

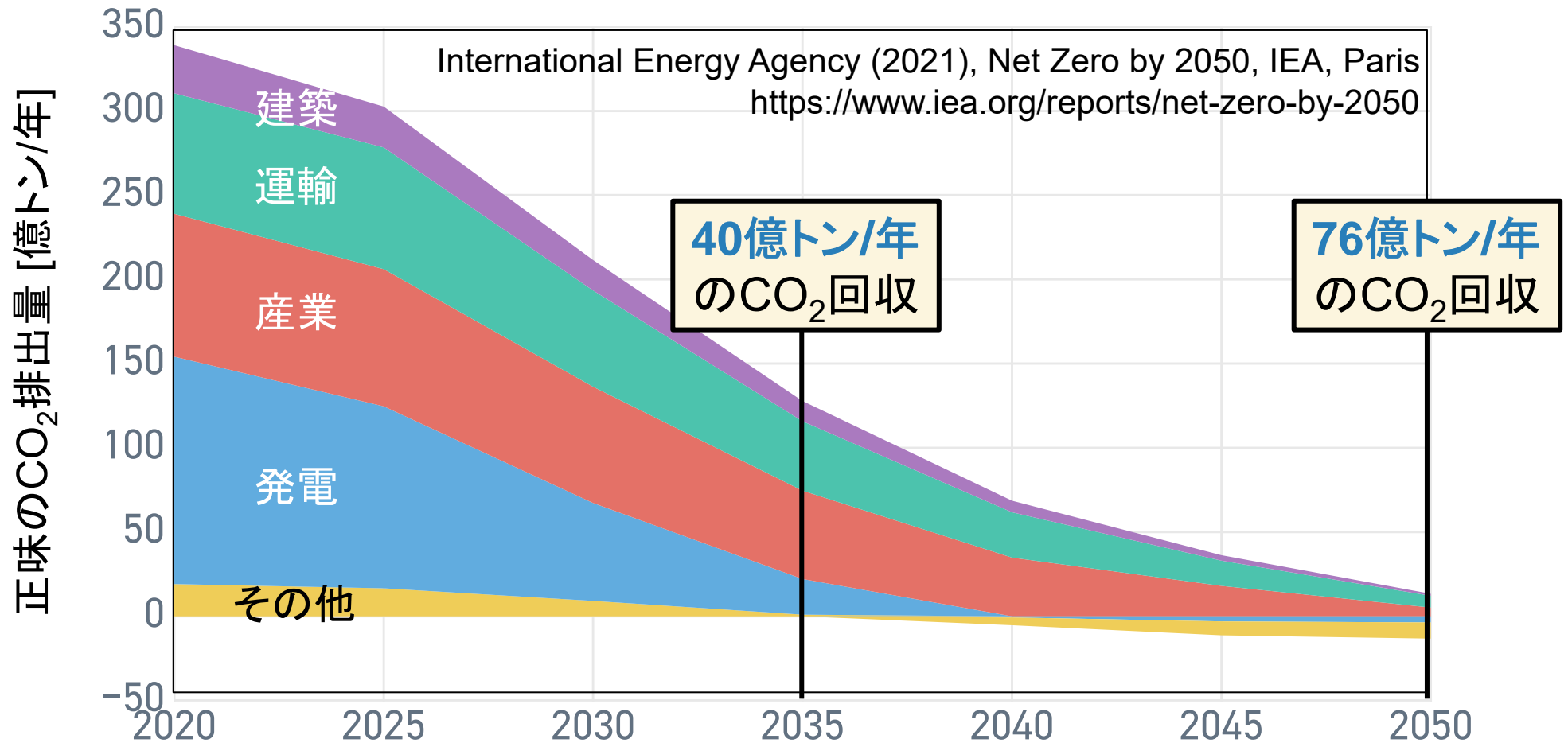
CO₂吸着分離の新技術 ～次世代材料の賦形と革新的プロセス～

京都大学 大学院工学研究科 化学工学専攻
助教 平出 翔太郎

2025年1月23日

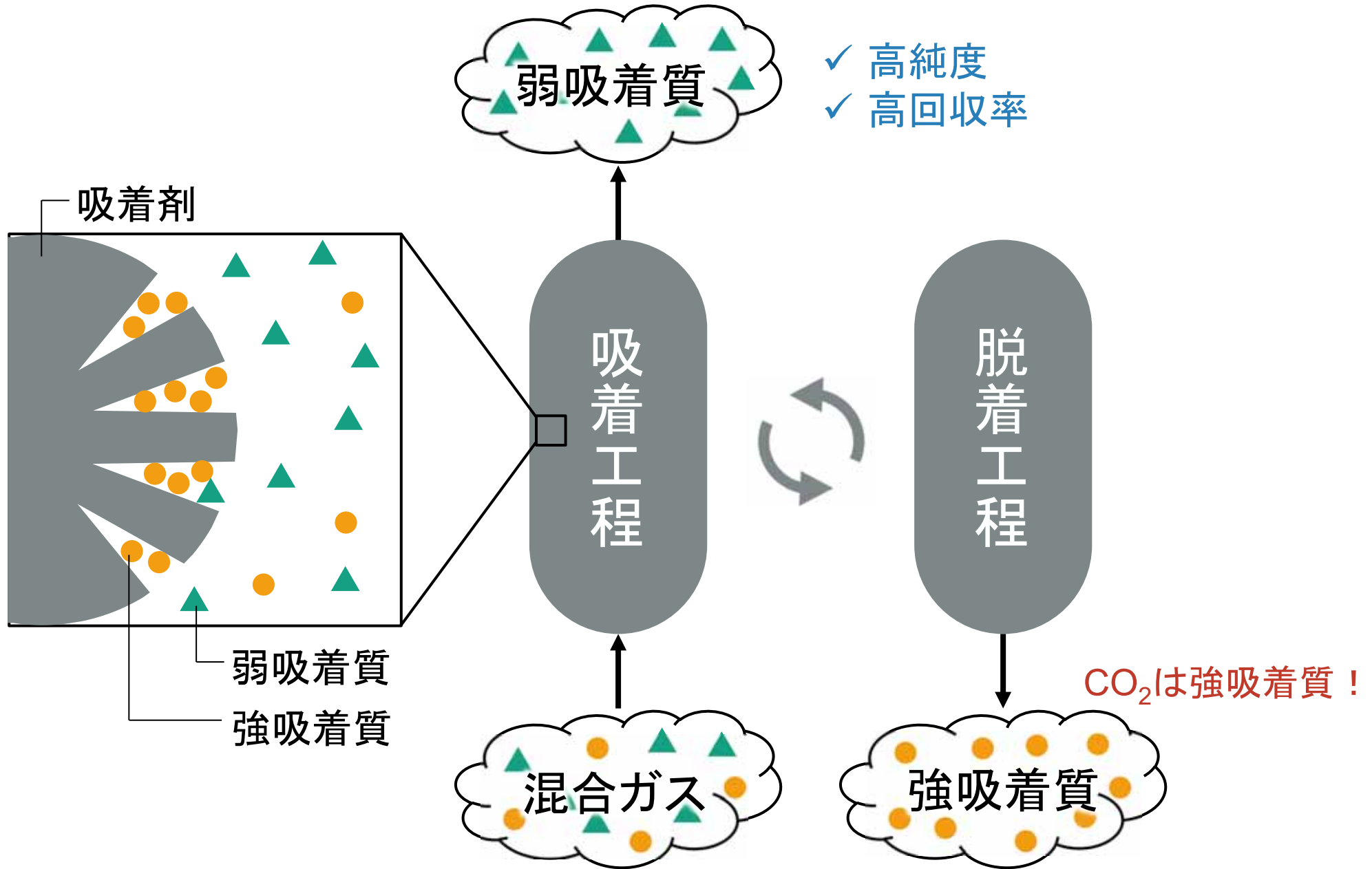
CO₂分離の重要性

2050年に全世界で**正味のCO₂排出量ゼロ**達成のためのシナリオ



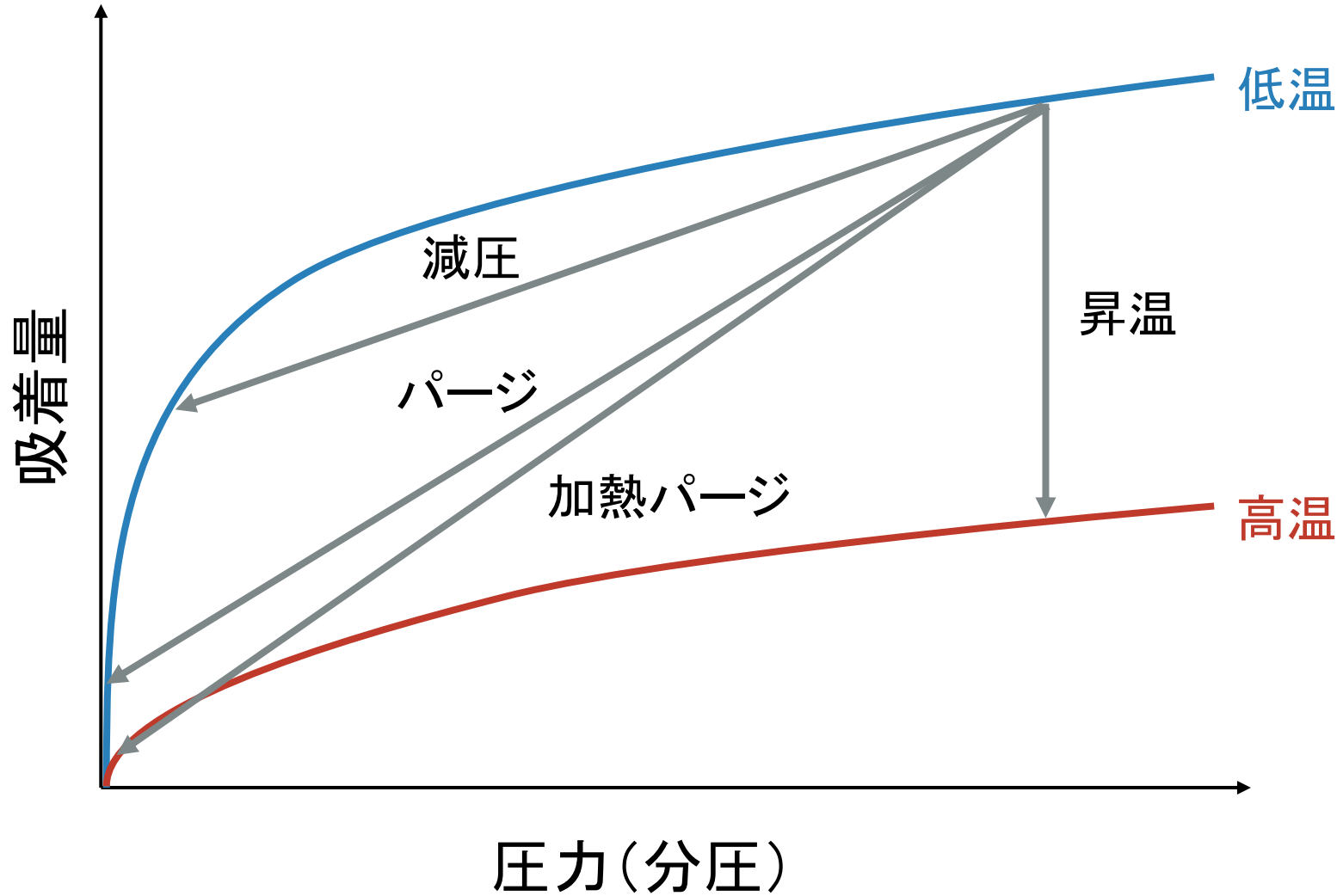
目標達成には吸着分離における**革新的な新技術の開発**が必須

従来の固定床吸着分離技術



強吸着質の高純度・高回収率分離は困難

脱着方法の種類と問題点

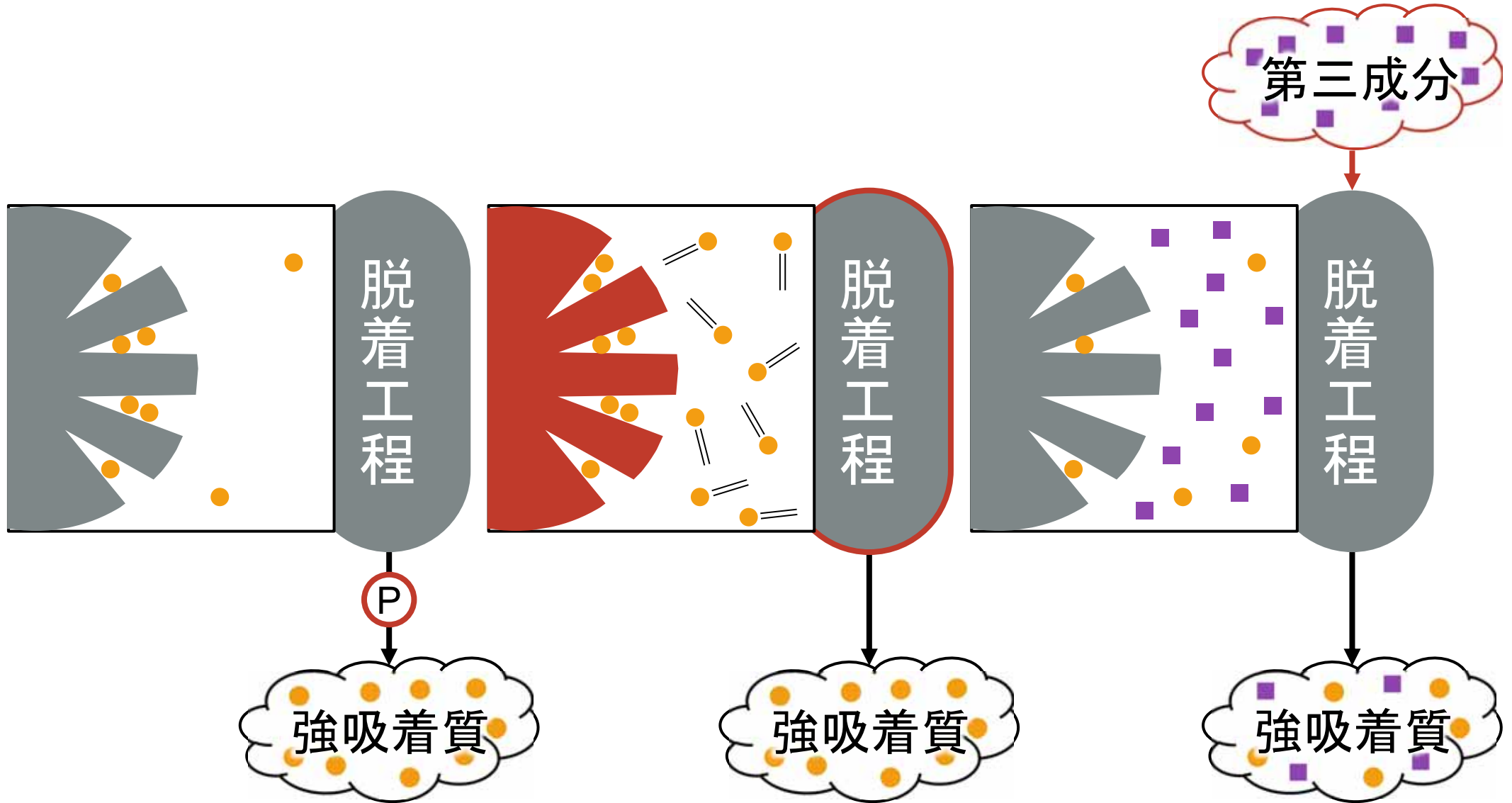


脱着方法の種類と問題点

減圧操作

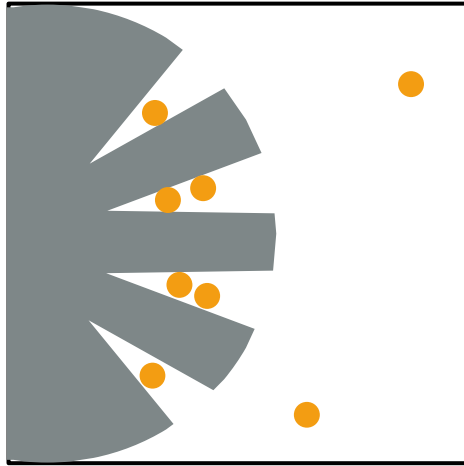
昇温操作

パージ操作



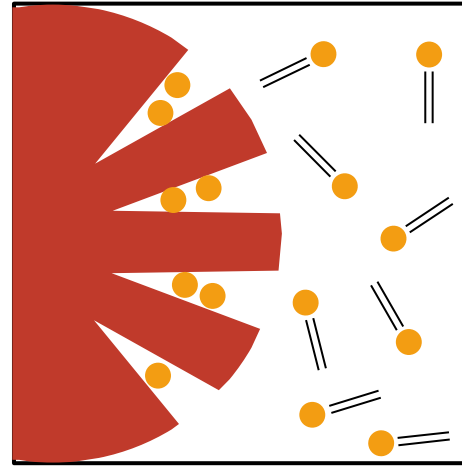
脱着方法の種類と問題点

減圧操作



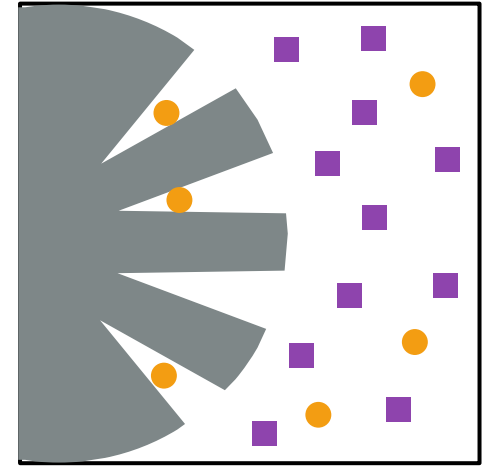
低真空 高真空

昇温操作



低温 高温

パージ操作



非加熱 加熱

	減圧操作		昇温操作		パージ操作	
	低真空	高真空	低温	高温	非加熱	加熱
純度	◎	◎	◎	◎	×	×
回収率	×	○	△	○	○	◎
省エネ	○	×	△	×	◎	○

高純度・高回収率・省エネルギーの並立は困難

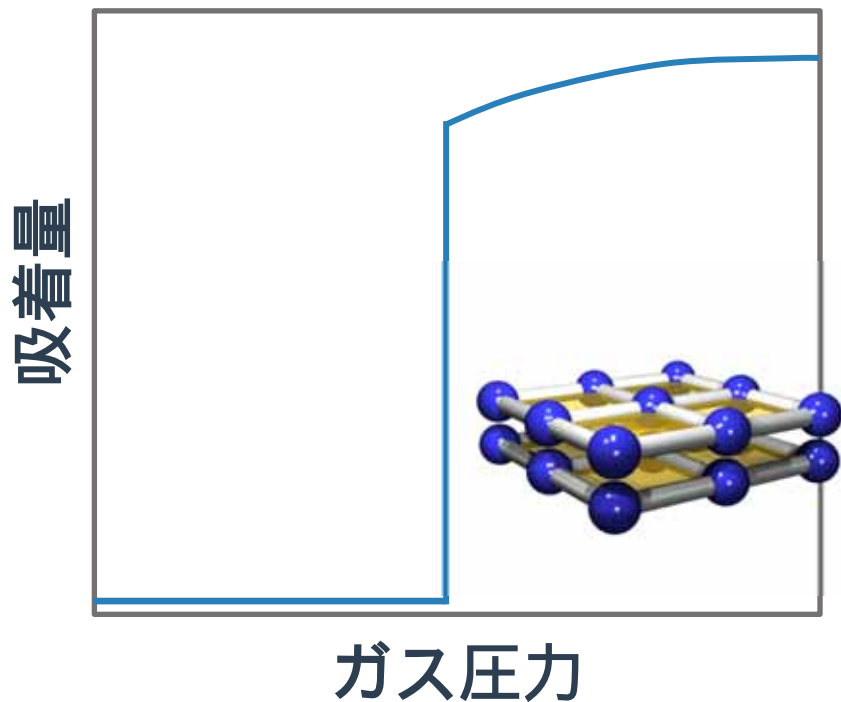
本日紹介する新技術

従来の固定床吸着分離技術の問題に対し・・・

①次世代の吸着剤で切り込む

特願2023-091082*

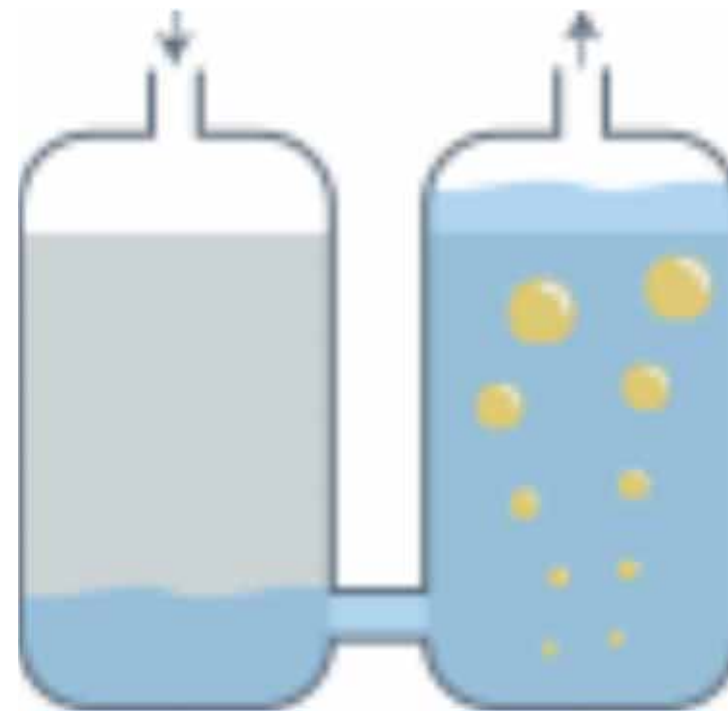
*材料ではなく賦形技術に関する特許



Flexible MOF

②新規プロセスで切り込む

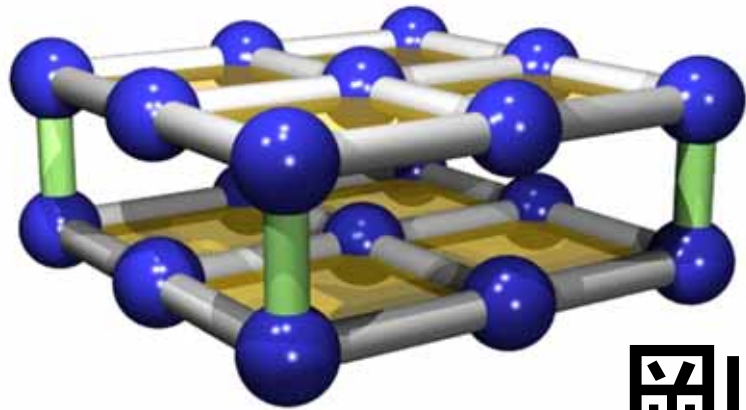
特願2024-007514



液浸ガス脱離法

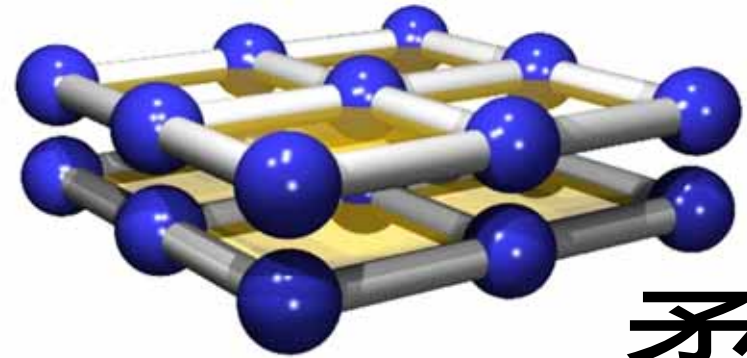
Flexible MOFとは？

一般的な吸着剤・Rigid MOF



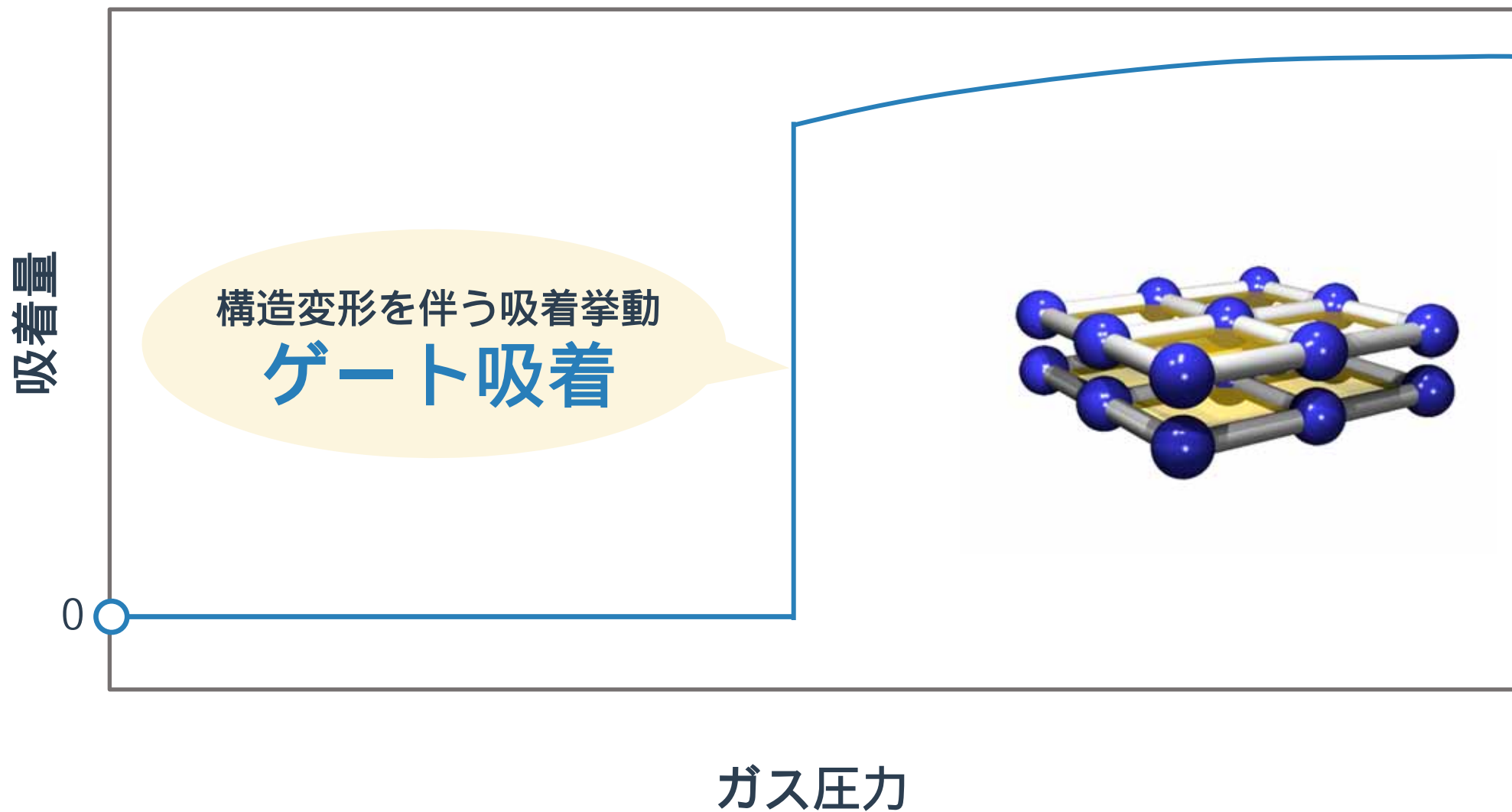
剛

Flexible MOF

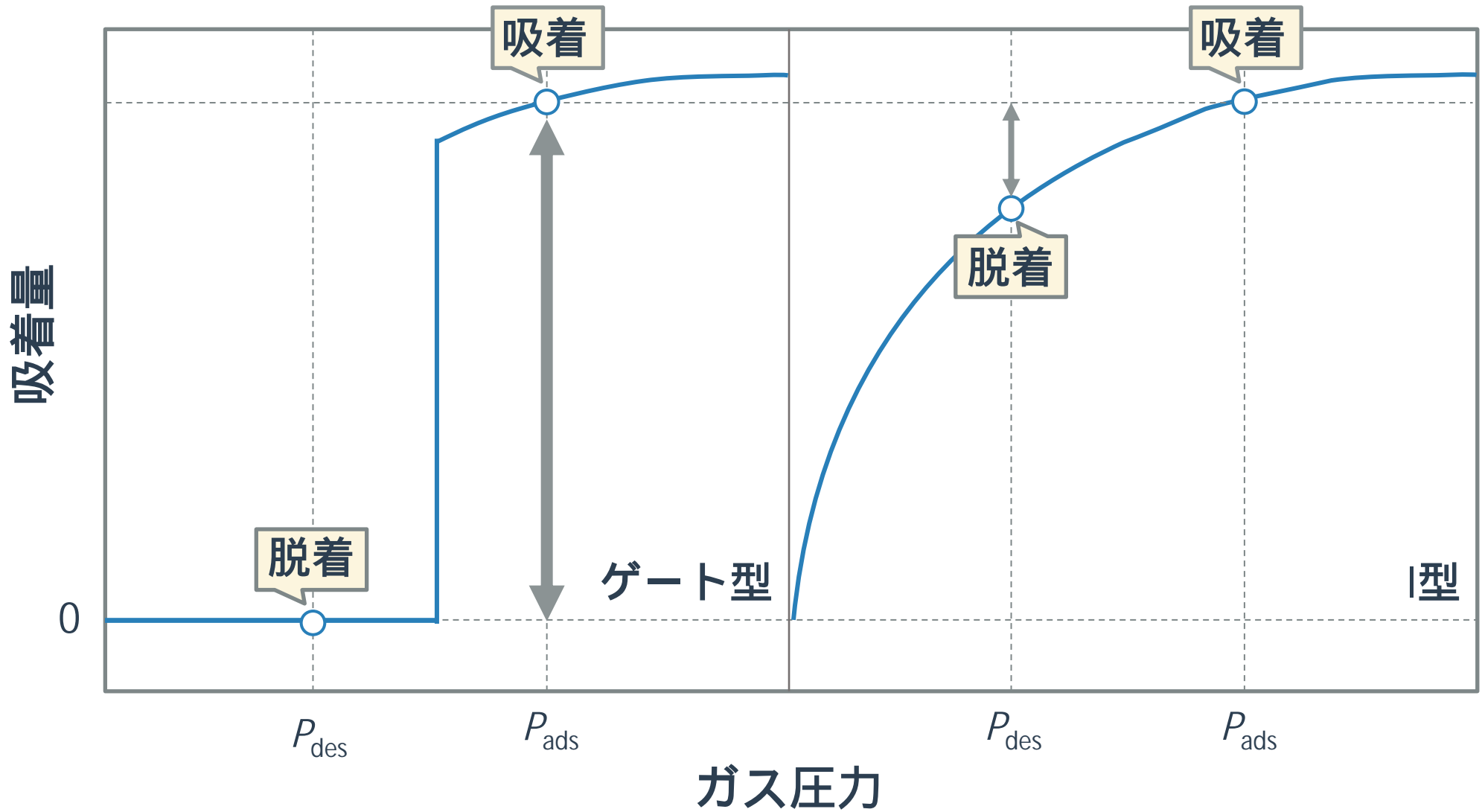


柔

Flexible MOFとゲート吸着挙動



Flexible MOFとゲート吸着挙動



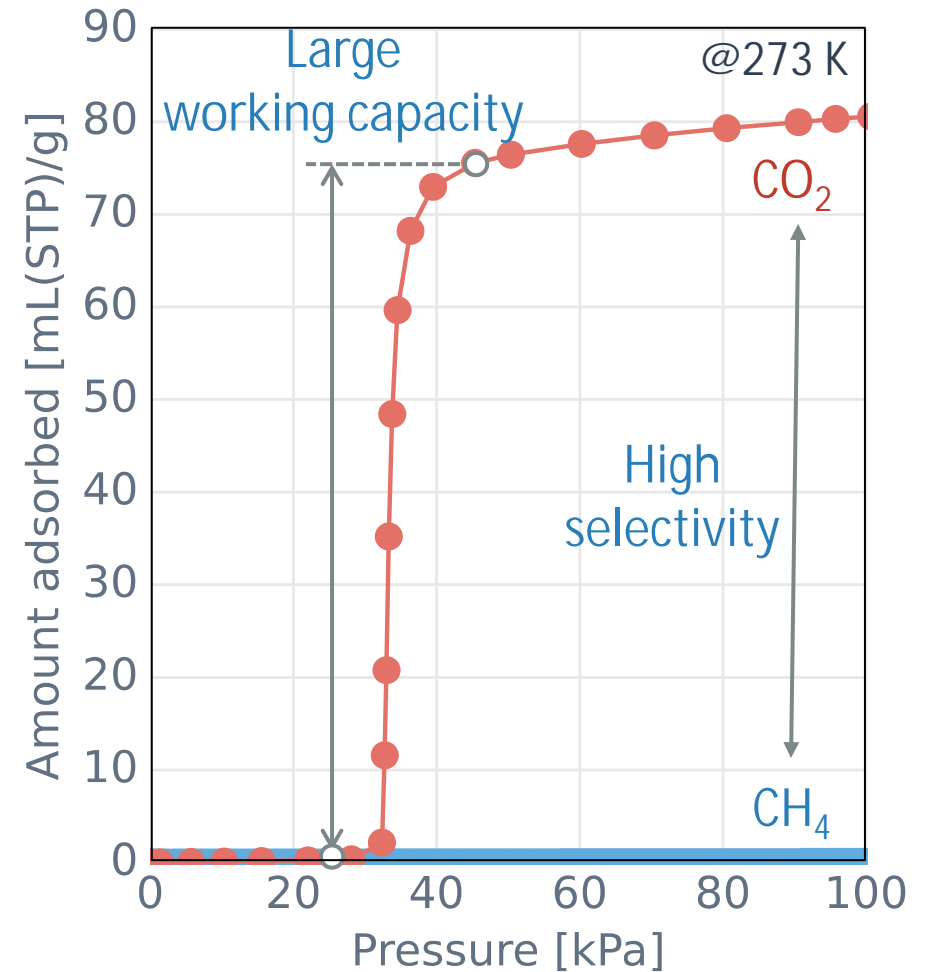
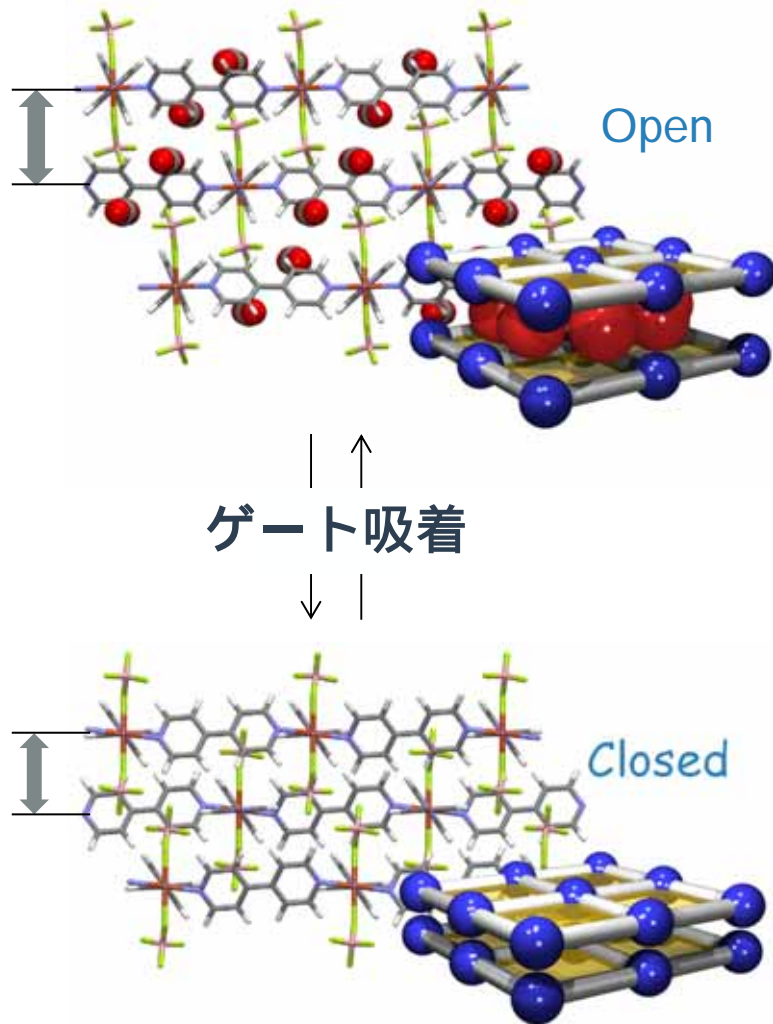
Flexible MOF = 次世代の吸着材

吸着貯蔵・吸着分離(Pressure Swing Adsorption; PSA)の大幅な高効率化

代表的なFlexible MOF

レイヤー積層型MOF: ELM-11 ($[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyridine})_2(\text{BF}_4)_2]_n$)

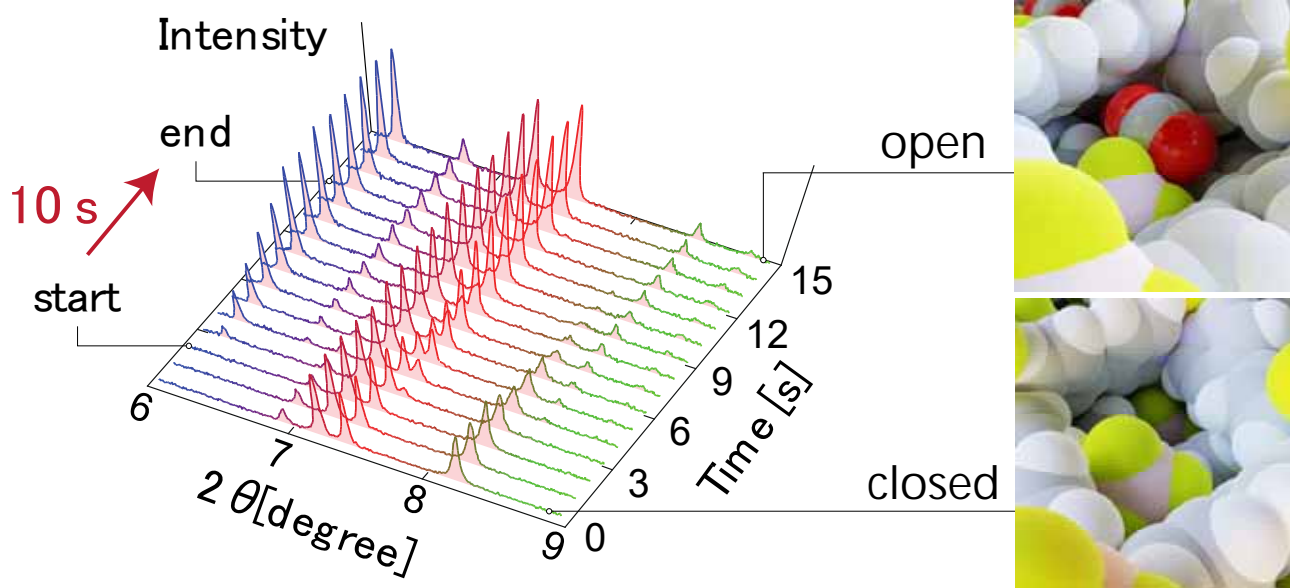
A. Kondo *et al.*, *Nano Lett.* **6**, 2581 (2006)



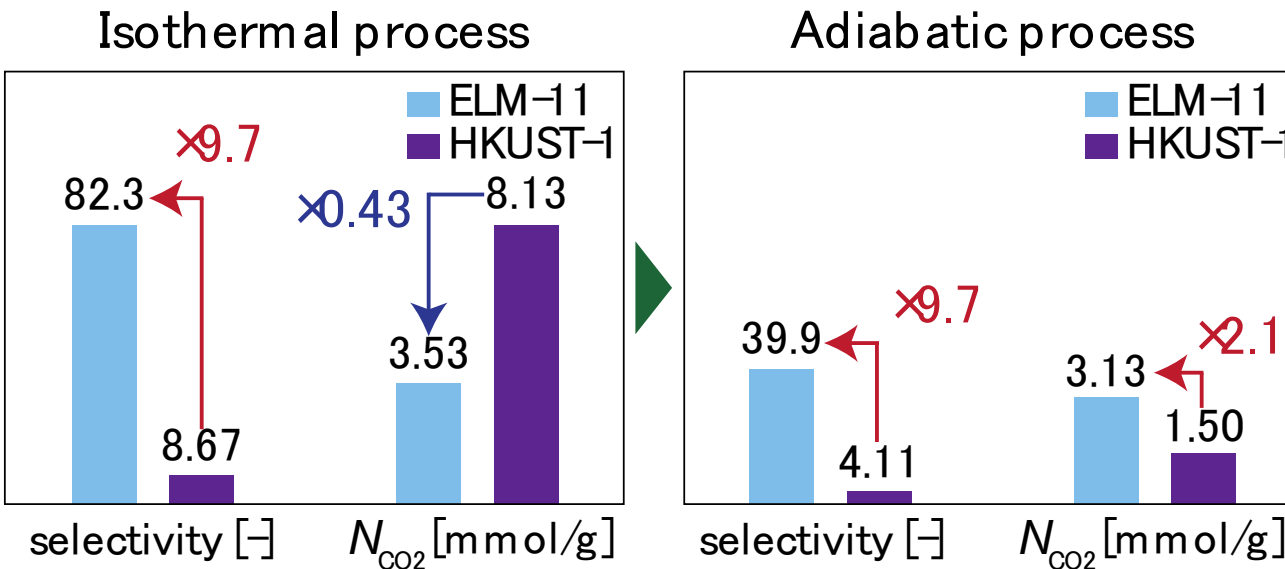
Flexible MOFを用いた吸着分離

S. Hiraide *et al.*, *Nat. Commun.* 11, 3867 (2020)

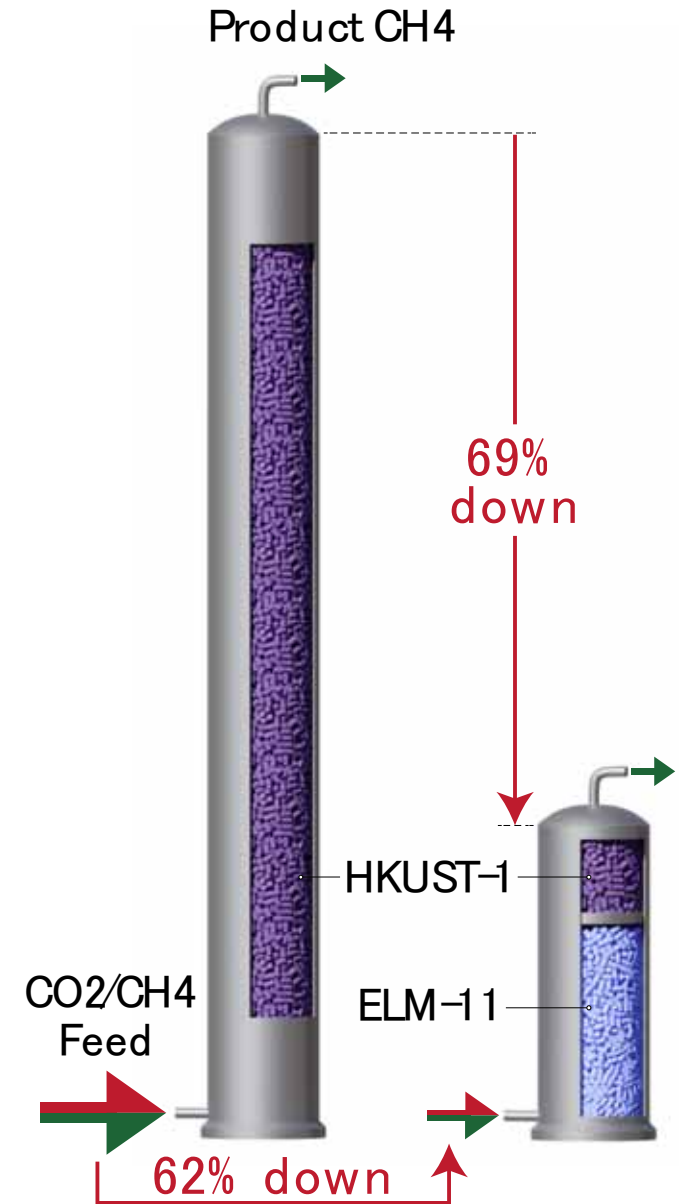
優れたガス吸着速度



非等温環境での優れた吸着性能



同スペックの吸着分離比較



工業利用に向けて必要なこと



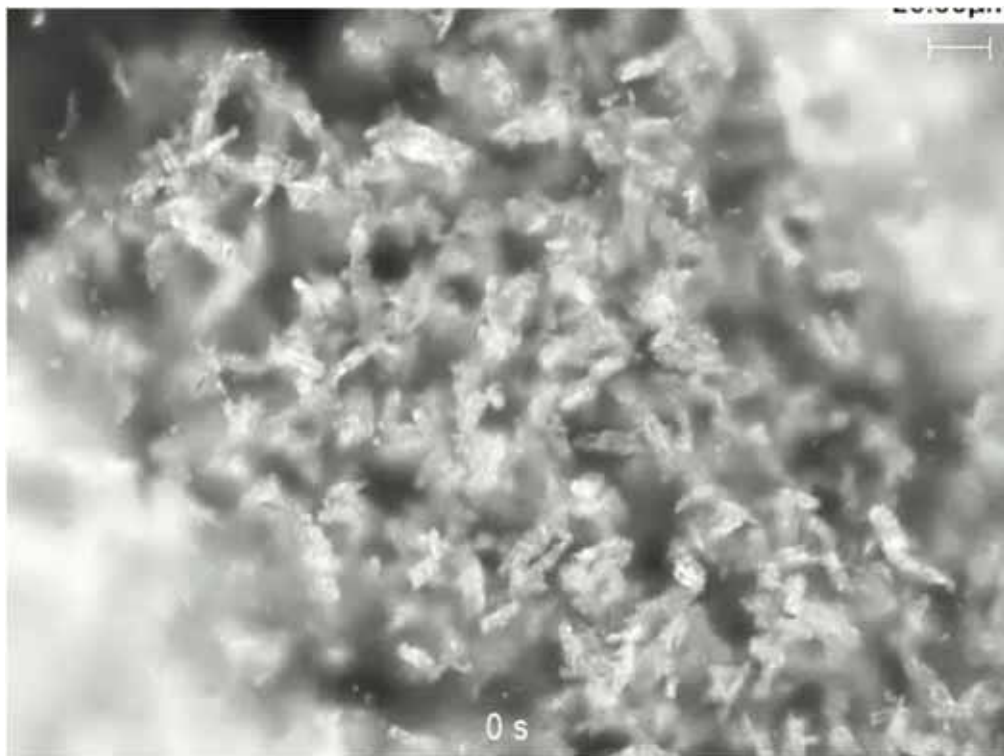
Powder sample

圧損の軽減
ハンドリング向上

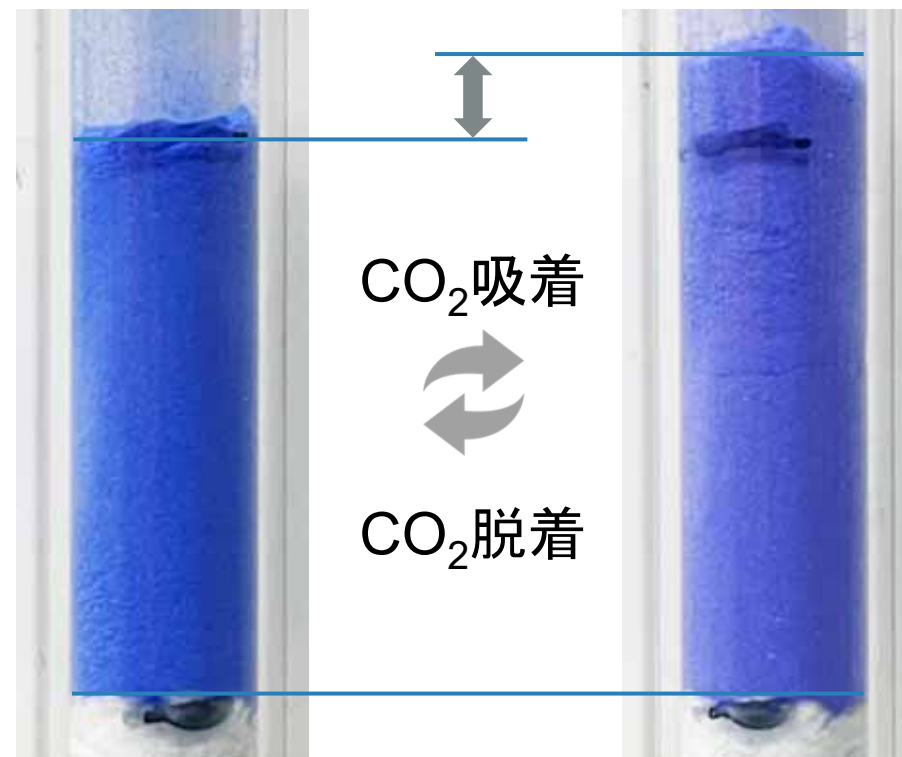
Pellet

Flexible MOFの賦形

顕微鏡観察での変化

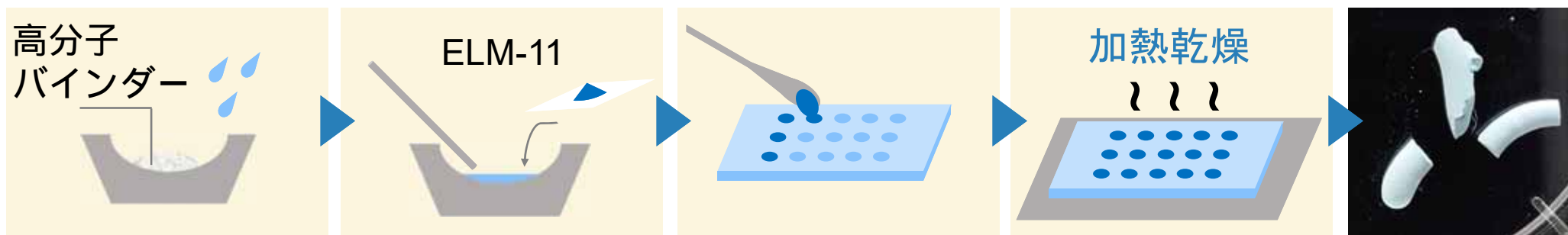


目視での変化



「膨らむ粉」をどのように賦形するか？

鋳型・押出成形での問題点

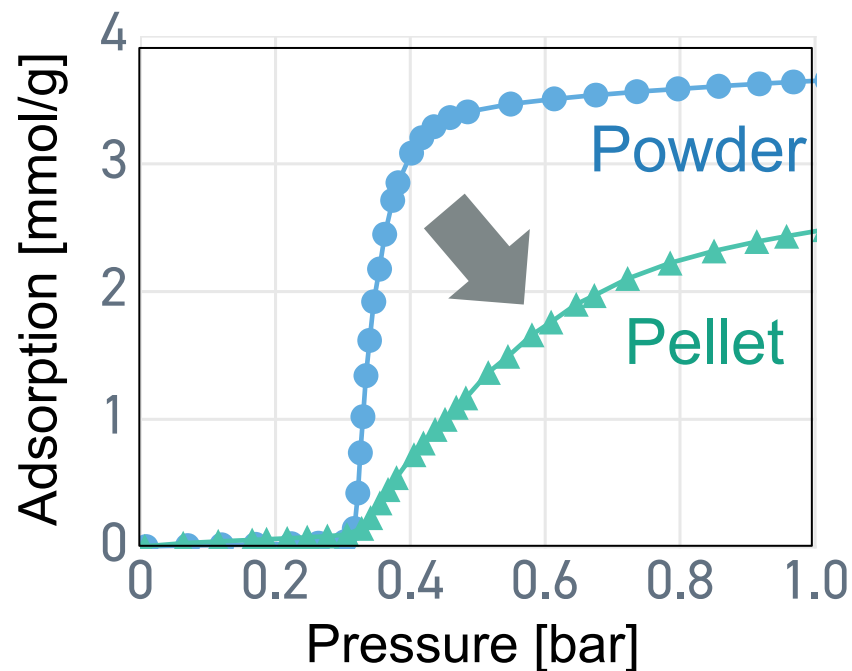


高分子バインダー含有量: 少



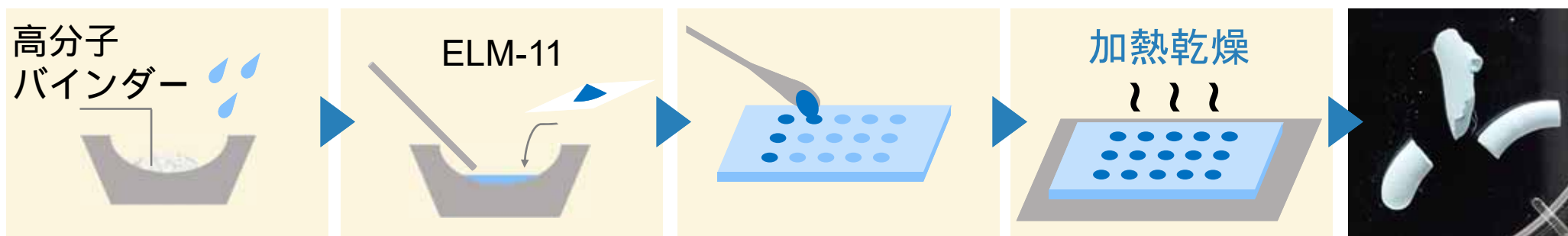
吸着測定時に微粉化

高分子バインダー含有量: 多



微粉化はしないが吸着量激減

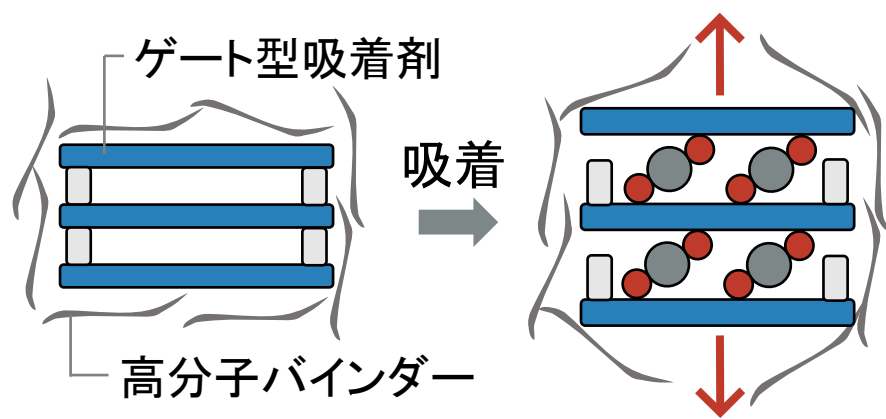
鋳型・押出成形での問題点



高分子バインダー含有量: **少**

バインダー接合力 < 膨潤応力

高分子の接合を破断

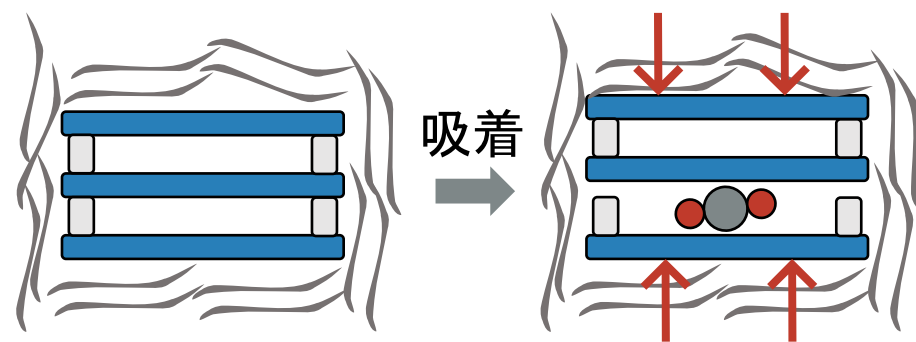


吸着測定時に**微粉化**

高分子バインダー含有量: **多**

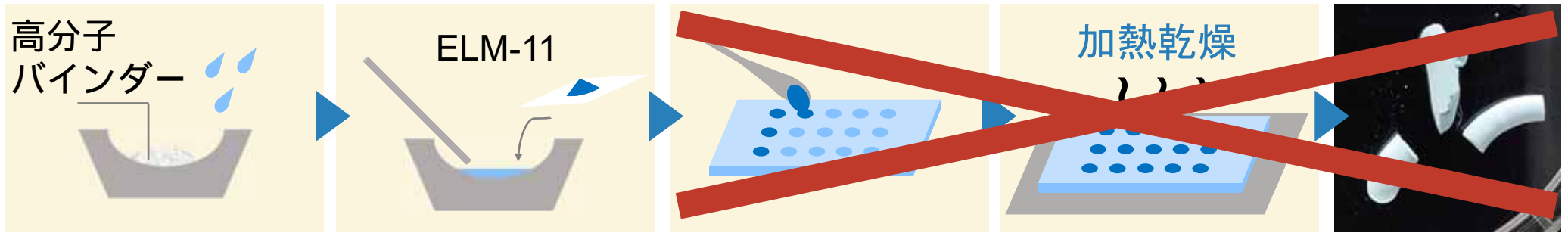
バインダー接合力 > 膨潤応力

構造変形(ゲート吸着)を阻害

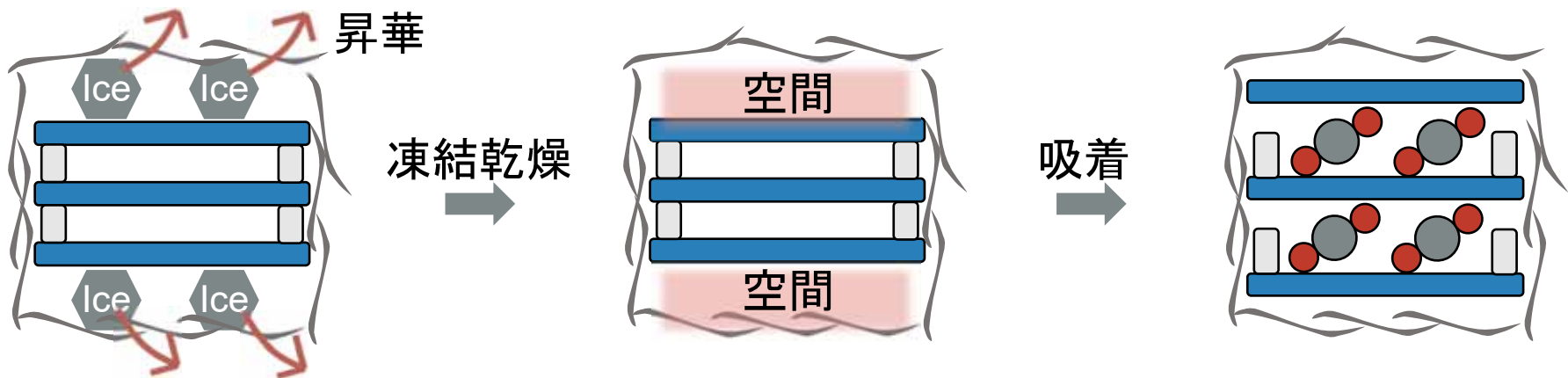
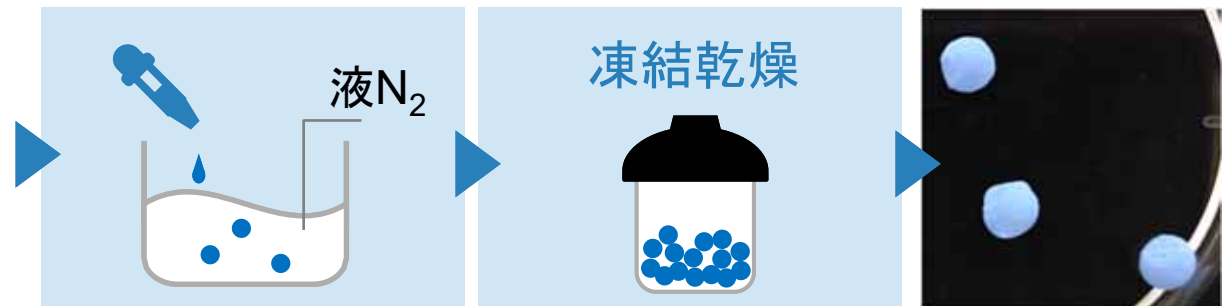


微粉化はしないが**吸着量激減**

新技術：凍結乾燥を用いた賦形



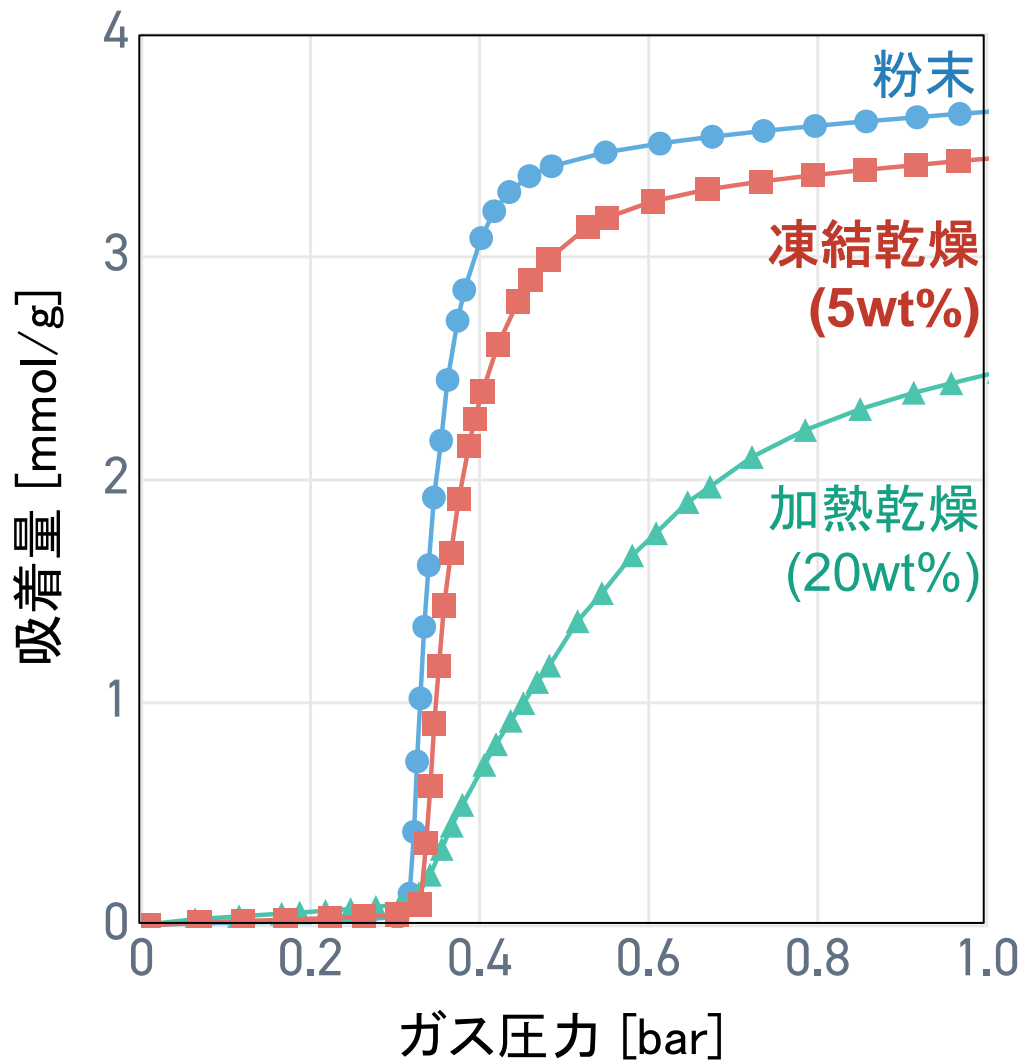
New method



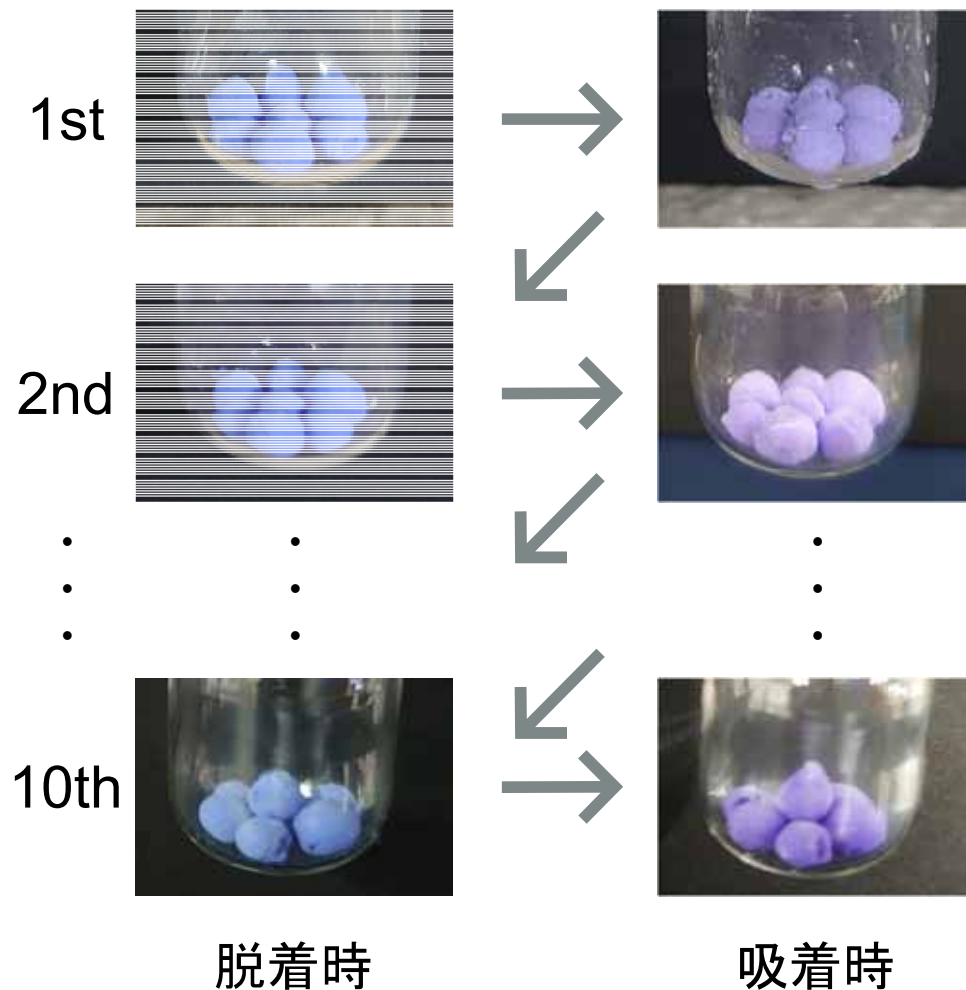
凍結乾燥によりFlexible MOFが膨潤できる空間を創出

凍結乾燥法で得られたペレット

CO₂吸着等温線測定(273 K)

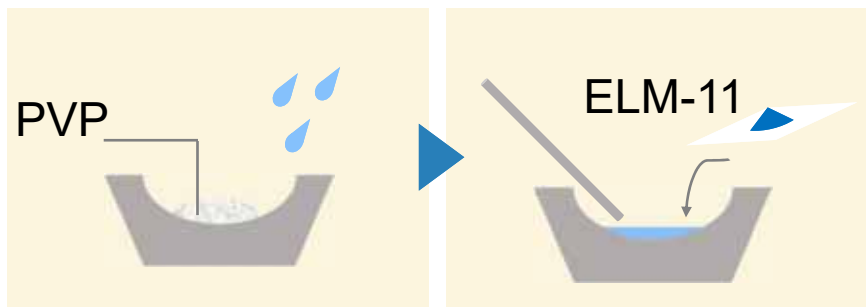


吸脱着耐久性試験



吸着量減少と微粉化を同時に防ぐFlexible MOFの賦形手法を確立

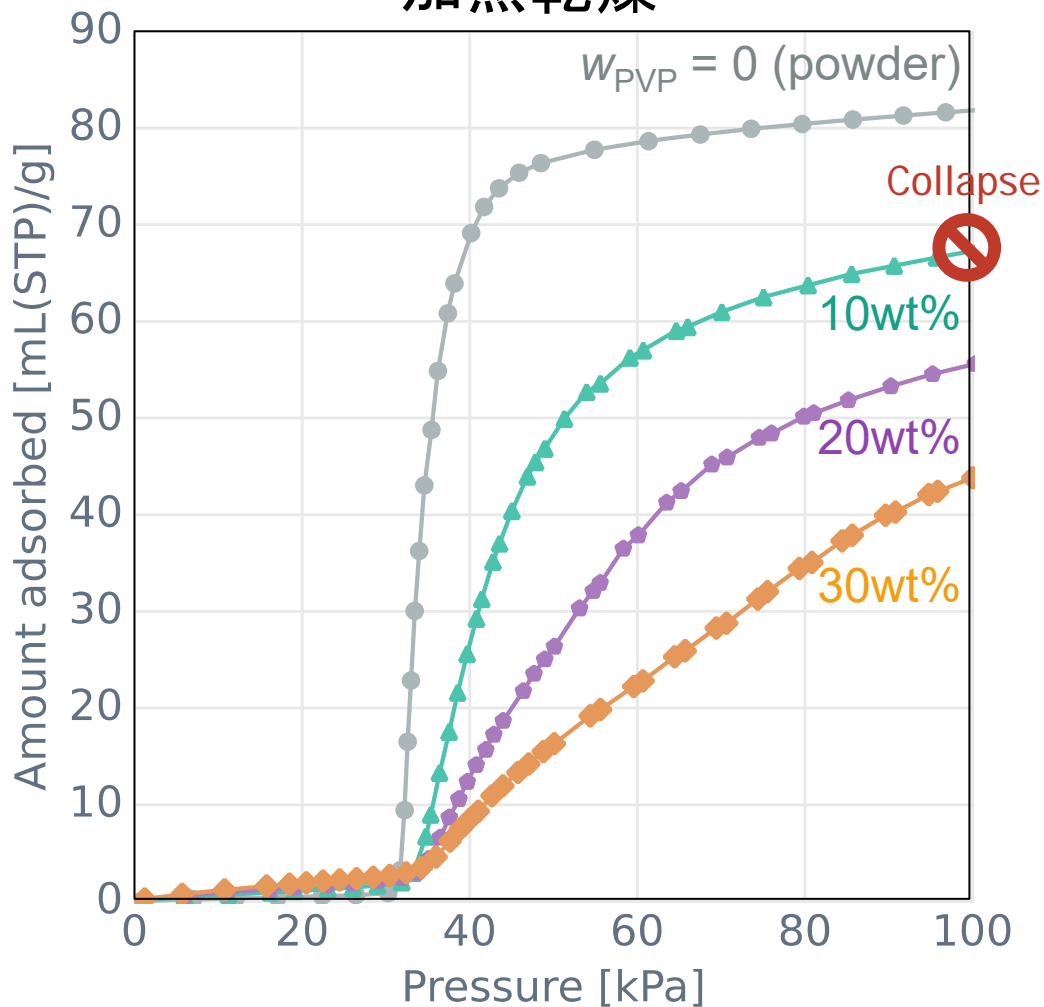
CO₂吸着等温線のW_{PVP}依存性



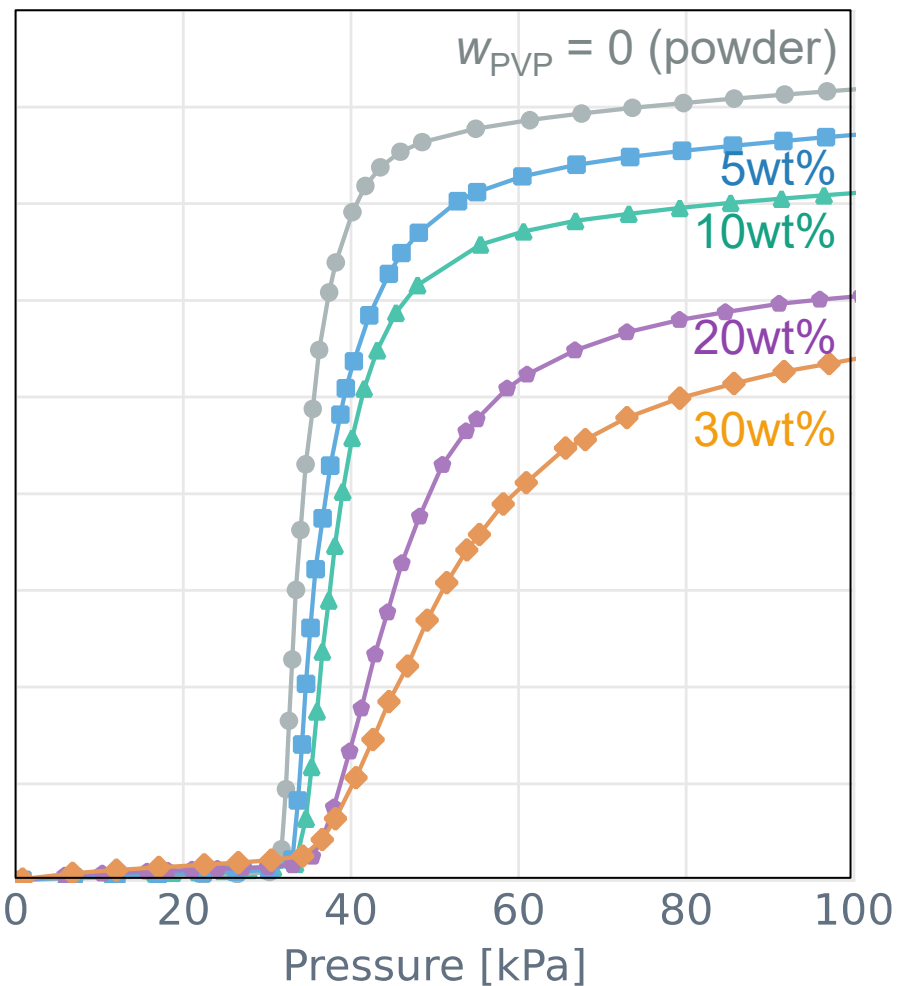
PVP分率

$$W_{PVP} = \frac{\text{PVP重量}}{\text{PVP重量} + \text{ELM-11重量}}$$

加熱乾燥



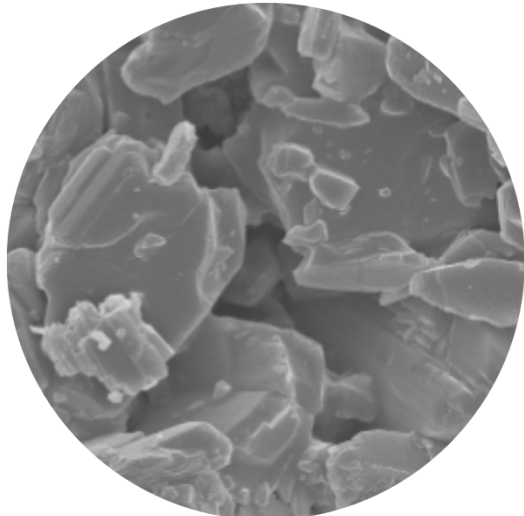
凍結乾燥



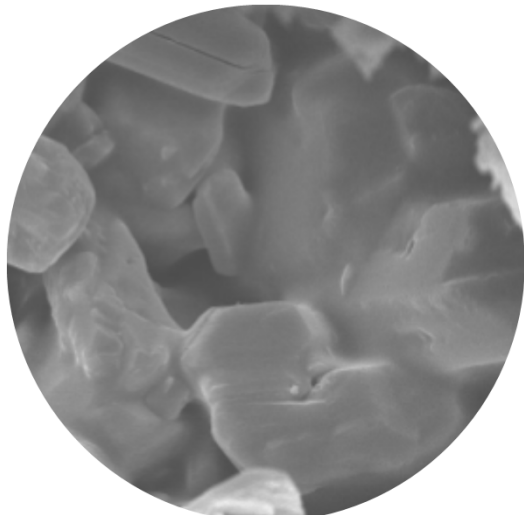
ペレット内部のSEM画像

加熱乾燥

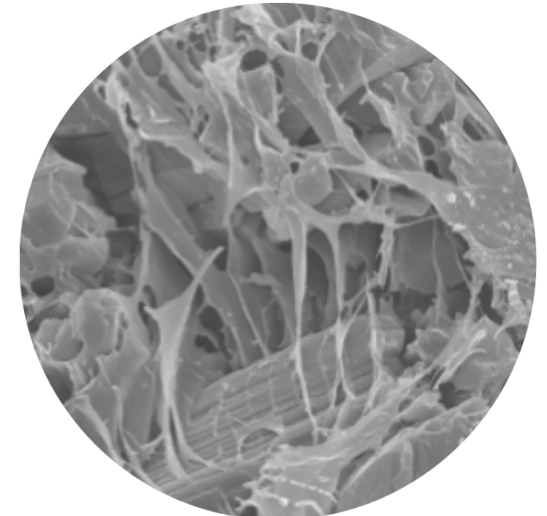
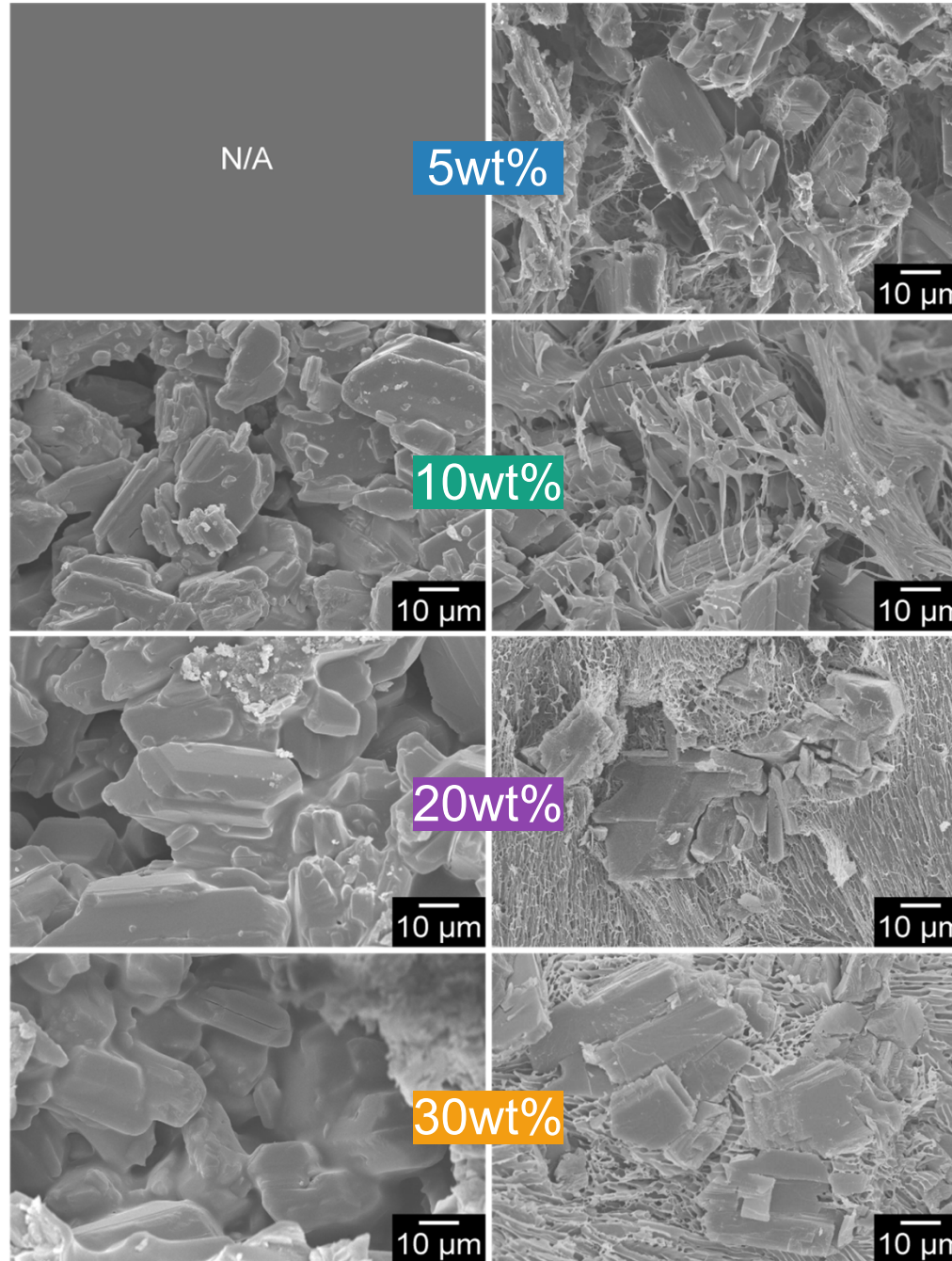
凍結乾燥



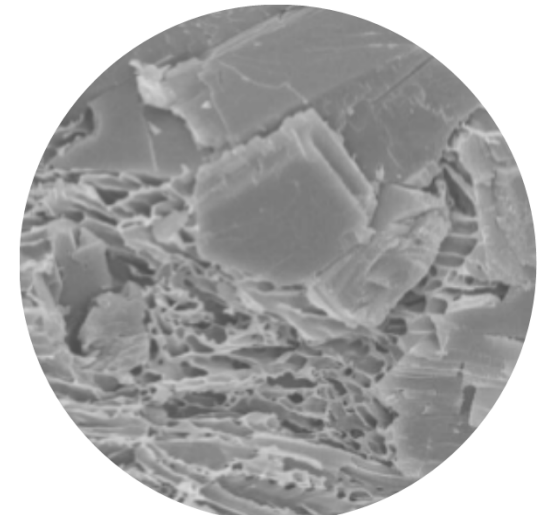
特徴なし



粒界が不明瞭



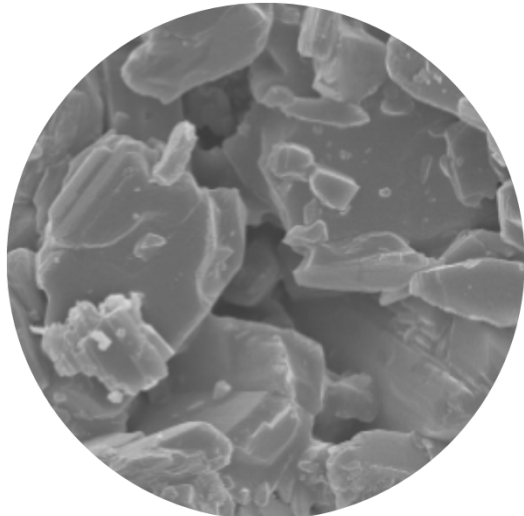
ファイバー



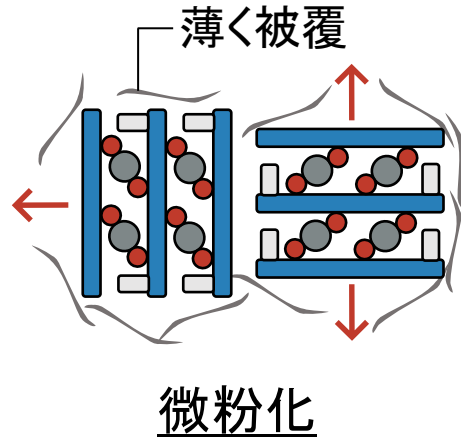
ハニカム構造

ペレット内部のSEM画像

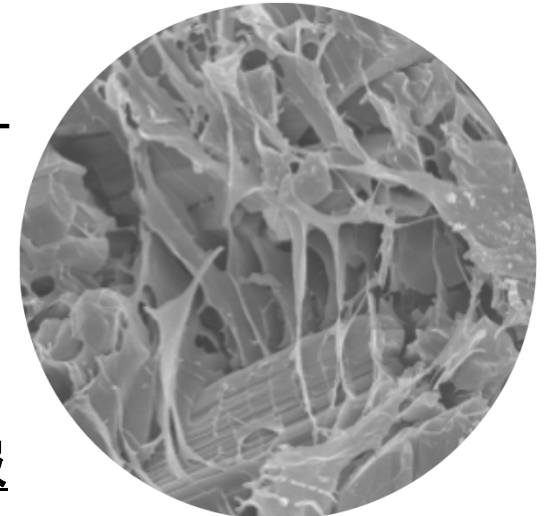
加熱乾燥ペレット with 低 W_{PVP}



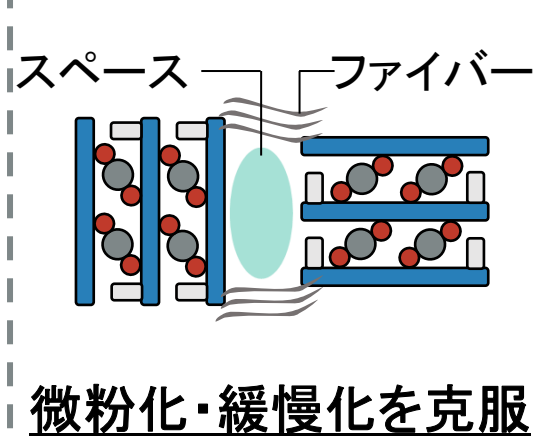
特徴なし



凍結乾燥ビーズ with 低 W_{PVP}

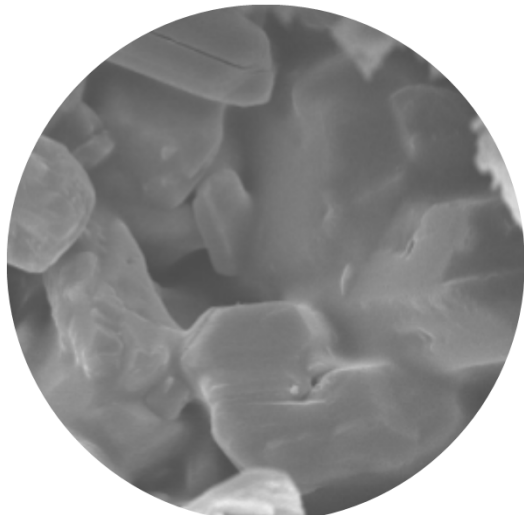


ファイバー

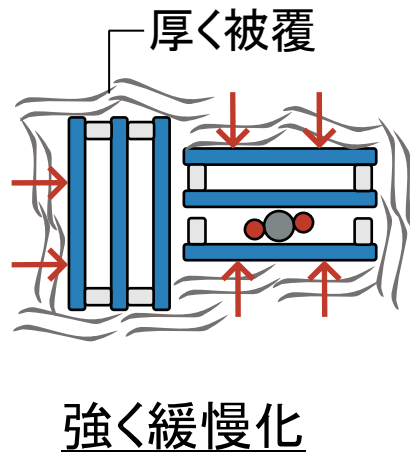


微粉化・緩慢化を克服

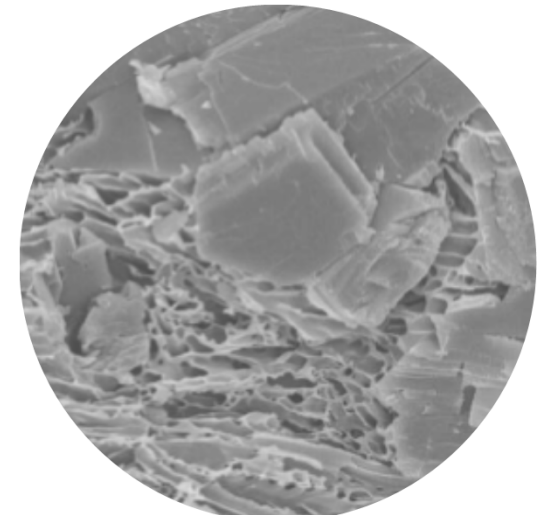
加熱乾燥ペレット with 高 W_{PVP}



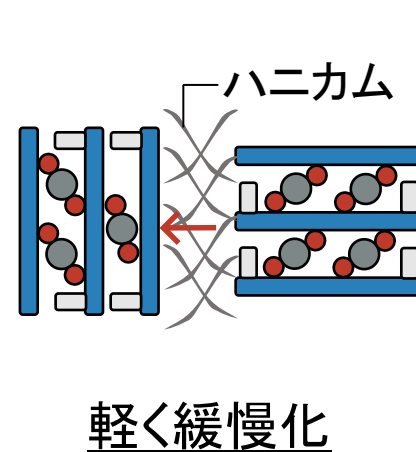
粒界が不明瞭



凍結乾燥ビーズ with 高 W_{PVP}



ハニカム構造

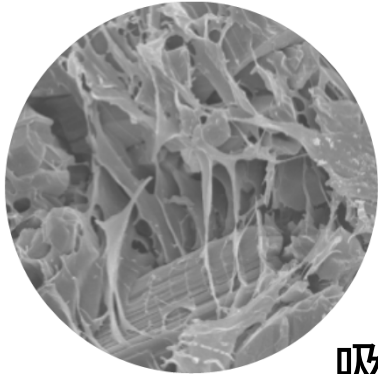


軽く緩慢化

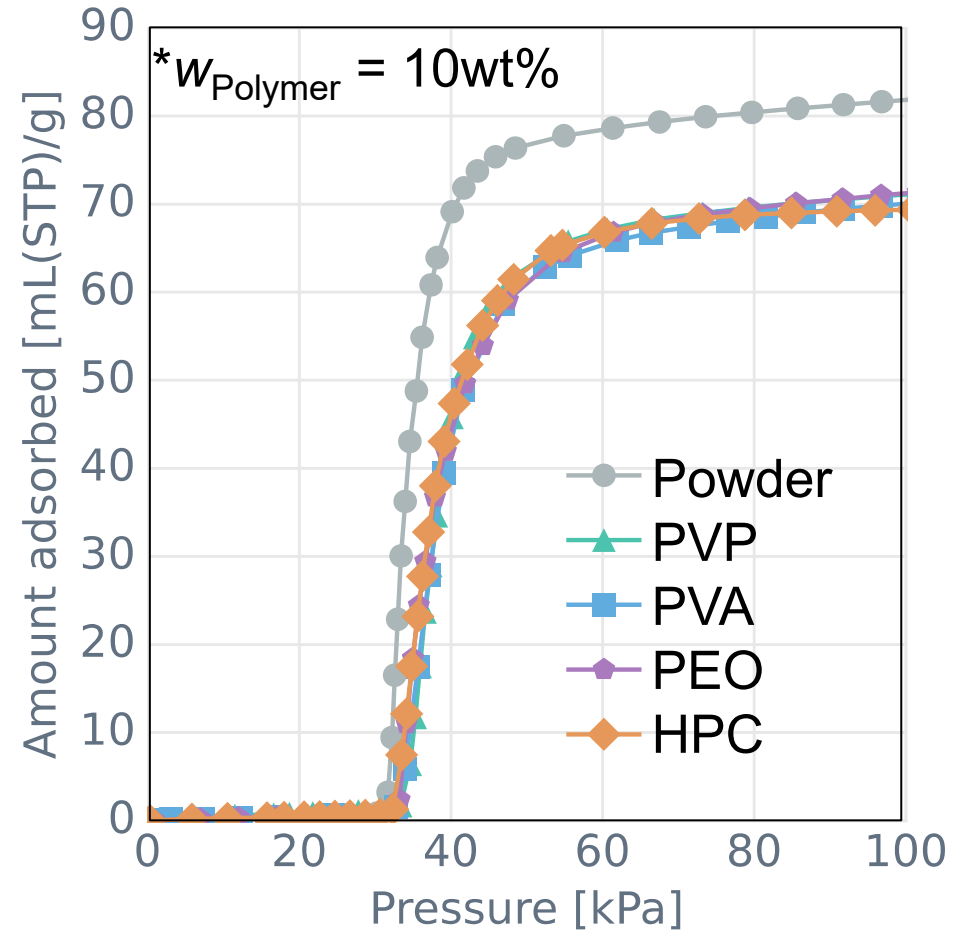
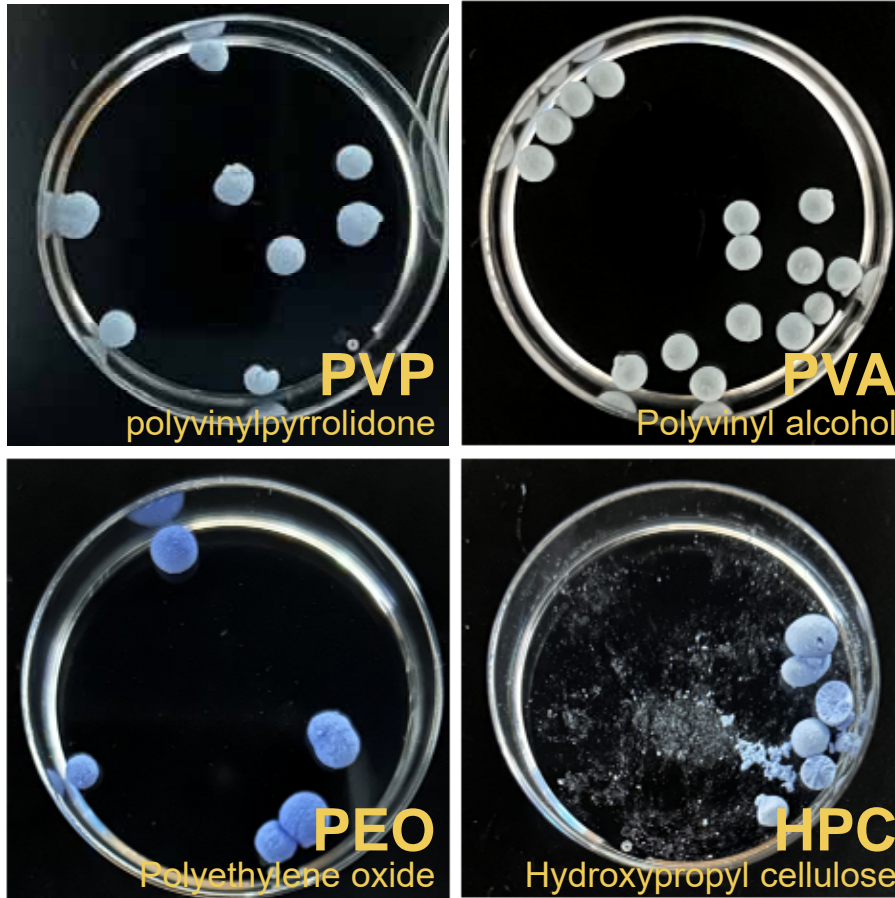
高分子バインダーの種類

- 水溶性高分子を凍結乾燥すると様々なナノ構造体が形成

Kimura et al., *Fukuoka Prefectural Industrial Technology Center Reports* 24, (2014)

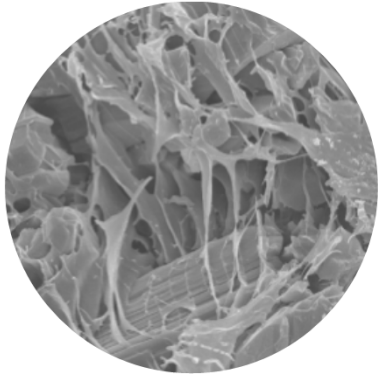


吸着測定後の様子



種々の水溶性高分子で賦形化が可能

高分子バインダーの分子量



- 水溶性高分子を凍結乾燥すると様々なナノ構造体が形成
Kimura et al., Fukuoka Prefectural Industrial Technology Center Reports 24, (2014)
- 高分子ファイバーの引張強さは分子量 M_w と正の相関
Y. Termonia et al., Macromolecules 18, 2246-2252 (1985)

$M_w = 2,500$

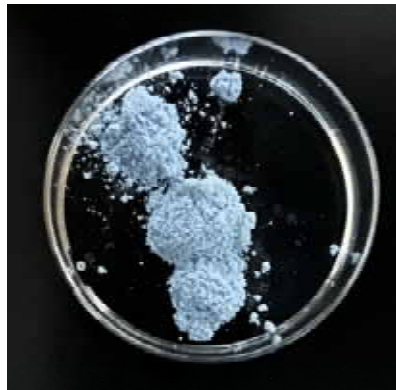
$M_w = 40,000$

$M_w = 360,000$

吸着測定前



吸着測定後



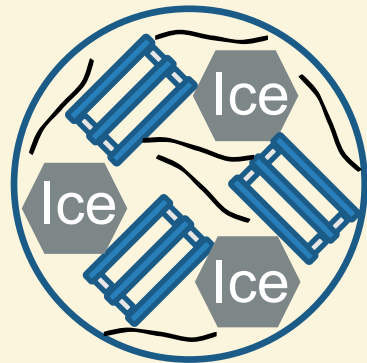
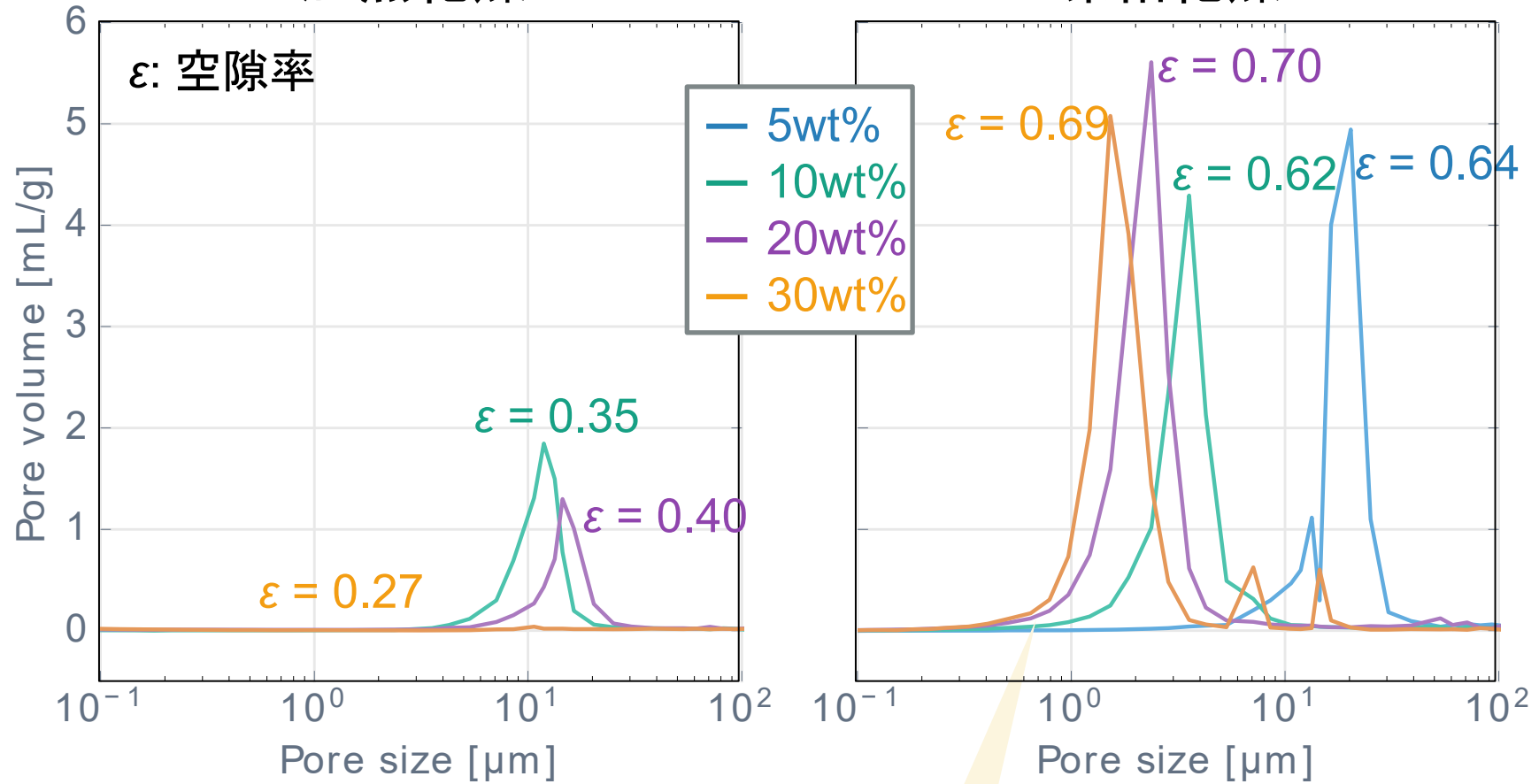
* $w_{PVP} = 10wt\%$

微粉化の防止に**ファイバー状の構造体**が重要な役割を果たしている

水銀圧入実験

加熱乾燥

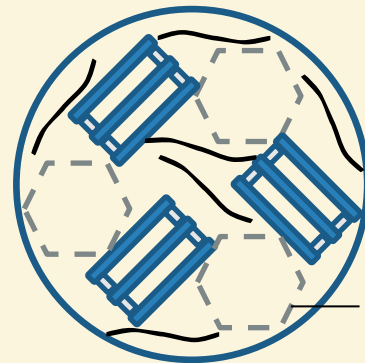
凍結乾燥



凍結乾燥

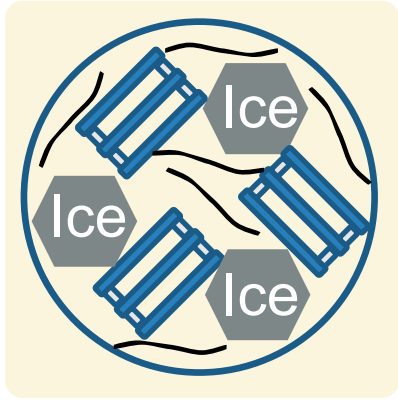


氷の昇華



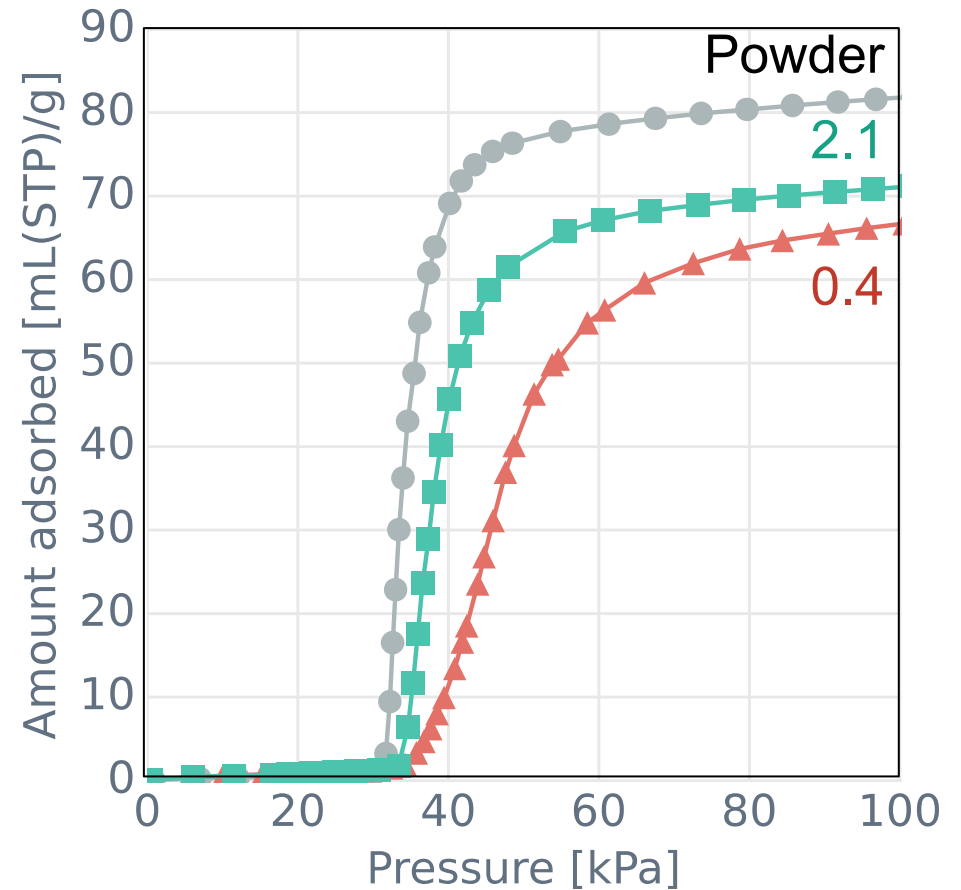
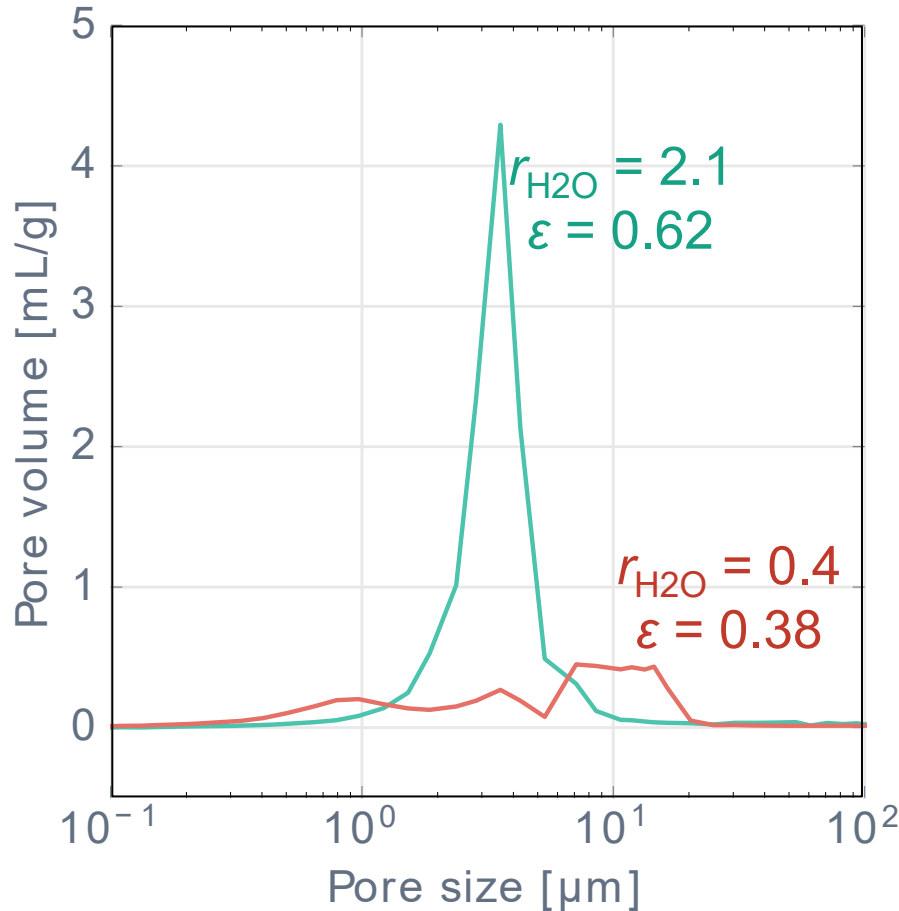
空間

含水率依存性



含水率

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{水分量}}{\text{PVP重量} + \text{ELM-11重量}}$$



緩慢化の防止に氷の昇華で形成される空間が重要な役割を果たしている

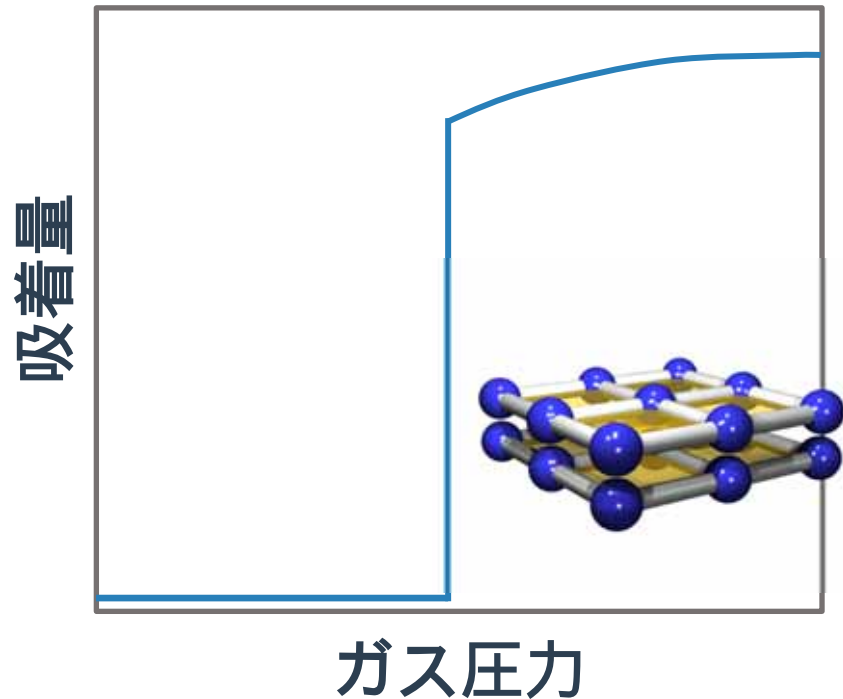
本日紹介する新技術

従来の固定床吸着分離技術の問題に対し・・・

①次世代の吸着剤で切り込む

特願2023-091082*

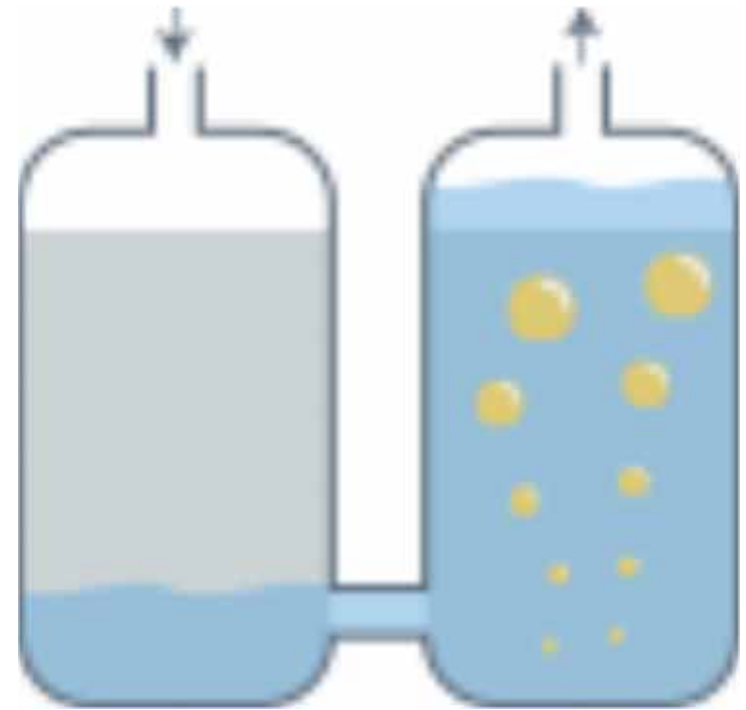
*材料ではなく賦形技術に関する特許



Flexible MOF

②新規プロセスで切り込む

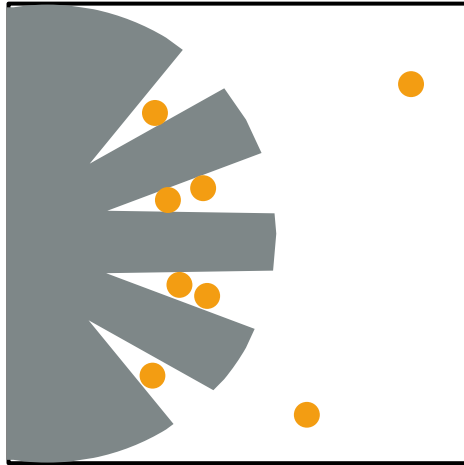
特願2024-007514



液浸ガス脱離法

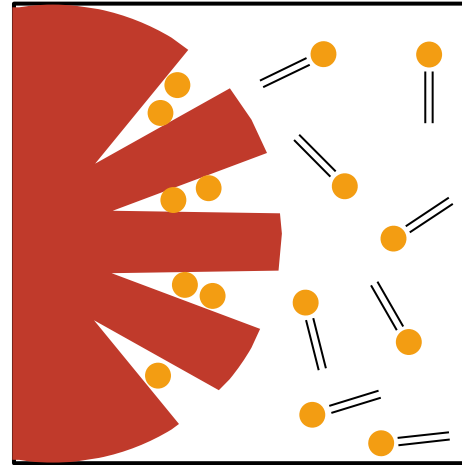
脱着方法の種類と問題点

減圧操作



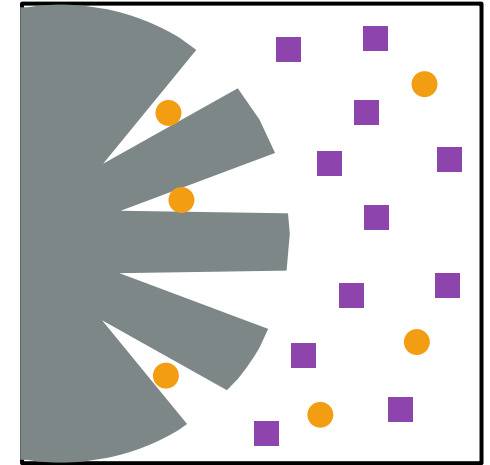
低真空 高真空

昇温操作



低温 高温

パージ操作



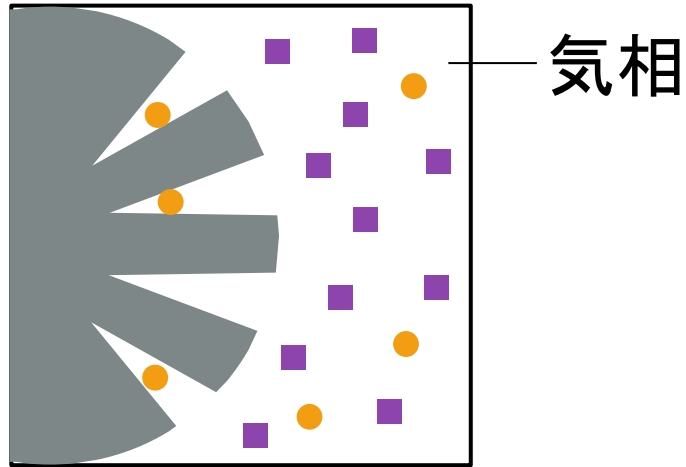
非加熱 加熱

	減圧操作		昇温操作		パージ操作	
	低真空	高真空	低温	高温	非加熱	加熱
純度	◎	◎	◎	◎	×	×
回収率	×	○	△	○	○	◎
省エネ	○	×	△	×	◎	○

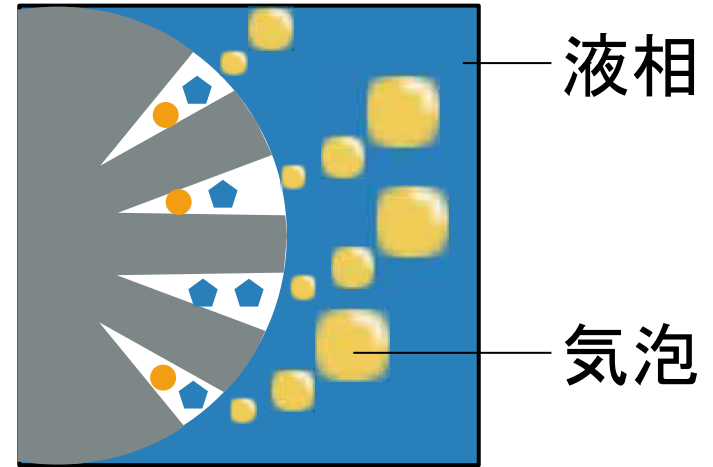
高純度・高回収率・省エネルギーの並立は困難

新規ガス脱離法

パージ操作



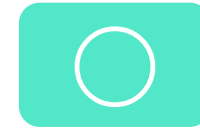
液浸操作



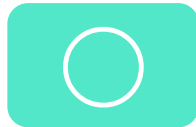
非加熱

加熱

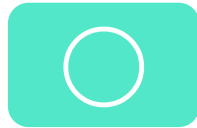
純度



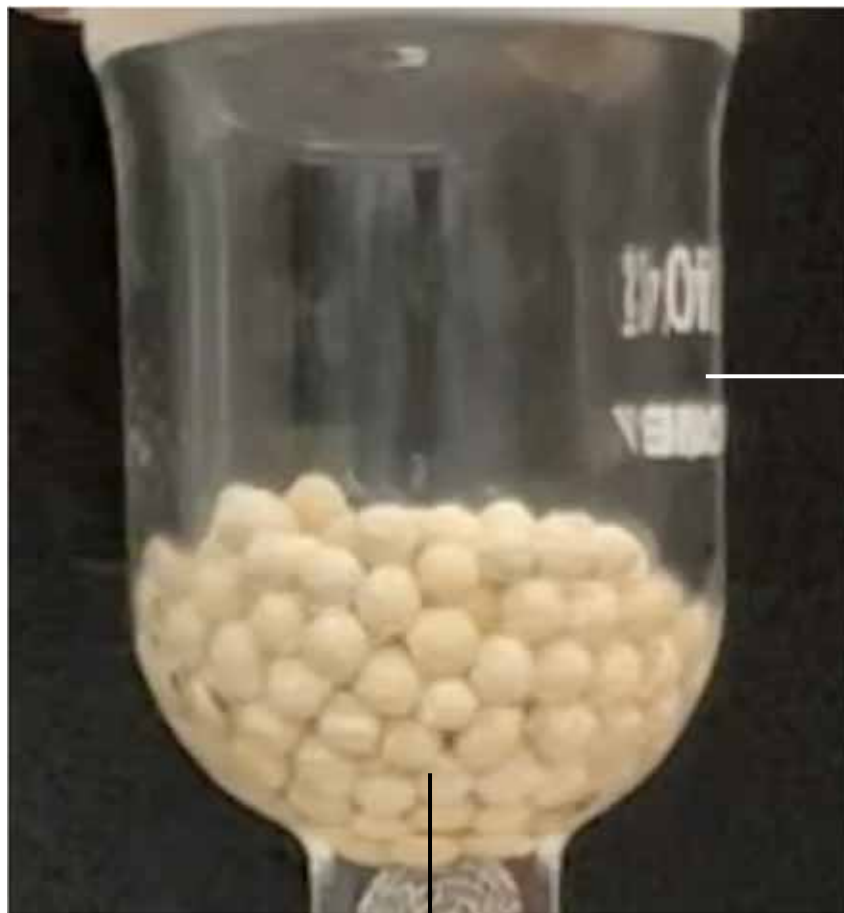
回収率



省エネ



実際の液浸脱離の様子

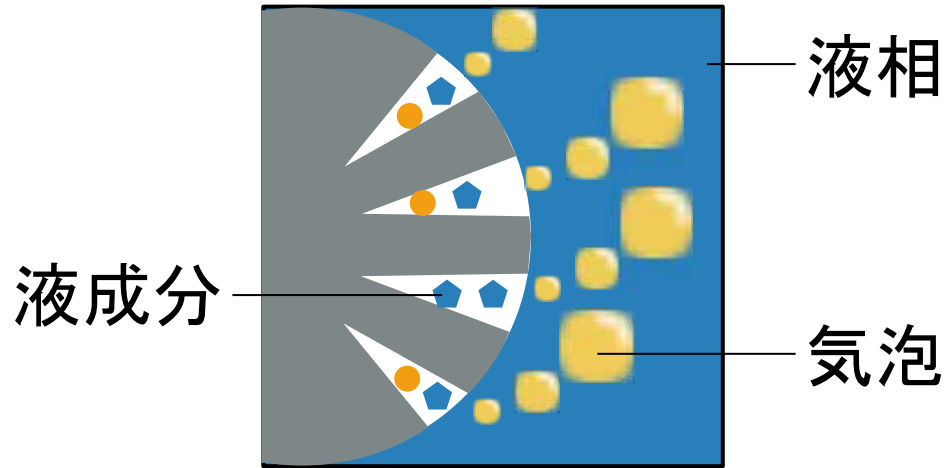


水

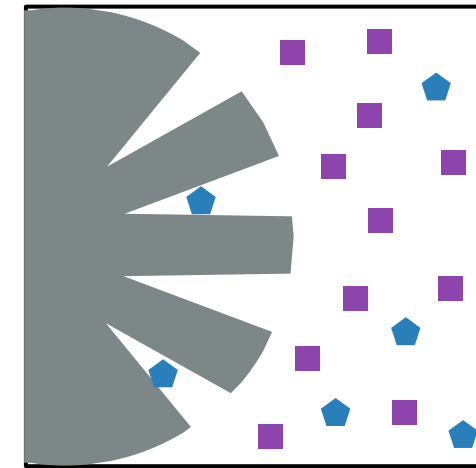
CO₂を吸着させたゼオライト4A

液成分の脱着

液浸操作



パーズ操作



非加熱

加熱

純度



回収率



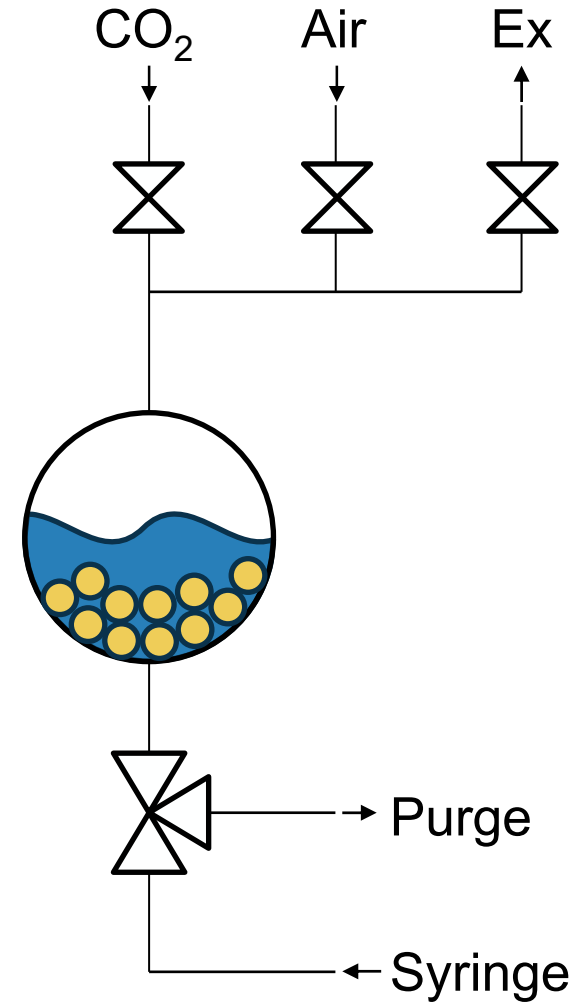
省エネ



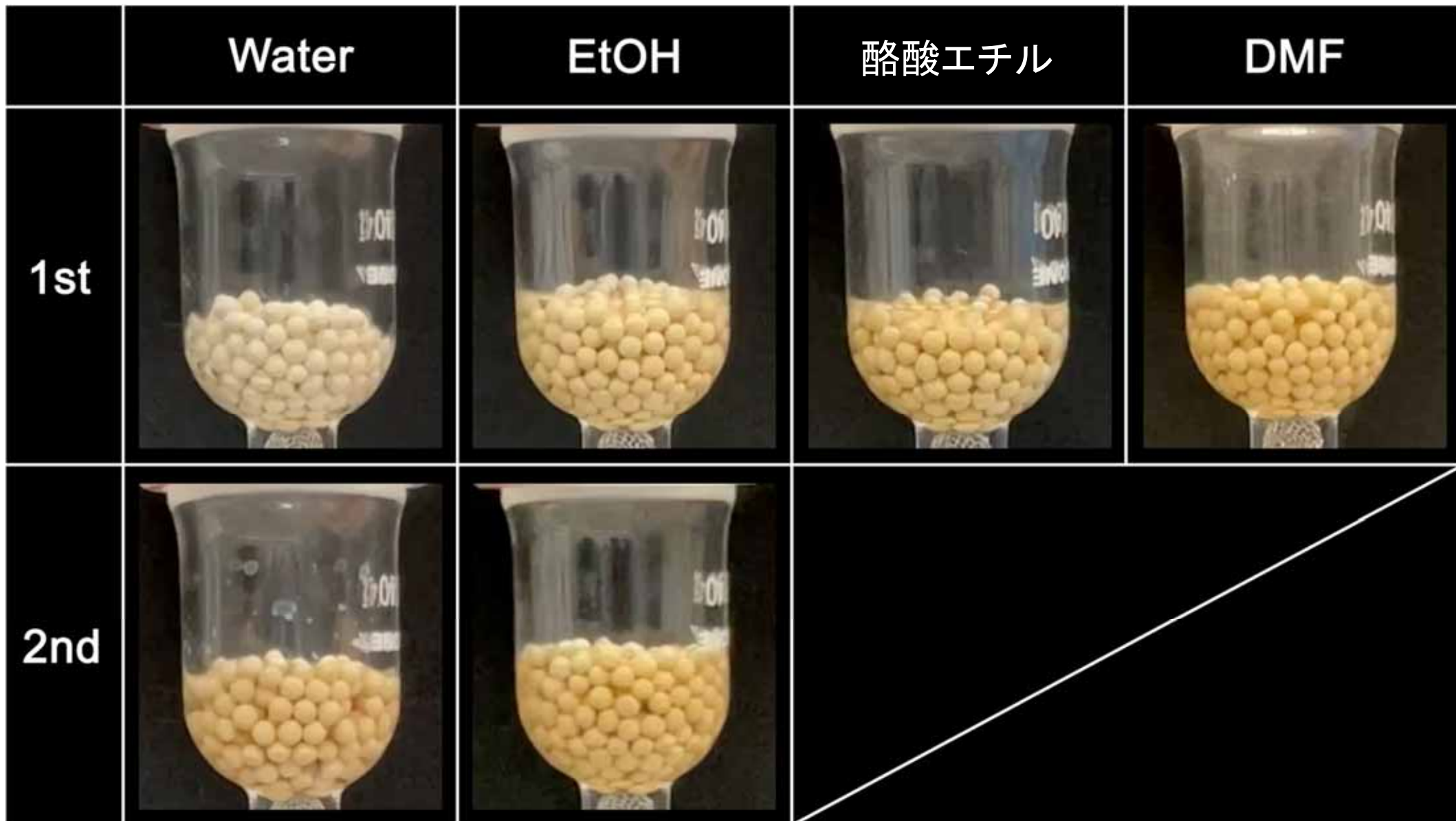
高純度・高回収率・省エネルギーなCO₂回収を実現

液浸ガス脱離実験

1. 乾燥空気を100 mL/minで流通させながら150° Cで30min加熱処理
2. 放冷後CO₂ガスを10mL/minで10 min流通
3. Exバルブを開けシリンジから浸漬液を注入 (1st measurement)
4. 乾燥空気を100 mL/minで1 h流通@室温 (浸漬液が水の場合は半日流通)
5. CO₂ガスを10mL/minで10 min流通
6. Exバルブを開けシリンジから浸漬液を注入 (2nd measurement)



ゼオライト4Aの液浸実験



ゼオライト4Aの液浸実験

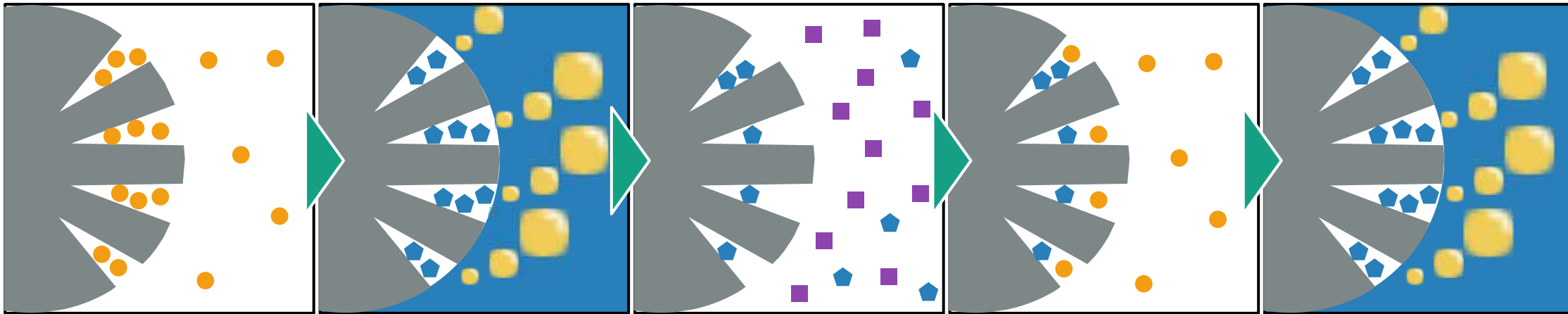
CO₂吸着

液浸(1st)

パージ@室温

CO₂吸着

液浸(2nd)



液浸ガス脱離の推進力はCO₂→液成分の交換吸着
⇒吸着剤との親和性の高い浸漬液ほどCO₂脱着速度:大

親和性の高い浸漬液は室温のパージ工程では脱着しきらない
⇒その分CO₂吸着量が減り2ndの液浸ガス脱離量:小

ゼオライト13X × エタノール



浸漬液として水を使用

MOF-A

分子篩炭

ゼオライト4A

1st

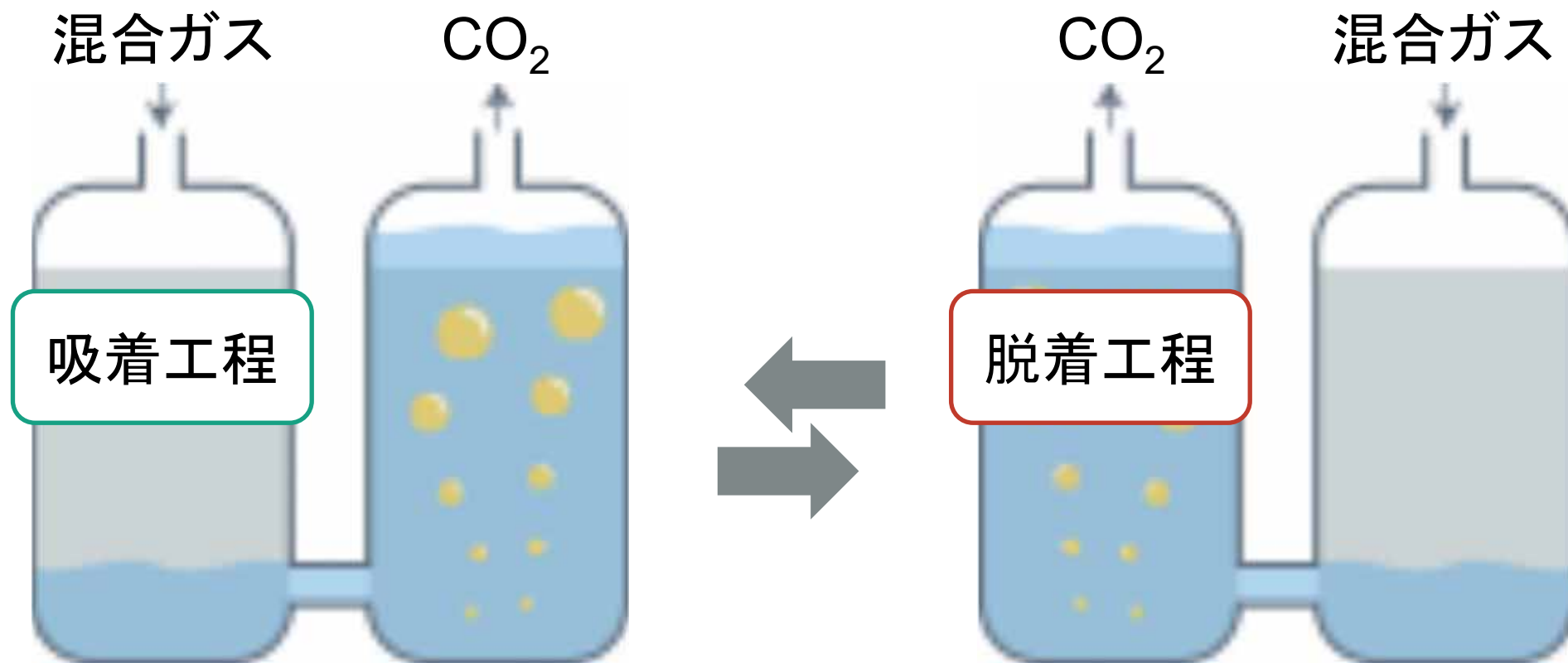


2nd



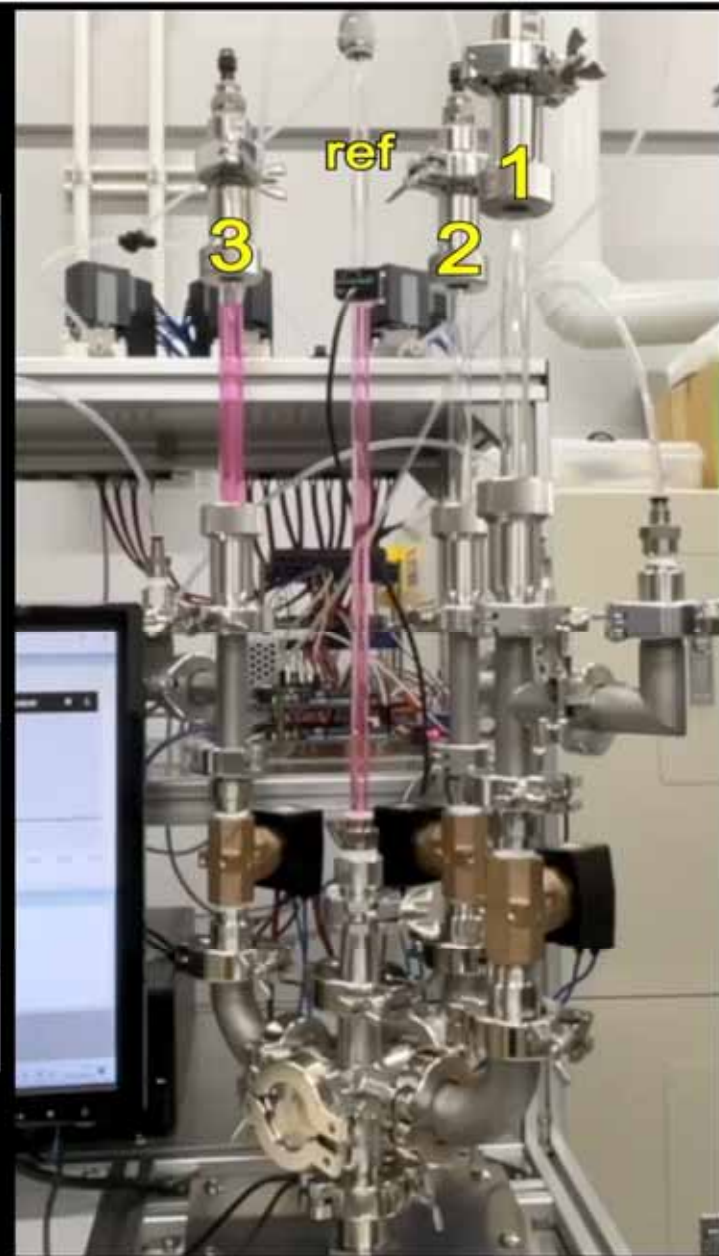
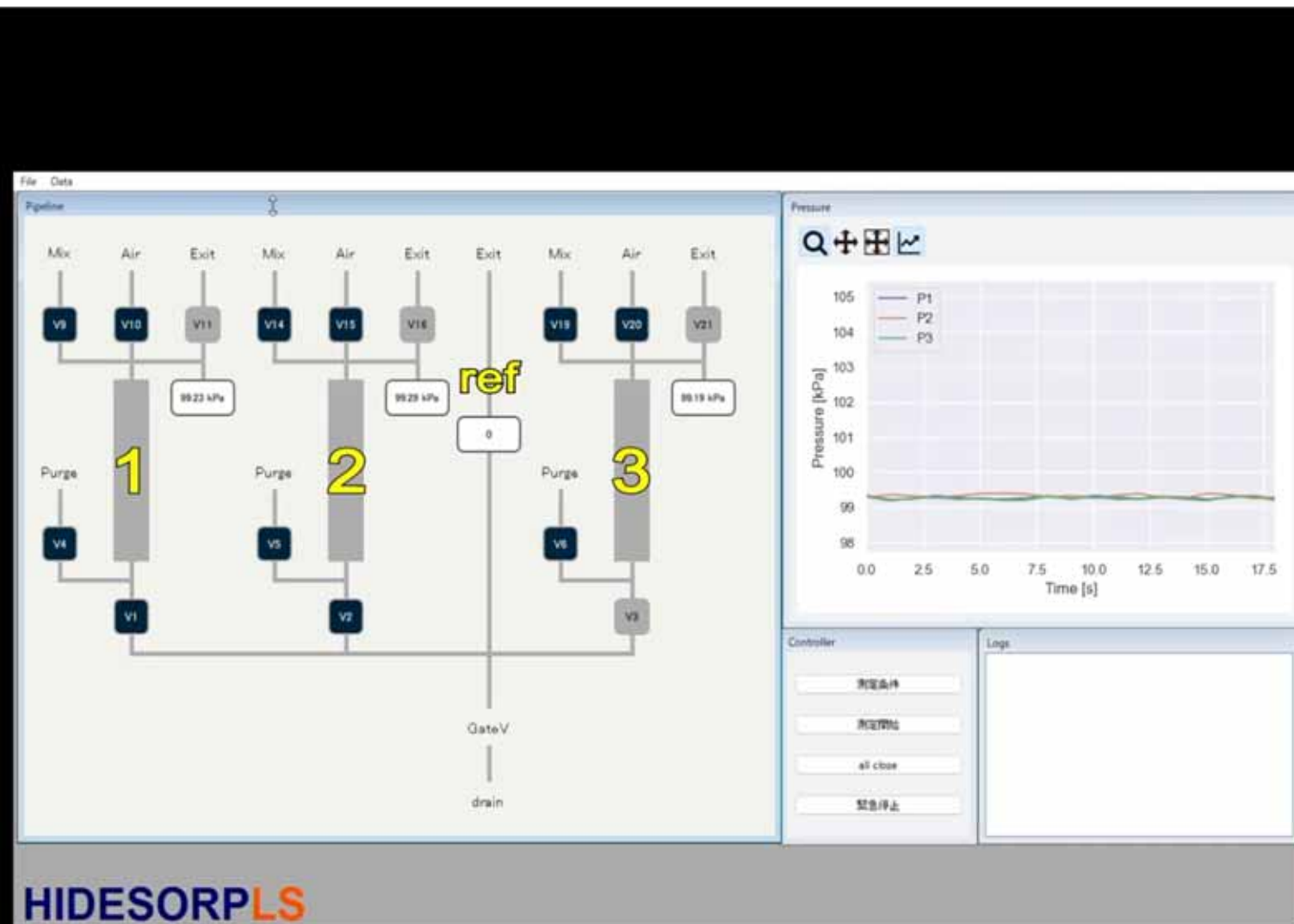
吸着剤と浸漬液の組み合わせ次第で実用化可能

液浸ガス脱離法を取り入れた 吸着分離プロセス

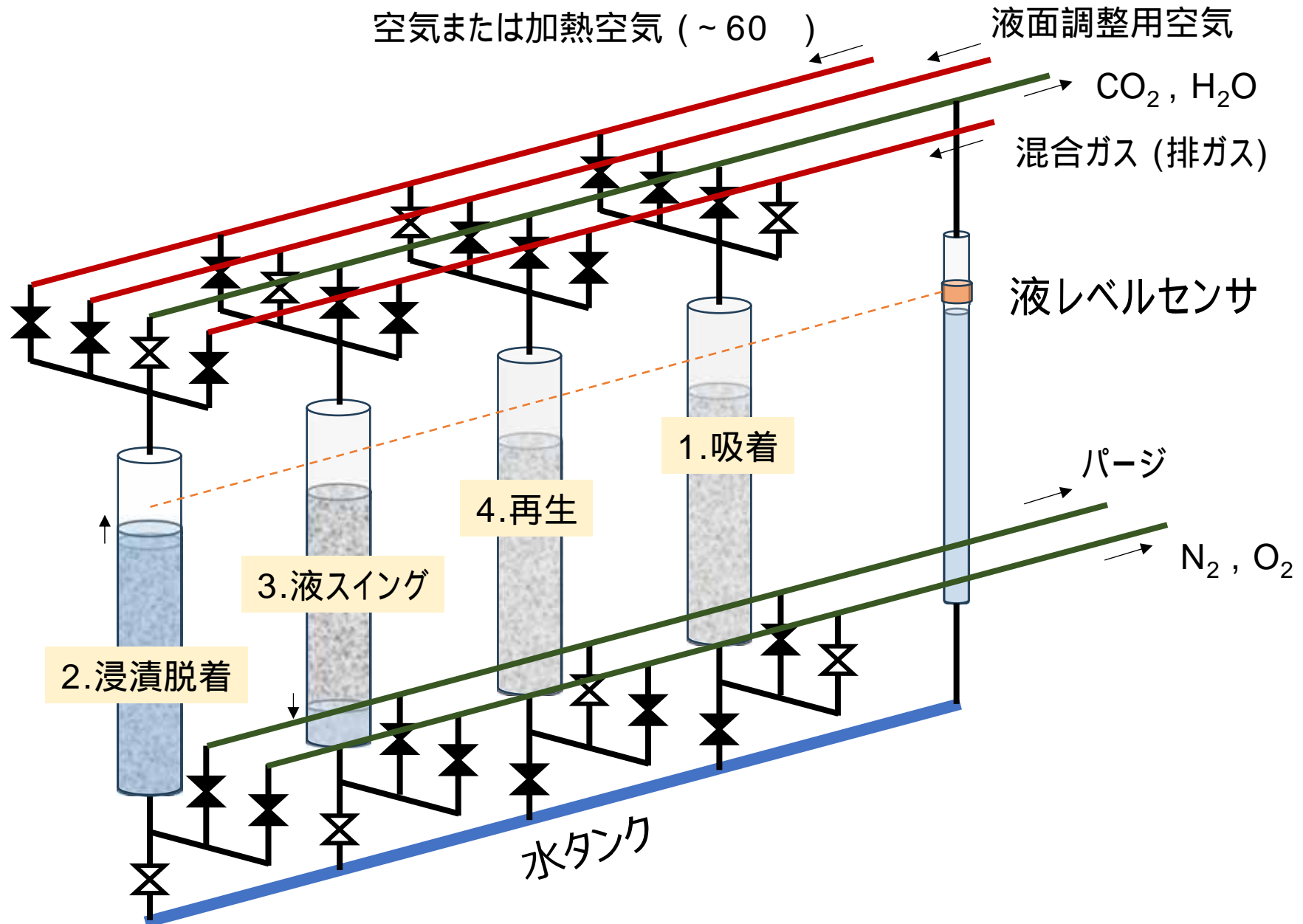


10 kPa/mの差圧で液レベルをスイング可能

液レベルスイング デモ



気液スイングプロセス



まとめ | 従来技術との比較

I型吸着剤を使用する既存の固定床吸着分離プロセスでは
強吸着質 (= CO₂)の製品化が原理的に不利

新規吸着剤: Flexible MOFの活用

- ✓ ゲート型の吸着挙動を活かした容易な脱着回収
- ✓ 体積膨張するため賦形に問題: **新技術により解決**

新規吸着分離プロセスの開発

- ✓ 減圧, 昇温に代わる第3の脱着法: **液浸ガス脱離法**
- ✓ 省エネルギーでCO₂の高純度・高回収率分離を実現

未来の吸着分離技術として環境問題解決への貢献が期待

実用化に向けた課題と 企業への期待

Flexible MOFの賦形手法

- 技術としては十分に確立
- 長期耐久性などパイロットプラント規模での試験が必要
- 本特許は新規材料ではなく賦形技術に関するもの
→ 材料をすでにお持ちの企業へのライセンスを想定

液浸ガス脱離法

- 原理・装置ともにコンセプト実証段階
- 液浸ガス脱離法の基礎原理解明に向けて研究継続中

本技術に関する知的財産権

Flexible MOFの賦形手法

- 発明の名称 : ガス吸着材成形体およびその製造方法
- 出願番号 : 特願2023-091082
- 出願人 : 京都大学
- 発明者 : 平出翔太郎, 齋藤遼太郎, 渡邊哲

液浸ガス脱離法

- 発明の名称 : 二酸化炭素を回収する方法および装置
- 出願番号 : 特願2024-007514
- 出願人 : 京都大学, 信州大学
- 発明者 : 平出翔太郎, 田中秀樹

お問合せ先

京都大学 成長戦略本部 イノベーション領域

e-mail : ip-eng@saci.kyoto-u.ac.jp