

「革新的環境技術シンポジウム2018

～長期低排出発展戦略の実現に向けたイノベーションの推進～

# 「水素社会を支える無機膜実用化への取り組み」

平成30年12月19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
3. 今後の計画について

# 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
3. 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の研究開発体制

## 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

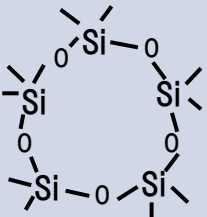
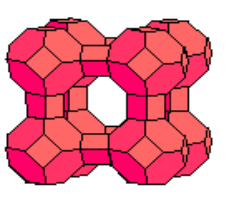
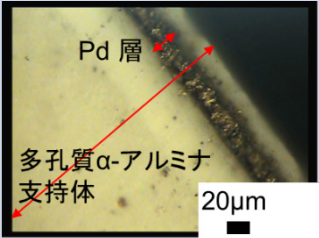
- ・分離膜メーカー
- ・支持体メーカー

## 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"> <li>・MCH脱水素</li> <li>・天然ガス改質</li> <li>・水性ガスシフト</li> </ul>	対向拡散CVD法	構造設計の自由度が高い (用途に応じた最適設計)
ゼオライト	 <p>結晶 規則細孔</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分離</li> <li>・MCH脱水素</li> <li>・蒸留代替 (炭化水素、有機溶媒)</li> </ul>	水熱合成法	高度な熱的・化学的安定性
パラジウム	 <p>細孔内充填型</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・NH<sub>3</sub>脱水素</li> <li>・天然ガス改質</li> </ul>	RITE独自の無電解メッキ法	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)

# 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

# 産業化戦略協議会の活動例

- 1) 無機膜を用いた革新的環境・エネルギー技術の実用化・産業化に向けた国費事業等の企画・立ち上げのための研究会(CO2分離、水素製造、共通基盤研究会)
- 2) ニーズ・シーズマッチング、ロードマップ策定等
- 3) 研究部門への研究員派遣(有償/無償)の受け入れと研修会の実施
- 4) 会員からの技術相談受付(技術評価含む)
- 5) 会員限定セミナー(無料)の開催
- 6) 会員向けニーズ・シーズ情報の提供



研修会での分離膜に関する講義



南京工業大学での技術交流



# 無機膜研究センターにおける研究開発課題

【CVDシリカ膜】FY2014～FY2018(NEDO委託事業)

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

(MCH脱水素反応膜反応器開発、プロセス評価)

体制: 千代田化工建設(プロセス評価)

【ゼオライト膜】FY2017～2019(NEDO委託事業)

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  
／CO<sub>2</sub>有効利用技術開発

(CO<sub>2</sub>からのメタノール合成膜反応器開発、プロセス評価)

体制: エネルギー総合研究所(プロセス評価)

【パラジウム膜】FY2015～2018(民間共同研究)

膜反応器開発

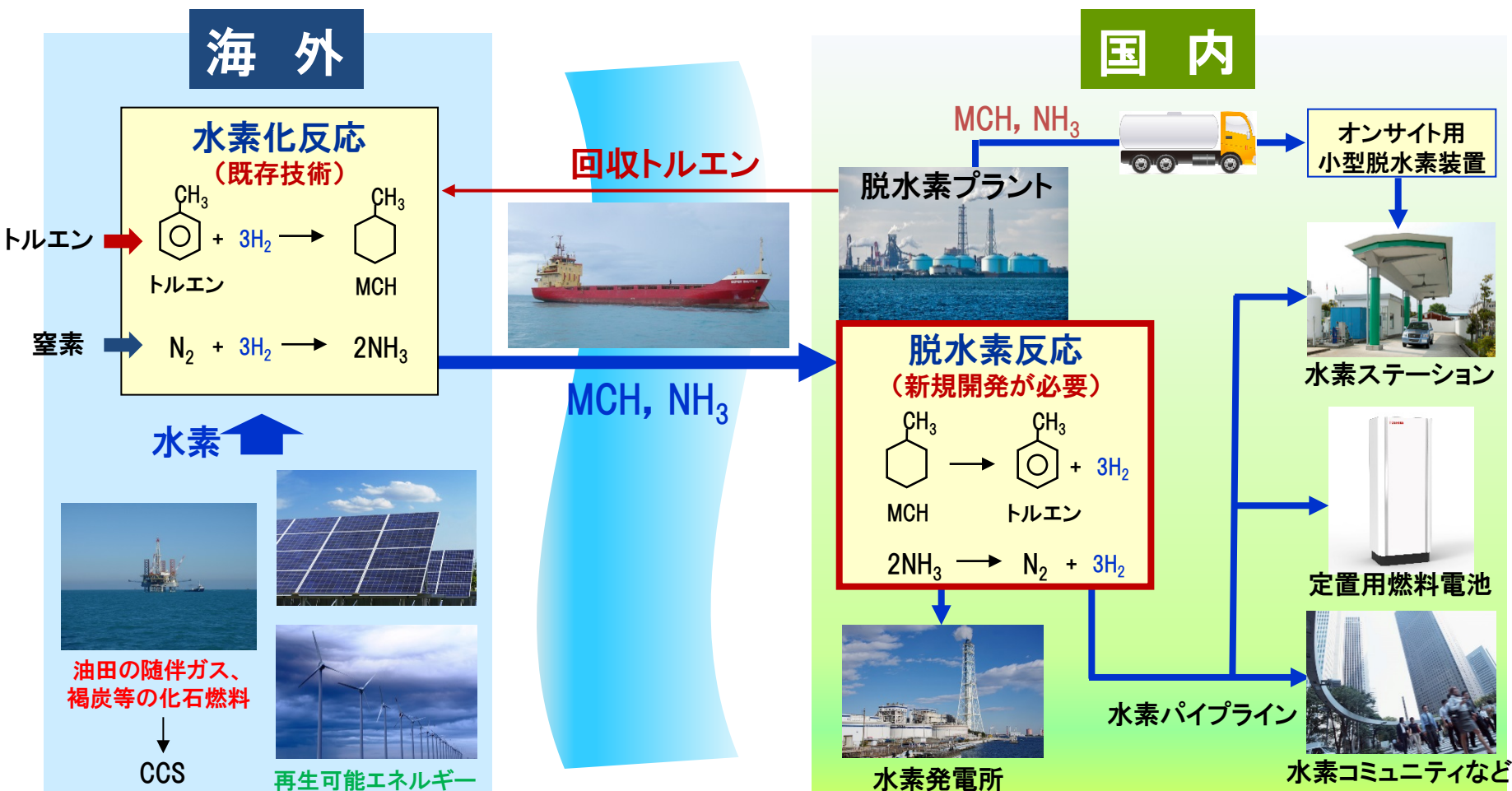
# 本日の内容

---

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
3. 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」

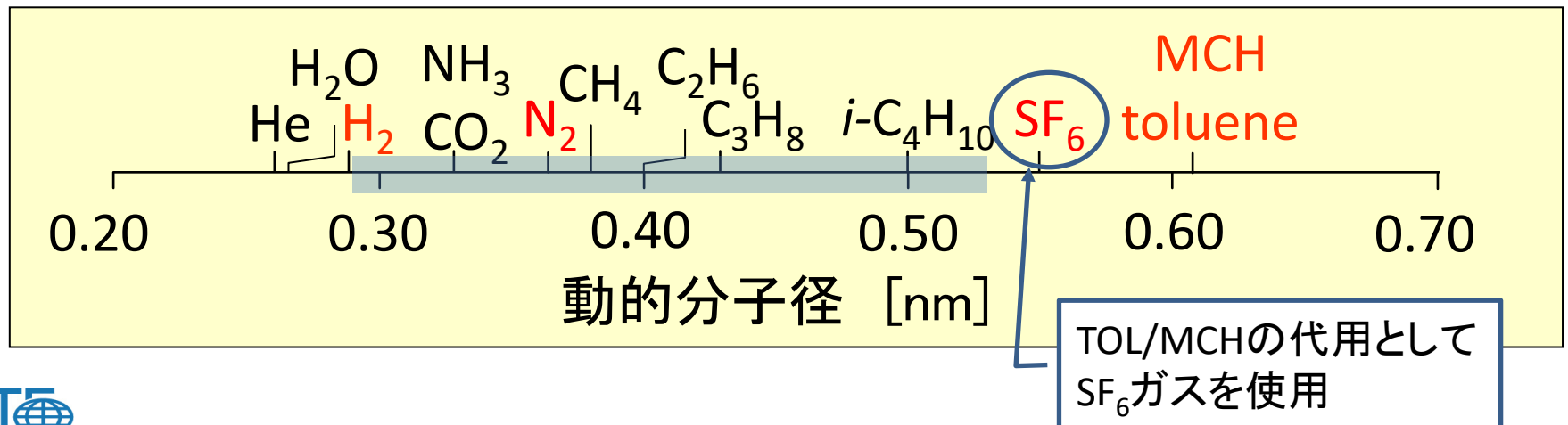
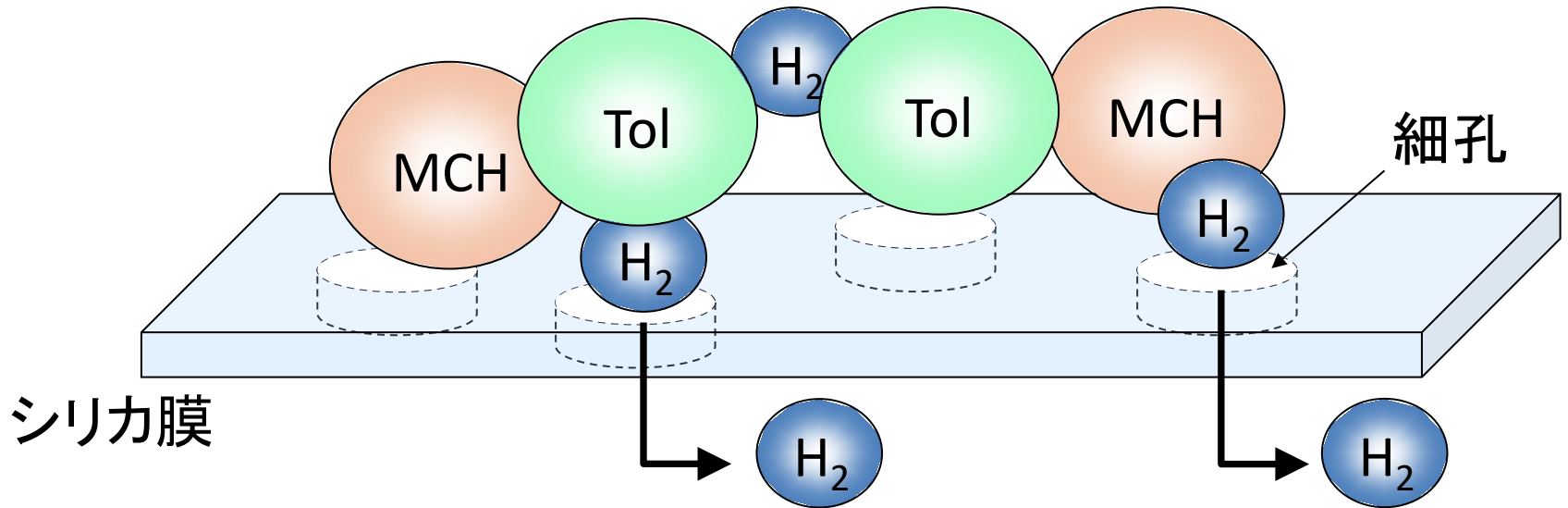


水素社会構築を可能とする「水素エネルギー輸送」技術

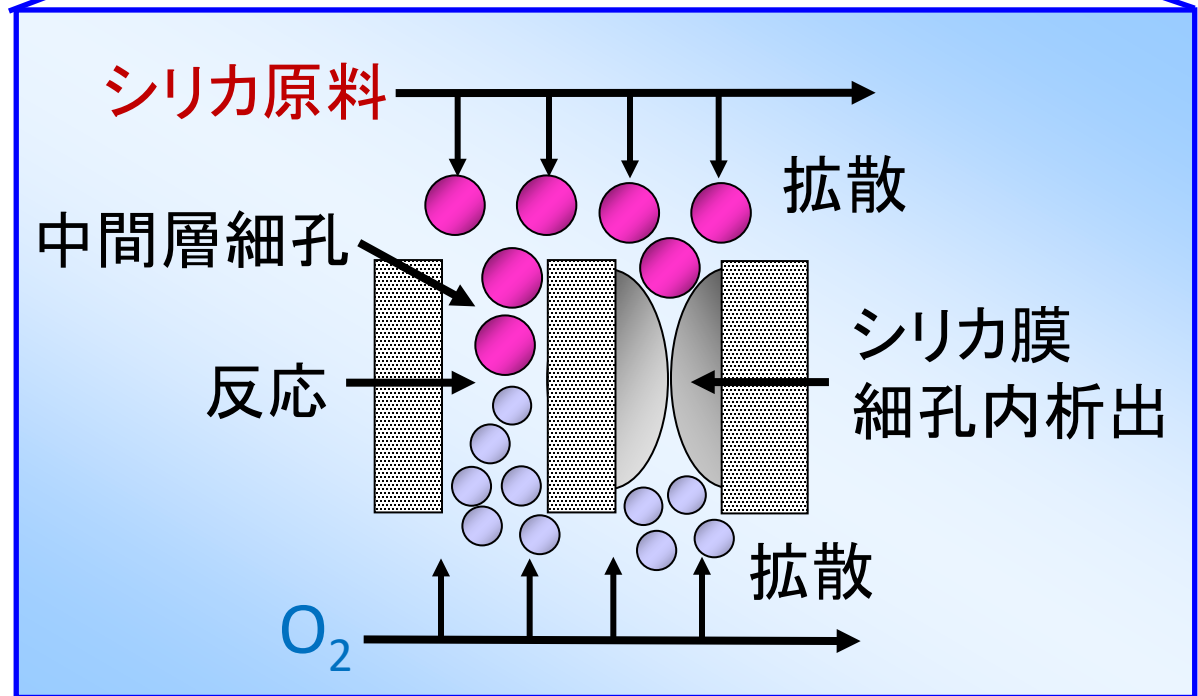
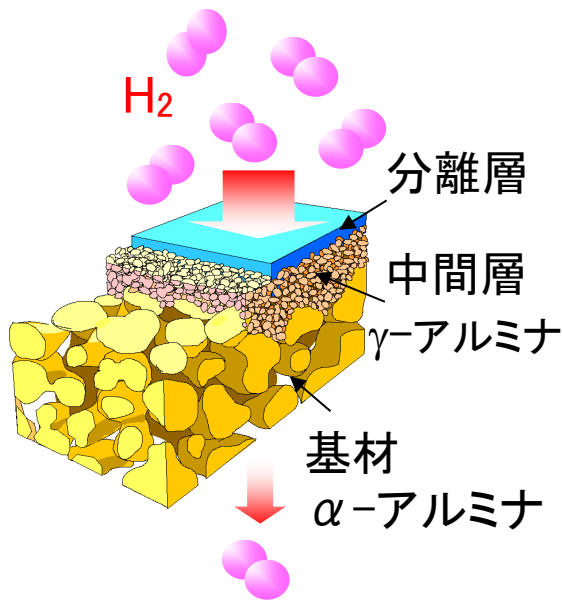
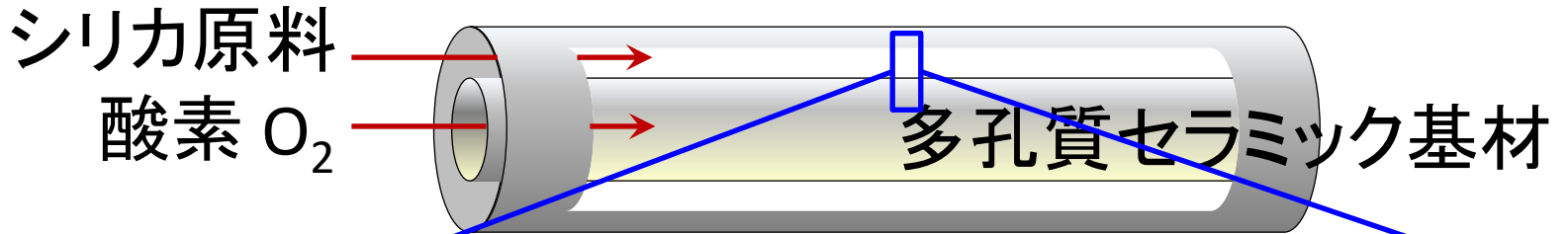
効率的な水素分離・精製技術の開発が不可欠

# 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

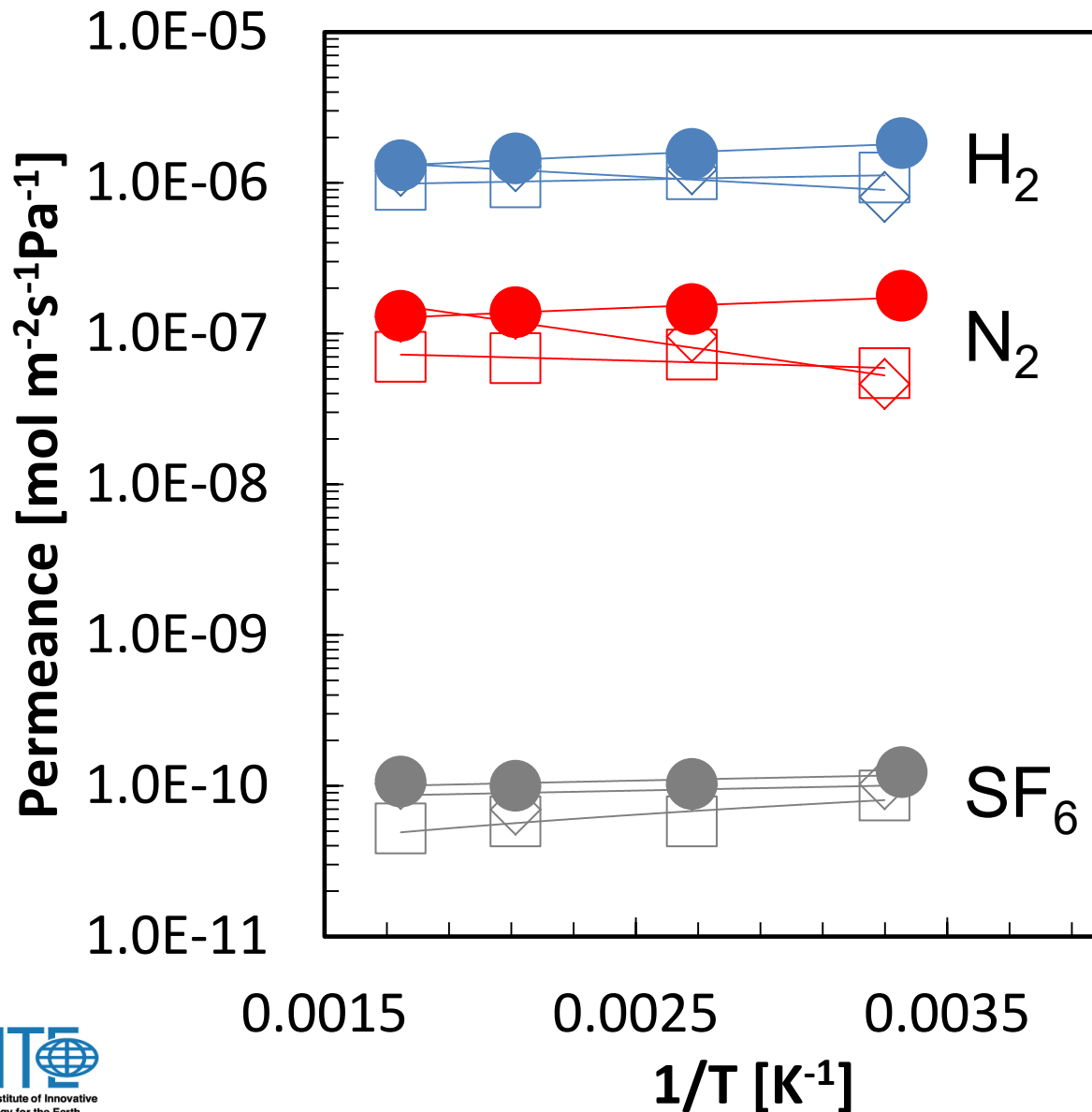


# シリカ膜の製膜：対向拡散CVD法

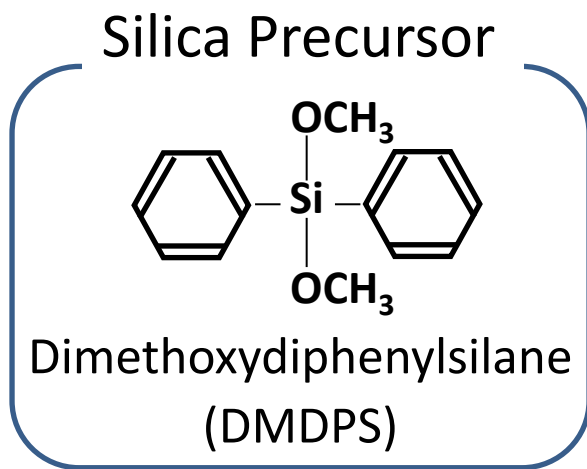


シリカが基材細孔内に沈着→反応は自動停止  
高性能膜を再現性良く作製可能

# CVDシリカ膜の長尺化

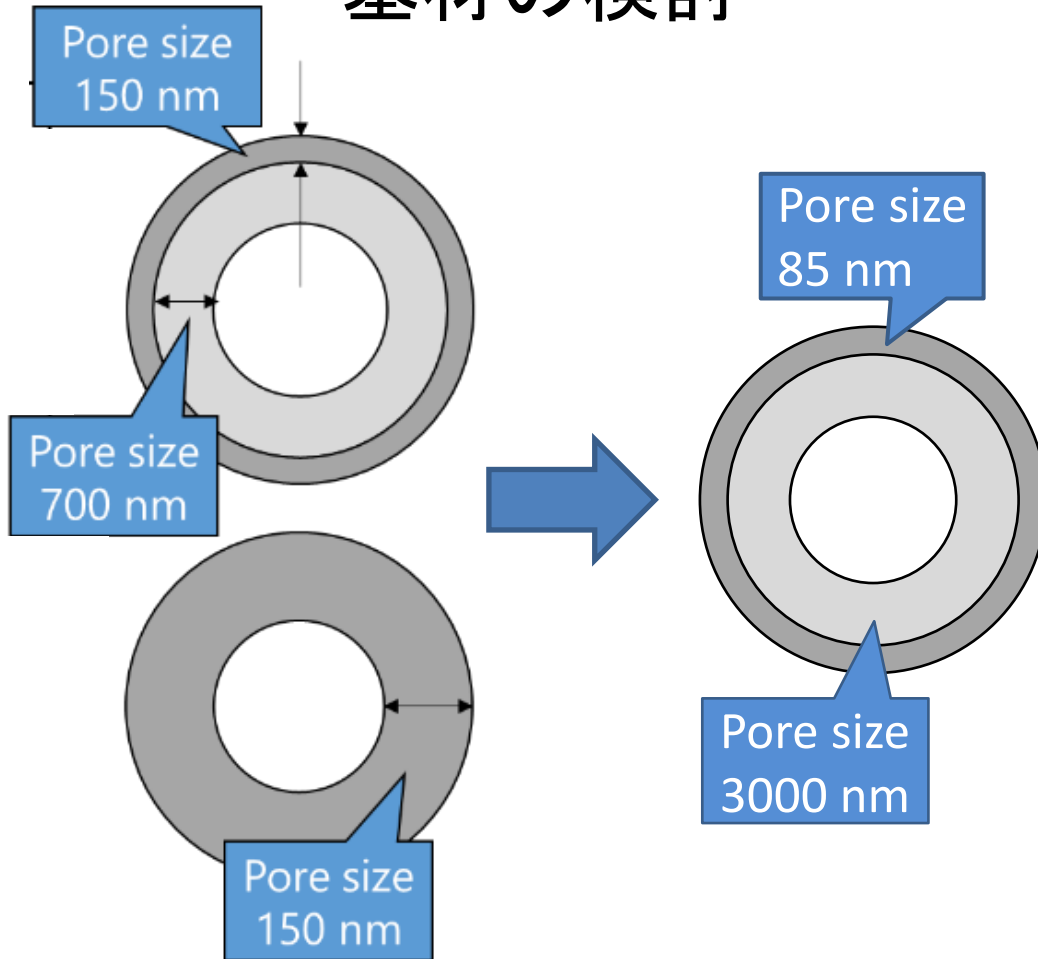


- ◇ 70 mL (φ6 mm)
- 200 mL (φ10mm)
- 500 mL (φ10mm)



# CVDシリカ膜の高性能化

## 基材の検討



## Boehmite sol の検討

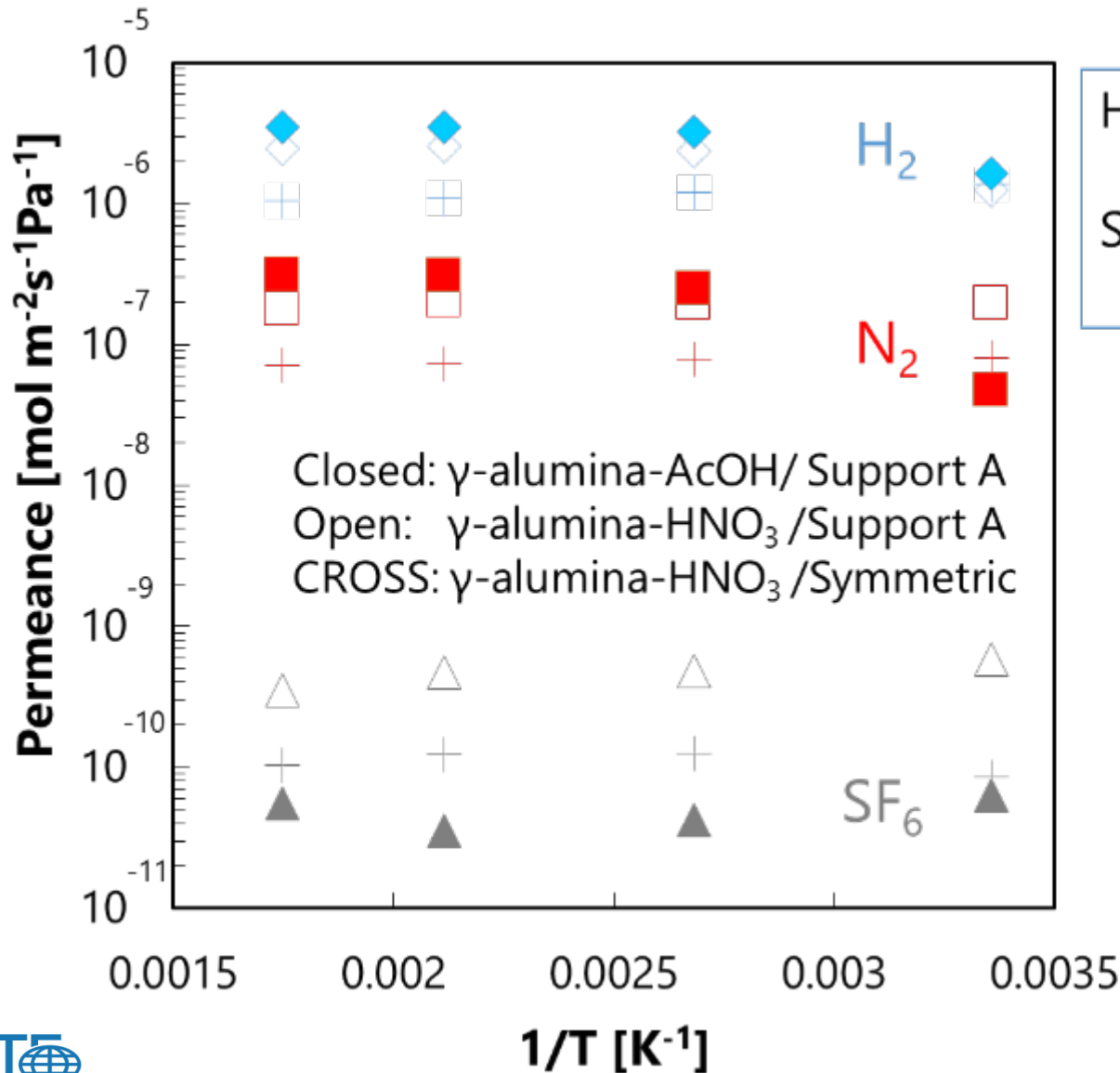
## 酸触媒の検討

硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )

vs.

酢酸 ( $\text{AcOH}$ )

# 世界最高性能のCVDシリカ膜

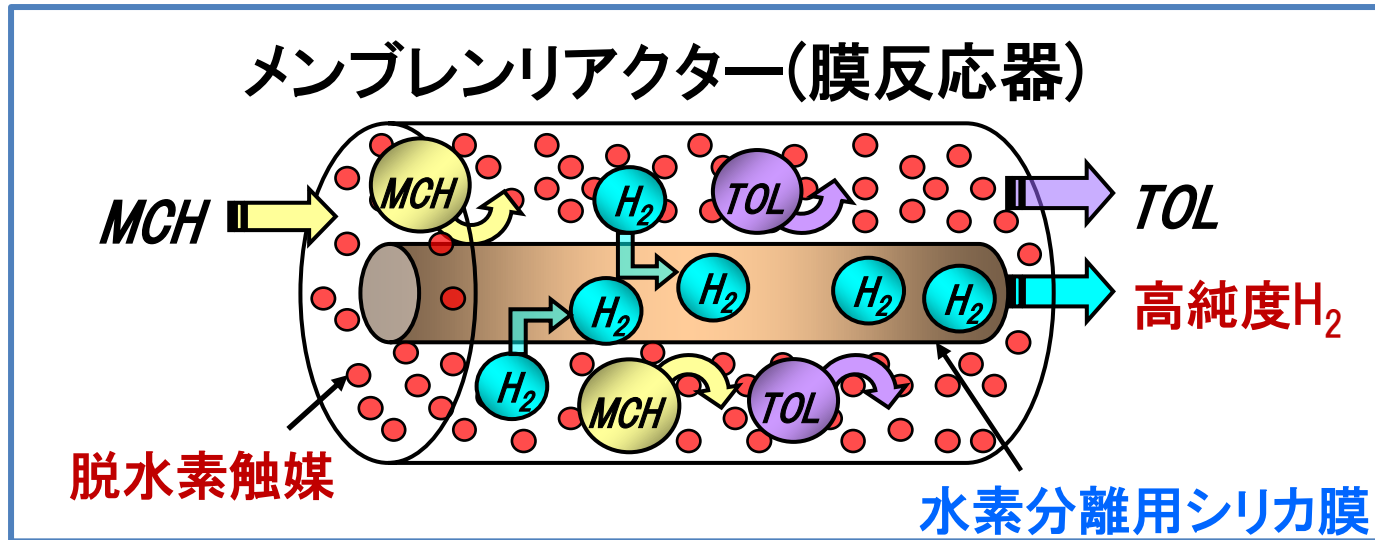
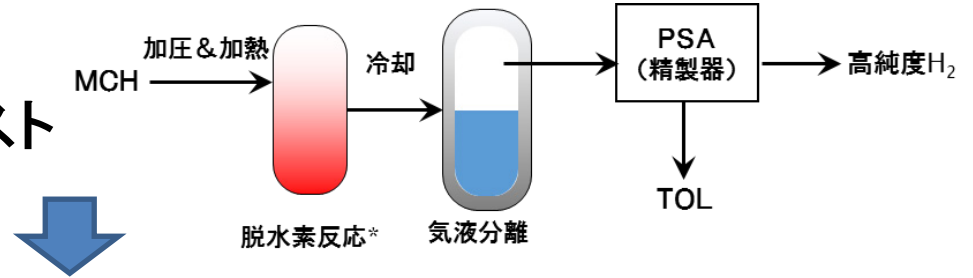


H<sub>2</sub> permeance :  
3.5 x 10<sup>-6</sup> [mol m<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>Pa<sup>-1</sup>]  
Selectivity of H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> :  
63,000 at 300°C



# MCHからの高純度水素製造

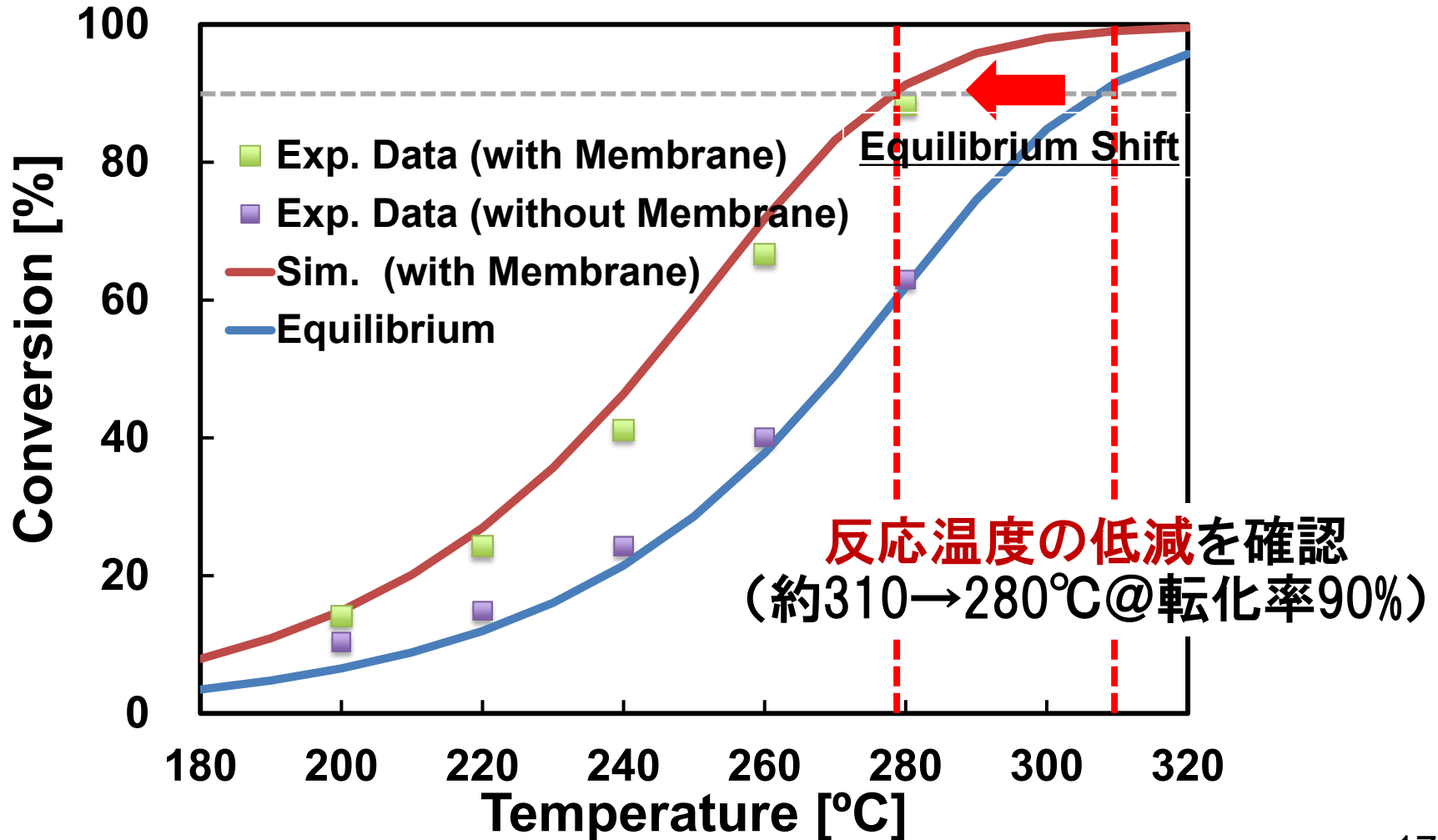
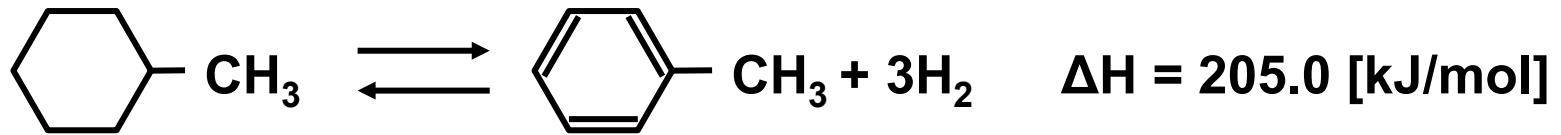
従来法(脱水素反応+PSAなど)  
課題: 大容積、低効率、高コスト



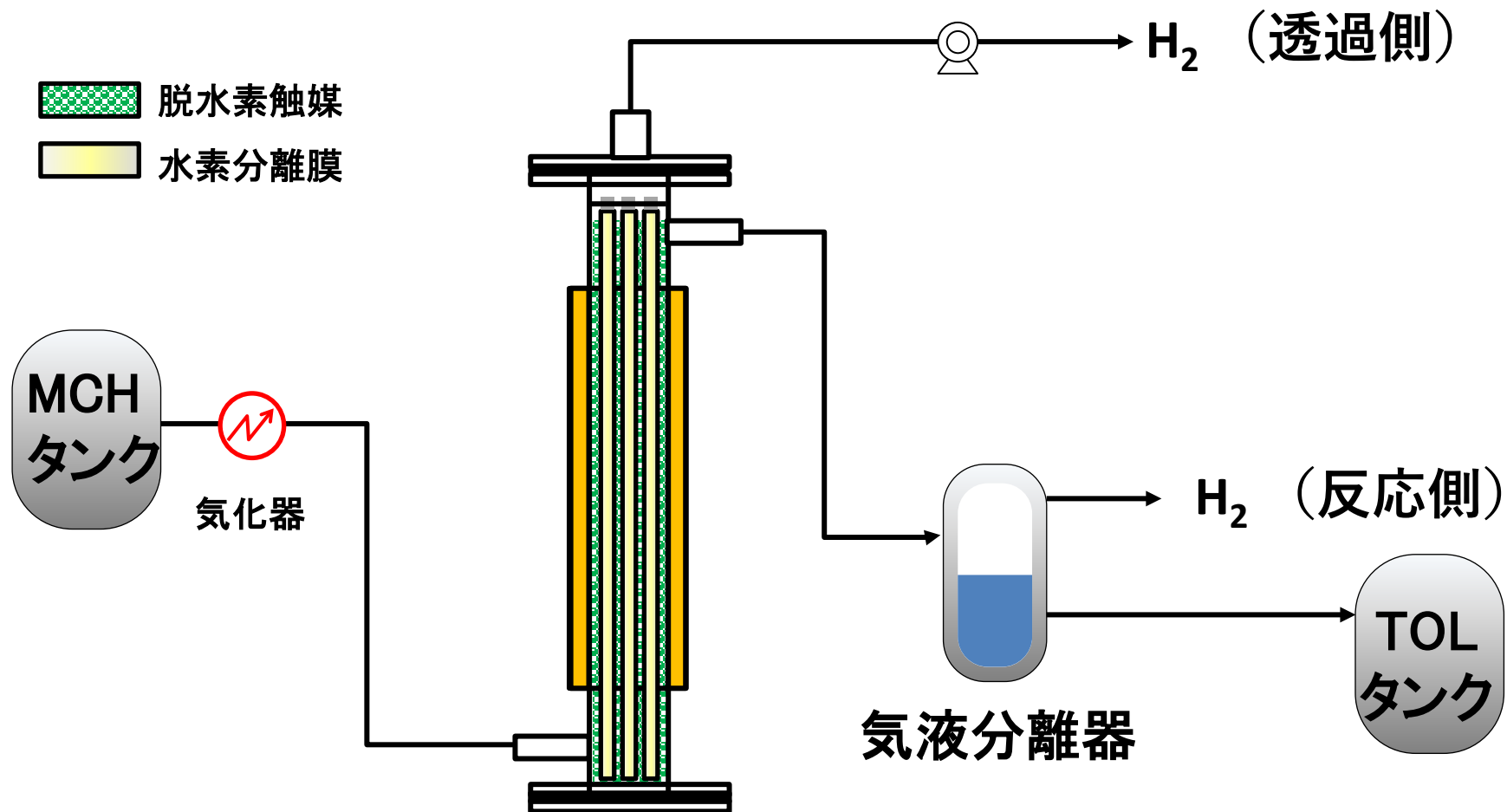
従来法(脱水素反応+PSAなど)より、  
**装置コンパクト化、反応温度低温化、低コスト化**が期待できる。

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

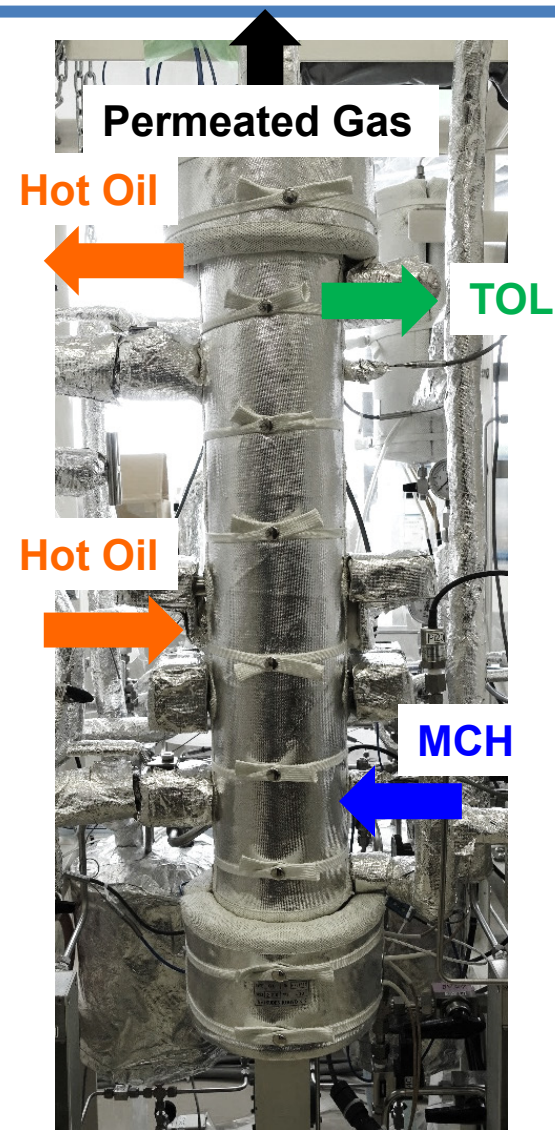
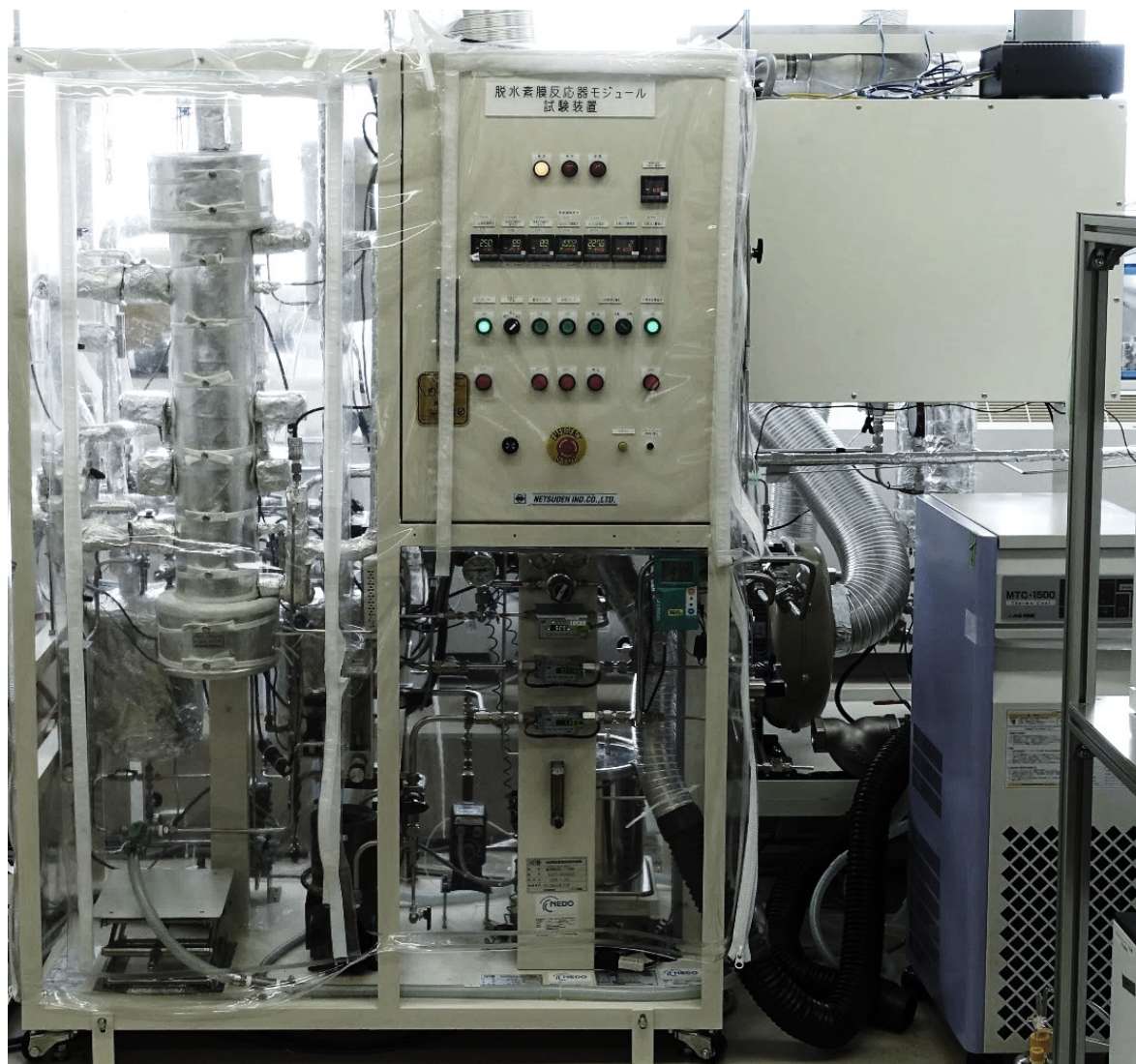
# CVDシリカ膜を用いたMCH脱水素



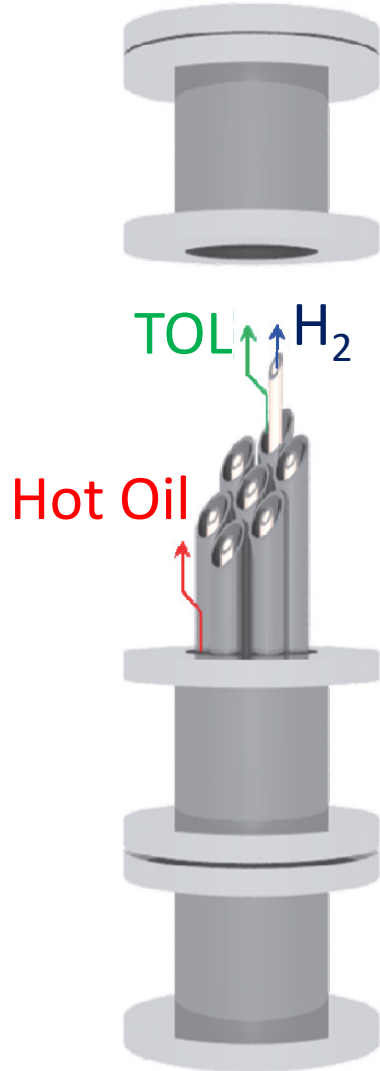
# 膜反応器(500mL×3本)のフロー



# 小型膜反応器装置



# 小型膜反応器モジュール



20cmL × 7

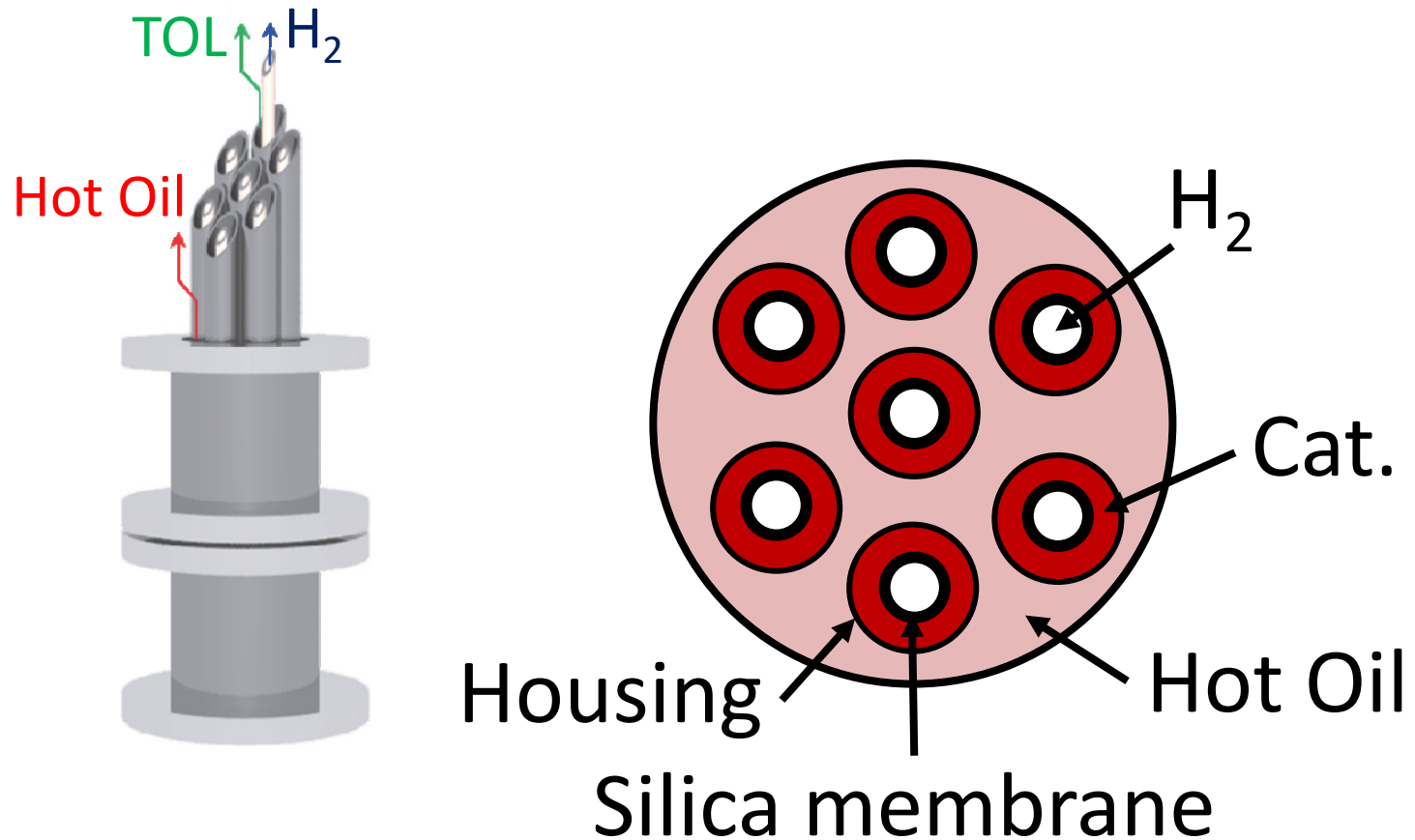
736mm × 101.6mm Φ



50cmL × 3

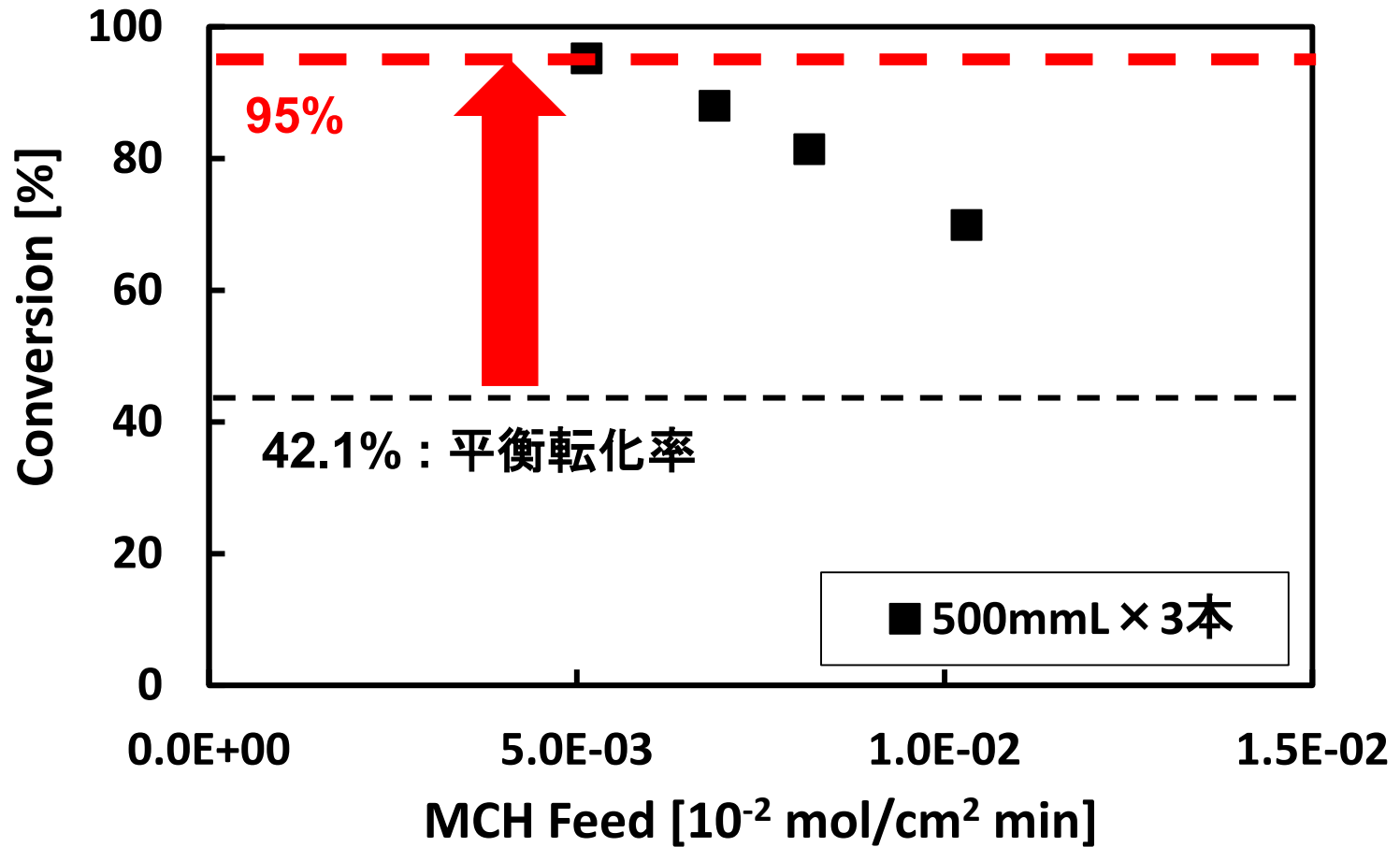
780mm × 60.5mm Φ

# 小型膜モジュールの構造



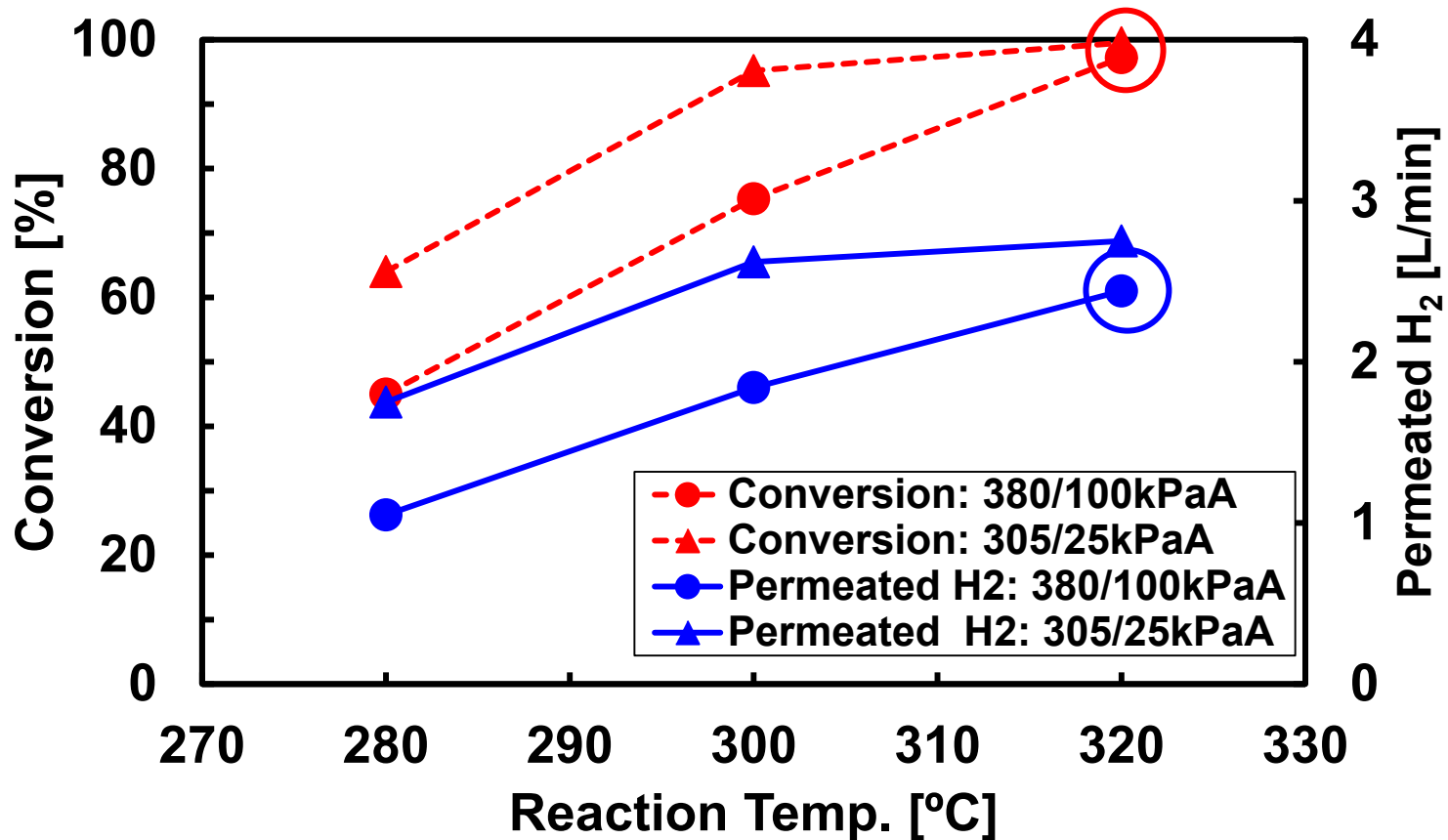
# 小型膜反応器装置の性能

@300°C 透過側 25 kPaA/反応側 305 kPaA



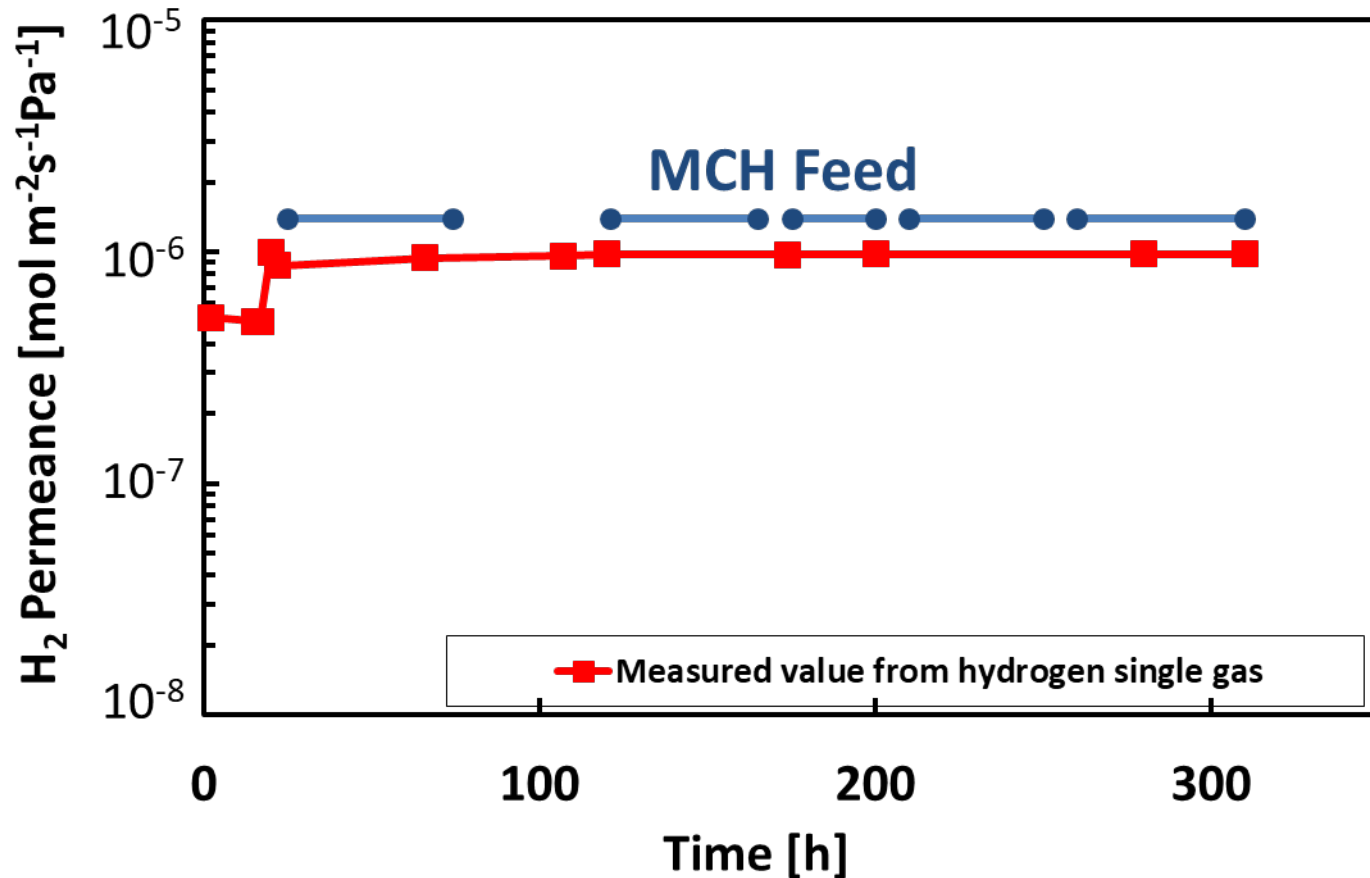
# 反応温度と透過側圧力の影響

MCH Feed Rate:  $6.1 \times 10^{-3}$  mol/cm<sup>2</sup> 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
3. 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  $\text{CH}_4$ 水蒸気改質反応、COシフト反応、 $\text{H}_2\text{S}$ 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」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。