

(農工大院・工、メルボルン大学) ○兼橋真二
(農工大院・BASE) 荻野賢司、(メルボルン大学) Sandra Kentish

<緒言>

現在、世界的な地球温暖化に対し、原因とされる二酸化炭素 (CO₂) 排出量の大幅な削減が急務である。この対策として、さらなる省エネルギー化や自然エネルギーの有効利用が重要である一方、現在も排出される CO₂ の削減対策が求められている。現在、大規模固定発生源から排出される CO₂ を分離回収し、地中深くに貯留する CO₂ 回収貯留技術 (CCS) が注目され、世界的に実証試験が行われている。数ある CO₂ 回収技術のうち、高分子膜による分離法は相変化を伴わず、吸収法や吸着法、深冷分離法に比べ経済効率の高いクリーンな技術として CCS への適用に大きな期待がもたれている。

高分子分離膜材料として、近年、高分子とナノ粒子からなる高分子ハイブリッド膜の一種である Mixed Matrix Membrane (MMM) は、ナノ粒子の添加により膜分離性能が向上することから注目されている。

そこで本研究では、さまざまな多孔性ナノ粒子を用いて高分子ハイブリッド膜を作製し、その CO₂ 分離性能と分離性能におよぼすナノ粒子の特性および実ガスに含まれる不純物の影響について報告する。

<実験>

芳香族ポリイミドである Matrimid とナノ粒子として、カーボン、Metal Organic Framework (MOF)、Porous Organic Polymer (POP) からなる MMM を溶媒キャスト法により作製した。得られた膜の CO₂ 分離性能は温度 35°C 差圧法 (CPVV 法) により、単ガスおよび混合ガスを用いて評価した。水蒸気透過性評価は温度 35°C において、水蒸気活量 (α) が 0 から 0.8 の間で行った。酸性ガス耐性試験として、H₂S を含む混合ガスによる膜のエージング試験を行い、その透過性能の経時変化を観察した。

<結果と考察>

今回作製したすべての MMM において、気体分離性能を損なうことなく、ナノ粒子の添加量が増加するにつれて、気体透過係数を増加することができた。このことから、従来の MMM の課題である界面欠損が生じていないことを示している。この透過係数の増加は、ナノ粒子添加による溶解度係数および拡散係数の両者の増加によるものであるが、膜の気体透過性はその自由体積に大きく依存していることから、拡散係数の増加が支配的であった。次に、加湿下では親水性の MMM であるほど、水の競争吸着および細孔充填の影響により、膜分離性能は大きく低下した。MMM における水の透過係数は、各膜の水の溶解度係数に依存していた。さらに、1000 ppm の H₂S 存在下では、金属を含む MOF を用いた MMM の膜性能は大幅に低下した。これは H₂S による金属の酸化 (腐食) により、MOF の多孔質構造が崩壊したためと考えられる。実際に膜の外観が大きく変色したことから化学劣化が生じたことを示していた。今回、有機系ナノ粒子である POP からなる MMM は、最も良好な耐酸性を示すことを見出した。