

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560918

研究課題名(和文) イオン液体の液体膜による空気中の水蒸気・二酸化炭素・VOC蒸気分離法の開発

研究課題名(英文) gas and vapor separation using ionic liquids

研究代表者

伊東 章(ito, akira)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50151494

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：新規素材であるイオン液体を用いてガス・蒸気分離用の液体膜を作成し、平膜形式の分離膜モジュールにより液体膜の分離性能を実験的に示した。イオン液体は揮発しないので従来にない耐久性のある液体膜を構成でき、液体膜による分離プロセスの実用化に近づく。イオン液体による液体膜モジュールにより、空気中の微量成分(水蒸気、二酸化炭素、VOC蒸気)の膜分離装置を開発した。各種イオン液体のこれら蒸気・ガス透過係数を測定し、基礎的なイオン液体の透過分離特性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A liquid membrane process for gas and vapor separation from air was proposed using ionic liquid for the membrane material. The liquid membrane consists of hydrophobic micro porous membrane and a hydrophilic micro porous membrane as support. Since ionic liquid is non-volatile, the durability of the liquid membrane is improved. A flat type membrane module with the liquid membrane was applied for carbon dioxide from air, dehumidification of air and VOC separation in air. Effective additives for the special separation were investigated.

研究分野：chemical engineering

キーワード：membrane separation ionic liquid vapor permeation permeability

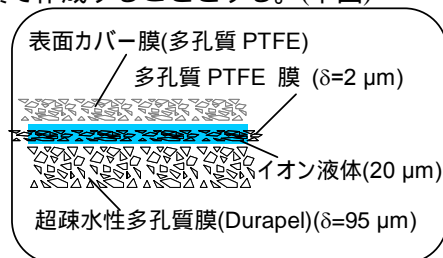
1. 研究開始当初の背景

膜分離は環境、エネルギー問題解決のための新規ガス分離法として最も期待されている。現在、ガス分離膜の研究は、ゼオライト、炭素膜などの無機膜が主流となっている。これに対し、申請者はガス・蒸気分離に含浸型液体膜を用いるというユニークな研究開発をおこなってきた。

液体膜は保持法と耐久性が問題であるが、申請者はこれを解決するアイデアとして、超疎水性多孔質膜の表面撥水性で含浸液体膜を保持する形式を開発した。これにより透過側を真空にしたガスの透過分離操作が可能となった。液体膜成分は主に吸湿性のトリエチレングリコール(TEG)を用いた。したがってこの液体膜は初めに除湿膜としてその性能を示した。また空気中のVOC成分除去にも効果があった。さらにこの液体膜に別成分を混入して、促進輸送膜として応用することが可能であった。例としてTEGにアミンを混合して「二酸化炭素濃縮空気供給装置」として構成した。以上により液体膜の透過分離性は従来の高分子膜を上回ることが示された。

2. 研究の目的

しかし本形式の液体膜の実用化に向けての課題は、(1)薄膜化と(2)液体膜耐久性の改良である。今回の申請研究では(1)薄膜化については膜メーカーとの共同開発により厚さ2 μmの超薄膜が提供されたので、これにより20 μm厚の液体膜を均一の厚みで大面積で作成することとする。(下図)

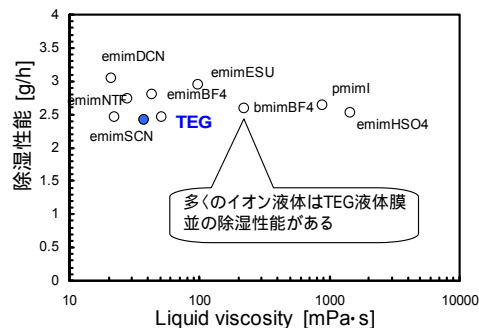
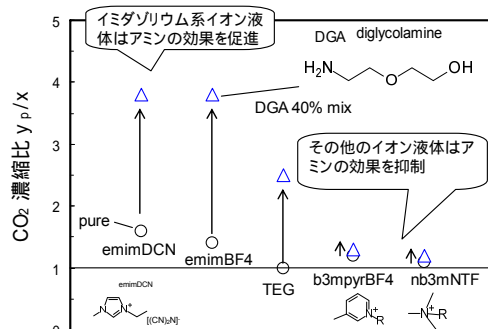


(2)液体膜の耐久性改良では、新たな液体膜成分としてイオン液体に着目した。イオン液体は近年、グリーンケミストリーの観点から、反応操作の溶媒媒体として活発に研究・活用されている。数年前は試薬として入手できるイオン液体は少なく、自前で合成するか企業からの提供に頼る状況であった。しかしつい最近、試薬として百種類近くのものが使用可能となった。これに伴いその溶解性に着目して、蒸留や抽出などの分離技術でのイオン液体の応用が注目されている。第1回のイオン液体の分離技術への応用国際会議(“1st International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology”, 4-7 September 2011, Spain)が開催されたばかりである。

この学会で申請者はイオン液体を成分とする液体膜での予備的ガス分離実験結果を発表した。右図はTEG/アミン混合液とイオン液体/アミン混合液のCO₂分離性の比較である。

(後述の装置による二酸化炭素濃縮倍率で表示。)イミダゾリウム系イオン液体はアミンのCO₂分離性を促進する効果があることがわかった。一方、アミンの性能を阻害するイオン液体もあり、これらは新しい知見である。さらに右図はイオン液体膜の除湿性能を示したもので、多くのイオン液体は吸湿性の TEG 液体並の除湿性能があることが新たに示された。

以上の予備的検討をもとに、本研究申請では各種イオン液体を分離膜素材として用い、(A) 空気中の二酸化炭素の回収・濃縮、(B) 室内空気の除湿、(C) 空気中の VOC 除去の3つの応用について、液体膜による膜分離装置の実用化開発を目的とした。



3. 研究の方法

(1)分離の目的に即したイオン液体膜成分の開発
液体膜の特徴は液体成分を変えることで、特定成分分離に特化した分離膜になることである。(A)の二酸化炭素分離目的にはイオン液体自身は分離性が低いことがわかっている。そこでイオン液体の不揮発性の特徴を生かして、イオン液体を耐久性を保つ液体膜の溶媒として用い、これにジグリコールアミンなどのCO₂吸収液を混合した液体膜の構成を基本とした。数十種類のイオン液体と各種アミン液体やCO₂吸収成分との混合液体を種々検討し、分離性能と耐久性の高い混合液体を探索した。(B)の除湿・加湿装置法用にはイオン液体の中から吸湿性の大きい種類を吸湿測定により選択し、これを除湿用の液体膜として用い、水蒸気透過性を明らかにする。また、吸湿性塩(LiCl)の混合を試験する。(C)のVOC分離用には疎水性のイオン液体が効果的であると期待されるので、これを中心に検討した。

(2)実用型膜モジュールの設計 分離膜は膜モジュールの形で実用の分離プロセスとなる。従来液体膜を実用化する試みはなかったため、実用

の液体膜モジュールをどのように構成・製作するかも本研究での課題である。本研究では膜モジュールは30cm×30cmの中型平膜モジュールと標準とする。形状については数値シミュレーションも交えて、最適な形状と構造を検討した上で、厚さ3mmとした。

(3) 膜モジュール分離性能試験 30cm角形状の平膜モジュールにより各目的の膜分離装置を構成し、以下の分離性能を目標とした。各装置につき数ヶ月単位での耐久性テストをおこなった。

(A) 空気中の400ppmのCO₂を回収し、1600ppm濃度のCO₂濃縮空気(4倍濃縮)を流量1L/minで発生する装置。(現状1000ppm-CO₂(2.5倍濃縮))

(B) 除湿装置の開発 70Wの真空ポンプで20g/hの凝縮水蒸気を回収する。(現状4g/h)

(C) 空気中のVOC・臭い成分分離・回収装置の開発 活性炭相当の分離性能をめざす。

(4) 性能解析

液体膜の透過係数は測定済みなので、モデル解析は容易である。これをもとに装置大型化と実用的装置の構成法、膜面積と使用するポンプとで決まる最適構成を提案する。

4. 研究成果

平成24年度

初年度では実用になるまでの分離性能向上を目指して、中型膜モジュールを用いイオン液体を中心に分離目的に最適な液体膜成分の開発を目標とした。

(1) 実用試験用膜モジュールの構成法の確立 実用試験向け膜モジュールは厚さ3mm、30cm角(膜面25.5cm角)の中型とした。本体は厚さ3mmの多孔質の板材料であり、上下面に含浸液体膜設置も可能である。液体膜は3層構造であり、疎水性多孔質膜にサンドイッチされた厚さ20mmの含浸液体膜である。イオン液体を含浸する多孔質膜は新規に開発された厚さ2マイクロmの超薄膜である。こまた、液体膜含浸法を工夫して、5マイクロm厚までの薄い液体膜の構成を可能とした。これにより、従来の数倍の分離性能を実証した。

(2) 実用試験用膜モジュールによる空気中の微量成分の分離・濃縮特性評価試験

(A) 空気中の微量二酸化炭素を回収・濃縮供給する装置の開発 空気中の炭酸ガスを回収し、1600ppm程度の炭酸ガス濃縮空気を供給する装置を構成し、実用化へ向けた性能の改良がなされた。この装置で生成する二酸化炭素濃縮空気とは、例えば人口植物栽培装置(温室)などへの二酸化炭素供給に応用することができた。

(B) 除湿・加湿装置の開発 空気中の水蒸気を膜を通して回収し、真空ポンプ出口で凝縮液として回収する装置を構成した。使用する液体膜成分は吸湿性の大きいイオン液体(例えばemimSCN)を用いる。

この方法による除湿法は冷却を必要としないので、本質的には省エネルギー的な空気の除湿法である。この検討のなかで、イオン液体に吸湿性塩(LiCl)を混合し、液体膜の吸湿性を一層高めることができた。また、膜装置を室外に置き、乾燥室内の空気を膜モジュールに循環することで、室外の水蒸気のみを室内に取り込む形式の加湿器としての応用と性能を明らかにした。

(C) 空気中のVOC・臭い成分分離・回収装置の開発 この装置の空気中のVOC・臭い成分分離・回収装置としての性能をテストした。装置構成は二酸化炭素濃縮装置とほとんど同じである。膜モジュールの透過側入口より微量のSweep Airを導入し、膜面で吸収されたVOC・臭い成分を取り出す。真空ポンプ出口に蒸気トラップを設け、そこに凝縮水蒸気とともにVOC・臭い成分もトラップするしくみである。性能測定は1m³のチャンパー中に小型膜モジュールを設置し、容器中のVOC蒸気(アンモニア、メタノールなど)の数100ppm程度の初期濃度からの濃度減少を測定した。その結果この膜プロセスの分離性能を実証した。

平成25年度、平成26年度

前年度の結果をふまえ、実用中型膜モジュールによる膜分離装置の性能試験と、実用フィールドテストをおこなった。

(1) 膜モジュールの製造性と耐久性

前年度で膜モジュールの構造を確立したので、数十単位での膜モジュールを製作した。液体膜で懸念されるのは耐久性である。この点を自動測定装置を備えた装置による長期間(1ヶ月)の連続運転で検証した。

(2) 実用フィールド試験

(A) 炭酸ガス濃縮空気供給の実用フィールドテストを極地研究との共同研究により南極観測基地の植物栽培温室でこの装置をテストしてもらう(2009年度より継続)。その結果、膜モジュールの耐久性やメンテナンス性に課題が残ったが、実用的性能については実証された。

(B) 除湿・加湿装置については、膜面積の大きい多段装置を構成し、その性能向上を図った。恒温・恒湿槽において、多様な気候条件、室内条件下での空気中の水分の分離・移動の性能を測定した。除湿膜については耐久性が十分証明された。

(C) 空気中のVOC成分除去については、1m³程度の室内環境装置を用意して、その中で有機蒸気、臭い成分の除去性能を実証した。イオン液体膜のVOC分離性能が実証された。

以上の結果より、新規材料であるイオン液体の蒸気・ガスの透過係数およびそれに付随して吸着特性・拡散係数を明らかにした。この点は、基礎物性の充実の意味でも重要な意義がある。分離目的に応じたイオン液体の構造についての指針も得られた。

本研究は液体膜の構成から、実用を目指した装置構成までオリジナルなものである。本研究では除湿装置、二酸化炭素分離装置、二オキシ成分除去装置、など家庭用にも使える膜分離装置を実用化できる可能性がある。膜工学の有用性を一

般にアピールするためにも本研究の実施およびその成果は社会的意義があるものと考ええる。

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. Separation of ethanol-water Mixtures by the membranes prepared from liquid silk, Y. Kawahara and A. ITO, *SEN'I GAKKAISHI*, 査読有, vol. 70, pp. 37-41, 2014.
2. Amine/glycol liquid membranes for CO₂ recovery from air, P. Jindaratsamee, Y. Shimoyama and A. Ito, *J. Membrane Sci.*, 査読有, vol. 385-386, pp. 171-176, 2011.
3. Effect of temperature and anion species on CO₂ permeabilities and CO₂/N₂ separation coefficient through ionic liquid membrane, P. Jindaratsamee, Y. Shimoyama, H. Morizaki, A. Ito, *The Journal of Chemical Thermodynamic*, 査読有, vol. 43, pp. 311-314 (2011).

〔学会発表〕(計2件)

1. 神谷 智規, 伊東 章:「アミン液体膜による空気中の二酸化炭素回収」化学工学会 34 秋季大会, 名古屋, 2014 年 9 月 16 日
2. 梶野哲平, 伊東 章:「イオン液体の液体膜による空気の除湿法」, 化学工学会 48 年会, 東京, 2014 年 3 月 24 日

〔図書〕(計2件)

1. 伊東 章, **Excel で気軽に移動現象論**, 183 頁 丸善, 2014.
2. 伊東 章, **Excel で気軽に化学プロセス計算**, 210 頁, 丸善, 2014.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://chemeng.in.coocan.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

伊東 章 (ito, akira)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号: 50151494

(2)研究分担者

なし