

「革新的環境技術シンポジウム2019 ～脱炭素社会に向けたチャレンジ～」

「無機膜の実用化開発と脱炭素社会に向けた取り組み」

令和元年12月18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

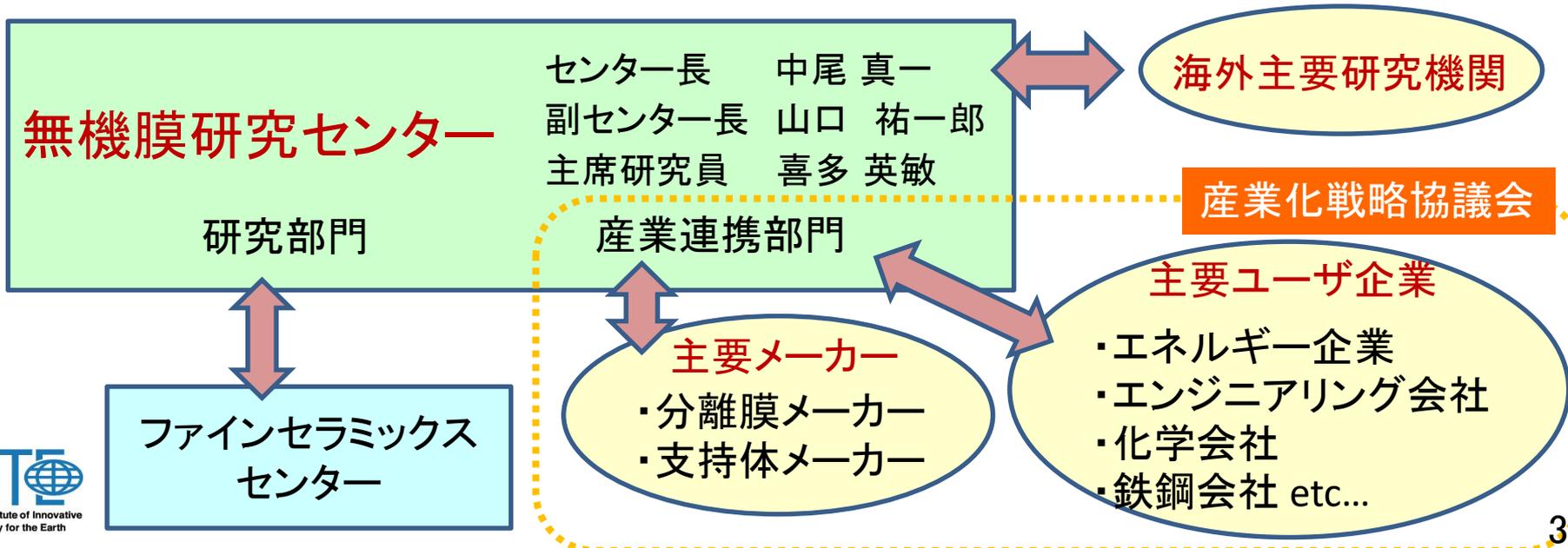
- ・CVDシリカ膜
- ・ゼオライト膜

3. 今後の計画について

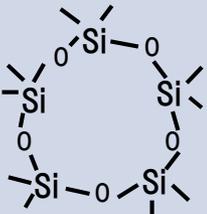
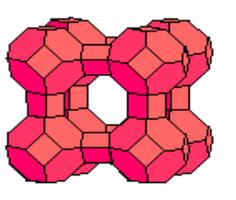
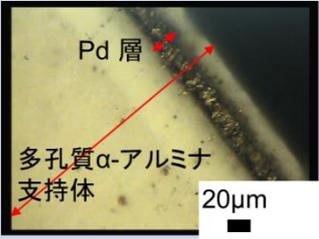
無機膜研究センター(2016年4月設立)

【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**



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	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"> ・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	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"> ・NH₃脱水素 ・天然ガス改質 	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:17社

分離膜・支持体メーカー

京セラ、日立造船、住友電工、三菱ケミカル

ユーザー企業

旭化成、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

連携会員:JFCC

産業化戦略協議会 ～活動実績～

- 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**2つの研究会**を実施中
- 2) 国費事業については、**NEDO情報提供(RFI)**実施
- 3) シリカ膜関係の**研修会**を実施
- 4) 会員からの技術相談を受け、個別プロジェクトへ発展
- 5) **3回**の会員限定**セミナー**を実施
- 6) **2回**の**ニーズ・シーズ情報**(文献・特許)提供の実施
- 7) 南京工業大学への**海外視察調査**実施

テーマ別研究会

テーマ	概要
CO ₂ 分離	無機膜を利用した 天然ガス田のCO₂/CH₄分離技術の実用化 に向けた各種活動、その早期の実現
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

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

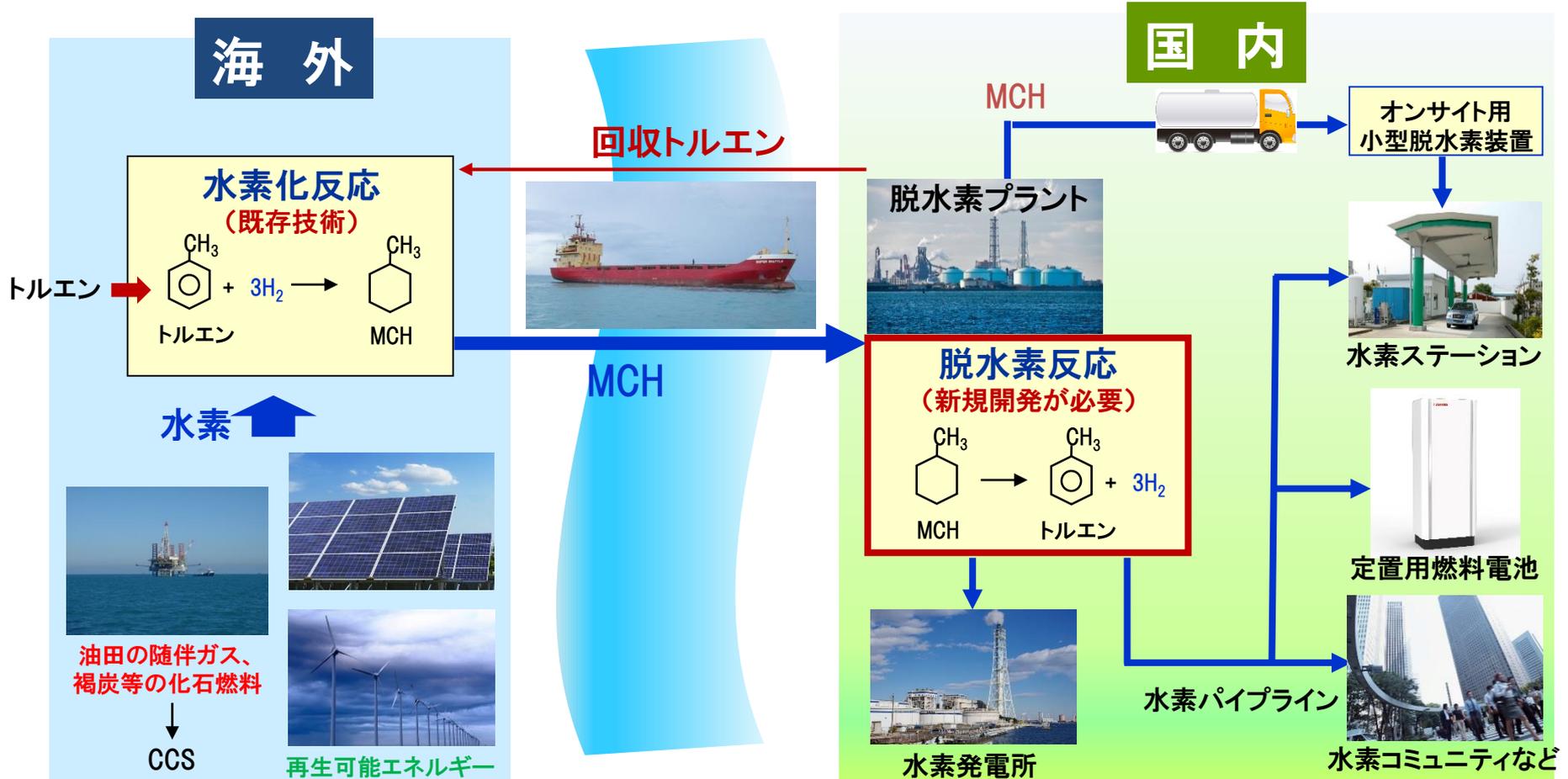
- ・CVDシリカ膜

- ・ゼオライト膜

3. 今後の計画について

水素キャリアシステム

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

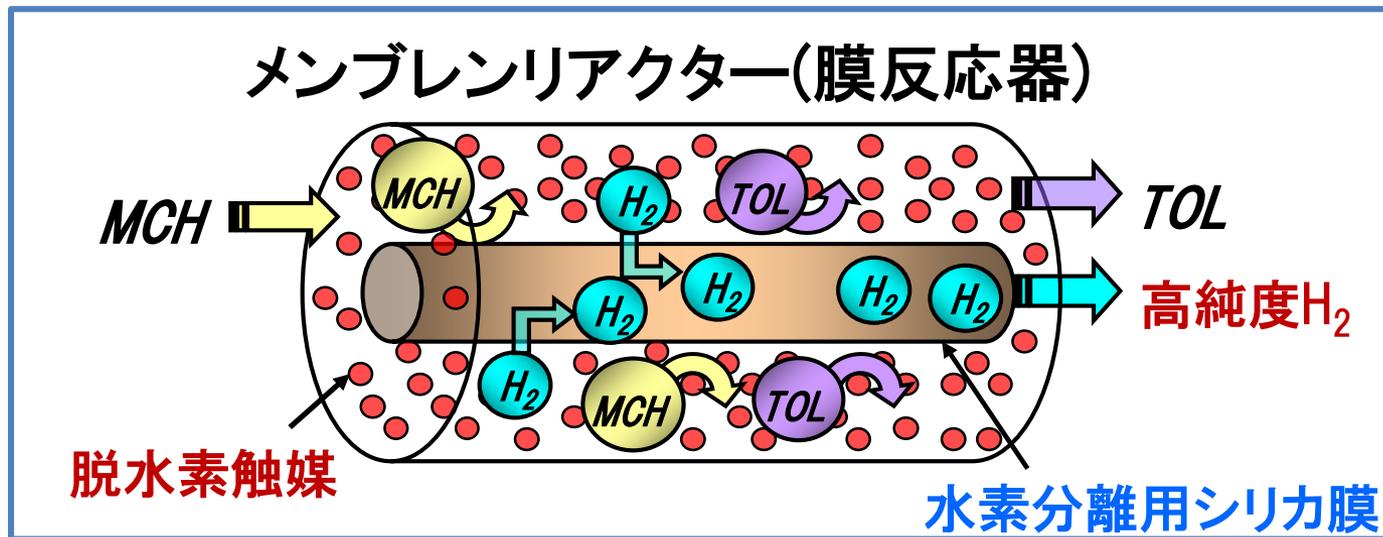
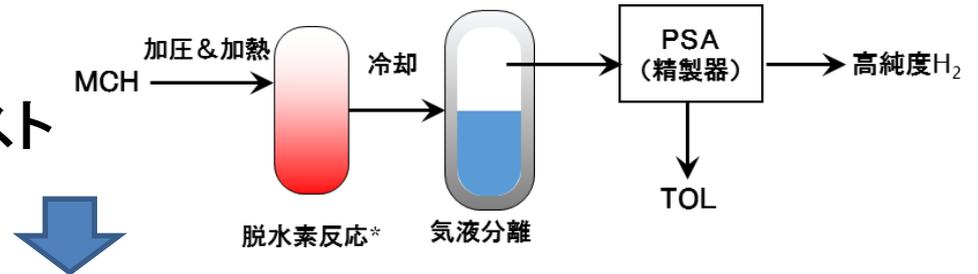


水素社会構築を可能とする「水素エネルギー輸送」技術

効率的な水素分離・精製技術の開発が不可欠

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

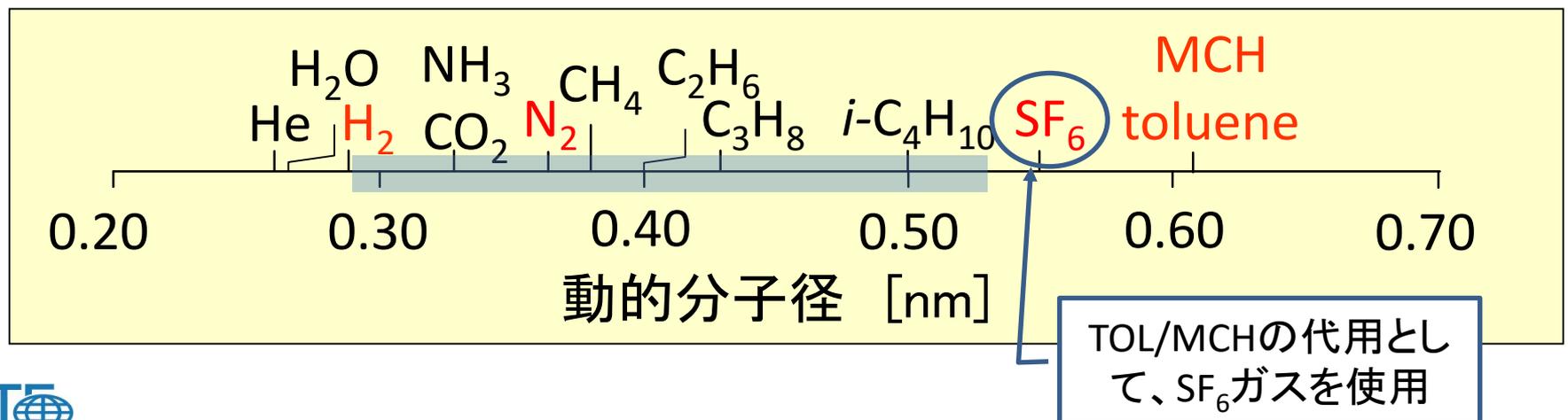
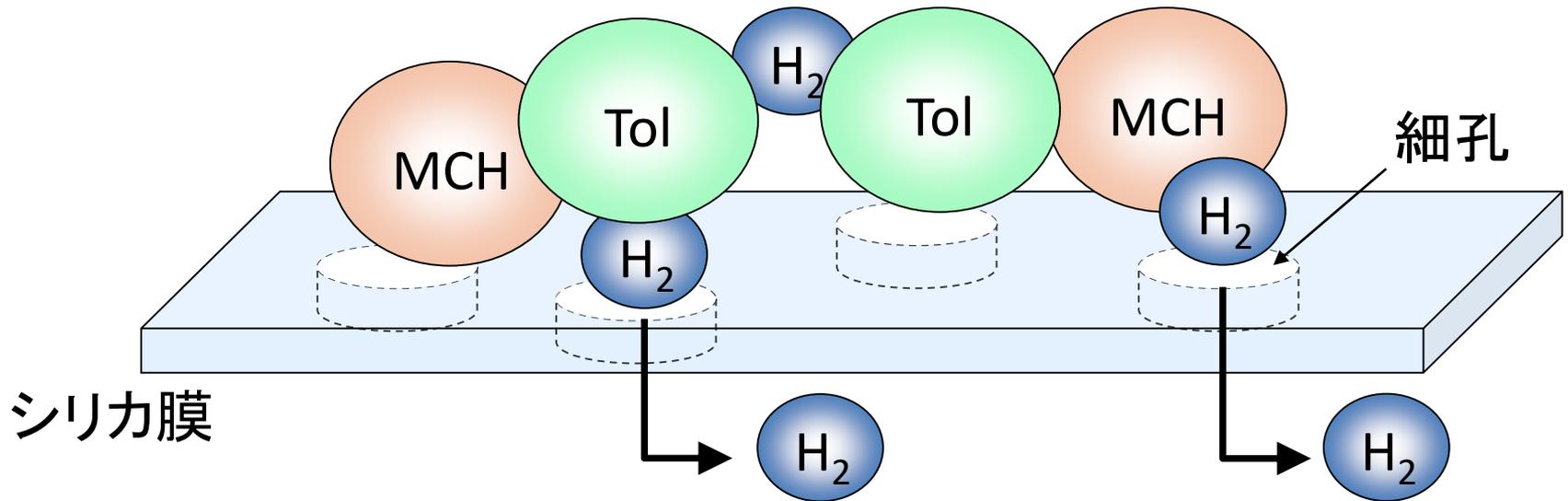


従来法(脱水素反応+PSAなど)より、
装置コンパクト化、反応温度低温化、低コスト化が期待できる。

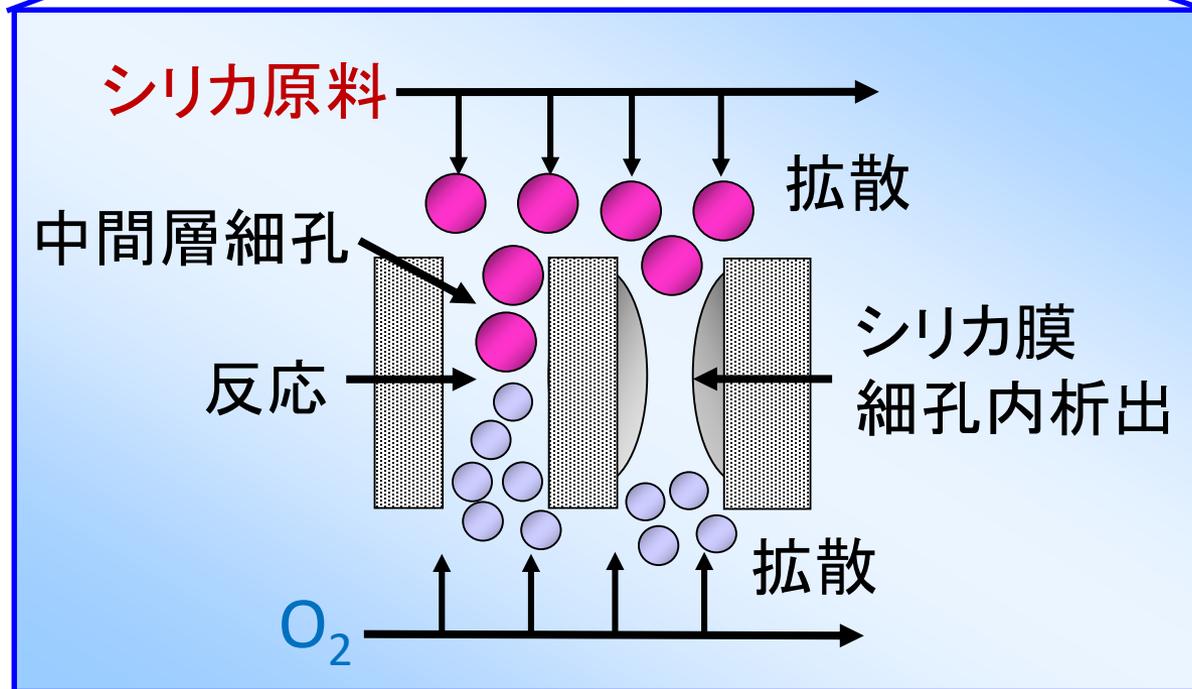
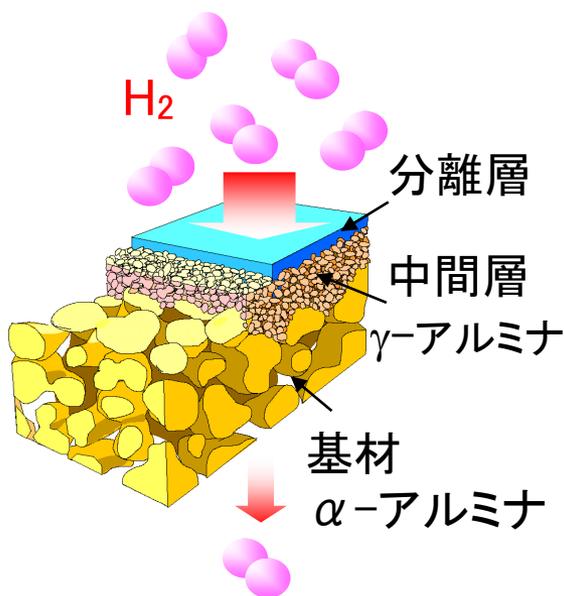
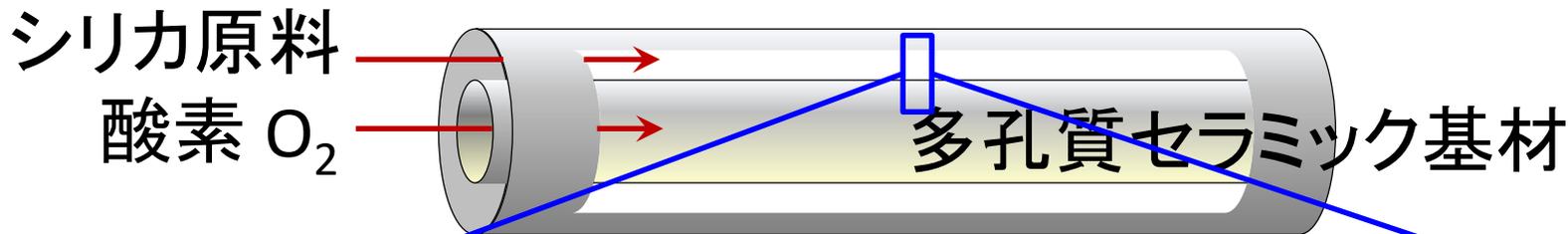
商業施設／オフィスビル／水素ステーション等
中小規模の需要家に適したMCH脱水素装置への展開

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

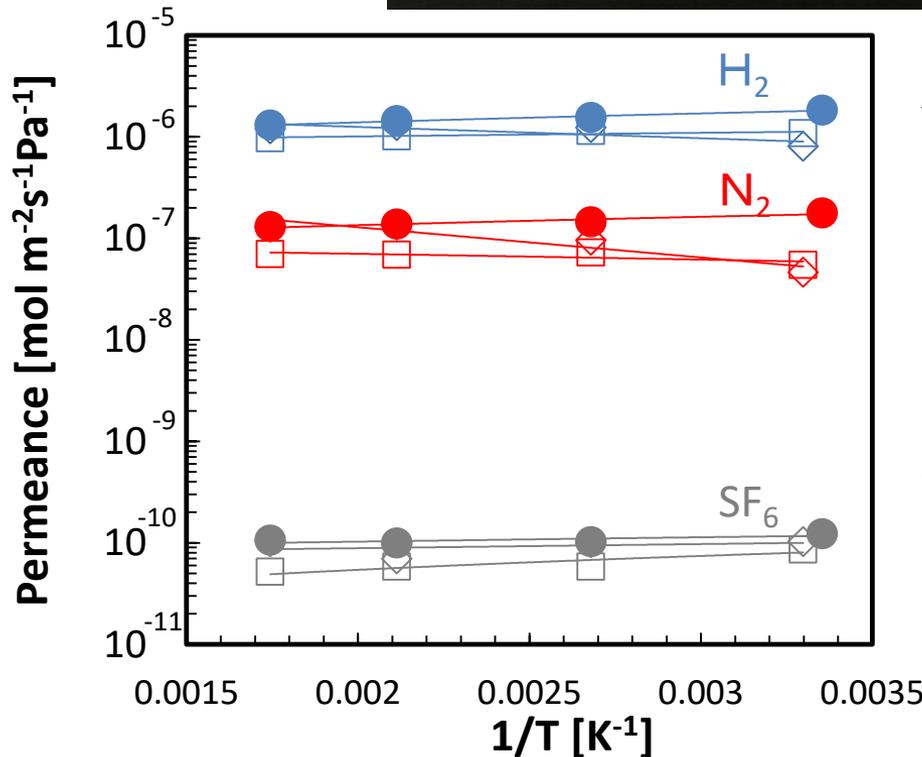
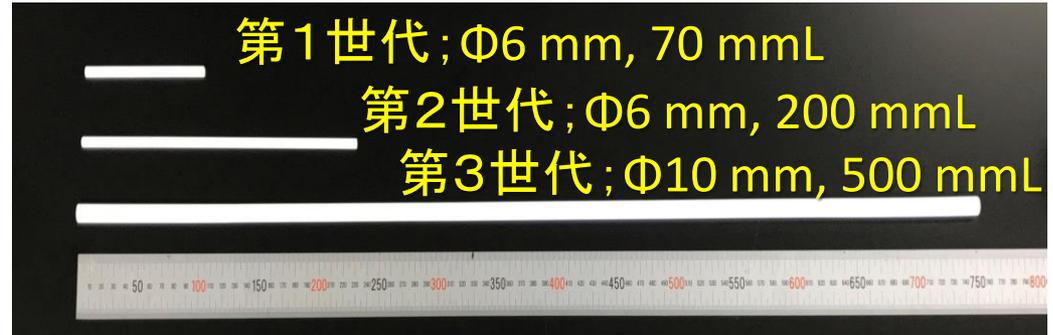


シリカが基材細孔内に沈着→反応は自動停止
高性能膜を再現性良く作製可能

水素分離膜の大面積化

Φ6mm 70 mmLから

Φ10mm 500 mmLへ



- ◇ 70 mmL (Φ6 mm)
- 200 mmL (Φ10mm)
- 500 mmL (Φ10mm)

※ SF_6 =Toluene代替ガス

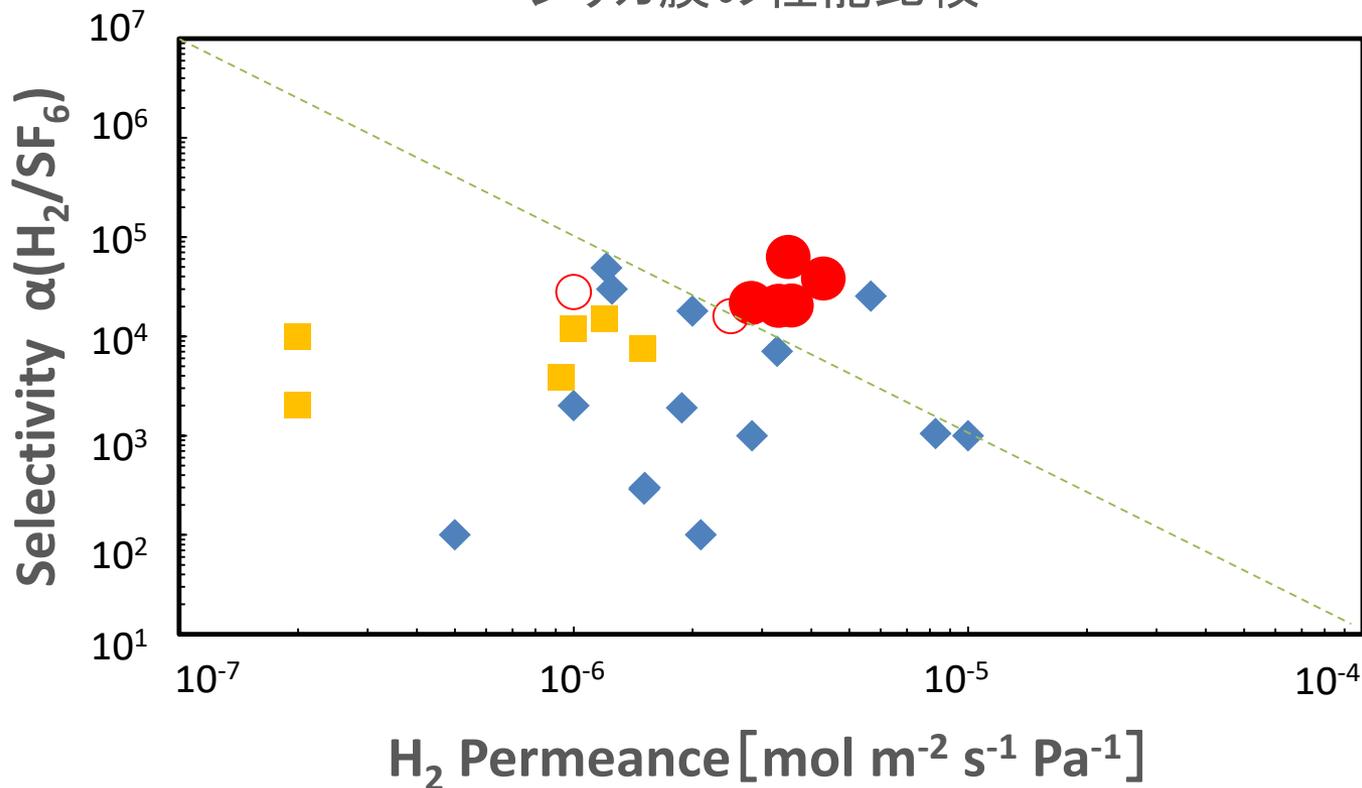
大面積化を行っても同等の性能を得ることに成功

世界トップレベルの特性を有するシリカ膜

水素透過率 @300°C
 $3.5 \times 10^{-6} \text{ [mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}\text{]}$

水素分離能[H₂/SF₆]
64,000

シリカ膜の性能比較



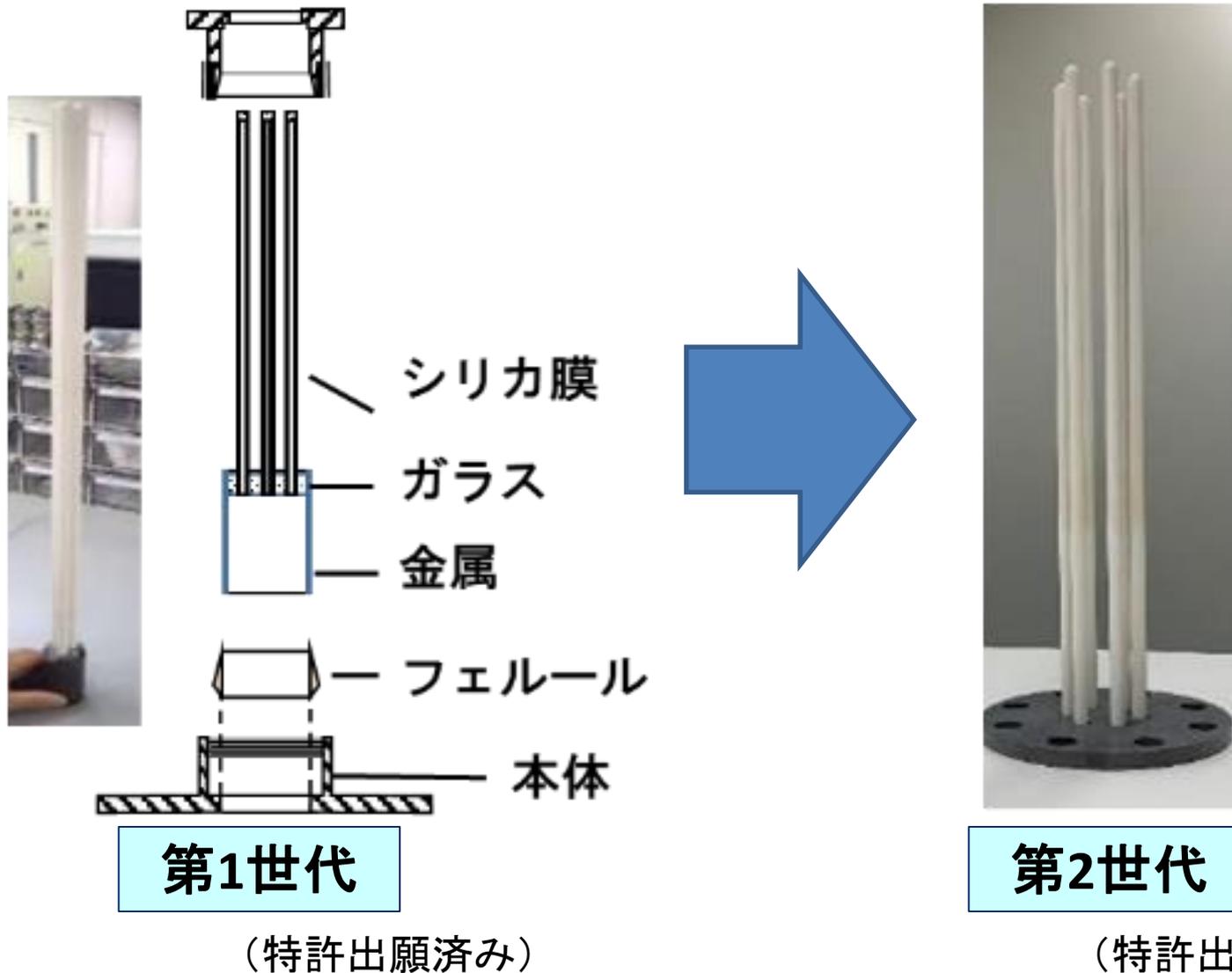
基材の検討

Boehmite solの
検討 (溶剤)

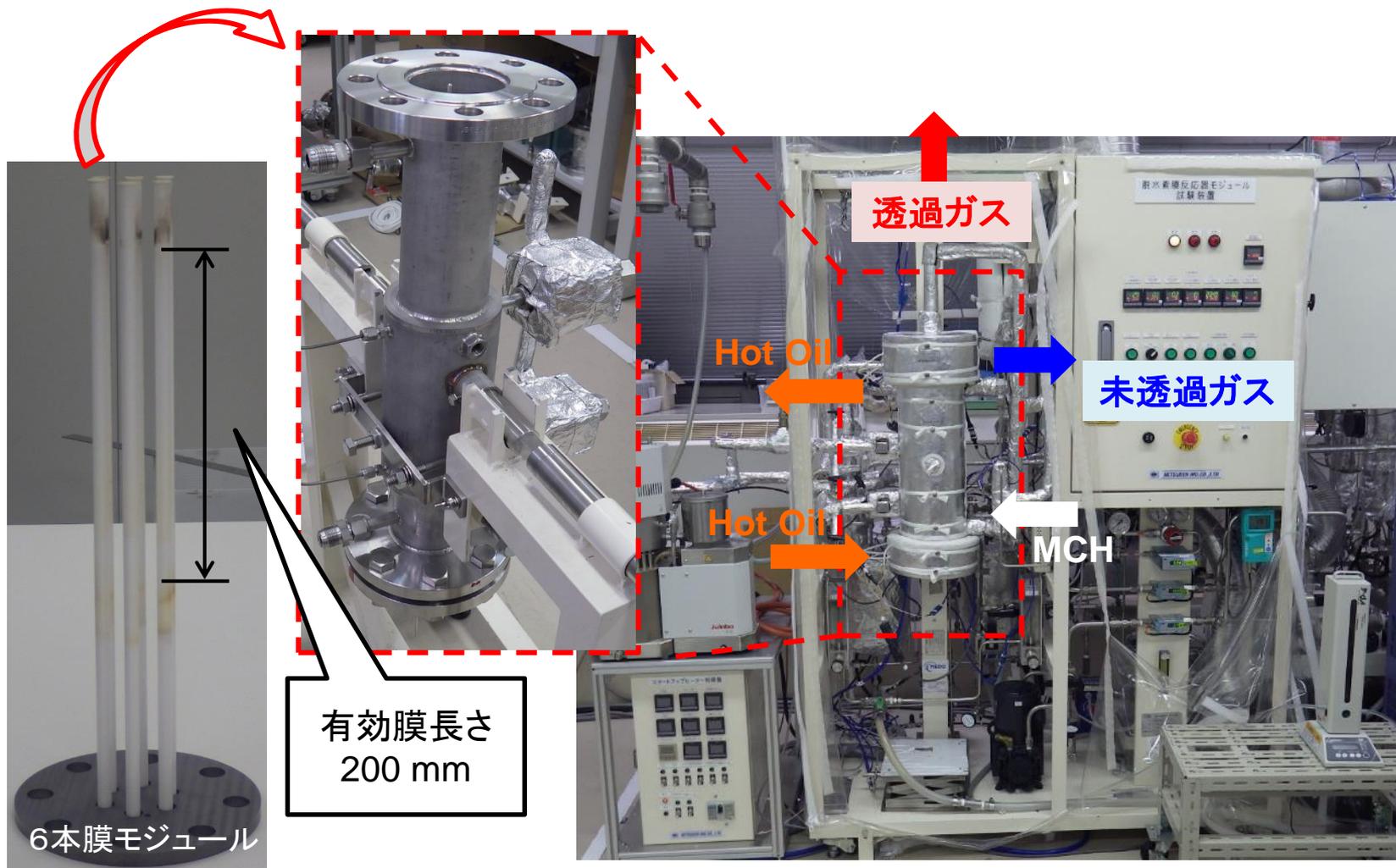
硝酸 vs. 酢酸

◆ Solgel ■ CVD ○ RITE Old ● RITE New

実用的モジュール構造の開発



小型膜反応器試験装置



6本膜モジュール

有効膜長さ
200 mm

透過ガス

Hot Oil

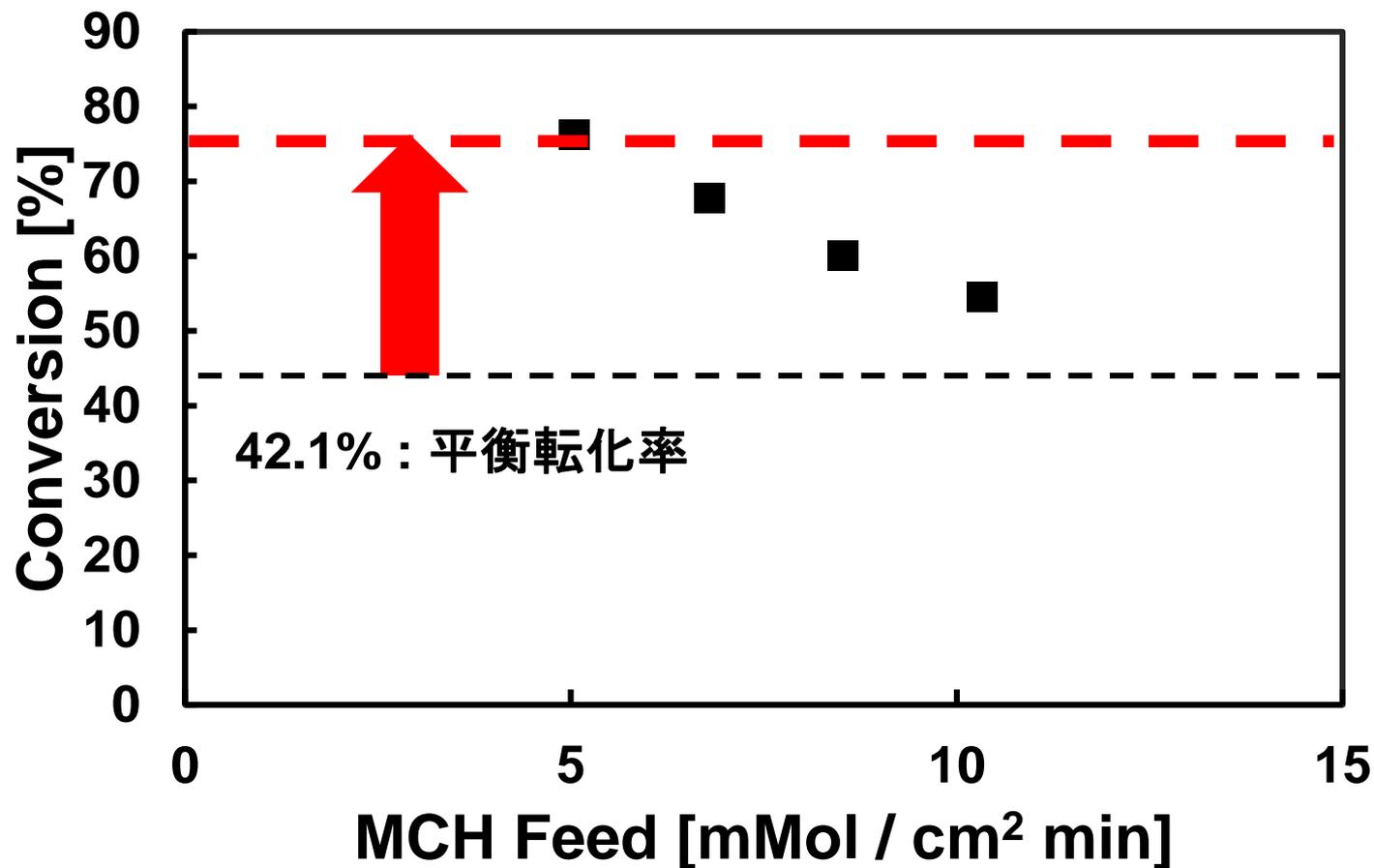
未透過ガス

Hot Oil

MCH

膜反応器性能

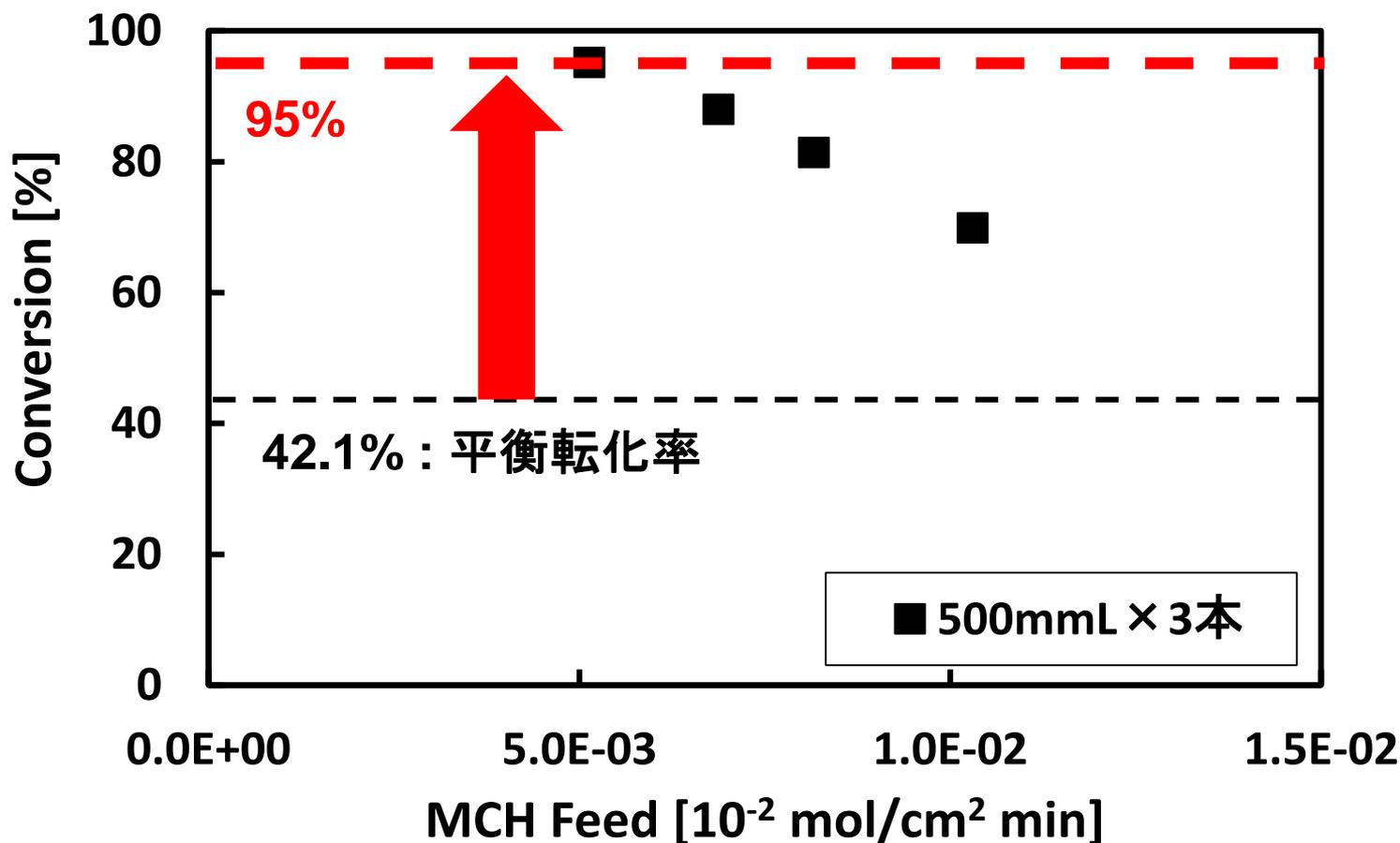
試験結果 (@300°C 反応側300 kPaA/透過側100 kPaA)



300°Cにおいて42.1%であった平衡転化率が**76%**まで向上した

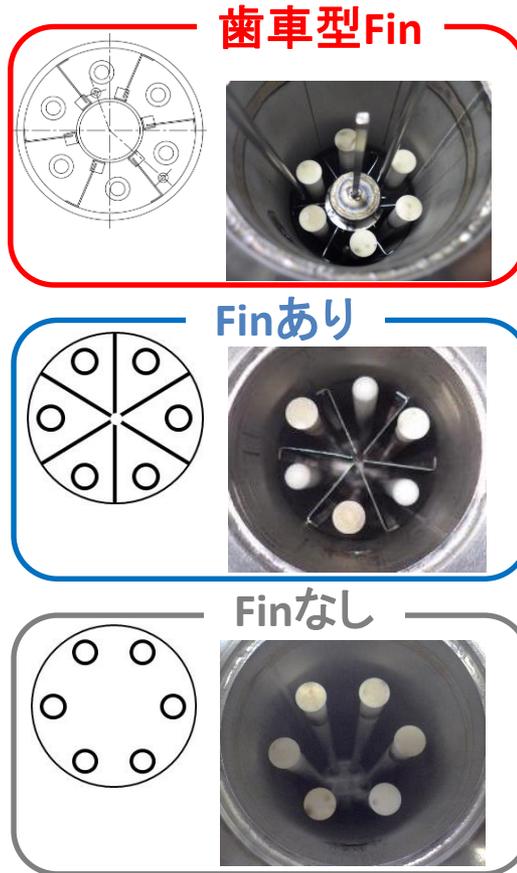
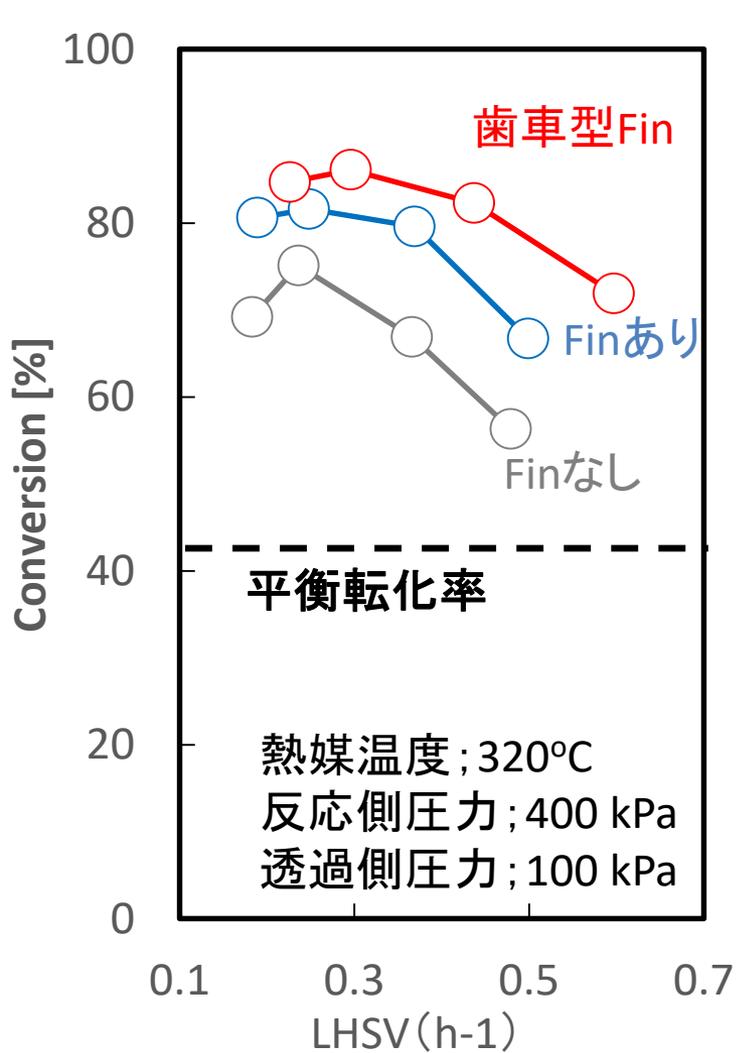
膜反応器性能

試験結果 (@300°C 反応側 305 kPaA/透過側 25 kPaA)

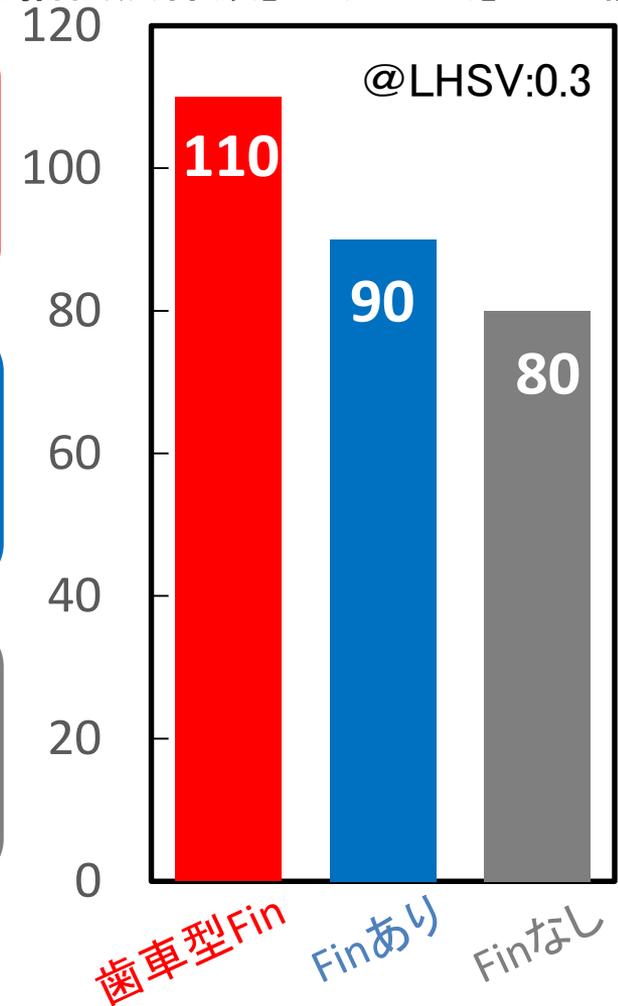


300°Cにおいて42.1%であった平衡転化率が**95%**まで向上した

熱伝導フィンの効果

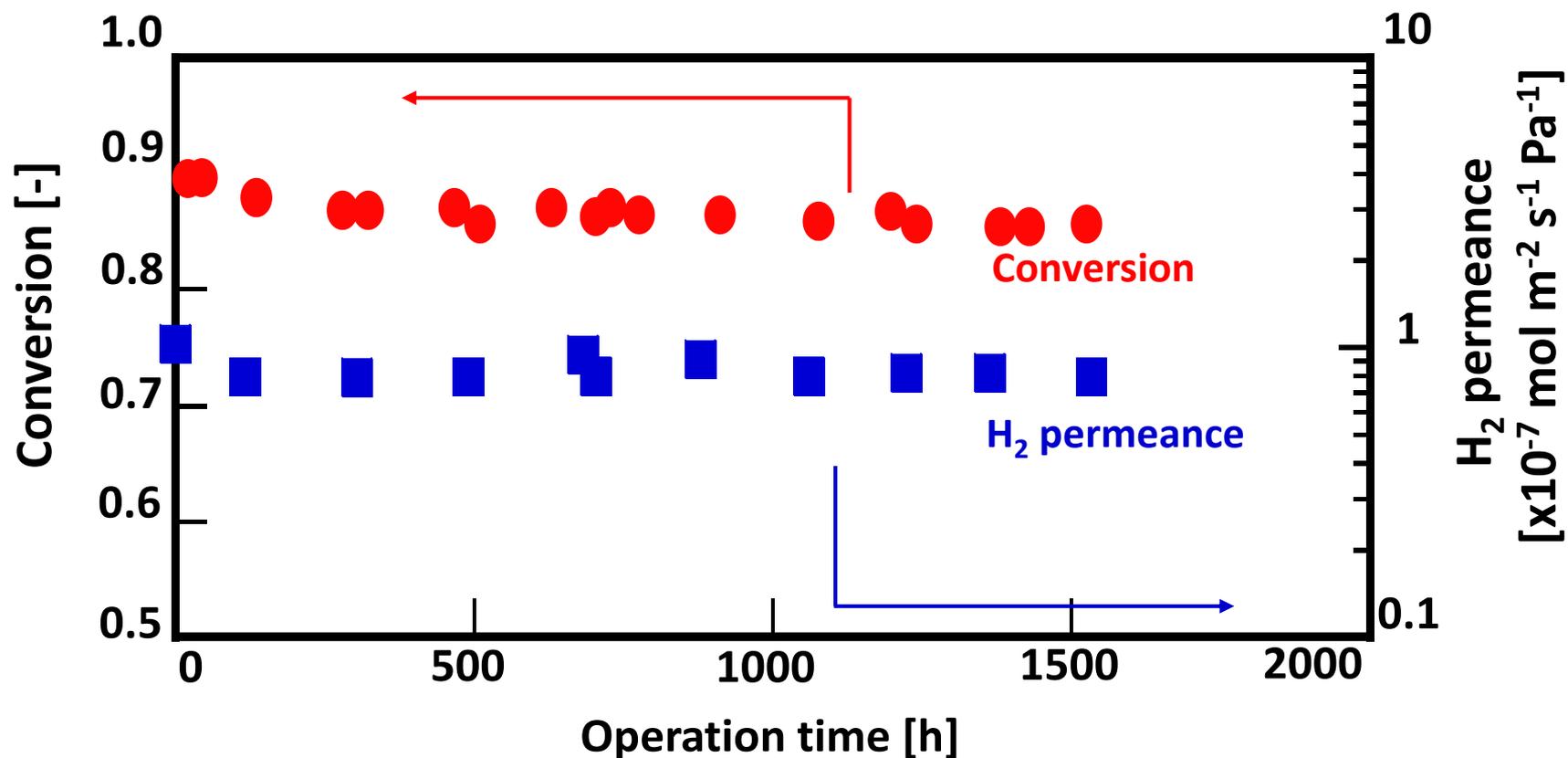


総括伝熱係数[W/(m² °C)]の比較



MRの耐久性

1500時間の耐久試験による劣化率の検証



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
- ・ゼオライト膜

3. 今後の計画について

CO₂を原料としたメタノール合成

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 free H₂

CO₂有効利用技術開発

褐炭、水分解、電解



製鉄所、石油化学

Industry H₂ byproduct

発電所、製鉄所、セメント、化学工場

CO₂

CO₂ capture

(CCUプラントへの原料CO₂投入 約0.226t-CO₂/t-MeOH)
= 1.46 t-CO₂/tMeOH)

CO₂ Capture
= 7,300万 t/y



石炭



(CCU plantメタノール合成CO₂排出原単位:

化学品用途の
MeOH Production:
5,000万t/y(2019予測)
(今後益々増大)

+

CCU PlantのCO₂削減量:

2,710万t
(1,130万t/y排出(2019予測))

=

1億10万t 削減効果

2,710万t

$7,300万t + (3,840万t * - 1,130万t) = 1億10万t(CO_2削減量)$

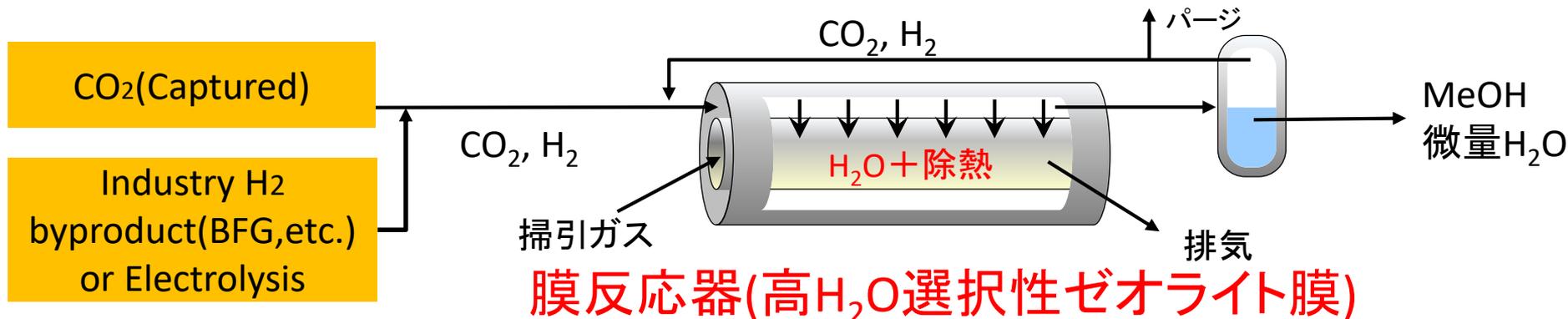
* 現行のメタノール合成CO₂排出原単位:0.768 t-CO₂/t-MeOHとして算出

親水性ゼオライト膜メンブレンリアクターの適用

従来技術(化石燃料由来)



RITEプロセス(CO₂有効利用) 特許出願済み (JFEスチールと共同出願)



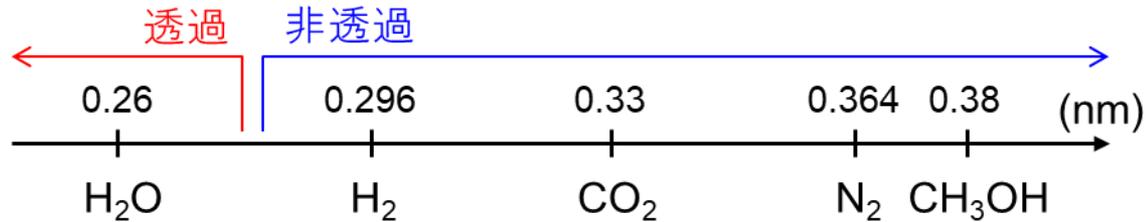
- ・膜反応器による効率向上(CO₂利用が可能)
- ・スweepガスによる効率的な除熱
- ・蒸留工程が不要あるいは小規模化(一段プロセス)

省エネ、
低コスト化

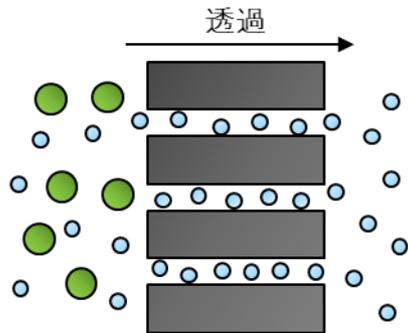
脱水用ゼオライト膜の開発コンセプト

分離膜に求められる性能

水蒸気に対して高い選択性を有す（ゼオライトの選定が重要）

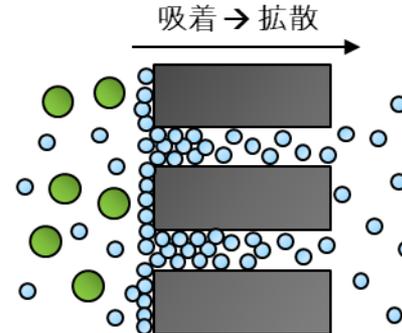


細孔径制御（分子ふるい）



6員環ゼオライト（**SOD**型など）

親和性制御（選択的吸着）



低シリカ含有ゼオライト（**LTA**型など）

高性能が期待できるゼオライトを選定し、水蒸気分離性能を評価

ゼオライト膜の開発目標

<膜の開発目標 (one-pass) >

■ SV=1,000 h⁻¹

One-pass 転化率50%&

回収率99%&

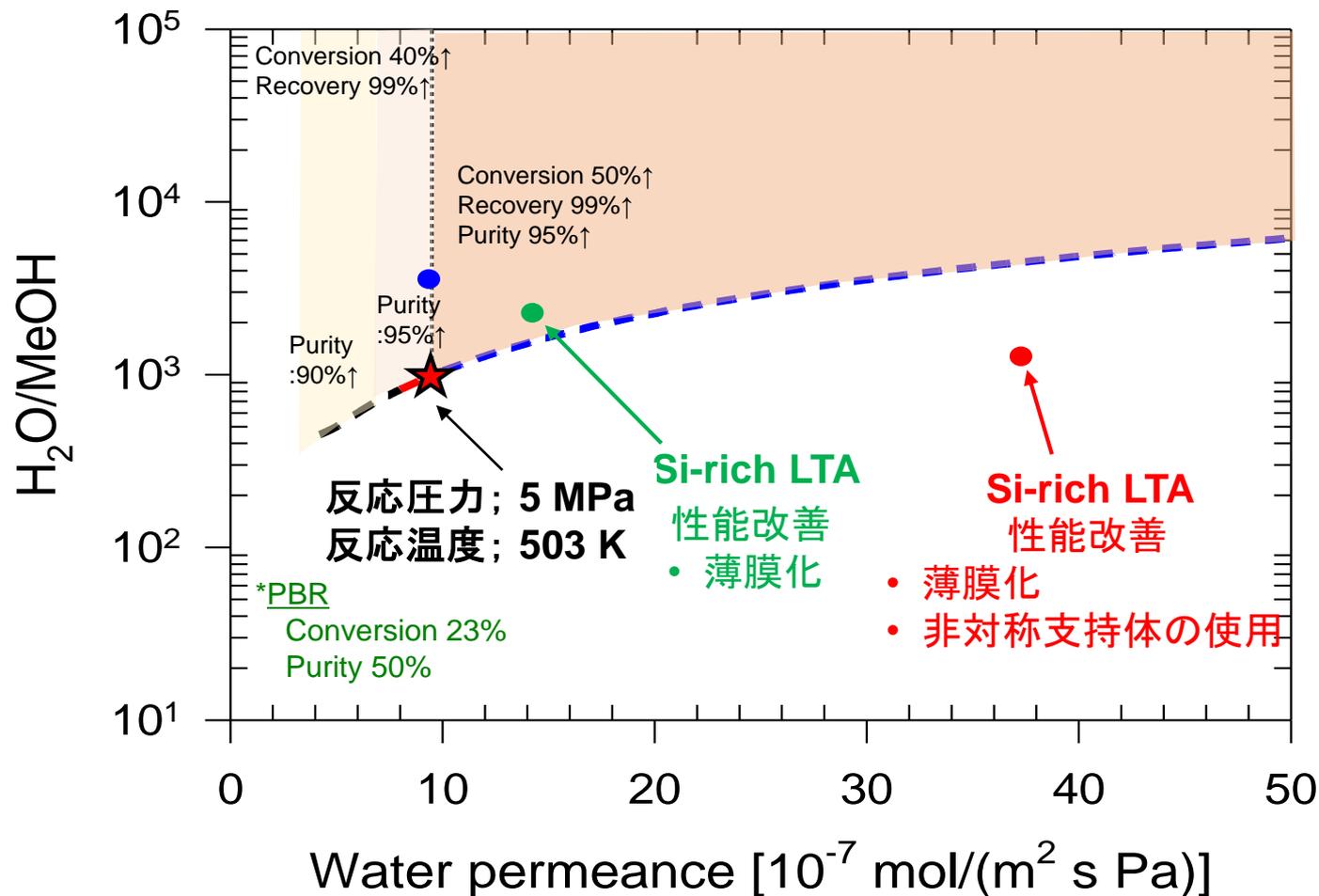
純度95%

の達成条件

- 1×10^{-6} [mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹] 以上の水蒸気パーミアンス
- 1,050以上のWater/MeOH選択性@230°C

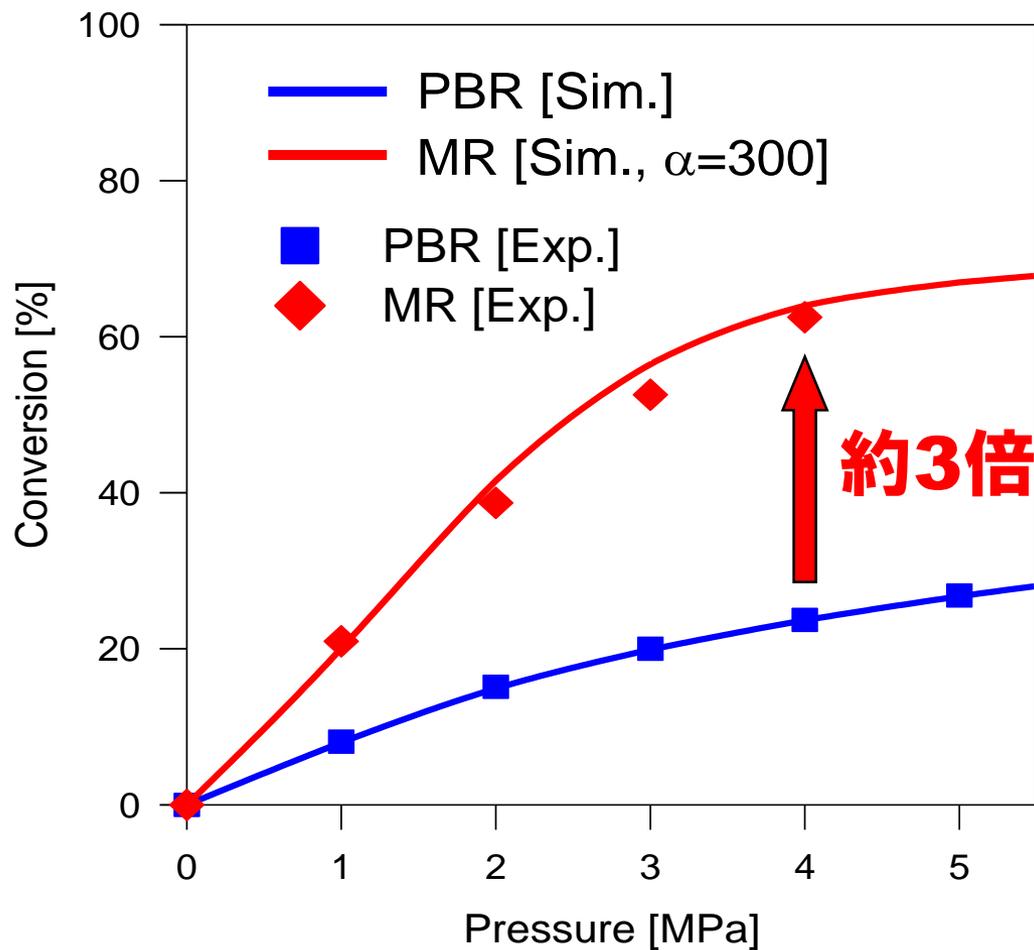
ゼオライト膜の開発目標

10% H_2O -90% MeOH の蒸気透過試験 ($\Delta P=0.1$ MPa)



メタノール合成膜反応器の効果

$P(\text{H}_2\text{O}) = 1.5 \times 10^{-6} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}]$
 $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH} = 2000 @ 200^\circ\text{C}$



供給ガス: $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$

$\text{SV}=200 \text{ h}^{-1}$

温度: 200°C

圧力: 1-4 MPa

約3倍

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

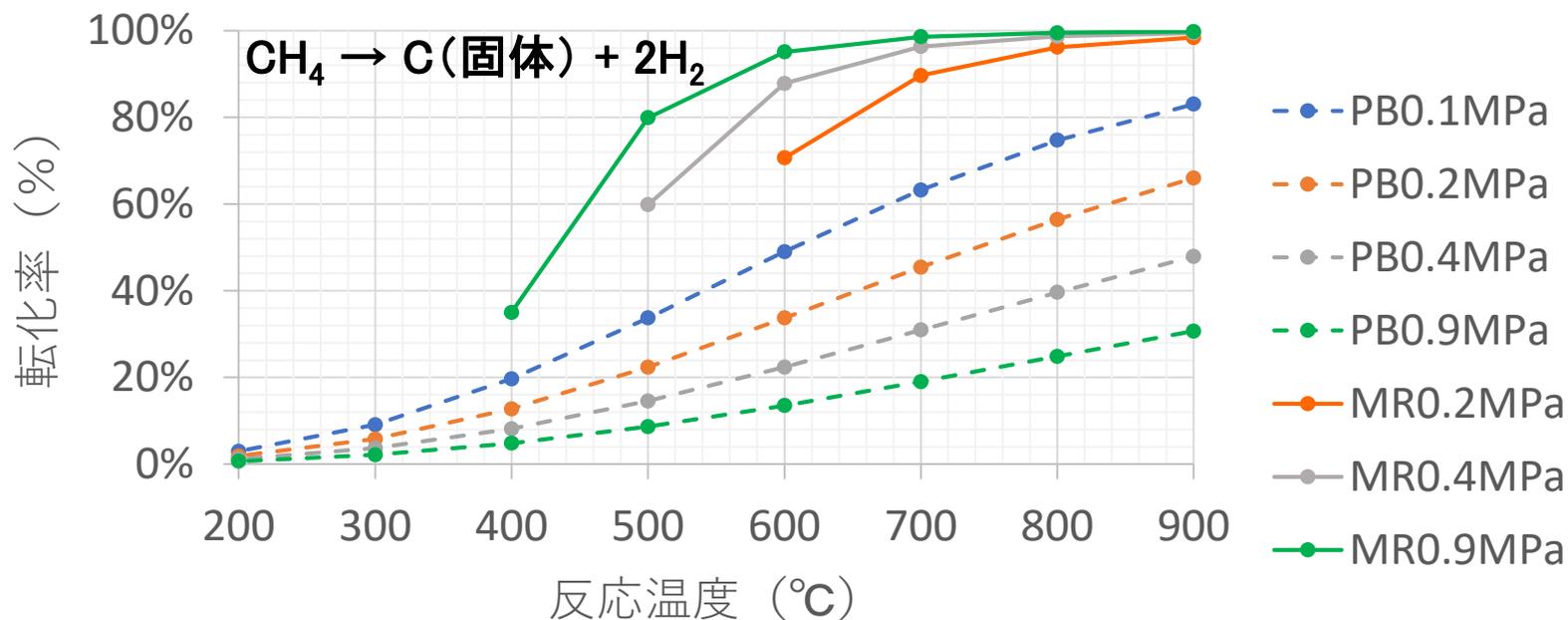
- ・CVDシリカ膜
- ・ゼオライト膜

3. 今後の計画について

膜反応器を用いたメタンからの水素製造技術

水素利用等先導研究開発事業／炭化水素等を活用した二酸化炭素を排出しない水素製造技術調査／膜反応器を用いたメタン直接分解によるCO₂フリー水素製造技術

シミュレーションによる熱力学的平衡計算結果



水素製造時副産物(カーボンナノチューブ等)で、水素の低コスト化
生成した水素の一部を反応熱に利用、ゼロエミッション化可能

無機膜研究センター・今後の進め方

1. シリカ膜

高い水素分離性能を有する膜の開発。

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. 膜反応器

新しい反応系への適用を検討していく。

4. 産業化戦略協議会

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」

・「水素利用等先導研究開発事業／炭化水素等を活用した二酸化炭素を排出しない水素製造技術調査／膜反応器を用いたメタン直接分解によるCO₂フリー水素製造技術」

以上の事業の結果、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。