

# メタン直接分解によるCO<sub>2</sub>フリー水素製造技術に関する検討

Investigation of CO<sub>2</sub>-free hydrogen production technology by methane decomposition

## 研究の背景 Background

水素社会の構築のためには、水素を低コストで製造する方法が求められます。RITE では、シェールガス革命以降 **長期で安定的に供給が可能であるメタンに着目し**、これを熱分解することで水素と固体のカーボンを生産し、副生カーボンを販売することで **水素の製造コストを低減する技術** を検討しました。

To realize a hydrogen society, a method is required to produce hydrogen at low cost. Focused on methane, which can be stable supplied for a long time from the shale gas revolution, hydrogen and solid carbon are produced by pyrolysis, and hydrogen production costs can be reduced by selling the carbon. In RITE Inorganic Membranes Research Center, investigation of CO<sub>2</sub>-free hydrogen production technology by methane decomposition was developed.

## 研究の概要 Outline of research

### ① メンブレンリアクターの適用

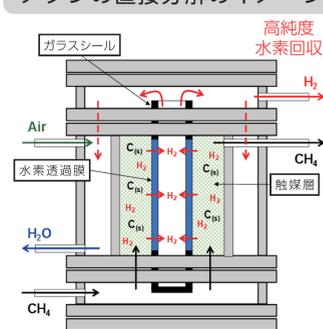
Application of membrane reactor for the process

メンブレンリアクターの適用により転化率を向上させ、効率的且つ省エネルギーな水素製造を目指します。

また、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、CO<sub>2</sub>のゼロエミッション化も可能です。**二酸化炭素を排出しない、脱炭素社会に資する技術開発** と言えます。

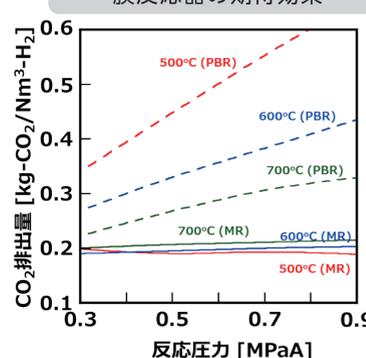
A membrane reactor, which is applied to that reaction, can be expected to produce hydrogen with low cost and save the energy consumption. In addition, the process has the advantage of not emitting carbon dioxide by utilizing part of the generated hydrogen for the heat required for the reaction and is a technological development that contributes to a decarbonized society.

膜反応器を用いたメタンの直接分解のイメージ



■ メタン分解  
 $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C(s)} + 2\text{H}_2$   $\Delta H = 75\text{kJ/mol}$   
 ■ 水素燃焼  
 $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$   $\Delta H = -286\text{kJ/mol}$   
 生成した水素の13%程度を燃焼すれば、吸熱分の熱量を補うことが可能

メタン分解プロセスにおける膜反応器の期待効果

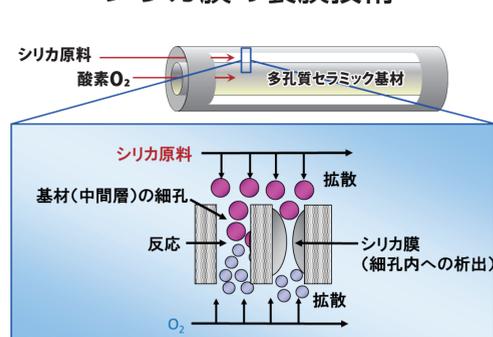


PBR: 触媒充填層型反応器 (Packed-bed reactor)  
 MR: 膜反応器 (Membrane reactor)

### ② 水素透過膜の開発

Development of a hydrogen permselective membrane

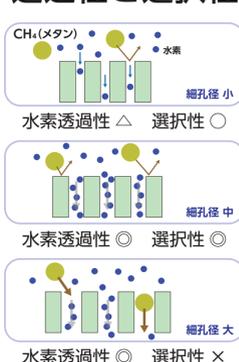
#### シリカ膜の製膜技術



#### パラジウム膜の製膜技術

	細孔内充填型 (RITE独自技術)	通常型薄膜 (無電解めっき、電解めっき、スパッタ、CVD)	遊離型 (圧延膜)
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	・Pd使用量低減可能 ・細孔内に緻密な膜形成が可能	・高水素透過性能	・実用化試験段階 ・高水素選択性 ・多元系合金膜が脆易

#### 透過性と選択性



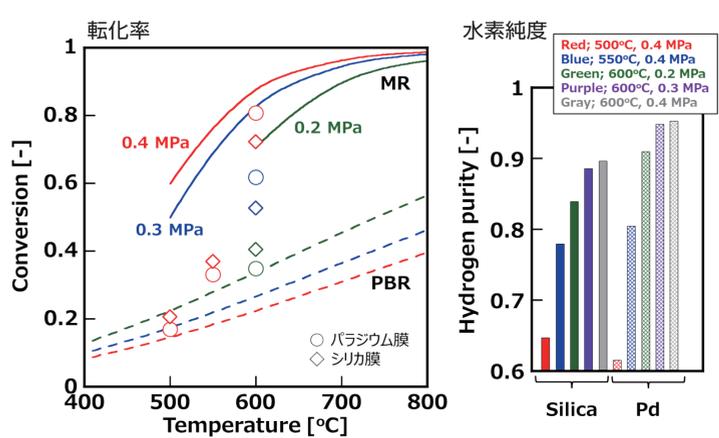
シリカ膜とパラジウム膜を水素透過膜の候補として、高温環境下で高い水素透過性と選択性を有し、且つ耐熱性を有する膜の開発に取り組んでいます。

Silica, palladium membranes are candidates for hydrogen permselective membranes. we are working on the development of a membrane that has high hydrogen permeability and selectivity in a high-temperature environment and has heat resistance.

### ③ 触媒とメンブレンリアクターの開発

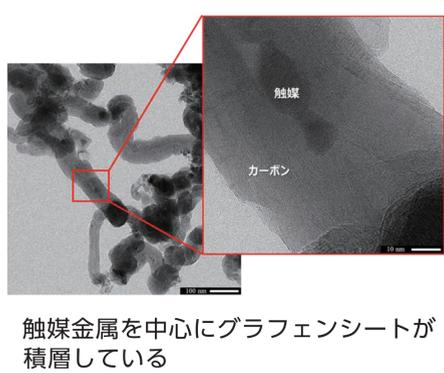
Development of a catalyst and membrane reactors.

【膜反応器 (MR) と触媒充填型反応器 (PBR) の転化率と水素純度】



\* グラフ中の実線および点線は、それぞれMR、PBRで得られる最大の転化率

【反応により得られたカーボンのTEM像】



触媒金属を中心にグラフェンシートが積層している

パラジウム膜を用いた膜反応器試験により、反応温度 600°C、反応圧力 0.4 MPa において、メタン転化率 90% (触媒充填層型では 20% 程度、シリカ膜を用いた膜反応器の場合では 70%) を達成しました。

The membrane reactor using palladium membrane was achieved around 90% of methane conversion (membrane reactor using silica membrane: 70%) at 600°C, 0.4 MPa. That conversion exceeded that using packed-bed reactor.

## 今後の展開 Future plan

今後は、さらなる膜の高性能化を進めると同時に、そのほかの難反応系への適用を検討していきます。

In the future, we improve the performance of hydrogen permselective membrane. Furthermore, we consider the membrane reactor application to other difficult-to-react systems.

本事業は、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 (JPNP14021) / 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」の委託事業です。

This study was financially supported from New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).