

2022年11月2日

未来を拓く無機膜 環境・エネルギー技術シンポジウム



カーボンリサイクル・炭素循環のための メタノール合成、CO₂変換(FT合成)に 貢献する無機膜の開発

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 センター長
中尾 真一



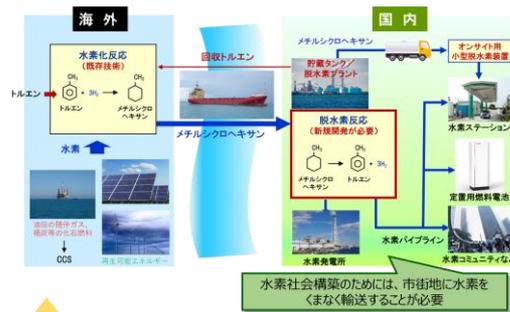
1. 無機膜研究センターの取り組みと保有技術
2. 膜反応器を用いたメタノール合成
3. 膜反応器を用いたDirect-FT合成
4. 無機膜研究センターの今後の展開

1. 無機膜研究センターの取り組みと保有技術

シリカ、ゼオライト、パラジウム膜を中心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

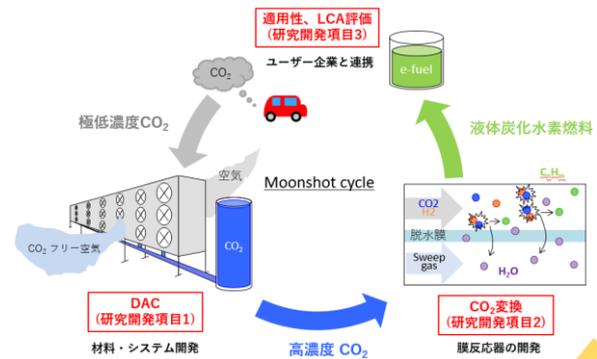
◆ CO₂フリー水素製造・貯蔵技術開発

- ✓ “水素 + 有価物”の同時製造
- ✓ “水素キャリア”からの高効率水素製造



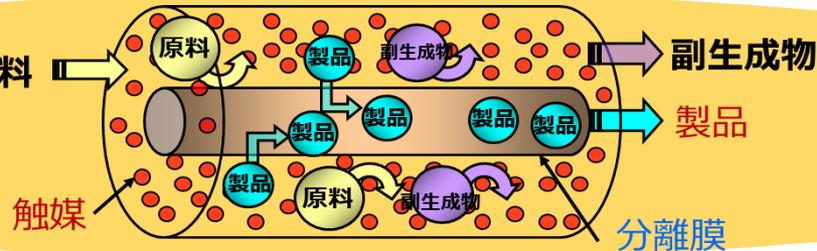
◆ CO₂有効利用技術開発

- ✓ CO₂の水素化による“CO₂の有価物変換”



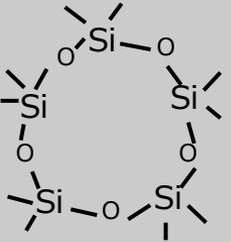
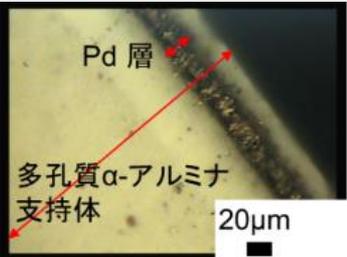
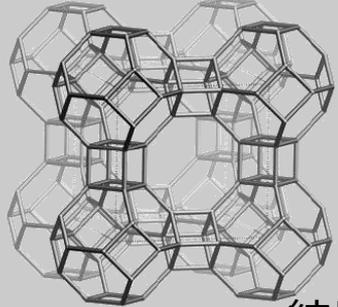
◆ 無機系分離膜の早期実用化に向けた検討 (産業化戦略協議会)

＜メンブレンリアクター＞
高効率・省スペースな
反応プロセスを実現



センターのコア技術

無機膜研究センターの主な保有技術

膜	構造	主な用途	製法	特長
シリカ	 <p>アモルファス</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ MCH脱水素 ◆ 低コスト水素製造 ◆ CCU技術 	<p>対向拡散CVD法 (化学蒸着)</p> <p>基材の細孔にシリカ膜を均一に形成する</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 膜構造設計の自由度 ◆ 高い水素透過性能
パラジウム	 <p>細孔内充填型</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 低コスト水素製造 ◆ CCU技術 	<p>RITE独自の無電解めっき法</p> <p>支持体の内部にPd膜を形成する</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 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	 <p>結晶</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ CO₂分離 ◆ 脱水用途 ◆ CCU技術 	<p>水熱合成法</p> <p>水熱安定性と透過性を両立したゼオライト膜を合成する</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 結晶構造に由来する均一な細孔 ◆ 特異的な吸着性能

無機膜の適用範囲

無機膜の適用可能な分離系は多い
その他、顕在化されていない分離系も多数存在すると考えられる

CO₂分離回収・有効利用技術

- ◆CO₂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）
- ◆……

石油精製・石油化学プロセス

- ◆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）
- ◆……

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）
- ◆CO₂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）
- ◆……

脱水用途（蒸留代替）

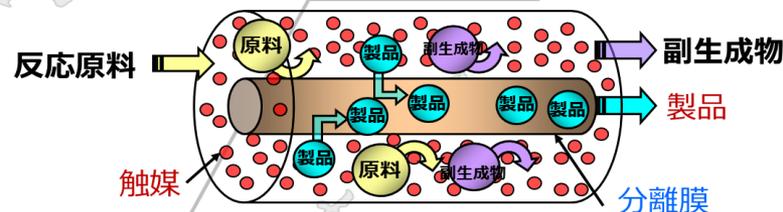
- ◆水／アルコール分離（膜分離）
- ◆水／有機酸（膜分離）
- ◆……

その他

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）

膜反応器：反応と分離が同時に行える反応器
平衡シフト効果による反応温度の低温化、省エネ化、低コスト化



太字：RITE無機膜研究センターで開発実績のあるもの

無機膜研究センターのこれまでの研究開発

2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 ~2025 ~2030

水素分離膜を用いた脱水素

長尺シリカ膜の製膜技術確立
(H₂/TOL分離)

第1世代 (φ6 mm, 70 mL)
第2世代 (φ6 mm, 200 mL) 第3世代 (φ10 mm, 500 mL)

ベンチスケールの膜反応器試験



不純物の影響

膜反応器の効果を実証
(ラボスケール)

新規シリカ膜の製膜技術
を確立 (H₂/CH₄分離)



CO₂フリー水素製造

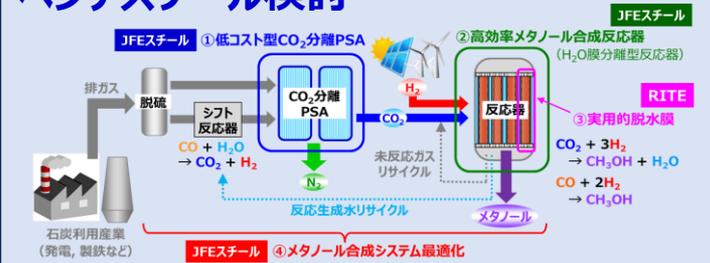
膜反応器の効果を実証

CO₂を原料としたFT合成

膜反応器の有効性を実証
(ラボスケール)



ベンチスケール検討



無機膜研究
センター設立

CO₂を原料としたメタノール合成

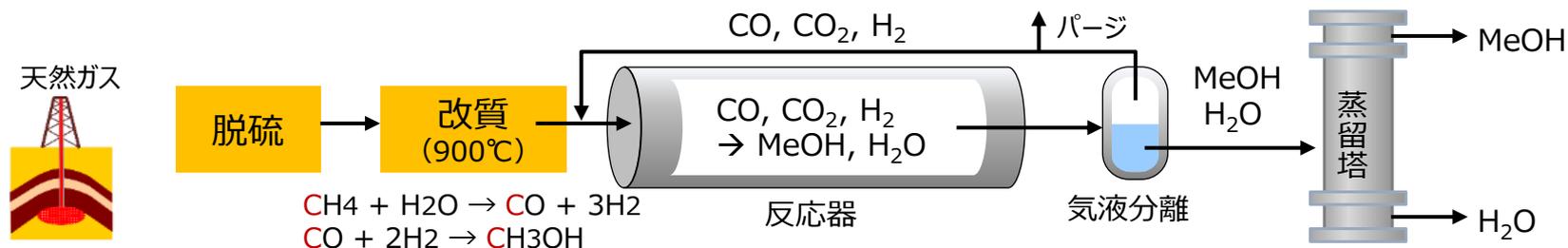
新規脱水膜の開発に成功

500 mm長の脱水膜
の合成に成功

2. 膜反応器を用いたメタノール合成

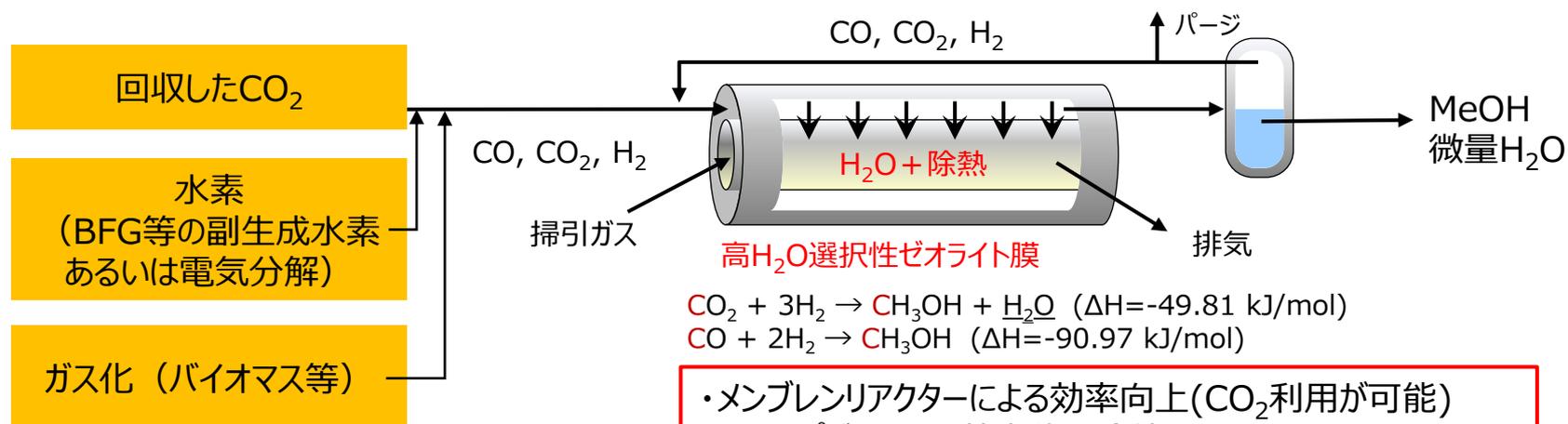
メタノール合成に適用可能な親水性ゼオライト膜およびメンブレンリアクターの開発

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

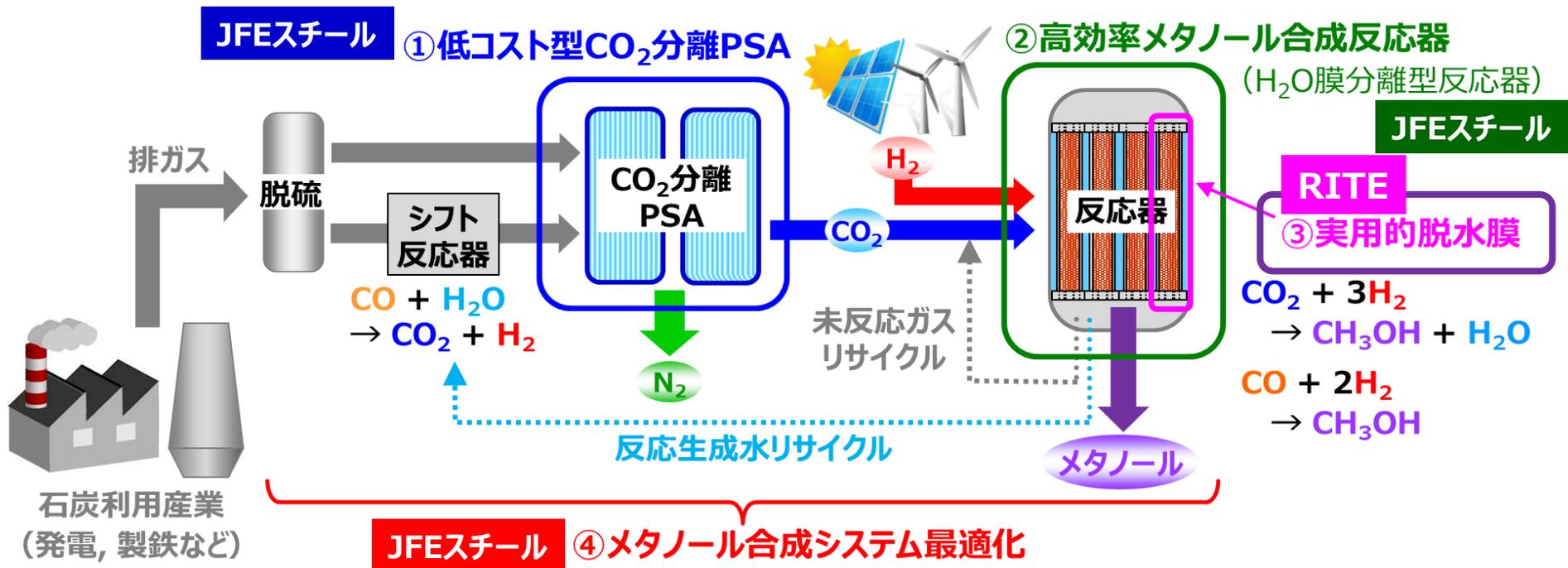
新プロセス（CO₂有効利用） RITE-JFEスチール共有特許（特許第7049075）



- ・メンブレンリアクターによる効率向上(CO₂利用が可能)
- ・スweep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

NEDO「カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発」

- 研究開発項目①：低コスト型CO₂分離PSA開発（JFEスチール）
- 研究開発項目②：高効率メタノール合成反応器開発（JFEスチール）
- 研究開発項目③：実用的脱水膜開発（RITE）**
- 研究開発項目④：メタノール合成システム最適化（JFEスチール）

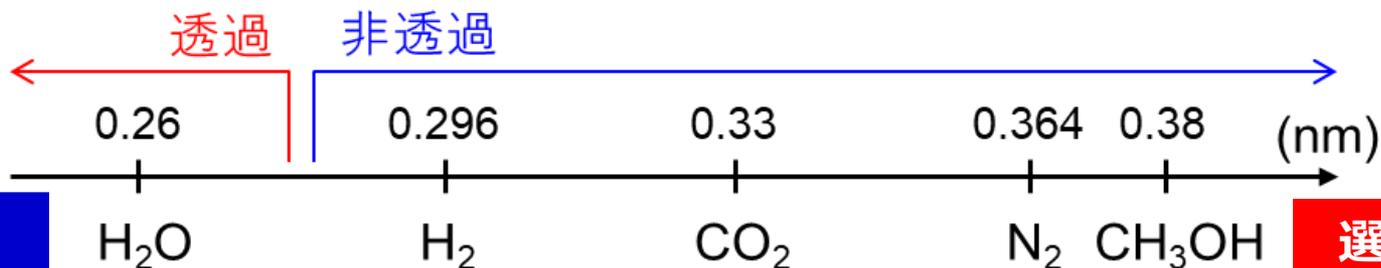


RITE担当

メタノール合成膜反応器の実用化のために、(1)脱水膜の更なる性能向上、(2)長尺脱水膜の均一合成方法の確立を検討する

脱水膜の開発コンセプト

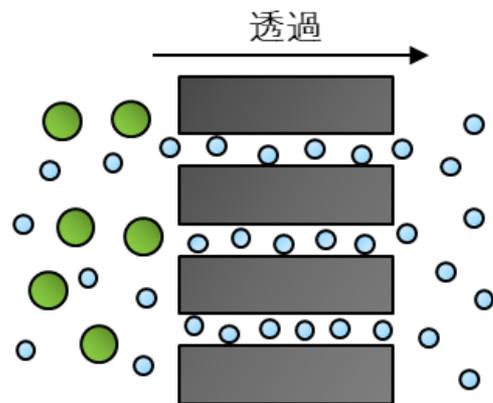
要求性能 ; 水蒸気に対する高い選択性 + 反応条件下における安定性



選択性 ; ○
透過性 ; △

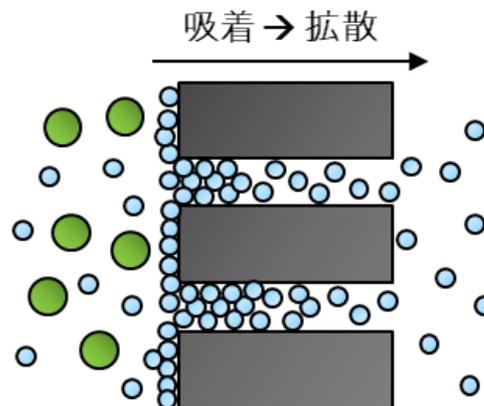
選択性 ; △
透過性 ; ○

細孔径制御 (分子ふるい)



6員環ゼオライト (SOD型など)

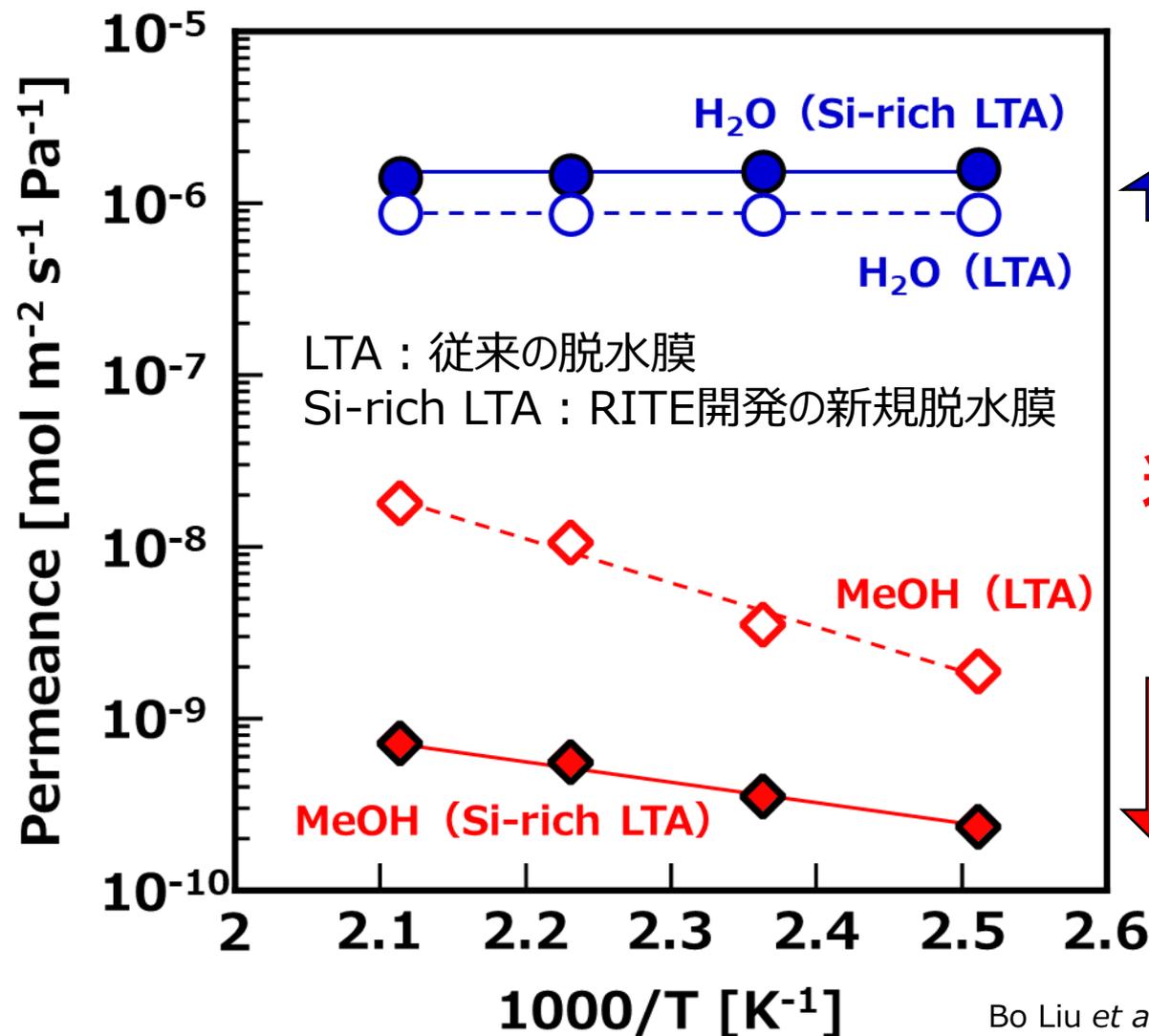
親和性制御 (選択的吸着)



低シリカ含有ゼオライト (LTA型など)

従来の脱水膜との性能比較

開発した脱水膜（Si-rich LTA膜）は高い脱水性能を有する



↑ H₂O permeanceが、通常のLTA型ゼオライト膜よりも高い

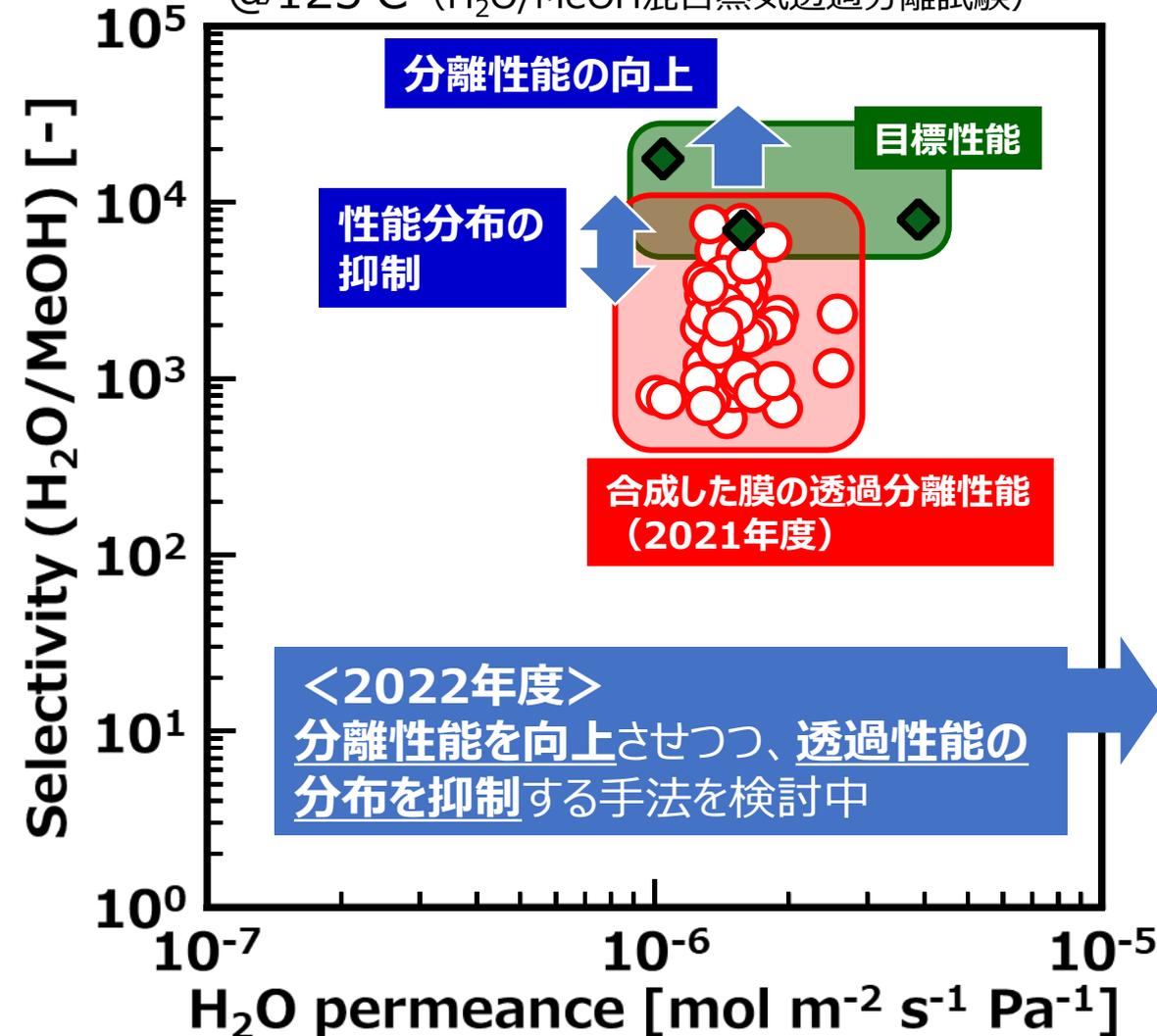
高いH₂O/MeOHの透過分離性能を発揮

↓ MeOH permeanceは、通常のLTA型ゼオライト膜よりも低い

Si-rich LTA膜の透過分離性能と再現性

比較的再現良く、高性能のSi-rich LTA膜の合成条件を確立

@125°C (H₂O/MeOH混合蒸気透過分離試験)



更なる性能向上および再現性の向上を検討中

<現状の最高性能>

◆ H₂O透過率

$1.51 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$

◆ H₂O/MeOH選択性

7,600程度

<性能および再現性向上に向けた課題>

◆ 種結晶の質の向上

結晶/アモルファス比の低減

結晶サイズの均一化

◆ 種結晶塗布の再現性向上

Dip coating法の検討

実用化に向けた脱水膜の長尺化

合成条件の精査

現状 ; 300 mmL

RITE合成 ; 500 mmL

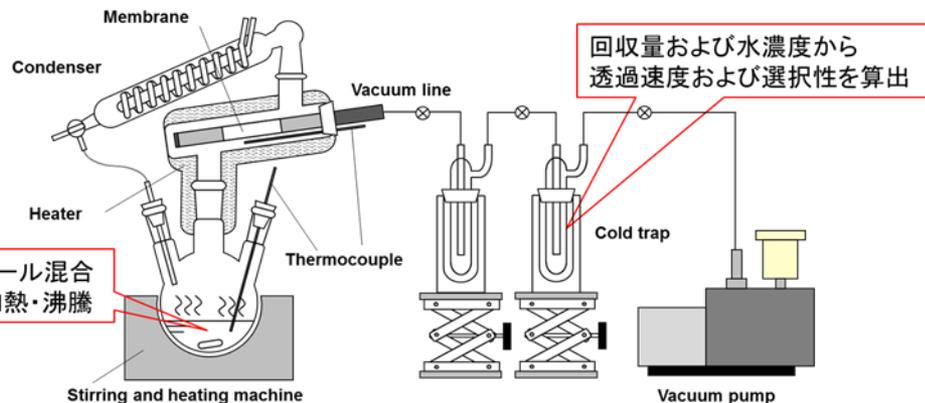
試作外注* ; 1,000 mmL

- ◆ H₂O透過率 ; $>1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$
- ◆ 分離性能 (H₂O/MeOH) ; $>1,050$

確立した合成条件を基に、
1 m長の実用的脱水膜を合成

*試作した1,000 mmL膜の透過分離性能等はRITEにて評価

<蒸気透過分離試験>



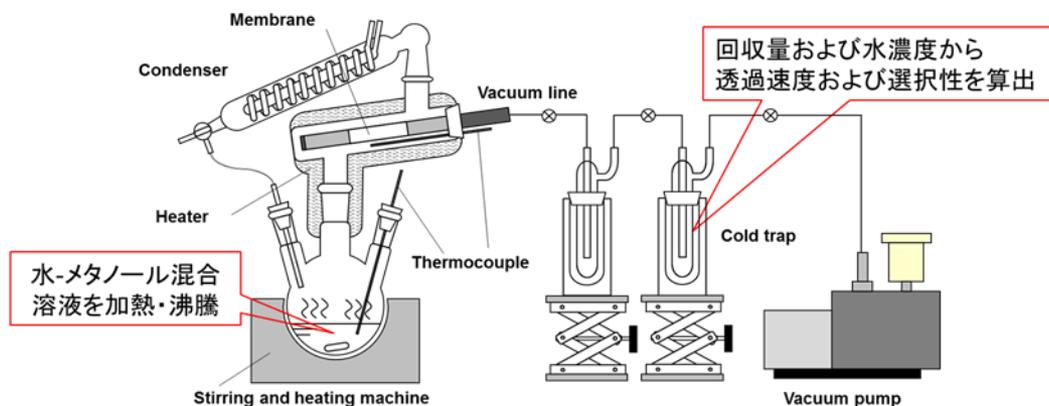
アウトプットイメージ

No.	H ₂ O perm.	Selec.
①	1.0×10^{-6}	2,000
②
③
④
⑤

長尺膜を合成後、100 mmLに切断
それぞれの透過分離性能を評価し、均一かどうかを判断

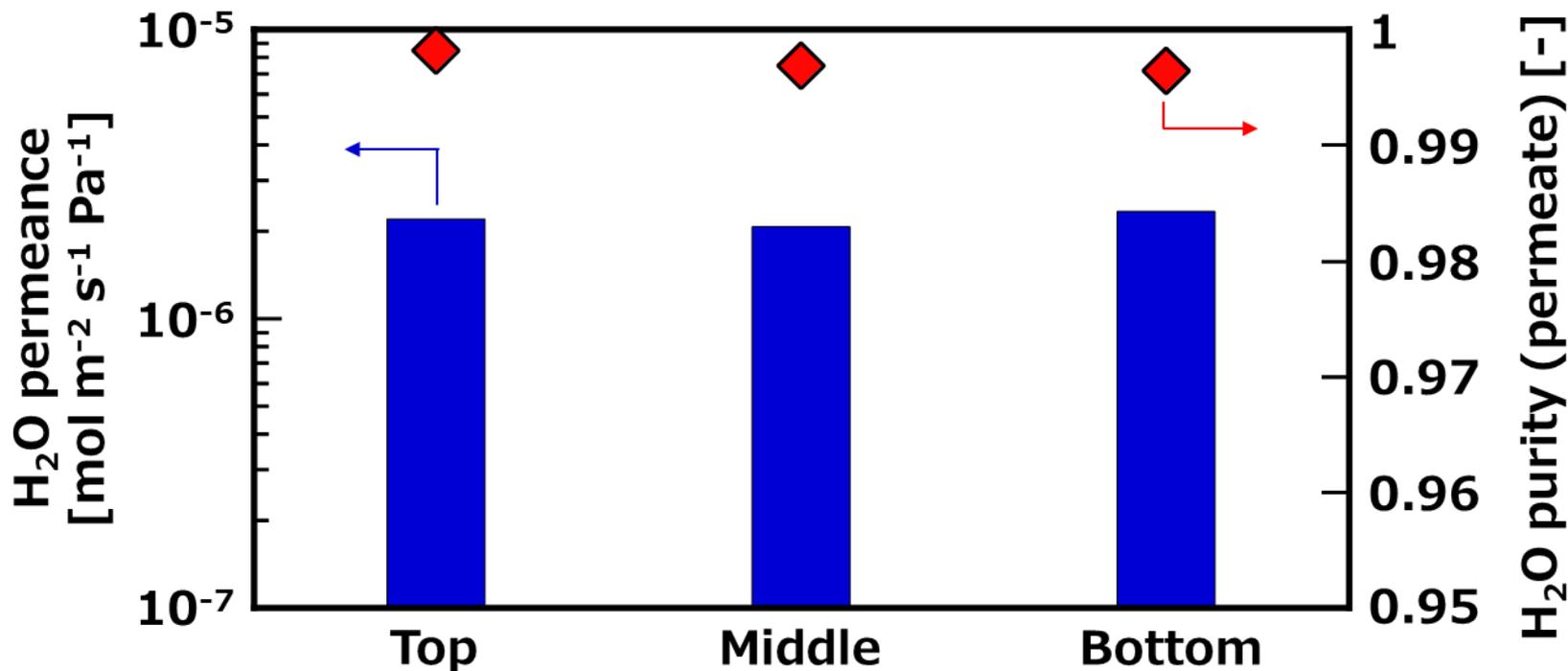
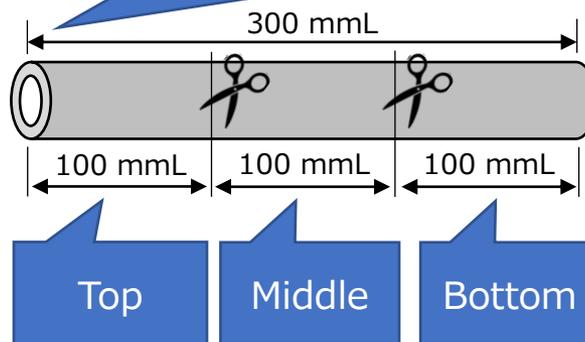
300 mL脱水膜の性能分布

<透過分離性能評価>

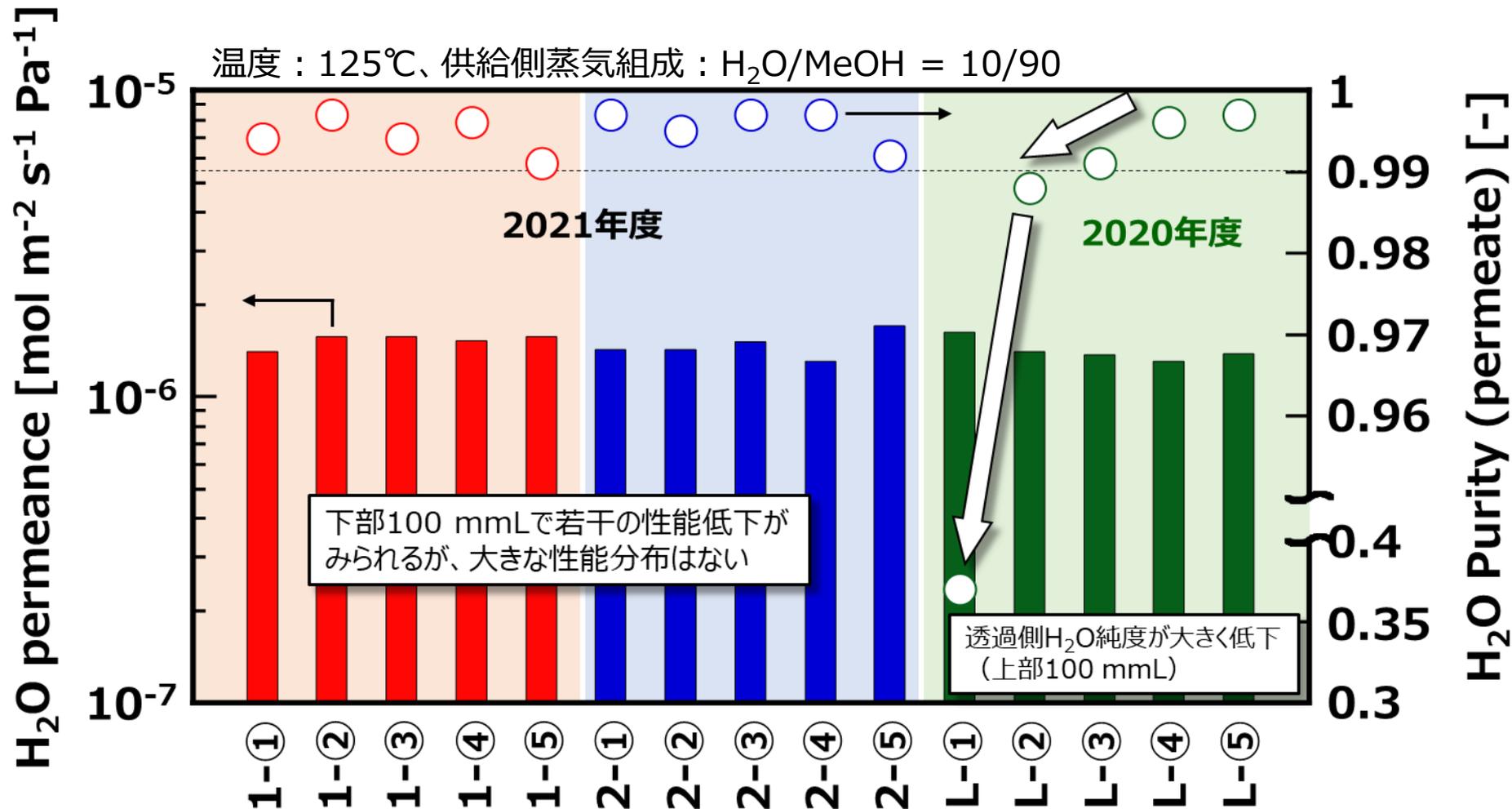
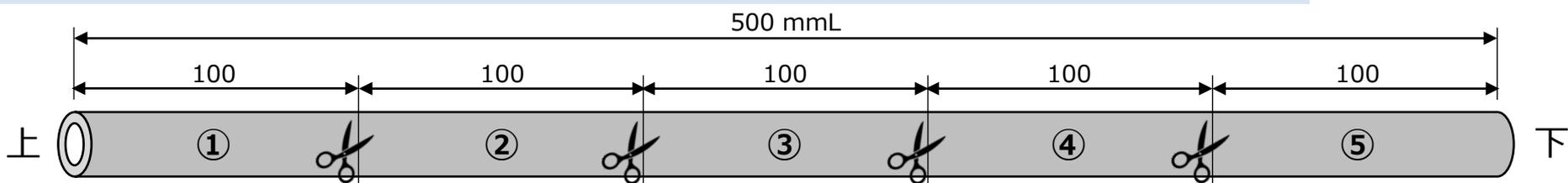


膜性能は100 mLに切断して評価

合成時、耐圧容器の上部に位置



500 mL脱水膜の性能分布

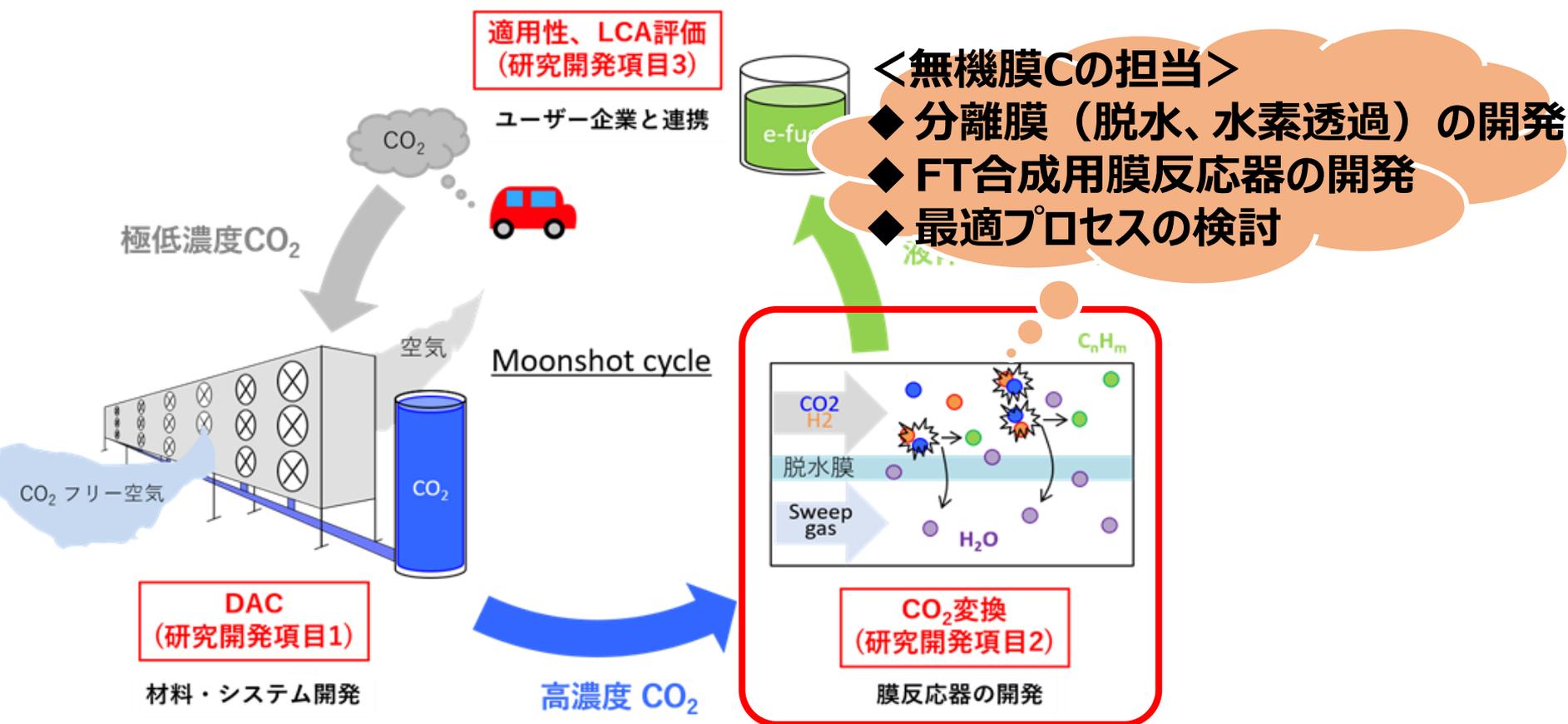


3. 膜反応器を用いたDirect-FT合成

<NEDO事業>

ムーンショット型研究開発事業／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CO₂分離回収・炭素循環技術の開発」

- ✓ DAC (Direct Air Capture) の実用化に向けたCO₂吸収材+システム
- ✓ 回収CO₂から液体炭化水素燃料を合成する新規膜反応器+プロセス



合成燃料の製造プロセス

一般的な製造プロセス (製造効率の向上が課題)



研究開発段階



基礎研究段階：逆シフト+FT合成を進行し、連鎖成長率の高い触媒



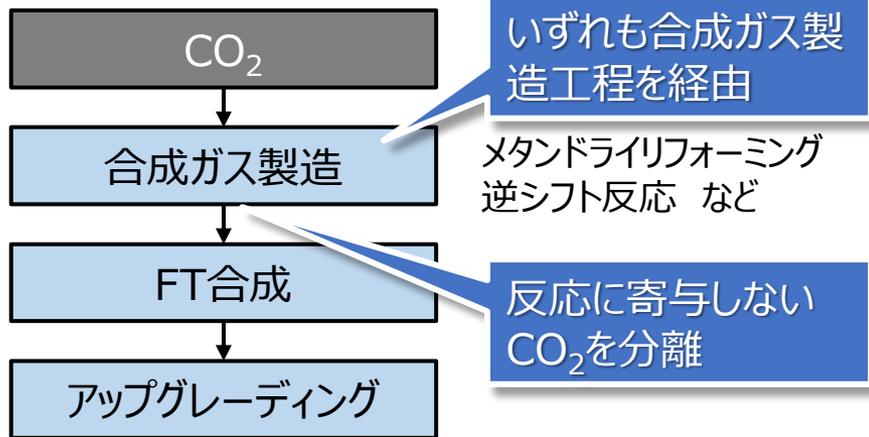
【RITE】膜反応器利用による高効率化を目指す

膜反応器によるDirect-FT（無機膜研究センターの取り組み）

プロセスの省エネルギー化および反応制御を目指す

現行の技術；FT燃料 ⇒ 合成ガス製造を経由するプロセス

<先行事例>



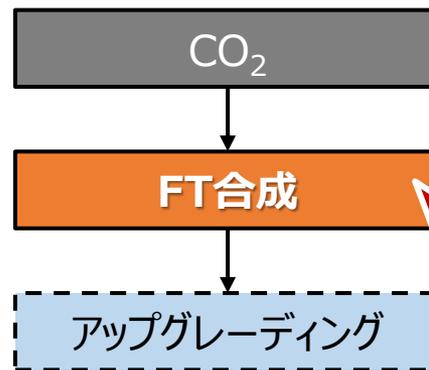
プラント*および製品コストの増加

*プラントコストの内訳；合成ガス製造65~70%、FT合成21~24%、アップグレーディング9~19%

合成ガス製造

- ◆ 逆シフト反応 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) : 反応温度600~700°C
- ◆ メタンドライリフォーミング ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) : 反応温度 $\geq 800^\circ\text{C}$

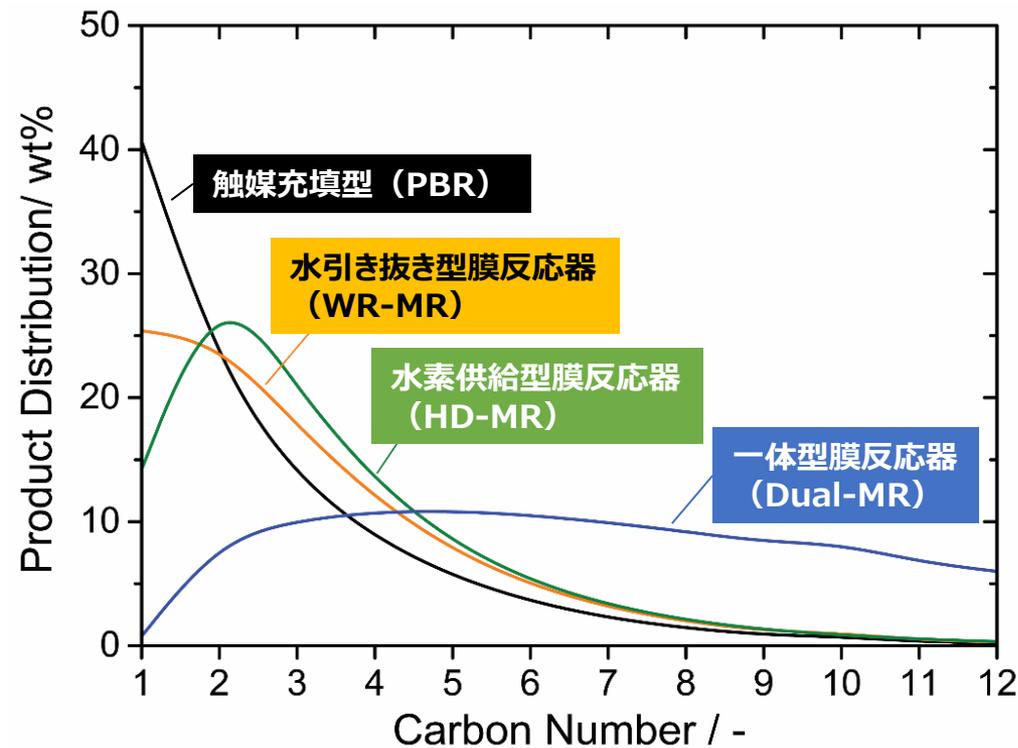
<本提案>



CO₂⇒e-fuel等のダイレクト変換
省エネルギー型かつ製品コストの低減

➡ **膜反応器の適用により、合成ガス製造工程を省略することが可能になると考えられる**

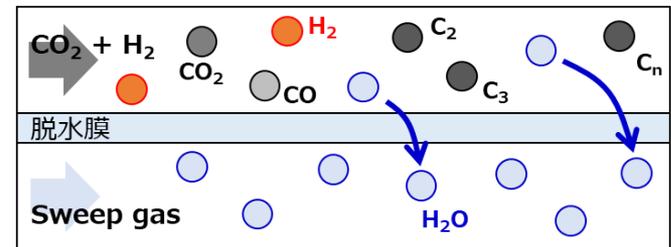
FT合成用膜反応器の効果 (シミュレーションによる検討)



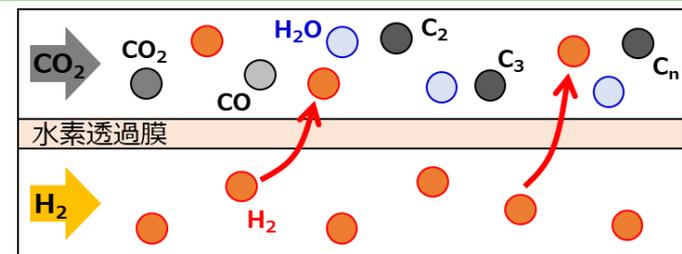
- いずれの膜反応器でもC1の生成割合が減少
- Dual-MRでは、他の反応器と比較して**C5以上**の生成割合が多い

シミュレーションにて、膜反応器の有効性を確認
 → 実験による膜反応器の有効性の検証

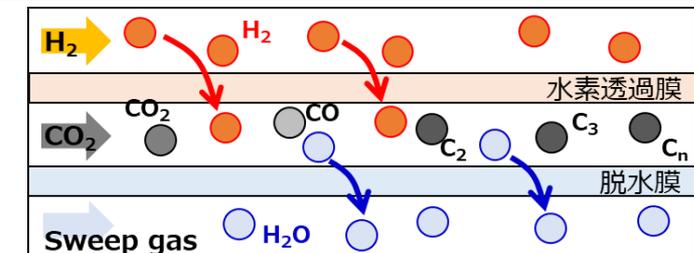
水引き抜き型 (WR-MR)



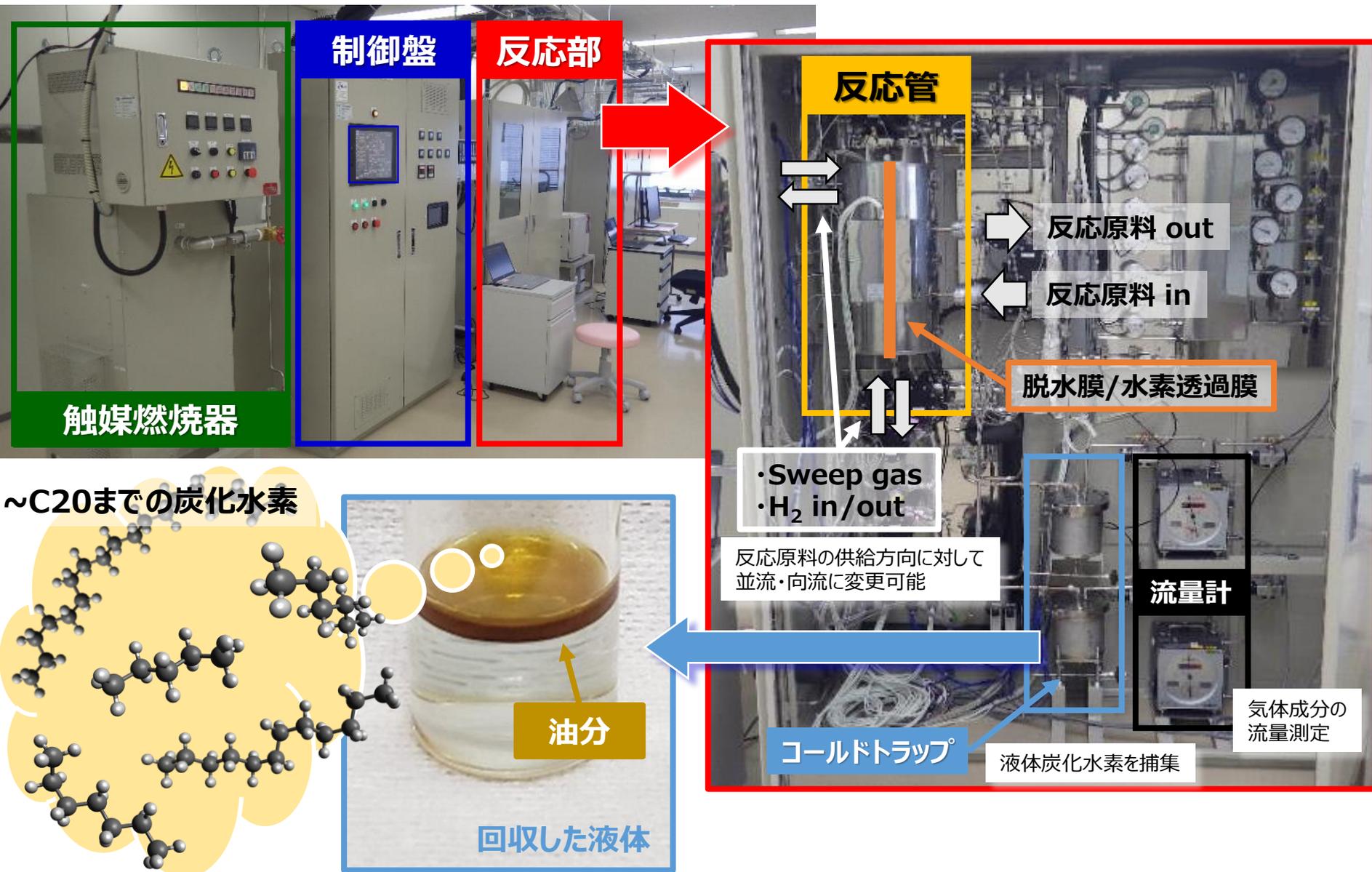
水素供給型 (HD-MR)



一体型 (Dual-MR)



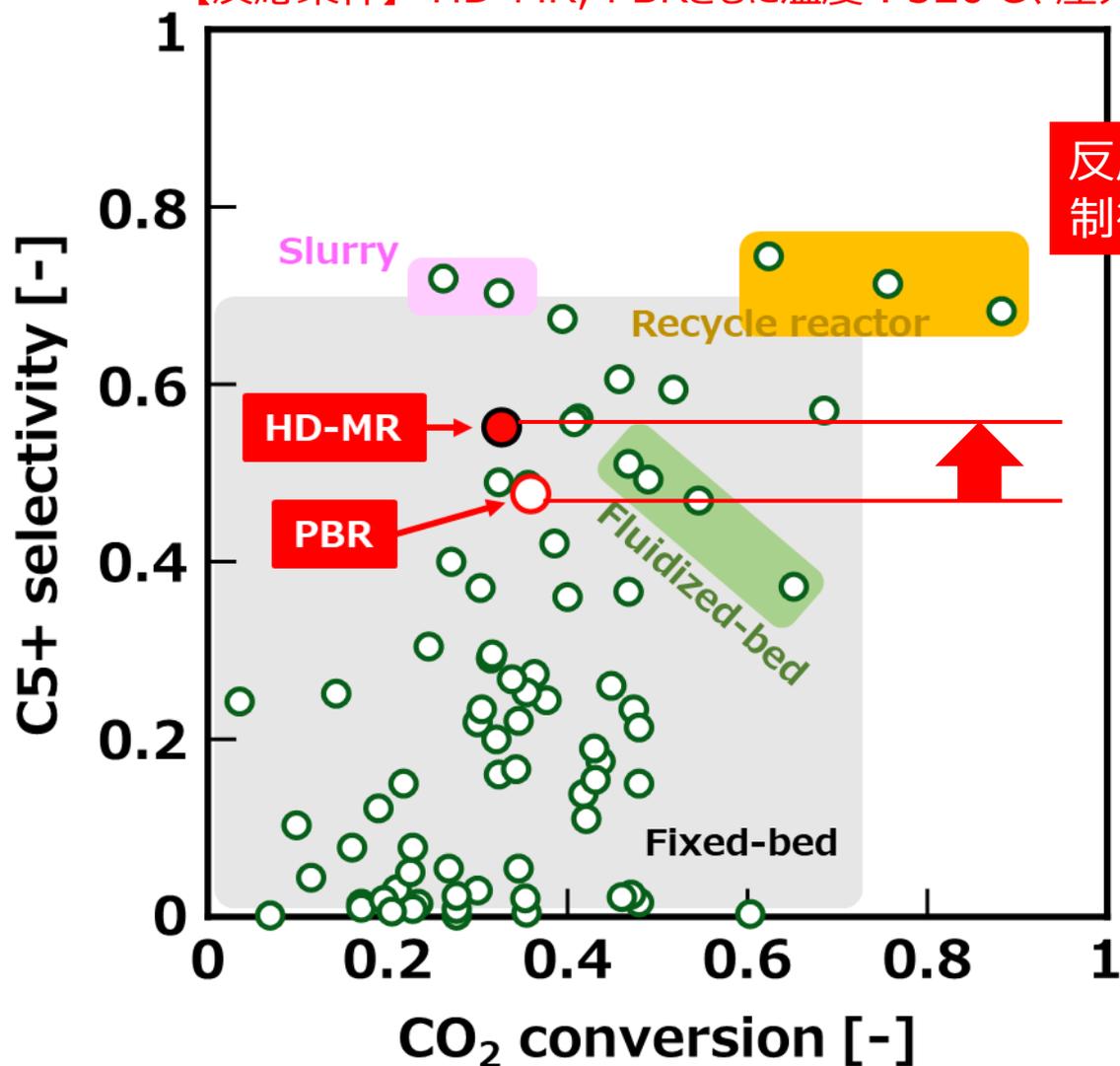
FT合成用膜反応器 (ラボスケール試験装置 : 単管での試験)



CO₂転化率とC5+選択性の関係

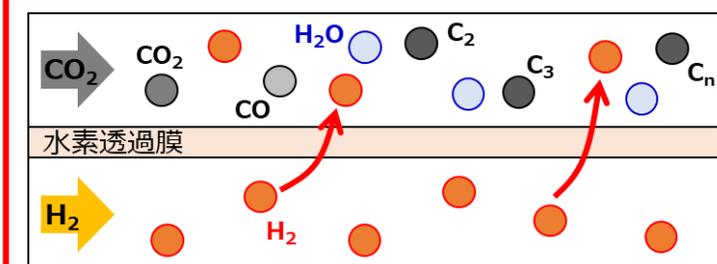
水素供給型 (HD-MR) と触媒充填型 (PBR) との比較

【反応条件】 HD-MR, PBRともに温度：320℃、圧力：2.0 MPa



反応場の水素分圧の
制御による選択性向上

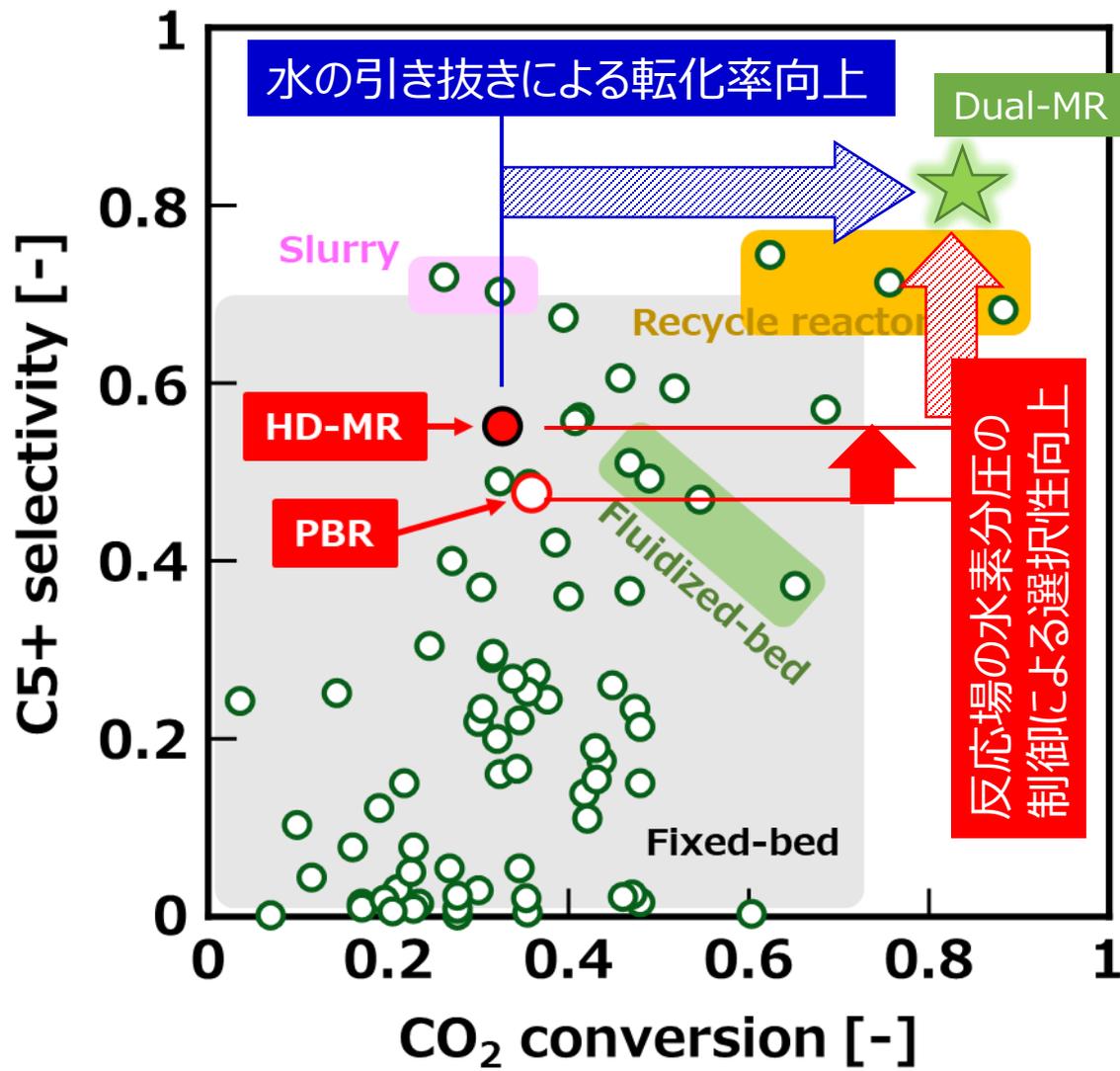
水素供給型 (HD-MR)



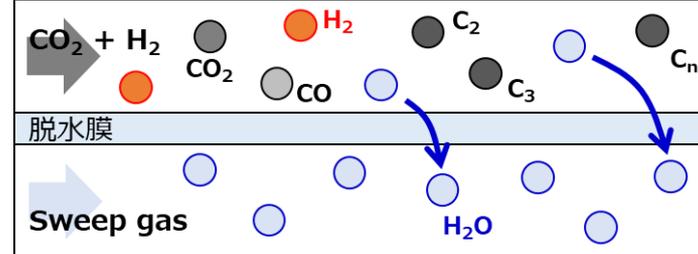
反応場の水素分圧を制御

● 必要以上の増炭、水素化を抑制

CO₂転化率とC5+選択性の関係 (Pjのねらい)



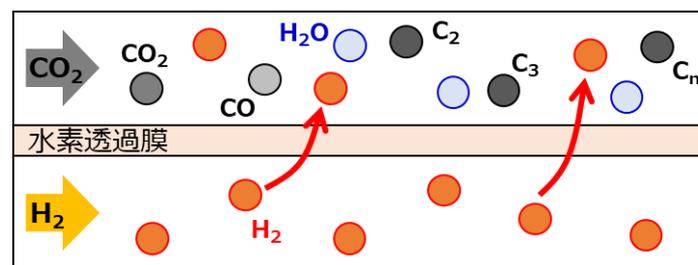
水引き抜き型 (WR-MR)



反応系外に水を取り除くことで

- 触媒劣化を抑制
- 逆水性ガスシフト反応を促進

水素供給型 (HD-MR)



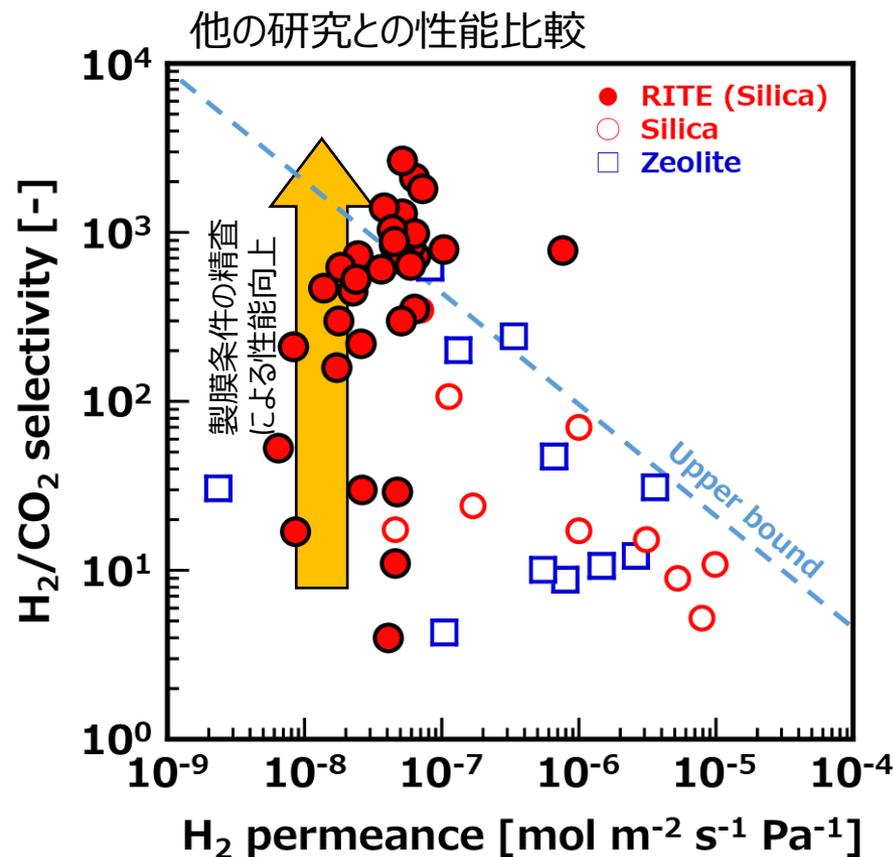
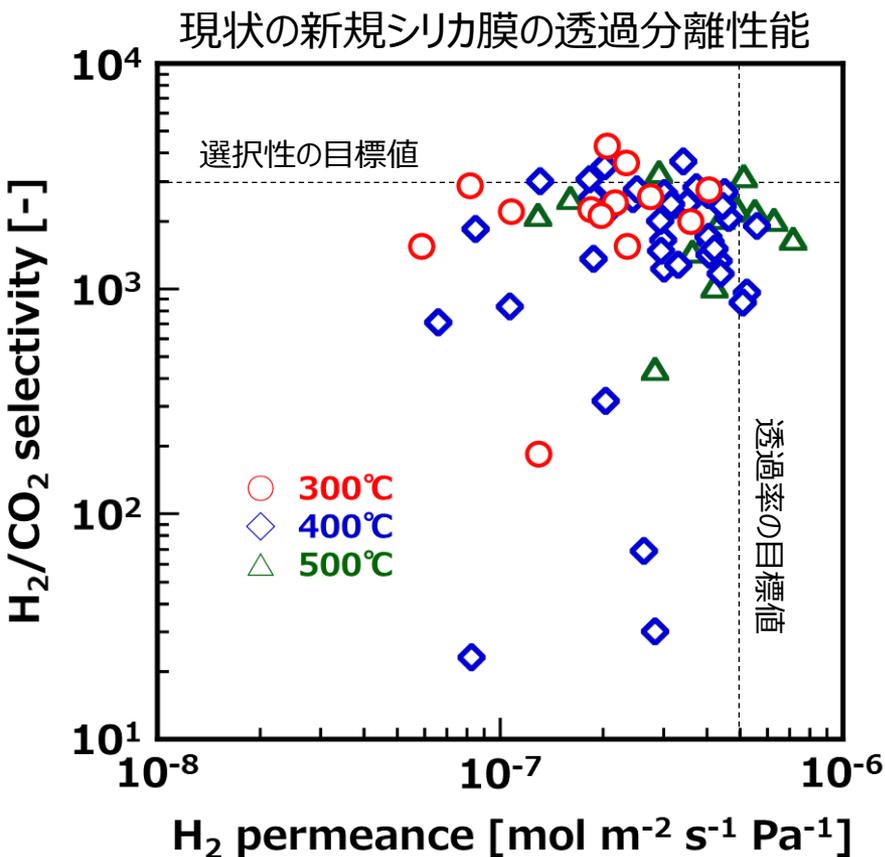
反応場の水素分圧を制御

- 必要以上の増炭、水素化を抑制

双方を備えたDual-MRへ

分離膜の高性能化（水素透過膜：シリカ膜）

反応場への水素供給を目的として、対向拡散CVD法による新規シリカ膜の製膜を検討

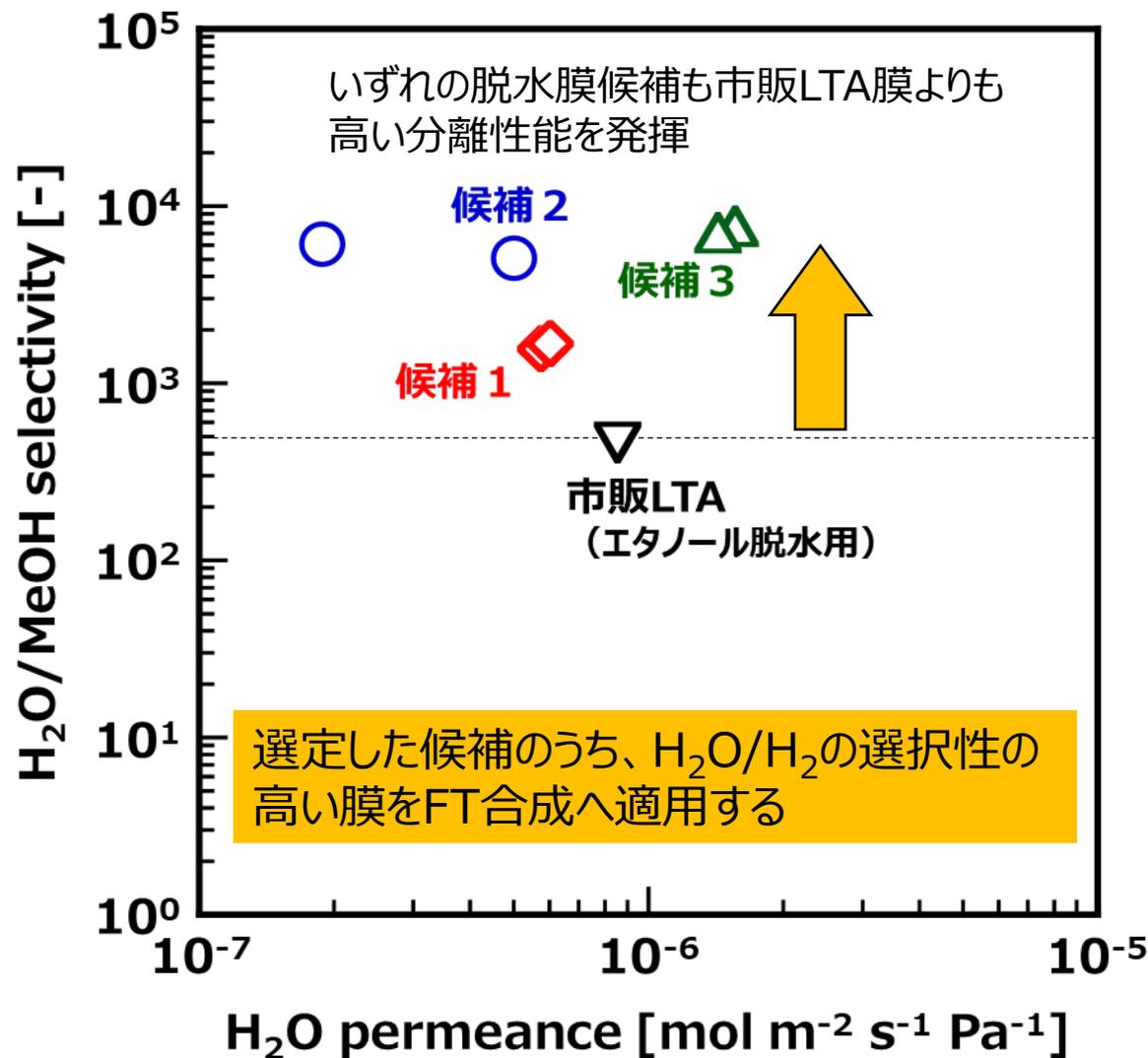


FT合成の反応温度域における透過分離性能の向上のために、製膜条件を精査中

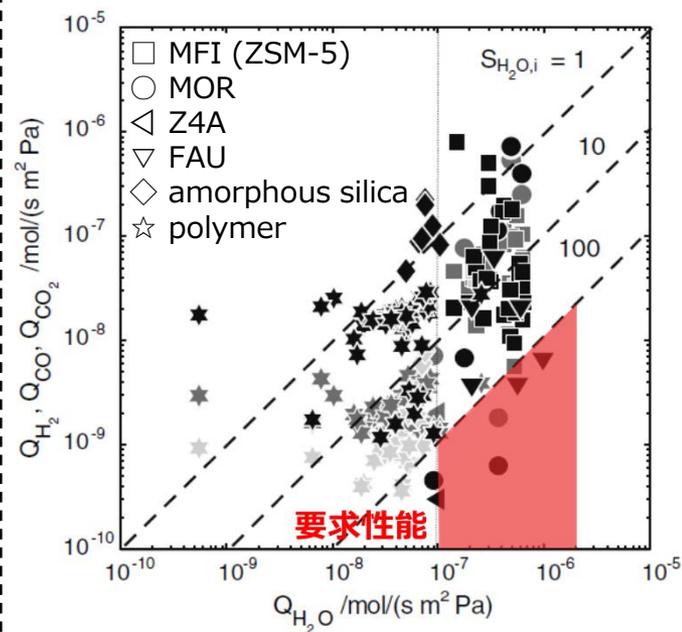
他の無機膜と比較して、高いH₂/CO₂の透過分離性能を有する新規シリカ膜の開発に成功

分離膜の高性能化（脱水膜：ゼオライト膜）

H₂O/MeOHの蒸気透過分離試験@125℃



FT合成への適用に求められる
脱水膜の透過分離性能



<H₂O perm.>
 $\geq 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$
 <H₂O/H₂ selec.>
 ≥ 75

Ref.: M.P. Rohde et al., Microporous Mesoporous Mater., 115 (2008) 123.

4. 無機膜研究センターの今後の展開

NEDO「カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発」

- ◆ メタン
- ◆ メタノール
- ◆ オレフィン類
- ◆ 液体炭化水素燃料 etc...

有効利用

水素分離膜を用いたCO₂フリーかつ低コスト水素製造技術の開発

CO₂フリー水素

NEDO「ムーンショット型研究開発事業」

分離膜の高性能化&ハイブリッドプロセスの開発

Carbon Recycling

分離・回収

貯留

CO₂排出源

カーボンリサイクルに資する分離膜技術開発を強力に推し進めていく

謝辞：本研究開発は、NEDO委託事業の一環として
実施されました。関係各位に感謝いたします。

Thank you for your kind attention!

