

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

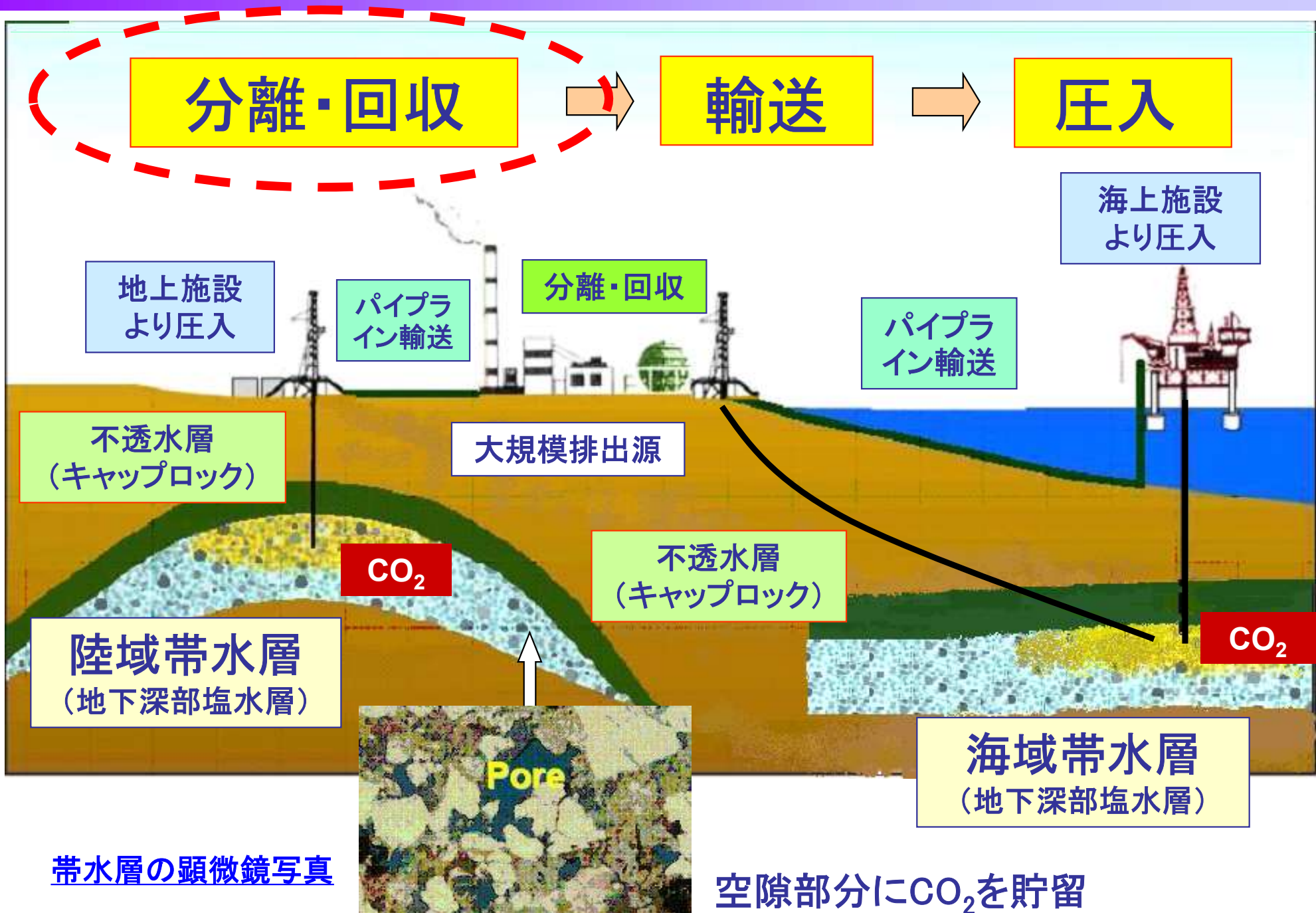
- －分子ゲート膜
- －分離性能
- －耐圧性、耐久性
- －不純物耐性

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

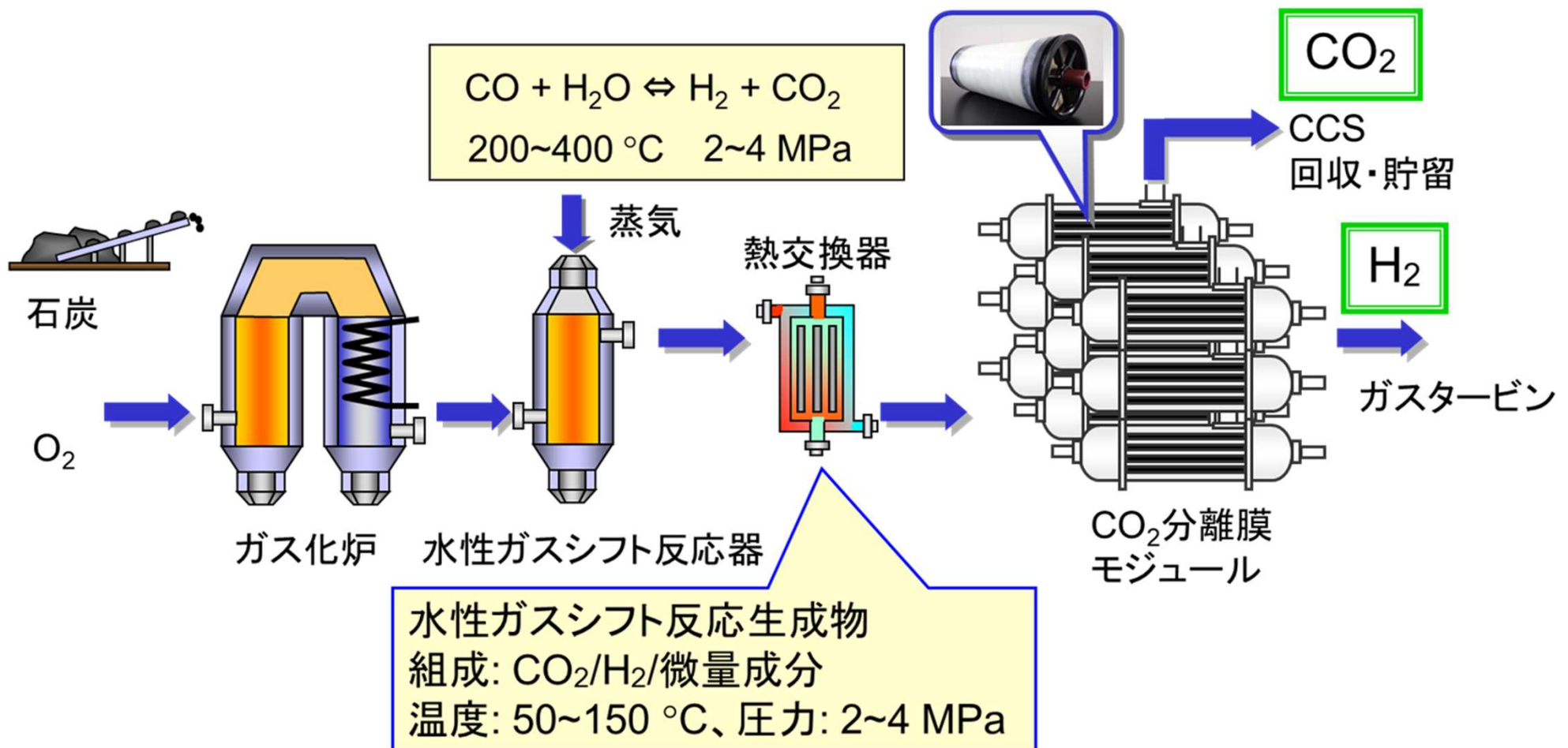
1. 二酸化炭素回収・貯留 (CCS, CO₂ capture and storage)



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**)

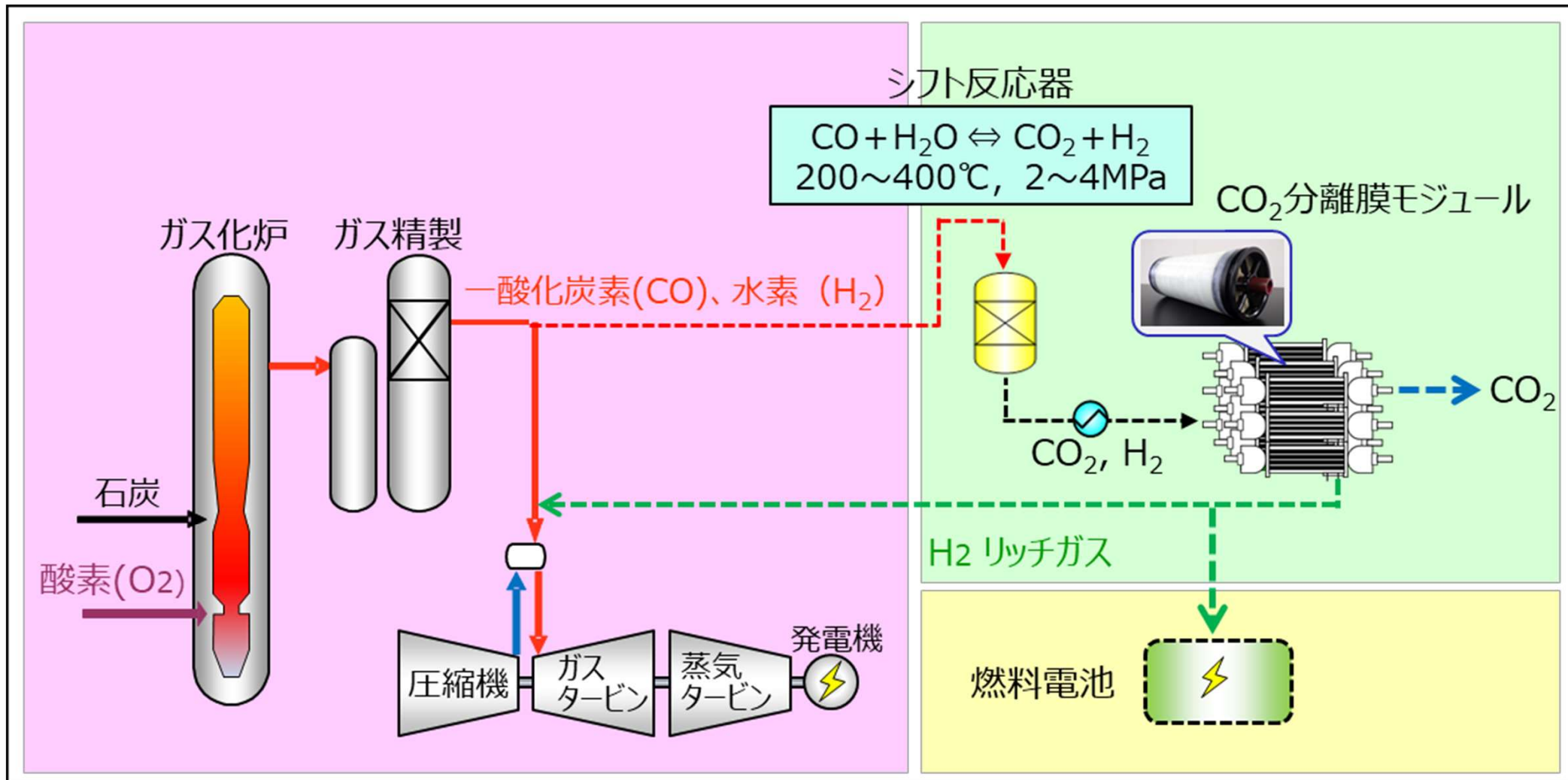
<目標> CO₂分離・回収コスト : ≤1,500円/t- CO₂
CO₂分離・回収エネルギー : ≤0.5 GJ/t- CO₂



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


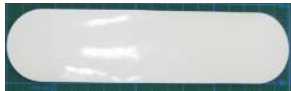


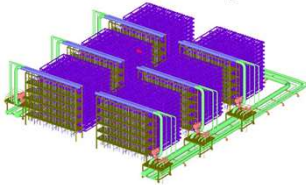


(大崎クールジェンプロジェクトガイドvol.13の資料をRITEで追記)

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

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)

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

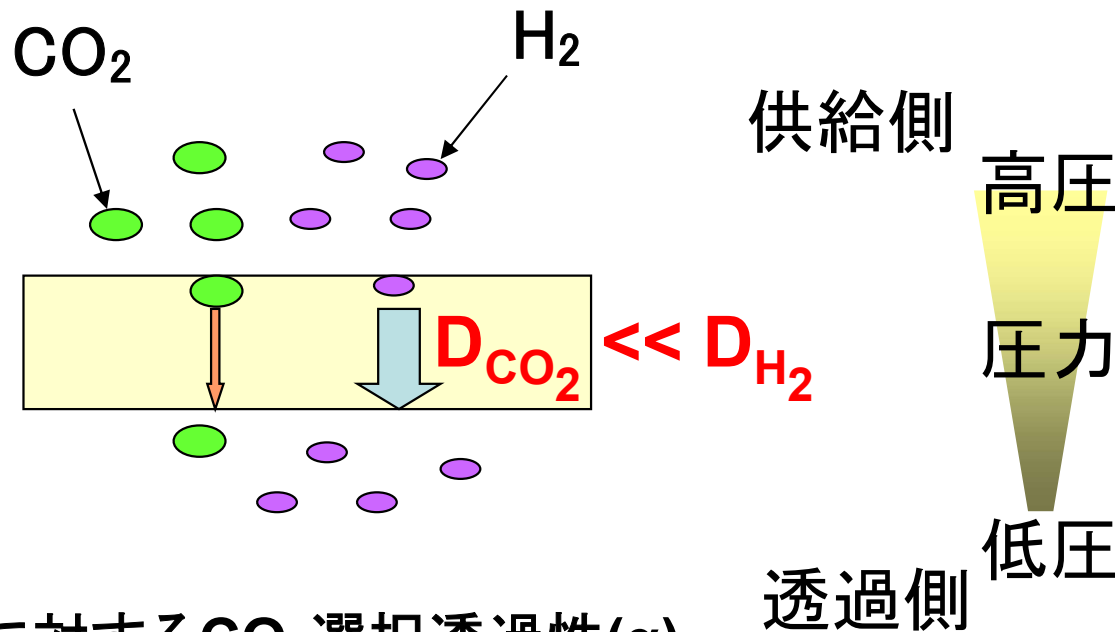
回収コスト:1,500円/t-CO₂、回収エネルギー:0.5GJ/t-CO₂

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

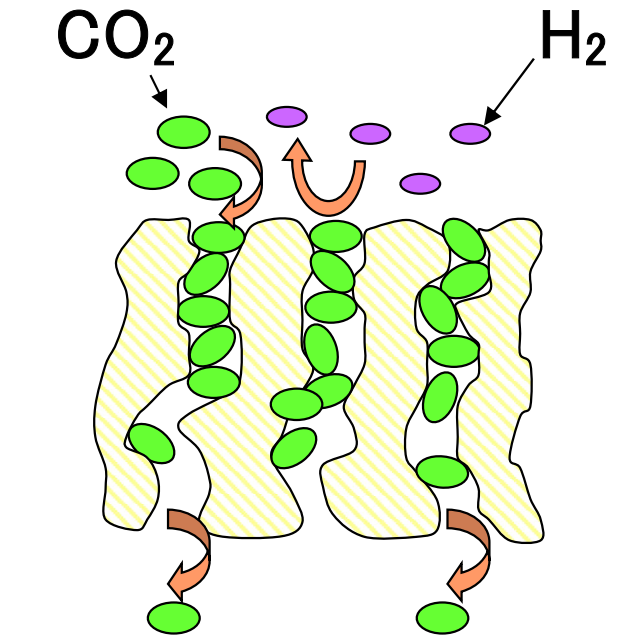
CO₂分子ゲート膜とは



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)
 $\alpha_{CO_2/H_2} < 1$ (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)

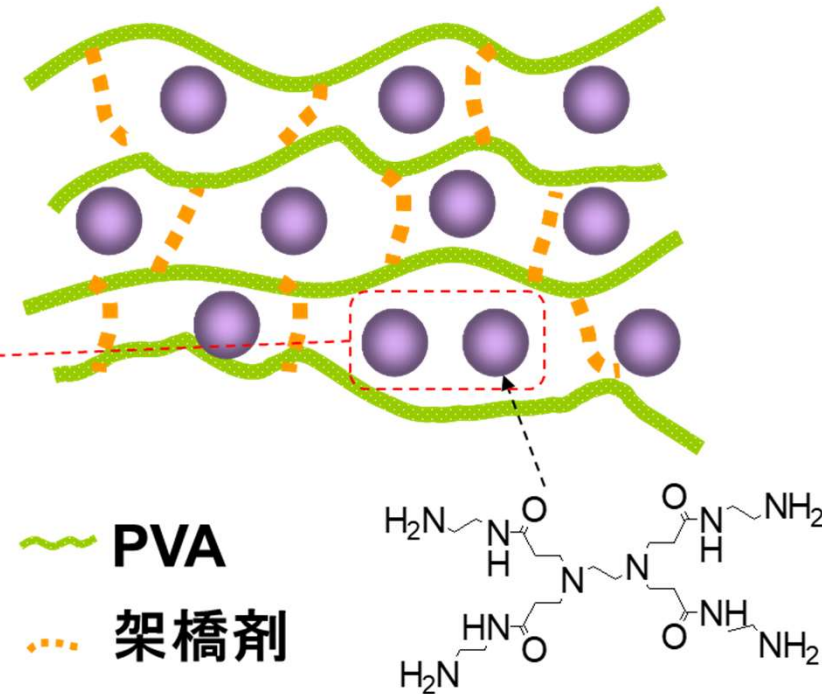
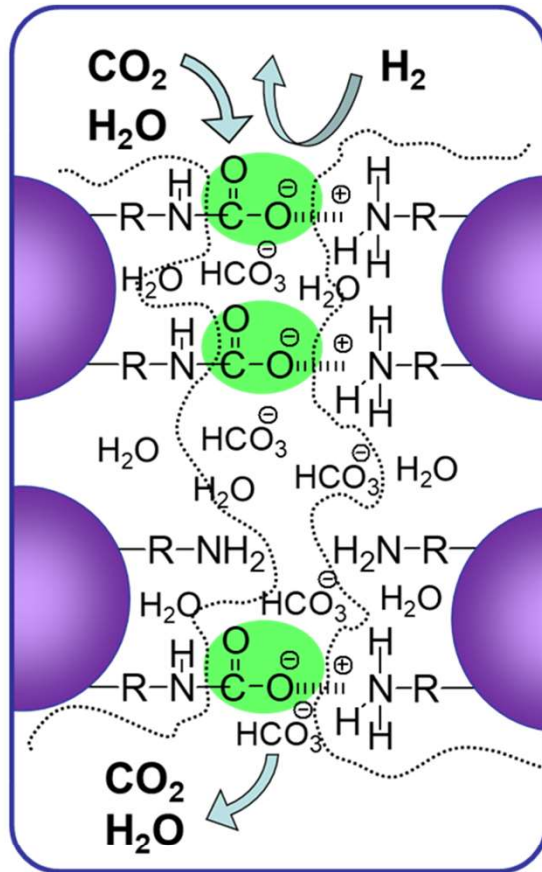
H ₂	<	CO ₂	<	N ₂	<	CH ₄
0.29		0.33		0.36		0.38

CO₂分子ゲート膜の概念図



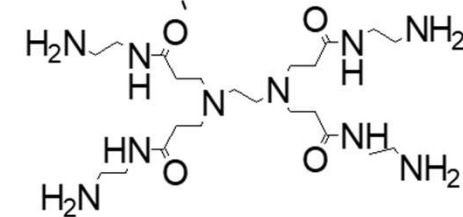
次世代型膜モジュール技術研究組合

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

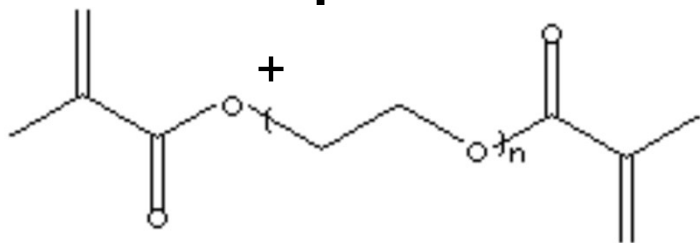
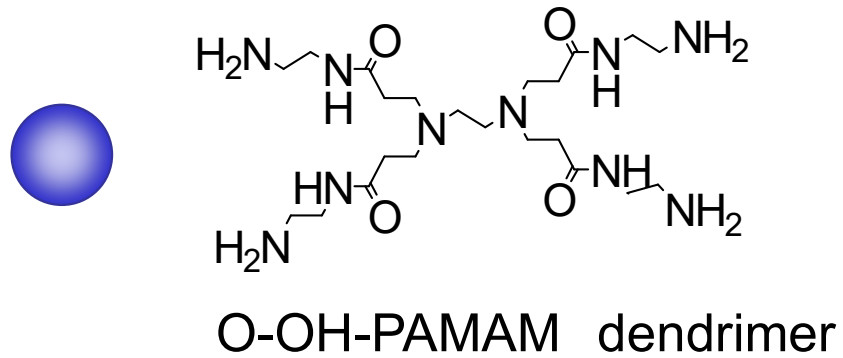
$\text{HCO}_3^-$  重炭酸イオン

※CO<sub>2</sub>は重炭酸イオンとして  
膜中を移動

# PEG系分子ゲート膜(例)



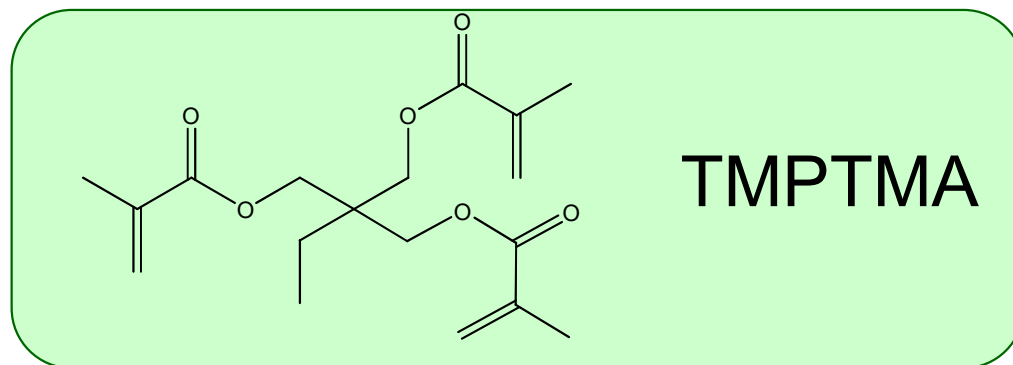
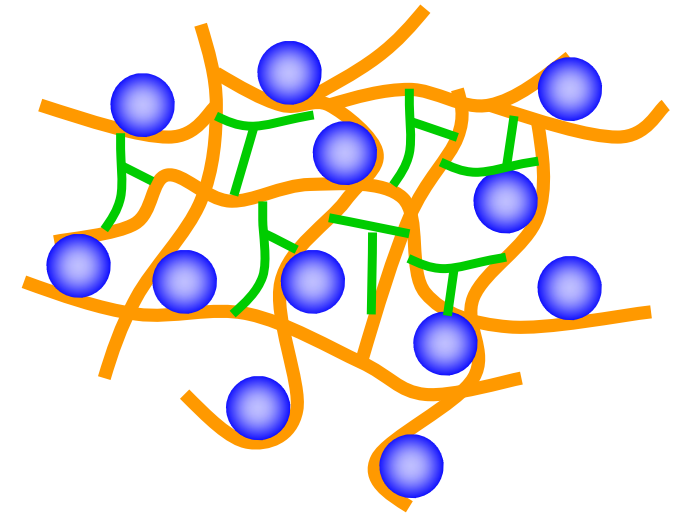
次世代型膜モジュール技術研究組合



+

+

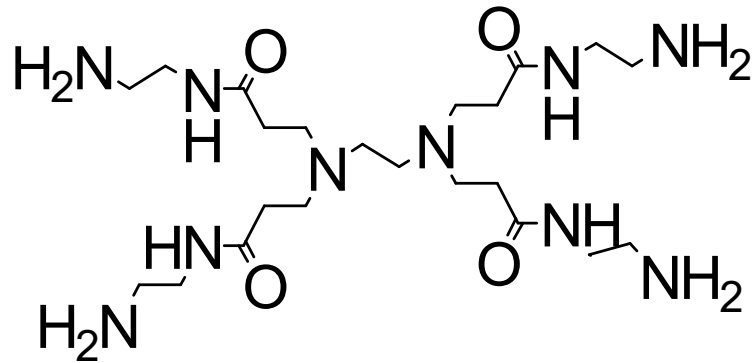
UV  
Curing



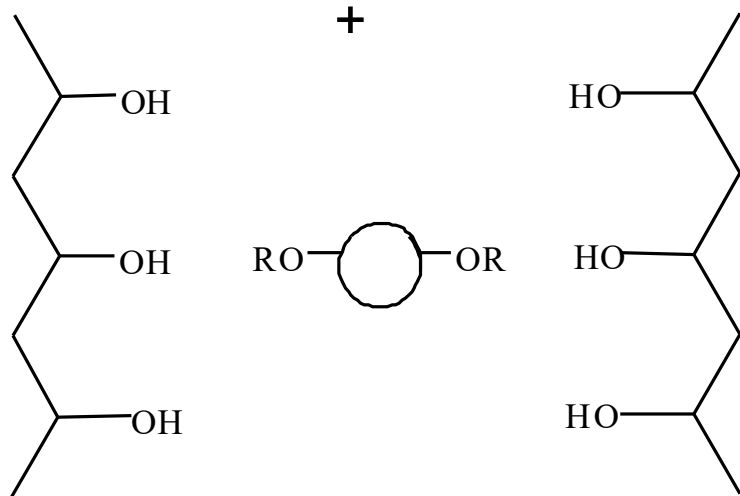
# PVA系分子ゲート膜(例)



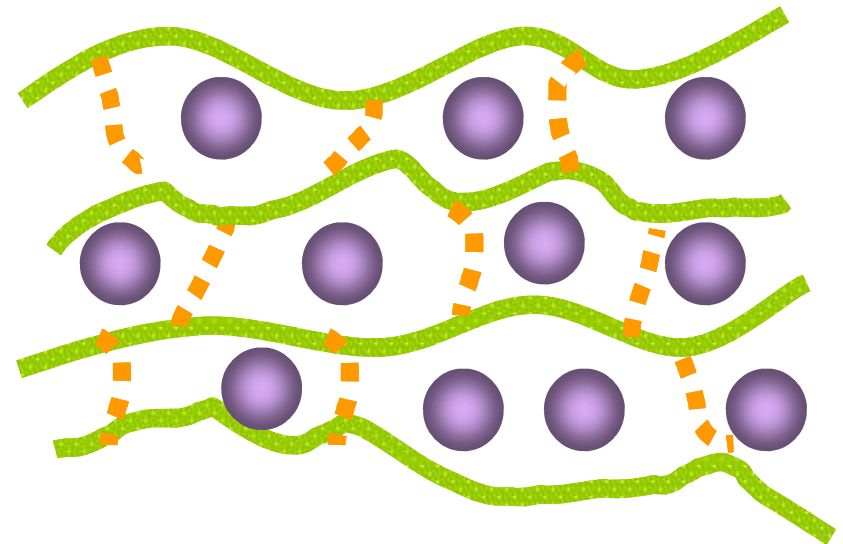
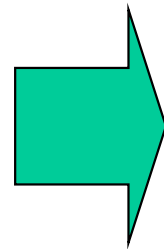
次世代型膜モジュール技術研究組合



Dendrimer (example)



PVA + crosslinker

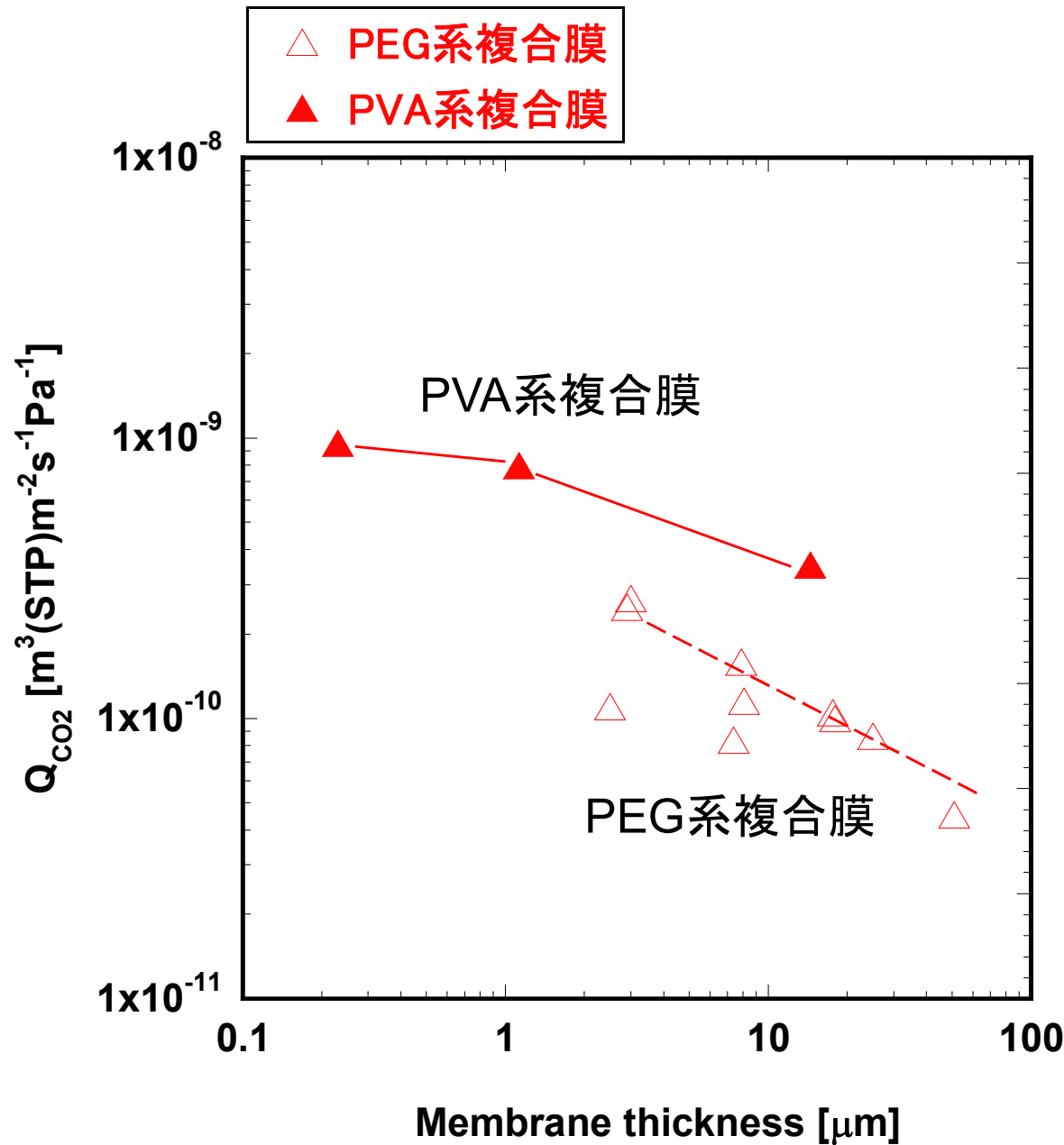


- PVA
- Crosslinker
- Dendrimer

# PEG系複合膜とPVA系複合膜の分離性能比較

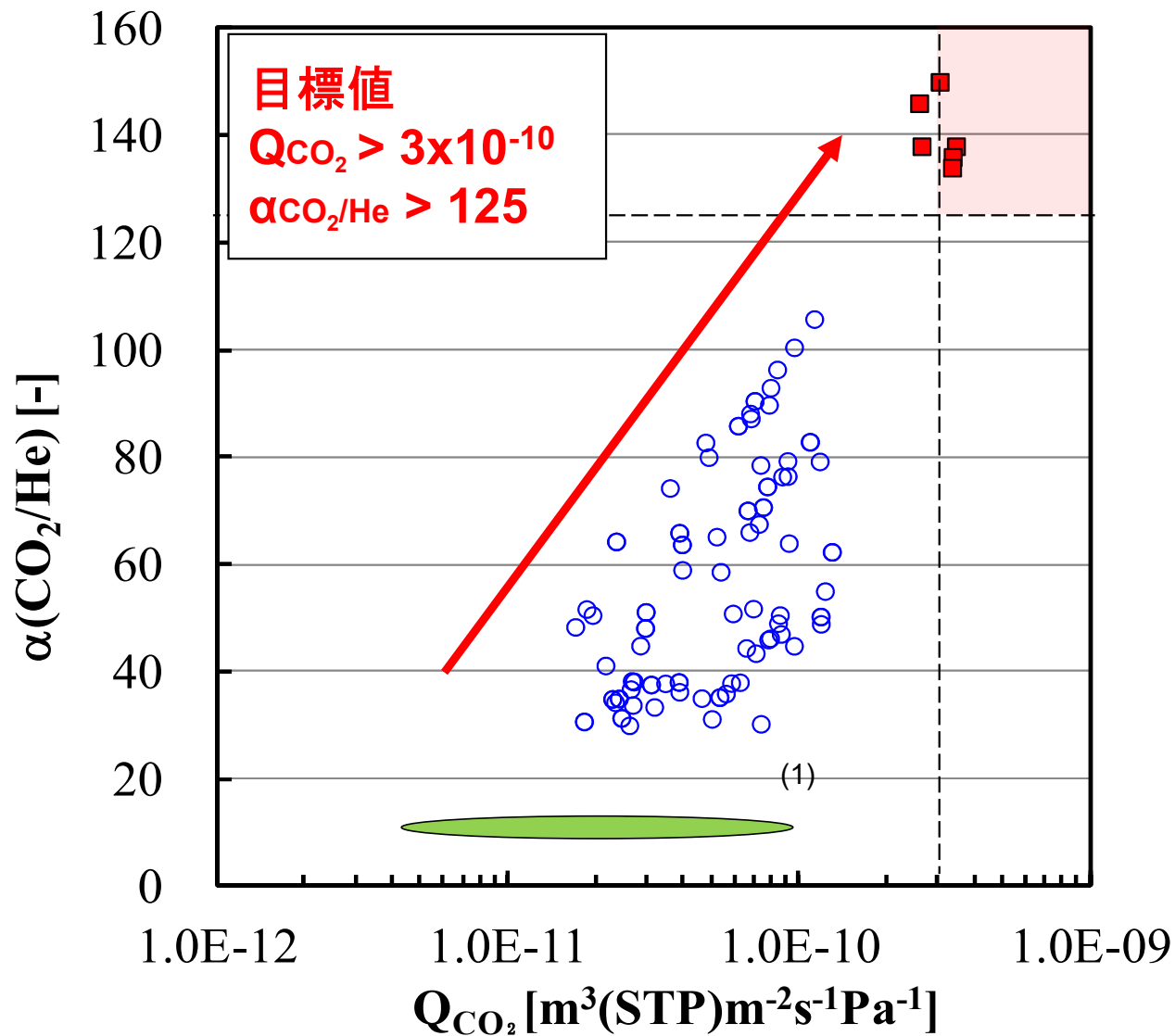
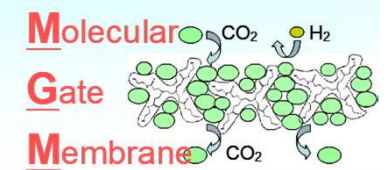


次世代型膜モジュール技術研究組合



Feed gas: CO<sub>2</sub>/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

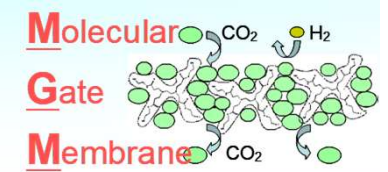


ラボレベルで目標分離性能を達成

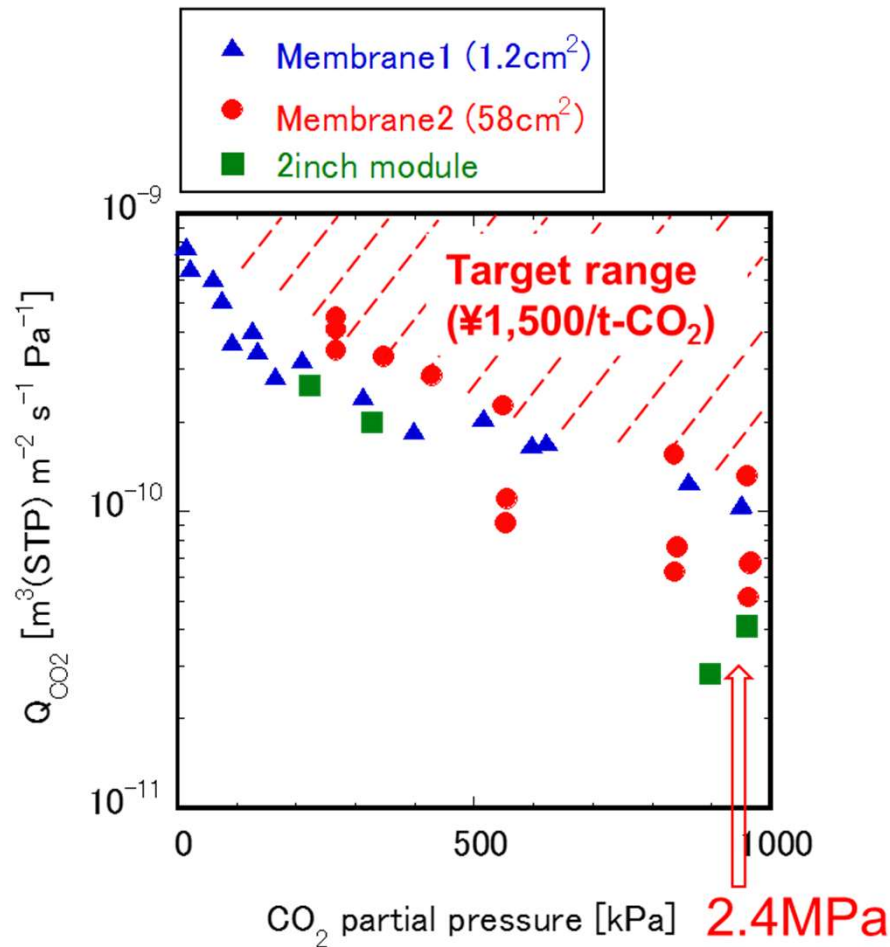
(1) H. Lin, B. Freeman *et al.*,  
*Science*, 311, 639-642 (2006)

Feed gas:  $CO_2/He$  (80/20 vol%), 0.7 MPa

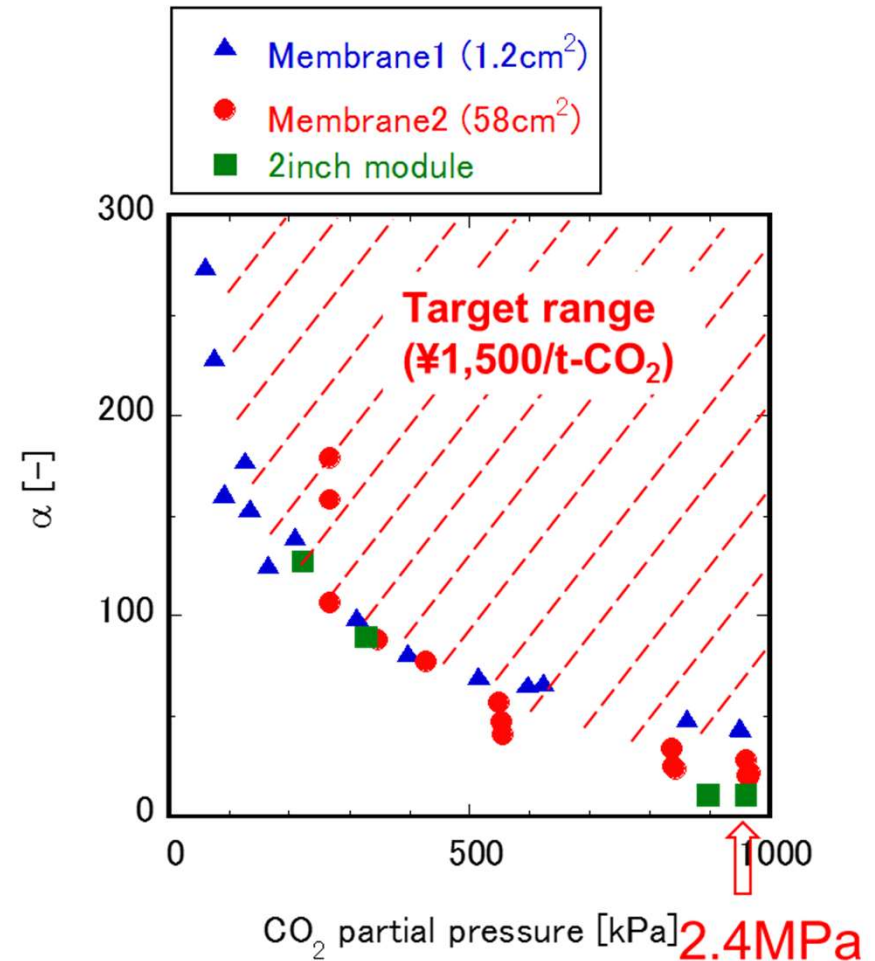
# CO<sub>2</sub>分離性能と目標達成領域



透過速度



分離係数

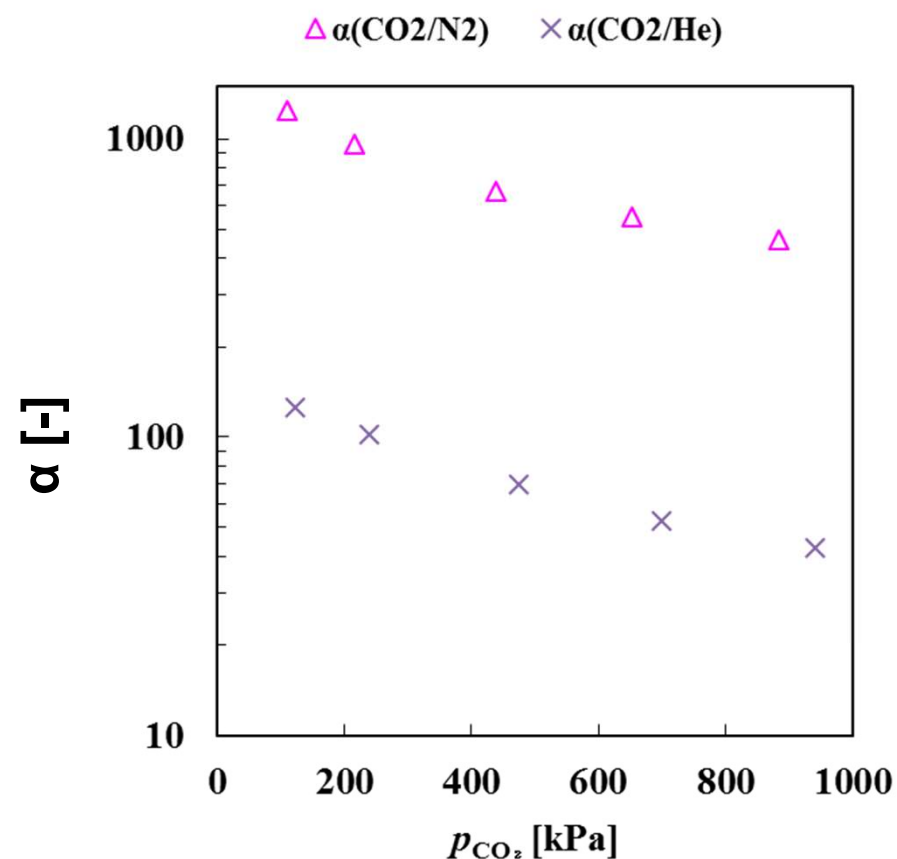
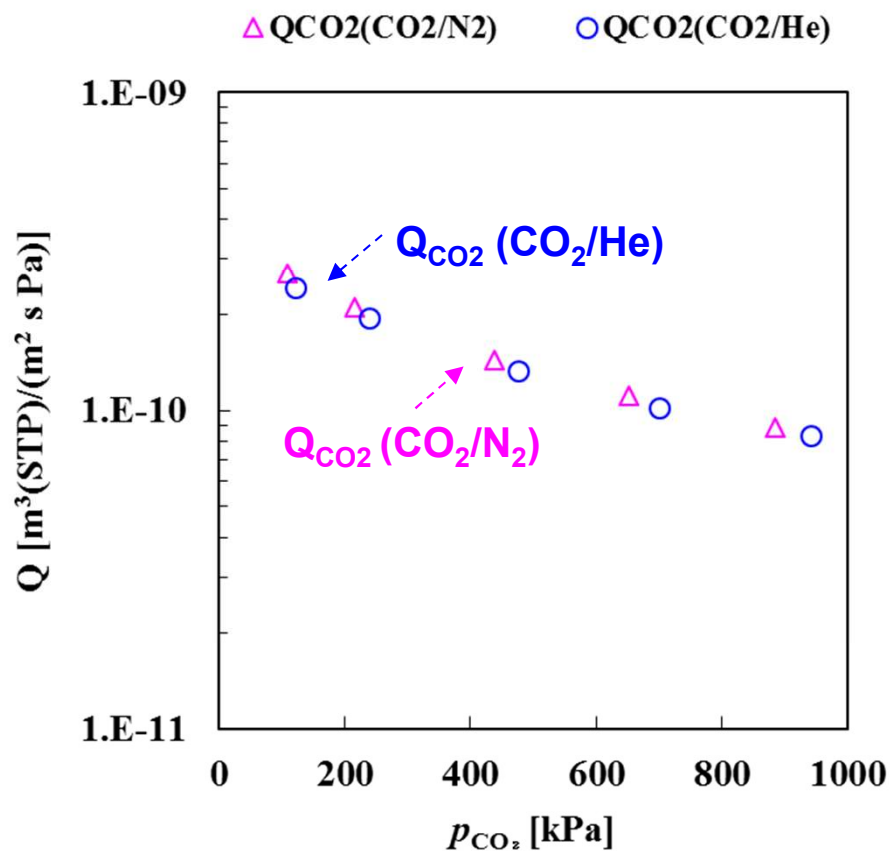
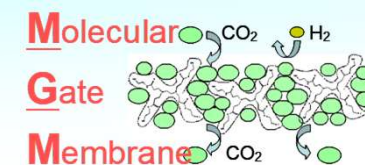


目標：CO<sub>2</sub>回収コスト1,500円/t-CO<sub>2</sub>以下  
 模擬ガス、ラボレベルで目標性能を達成

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

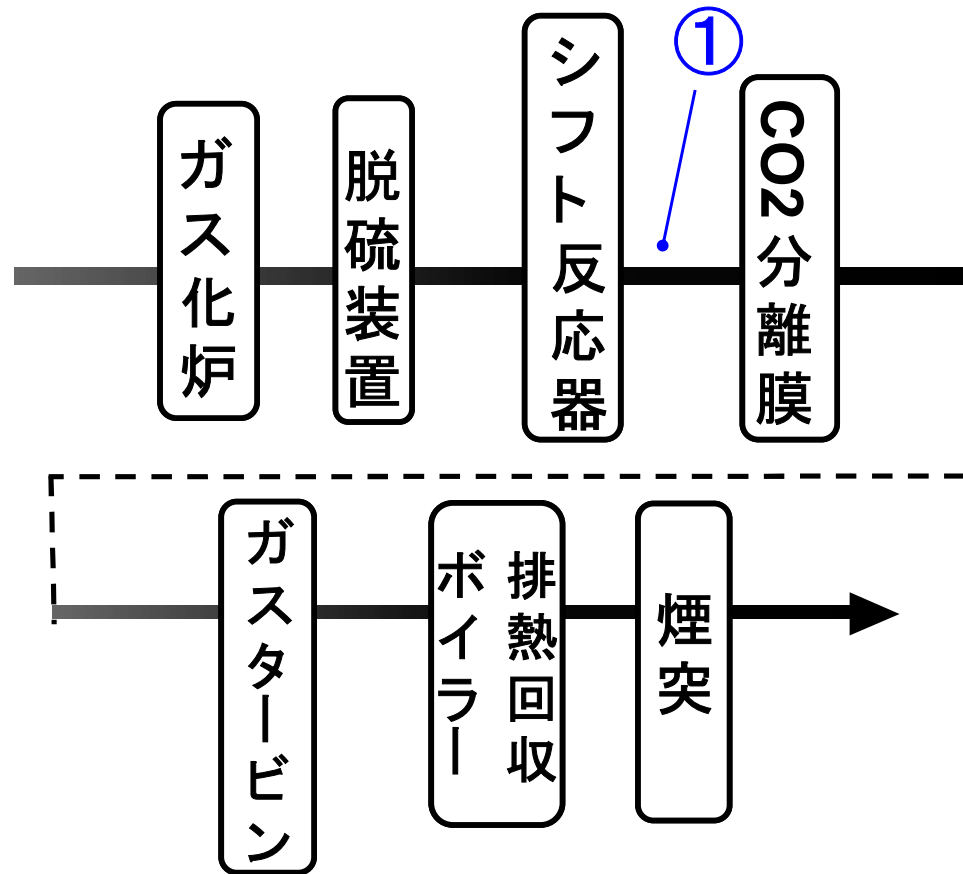
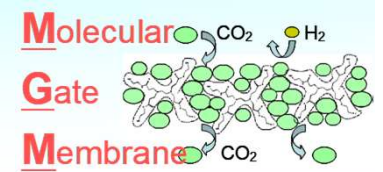


# CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>分離性能とCO<sub>2</sub>/He分離性能の比較



操作条件: 温度: 85°C, 供給ガス組成: CO<sub>2</sub>/He or CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=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<br>(ドライベース) | 単位     |
|----------------------|---------------|--------|
| CO <sub>2</sub>      | 36.4          | vol. % |
| CO                   | 2.9           | vol. % |
| H <sub>2</sub>       | 53.3          | vol. % |
| N <sub>2</sub> , AIR | 7             | vol. % |
| CH <sub>4</sub>      | 0.4           | vol. % |
| H <sub>2</sub> S     | 30            | ppm    |
| COS                  | 10            | ppm    |

COS: 硫化カルボニル

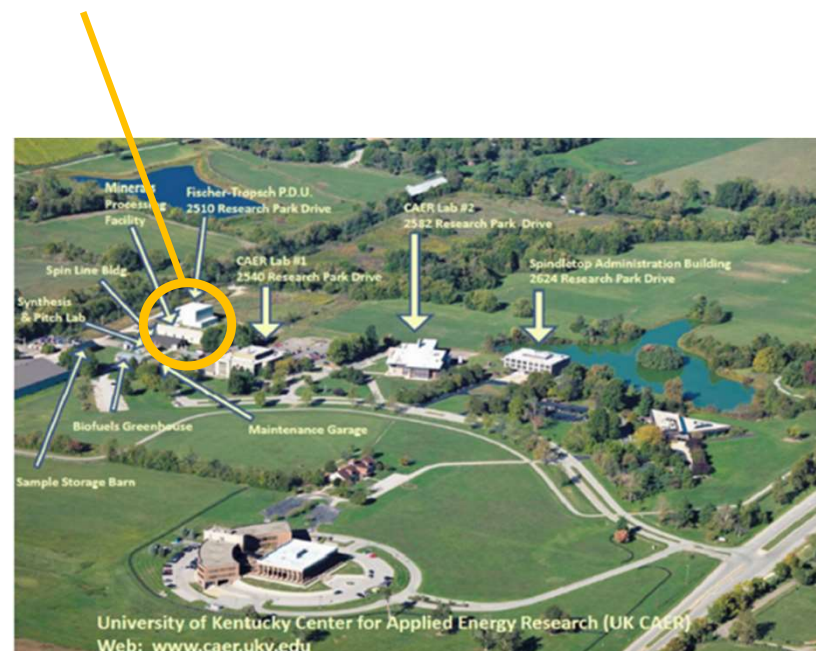
NEDO, 平成16年度クリーンコール・テクノロジー推進事業 石炭ガス化を核とする  
 コプロダクションシステムに関する調査 調査報告書, 04002145-2 (2005-3).

→ 膜劣化への影響が懸念されるH<sub>2</sub>Sについて、  
 2.4MPaにおける曝露試験を実施

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

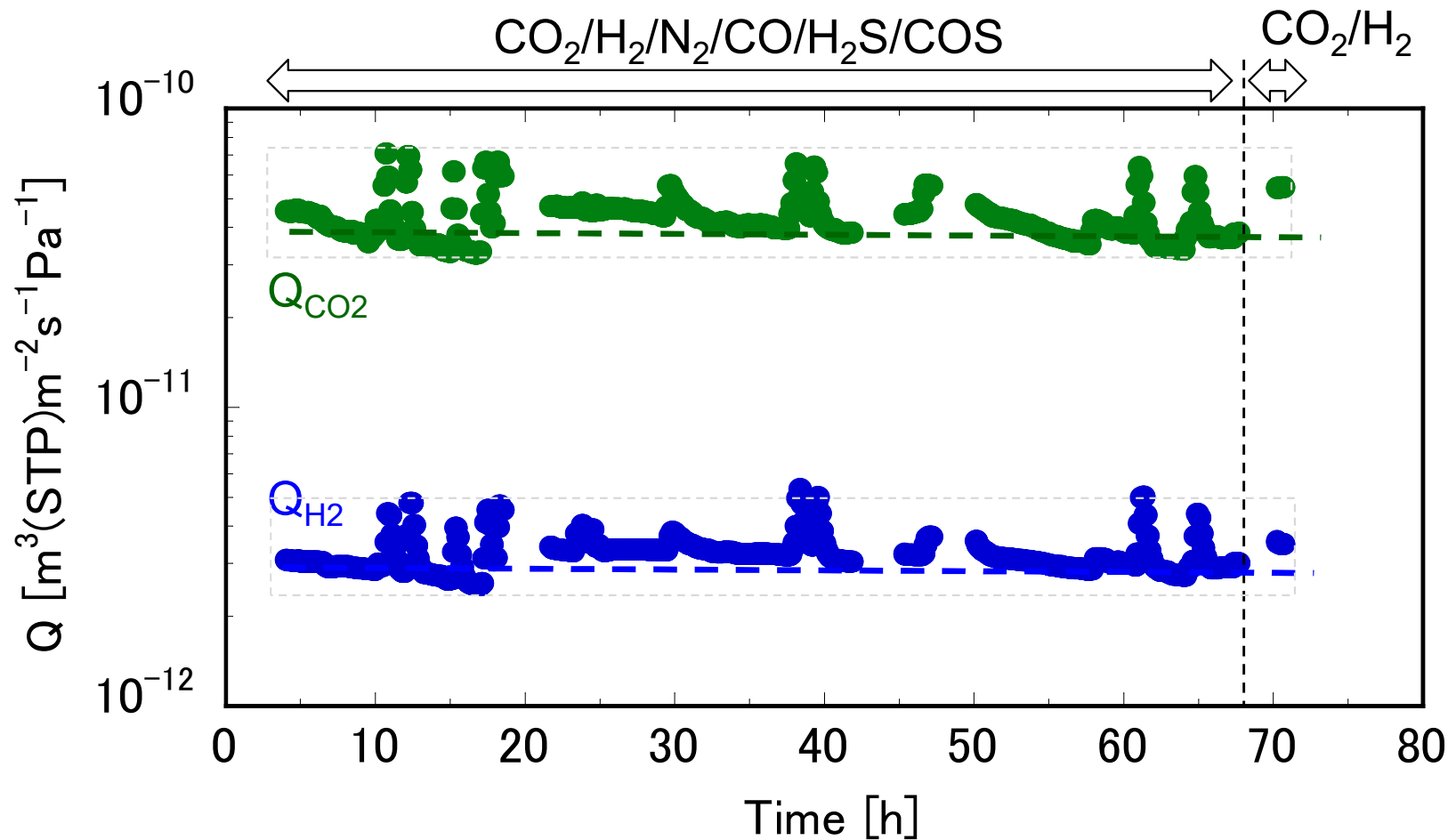


<https://www.netl.doe.gov/File%20Library/Events/2015/gas-ccbtl-proceedings/Gasification-and-CTL-Workshop-Presentation-2015-UKCAER.pdf>

# 不純物添加試験(H<sub>2</sub>S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

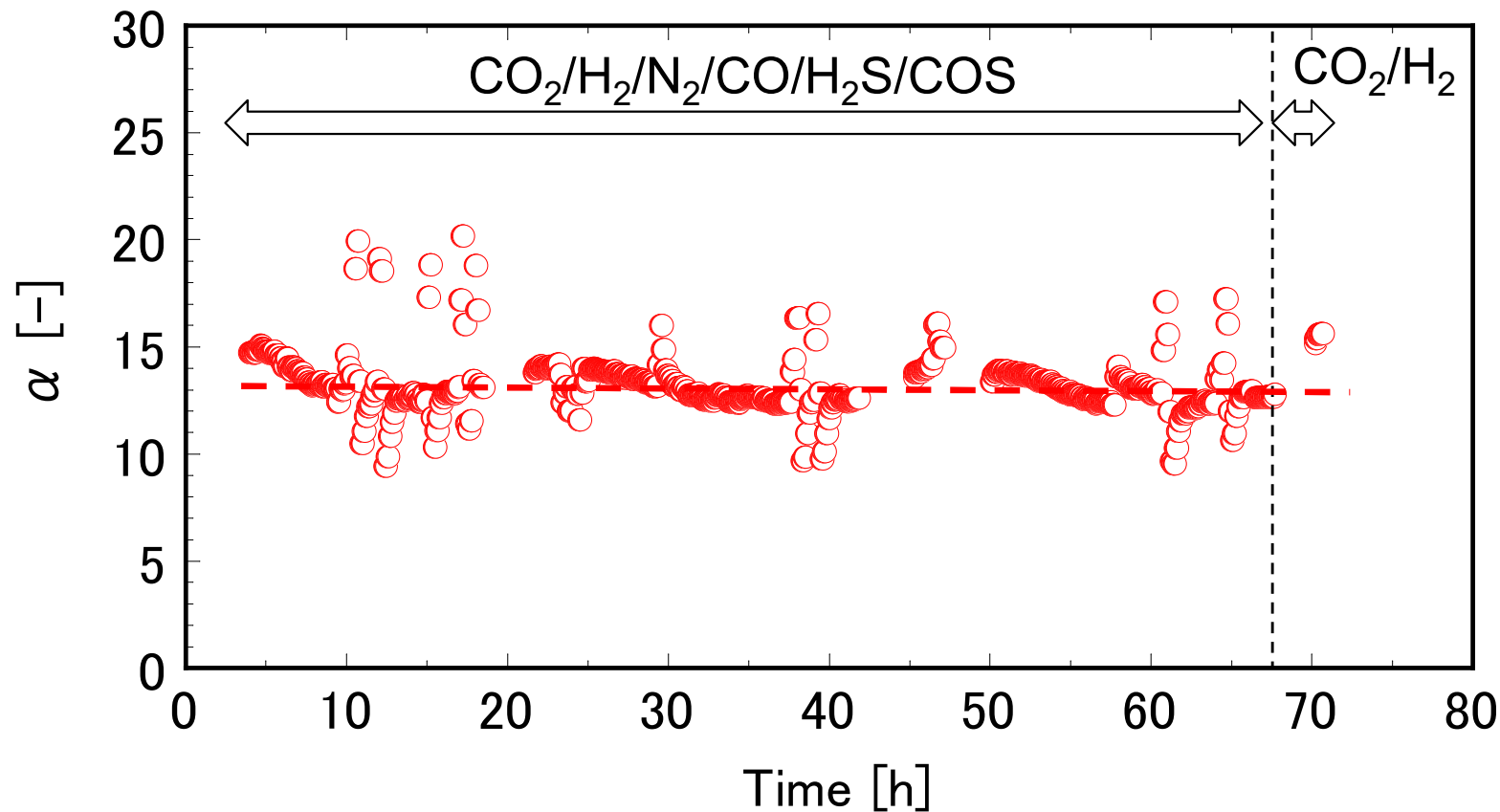
非透過ガス(≒供給ガス)組成:  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2/\text{CO}/\text{H}_2\text{S}, \text{COS}$ (模擬ガス)

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

# 不純物添加試験 (H<sub>2</sub>S濃度: 約1,000ppm)



次世代型膜モジュール技術研究組合

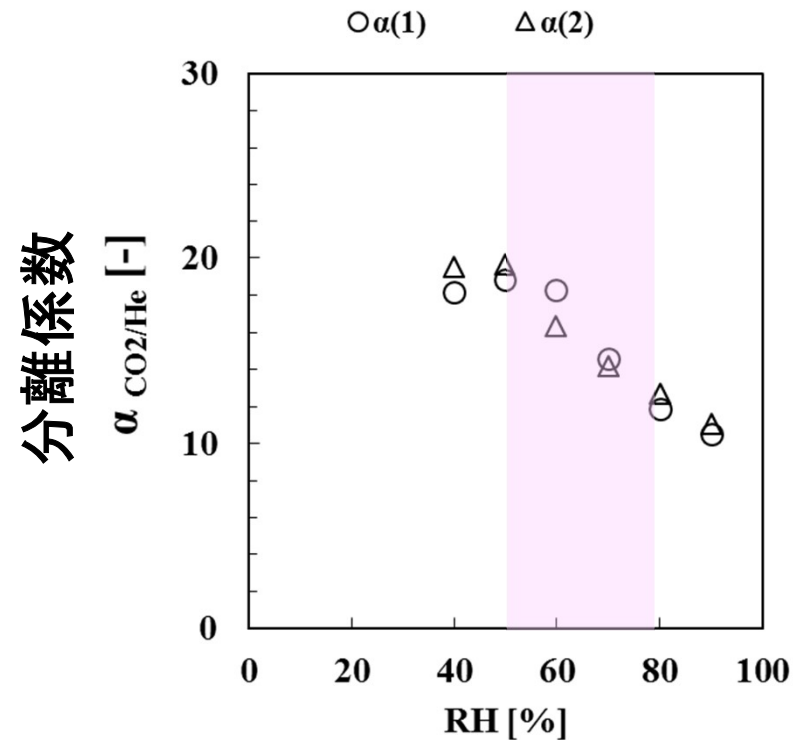
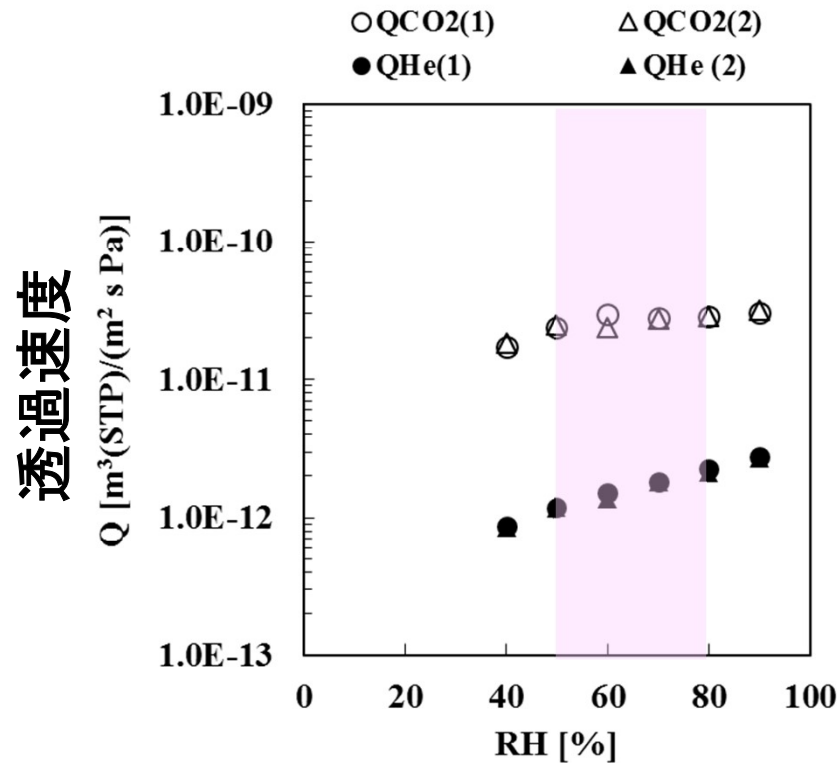


<測定条件> 85°C, 供給側 400ml(STP)/min, 60%RH, 透過側 Sweep無, 全圧2.4 MPa

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)

## 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：

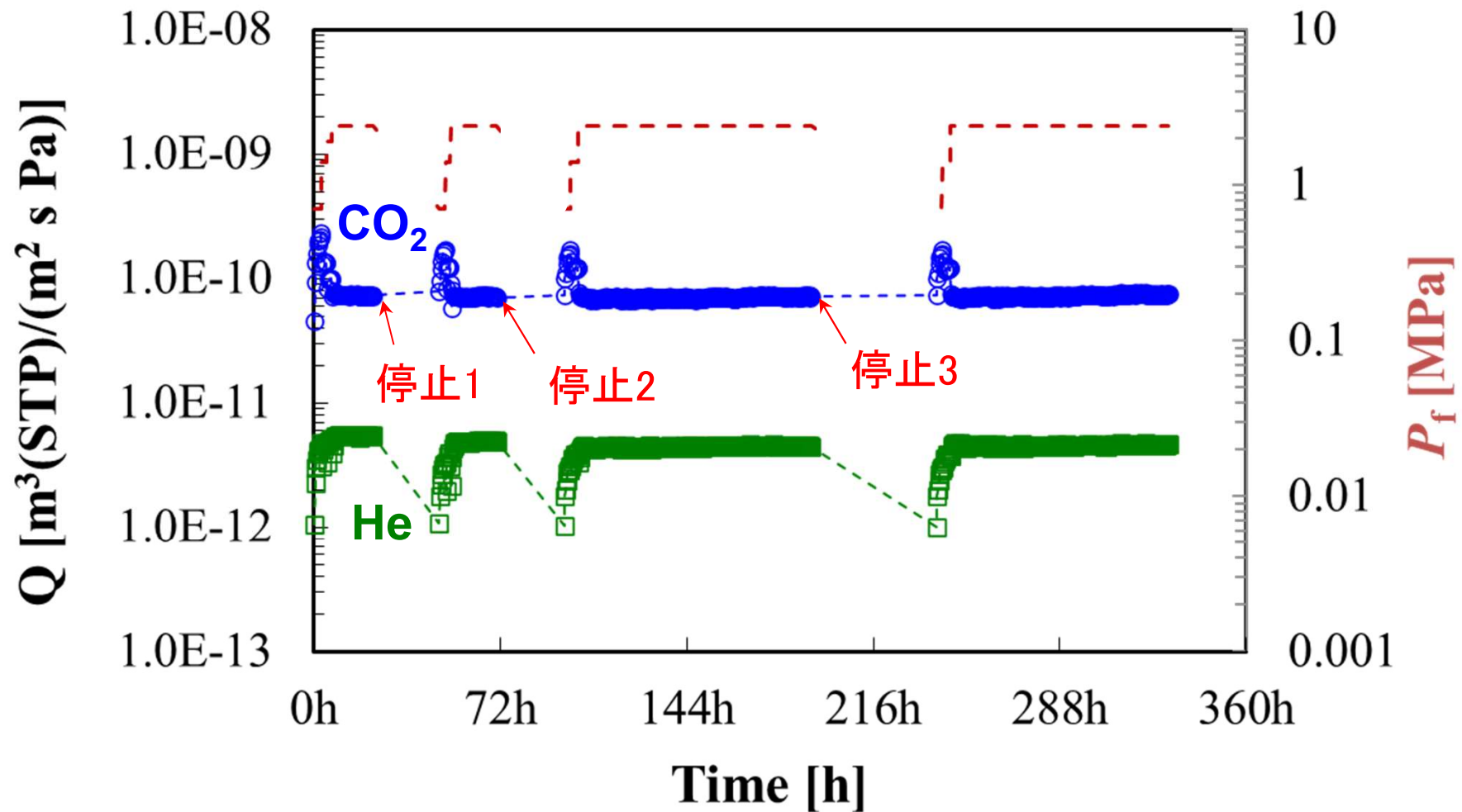
温度：85°C；供給側：全圧2.4MPa，混合ガス組成CO<sub>2</sub>/He=40/60 vol./vol.，湿度40～90%RH；透過側：大気圧

# 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, CO<sub>2</sub>/He=40/60, 60%RH, **全圧2.4MPa ⇔ 大気圧(停止)**



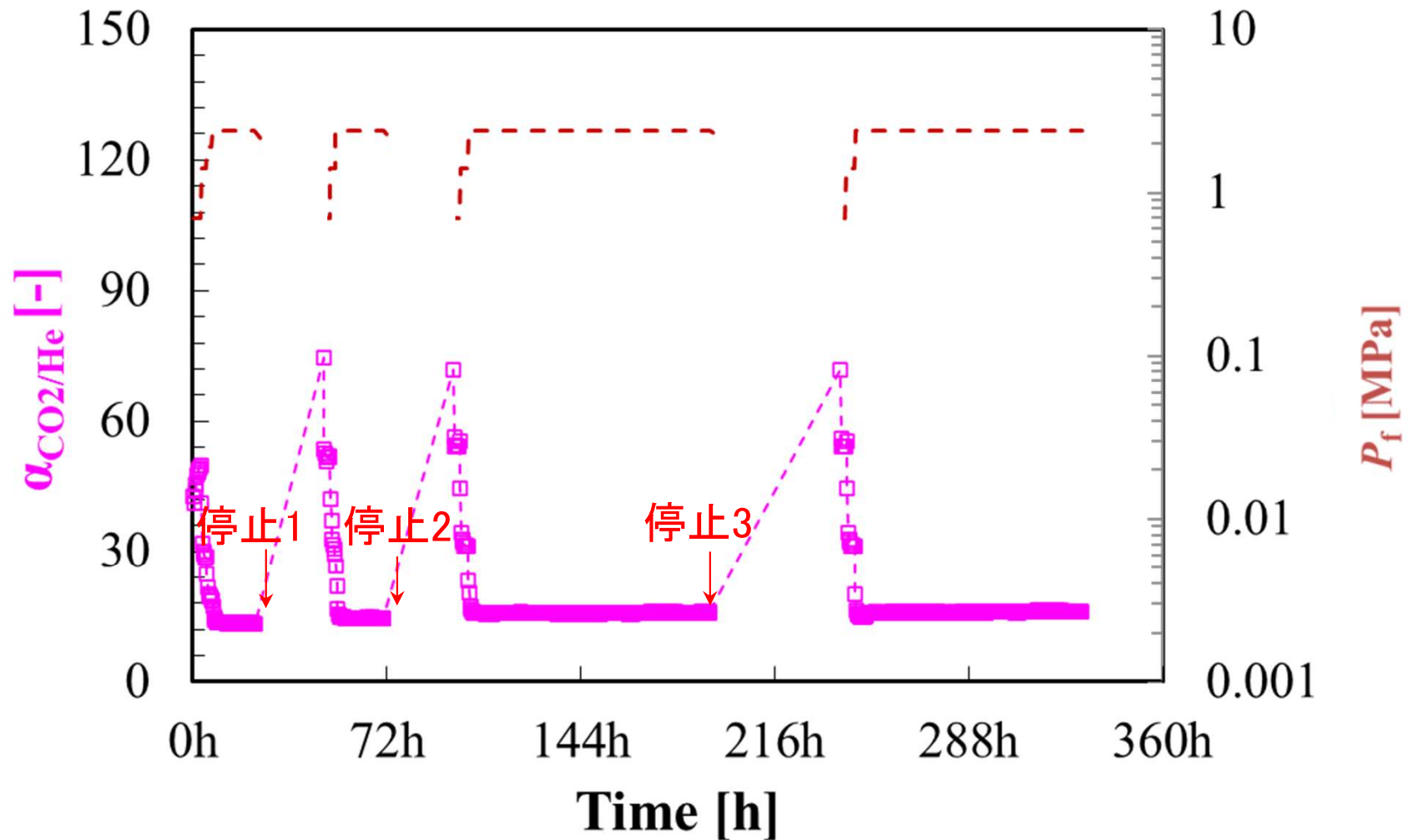
耐久性を向上した膜素材について  
起動停止操作の影響を受けず安定した分離性能を確認

# 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, CO<sub>2</sub>/He=40/60, 60%RH, **全圧2.4MPa ⇔ 大気圧(停止)**



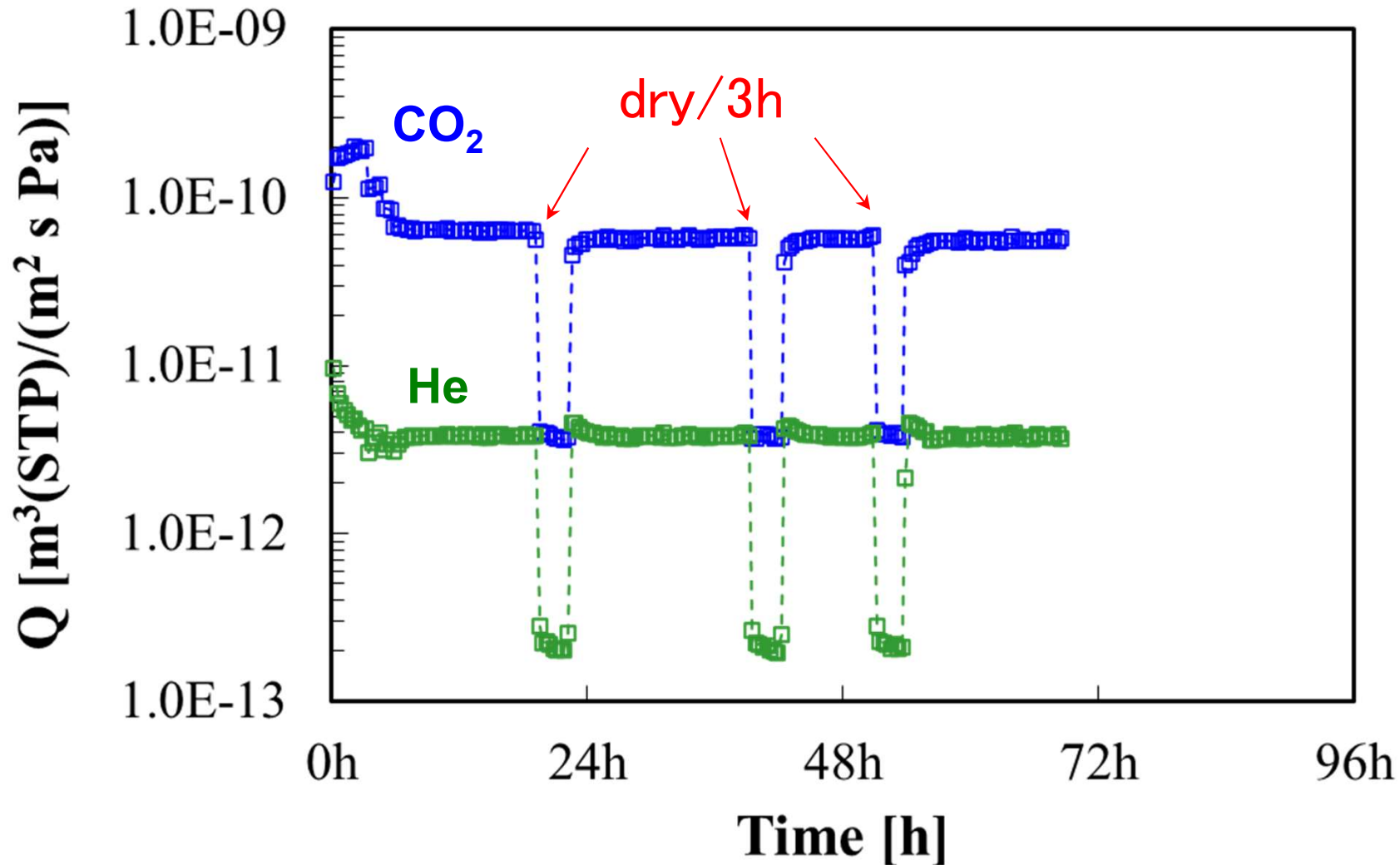


# 湿度変動の影響（耐乾燥性）



次世代型膜モジュール技術研究組合

<測定条件> 85°C, CO<sub>2</sub>/He=40/60, 2.4MPa, 湿度: 60%RH  $\rightleftharpoons$  3時間dry



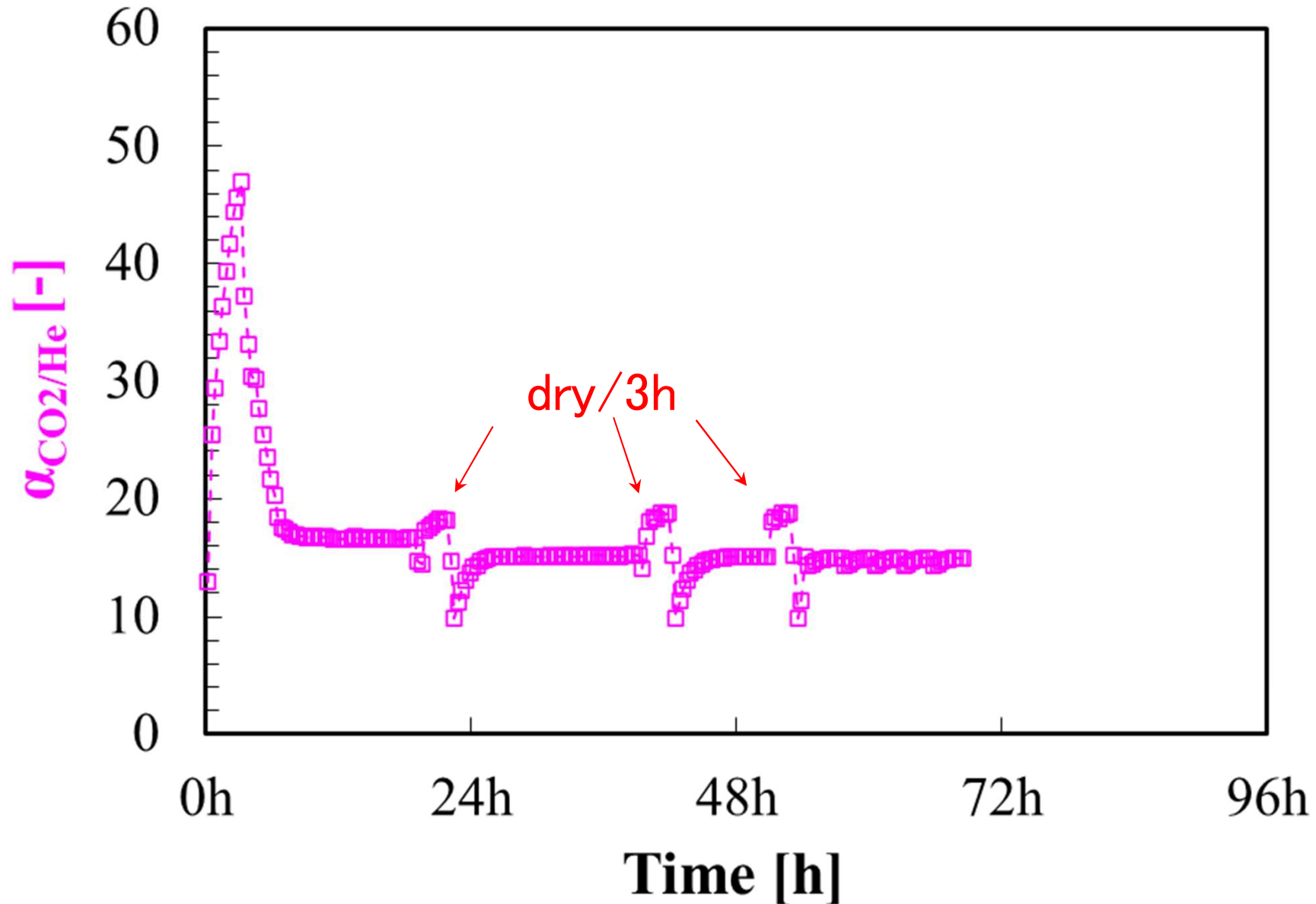
耐久性を向上した膜素材の耐乾燥性を確認

# 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, CO<sub>2</sub>/He=40/60, 2.4MPa, 湿度: 60%RH  $\Rightarrow$  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

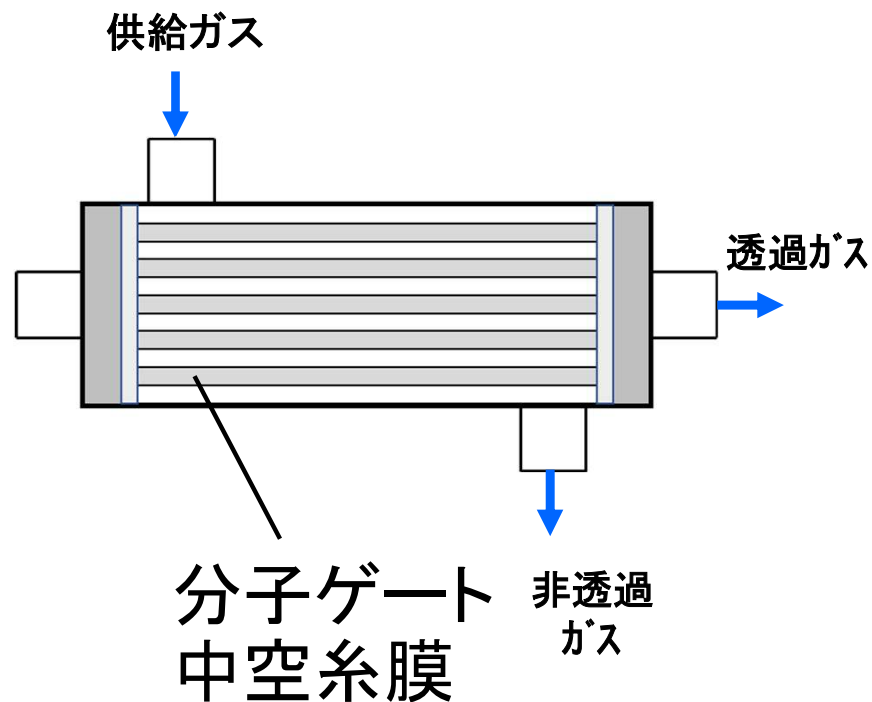
## 中空系膜モジュール:

### 特徴:

- ・単位体積当たり大面積。

### 課題:

- ・中空系膜への塗布技術。



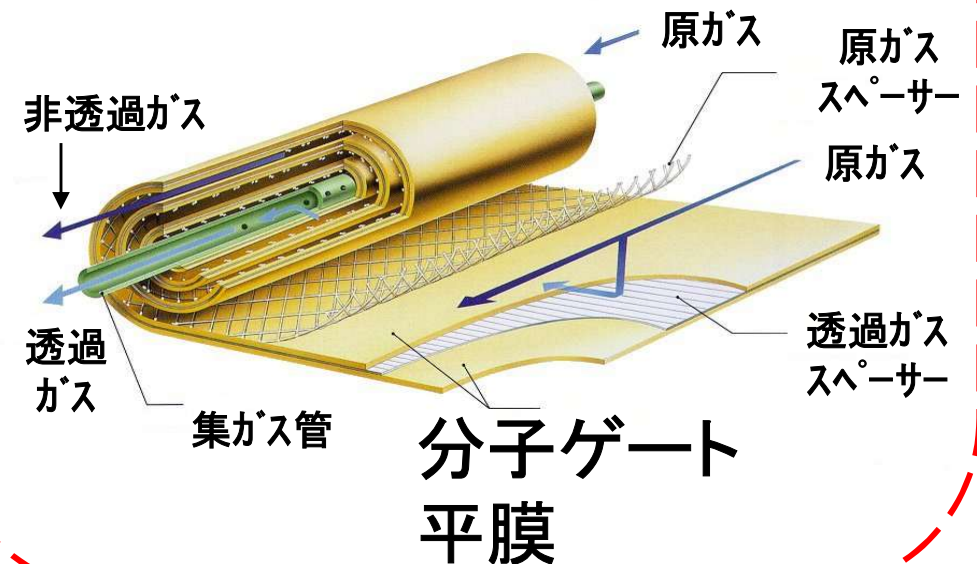
## スパイラル型モジュール(平膜):

### 特徴:

- ・塗布が容易。

### 課題:

- ・モジュール効率。



# CO<sub>2</sub>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



CO<sub>2</sub>分離膜



膜エレメント  
(4inch; 長さ200mm)



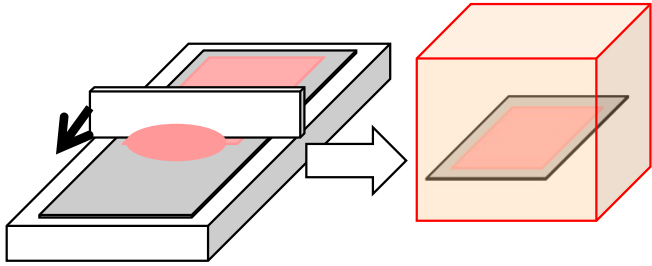
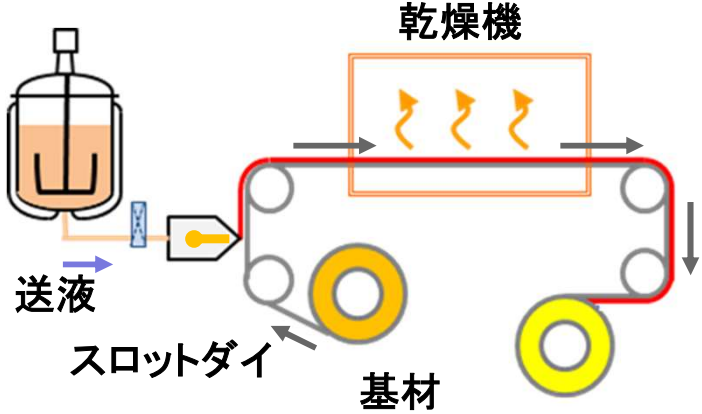
膜モジュール  
(2inch用ハウジング)

# 連続製膜技術の開発

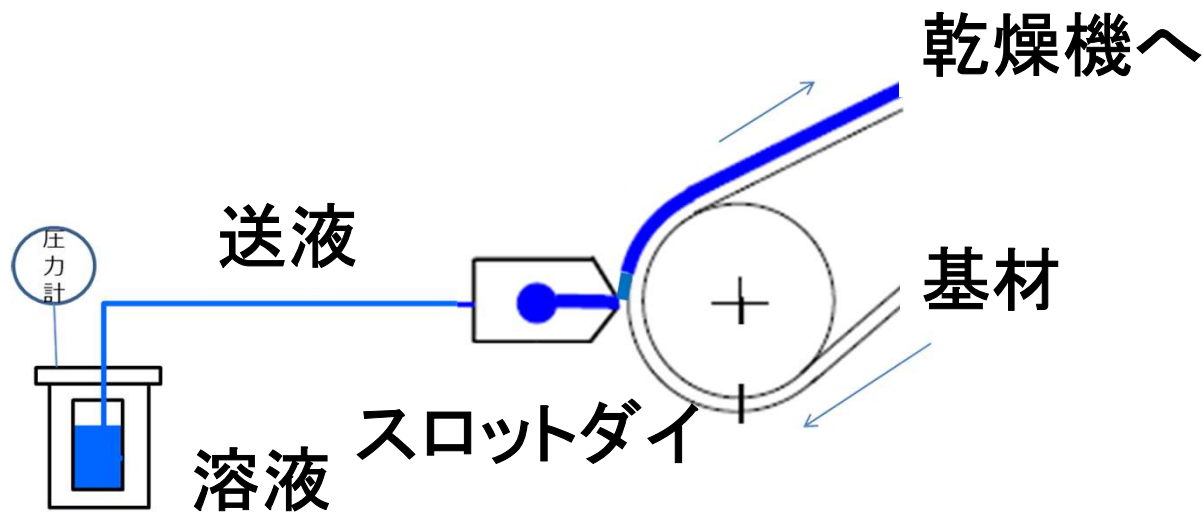
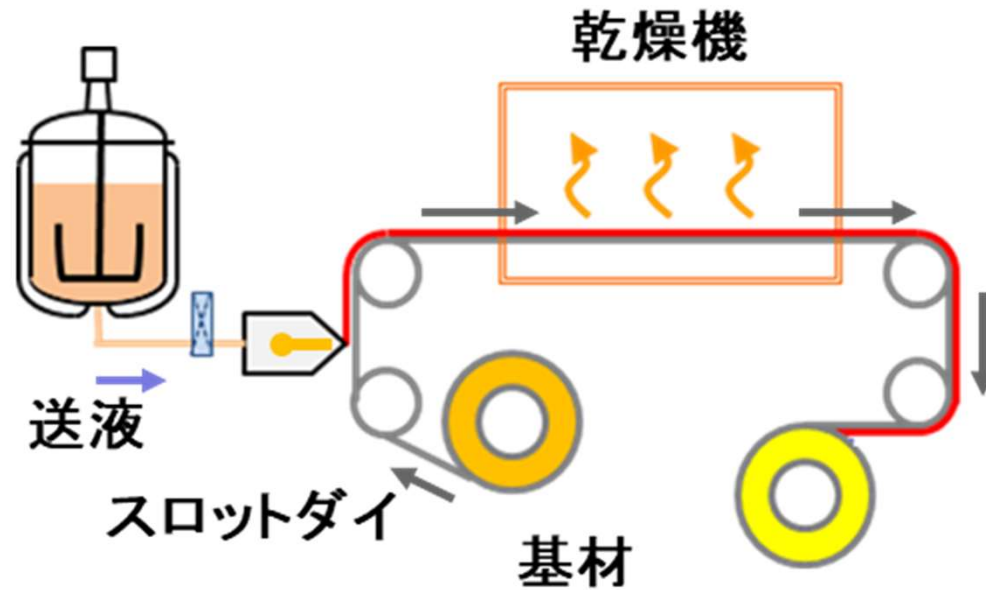


次世代型膜モジュール技術研究組合

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



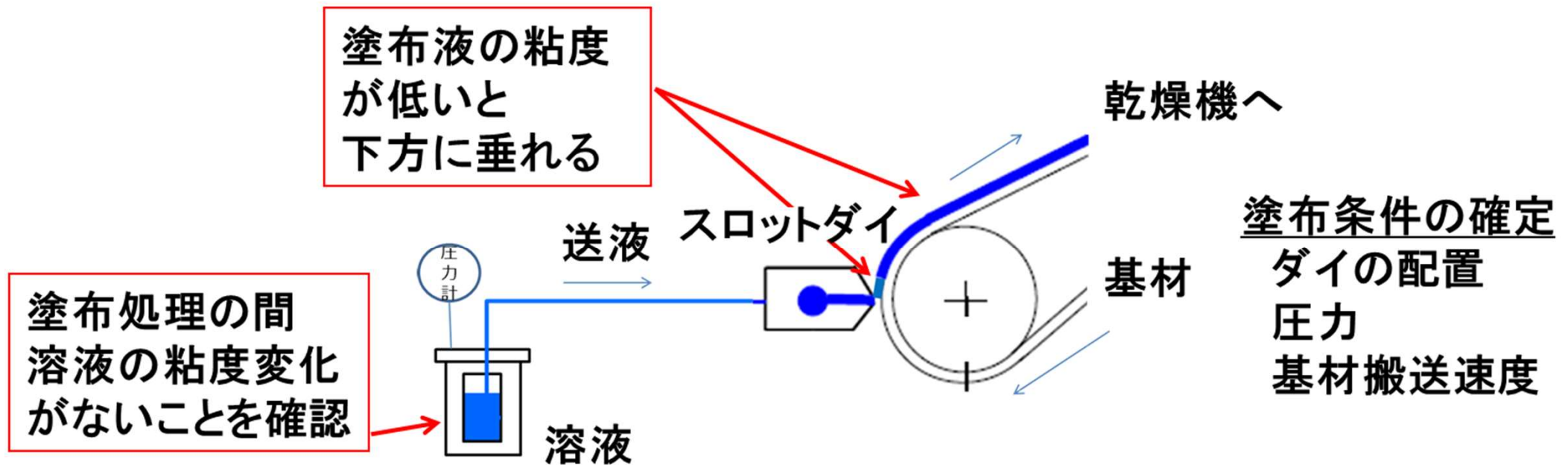
塗布条件の確定  
ダイの配置  
圧力  
基材搬送速度

# 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

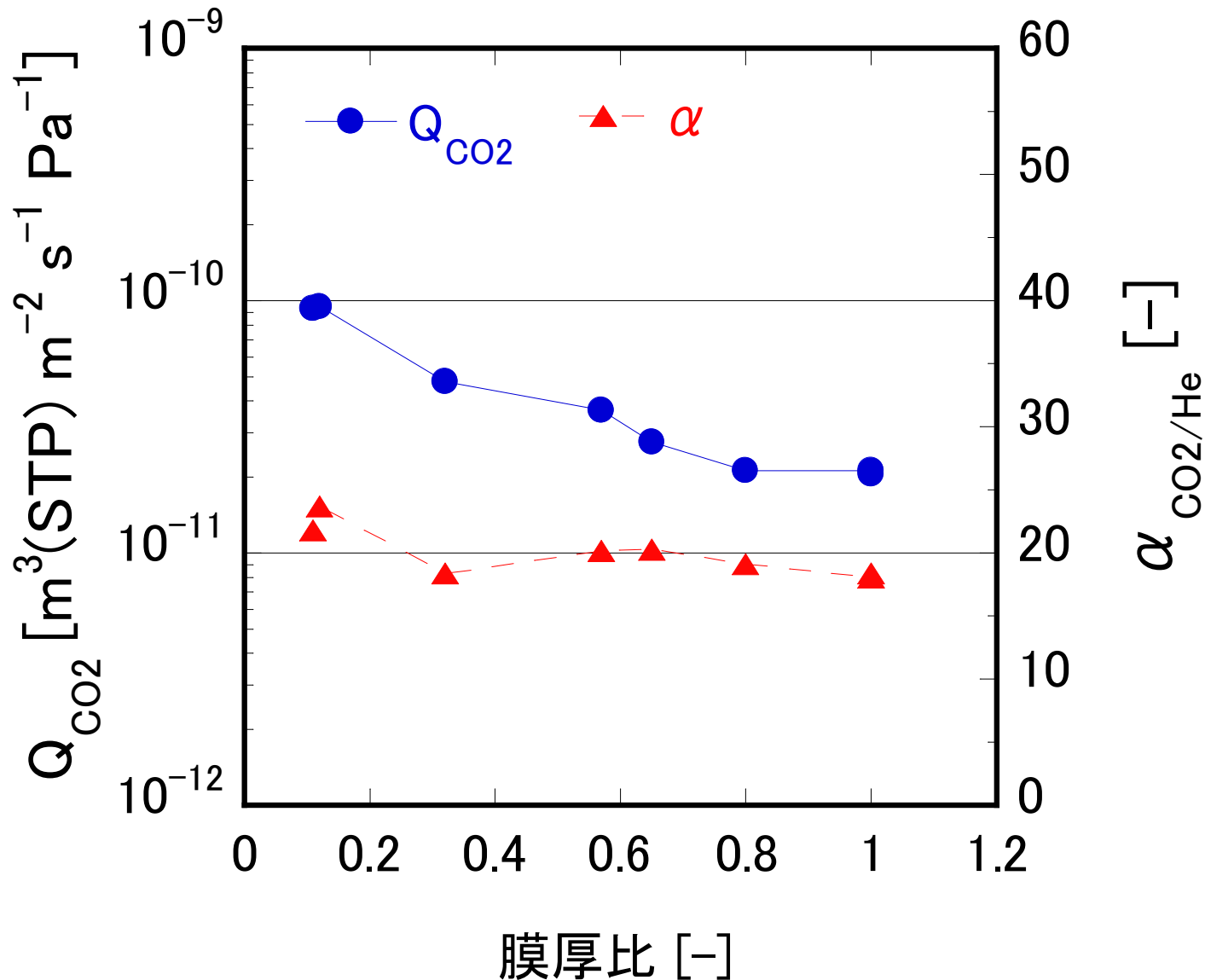
## 2) 生産性と良好な膜外観を両立する乾燥温度の設定



# 薄膜化検討



次世代型膜モジュール技術研究組合

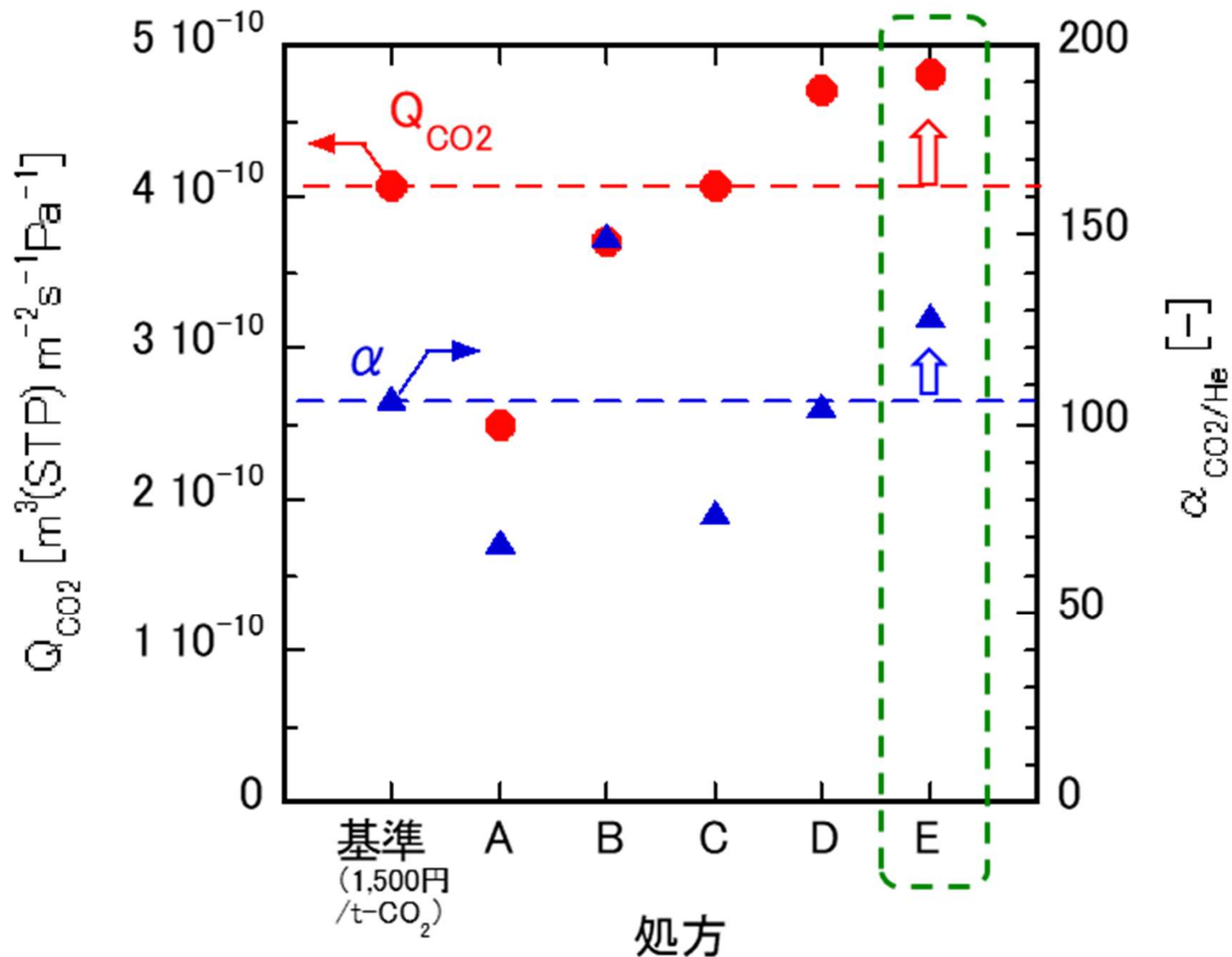


※ 評価条件 切り出した平膜(8cm<sup>2</sup>) での評価  
85°C, CO<sub>2</sub>/He=40/60, 供給側: 400m L/min, Sweep無し, 60%RH, 2.4 MPa

# 膜性能の向上



次世代型膜モジュール技術研究組合



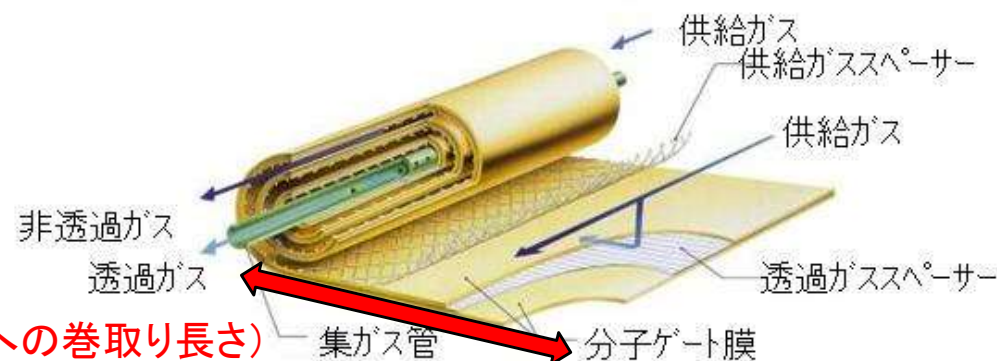
操作条件：温度：85℃；供給側CO<sub>2</sub>分圧：260kPa；湿度60%RH；透過側：大気圧




# 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)<br>(改良前)                                                                                           | 4インチ (B)<br>(改良後)                                                                                      | 実機相当<br>8インチ          |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| リーフ*1長 | 200~<br>300mm                                                                       | 200~<br>300mm<br>※2inchと同じ                                                                                  | 700~<br>900mm                                                                                          | 700~<br>900mm<br>(想定) |
| 試作結果   |  | ✖リーフ長が短く<br>ハンドリング難<br> | ○ハンドリング<br>良好<br> | (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。

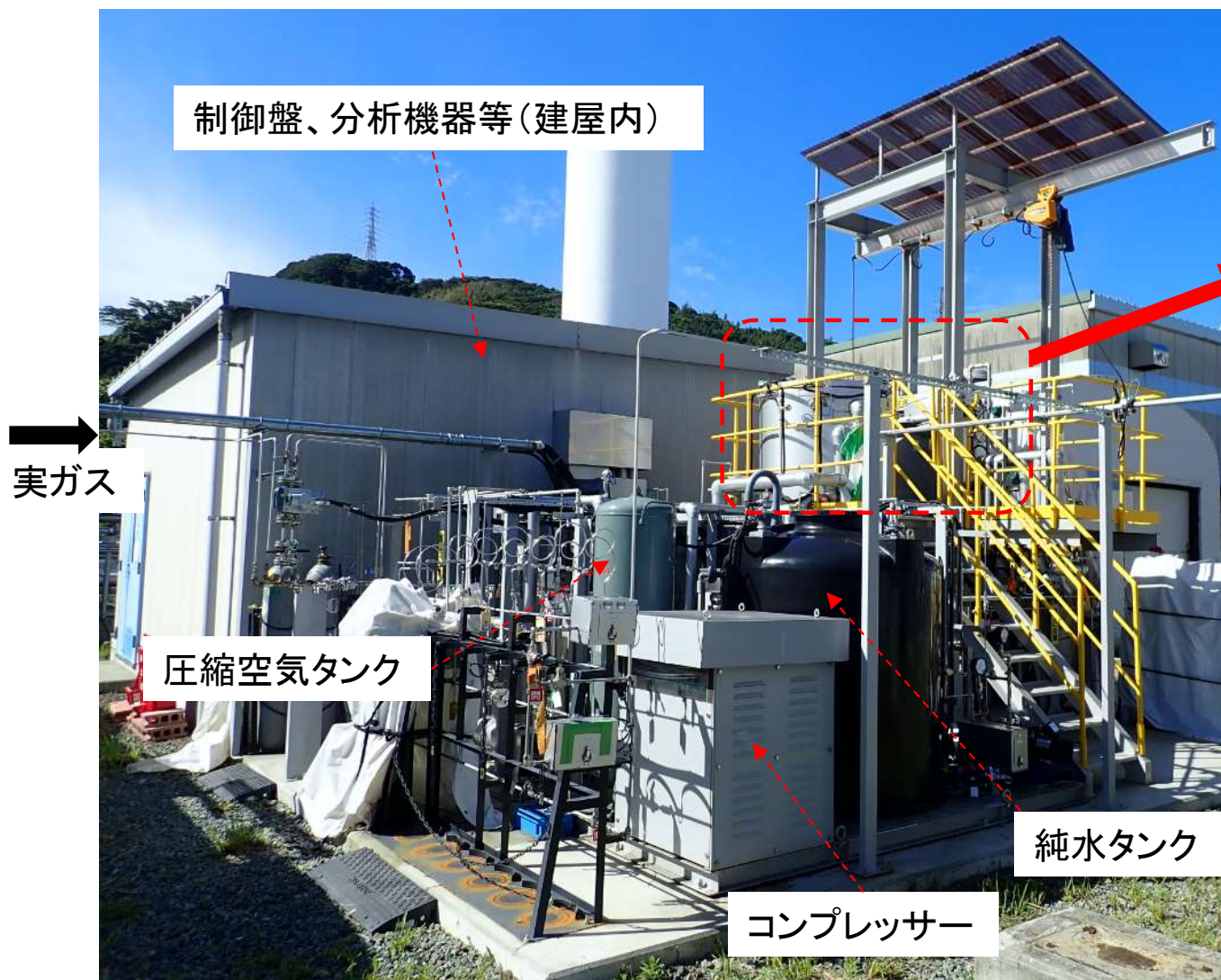
# 膜エレメントの実ガス試験

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

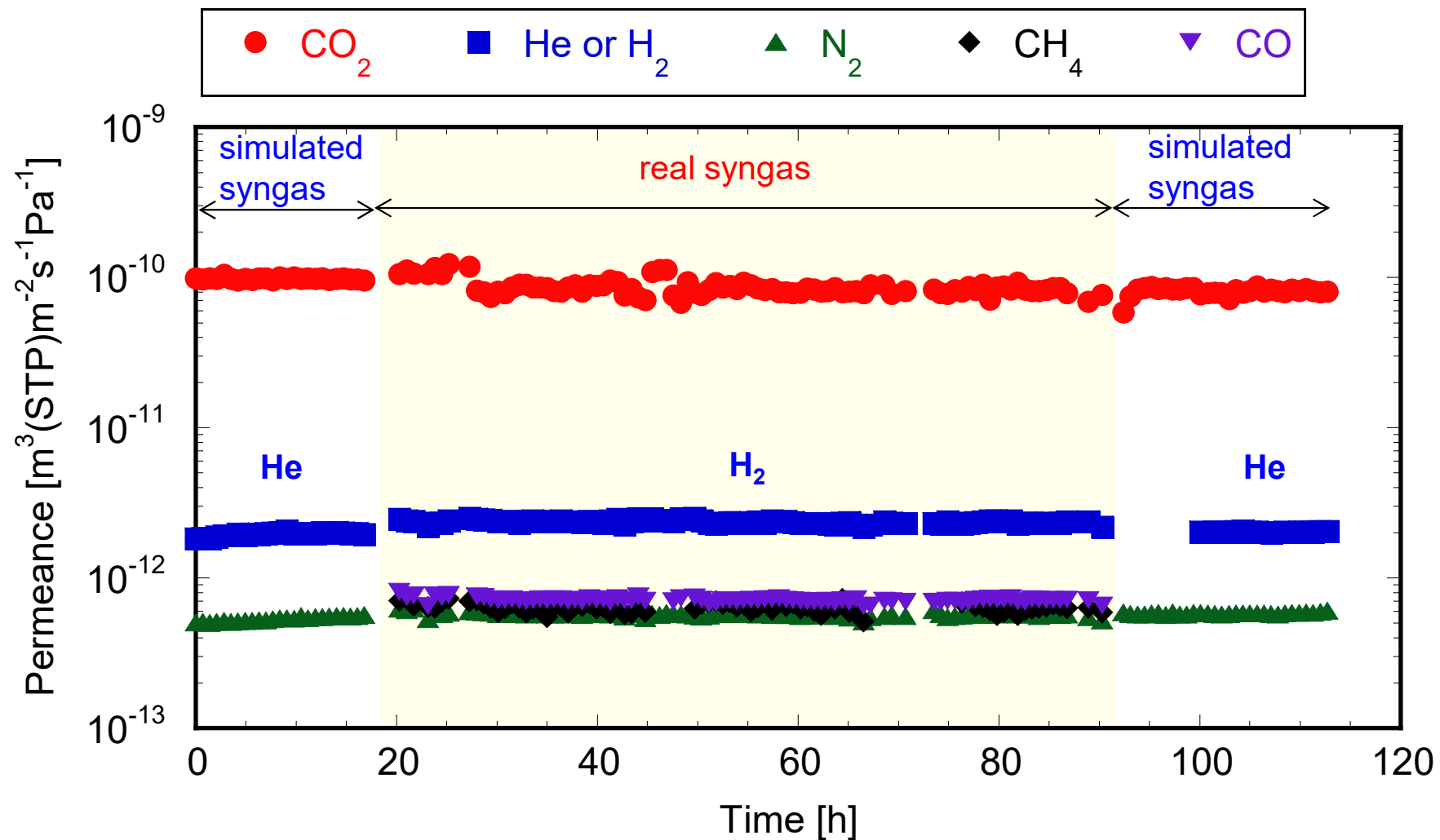
## 試験内容:

- ・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(CO<sub>2</sub>/He/N<sub>2</sub>)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>

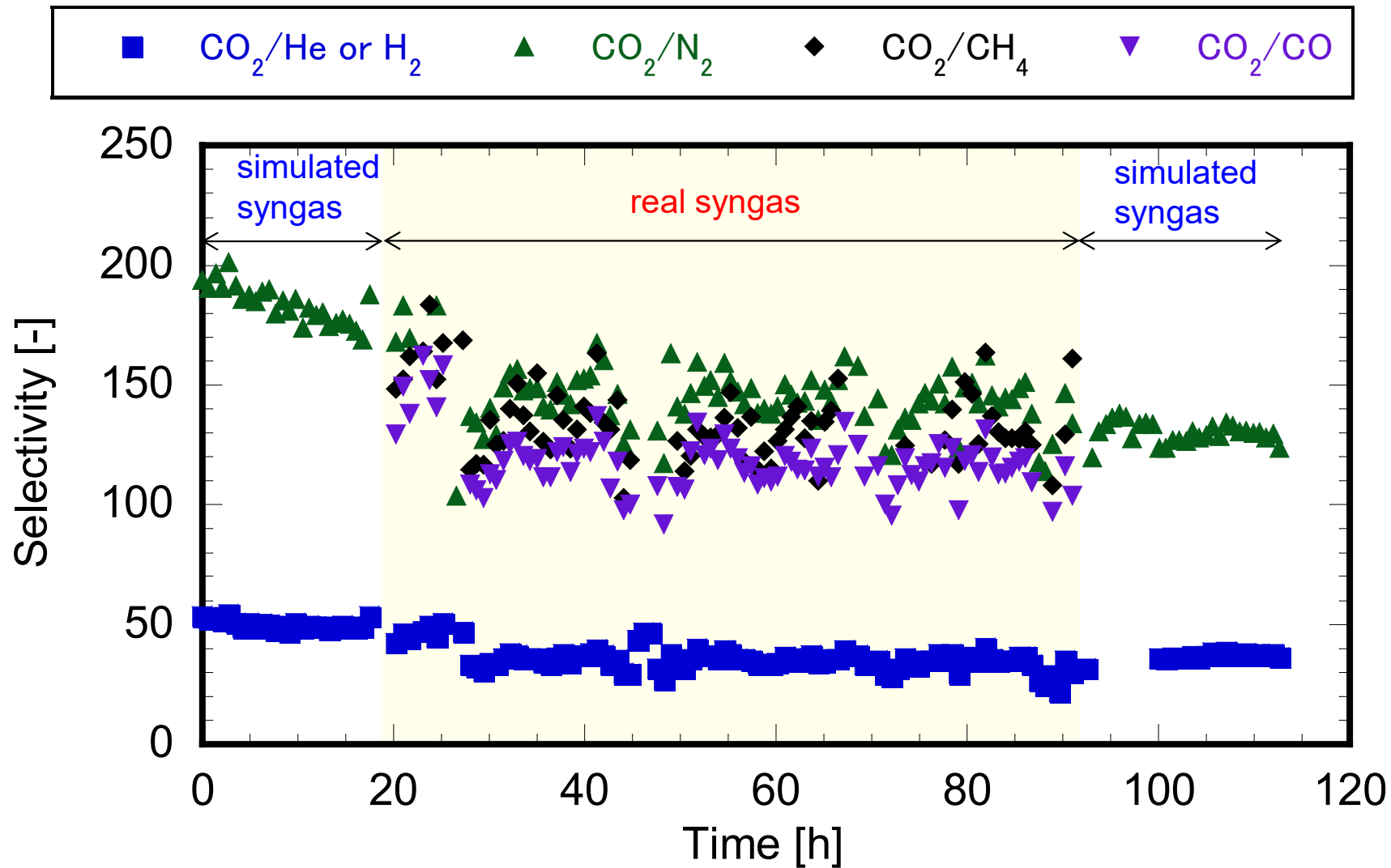
実ガス： 温度85°C, 全圧0.8 MPa, 湿度80%RH、 $\text{H}_2\text{S}$ 濃度約400ppm

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、 $\text{H}_2\text{S}$ 濃度約400ppm

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

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)

CO<sub>2</sub> 回収・貯留  
H<sub>2</sub> ガスタービン  
CO<sub>2</sub>分離膜モジュール

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

