



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	山口 祐一郎
首席研究員	喜多 英敏
首席研究員	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

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、耐熱性や耐環境性に優れる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留まっており、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・精製や分離回収されたCO₂を有効利用する等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18社からなる「産業化戦略協議会」において、メーカーとユーザー企業のビジョンの共有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。

2018年は、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し、金属とセラミクス間のシール構造の開発をするなど大きな成果が得られた。また、新たに新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）事業として採択されたCO₂分離・回収、有効利用（CCU：Carbon Capture and utilisation）に関する取り組みにも進展があった。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CCU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・

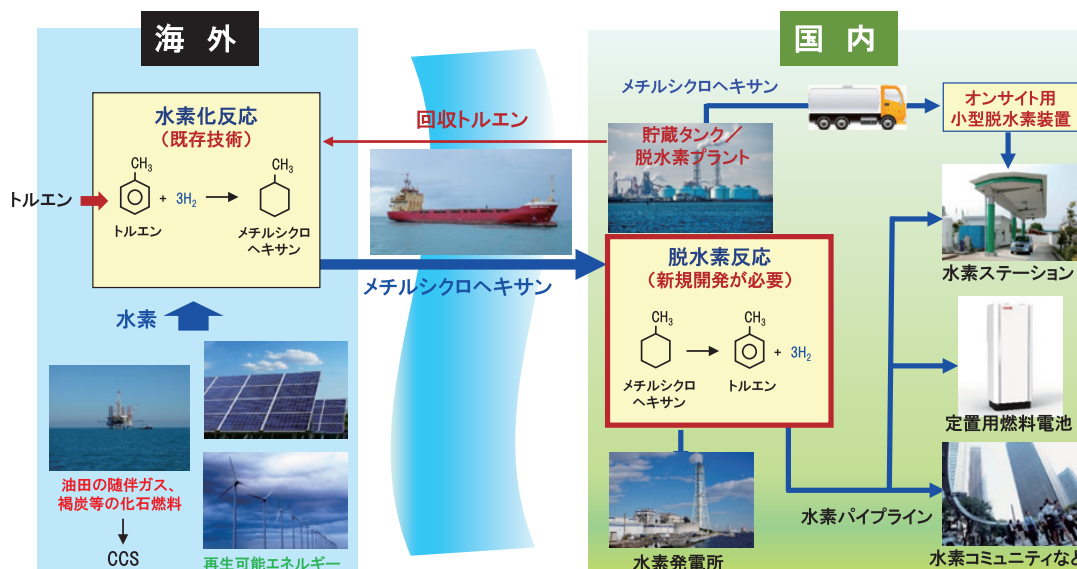


図1 エネルギーキャリアコンセプト

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)。

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・安定的に取り出すコンパクトな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レンリアクター (膜反応器) の研究開発を進めている。

メンブレンリアクターとは、平衡反応中に、反応生成物を選択的に透過させることができる膜を介在させると、反応場の平衡が生成物側にシフトし、転化率が向上するという原理を利用したものである。反応中に分離膜を介在させるため、高温、高圧に対しての耐久性が求められ、高性能な無機膜が必要となる。

このようなメンブレンリアクターによる、MCHからの脱水反応を検討するため、千代田化工建設株式会社と共同でNEDO事業を受託している (「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」)。具体的には、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、MCHからの脱水素・精製を行うメンブレンリアクターの開発を行っている。

シリカ膜の性能向上では、水素の透過率 (H₂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 α =H₂パーミアンス/SF₆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

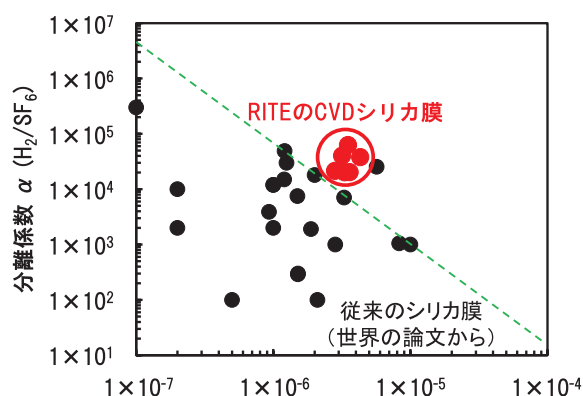


図2 水素選択透過性シリカ膜の特性

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、世界トップレベルの特性を有するシリカ膜（パーミアンス $>3.5 \times 10^{-6}$ (mol/m² sec Pa)、分離係数 α 63,000) を再現性良く製膜することができるようになった（図2）。

また、シリカ膜を用いたメンブレンリアクター検討では、200-500mmのシリカ膜数本を用いて、MCHからの脱水素反応をモニタし、反応効率向上の確認を行った。基本的な原理を図3に示す。水素分離膜と触媒を仕込んだ反応管にMCHを供給すると、平衡反応によりトルエンと水素に分離するが、生成した水素のみが水素分離膜を通して、反応場から分離される。反応場から生成物が取り除かれることで反応は生成物側にシフトし、水素製造の転化率が向上する。それと同時に、分離膜を通過した水素は、トルエンを含まない高純度水素となるため、水素精製と、反応効率の向上

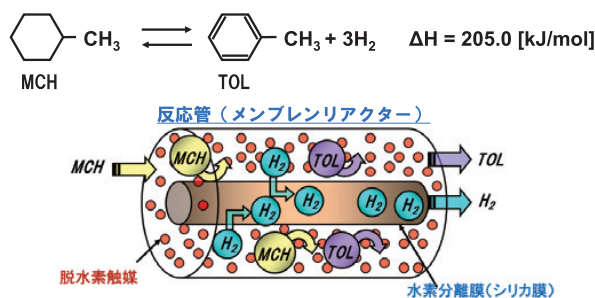


図3 単管メンブレンリアクターの概念図

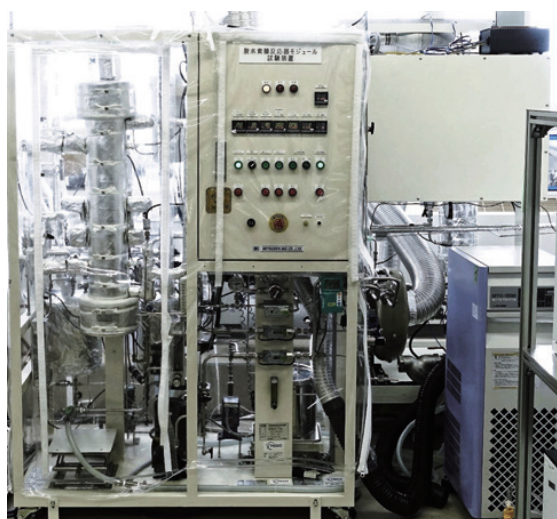


図4 メンブレンリアクターモジュール試験装置外観

が同時に、コンパクトな反応器で進行することとなる。

この現象を実スケールに近い状態で検証するため、500mL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4）、各種エンジニアリングデータを収集した。

その結果、500mL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95%以上の転化率が得られることが検証された（図5）。

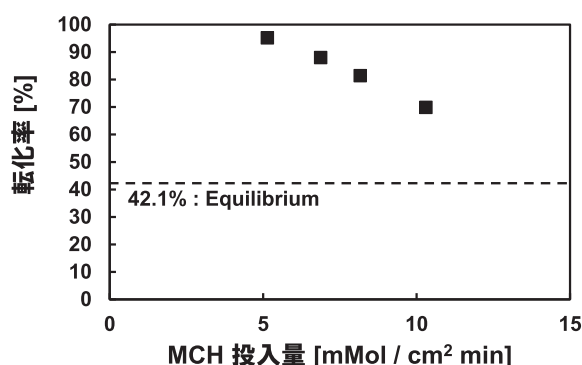


図5 メンブレンリアクターモジュール試験装置の運転結果

しかし、メンブレンリアクターの運転研究からは、シーリングの問題も明らかとなった。メンブレンリアクターでは、金属製の反応管に、セラミクス製の無機膜を気密接合する必要があるが、金属とセラミクスでは膨張率が異なるため、セラミクスが割れないよう、Oリング等のゴムによるシールを行っていた。しかし、反応場は、高温・高圧で、MCHやトルエンの有機溶剤に晒されるため、ゴムシールでは、耐性に課題があ

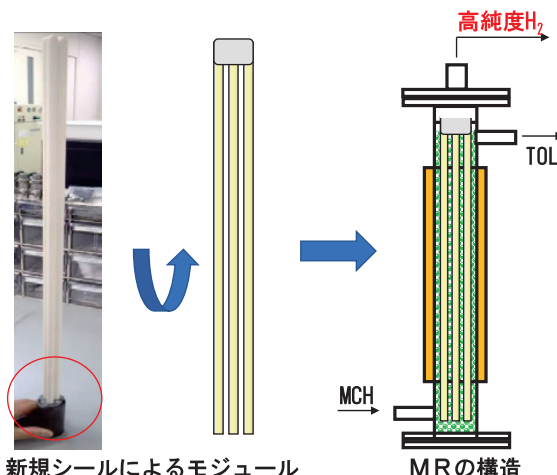


図6 金属-セラミクスの気密接合によるモジュール

ることが分かった。

メンブレンリアクターにおける、シーリング耐久性の課題を検討するため、新たなシール構造の開発にも取り組んだ。反応場の300℃でも耐圧、耐温度、耐溶媒特性を有し、反応管への取付け、取外しが容易なモジュール構造を検討し、図6のような構造のモジュールを試作した。

試作したモジュールは、膨張係数が異なる、金属-セラミクス間の接合にガラスを用い、500mmL×3本を束ねたモジュールであり、300℃、500kPa-Gでの気密が確認できた。

これらの検討を通して、RITEでは、高性能シリカ膜を製膜し、それを用いたメンブレンリアクターで、MCHからの水素発生をコンパクトに設計できることを、ベンチスケールで実証してきた。

今後は、実用化への一層の加速を図るため、シリカ膜ならびにシリカモジュールとしての耐久性の実証を行う予定である。

3. CCU技術の開発

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、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、2019年度末まで研究開発を行なっている。

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、CCU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、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。

RITEでは高い安定性を有するゼオライト膜を開発するとともに、メタノール合成用膜反応器の開発を実験とシミュレーションの双方からアプローチしている。そのほか、カーボン膜などの分離膜開発については山口大学の喜多特任教授 (RITE主席研究員兼務)、プロセス開発については京都大学の長谷部教授にご協力いただき、研究を推進している。

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)、特願2017-549972)。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。

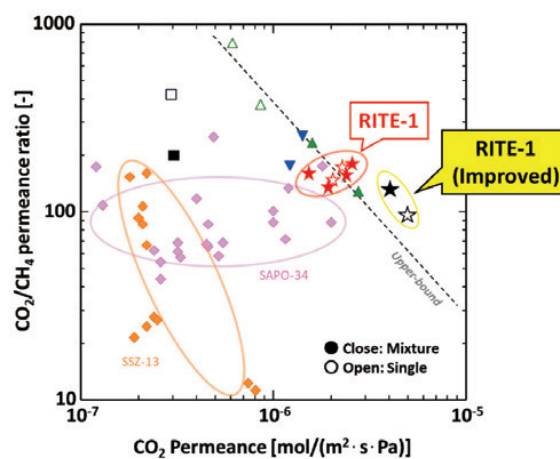


図7 Si-CHA膜のCO₂分離性能



図7に示すように、特にSi-CHA膜におけるCO₂/CH₄分離性能は、CO₂透過率：4.0×10⁻⁶ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹以上かつCO₂/CH₄透過率比：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。

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18社（2019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、NEDO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、2016年11月に設定した3つの研究会活動を更に進めている。

- 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

2018年は、各研究会およびその下部組織として具体的作業を進める作業部会（各研究会で2018年末までに計4～5回開催）を通じて調査検討を更に深め、実用化をにらんだ国費事業提案準備を進めている。水素、共通基盤研究会ではNEDOに対して、共通の情報提供（RFI）を実施し、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で開催（2019年1月時点で3回。年間3～4回予定）している。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・産業化に関連した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。

海外調査活動として、5月に中国南京工業大学および大学関連工業地域への視察を実施し、3社4名が参加した（図8）。南京工業大学では日中の無機膜シンポジウムとして、互いに講演を行い技術交流を深めることが出来た。また大学関連工業地域では中国の無機膜産業化への意気込みが強く感じられた。

また昨年に引き続き、12月に2日間にわたってRITEで研修会を開催し、RITEの概要説明、膜分離技術講義、および水素分離CVDシリカ膜の講義、製膜法の実験、作成した膜の透過分離性能評価の方法等の指導を行った（図9）。

会員企業2社から若手研究者2名の参加があったが、参加者からは、最先端のCVDシリカ膜製膜および評価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15回無機膜国際会議（ICIM2018）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。

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。

6. おわりに

無機膜研究センターは、設立して約3年が経過し、2018年は、水素の製造、輸送・貯蔵やCO₂の有効利用を行う研究開発で着実に成果を上げた。また、研究



図8 海外調査活動 (南京工業大学)

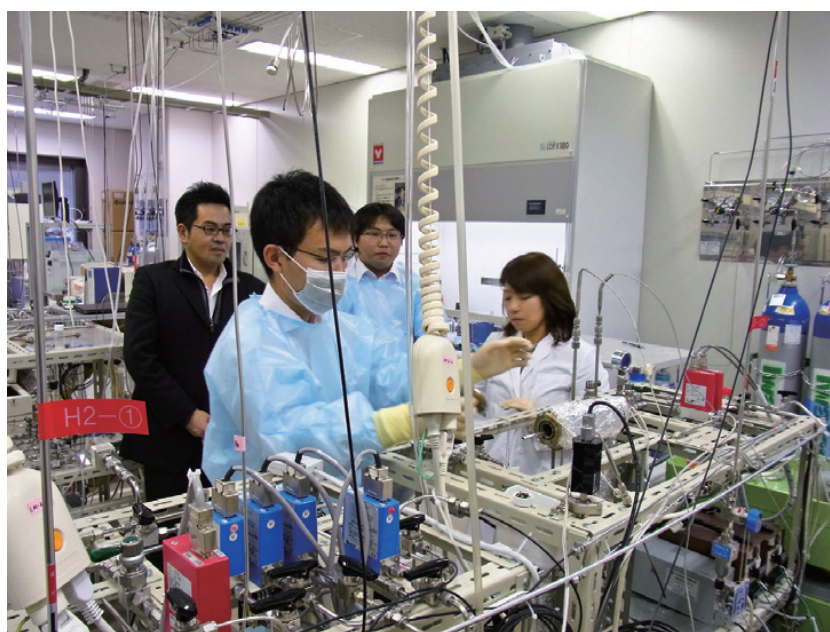


図9 RITE無機膜研究センターでの若手研究者向け研修会