

機関番号：13601
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2009 ～ 2010
 課題番号：21710076
 研究課題名（和文） 中空糸膜を利用した化学吸収法による CO₂ 分離回収システムの効率化
 研究課題名（英文） Study on performance enhancement of CO₂ chemical absorption system using porous hollow fiber membrane contactor
 研究代表者 高橋 伸英（TAKAHASHI NOBUHIDE）
 信州大学・繊維学部・准教授
 研究者番号：40377651

研究成果の概要（和文）：

多孔質中空糸膜を用いた CO₂ の化学吸収分離プロセスにおいて、反応温度上昇により CO₂ の吸収速度が増大し、その結果、必要な吸収液量を削減でき、吸収液循環動力、放散時の加熱量の削減が可能であることを示した。また、吸収液再生のための CO₂ 放散プロセスにおいて、無機多孔質中空糸膜を用いた減圧放散により、ある圧力以下では発泡が起こり放散速度が著しく増大し、さらに、膜の細孔径が小さいほど発泡による放散速度が増大することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

This study focused on chemical absorption of CO₂ from flue gas of fire power plants using hollow fiber membrane contactor. The experimental results show that the CO₂ absorption rate increased with increasing operation temperature, which leads to reduction in required absorbent amount and the resultant reduction in power required for circulation of the absorbent and heat duty for absorbent regeneration.

An experiment of CO₂ stripping from rich absorbent liquid was also performed by using inorganic porous hollow fiber membranes. When the rich absorbent liquid fed in the tube side of the hollow fiber penetrates through the membrane wall toward the opposite shell side that is under reduced pressure, CO₂ is released from the absorbent with forming bubbles below a certain pressure level. When the bubbles were formed, the stripping rate was enhanced. The results also showed CO₂ stripping rate increased with decreasing the pore size.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：二酸化炭素回収・貯留、化学吸収、多孔質膜、中空糸膜、モノエタノールアミン、高温化、減圧放散、発泡放散

1. 研究開始当初の背景

即応性のある地球温暖化対策として、火力発電所などの大規模集中排出源から二酸化炭素を分離・回収し、地中または海洋に隔離

する二酸化炭素回収・貯留（CCS）技術が注目されている。火力発電所などの排ガス中から二酸化炭素（CO₂）を分離する技術の一つに化学吸収法があり、実用化に最も近いと期

待されている。しかし、CO₂を吸収した吸収液から CO₂を放散させる時に要する熱負荷が大きく、正味の発電効率の低下、高コストの要因となっている。また、化学吸収法に使用される反応装置としては充填塔が一般的に使用されるが、気液接触面積が小さいため大型の装置が必要となり、さらにコスト的に不利になる。CCSの実用化のためには分離回収に掛かるコストの大幅な低減が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、単位体積当たりの気液接触面積を増大し、装置の小型化、低コスト化につながると期待される多孔質中空系膜を用いた気液接触方式による CO₂化学吸収プロセスに着目した。

一般的に、吸収反応は発熱反応であるが、吸収時のこの発熱は十分に利用されていない。吸収プロセスの高温化は、平衡論的には吸収に不利になると予想される。一方、吸収液再生時には、一般的に吸収液を加熱するため、吸収プロセスの高温化は加熱エネルギーの低減につながるため、吸収-放散プロセス全体としてエネルギー消費の低減につながると期待される。

そこで本研究では、中空系膜を用いた CO₂の化学吸収プロセスにおいて、吸収プロセスの温度が吸収速度に及ぼす影響を明らかにし、吸収-放散システムの消費エネルギーの削減可能性を評価することを目的とする。

また、吸収液からの CO₂放散は従来スチームによる加熱によって行われているが、この熱負荷を低減するために、圧力操作による放散方法に着目した。多孔質中空系膜の内側に CO₂を吸収したリッチ吸収液を流し、外側を減圧することにより、膜を透過した吸収液が透過側でフラッシュし、微滴化することによる放散速度の増大が期待される。本研究では、この減圧フラッシュ法による CO₂放散プロセスにおいて、操作条件や多孔質膜の特性が放散速度に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

これらの目的に対して、具体的には研究期間において以下のことを行った。

(1) 多孔質中空系膜を用いた CO₂化学吸収プロセスにおいて、ガス・液流速などの操作条件が装置内の温度分布に及ぼす影響を実験的に検討する。

(2) 多孔質中空系膜を用いた CO₂吸収プロセスにおいて、操作温度が CO₂吸収速度に及ぼす影響を実験的に検討し、消費エネルギー低減の可能性を評価する。

(3) 中空系膜を用いた減圧フラッシュ放散法による CO₂の放散プロセスについて、操作圧力、吸収液中 CO₂ローディング、および中空系膜の物性が CO₂放散速度に及ぼす影響を実験的に検討する。

4. 研究成果

(1) 吸収プロセスにおける操作条件の温度分布への影響

ポリエチレン製の多孔質中空系膜（内径 0.7mm, 外径 1.2mm, 気孔率 67%, 細孔径 0.1 μ m）を用い、吸収液には 30wt%のモノエタノールアミン（MEA）水溶液、模擬ガスとして CO₂:N₂=1:9の混合ガスを用いて CO₂吸収実験を行い、液出口での温度上昇を測定した。実験室レベルの小規模モジュールでは反応による発熱より周囲への放熱が速いため、温度上昇を検出することは困難であるが、断熱を工夫することにより、モジュール前後で吸収液の温度上昇が検出された。液側で測定されたこの吸収前後の温度上昇は、反応熱が全て液側の温度上昇に利用されることとして予測した値よりは小さくなり、反応熱の一部はガスの加熱にも利用されていることが予想された。しかし、ガス側では明確な温度上昇を検出することはできなかった。

実機スケールでは装置体積が大きいこと、発熱に比して放熱が遅いため、特別な断熱を施さなくても CO₂の吸収による発熱により液温度は上昇する可能性が高い。また、装置が大型化すると、その内部での温度分布も一様でなくなることが予想される。反応速度は温度によって大きく影響を受けるため、その影響を把握する必要がある。

(2) 吸収温度が吸収速度に及ぼす影響

内径 0.7 mm, 外径 1.2 mm, 細孔径 0.1 μ m の多孔質ポリエチレン中空系膜 1 本を、内径 6 mm のアクリルパイプの中心に配置し、膜モジュールを作製した。気液接触する有効長は 206mm とした。吸収液としてモノエタノールアミン水溶液を用い、CO₂:N₂=1:9の混合ガスから CO₂を吸収させた。ガスと液の流れが向流の場合と並流の場合について、それぞれ温度 25 ~ 80 $^{\circ}$ C, 液平均流速 0.01 ~ 0.3 m/s, ガス線速 0.10 m/s の条件で吸収実験を行った。

ガスと液を向流接触させた場合では、60 $^{\circ}$ C までは温度上昇に伴い CO₂ 吸収速度が増大した。一方、60 $^{\circ}$ C 以上では吸収速度は頭打ちとなった。また、70 $^{\circ}$ C 以上ではモジュール出口後の吸収液に気泡が見られ、吸収した CO₂ が一部放散されている様子が観察された。一方、並流接触の場合では、どの液流速においても 80 $^{\circ}$ C まで温度とともに吸収速度は増大した。また、同じ液流速、温度では、向流接

触の方が並流接触に比べて吸収率が 20-30% 高くなった。

CO₂-MEA 系の反応速度定数は、80 までの範囲で温度の上昇に伴い増大することが報告されており、並流の場合は温度上昇による反応速度の増大により、CO₂ 吸収速度が増大した結果であると考えられる。一方、向流の場合においても、60 までの CO₂ 吸収速度の増大は温度上昇に伴う反応速度の増大で説明できるが、60 以上では反応速度の増大が CO₂ 吸収速度の増大に結びつかなかった。吸収速度は、大まかに言えば、ガス中と吸収液中の CO₂ 濃度の差を駆動力とし、それと物質移動係数の積で表すことができるが、反応速度定数はこのうち物質移動係数の中に含まれ、温度上昇による反応速度定数の増大は、物質移動係数の増大につながる。一方、温度上昇に伴い気相 CO₂ 分圧と平衡な吸収液中 CO₂ ローディングは低下するため、実際の液中の CO₂ 濃度との差が小さくなる。25-60 ではまだ気液相間で十分な CO₂ 濃度差(駆動力)が得られているため、温度上昇に伴い反応速度が増大することによって CO₂ 吸収速度は増大した。一方、60 以上では気液相間で十分な駆動力が得られなくなり、反応速度が増大しても CO₂ 吸収速度が増大しなかったと考えられる。

これらの実験結果から、当初は吸収プロセスの高温化は吸収には不利になると予想したが、実際には、平衡論よりも速度論が支配的であり、吸収温度の上昇に伴い吸収速度が増大した。このことは、温度を上昇することにより、同じ CO₂ 吸収率を達成するために必要な吸収液量を大幅に削減できることを示している。これは、吸収液量の削減は吸収液の循環動力、放散時の加熱量の削減が可能であることを意味している。また、吸収液温度の上昇は放散時の加熱量の低減につながる。このように、吸収プロセスの高温化により、二重の効果で省エネルギー化できる見通しが得られた。

また、前述したように、吸収プロセスの温度と吸収速度の関係は、ガスと液の流れの配置や各流速、吸収液中の CO₂ ローディング、さらにモジュールの形状が大きく影響する。また、実機では CO₂ 吸収による発熱のために、モジュール内で温度分布が一様にならないことも予想される。実用規模ではこれらの影響を考慮し、省エネルギー化、低コスト化のための最適条件を見出す必要があると考えられる。

(3) 中空系膜を用いたフラッシュ法による CO₂ の放散プロセスの開発

アルミナおよびジルコニア製の無機多孔質中空系膜(内径 10mm 細孔径:0.1, 0.2, 0.5, 0.8 μ m)を用いた減圧フラッシュ法による

CO₂ の放散実験を行い、膜の細孔径、透過側圧力、液流速などの条件が CO₂ の放散速度に及ぼす影響を検討した。予め CO₂ をローディング 0.5 付近まで吸収させた 30wt%MEA 水溶液を中空系内側に流し、中空系膜外側を減圧することにより CO₂ を放散させた。

透過側の圧力が比較的高い場合には、膜を透過した吸収液が膜外表面を流下する際に CO₂ を放散する。このような放散過程では、気液接触面積は中空系膜の外表面の面積にほぼ一致し、放散率はその接触面積に依存するが、放散速度は小さい。透過側圧力を低下すると、吸収液が膜壁内の細孔を通過する際にすでに CO₂ が気化する、発泡放散が起こるようになる。このような発泡放散が発生すると放散速度は著しく増大する。さらに、透過側の圧力を 5kPa 程度まで低下させると、水の飽和蒸気圧以下に低下するため、水蒸気泡が生成するようになる。この領域では先ほどの CO₂ そのものの発泡放散に加え、水蒸気泡の発生により気液界面が著しく増大することにより、さらに CO₂ 放散速度が増大すると考えられる。

また、このような発泡放散現象は同じ透過側圧力では、細孔径が小さいほど顕著に見られ、放散速度が増大する。減圧による発泡放散は加熱方式に比べ、放散された CO₂ 量あたりの消費エネルギーは低減されるため、省エネルギーになると期待されるが、放散速度が小さいため、放散率を上げるためには装置が大型化してしまう。さらに放散速度を上げるために膜の材質や、膜厚などの影響を検討する必要がある。

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 1 件)

Nobuhide Takahashi, Yusuke Furuta, Hiroshi Fukunaga, Toru Takatsuka, Hiroshi Mano, Yuichi Fujioka, Effects of membrane properties on CO₂ recovery performance in a gas absorption membrane contactor, *Energy Procedia*, 4, 693-698 (2011), 査読有

[学会発表](計 5 件)

高橋伸英, 古田祐介, 福長博, 高塚透, 中空系膜コンタクターを用いた CO₂ 化学吸収プロセスの高温化による高効率化, 化学工学会第 76 年会, 2011 年 3 月 22-24 日, 東京

Nobuhide Takahashi, Yusuke Furuta, Hiroshi Fukunaga, Toru Takatsuka, Hiroshi Mano, Yuichi Fujioka, Effects

of membrane properties on CO₂ recovery performance in a gas absorption membrane contactor, 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technology (GHGT-10), 19-23 September, 2010, Amsterdam, The Netherland

古田祐介, 高橋伸英, 高塚透, 中空系膜コンタクターによる CO₂ 化学吸収法における温度分布の影響, 化学工学会第 4 2 回秋季大会, 2010 年 9 月 6-8 日, 京都
古田祐介, 高橋伸英, 高塚透, 中空系膜コンタクターを用いた化学吸収法による CO₂ 分離プロセスに関する研究, 第 39 回石油・石油化学討論会, 2009 年 10 月 22-23 日, 浜松

古田祐介, 高橋伸英, 高塚透, 中空系膜コンタクターの膜特性が CO₂ 吸収に及ぼす影響, 化学工学会第 4 1 回秋季大会, 2009 年 9 月 16-18 日, 東広島

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 伸英 (TAKAHASHI NOBUHIDE)
信州大学・繊維学部・准教授
研究者番号 : 40377651

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし