

未来社会を支える温暖化対策技術シンポジウム in 関西

『カーボンリサイクルにおける無機膜の役割と
センターの取り組み』

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
瀬下 雅博

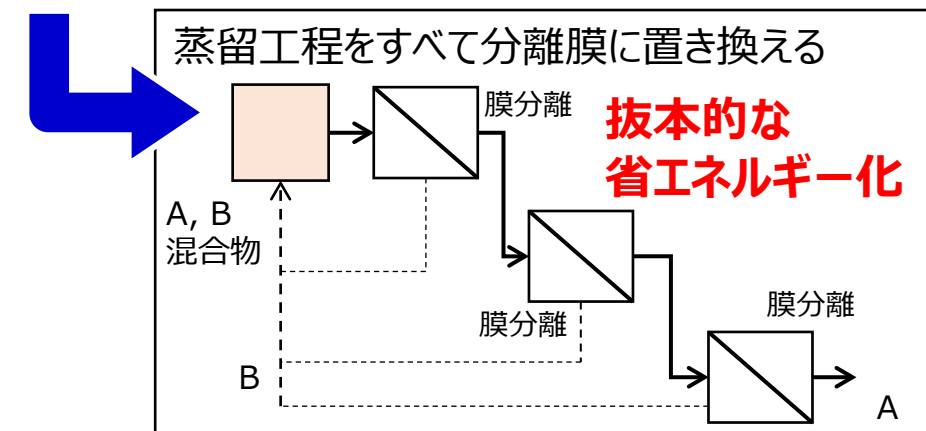
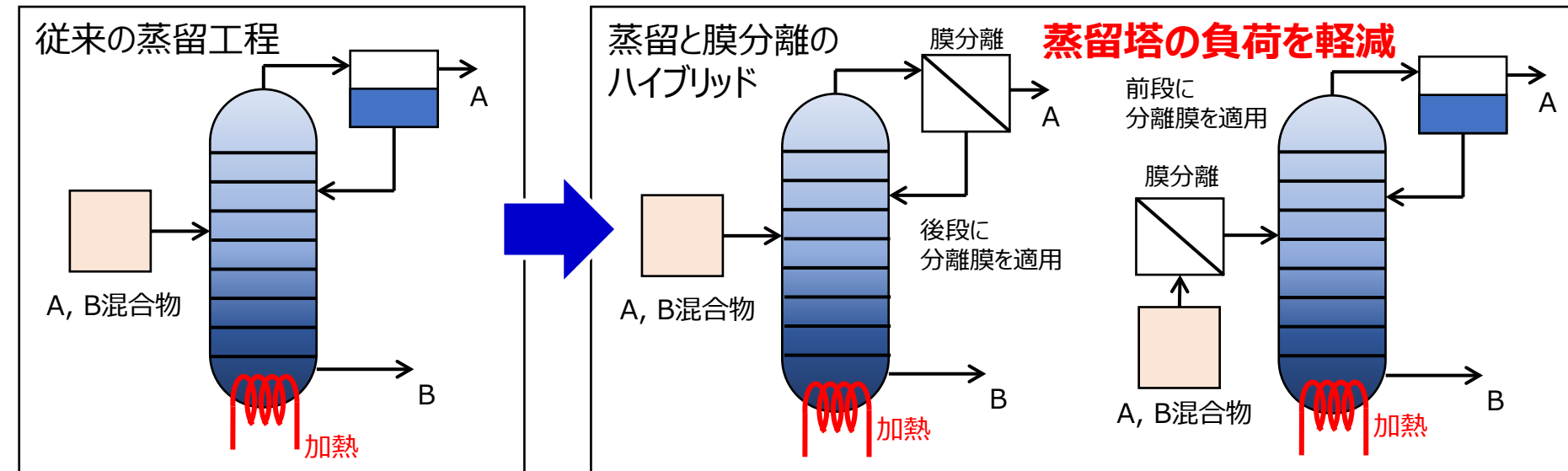


無機系分離膜技術のメリット

膜分離技術は、省エネルギー化が期待できる技術

化学産業の中でも蒸留工程のエネルギー消費を低減させることが社会的な課題

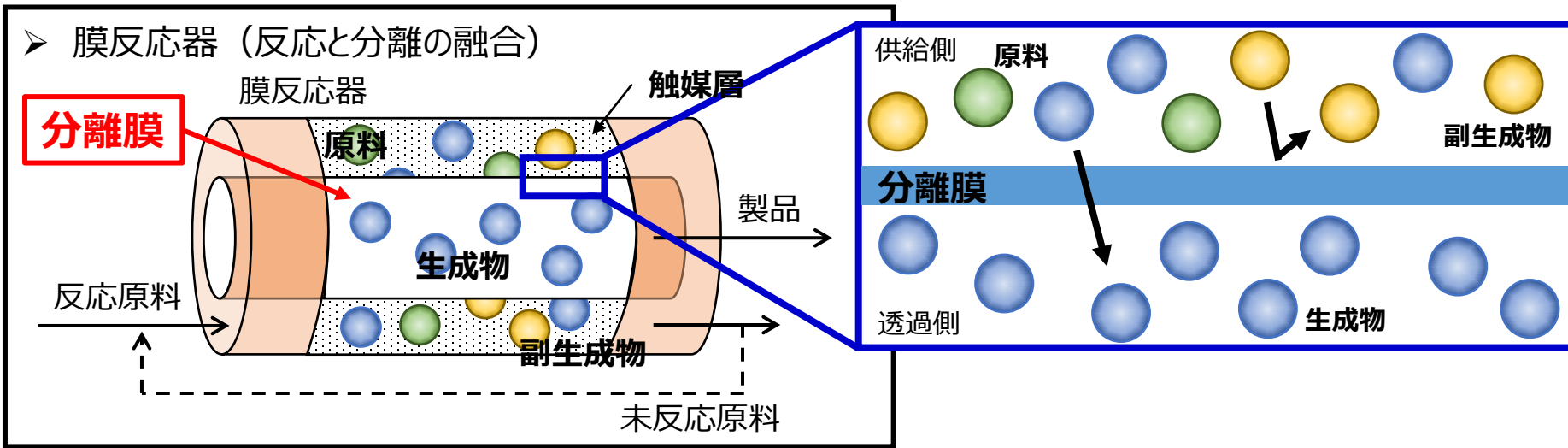
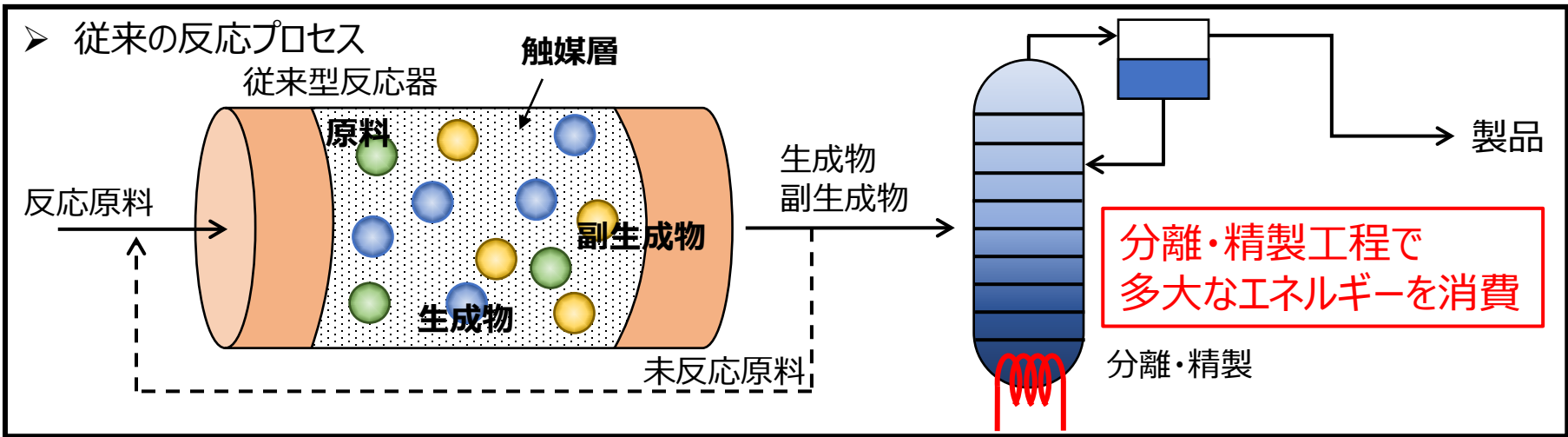
(蒸留操作による分離・精製プロセスは化学・石油産業分野の消費エネルギーの約40%を占める)



	耐性	コスト	分離対象
多孔性無機膜	耐熱；○ 耐化学；○ 耐圧；○	△	脱水, 炭化水素, 水素, 酸素, 二酸化炭素
金属膜 (Pd膜など)	耐熱；○ 耐化学；△ 耐圧；○	×	水素
有機膜	耐熱；×	○	脱水, 水素, 酸素, 二酸化炭素

膜反応器 (MR : Membrane reactor)

➤ 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

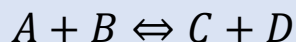
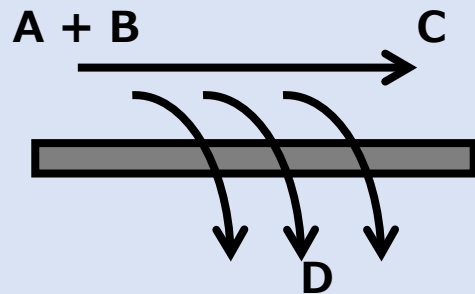


膜反応器の分類

➤ 目的物質を引き抜くExtractor、膜を介して反応原料を供給するDistributor、膜の細孔を反応場とするActive contactor

【Extractor】

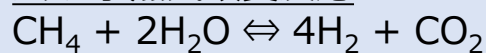
平衡制約のある反応系に有効



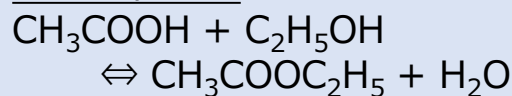
目的物質あるいは不純物を
反応系外に除去

ex)

メタン水蒸気改質反応

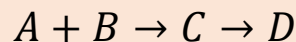
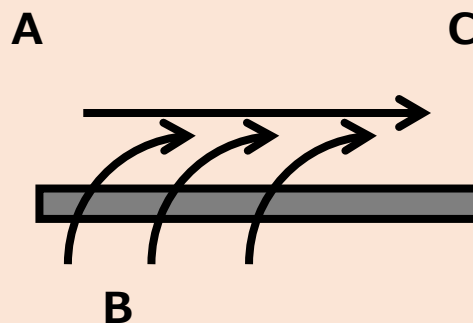


エステル化反応



【Distributor】

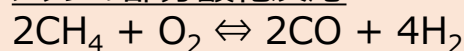
逐次的に起こる反応系に有効



反応原料の供給量を制御

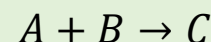
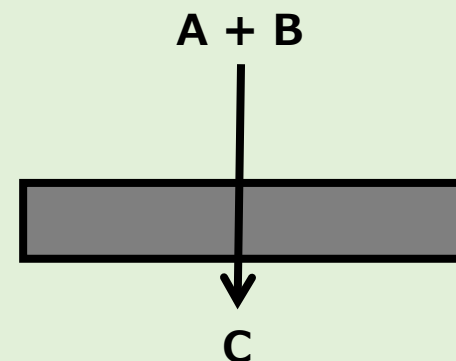
ex)

メタンの部分酸化反応



反応場に酸素を供給する量を制御し、
完全酸化を抑制

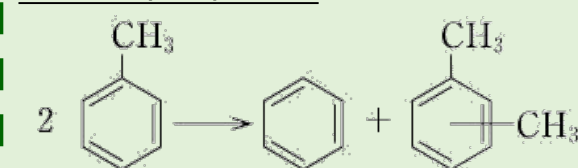
【Active Contactor】



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

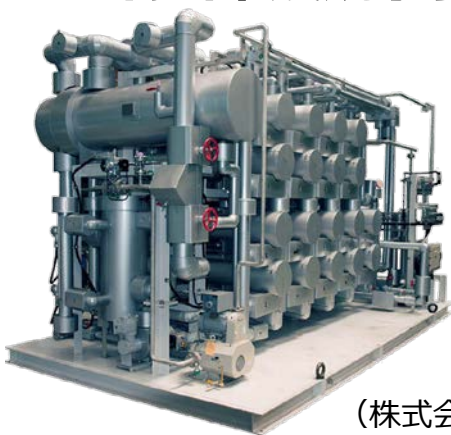


パラ体の選択性が向上

無機系分離膜の実用化例

- アルコールの脱水（低温系）などで実用化されている
- 高温・高圧系への適用が可能となれば、拡大の余地が大きい

<ゼオライト膜脱水装置>



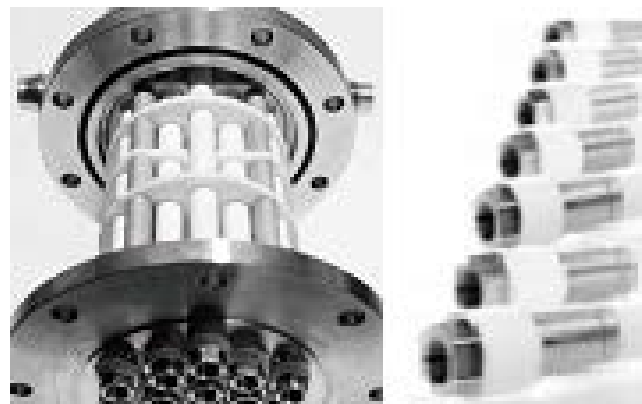
日本初の無機分離膜 実用化例

膜を用いることで、従来の蒸留法と比べ、エネルギーの大幅な削減が可能

- バイオエタノール製造用脱水用途
- 有機溶剤などの脱水用途

(株式会社三井E&SパワーシステムズHPより引用)

<工業用ゼオライト膜>



ゼオライト膜を用いた脱水プロセス

世界で70件以上の実績
省エネルギー効果、増産効果が期待できる
溶剤回収・脱水プロセスにも最適
(三菱ケミカル株式会社HPより引用)

<アルコール濃縮>



ゼオライト膜を用いた アルコール濃縮

加熱する蒸留では成し得なかった旨味成分、香り成分を残したまま脱水することが可能

(西野金陵株式会社HPより引用)

RITE無機膜研究センターでは、**気体分離を対象に高温・高圧系へ適用可能な分離膜開発**を行うとともに、**反応と分離を一体化した膜反応器の開発**にも取り組んでいる

無機系分離膜の適用範囲

- 脱水用途以外にも無機系分離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）

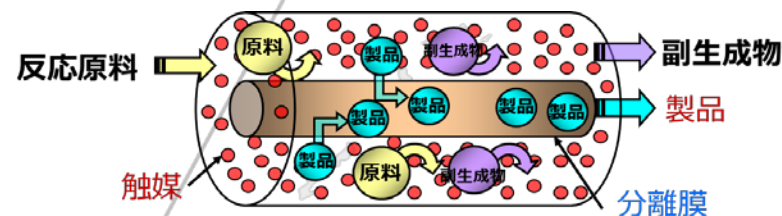
- ◆ 水／アルコール分離（膜分離）
- ◆ 水／有機酸（膜分離）
- ◆ ……

その他

ガス化プロセスへの適用

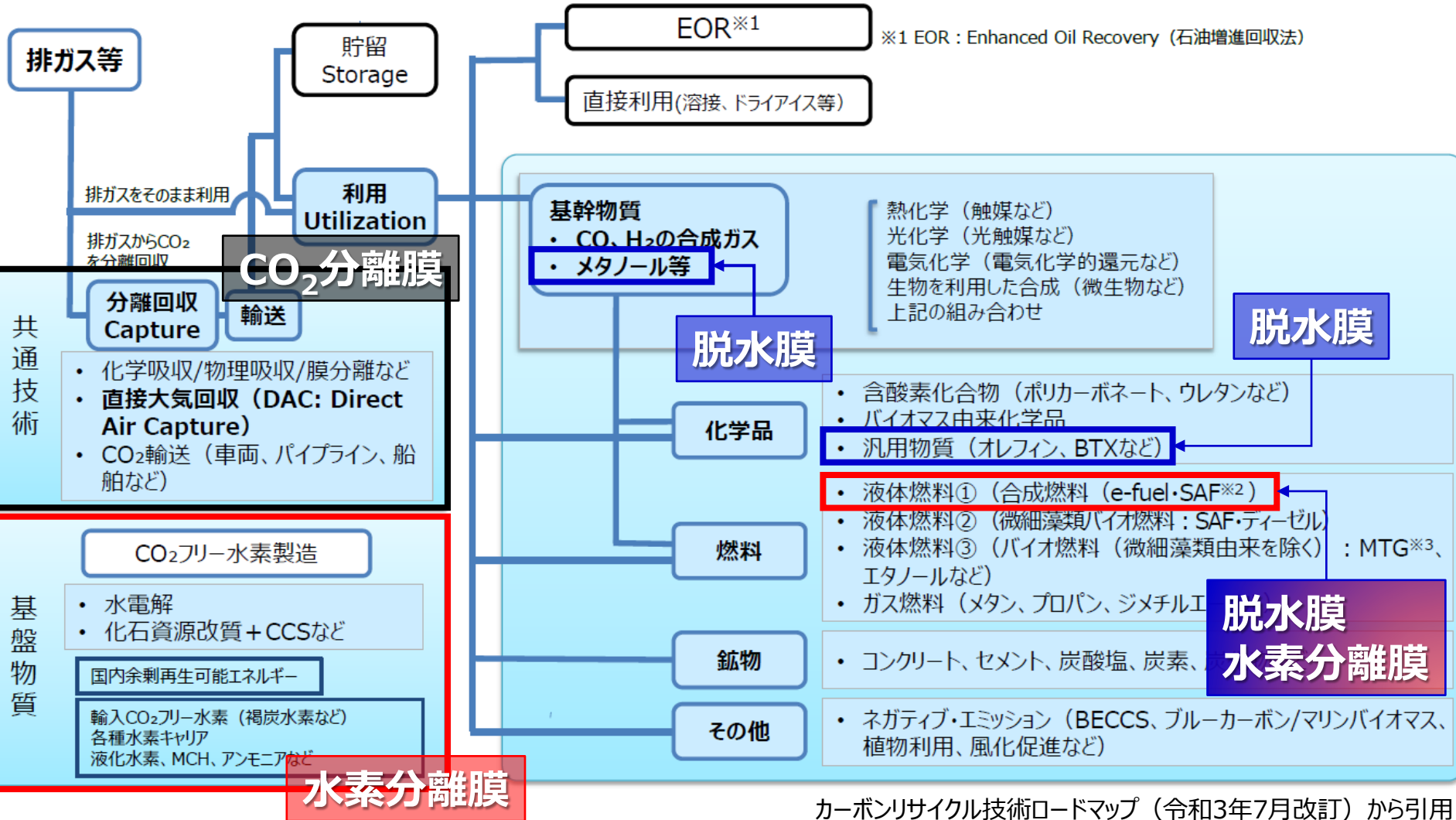
- ◆ COシフト反応（膜反応器）
- ◆ ファインケミカル合成
- ◆ エステル化・アミド化（膜反応器）

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



カーボンリサイクル技術への無機分離膜の適用可能性

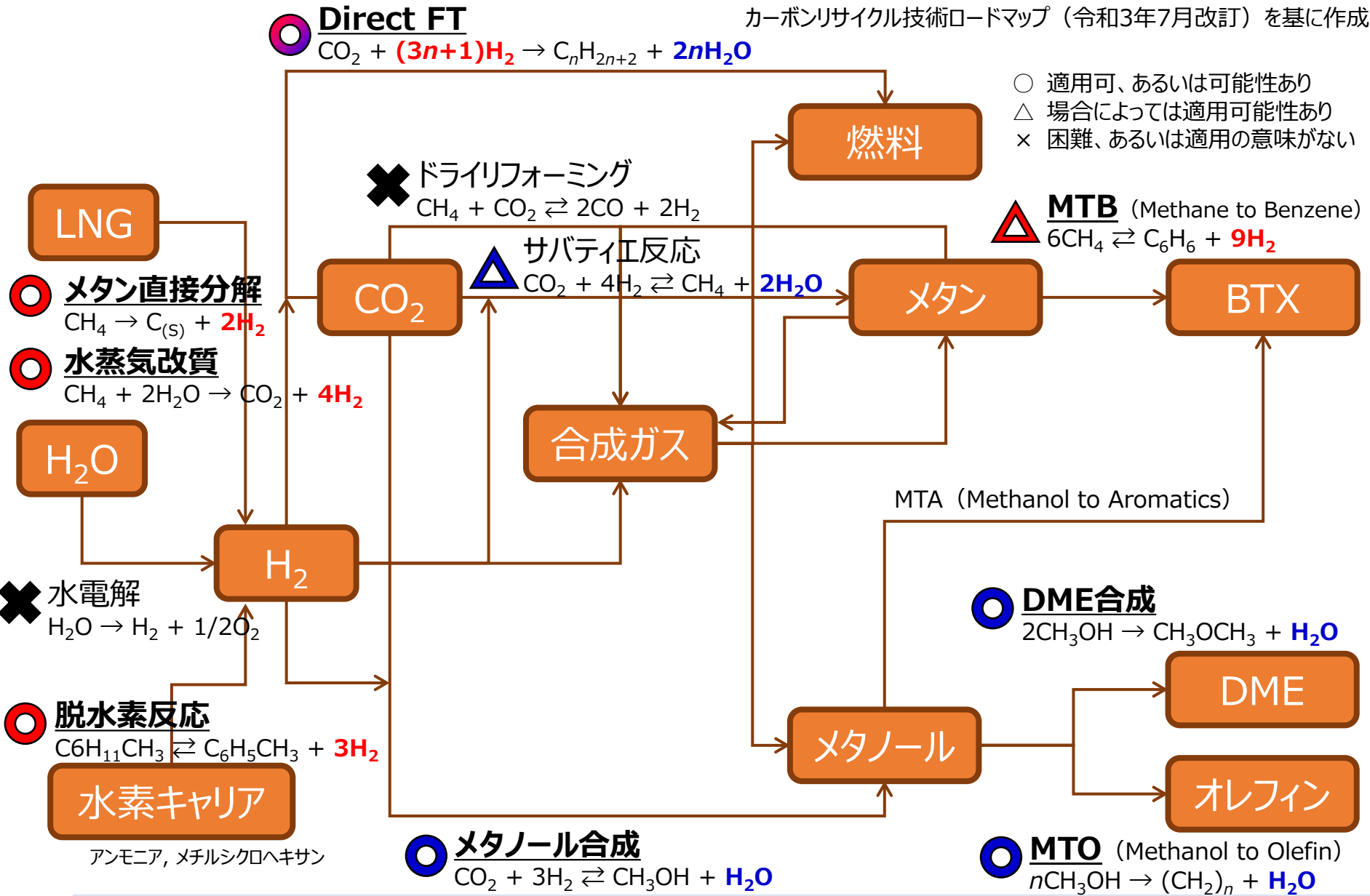
CO₂分離膜、水素分離膜、脱水膜の開発が重要



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) から引用

CO₂の水素化による有効利用のフロー（水素製造含む）

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）を基に作成



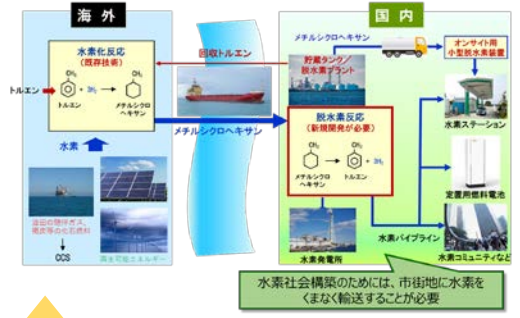
無機膜研究センターの取り組み

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型メンブレンリアクターの開発

本講演

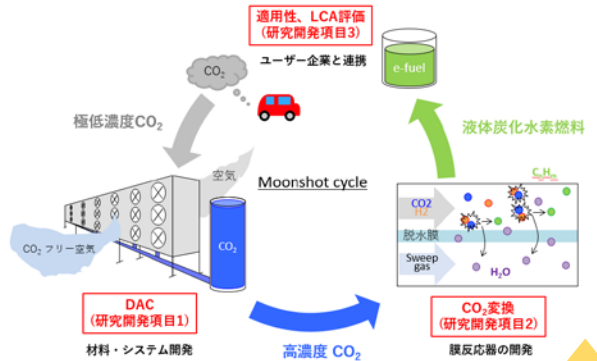
◆ CO₂フリー水素製造・貯蔵技術開発

- ✓ “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



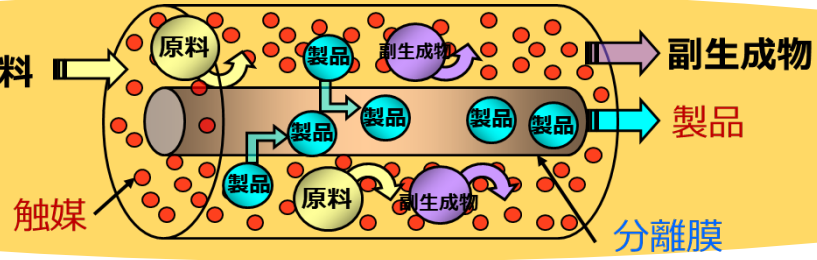
◆ CO₂有効利用技術開発

- ✓ 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

CO₂有効利用技術（CO₂の水素化による有価物変換）

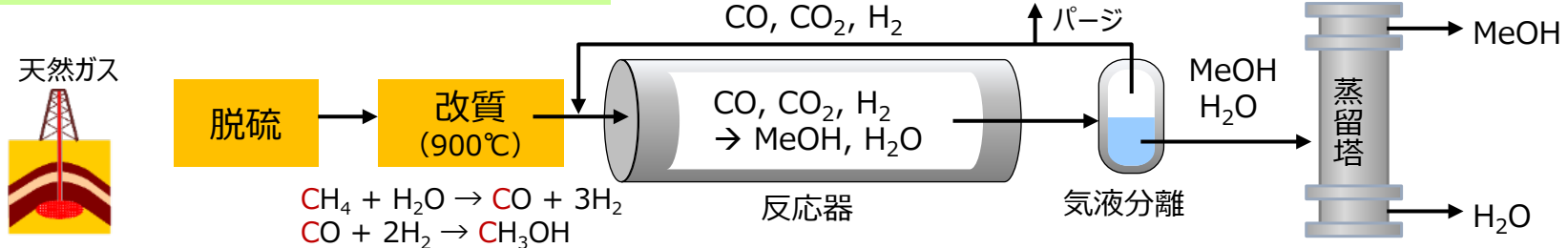
➤ FT合成は技術的なハードルは高いが、魅力的な選択肢のひとつ

	現在の生産量（市場規模）	CO ₂ 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 ₃ /year	実証レベル
メタノール	7,500万t	>3億t/year	実証レベル (TRL; 6~7)
DME	423万t	— (今後、需要が増加する可能性があり、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 (TRL; 3~5)
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 (メタノールから製造可能)	ラボレベル (TRL; 2)
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	ラボ~ベンチレベル

ICEFロードマップより引用

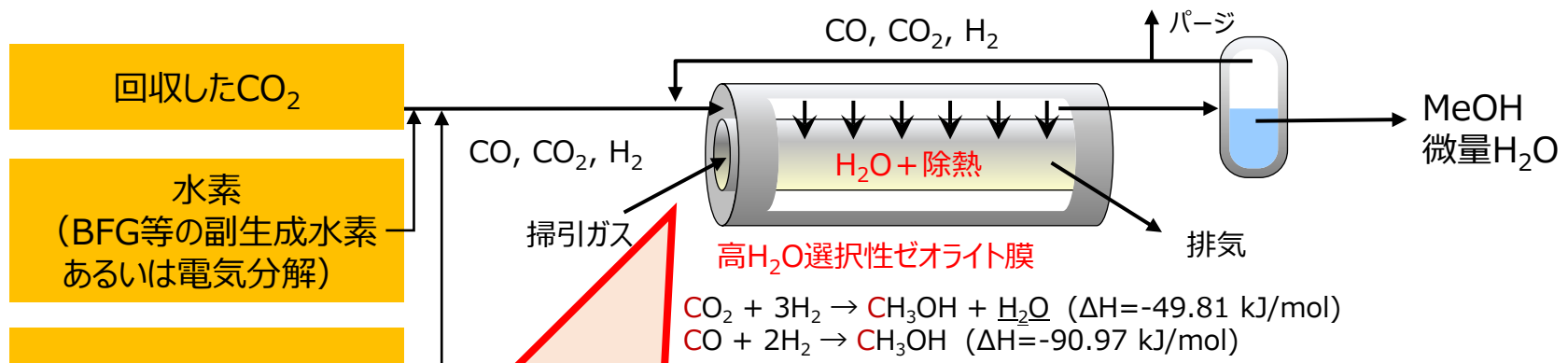
膜反応器を用いたメタノール合成

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スチール共同特許公開済み



**高い脱水性能を有するSi-rich LTA膜
膜反応器の有効性を実証**

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

Ref.; B. Liu et al., Sep. Purif. Technol., 239 (2020) 116533., M. Seshimo et al., Membranes, 11 (2021) 505.

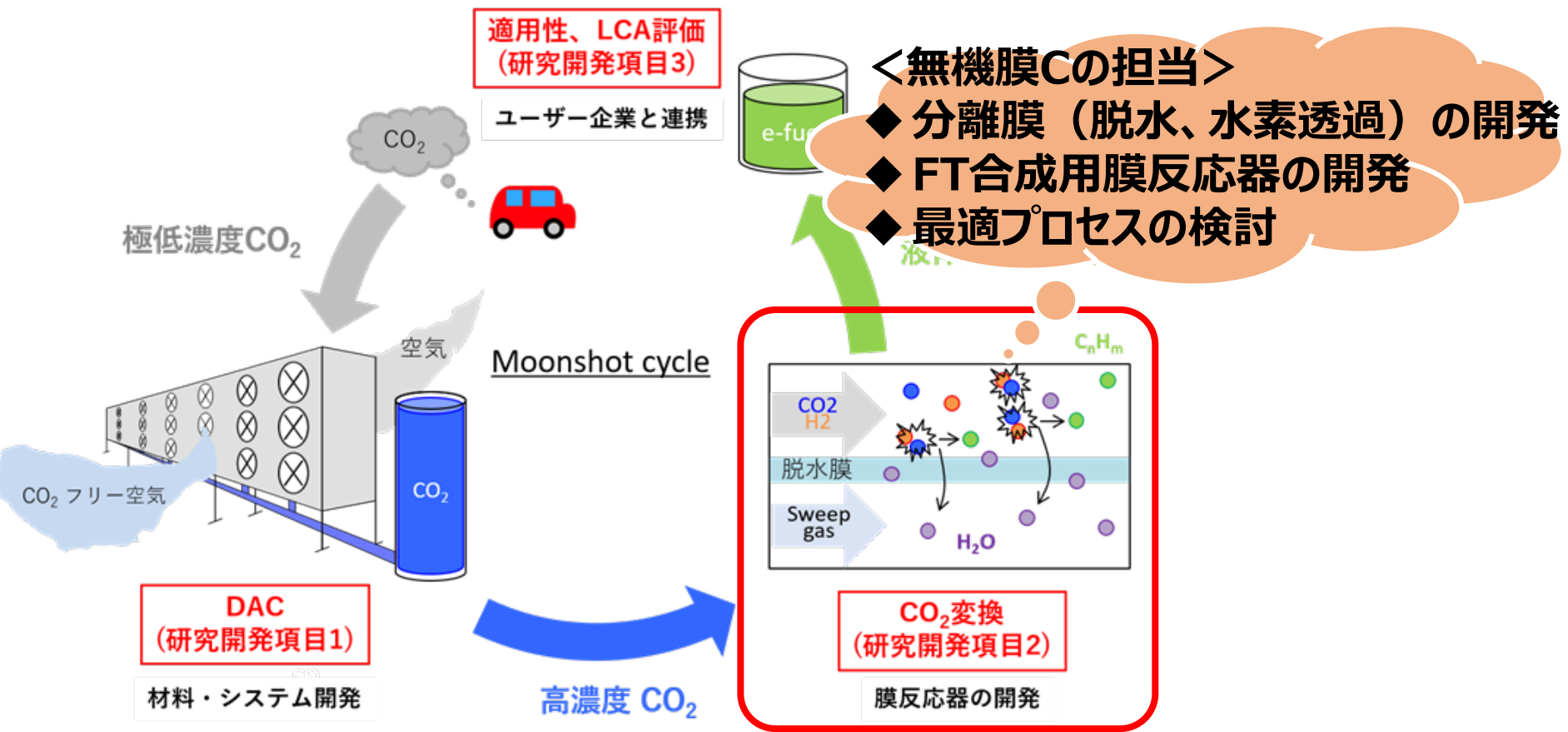
膜反応器を用いた液体炭化水素燃料合成

<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

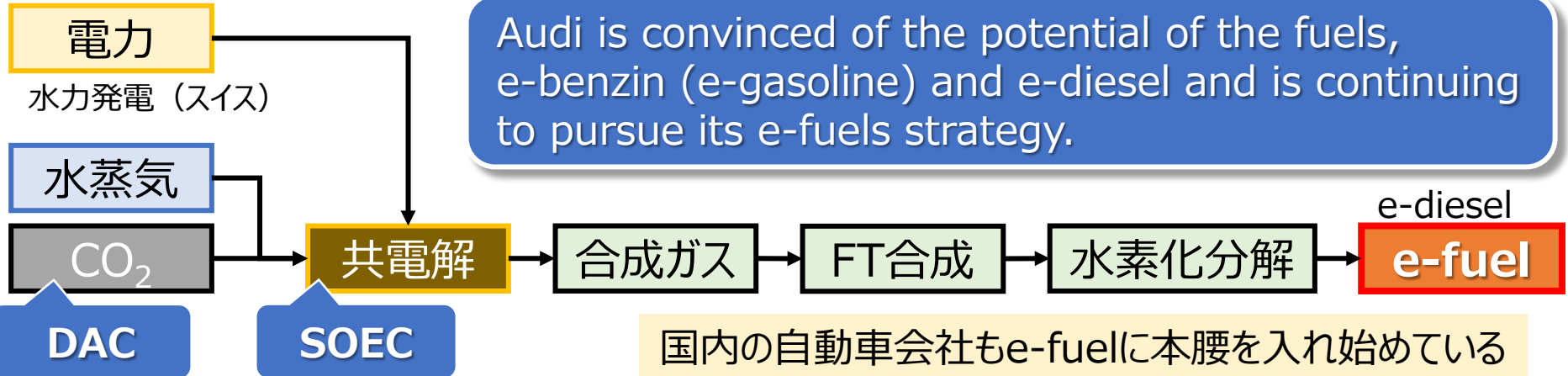
「大気中からの高効率CO₂分離回収・炭素循環技術の開発」

- ✓ 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

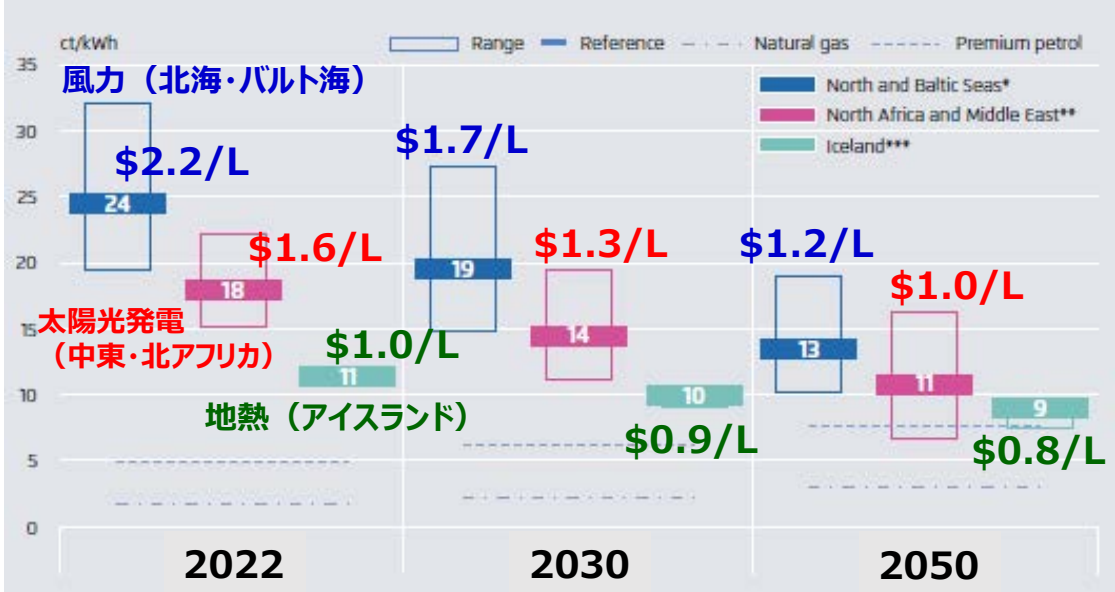


DAC+FT合成の可能性

<Audi e-fuels> Ref. Audi Press Release, March 8, 2018



<DAC+FT合成のコスト試算> Ref. The Future Cost of Electric-Based Synthetic Fuels, 2018

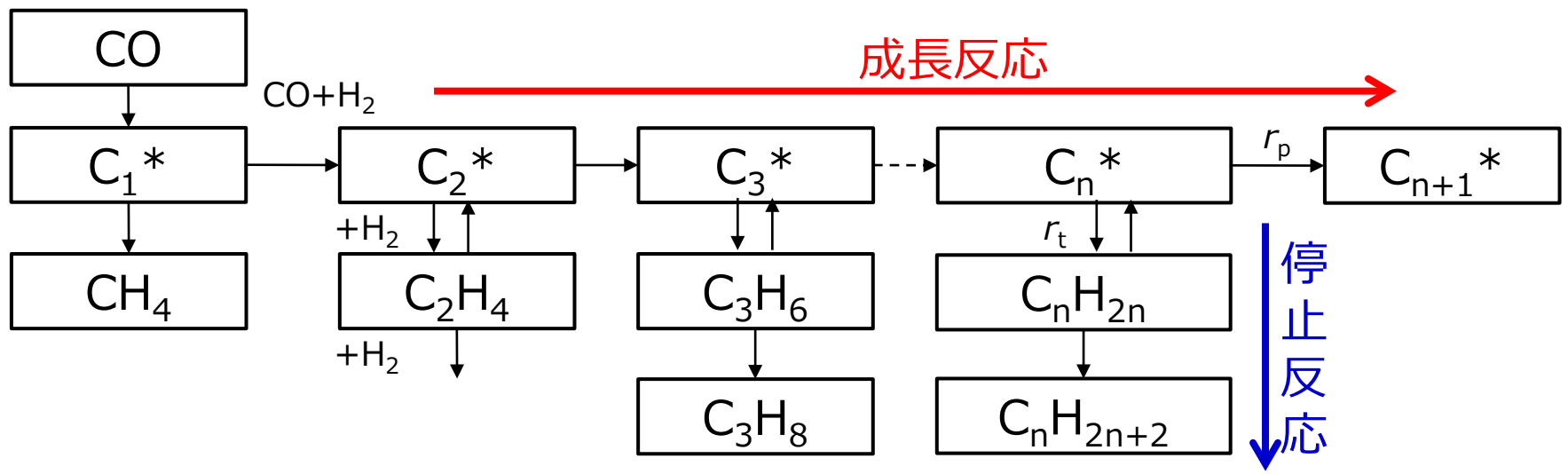


- ✓ **CO₂分離回収コスト**
€100/t ⇒ \$118/t
- ✓ **収率 (H₂→液体燃料)**
79.9%
- ✓ **e-fuel生産量**
100万t/year

参考；日本の燃料油価格
¥80/L (¥150/L；税込み)

FT合成 (Fischer-Tropsch Synthesis)

一般的に、合成ガス (CO + H₂) から触媒反応により炭化水素を合成する反応
触媒はFe、Coが主に用いられる。



【技術的な課題】

連鎖成長確率 $\alpha = (\text{成長速度}) / (\text{成長速度} + \text{停止速度})$
 α は鎖長によらず一定であり、非選択的な炭素数分布 (Anderson-Schultz-Flory分布)
⇒ **Anti-ASF則を実現するのは困難** (反応制御が困難)

FT合成は、合成ガスの反応率が熱力学的平衡制約を受ける系ではないが、
反応により**生成する水が触媒劣化の原因**となる

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



電解装置の大型化、耐久性向上、副反応の制御



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



Target

合成燃料研究会「中間とりまとめ」(2021年4月)を参考に作成

海外の開発動向

ドイツ（ドレスデン）での実証事業（Kopernikus project）を経て、
Norsk e-Fuel（Herøya, Norway）に技術ライセンス



Herøya, Norway

パートナー

Sunfire、Climeworks、Paul Wurth

- ◆ Phase 1（2023年）
180 bpd ≒ 1,000万 ℓ / year
- ◆ Phase 2（2026年）
1,800 bpd ≒ 1億 ℓ / year

DAC
SOEC
FT合成

Nordic Blue Crude@Herøya, Norway
にも技術ライセンス（180 bpd@2022年）

〈パートナー〉

Sunfire、Climeworks

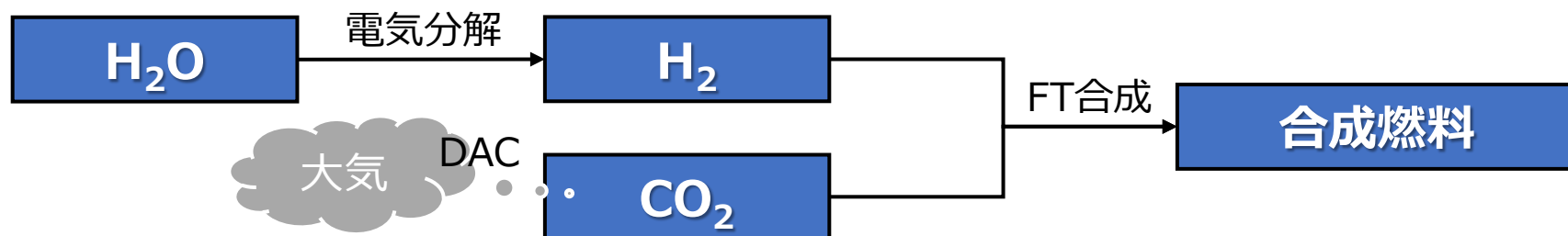
Norwegian Technological University

Kopernikus projectおよびNorsk e-Fuel HPを参照・引用

“Air to Fuels” の実証事業

@Squamish, B.C. (Carbon Engineering Ltd.)

大気中からのCO₂回収量1 t/dayから**約1 bpd (≒160 ℓ /day) の燃料** (ガソリンとディーゼルの混合物) を合成 (2017年)



2021年7月に、Lanza Tech (UK) とCO₂からの航空燃料 (SAF : Sustainable Aviation Fuel) 合成プロジェクトを提携

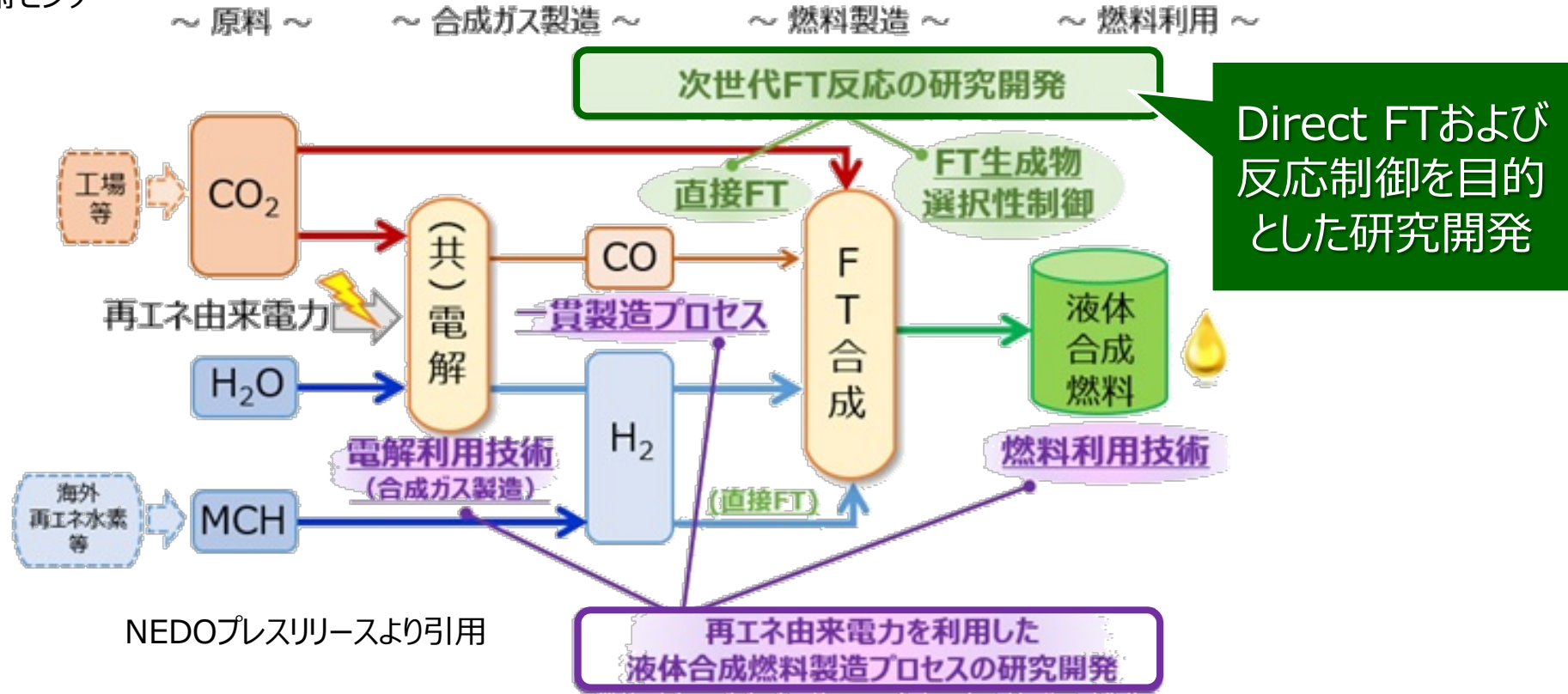
1億 ℓ /year以上のSAFを生産する施設の実現可能性を調査

国内の開発動向

2020~2024年度

NEDO事業「カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発／CO₂排出削減・有効利用
実用化技術開発／CO₂からの液体燃料製造技術の研究開発」

成蹊大学, ENEOS株式会社, 名古屋大学, 横浜国立大学, 出光興産株式会社, 産業技術総合研究所, 石油エネルギー技術センター



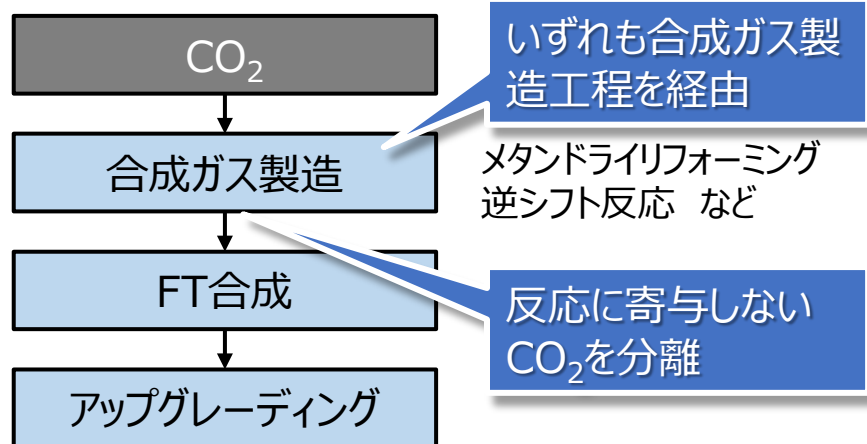
CO₂を原料とした化学品製造の実現や炭化水素製造に最も親和性が高いと考えられる「**FT反応の次世代技術開発**」と「**液体合成燃料一貫製造プロセスの構築と最適化**」

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

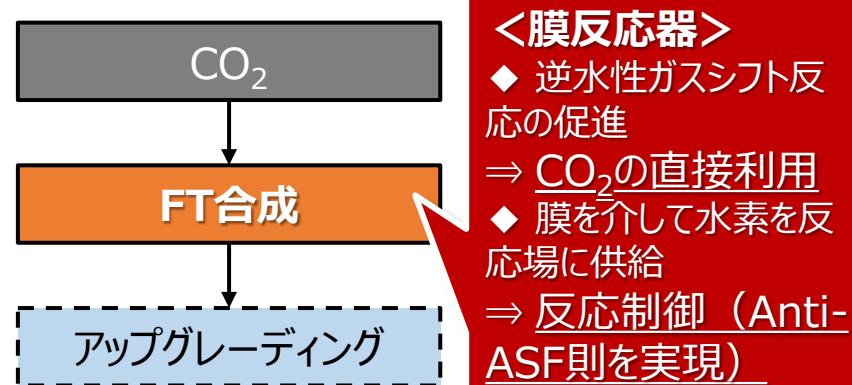
*プラントコストの内訳；合成ガス製造65~70%、FT合成21~24%、アップグレーディング9~19%

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℃
- ◆ 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 $\geq 800^\circ\text{C}$

➡ **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**

＜本提案＞

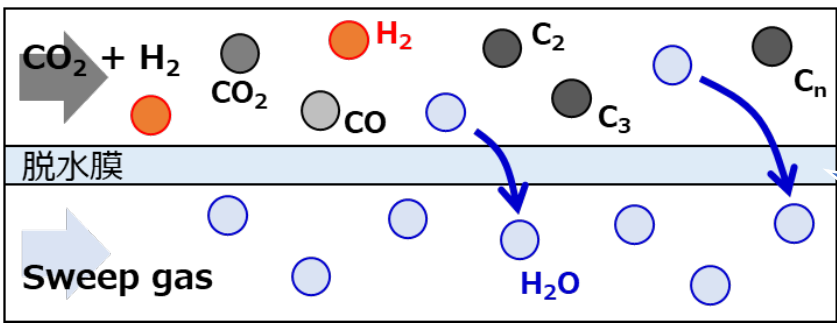


CO₂⇒e-fuel等のダイレクト変換
省エネルギー型かつ製品コストの低減

FT合成への膜反応器適用に期待される効果

【Extractor】

平衡制約のある反応系に有効



反応系外に水を取り除き、触媒劣化を抑制

⇒ **長寿命化**

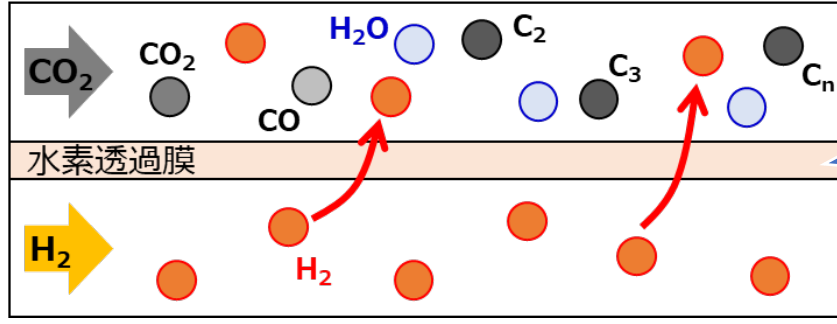
水性ガスシフト反応をCO生成側に促進

⇒ **Direct-FT**

高い親水性と規則的な細孔を有する
ゼオライト等の**規則性多孔体膜**

【Distributor】

逐次的に起こる反応系に有効



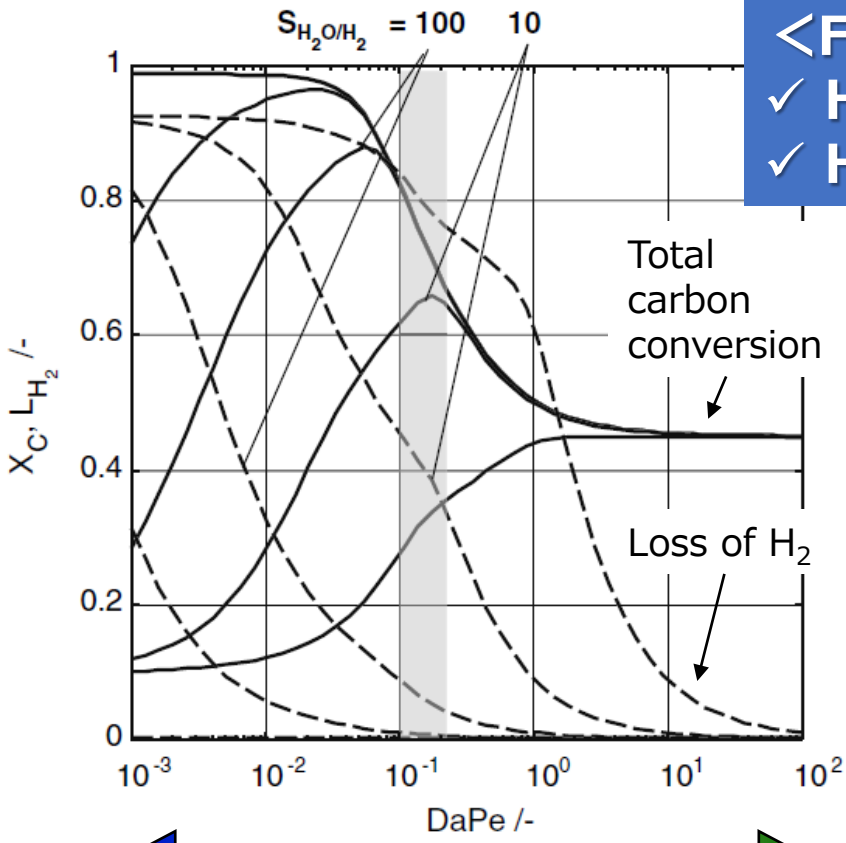
逐次反応であるFT合成において、必要以上の増炭および水素化を抑制

⇒ **反応制御** (Anti-ASF分布)

無機系分離膜の中でも、水素透過分離
を得意とする**シリカ膜**

H₂O-Extractor型膜反応器の適用検討例

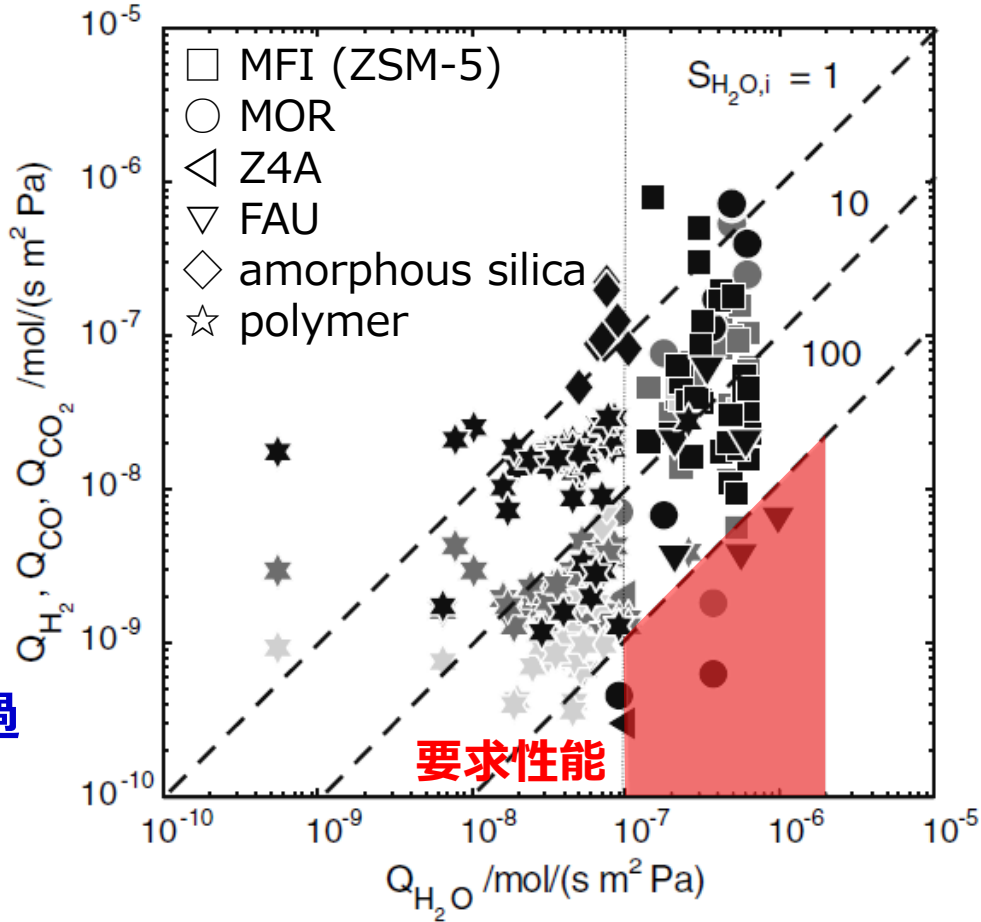
<FT合成に求められる脱水膜の透過分離性能>
 ✓ H₂O perm. ≥ 1 × 10⁻⁷ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹
 ✓ H₂O/H₂ selec. ≥ 75



← 透過 > 反応 反応 > 透過 →

<計算条件>

- ◆ 原料組成 ; H₂/CO/CO₂ = 5/1/1
- ◆ 温度および圧力 ; 250°C、3 MPa

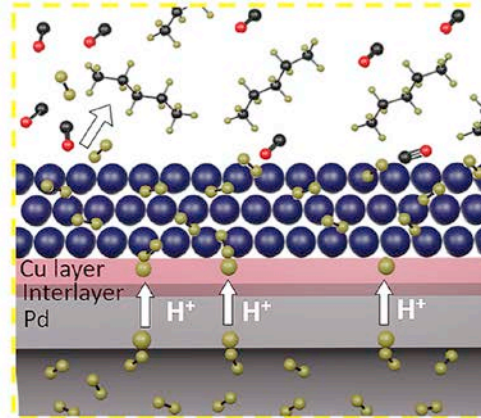
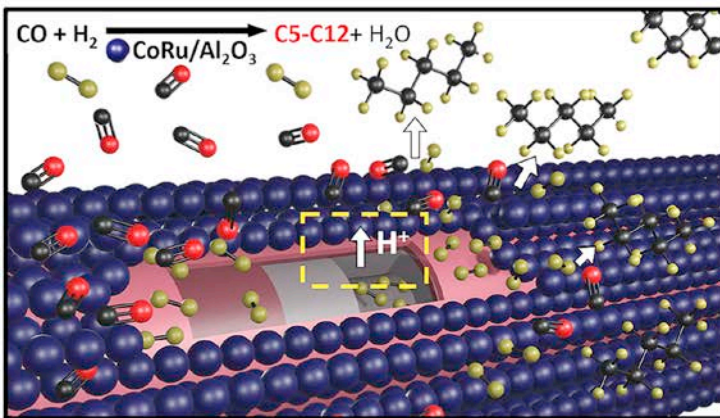


Ref.; M.P. Rohde et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, **115** (2008) 123-136.

H₂-Distributor型膜反応器の適用検討例

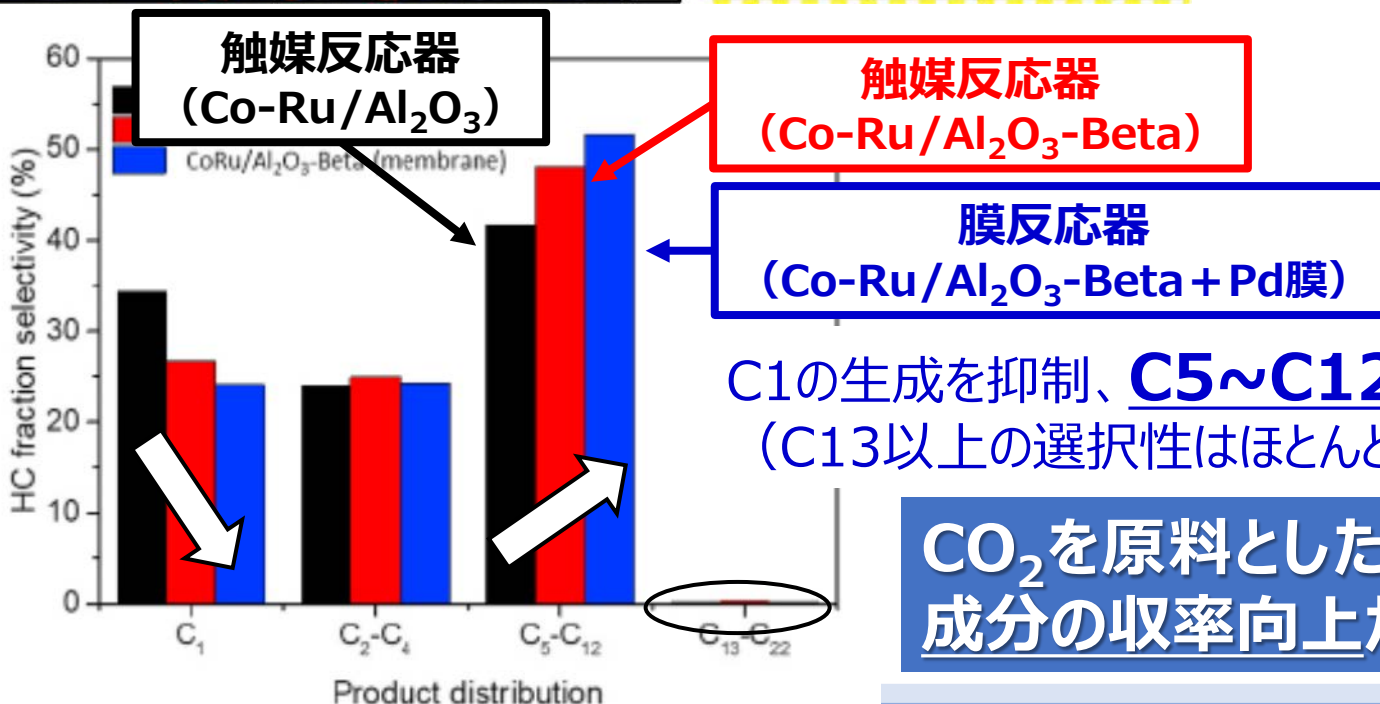
合成ガス (CO + H₂) からのFT合成にDistributor型膜反応器を適用

Ref.; S. Escorihuela et al., *J. Membr. Sci.*, **619** (2021) 118516.



＜反応条件＞

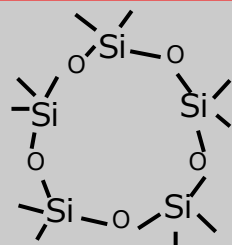
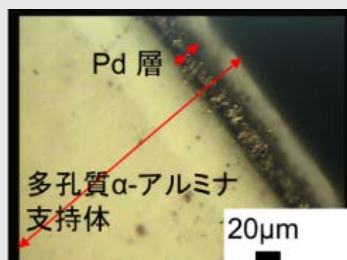
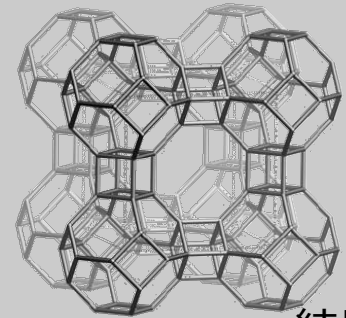
- ◆ 反応温度 ; 250°C
- ◆ 反応圧力 ; 2 MPa
- ◆ 30% CO in feed



C₁の生成を抑制、**C₅~C₁₂の選択性が向上**
(C₁₃以上の選択性はほとんどない)

CO₂を原料とした場合でもガソリン成分の収率向上が期待できる

無機膜研究センターが保有する分離膜技術

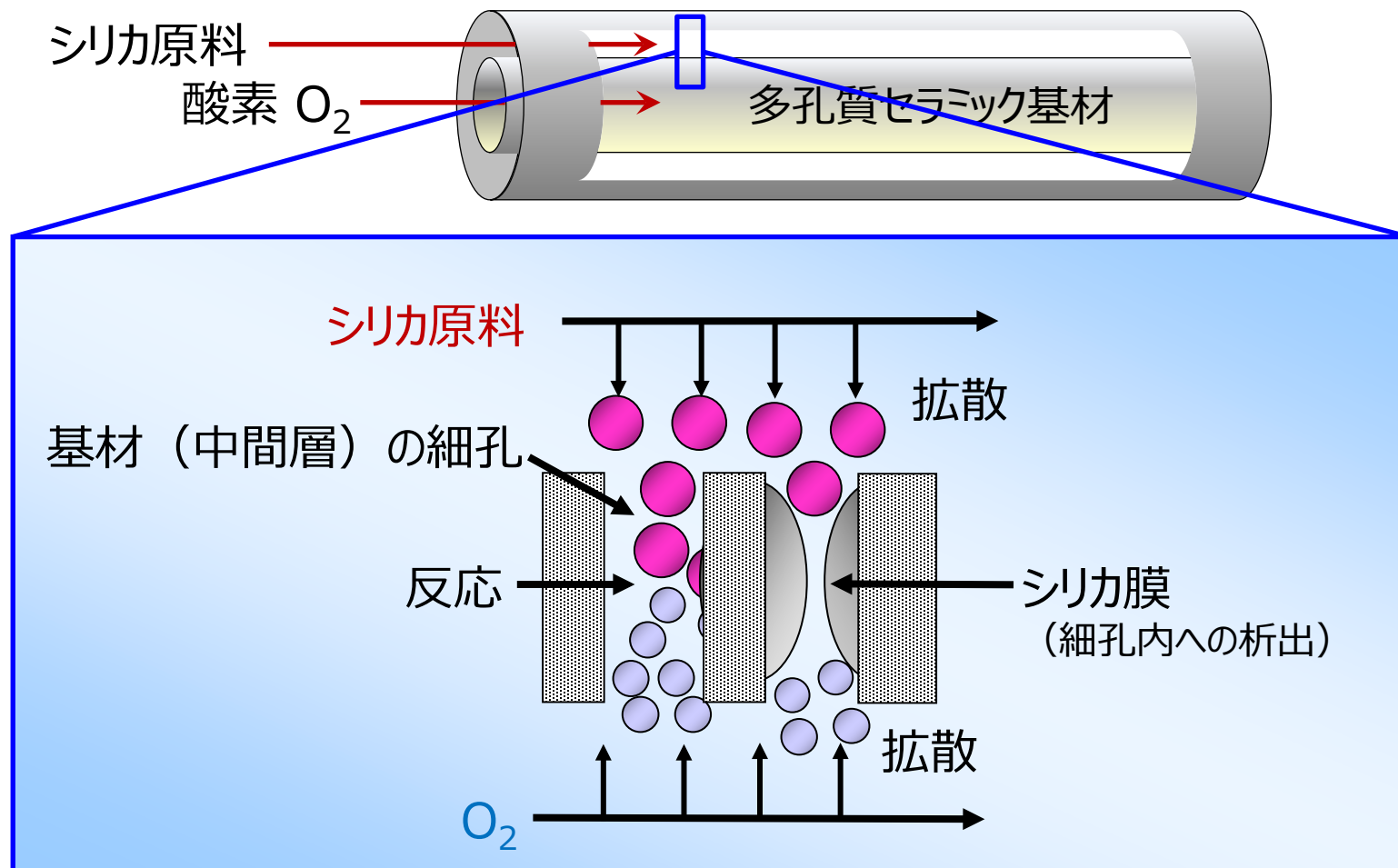
膜	構造	主な用途	製法	特長
シリカ	 <p>アモルファス</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ MCH脱水素 ◆ 低コスト水素製造 ◆ CCU技術 	対向拡散CVD法 CVD; Chemical vapor deposition (化学蒸着)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 膜構造設計の自由度 ◆ 高い水素透過性能
パラジウム	 <p>細孔内充填型</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 低コスト水素製造 ◆ CCU技術 	RITE独自の無電解めっき法	<ul style="list-style-type: 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 	水熱合成法	<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

対向拡散CVD法による水素選択透過性シリカ膜の開発

➤ 世界トップレベルの水素透過分離性能を有するシリカ膜を開発

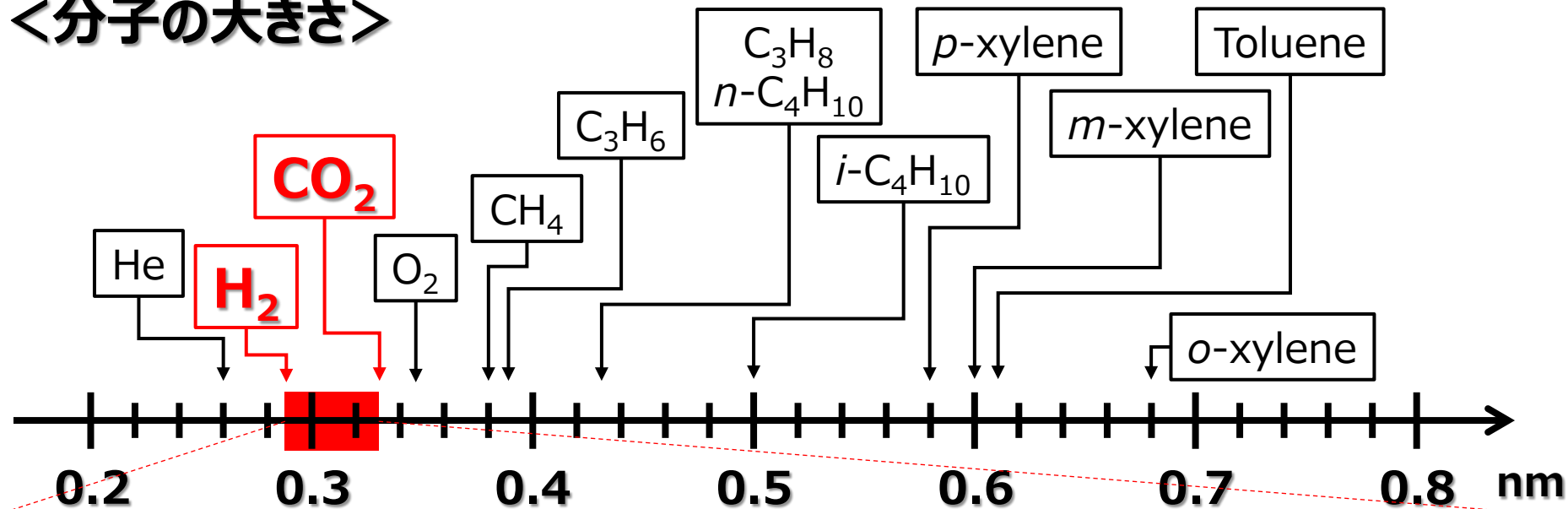
＜対向拡散CVD法によるシリカ膜＞

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



水素透過膜の開発指針

<分子の大きさ>



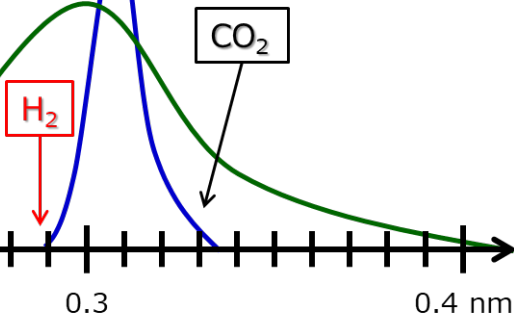
<超精密細孔制御>

H₂ (≒0.29 nm) とCO₂ (≒0.33 nm) のわずか**0.04 nmの差を見分ける**

シリカ膜の細孔分布
(イメージ)

開発するシリカ膜

従来のシリカ膜
(TMOSなど)

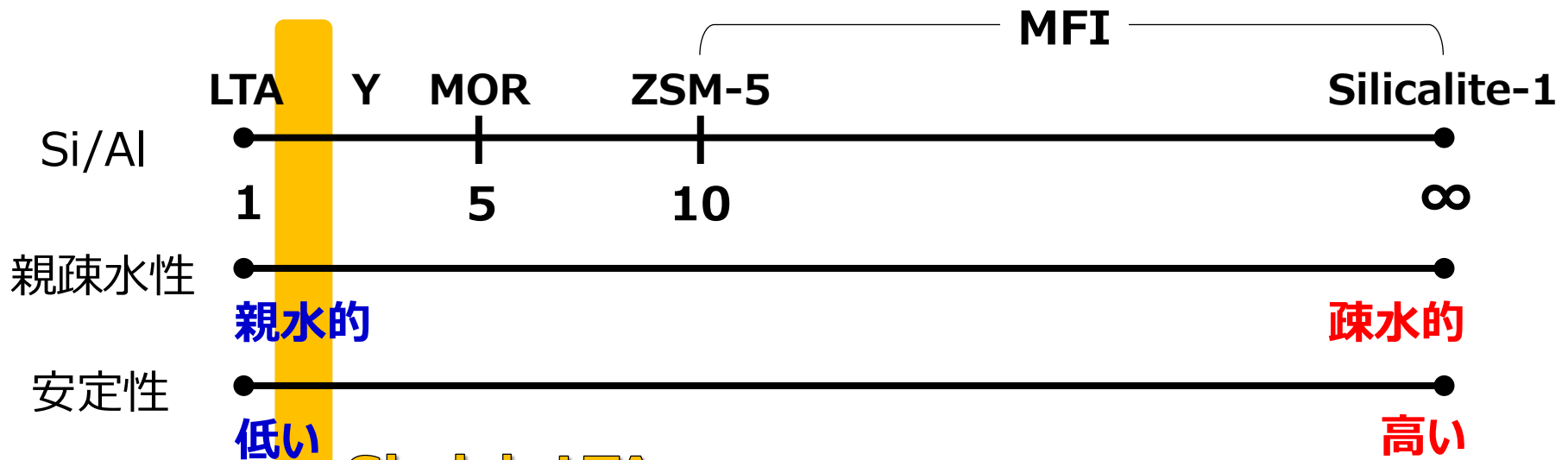


シリカ源側から骨格構造を制御

超精密に細孔制御されたシリカ膜を用いて、
FT合成におけるAnti-ASF分布を実現

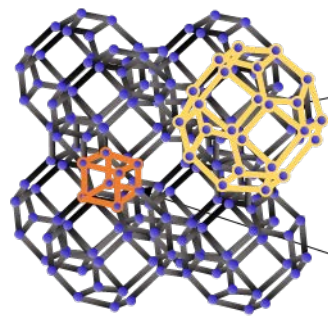
脱水用途を目的としたゼオライト膜の開発

➤ 高い水熱安定性と高透過性を両立する脱水用ゼオライト膜を開発

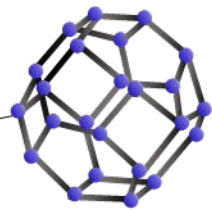


Si-rich LTA

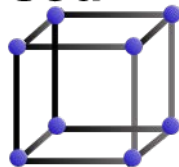
- ◆ 一般的なLTA ; Si/Al = 1
- ◆ RITEが開発したLTA ; Si/Al = 1.2~1.5
- ☞ 高い親水性を維持しつつ、水熱安定性が向上



LTA-type zeolite



sod



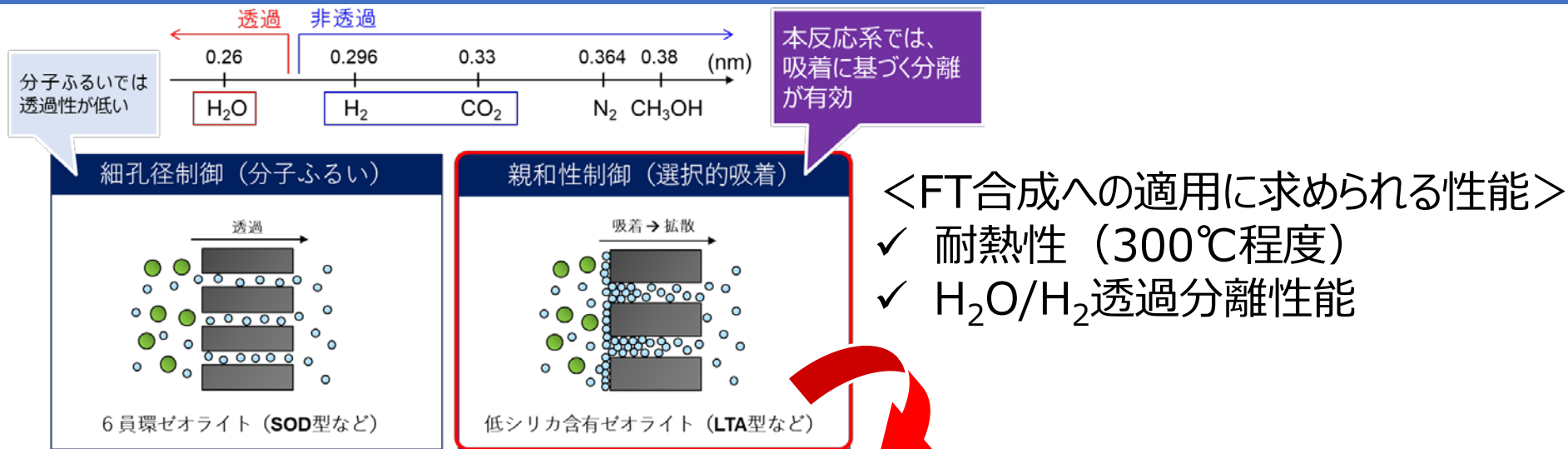
d4r

<ゼオライト>

- 基本的にはSi, Al, Oで骨格を形成
- アルミニウム(Al^{3+})の電荷不足を陽イオンで補完(カチオン交換性)
- 規則的な配列をした結晶で、200種類以上の構造が存在
- ナノメートルサイズの細孔を有している

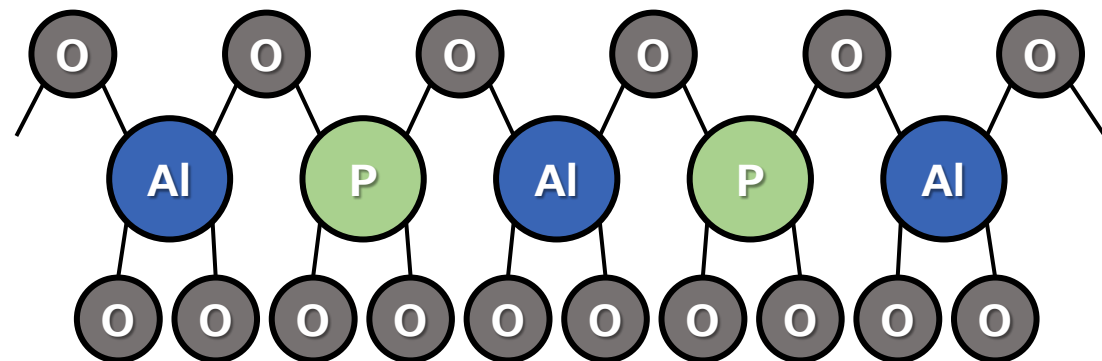
脱水膜の開発指針

➤ 高い親水性と透過性が期待できる規則性多孔体膜



シリコアルミノフォスフェート (SAPO-n) およびアルミノフォスフェート (AlPO₄-n)

<アルミノフォスフェートの構造>



- アルミノフォスフェートはゼオライトとは異なり、カウンターカチオンを必要としない
- 高い親水性を有する

高い水の透過性
が期待できる

無機膜研究センターの今後の展開

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

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

有効利用

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

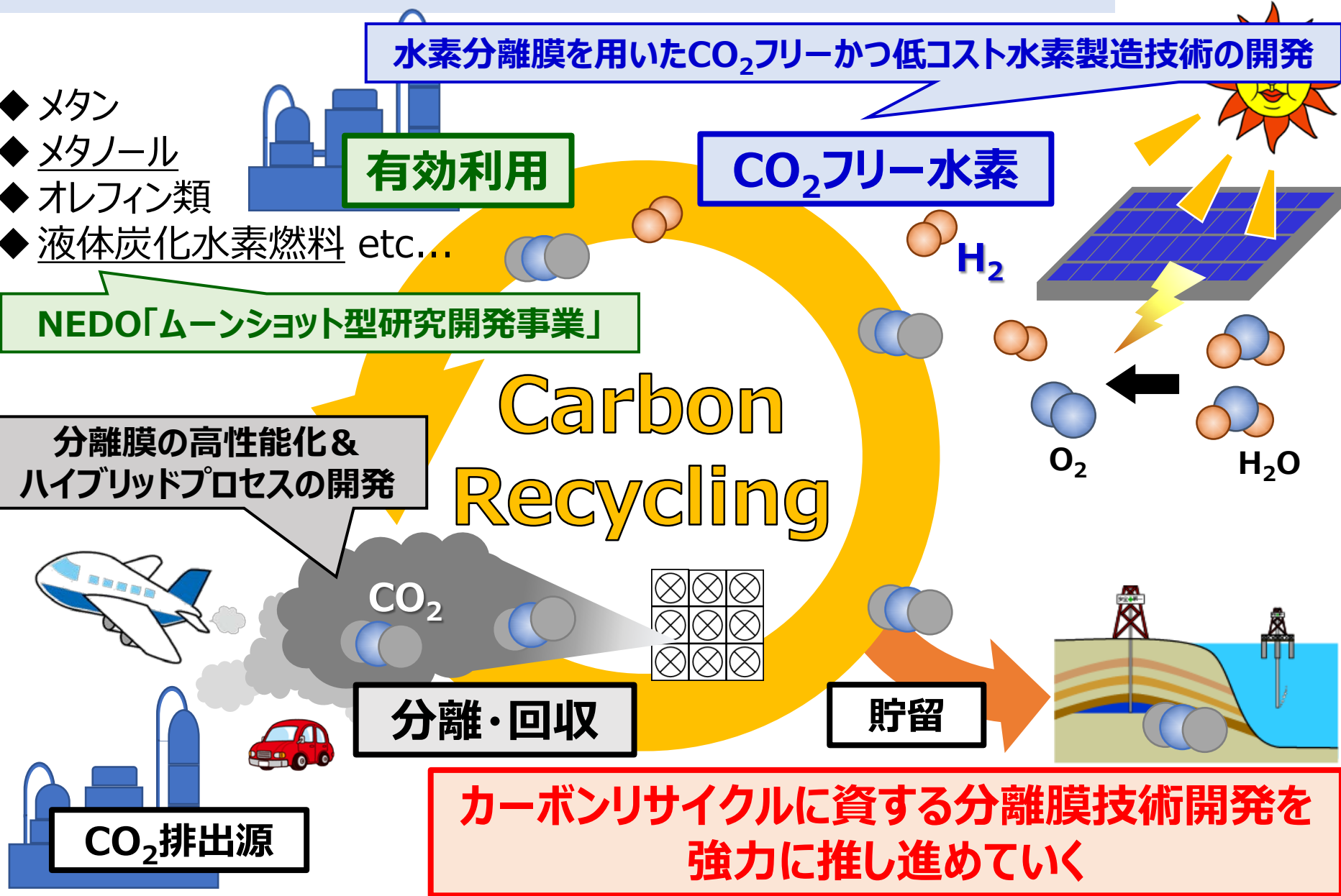
Carbon
Recycling

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



本発表の成果の一部は、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）の委託事業「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CO₂分離回収・炭素循環技術の開発」の結果、得られたものです。

関係各位に感謝いたします。