

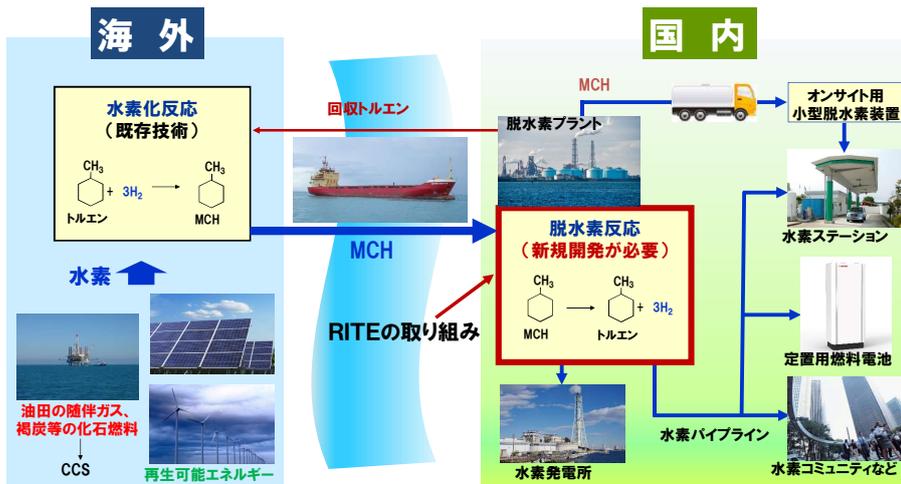
シリカ膜による脱水素メンブレンリアクターの開発

—水素社会構築への貢献—

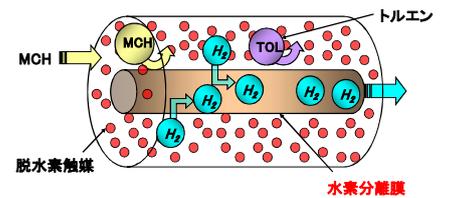
水素社会の実現には、水素の安定供給を可能とする輸送・貯蔵技術の開発が必要です。メチルシクロヘキサン (MCH) は水素の輸送貯蔵手段「エネルギーキャリア」として期待されています。RITEではこれまで蓄積してきた膜分離技術を活用し、エネルギーキャリアから効率的に水素を分離・精製するプロセスの研究開発に取り組んでいます。

エネルギーキャリアと脱水素プロセス

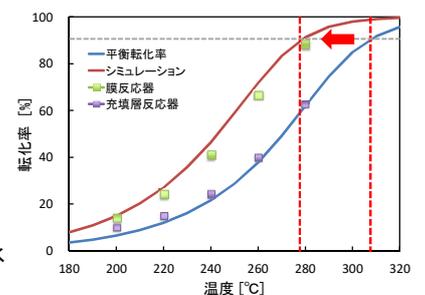
エネルギーキャリア



RITE技術 効率的脱水素プロセスを実現するメンブレンリアクター(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ます(平衡シフト効果)



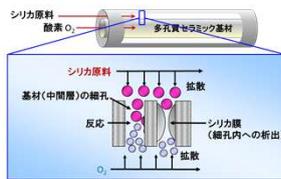
反応温度の低減を確認 (約 310→280 °C @ 転化率 90%)

海外で製造した水素を、メチルシクロヘキサン(MCH)にして日本へ輸送し、日本で脱水素することで、効率的な水素の貯蔵搬送を行ないます。これにより、常温常圧での体積を約500倍に圧縮することができます。水素キャリアとしてMCHを用いると、常温常圧で石油と同等に扱うことができるため、海外からの輸送はタンカー等の既存インフラを用いることができます。脱水素装置がよりコンパクトで効率的にできれば、都市部の中規模水素用途までMCHで輸送できるようになります。

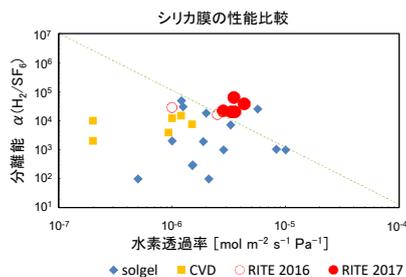
CVDシリカ膜とメンブレンリアクター：脱水素プロセスのコンパクト化、高効率化が可能

CVDシリカ膜

RITE技術 水素選択分離シリカ膜の製膜技術

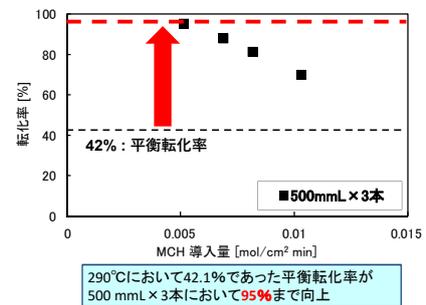
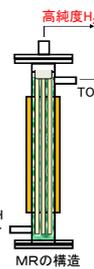


対向拡散CVD法は、分子サイズの細孔を均一に製膜できます。



RITEでは、世界トップレベルの特性の膜が得られています。

メンブレンリアクター試験装置と一体型シリカモジュール



500mL × 3本からなるメンブレンリアクター試験装置を作製し、転化率が向上することを実験的に確認するとともに、シリカ膜を金属接合できる一体型モジュールの作製にも成功しました。

※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」の委託事業の結果得られたものです。

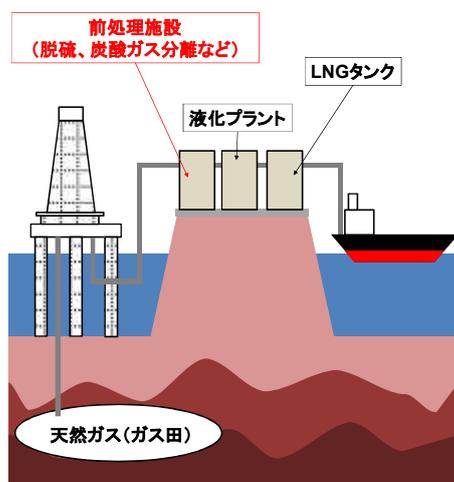
ピュアシリカゼオライト膜

—CO₂分離回収コストの大幅低減を実現へ—

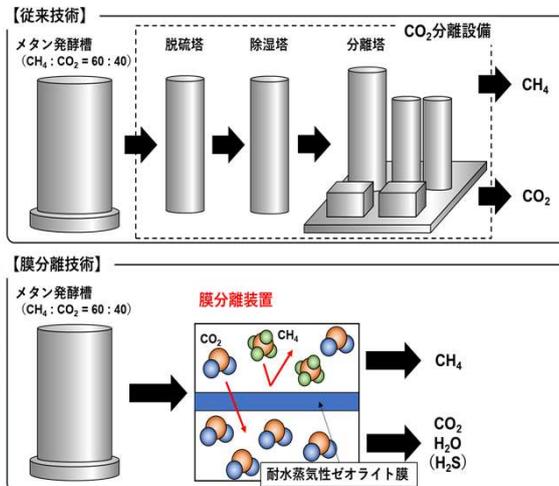
天然ガスやバイオガス等のエネルギー資源をより効率的に活用するには不純物であるCO₂を除去することが必要です。近年その手法としてゼオライト膜を用いた膜分離法が注目されています。しかしながら、現在検討されているゼオライト膜は、CO₂透過速度が小さい、もしくは水蒸気の吸着によって細孔が閉塞するため、除湿装置との組み合わせが必要になり、エネルギー消費量の増加と装置の大型化が問題となっています。

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

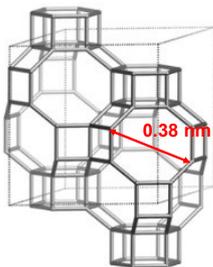
特徴
分子拡散性に優れる
耐水熱安定性に優れる

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

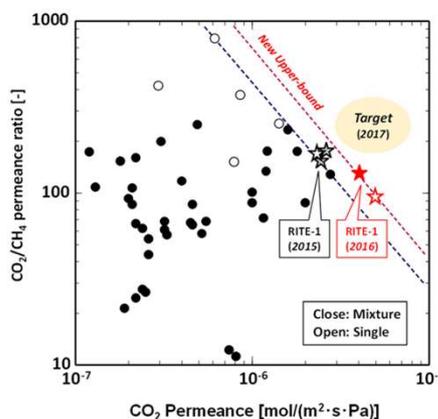
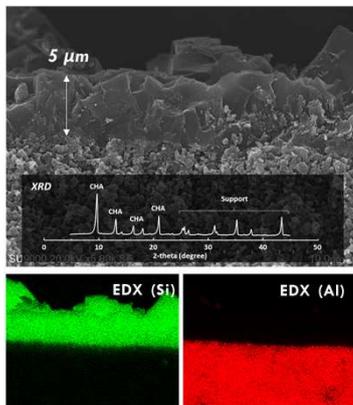
RITE-1膜(ピュアシリカゼオライト膜)の分離性能

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)

C₃H₈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」を有します。



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—

水素社会を実現するためには、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不可欠です。近年、注目を集めているのが反応と分離を同時に行うことができるメンブリアクター(膜反応器)を用いる水素製造プロセスです。既存技術であるPSAを用いる水素製造プロセスと比較して、メンブリアクターを用いることでプロセス全体の簡素化・省エネルギー化が可能になると期待されます。RITEでは、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 (RITE独自技術)
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**

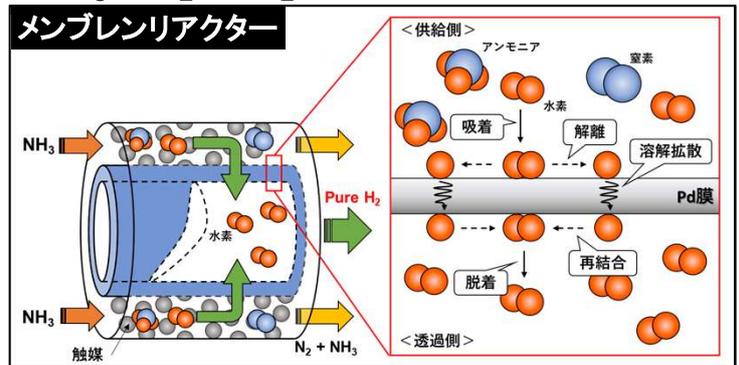
メンブリアクターの用途展開

水素が生成する反応系、たとえばアンモニア分解(水素キャリア)やドライリフォーミング(GCU)への適用等が検討されています。

<アンモニア分解(展開例)>



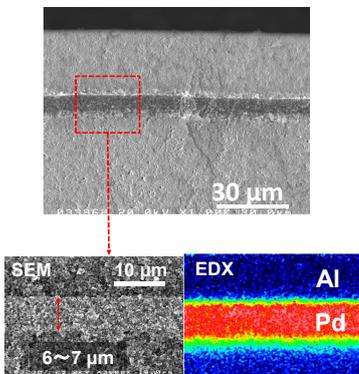
$$\Delta H = + 46 \text{ kJ mol}^{-1}$$



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

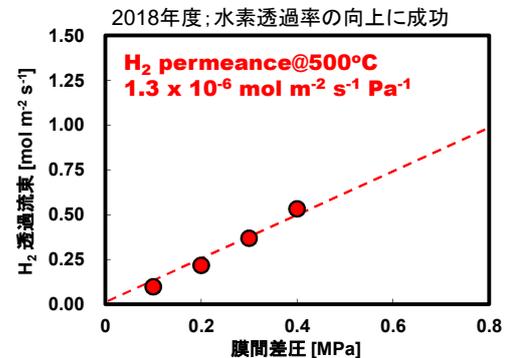
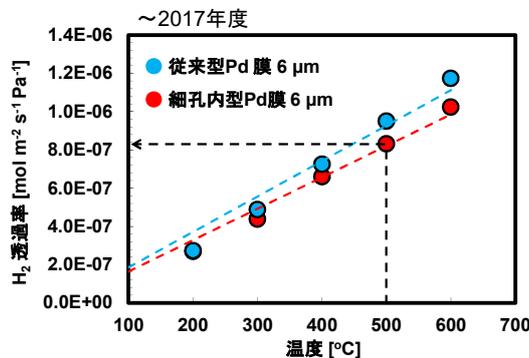
新奇な構造である細孔内充填型Pd膜の構造と性能

● 細孔内充填型Pd膜の構造



- 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**で制御可能

● 細孔内充填型Pd膜の透過分離性能



<RITE-細孔内充填型Pd膜の特徴>

- ・高水素選択性
- ・Pd使用量**1/3**で従来のH₂透過率のおよそ**1.5倍**
- ・さらなる薄膜化で**超高透過性を実現可能**

産業化戦略協議会

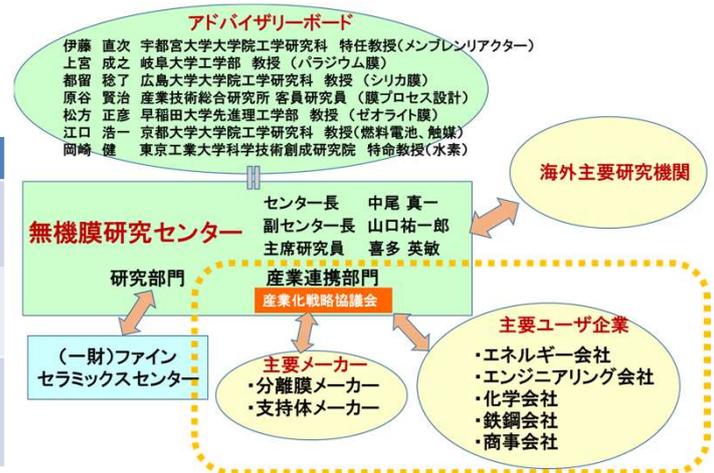
—メーカーとユーザー企業のビジョンの共有化、共同研究の企画・立案を図る—

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 保田顧問	5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(3~4回開催)
 ・アドバイザーボード等有識者の講演
 ・会員、センター研究部門からの話題提供
 ⑦ 無機膜に関する海外/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



無機膜研修会
(講義、製膜・評価法の実験等)



海外調査活動(南京工業大学)



公開シンポジウム



会員限定セミナー

会員企業: 18社 (2018. 11. 1現在)

会長: 大阪ガス 久徳顧問

分離膜・支持体メーカー

京セラ、住友電工、日立造船

ユーザー企業

旭化成、AGC、岩谷産業、大阪ガス、川崎重工業、神戸製鋼所、JFEスチール、住友化学、石油資源開発、大陽日酸、千代田化工建設、東京ガス、日揮、日本ゼオン、三菱商事

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 山口、中野
 TEL: (0774)95-5096 e-mail: mukimaku@rite.or.jp