

# 終 了 報 告 書

S I P (戦略的イノベーション創造プログラム)

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「熱利用水素製造」

研究題目「膜分離新 IS プロセス」

研究開発期間：平成27年4月1日～平成30年3月31日

研究担当者：宮嶋 圭太

所属研究機関：株式会社ノリタケカンパニーリミテド

## 目次

1. 本研究の目的	1
2. 研究開発目標とマイルストーン	3
3. 研究開発実施内容	3
3-1. ガス分離膜用多孔質セラミック支持体の開発	
3-2. まとめ	
3-3. 今後の課題	
4. 外部発表実績	8
5. 特許出願実績	9
6. 参考文献	9

## 図表一覧

- 図1. 熱化学法 I S プロセスの反応原理
- 図2. アルミナ緻密体コネクタ (水素分離膜用)
- 図3. アルミナ緻密体コネクタ (酸素分離膜用)
- 図4. アルミナ多孔体/緻密体のガラスによるシール構造
- 図5. アルミナ支持体への硫酸暴露試験条件
- 図6. アルミナ支持体への  $SO_3$  ガス暴露による細孔分布変化
- 図7. アルミナ支持体への  $SO_3$  ガス暴露による表面 X 線回折パターン変化
- 図8. 多孔質アルミナ細孔表面へのシリカ膜コーティング
- 図9. 細孔表面をシリカコートした支持体の  $SO_3$  ガス暴露試験 (500 時間) 前後での細孔径分布の変化

表1. 提供した水素分離膜および酸素分離膜の製膜用支持体

表2. アルミナ支持体への  $SO_3$  ガス暴露による平均細孔径・気孔率変化

## 1. 本研究の目的

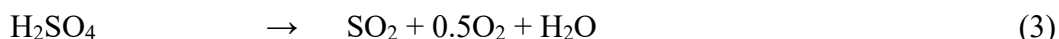
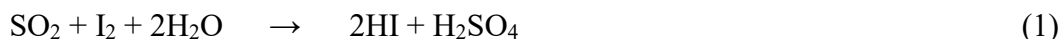
### (1) 研究開発期間終了以降から事業化までのシナリオ

本研究開発は、太陽熱エネルギーを用いた熱化学法や水蒸気電解により、アンモニアの原料となる水素を製造する要素技術を確認することを目的とし、膜分離新 I S プロセスの研究開発を行う。

水を直接分解するためには 4000°C 以上の熱が必要であるが、このような高温下で使用可能な材料はなく、反応温度を低減させる方法が必要である。反応温度を低減させるため、これまで、複数の化学反応を組み合わせることによって、水をより穏やかな条件下で分解することができる熱化学水素製造法が検討されてきた。その中で、熱化学法 I S プロセスは、原料である水をヨウ素 (I) や硫黄 (S) の化合物と反応させて得られるヨウ化水素酸や硫酸を 850°C 程度で熱分解することによって、水素及び酸素を生成することが可能である。I S プロセスは、水素及び酸素の生成過程においてヨウ素や硫黄の化合物をプロセス内で循環使用するため、外部に有害物質を排出することなく水素及び酸素を生成するという特長を有する。我が国では、日本原子力研究開発機構が長年開発を進め、世界初となる閉ループでの試験を成功させるなど、I S プロセスのベンチ規模での成立性を実証し、現在は工業材料を用いた研究開発が進行中である。

一方、太陽集熱で得られる温度は 650°C 程度と従来の開発温度である 850°C より低く、そのため、太陽集熱を熱源とする I S プロセスを成立させるためには、低温における新たな技術開発が必要である。そこで、生成物の分離技術や触媒を用いて、現状の反応温度を低温化し、再生可能エネルギーを用いても水素製造が可能な技術「膜分離新 I S プロセス」の要素技術を開発する。

熱化学法 I S プロセスでは、図 1 の反応原理に示すように原料の水 (H<sub>2</sub>O) をヨウ素 (I<sub>2</sub>) 及び二酸化硫黄 (SO<sub>2</sub>) と反応させてヨウ化水素酸 (HI) と硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) を生成し、それらを熱分解して水素と酸素を得る。



ブンゼン反応 ((1)式) では、生成物であるヨウ化水素酸及び硫酸の分離には、現在の技術レベルでは、過剰のヨウ素が必要であり、ヨウ素の循環に起因する大幅な効率低下が課題である。そこで、本研究開発では、カチオン交換膜を用いて電気化学的にヨウ化水素酸を陰極側、硫酸を陽極側で合成することにより、循環ヨウ素量の低減及びエネルギーロスの低減を図る。この膜ブンゼン反応におけるカチオン交換膜の最適化を図る。さらに、カチオン交換膜を実際に組み込んだ膜ブンゼン反応試験により、ヨウ素量低減を確認する。

ヨウ化水素酸は、400~500°C で分解するが ((2)式)、平衡転化率が低い。そのため、水素を選択的に透過させる分離膜を開発し、転化率を向上させる。水素透過膜の候補として、耐熱性、耐食性の観点から、シリカ系分離膜を候補とし、水素分離膜の最適化を図る。また、(2)式の低温化を図るため、ヨウ化水素分解触媒の高活性化、耐久性向上を図る。以上

の成果を基に、水素分離膜を用いたヨウ化水素分解反応試験を行い、転化率向上を確認する。

硫酸は、蒸発に際して水と三酸化硫黄（SO<sub>3</sub>）に分解し、さらに高温（約 800℃）で二酸化硫黄と酸素に分解する（(3)式）。この反応を 600℃ 程度の低温で実現させるために、酸素透過膜を用いて反応平衡をずらすことを目指して、シリカ系の酸素分離膜の最適化を試みる。また、(3)式を低温で実現するため、バナジン酸等の有望な SO<sub>3</sub> 分解触媒を検討し、高活性化及び耐久性向上などを図る。これらの分離膜及び触媒開発に加えて、硫酸環境に耐え得る金属材料にコーティングを施した新たな材料を開発し、硫酸分解反応を模擬した環境で腐食データを取得・評価し、使用寿命を提示する。耐食部と強度部からなる耐食材を試作し、評価する。さらに、新たに開発した材料により硫酸分解器要素部材を試作する。

システム設計として、従来の IS プロセスの機器及び系統構成を基に、水素製造効率を評価可能なシミュレーションモデルを作成する。加えて、本研究開発において得られた各要素技術の成果を取り入れ、膜反応器などによるエネルギー低減効果を評価するとともに、熱物質収支の最適化を図り、水素製造効率を評価する。

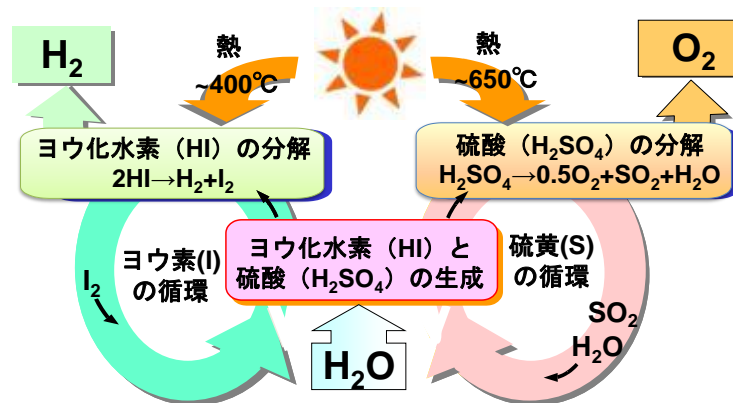


図 1. 熱化学法 IS プロセスの反応原理

上記の様に、ヨウ化水素からの水素製造、硫酸からの酸素製造を高効率に行うための膜分離プロセスであるが、それぞれ反応平衡をずらすために各反応場において熱的・化学的・機械的耐久性を有し、高選択性・高透過性を有する分離膜が必要とされる。水素分離膜・酸素分離膜材料には耐久性の高いシリカ系のセラミックス分離膜を開発する。高透過性を実現するためには、分離膜の膜厚を薄くする必要があり、シリカ系分離膜単独では自立できないため、分離膜を製膜するための多孔質セラミックス支持体が必要となる。多孔質セラミックス支持体には、ガス透過を妨げないための高い透過性と反応場の環境に耐えられる熱的・化学的・機械的耐久性が必要となる。また、高い選択性を達成するためには、分離膜に欠陥を生じさせない表面平滑性が必要になる。そのため、膜分離新 IS プロセスの開発においては、分離膜の目標性能を達成可能な多孔質セラミックス支持体開発を実施する。

## (2) 研究開発期間内に取り組み課題

水素分離膜および酸素分離膜の透過率の開発目標は、それぞれ  $3 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup>・Pa・s)、 $5 \times 10^{-7}$  mol/(m<sup>2</sup>・Pa・s) と高い値を設定しているが、高透過率な分離膜の開発は支持体開発と同時並行で行う必要がある。すなわち、支持体には分離膜担持に適した表面（均一な細孔分布、ピンポールフリー）を持たせつつ、分離膜を透過したガスの透過抵抗を最小限に抑えるような高い透過性が必要となる。従って、開発項目「ガス分離膜に好適な担持層を持つ支持体開発」において分離膜担持に適した支持体を開発した後、「支持体のガス透過性向上」で分離膜としての開発目標を達成可能な支持体を開発する。さらに、分離膜モジュール作製のための「支持体の長尺化」を行う。

## 2. 研究開発目標とマイルストーン

- 目標 1. ガス分離膜に好適な担持層を持つ支持体開発（～H29年3月）
- 目標 2. 支持体のガス透過率向上： $6 \times 10^{-6}$  [mol/(m<sup>2</sup>・Pa・s)]以上の支持体ガス透過率（N<sub>2</sub>、常温）（～H30年3月）
- 目標 3. 支持体の長尺化：開発した支持体において長さ 800mm で反りが 2mm 以下（～H30年3月）
- 目標 4. 支持体耐久性の評価（～H30年3月）

## 3. 研究実施内容

### 3-1. ガス分離膜用多孔質セラミック支持体の開発

目標とする高いガス透過率・選択性と実用化可能な機械的・熱的・化学的耐久性を有するガス分離膜用多孔質セラミック支持体の開発を行った。

ヨウ化水素分解反応場からの水素引き抜きによる反応温度低減を目的とする水素分離膜の開発は芝浦工業大学で行われた。芝浦工業大学の水素分離膜製膜方法は対向拡散 CVD 法であり、分離性能の向上および性能の安定化のためには、均一且つ CVD に好適な微細な細孔を有し、更に表面層は凹凸がなく平滑な多孔質セラミックス支持体が必要とされた。

一方、硫酸分解反応場からの酸素引き抜きによる反応温度低減を目的とする酸素分離膜の開発は広島大学で行われた。広島大学の酸素分離膜は、ゾル-ゲル法で作製されたコーティング液をディップコートする製法であり、分離性能向上および性能の安定化のためには、水素分離膜の場合と同様にディップコーティングに好適な微細な細孔を有し、更に表面層は凹凸がなく平滑な多孔質セラミックス支持体が必要とされた。

両分離膜において、目標とする分離性能（水素分離膜： $3 \times 10^{-6}$  [mol/(m<sup>2</sup>・Pa・s)]、酸素部分離膜： $5 \times 10^{-7}$  [mol/(m<sup>2</sup>・Pa・s)]）を達成するためには、支持体の透過率（N<sub>2</sub>）は最低限  $6 \times 10^{-6}$  [mol/(m<sup>2</sup>・Pa・s)]以上が必要とされた。そのため、本研究開発においては、まずは、水素・酸素分離膜のそれぞれの製法に適した支持体の細孔構造を選定し、さらに透過率の改善のために、選定した分離膜を製膜する微細な多孔質セラミックス表面層を、細孔径の大きな基材層上に形成した非対称構造の支持体を設計した。多孔質セラミックス支持体の材料は、これまでの分離膜開発において同種の方法での分離膜の製膜実績があり、

且つ将来の実用化の際の支持体コストを考慮し、アルミナを選択した。

種々の細孔径を有する多孔質アルミナ支持体を、水素分離膜開発を行った芝浦工業大学、酸素分離膜開発を行った広島大学に提供し、分離膜を製膜する表面層の細孔径は  $0.15\ \mu\text{m}$  が適切であることを見出した。

表 1. 提供した水素分離膜および酸素分離膜の製膜用支持体

構造	対称支持体	非対称支持体			
		NA-1		NA-3	
品名	NS-1	中間層	基材	中間層	基材
平均細孔径 [ $\mu\text{m}$ ]	0.15	0.15	0.7	0.15	1.3
気孔率 [%]	35-40	35-40	45-50	35-40	40
$\text{N}_2$ 透過率 [ $\text{mol Pa}^{-1}\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$		$1.2 \times 10^{-5}$	

更に、分離膜製膜に好適な細孔（細孔径： $0.15\ \mu\text{m}$ ）を表面層に形成した非対称型支持体を選定した。その結果、水素分離膜製膜用としては、基材層の細孔径を  $0.7\ \mu\text{m}$  とした非対称型多孔質アルミナ支持体（NA-1）および基材層の細孔径を  $1.3\ \mu\text{m}$  とした非対称型多孔質アルミナ支持体（NA-3）の 2 種類を提供した。また、酸素分離膜用としては、基材層の細孔径を  $1.3\ \mu\text{m}$  とした非対称型多孔質アルミナ支持体（NA-3）を提供した。表 3 に当社から提供した各種支持体の仕様と性能を示す。非対称型支持体 NA-1 の  $\text{N}_2$  透過率は  $1 \times 10^{-5}$  [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ ]、非対称型支持体 NA-3 の  $\text{N}_2$  透過率は  $1.2 \times 10^{-5}$  [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ ] であり、目標とした透過率  $6 \times 10^{-6}$  [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ ] を大きくクリアすることができた。

上記の様に、目標性能を満たす支持体が得られたため、実使用環境試験で膜モジュールとしての評価を可能にするために、分離膜とモジュールを接続するコネクタおよびシール部材の開発を行った。分離膜（支持体）の端部をシールするための部材（ガラススラリー、ガラスペースト、アルミナ緻密体）を作製し（図 2、図 3）



図 2. アルミナ緻密体コネクタ（水素分離膜用）

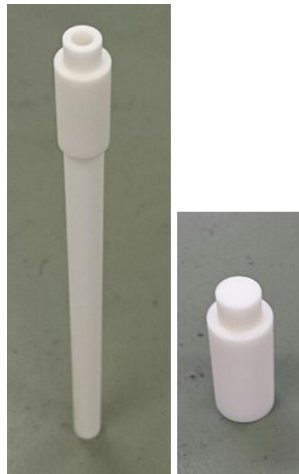


図3. アルミナ緻密体コネクタ（酸素分離膜用）

当社が独自技術として有する高耐久性シール材（ガラス）を用いて多孔質支持体と緻密コネクタを接続した。図4に緻密コネクタを接続した分離膜モジュール設計の一例を示す。緻密コネクタと接続した多孔質アルミナ支持体のシール部のリーク確認試験を行った結果、シール部からのリークは確認されなかった。

硫酸分解反応場での耐久性に関しては、 $\text{SO}_3$  暴露試験前後での支持体の強度、細孔構造および表面の化学的変化について確認を行うため、評価用の支持体を広島大学へ提供し、 $\text{SO}_3$  暴露条件下での長期耐久性評価（～1000 時間）を行った。暴露装置内に分離膜を製膜していない支持体を図5の様に設置し、 $\text{SO}_3$  ガスを流通させた。暴露温度は  $600^\circ\text{C}$  とし  $\text{SO}_3$  ガスを、 $\text{N}_2$  ガスをキャリアガスとして流通させた。 $\text{SO}_3$  の暴露温度は  $600^\circ\text{C}$  とした。 $\text{SO}_3$  ガスの濃度は後段に設置した FT-IR により測定した。 $\text{SO}_3$  ガスおよび  $\text{N}_2$  ガスの圧力（全圧）は  $103.3\text{kPa}$  であり、 $\text{SO}_3$  ガスの分圧は  $10.7\text{kPa}$  とした。72 時間の  $\text{SO}_3$  暴露では、いずれの測定においても変化はみられなかったが、1000 時間暴露後の支持体表面には硫酸アルミニウムの析出がみられ、細孔も閉塞されていた（図6、図7、表2）。

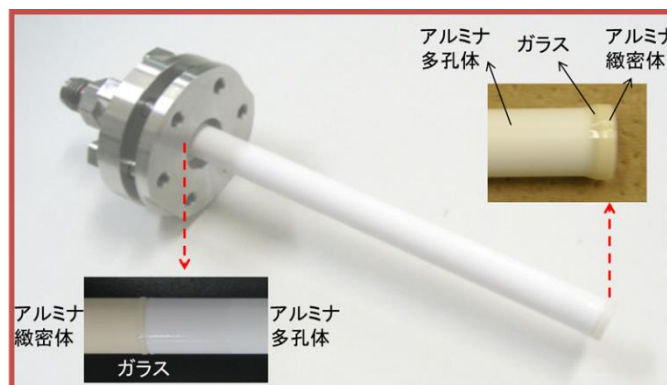


図4. アルミナ多孔体/緻密体のガラスによるシール構造

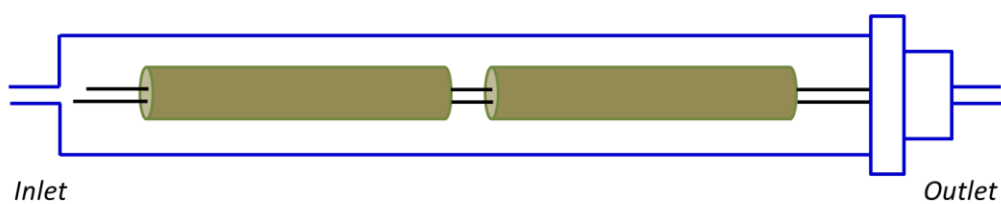


図5. アルミナ支持体への硫酸暴露試験条件

表2. アルミナ支持体へのSO<sub>3</sub>ガス暴露による平均細孔径・気孔率変化

	平均細孔径[ $\mu\text{m}$ ]	気孔率 [%]
未処理	0.15	37.6
24h処理	0.14	36.0
72h処理	0.14	35.2
500h処理	0.17	12.1
1000h処理	0.04	5.8

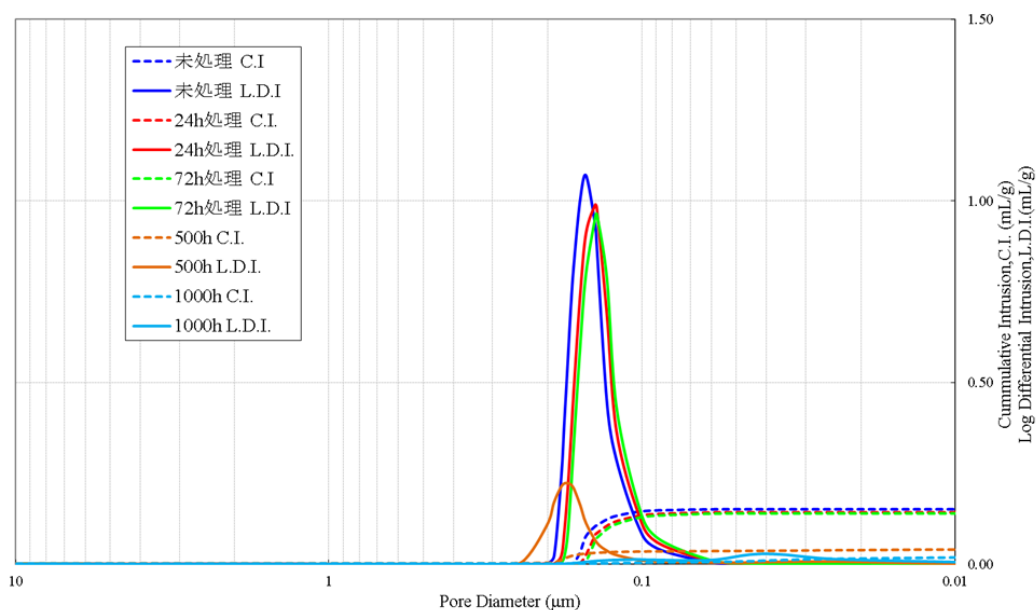


図6. アルミナ支持体へのSO<sub>3</sub>ガス暴露による細孔分布変化



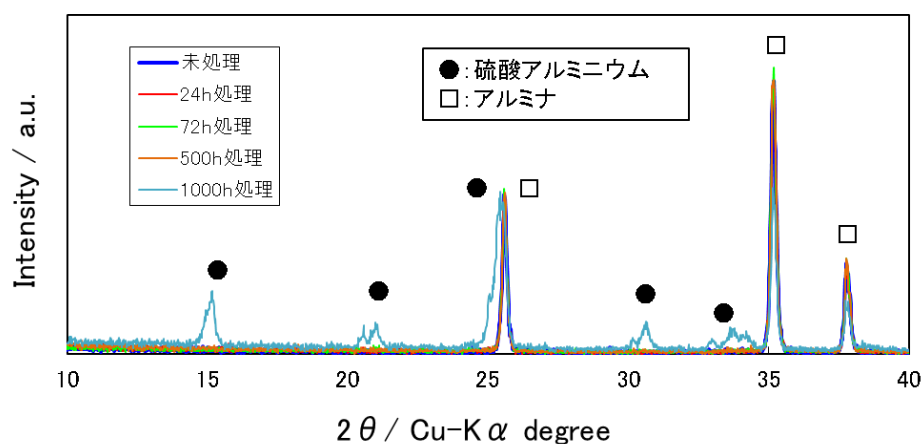


図7. アルミナ支持体へのSO<sub>3</sub>ガス暴露による表面X線回折パターン変化

SO<sub>3</sub>ガス暴露による支持体の劣化を抑制するため、多孔質アルミナ支持体の細孔表面へのシリカ膜のコートを実施した。シリカ膜コートイメージ図を図8に示す。

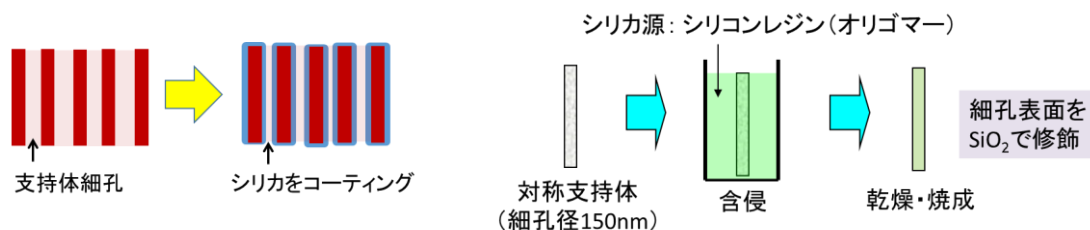


図8. 多孔質アルミナ細孔表面へのシリカ膜コーティング

SO<sub>3</sub>ガス暴露により、硫酸アルミニウムを析出し細孔閉塞を生じていたNS-1支持体にシリコンレジンを含浸し熱処理、シリカ膜を形成した。細孔表面にシリカ膜を形成したサンプルの図5と同様に暴露装置内に配置した。暴露条件は前述と同様に設定した。シリカ膜を細孔表面に形成した支持体のSO<sub>3</sub>ガス暴露試験前後の細孔径分布の変化を図9に示す。細孔表面にシリカコートを行うことで、問題となった細孔の閉塞を抑制できることが確認された。

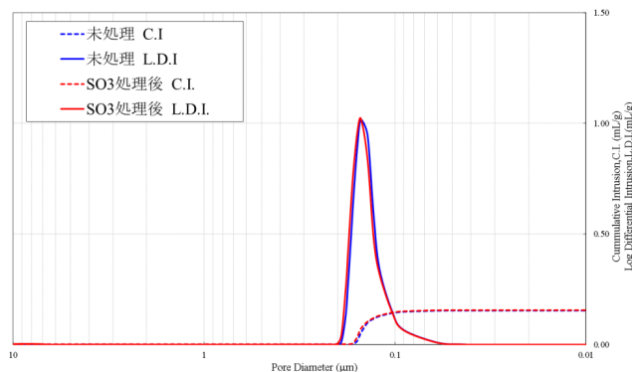


図9. 細孔表面をシリカコートした支持体のSO<sub>3</sub>ガス暴露試験（500時間）前後での細孔径分布の変化

更に、分離膜の実用化に向けた支持体の長尺化のための開発を実施した。実用化を想定し、外径 10mm、長さ 800 mm 支持体を作製し、その反りに関しても作製条件の適正化による改善を行った。特に反りの発生しやすい NA-3 に対し条件の適正化を行ったところ、反りの平均値が約 1/5 に減少した(1.55 mm→0.31 mm)。加えて、99.7%信頼区間の最大値(ave. +3σ)も改善前の 3.12 mm から 0.88 mm まで減少し、目標値を達成した。

### 3-2. まとめ

本研究開発の結果、膜分離新 IS プロセスに用いられる水素分離膜、酸素分離膜用の多孔質セラミック支持体において、当初目標とした

目標 1. ガス分離膜に好適な担持層を持つ支持体開発

目標 2. 支持体のガス透過率向上： $6 \times 10^{-6}$  [mol/(m<sup>2</sup>・Pa・s)]以上の支持体ガス透過率(N<sub>2</sub>、常温)

目標 3. 支持体の長尺化：開発した支持体において長さ 800mm で反りが 2mm 以下を達成した。

目標 4. 支持体耐久性の評価：シリカ膜を細孔表面に形成した多孔質アルミナ支持体において、SO<sub>3</sub> ガス暴露環境下でも劣化を生じないことを確認した。

### 3-4. 今後の課題

本研究開発の結果、水素分離膜および酸素分離膜用の多孔質セラミック支持体において当初の目標を達成することができた。これによって、将来期待される膜分離新 IS プロセスでの支持体の実用可能性探索が完了したと考えられる。

今後の課題としては、実環境における支持体の安定性の確認である。ラボ環境においては支持体の透過性能、強度、化学的耐久性は本研究開発において調査することができたが、実使用環境においては、振動、摩耗といった長期的な劣化も考慮する必要がある、更には装置の緊急停止による熱衝撃についても考慮する必要がある。

本研究開発では、水素分離膜、酸素分離膜用の多孔質セラミック支持体の材料設計上の適応可能性を示せたにすぎず、実用化に向けては更なる材料安定性・信頼性の検証が必要であると考えられる。

## 4. 外部発表実績

### (1) 論文発表

<査読付き> 0件

<査読なし(総説等含む)> 0件

### (2) 学会、展示会等発表

<招待講演> 国内 0件、海外 0件

<口頭発表> 国内0件、海外0件

<ポスター発表> 国内0件、海外0件

<展示会、ワークショップ、シンポジウム等> 国内0件、海外0件

(3) プレス発表

無し

(4) マスメディア等取材による公表

無し

5. 特許出願実績

無し

6. 参考文献

無し