

発表No. D-13

水素利用等先導研究開発事業／

炭化水素等を活用した二酸化炭素を排出しない水素製造技術開発／
メタン直接改質法による鉄系触媒を用いた高効率水素製造システムの研究開発

発表者名 松井 敏樹（戸田工業株式会社）
団体名 戸田工業株式会社
エア・ウォーター株式会社
発表日 2022年7月29日

連絡先
戸田工業株式会社
E-mail: toshiki_matsui@todakogyo.co.jp
TEL: 0827-57-6129

1. 期間

開始 : 2021年 4月
終了（予定） : 2023年 3月

2. 最終目標

- ◆メタン直接改質（DMR）反応炉から水素精製装置までの一連のシステムを統合したパイロットスケール設備を用いて、高純度水素（99.99%以上）を高効率に製造可能とするとともに、副生成物として高導電性の多層カーボンナノチューブ（CNT）が得られる高効率水素製造システムを完成させる。
- ◆実機スケールプラントの基本設計を行い、水素製造コスト30円/Nm³以下（さらには20円/Nm³以下）を想定した事業化シナリオを策定する。

3. 成果・進捗概要

- ◆固溶法（湿式合成法）を用いて主触媒Feと助触媒Alを複合化させることにより、高活性（積算水素生成量の高い）なDMR触媒が得られた。また、主触媒にCoを用いることで、CNTの粉体抵抗が低下することが判った。
- ◆小型連続式スクリー炉において、炉出口水素濃度70%以上を10h以上に亘って安定的に生成可能なことを確認した。
- ◆水素を高純度（99.99%）かつ高効率（85%以上）に精製し、未反応メタンを原料ガスへリサイクル可能なプロセスの基本計画及び基本設計を完了。

1. 事業の位置付け・必要性

◆本事業を実施する背景・目的

- メタン直接改質（DMR）法は、メタンを原料として鉄系触媒等の存在下で水素とカーボンナノチューブ（CNT）等の固体炭素を生成するクリーンな反応（(1)式）である。
- このDMR反応は、工業的に広く用いられている水蒸気改質法（(2)式）と比較した場合、メタン1分子当たりの水素生成量は1/2であるものの、水素生成に伴う直接的なCO₂の発生がない、すなわちCO₂フリーな反応となり、得られる水素はターコイズ水素と呼ばれる。
- 本事業のDMR法で得られたCNTをカーボンブラック等の他炭素材料の代替として利用すれば、さらなるCO₂削減が期待できる。すなわち、DMR法はカーボンニュートラル実現に貢献可能な技術である。

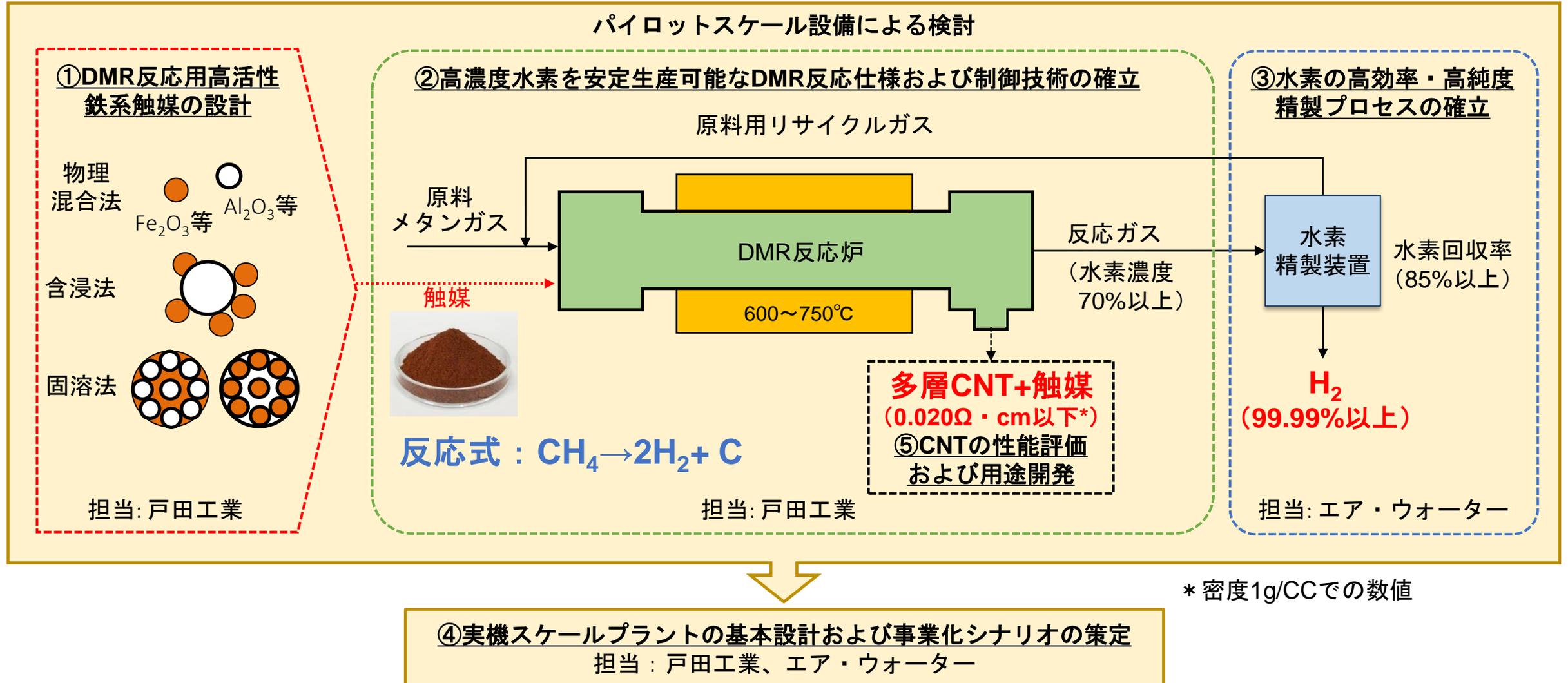


◆本事業の位置づけや意義、必要性

- DMR法を用いて高純度水素を高効率に製造するとともに、副生成物の高品質CNTを高付加価値製品として市場展開することにより、水素製造コスト30円/Nm³以下を達成し、システム全体で収益確保可能な仕組みを構築する。
- 本事業の高効率水素製造システムにより、既存産業水素サプライチェーンの早期クリーン化を目標として、現存する都市ガスインフラを最大限に活用した安価なCO₂フリー水素の提供を実現する。

2. 研究開発マネジメントについて

◆ 研究開発の実施項目と取り組み体制



2. 研究開発マネジメントについて

◆研究開発の目標と目標設定の考え方

<実施項目①DMR反応用高活性鉄系触媒の設計>

➤ 積算水素生成量5.5mol/g-cat.以上の鉄系触媒の設計

- DMR反応で高濃度水素と高品質CNTを得るための触媒活性（初期活性と活性持続性）の指標であり、数値は他社CNTの純度（触媒含有量）を参考に設定。

<実施項目②高濃度水素を安定生成可能なDMR反応仕様および制御技術の確立>

➤ DMR反応出口ガス中水素濃度70%以上かつ連続運転100h以上

- 安定生産の指標として設定。水素濃度70%は、小型連続炉の実績と、後段の水素精製装置の能力（低コスト・高効率）から選定。

➤ 副生成物CNTの粉体抵抗0.020Ω・cm (at 1g/cc) 以下

- 他社CNTと同等の粉体抵抗値を設定。

<実施項目③水素の高効率・高純度精製プロセスの確立>

➤ 精製後水素濃度99.99%以上、水素回収率85%以上

- 99.99%は産業用で要求される数値であり、85%はPVSA法による平均実績値。

◆研究開発のスケジュール

2023年3月末までに、実施項目②および③の目標を100h以上の連続性能試験で達成する。

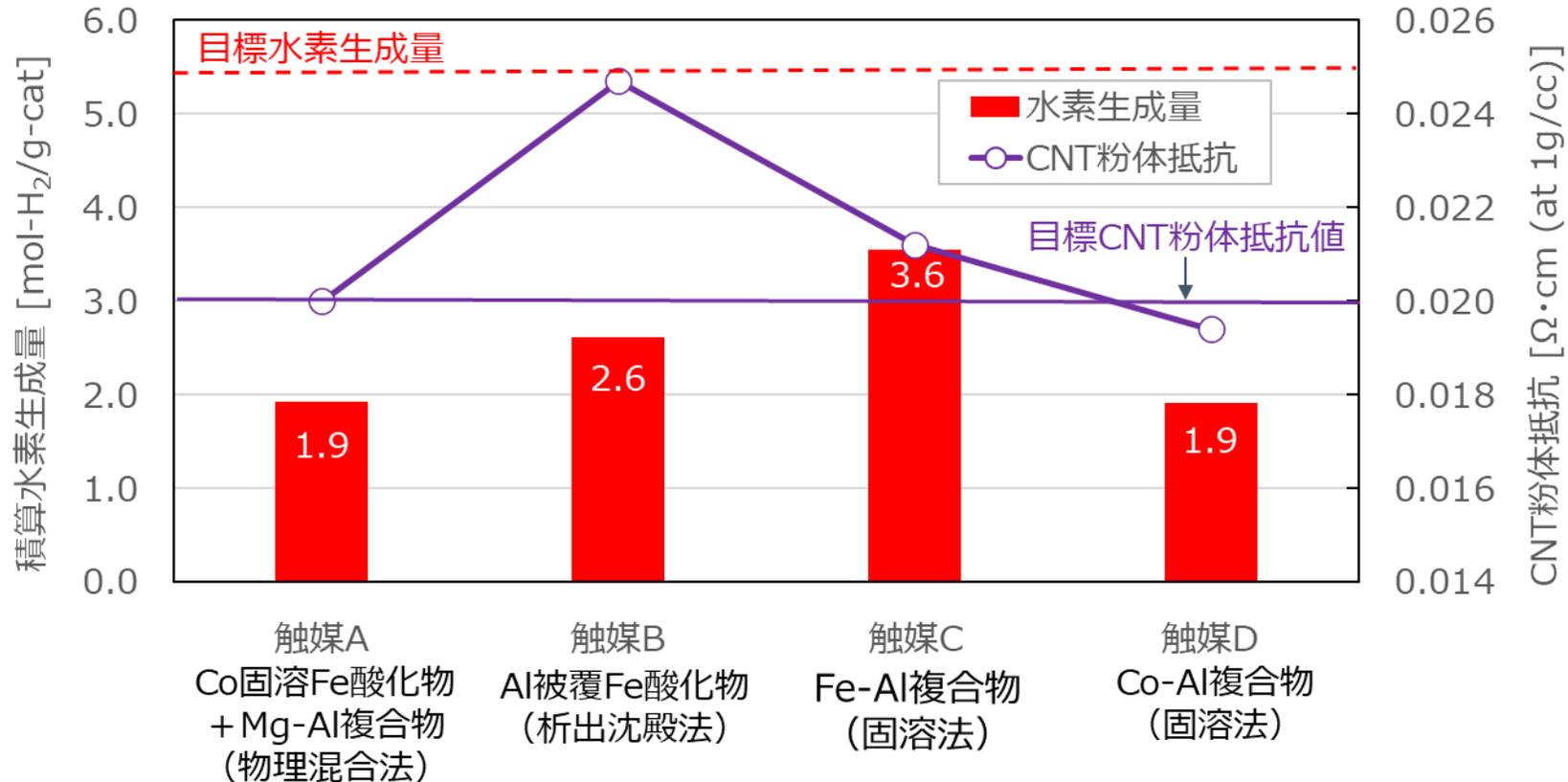
3. 研究開発成果について

◆ 研究開発の進捗状況

実施項目①DMR反応用高活性鉄系触媒の設計 (戸田工業)

<目標> 積算水素生成量5.5mol/g-cat.以上の鉄系触媒の設計

➤ 小型バッチ炉を用いた触媒調製仕様の検討



<反応条件>

- ・触媒量: 3.0g
- ・原料ガス流量; 13A 2L/min
- ・反応温度: 705℃
- ・反応時間: 4h

- 固溶法 (湿式合成法) を用いて主触媒Feと助触媒Alをナノレベルで複合化させることにより、水素生成活性の高いものが得られた (触媒C)。また、主触媒としてFeの代わりにCoを用いることによりCNT粉体抵抗が下がる傾向が見られた (触媒D)。

⇒Fe、Co、Alの組成比および調製法を最適化し、高い水素生成量と低抵抗CNTの両立可能な触媒設計を目指す。

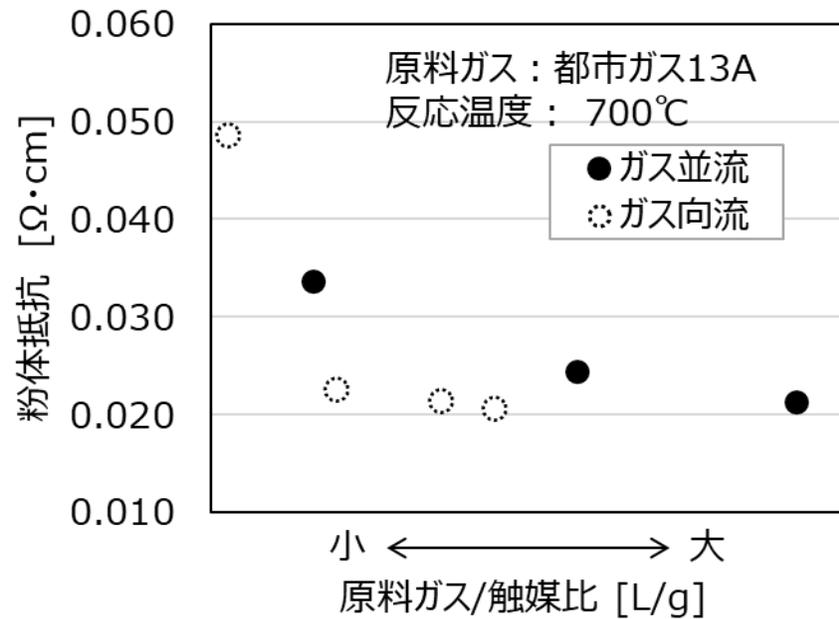
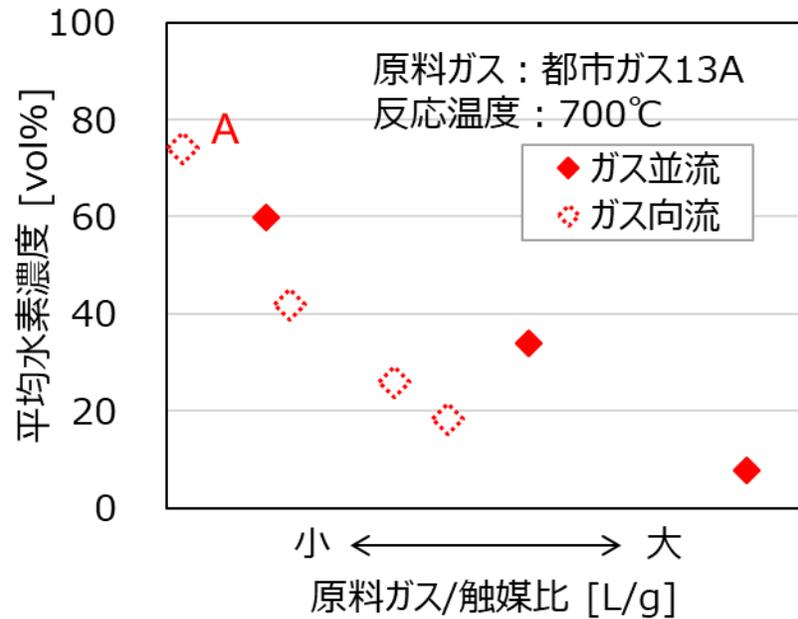
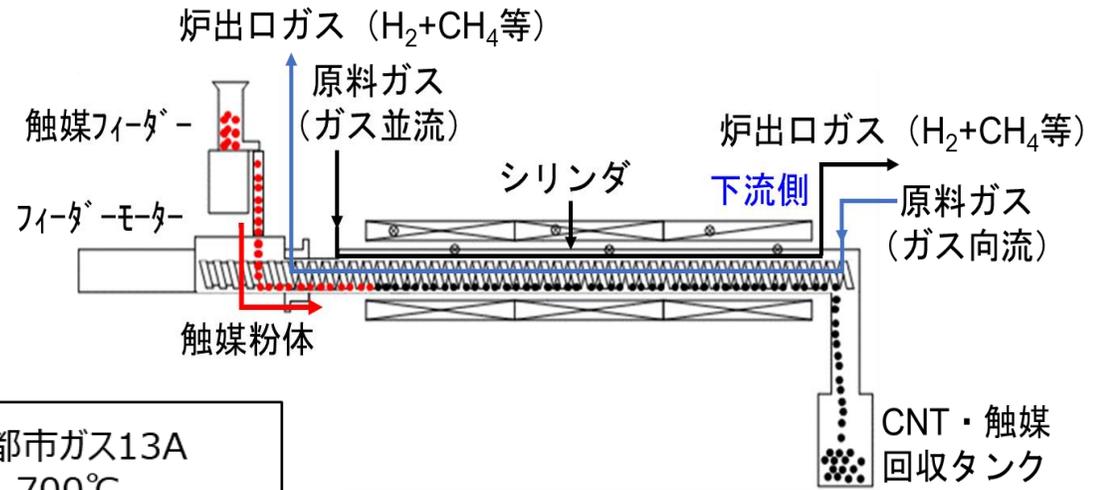
3. 研究開発成果について

◆ 研究開発の進捗状況

実施項目②高濃度水素を安定生成可能なDMR反応仕様および制御技術の確立（戸田工業）

＜目標＞ DMR反応出口ガス中水素濃度70%以上かつ連続
 運転100h以上、
 副生成物CNTの粉体抵抗0.020Ω・cm以下

➤ 小型連続式スクリー炉によるDMR反応仕様の検討
 （原料ガス/触媒比および原料ガスと触媒の流向による影響）



- 触媒供給量を増やす（原料ガス/触媒比を小さくする）にしたがって、水素濃度は顕著に増加したが、CNTの粉体抵抗は上がる傾向が見られた。
- また、ガス流向（触媒の流れに対する原料ガスの流れ方向）に関しては、ガス並流の方がガス向流よりも水素濃度は高くなる傾向が見られたが、CNT粉体抵抗は顕著に上がった。

* 触媒：Co固溶Fe酸化物 + Mg-Al複合物

* 原料ガス/触媒比：触媒供給量に対する原料ガス流量の比率

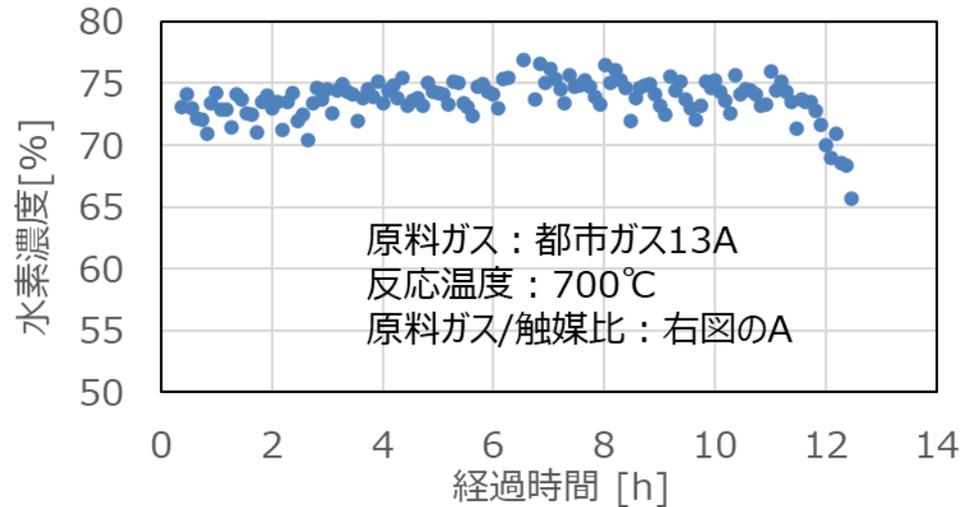
3. 研究開発成果について

◆ 研究開発の進捗状況

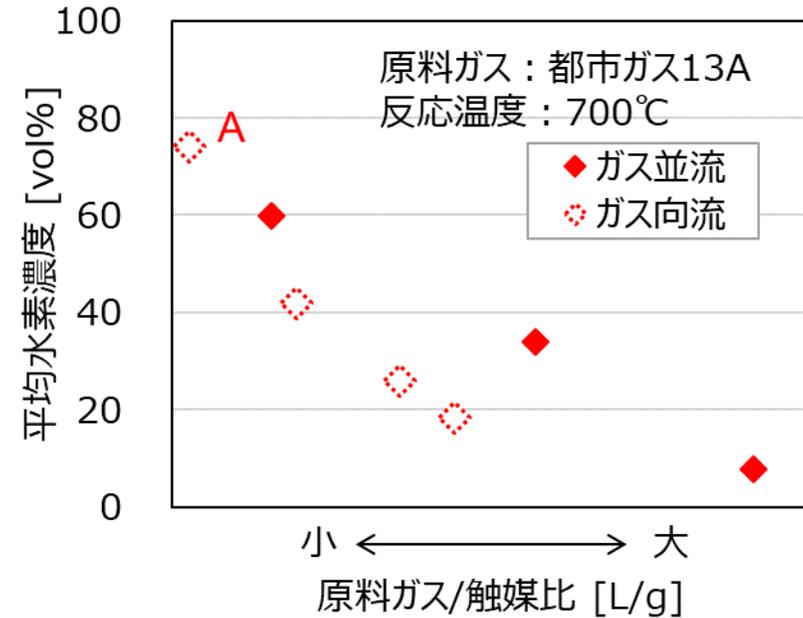
実施項目②高濃度水素を安定生成可能なDMR反応仕様および制御技術の確立（戸田工業）

<目標> DMR反応出口ガス中水素濃度70%以上かつ連続運転100h以上、副生成物CNTの粉体抵抗0.020Ω・cm以下

▶ 小型連続式スクルー炉によるDMR反応仕様の検討（原料ガス/触媒比と反応出口ガス中水素濃度の関係）



	測定値	目標値
水素濃度 [%]	Ave.74	70
CNT粉体抵抗 [Ω・cm (at 1g/cc)]	0.049	0.020以下



* 触媒：Co固溶Fe酸化物 + Mg-Al複合物

* 原料ガス/触媒比：触媒供給量に対する原料ガス流量の比率

- 右図のAの条件下で水素濃度70%以上を10h以上に亘って安定的に生成可能なことを確認した。但し、CNTの粉体抵抗は著しく高くなる傾向が見られた。
- この結果を基に、今後、パイロット連続式ロータリーキルン（2021年度導入）用いて、水素濃度70%かつCNT粉体抵抗0.020Ω・cm以下が得られる反応仕様（原料ガス/触媒比，ガスの流向，滞留時間等）の確立を行う。

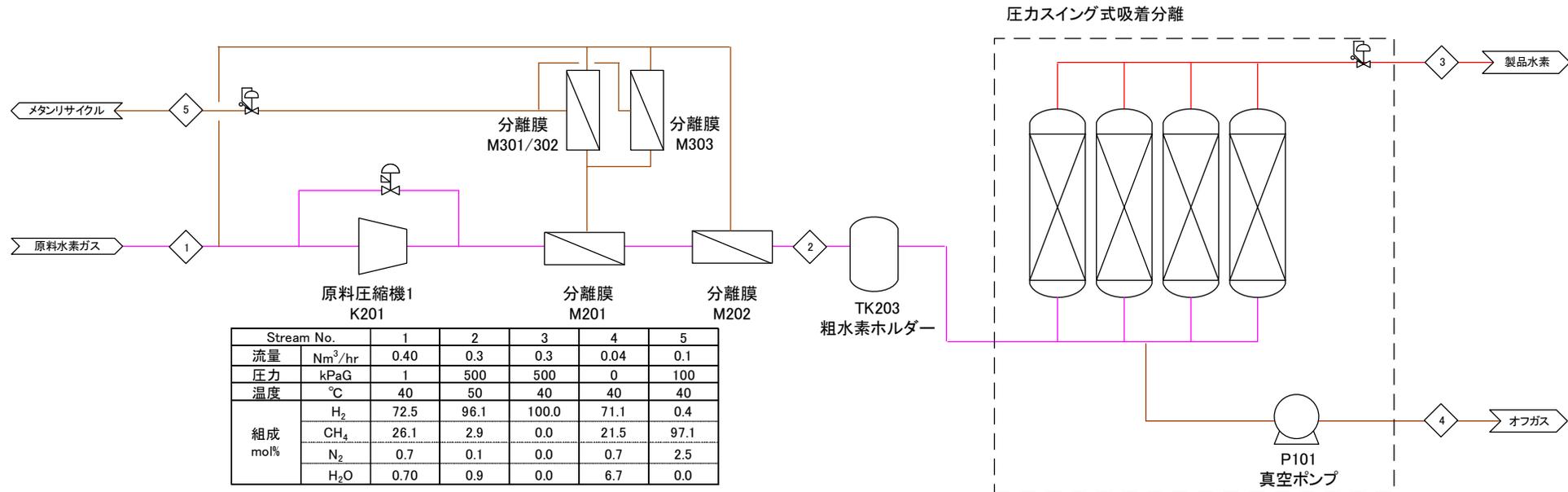
3. 研究開発成果について

◆ 研究開発の進捗状況

実施項目③水素の高効率・高純度精製プロセスの確立 (エア・ウォーター(株))

<目標> 精製後水素濃度99.99%以上 (パイロットスケール) 、水素回収率85%以上

- DMR反応出口ガスから産業用途向けの高純度 (99.99%) 水素を高効率 (85%以上) に精製し、合わせて未反応のメタンをDMR反応の原料ガスへリサイクルすることが可能なプロセスについて、基本計画及び基本設計を実施し、各種設計図書を作成した。下記に概略フローを示す。
- 今後、設備製作を行い、2022年8月頃を目処に反応炉と組合わせた連続運転の実証を開始する。



3. 研究開発成果について

◆ 研究開発の成果と意義

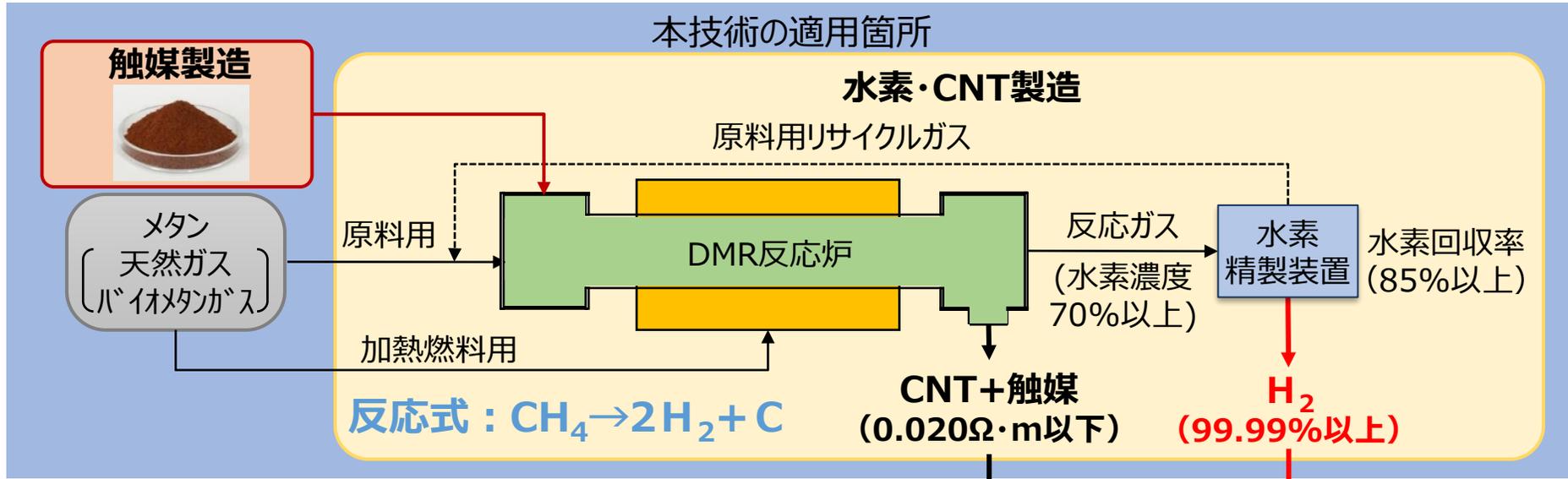
- 本高効率水素製造システムは、**既存産業水素サプライチェーンの早期グリーン化**を目標として、現存する都市ガスインフラを最大限に活用した**CO₂フリー水素**を提供するものである。
- 本研究開発の成果は、既存水素サプライチェーンの脱炭素化という大きな変革をもたらしつつ、水素を利用している**企業の価値向上**に繋がる。さらに、2050年脱炭素社会の実現に向けた取り組みを加速し、国内産業の発展にも貢献できる。

◆ 特許や論文、学会発表、広報等の取り組み

- **特許出願**…高活性DMR触媒およびそれを用いて得られた高品質CNTに関して出願準備中。
- **学会発表**…2022年9月に、DMR法による水素・CNT製造に関して発表予定。
- **公報**…2021年7月7日に、水素・CNTの潜在顧客の発掘すべくNEDO委託事業採択に関してプレスリリースと合同記者会見を実施。

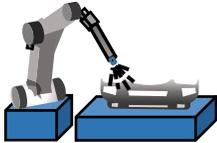
4. 今後の見通しについて

◆ 実用化・事業化のイメージ

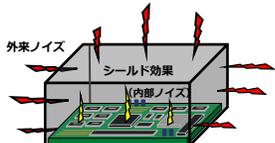


水素・CNT販売

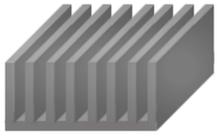
CNT用途例



樹脂バンパー
静電塗装
(導電性フィラー)



電磁波シールド材
(導電性フィラー)



樹脂製ヒートシンク
(熱伝導性フィラー)



LIB電極材料
(導電助剤)*1

*1 写真: PIXTA提供 (<https://pixta.jp>)

水素用途例

産業用



シリンダー供給*2



オンサイト供給*2

エネルギー用



ボイラ



HEV*2

*2 写真: エア・ウォーター(株)HPより

4. 今後の見通しについて

◆ 実用化・事業化に対する今後の課題と対応方針

- 安価なメタン原料の探査…温泉随伴等で大気に自然排出されている天然ガス等の検討
- 天然ガス等に含まれる微量ガス成分によるCNT品質への影響調査
- CNTの安定かつ多量の需要が見込める顧客の獲得…年間100t以上の用途探索

◆ 実用化・事業化に向けた具体的な取り組み（計画）

- 2023年度…高効率水素製造プラント商用初号機的设计・製作の実施。
設置場所については、メタン調達価格やロケーション等を考慮して選定。
- 2024年度…上期に商用初号機の試運転を行い、下期から実運転開始。
水素供給先は、エア・ウォーターの既存顧客のシリンダーユーザーあるいは近郊の工場ボイラー用燃料を想定。