

NEDO水素・燃料電池成果報告会2023

発表No.A1-14

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 山根 一真（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 2023年7月13日

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

事業概要

1. 期間

開始： 2021年 4月

終了： 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。

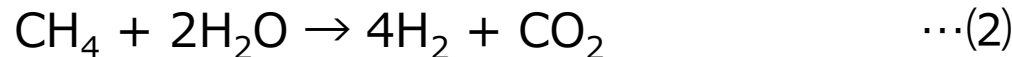
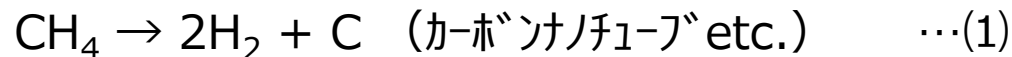
3. 成果・進捗概要

- ◆連続式ロータリーキルンから水素精製装置までの一連のシステムを統合させたパイロットスケール設備を用いて、メタン直接改質（DMR）反応を行い、99.99%以上の高濃度水素を100h以上に亘って製造可能なことを確認した。
- ◆水素の副生成物として生成する多層CNTの品質（粉体抵抗）については、改良触媒を用いることで概ね目標値を達成できた。但し、その際の水素濃度は安定的に70%以上を維持できなかった。
- ◆実機スケールを想定した場合、多層CNTを市場価格で販売できれば、水素製造コスト30円/Nm³以下を達成し、システム全体で十分収益確保可能なことが確認できた。

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。

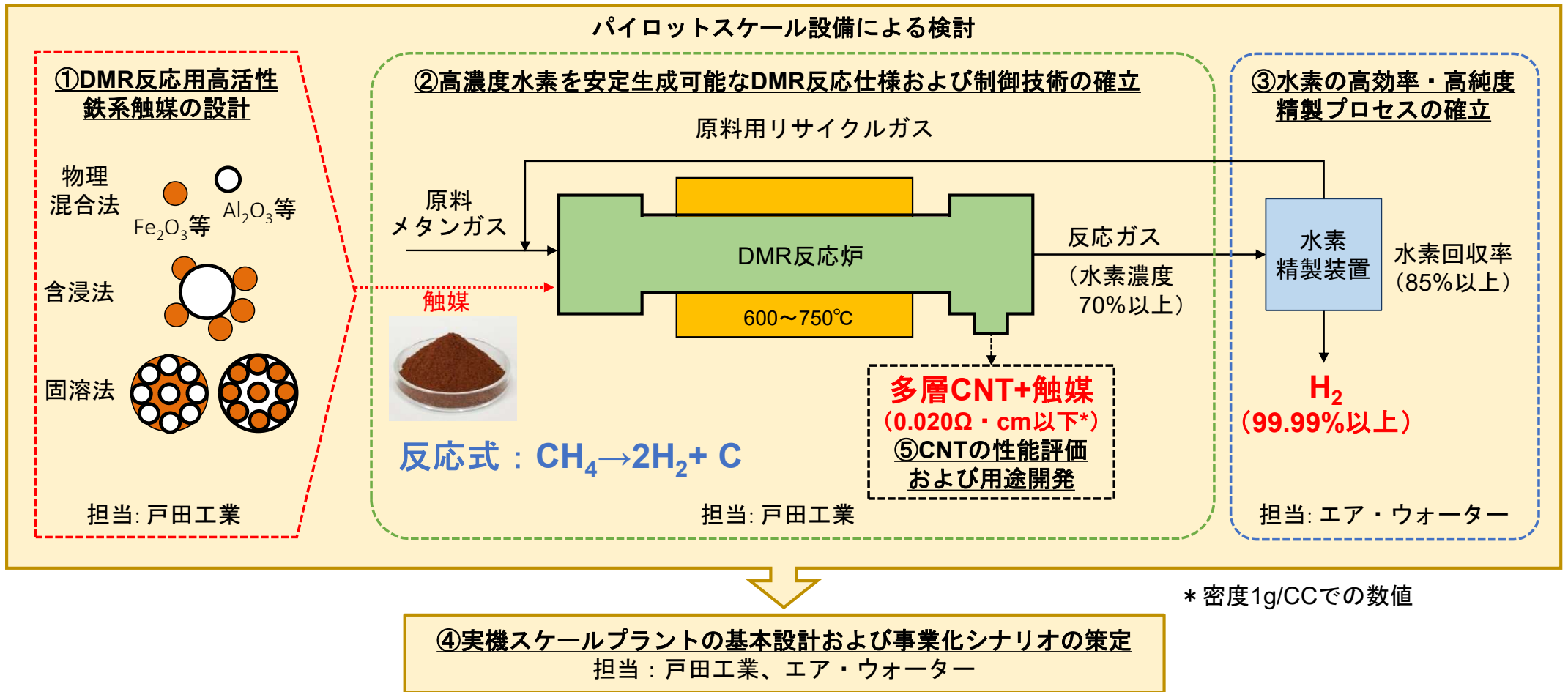


◆本事業の位置づけや意義、必要性

- 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反应用高活性鉄系触媒の設計（戸田工業）>

▶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（戸田工業）>

▶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 $0.020\Omega\cdot\text{cm}$ (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（エア・ウォーター）>

▶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。

<実施項目④実機スケールプラントの基本設計および事業化シナリオの策定（戸田工業／エア・ウォーター）>

▶水素製造コスト30円/Nm³以下の実機スケールプラントの基本設計完了および事業化シナリオ作成

- 本事業終了後(2023年度～)の早期事業化に向けて設定。

<実施項目⑤CNTの性能評価および用途開発（戸田工業）>

▶競争優位性のある用途へサンプルワークを行い、実用化用途と顧客を見出す。

- CNTを高付加価値製品として市場展開することにより本水素製造システム全体として収益確保。

◆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。

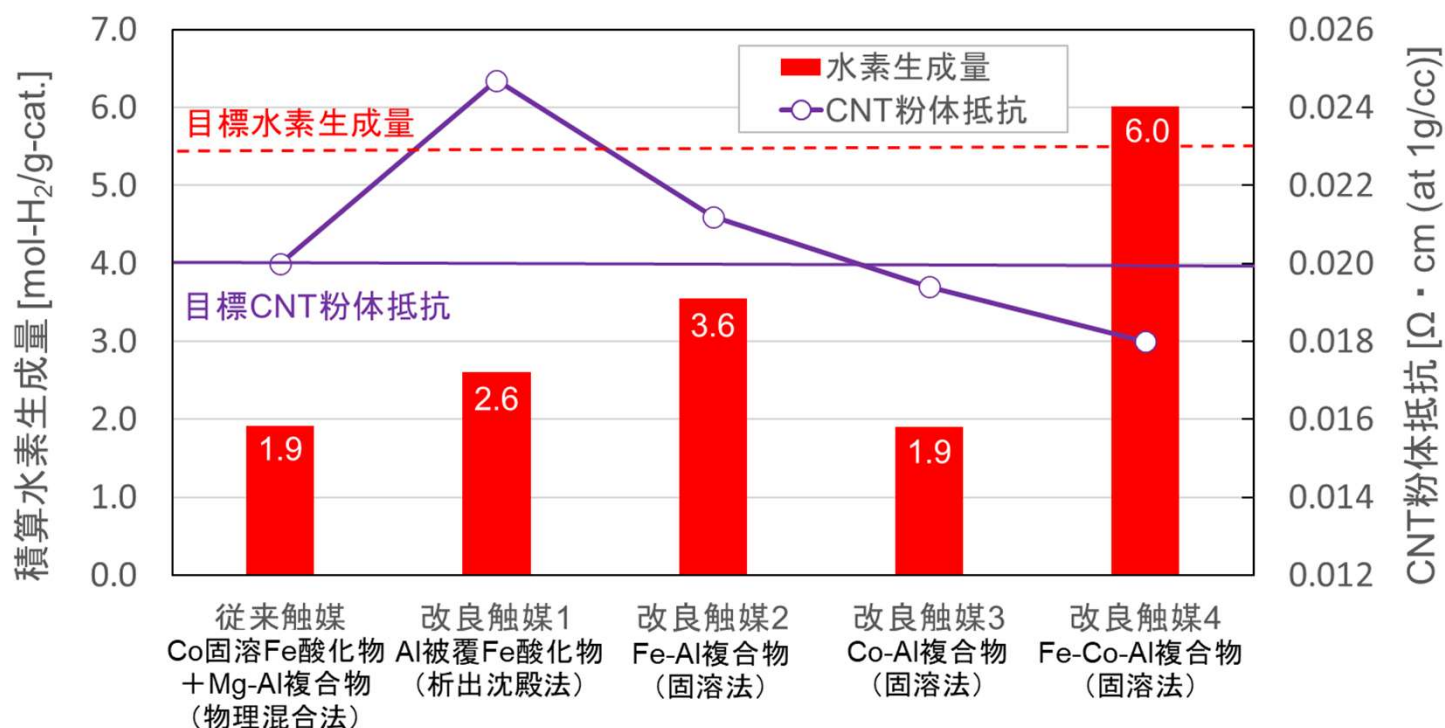
3. 研究開発成果について

◆ 研究開発の進捗状況

実施項目①DMR反应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、鉄系触媒の月産10tに向けた量産技術の確立

➤ 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Coおよび助触媒Alをナノレベルで複合化することで、目標の水素生成量5.5mol/g-cat.以上およびCNT粉体抵抗0.020Ω・cm以下を達成(改良触媒4)。
- 戸田工業の既存製造設備を用いて、改良触媒4を月産10t以上量産可能な製造仕様を確立。

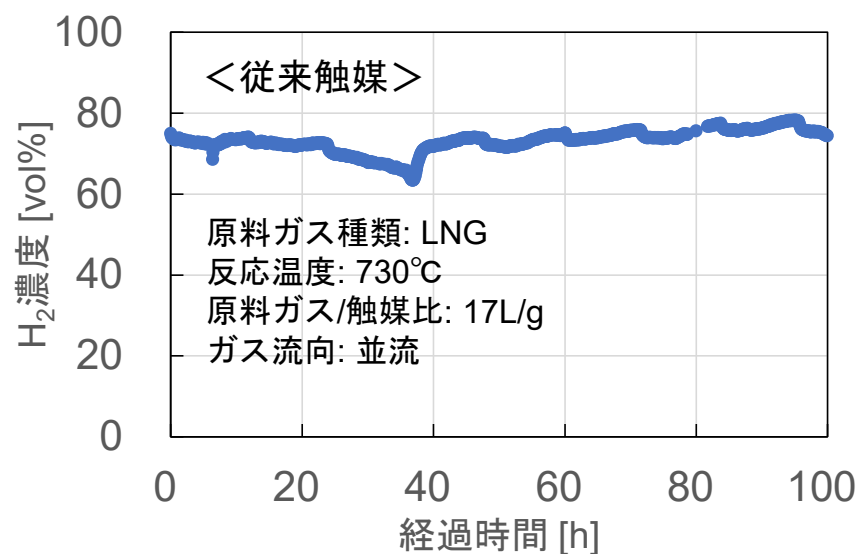
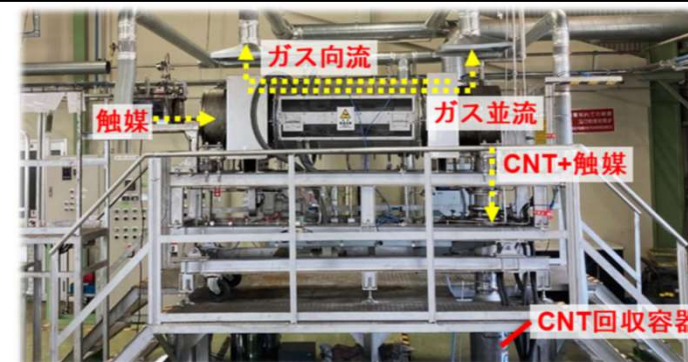
3. 研究開発成果について

◆ 研究開発の進捗状況

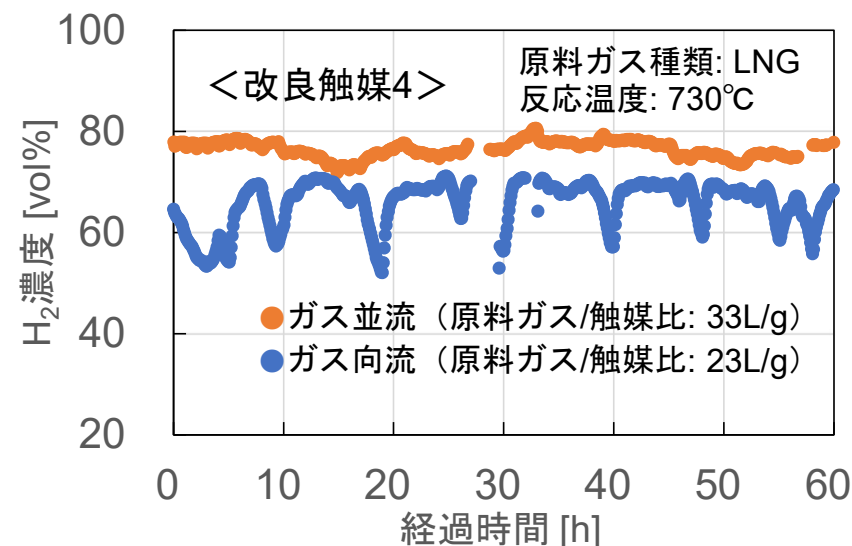
実施項目② 高濃度水素を安定生成可能なDMR反応仕様および制御技術の確立（戸田工業）

<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 $0.020\Omega\cdot\text{cm}$ 以下

➤ パイロット連続式ロータリーキルンによる検討



- 従来触媒を用いた場合、炉出口のDMR反応outガス中水素濃度は概ね目標とする70%以上で連続100h以上を達成。一方、CNT粉体抵抗は $0.032\Omega\cdot\text{cm}$ に留まった。



- 改良触媒4を用いてガス並流で反応させた場合、水素濃度70%以上でCNT粉体抵抗は $0.025\Omega\cdot\text{cm}$ まで改善。
- さらに、ガス向流とすることでCNTは $0.021\Omega\cdot\text{cm}$ まで向上したものの、安定的に水素濃度70%以上が得られず。

* 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）

＜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

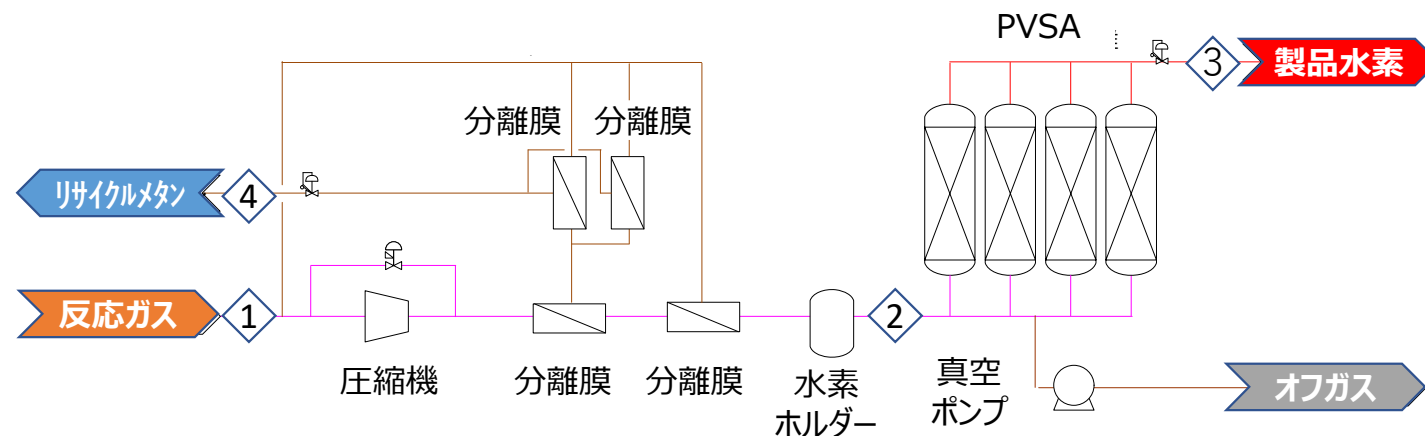
表 DMR反応条件①における水素精製のマテリアルバランス

Stream No.		1	2	3	4
処理ガス名		原料ガス	粗水素	製品水素	リサイクルメタン
流量	[Nm ³ /h]	0.33	0.26	0.21	0.07
圧力	[kPaG]	-4	490	300	660
温度	[°C]	40	-	-	-
組成 [mol%]	H ₂	80	98.9	99.99<	12.8
	CH ₄	19.9	0.8	0	87
	N ₂ , CO, CO ₂ etc.	0.1	0.3	0	0.2

表 連続運転における目標値と実績値

	目標値	設計値	試験結果
原料ガス水素濃度 [%]	70%以上	70%以上	70%以上
水素回収率（膜） [%]	-	99	97
水素回収率(PVSA) [%]	-	90	83
水素回収率(全体) [%]	85<	-	80
製品水素純度 [%]	99.99<	-	99.99<

- 膜分離とPVSAを組み合わせた水素精製装置(パイロットスケール)を用い、100時間以上に渡って、DMR反応から得られる水素を高効率に高純度化（99.99%以上）可能なことを確認。
- 水素回収率については、目標85%に対し、80%に留まった。これは小規模スケールである影響であり、実機スケールでは改善される見込み。

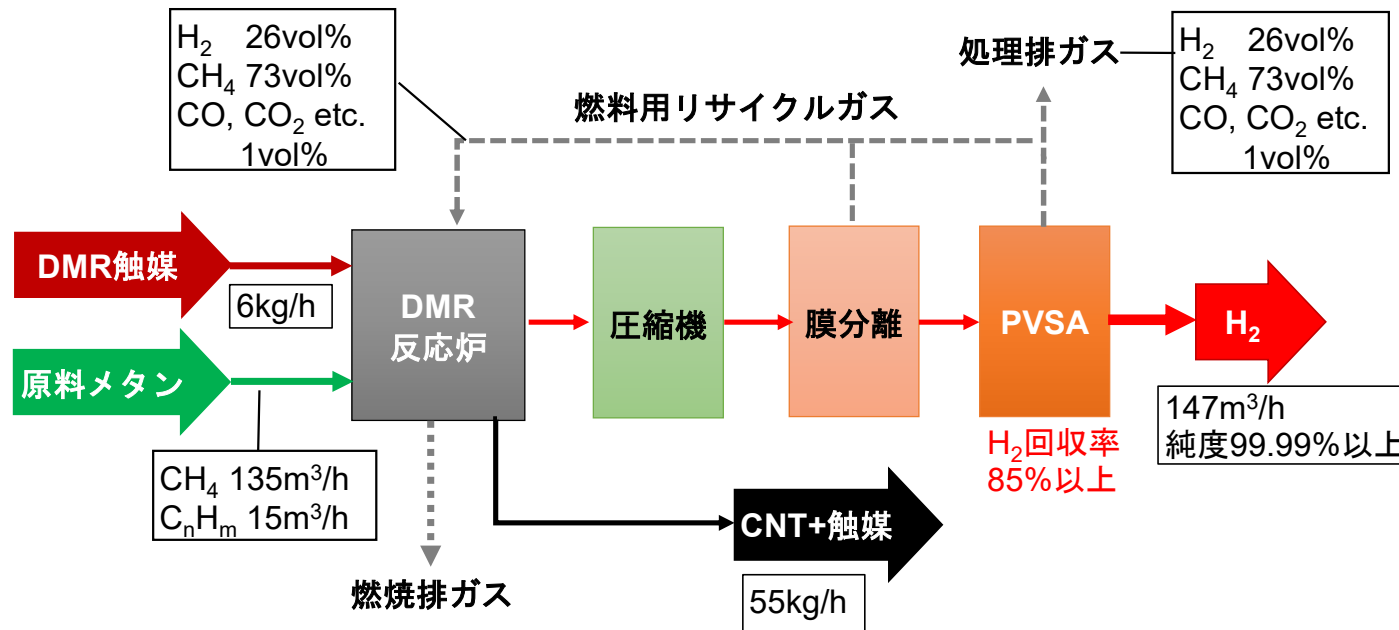


3. 研究開発成果について

◆ 研究開発の進捗状況

実施項目④実機スケールプラントの基本設計および事業化シナリオの策定（戸田工業、エア・ウォーター）

<目標> 水素製造コスト30円/Nm³以下の実機スケールプラントの基本設計完了および事業化シナリオ作成



- 改良触媒4を用いて設計した場合の物質収支は上記の通り。
- 本検討結果から、水素精製後の処理排ガス中メタンを原料ガスへリサイクル利用することが困難であると判明。今回の物質収支では炉加熱用燃料ガスとしてのみ使用。コストダウンのための技術課題として継続検討する。
- 水素製造コストに関しては、副生成物のCNTを市場価格で販売できれば、水素製造システム全体として収益を確保しつつ、目標の30円/Nm³以下を達成可能。

3. 研究開発成果について

◆ 研究開発の進捗状況

実施項目⑤CNTの性能評価および用途開発（戸田工業）

＜目標＞ 競争優位性のある用途へサンプルワークを行い、実用化用途と顧客を見出す。

- 本研究開発に関するプレスリリース、展示会への出展、講演発表などによる広報活動およびマーケティング活動により、各種用途評価向けのサンプルワークが拡大。
- サンプルワークの効果により、確度の高い用途と顧客が明確化されつつある。今後も受注獲得に向けたサンプルワークを推進していく。

表 CNTサンプルワークの件数と用途（2021～2022年度）

企業・大学	対象物	顧客数	用途
企業	ゴム混練物	4	導電性材料、耐熱性材料、補強材料
	樹脂混練物	17	導電性材料、耐熱性材料、補強材料、熱伝導性材料、電磁波吸収材料
	分散体	36	導電性材料、耐熱性材料、補強材料、熱伝導性材料、電磁波吸収材料、ノイズ抑制材料、電池電極材料（導電助剤）、潤滑剤
	粉体加工	10	易分散性、難飛散性
大学	ゴム混練物、樹脂混練物、分散体	6	導電性材料、熱伝導性材料、補強材料、電池電極材料（導電助剤）

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**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・雑誌投稿**

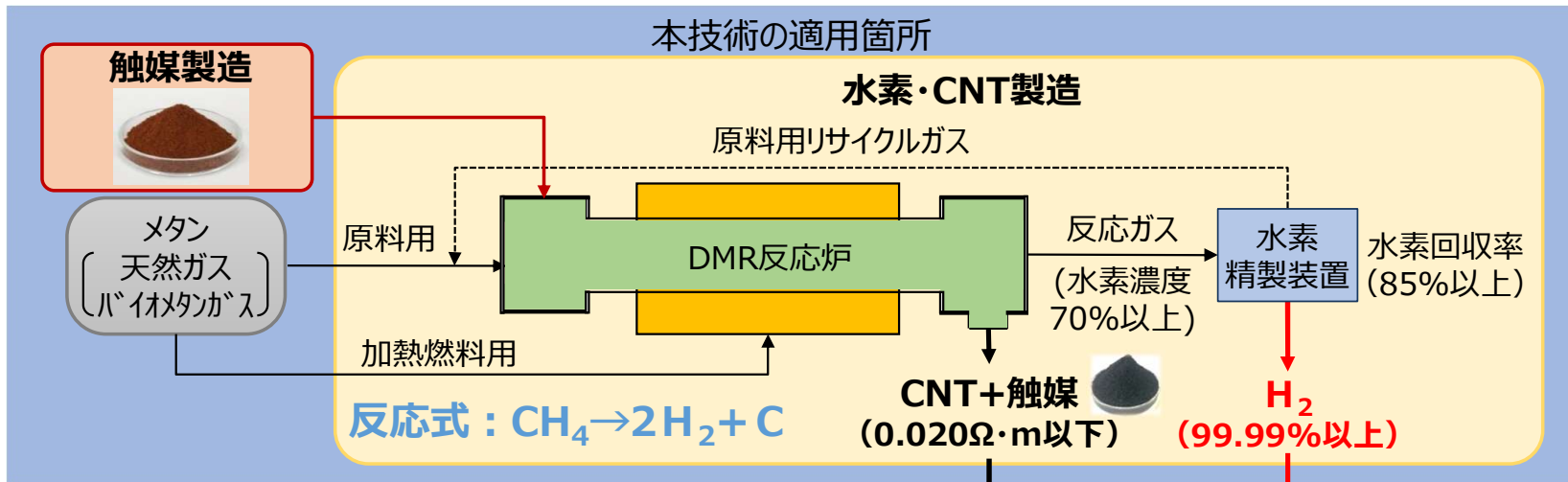
発表者	所属	タイトル	雑誌名・学会名・イベント名等	発表年月
松井 敏樹	戸田工業(株)	鉄系触媒を用いたメタン直接改質反応によるSDGs への取り組み	第54回粉体工学に関する講演討論会	2022年 9月
河瀬 俊介、河合 一誠、 松井 敏樹	戸田工業(株)	同上	雑誌「粉砕」2023	2022年 12月
河瀬 俊介、河合 一誠、 松井 敏樹	戸田工業(株)	同上	雑誌「JETI」2023年5月号	2023年 4月

➤ 公報

- NEDO委託事業採択に関するプレスリリース（2021年7月，エア・ウォーター，戸田工業）
- エコプロ2021におけるDMR技術の紹介パネル展示（2021年12月，エア・ウォーター）

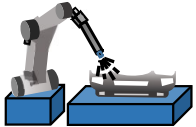
4. 今後の見通しについて

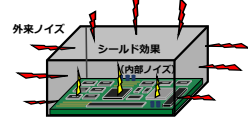
◆ 実用化・事業化のイメージ





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…温泉付随の未利用天然ガスが湧出している地域・場所
- ▶ 天然ガス等に含まれる微量ガス成分による水素・CNT品質への影響調査と前処理仕様の確立
- ▶ 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）

年度	実施事項
2023～2025年度	<ul style="list-style-type: none">• 商用スケール実証プラント（水素2～3万Nm³/月、CNT 8～12t/月）の設計・製作および実証検討※上記技術課題の解決および水素・CNTサプライチェーンの構築
2026年度～	<ul style="list-style-type: none">• 上記実証プラントの商用稼働• 商用初号機（生産能力：水素11万Nm³/月、CNT 45t/月）の設計・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。