

「水素社会に向けた無機膜実用化への取り組み」

本日の発表内容

- ・CVDシリカ膜を用いたMCH脱水素(NEDO 水素利用等先導研究開発事業)
- ・産業化戦略協議会について

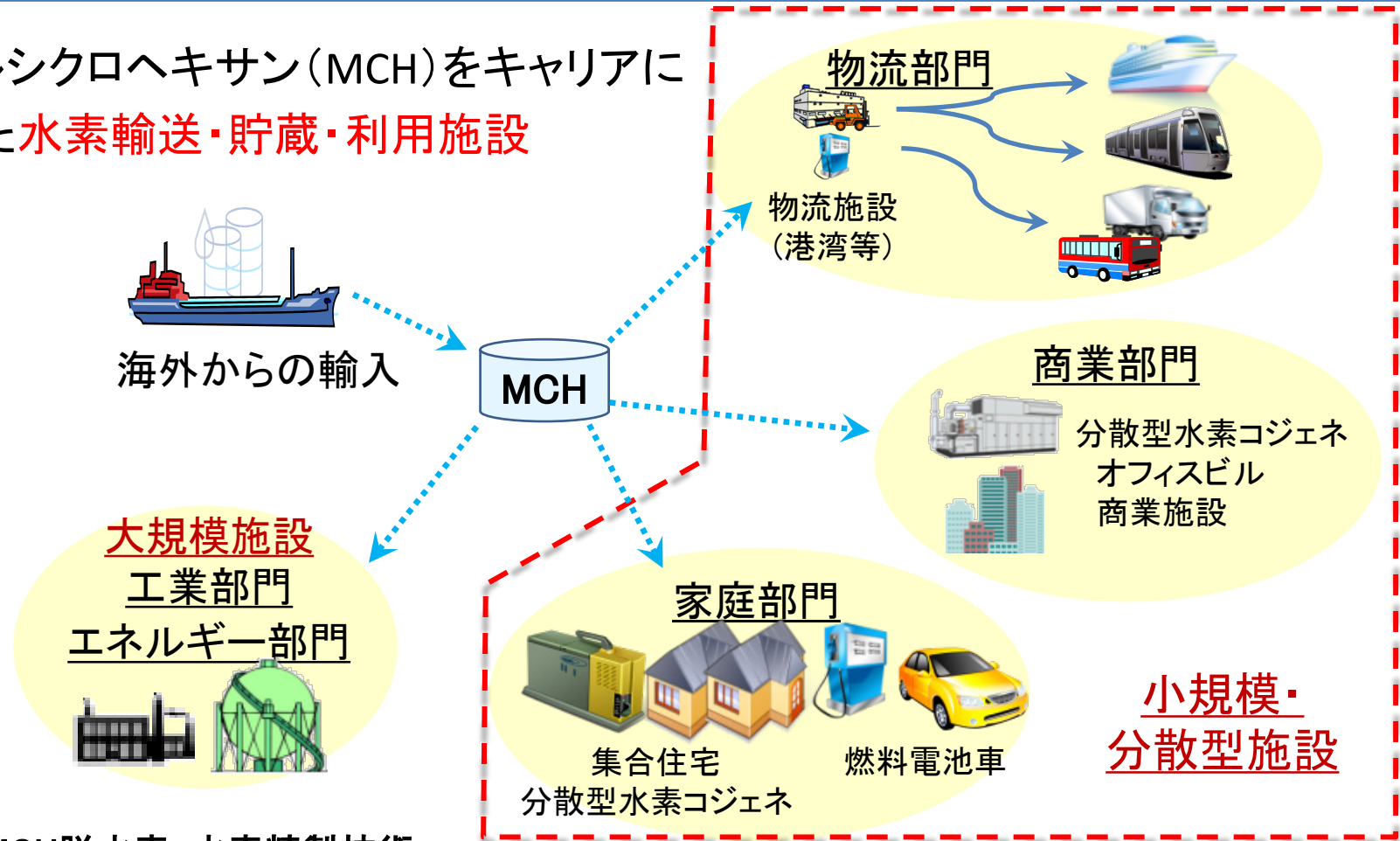
令和元年9月26日

(公財)地球環境産業技術研究機構
無機膜研究センター副センター長
山口 祐一郎



【背景・目的】水素社会の構築に向けて

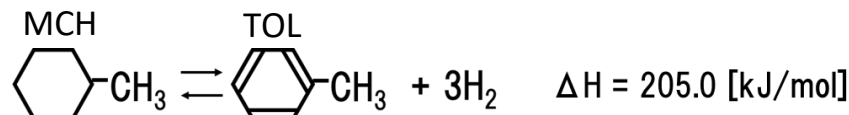
メチルシクロヘキサン(MCH)をキャリアに
用いた水素輸送・貯蔵・利用施設



MCH脱水素・水素精製技術

大規模施設向け: 千代田化工建設が実証試験を完了

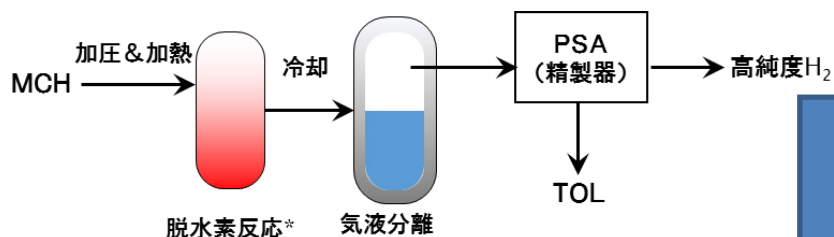
小規模分散型設備向け: 水素分離膜を用いたプロセス(メンブレンリアクター)が有力な候補



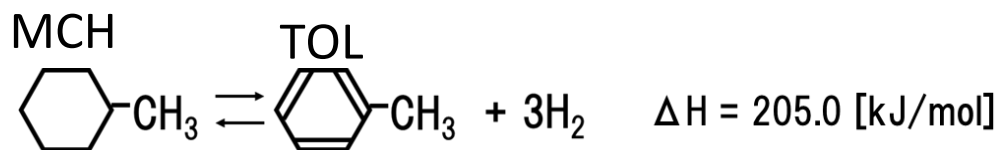
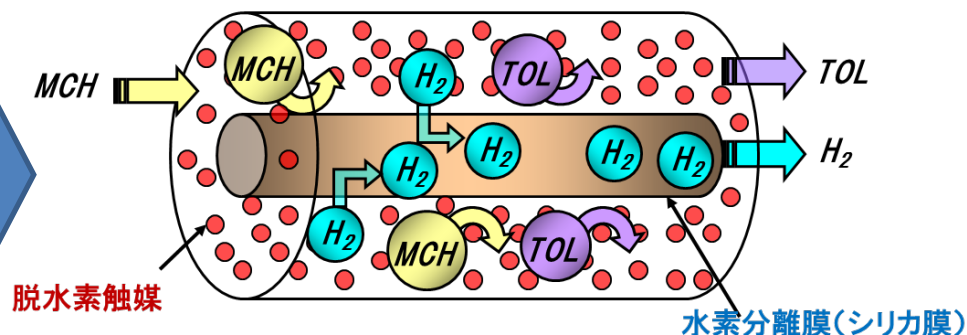
メンブリアクター(MR)による脱水素技術

MCHからの水素製造:「脱水素反応+水素精製」を

膜反応器(MR)1つで同時実現

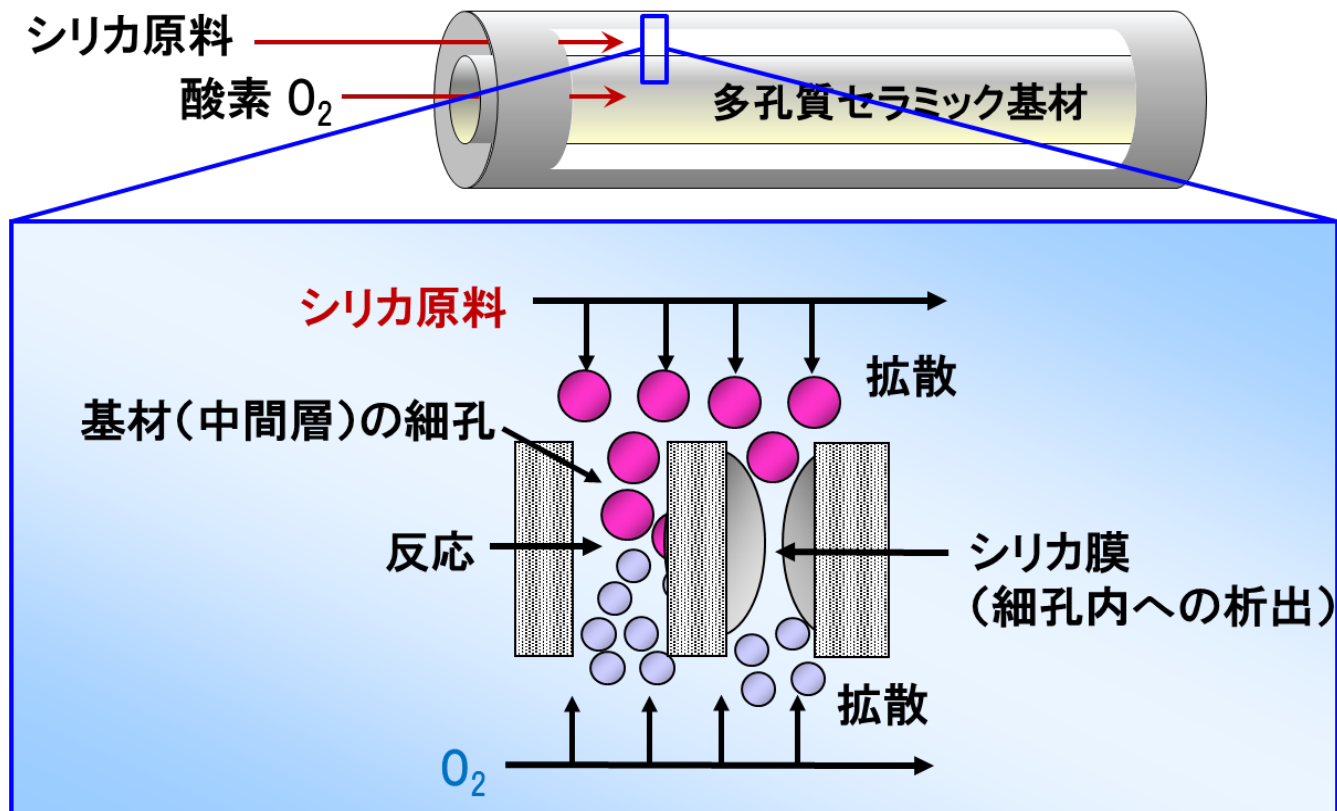


従来法(脱水素反応+PSA)
課題: 大容量、低効率、高コスト



本システムの利点: 装置コンパクト化, 平衡シフト効果(反応温度低温化)、
省エネ化、低コスト化

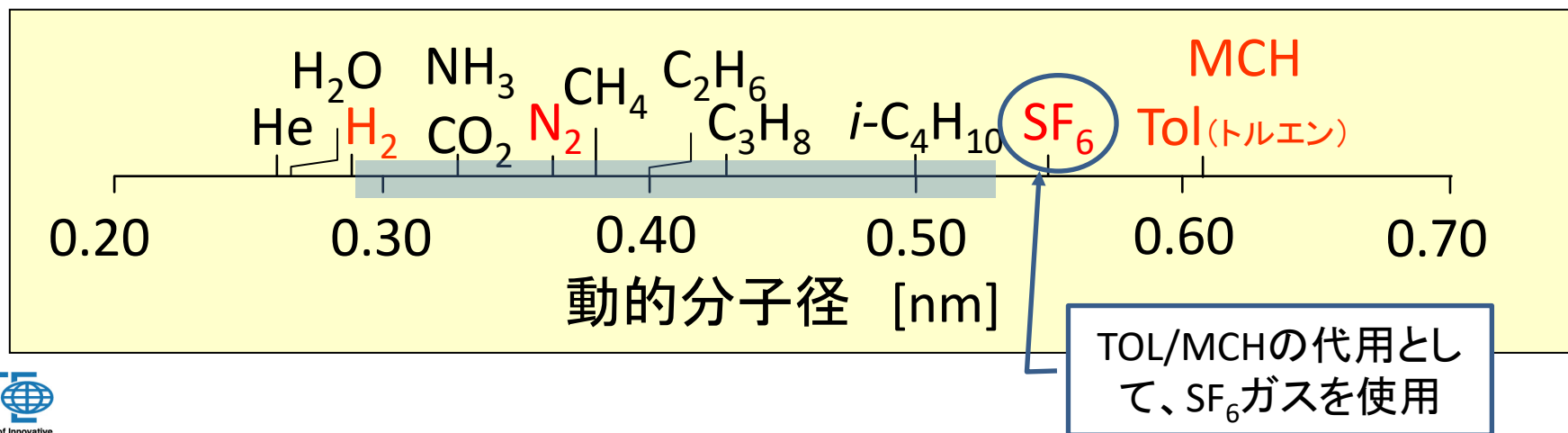
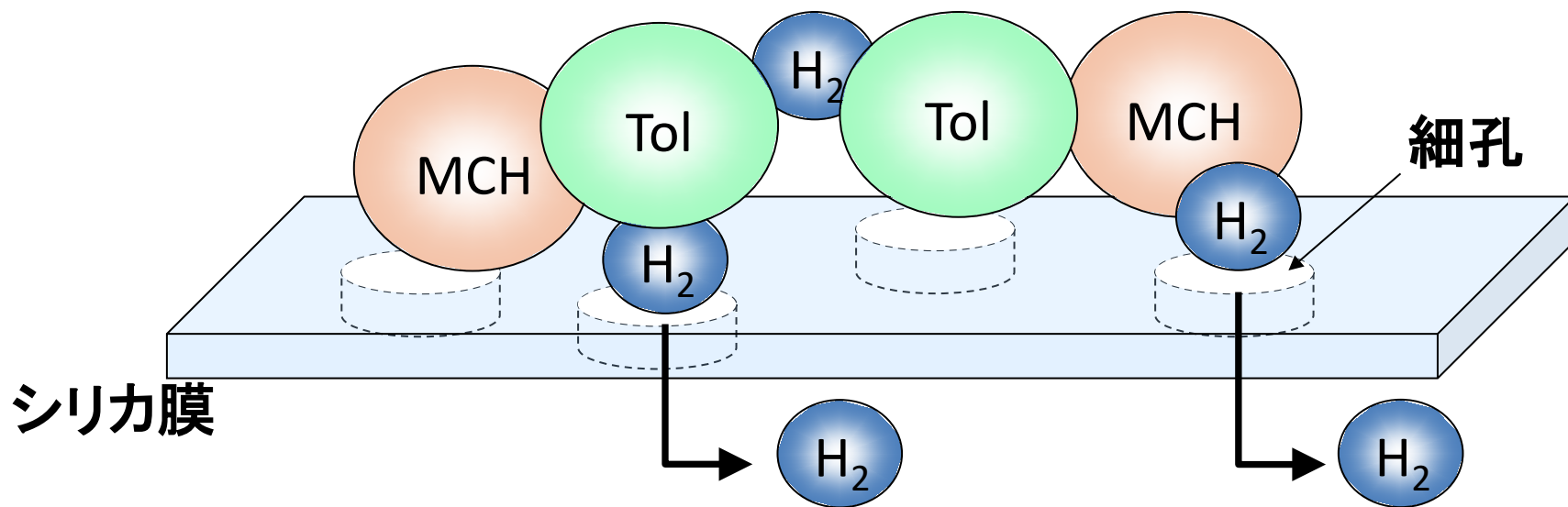
シリカ膜の製膜：対向拡散CVD法



シリカは基材細孔内に形成され、反応は自動的に停止
→ 高性能膜(高透過性、高選択性)が均質かつ再現性よく製膜できる

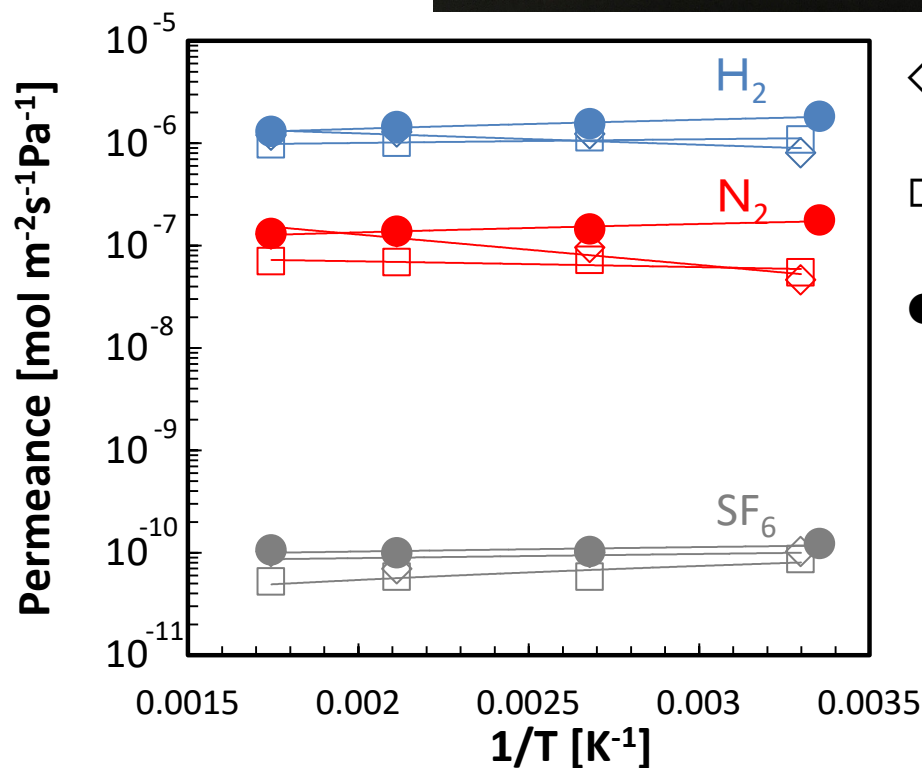
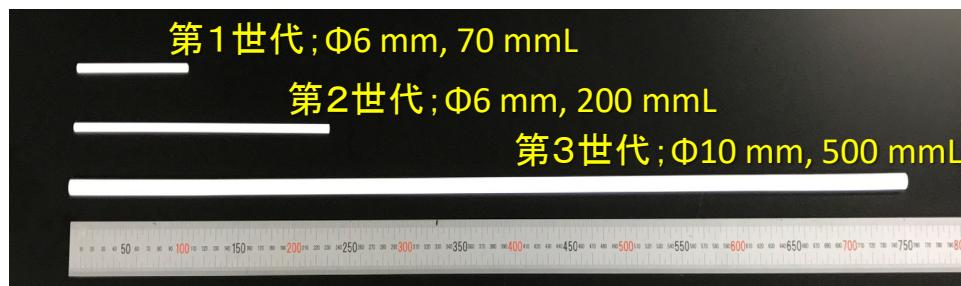
シリカ膜の分子ふるい効果

分子ふるい効果により、 H_2 を通し、Tol(トルエン)/MCHを通さない膜を作製



【結果①】水素分離膜の大面積化

Φ6mm 70 mmLから
Φ10mm 500 mmLへ

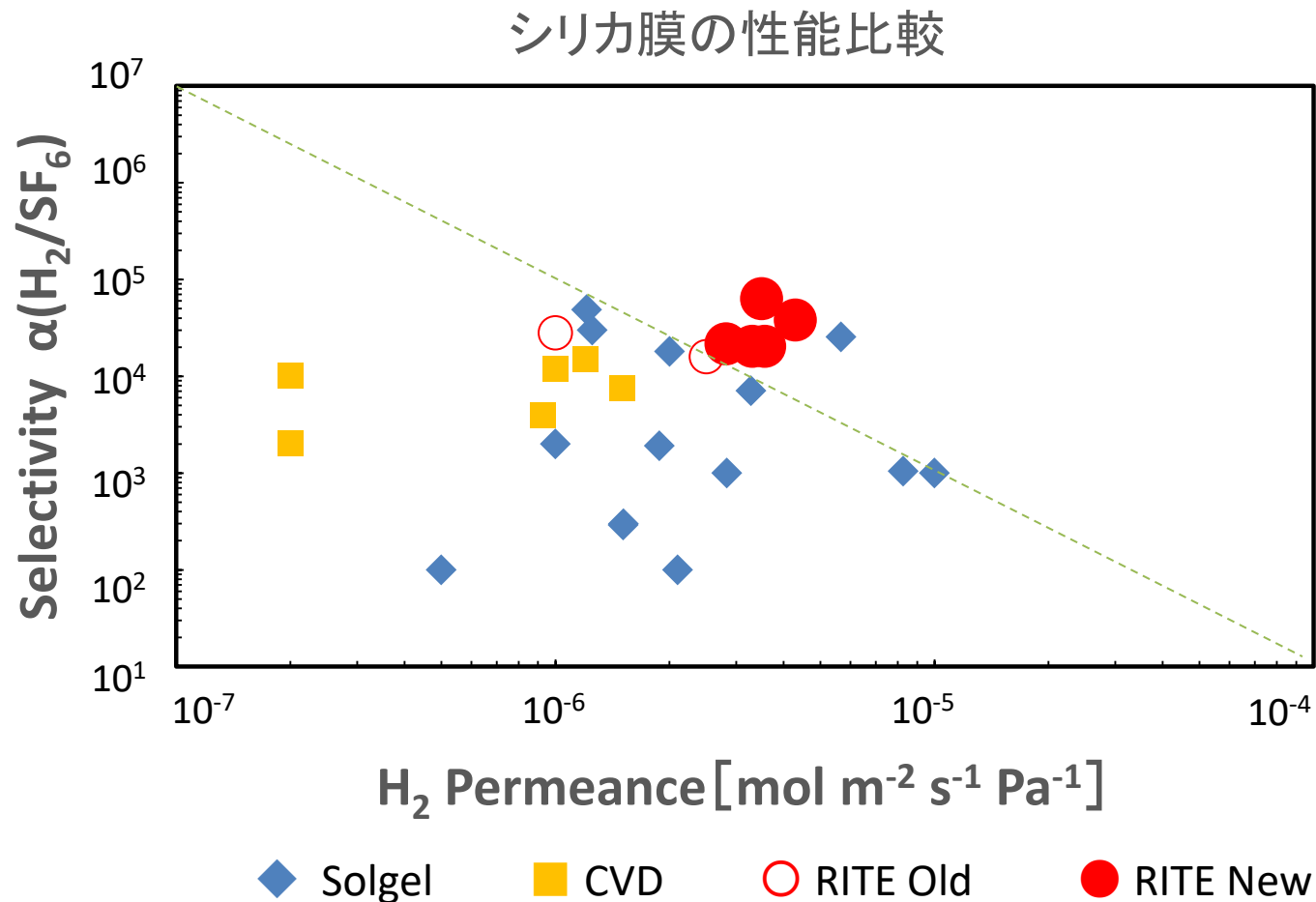


- ◇ 70 mmL (Φ6 mm)
- 200 mmL (Φ10 mm)
- 500 mmL (Φ10 mm)

※ 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

【結果②】 世界トップレベルの特性を有するシリカ膜

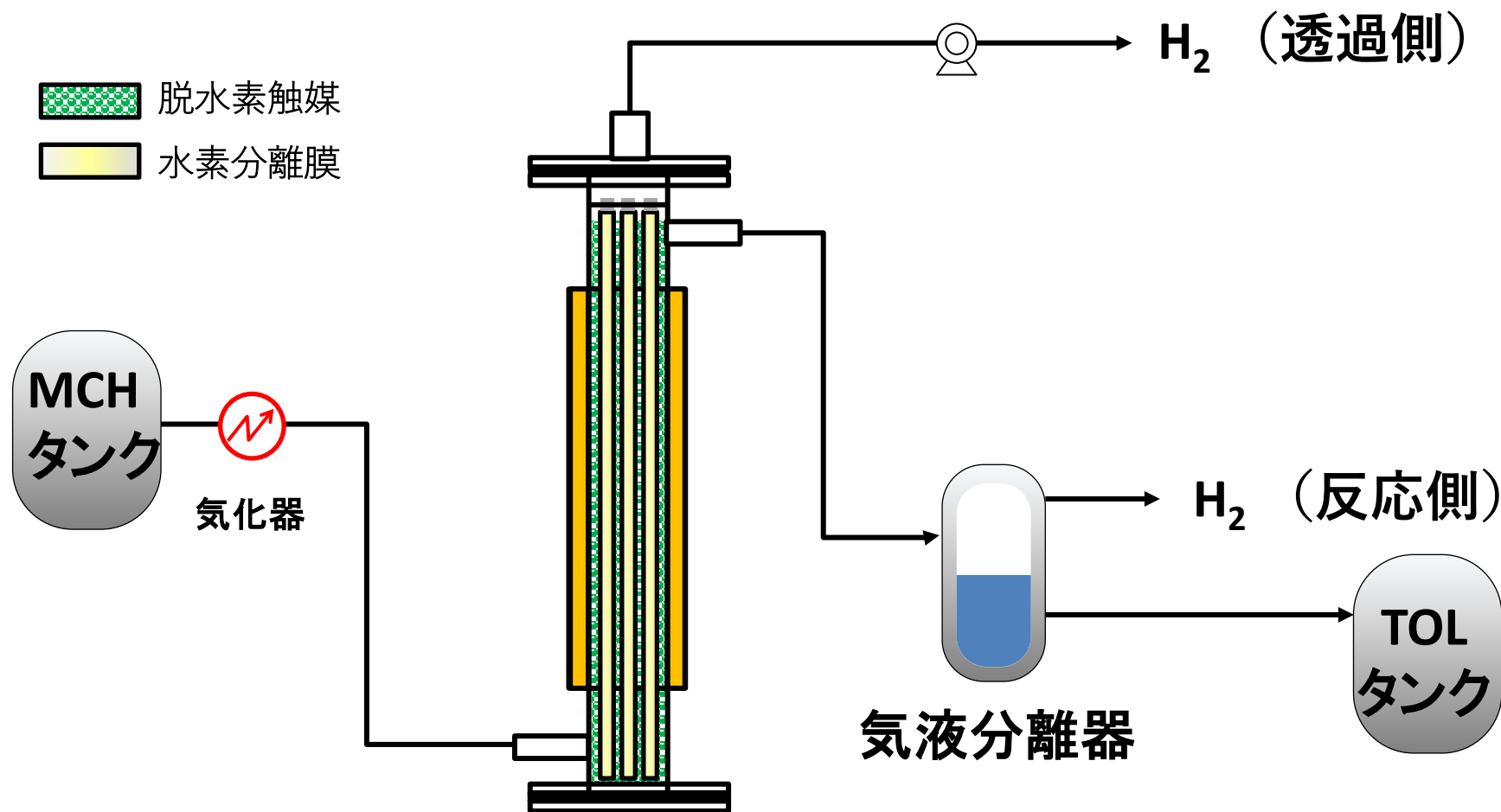


● 水素透過率 @300℃
 $3.5 \times 10^{-6} [\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$

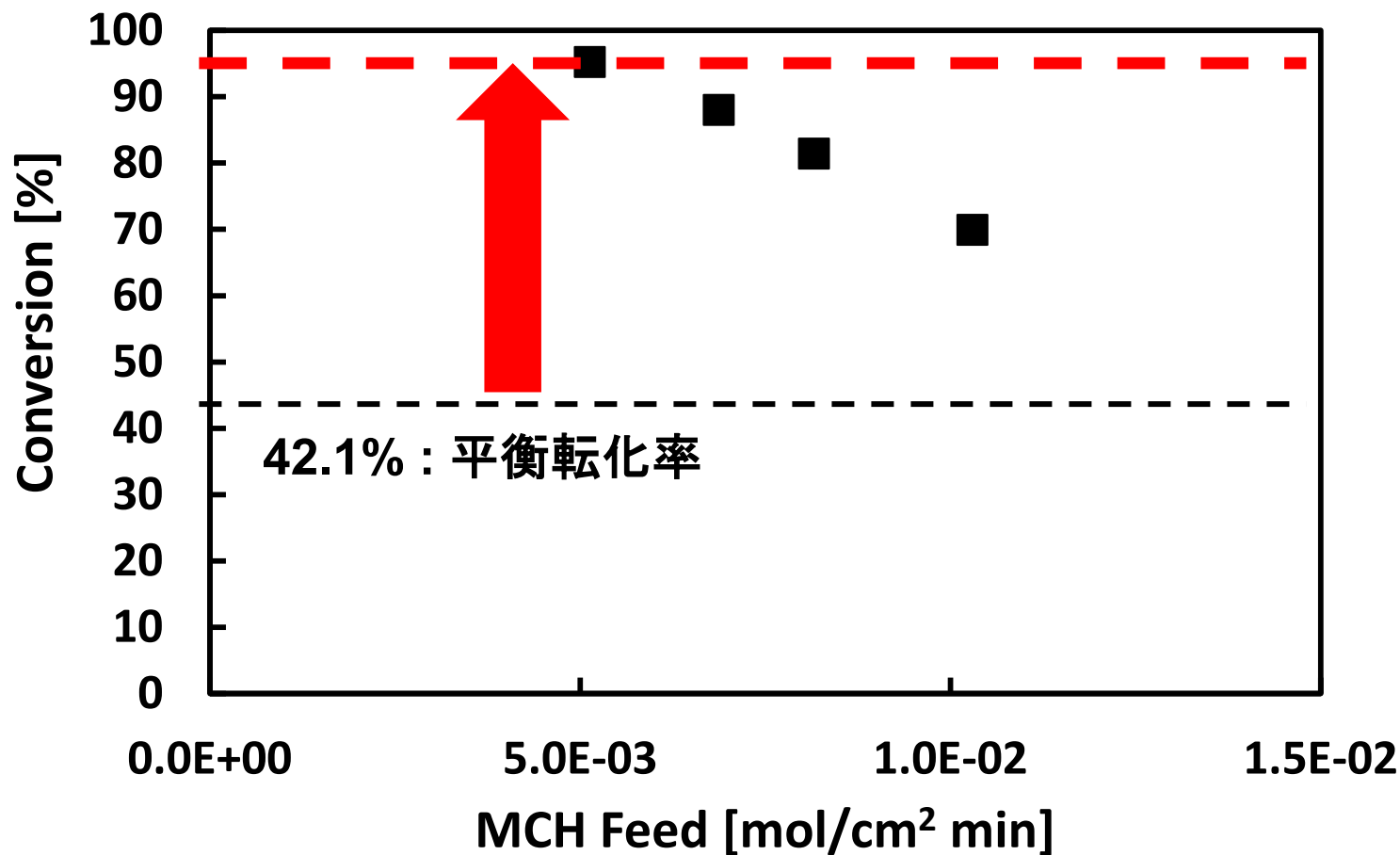
● 水素分離能 $[\text{H}_2/\text{SF}_6]$
64,000

【結果③】 MR装置 (500 mmL × 3本)

MR装置のフロー図

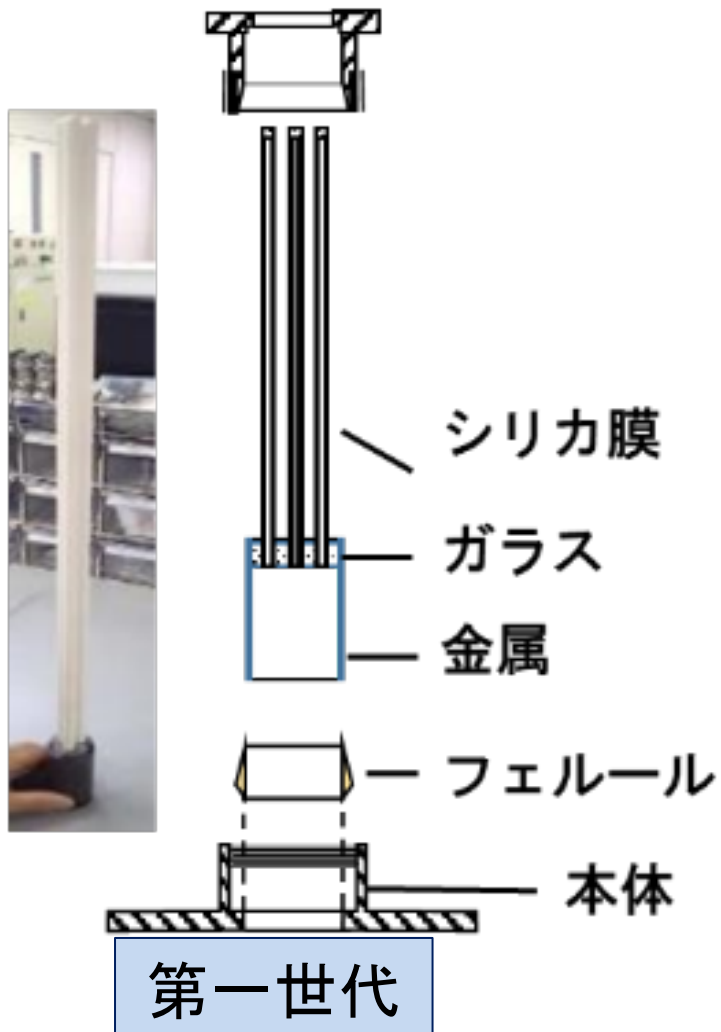


【結果③】 MR装置(500 mmL × 3本)

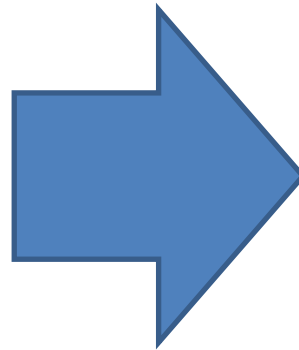


300°Cにおいて42.1%であった平衡転化率が**95%**まで向上した

【結果④】 実用的モジュール構造の開発



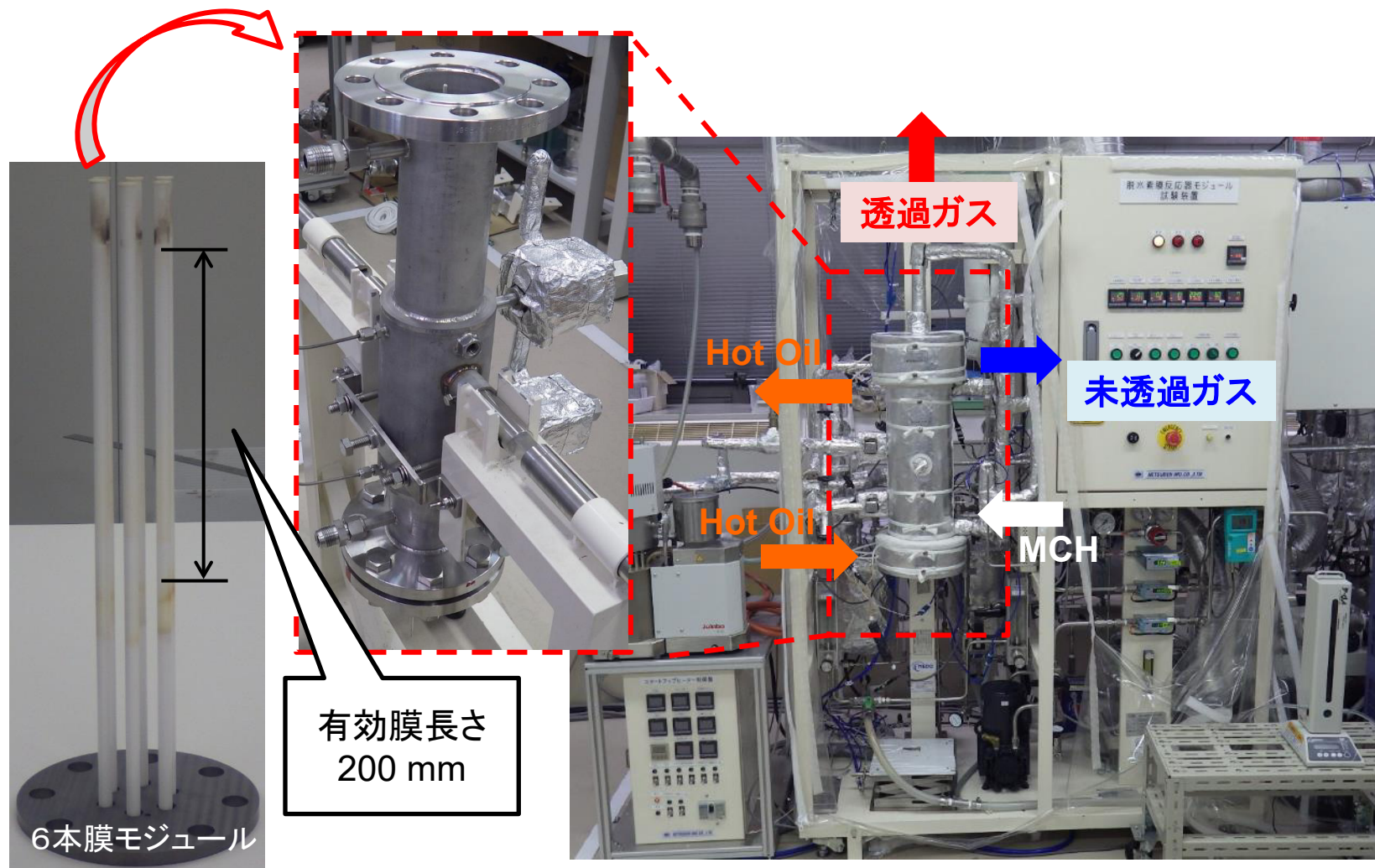
(特許出願済み)



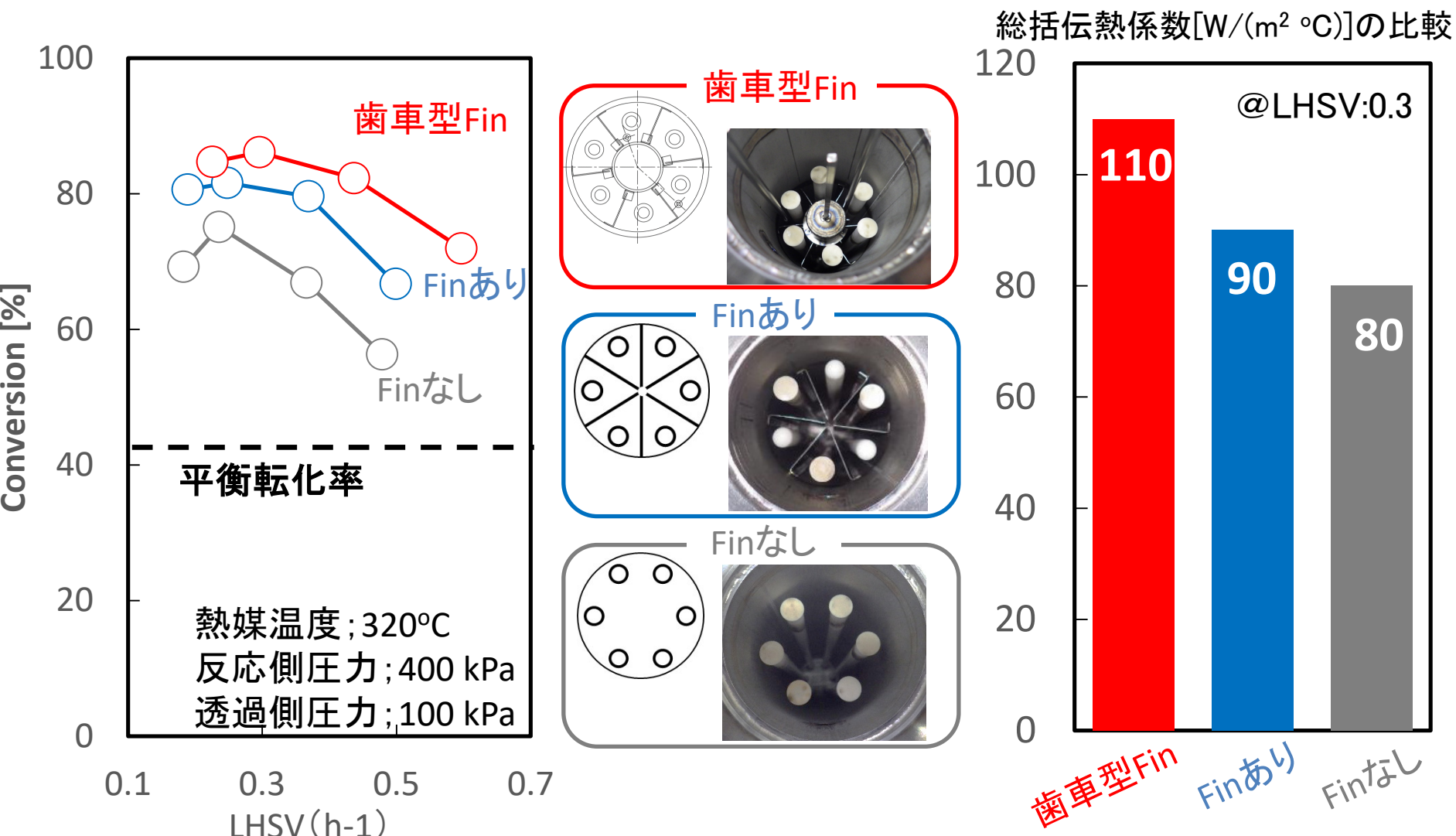
第二世代

(特許出願済み)

【結果④】 実用的モジュール構造の開発



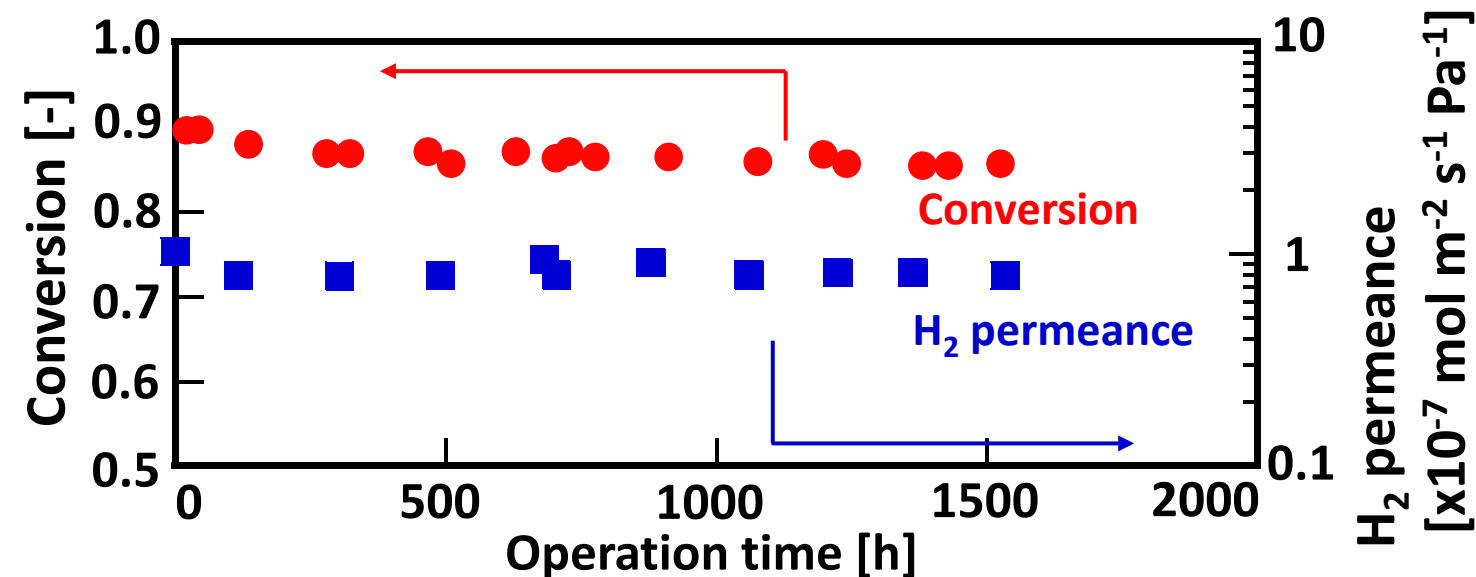
【結果④】実用的モジュール構造の開発(熱伝導フィンの効果)



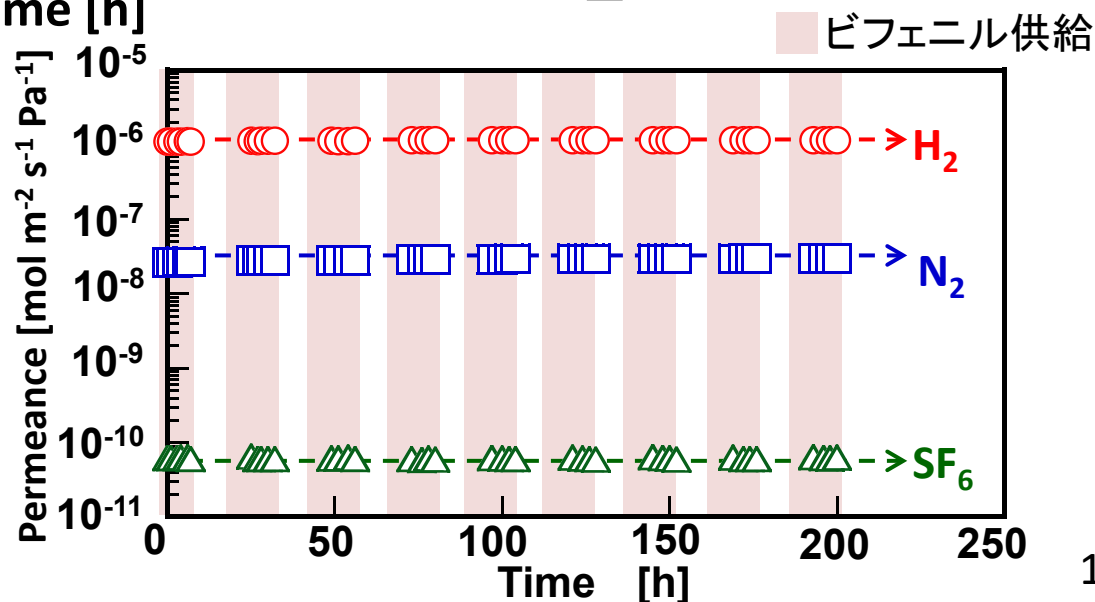
モジュール内に設置したFinにより中心部付近まで熱が伝わり転化率が向上した

【結果⑤】 耐久性と不純物の影響

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



不純物(ビフェニル)の影響評価
→膜への影響なし



CVDシリカ膜を用いたMCH脱水素のまとめ

1. 水素分離膜の大面積化検討

- 70 mmL → 500 mmLへの大面積化に成功

2. 高水素透過性膜の作製

- 70 mmLにおいて高水素透過性膜 (QH_2 $3.5 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, 透過率比 (H_2/SF_6)=16,000以上) の作製に成功

3. MRによるデータ収集および実用的モジュール構造の開発

- 500 mmL × 3本でのメンブレンリアクター装置を構築し、良好な平衡シフト効果を確認した
- ガスケット型モジュールを試作し、フィンの有無などによる転化率への効果を確認した

4. 耐久性と不純物による影響

- 1500時間の耐久試験による劣化率の検証し、実用的な耐久性を確認した。また、不純物についても膜への影響がないことを確認した。

産業化戦略協議会について

- 産業化戦略協議会は、メーカーとユーザー企業等、17社から構成され、共同研究の企画・立案等を推進し、革新的環境・エネルギー技術に資する無機膜産業を確立することを目的としている。
- 現在、「CO₂分離」と「共通基盤」の2つの研究会が活動している。

分離膜・支持体メーカー



ユーザー企業



産業化戦略協議会

<研究会の概要>

研究会	概 要	参加会員
CO ₂ 分離	無機膜を利用した CO₂分離回収有効利用技術 および 天然ガス田のCO₂/CH₄分離技術の実用化 に向けた検討を行い、その早期の実現を図る。	日立造船、大阪ガス、川崎重工、神戸製鋼、JAPEX、JFCC
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 を含む)の整備に向けた検討を行い、その早期の実現を図る。	京セラ、住友化学、住友電工、日立造船、千代田化工建設、日揮、JFCC

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」の結果、得られたものです。

関係各位に感謝いたします。