

2022.2.2 16:10-16:50

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技術の 研究開発概要

次世代型膜モジュール技術研究組合
専務理事 中尾 真一

1. IGCCへの膜分離法の適用
2. 膜材料の開発
 - －分子ゲート膜
 - －分離性能
 - －耐圧性、耐久性
 - －不純物耐性
3. 膜エレメント化技術の開発
 - －分離性能
 - －実ガス試験
4. まとめと今後の展開

1. IGCCへの膜分離法の適用

2. 膜材料の開発

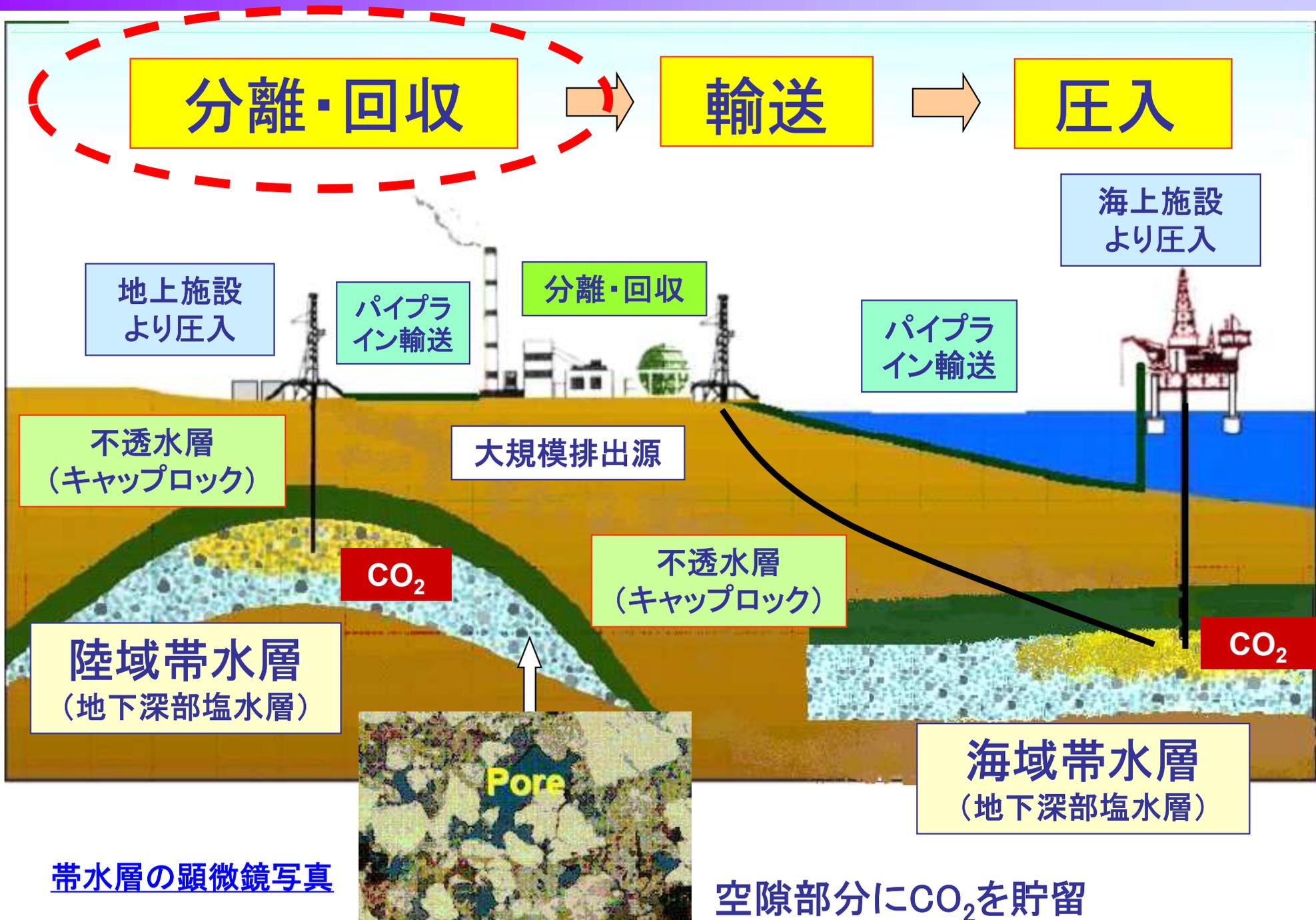
- －分子ゲート膜
- －分離性能
- －耐圧性、耐久性
- －不純物耐性

3. 膜エレメント化技術の開発

- －分離性能
- －実ガス試験

4. まとめと今後の展開

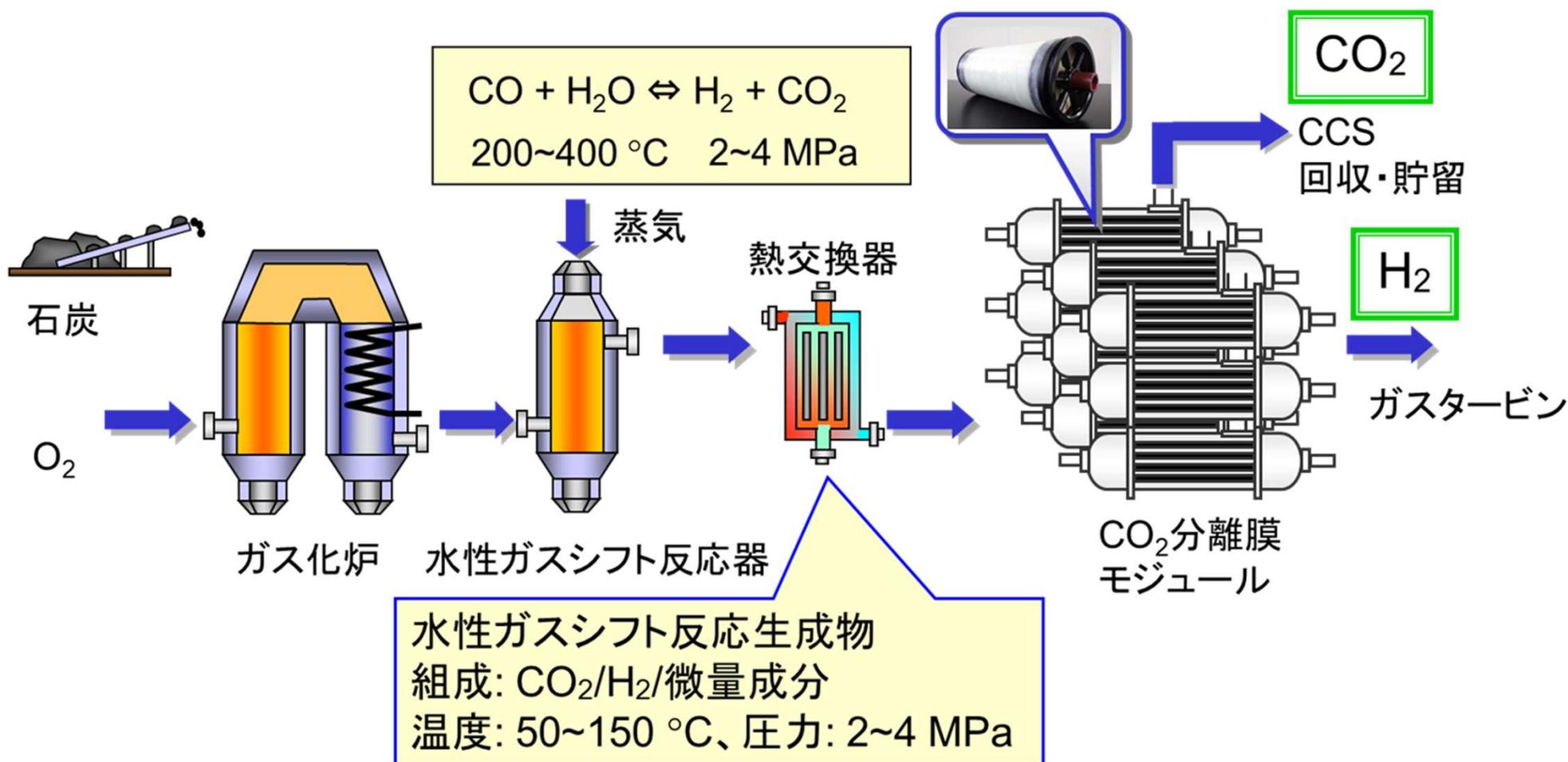
1. 二酸化炭素回収・貯留 (CCS, CO₂ capture and storage)



次世代型分離膜モジュールの開発

<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)技術の実用化研究(**燃焼前回収**)

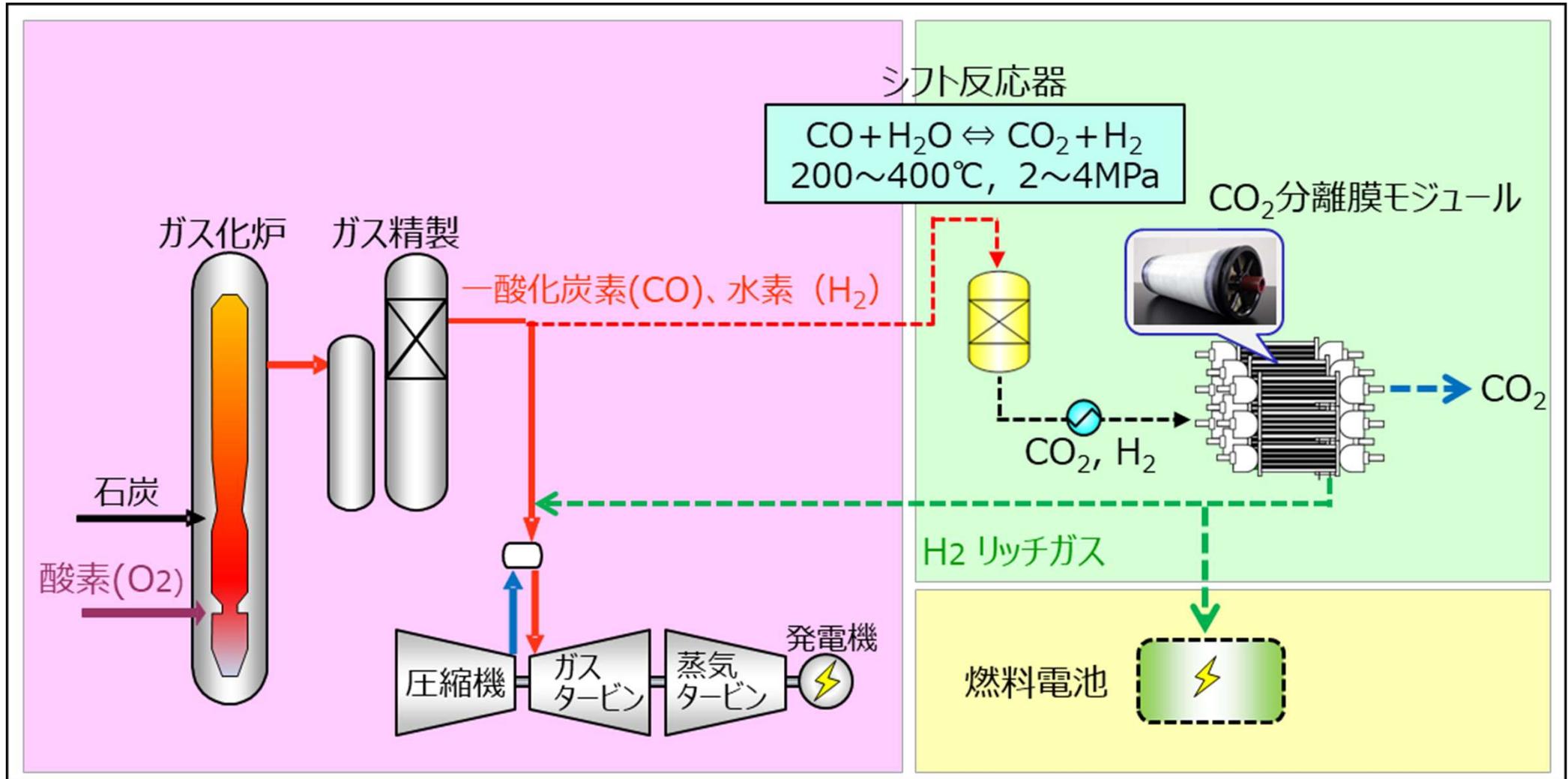
<目標> CO₂分離・回収コスト : ≤1,500円/t- CO₂
CO₂分離・回収エネルギー : ≤0.5 GJ/t- CO₂



CO₂分離回収型IGCC/IGFCシステム



次世代型膜モジュール技術研究組合

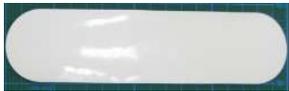
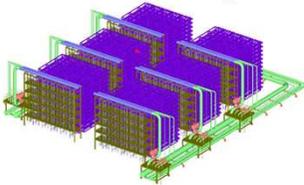


(大崎クールジェンプロジェクトガイドvol.13の資料をRITEで追記)

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 (CO ₂ -H ₂) 分離用 CO ₂ 分離膜 の開発							
		分子ゲート機能 CO ₂ 分離膜の 技術研究開発	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	二酸化炭素 分離膜システム 実用化研究開発(採択)		
		膜材料 基盤研究					
			膜組成検討 エLEMENT化検討				
				連続製膜・ELEMENT化 実ガス試験			
						スケールアップ システム検討	
							IGCC等

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)

目標 回収コスト 1,500円/t-CO₂を実現する

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)

目標 石炭ガス化炉からの実ガスを用いた検証試験

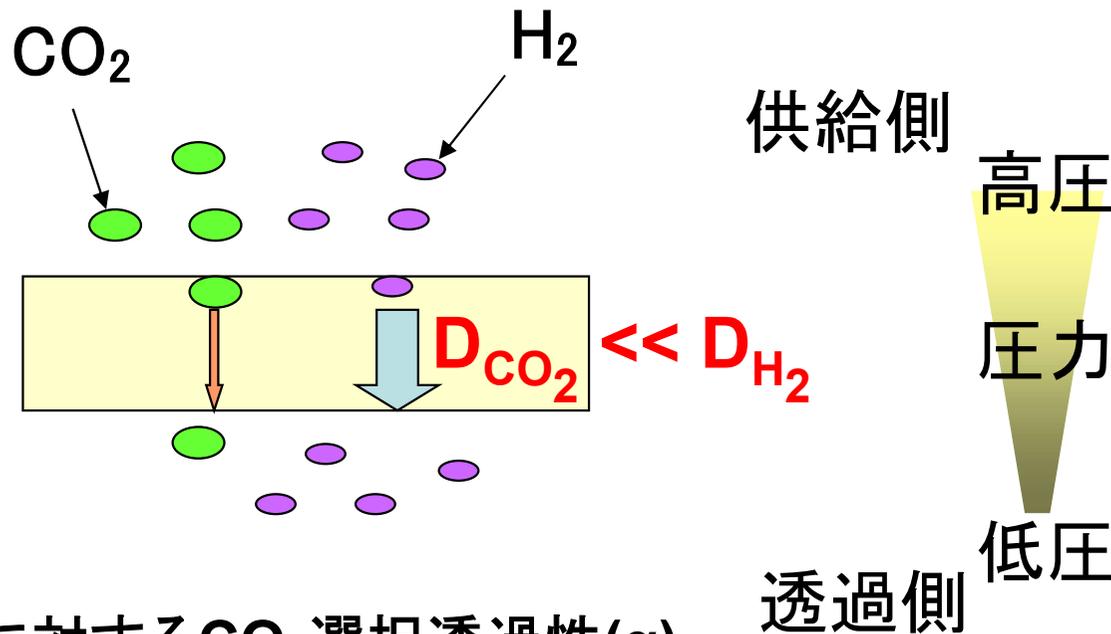
回収コスト:1,500円/t-CO₂、回収エネルギー:0.5GJ/t-CO₂

1. IGCCへの膜分離法の適用
2. 膜材料の開発
 - －分子ゲート膜
 - －分離性能
 - －耐圧性、耐久性
 - －不純物耐性
3. 膜エレメント化技術の開発
 - －分離性能
 - －実ガス試験
4. まとめと今後の展開

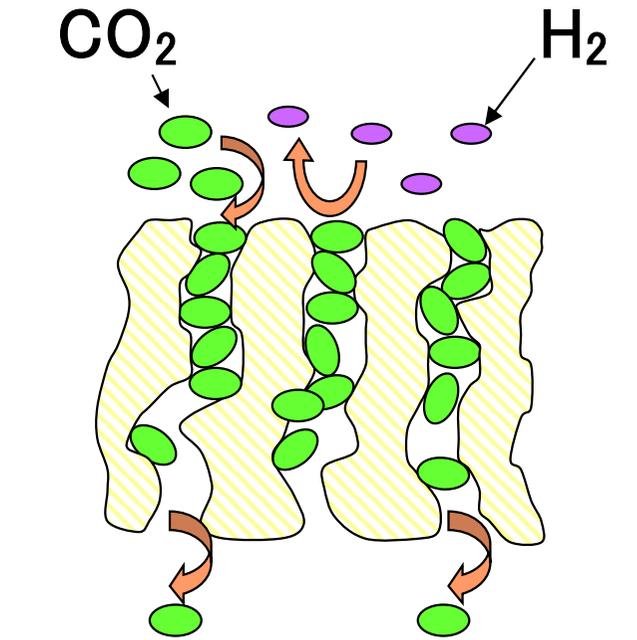
CO₂分子ゲート膜とは



次世代型膜モジュール技術研究組合



H₂に対するCO₂選択透過性(α)
 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{H}_2} < 1$ (分子ふるい性膜)
 ~ 10 (溶解選択性膜)



CO₂分子ゲート膜

分子サイズ(nm)

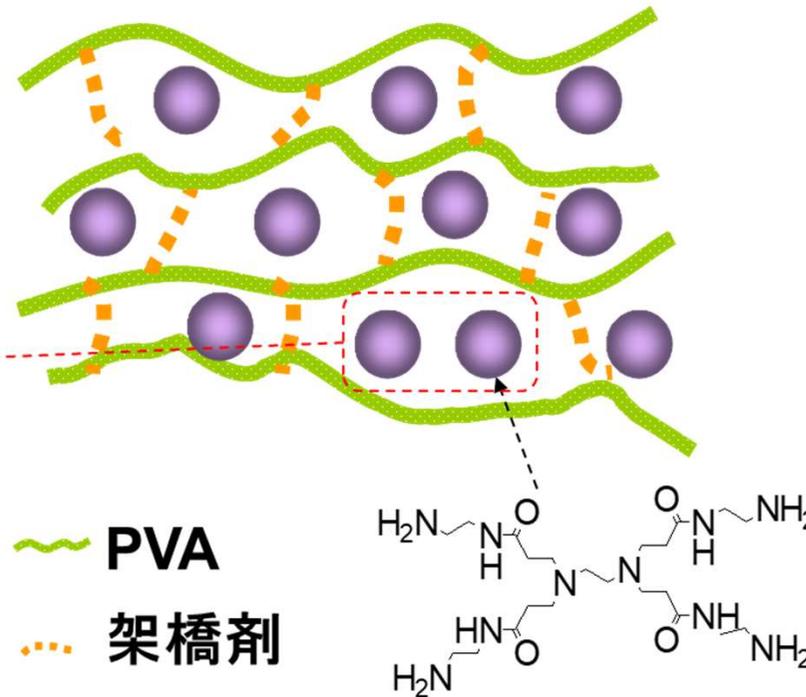
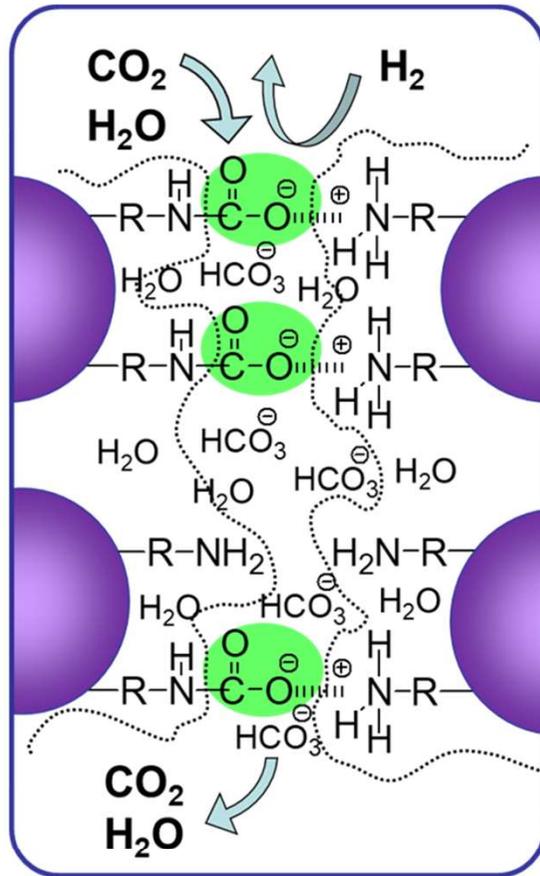
H ₂	<	CO ₂	<	N ₂	<	CH ₄
0.29		0.33		0.36		0.38

CO₂分子ゲート膜の概念図

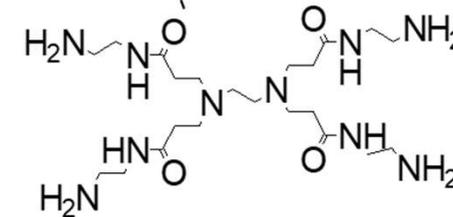


次世代型膜モジュール技術研究組合

CO₂分子ゲート機能を有する革新的なCO₂分離膜



 **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)

 カルバメートによる
擬似架橋

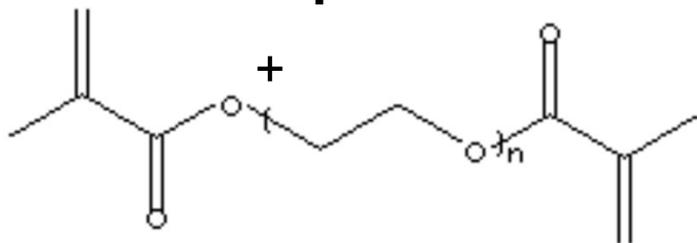
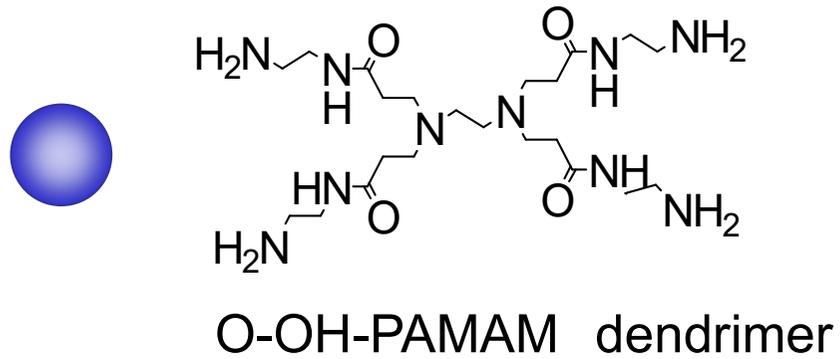
HCO_3^- 重炭酸イオン

※CO₂は重炭酸イオンとして
膜中を移動

PEG系分子ゲート膜(例)



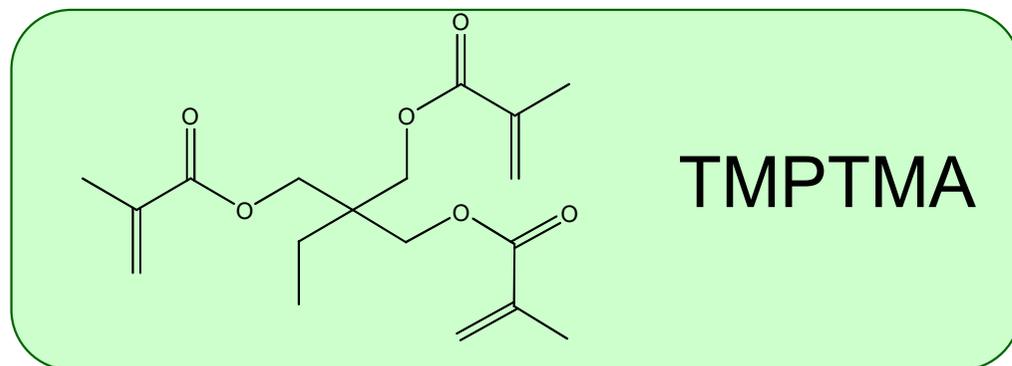
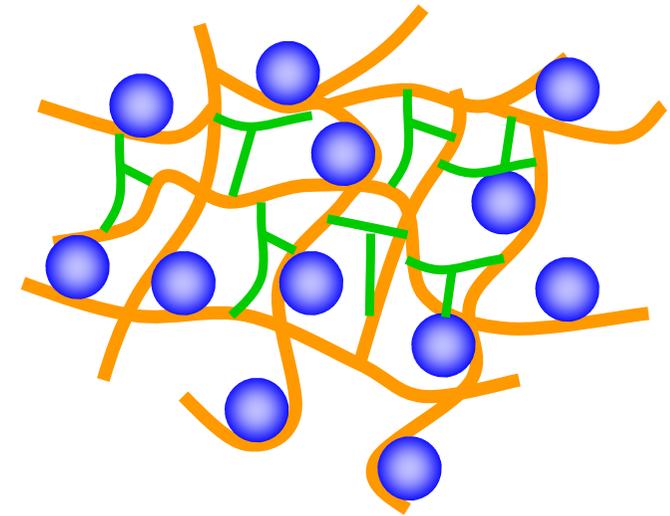
次世代型膜モジュール技術研究組合



+

+

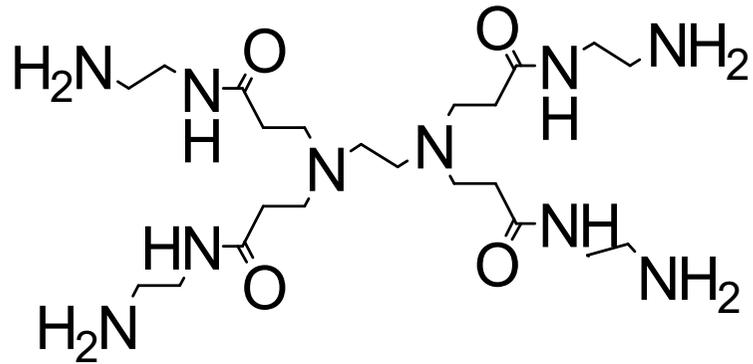
UV
Curing



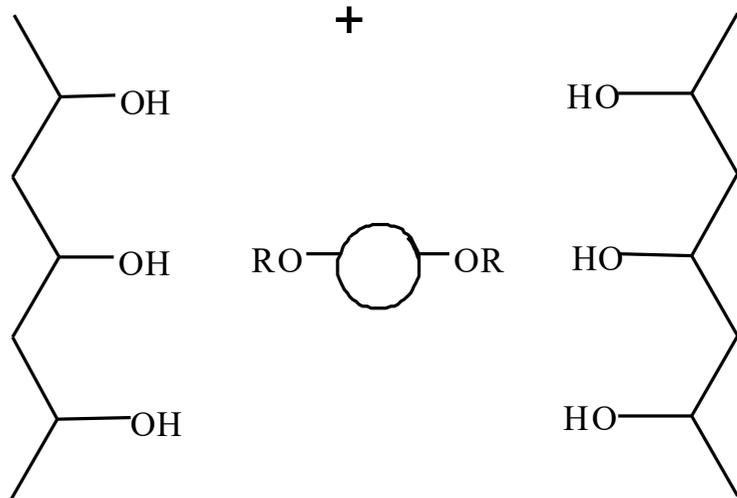
PVA系分子ゲート膜(例)



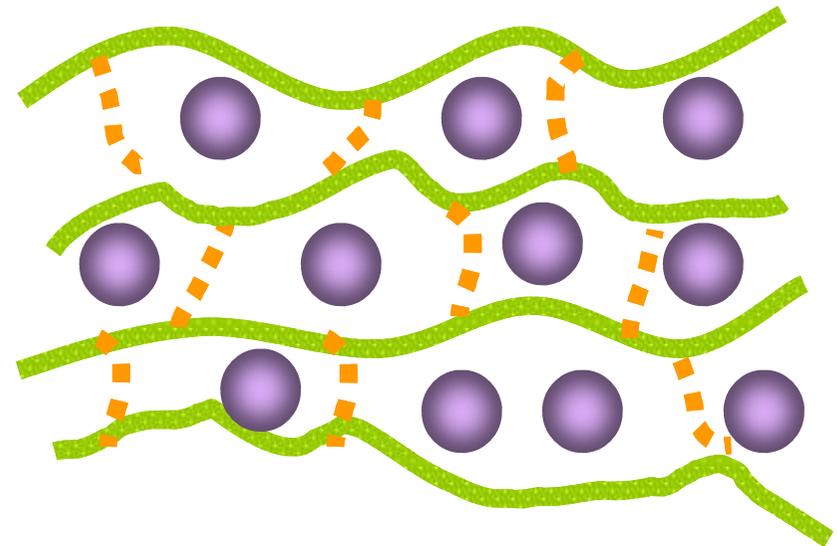
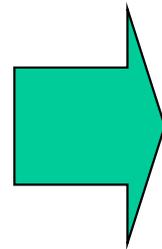
次世代型膜モジュール技術研究組合



Dendrimer (example)



PVA + crosslinker

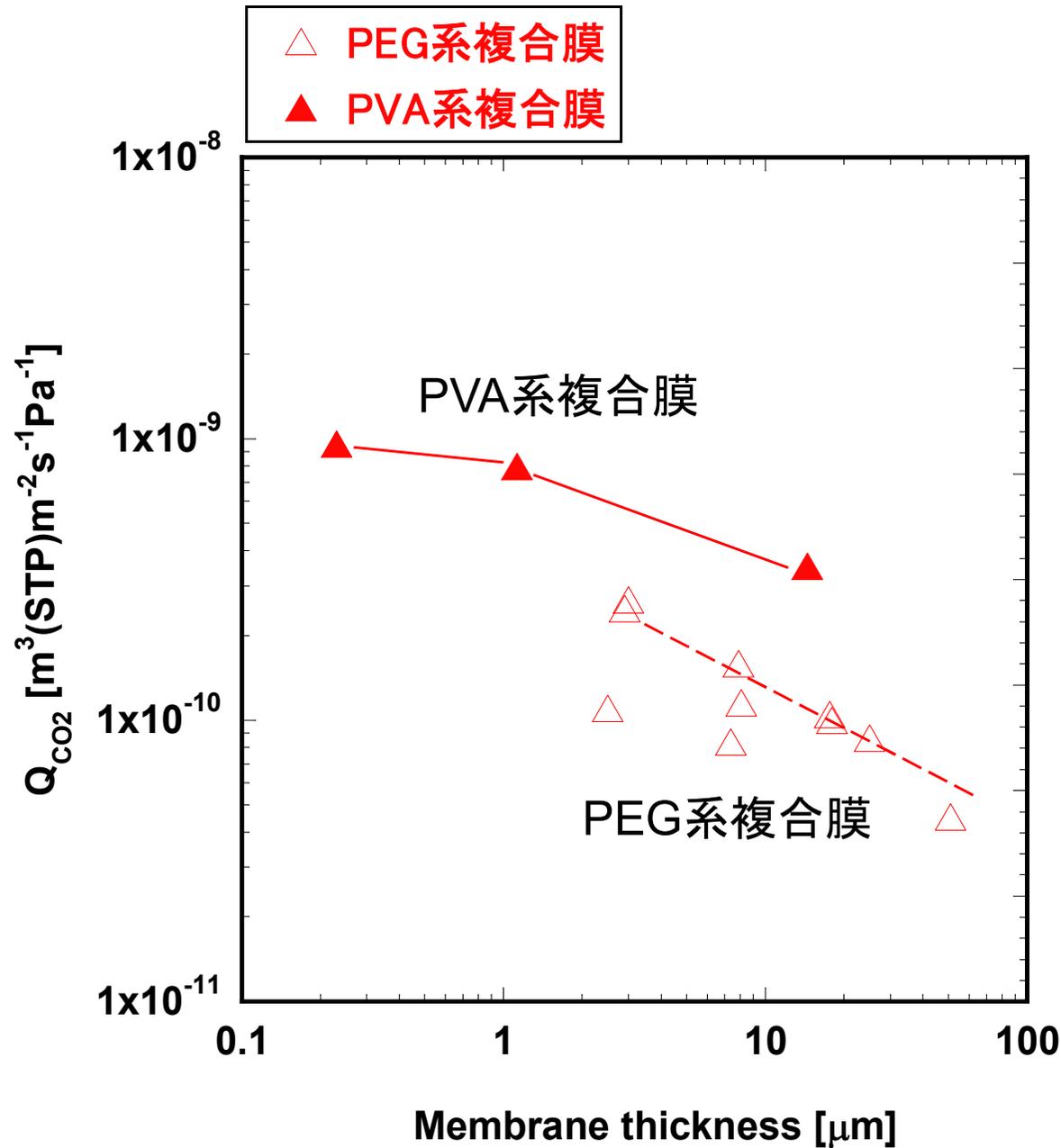


- PVA
- Crosslinker
- Dendrimer

PEG系複合膜とPVA系複合膜の分離性能比較

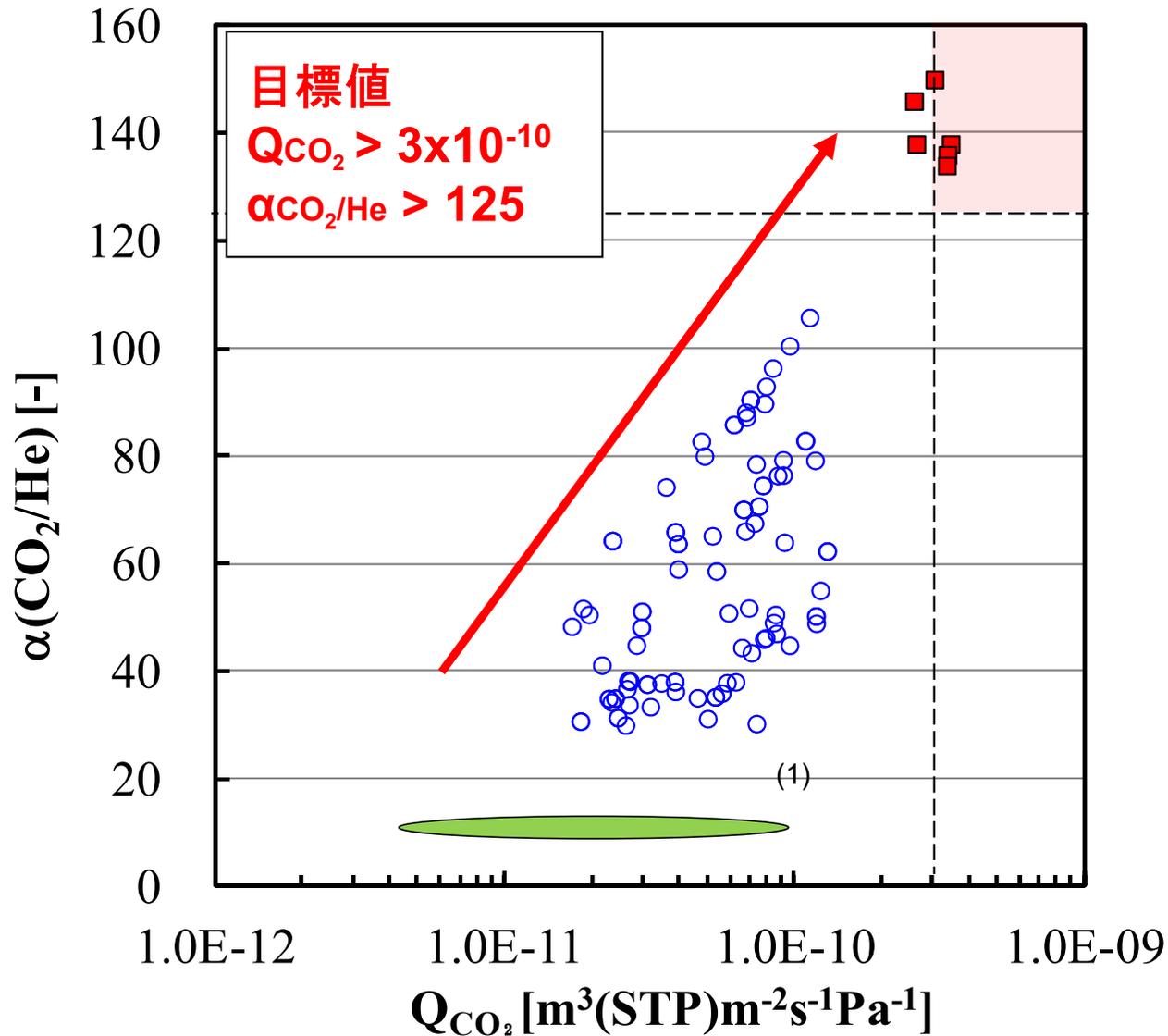
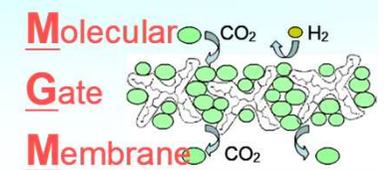


次世代型膜モジュール技術研究組合



Feed gas: CO₂/He (80/20 vol%), 0.1 MPa, 40°C, Relative humidity: 90 %.

分子ゲート膜の分離性能の向上

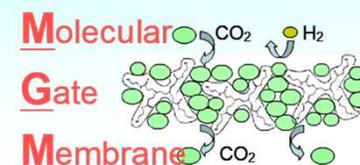


ラボレベルで目標分離性能を達成

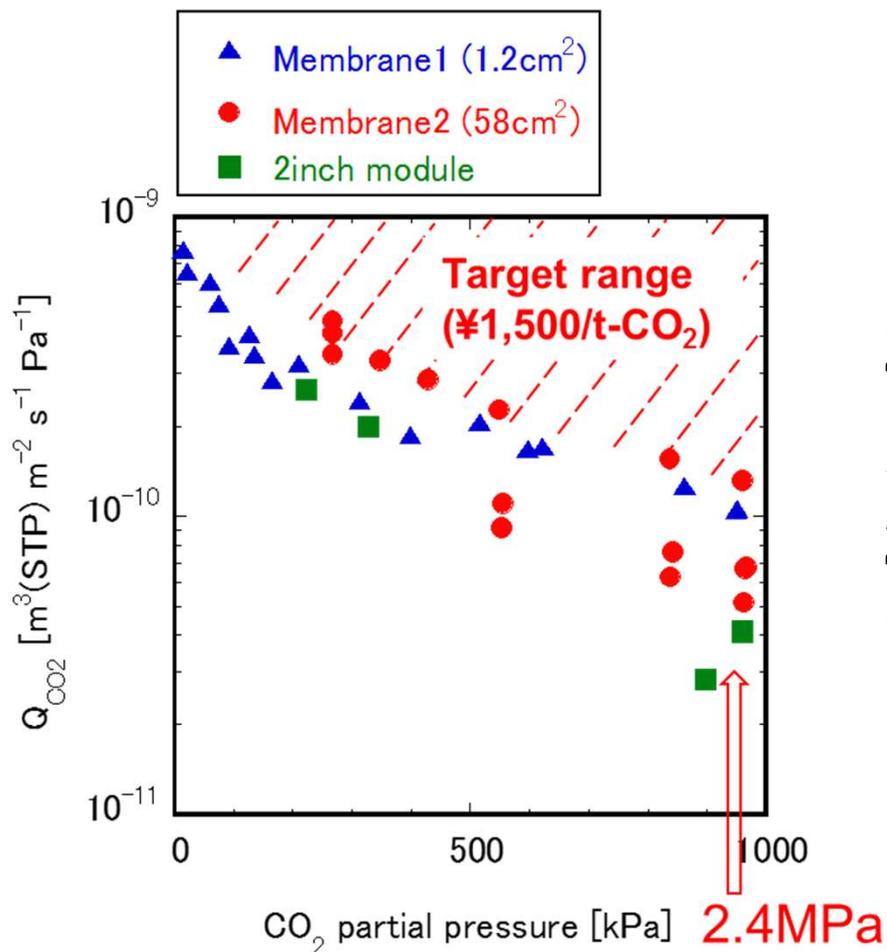
(1) H. Lin, B. Freeman *et al.*,
Science, 311, 639-642 (2006)

Feed gas: CO₂/He (80/20 vol%), 0.7 MPa

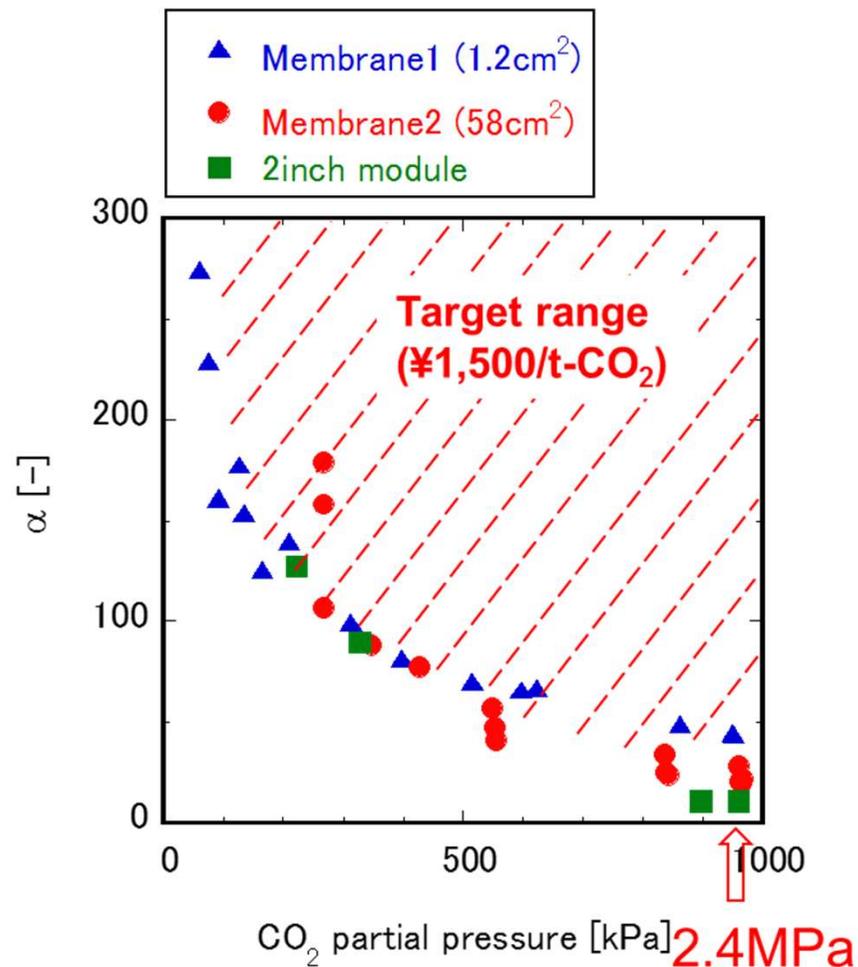
CO₂分離性能と目標達成領域



透過速度



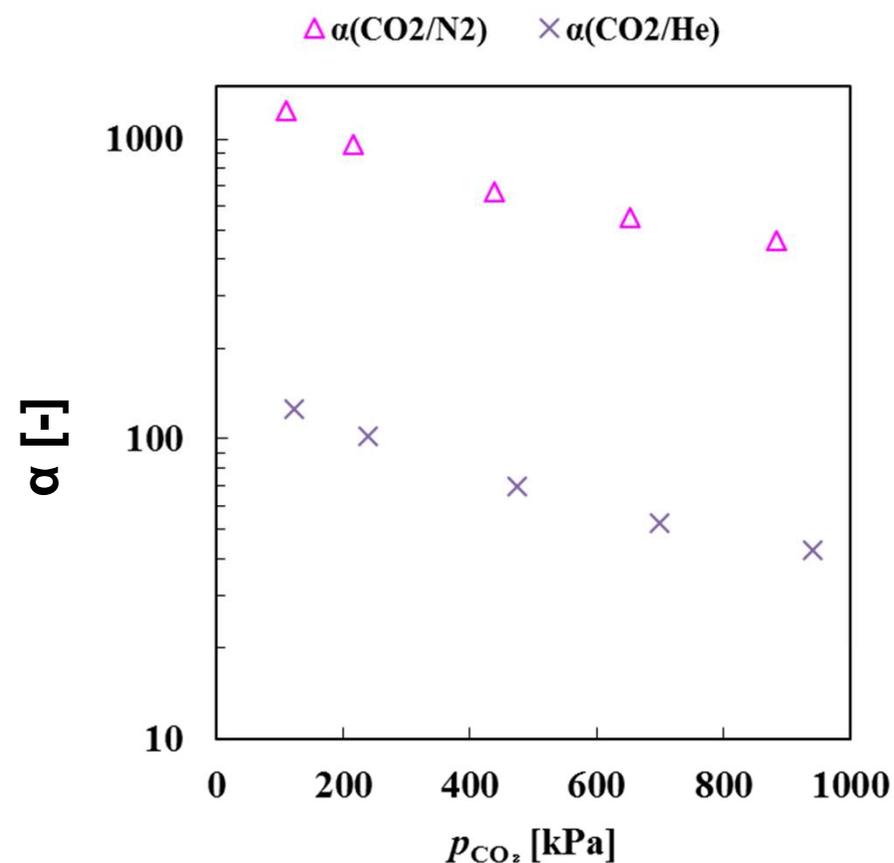
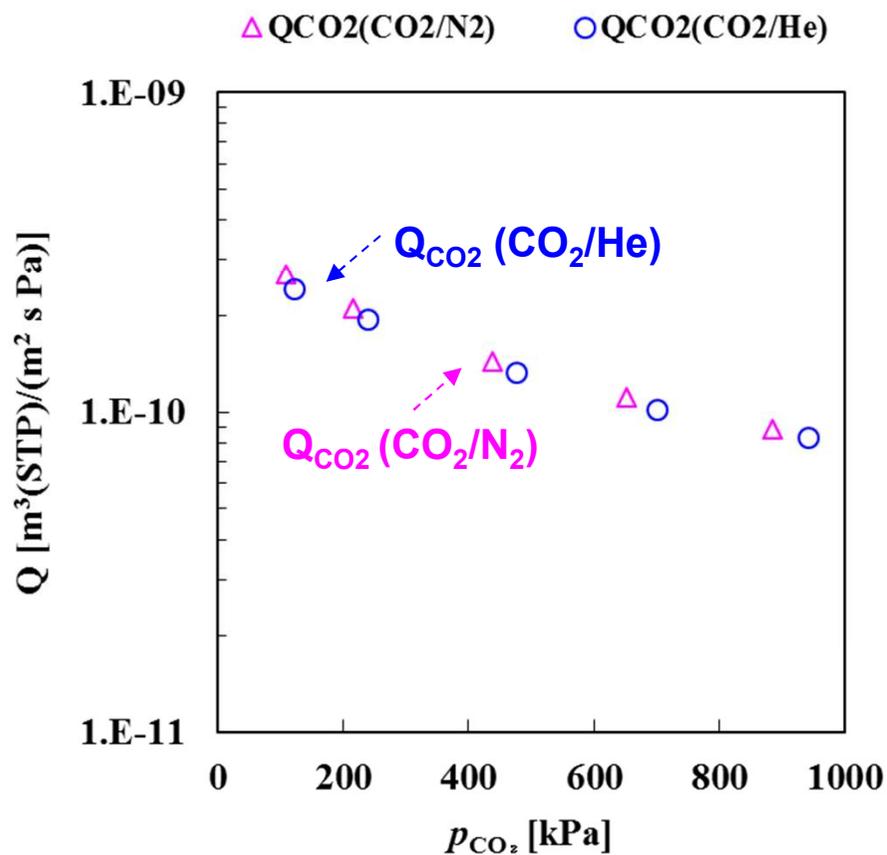
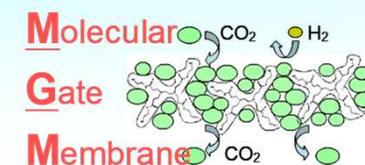
分離係数



目標：CO₂回収コスト1,500円/t-CO₂以下
 模擬ガス、ラボレベルで目標性能を達成

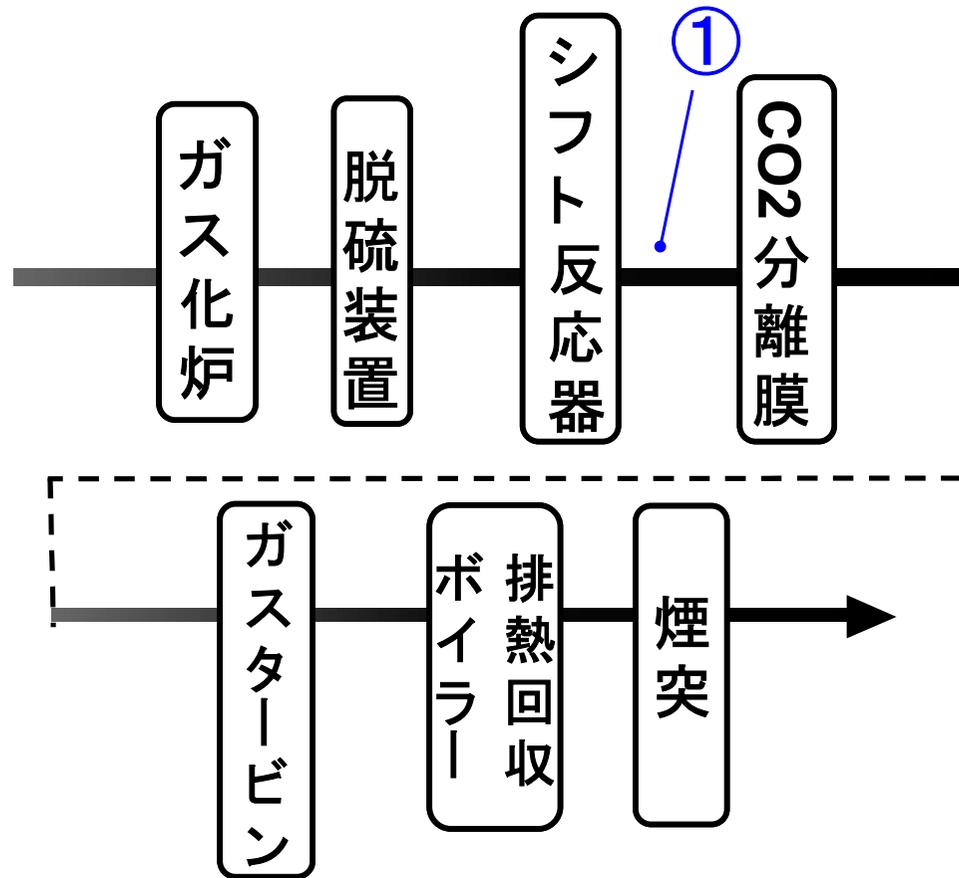
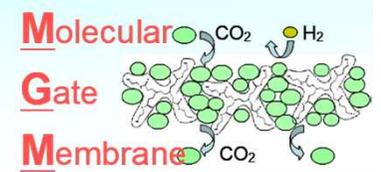
*操作条件：85°C，供給ガス：0.7～2.4MPaA；透過側：大気圧 (Ar sweep gas).

CO₂/N₂分離性能とCO₂/He分離性能の比較



操作条件: 温度: 85°C, 供給ガス組成: CO₂/He or CO₂/N₂=40/60~5/95%, 湿度: 60%RH,
供給側全圧: 2.4 MPa; 透過側全圧: 大気圧(Ar sweep gas).

プロセス適合性: IGCCにおける不純物



成分	① (ドライ ベース)	単位
CO ₂	36.4	vol. %
CO	2.9	vol. %
H ₂	53.3	vol. %
N ₂ , AIR	7	vol. %
CH ₄	0.4	vol. %
H ₂ S	30	ppm
COS	10	ppm

COS: 硫化カルボニル

NEDO, 平成16年度クリーンコール・テクノロジー推進事業 石炭ガス化を核とする
 コプロダクションシステムに関する調査 調査報告書, 04002145-2 (2005-3).

→ 膜劣化への影響が懸念されるH₂Sについて、
 2.4MPaにおける曝露試験を実施

米国ケンタッキー大学における耐不純物性試験

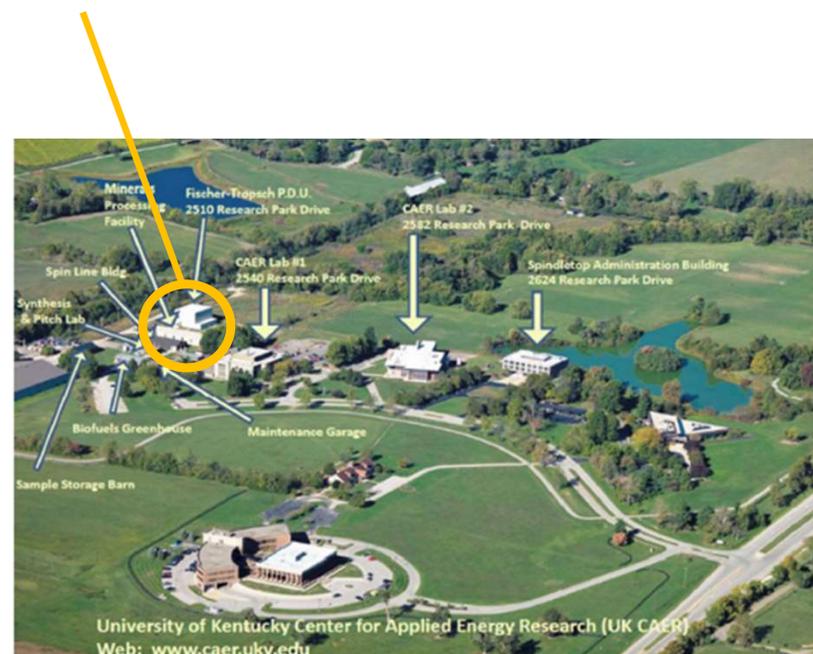


次世代型膜モジュール技術研究組合

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

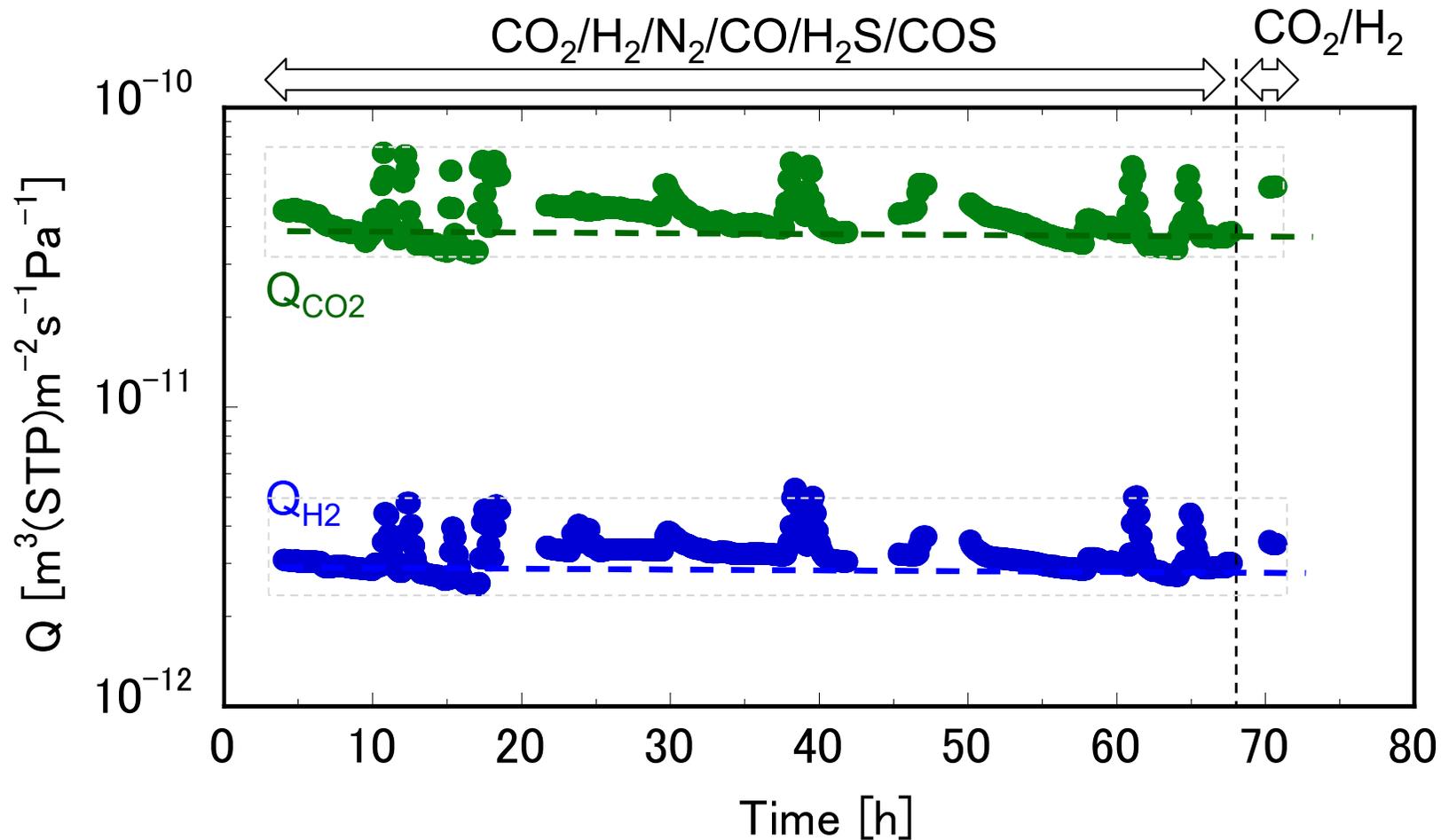


<https://www.netl.doe.gov/File%20Library/Events/2015/gas-ccbtl-proceedings/Gasification-and-CTL-Workshop-Presentation-2015-UKCAER.pdf>

不純物添加試験(H₂S濃度:約1,000ppm)



次世代型膜モジュール技術研究組合



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

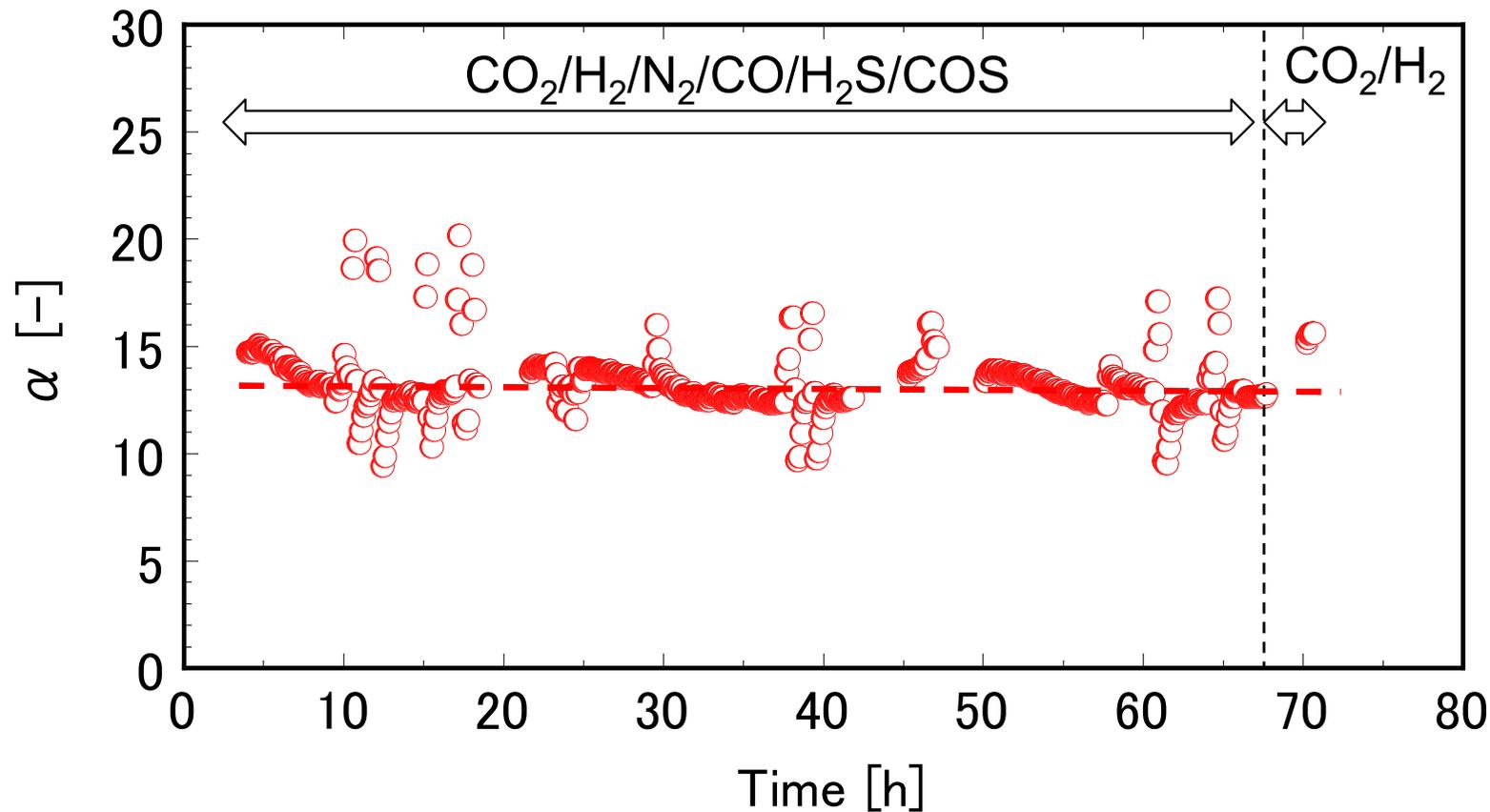
非透過ガス(≒供給ガス)組成: $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2/\text{CO}/\text{H}_2\text{S}, \text{COS}$ (模擬ガス)

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

不純物添加試験 (H₂S濃度: 約1,000ppm)



次世代型膜モジュール技術研究組合

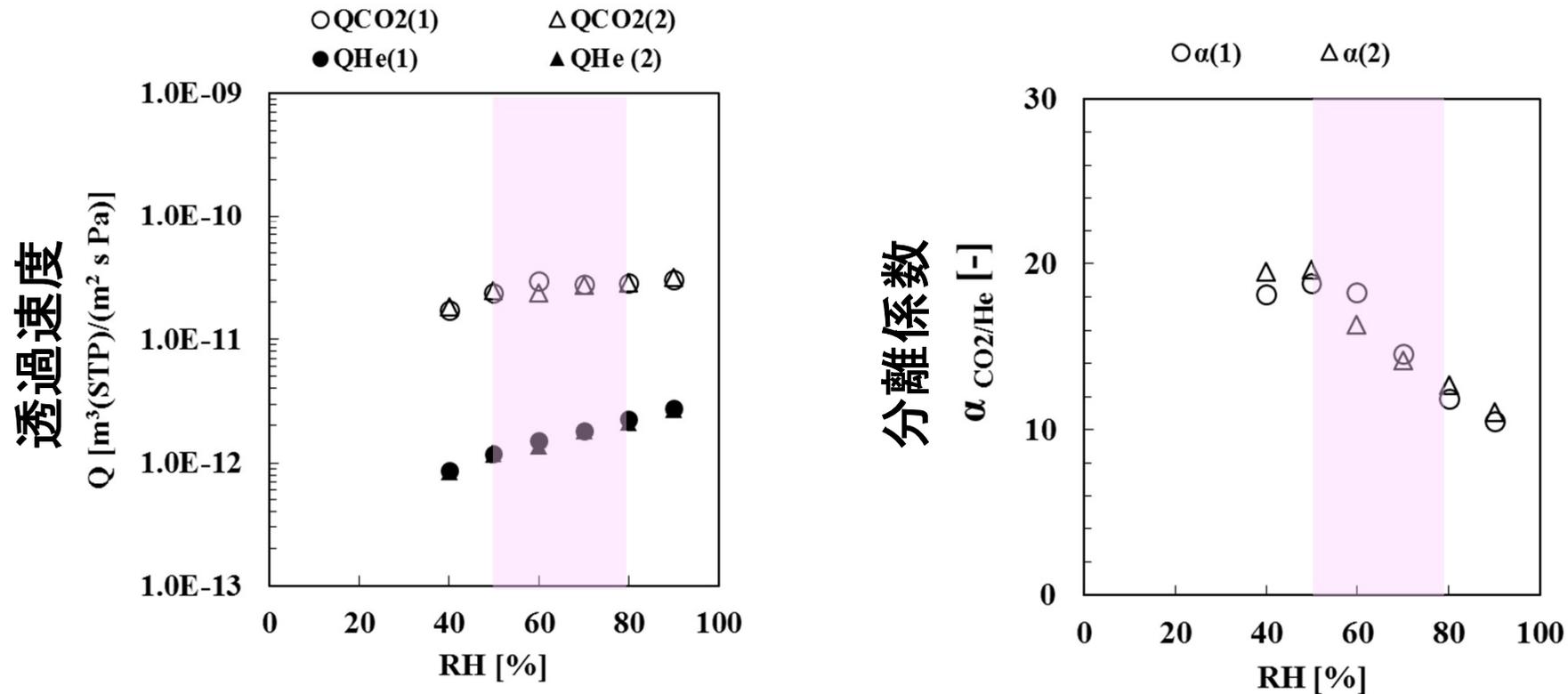


<測定条件> 85°C, 供給側 400ml(STP)/min, 60%RH, 透過側 Sweep無, 全圧2.4 MPa

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)

分離性能の湿度依存性を小型高圧試験装置で確認



測定条件：

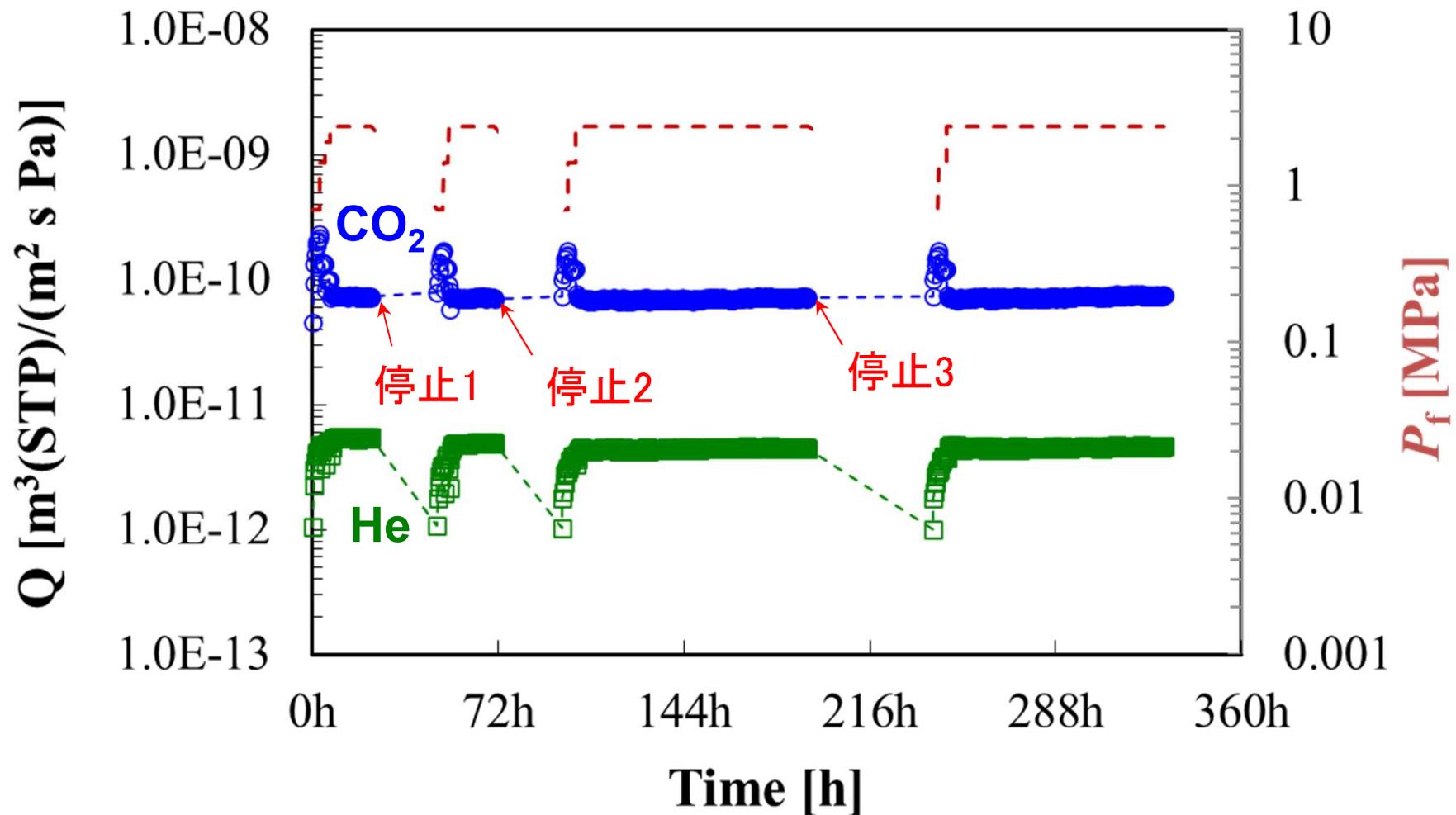
温度：85°C；供給側：全圧2.4MPa，混合ガス組成CO₂/He=40/60 vol./vol.，湿度40～90%RH；透過側：大気圧

分離性能への起動・停止の影響



次世代型膜モジュール技術研究組合

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



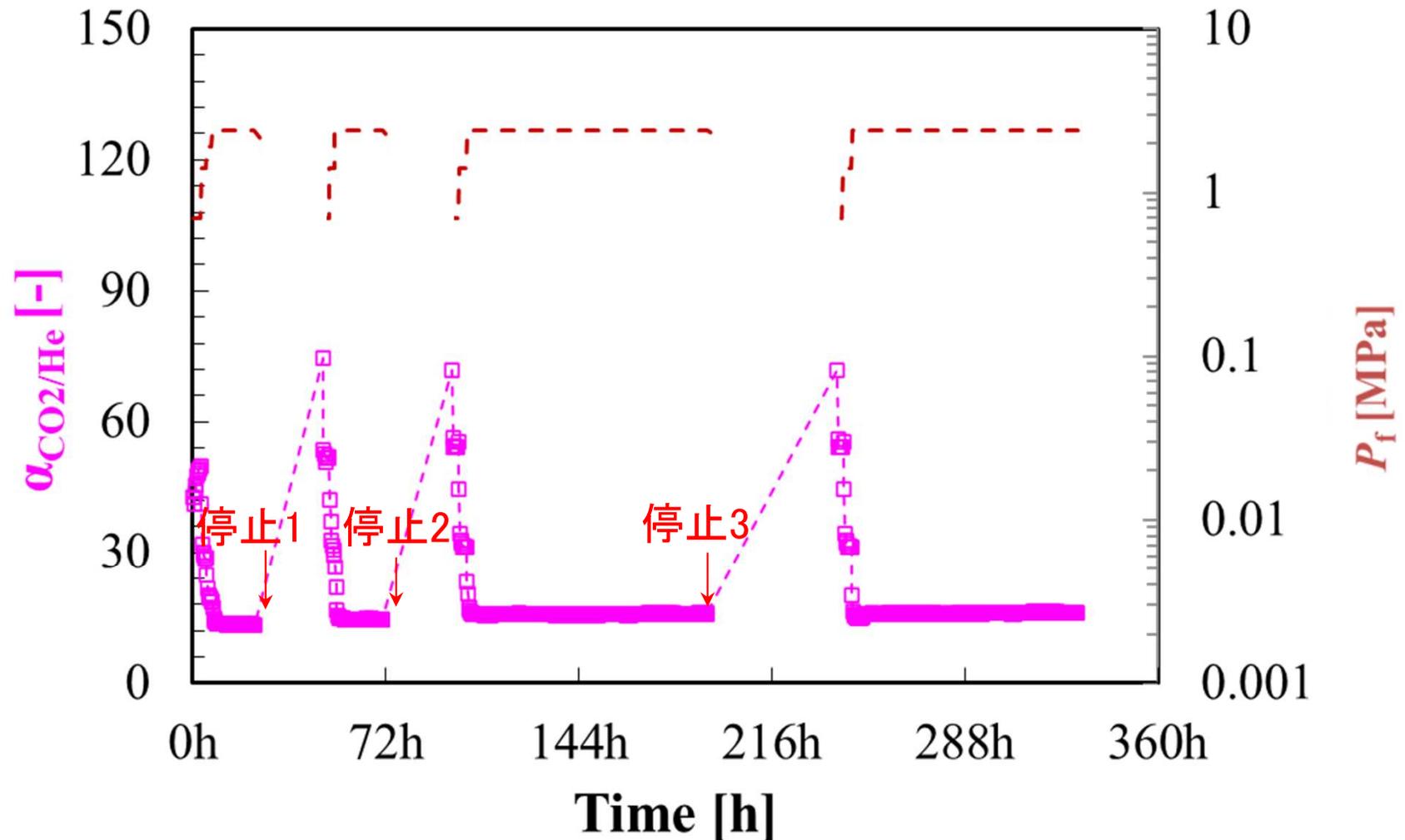
耐久性を向上した膜素材について
起動停止操作の影響を受けず安定した分離性能を確認

分離性能への起動・停止の影響



次世代型膜モジュール技術研究組合

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

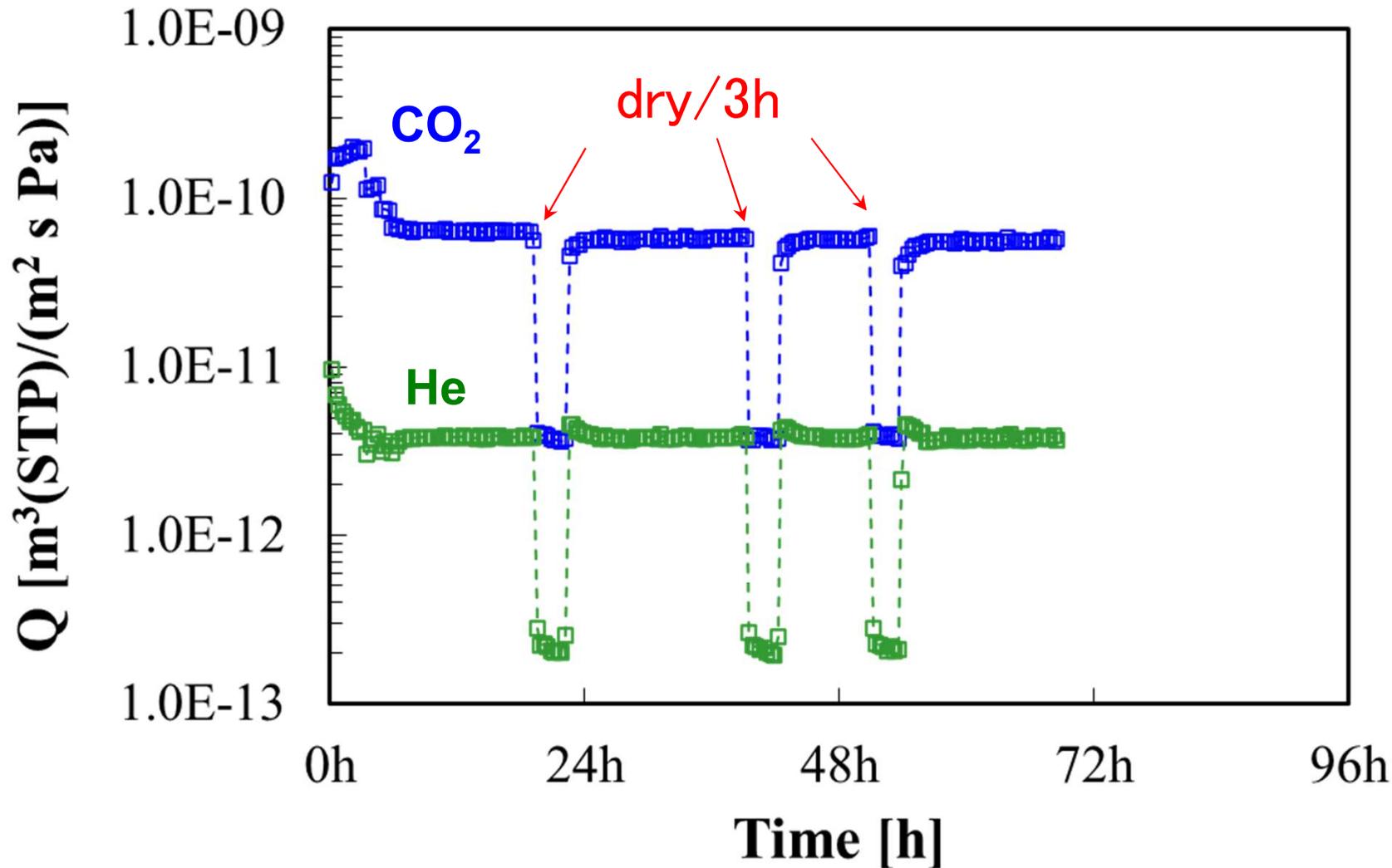


湿度変動の影響（耐乾燥性）



次世代型膜モジュール技術研究組合

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



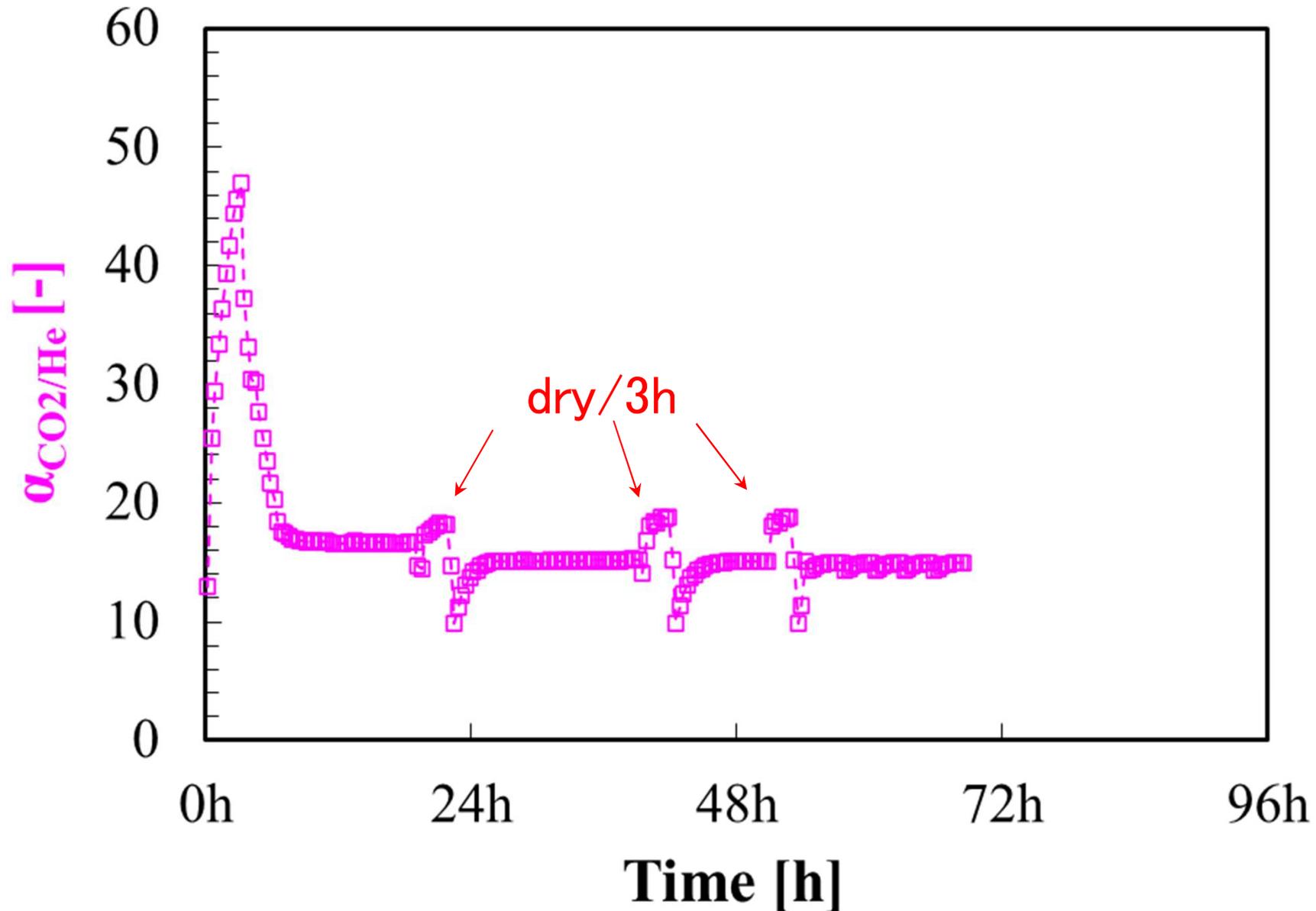
耐久性を向上した膜素材の耐乾燥性を確認

湿度変動の影響(耐乾燥性)



次世代型膜モジュール技術研究組合

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



1. IGCCへの膜分離法の適用
2. 膜材料の開発
 - －分子ゲート膜
 - －分離性能
 - －耐圧性、耐久性
 - －不純物耐性
3. 膜エレメント化技術の開発
 - －分離性能
 - －実ガス試験
4. まとめと今後の展開

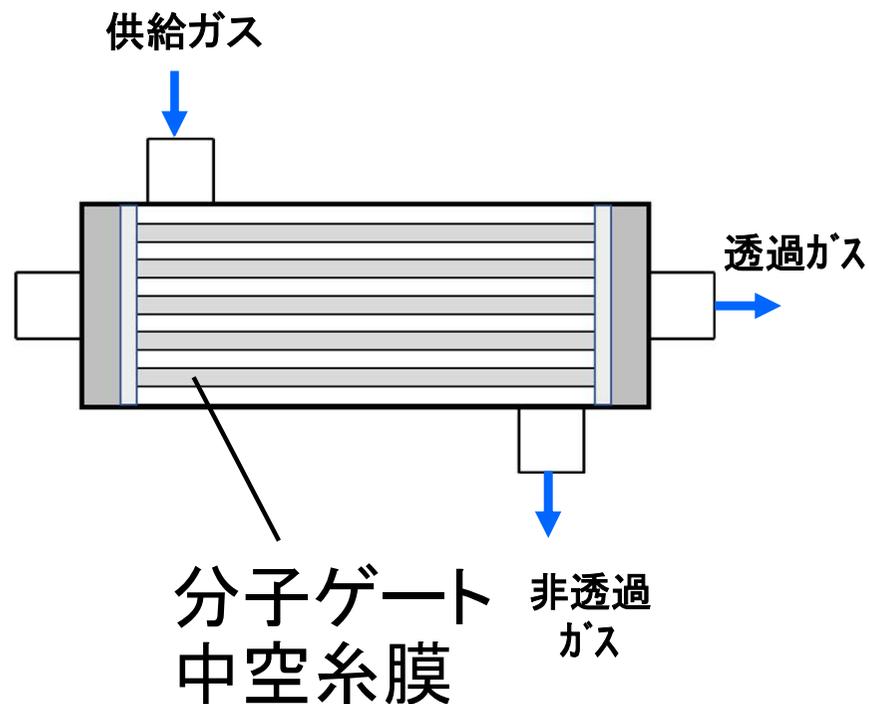
中空系膜モジュール:

特徴:

- ・単位体積当たり大面積。

課題:

- ・中空系膜への塗布技術。



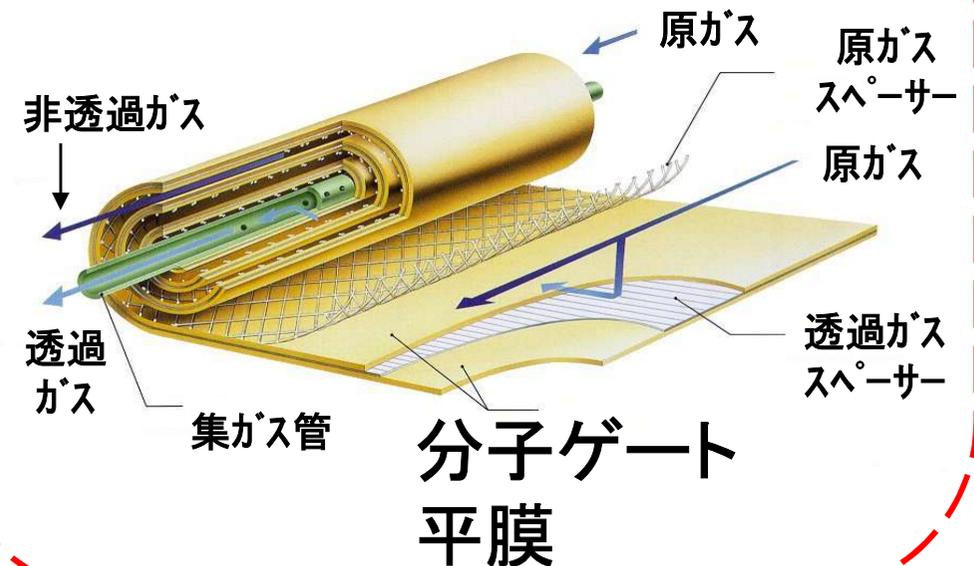
スパイラル型モジュール(平膜):

特徴:

- ・塗布が容易。

課題:

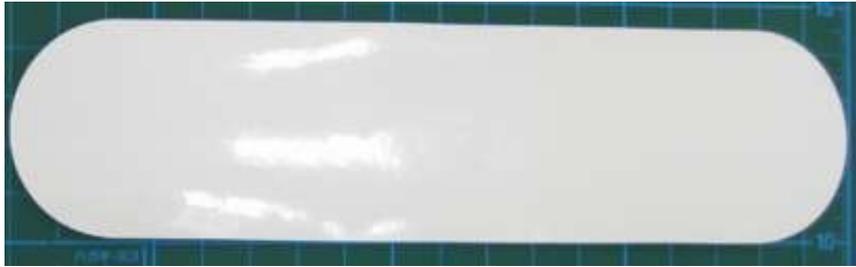
- ・モジュール効率。



CO₂分離膜と膜エレメント



次世代型膜モジュール技術研究組合



CO₂分離膜



膜エレメント
(4inch; 長さ200mm)



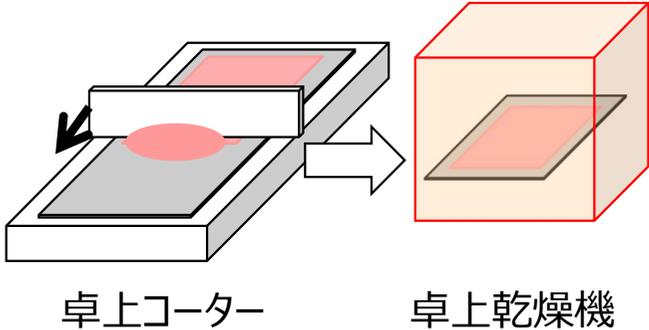
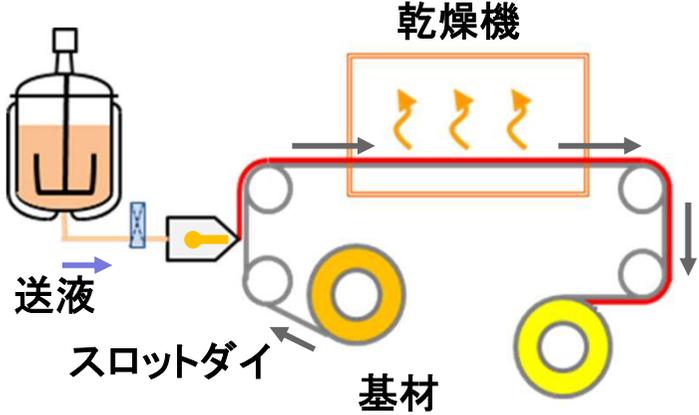
膜モジュール
(2inch用ハウジング)

連続製膜技術の開発

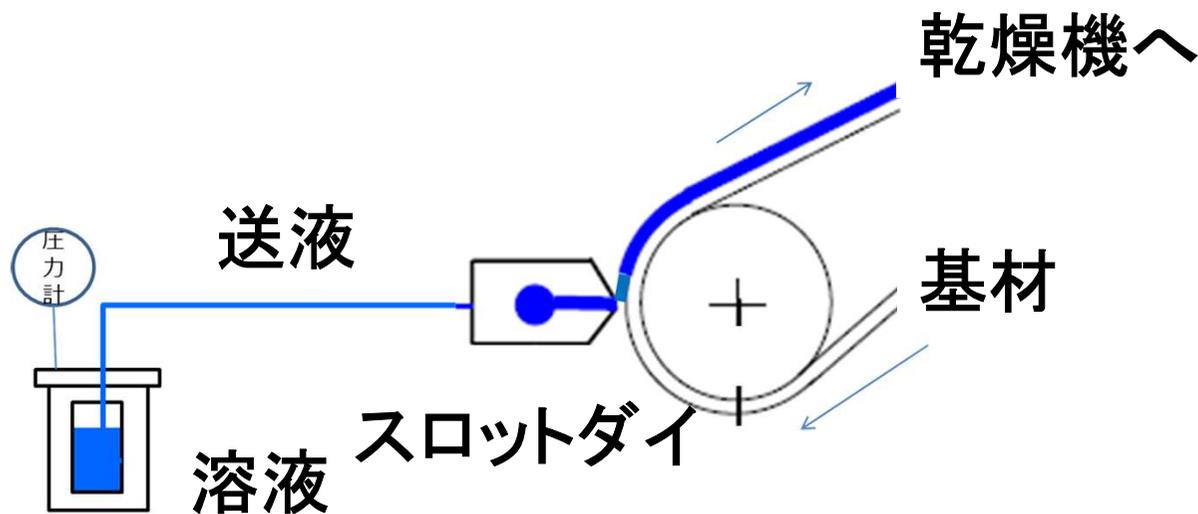
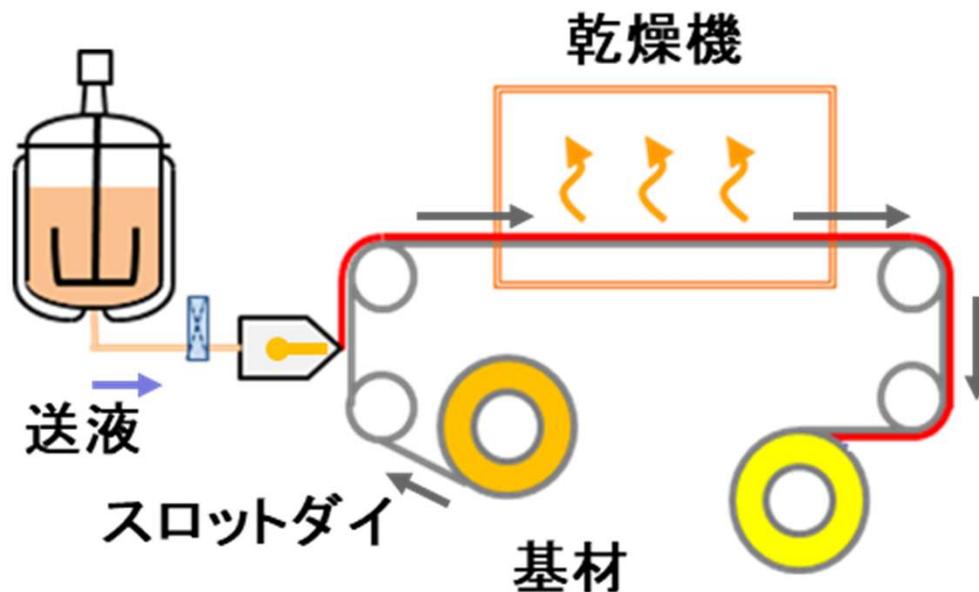


次世代型膜モジュール技術研究組合

実機適用を念頭に、大面積塗布が可能で生産性も高い連続製膜法を開発

方式	枚葉製膜	連続製膜
装置	 <p>卓上コーター 卓上乾燥機</p>	 <p>送液 スロットダイ 基材 乾燥機</p>
長尺生産	不可	可
生産性	低	高
溶液粘度	広範囲の塗布可能	枚葉製膜よりは範囲限定
基材固定	可	完全固定は難

スロットダイ方式による連続製膜



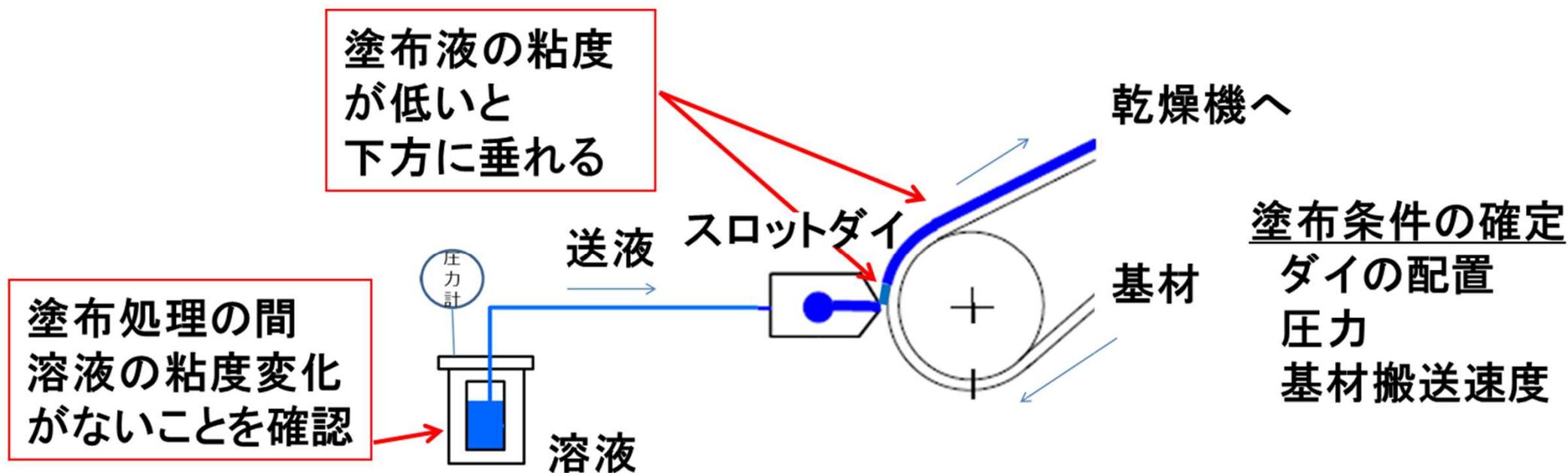
塗布条件の確定
ダイの配置
圧力
基材搬送速度

連続製膜に適した製膜レシピへの改良



次世代型膜モジュール技術研究組合

1) スロットダイ塗布に適した粘度を設定し、塗布条件を確定



連続製膜速度の向上

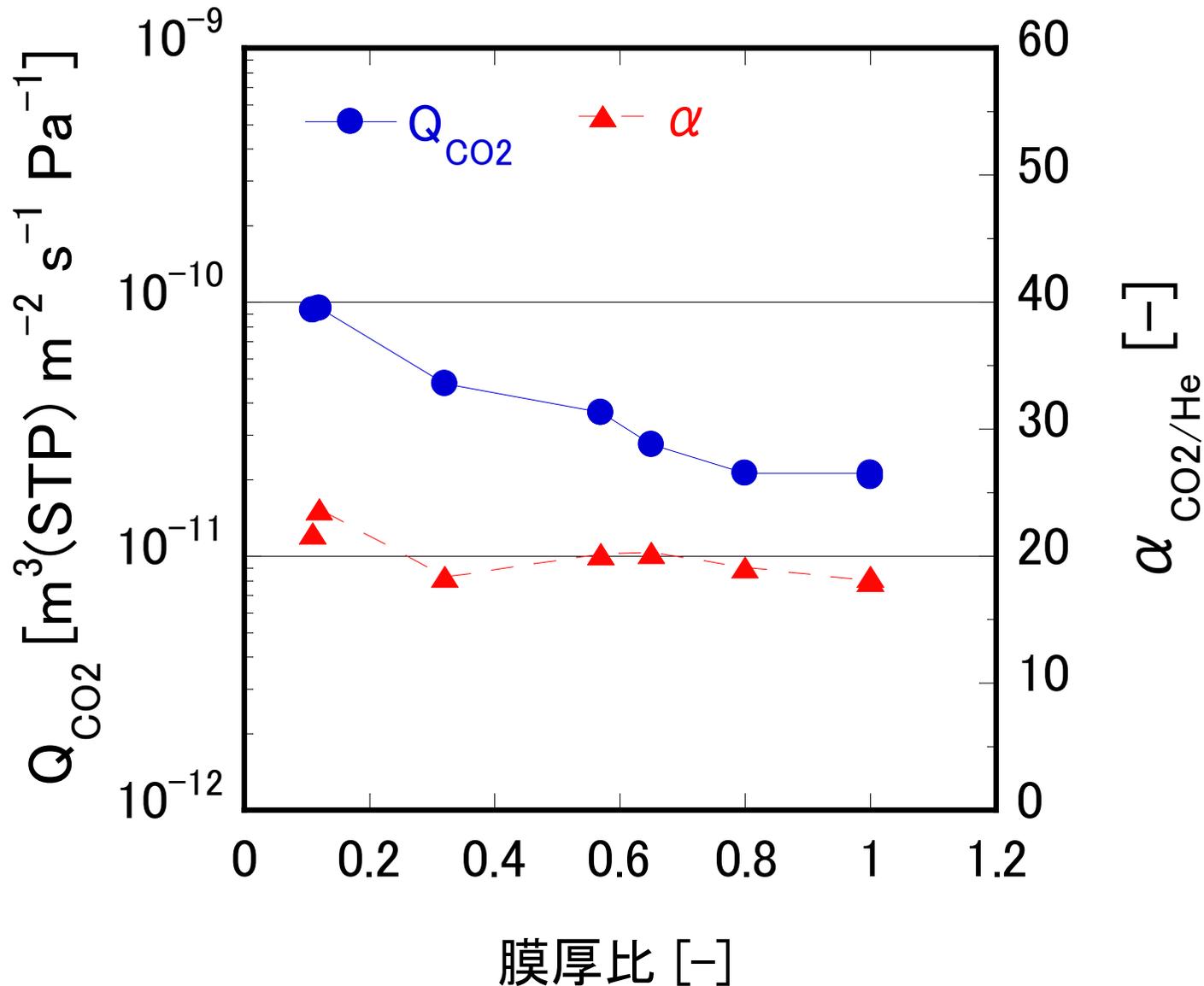
(従来比3~10倍) ⇒ 膜の大量生産が可能

2) 生産性と良好な膜外観を両立する乾燥温度の設定

薄膜化検討



次世代型膜モジュール技術研究組合

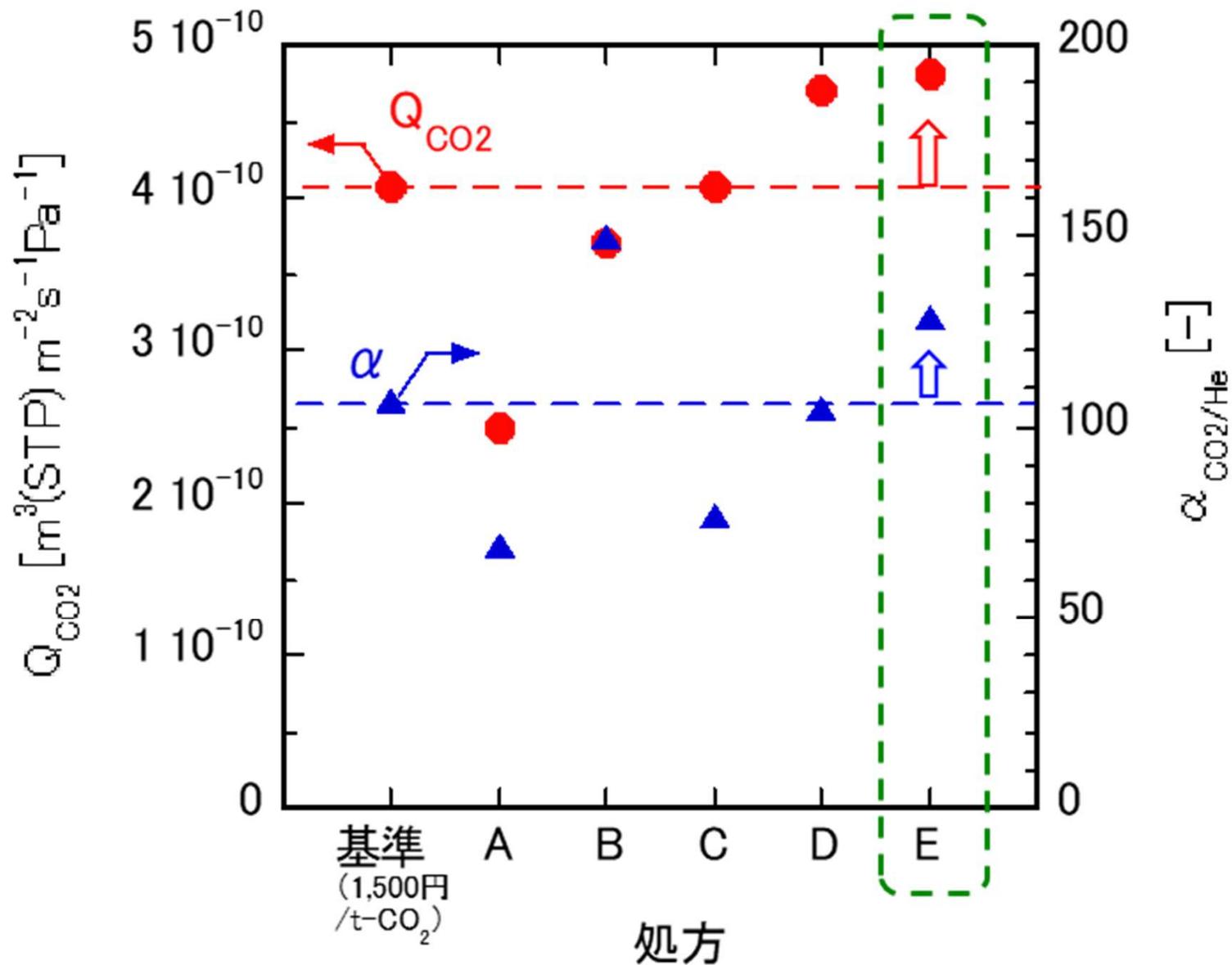


※ 評価条件 切り出した平膜(8cm²) での評価
85°C, CO₂/He=40/60, 供給側: 400m L/min, Sweep無し, 60%RH, 2.4 MPa

膜性能の向上



次世代型膜モジュール技術研究組合



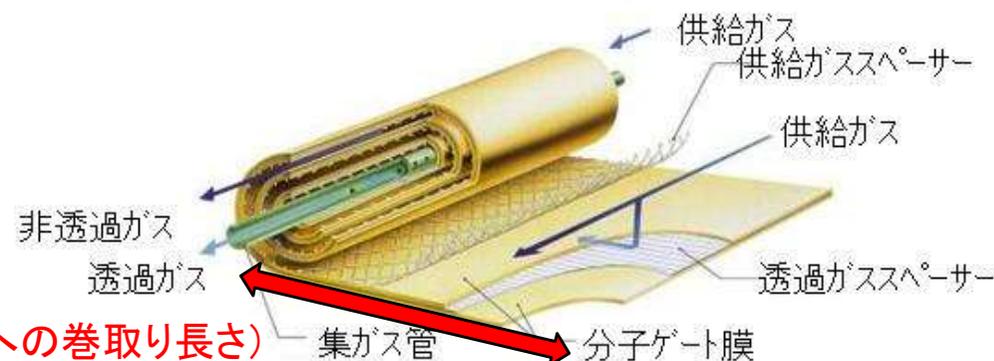
操作条件：温度：85℃；供給側CO₂分圧：260kPa；湿度60%RH；透過側：大気圧

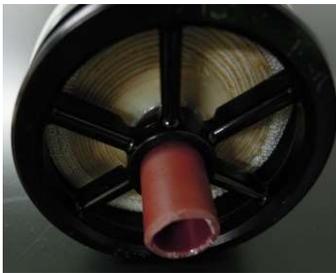
膜エレメントのスケールアップ検討



次世代型膜モジュール技術研究組合

4インチエレメントを試作し、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。



エレメント	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: 膜と透過ガススパーサーから構成され、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。

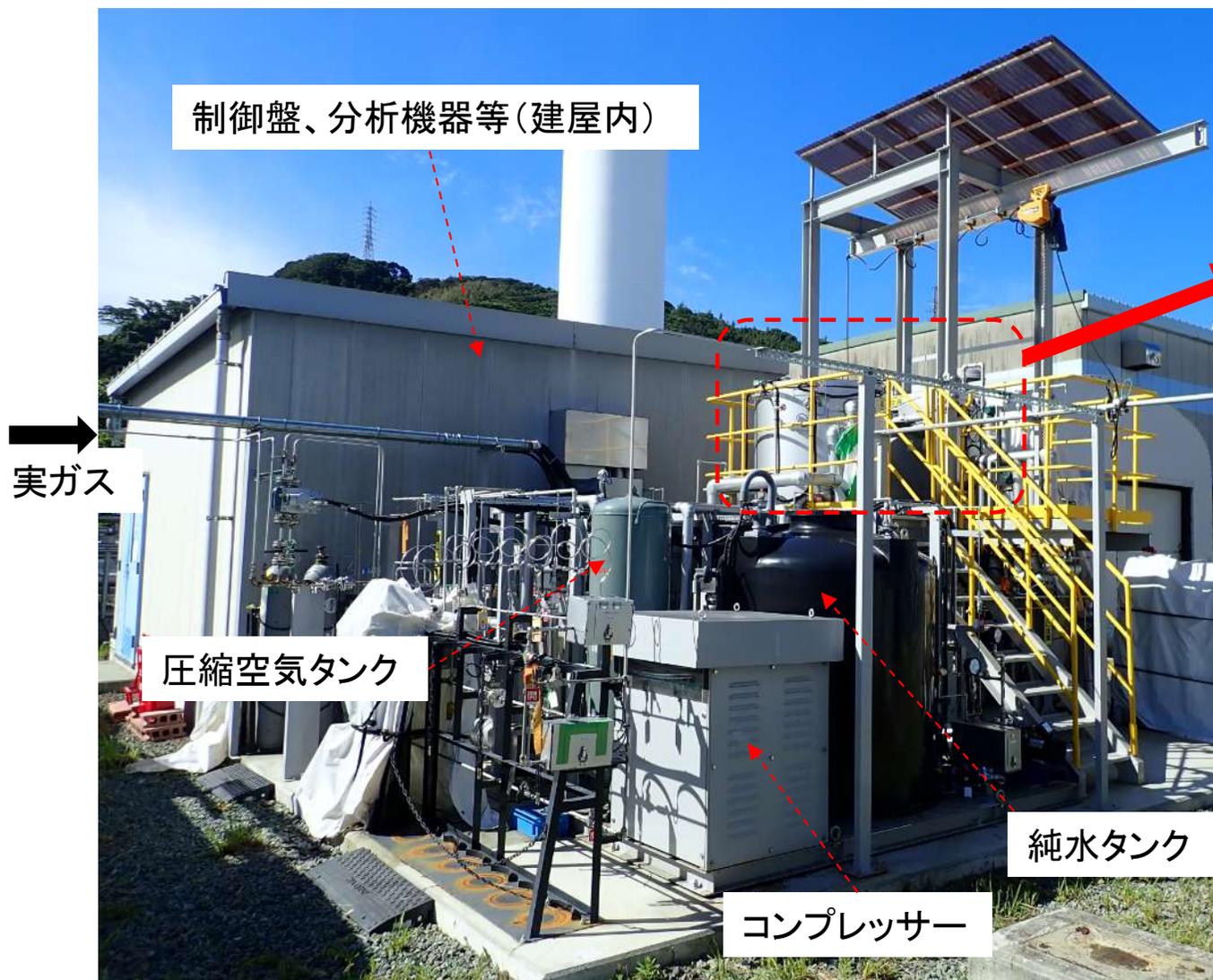
膜エレメントの実ガス試験

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



次世代型膜モジュール技術研究組合

膜エレメント評価装置の外観



装置全体



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

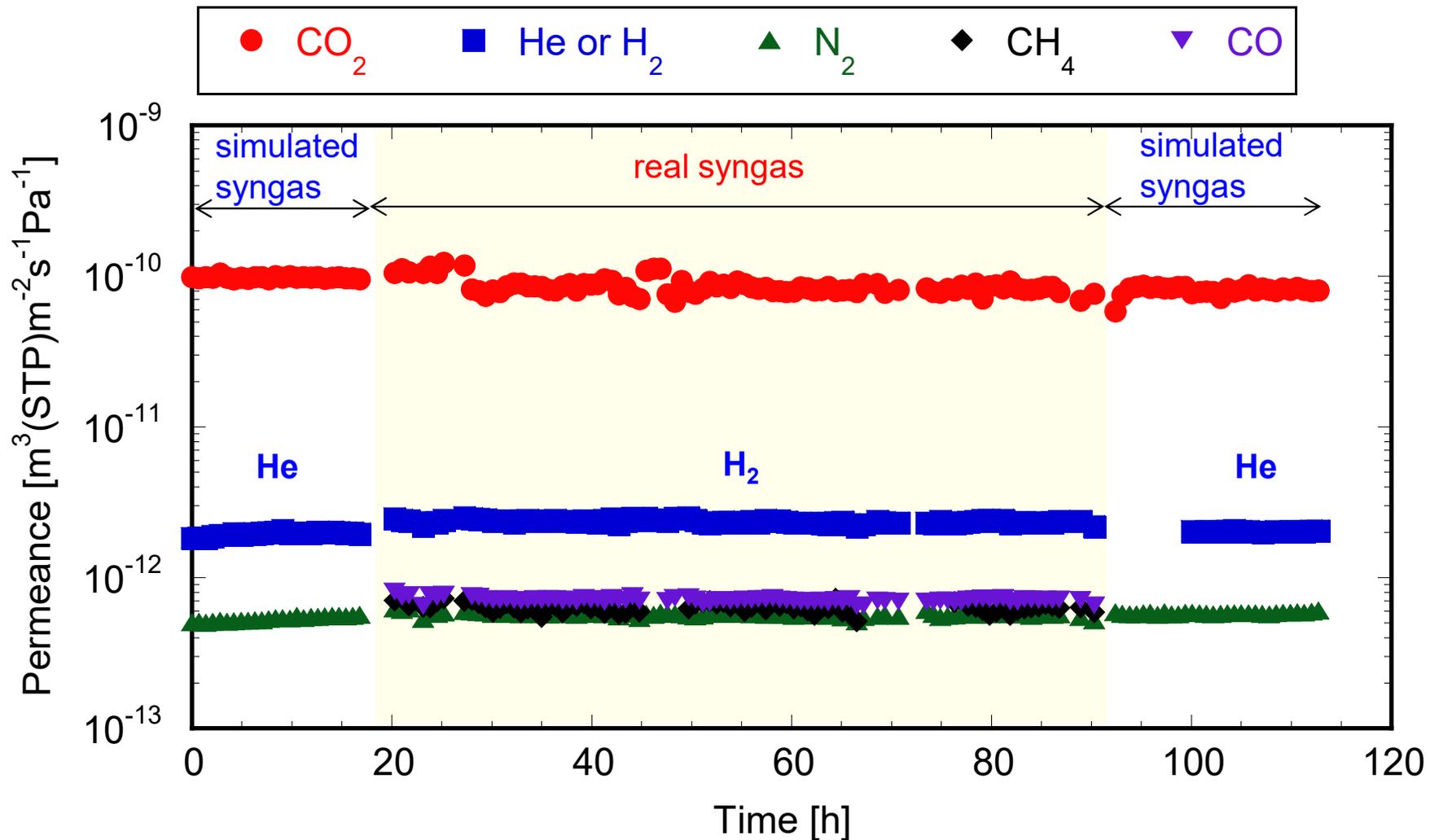
試験内容:

- ・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(CO₂/He/N₂)分離性能評価

4インチ膜エレメントの実ガス試験結果



次世代型膜モジュール技術研究組合



<試験条件>

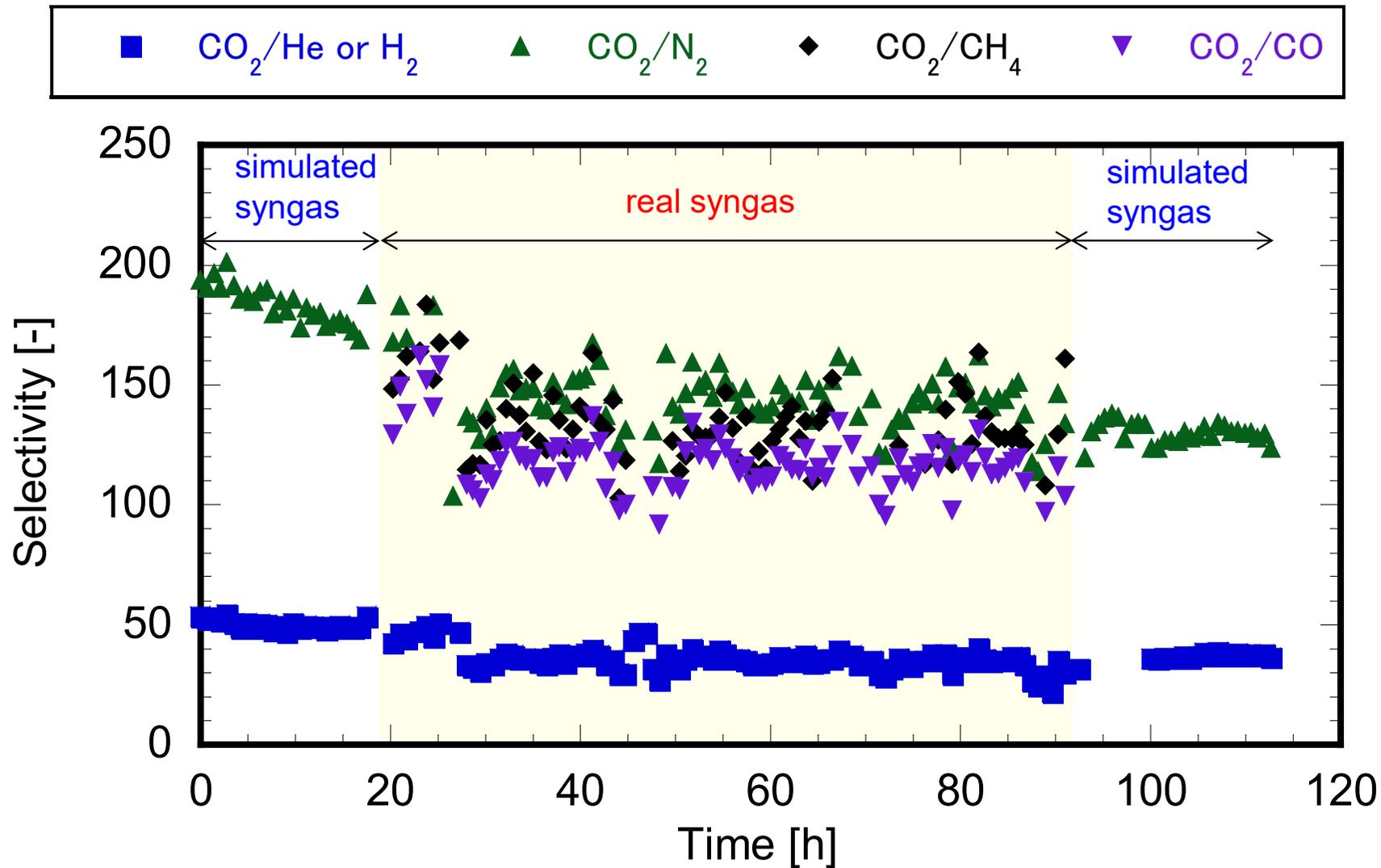
実ガス： 温度85°C, 全圧0.8 MPa, 湿度80%RH、 H_2S 濃度約400ppm

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

4インチ膜エレメントの実ガス試験結果



次世代型膜モジュール技術研究組合



<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

1. IGCCへの膜分離法の適用
2. 膜材料の開発
 - －分子ゲート膜
 - －分離性能
 - －耐圧性、耐久性
 - －不純物耐性
3. 膜エレメント化技術の開発
 - －分離性能
 - －実ガス試験
4. まとめと今後の展開

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



次世代型膜モジュール技術研究組合



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
製法法の確立
(部材の最適化)

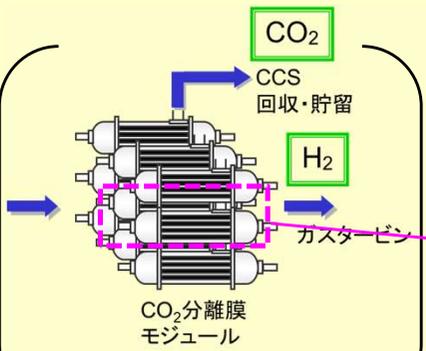


膜エレメント

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)
製法法の確立)

膜分離システムの開発
(実用化に向けたシステム検討)



CO₂ 回収・貯留
H₂ ガスタービン



膜モジュール

耐久性の確認

2030頃
IGCC用
実用化

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」および「二酸化炭素分離膜モジュール実用化研究開発」(JPNP18006)により実施された。

ご清聴ありがとうございました

