

イオン液体の液体膜によるガス・蒸気の分離 — 空気中の CO₂ 回収, 空気除湿, 空気中の VOC 除去 —

東京工業大学化学工学専攻 伊東 章

当研究室では液体膜によるガス・蒸気透過分離法に着目し、分離性能評価、応用開発をおこなっている。本稿ではこの液体膜分離装置の空気中の CO₂ 分離 (CO₂ 濃縮空気の供給), 空気の除湿, 空気中の VOC 分離の各応用について研究開発の現状を紹介する。

1. 液体膜と平膜モジュールの構成

分離膜である液体膜の成分は分離目的に応じて適切な膜素材を選択するが、膜モジュール、分離膜の構成は本研究を通じて共通である。基本的構成は超疎水性多孔質膜 (Millipore, SureVent PVDF membrane, 細孔径 0.22 μm , 膜厚 125 μm) 上に親水性液体の薄膜を設置する形式である。図 1 はこの疎水性多孔質膜面上に液体が保持出来る差圧を示したものである。最大差圧 (耐圧) は液体の表面張力に比例して、水で 400 kPa, 本研究の液体膜成分 (イオン液体) で約 200 kPa である。従って本研究の操作条件である, 供給側: 大気圧, 膜の透過側: 真空 (5~18 kPa) の条件では液体膜は超疎水性多孔質膜面上に安定して保持される。

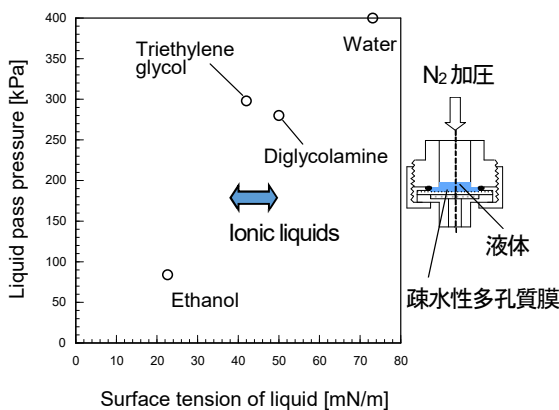


図1 液体膜の保持可能差圧(耐圧性)

この超疎水性多孔質膜を PP 多孔質板 (3 mm 厚) 上に置いて、膜面 25 cm × 25 cm の平膜モジュールを作成した。(写真 1) 膜の透過側に減圧およびスイープガス用のポートを 2 つ設置してある。



写真 1 25 × 25 cm 平膜モジュールと液体の塗布

多孔質膜面上に不揮発性親水性液体を塗布して液体膜とする。液体のみでは薄膜にならないので、もうひとつの多孔質膜に液体を含浸させて重ねて 2 層構造で液体膜とする。(図 2) これが多孔質膜含浸タイプである。この 2 層膜構造で 30 μm 程度膜厚さの液体膜が作成できる。しかし 2 層膜は構造が複雑で実用化には不向きである。そこで液体に 50 nm 程度のアルミナ、親水化カーボンなどのナノ粒子を 20% 混合して、ペースト状にして、これを多孔質膜上に塗布する、塗布形式の液体膜を作成した。(写真 1) これがナノ微粒子支持タイプで、参考文献^{1,2,3)}は全てこのタイプで実験をしている。このナノ粒子支持液体膜により 5~10 μm の膜厚に薄膜化された。

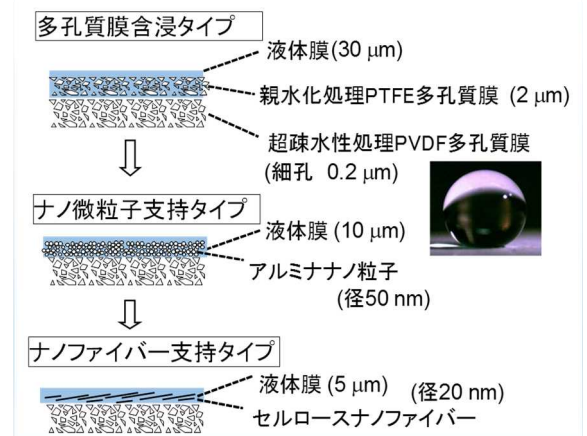


図2 液体膜支持の方法

さらに最近注目されているセルロースナノファイバー (径 20 nm, 長さ数 μm の繊維状) を応用することも可能であり、10%ほどを液体に混合することで 5 mm 以下の膜厚さの液体膜を作成することができる。セ

ルロースナノファイバーは2%程度の水溶液として提供されるので、液体塗布の際に水を揮発させながら作成することになる。

このようにイオン液体などの不揮発性液体をナノ粒子と疎水性多孔質膜で支持することにより、簡便な方法で真空透過操作に問題の無い耐久性と持つ液体膜を作成することができた。

2. 空気中のCO₂分離(CO₂濃縮空気の供給)¹⁾

イオン液体は近年分離機能材料としても注目されており、吸収法、蒸留法などで応用開発が盛んである。特に高圧下でのCO₂吸収法が有望視されている。イオン液体は多くの種類があり、親水性、低粘度のイオン液体を選択して、本研究の液体膜として利用できる。しかし本研究の液体膜装置は低圧下での操作なので物理溶解性のイオン液体単独ではCO₂分離性は小さい。そこでイオン液体の溶解性を利用して、アミン液体を混合した液体膜を提案している。

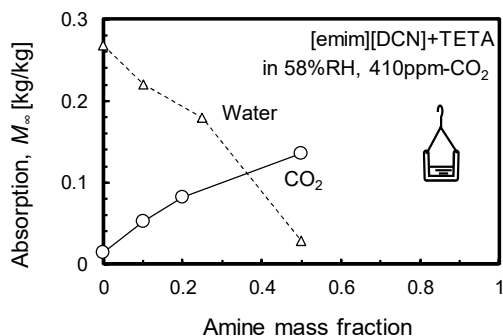


図3 イオン液体膜のCO₂ガス吸着特性

イオン液体([emim][DCN])にアミン液(TETA, トリエチレントリアミン)の混合液のCO₂吸着測定結果を図3に示す。イオン液体のみではCO₂吸着はそれほど大きくないが、混合したアミン量に比例してCO₂吸着量が増加する。

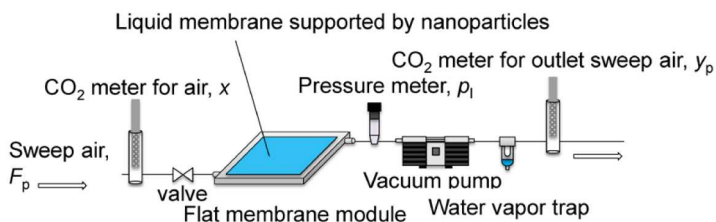


図4 CO₂回収・CO₂濃縮空気供給装置

イオン液体/アミン混合液の液体膜を用い、空

気中の低濃度CO₂を回収して、CO₂濃縮空気として供給する装置を構成した。(図4)室内空気中で、ダイアフラム真空ポンプで平膜モジュール透過側を18 kPa程度に減圧し、Sweep airを流すことで、アミン液体膜に吸収されたCO₂を回収・排出する。

図5がその性能で、空気中のCO₂より3倍程度CO₂を濃縮した空気を1 L/min発生する。Sweep airの流量を絞れば1%濃度も可能である。この装置による実質CO₂回収量(下図)は0.1 g-CO₂/h程度でSweep airには依存しない。

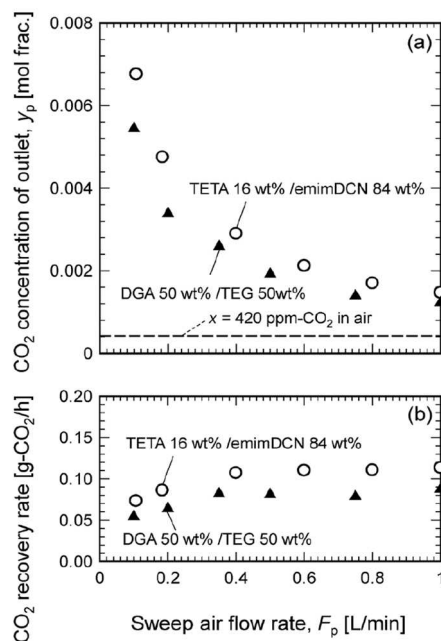


図5 CO₂濃縮空気の濃縮率とCO₂回収量

イオン液体の液体膜自身は長期間の耐久性があるが、アミン成分は揮発性があり、化学的劣化によりCO₂吸収性能が低下するので、CO₂分離性能の低下が問題である。図6に示すようにDGA(ジグリコールアミン)では数日でCO₂濃縮性能が低下する。これに対して揮発性の小さいTETAを用いることで1ヶ月程度性能を維持することが可能である。この塗布型液体膜は簡単に液体膜成分を新しくできるので、CO₂分離性能の低下はメンテナンスで対応できる。

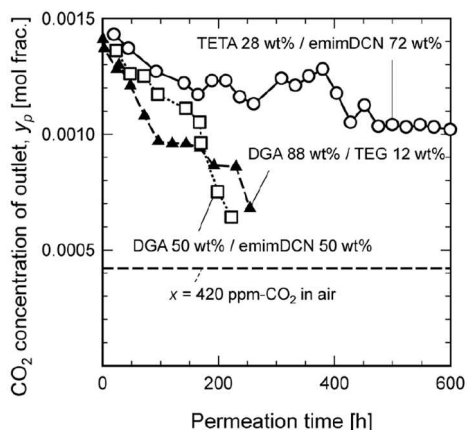


図6 アミン液体膜の耐久性

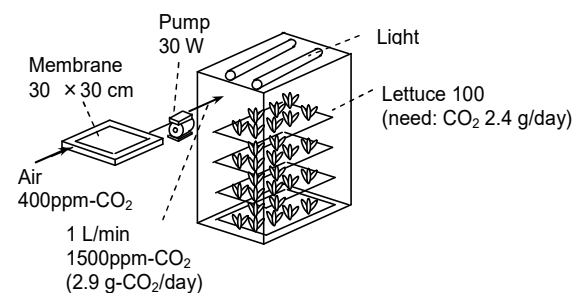


図7 温室への適用

この CO_2 濃縮空気供給装置は先ず温室への応用を想定している。(図7)例えばレタス100個を生育させるには $2.4 \text{ g-CO}_2/\text{day}$ を消費するが、この CO_2 は平膜モジュール1枚と30 Wの真空ポンプで外気から補給することができる。

以上のようにアミン/イオン液体混合液体膜による空気中の CO_2 回収プロセスは実用性と性能は示されている。今後は現在30 Wの使用電力 ($12 \text{ g-CO}_2/\text{h}$ 排出に相当)をいかに低減するかが実用に向けての課題である。

3. 除湿膜への応用²⁾

液体や生体材料で吸湿性の大きい材料は多くある。(図8)従ってこれらを薄膜として利用することで膜式除湿法が構成できる。

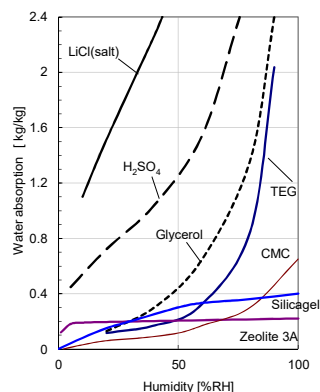


図8 親水性液体, 材料の吸湿性

図9がその構成で、膜モジュールにダイアフラム真空ポンプを接続し、膜の透過側を4 kPaに減圧する。膜透過した水蒸気を排出するため、Sweep airを0.5 L/min流し、ポンプの出口で飽和蒸気圧以上の過剰水分を凝縮させて回収する。水分凝縮は空冷でよい。同じ装置でSweep airの量を増やすと加湿空気供給装置となる。(図9(b))

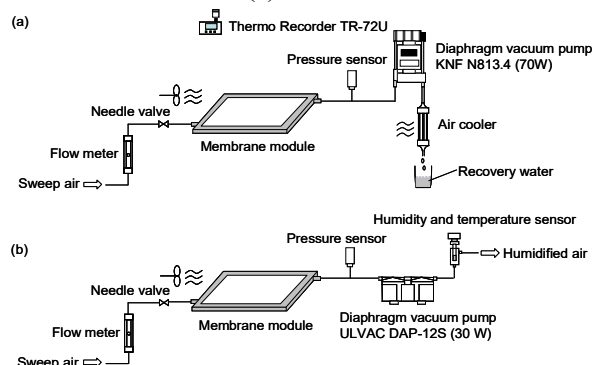


図9 液体膜式除湿装置(a), 加湿装置(b)

吸湿性のバイオポリマーを除湿膜として応用した結果が図10である。室内空気の湿度に対して、凝縮水量 [g-凝縮水/h]を示す。キトサン、DNAなど除湿性能があるが、特に絹のタンパク質であるフィブリンが除湿性能が大きく、 8 g/h (60%RH 空気中)を示した。

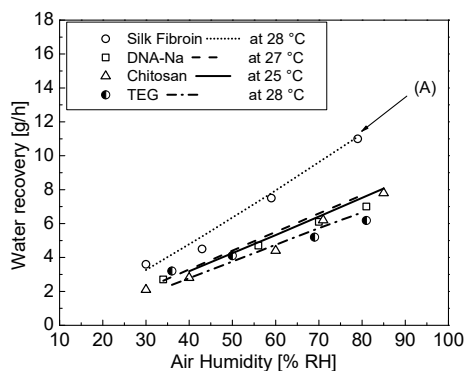


図 10 バイオポリマー類による膜の除湿性能

イオン液体は基本的には疎水性だが、種類によっては吸湿性の大きいものもある。吸湿性の大きいイオン液体を選択して、液体膜材料として除湿性能を調べたのが図 11 である。イオン液体には 8 g/h (60%RH 空気中)程度の性能の除湿膜として応用できることが示された。

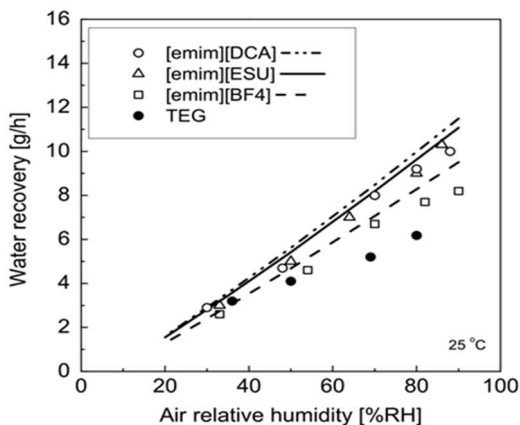


図 11 吸湿性イオン液体による液体膜の除湿性能

微粒子支持液体膜の特徴ある応用として、吸湿性塩による液体膜も提案している。LiCl などの高吸湿性塩は室内で空気中の水分を吸収して水溶液になっている。この飽和塩水をそのまま微粒子支持液体膜として使用して除湿膜とすることが可能である。図 12 に各種吸湿性塩の液体膜による除湿性能を示す。LiBr, LiCl で 6 g/h (60%RH 空気中)程度の性能の除湿膜として応用できることが示された。簡便で安価な除湿法である。

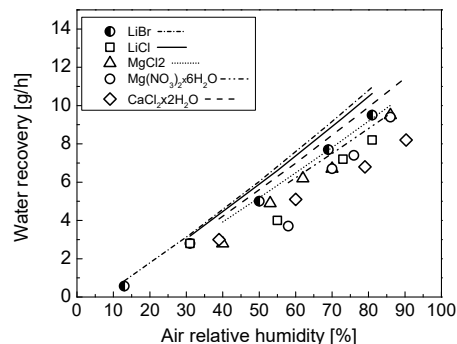


図 12 吸湿性塩の液体膜による除湿性能

以上の膜除湿装置は 130 W の真空ポンプで 4 kPa の減圧により 8 g/h の凝縮水すなわち 5.4 W の凝縮潜熱分の水を回収している換算となる。この効率をさらに 10 倍程度に上げるとこの膜除湿法が実用化できると考えている。実際に高性能の真空ポンプを用いて減圧度を 2 kPa にして運転すると、大幅に水蒸気回収性能向上は可能である。しかしこのような高性能真空ポンプは価格が非常に高く、適用は現実的でないのが現状である。

4. 空気中の VOC 分離への応用³⁾

一連の液体膜研究で調べたイオン液体のガス・蒸気透過係数の透過係数の特徴を図 13 に示す。イオン液体[emim][BF₄]についてのもので、高分子膜の例としてシリコーンゴム(SR)膜の透過係数と比較した。イオン液体のガス・蒸気透過係数は無機ガスや炭化水素については SR 膜よりかなり小さい。しかしアルコール、水などの親水性蒸気は SR 膜より大きい。またこのイミダゾール系イオン液体の特徴として、芳香族炭化水素に特異的に蒸気収着量大きい。(図 14)さらに、C2-C3 炭化水素については AgBF₄ などの銀塩を溶解させて、Ag⁺イオンを液体内に保持することで、オレフィン系炭化水素の選択収着性を付与できる。これらのことは図 13 の透過係数にも表れており、芳香族炭化水素およびオレフィン系炭化水素のガス透過係数は SR 並に大きい。したがってイオン液体の液体膜を空気中の VOC 蒸気分離に応用可能である。

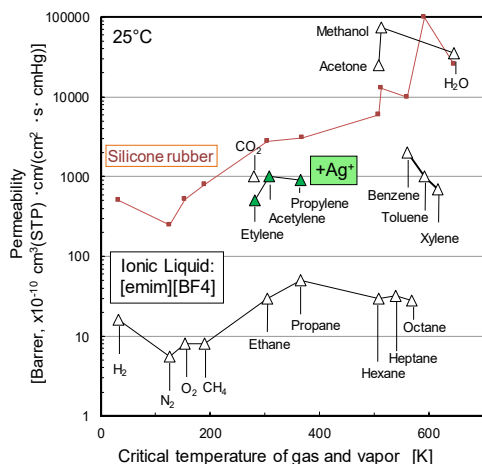


図 13 イオン液体のガス・蒸気透過係数

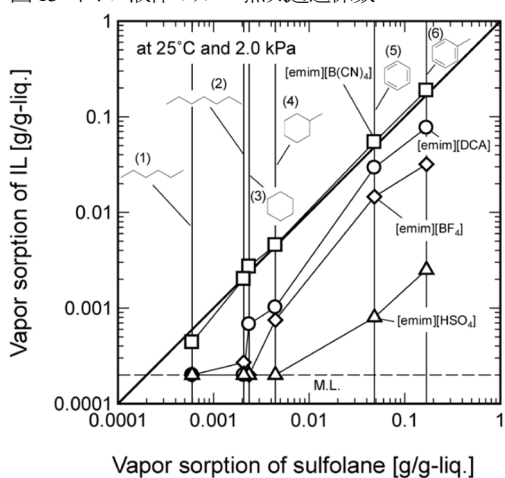


図 14 イオン液体の芳香族蒸気選択吸着性

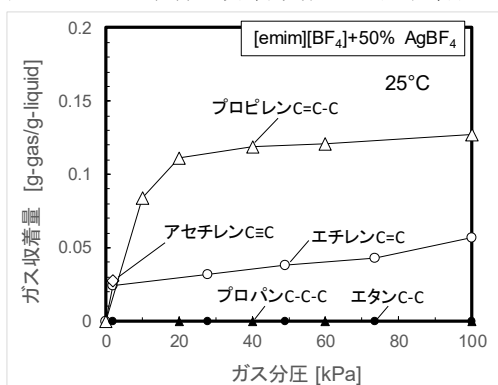


図 15 Ag⁺混合イオン液体のオレフィン選択吸着性

イオン液体の液体膜による空気中の VOC 除去試験が図 16 である。チャンバー中に 1000ppm の VOC 蒸気を満たし、Sweep air 式の膜モジュールにより VOC を透過させる。

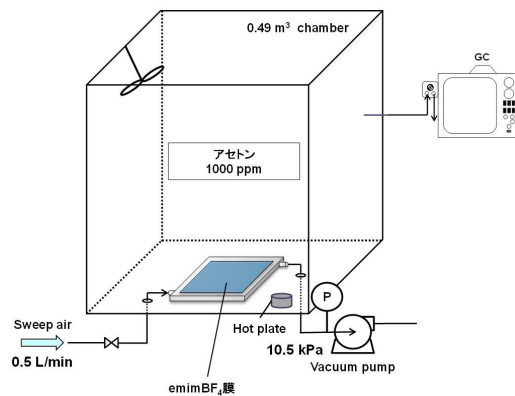


図 16 液体膜による空気中の VOC 分離試験

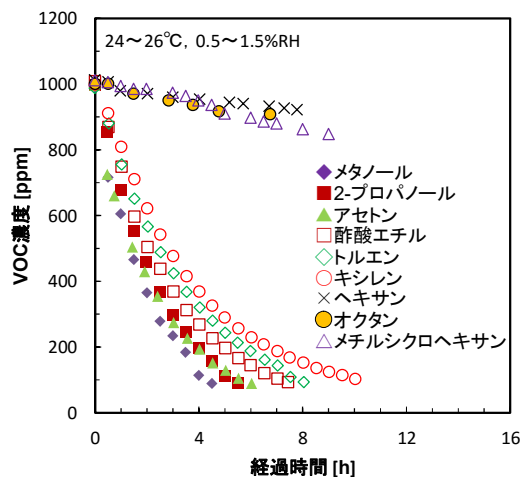


図 17 イオン液体の液体膜による空気中の微量 VOC 蒸気の除去試験

各種 VOC についてチャンバー内濃度低下の様子を示したのが図 17 である。親水性の VOC は 4-7 時間でチャンバー内から除去される。一方、炭化水素の除去性能は低い。これらは既に示したイオン液体のガス・蒸気透過係数の傾向と一致している。

イオン液体の液体膜の VOC 分離への適用は、例えばエチレン分離、オゾン分離、ニオイ成分除去など特殊なガス・蒸気分離に応用可能性があるかと期待している。

参考文献

- 1) Kamiya, T., A. Kudasheva, Y. Hirota, and A. Ito; *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 49, pp. 607-613 (2016).
- 2) Kudasheva, A., T. Kamiya, Y. Hirota, and A. Ito; *J. Membrane Sci.*, Vol. 499, pp. 379-385 (2016).
- 3) Kamiya, T., E. Takara, and A. Ito; *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 50, pp. 684-691 (2017).