



無機膜研究センター

センター長・首席研究員
中尾 真一

【コアメンバー】

副センター長・首席研究員	西田 亮一
首席研究員	喜多 英敏
副主席研究員	西野 仁
副主席研究員	余語 克則
主任研究員	龍治 真
研究員	李 恵蓮
研究員	瀬下 雅博
研究員	中野 元
研究員	柳 波
	作山 邦夫 (企画調査グループ兼務)

無機膜を用いた革新的環境・エネルギー技術の研究開発、
およびその実用化・産業化に向けた取り組み

1. はじめに

シリカ膜やゼオライト膜など無機膜は、その高い分離性能に加え、耐熱性や耐環境性などの特長を有しており、多様な用途への適用が可能と期待されている。また、蒸留法や吸着法など従来の分離・精製法と比較して、大幅な省エネルギーが図れるとともに、CO₂分離・回収用途や水素社会構築に不可欠な水素分離・精製用途にも開発が進められており、地球環境の保全に資する環境・エネルギー技術として大きな注目を集めている。しかしながら、その実用化は、これまでアルコールの脱水など一部用途にとどまっており、今後、無機膜を用いた革新的環境・エネルギー技術の早期の実用化・産業化に向けた取り組みが求められている。

2016年4月に設置された無機膜研究センターは、無機膜を用いた革新的環境・エネルギー技術の早期の実用化、産業化を目的に、研究開発と産業連携を両輪として活動を進めている。組織も研究部門と産業連携部門の2つから構成されており、研究部門では、それぞれに優れた特長を有するシリカ膜、ゼオライト膜、パラジウム膜をコア技術として、水素分離・精製やCO₂/CH₄分離、炭化水素など有機化合物分離などの研究分野に取り組んでいる。また、産業連携部門では、無機分離膜・支持体メーカーとそのユーザー企業16社からなる「産業化戦略協議会」を設立し、メーカー

とユーザー企業のビジョンの共有化および共同研究の企画・立案等を図るべく、会員企業が定期的に集まり、研究会などの活動を活発に推進している。

2017年度は、水素の効率的な輸送・貯蔵技術としてのメチルシクロヘキサン (MCH) 脱水素用メンブレンリアクター開発において世界最高の水素分離性能を持つシリカ膜を開発するなど大きな成果が得られた。また、CO₂分離・回収、有効利用に関する取り組みにおいても、新しいNEDO事業が採択されるなど顕著な進展があった。さらに、産業化戦略協議会では、国費事業等立ち上げに向けた研究会などの活動が本格化している。本稿では、MCH脱水素用メンブレンリアクターの開発および二酸化炭素有効利用技術開発など研究部門の主な成果と今後の展望、そして産業化戦略協議会の活動状況について紹介する。

2. 水素社会を支えるシリカ膜メンブレンリアクター

水素社会を構築するためには、水素を効率的に輸送・貯蔵する技術の開発が不可欠である。その有望な方法として提案されているのが、「エネルギーキャリア」というコンセプトである。水素をメチルシクロヘキサン (MCH) やアンモニアなど効率的に輸送・貯蔵できる形態に変換し、それを輸送・貯蔵した後に、水素を必要とする場所・時間で取り出して使用する (図1)。

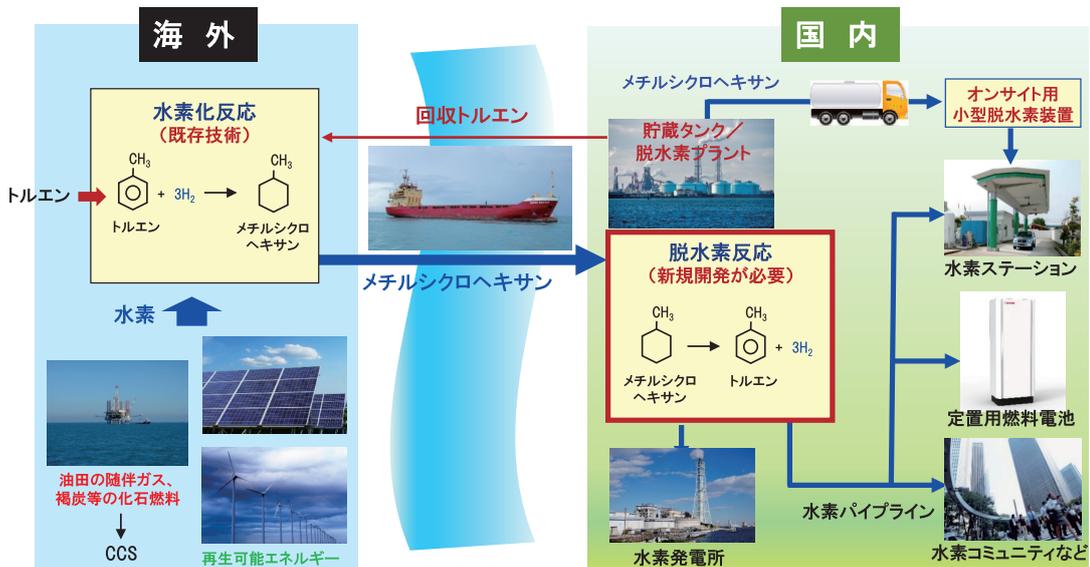


図1 エネルギーキャリアコンセプト

水素をMCHやアンモニアに変換する技術はすでに量産技術として確立されているが、水素を取り出す技術がこれまで確立されていなかった。最近になって優れた性能を有する脱水素触媒は開発されたものの、残念ながら燃料電池に供する高純度水素を効率的に製造する技術はまだ確立されていない。

当センターでは、商業施設やオフィスビルなど中小規模の需要家を対象にMCHから高純度水素を効率的・安定的に取り出す水素製造装置の開発・実用化を目的として、対向拡散CVD法で作製したシリカ膜を用いたメンブリアクター（膜反応器）の研究開発を進めている。

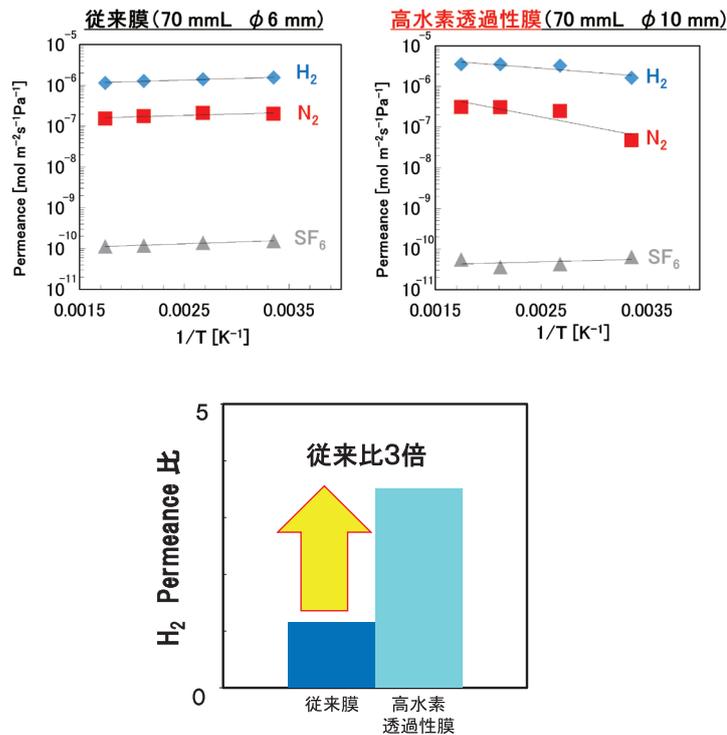


図2 高性能シリカ膜の特性

これは千代田化工建設株式会社と共同で受託しているNEDO「水素利用等先導研究開発事業／エネルギーキャリアシステム調査・研究／水素分離膜を用いた脱水素」で行っているもので、水素分離膜であるシリカ膜の一層の性能向上および長尺化を図るとともに、メチルシクロヘキサンからの脱水素・精製を行う単管メンブレンリアクターの開発、シリカ膜複数を重ねたメンブレンリアクター試験装置の開発等を行っている。

シリカ膜の性能向上では、水素の透過速度（ H_2 パーミアンス）が大きく、かつ、水素以外の分子を通さないこと（分離係数 $\alpha = H_2$ パーミアンス/ SF_6 パーミアンスが大きいこと）が求められるが、一般にはパーミアンスと分離係数 α はトレードオフの関係にある。当センターでは、このトレードオフが生じる原因を個別要因にブレイクダウンして考察し対策を講じることで、パーミアンス $>3.5 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ 、分離係数 $\alpha 63,000$ の世界最高性能を達成した（図2）。

また、シリカ膜の長尺化では、実機として想定される500mm長の製膜を検討した。上述のように、良好な分離性能を有するシリカ膜を形成するにはパーミアンスと分離係数を高い次元で両立させる必要がある。そのためには、約0.3~0.5nmの分子サイズの孔を、ピンホールなく、500mm上に均質に作製する技術が求められる。製膜条件と生成した膜の相関とメカニズムを想定し多面的な検討を行った結果、200mmLのシリカ膜と同等の500mmLの高性能なシリカ膜の製膜に成功した（図3）。

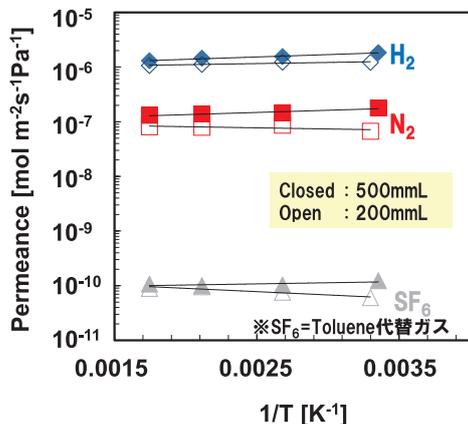


図3 500mm長尺シリカ膜の特性

メンブレンリアクターは、無機分離膜を用いて生成物を選択的に反応場から取り出すことにより、平衡反応において平衡シフト効果が得られ、転化率の向上が図れる反応器である。当センターでは、MCH脱水素反応に単管メンブレンリアクターを用いて検討を進め、明確な平衡シフト効果を実験的に確認し、その有効性を実証してきた（図4、5）。

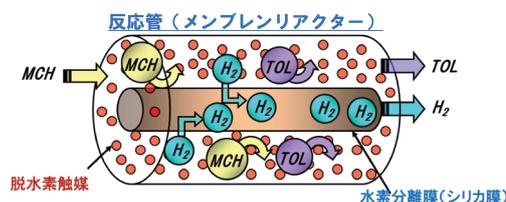
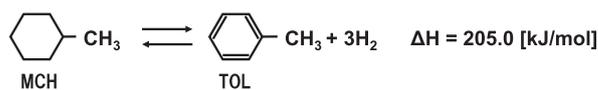


図4 単管メンブレンリアクターの概念図

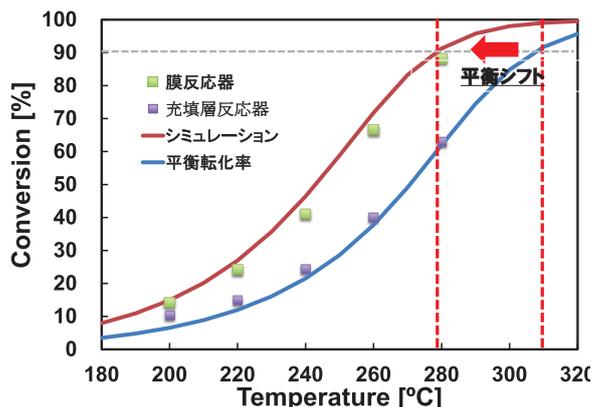


図5 単管メンブレンリアクターによる平衡シフト効果

2017年度は、さらに、単管メンブレンリアクターの反応側供給圧力の高圧化の検討を行っている。これまで、高圧ガス保安法により供給側圧力が300kPaAに制限されていたため透過側を減圧にしていたが、2016年11月の規制緩和により、供給圧をより高めることが可能となり、水素用減圧ポンプを取り外して透過側を常圧とすることが可能か検討を開始した。シミュレーションの結果、これまで標準としていた供給圧300kPaA/透過圧25kPaAに対して、供給圧500kPaA/透過圧105kPaAとした場合でも反応条件を適切に選択すれば同等の転化率が得られ（図6）、減圧ポンプ除去等の設備費低減が図れることが示された。現在、単管メンブレンリアクターを用いた実験による基礎データの収集を行っている。

メンブレンリアクターのモジュール化では、これまで

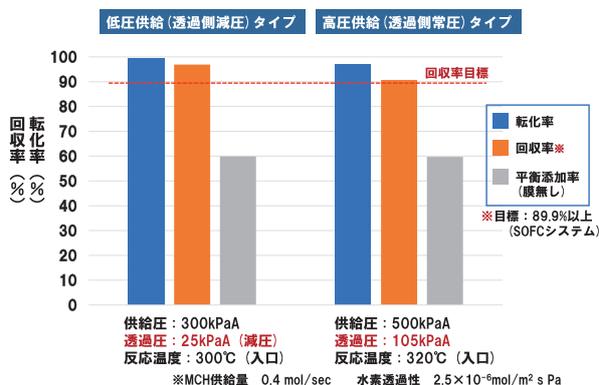


図6 高圧化運転によるシミュレーション結果

でに200mmLのシリカ膜7本から構成される試験装置を作製し、運転データを蓄積してきた。得られたデータ、課題をもとに、反応管構造の改良を進め、2017年度は、実用サイズの膜長である500mmLのシリカ膜3本から構成される試験装置を設計・製作し（図7）、各種エンジニアリングデータを収集した。

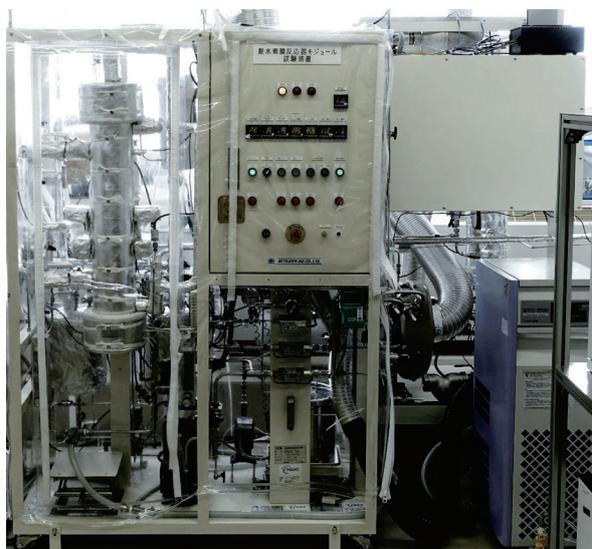


図7 メンブレンリアクターモジュール試験装置外観

その結果、500mmLのシリカ膜を用いた場合でも顕著な平衡シフト効果が確認され、平衡転化率の42.1%を大幅に上回る転化率が得られることが検証された（図8）。

今後、スケールアップを目的にした装置改良検討を進めるとともに、引き続きエンジニアリングデータの収集を行い、実用化開発に繋げる計画である。

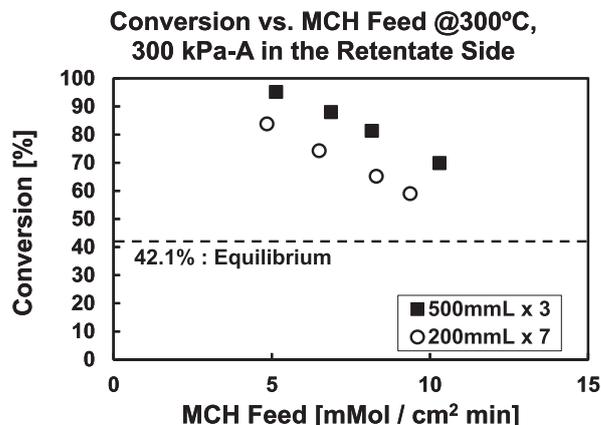


図8 メンブレンリアクターモジュール試験装置の運転結果

3. CCU技術の開発

2017年10月、RITEはJFEスチール、エネルギー総合工学研究所、国際石油開発帝石、日立造船と共同で、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）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」に採択された。

供給安定性および経済性に優れた天然資源である石炭を利用した火力発電は、長期エネルギー需給見通しにおいて、2030年度の国内の総発電電力量の26%を担う重要な電源であると位置づけられている。しかし、これら石炭火力発電はCO₂排出量が比較的多く、分離回収後のCO₂有効利用（CCU: Carbon Capture and Utilization）が検討されている。現時点ではCO₂の大規模処理は困難であるものの、再生可能エネルギーを活用するなどして有価物の製造等により利益や価値を創出する可能性も考えられる。今後は、再生可能エネルギーの活用などにより、石炭火力発電と相互にその特長を生かし、我が国の電力の安定供給、CO₂排出量の削減を目指していくことが必要と考えられている。

そこで本事業では、2030年度以降を見据え、将来の有望なCO₂有効利用技術（CCU技術）の確立を目指して、我が国の優れたクリーンコールテクノロジー（CCT: Clean Coal Technology）等に更なる産業競争力を賦与することが可能なCCU技術を確立することを目的とし、CO₂有効利用品製造プロセスやシステムにおけるCCU技術の総合評価を実施する計画である。

化学研究グループと企画調査グループの協力を得てCO₂分離回収技術および有効利用技術の調査を行い、

最適な組み合わせを検討するとともに、メンブレンリアクター等によるプロセスの高効率化についても検討を行う予定である。

4. ピュアシリカCHA型ゼオライト膜の開発

アルミノシリケートのゼオライト膜はこれまでに30種類以上の構造体が報告されているものの、ピュアシリカゼオライト膜についてはMFI、DDRに加えて最近LTAの膜化が報告されている程度である。当センターはこれまでに報告例のなかった2種のピュアシリカゼオライトの分離膜化に成功している（Si-CHA膜（RITE-1膜）およびSi-STT膜（RITE-2膜）、特許出願中）。これまでに検討を重ねた結果、①3次元構造、②高い細孔容積、③酸素8員環細孔、を有するSi-CHAゼオライト膜は、耐水蒸気性とCO₂高速透過を両立できることを見出した。

図9に示すように、特にSi-CHA膜におけるCO₂/CH₄分離性能は、CO₂透過速度: 4.0×10⁻⁶mol/m²sPa以上かつCO₂/CH₄透過速度比: 100を上回り、先行の各種ゼオライト膜よりも優れた分離性能を示している。また、水蒸気に曝露しても透過性能に変化はなく、耐水蒸気性を有することから、より実用に適した膜構造であると考えられる。新規開発したSi-CHA膜は、CO₂分離用途以外にも、様々な分離用途に対して高い潜在能力を有しており、水素分離膜としての有用性も確認している。現在、実用化を見据えた長尺化・モジュール化ならびにそれらの膜を用いた分離プロセスを検討しているが、今後、実用化技術開発、実証検討を通じて早期の実用化を図っていく計画である。

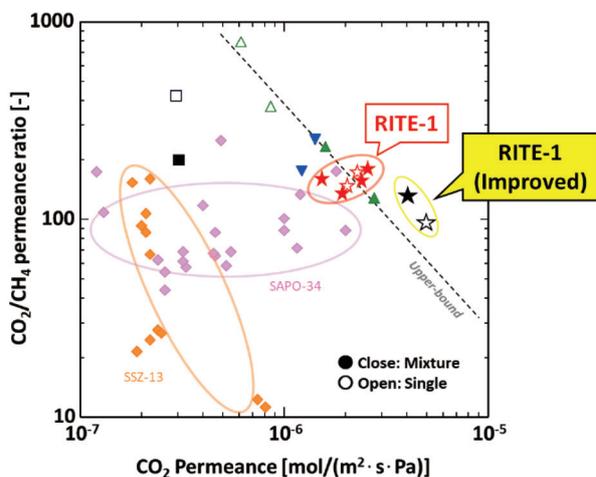


図9 Si-CHA膜のCO₂分離性能

5. 実用化・産業化に向けた取り組み

当センターの産業連携部門は、2016年4月15日に、分離膜・支持体メーカー、ユーザー企業とともに、「産業化戦略協議会」を設立した。

この協議会は、分離膜・支持体メーカーとユーザー企業計16社（2018年1月時点）が参画し、メーカーとユーザー企業のビジョンの共有化および国費事業等共同研究の企画・立案等を推進して革新的環境・エネルギー技術に資する無機膜産業を確立することを目的としている。その実現のために、

- ①無機膜を用いた革新的環境・エネルギー技術の実用化・産業化に向けたニーズ・シーズマッチングやロードマップ策定を行う「研究会」の設置及び運営
- ②国、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構等からの資金による事業の共同実施の企画
- ③センター研究部門への研究員派遣の受け入れ、研修会の実施
- ④センターアドバイザリーボード及び研究部門からの技術指導
- ⑤協議会員向け無料セミナーの開催
- ⑥協議会員向けニーズ・シーズ情報の発信などの事業を推進している。

研究会については、前年度にテーマの検討・選定を行った結果次の2016年11月に3つの研究会を設置し、活動を開始した。

- ①CO₂分離研究会
- ②水素製造研究会
- ③共通基盤（信頼性評価等）研究会

2017年度は、各研究会およびその下部組織として具体的な作業を進める作業部会の開催（各研究会別に、2017年末までにそれぞれ計6～7回の作業部会を実施）を通じて調査検討を実施しており、実用化に向けたロードマップの作成と国費事業化に向けた準備を進めている。3つの研究会とともに平成31年度の国費事業等の立ち上げを目指している。

また、協議会会員向けセミナーを定期的を開催している（2018年1月時点で3回開催。年間4回開催予定）。アドバイザリーボード、会員企業、膜関連企業などから最新の研究開発動向やニーズ、シーズの紹介、膜の実用化開発事例の紹介など計10件の講演を行い、活

発な質疑・応答、討論が行われた。参加者からは、無機膜の実用化・産業化に有用な知識を得られる上に、会員企業間や第一線の研究者との交流の場としても有意義な場であると高い評価を得ている。

2017年度の新しい取り組みとして、10月に2日間にわたって山口大学大学院で研修会を開催し、無機膜関連の講義・製膜法の実験、作成膜の分析・評価手法指導の機会を設けた（図10）。



図10 山口大学での若手・中堅研究者向け研修会

会員企業7社から若手研究者中心に10名の参加があったが、参加者からは、最先端の無機膜実験手法を学習することが出来、貴重な経験が出来たと好評であった。

さらに、協議会会員向けセミナーの講演内容に関連する特許・文献調査を行い、その要約に無機膜研究センターとしてのコメントを付したニーズ・シーズ情報も、定期的に会員に提供している。加えて、無機膜関連の国際会議である第14回無機膜国際会議(ICIM2016)、及び第7回ゼオライト膜国際会議(IZMM2016)で注目された講演についてもその要旨およびRITEのコメントを提供するなど会員企業の無機膜の実用化・産業化に向けた活動をサポートしている。

6. おわりに

以上のように、無機膜研究センター設立2年目の2017年度は、水素の製造、輸送・貯蔵やCO₂分離・回収などに必要な研究開発で着実に成果を上げるとともに、新しいNEDO事業の立ち上げも行った。また、研究開発成果の実用化・産業化に向けた活動も本格化

しており、センターとしての基盤が固まりつつあると言える。今後、世界の無機膜開発・実用化をリードする中核組織となるよう鋭意活動を進めていきたい。