

2022年11月11日

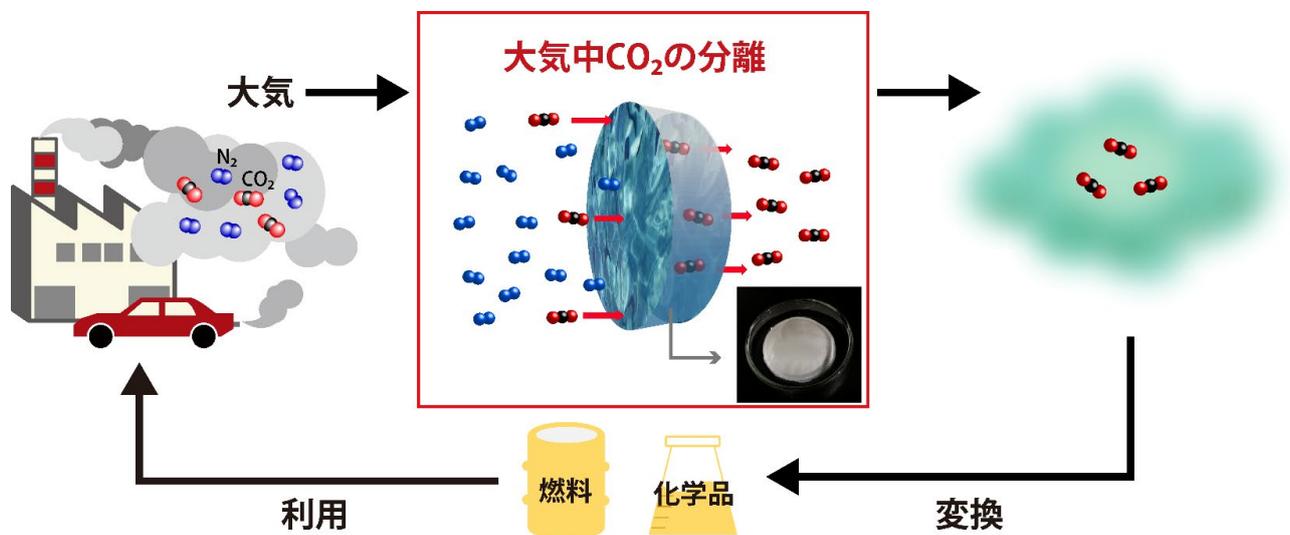
国立研究開発法人 産業技術総合研究所 / 株式会社 ダイセル

希薄な CO₂ を高い選択率で分離回収する膜を開発

大気中 CO₂ を直接回収・利用するカーボンリサイクルの実現に貢献

ポイント

- 役割の異なる2種のイオン液体を混合し、高性能な CO₂ 分離膜を開発
- 大気中と同じ濃度（約 0.04%）の CO₂ を、従来高分子膜の約 500 倍高い選択率で濃縮
- 高選択率の直接空気回収技術で、大気中 CO₂ の資源利用の実現に貢献



カーボンリサイクル実現に向けた、イオン液体を用いた分離膜による大気中 CO₂ の分離回収

概要

国立研究開発法人 産業技術総合研究所（以下「産総研」という）化学プロセス研究部門 河野 雄樹 主任研究員、金久保 光央 研究部門付、牧野 貴至 研究グループ長、は、株式会社 ダイセル（以下「ダイセル」という）と共同で、大気中 CO₂ のような希薄な CO₂ を高選択に分離回収する膜を開発しました。

産総研は役割の異なる2種の CO₂ 分離用イオン液体を組み合わせ多孔質材に染み込ませることで、希薄な CO₂ を高い選択率で分離回収できる高性能な膜を開発しました。この膜は、大気と同程度の CO₂（約 0.04%）のモデルガスの分離試験で、CO₂ を N₂ よりも 1 万倍以上速く透過させることができました。本技術を活用し、大気中の CO₂ を直接回収する Direct Air Capture (DAC) 技術の開発を進めており、カーボンリサイクルの実現に貢献します。なお、この技術の詳細は、2022 年 11 月 11 日（アメリカ時間）に「ACS Omega」に掲載される予定です。

下線部は【用語解説】参照

開発の社会的背景

2050年カーボンニュートラルの実現に向け、大気中に排出されるCO₂を分離回収し、炭素資源として各種の炭素化合物の合成原料として再利用するカーボンリサイクル技術が注目されています。数々の排出源の中で、高炉や石炭火力発電所など、高濃度CO₂を含む排ガスからのCO₂の分離回収技術の開発が進んでいます。カーボンニュートラルの実現には、より低濃度なCO₂排出源からの分離回収も求められており、大気中からCO₂を分離回収するDAC技術は、近年、欧米を中心に化学吸収法や化学吸着法を用いた技術の実証が進められています。これらの技術では、分離材料に吸収もしくは吸着させたCO₂の回収に多量の熱を消費することが欠点のひとつです。そこで、産総研とダイセルでは、原理的に熱エネルギーを必要としないCO₂分離技術である、膜分離法に着目しました。

研究の経緯

イオン液体は揮発せず、熱的・化学的に安定であるため、有機溶媒に代わるものとして、多様な分野への応用が検討されています。産総研では、この溶媒を各種ガスの分離材料として捉え、さまざまな陽イオンと陰イオンからなるイオン液体を合成し、CO₂吸収量など各種の性能を評価するとともに、イオン液体を用いたCO₂分離回収技術を開発してきました。これまでに、CO₂を化学吸収するイオン液体の分子構造を変え塩基性を制御することで、上市されている吸収液よりも20℃以上低い、100℃以下でCO₂を回収できるイオン液体を開発しました。今回はこの技術を発展させ、熱エネルギー消費量の削減を目指して、イオン液体を多孔質材に含浸させたCO₂分離膜（以下「イオン液体膜」という）の開発に取り組みました。

なお、本研究開発の一部は、国立研究開発法人科学技術振興機構 研究成果最適展開支援プログラム「希薄CO₂の分離・回収のための膜分離システムの開発（2020～2021年度）（課題番号JPMJTR203C）」による支援を受けました。

研究の内容

本研究ではまず、より高性能なCO₂分離用イオン液体を開発しました。具体的には、イオン液体へのCO₂の吸収と、吸収されたCO₂をイオン液体から脱離させて回収する各ステップを共に高速化するため、役割の異なる2種類のイオン液体を混合することを着想しました。CO₂と化学反応するイオン液体（IL1）と、化学反応により生成した化合物と溶媒和するイオン液体（IL2）の混合物（以下「混合イオン液体」とする）を開発しました。

この混合イオン液体を多孔質材に含浸させることで、イオン液体膜を作製しました。作製したイオン液体膜の特性は図1に示すシステムで計測しました。膜の上流側にCO₂とN₂を混合したモデルガス（CO₂濃度：0.04%）を、下流側にスイープガスとしてHeをそれぞれ供給しました。膜を透過したCO₂とN₂はHeと混合した状態で回収され、混合ガス中のCO₂濃度は図1右下の式で表しました。イオン液体膜のCO₂透過係数およびCO₂/N₂選択率を図2に示します。従来高分子膜の性能上限は、CO₂透過係数が上がるとCO₂/N₂選択率が下がるトレードオフの関係を示し、CO₂透過係数20,000 BarrerにおいてCO₂/N₂選択率は約20でした（図2中の実線）。図2に示すように、混合イオン液体膜の性能は、従来高分子膜の性能上限を大きく超えました。具体的には、大気中CO₂と同程度の0.04%のCO₂を用いた試験で、CO₂/N₂選択率は従来膜の約200倍に達しました。さらに、IL1の陰イオンの分子構造を最適化したイオン液体（IL1'）を開発することで、CO₂/N₂選択率が1万を超えるイオン液体膜を開発することに成功

し、最終的には約 70%の CO₂とすることができました。これは、DAC 用分離膜の材料として最高クラスの性能であり、その CO₂/N₂ 選択率は同等の CO₂ 透過係数を示す従来高分子膜の約 500 倍に相当します。

一般的に、化学反応を伴う膜材料を用いた CO₂ 分離回収においては、膜中を CO₂ が速く移動するだけでなく、(a) 化学反応による CO₂ の吸収、(b) 逆反応による CO₂ の脱離の 2 ステップも速やかに進行する必要があります。CO₂ との反応性が高い材料を分離膜に用いると、CO₂ 吸収量は増加するものの、強固な化学結合のために CO₂ を吸収するときが発生する熱（以下、「CO₂ 吸収熱」）が大きくなり CO₂ の脱離が速やかに進行しない関係にありました。そこで、本研究で開発した IL1 と IL2 からなる混合イオン液体について、CO₂ 吸収量と CO₂ 吸収熱を分析したところ、IL1 および IL2 に比べて CO₂ 吸収量は 3 倍以上となりながら、CO₂ 吸収熱は 0.9 倍以下の低い値となりました。さらに CO₂ 吸収後の混合イオン液体には単独イオン液体で観察されなかった化合物が生成していることが確認され、CO₂ 吸収量の高いイオン液体 (IL1) との化学反応により生成した化合物がイオン液体 (IL2) により溶媒和されるといった、単独イオン液体で起こらない CO₂ 吸収機構が発現していることが見いだされました。このように、役割の異なる 2 種類のイオン液体を混合することで高 CO₂ 吸収量と低 CO₂ 吸収熱が両立できることが明らかになりました。

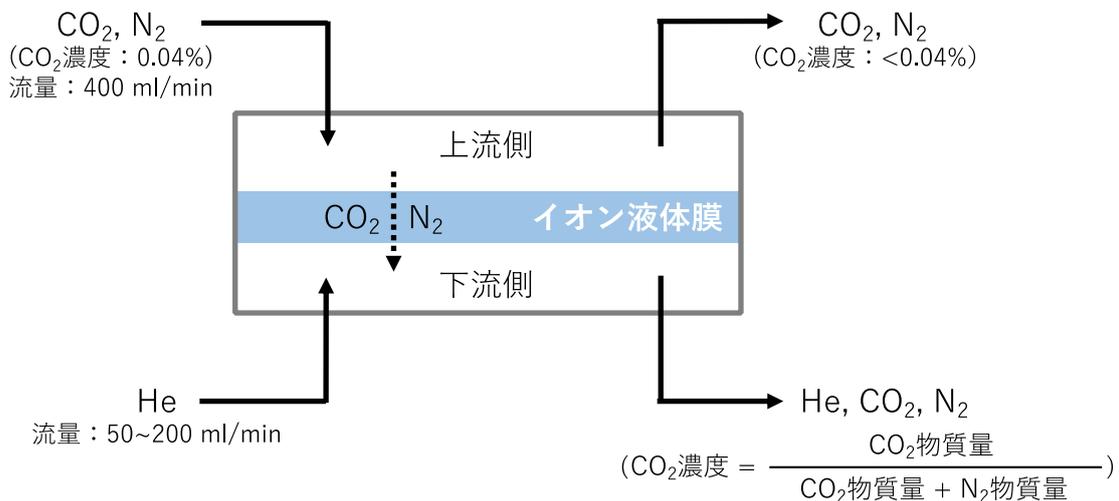


図 1 作製したイオン液体膜の特性評価方法。なお、He の供給は真空ポンプなどによる減圧で代用できる。

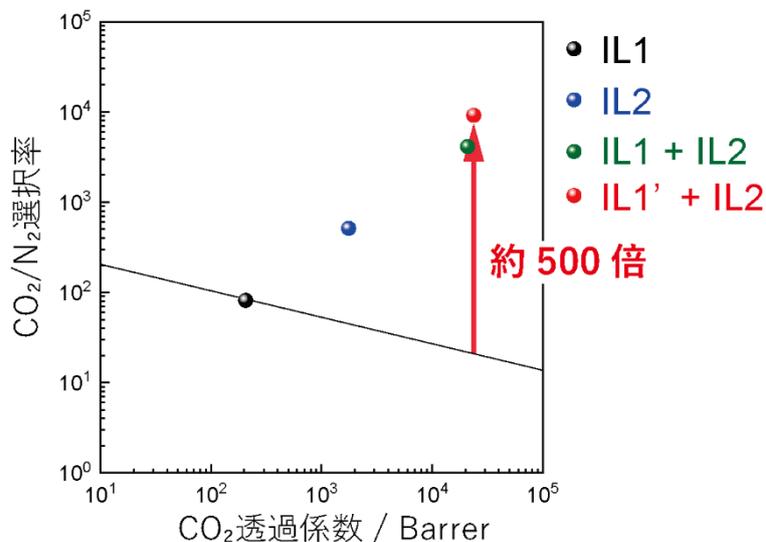


図 2 混合イオン液体膜の CO₂ 透過係数および CO₂/N₂ 選択率（膜分離性能は、温度 40 °C、分離対象ガス中の CO₂ 分圧 0.04 kPa、無加湿条件で評価）。IL1' は IL1 の陰イオンを最適化したイオン液体を示す。（実線は従来高分子膜の性能上限のライン）

※本プレスリリースの図2は原論文「ACS Omega」の図を引用・改変したものを使用しています。

今後の予定

混合イオン液体膜を用いた DAC 技術の実用化を目指し、イオン液体膜の製造技術を開発するとともに、DAC 用膜のモジュール化を進めます。また、今回開発した技術は、複数のイオン液体を混合して CO₂ 吸収機構を制御することで、イオン液体膜を高性能化する点に特徴があります。本記事では大気中 CO₂ を対象としていますが、混合イオン液体の組成を適切に選択することで、多様な排出源を対象とした CO₂ 分離用イオン液体膜への発展も見込めます。

論文情報

掲載誌：ACS Omega

論文タイトル：Ionic liquid Mixtures for Direct Air Capture: High CO₂ Permeation Driven by Superior CO₂ Absorption with Lower Absolute Enthalpy

著者：河野 雄樹、金久保 光央、岩谷 真男、大和 洋、牧野 貴至

用語解説

イオン液体

陽イオンと陰イオンのみで構成され、室温近傍以下に融点を持つ塩。不揮発、難燃、熱的・化学的に安定、低比熱などの特徴があり、従来の化学吸収液の課題を解決できる溶媒として注目されている。

Direct Air Capture (DAC)

大気中の CO₂ を直接回収する、CO₂ 削減のための分離回収技術。工場や発電所などの排ガスを対象として CO₂ を分離回収する技術と異なり、過去に排出された CO₂ の削減、すなわち「ビヨンド・ゼロ」が可能である。

化学吸収法

CO₂ と化学反応する吸収液を用いて CO₂ を分離回収する技術。CO₂ は吸収液を加熱することで回収できる。

化学吸着法

CO₂ と化学反応する吸着剤を用いて CO₂ を分離回収する技術。化学反応を通じて排ガスから CO₂ を吸着剤へ分離し、CO₂ と反応した吸着剤を加熱することで CO₂ を回収する。

膜分離法

CO₂ を選択的に透過する膜を用いて CO₂ を分離回収する技術。膜の上流側に CO₂ を含んだ排ガスを流し、上流側を加圧、あるいは膜の反対側（下流側）を減圧して CO₂ を回収する。

溶媒和

溶質分子・イオンと溶媒分子との、静電気力、水素結合、ファンデルワールス力などを介した相互作用。

CO₂透過係数

CO₂分離膜におけるCO₂分離速度の指標であり、Barrerという単位で表される。数値が大きいほどCO₂が膜を速く透過することを示す。

CO₂/N₂選択率

CO₂分離膜におけるCO₂分離効率の指標。数値が大きいほどN₂に対してCO₂を選択的に分離できることを示す。

<本件に関する問い合わせ>

株式会社ダイセル

IR・広報室

TEL：03-6711-8121

MAIL：public_relations2@jp.daicel.com