

## 特別寄稿 2

## イオン液体ゲルを利用した二酸化炭素の透過分離膜

東京工業大学 物質理工学院 准教授 しもやま ゆうすけ  
下山 裕介



## 1. 研究背景ならびに目的

太陽光や風力といった再生可能エネルギーを積極的かつ持続的に利用する社会の構築に向けて、燃料電池等の水素利用技術は不可欠である。水素の製造方法として、再生可能エネルギーから得られる電力を利用した水の電気分解が挙げられるが、実用化への展開において、さらなる技術開発が必要となるのが現状である。水素の大量製造方法としては、化石燃料や天然ガス等を利用した水蒸気改質法が主流となっている。水蒸気改質法を利用した水素製造プロセスでは、400–700℃前後に操作される水素生成反応後に、未反応水蒸気を室温程度まで冷却し、除去する必要がある。さらには、生成ガス中には、副生成物の二酸化炭素が含有されており、水素の分離・生成過程では、二酸化炭素を高効率で分離する技術の開発が重要となる。二酸化炭素の分離技術として、アミン水溶液を利用したガス吸収法が主流であるが、吸収・放散過程における大幅な温度操作が必要となり、プロセス運転のコスト増大が懸念される。一方、膜分離法では、分離操作における温度変化は必要とせず、連続的に高濃度の二酸化炭素を分離することが可能となるため、ガス吸収法と比較して、プロセスの効率化が期待できる。

これまでに、二酸化炭素の分離膜として、ゼオライト系の無機膜<sup>1)</sup>や有機ポリマー膜<sup>2)</sup>等が数多く提案されている。また、固体膜と比較して、高い透過性能が期待できる液体含浸膜が注目を集めているが、膜からの溶媒の揮発が問題として挙げられる。イオン液体（液体で存在する塩）は、室温付近において極めて低い蒸気圧を有することから、液体含浸膜として用いた溶媒揮発の問題を回避することが期待される。本研究では、イオン液体を用いたゲルを作製し、二酸化炭素の透過性能において、ゲル構造と透過係数との関連性について検証した。

## 2. 試料

本研究では、イミダゾリウム系のイオン液体である、1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide ([bmim] [Tf<sub>2</sub>N]), 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim] [PF<sub>6</sub>]), 1-butyl-3-

methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([bmim] [TfO])の3種類を用いた。また、イオン液体ゲルを形成させるポリマーとして、polyvinylidene fluoride (PVDF)、polytetrafluoroethylene (PTFE)、cellulose acetate (CA)を用いた。

## 3. イオン液体ゲルの調製ならびに評価

多孔性膜であるPVDF、PTFE、CAに、イオン液体を約1 ml含浸させ、30分間静置した。30分間の静置後に、多孔質ポリマー膜が透明に変化したことで、イオン液体ゲルの形成を確認した。ここで、図1に示すように、PTFEを用いた場合には、イオン液体ゲルの形成を確認することができなかった。そのため、PVDFならびにCAを多孔質膜に用いたイオン液体ゲルにより、以下に示す二酸化炭素の透過係数の測定ならびに膜構造の評価を行った。

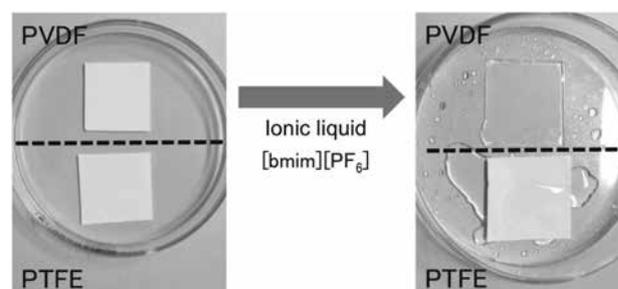


図1 イオン液体の含浸によるゲルの形成

作製したイオン液体ゲルの熱的安定性を評価するために、PVDFならびにCAを多孔質膜に用いたイオン液体ゲルについて、示差走査熱量分析を行い、イオン液体の含浸前後における熱安定性について検証した。また、イオン液体ゲル中の溶媒と環境について検証を行うため、二酸化炭素の透過実験の前後において赤外吸収分光分析を行い、二酸化炭素の透過係数とゲル中の溶媒と環境について考察した。

## 4. イオン液体ゲル膜に対する二酸化炭素透過係数の測定

上述したPVDF、CAを多孔質膜に用いたイオン液体

ゲル膜に対する二酸化炭素の透過係数を測定した。透過係数の測定には、図2に示す測定装置を用いた。本研究では、イオン液体ゲルに対する二酸化炭素の透過係数について、供給ガス中における水蒸気の影響に着眼した。ポンペから供給された二酸化炭素は、流量を調整され、水が入った容器中へ導入された。水で飽和された二酸化炭素は、イオン液体ゲル膜をあらかじめ設置した膜モジュール内へ供給された。膜モジュールは、空気恒温槽により目的の温度に調整された。イオン液体ゲル膜の透過面積は、12.6 cm<sup>2</sup>であり、膜モジュールにおける供給ガス側は大気圧に保たれた。イオン液体ゲル膜を透過した二酸化炭素は、透過側において、sweep gasである窒素によりガスクロマトグラフへ供給された。ガスクロマトグラフにより、透過側ガス中の二酸化炭素濃度が決定され、石鹼膜流量計により測定された透過側ガス流量を用いて、イオン液体ゲル膜に対する二酸化炭素の透過流束を決定した。ここで決定した二酸化炭素の透過流束と、以下の定義式より、イオン液体ゲル膜に対する透過係数を求めた。

$$P_{CO_2} = \frac{N_{CO_2} \delta}{\Delta p_{CO_2} A} \quad (\text{式 1})$$

ここで、 $N_{CO_2}$  は二酸化炭素の透過流束、 $\delta$  はイオン液体ゲル膜厚さ、 $\Delta p_{CO_2}$  は供給側と透過側における二酸化炭素の分圧差、 $A$  はイオン液体ゲル膜の透過面積である。

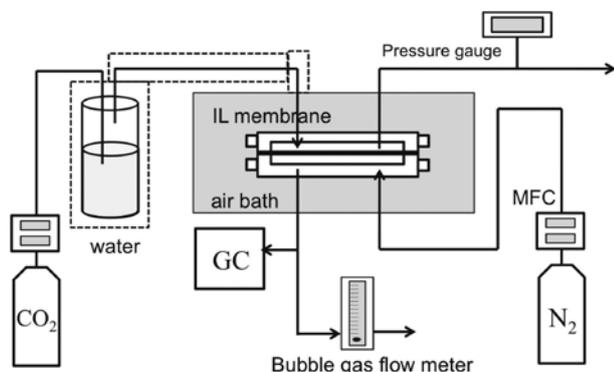


図2 イオン液体ゲル膜 (IL membrane) に対する二酸化炭素透過係数の測定装置

## 5. 結果ならびに考察

### 5.1 イオン液体ゲルの熱安定性

多孔質ポリマー膜として、PVDF、CA を用いて作製したイオン液体ゲルについて、示差走査熱量分析の結果を図3に示す。図3(a)に示すように、本研究で用いたPVDFは、それぞれ165、125℃付近に相転移のピークを示すことが分かる。イオン液体である[bmim][Tf<sub>2</sub>N]、[bmim][PF<sub>6</sub>]、[bmim][TfO]を含浸させたイオン液体ゲルでは、純PVDFと比較して相転移温度は、低温度領域へシフトしている。これは、イオン液体によるゲル化により、ポリマー構造が緩和されたためであると考えられる。図3(b)は、

CAを用いたイオン液体ゲルに対する示差走査熱量分析の結果を示す。CAを用いたイオン液体ゲルでは、PVDFの場合と異なり、約280℃付近に存在する相転移温度が、イオン液体によるゲル形成においてもほとんど変化しないことが分かる。これは、CA中のヒドロキシ基による水素結合が、ポリマー構造を強固に保っているためであると考えられる。本研究では、水蒸気改質を利用した水素製造プロセスへ、イオン液体ゲル膜による二酸化炭素の透過分離を応用展開することを念頭に置いている。前述したように、水蒸気改質を利用した水素製造プロセスにおいては、改質反応の温度条件から可能な限り小さな温度操作で、生成された水素より二酸化炭素を分離できれば、プロセスの効率化へ寄与することが期待できる。そのため、イオン液体ゲル膜を利用した二酸化炭素の透過分離工程の設計、運転操作の最適化においては、イオン液体ゲル膜の熱安定性に対する基礎的知見を把握し、蓄積することが不可欠となる。図3に示す示差走査熱量分析の結果より、多孔質膜としてCAを用いた場合、イオン液体によるゲル形成がポリマー構造へ及ぼす影響が小さいことが確認される。そのため、PVDFを用いたイオン液体ゲル膜と比較して、CAによるイオン液体ゲル膜は、より高温条件での二酸化炭素分離操作が可能となり、水蒸気改質を利用した水素製造プロセスにおいて、反応工程と分離工程の運転操作の温度差が軽減するため、水素製造プロセスの効率化に貢献することが期待される。

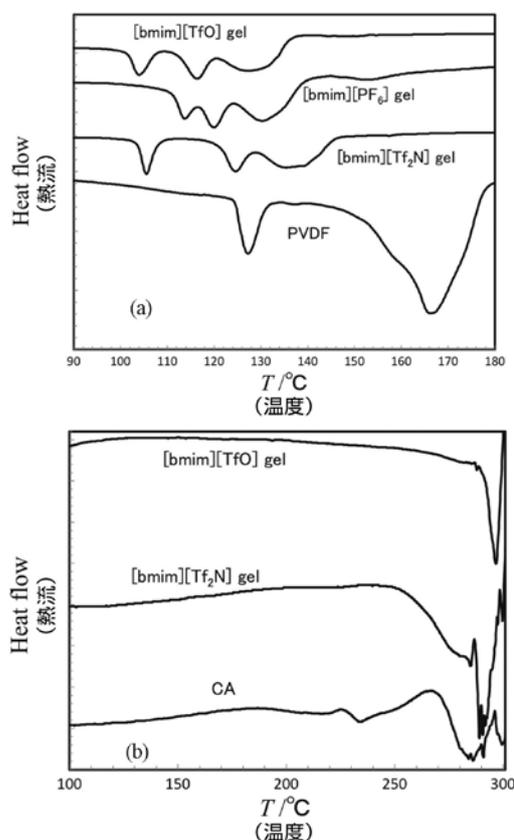


図3 イオン液体ゲルの示差走査熱量分析結果 (a) PVDF, (b) CA

## 5.2 イオン液体ゲル膜に対する二酸化炭素の透過係数

イオン液体ゲル膜に対する二酸化炭素の透過係数において、多孔質膜の種類の影響を図4に示す。イオン液体として [bmim] [TfO] を用いたゲル膜では、55℃ (328K) までの温度条件において、PVDF を用いた場合に高い二酸化炭素の透過係数を示すことが分かる。しかしながら、55℃以上の温度条件では、PVDF によるイオン液体ゲル膜の破壊により、二酸化炭素の透過操作ができないことが確認された。一方で、CA を用いた [bmim] [TfO] イオン液体ゲルでは、150℃ (423K) といった高温条件においても、二酸化炭素の透過操作が可能であった。さらに、CA を用いた [bmim] [TfO] イオン液体ゲル膜に対する二酸化炭素の透過係数は、100℃ (373K) 以上の高温条件においても、温度上昇に伴い増大することが確認された。以上のように、55℃までの温度領域では、PVDF を用いた [bmim] [TfO] イオン液体ゲル膜の方が高い二酸化炭素の透過係数を示すことが確認されているが、前述の水素製造プロセスへの応用展開を考慮すると、高温操作での分離膜の安定性も重要であるため、CA を用いた [bmim] [TfO] イオン液体ゲル膜の方が、水蒸気改質を利用した水素製造プロセスにおいて適していると考えられる。

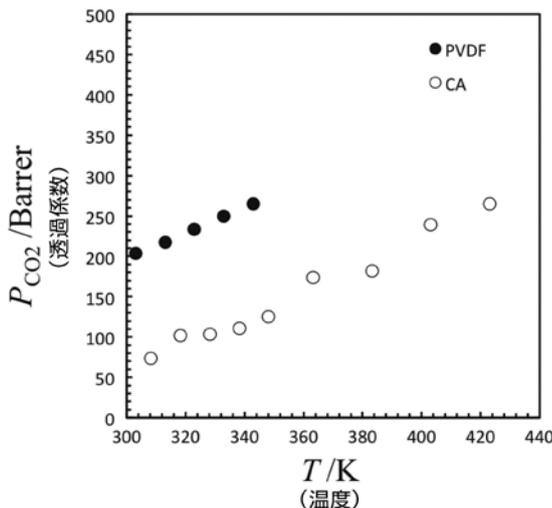


図4 [bmim][TfO] イオン液体ゲル膜に対する二酸化炭素の透過係数における多孔質膜の影響

次に、供給ガス中に水蒸気を含有した場合における、CA を用いた [bmim] [TfO] イオン液体ゲル膜に対する二酸化炭素の透過係数の測定結果を図5に示す。供給ガス中の水の水モル分率は 0.044 である。図5に示すように、供給ガス中への水蒸気添加により、イオン液体ゲル膜に対する二酸化炭素の透過係数が、約 2-5 倍増大することが分かる。特に、高温領域における増大幅が大きくなっており、温度 130℃ (403K) において、1000 Barrer 近い透過係数を示すことが確認される (1 Barrer =  $7.52 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \text{ (STP) mm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ )。また、図6に示すように、供給ガス中の水の水モル分率を 0.25 程度まで増大させた場合で

も、CA を用いた [bmim] [TfO] イオン液体ゲル膜に対する二酸化炭素の透過係数は、温度 130℃ において 1000 Barrer 程度の高い値を示すことが確認された。水蒸気改質を利用した水素製造プロセスでは、水素生成の反応後には、生成された水素ガスには、未反応の水蒸気が含有されることが想定される。本研究で得られた結果より、二酸化炭素の透過分離工程への供給ガス中に水分が含有される場合、イオン液体ゲル膜に対する二酸化炭素の透過係数が増大されたため、水素生成反応における未反応水蒸気を、二酸化炭素の分離工程へ利用することが可能となり、水素製造プロセスの効率化が期待される。

一般的に、ゲル膜のような均一膜に対するガス透過機構は、溶解-拡散理論に基づくと考えられる。つまり、イオン液体ゲル膜に対する二酸化炭素の透過係数は、ゲルに対する二酸化炭素の溶解度係数 (溶解度を供給分圧で除した値) とゲル中の拡散係数の積で表される。イオン液体ゲルに対する二酸化炭素の溶解度は、水の添加により減少することが考えられるため、図5, 6に示す供給ガス中への水蒸気添加した場合の、イオン液体ゲル膜に対する二酸化炭素の透過係数の増大は、ゲル中における二酸化炭素の拡散係数が増大したことが原因と考えられる。イオン液体ゲル中における二酸化炭素の拡散係数が増大する要因として、(1) 水の添加によりイオン液体の粘性が低下、(2) 水の添加によりイオン液体中の溶媒と環境が変化することが考えられる。ここでは、(2) に挙げられる水の添加によるイオン液体中の溶媒と環境の変化について検証するため、次節に示すように、二酸化炭素の透過前後において、CA を用いた [bmim] [TfO] イオン液体ゲル膜に対して、赤外吸収分光測定を行った。

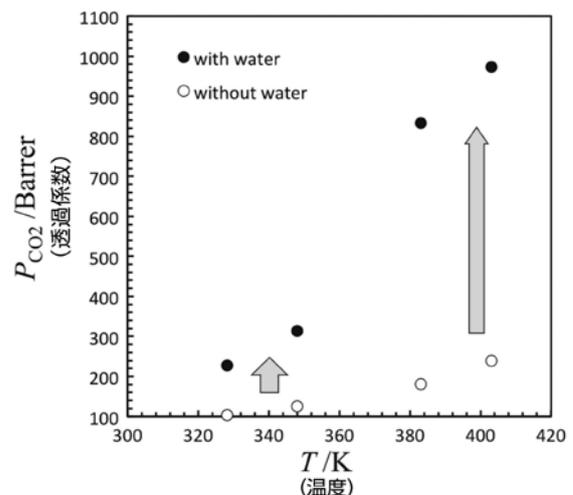


図5 CA + [bmim] [TfO] イオン液体ゲル膜に対する二酸化炭素の透過係数における水蒸気の影響

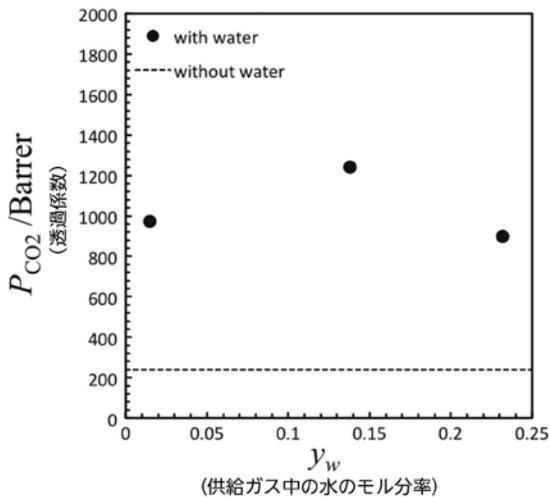


図6 CA + [bmim] [TfO] イオン液体ゲル膜に対する二酸化炭素の透過係数における水蒸気モル分率の影響

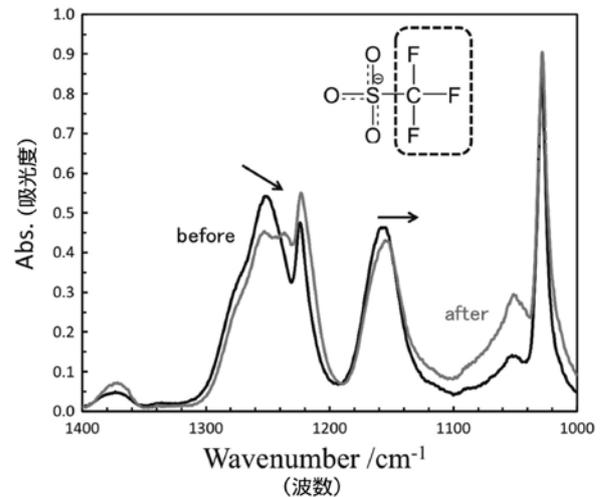


図7 二酸化炭素の透過前後におけるCA + [bmim] [TfO] イオン液体ゲルの赤外吸収スペクトル

### 5.3 イオン液体ゲルの赤外吸収分光スペクトル

イオン液体ゲル膜に対する二酸化炭素の透過係数について、供給ガス中に水分が含まれる場合、透過係数が増大することが確認された。ここでは、二酸化炭素の透過係数の増大とイオン液体ゲル中の溶媒環境との関連性について考察することを目的とし、二酸化炭素の透過前後におけるイオン液体ゲルの赤外吸収分光測定を行った。イオン液体ゲルには、前節の二酸化炭素の透過係数測定に使用したCAと[bmim][TfO]から成るゲルを用いた。図7に、温度75℃における二酸化炭素の透過前後におけるイオン液体ゲルの赤外吸収分光スペクトルを示す。イオン液体[bmim][TfO]のアニオンに含まれるCF<sub>3</sub>基の非対称伸縮振動に寄与するピークにおいて、水の添加によるシフトがみられる。これは、イオン液体ゲル膜に対する水蒸気を含む二酸化炭素の透過過程において、水分子がイオン液体[bmim][TfO]のアニオンに含まれるCF<sub>3</sub>基と相互作用することが示唆され、二酸化炭素の透過過程において、水分子がイオン液体[bmim][TfO]のアニオンに含まれるCF<sub>3</sub>基周辺に溶媒和構造を形成すると考えられる。水が存在しない[bmim][TfO]ゲル中では、アニオン中のCF<sub>3</sub>基が二酸化炭素分子と強い相互作用を形成するが、水分子によりアニオン中のCF<sub>3</sub>基が被覆され、二酸化炭素分子は相互作用せずにイオン液体ゲル中を拡散することが可能となる。以上より、前節で得られたように、イオン液体ゲル膜に対する二酸化炭素の透過係数について、水蒸気を添加した場合には、水分子とイオン液体アニオンとの相互作用により、イオン液体ゲル中における二酸化炭素の拡散性が増大すると考えられる。

### 5.4 イオン液体ゲル膜を用いた二酸化炭素/水素の透過分離

図2に示す透過係数の測定装置を用いて、CAを用いた[bmim][TfO]イオン液体ゲル膜に対する水素の透過係数の測定を行った。得られた水素の透過係数の測定結果P<sub>H2</sub>と、前章にて測定された二酸化炭素の透過係数P<sub>CO2</sub>により、次式を選択率を算出し、二酸化炭素/水素の透過分離性能を評価した。

$$S = \frac{P_{CO2}}{P_{H2}} \quad (式 2)$$

式2で定義される選択率については、温度55℃において30となった。これにより、CA + [bmim][TfO]によるイオン液体ゲル膜を用いることで、供給ガス出口より二酸化炭素を1/30に低減した水素ガスを取り出すことが可能であると考えられる。無機膜や固体高分子膜を用いた水素の膜分離では、水素選択性の膜を利用することが多いため、水素濃縮ガスは分離膜の透過側で回収される。透過側での水素ガスの回収は、ガス分圧が低下するため、回収後の水素利用を想定した場合には、再度回収した水素ガスを加圧する工程が必要となる。一方で、本研究におけるイオン液体ゲル膜を用いた二酸化炭素/水素の透過分離では、これまで主流となっていた水素選択性の分離膜と異なり、水素の透過性を抑制した二酸化炭素の透過分離が可能となる。これにより、膜モジュールに供給される水素ガス中の二酸化炭素をイオン液体ゲル膜により除去した上で、膜モジュールの供給出口より高圧の状態では濃縮された水素ガスを回収することが可能となる。このような水素分離システムでは、高圧の状態では水素ガスを回収できる利点に加えて、二酸化炭素の透過性能が不十分な場合には、複数の膜モジュールの連結、あるいは膜面積の増大と容易な装置改良により、二酸化炭素の透過量をさらに増大させられる利点を有する。そのため、本研究で着目したイオン液体ゲル膜を利用した二酸化炭素の透過分

離、水素分離システムの構築では、単に二酸化炭素の高い透過性能を有するイオン液体ゲルの選定・作製に留まらず、水素製造プロセスにおける生成水素ガスの分離工程において、連続的に高压状態の水素濃縮ガスを回収可能となるシステムの構築へ展開することも期待される。

## 6. おわりに

イオン液体ゲル膜を利用した二酸化炭素の透過分離プロセスを構築することを念頭に、イオン液体ゲルの熱安定性、イオン液体ゲル膜に対する二酸化炭素の透過性能、二酸化炭素／水素の分離性能について検証した。イオン液体ゲルを形成する多孔質ポリマー膜において、CAを用いた場合、高温における二酸化炭素の透過操作へ適用可能であることが確認された。また、供給ガス中に水蒸気を含む場合において、イオン液体ゲル膜に対する二酸化炭素の透過係数は、約2-5倍に増大することが分かった。CAを用いた[bmim][TfO]イオン液体ゲル膜では、二酸化炭素／水素の選択率が30となり、供給ガス出口より高压状態の水素ガスを濃縮回収できることが考えられる。以上より、本研究におけるイオン液体ゲル膜を利用した二酸化炭素の透過分離では、高透過性を有するイオン液体ゲルの設計のみならず、水素製造プロセスにおける水素分離システムの効率化も期待される。

この特別寄稿は「公益信託 ENEOS 水素基金」の2013年度の研究助成対象となられた先生方に寄稿をお願いし、ご快諾いただいたものです。

(ENEOS Technical Review 編集事務局)

### － 引用文献 －

- 1) Li, H., Hass-Santo, K., Schyglia, U., Dittmeyer, R.; Inorganic microporous membranes for H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> separation – Review of experimental and modeling progress, *Chemical Engineering Science* 127 (2015) 401 – 407.
- 2) Lin, H., Van Wagner, E., Freeman, B. D., Toy, L. G., Gupta, R. P.; Plasticization-enhanced hydrogen purification using polymeric membranes, *Science* 311 (2006) 639 – 642.