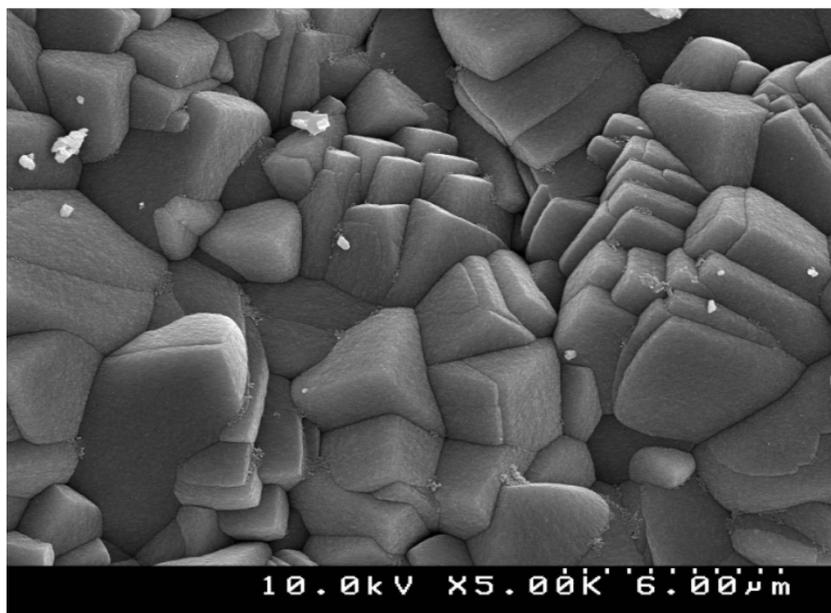


膜断面の透過顕微鏡観察像

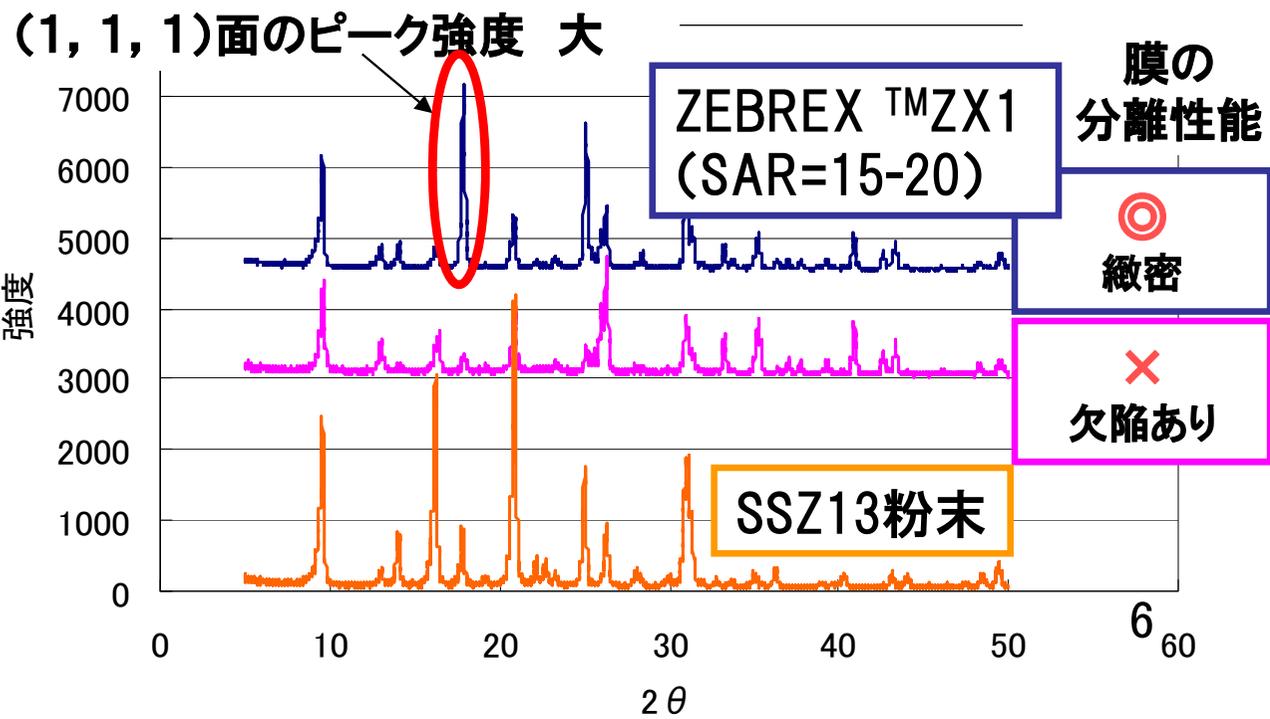


新規高シリカCHA型ゼオライト膜 ZEBREX™ ZX1

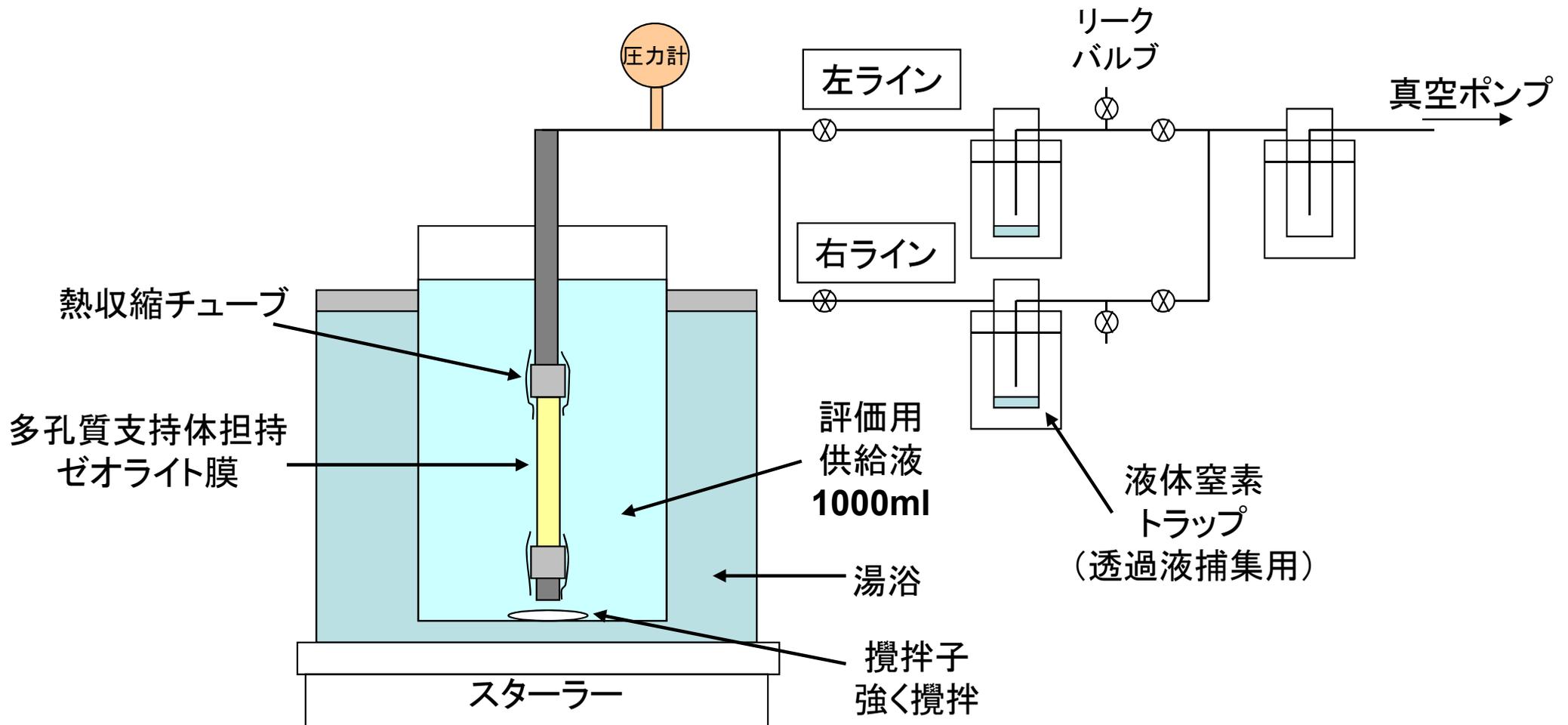
XRDにおいて特定面のピーク強度が大きい
高Si-CHA型ゼオライト膜
(特許 5585126 USP 8376148)



SEM写真

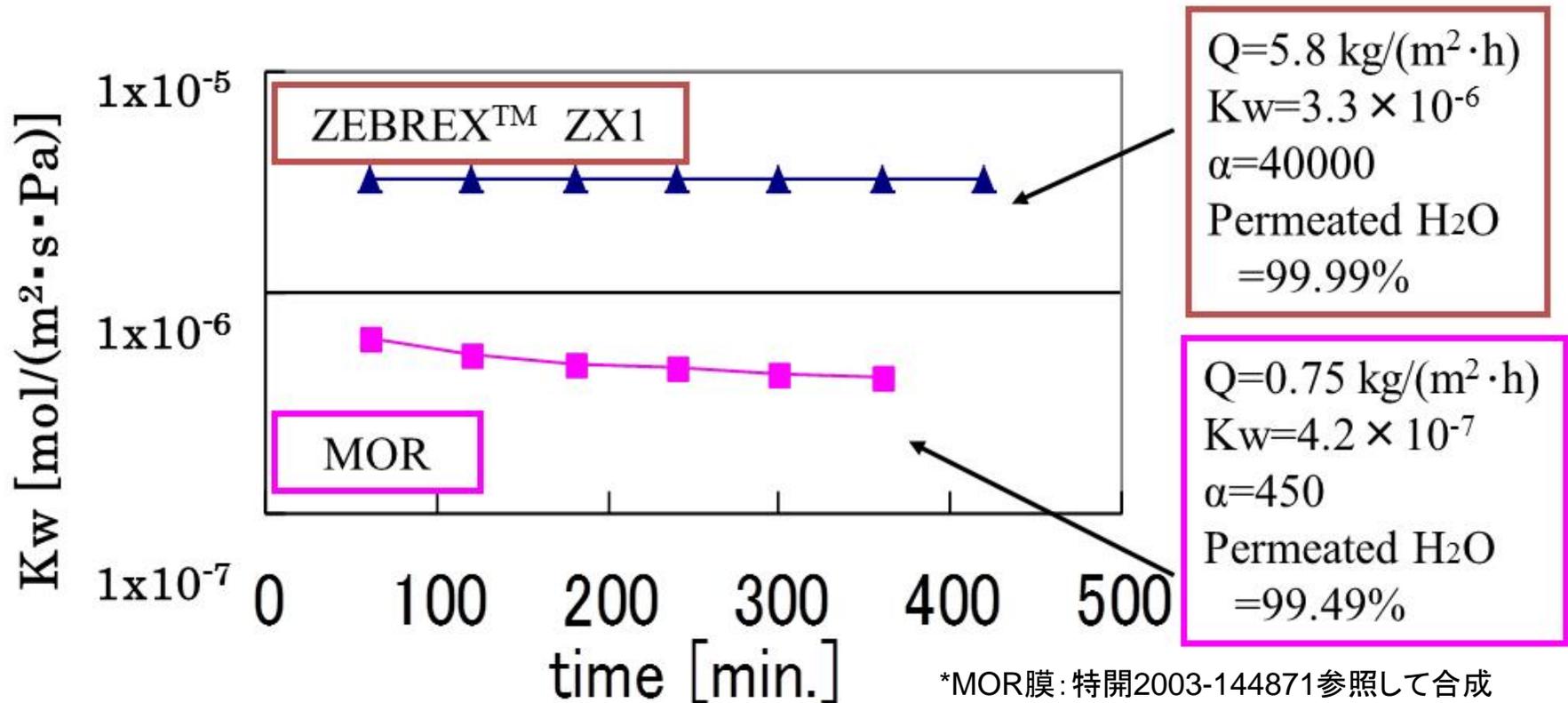


ゼオライト膜評価方法 (PV評価)



高含水条件 ZEBREX™ ZX1の高い透過性能

IPA70wt% / 水30wt% 70°C PV評価
透過係数比較

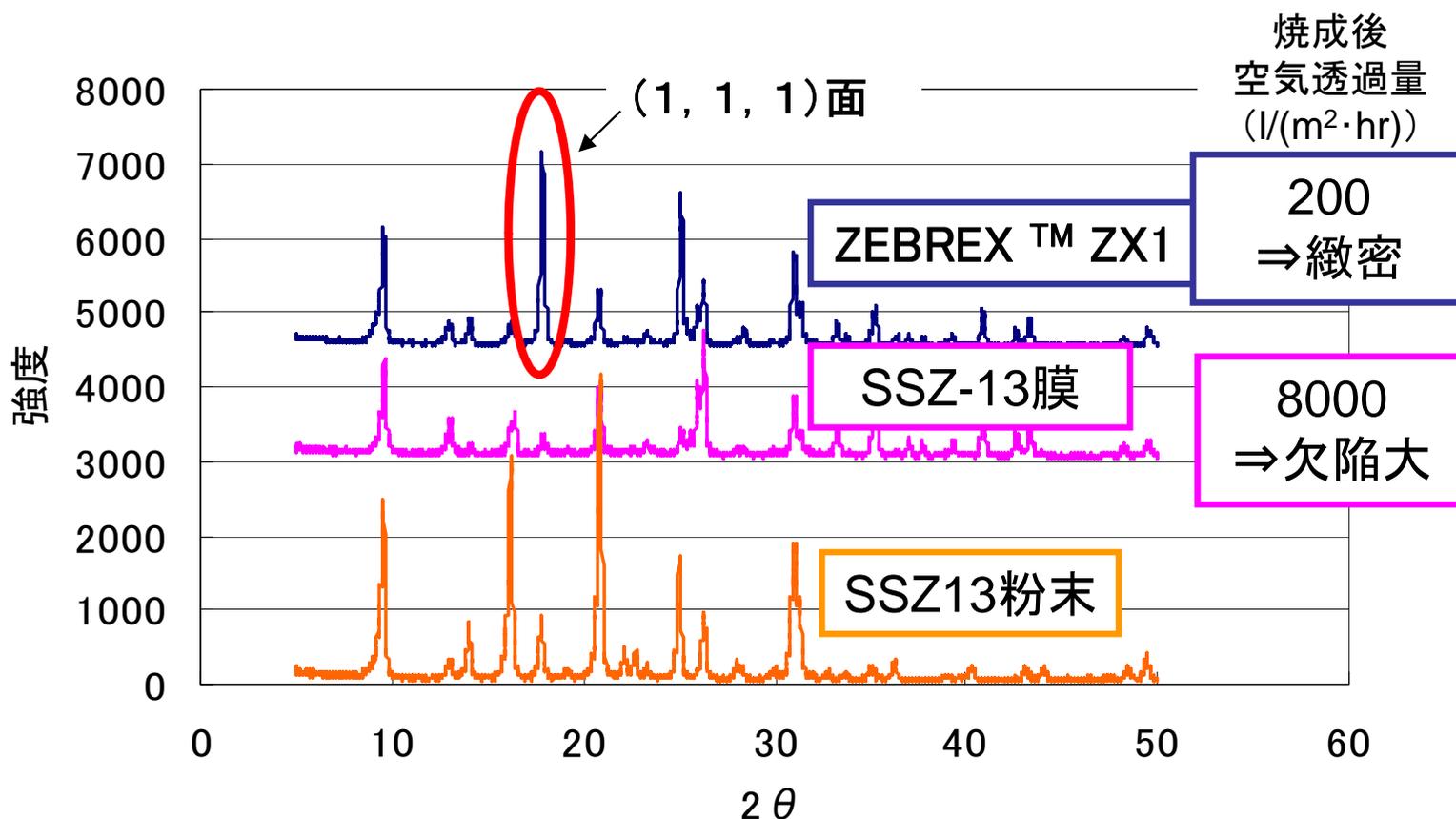


- ZEBREX™ ZX1はIPA/水系においてMOR膜の10倍程度の高い透過性能を示した。
- 分離性能も $\alpha=40,000$ と良好。
- 水が30wt%以上においても安定な分離性能・透過性能を示した。

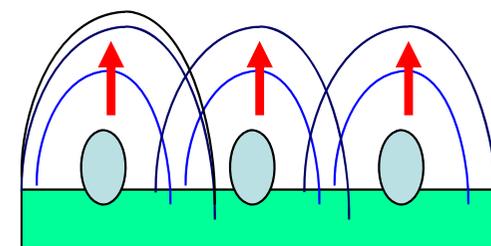
なぜZEBREX™ ZX1が高性能なのか

ZEBREX™ ZX1は(1, 1, 1)面のピーク強度 大
⇒特定面に配向することによって、緻密な膜を形成

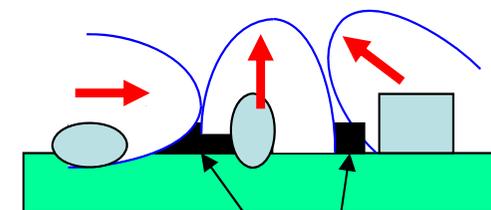
⇒CHA型ゼオライトのポテンシャルを十分に発揮
⇒高透過性能・高分離性能



膜生成イメージ



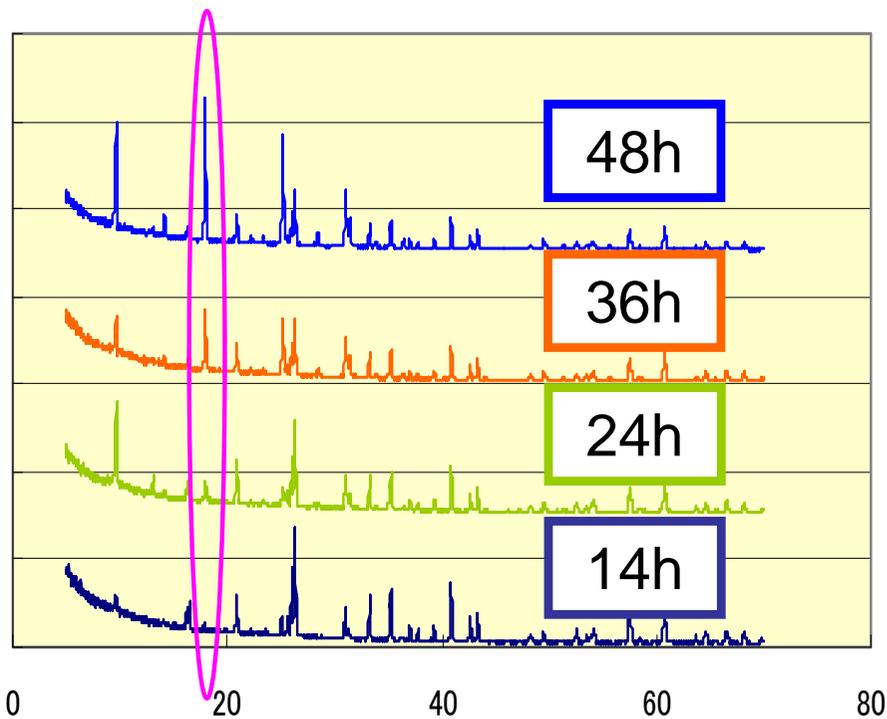
配向⇒緻密膜生成



欠陥、亀裂
配向なし⇒欠陥膜生成

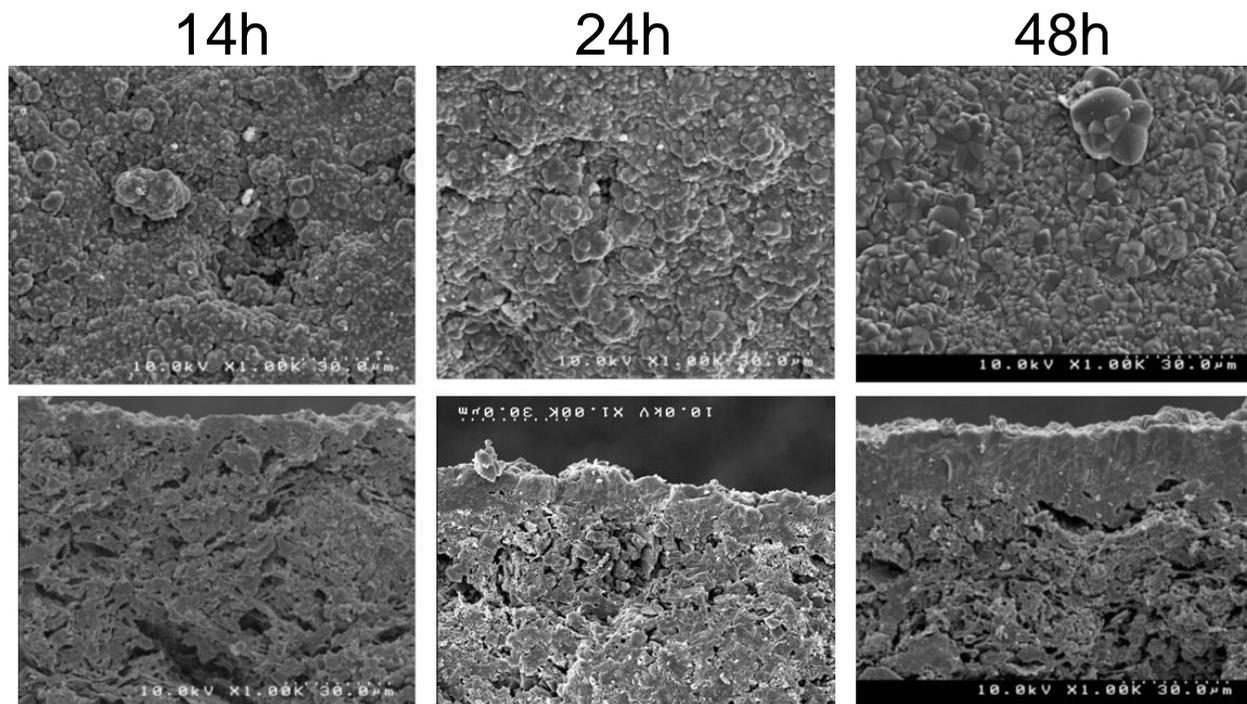
XRDパターンの経時変化

ZEBREX™ ZX1の合成における(111)配向の経時変化



合成温度: 160°C

As-made膜の
空気透過量
($\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)



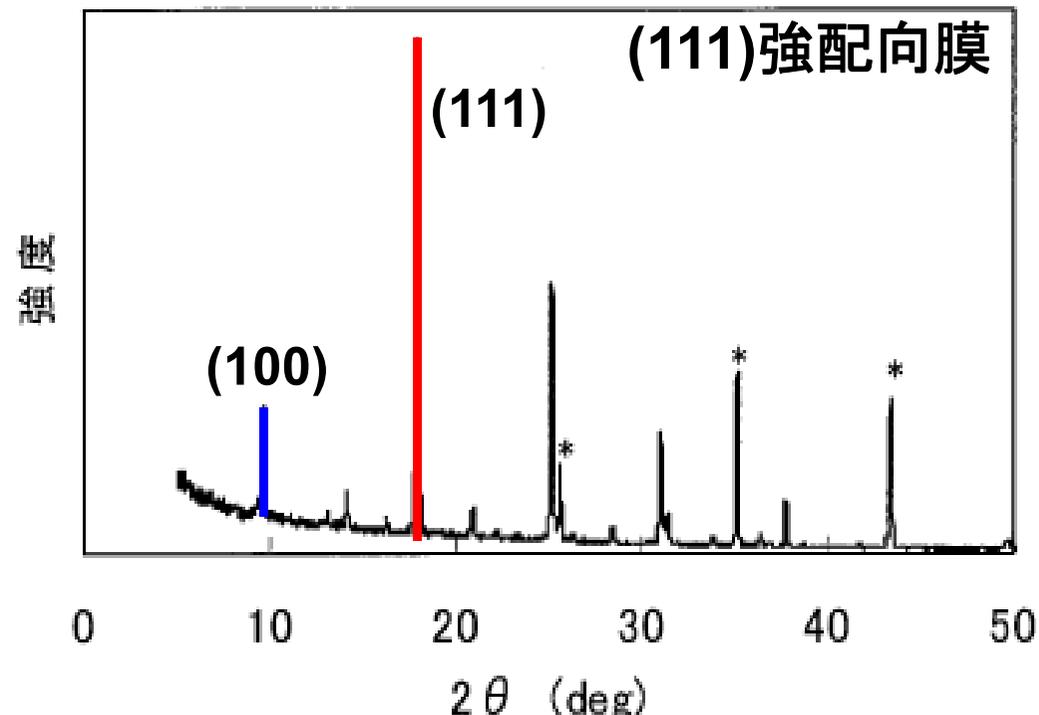
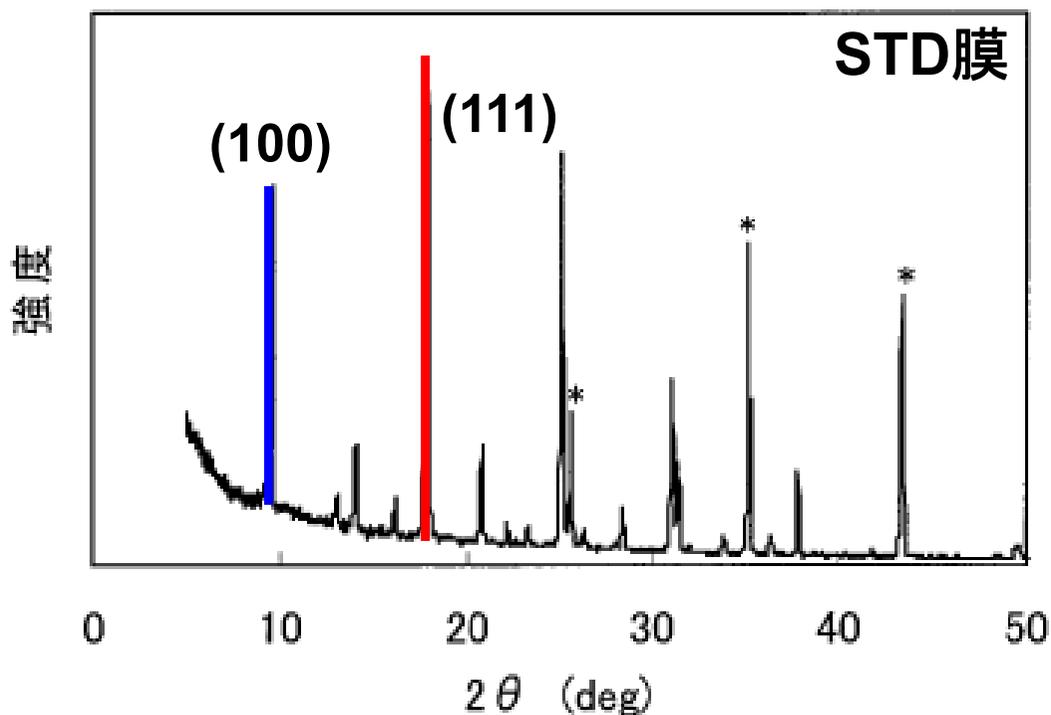
>1000

390

70

経時的に(1,1,1)配向が強くなって、結晶化が進み緻密化する。

(111)強配向膜のPV性能



* は支持体由来のピーク

	(111)/(100) ピーク強度比	Kw mol/(m ² ·s·Pa)	分離係数
STD膜	1.5	1.4x10 ⁻⁶	800
(111)強配向膜	4.4	1.3x10 ⁻⁶	23,800

PV条件:
水/IPA=10/90 wt%
120°C

(1,1,1)強配向膜が高い分離係数を示す。 → より緻密化の可能性

分離物質	サイズ Kinetic diameter	濃度	温度	透過H2O濃度 (wt%)	permeance Kw (mol/(m ² ·s·Pa))	透過流束 Q (kg/(m ² ·h))
EtOH (46)	4.30 Å	14 wt%	70 °C	99.95	6.6E-07	1.3
酢酸 (60)	4.36 Å	50 wt%	70 °C	99.93	3.0E-06	5.0
アセトン (58)	4.69 Å	50 wt%	40 °C	99.99	3.8E-06	1.6
IPA (60)	4.70 Å	70 wt%	70 °C	99.99	3.3E-06	5.9
THF (72)	4.86 Å	50 wt%	50 °C	99.97	4.2E-06	3.1
NMP (86)	5 Å (ピリジンの値)	70 wt%	70 °C	>99.95	3.1E-06	4.3
DMF (73)	5.2 Å	70 wt%	70 °C	99.95	3.6E-06	5.0
PhOH (94)	6.6 Å	90 wt%	75 °C	99.99	2.7E-06	5.9

酸性条件、高含水条件においても
各種溶媒(エーテル、ケトン、アルデヒド、含N化合物)の脱水につ
いて高い透過性能(Q)、分離性能(α)を達成。

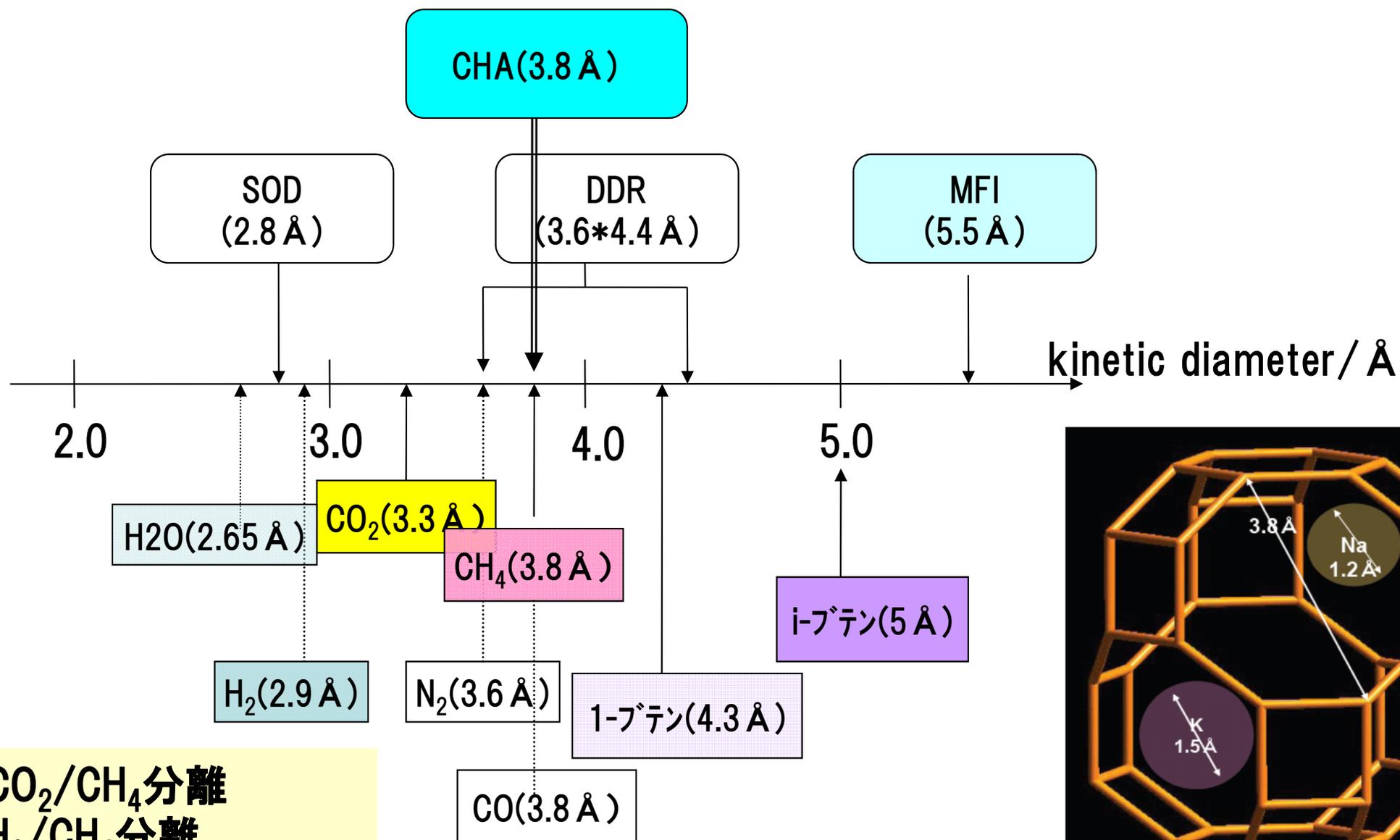
酸含有系での分離性能

(条件: 有機物70wt%、70°C)

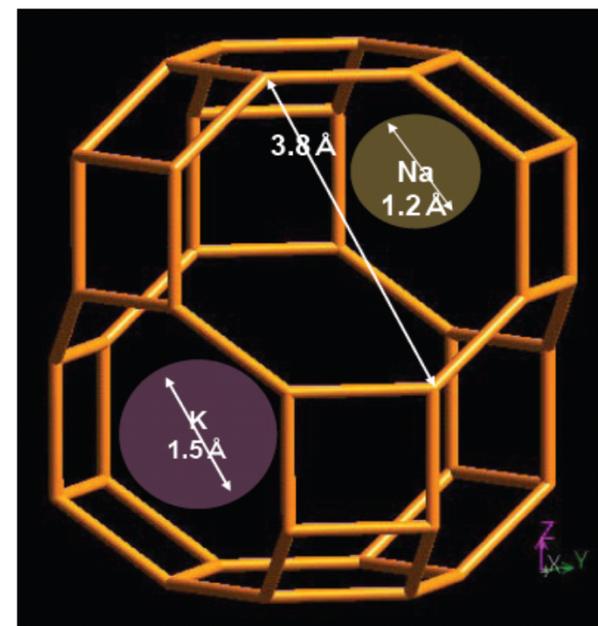
分離物質	添加酸量	pH	パーミエンス Kw (mol/(m ² ·s·Pa))	透過流束 Q (kg/(m ² ·h))	α	透過H ₂ O濃度 (wt%)
NMP	-	6.2	3.1E-06	4.3	23100	>99.95
	Oxalic acid 200ppm	4.1	3.1E-06	4.3	23600	>99.95
IPA	-	5.0	2.9E-06	5.1	23800	99.99
	HCl 800ppm	1.9	2.9E-06	5.1	21600	99.99
IPA	-	5.0	3.3E-06	5.6	30200	99.99
	H ₂ SO ₄ 0.14wt%	2.1	3.3E-06	5.8	28300	99.99

ZEBREX™ ZX1は有機酸、無機酸含有条件での使用可能あり

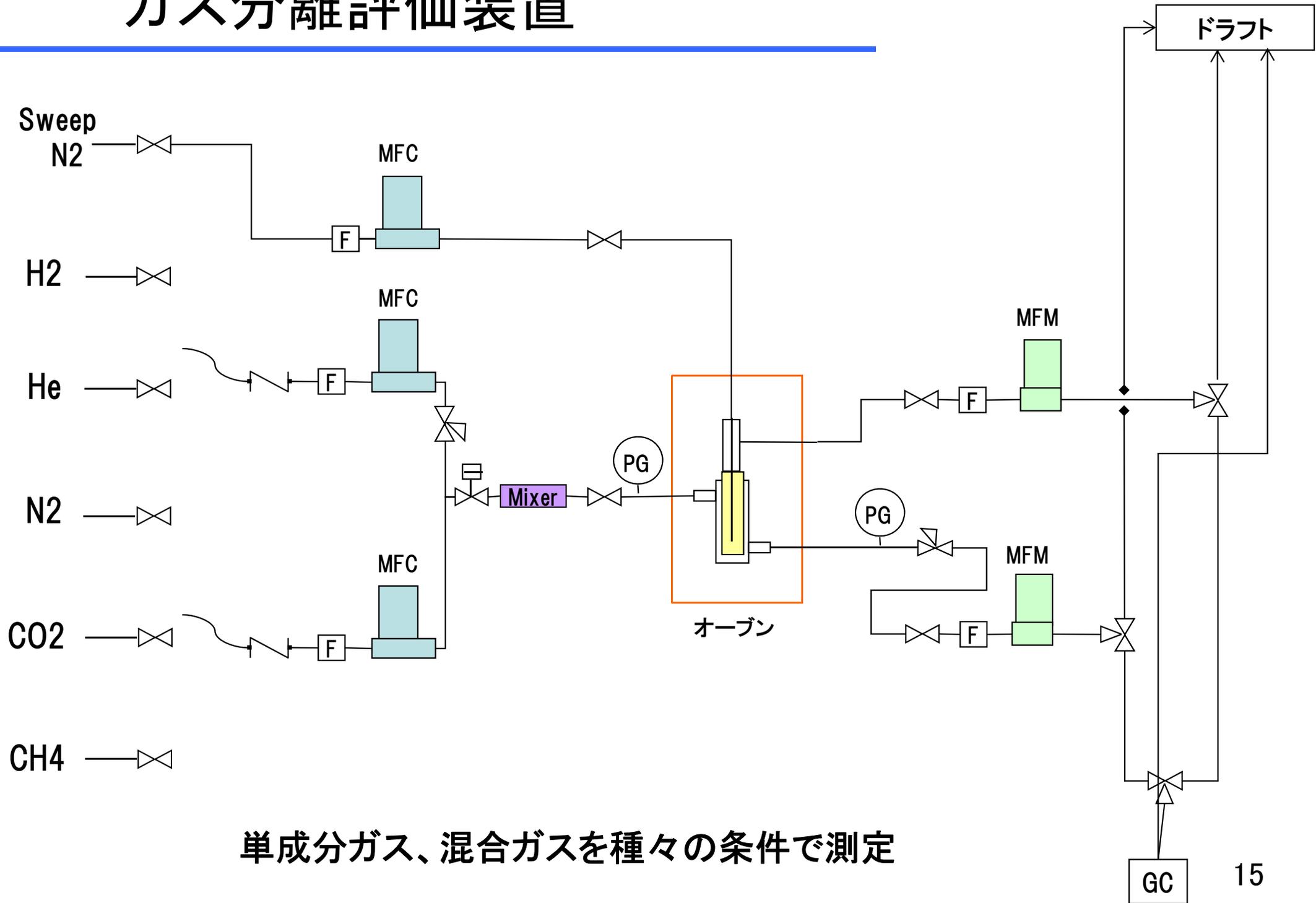
ガスのkinetic diameterとゼオライトポアとの関係



CO₂/CH₄分離
H₂/CH₄分離
などへの展開が期待



ガス分離評価装置

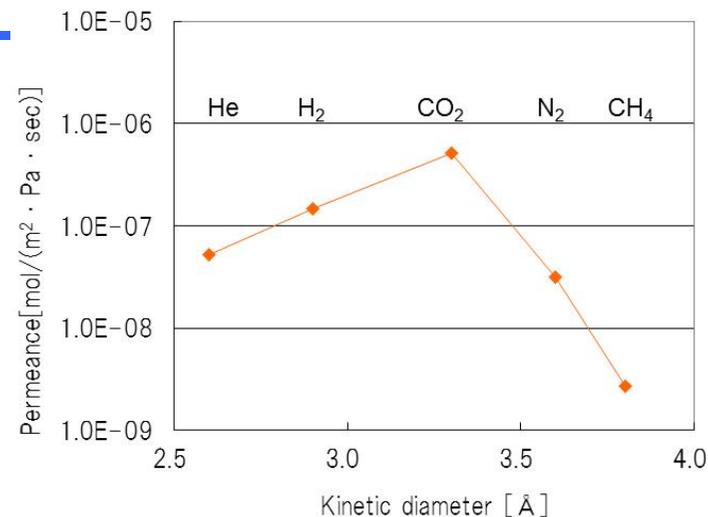


単成分ガス、混合ガスを種々の条件で測定

CO₂/CH₄ 混合ガス分離

単成分ガス透過評価での二酸化炭素/メタンの permeance 比が191 (50°C、 $\Delta P=0.1\text{MPa}$) の膜で混合ガス分離評価を行った

単ガス透過評価結果



加圧0.2MPaG

導入ガス組成

CO₂/CH₄=51/49

透過ガス組成

CO₂/CH₄=99.2/0.8

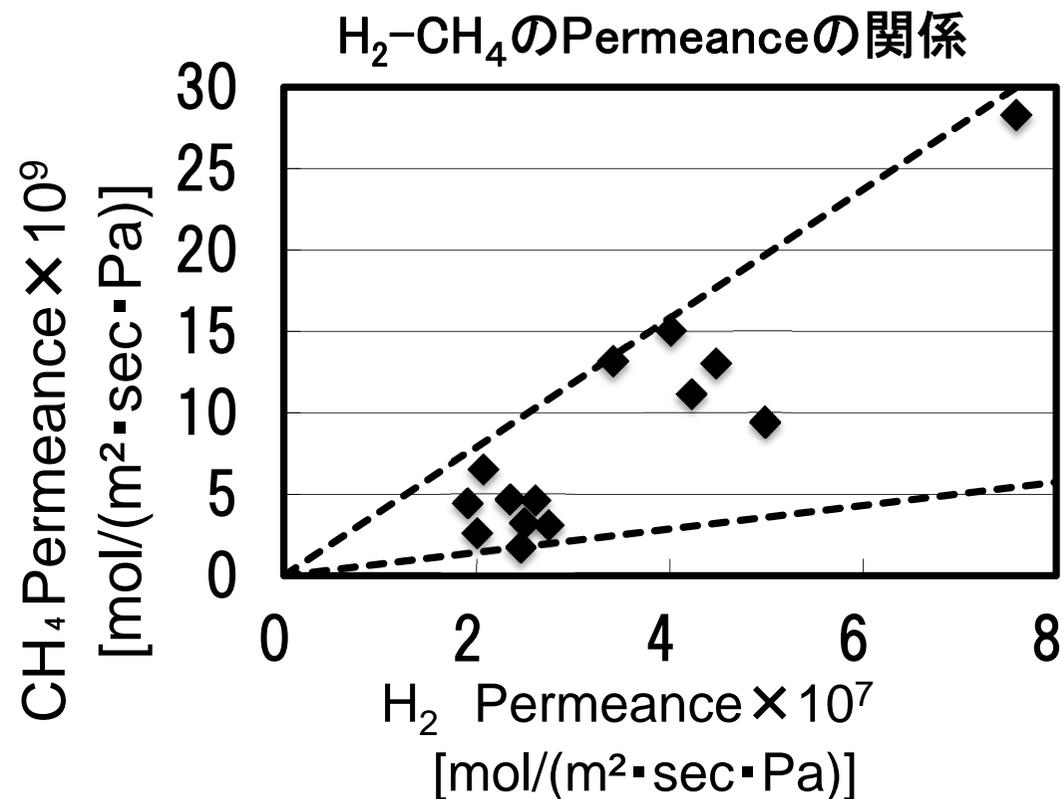
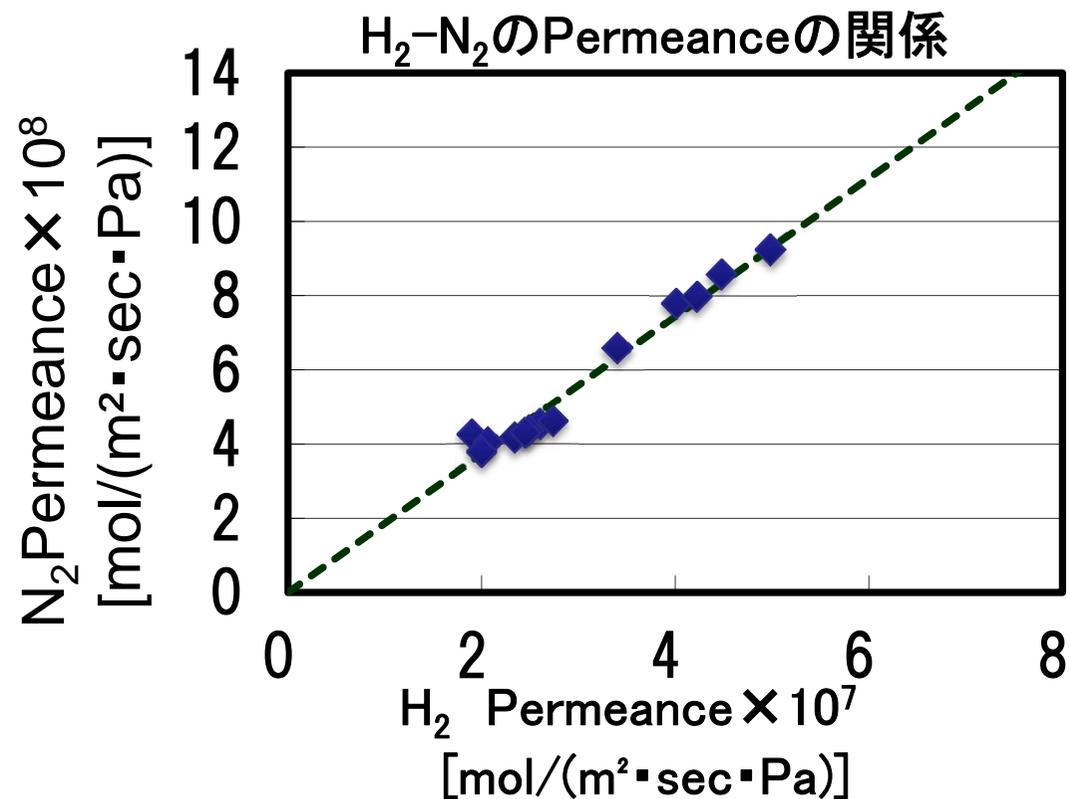
大気圧

分離係数=121

(透過ガス組成比/導入ガス組成比)

混合ガス評価において高い分離性能を示した

種々のCHA膜によるガス分離結果



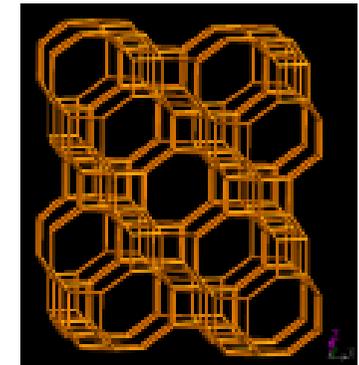
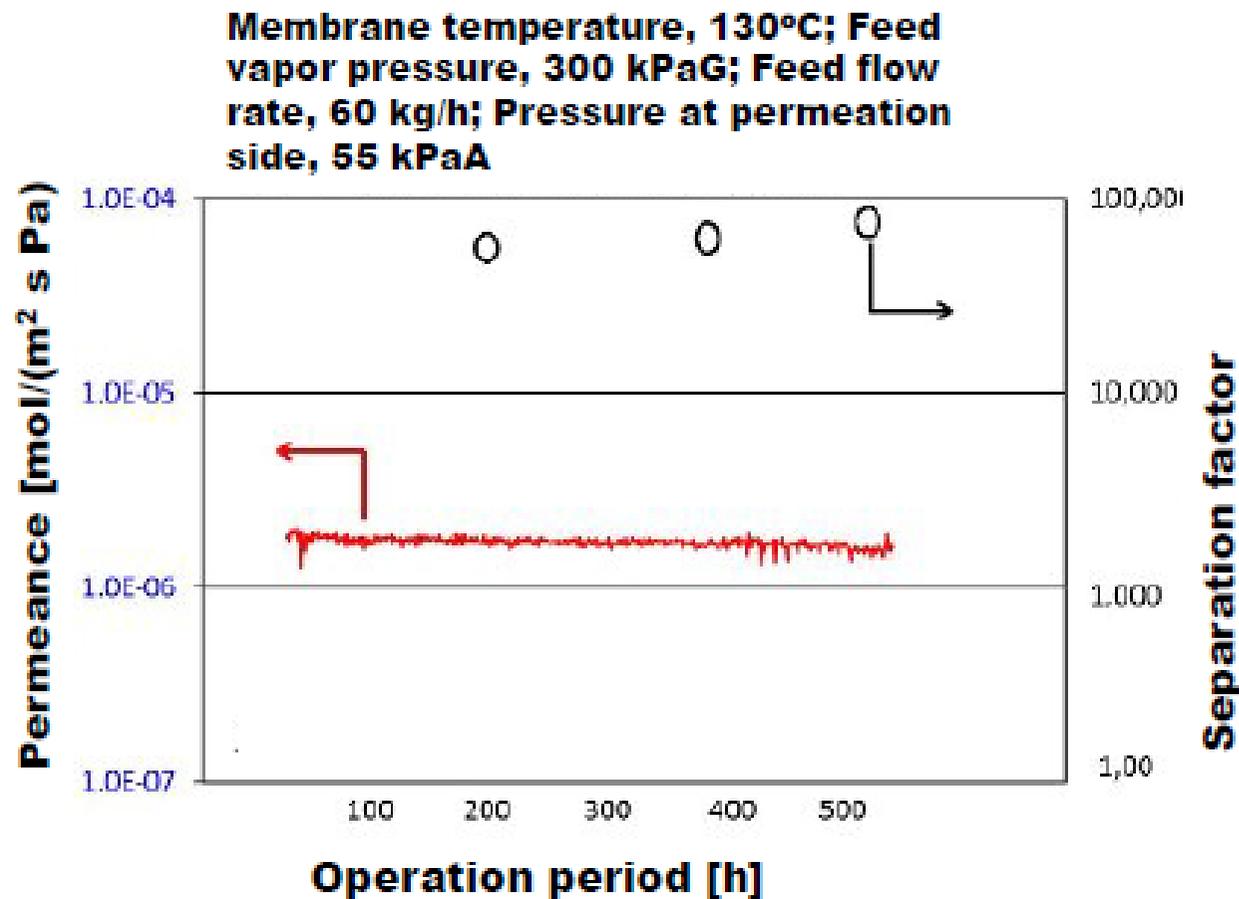
H₂-N₂の関係は変化がないが、H₂-CH₄は膜によって変化する。
→ H₂、N₂は細孔内を主に透過、CH₄は欠陥の寄与が大きい。

高シリカCHA膜が狙えるガス分離

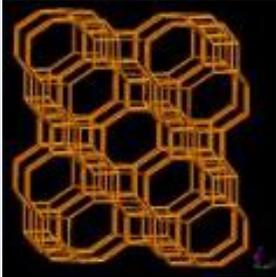
分野	目的・用途	分離対象	主な既存技術
天然ガス	天然ガス液化プロセスにおける酸性ガス除去+(パイプラインに注入前の酸性ガス除去)	<ul style="list-style-type: none"> ・CO₂/CH₄ ・N₂/CH₄ ・H₂/CH₄ 	<ul style="list-style-type: none"> ・化学吸着法 ・膜分離法(有機膜)
CCS	二酸化炭素の分離・回収・貯蔵	<ul style="list-style-type: none"> ・N₂/CO₂ ・H₂/CO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> ・化学吸着法 ・深冷分離 ・物理吸着法 ・膜分離法
工業ガス	工業ガス製造プロセスにおける代替	<ul style="list-style-type: none"> ・N₂:N₂/O₂ ・O₂:O₂/N₂ ・H₂:H₂/CO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> ・深冷分離法 ・PSA法 ・膜分離法
燃料電池	燃料電池製造プロセスにおける水素の回収	<ul style="list-style-type: none"> ・H₂/CO 	<ul style="list-style-type: none"> ・RD段階

Long life test of CHA membrane (Mistubishi Chem.)

NEDO-PJ
早大・松方教授



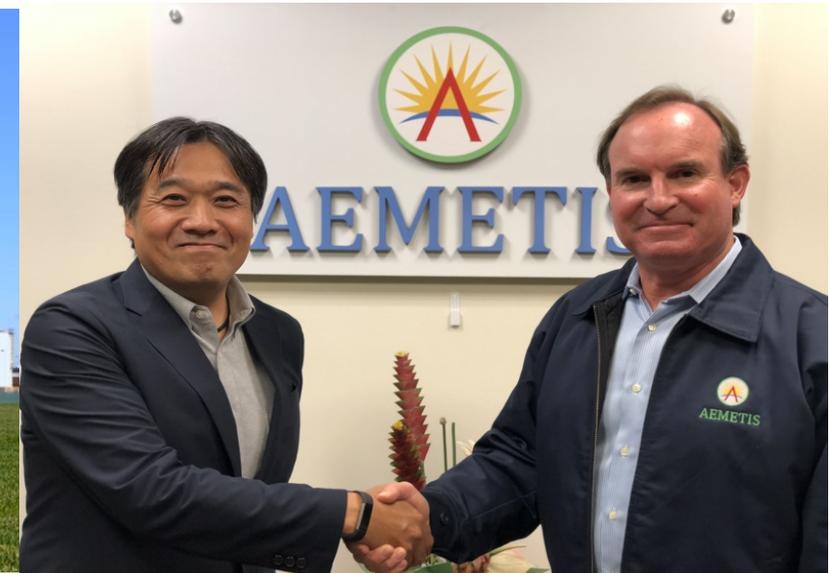
ZEBREX™ series

	ZEBREX™ ZX3	ZEBREX™ ZX1	ZEBREX™ ZX2	ZEBREX™ ZX0
SAR	40-50	15-20	5-10	2
Application		SAKE, FOOD IPA, NMP	EtOH	Low water content
	CO2 gas	High water content and/or acid condition		
Structure Pore size		CHA-3.8 Å 		LTA-4.0 Å 
Remarks	MCC patented technology			MESPS

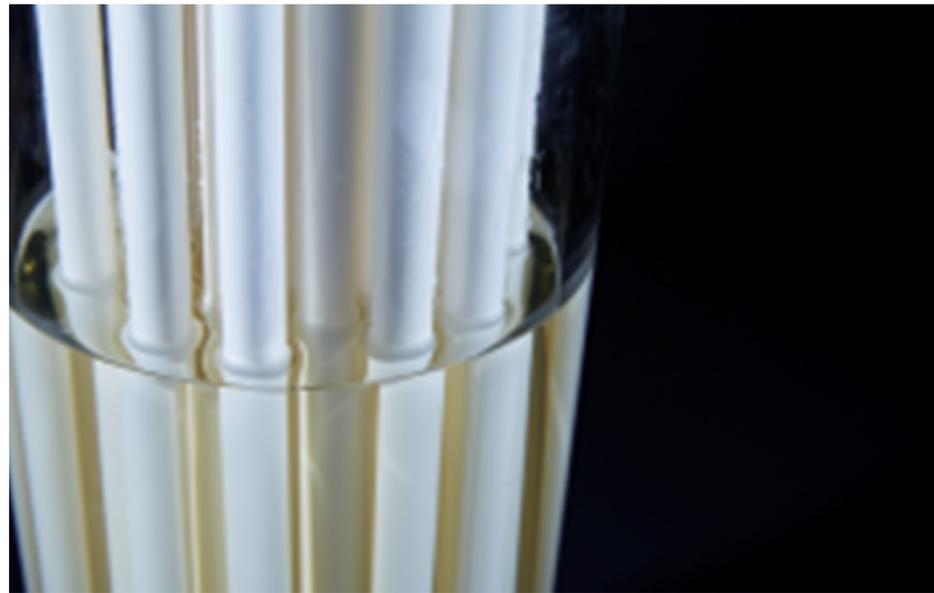
※ MESPS: Mitsui E&S Power Systems

Aemetis(米)からZEBREX™脱水ユニット受注

- Aemetis社Keyes工場(加州)バイオエタノールプラント(19万トン/年)の蒸気量削減を目的にPSA脱水装置をZEBREX™脱水装置で置き換える。
 - PSA脱水装置からのリプレイス(世界初) 蒸気削減量23%、CO2削減量約1.6万トン/年
 - バイオエタノール最大市場米国での一号案件
 - 膜脱水による世界最大のエタノール製造設備
- 2019/8に導入予定。



食品分野への展開



食品の濃縮ニーズ

1. 新しい味の開発
 - ex.) 濃縮日本酒
2. 味の平準化
 - ex.) ワインの味のコントロール
3. よりトレンドにあったor健康的なお酒の開発
 - ex.) 低アルコール酒
4. 酒税の節約

食品のpH

レモン	pH= 2
コーラ	pH= 2
白ワイン	pH= 2.30
赤ワイン	pH= 2.63
りんご	pH= 3
食酢	pH= 3
栄養ドリンク	pH= 3
梅酒	pH= 3
スポーツ飲料	pH= 3.5
ビール	pH= 4 (4.3~4.5)
果汁ジュース	pH= 4
ヨーグルト	pH= 4

炭酸飲料	pH= 5
焼酎	pH= 5 ※8.0
ウイスキー	pH= 5
コーヒー	pH= 5
醤油	pH= 5
トマト	pH= 5
紅茶	pH= 5.5 ※砂糖なし
煎茶・緑茶	pH= 6
烏龍茶	pH= 6
水道水	pH= 6
ミネラル水	pH= 6
牛乳	pH= 7
水道水	pH= 7.5

引用: <http://tooth-health.happy.nu/ph.html>

応用例1

日本酒の濃縮

色々な脱水濃縮技術

RO膜(逆浸透膜)による濃縮

- 圧力をかけて海水淡水化、ジュース濃縮に使用。
- お酒から脱水するには更に高い圧力が必要。

凍結による濃縮

- お酒を凍結させて、濃いお酒と薄いお酒に分離。
- アルコール度8%の薄いお酒ができること、旨み成分の濃縮率が異なる、高濃度に濃縮できないことなどが課題。

ゼオライト分離膜による濃縮

- 既存のゼオライト膜は水や酸に弱く、日本酒には適応できない。
- **高シリカCHA膜であるKonKer™**膜は、水だけを除去でき、ニーズに応じてアルコール度を任意に高めることが可能。

凍結濃縮について

石川県工業試験場の報告書より
www.irii.jp/theme/h24/pdf/study015.pdf

表5 清酒の濃縮前後の有機酸 (mg/L)

	ピルビン酸	クエン酸	リンゴ酸	乳酸	ピログルタミン酸	酢酸	コハク酸	合計
清酒(濃縮前)	N.D.	21	147	213	37	15	178	610
清酒(濃縮後)	N.D.	34	219	322	63	105	258	1002
氷	N.D.	19	93	145	26	16	123	422

N.D.:not detected

酢酸は氷結晶中に取り込まれにくいいため、濃縮酒側の濃度が7倍程度に高くなっている

表6 清酒の濃縮前後の香気成分 (mg/L)

	酢酸エチル	n-プロパノール	イソブタノール	酢酸イソアミル	イソアミルアルコール	カプロン酸エチル
清酒(濃縮前)	54	103	58	0.62	126	N.D.
清酒(濃縮後)	98	248	121	0.78	197	N.D.
氷	13	48	33	N.D.	75	N.D.

アルコールの濃縮度は1.5倍だが、酢酸イソアミルは濃縮されず、n-プロパノールなどは2倍強に濃縮されている

KonKer™ を用いたお酒の付加価値向上提案



Original SAKE
Alcohol =15%

Dehydration

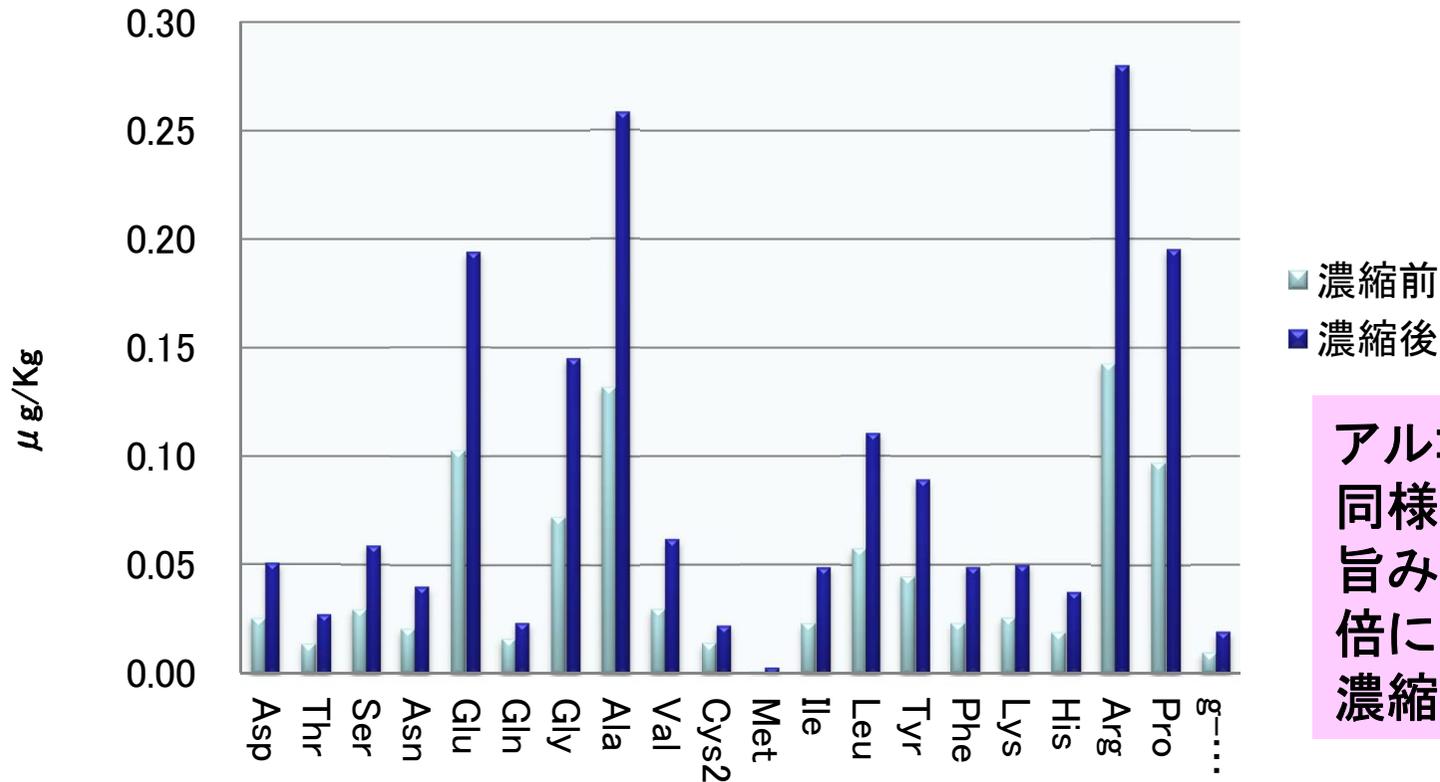


Concentrated SAKE
Alcohol =30%

- Concentration process at low temperature can keep fragrance and taste.
- This technology can be applied SAKE, Wine, Beer, Spirits, Juice, Soup. etc.

KonKer™ による日本酒の濃縮

日本酒の濃縮の前後のアミノ酸量の比較



アルコール濃度と同様に
旨み成分もほぼ2
倍に
濃縮されている。



アミノ酸はアルコール濃縮度と同じく約2倍に濃縮される

琥珀露
西野金陵(株)

伊勢志摩サミット

サミット本会場の各国代表団用ビュッフェにて「凝縮作」を提供。
2016年 5/24-28: 三重情報館・先端技術ブースにてパネル・映像展示実施。

concentration 作 凝縮 H 



2016 5/25 三重情報館で試飲実施

清水清三郎商店(三重県鈴鹿市)の純米酒
「作 穂乃智」を原料にした濃縮日本酒

食品分野まとめ

- ✓高シリカCHA膜であるKonKer™ の高い耐水性・耐酸性を利用して、日本酒等の濃縮に応用する事が可能になった。
- ✓KonKer™を、新しい食品の味の開発、天候による植物の変化に適用できる新しい技術として開発を推進していきたい。