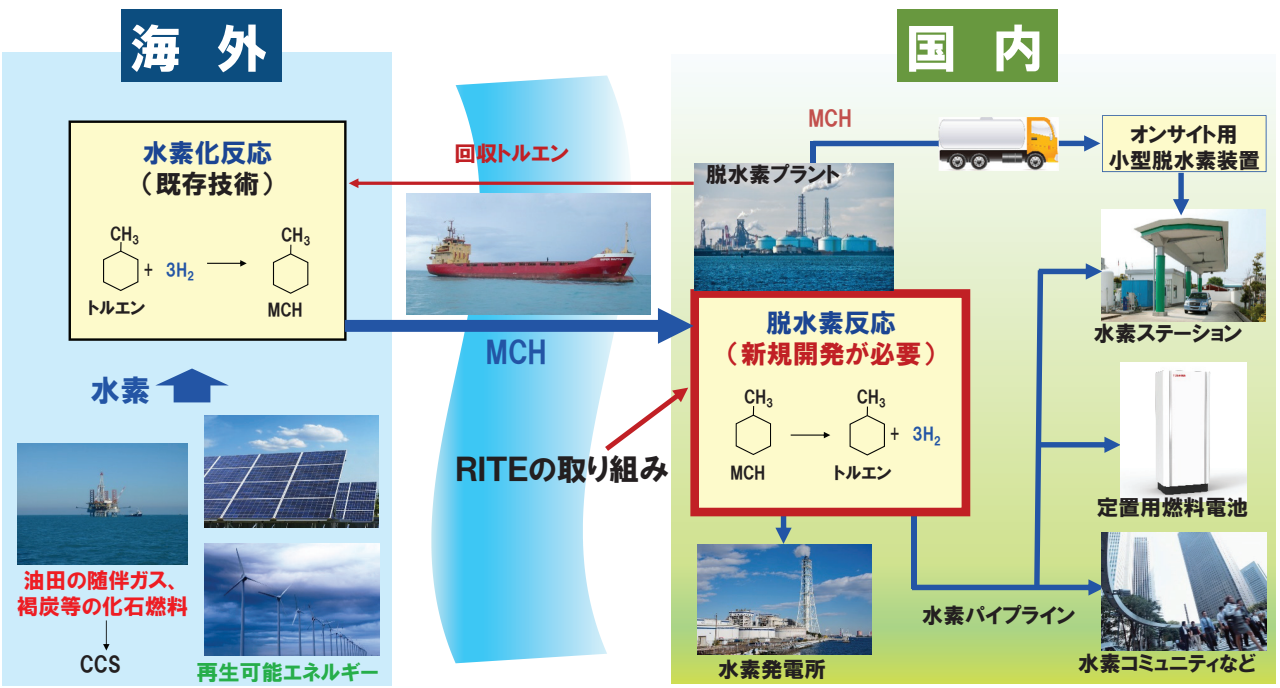
水素社会構築に向けたMCH脱水素メンブレンリアクターの実用化検討
ー水素社会構築への貢献ー

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（MCH）は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

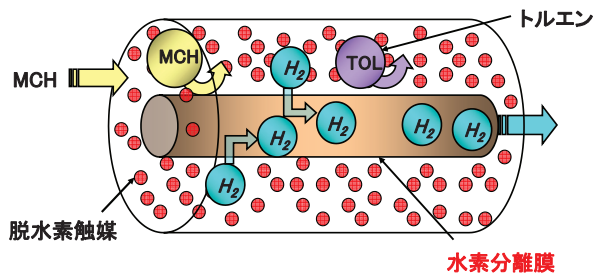


海外で製造した水素を、メチルシクロヘキサン（MCH）にして日本へ輸送し、日本で脱水素することで、効率的な水素の貯蔵搬送を行ないます。これにより、常温常圧での体積を約500倍に圧縮することができます。

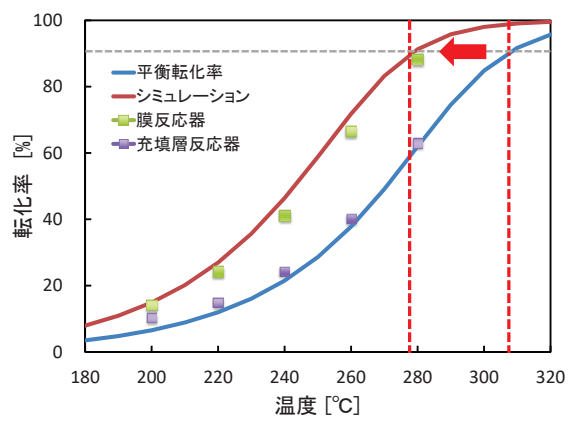
水素キャリアとしてMCHを用いると、常温常圧で石油と同等に扱うことができるため、海外からの輸送はタンカー等の既存インフラを用いることができます。

脱水素装置がよりコンパクトで効率的にできれば、都市部の中規模水素用途までMCHで輸送できるようになります。

RITE技術 効率的脱水素プロセスを実現するメンブレンリアクター（MR）



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



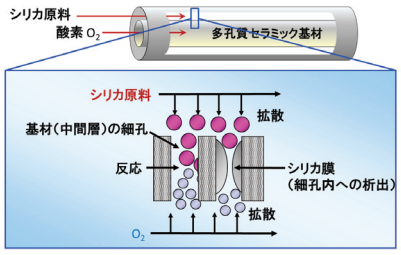
反応温度の低減を確認

（約 310→280 ℃ @転化率 90 %）

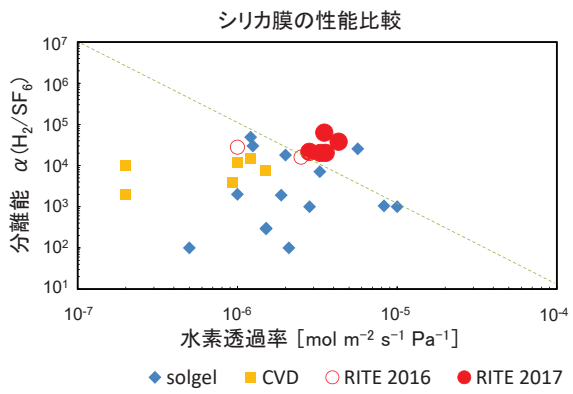
CVDシリカ膜とメンブレンリアクター： 脱水素プロセスのコンパクト化、高効率化が可能

CVDシリカ膜

RITE技術 水素選択分離シリカ膜の製膜技術

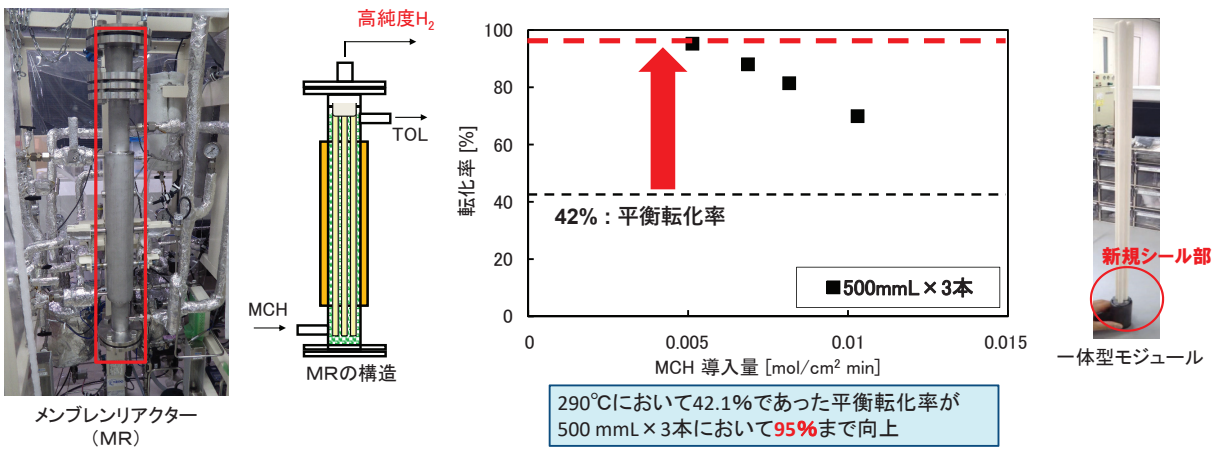


対向拡散CVD法は、分子サイズの細孔を均一に製膜できます。



RITEでは、世界トップレベルの特性の膜が得られています。

メンブレンリアクター試験装置と一体型シリカモジュール



290℃において42.1%であった平衡転化率が500 mmL×3本において95%まで向上

500mmL×3本からなるメンブレンリアクター試験装置を作製し、転化率が向上することを実験的に確認するとともに、シリカ膜を金属接合できる一体型モジュールの作製にも成功しました。

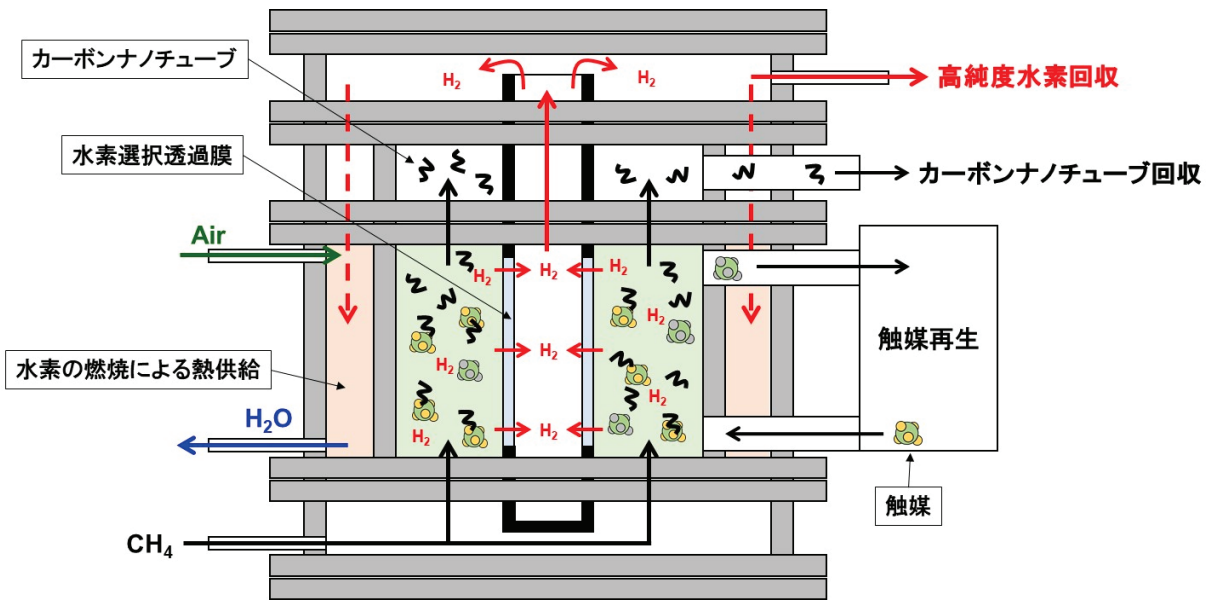
※この成果は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）のプロジェクト「水素利用等先導研究開発事業／エネルギーキャリアシステム調査・研究／水素分離膜を用いた脱水素」の委託事業の結果得られたものです。

メタン直接分解によるCO_2フリー水素製造技術に関する検討
ー低コスト水素製造への挑戦ー

水素社会の実現には、水素を低コストで製造する技術開発が必要です。長期的に安定して供給が可能なメタンを用いた水素製造は水蒸気改質が主流ですがCO_2を発生します。RITEではこれまで蓄積してきた膜分離技術を活用してメタンを直接分解し、水素と高付加価値なカーボンを精製し、水素製造コストを低減する研究開発に取り組んでいます。

膜反応器を用いた水素製造技術

膜反応器を用いたメタンの直接分解のイメージ

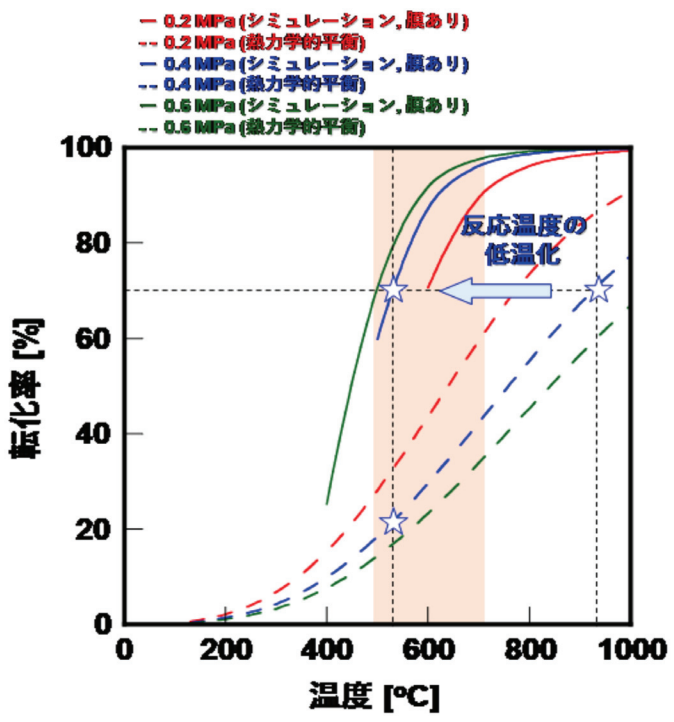


シェールガス革命以降、長期に亘る安定供給と低コスト化の可能性が見込めるメタンに着目し、水素製造時（メタンを熱分解（$CH_4 \rightarrow C$（固体）$+ 2H_2$））に得られる副産物（カーボンナノチューブ）で、水素の低コスト化を狙います。

反応に必要な熱に、生成した水素の一部（約13%）を利用することで、CO_2のゼロエミッション化も可能です。

RITE技術

水素製造プロセスにおける膜反応器の期待効果

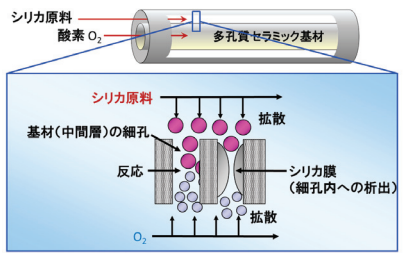


膜反応器を適用すると、転化率の向上と、反応温度が低下し、触媒などの長寿命化が期待できます。

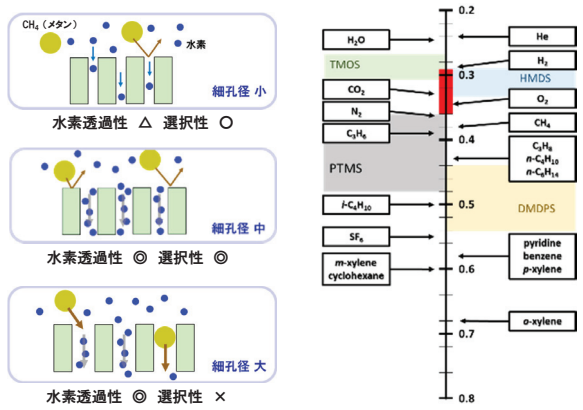
水素選択分離膜の開発と触媒・膜反応器の開発

水素選択分離膜の開発

RITE技術 **シリカ膜の製膜技術**

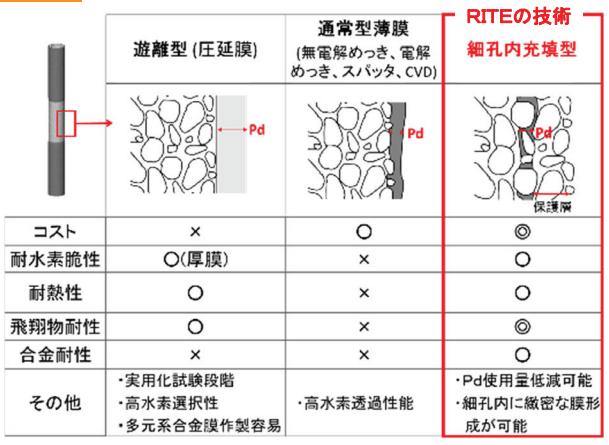


対向拡散CVD法は、分子サイズの細孔を均一に製膜できます。



シリカ膜は、材料選定等による細孔径サイズの制御が可能です

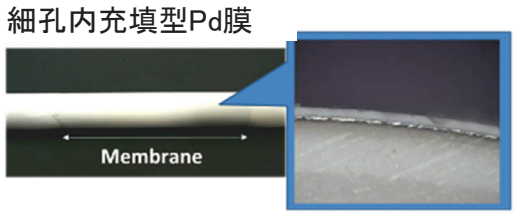
RITE技術 **パラジウム膜の製膜技術**



	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）	RITEの技術 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	・高水素透過性能	・Pd使用量低減可能 ・細孔内に緻密な膜形成が可能

細孔内充填型は、Pd上への炭素析出を抑制し、高耐久が期待できます。

細孔内充填型Pd膜

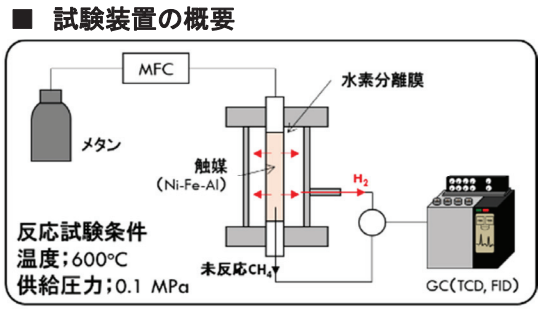


Pd使用量1/3で通常型薄膜と同等の性能を確認しています。

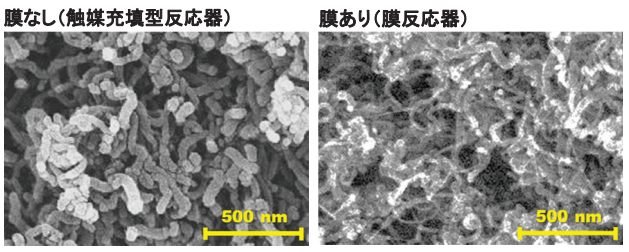
触媒・膜反応器の開発

膜反応器を適用した反応試験

■ 試験装置の概要



■ 反応試験終了後の触媒（SEM像）



簡易な試験にて
・**膜反応器の水素精製量が増加**すること
・**導電性の高い固体カーボン**が得られること
を確認しました。

※この事業は、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／炭化水素を活用した低二酸化炭素排出の水素製造技術調査研究／膜反応器を用いたメタン直接分解によるCO_2フリー水素製造技術」の委託事業です。

RITE
Research Institute of Innovative Technology for the Earth

CO_2を有効利用したメタノール合成に関する技術開発

ー膜と触媒の組み合わせによる高効率CO_2有効利用ー

地球温暖化の原因のひとつといわれるCO_2の大幅削減は世界的に重要な課題です。そのために発生するCO_2に対する対策であるCCUS（Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage）が重要視されています。

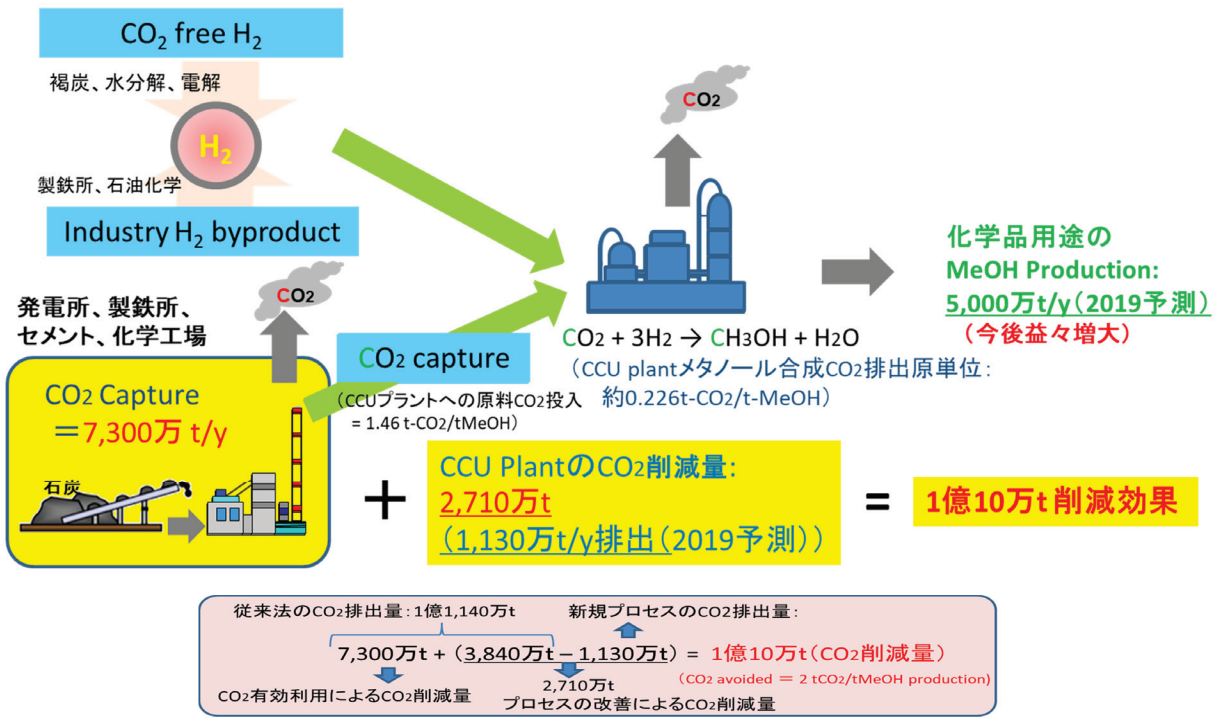
CO_2有効利用技術は様々ありますが、RITEではそのひとつとしてCO_2を原料としたメタノール合成（MeOH）に着目し、これまで蓄積してきた無機系分離膜の技術を十分に活用し、「膜」と「触媒」を組み合わせたメンブレンリアクターの開発に取り組んでいます。

CO_2を原料としたメタノール（MeOH）合成

＜各種化合物のCCU適用可能性＞

	LNG（メタン）	ギ酸	メタノール	DME	エチレン	FT合成（ガソリン、軽油など）
化学式	CH_4	HCOOH	CH_3OH	CH_3OCH_3	C_2H_4	C_4~C_{10} C_{10}~C_{20}
ハンドリング沸点	常温で気体 −161.5°C	液体 100.75°C	液体 64.6°C	液体 −25°C	常温で気体 −104°C	液体 30~220°C 180°C~350°C
開発状況	実証レベル	ラボレベル	実証レベル	実証~商用レベル	ラボレベル	ベンチレベル 事例あり
現在の市場規模	3~4兆m^3 (世界) 7,700万t (2011、日本)	62万t	7,700万t* (2016) 1億t(2020)	423万t (2015)	1.8億t (2017)	800~1,000 B gallons
CO_2利用による製造コスト	2,496~5,593€/t	1,524€/t (組成的には反応で水ができない)	1,317~2,312€/t	不明 (メタノールから製造可能)	不明	不明
CO_2削減ポテンシャル	2030年削減ポテンシャル 40~650億m^3/y (ICEF試算)	>3億t/y GCCSI (100~300万tの試算もある)	>3億t/y GCCSI CO_2固定ポテンシャル≒1億t/y (世界, 化成品用途)	不明 (中国で2020年までに生産能力2,000万tまでの増大計画)	5.3億t 2015年市場規模1億7,000万t相当	2030年削減ポテンシャル 燃料：7,000万~2.1億t (ICEF試算)

＊；燃料、化学品原料などトータルの市場規模



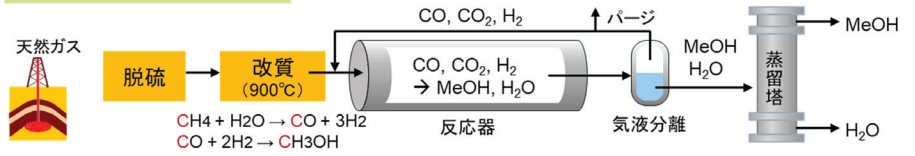
CO_2からMeOH合成への親水性ゼオライト膜メンブレンリアクターの適用

＜従来の合成法における課題と解決策＞

技術開発課題:

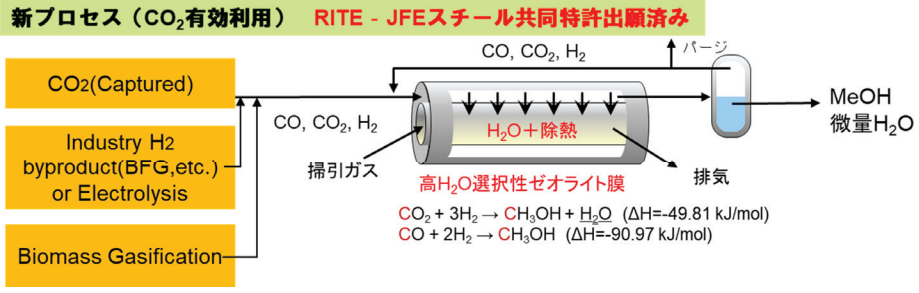
- CO_2からのMeOH合成への親水性ゼオライト膜メンブレンリアクターの適用

従来技術（化石燃料由来）



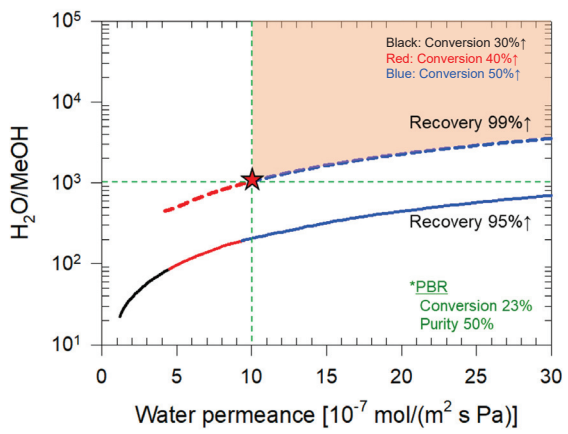
反応工程が複雑（高圧反応、多段プロセス）・エネルギー消費量大

新プロセス（CO_2有効利用） RITE - JFEスチール共同特許出願済み



従来のCO_2水素化メタノール合成法	解決策
・CO_2の転化率が低い（熱力学的平衡制約）⇒高圧反応（原料ガスの圧縮）、原料リサイクル比大	①生成物の系内からの除去（メンブレンリアクター、水凝縮反応器など）⇒平衡シフト効果によるCO_2転化率の向上、低圧反応（装置のコンパクト化・低コスト化が可能） ②高活性触媒の開発
・水の生成による反応阻害、触媒劣化	・耐水性触媒の開発（RITE開発実績あり）
・反応熱の除去（大きな発熱反応） CO_2原料ではCO原料の時の半分程度の発熱量	・反応器形状の工夫（系内からの生成物の除去による徐熱など）
・生成物：水、メタノール、不純物の混合物⇒蒸留工程が必要	・水とメタノールを分離可能な反応器など⇒蒸留工程の省略・簡略化の可能性（省エネルギー化） ・不純物（DME, ギ酸メチルなど）を許容する用途
・原料コストの低減（CO_2回収コスト、水素製造コスト）	①低コストCO_2回収技術との組み合わせ ②安価な副生水素の利用など

＜シミュレーションによる膜の目標性能の決定＞



転化率>50%, 回収率>99%, 純度>95%の達成条件

- ✓ H_2O透過率; 1 x 10^{-6} mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}
- ✓ 選択性（H_2O/MeOH）; >1,050

<計算条件>
SV = 1,000 h^{-1}
反応圧力; 5 MPa, 反応温度; 230°C

＜RITE膜の脱水性能＞

VP；蒸気透過分離（Vapor permeation）
PV；浸透気化分離（Pervaporation）

脱水膜	支持体	供給組成（wt%）	温度（PV or VP）	透過側純度（H_2O wt%）	選択性
RITE膜	Alumina	10/90 (H_2O/MeOH)	105°C (VP)	>99.99	>100,000
		10/90 (H_2O/EtOH)	105°C (VP)	>99.99	>100,000
LTA	Alumina	10/90 (H_2O/MeOH)	105°C (VP)	-	5,700
		10/90 (H_2O/EtOH)	105°C (VP)	-	>30,000
T	Alumina	10/90 (H_2O/EtOH)	70°C (PV)	-	2,200
CHA	Alumina	30/70 (H_2O/MeOH)	70°C (PV)	94.28	37
		5/95 (H_2O/EtOH)	70°C (PV)	99.81	10,200
FAU	Glass	10/90 (H_2O/EtOH)	70°C (PV)	-	9,700

RITEが開発した脱水膜は高い性能を発揮する

※この事業は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）のプロジェクト「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_2有効利用技術開発」の委託事業です。

RITE Research Institute of Innovative Technology for the Earth

産業化戦略協議会

ー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・立案を図るー

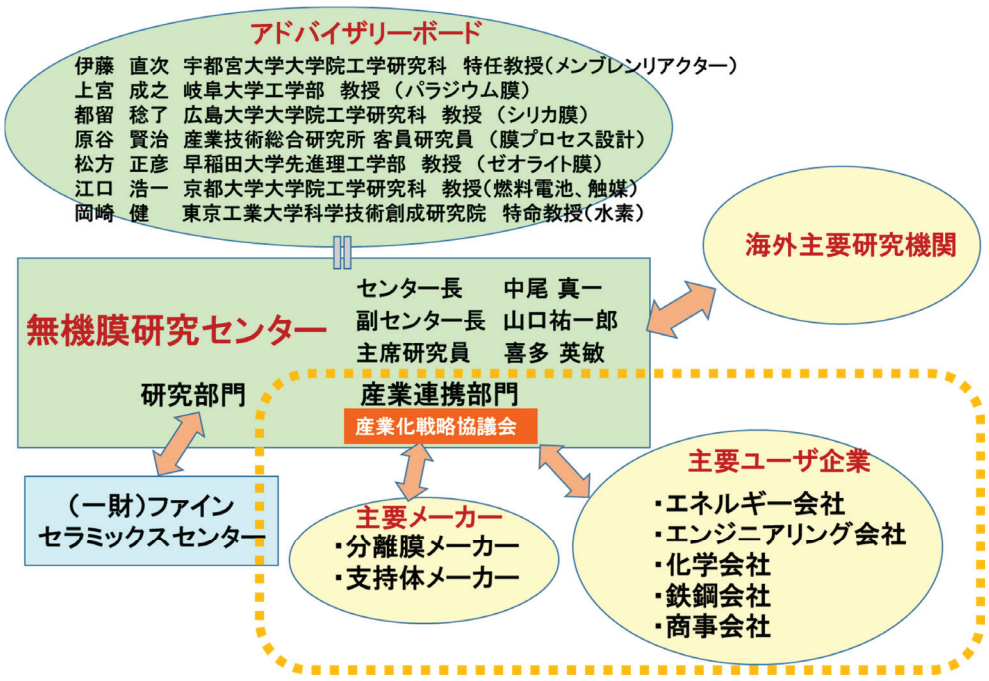
無機分離膜・支持体メーカー、ユーザー企業等の企業会員が連携し、メーカーとユーザー企業のビジョンの共有化及び共同研究の企画・立案等を推進し、無機膜を用いた革新的環境・エネルギー技術の早期の実用化・産業化を目指します。

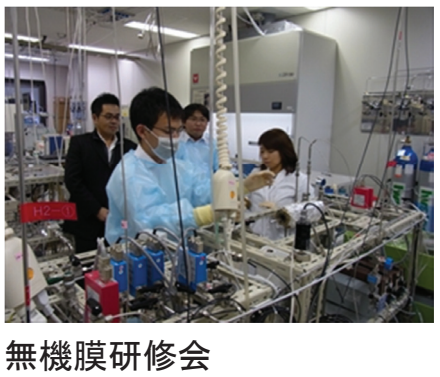
主な活動内容

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活動の実施

テーマ	概　要	会長	参加会員
CO_2分離	無機膜を用いたCO_2分離回収有効利用技術、天然ガス田のCO_2／CH_4分離技術等の早期の実用化を図る	日立造船 白木常務取締役	6社
共通基盤	無機膜の実用化に必要な共通基盤（信頼性評価方法の考案、標準化等を含む）の早期の整備を図る	日揮 保田顧問	7社

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の受け入れ、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 公開シンポジウムの開催（年1回）
⑥ 会員限定セミナーの開催（3～4回開催）
　・アドバイザリーボード等有識者の講演
　・会員、センター研究部門からの話題提供
⑦ 無機膜に関する海外／国内研究機関への調査活動
⑧ 会員向けニーズ・シーズ情報の提供




無機膜研修会
（講義、製膜・評価法の実験等）

海外調査活動（南京工業大学）

公開シンポジウム

会員限定セミナー

会員企業：17社　（2019. 8. 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、日立造船、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、JFEスチール、住友化学、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

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

RITE Research Institute of Innovative Technology for the Earth