

# 「無機膜研究センターの研究成果と今後の計画」

令和元年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

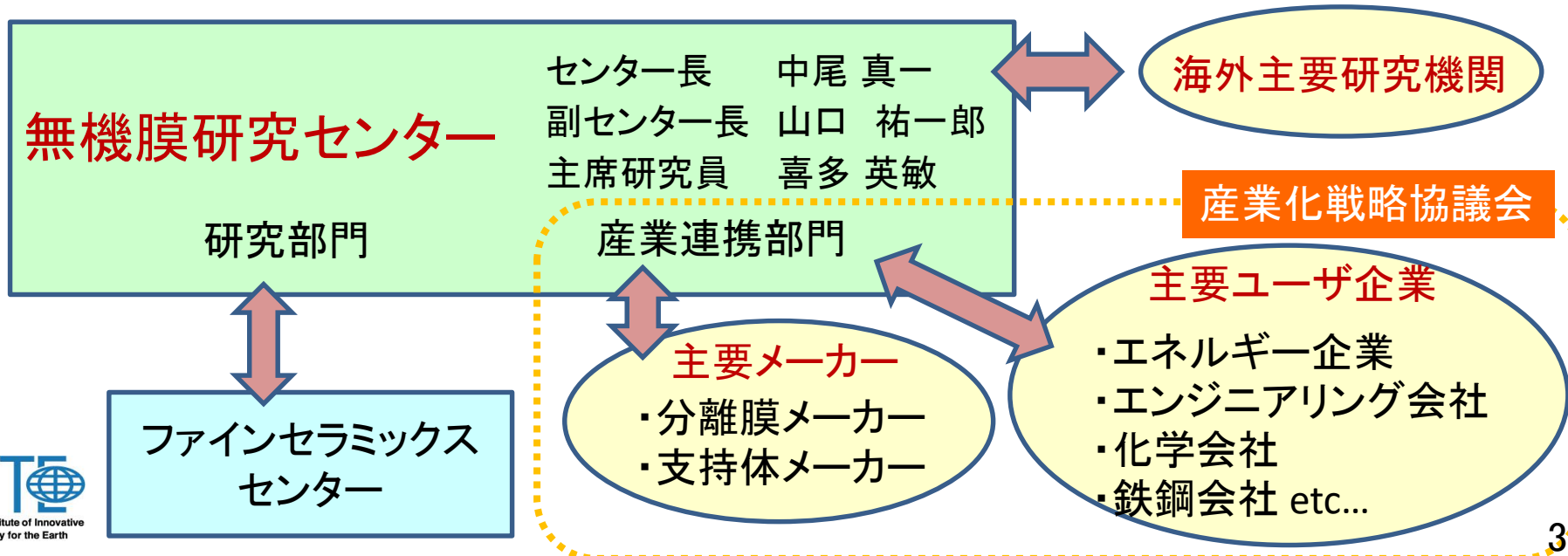
---

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. 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

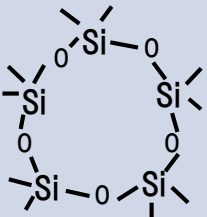
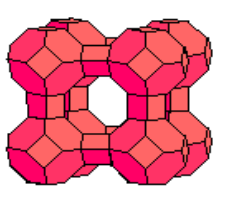
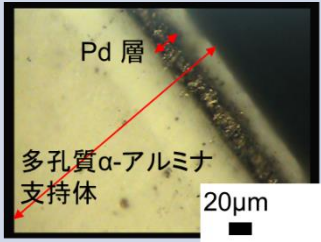
# 無機膜研究センター(2016年4月設立)

## 【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**



# 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)

# 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

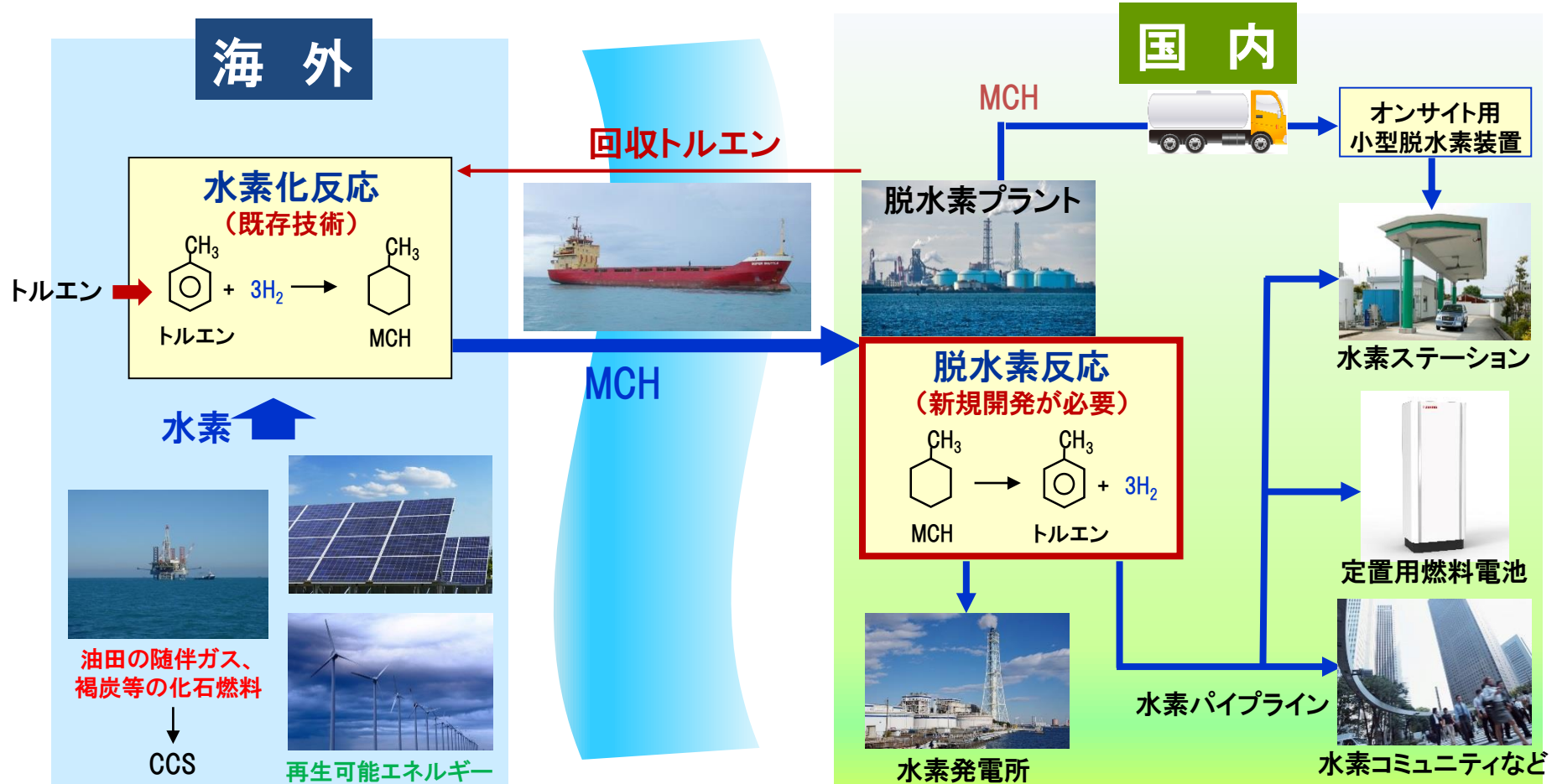
3. 産業連携部門について

- ・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

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

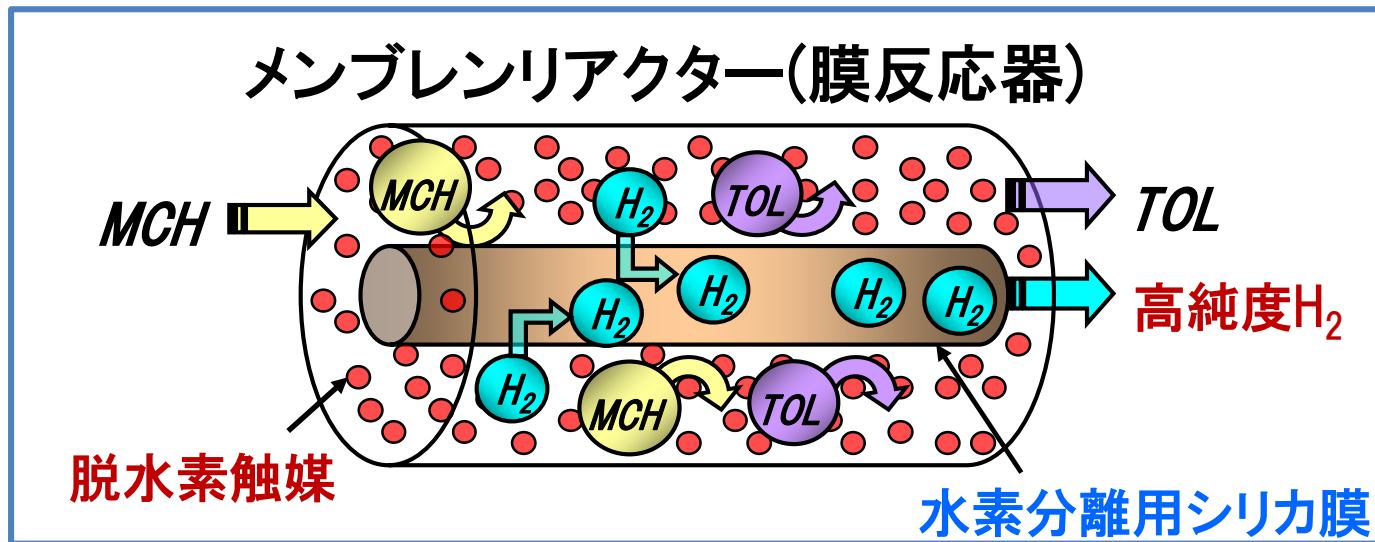
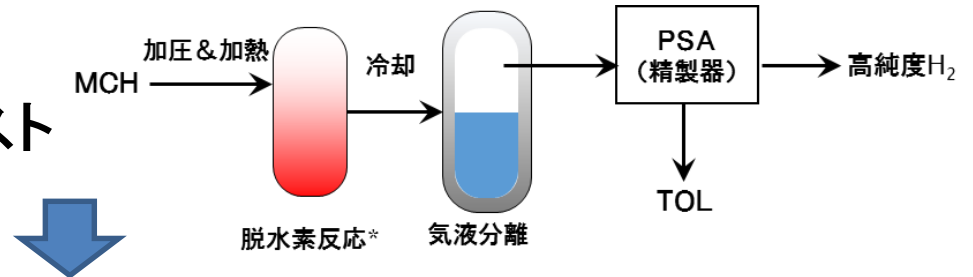


水素社会構築を可能とする「水素エネルギー輸送」技術

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、

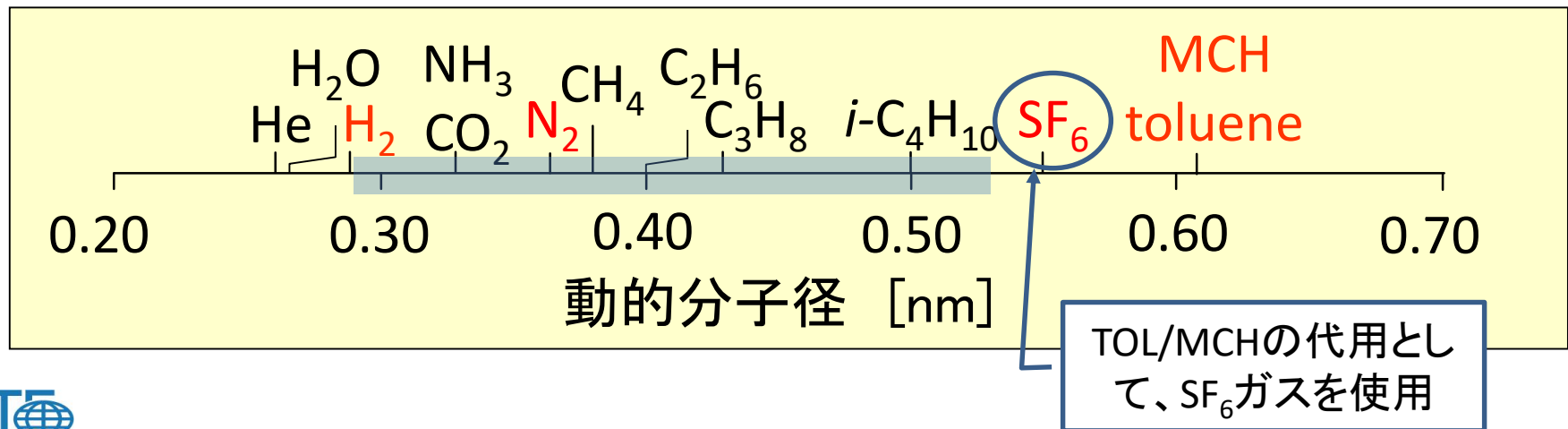
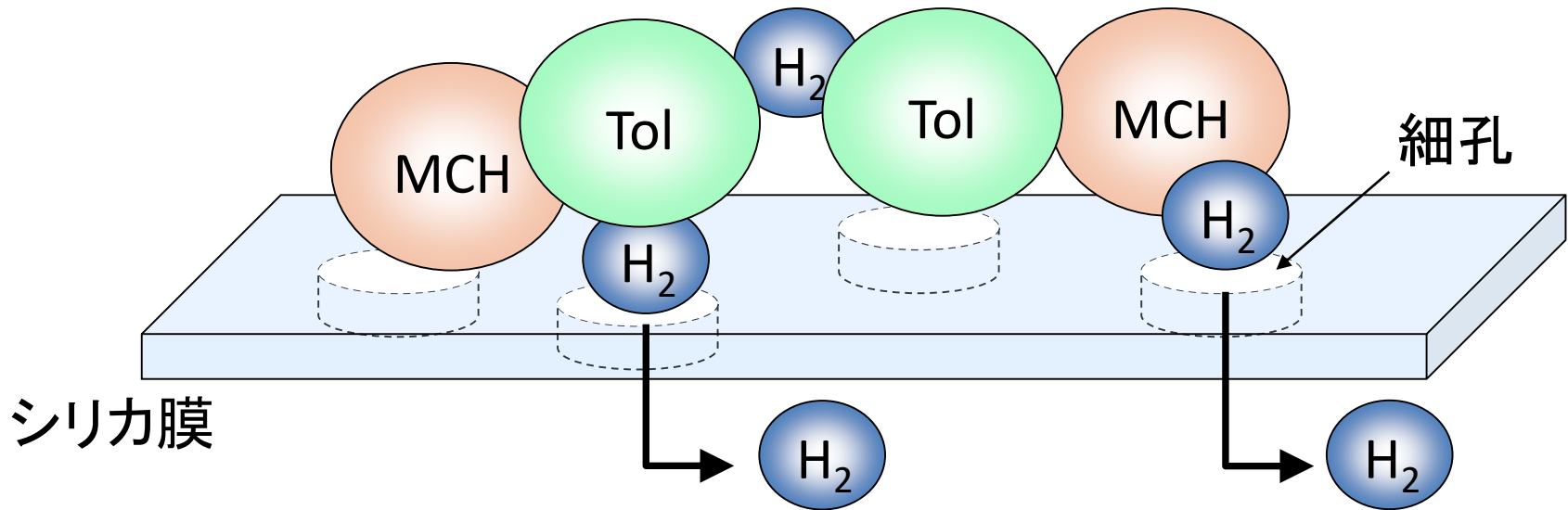
**装置コンパクト化、反応温度低温化、低コスト化**が期待できる。

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

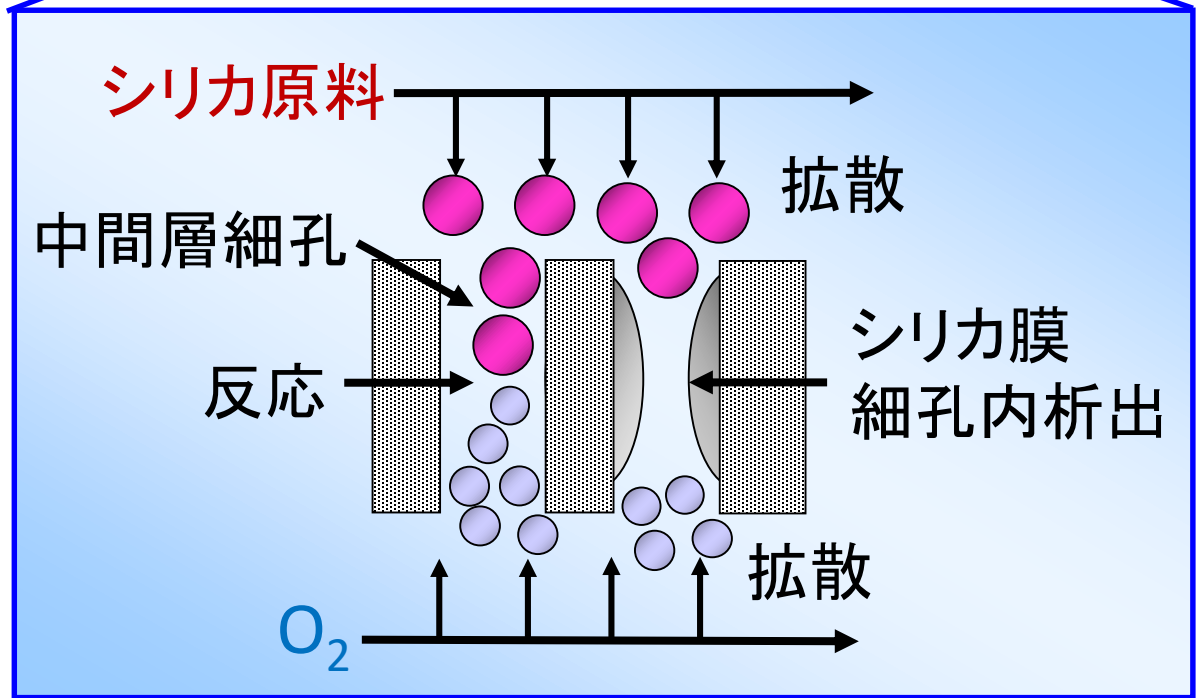
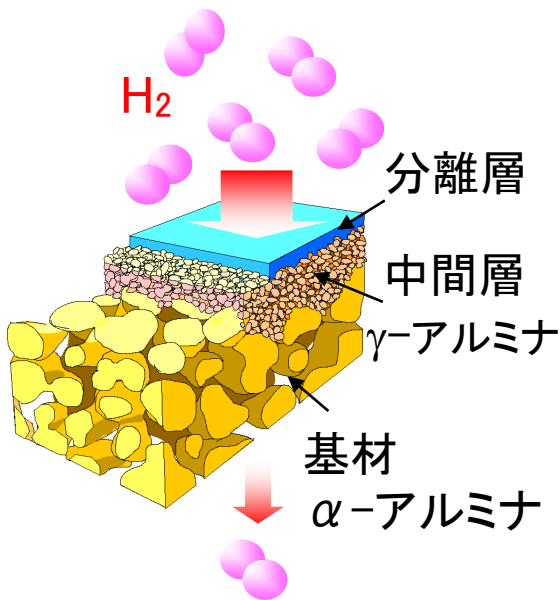
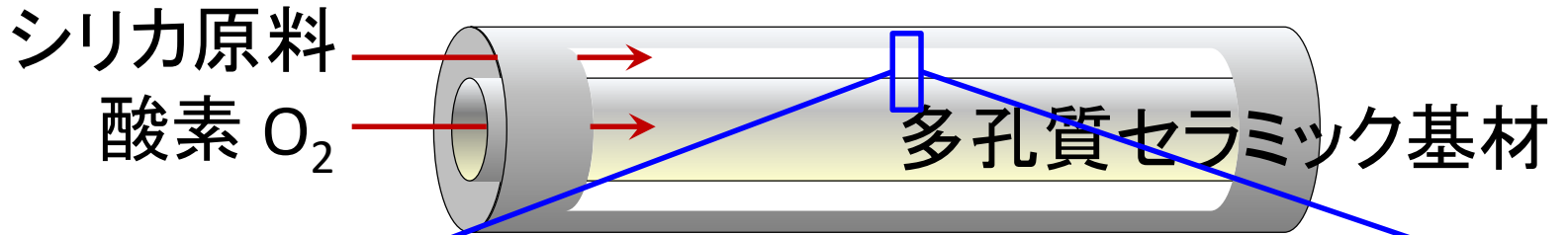
# シリカ膜の分子ふるい効果

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





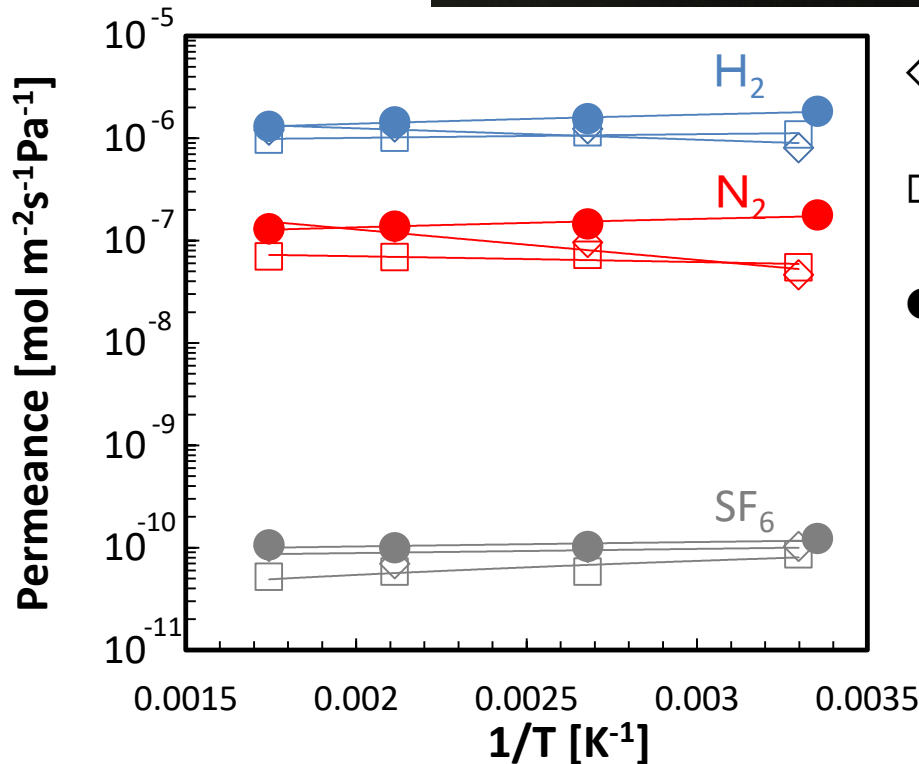
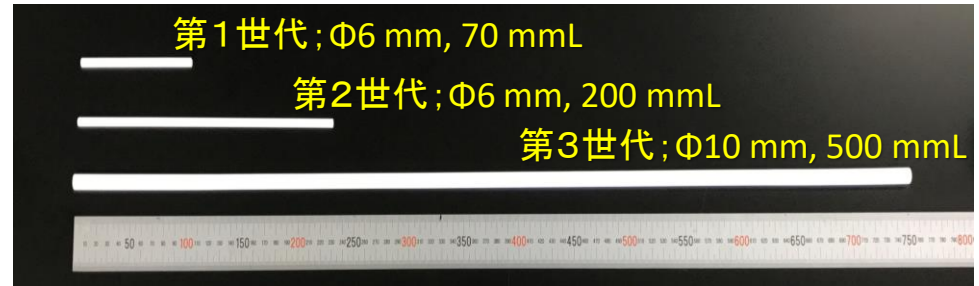
# シリカ膜の製膜：対向拡散CVD法



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 mL  
から  
Φ10mm 500 mLへ



※ $\text{SF}_6$ =Toluene代替ガス

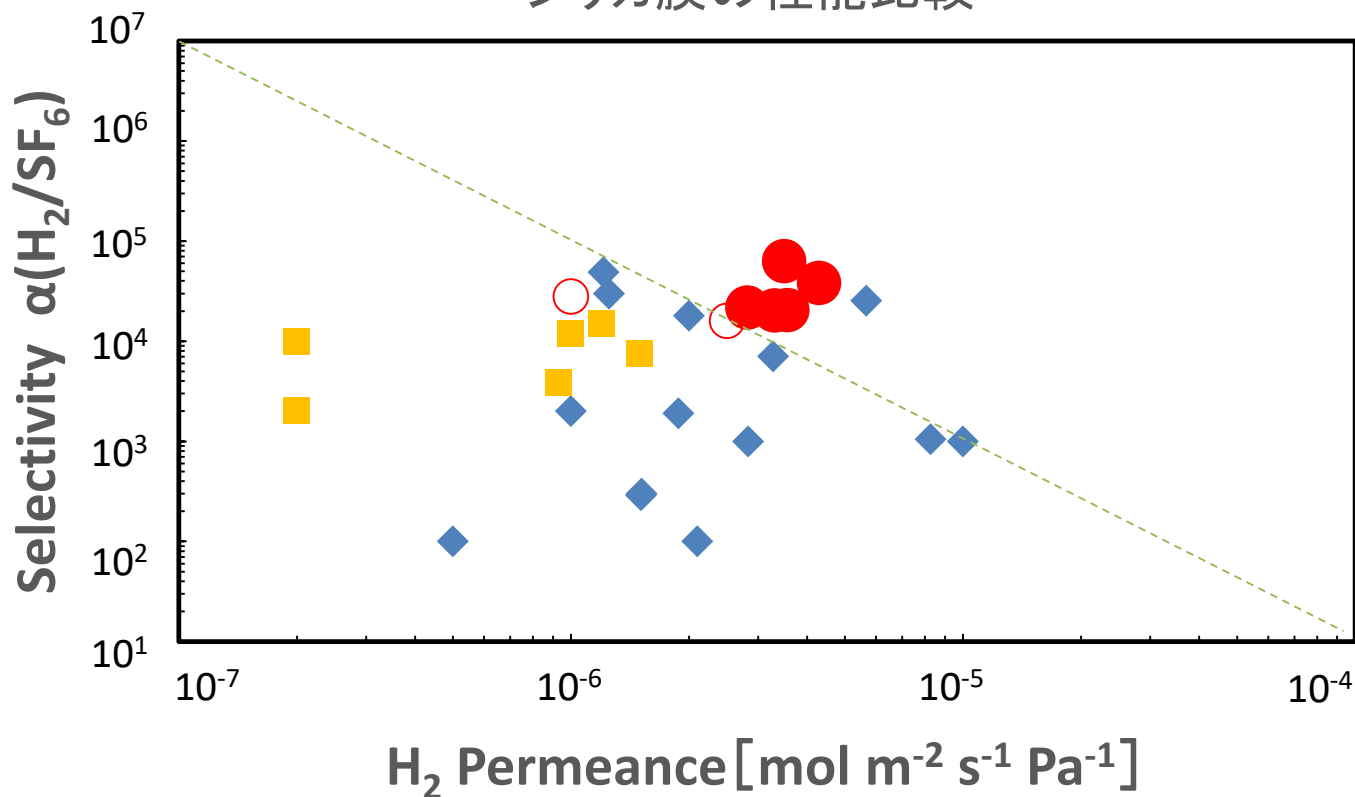
大面積化を行っても同等の性能を得ることが可能

# 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[H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>]  
 64,000

シリカ膜の性能比較



## 基材の検討

Boehmite sol (溶剤)  
 の検討

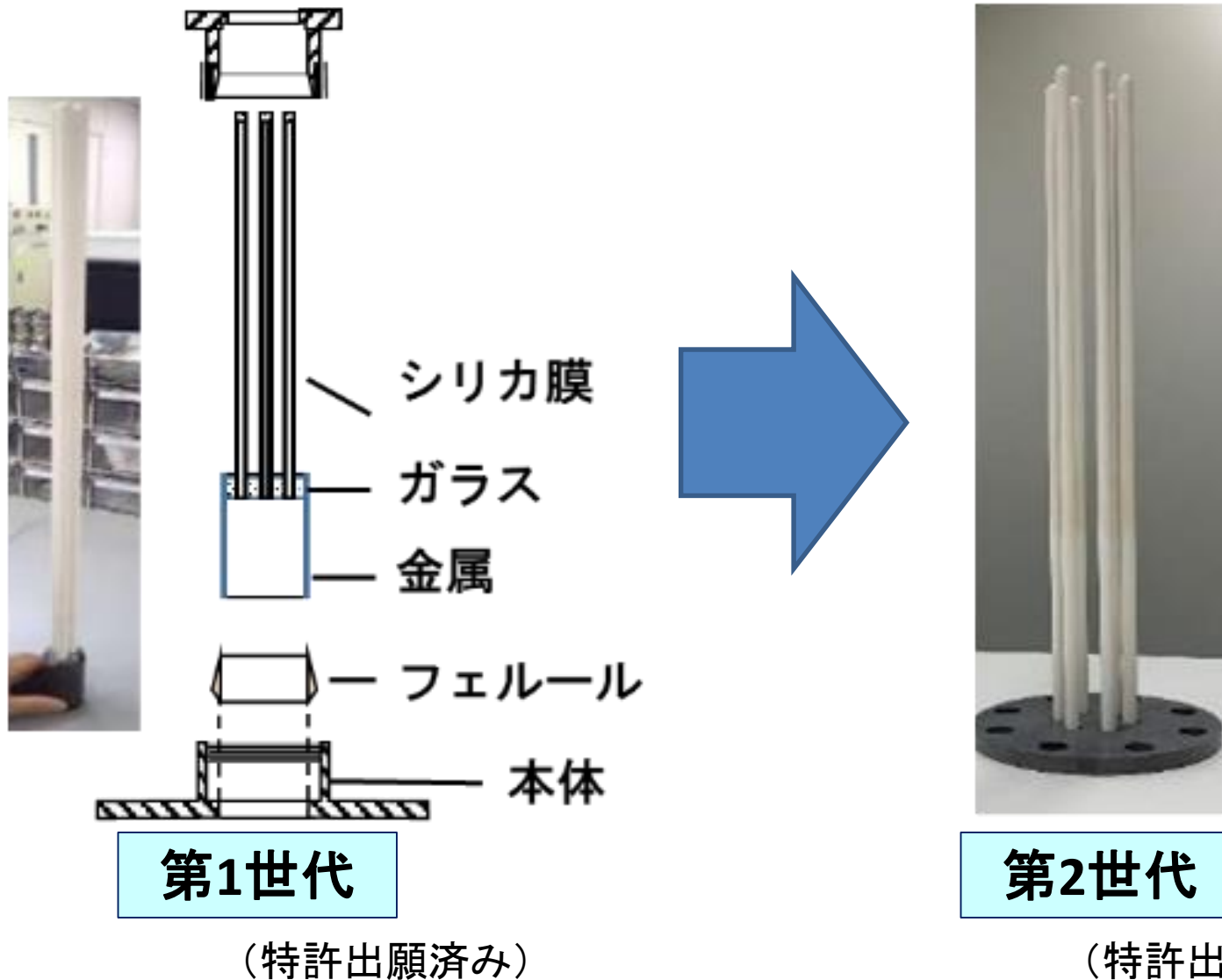
硝酸 (HNO<sub>3</sub>)

vs.

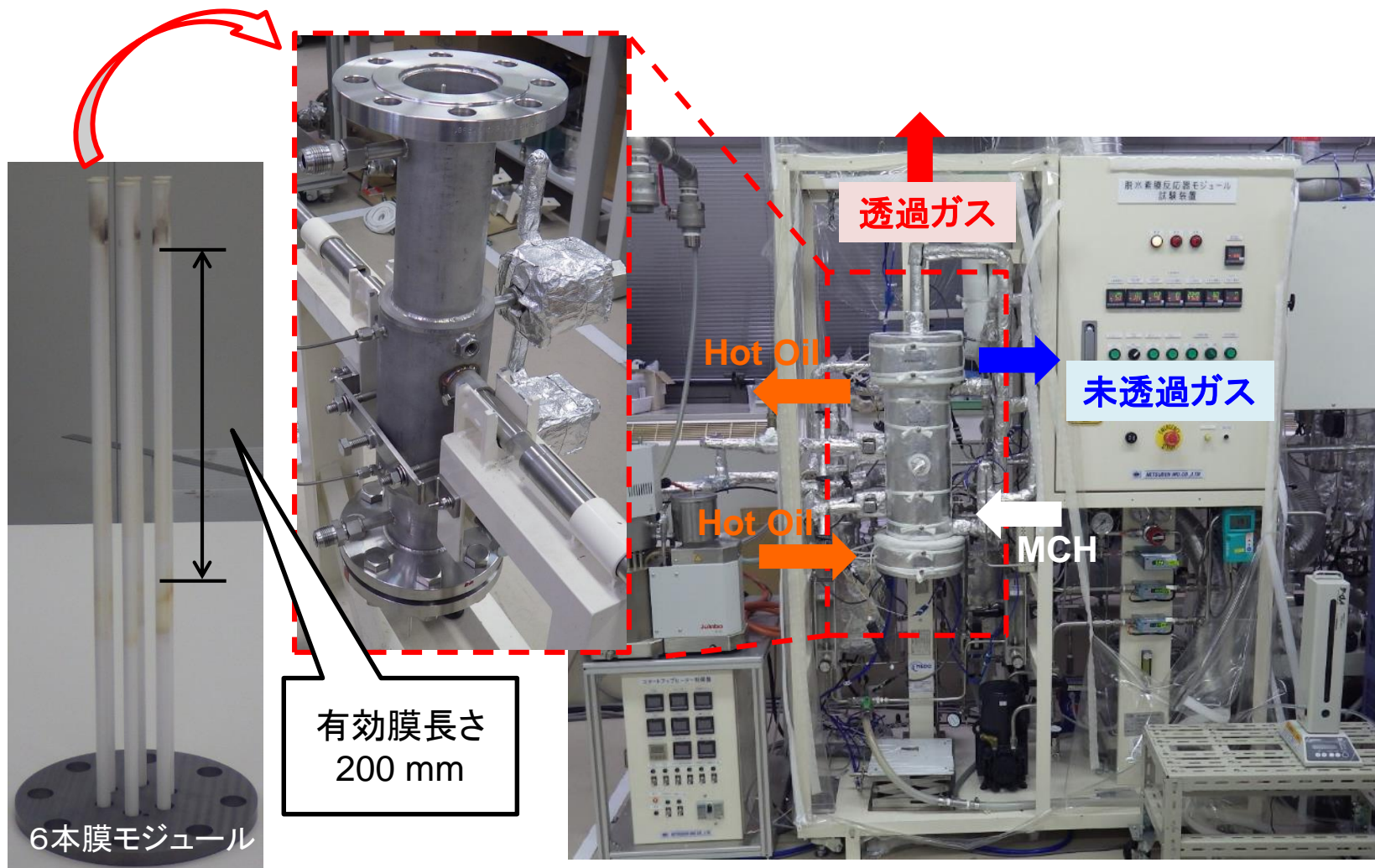
酢酸 (AcOH)

◆ Solgel    ■ CVD    ○ RITE Old    ● RITE New

# 実用的モジュール構造の開発

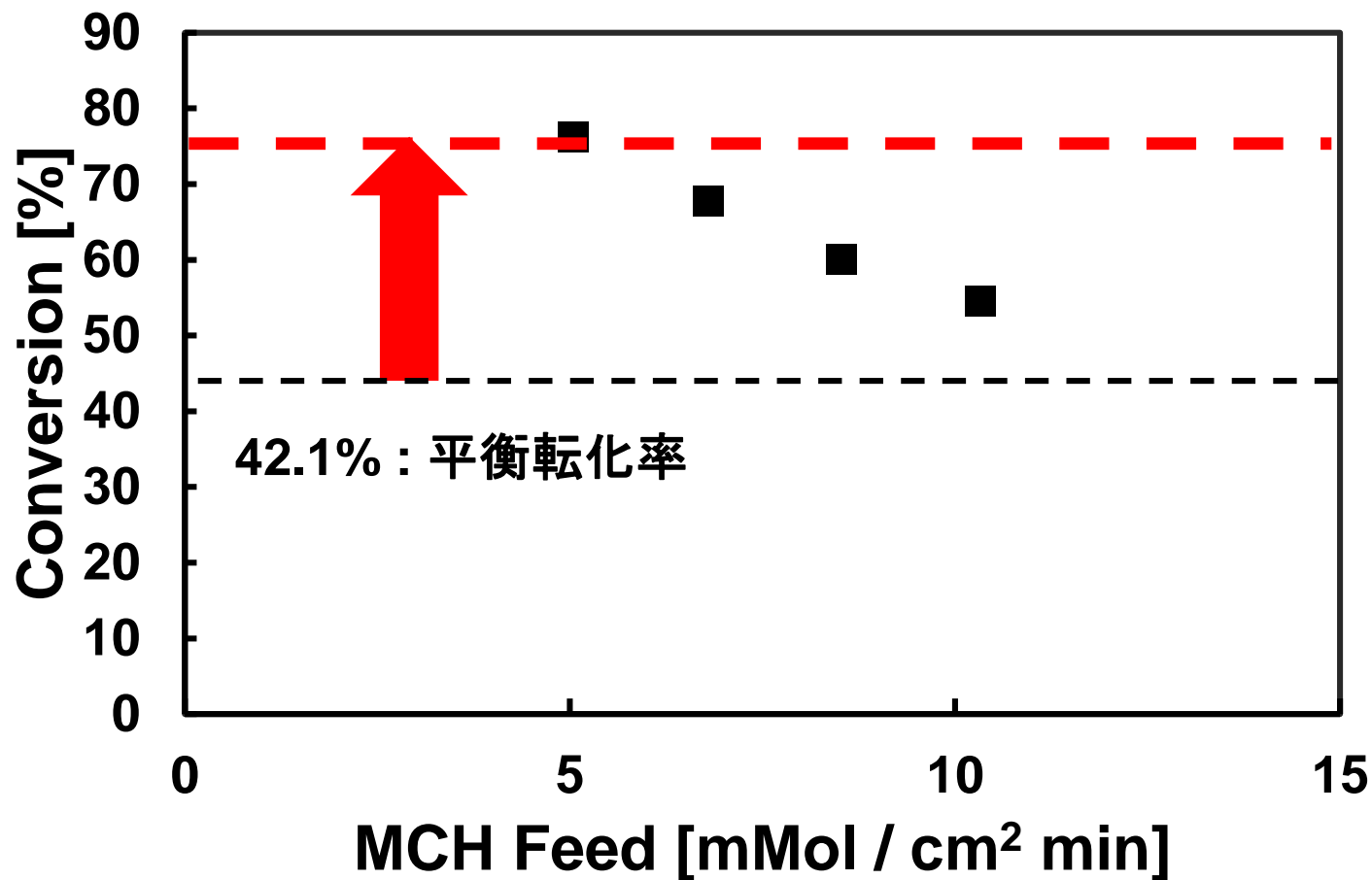


# 小型膜反応器試験装置



# 膜反応器性能

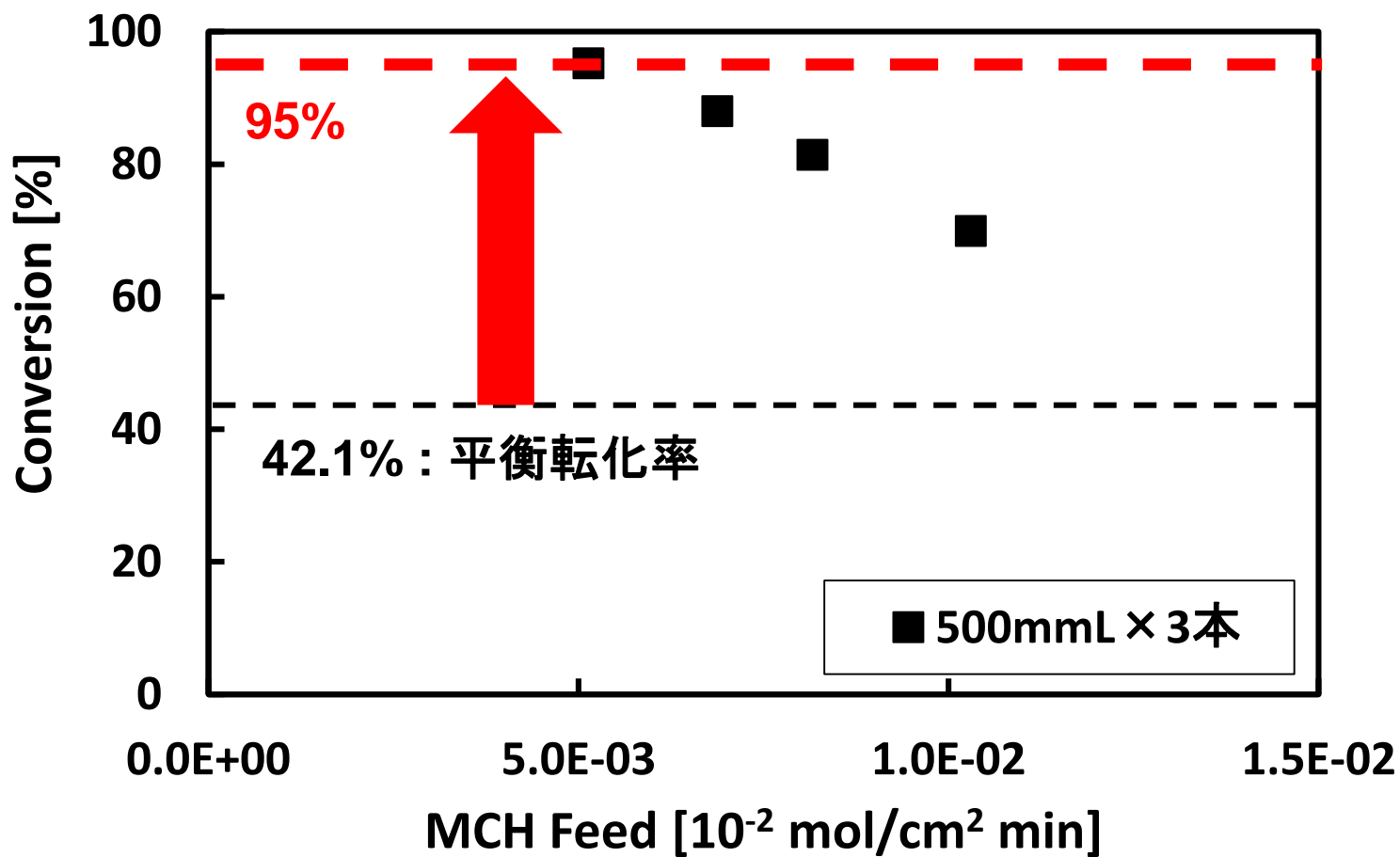
試験結果 (@300°C **透過側100 kPaA/反応側300 kPaA**)



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

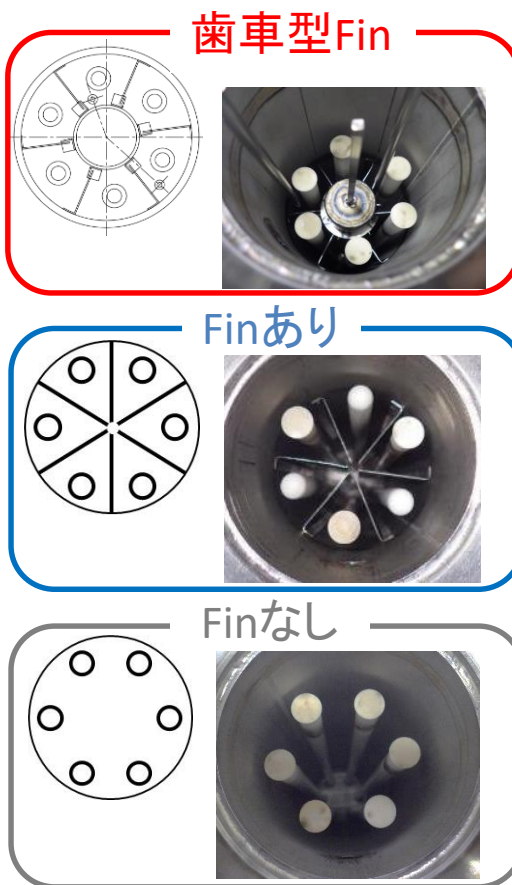
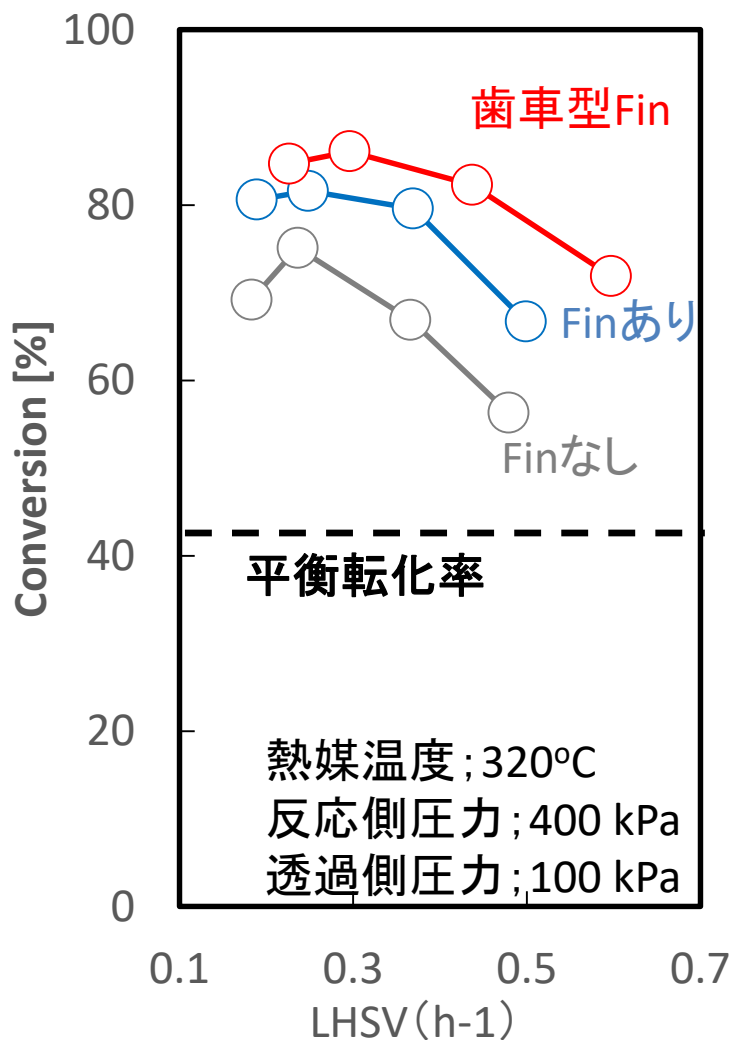
# 膜反応器性能

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

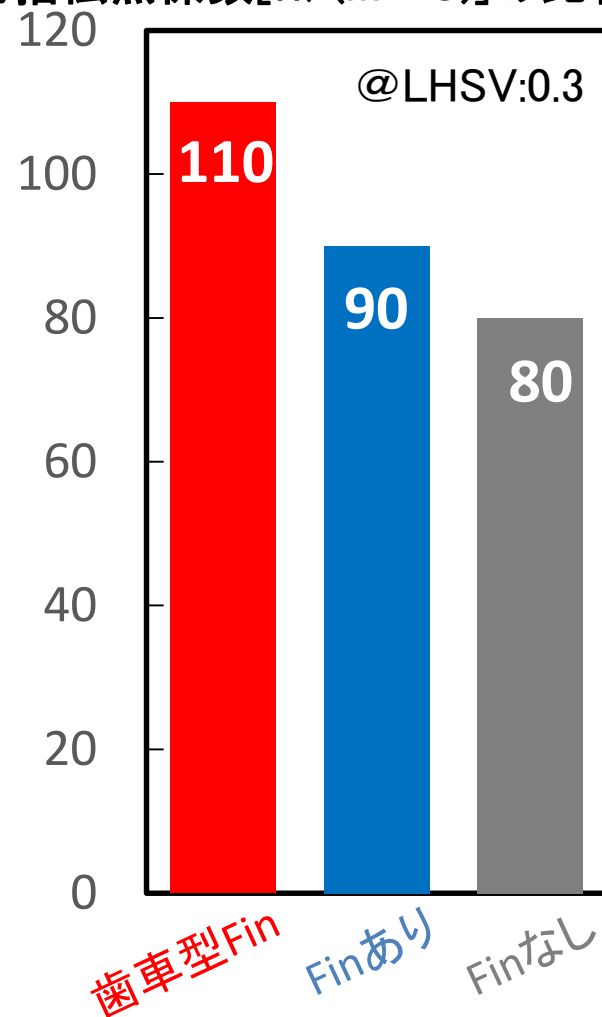


300°Cにおいて42.1%であった平衡転化率が95%まで向上した

# 熱伝導フィンの効果



総括伝熱係数[W/(m<sup>2</sup> °C)]の比較

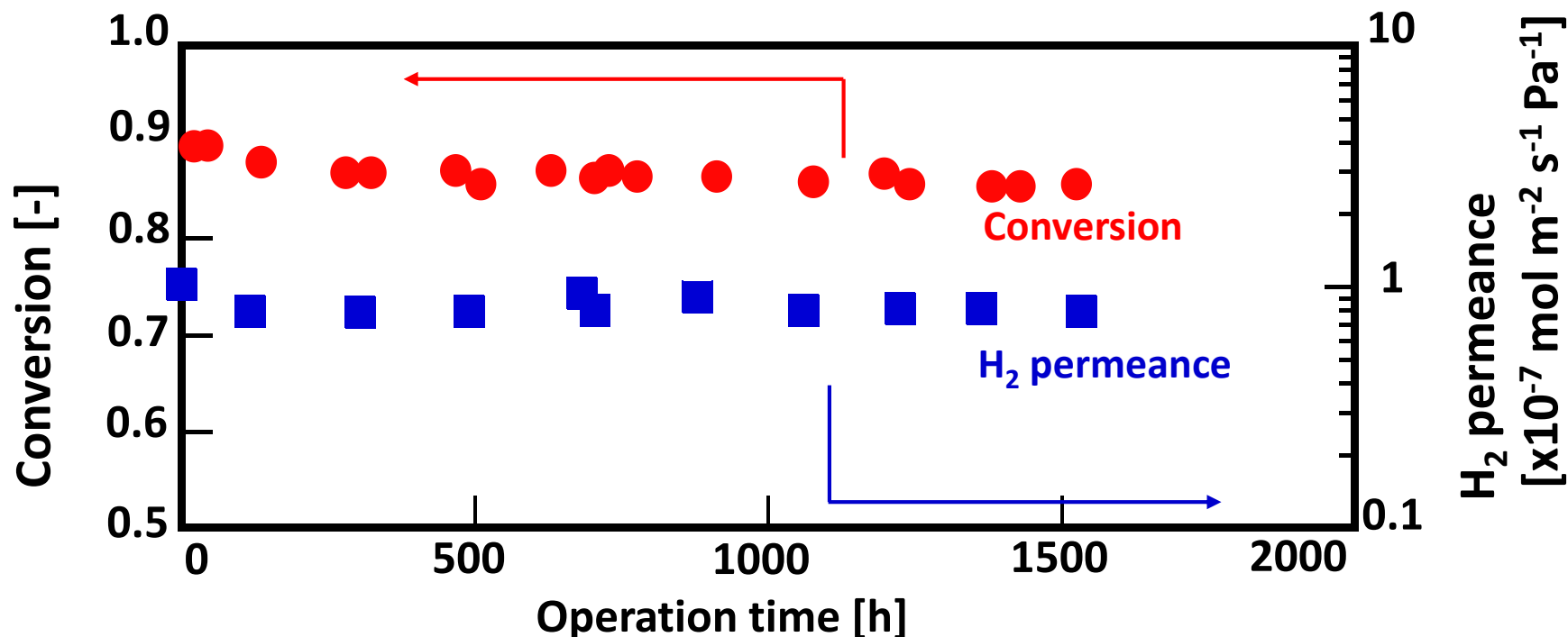




# MRの耐久性

1500時間の耐久試験による劣化率の検証

→ 実用的な耐久性(15,000時間以上)を見通した



# 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. 産業連携部門について

・産業化戦略協議会の活動状況

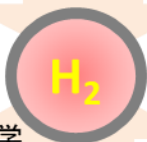
4. 今後の計画について

# CO<sub>2</sub>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/  
CO<sub>2</sub>有効利用技術開発

CO<sub>2</sub> free H<sub>2</sub>

褐炭、水分解、電解



製鉄所、石油化学

Industry H<sub>2</sub> byproduct

発電所、製鉄所、  
セメント、化学工場

CO<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub> Capture  
= 7,300万 t/y



CO<sub>2</sub> capture

(CCUプラントへの原料CO<sub>2</sub>投入 約0.226t-CO<sub>2</sub>/t-MeOH)  
= 1.46 t-CO<sub>2</sub>/tMeOH)



(CCU plantメタノール合成CO<sub>2</sub>排出原単位:

CCU PlantのCO<sub>2</sub>削減量:

2,710万t  
(1,130万t/y排出(2019予測))

2,710万t

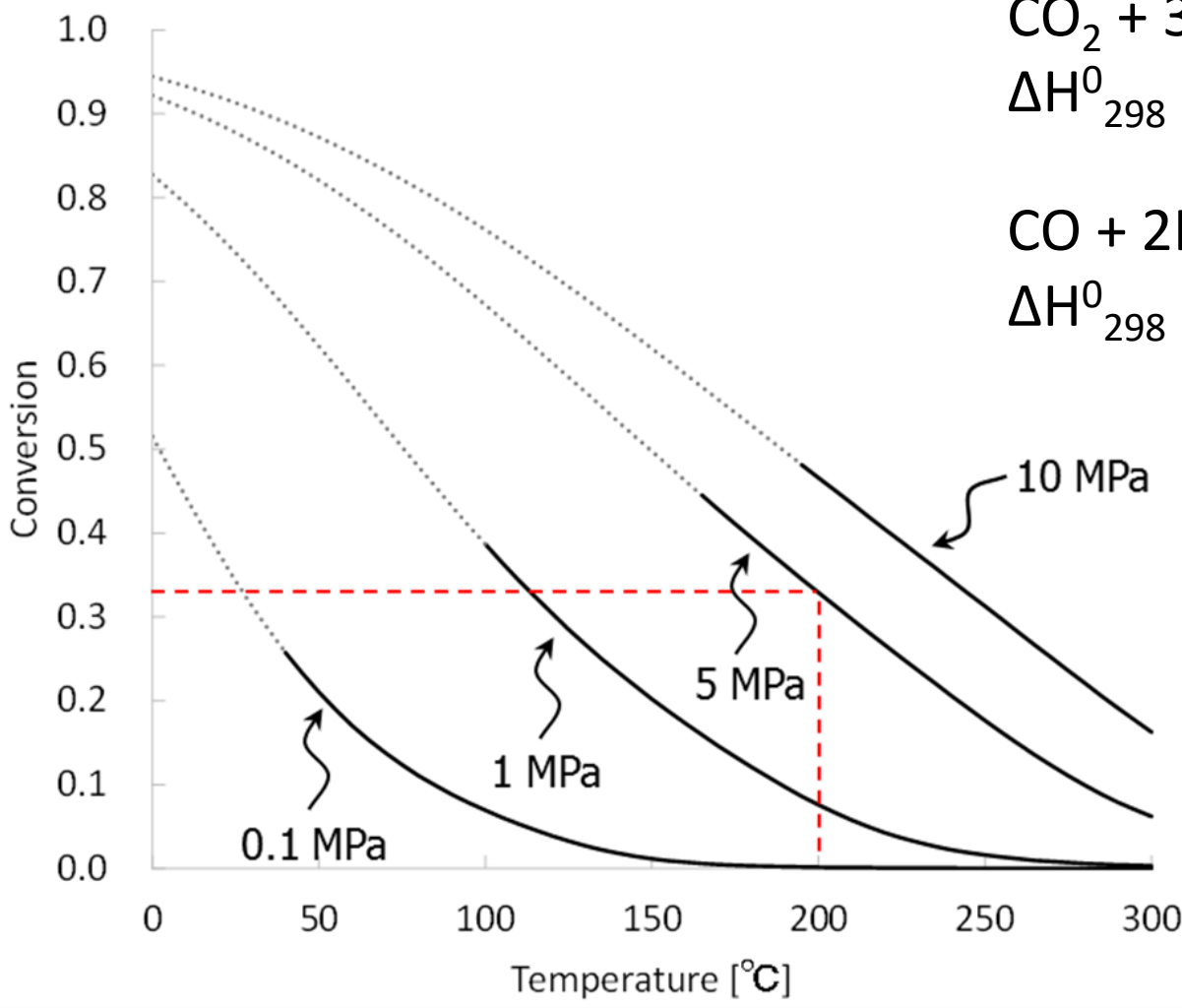
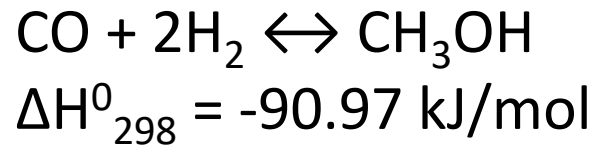
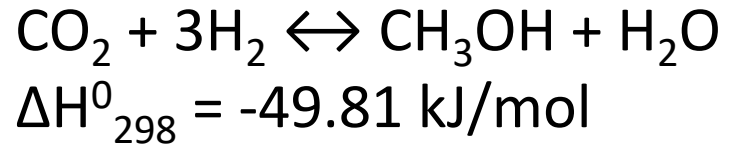
化学品用途の  
MeOH Production:  
5,000万t/y(2019予測)  
(今後益々増大)

1億10万t削減効果

$$7,300\text{万t} + (3,840\text{万t} * - 1,130\text{万t}) = 1\text{億}10\text{万t}(\text{CO}_2\text{削減量})$$

\* 現行のメタノール合成CO<sub>2</sub>排出原単位:0.768 t-CO<sub>2</sub>/t-MeOHとして算出

# CO<sub>2</sub>を原料としたメタノール合成の課題点



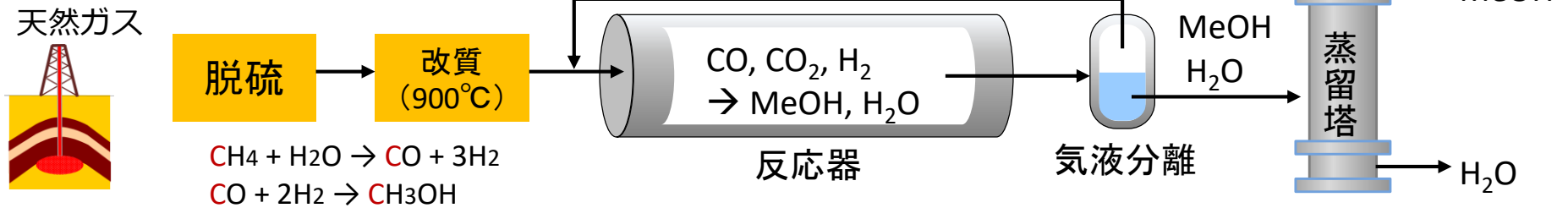
- ・低温・高圧ほどメタノール合成反応が有利
- ・CO<sub>2</sub>濃度の増加とともに反応熱は減少(発熱の制御が容易)

平衡転化率が低い(20%程度@5 MPa, 523 K)

水の生成による反応阻害、触媒劣化

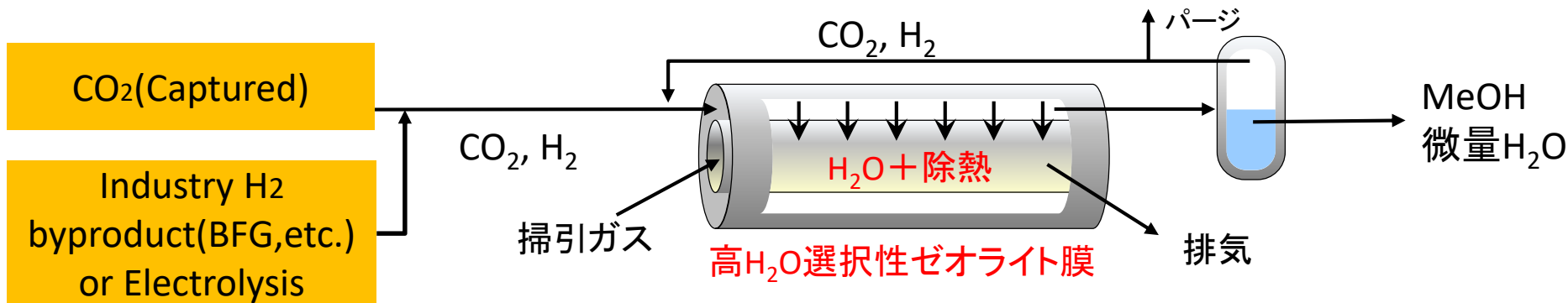
# 親水性ゼオライト膜メンブレンリアクターの適用

## 従来技術(化石燃料由来)



反応工程が複雑(高圧反応、多段プロセス)・エネルギー消費量大

## RITEプロセス(CO<sub>2</sub>有効利用) 特許出願済み(JFEスチールと共同出願)



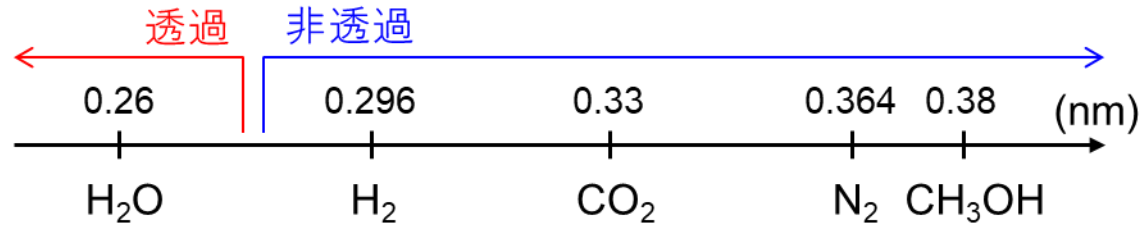
- ・膜反応器による効率向上(CO<sub>2</sub>利用が可能)
- ・スweepガスによる効率的な除熱
- ・蒸留工程が不要あるいは小規模化(一段プロセス)

→省エネ、低コスト化

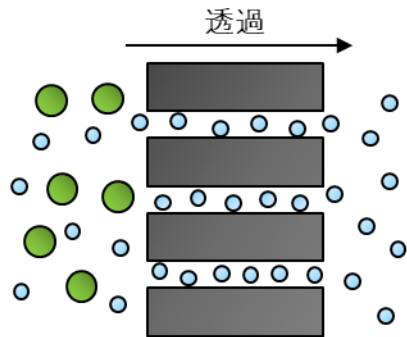
# 脱水用ゼオライト膜の開発コンセプト

## 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）

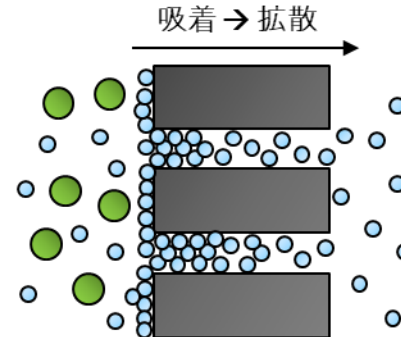


### 細孔径制御（分子ふるい）



6員環ゼオライト（SOD型など）

### 親和性制御（選択的吸着）



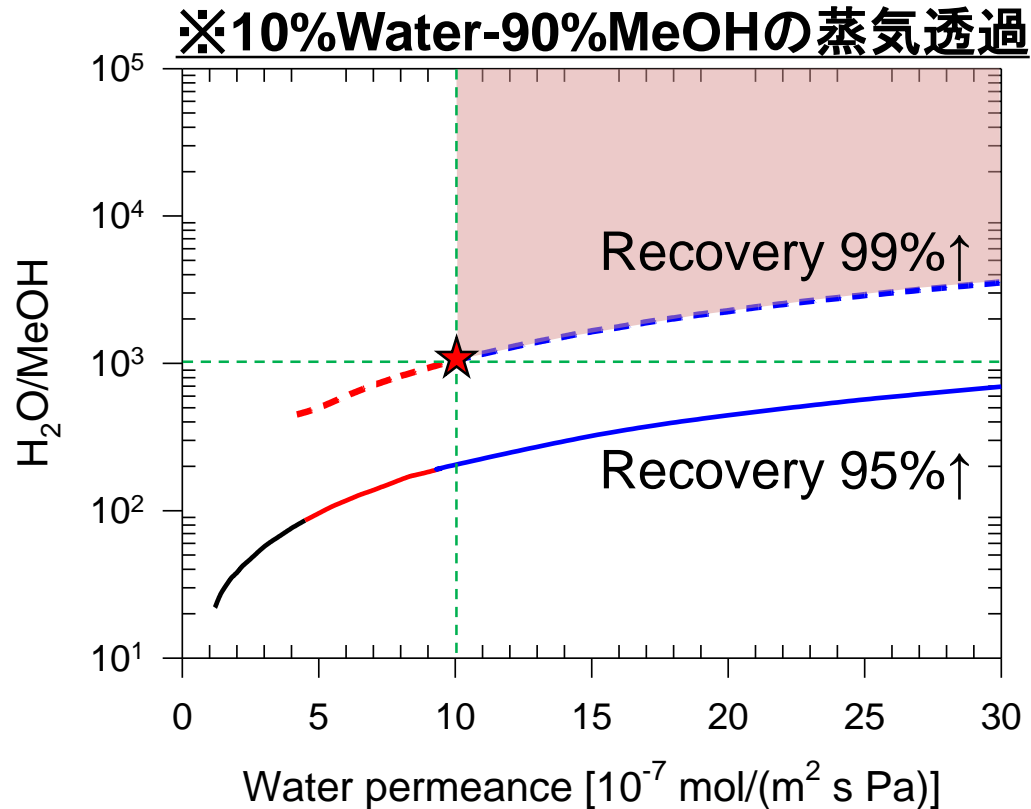
低シリカ含有ゼオライト（LTA型など）

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

■ SV=1,000 h<sup>-1</sup>

Pressure: 5 MPa, Temperature: 230°C



ワンパス転化率50%&回収率99%&純度95%の達成条件

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

# 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. 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: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(次ページ参照)
- 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 <sub>2</sub> 分離	無機膜を利用した <b>天然ガス田のCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分離技術の実用化</b> 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 <b>共通基盤（信頼性評価方法の考案、標準化等）</b> の整備に向けた各種活動、早期の実現

# 本日の内容

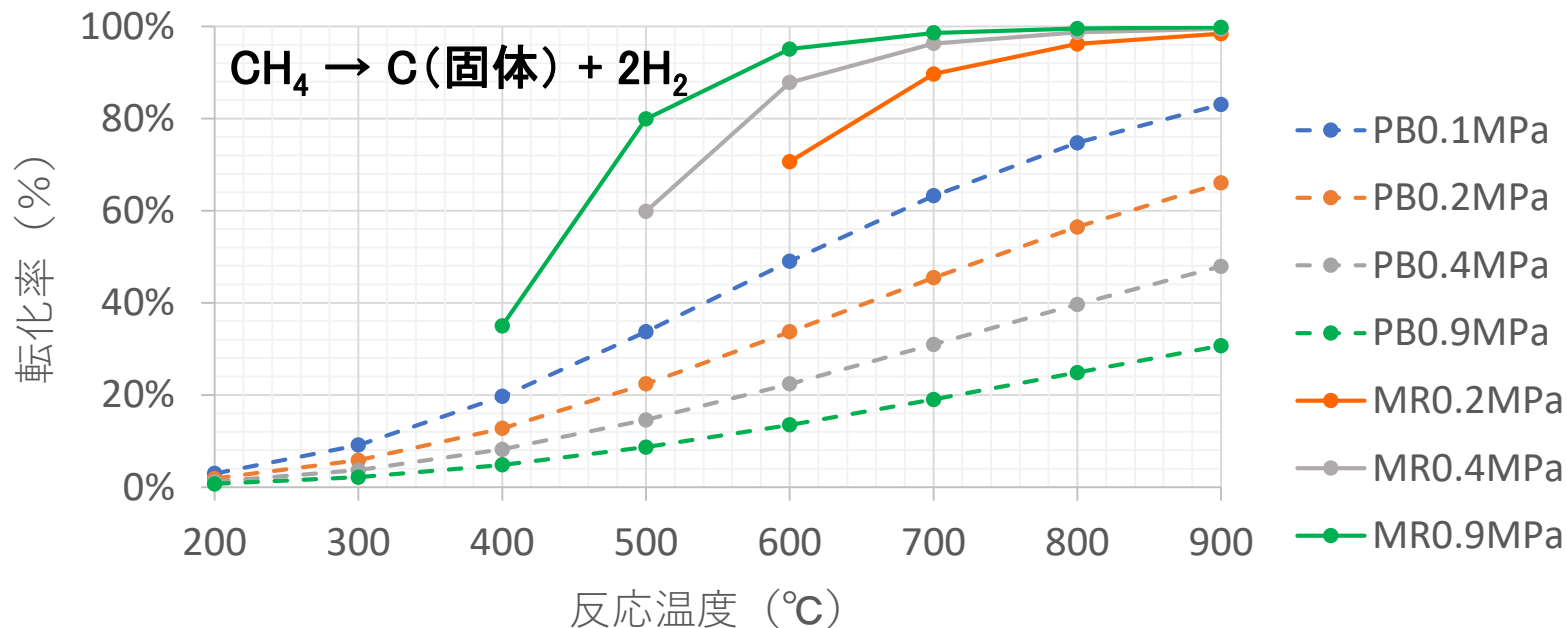
---

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. 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

# 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CO<sub>2</sub>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



水素製造時に得られる副産物（カーボンナノチューブ等）で、水素の低コスト化を狙う。

反応に必要な熱に生成した水素の一部を利用することで、ゼロエミッション化も可能。

# 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／CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>フリー水素製造技術」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。