

【課題名】バイオガスを原料とした水素製造に於けるCO₂削減に関する分離技術の開発と実証(委託)

【代表者】京都大学 SIVANIAH, Easan

【実施予定年度】平成28～30年度

(1)課題概要

①【課題の概要・目的】

従来にない高分離能/透過速度を有する高分子膜を用い、(1)バイオガスからのメタン精製(2)メタン改質ガスからの水素精製を行い、CO₂を大幅に削減する分離精製技術の確立を目的とする。水素社会実現に向けて、現在モデル事業として、下水処理場のバイオガスや天然ガス由来の改質ガスを利用する試みが展開されているが、精製方法として現在主流である水洗浄や(圧力変動)吸着法ではエネルギー消費量・建設コスト・回収効率等の面で多くの問題を抱えている。これらの問題の解決のため、安価で高機能な膜/モジュールを用いる分離により水素純度を98%にする画期的な技術を開発し実証する。

②【技術開発の内容】

○重要な開発要素

A1. 【メタン改質ガスからの水素の精製(H₂/CO₂分離材料・モジュールの開発)】

超高選択性を有するが高価な金属(Pd etc.)主体の薄膜とは別用途の、高選択性・高透過係数・価格優位性(安価)を兼備した実用的な水素分離膜/モジュールの開発
取組方針: 高選択性を担保する高分子分子篩膜を基本構造とし、高水素選択性を付与するためにジアミン架橋導入による表面改質を行う
進捗状況: 高透過性高分子膜とジアミン架橋導入により、膜性能に関しては目標の90%まで達成。モジュールでの実証に遅れが目立ち全体で50%の達成度。

A2. 【バイオガスからのメタンの精製(CO₂/CH₄分離材料・モジュールの開発)】

高選択性・高透過係数・価格優位性を有するCO₂/CH₄分離膜/モジュールの開発
取組方針: A1と同様、高分子膜を用い、膜/モジュール製作の効率を最大化する
進捗状況: 高分子膜材の開発はスケールアップの課題・膜性能まで100%達成。モジュールでの実証を含め全体で50%の達成度。

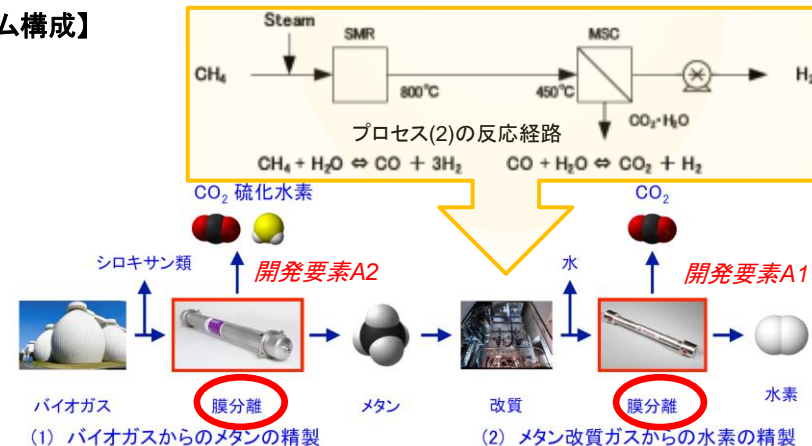
A3. 【分離モジュールの評価・解析】

取組方針: 実用スケールのモジュールに合わせたガス透過性/選択性評価装置(単ガス・混合ガス)の構築とそれを用いた評価
進捗状況: 単ガス/混合ガスの評価装置ともに、稼働を達成した。

B,C. 【A1, A2の要素統合時におけるH₂/CO₂分離効率を最大化する解析】

取組方針: メタン精製とメタンガス改質および水素精製を一連の工程で考え、精製されたメタンガスの純度と透過速度が後の工程に及ぼす影響を考察し、CO₂/CH₄分離を最適化するシステムのシミュレーションを行う
進捗状況: モジュール段数、スweepガスのシミュレーションを実行し、達成した。

③【システム構成】



膜分離の優れたエネルギー効率により消費電力の抑制を通じてCO₂の削減を図る

④【技術開発の目標・リスク】

○想定ユーザ・利用価値: (想定ユーザ) オンサイト水素ステーション、バイオガスプラント、下水処理場(利用価値) バイオガスの用途の多様化

○目標となる仕様及び性能:

本課題において最も重要と考えている水素の精製(H₂/CO₂分離)膜に関しては、過去に実用化された例がなく、極めて画期的なため、比較する従来品は存在しない。市場で要求されている膜性能のレベルは(H₂)透過係数が100GPU以上で選択性が20以上と考えられているが(Galizia, M. et al. Macromolecules, 50, 7809-7843 (2017))、本課題の目標選択性49(H₂純度98%)は市場が要求する2倍以上の性能であり、目標水素分離速度(1.6[Nm³/hm²])は稼働条件(圧力差)を10bar=1MPaとして換算すれば60GPUとなり、市場の指標にはやや足りないが拮抗するレベルにある。

また、CO₂/CH₄分離膜に関しても市場拡大のための指標は選択性20-30、CO₂透過係数>100GPUに設定されているが、本課題での現時点での達成値(選択性~35、CO₂透過速度5.1×10⁻⁵ [mol/m²・s・kPa])はGPU換算で150GPUであるので、既存の分離法(アミン吸収法)に替わることのできる性能(コスト的に)域に達していると言える。

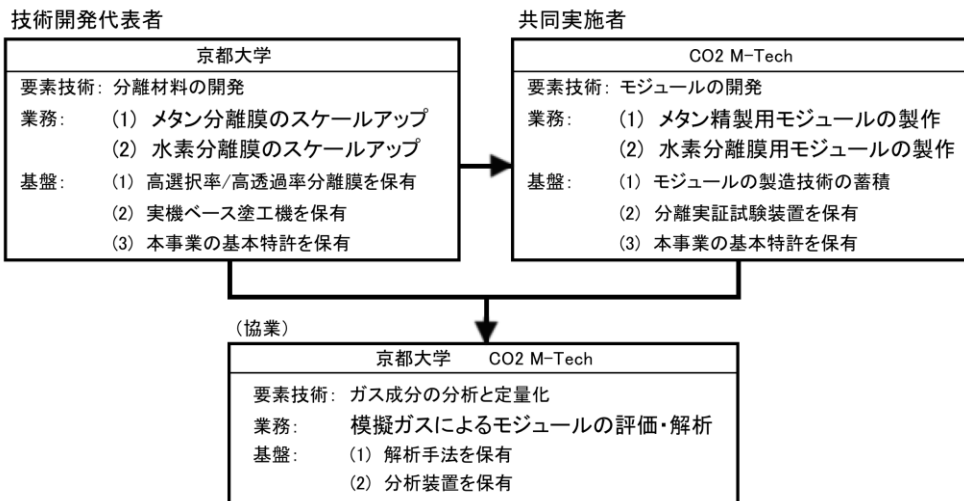
○開発工程のリスク・対応策:

分離モジュールに関しては、想定していたよりも膜の剥離・損傷が起り易く、保護機能を上げるために工程が複雑化する可能性がある。

→非対称膜導入による構造強化・単純化で対応する

(2) 実施計画等

①【実施体制】



②【実施スケジュール】

A.要素技術A1の開発	→		
	46570千円	77000千円	40000千円
A.要素技術A2の開発	→		
	46570千円	77000千円	40000千円
A.要素技術A3の開発	→		
	5000千円	5000千円	4000千円
B.統合システムの最適化	→		
			50000千円
C.実証	→		
			50000千円

③【事業化・普及の見込み】

○事業化計画

事業化を担う主たる事業者	CO2 M-Tech 株式会社
--------------	-----------------

- ・2020年頃に、製品化を見込む
- ・2020年～ エンジニアリング会社と協業し、水素ステーション、化学・石油企業への導入を企図

○事業展開における普及の見込み

- ・2030年を目処に、水素ステーションの30%、化学産業の10%程度の普及を見込む

・H₂/CO₂ 分離モジュール

- ・導入コスト目標：80万円/1module (従来品の価格：従来品は存在しない)
- ・運用コスト目標：0.185kWh/Nm³-H₂ gas (従来品の価格：従来品は存在しない)
- ・製品単純回収年数：10年程度

・CO₂/CH₄ 分離モジュール

- ・導入コスト目標：60万円/1module (従来品の価格：60万円/1module)
- ・運用コスト目標：0.185kWh/Nm³-CH₄ gas
- ・製品単純回収年数：10年程度

○年度別販売見込み

年度	2020	2025	2030
目標モジュール販売数(本)	5,000	40,000	80,000
目標累積販売台数(本)	5,000	130,000	450,000
目標販売価格(円/本)	800,000	400,000	300,000

○普及におけるリスク(課題・障害)

- ・水素ステーションに対する建築規制、設備規制の緩和が必要
(現行の規制の下では水素ステーション設置費にガソリンスタンドの5倍の経費が必要)
ただし、最近の動向では政府が水素スタンドの普及のための規制緩和を施行の方向

④【エネルギー起源CO₂削減効果】

開発品(装置/システム)1台当たりのCO ₂ 削減量(t-CO ₂ /台・年)	154 (t-CO ₂ /台・年)
---	------------------------------

年度	2020	2025	2030
CO ₂ 削減量(万t-CO ₂ /年)	0.77	2.21	4.06
累積CO ₂ 削減量(万t-CO ₂)	0.77	8.22	23.9
CO ₂ 削減コスト(円/t-CO ₂) (2020年度は不要) =環境省から受ける補助総額(円) ÷ 当該年度までの累積CO ₂ 削減量 (t-CO ₂)		5352.8	1841

(3)技術開発成果

①【これまでの成果】

- ・CO2/CH4分離膜に関して、モジュール作製が可能な膜面積でのメタン純度98%メタン分離速度 0.5 [Nm³/h・m²] を可能とする成膜材料/技術を獲得した。
- ・H₂/CO₂分離膜に関して、モジュール作製が可能な膜面積での水素純度95%水素分離速度 1.0 [Nm³/h・m²] を可能とする成膜材料/技術を獲得した。

②【CO₂削減効果】

- ・CO₂削減量=消費電力の省力量×CO₂排出係数
- ・消費電力の省力量 =分離処理ガス(水素 or バイオガス)量 × (PSA用電力-膜分離用電力) =分離処理ガス(水素 or バイオガス)量 × (0.33-0.185) kWh/Nm³- (対象となるガス)

バイオガスからのメタンの精製(水洗浄法から膜分離法への転換)	2020	2025	2030	出典
下水汚泥由来のバイオガス量 [億Nm ³]	0.8	2	3	1
消費電力差[億kWh]	0.1	0.2	0.4	2
CO ₂ 削減量[百万トン] (i)	0.06	0.14	0.21	—

メタン改質ガスからの水素の精製(PSAから膜分離法への転換)	2020	2025	2030	出典
下水汚泥由来のバイオガス量[億Nm ³]	0.8	2	3	1
バイオガス由来メタン量 [億Nm ³]	0.5	1.2	1.8	3
理論水素製造量[億Nm ³]	1.9	4.7	7.1	4
消費電力差[億kWh]	0.6	1.4	2.1	5
CO ₂ 削減量[百万トン] (ii)	0.33	0.83	1.24	—

不足分の水素を天然ガスから製造(PSAから膜分離法への転換)

	2020	2025	2030	出典
天然ガス由来の水素需要量[億Nm ³]	2.2	7.1	14.9	6
消費電力差[億kWh]	0.7	2.2	4.5	5
CO ₂ 削減量[百万トン] (iii)	0.39	1.25	2.61	—

総CO₂削減量=(i)+(ii)+(iii)

③【成果発表状況】

- ・論文発表 Nature Energy, 2, 17086 (2017) Ghalei, B., Sivaniah, E. et al.
 - ・論文発表 RSC Advances, 8, 6326-6330 (2018) Shrestha, B. B., Sivaniah, E., Ghalei, B. et al.
 - ・論文発表 ChemSusChem, published on Web 28 May 2018 <https://doi.org/10.1002/cssc.20181002> Wang, Z., Sivaniah, E., Ghalei, B. et al.
 - ・特許出願 特願2018-002756 イーサン シバニア, ビノード バブ シュレスタ
- 出典
 1) 環境省(データ) 2008
 2) LB Allegue, J Hinge, K Allé, Danish Technological Institute, 2012 水洗浄用電力:0.3[kWh/Nm³-CH₄], 膜用電力:0.18[kWh/Nm³-CH₄] CO₂排出係数=0.579[kg-CO₂/kWh]
 3) 京都市鳥羽水環境保全センター 2013年12月24日測定値
 4) 反応式: CH₄ + 2H₂O → 4H₂ + CO₂
 5) PSA用電力:0.33[kWh/Nm³-水素] 国土交通省2016年 膜用電力:0.185[kWh/Nm³-水素] 高村仁 CREST報告書 2000年 S. Peramanu, et al., Int. J. Hydro. Energ. 24, 405 (1999) PSAによる水素回収率:66.54%、膜による水素回収率:89.98%
 6) 水素燃料関連市場の将来展望、富士経済2014

④【技術開発終了後の事業展開】

○量産化・販売計画

- ・2020年頃に、エレメントの量産化の課題をクリアし、水素ステーション、化学、石油会社への設置を軸に目標水素価格1,000円/KGでの製品化を目指す
- ・2025年までに、システム全体の低コスト化、高効率化及び省力化を推進。
- ・2030年を目処として、関連企業における販売ネットワークを核として、水素ステーションの30%、石油会社の10%を目標に普及することを目指す。

○事業拡大シナリオ

年度	2020	2025	2030(最終目標)
低コスト化	目標水素価格 1000円/KG	メーカーとの協業 量産によるコスト低下	目標水素価格 600円/KG
販売網による販売拡大・普及化	水素ステーション等へ供給開始	コスト低下に伴う競争力強化	普及率の拡大 (水素ステーション30% / 石油会社10%)

○シナリオ実現上の課題

- ・事業化に向けたエレメントの安定的稼働技術の開発、実証

○参考資料1

CO₂/CH₄分離膜に関する分離能とスケールアップ技術の両立

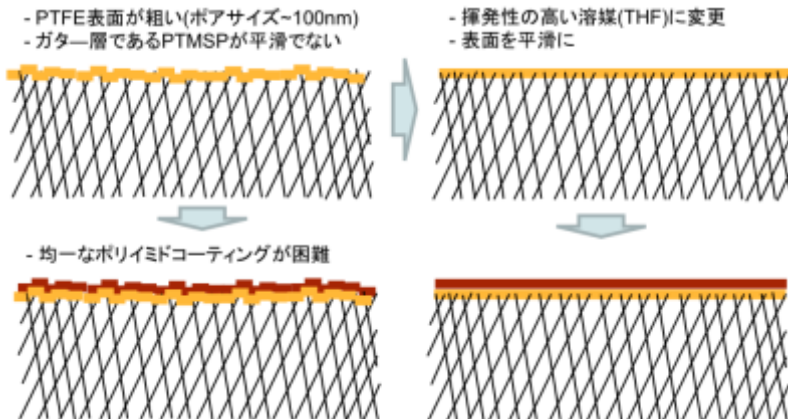
材料の選定---窒素富化ポリイミド

ガス分離膜成膜 塗工面積: 300 mm × 500 mm

支持膜の表面粗さ(PTFE > PVDF)
に応じた工程の調整

・モジュール化に対応可能な成膜技術を確立

5~10gスケールで安定供給
可能な合成方法を確立



表面保護層	PTMSP	~100nm
機能性中間層	窒素富化ポリイミド	~300nm
ガター層	PTMSP	~300nm
支持膜	PTFE or PVDF	

MOF粒子を用いた混合マトリクス膜(MMM)の可能性

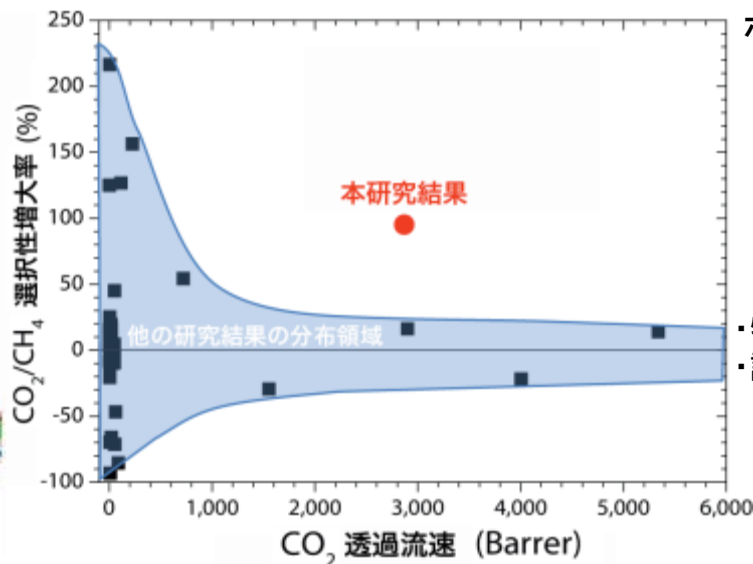
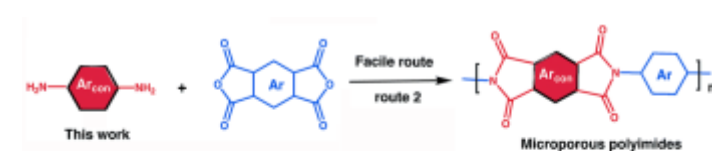
新規合成ルート of 確立

Nature Energy, 2, 17086 (2017) Ghalei, B., Sivaniah, E. et al.

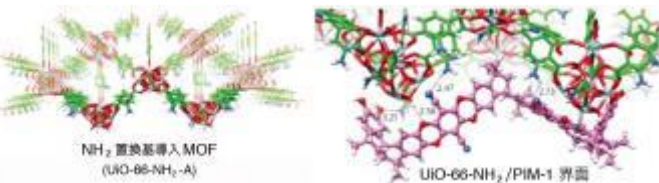
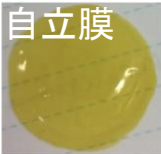
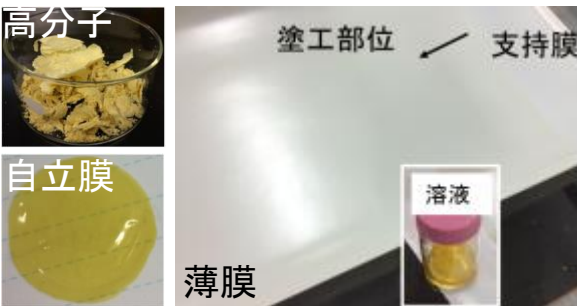
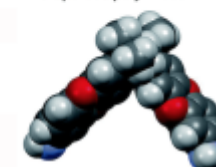
分子骨格に捩れ構造を取り込み
自由体積が大きく高いガス透過性を有する
ポリマーの簡便な合成方法を開発した

MMMの合成スキーム

MMMのCO₂/CH₄分離性能



・特許出願 特願 2018-002756
・論文発表 "A facile synthesis of contorted spirobisindane-diamine and its microporous polyimides for gas separation" RSC Adv., 8, 6326-6330 (2018) Shresta, B. B., Sivaniah E., Ghalei, B.



○参考資料2 H2/ CO2分離膜に関する開発

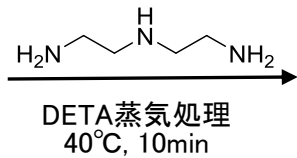
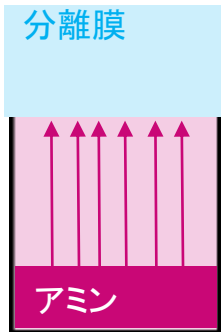
ジアミン架橋による表面改質効果

窒素富化ポリイミド
(CO2分離膜と同一)

H2透過率: 80 Barrer

CO2透過率: 40 Barrer

H2/CO2選択性: 2

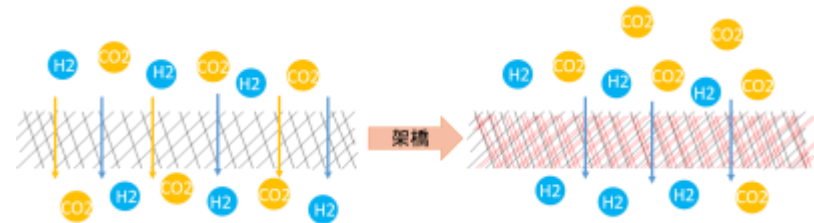
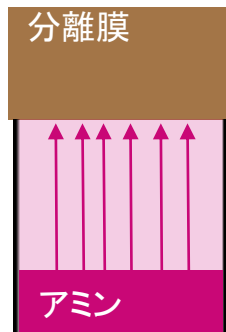


ジアミン架橋
窒素富化ポリイミド

H2透過率: 15.4 Barrer

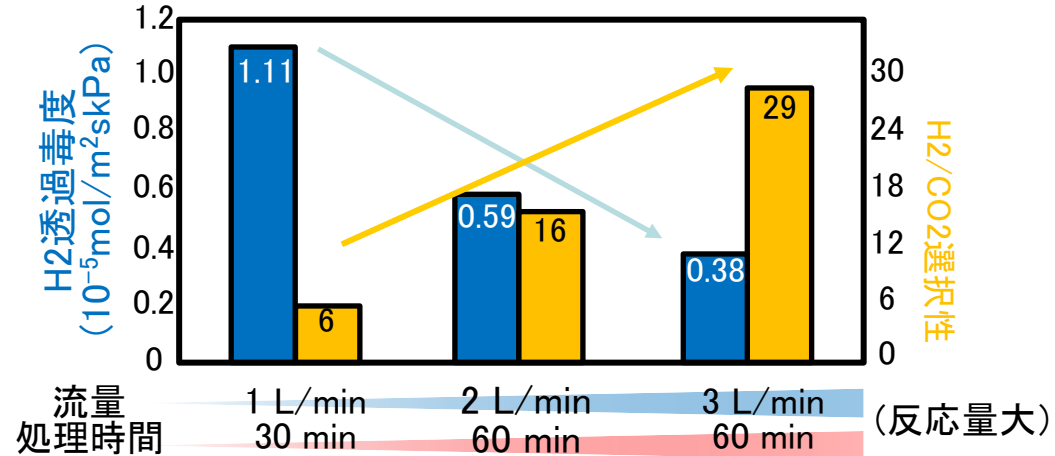
CO2透過率: 0.075 Barrer

H2/CO2選択性: **205**



・CO2/CH4分離膜として開発した窒素富化ポリイミドにジアミン架橋を施すことにより優れた H2/CO2分離能が発現することを見出した。

架橋反応量に係る透過速度と選択性の trade-off 関係



・架橋剤となるジアミン化合物には、ここで採用したジエチレントリアミン(DETA)以外にも、分子サイズや分岐構造の異なるものが、存在するためより広範囲のスクリーニングをすることでさらなる膜の性能向上をねらうことも可能である。

CO₂排出削減対策技術評価委員会による終了課題事後評価の結果

- 評価点 5.4点（10点満点中）
- 評価コメント

[技術開発として優れている点]

- モジュール製作には至らなかったが、分離膜材を開発したことは評価できる。

[今後の課題]

- 全体として目標達成度が低いことから、目標を達成するための今後の取組に係る計画を具体的に示すことが必要である。
- 技術課題の洗い出しを行い、本事業で明らかになった分離膜材や関連する知見やを他の用途に活用するよう努めること。