新規 CO₂ 分離膜の創製と実用化への導入

甲斐照彦

(財) 地球環境産業技術研究機構 化学研究グループ
〒 619-0292 京都府木津川市木津川台 9-2

Development of Novel CO₂ Separation Membranes and Scale-up for Commercialization

Teruhiko Kai

Chemical Research Group, Research Institute of Innovative Technology for the Earth (RITE)
9-2, Kizugawadai, Kizugawa-Shi, Kyoto 619-0292, Japan

Membrane technology is regarded as a promising means to reduce the cost of carbon dioxide capture and storage (CCS) for global warming problem. In this paper, three types of CO₂ selective membranes were investigated for separation of CO₂/N₂ in order to remove CO₂ from the flue gas: poly(ethylene glycol) based membranes, Cs-incorporated carbon membranes and dendrimer composite membranes. In development of poly(ethylene glycol) based membranes, crosslinked poly(ethylene glycol) diacrylate membranes were prepared using water as the solvent and UV polymerization. Swelling behavior and separation performance were affected by preparation conditions, especially water concentration in polymerization mixture. In development of Cs-incorporated carbon membranes, the original carbon membrane without Cs had a lower CO₂ permeance and CO₂/N₂ separation factor under humid conditions than it did under dry conditions. On the other hand, Cs-incorporated carbon membranes had a higher CO₂ permeance and separation factor under humid conditions. It was suggested that the change in pore size distribution and the pore surface properties played an important role in improving CO₂ separation performance under humid conditions. In development of dendrimer composite membranes, a commercial-sized module of PAMAM dendrimer composite membrane, with length 1,100 mm, diameter 35 mm, and membrane area 0.4 m², was developed using the in-situ modification (IM) method. Also, a long-term stability test (a separation experiment continuously running for 1,000 h) was conducted using an 800 mm module and real exhaust gas at a steel manufacturing plant. It was demonstrated the membrane module was stable for at least 1,000 h of exposure to real exhaust gas.

Key words : CO₂ separation / flue gas / poly(ethylene glycol) / cesium carbonate / dendrimer

1. はじめに

地球温暖化対策技術として、化石燃料の燃焼で排出される二酸化炭素 (CO₂) を分離回収して地中に隔離する技術、すなわち Carbon dioxide capture and

storage (CCS) が注目されている^{1~3)}。CCSにおいては、CO₂分離コストが全体の50%以上を占めるため、CCSの実用化のためにはCO₂分離コストを大幅に削減する必要がある。CO₂分離コストを大幅に削減する方策の1つとして、膜分離技術が検討されている。また、CO₂分離回収型の石炭ガス化複合発電 (IGCC) プロセスにおいては、CO₂とH₂の高効率な分離膜が必要となる。従って、CCSの実用化のためには、高いCO₂選択透過性を有する新規分離膜の開

Fig. 1 Schematic of representative network elements in XLPEGDA. PEGDA: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$. (a) represents the smallest network possible in these polymers; (b) represents a wasted crosslink or loop; (c) represents an entanglement, which is permanent due to the crosslinks⁴⁾.

発が大変重要である。

筆者はこれまでに CO_2 選択透過性を有する代表的な3つの膜材料（架橋（ポリエチレングリコール）膜、カーボン膜、デンドリマー膜）を用いた分離膜開発を行ってきた^{4~6)}。本稿では、これらの膜材料を用いた新規分離膜及び分離膜モジュール開発に関する研究成果を紹介する。

2. 架橋PEG膜の開発

CO_2 に対する物理的な親和性の高いポリエチレングリコール（PEG）系の高分子材料は CO_2 分離膜の膜材料として期待されていたが、PEG 単独では結晶化してしまい高い透過性が得られないことが大きな問題であった。そこで、PEG の結晶化を防ぐ目的で、紫外線重合法によって架橋型 PEG 膜の開発を行った⁴⁾。架橋型 PEG 膜の構造の概念図を Fig. 1 に示す。ベースとなるモノマー（架橋剤）として、ポリエチレングリコールジアクリレート（PEGDA）を用いた。モノマー溶液の溶媒として水を用いた。PEGDA は架橋剤のため、作製した膜は高架橋構造となり、これが PEG の結晶化を妨げアモルファスの PEG 相が維持される。

製膜当初、PEGDA の分子量の影響、溶媒（水、エタノール等）の組成の製膜性や膜膨潤度への影響を検討した。その結果、溶媒としては水が最も良好で製膜の再現性が良いこと、また、反応溶液中の水濃度が重合膜の膨潤度や分離性能に大きく影響することを見出した^{4,7)}。架橋 PEG 膜の CO_2 等のガス透過性を Fig. 2 に示す。 H_2 選択透過性を示す多くの高分子

Fig. 2 Pure gas permeability in XLPEGDA50 as a function of upstream pressure at 35 °C⁴⁾.

膜材料と異なり、架橋 PEG 膜は H_2 よりも高い CO_2 透過性を有することが分かる。

PEG 系アクリレートモノマー水溶液から紫外線重合法によって作製した架橋密度の高い膜はアモルファス構造のため、分離係数を維持したまま高い CO_2 透過性を得ることが出来た。現在までに、分離性能を向上させるために、高分子ネットワーク構造（架橋密度や側鎖の種類等）の分離性能への影響などの検討が報告されている^{8~10)}。

3. セシウム担持カーボン膜の開発

カーボン膜は CO_2/N_2 混合ガスから CO_2 を選択的に透過することが知られているが、その分離性能は加湿条件下で低下することが大きな問題となる。これは、水分子がカーボン細孔中に吸着し、細孔を閉塞することが原因であると考えられる。そこで、筆者らは、加湿条件下での CO_2 分離性能の向上を目的として、前駆体（カルド型ポリイミド）中に炭酸セシウム (Cs_2CO_3) を混合し、セシウム (Cs) 担持カーボン膜の開発を行った⁵⁾。

TGA 測定の結果、熱分解は主に 500 ~ 700 °C で起きているが、前駆体中に Cs を添加したサンプルでは、400 ~ 500 °C にも重量減少が見られ、Cs の添加によってこの温度領域での熱分解が促進したことが示唆された。また、乾燥ガスの分離性能の炭化温度依存性を調べた結果、 CO_2 パーミアンス (Q_{CO_2})、分離係数 ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$) 共に 600 °C で最大値を示し、その後両方とも減少した。ここで検討しているカルド型ポリイミドの場合、650 °C 以上では細孔径が小さくなり CO_2 の透過が難しくなることが示唆された。従って、こ

Fig. 3 EPMA line-mapping of Cs over the cross-section of carbon free-standing films⁵⁾.

の研究では炭化条件は600℃, 3hに決定した。

前駆体中のCs₂CO₃濃度とカーボン中のCs濃度との関係を原子吸光法(AAS)とICP-MS法によって調べた結果, 前駆体中に添加されたCsは基本的にカーボン中に残留していることが確認された。EPMAラインマッピングによって測定したカーボンフィルム断面のCs分布をFig. 3に示す。Csは断面方向にもほぼ均一に分布しており, その強度は添加量に対応して増加することを確認した。従って, 前駆体へのCs₂CO₃の添加によってカーボン中に均一にCsを導入できること, また導入されたCs導入量は前駆体中のCs₂CO₃濃度によって制御できることを見出した。

40℃におけるCO₂/N₂混合ガス(5/95 vol%)の分離性能の供給ガス中湿度依存性をFig. 4に示す。Csを担持していないカーボン膜(Cs₂CO₃(0), ()内は前駆体中Cs₂CO₃濃度(wt%)を表す)においては, 加湿条件において乾燥ガスよりもQ_{CO2}が低下し, α_{CO2/N2}共に20から10に低下する。これは既往の研究と同様の結果である^{11, 12)}。一方, 興味深いことに, Csを担持したカーボン膜はCs₂CO₃(0)膜に比べ分離性能の湿度依存性が変化し, 加湿条件で乾燥条件よりも高い分離性能が得られるようになった。Cs₂CO₃(0.71)膜においては, Q_{CO2}は湿度の増加と共に一旦低下した後増加に転じ, 湿度60%以上ではほぼ一定となった。また, 分離係数についても加湿条件において乾燥条件よりも増加し, 湿度60%以上ではほぼ一定(約43)となった。Q_{CO2}, α_{CO2/N2}共に乾燥条件よりも高いだけでなく, Cs₂CO₃(0)膜よりも高いという結果を得た。同様の結果はCs₂CO₃(1.4)膜についても得られた。しかし, よりCs担持量の高いCs₂CO₃(4.1)膜においては, Q_{N2}が増加するため, α_{CO2/N2}は低下した。この結果から, Cs担持量の増加と共に膜欠陥が発生する可能性が高くなったこと

(a) Q_{CO2}, Q_{N2}

(b) α_{CO2/N2}

Fig. 4 Relationships between the relative humidity in the feed gas and permeance, Q , and separation factor, $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$, using the original carbon membrane and Cs-incorporated carbon membranes. Gas separation conditions were as follows. Temperature: 40℃, feed gas: CO₂/N₂ gas mixture (5/95 vol/vol), feed pressure: 0.1 MPa, permeate pressure: 0.1 MPa (He sweep method)⁵⁾.

が示唆される。実際, Cs₂CO₃をこれ以上添加した膜は膜欠陥のために分離性能が得られなかった。

CO₂/N₂混合ガス分離性能の供給ガス中CO₂濃度依存性を検討した結果, Q_{CO2}, α_{CO2/N2}共にほぼ一定であり, 促進輸送的なCO₂透過挙動は見られなかった。従って, 加湿条件で分離性能が向上した理由は

Fig. 5 Relationship between relative humidity and sorbed amount of water, using carbon free-standing films at 40 °C⁵⁾.

Cs₂CO₃の添加によるCO₂促進輸送効果ではないと考えられる。そこで、蒸気収着実験、ナノパームポロメータによる測定を行い、カーボン膜の親疎水性の変化、細孔径分布の変化について調べた。水蒸気収着実験の結果をFig. 5に示す。Csの担持量の増加と共に収着等温線の形状が変化し、Csの担持量の増加と共にカーボン膜がより親水的になっていることが示唆された。ナノパームポロメータによる測定結果をFig. 6に示す（凝縮溶媒：水）¹³⁾。Cs未担持カーボン膜の場合には単調に Q_{He} が減少するのに対し、Cs担持カーボン膜の場合は、Heガス中の湿度40～60%において、減少の傾きが大きくなった。0～2 nmの細孔径の割合の指標となる切片近傍での傾きはCs₂CO₃ (0) > Cs₂CO₃ (0.71) $\cong$ Cs₂CO₃ (1.4) > Cs₂CO₃ (4.1) となった。一方、 Q_{He} が50%に減少したケルビン径をナノパームポロメータにおける平均細孔径と定義すると、平均細孔径はそれぞれ1.8, 2.3, 2.3, 2.9 nmとなった。従って、Csの導入量の増加とともに、細孔径分布が大きい方へシフトしたことが明らかとなった。既往の研究において、Cs₂CO₃は賦活剤としてカーボン中にメソ孔を形成するのに使用できることが報告されている¹⁴⁾。一方、本研究では、微量の制御された量のCs₂CO₃を前駆体中に添加することによって、膜欠陥の形成なしにナノレベルで細孔径分布を制御できることを明らかにすることができた。

以上の結果から、前駆体中に低濃度のCs₂CO₃を添加することによって、加湿条件においてCO₂/N₂分離性能が向上することを見出した。また、この原因と

Fig. 6 Through-pore size distribution of carbon-coated membranes by nanoporimetry⁵⁾.

- (a) Relationship between relative humidity and He permeance, Q_{He} .
- (b) Relationship between Kelvin diameter and He dimensionless permeance, $Q_{He}/Q_{He,dry}$.

しては、Csの賦活効果によって細孔径が加湿条件でのCO₂透過に適したサイズに増加したこと、また、Csの担持によってCO₂吸着性が増加した可能性が考えられる。

4. デンドリマー複合膜の開発

末端にアミノ基を有するポリアミドアミン (PAMAM) デンドリマーは、高いアミノ基密度を有することから大気圧条件において高いCO₂/N₂分離性能を有することがSirkarらによって報告された¹⁵⁾。しかしながら、PAMAM デンドリマーは液状物質のため、圧力差のある条件では不安定であり適用でき

Fig. 7 Schematic diagram of in-situ modification method ⁶⁾.

ない。そこで、筆者らは、燃焼排ガスからのCO₂分離回収を目的とし、圧力差（透過側減圧）においても安定な分離性能を示すPAMAM dendrimer／高分子マトリックス複合膜の開発を行った⁶⁾。

この研究では、大面積の膜モジュールの表面層を一度に処理することを目的としてIn-situ modification法（IM法）を提案し、製膜条件の検討を行った。IM法の概念図をFig. 7に示す。コーティング溶液を中空糸膜モジュールの中空糸内側に流し、中空糸外側をダイヤフラムポンプで減圧にする。疎水性の中空糸支持膜を用いると、中空糸内側表面近傍に気液界面が生じ、水が揮発することで気液界面のコーティング剤濃度が増加し、薄膜形成が可能になるという概念である。実際に使用した膜モジュール外観の写真をFig. 8に示す。長さ20 cmの中空糸3本からなるペンシルモジュールに対するコーティングから検討を開始し、数々の試行錯誤を経て、最終的に2段階のコーティングによる膜形成となった。すなわち、第1段階：架橋キトサン中間層の形成、第2段階：PAMAM dendrimer／キトサンハイブリッド層の形成である。その結果、長さ1.1 m、膜面積0.4 m²の市販UV膜モジュール（Fig. 8 (b)）に対して膜欠陥無く、dendrimer／キトサンハイブリッド層を形成することに成功した。

市販UV膜モジュールを用いて作製したdendrimer複合膜断面のSEM観察の結果、長さの短いペンシルモジュールの結果^{16, 17)}に比べ場所による厚みのばらつきは多少見られるものの、0.6～2.6 μmの膜厚のPAMAM dendrimer／キトサンハイブリッド層の形成が確認された。

市販UV膜モジュールを用いて作製した分子ゲート膜モジュールの分離性能をFig. 9に示す（分離条件：

Fig. 8 Photographs of appearance of the membrane modules ⁶⁾.

(a) Pencil modules, (b) commercial-sized modules.

25℃、供給側大気圧、透過側減圧、CO₂/N₂ = 5/95)。いずれの膜モジュールも、 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} > 100$ を示し、従来の高分子膜よりも高い分離係数を示した。

dendrimer複合膜の長期安定性を評価するために、80 cm膜モジュール（Fig. 8 (a)）を用い、製鉄所排ガスの1,000時間の連続分離試験を行った。試験結果をFig. 10に示す。1,000時間の長時間試験においても、dendrimer複合膜は安定した分離性能を示すことが確認された。

以上の結果から、In-situ modification法を用いて市販UV膜モジュールに分離機能層を膜欠陥無く形成させ、実用的なスケールの膜モジュールの作製に成功した。また、1,000時間の長期安定性を示すことも確認された。

5. まとめ

架橋PEG膜の開発においては、PEG系アクリレートモノマー水溶液から紫外線重合によって分離膜を

Fig. 9 Separation performances of commercial sized PAMAM dendrimer composite membrane modules ⁶⁾. Feed gas composition: $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 5/95$ (saturated with water), Room temperature, Pressure difference method.

作製した。作製した分離膜は架橋密度が高いことからアモルファス構造を維持し、非架橋のPEG分離膜（高結晶化度）に比べ、分離係数を維持したまま高い CO_2 透過性を得ることができた。

セシウム担持カーボン膜の開発においては、前駆体中に低濃度の Cs_2CO_3 を添加することによって、加湿条件において CO_2/N_2 分離性能が向上することを見出した。また、この原因としては、Csの賦活効果によって細孔径が加湿条件での CO_2 透過に適したサイズに増加したこと、また、Csの担持によって CO_2 吸着性が増加した可能性が考えられる。

デンドリマー複合膜の開発においては、In-situ modification法を用いて市販UV膜モジュールに分離機能層を膜欠陥無く形成させ、実用的なスケールの膜モジュールの作製に成功した。また、1,000時間の長期安定性を示すことも確認された。

これらの膜材料の中で、従来よりも高い CO_2 選択透過性を示すポテンシャルを有することから、筆者らは現在PAMAMデンドリマーを中心とした研究開発を進行中である。現在は、高压における CO_2/H_2 分離のための膜開発を行っており、PEG系及びPVA系の材料と組み合わせることで、高压においても $\alpha_{\text{CO}_2/\text{H}_2} = 30$ を示すデンドリマー複合膜の開発に成功している^{18~20)}。今後とも、実用化を視野に入れた新規分離膜開発を行い、膜分離の分野に貢献していきたいと考えている。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、(財)RITE風間伸吾化学研究グループリーダーをはじめ、ご協力頂いた膜チームの皆様に対してここに深く感謝の意を表し

Fig. 10 Separation performance of a 80 cm-length composite membrane for 1,000 h - continuous separation experiment ⁶⁾. Feed gas mixture: real exhaust gas at a steel manufacturing plant (CO_2/N_2 (32/68 v/v%) containing saturated water vapor). Temperature: 14 ~ 25 °C, Pressure difference method.

ます。

架橋PEG膜の開発では、テキサス大学オースティン校のBenny D. Freeman教授、MTRのHaiqing Lin博士に深く感謝の意を表します。

東京大学在籍時に分離膜研究をご指導下さり、分離膜研究の礎を築いて下さった、木村尚史先生、中尾真一先生、都留稔了先生、山口猛央先生に深く感謝の意を表します。

デンドリマー複合膜の開発は経済産業省の補助金事業の一環として、Cs担持カーボン膜の研究はGCEP（米国スタンフォード大）の補助金で実施されました。

文 献

- 1) White CM, Strazisar BR, Granite EJ, Hoffman JS, Pennline HW : *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **53**, 645-715 (2003)
- 2) Marchetti C : *Climatic Change*, **1**, 59-68 (1977)
- 3) Metz B, Davidson O, de Coninck H, Loos M, Meyer L (eds.) : IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the International Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge (2005)
- 4) Lin H, Kai T, Freeman BD, Kalakkunnath S, Kalika DS : *Macromolecules*, **38**, 8381-8393 (2005)
- 5) Kai T, Kazama S, Fujioka Y : *J. Membr. Sci.*, **342**, 14-21 (2009)
- 6) Kai T, Kouketsu T, Duan S, Kazama S, Yamada K : *Sep. Purif. Tech.*, **63**, 524-530 (2008)
- 7) Wu Y, Park HB, Kai T, Freeman BD, Kalika DS : *J. Membr. Sci.*, **347**, 197-208 (2010)
- 8) Lin H, Freeman BD, Kalakkunnath S, Kalika DS : *J. Membr. Sci.*, **291**, 131-139 (2007)
- 9) Kusuma VA, Freeman BD, Borns MA, Kalika DS : *J. Membr. Sci.*, **327**, 195-207 (2009)
- 10) Kusuma VA, Matteucci S, Freeman BD, Danquah MK, Kalika DS : *J. Membr. Sci.*, **341**, 84-95 (2009)
- 11) Jones CW, Koros WJ : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 158 (1995)
- 12) Jones CW, Koros WJ : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 164 (1995)
- 13) Tsuru T, Hino T, Yoshioka T, Asaeda M : *J. Membr. Sci.*, **186**, 257-265 (2001)
- 14) Urabe Y, Ishikura T, Kaneko K : *J. Colloid Interface Sci.*, **319**, 381-383 (2008)
- 15) Kovvali AS, Chen H, Sirkar KK : *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7594-7595 (2000)
- 16) Duan S, Kouketsu T, Kazama S, Yamada K : *J. Membr. Sci.*, **283**, 2-6 (2006)
- 17) Kouketsu T, Duan S, Kai T, Kazama S, Yamada K : *J. Membr. Sci.*, **287**, 51-59 (2007)
- 18) Taniguchi I, Duan S, Kazama S, Fujioka Y : *J. Membr. Sci.*, **322**, 277-280 (2008)
- 19) Shimizu R, Taniguchi I, Kazama S, Fujioka Y : *Proceedings of AMS-5*, P9-92 (2009)
- 20) Duan S, Taniguchi I, Kazama S, Fujioka Y : *Proceedings of AMS-5*, P5-5 (2009)

系研究科修士課程修了化学システム工学専攻

1998年12月 東京大学大学院工学系研究科博士課程単位取得の上退学

1999年1月～2001年3月 (財)化学技術戦略推進機構先進材料研究所 研究員

2000年 9月 博士号(工学)取得
2001年4月～12月 North Carolina State University, Department of Chemical Engineering 博士研究員 (Benny D. Freeman研究室)

2002年1月～2003年9月 The University of Texas at Austin, Department of Chemical Engineering 博士研究員 (Benny D. Freeman研究室)

2003年9月～2005年2月 東京大学大学院工学系研究科中尾研究室研究拠点形成 特任研究員

2005年3月～2010年3月 (財)地球環境産業技術研究機構化学研究グループ 研究員

2010年 4月～(財)地球環境産業技術研究機構化学研究グループ 主任研究員

(Received 10 June 2010 ;

Accepted 18 June 2010)

著者略歴

甲斐 照彦 (かい てるひこ)

1993年 3月 東京大学工学部化学工学科卒業

1995年 3月 東京大学大学院工学