

2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会

発表No. H1-7

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

浦井 宏美
公益財団法人地球環境産業技術研究機構(RITE)
千代田化工建設株式会社
2019年7月18日

連絡先
公益財団法人
地球環境産業技術研究機構 (RITE)
E-mail : mukimaku@rite.or.jp
TEL: 0774-95-5086

事業概要

1. 期間

開始：平成26年4月

終了：令和1年6月

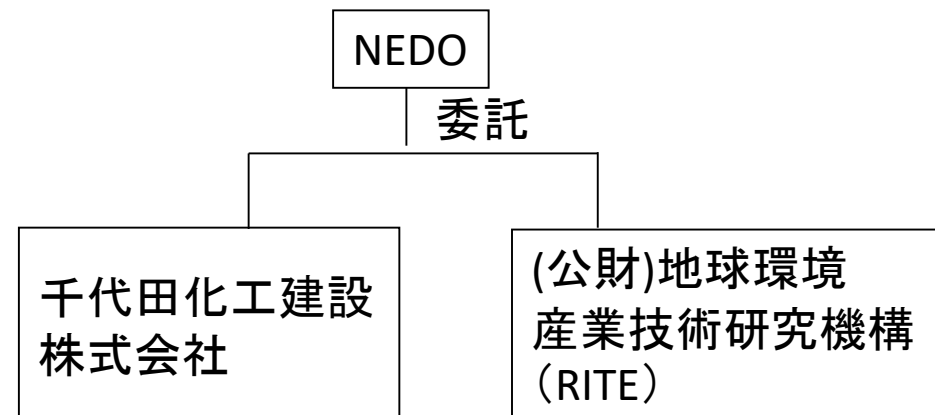
2. 最終目標

メチルシクロヘキサン(MCH)の小型・分散型脱水素・精製システムを実用化して、商業施設／一般家庭／水素ステーションといった分野への適用を促進すべく、膜を用いた水素分離およびメンブレンリアクター(MR)システムの技術課題及び経済性の検討を行う。

3. 成果・進捗概要

水素分離膜(シリカ膜)として世界最高レベルの性能を得るとともに、70mmLから500mmLへの長尺化に成功した。また、反応管を選ばない実用的モジュール構造を開発し、さらにMRの耐久性を確認した。水素分離膜を用いたMCH脱水素プロセスとSOFCの組み合わせにおいて、メンブレンリアクターの経済優位性/コスト目標を確認した。

4. 研究体制表

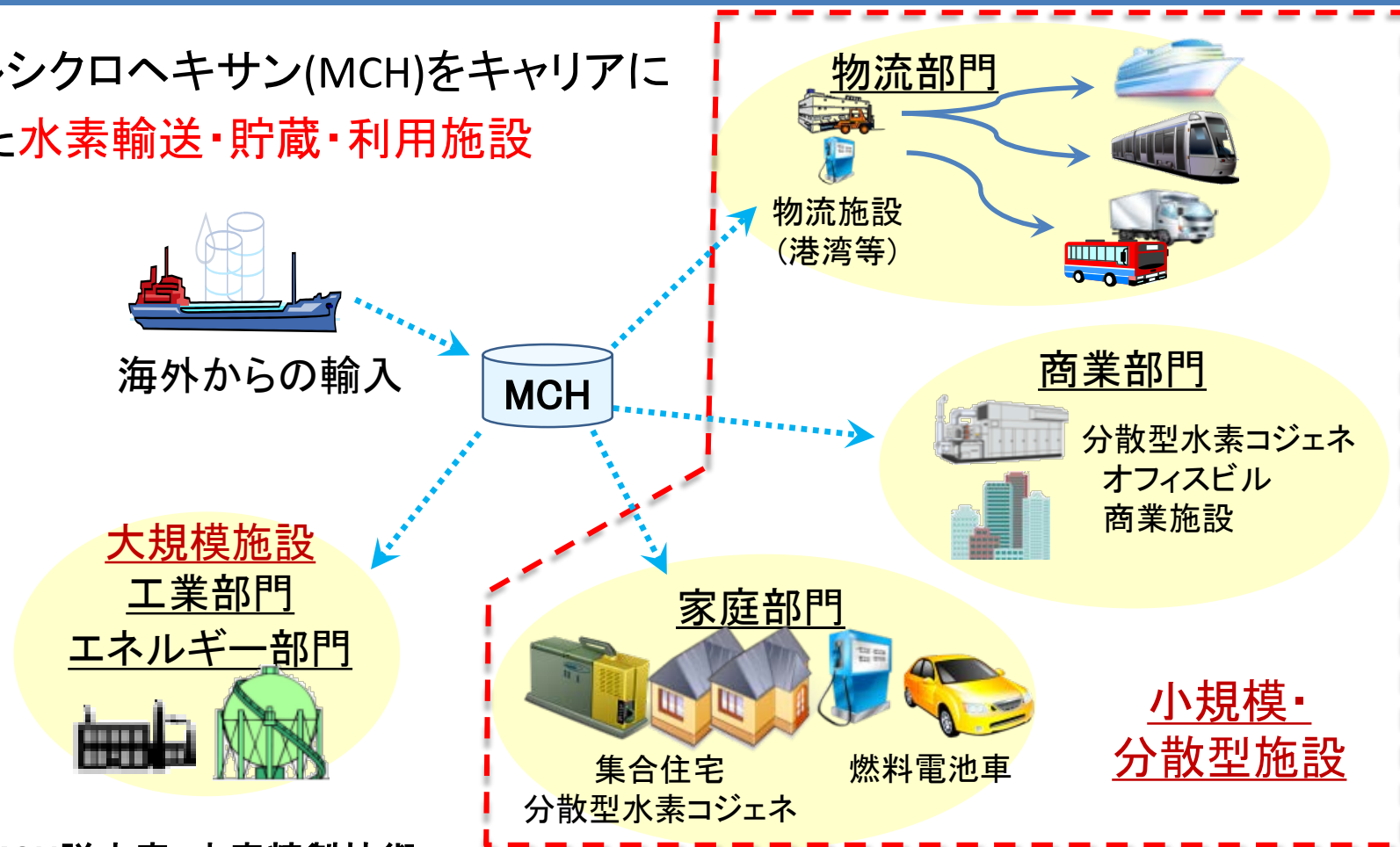


- ・水素分離膜型脱水素パイロットプラントの概念設計
- ・他用途展開

- ・実用的モジュール構造の開発
- ・耐久性評価

【背景と目的】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

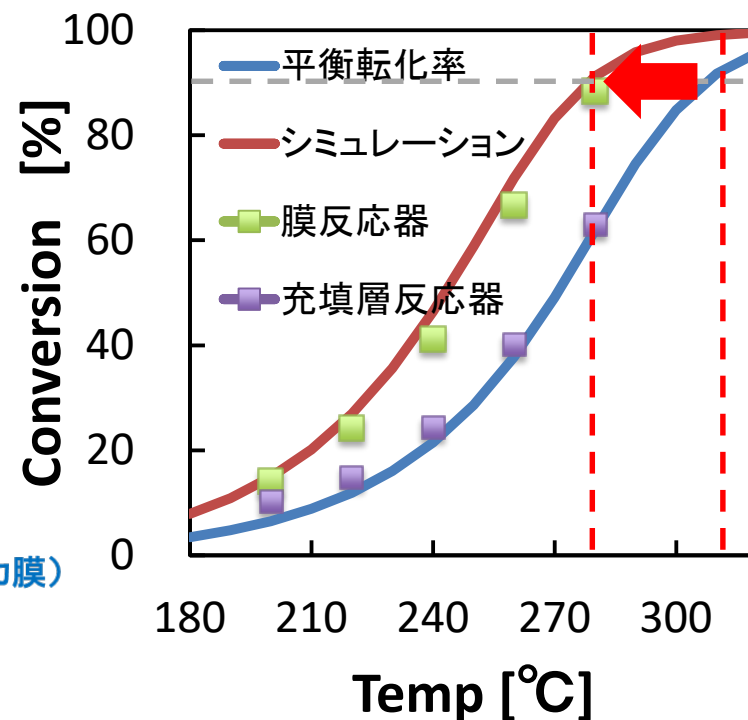
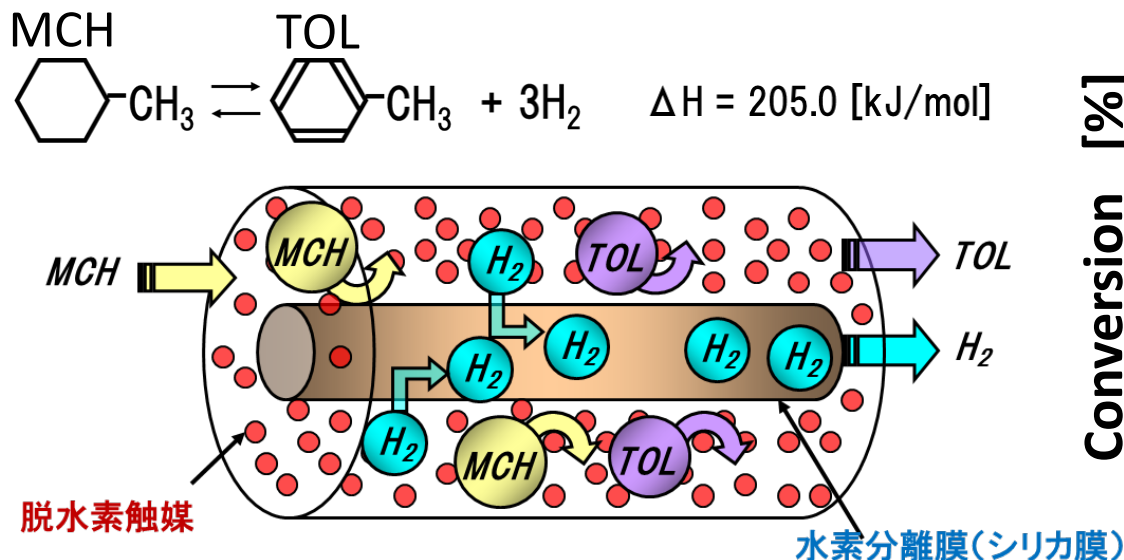
大規模施設向け：千代田化工建設が実証試験を完了

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

【背景】メンブレンリアクター(MR)による脱水素技術

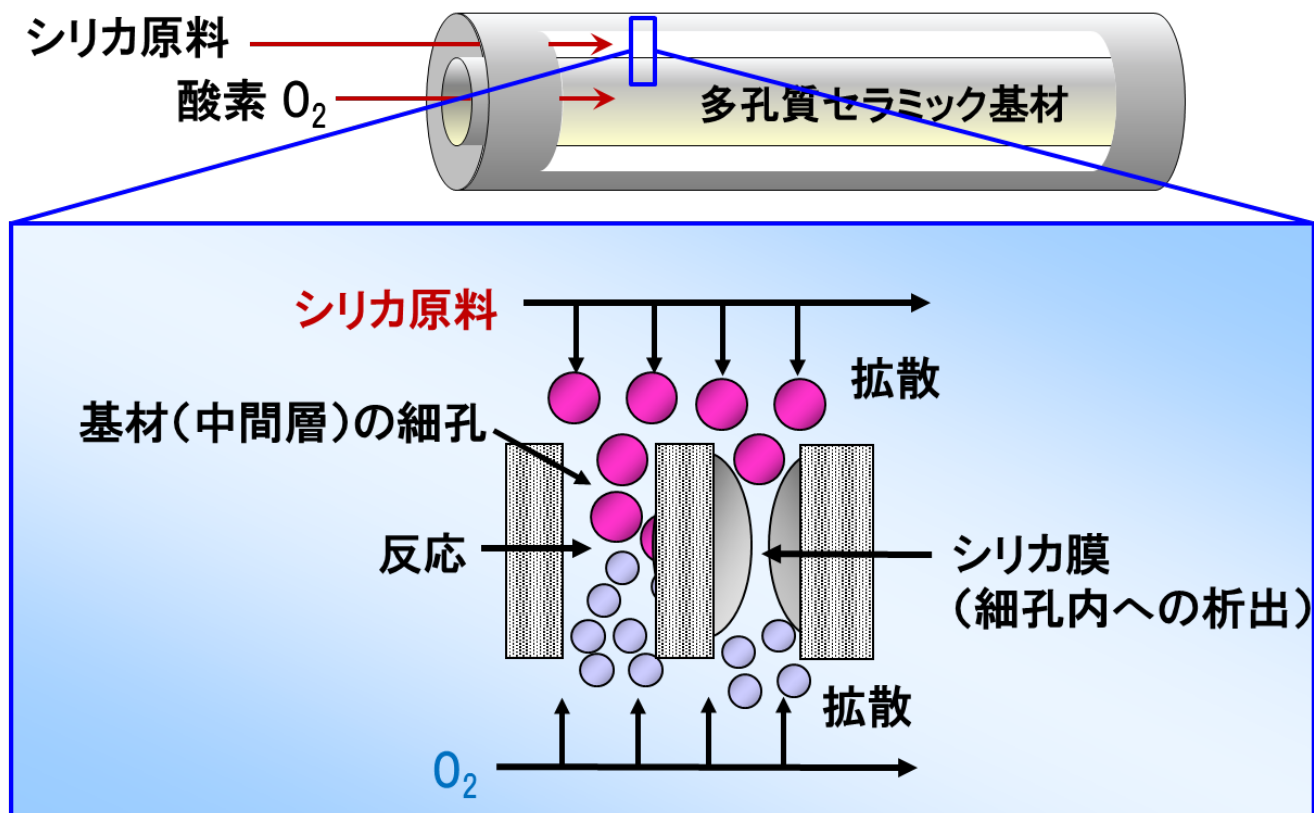
MCHからの水素製造:

「脱水素反応+水素精製」を1つの装置で同時実現



本システムの利点: 装置コンパクト化, 平衡シフト効果
MCH脱水素: 実用化を視野に入れたMRの開発が必要

【背景】シリカ膜の製膜：対向拡散CVD法

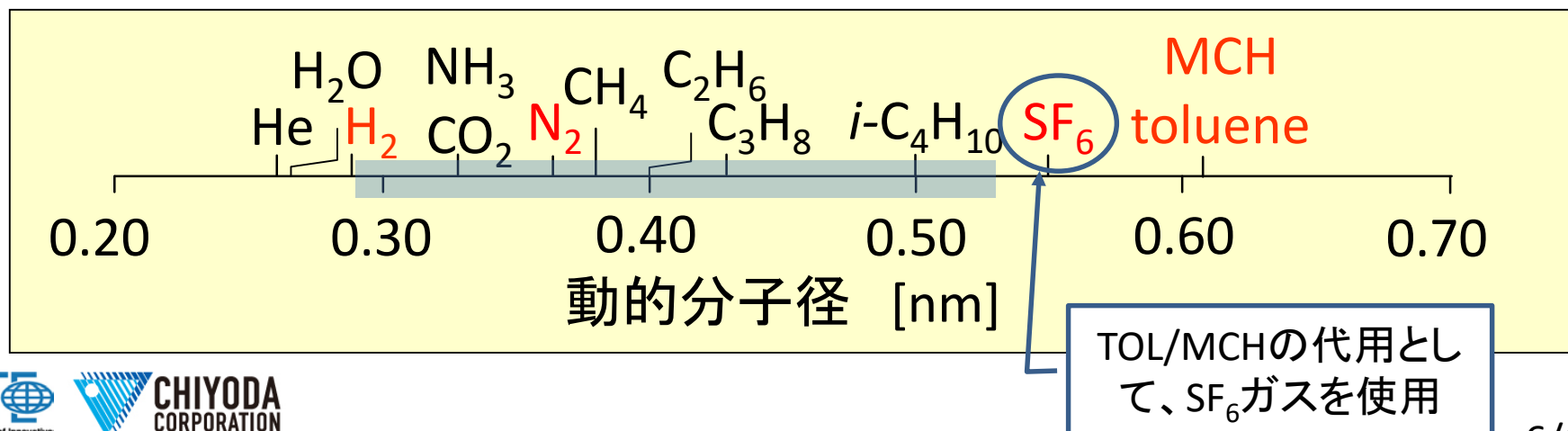
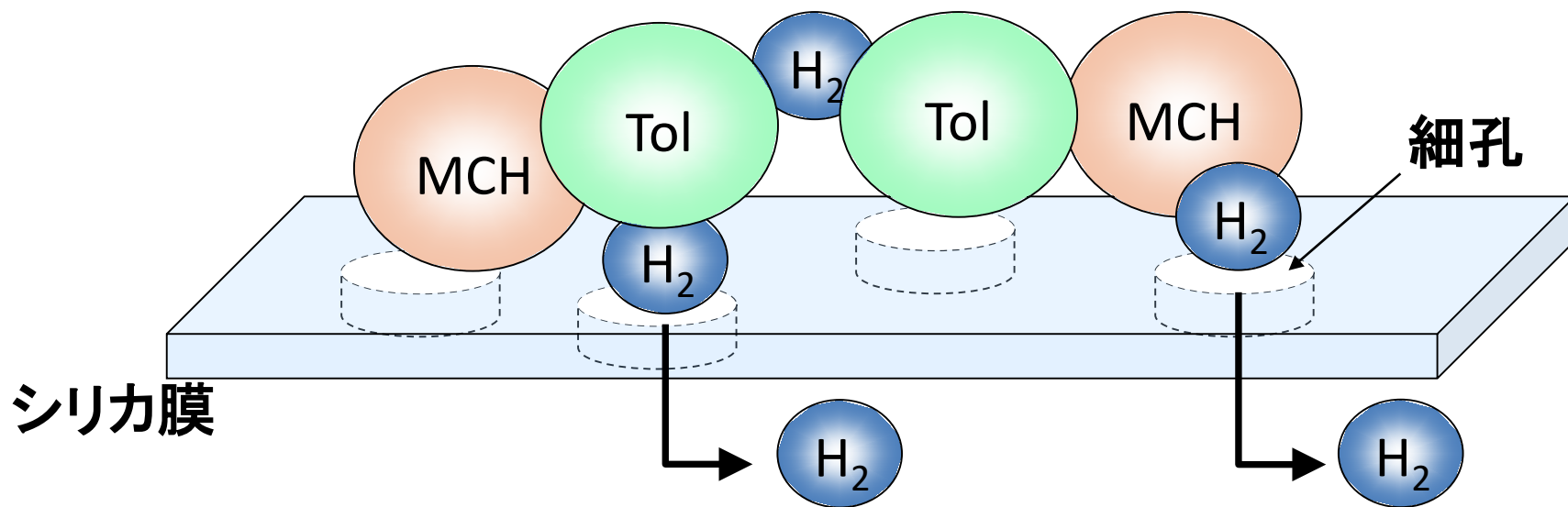


シリカは基材細孔内に形成され、反応は自動的に停止

→ 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

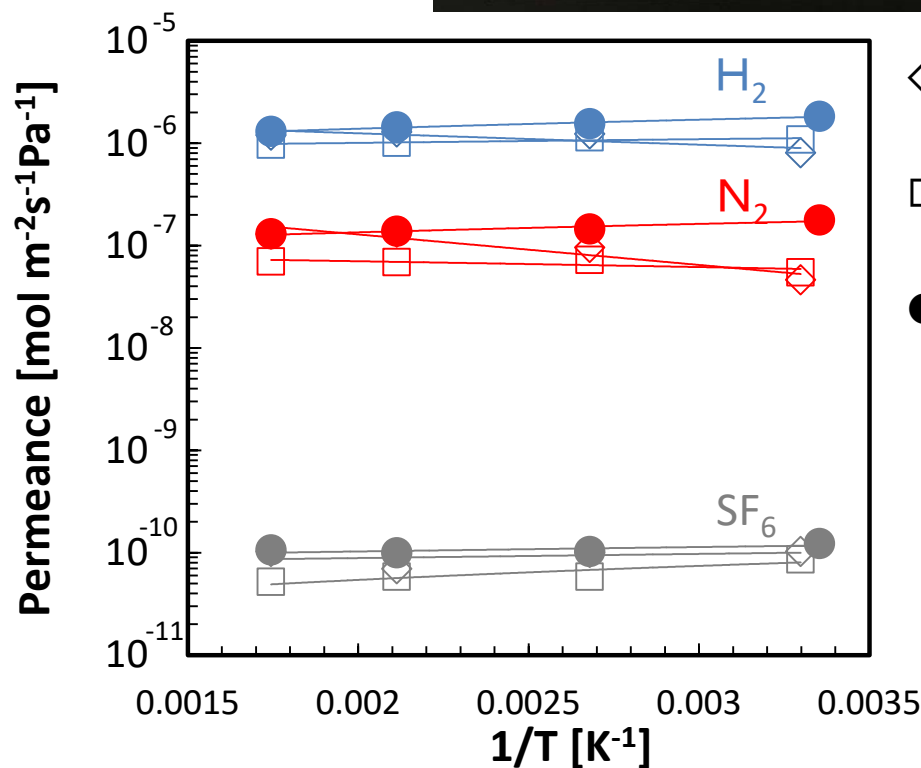
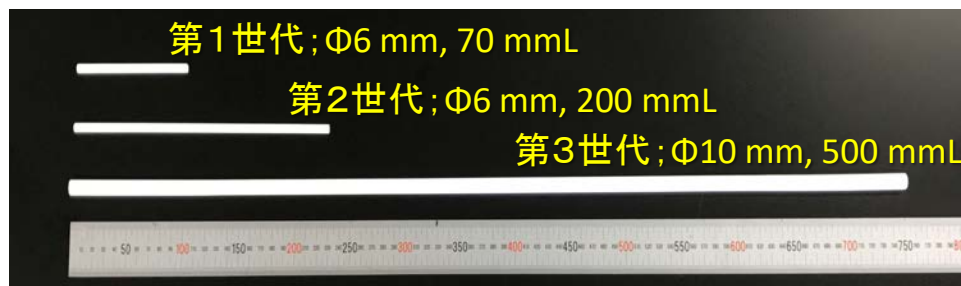
【背景】シリカ膜の分子ふるい効果

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



【成果】1)水素分離膜の大面積化

Φ6mm 70 mmLから
Φ10mm 500 mmLへ



※ SF_6 =Toluene代替ガス

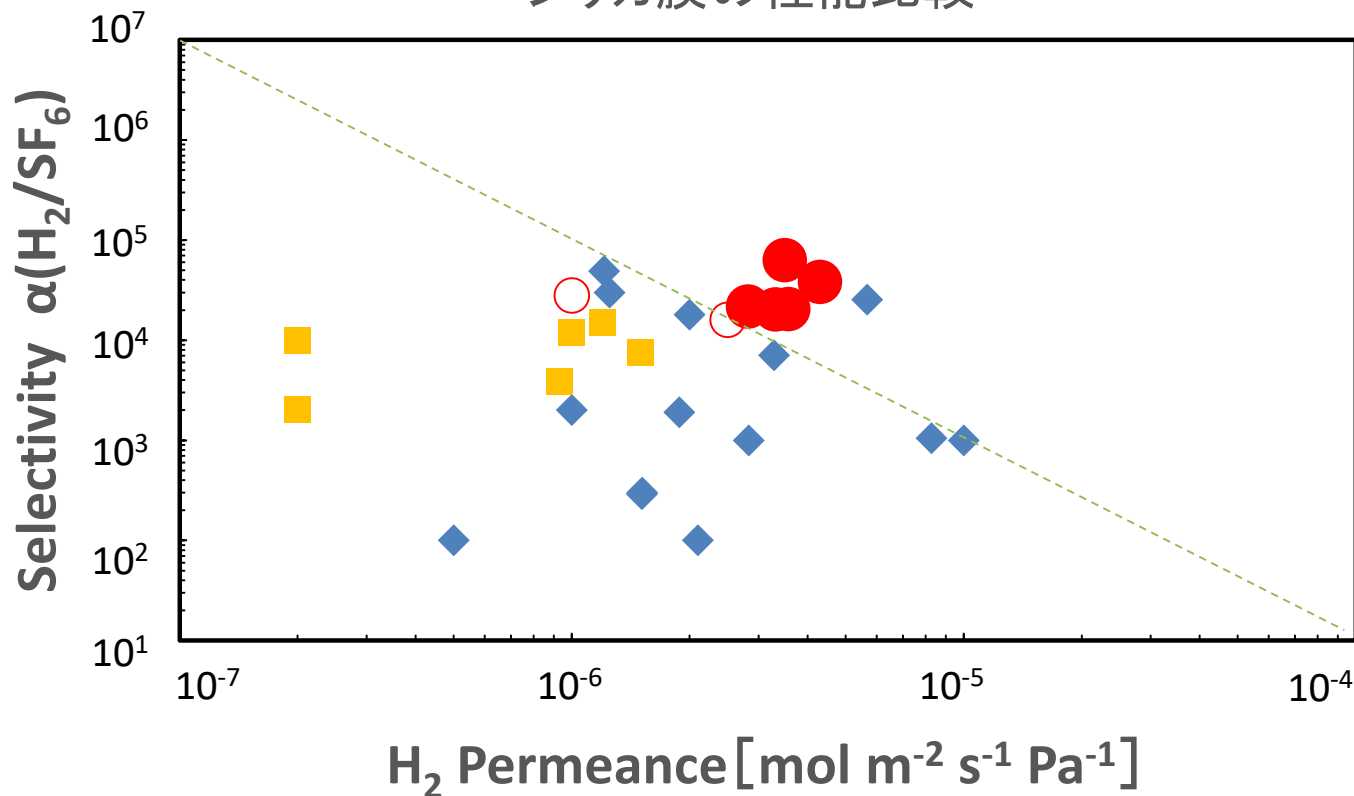
大面積化を行っても同等の性能を得ることが可能

【成果】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°C
 $3.5 \times 10^{-6} [\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$

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

シリカ膜の性能比較



◆ Solgel

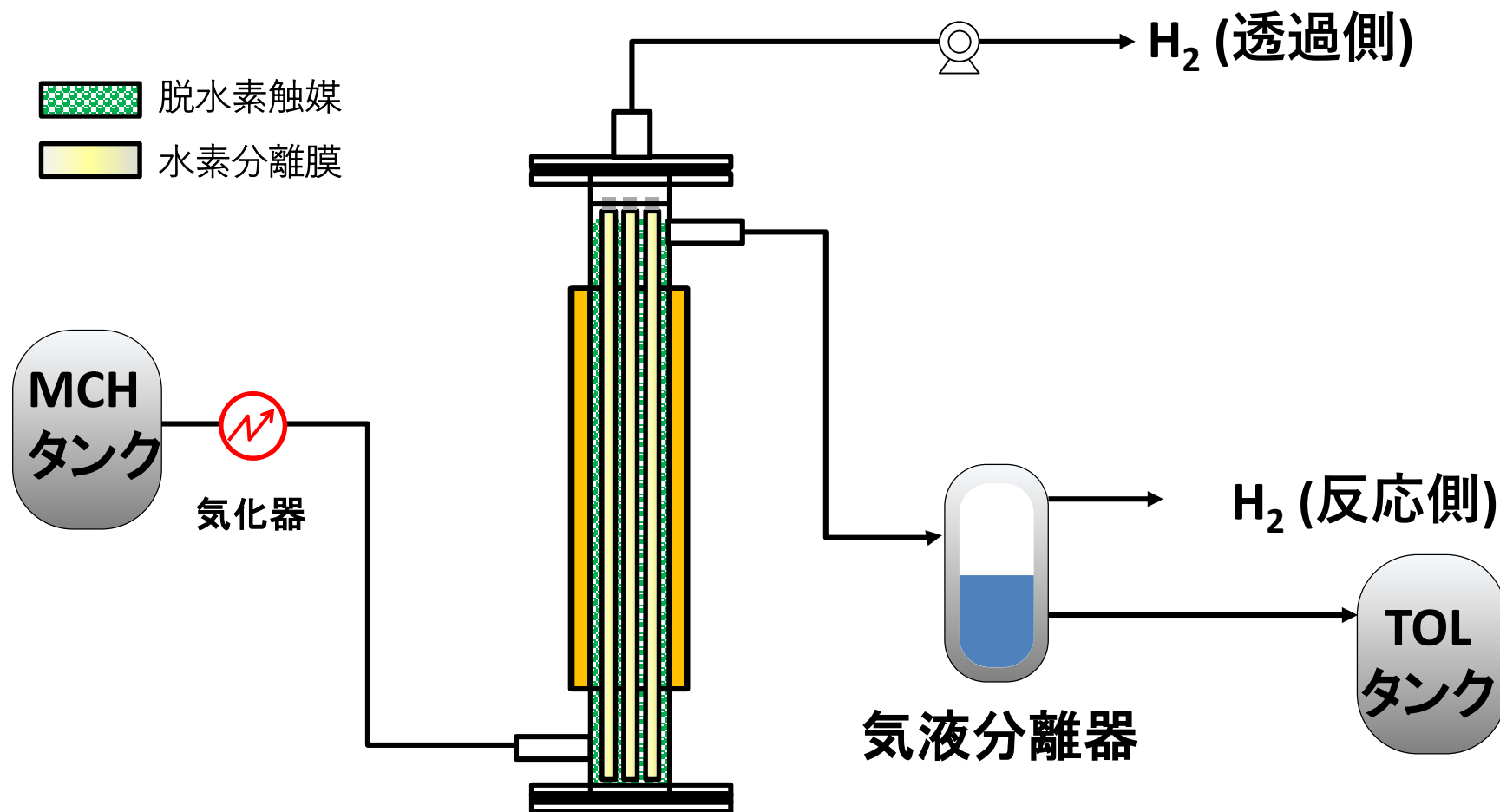
■ CVD

○ RITE Old

● RITE New

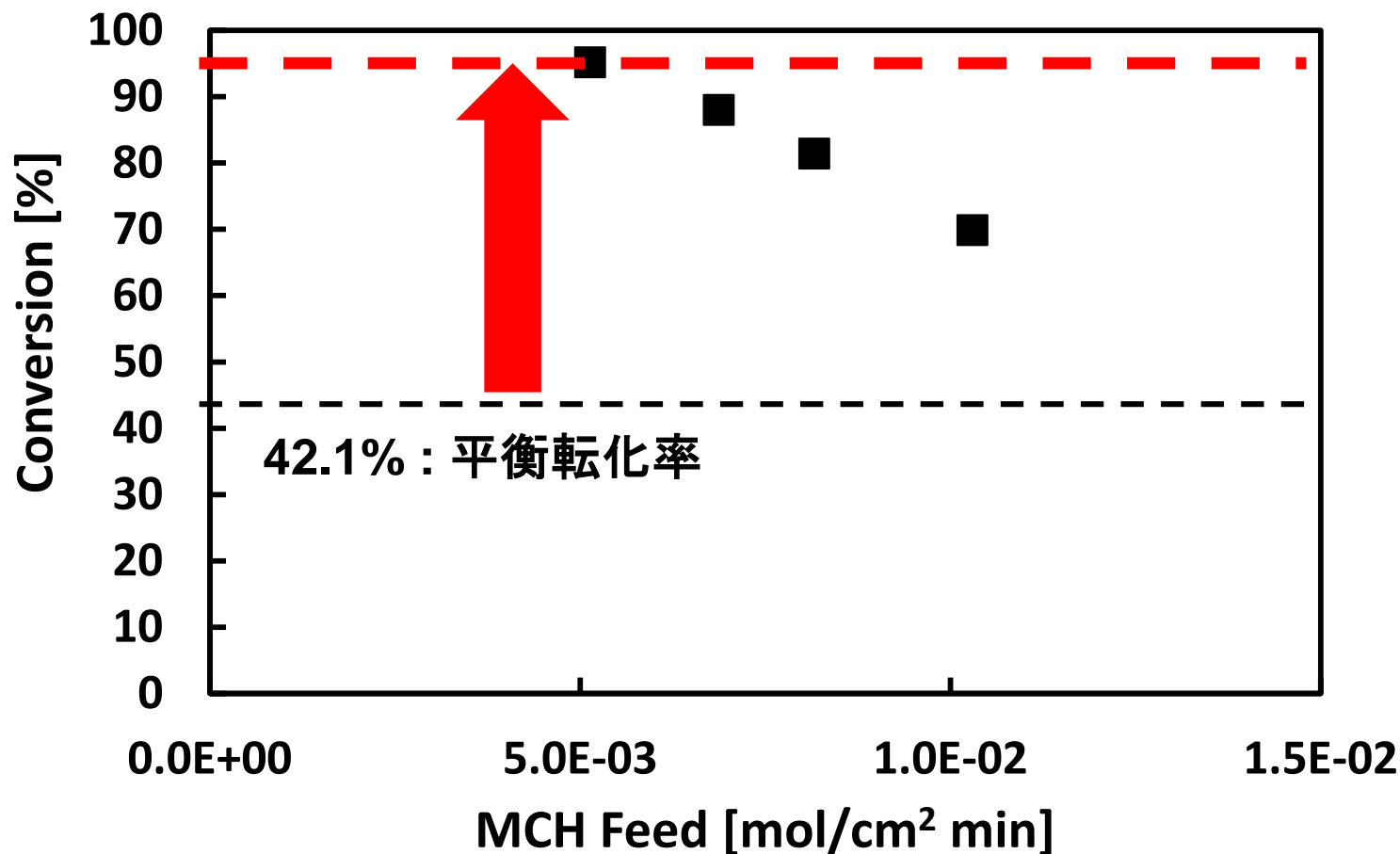
【成果】3)MR装置(500 mmL × 3本)

MR装置のフロー図



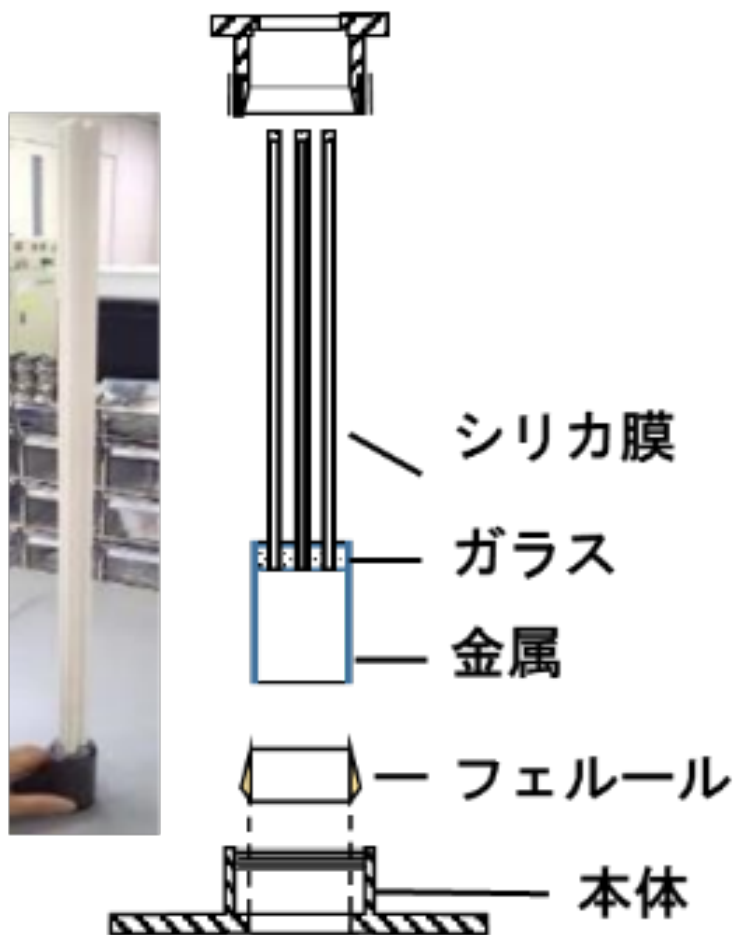
【成果】3)MR装置(500 mmL × 3本)

試験結果(@300°C 透過側25 kPaA/反応側305 kPaA)



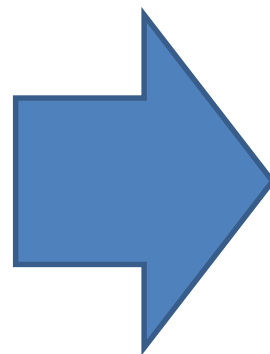
300°Cにおいて42.1%であった平衡転化率が**95%**まで向上した

【成果】3) 実用的モジュール構造の開発



2017年度

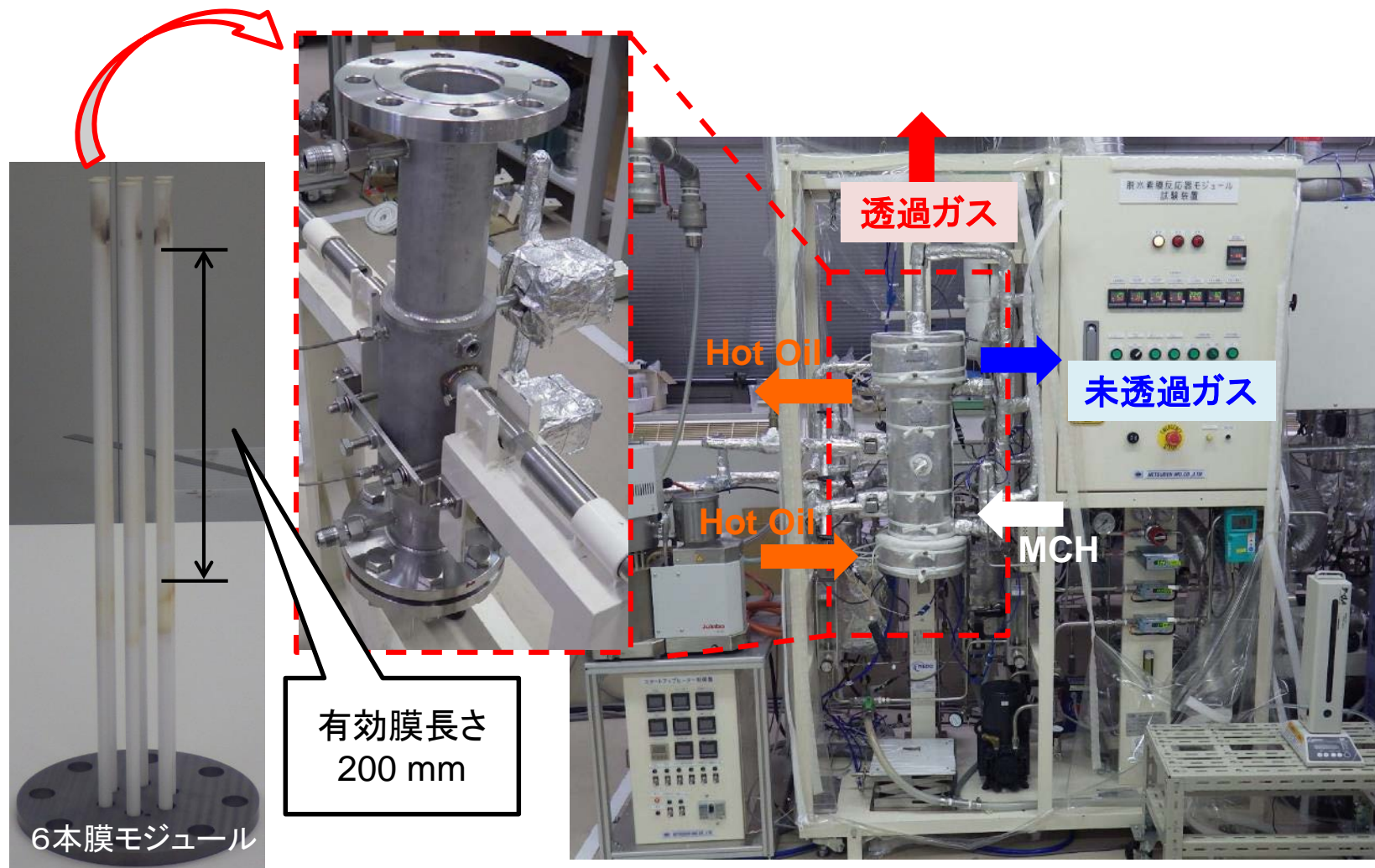
(特許出願済み)



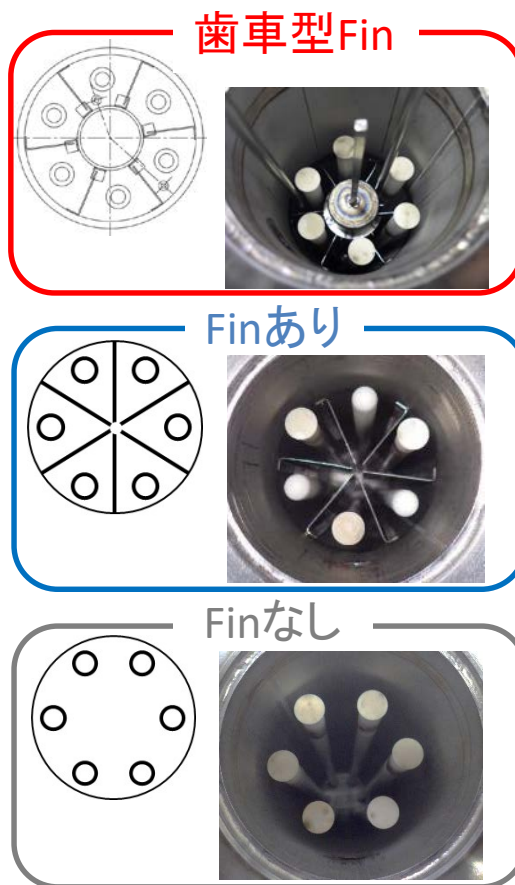
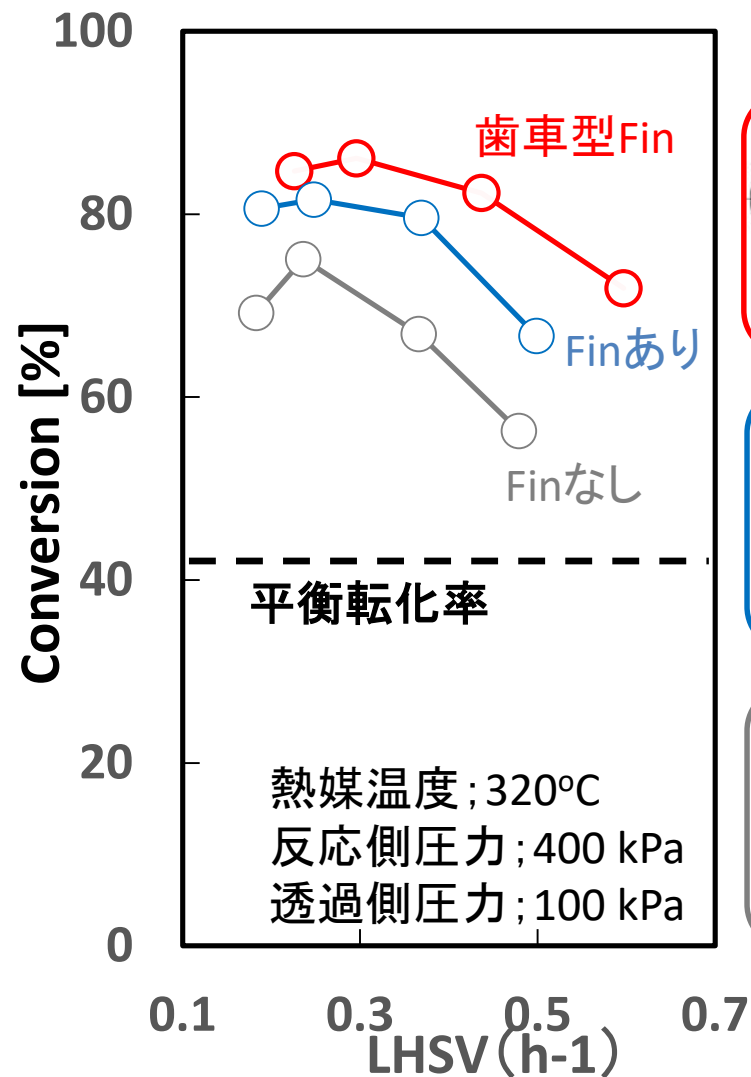
2018年度

(特許出願済み)

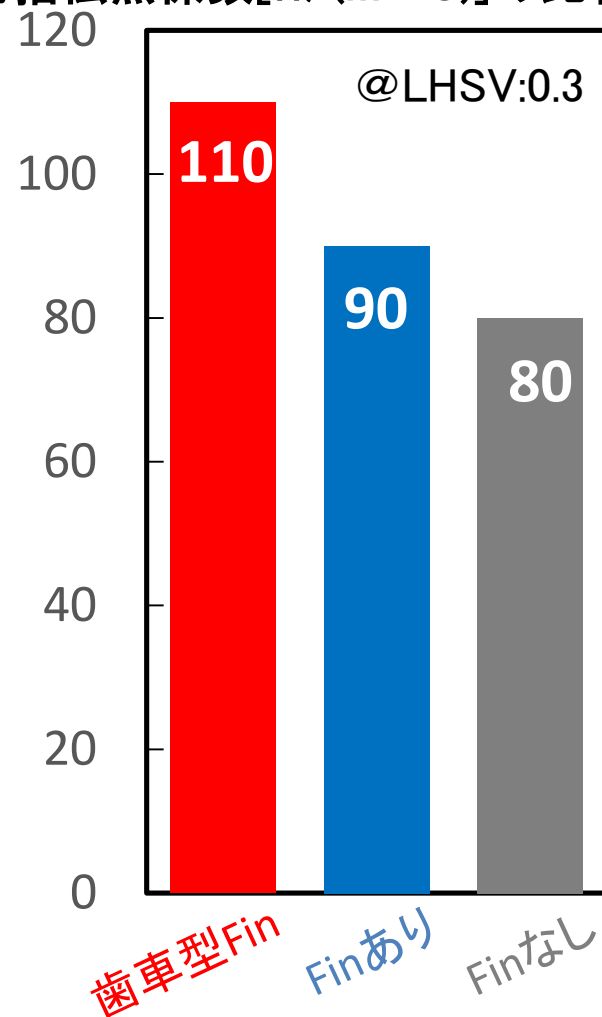
【成果】3) 実用的モジュール構造の開発



【成果】3) 熱伝導フィンの効果

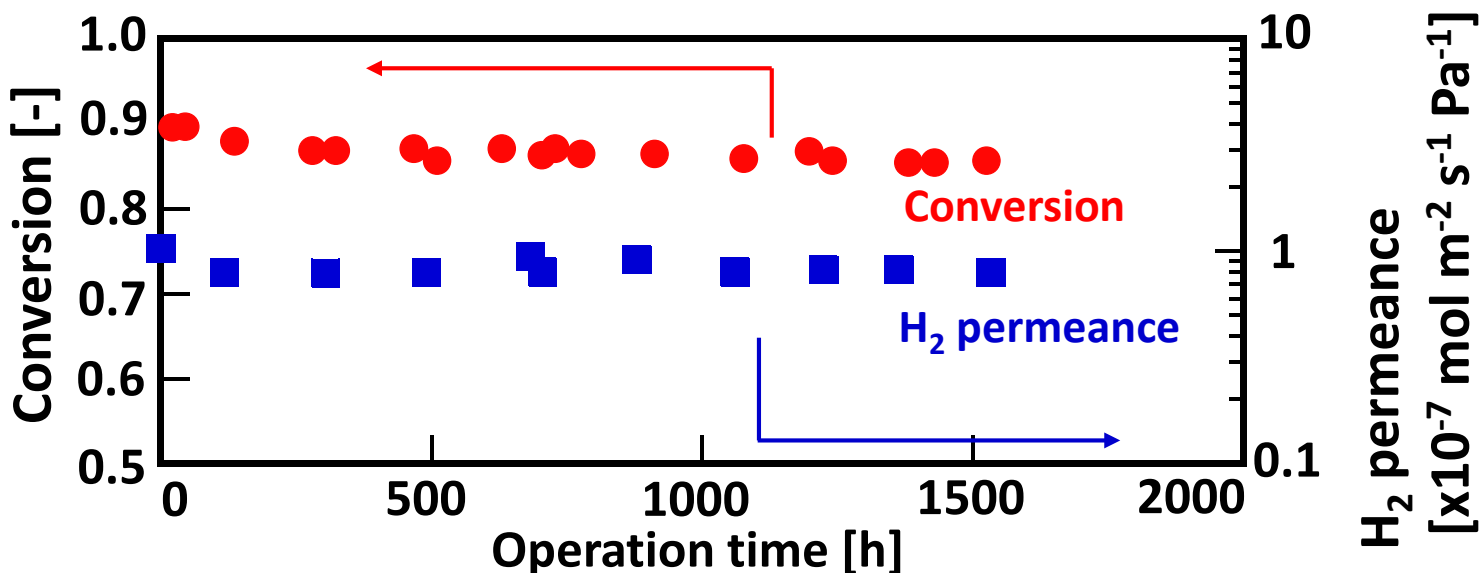


総括伝熱係数[W/(m² °C)]の比較

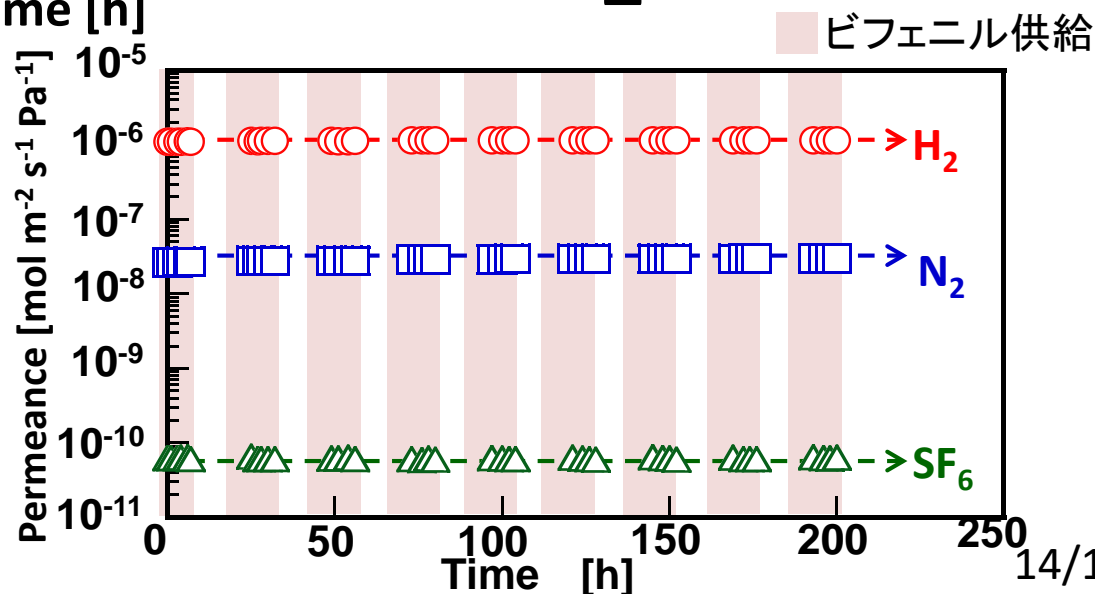


【成果】4) MRの耐久性(耐久性&不純物の影響)

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

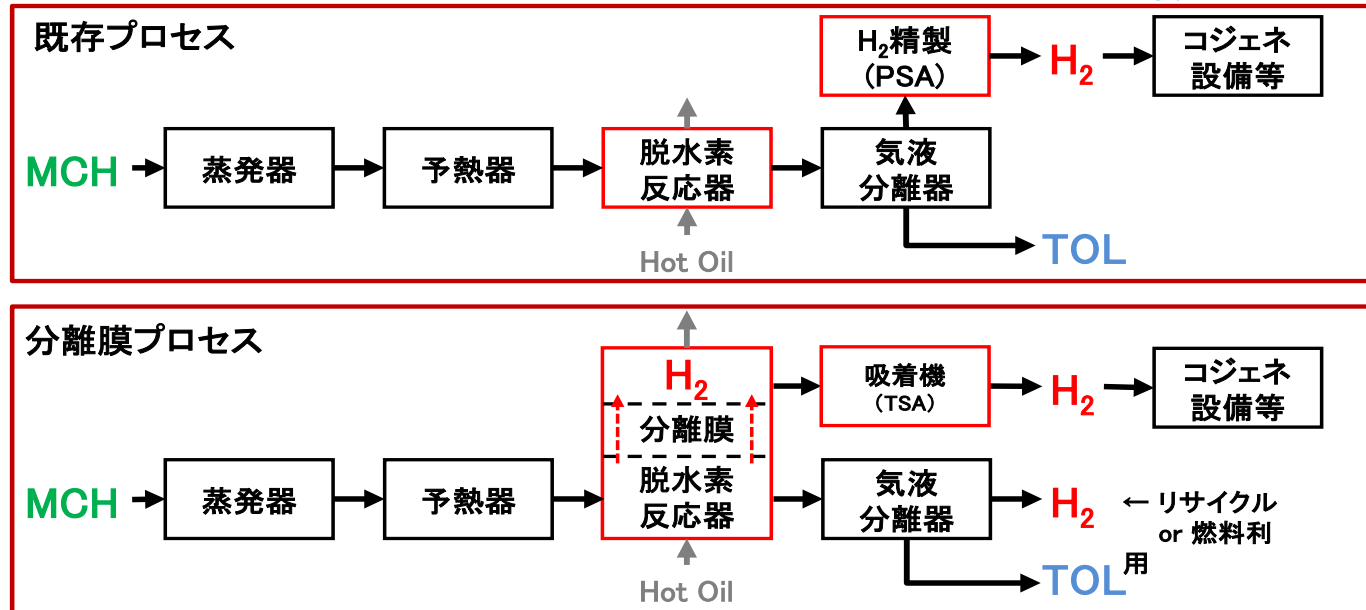


【成果】 5) 水素分離膜型脱水素プロセスの経済性検討

[既存の脱水素プロセスと膜反応器プロセスの比較]

MCH : メチルシクロヘキサン

TOL : トルエン



コジェネシステム等として、SOFC、PEFC、水素ステーションを設定し、原料MCH量等を評価

- SOFC: SOFC排熱を脱水素反応熱に利用可能。
発電時のランニングコストは、分離膜の適用により約15%削減可能。
- PEFC: PEFC排熱は反応熱に利用できないため、水素／トルエン消費量が増加。
発電時のランニングコストは、分離膜の適用により約10%削減。
- ステーション: 排熱が無く、分離膜では透過した水素を再度圧縮するエネルギーが必要。
ランニングコストは既存法／分離膜でほぼ同等。

【まとめ】

1. 水素分離膜の大面积化検討

- ・70 mmL → 500 mmLへの大面积化に成功

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 $3.5 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$, 分離係数=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asket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. MRの耐久性(耐久性&不純物の影響)

- ・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。

5. 分離膜プロセスのシステム／経済性検討

- ・コジェネシステム等として、SOFC、PEFC、水素ステーションを設定し、原料MCH量等を評価した。その結果、水素ステーションでは既存法とほぼ同等であるが、SOFCでは分離膜の適用により約15%、PEFCでは約10%の削減が可能であることを確認した。