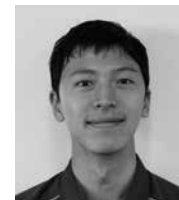


# ゼオライト膜を用いた炭化水素分離技術の開発

中央技術研究所 ソリューションセンター はらだ こうすけ  
エネルギー・素材基盤技術グループ 原田 耕佑



## 1. はじめに

世界のエネルギー消費量は年々増加しており、2016年には年間135億toe(石油換算トン)に達した<sup>1)</sup>。このうち実に10-15%が、蒸留や吸着分離をはじめとする分離プロセスによって消費されている<sup>2)</sup>。分離操作は、相間平衡を利用する平衡分離と、何らかの速度差を利用する非平衡分離(速度差分離)に大別される<sup>3,4)</sup>。製油所で使用されている主な分離法を表1に掲げたが、実用されている分離法のほとんどは平衡分離である。平衡分離では、熱的に複数の相を作り出す必要があったり、脱着のプロセスが必要になったりして、単位処理量あたりのエネルギー消費が大きくなりやすい。なかでも蒸留は、蒸気圧の差を駆動力とする分離手法であり、成熟した技術のため広く普及しているが、分離性能を高めるためには理論段数と還流比を大きくする必要があり、特に沸点の近い物質の分離には多大なエネルギーを要する。これに対し、非平衡分離である膜分離法は、一定の圧力差を付けるだけで連続的な分離が可能で、一般に省エネルギーである。このため、CO<sub>2</sub>削減が国際的に強く要請される昨今、革新的な省エネルギー技術として注目を集めている。

石油精製・化学などの分野は装置の規模が大きいため、膜分離技術の適用インパクトは特に大きく、ターゲットとしては大変魅力的である。加えて、膜分離は分離機構が蒸留と異なるため、蒸留では不可能な分け方が可能であり、従来困難だった分離が低コストに実現できれば、化石燃料のノーブルユースにも貢献可能である。

当社でも平成28年度から一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施した「高効率な石油精製技術に係る研究開発支援事業」を活用し、炭化水素を分離可能な膜

分離技術の開発を進めてきた。本稿では、ゼオライト膜による分離技術を概説したのち、ゼオライトの1種であるシリカライト-1を分離膜として用いて軽質ナフサからノルマルパラフィン(以下、n-パラフィン)を選択的に回収するテーマに関する研究成果を中心に、当社における膜分離技術の開発状況を報告する。

## 2. ゼオライト膜による炭化水素分離

膜分離技術は、浄水器や人工透析などの形で人々の暮らしにも広く普及している。しかし、これらの用途で用いられる高分子膜は耐熱性や耐溶剤性に乏しいため、石油精製・化学における分離に適用することは無機ガス分離などの一部を除いて困難である。そこで、耐熱性、耐油性を持つ無機材料を膜として利用する検討が行われてきた。

ゼオライトは、規則的な細孔と空洞を有する陰イオン性の骨格から成るアルミノケイ酸塩の総称で、2018年現在230種類以上の構造が報告されている<sup>5)</sup>。ゼオライトを膜として用いる検討も、1987年の特許提案<sup>6)</sup>以来、数多くの研究が行われてきた。

ゼオライト膜の特長としては、①耐熱性、耐溶剤性を持つことに加えて、②構造固有の細孔径を有するため分子サイズに応じた精密な分離が可能である(=分子ふるい能を持つ)こと、③細孔内に包摂するイオン種に応じて孔内の化学的環境をコントロールし、分子選択性を持たせられる(=吸着能が制御できる)ことが挙げられる。これらの性質のため、ゼオライト種および包摂イオン種を適切に選択することで分離対象を幅広く設計でき、製油所においても様々なプロセスに適用できるポテンシャルを持つ。たとえば、表2のような適用例が考えられる<sup>7)</sup>。

表1 製油所で用いられる主な分離技術

分類	平衡分離				非平衡分離	
	蒸留	吸着分離	吸収分離	晶析	ろ過	膜分離
駆動力	蒸気圧	吸着力	溶解度	融点	サイズ	分子サイズ等
製油所での適用例	原油から中間留分を分離	空気から窒素を分離	排ガスからCO <sub>2</sub> を分離	混合キシレンからp-キシレンを分離	重油からスラッジを分離	オフガスから水素を分離
課題	高消費エネルギー	複雑なプロセス	複雑なプロセス	高消費エネルギー	(固体分離のみ可能)	炭化水素での実績がない/膜が高コスト

表2 石油精製・石油化学プロセスにおけるゼオライト膜の適用例

供給原料	透過成分
主に分子ふるい能を利用するもの	
水素とメタン	水素
窒素と酸素	窒素(または酸素)
n-/iso-ブタン混合物	n-ブタン
軽質ナフサ	n-パラフィン
灯油/軽油	n-パラフィン
C8混合物	p-キシレン
主に吸着能を利用するもの	
C2混合物	エチレン
C3混合物	プロピレン
C4混合物	ブテン
ナフサ	ベンゼン、トルエン

一方、ゼオライト膜を工業的に利用するためには薄膜化(透過性能に影響する)と欠陥の抑制(分離性能に影響する)とを両立する必要がある、必要な性能を満たす膜の製造にはかなりの困難を伴う。このため、前述のようなメリットがあるにもかかわらず、ゼオライト膜の社会実装は長い間進展しなかった。ところが近年、膜メーカーにおける製膜技術の向上により、水分離のような穏やかな運転条件の分野においてゼオライト膜の実用化が始まっており<sup>8)</sup>、炭化水素分離への応用の機運が高まっている。

### 3. 軽質ナフサからの n-パラフィン分離

#### 3.1 テーマの選定

当社は、まずゼオライト膜の適用ターゲット選定を行った。社内外へのヒアリングや製油所半製品リスト作成により約30の適用アイデアを抽出し、メリットや技術難易度等の観点から優先順位付けを行った。その結果「シリカライト-1膜による軽質ナフサからの n-パラフィン分離」が有望であることがわかり、これを最初のターゲットとして検討を進めることとした。以下、本テーマを例に、開発状況を述べる。

#### 3.2 テーマのコンセプト

図1は、軽質ナフサから n-パラフィンを選択的に分離することによるメリットを表したコンセプト図である。炭素数4~7程度の炭化水素からなる軽質ナフサは石油留分の中でも付加価値が低く、主にスチームクラッカーの原料およびガソリン基材として用いられている。ここで、スチームクラッカーは原料中の n-パラフィンが増えるほどエチレン収率が上がるため、n-パラフィンが濃縮された膜透過液をフィードすることでメリットが得られる。他方、n-パラフィンはオクタン価( RON: Research Octane Number) が低いため、n-パラフィンが減った膜非透過液は RON が向上し、ガソリン基材として有効である。これにより、RON

向上のため混合している高価な芳香族成分の添加量を減らすことができる。試算では、14,000 BD の軽質ナフサを処理した場合の収益貢献額は約30億円/年と見込まれる(前提原油価格 \$90/バレル、固定費除き)。

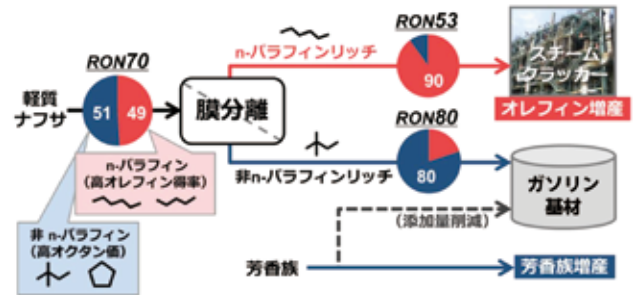


図1 軽質ナフサからの n-パラフィン分離のコンセプト図

#### 3.3 目標の設定

分離膜の性能指標としては、透過流束(Flux)と分離係数(Separation Factor)が重要である。

透過流束  $J$  [ $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$ ] は膜の処理性能を表す指標であり、次式で定義される。慣用的に単位は秒(s)ではなく時間(h)を用いる。透過流束が大きいと、ある処理量に対し必要な膜面積を小さくできるため、コストの面で有利である。

$$J = \frac{u}{S}$$

( $u$ : 透過流量 [ $\text{kg h}^{-1}$ ],  $S$ : 膜面積 [ $\text{m}^2$ ])

また、透過流束を成分Aの原料中分圧  $p_A$  で除した値を透過度(Permeance)  $P$  [ $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$ ] といい、成分ごとの透過しやすさを比較するときなどに用いる。

$$P = \frac{J}{p_A}$$

分離係数  $SF$  は、膜の分離性能を表す指標であり、次式で定義される。 $x$  は目的透過物(ここでは n-パラフィン)の mol 分率を表す。添え字の Feed は原料、Perm は透過液(Permeate)を表す。たとえば、n-パラフィンを 50 mol% 含む流体を、膜分離により 95 mol% まで濃縮できた場合、分離係数は  $(0.95/0.05) / (0.5/0.5) = 19$  となる。必要な分離係数は分離プロセスの目的により異なる。

$$SF = \frac{x_{\text{Perm}} / (1 - x_{\text{Perm}})}{x_{\text{Feed}} / (1 - x_{\text{Feed}})}$$

本テーマにおいては、各種感度解析の結果から、透過流束  $3 \text{ kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$ 、分離係数 20 を目標値とした。3.2 項における収益貢献額は、この値を前提として算出した。

### 3. 4 ゼオライト種の選定

軽質ナフサに含まれる代表的な炭化水素の大きさ（動力学径）を表3に示す<sup>9,10</sup>。n-パラフィンの動力学径は他の異性体よりも小さいため、この中間の大きさの細孔径を有するゼオライト種を選択することで、n-パラフィンのみを選択的に透過することができる。

表3 炭化水素の動力学径

分子	炭素数	動力学径 (nm)
n-ペンタン	5	0.43
n-ヘキサン	6	0.43
n-ヘプタン	7	0.43
2-メチルペンタン	6	0.50
2,2-ジメチルブタン	6	0.62
2,3-ジメチルブタン	6	0.58
ベンゼン	6	0.59
シクロヘキサン	6	0.60

シリカライト-1の結晶構造は図2(a)の通りだが、これを模式的に表すと図2(b)のようにb軸方向にストレートチャンネル、これと直行する面上にジグザグチャンネルを有している<sup>11</sup>。どちらのチャンネルも0.5 nmより少し大きい細孔径をもち、上記条件にほぼ合致する。唯一、2-メチルペンタンが透過してしまうが、n-パラフィンと比べるとゼオライトとの相互作用を強く受けるため拡散係数が小さく、n-パラフィン選択性は発現すると考えられる。実際に、シリカライト-1膜でn-パラフィンを選択的に分離した結果が、複数報告されている<sup>12-15</sup>。

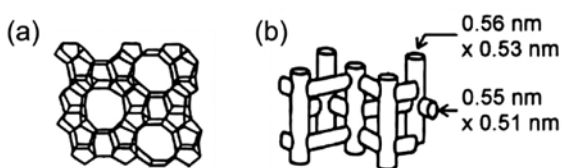


図2 Silicalite-1の(a)結晶構造 (b)細孔構造の模式図

### 3. 5 コンセプトの確認

はじめに、長さ3cmの分離膜テストピースを用いて、コンセプトの確認を行った。用いた装置の概略フローを図3に示す。原料は気化器を通して全量蒸発し、膜モジュールにて透過成分と非透過成分に分離されたのち、それぞれ冷却されたタンクにて凝縮し回収する。各液のn-パラフィン濃度の分析はガスクロマトグラフィーにて行った。膜温度120℃、非透過側圧力0.2MPaAの条件にて評価した。原料として当社製油所の脱硫軽質ナフサを用いた。

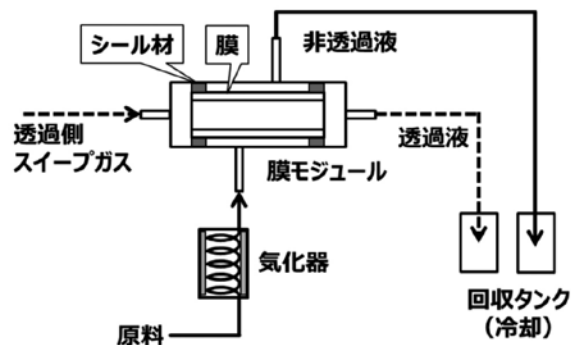


図3 テストピース評価装置 概略フロー

結果は、目標値に対する相対値として、図4(a)に示した。透過流束、分離係数とも目標値を上回る性能が得られた。このとき、原料では49 mol%だったn-パラフィン濃度が、透過液では97 mol%にまで濃縮された。

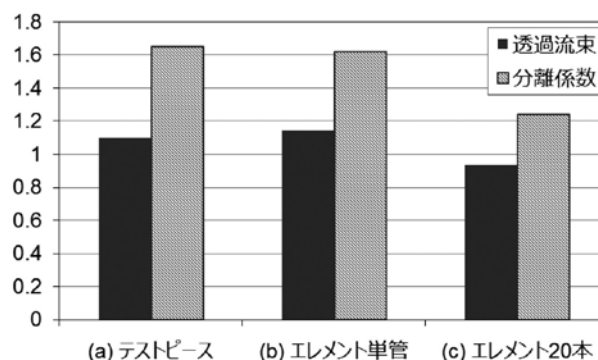


図4 テストピースと長尺エレメントの透過性能比較 (目標値を1とした相対値)

### 3. 6 温度・圧力依存性の評価

#### (1) 透過流束

3cmテストピースを用いて、透過流束の温度および圧力依存性を調べた。結果は図5(a)の通り、高温ほど大きい圧力依存性を示した。200℃のときは、0.3MPaAで透過流束は飽和した。この結果から、ゼオライト膜の透過現象には2つの律速過程が存在することが推測できる。

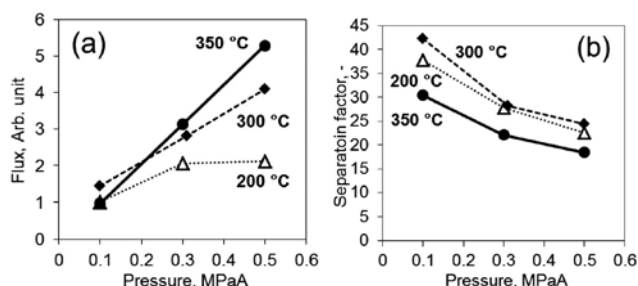


図5 軽質ナフサの透過特性  
(a) 透過流束 (200℃, 0.1 MPaA を1とした相対値)  
(b) 分離係数 (実際の値)

1つ目は、細孔内拡散律速である。炭化水素分子の定常的な透過現象は、フィックの法則(次式(1))に従う拡散現象で説明される。ゼオライト細孔中の炭化水素分子の拡散係数  $D$  は次式(2)のとおりアレニウスの式に従うため<sup>16)</sup>、高温では透過流束が増加すると考えられる。一方、圧力を上げると膜中の濃度勾配 ( $\partial C / \partial \xi$ ) が大きくなるが、ゼオライト細孔中の分子密度は限界があるため(たとえば  $n$ -ヘキサンでは約 8 molec./unit cell<sup>17)</sup>)、一定で透過流束は頭打ちになると考えられる。実際、拡散の遅い 200℃ の透過流束は高压で頭打ちになり、拡散律速の状態であると考えられる。

2つ目は吸着過程の律速である。高温で拡散が十分に速いとき、分子がゼオライト膜内に侵入する過程が律速になると考えられる。分子のゼオライトへの侵入ポテンシャルを超える頻度は各分子の膜への衝突頻度、すなわち圧力に比例すると考えられる。実際、拡散の十分早い 350℃ では、ほぼ圧力に比例して透過流束が増大した。

$$J = D \frac{\partial C}{\partial \xi} \quad (1)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (2)$$

$J$ : 透過流束 [ $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]、 $D$ : 拡散係数 [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]、 $C$ : ゼオライト細孔中の  $n$ -パラフィン濃度 [ $\text{kg m}^{-3}$ ]、 $\xi$ : 膜厚方向の位置 [ $\text{m}$ ]、 $D_0$ : 標準拡散係数 [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]、 $E_0$ : 活性化エネルギー [ $\text{J mol}^{-1}$ ]、 $R$ : 気体定数 [ $\text{mol J}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]、 $T$ : 温度 [ $\text{K}$ ]

## (2) 分離係数

分離係数の温度および圧力依存性を図 5 (b) に示す。高温高压では分離性能が低下した。低温ではシリカライト-1 への吸着エネルギーの大きい  $n$ -パラフィンが優先的に吸着する競争吸着が起こるが、高温ではこの影響が小さくなるためと考えられる。炭素数の異なる  $n$ -パラフィン間の透過度は、高温において差が小さくなる結果も得られており、この仮説を支持する。また高压条件では、分子ふるい能をもたないバルキーな欠陥孔からの透過量が増加し、分離係数が低下したと考えられる。

以上のことから、本系においては、必要な分離性能を維持する範囲でより高温高压で運転することで、透過流束を最大化し、必要な膜面積を低減できることが示唆された。

## 3.7 スケールアップ検討

### (1) 膜長さ (3cm → 1m)

長さ 1m の分離膜エレメントを試作し、分離試験を行った。実機でも 1m 長の膜の使用を想定している。長尺の場合、膜の両端を固定すると熱伸びで破損する可能性が高いことから、片側は封止し、もう片側で固定する構造とした(図 6)。これに伴い、透過側はスweepではなく減

圧で運転を行う構造とした。評価は図 7 に示すベンチ装置を用いて行った。

長尺エレメントについて、テストピースと同等の条件にて評価した結果、透過流束と透過物中の  $n$ -パラフィン濃度はいずれもテストピースと同等の値であり、膜のスケールアップは成功した(図 4 (b))。

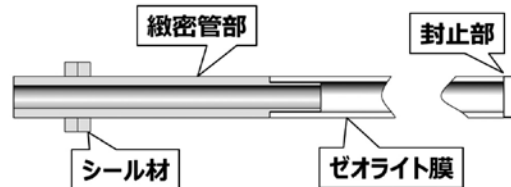


図 6 1m エレメントの構造



図 7 炭化水素分離膜評価ベンチ装置

この長尺エレメントを用い、非透過液を原料タンクへリサイクルする連続循環運転により、軽質ナフサから  $n$ -パラフィンを除去したところ、残存した非透過液の  $n$ -パラフィン濃度は約 20 mol% まで低下し、その RON を実測したところ 80 であった。原料の RON は 70 であり、図 1 に示したコンセプトの通り、RON 向上効果が確認された。

### (2) 膜本数 (1本 → 20本)

続いて、このエレメントを 20 本束ねて評価を行った。図 8 に示すモジュールを用いた。結果として、図 4 (c) のとおり目標値をほぼ達成する結果が得られた。1本での評価と比べて性能が若干低下した原因は、透過量が大変多いために膜の後ろ側で原料中の  $n$ -パラフィン濃度が低くなっていることの影響が大きいと考えられる。プロセス条件の改善等によりさらに性能を引き上げることができると考えている。



図 8 ベンチ装置へ接続した 24 本組モジュール

### 3. 8 劣化挙動の検討

実際にゼオライト膜を用いるうえで、長期の連続運転に耐えることは重要な課題である。そこで、3cm テストピースおよび1m エレメントにより、長時間の試験を行った。結果を図9に示す。

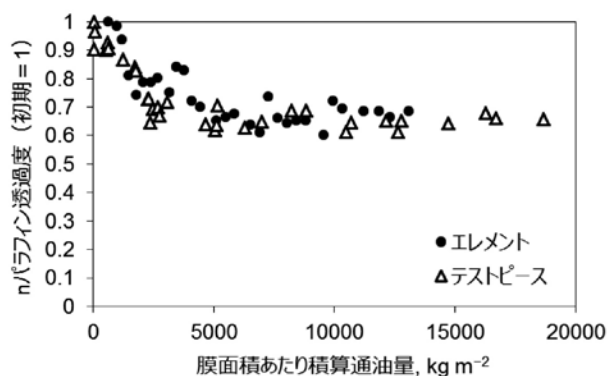


図9 連続通油試験における n-パラフィン透過度の推移

テストピース、エレメントとも、膜面積あたり積算通油量で整理することで、同様の傾向が見られた。すなわち、通油初期に n-パラフィン透過度が低下し、その後は一定となった。軽質ナフサは種々の分子を含んでいるが、拡散の遅い成分は平衡に達するまでの時定数が大きいので、拡散速度がバランスする定常状態に徐々に移行する様子が観察されたものと考えた。そこで、n-ヘキサンに2-メチルペンタンや3-メチルペンタンを添加した2成分系での試験を行ったところ、同様に徐々に n-ヘキサン透過度が低下し、一定に達する現象が見られた。定常段階での透過度は、n-ヘキサンに共存する成分の種類や濃度に応じて異なっていたことから、n-パラフィン以外の成分が n-パラフィンの透過を阻害することが示唆された。

また、透過度が低下した膜は、Air 中で焼成することで、性能がほぼ回復することを確認した。ゼオライト膜は比較的高価であるため、再利用可能であることは重要である。

なお、横軸の 20000 kg/m<sup>2</sup> は、現状の想定通油量ではおよそ 100 日分に相当する。更なる連続試験により、より長期の安定性を確認したい。

### 4. 今後の展望

ここまでの、軽質ナフサからの n-パラフィン分離を例に、複数本モジュールによる評価で良好な結果が得られた旨を報告した。並行してプロセス検討も進めており、動的シミュレーションによりスタートアップからシャットダウンまでのプロセス制御性に問題がないことも確認している。今後は、付帯設備も含めた実証装置での長期試験により、プロセス全体の耐久性を確認していく予定である。

今回開発した技術は、他の分離にも応用可能である。予備試験の結果によれば、今回開発したシリカライト-1膜で、炭素数のより大きい灯油留分でも n-パラフィンを

効率良く分離可能であることがわかってきている。また、既に稼働している蒸留塔や吸着分離塔とのハイブリッドによる効率化や、メンブレンリアクターによる平衡制約を超えた反応系の開発などの用途拡大も期待される。

当社が海外石油メジャーと伍していくためにはオリジナルの技術ポートフォリオの構築が不可欠であり、世界に先駆けて実用化を推し進めることで当社の競争力強化に貢献したい。さらに、本技術が蒸留のように普遍的なプロセスとなれば、世界中の石油精製・化学プラントにおける全体構造の最適点に変化が生まれ、より効率的に組み変わっていくであろう。本研究をその端緒としたい。

### 謝辞

本研究は、経済産業省の補助金により一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施している「高効率な石油精製技術に係る研究開発支援事業費補助金」に係る補助事業の一環として行われたものである。ここに謝意を表す。

### — 参考文献 —

- 1) Bob Dudley; BP Statistical Review of World Energy, BP p.l.c. (2018).
- 2) David S. Sholl and Ryan P. Lively; Nature, 532, 435 (2016).
- 3) 妹尾 学ら; 分離科学ハンドブック, 共立出版, 1993年, p.8.
- 4) 相良 紘; 分離精製技術入門, 培風館, 1998年, p.4.
- 5) International Zeolite Association, <http://www.iza-structure.org/> (最終閲覧日:2018/08/28)
- 6) Hiroshi Suzuki; Composite membrane having a surface layer of an ultrathin film of cage-shaped zeolite and processes for production thereof. U.S. Patent 4699892 (1987).
- 7) ExxonMobil Chemical Patents Inc.; US Patent 6074457A, 1996-12-02.
- 8) Yoshio Morigami *et al.*; Sep. Purif. Technol., 25, 251 (2001).
- 9) Hans H. Funke *et al.*; Ind. Eng. Chem. Res., 36, 137 (1997).
- 10) O. C. Gobin *et al.*; J. Phys. Chem. C, 115, 1171 (2011).
- 11) Jens Weitkamp; Solid State Ionics, 131, 175 (2000).
- 12) Hans H. Funke *et al.*; Ind. Eng. Chem. Res., 35, 1575 (1996).
- 13) S. Calero *et al.*; Phys. Chem. Chem. Phys., 3, 4390 (2001).
- 14) Joaquín Coronas *et al.*; Ind. Eng. Chem. Res., 37, 166 (1998).
- 15) Catherine L. Flanders *et al.*; J. Membr. Sci., 176, 43 (2000).
- 16) W. Zhu *et al.*; Micropor. Mesopor. Mater., 47, 157 (2001).
- 17) Heilo Morell *et al.*; Chem. Mater., 14, 2192 (2002).