●特集 次世代エネルギー技術で期待される分離膜

イオン液体を利用したCO₂分離膜モジュールの開発と 水素製造への応用

高野香織・前川俊輔・池田雅一*

J X日鉱日石エネルギー株式会社
〒231-0815 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地

Development of CO₂ Separation Membrane Modules Containing Ionic Liquid and those Applications toward Hydrogen Production

Kaori Takano, Shunsuke Maekawa, and Masakazu Ikeda *

JX Nippon Oil & Energy Corporation
8, Chidoricho, Naka-ku, Yokohama 231-0815 Japan

Hydrogen is attracting attention as a clean fuel that produces no carbon dioxide emissions at the stage of use. Hydrogen could be produced from fossil fuels using existing equipment in refineries, but in such production schemes, the hydrogen recovery rate decreases when purity is increased to 99.99% or higher as is required for fuel cells. To solve this problem, we developed a new hydrogen purification system with a hybrid-type membrane that features CO₂ membranes and H₂ membranes arranged alternately, and which utilizes the high temperature and high pressure in the hydrogen production unit. This system achieves increased recovery of high-purity hydrogen compared to existing technologies. Such a system requires a highly stable and CO₂-selective membrane. As ionic liquids (ILs) are known for their negligible volatility, we modified the chemical structure of some ILs to increase their CO₂ selectivity. We thus set out to develop a CO₂ separation membrane incorporating our novel ILs. The membranes we developed show remarkably high CO₂/H₂ selectivity from mixed gases of CO₂ and hydrogen.

Key words : CO₂ separation / membrane / ionic liquid / membrane module / facilitated membrane

1. はじめに

水素はエネルギーとして使用した時にCO₂を生成しないためクリーンなエネルギーとして期待されている。また、水素は石炭、石油、天然ガスに代表される化石燃料のほか、バイオマス、水分解からも製造することができるため、水素をエネルギーの基幹インフラとすれば、エネルギー源の多様化を図ること

ともできる。地球温暖化につながる化石燃料由来のCO₂排出量を減らすためには、水素を太陽光や風力などの再生エネルギーを利用して製造することが理想だが、技術実証のほか、安定供給、製造コスト等の問題があり実用化には時間を要すると思われる。その一方で、燃料電池実用化推進協議会 (Fuel Cell Commercialization Conference of Japan : 以下, FCCJ と略す) では2015年から燃料電池車 (Fuel Cell Vehicle : 以下, FCV と略す) を一般ユーザーに普及させるために, FCV 普及に先立って水素供給インフラを構築することを骨子としたシナリオを発表し¹⁾, また2011年1月に自動車メーカーとエネルギー供給事業者 (全13社) も, 2015年からのFCV量産開始と

* Corresponding Author
Tel: 045-625-7327
Fax: 045-625-7275
E-mail: masakazu.ikeda@noe.jx-group.co.jp

Fig. 1 Image of hybrid-type membrane system.

水素供給インフラの先行を目指す旨の共同声明を発表しており²⁾, FCV用の高純度水素供給に関する技術開発は待ったなしの状況である。従って、現時点では、製油所などの水素製造で実績のある既存設備を活用して、水素製造から供給に至るインフラの構築を行うことが現実的である。

FCV用の高純度水素を天然ガス, LPG, ナフサなどから製造する場合, 課題が2つある。1つは製造効率である。FCV用の高純度水素, 例えば純度99.99%以上の水素を製造することで既存の水素製造設備の製造効率が低下すれば, 単位水素製造量あたりに必要なエネルギーが増加していることとなり, WtW (Well to Wheel: 原料の採掘から車両走行時までの総合効率) で評価した効率が低下するようになれば地球温暖化の観点から問題がある。従って既存の水素製造効率より高い製造効率でFCV用の高純度水素を製造することが好ましい。もう1つは副生CO₂である。化石燃料は炭化水素であるため, 水素製造時にはCO₂が副生する。水素を自動車用燃料として活用することで, 自動車から排出されるCO₂量がゼロになっても, 水素製造時に排出されるCO₂量が増えたのでは地球温暖化の観点からは意味がない。従ってFCV用高純度水素の需要が増えるに連れて副生CO₂の分離回収が必要となるであろう。2つの課題を解決すべく, 我々は製油所における既存の水素製造装置が高圧装置であることに着目し, 圧力差を利用した消費エネルギーが極めて小さな膜分離システムによるFCV用高純度水素製造プロセス“ハイブリッド分離膜型水素精製装置”を考案した (Fig. 1)。この水素精製装置は水素分離膜モジュールとCO₂分離膜モジュールを交互に組み合わせる構造をしており, 副生CO₂を分離回収しつつ, 高純度水素を高い回収率で回収することで, 高効率で高純度水素を製造できる。ハイブリッド分離膜型水素精製装置の詳細については別報文をご参照頂きたい³⁾。本報文ではこの水

Fig. 2 Supported ionic liquid membrane for CO₂/H₂ separation. Fig. 3 Examples of our synthesized “CO₂-phillic” ionic liquids.

素精製装置に用いるCO₂分離膜モジュールの開発について報告する。

2. イオン液体含浸液膜の開発

まず市販されているCO₂分離膜モジュールをハイブリッド分離膜型水素精製装置に適用できないかと考えたが, 困難であった。それはH₂を含むガスからのCO₂分離ができる膜, つまりCO₂/H₂分離係数が高い膜を当時入手できなかったためである。CO₂とH₂は分子径がほぼ同じであり, いわゆる分子ふるいの原理による膜分離は困難である。そこで次に一般的にCO₂分離に使われているアミン吸収液のCO₂選択性に着目し, 多孔質の支持体にアミン吸収液のようなCO₂選択性の高い液体を含浸させた複層構造の液膜 (Fig. 2) が開発できないかと考えた。液膜の課題は含浸した液体がやがて気化してCO₂/H₂分離能を発現しなくなることである。我々はこの含浸する液体として, 蒸気圧が極めて低く耐熱性が高いことで知られるイオン液体が使えないかと考えた。つまり構造骨格内に, アミン吸収液のようなCO₂親和性の高いアミノ基を導入することができれば, 低蒸気

Fig. 4 Thermostability of the ionic liquids consisting of the same kind of amino carbonate.

Fig. 5 Thermostability of the ionic liquids consisting of phosphonium cations.

圧・高耐熱性で気化や分解が起きにくいイオン液体の性質を利用して、長期間使用しても分離能を発現し続ける Fig. 2 のような液膜が作れると考えたわけである。

合成したイオン液体の代表例を Fig. 3 に示す。CO₂ 親和性構造としてアミノ基を有する種々のイオン液体はイオン交換法により合成した。イオン液体をメンブレンフィルターに含浸させて液膜とし、疎水性ゴム膜で挟んでガス透過性能評価を行った。供給ガスとして CO₂/H₂ 混合ガス (50/50 ml/min)、スイープガスとして Ar ガス (100 ml/min) を用い、圧力 0 MPaG を固定条件とした。膜を透過したガス組成をガスクロマトグラフで分析し、各ガスの透過係数と分離係数を算出した。イオン液体の耐熱性は TG 分析により評価した。イオン液体を 150 °C で 1 時間乾燥させた後、400 °C まで 20 °C/min で昇温して重量変化を測定した。

液膜をガス分離膜として用いるには、液の気化や分解により分離性能が劣化しないように高い耐熱性

Fig. 6 Gas separation ability of our synthesized facilitated transport membranes.

Fig. 7 Relationship between partial pressure of each gas and gas permeability measured in JXILM-105.

が求められる。合成した種々のイオン液体の耐熱性を TG 分析により比較した結果を Fig. 4, Fig. 5 に示す。アニオンとして用いた α -アミノ酸 A から F の 6 種類のうち、同一のアミノ酸 F をアニオンとするイオン液体では、分解温度は同等であるのに対し (Fig. 4)、ホスホニウムイオンをカチオンとするイオン液体では、カチオンのアルキル置換基の側鎖に関わらず、アニオンの種類によって耐熱性が変化することが明らかとなった (Fig. 5)。この分解温度の序列はアニオンの原料であるアミノ酸やアミノスルホン酸の分解温度の序列と相関を示し、アミノスルホン酸イオンをアニオンとするイオン液体は極めて高い耐熱性を示した。

3. イオン液体含浸液膜のガス透過性能評価

合成した種々のイオン液体を Fig. 2 に示した形状に製膜し H₂, CO₂ の混合ガスを加湿して供給しガス透過性能評価を行った。市販のイオン液体を用いた膜

Fig. 8 Relationship between partial pressure of CO₂ and CO₂/H₂ selectivity measured in JXILM-105.

Fig. 9 CO₂ absorption experiments; 1) before CO₂ treatment, 2) CO₂ treatment, 3) after heating at 100 °C.

に比べて、極めて高いCO₂/H₂分離性能が示された。結果の一例をFig. 6に示す。

特定の化合物と親和性のある“キャリア”物質が膜内で輸送に関わる膜は、促進輸送膜と呼ばれる⁴⁾。促進輸送膜では供給ガスに含まれるCO₂の分圧が低いほど、分離性能が高くなることが知られている。我々の調製したイオン液体含浸液膜においてもイオン液体がCO₂のキャリア物質として働き、同様の傾向が得られ (Fig. 7およびFig. 8), CO₂分圧が低い領域においては1000に届くCO₂/H₂分離係数も示されている。

4. 推定されるCO₂透過機構

CO₂がイオン液体膜中をどのような形態で透過しているのか知見を得るために、イオン液体に加湿環境下でCO₂を作用させNMR測定を行った。¹³C-NMR結果をFig. 9に示す。加湿しない場合はカルバ

Fig. 10 Estimated CO₂ permeation mechanism.

Fig. 11 Layer structure of the tubular type membrane.

メートアンモニウム由来のシグナル (Fig. 9中のb))のみ生じるのに対し、加湿すると重炭酸イオンや炭酸イオン (Fig. 9中のa))由来のシグナルが新たに生じた。以上の結果から、CO₂が膜中を透過する際には、乾燥条件においてはFig. 10中に示すa)およびc)の反応が、加湿条件においてはa), b), c)の反応が起こり、それにより生じた化学種が透過していくことが示唆された。なお、a)式で示されるようなカルバメートアンモニウム種は一般的に粘度が高いことが知られているが、加湿条件においてはイオン液体が水分を含むことにより粘度が下がり、これらの種が膜内を拡散しやすくなっていることも推察される。

5. イオン液体含浸液膜のモジュール化

合成したイオン液体の中でCO₂/H₂分離性能が高く、さらに高い耐熱性を示したものの中から、将来の量産を見据え、原料物質が安定的に供給され最も安価であったJXIL-116を用いて液膜のモジュール化を行った。

5.1 円筒型膜エレメントの開発と評価

イオン液体を担持する支持体として円筒型無機多孔質膜を選択した。層構造をFig. 11に示す。多孔質部位にイオン液体を含浸し両側を疎水性ゴム膜で封止した。円筒膜の末端は緻密質になっており、金属フランジに接続することによりモジュール化してガ

Fig. 12 Modularization of the membrane.

Fig. 13 Scale-up of the membrane modules.

ス透過性能を評価した。評価結果をFig. 12に示す。調製した円筒膜では、全膜厚に占めるイオン液体層の厚みが平板膜の場合に比べて厚くなるため、相対的にガス透過係数が下がり、CO₂/H₂分離係数が上がっていた。本円筒膜はイオン液体の担持量を測定することにより再現性良く調製することが可能である。

5.2 大型多管型モジュールへの展開

前項と同様の調製法で膜エレメントを調製し、多管化および長尺化によるスケールアップを試みた。各段階におけるモジュール外観をFig. 13に、代表的な評価結果をFig. 14およびFig. 15に示す。このように、単管の場合と同等のCO₂透過性能、CO₂/H₂分離性能を維持したままスケールアップすることに成功した。さらに、Fig. 16に示すようにスケールアップした154本組みの大型モジュールは評価開始から3時間はCO₂/H₂分離係数が低下するものの、やがて安定した。

Fig. 14 Gas separation ability of membrane modules in different sizes.

Fig. 15 Gas separation ability of membrane modules in different sizes.

5.3 水素分離膜モジュールとのハイブリッド化

スケールアップした本大型CO₂分離膜モジュールを別途開発した大型水素分離膜モジュールと組み合わせ、ハイブリッド分離膜型水素精製装置として評価した。水素回収率と透過CO₂濃度の経時変化をFig. 17に示す。およそ14時間連続評価を行ったが、劣化は観察されず、CO₂分離膜モジュールを透過したガスのCO₂濃度は90%を維持していた。

6. おわりに

平成20年度から平成22年度までの3年間で、耐熱性がありかつCO₂親和性の高いイオン液体の開発から、スケールアップした多管型CO₂分離膜モジュールの開発まで行い、水素分離膜モジュールと組み合わせたハイブリッド分離膜型水素精製装置として14時間と短期ではあるが経時変化を観察し、高いCO₂分離性能を維持できることが分かった。従って、より少ないエネルギーでCO₂を分離しながら水素を精

Fig. 16 Stability of the CO₂ selectivity.
(Feed gas: H₂: CO₂ = 30 : 70, 80 °C wet)

製するハイブリッド分離膜型水素精製装置に本CO₂分離膜モジュールの活用が期待できると考えている。その一方で本モジュール開発が短期間でいわゆる“力業”の技術開発である側面は否定できず、実用化までの課題は多いとも考えている。例えば一定品質の膜モジュールをどうやって量産し、品質管理するのか、などである。また、製造現場で採用されるには実環境試験下での長期評価、アミン吸収法など他技術とのコスト比較も必要である。これらの課題を短期間で解決するには膜開発の知見豊富な方々のご協力が不可欠であり、本報文を読んでご関心のある方はぜひご一報頂きたい。さらに昨今様々なCO₂分離膜モジュールの開発が進んでおり、これらのモジュールの実用化、市販からも目が離せない。

謝 辞

本事業は経済産業省の補助金により一般財団法人石油エネルギー技術センター（旧（財）石油産業活性化センター）が実施している「将来型燃料高度利用技術開発」事業の一環として行われたものです。記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) FCCJ 2010年3月プレスリリース資料 (http://fccj.jp/pdf/22_csj.pdf)
- 2) 経済産業省2011年1月13日プレスリリース資料 (<http://www.meti.go.jp/press/20110113003/20110113003-1.pdf>)
- 3) 一般財団法人石油エネルギー技術センター（旧（財）石油産業活性化センター）、将来型燃料高度利用技術開発報告書（PEC-2010T-05）“製油所における高効率高純度水素製造技術開発”
- 4) 寺本正明: *Membrane*, **29** (4), 194-201 (2004)

(Received 16 January 2012;
Accepted 14 February 2012)

Fig. 17 Gas separation figure of H₂ purification system with hybrid-type membranes.
(Feed gas; H₂: CO: CH₄: CO₂ = 70 : 5 : 5 : 20, wet, 2 MPa G)

著者略歴

高野 香織 (たかの かおり)

2004年3月 慶應義塾大学理工学部応用化学科卒業
2006年3月 東京工業大学大学院総合理工学研究科化学環境学専攻修了
2006年4月 新日本石油（株）（現JX日鉱日石エネルギー（株））入社
現在に至る

前川 俊輔 (まえかわ しゅんすけ)

2004年3月 早稲田大学理工学部化学科卒業
2006年3月 早稲田大学大学院理工学研究科化学専攻修了
2006年4月 新日本石油（株）（現JX日鉱日石エネルギー（株））入社
現在に至る

池田 雅一 (いけだ まさかず)

1995年3月 京都大学工学部石油化学科卒業
1997年3月 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻修了
1997年4月 三菱石油（株）（現JX日鉱日石エネルギー（株））入社
現在に至る