

2023.2.13 16:15-16:50
革新的CO₂分離回収技術シンポジウム
活動報告②



次世代型膜モジュール技術研究組合

二酸化炭素分離膜モジュールの研究開発概要と CO₂分離回収技術の海外動向

次世代型膜モジュール技術研究組合
技術部長 甲斐 照彦

1. 二酸化炭素分離膜モジュール研究開発概要
2. CO₂分離回収技術の海外動向
 - ・NETL 2022 Carbon Management Project Review Meeting (2022年8月15-19日、米国)
 - ・GHGT-16 (2022年10月24-27日、フランス)

1. 二酸化炭素分離膜モジュール研究開発概要

2. CO₂分離回収技術の海外動向

- NETL 2022 Carbon Management Project Review Meeting (2022年8月15-19日、米国)
- GHGT-16 (2022年10月24-27日、フランス)

分子ゲート膜モジュールの研究開発



次世代型膜モジュール技術研究組合

2005

2010

2015

2020

2025

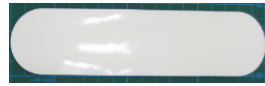
2030

高圧ガス
(CO₂-H₂)
分離用
CO₂分離膜
の開発



分子ゲート機能
CO₂分離膜の
技術研究開発

膜材料
基盤研究



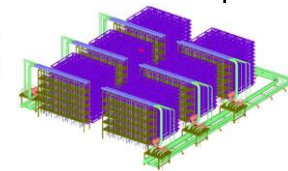
二酸化炭素
分離膜
モジュール
研究開発事業

膜組成検討
エレメント化検討



二酸化炭素分離膜
モジュール実用化
研究開発

連続製膜・エレメント化
実ガス試験



二酸化炭素
分離膜システム
実用化研究開発

スケールアップ
システム検討

IGCC等

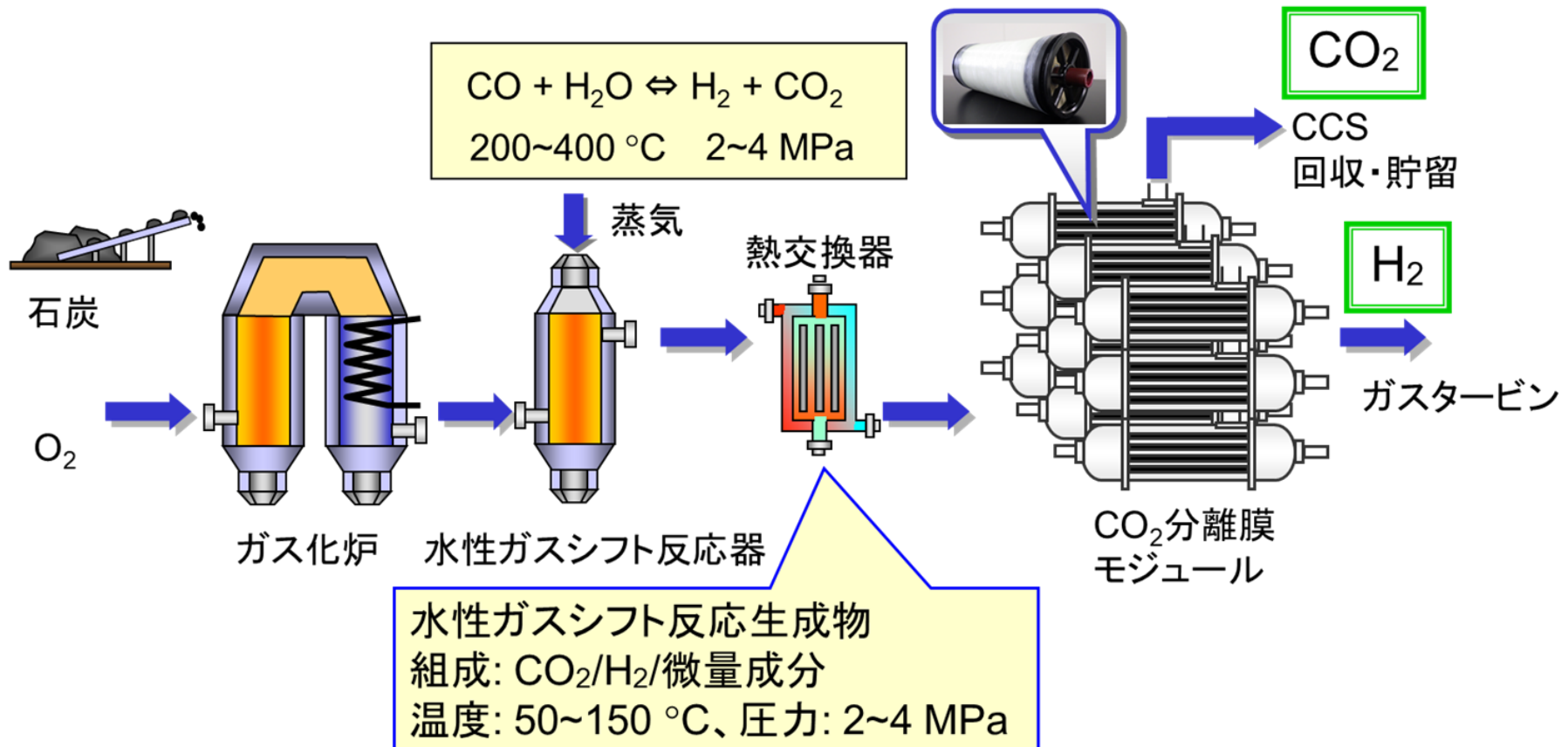
次世代型分離膜モジュールの開発



次世代型膜モジュール技術研究組合

<対象> **高圧**の燃料ガスから省エネルギー、低コストでCO₂を分離回収しうる高性能CO₂選択透過膜（分子ゲート膜：高密度のアミノ基を有する dendrimer を用いた高性能CO₂分離膜材料）技術の実用化研究（**燃焼前回収**）

<目標> CO₂分離・回収コスト : ≤1,500円/t-CO₂
CO₂分離・回収エネルギー : ≤0.5 GJ/t-CO₂

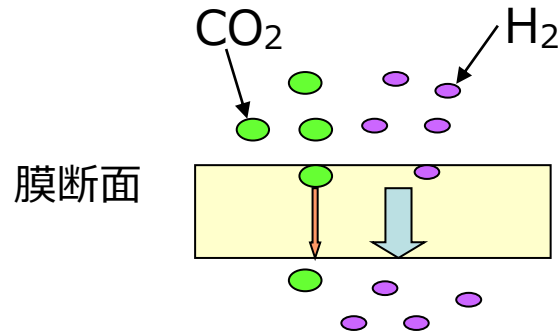


分離膜（分子ゲート膜）について



次世代型膜モジュール技術研究組合

<従来のCO₂分離膜>



H₂に対するCO₂選択透過性
(分離係数: α)

$\alpha < 1$ (分子ふるい性膜)
~ 10 (溶解選択性膜)

分子サイズ(nm)

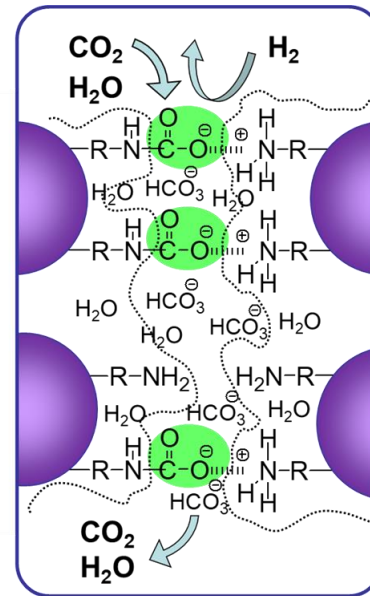
H₂ < **CO₂** < **N₂** < **CH₄**
0.29 0.33 0.36 0.38

低いCO₂/H₂選択性⇒適用困難

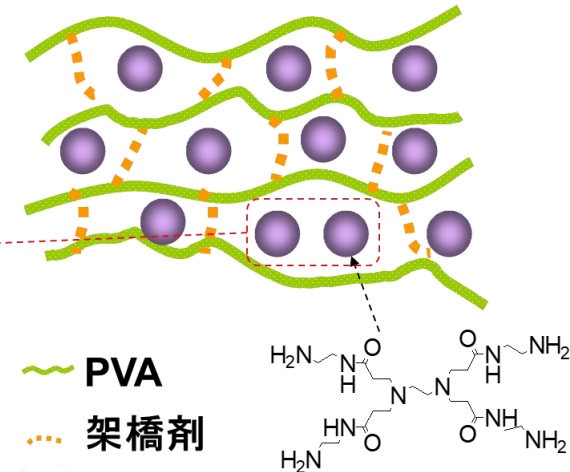
<分子ゲート膜（保有技術）>

H₂の透過を阻害し、CO₂を選択的に透過する機能膜

供給側
高圧
圧力
低圧
透過側



● カルバメートによる
擬似架橋
HCO₃[⊖] 重炭酸イオン



ポリビニルアルコール(PVA)系
高分子マトリクス(網目構造)

デンドリマー

・膜構造の保持(補強)
・デンドリマーの固定化

・分離性能発現
(分子ゲート)

高いCO₂/H₂選択性 + 高い耐圧性
⇒ 高圧ガス (IGCC等) からの分離
に適している。

CO₂分離膜モジュール研究開発事業



次世代型膜モジュール技術研究組合

研究開発体制

次世代型膜モジュール技術研究組合

2011年2月～2016年3月 (株)クラレ、日東電工(株)、
新日鉄住金エンジニアリング(株)、住友化学(株)、RITE
2016年4月～ 住友化学(株)、RITE

二酸化炭素分離膜モジュール研究開発事業 (METI) (FY2011～FY2014)

CO₂選択透過(分子ゲート)膜モジュールの基礎研究

CCS研究開発・実証関連事業/CO₂分離回収技術の研究開発 /二酸化炭素分離膜モジュール実用化研究開発

FY2015～2018 (METI委託事業)、FY2018～2021(NEDO委託事業)

膜エレメント開発、石炭ガス化炉からの実ガスを用いた検証試験

カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発/CO₂分離・回収技術の研究開発 /二酸化炭素分離膜システム実用化研究開発/**高性能CO₂分離膜モジュールを 用いたCO₂-H₂膜分離システムの研究開発** (FY2021～2023 (予定))

膜モジュールの耐久性向上・スケールアップ、膜分離システムの基本設計

「高性能CO₂分離膜モジュールを用いたCO₂-H₂膜分離システムの研究開発」の概要



次世代型膜モジュール技術研究組合

〈概要〉

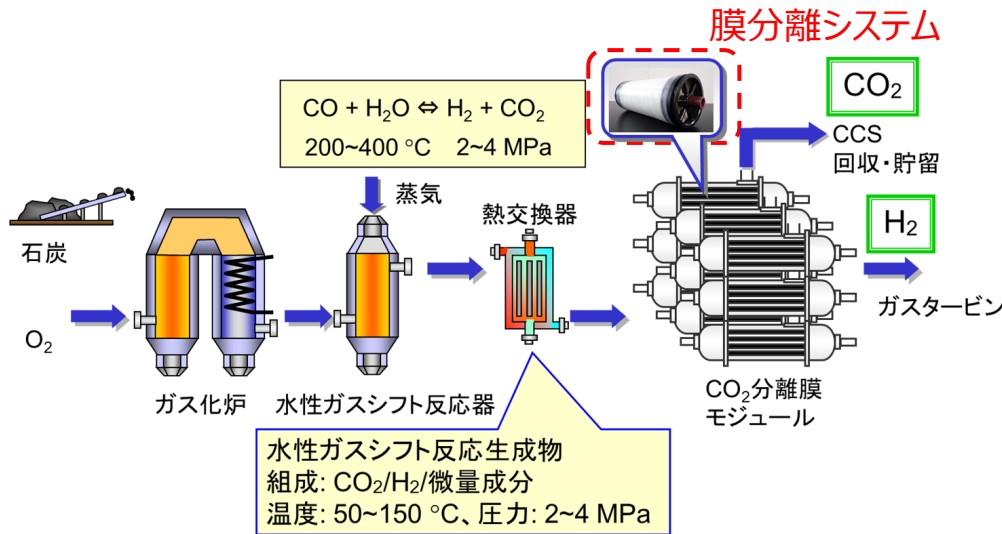
分子ゲート膜を用いた、膜モジュールおよび膜分離システムの実用化研究

〈適用先〉

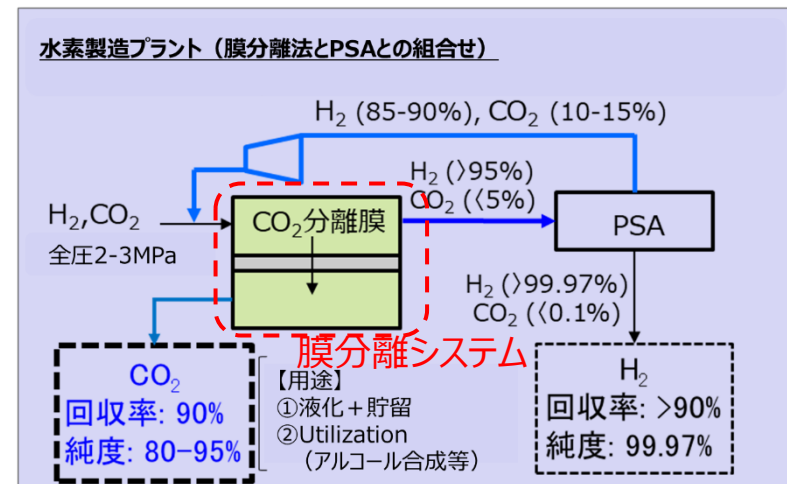
- ①IGCC (CO₂/H₂分離)
- ②水素製造プラント (CO₂/H₂分離)

〈用途〉

- ①液化+貯留
- ②Utilization (アルコール合成等)



適用先①：CO₂分離回収型IGCCシステム



適用先②：水素製造プラント

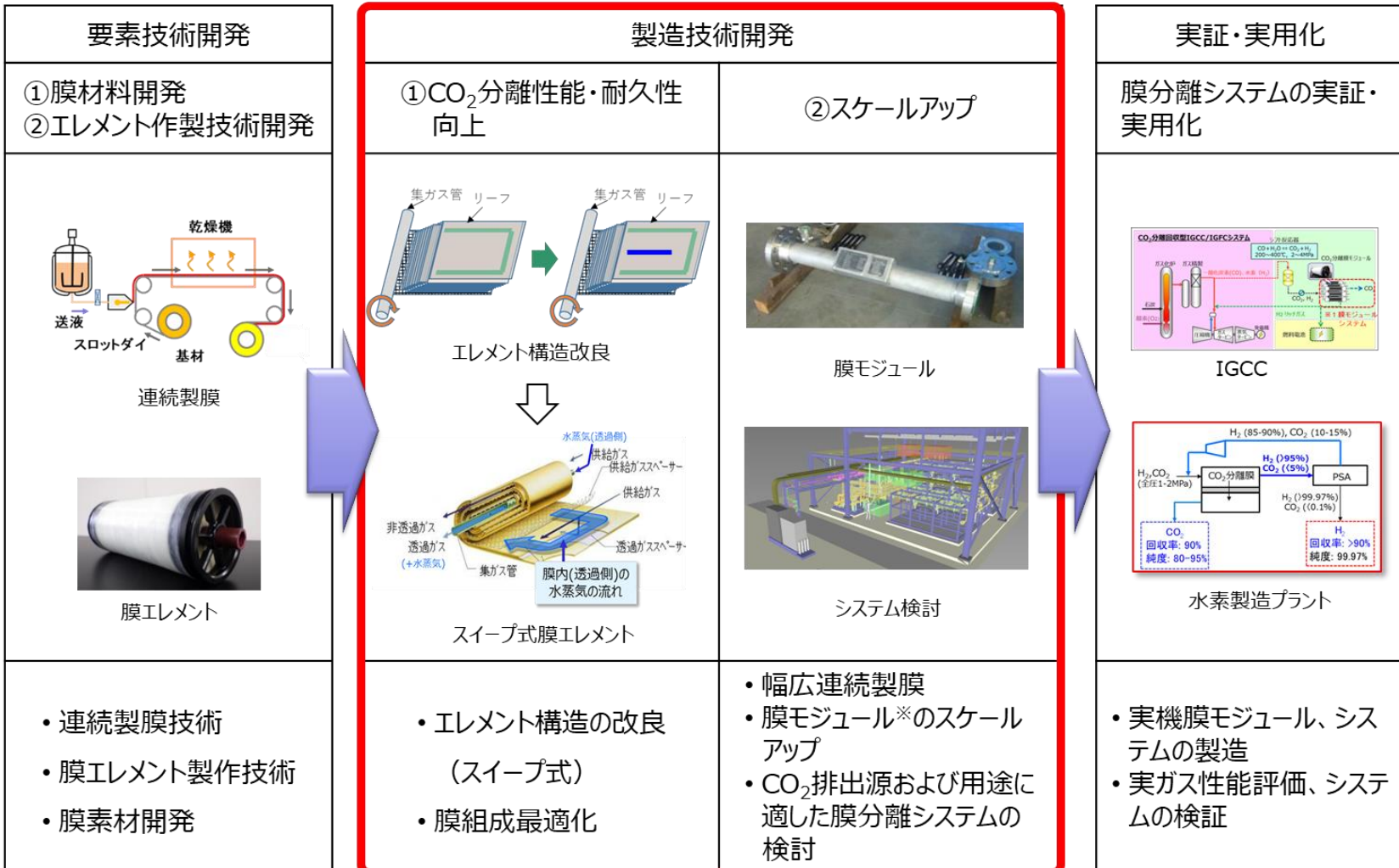
分離膜技術の研究開発の流れと事業の範囲



次世代型膜モジュール技術研究組合

「二酸化炭素分離膜モジュール
実用化研究開発」における
研究開発の範囲

「高性能CO₂分離膜モジュールを用いたCO₂-H₂膜分離システム
の研究開発」における研究開発の範囲



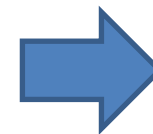
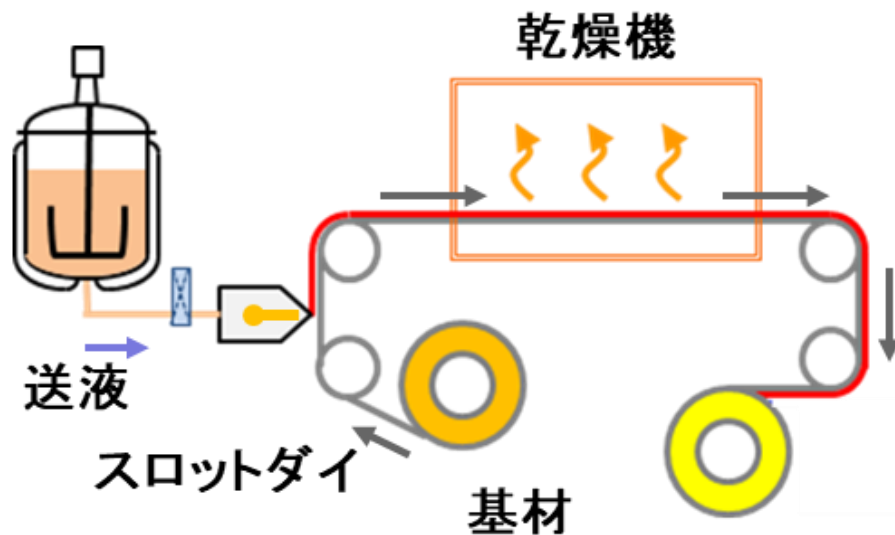
*膜モジュール：膜エレメント+収納容器（ハウジング）

連続製膜技術の開発

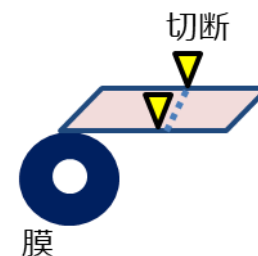


次世代型膜モジュール技術研究組合

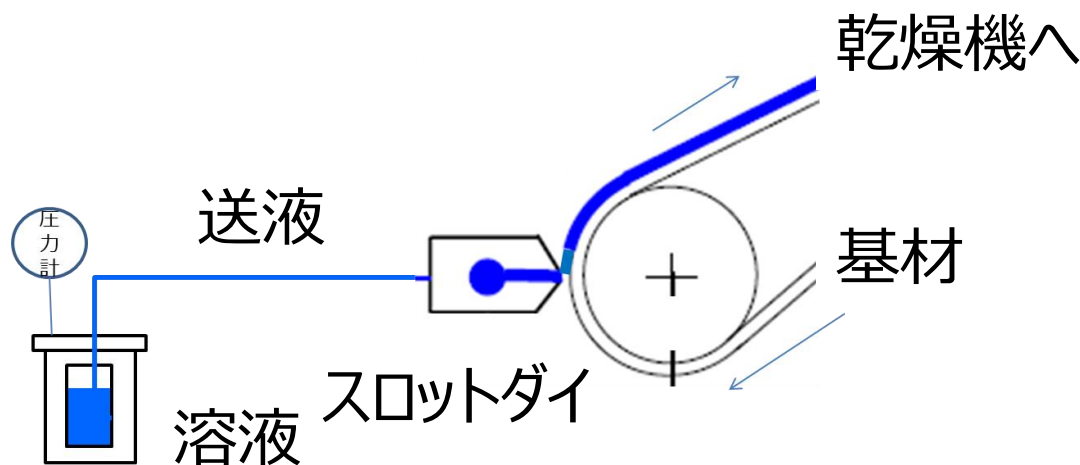
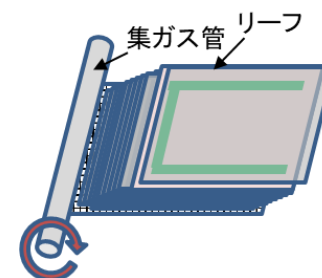
スロットダイ方式による連続製膜



- ・カッティング
- ・折り曲げ



リーフ



膜エレメントの開発



次世代型膜モジュール技術研究組合

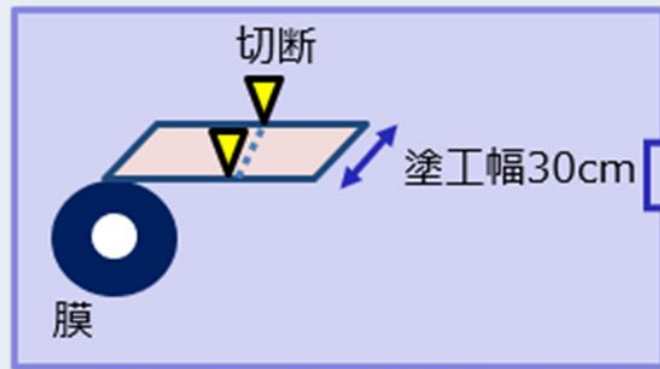
前事業：耐圧性を有する膜エレメント【10cm径、20cm長】の基本製法確立

←----- FY2018-2019 ----->----- FY2020 ----->

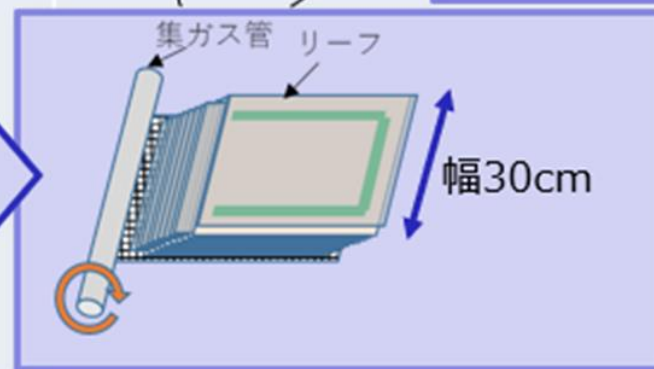
実ガス試験(@若松研究所)



リーフ枚数を増やし外径拡張



連続製膜法開発(幅~30cm)



エレメント部材最適化・工法開発(長さ20cm)

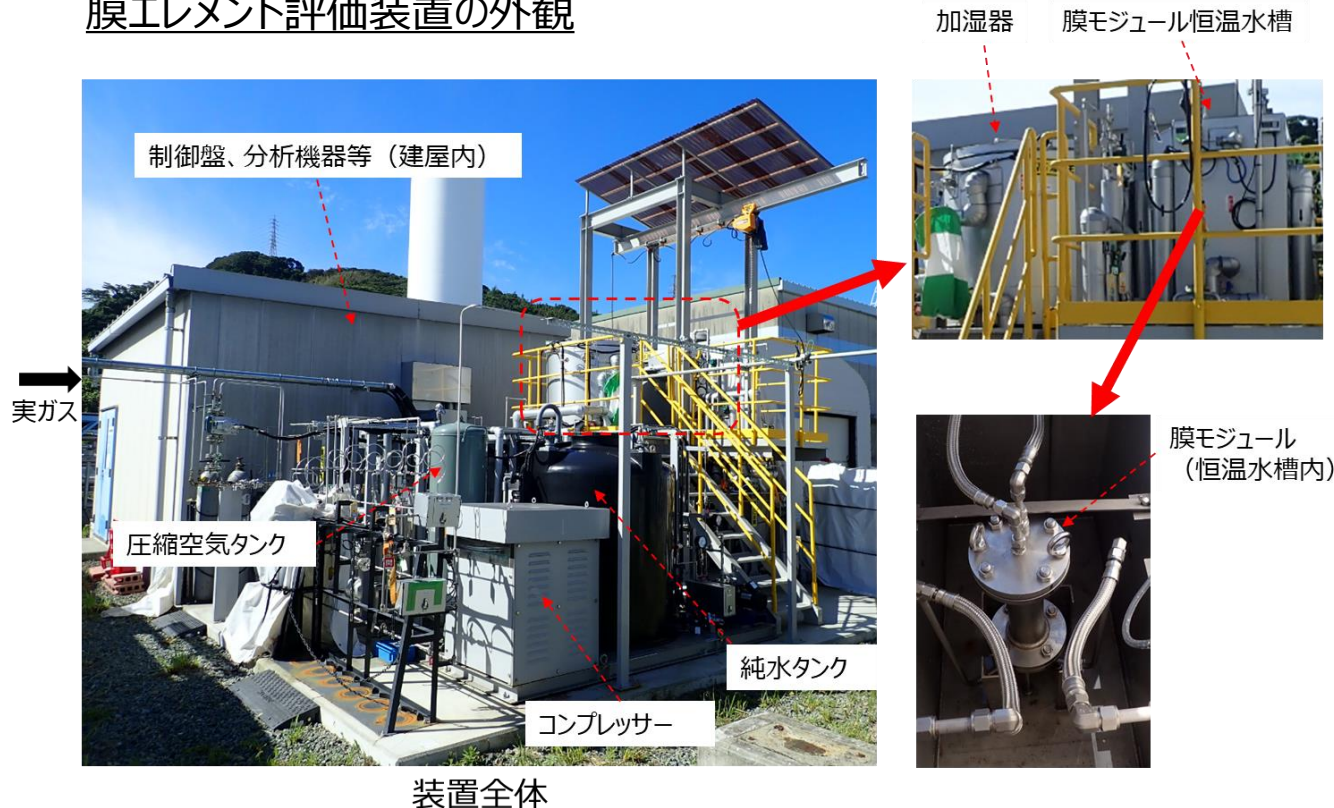
膜エレメントの実ガス試験 (前事業)



次世代型膜モジュール技術研究組合

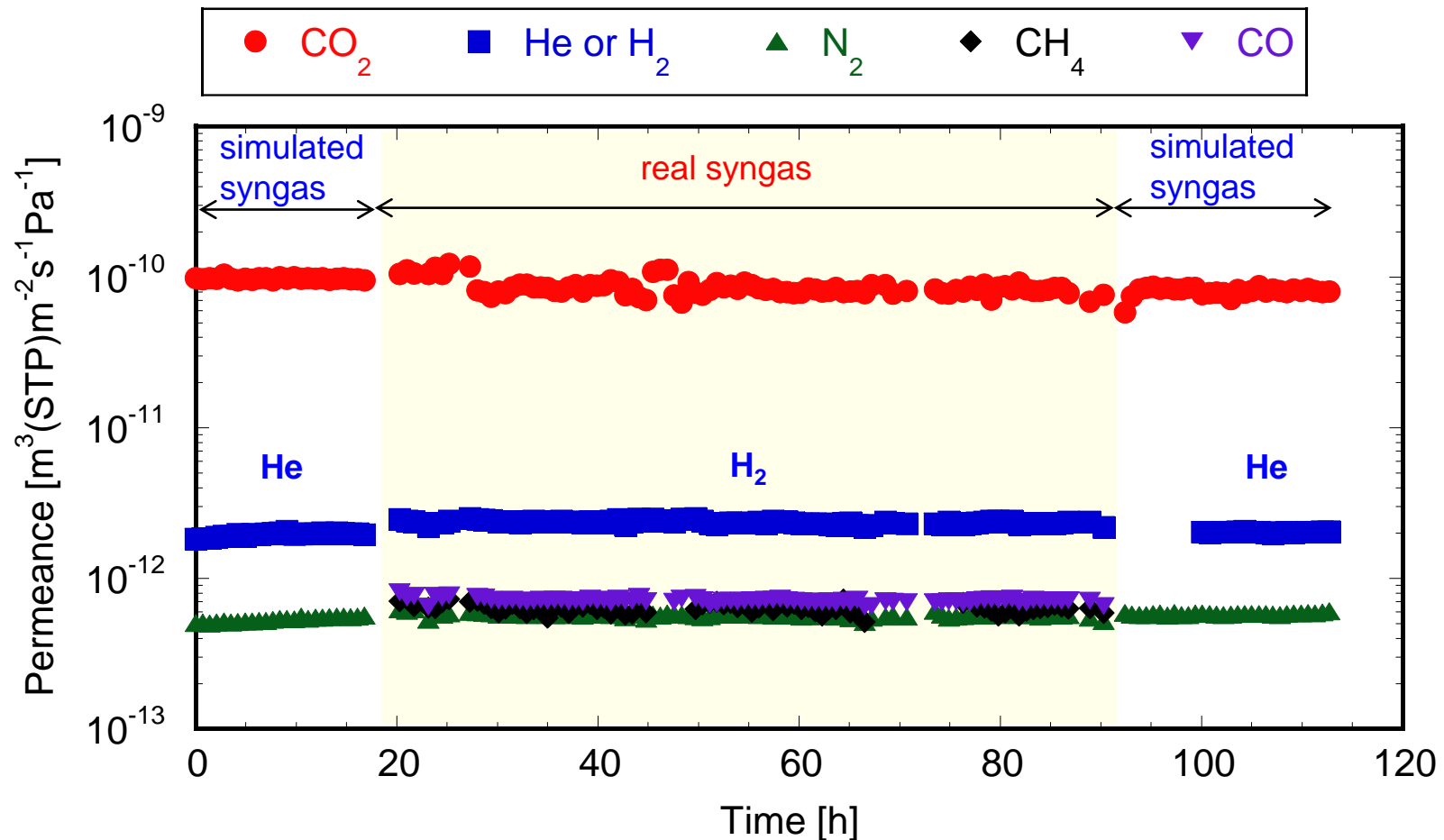
目的: IGCCへの適用に向け、硫化水素等の不純物を含む石炭ガス化ガス (実ガス) を用いて、膜エレメント (10cm径、20cm長) の健全性の確認を行う。

膜エレメント評価装置の外観



- 試験内容: 1) 膜エレメントの実ガスに対する耐久性評価 (分離性能の経時変化)
※石炭ガス化ガスの圧力条件に即して、全圧0.8MPaでの試験
- 2) 実ガス試験前後の模擬ガス(CO₂/He/N₂) 分離性能評価

膜エレメントの石炭ガス化ガス (実ガス) に対する耐性を確認



<試験条件>

実ガス： 温度85℃, 全圧0.8 MPa, 湿度80%RH、H₂S濃度約400ppm

模擬ガス： 温度85℃, 全圧0.8 MPa, 湿度80%RH、CO₂/He/N₂=11/19/70

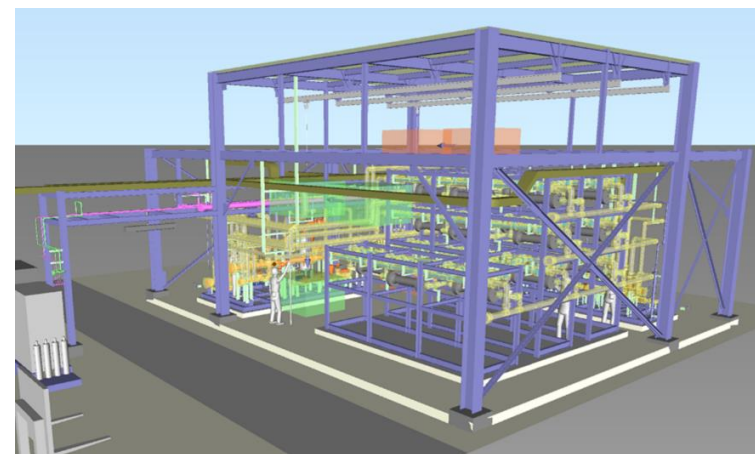
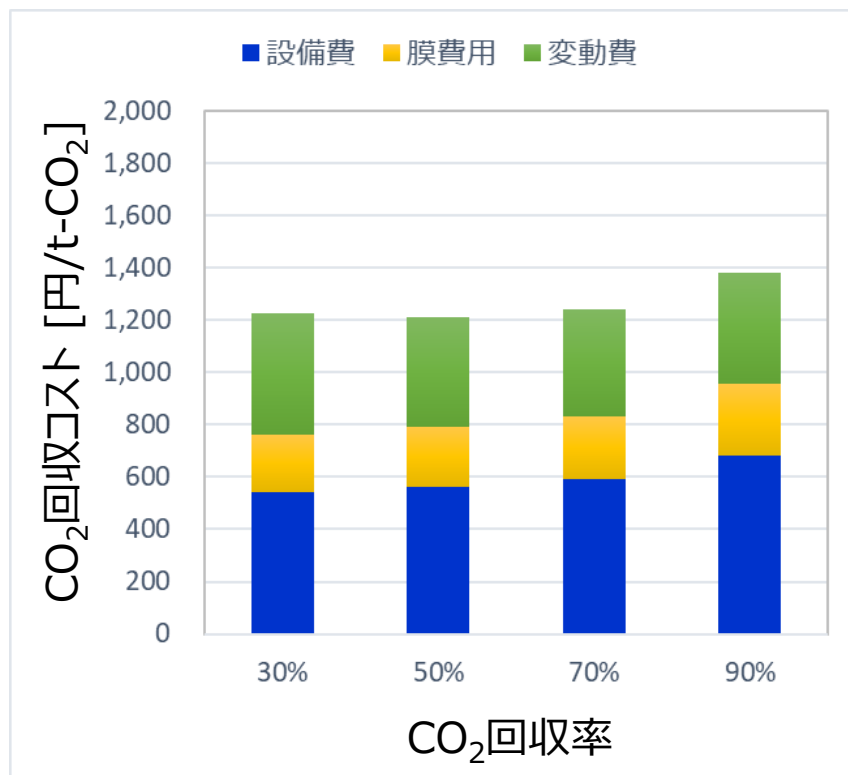
IGCC用膜分離システムの経済性評価（前事業）



次世代型膜モジュール技術研究組合

単膜の分離性能に基づくシミュレーション※を実施し、目標コスト、エネルギーを達成する膜材料の見込みが得られた。CO₂回収率の影響を把握した。

IGCCのためのCO₂回収設備を想定し、基本仕様を把握した。実用化に向けて、低コスト化、コンパクト化等の課題抽出と仕様最適化方針を立案した。



膜ユニット（直列3段、並列7列）のイメージ図（例）

※設定条件： CO₂回収量1,000,000 t/年(63,000 Nm³/h)、CO₂回収率90 %においてコスト目標1,500円/t-CO₂を達成する膜性能に基づき回収率依存性を算出

CO₂分離膜プロセスの基本仕様検討



IGCCや水素製造プラント等の適用先の調査結果に基づき、
CO₂分離膜プロセスを従来の2.4MPa仕様から3MPa仕様に変更。
⇒3MPaの耐圧性を有する膜材料、エレメントの開発

適用先（IGCC、水素製造プラント）の規模、装置基本仕様（例）

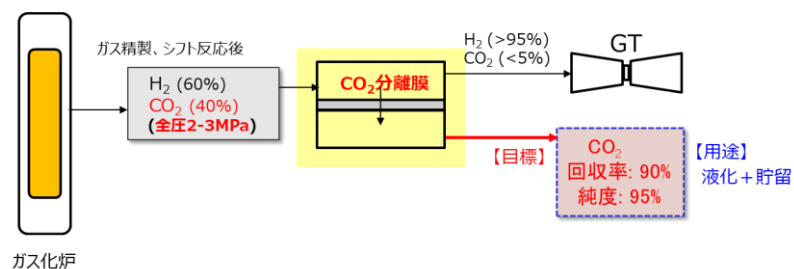
1. IGCC

- 1,500℃級IGCC(370MW)
- CO₂発生量233.6t/h
- 入口圧力**3MPa**

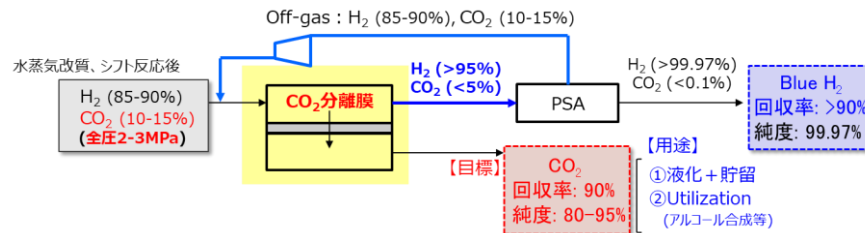
2. 水素製造プラント

- 水素製造能力30,000m³N/h
- 水素製造効率90%(CO₂回収追加による向上)
- CO₂発生量14.1t/h
- 入口圧力**3MPa**

(1)IGCC

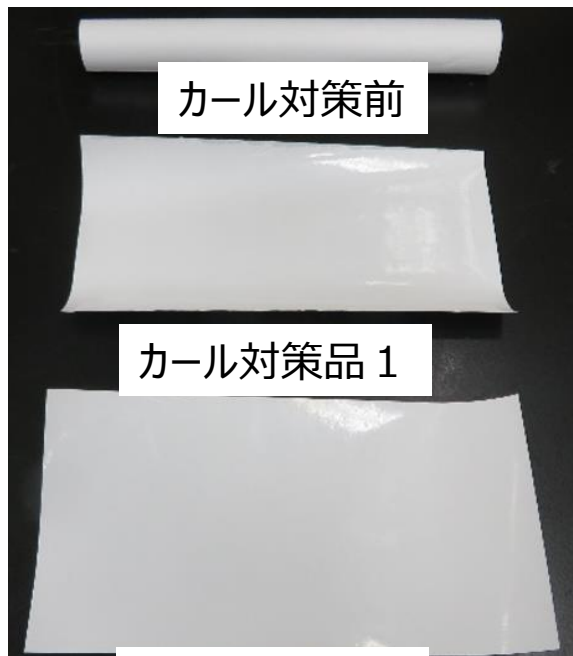


(2)水素製造プラント



膜エレメントのスケールアップのために、所定の透過性能を持ち、3MPa耐圧の膜組成、支持膜候補を選定

広幅支持膜のカール対策



カール対策品 2

分離膜の改良による3MPa耐圧性の付与

3MPaの耐圧性を有し、目標CO₂透過流束（1E-4）を達成する膜材料を得た。

	CO ₂ 透過流束 @3MPa [m ³ (STP)m ⁻² s ⁻¹]	CO ₂ /He選択性 @3MPa
従来膜	9.5E-5	16
改良膜	1.2E-4	30

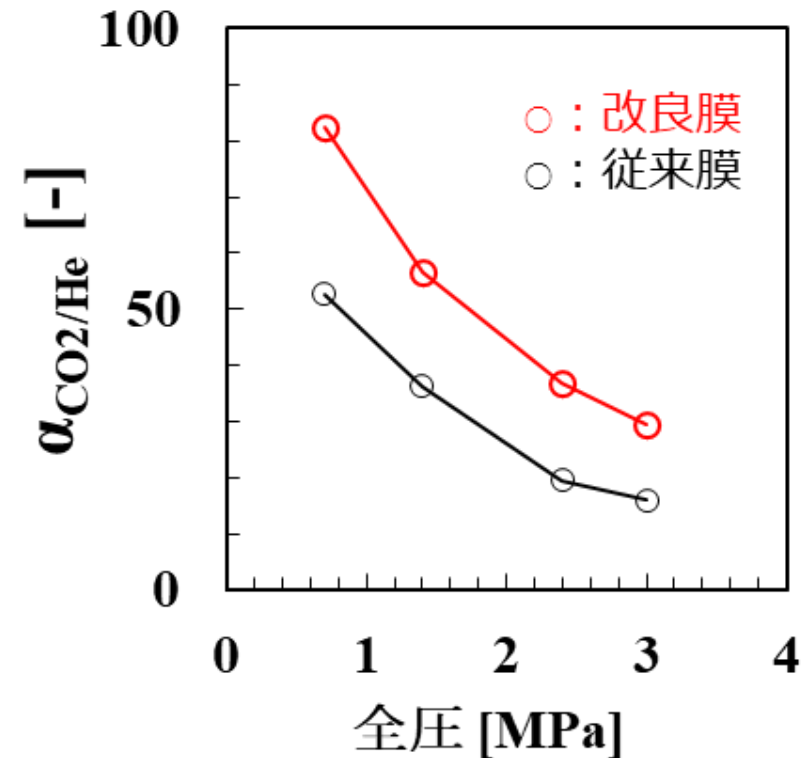
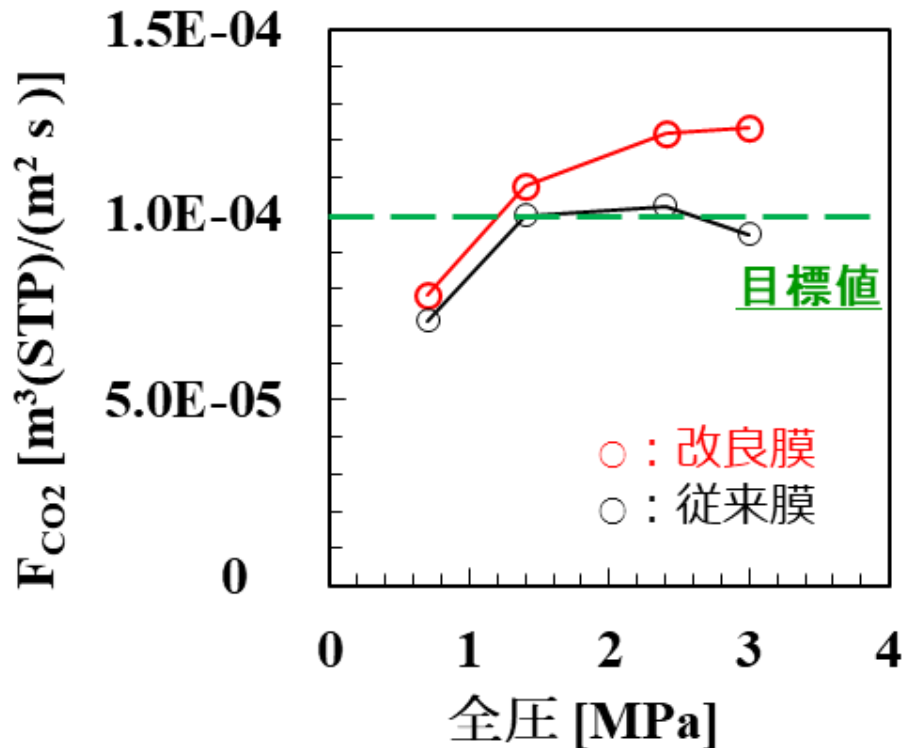
新規シール剤

改良支持膜等の部材と相性のよいシール剤候補を見出した。

3MPaの耐圧性・分離性能向上



次世代型膜モジュール技術研究組合



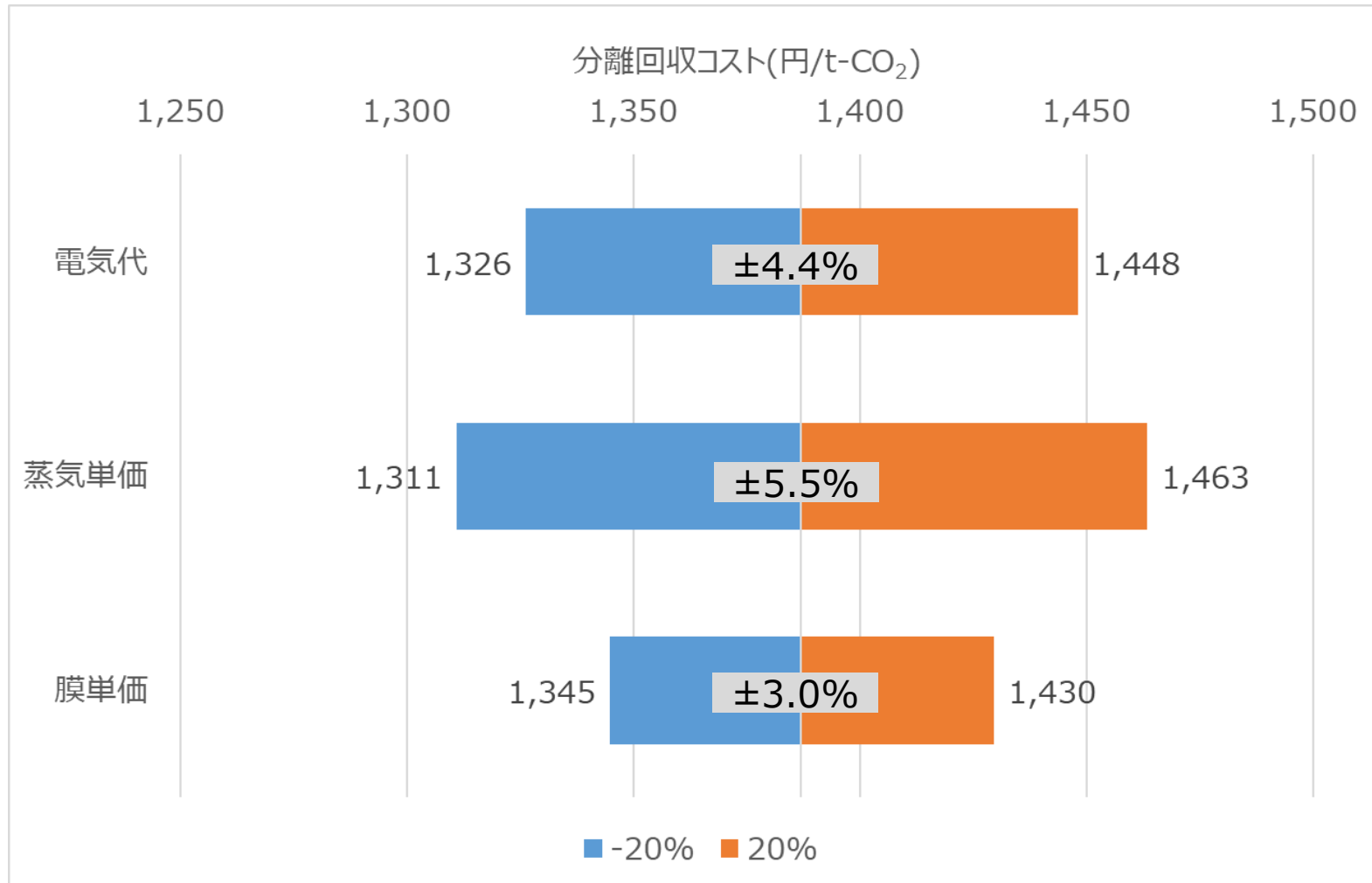
<試験条件> 温度85℃, 全圧0.7~3MPa, 供給ガス組成CO₂/He=40/60, 湿度60%RH

膜材料改良により、3MPaまでの耐圧性と分離性能向上を確認
→今後、改良膜材料による膜エレメント作製、スケールアップを実施

膜分離システムの分離回収コスト (膜単価、蒸気単価、電気代を±20%変化させた場合の感度分析)



次世代型膜モジュール技術研究組合



影響の大きさ： 蒸気単価 > 電気代 > 膜単価
⇒ 安価なユーティリティの活用が重要 (例：プラント低温排熱の活用)

- ・ IGCC、水素製造プラント等のCO₂/H₂分離への適用に向けた分子ゲート膜モジュールシステムの研究開発を実施中である。
- ・ 前事業において、石炭ガス化ガスを用いて膜エレメントの実ガス試験を実施しており、実ガス中の硫化水素等の不純物に対する耐性を確認した。また、単膜の分離性能に基づくシミュレーションを実施し、目標コスト、エネルギーを達成する膜材料の見込みが得られた。
- ・ 3MPaまでの耐圧性と高い分離性能を示す改良膜材料を見出した。
今後、改良膜材料による膜エレメント開発、スケールアップを実施する。
また、膜分離システムの基本設計・経済性評価を行う。

実用化に向けたロードマップ



次世代型膜モジュール技術研究組合

FY2011

2015

2020

2021

2024

2030

基盤技術研究

実用化研究
(モジュール)

実用化研究
(システム)

実証・実用化



単膜

基本組成検討
特許取得

量産化
(連続製膜法の確立)

小型膜エレメントの
製作法の確立
(部材の最適化)



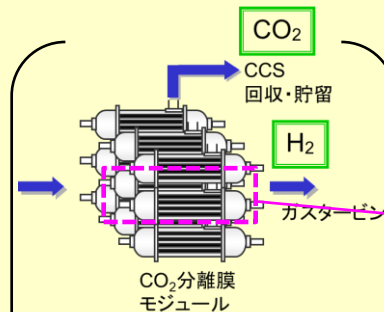
膜エレメント

耐不純物性評価
(実ガス試験)

膜エレメントのスケール
アップ

(実機膜エレメント(製品サイズ)
製作法の確立)

膜分離システムの開発
(実用化に向けたシステム検討)



膜モジュール

耐久性の確認

2030頃

IGCC用
実用化

適用範囲の拡大(膜の特性に適した適用先)

謝辞



本研究開発は、経済産業省および国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）から次世代型膜モジュール技術研究組合が受託した「二酸化炭素分離膜モジュール研究開発事業」、「二酸化炭素分離膜モジュール実用化研究開発」（JPNP18006（FY2018-2021））、および「高性能CO₂分離膜モジュールを用いたCO₂-H₂膜分離システムの研究開発」（JPNP16002（FY2021-2023））により実施された。

1. 二酸化炭素分離膜モジュール研究開発概要

2. CO₂分離回収技術の海外動向

- NETL 2022 Carbon Management Project Review Meeting (2022年8月15-19日、米国)

DOEの補助金を受けている企業、研究機関、大学等の報告会

<https://netl.doe.gov/22CM-PSCC-proceedings>

- GHGT-16 (2022年10月24-27日、フランス)

GHGT : 温室効果ガス制御技術国際会議

(International Conference on Greenhouse Gas Control Technology)

<https://ghgt.info/ghgt-16-proceedings/>

分離膜によるCO₂回収技術の開発動向（米国DOE※）（1）

研究機関	分離膜	規模	特徴等	主適用先
MTR	Polaris™ membrane	ラボ	高透過性支持膜の開発 高選択性・透過性分離機能素材の開発	燃焼後
GT, University at Buffalo	酸化グラフェン(GO)系膜	ラボ	GO 膜の開発とスケールアップ	燃焼後
NETL Research & Innovation Center	ゴム状ポリマーブレンド膜	ラボ	高機能素材ゴム状ポリマーブレンドの複合薄膜開発及びスケールアップ	燃焼後
The Ohio State University	促進輸送膜	ベンチ	促進輸送膜材料、支持膜、膜エレメントの開発	燃焼後
University at Buffalo, SUNY	金属有機多面体ベースの膜	ラボ	高性能金属有機多面体（MOP）ベースの複合薄膜の開発	燃焼後
RSS Solvent Research Team, NETL energy tech. lab.	ポリアミド膜	ラボ	燃焼前回収のための高温での水素分離	燃焼前 IGCC

分離膜によるCO₂回収技術の開発動向（米国DOE※）（2）



次世代型膜モジュール技術研究組合

研究機関	分離膜	規模	特徴等	主適用先
MTR	Polaris™ membrane	設計 (Cemex Balcones)	2700 ton/d, 16% CO ₂ (dry)のセメント工場への適用を想定した膜分離システムの設計	セメント工場
MPT	Ceramic Membranes	ラボ	燃焼前回収のための無機膜、膜モジュール、膜プロセスの開発	燃焼前IGCC
MTR	Polaris™ membrane	パイロット (10～ MWe) TRL7 (WITC)	商業化に向けた大型パイロット試験	燃焼後EOR
TDA Research, Inc.	膜 + 吸着剤 ハイブリッドプロセス	パイロット (0.5～1MW)	MTR社の膜と表面改質したメソポーラスカーボン吸着剤の組合せ	燃焼後石炭
MTR	Polaris™ membrane	パイロット (10TPD)	2段膜システムの開発。ノルウェーTCMでの実証試験	燃焼後
GTI + OSU	促進輸送膜	ラボ	促進輸送系の膜材料、膜エレメント、システムの開発。Wyoming Integrated Test Centerでの実証試験を予定。	燃焼後石炭

実用化に向けてはMTR社がリード（TCM(10TPD)、WITC（150TPDを計画））
 その他は、新規膜のラボ、ベンチスケールの研究開発が多い。

※2022 Carbon Management Project Review Meeting - Point Source Carbon Capture（August 15-19, 2022）
 の公開情報（<https://netl.doe.gov/22CM-PSCC-proceedings>）を参照。

吸収液によるCO₂回収技術の開発動向（米国DOE※）



次世代型膜モジュール技術研究組合

研究機関	液、性能	規模	特徴、動向等 (★：液開発が主テーマ)	主適用先
University of Illinois, Linde, BASF	新規アミン水溶液； 2.3GJ/t-CO ₂ (Optimized BASF OASE® blue solvent)	パイロット (10MW)	★ Linde-BASF吸収液を用いた大規模なパイロット試験（建設中）	燃焼後石炭
SRI International	新規Mixed-Salt系吸収液 (K ₂ CO ₃ -NH ₃ -amine-H ₂ O system)； 2.2GJ/t-CO ₂	ベンチ Absorbers (0.25TPD)	★ 新規Mixed-Salt系吸収液および Mixed-Salt Process (MSP) の開発	燃焼後石炭
RTI International	非水系吸収液； 2.6GJ/t-CO ₂	パイロット (12MW)	★非水系吸収液を用いたシステム。TCMでの実ガス試験	燃焼後石炭
ION Clean Energy, Inc.	非水系吸収液； 2.5~2.6 GJ/ t -CO ₂	パイロット (0.5MWe)	★分離性能、安定性の高い新規非水系吸収液の開発	燃焼後石炭
University of Illinois at Urbana-Champaign	相分離型吸収液； 2.2GJ/ t -CO ₂	ベンチ (40kWe)	★相分離型吸収液を用いた分離プロセスの開発	燃焼後石炭
GTI、他	膜コンタクター（MDEA利用）； 回収率>90%、エネルギー性能は報告無し	パイロット (0.5 MWe)	中空糸状膜コンタクター 名称“Carbo-Lock™” Hollow Fiber Contactor Technology	燃焼後石炭
GTI	現状）アミン水溶液 将来）MEA 90 wt.% and APBS 2 APBS: Amine Promoted Buffer Solutions	ベンチ (1TPD)	GTI社の新規吸収液システム（ROTA-CAP™: Process）の研究開発	燃焼後石炭

パイロットスケールの実証試験が多い。新規システムのベンチスケールでの研究開発。

※2022 Carbon Management Project Review Meeting - Point Source Carbon Capture（August 15-19, 2022）の公開情報（<https://netl.doe.gov/22CM-PSCC-proceedings>）を参照。

固体吸収材（吸着剤）によるCO₂回収技術の開発動向（米国DOE※）

研究機関	材料、性能	規模	特徴等	主適用先
Chevron U.S.A. Inc.、Svante, Inc.他	新規MOF系吸着剤；性能記載なし	25TPD（予定）	Svante社の新規MOF吸着剤およびシステムの実証試験	燃焼後 石炭、天然ガス
InnoSeptra, LLC	新規物理吸着剤プロセス	ベンチ@ TCM（予定） （4TPD）	TCMでの実証試験 将来、100TPD（TCMの25倍規模）での実証試験を予定	燃焼後 石炭
Electricore, Inc.、Svante, Inc.	アミン系固体吸収材／MOF系吸着剤（VeloxoTherm™）	ベンチ （0.001～0.01TPD）	アミン系固体吸収材、MOF系吸着剤の構造体（Structured sorbent）開発。1 TPD の実証試験を計画中	燃焼後 セメント
TDA Research Inc.	新規MOF系吸着剤；	ラボ	MOF系新規吸着剤（MOFの合成スケールアップ、ペレット化技術）の開発	燃焼後 石炭
GE Research TDA UCB	吸着剤： MOFおよびSSSA（アミン）； 高分子系担体	ラボ	吸着剤と高分子系担体の組合せによるコンタクター	燃焼後 天然ガス
CORMETECH, Inc.、Global Thermostat	ポリエチレンイミンとモリス担体によるコンタクター	ベンチ	DAC用の技術のNGCCへの展開	燃焼後 天然ガス
TDA Research Inc./MTR	高分子系吸着剤	ラボ	マイクロ波を利用した新規TSA（MTSA）	燃焼後 天然ガス

固体吸収材（吸着剤）： ラボ、ベンチスケールの研究開発が多い。

種々の分離回収技術について、従来の石炭燃焼排ガスに加え、天然ガス燃焼排ガス、DAC、Utilizationについても幅広く実証試験が行われている。

- ・膜分離法については、実用化に向けてMTR社がリードしている。その他は、新規膜のラボ、ベンチスケールの研究開発が多い。また、膜と吸着剤のハイブリッドプロセスの研究開発も行われている。

- ・吸収液については、パイロットスケールの実証試験が多いが、一方で、新規吸収液やシステムのベンチスケールでの研究開発も行われている。

- ・固体吸収材（吸着剤）については、ラボ、ベンチスケールの研究開発が多い。また、DAC向けの研究開発の多くは固体吸収材である。

ご清聴ありがとうございました

