

環境・エネルギーシリーズ

蒸留器代替技術としての超音波霧化分離装置の開発

Development of Separation Process through Ultrasonic Atomization to Replace Distillation Process

松浦 一雄

Matsuura Kazuo

石油精製やウイスキーの蒸留に利用されている連続式蒸留装置が開発されて200年余りが過ぎたが、より分離精度が高く、よりエネルギー消費の小さな分離装置が要望されている。バイオエタノールは海外で実用化が進み、イソプロパノールなども含め共沸混合物の分離は、より高度化が期待されている。筆者らは、バイオエタノールなどの新しい省エネ型の分離精製技術として超音波霧化分離装置を開発したので紹介する。

200 years elapsed since multistage distillation process was developed. Now, the distillation process is widely used for fuel refinement or whiskey distillation etc. However, process that has more efficient separation ability and smaller energy requirement has been demanded. Bio-ethanol fuel is now refined more than 30 million kL/Y in the world. So, clear break-through in separation process for azeotropic mixture like isopropyl alcohol is expected. Here, a new separation process through ultrasonic atomization is introduced for volatile organic compounds mixture.

キーワード：蒸留器代替技術，バイオエタノール，共沸混合物，超音波霧化分離，連続式蒸留器

1 はじめに

京都議定書による温暖化ガス削減のために、カーボンニュートラルとなる植物由来のバイオエタノールやバイオディーゼル燃料など新しい燃料使用の重要性が増している。しかし、精製効率が低く、精製エネルギーコスト削減のために、新しい効率的な分離精製プロセスの開発が要望されている。

2 連続蒸留と超音波霧化分離

(1) 連続式蒸留器の開発とその背景

古代から楽しまれていたビールは、糖化した麦を発酵させると希薄なエタノール（ビール）として得られ、さらに濃縮化させるために単式蒸留器が使用されていた。英語でアルコール類は【spirit】「心・精神、霊（魂）、気分、アルコール、気力、強い酒」であるが、蒸留すると強い酒ができることから、エタノールが酒の中心であるとされたようである。しかし一回の蒸留ではせいぜい20v/v%を超えた程度であろうから、Spiritにするには何度も単蒸留を繰り返す必要があった。1800年前後にアイルランドにおいて連続

式蒸留器が発明され、グリーンウイスキーが生産された。1820年代に内燃機関が発明され、燃料として連続式蒸留器によって精製されたエタノールが利用されようとした¹⁾。その後、石油にとって替わられたが、連続式蒸留器は改良が続けられ、化学プロセスで盛んに用いられている。

(2) 共沸混合物

エタノールと水の混合物はよく知られた共沸混合物*¹⁾であり、濃縮を続けていくと濃縮化がストップしてしまう。エタノールと水の会合性が強いいため、沸点下でエタノールと水が同時に蒸発しようとするからである。現在、電機産業の洗浄工程で大量に使用されているイソプロピルアルコールなども同様の性質を示し、リサイクル利用の障害となっている。

(3) 超音波霧化分離

超音波霧化現象自体は、既に19世紀末より知られていた。超音波を液中に照射すると溶液表面にて微粒化現象が生じる。これは、加湿や塗装に利用されてきたが、分離を伴うことは知られていなかった。蒸発と最も異なる点を次にまとめた。(図1)

* 1 蒸留の途中で濃縮が進行しなくなってしまう混合物

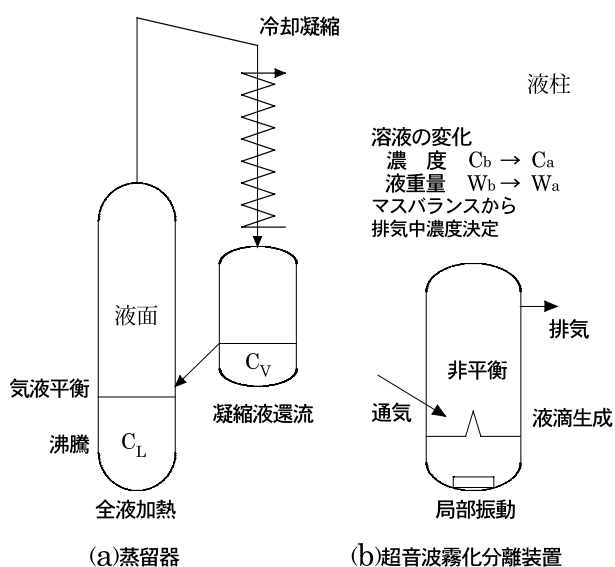


図1 蒸留と超音波霧化のコンセプトの違い

- ① 微粒化であり、ヒュームやミスト状の分子の固まりが放出されていること
- ② 蒸留が溶液全体を加熱する必要があるのに対し、超音波霧化は溶液の表面近傍のみを作用点として振動させていること
- ③ 薄層式蒸発器のように溶液を薄く引き延ばして加熱蒸発させる手法もあるが、霧化の場合は蒸発面が三次元的であり、霧化後の微粒子表面からの蒸発も期待できること
- ④ 通电後瞬時に霧化が起これ、リードタイムがきわめて短いこと (写真1)

などが上げられる。超音波霧化分離では表面近傍のみで作用が起これ、その他の溶液には影響が残りにくいために余分な熱を使用しないのである。

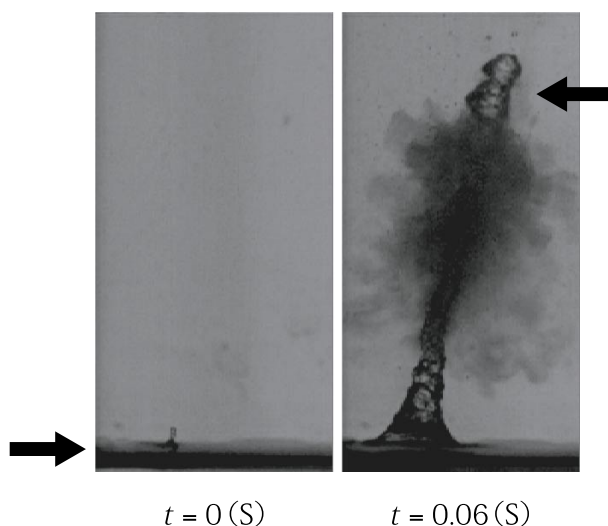


写真1 超音波霧化の瞬間

写真1は超音波霧化の瞬間を高速度撮影にて捉えたものである。

3 超音波霧化分離による分離効率

(1) エタノール水溶液の分離特性

バイオエタノールを発酵法で製造する際に、発酵終了時点で10数v/v%である希薄なエタノール濃度を高めるための分離プロセスが重要となる。このため、バイオエタノール発酵液ないしエタノール粗留液を連続的に濃縮処理する場合、装置設計のためにまずエタノール水溶液の分離特性を知る必要がある。蒸留操作においては気液平衡関係に相当するが、超音波霧化分離装置の場合、蒸留操作と根本的に異なるのは気相の流れを霧化面に送風することである。

図1は蒸留操作と霧化分離装置の操作概念の違いを示したものである。蒸留操作においては、気液平衡関係が閉じた空間の中で気相に対象溶液の蒸気が満たされた状態 (a) で測定されるのに対して、超音波霧化分離装置においては分離特性が開放された非平衡状態 (b) で測定されなければならない。超音波霧化分離装置においては気相の対象溶液蒸気濃度が増すと共に、分離能が低下するからである。

このことからエネルギー消費を無視するのであれば、超音波霧化分離装置は霧化一回収の気相経路が開いた (一方通行の) 装置構成が理想的である。したがって、分離特性の測定においては図1 (b) のような状態にて実行されなければならない。以上のような観点から筆者らは、超音波照射前後の溶液重量の変化と濃度の変化から散逸したミスト中のエタノール濃度を物質収支から推定する手法を開発した²⁾。

図2はエタノール水溶液の様々な濃度における超音波霧化分離の分離特性を示したものである。溶液の温度10℃, 30℃, 50℃において測定した。振動子数は2.4MHz, 20Wとした。図2中実線はエタノール・水系の気液平衡関係³⁾を示している。20~30mol%までは気液平衡関係の方がやや優れ、それ以上になると、超音波霧化分離の方が、より濃縮したエタノール蒸気を気

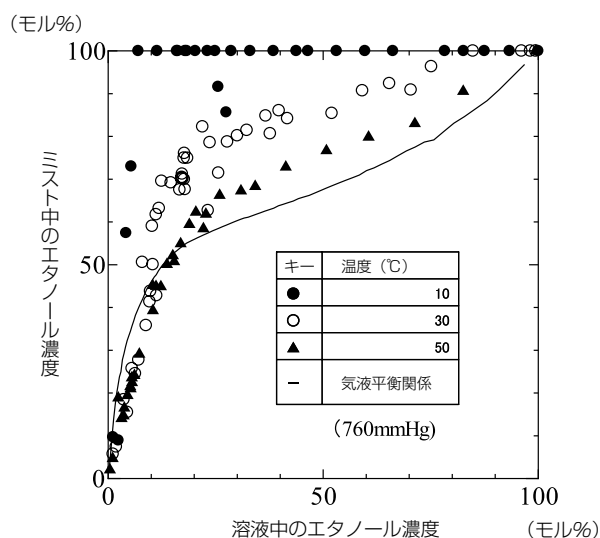


図2 エタノール-水系の超音波霧化の分離特性

相側に分離していることが理解できる。液温を上昇させると、霧化分離結果が気液平衡関係に漸近していることから、分離メカニズムそのものが蒸発と異なる現象の関与を示唆している。また最も重要なことは共沸が観察されないことである。

(2) 超音波霧化所要エネルギー

図3は、各エタノール濃度における1リットルのミストを生成させる時に必要とした超音波照射のための電力（電流値×電圧値）と照射時間から気化エネルギー相当の超音波照射のための所要エネルギーを示している。液温が30℃以上になると、液温の上昇と共に単位体積あたりの霧化量（ここでは気化量と等価）が増大するため、同濃度のエタノール水溶液の気化エネルギー³⁾に対して、1/3以下の所要エネルギーで霧化が生じる

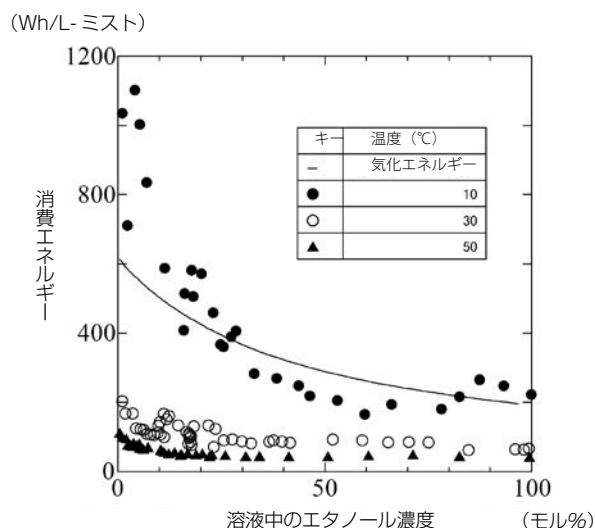


図3 エタノール-水系の超音波霧化における分離所要エネルギー

ことがわかった。

一方、1振動子あたりの霧化量は対象溶液によって異なるが、水の場合0.2~0.4リットル/時であり、20W程度でその霧化量を達成できるため、1リットルあたりの消費電力が50Wh~100Whとなり、1リットルあたりの水の気化エネルギー600Whと比較して一桁近く小さい。最大でそのエネルギー差は12倍に達し、工業的な蒸留操作が気化エネルギーの数倍のエネルギー消費で運転されていることを考慮すると20倍以上の省エネルギー効果をもたらす可能性がある。

被対象溶液がエタノール水溶液やガソリンであるならば上記霧化量はさらに上昇し、省エネ効果を発揮する。図3の結果は、気化エネルギーの数分の1程度であるから、さらに改善の余地を残しているが、超音波霧化により分離現象が生じることを初めて確認し、工業化の可能性を示唆した。^{4) 5) 6)}

4 ミスト捕集と適用対象

発生させた霧はなんらかの手段で捕集せねば工業的に応用できない。超音波霧化といえば、数ミクロン単位のみスト径が通念となっているが、エタノールなどの表面張力の小さな物質が混ざり始めると、飛躍的にみスト径が小さくなるようである。実際には数ミリからナノメートルサイズのエアロゾルまで分布範囲がかなり広いと予想される。サブミクロンサイズになると機械的な捕集方法ではもはやみスト回収は無理であり、吸着法などの手段を利用する必要がある。表1は適用対象物質と捕集手段の組合せをまとめたものである。

小松ら⁷⁾は超音波霧化を用いてリング状カーボンナノチューブの精製に成功している。このような不揮発性物質のみストは捕集が比較的容易で、前述のような流れを遮る手段により実用化可能である。揮発性物質は気相の流れの中に急速に分散し、多くはガス化する。このため、冷却等により回収する必要がある。

5 実用化と炭化水素系への応用

本方法の導入事例も次第に増加している。下記に導入実績の概略を紹介した。

表1 対象物質別のミスト捕集方法

対象物質	捕集手段	
不揮発性物質	界面活性剤 アミノ酸 有機酸 カーボン等	機械的 静電的 フィルター セラミック膜、バグフィルター
揮発性物質	アルコール類 ガソリン、軽油 炭化水素、IPA MEK、ETBE等	熱的 吸着的 冷却 TSA、PSA、PTSA

(1) 清酒精製への適用⁸⁾

清酒は普通発酵によって得られるアルコール度数は17～18度程度である。これに醸造用アルコールなどが添加されるとこれ以上の度数となる。超音波霧化分離を応用して25度の純米酒（無添加）が開発され、「霧造り」として市販されている。

(2) バイオエタノールの精製装置⁹⁾

H16年度NEDO実用化開発助成事業にバイオエタノールの濃縮装置として採択された。本装置は、年産2,000kLの99.5%エタノールの精製能力を備えている。(写真2)



写真2 バイオエタノール精製の実証プラント

(3) 炭化水素混合物の分離¹⁰⁾

まだ実験室規模であるが、石油の分離にも応用されつつあり、低沸点成分の省エネ的抽出法として研究が進んでいる。

—謝辞—

本研究開発は、平成9年 徳島県技術改善費補助金、平成13年度 補正四国経済産業局新規産業創造技術開発費補助金、平成16年度 NEDO研究開発型ベンチャー技術開発助成事業の補助を受けて行われたものである。

超音波霧化現象の高速撮影画像を提供して頂いた同志社大学工学部 土屋教授に深謝いたします。

<引用文献>

- 1) <http://www.eia.doe.gov/kids/history/timelines/ethanol.html>
- 2) 松浦一雄：生物環境産業のための非熱プロセス辞典，第10章，511，サイエンスフォーラム社，1997
- 3) 日本アルコール協会編：アルコールハンドブック
- 4) Matsuura, K., Kobayashi, M. 他：K. Japan Soc. Chem. Eng. Symposium series, 46, 44, 1995.
- 5) Sato, M., Matsuura, K. 他：T. J. Chem. Phys. 114, 2382, 2001
- 6) Matsuura, K., Sato, M 他：Proceedings of the 9th conference of European Sonochemistry Society, OC-26, 2004
- 7) 小松直樹，島脇孝典他：第14回 ソノケミストリー討論会講演論文集，p.58, 2005
- 8) 松浦一雄，佐藤正典：日本醸造協会誌，98, 816, 2003
- 9) 日本経済新聞朝刊，2005.11.15
- 10) 松浦一雄，深津鉄夫他：第13回 ソノケミストリー討論会講演論文集，p.68, 2004

松浦 一雄 (まつうら かずお)
技術士 (生物工学部門)

超音波醸造所(有) 技術担当取締役
工学博士, MBA (関西学院大)

