2, 3-ジアミノプロピオン酸をキャリアとする 含浸液膜によるCO₂の促進輸送

松宮紀文¹⁾ * · 松藤茂雄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部物質工学科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

Facilitated Transport of CO₂ through Supported Liquid Membranes Using 2, 3-diaminopropionic Acid as Carrier

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

1) Sumitomo Electric Industries, 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

A novel carrier, 2, 3-diaminopropionic acid (DAPA), was proposed for the facilitated transport of CO₂, and experiments on the separation of CO₂ from a mixture of 10% CO₂ and 90% N₂ were performed using supported liquid membranes to evaluate the performance of this carrier. DAPA exists in four kinds of ionic forms in the aqueous solution depending on its pH. It was found that the membranes containing DAPA (C), which has one free amino group and the membrane containing DAPA (D), which has two free amino groups, showed much higher CO₂ permeance Q_{CO_2} and selectivity of CO₂ from N₂ than the membranes containing monoethanolamine or Cs₂CO₃ as CO₂ carriers. It was deduced from the observed solubility of CO₂ in aqueous DAPA solutions that one mole of CO₂ reacts with two moles of DAPA (C) and also that CO₂ reacts with one mole of DAPA (D). Both Q_{CO_2} and selectivity increased with increasing temperature. The values of Q_{CO_2} and selectivity observed with the DAPA (C) membrane at 25°C were $1.00 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} / (\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$ and 650, respectively, and the corresponding values at 70°C were $1.79 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} / (\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$ and 1240, respectively. The membrane was stable at high temperatures probably because the loss of DAPA from the membrane by its evaporation was very small due to its very low vapor pressure. These results suggest that DAPA is promising as a carrier for CO₂.

Key words : facilitated transport membrane / 2, 3-diaminopropionic acid / CO₂ permeance / CO₂-N₂ selectivity

* Corresponding Author

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

E-mail :

1. 緒言

燃焼排ガスからCO₂を省エネルギー的に分離するためにはCO₂のN₂に対する分離係数（以下CO₂/N₂分離係数）が100以上の分離膜が必要であるが¹⁾、この性能を満たす膜は現在ではCO₂と選択的、可逆的に反応するキャリアを組み込んだ促進輸送膜のみである。キャリア溶液を支持膜に含浸させて調製する含浸液膜は促進輸送膜の代表的な膜形態であるが、その透過特性は、キャリア特性、すなわち透過溶質とキャリアの反応の速度定数、平衡定数、キャリアの拡散係数などに依存する²⁾。CO₂のキャリアとしてはアミンと炭酸塩が主に研究されてきた^{2, 3)}。アミンは、CO₂との反応速度は速いものの蒸気圧が高く蒸発により膜性能が低下するという問題がある。他方、炭酸塩は蒸気圧が低いので、膜内に安定に保持されやすい。含浸液膜の安定化はその実用のための最重要課題の一つであるが、筆者らは、炭酸塩水溶液をポリビニールアルコール-アクリル酸共重合体ゲル薄膜に含浸して作製した促進輸送膜が長期間にわたって安定であることを報告した⁴⁾。しかしながら、CO₂と炭酸塩との反応速度が遅いため透過速度が小さいという欠点があった。そこで筆者らは、分子中にアミノ基を有し、かつ蒸気圧の低いアミノ酸をCO₂のキャリアとして考えた。グリシン、シスチン、ヒスチジン、2, 3-ジアミノプロピオン酸、リシンの5種類のアミノ酸水溶液をキャリアとした含浸液膜のCO₂分離性能を測定したところ、CO₂透過速度、CO₂/N₂分離係数共に2, 3-ジアミノプロピオン酸が最も優れていたため、2, 3-ジアミノプロピオン酸のCO₂キャリアとしての性能を含浸液膜を用いて詳細に検討した。

2. 実験

2.1 2, 3-ジアミノプロピオン酸水溶液の調製

2, 3-ジアミノプロピオン酸（DAPA）は水溶液中で解離し、Fig. 1の下部に示したように、溶液のpHにより4種類のイオン種A, B, C, Dとして存

在する。本研究ではモノ塩酸塩、すなわちアミノ基1個が塩酸塩を形成しているDAPA（B）をAldrichより購入した。DAPA（B）では、アミノ基は2個ともプロトン化しているのでCO₂と反応しない。そこで、DAPA水溶液に等モルまたは2倍モルのKOHまたはCsOHを加え、プロトン化していないフリーのアミノ基（以下アミノ基という）を1個有するDAPA（C）、または2個有するDAPA（D）の溶液を調製し、キャリア溶液として使用した。また、Cs₂CO₃を等モル加えた溶液も作製した。なお、各溶液のpHをpHメータで測定した。

2.2 2, 3-ジアミノプロピオン酸水溶液へのCO₂の溶解度の測定

2.1で調製した溶液中へのCO₂の溶解度を測定した。Fig. 2に示す装置の試料容器に10mlのDAPA（C）及びDAPA（D）の水溶液を入れ、凍結、解凍、脱気を繰り返して溶存ガスを除去した。次にバルブV0を閉じて減圧にしたのち、所定の圧力になるまでCO₂をガスライン（バルブV0～ガス溜め～バルブV4の間）に充填した。その後、バルブV4を閉じバルブV0を開き、系の圧力が一定になったときの圧力を平衡圧とした。ガスラインの体積、ガス充填時の圧力、平衡圧の測定値からCO₂の溶解度を計算し、CO₂平衡圧とCO₂ローディング（＝溶解したCO₂モル数/DAPAモル数）の関係を求めた。

2.3 CO₂/N₂分離実験

所定濃度のキャリア溶液を親水化PTFE膜（Advantec製、H010A047、孔径；0.1 μ m、気孔率：70%、膜厚：30 μ m）に含浸させ含浸液膜を作製した。膜内のキャリア溶液が透過側に漏れるのを防止するため、含浸液膜を複合基膜（松下電器製、ポリプロピレン不織布上にポリエーテルスルホン非対称膜を積層し更にその上にポリジメチルシロキサンを膜厚0.1 μ mでコートした複合膜、CO₂透過速度：1 $\times 10^{-3}$ cm³（STP）/（cm² s cmHg）、CO₂/N₂分離係数：11）の上に積層した。膜面積は17.3cm²である。CO₂の透過速度の測定

Fig. 1 Dissociation of 2, 3 - diaminopropionic acid.

Fig. 2 Experimental apparatus for CO₂ absorption.

には、ヤナコ分析工業製フロー式ガス透過率測定装置GTR-10XFRを用いた。原料ガスはCO₂を10mol%含むCO₂/N₂混合ガス(流量25cm³/min)であり、これを含浸液膜の表面に供給した。透過側にはスイープガスとしてHeを流量20cm³/minで供給した。これらのガスは予め水蒸気で飽和して透過セルに供給し膜の乾燥を防止した。透過速度はスイープガスの流量とガスクロマトグラフィにより測定したガス組成より求めた。温度は通常

25℃であるが、DAPA (B) - CsOH混合水溶液含浸液膜については50℃, 70℃でも測定し、分離性能の温度依存性を検討した。また、比較のためモノエタノールアミン(以下MEA)水溶液, DAPA (B) - Cs₂CO₃混合水溶液の含浸液膜についても評価した。

3. 結果及び考察

3.1 DAPAの水溶液中での解離状態

DAPA水溶液中の各イオン種の存在比率とpHの関係の計算結果をFig.1に示した。なお、解離定数としては、pKa1= 1.23, pKa2= 6.73, pKa3=9.56を用いた⁵⁾。2.1で調製した各種キャリア水溶液のpHを測定した結果、2.7mol/l DAPA (B) - 2.7mol /l KOH, 2.7mol/l DAPA (B) - 2.7mol/l CsOH, 2.4mol/l DAPA (B) - 2.4mol /l Cs₂CO₃の等モル混合水溶液のpHはそれぞれ8.72,9.05,7.99であり、DAPAはその1個のアミノ基がプロ

トン化されたDAPA (C) の状態にあることがFig.1より確認された。これに対し1.35mol/l DAPA-2.7mol/l KOH水溶液のpHは11.0であり、DAPAはアミノ基が2個ともプロトン化されていないDAPA (D) の状態にあることが判明した。

3.2 2, 3-ジアミノプロピオン酸水溶液へのCO₂の溶解平衡

3mol/l DAPA (B) - 3mol/l KOH混合水溶液お

Fig. 3 Equilibrium pressure of CO₂ as a function of CO₂ loading.

および1.5mol/l DAPA (B) - 3mol/l KOH混合水溶液中へのCO₂のローディング量 (モルCO₂/モルアミノ酸) とCO₂の平衡分圧の関係をFig. 3に示す。DAPAは、前者ではDAPA (C) として、後者ではDAPA (D) として存在し、溶液中のアミノ基の濃度はともに3Mである。CO₂ローディング量の最大値はDAPA (C) では約0.5, DAPA (D) では約1であり、また同一のCO₂平衡圧において、後者のローディング量は前者の約2倍である。この結果から、CO₂はDAPA (C), DAPA (D) とそれぞれ以下のように反応すると推論した。

DAPA (D)

3.3 キャリア特性およびキャリア濃度とCO₂分離性能との関係

各キャリア水溶液含浸液膜のCO₂透過速度, N₂透過速度, CO₂/N₂分離係数とキャリア濃度との関係をFig. 4に示す。なお、実験に用いたDAPA (B) - KOH, DAPA (B) - CsOH, DAPA (B) - Cs₂CO₃混合水溶液のモル比は1:1である。

3.3.1 CO₂透過速度

CO₂透過速度はキャリア濃度が約1mol/l迄は濃度の増加とともに増加するが、それ以上の濃度ではほぼ一定となった。キャリア溶液の調製にKOHとCsOHを用いたが、CO₂透過速度に差は見られなかった。透過速度をキャリアの種類で比較すると、DAPA (B) - KOH, DAPA (B) - CsOH > DAPA (B) - Cs₂CO₃ > MEA > Cs₂CO₃の順であった。DAPA (B) - KOHおよびDAPA (B) - CsOH系での反応式は上述の(1)式で表されるが、他のキャリアの場合は以下の反応式によると考えられる。

Cs₂CO₃ 水溶液

CO₂と炭酸イオンは次のように反応する⁶⁾。

DAPA (B) - Cs₂CO₃等モル水溶液

炭酸の第1解離 (H₂CO₃ = H⁺ + HCO₃⁻) および第2解離 (HCO₃⁻ = H⁺ + CO₃²⁻) のpKaはそれぞれ6.35, 10.33である⁷⁾。DAPA (B) に等モルのCs₂CO₃を加えると溶液のpHは7.99となったが、

このpHでは炭酸イオン類は主に HCO_3^- として存在するので、以下の反応が起きると考えられる。

よって、この系での CO_2 の反応は(1)式で表されると推測される。

MEA水溶液³⁾

Fig. 4に示した結果に対して以下に考察を加えた。まず、 Cs_2CO_3 含浸液膜では、(3)式に示すように CO_2 は CO_3^{2-} と反応して HCO_3^- が生成するが、この反応速度が遅いので CO_2 の透過速度も小さい⁴⁾。次に、DAPA (B) -KOH含浸液膜、DAPA (B) -CsOH含浸液膜、DAPA (B) - Cs_2CO_3 含浸液膜の場合は、(1)式に示すように CO_2 の吸収および放散に CO_2 とアミノ基との反応が関与する。Fig. 5に各キャリア水溶液の濃度と粘度の関係を示すが、高濃度域においてDAPA - Cs_2CO_3 水溶液の粘度はDAPA -KOH、DAPA -CsOHの各水溶液の粘度に比べて高い。このため、DAPA (B) - Cs_2CO_3 含浸液膜では、 CO_2 輸送に寄与する化学種の拡散係数が小さくなり、 CO_2 透過速度がDAPA -KOH含浸液膜およびDAPA -CsOH含浸液膜よりも遅くなったものと考えられる。また、 CO_2 とアミノ基との反応速度が CO_3^{2-} との反応速度よりも大きいので、すべてのDAPA含浸液膜での CO_2 透過速度が Cs_2CO_3 含浸液膜よりも大きくなったものと思われる。

以上のDAPA含浸液膜では、DAPAはアミノ基を1個有するDAPA (C) として存在するが、アミノ基を2個有するDAPA (D) の CO_2 促進輸送特性

Fig. 4 Separation performance as a function of carrier concentration.

についても検討するため、1.5mol/l DAPA (B) -3mol/l KOH含浸液膜による実験を行った。結果をFig.4に示すが、 CO_2 透過速度は3mol/l DAPA (B) -3mol/l KOH含浸液膜の CO_2 透過速度と変わらなかった。両実験においてアミノ基の濃度はともに3mol/lであり、いずれの場合も CO_2 1分子が2個のアミノ基と総括的に反応してカルバメートになって膜内を輸送されるため((1), (2)式参照)、両液膜ではほぼ同じ CO_2 透過速度が得られたものと考えられる。

MEA含浸液膜の CO_2 透過速度はDAPA (B)

Table 1 CO₂ permeance of supported liquid membrane

carrier	CO ₂ permeance (cm ³ (STP)/(cm ² s cmHg)
DAPA(B)-CsOH ^{a)}	10.0 × 10 ⁻⁵
ethlenediamine (EDA) ^{b)}	4.8 × 10 ⁻⁵ (9.6 × 10 ⁻⁵)
monoprotonated ethylenediamine (EDAH ⁺) ^{b)}	5.0 × 10 ⁻⁵ (10.0 × 10 ⁻⁵)
2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) ^{b)}	1.5 × 10 ⁻⁵ (3.0 × 10 ⁻⁵)
diethanolamine (DEA) ^{b)}	3.6 × 10 ⁻⁵ (7.2 × 10 ⁻⁵)
triethanolamine (TEA) ^{b)}	1.4 × 10 ⁻⁵ (2.8 × 10 ⁻⁵)
methyldiethanolamine (MDEA) ^{b)}	1.5 × 10 ⁻⁵ (3.0 × 10 ⁻⁵)

amine concentration : 2mol/l

mole fraction of CO₂ in feed gas:0.1

temperature : 25°C

a) this work

b) Teramoto et al.³⁾Values in the parentheses are the CO₂ permeances for the membranes of 30 μm

thickness estimated from the values observed with the membranes of 100 μm thickness by

Teramoto et al.³⁾

ーKOHおよびDAPA (B) -CsOH含浸液膜よりも小さい。本実験条件（供給側CO₂分圧：0.1atm，透過側CO₂分圧：約0.01atm）では，Fig. 3に示すようにCO₂ローディング量の平衡圧依存性はDAPAに比べて小さく，膜の両側でのカルバメートの濃度差も小さい。また，反応（5）の反応速度が速いものの平衡定数が非常に大きくCO₂の放散速度が遅いので³⁾，MEA含浸液膜のCO₂透過速度はDAPA (B) -KOHおよびDAPA-CsOH含浸液膜に比べ小さいものと思われる。

Teramotoら³⁾は，種々のアミンをキャリアとする含浸液膜（膜厚100μm）を用いてCO₂透過速度を測定している。その結果の一部をTable 1に示し，本研究で得たDAPA含浸液膜（膜厚30μm）でのCO₂透過速度と比較した。ただし，両実験で膜厚が異なるので，両者を単純に比較できない。亘ら⁸⁾はMEA含浸液膜のCO₂透過速度に対する膜厚依存性を検討し，膜厚30μmのときのCO₂透過速度は膜厚100μmに対する値の約2倍であると報告している。そこで，TeramotoらのCO₂透過速度を2倍した値（Table 1の括弧内に示した）を本研究でのDAPA含浸液膜の値と比較するのが妥当である。Table 1から明らかなように，エチレンジア

ミン（EDA）とモノプロトン化エチレンジアミン（EDAH⁺）キャリア含浸液膜のCO₂透過速度はDAPA (B) -KOHとDAPA (B) -CsOH含浸液膜のCO₂透過速度とほぼ同じであるが他のアミンキャリア含浸液膜のCO₂透過速度は小さかった。DAPAはエチレンジアミン系のキャリアより蒸気圧が低いので膜が安定である点で有利である。

3.3.2 N₂透過速度

N₂は単に溶解・拡散機構でのみ膜を透過するので，透過速度はキャリア溶液中へのN₂の溶解度と液相拡散係数に依存する。Fig. 4 (b) に示すようにN₂透過速度はキャリア濃度の増加とともに減少するが，これは，塩析効果による溶解度の低下および粘度の増加（Fig. 5参照）による拡散係数の低下に起因する。

3.3.3 CO₂/N₂分離係数

CO₂透過速度はキャリア水溶液濃度が約1mol/lまでは濃度が大きくなるにつれて大きくなり，それ以上の領域ではほぼ一定となるのに対し，N₂透過速度はキャリア濃度の上昇につれて低下した。その結果CO₂/N₂分離係数はキャリア濃度が大きくなるにつれて大きくなり，キャリア濃度が

Fig. 5 Coefficient of viscosity of carrier solution.

0.5mol/l以上では Cs_2CO_3 含浸膜を除いて100以上の CO_2/N_2 分離係数が得られた。

3.4 CO_2 分離性能の温度依存性

DAPA (B) -CsOH含浸液膜を用いた促進輸送膜の CO_2 分離性能の温度依存性をFig. 6に示した。キャリア濃度が0.9mol/lと1.60mol/lの場合は50℃以上では膜が乾燥し分離性能が測定できなかった。これに対しキャリア濃度2.65mol/lと3.40 mol/lの場合はキャリア溶液の保水性が増大したため70℃まで分離性能の測定が可能であった⁴⁾。

CO_2 透過速度及び CO_2/N_2 分離係数は共に温度が上昇するにつれて大きくなり、70℃でそれぞれ $1.79 \times 10^{-4} \text{cm}^3 (\text{STP}) / (\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$, 1240であった。これは、温度上昇により CO_2 の溶解度は減少するものの、 CO_2 の吸収速度と放散速度がともに速くなり、かつ溶液の粘度の低下により拡散係数が大きくなったためと思われる。他方、 N_2 透過速度はほとんど温度に依存しなかったが、この理由として温度の上昇に伴う溶解度の低下と拡散係数の増加が相殺したことが挙げられる。よって CO_2/N_2 分離係数も温度が上昇するにつれて大きくなった。なおMEAについても50℃で CO_2 分離性能の測定を試みたが、キャリア水溶液が蒸発し測定は不可能であった。

高分子膜は温度が上昇すると CO_2 透過速度は大きくなるものの、 CO_2/N_2 分離係数が低下するため⁹⁾ CO_2 の分離動力が大きくなるという欠点があるが、DAPAをキャリアとした促進輸送膜は CO_2

Fig. 6 Separation performance as a function of temperature (DAPA-CsOH=1:1).

透過速度のみならず CO_2/N_2 分離係数も大きくなるため、 CO_2 の分離動力が低減し発電所排ガス(約50℃)からの CO_2 の分離回収に適している。

4. 結 論

促進輸送膜の分離性能向上と耐久性向上の観点から、分子中にアミノ基を有し、かつ蒸気圧の小さい2, 3-ジアミノプロピオン酸を促進輸送膜のキャリアとして選択してその特性を検討し、以下の知見を得た。

- (1) DAPA (B) と KOH, CsOH または Cs₂CO₃ の等モル混合水液中では, DAPA は分子内にアミノ基が1個有する DAPA (C) として存在し, DAPA (C) 1モルは0.5モルのCO₂と反応する. また, DAPA (B) に2倍モルのKOHまたはCsOHを添加した液中では, DAPA はアミノ基を2個有する DAPA (D) として存在し, DAPA (D) 1モルは1モルのCO₂と反応する.
- (2) DAPA (C), DAPA (D) をキャリアとする含浸液膜のCO₂透過速度, CO₂/N₂分離係数は, 25℃においてそれぞれ $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ (STP) / (cm}^2 \text{ s cmHg)}$ 以上, 650であり, MEAおよびCs₂CO₃含浸液膜よりも大きかった. また, DAPA (C) 含浸液膜は70℃でも安定でCO₂分離性能を維持し, CO₂透過速度, CO₂/N₂分離係数共に温度上昇に伴い大きくなり, 70℃でそれぞれ $1.79 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ (STP) / (cm}^2 \text{ s cmHg)}$, 1240であった. DAPA は水溶液中でイオンとして存在するので揮発性が極めて低く, 発電所排ガスのような比較的高い温度のガスからのCO₂回収用促進輸送膜のキャリアとして有用である.

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) 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)
- 3) Teramoto M, Huang QF, Watari T, Nakatani R, Maeda T, Matsuyama H : *J. Chem. Eng. Japan*, **30** 328-335 (1997)
- 4) 松宮紀文, 松藤茂雄, 中林 誠, 岡部和弘, 真野弘, 寺本正明：膜, **29** (1) 66-72 (2004)
- 5) 「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.130 (1998)
- 6) Danckwerts, PV : *Gas-Liquid Reactions*, McGraw Hill, p.244, New York (1970)
- 7) 「化学便覧 基礎編Ⅱ」, 日本化学会編, p.338, 丸善 (1991)
- 8) 亘 高志, 黄 慶発, 寺本正明：化学工学論文集, **24** 155-157 (1998)
- 9) Suzuki H, Tanaka K, Kita H, Okamoto K, Hoshino H, Yoshinaga T, Kusuki Y : *J. Membr. Sci.*, **146** 31-37 (1998)

(受付2003年11月18日 修正稿受付2004年1月6日
掲載決定1月9日)