



無機膜研究センター



センター長・首席研究員
中尾 真一

【コアメンバー】

副センター長・首席研究員	西田 亮一
首席研究員	喜多 英敏
副主席研究員	西野 仁
副主席研究員	余語 克則
主任研究員	山田 秀尚
主任研究員	龍治 真
研究員	来田 康司
研究員	中野 元
研究員	沼口 遼平
	作山 邦夫 (企画調査グループ兼務)

無機膜を用いた革新的環境・エネルギー技術の研究開発、 およびその実用化・産業化に向けた取り組み

1. 無機膜研究センターの概要

2016年4月に、RITEの新たな研究組織として設置された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、およびその実用化・産業化に向けた取り組みを行っている。

膜を用いる分離法は、蒸留法や吸着法と同じ分離技術の一つで、これまで有機高分子系の膜を用いた海水淡水化や水処理用の逆浸透膜や精密ろ過膜などが実用

化されてきた。近年、ガス分離（蒸気分離を含む）に膜分離法を適用する検討も進められるようになり、エネルギー消費量が格段に小さく、生産プロセスのインベーションを創出する技術として期待されている。

その中でも、シリカ膜やパラジウム膜、ゼオライト膜など無機膜を用いる膜分離法は、耐熱性や耐環境性に優れているため幅広い分野に適用でき、またこれまで課題とされてきた分離対象の「選択性」と「透過率

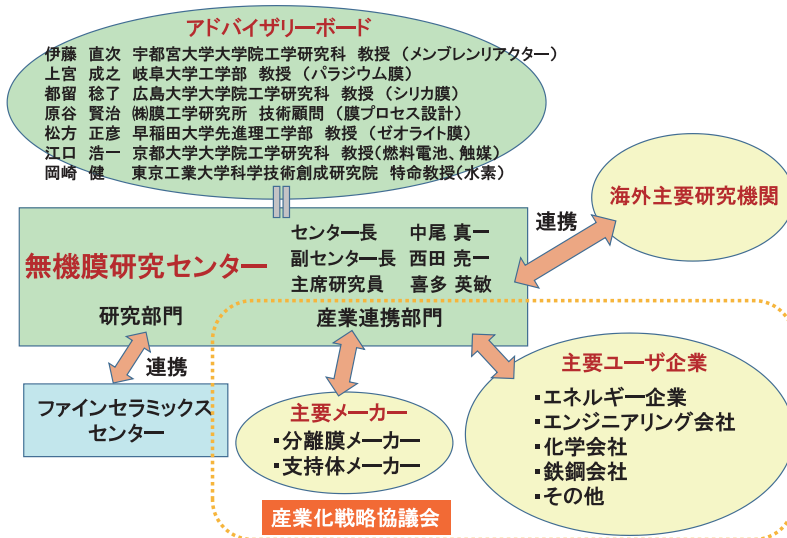


図1 無機膜研究センターを中心とする推進体制



(=処理速度)」とのトレードオフの関係を超える高い分離性能が実現できるものとして大きな注目を集めている。

欧州で始まった無機膜の研究開発は現在では日本が世界を大きくリードしているが、その実用化はまだ一部の用途に留まっている。近年中国等の追い上げも激しく、今後、研究開発を一層進展させるとともに、実用化・産業化に向けた取り組みを積極的に行うことが喫緊の課題となっている。

無機膜研究センターは、その課題を解決すべく、以下の様な目的で活動を進めている。

日本の英知を結集して、

- ①無機膜の研究開発を推進し、革新的環境・エネルギー技術を実用化する
- ②産学が連携して、日本に無機膜の産業を確立するための道筋を提示する
- ③メーカー、ユーザー企業と連携して国費事業等を受託する他、民間企業との共同研究／委託研究の受け皿となる
- ④各種無機膜の第一人者から中堅・若手研究員への技術伝承を行う

当センターは、無機膜を用いた環境・エネルギー技術の研究開発を進める「研究部門」と、その実用化・産業化に向けた取り組みを行う「産業連携部門」の2つの部門を有している(図1)。

研究部門では、それぞれに優れた特長を有するシリカ膜、パラジウム膜、ゼオライト膜の3つの無機膜を

コア技術として、水素の分離・精製、CO₂/CH₄分離、炭化水素などの有機化合物の分離などの研究開発に取り組んでいる。

また、産業連携部門では、分離膜・支持体メーカーやそのユーザー企業を会員とする「産業化戦略協議会」を創設し、メーカーやユーザーが多様な視点から複合的に協力して、ロードマップ策定やニーズ・シーズマッチング、国費事業等の企画・立案などの活動を行っている。

研究部門と産業連携部門のシナジー効果を創出できる体制を有していることが、組織の大きな特徴となっている。

組織のもう一つの特徴として、無機膜研究やその主要な出口の一つと考えられる水素や燃料電池研究の第一人者から構成される「アドバイザリーボード」の設置があげられる。研究部門や産業連携部門へのアドバイス、中堅・若手への技術伝承などのための貴重な場となるものであり、今後、この機能を充実していく計画である。

本稿では、先進的な研究開発と、それを実用化・産業化するための取り組みを両輪として進めている無機膜を用いた革新的環境・エネルギー技術に関する当センターの取り組みについて紹介する。

2. 水素社会を支えるシリカ膜メンブレンリアクター

水素社会を構築するためには、水素を効率的に輸送・貯蔵する技術の開発が不可欠である。その有望な方法

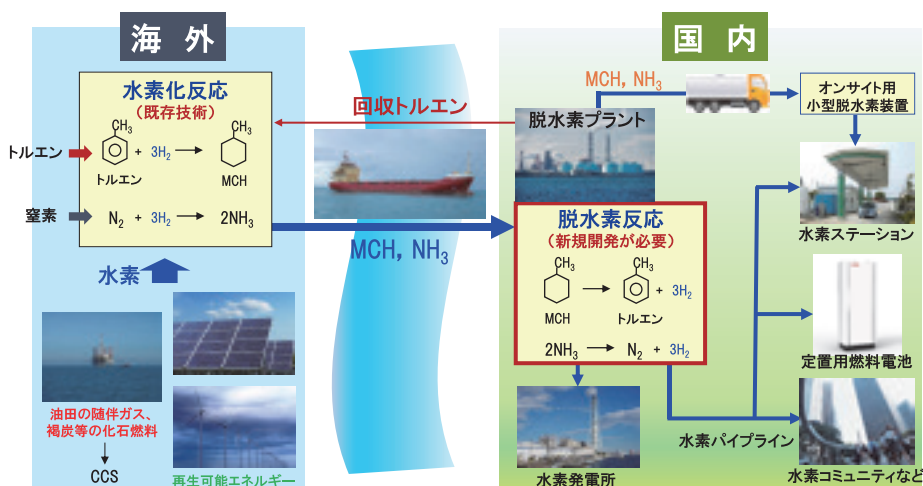


図2 エネルギーキャリア コンセプト図

として提案されているのが、「エネルギーキャリア」というコンセプトである。水素をメチルシクロヘキサンやアンモニアなど効率的に輸送・貯蔵できる形態に変換し、それを輸送・貯蔵した後に、水素を必要とする場所・時間で取り出して使用する（図2）。

水素をメチルシクロヘキサンやアンモニアに変換する技術はすでに量産技術として確立されているが、水素を取り出す技術がこれまで確立されていなかった。最近優れた性能を有する脱水素触媒は開発されたが、燃料電池に供する高純度水素を効率的に製造する技術はまだ確立されていない。

当センターでは、商業施設やオフィスビルなど中小規模の需要家を対象にメチルシクロヘキサンから高純度水素を効率的・安定的に取り出す水素製造装置の開発・実用化を目的として、対向拡散CVD法で作製したシリカ膜を用いたメンブレンリアクター（膜反応器）の研究開発を推進している。これは、NEDO「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」で行っているもので、千代田化工建設株式会社と共同で受託している。

具体的には、水素分離膜であるシリカ膜の長尺化および水素分離性能の一層の向上、メチルシクロヘキサンから脱水素・精製を行う単管膜反応器の開発、7本の単管膜反応器をモジュール化した試験装置の開発等を行っている。

シリカ膜の長尺化では、2015年度までに達成した20cm長への長尺化から、さらに実機サイズと想定している50cm長への長尺化に取り組み、製膜装置を改

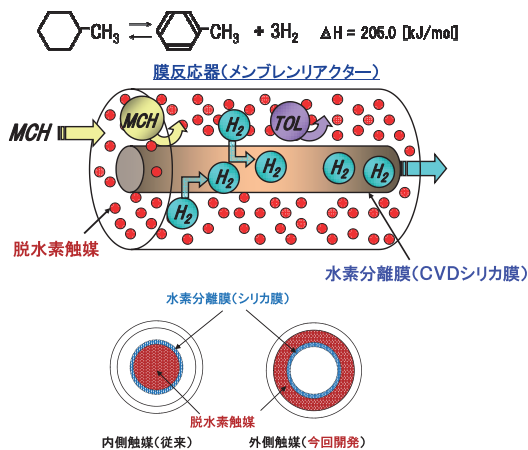


図3 メンブレンリアクターと触媒充填構造

良することによって高性能なシリカ膜の製膜に成功している。また、2016年度は、シリカ膜の水素分離性能のさらなる向上についても新たに取り組み、これまでのシリカ膜の水素分離性能を大きく超える水素分離性能を達成するなど着実に成果を上げることができた。

単管メンブレンリアクターの開発では、装置の実用化に必須と考えられる外側触媒の構成が保護膜等を用いることなく実現可能であることをすでに見出し（図3）、この構成を用いた単管メンブレンリアクターによる平衡シフト効果（同じ転化率での反応温度の低減）を確認している（図4）。これによって、脱水素触媒の長寿命化や副反応の抑制が期待できるが、シリカ膜の水素分離性能を高めることにより、さらなる平衡シフト効果が得られるとともに、脱水素プロセスの簡略化などが期待できる。

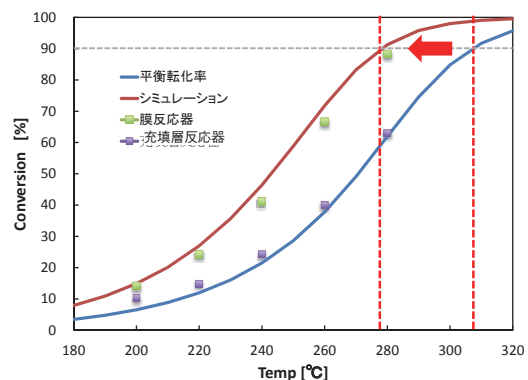


図4 単管メンブレンリアクターによる平衡シフト効果

メンブレンリアクターのモジュール化では、量産化を念頭に置いた低コストシール法などの開発を進めるとともに、7本の単管シリカ膜メンブレンリアクターから構成される試験装置を設計・製作し（図5）、各種エンジニアリングデータの収集を行っている。2016年度は、運転研究を通じて、モジュール試験装置の技術課題を抽出して実用化に向けた装置の改良を進めるとともに、各種データ収集を引き続き行い、モジュール試験装置でも、多様な条件下で良好な平衡シフト効果が得られることをこれまでに確認している。今後、スケールアップを念頭に置いた装置改良検討を進めるとともに、引き続きエンジニアリングデータの収集を行い、実用化開発に繋げる計画である。

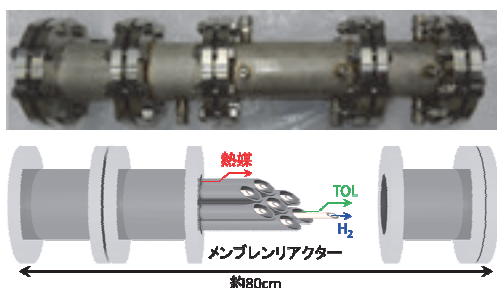


図5 メンブレンリアクターモジュール試験装置

3. 細孔内充填型パラジウム膜を用いた水素分離・精製

パラジウム膜はアンモニアの脱水素・精製や天然ガス改質への適用が期待されており、メンブレンリアクターを用いた高効率水素製造の検討が進められている。既存技術であるPSAを用いる水素製造法は多段階工程で大掛かりな設備が必要であるが、メンブレンリアクターを用いることで装置を簡略化・コンパクト化できる。しかし、従来のパラジウム膜は優れた分離性能を示すものの、基材の外表面上にパラジウム膜を有するため、①基材との熱膨張率の差による膜剥離、②水素脆化、③飛翔物による膜破損、④触媒との合金化など、耐久性の面で課題があった。また、高価なパラジウムを使用するというコストの面でも課題があった。

当センターでは、これらの課題を解消する可能性を有する細孔内充填型パラジウム膜（図6）の研究開発を進めている。基材表面から少し内側の細孔内に緻密なパラジウム膜を有する構造にすることで、基材が保護層として働き、従来型と同等の水素透過性能、選択性を示すとともに、従来型パラジウム膜と比較して耐久性が向上することを確認している。また、基材内部の粒子間隙にパラジウムを埋め込む構造のため、パラ

ジウム使用量は同じ膜厚の従来型パラジウム膜（図7）と比較すると約3分の1となり、大幅なコスト低減も可能になるものと期待される。現在、パラジウム膜の性能向上やメンブレンリアクターへの適用可能性評価など、実用化に向けて研究開発を進めている。

細孔内充填型Pd膜

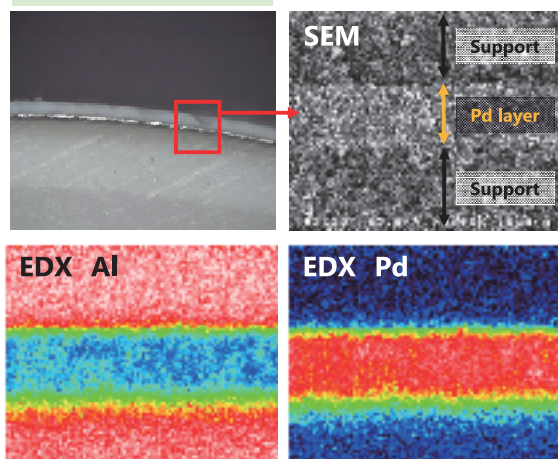


図6 細孔内充填型パラジウム膜のSEM像およびEDXマッピング像

従来型Pd膜

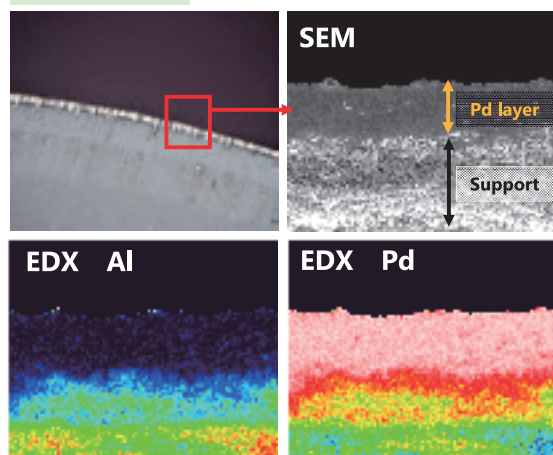


図7 従来型パラジウム膜のSEM像およびEDXマッピング像

4. 高性能ゼオライト膜の開発

CO₂分離技術はCCSだけでなく天然ガスやバイオガス精製などのエネルギー生産プロセスにおいても重要である。近年、高シリカ含有のゼオライト膜を用いたCO₂分離が注目されている。高シリカ含有のゼオライト膜は、細孔容積が大きく、ガス拡散性に優れることから、低シリカ含有のゼオライト膜よりも高いCO₂



透過率が得られやすい傾向にある。また、低シリカ含有のゼオライト膜は、細孔内に水分が吸着されやすく、透過性能が低下することが知られている。したがって、低シリカ含有のゼオライト膜では、除湿装置による前処理が必須である。それに対して、高い疎水性を有する高シリカ含有のゼオライト膜は、水分の吸着による細孔の閉塞が起こりにくく、水蒸気の共存下においても活用できる可能性がある（図8）。

当センターでは、Si-O-Si結合のみのフレームワーク構造からなるピュアシリカゼオライト膜の開発を進めている（図9）。これまでに、世界トップクラスのCO₂分離性能を有するピュアシリカゼオライト膜（RITE-1膜）の開発に成功している（図10）。開発に成功したRITE-1膜は、同じフレームワーク構造を有するアルミノシリケート型のゼオライト膜に比べて、水蒸気に対する安定性に優れていることを確認してい

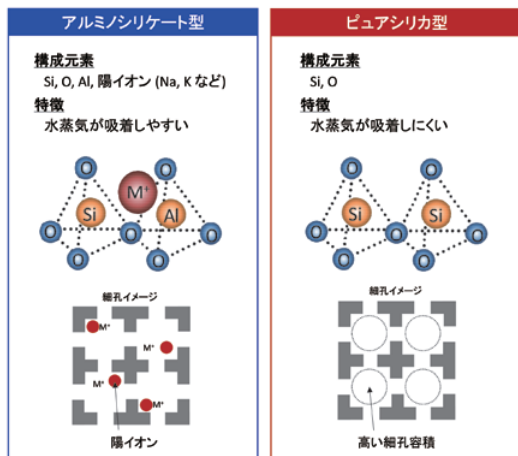


図8 ゼオライトの特長

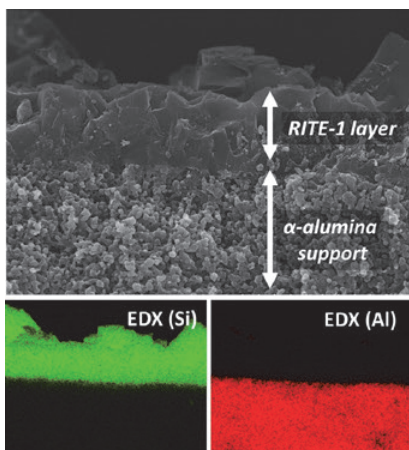


図9 RITE-1膜のSEM像およびEDXマッピング像

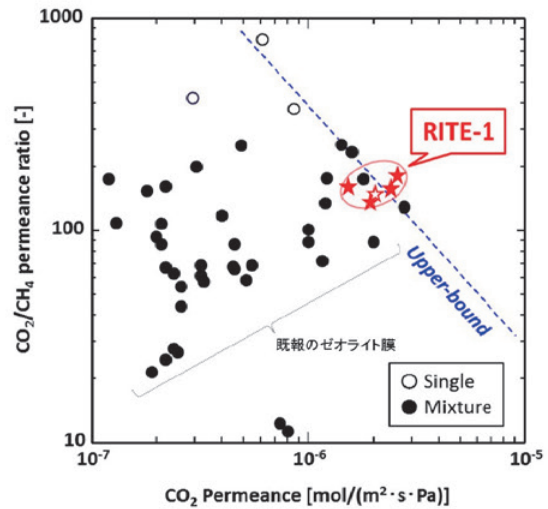


図10 RITE-1膜のCO₂/CH₄分離性能

る。現在、RITE-1をはじめとするピュアシリカゼオライト膜について、各種条件における分離性能評価を進めている。

5. 実用化・産業化に向けた取り組み

当センターの産業連携部門は、2016年4月15日に、分離膜・支持体メーカー、ユーザー企業とともに、「産業化戦略協議会」を設立した。

この協議会は、分離膜・支持体メーカーおよびユーザー企業計16社（2017年3月時点）が参画し、メーカーとユーザー企業のビジョンの共有化および国費事業等共同研究の企画・立案等を推進して革新的環境・エネルギー技術に資する無機膜産業を確立することを目的としている。その実現のために、

- ①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」の設置および運営
- ②国、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構等からの資金による事業の共同実施の企画
- ③センター研究部門、会員企業間の研究員交流
- ④センターアドバイザリーボード及び研究部門からの技術指導
- ⑤協議会員限定無料セミナーの開催
- ⑥協議会員向けニーズ・シーズ情報の発信などの事業を推進している。



2016年度は、5月から11月まで約半年をかけて、研究会として取り上げるテーマの検討・選定を行った。ユーザー企業からのニーズ紹介、それに対する分離膜・支持体メーカーからのシーズ提案を行い、活発に検討・議論を行った結果、2016年11月に開催された臨時総会で、次の3つの研究会の設置が第1期（2年間）として承認され、活動を開始した。

- ①CO₂分離研究会
- ②水素製造研究会
- ③共通基盤（信頼性評価等）研究会

また、協議会会員向けセミナーを開催（2016年末時点で3回開催。年間4回開催予定）し、アドバイザリーボード、会員企業、無機膜研究センターなどから最新の研究開発動向やニーズ、シーズの紹介など計11件の講演を行い、活発な質疑・応答、討論が行われた（図11）。参加者からは、知識を得る場としてだけでなく、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であると好評を得ている。

なお、協議会会員向けセミナーの講演内容に関連する特許・文献調査を実施して、その要約に無機膜研究センターとしてのコメントを添えたニーズ・シーズ情報も、定期的に協議会会員に提供している。

6. おわりに

地球環境保全はもちろんのこと、日本の産業競争力強化のためにも、革新的な環境・エネルギー技術の開発に取り組むことは重要である。

無機膜研究センターは2016年4月に発足したばかりではあるが、それぞれに優れた特長のあるシリカ膜、パラジウム膜、ゼオライト膜といったコア技術を有しており、また分離膜・支持体メーカー、ユーザー企業とともに立ち上げた産業化戦略協議会も会員企業の積極的参画のもと、順調に活動が進んでいる。当センターを核とする分離膜・支持体メーカーとユーザー企業、そして大学等の協調の輪をさらに広げて、無機膜を用いた革新的環境・エネルギー技術の一日も早い実用化、そして産業化を実現したい。



図11 協議会会員向けセミナー