

未来社会を支える温暖化対策技術シンポジウム in 関西

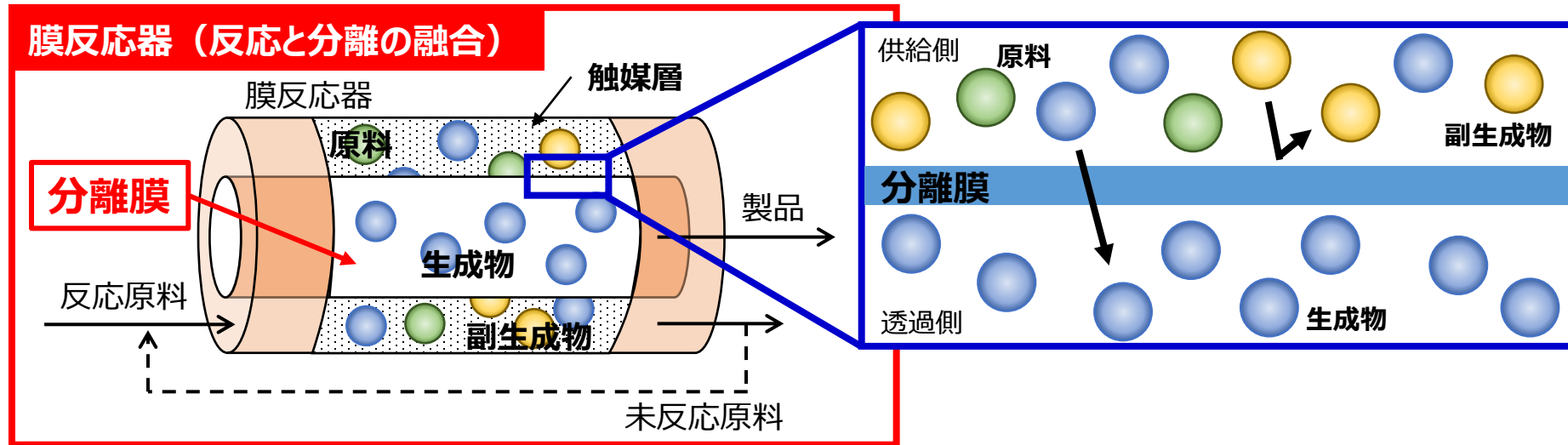
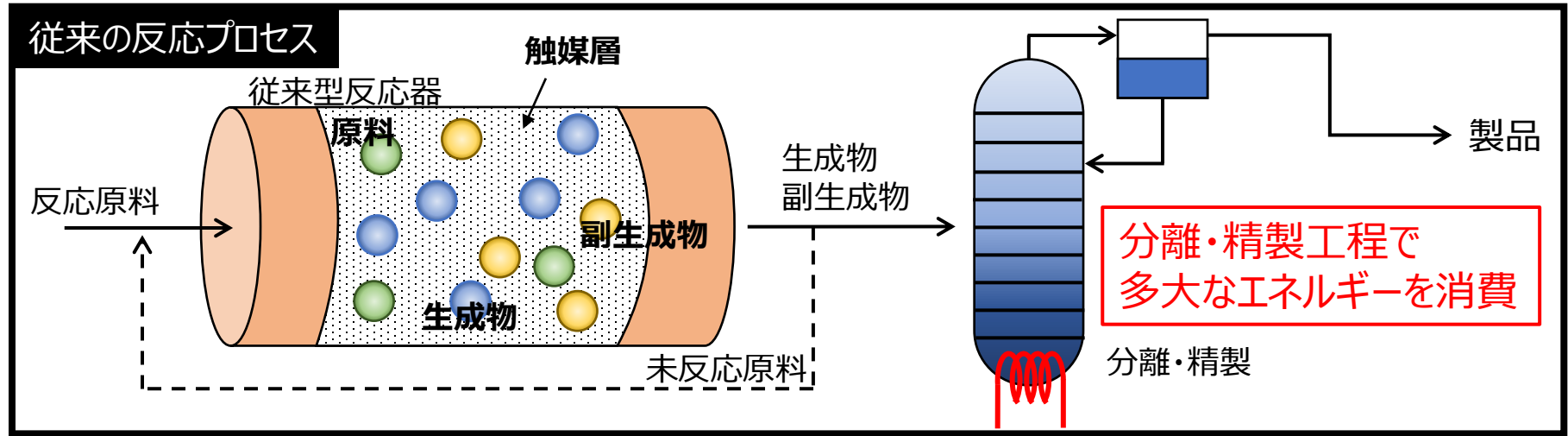
『カーボンリサイクルに資する無機膜
および無機膜研究センターの取り組み』

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



膜反応器（メンブリアクター）

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

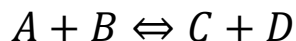
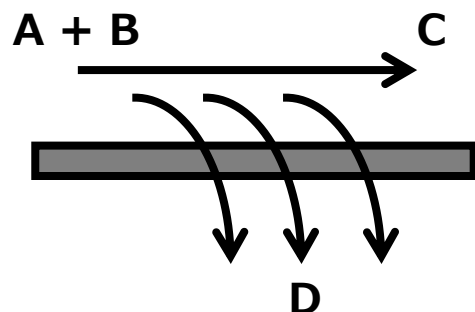


膜反応器の分類

いずれの膜反応器も全体プロセスの簡素化、省エネルギー化が期待できる

【Extractor】

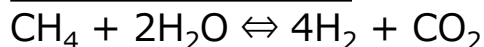
平衡制約のある反応系に有効



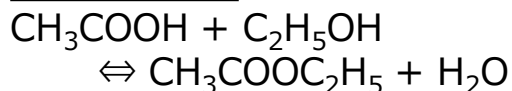
目的物質あるいは不純物を
反応系外に除去

ex)

メタン水蒸気改質反応



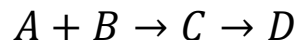
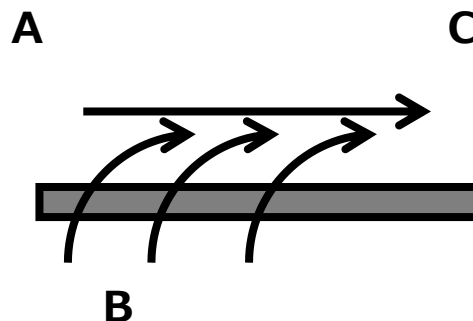
エステル化反応



● 反応効率の向上

【Distributor】

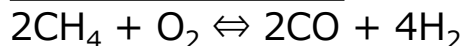
逐次的に起こる反応系に有効



反応原料の供給量を制御

ex)

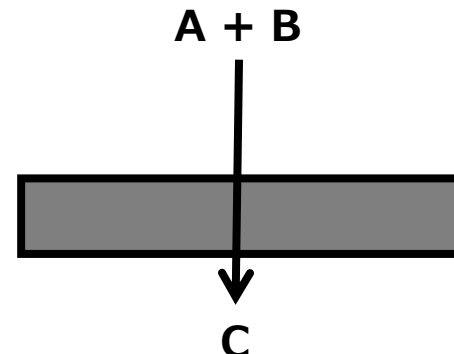
メタンの部分酸化反応



反応場に酸素を供給する量を制御し、
完全酸化を抑制

● 反応の制御
(必要以上の反応を抑制)

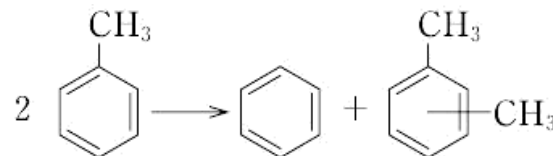
【Active Contactor】



細孔内での反応による
生成物の制御

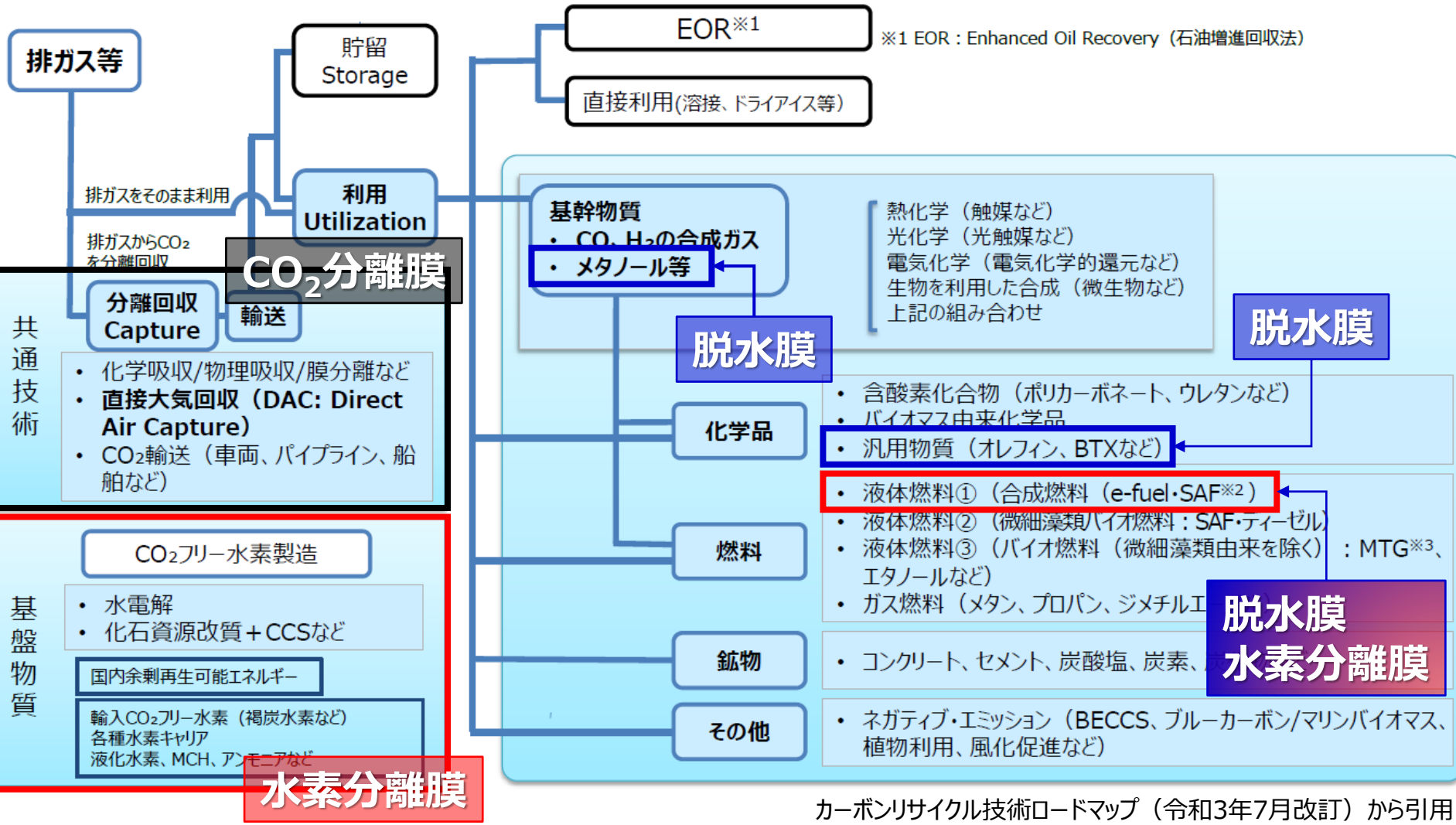
ex)

トルエン不均化反応



● 反応の制御
(生成物の選択性向上)

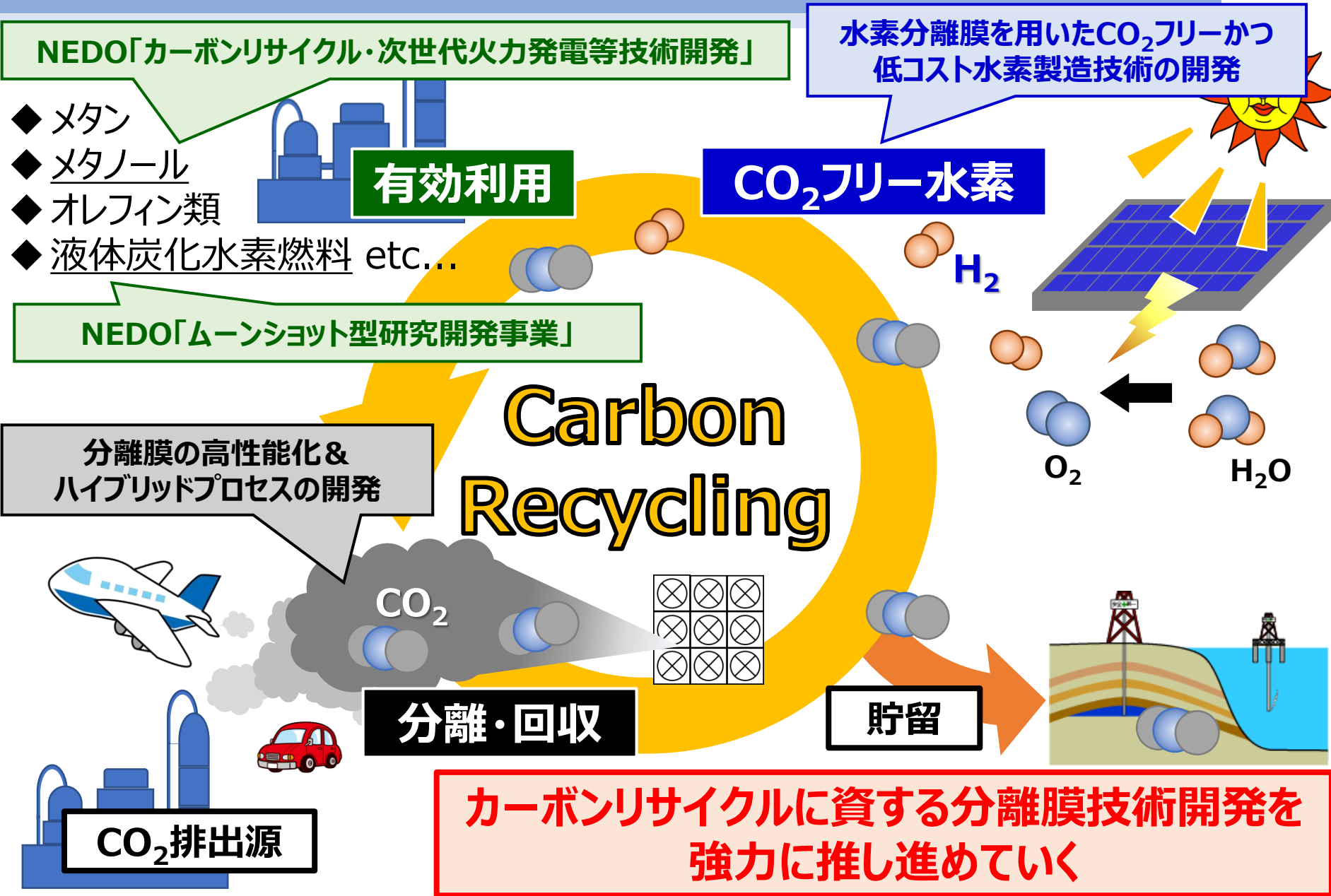
カーボンリサイクル技術への無機分離膜の適用可能性



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

【代表的な無機分離膜】
カーボン膜、シリカ膜、ゼオライト膜、パラジウム膜 etc...

無機膜研究センターの取り組み

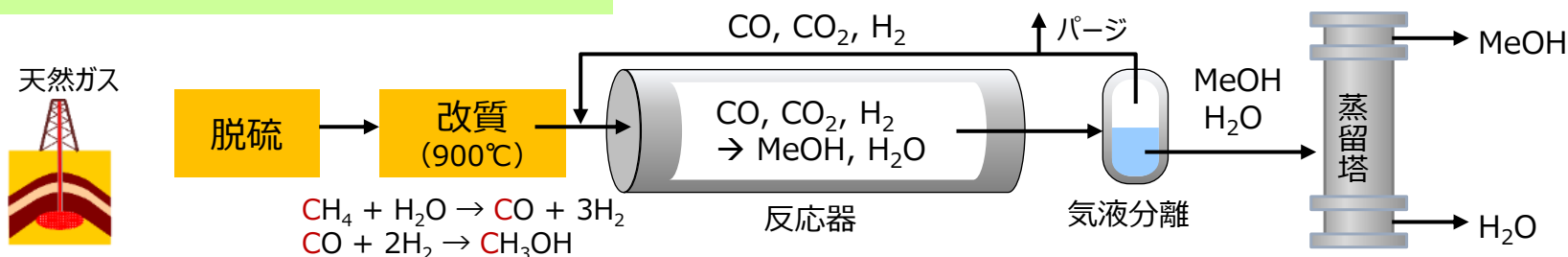


メタン以外では、市場規模等からメタノール およびFT合成が魅力的な選択肢

	現在の生産量（市場規模）	必要な原料CO ₂ の規模	技術的実現可能性
メタン	30億t	80億t/year	実証レベル
メタノール	7,500万t	9,900万t/year	実証レベル (TRL; 6~7)
DME	374万t	720万t/year	実証～商用レベル
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）	<エチレン> 4.5億t/year <プロピレン> 3億t/year （いずれも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）	<軽油> 54億t/year <ガソリン> 31億t/year	ラボ～ベンチレベル

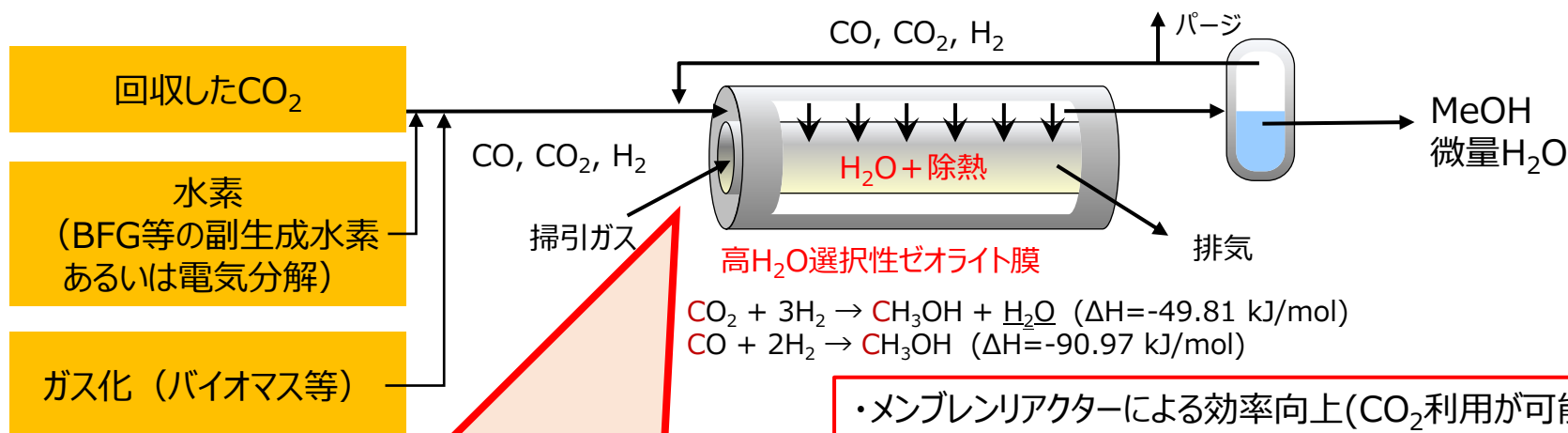
膜反応器を用いたメタノール合成

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スチール共有特許公開済み

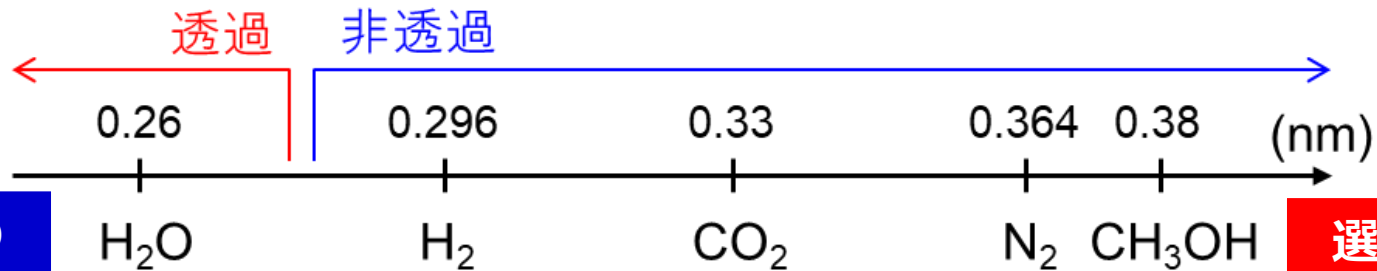


高い脱水性能を有するSi-rich LTA膜
膜反応器の有効性を実証

- ・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

脱水膜の開発コンセプト

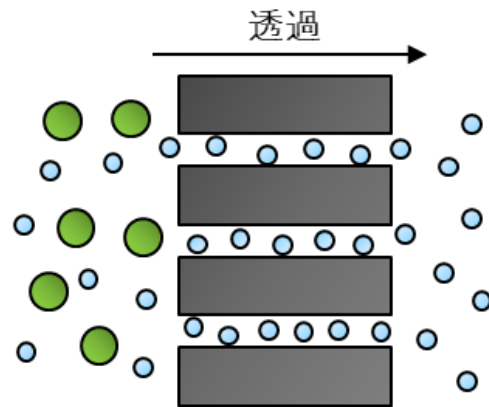
要求性能 ; 水蒸気に対して高い選択性+反応条件下における安定性



選択性 ; ○
透過性 ; △

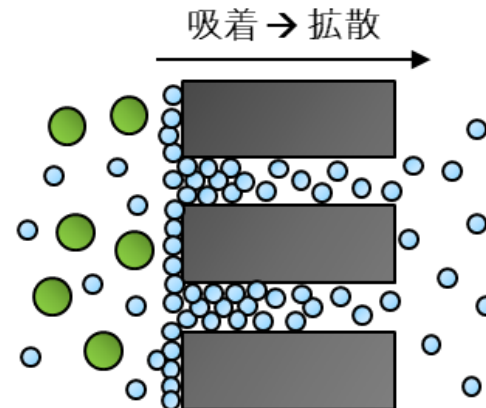
選択性 ; △
透過性 ; ○

細孔径制御 (分子ふるい)



6 員環ゼオライト (**SOD**型など)

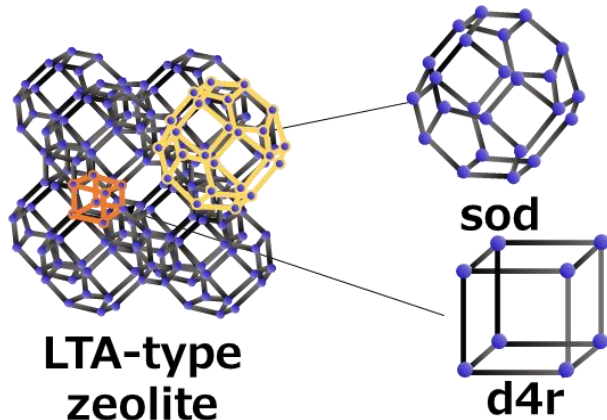
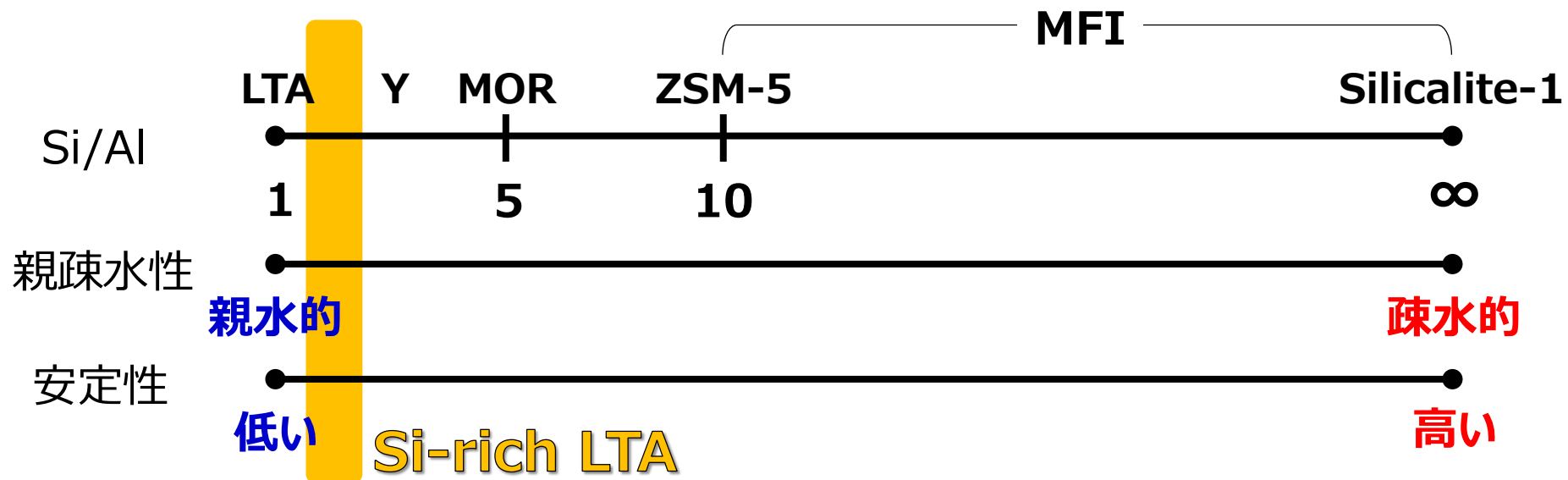
親和性制御 (選択的吸着)



低シリカ含有ゼオライト (**LTA**型など)

脱水膜（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新規ゼオライト膜を開発



◆ 一般的なLTA ; $\text{Si/Al} = 1$

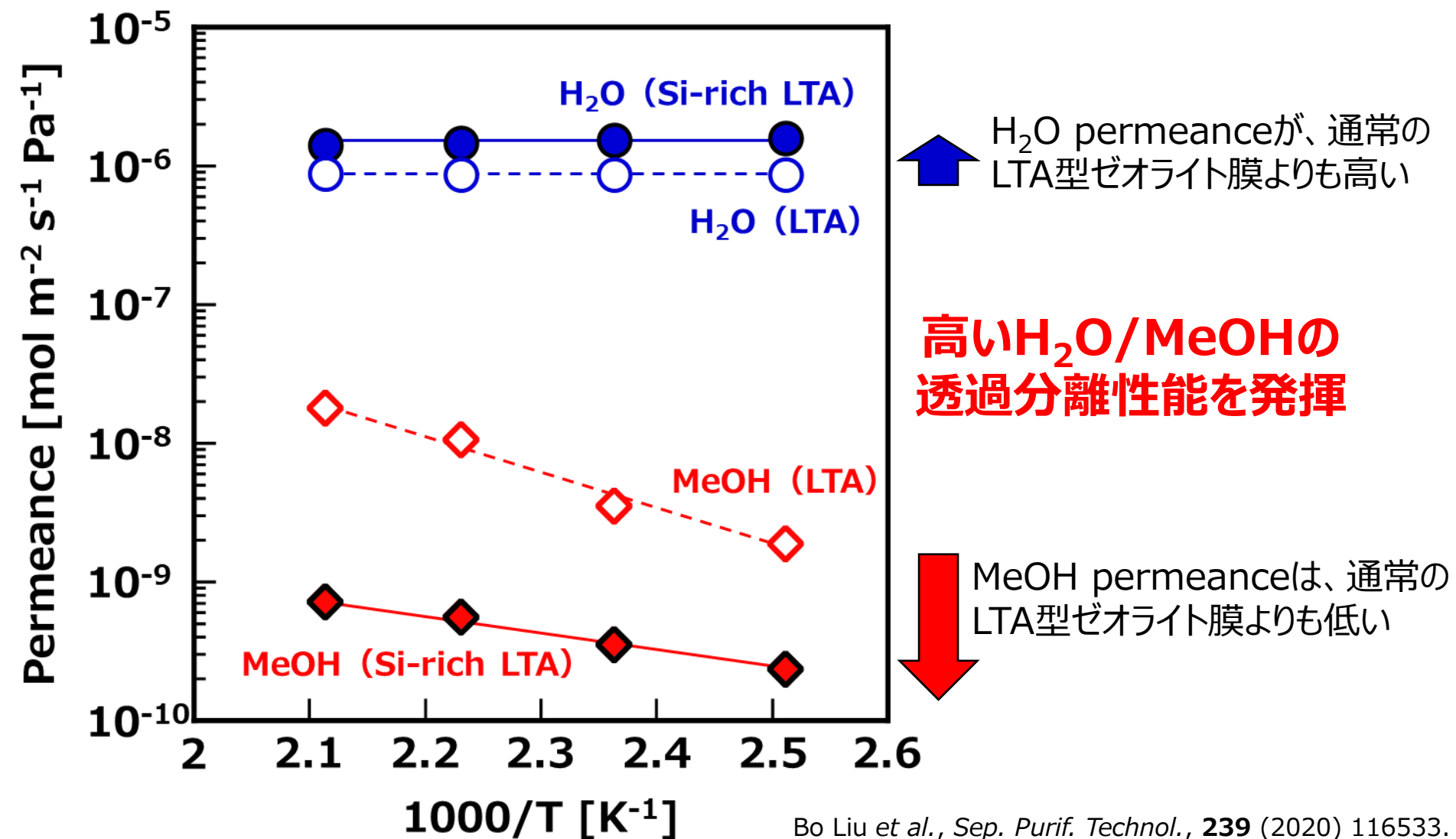
👉 親水性は高いが、水熱安定性が低い
反応条件下での膜の性能劣化が課題

◆ 開発したLTA (Si-rich LTA) ; $\text{Si/Al} = 1.2 \sim 1.5$

👉 高い親水性を維持しつつ、**水熱安定性が向上**
特許出願済み（特願2019-119548）

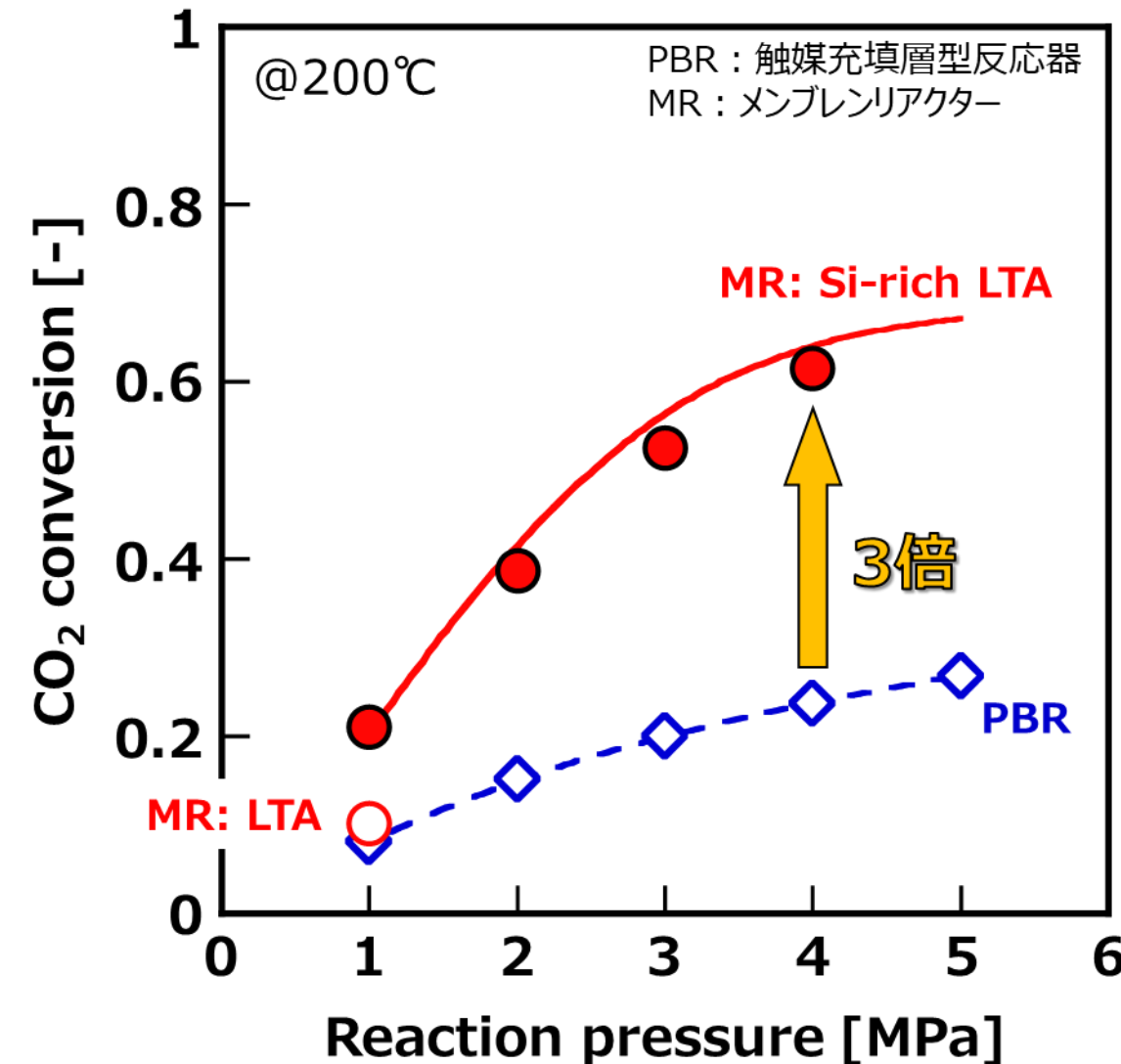
Si-rich LTA膜の透過分離性能

開発した脱水膜（Si-rich LTA膜）は高い脱水性能を有する

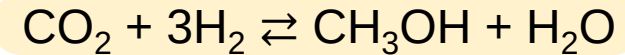


脱水膜を用いたメンブレンリアクターの優位性（ラボスケール）

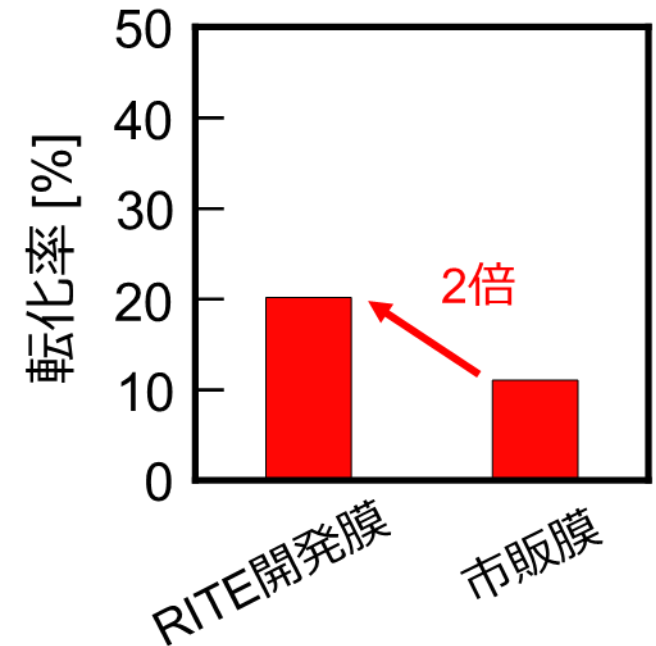
PBRと比較して、MRはワンパスで約 3 倍の転化率



CO₂を有効活用してメタノールを合成する反応式



RITE開発膜と市販膜の性能比較



M. Seshimo et al., *Membranes*, **11** (2021) 505.

現行のメタノール合成のプロジェクト（2021～2025年度）

<NEDO>

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
／化学品へのCO₂利用技術開発／CO₂を用いたメタノール合成における最適システム開発

JFEスチール

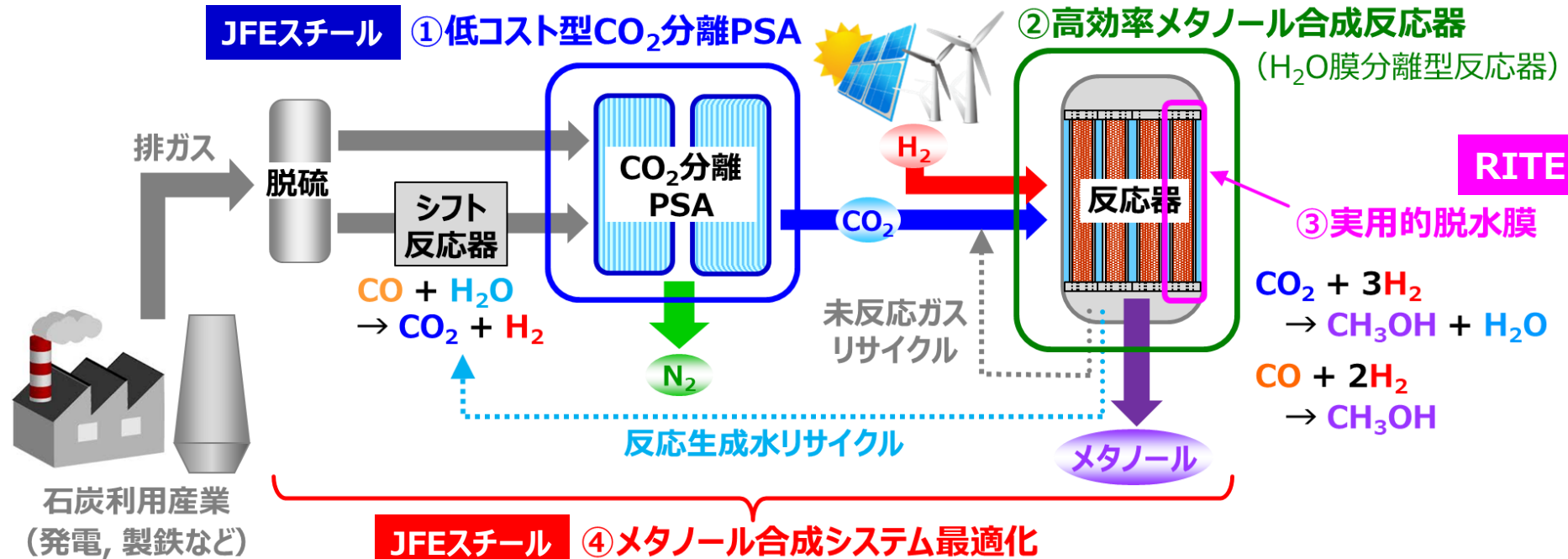
JFEスチール ①低コスト型CO₂分離PSA

②高効率メタノール合成反応器
(H₂O膜分離型反応器)

RITE

③実用的脱水膜

JFEスチール ④メタノール合成システム最適化



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）

実用化に向けた脱水膜の長尺化

現状 ; 300 mmL

RITE合成 ; 500 mmL

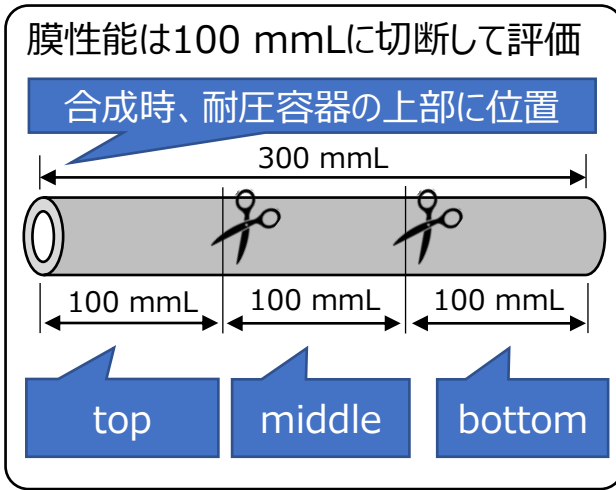
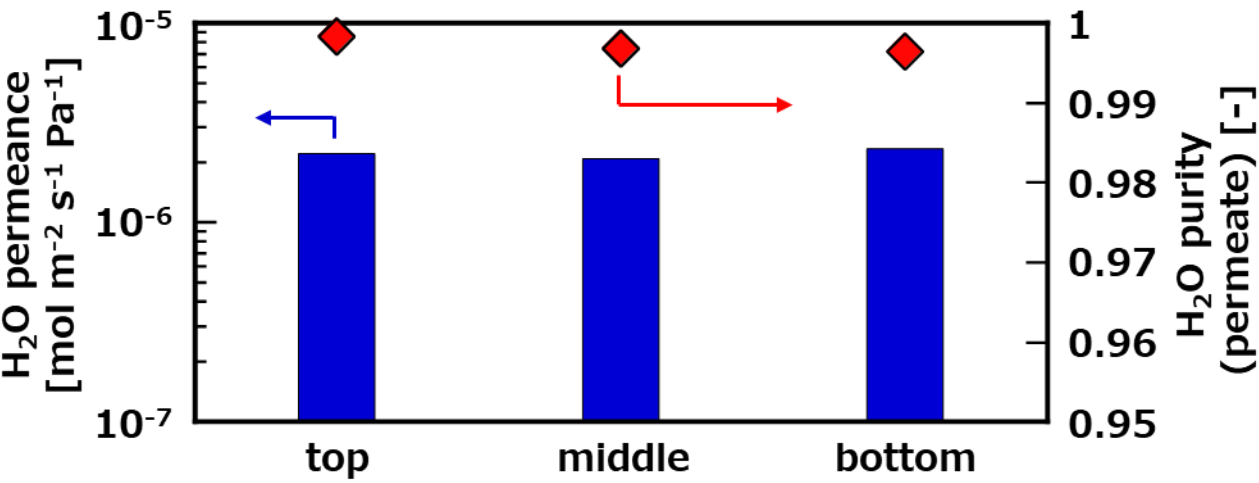
試作外注* ; 1,000 mmL

- ◆ 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) ; $> 1,050$
- 200℃にて、上記の膜性能を有する500 mmL膜を再現良く合成出来る方法を確認

スケールアップ

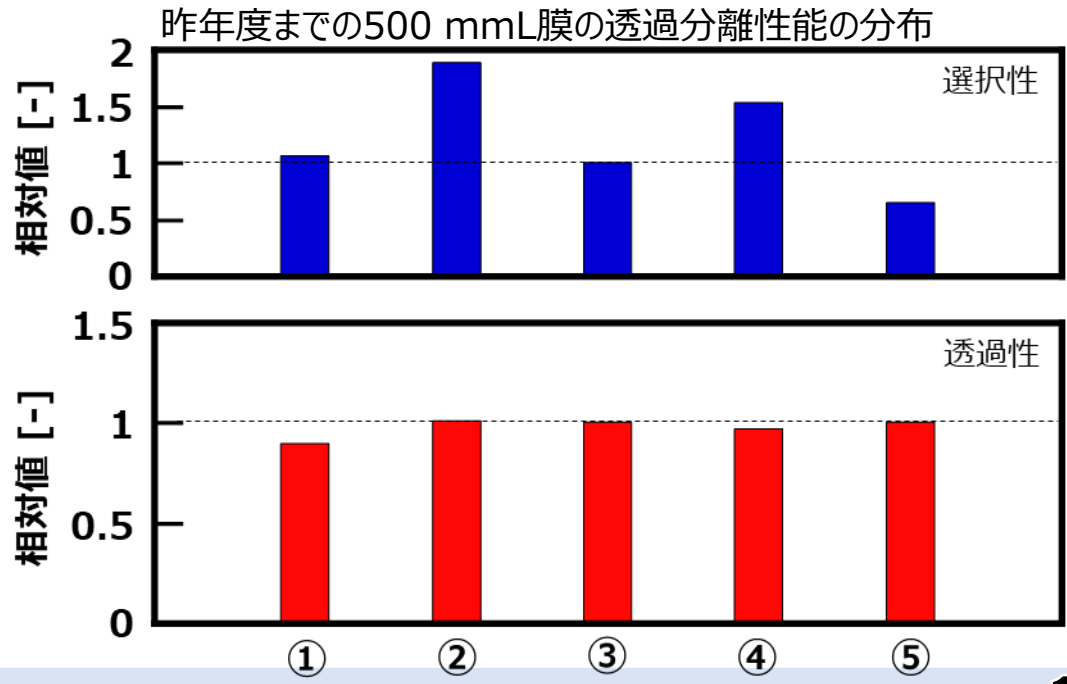
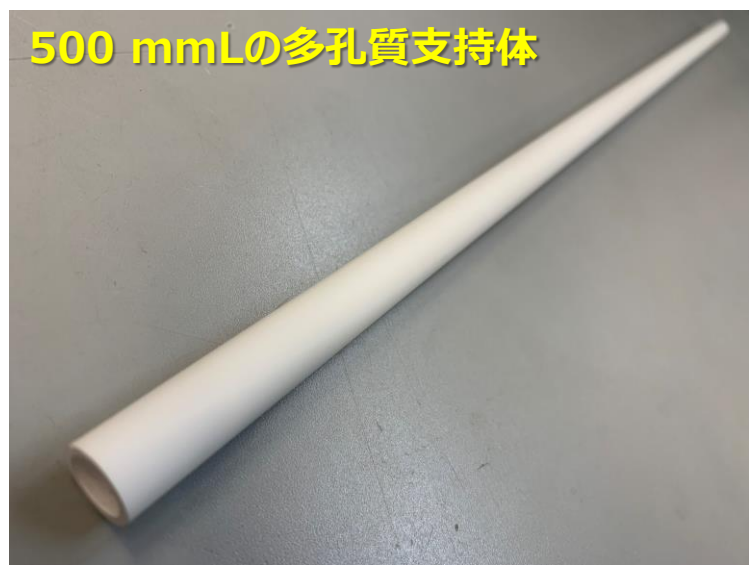
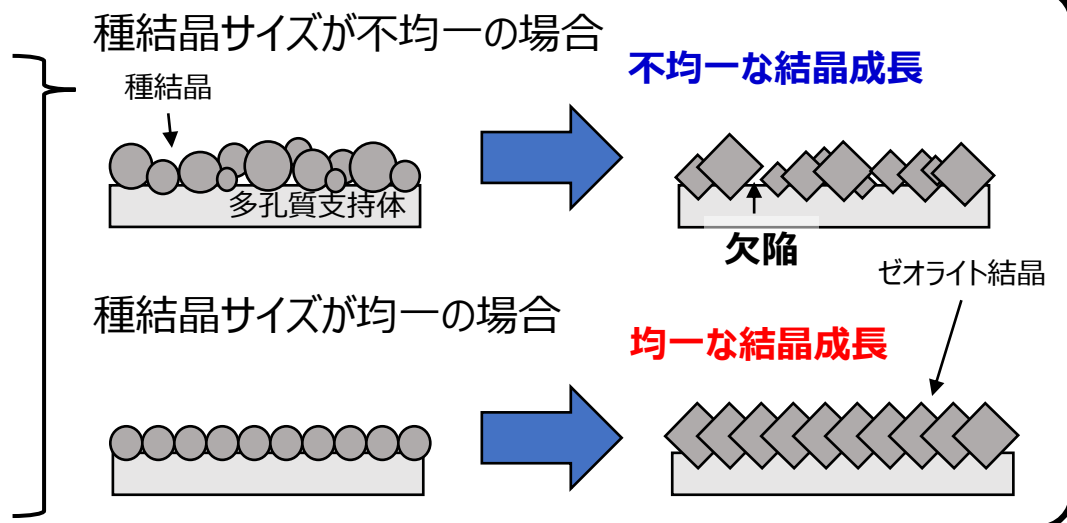
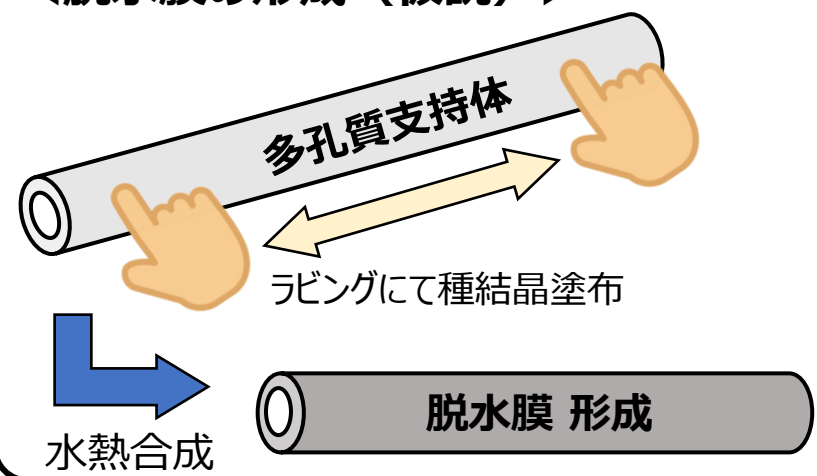
*試作した1,000 mmL膜の透過分離性能等はRITEにて評価

<300 mmLの脱水膜の透過分離性能分布>



実用化に向けた脱水膜の長尺化

<脱水膜の形成（仮説）>



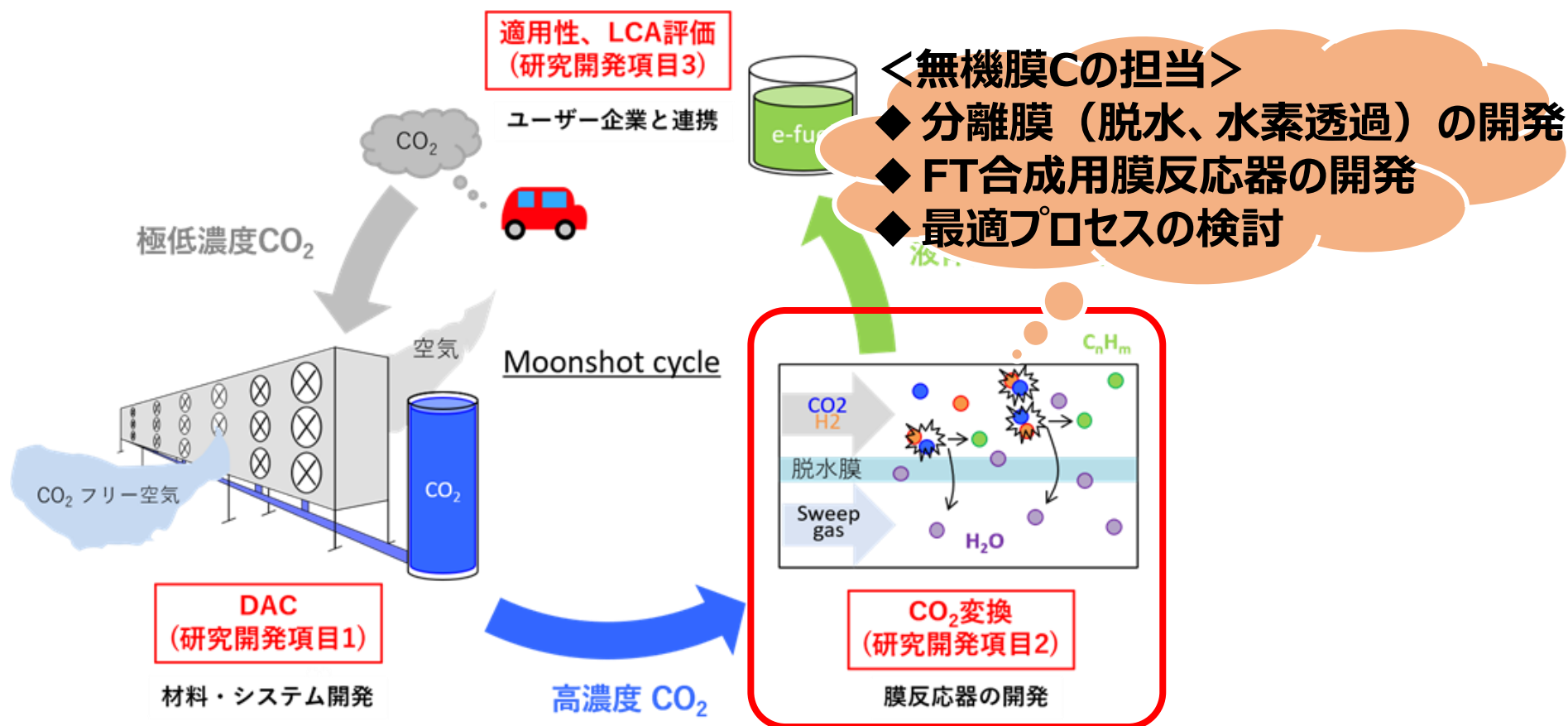
膜反応器を用いた液体炭化水素燃料合成

<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

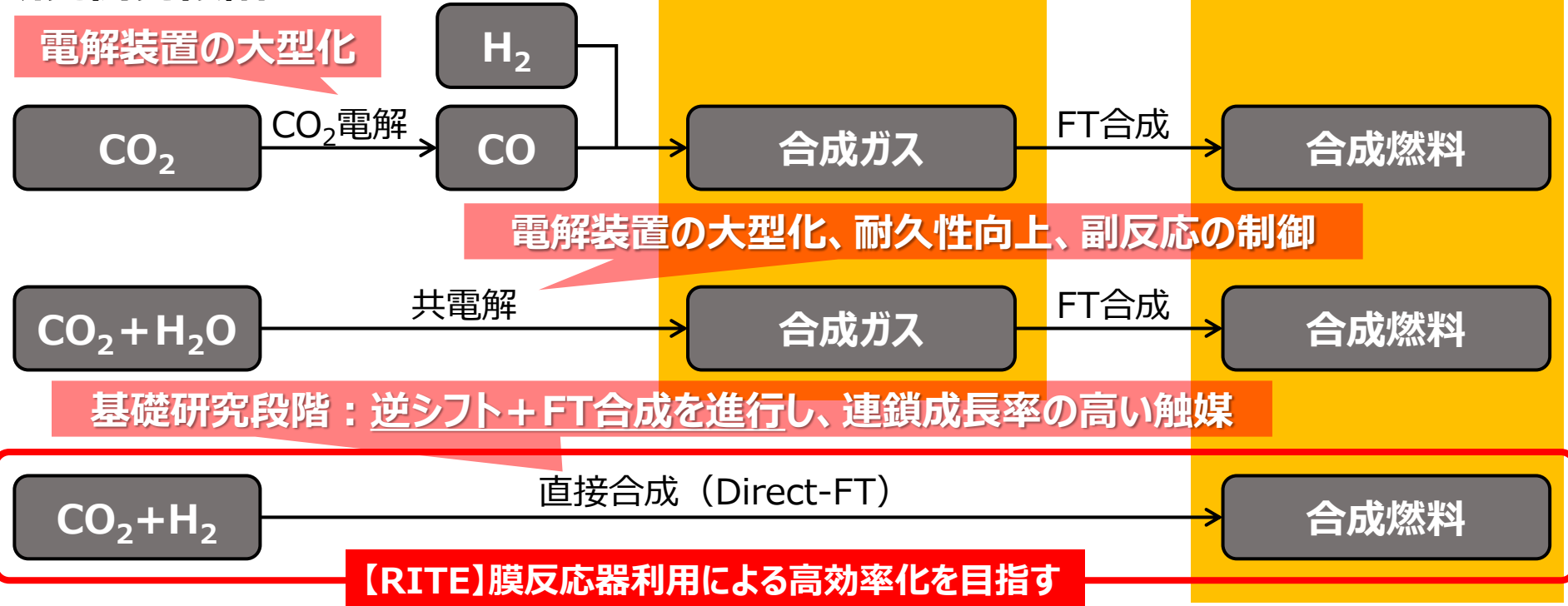


合成燃料の製造プロセス

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

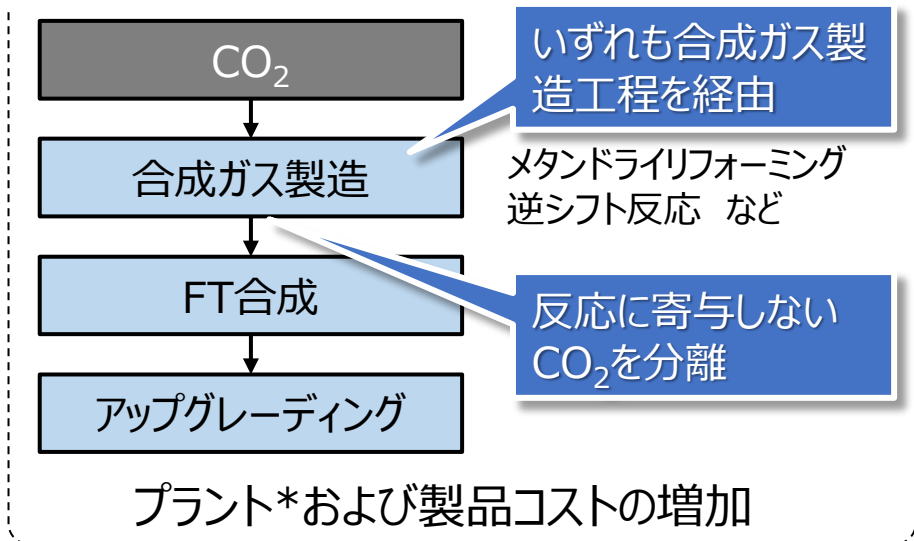


膜反応器によるDirect-FT（無機膜研究センターの取り組み）

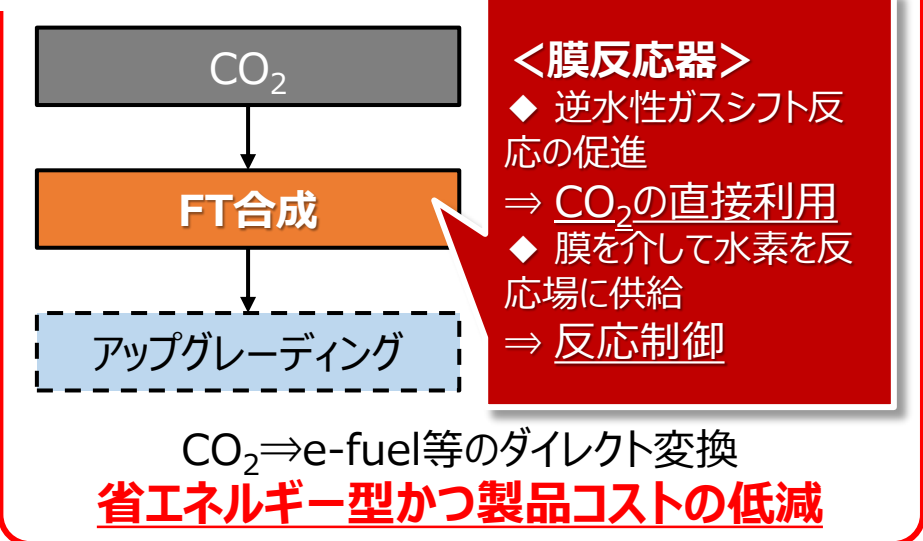
プロセスの省エネルギー化および反応制御を目指す

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＞



＜本提案＞



*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%

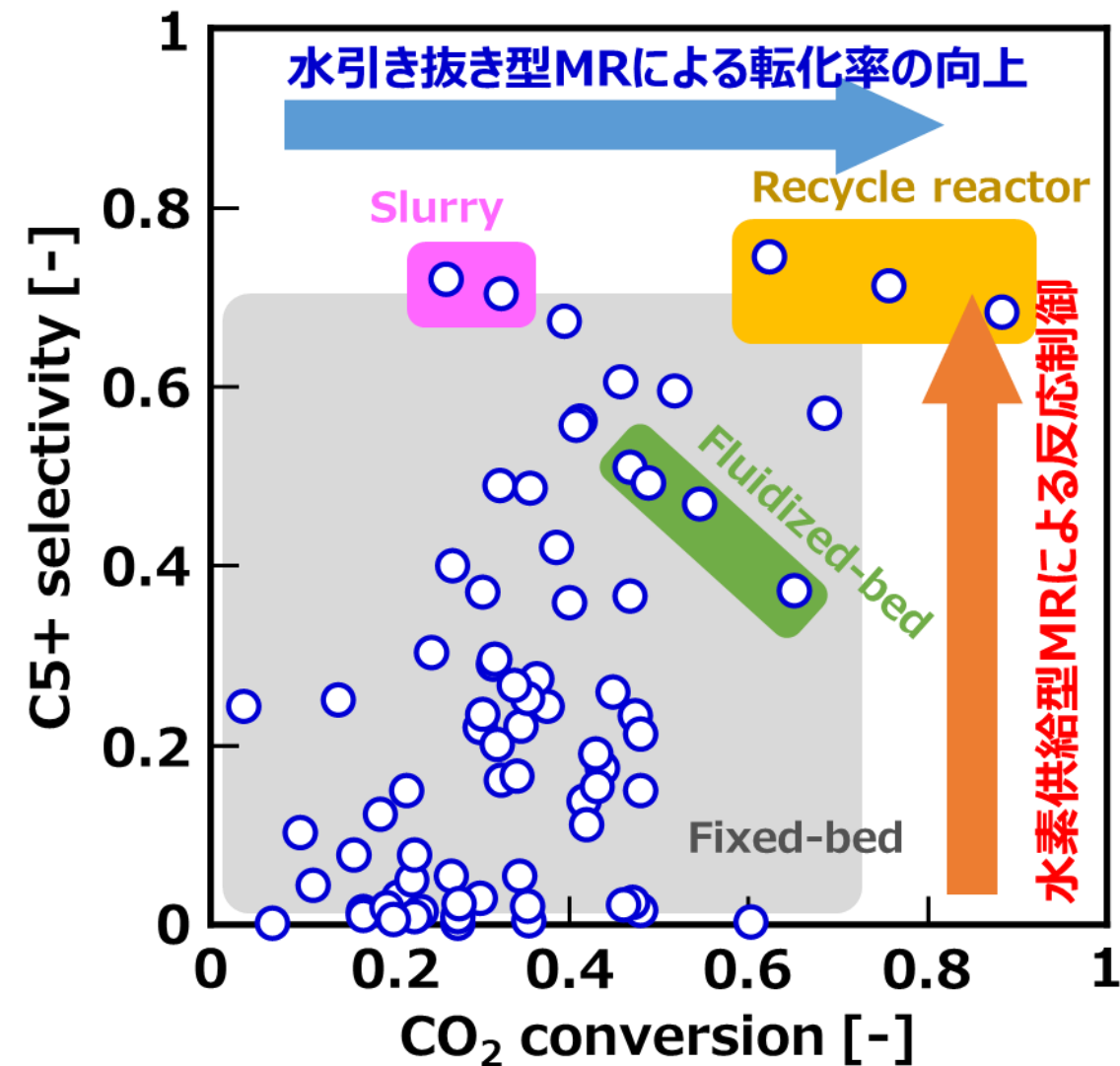
合成ガス製造

- ◆ 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 $\geq 800^\circ\text{C}$

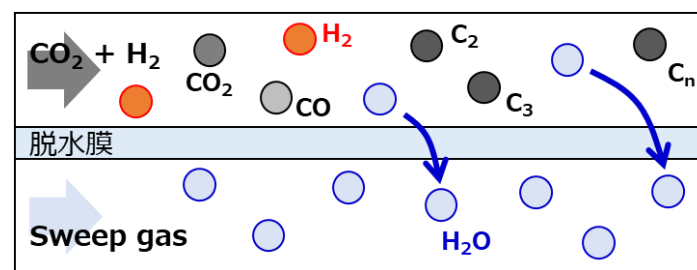
➡ **膜反応器の適用により、合成ガス製造工程を省略することが可能になると考えられる**

CO₂転化率とC5+選択性の関係

Fe系触媒の既報データのまとめと膜反応器(MR)に期待される効果



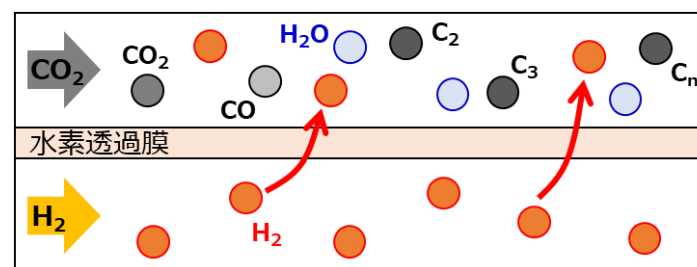
【水引き抜き型MR】



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

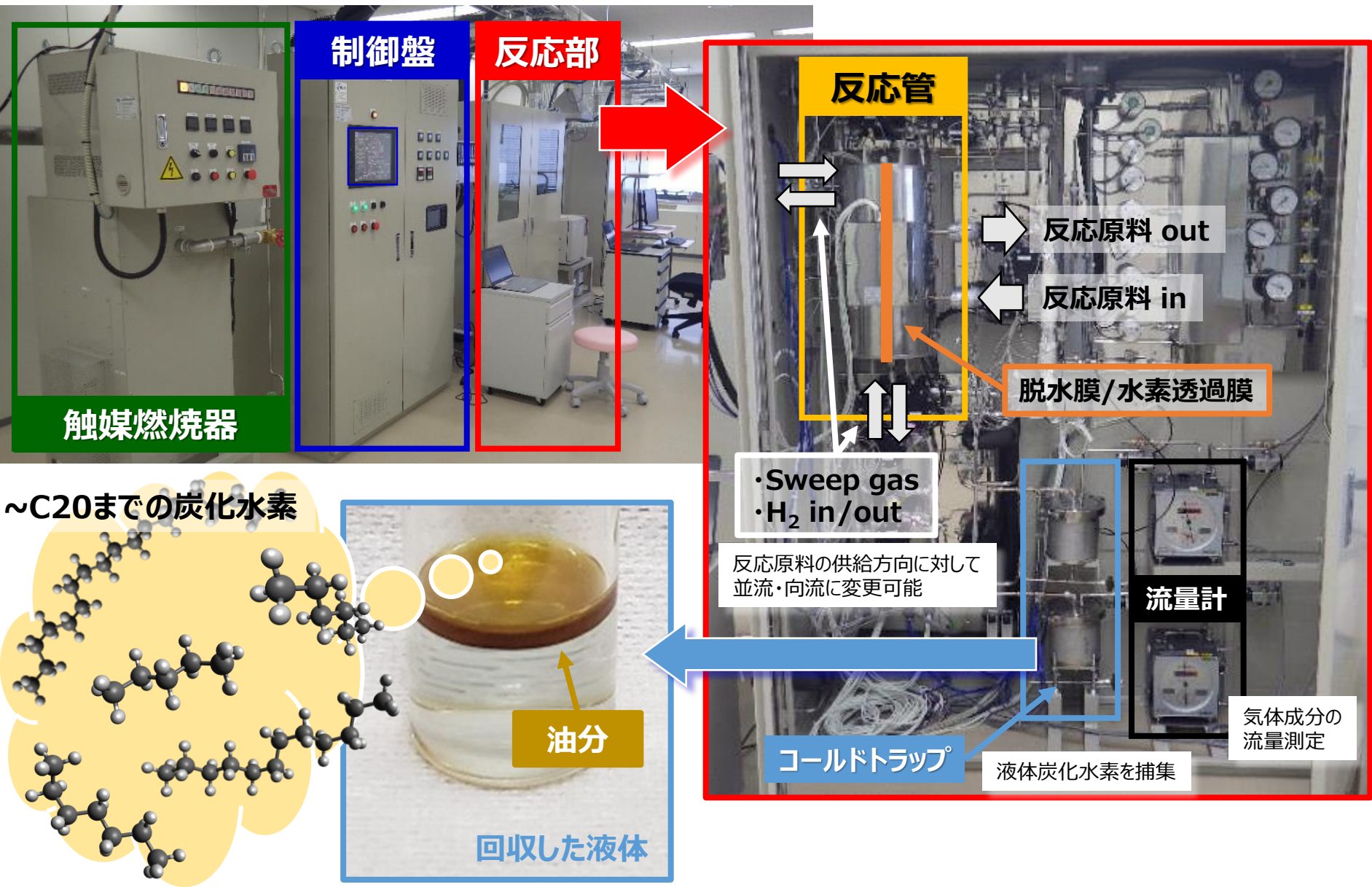
【水素供給型MR】



反応場の水素分圧を制御

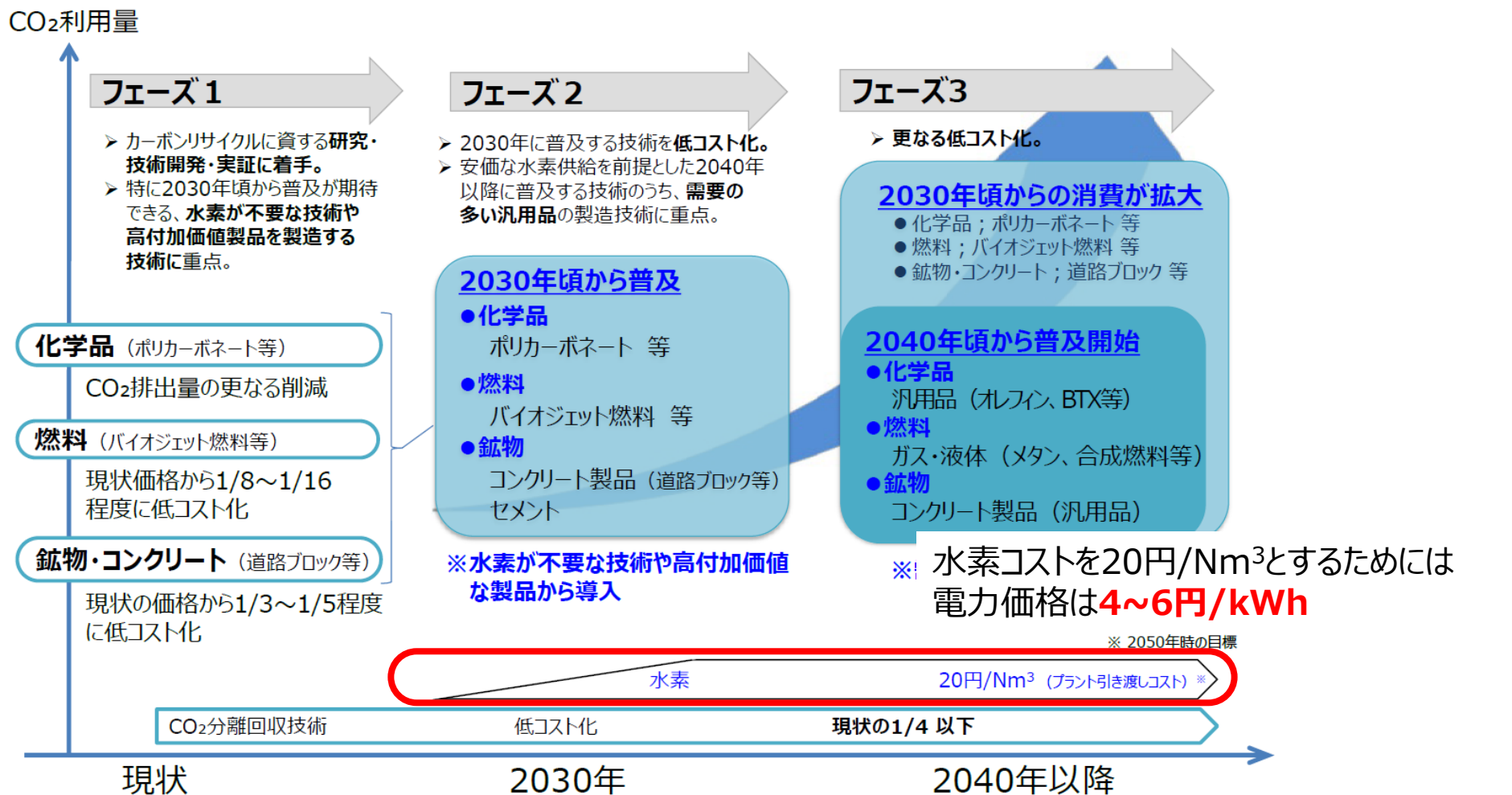
- 必要以上の増炭、水素化を抑制

FT合成用膜反応器



低コストかつCO₂フリー水素製造

水素の低コスト化を実現するためには、従来の「水素のみを製造」する技術ではなく、『**“水素” + “価値のある製品”の同時製造**』を可能とする技術が必要



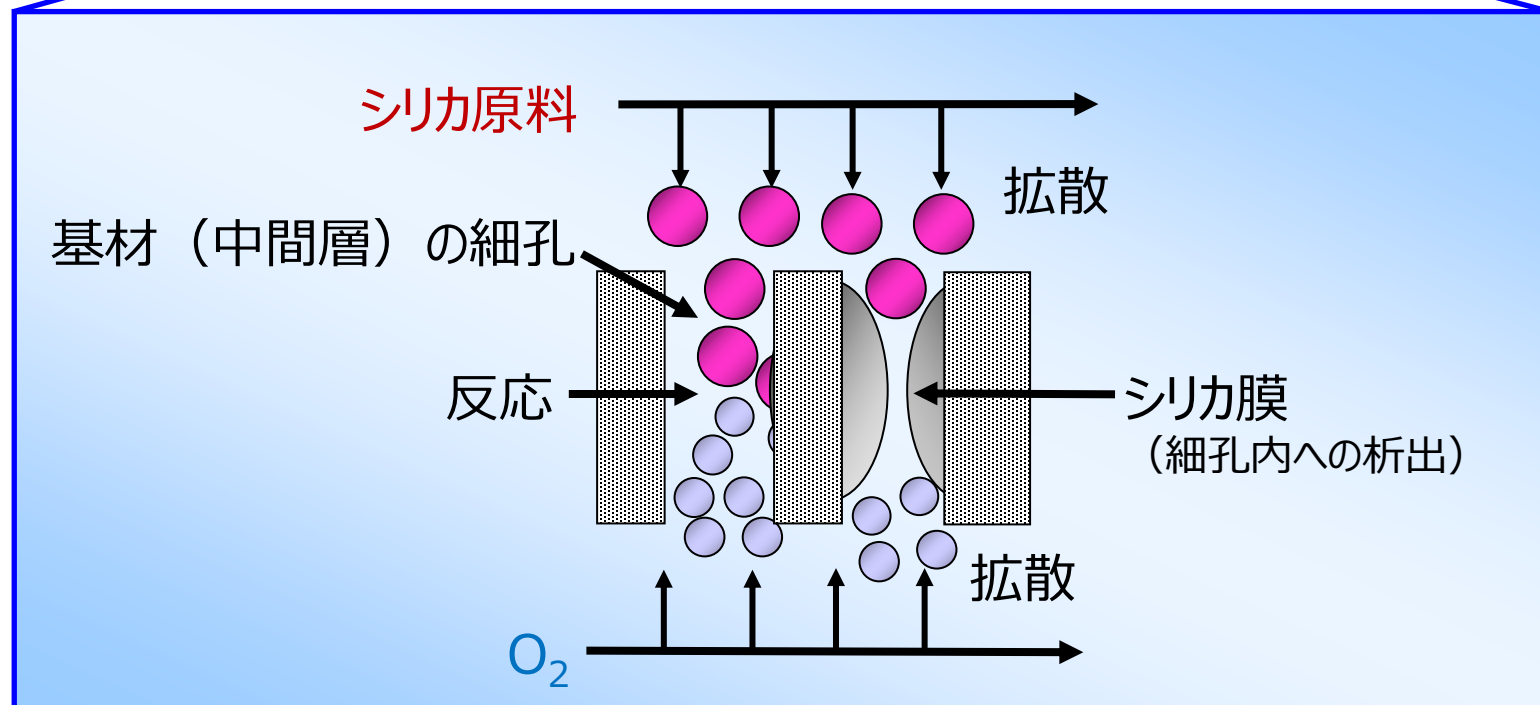
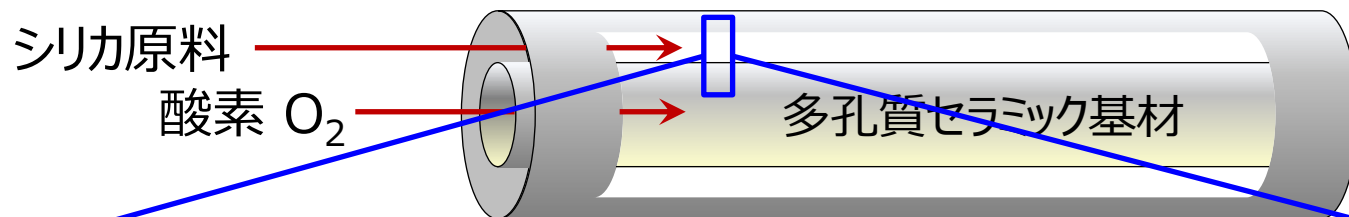
カーボンサイクル技術ロードマップ（令和3年7月改訂）より引用

対向拡散CVD法による水素選択透過性シリカ膜

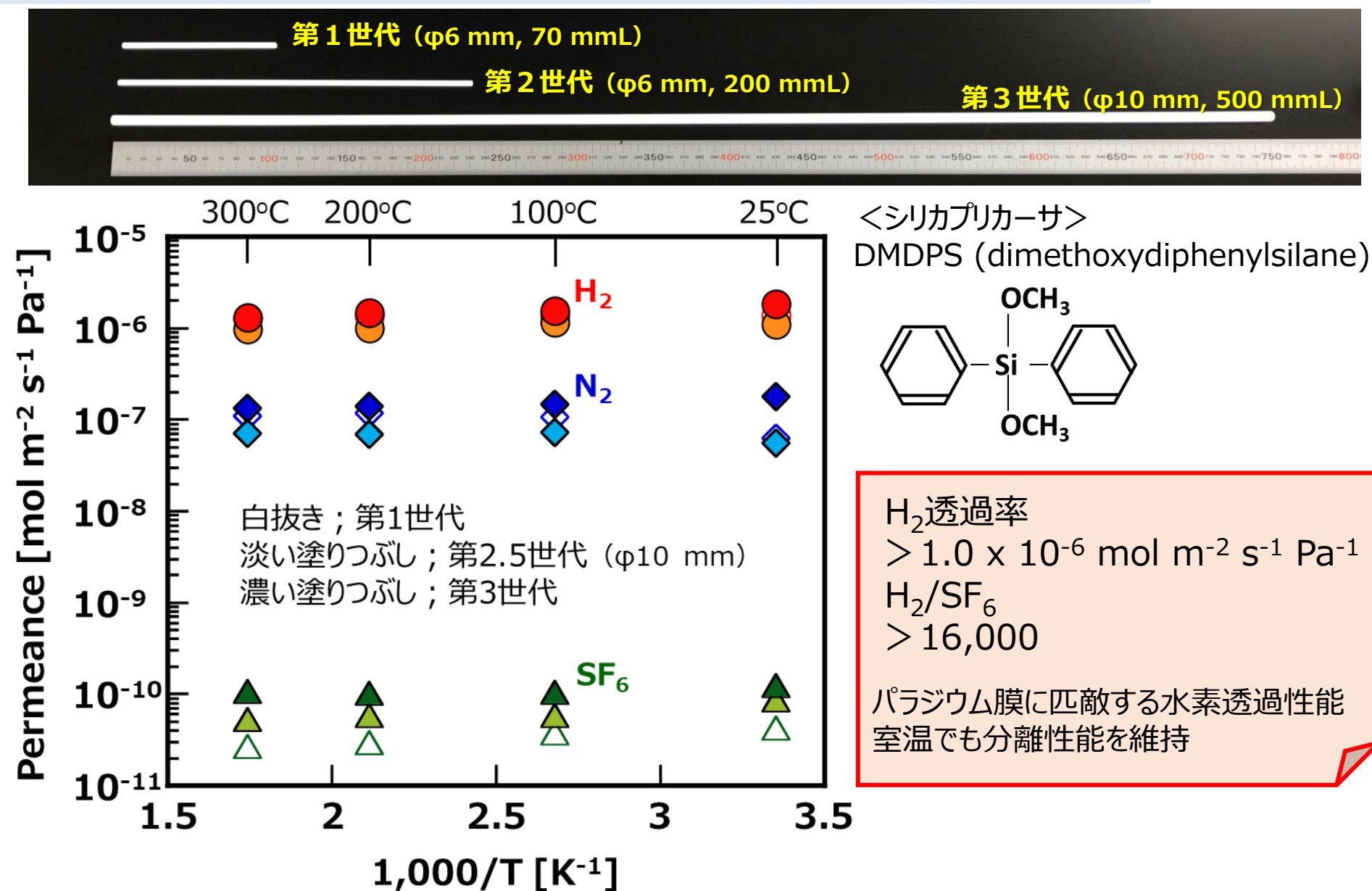
世界トップレベルの水素透過分離性能を有するシリカ膜を開発

<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



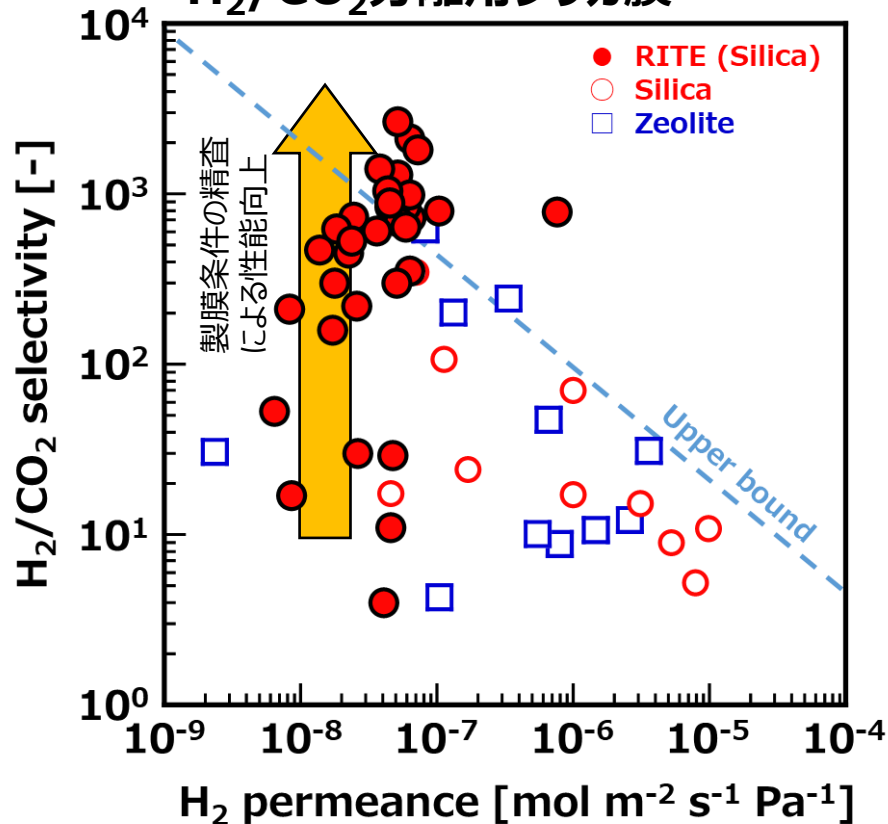
実用化に向けたシリカ膜の開発



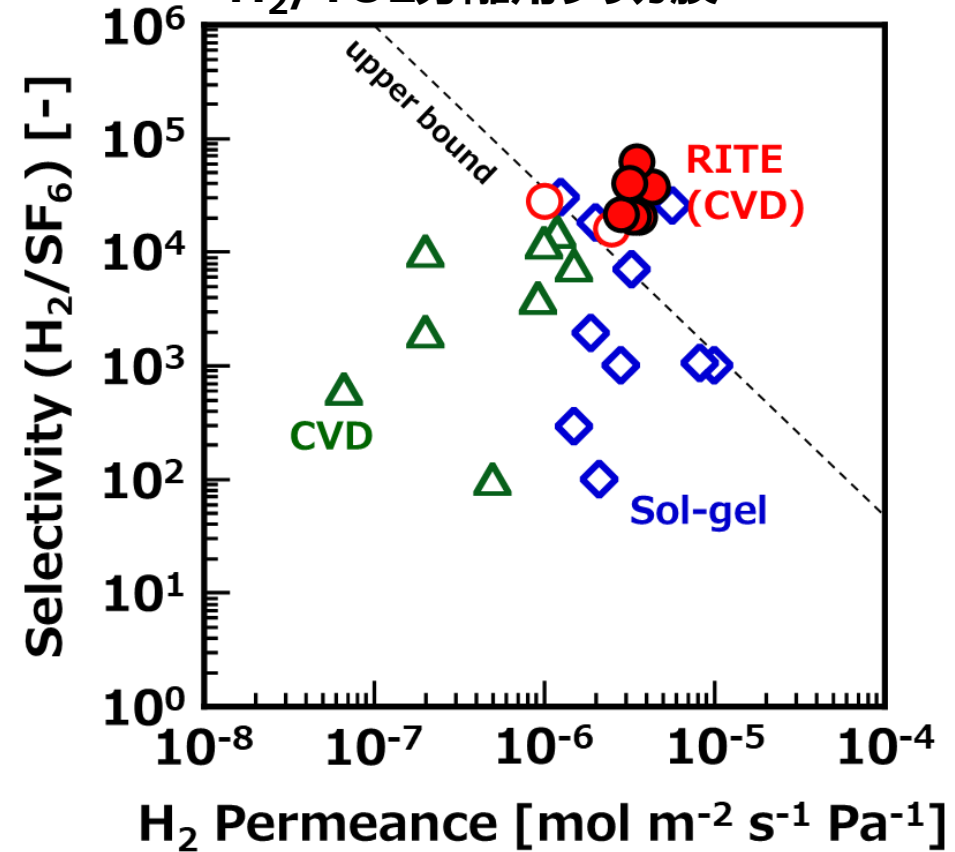
対向拡散CVD法によるシリカ膜の性能

対向拡散CVD法により製膜したシリカ膜は高い透過分離性能を示す

H₂/CO₂分離用シリカ膜



H₂/TOL分離用シリカ膜



実用化に向けたシリカ膜の製造のパートナーを探しています！
ご興味ございましたら、無機膜研究センターまで連絡を！！

【謝辞】
本研究開発の一部は、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。

＜技術に関するお問い合わせ＞
E-mail: seshimo@rite.or.jp
TEL: 0774-95-5086

Thank you for your kind attention