

無機膜研究センター

グループメンバー(2020年12月末)

センター長・主席研究員	中尾 真一	研究助手	浦井 宏美
副センター長・主席研究員	山口 祐一郎	研究助手	奈良 裕子
主席研究員	喜多 英敏	研究助手	佐々 和明
主任研究員	瀬下 雅博	研究助手	大野 信成
主任研究員	安原 健一郎	研究助手	新堂 千代子
主任研究員	龍治 真	研究助手	藤井 暁義
研究員	李 惠蓮	研究助手	菰野 恵子

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. はじめに

シリカ膜やゼオライト膜など無機膜は、その高い分離性能に加え、耐熱性や耐環境性に優れるなどの特長を有しており、多様な用途への適用が可能と期待されている。また、蒸留法や吸着法など従来の分離・精製法と比較して、大幅な省エネルギー化が図れるとともに、CO₂分離・回収用途や水素社会構築に不可欠な水素分離・精製用途にも開発が進められており、地球環境の保全に資する環境・エネルギー技術として大きな注目を集めている。しかしながら、その実用化は、これまでアルコールの脱水など一部用途に留まっており、今後、無機膜を用いた革新的環境・エネルギー技術の早期の実用化・産業化に向けた取り組みが求められている。

無機膜研究センターは、無機膜を用いた革新的環境・エネルギー技術の早期の実用化、産業化を目的に、研究開発と産業連携を両輪として活動を進めている。組織も研究部門と産業連携部門の2つから構成されており、研究部門では、それぞれに優れた特長を有するシリカ膜、ゼオライト膜、パラジウム膜をコア技術として、水素分離・精製・製造や分離回収されたCO₂の有効利用等の研究分野に取り組んでいる。また、産業連携部門では、無機分離膜・支持体メーカーとそのユーザー企業計18社からなる「産業化戦略協議会」において、メーカーとユーザー企業のビジョンの共有および共同研究の企画・立案等を図るべく、会員企業が定期的に意見交換を行い、研究会などの活動を活発に推進している。

2020年は、NEDOから受託したメタンを直接分解し水素を製造する事業でシリカ膜とパラジウム膜を用いたメンブレンリアクター(膜反応器)を構築し、この反応系においてメンブレンリアクターの有用性を確認し、NEDOの委員会などで報告した。

CO₂分離・回収、有効利用(CCU: Carbon Capture and Utilization)に関する取り組みについては、水に対して高選択性を有するゼオライト膜を開発し、膜反応器に応用することでメタノールへの転化率が、触媒反応器での転化率に比べて、約3倍向上することを確認した。また、NEDOのムーンショット型研究開発事業で、「大気中からの高効率CO₂分離回収・炭素循環技術の開発」を金沢大学と共同で受託し、無機膜研究センターは、大気中から回収されたCO₂から液体炭化水素燃料を製造するプロセスの開発を行うことになった。

産業化戦略協議会では、共通基盤(信頼性評価等)研究会とCO₂分離研究会の第2フェーズ(2019~2020年度)が終了し、セミナーではweb開催を取り入れた。

本稿では、メタンからの水素製造およびCCU技術開発など研究部門の主な成果と今後の展望、そして産業化戦略協議会の活動状況について紹介する。

2. メタン直接分解によるCO₂フリー水素製造技術の開発

水素社会の構築のためには、水素を低コストで且つ大

量に製造する方法が求められる。シェールガス革命以降、長期に安定して供給が可能であるメタンに着目し、これを熱分解することで水素と固体のカーボンを製造し、副生カーボンを販売することで水素の製造コストを低減する技術検討を実施している。メンブレンリアクターの適用により転化率を向上させ、効率的且つ省エネルギーな水素製造を目指す。また、水素製造に際してCO₂を排出しないメリットがあり、脱炭素社会に資する技術開発である。

2019年度にNEDOの委託事業として採択され、

- ①メタン分解に必要な反応温度 500℃以上の耐熱性を有する水素選択透過膜の開発
- ②メンブレンリアクターにおいてメタンを効率的に分解する触媒の開発
- ③水素分離膜と触媒から構成されるメンブレンリアクター(図1)の開発とその有効性の実証

を開発項目としている。

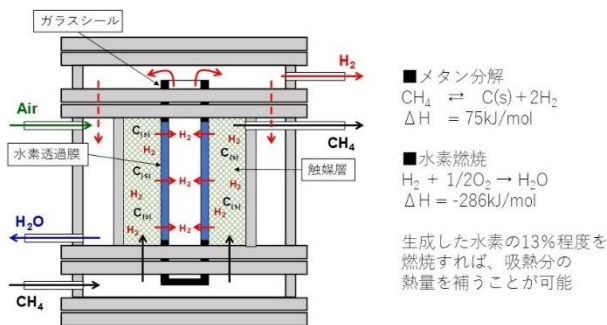


図1 メタン分解により水素製造するメンブレンリアクター

①の水素分離膜の開発については、シリカ膜とパラジウム膜を水素分離膜の候補として、製膜実験や文献調査を元に製膜の指針を絞り込んだ。シリカ膜の開発については、種々のシリカ源を用いて検討を行い、透過分離性能を評価することで、シリカ源の選定を行った。その結果、DMDMS(Dimethoxydimethylsilane; Siを中心にメチル基2つ、メトキシ基2つが結合しているケイ素化合物)をシリカ源とした膜において、本プロジェクトの目標性能を達成することができた。さらに、DMDMSの製膜条件を精査することにより、高い耐熱性を発揮するシリカ膜の製膜を可能とした(図2)。

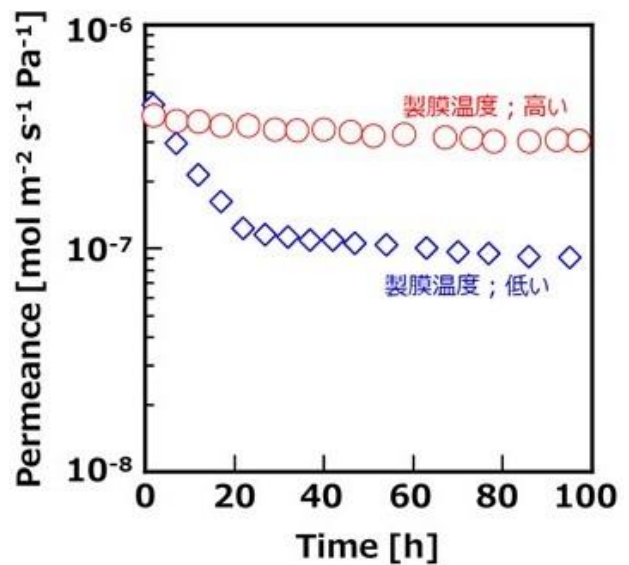


図2 製膜条件の異なるシリカ膜の耐熱試験の結果

パラジウム膜の開発については、高い水素透過性を維持しつつ、耐熱性の向上が見込まれるPd-Cu合金膜の製膜条件を検討し、RITE無機膜研究センターの技術である細孔内充填型でPd-Cu合金膜の製膜を可能とした。製膜した膜のSEM-EDXから狙い通りの組成(Pd60-Cu40wt%)で製膜できていることを確認している。さらに、製膜条件を精査することにより、細孔内充填型Pd膜の500℃における水素透過率を $1.3 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (これまでは $8 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 程度)に向上することができた。耐熱性を有する水素透過膜を開発し、目標とする性能の目途を得た。

②の触媒開発については、国内外のメタン直接分解による水素製造を対象とした文献調査を行い、技術開発動向を把握するとともに膜反応器への適用可能性のある触媒を調査した。その結果、比較的低温で高い収率が得られると報告のあるNi/Fe/Al₂O₃系の触媒を候補として選定した。その触媒について、共沈温度、滴下の方法、沈殿剤の種類といった調製条件や、組成などを変更した20種類の触媒を試作し、反応性を評価した結果、比較的性能が高い触媒を膜反応器用の触媒として選定した(図3)。

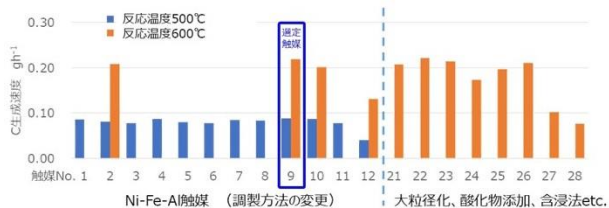


図3 メタン分解用触媒の試作と性能評価

③の膜反応器開発については、膜反応装置を設計・製作し、②において本反応系に適していると考えられるNi/Fe/Al₂O₃触媒、水素分離膜としてPdおよびシリカ膜を用いた膜反応試験を行った。反応温度 600°C、反応圧力 0.4 MPa の条件において、Pd 膜、シリカ膜の適用により転化率が向上することを確認し、膜反応器の有効性を実証するとともに、得られたカーボンは触媒を中心にグラフェンが積層している構造であることを確認した(図4)。

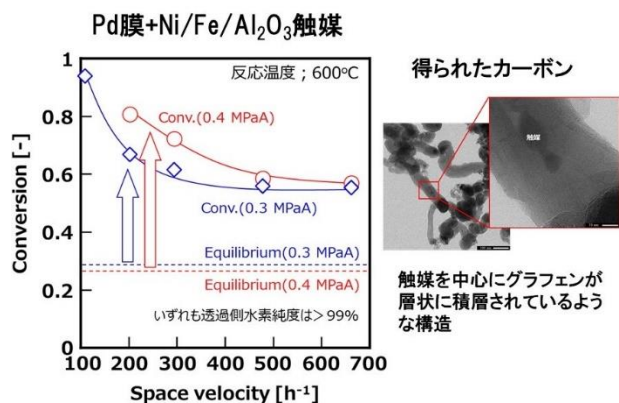


図4 Pd 膜を用いた膜反応試験の結果および得られたカーボンのSEM画像

一方で、試験後のPd膜の水素透過性能がおよそ1/2に低下していた。試験後の膜のSEM-EDX結果よりPd層内にカーボンが固溶している様子が確認され、水素透過性能の低下はカーボンの固溶によるものであることが示唆され、新たな課題として対策に取り組んでいる。

3. CO₂有効利用技術の開発

CO₂有効利用技術はEUをはじめとする世界各国でCO₂削減に効果的であると盛んに研究開発・実証検討

が行われている技術である。一方で、CO₂の水素化による有効利用技術は反応により水が生成し、その水が触媒の活性劣化、反応速度の低下の原因となる。また、多くは発熱反応であり、反応により発生した熱を如何に除去するかも課題の一つである。これらの課題を解決すべく、無機膜研究センターでは膜反応器による高効率かつ省エネルギー型のCO₂有効利用技術の開発を推進している。

3.1. CO₂を原料とするメタノール合成技術の開発

メタノールは化学品の基幹物質であり、今後需要拡大が見込まれる。メタノール合成は、主として天然ガスを原料とした水蒸気改質反応により合成ガス(COとH₂の混合ガス)を原料として合成される。一般的にCu/ZnO系の触媒が用いられており、473~573 K、高压条件下で反応が行われる。しかしながら、メタノール合成は熱力学的には低温・高压有利の反応系であり、この温度域ではワンパスの収率が低い。これは、以下の反応式で表されるCO₂を原料としたメタノール合成では顕著である。



この課題を解決する方法のひとつとして、膜反応器の適用が挙げられる。熱力学的平衡制約に支配される反応であるメタノール合成反応により生成した水(あるいはメタノール)を取り除くことができれば反応はメタノール生成側に促進される。一方で、一般的な脱水膜であるA型ゼオライト(LTA)膜の本反応系への適用は、水熱安定性の観点から難しいことが知られている。

そこで、無機膜研究センターでは、これまでに高い水熱安定性と透過分離性能を兼ね備える脱水膜(Si-rich LTA膜)の開発に成功するとともに、その新規ゼオライト膜を適用したメタノール合成膜反応器(MR; Membrane reactor)は、従来の触媒充填層型反応器(PBR; Packed bed reactor)よりも高いCO₂転化率を示すことを実験で明らかにしてきた(図5)。今後は、実用化に向けた研究開発を進めていく。

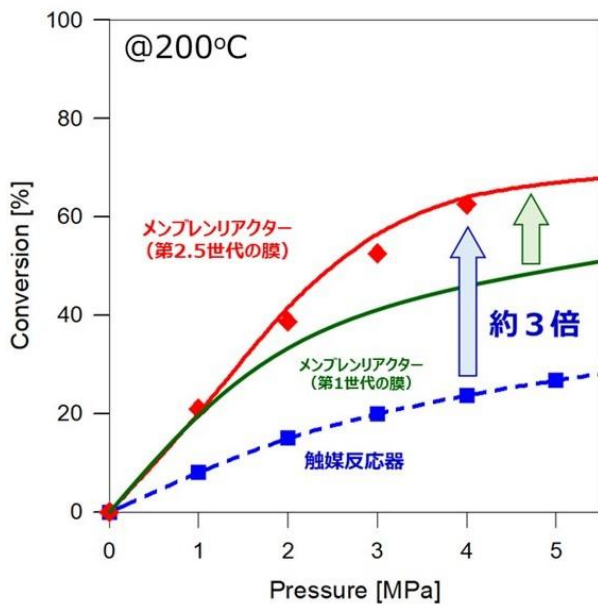


図5 脱水膜を用いた膜反応器によるメタノール合成

3.2. 大気中の CO₂ を原料とした液体炭化水素燃料 (e-fuel) 合成技術の開発

NEDO 事業「ムーンショット型研究開発事業／2050年までに、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」に採択され、2020 年度より金沢大学と共に研究開発を行っている。無機膜研究センターは、回収した CO₂ を FT 合成 (Fischer-Tropsch Synthesis) により液体炭化水素燃料に変換する技術開発を担当する (図6)。FT 合成もメタノール合成と同様に、反応により生成する水が触媒劣化、反応速度低下の原因となる。また逐次反応であり、生成物は ASF (Anderson-Schulz-Flory) 則に従うため反応制御が困難であることも課題として挙げられる。

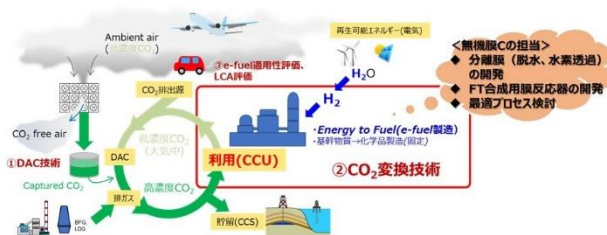


図6 プロジェクトの全体概要

そこで本事業では、大気中から分離回収した CO₂ を

原料として、膜反応器を用いた高効率かつ省エネルギー型の CO₂ 変換技術の開発を以下の3項目を柱として進めていく。

- ① FT 合成へ適用可能な脱水および水素選択透過膜
- ② FT 合成用膜反応器
- ③ 最適プロセス構造

生成する水は、例えばゼオライトなどの親水性を有する分離膜を用いて反応系外に除去することができれば触媒劣化を抑制することができると考えられる。また反応制御については、例えばシリカ、パラジウムなどの水素選択透過膜を介して反応場に H₂ を供給することで制御することが可能であると考えられる。無機膜研究センターでは、これまで従来の LTA 型ゼオライト膜よりも水熱安定性を向上させた Si-rich LTA 型ゼオライト膜の開発に成功しているとともに、細孔内充填型 Pd 膜、水素透過性に優れるシリカ膜の開発も手掛けている。今後、これまでに得られている知見を最大限に活用し、FT 合成に適用可能な無機系分離膜および膜反応器の開発を強力に推進するとともに、これまで放置されがちであった無機系分離膜の“Science”を解き明かしていくつもりである。

4. 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のコアとなるのは、「産業化戦略協議会」である。この協議会は、分離膜・支持体メーカーとユーザー企業計 18 社 (2021 年 1 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、NEDO 等からの資金による事業の共同実施の企画
- ③ センター研究部門への研究員派遣の受け入れ、研修会の実施
- ④ センターアドバイザリーボードおよび研究部門から

の技術指導

⑤協議会員向け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。

2020 年は、新型コロナウイルスの感染拡大の影響で、例えば、研修会の開催を見送るなど、当初計画から変更が生じたものもあったが、web を活用した開催方法を取り入れ、CO₂ 分離研究会と共通基盤(信頼性評価等)研究会およびその下部組織として具体的作業を進める作業部会において、CO₂ 分離研究会で計 4 回、共通基盤(信頼性評価等)研究会で計 7 回開催し、調査検討を更に深めた。共通基盤研究会では具体的なゼオライト膜の加速劣化予備試験を行い、長期信頼性確立のための基礎データを取得して、2021 年度以降の国費事業等の立ち上げを目指している。CO₂ 分離研究会では、「高濃度 CO₂ を含む天然ガス田への無機膜適用性検討」をメインテーマとして検討した。

また、協議会会員向けセミナーを、web を活用して開催(2020 年度は年間 3 回)した。アドバイザリーボード、会員企業、膜関連企業などから最新の研究開発動向やニーズ、シーズの紹介、膜の実用化開発事例の紹介などの講演があり、活発な質疑・応答、討論が行われている。無機膜の実用化・産業化に関連した有用な知識を得られる上に、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な場であると高い評価を得ている。

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



図7 セミナーでの講演風景(2019 年 4 月開催分)

5. おわりに

2020 年は、NEDO 事業であるメタンからの水素製造事業にメンブレンリアクターを適用し、その有用性を実証し、NEDO に報告を行った。本事業については、2021 年度から新しい事業が開始する予定であり、その事業を通じてより実用化に向けた取り組みを行う予定である。また、CO₂の有効利用を行う研究開発で着実に成果を上げると共に、新規にムーンショット型研究開発事業(「大気中からの高効率 CO₂ 分離回収・炭素循環技術の開発」)で、大気中から回収された CO₂ から液体燃料を製造するプロセスの開発を行うことになった。長期予算の獲得により安定して、センターの運営が可能となり、今後、世界の無機膜開発・実用化をリードする中核組織となるよう鋭意活動を進めていきたい。