

メタンの直接分解によるターコイズ水素製造技術



あいち産業科学技術総合センター
鈴木 正史

1. 様々な水素製造方法

日本政府は、2050年までに二酸化炭素などの温室効果ガスの排出を全体としてゼロにすることを目指す「2050年カーボンニュートラル」宣言¹⁾を行いました。これを実現するため、政府は水素の利用拡大に着目しており、2030年には最大300万トン/年、2050年には2,000万トン/年の水素需要を見込んでいます²⁾。

水素は、燃料電池に入れることで、二酸化炭素を排出することなく、電力と熱を生み出すことが可能であり、既に家庭用燃料電池（エネファーム）や燃料電池自動車などが製品化されています。また、自動車用水素エンジン³⁾や発電所における水素利用⁴⁾など、水素を燃焼させる技術開発も進められています。しかし、水素を製造する過程において、二酸化炭素が大気に排出されていないか注意が必要です。

1.1 水蒸気改質・シフト化反応による水素製造

現在最も安価に水素を製造できる方法は、水蒸気改質・シフト化反応だと考えられます。メタンを原料とした場合の反応式を下式に示します⁵⁾。

<水蒸気改質反応>



<シフト化反応>



<水蒸気改質・シフト化反応>



水蒸気改質反応（式1）では、メタンと水から水素と一酸化炭素（CO）が生成されます。副生成物である一酸化炭素は、シフト化反応（式2）によって、再び水と反応し二酸化炭素と水素が生成されます。この2つの反応を合わせた式3の反応が、メタンの水蒸気改質・シフト化反応の全体式となります。

この反応の特徴は、メタンの水素原子だけでなく、

水（H₂O）の水素原子も水素（分子）にすることができ、メタン1molから水素4mol得られます。一方、反応によって二酸化炭素が生成されるため、この水素はカーボンニュートラルに寄与しない「グレー水素」⁶⁾と定義され、世界中にこの用語が用いられるようになりました。

そこで現在、二酸化炭素回収・貯留（CCS）⁷⁾や、二酸化炭素回収・利用（CCUS）⁸⁾と言われる方法で、発生する二酸化炭素を大気に排出することなく、地中への貯留や工業原料としての利用が検討されています。このように、反応によって生成した二酸化炭素を大気に排出させない処理を行った場合、この水素は「ブルー水素」⁶⁾と呼ばれ、カーボンニュートラルに寄与する水素と定義されています。しかし、これらの装置は、二酸化炭素回収後に適切に貯留・利用するため、利用場所が限定されます。大規模な水素製造場所であれば利用が難しいと考えられます。

1.2 水の電気分解による水素製造

水の電気分解（以下、水電解）は、反応において二酸化炭素を排出しません。25℃における水電解の反応を下式に示します⁹⁾。

<水電解反応>



水電解反応によって得られた水素は、「グリーン水素」⁶⁾と呼ばれています。原料は水のみで、反応によって二酸化炭素も排出されないことから、最もカーボンニュートラルに寄与する水素として注目されています。

しかし、水素1molを製造するのに要するエネルギーは、メタンの水蒸気改質・シフト化反応が約41.3kJであるのに対して、水電解反応は285.8kJと大きいことが課題です。

現在日本では、電力の約7割が火力発電によって生み出されています¹⁰⁾。カーボンニュートラル実現のためには、太陽光発電や風力など再生可能エネルギーと組み合わせた利用が求められますが、水電解に用いることが可能な余剰電力はそれほど多くないのが実情です。変換効率がよく、かつ、フレキシブルで設置場所の選択肢が広いペロブスカイト太陽電池¹¹⁾などの利用拡大が待たれます。

1.3 メタンの直接分解による水素製造

そこで、目前に迫ったカーボンニュートラル社会実現のため注目を集めているのが、メタンなどの炭化水素化合物を原料とし、熱分解によって水素と固体の炭素を生成する水素製造方法です。この反応は、地球温暖化などが問題視されていなかった100年ほど前から基礎研究が行われていました¹²⁾が、近年、ドイツ政府がこの水素を「ターコイズ水素」⁶⁾と定義し、脚光を浴びることとなりました。ちなみに、ターコイズ水素という名前は、ブルー水素同様、化石燃料を原料とするが、グリーン水素同様、反応において二酸化炭素を排出しないため、その中間色であるターコイズ（明るい青緑色）とされました。

メタンを用いた場合の反応式を下式に示します。

<メタン直接分解反応>



メタンの直接分解反応は、水蒸気改質・シフト化反応と比べて二酸化炭素が排出されないこと、水素生成に要するエネルギーが少ないことが利点として挙げられます。

アメリカの Modern Hydrogen 社¹³⁾ やカナダの Ekona Power 社¹⁴⁾ は、触媒を用いずに熱分解のみで水素を製造しています。この方法は、触媒の劣化や消耗の心配がなく、生成炭素の純度が高いという利点があります。一方、反応温度が1200℃以上となるため、投入エネルギー量が多くなることと、反応装置の耐熱性が課題です。アメリカの Monolith Materials 社¹⁵⁾ やイギリスの HiiROC 社¹⁶⁾ は、プラズマ熱分解を用いてメタンから水素を製造する技術を開発しています。この方法の特徴は、無触媒同様、高純度の生成炭素が得られますが、プラズマ生成に多くのエネルギーを要することが課題です。一方、オーストラリアの Hazer 社¹⁷⁾ は、鉄鉱石を触媒として用いています。オーストラリアは、鉄鉱石の産地が多く、これを活用した水素製造

方法です。鉄鉱石を用いることで、反応温度が1000℃以下になるため、反応に要するエネルギーが少なくなります。しかし、鉄の表面を炭素が覆ってしまい、分離することが難しいという課題があります。

2. 金属板触媒を用いたターコイズ水素製造技術

2.1 金属板触媒の選定

メタン直接分解反応の反応温度を低下させるためには、ニッケルを触媒に用いると良いことが知られていました¹⁸⁾。そこで筆者らは、ニッケルおよびニッケル合金の金属板触媒を用いて、反応を調査しました^{19,20)}。今回使用した金属板は、ニッケル (Ni:100%)、パーマロイ (Ni:45%, Fe:55%)、コンスタンタン (Ni:45%, Cu:55%)、ハステロイ (Ni:64%, Cr:16%, Mo:16%, その他金属:4%) の4種類を使用しました。金属板触媒 (30mm×300mm) 2枚を、図1の反応炉内部に2枚入れ、反応温度800℃、メタン流量10mL/min.、圧力0.2MPaで400分間、メタン直接分解反応を行い、排出されたガス中の水素濃度を測定しました (図2)。

図2より、ニッケル板触媒は、反応開始直後から水素濃度が上昇し、70分後には40.4%に達しました。

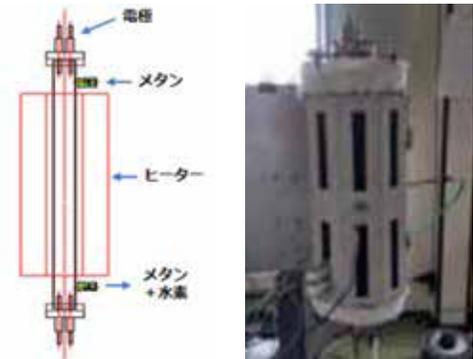


図1 触媒選定に使用した小型反応装置

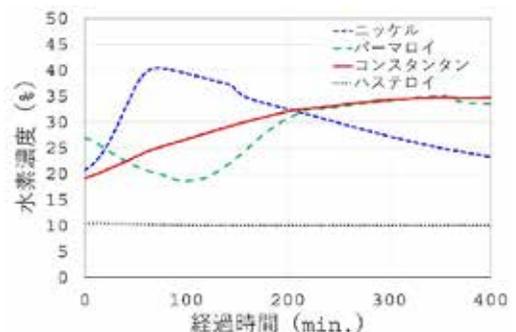


図2 各種合金板を用いた水素濃度変化

しかし、その後、緩やかに低下し、400分後には23.3%になりました。

パーマロイは、反応初期は26.6%と最も高い水素濃度でしたが、反応経過とともに水素濃度が低下し、100分後には18.6%になりました。しかし、その後、再び水素濃度が上昇に転じ、400分後には33.5%になりました。また、コンスタンタンは、反応開始直後は水素濃度が19.1%でしたが、直線的に上昇し、400分後には34.7%になりました。

一方、ハステロイは、水素濃度約10%で変化が見られませんでした。

これら4種の金属板触媒を用いて、翌日以降も同じ反応条件で実験を行った結果、4日目終了時点の水素濃度は、ニッケル11.0%、パーマロイ34.1%、コンスタンタン34.2%、ハステロイ9.5%でした。

以上より、ニッケル100%よりも、鉄または銅が含まれた合金であるパーマロイ、コンスタンタンが、メタン直接分解反応には適していると考えられました。しかし、反応終了後の各種金属板触媒を観察すると、ニッケルおよびパーマロイの表面には生成炭素が強固に付着しており、分離が困難であることが分かりました。これらの結果から、反応性が高く、かつ、生成炭素との分離が比較的容易であるコンスタンタンの構成金属である、ニッケルおよび銅が最も適した触媒であると判断しました。

次に、めっき処理を施した金属板触媒での検討を行いました。用いた試料は、コンスタンタンにニッケルめっきを施したもの（以下、CN+Ni）、銅にニッケルめっきを施したもの（以下、Cu+Ni）、ニッケルに銅めっきとニッケルめっきを施したもの（以下、Ni+Cu+Ni）の3種類です。先ほどと同じ条件でメタン直接分解反応を行った結果、図3のような結果が得られま

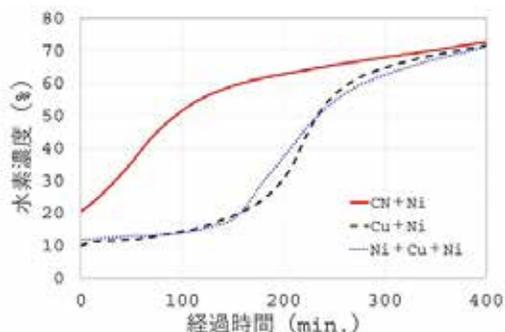


図3 各種めっき板を用いた水素濃度変化

した。CN+Niを用いた場合、反応開始直後の水素濃度は20.5%でしたが、400分後は72.5%まで上昇しました。Cu+NiおよびNi+Cu+Niは、似たような傾向を示し、反応開始直後の水素濃度はそれぞれ10.6%、11.7%、400分後は、それぞれ71.5%、71.2%でした。

この3種類の金属板触媒を用いて、翌日以降も同じ反応条件で実験を行った結果、4日目終了時点の水素濃度は、CN+Ni 72.5%、Cu+Ni 71.5%、Ni+Cu+Ni 71.2%でした。いずれの金属板触媒も高い水素濃度を維持していることを確認しましたが、Cu+Niは、金属板触媒が破断していることが分かりました。また、本装置の大型化のために、比較的製造コストの安い、Ni+Cu+Niを選定しました。

2.2 ターコイズ水素製造装置の大型化に向けて

2.1の結果を踏まえ、メタン流量1.0L/min.の供給が可能なターコイズ水素製造装置を開発しました(図4)²¹⁾。

メタンガスを反応炉に入れ、金属板触媒にメタンが接することで、水素と固体の炭素に分解されます。水素および未反応のガスは、反応炉から排出されます。固体の炭素（以下、生成炭素）は、金属板触媒の表面で繊維状に生長しますが、ある一定の長さになると、自重および振動を加えることで、反応炉下部に落下します。

金属板触媒にNi+Cu+Niを用いて、メタン直接分解を行いました。金属板触媒は、図5のようにフィン型、菊型、ヤリ型の異なる形状のものをそれぞれ設置して実験を行いました。反応炉の内部温度は660~680℃、メタン流量1.0L/min.、反応炉内の金属板触媒の面積は2.1~2.4m²、炉内圧力0.3MPaでメタン直接分解反応を行った際の、出口ガスの水素濃度を図6に示します。

フィン型の形状の場合、水素濃度約10%が最大であったのに対し、菊型では48.2%、ヤリ型では66.3%に到達しました。フィン型の場合、中心にあるヒー

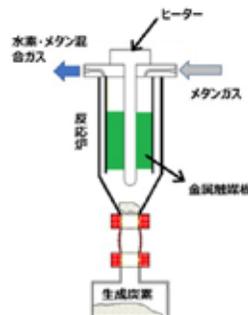


図4 金属板触媒を用いたメタン直接分解ターコイズ水素製造装置



図5 金属板触媒の設置方法（反応炉の断面図）
左：フィン型，中央：菊型，右：ヤリ型

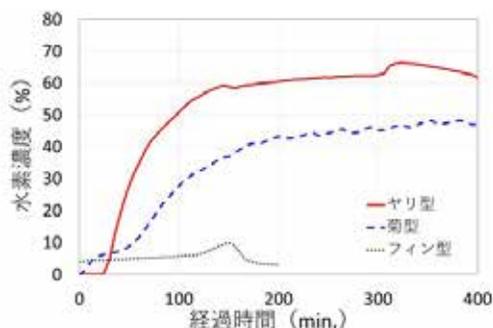


図6 金属板触媒の設置方法の違いによる水素濃度

ターからの輻射熱が、金属板触媒に十分伝わる前に反応炉外部へ放熱するのに対し、菊型やヤリ型のような形状の場合、効率的に輻射熱を金属板触媒に伝えることができたためと考えられます。この菊型、ヤリ型の金属板触媒は、1ヶ月以上使用しても、水素濃度が安定していることを確認しました。

今後、ターコイズ水素製造装置のさらなる高効率化とともに、生成炭素の工業的利用方法についても検討を進める予定です。

3. おわりに

カーボンニュートラル社会を実現するための研究開発が世界中で進められています。しかし、現在の社会・経済活動を維持しながら“真のカーボンニュートラル社会”を実現するための答えを、残念ながら、人類はまだ見つけることができていません。

筆者らが研究を行っている、ターコイズ水素製造技術に関しても、反応においては二酸化炭素を排出しませんが、反応を行うために外部から熱源が必要であり、その熱源から二酸化炭素が排出される懸念があります。また、メタンなどの化石燃料を、原料として使用することの是非も議論の余地があると考えています。

カーボンニュートラル社会実現は、あまりにも大きな課題であり、燃料電池自動車や電気自動車に買い替えさえすれば、解決できる問題ではありません。物事

をより深く、かつ多面的に考える必要があると思います。本報が、皆さんの、カーボンニュートラルについて考えるきっかけになれば幸いです。

謝辞

本研究は、株式会社伊原工業 代表取締役社長 伊原良碩氏、岐阜大学工学部 准教授 朝原誠氏、豊橋技術科学大学 教授 中村祐二氏 ならびに 准教授 故 須田善行氏、あいち産業科学技術総合センター 主任研究員 濱口裕昭氏など、多くの関係者の協力によって得られた成果です。

また本研究は、(国研)新エネルギー・産業技術総合開発機構、および(公財)科学技術交流財団の委託事業として実施しました。

関係各位に、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 内閣官房ほか、2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略(2021).
- 2) 再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議、水素基本戦略(2023).
- 3) トヨタ自動車(株)プレスリリース、水素エンジン技術の深化とオーストラリアでの新たな挑戦(2023).
- 4) (株)JERA プレスリリース、米国・リンデンガス(2021).
- 5) 白崎義則、水素利用技術集成、3、119-120(2007).
- 6) ドイツ連邦共和国、The National Hydrogen Strategy、28(2020).
- 7) キヤノングローバル戦略研究所、CCS(二酸化炭素の回収と貯留)の現状と展望(2015).
- 8) 環境省、CCUSを活用したカーボンニュートラル社会の実現に向けた取組(2020).
- 9) 竹中啓基、水素利用技術集成、3、347(2007).
- 10) 資源エネルギー庁、エネルギー白書、107(2023).
- 11) 宮坂力、ペロブスカイト太陽電池の特徴と高効率化の材料設計、理科資料、95、10-15(2024).
- 12) 窪川眞男、メタン熱分解、物理化学の進歩、3(3)、289(1929).
- 13) Modern Hydrogen 社 HP、<https://modernhydrogen.com/>
- 14) Ekona Power 社 HP、<https://ekonapower.com/>
- 15) Monolith Materials 社 HP、<https://monolith-corp.com/>
- 16) HiiROC 社 HP、<https://hiiroc.com/>
- 17) Hazer Group 社 HP、<https://hazergroup.com.au/>
- 18) Sirui Tong, et al., Decarbonizing Natural Gas: A Review of Catalytic Decomposition and Carbon Formation Mechanism, energies, 15(7)、2573(2022).
- 19) 愛知県、メタン直接分解水素製造システムの開発、知の拠点あいち重点研究プロジェクト(II期)最終成果発表会(2019).
- 20) 伊原工業、NEDO、2019年度～2020年度成果報告書、報告書管理番号 20210000000446(2021).
- 21) 伊原工業、NEDO 2021年度～2022年度成果報告書、報告書管理番号 20230000000879(2023).