

# 革新的CO<sub>2</sub>分離回収技術シンポジウム

地球温暖化防止に貢献する固体吸収材及び膜による分離回収技術の最新動向

## 高分子分離膜技術によるCO<sub>2</sub>分離回収

2022年2月2日

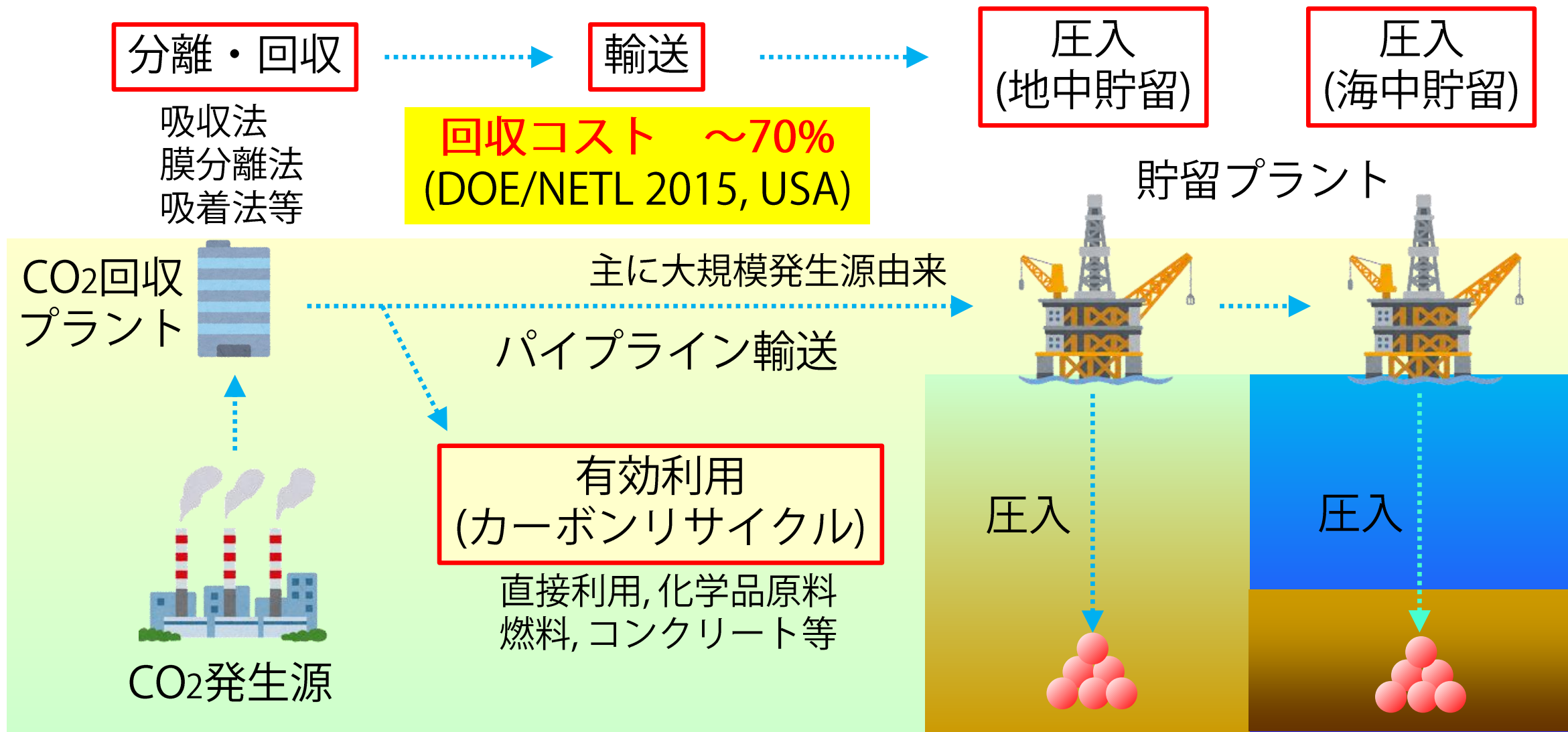
東京農工大学

兼橋 真二

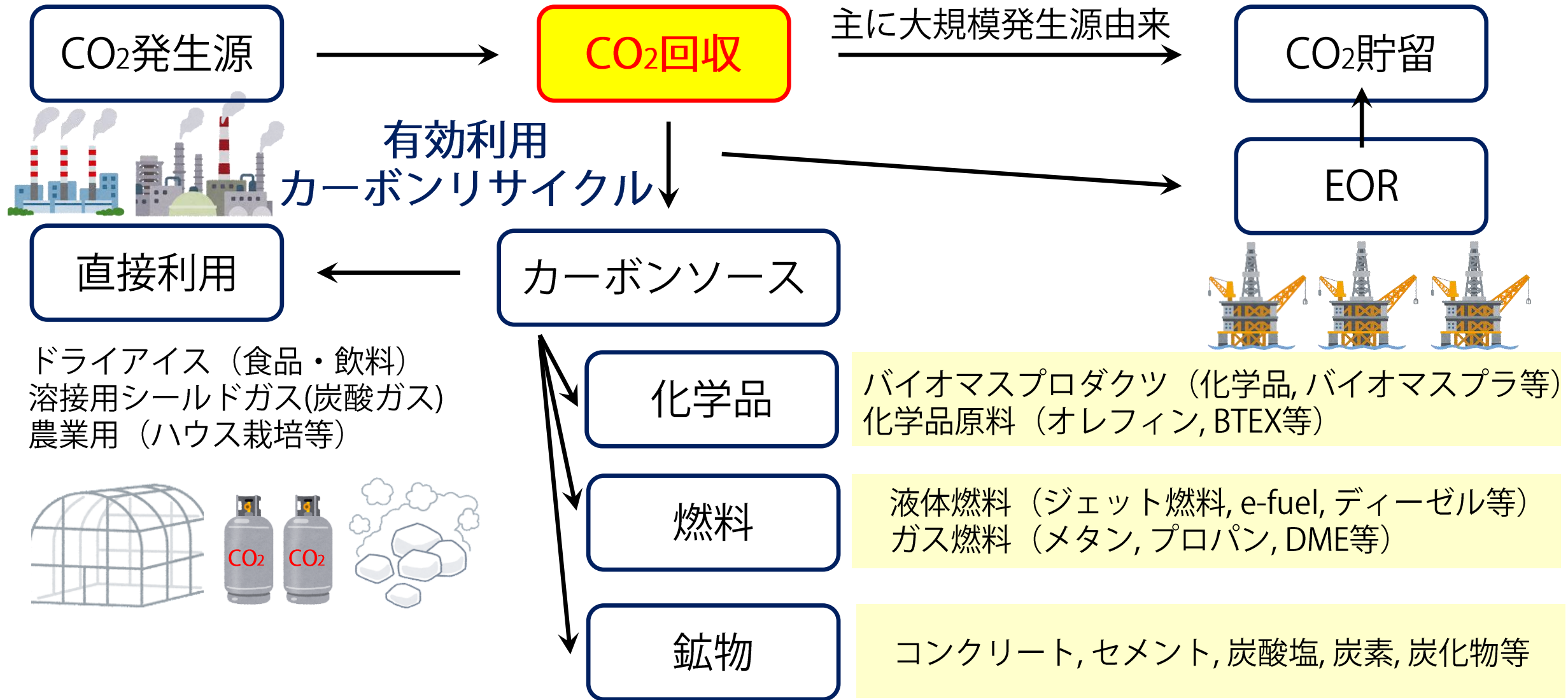
## 高分子分離膜技術によるCO<sub>2</sub>分離回収

1. CO<sub>2</sub>分離回収の重要性
2. 膜分離技術
3. 最近の研究開発動向
4. 今後の展望

# Carbon Capture and Storage (CCS), -Utilization (CCU)



# CCS・CCUにおけるCO<sub>2</sub>分離回収技術の役割



# CO<sub>2</sub>排出源と分離対象

## ✓ 燃焼後回収 (post-combustion)

分離対象：CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 圧力：大気圧 CO<sub>2</sub>濃度：6～14% (～中濃度)  
少量成分：水, 酸性ガス成分, フライアッシュ等  
固定発生源は発電所, 化学工場 (～大規模)



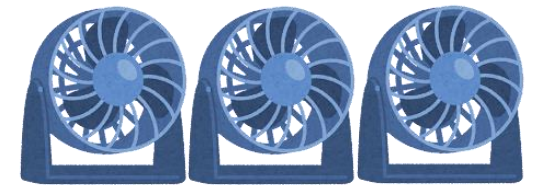
## ✓ 燃焼前回収 (pre-combustion)

CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>分離 圧力は～4MPa CO<sub>2</sub>濃度：～40%程度 (高濃度)  
少量成分：水, 硫化水素, 窒素, 一酸化炭素等  
固定発生源：発電所 (～大規模)



## ✓ 天然ガス精製 (natural gas sweetening)

CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分離 圧力：～8MPa CO<sub>2</sub>濃度：10%程度 (産出地による)  
少量成分：炭化水素, 水, 酸性ガス成分, 水銀等  
固定発生源：陸上または海上 (～大規模)

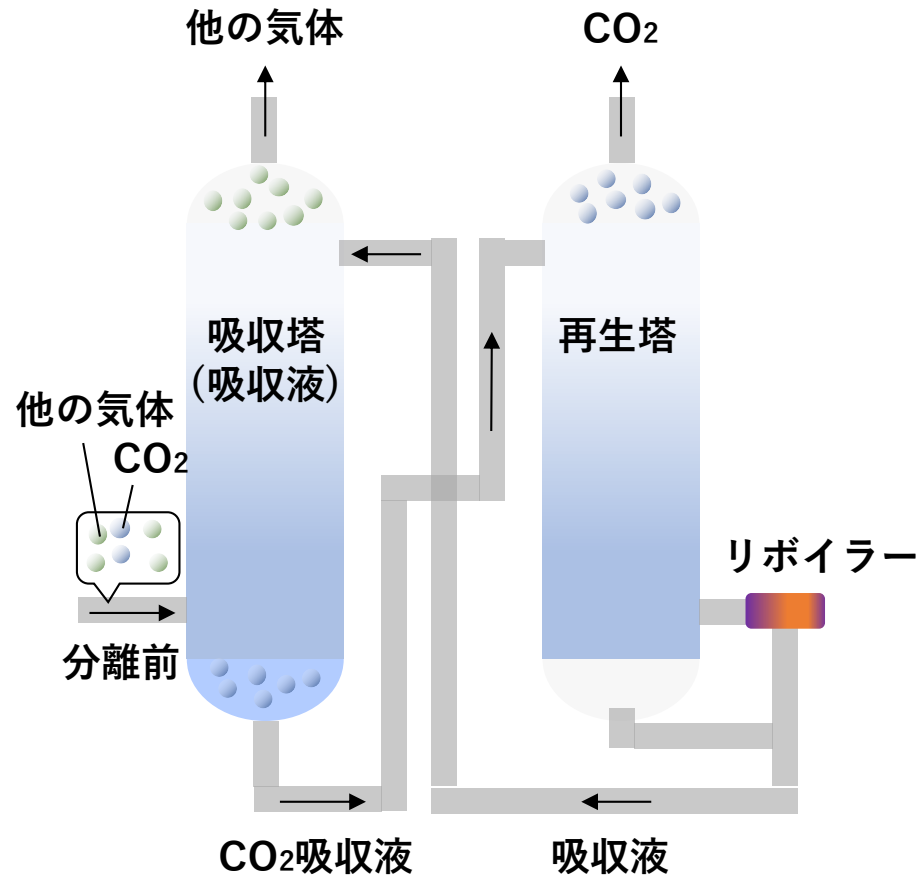


## ✓ ダイレクトエアーキャプチャー (DAC)

CO<sub>2</sub>/Air分離 圧力：大気圧 CO<sub>2</sub>濃度：0.04%程度  
少量成分：水, 窒素, 酸素等  
固定発生源：基本的に制限なし (ただし設備規模・回収技術による)

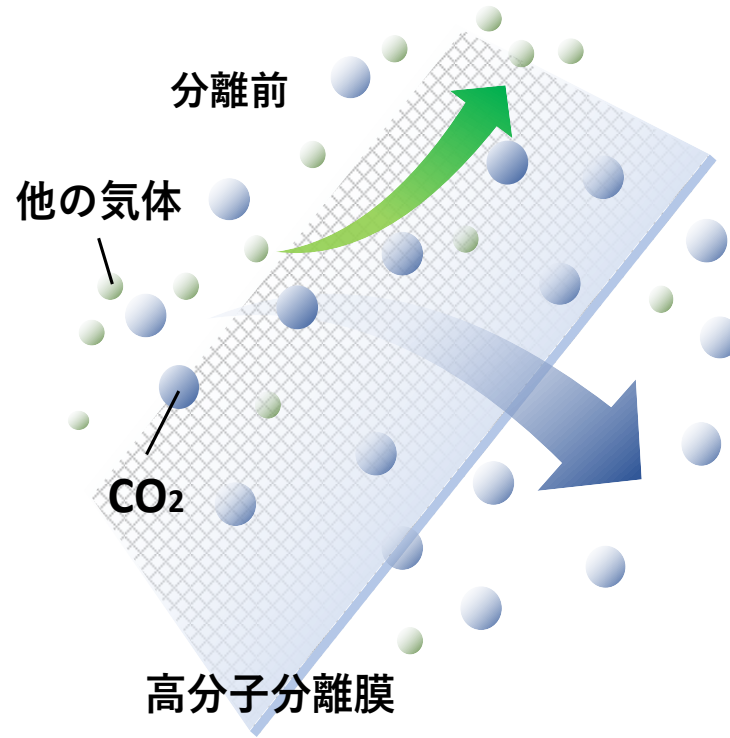


# 現行の主なCO<sub>2</sub>回収技術



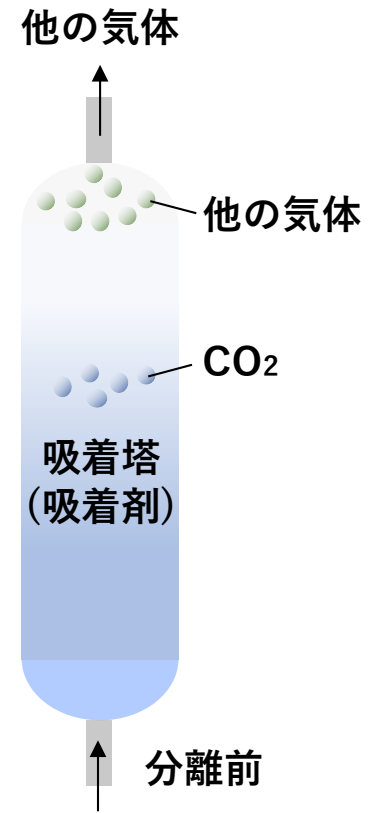
吸収法

化学吸収, 物理吸収



膜分離法

溶解拡散, 促進輸送, 分子ふるい



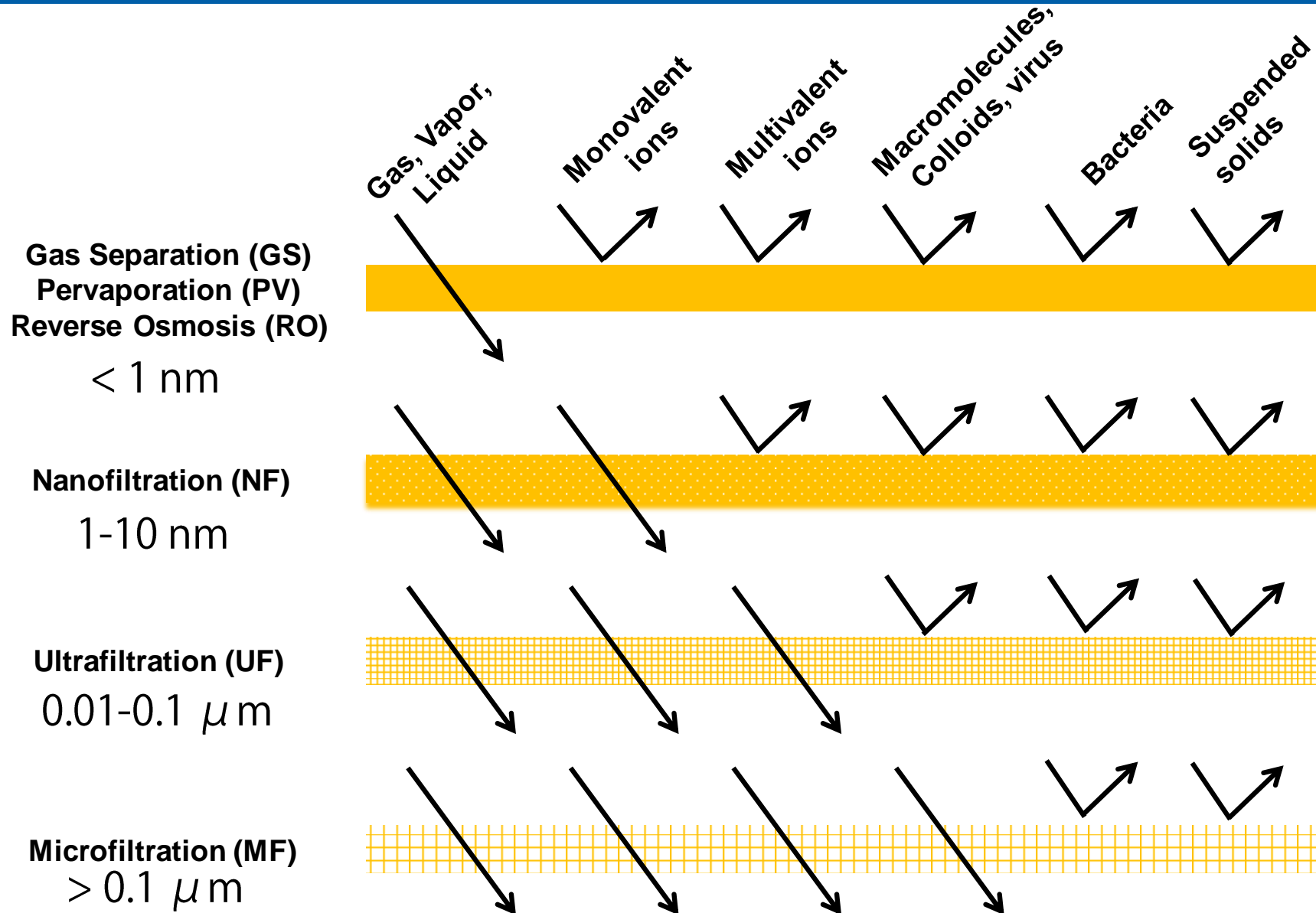
吸着法

物理吸着

## 高分子分離膜技術によるCO<sub>2</sub>分離回収

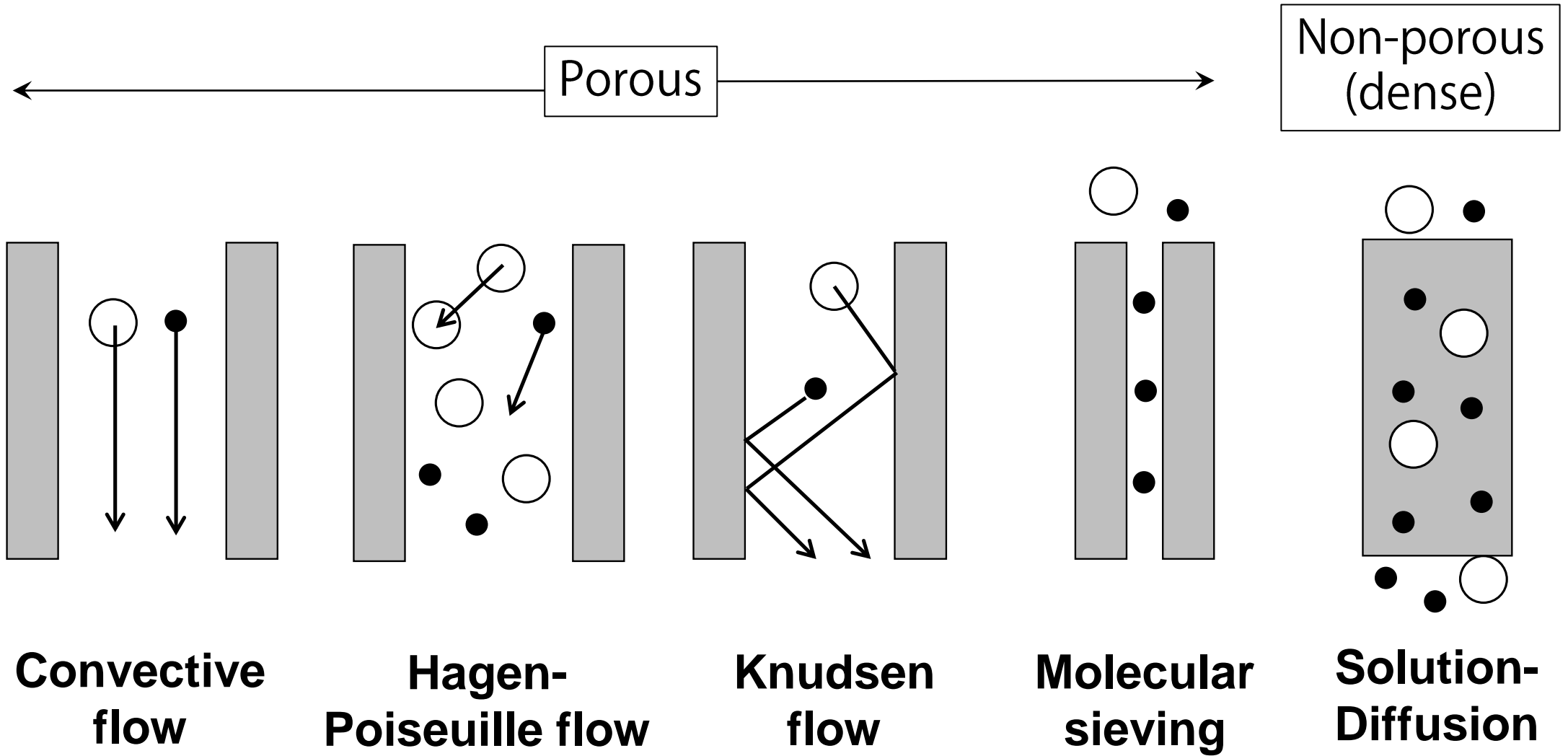
1. CO<sub>2</sub>分離回収の重要性
2. 膜分離技術
3. 最近の研究開発動向
4. 今後の展望

# 膜の構造と種類

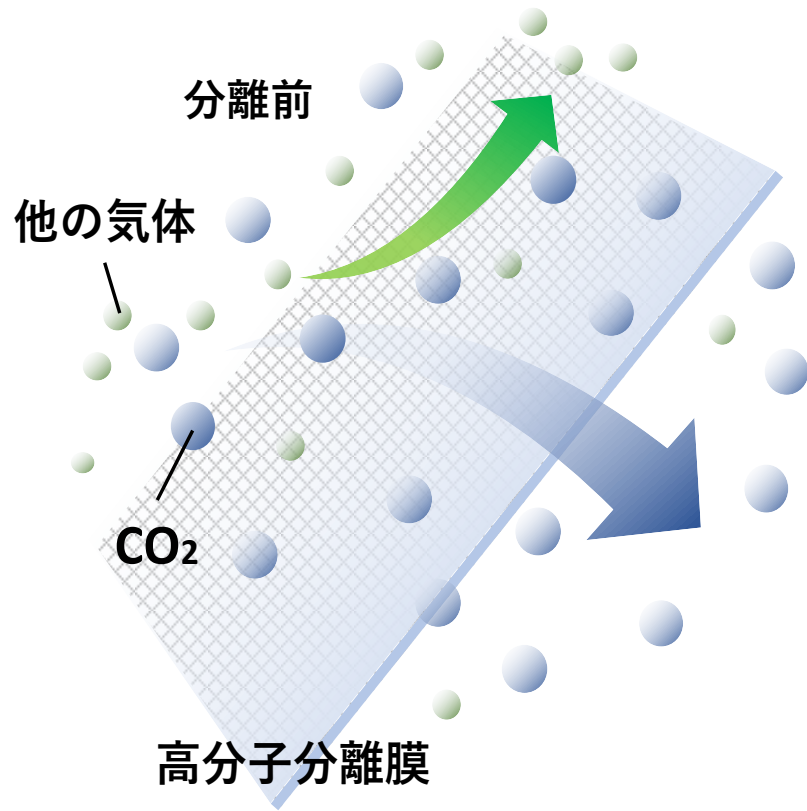




# 多孔質と非多孔質構造



# 膜分離技術

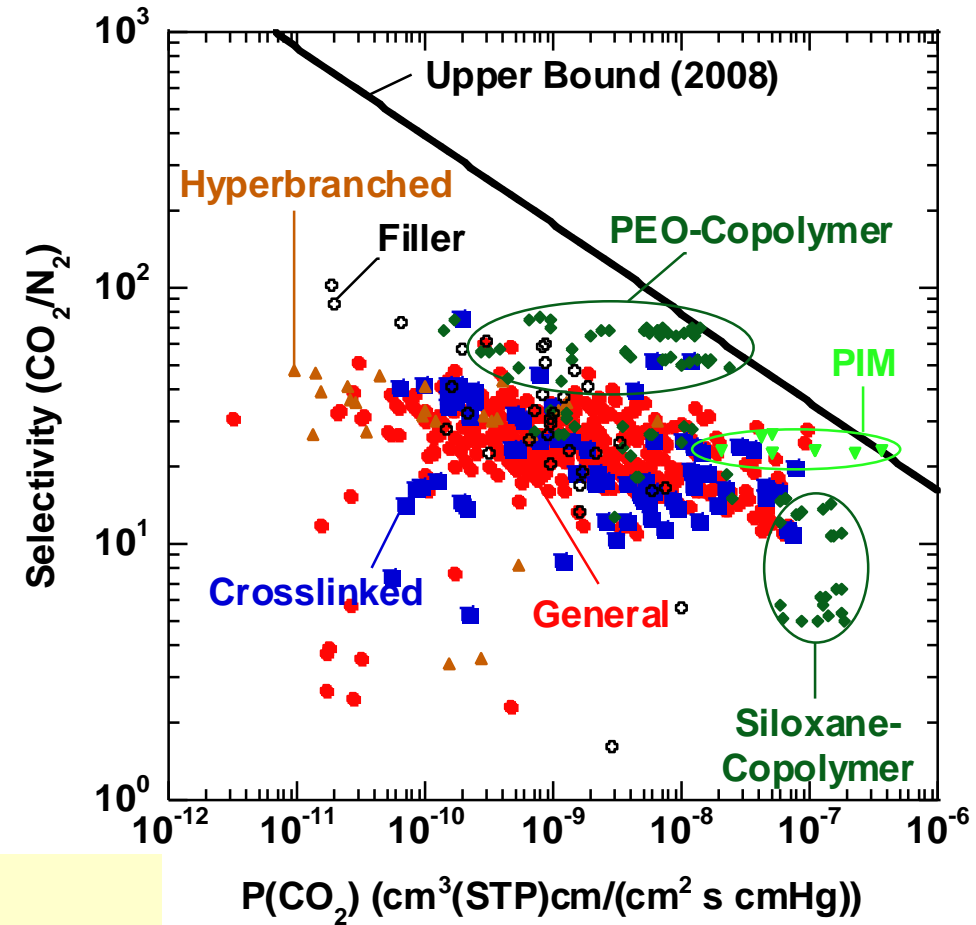


## 原理

- 溶解-拡散
- 分子ふるい
- 促進輸送

## 特長

- 省スペース
- 相変化をともしなわない  
グリーンな分離技術  
(省エネルギー)
- 容易な設備導入
- 簡便な操作性



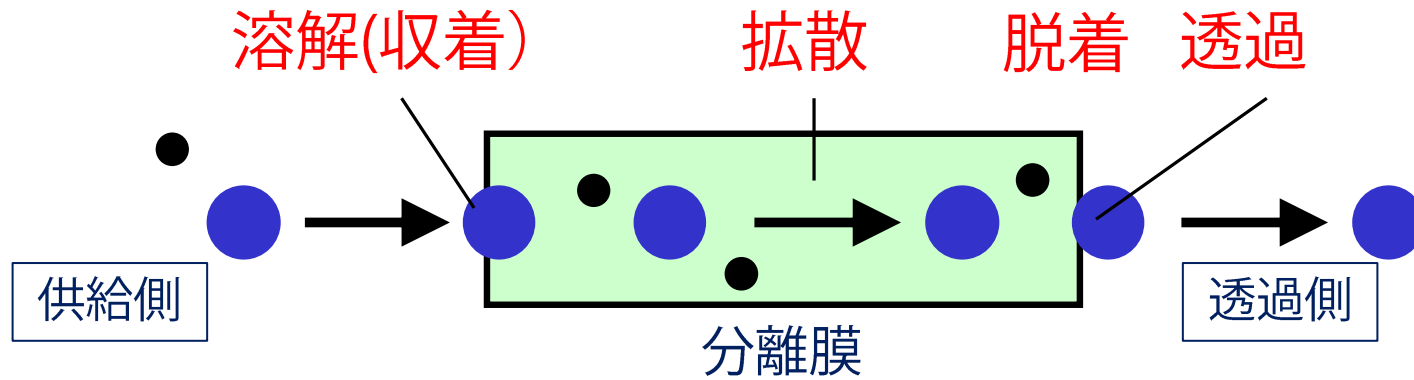
## ✓ 高分子系分離膜研究の方向性

- 高い気体透過性と分離性の発現 (トレード オ関係の打破)
- 膜性能安定化 (物理エージング, 可塑化抑制, 酸性ガス耐性など)
- 薄膜化 (モジュール化), プロセスシミュレーションなど

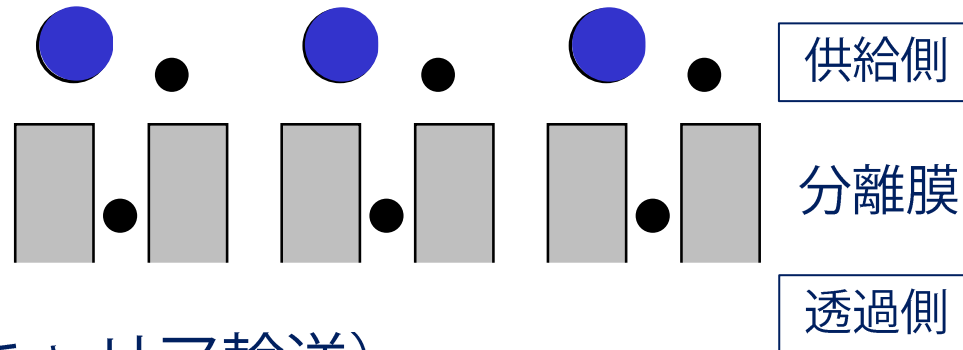
透過係数：素材固有値の比較  
透過量：製品性能の比較

# 膜の気体透過・分離機構

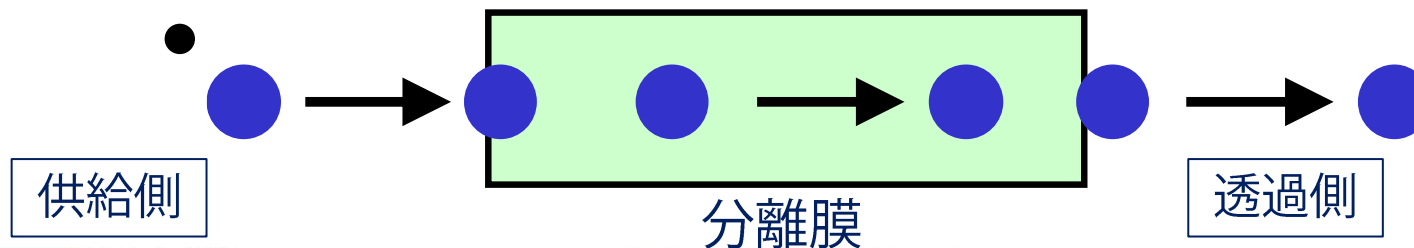
## 1. 溶解-拡散機構



## 2. 分子ふるい



## 3. 促進輸送 (キャリア輸送)



## 膜素材の影響因子

- 気体との親和性：溶解性
- 未緩和体積：溶解性
- 自由体積（空間）：拡散性

- 気体との親和性：溶解性
- 孔径制御：拡散性（分離性）

- CO<sub>2</sub>との反応性：溶解性
- 親水性

# 実用的な分離膜に求められる特性

- ✓ 膜モジュールでの高透過性（素材の透過係数だけではない）
- ✓ 膜素材および膜分離プロセスを考慮した高い回収率
- ✓ 膜素材の欠損なき均一な薄膜製造技術
- ✓ 膜モジュールでの膜性能の長期安定性（実ガス耐性）
- ✓ 経済的な製造プロセス



## 高分子分離膜技術によるCO<sub>2</sub>分離回収

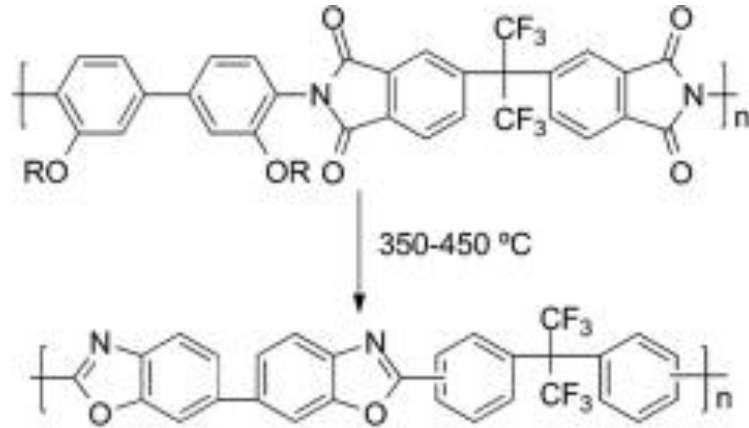
1. CO<sub>2</sub>分離回収の重要性
2. 膜分離技術
3. 最近の研究開発動向
4. 今後の展望

# 最近の高分子系分離膜の研究動向

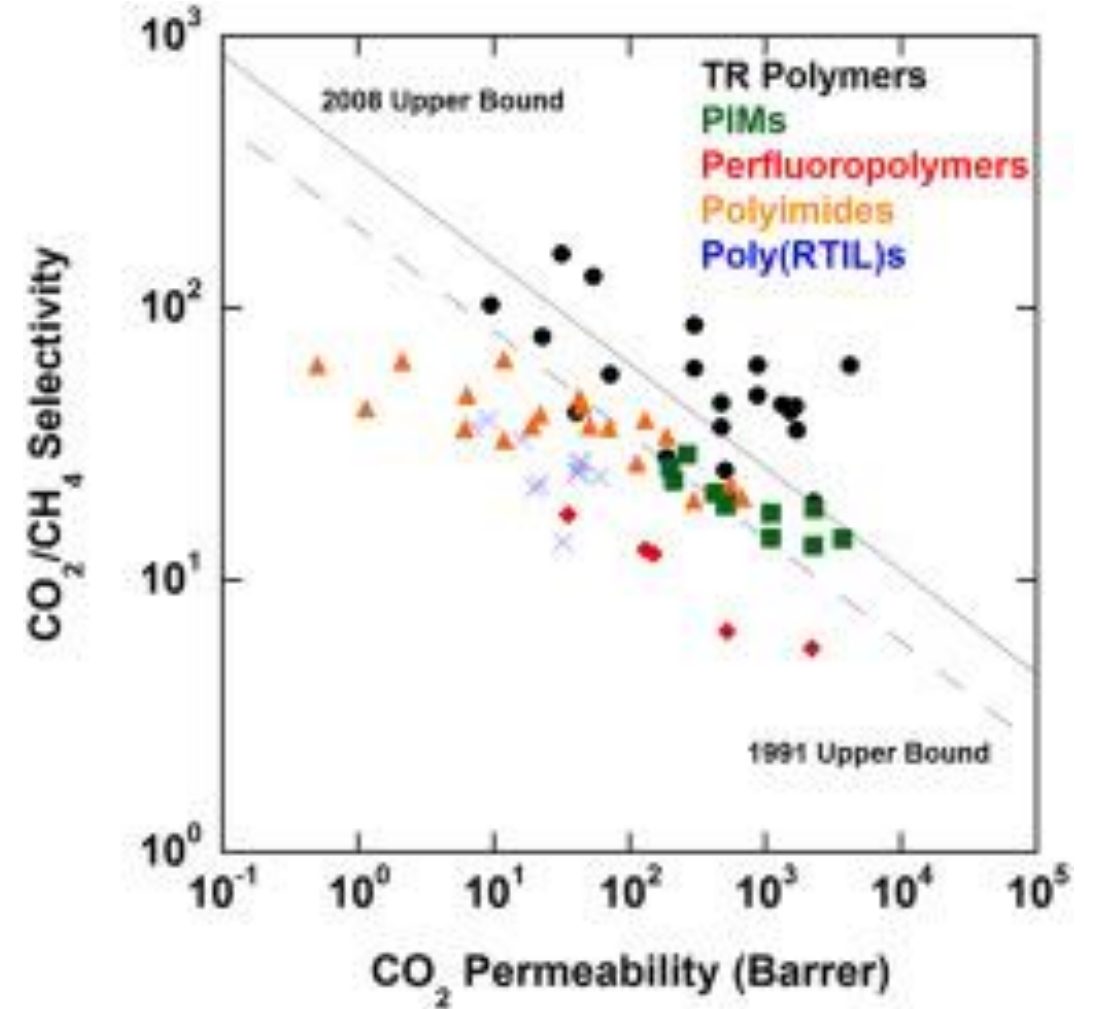
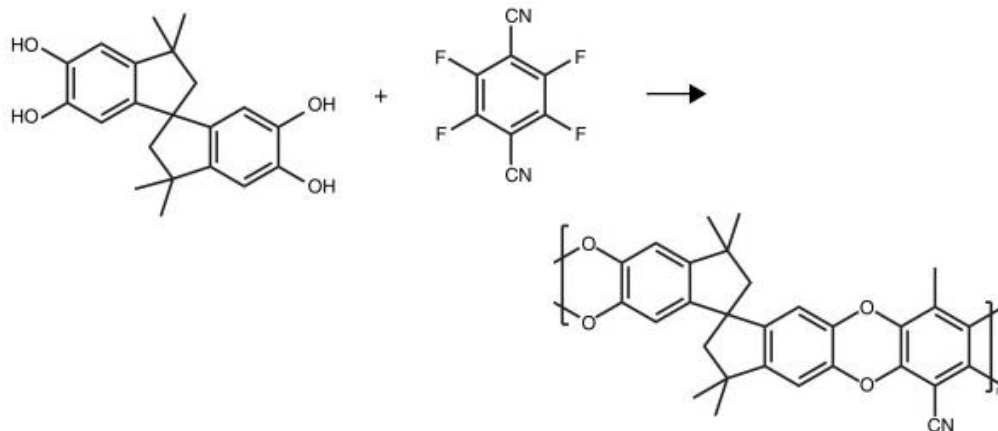
- ✓ 高透過性ポリマー（剛直ポリマー）
- ✓ 高分子ハイブリッド分離膜（Mixed Matrix Membrane）
- ✓ 促進輸送（キャリア輸送）膜
- ✓ ナノメンブレン（超薄膜）
- ✓ 超臨界CO<sub>2</sub>による高分子改質
- ✓ 実ガスの影響
- ✓ 膜モジュール・分離プロセスシミュレーション
- ✓ 他の技術との融合（メンブレンコンタクター）
- ✓ バイオマス由来の分離膜（バイオベースポリマー）等

# 高透過性剛直ポリマー

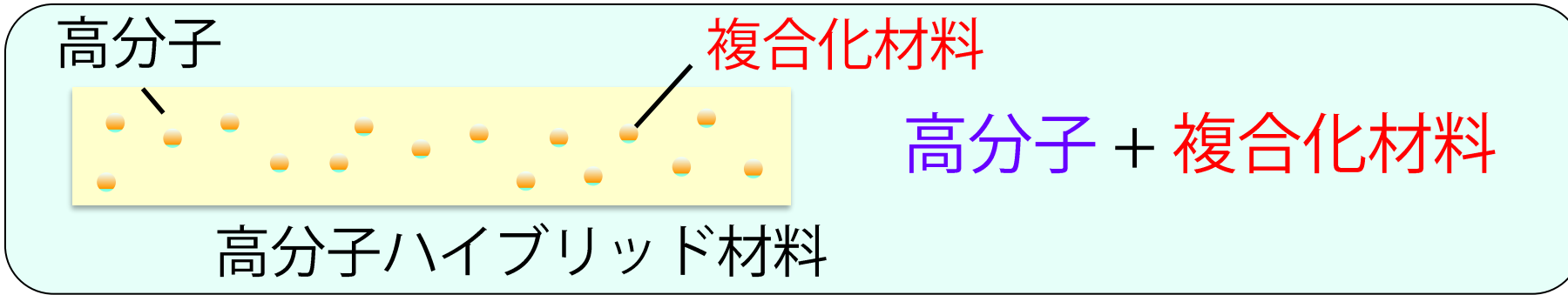
## ✓ 熱転移 (TR) ポリマー



## ✓ Polymer Intrinsic Microporosity



# 高分子ハイブリッド材料

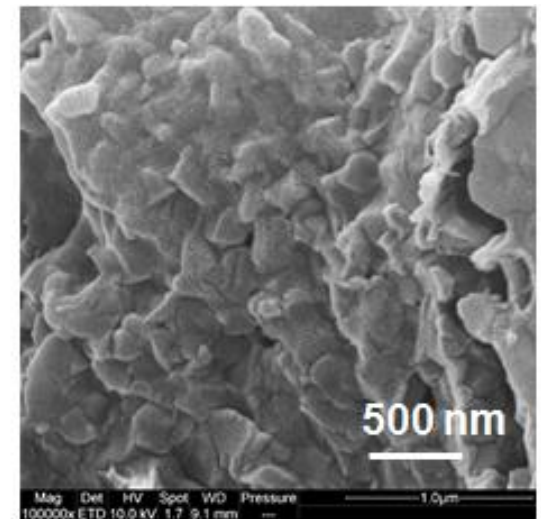
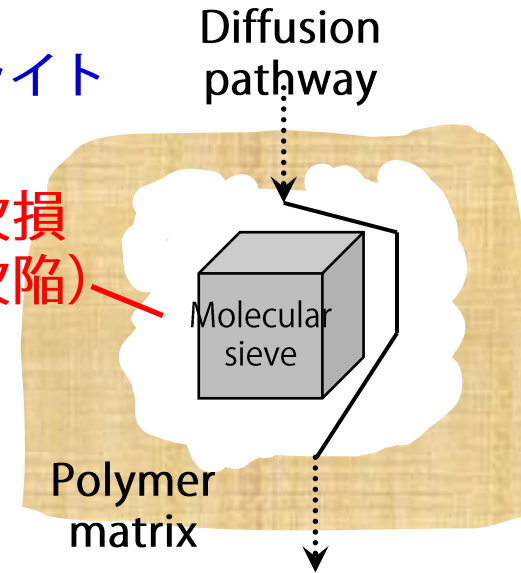
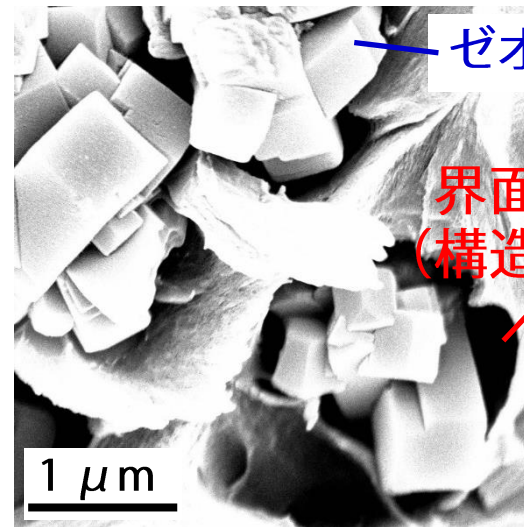


## 固体複合化材料

- ・ シリカ/アルミナ
- ・ ゼオライト
- ・ MOF、POP
- ・ カーボンetc

## 特長

- ・ 機械的強度の向上
- ・ 耐熱性の向上
- ・ 耐摩耗性の向上
- ・ ガスバリア性の向上
- ・ 分離性能の向上
- ・ 物理エージングの抑制
- ・ 可塑化の抑制

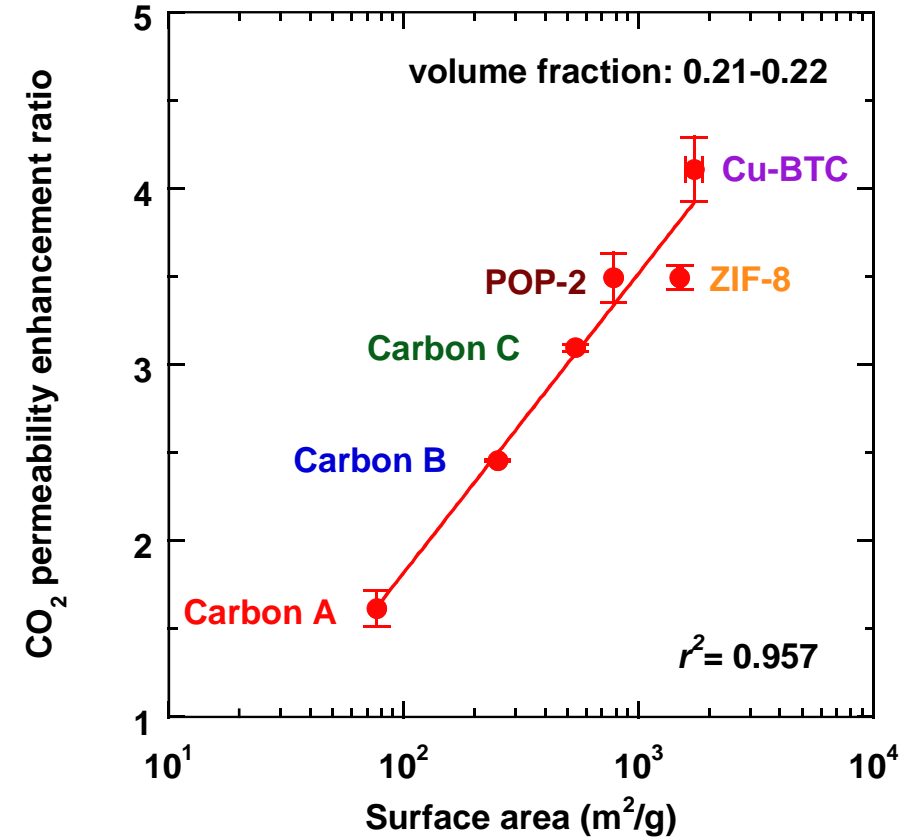
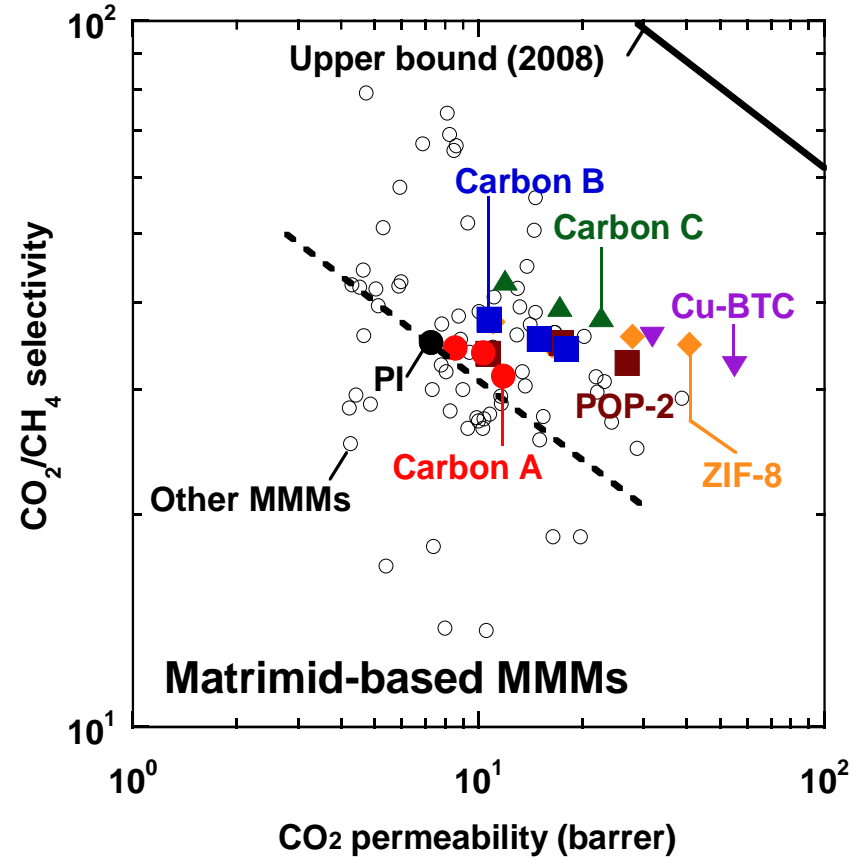
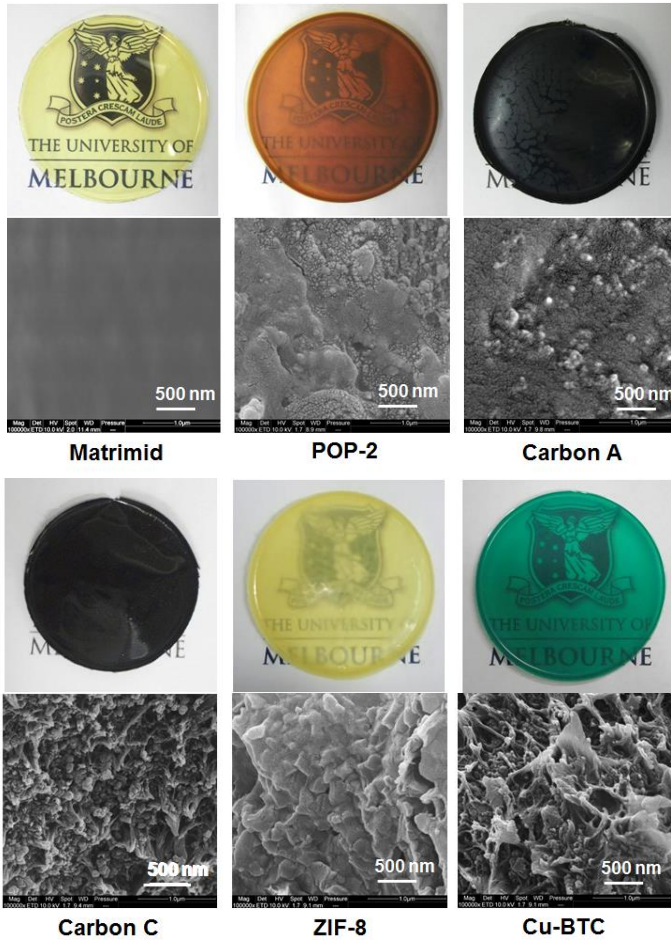


## 課題

- ・ フィラーの分散制御 (モルフォロジーコントロール)
- ・ 構造欠陥の抑制
- ・ 欠損のない薄膜の形成

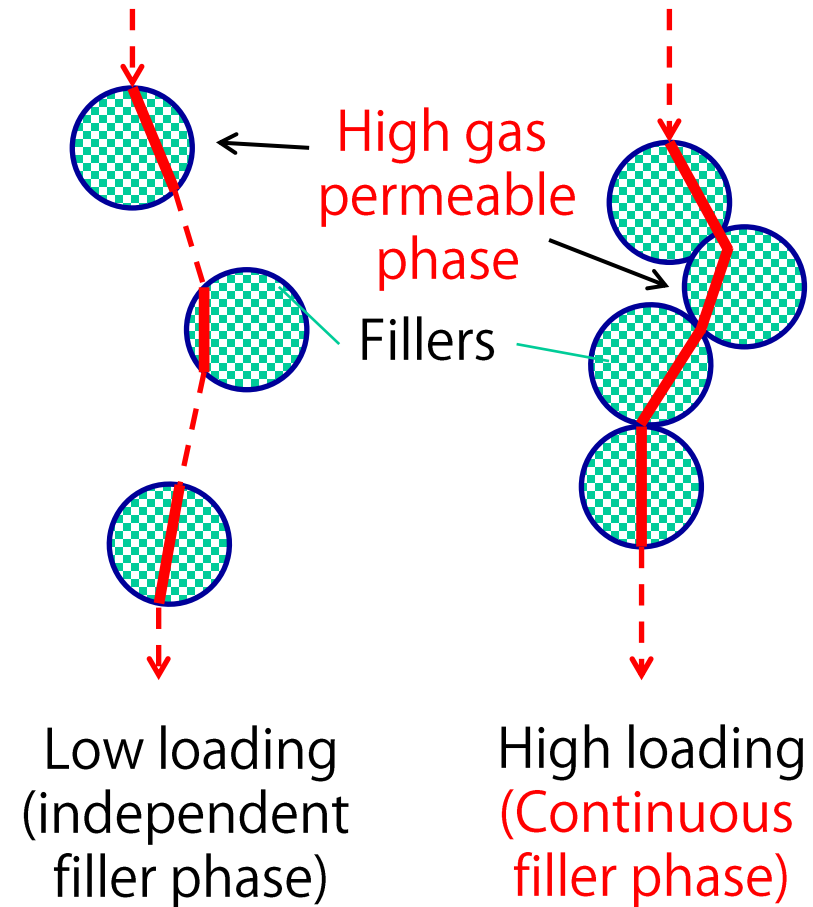
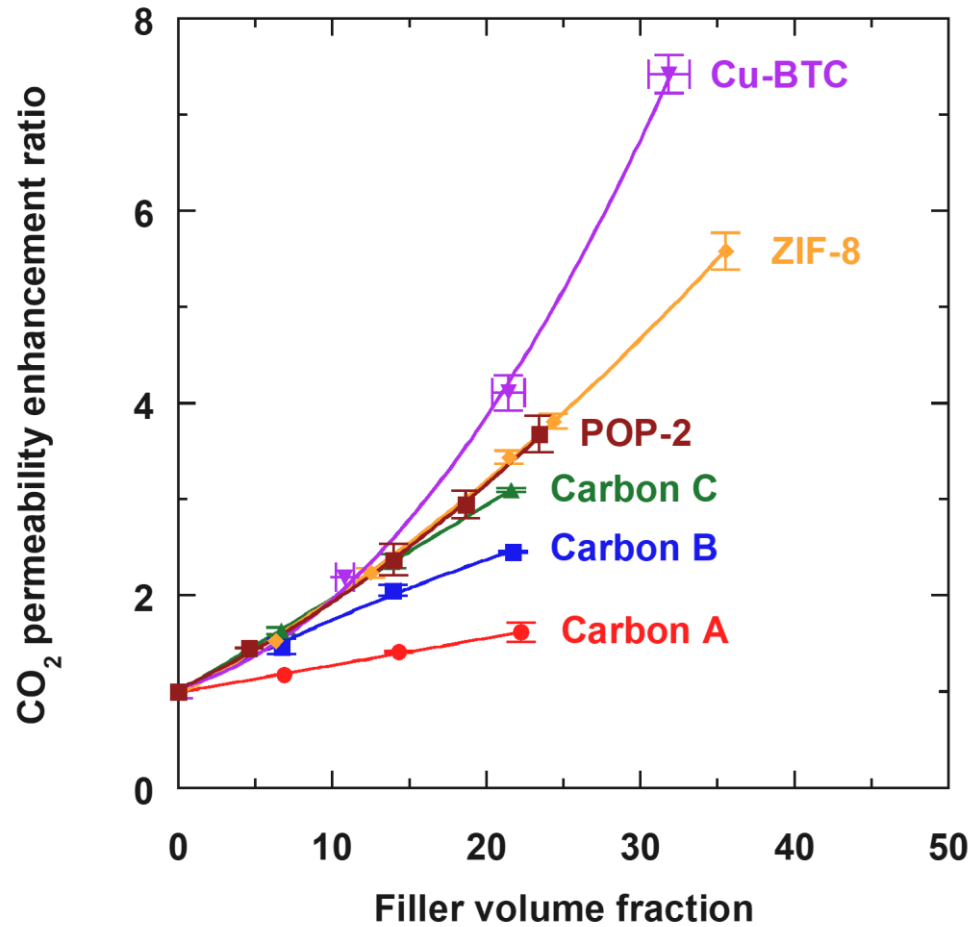


# 高分子ハイブリッド膜 (Mixed Matrix Membrane)



✓ 多孔性ナノ粒子添加による膜性能 (気体透過性) の向上

# ハイブリッド分離膜の透過性向上のメカニズム



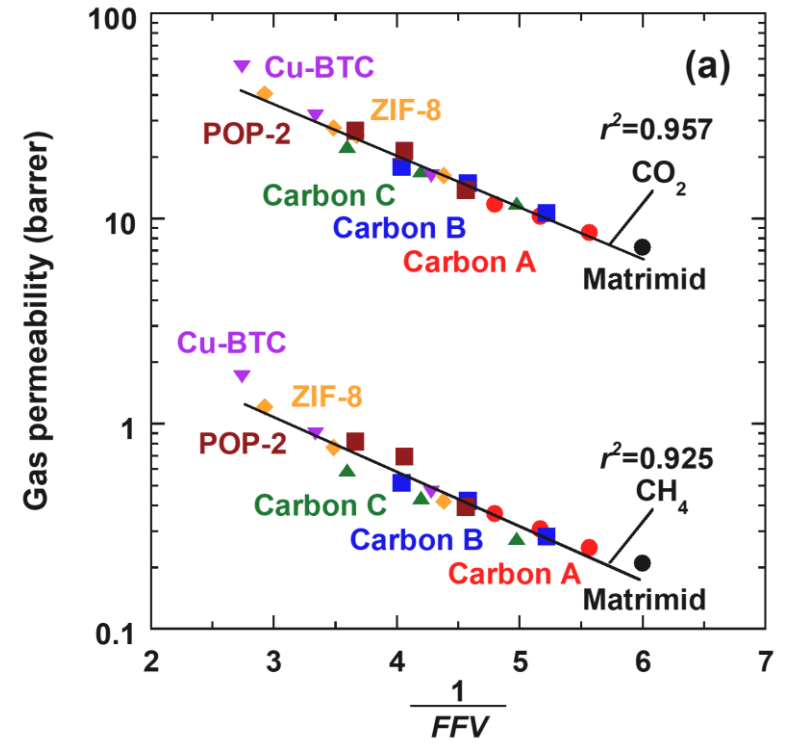
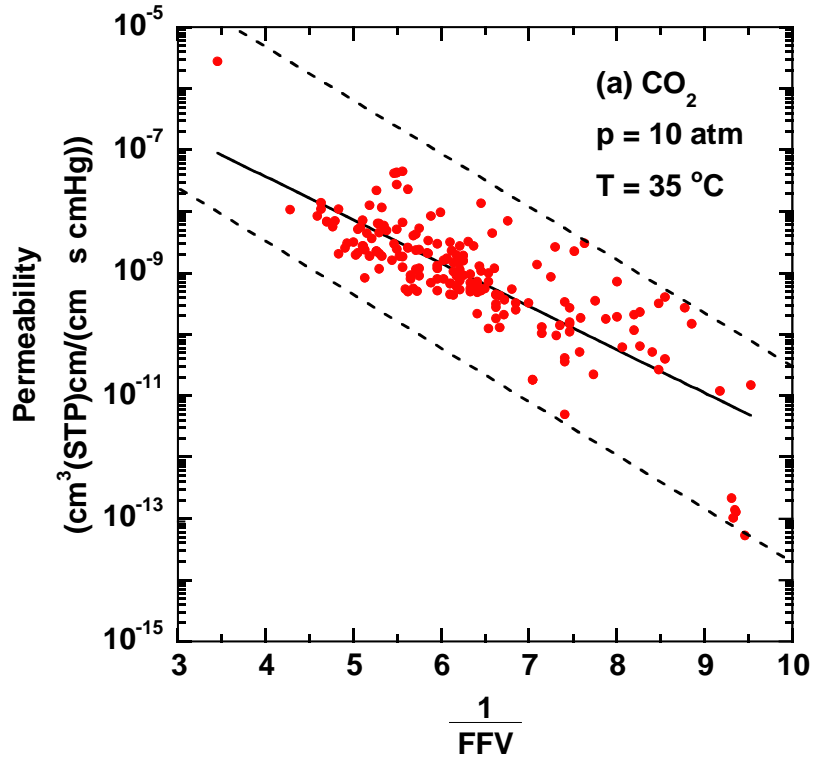
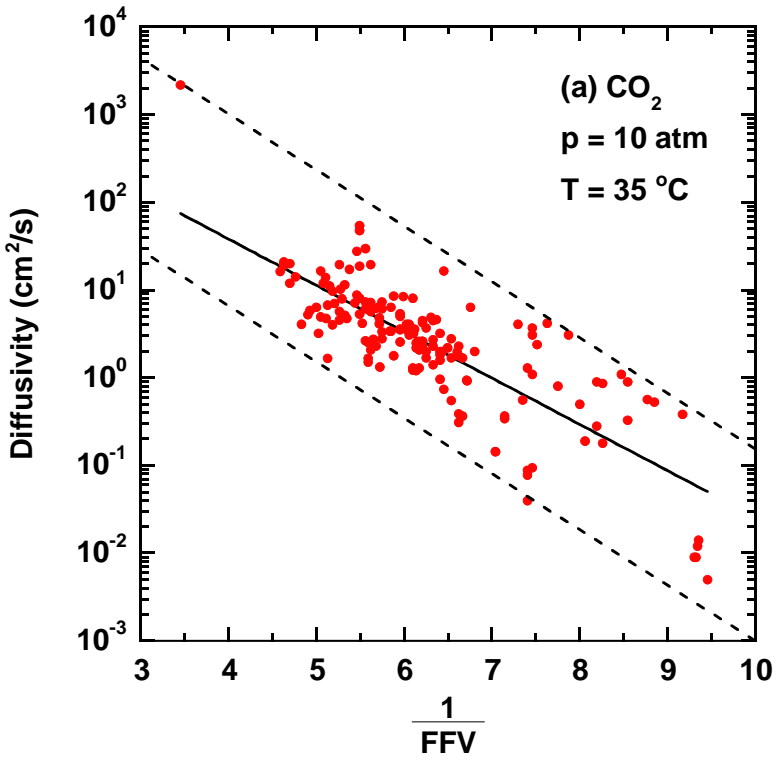
# 高分子ハイブリッド膜の自由体積モデルの適用

$$FFV = \frac{V - V_0}{V}$$

$V$  = Polymer specific volume  
 $V_0$  = Occupied volume at 0 K  
 $= 1.3 V_w$  ( $V_w$ : van der Waals volume)

$$FFV = FFV_p (\Phi_p) + FFV_f (\Phi_f)$$

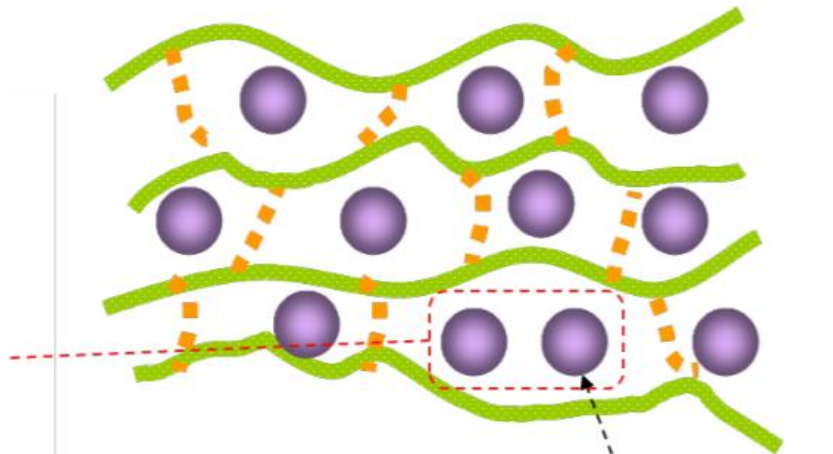
$p$ : Polymer,  $f$ : Filler,  $\Phi$ : Volume fraction



✓ MMMへの自由体積モデルの適用可能性を実証  
 気体透過性の向上：拡散性の増加が支配的\*

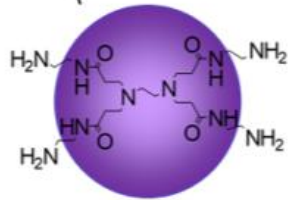
\*ポリマーとフィラー分散状態にもよる

# 促進輸送（キャリア輸送）膜



~~~~ PVA

..... 架橋剤



デンドリマー

ポリビニルアルコール(PVA)系  
高分子マトリクス(網目構造)

- ・膜構造の保持(補強)
- ・デンドリマーの固定化

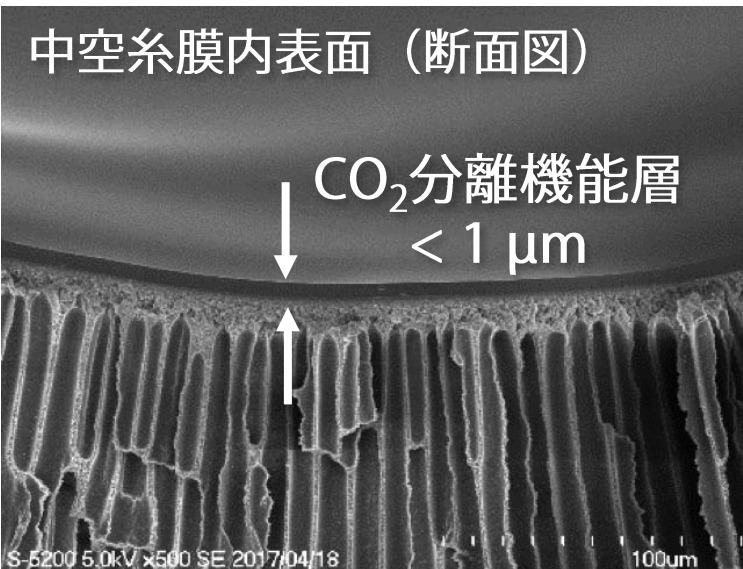
- ・分離性能発現(分子ゲート)

## 分子ゲート膜

次世代型膜モジュール技術研究組合



国内外英知の結集例  
グリーンイノベーション会議2020



中空糸膜内表面 (断面図)

CO<sub>2</sub>分離機能層  
< 1 μm

S-5200 5.0kV x500 SE 2017/04/18

100μm



Post combustion CO<sub>2</sub> capture  
5 m<sup>2</sup>中空糸膜モジュール  
九州大学 谷口グループ



国立大学法人

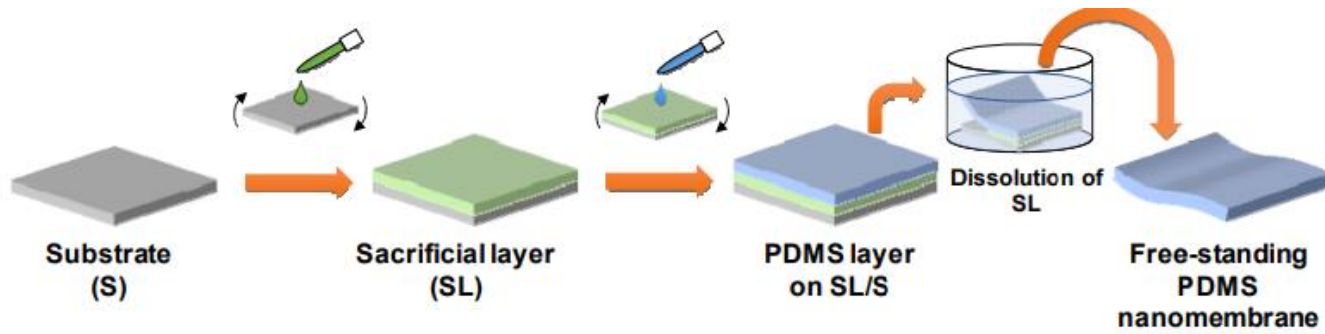
東京農工大学



かね はし けんきゅう しつ

兼橋研究室

# ナノメンブレン (超薄膜)

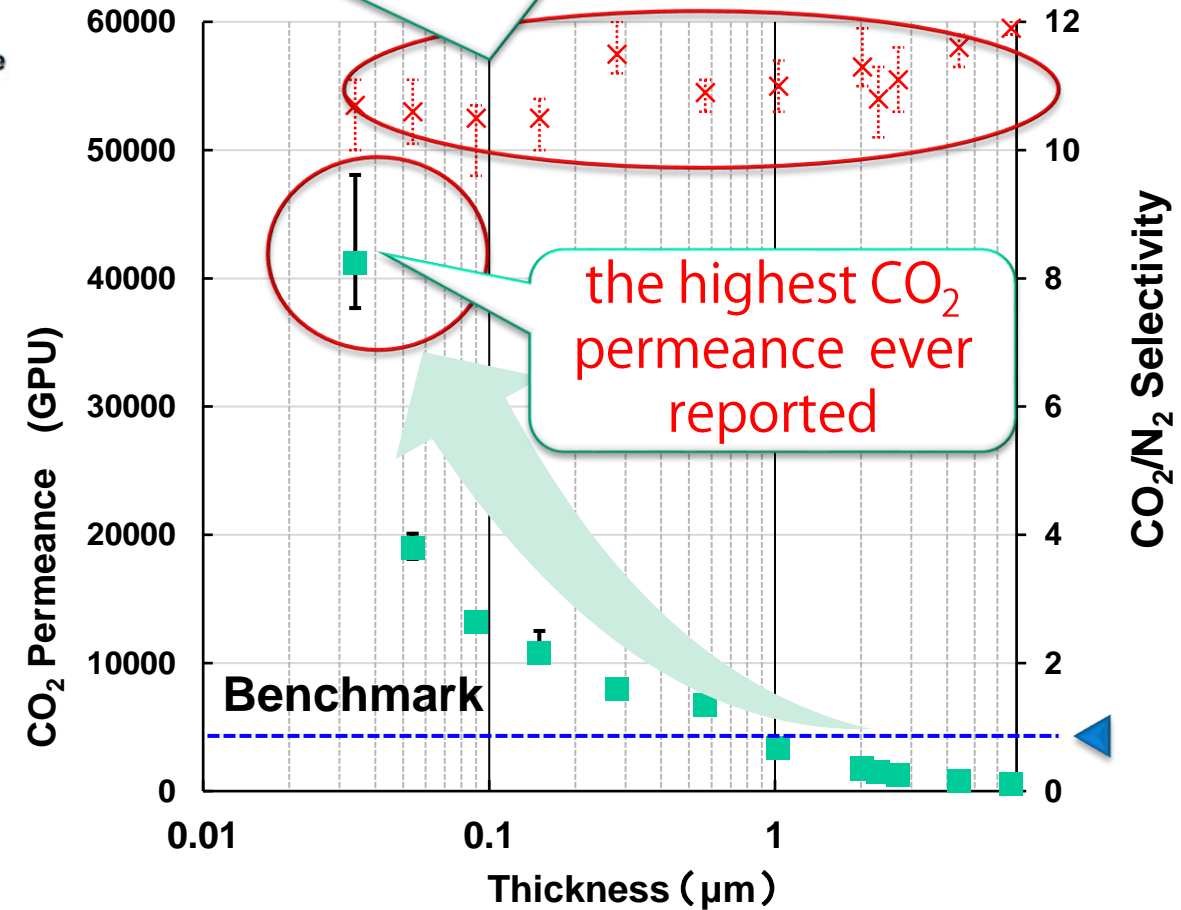


MOZES  
Moonshot for  
beyond Zero-Emission Society



九州大学 藤川研究グループ

Constant selectivity (pin-hole free)



S. Fujikawa et al, *Chem. Lett.*, 48, 1351 (2019)

九州大学 藤川先生で提供資料より

## 燃焼後回収

N<sub>2</sub>: 主成分  
CO<sub>2</sub>: ~10%  
H<sub>2</sub>O: 飽和状態  
SO<sub>x</sub>: 200-5000 ppm  
NO: 150-300 ppm

## 燃焼前回収

H<sub>2</sub>: 15%  
CO<sub>2</sub>: 17%  
N<sub>2</sub>: 66%  
H<sub>2</sub>O: 飽和状態  
H<sub>2</sub>S: 100-400 ppm  
(NCCCガス化プラント)

## 天然ガス精製

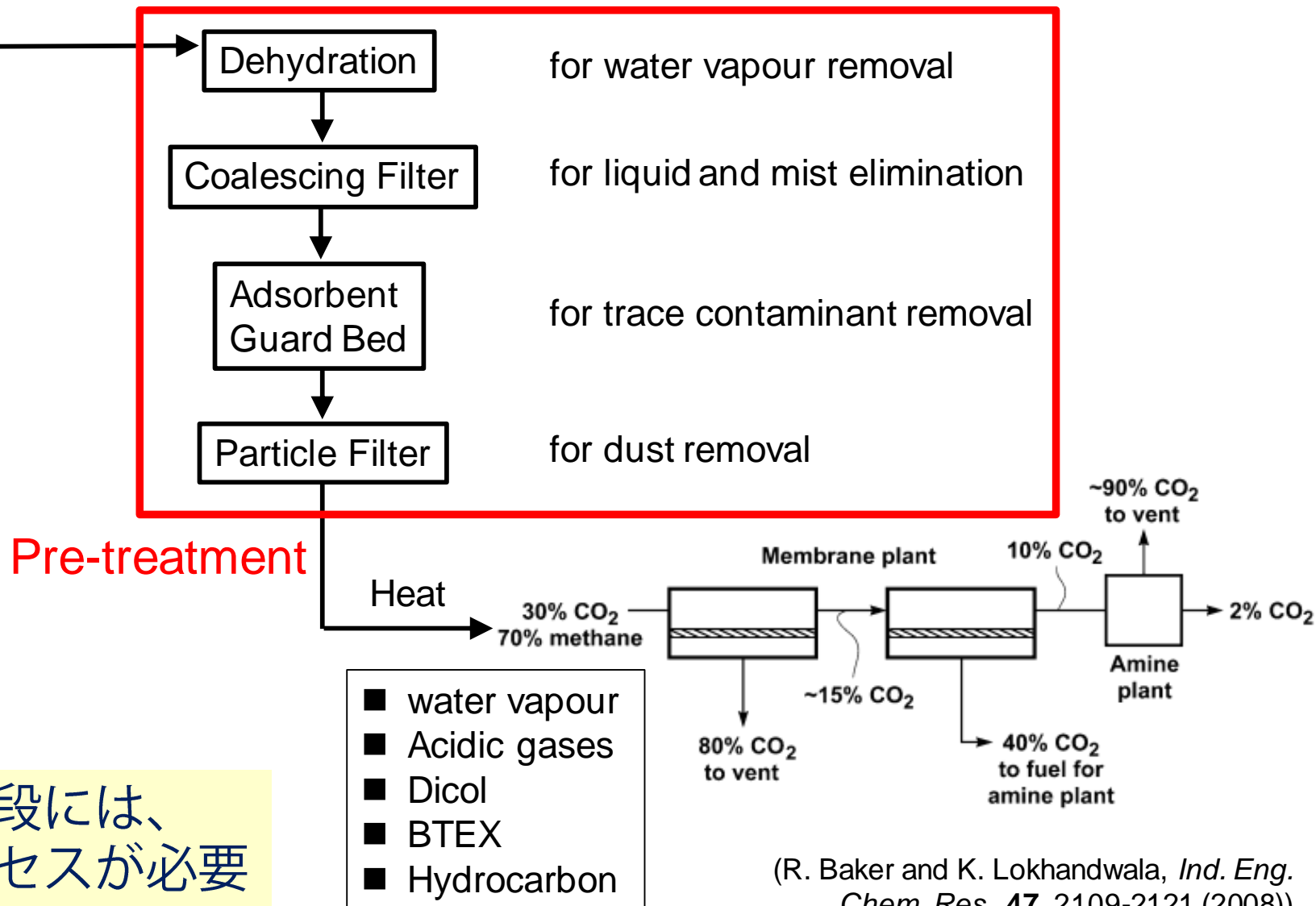
CH<sub>4</sub>: 主成分  
CO<sub>2</sub>: ~10%  
H<sub>2</sub>O: ~1200 ppm  
H<sub>2</sub>S: >10000 ppm  
Others: ~4% (C<sub>6</sub>+, BTX, N<sub>2</sub>)

✓ 高分子分離膜の膨潤・可塑化, 化学・物理的劣化, 物理エージング, 競争収着・拡散

# 天然ガス精製プロセス

## Raw natural gas

| Components                              | Composition    |
|-----------------------------------------|----------------|
| CH <sub>4</sub>                         | 75 – 90%       |
| CO <sub>2</sub>                         | 3 – 40%        |
| H <sub>2</sub> S                        | 4 – 10000 ppm  |
| H <sub>2</sub> O                        | 800 – 1200 ppm |
| BTEX*                                   | 200 – 2000 ppm |
| Others<br>(C2+, N <sub>2</sub> , He...) | > 4%           |



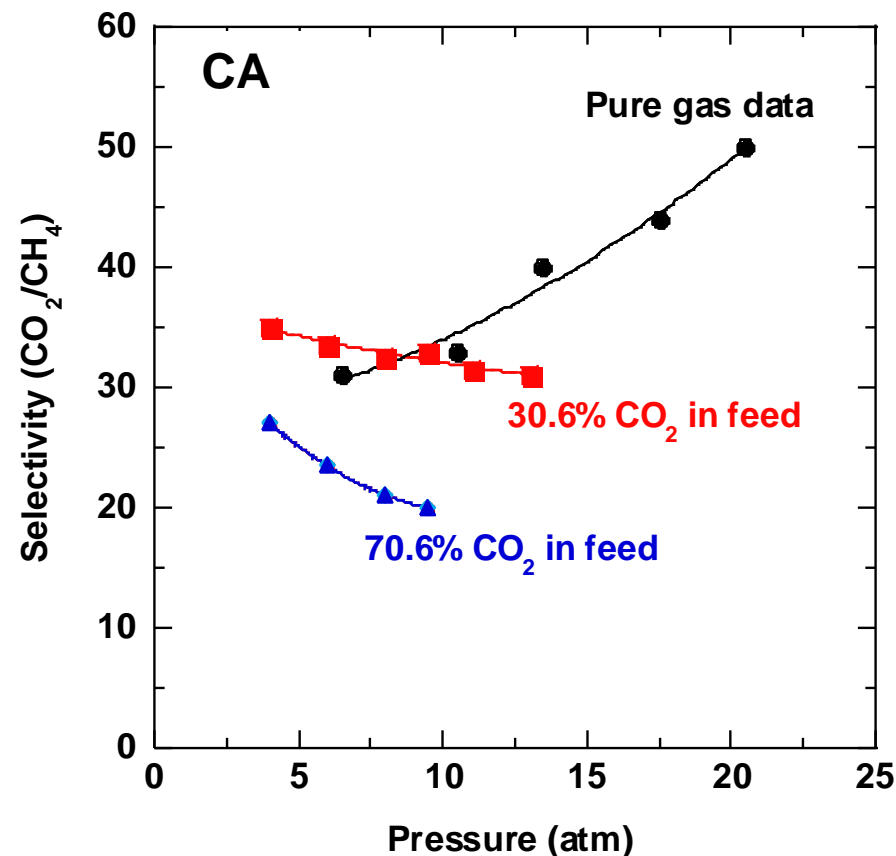
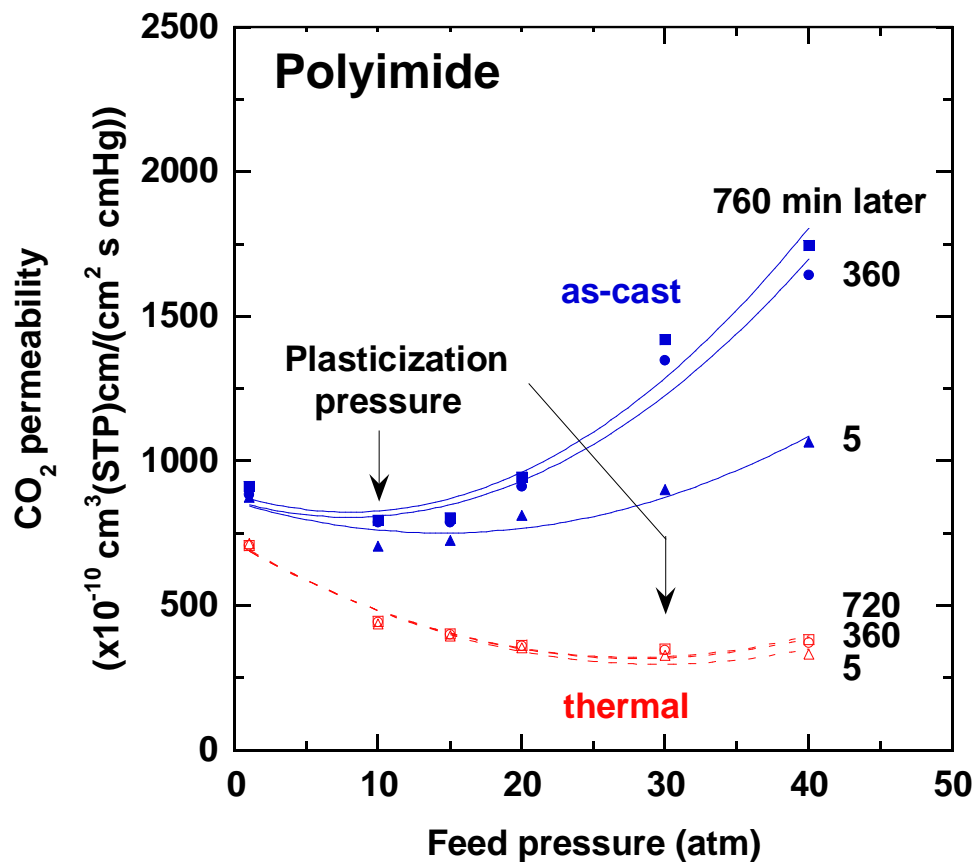
✓ 分離ユニットの前段には、複数の前処理プロセスが必要

(R. Baker and K. Lokhandwala, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 2109-2121 (2008))

# 高分子分離膜の性能安定性に与える影響【膨潤・可塑化】

## 高分子分離膜の膨潤・可塑化現象

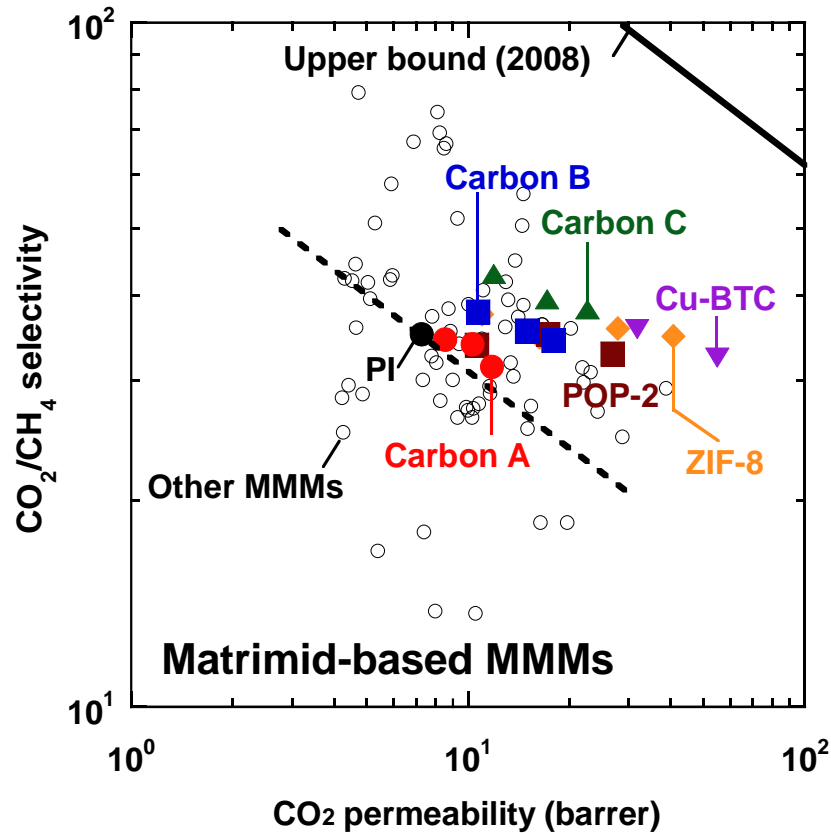
凝縮性気体・蒸気による材料劣化（気体透過性の増加, 分離性の大幅な低下）



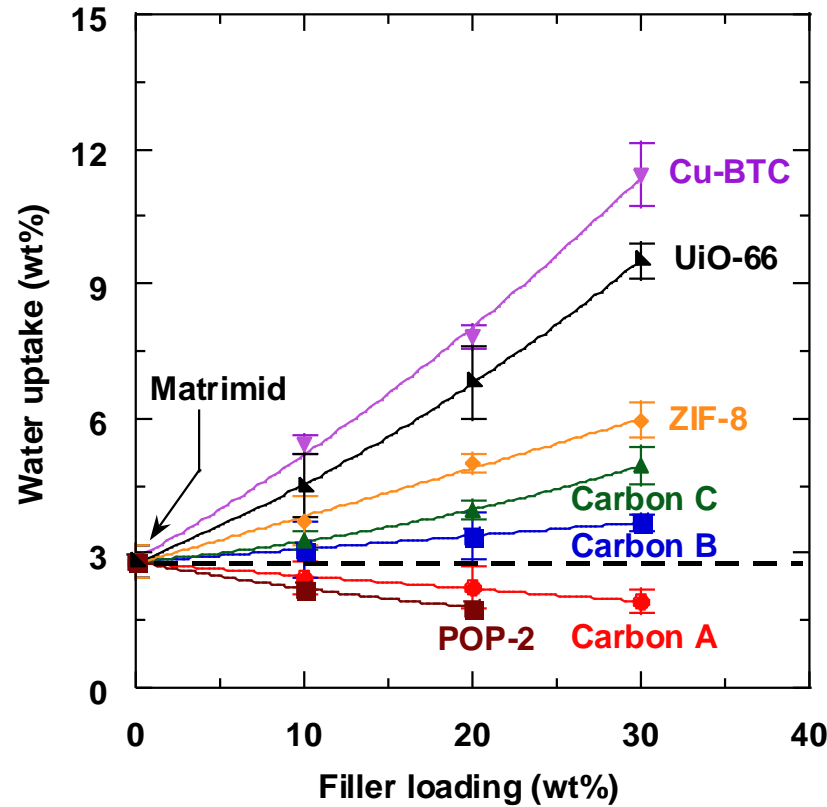


# MMMの膜性能安定性に与える影響【水蒸気】

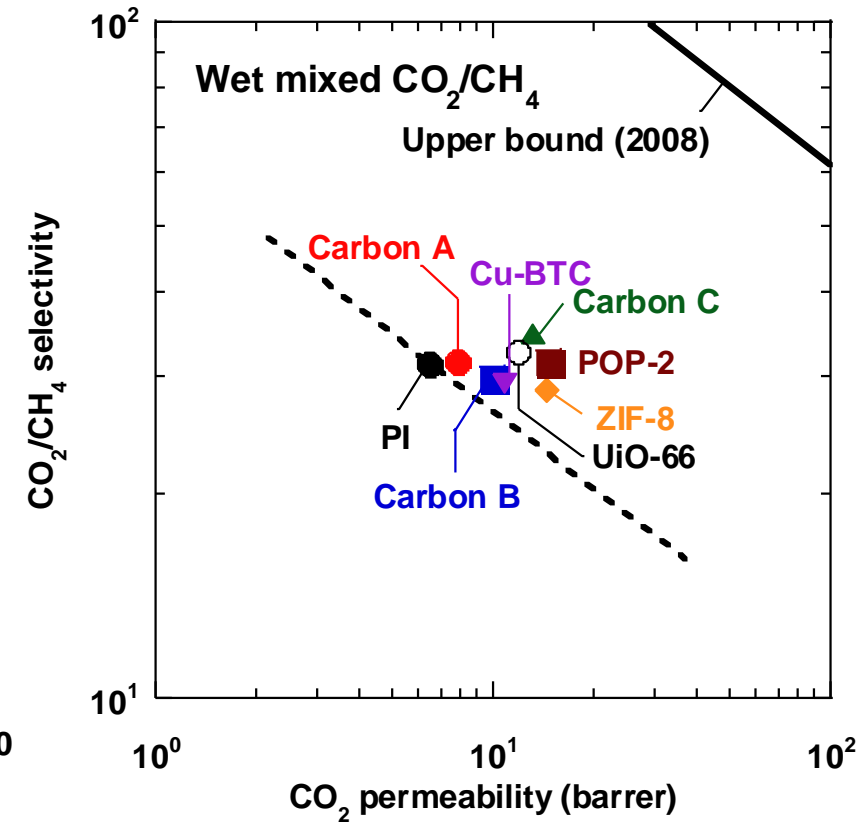
乾燥下 (0%RH)



含水率



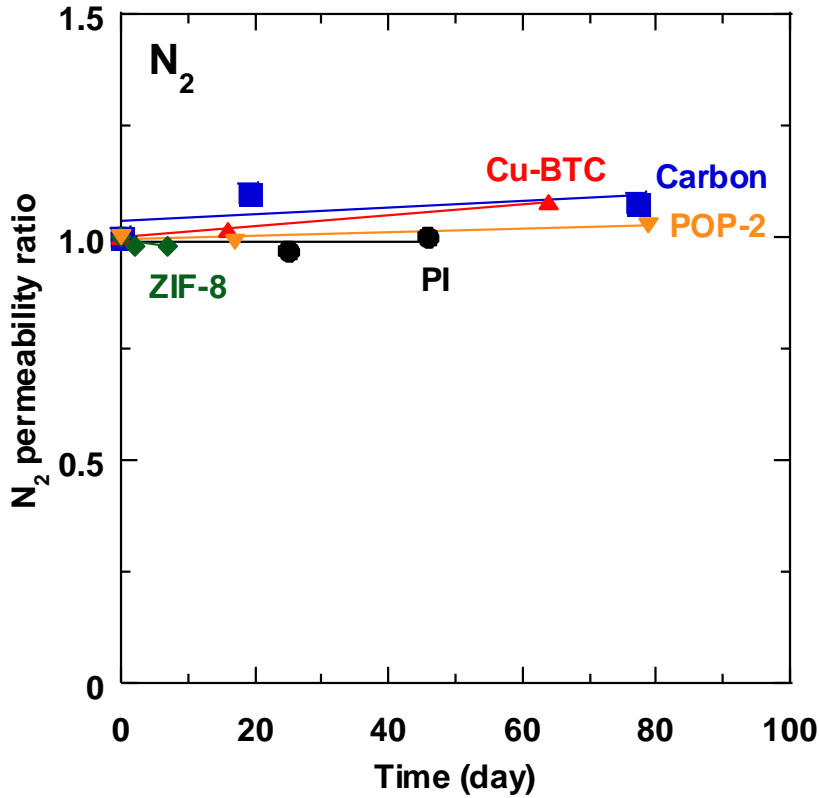
湿潤下 (80%RH)



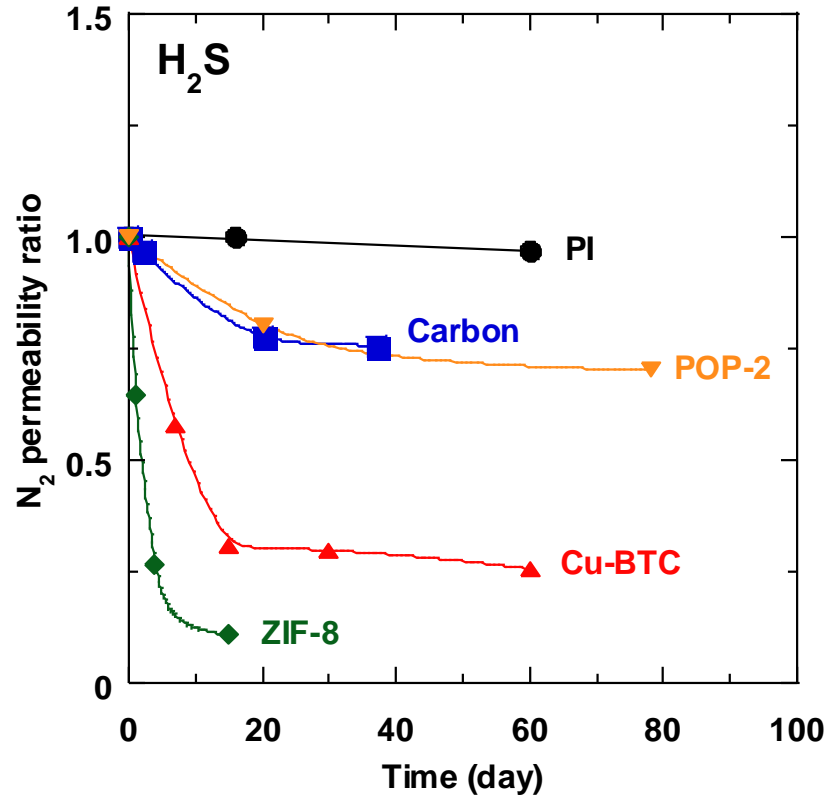
✓ 親水性のMMMほど透過係数が減少 (水の競争収着、細孔充填効果)  
 耐水性：疎水性有機系粒子 > 親水性MOF (溶解・拡散機構の場合)

# MMMの膜性能安定性に与える影響【酸性ガス】

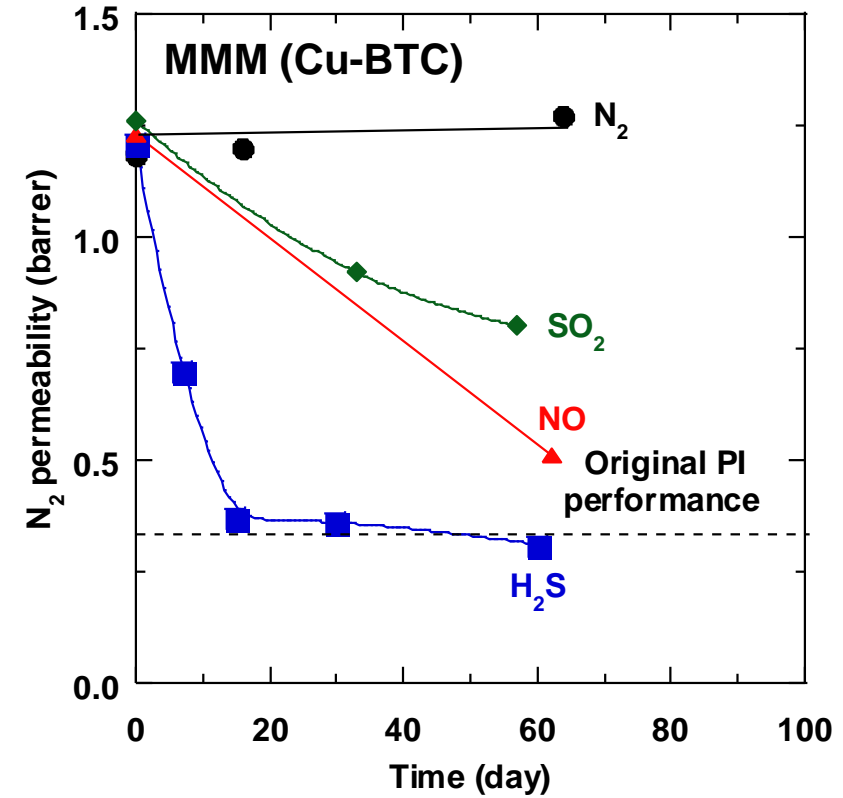
## N<sub>2</sub>(不活性ガス)



## 1000ppm H<sub>2</sub>S in N<sub>2</sub>



## 1000ppm 酸性ガス in N<sub>2</sub>



✓ 高濃度酸性ガス存在下で、金属系粒子のMMMで性能が大幅低下  
酸性ガス耐性：有機系ナノ粒子 > MOF粒子



# 酸性ガスによる膜の劣化の様子

透過前

透過後

1か月暴露後

✓ 高濃度酸性ガス存在下で、金属系粒子のMMMで性能が大幅低下  
酸性ガス耐性：有機系ナノ粒子 > MOF粒子

## 高分子分離膜技術によるCO<sub>2</sub>分離回収

1. CO<sub>2</sub>分離回収の重要性
2. 膜分離技術
3. 最近の研究開発動向
4. 今後の展望

# 今後の展望

高分子分離膜の研究は長く、これまでに多くの優れた高分子素材の研究開発が行われてきたが、実用化に向け英知を結集した産学官連携による取り組みが必要である

## 【膜素材・膜モジュール】

- ・分離ガスに則した膜分離性能の達成（高透過量）
- ・膜性能の安定性：物理エージング, 膨潤・可塑化, 酸性ガス耐性など
- ・膜モジュールでの性能の発現：分離層の薄膜化, 量産プロセスなど

## 【実証試験】

- ・膜モジュールでの運転性能評価, 膜分離プロセスの最適化
- ・膜製品性能の長期安定性 (実ガス耐性：水, 酸性ガス, 炭化水素, 高圧CO<sub>2</sub>など)

## 【期待される展開】

- ・～高濃度CO<sub>2</sub>発生源だけでなく、低濃度への展開：DAC
- ・回収技術と回収CO<sub>2</sub>の有効利用技術(CCU)との両立  
小～中規模のCO<sub>2</sub>排出源でのCO<sub>2</sub>回収と有効利用技術の確立

ご清聴ありがとうございました

東京農工大学  
兼橋 真二

[kanehasi@cc.tuat.ac.jp](mailto:kanehasi@cc.tuat.ac.jp)

<https://sites.google.com/view/kanehashi-lab>