

含浸型液体膜による炭酸ガス濃縮空気供給装置の開発

古 島 健*

Membrane Based CO₂ Enriched Air Feeder

by Takashi KOJIMA

空気中の炭酸ガスを分離・回収する液体膜式の炭酸ガス濃縮空気供給装置の開発について報告する。炭酸ガス吸収性のアミン液体を液体膜として用いる新規なプロセスを考案し、表面含浸型液体膜として実現してその炭酸ガス分離性を理論面および実験的に明らかにした。さらに実用の膜モジュールおよび装置を製作し、その性能を報告した。

炭酸ガスの分離操作は化学工業成立当初から必要な分離操作として開発されてきた。工業的に大規模な炭酸ガス分離法としてはアミンや炭酸カリなどのアルカリ水溶液による化学吸収とそれに続く放散による方法が多く実施されてきた。近年の地球温暖化への懸念から、発電所などからの排気ガスからの炭酸ガス回収の必要性が出ている。その実現のためには従来の吸収法のようなエネルギー多消費型の分離操作ではなく省エネルギーの分離操作の開発が求められている。そこで本質的に省エネルギーである膜分離操作に期待が集まっている。高分子膜、無機膜など炭酸ガス分離膜は多く開発されてきたが、吸収法で用いられているアミンそのものを液体分離膜として使用することが検討されている。この方法は促進輸送効果により対空気分離係数が1000以上あることが明らかにされている。しかし、液体膜は加圧・減圧膜透過操作における耐久性が問題である。

本研究ではまず極細シリコンゴム中空糸膜モジュールにより、大気中のCO₂を濃縮供給する装置を構成して、性能を実験的に検討し、以降の性能比較対象とした。膜厚み20 μm、膜面積0.64m²の膜モジュールで、CO₂濃度2200ppmの炭酸ガス濃縮空気

を、流量 0.66L/min で供給できた。装置の性能を透過係数にもとづく供給側プラグフロー-透過側完全混合モデルで解析したところ、装置性能をあらわすことができた。

次いで、本研究では表面含浸型液体膜及び膜モジュールを開発した。基材となる疎水性多孔質膜とその表面親水化処理の様子を接触角測定により定量的に明らかにした。次いで液体膜として使用したジグリコールアミン (DGA) のガス収着を測定した。DGA/TEG 液の収着特性はCO₂が低分圧範囲で立ち上がり、高分圧範囲では緩い増加傾向を示した。膜モジュールは表面含浸液体膜用の有効面積324cm²片面用樹脂製平膜モジュールと1568cm²両面用アルミ製平膜モジュールを製作した。双方とも気密性を考慮し、特にアルミ製は耐久性と実用化を考慮したプロトタイプを製作した。

表面含浸液体膜のCO₂分離性を調べることを目的として、中型の平膜モジュールにより、ジグリコールアミン (DGA) 液体膜によるCO₂/CH₄およびCO₂/N₂の2成分混合気体の透過分離性能を測定した。実験結果から各ガスの透過係数を求め、液体膜成分へのCO₂吸収量測定をおこない、溶解-拡散モデルにより透過係数について考察をおこなった。アミン液体膜はN₂, CH₄ガスに比較して、CO₂を優先透過する。アミン液体膜のCO₂透過係数は低分圧範囲で増加する、いわゆる促進輸送的挙動が観察された。このCO₂透過係数の分圧依存性について、溶解-拡散説の立場から、溶解度係数と拡散係数をもとに考察した。透過係数の絶対値については予測とは

*新潟大学大学院自然科学研究科

現在 (有)環境経営研究所

[新潟大学博士 (工学) 平成20年9月22日授与]

合わなかったが、分圧依存性の傾向についてはほぼ一致した。

本研究のアミン液体膜の特徴を他のCO₂分離膜と比較したところ、透過係数、分離係数とも大きいことが示された。特に促進輸送効果により、低分圧範囲（例えば空気中のCO₂）で分離性が大きい。

本研究のアミン液体膜は低分圧範囲での炭酸ガス分離係数が大きいことがわかったので、この膜の実用的応用法として、空気中の炭酸ガスを回収し、炭酸ガス濃縮空気として供給する装置を考えた。

324cm² (18×18cm) の有効膜面積を有する表面含浸型液体膜を使用したCO₂濃縮空気供給装置を構成し、ジグリコールアミン混合液を膜表面に含浸させ、供給濃度、圧力及び湿度による影響の測定実験をおこなった。またCO₂濃縮実験装置で得た結果からモデル計算をおこない、CO₂供給濃度と透過係数の相関を導き出した。空気中のCO₂濃縮動作では、透過側圧力はSweep air量に追従し、CO₂濃縮空気中のCO₂濃度も変化する。本実験からCO₂透過量の絶対値0.3cm³/min- CO₂はどの濃度領域でも一定であると考えられる。CO₂濃縮空気は透過側圧力を下げることでより高濃度へと移行し、高真空型の真空ポンプを使用することでCO₂濃縮度は向上すると判断できる。湿度は10%から80% RHまで変化させても透過側CO₂濃度は一定で推移した。低湿度域における微量な水分でも促進輸送効果が発現した。DGA/TEG混合液によるCO₂の選択性についてはア

ミンと水中に溶解した炭酸イオンとの相互作用に原因があると考えられる。供給側CO₂濃度が高くても濃縮濃度は比例して上昇せず、供給側CO₂濃度とCO₂透過係数は比例して変動することが示された。

以上の結果をもとに、実用に近い、1568cm²の有効膜面積を有する表面含浸型液体膜を使用したCO₂濃縮実験装置を構成し、膜面積と真空ポンプの種類による能力を評価した。また、アミン液の種類を変えてCO₂濃縮実験をおこないその結果から各アミン液の性能評価もおこない、高分子ポリマーの混合による液体膜の耐久性も考察した。膜面積に比例してCO₂濃縮性能すなわちCO₂回収性能は上昇する。また、同じ膜面積でCO₂濃縮性能を上げるには、透過側の真空度を上げるのが効果的であるが、CO₂回収性能は膜面積に比例しないことから膜面積の増加のみで装置性能は向上せず、真空ポンプの出力を上げて比例して性能が向上するものではない結果を得た。アミン液の多くは経時的CO₂濃縮倍率の低下がみられたが、CO₂とアミンの反応による塩類や水和物の生成が発現し、液体膜におけるCO₂の透過濃縮を阻害しているものと推察できる。1級、2級アルカノールアミン6種類を実験し、安定性能を維持できるアミン液はDGAという結果を得た。アミン液体膜の耐久性向上実験では、キトサンを添加することにより耐久性が向上する結果を得た。高分子ポリマーであるカルボキシメチルセルロース(CMC)などの添加についても有効であることが推察できた。