

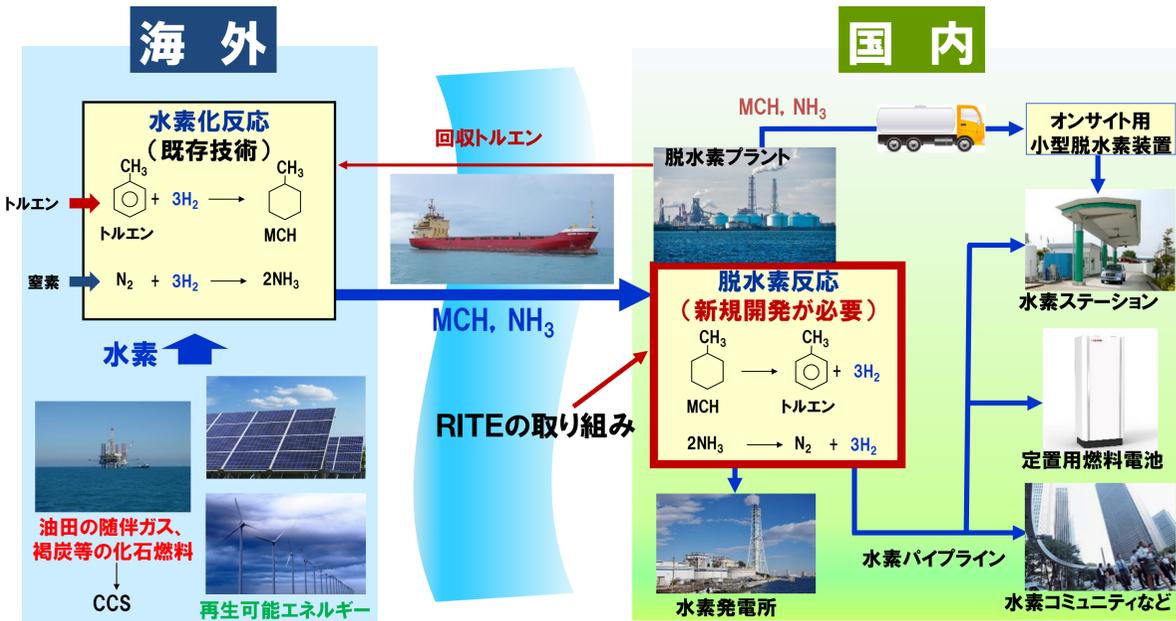
シリカ膜による水素分離・精製

—水素社会構築への貢献—

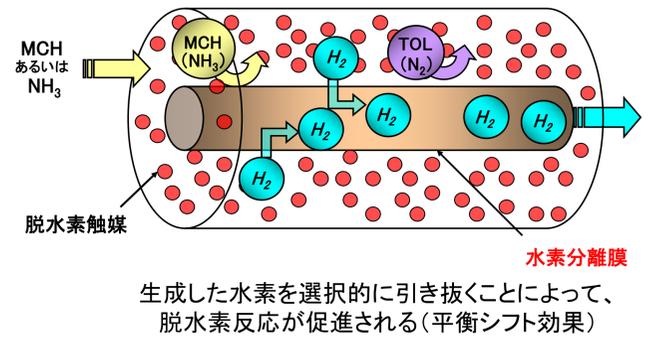
最近大きな注目を集めている**水素社会**の実現には、水素の安定供給を可能とする輸送・貯蔵技術の開発が必要です。メチルシクロヘキサンやアンモニアなど、分子内に水素を有し、その取り扱いが容易な化合物が、水素の輸送貯蔵手段「**エネルギーキャリア**」として期待されています。RITEではこれまで蓄積してきた**膜分離技術**を活用し、エネルギーキャリアから効率的に**水素を分離・精製するプロセス**の研究開発に取り組んでいます。

エネルギーキャリアと脱水素プロセス

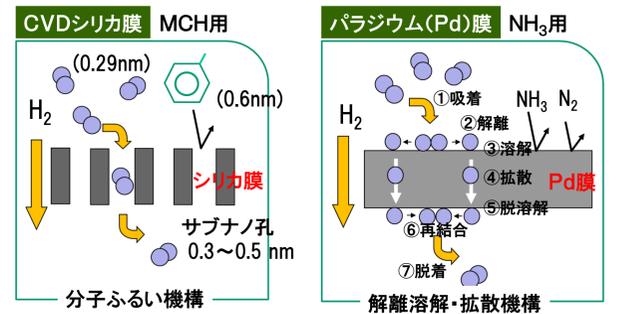
エネルギーキャリア



RITE技術 効率的脱水素プロセスを実現するメンブリアクター(MR)



RITE技術 MR用革新的水素分離膜



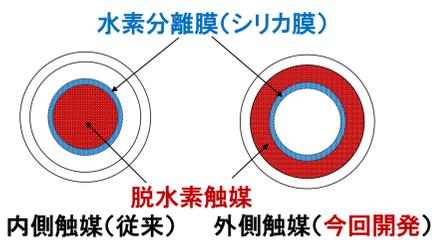
脱水素反応・精製法の比較

| 方法 | 効率 | 設置容積 | コスト | 現状 |
|--------|-----|------|------|------|
| MR | ◎ | ◎ | △→◎* | 開発段階 |
| 反応+膜 | ○ | ○ | △→◎* | 開発段階 |
| 反応+PSA | ○~△ | △ | ○ | 実用段階 |

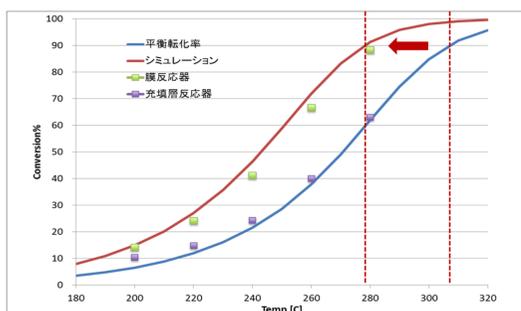
*実用化時には優位性

CVDシリカ膜 (MCH用): 脱水素プロセスのコンパクト化、高効率化が可能

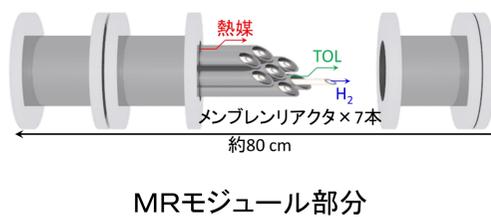
単管MRによる反応検討



保護膜等なしで、熱供給に有利な**外側触媒**の構成を採用することが可能



小型メンブリアクター試験装置



2015年11月より運転研究を開始

→ 実機に向けたエンジニアリングデータを収集中

※この成果は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のプロジェクト「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」の委託事業の結果得られたものです。

ピュアシリカゼオライト膜

—CO₂分離回収コストの大幅低減を実現へ—

耐水蒸気性とCO₂高速透過性を有する新規ピュアシリカゼオライト膜の開発

近年、天然ガスやバイオガス等のエネルギー資源から不純物であるCO₂を除去する手法として、ゼオライト膜を用いた膜分離法が注目されている。現在検討されているゼオライト膜は、CO₂透過速度が小さい、もしくは水蒸気の吸着によって細孔が閉塞するため、除湿装置との組み合わせが必要になり、エネルギー消費量の増加と装置の大型化が問題となる。

耐水蒸気性とCO₂高速透過性を両立できるゼオライト膜を開発することが出来れば、除湿装置が不要となるとともに装置の小型化・運転コストの低減が実現できるため、CO₂分離回収コストの大幅低減が期待できる。

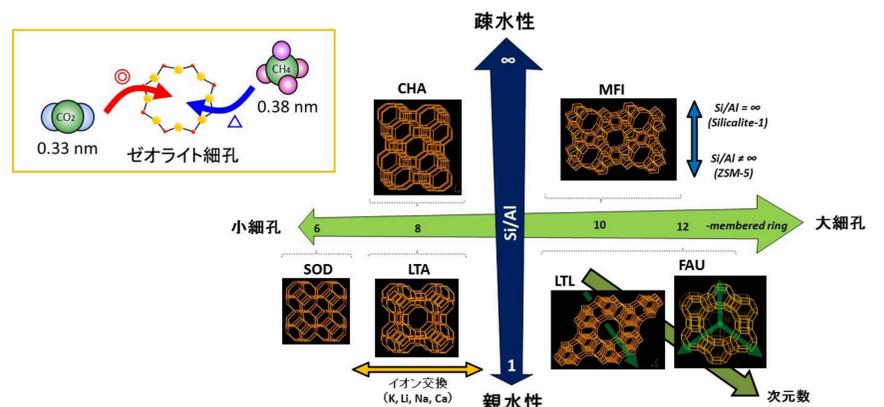
CO₂分離膜の種類

| ガス分離膜 | 有機膜 | | 無機膜 | |
|----------------------|-------------------------------|-------------------|-----------------------------|---------------------|
| | 高分子膜 (ポリイミド系) | 分子ゲート膜 (促進輸送膜) | ゼオライト膜 (アルミノシリケート型; 従来品) | ゼオライト膜 (ピュアシリカ型) |
| CO ₂ 透過速度 | △ | △ | ○ | ◎ |
| CO ₂ 選択率 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐水蒸気性 | △ (水による膨潤) | ○ (水蒸気が必要) | △ (高Si/Al比の場合) | ○ |
| 耐環境性 | △ (CO ₂ による可塑性) | △ (運転温度に制限あり) | ○ (耐熱性に優れる) | ○ (耐酸性・耐熱性に優れる) |
| 製膜コスト | ◎ | ○ | △ → ○* | △ → ○* |
| 付帯設備 | 除湿装置 | 加湿装置 | 除湿装置 | — |

*実用化時

ゼオライト膜は、「透過速度」、「選択率」、「耐環境性」のバランスに優れている

ゼオライト膜の選定



200種類以上の「型」の中から、吸着性と拡散性に優れた構造を選定

ゼオライトの分類と特徴

アルミノシリケート型(従来品)

構成元素
Si, O, Al, 陽イオン (Na, K)

特徴
極性分子との高い親和性 (H₂O)
耐水熱安定性に乏しい

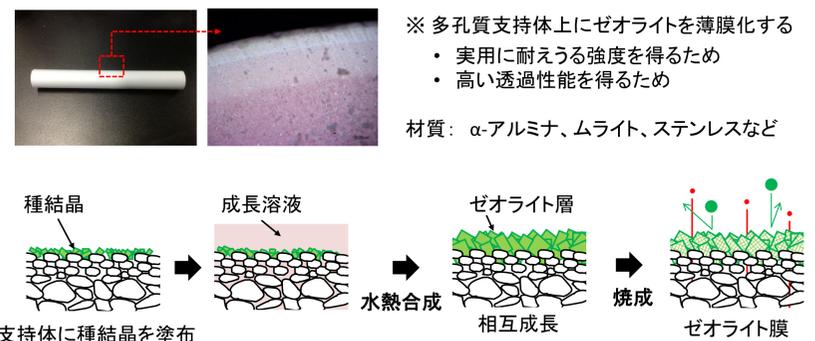
ピュアシリカ型

構成元素
Si, O

特徴
分子拡散性に優れる
耐水熱安定性に優れる

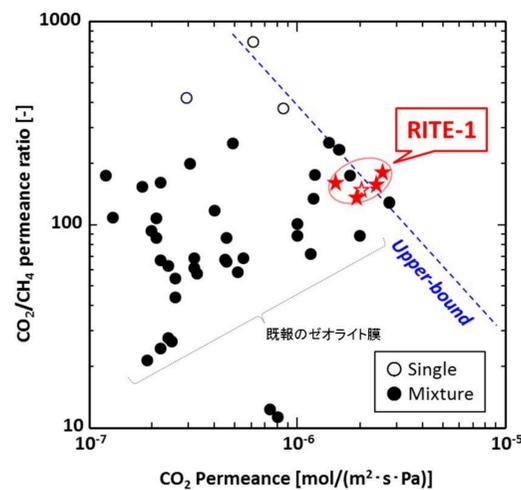
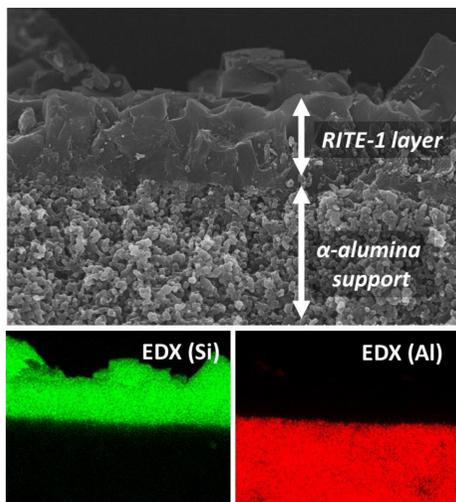
ピュアシリカゼオライト膜は、「耐水蒸気性」と「CO₂高速透過性」が期待できる

ゼオライト膜の調製

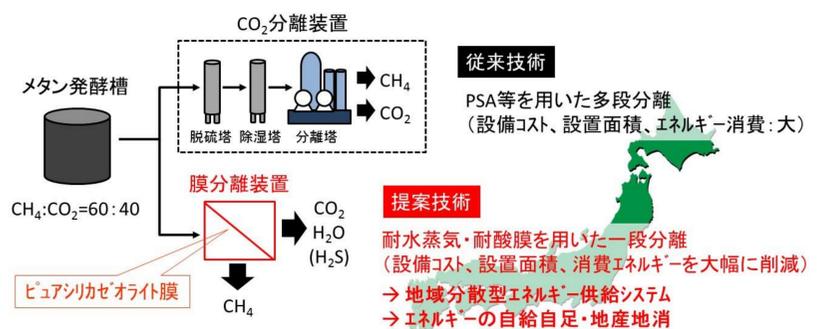


調製条件を最適化することによって、緻密なゼオライト層を形成させる

RITE-1膜(ピュアシリカゼオライト膜)の分離性能



(展開例) バイオガスの精製



RITE-1膜(ピュアシリカゼオライト膜)は、世界トップクラスの「CO₂分離性能」を有する

細孔内充填型Pd膜の開発

— 分離膜の低コスト化・高耐久化に貢献 —

Pd膜による水素の分離精製

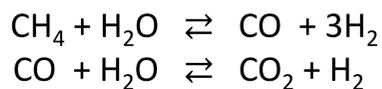
水素社会を実現させるためには、水素供給ステーションなどの水素インフラの整備が必要である。近年、水素を高効率で分離・精製可能なPd系膜を用いたメンブリアクター(膜反応器)の開発が進んでいる。既存技術であるPSAを用いる水素製造法は、多段階行程で大掛かりな設備が必要であるが、メンブリアクターを用いることで装置を簡略化・コンパクト化できるものと期待されている。RITEでは、Pd系メンブリアクターの実用化に向け、低コストかつ高耐久性を有するPd膜の研究開発に取り組んでいる。

Pd膜の特徴と用途展開

パラジウム(Pd)は、水素を吸収・拡散する能力を有する
→ 薄膜化することによって、**水素分離膜**として利用可能

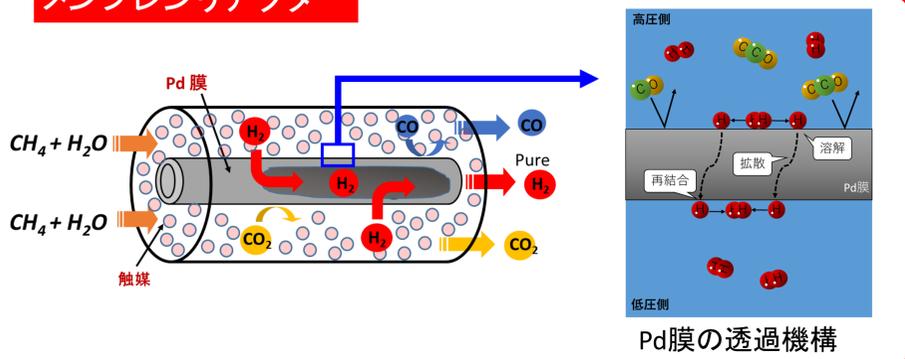
(展開例)

メタンの水蒸気改質



(平衡反応)

メンブリアクター



Pd膜の透過機構

生成した水素を選択的に引き抜くことによって、
反応が促進される(平衡シフト効果)

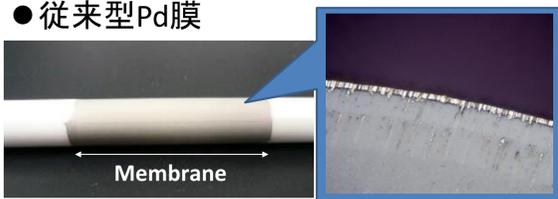
主なPd系水素分離膜の種類

| | 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) | 細孔内充填型 |
|-------|-----------|------------------------------------|------------------------------|
| コスト | × | ○ | ◎ |
| 耐水素脆性 | ○(厚膜) | × | ○ |
| 耐熱性 | ○ | × | ○ |
| 飛翔物耐性 | ○ | × | ◎ |
| 合金耐性 | × | × | ○ |
| その他 | | ・実用化試験段階 ・高水素選択性 ・多元系合金膜作製容易 | ・Pd使用量低減可能 ・細孔内に緻密な膜形成が可能 |

細孔内充填型Pd膜は**低コストかつ高耐久性**

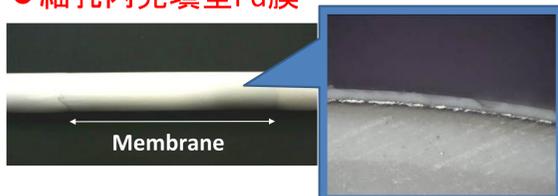
新規開発した細孔内充填型Pd膜の構造と性能

● 従来型Pd膜



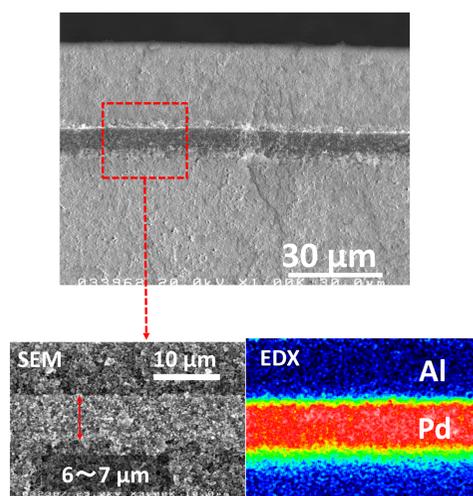
➢ 支持体表面上にPd層形成

● 細孔内充填型Pd膜



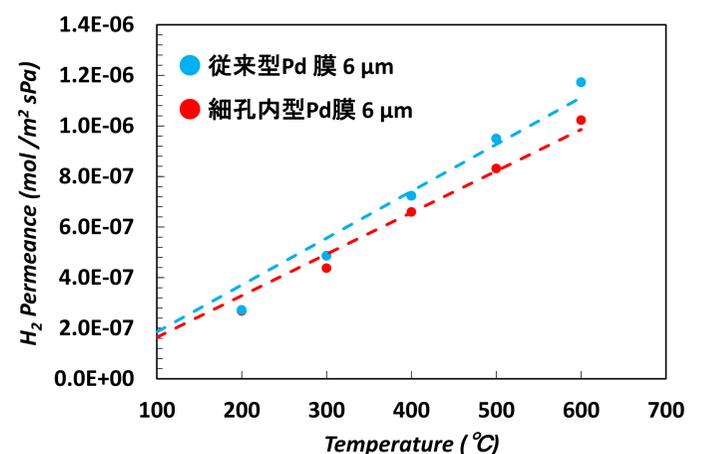
- 支持体内にPd膜を形成
- Pd使用量: 表面型Pd膜の**1/3**
- 30 cm支持体への製膜可能
- Pd層深さを15 – 60 μmまで制御可能

● 細孔内充填型Pd膜のSEM/EDX



➢ アルミナ細孔内部にPd層形成

● 従来型Pd膜との比較



RITE-細孔内充填型Pd膜

- ・高水素選択性($\text{H}_2/\text{N}_2 = \infty$)
- ・Pd使用量**1/3**で従来型Pd膜と同等の性能

産業化戦略協議会

—メーカーとユーザー企業のビジョンの共有化、共同研究の企画・立案を図る—

無機分離膜・支持体メーカー、ユーザー企業等の企業会員が連携し、メーカーとユーザー企業のビジョンの共有化及び共同研究の企画・立案等を推進し、革新的環境・エネルギー技術の早期の実用化・産業化を目指します。

主な活動内容

- 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**ニーズ・シーズマッチング**、**ロードマップ策定**等のための**研究会**

研究会参加希望メンバーで、半年間にわたりニーズとシーズの観点から協議して次の3つのテーマ別研究会の設置を決定、活動を開始。

「CO₂分離」、「水素製造」、「共通基盤(信頼性評価等)」

* 知財合意書を締結して知的財産権に十分配慮しながら、実用化に向けた本質的な議論・検討を推進

- ② 研究会の検討結果に基づく、**国費事業等**の企画・立ち上げ
- ③ 研究部門への**研究員派遣**(有償/無償)受け入れ
- 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
 - ・アドバイザー等の講演
 - ・会員、センター研究部門からの話題提供
- ⑥ 会員向け**ニーズ・シーズ情報**の提供

会員企業: 16社 (2016. 12. 1現在)

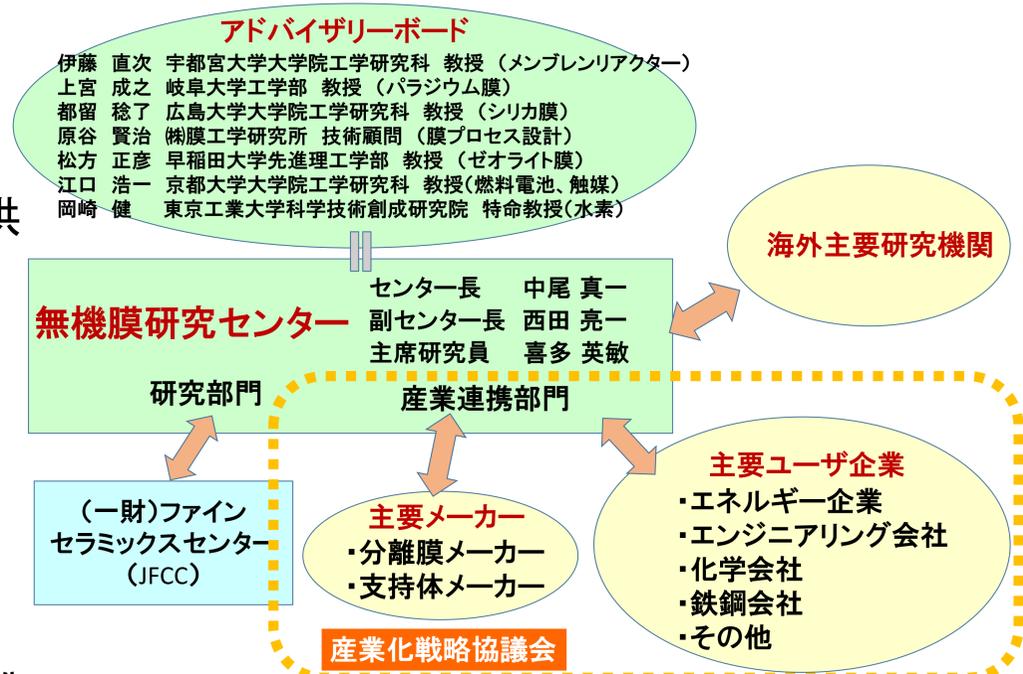
会長: 大阪ガス 久徳顧問

分離膜・支持体メーカー

京セラ、住友電工、日本特殊陶業、日立造船

ユーザー企業

旭化成、旭硝子、岩谷産業、大阪ガス、川崎重工業、神戸製鋼所、JFEスチール、千代田化工建設、DIC、東京ガス、日揮、日本ゼオン



お問合せ先

(公財)地球環境産業技術研究機構 無機膜研究センター 西田、中野

TEL: (0774)95-5096 e-mail: mukimaku@rite.or.jp