

# 無機膜研究センターの研究成果と今後の計画

---

平成29年11月7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の紹介

- ・センターの目的と実施事項
- ・センターの体制

## 2. 研究部門のポテンシャル

- ・CVDシリカ膜
- ・ゼオライト膜
- ・細孔内充填型Pd膜

## 3. 無機膜研究センター・今後の計画

# 無機膜の現状とセンターの目的

無機(分離)膜; **革新的環境・エネルギー技術を創出するキーデバイス**として期待されており、日本の研究開発は世界をリードしているが、**実用化は一部にとどまっている**。  
一方、**中国企業の追い上げ**が急ピッチで、我が国の無機膜の産業化に向けた取り組みが急務である



2016年4月に、無機膜研究センターを設立

## 【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産学官連携して、**無機膜産業を確立するための道筋**を提示
- ③メーカー、ユーザー企業と**国費事業等共同研究の企画・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 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 (株)膜工学研究所 技術顧問 (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 西田 亮一  
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

# 本日の内容

---

## 1. 無機膜研究センターの紹介

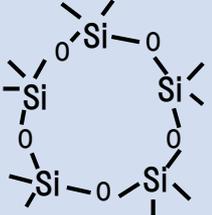
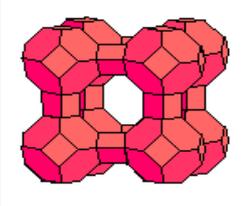
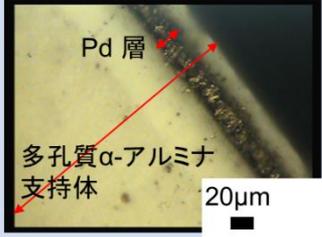
- ・センターの目的と実施事項
- ・センターの体制

## 2. 研究部門のポテンシャル

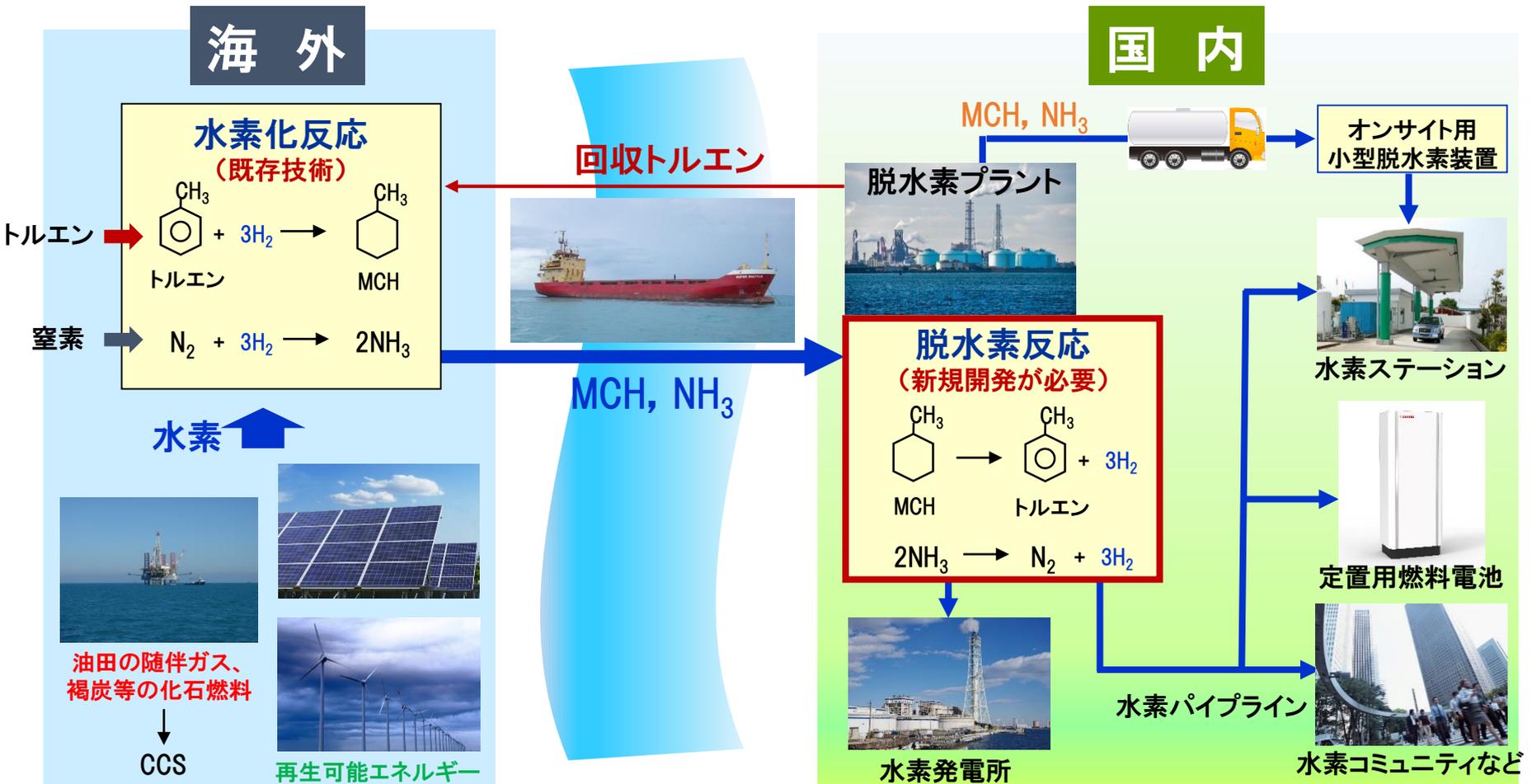
- ・CVDシリカ膜
- ・ゼオライト膜
- ・細孔内充填型Pd膜

## 3. 無機膜研究センター・今後の計画

# RITE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)

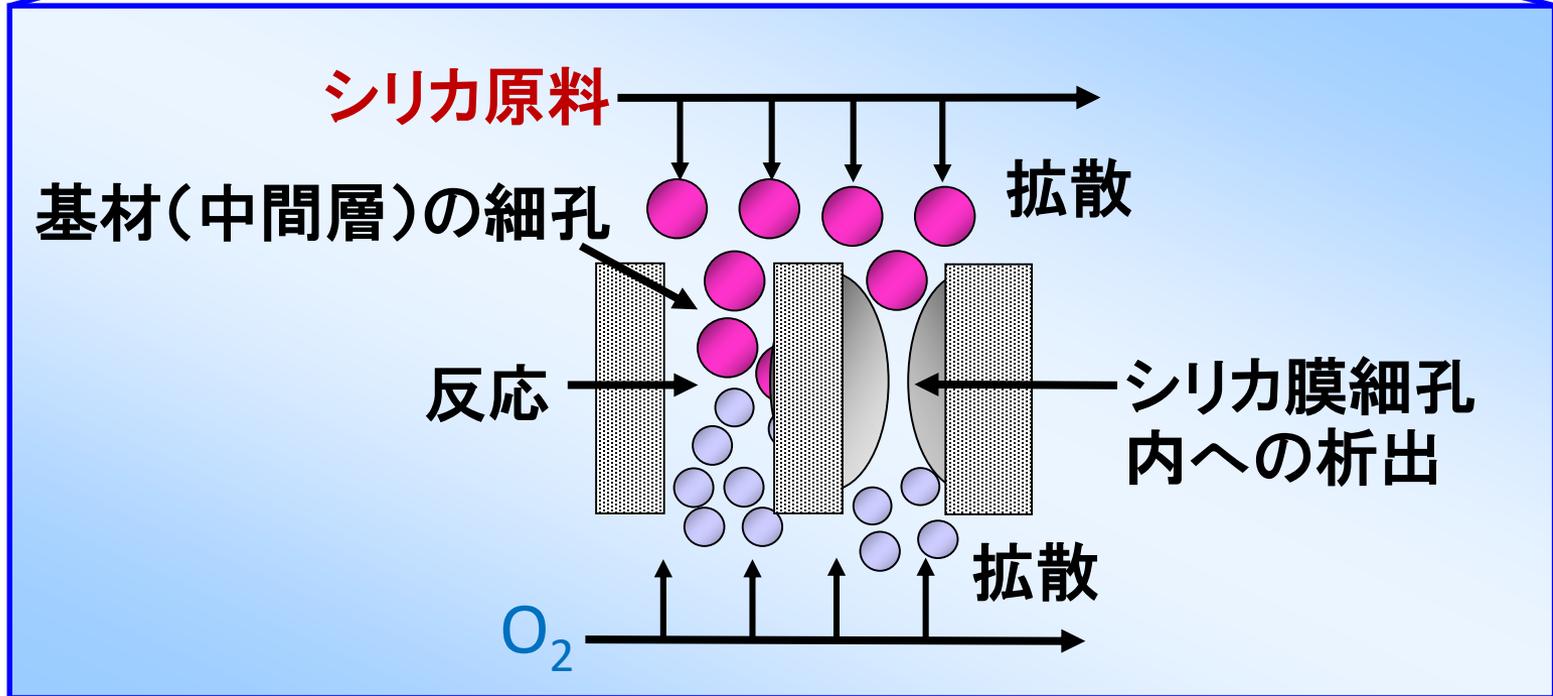
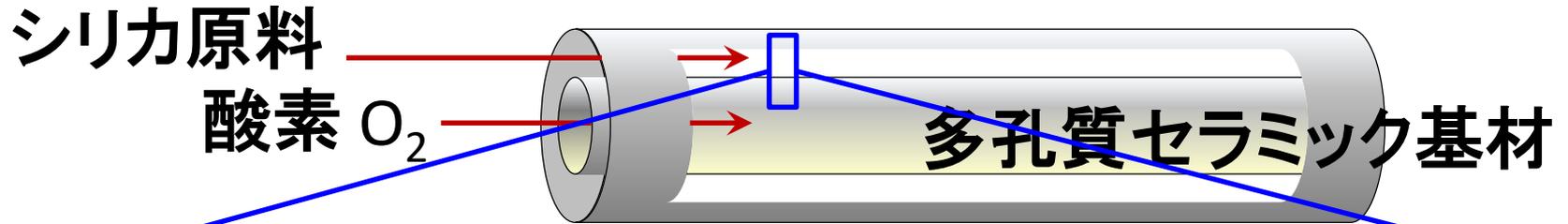
# エネルギーキャリア



水素社会構築を可能とする「エネルギー輸送」技術

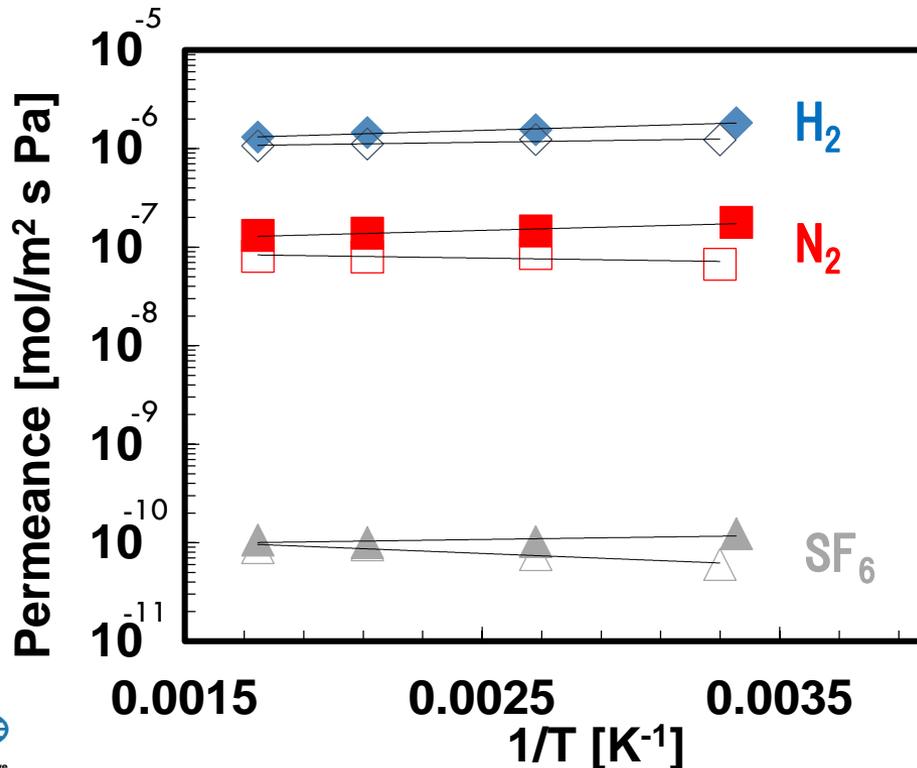
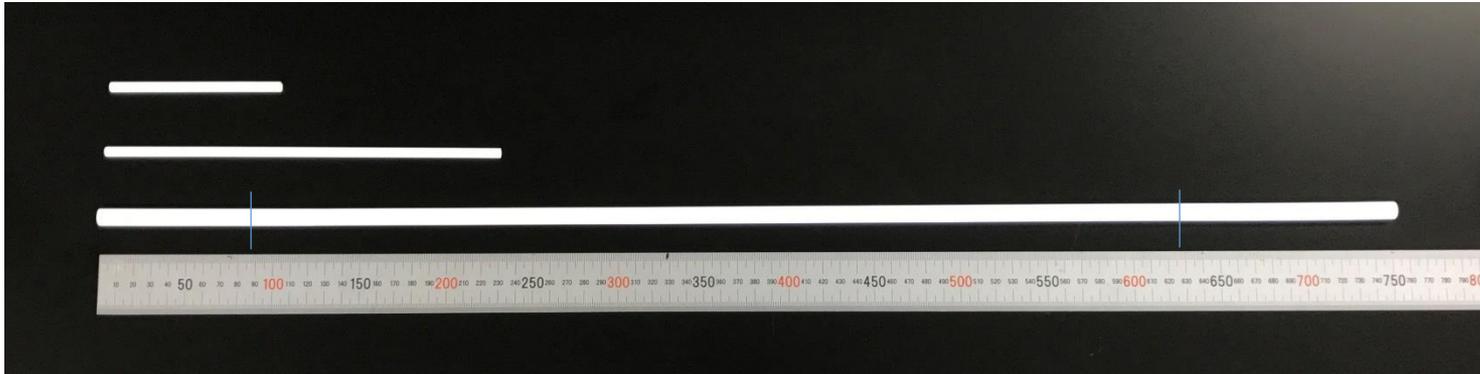
効率的な水素分離・精製技術の開発が不可欠

# 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



H<sub>2</sub>透過率;

$$1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$$

H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>分離係数;

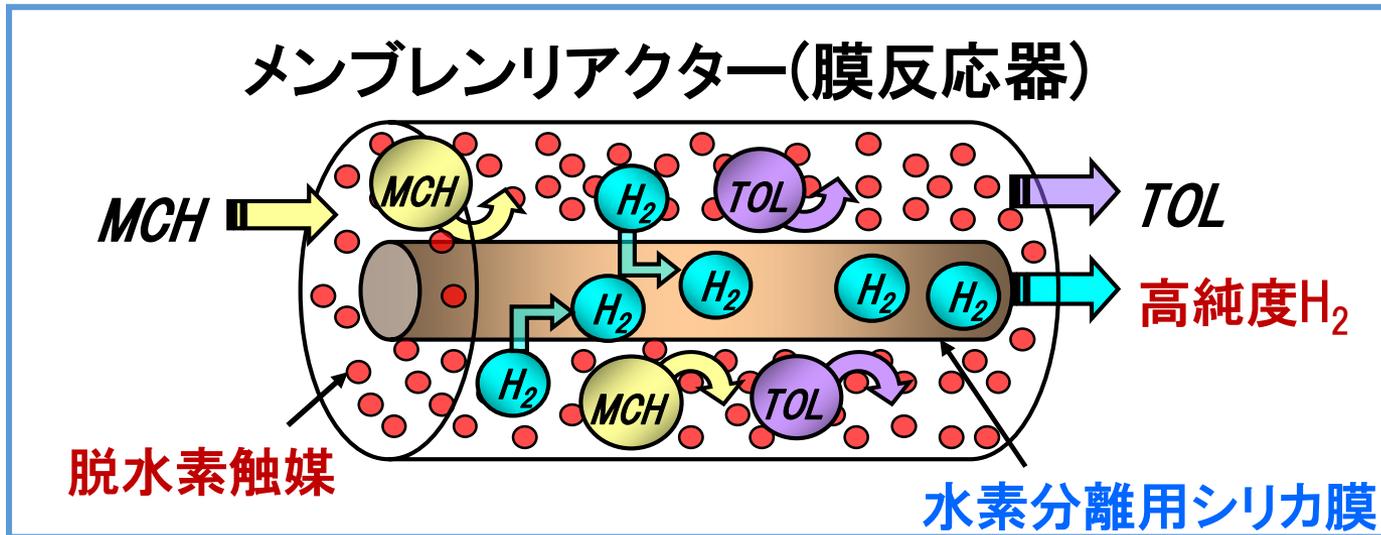
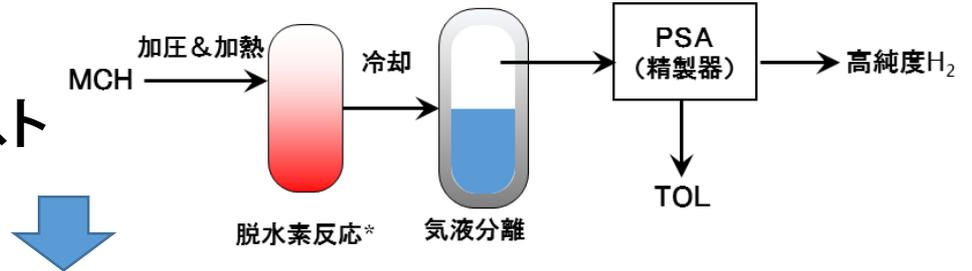
16000以上

Closed 500 mmL

Open 200 mmL

# MCHからの高純度水素製造

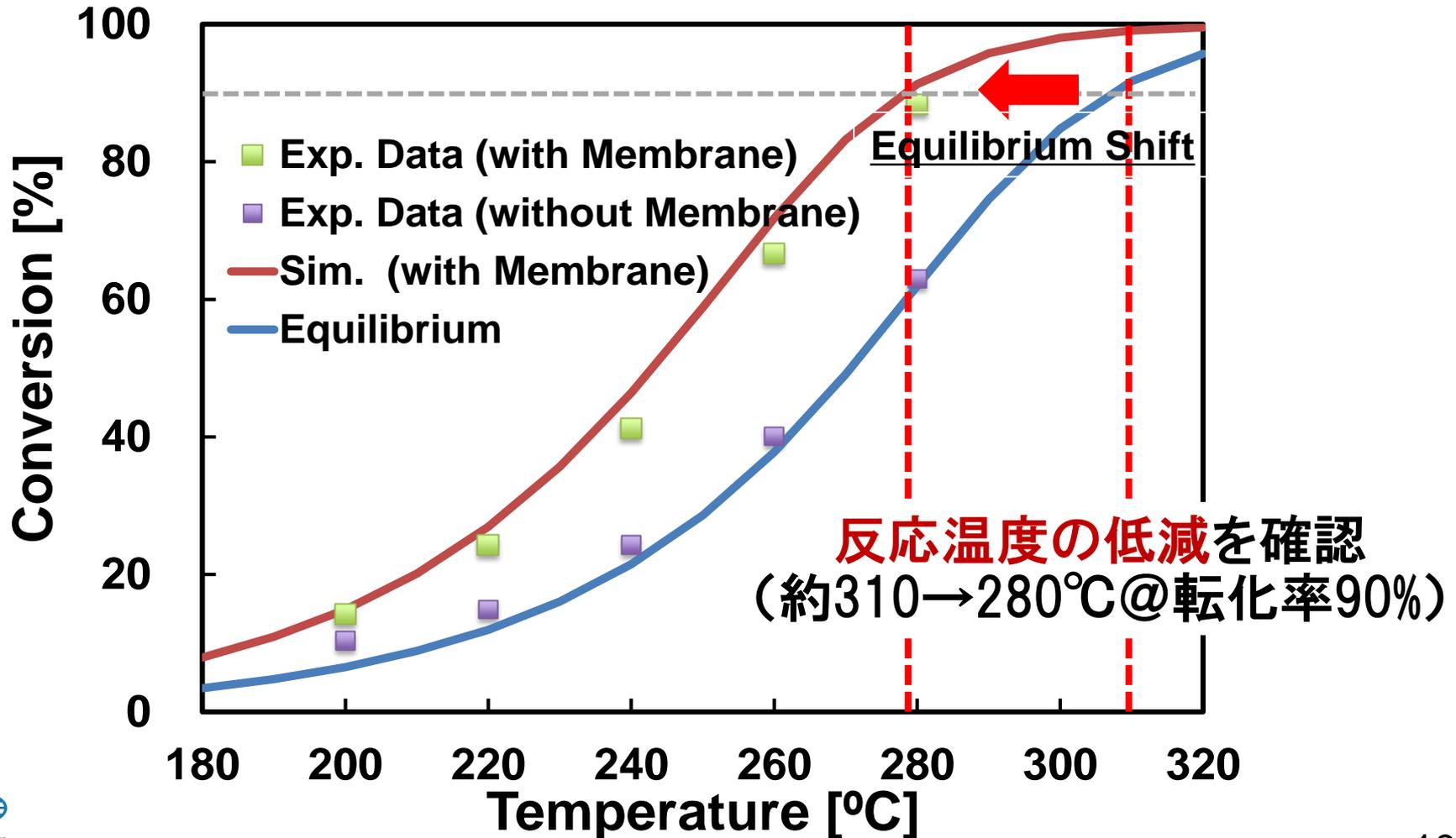
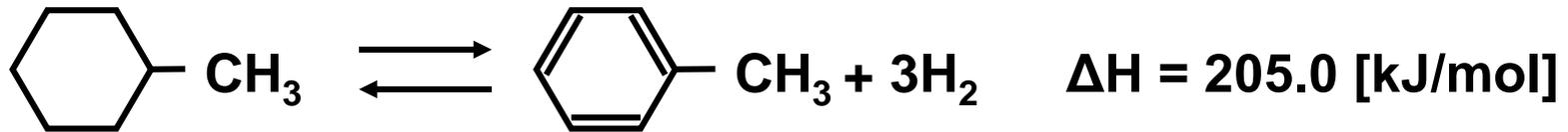
従来法(脱水素反応+PSAなど)  
課題: 大容積、低効率、高コスト



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。

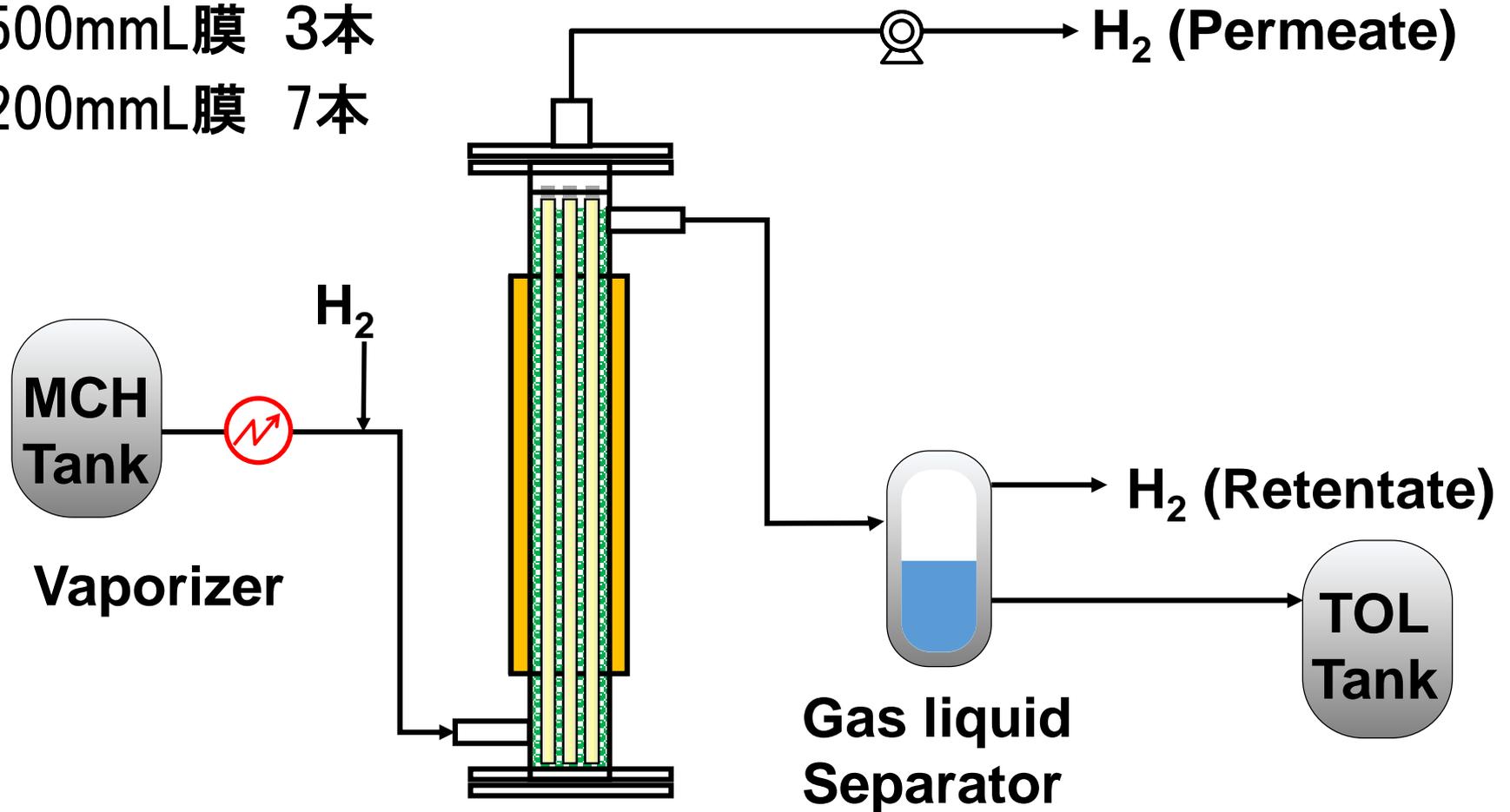
商業施設/オフィスビル/水素ステーション等  
**中小規模の需要家**に適したMCH脱水素装置への展開

# CVDシリカ膜を用いたMCH脱水素

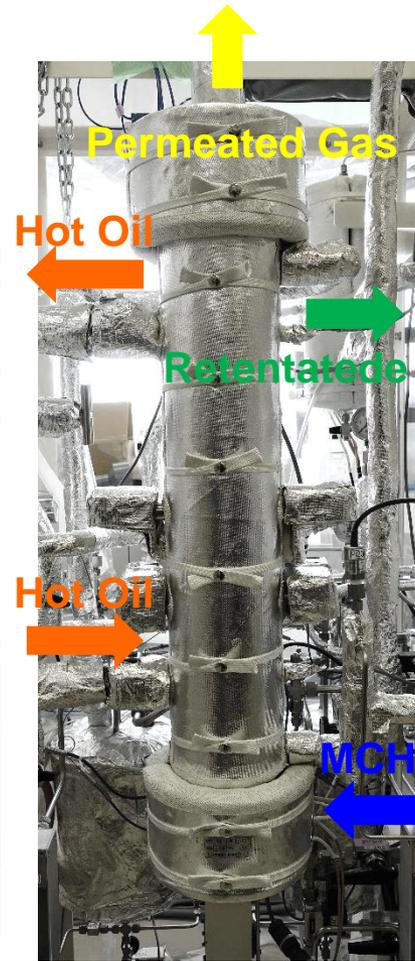
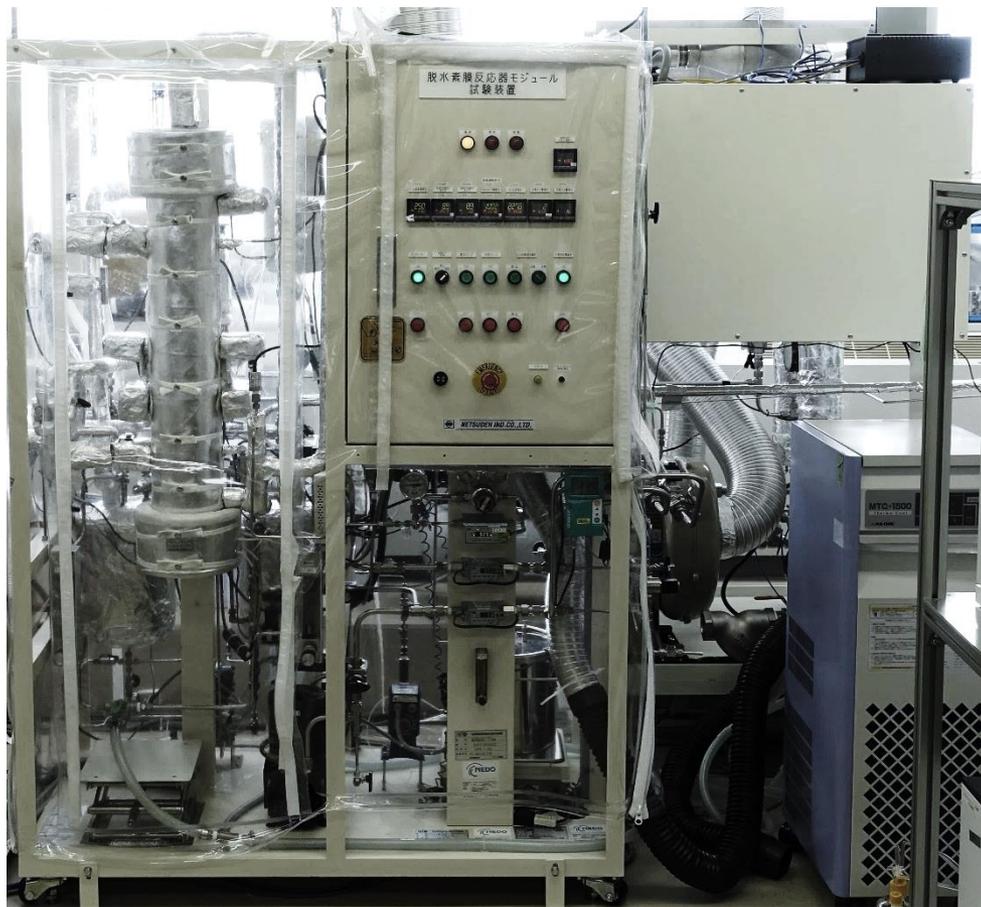


# MCH脱水素反応用の小型膜反応器装置

500mmL膜 3本  
200mmL膜 7本



# MCH脱水素反応用の小型膜反応器装置



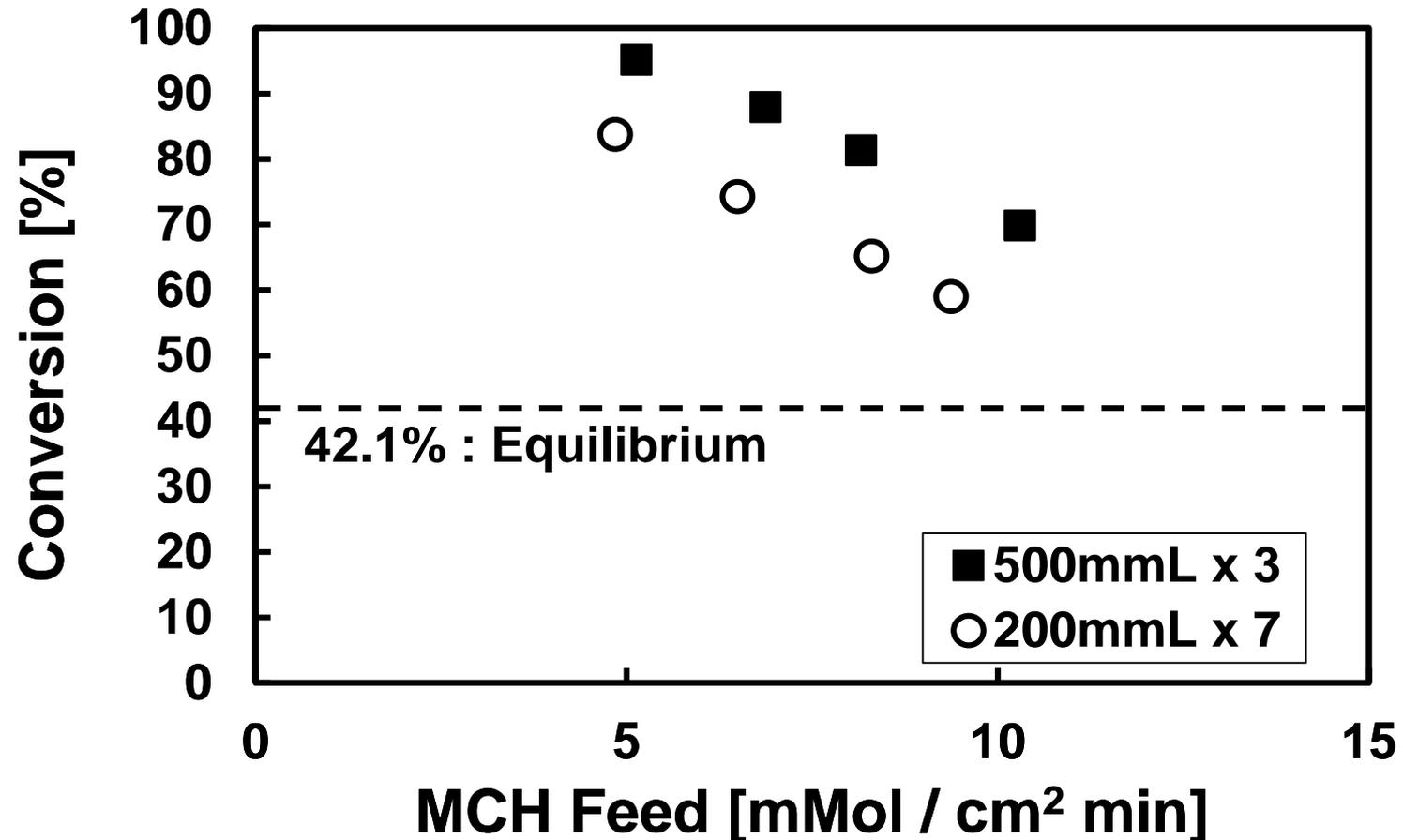
# MCH脱水素反応条件

## Conditions

<b>Pressure</b>	<b>Retentate</b>	<b>kPa-A</b>	<b>300</b>	<b>300</b>
	<b>Permeate</b>	<b>kPa-A</b>	<b>25</b>	<b>100</b>
<b>Feed</b>	<b>MCH</b>	<b>ml/min</b>	<b>5.1-10.3</b>	<b>5.1-10.3</b>
		<b>mMol / cm<sup>2</sup> min</b>	<b>5.1-10.3</b>	<b>5.0-10.3</b>
	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>L/min</b>	<b>0.31-0.59</b>	<b>0.31-0.59</b>
<b>Temp</b>	<b>Hot Oil</b>	<b>°C</b>	<b>300</b>	<b>300</b>

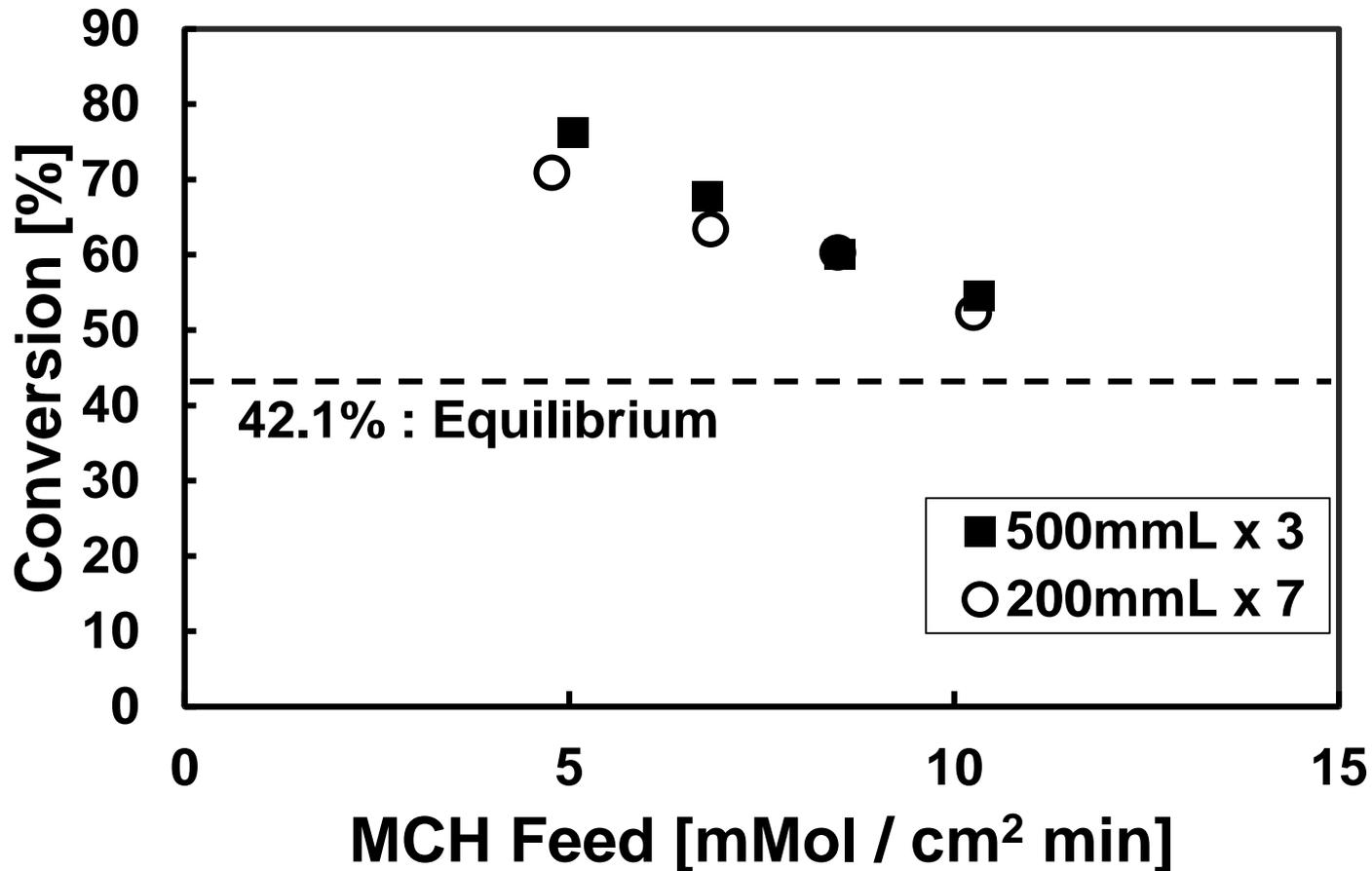
# 小型膜反応器運転結果 透過側25kPaA

Conversion vs. MCH Feed @300°C,  
300 kPa-A in the Retentate Side



# 小型膜反応器運転結果 透過側100kPaA

Conversion vs. MCH Feed @300°C,  
300 kPa-A in the Retentate Side



# 本日の内容

---

## 1. 無機膜研究センターの目的と体制

- ・センターの目的と実施事項
- ・センターの体制(研究部門と産業連携部門)

## 2. 研究部門のポテンシャル

- ・CVDシリカ膜
- ・ゼオライト膜
- ・細孔内充填型Pd膜

## 3. 無機膜研究センター・今後の計画

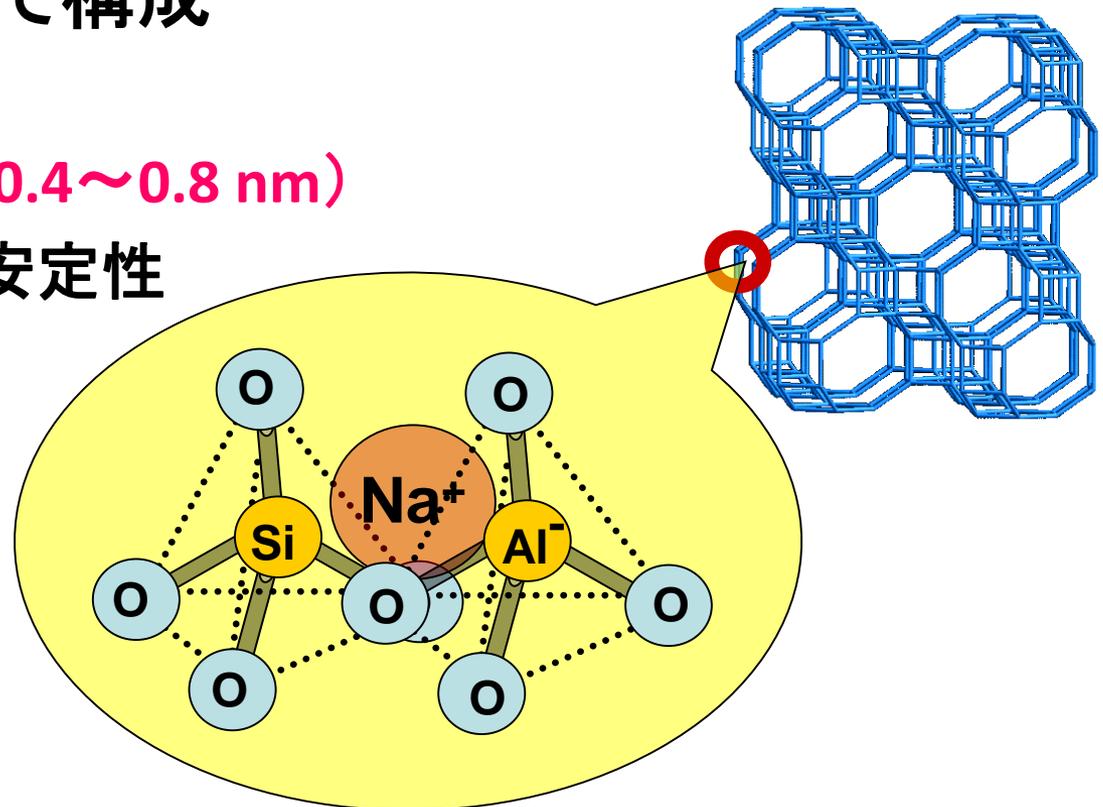
# ゼオライトとは

## ゼオライト(Zeolite)

- ・結晶性アルミノケイ酸塩の総称で200種類以上
- ・四面体構造をもつ $(\text{SiO}_4)^{4-}$ および $(\text{AlO}_4)^{5-}$ 単位で構成

### 主な特徴

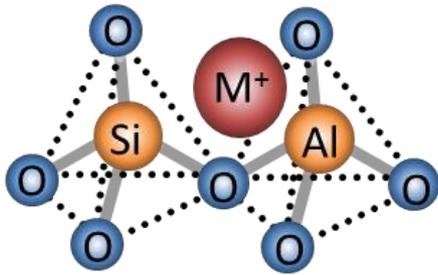
- ・均一なマイクロ細孔(0.4~0.8 nm)
- ・高い熱的・化学的安定性



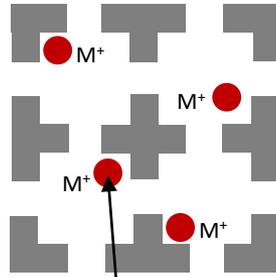


# ピュアシリカゼオライトの特徴

## アルミノシリケート型



細孔イメージ



陽イオン

**構成陽イオン** Na, K

### 特徴

極性分子との高い親和性

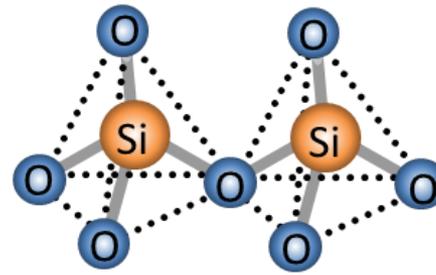
( $H_2O$ ,  $CO_2$ )

耐水蒸気性に乏しい

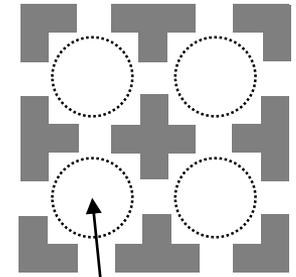
### 適用条件

低温、低湿度ガス

## ピュアシリカ型



細孔イメージ



高い細孔容積

### 特徴

分子拡散性に優れる

耐水蒸気性に優れる

### 適用条件

広い温度域、高湿度ガスに対応

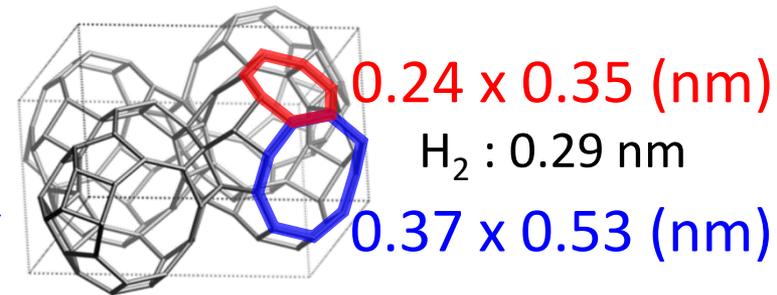
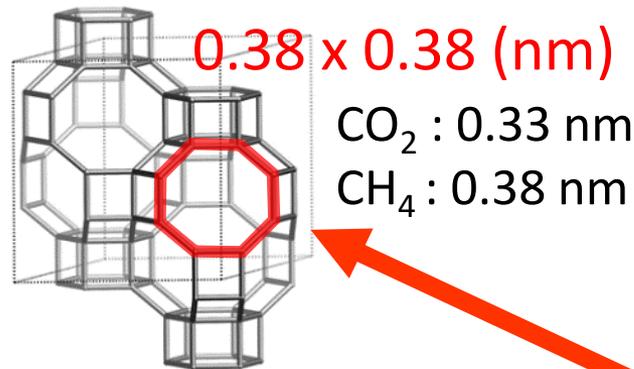
ピュアシリカゼオライト膜は、

「高い $CO_2$ 透過速度」および「耐水蒸気性」を実現可能

# RITE膜の構造と特徴

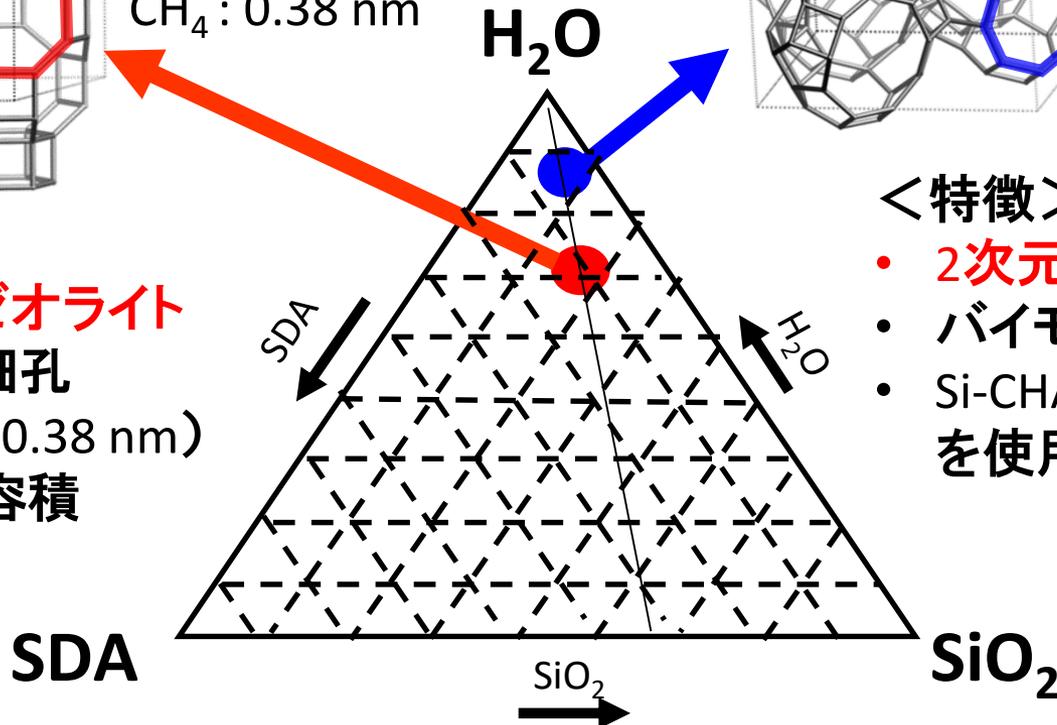
Si-CHA (RITE-1) → CO<sub>2</sub>分離膜

Si-STT (RITE-2) → 水素分離膜



<特徴>

- 3次元細孔ゼオライト
- 酸素8員環細孔 (0.38 nm)
- 大きな細孔容積

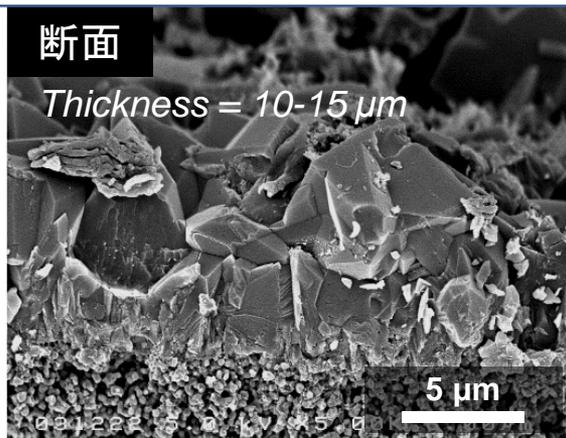
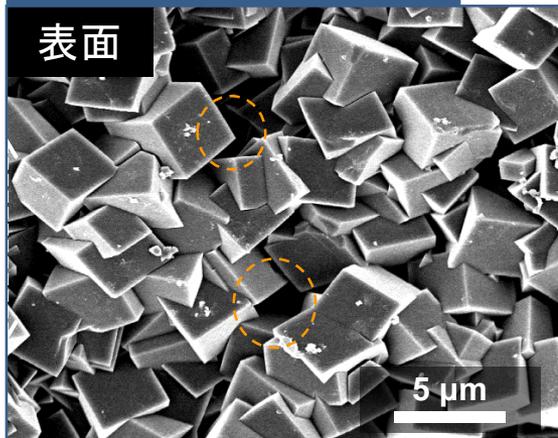


<特徴>

- 2次元細孔ゼオライト
- バイモーダル細孔
- Si-CHAと同じ構造規定剤を使用

# Seed添加が膜構造に及ぼす影響(SEM-EDX)

## Seedなし条件

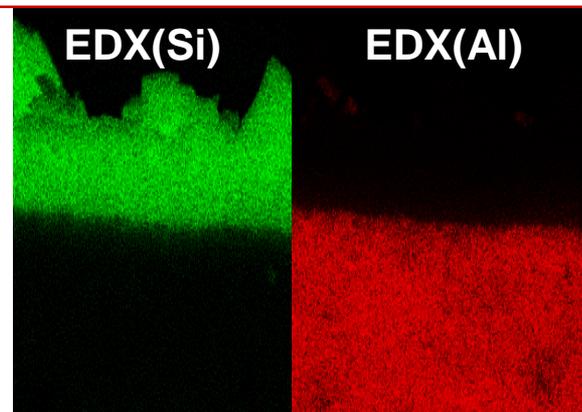
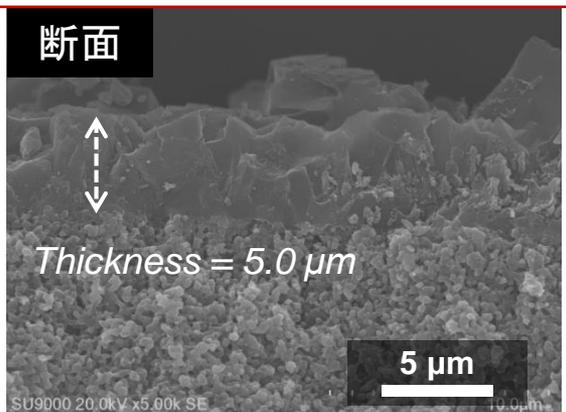
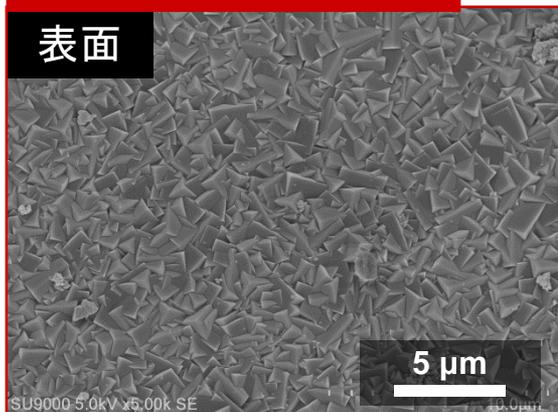


## Seedあり条件

表面  
結晶が小さく、  
結晶間隙のない緻密構造

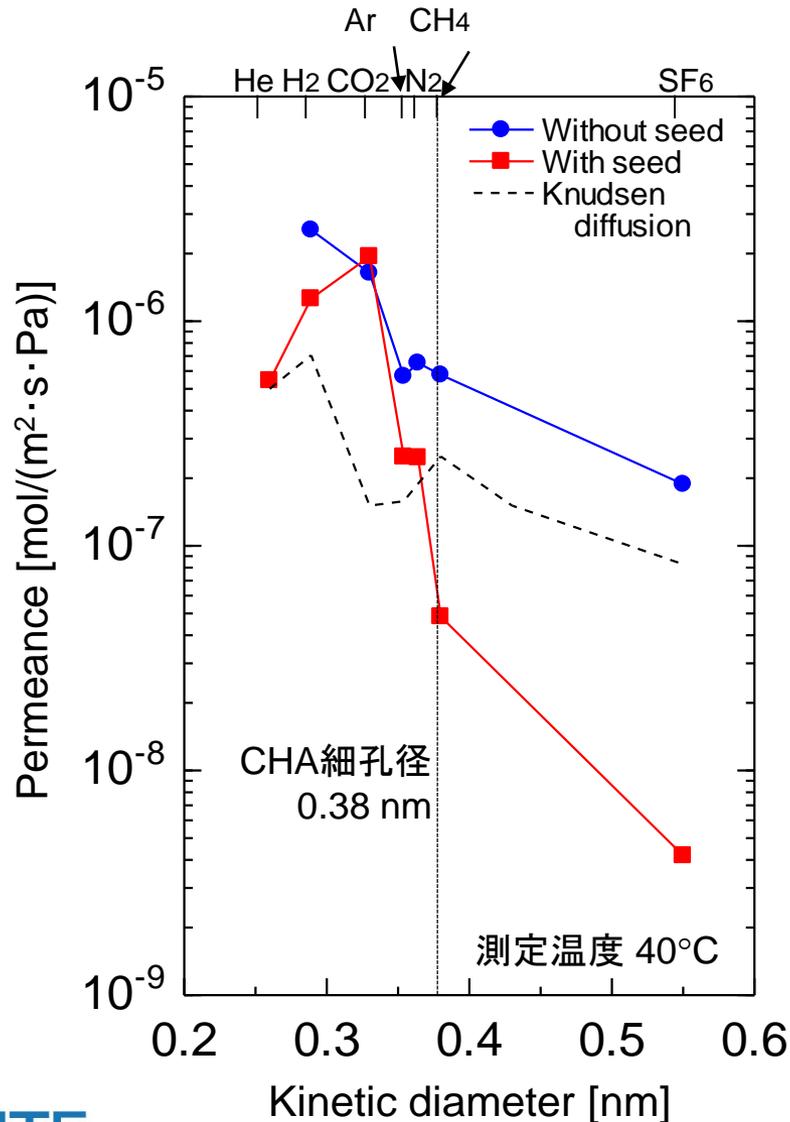
断面  
界面から成長した緻密膜  
ゼオライト層はSiのみ

## Seedあり条件



Seed添加により、結晶の成長の仕方に大きな違いが生じた

# Seed添加が膜性能に及ぼす影響(ガス透過)



## Seedあり条件

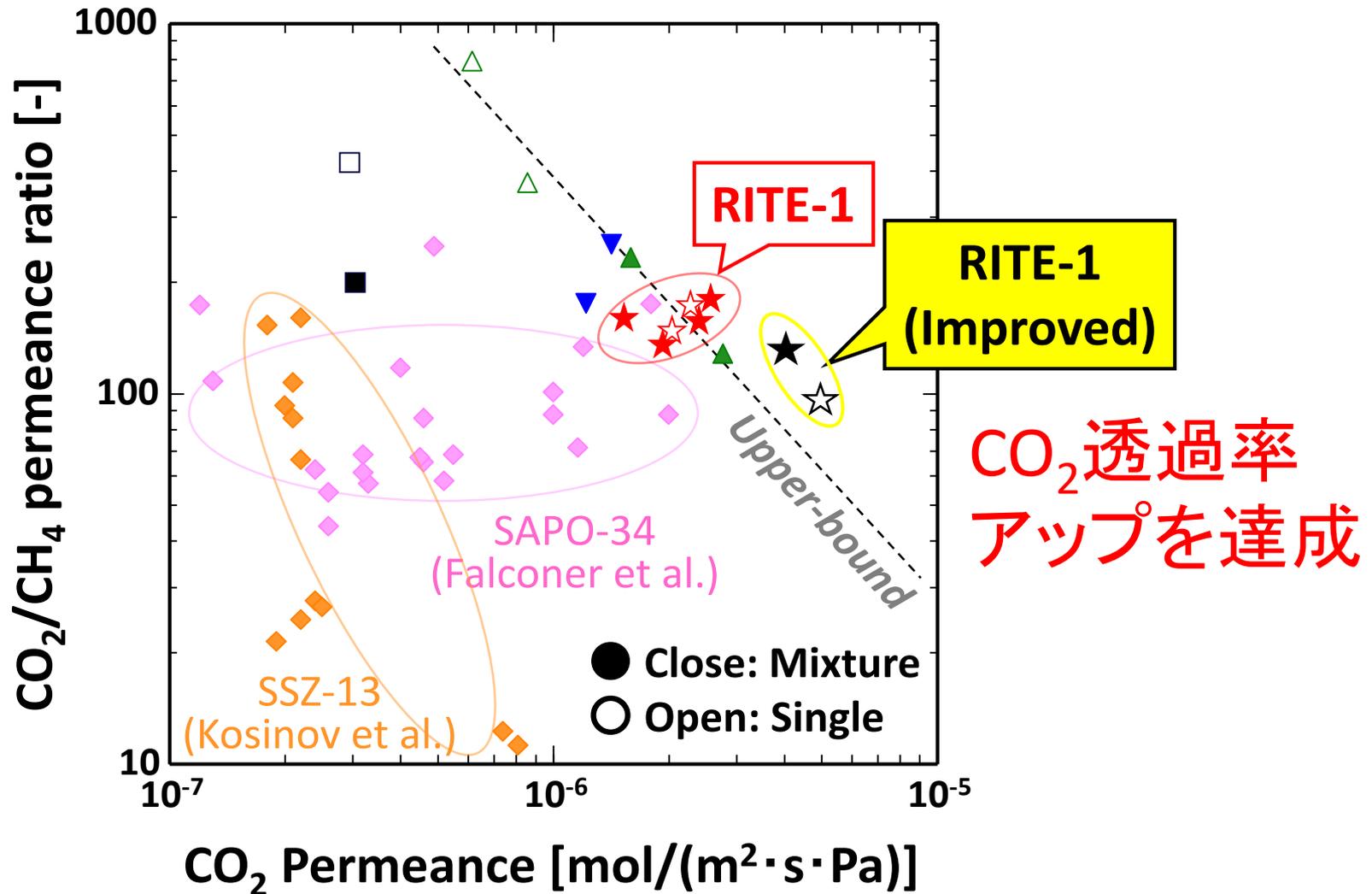
Knudsen拡散とは異なる透過機構

CHA細孔径による分離効果が向上  
⇒ 分子ふるい機構

分子ふるい機構を有する緻密膜を形成

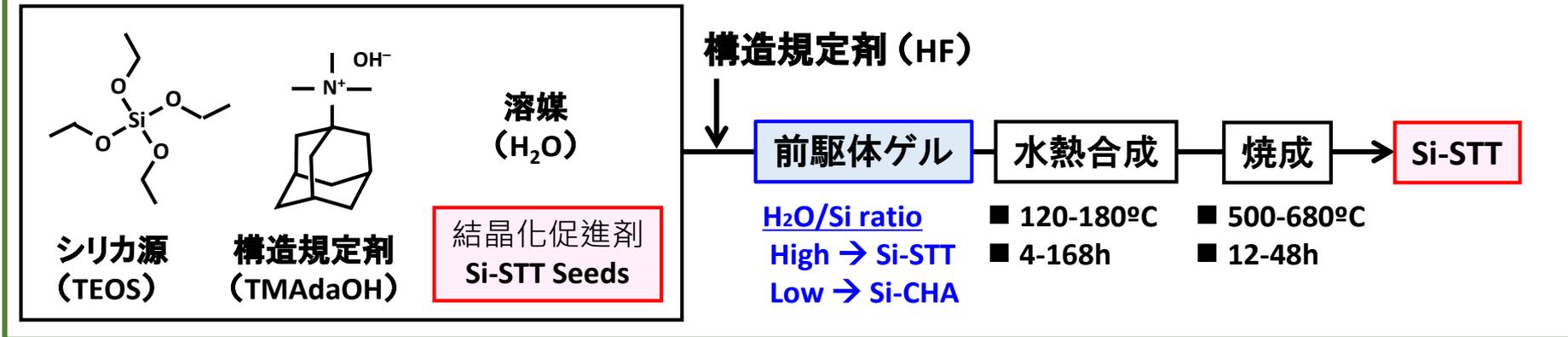
Seed添加により、  
緻密性の向上が示唆

# Si-CHA 膜の CO<sub>2</sub> 分離性能

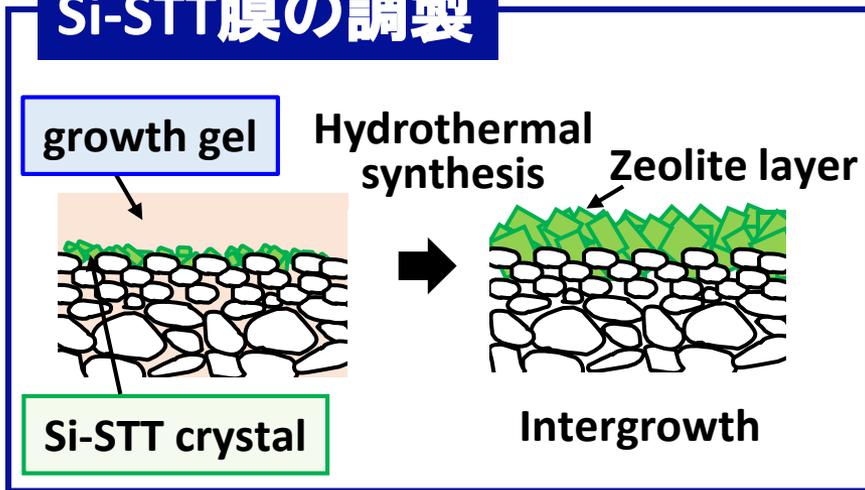


# Si-STT 膜の調製

## Si-STT調製ゲルの合成

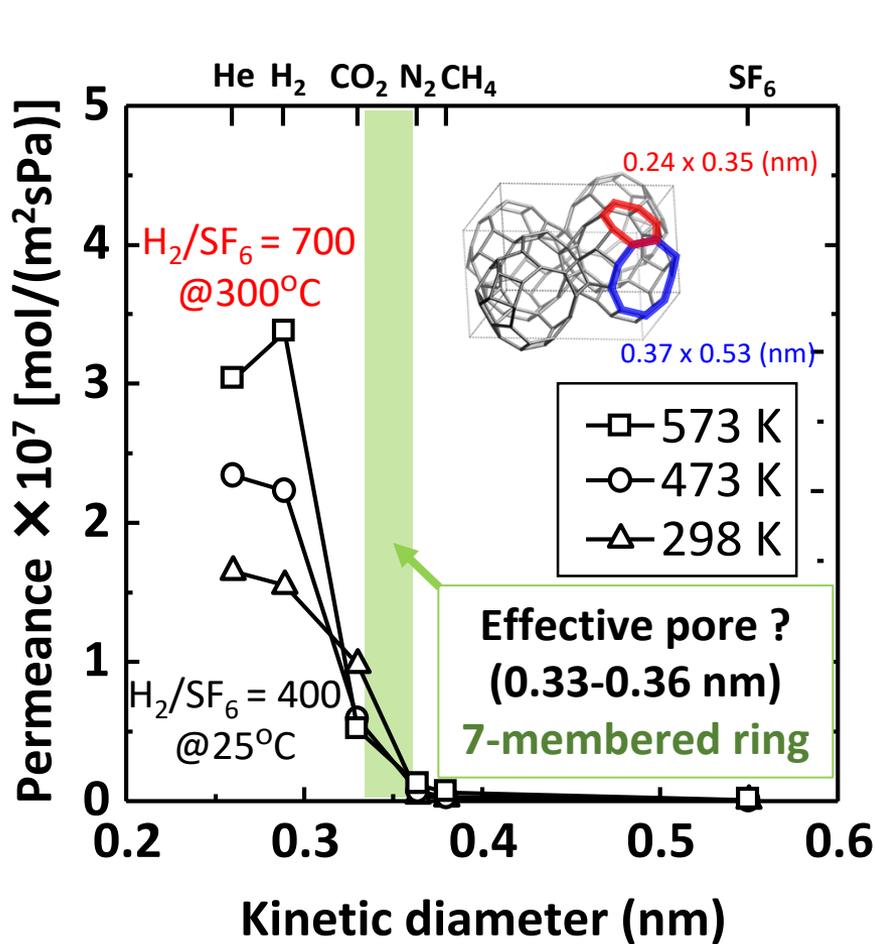


## Si-STT膜の調製

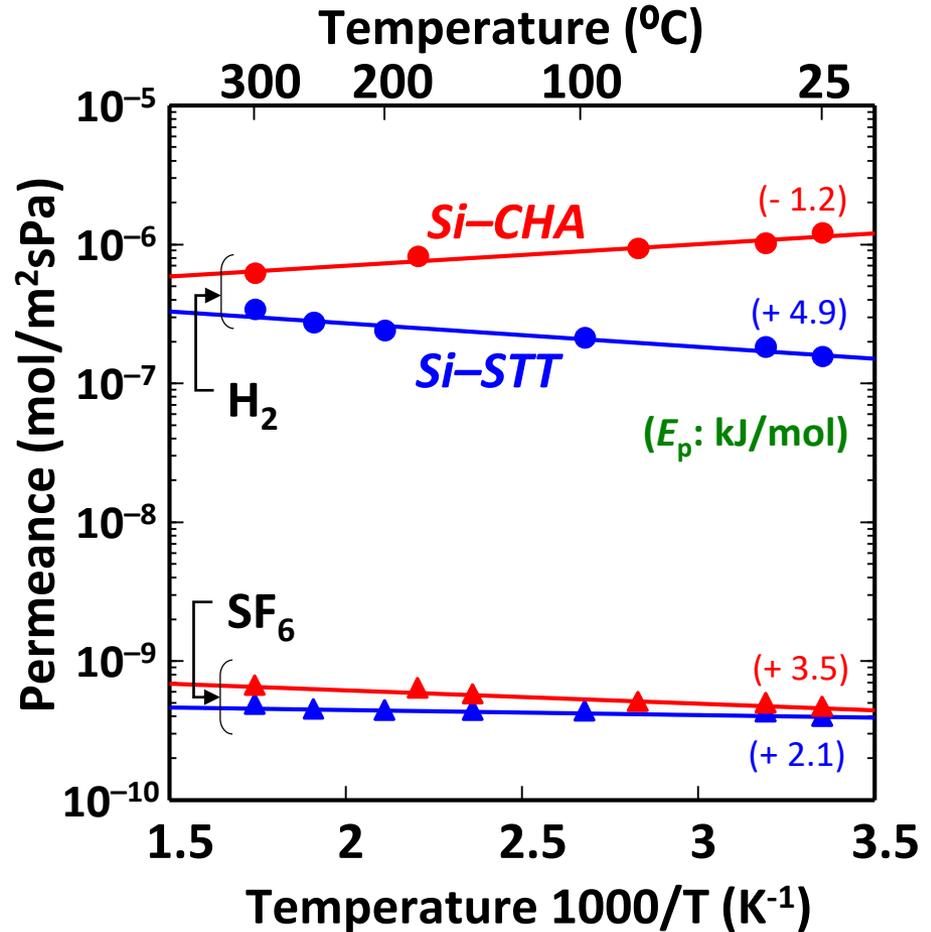


- ✓  $\alpha$ -alumina porous support (NGK Insulators, Ltd.)
- ✓  $\phi$ 10 mm, pore size; 100 nm (asymmetric structure)

# Si-STT 膜のガス透過特性



7員環を有効細孔とする  
分子ふるい挙動



活性化拡散機構に基づく  
水素透過

# 本日の内容

---

## 1. 無機膜研究センターの目的と体制

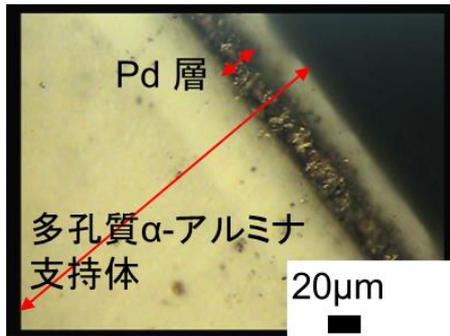
- ・センターの目的と実施事項
- ・センターの体制(研究部門と産業連携部門)

## 2. 研究部門のポテンシャル

- ・CVDシリカ膜
- ・ゼオライト膜
- ・細孔内充填型Pd膜

## 3. 無機膜研究センター・今後の計画

# 細孔内充填型パラジウム膜



● 支持体の内部に形成  
(従来は支持体の表面)

- ⇒
- ・ 耐久性の向上
  - ・ Pd使用量は表面型の3分の1



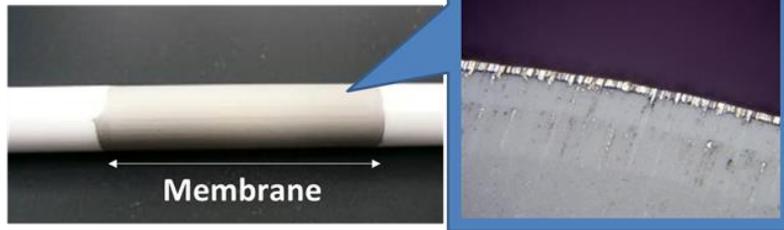
RITE

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 等)	細孔内充填型 (目的とする膜構造)
高コスト	低耐久性*	

\* 熱膨張係数差、水素脆化、触媒との合金化、機械的ダメージ

# Pd膜の外観像および断面像比較

## ● 従来型Pd膜



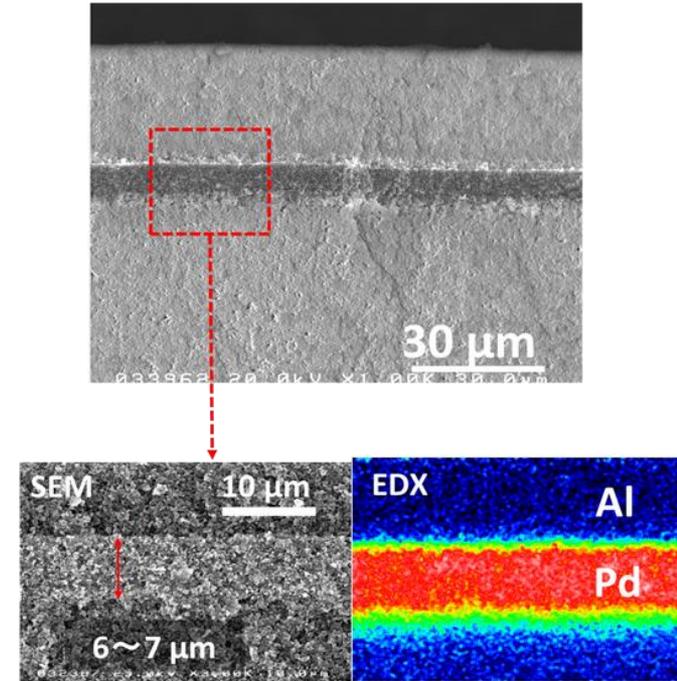
- 支持体表面上にPd層形成

## ● 細孔内充填型Pd膜



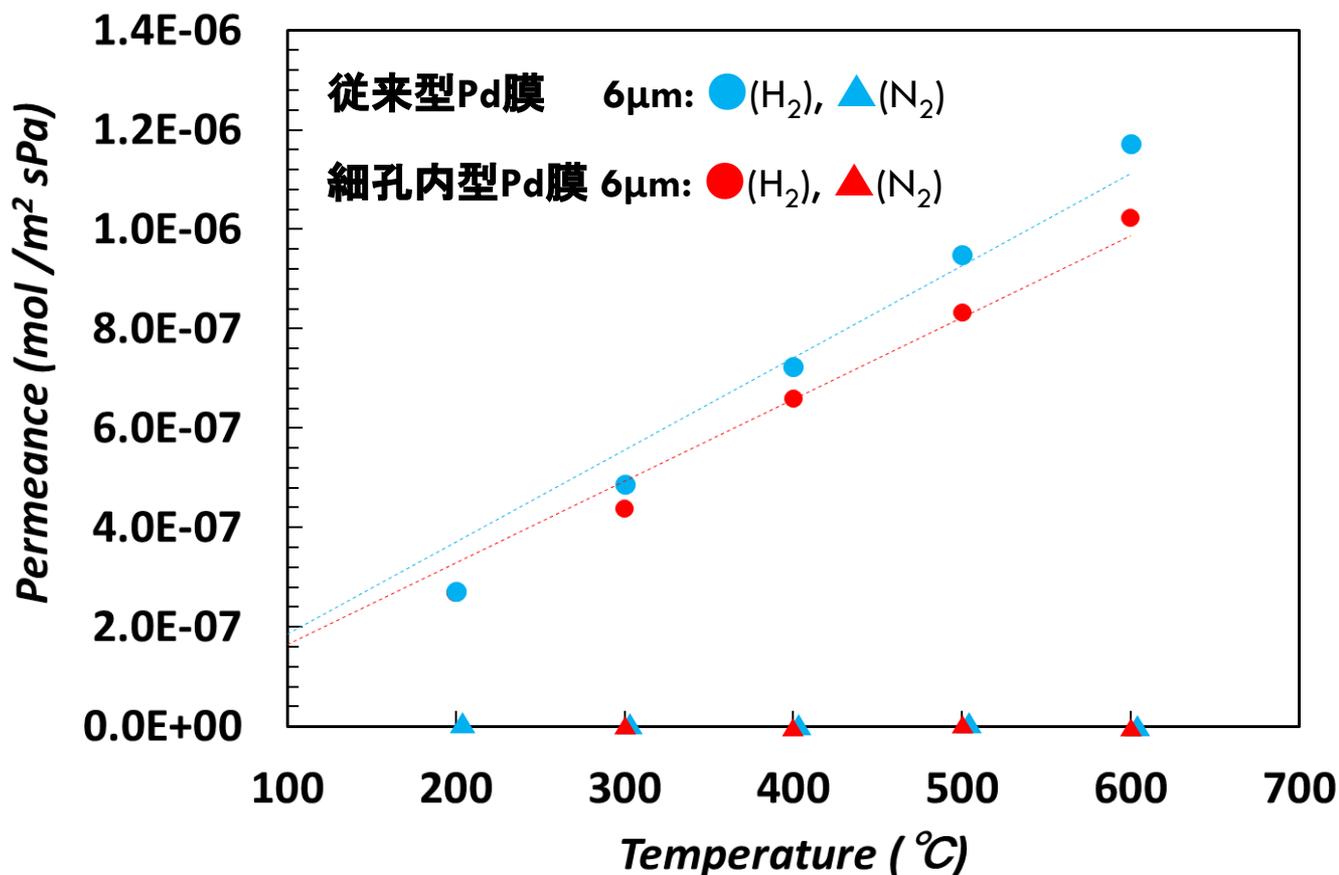
- 支持体内にPd膜を形成
- Pd使用量: 表面型Pd膜の**1/3**
- 30 cm支持体への製膜可能
- Pd層深さを15 – 60  $\mu\text{m}$ まで制御可能

## ● 細孔内充填型Pd膜のSEM/EDX



- アルミナ細孔内部にPd層形成

# 細孔内充填型Pd膜の水素透過性



- 高水素選択性 ( $H_2/N_2 = \infty$  ( $N_2$ はGC検出限界以下))
- Pd使用量1/3で従来型Pd膜と同等の性能
- 耐久性も表面型より優れていることを確認

# 本日の内容

---

## 1. 無機膜研究センターの目的と体制

- ・センターの目的と実施事項
- ・センターの体制(研究部門と産業連携部門)

## 2. 研究部門のポテンシャル

- ・CVDシリカ膜
- ・ゼオライト膜
- ・細孔内充填型Pd膜

## 3. 無機膜研究センター・今後の計画

# 研究部門における今後の方向

---

## 1. 研究対象とする膜の種類

- ・対向拡散CVDシリカ膜
- ・ピュアシリカゼオライト膜
- ・細孔内充填型Pd膜

## 2. 膜利用技術

- ・膜反応器としての応用
- ・ガス分離への応用

# 無機膜研究センター・今後の計画

## 1. シリカ膜

今後2年程度で、**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。また、共同研究先とMCH脱水素装置のプロセス検討を進め、**実機の詳細設計を経てスケールアップ**を図る。

なお、開発する量産化モジュール化法は、**多様な用途への展開**が可能と考えられる

## 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、**用途開発**を進める

## 3. その他

産業化戦略協議会の検討結果などに対応して、**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」、およびSIP「エネルギーキャリア」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。