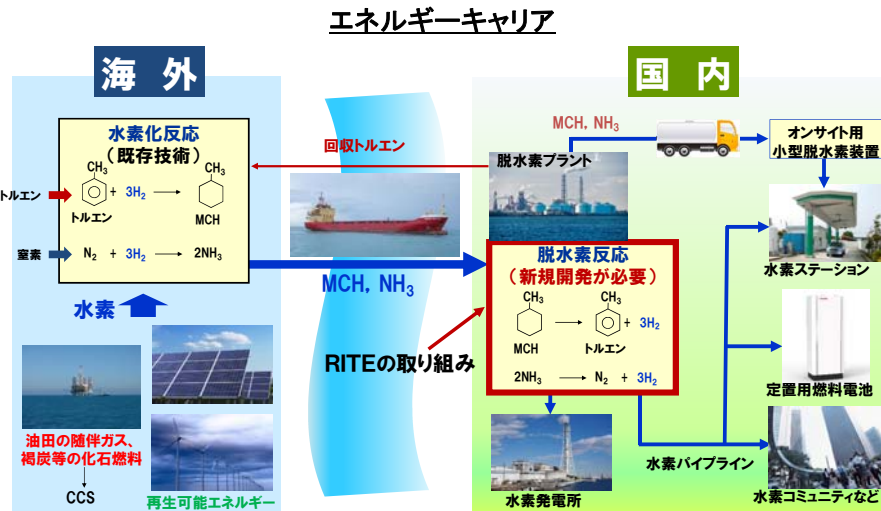


シリカ膜による水素分離・精製

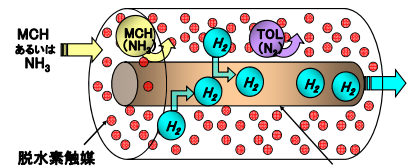
—水素社会構築への貢献—

最近大きな注目を集めている**水素社会**の実現には、水素の安定供給を可能とする輸送・貯蔵技術の開発が必要です。メチルシクロヘキサンやアンモニアなど、分子内に水素を有し、その取り扱いが容易な化合物が、水素の輸送貯蔵手段「**エネルギーキャリア**」として期待されています。RITEではこれまで蓄積してきた**膜分離技術**を活用し、エネルギーキャリアから効率的に**水素を分離・精製するプロセス**の研究開発に取り組んでいます。

エネルギーキャリアと脱水素プロセス

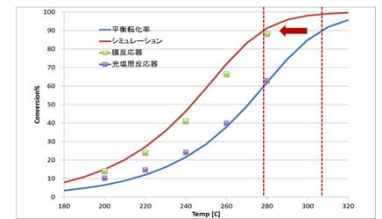


RITE技術 効率的脱水素プロセスを実現するメンブリアクター(MR)



生成した水素を選択的に引き抜くことによって、脱水素反応が促進される(平衡シフト効果)

保護膜等なして、熱供給に有利な**外側触媒**の構成を採用することが可能



反応温度の低減を確認
(約 310→280 °C @ 転化率 90 %)

脱水素反応・精製法の比較

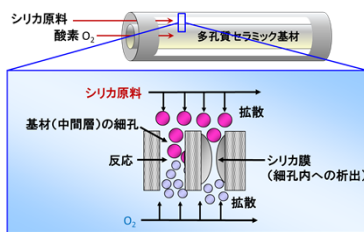
方法	効率	設置容積	コスト	現状
MR	◎	◎	△→◎*	開発段階
反応+膜	○	○	△→◎*	開発段階
反応+PSA	○~△	△	○	実用段階

*実用化時には優位性

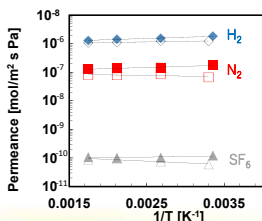
CVDシリカ膜 (MCH用): 脱水素プロセスのコンパクト化、高効率化が可能

CVDシリカ膜

RITE技術 水素選択分離シリカ膜の製膜技術



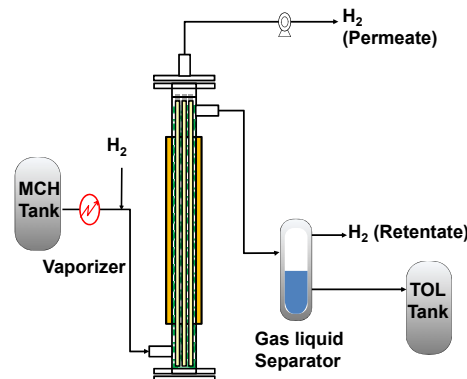
対向拡散CVD法により、分子サイズレベルの細孔を均一に製膜でき、500mLでも良好な特性を示す。



Closed 500 mL

Open 200 mL

小型メンブリアクター試験装置



500mL×3本からなる**メンブリアクター試験装置**を作製し、各種運転データを収集、解析することで、良好な平衡シフトを確認するとともに、**高純度の水素が得られることを実証**

※この成果は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のプロジェクト「水素利用等先端研究開発事業/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」の委託事業の結果得られたものです。

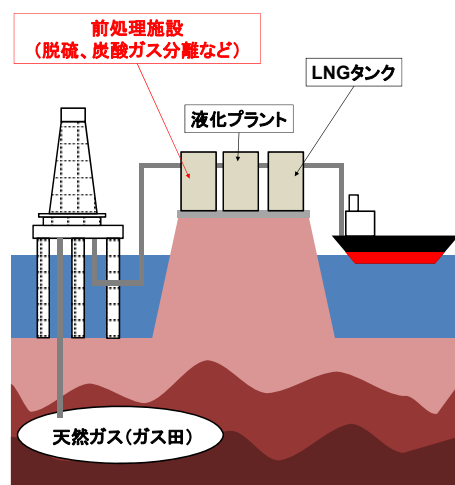
ピュアシリカゼオライト膜

—CO₂分離回収コストの大幅低減を実現へ—

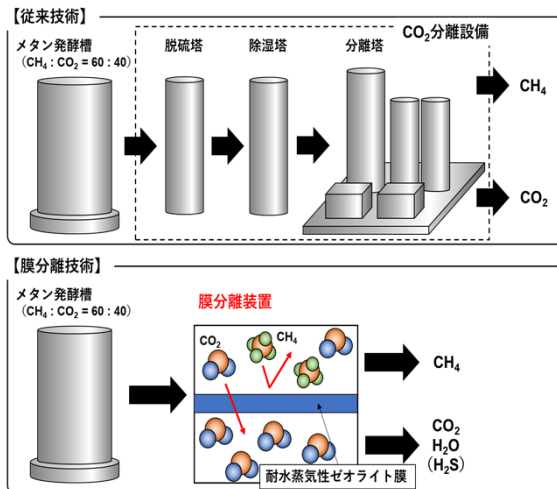
天然ガスやバイオガス等のエネルギー資源をより効率的に活用するには不純物であるCO₂を除去することが必要です。近年その手法としてゼオライト膜を用いた膜分離法が注目されています。しかしながら、現在検討されているゼオライト膜は、CO₂透過速度が小さい、もしくは水蒸気の吸着によって細孔が閉塞するため、除湿装置との組み合わせが必要になり、エネルギー消費量の増加と装置の大型化が問題となっています。

そこでRITEでは、除湿装置が不要となるとともに装置の小型化・運転コストを低減して、CO₂分離回収コストの大幅低減を図ることを目的に、耐水蒸気性とCO₂高速透過性を両立できるゼオライト膜の開発を進めています。

CO₂/CH₄分離膜と求められる特性



天然ガス田におけるCO₂/CH₄分離



バイオガスの精製(CO₂/CH₄分離)

アルミノシリケート型(従来品)

構成元素
Si, O, Al, 陽イオン (Na, K)

特徴
極性分子との高い親和性 (H₂O)
耐水熱安定性に乏しい

ピュアシリカ型 **RITE技術**

構成元素
Si, O

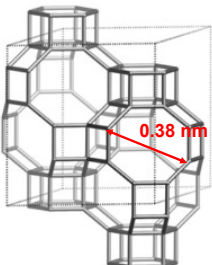
特徴
分子拡散性に優れる
耐水熱安定性に優れる

高い細孔容積

高いCO₂透過分離性能(選択性を維持しつつ高速透過性を有する)と耐水蒸気性を併せ持つゼオライト膜が必要

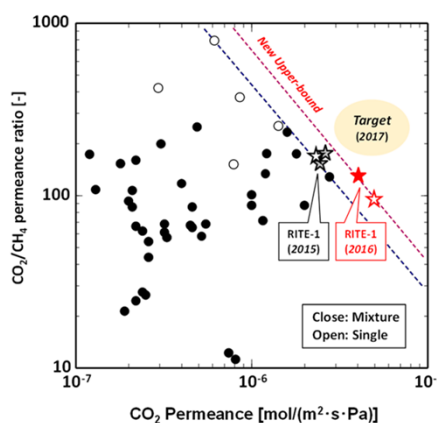
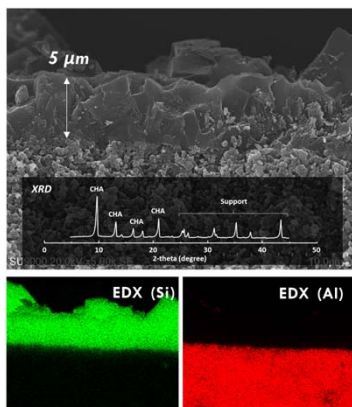
RITE-1膜(ピュアシリカゼオライト膜)の分離性能

CHA構造



8員環3次元構造
細孔径: 0.38 nm

動的分子径
CO₂: 0.33 nm
CH₄: 0.38 nm



ピュアシリカゼオライトの適用分野

H₂分離
(水素/トルエンなど)
有機ハイドライドからの水素精製、メンブレンリアクター

H₂O分離
(水/酢酸など)
蒸留代替(膜分離)

CO₂分離
(二酸化炭素/メタンなど)
バイオガス、天然ガス、IGCC

アルコール分離
(エタノール/水など)
蒸留代替(膜分離)

C_xH_y分離
(プロピレン/プロパンなど)
蒸留代替(吸着 or 膜分離)

様々な分離用途に適用可能

RITE-1膜(ピュアシリカゼオライト膜)は、世界トップクラスの「CO₂透過分離性能」を有する

細孔内充填型Pd膜の開発

—水素供給インフラの整備に貢献—

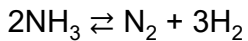
水素社会を実現させるためには、水素ステーションなどの水素供給インフラの整備が必要です。近年、注目を集めているのが水素を高効率で分離・精製可能なPd系メンブリアクター(膜反応器)を用いるプロセスです。既存技術であるPSAを用いる水素製造法と比較して、メンブリアクターを用いることで装置を簡略化・コンパクト化できるものと期待されています。RITEでは、Pd系メンブリアクターの実用化に向け、低コストかつ高耐久性を有する細孔内充填型Pd膜の研究開発に取り組んでいます。

Pd系メンブリアクターの用途展開

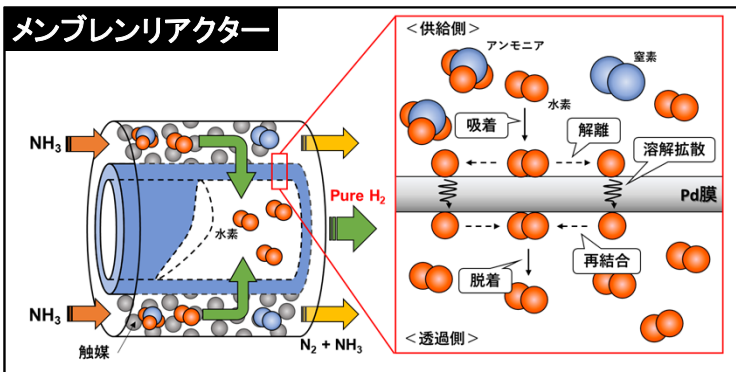
エネルギーキャリアとして期待されているアンモニア分解やメタン水蒸気改質への適用が検討されています。

(展開例)

アンモニア分解



$$\Delta H = +46 \text{ kJ mol}^{-1}$$



生成した水素を選択的に引き抜くことによって、反応が促進される(平衡シフト効果)

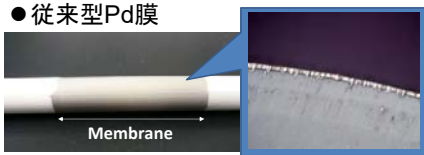
Pd系水素分離膜の種類と特徴

	遊離型(圧延膜)	通常型薄膜 (無電解めっき、電解めっき、スパッタ、CVD)	細孔内充填型
コスト	×	○	◎
耐水素脆性	○(厚膜)	×	○
耐熱性	○	×	○
飛翔物耐性	○	×	◎
合金耐性	×	×	○
その他	・実用化試験段階 ・高水素選択性 ・多元系合金膜作製容易	・高水素透過性能	・Pd使用量低減可能 ・細孔内に緻密な膜形成が可能

細孔内充填型Pd膜は低コストかつ高耐久性

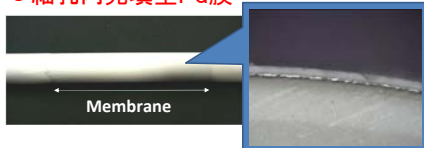
新規開発した細孔内充填型Pd膜の構造と性能

● 従来型Pd膜



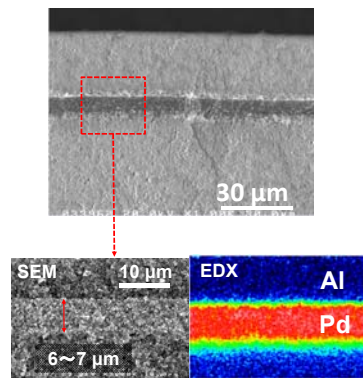
➢ 支持体表面上にPd層形成

● 細孔内充填型Pd膜



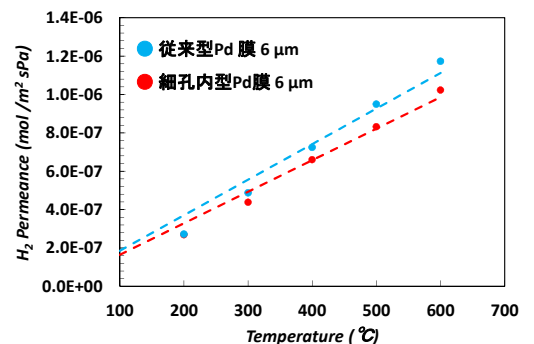
- 支持体内にPd膜を形成
- Pd使用量: 表面型Pd膜の1/3
- 30 cm支持体への製膜可能
- Pd層深さを15 - 60 μmまで制御可

● 細孔内充填型Pd膜のSEM/EDX



➢ アルミナ細孔内部にPd層形成

● 従来型Pd膜との比較



RITE-細孔内充填型Pd膜

- ・高水素選択性($\text{H}_2/\text{N}_2 = \infty$)
- ・Pd使用量1/3で従来型Pd膜と同等の性能

産業化戦略協議会

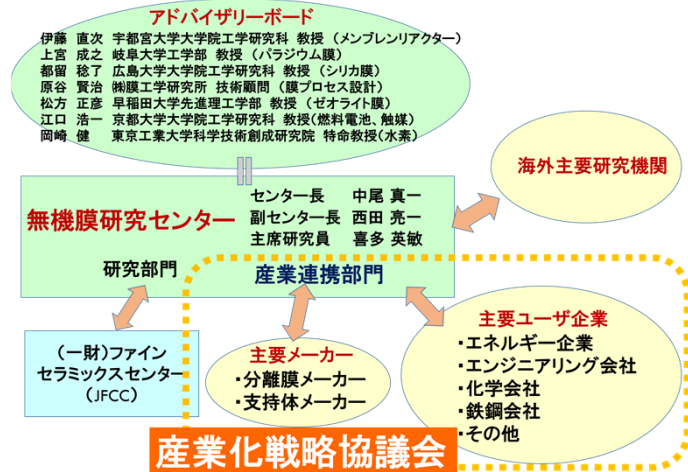
—メーカーとユーザー企業のビジョンの共有化、共同研究の企画・立案を図る—

無機分離膜・支持体メーカー、ユーザー企業等の企業会員が連携し、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、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・産業化を目指します。

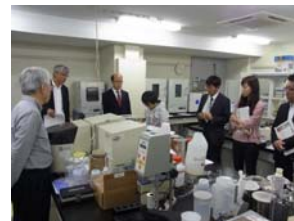
主な活動内容

- 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**、**ロードマップ策定**等のための3つの研究会活動の実施

テーマ	概要	会長	参加会員
CO ₂ 分離	無機膜を用いたCO ₂ 分離回収有効利用技術等の早期の実用化を図る	日立造船 白木常務取締役	7社
水素製造	無機膜を用いた石炭ガス化ガス等からの水素製造技術の早期実用化を図る	千代田化工建設 細野参与	6社
共通基盤	無機膜の実用化に必要な共通基盤（信頼性評価方法の考案、標準化等を含む）の早期の整備を図る	日揮 保田常務執行役員	7社



- ② 研究会の検討結果に基づく**国費事業等の企画・立ち上げ**
 ③ 研究部門への**研究員派遣**の受け入れ、**研修会**の実施
 ④ 会員からの**技術相談**受付(技術評価含む)
 ⑤ 公開シンポジウムの開催(年1回)
 ⑥ 会員限定**セミナー**の開催(6回開催)
 ・アドバイザー等有識者の講演
 ・会員、センター研究部門からの話題提供
 ⑦ 海外／国内研究機関への**ヒアリング調査**
 ⑧ 会員向け**ニーズ・シーズ情報**の提供



研修会: 無機膜関連の講義、製膜・評価法の実験

会員企業: 16社 (2017. 11. 1現在)

会長: 大阪ガス 久徳顧問

分離膜・支持体メーカー

日本特殊陶業、京セラ、日立造船、住友電工

ユーザー企業

旭化成、旭硝子、岩谷産業、大阪ガス、川崎重工業、神戸製鋼所、JFEスチール、千代田化工建設、東京ガス、日揮、日本ゼオン、三菱商事



公開シンポジウム



会員限定セミナー

お問合せ先

(公財)地球環境産業技術研究機構 無機膜研究センター 西田、中野
 TEL: (0774)95-5096 e-mail: mukimaku@rite.or.jp