

## 表面含浸型ジグリコールアミン液体膜による炭酸ガスの透過分離†

古島 健<sup>1</sup>・伊東 章<sup>2††</sup><sup>1</sup> 新潟大学自然科学研究科, 950-2181 新潟県新潟市五十嵐 2-8050<sup>2</sup> 新潟大学工学部化学システム工学科, 950-2181 新潟県新潟市五十嵐 2-8050

キーワード: 炭酸ガス, 膜分離, 液体膜, ジグリコールアミン

炭酸ガス分離のための液体膜プロセスの開発を目的として, アミン液体膜における CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> および CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガスの透過分離実験をおこなった. 疎水性多孔質膜の片側面を親水化処理することにより, 1 枚の膜の表側で液体を含浸し, 裏側で支持する形式の表面含浸液体膜を考案した. 膜面 180 mm 角の平膜モジュールを製作して, ジグリコールアミンとトリエチレングリコールの 50 wt% 混合液を含浸させて約 8 μm の厚さの液体膜とした. 供給側大気圧, 透過側真空 (4-5 kPa) で透過実験をおこない, CO<sub>2</sub> 混合気体の分離と透過係数を測定した. アミン液体膜は CO<sub>2</sub> を優先透過し, 理想分離係数は CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> で約 30, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> で約 40 であった. CO<sub>2</sub> の透過係数は低分圧範囲で増加し, いわゆる促進輸送効果が観察された. このアミン液体膜は空気中の CO<sub>2</sub> のような低濃度の CO<sub>2</sub> の分離・回収に応用の可能性があることが示された. 液体膜への CO<sub>2</sub> の吸収量を測定し, これをもとに溶解-拡散モデルで透過係数の推定を試みた. 透過係数の計算値は溶解度の小さい N<sub>2</sub> については実測値と合ったが, 溶解度の大きい CO<sub>2</sub> についてはオーダーの異なる計算値となり, 拡散係数のさらなる検討が必要であった. しかし透過係数が低分圧範囲で増加する傾向は一致したので, この促進輸送的現象を溶解-拡散モデルで説明できる可能性が示唆された.

## 緒 言

混合ガスからの炭酸ガスの分離操作は工業的に歴史が古い操作である. 従来の主たる炭酸ガス分離プロセスは, 炭酸カリまたはアミン水溶液による吸収法が用いられてきた. しかし最近地球環境問題の観点から炭酸ガス分離の新たな技術開発が期待されている. なかでも基本的に省エネルギーである膜分離法が注目されている (Yamasaki, 2003).

炭酸ガス膜分離用の高分子膜材料としてはポリイミドが代表的である (Yanagishita *et al.*, 2001). 最近さらにはポリイミド膜を基材とした分子ふるい炭素膜が, より高性能の炭酸ガス分離膜として開発されている (Wang *et al.*, 2003).

これらは固体の膜であるが, 一方, 液体を使用した液体膜も CO<sub>2</sub> 分離性の大きい膜プロセスとして知られている. 液体膜は吸収操作で使用されているアミン液体の CO<sub>2</sub> 選択溶解性を膜透過で利用しようとするもので, 選択性が大きい点と炭酸ガス吸収性液体開発の知見が活用できる点が特徴である. Teramoto *et al.* (1997) はモノエタノールアミン等の各種アミン水溶液の含浸液体膜による CO<sub>2</sub> 分離を報告している. その結果は促進輸送効果により CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離係数が 100-1000 に達する.

液体膜プロセスはこのように CO<sub>2</sub> 選択分離性が大きいのが特徴であるが, 加圧・減圧透過操作での耐久性に問題がある. 普通は

液体を多孔質材料へ含浸して液体膜として用いるが, 含浸液体膜は加圧・減圧操作には適用できない.

この問題点に対して, 耐圧性のある高分子ゲルの薄膜に促進輸送を示す液体材料を担持するのは有効な解決法である. Matsumiya *et al.* (2005) は, ポリジメチルシロキサン薄膜上にポリビニルアルコール-アクリル酸共重合体ゲル膜を設置し, ゲルに 2,3-ジアミノプロピオン酸水溶液を塗布した CO<sub>2</sub> 促進輸送膜を開発した. この耐圧性ゲル塗布膜の平膜モジュールは, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分離係数 170, CO<sub>2</sub> 透過速度  $1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$  という高分離・透過性能を示している.

筆者らはこの点を解決するために, 前報 (Ito *et al.*, 2001) で親水性液体の含浸型液体膜を疎水性多孔質膜で支持する構造の液体膜を提案した. その報告では含浸型液体膜と疎水性多孔質膜の 2 層構造により, 真空透過操作可能なアミン液体膜を構成した. 面積 24 cm<sup>2</sup> の小型平膜セルにおける CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガスに対する透過分離性を報告した. このように液体を多孔質膜表面の撥水性で支持する方法は, 構成が簡便であり, 液体自身以外の透過抵抗がないので透過速度を大きくできる可能性がある.

本研究では上の結果をさらに応用へ向けて発展させることを目的に, 2 層形式に代わり表面含浸液体膜を新規考案し, 中型の平膜モジュールを製作した. これを用いジグリコールアミン液体膜による CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 2 成分混合気体の透過分離性能を測定した. さらに, 液体膜成分への CO<sub>2</sub> 吸収量測定をおこない, その結果をもとに溶解-拡散モデルにより透過係数について考察をおこなった.

† 2007 年 10 月 15 日受理, 2008 年 3 月 20 日掲載決定

化学工学会第 71 年会 (東京, 2006 年 3 月) にて発表

†† aito@eng.niigata-u.ac.jp

## 1. 実験装置および方法

### 1.1 CO<sub>2</sub> 混合ガス透過実験

液体膜成分として使用したのはジグリコールアミン (DGA, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) とトリエチレングリコール (TEG, CH<sub>2</sub>(OH)CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) のおおよそ 50 wt% の混合液である。この DGA/TEG 液体膜の CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガスの透過分離性は前報 (Ito *et al.*, 2001) で報告した。前報で検討した液体膜成分のなかで、この混合液が透過性が優れていたため、本研究でも用いたものである。前報では 2 層膜形式で、膜厚み 35  $\mu$ m、膜面積 24 cm<sup>2</sup> の小型膜セルによる測定であったが、本研究では実用の膜分離装置を指向して、「表面含浸型液体膜」を考案し、膜面積も 10 倍以上にスケールアップした平膜モジュールを製作した。

表面含浸型液体膜は Durapel 多孔質膜 (Millipore, フッ素モノマー表面処理をした Polyvinylidene difluoride (PVDF) 多孔質膜、細孔径 0.1  $\mu$ m、膜厚み 95  $\mu$ m) が基材である。Durapel 多孔質膜はフッ素モノマー処理による疎水化により、膜の裏表両面および膜内部も約 21 mN/m の濡れ張力である。(すなわち表面張力が 21 mN/m 以上の液体は表面を濡らさず、膜表面で撥液する。) 本研究ではこの Durapel 多孔質膜の片側面のみをコロナ放電処理した。ワイヤー放電型コロナ放電表面処理装置 (AGI-020S, 春日電機 (株)) を用い、Durapel 膜表面に室内空気中で放電電力 200 W、処理面移動速度 10 mm/min で 5 回コロナ放電処理をおこなった。この処理で多孔質膜の表面側は濡れ張力約 54 mN/m に親水化され、一方、裏側は元の 21 mN/m のままであった。すなわち、多孔質膜の親・疎水性が表面から裏面に連続的に変化する多孔質膜が作成できた。

液体膜成分の TEG, DGA の表面張力はおおよそ 43, 50 mN/m なので、やや親水性液体である TEG/DGA 混合液はこの多孔質膜の親水処理側表面を濡らし、含浸できる。しかし膜内部の疎水性で、表面近傍より深くは膜内部に浸透しない。このためこの不揮発性で親水性の液体を表面に含浸すると、膜の裏側を減圧しても多孔質膜内部の撥液性により液体膜は保持される。このような液体膜の構成法を「表面含浸液体膜」と呼ぶこととする。TEG/DGA 表面含浸液体膜の耐圧は差圧 300 kPa 以上である。

この表面含浸液体膜の特徴は第一に膜モジュール構造が簡単になることである。以前の疎水性多孔質膜の上に含親液体膜を重ねた 2 層構造では、実用の大きさの膜モジュールを製作する場合、重ねた膜の周辺部のシールに問題が生じた。その点本研究の表面含浸膜は、1 枚の多孔質膜の周辺部をシールするのみで、簡単に平膜モジュールが製作できる。特徴の第二は液体膜の薄膜化が可能となる点である。以前の 2 層構造では液体を含浸する多孔質膜の厚さで規定されるので、普通の含浸法では液体膜厚さは 35  $\mu$ m が限界であった。表面含浸型では厚さ 95  $\mu$ m の多孔質膜の表面部のみ液体が含浸するので、数十  $\mu$ m 程度の厚さの液体膜が作成可能である。

膜モジュールは、表面処理した Durapel 多孔質膜を厚さ 3 mm のポリエチレン多孔質板の上に設置し、膜周囲をアルミ粘着シートで接着シールすることで製作する (Figure 1)。平膜モジュール外形は 230×230×6 mm、膜面は 180 mm 角で、膜面積 324 cm<sup>2</sup> である。膜モジュール裏側に透過側出口を設けた。ここより真空ポンプで減圧しながら、多孔質膜表面に DGA/TEG 混合液を塗布する。空気の透過が無くなったことを確認した上で、厚さ 35  $\mu$ m、細孔径 1  $\mu$ m、多孔度 83% の PTFE 多孔質膜 (アドバンテック) を被

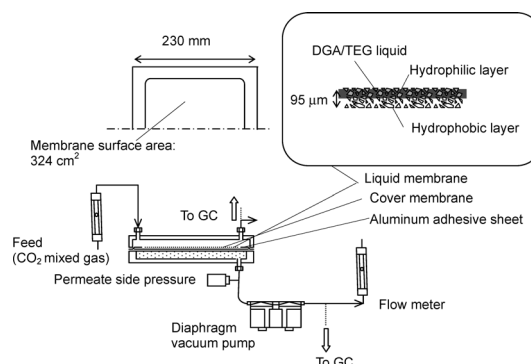


Fig. 1 Experimental apparatus of the surface-soaked liquid membrane module with DGA/TEG liquid membrane

せて保護膜とした。

以上の方法で作成した液体膜の厚さ  $\delta$  は、純 N<sub>2</sub> の透過流量 (差圧 96 kPa で 1.4 cm<sup>3</sup>/min) と前報の膜・装置 (Ito *et al.*, 2001) で、加圧法により測定した純 N<sub>2</sub> の透過係数  $P=1.4 \times 10^{-15}$  kmol·m/(m<sup>2</sup>·s·kPa) から、 $\delta=8.0 \mu$ m と推定した。

実験装置は平膜モジュールの透過側にダイアフラム真空ポンプ (DAP-6D, アルバック)、表側 (供給側) に供給ガスの流路を設置したものである (Figure 1)。膜の表側に大気圧、室温 (298–303 K) の条件で CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> または CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガスを、1.0 L/min の流量で供給する。透過側を 4.6–5.2 kPa に減圧することで透過ガスを得る。混合ガスの組成は TCD ガスクロマトグラフ (GC-8A, (株) 島津製作所) で測定し、流量はロータメータで測定した。

液体膜は一般に耐久性に問題があるとされるが、本研究での使用時間 (14 日間、実透過時間 70 時間) の範囲では特に透過性・分離性に変化はみられなかった。また、アミン-CO<sub>2</sub> 系の液体膜、ゲル膜透過では水蒸気の影響が透過分離性に影響があると報告される例が多い (Francisco *et al.*, 2007)。しかし、前報 (Ito *et al.*, 2001) と同様に、本装置でも水蒸気を混合して供給ガスの湿度を変化させた予備実験をおこなったが、液体膜の透過分離性に湿度の影響はみられなかった。本装置では膜モジュール出口で大気開放しているため、若干の水分は液体膜中に存在している。その程度の微量の水分でアミン-CO<sub>2</sub> 間の反応は十分なされているものと考えられる。

### 1.2 液体膜への CO<sub>2</sub> 吸収測定

透過実験とは別に DGA/TEG 混合液体への CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガスの吸収量測定をおこなった。磁気浮遊式天秤 (FMS-LP 型, RUBOTHERM) のサンプル容器 (内径 14.5 mm、深さ 16 mm、質量 5.13619 g のガラス容器) に 0.08914 g の液体試料を入れる。試料は容器底に径 10 mm、厚さ 1.3 mm の液膜状となり、ガスはその表面から吸収される。雰囲気ガスを純 N<sub>2</sub> から N<sub>2</sub> 中の CO<sub>2</sub> 濃度を上げてゆく。CO<sub>2</sub> 濃度を上げると、試料重量が増加して、1 日から数日後に定常となる。設定した各炭酸ガス濃度で重量変化が無くなったことを確認して、その濃度の平衡ガス吸収量とした。例えば CO<sub>2</sub> 濃度 0.00456 モル分率において試料の質量増加が 0.00616 g であった。これはガス吸収量として 0.0691 g-gas/g-liquid である。試料はあらかじめ真空脱気をおこなってから測定を実施した。測定は 298 K、大気圧でおこなった。

## 2. 実験結果および考察

### 2.1 DGA/TEG 液体膜の透過分離性

Figure 2 に CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガスの透過分離実験結果を混合ガス中

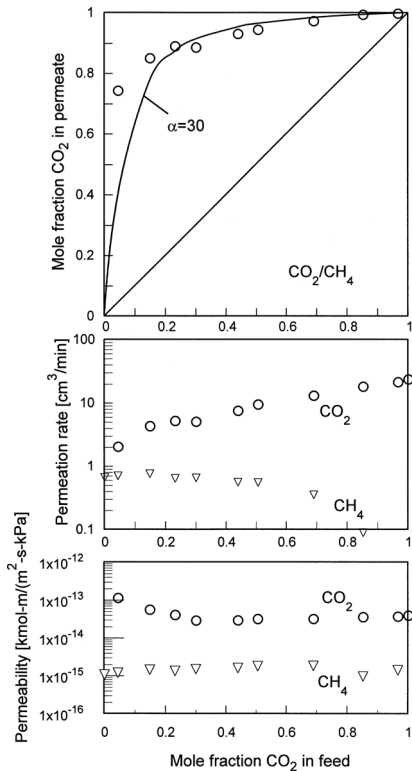


Fig. 2 Permeation and separation of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  mixed gas.  $\Delta p=96$  kPa,  $A=324$   $\text{cm}^2$ ,  $T=298\text{--}303$  K,  $\delta=8$   $\mu\text{m}$

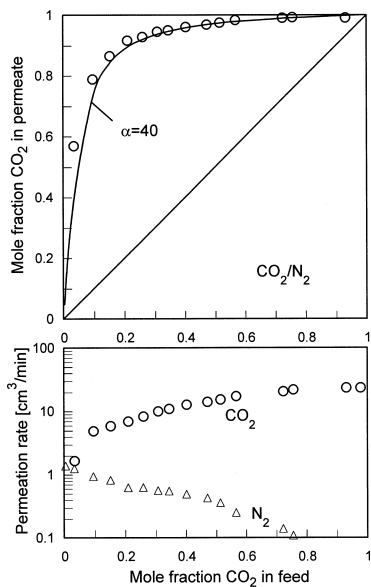


Fig. 3 Permeation and separation of  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  mixed gas.  $\Delta p=96$  kPa,  $A=324$   $\text{cm}^2$ ,  $T=298\text{--}303$  K,  $\delta=8$   $\mu\text{m}$

の  $\text{CO}_2$  濃度に対して示す。上図は透過ガスの  $\text{CO}_2$  濃度で、下図は各成分ガスの透過流量（大気圧下での体積流量）である。  $\text{CO}_2$  透過流量は  $10$   $\text{cm}^3/\text{min}$  のオーダーであり  $\text{CH}_4$  は  $1$   $\text{cm}^3/\text{min}$  以下である。透過ガスは  $\text{CO}_2$  が濃縮され、供給ガス  $\text{CO}_2$  濃度  $0.2$  以上では透過ガスの  $\text{CO}_2$  濃度は  $0.8$  以上である。  $\text{CH}_4$  に対する  $\text{CO}_2$  の分離係数  $\alpha$  は約  $30$  であった。

$\text{CO}_2/\text{N}_2$  混合ガスでの透過分離実験結果を Figure 3 に示す。  $\text{CO}_2$  の透過流量は  $10\text{--}25$   $\text{cm}^3/\text{min}$  であり、  $\text{N}_2$  は  $1$   $\text{cm}^3/\text{min}$  以下であった。全体に膜の透過分離性は  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  混合ガスの場合とあまり変わらない。この系の  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  分離係数は約  $40$  であった。

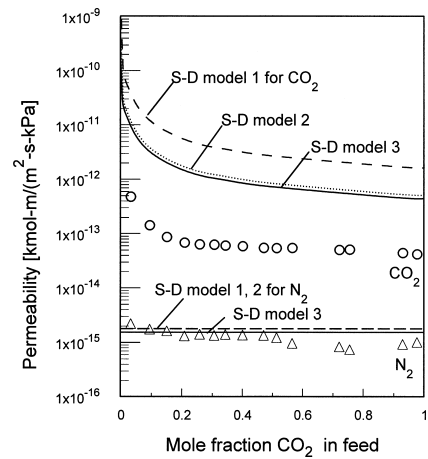


Fig. 4 Permeabilities of  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$ . Comparison between experimental results and the solution-diffusion model (S-D model)

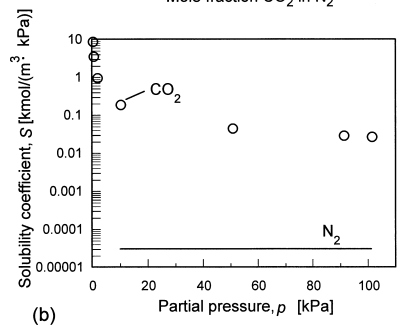
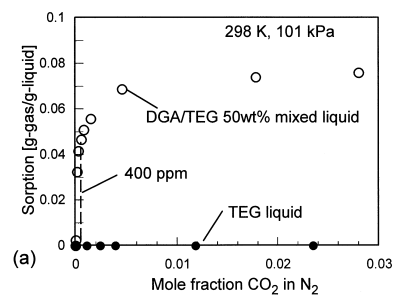


Fig. 5 Sorption and solubility coefficients for  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$

この  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  混合ガス透過実験結果から  $\text{CO}_2$ 、  $\text{N}_2$  各成分の透過係数  $P$  を求め、供給  $\text{CO}_2$  濃度に対して示したのが Figure 4 である。  $\text{N}_2$  の透過係数 ( $\Delta$  印) は分圧依存性が小さい。  $\text{CO}_2$  透過係数 ( $\circ$  印) は  $\text{N}_2$  の  $40$  倍ほどで、  $P=6\times 10^{-14}$   $\text{kmol}\cdot\text{m}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{kPa})$  程度である。この分離係数および  $\text{CO}_2$  透過係数は緒言で示した既往の促進輸送膜より  $1$  オーダー小さい。これはそれらのアミンと比較して、本研究で用いたジグリコールアミンの分子量が大きく、液体内のアミノ基密度が小さいことが原因と考えられる。しかし顕著な特徴として、  $\text{CO}_2$  濃度の小さい範囲すなわち低分圧範囲で透過係数が増加する傾向がある。このような低分圧範囲で透過係数が増加する傾向はアミン  $\text{CO}_2$  系の液体膜で多く報告されている (Teramoto *et al.*, 1997; Ito *et al.*, 2001)。この現象は促進輸送機構で説明されている。

本研究のジグリコールアミン液体膜は  $\text{CO}_2$  の低分圧での透過係数が多いのが特徴であることがわかった。従って、例えば空気中の  $400$  ppm 程度の低濃度  $\text{CO}_2$  の分離・回収に応用の可能性があると考えられる

## 2.2 溶解拡散モデルと透過係数の比較

Figure 5 (a) は本研究で使用した DGA/TEG (50 wt%) 液体膜成

分の CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガスの吸収量を示したものである。比較のため同じ測定を TEG 液体でも行い図中に示した。N<sub>2</sub> 純ガスでの吸収量は本研究の重量法による測定限界 (0.1%) 以下であった。CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガスの吸収量は CO<sub>2</sub> 数百 ppm で立ち上がり、5000 ppm (0.005 mol fraction) 以上からは徐々に増加した。CO<sub>2</sub> 100% での吸収量は 0.114 kg-CO<sub>2</sub>/kg-liquid であった。比較のためおこなった TEG 液体へのガス収着量は、CO<sub>2</sub> 低分圧範囲では測定できず、CO<sub>2</sub>100% でおよそ 0.002 kg-CO<sub>2</sub>/kg-liquid と測定された。N<sub>2</sub> の吸収量は全組成で 0.1% 以下であるので、ここで測定された重量増加は DGA/TEG 液への CO<sub>2</sub> 吸収量としてよい。

この CO<sub>2</sub> 吸収量をアミノ基 (-NH<sub>2</sub>) と CO<sub>2</sub> の反応吸収によるものとして考える。本研究の DGA/TEG 液体膜のアミノ基密度は 0.00474 mol(-NH<sub>2</sub>)/g-liquid と推算される。純 CO<sub>2</sub> ( $p=101$  kPa) の平衡吸収量は 0.114 g-CO<sub>2</sub>/g-liquid (=0.0025 mol-CO<sub>2</sub>/g-liquid) なので、アミノ基 1 mol に対して CO<sub>2</sub> 0.55 mol の吸収量となる。よって高分圧範囲での飽和状態では、およそ 2 分子の DGA で 1 分子の CO<sub>2</sub> と会合しているものと考えられる。本液体膜において DGA のアミノ基が CO<sub>2</sub> 吸収に有効に作用していることがわかる。

もう一方のガス成分 N<sub>2</sub> の DGA/TEG 液への吸収量は微量であり、本研究の重量法では測定できなかった。そこで N<sub>2</sub> の吸収量を以下のように推定した。市販の化学プロセスシミュレータ、Pro II (インベンスシステム) でトリエチレングリコール (TEG) 液について CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> の 101 kPa 分圧での吸収量 (溶解度) を推算すると、Table 1 に示すようにおのおの 0.00261, 0.00008 g/g であった (推算法は「グリコールパッケージ」)。この CO<sub>2</sub> の値 (0.00261 g/g) は文献値 (0.00245) (Jou *et al.*, 1987) および本研究の測定値と同程度である。N<sub>2</sub> の溶解度は CO<sub>2</sub> の 1/34 と推算された。また、メタノール液において N<sub>2</sub> の溶解度の実測値は CO<sub>2</sub> の 1/39 である (Wilhelm *et al.*, 1973)。よって、TEG 液への N<sub>2</sub> 溶解度推算値: 0.00008 g/g は妥当な値であると判断した。N<sub>2</sub> は特に DGA と親和性はないと考えられるので、液体膜として使用した DGA/TEG 混合液に対する N<sub>2</sub> 溶解度 (吸収量) はこの TEG の値 (0.00008 g/g) をそのまま用いた。

**Table 1** Absorption or solubility of gases to liquids. Unit: [kg-gas/kg-liquid] (Partial pressure of gas: 101 kPa, 298 K)

(liquid)	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
DGA/TEG (50 wt%)	0.114 kg/kg <sup>1)</sup>	0.00008 kg/kg <sup>2)</sup>
TEG	0.00261 kg/kg <sup>3)</sup>	0.00008 kg/kg <sup>3)</sup>
	0.00245 kg/kg <sup>4)</sup>	
Methanol	0.00766 kg/kg <sup>5)</sup>	0.00020 kg/kg <sup>5)</sup>

- 1) This study.
- 2) Equal to TEG.
- 3) Pro II, Glycol package (Process simulator, Invensys)
- 4) Jou *et al.* (1987)
- 5) Wilhelm *et al.* (1973)

Figure 5 (b) は以上の吸収量を分圧  $p$  で割った溶解度係数  $S$  を、ガスの分圧  $p$  に対して示したものである。N<sub>2</sub> の溶解度係数は一定値である。これに対して、CO<sub>2</sub> の溶解度係数は 3 オーダー大きく、また低分圧範囲で増大する。これは Figure 5 (a) に示されるように、CO<sub>2</sub> 吸収量が低分圧範囲で立ち上がる挙動を反映したものである。

一方、DGA/TEG 混合液中の CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ガスの拡散係数  $D_{AB}$  を Wilke-Chang 式 (Poling *et al.*, 2001) から推算すると Table 2 のようである。なお、推算に必要な液粘度はキャピラリー粘度計により実測し、49 mPa·s であった。

ガスの高分子膜透過に関しては溶解-拡散モデルが適用される。そこで、本研究の液体膜の透過係数についても仮に溶解-拡散モデルにより考察してみる。以上の液体膜へのガス吸収量と拡散係数の積から、理想的な真空透過操作 (透過側圧力が 0) におけるガス透過係数  $P$  が推算できる。すなわち、溶解度係数  $S$  と拡散係数  $D_{AB}$  から

$$P = SD_{AB} \quad (1)$$

である。例えば Table 2 に示すように、CO<sub>2</sub> の供給側分圧  $p=50.7$  kPa における透過係数は、

$$P = (2.77 \text{ kmol/m}^3 / 50.7 \text{ kPa}) \times 5.95 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \\ = 3.25 \times 10^{-12} \text{ kmol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$$

である。CO<sub>2</sub> 濃度を変えてこの推算をおこない、Figure 4 中の計算値 (S-D model 1) として、実線 (CO<sub>2</sub>)、破線 (N<sub>2</sub>) で示した。

上記 model 1 で拡散係数  $D_{AB}$  は DGA/TEG 液体 (平均分子量  $M_B=128$  g/mol) 中の CO<sub>2</sub> 単分子 (分子容  $V_A=36$  cm<sup>3</sup>/mol) の拡散として計算した。しかし、先にガス吸収量で考察したように、CO<sub>2</sub> 濃度 1% 以上の範囲で、CO<sub>2</sub> 分子は DGA ( $V_A=103.8$  cm<sup>3</sup>/mol) のおよそ 2 分子と会合していると考えられる。そこで拡散成分の分子容をこの会合体の  $V_A=243.6$  cm<sup>3</sup>/mol とすると、拡散係数推算値は model 1 における拡散係数の 0.314 倍、 $D_{AB}=1.89 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s となる。この拡散係数値から求めた透過係数を Figure 4 中の model 2 で示した。さらに CO<sub>2</sub> と DGA の会合により、液側の平均分子量も  $M_B=183$  g/mol に増加することを考慮し、液の粘性もまたこれに比例して  $\mu_B=69$  mPa·s に増加すると考える。このように液側の物性変化も考慮して推算した拡散係数は  $D_{AB}=1.59 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s となる。この拡散係数値による透過係数を Figure 4 中の model 3 で示した。

N<sub>2</sub> については推算値とデータは同程度である。このように、無機ガスについては溶解-拡散モデルに基づき、拡散係数とガス吸収量 (溶解度) から透過係数の推定ができることが、液体膜の特徴であると言える。

しかし CO<sub>2</sub> については全体として実測値より 1-2 オーダー大きい。これは CO<sub>2</sub> の透過に関しては液膜内の拡散過程より、液体膜表面における CO<sub>2</sub>-アミン間の化学的吸・脱着反応速度が支配的であることを示しているようである。しかし、低分圧範囲で透過

**Table 2** Permeability estimation based on the solution-diffusion model for DEG/TEG liquid membrane

	CO <sub>2</sub>			N <sub>2</sub>
Diffusivity, $D_{AB}$ [m <sup>2</sup> /s]	5.95 × 10 <sup>-11</sup>			6.07 × 10 <sup>-11</sup>
Gas partial pressure, $p$ [kPa]	10.1	50.7	101.3	101.3
Absorption, $q$ [kmol-gas/m <sup>3</sup> -liquid]	1.95 <sup>1)</sup>	2.77 <sup>1)</sup>	2.31 <sup>1)</sup>	0.00275 <sup>2)</sup>
Solubility coefficient, $S$ (= $q/p$ ) [kmol/(m <sup>3</sup> -kPa)]	0.192	0.0547	0.0228	0.000027
Permeability, $P$ [kmol·m/(m <sup>2</sup> ·s·kPa)]	1.15 × 10 <sup>-11</sup>	3.25 × 10 <sup>-12</sup>	1.36 × 10 <sup>-12</sup>	1.65 × 10 <sup>-15</sup>

- 1) Data in Figure 5
- 2) Table 1 (=0.00008 kg/kg)

係数が増加する傾向, いわゆる促進輸送効果が溶解-拡散モデルでも定性的には説明されていることが興味深い. 低分圧で立ち上がる CO<sub>2</sub> ガス吸収の挙動が, アミン液体膜の CO<sub>2</sub> 透過係数の挙動に影響しているものと考えられる.

## 結 言

炭酸ガス分離のための液体膜プロセスの開発を目的として, ジグリコールアミンとトリエチレングリコール混合液の液体膜で, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> および CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガスの透過実験をおこなった. 表面含浸型液体膜の考案により, 10 μm 程度の液体膜とすることができた. アミン液体膜は CO<sub>2</sub> を優先透過し, 理想分離係数は CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> で約 30, で CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 約 40 であった. CO<sub>2</sub> の透過係数は低分圧範囲で増加し, いわゆる促進輸送効果が観察された. このアミン液体膜は空気中の CO<sub>2</sub> のような低濃度の CO<sub>2</sub> の分離・回収に応用の可能性があることが示された. また, 液体への CO<sub>2</sub> の吸収量を測定し, これをもとに溶解-拡散モデルで透過係数の推定を試みた. 透過係数の計算値は溶解度の小さい N<sub>2</sub> については実測値と合い, モデルの適合性が示された. 溶解度の大きい CO<sub>2</sub> についてはオーダーの異なる計算値となり, 拡散係数などの検討がさらに必要であった. しかし透過係数が低分圧範囲で増加する傾向は一致したので, この透過係数増加現象を溶解-拡散モデルで説明できる可能性が示唆された.

## Nomenclature

$D_{AB}$	= Diffusivity	[m <sup>2</sup> /s]
$A$	= Membrane area	[m <sup>2</sup> ]
$M_B$	= Molecular weight	[kg/mol]
$P$	= Permeability	[kmol·m/(m <sup>2</sup> ·s·kPa)]
$p$	= Partial pressure	[kPa]
$\Delta p$	= Transmembrane pressure	[kPa]
$q$	= Absorption	[kmol/m <sup>3</sup> ]
$S$	= Solubility coefficient	[kmol/(m <sup>3</sup> ·kPa)]

$T$	= Temperature	[K]
$V_A$	= Molar volume	[m <sup>3</sup> /mol]
$\alpha$	= Separation factor	[-]
$\delta$	= Thickness of the liquid membrane	[m]
$\mu_B$	= Viscosity	[Pa·s]

## Literature Cited

- Francisco, G. J., A. Chakna and X. Feng; "Membranes Comprising of Alkanolamines Incorporated into Poly (vinyl alcohol) Matrix for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation," *J. Membr. Sci.*, **303**, 54–63 (2007)
- Jou, F.-Y., R. D. Deshmukh, F. D. Otto and A. E. Mather; "Vapor-Liquid Equilibria for Acid Gases and Lower Alkanes in Triethylene Glycol," *Fluid Phase Equilibria*, **36**, 121–140 (1987)
- Ito, A., S. Duan, Y. Ikenori and A. Ohkawa; "Permeation of Wet CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Mixed Gas through a Liquid Membrane Supported on Surface of a Hydrophobic Microporous Membrane," *Sep. Purif. Tech.*, **24**, 235–242 (2001)
- Matsumiya, N., S. Matsufuji, K. Okabe, H. Mano, H. Matsuyama and M. Teramoto; "Facilitated Transport of CO<sub>2</sub> through Gel-coated Liquid Membranes Using 2,3-diaminopropionic Acid as Carrier," *MAKU (MEMBRANE)*, **30**, 46–51 (2005)
- Poling, B. E., J. M. Prausnitz and J. P. O'Connell; "The Properties of Gases and Liquids, Fifth edition," Mc-Graw-Hill, New York, U.S.A. (2001)
- Teramoto, M., Q. Huang, T. Watari, Y. Tokunaga, R. Nakatani, T. Maeda and H. Matsuyama; "Facilitated Transport of CO<sub>2</sub> through Supported Liquid Membranes of Various Amine Solutions—Effect of Rate and Equilibrium of Reaction between CO<sub>2</sub> and Amine—," *J. Chem. Eng. Japan*, **30**, 328–335 (1997)
- Wang, K., H. Sada and K. Haraya; "The Characterization of CO<sub>2</sub> Permeation in a CMSM Derived from Porimide," *Sep. Purif. Tech.*, **31**, 61–69 (2003)
- Wilhelm, E., R. Battino; "Thermodynamic Functions of the Solubilities of Gases in Liquids at 25°C," *Chem. Rev.*, **73**, 1–9 (1973)
- Yamasaki, A.; "An Overview of CO<sub>2</sub> Mitigation Options for Global Warming—Emphasizing CO<sub>2</sub> Sequestration Options," *J. Chem. Eng. Japan*, **36**, 361–375 (2003)
- Yanagishita, H., D. Kitamoto, K. Haraya, T. Nakane, T. Okada, H. Matsuda, Y. Idemoto and N. Koura; "Separation Performance of Polyimide Composite Membrane Prepared by Dip Coating Process," *J. Membr. Sci.*, **188**, 165–172 (2001)

# CO<sub>2</sub> Separation by a Surface-Soaked Liquid Membrane of Diglycolamine

Takashi KOJIMA<sup>1</sup> and Akira ITO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Graduate School of Science and Technology, Niigata University, 2-8050 Ikarashi, Niigata, Niigata, 950-2181, Japan*

<sup>2</sup>*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Niigata University, Ikarashi 2-8050, Niigata, Niigata, 950-2181, Japan*

**Keywords:** Carbon Dioxide, Membrane Separation, Liquid Membrane, Diglycolamine

Permeation and separation performance of a diglycolamine-liquid membrane was studied for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixed gases. An original support system for a liquid membrane under vacuum-mode permeation was developed using a surface-treated hydrophobic microporous membrane, termed a surface-soaked liquid membrane. A flat membrane module with a 180 mm square membrane surface was made. A diglycolamine/triethylene glycol (50 wt%) liquid membrane of around 8 μm thickness was formed on the surface of the membrane module. Permeation experiments with CO<sub>2</sub> mixed gases were conducted under conditions of atmospheric pressure feed-side and vacuum pressure of 4–5 kPa permeate-side. The amine liquid membrane preferentially transported the CO<sub>2</sub> component. The separation factor of CO<sub>2</sub> was 30 for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and 40 for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. The permeability of CO<sub>2</sub> increased at low concentration or low partial pressure. This diglycolamine liquid membrane will be applicable for separation or removal of a low concentration CO<sub>2</sub>, e.g., CO<sub>2</sub> in the air. Besides the permeation experiments, equilibrium absorption of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas into the amine liquid was measured by a gravitation method. The measured permeabilities used to assess the solution-diffusion model for gas permeation through a liquid membrane. The model is applicable to the permeation of N<sub>2</sub>, which has a low solubility. For the highly soluble CO<sub>2</sub> gas, the model did not match the measured permeability value but may account for the permeability increase at low partial pressure.

