

無機膜研究センター



センター長・首席研究員
中尾 真一

副センター長・首席研究員
首席研究員
主任研究員
主任研究員
主任研究員
研究員
研究員
研究助手
研究助手
研究助手
研究助手

山口祐一郎
喜多 英敏
瀬下 雅博
安原健一郎
龍治 真
李 惠蓮
中野 元
浦井 宏美
大野 信成
菰野 恵子
佐々 和明

研究助手 新堂千代子
研究助手 奈良 裕子

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化が図れるとともに、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・製造や分離回収されたCO₂の有効利用等の研究分野に

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17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、会員企業が定期的集まり、研究会などの活動を活発に推進している。

2019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、実用化量産時のモジュール構造を提案するとともに、メンブレンリアクターの実運転での耐久性などについて検討を加え、実用化に必要な技術に目途を付けた。また、新たにNEDOからメタンの直接分解による水素を製造する事業を受託し、検討を開始した。

CO₂分離・回収、有効利用（CCU：Carbon Capture and Utilization）に関する取り組みについても水に対して高選択性を有するゼオライト膜を開発し、膜反応器に応用することでメタノールへの転化率が、触媒反応器での転化率に比べて、約3倍向上することを確認した。

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

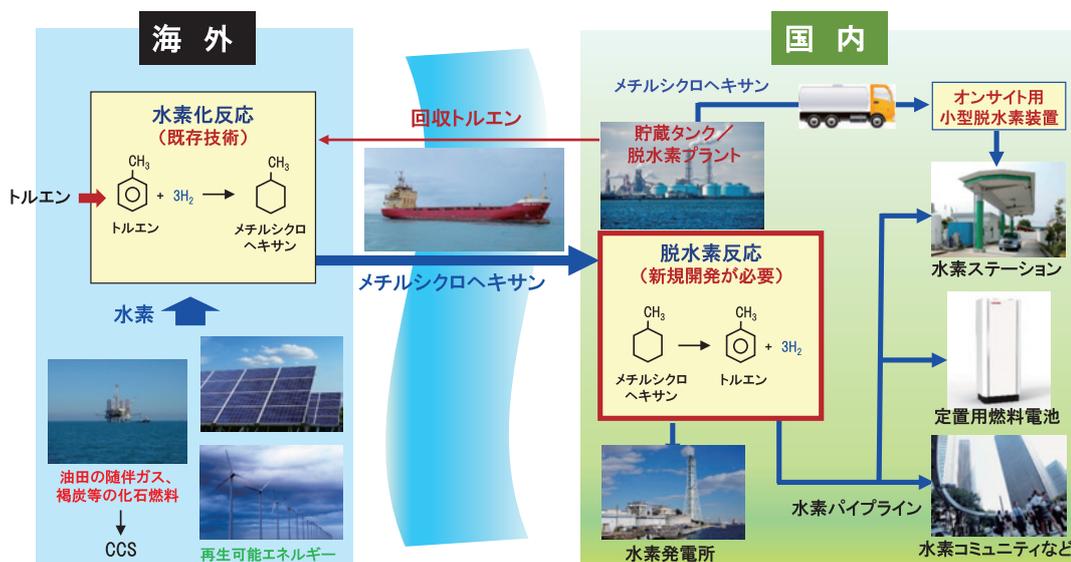


図1 エネルギーキャリアコンセプト

では、MCH脱水素用メンブレンリアクターの開発、メタンからの水素製造、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・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からの脱水素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「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」を受託した。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きた。

開発成果として得られた高性能化と長尺化したシリカ膜を用いたメンブレンリアクター検討において、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2に示す。水素分離膜と触媒を仕込んだ反応管を300℃まで昇温し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過して、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が同時に進行する。

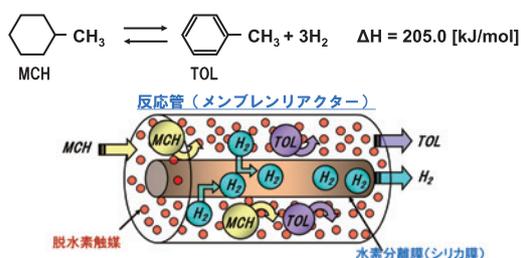


図2 単管メンブレンリアクターの概念

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、その評価の結果、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3)。

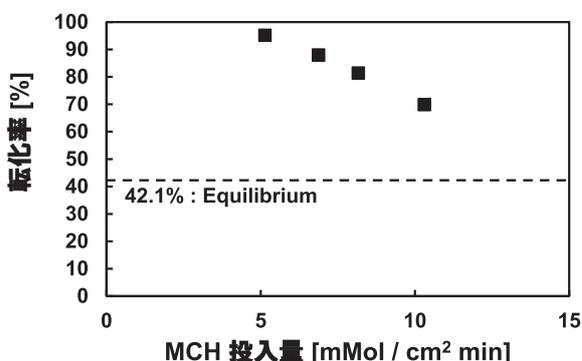


図3 メンブレンリアクターモジュール試験装置の運転結果

しかし、メンブレンリアクターの運転研究から、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ためにOリング等のゴムによるシールをしていたが、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、耐性に課題があることが分かった。また、従来のメンブレンリアクターは膜一本毎に独立した反応器を持つ複雑な構造であり、製造やメンテナンスの作業工数が多いといった課題があったため、反応管への取付け、取外しが容易な多管を一体化する構造を検討し、図4のようなモ

ジュールを試作した。

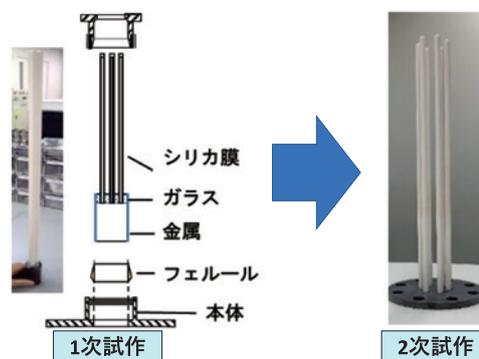


図4 金属-セラミクスの気密接合によるモジュール

1次試作モジュールは、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、3本の膜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。一方、更に本数を増やすとなると金属管が太くなりフェールールによる締結が困難になる課題が判明した。そこで2次試作モジュールでは平板金属と膜6本を接合し、形状をフランジ構造とすることで気密性を保ち、容易に取外しできる構造を実現した。

上記の2次試作モジュールを図5のような試験装置に組み込み、MCHの吸熱反応に対応する伝熱構造の改良効果を評価した。結果を図6に示す。平衡転化率を上回る転化率を得たことに加え、フィンを反応管内部に設置することで外部からの熱供給が効率的に伝わり、転化率が更に向上する結果を得た。

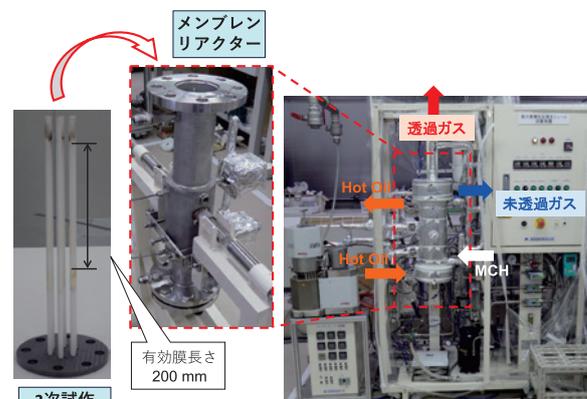


図5 メンブレンリアクターモジュール試験装置外観

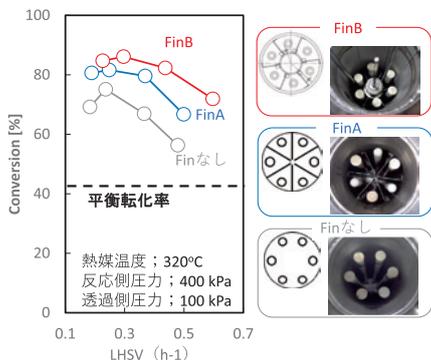


図6 モジュール評価結果

耐久性に関しては、単管膜リアクターを用いた1500時間の耐久性試験を実施した。試験結果を図7に示す。初期にトルエンの膜面付着による若干の水素透過率の低下があるものの、安定した運転が可能であり、外挿より1.5万時間後の転化率低下は2割程度と予測され、実用的な耐久性があることを見通した。

以上の検討を通して、RITEでは、高性能シリカ膜を製膜し、それを用いた膜リアクターで、MCHからコンパクトな装置で高効率に水素を製造できることを、ベンチスケールで実証した。

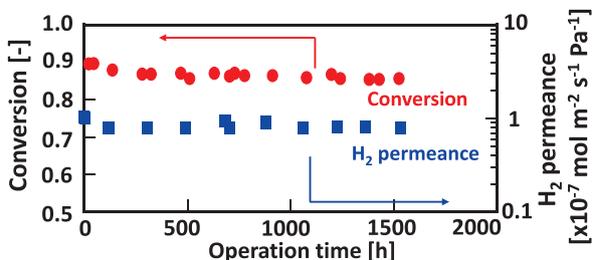


図7 単管膜リアクターの耐久性試験

3. メタン分解によるCO₂フリー水素製造技術の開発

水素社会の構築のためには、水素を低コストで且つ大量に製造する方法が求められる。シェールガス革命以降、長期に安定して供給が可能であるメタンに着目し、これを熱分解することで水素と固体のカーボン製造し、副生カーボンを販売することで水素の製造コストを低減する技術検討に着手した。膜リアクターの適用により転化率を向上させ、効率的且つ省エネルギーな水素製造を目指す。また、水素製造に際して二酸化炭素を排出しないメリットがあり、脱炭素社会に資する技術開発である。

2019年度にNEDOの委託事業として採択され、①メタン分解に必要な反応温度500℃以上の耐熱性を有する水素選択透過膜の開発、②膜リアクターにおいてメタンを効率的に分解する触媒の開発、③膜リアクターの開発とその有効性の実証を開発項目としている(図8)。①についてはシリカ膜とパラジウム膜を水素分離膜の候補として、製膜実験や文献調査を元に製膜の指針を絞り込んでいる。②については、文献調査を元に触媒種を絞り、600℃で平衡転化率に近い触媒種を検討してきた。③については、評価装置の構築を完了し、評価を開始したところである。今後は、膜リアクター適用の有効性を実証していく予定である。

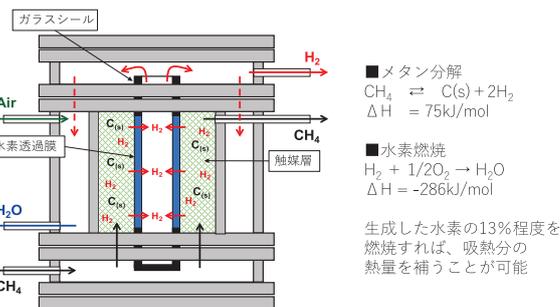


図8 メタン分解による水素製造プロセスへの膜リアクター適用

4. CCU技術の開発

RITEはJFEスチール株式会社、一般財団法人エネルギー総合工学研究所、国際石油開発帝石株式会社、日立造船株式会社と共同で、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」を受託し、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、将来的に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、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技術を確立するために、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している。

RITEでは高い水熱安定性を有する新規脱水用ゼオライト膜の開発に成功するとともに、その新規ゼオライト膜を適用したメタノール合成用膜反応器の開発において膜反応器の有用性を実験的に示し、実験値と良好な一致を示す膜反応器シミュレータを構築した（図9）。さらに、開発した脱水用ゼオライト膜は水／メタノール混合系のみならず、様々な脱水用途（たとえば水／エタノール、水／IPA）においても高い水の透過選択性を有しており、それら分離系への適用可能性を有している。その他、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、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。

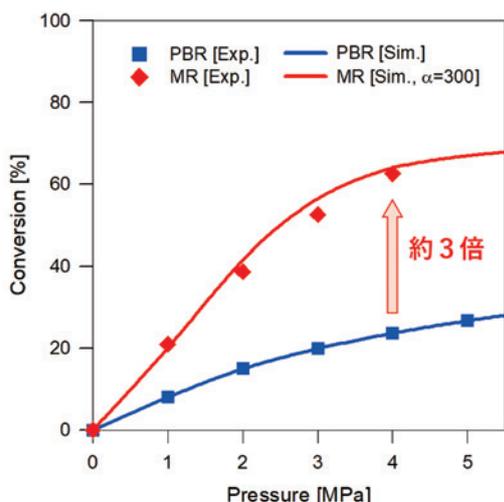


図9 メタノール合成用膜反応器の性能（実験およびシミュレーション結果）

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17社（2020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2つの研究会活動を更に進めている。

- ①CO₂分離研究会
- ②共通基盤（信頼性評価等）研究会

2019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2019年末までに計3～4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。共通基盤研究会では具体的なゼオライト膜の加速劣化予備試験を開始した。長期信頼性確立のための基礎データを取得して、2021年度の国費事業等の立ち上げを目指している。CO₂分離研究会では、「高濃度CO₂を含む天然ガス田への無機膜適用性検討」をテーマとした検討を実施中である。

また、協議会会員向けセミナーを定期的に行う（2019年度は年間3回予定、図10）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9件の講演を予定しており、

活発な質疑・応答、討論が行われている。また、昭和電工株式会社川崎事業所での「使用済プラスチックからの水素製造プラント見学」も同時に実施して、参加者から好評であった。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。



図10 第11回セミナーでの講演

また昨年に引き続き、11月に2日間にわたって岐阜大学工学部上宮研究室で第3回研修会を開催し、Pd膜及び膜反応器の概要説明、Pd膜分離技術講義、Pd製膜法の実験、作成した膜の水素透過分離性能評価の方法等の指導を行った（図11）。



図11 岐阜大学での若手研究者向け研修会

会員企業4社から若手研究者4名の参加があったが、参加者からは、最先端のPd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

2019年は、無機膜研究センターが設立以来取り組んできた水素分離膜を用いたMCHからの脱水素に関する実用化技術に目途を付けた。また、新たにNEDO事業であるメタンからの水素製造事業に着手するとともに、CO₂の有効利用を行う研究開発で着実に成果を上げた。一方、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。