

2021.2.2 15:50-16:25

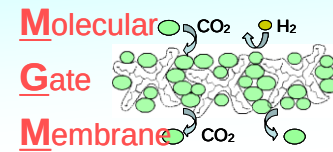
革新的CO₂分離回収技術シンポジウム

活動報告②

二酸化炭素分離膜モジュール 実用化研究開発の進捗について

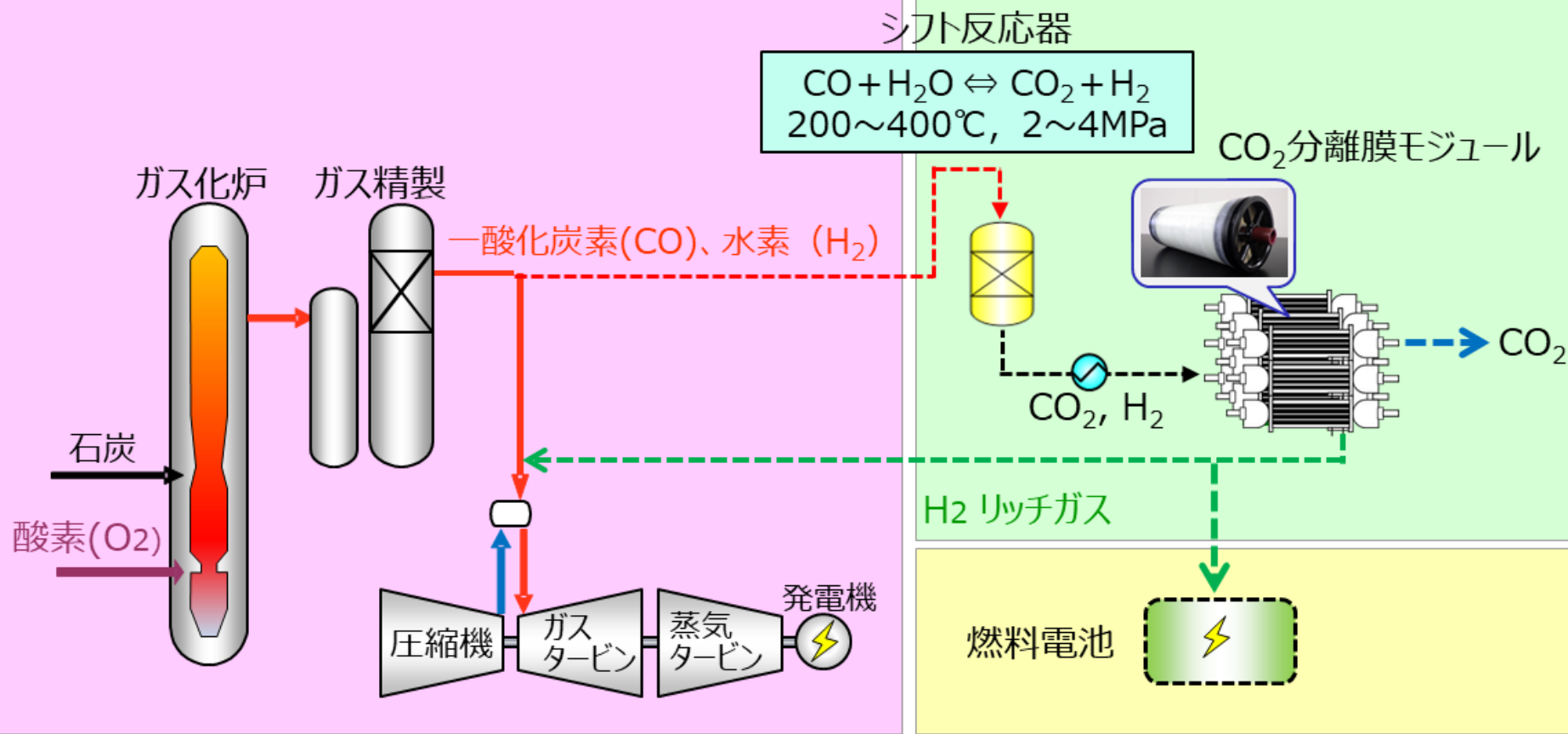
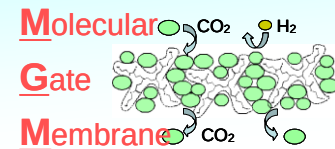
次世代型膜モジュール技術研究組合
専務理事 中尾 真一

目次



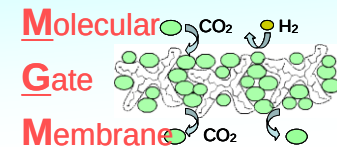
1. IGCCへの膜分離法の適用
2. 膜エレメント化技術の開発
3. 膜の耐久性検討
4. 耐不純物性
5. 実ガス試験
6. まとめと今後の展開

CO₂分離回収型IGCC/IGFCシステム

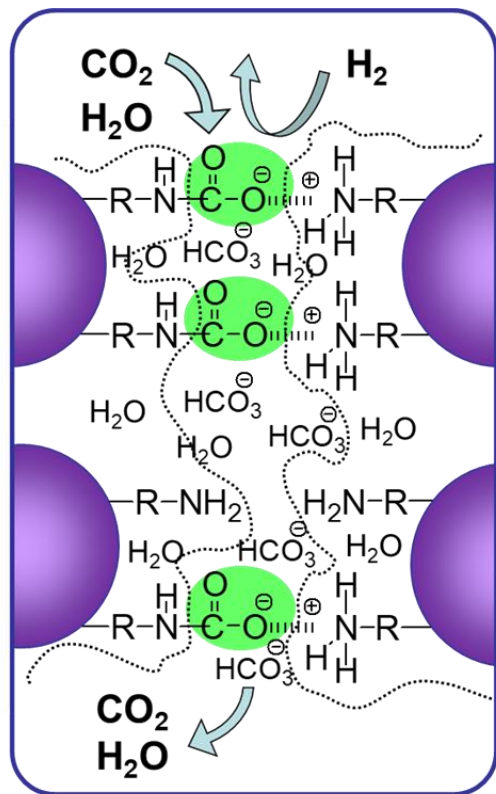


(大崎クールジェンプロジェクトガイドvol.13の資料をRITEで追記)

CO₂分子ゲート膜とは



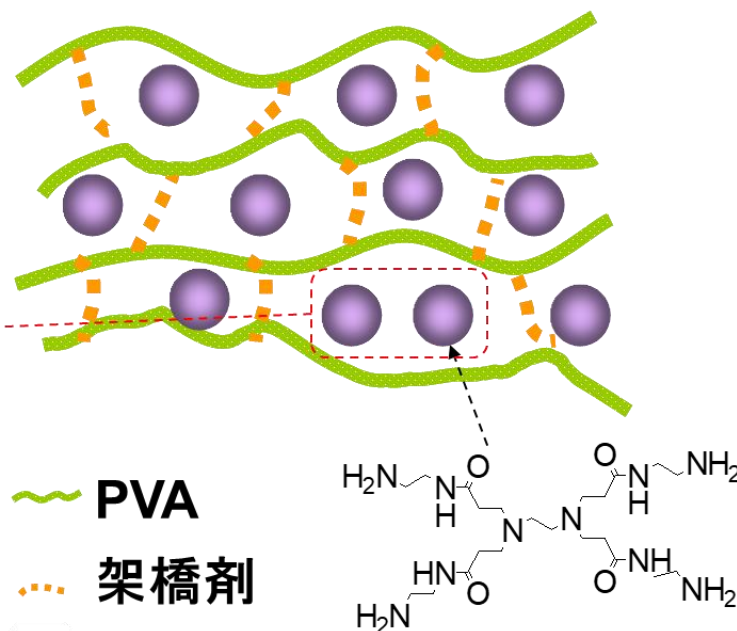
CO₂分子ゲート機能を有する革新的なCO₂分離膜



 カルバメートによる
擬似架橋

HCO_3^- 重炭酸イオン

※CO₂は重炭酸イオンとして
膜中を移動



 PVA
 架橋剤

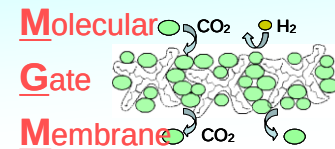
ポリビニルアルコール(PVA)系
高分子マトリクス(網目構造)

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)

CO₂分離膜モジュール研究開発事業



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～(NEDO委託事業)

高压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)技術の実用化研究

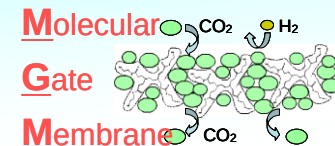
＜目標＞ 石炭ガス化炉からの実ガスを用いた検証試験
CO₂分離・回収コスト : $\leq 1,500$ 円/t- CO₂
CO₂分離・回収エネルギー : ≤ 0.5 GJ/t- CO₂

研究開発体制

次世代型膜モジュール技術研究組合

住友化学(株)、RITE

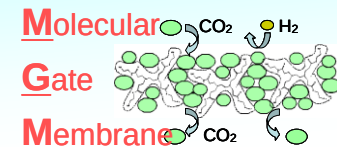
分離膜によるCO₂回収技術の開発動向

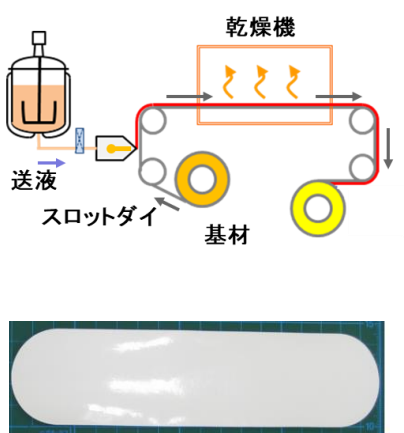
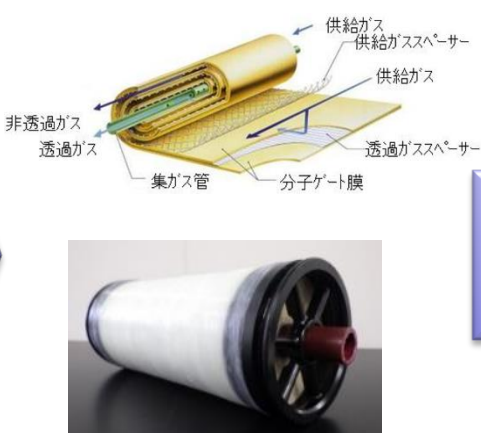
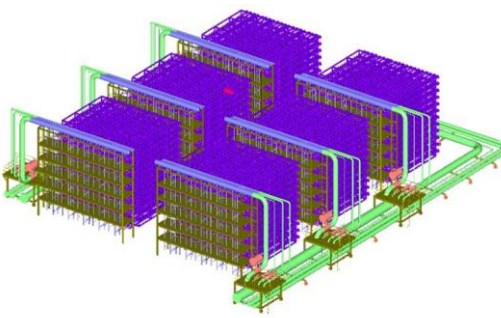


国	研究機関	分離膜	規模 (実績)	特徴等	主適用先
米国※	MTR	高分子膜	ベンチ (1 t/d)	低圧の燃焼後回収に適用するため、プロセスの工夫(Airスウィープ)、高透過性膜の開発(回収率~60%) 20 t/dパイロット試験装置完成(2019年)	燃焼後 石炭
	Air Liquide	高分子膜	ベンチ (2 t/d)	氷点下(-45℃)条件の高分子膜と液化の組合せ(回収純度~60%)	燃焼後 石炭
	GTI	酸化グラフェン系 複合膜	ラボ	カーボンナノチューブ等を組み合わせた高透過性膜材料	燃焼後 石炭
	MTR	高分子膜	ラボ	H ₂ 選択透過性耐熱性高分子膜の開発	燃焼前 IGCC
	OSU	高分子膜	ラボ	CO ₂ 選択性新規高分子膜材料の開発	燃焼前 IGCC
	UB	金属／ 高分子複合膜	ラボ	H ₂ 選択性新規金属／高分子複合量の開発	燃焼前 IGCC
日本	MGM	分子ゲート膜	ベンチ	・CO ₂ /H ₂ からのCO ₂ 選択透過膜モジュールの開発で世界をリード。 ・CO ₂ 選択透過膜のため、燃焼前回収においてH ₂ を高圧に保持可能。	燃焼前 IGCC

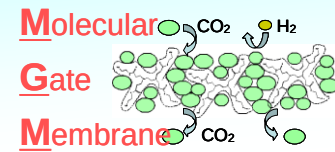
分離膜の研究開発はラボスケールの新規膜材料開発が多い

分離膜モジュールの開発

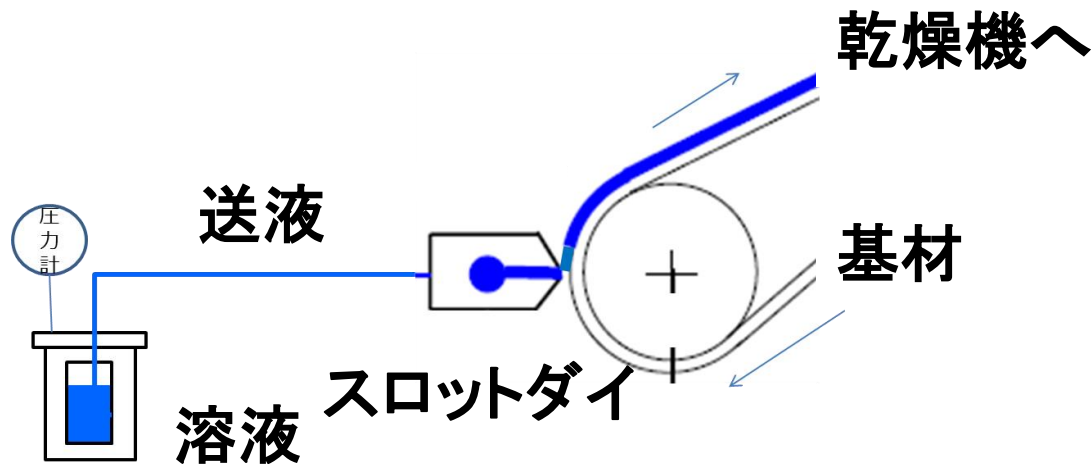
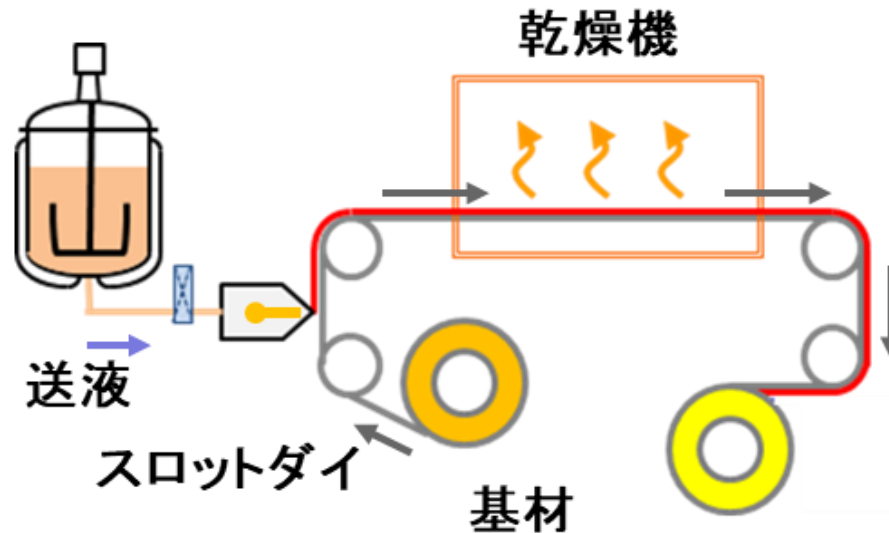


名称	製膜技術	エレメント化技術	システム化技術
概要	平膜の連続製膜技術開発	大面積膜を用いた膜エレメントの開発	膜モジュールを用いた膜分離システムの開発
外観	 平膜	 膜エレメント	 設備イメージ全景図
課題等	・連続製膜技術（大面積化） ・膜素材開発（分離性能、耐圧性・耐久性等の向上）	・エレメント部材開発（シール技術等） ・エレメント製作処方の開発	・実機モジュールの開発 ・膜分離システムの設計・製作

連続製膜技術の開発

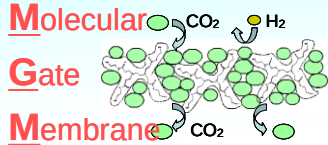


スロットダイ方式による連続製膜

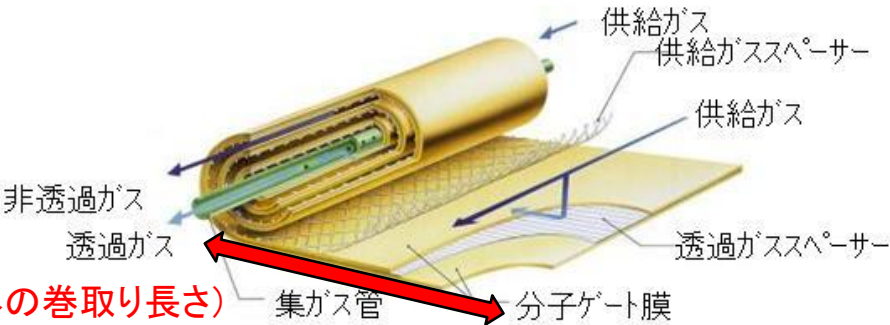


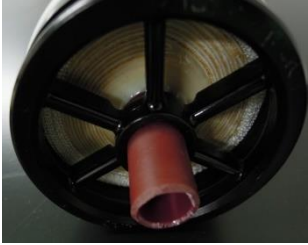
塗布条件の確定
ダイの配置
圧力
基材搬送速度

膜エlementのスケールアップ検討



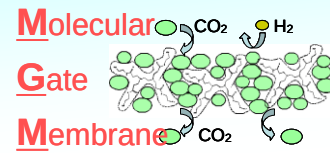
4インチエlementを試作し、リーフ長を長くして
良好に試作できることを確認し、
スケールアップ時の設計指針を得た。



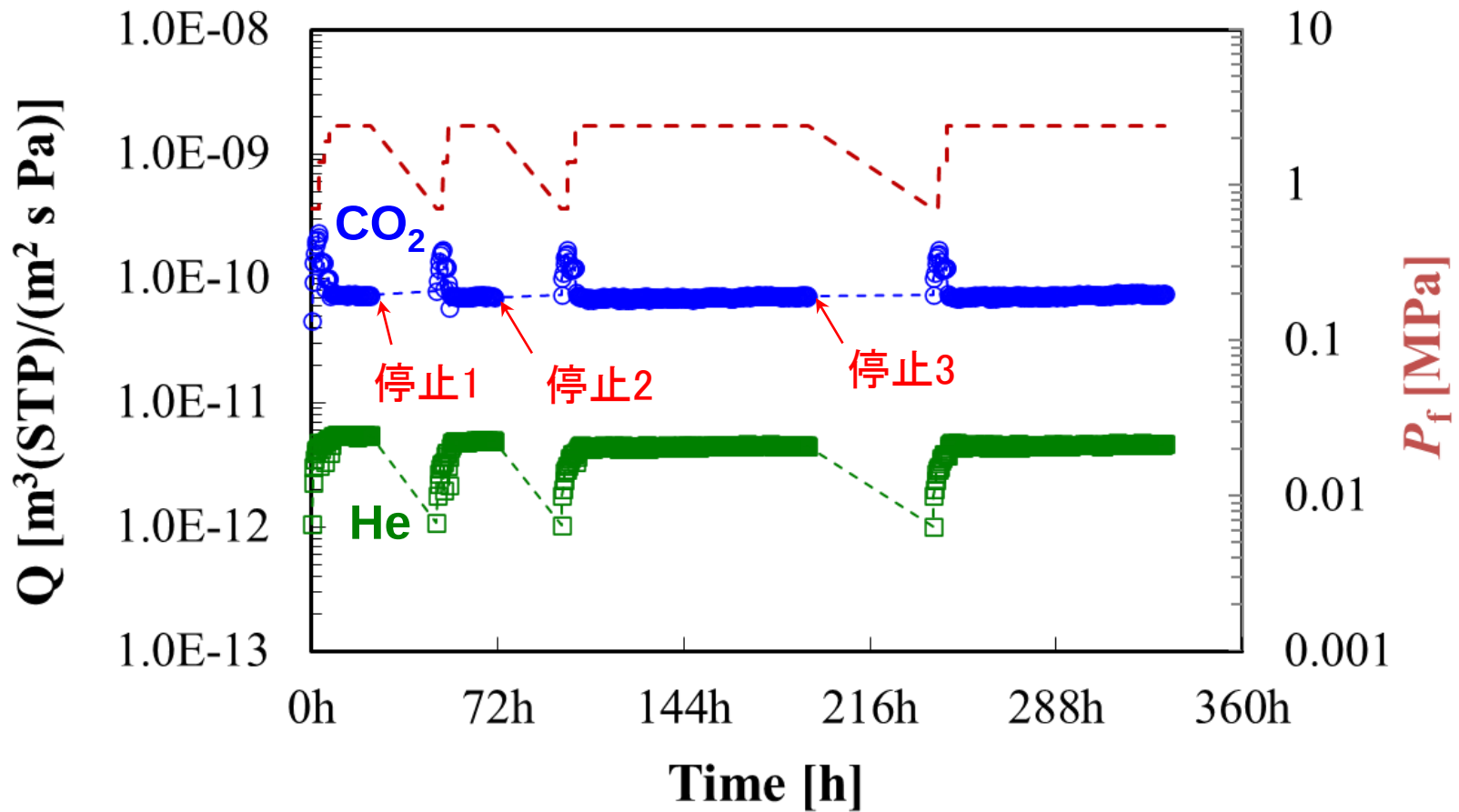
エlement	2インチ	4インチ (A) (改良前)	4インチ (B) (改良後)	実機相当 8インチ
リーフ ^{*1} 長	200～ 300mm	200～ 300mm ※2inchと同じ	700～ 900mm	700～ 900mm (想定)
試作結果		✖リーフ長が短く ハンドリング難 	○ハンドリング 良好 	(4インチの 知見に基づき 検討予定)

*1 リーフ： 膜と透過ガスパースから構成され、集ガス管に接着して使用する大面積シート。
リーフ長は集ガス管への巻取り長さに対応する。

分離性能への起動・停止の影響

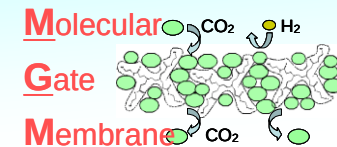


＜測定条件＞ 85°C, CO₂/He=40/60, 60%RH, **全圧2.4MPa ⇔ 大気圧**

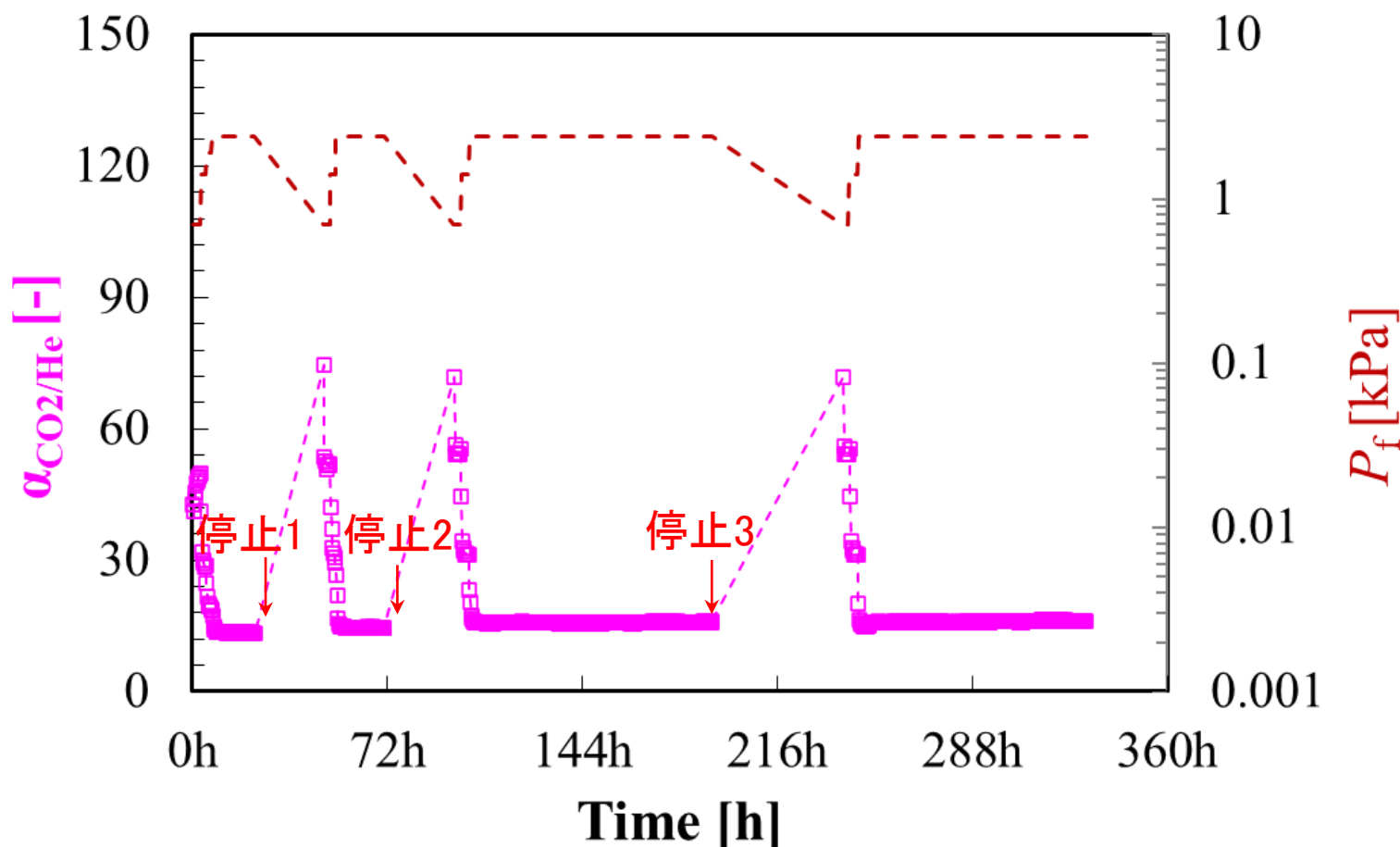


耐久性を向上した膜素材について
起動停止操作の影響を受けず安定した分離性能を確認

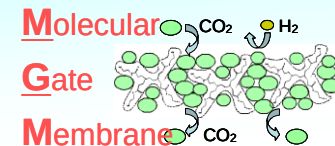
分離性能への起動・停止の影響



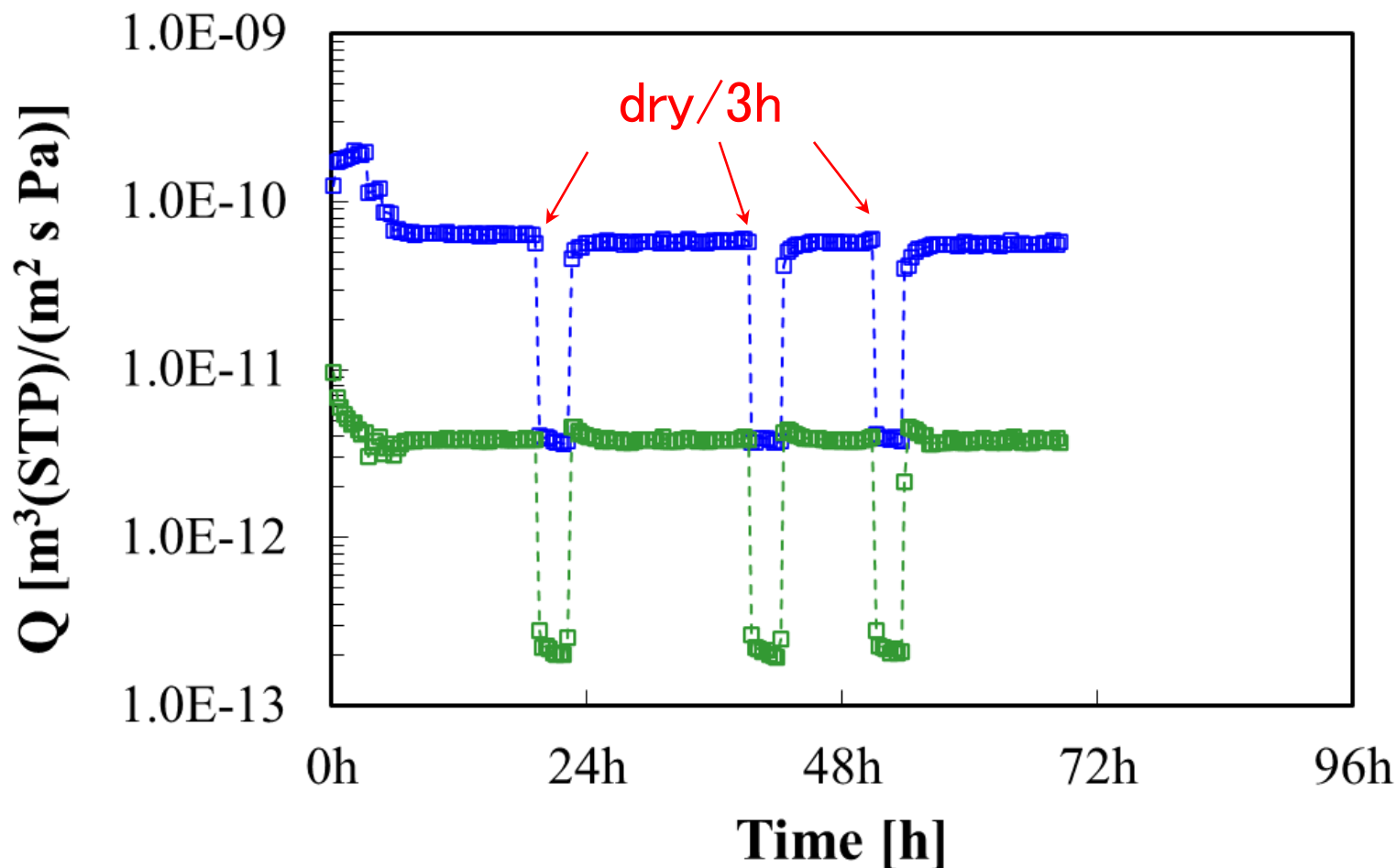
＜測定条件＞ 85°C, CO₂/He=40/60, 60%RH, 全圧2.4MPa $\Rightarrow$ 大気圧



湿度変動の影響(耐乾燥性)

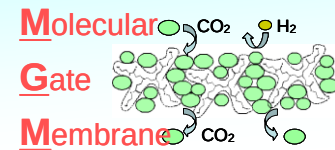


<測定条件> 85°C, CO₂/He=40/60, 2.4MPa, 湿度: **60%RH $\Rightarrow$ 3時間dry**

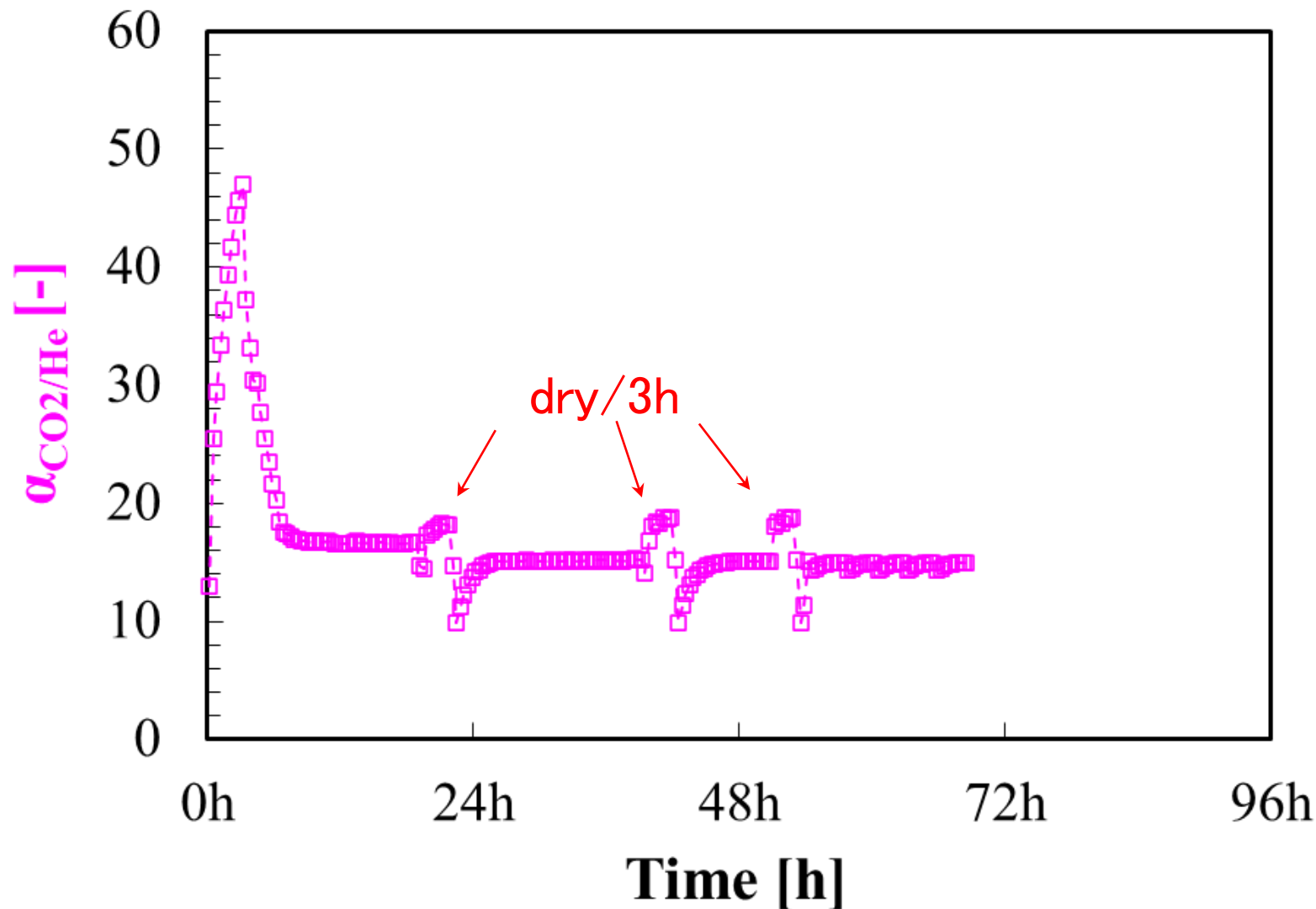


耐久性を向上した膜素材の耐乾燥性を確認

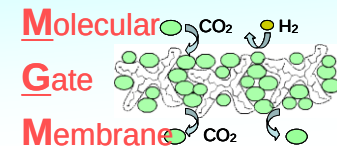
湿度変動の影響(耐乾燥性)



<測定条件> 85°C, CO₂/He=40/60, 2.4MPa, 湿度: **60%RH $\Rightarrow$ 3時間dry**

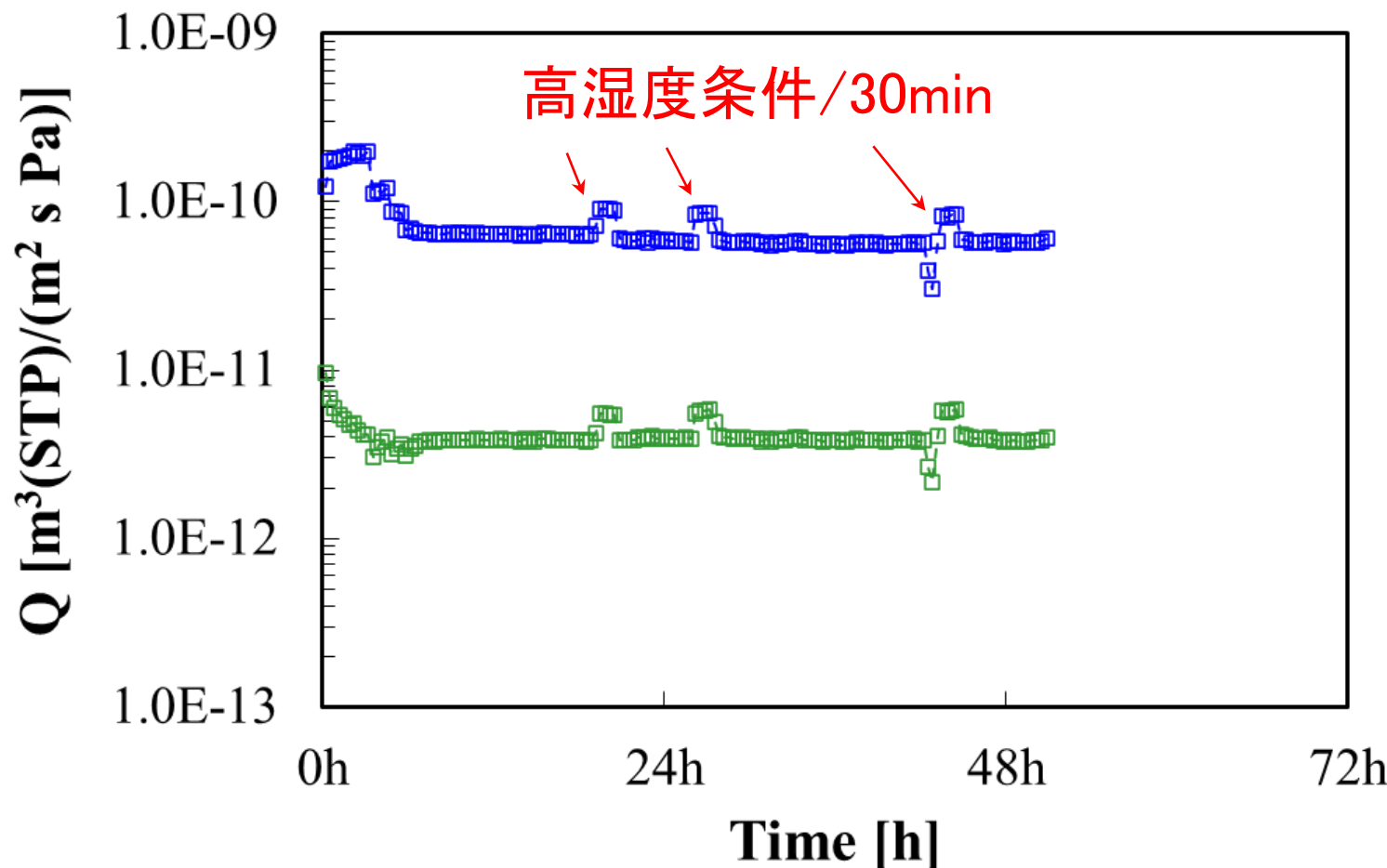


湿度変動の影響(高湿度条件)



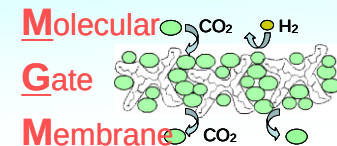
<測定条件> 85°C, CO₂/He=40/60, 2.4MPa

湿度: 60%RH $\rightleftharpoons$ 100%RH (バブラー温度90°C/膜温度85°C)/30min



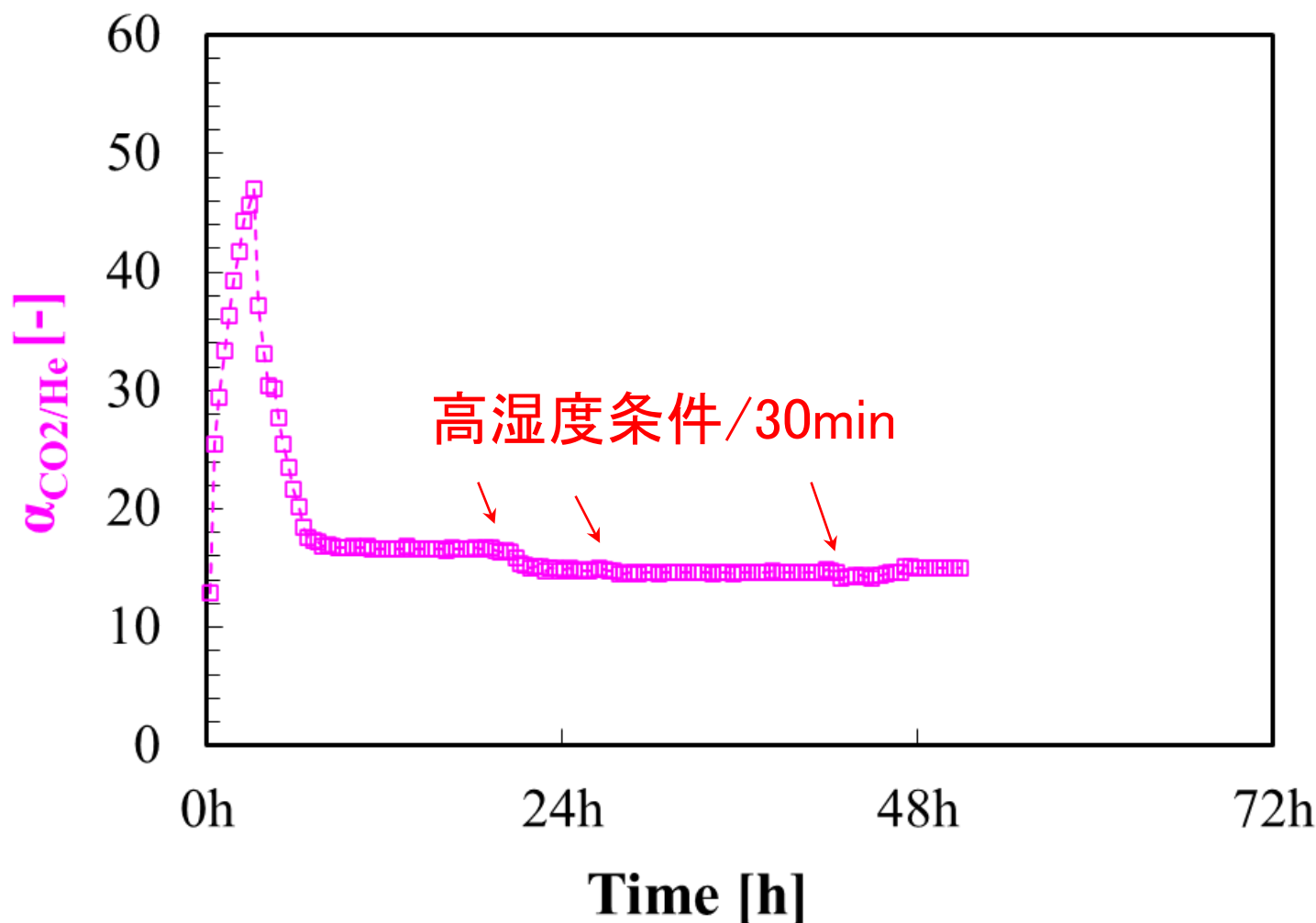
耐久性を向上した膜素材の高湿度耐性を確認

湿度変動の影響(高湿度条件)

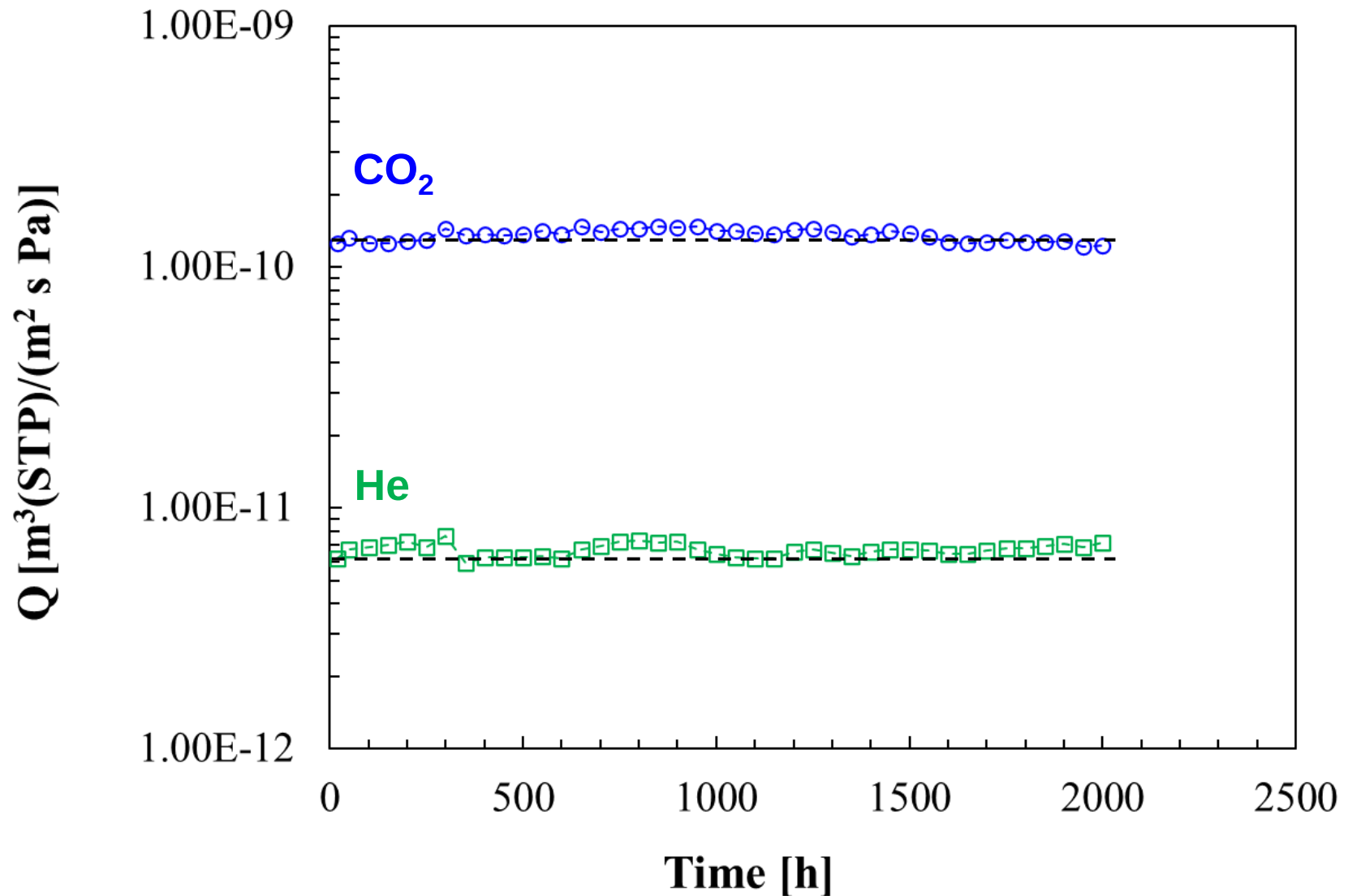
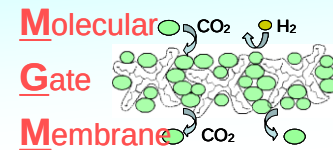


<測定条件> 85°C, CO₂/He=40/60, 2.4MPa

湿度: 60%RH $\rightleftharpoons$ 100%RH (バブラー温度90°C/膜温度85°C)/30min

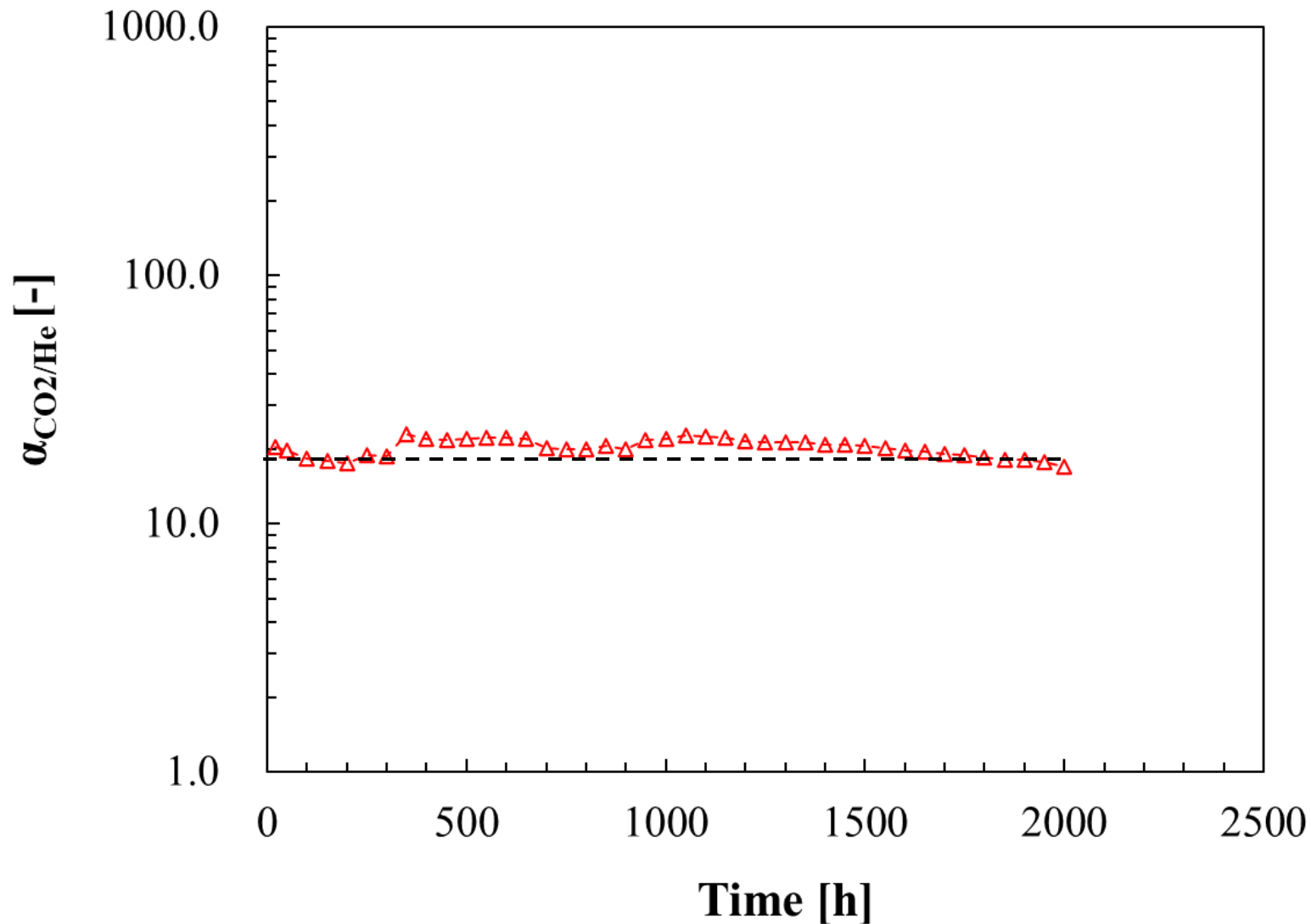
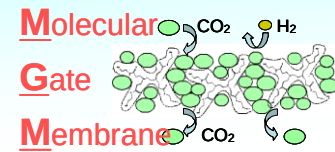


膜素材の耐久性向上検討



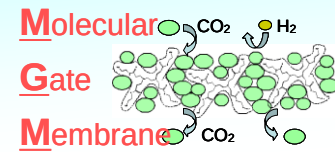
<測定条件> 85°C, $\text{CO}_2/\text{He}=40/60$, 80%RH, 全圧2.4MPa

膜素材の耐久性向上検討



<測定条件> 85°C, CO₂/He=40/60, 80%RH, 全圧2.4MPa

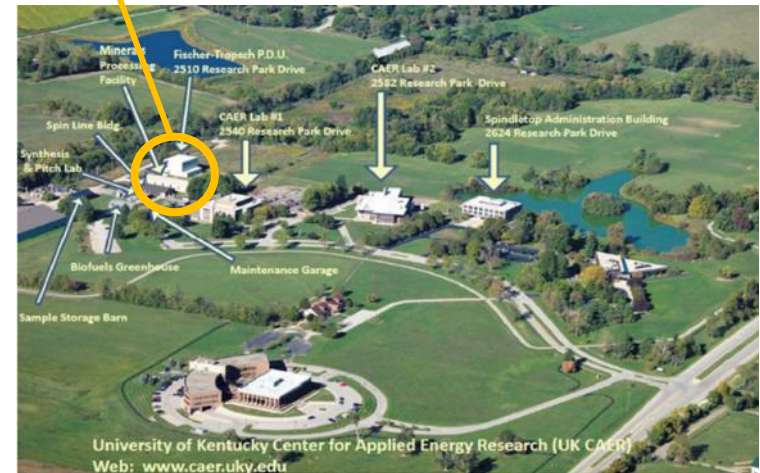
米国ケンタッキー大学における耐不純物性試験



ケンタッキー大学応用エネルギー研究センター（UK-CAER）を選定し、硫化水素を用いた耐不純物性試験を実施。

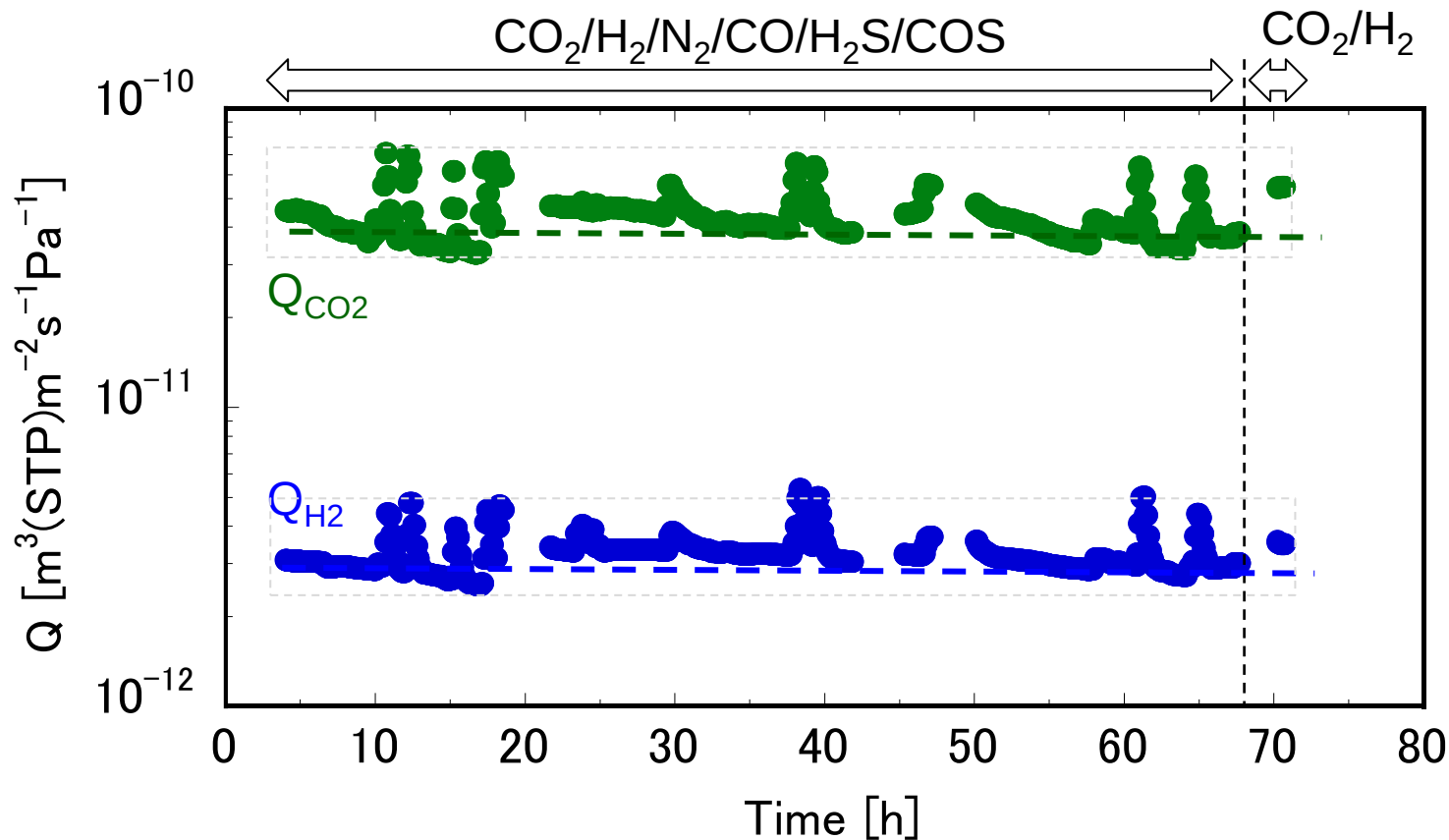
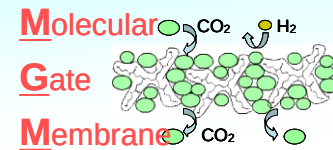
University of Kentucky, Center for Applied Energy Research (UK-CAER)

- 不純物ガス
(H_2S 濃度 700~1,000ppm)
を用いた加速試験を実施



<https://www.netl.doe.gov/File%20Library/Events/2015/gas-ccbtl-proceedings/Gasification-and-CTL-Workshop-Presentation-2015-UKCAER.pdf>

不純物添加試験 (H₂S濃度: 約1,000ppm)

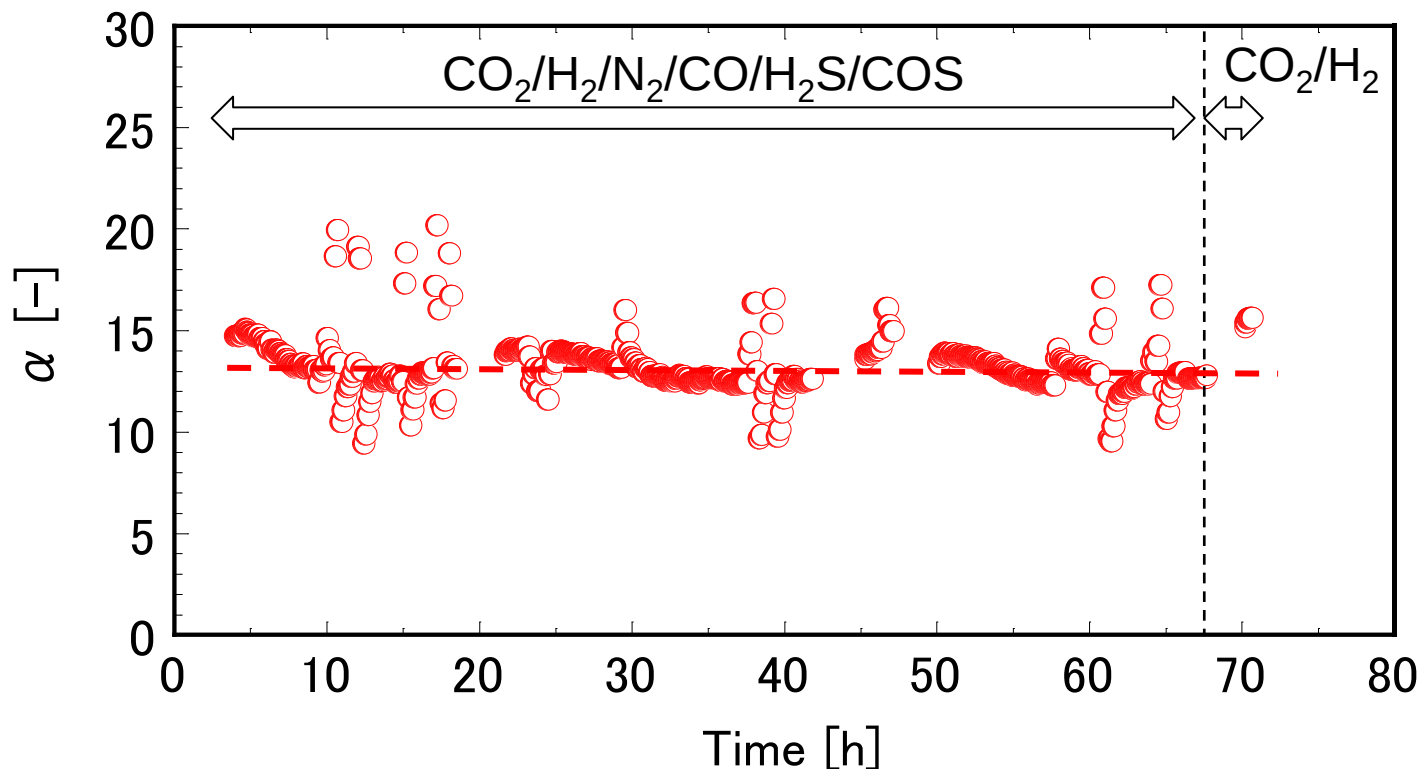
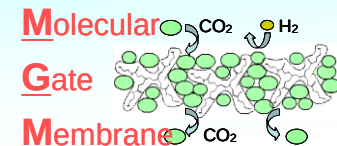


<測定条件> 85°C, 供給側 400ml(STP)/min, 60%RH, 透過側 Sweep無, 全圧2.4 MPa

非透過ガス(≒供給ガス)組成: CO₂/H₂/N₂/CO/=36/63/0.3/0.7+H₂S, COS(模擬ガス)

CO₂/H₂=33/67(不純物無し)

不純物添加試験(H₂S濃度:約1,000ppm)



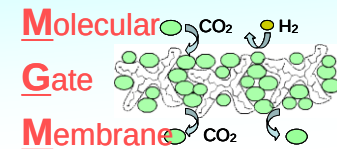
<測定条件> 85℃, 供給側 400ml(STP)/min, 60%RH, 透過側 Sweep無, 全圧2.4 MPa

非透過ガス(≒供給ガス)組成: $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2/\text{CO}/=36/63/0.3/0.7+\text{H}_2\text{S}, \text{COS}$ (模擬ガス)

$\text{CO}_2/\text{H}_2=33/67$ (不純物無し)

膜エレメントの実ガス試験

電源開発(株) 若松研究所所有の石炭ガス化炉からの実ガスを用いた試験



膜エレメント評価装置の外観

制御盤、分析機器等(建屋内)

実ガス

圧縮空気タンク

純水タンク

コンプレッサー

装置全体

加湿器

膜モジュール恒温水槽

膜モジュール
(恒温水槽内)

目的:

- ・膜エレメントの実ガスに対する耐性確認
- ・スケールアップ(2インチ⇒4インチ)エレメントの性能確認

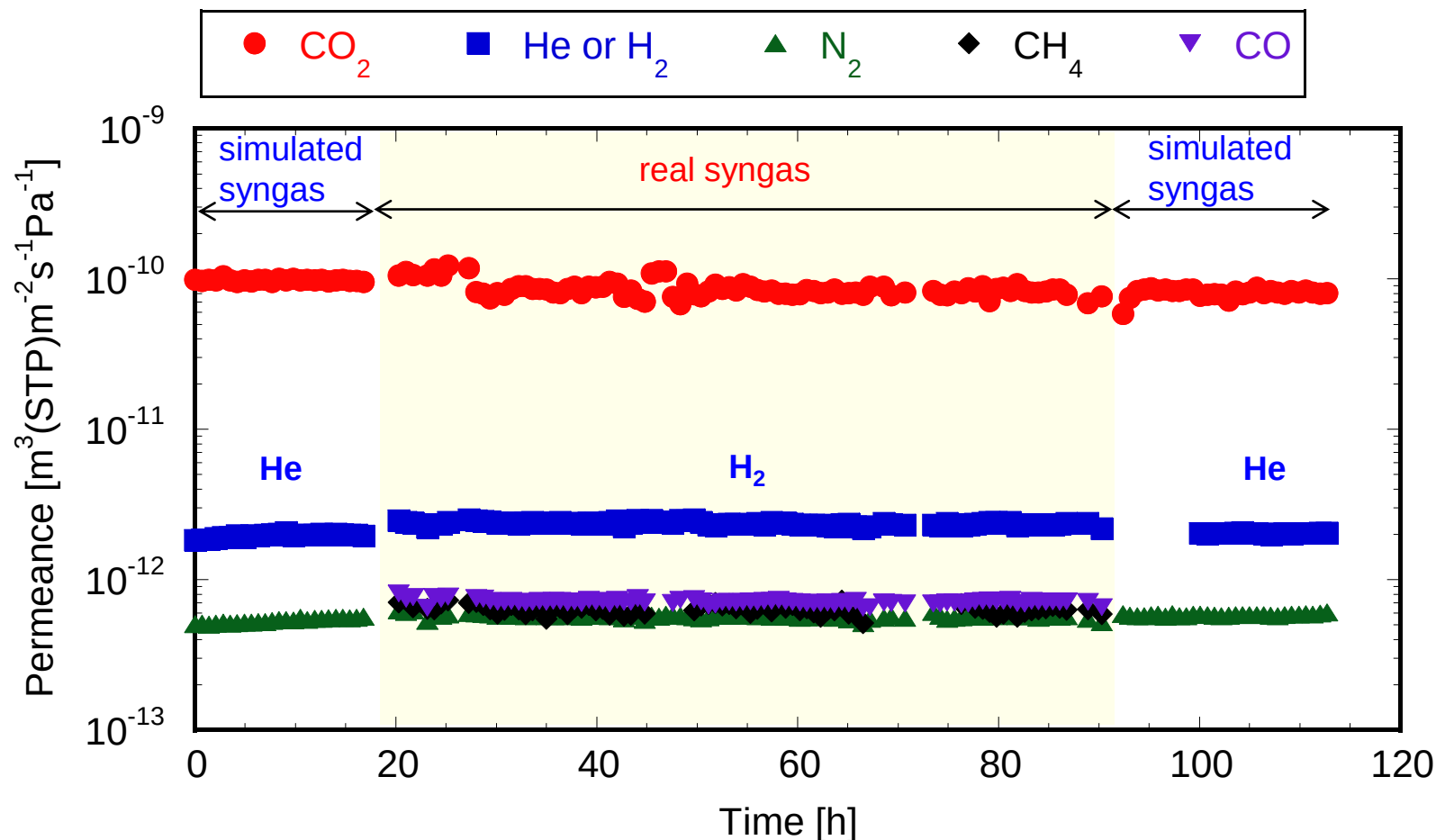
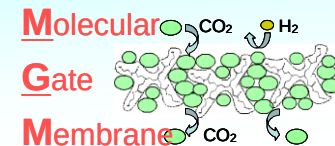
試験回数: 2インチ膜エレメント: 2回

4インチ膜エレメント: 1回

試験内容:

- ・膜エレメントの実ガスに対する初期(短期)耐久性評価
※石炭ガス化ガスの圧力条件に即して、全圧0.8MPaでの試験
- ・実ガス試験前後の模擬ガス($\text{CO}_2/\text{He}/\text{N}_2$)分離性能評価

4インチ膜エレメントの実ガス試験結果

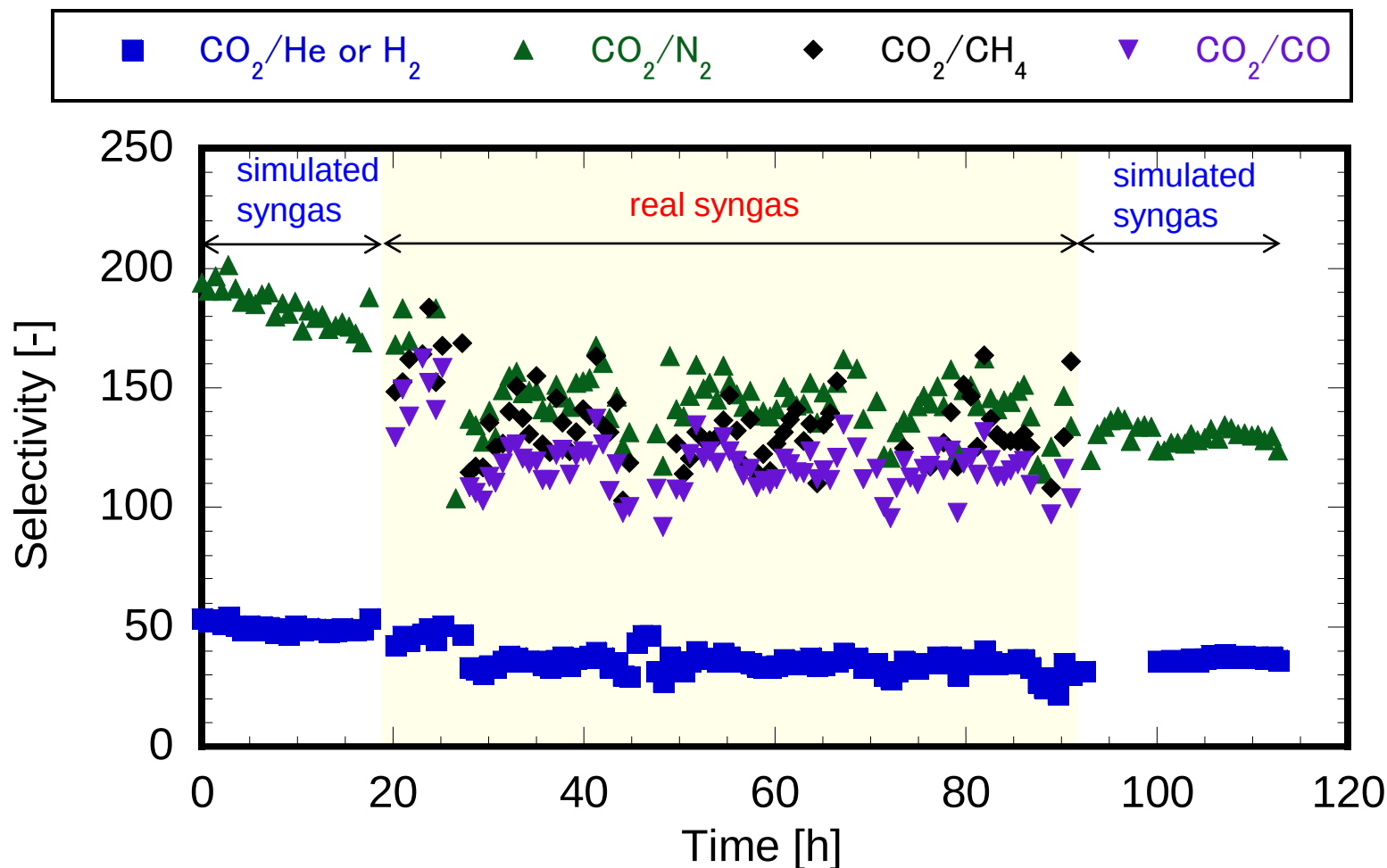
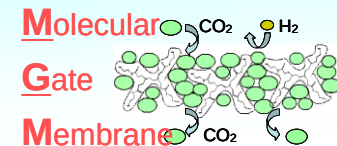


<試験条件>

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

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

4インチ膜エレメントの実ガス試験結果

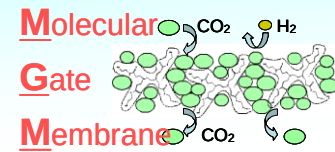


<試験条件>

実ガス: 温度85°C, 全圧0.8 MPa, 湿度80%RH、 H_2S 濃度約400ppm

模擬ガス: 温度85°C, 全圧0.8 MPa, 湿度80%RH、 $\text{CO}_2/\text{He}/\text{N}_2=11/19/70$

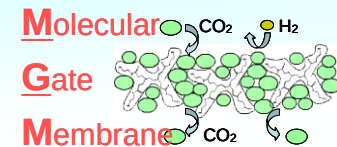
まとめ



IGCCへの適用のために分子ゲート膜モジュールの研究開発を行い、以下の成果を得た。

1. 実用化に向けた連続製膜技術開発と膜エレメントのスケールアップ検討：4インチエレメントの製作
2. 起動停止、湿度変動に対する安定性、経時的な安定性の確認
3. 膜素材の硫化水素耐性を加速条件下で確認
4. 実ガス試験を実施、膜エレメントの初期（短期）耐久性を確認

実用化に向けたロードマップ



FY2011

2015

2020

2021

2025

2030

基盤技術研究
フェーズ

実用化研究
フェーズ

実証フェーズ
(スケールアップ、実ガス試験)

商用化
フェーズ

量産化
(連続製膜法の確立)

小型膜エレメントの
製法確立
(部材の最適化)



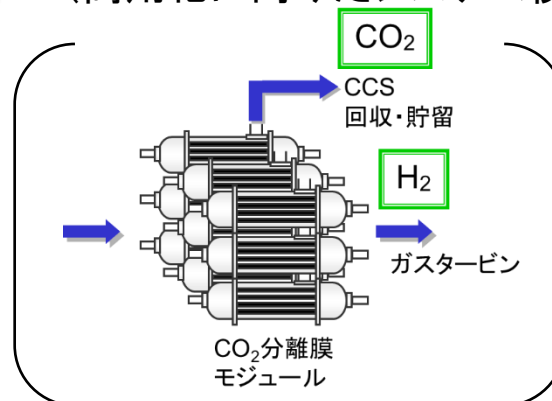
膜エレメント

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)
製法確立)

+

膜分離システムの開発
(商用化に向けたシステム検討)



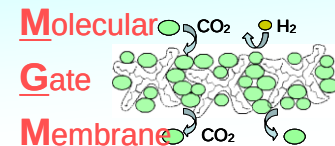
膜モジュール製法とシステムの確立

2030頃

IGCC用
商用化

適用範囲の拡大(EOR, 天然ガス, 褐炭ガス化ガス等)

謝 辞



本研究開発は、経済産業省および新エネルギー・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」および
「二酸化炭素分離膜モジュール実用化研究開発事業」
により実施された。

ご清聴ありがとうございました

