

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06538

研究課題名(和文)新規ナノ粒子支持型イオン液体膜による各種蒸気・ガス分離プロセスの開発

研究課題名(英文) Gas and vapor separation using liquid membranes with nano-particle supported ionic liquids

研究代表者

伊東 章 (ito, akira)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：50151494

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究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た。液体膜成分には不揮発性のイオン液体などを使用した。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を実施した。CO₂分離については促進輸送効果を持たせるため、アミン成分をイオン液体に混合して液体膜とした。特に空気中のCO₂を回収し、CO₂濃縮空気供給装置としての実用的性能を示した。除湿については小型除湿装置を製作して10 g/h程度の膜式除湿装置を実証した。VOC分離についてはアルコール蒸気、炭化水素蒸気の回収性能を示した。

研究成果の概要(英文)：This project was focused to gas and vapor separation in air using liquid membrane. Materials for the membrane were mainly ionic liquids, which is non-volatile, low-viscosity and high absorption to gas and vapors. In the application for CO₂ separation in the air, amine components are mixed to the ionic liquid. The performance as a CO₂ concentrated-air feeder was proved for green-house application. The second application was dehumidification of air. Proposed membrane dehumidification equipment show a dehumidification rate of 10 g-water/h. The third application was VOC separation in the air. Through the camber test, the liquid membrane with ionic liquid effectively separate VOC vapors in ppm-order. One important result was that the imidazolium ionic liquid can separate aromatic hydrocarbon from hydrocarbon mixtures.

研究分野：化学工学

キーワード：膜分離 蒸気透過 イオン液体 CO₂ 除湿 VOC

1. 研究開始当初の背景

膜によるガス分離法は高分子膜によるガス分離法の開発が飽和し、現在は非高分子素材による分離膜法開発が求められている。新規ガス分離膜開発は無期膜であるゼオライト膜、シリカ膜、炭素膜などが研究開発の最前線にある。これに対してゲル膜、さらに液体膜の「柔らかい膜素材」をガス分離膜へ応用することも期待される。

2. 研究の目的

本研究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た。液体膜成分には不揮発性のイオン液体を使用した。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成果を述べる。

3. 研究の方法

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。この疎水性多孔質膜面上に液体が保持出来る差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。

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。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。

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。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。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。

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。

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。

4. 研究成果

1. 空気中の CO₂ 分離 (CO₂ 濃縮空気の供給)

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た。

イオン液体 ([emim][DCN]) にアミン液 (TETA, トリエチレンテトラミン) の混合液の CO₂ 収着測定をおこなった。イオン液体のみでは CO₂ 収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 収着量が増加する。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。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。

その性能は、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 回収量は 0.1 g-CO₂/h 程度で Sweep air には依存しない。

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。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。

この CO₂ 濃縮空気供給装置は先ず温室への応用を想定している。例えばレタス 100 個を生産させるには 2.4 g-CO₂/day を消費するが、この CO₂ 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CO₂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 g-CO₂/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。

2. 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。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。

その構成は、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。

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、室内空気の湿度 60% に対して、凝縮水量 10 g-凝縮水/h が得られた。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ロインが除湿性能が大きく、8 g/h (60%RH 空気中) を示した。

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。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。

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。各種吸湿性塩の液体膜による除湿性能は 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。

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。

3. 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として、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すると、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が多い。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。

さらにイオン液体の液体膜による空気中の VOC 除去試験をおこなった。チャンパー中に 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。

親水性の VOC は 4-7 時間でチャンパ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。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

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).

[学会発表](計 1 件)

1) 神谷智規・石川大貴・伊東章: イオン液体の液体膜による芳香族炭化水素の蒸気透過分離, 化学工学会第 48 回秋季大会 (2016)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊東 章 (ITO, Akira)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号: 50151494

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号:

(4)研究協力者

()