

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「プロセス基盤技術」

グループ名「水素分離膜・精製グループ」

研究題目「無機・金属系水素分離膜、メンブレンリアクターの研究開発
及び膜評価技術、プロセスの検討」

研究開発期間： 平成26年7月1日～平成28年3月31日
研究担当者： 伊藤 直次
所属研究機関： 公益財団法人 地球環境産業技術研究機構 (RITE)

目次

1. 本研究の目的
2. 研究開発目標と平成27年度末マイルストーン
3. 研究開発実施内容
 - 3-1. 無機・金属系水素分離膜の研究開発
 - (1) シリカ膜
 - (2) ゼオライト膜
 - (3) パラジウム膜
 - 3-2. メンブレンリアクターの研究開発
 - 3-3. 細孔径評価技術の開発
 - 3-4. 膜・メンブレンリアクターのプロセス検討
 - 3-5. 全体のまとめ
 - 3-6. 今後の課題
 - 3-7. 参加者
4. 外部発表実績
5. 特許出願実績
6. 参考文献

<図表一覧>

- 3-1. 無機・金属系水素分離膜の研究開発
 - 1) シリカ膜
 - 表 3-1-1-1 モデル反応の結合解離エンタルピー ΔH° (kJ/mol)
 - 表 3-1-1-2 基準ガス透過試験結果
 - 図 3-1-1-1 各種プレカーサーの結合解離エンタルピー計算結果
 - 図 3-1-1-2 シリカ膜の細孔径制御
 - 図 3-1-1-3 シリカ膜の製膜・分離性能評価装置
 - 図 3-1-1-4 DMDPS シリカ膜の分離性能 (蒸着速度緩和小)
 - 図 3-1-1-5 DMDPS シリカ膜の分離性能 (蒸着速度緩和大)
 - 図 3-1-1-6 DMDPS シリカ膜の分離性能
 - 図 3-1-1-7 凝縮性気体透過性能評価装置
 - 2) ゼオライト膜

- 図 3-1-2-1 透過試験装置図
- 図 3-1-2-2 各種ガス分子の膜透過率； (a) 従来製膜法、(b) 新規製膜法
- 図 3-1-2-3 FESEM 観察像； (a),(b) 従来製膜法、(c),(d) 新規製膜法
- 図 3-1-2-4 (a) 水熱合成時間とガス透過性能、(b) 種結晶径とガス透過性能
- 図 3-1-2-5 (a) 熱処理温度 580°C、(b) 熱処理温度 500°C の k_0 プロット
- 図 3-1-2-6 後処理膜 (A) および後処理膜 (B) の緻密性
- 図 3-1-2-7 (a) 基準ガス試験結果(120 °C)、(b) 回収率計算結果

3) パラジウム膜

- 図 3-1-3-1 細孔内充填型 Pd 膜のガス分離性能 (a) 混合ガスおよび模擬ガス試験 (b) 再現性評価($H_2 / N_2 = 75 / 25$)
- 図 3-1-3-2 従来型パラジウム膜との比較
- 図 3-1-3-3 耐水素脆性試験 (a) 従来型 2 μm , (b) 細孔内充填型 6 μm
- 図 3-1-3-4 30 cm 長膜 ガス透過試験装置
- 図 3-1-3-5 細孔内充填型 Pd 膜 (30 cm) の水素透過性能

3-3. 細孔径評価技術の検討

表 3-3-1 Micro-GC の構成及び検出可能なガス一覧

- 図 3-3-1 単成分ガス透過性能評価装置
- 図 3-3-2 細孔径分布評価装置の略図
- 図 3-3-3 Micro-GC を使った混合ガスの分析結果 (供給ガス)
- 図 3-3-4 H_2, N_2, SF_6 混合ガスを使ったガス透過試験結果
- 図 3-3-5 He, N_2 混合ガスを使ったガス透過試験結果 (1)
- 図 3-3-6 He, N_2 混合ガスを使ったガス透過試験結果 (2)

3-4. メンブレンリアクターの研究開発

表 3-4-1 シリカ膜の基準ガス透過試験結果

表 3-4-2 ゼオライト膜の基準ガス透過試験結果

1. 本研究の目的

再生可能エネルギーを社会に導入するうえで、アンモニアや有機ヒドライドといった水素キャリアによる再生可能エネルギーの輸送・貯蔵システムの構築は非常に重要である。このシステムの中で、脱水素工程や水素精製工程はキーテクノロジーの1つであり、その低エネルギー化、低コスト化、コンパクト化は再生可能エネルギー社会構築に向けての大きな技術課題の一つである。本研究開発で創出される無機・金属系水素分離膜やメンブレンリアクターを用いることで、大幅に設備のコンパクト化、反応温度の低温化、並びに低コスト化を実現可能となり、燃料電池自動車(FCV)、燃料電池(コジェネレーション)、水素エンジン、化学プラントへの水素供給など、水素キャリアの適用先拡大に貢献することができる。

本研究では、特に高い純度が要求される燃料電池自動車 (fuel cell vehicle、FCV) 仕様の水素の供給を目標に、無機・金属系水素分離膜の研究開発を行う。無機・金属系水素分離膜の中でも、特にセラミックス膜 (シリカ膜、ゼオライト膜)・金属膜 (パラジウム膜) の研究開発を行い、水素分離膜、およびメンブレンリアクターとしての性能を評価する。シリカ膜及びゼオライト膜については有機ヒドライドからの水素分離、およびメンブレンリアクターへの適用を目的としている。シリカ膜については、対向拡散 CVD 法によって目標性能と耐久性を有する高性能シリカ膜の研究開発を行う。ゼオライト膜については、耐熱・耐酸性に優れ、高耐久性が期待できるピュアシリカゼオライト膜の開発を行う。パラジウム膜については、アンモニア系からの水素分離、およびメンブレンリアクターへの適用を目的とし、低温域の透過速度向上、耐久性の付与、及び低コスト化の観点から、通常多孔質支持膜表面におけるパラジウム層形成ではなく、多孔質支持体内にパラジウム層を形成させた細孔内充填型パラジウム膜の開発を行う。

メンブレンリアクターの研究開発については、シリカ膜、ゼオライト膜を用いた MCH 脱水素メンブレンリアクターについての検討を行う。また、細孔径評価技術の検討については、広島大学と協力して、多成分の混合ガスを用いたガス透過特性の同時測定を可能とするための評価装置 (多成分ガス分離試験装置) の試作を行う。

膜・メンブレンリアクターのプロセス検討については、膜プロセスに関しては産総研と、メンブレンリアクタープロセスに関しては宇都宮大学と協力して、プロセス検討を行う。

2. 研究開発目標と平成27年度末マイルストーン

<研究開発期間終了時の目標>

目標1. 無機・金属系水素分離膜の研究開発

・シリカ膜、ゼオライト膜:

1,000 時間の耐久試験後、基準ガス^{#)}に対して回収水素純度 99.99%、回収率 90%、残留トルエン 0.3 ppm 以下が達成できる分離性能で水素パーミアンス 5×10^{-7} mol/m²sPa (300℃以下)

・パラジウム膜:

1,000 時間の耐久試験後、模擬ガス^{§)}に対して回収水素純度 99.99%、回収率 90%、窒素 100ppm 以下、残留アンモニア 0.1ppm 以下が達成できる分離性能で水素パーミアンス 5×10^{-7} mol/m²sPa (300~450℃)

^{#)} 基準ガスとは 98%H₂-2%TOL

^{§)} 模擬ガスとは 75.0%H₂-24.9%N₂-0.1%NH₃

目標2. メンブレンリアクターの開発

回収水素純度 99.99%、回収率 70%、残留トルエン 0.3 ppm 以下の反応分離・精製プロセス (300°C以下)

目標 3. 細孔径評価技術の開発

様々な多孔膜の測定による 0.1 nm 精度での膜細孔径評価技術の確立および分離性能が向上した水素分離膜に関する細孔径分布評価結果の提示

目標 4. 膜・メンブレンリアクターのプロセス検討

分離性能が向上した各種膜およびメンブレンリアクターの性能評価結果の提示

＜平成 27 年度末マイルストーン＞

目標 1. 無機・金属系水素分離膜の研究開発

・シリカ膜：

基準ガス[#]に対して回収水素純度 99.9%、水素パーミアンス 5×10^{-7} mol/m²sPa (300°C以下)

・ゼオライト膜：

基準ガス[#]に対して回収水素純度 99.9%、水素パーミアンス 1×10^{-7} mol/m²sPa (300°C以下)

・パラジウム膜：

模擬ガス^sに対して回収水素純度 99.9%、水素パーミアンス 5×10^{-7} mol/m²sPa (300~450°C)

目標 2. メンブレンリアクターの開発

・設定なし

目標 3. 細孔径評価技術の開発

・多成分ガス型細孔径分布評価装置の製作と評価手法の構築

目標 4. 膜・メンブレンリアクターのプロセス検討

・プロセス検討のための、分離性能評価装置の製作および各種膜の水素分離性能評価結果の提示

3. 研究実施内容

3-1. 無機・金属系水素分離膜の研究開発

(1) シリカ膜

1-1) 量子化学計算を利用した新規プレカーサー設計

化学蒸着法 (CVD 法) によって得られるシリカ膜は、シリカの原料となるプレカーサー蒸気と酸素などとの気相反応を経て、多孔基材上に蒸着する非晶質膜であり、シリカネットワークによって形成される細孔のサイズに依存した気体分離特性を有する。本研究開発では、CVD シリカ膜の細孔径を制御する目的で、新規プレカーサーを検討した。膜形成に関わる主反応は、シリカプレカーサーを出発物質とする一連の気相ラジカル反応であると考えられている。反応機構の解析に量子化学計算を適用し、その結果に基づいて提案した新規プレカーサー (トリフェニルメトキシシラン Ph₃SiOMe) については、工学院大学において製膜および評価を実施し、マイルストーン目標を達成した。

ここでは、上述のフェニル基を有するプレカーサーの検討に引き続き、アルキル基およびナフチル基を有するプレカーサーを対象として、量子化学計算に基づいて実施した検討結果について述べる。

計算方法は以下の通り。対象分子種の最安定配座を分子力学法 (MMFF 力場) で決定し、これを初期構造として密度汎関数法 B3LYP/6-311++G(d,p)による構造最適化および振動解析を行った。これらの

計算を結合解離反応に関わる各分子種に対して実施した結果から、結合解離エンタルピー ΔH° を算出した。採用した理論レベル B3LYP/6-311++G(d,p)は計算負荷が比較的小さいため、ナフチル基などの比較的小さい置換基を有するプレカーサーを取り扱うことができる。本理論レベルの計算で得られる結合解離エンタルピーの精度に関しては、表 3-1-1-1 に示した 8 種のモデル反応に対する高精度エネルギー計算（完全基底法 CBS-QB3）の結果[1]を用いて検証した。

表 3-1-1-1 モデル反応の結合解離エンタルピー ΔH° (kJ/mol)

反応	B3LYP/6-311++G(d,p)	CBS-QB3 ¹⁾
$(\text{MeO})_2\text{SiH}_2 \rightarrow \text{MeO}\cdot + \cdot\text{SiH}_2\text{OMe}$	431	504
$\text{MeOSiH}_2\text{Ph} \rightarrow \text{MeO}\cdot + \cdot\text{SiH}_2\text{Ph}$	404	477
$\text{MeOSiH}_3 \rightarrow \text{MeO}\cdot + \cdot\text{SiH}_3$	403	469
$\text{MeOSiH}_2\text{Ph} \rightarrow \text{MeOSiH}_2\cdot + \cdot\text{Ph}$	379	436
$\text{SiH}_3\text{Ph} \rightarrow \text{SiH}_3\cdot + \cdot\text{Ph}$	369	423
$\text{MeOSiH}_3 \rightarrow \text{Me}\cdot + \cdot\text{OSiH}_3$	356	401
$(\text{MeO})_2\text{SiH}_2 \rightarrow \text{Me}\cdot + \cdot\text{OSiH}_2\text{OMe}$	354	401
$\text{MeOSiH}_2\cdot \rightarrow \text{MeO}\cdot + \text{O}=\text{SiH}_2$	201	230

表 3-1-1-1 に示した計算結果の比較から、B3LYP/6-311++G(d,p)は、結合解離エンタルピーを過少評価する傾向にあるものの、高精度エネルギー計算の結果と強い相関（決定係数 $R^2=0.99$ ）を示すことが確認された。したがって、ここで得られた次の相関式（ $\Delta H^\circ_{\text{CBS}} = 1.40\Delta H^\circ_{\text{B3LYP}} - 93.6 \text{ kJ/mol}$ ）を用いて、アルキル基およびナフチル基を有するプレカーサーに関する結合解離エンタルピーを評価することとした。

各種プレカーサーを対象とした計算の結果、アルキル基が解離する反応の解離エンタルピーは、フェニル基が解離する場合と比べ、有意に小さいと予測された。図 3-1-1-1 では、シクロペンチ基に対する結果（328 kJ/mol）をフェニル基の場合（466 kJ/mol）と比べている。計算結果からは、 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ をプレカーサーとした場合、 $\text{Ph}(\text{MeO})\text{Si}=\text{O}$ のような Ph-Si 結合を保持した CVD 反応中間体が生じやすいのに対し、アルキル基を有するプレカーサーからはアルキル基が解離しやすく、アルキル基は中間体に残り難いことが示唆された。一方、ナフチル基を有するプレカーサーに対しては、ナフチル基はフェニル基と同程度に解離し難く、嵩高いナフチル基を保持した中間体が、より大きな細孔の形成に寄与することが期待された。

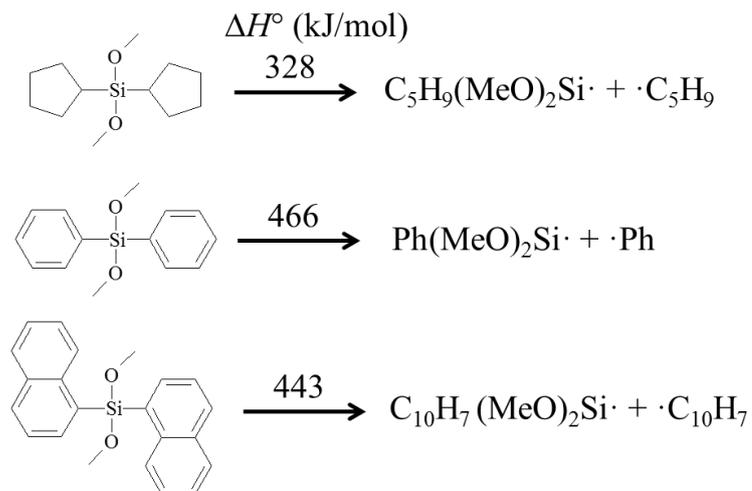


図 3-1-1-1 各種プレカーサーの結合解離エンタルピー計算結果

以上の検討結果をもとに、新規プレカーサーの合成方法、蒸着条件等を精査することで、細孔径制御手法を確立することが可能となると考えられる。

1-2) 製膜条件による細孔径制御

無機材料であるシリカは、耐熱性と耐溶媒性が高いことで知られている。さらに、アモルファスシリカからなるシリカ膜は、細孔径の制御に優れている。RITE ではこのシリカ膜に注目し、膜の細孔サイズがトルエンを通らない程度の緻密さでかつ、図 3-1-1-2 のように出来る限り大きな細孔となるよう精密に制御して、メチルシクロヘキサンから効率的な脱水素精製を目指して研究開発を進めてきた。本検討ではジメトキシジフェニルシラン (DMDPS) をプレカーサーとして用いて、均質性の高い膜を作製可能な対向拡散 CVD 法を用いて製膜条件を検討することにより、精密な細孔径制御の確立を目指した。製膜にはシリカ膜の製膜・分離性能評価装置 (図 3-1-1-3) を用い、均質な細孔径の構築を目的として、製膜温度、製膜時間、プレカーサー濃度・流量、酸素流量などの諸条件について検討を行った。

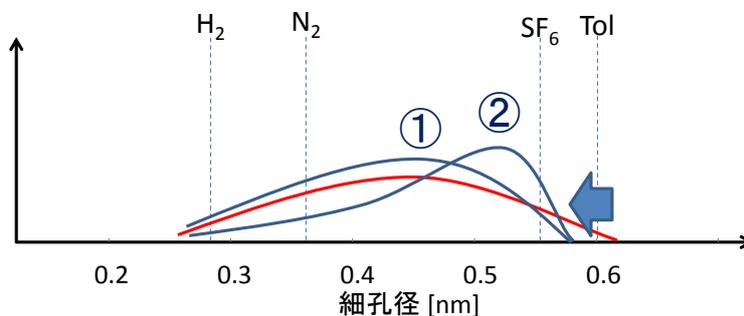


図 3-1-1-2 シリカ膜の細孔径制御

- ① ; トルエンが通る大きさの細孔の生成を抑制する。
- ② ; 細孔径分布を可能な限り大きい方に寄せる。

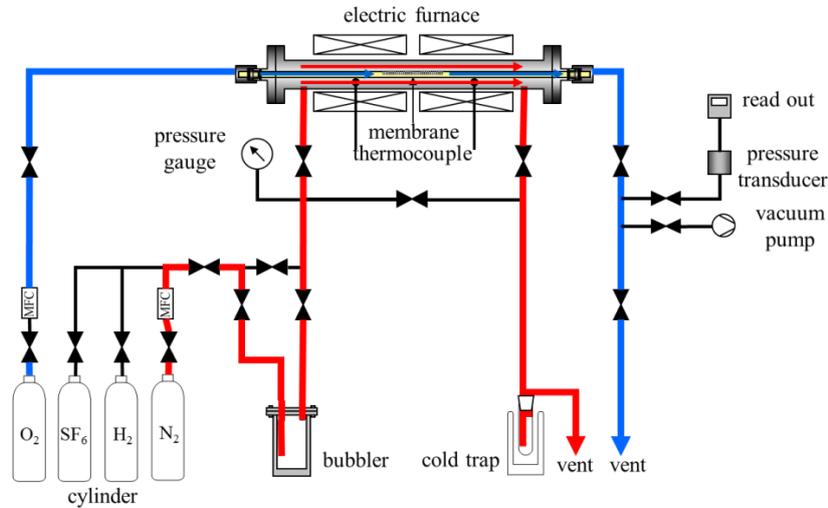


図 3-1-1-3 シリカ膜の製膜・分離性能評価装置

各種条件を検討する中で、製膜時の蒸着速度の緩和を図った場合、膜の細孔径が均質化し、トルエンが透過するような大きな細孔または欠陥の生成を抑制されることが期待される。DMDPS をプレカーサーとして用い、蒸気濃度は 0.1 mol/m^3 、製膜温度 600°C で製膜を行った。蒸着時間の緩和度合いを変えた製膜結果を図 3-1-1-4 と図 3-1-1-5 にそれぞれ示す。緩和度合いが小さい場合では、 H_2 透過率は $7.8 \sim 9.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ となり温度依存性は低かった。 SF_6 透過率については 300°C で $2.0 \times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であるのに対して、 30°C で $3.7 \times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ となり、 SF_6 の温度依存性は Knudsen 拡散的傾向を示し、 SF_6 を通すようなピンホールや大きな細孔径が存在していることが考えられる。

次に、緩和度合いが大きい場合については、 H_2 、 N_2 透過率が高く、 H_2 の透過率はいずれの場合も $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ を超える値となった。 H_2 、 N_2 透過率の温度依存性は Knudsen 拡散的傾向を示した。それに対し SF_6 透過率は $5 \times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以下となり、 SF_6 の温度依存性は活性化拡散傾向を示した。このことから、形成された膜は H_2 と N_2 が通りやすい程度の細孔径であり、 SF_6 を通さない高緻密性であると推測される。ガスが大きな分子サイズである SF_6 透過率が温度に依らず低いことより、膜の欠陥を抑制できた可能性がある。また、緩和度合いが大きい場合に N_2 透過率が約 80% 向上したことから、細孔径分布はより大きくなったものと考えられる。蒸着速度を変化させることにより、精密な細孔径制御ができる可能性が示唆されたものと言える。

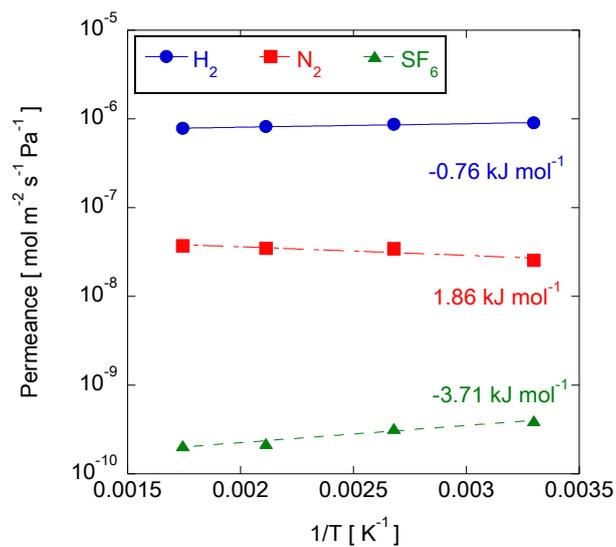


図 3-1-1-4 DMDPS シリカ膜の分離性能 (蒸着速度緩和小)

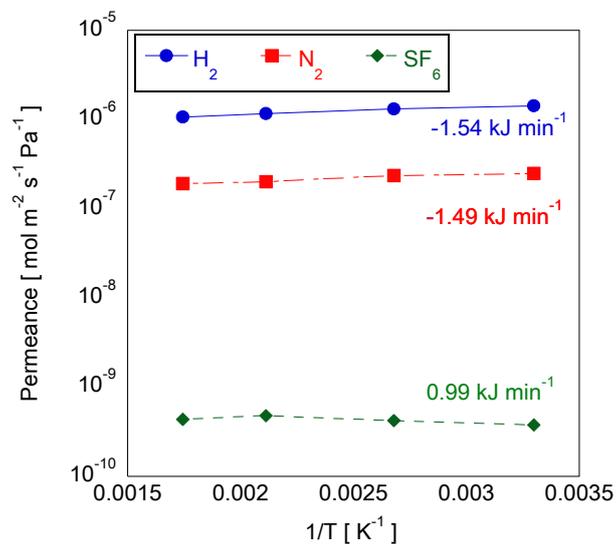


図 3-1-1-5 DMDPS シリカ膜の分離性能 (蒸着速度緩和大)

1 - 3) 基準ガスを用いた回収水素純度および水素パーミアンスの評価

DMDPS をプレカーサーとして用い、DMDPS の蒸気濃度は 0.1 mol/m³、製膜温度 600°C、製膜時間 60 分とし、キャリアガスおよび酸素流量等を最適化して製膜した結果を図 3-1-1-6 に示す。

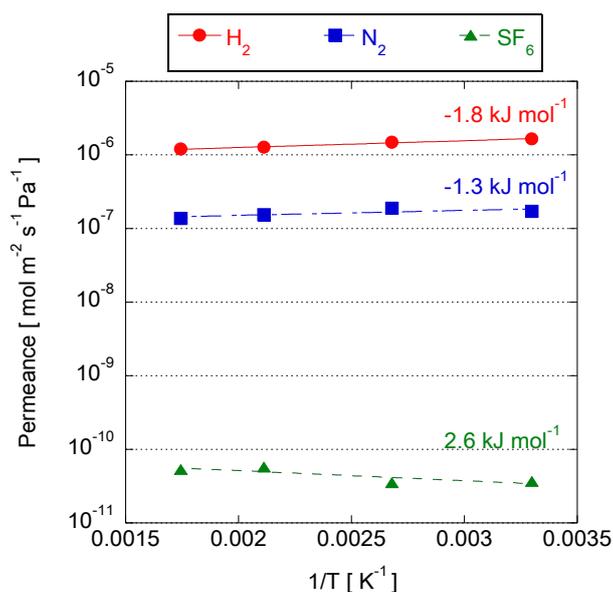


図 3-1-1-6 DMDPS シリカ膜の分離性能

作製した膜の基準ガス（98% H₂-2%トルエン）条件下の分離挙動を確認するために、凝縮性気体透過性能評価装置を用いて評価を行った。凝縮性気体透過性能評価装置（図 3-1-1-7）に示す。

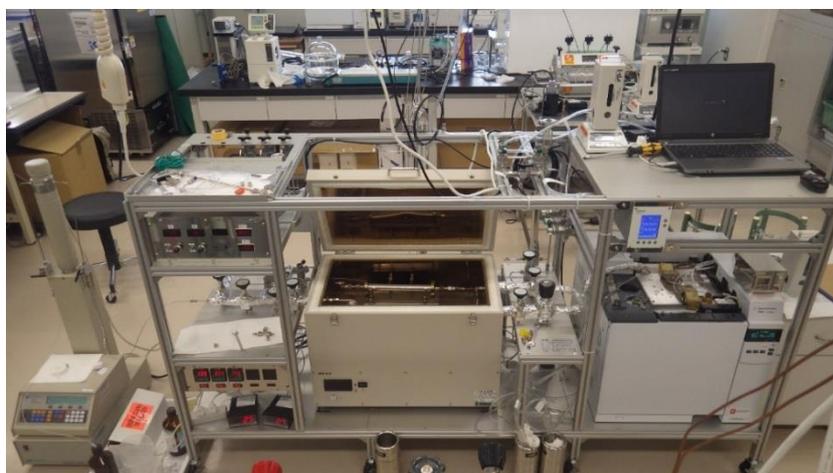


図 3-1-1-7 凝縮性気体透過性能評価装置

トルエンは低流量で精密に供給可能なシリンジポンプを用いて供給した。また凝縮を防ぐために配管をリボンヒーターにて任意の温度に設定可能としている。また、H₂/TOL 混合ガスの分析に対応するため透過・非透過ガスを GC-FID で分析するよう配管を設置し、評価はトルエンの凝縮しない温度を考慮して 150~250℃で行った。図 3-1-1-6 に示すシリカ膜を使用し、基準ガスの透過試験を行った評価結果を表 3-1-1-2 に示す。いずれの温度においても H₂ の透過率は $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ を超えた。また水素純度もいずれの場合においても 99.998%以上となり、水素透過率、水素純度ともに目標値を達成した。

この結果は平成 27 年度だけでなく、平成 28 年度のマイルストーンまで達成したことになる。

表 3-1-1-2 基準ガス透過試験結果

評価温度 [°C]	水素透過率 [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹]	水素純度 [%]
150	8.8×10 ⁻⁷	99.998
200	9.1×10 ⁻⁷	99.999
250	9.4×10 ⁻⁷	99.999

現在では回収率が 70%程度となっており、最終目標を達成するためには、現在の透過率と純度を維持しつつ回収率を向上させる必要がある。現在使用している膜の有効長さは 7 cm であり、膜の有効長さを長くすることで回収率の向上が期待できるため、例えば、有効長さ 20 cm 程度の長尺膜を用いれば最終目標も達成することが可能であると考えられる。

(2) ゼオライト膜

2-1) 概要

ゼオライトの均一細孔は分子の分離場として活用でき、分離対象に合わせてゼオライト種を選定することで、様々な混合流体から目的成分を分離することができる。本研究開発では、メチルシクロヘキサンの脱水素反応ガスからの水素精製、およびメンブレンリアクターによる高効率水素製造を目的とし、高性能ゼオライト膜の開発を実施した。RITE では、数あるゼオライト種の中から高い水素パーミアンスと高い水素選択性が期待できるピュアシリカゼオライトを選定し、多孔質基材上への膜化を試みた。選定したピュアシリカゼオライトは、3次元細孔構造を有しており、水素とキャリアを分子ふるい可能な細孔径を有していることから、高い水素選択性と水素透過性が期待できる[2,3]。さらに、フレームワーク構造が Si-O-Si 結合で構成されていることから、耐水蒸気性や耐熱性に優れている。本研究開発では、製膜条件を詳細に検討し、マイルストーン目標を達成可能な緻密膜を調製することを目的とした。

2-2) 実験方法

高いガス透過速度と実用可能な機械的強度を有する分離膜を調製するために、多孔質基材上にピュアシリカゼオライトを薄膜化した。二次成長法にて製膜を行い、種粒子は予め調製しておいたピュアシリカゼオライト結晶をメノウ乳鉢で湿式粉碎し、微粒子化したもの（以下、種粒子と表記する）を用いた。多孔質基材は市販アルミナチューブを長さ 100 mm に切断したものを使用し、中央部 5 cm を製膜部分とした。製膜部分に種粒子をラビング法にて塗布し、構造規定剤を含むゼオライト前駆体中で水熱合成した。所定時間経過後、膜生成物を超純水で洗浄、乾燥したのち、ガラスペーストを用いてアルミナチューブの両端（製膜部 5 cm 以外）をコーティングし、所定温度で焼成することにより構造規定剤を除去した。膜生成物の緻密性を評価するために、二重管式ガス透過量測定装置を用いて、ヘリウム、水素、二

酸化炭素、アルゴン、窒素、メタン、六フッ化硫黄の透過率を求めた。測定温度を 40°C、供給側圧力を 0.2 MPa、透過側圧力を 0.1 MPa（大気圧）とし、透過側のガス流量を石鹼膜流量計にて測定することにより、ガス透過率を算出した。試験装置図を図 3-1-2-1 に示す。

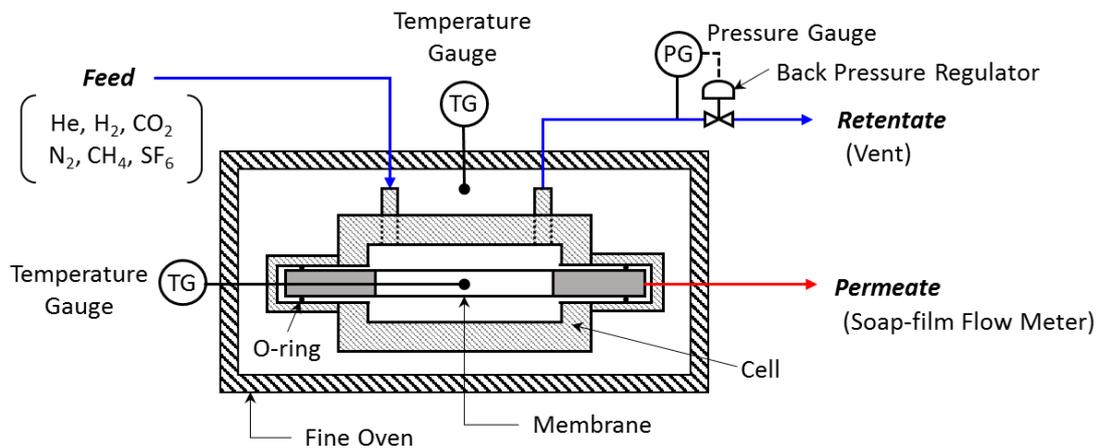


図 3-1-2-1 透過試験装置図

2-3) ピュアシリカゼオライト膜の調製条件とガス透過特性

結晶粒子のインターグロスにより調製されるゼオライト膜は、多結晶膜構造を有するために結晶間の継ぎ目（結晶粒界）が生じやすい。この結晶粒界は分離性能を低下させる主要因であることから、結晶粒界が限りなく少なくなるよう、合成過程で種結晶を十分に成長させる必要がある。本研究対象のピュアシリカゼオライトは、他のゼオライトと比較して、極めて水分量が少ない粉末状前駆体から結晶化する特徴を有することから、均一組成の前駆体を調製することは容易ではなく、再現良い合成が困難であった。また、水熱合成により得られる結晶の形態は、孤立した単分散粒子であることから、緻密構造を有する多結晶膜を調製することが困難であった。そこで、分子ふるい能を有するピュアシリカゼオライト膜を作製可能なゼオライト前駆体組成および合成条件の検討を実施した。その結果、従来手法よりも水分量が多いペースト状前駆体からピュアシリカゼオライトを合成することができるようになり、緻密膜化にも成功した。

従来手法および新規手法にて調製した膜生成物のガス透過特性を評価した。それぞれの膜生成物に対するガス透過率を図 3-1-2-2 に示す。従来手法で得られた膜生成物は、 $H_2/SF_6 = 13.5$ であり、概ね Knudsen 拡散機構に基づく透過率比が得られている（Knudsen 拡散： $H_2/SF_6 = 8.54$ ）。一方、新規手法で得られた膜生成物は $H_2/SF_6 = 200$ 以上、 $CO_2/CH_4 = 50$ 以上の透過率比が得られ、分子ふるい的な透過機構を示した。透過率に着目すると、 H_2 および CO_2 が比較的に高い値を示し、 1×10^{-6} (mol/m²sPa) 以上の透過率を示すことを確認した。

調製方法の異なる膜生成物に関して、膜表面および膜断面を FESEM にて直接観察した。従来手法で調製した膜生成物の膜表面は結晶粒子が基材上に堆積した粒子膜構造を有しており、結晶粒界が多く存在している様子が観察された。一方、新規手法で調製した膜生成物の膜表面は、結晶同士が連結してインターグロスした多結晶膜構造であることが示された。膜表面の平均結晶粒子サイズは 1 μm であり、

成長ゲル側で析出した結晶 (10~20 μm) よりも小さく、種粒子よりも大きいことから、種粒子の二次成長によって得られた膜構造であると考えられる。また、図 3-1-2-3(d)の断面観察では約 5 μm の膜層を確認でき、これは EDX マッピングからオールシリカ層であることを確認した。

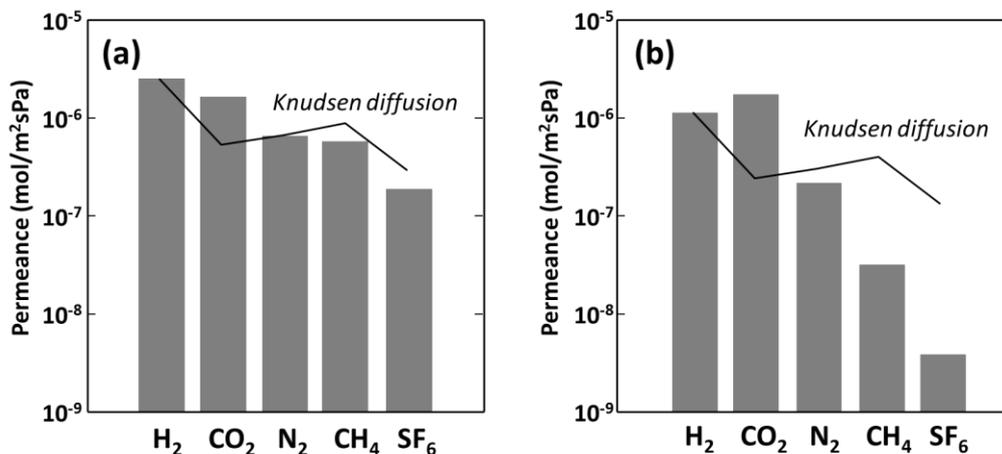


図 3-1-2-2 各種ガス分子の膜透過率； (a) 従来製膜法、(b) 新規製膜法

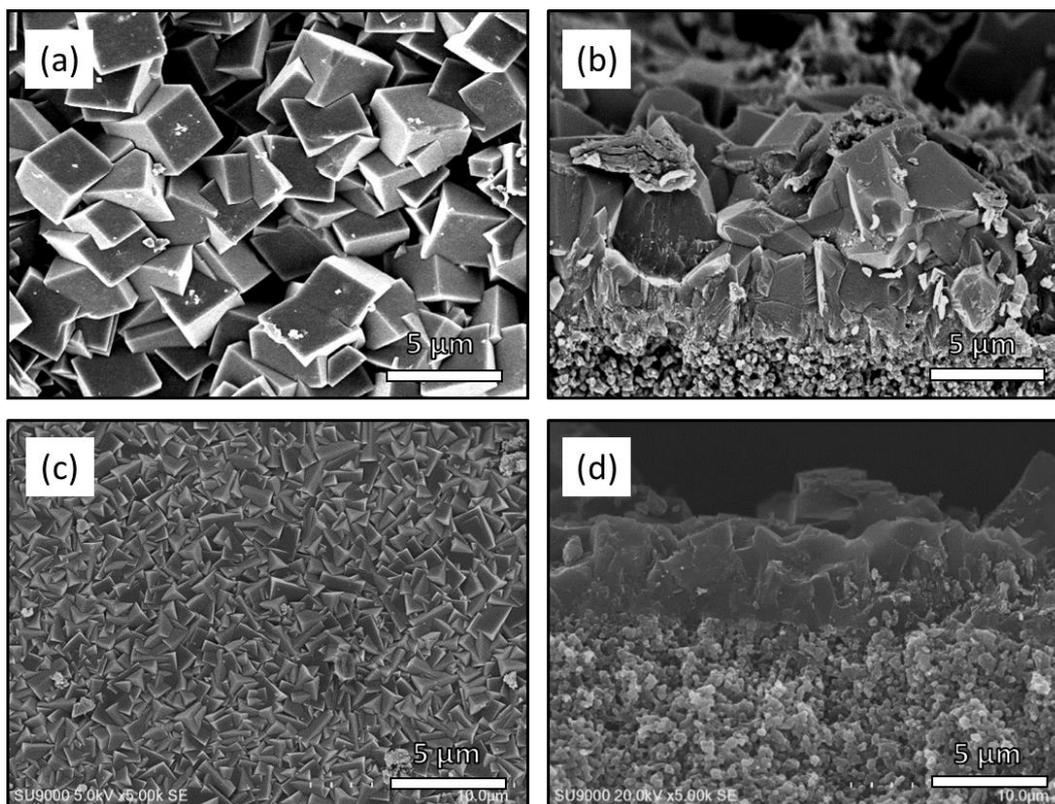


図 3-1-2-3 FESEM 観察像； (a),(b) 従来製膜法、(c),(d) 新規製膜法

続いて、水熱合成時間が異なる膜生成物について、ガス透過性から膜構造の緻密性を評価した。水熱合成時間とガス透過性能の関係を図 3-1-2-4 (a)に示す。合成時間が長くなるほど六フッ化硫黄のパーミ

アンスが減少していることから、結晶成長により膜構造が緻密化していることが考えられる。水素と六フッ化硫黄の透過率比に着目すると、水熱合成時間 24 h の膜生成物は $H_2/SF_6=9.2$ であり、Knudsen 拡散機構に基づく透過挙動を示していた (Knudsen 拡散 : $H_2/SF_6=8.54$)。それに対して、水熱合成時間 48 h から膜生成物の透過率比は $H_2/SF_6=100$ 以上を示すようになり、分子ふるい的な透過機構を示すことがわかった。水熱合成を開始してから 24~48 時間で結晶粒界が減少し始め、緻密膜が生成することが示唆された。

続いて、水熱合成時間を 72 h として、種結晶サイズの影響を評価した。種粒子サイズとガス透過性能の関係を図 3-1-2-4 (b) に示す。種粒子サイズが小さいほど緻密性が向上する傾向を示し、平均粒子径 0.3 μm の種粒子を用いることで最も緻密性の高い膜が得られた。種粒子サイズが小さいほど、多孔質基材上に種粒子が均一に分散するため、緻密膜が得られやすいと推察した。しかし、平均粒子径 0.1 μm の種粒子では緻密膜が得られなかった。これは、結晶の粉碎工程で種粒子の結晶性が低下することが原因として考えられる。粒子径が小さいものほどアモルファス化していることを XRD 測定にて確認しており、それに伴いミクロ孔容積も低下していくことが判明している。高単分散かつ高結晶性の種粒子を調製することにより、緻密性の高い膜構造が得られると考えられる。

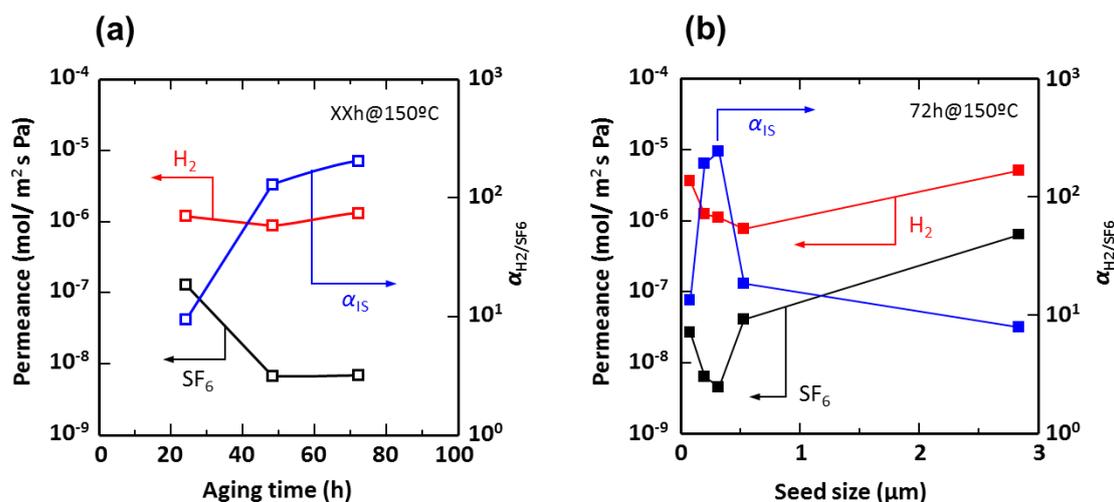


図 3-1-2-4 (a) 水熱合成時間とガス透過性能、(b)種結晶径とガス透過性能

2-4) 焼成温度の低減による膜欠陥の抑制

性能低下の要因となる結晶粒界の発生は、合成時における結晶層の成長不足だけでなく、構造規定剤を焼却除去する工程においても発生しやすい。これは、多孔質基材とゼオライト層の熱膨張率の差異、あるいは構造規定剤の熱分解にて発生するガスがゼオライト膜層に局所的な圧力負荷をかけることでクラックが発生すると考えられている。実際に、調製した熱処理前の膜生成物は、 SF_6 等の大きなガス分子をほとんど透過しないのに対して、熱処理後の膜生成物は SF_6 等の大きなガス分子の透過量が増大することから、熱処理工程で欠陥が発生している可能性が高い。そのため、ゼオライト膜を熱処理する際には、昇降温速度をできる限り減速、あるいは熱処理温度もできる限り低減させることによって、クラック発生を抑制することが望ましい。そこで、本検討では、ピュアシリカゼオライト膜の熱処理温度

が結晶粒界サイズに及ぼす影響を評価した。ここで、結晶粒界サイズを評価する手法として、都留・吉岡らのグループが提案している mNKP 法を採用した[4]。各種プローブ分子に対する透過率の温度依存性を解析し、透過パラメータ k_0 (膜構造に依存する定数) および E_p (活性化エネルギー) を実験的に求めることで、サイズ既知の気体分子との相関から透過パスの平均細孔径を算出することができる。mNKP 法を用いた解析結果を図 3-1-2-5 に示す。透過パラメータ k_0 に対する各プローブ分子サイズをプロットした場合、理論的には、全ての点を結ぶ線は直線で表され、その直線と交わる x 軸との交点の値は膜の細孔径の値と一致すると考えられている。しかし、すべての点を結ぶ直線は形成せず、 SF_6 が直線から大きく外れていることがわかる。これは、結晶粒界が存在しており、 SF_6 は結晶粒界を透過していると考えられる。ここで、 CH_4 は比較的結晶粒界を透過しやすい分子サイズを有することから、 CH_4 と SF_6 を結ぶ直線が x 軸と交わる値が結晶粒界の細孔径であると推測できる。熱処理を $580^\circ C$ で実施した膜生成物の場合 (図 3-1-2-5 (a))、粒界細孔の大きさは約 1.2 nm と示されている。一方で、熱処理を $500^\circ C$ で実施した膜生成物の場合 (図 3-1-2-5 (b))、粒界細孔の大きさは約 0.7 nm を示しており、低温焼成することによって結晶粒界が抑制される結果が得られた。また、その他の効果として、低温焼成することによって、製膜の歩留まり率が大きく改善された。熱処理工程を最適化することによって、さらなる膜性能の向上と製膜再現性の改善が期待できる。

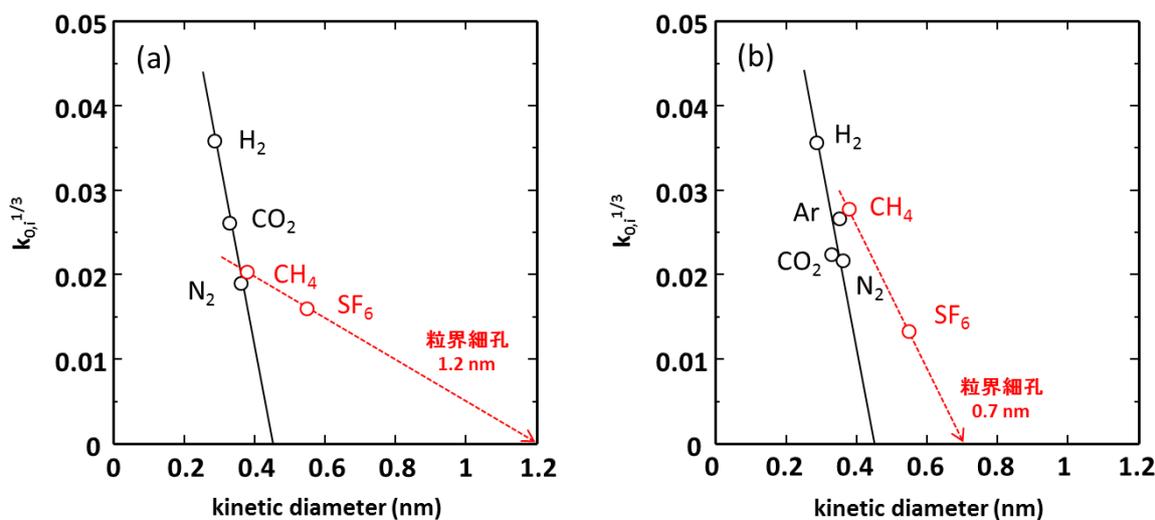


図 3-1-2-5 (a) 熱処理温度 $580^\circ C$ 、(b)熱処理温度 $500^\circ C$ の k_0 プロット

2-5) 後処理によるピュアシリカゼオライト膜の緻密化

熱処理温度を検討することによって、クラック発生率を大幅に改善することが可能になった。しかし、製膜プロセスの特性上、結晶粒界を完全に除去することは困難であると考えられる。そこで、後処理によるピュアシリカゼオライト膜の欠陥修復処理を検討した。本研究では、処理の簡便さを基本コンセプトとして、ゾルゲル法を応用した液相的アプローチ (A) および蒸着法を応用した気相的アプローチ (B) の2種類の後処理方法を検討した。

図 3-1-2-6 にそれぞれの後処理法の処理前後の膜性能を示す。また、既報文献に記載されている同ト

ポロジ-のアルミノシリケートゼオライト膜の膜性能もプロットした[5,6]。本研究で開発したピュアシリカゼオライト膜は、先行研究よりも高い水素透過性と緻密性を有する。また、いずれの後処理を用いても膜の緻密性が向上する結果が得られており、簡便かつ有効な後処理法を開発することができた。特に、蒸着法を応用した気相的アプローチ (B) は、高い水素透過率を維持したまま、緻密性を大幅に向上しており、 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2\text{sPa}$ かつ透過率比 $\text{H}_2/\text{SF}_6=1,000$ 以上を有する膜が得られた。

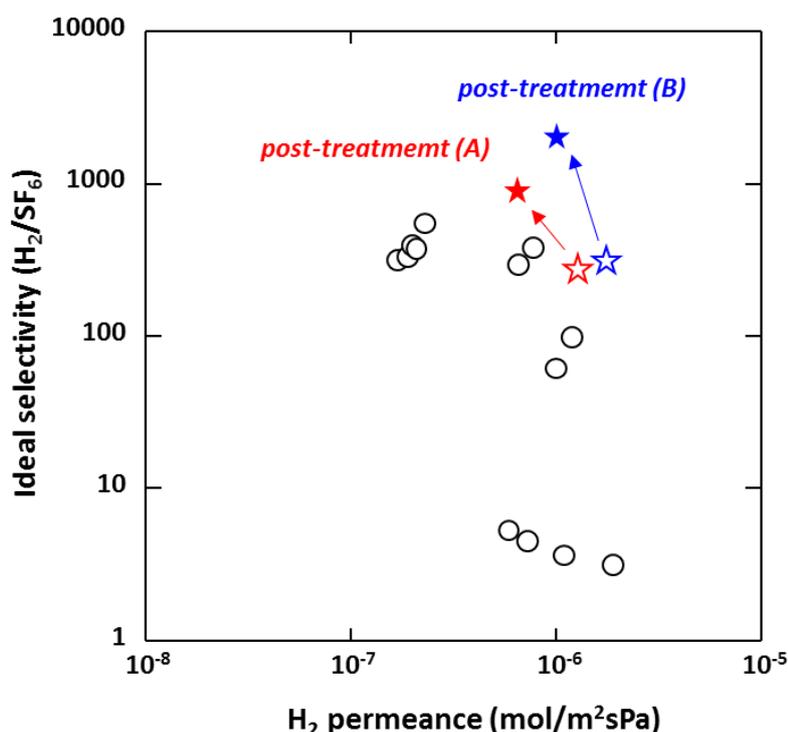


図 3-1-2-6 後処理膜 (A) および後処理膜 (B) の緻密性

2-6) ピュアシリカゼオライト膜を用いた水素分離試験

基準ガスを用いて、水素/トルエンの分離試験を実施した。H₂ 供給速度 950 ml/min、TOL 供給速度 85 μl/min とし、98 %H₂-2 %TOL となる基準ガスを供給した。測定温度を 120 °C、供給側圧力を 0.3 MPa、透過側圧力を 0.1 MPa (大気圧) とし、透過側のガス流量およびモル組成を石鹼膜流量計とガスクロマトグラフにて測定した。ピュアシリカゼオライト膜の基準ガス試験結果を図 3-1-2-7 (a)に示す。基準ガスに対して、水素パーミアンス $8.8 \times 10^{-7} (\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1})$ かつ回収純度 99.93 %を確認し、H27 年度のマイルストーン目標を達成する分離膜が得られた。また、図 3-1-2-7 (b)に示す回収率計算では、計算値と実測値が同程度の値を示すことを確認し、本条件における最大回収率は 48 %となることがわかった。プロジェクト最終目標である回収率 90 %を達成するためには、さらに水素選択性と水素透過率を向上させる必要があり、さらなる製膜プロセスの最適化が必須であると考えられる。

続いて、蒸着法を応用した気相的アプローチ (B) にて欠陥修復を実施した後処理膜について、同様の手順で基準ガスの分離試験を実施した。基準ガスに対して、水素パーミアンス $7.6 \times 10^{-7} (\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1})$ かつ回収水素純度 99.987 %を確認し、H27 年度のマイルストーン目標を達成する分離膜が得られた。

また、回収率 90%においても、回収水素純度 99.95%以上を達成可能な膜性能であることを確認した。引き続き、製膜方法および後処理法の最適化検討を実施することによって、最終年度目標の達成が見込めると考えられる。

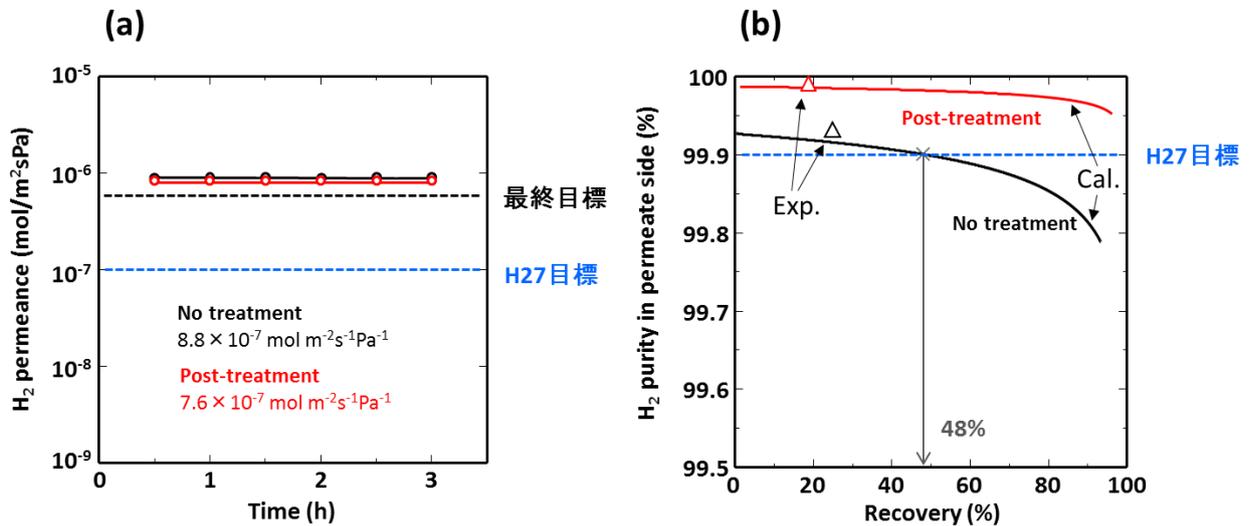


図 3-1-2-7 (a) 基準ガス試験結果(120 °C)、(b) 回収率計算結果

(3) パラジウム膜

3-1) 概要

パラジウム (Pd) は、多量の水素を吸蔵する金属として知られており、膜化することによって水素分離膜として利用できる。本研究では、アンモニア系からの水素分離を目的とし、Pd 膜開発を実施した。分離膜の耐久性を飛躍的に向上させることを目的として、保護層を有する細孔内充填型 Pd 膜を開発した。Pd 層が最表面層に存在しない膜構造を設計することにより、物理的な衝撃による Pd 層の剥離を抑制できる。また、触媒などの他の金属との合金化を抑制できる可能性もあるため、メンブレンリアクターへの適応も期待できる。RITE ではこれまでに、Pd ゲルを用いた細孔内充填型膜の製膜を実施してきた[7,8]。これまで実施してきた製膜方法は、多孔質支持体内部に注入した Pd ゼルをゲル化させ、多孔質支持体外部から還元剤を供給することで支持体最表面から数十 μm 下に Pd 核を担持した構造体を調製していた。しかしこのゲル充填方法は、1) 所望の位置に核が担持されない、2) Pd 核が分散するため緻密な薄膜の作製が困難、3) ゲル抜き工程が長時間必要であるため作製に時間がかかる、4) ゲル中に残存する未反応の Pd を大量廃棄しなければならない、といった問題があった。我々はこれらの問題点を解決するため、ゲルを用いない新たな細孔内充填型 Pd 膜の製膜方法を開発した。

本研究では、新規製膜方法で得られた細孔内充填型 Pd 膜の水素透過特性および耐水素脆性を評価した。また、実用化検討として、30cm 長の細孔内充填型 Pd 膜を作製し、水素透過性能を評価した。

3-2) 実験方法

Pdを充填する多孔質支持体として、最表層に0.1 μmの細孔径を有する円筒状の多孔質α-アルミナチューブを用いた。ゲルを用いることなくアルミナ支持体の細孔内部にPd核を担持し、無電解めっきにより支持体細孔内にPd層を形成させた。細孔内充填型Pd膜の水素透過性能および分離性能は、ガス透過量測定装置を用いて評価した。ガス透過量測定には、単成分ガス、混合ガス(H₂/N₂=75/25)、アンモニアを含む模擬ガス(H₂/N₂/NH₃=74.9/25/0.1)を用い、ガスクロマトグラフを用いて透過ガスの組成を分析した。

3-3) 細孔内充填型Pd膜を用いた水素分離試験

新しい製膜方法にて調製した細孔内充填型Pd膜のガス分離性能評価の結果を図3-1-3-1に示す。供給側と透過側の差圧を150 kPaとし、試験温度の影響を評価した。本試験条件下では400℃以上で水素純度99.99%以上(窒素およびアンモニアが検出限度以下)を示し、平成27年度までのマイルストーン目標を達成するPd膜が得られた。再現性を確認するために同条件にて細孔内充填型Pd膜を作製し、それぞれの水素透過性能を評価した。各測定温度において、水素パーミアンスの変動係数(C.V.値)が10%を下回る結果が得られ、高い精度で製膜できていることを確認した。また、新規開発した製膜方法は、ゲル充填方法と異なり、Pd核を所望の位置に担持すること、製膜時間を大幅に短縮することが可能であった。

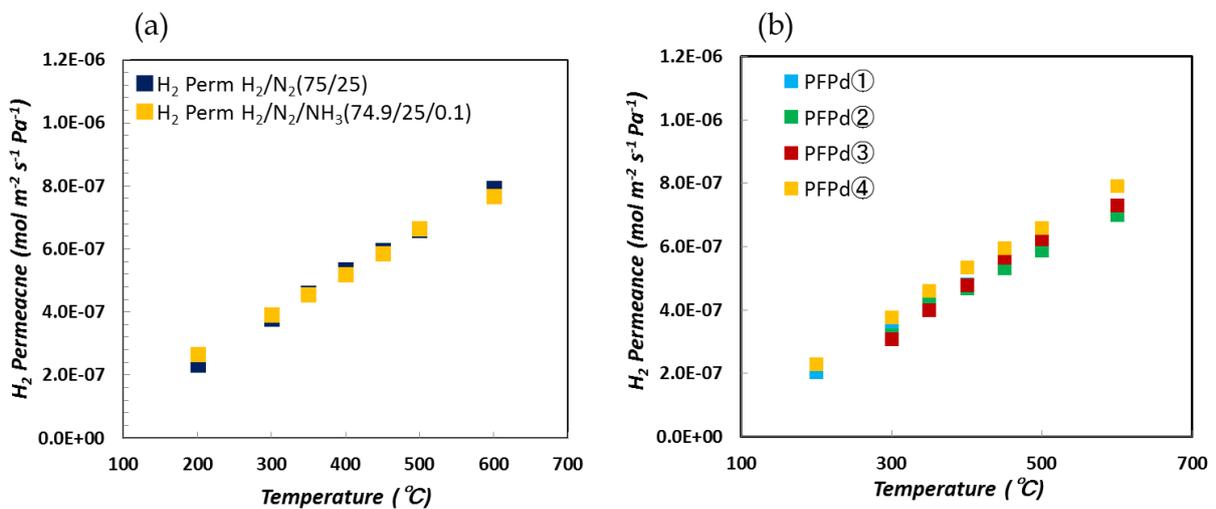


図 3-1-3-1 細孔内充填型 Pd 膜のガス分離性能

(a) 混合ガスおよび模擬ガス試験 (b) 再現性評価(H₂/N₂=75/25)

支持体表面にPd層を形成した従来型Pd膜(膜厚2 μmおよび6 μm)を製膜し、細孔内充填型Pd膜(膜厚6 μm)との水素透過性能を比較した。図3-1-3-2より、同膜厚では細孔内充填型と従来型はほぼ同等の性能を示すことが分かった。ここで、使用したアルミナ支持体の開口率は30%であることから、細孔内充填型Pd膜が従来型Pd膜と同膜厚を形成するために必要なPd量はおよそ3分の1となる。細孔内充填型は従来型よりもPd使用量が少ないにも拘らず高い水素透過性を有することから、低コスト

かつ Pd の利用効率が低い膜構造になっていると考えられ、細孔内充填型 Pd の優位性を示唆する結果が得られた。

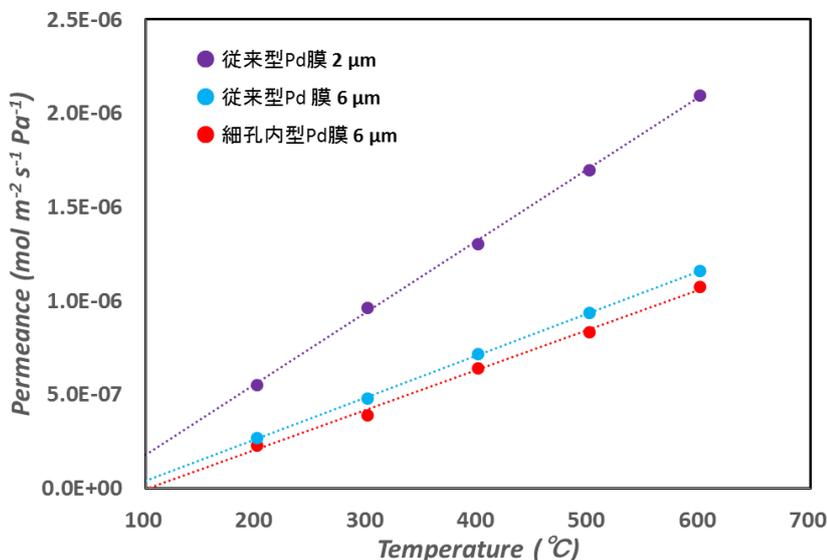


図 3-1-3-2 従来型 Pd 膜との比較

Pd 使用量が同等の従来型 2 μm および細孔内充填型 6 μm について、耐水素脆性試験を行った。水素と窒素を 1 時間ごとに交互に供給するサイクルを繰り返し、水素脆化による窒素のリークの有無を調査した。試験結果を図 3-1-3-3 に示す。従来型 Pd 膜において、試験初期は水素選択性 $\alpha(H_2/N_2)=\infty$ (N_2 が検出限界以下) の分離性能を示していたのに対して、4 サイクル目からリーク発生が確認され、10 サイクル目には $\alpha=25$ まで低下した。一方、細孔内充填型は 10 サイクル目まで窒素のリークは確認されず、 $\alpha=\infty$ (N_2 が検出限界以下) を維持し続けることがわかった。Pd 使用量が同じ場合、細孔内充填型は従来型よりも高い耐水素脆性を示すことがわかった。細孔内充填型 Pd 膜は、従来型と同じ Pd 使用量で厚膜構造を形成できるため、耐久性が向上すると考えられる。

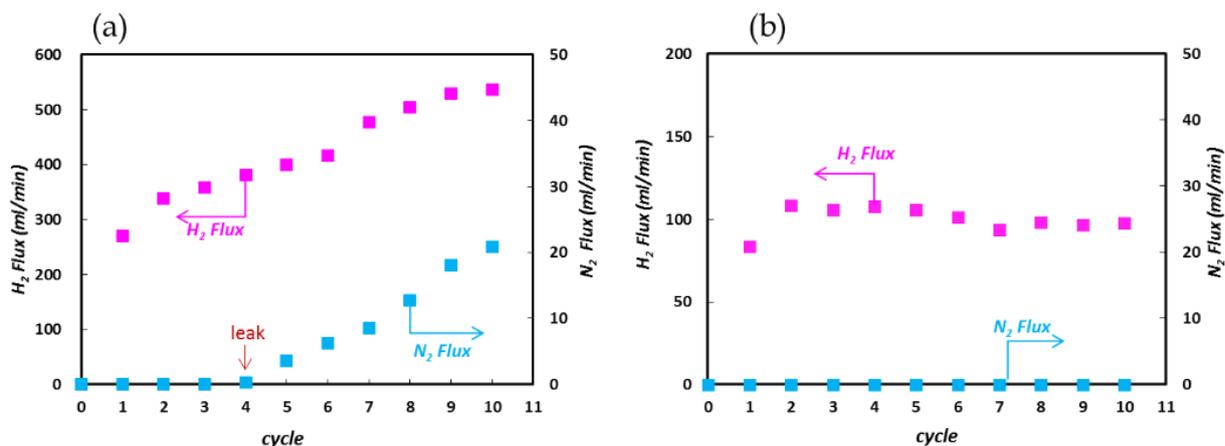


図 3-1-3-3 耐水素脆性試験 (a) 従来型 2 μm, (b)細孔内充填型 6 μm

4 cm 長の細孔内充填型 Pd 膜が高い分離性能を示していることから、実用化に向けた次のステップとして、さらに膜面積の大きな長尺膜の作製を実施した。実用化においては、30cm 長の膜モジュールを想定していることから、本検討では 30 cm 長の多孔質支持体に製膜を行った。製膜は 4 cm 長膜と同様の手順で実施した。その結果、製膜後の膜外観は 4 cm のものと大きな違いはなく、均一に製膜されている様子を確認した。図 3-1-3-4 に示す長尺膜用のガス透過量測定装置を用いて、30 cm 長の細孔内充填型 Pd 膜の水素透過性能を評価した。図 3-1-3-5 より、30 cm 膜長の細孔内充填型 Pd 膜の水素透過性能は、4 cm 膜の透過性能と比較しても大きな差がないことから、緻密構造が得られていると考えられる。以上より、本研究で開発した新規製膜方法は、製膜面積の大きさに関わらず、支持体細孔内に Pd 層を均一に製膜できることがわかった。



図 3-1-3-4 30 cm 長膜 ガス透過試験装置

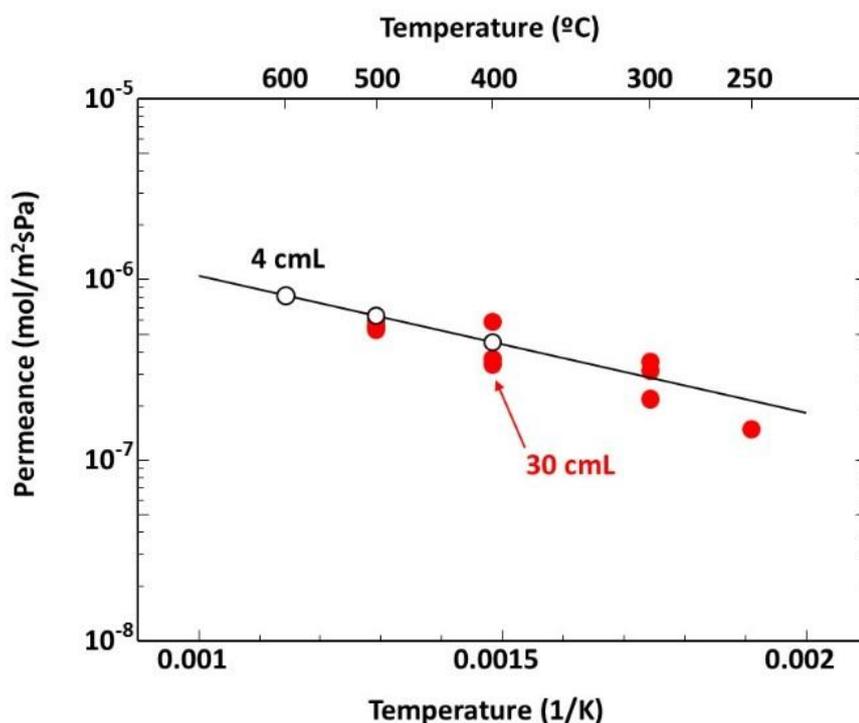


図 3-1-3-5 細孔内充填型 Pd 膜 (30 cm) の水素透過性能

3-2. メンブレンリアクターの研究開発

設定なし。

3-3. 細孔径評価技術の開発

サブナノ細孔を有する多孔膜の細孔径分布を評価する手法として Normalized Knudsen-based Permeance (NKP) 法が広島大学の都留ら[6]により提案されている。この手法は細孔内での分子の拡散が Knudsen 拡散である場合を基準として、測定データがその基準値からの逸脱の程度を評価することで膜の細孔径分布を予想できる手法である。この手法による評価では、予想細孔径をフィッティングパラメータとして、測定値をフィッティングすることで算出するため、より多くのガス種で測定することが好ましい。しかしながら膜の透過試験には一般的に図 3-3-1 に示すような装置を使用し、単成分のガスでそれぞれ測定するため、その都度ガス置換・測定を行う必要があった。

この問題を解決するために、複数のガスの透過性を同時に測定できる評価装置を考案・作製した。装置の略図を図 3-3-2 に示す。この装置は複数のガスを任意の流量・圧力で混合し、供給することができるガス『供給ユニット』と膜セルおよび供給ガスを加熱する『恒温槽』、膜の透過、非透過ガスの組成を分析する『ガス分析ユニット』から成る。ガス分析ユニットには 3 台の TCD ユニットの搭載した Micro-GC (ジーエルサイエンス株式会社) を採用した。この分析装置は表 3-3-1 に示す通りの構成になっており、表内に示すガスを分析可能である。

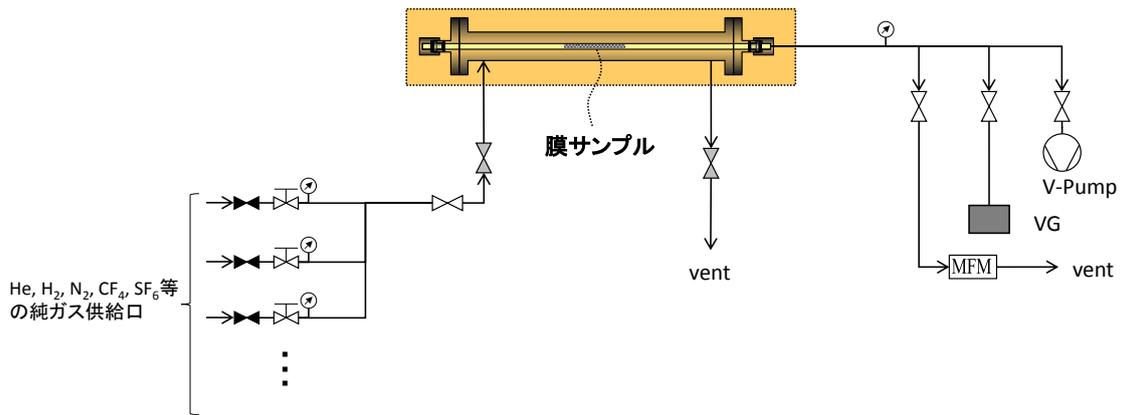


図 3-3-1 単成分ガス透過性能評価装置

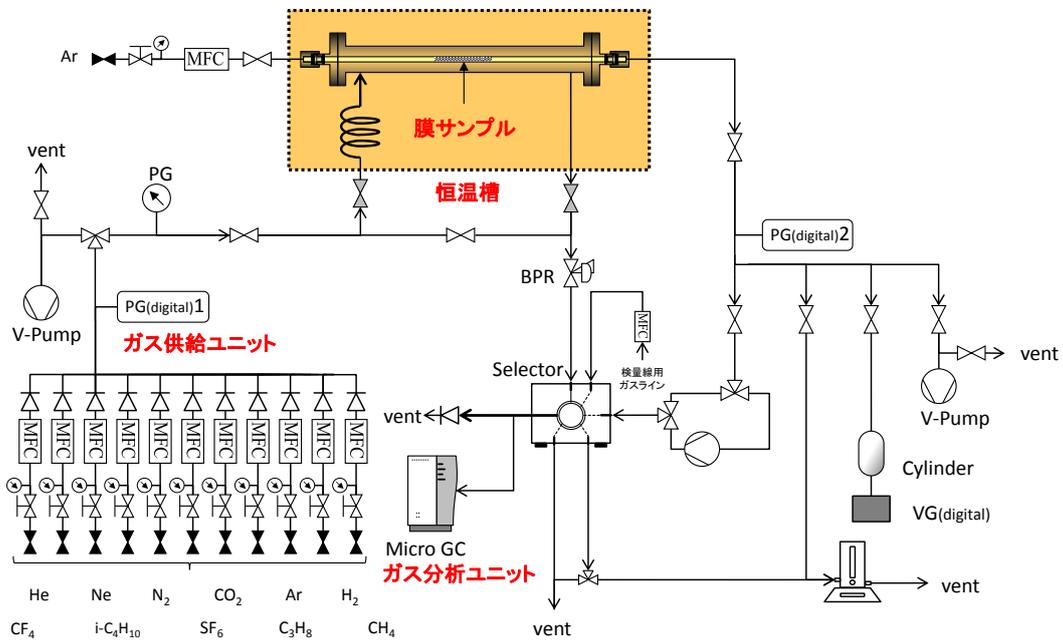


図 3-3-2 細孔径分布評価装置の略図

表 3-3-1 Micro-GC の構成及び検出可能なガス一覧

CH	Column	Temp.(°C)	Carrier gas	Detectable gas
1	Molsieve 5A (10m)	100	Ar	H ₂ , He, Ne, N ₂ , CH ₄
2	Molsieve 5A (10m)	100	He	Ar, N ₂ , CF ₄ , CH ₄
3	PoraPLOT Q(10m)	80	He	CO ₂ , SF ₆ , C ₃ H ₈ , i-C ₄ H ₁₀

作製した装置に製膜したシリカ膜をセットし、 H_2 、 N_2 、 SF_6 の三種類の混合ガスを供給し、分離性能を評価した。ガスの流量はいずれのガスも 100 mL/min で供給し、膜透過側との分圧差を十分確保するために透過側に Ar ガスを 100 mL/min で流した。供給側、透過側の圧力をいずれも 0.1 MPaG に設定した。Micro-GC にてガスの分析を行った結果を図 3-3-3 に示す。供給ガスの流量を変え、検量線を作成した。 H_2 、 N_2 、 SF_6 ガスをそれぞれ用いた純ガス試験と H_2 、 N_2 、 SF_6 混合ガスを用いた 3 成分混合ガス試験を行った結果を図 3-3-4 に示す。 H_2 、 N_2 については純ガス試験および混合ガス試験の結果は、よく一致したが、 SF_6 ガスに関しては純ガス試験と混合ガス試験の結果に違いが見られた。シリカ膜に対して難透過ガスである SF_6 のみに違いが現れたことより、濃度分極の影響がその原因であると推察される。

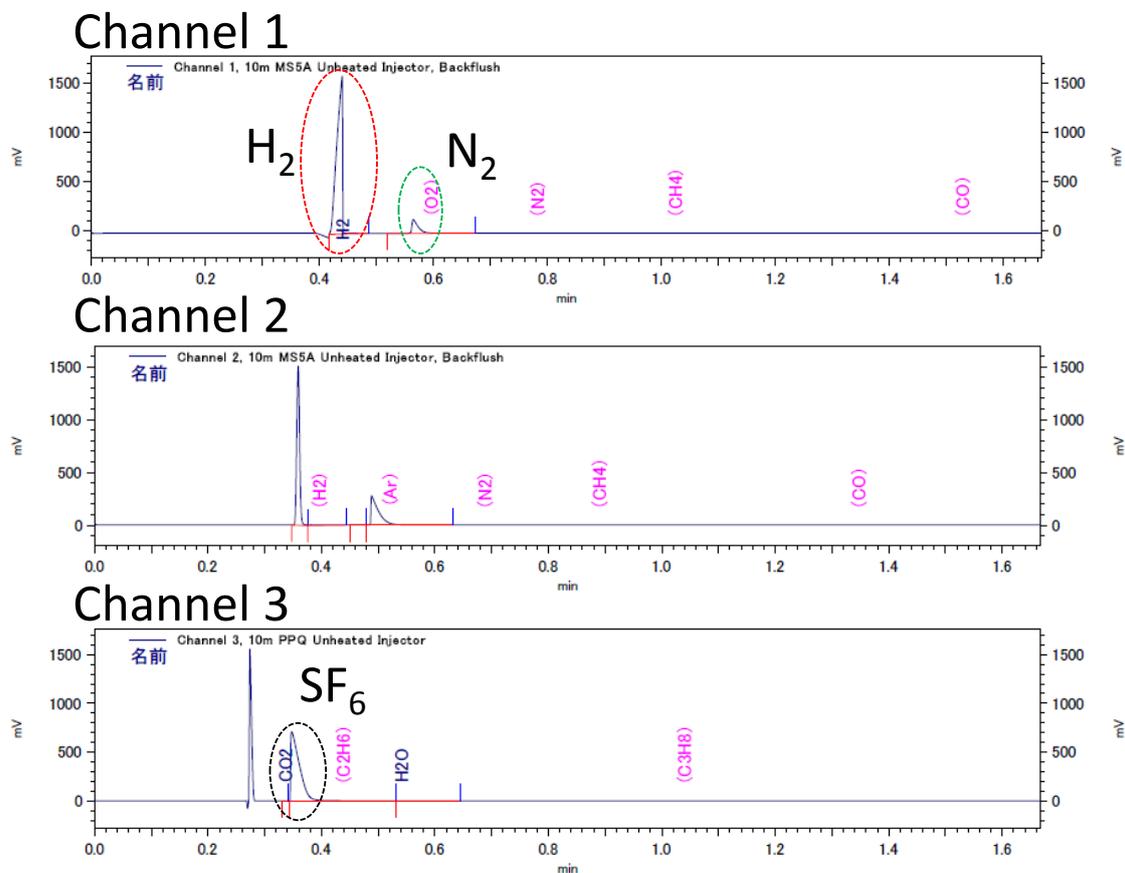


図 3-3-3 Micro-GC を使った混合ガスの分析結果（供給ガス）

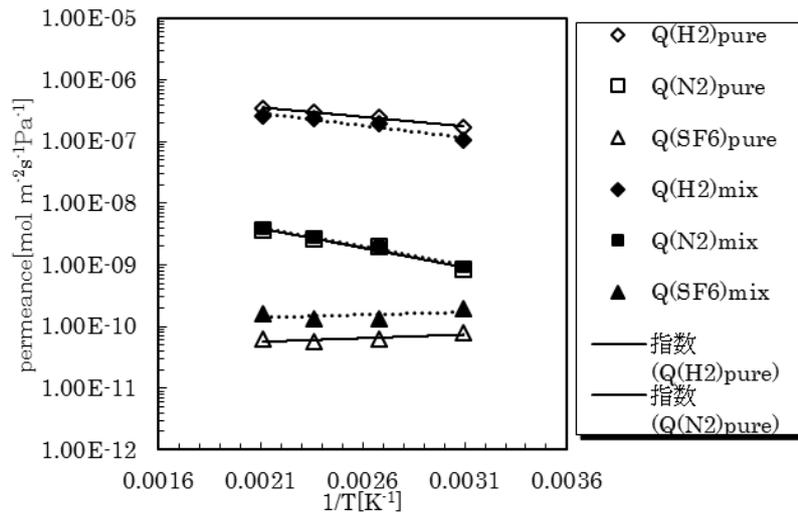


図 3-3-4 H₂, N₂, SF₆ 混合ガスを使ったガス透過試験結果

濃度分極を解消するためには流量を増加させ、供給側の境膜を薄くさせることが考えられる。そこで、供給する各ガスの流量を 100 mL/min から 800 mL/min に増やし、純ガス試験と混合ガス試験の結果を比較した。膜透過側との分圧差を十分確保するために透過側に流す Ar ガスは 100 mL/min とした。He、N₂ ガスを用いた純ガス試験と He、N₂ 混合ガスを用いた 2 成分混合ガス試験を行った結果を図 3-3-5 に、難透過ガスで SF₆ ガスを含む H₂、SF₆ ガスを用いた純ガス試験と H₂、SF₆ 混合ガスを用いた 2 成分混合ガス試験を行った結果を図 3-3-6 に示す。He-N₂ 系については純ガス試験の結果と混合ガス試験の結果が良好に一致し、濃度分極の影響は見られなかった。H₂-SF₆ 系についても純ガス試験と混合ガス試験の結果が一致した。各ガスの供給流量を 100 mL/min から 800 mL/min に増加させることで濃度分極の影響を回避できた。これにより動的分子径が異なるガス種を用いて混合ガス下で純ガスと同様の評価ができる可能性を見出した。

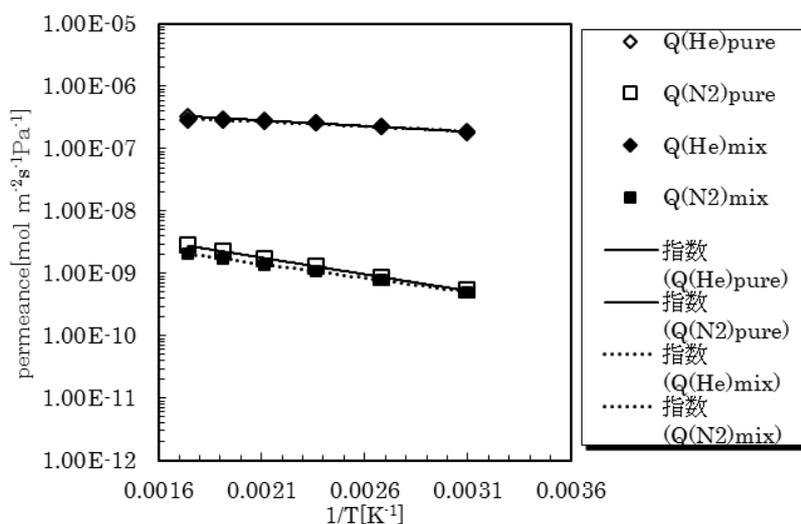


図 3-3-5 He, N₂ 混合ガスを使ったガス透過試験結果 (1)

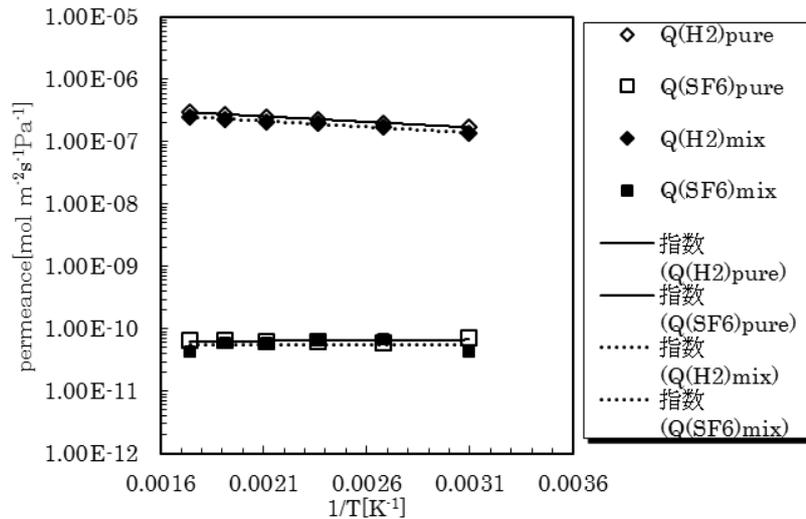


図 3-3-6 H₂, SF₆ 混合ガスを使ったガス透過試験結果 (2)

3-4. 膜・メンブレンリアクターのプロセス検討

プロセス検討を行うために、シリカ膜とゼオライト膜を用いて基準ガス (98% H₂-2% トルエン) の分離試験を行った。シリカ膜については3-1 (1) に記載の結果を示す。ゼオライト膜については3-1 (2) に記載の結果に加え、異なる温度で測定した結果を示す。

表 3-4-1 シリカ膜の基準ガス透過試験結果

評価温度 [°C]	水素透過率 [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹]	水素純度 [%]
150	8.8×10 ⁻⁷	99.998
200	9.1×10 ⁻⁷	99.999
250	9.4×10 ⁻⁷	99.999

表 3-4-2 ゼオライト膜の基準ガス透過試験結果

評価温度 [°C]	水素透過率 [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹]	水素純度 [%]
90	7.9×10 ⁻⁷	99.989
120	7.6×10 ⁻⁷	99.987
150	7.5×10 ⁻⁷	99.986

3-5. 全体のまとめ

1. 無機・金属系水素分離膜の研究開発

1) シリカ膜

量子化学計算を利用した新規プレカーサー設計から、ナフチル基を有するプレカーサーを用いることでより大きな細孔の形成に寄与することが示された。

基準ガス透過試験で H27 年度だけではなく H28 年度のマイルストーンまで達成すると共に、蒸着速度を変化させることにより、精密な細孔径制御ができる可能性を見出した。

2) ゼオライト膜

製膜方法を改良し、製膜条件の最適化検討を実施することによって、分子ふるい能を有するピュアシリカゼオライト膜の開発に成功した。熱処理工程において焼成温度を低下させることは、膜欠陥の発生を抑制する効果があり、それに加えて歩留まり率の改善にも効果的であることを確認した。膜欠陥を修復するための簡便な後処理方法を開発し、その有効性を確認した。基準ガスを用いた水素／トルエン分離試験では、後処理膜において水素パーミアンス $7.6 \times 10^{-7} \text{ (mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1})$ かつ回収純度 99.987 %を確認し、H27 年度のマイルストーン目標を達成する分離膜が得られた。

3) パラジウム膜

表面に保護層を有する細孔内充填型 Pd 膜の条件最適化を試みた。また、支持体表面上に膜を形成する従来型 Pd 膜と比較検討を行い、細孔内充填型の優位性を評価した。作製工程を見直すことで薄膜かつ緻密な膜の作製に成功した。模擬ガス(400℃以上)に対して、水素パーミアンス $5.0 \times 10^{-7} \text{ (mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1})$ かつ水素純度 99.99 %以上を確認し、H27 年度のマイルストーン目標を達成した。従来型との比較では、従来型よりも低コストで同等の性能を得られることが明らかとなり、同パラジウム使用量では細孔内充填型は従来型よりも高い耐水素脆性を示すことがわかった。

2. メンブレンリアクターの開発

設定なし。

3. 細孔径評価技術の検討

多成分型細孔径分布評価装置の製作を完了するとともに、2 成分系混合ガスの実験で濃度分極の影響を回避する条件を見出し、マイルストーンを達成した。

4. 膜・メンブレンリアクターのプロセス検討

シリカ膜およびゼオライト膜について基準ガスを用いた透過試験データを収集し、マイルストーンを達成した。

達成度と成果のまとめ（プロセス工学チーム・RITE）

機関	研究項目	細目	H27 年度末達成度
RITE	<u>1. 無機・金属系水素分離膜の研究開発</u>		
	1) シリカ膜	シリカ膜の精密な細孔制御の検討と基準ガス分離性能評価	マイルストーン目標を達成 (150°C の試験にて、水素パーミアンス： $8.8 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、回収水素純度 99.998 %)
	2) ゼオライト膜	Si-CHA 膜の調製とガス分離性能評価	マイルストーン目標を達成 (120°C の試験にて、水素パーミアンス： $7.6 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、回収水素純度 99.987 %)
	3) パラジウム膜	細孔内充填型パラジウム膜の調製法検討と性能評価	マイルストーン目標を達成 (400~450 °C の試験にて、 $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol / m}^2 \text{ sPa}$ 以上かつ回収水素純度 99.99 %以上)
	<u>3. 細孔径評価技術の検討</u>		
		多成分ガス型細孔径分布評価装置の製作と評価手法の構築	マイルストーン目標を達成 多成分ガス型細孔径分布評価装置の製作を完了するとともに、2成分系混合ガスの実験で濃度分極の影響を回避する条件を見出した
<u>4. 膜・メンブレンリアクターのプロセス検討</u>			
	開発した膜についての標準ガス試験	マイルストーン目標を達成 シリカ膜およびゼオライト膜について基準ガスを用いた透過試験データを収集	

3-6. 今後の課題

1. 無機・金属系水素分離膜の研究開発

1) シリカ膜

- ・ 実機化を念頭に置いた製膜条件の最適化

2) ゼオライト膜

- ・ 実機化を念頭に置いた製膜条件の最適化

3) パラジウム膜

- ・ 実機化を念頭にいた製膜条件の最適化および分離層の薄膜化

2. メンブレンリアクターの開発

- ・ メンブレンリアクターの試作、運転研究
- ・ 量産化を念頭に置いた課題の抽出と技術開発

3. 細孔径評価技術の開発

- ・ 分析装置メーカーと連携した装置化

4. 膜・メンブレンリアクターのプロセス検討

- ・ 水素製造装置メーカーと連携した最適プロセス検討と経済性評価

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1件、海外0件

1. RITEが保有する水素分離膜技術、西田亮一、化学工学会 関西支部 化学工学イノベーション研究会 (2015年7月24日)

<口頭発表> 国内2件、海外0件

2. Development of Hydrogen-Selective Triphenylmethoxysilane-Derived Membranes by Chemical Vapor Deposition, Xiaoliang Zhang、山田秀尚、斉藤崇、甲斐照彦、赤松憲樹、中尾真一、化学工学会第80年会@芝浦工業大学 (2015年3月21日)
3. 細孔内充填型パラジウム膜の構造および水素透過性能、馬場美智子、余語克則、化学工学会第80年会@芝浦工業大学 (2015年3月21日)

<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

1. 無機系水素分離膜および膜反応器の開発について、西田亮一、大阪科学技術センター 燃料電池・FCH部会 第231回定例研究会 (2015年7月13日)

(3) プレス発表

なし

(4) マスメディア等取材による公表

1. 化学工業日報「分離システム開発推進ーアンモニアやMCH 複数の膜方式採用 RITE など」 (2015年3月4日・機械・エンジニアリング/環境面)

5. 特許出願実績

1. シリカ膜

【出願番号】特願 2015-169366

【出願日】平成 27年 8月 28日

【発明の名称】細孔径評価装置および細孔径評価装置

【出願人】(公財)地球環境産業技術地球環境産業技術研究機構、国立大学法人広島大学

2. ゼオライト膜

【出願番号】特願 2015-219518

【出願日】平成 27 年 11 月 9 日

【発明の名称】結晶性シリカ膜複合体およびその製造方法、並びに流体分離方法

【出願人】公益財団法人地球環境産業技術研究機構

【出願番号】特願 2015-256291

【出願日】平成 27 年 12 月 28 日

【発明の名称】ゼオライト膜複合体およびその製造方法、並びにガス分離方法

【出願人】公益財団法人地球環境産業技術研究機構

6. 参考文献

- [1] Y. Ohta, K. Akamatsu, T. Sugawara, A. Nakao, A. Miyoshi, S.-I. Nakao, *J. Membr. Sci.*, **315**, 93-99 (2008).
- [2] M.A. Cambor, L.A. Villaescusa, M.J.Diaz-Cabanas, *Topocs in Catalysis*, **9**, 59 (1999).
- [3] M.J.Diaz-Cabanas, P.A.Barrett and M.A.Cambor, *Chem.Commun.*, 1881-1882 (1998).
- [4] H.R. Lee, M. Kanazashi, Y. Shimomura, T. Yoshioka, and T. Tsuru, *AIChE J.*, **57**, 2755 (2011).
- [5] N. Kosinov, C. Auffret, C. Gücüyener, B.M. Szyja, J. Gascon, F. Kapteijn, E.J.M. Hensen., *J. mater. Chem. A*, **2**, 13083 (2014).
- [6] N. Kosinov, C. Auffret, V.G.P. Sripathi, C. Gücüyener, J. Gascon, F. Kapteijn, E.J.M. Hensen, *Mesopor. Micropor. Mater.*, **197**, 268 (2014).
- [7] K. Nagata, M. Miyamoto, Tsuyoshi Watabe, Y. Fujioka, K.Yogo, *Chem.Lett.*, **40**, 19-21 (2011).
- [8] K. Nagata, M. Miyamoto, Y. Fujioka, K.Yogo, *Desalination and Water treatment*, **17**, 233-241 (2010).