

戦略的創造研究推進事業(ALCA)  
技術領域(プロジェクト名)「革新技術領域(炭素循環化学システムの高効率化)」  
課題名「油田・ガス田における可燃性ガス回収技術の開発」

## 終了報告書

研究開発期間 平成28年11月～平成31年3月

研究開発代表者:一ノ瀬 泉  
((国研)物質・材料研究機構 機能性  
材料研究拠点、副拠点長)

## ○報告書要約（和文）

研究開発代表研究者：(国研)物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点

副拠点長 一ノ瀬 泉

研究開発課題名：油田・ガス田における可燃性ガス回収技術の開発

### 1.研究開発の目的

石油や天然ガスは、一次エネルギーとして、また様々な化学製品の出発原料として、重要な資源であり、その採掘技術は、年々進化している。しかし、生産や精製プロセスは、温室効果ガスの大きな発生源と言われている。本プロジェクトでは、石油や天然ガスの生産時に排出される随伴ガスや随伴水から、メソ孔を有する高分子吸着材を用いて、可燃性ガスを効率的に回収することを目指した。また、随伴水や随伴ガスの収益性のある処理プロセスを提案することで、メタンなどの温室効果ガスの排出を最小限に抑えることを最終目標とした。

### 2.研究開発の概要

#### (1)内容:

ポリ塩化ビニル (PVC) から得られた高分子メソ多孔体は、著しく疎水性のメソ孔を有し、水の蒸気圧が高い条件でもアルカンを選択的に吸着する。本プロジェクトでは、気相からのエタンやプロパン、ヘキサンを物理化学的に評価し、吸着エンタルピーなどの定量的な評価を行った。また、ポリスルホン (PSF) やポリエーテルスルホン (PES)、ポリカーボネー (PC) から高分子メソ多孔体を作製し、市販の活性炭などの吸着材との性能比較を行った。

一方、高分子メソ多孔体の吸着材としての耐久性を評価するために、ヘキサンの液相吸着と真空脱着を繰り返し、比表面積と細孔サイズ分布の変化を詳細に検討した。また、上記高分子メソ多孔体の吸着材の低コストの量産化技術を開発した。社会実装を想定して、500L の随伴水モデルから発生する可燃性ガスの回収装置を製造し、様々な吸着材を用いて回収効率の評価を行った。

#### (2)成果:

高分子メソ多孔体の吸着材では、メソ孔の疎水性が  $PES < PSF < PC < PVC$  の順に強くなる。一般に活性炭は、水の飽和蒸気圧の 1/2 程度から、水が急速に吸着するが、PVC メソ多孔体の場合、水の吸着エンタルピーが蒸発熱より 4kJ/mol 程度小さく、飽和蒸気圧近傍でも水がメソ孔に凝縮しないことができない。一方、ヘキサンは、メソ孔に容易に凝縮し、減圧下で脱着する。このため、この吸着材が軽質ナフサの回収に有効であることが示唆された。

吸着材としての高分子メソ多孔体の耐久性は、300 回までのヘキサンの吸脱着試験から評価された。BET 比表面積と細孔体積測定の結果から、ガラス転移温度が高く、平均分子量が小さい高分子から作製したメソ孔が特に安定であることが分かった。さらに、50ppm 程度のヘキサンのコロイド状分散水溶液からもヘキサンを回収できることが確認された。

“Adsorption Properties of Methane, Ethane, and Hexane on Mesoporous Organic Polymers Prepared by the Flash Freezing Method”, Langmuir, 2020, 36, 2184-2190.

#### (3)今後の展開:

本プロジェクトでは、常温付近で凝縮性のある可燃性ガスの回収を検討した。今後は、低温高圧条件下で、二酸化炭素や硫化水素などの酸性ガスの回収を試みる。

## ○Report summary (English)

Principal investigator: National Institute for Materials Science (NIMS), Research Center for Functional Materials, Deputy Director, Izumi Ichinose

R & D title: Development of flammable gas recovery technology in oil and gas fields

### 1. Purpose of R & D

Crude oil and natural gas are important resources as primary energy and as starting materials for various chemical products. The oil mining and gas drilling technologies have been evolved year by year, but their production and refining processes are said to be major sources of greenhouse gases. In this project, we aimed to efficiently recover flammable gas by using mesoporous polymer adsorbents, from the associated petroleum gas and produced water that are emitted during the oil and gas production process. The final goal was to minimize the emission of greenhouse gases such as methane through proposing a profitable treatment process for produced water and associated petroleum gas.

### 2. Outline of R & D

#### (1) Contents:

Mesoporous polymer adsorbents made of polyvinyl chloride (PVC) have remarkably hydrophobic mesopores and selectively adsorb alkanes even under high water vapor conditions. In this project, the adsorption of ethane, propane, and hexane from the gas phase was evaluated physicochemically, and the enthalpy of adsorption was quantitatively evaluated. In addition, mesoporous polymers were prepared from polysulfone (PSF), polyethersulfone (PES), and polycarbonate (PC), and their adsorption performance was compared with commercially available adsorbents such as activated carbon.

On the other hand, in order to evaluate the durability of the mesoporous polymer adsorbents, liquid phase adsorption and vacuum desorption of hexane were repeated, and the changes in specific surface area and pore size distribution were examined in detail. Furthermore, the low cost mass production technology was developed for the above mesoporous polymer adsorbents. Assuming social implementation, we also manufactured a device for recovering flammable gas generated from a 500 L model solution of produced water and evaluated the recovery efficiency using various adsorbents.

#### (2) Achievements:

The hydrophobicity of the mesopores increases in the order of PES<PSF<PC<PVC. In general, activated carbon rapidly adsorbs water near about 1/2 of the saturated vapor pressure, but in the case of mesoporous PVC, the enthalpy of adsorption of water is smaller than the heat of vaporization by about 4 kJ/mol and water cannot be condensed in mesopores even near the saturated vapor pressure. On the other hand, hexane easily condenses in the mesopores and desorbs by reducing pressure. Therefore, it was suggested that this adsorbent is effective for the recovery of light naphtha.

The durability of the mesoporous polymer adsorbents was evaluated from the hexane adsorption/desorption tests of up to 300 cycles. From the results of BET specific surface area and the pore volume measurements, the mesopores made of the polymer having a high glass transition temperature and a relatively small molecular weight were particularly stable. Furthermore, it was confirmed that hexane could be recovered even from the colloidal aqueous dispersion of about 50 ppm.

“Adsorption Properties of Methane, Ethane, and Hexane on Mesoporous Organic Polymers Prepared by the Flash Freezing Method”, *Langmuir*, 2020, 36, 2184-2190.

#### (3) Future developments:

In this project, we studied the recovery of flammable gas condensable near room temperature. In the future, the recovery of acid gases such as CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S will be evaluated at low temperature and in high pressure conditions.