

透過率比が87を有している。産業技術総合研究所(産総研)は柔軟性の高いスルホン化ポリフェニレンオキシド(SPPO)を600℃で熱分解した中空糸状のカーボン膜を開発している。この膜はCO₂/N₂透過率比が58、CO₂/CH₄透過率比が197という性能が報告されている。広島大学では炭化水素ガスを前駆体としてプラズマCVDによりSiO₂-ZrO₂/α-アルミナ基材上にアモルファスカーボン膜を製膜したCO₂分離膜を作製している。カーボン膜は有機物由来のためCO₂との親和性が良く、製膜過程における有機物の反応性の緻密な制御により、気体分離に有効な細孔構造を形成させることも可能であるため、高いCO₂選択性を有する膜として期待されている。

カーボン膜は一般の高分子膜を不活性雰囲気下で高温焼成するが、この焼成プロセスにコストがかかる。自立型の中空糸膜では前駆体高分子の種類が限定され、多くの場合は高価なポリイミドが使用されるため原材料費の高コストが避けられない。管状膜を支持体にすれば支持体にコストがかかる。産総研は安価なSPPOを前駆体にしてカーボン中空糸膜を開発しているが、カーボン膜の長所である高い選択性を活かした用途としてCO₂/CH₄分離があげられている。CO₂/CH₄の混合ガスはバイオガスの主成分であり、バイオガスの組成はCH₄が50～75vol%、CO₂が25～50vol%であり、そのほかに水や硫化水素が微量に含まれている。カーボン膜はCO₂の選択性が高く、水や硫化水素への耐性を有するため、高効率の分離プロセスが期待される。SPPOカーボン膜を195本充填した膜モジュール(膜面積259cm²)によるCO₂/CH₄の混合ガス分離試験では、供給圧力が高くなるとCO₂の透過速度が若干低下し、選択性も低下するが、圧力依存性は小さく、単ガスでの分離性能を混合ガスでも維持できることが確認されている。カーボン膜の課題は透過速度が比較的低いことで、性能の向上が必要とされている。

2-3-3 CO₂分離膜の実用化、実証フェーズ

表2-10に分離膜によるCO₂分離回収の実用化、実証フェーズを示す。表2-11は米国DOEにおける分離膜によるCO₂回収技術の開発動向である。有機膜ではポリイミド中空糸膜が比較的良好に使用されており、無機膜はいずれもゼ

オライト膜(CHA型、DDR型)である。CO₂分離膜の適用先は石炭燃焼排ガス、バイオガス、天然ガスなどである。

CO₂分離回収は化学吸収法、物理吸収法が商用化され、海外では大型プラントも稼働しているが、膜分離法ではUBEのバイオガスを対象にしたポリイミド中空糸膜が商用化されている程度で、まだ実証試験段階のものが多い。膜分離法は吸収法のような大量のCO₂回収は困難であるが、装置が軽量で設置面積が小さいことから遠隔地や洋上プラットフォームにおける天然ガス生産などに適している。また、少ない監視要員で運転が可能であり、動力が少ないため運転コストを下げるができる。膜モジュールを増加すれば処理能力を拡大させることも可能であるが、吸収法や吸着法に比較してCO₂分離膜の市場は必ずしも大きいとは言えない。しかし、各種の分離回収技術の中で膜分離法は

表 2-10 CO₂分離膜の実用化、実証フェーズ

	会社名	適用先	分離膜	概要
有機膜	Air Liquide (フランス)	石炭燃焼排ガス、他	ポリイミド中空糸膜	氷点下で運転するシステムの開発。燃焼排ガス中のCO ₂ を粗濃縮し、液化するプロセスを想定。NCCCにてベンチスケールの実証試験
	MTR(米国)	石炭燃焼排ガス、セメントプラント、他	Polaris、スパイラル型	NCCCにて実証プラントを建設。WITCでは200t-CO ₂ /day規模の実証試験を検討
	Air Products (米国)	バイオガス、褐炭火力発電、他	PRISM、ポリスルホン中空糸膜	バイオガス精製用分離膜として販売。オーストラリア(ビクトリア州)の褐炭火力発電所で実証試験
	EVONIC (ドイツ)	バイオガス、他	Sepuran、ポリイミド中空糸膜	2023年にオーストラリアでガス分離用中空糸膜製造工場を立ち上げた。CO ₂ 分離のほか、水素等の分離に使用可能な膜もある
	UBE(日本)	バイオガス、他	ポリイミド中空糸膜	ガス分離用中空糸製造設備を増設(2025年上期の稼働予定)。CO ₂ 分離のほか、水素、除湿、有機蒸気脱水用の膜がある
	富士フイルム(日本)	天然ガス、他	Apura、スパイラル型	炭化水素、BTX、飽和水蒸気を含むガスに対して高い耐久性を有する
無機膜	ZEOMEN (スウェーデン)	天然ガス、他	ゼオライト膜 (CO ₂ 分離はCHA、DDR)	極めて薄いゼオライト膜であり、高い透過性を有する。ルレオ大学のゼオライト膜研究開発成果を用いて起業。超薄膜のMFI型ゼオライト膜もある
	三菱ケミカル(日本)	天然ガス、工業ガス製造プロセス、他	ZBREX(CHA型ゼオライト膜)	高シリカCHA型のゼオライト膜(脱水用途はLTA型も含む)。2022年に脱水用途で米国のバイオエタノール製造プラントが稼働開始。食品産業用の脱水膜としても利用
	日本ガイシ、日揮(日本)	天然ガス、原油随伴ガス、産業排ガス、他	DDR型ゼオライト膜	米国(テキサス州)の油田にて随伴ガスからのCO ₂ 分離回収を実証試験。2021年に産業ガス排ガス向けの新たなCO ₂ 分離膜を開発

(資料：RITE)

表 2-11 膜分離技術によるCO₂回収技術の開発動向(米国DOE)

研究機関	適用先	分離膜	概要
MTR	石炭燃焼排ガス	Polaris膜	膜の実証試験としては世界最大規模(30TPD)。カスケード2段プロセスで2024年から実証試験を開始予定
	セメントプラント	Polaris膜	MTR社の膜モジュールシステム。CEMEX Balcones Plant(テキサス州)での実証試験を想定しており、膜性能および耐久性を確認
TDA Research	石炭燃焼排ガス	MTRの膜	膜と吸着剤のハイブリッドシステム(膜でCO ₂ の一部と水分を分離し、後段の吸着剤でCO ₂ を分離)。経済性評価により従来技術に比較して低コスト化を確認
NCCC	石炭燃焼排ガス NGCC排ガス	NETL, OSU, GTI, HeliosNRG/UBの膜	排ガス量は石炭燃焼排ガスが3.5万lb/h、NG燃焼排ガスが4.0万lb/h。CO ₂ 回収では膜以外に吸収法、吸着法およびCO ₂ 有効利用技術も実施
GTI Energy	NGCC排ガス	促進輸送膜 (オハイオ州立大学)	促進輸送膜のエンジニアリングスケールのシステムの設計と作製。8inchモジュールを6本作製し、200hの安定性を確認
		SWCNT・酸化グラフェン+ILs	ニューヨーク州立大学バッファロー校との共同研究。模擬ガス試験にてCO ₂ 純度98%(回収率50%)。2025年頃からエンジニアリングスケール(5TPD)実証、2031年から商用化する計画
NETL	NGCC排ガス 高炉排ガス	高分子膜	厚さ300nmの薄膜で欠陥なく大面積化(150cm ²)。作製した膜はMTR社のPolaris3と同程度の性能。今後、鉄鋼の高炉排ガス用途として実証試験を予定
Buffalo大学	石炭燃焼排ガス NGCC排ガス	MMMs	ゴム状高分子とMOFのMixed Matrix Membranes。MOP-3を少量入れると透過分離性能が向上(2~3wt%)。ラボスケールであり、スケールアップには技術的課題がある(性能低下)

(資料：RITE)

最も省エネルギーで、クリーンな技術といえる。CO₂分離膜の性能が向上すれば、様々な分野で用いられると予想される。

2-4 CO₂分離膜の製品開発と展開状況

2-4-1 DDR型ゼオライト膜

日本ガイシはDDR型ゼオライト膜を開発し、天然ガス、バイオガス、油田随伴ガスなどでCO₂分離回収の開発や実証試験を進めている。日本ガイシのDDR型ゼオライト膜は直径180mm、長さ1,000mmの円柱状の基材に内径2.4mmの貫通するセルを約1,600本配置したハニカム構造で、全てのセル内面にDDR型ゼオライトの薄膜が形成されている。図2-3にセラミック膜の構造を示す。細孔の部分は支持層(孔径大)、表面層(孔径小)、分離層(サブナノセラミック)の3層構造になっており、密度勾配を形成しているため圧力損失が低い。DDR膜1本当たりの膜面積は12m²である。