

# 無機膜研究センターの研究成果と 今後の計画

2021年11月10日

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目的と戦略
2. 研究部門の活動
  - ・ 主な研究テーマ
  - ・ 研究成果 ～ CO<sub>2</sub>有効利用技術開発
3. 産業連携部門の活動
4. 今後の活動

# 1. 無機膜研究センターの目的と戦略

# 1. 無機膜への期待とセンターの目的

## 無機(分離)膜の特性

- ①高い分離特性、耐熱性、化学的安定性、耐酸・塩基性  
⇒幅広い用途へ適用可能
- ②触媒と組み合わせた反応・分離一体プロセス(MR)の構築が可能 ⇒ 省エネ・省スペース



実用化産業化への期待

# 1. 無機膜への期待とセンターの目的

## センターの目的

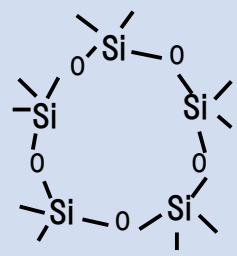
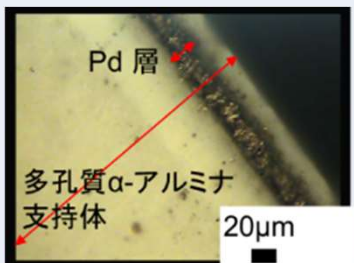
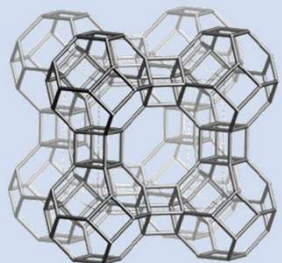
- ①無機膜を用いた**革新的環境・エネルギー技術**の実用化
- ②日本に**無機膜産業を確立するための道筋**の提示
- ③メーカー、ユーザー企業と**国費事業等共同研究の企画・推進**
- ④中堅・若手研究員への**技術伝承**

無機膜研究センター設立(2016年4月)

- 研究部門に加えて産業連携部門を設置
- 無機膜メーカー、ユーザー企業との密接な連携の下に、オープンイノベーションによって、**無機膜を用いた革新的環境・エネルギー技術**の研究開発をと実用化を一体的に推進し、その産業化を図る。現在、会員18社。

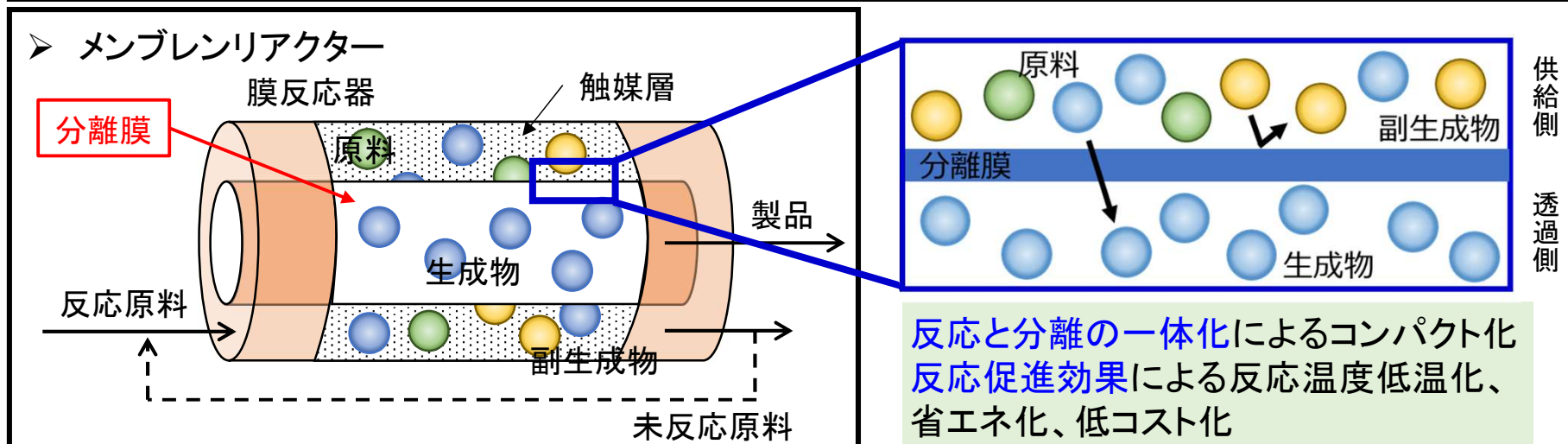
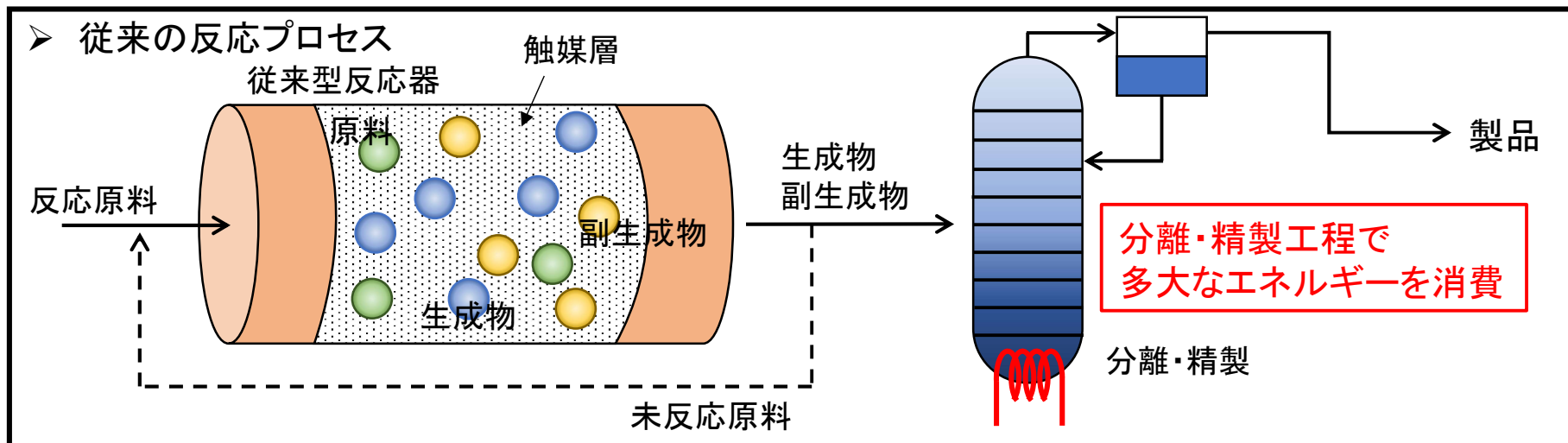
# 1. 無機膜研究センターが保有する技術

## 無機膜研究センターが保有する世界最高レベルの技術シーズ

膜種	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"> <li>◆ MCH脱水素</li> <li>◆ 水素製造</li> <li>◆ CCU技術</li> </ul>	対向拡散 CVD法	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ 膜構造設計自由度</li> <li>◆ 高い水素透過性能</li> </ul>
パラジウム	 <p>細孔内充填型</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ 水素製造</li> <li>◆ CCU技術</li> </ul>	無電解 めっき法 (RITE独自)	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ 水素以外は透過しない</li> <li>◆ 耐久性向上と コスト低減の可能性</li> </ul>
ゼオライト	 <p>結晶</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ CO<sub>2</sub>分離</li> <li>◆ CCU技術</li> </ul>	水熱合成法	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ 結晶構造に由来する均一な細孔</li> <li>◆ 特異的な吸着性能</li> </ul>

# 1. 膜反応器(メンブレンリアクター)

- 膜反応器(メンブレンリアクター)では、反応と分離が一体
- 分離・精製工程での省エネ・省スペース化が可能。



# 1. 無機分離膜の適用範囲

## • 無機系分離膜が適用可能な用途は多数存在

### CO<sub>2</sub>分離回収・有効利用技術

- ◆ CO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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)

その他、顕在化されていないものも多数



## 2. 研究部門の取り組み

## 2. CO<sub>2</sub>有効利用技術開発(CO<sub>2</sub>の有価物変換)

	現在の生産量 (国内市場規模)	CO <sub>2</sub> 削減ポテンシャル	技術的 実現可能性
メタン	30億t (国内 ; 9,200万t)	40~650億m <sup>3</sup> /year (ICEF試算)	実証レベル
メタノール	7,500万t	>3億t/year	実証レベル
DME	423万t	(メタノールから製造可能)	実証~商用レベル
ギ酸	62万t	>3億t/year	ラボレベル
オレフィン類 (エチレン、プロピレン)	<エチレン> 1.4億t (国内 ; 630万t) <プロピレン> 9,500万t (国内 ; 520万t)	5.3億t/year <sup>10</sup> (メタノールから製造可能)	ラボレベル
液体炭化水素燃料 (FT合成)	<軽油> 17億t (国内 ; 4,500万t) <ガソリン> 9.8億t (国内 ; 3,800万t)	7,000万~2.1億t/year (ICEF試算)	ラボ~ベンチレベル

## 2. 主な研究テーマ

- シリカ、ゼオライト、パラジウム膜をコア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なメンブレンリアクターの開発研究を実施

### ①CO<sub>2</sub>有効利用技術開発

- CO<sub>2</sub>を原料としたメタノール合成
- CO<sub>2</sub>を原料とした液体炭化水素燃料合成(FT合成)

### ②CO<sub>2</sub>フリー水素製造技術開発

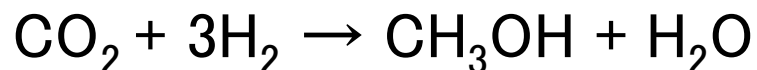
- 膜反応器を用いたメタン直接分解による  
CO<sub>2</sub>フリー水素製造技術

### ③水素エネルギー貯蔵・輸送等技術開発

- 膜反応器を用いた水素エネルギーキャリアシステム

# ①-1 CO<sub>2</sub>を原料としたメタノール合成

製鉄所などから排出されるCO<sub>2</sub>を原料とした高効率メタノール合成



＜CO<sub>2</sub>を原料としたメタノール合成の課題＞

- ◆ ワンパスのCO<sub>2</sub>転化率が低い(熱力学的平衡制約)
- ◆ 生成した水による反応阻害、触媒劣化
- ◆ 水、メタノールの分離精製工程が必要



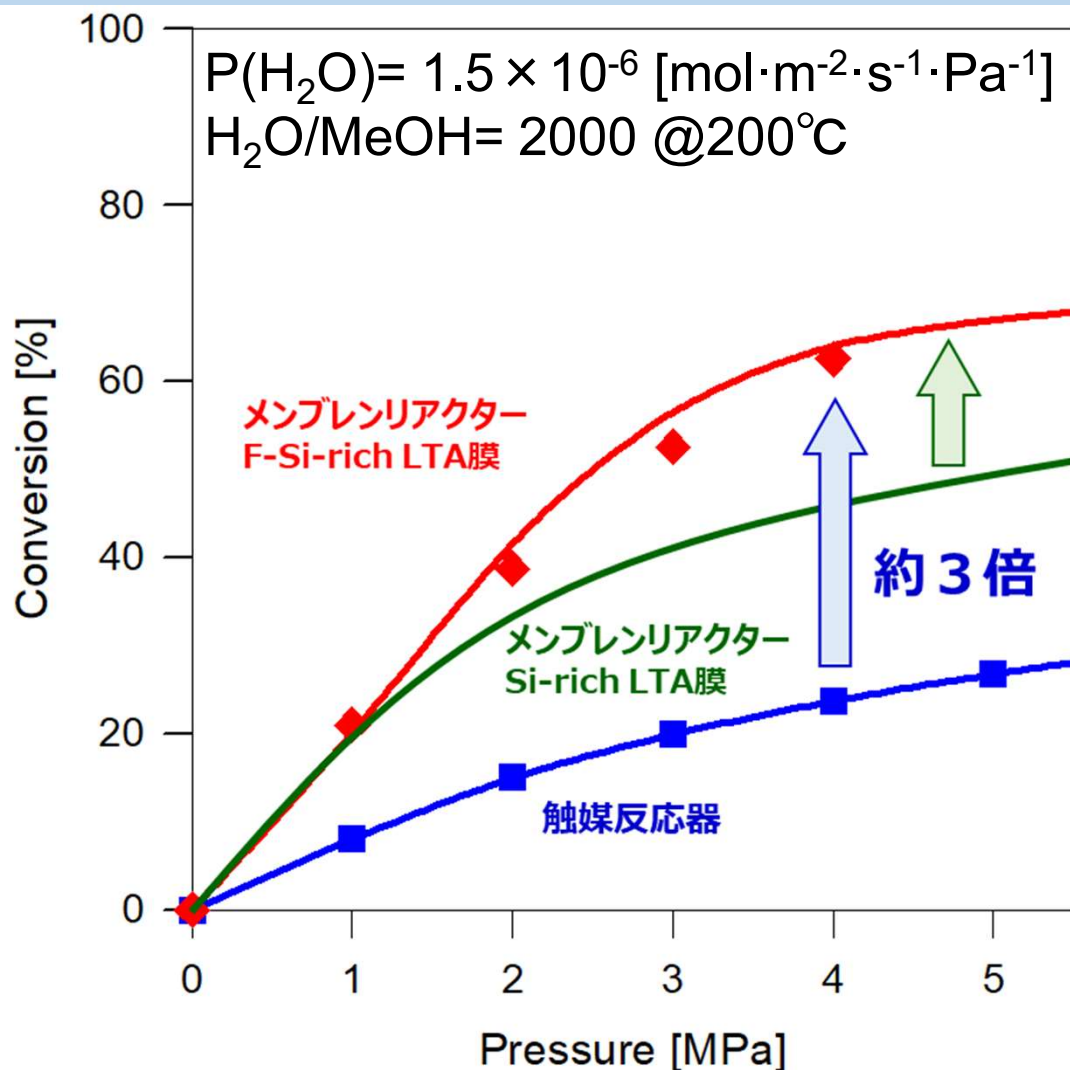
## 膜反応器の利用

＜ポテンシャル＞

- ◆ 化学品用途のMeOH使用量 5,000万t/y(2019年予測)
- ◆ 製鉄所等から排出されるCO<sub>2</sub> 7,300万t/y
- ◆ プラントでの削減量 2,710万t/y 計1億10万t/y

# ①-1 膜反応器によるメタノール合成

透過分離性能が向上した膜 (F-Si-rich LTA膜) を用いることにより、従来の触媒充填層型反応器と比較して転化率が約3倍

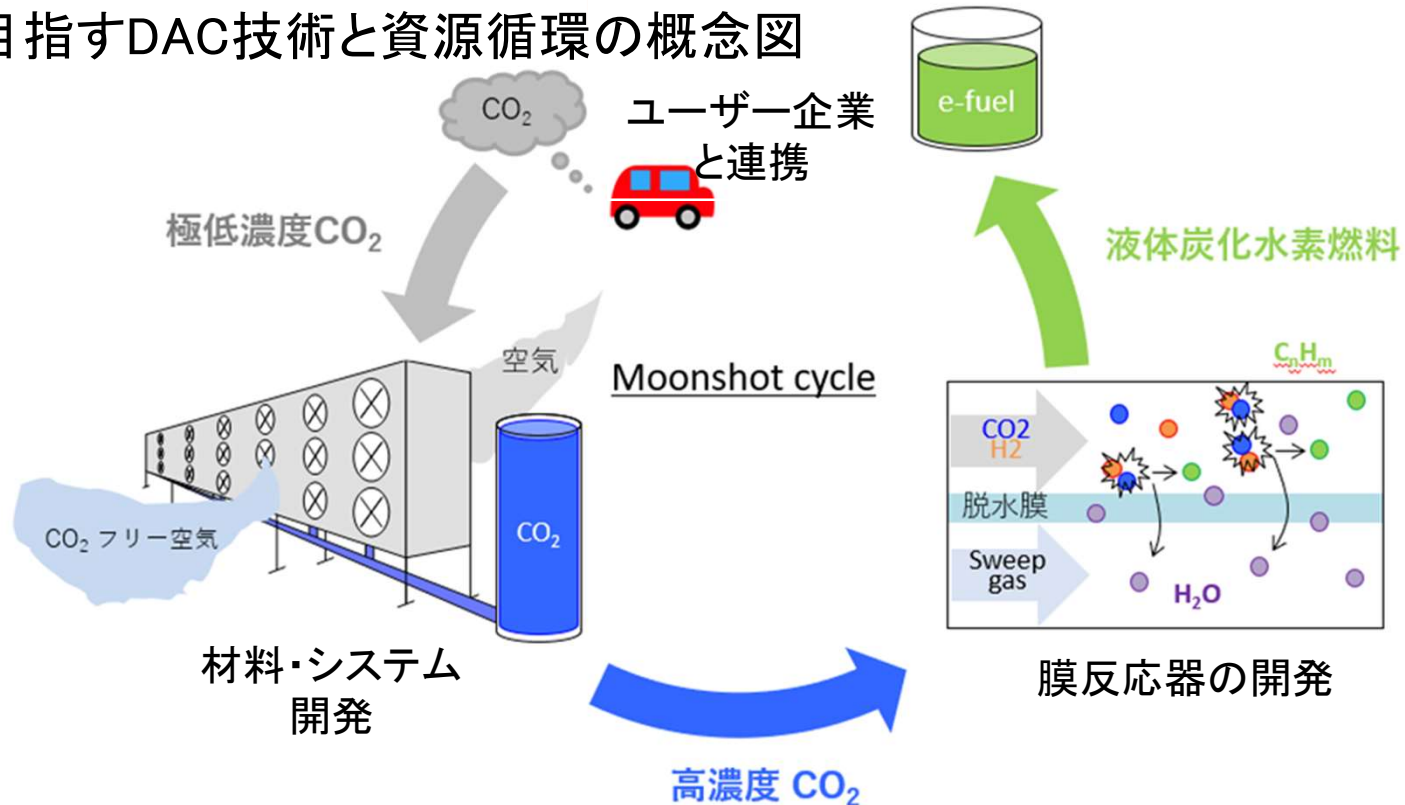


供給ガス:  $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$   
 $\text{SV}=200 \text{ h}^{-1}$   
温度:  $200^\circ\text{C}$   
圧力: 1-4 MPa

# ①-2 CO<sub>2</sub>を原料とした液体炭化水素燃料合成 ～ ムーンショット型研究開発事業

- 大気中からの高効率CO<sub>2</sub>分離回収・炭素循環技術の開発を実施

## ■ 実現を目指すDAC技術と資源循環の概念図



研究  
項目

- ①大気中からの高効率CO<sub>2</sub>回収(Direct Air Capture)技術開発
- ②炭素循環のためのCO<sub>2</sub>変換技術開発(液体炭化水素燃料合成)
- ③液体炭化水素燃料適用性、システム全体のLCA評価

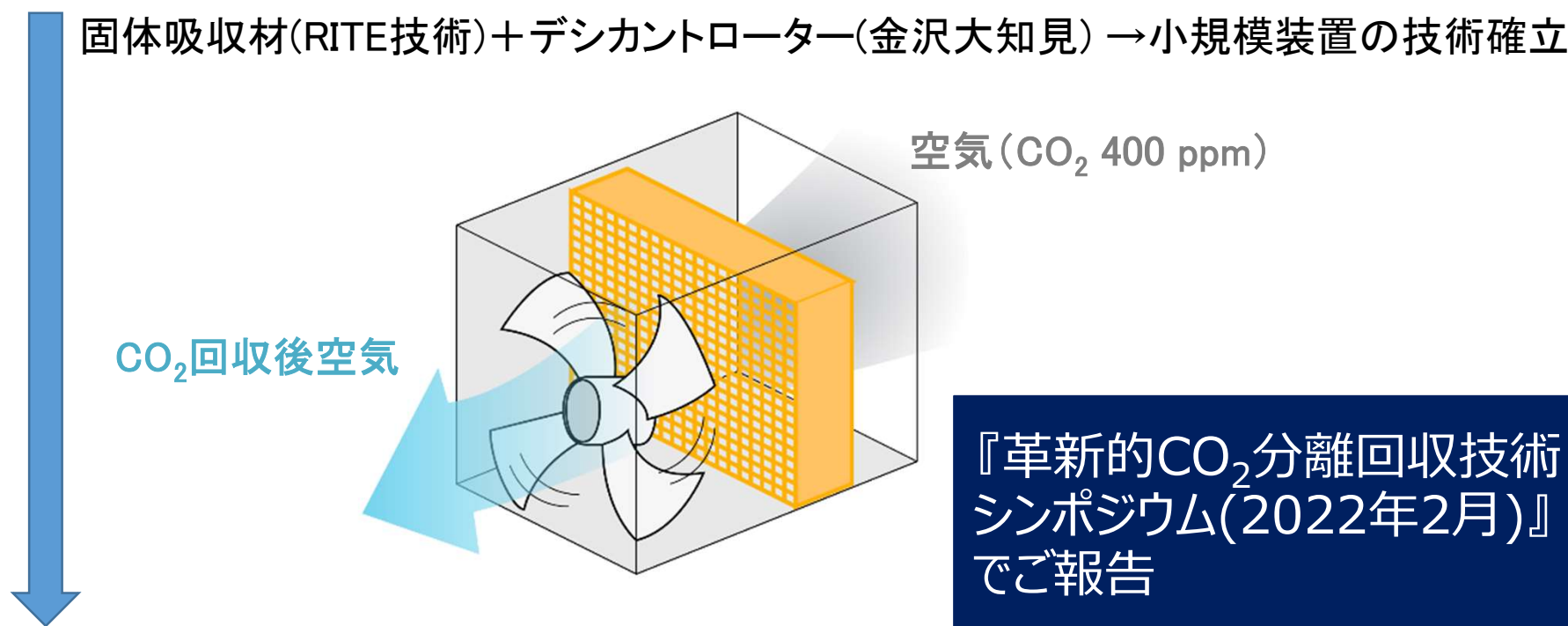
# ①-2 高効率CO<sub>2</sub>回収技術の開発

- 大気中からの高効率CO<sub>2</sub>回収技術(Direct Air Capture)の開発

材料・システム開発

2020～2024年は、基盤技術開発フェーズ

固体吸収材(RITE技術)+デシカントローター(金沢大知見) → 小規模装置の技術確立



大規模実証

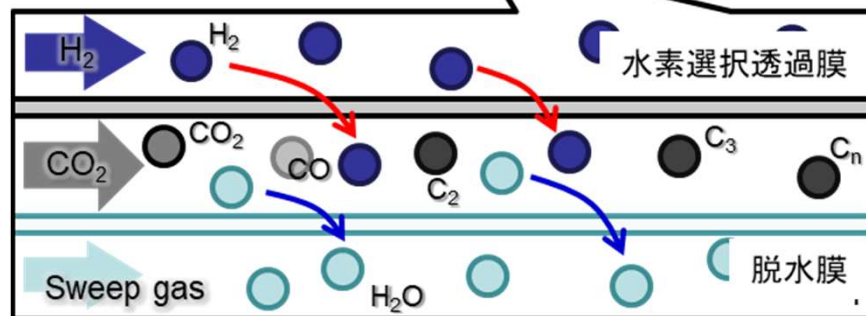
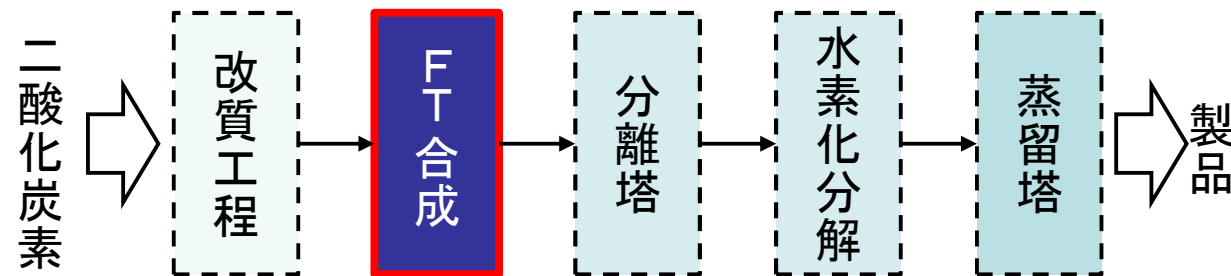
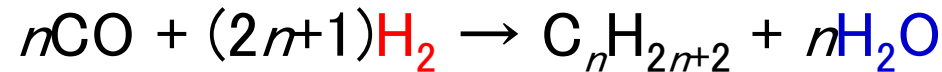
2025年以降は、パイロット試験(予定)

地球温暖化問題対策として有効なDACシステムの構築に目途

# ①-2 膜反応器を用いたFT合成

- 膜反応器を用いたCO<sub>2</sub>ダイレクト変換プロセスの実現

## ■ 膜反応器を用いたCO<sub>2</sub>のダイレクト変換



### 膜反応器の適用

- ◆ 水の除去による触媒劣化の抑制
- ◆ CO生成側に反応を促進。効率的な除熱



## ①-2 無機膜研究センターの役割

- 無機分離膜を用いてCO<sub>2</sub>から高効率かつ省エネルギーに液体炭化水素燃料を合成する膜反応器の開発

### 無機膜研究センターの役割

- ①脱水膜の開発と水素透過膜の開発
- ②膜反応器の開発
- ③最適操作条件の検討



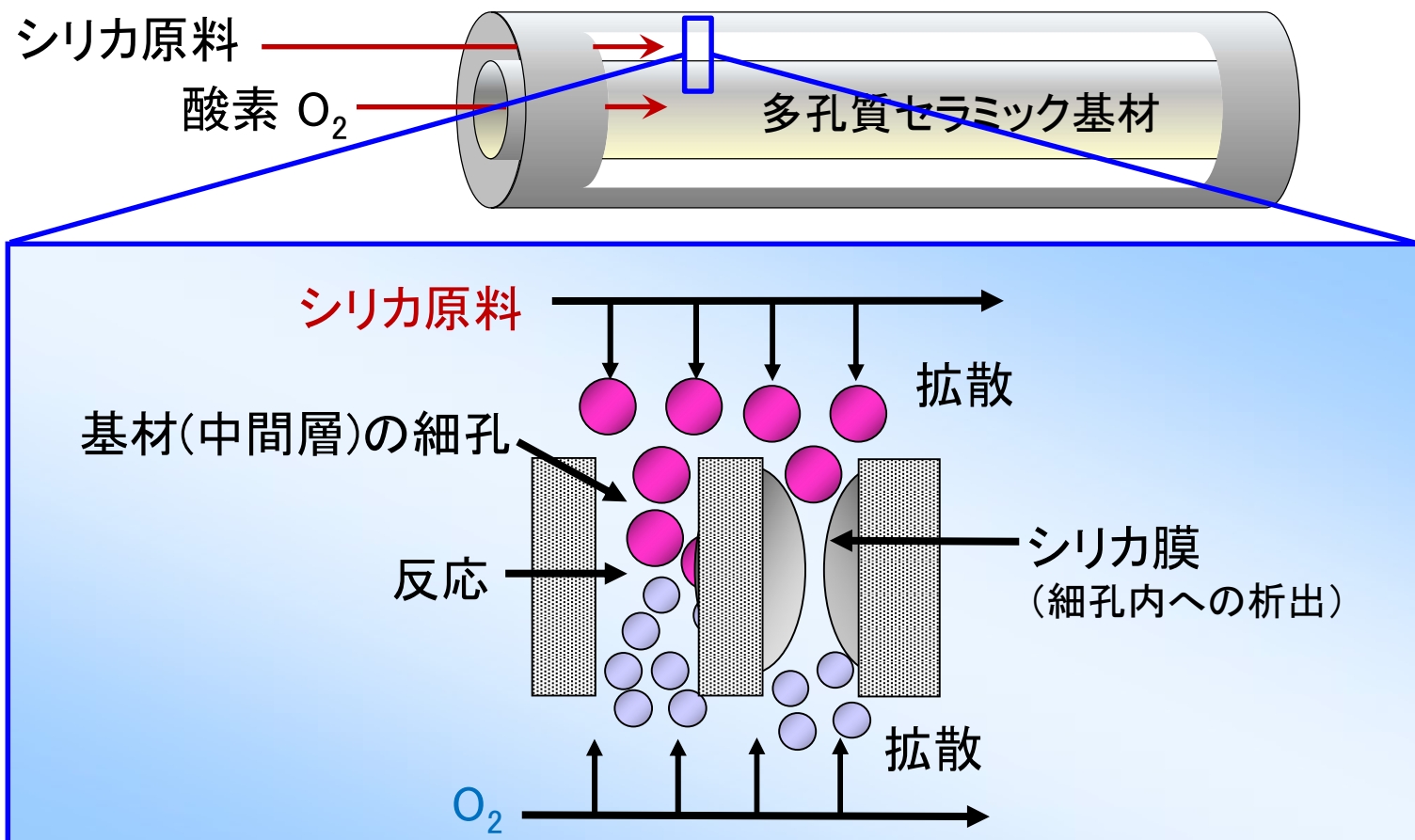
**膜反応器有効性の実証  
最適なプロセス構造の検討**

# ①-2 水素透過膜(シリカ膜)の開発

## 世界トップレベルの透過分離性能を有するシリカ膜の開発

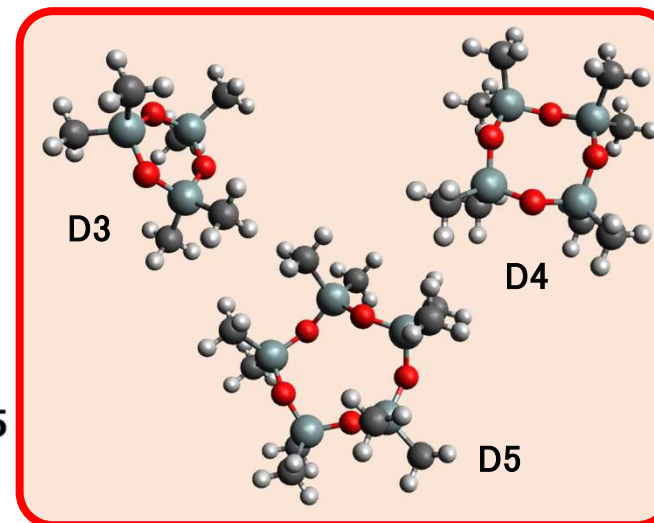
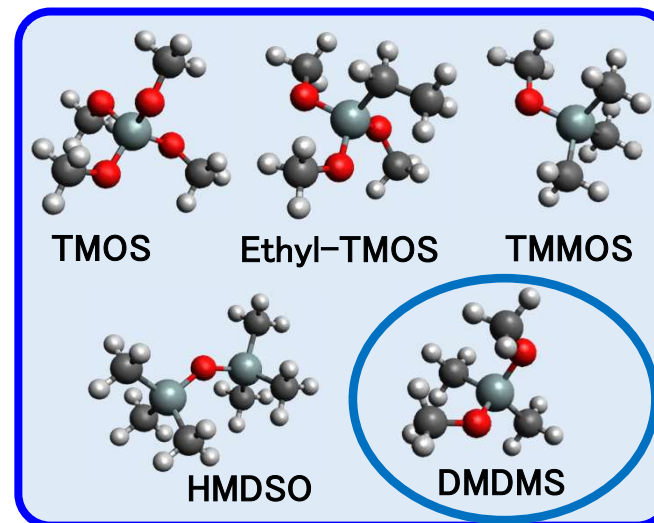
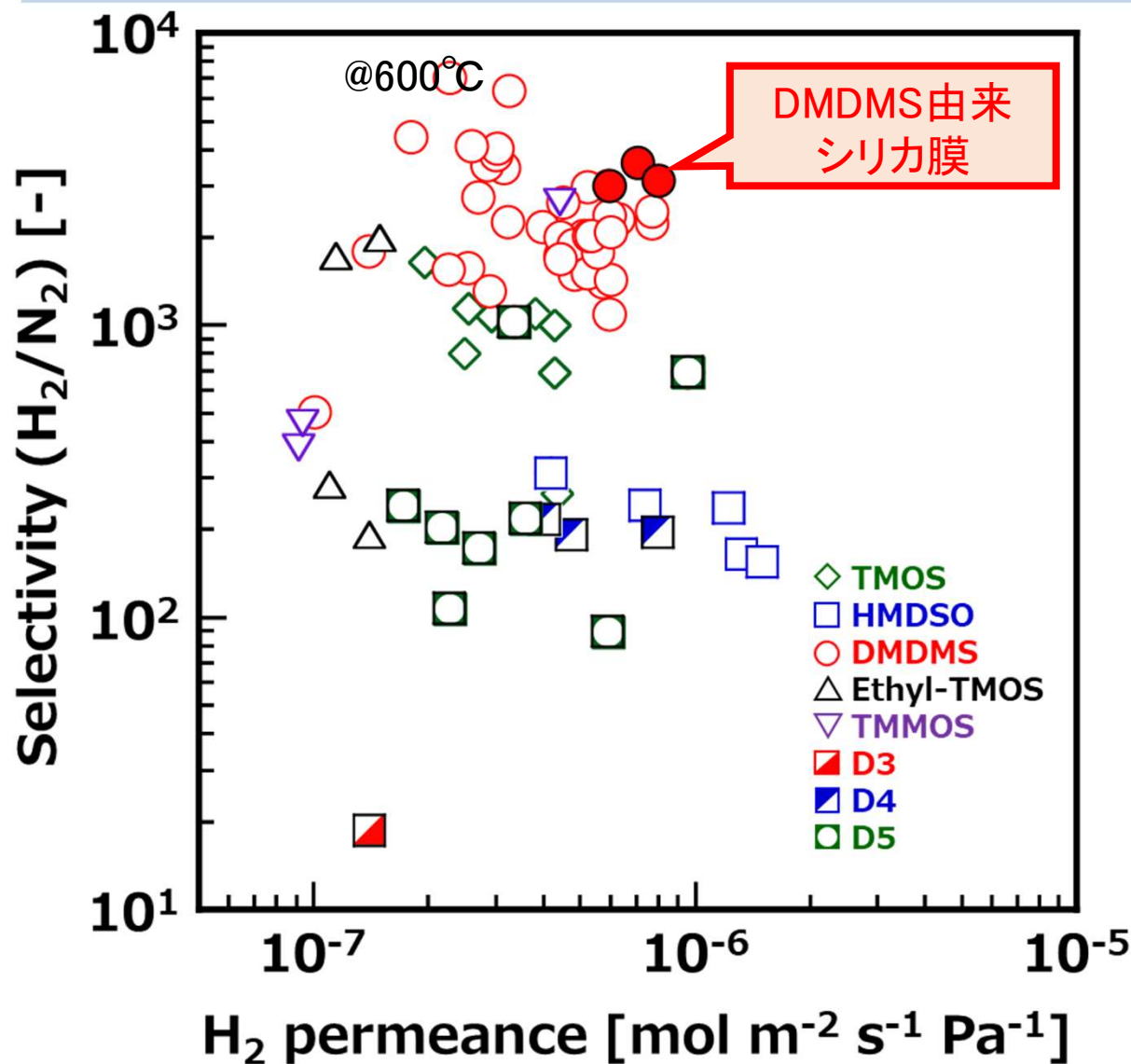
### ◆対向拡散CVD法によるシリカ膜

高い性能を有するシリカ膜を再現良く製膜することが可能



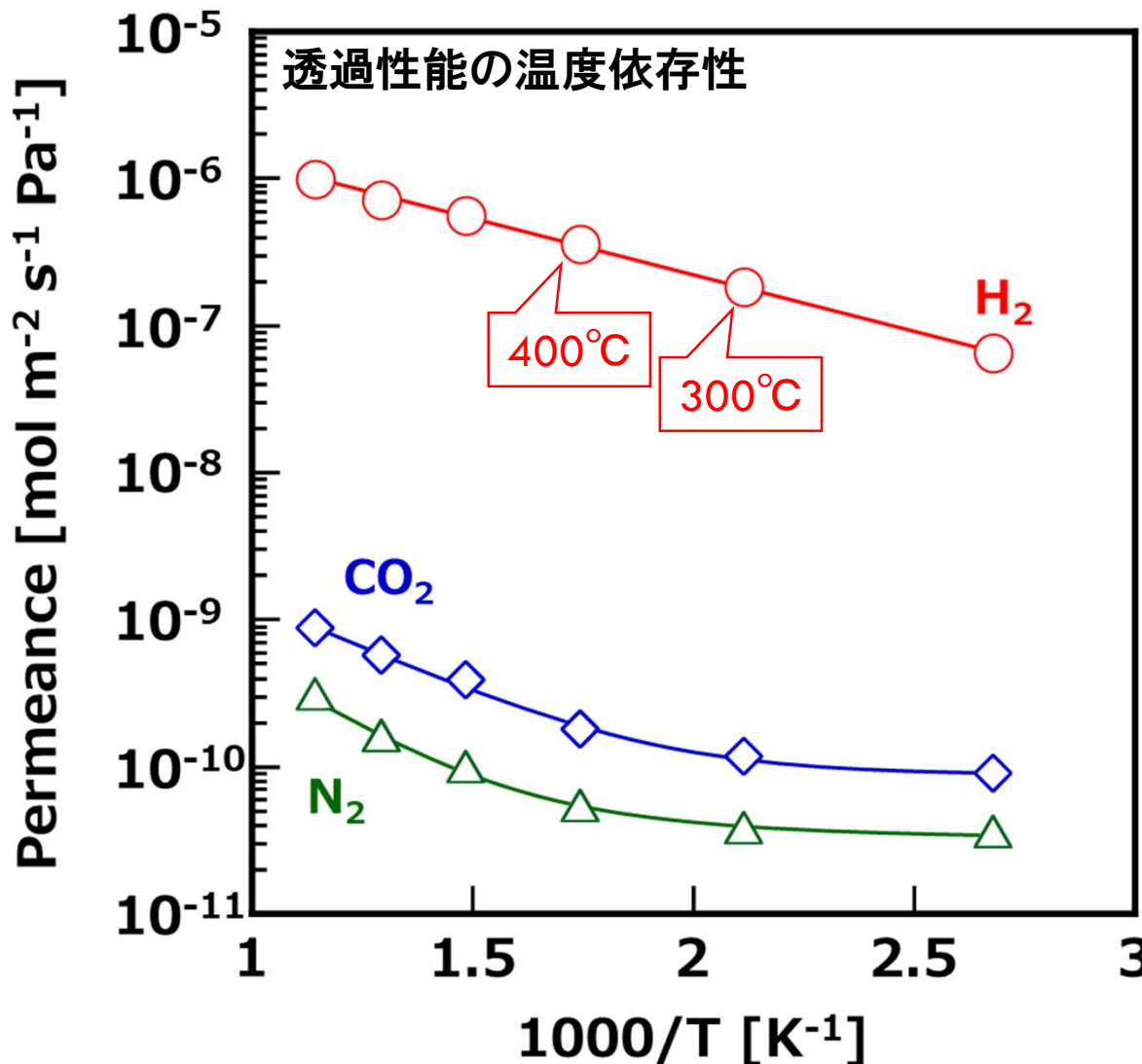
# ①-2 水素透過膜(シリカ膜)の開発

- DMDMS由来シリカ膜は高い透過分離性能を有することを確認



# ①-2 水素透過膜(シリカ膜)の開発

- 透過性能、分離係数の温度依存性を確認



permeance (m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>)

	400°C	300°C
H <sub>2</sub>	5.65 × 10 <sup>-7</sup>	3.60 × 10 <sup>-7</sup>
CO <sub>2</sub>	3.91 × 10 <sup>-10</sup>	1.87 × 10 <sup>-10</sup>
N <sub>2</sub>	1.00 × 10 <sup>-10</sup>	5.37 × 10 <sup>-10</sup>

Selectivity

	400°C	300°C
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	1,450	1,990
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5,640	6,710

<2022年度中間目標>

- ◆ H<sub>2</sub> perm. 5 × 10<sup>-7</sup>
- ◆ H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 3,000

## ②CO<sub>2</sub>フリー水素製造技術

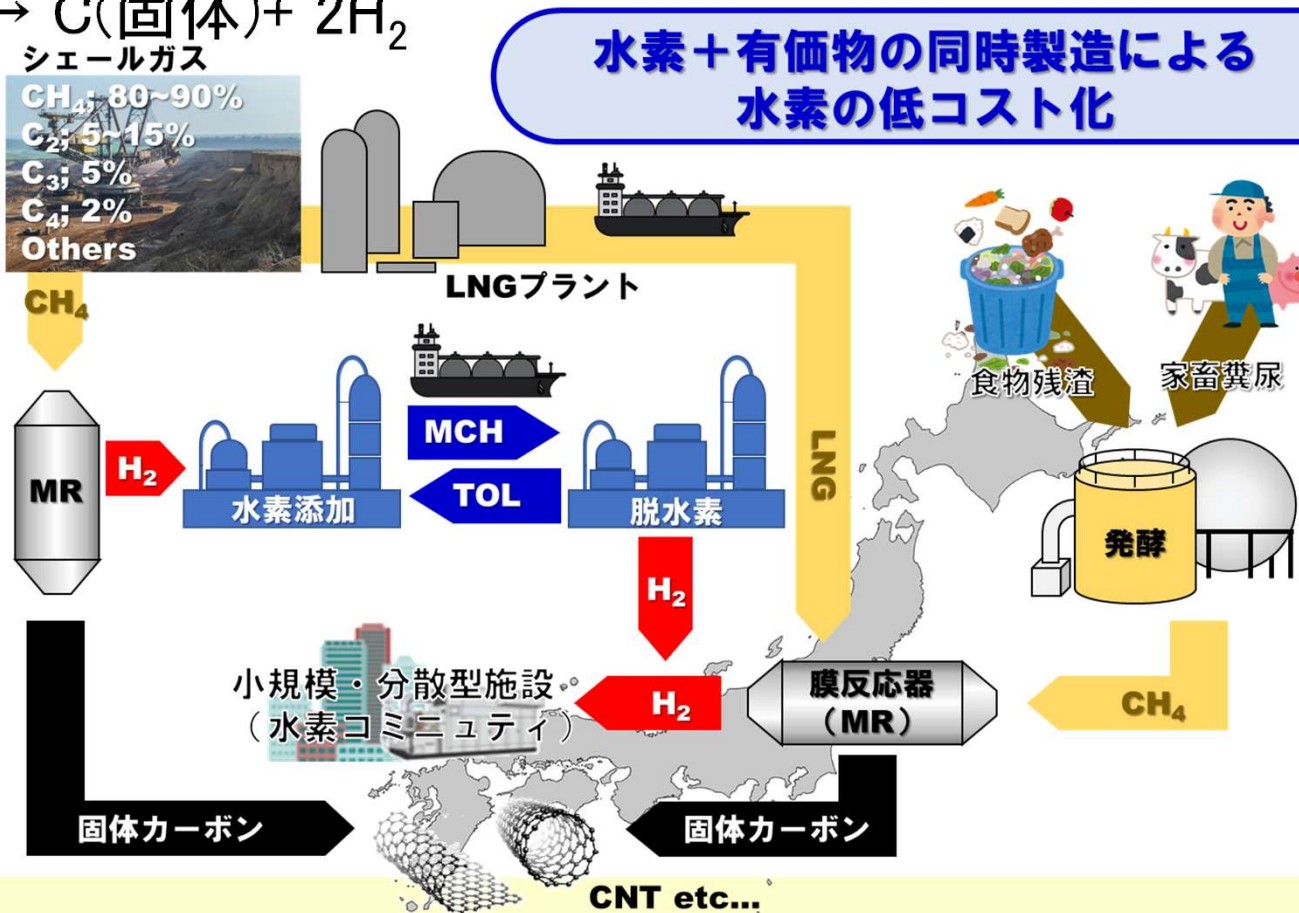
～膜反応器を用いたメタン直接分解によるCO<sub>2</sub>フリー水素製造技術

水素製造時に得られる副産物により、トータルの製造コスト低減



シェールガス

CH<sub>4</sub>: 80~90%  
C<sub>2</sub>: 5~15%  
C<sub>3</sub>: 5%  
C<sub>4</sub>: 2%  
Others

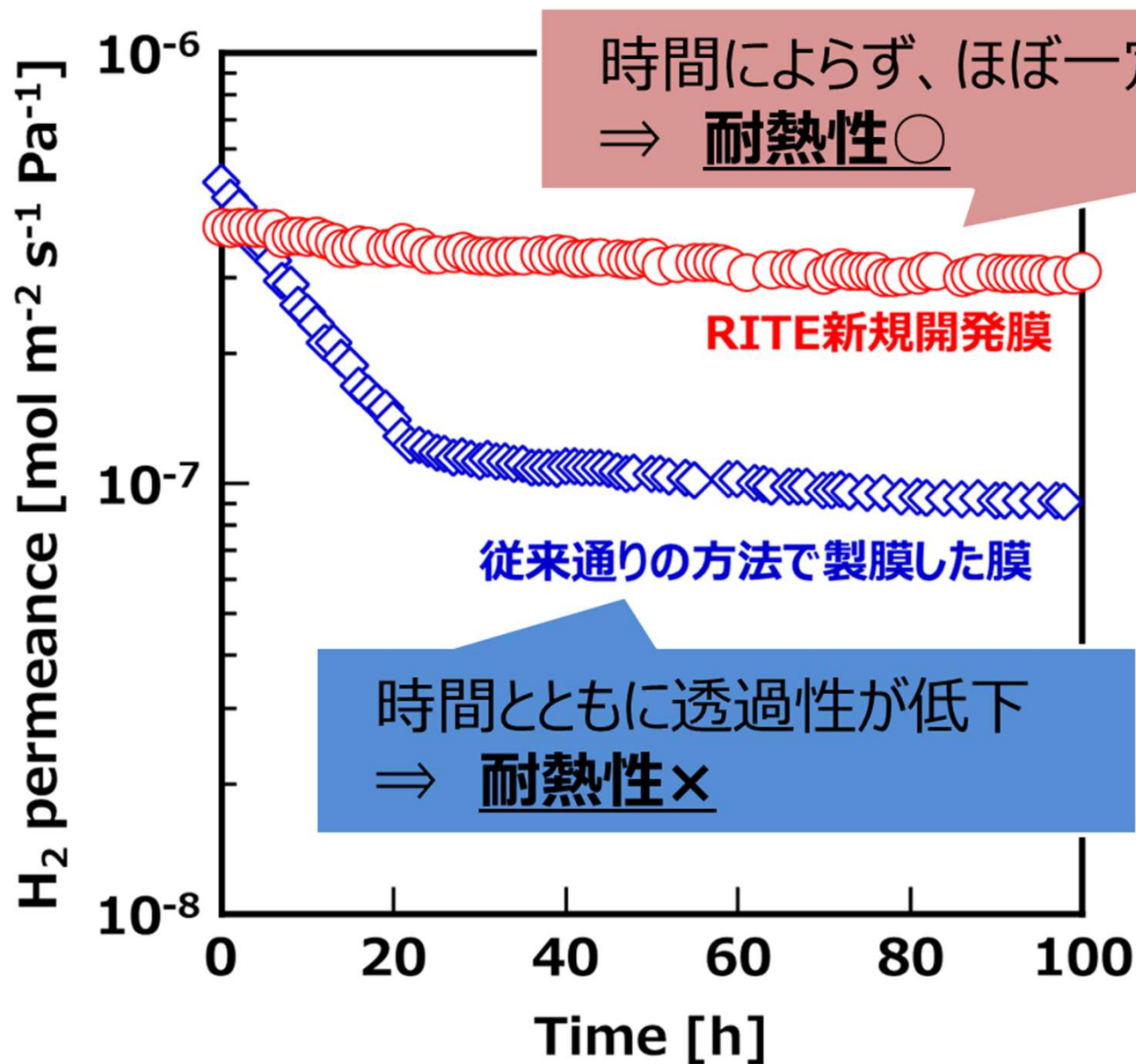


### 研究成果

- ①水素選択透過膜の開発
- ②メタン分解用触媒の開発
- ③膜反応器の適用

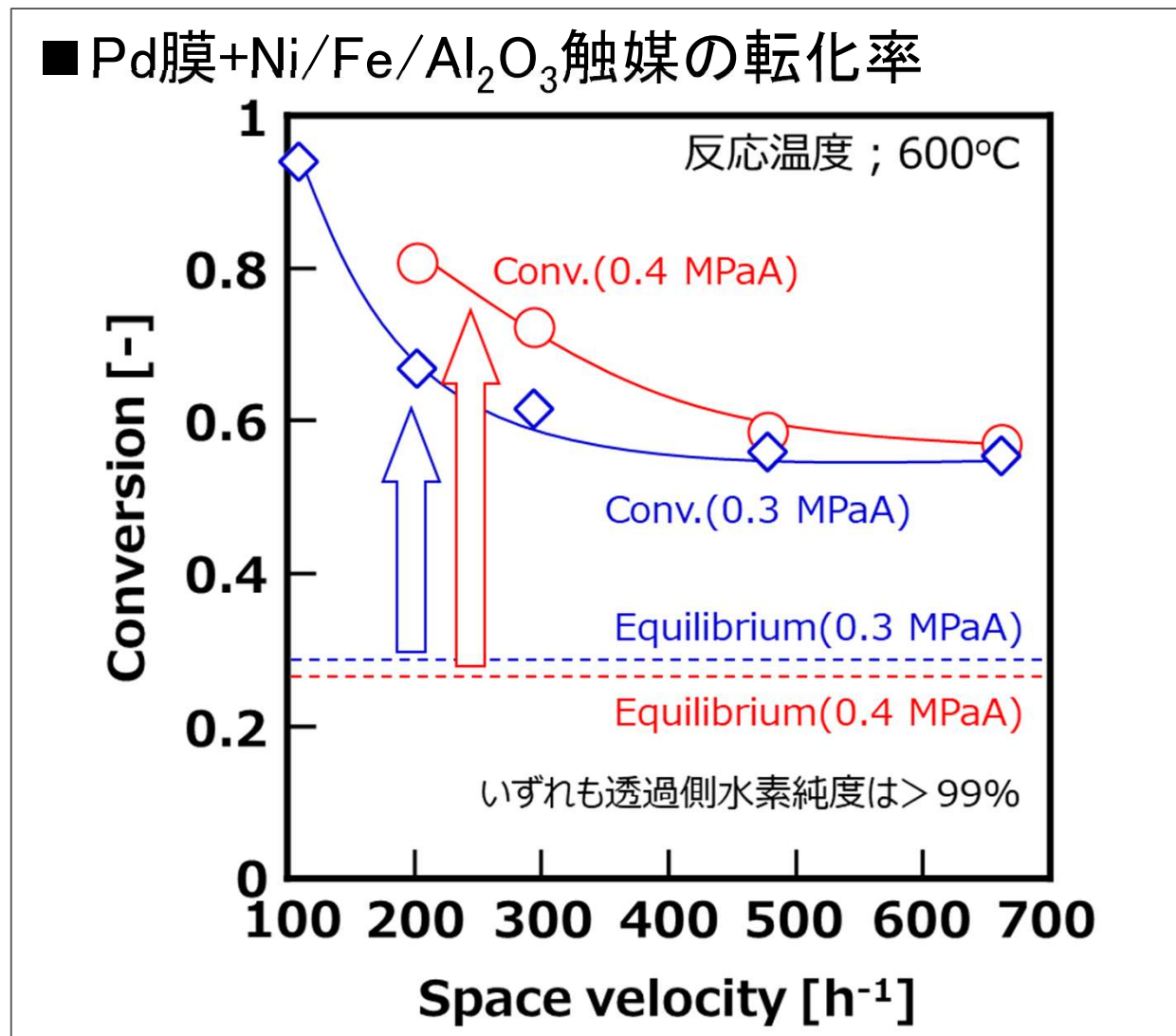


## ②水素選択透過膜の耐熱性(シリカ膜)



## ②膜反応器の適用

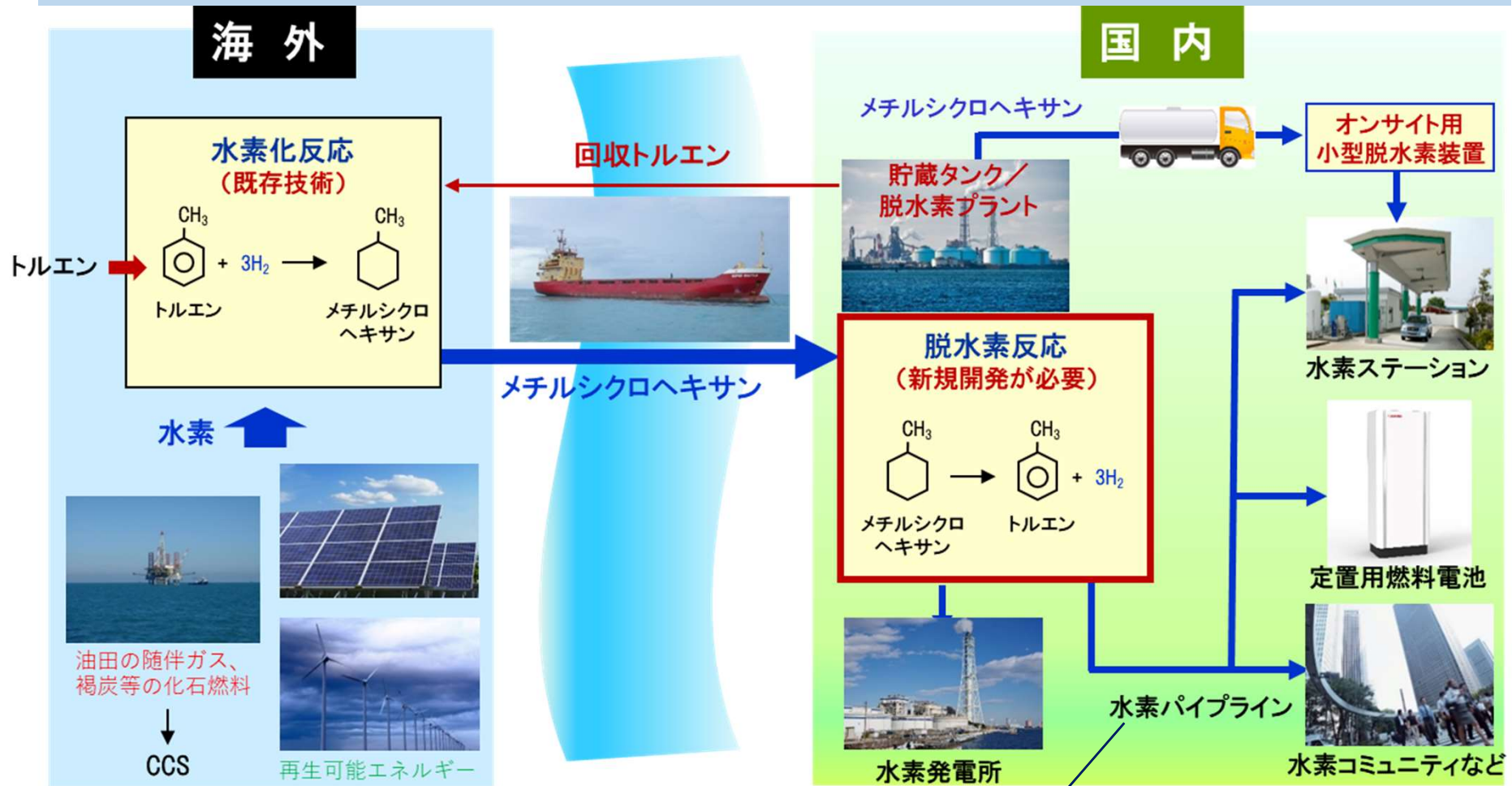
- 膜反応装置の開発及び有効性を実証



# ③水素エネルギー貯蔵・輸送等技術開発

～膜反応器を用いた水素エネルギーキャリアシステム調査・研究

水素の効率的な輸送・貯蔵技術としてMCH(メチルシクロヘキサン)脱水膜用メンブレンリアクターを開発

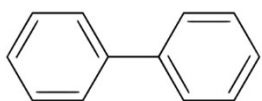
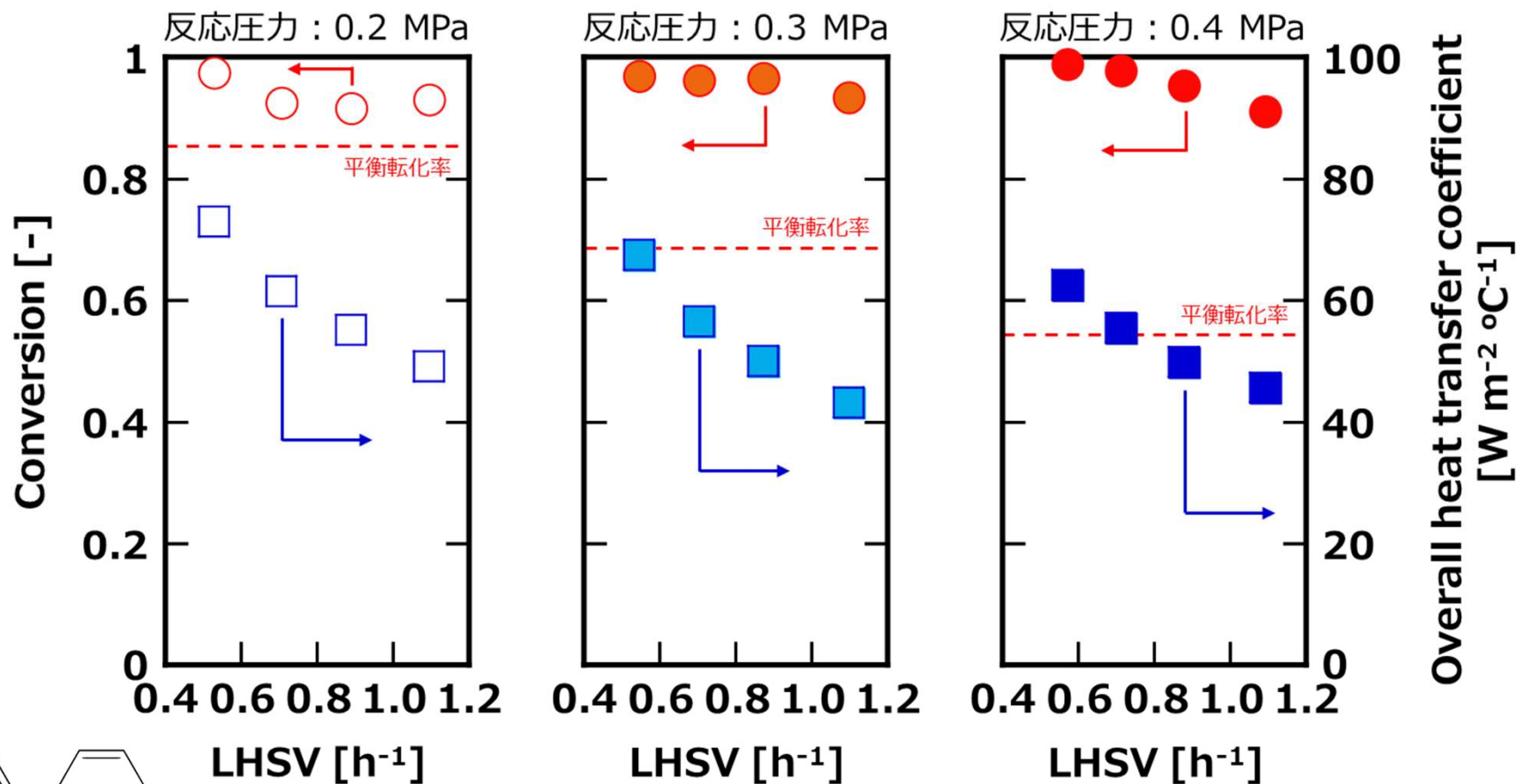


水素社会構築のためには、市街地に水素をくまなく輸送することが必要



### ③膜反応器に不純物が及ぼす影響

- 膜面への吸着の影響が大きいと考えられるビフェニルが共存した場合においても、MCH転化率への影響はほとんどない



反応原料: MCH + ビフェニル (濃度 100ppm)、反応温度: 315°C、触媒: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 3. 産業連携部門の活動

### 3. 産業連携部門の活動 ～ 産業化戦略協議会

【目的】 メーカー、ユーザー企業等の**企業会員**から構成し、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、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。

#### 【会員】

##### 分離膜・支持体メーカー

京セラ 日立造船 住友化学 三菱ケミカル イーセップ

##### 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  
JAPEX JFEスチール 大陽日酸 千代田化工建設  
東京ガス 日揮 日本ゼオン 丸善石油化学

### 3. 産業化戦略協議会の活動 ～ 研究会・セミナー

#### 膜反応プロセス研究会

目的	膜反応器の社会実装に必要な、性能・エネルギー収支・コストの比較検討を可能にする <b>計算プラットフォームの提供</b> 。プラットフォームを活用しデータを集積することにより、膜反応プロセスの検討・検証のスピードアップを図る。
概要	多成分系膜分離プロセスの性能評価および膜反応器の操作条件検討を可能にする <b>計算プラットフォームの開発</b> 。プラットフォームを活用した <b>膜反応プロセスの検討・有効性の検証</b>

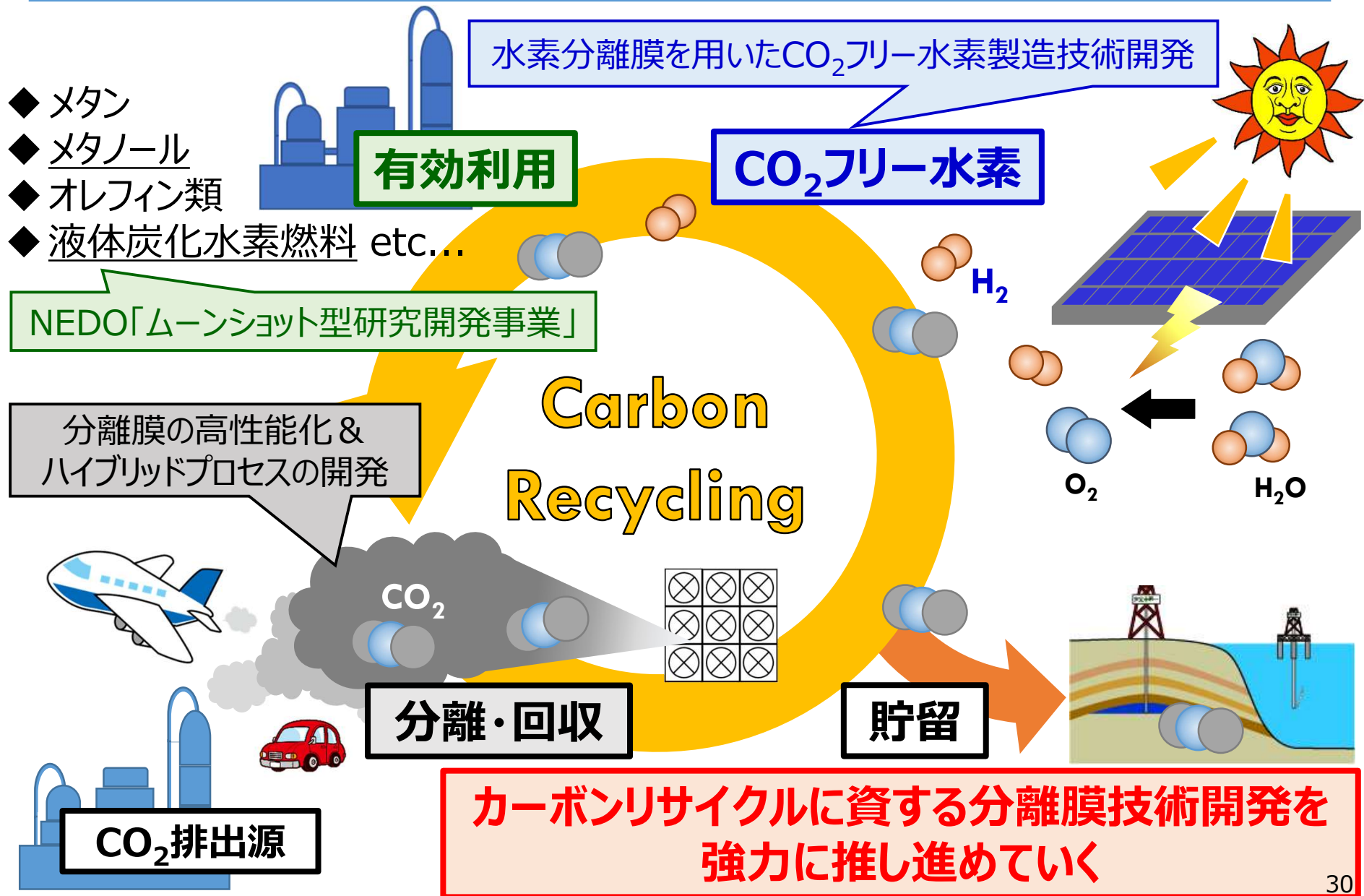
#### 共通基盤研究会

目的	無機系分離膜のビジネス化促進を目指し、分離膜性能評価手法の標準化に向けた基礎的な検討を行い、 <b>標準的な膜性能評価手法の確立</b> に資する。
概要	これまでの無機系分離膜の透過分離性能評価方法について、文献調査、企業・研究機関へのヒアリング、簡易的な試験を通じて、膜性能の過大評価も過小評価もなく、 <b>横並びで比較することのできる評価手法について議論を行う</b> 。

- 会員向けセミナーを開催し、講演内容に関連する文献・特許情報を調査し、「ニーズ・シーズ情報」として後日発信。

## 4. 今後の活動

# 4. 無機膜研究センターの今後の展開



# 謝辞

本発表の成果の一部は、以下の委託事業 及び 助成により、得られたものです。関係各位に感謝いたします。

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)委託事業

「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CO<sub>2</sub>分離回収・炭素循環技術の開発」

「水素利用等先導研究開発事業

／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<sub>2</sub>フリー水素製造技術」

「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」

一般財団法人トヨタモビリティ基金

「水素社会構築に向けた革新研究助成

／ MCH 水素キャリアにおける高耐久・高効率膜反応器の実用検討」

ご清聴ありがとうございました。