

氏 名 メッサウディ ブラヒム
Messaoudi Brahim
 学位(専攻分野) 博 士 (工 学)
 学 位 記 番 号 工 博 第 1639 号
 学位授与の日付 平 成 9 年 3 月 24 日
 学位授与の要件 学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
 研究科・専攻 工 学 研 究 科 化 学 工 学 専 攻
 学位論文題目 **Removal and Recovery of Carbon Dioxide from Gas Mixtures**
 (混合ガスからの二酸化炭素の除去及び回収)

論文調査委員 (主 査)
 教 授 岡 崎 守 男 教 授 橋 本 健 治 教 授 谷 垣 昌 敬

論 文 内 容 の 要 旨

排ガスからの温室効果ガス、二酸化炭素 (CO_2) の分離・回収は、 CO_2 固定化技術の中の重要な要素技術である。本論文は、 CO_2 の分離・回収の有力な方法である、化学吸収法と膜法について化学工学的な研究成果を4つの章(第1部と第2部)にまとめ、それに緒言と結言を加えて全6章で構成されている。

まず、第1章で本論文の背景と目的を明らかにした上で、第1部において化学吸収法では吸収した CO_2 を取り出すための熱エネルギーが従来のアミンに比べて少ない立体障害アミンに着目し、第2章ではその一種である2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (AMP) の水溶液による CO_2 の反応吸収機構と水溶液中での CO_2 -AMP 間の反応の速度論を明らかにしている。すなわち反応速度は CO_2 濃度に1次、AMP 濃度に1次で表され、従来よりも広い温度範囲で2次反応速度定数値を求めている。また速度解析に必要であると同時に吸収速度の推算にも必要な物性値(ガスの溶解度と拡散係数)を測定し、推算式を得ている。第3章では疎水性の多孔性中空糸 (PTFE 中空糸) を隔壁に用いた気液接触装置を試作し、同様に CO_2 の AMP 水溶液への吸収を行い、速度論の妥当性を確かめている。さらに実用化を目的に吸収特性を種々検討するとともに、単一の接触装置で吸収と放散(吸収液再生)を同時に行うことの可能性を検討し、20h は安定に操作できることを確認している。

排ガスからの CO_2 の分離が大流量のもとで安定的に行われる必要がある点を勘案し、第2部では気体透過係数の大きい高分子膜を用いた CO_2 分離プロセスの基礎的な検討結果をまとめている。分離膜には酸素富化膜として有効なポリ-4-メチルペンテン-1 (PMP) を用い、まず、第4章において CO_2 、 O_2 、 N_2 の収着平衡と透過係数の圧力依存性の実測結果をもとに収着・透過機構を検討している。用いた PMP 膜のガラス転移温度は実験温度に近いので CO_2 の収着と透過には CO_2 による可塑化効果が現れ、ガラス状高分子に有効な二元収着／移動モデルは成り立たず、透過係数の圧力依存性は自由体積モデルで説明できることを明らかにしている。また、 CO_2 収着により純粋な PMP のガラス転移温度が低下する、すなわ

ち濃度転移が生じることを指摘し、収着等温線を定性的に説明している。第5章では、CO₂-空気混合ガス中のCO₂の透過係数の圧力依存性が同一のCO₂分圧で比較したときCO₂純ガスの透過係数の圧力依存性よりも弱くなる実験結果に対して、可塑化効果と同時に圧縮効果も現れてくるためであることを考慮して、自由体積モデルで矛盾なく説明している。またO₂の透過係数は純ガスの場合には圧力に依存しないが、CO₂-空気混合ガス系のO₂の透過係数は上流のO₂分圧とともに増大するが、これも共存ガスCO₂による可塑化効果が現れたためであり、自由体積モデルによって説明している。さらに三酢酸セルロース膜およびメタクリル酸メチル-アクリル酸 n-ブチル共重合体膜の同様な混合ガス系の透過係数の圧力依存性に関する既往の実験結果も自由体積モデルで説明している。これらの知見はガラス転移点に近い温度で分離膜を用いる場合に有用である。

第6章では本論文の結論と将来の研究課題に関する提言をまとめている。

論文審査の結果の要旨

本論文は温室効果ガス、二酸化炭素(CO₂)の固定化技術の中の重要な要素技術である化学吸収法と膜法によるCO₂分離・回収について化学工学的研究成果をまとめたものである。第1章で論文の背景と目的を明らかにした上で、第1部(第2, 3章)において吸収したCO₂を取り出すための熱エネルギーが従来のアミンに比べて少ない立体障害アミンに着目し、その一種である2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)の水溶液によるCO₂の反応吸収機構と液中でのCO₂-AMP間の反応速度を明らかにし、疎水多孔性中空糸(PTFE中空糸)を隔壁に用いた気液接触装置を用いて速度論の妥当性を確かめている。第2部(4, 5章)では気体透過係数の大きい高分子膜、ポリ-4-メチルペンテン-1(PMP)膜を用いたCO₂分離プロセスの基礎的な検討を行っている。その主な研究成果は以下のように要約される。

- (1) 水溶液中でのCO₂とAMPの反応はCO₂に1次、AMPに1次で表され、従来よりも広い温度範囲で2次反応速度定数値を求めている。
- (2) PTFE中空糸を隔壁とした気液接触装置においてCO₂-AMPの速度論の妥当性を確かめている。さらに同時吸収・放散(吸収液再生)は20hは安定に操作できることを確認している。
- (3) PMP膜におけるCO₂の収着と透過にはCO₂による可塑化効果が現れ、ガラス状高分子に有効な二元収着/移動モデルは成り立たず、透過係数の圧力依存性は自由体積モデルで説明できることを明らかにしている。
- (4) CO₂-空気混合ガス中のCO₂の透過係数の圧力依存性には可塑化効果と圧縮効果が同時に現れてくるが、これも自由体積モデルで矛盾なく説明している。

以上、本論文は温室効果ガスCO₂の分離・回収のための化学吸収法と膜法について、実用化を念頭においた系の化学吸収機構および膜透過機構を明らかにしたもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成9年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。