

2024年2月7日

革新的CO₂分離回収・有効利用技術シンポジウム@伊藤謝恩ホール

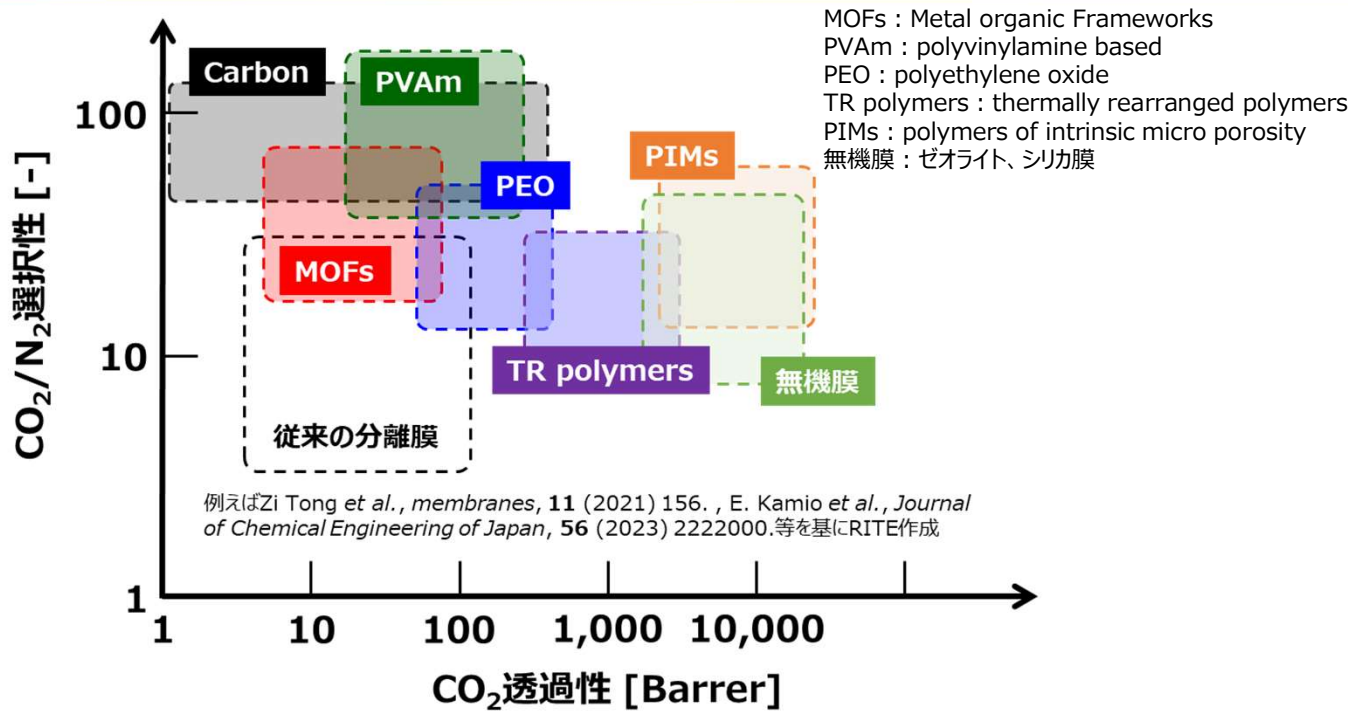
膜分離技術を用いたCO₂分離回収・ 有効利用技術の研究開発状況

公益財団法人 地球環境産業技術研究機構
化学研究グループ[®] 主任研究員
次世代型膜モジュール技術研究組合
瀬下 雅博



膜	構造	特長	主な用途
分子ゲート膜 (有機膜)	<p> $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_2)_2-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{NH}_2$ $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_2)_2-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{NH}_2$ </p> <p> ~~~~~ PVA Crosslinker ● Dendrimer </p>	CO ₂ /H ₂ 混合ガスから CO ₂ を選択的に透過 (分子ゲート機能)	<ul style="list-style-type: none"> • CO₂/H₂分離 (IGCC、水素製造用)
(ピュアシリカ)ゼオライト膜		<ul style="list-style-type: none"> • 結晶の均一細孔 • 熱的・化学的安定性 	<ul style="list-style-type: none"> • CO₂/CH₄分離 • MCH脱水素 • 蒸留代替(脱水)
対向拡散 CVDシリカ膜	<p>シリカ原料</p> <p>基材(中間層)の細孔</p> <p>反応</p> <p>拡散</p> <p>シリカ膜(細孔内へ析出)</p> <p>拡散</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 水素透過速度・選択性が極めて高い • 構造設計の自由度が高い 	<ul style="list-style-type: none"> • MCH脱水素 • He回収
細孔内充填型 パラジウム膜	<p>保護層</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 耐久性向上とコスト低減の可能性 • 製膜位置制御が可能 	<ul style="list-style-type: none"> • NH₃脱水素 • 天然ガス改質

CO₂分離膜の研究開発動向



<動的分子径>

H₂ : 0.29 nm

CO₂ : 0.33 nm

N₂ : 0.36 nm

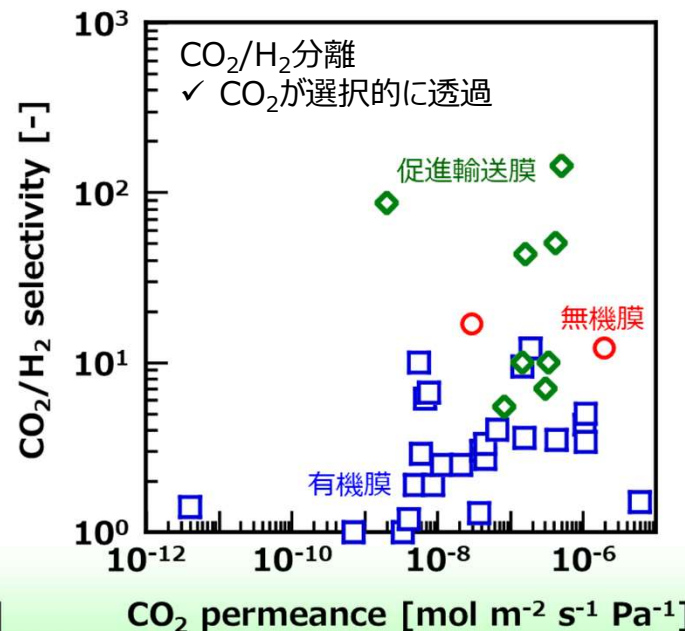
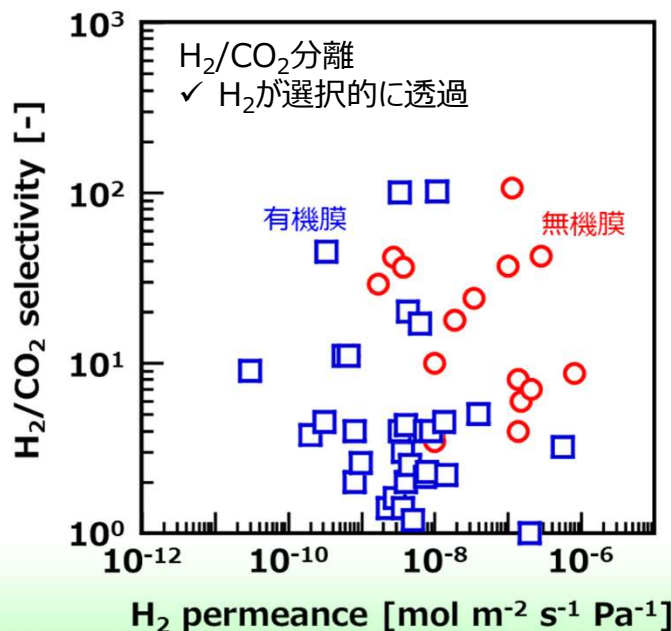
CH₄ : 0.38 nm

CO₂/N₂分離の場合、CO₂の方が分子が小さい



CO₂が選択的に透過

(CO₂/CH₄分離も同様)



CO₂とH₂の混合系の場合、CO₂の方が分子が大きい



ほとんどの膜は**H₂が選択的に透過**

CO₂を選択的に透過させる場合、促進輸送膜等が高い分離性を発揮

実用化、実証フェーズのCO₂分離膜

【有機膜】

企業	主な適用先	分離膜	備考
Air Liquide	石炭燃焼排ガス 等	ポリイミド中空糸	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	石炭燃焼排ガス セメントプラント 等	Polaris™ スパイラル型	NCCCにて実証プラントを建設 またWyoming Integrated Test Center(WITC)では200 t- CO ₂ /day規模の実証試験を検討
Air Products	バイオガス 褐炭火力発電 等	PRISM™ ポリスルホン中空糸	バイオガス精製用分離膜として販売 オーストラリアのビクトリア州の褐炭火力発電所で実証試験
EVONIC	バイオガス 等	Sepuran® ポリイミド中空糸	2023年にオーストラリアにガス分離用中空糸製造工場を立ち上げ CO ₂ 分離のほか、水素等の分離に使用可能な膜もある
UBE	バイオガス 等	ポリイミド中空糸	ガス分離用中空糸製造設備を増設（2025年上期に稼働予定） 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	天然ガス 等	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

【無機膜】

企業	主な適用先	分離膜	備考
ZEOMEM	天然ガス 等	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（長さ：500 mm） Luleå Universityのゼオライト膜の研究開発成果を用いて起業 MFI型ゼオライト膜の超薄膜もある
三菱ケミカル	天然ガス 工業ガス製造プロセス 等	ZEBREX™ (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年に脱水用途でアメリカのバイオエタノール製造プラントが稼働開始 そのほか、食品産業用の脱水膜としても利用
日本ガイシ、日揮	天然ガス、原油随伴ガス 産業排ガス 等	DDR型ゼオライト膜	テキサス州の油田にて随伴ガスからのCO ₂ 分離回収の実証試験 2021年に産業ガス排ガス向けの新たなCO ₂ 分離膜を開発

膜分離技術によるCO₂回収・有効利用技術の開発動向

(米国DOE)

Ref.; 2023NETL Carbon Management Research Project Review Meeting
<https://netl.doe.gov/events/conference-proceedings>

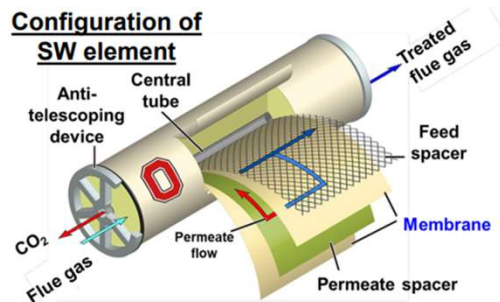
CO ₂ 回収			
研究機関	主な適用先	分離膜	特徴等
MTR	石炭燃焼排ガス	Polaris™ membrane	膜の実証試験としては、世界最大規模（30TPD）プロセス：カスケード2段プロセス、2024年から実証試験を開始予定
	セメントプラント	Polaris™ membrane	MTR社の膜モジュールシステム的设计 CEMEX Balcones Plant（テキサス）での実証試験を想定 今後、膜性能および耐久性を確認
TDA Research, Inc.	石炭燃焼排ガス	MTR社の膜	膜-吸収材のハイブリッドプロセス（膜でCO ₂ の一部と水を分離し、後段の吸着材でCO ₂ を分離） 経済性評価から、従来技術と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、Helios- NRG/UBの膜	排ガス総量は、石炭燃焼排ガス35,000 lb/h、NG燃焼排ガスが40,000 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的设计と作製 8 inchモジュールを6本作製し、200 h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	膜厚300 nmの薄膜で、欠陥なく大面積化（150 cm ² ） 作製した膜は、MTR社のPolaris3と同等程度の性能 今後、鉄鋼の高炉排ガス用途として実証試験を予定
University of Buffalo	石炭燃焼排ガス NGCC排ガス	MMMs	ゴム状高分子+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課題がある（性能低下）
CO ₂ 有効利用			
研究機関	反応	分離膜	特徴等
GTI Energy	メタノール合成+ MTO	無機膜 （LTA型ゼオライト膜）	CO ₂ を原料としてOne-stepでCO ₂ ⇒ MeOH ⇒ LPG合成 （触媒はメタノール合成：CuO/ZnO系、MTO：Pd-beta系） Na-LTA型のゼオライト膜を用いて反応場から水を除去

促進輸送膜の開発（燃焼後回収）

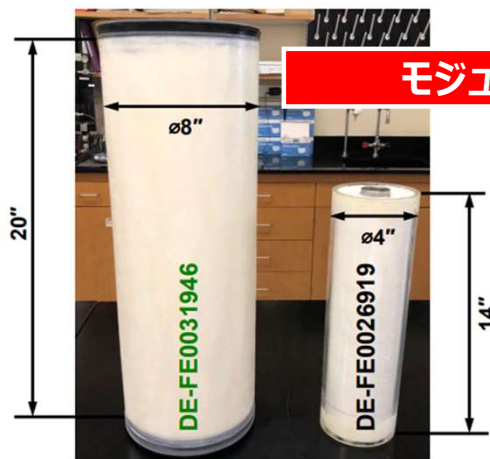
Ref.; https://netl.doe.gov/sites/default/files/netl-file/23CM_PSCC29_Li.pdf

- ・オハイオ州立大学の促進輸送膜のモジュール化検討
- ・膜分離システム開発をGTI社と実施中

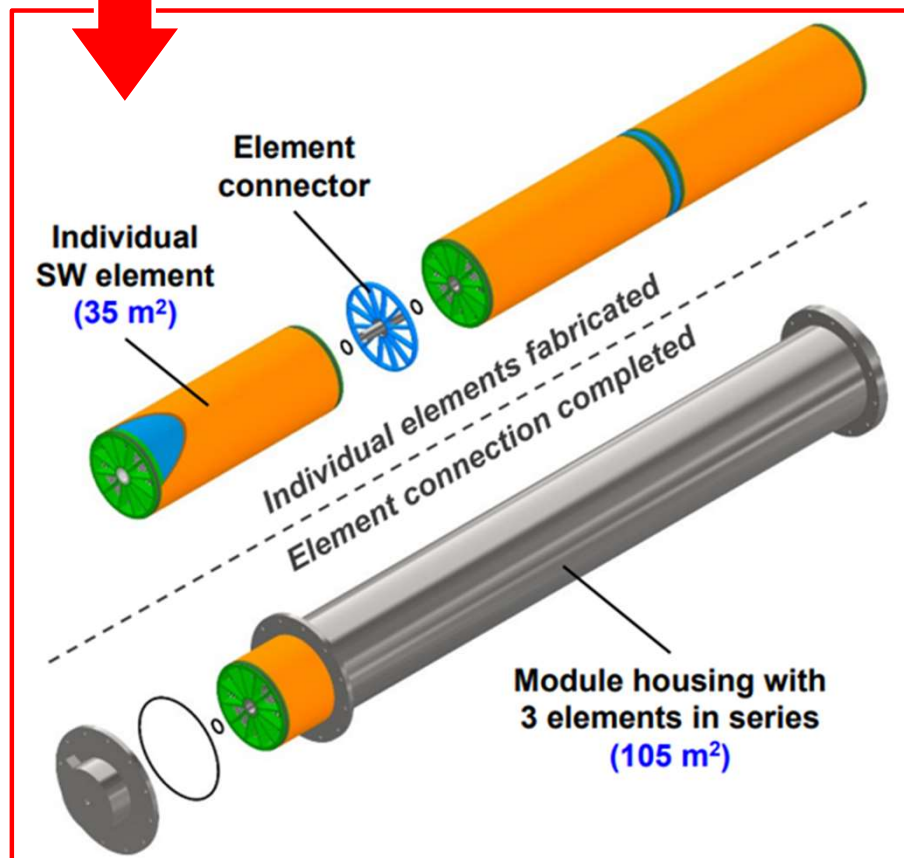
Configuration of SW element



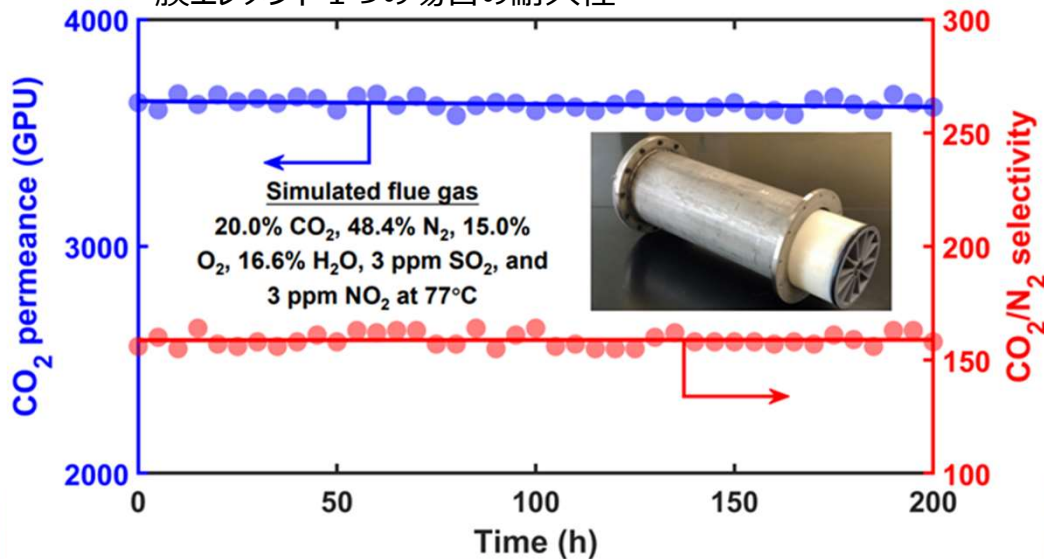
Individual SW element (ø8" and 35 m²)



▪ 6 SW elements have been prepared



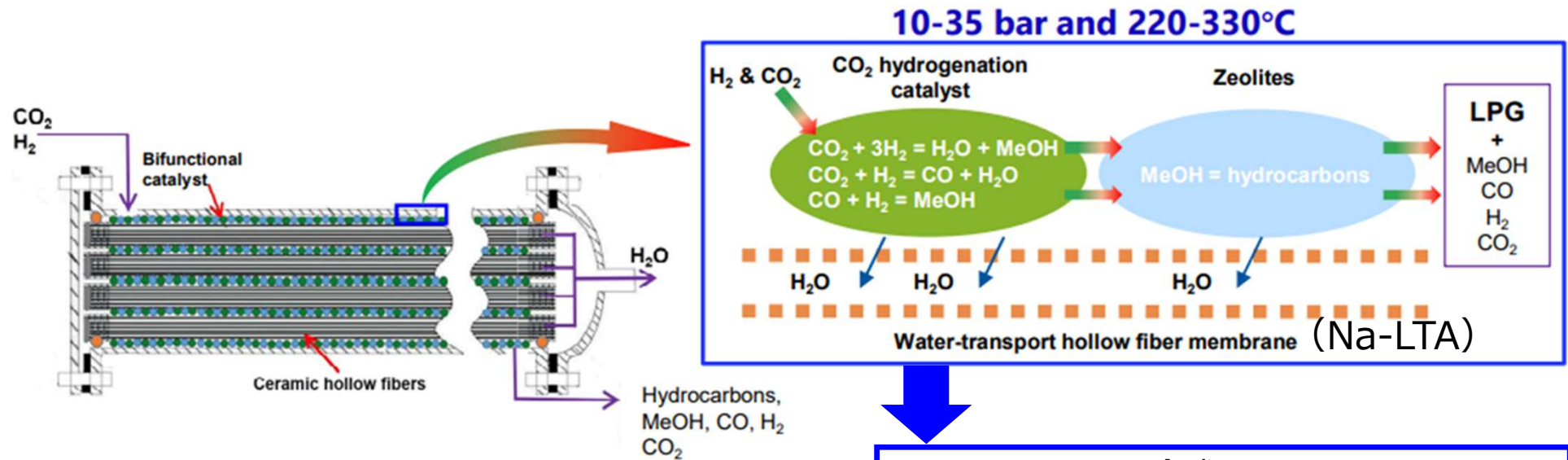
膜エレメント1つの場合の耐久性



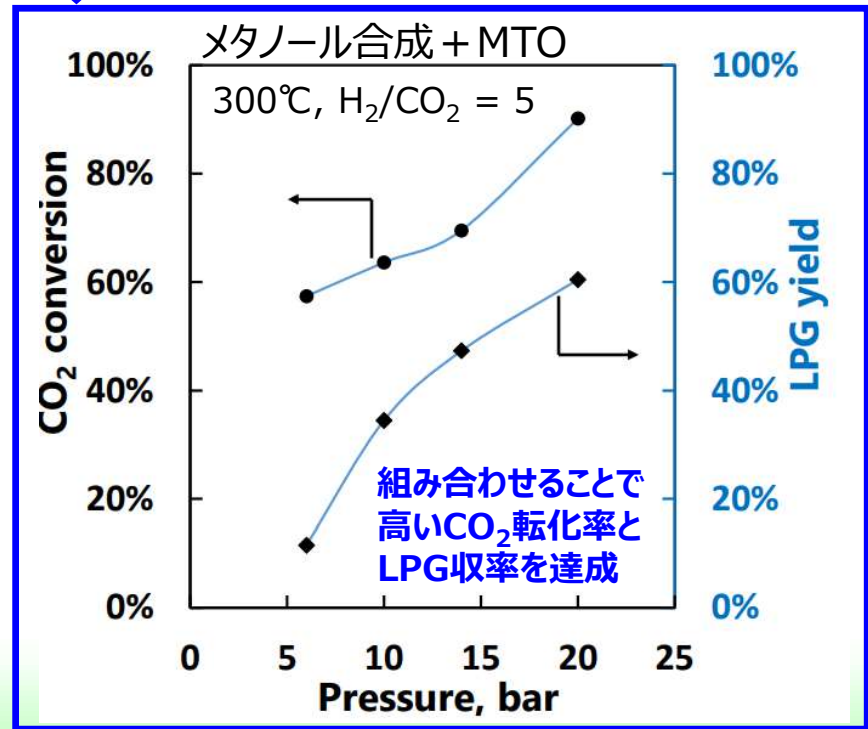
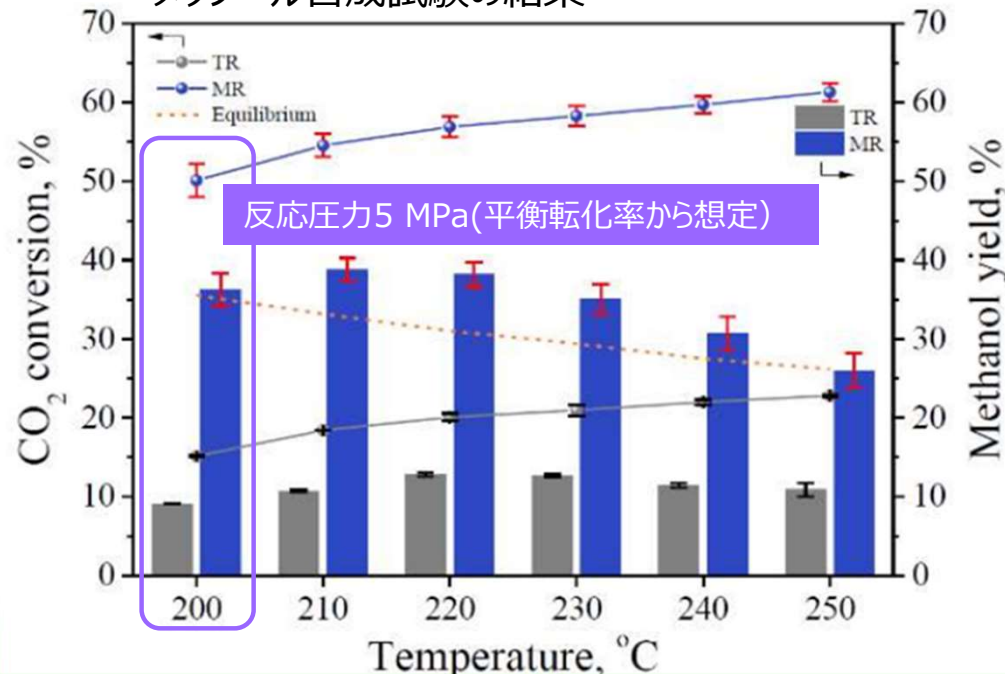
無機膜を用いたCO₂有効利用技術

Ref.; https://netl.doe.gov/sites/default/files/netl-file/23CM_CC28_Li2.pdf

・GTI Energyによる脱水膜を用いた膜反応器 (CO₂を原料としたLPG合成)



メタノール合成試験の結果



“これから”の分離膜の研究開発について

<分離膜全般>

- ハイブリッドプロセスの検討（米国DOEでは膜＋吸収材、国内では過去に膜＋蒸留、など）
膜分離による粗濃縮により後段の分離回収の負荷を低減可能

トータルプロセスとして、膜分離技術の優位性を示す必要がある

（プロセスの組み方によっては従来技術よりもエネルギー消費が多くなる可能性）

反応分離（膜反応器）も同様

<有機膜>

- 天然ガスやバイオガス用のCO₂分離膜は実証・商用フェーズ
- 低濃度CO₂からの分離回収用の分離膜の開発・実証試験が行われている

まずは**天然ガスやバイオガスからのCO₂分離膜の適用拡大**が進み、低濃度からのCO₂分離回収への方向性も可能性はある（一方で膜分離の原理上、圧力を有する分離系が好ましい）
さらに、例えばCO₂/H₂分離において高いCO₂選択透過性を有する膜など、無機膜では難しい分離系への適用も考えられる

<無機膜>

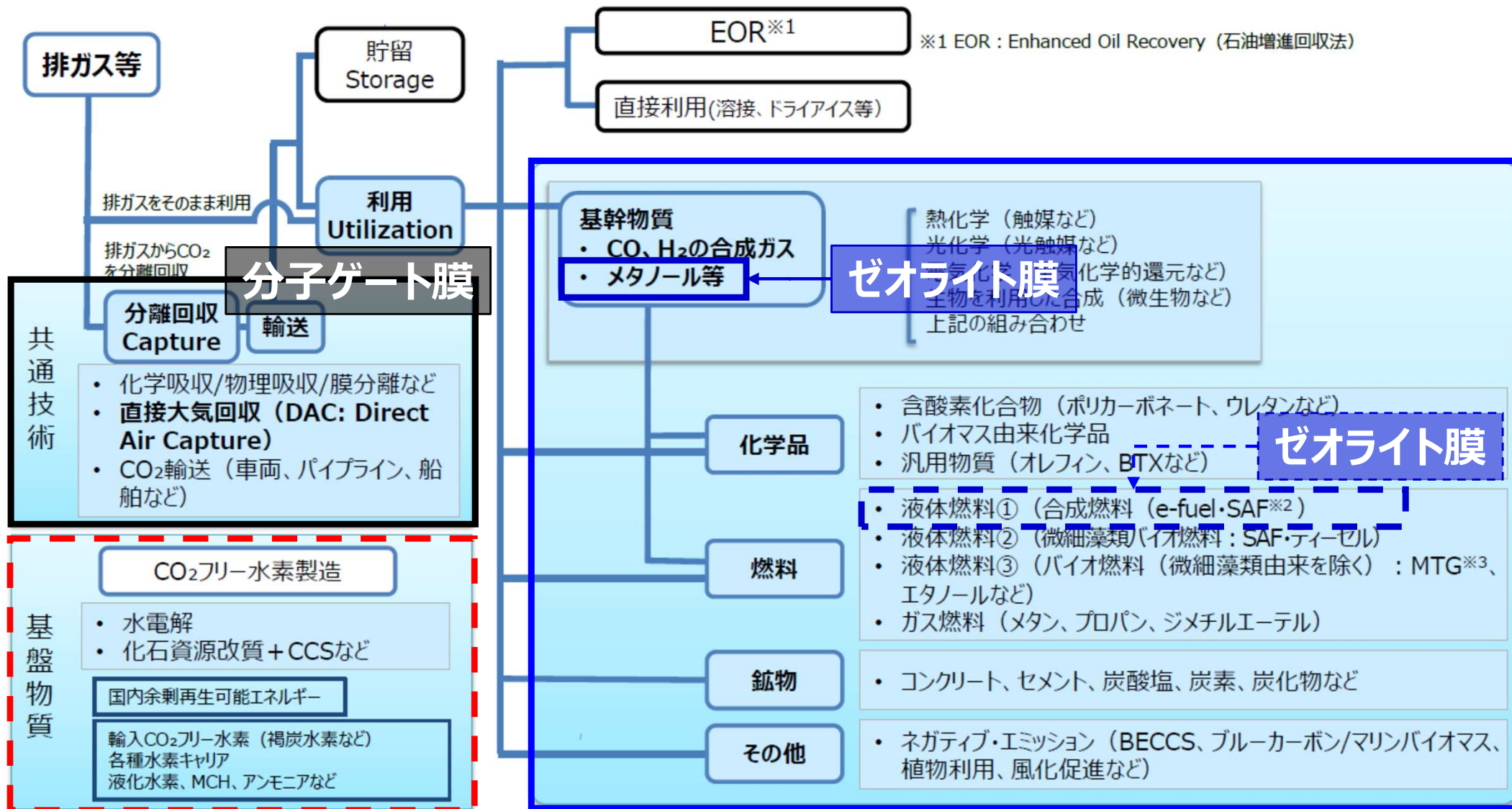
- 同等程度の透過性を有する有機膜が存在
- 一部商用化（脱水用途）されているが、ガス分離用の無機膜は実証段階

有機膜と同様に**天然ガスやバイオガスからのCO₂分離膜の適用拡大→商用化**

例えば反応分離などの有機膜では適用が難しい高温かつ高圧の分離系への適用も考えられる

R05 化学研究グループ実施事業（国プロ）

技術	適用先	CO ₂ 濃度	事業名	体制	期間 (現行Phase)
吸収液	高炉ガス	20～22%	グリーンイノベーション基金事業／製鉄プロセスにおける水素活用プロジェクト／高炉を用いた水素還元技術の開発／外部水素や高炉排ガスに含まれるCO ₂ を活用した低炭素化技術等の開発／C-2: CO ₂ の分離・回収技術	NEDO事業 ・日本製鉄 ・RITE	2021～ 2029
固体吸収材	発電所 (石炭火力)	13～15%	カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発/CO ₂ 分離回収技術の研究開発/先進的二酸化炭素固体吸収材の石炭燃焼排ガス適用性研究	NEDO事業 ・KHI ・RITE、 ・名古屋大(再委託)	2020～ 2024
固体吸収材	天然ガス火力	3～5%	グリーンイノベーション基金事業／CO ₂ の分離回収等技術開発／低圧・低濃度CO ₂ 分離回収の低コスト化技術開発・実証／天然ガス火力発電排ガスからの大規模CO ₂ 分離回収技術開発・実証／天然ガス燃焼排ガスからの低コストCO ₂ 分離・回収プロセス商用化の実現	NEDO事業 ・千代田化工建設 ・JERA ・RITE	2022～ 2029
固体吸収材	大気	400 ppm	ムーンショット型研究開発事業/地球環境球再生に向けた持続可能な資源循環を実現/大気中からの高効率CO ₂ 分離回収・炭素循環技術の開発	NEDO事業 ・金沢大 ・RITE ・MHI(再委託)	2020～ 2024 (2029)
本報告の主題					
分離膜 (有機膜)	IGCC 水素製造装置	40% (～3MPa)	カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発/CO ₂ 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CO ₂ 分離膜モジュールを用いたCO ₂ -H ₂ 膜分離システムの研究開発	NEDO事業 ・MGM技術研究組合	2021～ 2023
分離膜 (無機膜)	有効利用(メタノール合成)	回収後の 高濃縮CO ₂ を利用	カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発/CO ₂ 排出削減・有効利用実用化技術開発/化学品へのCO ₂ 利用技術開発/CO ₂ を用いたメタノール合成における最適システム開発	NEDO事業 ・JFEスチール ・RITE	2023～ 2025
吸収液 吸着剤 分離膜 等	各種燃焼排 ガス	10%以下	グリーンイノベーション基金事業／CO ₂ の分離回収等技術開発／低圧・低濃度CO ₂ 分離回収の低コスト化技術開発・実証／CO ₂ 分離素材の標準評価共通基盤の確立	NEDO事業 ・産総研 ・RITE	2022～ 2030



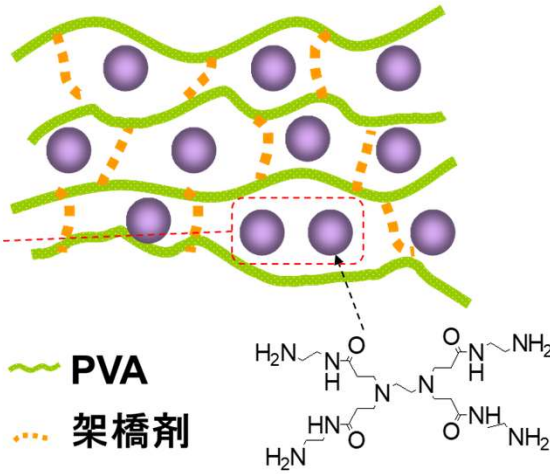
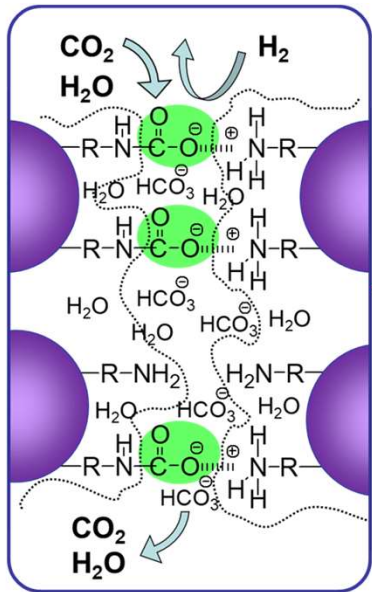
カーボンリサイクル技術ロードマップ (令和3年7月改訂) から引用



CO₂分離膜

<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



● 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

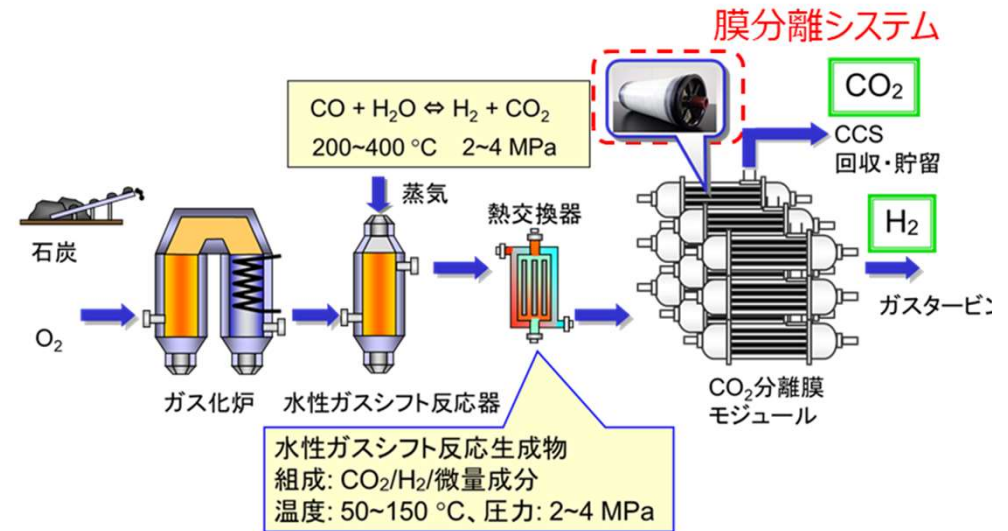
- ・膜構造の保持 (補強)
- ・デンドリマーの固定化

- ・分離性能発現 (分子ゲート)

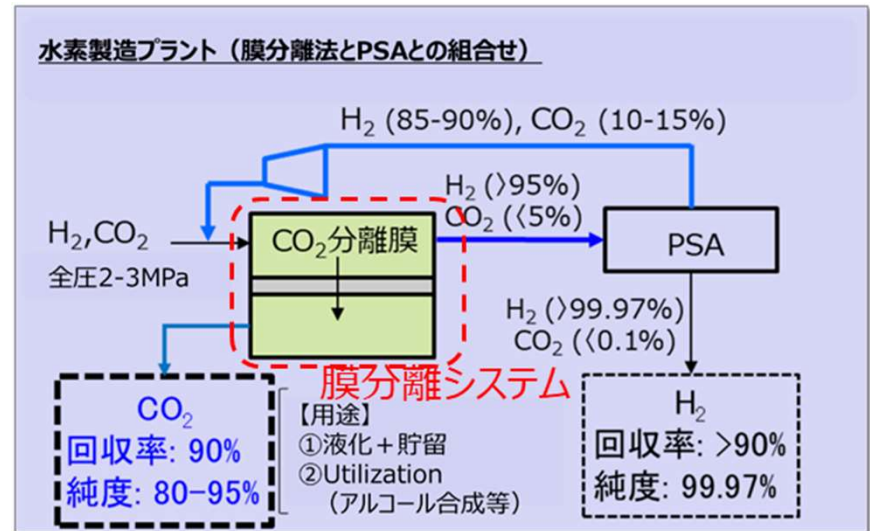


膜エレメント

高いCO₂/H₂選択性 + 高い耐圧性
⇒ 高压ガス (IGCC、水素製造) からの分離
に適している。



適用先①：CO₂分離回収型IGCCシステム



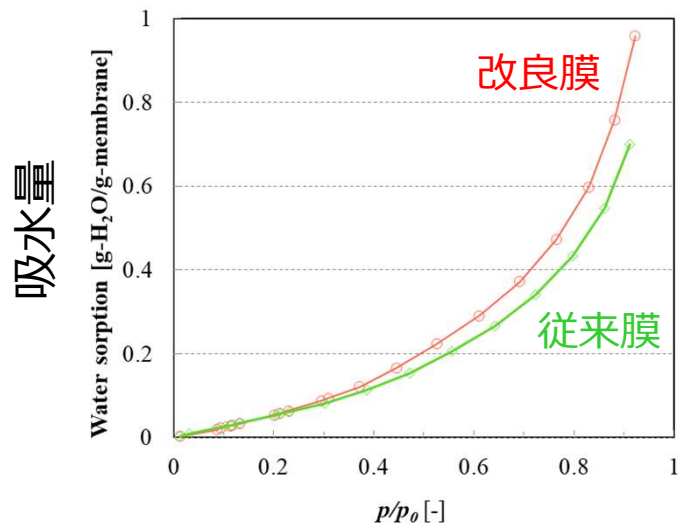
適用先②：水素製造プラント

「CO₂分離回収型IGCC向け分離膜システムの開発」 進捗状況

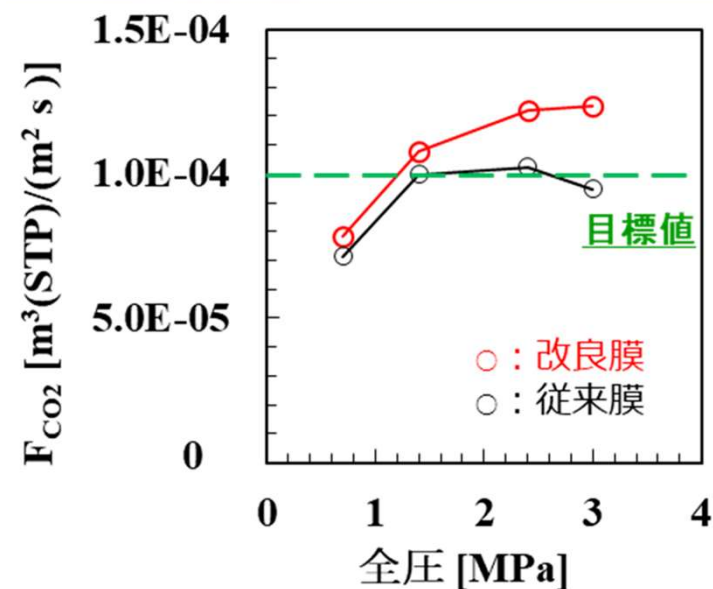


次世代型膜モジュール技術研究組合

分離膜の改良：①高含水化（分離機能層）
②細孔径分布制御（支持膜）



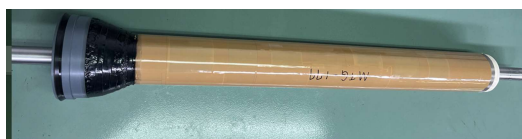
高圧域での
CO₂透過流束
大幅に向上



※CO₂/He選択性：30 @3MPa

膜分離システムの構築

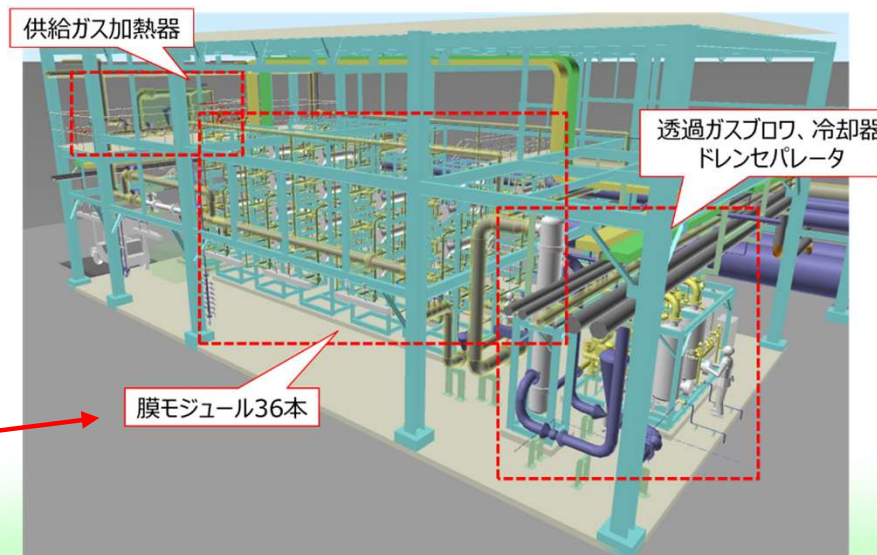
膜エレメント
Φ10cm×60cm長



膜モジュール



モジュール36本を1ユニットとするイメージ



能力（シミュレーション値）

CO ₂ 分離回収	想定値
回収率 (%)	90%
純度 (%)	95%
ユニット当たり回収量 (t/day)	21

水素製造システム(小型・中圧)への適用性評価



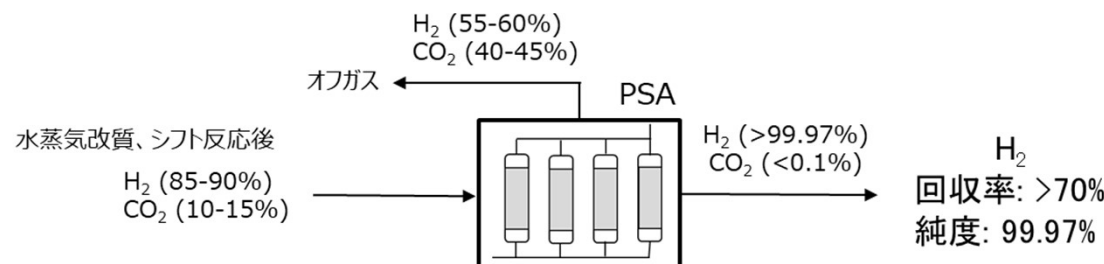
次世代型膜モジュール技術研究組合

ユーザー企業（水素製造利用）と協業して、水素製造装置とCO₂分離膜を組み合わせた、水素社会到来に向けたクリーン水素製造用の開発・実証を狙う

分離膜を組み合わせる利点

PSA

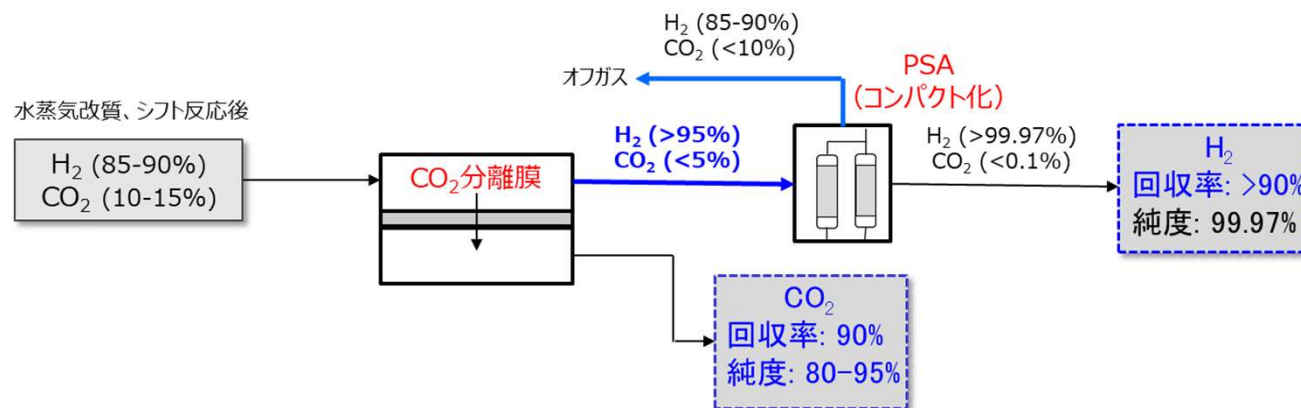
- ・現行法（PSA）では未回収のCO₂を分離膜により分離回収
- ・PSAの負荷軽減（コンパクト化）によるエネルギー削減



MGM膜を用いる優位点

膜+PSA

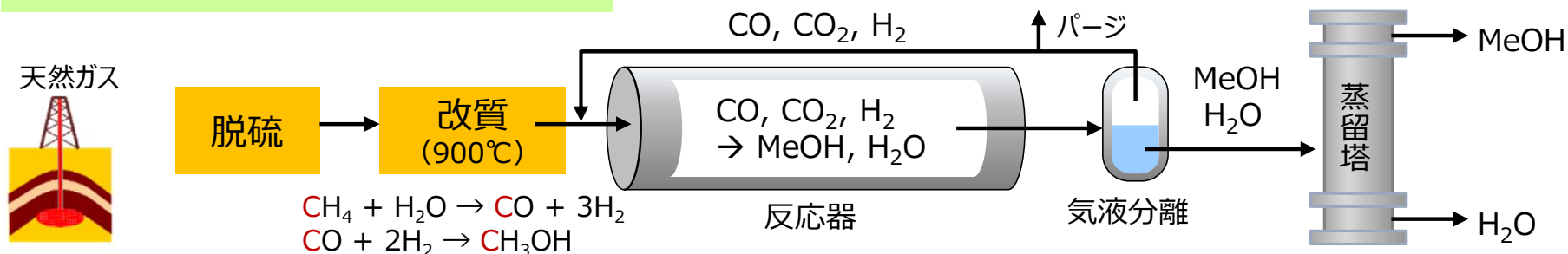
本プロセスで要求される高いCO₂/H₂分離性能を有しており、H₂ロスの小さなプロセスの構築が可能



CO₂有効利用

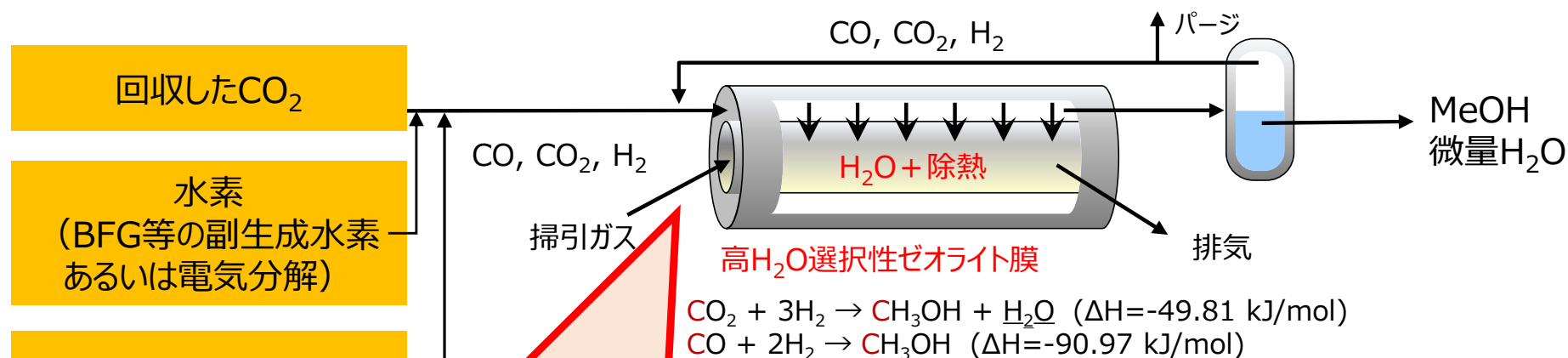
膜反応器を用いたメタノール合成

従来技術（化石燃料由来）



反応工程が複雑 (高圧反応、多段プロセス)・エネルギー消費量大

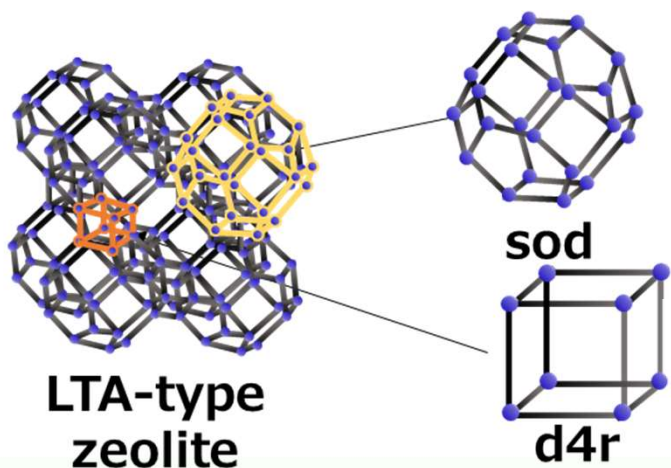
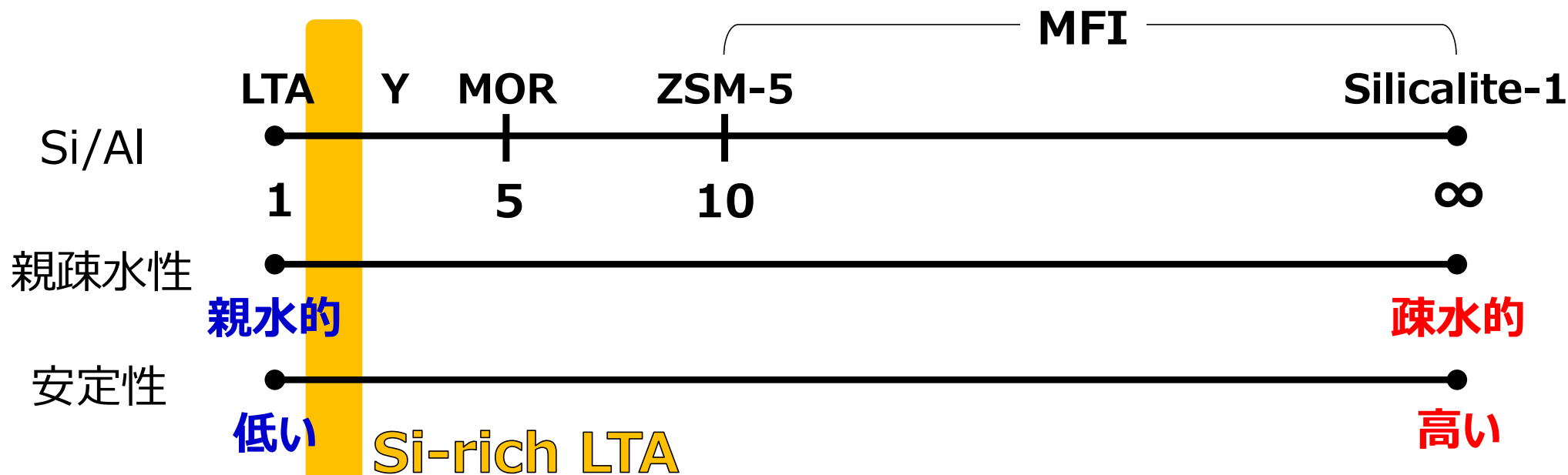
新プロセス（CO₂有効利用） 特許第7049075号



高い脱水性能を有するSi-rich LTA膜
膜反応器の有効性を実証

- ・メンブレンリアクターによる効率向上(CO₂利用が可能)
- ・スイープガスによる効率的な除熱
- ・蒸留工程不要or簡略化 (一段プロセス)
→大幅な省エネ、低コスト化が見込める

高い水熱安定性と高透過性を両立する新規ゼオライト膜を開発

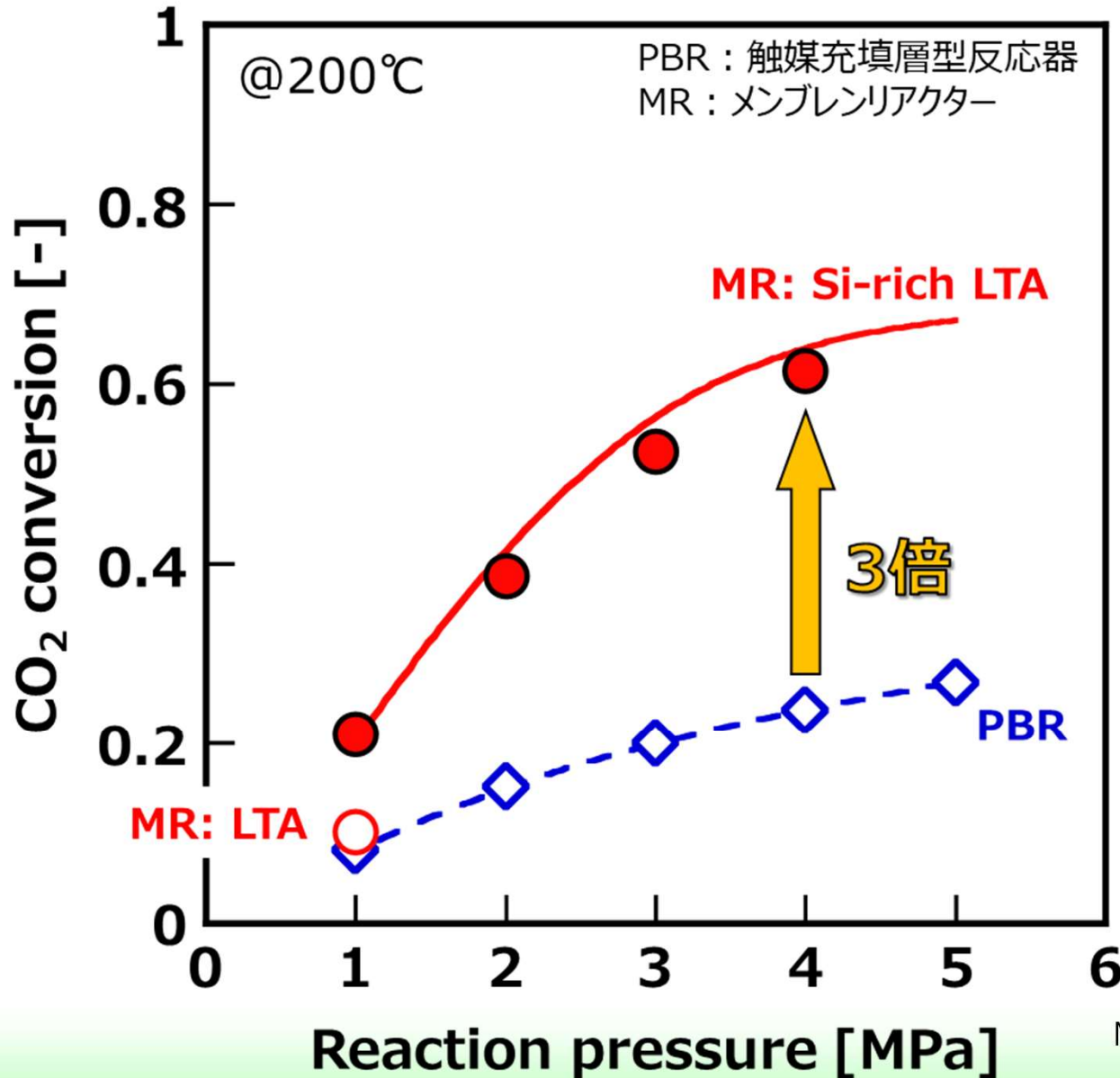


◆ 一般的なLTA ; $\text{Si/Al} = 1$
 👉 親水性は高いが、水熱安定性が低い
 反応条件下での膜の性能劣化が課題

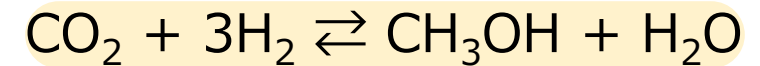
◆ 開発したLTA (Si-rich LTA) ; $\text{Si/Al} = 1.2 \sim 1.5$
 👉 高い親水性を維持しつつ、水熱安定性が向上

(特許第7321260号)

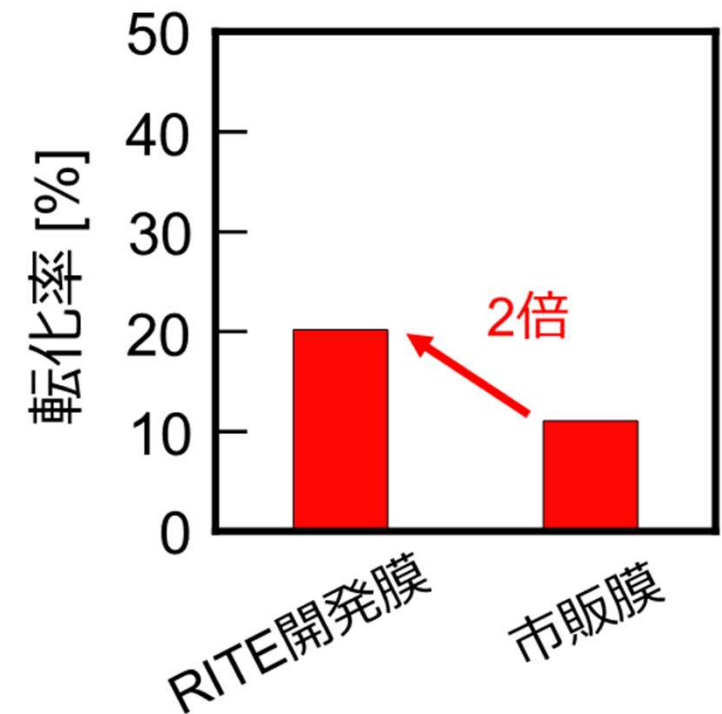
PBRと比較して、MRはワンパスで約3倍の転化率



CO₂を有効活用してメタノールを合成する反応式



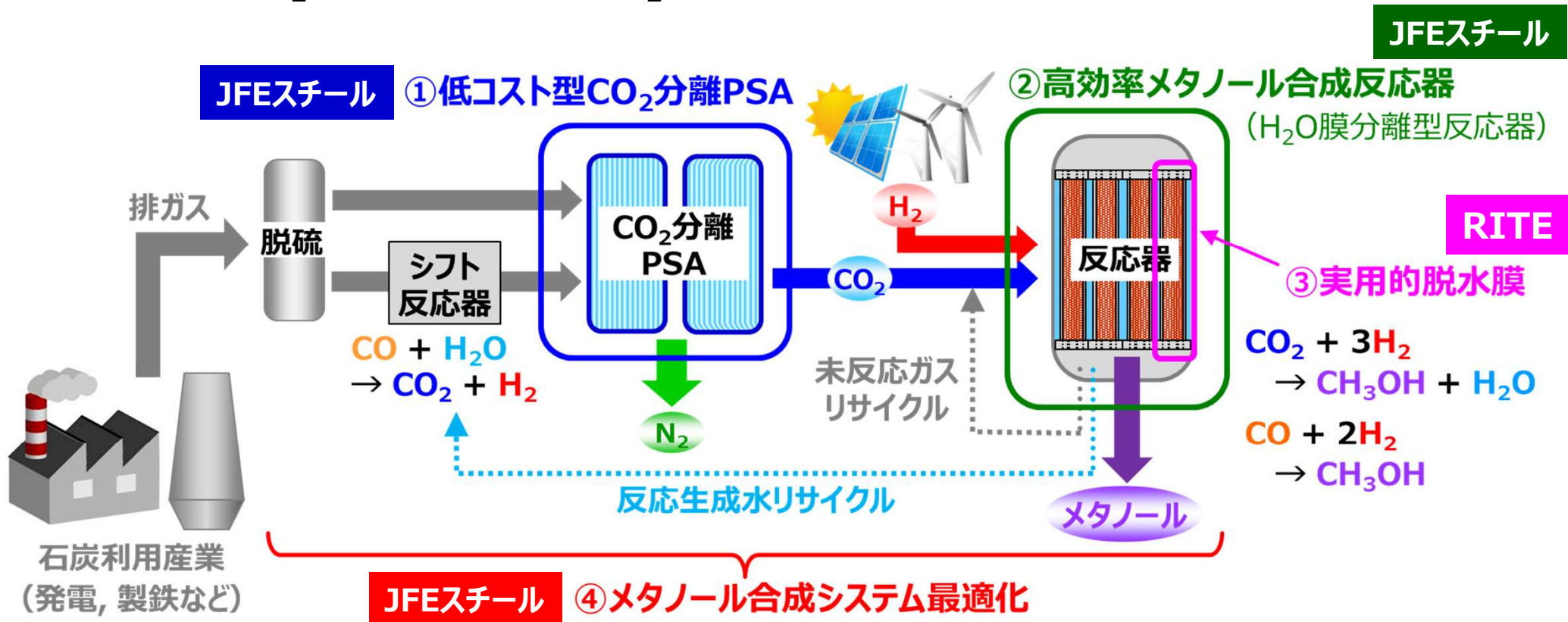
RITE開発膜と市販膜の性能比較



現行のメタノール合成のプロジェクト（2021~2025年度）

<NEDO>

カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発／CO₂排出削減・有効利用実用化技術開発
／化学品へのCO₂利用技術開発／CO₂を用いたメタノール合成における最適システム開発



研究開発項目①：低コスト型CO₂分離PSA開発（JFEスチール）

研究開発項目②：高効率メタノール合成反応器開発（JFEスチール）

研究開発項目③：実用的脱水膜開発（RITE）

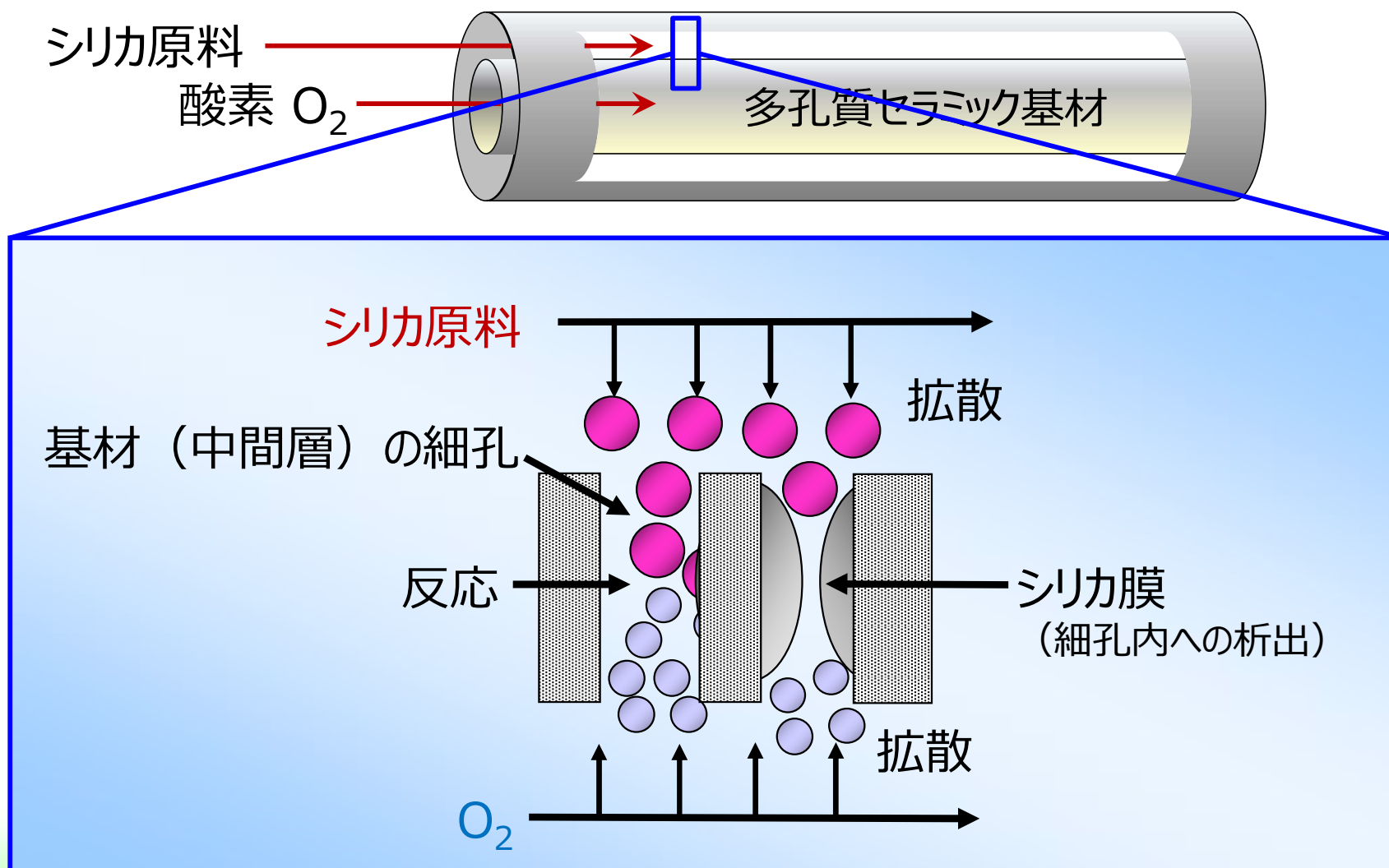
研究開発項目④：メタノール合成システム最適化（JFEスチール）

水素製造

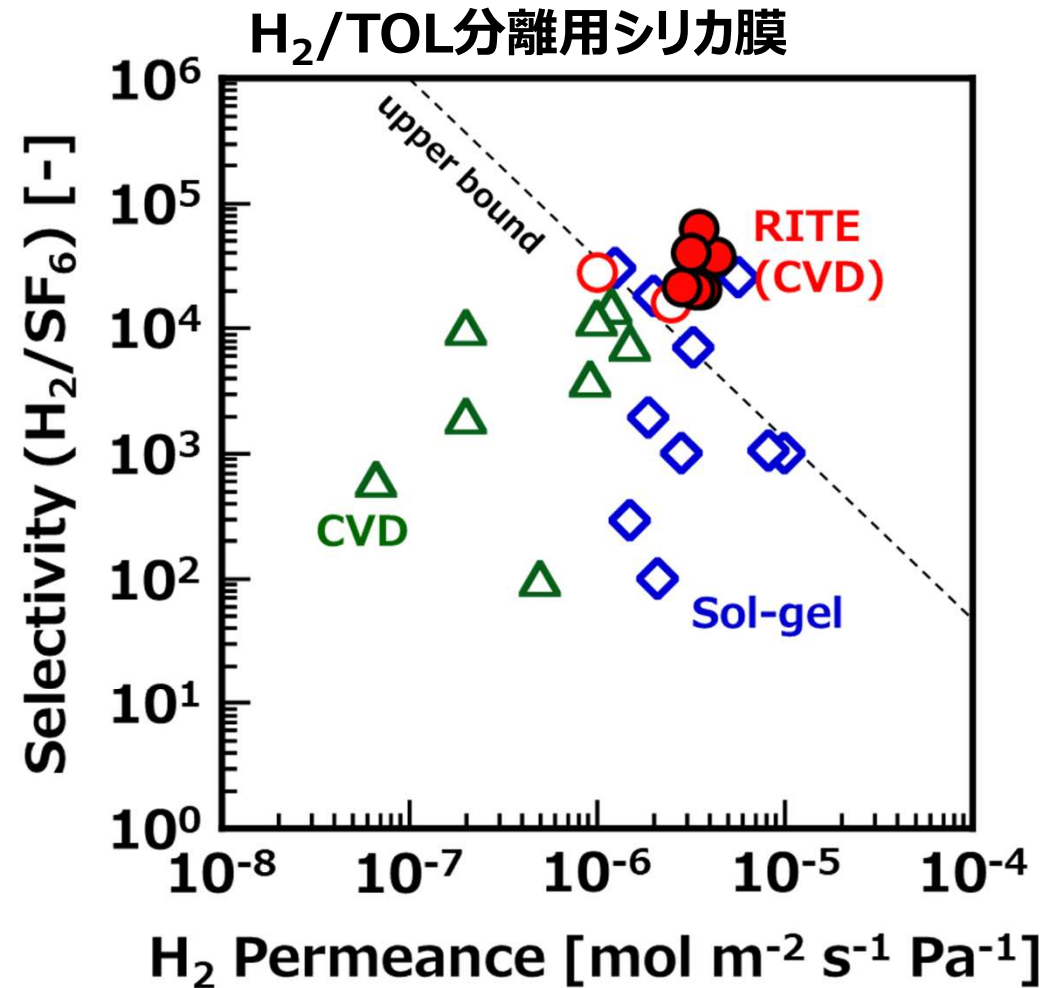
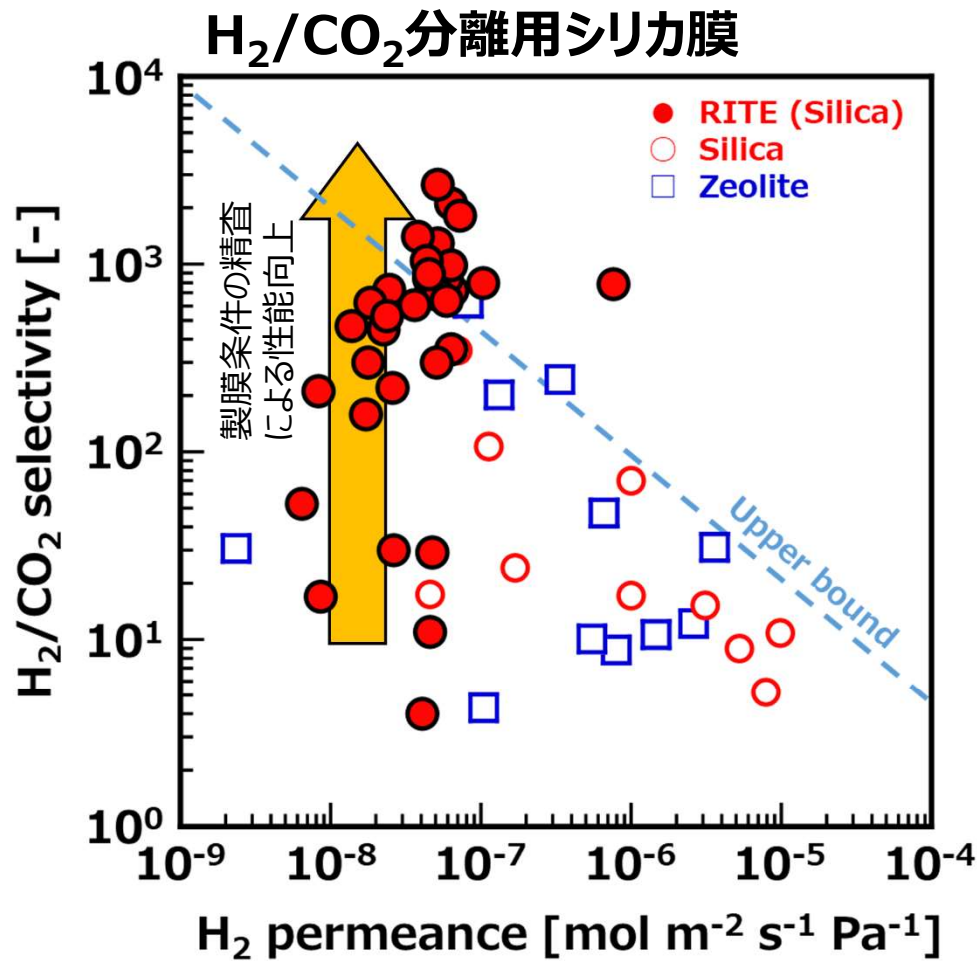
世界トップレベルの水素透過分離性能を有するシリカ膜を開発

<対向拡散CVD法によるシリカ膜>

高い性能を有するシリカ膜を再現良く製膜することが可能



対向拡散CVD法により製膜したシリカ膜は高い透過分離性能を示す



【MGM】

- ◆ 分離膜の改良により、高圧条件下でのCO₂透過流束が向上（目標値を上回る）
膜分離システムを構築
水素製造への適用可能性あり
- ⇒ 今後、水素製造プロセスへの適用を検討

【CO₂有効利用技術（実用的脱水膜開発）】

- ◆ 実用的長さ（1.0 m長）の脱水膜の合成条件をおおむね確立
合成した長尺脱水膜は目標値を上回る透過分離性能（透過率が約2倍）を発揮
合成条件を改良することにより、再現性が向上
- ⇒ 今後、メタノール合成用膜反応器のベンチスケール実証を検討
さらに他用途への展開（脱水のみとしての利用も含む）、商用化を目指す

【水素製造】

- ◆ 比較的に高い水素透過分離性能を有するシリカ膜を開発
- ⇒ 今後、水素分離以外の用途へ展開を検討するとともに、反応分離への適用可能性を検討していく

ご清聴ありがとうございました。

謝辞：

この成果は、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）の委託業務により得られた結果です。

- カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発（JPNP16002）

Research Institute
of
Innovative Technology for the Earth