含水ゲルを利用した促進輸送膜による モデル排煙中のCO₂の分離

松宮紀文¹⁾*・松藤茂雄¹⁾・中林 誠¹⁾・岡部和弘²⁾・真野 弘²⁾・寺本正明³⁾

1) 住友電気工業株式会社 〒554-0024 大阪府大阪市此花区島屋1-1-3

2) 地球環境産業技術研究機構 〒619-0292 京都府相楽郡木津町木津川台9-2

3) 京都工芸繊維大学工学学部物質工学科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

Separation of CO₂ from Model Flue Gas by Facilitated Transport Membrane with Hydrogel

Norifumi Matsumiya¹⁾*, Shigeo Matsufuji¹⁾, Makoto Nakabayashi¹⁾,
Kazuhiro Okabe²⁾, Hiroshi Mano²⁾, Masaaki Teramoto³⁾

1) Sumitomo Electric Industries, Ltd., 1-1-3, Shimaya, konohana-ku, Osaka 554-0024, Japan

2) Research Institute of Innovative Technology for the Earth, 9-2, Kizugawadai, Kizu-cho, Soraku-gun, Kyoto 619-0292, Japan

3) Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

Gel-coated membranes were prepared by coating hydrophobic microporous PTFE membranes with hydrophilic PVA-PAA gel and used as facilitated transport membrane for the removal of CO₂ from model flue gas consisting of 10% CO₂ and 90% N₂. K₂CO₃ and Na₂CO₃ were used as carriers of CO₂. Gas permeation experiments were performed at the permeate side pressure of 40mmHg. A facilitated transport membrane prepared by impregnating the gel layers with an aqueous 2 mol/kg K₂CO₃ solution showed the CO₂ permeance of 2.5×10^{-5} cm³ (STP) / (cm² s cmHg) and this value was much higher than that observed with a conventional facilitated transport membrane prepared by impregnating a hydrophilic microporous membrane with the same carrier solution. The CO₂/N₂ selectivity was higher than 100. It was confirmed by the long-term test that the gel-coated membrane was stable with no decrease in the CO₂ permeance for continuous six-month testing period due to the hygroscopic nature of the gel layer.

Key words : facilitated transport membrane / K₂CO₃ / gel coated membrane / stability

* Corresponding Author

Tel : 06-6466-5616 Fax : 06-6466-1274

E-mail :

1. 緒 言

地球温暖化問題の対策の一つとして、温暖化ガ

Fig. 1 Permeation model of facilitated membrane.

スの一つであるCO₂の分離回収法が検討されている。燃烧排ガスからのCO₂の分離技術としては、膜分離法、吸収法、吸着法等が実験段階からパイロットプラント規模まで検討されているが、低エネルギーでCO₂を分離回収する手段として膜分離法が有力視されている¹⁻³⁾。膜分離法によりCO₂を分離する際に要する動力はCO₂のN₂に対する分離係数（以下CO₂/N₂分離係数）に依存するが、既存の高分子膜では研究段階にある膜でも分離係数は高々40程度であり⁴⁾、その向上には限界がある。既存の高分子膜によるCO₂分離エネルギーを10%以上低減するには、100以上の分離係数を有する膜が必要であるが⁵⁾、このような膜は促進輸送膜のみである⁵⁾。

Fig. 1に示すように促進輸送膜は排ガス中のCO₂と可逆的、選択的に反応する物質、すなわちキャリアを膜内に組み込んだ膜であり、CO₂は通常の溶解・拡散機構による物理透過に加えてキャリアとの反応生成物としても透過するため透過速度が促進される。一方、キャリアと反応しない排ガス中のN₂は膜内を溶解・拡散機構でのみしか透過できないため、CO₂/N₂分離係数は極めて大きくなる。このキャリアは液体中に溶解して保持されることが多く、促進輸送膜は一般的には液体膜である。そのため安定性と透過速度が課題とされている。

促進輸送膜のキャリアとしてはアミン、炭酸塩等が知られているが⁵⁾、膜性能を長時間安定して維持するためには蒸気圧の小さなキャリアが好ましいので、ここでは炭酸塩をキャリアとして選択し検討を行った。従来の促進輸送膜は含浸膜と呼ばれ多孔膜の細孔内部にキャリア溶液を含浸させる構造となっており、容易に乾燥するという欠点があった⁵⁾。本研究では促進輸送膜の薄膜化と耐久性向上を主目的として、基膜となる疎水性の多

孔膜上に親水性高分子ゲルを塗布したゲル塗布膜を作製して評価した。この膜は基膜を疎水性とすることでキャリア液が多孔膜の細孔内に入り込まず、分離機能を支配する膜厚は高分子ゲル層の厚みのみとなり、厚みの制御即ち透過速度の制御も可能になると考えられる。更に親水性ゲルによりキャリア溶液の蒸発が抑制されるので耐久性の向上も期待される。なお、PVAゲル塗布膜を支持膜とする促進輸送に関しては既にAg⁺をキャリアとするオレフィン/パラフィンの分離が報告されているが⁶⁾、透過側を減圧に保ち長時間にわたる膜安定性を検討した例は見当たらない。

2. 実験

2.1 含浸液膜によるキャリアの検討

炭酸塩キャリアとして一般的な炭酸ナトリウム（以下Na₂CO₃）と炭酸カリウム（以下K₂CO₃）を選び、各炭酸塩水溶液を親水化ポリフッ化ビニリデン（以下PVdF）多孔膜（ミリポア製、GVWP4700、孔径0.22 μm、膜厚110 μm、気孔率70%）に含浸させポリジメチルシロキサン基膜（松下電器製、膜厚0.1 μm、QCO₂: 1.0 × 10⁻³ cm³ (STP) / (cm² s cmHg)、CO₂/N₂分離係数: 11)上に積層し評価した。膜面積は17.3 cm²である。その構造をFig. 2 a)に示す。

Fig. 2 Two types of facilitated transport membranes.

CO₂の透過速度の測定には、ヤナコ分析工業製差圧式ガス透過率測定装置GTR-10XR及び20XRを用いた。供給ガスはCO₂を10 mol%含むCO₂/N₂の混合ガスであり、これを水蒸気で飽和にして大気圧で流量25ml/minで透過セルに供給した。透過側は0.040atmの減圧にし、透過ガスを計量管内に所定時間溜め、その組成を分析して透過速度 Q_{CO_2} 、 Q_{N_2} およびCO₂/N₂分離係数 α ($=Q_{CO_2}/Q_{N_2}$)を算出した。測定温度は25℃である。

2.2 ゲル材料の評価

2.2.1 ゲル材料の選択

基膜にコートするゲル材料として、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール-アクリル酸共重合体をえらび、耐久性の観点から評価した。上記各ポリマーの5%の水溶液を調製し、これを濃度の異なる過剰の炭酸塩水溶液に滴下し、10分間放置した。目視観測の結果、ポリビニルアルコールとポリエチレングリコールはゲルが完全には溶解しなかったが、ポリビニルアルコール-アクリル酸共重合体は炭酸塩水溶液に完全に溶解した。炭酸塩水溶液中に完全に溶解しないゲル材料は、キャリア濃度が大きくなると使用中にゲルが析出し分離性能が失われ

るおそれがあるため、ここではポリビニルアルコール-アクリル酸共重合体（以下PVA-PAA、住友化学製スミカゲルL-5H、分子量 5000000）を選択した⁷⁻⁹⁾。このPVA-PAAは架橋型の高分子であり、使用前に120℃で2時間架橋させた¹⁰⁾。

2.2.2 ゲル層の膨潤度の測定

ゲル層の膨潤度はキャリア水溶液の濃度に依存するため、ゲル材料を濃度の異なる炭酸塩水溶液に浸漬し、その膨潤度を(1)式により評価した。

$$\text{膨潤度} = \frac{\text{膨潤前後の重量変化}}{\text{膨潤前のゲル材重量}} \quad (1)$$

2.3 ゲル塗布膜の作製と評価

2.3.1 ゲル塗布膜の作製

本研究に用いた促進輸送膜（ゲル塗布膜）の構造を、Fig. 2b)に示す。このゲル塗布膜はゲル層を支持する基膜とその上に薄くコーティングされたゲル層からなる複合膜である。基膜には、その細孔内部にゲル層及びキャリア液が侵入しないように疎水性の多孔膜を用いた（住友電工製、フロロポアFP-010、孔径0.1 μ m、膜厚55 μ m、気孔率55%）⁷⁻⁹⁾。

Table 1 CO₂ permeance and CO₂/N₂ selectivity of supported liquid membranes

carrier concentration		0.1 mol/kg	2.0 mol/kg
carrier	Q _{CO₂} ^{a)}	α CO ₂ /N ₂ (-) ^{b)}	α CO ₂ /N ₂ (-) ^{b)}
Na ₂ CO ₃	3.2×10^{-7}	56	8.3×10^{-7}
K ₂ CO ₃	4.0×10^{-7}	69	1.6×10^{-6}

a) Q_{CO₂}: CO₂ permeance cm³(STP)/(cm² s cmHg)b) α CO₂/N₂: CO₂/N₂ selectivityH₂O:Q_{CO₂}= 2.6×10^{-7} cm³(STP)/(cm² s cmHg), CO₂/N₂=53

Table 2 The solubility of alkaline metals salt at 20°C

alkaline metals	solubility(g/100g H ₂ O)	
	hydrogen carbonate	carbonate
Na	8.72	18.1
K	25.0	52.5

基膜へのゲルの固定化にはスピンコーティング法を用いた。まずゲルの溶液を次のように準備する。濃度調整後に超音波洗浄器により脱泡し、次にゲル溶液濃度が変化しないように水の入ったデシケーター中で半日以上真空脱泡して溶液中の泡を取り除く。このゲル溶液をバットに移し、ここに基膜を1分間浸漬し、浸した面を上にして膜をスピンコーター（ミサカ製ミサカスピンコーター1H-D3）の回転板に乗せて膜を通常1500rpmで12秒回転させたのち、膜を自然乾燥させ、120°Cで2時間加熱架橋させた。コーティングの時点でゲル溶液が多孔質支持体表面にむらなく均一に広がった場合、ゲル溶液が基膜全面にコーティングされたものと判断した。

2.3.2. 膜の透過速度、分離係数の測定

ガス透過速度測定装置は2.1.1で述べた装置と同じである。上述の方法で作製したゲル塗布膜のゲルをコーティングした面を下側にして30分以上キャリア溶液上に放置しゲル層へキャリア溶液を含浸し、ゲル面を上にして透過セルにセットした。膜の耐久性については、長期連続実験における透過速度、CO₂/N₂分離係数の経時変化により評価

した。ゲル塗布膜の透過速度及び分離係数の測定に用いたキャリアおよびその濃度は含浸液膜の実験結果に基づき決定した。

3. 結果及び考察

3.1 含浸液膜によるキャリア特性の評価

含浸液膜を用いて得たCO₂分離性能の測定結果をTable 1に示す。純水自体もCO₂/N₂の分離性能を持つが（CO₂/N₂分離係数=50）CO₂透過速度、CO₂/N₂分離係数共に炭酸塩水溶液の方が大きい。含浸液が純水の場合はCO₂は溶解・拡散機構で透過するのに対して、炭酸塩水溶液をキャリアとする膜ではCO₂は炭酸水素イオンとなって膜内を透過側に移動し、透過側で逆反応によりCO₂が放出される。

炭酸塩の違いで比較すると0.1mol/kg水溶液、2mol/kg水溶液共にK₂CO₃水溶液の方がCO₂透過速度、CO₂分離係数共に大きな値が得られた。Table 2に各アルカリ金属の炭酸塩および炭酸水

素塩の水に対する溶解度を示す。Na₂CO₃水溶液中の炭酸水素塩の溶解度はK₂CO₃水溶液のそれに比べて遙かに小さい¹¹⁾。Na₂CO₃水溶液の場合、CO₂の吸収が進むにつれ炭酸水素塩が析出するのでK₂CO₃水溶液に比べCO₂が十分に輸送されないと考えられる。この結果からCO₂のキャリアとしてK₂CO₃を選択した。また、炭酸塩濃度が2mol/kg水溶液の方が0.1mol/kg水溶液よりもCO₂透過速度、CO₂/N₂分離係数共に大きかった。これは(2)式の反応によりHCO₃⁻イオンの生成量が増加したものとする。

次にCO₂の分離性能に対するK₂CO₃濃度の影響を検討した。結果をFig. 3に示す。CO₂透過速度のキャリア濃度依存性は2 mol/kgまでの濃度範囲ではキャリア濃度とともに増大するが、キャリア濃度が2 mol/kg以上の範囲では大きな変化はみられなかった。これに対してCO₂/N₂の分離係数は濃度範囲によらず濃度とともに増加した。

K₂CO₃水溶液の濃度と粘度の関係をFig. 4に示す。粘度は濃度とともに増加し、その傾向は2 mol/kg以上で顕著に現れている。N₂の透過は溶解・拡散機構によるが、液膜中のN₂の拡散係数は溶液の粘度が上昇すると低下する。またキャリア濃度の増大とともに、キャリア水溶液へのN₂の溶解度が塩析効果により低下する。よって、Q_{N₂}はキャリア濃度の増加とともに減少する。他方、CO₂は主に促進輸送機構で透過するので、キャリア濃度が増加するとCO₂とキャリアの反応生成物(HCO₃⁻)の濃度が増加しCO₂の透過速度向上に有利に働く。しかし、キャリア濃度が2mol/kg以上では、この効果は溶液粘度の増加に伴うHCO₃⁻の拡散性の低下と塩析効果により相殺され、Q_{CO₂}は一定値に漸近する。

3.2 ゲル材料の特性とゲル塗布膜の透過特性

K₂CO₃水溶液の濃度と膨潤度との関係をFig. 5に示すが、膨潤度はキャリア濃度とともに低下した。PVA-PAAゲルは、カルボキシル基の負電荷をもつ電解質高分子鎖同士をゆるく橋かけしたもので、カルボキシル基の近傍にナトリウムイオン

Fig. 3 CO₂ permeance and CO₂ / N₂ selectivity of supported membrane and gel coated membrane.

が可動イオンとして存在している。従ってK₂CO₃濃度の増加とともにK₂CO₃水溶液中のイオンとゲル中のナトリウムイオンとの濃度差が小さくなり浸透圧が減少し膨潤度が低下した。以上より、K₂CO₃の濃度を1mol/kg以上にすることでゲルの膨潤度を50以下に制御でき、ゲル膜層の薄膜化が可能であることが判明した。また、ゲルの膨潤度はK₂CO₃の添加により50まで低下するが、ゲル層の約98%はキャリア水溶液でありキャリアの移動に対する影響は小さいと考える。含浸膜のCO₂透過速度のK₂CO₃濃度依存性およびゲルの膨潤の測定結果から、ゲル塗布膜のキャリアとしてK₂CO₃の2mol/kg水溶液を選択した。このときの湿潤ゲル塗布層の膜厚は乾燥時の膜厚(約1 μm)とゲルの膨潤度測定結果から約40 μmと推定される。ゲル塗布膜の分離性能の測定結果をFig. 3に並記

Fig. 4 Viscosity of aqueous K₂CO₃ solution.

した。ゲル塗布膜のCO₂透過速度は $3.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ (STP) / (cm}^2 \text{ s cmHg)}$ で分離係数は220であり、含浸膜に比べCO₂透過速度が大きく、分離係数が小さくなった。

Fig. 2に示すように含浸膜は多孔膜の細孔内部にキャリア水溶液を充填する構造になっている。気体の透過速度は多孔膜の気孔率と屈曲係数に依存するが²⁵⁾今回用いた多孔膜の気孔率は70%であり、屈曲係数を考慮すると有効膜面積は70%以下である。これに対しゲル塗布膜は多孔膜上に塗布されたゲル層すべてが分離機能を持ち、有効膜面積が含浸膜に比べて大きいことためCO₂透過速度が大きくなった。また、含浸膜の膜厚は支持膜（多孔膜）の膜厚と同じであり、今回用いた多孔膜では膜厚は110 μmに固定されている。これに対しゲル塗布膜のゲル層厚みは、ゲルの架橋とキャリア水溶液中のイオン濃度により制御されて薄くなっており、多孔膜内でのガスの拡散抵抗が無視できることを考慮すると、ゲル塗布膜では高いガス透過性が期待できる。これは、Fig. 3に示すように、ゲル塗布膜でのQ_{N₂}は含浸膜でのQ_{N₂}より大きいことから裏付けされる。なお、Q_{CO₂}に関しては、膜厚が薄いとCO₂とキャリアの反応速度とCO₂の拡散速度の比が小さくなり、反応によるCO₂透過速度の促進効果が減少するので¹³⁾、(CO₂/N₂)分離係数は、有効膜厚が小さいゲル塗布膜のほうが含浸膜よりも低くなっている。

次にゲル塗布膜の耐久性試験を行った結果を

Fig. 5 Plot of swelling ratio vs. K₂CO₃ concentration.

Fig. 6 Long term test of gel coated membrane.

K₂CO₃ : 2 mol / kg, temperature : 25℃, feed gas flow rate : 25Nml/min
feed gas pressure : 1.0atm, permeate gas pressure : 0.040atm

Fig. 6に示す。6ヶ月間CO₂/N₂分離係数は低下の傾向が認められるがCO₂透過速度はほぼ初期値を維持しており、6ヶ月後のCO₂透過速度は $2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ (STP) / (cm}^2 \text{ s cmHg)}$ 、CO₂ / N₂分離係数は100以上であった。長期試験終了後に装置を分解し調査したところ、膜透過側の配管部にK₂CO₃の析出が見られた。これは膜内のキャリアの一部が膜のシール部から徐々に透過側に流出したものと考えられる。その結果、膜内のキャリア濃度が徐々に低下し、これに伴うキャリア水溶液粘度の低下により、N₂透過速度が上昇しCO₂ / N₂分離係数が低下したものと考える。またキャリア濃度の低下はCO₂の透過速度と膜厚（ゲル層の膨

潤度)にも影響を及ぼすが、その影響度はFig. 3, Fig. 4, Fig. 5から判るように、溶液粘度に比べて小さく今回の実験結果には反映されなかったものと考えられる。比較のため、多孔親水性PTFE膜を用いた含浸膜で同じ条件で実験すると、約15分でガス分離性能が失われた。ゲル塗布膜はCO₂透過速度向上のみならず耐久性の面でも含浸膜に比べ優れていること確認した。含浸膜では膜内部でキャリア水溶液が自由水として存在しているため、飽和水蒸気を含む気体を供給しても透過側を減圧操作することで容易に乾燥した。ゲル塗布膜が6ヶ月以上も分離性を維持したのは、ゲル層内部でキャリア水溶液の水がゲルとの相互作用により結合水として存在しているためと推定される。また、塗布膜の場合その透過速度は、結合水の影響を受け炭酸水素カリウムの膜内部での拡散係数低下が懸念されるが、含浸膜に比べ気孔率、屈曲係数、膜厚等、CO₂透過速度が向上する要因の方が支配的であったと思われる。

4. 結 論

炭酸塩をキャリアとする促進輸送膜の長期安定性向上とCO₂透過速度の向上を目的として、基膜に疎水性多孔PTFE膜を用い、その上に親水性高分子ゲルを薄膜状に塗布するゲル塗布膜を作製しCO₂/N₂の分離実験を行い以下の結果を得た。

- (1) 炭酸塩としてNa₂CO₃とK₂CO₃を選び促進輸送膜のキャリアとしての適用可能性を検討し、K₂CO₃の2 mol / kg水溶液が最適であることを確認した。
- (2) スピンコーティング法によりPVA-PAA共重合体を疎水性多孔PTFE膜へ塗布し、ゲルを固定化することができた。作製したゲル塗布膜は、従来の含浸膜に比べ有効膜面積が大きくまた薄膜化が可能であるため高い透過性能を示した ($Q_{CO_2}=3.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} / (\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$)。また、CO₂/N₂分離係数も100以上でCO₂ガスを分離できる性能を示

した。

- (3) ゲル塗布膜は膜の透過側を減圧に保ったままで6ヶ月間以上CO₂分離性能を維持し、安定性に優れていることが立証された。

謝 辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託研究「接触水素化反応利用二酸化炭素固定化・有効利用技術研究開発」の一環として行われたものである。

文 献

- 1) 原谷賢治：化学工学論文集, **19** 714-721 (1993)
- 2) 原谷賢治：分離技術, **28** 299 (1998)
- 3) 原谷賢治：「膜工学の新しい挑戦-1994」, 化学工学会膜工学特別研究会編 p.134 (1994)
- 4) 真野 弘：高分子, **49** 830-833 (2000)
- 5) 寺本正明：「最近の化学工学49, 膜技術の動向と将来展望」, 化学工学会編, p.136, 化学工業社 (1997)
- 6) Ho WS, Dalrymple DC : *J. Memb. Sci.*, **91** 13-25 (1994)
- 7) Nakabayashi M, Okabe K, Fujisawa E, Hirayama Y, Kazama S, Matsumiya N, Takagi K, Mano H, Haraya K and Kamizawa C : *Energy Convers. Mgmt.*, **36** (6-9) 419-422 (1995)
- 8) 中林 誠, 岡部和弘, 松宮紀文, 真野弘等：膜シンポジウム予稿集, 69-72 (1994)
- 9) 岡部和弘：第20回高分離機能材料研究会講座講演要旨集 (1995)
- 10) 「接触水素化反応利用二酸化炭素固定化・有効利用技術研究開発成果報告書」, (財)地球環境産業技術研究機構, p.120 (1997)
- 11) 新村陽一：「無機化学各論」, p.113, 朝倉書店 (1984)
- 12) Teramoto M, Nakai K, Ohnishi N, Hung QF, Watari T and Matsuyama H : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35** 538-545 (1996)
- 13) 亘 高志, 黄 慶発, 寺本正明, 化学工学論文集, **24** 155-157 (1998)

(受付2003年7月25日 最終稿受付10月20日)

掲載決定10月24日)