

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」

研究題目「CVD シリカ膜とメチルシクロヘキサン脱水素反応・分離の研究
開発」

研究開発期間：平成26年7月1日～平成27年3月31日

研究担当者：赤松 憲樹

所属研究機関：工学院大学

目次

1. 本研究の目的
2. 研究開発目標と平成26年度末マイルストーン
3. 研究開発実施内容
 - 3-1. トリフェニルメトキシシランをプレカーサーとしたシリカ膜の開発
 - 3-2. トリフェニルメトキシシラン膜を用いた水素精製
 - 3-3. まとめ
 - 3-4. 今後の課題
4. 外部発表実績
5. 特許出願実績
6. 参考文献

図表一覧

- 図1. バブラー温度がCVDシリカ膜性能に与える影響
- 図2. CVD反応時間がCVDシリカ膜性能に与える影響
- 図3. CVDシリカ膜の表面(左)、および断面(右)のSEM写真
- 図4. TPMS膜の性能(300°C)
- 図5. NKP法による細孔径の推定
- 図6. 水素精製試験(フィード組成 水素:TOL=98:2)

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、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。水素キャリアとして有機ハイドライドを用いる場合、システム構築にあたって、脱水素工程や水素精製工程の最適化が極めて重要であり、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。これらの課題に対し、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る。さらに燃料電池自動車(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と予想される。また、海外からの再生可能エネルギー由来の水素導入プロセスへも本技術が適用できるので、本研究開発は石油・石炭・天然ガスといった化石燃料由来のエネルギー使用量の低減を促進し、二酸化炭素の排出低減による地球温暖化防止にも貢献できる。本技術の実用化によって、水素ステーションや中小規模発電設備、オフィスビルなどの中小規模燃料電池システムに組み込んだ形態での普及が想定され、水素エネルギー社会の中で本技術は中小の分散型水素供給システムを構成する主要技術として幅広く普及するものと考えられる。

工学院大学では、メチルシクロヘキサン(MCH)系水素キャリアから効率よく高純度水素を取り出すシステムを構築するため、①MCH脱水素反応器の後段で水素を分離精製するプロセスに用いるCVDシリカ膜の開発、および②CVDシリカ膜を用いたMCH脱水素反応用メンブレンリアクターの開発を行う。

MCH系水素キャリアを想定した場合、CVDシリカ膜の分離性能については現状のCVDシリカ膜と比較してさらなる水素分離係数の向上が必要であり、細孔径制御による分離性能向上が求められる。水素の分子サイズが0.289 nm、MCHやその脱水素生成物のトルエン(TOL)の大きさが0.6nm程度であるため、水素選択性を有する無機多孔質膜の細孔径としては0.3~0.5nm程度、より望ましくは0.5nm程度であることが必要と考えられる。すなわち、細孔径制御によって水素のパーミアンスのみを増加し他のガスのパーミアンスを減少させ、高純度水素を高速・高効率で得ることができるCVDシリカ膜を作製することが重要である。さらにこのようなCVDシリカ膜を用いた反応分離精製プロセスを構築する。

2. 研究開発目標と平成26年度末マイルストーン

工学院大学では、上記の研究目的達成のため、

研究開発目標 1.

量子化学計算を利用したCVDシリカ膜製膜反応機構の理解と膜構造設計手法の確立

研究開発目標 2.

CVDシリカ膜を搭載したメチルシクロヘキサン脱水素メンブレンリアクターの開発を研究開発目標として研究を実施する。各年度末のマイルストーンは以下のように定めている。目標2に関しては、2年度(H27.4)より実施するため、初年度(H26)はマイルストーン

を定めない。

初年度(H27.3)・・・平成26年度マイルストーン

目標 1. 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 m⁻²s⁻¹Pa⁻¹]
(300℃以下)

目標 2. 設定せず

2年度(H28.3)

目標 1. 基準ガス#に対して回収水素純度 99.95%、水素パーミアンス： 5×10^{-7} [mol m⁻²s⁻¹Pa⁻¹]
(300℃以下)

目標 2. 300℃以下で純度 99.9%の水素回収

3年度(H29.3)

目標 1. 基準ガス#に対して回収水素純度 99.99%、水素パーミアンス： 5×10^{-7} [mol m⁻²s⁻¹Pa⁻¹]
(300℃以下)

目標 2. 300℃以下で純度 99.99%の水素回収

4年度(H30.3)

目標 1. 基準ガス#に対して回収水素純度 99.99%、水素パーミアンス： 5×10^{-7} [mol m⁻²s⁻¹Pa⁻¹]
(300℃以下、回収率 90%)

目標 2. 回収水素純度 99.99%、回収率 70%の反応分離・精製プロセス (300℃以下)

5年度(H31.3)

目標 1. 1000 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 0.3ppm 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 m⁻²s⁻¹Pa⁻¹]
(300℃以下)

目標 2. 回収水素純度 99.99%、回収率 70%、残留トルエン 0.3ppm 以下の反応分離・精製プロセス (300℃以下)

ここで、基準ガス#とは、98%H₂-2%TOL を表わす。

3. 研究実施内容

3-1. トリフェニルメトキシシランをプレカーサーとしたシリカ膜の開発

(公財)地球環境産業技術研究機構(以下 RITE と記載)と協力して検討し、トリフェニルメトキシシラン(TPMS, Ph₃-Si-OMe)を、水素分離シリカ膜の新規なプレカーサーとして用いることとした。TPMS を選定した理由の詳細は RITE の報告書に譲るが、TPMS を用いると現状の水素分離シリカ膜よりも細孔径が拡大し、より薄膜の CVD シリカ膜が作製できると

予想された。ただし TPMS は常温常圧で固体であるため、製膜条件の最適化が困難であるとも予想された。

本研究ではまず製膜条件の最適化を行った。最適化パラメータとして、バブラー温度と CVD 反応時間を選定し、まずはバブラー温度の影響を検討した。バブラー温度を 190°C から 255°C まで変化させて CVD シリカ膜を製膜し、製膜直後の 300°C における水素、窒素、SF₆ の透過率を評価した。結果を図 1 に示す。

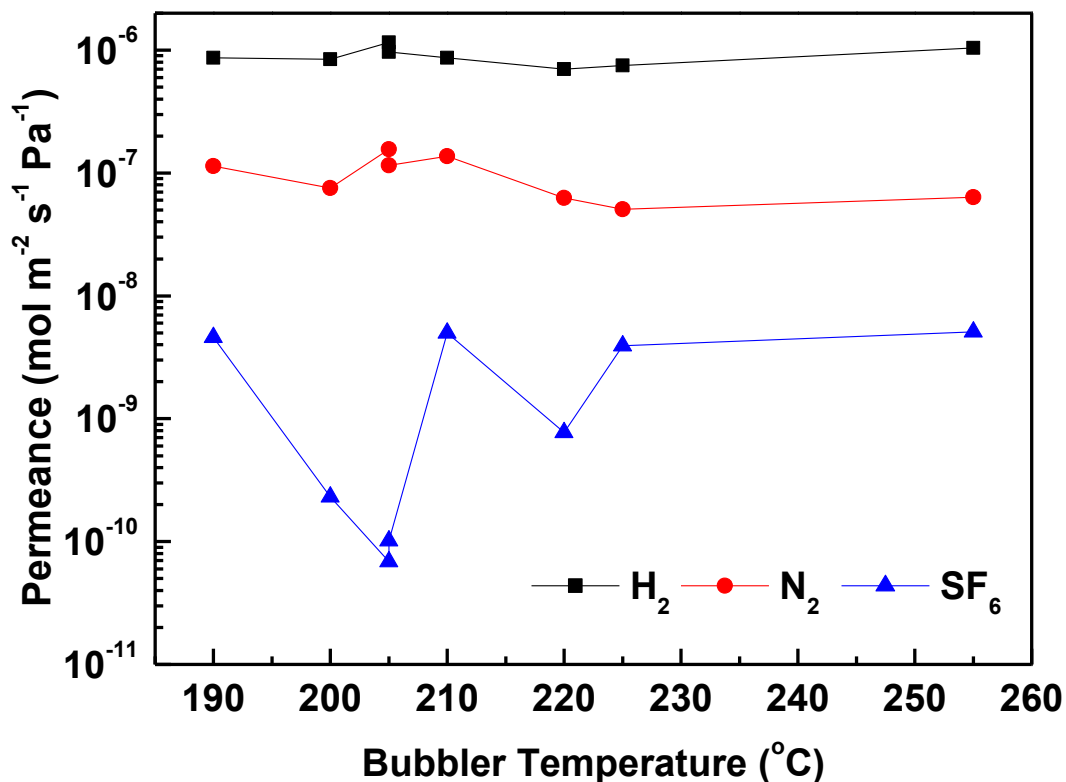


図 1. バブラー温度が CVD シリカ膜性能に与える影響

バブラー温度 205°C で製膜したときに SF₆ の透過率が最も小さくなり、このとき水素の透過率は $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、H₂/SF₆ の理想分離係数は 1 万を超えることが明らかとなった。さらにバブラー温度を 205°C と固定し、CVD 製膜時間を 60 分、75 分、90 分として CVD シリカ膜を製膜し、製膜直後の 300°C における水素、窒素、SF₆ の透過率を評価した。結果を図 2 に示す。CVD 製膜時間を大きくしても水素の透過率はほとんど変わらなかったが、SF₆ の透過率は CVD 製膜時間を大きくするにつれ小さくなった。製膜時間 90 分の膜においては、SF₆ の透過率は $1.0 \times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ を下回り、極めて性能の良い膜となった。さらにバブラー温度 205°C、CVD 製膜時間 90 分で作製したシリカ膜性能の再現性が高いことも明らかにした。以上のことから、バブラー温度 205°C、CVD 製膜時間 90 分を TPMS 膜作製のための最適条件であると結論づけた。

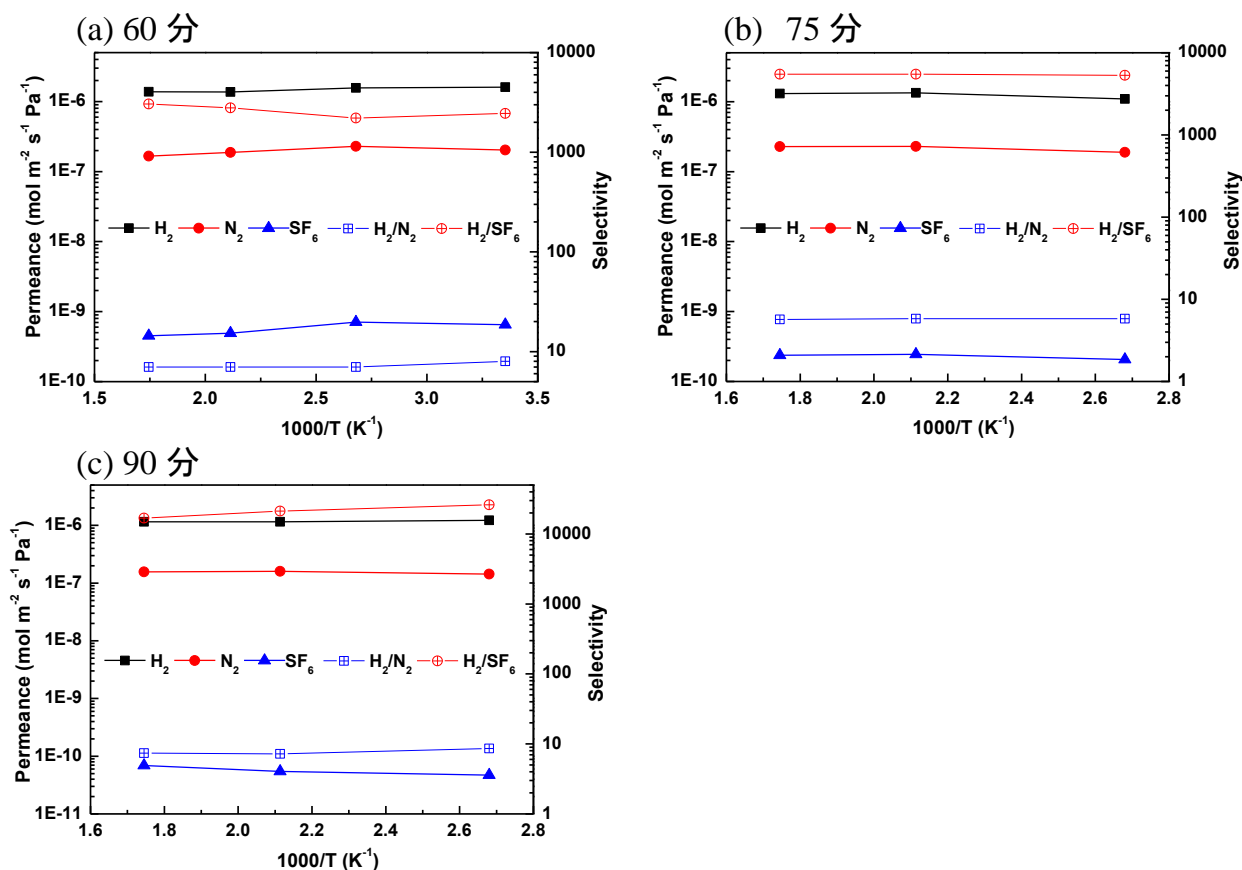


図 2. CVD 反応時間が CVD シリカ膜性能に与える影響

TPMS 膜の表面、および断面の SEM 写真を図 3 に示す。表面は平滑でクラックなどは認められない。また断面写真から中間層が約 6 μm であることが分かる。シリカ層は中間層内部および表面に薄く形成されていると考えられる。

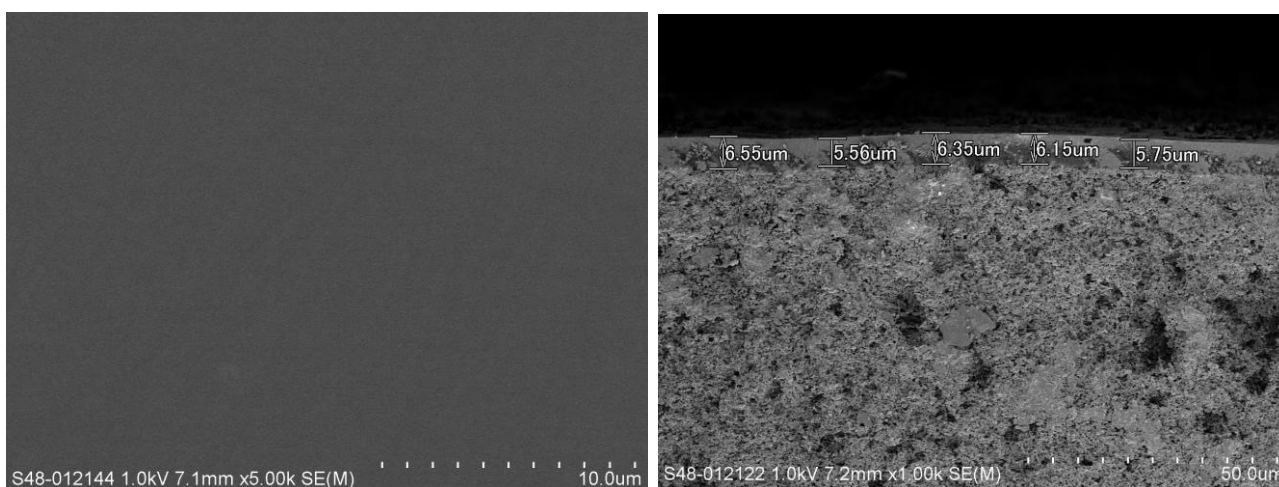


図 3. CVD シリカ膜の表面(左)、および断面(右)の SEM 写真

TPMS 膜の 300°Cにおける性能を図 4 に示す。各種単成分ガスの透過率に圧力依存性はほとんど認められない。また各種単成分ガスの透過率は、透過ガスの分子サイズが大きくなるに従い、小さくなっており、分子篩い性が認められる。メチルシクロヘキサン(MCH)やトルエン(TOL)の透過率は SF₆ より小さく、本研究で対象とする有機ハイドライドからの水素精製には有利である点は特筆すべきである。またこれらの膜性能の傾向は、200°Cにおいても同様であることを確認した。

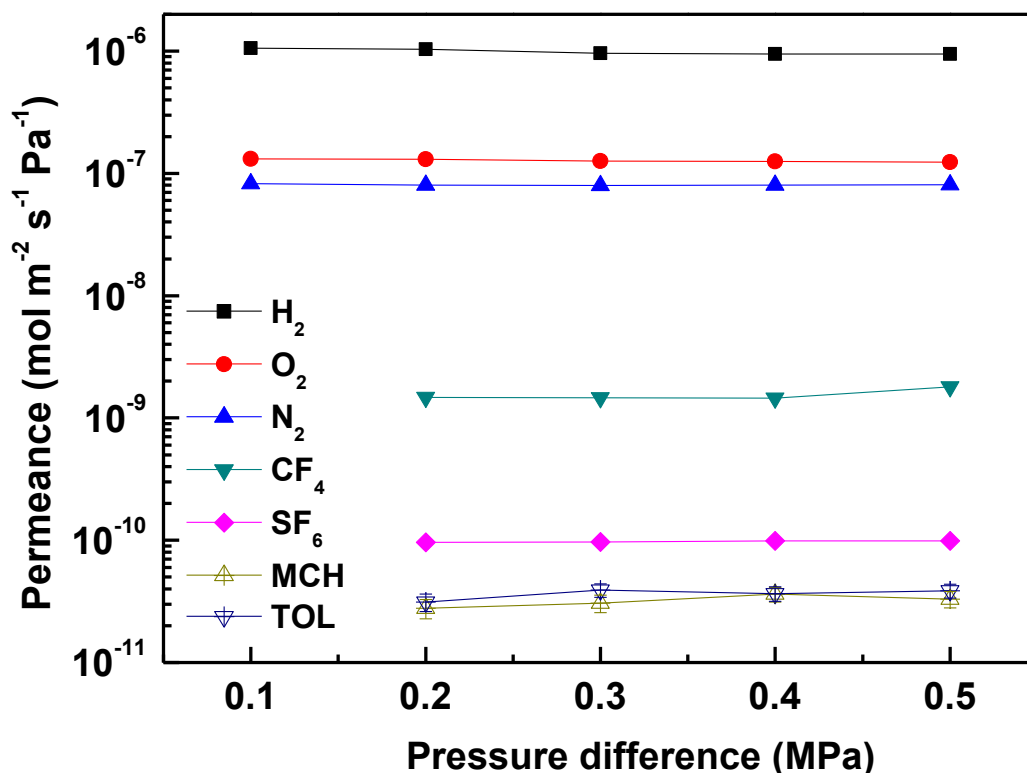


図 4. TPMS 膜の性能(300°C)

さらに、TPMS 膜の細孔径評価を、NKP 法¹¹⁾を用いて行った。比較のために、フェニル基 2 つを含むジメトキシジフェニルシラン(DPDMS, Ph₂-Si-(OMe)₂)膜も、最適化されている条件¹²⁾で製膜を行い、同じく NKP 法により細孔径評価した。結果を図 5 に示す。なお、TPMS 膜、DMDPS 膜ともに水素の透過率が高く、分離活性層の透過抵抗が律速になっていない可能性があるため、各種単成分ガスの NKP 値は、基材抵抗分を除いた透過率から算出している。NKP 法によりフィッティングで推定した細孔径は、DMDPS 膜が 0.42nm であるのに対し、TPMS 膜は 0.49nm であった。すなわち、プレカーサー中にフェニル基を 3 つ含む TPMS で作製した膜は、DMDPS 膜と比較して大きな細孔径を有することが明らかとなった。なお、これらの結果については、現在、論文投稿準備中である。

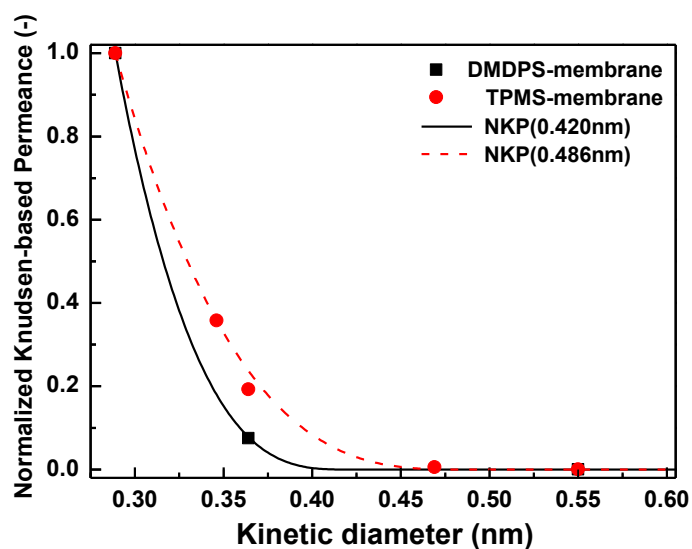


図 5. NKP 法による細孔径の推定

3-2. トリフェニルメトキシシラン膜を用いた水素精製

水素：TOL=98：2のフィードガスを用いて水素精製実験を行った結果を図6に示す。

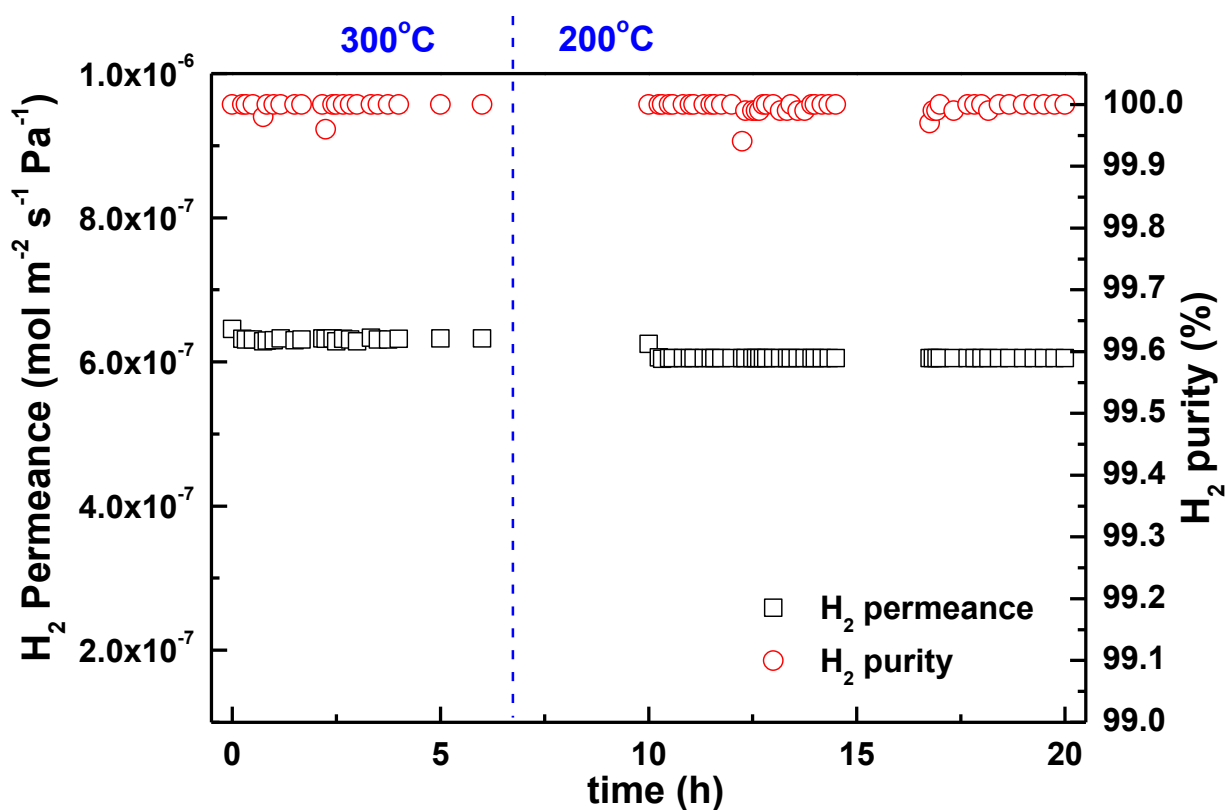


図 6. 水素精製試験(フィード組成 水素：TOL=98：2)

この実験はまず 300°Cで行い、その後、温度を 200°Cに降温し、計 20 時間の運転を行っている。また透過ガスの水素純度は、透過ガスの TOL 濃度を測定することで算出したものである。図より明らかなように、水素透過率、および透過ガスの水素純度は極めて安定しており、300°Cにおいて水素透過率 $6.3 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、水素純度 99.96%以上、また 200°Cにおいても水素透過率 $6.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、水素純度 99.94%以上を実現し、初年度のマイルストーンを達成した。

なお、これらの結果については、現在、論文投稿準備中である。

3-3. まとめ

有機ハイドライドから高効率に水素を精製するための CVD シリカ膜を作製し、初年度マイルストーンを達成した。

CVD シリカ膜作製のために、RITE と協力して、新規プレカーサー TPMS を設計開発した。TPMS は常温常圧で固体であり CVD 製膜は難しいと予想されたが、製膜条件を最適化することで(バブラー温度 205°C、CVD 製膜時間 90 分)、再現よく高性能なシリカ膜を作製することができるようになった。また得られた TPMS 膜は、従来 DMDPS で作製した膜と比較して水素透過率が高く、細孔径も拡大していることが明らかとなった。

さらに TPMS 膜を用いて、水素 : TOL = 98 : 2 のフィードガスの分離精製試験を行ったところ、300°Cにおいて水素透過率 $6.3 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、水素純度 99.96%以上、また 200°Cにおいても水素透過率 $6.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、水素純度 99.94%以上を実現し、初年度マイルストーンを達成することができた。

3-4. 今後の課題

今後、さらに膜性能の向上を見込むことができると考えており、引き続き、研究開発を行う。また膜の安定性についても、より詳細に評価を行う必要がある。

4. 外部発表実績

(1) 論文発表

<査読付き> 2 件 (いずれも投稿準備中)

1. Xiaoliang Zhang, Hidetaka Yamada, Takashi Saito, Teruhiko Kai, Kazuya Murakami, Joji Ohshita, Kazuki Akamatsu, Shin-ichi Nakao

Development of hydrogen-selective triphenylmethoxysilane-derived silica membranes with tailored pore size by chemical vapor deposition
in preparation.

2. Xiaoliang Zhang, Hidetaka Yamada, Takashi Saito, Teruhiko Kai, Kazuki Akamatsu, Shin-ichi Nakao

Hydrogen purification from methylcyclohexane and toluene using triphenylmethoxysilane-derived silica membranes prepared via chemical vapor deposition
in preparation.

<査読なし（総説等含む）>

なし

（2）学会、展示会等発表

<招待講演>

なし

<口頭発表> 国内2件、海外1件（うち、国内1件、海外1件は予定）

1. Xiaoliang Zhang(工学院大学), 山田秀尚(RITE), 斉藤崇(RITE), 甲斐照彦(RITE), 赤松憲樹(工学院大学), 中尾真一(工学院大学/RITE)

Development of hydrogen-selective triphenylmethoxysilane-derived membranes by chemical vapor deposition,

化学工学会第80年会, 芝浦工業大学, 2015年3月21日

2. Xiaoliang Zhang(工学院大学), 山田秀尚(RITE), 斉藤崇(RITE), 甲斐照彦(RITE), 赤松憲樹(工学院大学), 中尾真一(工学院大学/RITE)

Purification of hydrogen from mixture gas containing methylcyclohexane and toluene using triphenylmethoxysilane-derived membranes by chemical vapor deposition,

日本膜学会第37年会, 早稲田大学, 2015年5月14日(発表予定)

3. Xiaoliang Zhang(工学院大学), Hidetaka Yamada(RITE), Takashi Saito(RITE), Teruhiko Kai(RITE), Kazuki Akamatsu(工学院大学), Shin-ichi Nakao(工学院大学/RITE)

Hydrogen Separation in the Hydrogen-Methylcyclohexane-Toluene Gaseous Mixtures through Triphenylmethoxysilane-derived Silica Membrane by Chemical Vapor Deposition

The 9th Aseanian Membrane Society (AMS9), Taipei, Taiwan, 2015年7月20日(発表予定)

<ポスター発表>

なし

<展示会、ワークショップ、シンポジウム等>

なし

（3）プレス発表

なし

（4）マスメディア等取材による公表

なし

5. 特許出願実績

なし

6. 参考文献

[1] H. R. Lee et al, *AIChE J.*, **57**, 2755-2765 (2011)

[2] Y. Ohta et al, *J. Membr. Sci.*, **315**, 93-99 (2008)