

2020年9月24日



**未来社会を支える温暖化対策技術シンポジウム in 関西
～ビヨンド・ゼロの実現に向けて～**

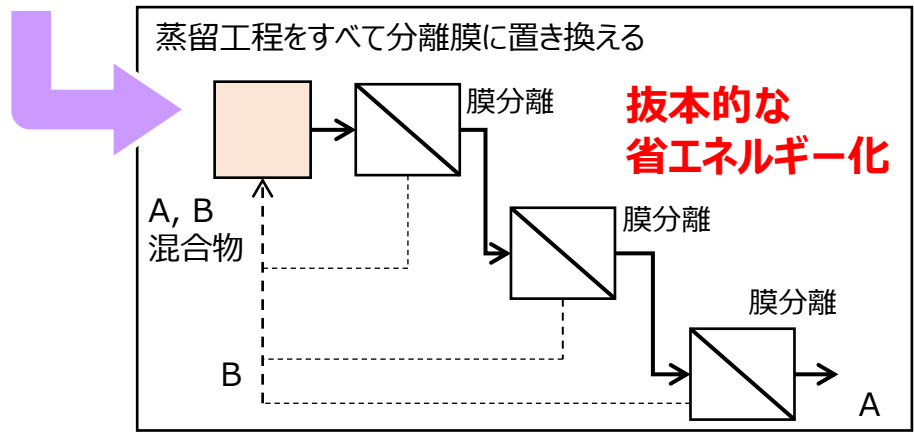
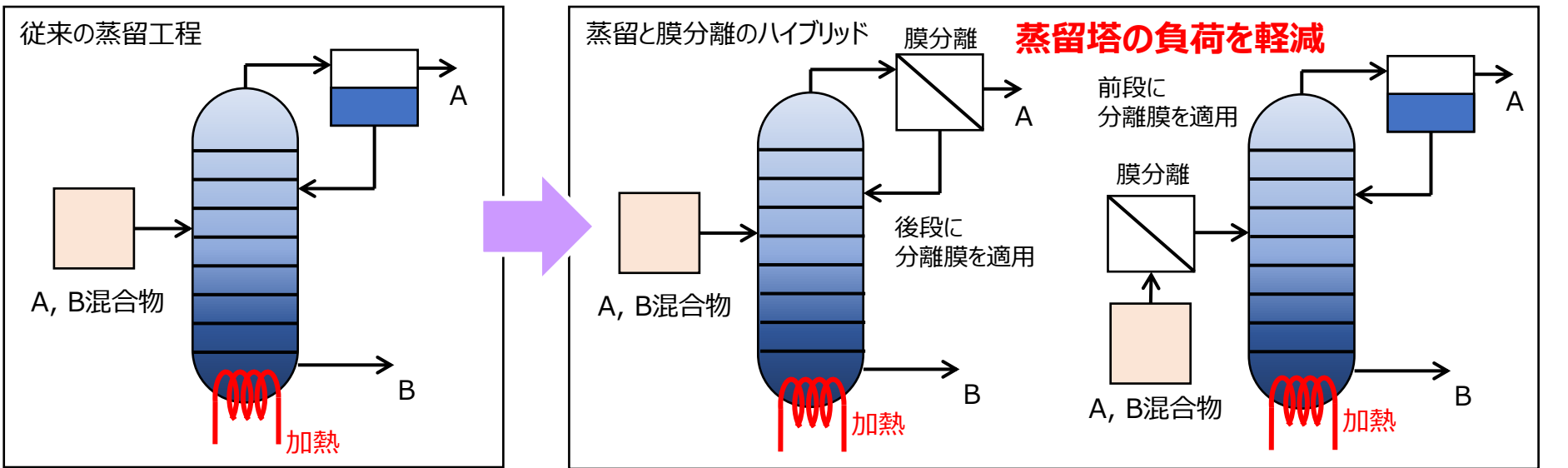
『無機膜を用いたカーボンリサイクルへの取り組み』

**公益財団法人 地球環境産業技術研究機構
無機膜研究センター
瀬下 雅博**



無機系分離膜技術のメリット

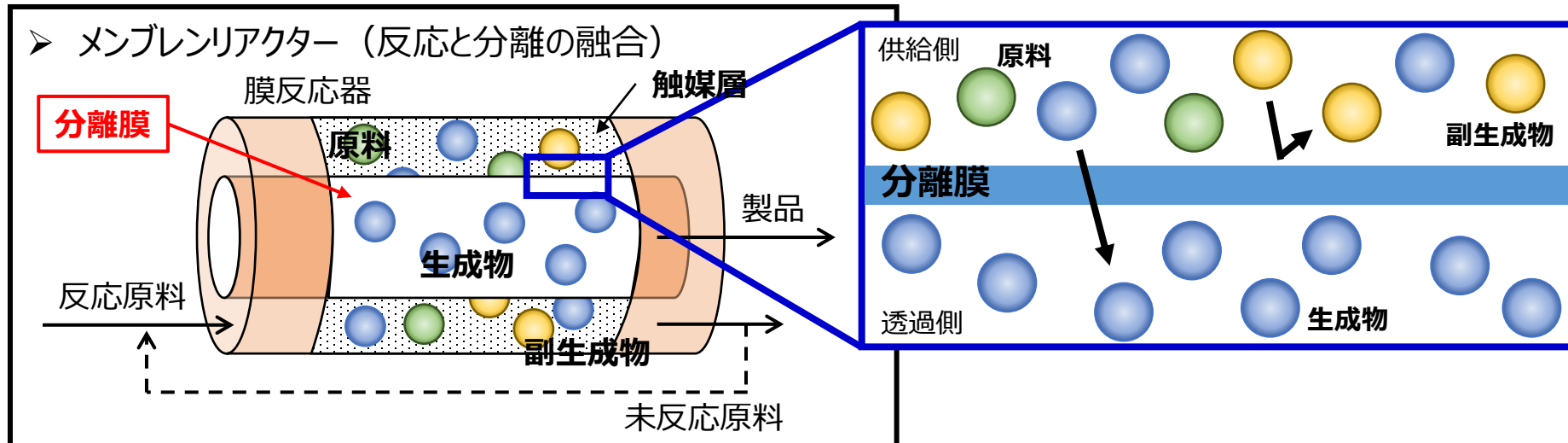
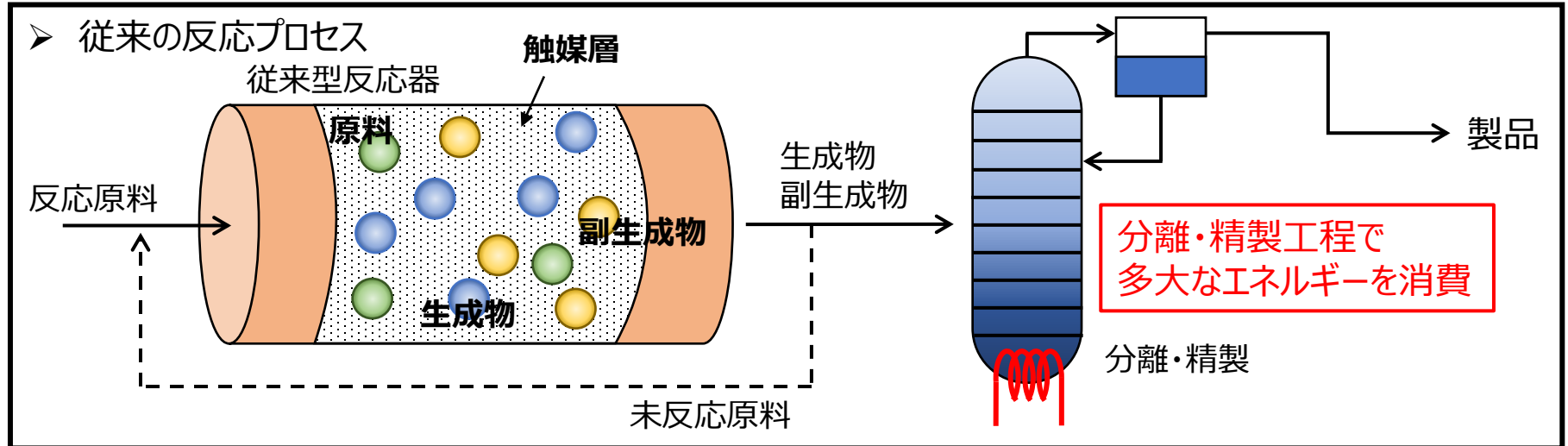
- 膜分離技術は相変化を必要としないため、省エネルギー化が期待できる技術
- 化学産業の中でも**蒸留工程のエネルギー消費を低減**させることが社会的な課題
(蒸留操作による分離・精製プロセスは化学・石油産業分野の消費エネルギーの約40%を占める)



	耐性	コスト	分離対象
多孔性無機膜	耐熱；○ 耐化学；○ 耐圧；○	△	脱水，炭化水素，水素，酸素，二酸化炭素
金属膜 (Pd膜など)	耐熱；○ 耐化学；△ 耐圧；○	×	水素
有機膜	耐熱；×	○	脱水，水素，酸素，二酸化炭素

膜反応器 (MR : Membrane reactor)

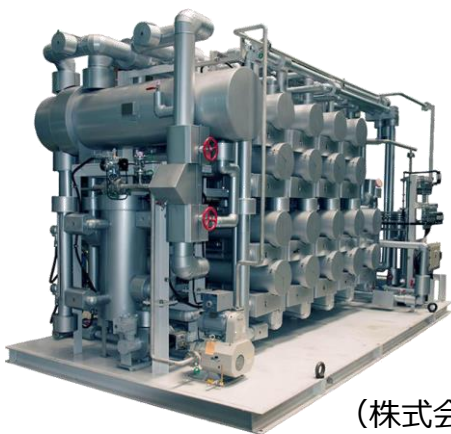
- 反応温度の低温化、分離精製工程の不要化あるいは小規模化により、プロセスの簡素化および省エネルギー化が期待できる技術



無機系分離膜技術の実用化例

- アルコールの脱水（低温系）などで実用化されている
- 高温・高圧系への適用が可能となれば、将来的に拡大の余地が大きい

＜ゼオライト膜脱水装置＞



日本初の無機分離膜 実用化例

膜を用いることで、従来の蒸留法と比べ、エネルギーの大幅な削減が可能

- バイオエタノール製造用脱水用途
- 有機溶剤などの脱水用途

（株式会社三井E&SパワーシステムズHPより引用）

＜アルコール濃縮＞



ゼオライト膜を用いた アルコール濃縮

加熱する蒸留では成し得なかった旨味成分、香り成分を残したまま脱水することが可能

（西野金陵株式会社HPより引用）

＜工業用ゼオライト膜＞



ゼオライト膜を用いた脱水プロセス

世界で70件以上の実績
省エネルギー効果、増産効果が期待できる
溶剤回収・脱水プロセスにも最適

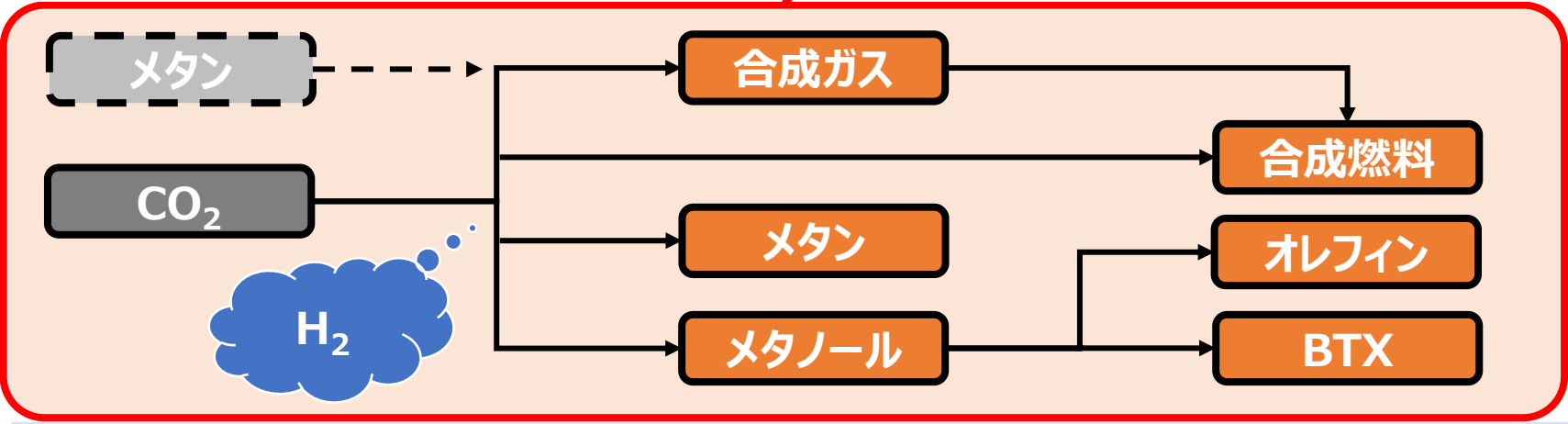
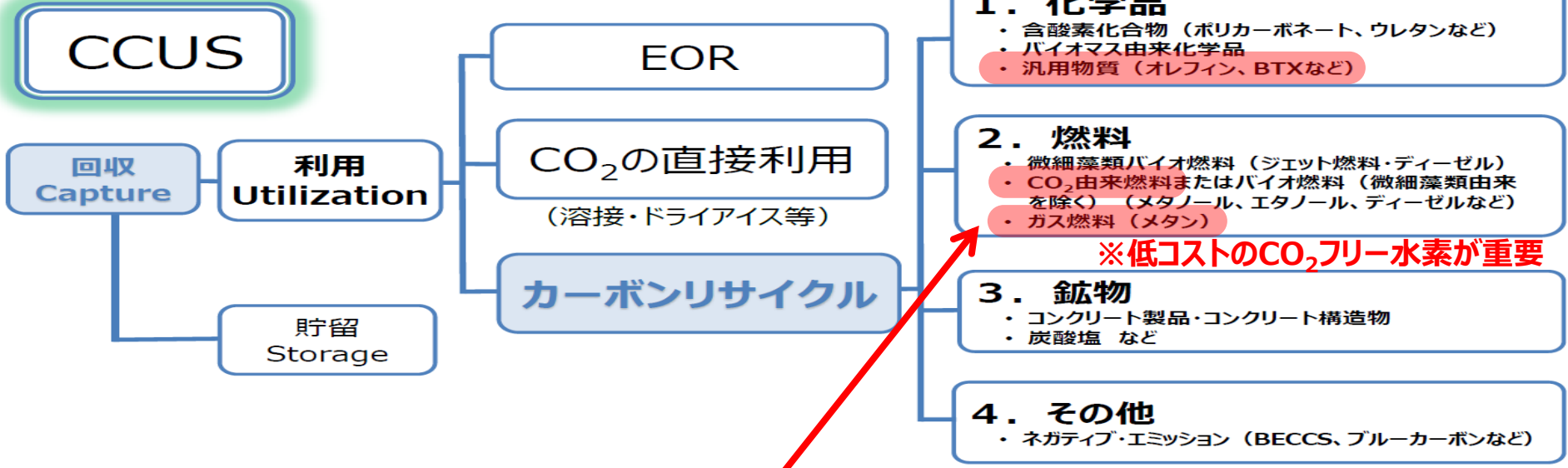
（三菱ケミカル株式会社HPより引用）

RITE無機膜研究センターでは、**気体分離を対象に高温・高圧系へ適用可能な分離膜開発**を行うとともに、**反応と分離を一体化した膜反応器の開発**にも取り組んでいる

カーボンリサイクル技術への膜分離の適用可能性

- 汎用物質、CO₂由来燃料、ガス燃料などへの適用が考えられる
- 水素化によるCO₂変換では、水素コストが製品コストを決定づける

Ref; カーボンリサイクル技術ロードマップ、経済産業省、令和元年6月.



無機膜研究センターの取り組み

➤ RITE保有の技術であり、それぞれにユニークな特徴を有するシリカ、ゼオライト、パラジウム膜をコアとしたカーボンリサイクルに資する高効率かつ省エネルギー型メンブレンリアクターの開発

◆CO₂フリー水素製造技術開発

メンブレンリアクターによる“**水素 + 有価物**”の同時製造

シェールガス革命以降、長期的な安定供給が期待できるメタンを原料として水素と固体カーボンを同時生成

水素の低コスト化を目指す

生成した水素の13%程度を燃焼すれば吸熱分の熱量を補うことが可能

SWCNT
MWCNT

◆無機系分離膜の早期実用化に向けた検討 (産業化戦略協議会)

膜・支持体メーカー、ユーザー企業18社 (2020年4月現在) からなる組織

現在、無機系分離膜の早期実用化を図るべく「CO₂分離」、「共通基盤」の2つの研究会にて技術検討

◆CO₂有効利用技術開発

メンブレンリアクターによる“CO₂の有価物変換”

CO₂の水素化により生成する水を膜を介して反応系外に引き抜く高効率かつ省エネルギー型メンブレンリアクターの開発

CO₂削減に資する

CO₂ free H₂

褐炭、水分解、電解

製鉄所、石油化学

Industry H₂ byproduct

発電所、製鉄所、セメント、化学工場

CO₂ capture = 7,300万 t/y

CO₂ capture (CCUプラントへの原料CO₂投入 = 1.46 t-CO₂/t-MeOH)

CO₂ + 3H₂ → CH₃OH + H₂O (CCU plantメタノール合成CO₂排出原単位: 約0.226t-CO₂/t-MeOH)

化学品用途のMeOH Production: 5,000万t/y (2019予測) (今後益々増大)

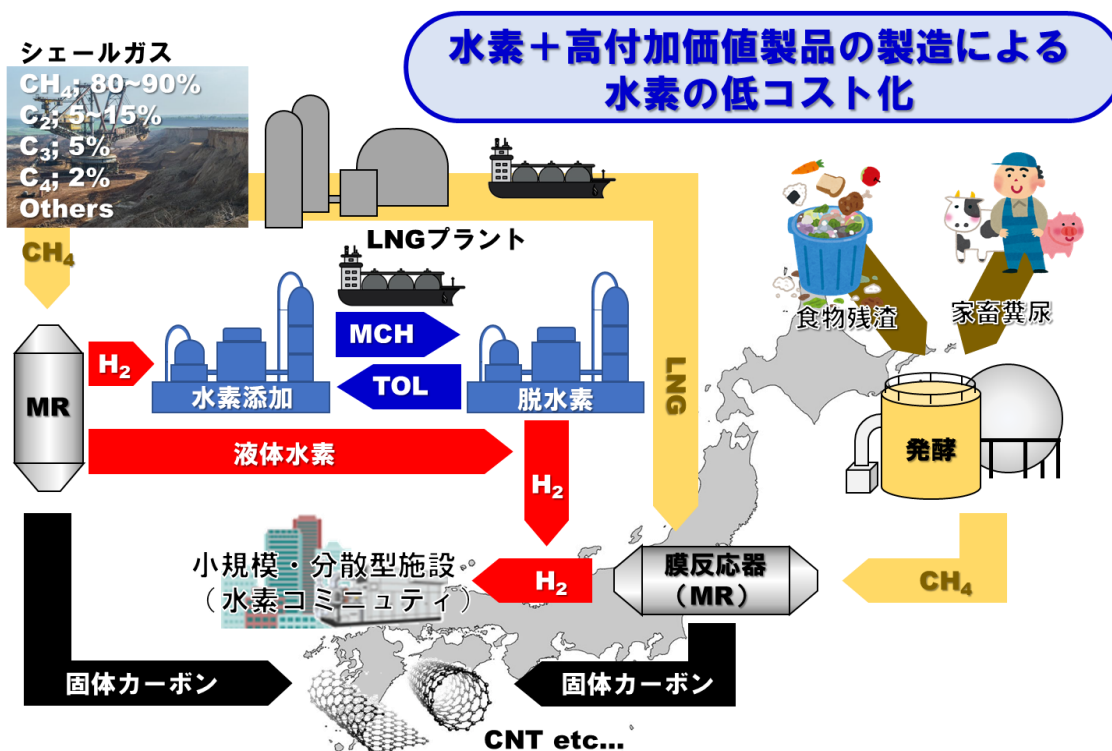
CCU PlantのCO₂削減量: 2,710万t (1,130万t/y排出(2019予測))

= 1億10万t削減効果

本講演の主題

CO₂フリー水素製造技術開発

- シェールガス革命以降、長期にわたる安定供給と低コスト化の可能性が見込まれるメタンに着目し、水素製造に得られる副産物で水素の低コスト化を狙う
(生成する固体カーボンを高付加価値化することができれば、水素の低コスト化が期待できる)
- 反応に必要な熱に、生成した水素の一部（約13%）を利用することで、ゼロエミッション化も可能



水素基本戦略（概要）

3. 水素社会実現に向けた基本戦略①

(1) 低コストな水素利用の実現

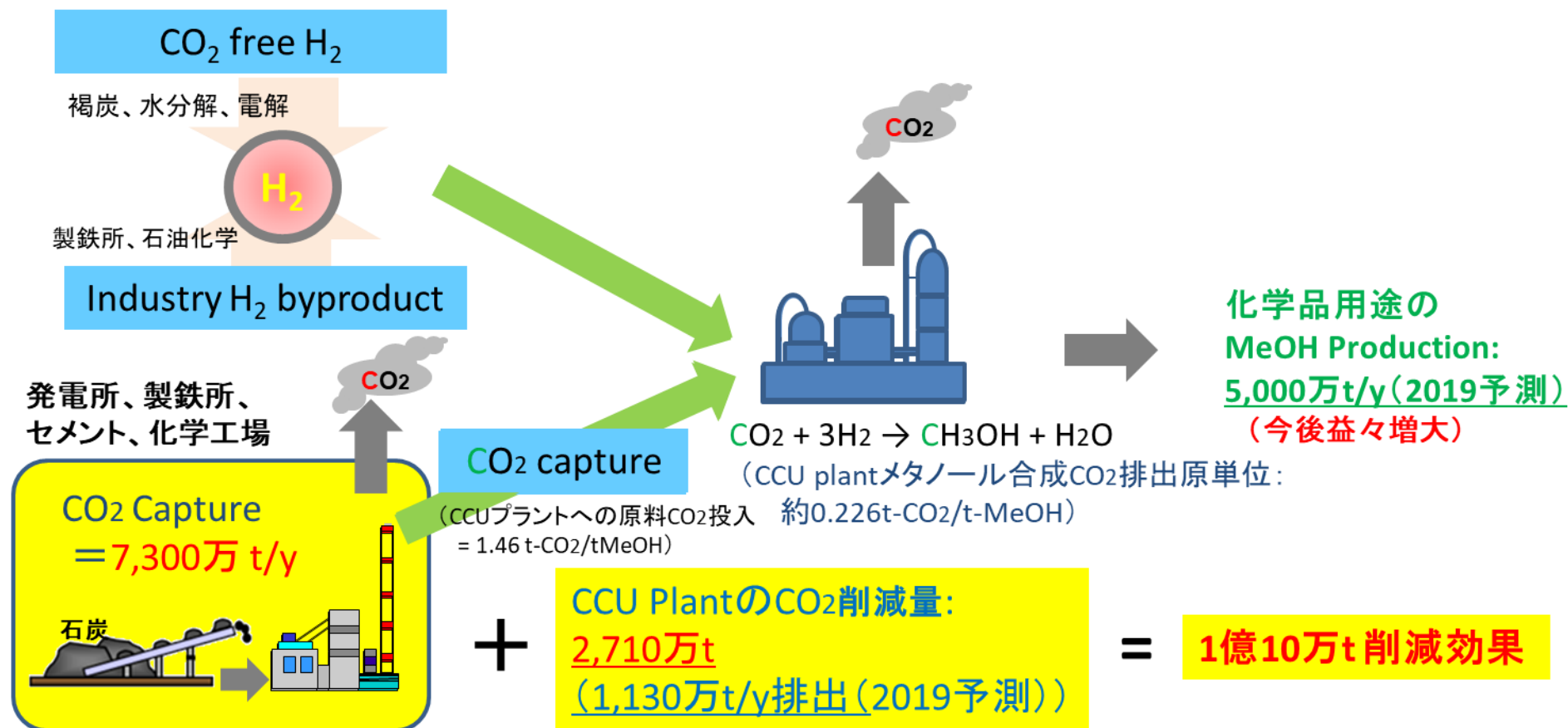
- ：海外未利用エネルギー／再生可能エネルギーの活用
- 水素社会の実現には、**水素の調達・供給コストの低減が不可欠**。
- 海外の安価な未利用エネルギーとCCSとの組合せ、または安価な再生電力から**水素を大量調達するアプローチを基本**に。インフラとしての国際サプライチェーンの構築と同時並行で。
- 2030年頃に商用規模のサプライチェーンを構築し、年間30万t程度の水素を調達。**30円/Nm³程度**の水素コストの実現を目指す。
- 将来的に**20円/Nm³程度**までコストを低減。環境価値も含め、**既存のエネルギーコストと同等**の競争力実現を図る。

CO₂有効利用技術（CO₂の水素化による有価物変換）

- CO₂の水素化による有価物変換ではH₂価格の低減が必要不可欠
- メタン以外ではCO₂削減ポテンシャル等の観点からメタノール合成が有望

	現在の生産量 (市場規模)	CO ₂ 削減ポテンシャル	技術的実現可能性 (TRL)
メタン	30億t (国内 ; 9,200万t)	40~650億m ₃ /year (ICEF試算)	実証レベル
メタノール	7,500万t	>3億t/year	実証レベル (TRL; 6~7)
DME	423万t	— (今後、需要が増加する可能性があり、メタノールから製造可能)	実証~商用レベル
ギ酸	62万t	>3億t/year	ラボレベル (TRL; 3~5)
オレフィン類 (エチレン、プロピレン)	<エチレン> 1.4億t (国内 ; 630万t) <プロピレン> 9,500万t (国内 ; 520万t)	5.3億t/year (メタノールから製造可能)	ラボレベル (TRL; 2)
FT合成	<軽油> 17億t (国内 ; 4,500万t) <ガソリン> 9.8億t (国内 ; 3,800万t)	7,000万~2.1億t/year (ICEF試算)	ラボ~ベンチレベル
ドライリフォーミング	—	—	実証レベル

CO₂削減ポテンシャル



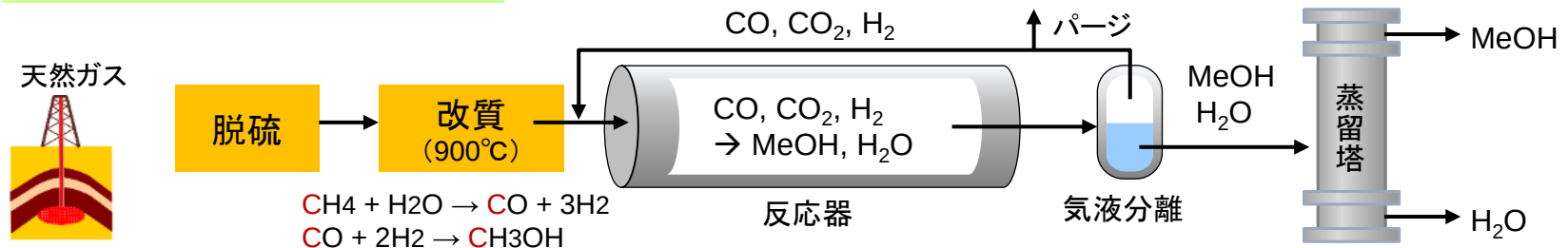
<CO₂を原料としたメタノール合成の課題>

- ◆ ワンパスのCO₂転化率が低い(熱力学的平衡制約)
- ◆ 生成した水による反応阻害、触媒劣化
- ◆ 水、メタノールの分離精製工程が必要

メタノール合成へのメンブレンリアクターの適用

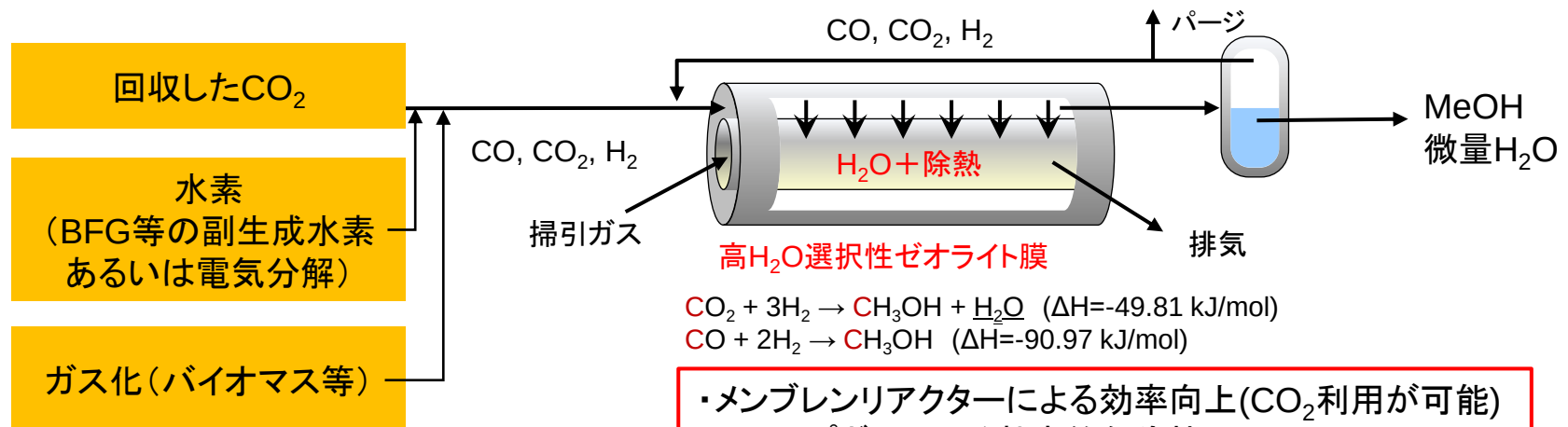
メタノール合成に適用可能な親水性ゼオライト膜およびメンブレンリアクターの開発

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) RITE-JFEスチール共同特許公開済み

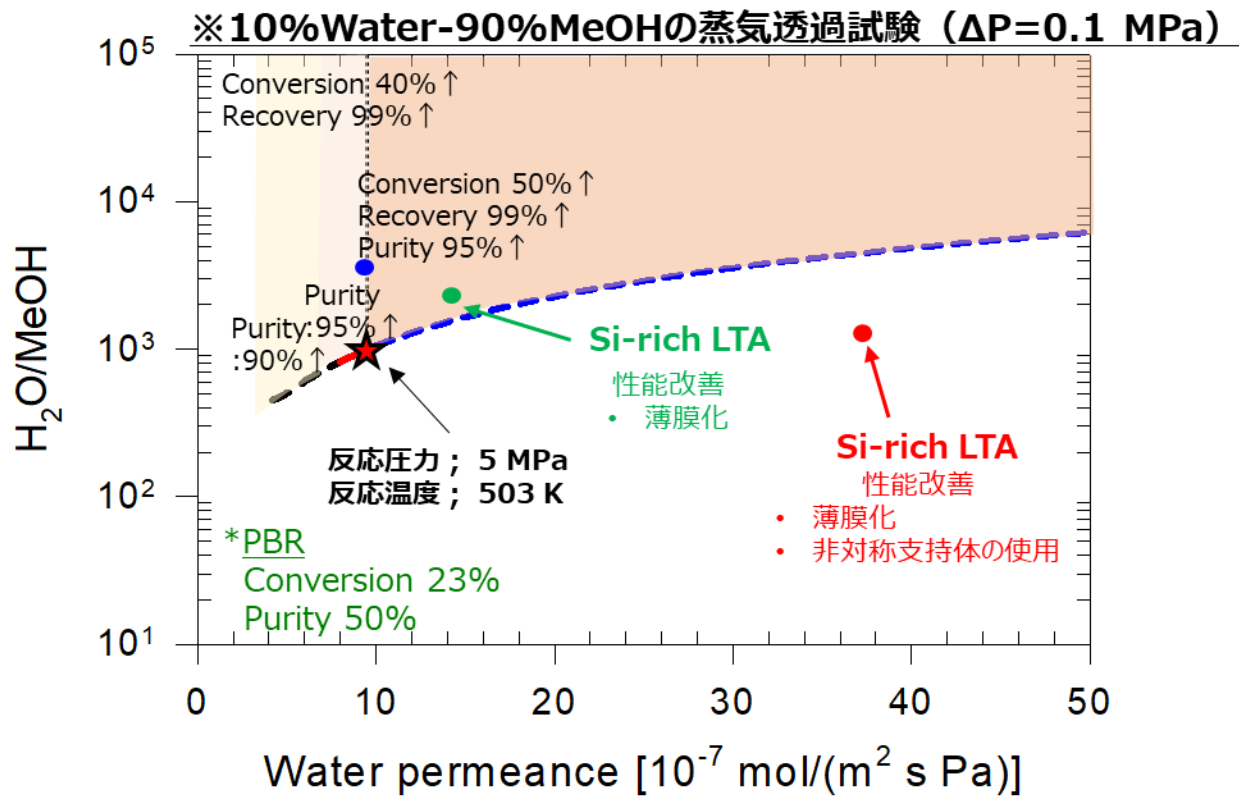


- ・メンブレンリアクターによる効率向上(CO₂利用が可能)
- ・スイープガスによる効率的な除熱
- ・蒸留工程不要or簡略化(一段プロセス)
→大幅な省エネ、低コスト化が見込める

要求される膜性能（シミュレーション検討）

＜膜の開発目標（one-pass）＞

■ SV=1,000 h⁻¹ Pressure: 5 MPa, Temperature: 230°C

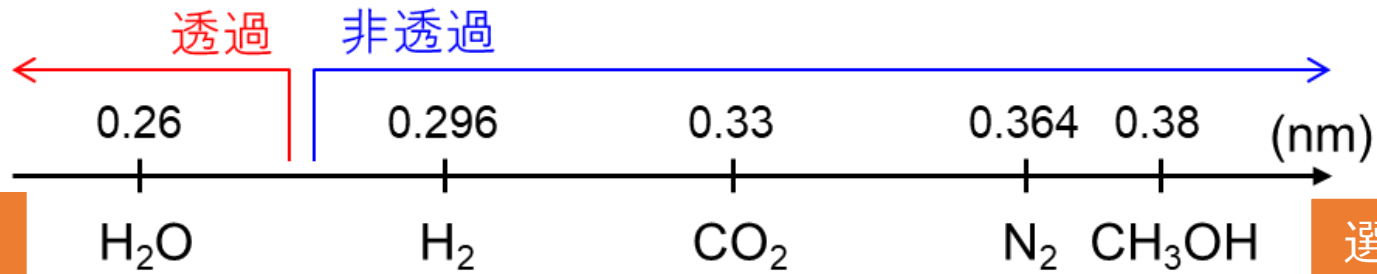


One-pass転化率50%&回収率99%&純度95%の達成条件

- $1 \times 10^{-6} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}]$ 以上の水蒸気パーミアンス
- 1,050以上のWater/MeOH選択性@230°C

脱水膜開発コンセプト

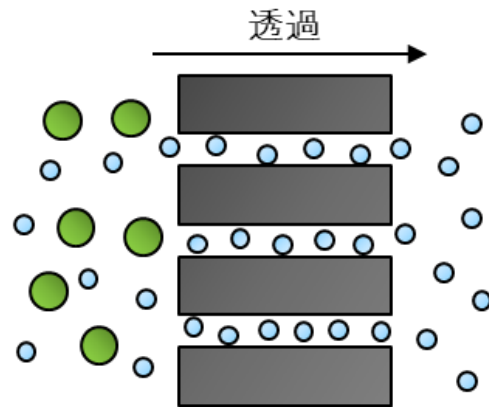
- 分離膜に求められる性能；水蒸気に対して高い選択性を有すること
- ゼオライト種の選定が重要



選択性；○
透過性；△

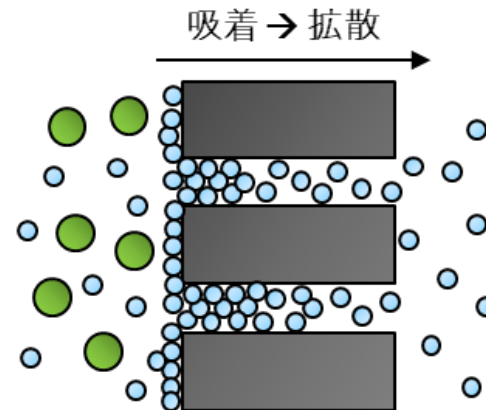
選択性；△
透過性；○

細孔径制御（分子ふるい）



6員環ゼオライト（**SOD**型など）

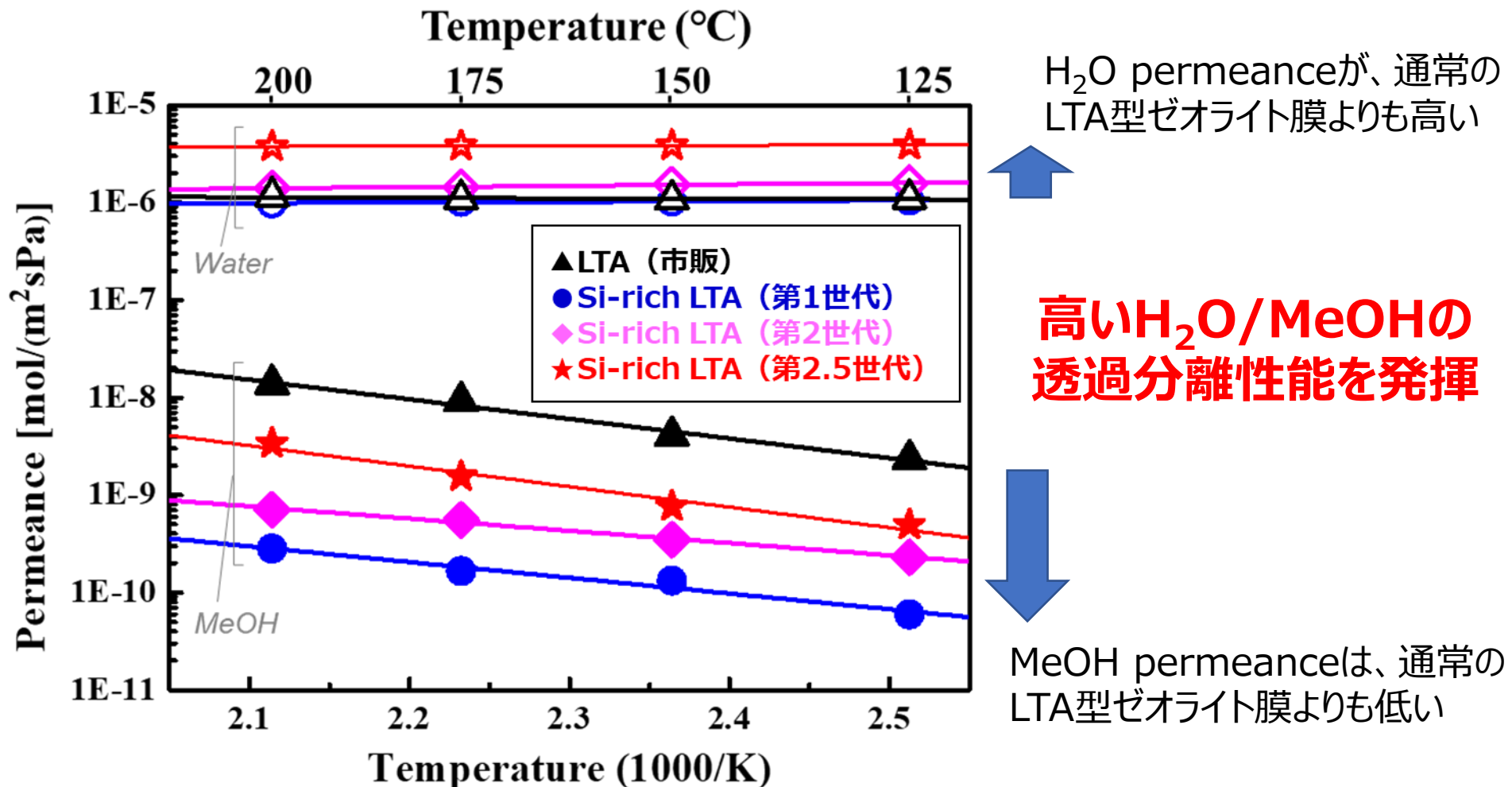
親和性制御（選択的吸着）



低シリカ含有ゼオライト（**LTA**型など）

RITE開発の脱水膜の性能

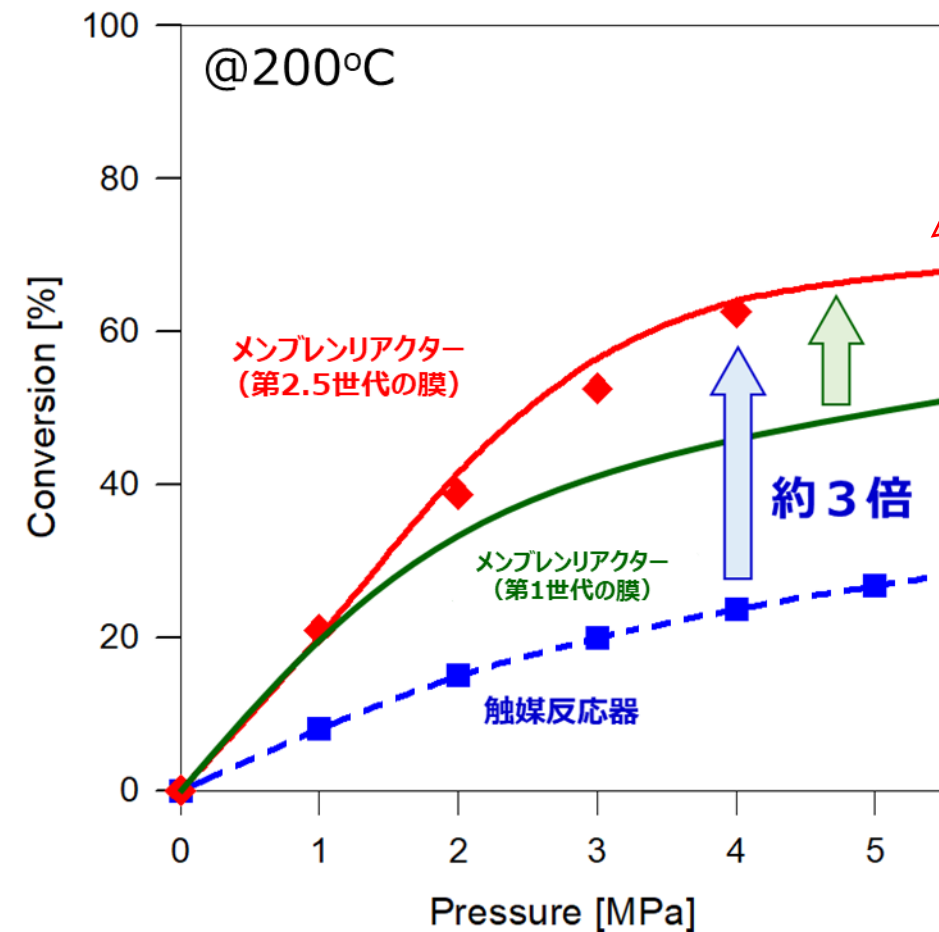
- 開発した脱水膜（Si-rich LTA膜）は高い脱水性能を有する
- 合成条件などを精査することにより透水性能が向上



膜性能の詳細 ; Bo Liu et al., *Sep. Purif. Technol.*, **239** (2020) 116533.

脱水膜を用いたメンブレンリアクターの優位性

- 従来の触媒充填層型反応器と比較して、メンブレンリアクターはワンパスで約3倍の転化率



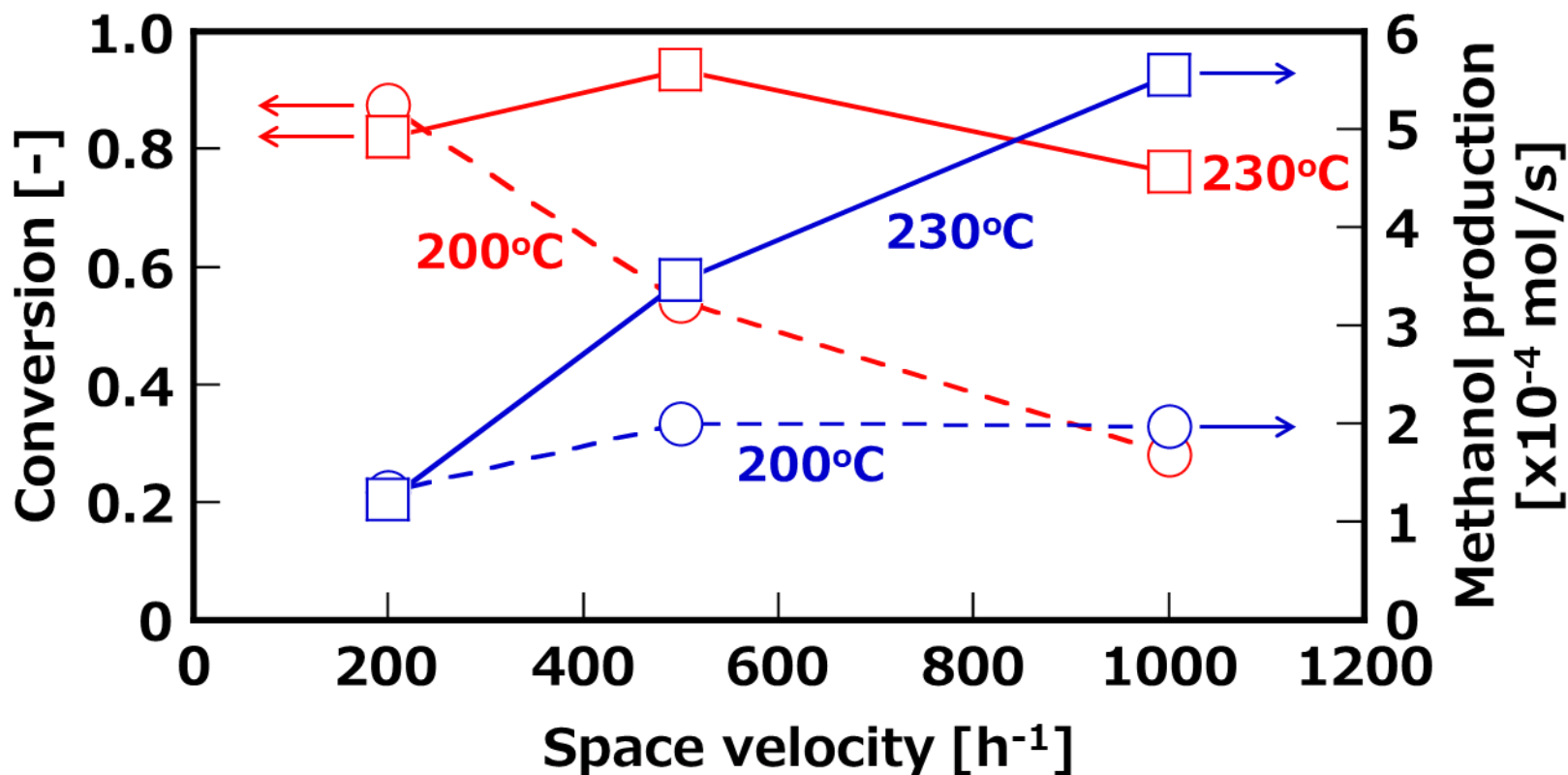
- ◆ 透過分離性能が向上した膜（F-Si-rich LTA膜）を用いることにより、従来の触媒充填層型反応器と比較して転化率が3倍
- ◆ さらに、同じメンブレンリアクターでも透過分離性能が高い膜を用いることにより、転化率が向上



膜 1 本あたりのメタノール生成量

- 200°Cでは、原料供給量の増加に伴い、転化率が低下
 - ⇒ 原料供給量を増やしても、膜 1 本あたりのメタノール製造量は大きく変わらない
- 230°Cでは、原料供給量によらず、転化率は一定
 - ⇒ 原料供給量の増加に伴い、膜 1 本あたりのメタノール生成量が増加

膜反応プロセスに適した触媒を開発する必要がある



膜反応プロセスの実用化に向けたロードマップ

現在

2025年

2030年以降

<蒸留代替としての膜分離技術>

<無機系分離膜を用いた膜反応プロセスの構築>

実用化!

要素技術開発

1. 分離膜開発
 - ✓ 各反応系に最適な分離膜
 - ✓ 不純物の影響 etc...
2. 触媒開発
 - ✓ 各反応に最適な触媒
 - ✓ 低温活性 etc...

<RITE無機膜研究センター>

- ◆ CO₂フリー水素製造技術
(メタン直接分解による水素製造)
- ◆ CO₂有効利用技術
(CO₂を原料としたメタノール合成)

膜反応プロセスの 社会実装に向けた課題

- ✓ モジュール構造
(触媒 + 分離膜)
- ✓ 分離膜の信頼性
(長期的な安定性)

信頼性評価技術

- ✓ 劣化予測手法の確立
- ✓ 実環境を模擬した長期耐久性

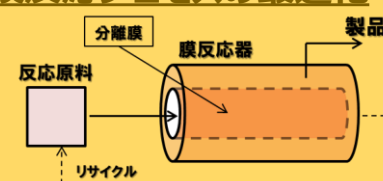


モジュール化技術

- ✓ 高温・高圧に耐え得る構造
- ✓ シール方法



膜反応プロセスの最適化



ベンチおよびパイロット スケールでの実証



実用化の阻害要因
を排除

性能および寿命
評価方法の
国際標準化

世界中で無機膜の
研究開発が活発化
(特に中国の追い
上げは脅威的)

謝辞

本発表の成果の一部は、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）の委託事業「次世代火力発電等技術開発／次世代火力発電基盤技術開発／CO₂有効利用技術開発」の結果、得られたものです。

関係各位に感謝いたします。