

「無機膜研究センターの研究成果と今後の計画」

平成30年11月6日

(公財)地球環境産業技術研究機構
無機膜研究センターセンター長
中尾 真一



本日の内容

1. 無機膜研究センターについて
2. 研究部門の研究成果
 - ・CVDシリカ膜
 - ・細孔内充填型Pd膜、ゼオライト膜
3. 産業連携部門について
 - ・産業化戦略協議会の活動状況
4. 今後の計画について

無機膜研究センター

2016年4月設立

【センターの目的】

- ①無機膜を用いた**革新的環境・エネルギー技術**の実用化
- ②産学官の連携による**無機膜産業**の確立
- ③メーカー、ユーザー企業と連携した**研究開発**の推進
- ④中堅・若手研究員への**技術伝承**

センター組織

研究部門 CVDシリカ膜、ゼオライト膜、パラジウム膜開発
産業連携部門 応用プロセス開発、信頼性評価手法開発

無機膜研究センターを中心とする推進体制

アドバイザーボード

伊藤 直次 宇都宮大学大学院工学研究科 特任教授 (メンブレンリアクター)
上宮 成之 岐阜大学工学部 教授 (パラジウム膜)
都留 稔了 広島大学大学院工学研究科 教授 (シリカ膜)
原谷 賢治 産業技術総合研究所 客員研究員 (膜プロセス設計)
松方 正彦 早稲田大学先進理工学部 教授 (ゼオライト膜)
江口 浩一 京都大学大学院工学研究科 教授 (燃料電池、触媒)
岡崎 健 東京工業大学科学技術創成研究院 特命教授 (水素)

海外主要研究機関(例)

- ・SINTEF(ノルウェー)
- ・ECN(蘭)
- ・Twente大学(蘭)
- ・ASU(米)

無機膜研究センター

センター長 中尾 真一
副センター長 山口 祐一郎
主席研究員 喜多 英敏

研究部門

産業連携部門

ファインセラミックス
センター

主要メーカー

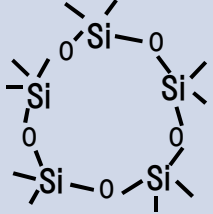
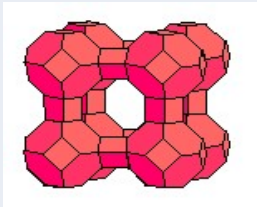
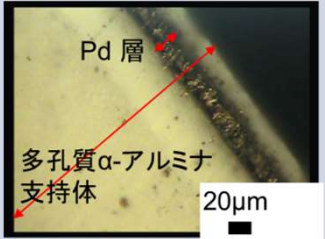
- ・分離膜メーカー
- ・支持体メーカー

主要ユーザ企業

- ・エネルギー企業
(ガス会社、石油会社等)
- ・エンジニアリング会社
- ・化学会社
- ・鉄鋼会社
- ・その他

産業化戦略協議会

無機膜研究センターが保有する無機系分離膜

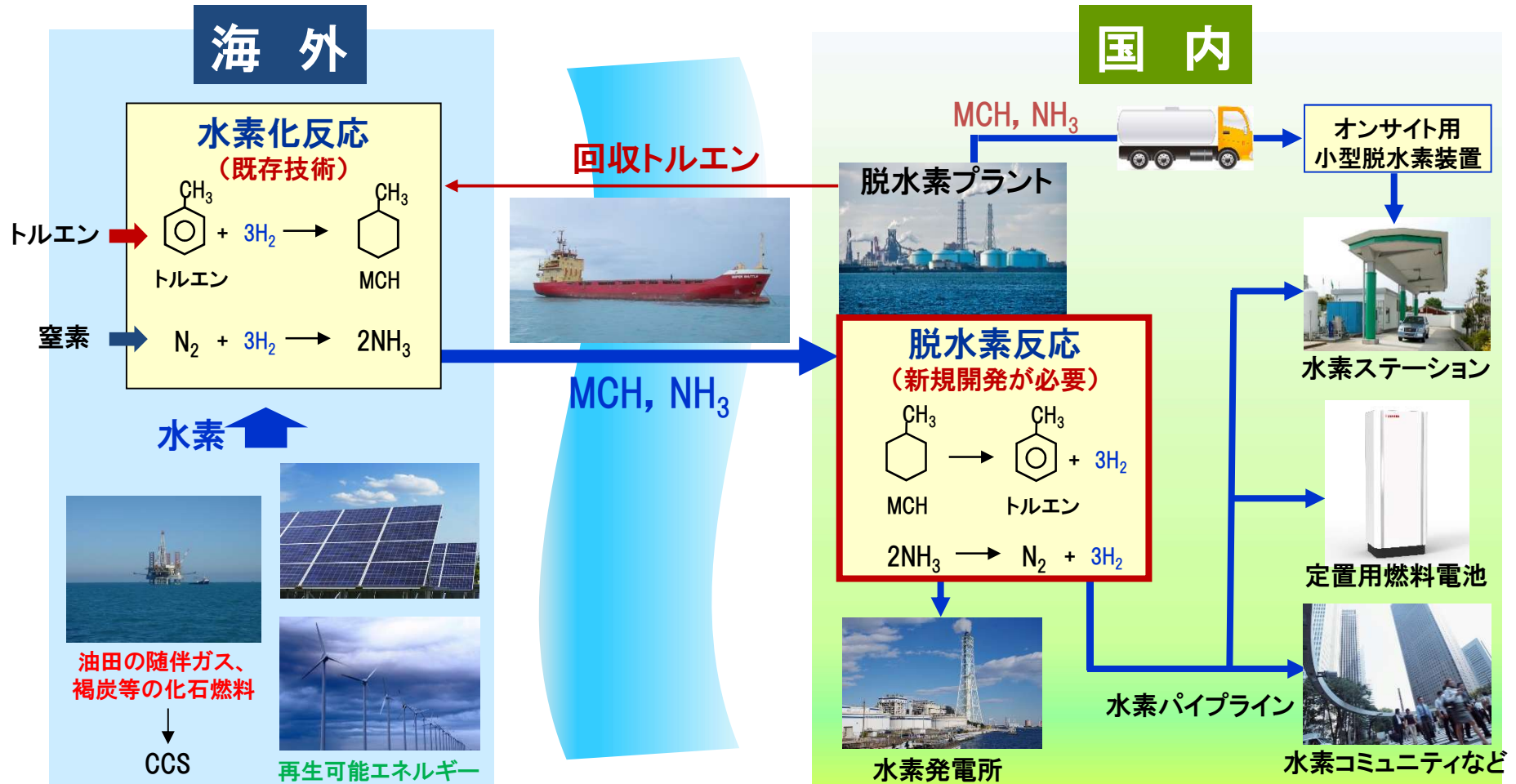
膜	構造	主な用途	製法	特長
CVDシリカ	 <p>非晶質 サブナノ細孔</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・MCH脱水素 ・天然ガス改質 ・水性ガスシフト 	対向拡散CVD法	<p>構造設計の自由度が高い (用途に応じた最適設計)</p>
ゼオライト	 <p>結晶 規則細孔</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・CO₂/CH₄分離 ・MCH脱水素 ・蒸留代替 (炭化水素、有機溶媒) 	水熱合成法	<p>高度な熱的・化学的安定性</p>
パラジウム	 <p>細孔内充填型</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・NH₃脱水素 ・天然ガス改質 	RITE独自の無電解メッキ法	<p>耐久性向上とコスト低減の可能性 (従来技術の課題を解消)</p>

本日の内容

1. 無機膜研究センターについて
- 2. 研究部門の研究成果**
 - ・CVDシリカ膜
 - ・細孔内充填型Pd膜、ゼオライト膜
3. 産業連携部門について
 - ・産業化戦略協議会の活動状況
4. 今後の計画について

水素キャリアシステム

事業名：「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・検討／水素分離膜を用いた脱水素」

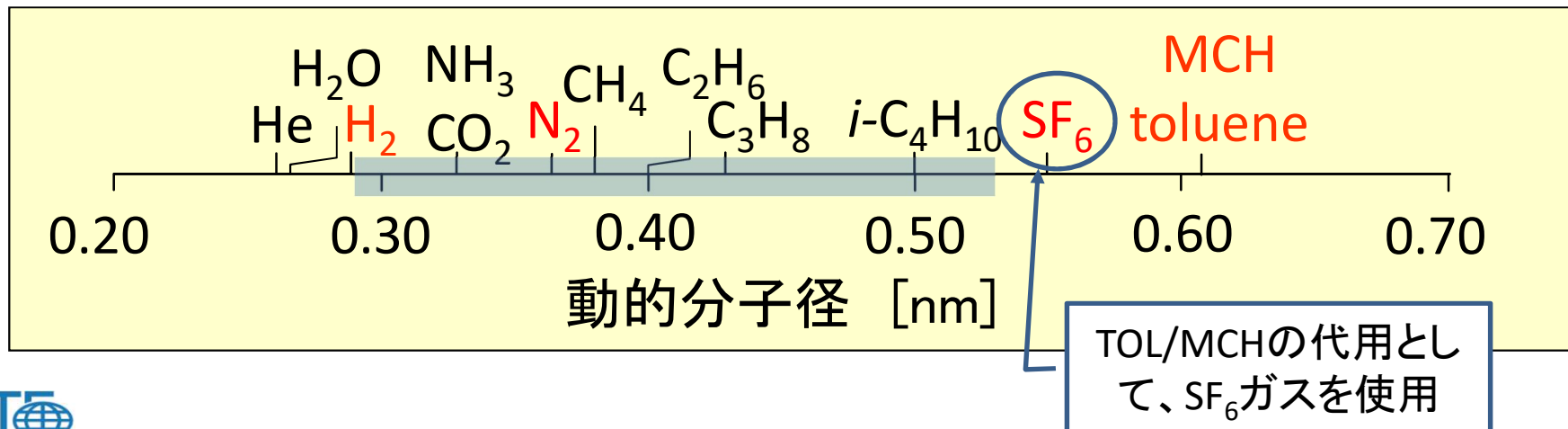
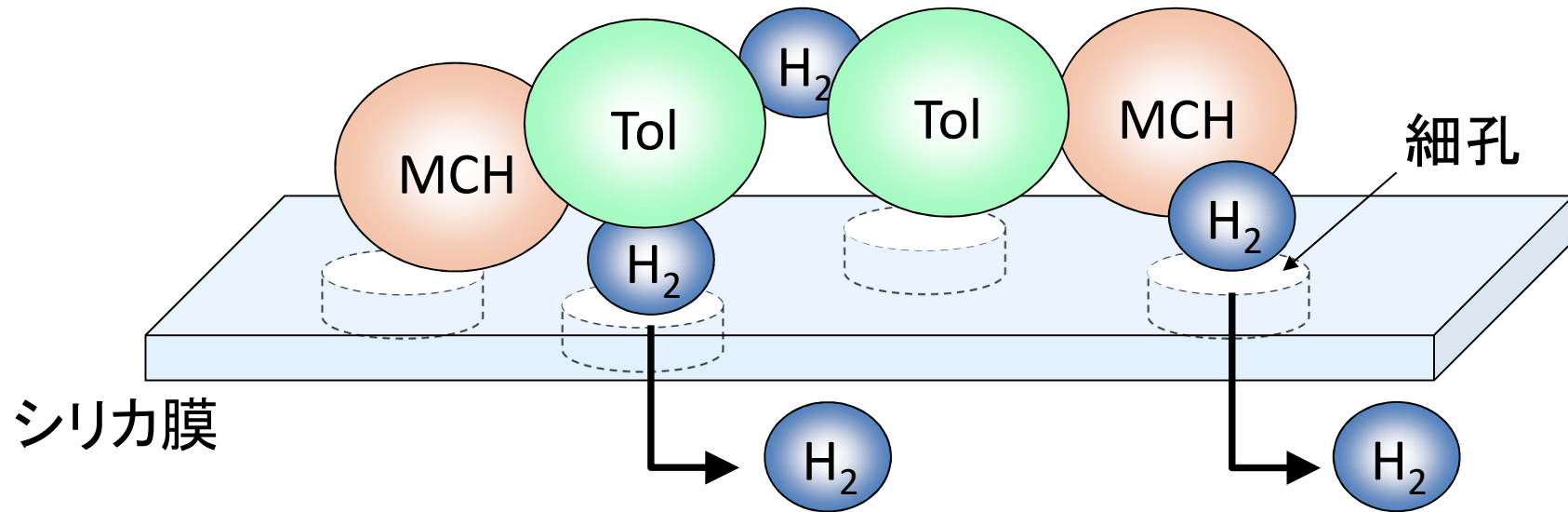


水素社会構築を可能とする「水素エネルギー輸送」技術

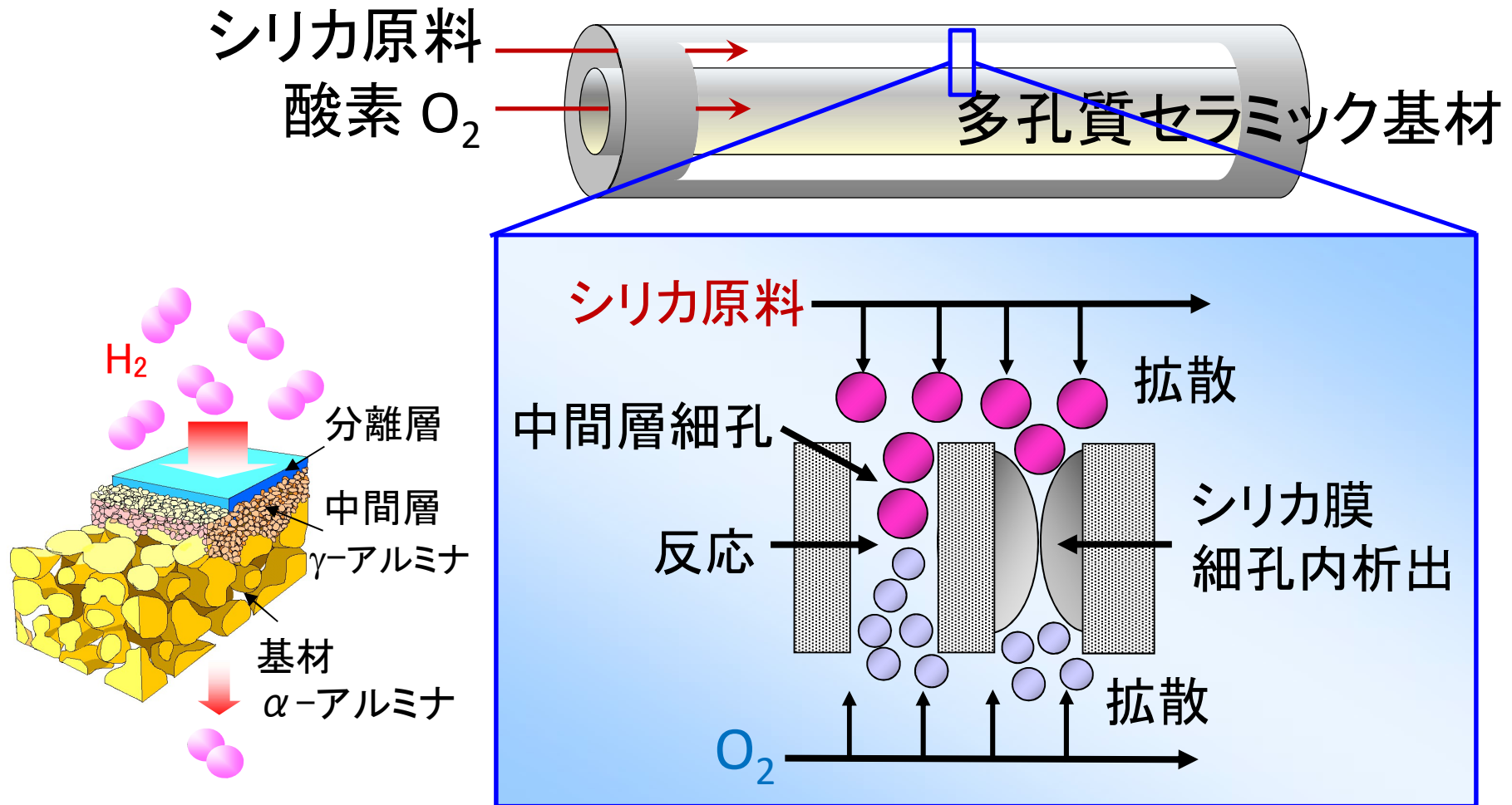
効率的な水素分離・精製技術の開発が不可欠

シリカ膜の分子ふるい効果

分子ふるい効果により、 H_2 を通し、Tol/MCHを通さない膜を作製

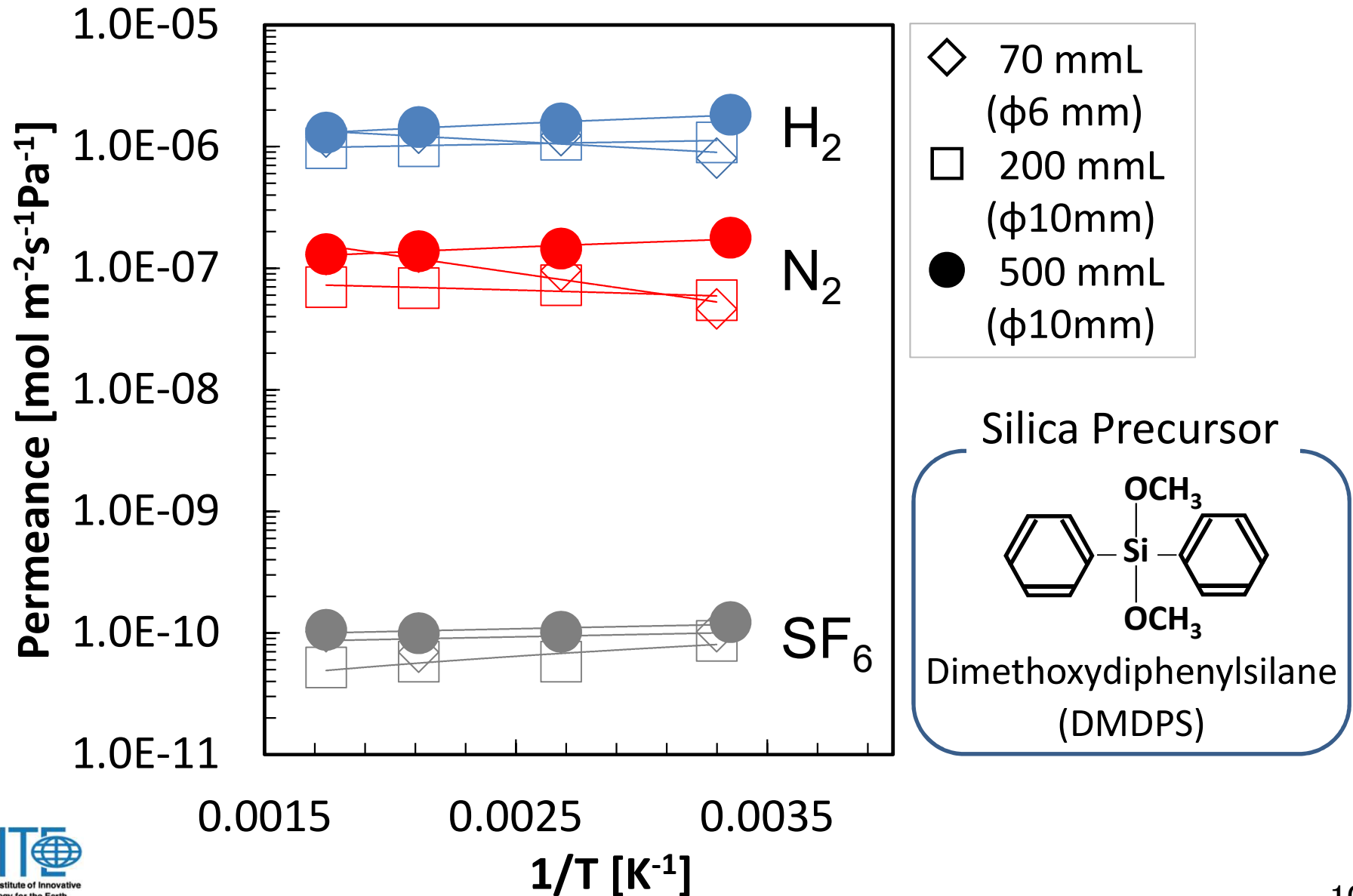


シリカ膜の製膜: 対向拡散CVD法



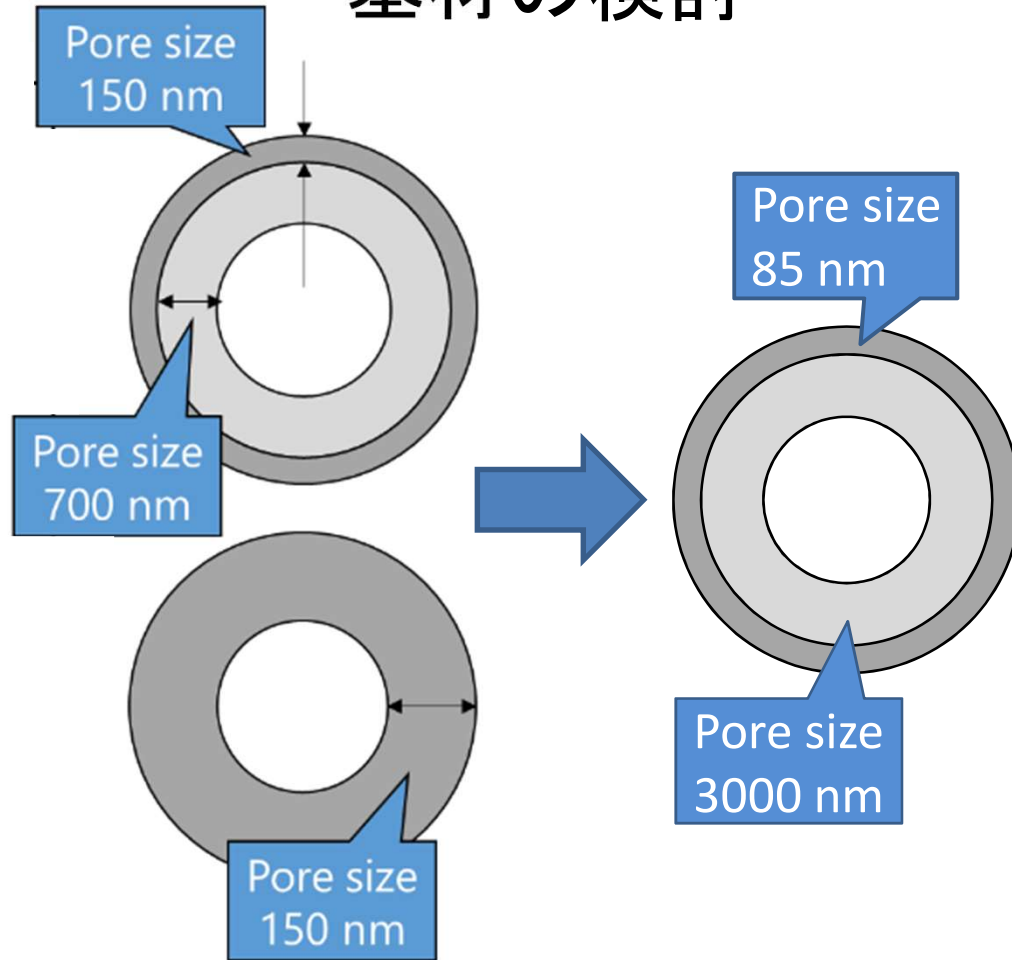
シリカが基材細孔内に沈着→反応は自動停止
高性能膜を再現性良く作製可能

CVDシリカ膜の長尺化



CVDシリカ膜の高性能化

基材の検討



Boehmite sol の検討

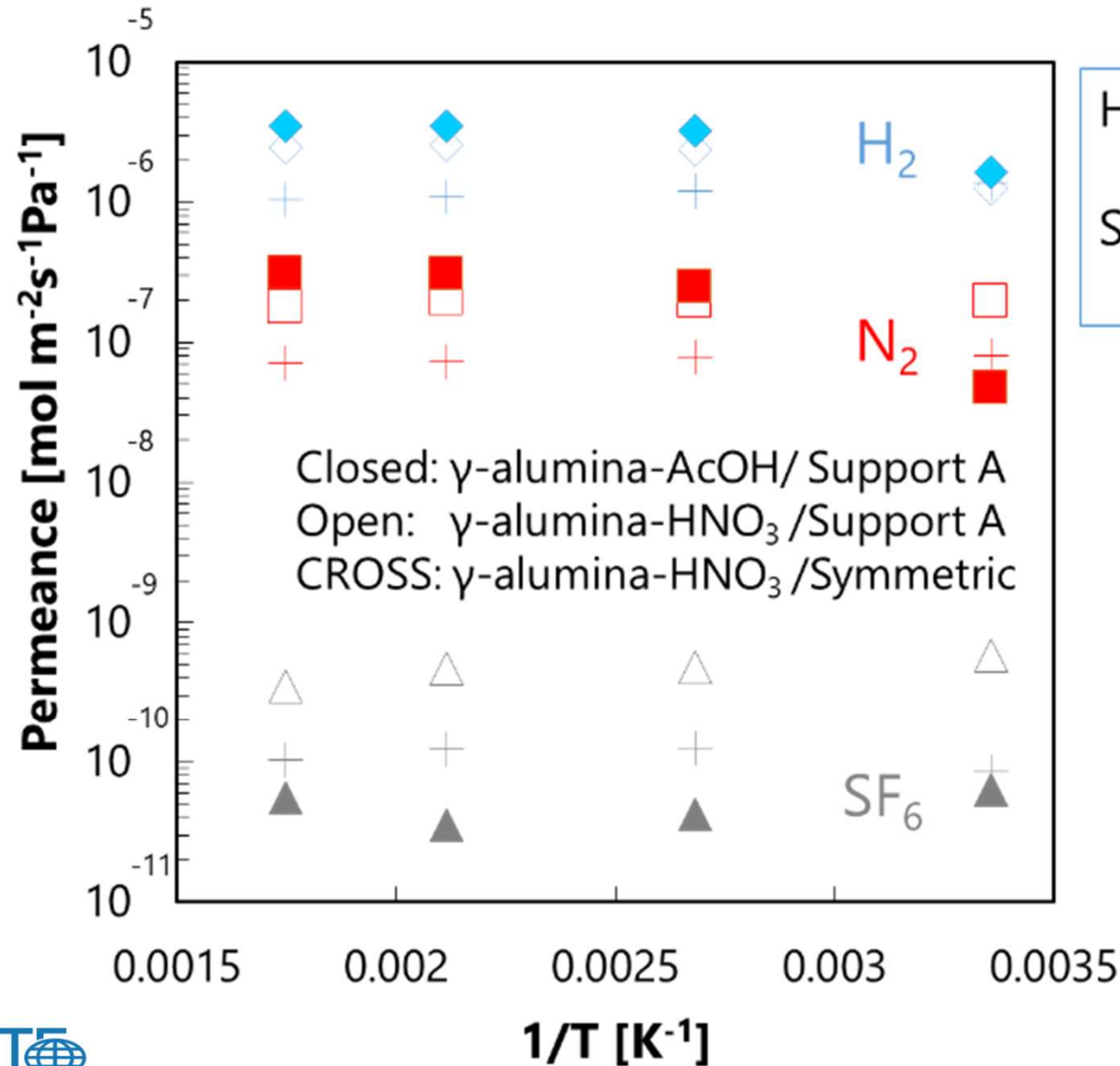
溶剤の検討

硝酸 (HNO_3)

vs.

アセトン (AcOH)

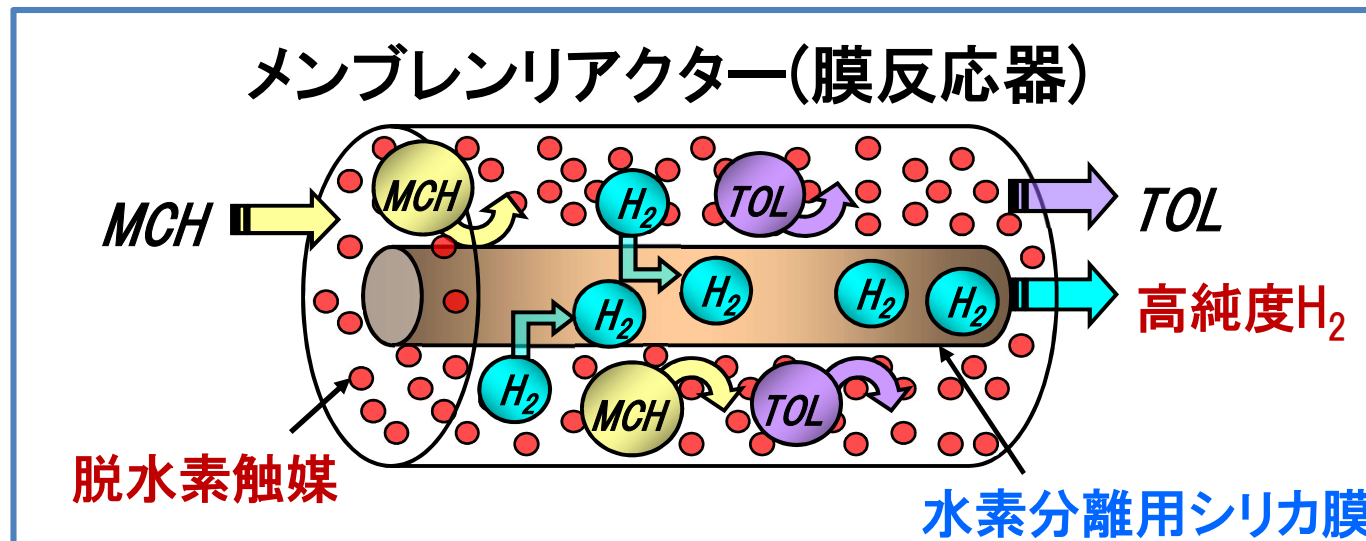
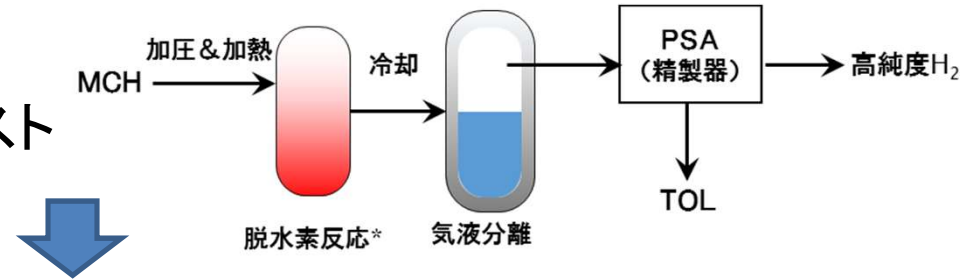
世界最高性能のCVDシリカ膜



H₂ permeance :
 3.5×10^{-6} [$\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$]
 Selectivity of H₂/SF₆ :
 63,000 at 300°C

MCHからの高純度水素製造

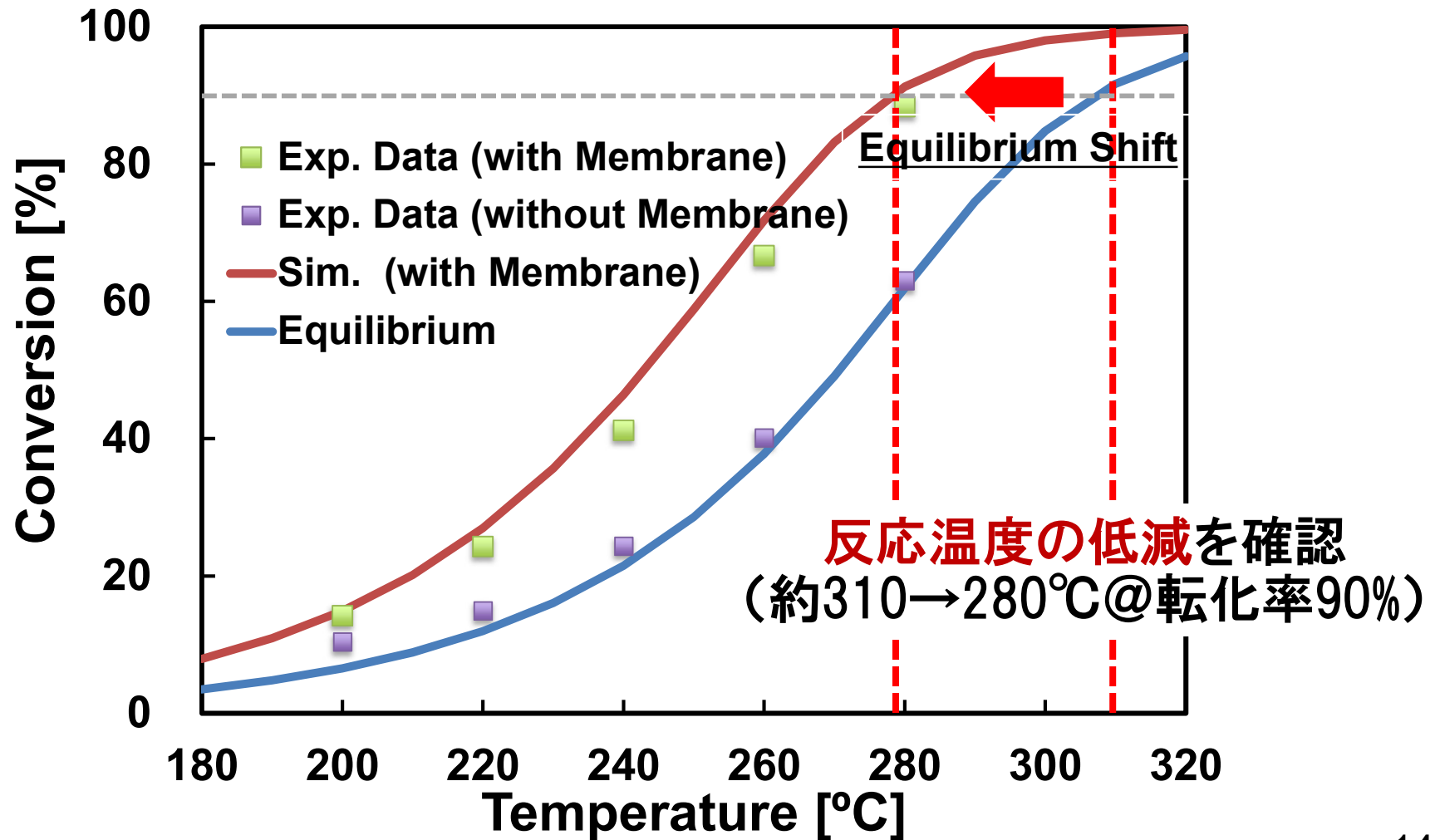
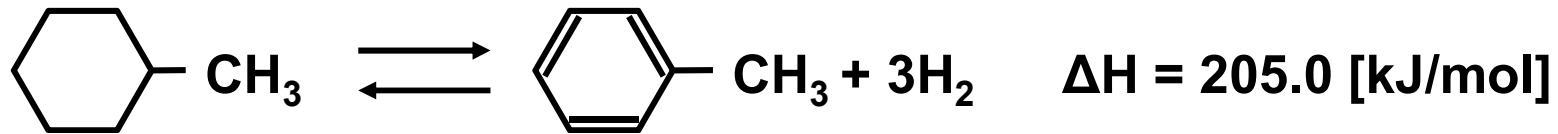
従来法(脱水素反応+PSAなど)
課題: 大容積、低効率、高コスト



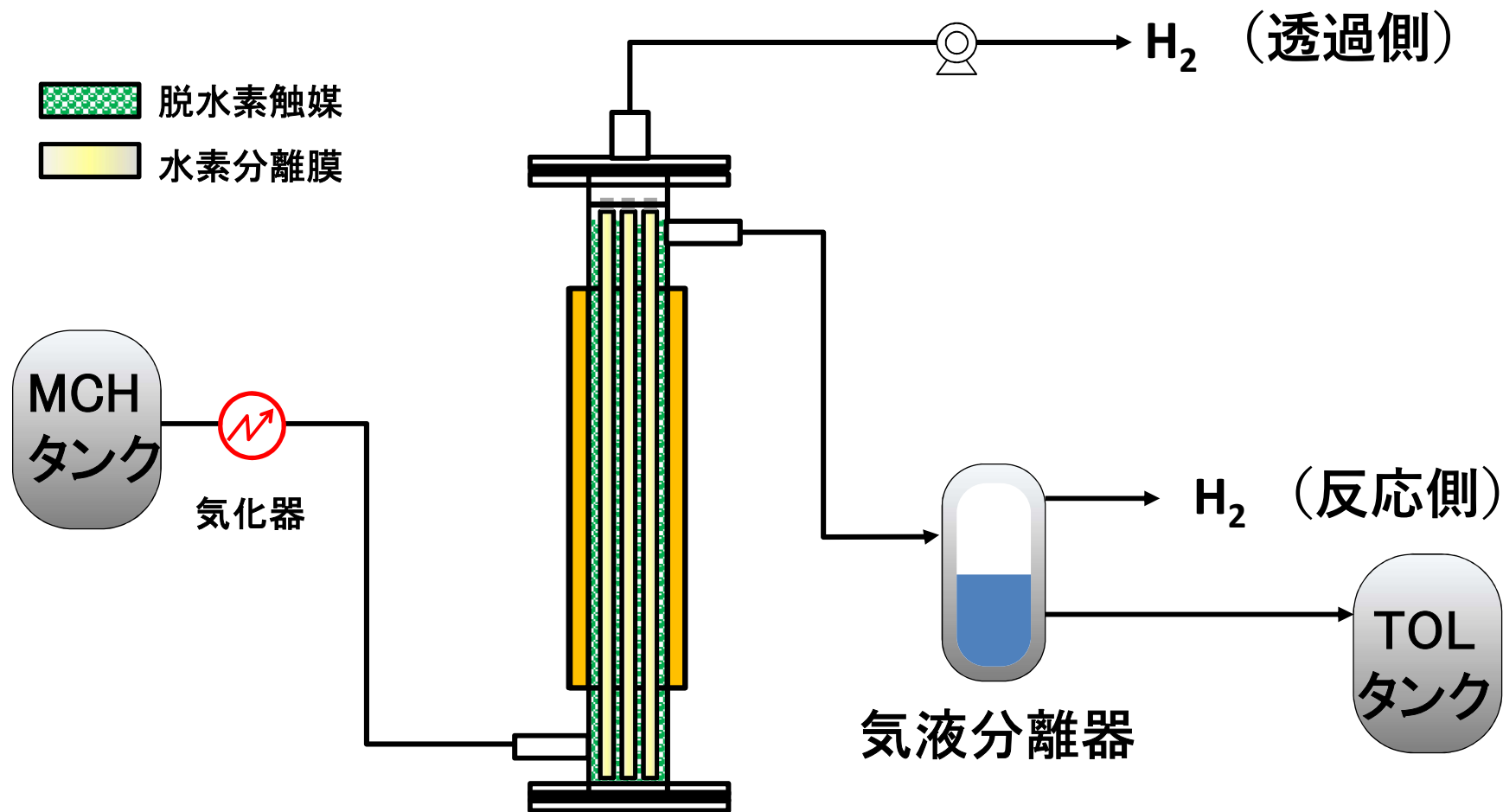
従来法(脱水素反応+PSAなど)より、
装置コンパクト化、反応温度低温化、低コスト化が期待できる。

商業施設/オフィスビル/水素ステーション等
中小規模の需要家に適したMCH脱水素装置への展開

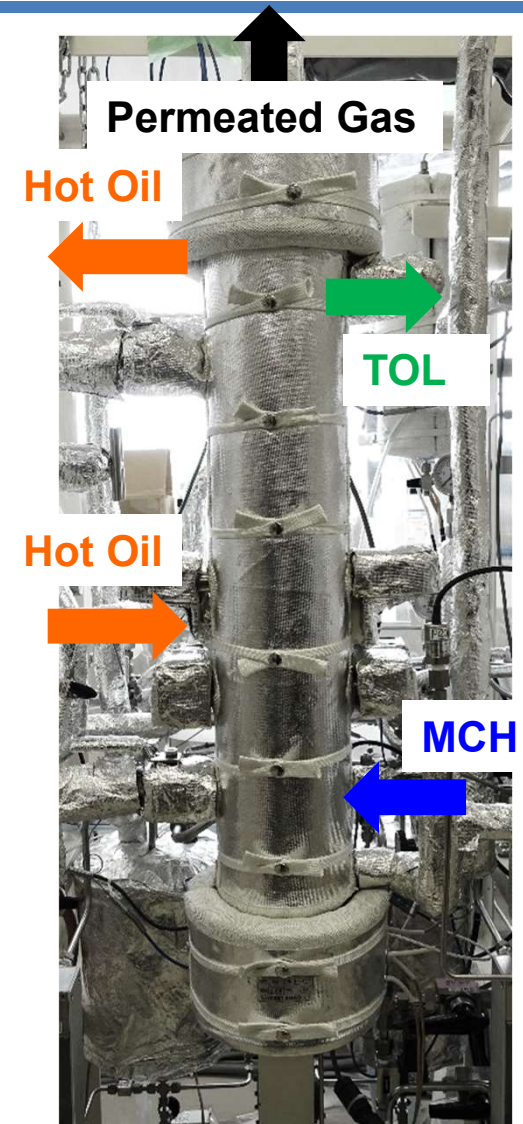
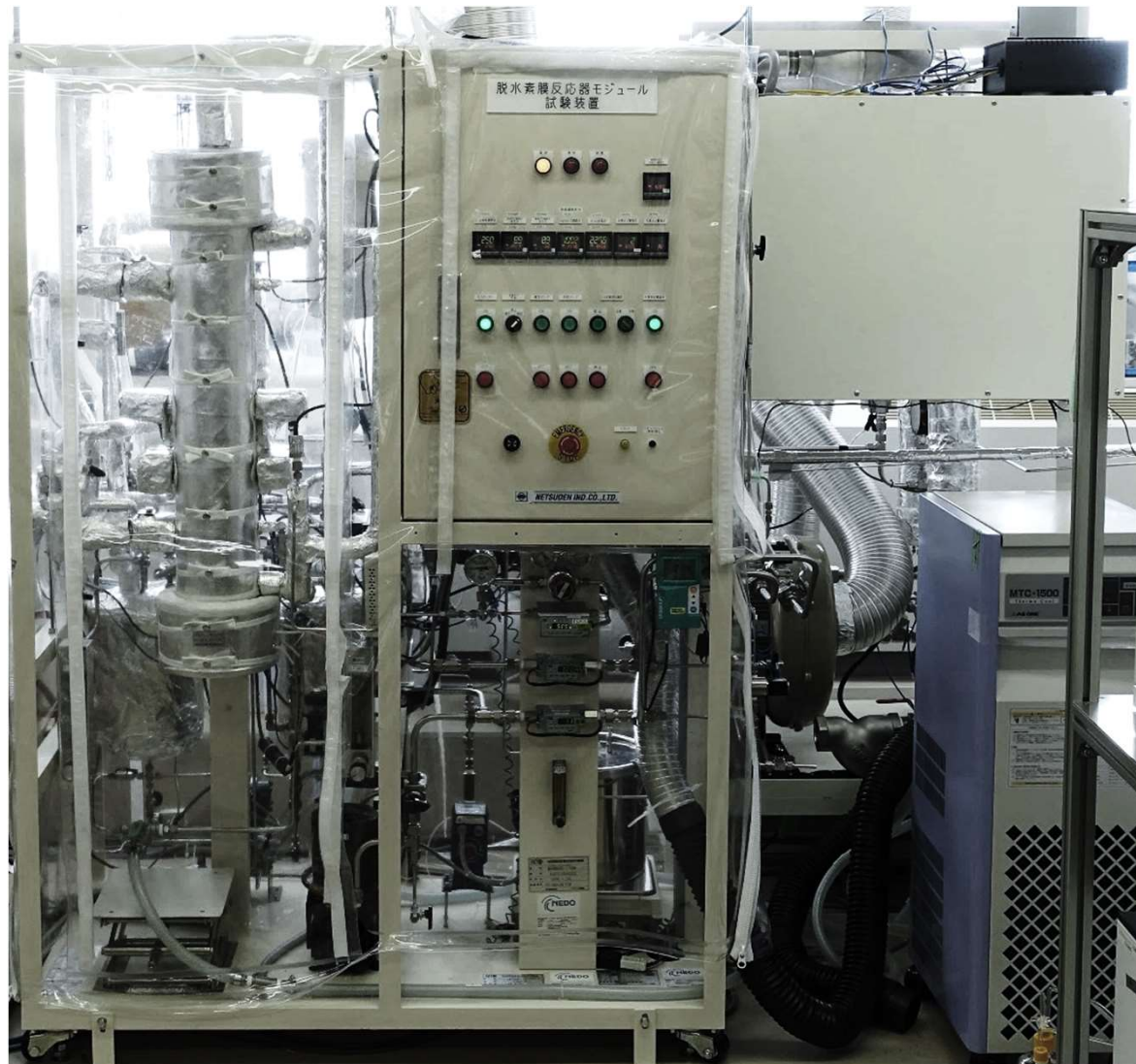
CVDシリカ膜を用いたMCH脱水素



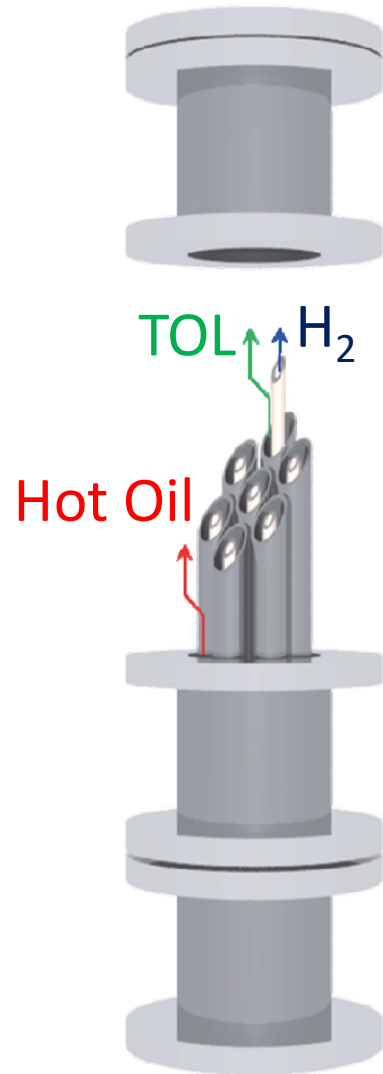
膜反応器(500mL×3本)のフロー



小型膜反応器装置

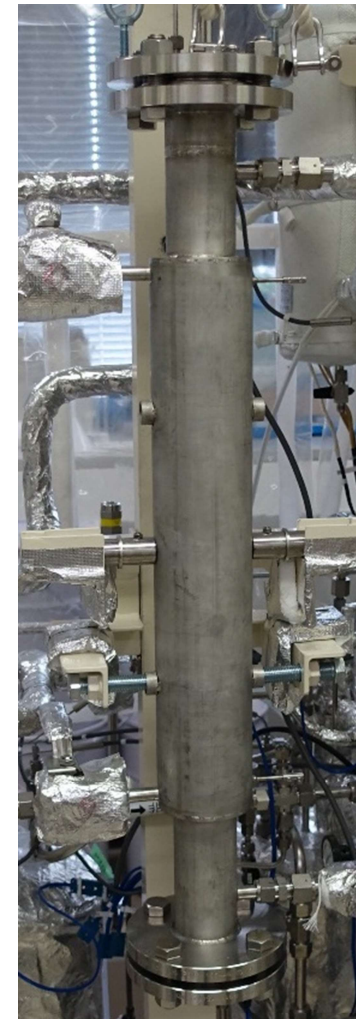


小型膜反応器モジュール



20cmL × 7

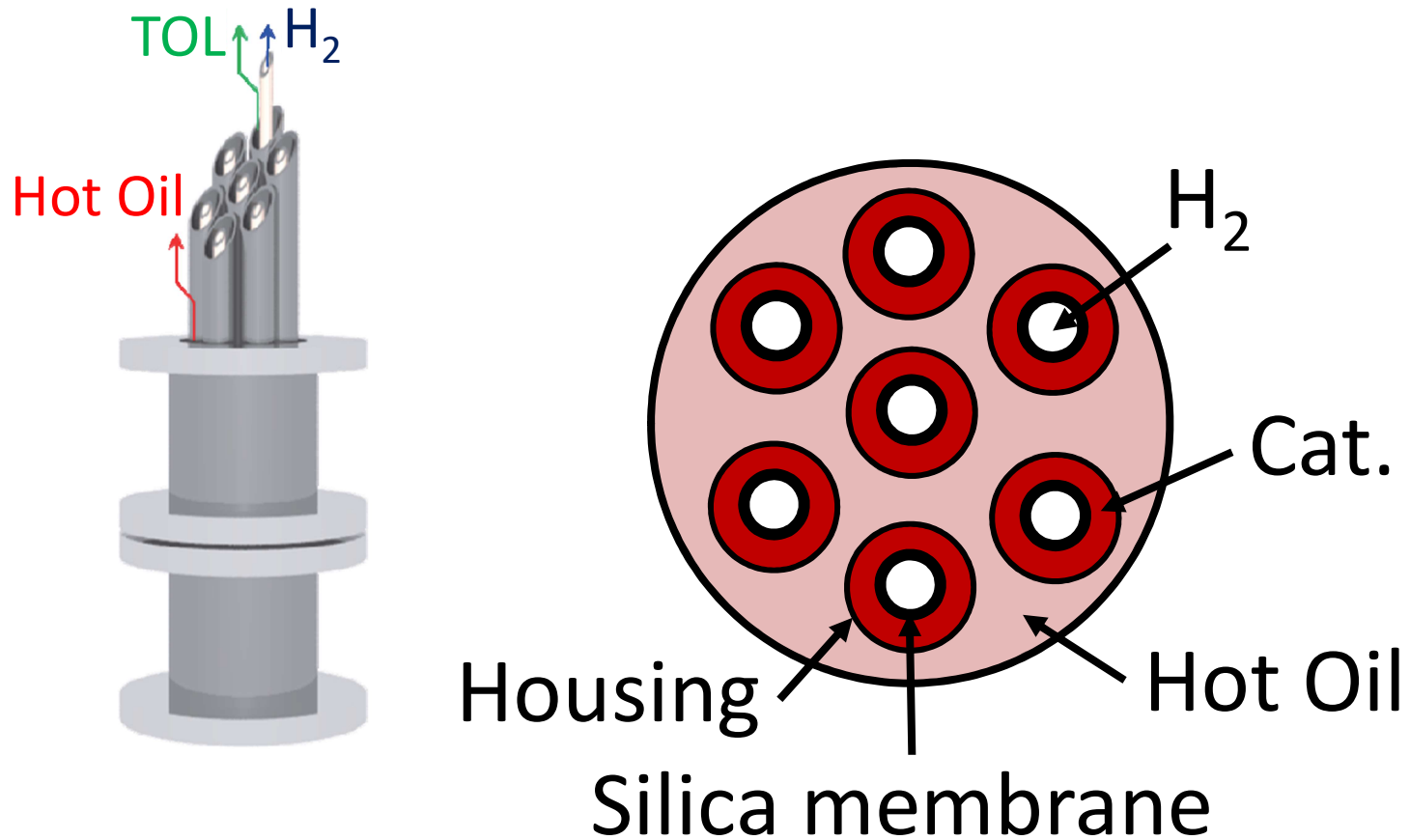
736mm × 101.6mm Φ



50cmL × 3

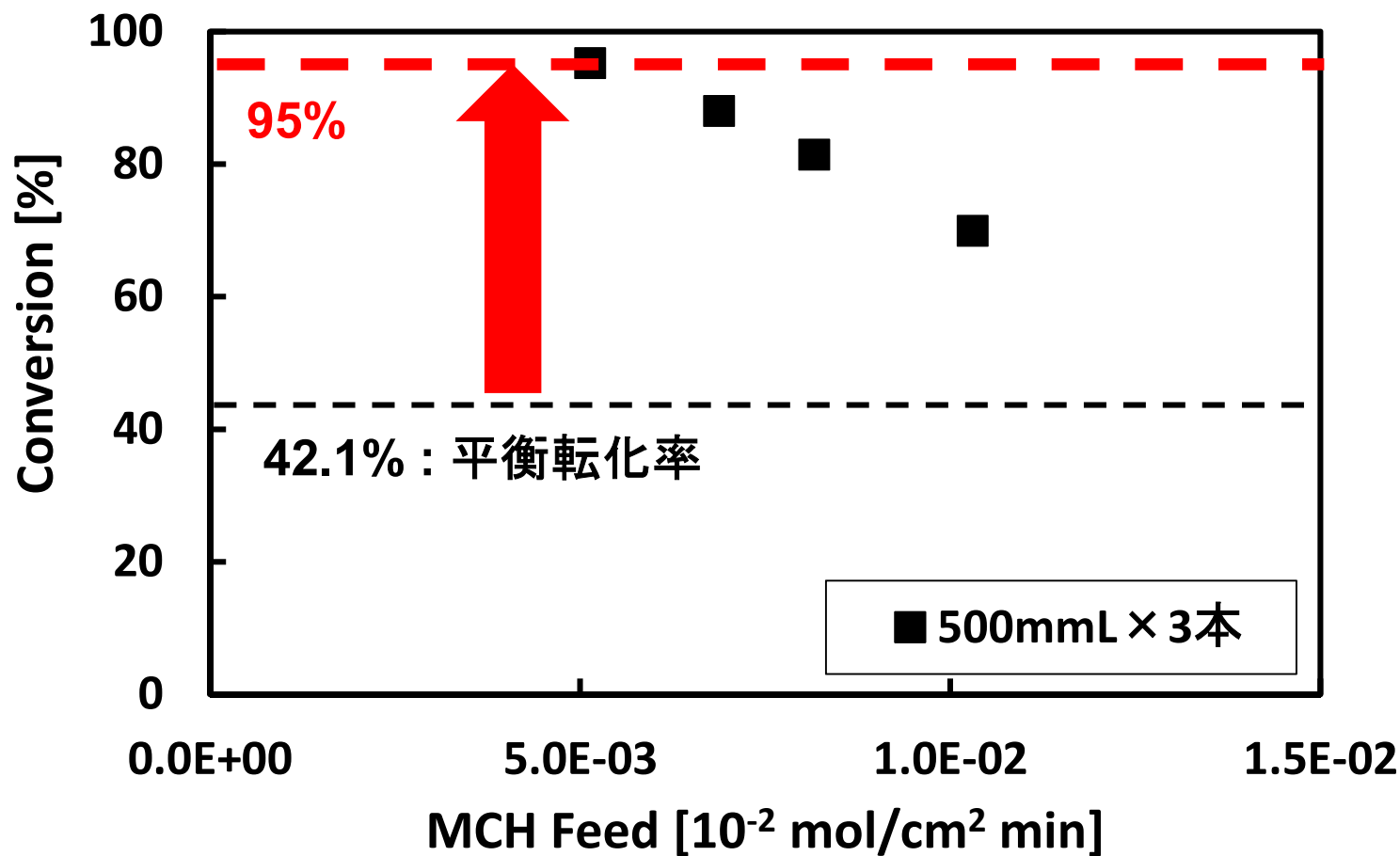
780mm × 60.5mm Φ

小型膜モジュールの構造



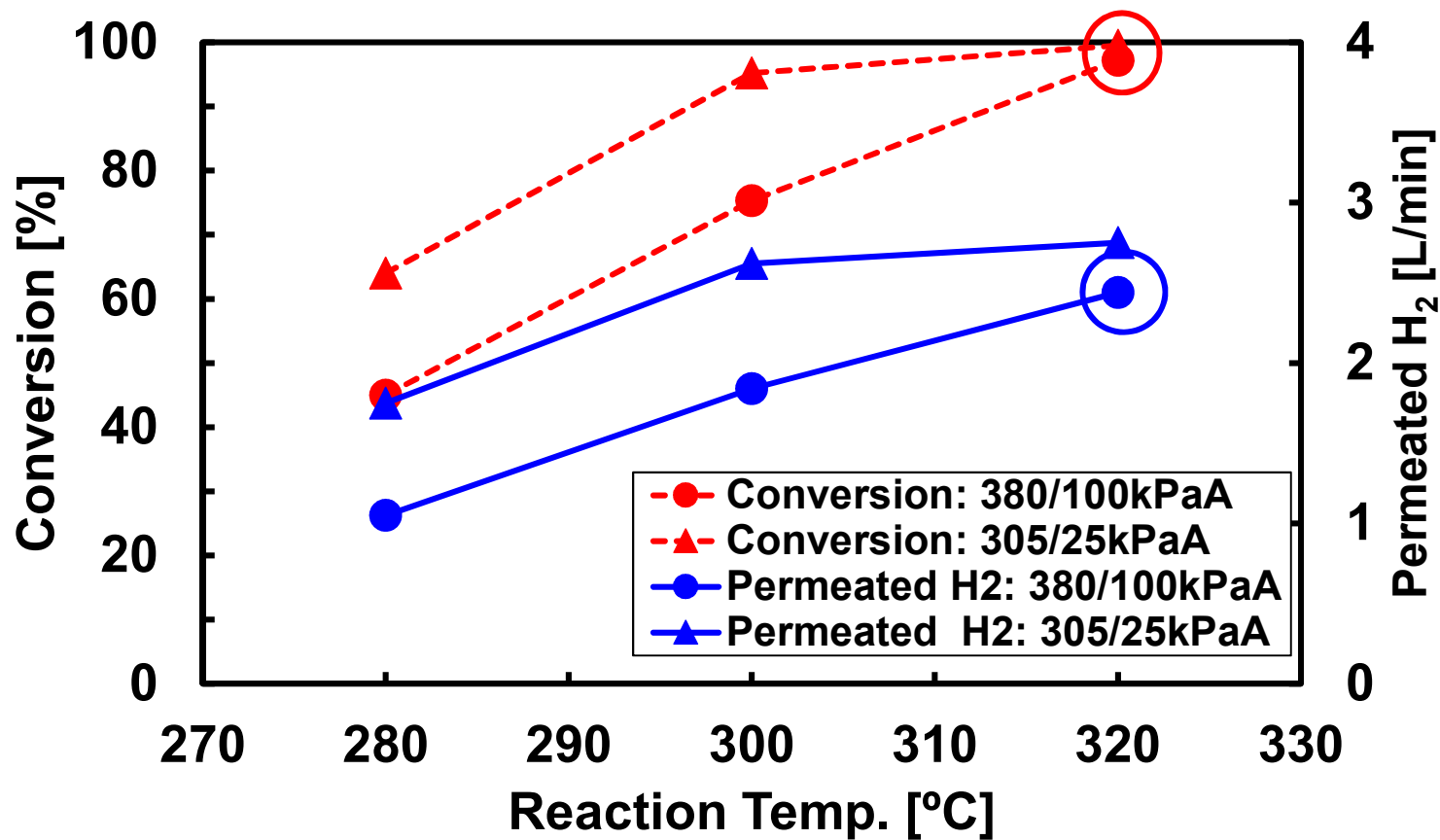
小型膜反応器装置の性能

@300°C 透過側 25 kPaA/反応側 305 kPaA

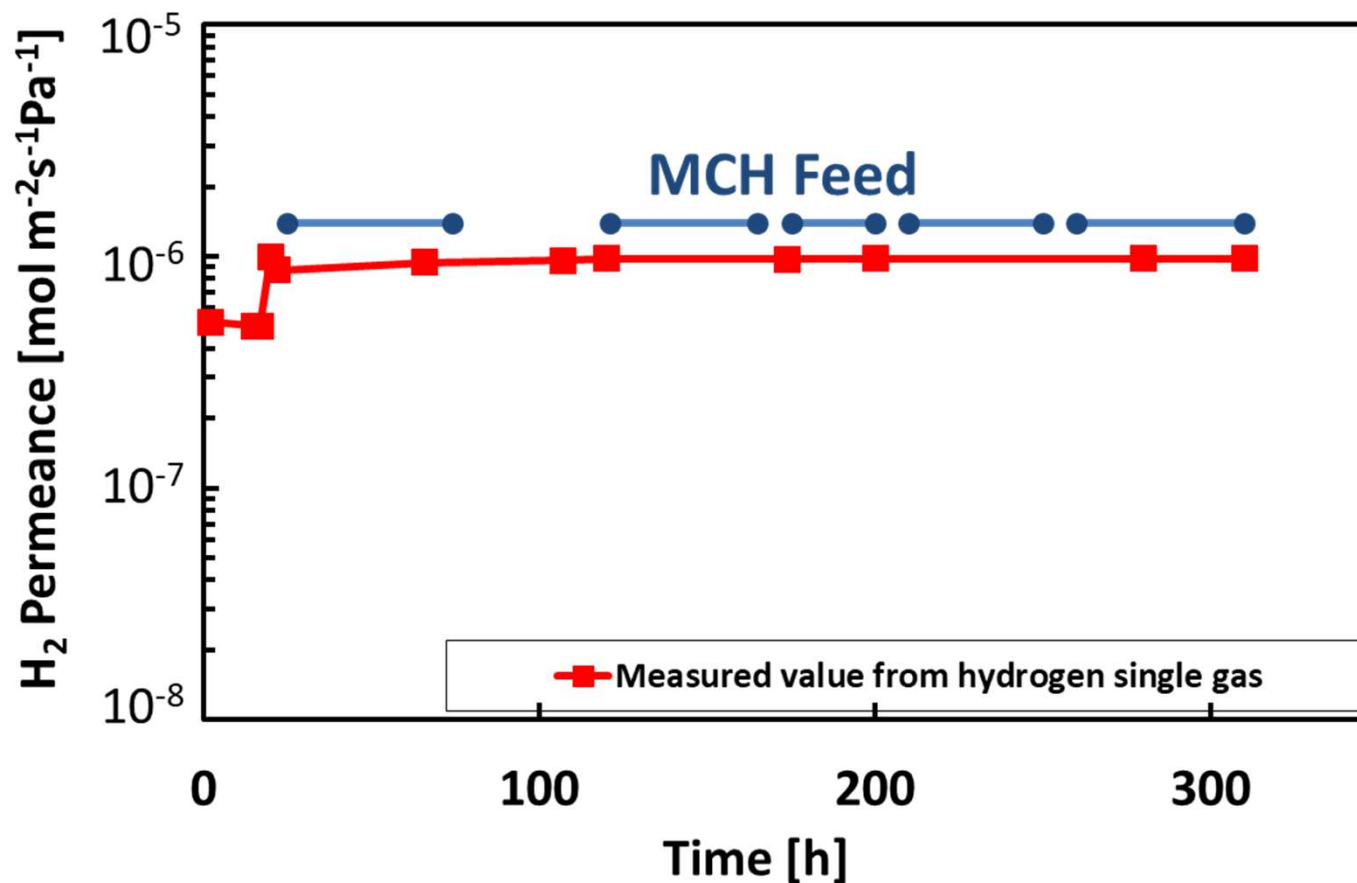


反応温度と透過側圧力の影響

MCH Feed Rate: 6.1×10^{-3} mol/cm² min



小型膜反応器装置におけるシリカ膜の耐久性

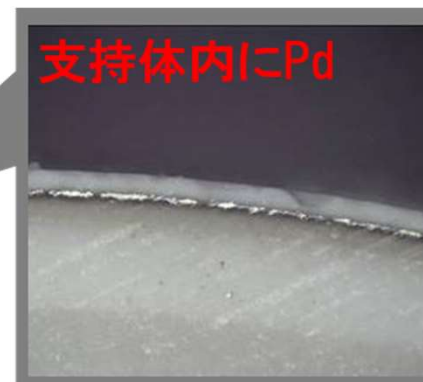


断続的な運転で、300°C-300時間以上の耐久性を確認

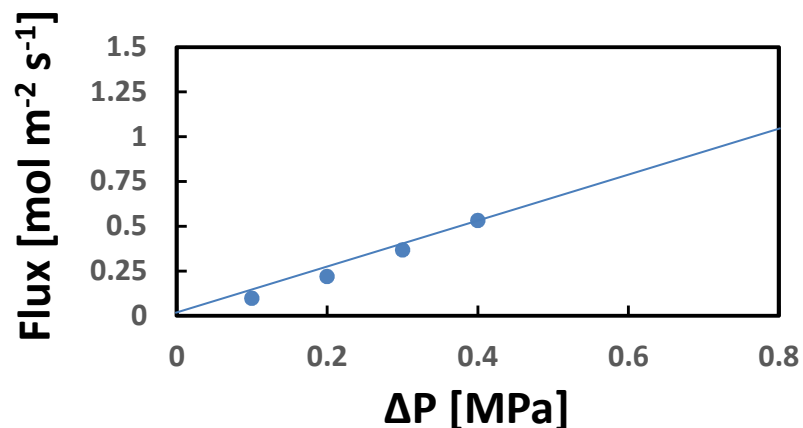
本日の内容

1. 無機膜研究センターについて
- 2. 研究部門の研究成果**
 - ・CVDシリカ膜
 - ・細孔内充填型Pd膜、ゼオライト膜**
3. 産業連携部門について
 - ・産業化戦略協議会の活動状況
4. 今後の計画について

細孔内充填型パラジウム膜の水素透過性能

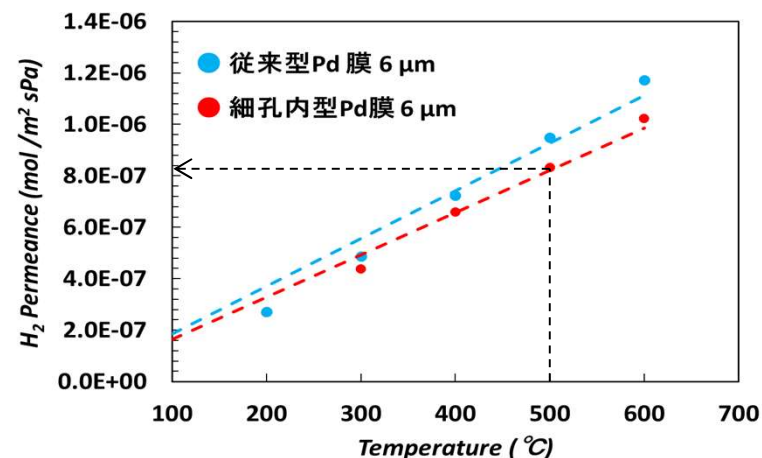


<水素透過流束の圧力依存性@500°C>



H₂ permeance; $1.33 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$
 (従来膜の透過率のおよそ1.5倍)

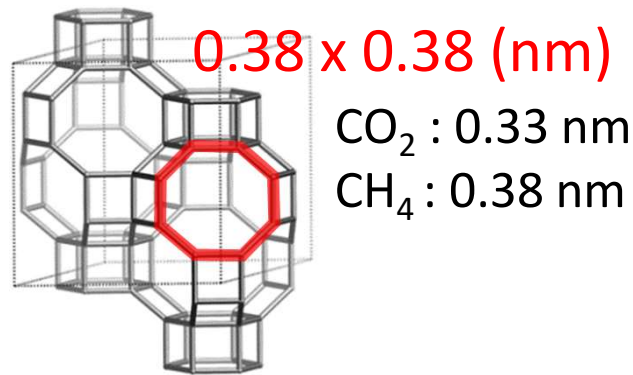
<これまでの細孔内充填型Pd膜の透過性能>



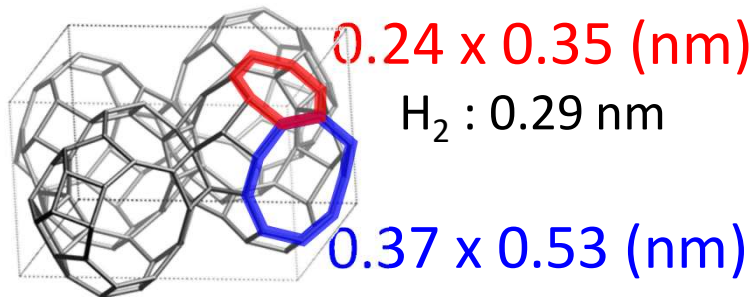
H₂ permeance; $8 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$
 H₂/N₂; ∞ @ 500°C

RITEのピュアシリカゼオライト膜

Si-CHA (RITE-1) CO₂分離膜



Si-STT (RITE-2) 水素分離膜



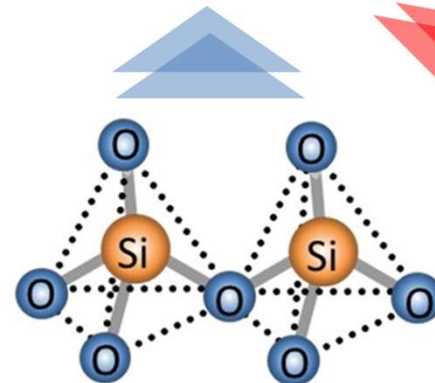
ピュアシリカゼオライトの適用分野

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)

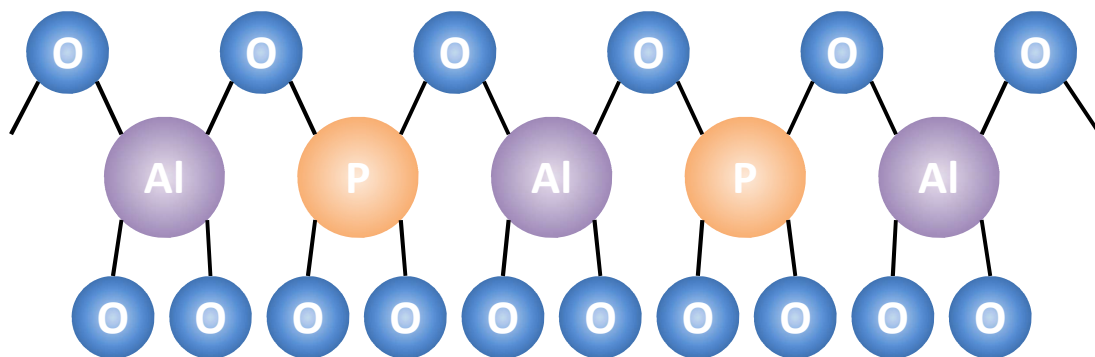
C_xH_y分離

(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

CHA型アルミノフォスフェートの新規合成法の確立

アルミノフォスフェートはAlとPがOを介して結合したゼオライト類似物質



一般的なゼオライトと異なり、
交換カチオンを持たない
⇒ 膜化した際に、**高い透過流束**
が期待できる

➤ $\text{AlPO}_4\text{-34(CHA)}$

骨格構造

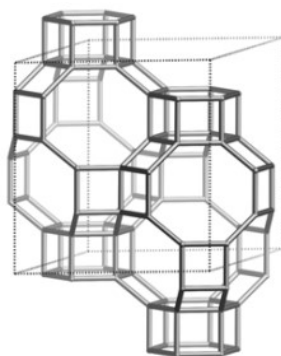
⇒ 8員環, 3次元構造

骨格密度

⇒ $15.1 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$

細孔径

⇒ 0.38 nm



フッ化物フリー $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 膜の適用可能分野

- ✓ 脱水プロセス ($\text{H}_2\text{O}/\text{IPA}$ など)
- ✓ 水素分離 (H_2/CH_4 など)
- ✓ 二酸化炭素分離 (CO_2/CH_4 など)

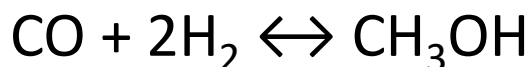
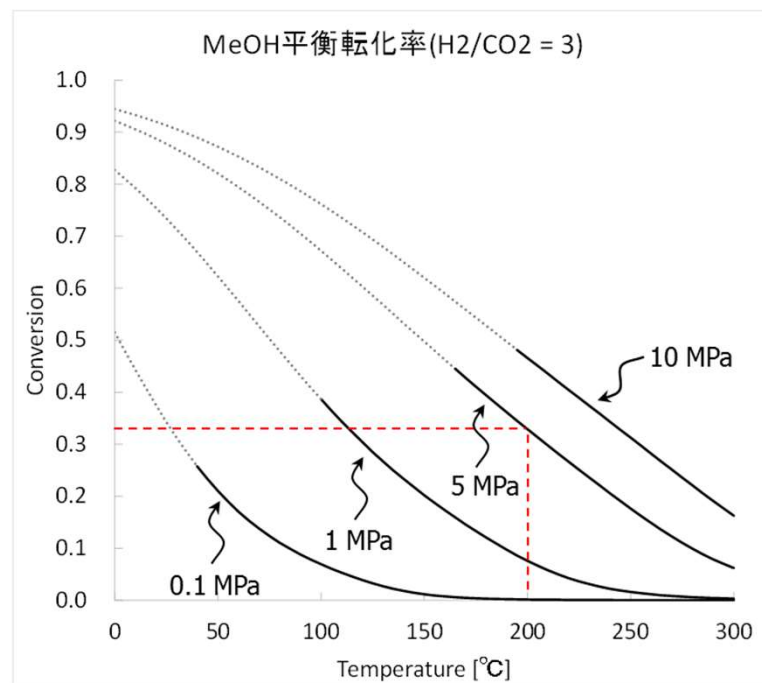
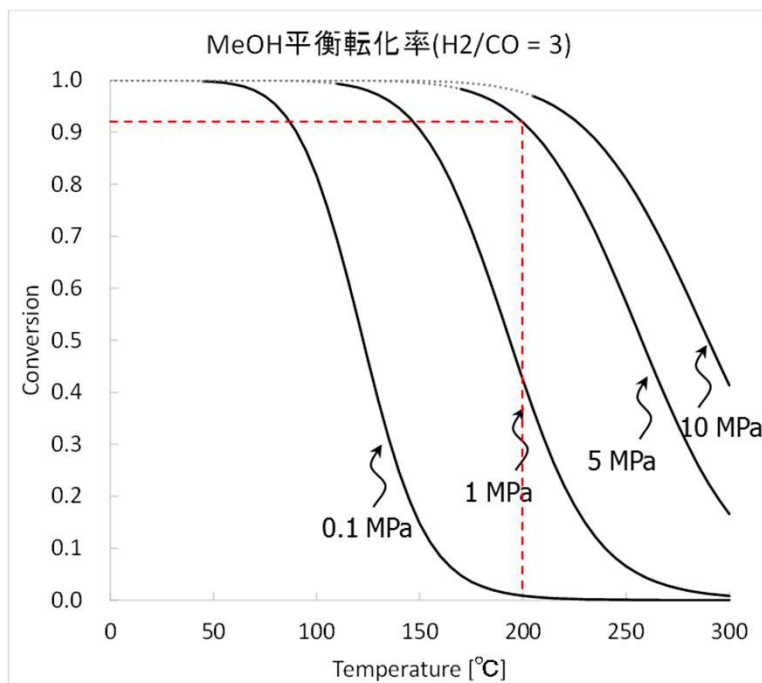
その他、骨格構造が親水性を有するため
エステル化反応などの**水が生成する反応系に膜**
反応器として適用可能

※ $\text{AlPO}_4\text{-34}$ は粉末合成のみ報告があり、合成にはフッ化物を必要としている

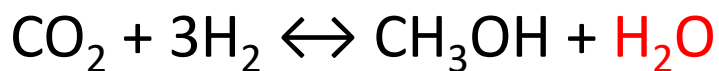
フッ化物フリー合成条件下にて、粉末および膜の合成に成功(世界初)

CO₂からのメタノール合成の課題点

「次世代火力発電等技術開発／次世代火力発電基盤技術開発／CO₂有効利用技術開発」



$$\Delta H_{298}^0 = -90.97 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$



$$\Delta H_{298}^0 = -49.81 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

- ・低温・高圧ほどメタノール合成反応が有利
- ・CO₂の反応：CO₂濃度の増加とともに反応熱は減少(発熱の制御が容易)
平衡転化率が低い(5 MPa, 523 Kでも20%程度)
水の生成による反応阻害、触媒劣化

本日の内容

1. 無機膜研究センターについて
2. 研究部門の研究成果
 - ・CVDシリカ膜
 - ・細孔内充填型Pd膜、ゼオライト膜
- 3. 産業連携部門について**
 - ・産業化戦略協議会の活動状況
4. 今後の計画について

産業化戦略協議会

会員数:18社

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、住友化学、JFEスチール、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

連携会員:JFCC

テーマ別研究会

テーマ	概要	役員	参加会員
CO ₂ 分離	無機膜を利用した CO₂分離回収有効利用技術 、および天然ガス田のCO ₂ /CH ₄ 分離技術の実用化に向けた各種活動、その早期の実現	会長;白木常務 (日立造船) 作業部会L; 岡田 (日立造船)	日立造船、AGC、大阪ガス、川崎重工、神戸製鋼、石油資源開発、東京ガス
水素製造	無機膜を利用した 石炭ガス化ガスからの水性ガスシフト等を用いた水素製造技術 の調査・検討の実施、その早期の実用化	会長;細野参与 (千代田化工) 作業部会L; 石川(住電) SL;河合GL(千代化)	住友電気、川崎重工、神戸製鋼、千代田化工、日揮
共通基盤	無機膜の実用化のために必要な共通基盤(信頼性評価方法の考案、標準化等)の整備に向けた各種活動、早期の実現	会長;保田顧問 (日揮) 作業部会L; 藤村所長 (日揮)	京セラ、住友電気、日立造船、千代田化工、日揮

本日の内容

1. 無機膜研究センターについて
2. 研究部門の研究成果
 - ・CVDシリカ膜
 - ・細孔内充填型Pd膜、ゼオライト膜
3. 産業連携部門について
 - ・産業化戦略協議会の活動状況
4. 今後の計画について

無機膜研究センター・今後の進め方

1. シリカ膜

耐久性の確認と量産用モジュール化技術（低コストシール法を含む）など要素技術の確立を図る。

開発する量産化モジュール化法を、多様な用途への展開を図る。

2. ゼオライト膜、Pd膜

特性のさらなる向上を図るとともに、モジュール化技術などの要素技術の確立を図る。

3. その他

膜反応器の新しい反応系への適用を検討していく。

例 CH_4 水蒸気改質反応、COシフト反応、 H_2S 熱分解反応、
プロパン脱水素反応

4. その他

産業化戦略協議会で、国プロへの応募などを行い、新しい用途に無機膜の適用を検討していく。

謝 辞

本発表の成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(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」、「次世代火力発電等技術開発／次世代火力発電基盤技術開発／CO₂有効利用技術開発」の結果、得られたものです。

関係各位に感謝いたします。

ご清聴ありがとうございました。