

CO₂回収型水素製造を実現する膜分離技術

風間伸吾・藤岡祐一

(財)地球環境産業技術研究機構(RITE) 化学研究グループ

〒619-0292 京都府木津川市木津川台9-2

Membrane technology for H₂ production with CO₂ capture

Shingo Kazama, Yuichi Fujioka

Research Institute of Innovative Technology for the Earth

9-2 Kizugawadai, Kizugawa-shi, Kyoto 619-0292 JAPAN

Abstract: Hydrogen production from fossil resources without CO₂ emission will take on an important new role for the continuous and stable supply of hydrogen. CO₂ capture and storage (CCS) is a promising way of mitigating CO₂ emission during the hydrogen production from fossil resources. To ensure CCS, new CO₂ capture technology is of great importance. Membrane separation is a promising candidate method of CO₂ capture from a pressurized gas stream such as water gas shift reaction product containing CO₂ and H₂. RITE has developed novel membranes based on PAMAM dendrimer having a good CO₂/H₂ selectivity which would not be attained by conventional membranes. New type of polymeric membrane is also studied as a membrane reactor for CH₄ reforming.

Keywords: CCS, CO₂ separation membrane, molecular gate, PAMAM dendrimer

1. はじめに

世界中で製造されているH₂の約97%は熱化学的方法により製造されている。この熱化学的方法には、水蒸気改質法、部分酸化法等があり、水蒸気改質法では、天然ガスやナフサ等の化石資源を高温で水蒸気改質してH₂を得ている。化石資源に頼らない水素製造方法の研究開発が進む中で、今しばらくは、H₂製造における脱化石資源化は難しいと言える。

脱化石資源が難しいのはH₂製造に限ることではない。電力等における世界のエネルギー供給の約90%は化石燃料起因であり、化石燃料が主要なエネルギー源である状況は暫く変わらないと予想されている。このようにH₂を含めて、エネルギーの大部分を化石資源に頼っているのが現状である。

このような背景のもと、我が国では政府による「地球温暖化対策推進大綱」が策定され、この中で、革新的な技術として、CO₂回収貯留技術(CCS: CO₂ Capture & Storage)の

必要性が示された。CCSとは、火力発電所や製鉄所等の大規模発生源からCO₂を分離回収して、地中に隔離し長期安定的に貯留する技術である。更に、日本政府が提唱する「クールアース50」でも「革新的ゼロ・エミッション石炭火力発電」の中でCCSが重要な技術として取上げられている。この「革新的ゼロ・エミッション石炭火力発電」は、石炭をガス化した後に水性ガスシフト反応でH₂とCO₂を主成分とするガスを製造し、CO₂を分離回収してH₂をクリーンな燃料として発電に用いる内容である。この技術で得られたH₂を燃料電池等の他の用途に活用することで、クリーンなH₂を製造する技術として位置づけることが可能となる。図1に、石炭をガス化してH₂を製造する概念を示す。図では、石炭をガス化後に水性ガスシフト反応で生成するH₂とCO₂を分離膜で分離している。H₂とCO₂の分離方法は、膜分離法以外にも、化学吸収法、物理吸収法、吸着分離法が知られている。

気体分子が分離膜を透過するための駆動力は、膜へ供給する気体と膜を透過した気体の圧力差であり、膜分離法で

は供給ガスを加圧したり、透過ガスを減圧にすることで圧力差を設ける。燃焼排ガスからのCO₂分離を考えた場合に、分離膜に圧力差を付けるための動力が分離コスト全体の約半分を占めている[1]。しかし、図1のように高压のガス源からの分離では、新たに圧力差を設けるための動力が不要となり、また圧力差を大きく取れることから分離に必要な膜面積が小さくなる。このことから、高压のガス源からの分離には膜分離法が有利となる。

分離膜には、Pd等の金属膜やセラミック膜のようにH₂を選択的に透過させる膜と、後ほど詳細を示すCO₂を選択的に透過する高分子膜がある。CO₂選択透過膜では、膜を透過したCO₂の圧力は低下するが、膜を透過しないH₂の圧力は高い状態を維持する。H₂の有効利用を考えるとCO₂選択透過膜が有利である。

以下では、図1に示したCO₂回収型のH₂製造を可能とする高分子膜の開発に関して述べる。

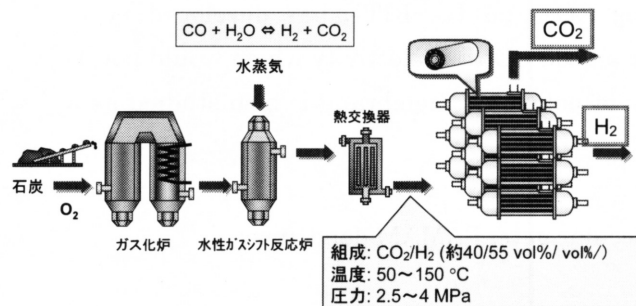


図1 石炭ガス化—水性ガスシフト反応後のガスからのCO₂膜分離

2. 高分子膜

高分子膜の開発の歴史は古く、酢酸セルロース、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリイミド等を材料とする気体分離膜が開発され市販されている[2]。分離膜(素材)の性能は透過性と選択性で表し、以下に述べるCO₂とH₂の膜分離では、透過性をCO₂透過係数PCO₂で、選択性を式(1)で定義するCO₂/H₂理想分離係数 α CO₂/H₂で表す。高性能な分離膜とは、PCO₂と α CO₂/H₂が共に大きな値を有する膜である。

$$\alpha \text{ CO}_2/\text{H}_2 = \text{PCO}_2/\text{PH}_2 = \text{S}_{\text{CO}_2}/\text{S}_{\text{H}_2} \times \text{D}_{\text{CO}_2}/\text{D}_{\text{H}_2} \quad (1)$$

ここで、Pは気体透過係数、Sは溶解度係数、Dは拡散係数である。溶解度係数Sは気体分子が高分子膜に溶解する大きさを示し、拡散係数Dは膜表面に溶解した気体分子が膜中を拡散する大きさを示している。式(1)から、Pは、S

とDの積であり、 $P = S \times D$ に従う透過モデルを溶解・拡散モデルと称する。

H₂の動的直径は0.29nmであり、CO₂は0.33nmである。拡散係数は動的直径が小さい気体分子で大きいので、全ての高分子材料において、 $\text{D}_{\text{CO}_2} < \text{D}_{\text{H}_2}$ の関係が成立する。一方で、溶解度係数は、ほぼ全ての高分子材料で $\text{S}_{\text{CO}_2} > \text{S}_{\text{H}_2}$ である。従い、従来の高分子材料では、SとDの積であるPは、 $\text{PCO}_2 \approx \text{PH}_2$ ($\alpha \text{ CO}_2/\text{H}_2 \approx 1$)となり、CO₂とH₂の分離は不可能であった。

2. 1. 架橋型ポリエチレングリコール膜

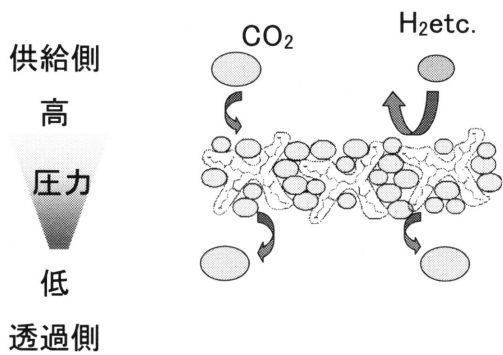
LinとFreemanらは、分子サイズの小さいH₂からCO₂を選択的に透過させる高分子膜の開発を試みた。彼らは、式(1)で、 $\text{D}_{\text{CO}_2}/\text{D}_{\text{H}_2}$ を限りなく1に近づけ、同時に $\text{S}_{\text{CO}_2}/\text{S}_{\text{H}_2}$ は大きくする分子設計を考え、ゴム状高分子であるポリエチレングリコールを架橋させた分離膜を開発した。得られた膜は、25°Cにおける $\alpha \text{ CO}_2/\text{H}_2$ が11であった。温度が低い条件で $\alpha \text{ CO}_2/\text{H}_2$ が向上し、CO₂圧が高いと Q_{CO_2} と $\alpha \text{ CO}_2/\text{H}_2$ が共に大きくなった[3]。新しいコンセプトによる新規な分離膜であるが、実機プラントの作業温度である50°C以上における $\alpha \text{ CO}_2/\text{H}_2$ が小さく、更なる改善が期待される。

2. 2. 分子ゲート機能CO₂分離膜

前述の溶解・拡散モデルでは、CO₂とH₂が高分子膜の中を競争的に透過する。もしも、CO₂自体が他のガスの透過を阻害する機能を持てば、CO₂は通すが他のガスは通さない理想的な分離膜を得ることが可能かも知れない。図2に、CO₂分子が他のガスの透過を阻止するガス分離メカニズムの概念を示す。分離膜は気体分子が透過する通路(自由体積)を有する。通常の高分子膜の場合には、溶解・拡散モデルに従い、この通路をCO₂とH₂が競争的に通過することになる。ここで、CO₂と高い親和性を有する材料を用いることで、CO₂分子が分離膜の通路を占有する状況を作り出すことが可能であれば、CO₂自体がH₂の透過を遮断する効果を有することとなり、優れた $\alpha \text{ CO}_2/\text{H}_2$ を得ることが期待できる。

Sirkarらは、ポリアミドアミン(PAMAM) dendrimerをポリフッ化ビニリデン多孔膜に含浸させた膜が従来の促進輸送膜に比較して優れた $\alpha \text{ CO}_2/\text{N}_2$ を有することを報告し、分子ゲートの表現を用いている[4, 5]。更に、(財)RITEではPAMAM dendrimerが優れた $\alpha \text{ CO}_2/\text{H}_2$ を有すること、水酸基変性PAMAM dendrimerがより高い $\alpha \text{ CO}_2/\text{H}_2$

を有することを見出した。表1に既存のPAMAM dendroliマーと(財)RITEが開発した水酸基変性PAMAM dendroliマーの化学構造、並びにCO₂分離性能を示す[6]。ここで、パーミアンスとは透過係数を膜厚で除した値で、実際分離膜における透過性を示す指標である。分離性能はCO₂分圧：5kPa、供給ガス相対湿度：80%、温度：25℃の条件で測定した値である。いずれの dendroliマーも優れたCO₂選択性を示し、特に水酸基を導入した dendroliマーがより高いα CO₂/N₂、α CO₂/H₂を示した。 dendroliマーの分離性能は供給ガスの相対湿度に大きく依存し、80~90%RHで最大のα CO₂/N₂、α CO₂/H₂を示した。



CO₂分子ゲート機能：膜中のCO₂分子がH₂の透過を阻止
図2 CO₂分子ゲート機能の概念

表1 PAMAM dendroliマーの化学構造とCO₂分離性能

<p>ポリアミジア dendroliマー (0代) 0-OH</p>	<p>CO₂ 透過係数 (PCO₂) [m³・m・m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹] (1200 Barrers) 8.8 x 10⁻¹⁵</p> <p>CO₂ パーミアンス (膜厚1 μm換算) (QCO₂) [m³・m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹] 8.8 x 10⁻⁹</p> <p>CO₂/N₂ 分離係数 2400</p> <p>CO₂/H₂ 分離係数 400</p>
<p>水酸基変性ポリアミジア dendroliマー (0代) 4-OH</p>	<p>CO₂ 透過係数 (PCO₂) [m³・m・m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹] (1200 Barrers) 8.7 x 10⁻¹⁵</p> <p>CO₂ パーミアンス (膜厚1 μm換算) (QCO₂) [m³・m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹] 8.7 x 10⁻⁹</p> <p>CO₂/N₂ 分離係数 4300</p> <p>CO₂/H₂ 分離係数 730</p>

PAMAM dendroliマーは室温で液状の物質であり、単独では膜構造を維持できない。そこで、PAMAM dendroliマーをキトサンに含浸させて分離機能層とした常圧ガス用の複合膜を開発した(図3)[7, 8]。この dendroliマー複合膜のモジュール(全長1,100mm、有効膜面積0.4m²)を用いて、米国エネルギー省国立エネルギー技術研究所にて共同実験

を実施した。また、製鉄所の実排ガス(CO₂/N₂)を用いて1,000時間の連続試験を行い、 dendroliマー複合膜の安定性を確認している。

PAMAM dendroliマーの膜を高圧下で使用するために、(財)RITEでは、PAMAM dendroliマーをポリエチレングリコール系架橋構造体の中に閉じ込めた分離膜の開発に成功した(図4)[9]。更に改良し、LinとFreemanらが開発したポリエチレングリコール系の分離膜と比較して、CO₂透過性が同等で、50℃以上の測定温度でα CO₂/H₂が30以上の優れた性能を示すCO₂分離膜を得ている。

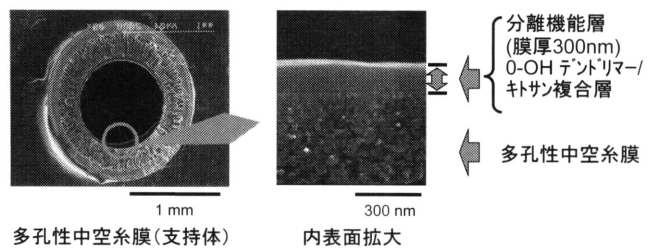


図3 dendroliマー複合膜の断面SEM写真

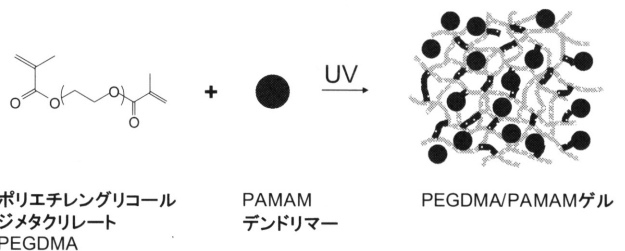


図4 PEG架橋体固定型 dendroliマー膜

2. 3. 膜リアクター用促進輸送膜

高いCO₂選択性を有する分離膜として促進輸送膜が研究されてきた[10]。促進輸送膜では、膜中に存在する炭酸塩、アミン化合物等がCO₂のキャリアとして働きCO₂透過性が選択的に向上する。促進輸送膜の課題は、経時安定性、耐熱性に加えて、高いCO₂分圧ではキャリアが飽和して分離性能が低下することであった。これらの課題を解決した促進輸送膜がCH₄のシフト反応に用いる膜リアクター用途として開発されている。

Hoらは、多孔性PTFE支持体の上に架橋ポリビニルアルコールゲルの分離機能層(膜厚：20-80 μm)を形成して、その中に移動キャリアと固定キャリアを封入した複合膜を開発している[11]。また、松山らは、PTFE支持体上にポリビニルアルコール/ポリアクリル酸共重合体(PVAPAA)のゲル層を形成して、その中に2,3-ジアミノプロ

ロピオン酸(DAPA)を封入した複合膜を開発した[12]。供給ガス圧650kPa(CO₂分圧：24kPa)、試験温度160°Cで、 $Q_{CO_2} : 2.5 \times 10^{-9} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、 $\alpha_{CO_2/N_2} : 432$ を得ている。

新規なCO₂キャリアとしてイオン性液体が報告されている。イオン性液体は常温で液体の熔融塩で、高温でも安定で揮発性が無く、高CO₂圧におけるCO₂吸収量が多い。Nobelらは、ジシアナミドアニオンとエチルメチルイミダゾリウムカチオンからなるイオン性液体の含浸膜を開発している [13]。耐圧性を有するイオン性液体膜を開発すれば、高CO₂分圧下でも優れたCO₂選択性を示す膜を得る可能性がある。

Hoと松山の研究では、膜の透過側を水蒸気でスウィープしているが、分離コスト削減のためには水蒸気を使わない方法が好ましい。

3. おわりに

CO₂を排出しないクリーンなH₂製造技術として、化石資源からのH₂製造とCCSの組み合わせが有効であると考えられる。その為には、CCSの実用化を促進する安価なCO₂回収技術の開発が重要である。分離膜は、特に圧力を有するガス源からのCO₂分離に有効であり、技術的に改良できる要素が多いことから、今後の技術開発により、CO₂回収型のH₂製造を支える基盤要素技術となることが期待される。

参考文献

1. 風間、松井、二酸化炭素分離、pp.291-300、永井一清監修『二酸化炭素分離』シーエムシー出版(2007)
2. S. Kazama, S. Morimoto, S. Tanaka, H. Mano, T. Yashima, K. Yamada and K. Haraya, Greenhouse Gas Control Technologies Volume I Peer Reviewed Papers, E.S. Rubin, D.W. Keith and C.F.Gilboy (Eds). pp. 75-82, Elsevier, Amsterdam, 2005
3. H.Lin, E.V. Wagner, B.D.Freeman, L.G.Toy, R. P. Gupta, Science 311 (2006) 639
4. A. Kovvali, H. Chen, K. Sirkar, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 7594
5. Kovvali, K. Sirkar, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 2502
6. 風間、段、Chowdhury、甲斐、藤岡、膜シンポジウム2007講演要旨集No.19(2007)P.21
7. T. Kouketsu, S. Duan, T. Kai, S. Kazama, and K. Yamada, J. Membrane Sci. 287 (2007) 51
8. T. Kai, T. Kouketsu, S. Duan, S. Kazama, K. Yamada, Separation and Purification Technology 63 (2008) 524-530

9. I.Taniguchi, S. Duan, S. Kazama, Y. Fujioka, Journal of Membrane Science, 322 (2008) 277
10. 寺本正明、膜、29(2004)194
11. Jian Zou, W.S. Winston Ho, Journal of Membrane Science 286 (2006) 310
12. R. Yegani, H. Hirozawa, M. Teramoto, H. Himei, O. Okada, T. Takigawa, N. Ohmura, N. Matsumiya, H. Matsuyama, J. Membr. Sci. 291 (2007) 157
13. P. Scovazzo, J. Kieft, D. Finan, C. Koval, R. Noble, D. Dubois, J. Membr. Sci. 238 (2004) 57