

## CO<sub>2</sub>ガス分離フィルタの作製とガス透過特性に関する研究

研究代表者 東京工業大学 大学院理工学研究科 磯部敏宏

### 1. 緒論

近年、短期間で CO<sub>2</sub> ガスの排出量を大幅に削減する方法として「二酸化炭素回収・貯留 (CCS; Carbon dioxide Capture and Storage)」が注目されている[1]. CCS は、工場や発電所など大規模な排出源から CO<sub>2</sub> を捕集し、地中・水中に封じ込める技術であり、主に CO<sub>2</sub> の分離・回収、輸送、圧入、貯留の4つのステージで構成される[2]. このうち、分離・回収技術の確立が CCS の実用化の最重要課題に位置付けられている. 分離・回収には、化学吸収法、物理吸収法、深冷分離法などさまざまな方法が実用化に向けて研究されているが、いずれの方法もコストが問題となっている. 一方、多孔質セラミックフィルタは、メンテナンスフリーでランニングコストが安価という利点があるため、CCS の分離・回収技術への応用が切望されている.

多孔質フィルタを用いてガスを分離する際に最適な細孔径は 1 – 100 nm と知られている. このサイズは、ゼオライトやメソポーラスシリカが有する細孔径と一致することから、これらの材料について様々な研究が展開されている[3]. 著者は、これらの材料が大型部材化に不適という欠点を有することから、一般的なセラミックス製造法であり、簡便かつ大型化が容易という特長を有する鋳込成形法でガス分離用フィルタの作製を検討している. 鋳込成形は、セラミック粒子に水と有機高分子を添加して調製したスラリーを吸水性の型に流し込む方法であり、セラミック粒子を配列することで生成した間隙をフィルタの細孔として利用している. 現在、広く使用されている集塵用セラミックフィルタは細孔径を粉塵のサイズ(数  $\mu\text{m}$ )に設定しており、原料に使用するセラミック粒子径は 1 – 数 10  $\mu\text{m}$  である. 一方、ガス分離に最適な 1 – 100 nm の細孔を生成するには、原料の粒子径は 10 – 100 nm である. 一般的なフィルタの作製条件では、添加する高分子のサイズ(概ね～数 10 nm)が原料に使用するセラミックスの粒子径(1 – 数 10  $\mu\text{m}$ )に比べ十分に小さく、分子自体の挙動を無視することができる. しかし、本研究で目的とする細孔径はこれよりさらに小さいため、ナノサイズのセラミック粒子を配列させる必要がある. この場合、高分子とセラミック粒子のサイズは同程度になるので、高分子の分子挙動は無視できなくなる. したがって、従来のセラミック製造プロセスでは考慮されない高分子添加剤のサイズや体積の調査をしなければならない.

そこで本研究では、多孔質セラミックフィルタの CCS への応用を念頭に、添加剤に用いる高分子の性質の評価とその結果を基に多孔質セラミックフィルタを作製することを目的とする. また、作製したフィルタのガス透過率及びガス分離能を測定することでフィルタの特性を評価する.

## 2. 実験方法

### 2.1. 有機高分子添加剤の評価

高分子の特性は、原子間力顕微鏡(AFM)のフォースカーブ液中測定法(JSPM-5200; JEOL, Tokyo, Japan)で評価した。ポリアクリル酸アンモニウム(PAA) (D-305, 中京油脂製)を 0.1 mass%に希釈した水溶液に、Si 基板を 24 h 浸漬し、基板表面に PAA を飽和吸着させた。その後、この水溶液中にカンチレバー (Si チップ：ばね定数 0.9 N/m) を挿入し、フォースカーブを測定することでカンチレバーと Si 基板間に働く力を測定した。

### 2.2. フィルタの成形条件

高純度アルミナ粉末(TM-DAR, 大明化学社製) 50 g に、蒸留水とポリアクリル酸アンモニウム(PAA) (D-305, 中京油脂製)をそれぞれ水粉体体積比 70 vol. %, 分散剤粉体質量比 0.5 – 0.8 mass%になるように添加し、混合器(AR-250, シンキー製)で 1 min 練り混ぜた。得られたスラリーを 20°C に設定した応力制御型回転二重円筒粘度計(RT20TI, HAAKE)を用いて剪断応力 0.54 – 10 – 0.54 Pa と変化させて粘度測定を行い、10 Pa 時の見掛け粘度を求めた。

### 2.3. フィルタの作製と特性評価

高純度アルミナ粉末に、蒸留水と PAA をそれぞれ水粉体体積比 70 vol. %, PAA 粉体質量比 0.62 mass%になるように添加し、混合器(AR-250, シンキー製)で 1 min 練り混ぜた。得られたスラリーを石膏型に鋳込み、直径約 20 mmφ, 厚さ約 2 mm に成形し、室温で 24 h 乾燥した後、1000 – 1300°C, 2 h の条件で焼成した。

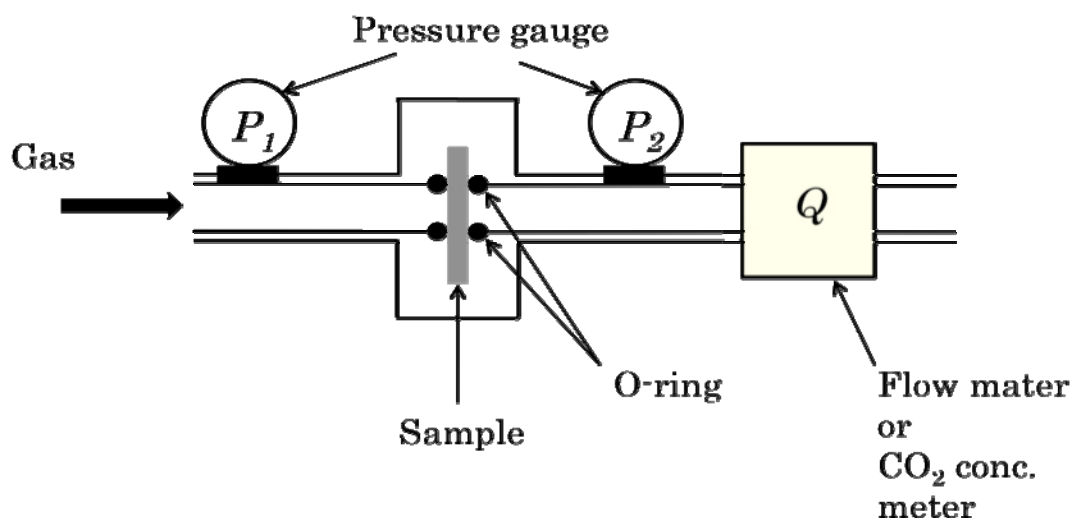


図 1. ガス透過計の模式図

フィルタの気孔率と細孔径分布はそれぞれアルキメデス法と水銀圧入法 (Pascal 140 and Pascal 240, CE Instruments, Italy) で求めた。ガス透過率は図 1 に示す自作装置を用いて測定した。20 mmφ のサンプルを装置中央部にセットした。装置の左手から N<sub>2</sub> ガス, CO<sub>2</sub> ガスを導入し, 気体導入時の圧力  $P_1$  と気体離脱時の圧力  $P_2$  の差  $\Delta P$  と, そのときの流量  $Q$  を測定し, 差圧と流量の関係を調査した。また, 次式よりガス透過率を求めた。

$$\mu = \frac{Q}{P_1 - P_2} \cdot \frac{\eta L}{A} \quad (1)$$

ここで, この透過速度は  $\mu$ ,  $P_1$  と  $P_2$  はそれぞれ

気体導入時の圧力と気体離脱時の圧力,  $Q$  は流量,  $A$  はサンプルの断面積,  $L$  はサンプル厚さ,  $\eta$  は気体の動粘性係数である (図 1)。式(1)からガス透過率を求めた。なお, 計算にあたって, 気体の動粘性係数は  $\eta = 1.75 \times 10^{-5}$  Pa とした。

ガス分離能の評価は, CO<sub>2</sub> 濃度が 20.6% の N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 混合ガスを導入し, 離脱後のガス中の CO<sub>2</sub> 濃度を測定し (CGP-1, 東亜 DKK 製), 次式から分離能  $S$  を計算した。

$$S = \frac{\Delta C}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

ここで,  $C_0$  は導入ガスの CO<sub>2</sub> 濃度 (20%)  $\Delta C$  はフィルタ透過前後の CO<sub>2</sub> 濃度である。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 有機高分子添加剤の評価

図 2 に AFM のフォースカーブ測定の結果を示す。固体表面間距離が 5 nm 以上では, 相互作用が観察されなかったが, 4 nm 以下で反発力が観察された。PAA 分子をランダムコイルと仮定し, サイズを見積もったところ, 約 2 nm であった。このサイズは, AFM で反発力が観察された距離の約半分であり, 基板とプローブに PAA がひとつずつ吸着していると仮定した場合の距離によく一致した。この結果をもとに, 固体表面に吸着した高分子のサイズを 2 nm と仮定し, フィルタに最適な原料のセラミック粒子のサイズを見積もった。図 3 に模式図を示す。直径  $R$  のセラミック粒子を, ランダムパッキングする場合, 粒子の表面に摩擦がないと仮定すると気孔率は約 37% となり, そのときの平均配位数は約 6 である[4]。したがって, 粒子をパッキングした時に形成する間隙は, 図 3 に示す形状で存在すると考えられる。ここで, 粒子サイズ

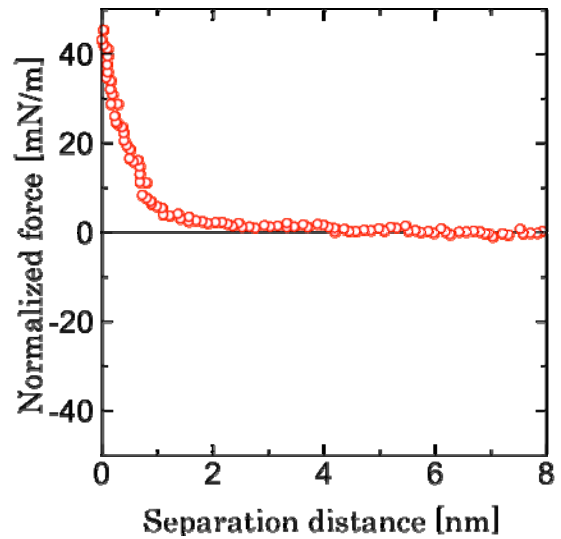


図 2. AFM による有機高分子添加剤のフォースカーブ測定

$R$ と形成する細孔径  $x$ は、式(3)で表される.

$$R = (\sqrt{2} + 1)x - 4 \quad (3)$$

また, 本研究で使用する  $\text{CO}_2$  濃度が 20.6%の  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  混合ガス中の  $\text{N}_2$ と  $\text{CO}_2$ の平均自由行程を見積もったところ, それぞれ約 63 と 54 nm であった. したがって, 63 nm 以上の細孔を通過する場合, 気体は粘性流として振舞い, 分離不可能である. 一方, 細孔径が 63 nm より小さい場合は分離可能となる. そこで, フィルタの細孔径を 63 nm とした場合, フィルタの作製に最適なセラミック粒子のサイズ  $R$ を式(3)から概算したところ, 約 150 nm と概算された.

以上の結果から, 本研究で使用するセラミック粒子を平均粒径が約 150 nm のアルミナを使用した.

### 3.2. スラリーの粘度測定と成形

図4にPAAとスラリーの見かけ粘度の関係を示す. 見かけ粘度は0.62 mass%までは, 添加量の増加に伴い減少し, 0.62 mass%のとき最小粘度(約8 mPa・s)となった. さらに添加すると上昇する傾向が見られた. また, 0.62 mass%PAAを添加して調製したスラリー中のアルミナ粒子の粒度分布を測定したところ, 約 200 nmのみにピークが存在した. この値は走

査型電子顕微鏡から直接観察される1次粒径に相当することから, アルミナ粒子が溶媒中によく分散しているとわかった. 以上のことから, 分散剤の最適添加量は0.62 mass%と決定し, アルミナ粉末, 70 vol. %の蒸留水と0.62 mass%のPAAから調製したスラリーを鋳込成形した.

図5に成形体の焼成温度とアルキメデス法で求めた気孔率および水銀圧入法で求めた平均細孔径の関係を示す. 加熱温度1100℃以下では, 気孔率, 平均細孔径ともに, それぞれ約45%と約50–60 nmでほぼ一定であった. これらの値は, 3.1.で計算した値(気孔率: 約37%, 細孔径: 約63 nm)とほぼ一致した. 以上のことから, セラミック粒子は鋳込成形時にランダムにパッキングし, 目的とする微構造を形成したと考えられる. また,

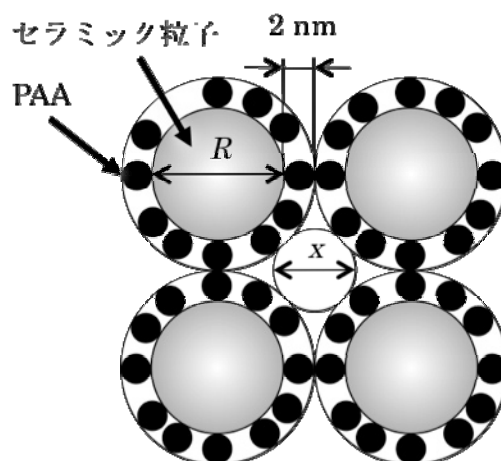


図 3. ランダムパッキング時に形成される細孔のモデル

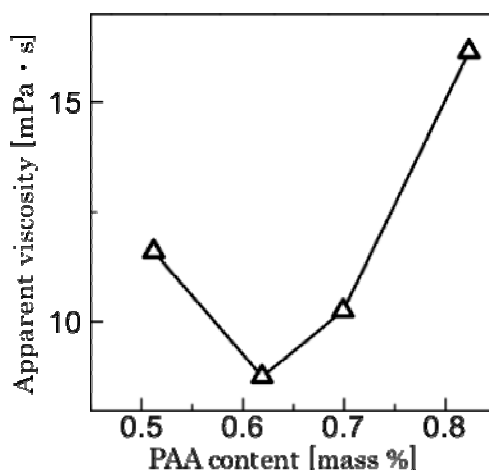


図 4. PAA 添加量とスラリーの見かけ粘度の関係

1100℃以下の熱処理では、微構造に大きな変化はなく、形成された構造が維持されていると考えられる。一方、1150℃以上で焼成した場合、温度の上昇に伴い、気孔率、平均細孔径ともに減少した。これは温度上昇に伴い多孔体の焼結が進んだためと考えられる。

### 3.3. ガス透過特性と分離能

図6にフィルタの気孔率とN<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>ガス透過率の関係を示す。気孔率が5%のとき、いずれのガスも透過率は測定限界以下であった。15%以上で透過率が測定され、気孔率の上昇に伴い、透過率の増加が見られた。また、いずれの気孔率においても、CO<sub>2</sub>ガスの透過率よりN<sub>2</sub>の透過率の方が高かった。

同一の条件下、同一のフィルタでn成分からなる混合気体中の気体成分iと気体成分jの透過率をそれぞれ $\mu_i$ 、 $\mu_j$ とすると、気体i成分の気体j成分に対する分離係数 $\alpha_{i,j}$ は次式となる。

$$\alpha_{i,j} = \mu_i / \mu_j \quad (4)$$

式(4)より $\alpha$ を見積もったところ、気孔率が15%では約0.43であったが、気孔率が約40%では0.66であった。

また、透過前後の混合ガスに含まれるガス成分の分圧をそれぞれ、 $x$ 、 $y$ とすると

$$y_i = 50 \left[ C - \left\{ C^2 - \frac{4x_i \alpha_{i,j}}{(P_1 - P_2)(\alpha_{i,j} - 1)} \right\}^{1/2} \right] \quad (5)$$

$$C = \frac{1 + [x_i + (P_1 - P_2)](\alpha_{i,j} - 1)}{(P_1 - P_2)(\alpha_{i,j} - 1)} \quad (6)$$

と表せる。

気孔率40%の多孔質セラミックフィルタについて、ガス分離試験をしたところ、フィルタ透過前のCO<sub>2</sub>濃度は20.6%であったが、フィルタ透過後は14.4%であり、約30.1%のCO<sub>2</sub>ガスの回

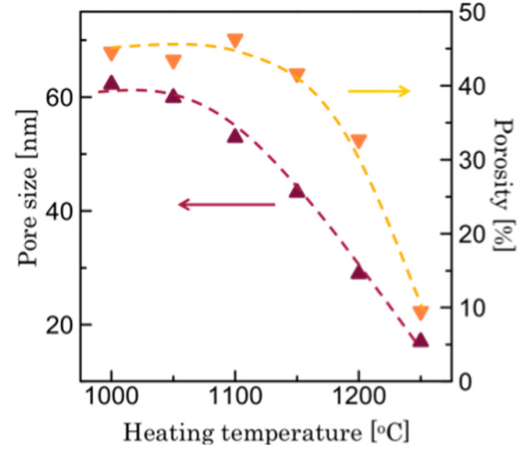


図5. 焼成温度と気孔率及び細孔径の関係

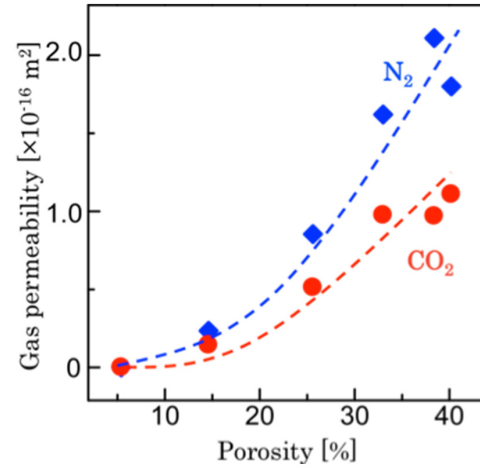


図6. 気孔率とガス透過率の関係

収に成功した. この値は, 式(5), (6)から求められるフィルタ透過後の  $\text{CO}_2$  濃度は 15.6% (回収率約 24%) とよく一致した.

#### 4. 結論

本研究では, 鋳込成形法で多孔質セラミックフィルタを作製し,  $\text{CO}_2$  分離能を評価した. 得られた結果を下記にまとめる.

1. 固体表面に吸着したPAAのサイズをAFMで見積もったところ, 約2 nmであった.
2.  $\text{CO}_2$  濃度が20.6%の $\text{N}_2/\text{CO}_2$ 混合ガス中の $\text{N}_2$ と $\text{CO}_2$ の平均自由行程を見積もったところ, それぞれ約63と54 nmであった. この結果をもとに, フィルタに最適なセラミック原料の粒径を計算したところ, 約150 nmであった.
3. このアルミナ粒子を出発原料にしてスラリーを調製した場合, アルミナ粒子の分散に最適なPAA添加量は0.62 mass%であった. また, 最適添加量で調製したスラリーでは, 溶媒にアルミナがよく分散した.
4. 鋳込成形法で得られたフィルタの焼成温度と気孔率および細孔径の関係を調査したところ, 焼成温度1100℃までは変化が見られなかったが, 1150℃以上では, 焼成温度の上昇とともに気孔率, 細孔径ともに減少した.
5. フィルタのガス透過率を測定したところ, いずれの気孔率においても $\text{CO}_2$ ガスの透過率より $\text{N}_2$ の透過率の方が高かった. 式(2)より求めた分離係数 $\alpha$ は気孔率が約40%で最大値0.66と計算された.
6.  $\text{CO}_2$ を20.6%含む $\text{N}_2/\text{CO}_2$ 混合ガスから $\text{CO}_2$ の分離試験を行ったところ, 混合ガス中から約30.1%の $\text{CO}_2$ の回収に成功した. この値は, 理論式とよく一致した.

#### 5. 今後の課題

本研究では, 添加剤の分子サイズや粒子径に計算し, フィルタの作製条件を最適化することで, フィルタの細孔径を高度に制御することに成功した. 一方, 分離能のさらなる向上には分離係数 $\alpha$ の向上が必須である. また, 式(6), (7)から分離特性を向上するには, ガス透過率の向上も有効と考えられる. いずれの方法も多孔質セラミックフィルタの微構造のさらなる改善で達成できると考えられることから, 分離に最適な微構造の設計が必要と考えられる.

#### 謝辞

本研究は JFE21世紀財団の技術研究助成を受けて行われたものである. 財団の助成に心から謝意を表する.

参考文献

- [1] Metz, B; Davidsion, O; Coninck, H; Meyer, L, *Carbon Dioxide Capture and Storage*, Cambrigde Press (2005)
- [2] 経済産業省, *Cool Earth-エネルギー革新技术計画*, 9 – 11 (2005)
- [3] Wee S.L., Tye C.T., Bhatia S., “Membrane separation process-Pervaporation through zeolite membrane”, *Separation and Purification Technology*, **63**, 500 – 516 (2008)
- [4] Song, C; Wang, P; Makse, H.A, “A phase diagram for jammed matter”, *Nature*, **453**, 629 – 632 (2007)