

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月30日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560776

研究課題名（和文）表面含浸液体膜による空気中の水蒸気・炭酸ガス・有機蒸気分離装置の開発

研究課題名（英文）Membrane separation of water, carbon dioxide and organic vapors in the air by using surface soaked liquid membrane

研究代表者

伊東 章 (ITO Akira)

東京工業・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：50151494

研究成果の概要(和文): トリエチレングリコール液をベースとした表面含浸型の液体膜装置を開発した。これにより空気中の微量成分である水蒸気, 炭酸ガス, 有機蒸気の分離をおこない, 装置の性能を示し, 膜分離プロセス設計の基礎を与えた。

研究成果の概要(英文): A novel membrane process for gas and vapor by using a surface soaked liquid membrane was developed with triethylene glycol liquid base. The liquid membranes were effective for separation of water, carbon dioxide and organic vapors in the air. Separation performance and the design parameters were presented for the liquid membrane process.

交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：膜分離

1. 研究開始当初の背景

膜分離法は本質的に省エネルギー的なので、環境やエネルギーの諸問題解決に最も開発が期待されている技術である。現在、ガス・蒸気分離を目的とした膜分離法の研究は、ゼオライト、炭素膜等の無機膜の研究が主流となっている。これに対し、液体を分離膜として用いる液体膜は、促進輸送膜としてその高い選択性が注目されていたが、最近の進展がみられない。その理由は加圧・減圧透過操作における液体膜保持の問題にあった。申請者はこの液体膜保持の問題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親水性の液体膜を保持する方法を考案した。これにより透過側を真空にした膜透過操作が可能となった。この場合、液体膜成分はトリエチレングリコールなど、揮発性で親水性である必要がある。したがってこの

方式の液体膜は初めに除湿膜としてその性能を示した。さらにこの液体膜に分離目的成分と相互作用をもつ成分を混入して、促進輸送膜として応用することが可能であった。例としてアミンによる炭酸ガス分離膜と、銀塩混入による炭化水素分離膜の性能を示した。その透過性は高分子膜に比較して1オーダー大きく、膜の厚みも10～50 μmが可能である。

しかしこの2層膜式液体膜は、2枚の多孔質膜を重ねるといった構造上の複雑さがあり、実際の膜モジュール構成とスケールアップの点で問題があった。そこで申請者は次のステップとして、「表面含浸型液体膜」を考案した。これは1枚の多孔質膜で裏・表で親・疎水性の性質が異なる膜を作成し、多孔質膜の表側に液体膜を含浸し、裏側でそれを支持するという液体膜構成法である。疎水性多孔質膜の

片側面をコロナ放電により親水化処理することで、このような親・疎水性が非対称な多孔質膜が作成できた。この考案により、液体膜の薄膜化による分離性能向上と膜モジュール製作が簡単になった。平成 17, 18 年度科研費基盤研究(C)「多孔質膜の片側面に含浸した液体膜によるガス・蒸気透過分離プロセスの開発」においてこの形式の液体膜の開発をおこなった。その結果、小型膜モジュールによる試験で、新開発の液体膜により、A: 炭酸ガスを濃縮した空気を供給する装置の性能、B: 空気からの除湿性能、C: 空気中の VOC 蒸気分離性能を明らかにし、実用化への見通しをつけ、所期の成果が得られた。

2. 研究の目的

これをふまえ、本研究では上記 A, B, C の 3 つの応用について、実用的な膜モジュール構成を確立し、この表面含浸液体膜による膜分離装置の実用化開発を目的とした。

1. 分離の目的に即した液体膜成分の開発
液体膜の特徴は液体成分を変えることで、特定のガス・蒸気を対象とした分離膜になることである。A の炭酸ガス分離目的にはアミン液体を中心に検討する。予備試験ではジグリコールアミンが良好な分離性能を示したが、吸収法における炭酸ガス吸収液を参考に、他のアミン液体も検討し、分離性能と耐久性の高い液体を選定する。B の除湿・加湿装置用にはトリエチレングリコールが適当であるが、グリセリン等類似液体や吸湿性塩類の添加などを検討して、水蒸気透過性の大きい液体膜成分を開発する。C の VOC 分離用にはトリエチレングリコールジメチルエーテルのような、やや疎水性の液体膜成分が効果的であることがわかっている。しかし、揮発するなど液体膜としたときの耐久性の問題がある。実用に耐える液体成分を検討する。

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ので、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上下面を表面含浸液体膜とした平膜モジュールとし、透過側の一方から Sweep Air を流す方式を標準とする。その際は透過側の多孔質材料の空隙率が性能に影響することがわかっている。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する。

3. 膜モジュール分離性能試験
30 cm 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する。各装置につき数ヶ月単位での耐久性テストをおこなう。

A: 空気中の微量炭酸ガスを回収し、2000ppm 濃度の空気を流量 1 L/min で供給する。(現

状 2000 ppm-CO₂/ 1 L/min)

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

B': 加湿装置の開発 室外からの水蒸気導入速度として、50 g-水/h の加湿装置を目標とする

C: 空気中の VOC・臭い成分分離・回収装置の開発 市販の脱臭剤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。

理論面では、高分子膜における膜透過係数を、液体の膜にも拡張したことが特色である。また炭酸ガス分離膜は促進輸送膜であり、例えばアミン液体膜の透過係数が低濃度(空気中濃度 400 ppm)で大きく増加することを実験的に示しており、促進輸送の原理の解明にも貢献できる。

膜工学の進展には新しい分離膜素材の開発が欠かせないが、高分子については既に新しい素材はみあたらないため、現状は無機膜の研究が中心である。本研究のように液体膜に着目している研究は国内外ともほとんどない。液体膜は吸収操作と膜操作のハイブリッドであるとも言え、吸収分離技術における吸収剤に関する豊富な技術的蓄積を応用することができる。本研究の炭酸ガス分離膜はその例である。液体膜ないし促進輸送膜を今後さらに展開できるよう、本研究で実用化例を示すことは学術的意義がある。

本研究の液体膜から表面含浸のアイデア、さらに装置構成までオリジナルなものである。膜工学は研究が盛んな割には実用になったものが少ないと言われている。本研究では除湿装置、炭酸ガス分離装置、ニオイ成分除去装置、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は意義があるものと考えられる。

3. 研究の方法

1. 表面含浸液体膜の性能評価

基材である超疎水性多孔質膜(細孔径 0.1 μm, 膜厚み 125 μm)をコロナ放電処理することで親・疎水性が裏表で異なる多孔質膜を作成する。実際の処理は表面処理装置を持つ企業に委託する。これまでの試作で、コロナ放電処理の適切な条件はほぼ見が得られた。(AGI-020S 装置(春日電機)にて放電電力 200W, 処理スピード 10 m/min, 処理回数 5-8 回)この多孔質膜材料の親・疎水性は膜内部で連続しているため、膜表面の親水性が大き

いほど多孔質膜の内部まで親水化されている。しかし実際に膜を含浸した際、どの程度の深さまで含浸しているか不明であるので、着色したトリエチレングリコール液を減圧下で膜に含浸して、膜の断面を観察することでおこなう。また、含浸面側からの加圧試験をおこなう。

2. 実用膜モジュールの構成法の確立

実用膜モジュールは厚さ3 mm、30 cm角(膜面25.5 cm角)の中型とする。本体は厚さ3mmの多孔質の板材料であり、膜面積を最大化するため、上下面に表面含浸液体膜を設置する。透過側にはポートを二つ設置し、一方からSweep Airを導入し、膜面からの透過蒸気・ガス(空気中の水蒸気、炭酸ガス、VOC蒸気)をSweep Air中に取り込み、透過側出口から排出するしくみである。これは空気透過がほとんど無いこの液体膜特有の装置構成である。実際の膜モジュールの製作ではこの膜の透過側を真空に保つためのシール(接着)の構造が重要であり、試作検討が必要である。

3. 実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: 空気中の微量炭酸ガスを濃縮する装置の開発 空気中の炭酸ガスを回収し、1%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を目指す。この装置で供給される炭酸ガス濃縮空気とは、例えば人口植物栽培装置(温室)などへの炭酸ガス供給に応用することができる。炭酸ガス分離は不揮発性のアミン液体膜によりおこなう。予備実験で、10種類のアミンを検討した結果、ジグリコールアミン液が最適であった。さらに高性能の液体膜成分を探索する。

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する。使用する液体膜成分はトリエチレングリコールが最適である。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。ここでは70Wの真空ポンプで20 g/hの凝縮水蒸気が回収可能な装置を目指す。(現状4 g/h)この検討のなかで、膜厚みを薄くできるような膜製作法を検討し、いっそうの性能向上を図る。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する。

C: 空気中のVOC・臭い成分分離・回収装置の開発 予備試験ではトリエチレングリコール液体膜は空気をほとんど通さず、かつ空気中の微量蒸気を取り込み、透過側に濃縮できることが示されている。そこで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する。装置構成は除湿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1 m³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する。

以上の結果をふまえ、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う。

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するので、数十単位での膜モジュールを製作する。このための膜材料費、膜モジュール材料費、製作委託費を計上した。液体膜で懸念されるのは耐久性である。これを自動測定装置を備えた装置による連続運転で検証する。

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は現在4カ所を計画しており、極地研究所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、千葉大園芸学部との共同研究により小型温室での植物生育促進試験をおこなう、空気中の炭酸ガス固定化のため藻類培養を検討している研究所と共同研究でこの装置をテストしてもらう、等を計画している。

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、その性能向上を図る必要がある。学内の恒温・恒湿槽を借用し、多様な気候条件、室内条件下での空気中の水分の分離・移動の性能を測定する。

C: 空気中のVOC成分除去については、10 m³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する計画である。

4. 研究成果

(1) A: 空気中の微量炭酸ガスを濃縮する装置の開発については下図の装置で検討した。

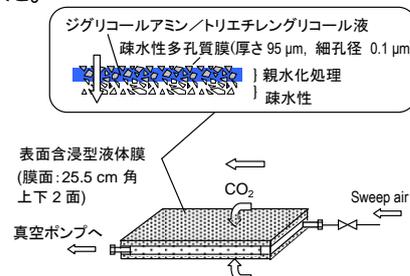


図1 二酸化炭素濃縮空気供給装置

この装置の空気中の二酸化炭素分離濃縮性能結果を下図に示す。この装置により空気中の二酸化炭素を濃縮した空気を製造することができることが実証された。

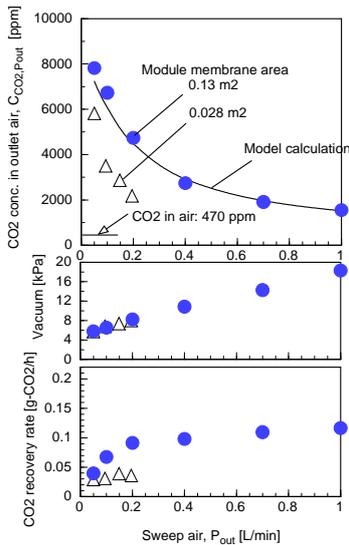


図2 二酸化炭素濃縮性能

この二酸化炭素濃縮空気供給装置は小型温室の二酸化炭素供給にそのまま適用することができる。(下図)

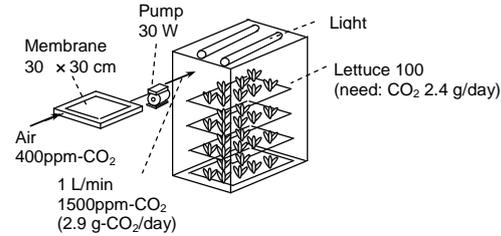


図3 二酸化炭素濃縮空気供給装置の温室への応用

実際、2009-2010年度の2年間にわたって、南極の昭和基地においてこの装置が人工栽培温室の付属装置としてテストされ、野菜生育に効果的であることが示されている。

B: 除湿・加湿装置の開発については同じ膜モジュールで液体をトリエチレングリコールとしておこない、下図の空気循環型平膜装置で空気からの水蒸気回収性能を試験した。

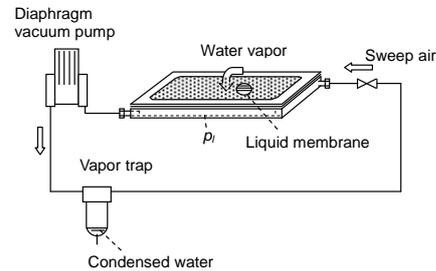


図4 液体膜による除湿装置

下図に凝縮水回収性能でこの装置の除湿性能を示す。60%湿度の空気から4 g/h程度の除湿をおこなうことができた。また、透過係数おw基礎にして、装置性能予測のモデルを作成し、これが実測値と一致することを確認

している。また、液体膜の成分を各種グリコール類で検討し、トリエチレングリコールが最も除湿性能が大きいことを確認した。この除湿法は空気の加湿法としても応用できることを実験的に示した。

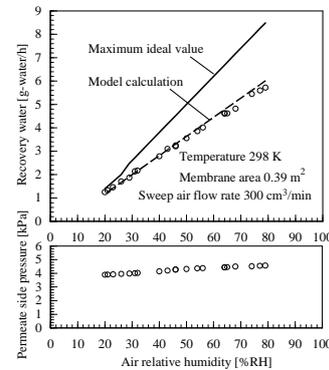


図5 除湿性能

C: 空気中のVOC・臭い成分分離については1 m³のチャンバー内にVOCの蒸気を入れ、これを回分式に除去する試験で、液体膜のVOC除去性能を試験した。下図に活性炭吸着法と比較して、トリエチレングリコール液体膜のVOC除去性能を示した。液体膜によりVOC除去が連続的に可能であることが示されている。

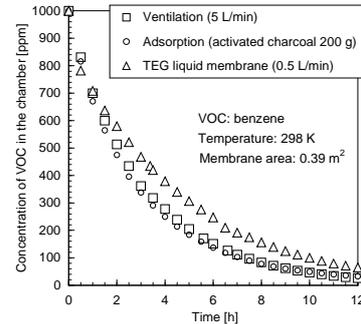


図6 液体膜装置のVOC除去性能

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

Jindaratsamee, P., Y. Shimoyama and A. Ito: "Amine/Glycol Liquid Membranes for CO₂ Recovery from Air," J. Membrane Sci., 385-386, 171-176 (2011)

Jingli Xu, Akira Ito, Removal of VOC from water by pervaporation with a hollow-fiber silicone rubber membrane module, Desalination and Water Treatment, 17 (2010) 135-142.

Jinlong Li, Akira Ito, Dehumidification and humidification of air by surface-soaked liquid membrane module with triethylene glycol, Journal of Membrane Science, 325 (2008) 1007-1012

〔学会発表〕(計2件)

Akira Ito: "Liquid membranes for Separation of Vapor/gas contained in the Air," International Scientific Conference on Pervaporation, Vapor Permeation and Membrane Distillation, Torun, 8-11 September 2011

伊東 章他：イオン液体／アミン混合液体膜による空気中の二酸化炭素回収法，化学工学解第 43 回秋季大会，名古屋，9/14-16 (2011)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊東 章 (ITO AKIRA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号 50151494