

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 7 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06890

研究課題名(和文)多成分共沸系の膜+蒸留複合プロセスの解析法の開発

研究課題名(英文)Simulation Algorithms for Membrane+Distillation Hybrid Processes for Multicomponent Azeotropic Mixtures

研究代表者

森 秀樹 (Mori, Hideki)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70166370

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：膜と蒸留を組み合わせた複合化プロセスを、共沸混合物を形成する2成分系、3成分系混合物の分離へ適用する際に、気液平衡関係、膜性能(透過率、分離係数)がプロセスの分離特性に及ぼす影響をシミュレーションによって考察した。シミュレーションにはFORTRANにより開発した自作プログラムと商用プロセスシミュレータ(PRO/II)を使用した。

膜性能が高い場合は1本の蒸留塔との組み合わせ、膜性能が低い場合は2本の蒸留塔との組み合わせにより成分分離が可能となることを、x-y線図(2成分系)、三角組成線図(3成分系)の上にプロットした、プロセス内の組成分布によって示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

膜と蒸留の複合化プロセスは高性能膜を利用することによる省エネルギー技術として提案されたが、現状では分離する成分系によっては必ずしも高性能の膜が開発されているとは言えない。本研究では、特に、蒸留による分離が難しい共沸系に対して高性能の膜は当然のことながら、低性能の膜を用いても分離が可能となる複合プロセスの構成を提案したことにより、共沸・抽出蒸留のような第3成分を用いない環境にやさしい分離プロセスとして、複合化プロセスの実プロセスへの導入検討の促進に貢献できると考える。

研究成果の概要(英文)：The separation characteristics of membrane + distillation processes were investigated on the effects of VLE and membrane performance (permeance, separation factor) using numerical examples of separating azeotropic mixtures. The simulation programs used were homemade programs developed with FORTRAN and the commercial simulator (PRO/II).

The composition profiles in the processes were visualized on x-y diagrams and triangle diagrams to show the separation possibility of two process configurations: Membrane + one distillation column processes with high performance membrane and membrane + two distillation processes with low performance membrane.

研究分野：化学工学

キーワード：膜分離 蒸留 複合化プロセス

1. 研究開始当初の背景

海外にエネルギー資源の多くを依存している我が国において、製造業における省エネルギー対策は1970年代のエネルギーショック以来、地道に継続されてきたが、製造業の中で約1/6のエネルギーを消費しているとされる石油化学工業に対して更なる努力が求められている。第一次、第二次オイルショック以降に進められた省エネルギー対策により、多くの工場におけるエネルギー消費量は最低レベルに達していると考えられ、画期的な新技術が求められている。Humphrey の DOE レポート(1992)では、化学工業で特にエネルギーを消費する分離工程における当面の効果的な省エネルギー対策は、第一に「蒸留に対する技術開発」、次いで「他の代替分離技術と蒸留の複合化」、最後に「代替技術への完全なる置き換え」としている。

「蒸留に対する技術開発」として、熱集約型 Petlyuk 蒸留プロセス、塔頂のコンデンサーの除去熱を加熱に利用する蒸気再圧縮 (VRC)、ヒートポンプ(HP)、濃縮部/回収部間で熱交換を行わせる内部熱交換 (HIDiC) などが研究されているが、高価かつメンテナンスが必要な蒸気コンプレッサーを必要とするため、本格的な実用化に向けて、現実的な構造(例えば、Dividing Wall Column, 改良型 Petlyuk 蒸留プロセス, Super HIDiC)の開発への取り組みが続けられている。「他の代替分離技術と蒸留の複合化」としては、膜分離、吸着、抽出等との複合化が検討されているが、理論的な検証が行われてから、プロセス開発そして実用化に至るまでには10年単位の時間が必要とされており、研究開発段階のスピードアップが求められている。

2. 研究の目的

化学工業において中心的な役割を担う蒸留と分離膜の複合化プロセスを取り上げ、分離機構の異なる膜の分離特性がプロセス全体の分離特性、操作特性に及ぼす影響を明らかにする。特に、通常の蒸留による分離が難しい共沸混合物を含む分離系に対する適用可能なプロセス構成および制約条件を明らかにし、複合プロセスの導入検討を促進することを目的とする。

3. 研究の方法

VP 膜および PV 膜の膜分離プロセスの厳密な解析プログラムを FORTRAN により開発し、数値例によりそれぞれの分離特性を考察した。分離膜を蒸留塔の塔頂、塔底に設置した、膜+蒸留複合化プロセスの解析プログラムを作成し、それぞれ分離特性への膜性能の影響を考察した。

3 成分系共沸混合物分離に対しては企業で多く使用されている商用シミュレータを用い、数値例により分離系の特徴、膜性能に適した複合プロセスの構成を探索した。

4. 研究成果

(1) 多成分系膜分離解析プログラムの開発

プログラミング言語 FORTRAN を用いて、透過側・非透過側の完全混合を仮定した VP 分離膜モジュールに透過膜の両側の成分蒸気分圧差を推進力とする透過流束モデルを適用し、全体の物質収支を満足するように透過流量の分率と透過側・非透過側の組成を交互に求める多成分系膜分離解析プログラムを作成した。多成分系では、多元連立二次方程式を Newton-Raphson 法を用いて数値的に解く場合に生じる課題、多重解(物理的に意味を持たない解)、

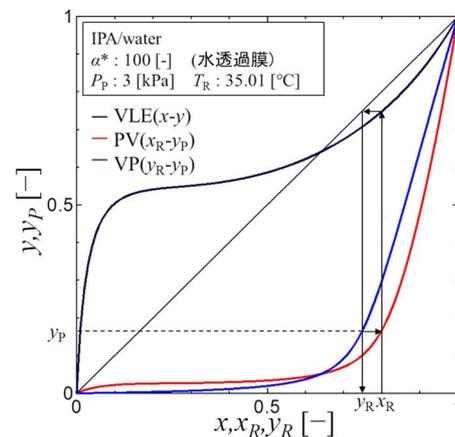


図1 PV膜, VP膜分離の組成関係

収束計算の途中での発散を，新たな初期値の選定と過剰修正を回避する手順の導入により解決し，収束安定性を向上させた。このアルゴリズムを改良し，「非透過側膜表面に生じる蒸気はバルク液に平衡である」の仮定のもと，PV 膜モジュールの多成分系膜分離解析プログラムを作成した。IPA+水系計算例により，同じ選択率のPV 膜の成分分離 (y_{R-YP} 関係) と比較して，透過成分の気液平衡がPV 膜における成分分離 (x_{R-YP} 関係) に及ぼす影響を図 1 に示す。

PV 膜モジュール計算プログラムをベースに，原料タンクと膜モジュールで構成されるバッチ式 PV 膜分離プロセスの解析プログラムを作成し，3 成分系膜分離における原料液組成および透過蒸気組成の経時変化の計算を行った。組成を三角線図上にプロットし，成分のパーミアンスが組成変化の軌跡に及ぼす影響を視覚的した。

さらに，バッチ式 PV 膜分離プロセスの解析プログラムと多変数最適化アルゴリズムを組み合わせ，各成分のパーミアンスを最適化変数として，実験値と計算値との絶対誤差の平均値を最小化するアルゴリズムにより，各成分のパーミアンスを決定するプログラムを作成した。シミュレーションから得られた仮想実験データをもとに，相関に必要な最小のデータ数を確認した。

(2) 膜+蒸留複合化プロセスの解析プログラムの開発 塔頂に膜分離モジュールを適用した複合化プロセス (VP 膜, PV 膜) の多成分系にも対応した解析プログラムを開発し，水+IPA に最低共沸混合物を持つアセトン+水+IPA 系およびアセトン-メタノールに最低共沸混合物を持つアセトン+水+メタノールの 2 つの分離系について，アセトンを回収する目的の例題で原料条件を変えたシミュレーションを行い，分離膜の違い (PV 膜, VP 膜) による共沸物の分離の可能性および複合プロセスの分離特性について考察した。プロセス内の組成分布から，共沸組成を超えて分離が可能となること，特に，PV 膜において操作温度が膜透過の推進力 (圧力差)，したがって分離特性に大きく影響することを確認した。

(3) 商用シミュレータ (PRO/II) による多成分共沸系分離のプロセス構成の探索 最低共沸混合物を持つ 2 成分系分離に対して，塔頂部 (Top) に VP 膜を配置した複合プロセス；高性能膜 + 蒸留塔 1 本 (MIT1_T)，低性能膜 + 蒸留塔 2 本 (MIT2_T) および最高共沸混合物の分離に対して，塔底部 (Bottom) に VP 膜を配置した複合プロセス；高性能膜 + 蒸留塔 1 本 (MIT1_B)，低性能膜 + 蒸留塔 2 本 (MIT2_B) の 4 つのプロセス構成 (図 2) を PRO/II で作成し 2 成分系および 3 成分系最低共沸，を持つアセトニトリル + IPA + 水系および 2 成分系最高共沸 / 最低共沸，3 成分系鞍点共沸を持つアセトン + クロロホルム + 水系について分離の可能性を検討した。選択率が小さい低性能膜を用いても，膜分離により共沸組成を越える役割を持ち，2 本の蒸留塔により成分分離が可能となることを確認した。例題として，アセトニトリル + IPA 系分離におけるプロセス内の組成分布を図 3 に示す。アセトニトリルは MIT1_T (選択率:1000) では留出液 D から，MIT2_T (選択率:10) では缶出液 W_2 から製品として回収される。

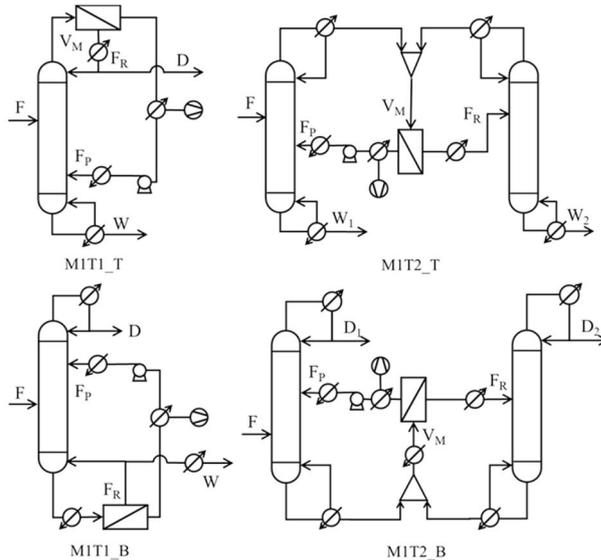


図 2 VP 膜 + 蒸留複合プロセス構成図

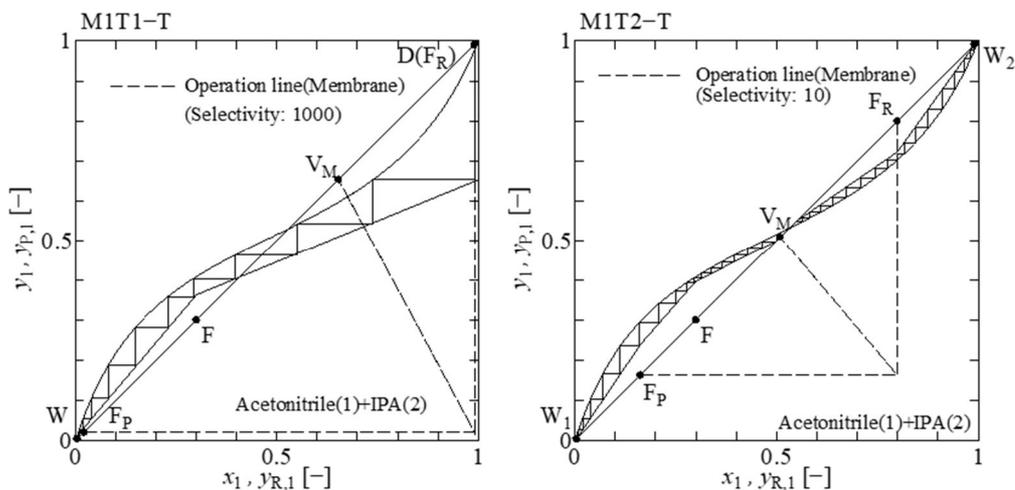


図3 プロセス内組成分布 (高性能膜 M1T1_T, 低性能膜 M1T2_T)

一般に、有機溶媒の脱水に開発された水透過膜の選択率は高いが、有機溶媒間の分離膜の選択率はそれほど高くないため、アセトン+IPA+水系分離に対して、M1T1_T で脱水した後、M1T2_T よりアセトンとIPA を分離するプロセス構成により、3つの成分を分離できる可能性を検討した。図4の三角組成線図には、アセトニトリル+IPA+水系の共沸組成、残留曲線、M1T1_Tのプロセス内組成分布を示す。缶出液Wは水、留出液Dは脱水されたアセトニトリル+IPAの2成分混合物となり、留出液を次のプロセスM1T2_Tの原料とすることによりそれぞれの成分に分離が可能なる。高性能膜を使うM1T1_T, M1T1_Bにおいて、分離系の共沸組成、蒸留境界の位置に対して膜が十分な分離能力を持つことがプロセスの適用可能性を決めることになる。また、低性能膜を使うM1T2_T, M1T2_Bにおいては、蒸留塔での分離が支配的となるため、共沸組成、蒸留境界の位置関係だけでなく成分間の相対揮発度がある程度大きいことが複合プロセスの適用条件となる。多成分系でのその評価方法の確立が望まれる。

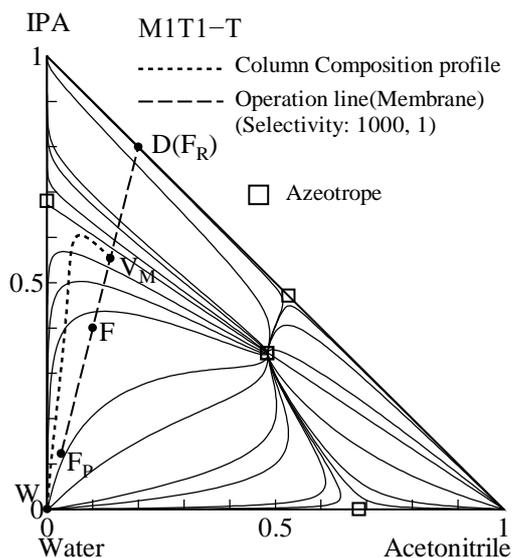


図4 プロセス内組成分布 (高性能膜 M1T1_T)

今後、本研究で踏み込めなかった蒸気凝縮温度、圧縮機・冷凍機の動力などを評価項目に含めることにより、現実的な検討結果を導くことができる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 中村卓慎, 安井ユリヤ, 岩田修一, 南雲亮, 森秀樹
2. 発表標題 バッチ式PV膜分離実験からパーミアンスを決定するプログラムの開発
3. 学会等名 分離技術会年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kei TAKEUCHI, Masaharu YASUI, Shuichi IWATA, Ryo NAGUMO, Hideki MORI
2. 発表標題 Separation characteristics of membrane + distillation hybrid processes for azeotropic ternary mixtures.
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APPChE2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹内慧, 岩田修一, 南雲亮, 森秀樹
2. 発表標題 共沸混合物分離を実現できる蒸留+膜複合プロセスの構成
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野口素子, 安井真陽, 南雲亮, 岩田修一, 森秀樹
2. 発表標題 3成分系VP膜+蒸留複合プロセスに対する解析プログラムの開発
3. 学会等名 分離技術会年会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村卓慎, 安井ユリヤ, 森秀樹, 南雲亮, 岩田修一
2. 発表標題 バッチ式PV膜分離プロセスの解析法の開発
3. 学会等名 分離技術会年会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安井真陽, 森秀樹, 岩田修一, 南雲亮
2. 発表標題 3成分系膜+蒸留複合プロセスの分離特性 -PV膜とVP膜-
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安井真陽, 南雲亮, 岩田修一, 森 秀樹
2. 発表標題 パーミアンスの組成、温度依存性を考慮した膜モジュール計算プログラム
3. 学会等名 分離技術会年会2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 野口素子, 伊東 楓, 岩田修一, 南雲 亮, 森 秀樹
2. 発表標題 膜+蒸留複合プロセスの省エネルギー特性
3. 学会等名 分離技術会年会2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Motoko NOGUCHI, Shuichi IWATA, Ryo NAGUMO, Hideki MORI
2. 発表標題 A Calculation Algorithm for Vapor Permeation of Multicomponent Mixtures
3. 学会等名 The 11th International Conference on Separation Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----