

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「有機ハイドライドを用いた水素供給技術の開発」

（有機ハイドライド水素ステーション向け脱水素システムの技術開発）

研究題目「有機ハイドライド向け中空糸炭素膜の量産化とモジュール開発」

研究開発期間：平成26年9月1日～平成30年3月31日

研究担当者：山本 浩和

所属研究機関：NOK 株式会社

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	2
3. 研究開発実施内容	4
3-1. 中空糸炭素膜の量産化	
3-2. モジュール開発	
3-3. まとめ	
3-4. 今後の課題	
4. 外部発表実績	16
5. 特許出願実績	17
6. 参考文献	17

図表一覧

図1. 有機ハイドライドによる燃料電池自動車(FCV)向け水素サプライチェーン
図2. 中空糸炭素膜の製造プロセス概要
図3. 100本単位処理の不融化で得られる中空糸の外観
図4. 中型モジュールのガス透過特性結果(産総研実施)
図5. 連続ロール方式の中空糸製造概要
図6. 連続ロール製造装置
図7. 連続不融化後の中空糸外観
図8. 連続不融化での中空糸製造
図9. 無機膜モジュールの構造
図10. 炭素膜モジュール(中型)の外観と内部構造
図11. トルエン暴露試験 2000時間後の試験片サンプルの例
図12. ポッティングプロセス(膜エレメント製作)の概要
図13. 水素透過試験(JXTGエネルギー実施)
図14. ハウジングの加圧時の変位、発生応力の試算例
図15. 大型モジュールの外観
図16. 大型モジュールのガス透過特性評価結果
図17. 大型モジュールの水素/トルエン混合ガス分離試験(JXTGエネルギー実施)
図18. 長尺モジュールの外観とガス透過特性評価結果(産総研実施)
表1. 中空糸炭素膜製造の主要な開発項目
表2. 低コスト原料のスクリーニング検討結果
表3. 溶融防止のための配合検討結果
表4. モジュール製造の主要開発課題
表5. FCV用水素燃料規格(ISO 14687-2)

1. 本研究の目的

近年注目されている水素は二次エネルギーであり、多様な一次エネルギーから製造することができ、供給ポテンシャルも高い。さらに、燃料電池においては利用時に CO_2 を排出しないことから、これらの要件を満たしうる有効なエネルギーキャリアと考えられる。有機ハイドライドは水素を有機化合物に転換して貯蔵する技術であり、水素化反応によりトルエンなどの芳香族化合物をメチルシクロヘキサンなどのナフテン化合物（有機ハイドライド）に転換することで水素を固定し、貯蔵・輸送を行い、利用時には脱水素反応によって水素を取り出して利用する。脱水素反応に伴い生成するトルエンなどの芳香族化合物は、回収することにより再び利用することができる。有機ハイドライドとしてメチルシクロヘキサンを用いた場合、約 6% の出し入れ可能な水素を含有している。これは、45MPa (ゲージ圧) で CFRP 容器に貯蔵した、容器重量を含む全重量に対する水素の重量密度の約 2 倍の密度に相当する。また、化学的にも安定な物質であり、通常のタンクローリーなど既存の石油流通インフラを活用したサプライチェーンが構築できる (図 1)。このような特長を利用すれば、水素の大量貯蔵と輸送・供給が可能になると考えられる。

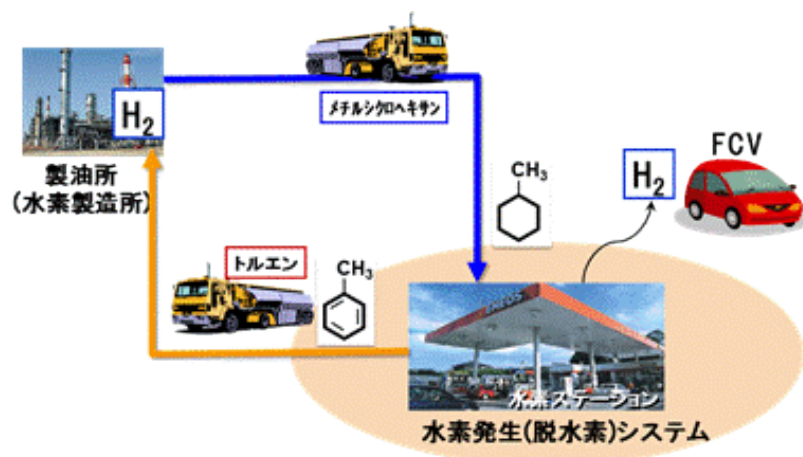


図 1. 有機ハイドライドによる燃料電池自動車 (FCV) 向け水素サプライチェーン

研究チームでは、『メチルシクロヘキサン脱水素触媒の高性能化・高耐久化』、『脱水素システムの高効率化・小型化』、『低コスト水素精製技術の開発』、『有機ハイドライド型水素ステーションの普及に向けた安全性検証・基準整備』を実施する。このうち、『低コスト水素精製技術の開発』では、従来の PSA 法と比較して、省エネルギーかつ高効率で高純度水素の精製が可能な膜分離法を採用し、次世代型水素精製技術として炭素膜を用いた水素精製技術の開発を行う。NOK は、『低コスト水素精製技術の開発』について、「中空糸炭素膜の量産化」および「モジュール開発」を担当する。

炭素膜を用いた水素精製技術の開発につき、産業技術総合研究所（以下、産総研）では既に、基本分離特性が燃料電池自動車向けの規格を満たすに十分な高選択性炭素膜の開発に成功しているが、実用化に向けては、高い選択性を有する膜を連続的かつ安定的に製造できる「中空糸炭素膜の量産化」技術確立が必要である。さらに、脱水素システム使用環境下で使用できる「モジュール開発」を実施しなければならない。

「中空糸炭素膜の量産化」では、①低コスト炭素膜基本製造仕様の確定、②中空糸炭素膜の製造能力

向上を実施する。①では、現行産総研で使用しているスルホン化ポリフェニレンオキシド原料が極めて高価なため、低コスト水素精製技術の開発の障害となることが強く懸念される。このため、安価な原料からの炭素膜製造プロセスを確立し、現行材料を用いて製造される中空糸炭素膜と同等以上の性能を確保する。②では、この基本製造仕様に基づき、中空糸炭素膜の量産化検討、すなわち連続的な中空糸製造の工法開発を進める。また、大型膜分離システム構築を満足できるよう製造能力向上を図る。

「モジュール開発」では、①モジュール構成部材の確保、②大型モジュール試作を実施する。①では、モジュール構成部材(ケース材、接着剤)のスクリーニングを実施して、使用環境下で適用可能な構成部材を確保する。また、②については、産総研が実施する膜の基本性能、モジュール評価データをもとにモジュール設計、試作およびモジュールの大型化を図る。

2. 研究開発目標とマイルストーン

『低コスト水素精製技術の開発』について、NOKが担当する「中空糸炭素膜の量産化」、「モジュール開発」の研究開発期間終了時の目標は、次の通りである。

「中空糸炭素膜の量産化」については、処理量 $10\text{Nm}^3/\text{h}$ のモジュール製造が可能となる中空糸炭素膜の量産化製造能力を確保する。

「モジュール開発」については、脱水素システムの使用環境下に耐性をもつ $10\text{Nm}^3/\text{h}$ 級脱水素システム用モジュールを製造する。また、目標精製水素中の炭化水素濃度 2ppm 以下(C1 換算)) を達成する。

上記の開発目標達成のため、以下の計画に基づいて研究開発を実施する。本研究開発の各研究開発項目の年次展開計画(タイムスケジュール) および目標(マイルストーン) は別表に示す通りである。

「中空糸炭素膜の量産化」について、

初年度は、産総研とともに、現行の炭素膜原料に替わる安価な原料の探索を行い、現行性能を維持できる低コスト原料を1種以上確保する。また、量産を見据え、産総研において開発する炭化処理技術も含めて各製造工程の条件最適化を行ない、基本製造仕様を確定する。

2年度は、産総研で実施する炭素膜開発の検討結果をもとに、低コスト原料を用いた、目標性能を満たす中空糸炭素膜の製造法を開発する。一方、量産に向けて連続ロール製造工法の開発をするための設備仕様の検討と製造設備の導入を行う。なお、設備仕様については、生産能力向上のため、仕様増強を図る。

3年度は、この導入設備を用い、連続的な中空糸製造の工法検討を実施する。その結果をもとに、量産膜設備の基本仕様を確定する。

さらに最終年度は、産総研と連携して行う製造条件の最適化および各工程の処理速度向上によって製造能力向上を図り、目標性能を有する中空糸炭素膜の量産化目標を達成する。

「モジュール開発」について、

初年度は、分離膜モジュールの構成部材であるケース材および接着材について、トルエン中、加熱下での各種樹脂の耐性試験を行い、実使用環境下で適用可能な構成部材を一種以上確保する。さらに、安価な原料を用いた各製造工程の条件最適化の結果と部材選定の結果をふまえ、産総研と連携して実施するモジュール構造の概念設計に基づき、 $0.1\text{Nm}^3/\text{h}$ の分離膜モジュールの詳細設計と製造を行う。製造し

たモジュールは JXTG エネルギーで評価し、モジュール構造およびモジュール製造工程の妥当性を検証する。

2 年度は、目標性能を満たす 3Nm³/h の分離膜システム用モジュールを製造する。

3～4 年度は、産総研と行うモジュール構造設計と JXTG エネルギーでの評価結果を反映して段階的にモジュール大型化を図る。3 年度においては処理量 5Nm³/h、4 年度は処理量 10Nm³/h のシステム用分離膜モジュールを製造し、目標性能（精製水素中の炭化水素濃度 2ppm 以下(C1 換算)）を達成する。

タイムスケジュール

研究開発項目	初年度 (H26.9～H27.3)	2年度 (H27.4～H28.3)	3年度 (H28.4～H29.3)	4年度 (H29.4～H30.3)
1. 中空系炭素膜の 量産化 ①低コスト炭素膜 製造仕様の確定 ②中空系炭素膜 の製造能力の向上	(2.0) → 製造条件の 最適化	(1.5) → 膜性能の確保 (0.5) → 連続ロール設備 導入	(2.0) → 量産設備仕様の 確定	(2.0) → 製造能力向上
2. モジュール開発 ①モジュール構成 部材の確保 ②大型モジュール 製造	(1.0) → ケース材、接着材の探索 (2.0) → 0.1Nm ³ /h膜 モジュール製造	(3.0) → 3Nm ³ /hシステム用 モジュール製造	(2.0) → 5Nm ³ /h モジュール製造	(2.0) → 10Nm ³ /hシステム用 モジュール製造

マイルストーン

	中空系炭素膜の量産化	モジュール開発
初年度	低コスト原料の1種以上確保	①ケース材、接着材を各1種以上確保 ②処理量0.1Nm ³ /hモジュール製造
2年度	①分離膜モジュール性能が精製水素中 炭化水素濃度2ppm以下(C1換算) ②製造設備導入を終了	処理量3Nm ³ /hシステム用モジュール製造
3年度	量産設備仕様の確定を終了	処理量5Nm ³ /hモジュール製造
4年度	製造能力が10m ² /月以上	処理量10Nm ³ /hシステム用モジュール製造、 分離膜モジュール性能が精製水素中炭化水 素濃度2ppm以下(C1換算)

3. 研究開発実施内容

3-1. 中空糸炭素膜の量産化

3-1-1 低コスト原料を用いた中空糸炭素膜の製造（バッチ法）

産総研が開発した水素精製用の中空糸炭素膜の製造技術¹⁾に基づき、NOKの膜技術を応用した製造プロセスを構築するための製造検討を実施した。図2に製造プロセスの概要を示す。紡糸は、原料ポリマを有機溶媒に溶解させた溶液を2重管ノズルで水中に押出して中空糸状に凝固させるプロセスである。また、不融化はポリマ架橋による中空糸強度確保、焼成は分子サイズの細孔を形成するプロセスである。バッチ法によりNOK中空糸製造を可能にするため、表1に示される中空糸製造の開発課題を設定した。以下、これら課題につき実施した検討内容を述べる。

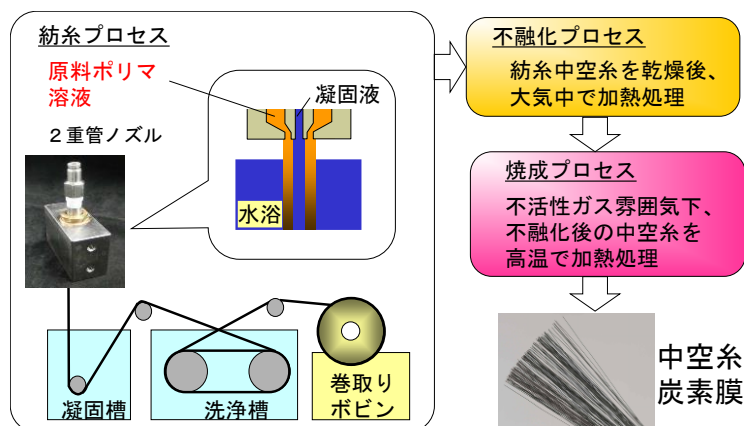


図2. 中空糸炭素膜の製造プロセス概要

表1. 中空糸炭素膜製造の主要な開発項目

製造プロセス	検討概要	主な検討項目
原料選定	安価な出発原料の選定	候補原料の製造スクリーニング検討
中空糸炭素膜の分離性能確保	水素の透過性、分離性確保のための製造条件の最適化	紡糸プロセス：原料配合、溶剤種 紡糸時の環境条件 不融化、焼成プロセス：加熱条件
中空糸炭素膜の製造能力向上	不融化プロセスの製造能力向上、処理本数の増大	不融化治具の改良

①低コスト原料の選定

現行の炭素膜原料に替わる低コスト原料探索、スクリーニング検討を実施した。汎用性のある低コスト原料ポリマの候補に対して、紡糸プロセスでの中空糸の成形検討を実施した。続いて、得られた紡糸後中空糸に対して、続く不融化および焼成プロセス処理を行ない、焼成後の中空糸炭素膜の分離性能について調べた。

結果を表2に示す。紡糸プロセスでは、NIPS（非溶媒誘起相分離）法、TIPS（熱誘起相分離）法あるいは溶融紡糸法による中空糸成形を試みた。NIPS法またはTIPS法により、候補ポリマ6種すべて紡糸中空糸の成形が可能であった。続く、不融化プロセスでは大気下、焼成プロセスでは不活性ガス雰囲気下で、中空糸への所定温度の加熱処理を施した。原料EおよびFで、現行原料と同等な、ポリマ架橋による中空糸強度向上の効果、中空糸成形性を得ることができた。E、F種以外で

は、不融化での溶融、焼成後の脆性が大きい等の理由から、望む中空糸の成形性は得られなかった。

この2種についてガス透過性能の評価を実施した。原料E、Fのうち、原料Fは、現行材料対比、同等のガス分離性能を有するものであった。この結果、現行原料の代替となり得る低コストの原料1種を確保することができた。

表2. 低コスト原料のスクリーニング検討結果

原料	紡糸法	各プロセスでの成形性			焼成後の分離性能		原料コスト
		紡糸	不融化	焼成	透過速度	分離性	
現行原料を用いた製造法		○	○	○	○	○	×
A	NIPS法	○	△	－	－	－	○
B	NIPS法	○	○	×	－	－	○
C	NIPS法	○	○	×	－	－	○
D	NIPS法	○	×	－	－	－	○
	TIPS法	○	△	×	－	－	○
E	NIPS法	○	○	○	×	△	○
F	溶融紡糸	△	×	－	－	－	○
	TIPS法	○	○	×	－	－	○
	NIPS法	○	○	○	△	○	○

NIPS (非溶媒誘起相分離) 法：原料ポリマの溶解度特性を利用した相分離により中空糸を成形

TIPS (熱誘起相分離) 法：原料ポリマ溶液の加熱または冷却し、相分離を誘起して中空糸を成形

溶融紡糸法：原料ポリマを溶媒を用いず、熱融解させて中空糸を成形

②中空糸炭素膜の分離性能確保（製造条件の最適化）

続いて、確保した原料Fを用いた中空糸炭素膜の製造条件について検討実施した。水素の分離性能の向上のため産総研と共同で、紡糸、不融化および焼成の各製造プロセスでの処理条件の最適化を図った。主に、紡糸プロセスでは原料配合および溶剤種、不融化および焼成プロセスでは加熱条件について検討し、各製造プロセスの最適条件を決定した。得られる中空糸炭素膜の分離性能については、「④分離性能の確認」の項で述べる。

③中空糸の製造能力向上

バッチ法による中空糸製造プロセスのうち、不融化以外のプロセスでは、中空糸本数が数100本単位あるいはポビン単位での処理である。不融化プロセスは、原料ポリマが処理温度の環境下で粘性性を示すため、中空糸1本単位の処理となっている。このため、多数本の処理に長時間を要し、中空糸炭素膜の製造の律速プロセスとなっている。そこで、多数本処理が可能な不融化治具を数種製作し、これを用いた処理本数の増大検討を実施した。取扱いの所要時間、中空糸成形性、ハンドリングの容易さを判断基準として、最適な不融化治具仕様を決定した。この治具を用いて得られた不融化後の中空糸の写真を図3に示す。良好な中空糸の成形性が得られ、また、100本単位の処理が可能となった。律速であった不融化プロセスの製造能力向上により、中空糸炭素膜の製造能力の向上を図ることができた。



図3．100本単位処理の不融化で得られる
中空糸の外観

④分離性能の確認

製造能力向上の検討後、製造した中空糸炭素膜を用いてモジュールを製造し、その分離性能を調べた。モジュール製造の具体的内容については、次章の「3-2. モジュール開発」で述べる。製造したモジュールのガス透過特性評価の結果を図4に示す。9台のモジュールはいずれも、安定した水素透過性、水素/メタンの分離比 20,000 以上の高い選択性を示し、中空糸炭素膜の高い分離性能を確認することができた。

以上の検討の結果、低コスト原料Fを用いた炭素膜中空糸のバッチ法製造プロセスを確立することができた。

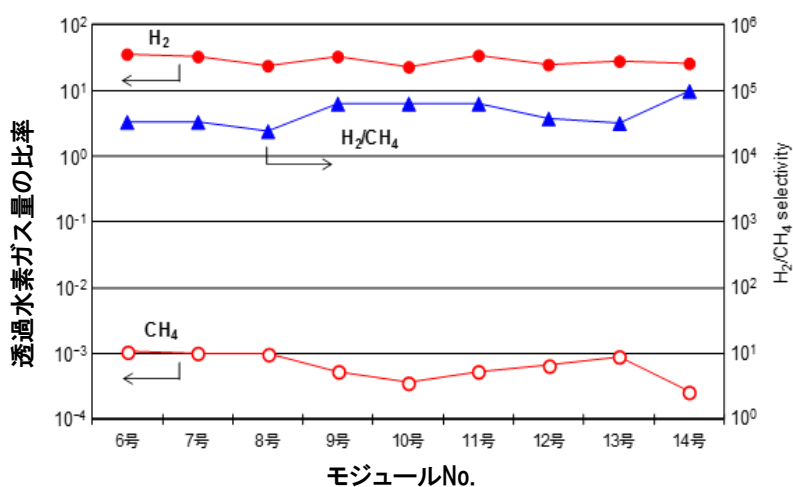


図4．中型モジュールのガス透過特性結果
(産総研実施)

3-1-2 連続ロール方式による中空糸製造

中空糸炭素膜の量産製造プロセス確立のため、バッチ法製造に替わる、連続的な中空糸製造の工法開発を計画した。図5に連続ロール方式の中空糸製造の概要を示す。この製造方式は、紡糸後中空糸を連続搬送しながら、加熱炉で不融化および焼成に相当する中空糸加熱を施す、連続的な中空糸製造プロセスである。この製造プロセスを確立すれば、バッチ法の中空糸単位からボビン単位の製造とすることで、時間(hour)単位から分(min)単位への時間短縮が図れる。さらに、プロセス間の段取り、製造治具の削減、省力化も図れることから中空糸製造の低コスト化を図ることができる。また、バラツ

キ要因が少なくなるため、中空糸性能、品質の安定性向上も期待できる。そこで、連続的製造の基本的なプロセスを確立するための主要な開発課題につき検討した。

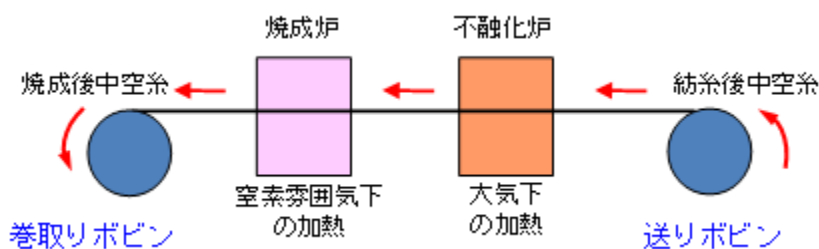


図5. 連続ロール方式の中空糸製造概要

① 連続ロール製造装置の導入

装置導入に先立ち、分単位の不融化および焼成処理の可能性について調べた。図5と同様な簡易的な実験装置、中空糸搬送しながら加熱炉で大気下あるいは窒素雰囲気下での中空糸を加熱する装置、を用いて紡糸後中空糸の加熱試験を実施した。分単位の加熱処理した中空糸のガス透過性について調べた結果、ガス選択性（水素/メタンで1000程度）を確認できた。この試験をもとに、装置仕様を決定し、図6に示される連続ロール製造装置を導入した。



図6. 連続ロール製造装置
(一部省略)

②連続不融化プロセスでの原料ポリマの溶融防止

中空糸炭素膜の中空糸製造能力を向上させるためには、不融化および焼成の連続プロセスでの供給熱量増大による処理時間の短縮が必要となる。前段の不融化プロセスにおいて、その際、原料ポリマFの溶融が問題となる。供給熱量増大にともないポリマが不融化する前に、溶融が進行し易くなるために中空糸搬送時の糸切れ、成形不良（つぶれ、偏肉）が発生する。このため、製造能力向上とともに、原料ポリマの溶融防止（糸切れ防止、成形性向上）を図ることが重要になる。

そこで、この製造能力向上とポリマ溶融防止の両立性向上のため、表3に示されるように、原料ポリマFへの第三成分配合による溶融防止効果について調べた。紡糸時あるいは紡糸後に実施する配合手法、その際に配合する酸化剤、架橋剤などの配合物質の種類について種々の条件で配合した中空糸の連続不融化を実施した。配合物質が有機酸化物の場合で、ポリマの架橋促進による溶融防止の効果がみられ、紡糸後に配合することでその効果が顕著となった。なお、実施した2種の有機酸化物のうち、1種は取扱いが煩雑であり、製造容易性に欠けるものであったため、製造容易性に優れるものを採用した。この有機酸化物の紡糸後配合により、図7に示されるように、連続不融化で糸切れのない中空糸が得ること

が可能となった。その結果、連続ロール方式の中空糸製造における基本的な配合条件を得ることができた。

表 3．溶融防止のための配合検討結果

配合方法		配合物質	溶融防止の効果	製造の容易性
紡糸時に配合	凝固液に配合	水溶性酸化剤	×	—
		無機酸化剤	×	—
	原料ポリマ溶液に配合	有機酸化物 1	△	○
		架橋剤 1, 2	×	—
		イミド化合物 1, 2	×	—
紡糸後に配合	中空糸に含浸	有機酸化物 1	○	×
		有機酸化物 2	○	○



図 7．連続不融化後の中空糸外観

あわせて、中空糸の加熱処理条件につき検討した。これらの検討の結果、糸切れ、成形不良のない分単位の連続不融化中空糸の製造が可能となった（図 8）。また、これと合わせたバッチ焼成により、10m²/月に相当する中空糸製造能力を確保することができた。



図 8．連続不融化での中空糸製造

3-1-3 中空糸炭素膜の量産化の開発検討のまとめ

中空糸炭素膜開発の検討結果を以下にまとめる。

- ①低コスト原料を用いた炭素膜中空糸のバッチ法製造プロセスを確立し、得られる中空糸炭素膜の安定した水素透過性、高選択性を確認した。
- ②連続ロール方式による中空糸製造のための製造装置を導入し、製造能力向上のネックとなっている不融化プロセスでの原料ポリマの溶融防止を図った。その結果、分単位の連続不融化中空糸の製造が可能となった。

3-2. モジュール開発

3-2-1 モジュールの開発課題

一般に、無機膜モジュールは、図9に例示されるように、分離機能を有する薄膜と多孔質支持体からなる無機膜をハウジング内に設置した構造を有する。多孔質支持体は、分離機能をもつ薄膜を力学的、構造的にサポートするものであり、分離機能には直接関係がない。支持体を使用することで無機膜の重量が大きくなり、モジュール軽量化の障害となる。また、その重量を構造的に支える必要から、無機膜のハウジング内の設置数には制限がある。このため、モジュールのコンパクト化（モジュール容積に占める膜面積の増大）が難しくなる欠点がある。

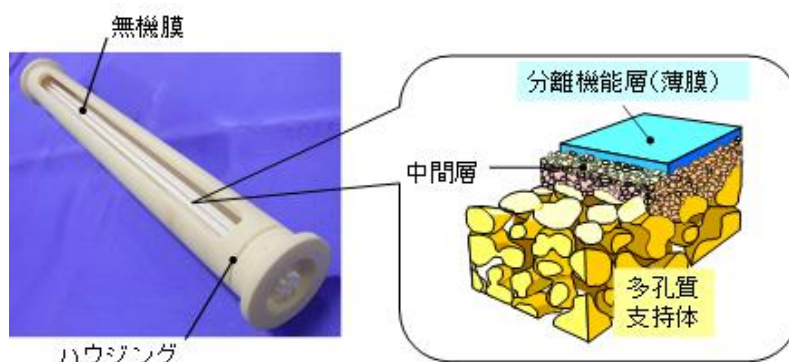


図9. 一般的な無機膜モジュールの構造

これに対し、炭素膜モジュールは、接着剤を用いて中空糸炭素膜をケース材に束ねた膜エレメントをハウジングに収納したシンプルな構造である（図10）。支持体が不要で中空糸炭素膜の重量が小さいことからモジュールの軽量化だけでなく、コンパクト化も図れる優位性がある。

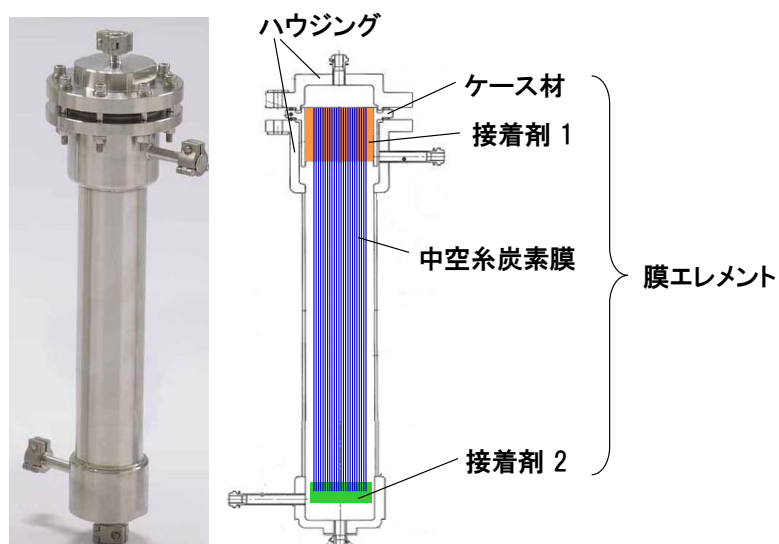


図10. 炭素膜モジュール(中型)の外観と内部構造

かかる優位性を実現するために、炭素膜モジュール製造に関わる開発課題を設定した。これらのうち、主要な開発課題を表4に示す。以下、これら課題の解決のために実施した検討内容を述べる。

表 4. モジュール製造の主要開発課題

課題		検討の概要	検討の詳細	
トルエン耐性部材の確保		候補部材のトルエン暴露試験	候補部材の重量、寸法の経時変化	
接着性、シール性の確保		ポッティング条件の最適化	接着剤	充填方法 硬化条件(温度、時間)
			その他	中空糸炭素膜への外力低減 ポッティング治具作製
モジュールの大型化	耐圧性の確保	ハウジングの耐圧設計	耐圧試算によるハウジング構造の決定	
	長尺化	モジュール長の増大	応力低減のための製造治具改善	
	中空糸充填密度の増大	膜エレメント1個あたりの中空糸本数の増大	ポッティング条件の詳細検討	
	膜エレメント数の増加	モジュール1本あたりのエレメント数増加	モジュール設計、耐圧試算検討	

3-2-2 トルエン耐性部材の確保

モジュールを構成するケース材、接着剤は分離対象の水素ガスに含まれるトルエンに耐性を有することが要求される。モジュールの製作が可能となる部材確保のため、トルエン暴露試験を実施した。試験は、これらの候補材料の試験片（寸法：長さ 70mm×幅 10mm×高さ 5mm）を 100℃のトルエン飽和蒸気雰囲気下に設置し、試験片の重量、寸法の変化および割れ等発生について調べた。その結果、図 1 1 に示されるように、2000 時間暴露で重量変化率 1%以下、3 方向の寸法変化率 1%以下を満足し、割れ発生の無いケース材、接着剤それぞれ数種を確保した。

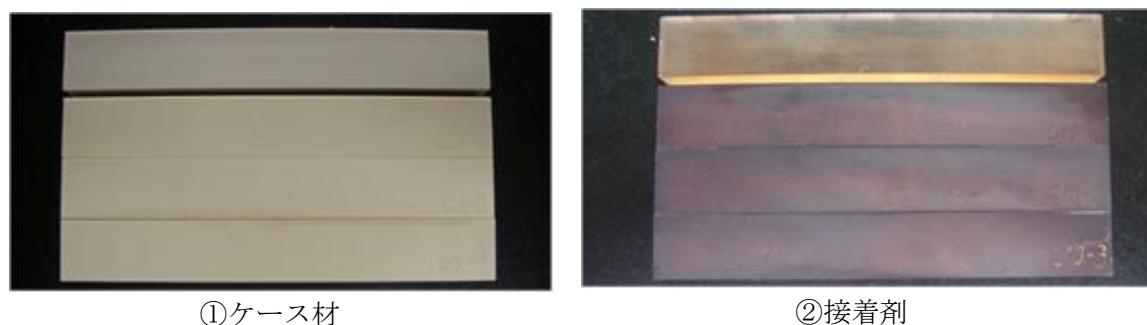


図 1 1. トルエン暴露試験 2000 時間後の試験片サンプルの例
(各写真の最上段は暴露試験前、下段 3 つは試験後の試験片)

3-2-3 接着性、シール性の確保（ポッティング条件の最適化）

中空糸炭素膜とケース材との間に接着剤を充填して膜エレメントを製作するポッティングプロセスにつき、中空糸およびケース材との接着性、シール性を確保するための処理条件検討を実施した。図 1 2 にポッティングの概略を示す。このプロセスは、NOK のポリマ材質の有機膜モジュール製造では確立されたプロセスとなっているが、中空糸炭素膜の力学的性状が、有機膜の中空糸とは大きく異なるため、中空糸炭素膜に適した処理条件を決定する必要がある。ここでは、まず接着剤の硬化挙動、すなわち粘

度の経時変化および自発熱による温度変化に適応する接着剤の充填方法および処理温度、時間の条件について最適化を検討した。また、中空糸炭素膜の力学的性状に適応する製造治具の作製を実施した。検討結果に基づき、得られた膜エレメントをハウジングに収納し、先の図10に示される中型モジュールを製作した。

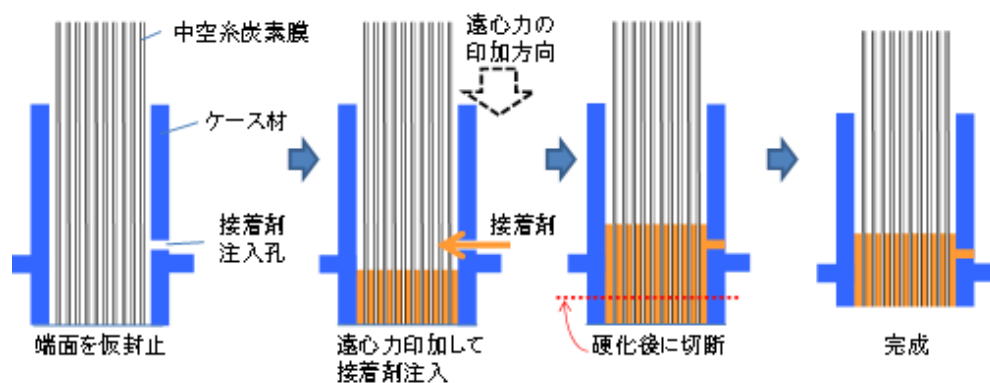


図12. ポッティングプロセス(膜エレメント製作)の概要

製作した中型モジュールは、先の図4、ガス透過特性評価(90℃)結果で示される通り、高い分離性を有している。このことは、中空糸炭素膜が高い分離能力を有していることに加えて、ポッティングプロセスにおける中空糸の接着性およびシール性が確保されていること(接着界面の剥離等のリーク発生が無いこと)を示すものである。

続いて、これら中型モジュールの JXTG エネルギーで実施した水素透過試験の結果を図13に示す。試験は、トルエン蒸気(0.2mol%)を含む水素ガス、続いて純水素を供給し、透過した水素ガスの量とその組成について調べたものである。透過した水素ガス中のトルエン濃度は検出限界(0.02ppm)以下、すなわち、99.999998%以上の水素純度が得られていることを示しており、表5に示される FCV 用水素燃料規格を満足した。また、透過した水素ガス量は、トルエン蒸気を含む水素ガス、あるいは純水素を供給した場合のいずれでも大きな変化はみられず、トルエンの目詰まりによる水素ガス透過量の低下はないことが明らかになった。

以上の産総研および JXTG エネルギーでのモジュール評価結果から、中型モジュールは、中空糸炭素膜の高い水素精製能力と中空糸の接着性、シール性を兼備していることを確認できた。

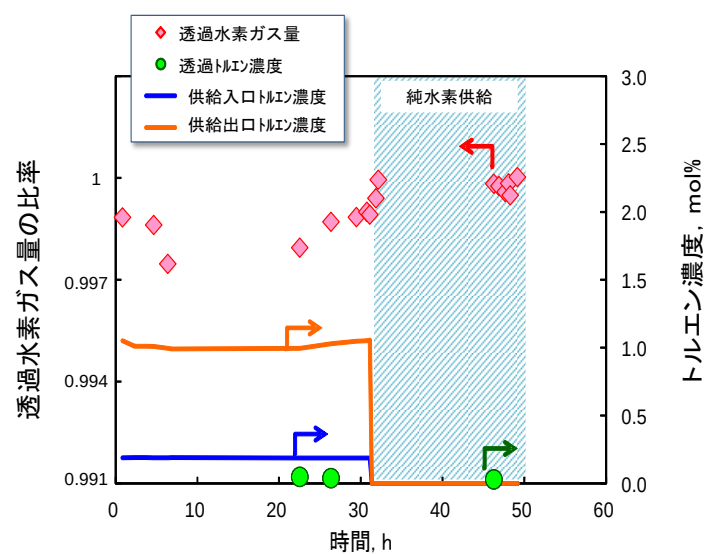


図 1 3．水素透過試験（JXTG エネルギー実施）

表 5．FCV 用水素燃料規格（ISO 14687-2）

項目		規格値
水素純度		99.97%以上
不純物の 許容濃度 (一部抜粋)	全炭化水素 (C1換算)	2ppm以下 ただし、トルエンはC7分子なので、 0.28ppm以下が必要
	一酸化炭素	0.2ppm以下
	アンモニア	0.2ppm以下

3-2-4 モジュールの大型化

①耐圧性の確保

モジュール大型化にともないモジュールの耐圧性およびシール性を確保することが重要になる。そこで、中型の数倍程度のスケールをもつ大型モジュールを想定し、モジュールハウジングの耐圧試算、有限要素法による加圧時の膨張伸縮および発生応力の算出を実施した。図16に試算結果の一例を示す。左図は加圧時の膨張の変位長さ、右図は発生応力を示したものである。いくつかのハウジング構造案に対し、かかる有限要素法による算出検討を実施し、耐圧性を有するハウジングの構造を決定した。

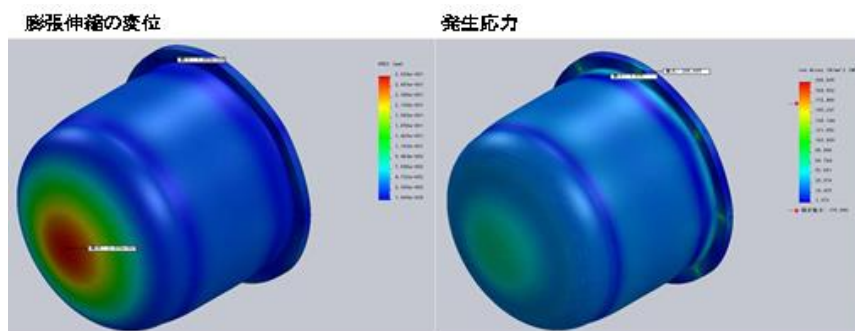


図14. ハウジングの加圧時の変位、発生応力の試算例

この構造のハウジングに前節で述べた膜エレメントの複数本を収納して、図15に示される大型モジュールを製作した。表6に示される方法で大型モジュールに0.3MPaの圧力を印加し、圧力の経時変化を調べた。圧力変化は10分で1%以下であり、ハウジング変形等の異常も認められないことから、大型モジュールの耐圧性、シール性を確認できた。



図15. 大型モジュールの外観

表6. 耐圧性、シール性の確認方法

項目	内容
試験方法	Heを充填し、すべての配管口を閉塞させ圧力を保持する。透過側・非透過側共に平衡到達後、モジュール内圧力の10分間の変化を測定する。
合格基準	圧力変化率が1.0%未満
印加圧力	0.3MPaG以上
温度	室温

続いて、大型モジュールの水素および他のガス透過特性について産総研評価を実施した。その結果、モジュールは、1Nm³/h規模の水素精製能力を持っていること、図16に示されるように、3000以上の水素/メタン選択性、また水素以外のガスに対しても高い選択性を有していることが明らかとなった。また、図17に示されるJXTGエネルギーでの90℃、500時間の水素/トルエン混合ガス分離試験の結果から、透過水素に含まれるトルエン濃度は0.28ppm以下であり、FCV用水素燃料規格(表5)を満足する

安定した水素精製能力を有していることがわかった。これらの結果から、水素精製システムへ供するに値するモジュール能力を有していることを明らかにすることができた。また、この大型モジュールの製造、精製能力達成の成果について、JST、産総研との3者共同のプレス発表を実施した。

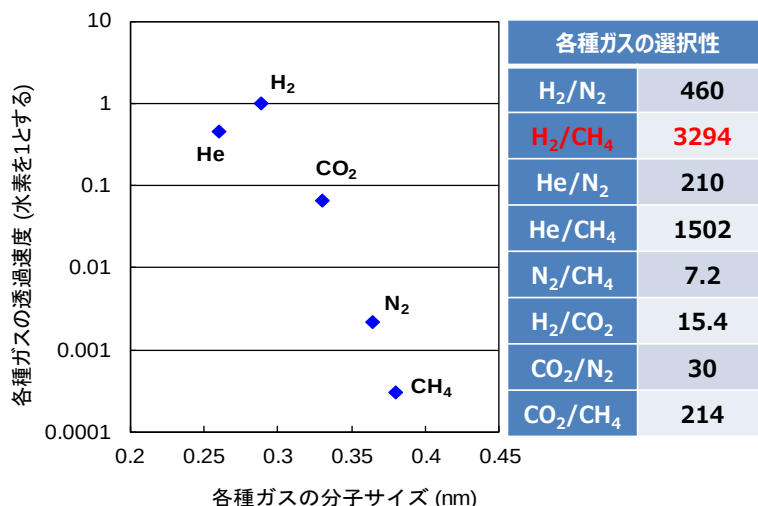


図1-6. 大型モジュールのガス透過特性評価結果
(産総研実施)

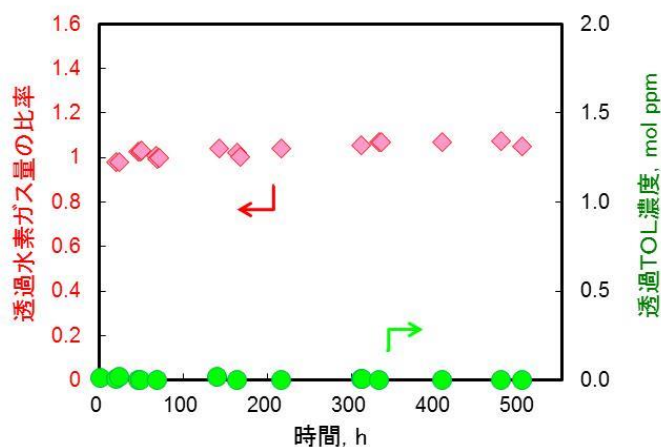


図1-7. 大型モジュールの水素/トルエン混合
ガス分離試験(JXTGエネルギー実施)

②モジュールの長尺化

さらなるモジュール大型化(処理量1Nm³/h以上)のために、モジュールの長尺化について製造検討を実施した。その方法として、モジュールを構成する膜エレメントの長尺化を図った。長尺化にともない、中空糸の自重増大により中空糸が受ける応力(重力、遠心力)が増大する。また、中空糸のハンドリングの際に、中空糸間の接触頻度も増加する。炭素膜中空糸は、他の無機膜と同様に脆性材料としての力学的性状をもつため、膜欠陥のない高選択性を保持するためには、これら応力および接触の影響を低減する製造プロセスを構築することが必要になる。そこで、これらの影響を低減するため、製造治具

の改善を実施した。この改善結果を踏まえて、大型モジュールに用いた膜エレメントの2倍長さの膜エレメントを製作した。

これを用いた長尺モジュールおよび産総研で実施した透過特性評価結果を図18に示す。長尺化にともなうリーク発生はなく、ガス分離性能を示すことから、大型モジュール対比、長さ2倍までの膜エレメント製造の成立性を確認することができた。

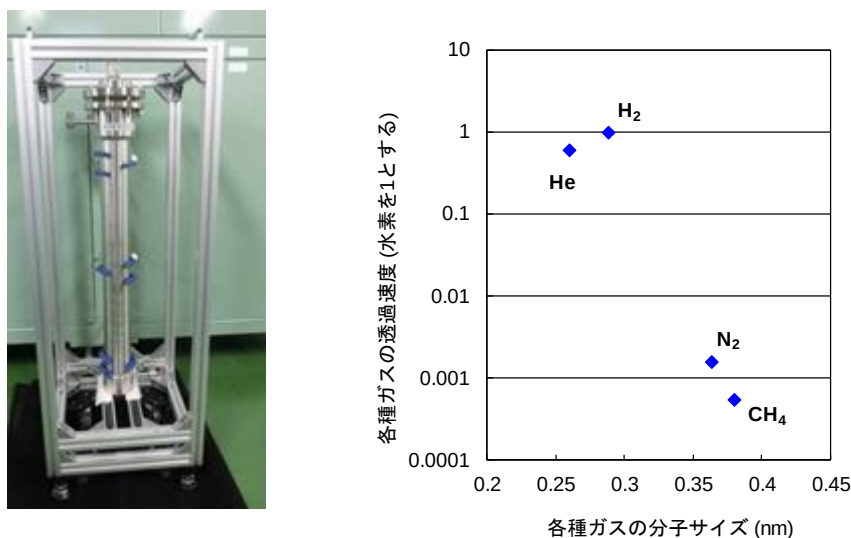


図18．長尺モジュールの外観とガス透過特性評価結果
(産総研実施)

③中空糸充填密度の増大

続いて、膜エレメントに充填する炭素膜中空糸の充填密度増大について製造検討を実施した。充填密度増大にともない中空糸間接触の機会がさらに増加する。また、ポッティングプロセスの際、接着剤の表面張力による中空糸間引力の影響も大きくなり、中空糸欠陥が発生し易くなる。そこで、先の長尺化検討の際に実施した、製造治具の改善をさらに進めるとともに、ポッティング処理条件の詳細検討を実施した。特に、接着剤を充填する際の遠心力設定について、回転の加速、減速の際、過度の応力が中空糸に印加されないように条件を設定した。その結果、大型モジュールの膜エレメント対比で約2倍の中空糸本数、中空糸充填密度をもつ膜エレメントを製作した。この膜エレメントを用いたモジュールの水素/トルエン混合ガス分離試験（JXTGエネルギー実施）の結果、透過水素に含まれるトルエン濃度は0.28ppm以下であることが確認された。この結果から、大型モジュール対比、約2倍の中空糸充填本数をもつ膜エレメント製造の成立性を確認できた。

④膜エレメント数の増加

モジュールに収納する膜エレメント数の増加について設計検討を実施した。膜エレメント数を増大させた場合のシール方法（Oリングの設置位置、形状等）、膜エレメントの固定方法について設計検証を実施し、モジュール耐圧、シール性の成立性を確認した。この結果、大型モジュール対比、約2倍の膜エレメント数増加について、製造可能性を得た。

3-2-5 モジュール開発の課題検討のまとめ

モジュール開発の検討結果を以下にまとめる。

- ①有機ハイドライドの脱水素反応で生成するトルエンに耐性を有するモジュール構成部材であるケース材、接着剤の数種を確保した。
- ②これらケース材、接着剤を用いた膜エレメント製作のポッティングプロセスについて、中空糸の接着性およびシール性を確保した。その結果、中型モジュールの製作が可能となった。
- ③膜エレメントの複数本を用いた処理量 $1\text{Nm}^3/\text{h}$ 規模の大型モジュールを製作し、モジュールの耐圧性、シール性および 500 時間の安定した FCV 用水素燃料規格を満足する水素精製能力を確認した。
- ④膜エレメントの長尺化および中空糸充填密度の増大の製造検討、膜エレメント数増加の設計検討を実施し、さらなる大型モジュール製造の可能性を得た。

3-3. まとめ

中空糸炭素膜の量産化については、初年度に、低コスト原料の候補材料を用いた中空糸製造のスクリーニング検討を実施した。バッチ法による中空糸製造における紡糸、不融化および焼成の各プロセスの成型性および焼成後のガス分離性能について検討し、中空糸製造が可能な低コスト原料を確保した。

2 年度では、産総研と共同で、紡糸、不融化および焼成の各プロセスの中空糸製造条件の最適化を図った。また、バッチ法製造の律速プロセスであった不融化プロセスの製造能力向上を図り、得られた中空糸炭素膜を用いて中型モジュールを複数台製作した。産総研および J X T G エネルギーのモジュール評価から、安定な水素透過速度と高分離性能、精製水素中炭化水素濃度 2 ppm 以下 (C1 換算) の達成を確認した。また、連続ロール製造の製造設備の導入を終了した。

3 年度は、連続ロール方式による中空糸製造において、製造能力向上のネックとなっている不融化プロセスでの原料ポリマの熔融防止を図った。その結果、糸切れ、成形不良のない中空糸製造が可能となり、連続ロール製造の製造設備を用いた中空糸製造における基本的な配合条件を得た。

4 年度は、3 年度に引続き、連続ロール方式による中空糸製造検討を実施し、中空糸の製造能力向上を図った。製造設備の加熱処理条件につき検討した結果、分単位の連続不融化中空糸の製造が可能となった。また、続いてバッチ焼成を実施することで、目標の $10\text{m}^2/\text{月}$ 以上に相当する製造能力を確保することができた。この製造能力は、処理量 $1\text{Nm}^3/\text{h}$ の大型モジュールを 1 月あたり数台製作ができる能力である。また、この結果、今後実施予定の連続処理における中空糸の多数本化処理により、さらなるモジュール大型化に必要な中空糸製造が可能となる見込みを得た。

モジュール開発について、初年度は、モジュールの製作が可能となる部材確保のため、トルエン暴露試験を実施し、 100°C 、2000 時間の耐久性をもつケース材、接着剤(材)の数種を確保した。また、これら部材を用いた、処理量 $0.1\text{Nm}^3/\text{h}$ の中型モジュールの製造を実施した。

2 年度には、初年度に引き続き $3\text{Nm}^3/\text{h}$ システム、複数モジュールで構成される水素精製システムの単位となる中型モジュールの製造を実施した。また、これと並行して、モジュール製造の開発課題として、ポッティングプロセスの処理条件の最適化、中空糸炭素膜の接着性およびシール性の確保について検討した。製作した中型モジュール 9 台の接着性、シール性の確保が産総研および J X T G エネルギーのモジュール評価から確認できた。

3 年度には、モジュール耐圧検討結果をもとに処理量 1Nm³/h の大型モジュール製造を実施した。J X T G エネルギーの水素/トルエン混合ガス分離試験の結果から、FCV 用水素燃料規格を満足する 500 時間の安定した水素精製能力を有していることがわかった。このことから、5Nm³/h の水素精製システムを構成する単位モジュールとなり得る水素精製能力を有していることがわかった。

4 年度は、さらなるモジュール大型化の課題であるモジュールの長尺化、中空糸充填密度の増大および膜エレメント数増加について検討した。長尺モジュールおよび充填密度増のモジュールを製作し、製造成立性および精製水素中炭化水素濃度 2ppm 以下(C1 換算)の精製能力を確認した。また、膜エレメント数増加について設計検証を実施し、モジュール耐圧、シール性の成立性を確認した。この結果、処理量 10Nm³/h 規模のモジュール製造の目途を得た。

3-4. 今後の課題

中空糸炭素膜の量産化については、本研究開発で構築した連続ロール製造に関する基本的な製造プロセスをもとに、さらなる製造能力向上を図るとともに、品質とコストの両立性を向上させる。また、モジュール開発については、大型モジュール製造技術向上のため、さらなる長尺化および中空糸充填密度向上を図るとともに、モジュールの機能および構造の設計技術の深化を図ることが必要と考える。

4. 外部発表実績

(1) 論文発表

<査読なし(総説等含む)> 2 件

- 山本浩和, 水素精製システム用炭素膜モジュールの開発, NOK TECHNICAL REPORT」第 29 号, 17-20 (2017)
- 山本浩和, 水素精製用炭素膜モジュールの開発, 自動車技術会誌 7 月号, 104-105 (2017)

(2) 学会、展示会等発表 なし

(3) プレス発表

- 平成 29 年 3 月 9 日プレス発表 (NOK、産総研、JST 連名)、「水素分離用高性能大型炭素膜モジュールの開発に成功」

概要：有機ハイドライドから燃料電池自動車 (FCV) 用超高純度水素を分離精製する新規分離技術として、高性能炭素膜に関する研究を実施し、非常に優れた水素選択性を有する炭素膜の開発および大型モジュール化に成功した。開発した大型炭素膜モジュールは、1 m³/h 規模の水素精製能力を有し、一度の分離操作で FCV 用超高純度水素の ISO 規格純度 (精製水素中の残存炭化水素濃度が C1 換算で 2ppm 以下) の達成が可能な分離性能とトルエン存在下での長期安定性を示す。

(4) マスメディア等取材による公表

(新聞)

- 日経産業新聞 [日経テレコン 21]、平成 29 年 3 月 10 日、朝刊 17 面、「水素分離、ステーションで、NOK など、製造膜を開発」
- 化学工業日報、平成 29 年 3 月 10 日、朝刊 11 面、「産総研・NOK、水素分離向け大型炭素膜、FCV 用規格を満たす」
- 日刊工業新聞、平成 29 年 3 月 16 日、朝刊 29 面、「高度な水素精製、NOK と産総研、装置開発」
- 日刊自動車新聞、平成 29 年 3 月 29 日、朝刊 3 面、「NOK、高純度の水素精製、高性能炭素膜モジュール開発」

(Web)

- マイナビニュース、平成 29 年 3 月 10 日、「有機ハイドライドからの高純度水素精製が可能な炭素膜 - NOK と産総研が開発」
- ITmedia、平成 29 年 3 月 14 日、「水素の輸送コストを低減する、高効率な分離膜を新開発」

5. 特許出願実績

なし

6. 参考文献

[1] 吉宗美紀、原谷賢治：炭素膜による有機ハイドライド型水素ステーション用超高純度水素精製技術の開発，膜，41，pp96-101 (2016).