（公財）地球環境産業技術研究機構

Research Institute of Innovative Technology for the Earth (RITE)

RITEの研究開発分野　R&D fieild at RITE

地球環境産業技術研究機構（RITE）は、地球環境問題に対する革新的な環境技術の開発などを国際的に推進する中核的研究機関として、1990年に設立されました。国内外の産学官との連携の下で、地球温暖化対策における中心課題であるCO_2の削減に取り組んでいます。

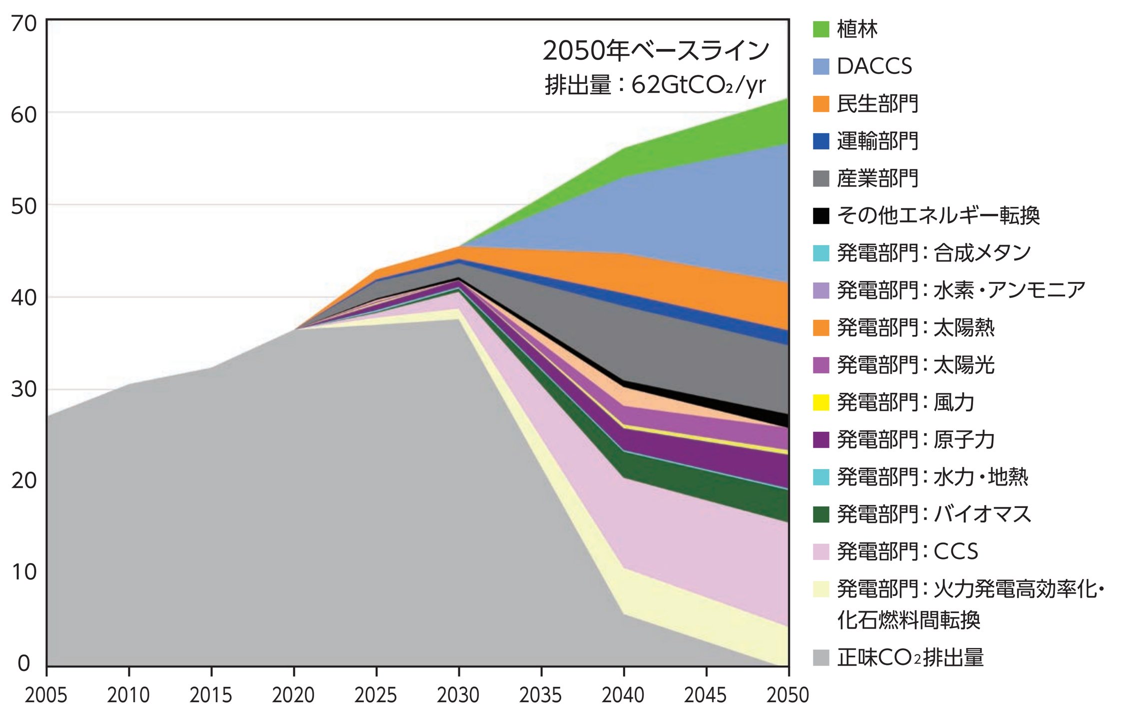
RITE was established in 1990 as a center of excellence to work internationally toward developing innovative environmental technologies. We are addressing research and development of new technologies for reducing greenhouse gas emissions in collaboration with industry, government and academic institutions around the world.

研究グループ／センターの活動内容　Outline of research

①システム研究グループ　Systems Analysis Group

温暖化対策の開発と世界の経済的な発展を両立させるため、シミュレーションモデルの構築と、超長期から近未来までの地球温暖化対応戦略の提示を行っています。

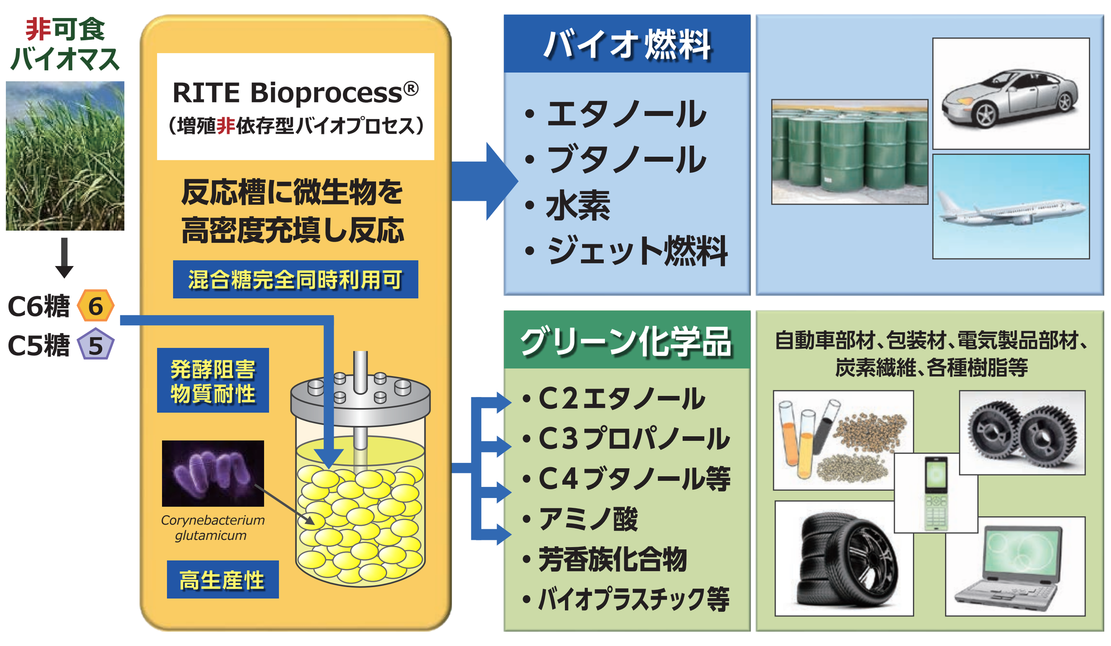
The Systems Analysis Group conducts systematic research regarding policies and measures to mitigate global warming and examinations on the whole system and on scenario development. Also, we make a comprehensive evaluation including synergies and trade-offs between global warming mitigation and sustainable development, and examines more effective measures.



②バイオ研究グループ　Molecular Microbiology and Biotechnology Group

再生可能資源であるバイオマス等を原料として、微生物の力を用いてバイオ燃料やグリーン化学品等を効率的に生産する技術「バイオリファイナリー技術」の開発に取り組んでいます。

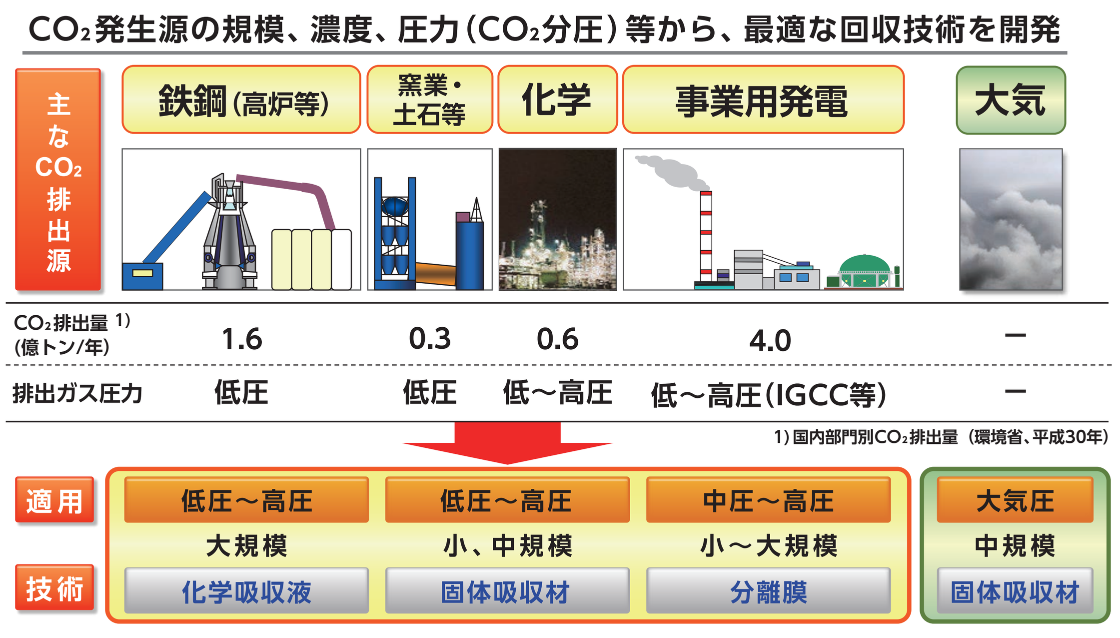
We are developing biorefinery technology that efficiently produces biofuels and green chemicals from renewable biomass resources using microorganisms.



③化学研究グループ　Chemical Research Group

CCSにおいて全体コストの60%を占めるCO_2分離回収コストの低減を目指し、化学吸収液、固体吸収材、分離膜などのCO_2分離回収技術の開発に取り組んでいます。

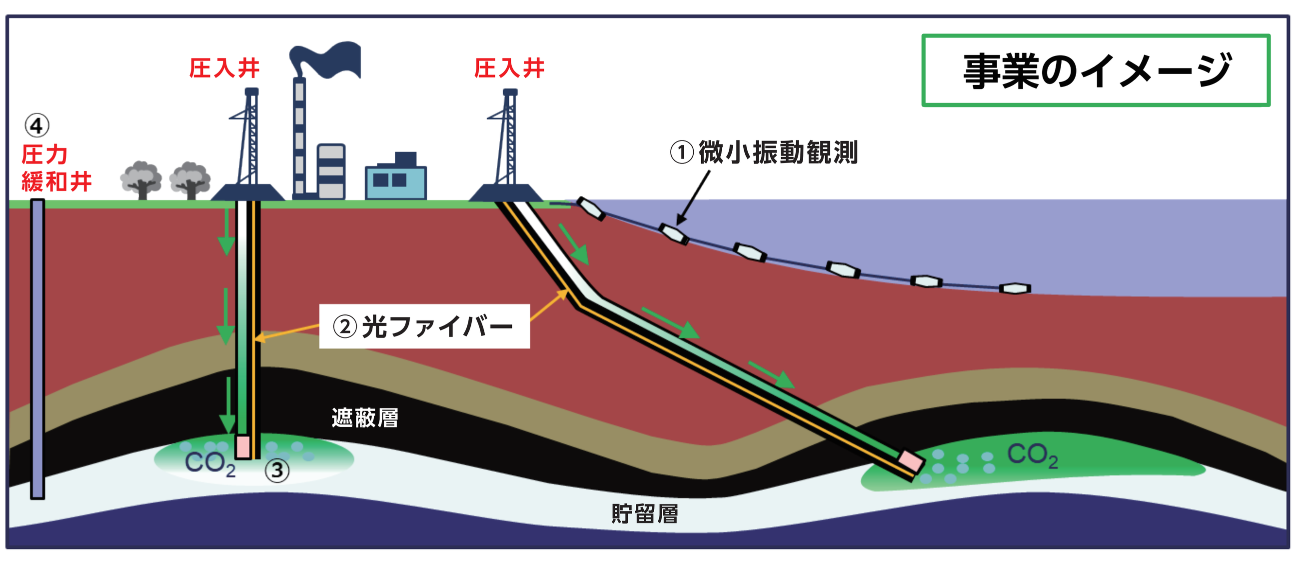
The first mission of Chemical Research Group is to develop advanced technologies to reduce the cost of carbon dioxide (CO_2) capture that accounts for 60 % of the overall cost of CCS. To achieve this, we have been actively working on the development of absorbents (chemical solvents), solid sorbents and membranes.



④ CO_2貯留研究グループ　CO_2 Storage Research Group

排出源から分離・回収されたCO_2を、地中の地下深部塩水層（帯水層）に長期にわたって安全に安定して貯留する技術の開発に取り組んでいます。

Toward the deployment of CCS technology, the CO_2 Storage Research Group conducts research on safe and stable CO_2 geological storage in deep saline aquifers for a long term and works closely with international organizations.



① 自然地震や微小振動観測を基に、CO_2圧入安全管理
② 光ファイバーを利用した地層安定性や廃坑井の健全性監視
③ 圧入中のCO_2挙動モニタリングを基に、圧入後の長期挙動予測
④ CO_2圧入井や圧力緩和井の最適配置および貯留率向上
⑤ CCS 普及条件の整備、基準の整備

⑤無機膜研究センター　Inorganic Membranes Research Center

低コスト水素製造技術、CO_2有効利用技術等に適用可能な無機分離膜およびメンブレンリアクターの研究開発を進めるとともに、メーカーやユーザー企業と連携して、無機分離膜の産業化に向けた多様な取り組みを進めています。

We are developing inorganic membranes and membrane reactors for dehydrogenating processes, CO_2 separation processes from CO_2 and CH_4 mixtures, carbon capture and utilization, and so on. In addition to research and development, we are also making various efforts to promote the industrialization of inorganic membranes with the cooperation of manufacturing and user companies.

RITE Research Institute of Innovative Technology for the Earth

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

The Inorganic Membrane Research Center (IMeRC)

センター設立目的 Purpose

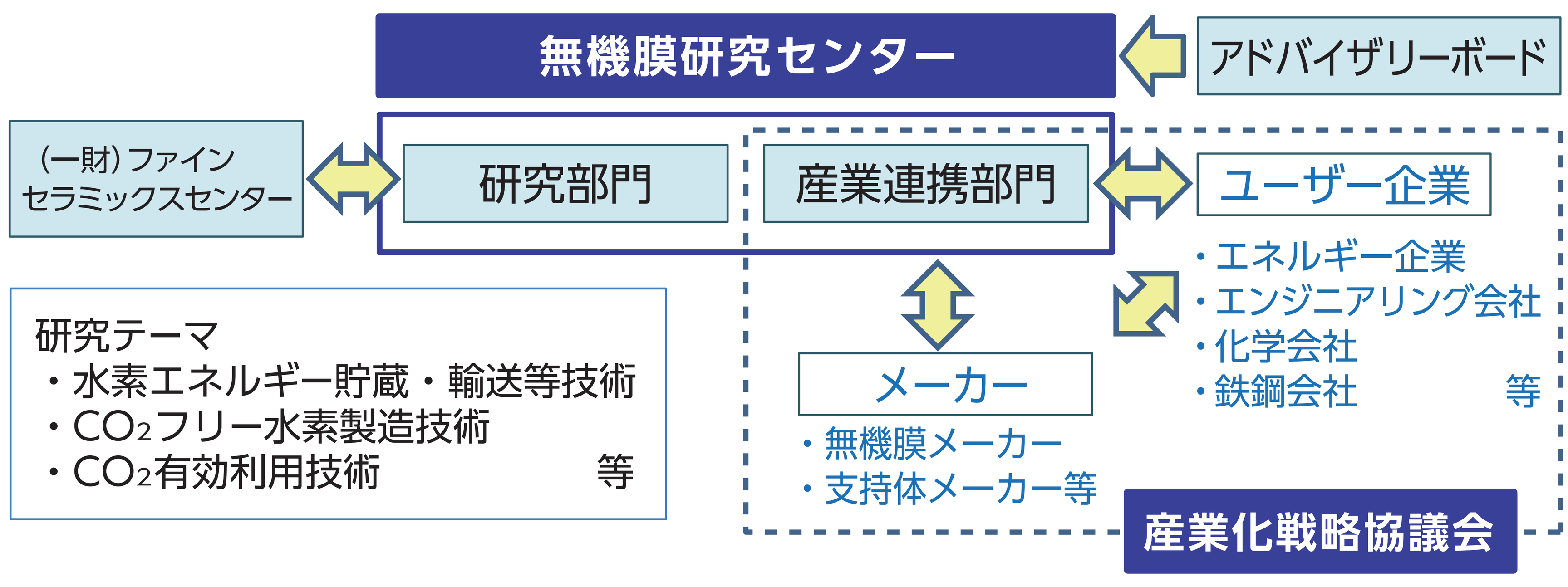
無機膜研究センターは、無機膜を用いた革新的環境・エネルギー技術の研究開発を推進するとともに、その実用化・産業化に向けた多様な取り組みを行う組織として2016年4月に設立されました。

The Inorganic Membrane Research Center was established in April 2016 as an organization that promotes the research and development of innovative environmental and energy technologies using inorganic membranes, and carries out various initiatives for practical application and industrialization.

活動内容 Outline of research

▶ 無機膜研究センターは産業連携部門と研究部門から構成されています。
▶ 膜、水素などの専門家が、アドバイザリーボードとして技術的サポートを行います。

・The Inorganic Membrane Research Center is composed of the Industrial Collaboration Division and the Research Division.
・Experts such as membranes and hydrogen provide technical support as advisory boards.



伊藤直次：メンブレンリアクター
宇都宮大学院特任教授
上宮成之：パラジウム膜
東海国立大学機構教授
江口浩一：燃料電池
京都大学大学院教授
岡崎健：水素エネルギー
東京工業大学特命教授
都留稔了：シリカ膜
広島大学大学院教授
松方正彦：ゼオライト膜
早稲田大学教授

無機膜の革新性 Inorganic membrane innovation

膜によるガス分離では、1970年代後半の水素分離膜の実用化以来、有機高分子膜が主に用いられてきたが、近年は高選択かつ高透過性のガス分離膜としてシリカ、ゼオライト、パラジウムなどの無機膜への期待が高まっている。

膜性能～広い適用範囲

有機高分子膜：Organic polymeric membrane

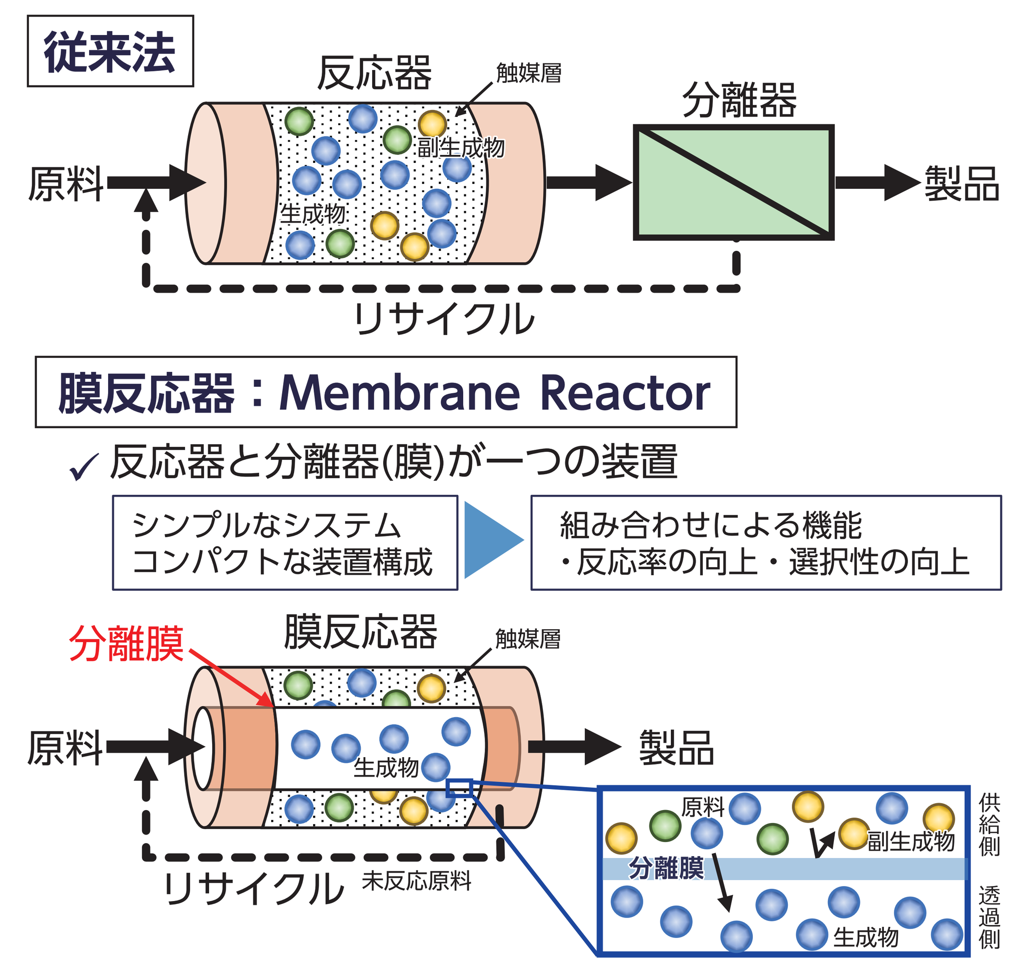
✓ 海水淡水化、水素回収等に普及
✓ 耐熱性・耐薬品性が低いため適用条件が限定的

無機膜：Inorganic membrane

✓ 膜に比べてシャープな孔径分布を有する。
✓ 高分子耐熱性・耐薬品性が高く、高温・高圧においても使用可能で、適用範囲が広がる可能性が高い。

	有機高分子膜	多孔性無機膜 (ゼオライト、シリカ等)
耐熱性	× ～100℃	○ ～600℃
耐薬品性	△	○
耐圧性	×	○
分離対象	脱水、水素、酸素、二酸化炭素	脱水、水素、酸素、二酸化炭素、炭化水素

膜反応器～反応と分離の組み合わせ



無機膜の適用範囲 Scope of application

高温・高圧に耐えうる無機膜は適用範囲が広く、
顕在化されてない分離系も多く存在

CO_2分離回収・有効利用技術
◆ CO_2分離（膜分離）
◆ メタネーション（膜反応器）
◆ メタノール合成（膜反応器）
◆ 液体炭化水素燃料合成（膜反応器）
◆ ・・・・

水素製造技術
◆水素／酸素分離（膜分離）
◆水蒸気改質反応（膜反応器）
◆CO_2フリー水素製造（膜反応器）
◆水素キャリアからの水素製造（膜反応器）
◆・・・・

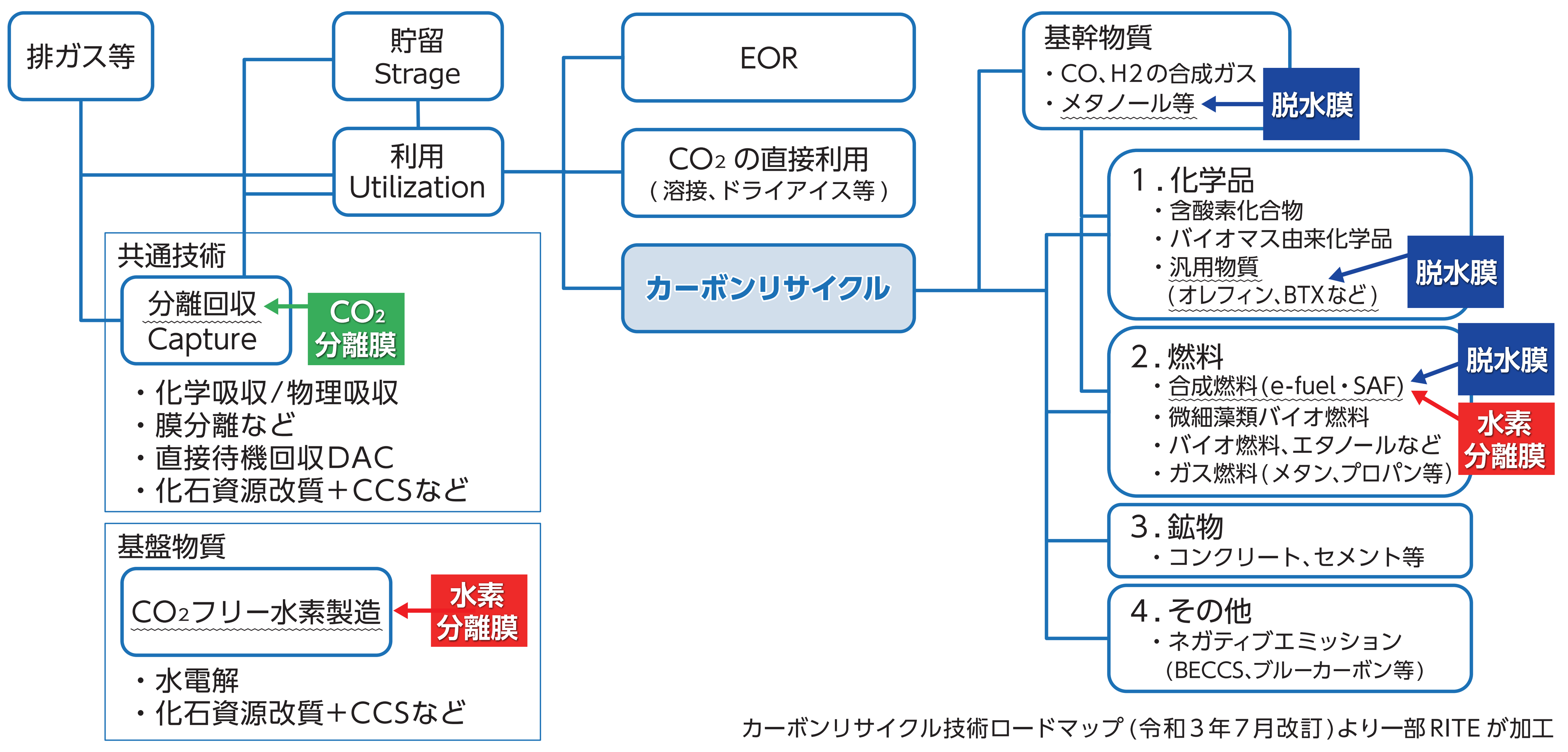
石油精製・石油化学プロセスへの適用
◆ 水素分離（膜分離）
◆ オレフィン／パラフィン分離（膜分離）
◆ 異性体分離（膜分離）
◆ ・・・・

脱水用途（蒸留代替）
◆ 水／アルコール分離（膜分離）
◆ 水／有機酸（膜分離）
◆ ・・・・

その他
廃プラスチックガス化プロセスへの適用
◆ CO シフト反応(膜反応器)
ファインケミカル合成
◆ エステル化・アミド化(膜反応器)

カーボンリサイクルにおける適用可能性 Possibility

CO_2を資源として有効活用するカーボンリサイクルにおいても、無機膜の適用可能性は高い。



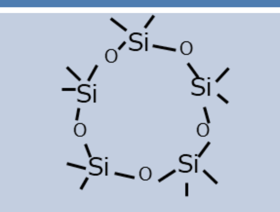
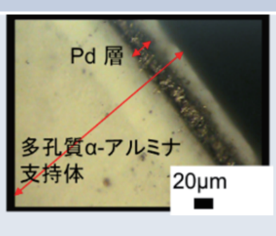
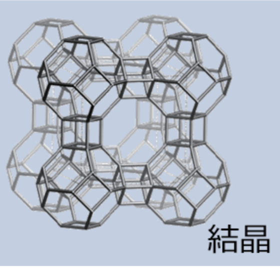
カーボンリサイクル技術ロードマップ（令和3年7月改訂）より一部RITEが加工

RITE Research Institute of Innovative Technology for the Earth
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

無機膜の開発

Development of inorganic membranes in RITE

概要 Outline

膜	構造	主な用途	製法	特長
シリカ	 アモルファス	◆MCH脱水素 ◆低コスト水素製造 ◆CCU技術	対向拡散CVD法 CVD; Chemical vapor deposition（化学蒸着）	◆膜構造設計の自由度 ◆高い水素透過性能
パラジウム	 細孔内充填型	◆低コスト水素製造 ◆CCU技術	RITE独自の無電解めっき法	◆理論的には水素以外は透過しない ◆耐久性向上とコスト低減の可能性 （従来技術の課題を解消）
ゼオライト	 結晶	◆CO_2分離 ◆CCU技術	水熱合成法	◆結晶構造に由来する均一な細孔 ◆特異的な吸着性能

無機膜研究センターでは、それぞれに特徴を有する無機系分離膜の開発を行っています。それらは、主に水素分離・製造技術、CO_2 分離・有効利用技術への展開を想定しています。

In Inorganic Membranes Research Center, we have been developed silica, palladium and zeolite membranes having unique character. They are mainly expected to be applied to hydrogen separation/production technology and CO_2 separation/utilization technology.

無機系分離膜の開発 Research and development of inorganic membranes

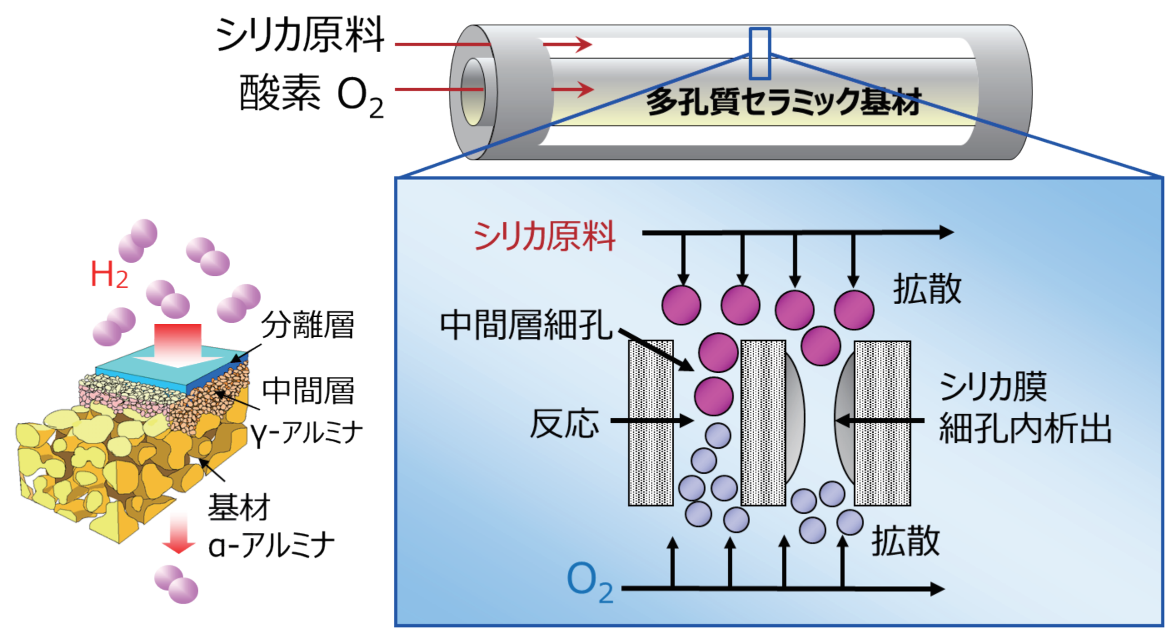
① 対向拡散 CVD 法によるシリカ膜の開発

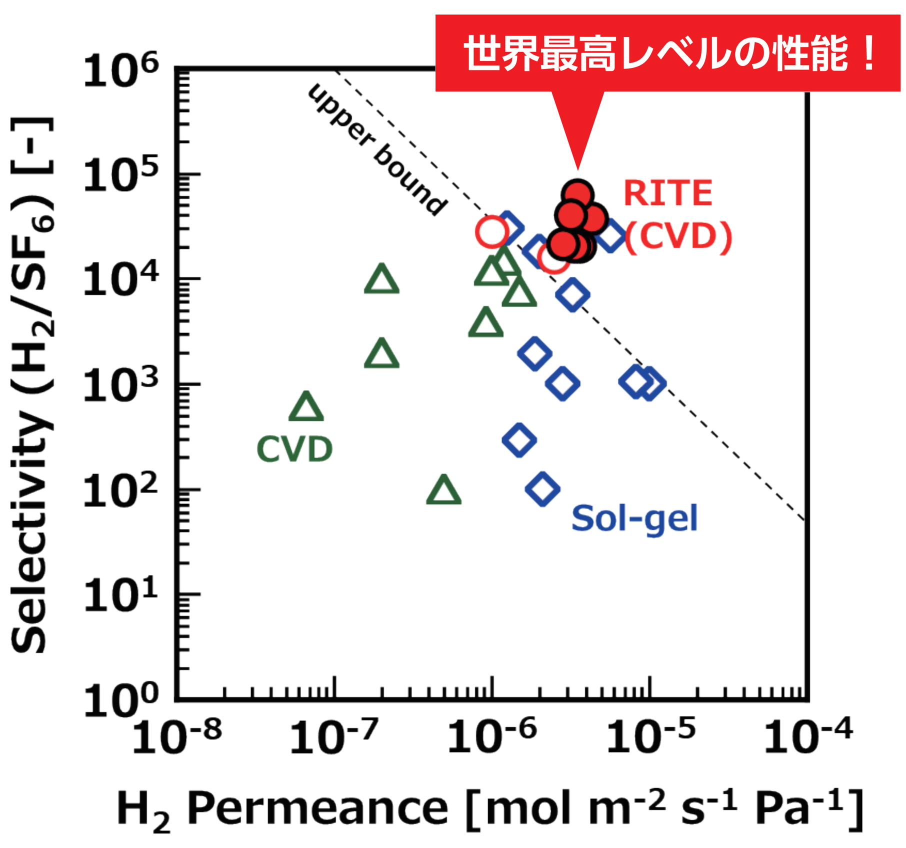
Development of amorphous silica membranes prepared by counter-diffusion CVD method

〈対向拡散CVD法とは・・・〉

高い性能を有する膜を再現良く作成可能

（酸素とシリカ源が反応し、基材細孔内でシリカが析出 ⇒ 反応は自動的に停止）





シリカ膜は対向拡散CVD（化学蒸着）法により製膜を行っています。この方法は、世界最高レベルの 高い性能の分離膜を再現良く製膜 することができます。

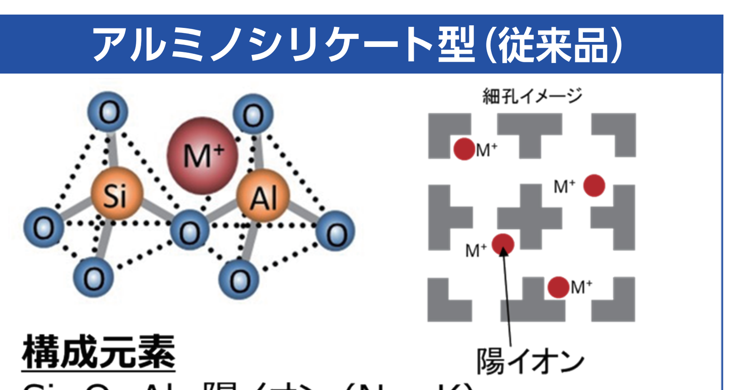
We employ counter-diffusion CVD (Chemical Vapor Deposition) method for silica membranes preparation. This method can be formed high-performance silica membrane with good reproduction.

② ゼオライト膜の開発

Development of zeolite membranes prepared by seed-assisted hydrothermal synthesis

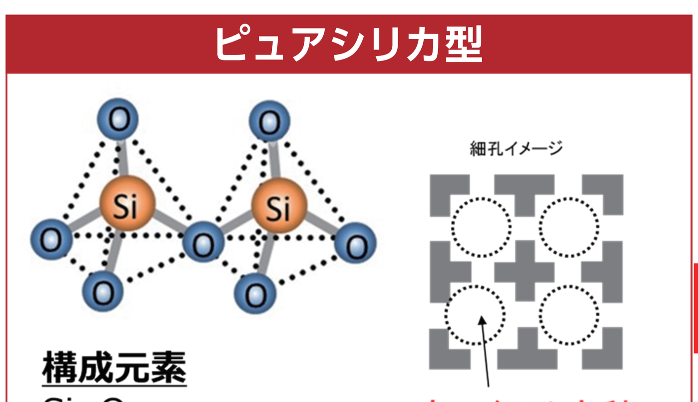
LTA-type

アルミノシリケート型（従来品）



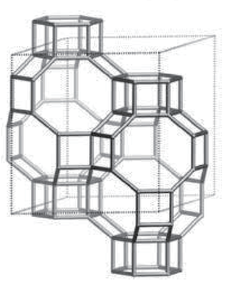
構成元素
Si, O, Al, 陽イオン (Na, K)
特徴
極性分子との高い親和性 (H_2O)
耐水熱安定性に乏しい

ピュアシリカ型



構成元素
Si, O
特徴
分子拡散性に優れる
耐水熱安定性に優れる

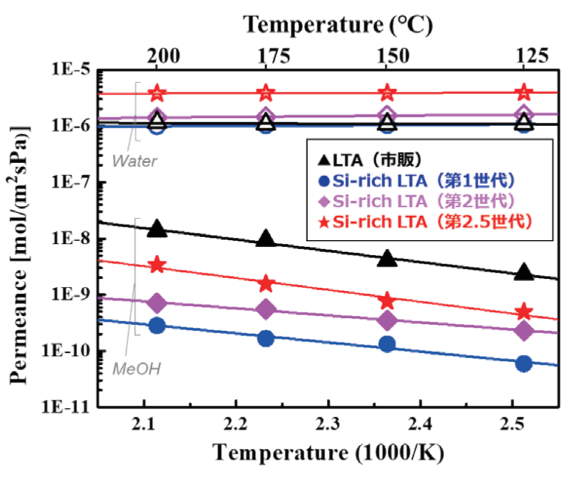
CHA-type



【Si-rich LTA 膜】

一般的な脱水用途で用いられる LTA 型のゼオライトよりも、水熱安定性に優れる Si-rich LTA 膜を新たに開発しました。
この膜は、高い透水性を併せ持ちます。

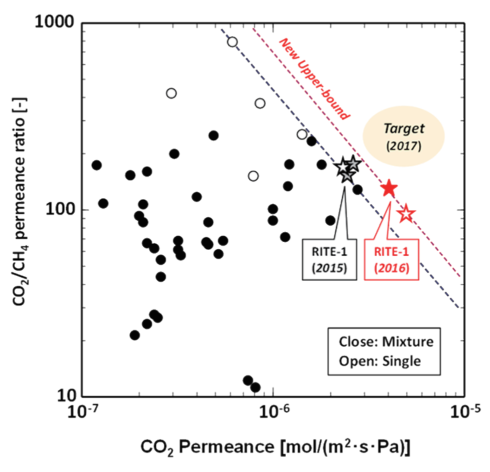
A novel Si-rich LTA-type zeolite membrane was successfully developed. This membrane has high water permselectivity and hydrothermal stability compared with conventional LTA-type zeolite membrane.



【Pure-silica CHA 膜】

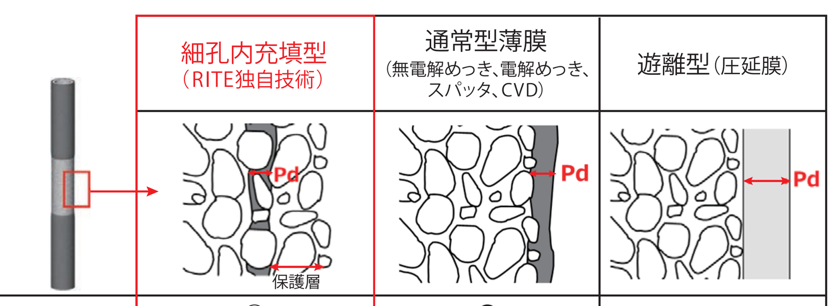
骨格が Si のみで構成されている CHA 型のゼオライト膜 の開発に成功しました。
この膜は、カウンターカチオンを必要としないため、高い透過性が期待できます。

Pure-silica CHA-typezeolite membrane was successfully developed. This membrane can be expected higher flux because that does not require counter cations.

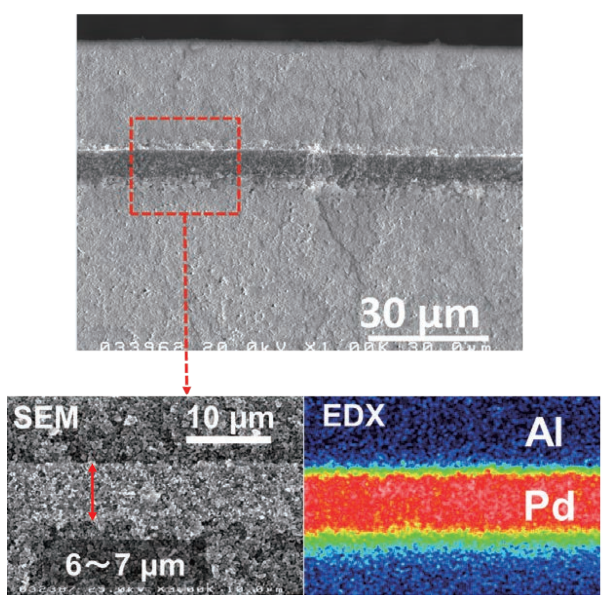


③ 細孔内充填型パラジウム膜の開発

Development of pore-fill type palladium membranes prepared by electroless plating



	細孔内充填型（RITE独自技術）	通常型薄膜（無電解めっき、電解めっき、スパッタ、CVD）	遊離型（圧延膜）
コスト	◎	○	×
耐水素脆性	○	×	○（厚膜）
耐熱性	○	×	○
飛翔物耐性	◎	×	○
合金耐性	○	×	×
その他	・Pd使用量低減可能 ・細孔内に綿密な膜形成が可能	・高水素透過性能	・実用化試験段階 ・高水素選択性 ・多元系合金膜炸裂容易



無電解めっき法による細孔内充填型パラジウム膜の開発を行っています。パラジウム使用量の低減 および 耐久性の向上 が期待できます。

We develop the pore-fill type palladium membranes by electroless plating method. The membrane can be expected to reduce the amount of palladium used and improve durability.

本成果はNEDOの委託事業により得られたものです。

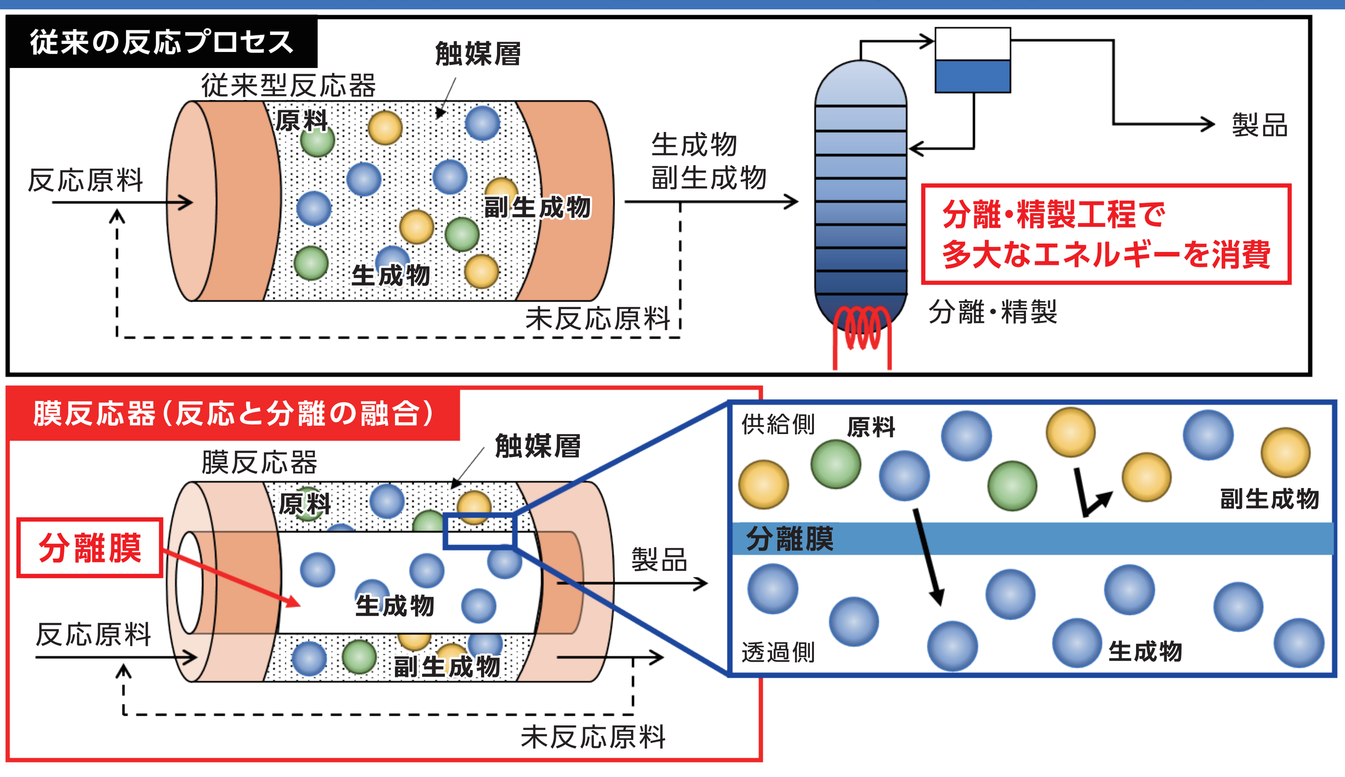
公益財団法人
地球環境産業技術研究機構
無機膜研究センター

無機膜を用いた膜反応器

Membrane reactors using inorganic membranes

膜反応器　Membrane reactors

▶ 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
⇒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



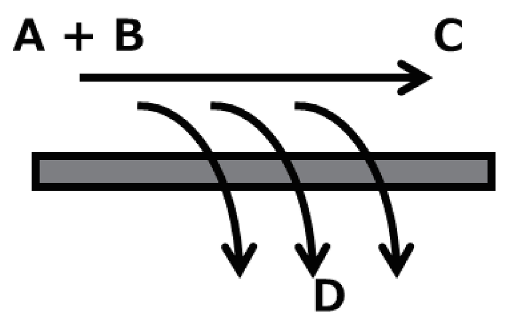
膜反応器は“反応”と“分離”を同時に行うことのできる反応器であり、後段の分離精製工程が小規模化（あるいは不要化）することにより、省エネルギーかつ省スペースが期待できる技術です。

Membrane reactor combined “reaction” and “separation” is expected to saving the energy consumption and space.

膜反応器の分類　Classification of membrane reactors

【Extractor】

平衡制約のある反応系に有効

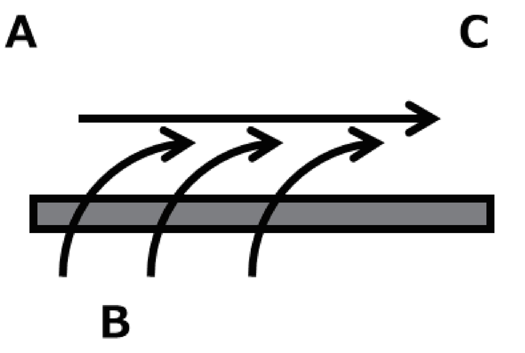


A + B ⇔ C + D
目的物質あるいは不純物を反応系外に除去

ex)
メタン水蒸気改質反応
$CH_4 + 2H_2O \Leftrightarrow 4H_2 + CO_2$
エステル化反応
$CH_3COOH + C_2H_5OH \Leftrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$

【Distributor】

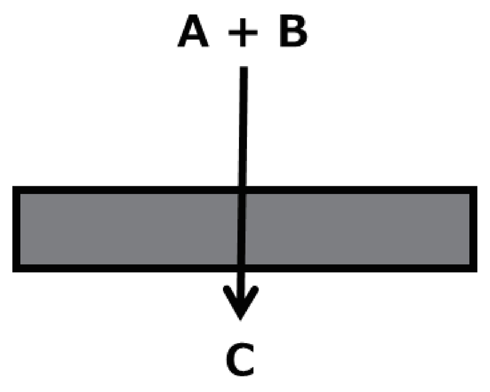
逐次的に起こる反応系に有効



A + B → C → D
反応原料の供給量を制御

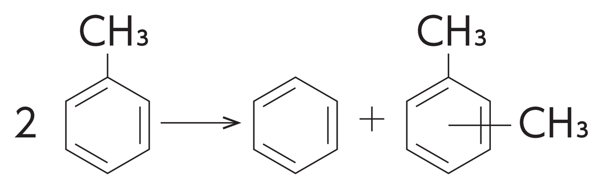
ex)
メタンの部分酸化反応
$2CH_4 + O_2 \Leftrightarrow 2CO + 4H_2$
反応場に酸素を供給する量を制御し、完全酸化を抑制

【Active Contactor】



A + B → C
細孔内での反応による生成物の制御

ex)
トルエン不均化反応



パラ体の選択性が向上

膜反応器は、反応場から目的物質あるいは不純物を引き抜く“Extractor 型”、膜を介して反応場に原料を供給する“Distributor 型”、膜の細孔を反応場とする“Active contactor 型”の３つに大別されます。Extractor 型は平衡反応、Distributor 型は連鎖反応、Active contactor 型は並発反応に有利です。

Membrane reactor is roughly divided three categories such as “Extractor-type” which is removed targets or impurities, “Distributor-type” which is supplied raw material through the membrane and “Active contactor-type” that uses the membrane pores as the reaction field. They have advantages for equilibrium reaction, sequential reaction and parallel reaction, respectively.

膜反応器に用いられる無機膜　Inorganic membranes used in membrane reactor

〈シリカ膜〉

- ✓ 脱水素反応（エタン、プロパン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなど）
- ✓ 水蒸気改質反応（メタン、メタノールなど）
- ✓ 水性ガスシフト反応
- ✓ 分解反応（アンモニア、H_2S など）
- ✓ ISプロセス
- ✓ ジメトキシブタンの合成

〈パラジウム膜〉

- ✓ 脱水素反応（エタン、プロパン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルベンゼン、メタノール、エタノール、ブタノールなど）
- ✓ 水蒸気改質反応（メタン、プロパン、ナフサ、グリコールなど）
- ✓ 水性ガスシフト反応
- ✓ 芳香族化（プロパンなど）
- ✓ 分解反応（メタン、アンモニア、H_2S など）
- ✓ 水素化反応（エチレン）
- ✓ 部分酸化反応（メタン、エタノールなど）
- ✓ フィッシャー・トロプシュ合成
- ✓ フェノール合成

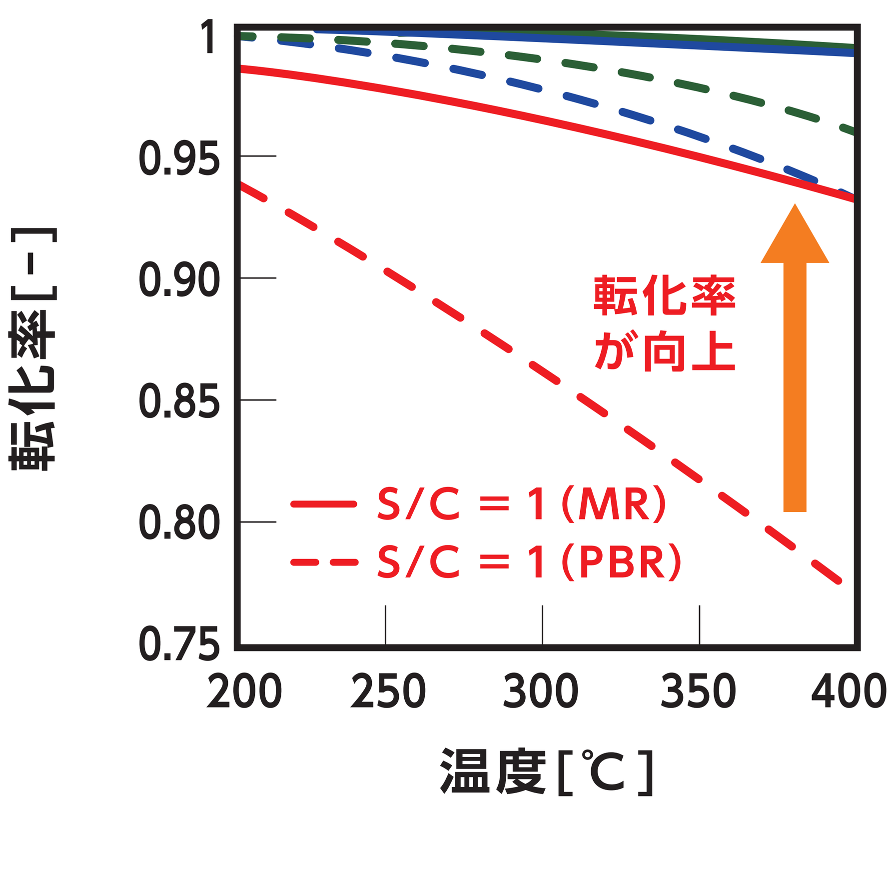
〈ゼオライト膜〉

- ✓ 脱水素反応（プロパン、イソブタン、シクロヘキサン、エチルベンゼンなど）
- ✓ メタセシス反応（プロパンなど）
- ✓ メタノール、クメン等の合成反応
- ✓ エステル化反応（酢酸＋エタノール、酢酸＋イソブタノールなど）
- ✓ 水性ガスシフト反応
- ✓ MTO 反応
- ✓ クネベナーゲル縮合
- ✓ 異性化反応（C5、C6）
- ✓ フィッシャー・トロプシュ合成
- ✓ オリゴマー化（イソブタンなど）

膜反応器は、左の表に示す通り、様々な反応系への適用が検討されています。パラジウム膜であれば、水素が生成する反応系への適用が検討されています。水素分離を得意とするシリカ膜も同様です。ゼオライト膜の場合、その吸着性から水が生成する反応系への適用が多く検討されています。

Membrane reactors are investigated for various reaction system, as shown in the table on the left. In case of palladium membranes, its application to a reaction that produces hydrogen is developed. Silica membranes, which show good hydrogen permselective performance, are the same application with palladium. In case of zeolite membranes, this membrane reactors are applied to reaction where water is generated.

膜反応器の優位性　Advantages of membrane reactors



たとえば、水性ガスシフト反応（$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$）に水素を選択的に反応系外に除去する膜反応器を適用した場合、化学量論比である S/C = 1 の条件下にて通常の触媒充填層型よりも高い転化率が期待できます。

For example, when a membrane reactor that removes hydrogen from the reaction system is applied to a water gas shift reaction, conversion using membrane reactor under the S/C = 1, which is the stoichiometric ratio, can be expected higher comparing with that of conventional packed-bed reactor.

本成果はNEDOの委託事業により得られたものです。

RITE Research Institute of Innovative Technology for the Earth
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
NEDO

メタン直接分解によるCO₂フリー水素製造技術に関する検討

Investigation of CO_2-free hydrogen production technology by methane decomposition

研究の背景 Background

水素社会の構築のためには、水素を低コストで製造する方法が求められます。RITE では、シェールガス革命以降 長期で安定的に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を製造し、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 を検討しました。

To realize a hydrogen society, a method is required to produce hydrogen at low cost. Focused on methane, which can be stable supplied for a long time from the shale gas revolution, hydrogen and solid carbon are produced by pyrolysis, and hydrogen production costs can be reduced by selling the carbon. In RITE Inorganic Membranes Research Center, investigation of CO_2-free hydrogen production technology by methane decomposition was developed.

研究の概要 Outline of research

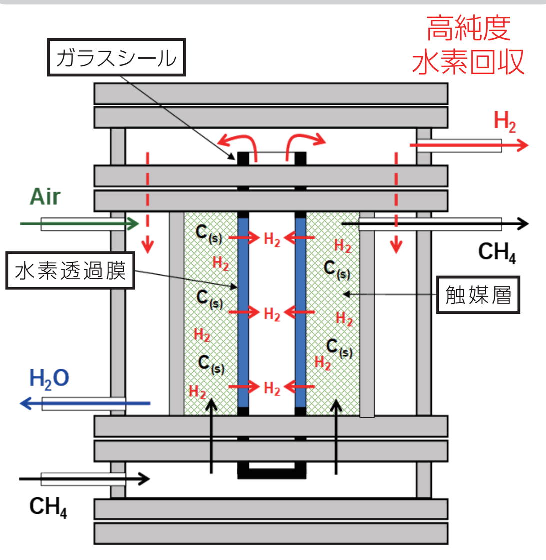
① メンブレンリアクターの適用

Application of membrane reactor for the process

メンブレン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します。
　また、反応に必要な熱に、生成した水素の一部を利用することで、CO_2 のゼロエミッション化も可能です。二酸化炭素を排出しない、脱炭素社会に資する技術開発と言えます。

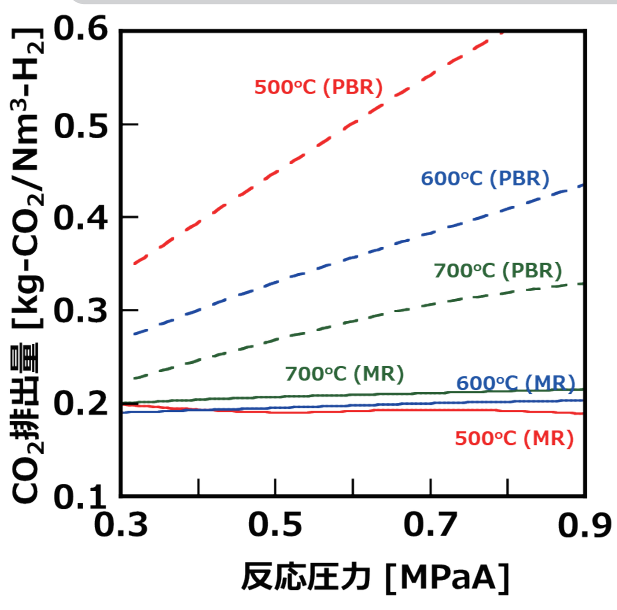
A membrane reactor, which is applied to that reaction, can be expected to produce hydrogen with low cost and save the energy consumption. In addition, the process has the advantage of not emitting carbon dioxide by utilizing part of the generated hydrogen for the heat required for the reaction and is a technological development that contributes to a decarbonized society.

膜反応器を用いたメタンの直接分解のイメージ



■メタン分解
$CH_4 \rightleftarrows C(s)+2H_2$　ΔH= 75kJ/mol
■水素燃焼
H_2 + $1/2O_2 \rightarrow H_2O$　ΔH= -286kJ/mol
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

メタン分解プロセスにおける膜反応器の期待効果

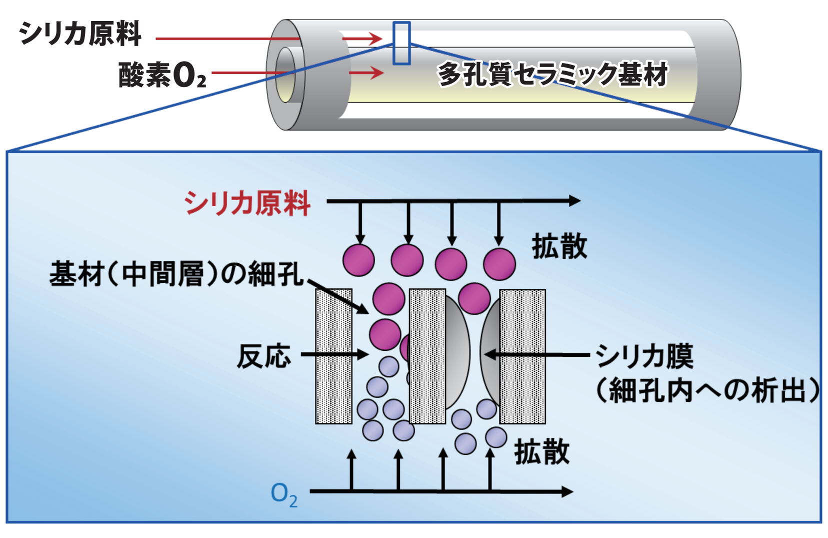


PBR：触媒充填層型反応器 (Packed-bed reactor)
MR：膜反応器 (Membrane reactor)

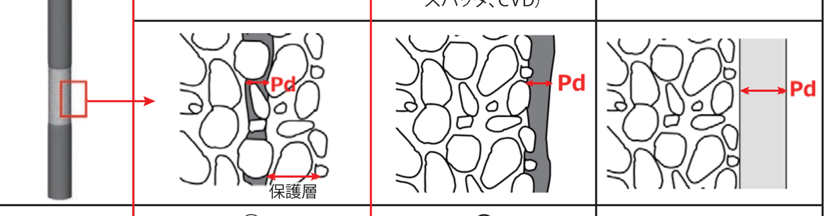
② 水素透過膜の開発

Development of a hydrogen permselective membrane

シリカ膜の製膜技術

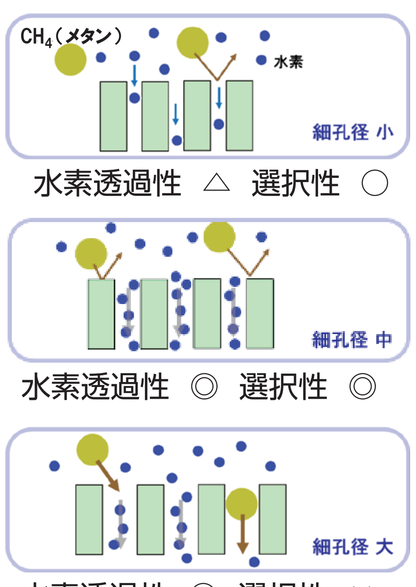


パラジウム膜の製膜技術



	細孔内充填型 (RITE独自技術)	通常型薄膜 (無電解めっき、電解めっき、スパッタ、CVD)	遊離型 (圧延膜)
コスト	◎	○	×
耐水素脆性	○	×	○(厚膜)
耐熱性	○	×	○
飛翔物耐性	◎	×	○
合金耐性	○	×	×
その他	・Pd使用量低減可能 ・細孔内に綿密な膜形成が可能	・高水素透過性能	・実用化試験段階 ・高水素選択性 ・多元系合金膜炸裂容易

透過性と選択性



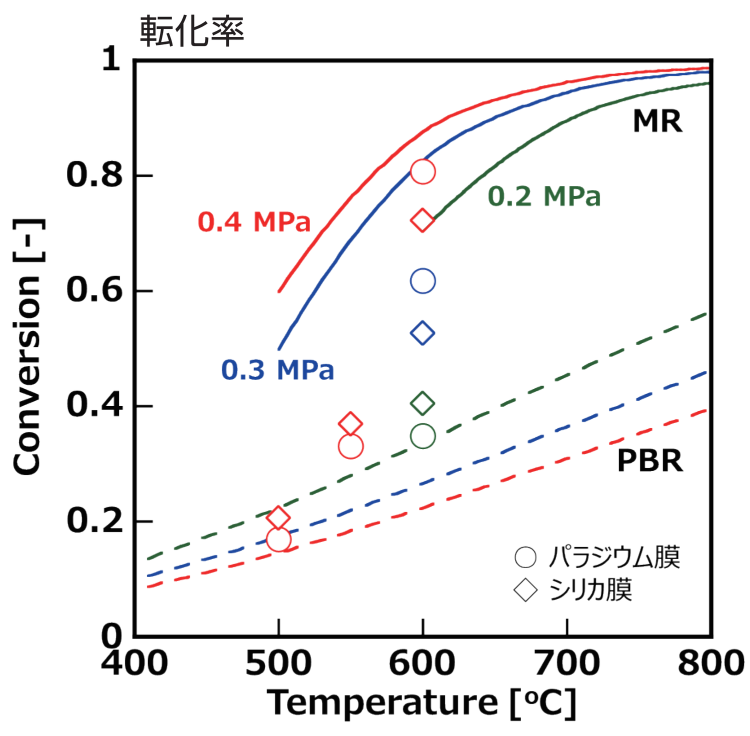
シリカ膜とパラジウム膜を水素透過膜の候補として、高温環境下で高い水素透過性と選択性を有し、且つ耐熱性を有する膜の開発に取り組んでいます。

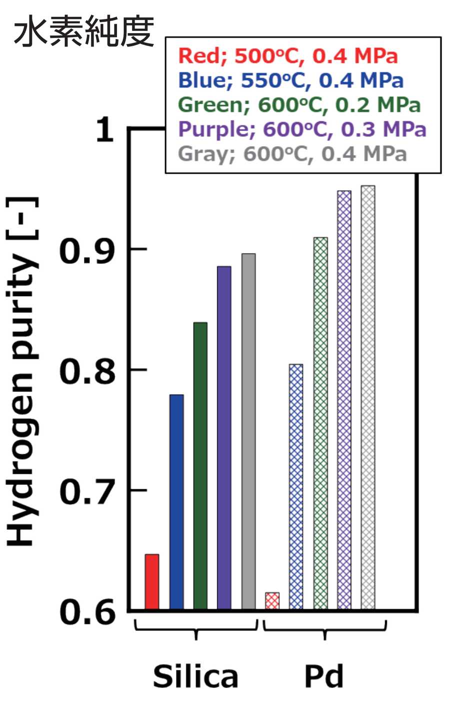
Silica, palladium membranes are candidates for hydrogen permselective membranes. we are working on the development of a membrane that has high hydrogen permeability and selectivity in a high-temperature environment and has heat resistance.

③ 触媒とメンブレンリアクターの開発

Development of a catalyst and membrane reactors.

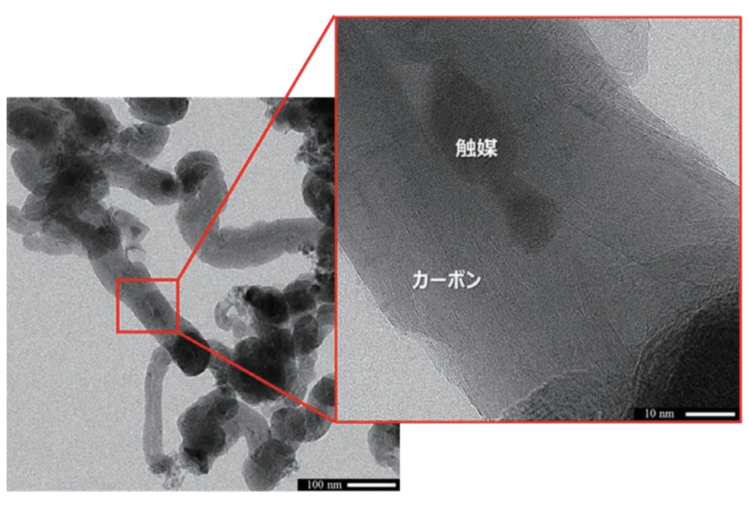
【膜反応器(MR)と触媒充填型反応器(PBR)の転化率と水素純度】





＊グラフ中の実線および点線は、それぞれMR、PBRで得られる最大の転化率

【反応により得られたカーボンのTEM像】



触媒金属を中心にグラフェンシートが積層している

パラジウム膜を用いた膜反応器試験により、反応温度600℃、反応圧力 0.4 MPa において、メタン転化率 90%（触媒充填層型では 20% 程度、シリカ膜を用いた膜反応器の場合では 70%）を達成しました。

The membrane reactor using palladium membrane was achieved around 90% of methane conversion (membrane reactor using silica membrane: 70%) at 600℃, 0.4 MPa. That conversion exceeded that using packed-bed reactor.

今後の展開 Future plan

今後は、さらなる膜の高性能化を進めると同時に、そのほかの難反応系への適用を検討していきます。

In the future, we improve the performance of hydrogen permselective membrane. Furthermore, we consider the membrane reactor application to other difficult-to-react systems.

本事業は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のプロジェクト「水素利用等先導研究開発(JPNP14021)／炭化水素等を活用した二酸化炭素を排出しない水素製造技術調査／膜反応器を用いたメタン直接分解による CO_2 フリー水素製造技術」の委託事業です。

This study was financially supported from New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

RITE Research Institute of Innovative Technology for the Earth
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

NEDO

水素社会構築に向けたMCH脱水素メンブレンリアクターの実用化検討

Development of MCH dehydrogenation membrane reactor toward construction of the hydrogen society

研究の背景 Background

水素社会の実現には、水素の安定供給を可能とする輸送・貯蔵の技術開発が必要です。メチルシクロヘキサン（MCH）は水素の輸送・貯蔵手段「エネルギーキャリア」として期待されており、RITE では、蓄積してきた膜分離技術を活用し、エネルギーキャリアから効率的に水素を分離・精製するプロセスの開発に取り組んでいます。

To realize the hydrogen society, development of hydrogen storage and transportation technology, which can be stable supply, is required. Methylcyclohexane is expected to one of the “energy carriers”. In RITE Inorganic Membranes Research Center, hydrogen separation and purification process from energy carrier is developed utilizing advantage and knowledge of our inorganic membrane separation technologies.

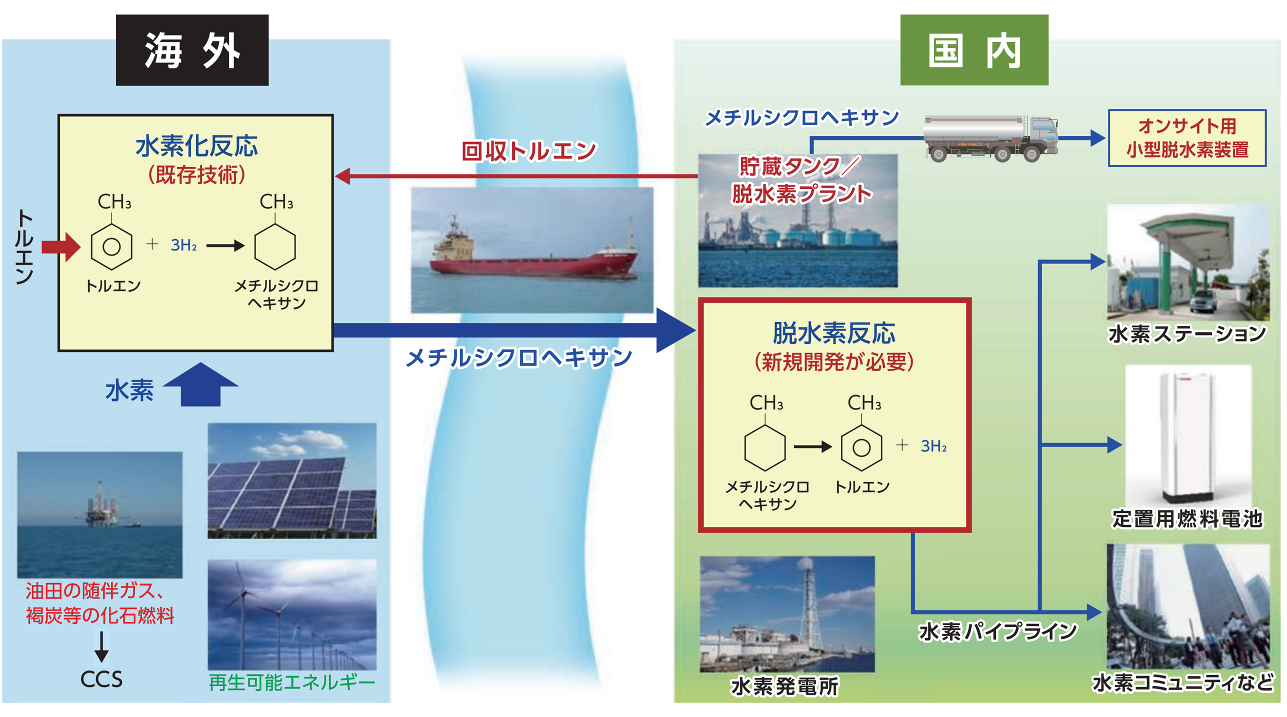
研究の概要 Outline of research

① エネルギーキャリアと脱水素プロセス

Energy carrier and dehydrogenation process

水素キャリアとしての MCH は、常温・常圧で石油と同等に扱うことができるため、海外からの輸送はタンカーなどの既存のインフラを用いることができます。

よりコンパクトかつ高効率の脱水素装置ができれば、中規模水素用途に対応したオンサイトでの水素製造が可能となります。

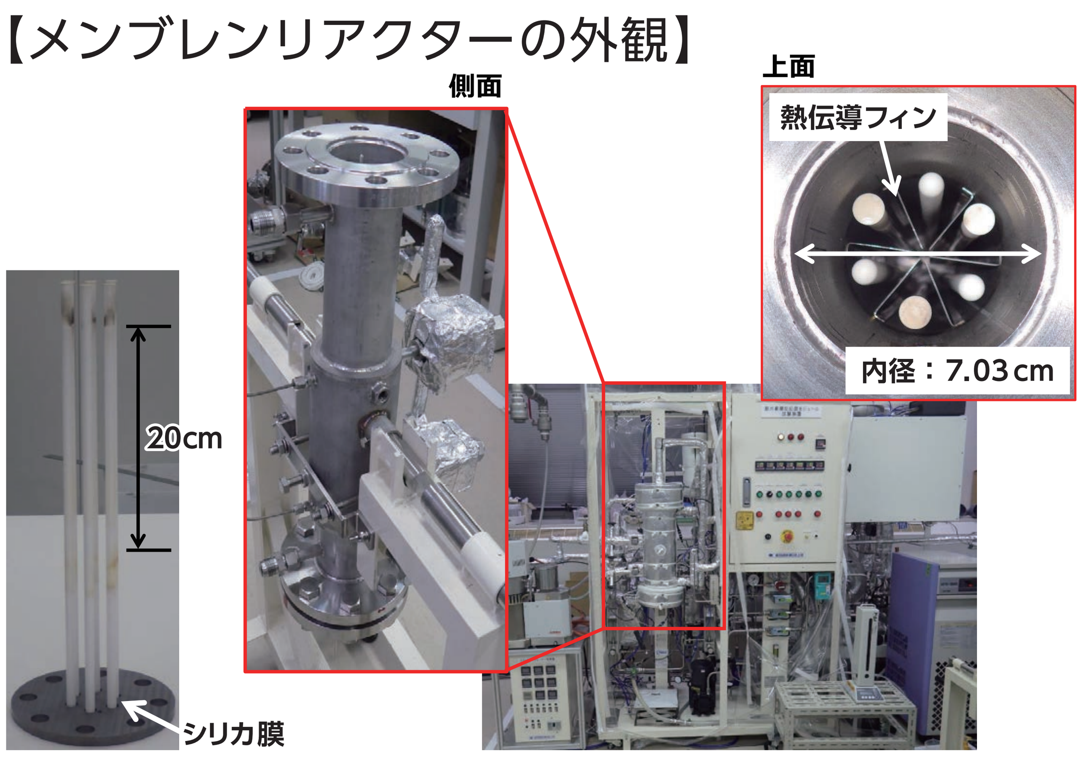


MCH as hydrogen carrier can use existing infrastructure such as tanker because that can be handled the same as petroleum at normal ambient temperature and pressure.
A more highly efficient and compact dehydrogenator is required for medium-scale hydrogen applications with on-site hydrogen production.

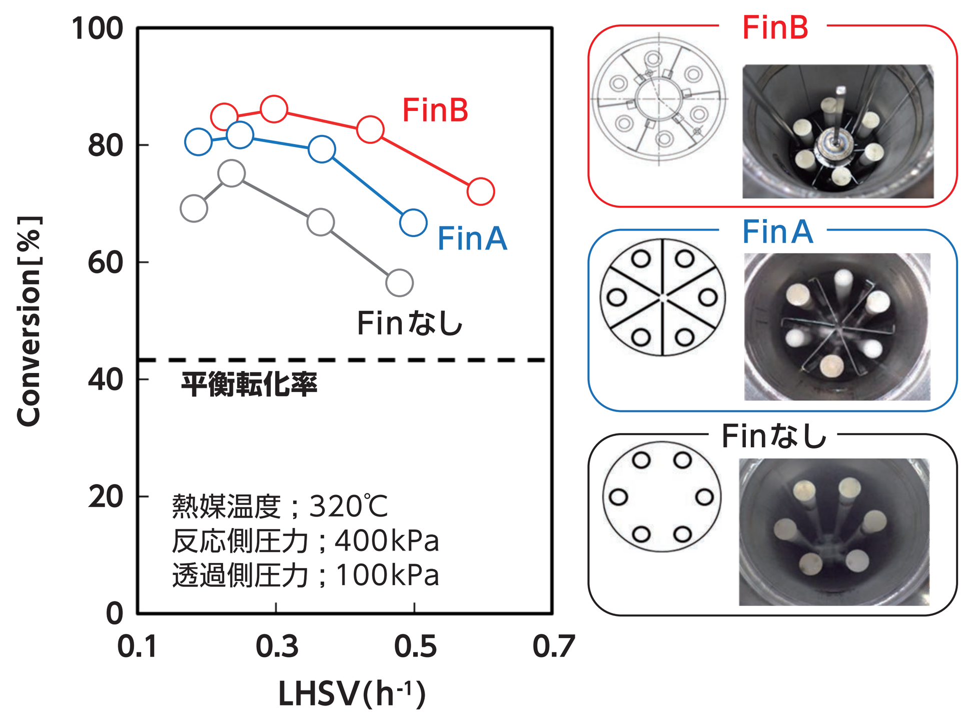
② メンブレンリアクターのモジュール化

Modularization of membrane reactor for MCH dehydrogenation

【メンブレンリアクターの外観】



【熱伝導フィンによる効果の違い】

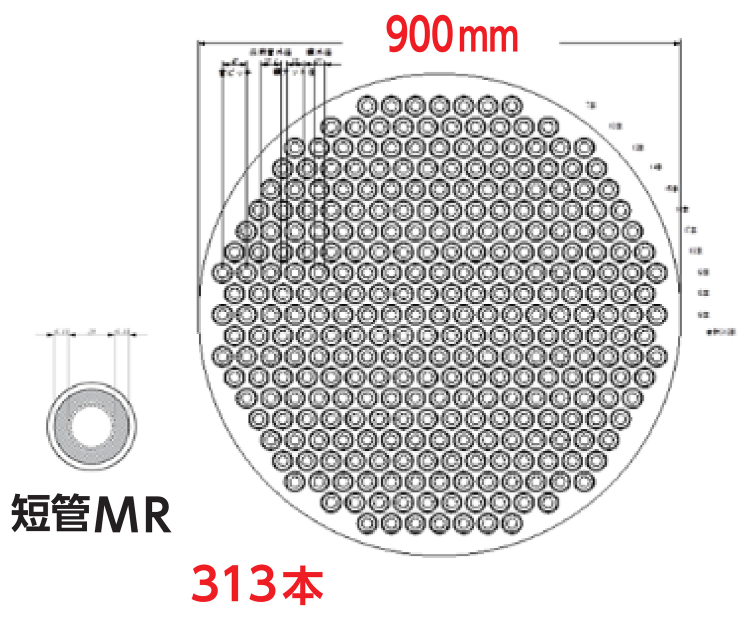


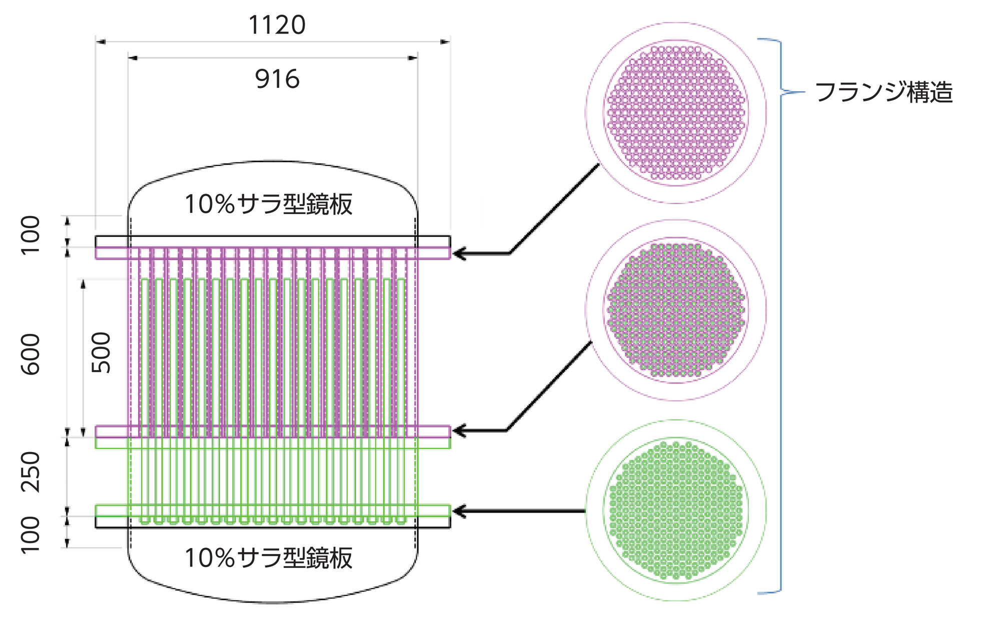
金属フランジに直接６本のシリカ膜を接合したモジュール構造、反応器内部に伝熱効率を向上させるための熱伝導フィンを設置した新規メンブレンリアクターモジュールを開発しました。開発したモジュールを用いた性能評価では、平衡転化率を上回る転化率が得られるとともに、フィンの形状を変えることで伝熱性が向上する結果が得られました。

We developed and evaluated novel membrane reactor module which structure is combined with bundling 6 silica membranes and metal flange directly and thermal conduction fin for efficient heat transport. MCH conversion using the module was exceeded thermodynamic equilibrium limitation, and improved heat transmission by changing the fin structure.

③ MCH 脱水素用膜反応器の実機イメージ

MCH dehydrogenation membrane reactor for practical use





我々が開発したシリカ膜を約300本束ねることで、商用設備など小規模分散型の水素コミュニティを対象とした100kWの燃料電池（必要水素量70Nm3/hを仮定）を動かすことができます。

We can operate a 100 kW fuel-cell (assuming a required hydrogen amount of 70 Nm3/h) using membrane reactor bundled about 300 silica membranes.

今後の展開 Future plan

シリカ膜の高性能化、耐久性の向上およびメンブレンリアクター開発で培ってきた技術を用いてカーボンリサイクルに資する技術の確立を目指すとともに、無機分離膜の産業化を目指します。

We challenge to technology for carbon-recycling using knowledge and advantage obtained from this project such as development of silica membranes and modularization of membrane reactor.

本事業は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）のプロジェクト「水素利用等先導研究開発（JPNP14021）／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」の委託事業であり、本成果の一部はトヨタ・モビリティ基金の助成を受けて実施されました。

This study was financially supported from New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) and Toyota Mobility Foundation.

RITE Research Institute of Innovative Technology for the Earth
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

NEDO

TOYOTA mobility FOUNDATION

CO_2を有効利用したメタノール合成に関する技術開発

Technology development of methanol synthesis for CO_2 utilization

研究の背景　Background

地球温暖化の原因の一つといわれる CO_2 の大幅削減は世界的に重要な課題です。そのために CO_2 有効利用技術が重要視されています。
CO_2 有効利用技術はメタネーション、メタノール合成など様々ありますが、RITE ではその一つとして CO_2 を原料としたメタノール合成に着目し、これまで蓄積してきた無機系分離膜の技術を活用し、「膜」と「触媒」を組み合わせたメンブレンリアクターの開発に取り組んでいます。

Carbon dioxide (CO_2) is one of the causes of global warming, therefore, this significant reduction is critical global challenge and attach special importance to Carbon Capture and Utilization (CCU) technologies.
In RITE Inorganic Membranes Research Center, we shed light on methanol synthesis using CO_2 as raw material. Membrane reactor that combine "membrane" and "catalyst" has been developed utilizing advantages and knowledge of our inorganic membrane separation technologies.

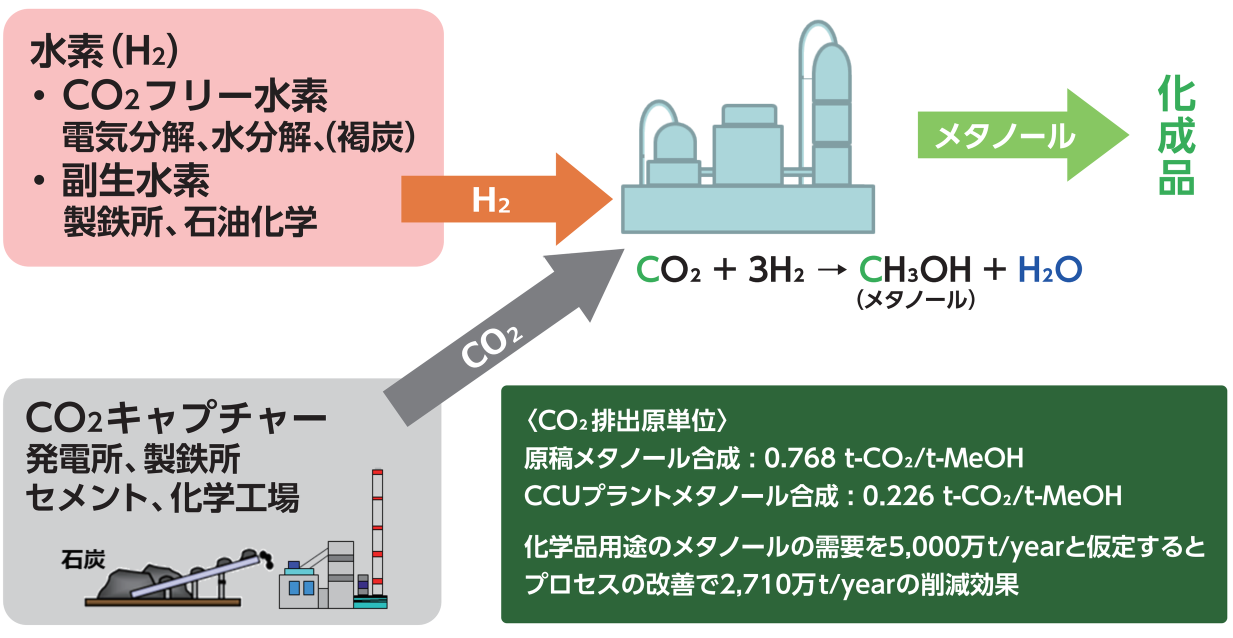
研究の概要　Outline of research

① CO_2を原料としたメタノール合成

Methanol synthesis using CO_2 as raw material

現行のメタノール合成の CO_2 排出原単位は 0.768 t-CO_2/t-MeOH であるのに対し、CO_2 を原料とした場合は 0.226 t-CO_2/t-MeOH となり、大きな削減効果が見込まれます。メンブレンリアクターを適用することにより、さらなる削減効果が期待できます。

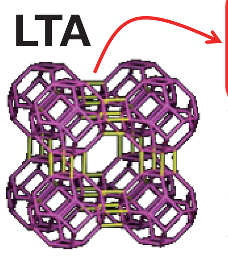
Methanol synthesis using CO_2 as raw material is expected to be significant reduction of CO_2 emission. In addition, a further reduction can be expected by applying a membrane reactor.



② 脱水用ゼオライト膜の開発

Development of zeolite membranes for dehydration from water/methanol binary mixture

LTA



Zeolite	Water/Organics [Wt%]	Temp. [°C]	Perm. [H_2O wt%]	Separation factor
LTA (RITE開発品)	10/90 (H_2O/MeOH)	105 (VP)	> 99.99	> 100,000
	10/90 (H_2O/EtOH)	105 (VP)	> 99.99	> 100,000
	10/90 (H_2O/IPA)	75 (VP)	> 99.99	> 100,000
LTA	10/90 (H_2O/MeOH)	105 (VP)		5,700
	10/90 (H_2O/EtOH)	105 (VP)		> 30,000
T	10/90 (H_2O/EtOH)	70 (PV)		2,200
CHA	30/70 (H_2O/MeOH)	70 (PV)	94.28	37
	5/95 (H_2O/EtOH)	70 (PV)	99.81	10,200
	10/90 (H_2O/IPA)	70 (PV)	99.91	9,700
MOR	10/90 (H_2O/IPA)	70 (PV)		3,400
MFI	10/90 (H_2O/IPA)	75 (PV)		1,500

MeOH; 0.38 nm, EtOH; 0.43 nm, IPA; 0.50 nm

RITE が開発したゼオライト膜は高い脱水性能を示す

ゼオライト膜は結晶構造に由来する均一な細孔を有するとともに、特異的な吸着性能を発揮します。脱水用途で用いる場合、高い親水性を付与したゼオライト膜が適していると考えられます。
従来から LTA 型ゼオライト膜はバイオエタノールの脱水などに用いられていますが、RITE では新規に Si-rich LTA 膜の開発に成功しました。
また、RITE が開発した新規膜は、他の脱水膜と比較して高い透過分離性能を示します。

Zeolite membranes have uniform micropores derived from their crystal structure, and unique adsorption properties. From the viewpoint of dehydration, zeolite membrane is needed to have high hydrophilic nature. In RITE, we have successfully developed novel Si-rich LTA-type zeolite membrane, this membrane shows extremely high water permselective performance.

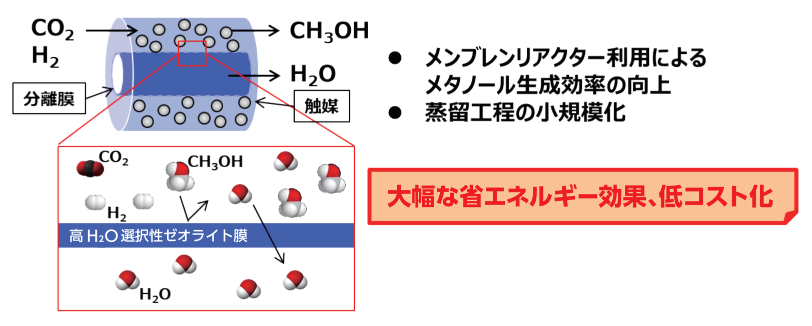
③ メタノール合成へのメンブレンリアクターの適用

Methanol synthesis membrane reactor using hydrophilic zeolite membrane

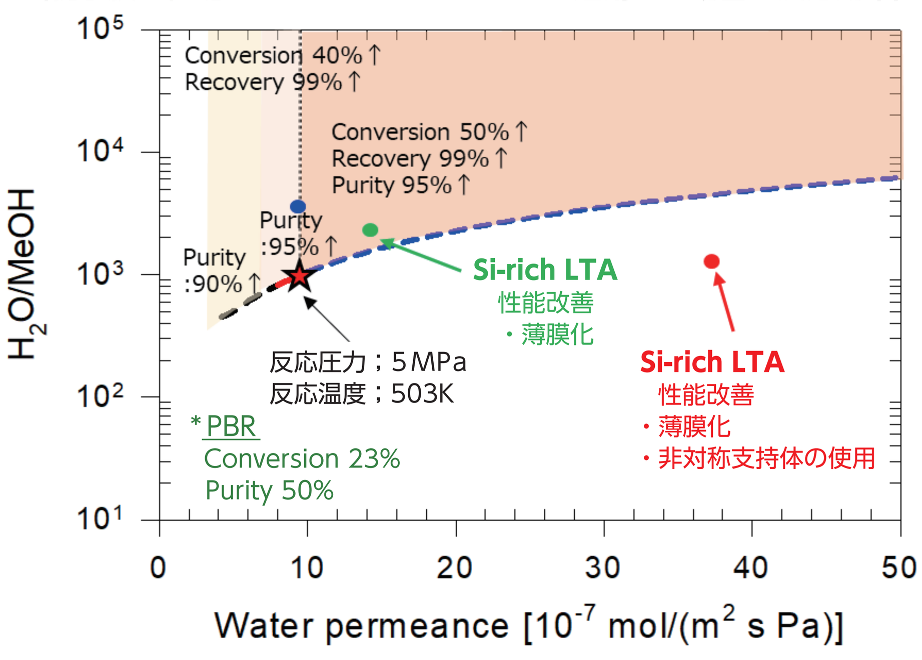
メンブレンリアクターは「反応」と「分離」を同時に行うことが可能な反応器であり、生成物あるいは不純物（本反応系では水）を膜を介して系外に取り除くことにより、反応を目的物質生成側に促進することが可能です。これによりプロセス全体の省エネルギー化が期待できます。
計算と実験の双方からアプローチすることにより、分離膜の性能は水の透過性 1 x 10^{-6} mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1} 以上、水／メタノールの選択性 1,050 以上必要であることが明らかになりました。

Membrane reactor combined "reaction" and "separation" is one of the promising technologies for saving energy consumption. The reactor can be exceeded equilibrium conversion.
The performance of the membrane requires water permeance of 1 x 10^{-6} mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1} and water/methanol selectivity of 1,050 by simulation and experimental approach.

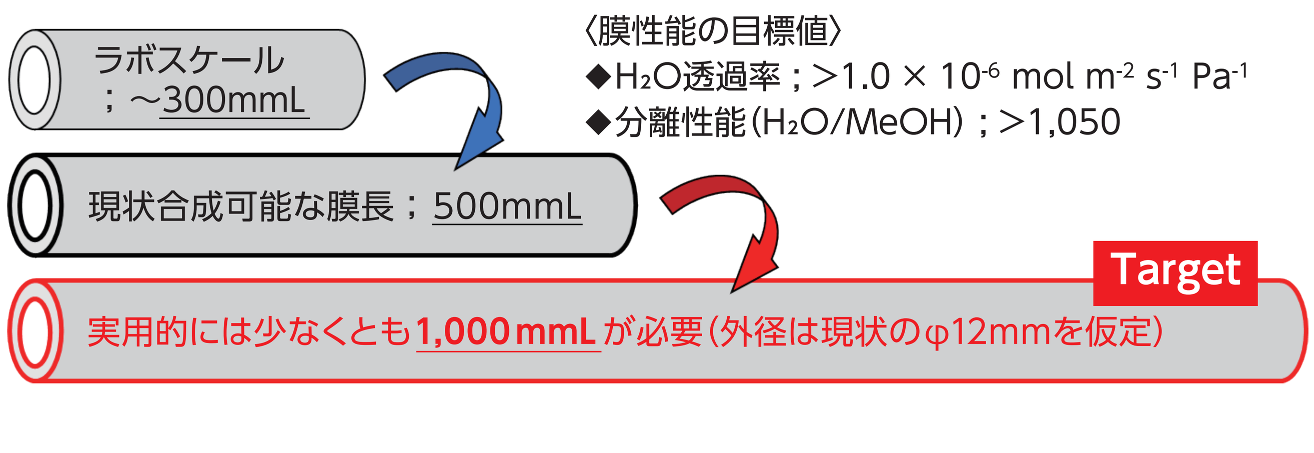
<メタノール合成用メンブレンリアクター>



〈脱水膜の性能とメンブレンリアクターに適用した場合の反応効率〉



今後の展開　Future plan



今後は、実用化に向けて、開発した新規脱水膜の長尺化技術を検討するとともに、膜の透過分離性能の高性能化を目指します。

In the future, we will develop scale-up technology for the novel zeolite membrane, and water permselective performance of the membrane will be increased.

本検討は、NEDO のプロジェクト「カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発 (JPNP16002)／CO_2 排出削減・有効利用実用化技術開発／化学品への CO_2 利用技術開発 ／ CO_2を用いたメタノール合成における最適システム開発」にて実施中です。

This study is financially supported from New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

RITE Research Institute of Innovative Technology for the Earth
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

NEDO

炭素循環のためのCO₂変換技術開発

Development of CO_2 utilization technology for carbon recycle

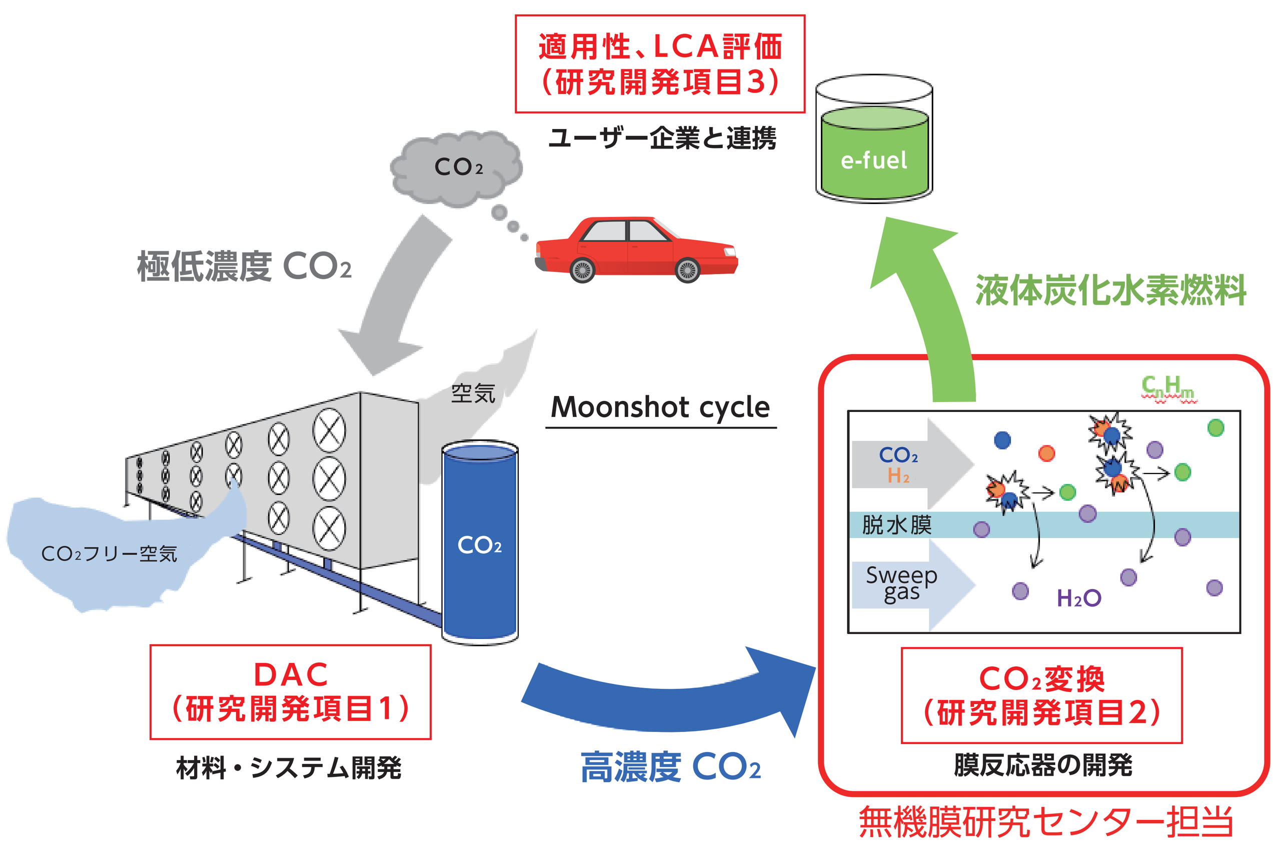
概要 Outline

CO_2を大気から回収し有効利用する技術は、カーボンニュートラルを実現させる技術として、世界各国で盛んに研究開発・実証検討が行われています。この有効利用技術において、CO_2 と水素の反応時に副生される水により生じる**触媒の活性劣化、反応速度の低下**といった問題を解決した膜反応器による高効率かつ省エネルギー型の CO_2有効利用技術の開発を推進しています。

CCU (CO_2 capture and utilization) technology has been actively researched and developed in countries around the world, as one technology to realize carbon neutrality. In the hydrogenation of CO_2, water is generated by the reaction, which decreases the reaction rate. In other to solve this problem, highly efficient, energy-saving CO_2 utilization technology has been developed at the Inorganic Membranes Research Center using a membrane reactor.

背景とムーンショット研究の概要 Outline of “Moonshot” research

ムーンショット型研究開発制度により、大気中から CO_2 を分離回収する DAC（Direct Air Capture）技術と回収した CO_2を液体炭化水素燃料へ変換する技術を開発し、カーボンリサイクル社会の実現に挑戦します。



CO_2を原料としたFT合成による液体炭化水素燃料製造の高効率かつ省エネルギー化を目的として膜反応器を用いたCO_2変換技術の開発について、以下の３項目を柱として進めています。

① FT合成に適用可能な脱水膜、水素透過膜
② FT合成用膜反応器
③ 最適プロセス構造の検討

Kanazawa University and RITE will develop DAC (Direct Air Capture) and CO_2 utilization technologies in “Moonshot PJ”, and strive to realize a carbon recycling society.
We are proceeding with the development of CO_2 utilization technology using a membrane reactor for the purpose of high efficiency and energy saving in the production of e-fuel by FT synthesis using CO_2 as a raw material. Research and development items are as follows.
① Development of a membrane applicable to FT synthesis ② Development of a membrane reactor for FT synthesis ③ Examine for the optimal process structure

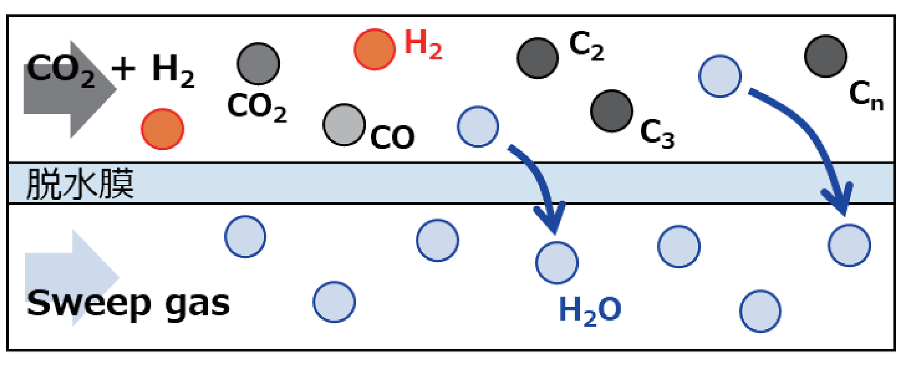
膜反応器の FT 合成への適用

Membrane Reactor for FT (Fischer-Tropsch) synthesis

液体炭化水素燃料を得る FT 合成では、反応により生成する水が触媒劣化、反応速度低下の原因となります。また生成物分布は連鎖成長確率（ASF 則：Anderson-Schulz-Flory 則）で決まり、反応制御が困難です。
脱水膜と水素透過供給膜を具備した膜反応器のシミュレーションにより転化率や液体燃料割合の向上を確認できた。

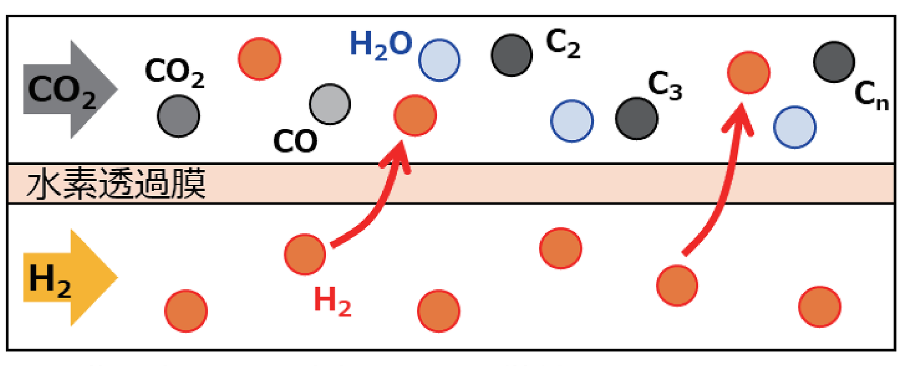
The water produced from the reaction caused catalyst deactivation and a reaction rate reduction in FT synthesis. Another problem was that reaction control was difficult because the product followed the ASF (Anderson-Schultz-Flory) distribution.
By simulating a membrane reactor equipped with a dehydration membrane and a hydrogen permeation supply membrane, it was confirmed that the conversion rate and the ratio of liquid fuel were improved.

〈Extractor 型膜反応器〉
脱水膜（規則性多孔体）＋ 触媒



反応系外にH_2Oを引き抜くことによるCO_2のダイレクト変換

〈Distributor 型膜反応器〉
水素透過膜（シリカ、Pd）＋ 触媒



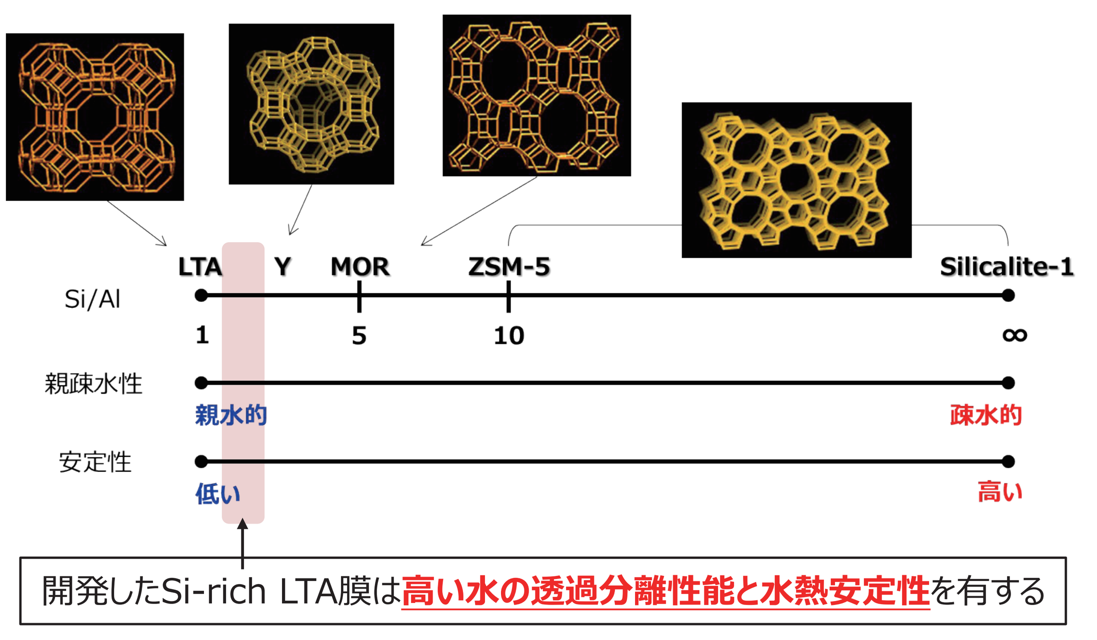
膜を介して反応場にH_2を供給することによるAntiASF側の実現

FT 合成への適用を目指した無機系分離膜の開発

Development of inorganic membranes for a FT synthesis membrane reactor

脱水膜

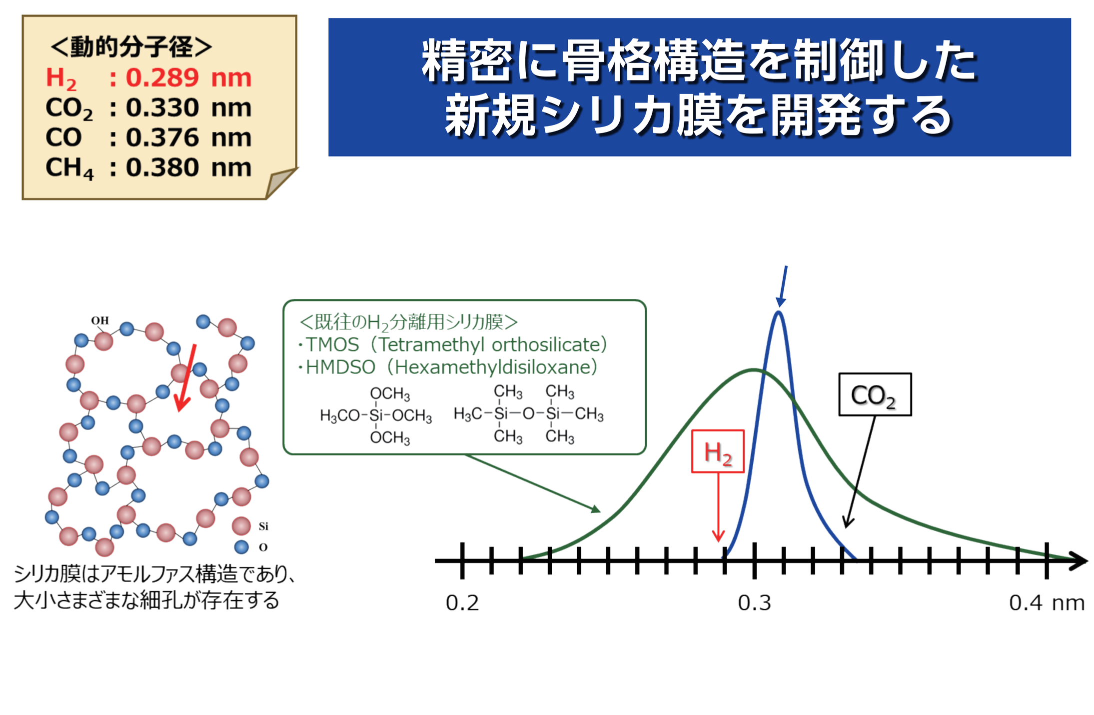
高い透過分離性能と水熱安定性を併せ持つ脱水膜を開発する



開発したSi-rich LTA膜は高い水の透過分離性能と水熱安定性を有する

水素透過膜

精密に骨格構造を制御した新規シリカ膜を開発する



開発した対向拡散CVDシリカ膜は高い透過性と分離性能を有する

FT 合成に適用可能な分離膜、膜反応器の開発を推進していくことで、”高効率 CO_2 変換技術”の確立を目指します。

We will make the best use of the knowledge we acquired, and strongly promote the development of inorganic membranes and membrane reactors applicable to FT synthesis. We challenge to establish the technology for “high- efficiency CO_2 conversion”.

本事業は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）のプロジェクト「ムーンショット型研究開発事業（JPNP18016）／地球環境再生に向けた持続可能な資源循環を実現／大気中からの高効率CO_2分離回収・炭素循環技術の開発」の委託事業です。
This study is financially supported from New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

RITE Research Institute of Innovative Technology for the Earth
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

MOONSHOT RESEARCH & DEVELOPMENT PROGRAM
NEDO

産業化戦略協議会

Industrialization Strategy Council

－メーカーとユーザー企業のビジョンの共有化、共同研究の企画・立案を図る－

-Sharing visions of manufacturers and user companies and planning/proposing joint research-

産業化戦略協議会について Industrialization Strategy Council

産業化戦略協議会は、無機分離膜・支持体メーカー、ユーザー企業等の企業会員が連携し、メーカーとユーザー企業のビジョンの共有化及び共同研究の企画・立案等を推進し、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・産業化を目指します。

Council members of inorganic separation membrane / support manufacturers, user companies, etc. work together to share the vision of manufacturers and user companies, promote planning and proposing of joint research. We are aiming for early commercialization and industrialization of innovative environmental and energy technologies using inorganic membranes.

会員企業：19社（2022年3月現在）　会長：千代田化工建設　細野恭生

分離膜メーカー

イーセップ、京セラ、住友化学

日立造船、三菱ケミカル

ユーザー企業

岩谷産業、大阪ガス、川崎重工業、関西電力、

神戸製鋼所、JFE スチール、石油資源開発、大陽日酸、

千代田化工建設、東京ガス、日揮ホールディングス、

日本ゼオン、マツダ、丸善石油化学

産業化戦略協議会の主な活動内容 Outline of Activities

① 無機膜の産業化に向けた研究会活動

Implementation of research group activities for industrialization of inorganic membranes

産業化連携協議会では、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」を設置しています。

現在、「膜反応プロセス研究会」と「共通基盤（性能評価等）研究会」の 2 つが活動しています。

The Industrialization Cooperation Council has set up "Research Groups" to develop needs and seeds matching, and roadmaps toward the practical application and industrialization of innovative environmental and energy technologies using inorganic membranes. We have the following two Research Groups now.

①Membrane Reaction Process Group

②Common Infrastructure Research Group to evaluate the membrane performance

テーマ	概要	参加会員
膜反応プロセス	多成分膜分離プロセスの性能評価や膜反応器の検討に有用な計算プラットフォームを構築する。	5 社
共通基盤（性能評価等）	無機膜の透過分離性能評価手法の標準化に向けた基礎的検討を実施する。	6 社

② 会員限定セミナーの開催

Hosting excusive technical seminars

会員向けセミナーを定期的に開催しています。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、活発な質疑・応答、討論が行われています。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ます。


セミナー風景

Exclusive technology seminars for council members are held annually, in which the latest R&D trends, needs, and seeds are introduced by IMeRC advisory board members, member companies, and the IMeRC with active discussions among participants. The participants are pleased to take part in the seminars, not only because they can acquire knowledge of inorganic membranes, which is useful for promoting the practical use and industrialization of the membranes, but also because they have the opportunity to interact with other frontline researchers from member companies and organizations.

③ 研究部門への研究員派遣の受け入れ、研修会の実施、技術相談

Acceptance of researchers to The Inorganic Membrane Research Center (IMeRC) and conducting workshops and technical consultation

産業化戦略協議会では、会員向けの研修会を開催しています。

研修会は、講義を受けた後、実際に分離膜に関する実験を体験して頂きます。

Industrialization Strategy Council has the workshop. After the lecture, participants have the experience to conduct the experiment on membrane.


研修会の実施状況

	開催場所 / 指導教官	取り上げた分離膜の種類
第 1 回	山口大学 工学部 喜多教授	ゼオライト膜、炭素膜、 高分子膜
第 2 回	工学院大学 工学部 RITE 中尾センター長	シリカ膜
第 3 回	岐阜大学 工学部 上宮教授	パラジウム膜

④ 無機膜に関する海外／国内研究機関への調査活動

Investigation activities for overseas / domestic research institutes on inorganic membranes

海外調査活動（南京工業大学）

中国の南京工業大学（Dingjiaqiao キャンパス）を協議会メンバーで訪問し、中国の分離膜の専門家と「1st China-Japan Symposium on Inorganic Membranes」を 開催しました。また 、シンポジウム後、Membrane Industry Park を訪問しました。

Some of the member of Industrialization Strategy Council visited The Nanjing Tech University (Dingjiaqiao campus) in China and we had the joint symposium with specialists of membrane in China on the 1st China-Japan Symposium on Inorganic Membranes, and also visited The Membrane Industry Park.

RITE Research Institute of Innovative Technology for the Earth

公益財団法人
地球環境産業技術研究機構

お問い合せ先　無機膜研究センター
TEL：0774-95-5086 e-mail：mukimaku@rite.or.jp