

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 10 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420762

研究課題名(和文)無機多孔質中空糸膜の特性が化学吸収液からのCO₂減圧フラッシュ放散に及ぼす影響研究課題名(英文)Influence of properties of inorganic porous hollow fiber membranes on CO₂ desorption from chemical absorbents in the membrane flash process

研究代表者

高橋 伸英 (TAKAHASHI, Nobuhide)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：40377651

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：火力発電所などの排ガスからCO₂を分離し地中に隔離する技術が温暖化対策の切り札として期待されているが、その分離技術の一つであるCO₂と吸収液の反応を利用した化学吸収法では、吸収したCO₂を放散させ吸収液を再生するためのエネルギーの削減が実用化のためには必須である。そこで本研究では、従来の加熱法に替わる方法として、アルミナ製多孔質中空糸膜を用いた減圧放散法に着目し、膜の物理的・化学的特性がCO₂放散に及ぼす影響を調査した。その結果、膜と吸収液の接触時間・面積が放散速度に大きく影響し、最適な構造があることが明らかとなった。また、膜表面に酸性官能基を導入することにより放散を促進できることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Carbon capture and storage, CCS is expected to be a promising technology to mitigate the global warming. For its practical use, however, it is necessary to reduce the energy consumption in the solvent regeneration in the chemical absorption method. Then, this study focused on the membrane flash process using alumina porous hollow fiber membranes. This uses pressure control not much heat supply used in the conventional method to release CO₂ from the rich solvent. In this study, influence of physical and chemical properties of the membrane on CO₂ desorption performance was experimentally investigated. The results showed that the contact time and area between the rich solvent and the membrane had great influence on the CO₂ desorption rate and there was the appropriate membrane structure yielding a higher CO₂ desorption rate. Also, it was found out that the introduction of acidic chemical groups like a phosphate group to the membrane surface was an effective way to promote CO₂ desorption.

研究分野：環境工学、反応工学、移動現象

キーワード：CO₂化学吸収プロセス 省エネルギー アルミナ多孔質膜 CO₂放散 触媒効果 酸性官能基

1. 研究開始当初の背景

IPCCの二酸化炭素回収貯留(CCS)に関する特別報告書によれば、2100年までのCO₂削減技術としてCCSの果たす役割は非常に大きい。しかし、CCS実現への大きな障害の一つは、CO₂分離回収コストが高く、また、所要エネルギーが大きいことである。排ガスからCO₂を分離する技術の中で、CO₂と吸収液の化学反応を利用する化学吸収法は、常圧で低CO₂濃度の排ガスに適用できる方法として実用化に最も近いと期待されているが、エネルギーペナルティーとして、火力発電所の正味の発電効率を10%近くも低下させると指摘されている。この分離回収エネルギーの90%は吸収液再生のための加熱に要するエネルギーであり、大幅な低減が求められている。

吸収液再生プロセスの省エネルギー化を目指し、多孔質中空系膜を用いた圧力操作による新奇な放散プロセスが提案された。この方法は、多孔質な中空系膜の内側に、下からCO₂を吸収したリッチ吸収液を送り、膜外側を減圧することにより吸収液を内側から外側へ透過させる。細孔内を液が通過する際、および、膜外表面を液が流下する際にCO₂が放散される。この減圧放散プロセスは従来の加熱方式に比べ分離に必要なエネルギーを大幅に低減できると報告されている。しかし、放散されたCO₂量当たりの所要エネルギーは削減できるものの、放散後の吸収液には平衡から予想されるよりもはるかに多くのCO₂が残留しており、放散速度の向上が課題である。

そこで、本研究代表者はこの多孔質中空系膜を使用した減圧放散法に着目し、CO₂放散速度の律速因子を調査するために、細孔径や膜厚の異なるアルミナ製の中空系膜を用い、吸収液にモノエタノールアミン系水溶液を用いて減圧放散実験を行った。その結果、細孔径が小さいほど、また、膜厚が大きいほど吸収速度が増大することを見出した。これより、膜と液の接触面積が大きいほど、接触時間が長いほど放散が促進されることが明らかとなった。しかし、細孔径が小さくなり過ぎると、あるいは、膜厚が大き過ぎると液の透過速度が著しく低下し、結果として、放散速度が低下することも分かった。

2. 研究の目的

このように、多孔質膜を用いた減圧放散において細孔径や膜厚が放散速度に大きく影響することが明らかとなったが、放散速度を最大にするためにはこれらの膜特性の影響をさらに詳細に調査する必要がある。また、さらにCO₂の放散速度を増大するためには、液の透過速度を低下させることなく放散を促進する必要がある。

そこで本研究では、多孔質中空系膜を用いた減圧放散プロセスにおいて、膜の物理的・化学的特性がCO₂放散速度に及ぼす影響を明らかにし、最適な膜材料および構造を明らか

にすることを目的とする。

3. 研究の方法

研究目的を達成するために、具体的には以下の項目に取り組んだ。

- (1)中空系膜の膜構造など物理的性質がCO₂放散に及ぼす影響の調査
- (2)中空系膜を構成する材料粒子の化学的性質がCO₂放散に及ぼす影響の調査
- (3)膜の特性を考慮した、多孔質中空系膜減圧放散プロセスにおけるCO₂放散速度予測モデルの構築

以下、各項目について詳細に示す。

- (1)中空系膜の膜構造など物理的性質がCO₂放散に及ぼす影響の調査

中空系膜材料として中心粒径1.0-1.2 μmのα-Al₂O₃粒子(スミコランダムAA-1)を用い、遠心鑄造法により直径約14mmで、膜厚が1.5mm(薄膜)と2.5mm(厚膜)の2種類の多孔質中空系膜を作製した。また、薄膜の内表面に中心粒径0.3 μmのα-Al₂O₃粒子(同AA-03)を堆積させた膜も作製した。さらに、市販のアルミナ製多孔質中空系膜NS-1、NS-2((株)ノリタケカンパニーリミテド製、内径10mm、膜厚1mm)を基板とし、その構成粒子表面上にアルミナのナノ粒子を析出させた。

これらの中空系膜をアクリル製パイプに1本充填し、放散実験用モジュールを作製した。図1に示す放散実験装置を用いて、CO₂を吸収させたジエタノールアミン(DEA)、あるいは、メチルジエタノールアミン(MDEA)水溶液を中空系膜内側へ供給し、膜外側を大気圧との圧力差45-95 kPaに減圧し、CO₂放散実験を行った。温度は40または70とした。

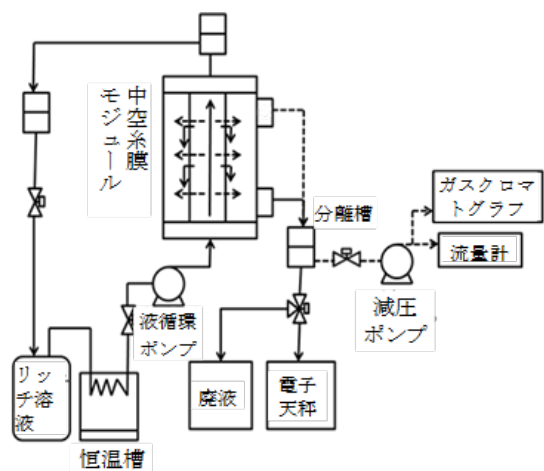


図1 中空系膜型CO₂減圧放散実験装置

- (2)中空系膜を構成する材料粒子の化学的性質がCO₂放散に及ぼす影響の調査

まず、膜材料となる金属酸化物粒子の化学性の影響を調査するために、異なる化学性を

有するアルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニアの粒子を使用し、図2に示す装置を用いて放散実験を行った。これらの粒子を図2のシリコンバスケット内に入れ、CO₂を予め吸収させた DEA 水溶液（リッチ吸収液）中に吊るした。温度を 40 または 70 に保ち、スターラーで攪拌しながら、吸収液を所定の経過時間において採取し、全有機炭素（TOC）計で無機炭素量を測定し、吸収液 CO₂ ロードイングの時間変化を測定した。

次に、粒子の形状や比表面積などの物理的特性の影響を排除し、表面の化学性のみの影響を調査するために、無孔性の単結晶球状 α-Al₂O₃ 粒子（スミコランダム AA-03）を使用し、その表面にアミノ基およびリン酸基を導入した。官能基を導入したアルミナ粒子と、導入していないアルミナ粒子を図2のリッチ吸収液に添加し、前述と同様の手順で放散実験を行った。さらに、異なる酸性官能基としてスルホン基、カルボキシル基を導入したアルミナ粒子についても放散実験を行った。

また、酸性官能基であるリン酸基で修飾したアルミナ粒子が CO₂ 放散に効果的であることが明らかとなったため、(1)で述べた市販のアルミナ製中空系膜（NS-1, NS-2）をリン酸基で修飾し、中空系膜を用いた減圧放散プロセスにおいても、CO₂ 放散に効果があるか調査した。実験方法は(1)と同様の方法で行った。

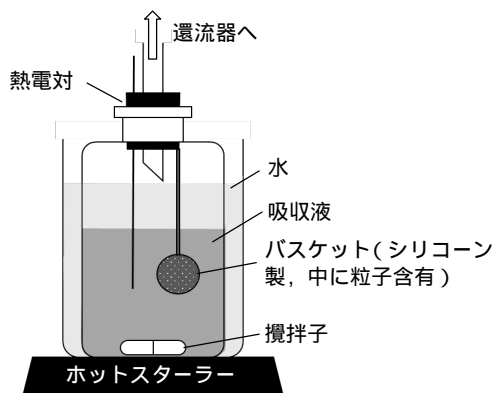


図2 粒子添加放散実験装置

(3)減圧放散プロセスにおける CO₂ 放散速度予測モデルの構築

これまでの減圧放散実験で使用したアルミナ製多孔質中空系膜の特性と放散実験の結果を解析し、放散速度を予測するモデルを構築する。解析に使用した膜の種類と特性を表1に示す。

これまでの放散実験から、中空系膜と吸収

表1 中空系膜の特性

	細孔径 [μm]	気孔率 [%]	膜厚 [mm]
AA-1 (薄膜)	0.35	35.9	1.3
AA-1 (厚膜)	0.33	36.0	2.9
AA-03 (細孔大)	0.13	45.9	2.5
AA-03 (細孔小)	0.09	34.9	2.4
NS-1	0.14	34.5	1.5
NS-2	0.67	45.5	1.5

液との接触時間や接触面積が放散に影響していると考えられた。接触時間は細孔径、気孔率、膜厚から決定される膜の透過係数と膜内外の圧力差によって決定される。また、接触面積は膜の特性で決まる。また、圧力差は気相の CO₂ 分圧を変更し液中の平衡 CO₂ ロードイングを変更する。リッチ吸収液の CO₂ ロードイングとこの平衡 CO₂ ロードイングの差（過飽和度）が大きいほど放散速度は高くなると予想される。そこで、膜の透過係数、圧力差、過飽和度をパラメータとし、CO₂ 放散率への影響を解析した。

4. 研究成果

(1)中空系膜の構造が放散速度に及ぼす影響

膜厚の異なるアルミナ製中空系膜を用いて CO₂ 放散実験を行った結果、薄膜に比べ厚膜の方が放散速度が高くなった。また、粒子径の大きい AA-1 粒子で作製した中空系膜の内表面上にそれよりも小さい AA-03 を薄く堆積させた二層膜では、一層膜に比べ放散速度が高くなった。これらのことより、膜と液との接触面積・接触時間を増大させることにより、放散が促進されることが確認された。

図3に市販のアルミナ製多孔質中空系膜 NS-1 とそれにナノ粒子(np)を析出させた膜の電子顕微鏡写真を示す。ナノ粒子を析出させた膜（NS-1+np）では、20-30μm のナノ粒子が析出していることが確認された。

図4にナノ粒子を析出させた膜（NS-1+np）と析出させていない膜（NS-1）の減圧放散実験の結果を示す。横軸は大気圧からの圧力差であり、右へ行くほど絶対圧は低くなる。また、縦軸は放散率を示し、膜を通過した吸収液中のその圧力で放散できる最大 CO₂ 放散量に対する、実際に放散された CO₂ 量の比を表

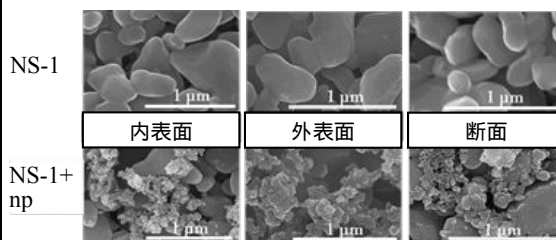


図3 ナノ粒子を析出させた膜のSEM画像

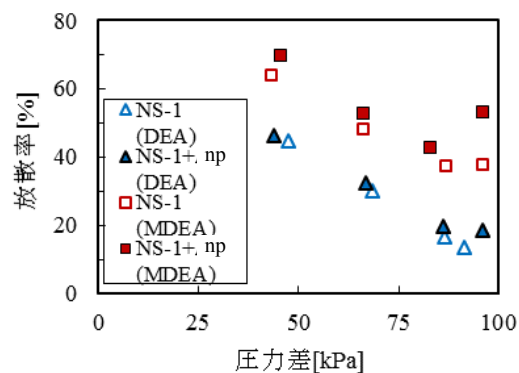


図4 ナノ粒子析出膜を用いた CO₂ 放散実験結果

す。図より、DEA と MDEA の 2 つの吸収液の両方において、ナノ粒子を析出させた膜の方が放散率が高くなった。特に、85 kPa 以上の圧力差（絶対圧は飽和蒸気圧以下）において放散促進効果が大きかった。これは析出したナノ粒子が水蒸気泡の生成を促進し、結果として、CO₂ 放散を促進したためであると考えられる。また、DEA では 2-5% の放散促進効果であったのに対して、MDEA では 5-15% の放散促進効果が見られ、三級アミンである MDEA でより効果的であることが分かった。

また、図示はしていないが、単位時間当たりの放散速度もナノ粒子を析出させた膜の方が高い値を示した。ナノ粒子を析出させても細孔径分布に大きな影響はなく、膜の液透過速度を低下させることもない。そのため、基板粒子の表面にナノ粒子を析出させる本研究の方法は、膜と液の接触面積を増大させ、CO₂ 放散を促進する有効な方法であることが明らかとなった。

(2) 中空糸膜を構成する材料粒子の化学的性質が CO₂ 放散に及ぼす影響

異なる種類の金属酸化物粒子を用いて放散実験を行った結果、ジルコニア粒子で著しく低い放散速度を示した。これはジルコニアが最も pH が高く塩基性であり、吸収液からの CO₂ の解離に不利であるためであると考えられる。一方、pH の異なるシリカ粒子を用いた放散実験では、pH が低いほど放散速度が高くなる傾向が見られた。これは酸性であるほど吸収液からの CO₂ の解離を促進するためであり、材料粒子の化学性が CO₂ 放散に影響を及ぼすことが示唆された。ただし、使用した粒子は比表面積、細孔径が異なるため、物理的性質の影響を排除することが困難であった。

そこで、無孔性の α -Al₂O₃ 粒子を使用し、その表面にリン酸基、または、アミノ基を導入した。官能基導入粒子および未導入粒子を用いて放散実験を行った結果を図 5 に示す。まず、官能基未導入粒子 (Al₂O₃) をリッチ吸収液に添加することにより、吸収液のみの場合に比べて吸収液の CO₂ ローディングが速く低下し、放散が促進された。また、酸性のリン酸基を導入した粒子 (Al₂O₃+PO₃H₂) を添

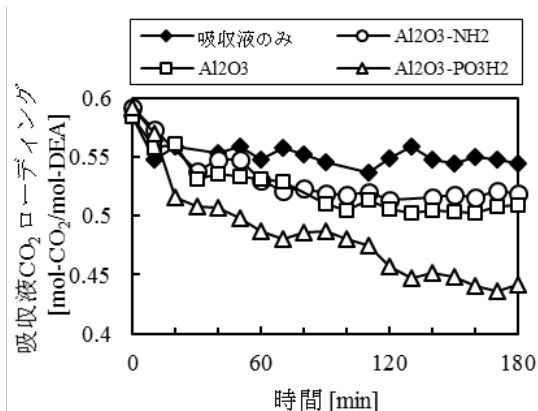


図 5 官能基導入粒子を添加した放散実験結果

加した場合はさらに放散が促進された。一方、塩基性のアミノ基を導入した粒子 (Al₂O₃+NH₂) を添加した場合は官能基未導入粒子に比べて放散が抑制される傾向が見られた。

さらに、スルホン基、カルボキシル基を導入した粒子についても放散実験を行った結果、官能基未導入粒子よりも放散を促進する効果が見られた。また、これらの酸性官能基導入粒子の電位差滴定を行った結果、どの粒子についても等電点が酸性側にシフトしていた。吸収液は塩基性であり、それよりも低い pH に等電点をもつ酸性官能基導入粒子から吸収液中へプロトンが供与され、このプロトンが CO₂ と結合したアミン分子や重炭酸イオンからの CO₂ 解離を促進することが放散促進のメカニズムとして考えられた。これらのことより、酸性官能基を導入した粒子の添加は、CO₂ を吸収したアミン吸収液からの CO₂ 放散の促進に有効な手段であることが明らかとなった。

これを踏まえ、リン酸基を導入したアルミナ製多孔質中空糸膜を用いて減圧放散実験を行った。その結果、リン酸基導入膜が導入していない膜よりも高い放散速度を示した。中空糸膜を用いた減圧放散実験は液を連続的に透過させる方法で実験を行っているが、このような連続プロセスにおいても、酸性官能基の導入が CO₂ の放散を促進することが明らかとなった。

以上の結果より、酸性官能基を導入した粒子、あるいは、膜との接触がアミン吸収液からの CO₂ 放散を促進する有効な手法であることが明らかとなった。

(3) 減圧放散プロセスの CO₂ 放散速度予測モデルの構築

放散速度に影響を及ぼす因子として、膜の透過係数、膜内外の圧力差、および、過飽和度が挙げられた。そこで、これらの積の逆数を予測因子 x として横軸に、放散率を縦軸に取り、これまでにを行った減圧放散実験の結果を図 6 にプロットした。図から分かるように、予測因子 x と放散率の間には高い相関性が見られ、近似関数として、放散率 $L[\%]=16x^{0.55}$ を得た。

CO₂ 放散速度は液透過速度、液中アミン濃度、過飽和度（リッチ吸収液と平衡における

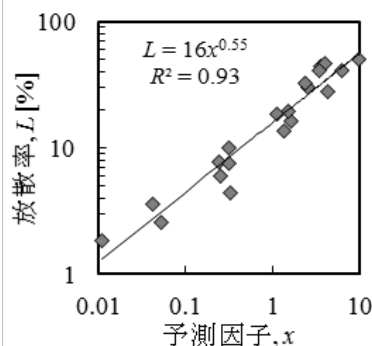


図 6 予測因子と CO₂ 放散率の関係

CO₂ローディングの差),および放散率の積で計算される。放散率以外のパラメータについても,膜の特性や圧力(差),温度などの条件により推算することができるため,本研究により得られた予測因子と放散率の関係をを用いて,膜の特性や操作条件からCO₂放散速度を予測することが可能となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

Nobuhide Takahashi, Satoko Miyakawa, Iori Shimada, Mitsumasa Osada, Hiroshi Fukunaga, Influence of addition of functionalized alumina particles on CO₂ stripping from amine solvents, Energy procedia, in print (2017) 査読あり
DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.1336

Ayaka Yokomichi, Shimada, Iori Shimada, Mitsumasa Osada, Hiroshi Fukunaga, Nobuhide Takahashi, Effects of the structure of inorganic porous hollow fiber membrane on CO₂ desorption rate in a membrane flash process [online]. In: Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress 2015: APCChE 2015, incorporating CHEMECA 2015. Melbourne: Engineers Australia, 2015: 2717-2723. 査読あり
Availability:
<https://search.informit.com.au/documentSummary;dn=743049757784569;res=IELENG>

Nobuhide Takahashi, Yuki Sakai, Iori Shimada, Mitsumasa Osada, Hiroshi Fukunaga, Quantification of intrusion of chemical absorbent liquid into porous hollow fiber membrane and its influences on CO₂ absorption rate in a membrane contactor [online]. In: Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress 2015: APCChE 2015, incorporating CHEMECA 2015. Melbourne: Engineers Australia, 2015: 2326-2334. 査読あり
Availability:
<http://search.informit.com.au/documentSummary;dn=735130744999834;res=IELENG>

〔学会発表〕(計8件)

Nobuhide Takahashi, Satoko Miyakawa, Iori Shimada, Mitsumasa Osada, Hiroshi Fukunaga, Influence of addition of functionalized alumina particles on CO₂ stripping from amine solvents, 13th Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-13), P134, 14-18 November, Lausanne, Switzerland (2016) ポスター発表

高橋伸英, 横道礼果, 嶋田五百里, 長田光正, 福長博, 無機多孔質中空糸膜を用いたア

ミン吸収液からのCO₂放散, 化学工学会第81年会, H215, 3月14日, 大阪(関西大学)(2016)

Ayaka Yokomichi, Iori Shimada, Mitsumasa Osada, Hiroshi Fukunaga, Nobuhide Takahashi, Effects of the structure of inorganic porous hollow fiber membrane on CO₂ desorption rate in a membrane flash process, Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE) Congress 2015, 3133085, 27 September – 1 October, Melbourne, Australia (2015) ポスター発表

Nobuhide Takahashi, Yuki Sakai, Iori Shimada, Mitsumasa Osada, Hiroshi Fukunaga, Quantification of intrusion of chemical absorbent liquid into porous hollow fiber membrane and its influences on CO₂ absorption rate in a membrane contactor, Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE) Congress 2015, 3126373, 27 September – 1 October, Melbourne, Australia (2015)

Nobuhide Takahashi, Takuya Wada, Iori Shimada, Hiroshi Fukunaga, CO₂ desorption performance of amine-based solvents by membrane flash process, 3rd Post Combustion Capture Conference (PCCC3), 5B04, 8-11 September, Regina, Canada (2015)

保科有希, 嶋田五百里, 長田光正, 福長博, 高橋伸英, 金属酸化物粒子の化学的性質がCO₂減圧放散速度に及ぼす影響, 化学工学会第80年会, 2015年3月19-21日, 東京(芝浦工業大学)(2015) ポスター発表

酒井友貴, 長田光正, 嶋田五百里, 福長博, 高橋伸英, 疎水性有機多孔質膜への吸収液の侵入がCO₂吸収速度へ及ぼす影響, 化学工学会第80年会, XE330, 3月19-21日, 東京(芝浦工業大学)(2015) ポスター発表

横道礼果, 高橋伸英, 嶋田五百里, 福長博, 無機多孔質中空糸膜の構造がCO₂の減圧フラッシュ放散速度へ及ぼす影響, 化学工学会第46回秋季大会, 2014年9月17-19日, 福岡(九州大学)(2014)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.fiber.shinshu-u.ac.jp/novhide-lab/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

高橋伸英 (TAKAHASHI, Nobuhide)
信州大学・学術研究院繊維学系・教授
研究者番号: 40377651