

平成29年度科学技術イノベーション創造推進委託事業
エネルギー・環境分野における有望技術の技術課題に関する
包括的調査

調査報告書

2018年3月

株式会社東レリサーチセンター

目 次

I. 業務概要	1
1. 委託業務の題目	1
2. 委託業務の内容	1
2.1 調査目的	1
2.2 技術調査	1
2.2.1 調査対象とする技術領域	1
2.2.2 普及段階にある技術の動向	1
2.2.3 研究開発段階にある革新的技術の動向	1
2.2.4 関連する国内外研究開発プロジェクトの比較分析	1
2.2.5 産業界の課題、アカデミアのソリューション	1
2.2.6 民間企業・大学が交流する学会等の場とその事例	1
2.3 研究会・ワークショップの運営	2
2.4 報告書の作成	2
II. 調査結果	3
1. CO ₂ 有効利用技術の全体像	3
1.1 CO ₂ 有効利用技術の全体像	3
1.2 普及技術	5
2. CO ₂ を原料とした化学品製造技術の動向	7
2.1 CO ₂ からの基幹物質の製造	9
2.2 水素製造技術	9
3. 注目技術の詳細調査	22
3.1 CO ₂ を原料としたオレフィン合成プロセスのCO ₂ 排出量削減効果の検討	22
3.2 注目される水素製造技術のボトルネック課題調査	38
3.2.1 水素製造技術のコスト高要因の分析	38
3.2.2 C-H結合分離(メタン熱分解)	44
3.2.3 C-H結合分離(メタン部分酸化)	52
3.2.4 高温水蒸気電解(固体酸化物型水電解)(HTEL、SOEC)	56
3.3 革新技術の研究開発動向調査	69
3.3.1 CO ₂ を原料としたエタノール合成	69
3.3.2 革新的反応分離技術の研究開発動向	76
4. 産業界からの視点、アカデミアへの期待	86
5. 学会活動	88
6. 研究会の検討結果	90

I. 業務概要

1. 委託業務の題目

「エネルギー・環境分野における有望技術の技術課題に関する包括的調査」

2. 委託業務の内容

2.1 調査目的

「戦略的イノベーションプログラム（SIP）」および「エネルギー・環境イノベーション戦略（NESTI）」における今後の事業計画に資する報告書を作成することを目的とし、エネルギー・環境技術分野で、特に産学官が積極的に取り組める技術領域にフォーカスした調査を実施した。調査においては、各技術領域においてボトルネックとなっている具体的な技術課題を明らかにするとともに、国内外の研究開発動向を把握することを目的とした。

2.2 技術調査

2.2.1 調査対象とする技術領域

本調査においては、

- ・二酸化炭素有効利用技術（化学品製造）
- ・革新的生産プロセス（化学品製造）

の2分野を調査対象とした。

2.2.2 普及段階にある技術の動向

2.2.1 項において選定した2分野について、現時点で普及段階にある技術を特定し、技術動向を調査した。

2.2.3 研究開発段階にある革新的技術の動向

2.2.1 項において選定した2分野について、研究開発段階にある革新的技術の技術動向を詳細に調査した。

2.2.4 関連する国内外研究開発プロジェクトの比較分析

関連するプロジェクト（国家、民間）の情報を収集し、とりまとめた。

2.2.5 産業界の課題、アカデミアのソリューション

調査対象技術分野において、民間企業が抱えている課題、アカデミア側に期待するソリューションについて調査した。

2.2.6 民間企業・大学が交流する学会等の場とその事例

調査対象分野を取り扱う学会・研究会等について調査を行った。

2.3 研究会・ワークショップの運営

2.3.1 研究会の開催・運営

研究会（非公開）を6回開催し、調査結果の報告および議論のとりまとめを行った。

- Ⅰ 第1回 ボトルネック課題研究会 2017年7月5日（水）
- Ⅰ 第2回 ボトルネック課題研究会 2017年8月10日（木）
- Ⅰ 第3回 ボトルネック課題研究会 2017年9月7日（木）
- Ⅰ 第4回 ボトルネック課題研究会 2017年11月20日（月）
- Ⅰ 第5回 ボトルネック課題研究会 2018年1月11日（木）
- Ⅰ 第6回 ボトルネック課題研究会 2018年2月28日（水）

2.3.2 ワークショップの開催・運営

公開ワークショップを開催し、調査結果の報告および議論のとりまとめを行った。

開催日時：2018年2月14日

場所：TKP 御茶ノ水カンファレンスセンター

参加者：179名

（参加者内訳）

一般参加者 : 154名

講演者・関係者 : 25名

2.3.3 議論結果とりまとめ

研究会、およびワークショップでの議論結果を毎回まとめた。

2.4 報告書の作成

上記の技術調査結果および研究会・ワークショップでの議論結果を包括して、調査報告書を作成した。

事務局作成の「CO₂ 利用に当たってのボトルネック課題及び研究開発の方向性」については、別紙にとりまとめた。

II. 調査結果

1. CO₂ 有効利用技術の全体像

1.1 CO₂ 有効利用技術の全体像

CO₂ 有効利用技術の全体像を整理した。CO₂ 有効利用技術は、化学的・生物学的変換と直接利用の 2 つのカテゴリに分けることができる。化学的・生物学的変換はさらに、燃料・化学品への変換、ミネラル化に区分できる。一方、直接利用は、CO₂ をそのまま利用するもので、製品や石油の生産性向上で利用する技術がある。

表 1 CO₂ 有効利用技術の分類

カテゴリ	分類	CO ₂ 有効利用技術
化学的・生物学的変換	燃料・化学品への変換	化学的還元（水素化）： - 合成ガス、メタン、ギ酸、メタノール等 - ポリカーボネートやポリウレタン
		人工光合成（CO、ギ酸、メタノール、メタン等）
		電気化学的還元（CO、ギ酸、メタン等）
		生物による製造：バイオ燃料（微細藻類による生産）
		尿素やメタノールの増産
	ミネラル化 mineralisation	セメント製造
		コンクリート養生
		ボーキサイト残渣処理
		炭酸塩化
直接利用	製品等の生産性向上	地熱発電の増強
		超臨界 CO ₂ の利用
	石油等の生産性向上	EOR（石油増進回収）
		EGR（ガス増進回収）
		ECBM（コールベッドメタン増進回収）

各技術の成熟度や市場性については様々な見解がある。これまでに報告されているレポートを参考に、技術の成熟度、経済性、CO₂ 削減効果の見通しについて表 2 にまとめた。

総じて、直接利用およびミネラル化については、開発ステージが高く実用段階の技術もみられるが、燃料・化学品への変換については、まだ開発ステージが低く研究開発が行われている段階である。

表 2 CO₂ 有効利用技術の成熟度・経済性・CO₂ 削減効果の見通し

カテゴリ	分類	CO ₂ 有効利用技術	技術の成熟度			市場性		長期的なCO ₂ 需要 [Mt/yr]	CO ₂ 削減効果		
			開発段階	技術の成熟度*	実用化目安	経済性	経済性・市場性		CO ₂ 保持期間	削減効果	
化学的・生物学的変換	燃料・化学品への変換	メタノール製造 (再生可能エネルギー利用【注】)	開発段階	TRL 5-7	1-5 年	中	高	>300	燃焼まで	燃料：化石燃料代替 化学品：一時的固定	
		ギ酸製造	研究段階	TRL 5	5-10 年	Uncertain	中	>300	燃焼まで		
		バイオ燃料(微細藻類による生産)	研究段階	TRL 3-5	1-5 年	Uncertain	中	>300	燃焼まで		
		光触媒的還元 (人工光合成)	研究段階	TRL 3		不明	中				
		電気化学的還元	-	-		-	-				
		化学品製造		-	1-5 年	不明	-	1-5	プロセスにより様々		
		ポリカーボネート	開発段階	TRL 3-5	1-5 年	Uncertain	中	5 - 30	数十～数百年		
		ポリウレタン		TRL 3-5		Uncertain	中				
		尿素の増産	実用化	TRL 9	商業段階	低	中	5 - 30	6 ヶ月		一時的固定
		メタノールの増産	実用化	TRL 9	1-5 年	低	中	1 - 5	6 ヶ月		一時的固定
	ミネラル化 mineralisation	セメント等	開発段階	TRL 5	-	Uncertain	中				
		コンクリート養生		TRL 5	商業段階	高	中	30 - 300	数十～数百年		
		ボーキサイト残渣処理		TRL 8	商業段階	中	中	5 - 30	数十～数百年		
		炭酸塩化		TRL 3-7	1-5 年	不明	中	>300	数十～数百年		
直接利用	製品等の生産性向上	地熱発電の増強	-	TRL 4	5-10 年	-	低	5 - 30	CCS と組み合わせれば永久保存があり得る	-	
		超臨界 CO ₂ サイクル発電	-	TRL 3		不明	中	<1	-	-	
	石油等の生産性向上	EOR (石油増進回収)	実用化	-	商業段階	変動大 Highly variable	-	30 - 300	CCS と組み合わせれば永久的	永久的	
		EGR (ガス増進回収)	開発段階～実用化	-	-	低	-	-		永久的	
		ECBM(コークス増進回収)	開発段階	-	1-5 年	中	-	30 - 300	CCS と組み合わせれば永久的	永久的	
参考資料		Zep (2015) p.14 ¹	Element energy (2014) p.59 ²	ICO ₂ N (2014) p.2 ³	ECOFYS (2013) p.61 ⁴	Element energy (2014) p.59 ²	ECOFYS (2013) p.33 ⁴	ECOFYS (2013) p.33 ⁴	Zep (2015) p.14 ¹		

注) 再生可能エネルギーを利用した水電解により製造した水素と CO₂ から合成。水素の供給源を化石資源以外にしないと CO₂ 削減にならない。

* 技術の成熟度: TRL(Technology Readiness Level)で評価。1(基礎研究段階)～9(実用化・事業化段階)

¹ Zep (2015): CCU - carbon capture and utilization

² Element energy (2014): Techno-economics of ICCS and CCU in UK. Demonstrating CO₂ capture in the UK cement, chemicals, iron and steel and oil refining sectors by 2025: A Techno-economic Study Final report.

³ ICO₂N (2014): Carbon Capture and Utilization. (ICO₂N: Integrated CO₂ Network (非営利のエネルギーシンクタンクである Pembina Institute によるレポート))

⁴ ECOFYS(2013): Implications of the Reuse of Captured CO₂ for European Climate Action Policies

1.2 普及技術

CO₂ 有効利用技術は、まだ開発途上にあるものが多いなかで、石油増進回収（EOR）CO₂を用いたメタノールや尿素の増産技術が既に実用化している。

1.2.1 CO₂利用石油増進回収（CO₂-EOR）^{5,6}

EOR は、一次回収（自噴やポンプ等による人工採油）および二次回収（水やガスの圧入）後の油田から残存原油をさらに回収するための技術であり、熱攻法、ガス攻法、ケミカル攻法、その他（微生物攻法など）に大別される。ガス攻法のうち CO₂を用いるものが、CO₂-EOR であり、油田の油層に CO₂を送り込み、地下に残っている原油を回収する技術である。圧入された CO₂が残存油に溶けこみ、原油の粘性が低下し流動性が向上することで、原油回収率が高まるとされている。圧入した CO₂はそのまま地中に貯留できる。石油増産のみならず CO₂貯留の役割も果たすことから、有効性が高い技術として開発が進められている。

一次回収で回収できる石油は 2～3 割程度、二次回収でも 3～4 割程度までとされるが、CO₂-EOR により回収率は 6 割程度近くまで向上する。

CO₂-EOR は米国を中心に商業化されている。天然由来の CO₂を原料とした CO₂-EOR が 1970 年代から実施されてきたが、天然由来 CO₂の供給量にも限界があることから、発電所などからの排出 CO₂の有効活用が検討されるようになった。

JX 石油開発⁷は、2016 年 12 月末に米国テキサス州において CO₂を利用した EOR プロジェクトを開始した。油田の生産量を EOR 実施前の日量 300 バレルから、日量 12,000 バレル（プロジェクト期間平均での見込み）に増加させる計画と発表している。また、本プロジェクトにより、大気中に放出される CO₂を年間約 160 万トン削減させることが可能とし、10 月には、CO₂の回収量が累計で 100 万トンに達したことを発表している。

取り出した原油を利用することで CO₂ 排出にはつなげてしまうものの、圧入した CO₂はそのまま地中に貯留できるため、CO₂を利用しない EOR と比べると CO₂排出の程度は小さいと言える。

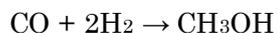
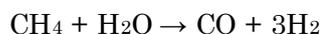
⁵ JOGMEC、三菱重工業、東洋エンジニアリング 各社ホームページ

⁶ 下方憲昭. 石炭火力発電所の排ガスを利用した原油増産プロジェクト, 石油学会 年会・秋季大会講演要旨集 第 47 回石油・石油化学討論会（鳥取大会）（2017 年 11 月 15 日・2017 年 11 月 16 日）

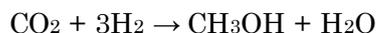
⁷ JX 石油開発株式会社 プレスリリース（2017 年 4 月 17 日、2017 年 10 月 25 日）

1.2.2 メタノールの増産

メタノールは、以下のように、主に天然ガスの水蒸気改質による合成ガスから合成されている。



上記のように、水蒸気改質により生成する H₂と CO の比は 3 : 1 であるが、メタノール合成に必要な H₂と CO の比は 2 : 1 であるため、H₂が 1 mol 余る状態となる。そこで、余剰の H₂に見合う量の CO₂を別途プラント内の排ガスから回収して導入し、以下の反応をさせることにより、メタノールの生産量を増大させるプロセスが開発されている。



カタールのメタノール製造工場において、三菱重工の CO₂回収プラント（回収能力：500 トン/日）により回収された CO₂が、メタノールの増産に利用されている⁸。

同様に、尿素の増産プロセスも商業化している。尿素は、主に天然ガスを原料に合成されたアンモニアと、アンモニア合成の際のオフガスの CO₂とから合成されている。



アンモニアとオフガスの CO₂のバランスで CO₂が不足しているため、別途プラント内の排ガスから回収した CO₂を追加で供給することにより、尿素の生産量最大化が可能となる。

⁸ 平田琢也ら. 排ガスからの CO₂回収装置の当社実績と最近の取組み, 三菱重工技報, Vol.55 No.1 (2018) 三菱重工業プレスリリース (2012年3月15日発行 第5179号)

2. CO₂ を原料とした化学品製造技術の動向

CO₂ 有効利用技術の全体像を踏まえ、本調査では、“燃料・化学品への変換”に注目し、以降の調査を実施することとした。CO₂ を原料として製造することが検討されている化学品とその開発段階について、図 1 に示す⁹。

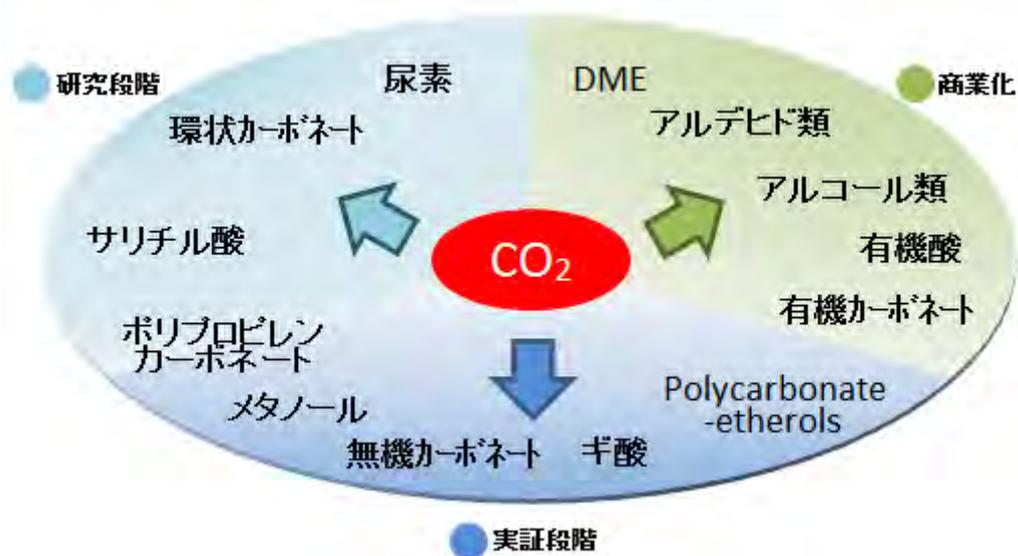


図 1 CO₂ を原料として製造できる化学品
[東レリサーチセンター作成]

ここで、CO₂ を原料として製造する化学品で、特に注目すべき化学品は何であることを検討した。

化学産業においては、図 2 に示すように、エチレンやプロピレンを合成できれば、ほとんどのものが合成できる¹⁰。

⁹ DECHEMA (2017): Low carbon energy and feedstock for the European chemical industry

¹⁰ 市川真一郎ら. 将来の化学品原料源の選択と開発すべき技術 (特集 非ナフサ原料からの化成品製造技術), エネルギー・資源, 38(3), p126-130 (2017)

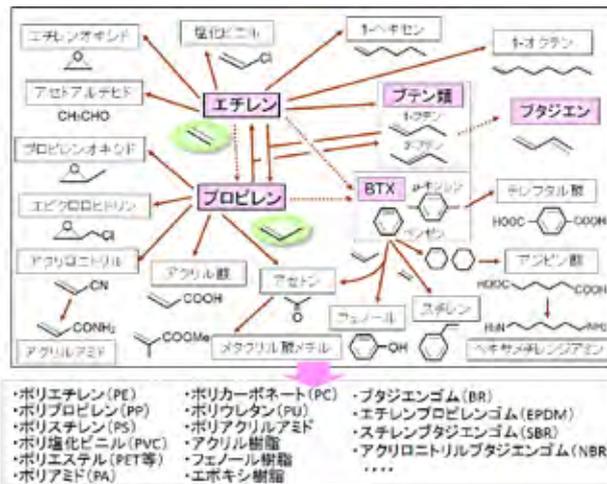


図 2 化学産業のキー化合物はエチレンとプロピレン

[出所：市川ら, エネルギー・資源, 38(3), p126-130 (2017)¹⁰]

したがって、化学産業におけるキー化合物は、エチレンとプロピレンであるといえる。さらに、エチレン・プロピレンを製造するためには、下図に示すようにメタノール、エタノール、2-プロパノールが必要となる。このうち、メタノールは CO₂ を原料として生産できる化合物である。一方、エタノールや 2-プロパノールは、バイオマスからの製造が期待できる。

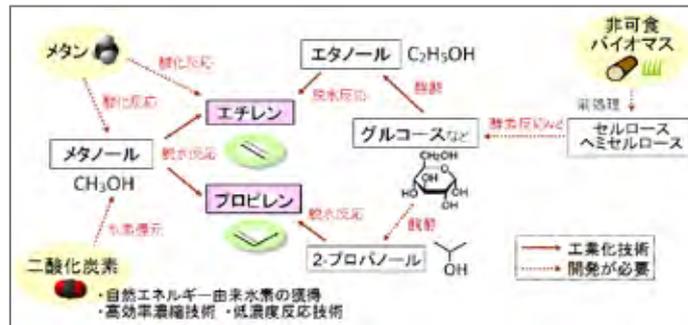


図 3 エチレン・プロピレンを製造するための基幹物質

[出所：市川ら, エネルギー・資源, 38(3), p126-130 (2017)¹⁰]

CO₂ を原料としたメタノール合成方法には、主に、水素を用いて直接合成する方法と、合成ガス経由で合成する方法がある¹¹。したがって、CO₂ からまず製造する基幹物質として、メタノールおよび合成ガスが重要であると考えられる。また、原料水素をどのように製造するかが、CO₂ 削減およびコストの両面からの最重要課題であるため、水素製造技術についても概要をとりまとめた。

CO₂ からの基幹物質の製造および水素製造技術の概要について以下にとりまとめた。

¹¹ このほか、エネルギーキャリア用途を中心として検討されているギ酸を経由したメタノール合成もある。

2.1 CO₂からの基幹物質の製造

基幹物質別の製造方法と、その技術の概要を表 3 に示す。また、各製造技術についての課題と技術開発の方向性について

図 4～図 8 にまとめた。

2.2 水素製造技術

現状では、水素は、鉄鋼プラント等からの副生水素が利用されているほか、主にナフサやメタンの水蒸気改質により製造されている。現在、検討されている主な水素製造技術の概要を表 4 に示す。また、各製造技術についての課題と技術開発の方向性について、

図 9～図 11 にまとめた。

表 3 CO₂ からの基幹物質の製造技術の概要

基幹物質	分類	反応	反応温度	触媒など	技術の概要	ステージ
合成ガス CO	メタンの CO ₂ 改質 (ドライリフォーミング)	CH ₄ + CO ₂ → 2CO + 2H ₂ H = 247 kJ/mol (吸熱)	600-900	Ru/MgO Ni/Ba ₃ Al ₂ O ₆	水蒸気に替えて CO ₂ を用いる改質方法。 (スチーム/CO ₂ リフォーミング法) 水蒸気改質とドライリフォーミングを組み合わせることにより、合成ガスの H ₂ と CO のモル比をほぼ 2 にすることができる (FT 合成などに都合が良い)。 JAPAN-GTL プロセスの合成ガス製造工程はこの方法を用いている。	実証
	逆シフト反応	CO ₂ + H ₂ → CO + H ₂ O H = 41.2 kJ/mol (吸熱)	600-700	CuZnOx など	シフト反応 (Water-Gas Shift 反応: CO と水蒸気から H ₂ を製造) の逆反応である。吸熱反応であり、高温が有利である。高温で副反応のメタネーションが生じやすい。	実用 (他プロセスと複合)
	メタンの部分酸化 (直接的接触部分酸化: Direct-Catalytic Partial Oxidation)	CH ₄ + 0.5O ₂ → 2H ₂ + CO H = -35kJ/mol (発熱)	800	Pd, Pt, Rh, Ni 系	炭化水素と酸素から一段の反応で合成ガスを製造する。原料ガスを化学量論量の半分程度の酸素と反応させ、酸化反応を中途にとどめ、H ₂ と CO を製造する。発熱反応であり、他の反応との組み合わせが期待される。	研究
	[現行法] (CO ₂ を原料としていない)					
	メタンの水蒸気改質	CH ₄ + H ₂ O → CO + 3H ₂ H = 206kJ/mol (吸熱)	800	Ni 系	大きな吸熱反応である。合成ガス製造方法として現在主流の製造法である。水素製造に用いられている方法でもあり、その場合は生じた CO に対して水を反応させ (シフト反応)、さらに水素を得る。	実用
	メタンの自己熱改質	CH ₄ + 2O ₂ → CO ₂ + 2H ₂ O H = -802kJ/mol (発熱) CH ₄ + H ₂ O → CO + 3H ₂ H = 206kJ/mol (吸熱) CH ₄ + CO ₂ → 2CO + 2H ₂ H = 247 kJ/mol (吸熱)	900-1100	-	メタンと酸素と反応させ、スチームと CO ₂ を製造するとともに熱を発生させ、その熱を用いて触媒上でメタンとスチームおよび CO ₂ との改質反応を行わせる。	実用
	メタンの部分酸化 (無触媒部分酸化: Partial Oxidation)	CH ₄ + 0.5O ₂ → 2H ₂ + CO H = -35kJ/mol (発熱)	1200-1500	-	H ₂ /CO = 1.8 の合成ガスを製造する。製造された合成ガスを用いてメタノール合成や FT 合成をする場合、H ₂ が足りないことから、部分酸化反応の後段に別の水素源から H ₂ を供給する必要がある。反応は、左式で表わされることが多いが、実際は熱分解、酸化などいくつかの反応の組み合わせが提唱されている。	実用

* 基質 a モルに対する触媒や試薬の必要量が理論的に a モルまたはそれ以上である場合、その量を化学量論量という。

基幹物質	分類	反応	反応温度	触媒など	技術の概要	ステージ
合成ガス CO	電気化学的反応	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (液相)		金属錯体 Ru, Re, Pd, Ni, Mn, Fe	CO ₂ を水などの電解質中に溶解させ、電極を用いて電圧をかけると、電気化学的還元が進行する。還元力の低い水を電気のアシストにより還元剤として用いることができる。電極と電解質の種類により主生成物が異なる。	研究
	光電気化学的反応 (人工光合成)	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$		半導体 (TiO ₂ , CdS, ZnO, カーボン系 等) 錯体 (Re 等)	水を還元剤として使い、CO ₂ を還元する反応。電気化学的還元の電気の役割を光で代替したもの。光のエネルギーを用いて水から引き抜いた電子でCO ₂ を還元することによりCO を合成する。	研究
メタノール	熱化学的反応 (接触水素化)	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ H = -49.4 kJ/mol (発熱)	250 程度	Cu/ZnO 系	CRI (アイスランド)、三井化学にてプラント実績あり。平衡転化率の向上が課題	実証
	液相懸濁層プロセス (溶媒: ジエチレングリコールジメチルエーテル)	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 + \text{CH}_2=\text{CHR} \rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$	200 前後	Cu/ZnO/ZrO ₂ Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	反応熱の除去が容易で、触媒を均等に用いることができるが、副生する水を反応系外に出す必要がある。	研究
	錯体触媒を用いた水素化 (液相反応)	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (液相)		Ru 錯体など	ギ酸誘導体の合成で先行している技術。メタノール合成の研究は始まったばかり。	研究
	ヒドロメタル化反応 (還元剤: 水素化ホウ素、水素化ケイ素)	$\text{CO}_2 + 3(\text{R}_3\text{SiH}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{R}_3\text{SiOH} + (\text{R}_3\text{Si})_2\text{O}$ etc.	常温、常圧	Ni 錯体、Ru 錯体、 NHC など	触媒の存在下、還元剤との複合体を経由してCO ₂ を還元する反応。	研究
	光電気化学的反応 (人工光合成)	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ E ₀ = -0.38V		半導体、金属錯体	水を還元剤として使い、CO ₂ を還元する反応。電気化学的還元の電気の役割を光で代替したもの。光のエネルギーを用いて水から引き抜いた電子でCO ₂ を還元することによりメタノールを合成する。	研究
	生物学的反応 (酵素、微生物)	$\text{CO}_2 + \text{NADH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{NAD}^+$ etc.	酵素、微生物が失活しない温度	FDH, AIDH, ADH など	CO ₂ と NADH とから、FDH, AIDH および ADH を用いる3段階の還元反応でメタノールを合成する。	研究
エタノール	化学的還元 + 炭素鎖延長	$2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{液}) + 3\text{H}_2\text{O}$ H = -348kJ/mol (発熱)	常温	Cu, Fe, Mo, Rh, Ru など	反応メカニズムは未解明。	研究
DMC	炭素 - 酸素結合形成	$2\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	65-180 25-300bar	CeO ₂ , Sn 系, Ti 系	CO ₂ と CH ₃ OH 2 分子から DMC (炭酸ジメチル) を合成。これとビスフェノール A との反応でポリカーボネートを合成。	実用
ポリカーボネート	炭素 - 酸素結合形成	$\text{CO}_2 + \text{COCR} \rightarrow \text{--[CRCOCOO]--}$	300	金属錯体触媒	DMC (炭酸ジメチル) とビスフェノール A との反応でポリカーボネートを合成。旭化成により実用化。	実用
メタン	化学的還元	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ Hr = -165kJ/mol	300-350	Pd-Mg/SiO ₂ , Ni 系, Ru 系	CO からも反応が進行する。コークス炉ガスから都市ガス用のメタンを工業的に製造。Power to Gas (余剰電力の貯蔵) としても活用。	実用

表 4 水素製造技術の概要

原料	分類	反応	反応温度	触媒など	技術の概要・特徴	ステージ
メタン	水蒸気改質+シフト反応	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$ H = 165kJ/mol (吸熱)	800	Ni 系	水蒸気改質反応により生じた CO に対してさらに水を反応させ、水素と二酸化炭素を得る。 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ H=206kJ/mol(水蒸気改質) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ H=-41kJ/mol(シフト反応)	実用
	熱分解	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C(s)} + 2\text{H}_2$ H = 75kJ/mol (吸熱)	700-1000 (触媒あり)	Ni/Al ₂ O ₃ 、 Fe ₂ O ₃ 、 Pd/Al ₂ O ₃ 、カー ボン等	生成物は水素と固体炭素のみである。無触媒の場合には1200 以上の高温を必要とするが、触媒を用いることにより反応温度を低下させることが可能である。	研究
水	水電解(アルカリ型)	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$ H=285.8kJ/mol(吸熱)	50-80	電解質: KOH 溶 液	電解液はアルカリ水溶液であり、アノード、カソードともにニッケル系(ニッケルメッキした鉄電極、ニッケル系金属電極等)、隔壁にはポリエステル系材料を用いた多孔質膜が用いられる。電解効率は70-80%。 アノード: ニッケル、ニッケル系合金、鉄、ニッケルコバルト 酸化物 カソード: 鉄、鉄-希土類、鉄-ニッケル合金 等	実用
	水電解(固体高分子型 / PEM)	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$ H=285.8kJ/mol(吸熱)	室温-90	電解質: プロト ン交換膜	電解質は膜を用いた固体イオンであり、膜は H ⁺ イオンを膜の陰極サイドから陽極サイドへ移送し、そこで水素が形成される。電解質には、プロトン導電性のフッ素樹脂系イオン交換膜が用いられ、隔壁の役割も兼ねている。電解効率は90-91%。 アノード: 酸化イリジウム被覆チタン、イリジウム-ルテニ ウム-コバルト酸化物 等 カソード: 白金被覆チタン、白金担持カーボン 等	実用
	水電解(固体酸化物型 / 高温水蒸気電解)	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$ H=285.8kJ/mol(吸熱)	700-1000	電解質: セラミッ ク材料	SOFC 燃料電池の逆反応で、水蒸気を電気分解して水素を取り出す。固体セラミック材料を使用。他の水電解方式より、低い電圧で水電解できる(約 1.3V)ので、効率が高い。 アノード: ランタン-ストロンチウム-マンガン(LSM)系 等 カソード: ニッケル-イットリウム安定化ジルコニア複合体 等	研究
	光触媒を用いた水分解	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$	常温	半導体光触媒 等	光触媒の表面に太陽光が当たることで電子が価電子帯から伝導帯へと励起され、励起された電子が水を還元し水素を発生させ、価電子帯に生じたホールが水と酸化して酸素を発生させる。	研究

原料	分類	反応	反応温度	触媒など	技術の概要・特徴	ステージ
	熱分解 (IS サイクル法)	$H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$	900	硫酸分解: 白金、パラジウム、酸化鉄等 ヨウ化水素分解: 白金、活性炭等	水にヨウ素と二酸化硫黄を反応させてヨウ化水素と硫酸を合成し、ヨウ化水素の熱分解で水素を、硫酸の熱分解で酸素を製造。ヨウ素と硫黄はサイクル内で循環するので、このサイクルでの全反応は単なる水の熱分解反応となる。	研究
バイオマスガス化		バイオマスの熱分解ガス化 + 改質	~ 1000	アルカリ触媒	バイオマスを乾留(無酸素下で熱分解)させ、水素や一酸化炭素などの乾留ガスを得て、水素を分離精製する。	実証
アンモニアからの製造		$2NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$ H=92.4kJ/mol(吸熱)	450	Fe ₂ O ₃ 、Ni 系等	アンモニアはエネルギーキャリアや水素貯蔵媒体としての利用が検討されている。アンモニアクラッキングは、アンモニア合成の逆反応である。	研究
生物による製造		微生物による発酵生産	30 前後	嫌気性細菌 シアノバクテリア(藍藻)	特殊条件下で糖質を代謝・発酵し、水素を生産する。シアノバクテリアは、光合成プロセスの一環として水素を生産する。	研究

(以下の情報を元に、東レリサーチセンターが作成)

- ・エネルギー・資源 2017 年 5 月号「二酸化炭素と水素からのメタノール合成技術(三井化学 村上雅美氏)
- ・「二酸化炭素を用いた化学品製造技術 二酸化炭素を用いた化学品製造における触媒技術」S&T 出版(2016)
- ・二酸化炭素変換に関わる触媒技術の動向 電中研調査報告 V13006(2014 年 2 月)
- ・合成燃料の現状と今後の動向について(2008 年)
- ・化学産業における二酸化炭素有効利用調査(NEDO/三菱化学テクノ 2010 年)
- ・原子力百科事典 ATOMICA
- ・NEDO 平成 27 年度 二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発/化学品原料として利用可能な水素製造技術に関する検討
- ・NEDO 水素エネルギー白書 2015
- ・水素技術の現状と課題 2011
- ・水素エネルギーシステム Vo1. 36, No.4(2011)
- ・JOGMEC 天然ガスから液体燃料を製造する(GTL 技術)
- ・「アンモニアから水素を簡単に取り出す触媒プロセスを開発」
- ・JP2010124815A メタノールの生成方法
- ・WO2012039183A1 アンモニアからの水素の製造方法
- ・JP2013132248A 光合成細菌の培養方法および光合成細菌
- ・本調査の 2~6 章において収集した情報

■ CO₂によるメタン改質(ドライリフォーミング)



反応温度: 600-900°C
触媒: Ru/MgO, Ni/Ba₃Al₂O₆, Ba₃Al₂O₆

現状/主な課題

触媒活性の低下

炭素析出(コーキング)、シンタリング

触媒コスト

反応温度が高い

600-900°C

転化率

主な解決の方向性

炭素析出の少ない触媒の開発

安価な触媒の開発

反応温度を低温化できる触媒・反応プロセスの開発

膜分離(H₂除去)

開発実績

JOGMEC: GTLプラント
(スチームリフォーミング
+ドライリフォーミング)

Linde(ドイツ): pilot plant
(2017年商業化計画)

(CO₂とH₂Oによるメタン改質(バイリフォーミング))
 $CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO \quad \Delta H = 206 \text{ kJ/mol (吸熱)}$
 $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \quad \Delta H = 247 \text{ kJ/mol (吸熱)}$

■ 逆シフト反応



反応温度: 600-700°C
触媒: CuZnOxなど

現状/主な課題

高温で副反応のメタネーションが生じやすい

主な解決の方向性

メタン副生を抑制する触媒開発(ZnAl₂O₃やZnAl₂O₄など)

■ メタンの部分酸化(触媒法)



反応温度: 800°C
触媒: Pd, Pt, Rh, Ni系

主要研究機関
千代田化工
ConocoPhillips

現状/主な課題

反応温度の低温化

高耐熱材料を必要としない温度(550°C前後)

反応制御

最終の非常に短い時間で均一に反応させる

局部ホットスポットの回避

析出炭素等による触媒劣化

高純度酸素の低コストでの供給

主な解決の方向性

触媒の開発(材料、担体、形状等)

反応器の工夫

水電解反応との組み合わせ

■ メタンの水蒸気改質 [現行法]



反応温度: 800°C
触媒: Ni系

プラント実績多数

現状/主な課題

エネルギー消費が大きい

大型設備である

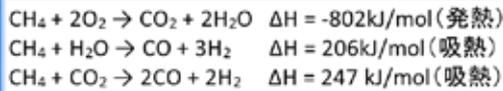
外部加熱の炉が大きい

主な解決の方向性

低温化のための触媒開発

図 4 CO₂からの基幹物質製造における課題と技術開発の方向性(1/5)

■ 自己熱改質 (ATR: Autothermal reforming) [現行法]



反応温度: 900-100°C
触媒:

現在 商業GTUに用いられている合成ガス製造法の一つ
Topsoe 社等

現状/主な課題

主な解決の方向性

酸素製造装置が必要

再生可能エネルギーによる水電解などとの組み合わせ

装置構成が複雑である

運用実績が少ない

■ メタンの部分酸化 (無触媒) [現行法]



反応温度: 1200-1500°C
触媒: なし

現在 商業GTUに用いられている合成ガス製造法の一つ
Shell 社, Texaco 社等

現状/主な課題

主な解決の方向性

エネルギー消費が大きい

熱マネジメントによる熱の有効活用

酸素製造装置が必要

再生可能エネルギーによる水電解などとの組み合わせ

副反応のため H_2/CO 比が低い
 $\cdot \text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\cdot \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$
 $\cdot 2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$

シフト反応など、他の水素製造プロセスとの組み合わせ

■ 電気化学的反応



電極: Pt, Ni, Fe, Al, Ga, Ti
触媒: 金属錯体 (Ru, Re, Pd, Ni, Mn, Fe系)

現状/主な課題

主な解決の方向性

錯体触媒の耐久性

触媒開発 (耐久性のある錯体)

変換効率、選択性の向上

CO₂の溶解度が低い

電極表面での反応性を高めるような反応器設計

電力コスト

選択性が高い触媒の開発

再生可能エネルギーとの組み合わせ

■ 光電気化学的反応 (人工光合成)



触媒: 半導体 (TiO₂, CdS, ZnO, カーボン系等)、
金属錯体

現状/主な課題

主な解決の方向性

変換効率が低い

触媒系の開発による変換効率の向上 (目標 太陽光エネルギー変換効率 2%程度)

可視光の利用、生成物選択性が低い、 H_2 発生 (半導体)

半導体と錯体を組み合わせた触媒系の開発

還元剤として水を利用できない、触媒活性が低い (錯体)

光増感とCO₂還元の両機能を持つ錯体触媒の設計・開発

光増感とCO₂還元の高立

図 5 CO₂からの基幹物質製造における課題と技術開発の方向性(2/5)

■ 熱化学的反応(接触水素化)



反応温度: 250°C程度
触媒: Cu/ZnO系

プラント実績

CRI(アイスランド): 4,000 トン/yr
三井化学: 100 トン/yr

現状/主な課題

平衡転化率が低い

250°C・5MPaでCO₂からの転化率は30%程度

副生成物による反応阻害・シンタリング等の触媒劣化

水、CO

原料コスト

水電解による水素が高い

主な解決の方向性

反応温度を低温化できる触媒・反応プロセスの開発

阻害要因や劣化に対して耐性を持つ、Cu/Zn系以外の新たな触媒系の開発
膨大な候補から有望な触媒を素早く探索する為のツール活用

メタンなど新たな水素源も活用できる新たな反応システム開発

■ 液相懸濁層による合成(溶媒:ジエチレングリコールジメチルエーテル)



反応温度: 200°C前後
触媒: Cu/ZnO/ZrO₂、Cu/ZnO/Al₂O₃

現状/主な課題

副生する水の影響

等モルの水が生産し、平流上不利

主な解決の方向性

膜分離、超臨界の活用など

■ 錯体触媒を用いた水素化



反応温度: 常温~240°C
触媒: Ni錯体、Ru錯体、など

現状/主な課題

触媒活性が低い

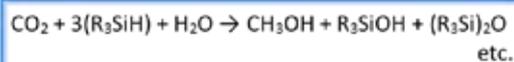
研究の蓄積がまだ少ない

千鈞一髪の研究が先行、触媒活性の点では実用レベルに達しつつある。

主な解決の方向性

活性の高い触媒の探索(組み合わせ系、単一系)

■ ヒドロメタル化反応(還元剤:水素化ケイ素、水素化ホウ素)



反応温度: 常温、常圧
触媒: Ni錯体、Ru錯体、NHC(有機触媒)

現状/主な課題

還元剤由来の副生成物

コスト競争力(生成物は汎用品で付加価値が低い)

還元剤の供給力

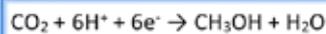
主な解決の方向性

分離技術(膜分離、ハイブリッド技術)

本反応により得られた知見をもとに、水素化反応へと展開

図 6 CO₂からの基幹物質製造における課題と技術開発の方向性(3/5)

■光電気化学的反応(人工光合成)



触媒: 半導体(TiO₂, CdS, ZnO, カーボン系等)、
金属錯体(Re)

現状/主な課題

変換効率が低い

可視光の利用、生成物選択性が低い、H₂発生(半導体)

還元剤として水を利用できない、触媒活性が低い(錯体)

光増感とCO₂還元の高立

主な解決の方向性

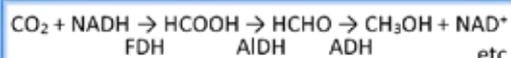
触媒系の開発による変換効率の向上(目標 太陽光エネルギー変換効率 2%程度)

半導体と錯体を組み合わせた触媒系の開発

光増感とCO₂還元の高機能を持つ錯体触媒の設計・開発

酵素、微生物:

■生物学的反応(酵素、微生物)



酵素: FDH (Formate dehydrogenase)、AIDH (Formaldehyde dehydrogenase)、ADH (Alcohol dehydrogenase) など

現状/主な課題

生成効率が低い

逆方向への反応で元に戻ってしまう

主な解決の方向性

各酵素の濃度比を最適化する

分離膜などにより最終生成物を反応系外に分離する

■エタノールの合成



反応温度: 常温~200°C
触媒: Cu、Fe、Mo、Rh、Ru など

現状/主な課題

生成エタノールの分離

生成エタノールは水溶液になる、蒸留を行うと大量のエネルギーを消費する。

反応メカニズム不明

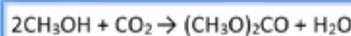
メタンの副生

主な解決の方向性

分離技術(膜分離、ハイブリッド技術)

反応メカニズムの解明

■DMC(炭酸ジメチル)の合成



反応温度: 100°C~240°C
触媒: Co、Cu、Fe、Ni、Sn 錯体など

現状/主な課題

水の副生

生成したDMCが水により加水分解する

DMEの副生

低収率、高圧力
このため工業化できない

主な解決の方向性

高効率脱水剤の開発(高脱水性能、安価)

新規触媒の開発

図 7 CO₂からの基幹物質製造における課題と技術開発の方向性(4/5)

■ポリカーボネートの合成

直接CO₂をジフェニルカーボネート(DPC)に取り込む。



反応温度: 300°C
触媒: 金属錯体

CO₂から其他基幹物質の合成

プラント実績等
旭化成

現状/主な課題

CO₂変換量の向上

エチレングリコール(副生成物)を併産しないプロセスの開発

力学性能向上(T_g, T_d上昇)

主な解決の方向性

触媒の効率向上

反応系の改良

■メタンの合成



300~350°C
触媒: Pd-Mg/SiO₂, Ni系, Ru系

プラント実績等
ETOGAS(独)ほか多数

現状/主な課題

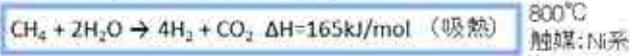
逆シフト反応も起こる

主な解決の方向性

適切な触媒および担体の開発

図 8 CO₂からの基幹物質製造における課題と技術開発の方向性(5/5)

■メタンの水蒸気改質 [現行法]



プラント実績多数

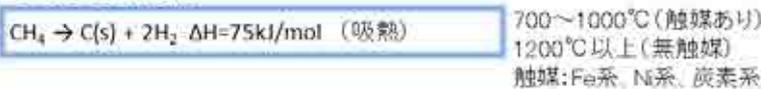
現状/主な課題

- エネルギー消費が大きい
- 大型設備である
外部加熱の炉が大きい
- CO₂の生成

主な解決の方向性

- 低温化のための触媒開発
- CO₂の隔離

■メタンの熱分解



主要研究機関
Monolith (米国)
Hazer (豪州)
カールスルーエ研究所, IASS (ドイツ)

現状/主な課題

- 反応温度の低温化
- 析出炭素による触媒劣化と再生
- 炭素の有効利用、処分
- 熱供給方法

主な解決の方向性

- 高活性・低コスト触媒の開発(不純物への対応)
- 効率的な分離が可能な触媒・反応システムの開発
- 溶融金属の活用
- 生成する炭素の利用

■水電解(アルカリ水電解)



実用化実績多数

アノード: ニッケル、ニッケル系合金、
鉄、ニッケルコバルト酸化物
カソード: 鉄、鉄-希土類、鉄-ニッケル
合金 等

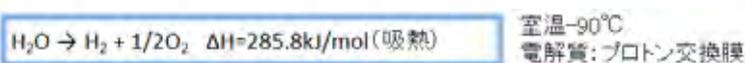
現状/主な課題

- 過負荷への耐久性
- 低コスト化

主な解決の方向性

- 変動再エネへの適応技術の確立
- 安価な材料の開発

■水電解(固体高分子水電解)



実用化実績多数

アノード: 酸化イリジウム、酸化タングステン、
イリジウム-ルテチウム-コバルト酸化物 等
カソード: 白金、酸化白金、白金担持
カーボン 等

現状/主な課題

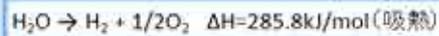
- 効率の向上
- 耐久性
- 低コスト化(装置コスト)
白金系原料

主な解決の方向性

- 高圧化(80bar程度まで)
- 炭化水素系膜の開発等
- 安価な材料の開発

図 9 水素製造技術の課題と技術開発の方向性(1/3)

■水電解(高温水蒸気電解/固体酸化物型)



700-1000°C
電解質:セラミック材料

アノード:ランタン・ストロンチウム・マンガン(LSM)系等
カソード:ニッケル・イットリウム安定化ジルコニア複合体等

現状/主な課題

電解電流密度の向上

セルあたりの水素製造量が少ない。

高温耐久性

エネルギー効率の向上

ポテンシャルが高いが、現状はまだ40%程度

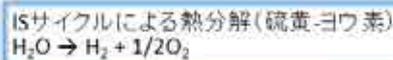
主な解決の方向性

材料開発、電極構造の最適化

剥離機構の解明

セルのシール技術の開発

■水の熱分解



900°C
触媒:<硫酸分解>白金、バリウム、酸化鉄、酸化クロム、酸化銅等
<ヨウ化水素分解>白金、活性炭等

他にも、ISサイクル(臭素、酸化鉄)やハイブリッドサルファーサイクル(酸化水素、硫酸)などが提案されている。

現状/主な課題

熱源の確保

反応温度が高温

主な解決の方向性

太陽光集光装置(ヘリオスタット)、ロケーション検討

高温耐性のある容器や材料の開発

分離膜の利用などプロセスの低温化を目指した開発

■光触媒による水分解



常温
触媒:半導体光触媒

主要研究機関
ARPCHEM(日本)
JCAP(米国)

光触媒の表面に太陽光が当たると電子が価電子帯から伝導帯へと励起され、励起された電子が水を還元し水素を発生させ、価電子帯に生じたホールが水と酸化して酸素を発生させる。

現状/主な課題

太陽光変換効率の向上

水素と酸素の分離

可視光の利用

主な解決の方向性

変換効率10%の実現

分離膜の適用

可視光域で高活性を示す光触媒の探索

■アンモニアからの製造



温度:400°C以上
触媒:Fe₂O₃、Ni、Ru系等

現状/主な課題

反応温度の低温化

外部からの熱供給が必要であるため、稼働停止に時間を要する

水素の分離回収

主な解決の方向性

低温で十分なNH₃分解特性を示す触媒の開発

外部からの熱供給が不要なプロセスの開発

メンブレンリアクターの開発

図 10 水素製造技術の課題と技術開発の方向性 (2/3)

■ バイオマスからの製造

熱分解ガス化 + 改質 (による製造)

~1000°C程度
触媒: アルカリ触媒

実証試験事例:
・鳥栖水素ステーション
・北海道電力

木質バイオマスを想定。
ガス化により生成するガスは、 H_2 、 CO 、 CO_2 など。

現状/主な課題

主な解決の方向性

バイオマスの種類によって乾留条件が大幅に異なる。

→ 材料毎の最適化

チャー(炭化物)の発生(材料による)

→ 装置内残留への対応、分離・精製

コストの低減

※ガス化方法として、ほかには超臨界水ガス化、メタン発酵や水素発酵もある。

■ 生物による製造

嫌気性細菌やシアノバクテリア(藍藻)による生産

現状/主な課題

主な解決の方向性

収率が低い、処理速度が遅い

→ 効率のよい細菌の発見、収率向上(遺伝子改変)、副生成物(有機酸や CO_2 など)の除去

耐久性

→ 細菌の耐熱性、耐酸索性、耐窒素性の向上

処理速度が遅い

→ 培養槽の最適化

図 11 水素製造技術の課題と技術開発の方向性(3/3)

3. 注目技術の詳細調査

以下の技術について詳細調査を実施した。

- ・ CO₂を原料としたオレフィン合成プロセスの CO₂ 排出量削減効果の検討
- ・ 注目技術のボトルネック 課題調査
 - 水素製造のコスト高要因の分析
 - メタン熱分解による水素製造
 - メタン部分酸化による合成ガス製造
 - 固体酸化物型水電解による水素製造
- ・ 革新的技術の研究開発動向
 - CO₂を原料としたエタノール合成
 - 革新的反応・分離プロセスを用いた化学品製造

3.1 CO₂を原料としたオレフィン合成プロセスの CO₂ 排出量削減効果の検討

CO₂を原料とした化学品製造の CO₂ 排出削減効果を確認するため、CO₂を原料として、メタノール経由でエチレンやプロピレンなどの低級オレフィンを製造する場合についての、CO₂ 排出量を概算した。

3.1.1 調査対象プロセス

CO₂を原料とし、メタノール経由でオレフィン 100 万トンを製造するプロセスを対象とした。メタノール合成については、基本技術がある程度開発されている以下の製造方法を取り上げた¹¹。

- ・ CO₂と水素を原料とした直接メタノール合成
- ・ CO₂と水素を原料とした合成ガス経由でのメタノール合成
- ・ メタンを原料とした合成ガス経由でのメタノール合成 [CO₂有効利用技術ではない]

原料水素の製造方法は、現行法であるメタンの水蒸気改質のほか、固体酸化物型水電解、メタンの熱分解の 2 つを取り上げた。合成ガスの製造方法としては、メタンのドライフォーミング (CO₂ 改質)、メタンの部分酸化、メタンの水蒸気改質の 3 つを取り上げた。

概算結果は、現行法であるナフサクラッキングによるオレフィン製造と比較した。

具体的な調査対象プロセスは以下である。

表 5 調査対象プロセス

オレフィン製造方法	メタノール製造方法	合成ガス製造方法	水素源	プロセスID
ナフサクラッカー	-	-	-	比較
メタノール経由でのオレフィン製造	合成ガス経由メタノール合成	逆シフト反応による合成ガス製造	人工光合成	参考
			水電解(SOEC)	A
			メタン熱分解	B
		ドライリフォーミング(DRM)+水蒸気改質(SRM)による合成ガス製造	-	C
	メタン部分酸化による合成ガス製造([注]CCUでない)	-	D	
	CO ₂ と水素から直接メタノール合成	-	メタン熱分解	E
		-	水電解(SOEC)	F
-		水蒸気改質	G	

3.1.2 対象範囲

調査範囲：原料の製造～製品の製造まで。(製品の消費・燃焼までは含まない)

前提：装置建設時、輸送、副生成物の処理は含まない。

全工程を同じサイトで実施した場合と仮定。

日本の現状のエネルギー原単位を使用。

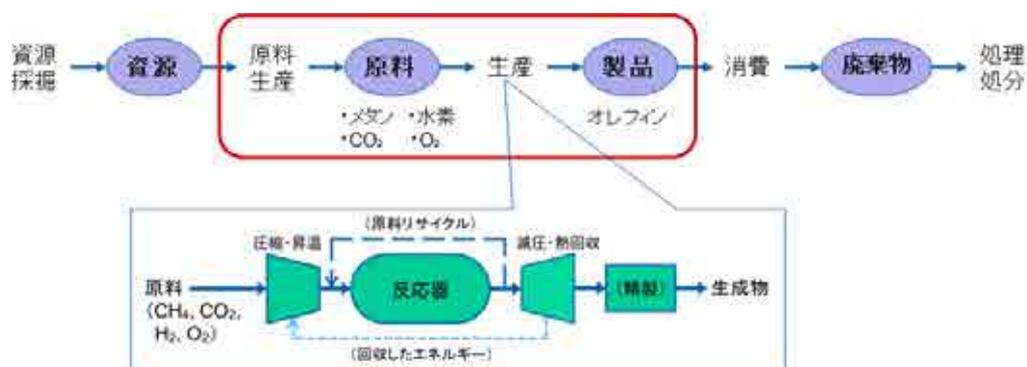


図 12 対象範囲

- 2 輸送を含まない、という意味でメタンの液化は不要とした。
- 2 ナフサクラッキングは輸送を含んでいるが、既存プロセスであり、この輸送は必須のものであるため、このままでよいと考える。検討プロセスは、ガス田付近ですべての合成をする前提で不要とした。

3.1.3 調査方法

(1) 手順

調査は以下の手順で実施した。

- 1) プロセス内に含まれる反応について、エネルギー消費量（電気、熱）を報告している文献情報を収集した。
- 2) 調査対象プロセスの各反応について、オレフィン 100 万トン製造時に必要な原料の量を算出し、これと 1) で入手したデータより、各反応でのエネルギー消費量を算出した。
- 3) エネルギー原単位を用いて、各工程の CO₂ 排出量を算出した。
- 4) 反応により放出される CO₂ や反応で消費する CO₂ を加味し、各プロセスの正味の CO₂ 排出量を算出した。
- 5) 参考文献において熱マネジメントが十分考慮されていないと考えられるプロセスについては、有識者ヒアリング等を踏まえ、単純算出結果を見なおした。

概算過程においては、有識者よりアドバイスをいただき、考え方、計算方法等を見直し、最適化した。

(2) 収集データ

収集データを以下に示す。

表 6 収集データ

項目	データ	情報源
既存 CO ₂ 回収プラントのエネルギー原単位	2.0 GJ/トン-CO ₂ とした。 (参考にしたデータ) ・ロードマップ： 4.0GJ/ton-CO ₂ (2014年現状)、 1.5GJ/ton-CO ₂ (2020年目標値) ・RITE資料：2.0 GJ/ton-CO ₂ を達成(2013年)	・「エネルギー関係技術開発ロードマップ」(平成26年12月) 経済産業省 ・RITE資料(CCSのあり方に向けた有識者懇談会(第1回) 配布資料 資料5)
天然ガス製造時のCO ₂ 排出量 (天然ガスの採掘)	0.055万トン CO ₂ /万トン-LNGとした。 (参考にしたデータ) ・天然ガス製造時のCO ₂ 排出量(天然ガスの生産～液化)：0.554万トン CO ₂ /万トン-LNG ・採掘～液化の過程で排出されるCO ₂ は、採掘：液化が1：9程度である。	・カーボンフットプリント制度試行事業CO ₂ 換算量共通原単位データベース ver. 4.01(国内データ) ・東京ガスグループの事業活動とマテリアルバランス(2016年度) ¹²

¹² 東京ガスグループ CSR レポート データ集：環境データ

項目	データ	情報源
蒸気消費に伴う CO ₂ 排出量 (GJ あたり)	0.06 トン-CO ₂ /GJ(0.22 トン- CO ₂ /MWh)	環境省 電気事業者別排出係数 (特定排出者の温室効果ガス排出量算定用) - 平成 26 年度実績
蒸気消費に伴う CO ₂ 排出量 (重量あたり)	0.25 トン-CO ₂ /トン-蒸気	カーボンフットプリント制度試 行事業 CO ₂ 換算量共通原単位デ ータベース ver.4.01 (国内デー タ)
電力消費に伴う CO ₂ 排出量	0.58 kg-CO ₂ /kWh (0.58 トン -CO ₂ /MWh) 0.000579 トン-CO ₂ /kWh	電気事業者別排出係数 (特定排 出者の温室効果ガス排出量算定 用) - 平成 26 年度実績 - H27.11.30 公表
水素の圧縮動力 (常圧 5MPa)	2.22kWh/kg-H ₂	ARPCHEM によるシミュレーシ ョン結果 (ご提供資料)
水蒸気改質による水素製造 ・ CH ₄ + H ₂ O → CO + 3H ₂ ・ CO + H ₂ O → H ₂ + CO ₂	543 万トン CO ₂ /54 万トン-水素 オレフィン 100 万トン生産の場合 に必要な水素量を算出し (54 万ト ン)、文献中 Table3 より関連する 部分のエネルギー消費量を得て、 算出。	Ref.3 Zhang Y. et al. " Steam and dry reforming processes coupled with partial oxidation of methane for CO ₂ emission reduction" Chem. Eng. Technol., 37(9), p.1493-1499 (2014)
メタン熱分解 (触媒利用か熔融金属利 用かの明記なし)	1.8075MWh/トン-CH ₄ 水素圧縮 (2bar 100bar) を含 む	Ref.4 Financial and Ecological Evaluation of Hydrogen Production Processes on Large Scale.
SOEC 水電解	電気 : 31MWh/トン-H ₂ 蒸気 (900) : 36GJ/トン-H ₂ こちらのデータを使用	Ref.5 Life Cycle Analysis of Emerging Hydrogen Production Technologies (2016 DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Annual Merit Review)
SOEC 水電解	電気 : 35.1MWh/トン-H ₂ 熱 : 41GJ/トン-H ₂ (原典表記 : 11.5MWh/トン-H ₂)	CSIRO 2016 Assessment-of-the-cost-of-hydro gen-from-PV
アルカリ水電解	50-78MWh/トン-H ₂	CSIRO 2016 Assessment-of-the-cost-of-hydro gen-from-PV
PEM 水電解	50-83 MWh/トン-H ₂	CSIRO 2016 Assessment-of-the-cost-of-hydro gen-from-PV

項目	データ	情報源
メタン部分酸化	電気：43万 MW（メタンの圧縮に要するエネルギー） 126万 MW（空気の圧縮に要するエネルギー） これ以外の電力消費については全体の5%以下であったため、今回の概算では無視した。	Ref.6 Fakhran A. "Preliminary study of gas-to-liquid (GTL) plant development in Indonesia" Conference on Energy Finance 2012 (2012)
合成ガス CO + 2H ₂ → CH ₃ OH H = -90.6 kJ/mol（発熱）	電気：323万 MWh （オレフィン100万トン精算時に必要なメタノール285.7万トンとして、文献値より算出）	Ref.8 M. Minutillo et al. "A novel approach for treatment of CO ₂ from fossil fired power plants. Part B: The energy suitability of integrated tri-reforming power plants (ITRPPs) for methanol production" 35, p.7012-7020 (2010)
CO ₂ + H ₂ → メタノール	電気：0.02MW/トン-メタノール 熱（蒸気）：0.15MW/トン-メタノール	Ref.1 I.L. Wiesberg et al., "Carbon dioxide management by chemical conversion to methanol: HYDROGENATION and BI-REFORMING", Energy Conversion and Management 125 (2016) p. 320-335.
CH ₄ + H ₂ O → 合成ガス メタノール	電気：0.42MW/トン-メタノール 熱（蒸気）：1.91MW/トン-メタノール	Ref.1 I.L. Wiesberg et al., "Carbon dioxide management by chemical conversion to methanol: HYDROGENATION and BI-REFORMING", Energy Conversion and Management 125 (2016) p. 320-335.
MTO （メタノール オレフィン）	蒸気：3.825kg-steam/kg-オレフィン 電気：0.0931kWh/kg オレフィン	Process Economics Program Report 261 METHANOL TO OLEFINS, 2007
H ₂ + CO ₂ → MTO $\left\{ \begin{array}{ll} \text{H}_2 + \text{CO}_2 & \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{CO} + 2\text{H}_2 & \text{CH}_3\text{OH} \\ \text{CH}_3\text{OH} & \text{オレフィン} \end{array} \right.$	蒸気 1.29GJ/トン-オレフィン 電力 0.61MWh/トン - オレフィン	ARPCHEMによるシミュレーション結果（ご提供資料）
オレフィン100万トン製造あたりのCO ₂ 排出量：135万トン 範囲：原油採掘・輸送、石油精製、ナフサ輸送、オレフィン製造	135万トン-CO ₂ /100万トンオレフィン ・石油精製プラントでのナフサ製造によるCO ₂ 排出量：63万トン ・ナフサ分解によるオレフィン製造によるCO ₂ 排出量：72万トン	ARPCHEMによるシミュレーション結果（ご提供資料）

項目	データ	情報源
エチレン(プロピレン)製造の排出原単位 範囲：原油採取～分留～熱分解。ナフサ分解による製造プロセスのモデル化。輸送工程を含む。	1.5kg-CO ₂ /kg-エチレン(プロピレン)	カーボンフットプリント制度 試行事業 CO ₂ 換算量共通原単位 データベース ver. 4.01 (国内データ)

(3) 熱マネジメントの考慮

本調査では、さまざまな文献から得た数値を組み合わせて概算している。プロセス全体を一括でシミュレーションしたデータもあれば、個別の反応のデータを合算したプロセスもあり、単純には比較できない。特に、後者においてはプロセス内での熱マネジメントが十分考慮されていないと考えられるため、この点を追加検討し、概算に反映させた。

- 水蒸気改質を含むプロセス：スチームでは加熱できない高温領域での反応になるため、加熱炉（改質炉）を要するプロセスである。加熱炉の排ガスから廃熱回収してメタノール合成プロセスで必要なスチームを発生できるためメタノール合成で消費するコンプレッサ動力分の電力消費を全て減らせると想定した（情報源での試算では考慮されていなかった。情報源中の記載に基づき、該当分を減じた）。
- メタン部分酸化反応を含むプロセス：部分酸化反応の熱を利用して、メタノール合成のコンプレッサ動力分の電力消費を全て減らせると想定した。
- SOEC 水電解を含むプロセス：水電解後の水素と酸素から熱回収して生成したスチームを水電解用のスチームにリサイクルすることで、この部分のスチーム使用量をある程度減らせる可能性がある。どの程度低減できるかは明確でないため、1/2程度と仮定した。
- 今回の概算では比較しにくいですが、合成ガス経由のメタノール合成と、CO₂からの直接メタノール合成では、後者の方がCO₂排出を減らせると予測されている。

(4) 計算結果

計算シートを次ページに示す。

CO₂+SOEC水電解水素→合成ガス→メタノール→低級オレフィン

プロセスA:水電解水素+CO ₂		原料	使用量	エネルギー消費量 (原料調達)	エネルギー消費量(プラント) <電気>	エネルギー消費量(プラント)<蒸気>
H ₂ O → H ₂ + 1/2O ₂ ΔH=285.8kJ/mol(電気)	SOEC水電解				1801万MWh	1809万GJ
(水素圧縮)		H ₂	54万トン		119万MWh	
H ₂ +CO ₂ → CO+H ₂ O ΔH=41.2kJ/mol(電気)	逆シフト反応	CO ₂	383万トン	786万GJ		
CO + 3H ₂ → CH ₃ OH ΔH=-90.6kJ/mol(電気)	合成ガス→メタノール				61万MWh	129万GJ
2CH ₃ OH → CH ₃ CHO + 2H ₂ O 3CH ₃ OH → CH ₃ COCH ₃ + 3H ₂ O 4CH ₃ OH → CH ₃ COCH ₂ CHO + 4H ₂ O	MTG					

	エネルギー消費量→CO ₂ 排出に換算	熱マネジメントを考慮【α】	反応により放出されるCO ₂ 【β】	反応で固定されるCO ₂ 【γ】	CO ₂ 排出量【万吨】 α+β-γ
SOEC水電解(電気)	118万トン	88万トン			
SOEC水電解(電気)	662万トン	662万トン			
水素圧縮(電気)	69万トン	69万トン			
逆シフト反応	47万トン	47万トン			
H ₂ +CO ₂ →合成ガス→メタノール→オレフィン(電気)	35万トン	35万トン		314万トン	
H ₂ +CO ₂ →合成ガス→メタノール→オレフィン(蒸気)	8万トン	8万トン			
合計	1236万トン	1178万トン		314万トン	864万トン

CO₂+メタン熱分解水素→合成ガス→メタノール→低級オレフィン

MTG

プロセスB:メタン熱分解水素+CO ₂		原料	使用量	エネルギー消費量 (原料調達)	エネルギー消費量(プラント) <電気>	エネルギー消費量(プラント)<蒸気>
CH ₄ → CO + 2H ₂ ΔH=75kJ/mol(電気)	メタン熱分解	CH ₄	314万トン	12万トンCO ₂	388万MWh	
		H ₂	54万トン			119万GJ
H ₂ +CO ₂ → CO+H ₂ O ΔH=41.2kJ/mol(電気)	逆シフト反応	CO ₂	383万トン	786万GJ		
CO + 3H ₂ → CH ₃ OH ΔH=-90.6kJ/mol(電気)	合成ガス→メタノール				61万MWh	129万GJ
2CH ₃ OH → CH ₃ CHO + 2H ₂ O 3CH ₃ OH → CH ₃ COCH ₃ + 3H ₂ O 4CH ₃ OH → CH ₃ COCH ₂ CHO + 4H ₂ O	MTG					

	エネルギー消費量→CO ₂ 排出に換算	熱マネジメントを考慮【α】	反応により放出されるCO ₂ 【β】	反応で固定されるCO ₂ 【γ】	CO ₂ 排出量【万吨】 α+β-γ
原料調達(電気)	12万トン	12万トン			
原料調達(電気)	325万トン	325万トン			
逆シフト反応	47万トン	47万トン			
H ₂ +CO ₂ →合成ガス→メタノール→オレフィン(電気)	35万トン	35万トン		314万トン	
H ₂ +CO ₂ →合成ガス→メタノール→オレフィン(蒸気)	8万トン	8万トン			
合計	327万トン	327万トン		314万トン	12万トン

CH₄+H₂O+CO₂→合成ガス→メタノール→低級オレフィン (水蒸気改質CO₂を少し追加。②:1の合成ガスを作り、メタノール合成)

プロセスC:ドライリフォーミング+水蒸気改質		原料	使用量	エネルギー消費量 (原料調達)	エネルギー消費量(プラント) <電気>	エネルギー消費量(プラント)<蒸気>
CH ₄ +H ₂ O → 2H ₂ +CO ΔH=80kJ/mol(電気)	水蒸気改質	CH ₄	107万トン	8万トンCO ₂		
CH ₄ +CO ₂ → 2CO+2H ₂ ΔH=147kJ/mol(電気)	ドライリフォーミング	CO ₂	95万トン	186万GJ		
CO + 3H ₂ → CH ₃ OH ΔH=-90.6kJ/mol(電気)					129万MWh	346万MWh
H ₂ +CO ₂ → CO+H ₂ O ΔH=41.2kJ/mol(電気)	合成ガス→メタノール					
CO ₂ + 3H ₂ → CH ₃ OH + H ₂ O ΔH=-83kJ/mol(電気)						
2CH ₃ OH → CH ₃ CHO + 2H ₂ O 3CH ₃ OH → CH ₃ COCH ₃ + 3H ₂ O 4CH ₃ OH → CH ₃ COCH ₂ CHO + 4H ₂ O	MTG				9万MWh	385万トン(蒸気)

	エネルギー消費量→CO ₂ 排出に換算	熱マネジメントを考慮【α】	反応により放出されるCO ₂ 【β】	反応で固定されるCO ₂ 【γ】	CO ₂ 排出量【万吨】 α+β-γ
原料調達	8万トン	8万トン			
原料調達	12万トン	12万トン		78万トン	
CO ₂ +CO+H ₂ →合成ガス→メタノール(電気)	89万トン	1万トン			
CO ₂ +CO+H ₂ →合成ガス→メタノール(蒸気)	118万トン	118万トン			
MTG(水蒸気改質)	5万トン	5万トン			
MTG(水蒸気改質)	86万トン	86万トン			
合計	300万トン	288万トン		78万トン	159万トン

プロセスD:メタン部分酸化		原料	使用量	エネルギー消費量 (原料調達)	エネルギー消費量(プラント) <電気>	エネルギー消費量(プラント)<蒸気>
$CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow CO + 2H_2$ $\Delta H = -263 \text{ kJ/mol}$ (発熱)	メタン部分酸化	CH_4	143万トン	6.5万tCOE	43万MW	
		O_2	143万トン	0万GJ	126万MW	
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_3OH$ $\Delta H = -90 \text{ kJ/mol}$ (発熱)	合成メタノール	-	-	-	323万MW	
$2CH_3OH \rightarrow CH_3CHO + 2H_2$ $3CH_3OH \rightarrow CH_3COCH_3 + 3H_2$ $4CH_3OH \rightarrow CH_3COCH_2CH_3 + 4H_2$	MTD	-	-	-	8万MW	383万tsteam

	エネルギー消費量→CO ₂ 排出に 換算	熱マテリアルバランス 【α】	反応により放出されるCO ₂ 【β】	反応で固定されるCO ₂ 【γ】	CO ₂ 排出量 【万吨】 α+β-γ
メタノール製造 メタノール製造(電気)	0万トン 98万トン	0万トン 98万トン			
メタノール製造(蒸気)	107万トン	0万トン			
MTDでの消費(電気)	5万トン	5万トン			
MTDでの消費(蒸気)	95万トン	95万トン			
合計	284万トン	207万トン		0万トン	207万トン

CO₂+メタン熱分解水素→メタノール→低級オレフィン

プロセスE:メタン熱分解水素+CO ₂ [直接合成]		原料	使用量	エネルギー消費量 (原料調達)	エネルギー消費量(プラント) <電気>	エネルギー消費量(プラント)<蒸気>
$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ $\Delta H = 75 \text{ kJ/mol}$ (吸熱)	メタン熱分解	CH_4	214万トン	12万tCOE	385万MW	
		$3H_2$	54万トン			
$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$ $\Delta H = -49.4 \text{ kJ/mol}$ (発熱)	CO ₂ →メタノール	CO_2	393万トン	786万GJ	43万MW	6万MW
$2CH_3OH \rightarrow CH_3CHO + 2H_2$ $3CH_3OH \rightarrow CH_3COCH_3 + 3H_2$ $4CH_3OH \rightarrow CH_3COCH_2CH_3 + 4H_2$	MTD	-	-	-	9万MW	383万tsteam

MeOH : 285万トン

	エネルギー消費量→CO ₂ 排出に 換算	熱マテリアルバランス 【α】	反応により放出されるCO ₂ 【β】	反応で固定されるCO ₂ 【γ】	CO ₂ 排出量 【万吨】 α+β-γ
メタノール製造	12万トン	12万トン			
メタン熱分解(電気)	225万トン	225万トン			
メタノール製造	47万トン	47万トン		314万トン	
MECOでの消費(電気)	25万トン	25万トン			
MECOでの消費(蒸気)	1万トン	1万トン			
MTDでの消費(電気)	5万トン	5万トン			
MTDでの消費(蒸気)	95万トン	95万トン			
合計	411万トン	411万トン		314万トン	96万トン

CO₂+SOEC水電解水素→メタノール→低級オレフィン

プロセスF:水電解水素+CO ₂ [直接合成]		原料	使用量	エネルギー消費量 (原料調達)	エネルギー消費量(プラント) <電気>	エネルギー消費量(プラント)<蒸気>
$H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$ $\Delta H = 285.8 \text{ kJ/mol}$ (吸熱)	SOEC水電解	-	-	-	1661万MW	1929万GJ
		$3H_2$	54万トン		119万MW	
$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$ $\Delta H = -49.4 \text{ kJ/mol}$ (発熱)	CO ₂ →メタノール	CO_2	393万トン	786万GJ	43万MW	6万MW
$2CH_3OH \rightarrow CH_3CHO + 2H_2$ $3CH_3OH \rightarrow CH_3COCH_3 + 3H_2$ $4CH_3OH \rightarrow CH_3COCH_2CH_3 + 4H_2$	MTD	-	-	-	9万MW	383万tsteam

MeOH : 285万トン

	エネルギー消費量→CO ₂ 排出に 換算	熱マテリアルバランス 【α】	反応により放出されるCO ₂ 【β】	反応で固定されるCO ₂ 【γ】	CO ₂ 排出量 【万吨】 α+β-γ
SOECでの消費(電気)	116万トン	54万トン			
SOECでの消費(蒸気)	992万トン	992万トン			
水電解(電気)	66万トン	66万トン		314万トン	
メタノール製造	47万トン	47万トン			
MECOでの消費(電気)	25万トン	25万トン			
MECOでの消費(蒸気)	1万トン	1万トン			
MTDでの消費(電気)	5万トン	5万トン			
MTDでの消費(蒸気)	95万トン	95万トン			
合計	1220万トン	1262万トン		314万トン	940万トン

CO₂+水蒸気改質水素→メタノール→低級オレフィン

水蒸気改質で生成した水素のみを使用。CO₂は別途調達してオレフィン製造する場合

プロセスG:水蒸気改質水素+CO ₂ [直接合成]		原料	使用量	エネルギー消費量 (原料調達)	エネルギー消費量(プラント) <電気>	エネルギー消費量(プラント)<蒸気>
$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$ $\Delta H = 206 \text{ kJ/mol}$ (吸熱)	水蒸気改質	CH_4	102万トン	8万tCOE	543万tCOE	
		$3H_2$	54万トン		119万MW	
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ $\Delta H = -41.2 \text{ kJ/mol}$ (発熱)	シフト反応	$3H_2$	54万トン			
		-	-	-	119万MW	
$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$ $\Delta H = -49.4 \text{ kJ/mol}$ (発熱)	CO ₂ →メタノール	CO_2	393万トン	786万GJ	43万MW	6万MW
$2CH_3OH \rightarrow CH_3CHO + 2H_2$ $3CH_3OH \rightarrow CH_3COCH_3 + 3H_2$ $4CH_3OH \rightarrow CH_3COCH_2CH_3 + 4H_2$	MTD	-	-	-	9万MW	383万tsteam

MeOH : 285万トン

	エネルギー消費量→CO ₂ 排出に 換算	熱マテリアルバランス 【α】	反応により放出されるCO ₂ 【β】	反応で固定されるCO ₂ 【γ】	CO ₂ 排出量 【万吨】 α+β-γ
メタノール製造	9万トン	9万トン			
水蒸気改質+シフト反応(電気)	343万トン	343万トン			
水蒸気改質+シフト反応(CO ₂)			244万トン		
水電解(電気)	66万トン	66万トン			
メタノール製造	47万トン	47万トン		314万トン	
MECOでの消費(電気)	25万トン	25万トン			
MECOでの消費(蒸気)	1万トン	1万トン			
MTDでの消費(電気)	5万トン	5万トン			
MTDでの消費(蒸気)	95万トン	95万トン			
合計	795万トン	797万トン	244万トン	314万トン	719万トン

3.1.4 概算結果

本調査では、さまざまな文献から得た数値を組み合わせて概算している（同一条件での文献がそろわなかったため）。プロセス全体を一括でシミュレーションしたデータもあれば、個別の反応の合算で算出しているプロセスもある。具体的には、プロセス A, B は一括シミュレーションのデータを使用し、C はメタノールまでの一括シミュレーションデータと個別計算の合算、D, E, F, G は反応毎の個別計算の合算となっている。したがって、単純比較は難しい。

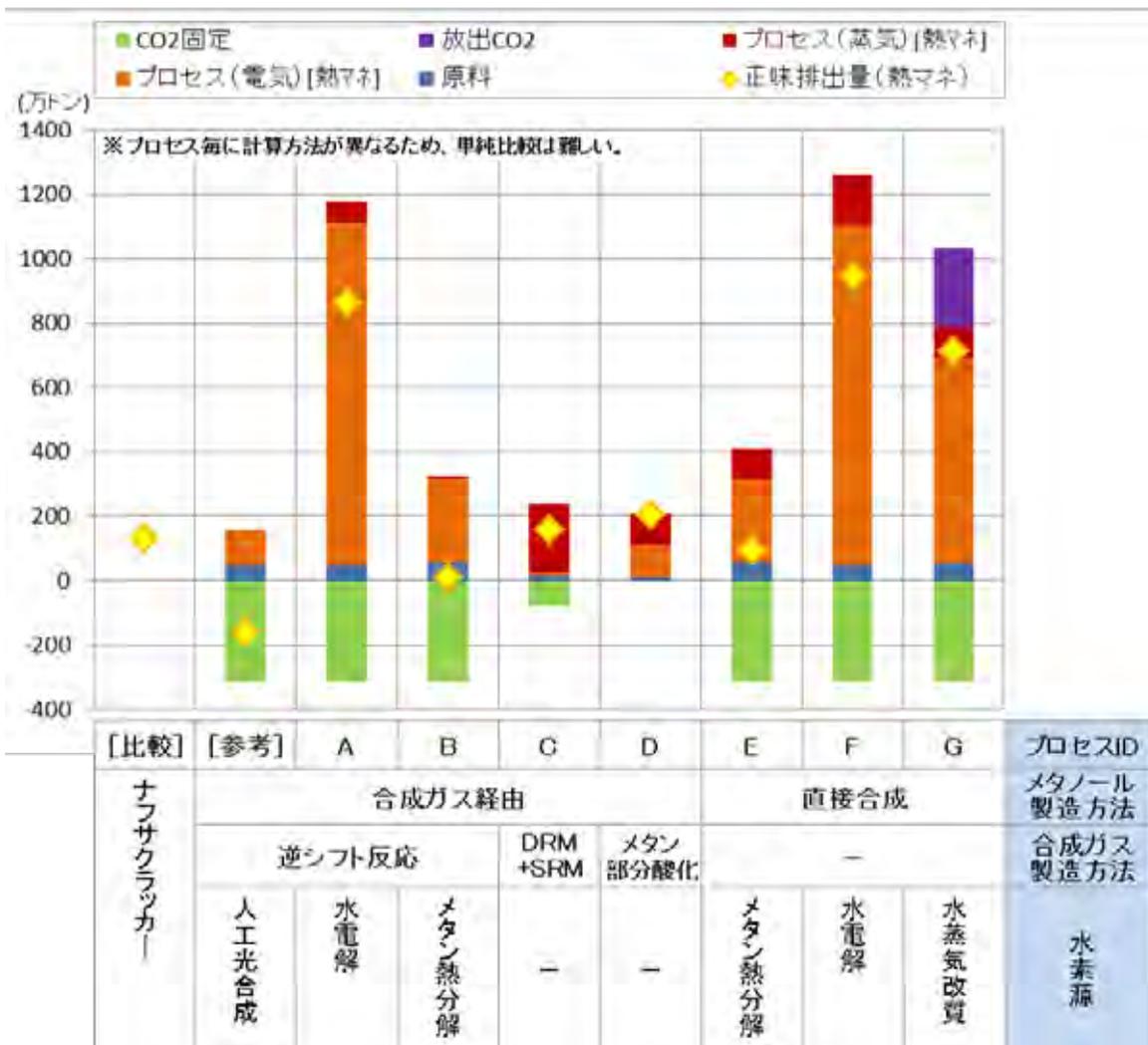
図 13 に概算結果のグラフを示す。

グラフ中、ゼロのラインから上方向に伸びているグラフは排出される CO₂ 量、下方向に伸びているグラフ（緑）は固定される CO₂ 量を表しており、黄色のマーカーでプロットされている値が、正味の排出量（排出される CO₂ - 固定される CO₂）である。

調査対象としたプロセスのうち、正味の排出量がナフサクラッカーを下回るプロセスは、メタン熱分解水素を用いる 2 つのプロセスのみであった。

合成ガス経由のメタノール合成と、CO₂ からの直接メタノール合成では、後者の方が CO₂ 排出を減らせるのではないかと考えられているが（ $F < A$ 、 $E < B$ ）、前述のように A と B で一括シミュレーションデータを用いているために、概算結果は F と E の方が排出量は若干多い結果となっている。

各プロセスにおいて、エネルギー消費が多い工程を確認したところ表 7 のようであった。すなわち、コンプレッサおよび高温反応（1,000 前後）のための電力消費による CO₂ 排出が非常に大きいことが明らかとなった。



[注] プロセス A, B は一括シミュレーションのデータを使用、C はメタノールまでの一括シミュレーションデータと個別計算の合算、D, E, F, G は反応毎の個別計算の合算であり、単純比較は難しい。

図 13 概算結果 (現状)

表 7 各工程において CO₂ 排出量が多い工程

プロセス ID	メタノール製造方法	合成ガス製造方法	水素源	CO ₂ 排出が多い工程 (熱マネジメント考慮前の文献値)
A		逆シフト反応による合成ガス製造	水電解 (SOEC)	<ul style="list-style-type: none"> 主に高温水蒸気を作るための蒸気消費による排出: 116 万トン SOEC での電力消費による排出: 962 万トン
B			メタン熱分解	<ul style="list-style-type: none"> 水素圧縮(2bar 100bar)での電力消費による排出: 63 万トン その他に、水素製造工程の電力消費により 162 万トンを排出しており、かなりの部分をアーク炉が占めるとされる。
C	合成ガス経由	ドライリフォーミング(DRM)+水蒸気改質(SRM)による合成ガス製造	-	<ul style="list-style-type: none"> 合成ガス圧縮工程での電力消費による排出: 69 万トン メタノール分離精製工程での蒸気消費による排出: 118 万トン (メタノール合成プロセスで使用する蒸気は回収蒸気を利用)
D		メタン部分酸化による合成ガス製造([注]CCUでない)	-	<ul style="list-style-type: none"> 合成ガス メタノールでのコンプレッサの電力消費による排出: 187 万トン(コンプレッサ動力による排出は 244 万トンだが、エキスパンダーで 57 万トン相当が回収されている) 部分酸化反応でのコンプレッサ: 98 万トン
E	CO ₂ と水素から直接合成	-	メタン熱分解	<ul style="list-style-type: none"> 水素圧縮(2bar 100bar)での電力消費: 63 万トン。 その他に、水素製造工程の電力消費により 162 万トンを排出しており、かなりの部分をアーク炉が占めるとされる。
F		-	水電解 (SOEC)	<ul style="list-style-type: none"> 主に高温水蒸気を作るための蒸気消費による排出: 116 万トン SOEC での電力消費による排出: 962 万トン
G		-	水蒸気改質	<ul style="list-style-type: none"> 水蒸気改質+シフト反応のリアクタでの電力消費: 338 万トン ヒーターでの電力消費: 141 万トン

図 14 は、反応工程別に CO₂ 排出量を示したグラフである。

水素製造時の CO₂ 排出量（水色部分）が大きい。水電解を伴うプロセスは、投入電気が大きいことに起因する CO₂ 排出が多い。水蒸気改質で水素製造する場合は、高温反応であることに加え、反応自体が CO₂ を放出することから CO₂ 排出量が多い。

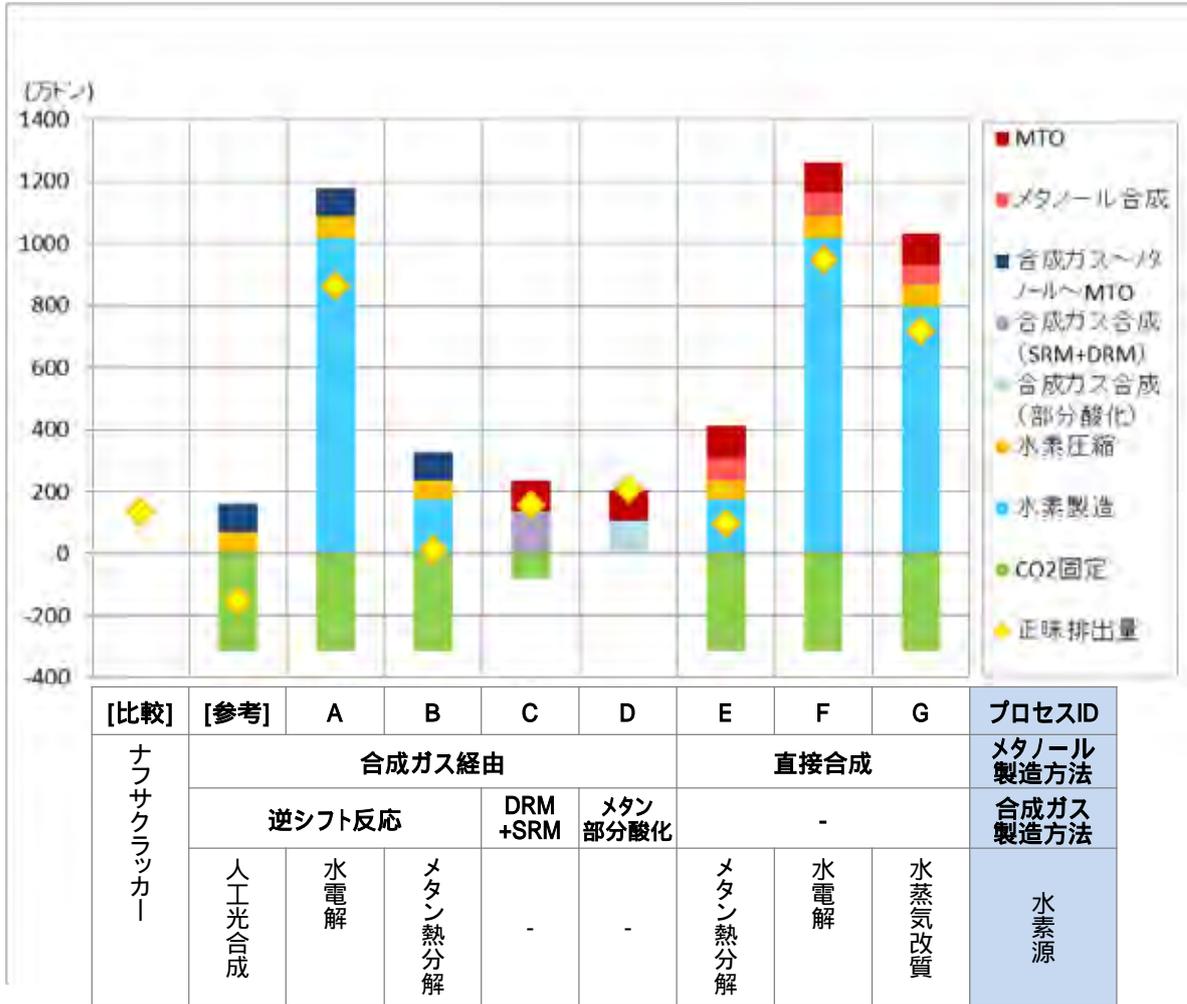


図 14 概算結果（反応工程別）

また、将来的にどの程度の再生可能電力の導入があれば、各プロセスについて CO₂ 削減効果が見込めるか、という観点で以下のグラフを作成した。

水電解での投入電力が全て再生可能電力となれば、プロセス A も F も CO₂ 排出量が非常に小さくなる。逆に言えば、水電解は再生可能電力の使用を前提としない限り、CO₂ 削減の観点からは難しいと考えられる。

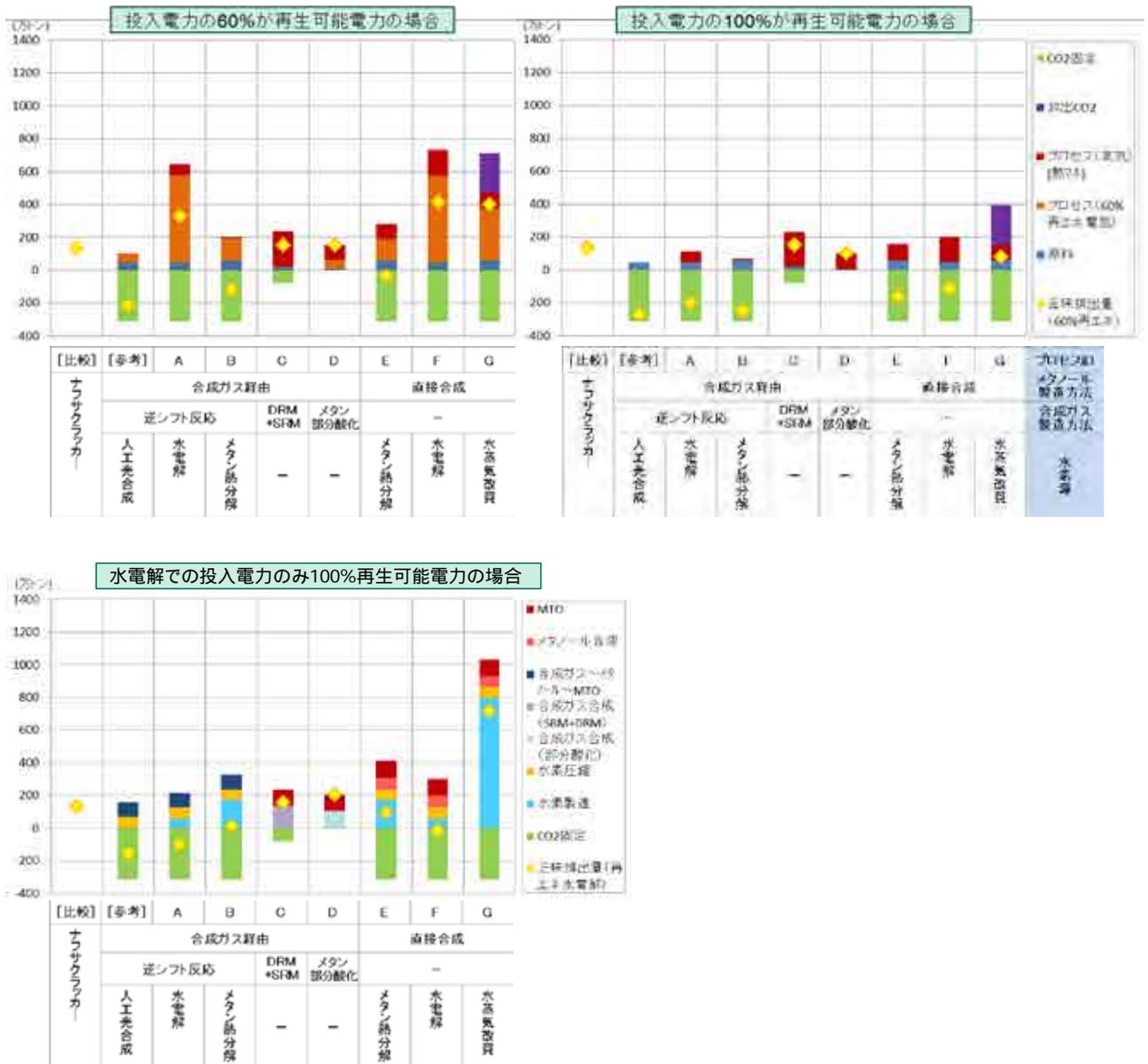


図 15 概算結果（再生可能電力を想定）

3.1.5

3.1.6 考察

(1) 技術課題

CO₂ 排出量の概算結果より、CO₂ を原料とした化学品製造プロセスにおいては、以下の技術開発が重要と考えられる。

1 . 反応温度の低温化

- ・ 反応温度を低下させる触媒の開発。

目安となる温度のライン： 600 （鉄が使えるようになる）

〔エンジニアリング会社 A〕

550 以下（触媒の耐熱性がラクになる）〔有識者〕

400 （カーボンステールの強度の限界）

〔エンジニアリング会社 B〕

低温では反応速度が下がるため、反応器を大型にする必要などが出てくる。

2 . コンプレッサによる電力消費を低減する

- ・ 加圧状態の水素製造（加圧水電解）

→開発事例もあるが、爆発の危険性があるとの指摘もあり。

- ・ 低圧でのメタノール合成、低温でのメタノール合成

→低圧では平衡転化率が低くなるため、

生成物を連続分離するなどして、反応平衡をずらす（反応開始時に戻す）

低温でのメタノール合成触媒の開発

プラズマ利用など

3 . 再生可能電力の使用

- ・ 消費電力の何割を置き換えれば CO₂ 削減に貢献する技術になるかの検討

4 . 個別プロセスについて

- ・ メタン熱分解による水素製造は、CO₂ 排出量の観点からは有望。固体炭素をどう処理するかが大きな課題。
- ・ 部分酸化はドライリフォーミングとの組合せが有望との意見あり。
- ・ 水蒸気改質も 200 のプロセスなどが開発されており、注目との意見あり。
- ・ メタノールを経由せず CO₂ あるいは合成ガスから直接オレフィンを合成する技術に注目との意見あり。

(2) 有望技術の概要

有望技術：ドライリフォーミング+部分酸化¹³

富山大学の椿教授らは、メタンドライリフォーミング（吸熱反応）と部分酸化（発熱反応）を組み合わせ、効率的に合成ガスを製造するプロセスを開発している。新規モリス SiC-Ni 系触媒（Ni-Al₂O₃-SiC）を開発することにより、外部熱不要な自己改質方式で合成ガスの高速合成を達成した。触媒開発の際、大きな課題である炭素析出問題と触媒金属の凝集を解決し、触媒の失活問題を克服した。

低温での水蒸気改質¹⁴

早稲田大学の関根教授らの研究である。本研究グループは以前から、弱い電場中で触媒反応を行うことで、前述のメタン水蒸気改質のような高温を必要としてきた反応が、150 ~ 200 °C といった低い温度でも十分に速い速度で進行していることを見出してきた。この際に、低温側では熱力学的な平衡転化率をも上回っており、この電場中での触媒反応が非平衡な反応系であるということが想像できた。しかしながら、なぜ電場を印加すると低温で十分な速度が得られるのか、またなぜ非平衡となりうるのかは、これまでの教科書的知見では全く説明がつかない現象であった。

これを、電場の中で反応中の触媒の状態を観察することで、新しい触媒反応メカニズムの立証に成功した。

- 触媒（Pd/CeO₂）に外部から弱電場をかけることにより、150 °C 程度という低温で水蒸気改質反応が進む。電場中での水蒸気改質（Electroreforming）と呼ばれている。
- 触媒層の上下に電極を設置して印加。
- 電場の中で反応中の触媒の状態を観察した結果、触媒表面に吸着した水を介して、プロトン（H⁺）が速やかに動き、プロトンの表面ホッピングが低温でも反応を促進していること、また、このプロトンと吸着分子との衝突が不可逆過程を生み出していることを見いだした。

¹³ Wei, Q. et al. Designing a novel Ni-Al₂O₃-SiC catalyst with a stereo structure for the combined methane conversion process to effectively produce syngas, *Catalysis Today*, 265(1), p.36-44 (2016)

¹⁴ Manabe, R. et al. Surface Protonics Promotes Catalysis, *Scientific Reports*, 6, Article number: 38007 (2016)

合成ガスからの直接オレフィン合成の研究事例

Feng Jiao らの研究¹⁵ :

- 二官能性触媒 (ZnCrOx/mesoporous SAPO zeolite) により、合成ガスから軽質オレフィンへの直接変換に成功。
- CO 換算で C₂-C₄ 選択率は 94%、C₂=-C₄=収率は 80%に達した。
- メタンの生成は 2%で、110 時間にわたって明らかな触媒の失活はない。

Liangshu Zhong らの研究¹⁶ :

- 炭化コバルト四角形ナノプリズムを触媒に用い、穏和な条件 (250 °C、1 bar) で合成ガスから軽質オレフィンへの直接変換に成功。
- オレフィンの選択率は C 換算で 60.8%と高く、メタンの生成は 5%。
- 600 時間にわたって、明らかな触媒の失活はない。

Zelong Li らの研究¹⁷ :

- ZnO-ZrO₂ 固溶体と Zn 修飾 SAPO-34 ゼオライトを用いて製造した ZnZrO / SAPO タンデム触媒により、CO₂ から低級オレフィンの選択的合成に成功。炭化水素中の低級オレフィンの割合は 80-90%。
- タンデム触媒が有する 2 つの機能、すなわち ZnO-ZrO₂ 固溶体での CO₂ の水素化、SAPO ゼオライトでの低級オレフィンの生成により実現するもの。
- 本触媒は熱的および硫黄的处理に対して安定であることから、産業利用が期待できる。

¹⁵ Jiao, F. et al. Selective conversion of syngas to light olefins, *Science*, 351, p.1065-1068 (2016)

¹⁶ Zhong, L. et al. Cobalt carbide nanoprisms for direct production of lower olefins from syngas, *Nature*, 538, p.84-87 (2016)

¹⁷ Li, Z. et al. Highly Selective Conversion of Carbon Dioxide to Lower Olefins, *ACS Catal.*, 7(12), p.8544-8548 (2017)

3.2 注目される水素製造技術のボトルネック課題調査

水素製造技術に関して、以下の4テーマを取り上げ、詳細調査を実施した。

- ・水素製造技術のコスト高要因の分析
- ・C-H結合分離(メタン熱分解)
- ・C-H結合分離(メタン部分酸化)
- ・SOEC水電解

3.2.1 水素製造技術のコスト高要因の分析

水素製造コストの中でコスト高の要因となっている部分を明らかにすることを目的に、水素製造コストをさらにブレイクダウンして分析している文献を収集し、内容を確認した。その結果、各水素製造技術におけるコスト高要因はそれぞれ以下であり、いずれの製造方法においても電力コストと燃料コストの影響がコスト高の主要因であった。

表 8 水素製造技術のコスト高要因

水素製造技術	コスト高要因
固体酸化物型水電解 (SOEC)	・電力コスト ・装置コスト、運用コストは技術の発展で低減可能(スタック寿命を延ばす、熱マネジメントにより電力以外の投入エネルギーを低減、等) ・特殊な材料(腐食環境において高温でも安定)のコスト
メタンの熱分解	・電力コスト ・燃料コスト ・副生する「固体炭素」の有効利用によるコスト回収効果が低い
メタンの部分酸化	・燃料コスト ・酸素コスト
メタンの 水蒸気改質(SMR), 自己熱改質(ATR), 二酸化炭素改質(DRM)	・設備コスト(SMR) ・燃料コスト(ATR) ・酸素コスト(ATR) ・装置コスト及び運用コスト(DRM)

水素製造コストを詳細にブレイクダウンして分析しているレポートを中心に、以下に紹介する。

(1) 水素製造のコスト構造分析事例 水電解 (PEM、SOEC) ¹⁸

米国 DOE のレポート“ Final Report: Hydrogen Production Pathways Cost Analysis (2013-2016) DOE Strategic Analysis 6231-1”においては、水電解(PEM および SOEC) による水素製造コストを分析している。それぞれの水素製造コストとその内訳は図 16 のようであった。

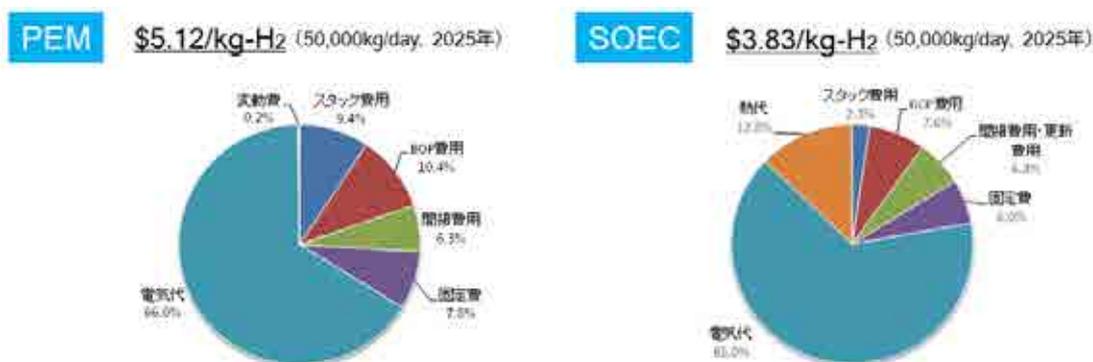


図 16 PEM および SOEC による水素製造コストの内訳

[DOE レポート ¹⁸ より東レリサーチセンター作成]

PEM については、以下のように分析されている。

- 感度分析の結果、最もコストに影響を与える要因は電気料金であった。
- スタック装置と BOP 費用(プラント付帯設備など)も全体のコスト構造に大きな割合を占めていた。
- 電気消費量を低減することがコスト低減に重要である。

SOEC については、以下のように分析している。

- 感度分析の結果、最もコストに影響を与える要因は電気料金であった。(現状 \$2.34/50t/日 (総費用の 47%) 将来(2025年)\$2.49/50t/日 (総費用の 65%))
- 水素製造コストに強く影響を与えているのは電気料金である。しかし、スタック装置の寿命を延ばす等により全体コストの低減を図ることができる。
- また、熱源に使用されるエネルギーコストがゼロになれば(外部との熱統合を想定していると思われる)製造コスト削減を図ることができる。

¹⁸ Brian, D. et al. Final Report: Hydrogen Production Pathways Cost Analysis (2013-2016) DOE Strategic Analysis 6231-1.

(2) 水素製造のコスト構造分析事例 水電解（アルカリ、PEM）¹⁹

Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking(FCHJU)によるレポート“ Study on development of water electrolysis in the EU, Final Report for the Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking”においては、アルカリ型および PEM 型の水電解装置のコスト分析がされている。

図 17 に示すように、アルカリ型、PEM 型とも、スタック費用の比率が大きい。

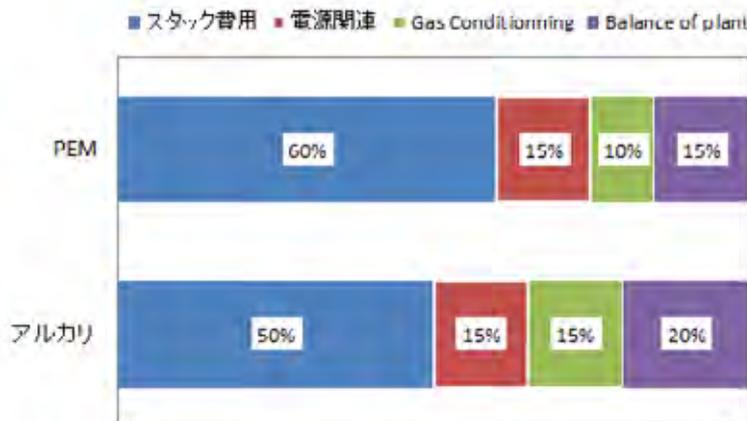


図 17 アルカリ型および PEM 型水電解システムのコスト構造

[FCHJU レポート¹⁹より東レリサーチセンター作成]

さらに、スタック費用の内訳は表 9 のようであった。アルカリ型では電極の費用が、PEM 型ではバイポーラプレートが、スタック費用の約半分を占めている。

表 9 アルカリ型および PEM 型水電解システムのスタック費用内訳

アルカリ		PEM	
アノード	25%	バイポーラプレート	51%
カソード	24%	MEA 製造	10%
Structural Rings	14%	正極集電体	9%
Pre electrode	8%	負極集電体	8%
バイポーラプレート	7%	負極触媒	6%
膜	7%	膜	5%
PTFE シーリング	4%	小型部品	3%
フランジ	4%	プレッシャープレート	3%
タイロッド	3%	スタック組立	2%
		正極触媒	2%
		エンドプレート	1%

[FCHJU レポート¹⁹より東レリサーチセンター作成]

¹⁹ Luca, B. et al. Study on development of water electrolysis in the EU, Final Report for the Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (2014)

(3) 水素製造のコスト構造分析事例 メタン熱分解²⁰

University of Queensland(豪州)の Parkinson らの論文“Techno-Economic Analysis of Methane Pyrolysis in Molten Metals: Decarbonizing Natural Gas”においては、メタン熱分解による水素製造コストを分析している。

図 18および図 19に示すように、水素製造コスト全体における最大コストは原材料費、設備費における最大コストは、高温を作るためのアーク炉であった。

熱分解プラント(1500)における水素製造コスト:1.72ドル/kg-H₂



図 18 メタン熱分解による水素製造コスト

[Parkinson らの論文²⁰より東レリサーチセンター作成]

熱分解プラント(1500 、800kt/年)の設備費:約6400万ドル

項目	コスト	比率
Electric Arc Heater	5000万ドル	77%
PSA(水素分離回収)	800万ドル	13%
Heat Exchange	600万ドル	9%
Pyrolyzer	16万ドル	0.25%
Carbon Bed	16万ドル	0.25%
合計	約6400万ドル	

図 19 メタン熱分解プラントの設備コスト

[Parkinson らの論文²⁰より東レリサーチセンター作成]

もし、反応温度を 1000 以下にすることができれば、アーク炉の代わりに天然ガスや水素の燃焼による加熱を用いることができる。すなわち、低コストの材料を使用することができる。燃焼加熱器 (fired heater) はどこでも手に入るものであり、プロセスとしても適用しやすい。この代替プロセスについて、似たような温度で運転している SMR の

²⁰ Parkinson, B. et al. Techno-Economic Analysis of Methane Pyrolysis in Molten Metals: Decarbonizing Natural Gas., *Chem. Eng. Technol.*, 40, p.1022–1030 (2017)

ヒーター設計を適用してコスト推計した結果、水素 1kgあたりの製造コストを 0.1～0.15ドル程度低減することができるという結果であった。SMR による水素製造コスト（1.1ドル/kg-水素）とはまだ大きな開きがあるものの、CO₂排出は大きく低減できることが示されている。

(4) 水素製造のコスト構造分析事例 SMR、ATR ²¹

Lehigh University（米国）の Jonas Baltrusaitis らの論文 “Methane Conversion to Syngas for Gas-to-Liquids (GTL): Is Sustainable CO₂ Reuse via Dry Methane Reforming (DMR) Cost Competitive with SMR and ATR Processes?” においては、各種メタン改質による水素製造技術のコストについて比較している。

以下の 4つのメタン改質プロセスを組み合わせた 5つの複合プロセスについてのコスト評価をしている（製造される合成ガスの成分と量をそろえている）。

- 1) メタン水蒸気改質（SMR）
- 2) ドライリフォーミング（DMR）
- 3) 自己熱改質（ATR）
- 4) 逆シフト反応（RWGS）

表 10 各種メタン改質による水素製造コスト

プロセス	年間総コスト (百万ドル/年)	設備投資額 (百万ドル/年)	原料コスト (百万ドル/年)	炭素税 (百万ドル/年)
水蒸気改質+ドライリフォーミング	359.2	49.69	メタン:329.5	13.09
水蒸気改質+逆シフト反応	373.0	57.17	メタン:338.7	15.63
水蒸気改質+自己熱改質	382.2	21.78	メタン:277.7 酸素:96.60	0.802
水蒸気改質+改良逆シフト反応	406.5	56.40	メタン:349.0	17.09
改良型自己熱改質	399.9	18.23	メタン:270.4 酸素:121.6	1.788

炭素税：21ドル/トン-CO₂と仮定

[Baltrusaitis らの論文 ²¹より東レリサーチセンター作成]

水蒸気改質プロセスは、自己熱改質プロセスに比べて設備投資が高額であり、二酸化炭素排出による排出税（炭素税）も高額である。

自己熱改質プロセスでは、原料（燃料）として酸素が必要であり、コスト増の要因と

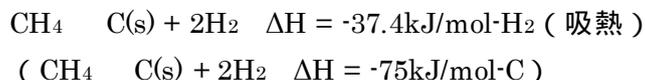
²¹ Jonas, B. et al. Methane Conversion to Syngas for Gas-to-Liquids (GTL): Is Sustainable CO₂ Reuse via Dry Methane Reforming (DMR) Cost Competitive with SMR and ATR Processes?, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 3, p.2100-2111 (2015)

なっている。1トンあたりの液化酸素の価格が\$62より下がれば、コスト高の問題は解決すると考えられる。一方で、メタンの消費量が低く、設備費が少額、かつ排出税が少額、とコスト的に優れている点も多い。

3.2.2 C-H 結合分離（メタン熱分解）

(1) 技術概要

メタンの熱分解反応は、以下の式で表される吸熱反応であり、生成物は水素と固体炭素のみである。



現在、水素は主にメタンの水蒸気改質により製造されているが、水蒸気改質は水素 1 トンの製造あたりおよそ 11.5 トンの CO₂ を排出している。これに対し、メタンの熱分解は CO₂ を発生することなく水素を生成できる方法として注目されている。副生する固体炭素は、カーボンブラックとして産業上の利用価値が高い物質である一方で、その有効活用あるいは安全な処理方法が本技術の課題でもある。

メタン熱分解反応におけるメタンの平衡転化率は高温低圧になるほど高い²²。

メタン熱分解反応の平衡時のメタン転化率および水素ガス濃度について、メタン水蒸気改質と比較したデータを図 20 に示す²³。メタン転化率は全ての温度域で水蒸気改質の方が大きいが、水素濃度については、水蒸気改質では 80% が理論的限界であり、600 以上では熱分解の水素濃度が水蒸気改質を上回る。

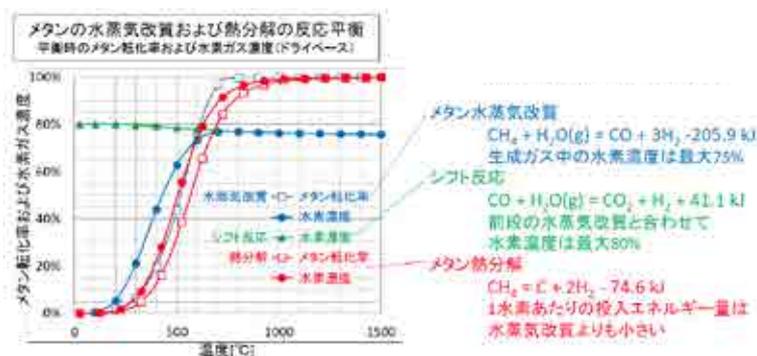


図 20 メタンの水蒸気改質および熱分解の反応平衡

〔(出所) 産業技術総合研究所 齊田様・高木様 ご提供資料〕

メタンは、強固な C-H 結合 (440kJ/mol) により、非常に安定な有機分子のひとつである。メタンの熱分解は、無触媒の場合には 1200 以上の高温を必要とするが、Ni/Al₂O₃、Fe₂O₃、Pd/Al₂O₃、カーボン等の触媒を用いることにより低温でも十分な反応温度を確保

²² CSF Roadmap: Appendix , Review of the Current Status of Solar Thermochemical Fuels Production Technologies, ARENA Project Solar Hybrid Fuels (3-A018) (2016)

²³ 産業技術総合研究所 齊田様・高木様 ご提供資料

することが可能である。

一般に、メタンの触媒的熱分解は、以下のステップで進むと考えられているが、まだ明らかになっていない点も多い²⁴。

1. 触媒分子の活性表面へのメタン分子の化学的吸着(chemisorption)
2. 化学吸着したメタン分子の炭素と水素への分離の進行

触媒としては、鉄系やニッケル系を中心に各種の金属触媒が利用されている。メタンやその他の軽質炭化水素の熱分解を促進する一般的な触媒としては、アルミナ、シリカ - アルミナ、シリカ - マグネシア（反応温度は 800 ~ 1000 °C）や、Ni, Co, Fe, Pt ベースの触媒（反応温度は 500 ~ 1100 °C）、活性炭、カーボンブラック、ナノカーボン、グラファイト等の炭素系触媒（反応温度は 850 ~ 950 °C [注]グラフから読み取り）がある^{25,26}。

(2) 主な技術課題

本反応は、CO₂ を排出することなく水素製造ができる技術として期待が大きいですが、まだ研究段階にあり、技術的課題が多い。

現状の主な技術課題は以下と考えられる^{22,24}。

- ┆ 反応温度の低温化
- ┆ 触媒劣化と再生
- ┆ 効率的な加熱方法
- ┆ 生成する炭素の有効利用

反応温度の低温化

メタン転化率の向上、不純物の生成（PAH 等）抑制、高品質の炭素生成などのためには、高温での反応が必要である。高温環境をつくるため、投入エネルギーが非常に大きい。例えば、反応温度を 500 ~ 600 °C 程度まで低下させることができれば、投入エネルギーの低減だけでなく、反応器等に使用する材料コストも抑えることができる。この点から、本反応プロセスの研究開発課題として最も活発に取り組みられているのが、反応温度を低下させるための触媒開発である。

無触媒の場合には 1200 °C 以上の高温を必要とするが、触媒を用いることにより反応温度を低下させることが可能である。現状では、Ni 系触媒では 500 ~ 700 °C 程度、鉄系触媒では 700 ~ 950 °C 程度、炭素系触媒では 850 ~ 950 °C 程度、Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Ru, Mo, W

²⁴ Zhang, J. Hydrogen production by catalytic methane decomposition: Carbon materials as catalysts or catalyst supports, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(31), p.19755-19775 (2017)

²⁵ Yan, W. et al. Production of CO₂-free hydrogen from methane dissociation: A review. *Environ. Prog. Sustainable Energy*, 33, p.213-219 (2014)

²⁶ Wang, H. Y. et al. Hydrogen Production by Thermocatalytic Methane Decomposition, *Heat Transfer Engineering*, 34(11-12), p.896-903 (2013)

などの各種金属触媒で 700～1000 とできることが報告されている²⁵。

このほか、低温プラズマの利用により反応温度を 850～900 に低下させることができるといふ報告がある。ただし、低温プラズマの使用には相当量の電力を消費する^{27,28}。
注) 後述する米国のネブラスカプロジェクトは熱プラズマを用いたプロセスである。

触媒劣化と再生

触媒上や反応器表面への炭素析出は、触媒の活性低下の原因や反応器の妨害物となりうる。炭素を燃焼あるいは蒸気でガス化して取り除く場合には、触媒により反応温度を低温化させ、エネルギー消費量を減らすことができても、触媒再生作業のために CO₂ を排出することになってしまう。

この課題を解決するための研究開発として、炭素析出による触媒の失活を起こしにくい炭素触媒等の開発が注目されている。

効率的な熱の供給方法

本反応は吸熱反応であり、熱の供給が必要である。

アーク炉を用いて加熱する場合は、電力消費が大きく、したがって CO₂ 排出を増やしてしまうことになる。また、このような加熱においては、リアクタ自体も加熱する必要があるため、多くのエネルギー投入が必要となる。

次項で紹介している SOLHYCARB プロジェクトのように、熱源として、太陽光エネルギーを利用する研究もおこなわれている。

生成した水素の一部を燃焼させることによって、反応に必要な熱を供給した場合は、CO₂ を排出しない。

生成する炭素の分離・有効利用

副生炭素を効率的に分離するという点で、熔融金属を用いたプロセスが開発されている。熔融金属を用いたメタン熱分解では、炭素の溶解度が低いため、固体炭素を分離しやすいという利点がある。また、熔融金属は熱媒体としても効果的である。リアクタ表面への炭素析出の問題もないとされる。

²⁷ Muradov, N. et al. Thermocatalytic decomposition of natural gas over plasma-generated carbon aerosols for sustainable production of hydrogen and carbon, *Applied Catalysis A: General*, 365, p.292-300 (2009)

²⁸ DOE: An Overview of Natural Gas Conversion Technologies for Co-Production of Hydrogen and Value-Added Solid Carbon Products (2017)

溶融金属を用いてのメタン熱分解は、溶融金属床にメタンをバブリングして行われている。カールスルーエ工科大学は、溶融金属（スズ）を用いたメタン熱分解反応について、1175 °Cでのメタン転化率 78%を報告している^{29,30}。スズにはメタン熱分解に対する触媒作用はないことが示されている³¹。カリフォルニア大学は、触媒金属の合金（Ni-Bi合金（27%-Ni、73%-Bi））を溶融金属として用いた場合、1065 °Cでのメタン転化率が95%であったと報告している³²。溶融金属を用いた研究は活発であるが、どのようにフローのプロセスにつなげるか等、まだ課題は多い。

固体炭素は、産業的な価値が非常に高い。触媒の種類や反応温度により、カーボンフィラメントやアモルファスカーボンなどさまざまな種類の炭素が生成することが報告されている²⁵。豪州のHazerは、電池グレードの炭素を製造するとしている。

メタン熱分解反応と生成炭素の関係については、研究実績が多くないため、今後の研究が期待される場所である。

高付加価値の炭素を生成することは、本反応の経済性を高めることに大きく貢献する一方で、可燃性の物質であることから、安全な取扱いおよび処理方法を確立することも課題と認識されている。本反応を水素製造目的で実施した場合には、副生する炭素の量が大量となることにも留意が必要である。

²⁹ Geißler, T. et al. Hydrogen production via methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed, *Chemical Engineering Journal*, 299, p.192-200 (2016)

³⁰ “Crack it! Energy from a Fossil Fuel without carbon di-oxide”, KIT Press Release 139 (2015年11月16日), Stückrad, S. Methane Decarbonisation, IASS Potsdam ホームページ

³¹ Plevan, M. Thermal cracking of methane in a liquid metal bubble column reactor: Experiments and kinetic analysis., *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(25), p.8020-8033 (2015)

³² Upham D. C. Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon., *Science*, 358(6365), p.917-921 (2017)

(3) 関連プロジェクト

メタンの熱分解関連プロジェクトを表 11 にまとめた。Monolith 社および Hazer 社によるプロジェクト（ ）以外は、いずれもすでに終了しているプロジェクトである。

表 11 メタン熱分解関連のプロジェクト

プロジェクト名	研究開発する団体	主な研究開発項目等	目標	予算額	事業期間
Nebraska Project	Monolith (米国)	<ul style="list-style-type: none"> z 天然ガスのプラズマ熱分解によるカーボンブラック製造 z 副生成物である水素は、ネブラスカ電力会社の石炭焚ボイラを置き換えるために使用 	2020 年稼働計画	-	2016 ~
Methane Cracking	Hazer (豪州)	<ul style="list-style-type: none"> ・触媒に安価な鉄鉱石を用いたプロセス。 ・生成炭素の品質は電池グレードを想定。 	2017 年プレパイロットプラント完成	-	2010 ~
GtF&S- Gas to Fluids and Solids	BASF、Linde、ThyssenKrupp (ドイツ)	<ul style="list-style-type: none"> z 天然ガスの熱分解による水素と炭素の製造 z carbon formulation for applications in coke and steel production z 水素と二酸化炭素からの合成ガス製造 	不明	€ 9.2M (BASF フォード)	2013 年 7 月から 3 年間
Combustion of Methane without CO ₂ Emissions	サステナビリティ研究所 (IASS) カールスルーエ工科大学 (ドイツ)	<ul style="list-style-type: none"> z 溶融スズを用いた無触媒プロセス。 	-	不明	2012 ~ 2016
EU-Project SOLHYCARB - Solar Cracking of Methane 太陽光エネルギーを利用した天然ガスの熱分解	ETH (スイス) CNRS, N-GHY, CREED (フランス), DLR (ドイツ), Weizmann (イスラエル), Abengoa Solar (スペイン), Timcal (ベルギー), CERTH (ギリシャ), PSI (スイス)	<ul style="list-style-type: none"> z ソーラーリアクタの設計、モデル化、建設 z ソーラーリアクタの試験、評価 z 生成ガスの分析、水素の精製 z カーボンブラックの特性評価 z スケールアップ 	メタン分解率：80% 水素濃度：75% 水素生成：3 standard m ³ /h 炭素生成：1kg/h 反応温度：1500-2300K	€ 2,329 M	2006 ~ 2010

各プロジェクトについて以下に詳述する。

ネブラスカプロジェクト（米国）

米国の start-up である Monolith Materials によるネブラスカプロジェクトは、カーボンブラック製造のため、天然ガスのプラズマ熱分解プラントを建設している。Mines ParisTech の Fulcheri グループおよび Aker Solutions と提携している。

副生成物である水素は、ネブラスカ電力公社(NPPD: Nebraska Public Power District)の石炭焚ボイラ（125MW）の代替に使われる。2016年に建設開始、2018年に最初の生産（initial production capacity online）、2020年に全稼働の予定である^{33,34}。プロセスの詳細は明らかにされていない。

プラズマ分解プロセスでは、天然ガスをプラズマ反応器に投入して分解する。プラズマ・アークには電力が使用され、分解反応に熱を提供する。プラズマ熱分解の利点は高品質のカーボン・ブラックが製造できること、原料に対して柔軟であること（副生物の混入など）である。過去には、Kvaerner による CB&H プロセス(Kvaerner carbon black and hydrogen process) で、商業プラントが建設され 1999～2004年に稼働していた。天然ガスを原料とした場合、1時間あたり 1000 Nm³ の水素と 270 kg のカーボンブラックを生成したことが報告されており³⁵、技術の蓄積がある分野といえる。

Hazer（豪州）³⁶

Hazer は、2010年に University of Western Australia (UWA)（豪州）からスピンアウトして創立された会社であり、非常に安価な鉄鉱石を触媒に用いたメタンクラッキングによる水素とカーボンの生産の事業化を目的としている。シドニーにデモプラントを有し、スケールアップに向けた検討を続けている。2017年に、プレパイロットプラントが完成している³⁷。プレパイロットプラントは 30 トン H₂/年のレベルとのことである。（ニュース記事情報）

Hazer のメタンクラッキング技術の概要を以下に示す³⁸。安価な鉄鉱石を触媒として用いること、電池グレードの炭素を製造することが特徴である。

・ 触媒：鉄鉱石

・ 反応温度：800 以下

・ メタン転化率：55-65%

・ 副生炭素：Spherical Graphite（電池グレード）

University of Sydney、化学エンジニアリング会社 Kemplant（南アフリカ）、水素製造

³³ Hardman, N. J. The new carbon black and its role in the United States manufacturing renaissance, *Reinforced Plastics*, 61(3), p.145-148 (2017)

³⁴ Monolith 社 ファクトシート（2016年9月）

³⁵ IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage (IPCC, 2005)

³⁶ Grad, P. Making H₂ and Graphite from Methane, Chemical Engineering ホームページ（2016年4月1日）

³⁷ Hazer Group ホームページ

³⁸ Williamson, D. et al. Hazer Group (HZR) Initiation-Cracking the Code, Hazer Group ホームページ（2017年3月2日）

プラントのサプライヤーである Pan American Hydrogen (米国、テキサス) とそれぞれ提携して開発を進めている。

GtF&S- Gas to Fluids and Solids (ドイツ)

ドイツの BASF、Linde、ThyssenKrupp のコンソーシアムは、BMBF の“Technologies for Sustainability and Climate Protection - Chemical Processes and Use of CO₂”の枠組みの中での補助金を受け、GtF&S プロジェクト (Gas to Fluids and Solids) を進めていた^{39,40}。

気体を液体と固体に変換するというプロジェクトであり、メタンと CO₂ を原料に、水素、合成ガス、炭素を作ることを目的としていた。以下に示す 3 つの開発項目のうちのひとつがメタンの熱分解である。

- ・天然ガスの熱分解による水素と炭素の製造
- ・コークスや鉄鋼製造向け炭素の formulation
- ・水素と二酸化炭素からの合成ガス製造 (逆シフト反応による)

メタン熱分解に関する詳細情報は、プロジェクト情報としては見当たらないが、Hazer 社の資料³⁸によると、以下とされている。

- ゝ 触媒：なし
- ゝ 反応温度：1200
- ゝ メタン転化率：-
- ゝ 副生炭素：Amorphous graphite

IASS-KIT プロジェクト^{29,30,41}

The Institute for Advanced Sustainability Studies (サステナビリティ研究所：IASS) と Karlsruhe Institute of Technology (カールスルーエ工科大学：KIT) は、溶融金属を利用したメタン熱分解の研究開発を進めている。

溶融スズを満たしたカラムの下からメタンのバブルを注入すると、バブルが溶融金属の表面に到達したときに分解反応が起こる。

論文および KIT のプレスリリースにおいて以下のデータが公表されている。

- ゝ 触媒：なし (溶融スズ中での反応)
- ゝ 反応温度：1175
- ゝ メタン転化率：78%

³⁹ Technologies for Sustainability and Climate Protection – Chemical Processes and Use of CO₂, Research for Sustainable Development (FONA), Federal Ministry of Education and Research (BMBF) (2015年4月)

⁴⁰ BASF ニュースリリース (2013年7月2日)

⁴¹ “Hydrogen from Methane without CO₂ Emissions”, KIT Press Release No.041 (2013年3月21日)

z 副生炭素：Amorphous graphite

EU-Project SOLHYCARB – Solar Cracking of Methane ⁴²

EU プロジェクト SOLHYCARB は、太陽光エネルギーを利用した天然ガスの熱分解のプロジェクトであり、2006年3月～2010年2月の4年間に実施されていたプロジェクトである。主たる開発内容は以下であった。

- ・ 10kW の直接加熱のトルネード型ソーラーリアクタ、10kWh および 50kWh の非直接加熱の管状リアクタの設計、建設、試験
- ・ キャビティ受熱器に設置した多管式メタンクラッキングリアクタをシミュレーションする Heat-transfer モデルの開発
- ・ 50kWh パイロットリアクタにおいて副生カーボンブラックの特性評価
- ・ 10MWh のソーラーメタンクラッキングプロセスの設計とフローシートの開発

主な結果は以下であった。

- ・ 予定した3つのソーラーリアクタの開発に成功。
- ・ 50kWh リアクタにおいて、1600-1930K で 72-100%のメタン転化率を達成。
- ・ カーボンブラックは、各種用途における商業レベルに到達。
- ・ residence time は PAH 形成を防ぐことができる 100 ms 程度。
- ・ 経済性は、カーボンブラックの価値に高く依存。

C_2H_2 が生成してしまうことによりカーボンの生産量が少ないことが課題であり、パイロットスケールでの生産は、水素が 200g/h(88%)、カーボンブラックが 330g/h(49%)、 C_2H_2 が 340g/h であった ⁴³。

⁴² ETH zürich ホームページ

⁴³ Rodat, S. et al. A pilot-scale solar reactor for the production of hydrogen and carbon black from methane splitting., *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(15): p.7748-7758 (2010)

3.2.3 C-H 結合分離 (メタン部分酸化)

(1) 技術概要

メタンの部分酸化 (Partial Oxidation: POX) は、原料ガスを化学量論量⁴⁴の半分程度の酸素と反応させて酸化反応を中途にとどめ、一段の反応で一酸化炭素と水素に分解 (合成ガスを製造) する技術である。



上式は極めて速い反応であり、また発熱反応でもあるため、反応の進行にエネルギーの投入を必要としないという利点を持つ。

無触媒での部分酸化は、実際には $\text{H}_2/\text{CO} = 1.7 \sim 1.8$ の合成ガスが製造される⁴⁵。Shell 社等により大規模プラントが実用化されているが、1000 以上の反応温度となるために高耐熱の反応器が必要となり、プラントコストが高額となる。

触媒を利用する CPOX (Catalytic Partial Oxidation) では、より低温で反応を行うために、一般的な素材による小型の反応器を設計することができ、また合成ガスの H_2/CO 比が約 2 となるため GTL プロセスにそのまま導入できる、という利点も持つ。

反応メカニズムについては、活発な研究が行われているものの、まだ完全には明らかとなっていない。文献⁴⁶によれば、以下の 2 つのメカニズムが提唱されている。

- ・“direct mechanism” メタンと酸素が触媒表面で反応し、CO と H_2 を生成。
 - ・“combustion-reforming mechanism” メタンと酸素はまず H_2O と CO_2 を生成し、その後、メタンの CO_2 改質あるいは水蒸気改質の反応が起こり、CO と H_2 が生成する。
- また、以下のような副反応も起こる。

- ・ $\text{CH}_4 + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2$
- ・ $2 \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ (Boudouard 反応: 強い触媒作用を持つ金属鉄の共存下で、高温、高 CO 濃度の場合、固体炭素が生成する)

触媒については貴金属系 (Pd, Pt, Rh) で実績があるが、高コストであるため、より安価な Ni 系触媒の研究が進められている。

⁴⁴ 基質 a モルに対する触媒や試薬の必要量が理論的に a モルまたはそれ以上である場合、その量を化学量論量という。

⁴⁵ Wright, H. A. et al. ConocoPhillips GTL Technology: The COPOX™ Process as the SynGas Generator, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 48(2), pp791-792 (2003)

⁴⁶ Al-Sayari, S. A. Recent Developments in the Partial Oxidation of Methane to Syngas, *The Open Catalysis Journal*, 6, p.17-28 (2013)

(2) 主な技術課題

CPOX 反応は、理論通りに進行すれば反応時に CO₂を排出することなく GTL プロセスに適した CO/H₂比の合成ガスの製造が可能で、さらにプラントの小型化を可能とする技術として期待が大きい。また研究段階にあり、技術的課題が多い。

現状の主な技術課題は以下と考えられる。

- ・ 反応温度の低温化
- ・ 析出炭素および触媒の焼結による触媒劣化
- ・ ホットスポットの回避

反応温度の低温化

POX 反応は発熱反応ではあるものの、反応速度上、無触媒の場合は 1000 以上の高温を必要とするが、触媒を利用する CPOX 反応では反応温度を低下させることが可能である。メタン熱分解の場合と同様に、反応温度を 500-600 程度まで低下させることができる。投入エネルギーの低減だけでなく、反応器等に使用する材料コストも抑えることができる。

現状では、Cu/(NiMg)Al 触媒で 750⁴⁷、Rh/CaMnO₃ 触媒で 500 ~ 900⁴⁸、Ni/CeO₂-ZrO₂/ゼオライト触媒で 400 ~ 700⁴⁹、Ba/Bi-Co-Nb-O/Ni フィロ珪酸塩触媒で 650 ~ 750⁵⁰ を達成したとの報告がある。

析出炭素による触媒劣化

触媒上への炭素析出は、触媒の活性低下の大きな原因となる。Duan らは、規則性メソポーラス LaNiO₃ペロブスカイト触媒は、従来よりも少ない炭素堆積量を示したと報告している⁵¹。一方、Kim らは Ni をドーブしたメソ多孔質アルミナ触媒が、炭素析出に対してより強い抵抗性を有すると報告している⁵²。これらはいずれも、触媒金属が高度に分散していることによって炭素の析出を抑制している、としている。

⁴⁷ Kaddeche, D. et al. Partial oxidation of methane on co-precipitated Ni-Mg/Al catalysts modified with copper or iron, *Int J Hydrogen Energy*, 42(22), p.15002-15009 (2017)

⁴⁸ Shafiefarhood, A. et al. Rh-promoted mixed oxides for 'low-temperature' methane partial oxidation in the absence of gaseous oxidants, *J Mater Chem A*, 5, p.11930-11939 (2017)

⁴⁹ Osman, A. I. et al. Enhanced catalytic activity of Ni on η-Al₂O₃ and ZSM-5 on addition of ceria zirconia for the partial oxidation of methane, *Appl Catal B-Environ*, 212, p.68-79 (2017)

⁵⁰ Wang, Z. et al. Low temperature partial oxidation of methane via BaBi_{0.05}Co_{0.8}Nb_{0.15}O_{3-δ}-Ni phyllosilicate catalytic hollow fiber membrane reactor, *Chem Eng J*, 315, p.315-323 (2017)

⁵¹ Duan, Q. et al. Partial oxidation of methane over Ni based catalyst derived from order mesoporous LaNiO₃ perovskite, *Fuel*, 193, p.112-118 (2017)

⁵² Kim, D. et al. Effective suppression of deactivation by utilizing Ni-doped ordered mesoporous alumina-supported catalysts for the production of hydrogen and CO gas mixture from methane, *Int J Hydrogen Energy*, 42(39), p.24744-24756 (2017)

ホットスポットの回避

POX 反応は反応条件が非常にシビアであり、わずかでも至適条件から外れると生成物の選択性の低下および反応器の損傷の原因となるホットスポットが発生する。Kadoらはフォーム状触媒とプレート型反応器を用い、原料の混合ガス流速を適切に制御してホットスポットの発生を回避している⁵³。

その他、高純度の酸素を安価に供給することも、コスト面からは重要な課題である。

(3) 関連プロジェクト

CPOX の商業化に向けた国レベルの研究プロジェクトは、現在のところ確認されていない。

産学共同および民間プロジェクトとしては表 12 に挙げるものがあるが、いずれも商業化には至っていない⁵⁴。

表 12 メタンの部分酸化（直接部分酸化）関連のプロジェクト

プロジェクト名	研究開発する団体	主な研究開発項目	目標、目標値	予算額	事業期間
(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC)「石油・天然ガス開発促進型事業」および「技術ソリューション事業」	千代田化工建設(株)、JOGMEC	(1)メタンと酸素の混合気を安全に扱う反応器設計技術の確立 (2)GTL 連結プロセスのフィージビリティスタディを中心とするプロセス構築・評価 (3)反応器およびパイロットプラントの設計 (4)オペレーション関連技術の検討 (5)反応器の高圧化 (6)D-CPOX の反応特性把握と触媒改良 (7)水素/アンモニア製造を対象とした D-CPOX プロセスの経済性の確認 (8)プレート型反応器の有効性確認、詳細設計	(1)接触部分酸化(CPOX)による新しい改質技術の開発 (2)D-CPOX の優位性の具体化 (3)反応装置の具体化とパイロットプラントテストの準備 (4)原料ガス消費量における優位性(10%減)の明確化 (5)O ₂ 分離装置利用のケースに加え空気利用可能なケースに適用しより低コストのプロセスの開発	-	2003 ~ 2015
-	ConocoPhillips	-	200 バレル/日/系列	-	1997 ~ 2007 (コスト上昇のため中止)

各プロジェクトについて以下に詳述する。

⁵³ Kado, S. et al. WO 2016/152151

⁵⁴ 伊原賢. 天然ガスから液体燃料を製造する(GTL 技術) - GTL とは ~ JAPAN-GTL の開発経緯, (独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構 石油・天然ガス資源情報, p.1-19 (2013)

JOGMEC プロジェクト（日本）

日本では 2003～2015 年度にかけて、千代田化工建設が貴金属系触媒と反応器を開発し、0.1 バレル/日程度の小規模ではあるが 3000 時間程度の安定製造の実績を有している。

同社は、石油天然ガス・金属鉱物資源機構（JOGMEC）、国際石油開発帝石株式会社と共同で開発を行っており、2020 年の商業化を目指している。

ConocoPhillips プロジェクト（米国）

ConocoPhillips 社（米国石油大手）は、COPox™ process により、貴金属（Pt, Rh）系触媒を用いて 200 バレル/日 × 2 系列相当のプラントで合成ガスを安定して製造した実績がある⁴⁵。

2003 年にはカタールにおける 16 万バレル/日 GTL プロジェクトを計画したが、2006 年に撤退を表明、2007 年にはコスト上昇を理由に GTL プロジェクトの推進中止を表明した。

また、これらの他にプロジェクトとしての情報は確認されていないが、Eni 社（イタリア石油大手）は、SCT-CPO（Short Contact Time-Catalytic Partial Oxidation）と呼ぶプロセスの開発を進めている。2011 年には酸素富化空気を用いて、従来技術の 1/100 の大きさの反応器で合成ガスおよび水素を製造する技術を開発し、引き続き純酸素を使用する技術を開発中、とのことである⁵⁵。

⁵⁵ “Eni-in-2011”, Eni 社ホームページ（2011 年）

3.2.4 高温水蒸気電解（固体酸化物型水電解）(HTEL、SOEC)

水電解技術は、実用技術であるアルカリ水電解法と固体高分子型（PEM型）水電解法のほか、固体酸化物型電解セルを用いた高温水蒸気電解が研究されている。

表 13 水電解技術の概要

	実用段階		研究段階
	アルカリ	固体高分子型（PEM）	固体酸化物型（SOEC）
電解質	KOH 溶液	プロトン交換膜	セラミック材料
アノード	ニッケル、ニッケル系合金、鉄、ニッケルコバルト酸化物	酸化イリジウム被覆チタン、イリジウム-ルテニウム-コバルト酸化物等	ランタン-ストロンチウム-マンガン(LSM)系等
カソード	鉄、鉄-希土類、鉄-ニッケル合金等	白金被覆チタン、白金担持カーボン等	ニッケル-イットリウム安定化ジルコニア複合体(Ni/YSZ)等
温度	50 - 80	室温 - 90	700 - 1000
水素の圧力	<30 bar	<165 bar	大気圧
発電ユニットサイズ	3.2MWe	1.5MWe	kWe レベル（研究段階）
水素製造	760 Nm ³ /h	285 Nm ³ /h	~ 1 Nm ³ /h
電流密度	0.2 - 0.6 A/cm ²	1.0 - 2.0 A/cm ²	N/A
エネルギー消費	50 - 78 kWh/kg (4.5 - 7.0 kWh/Nm ³)	50 - 83 kWh/kg (4.5 - 7.5 kWh/Nm ³)	エネルギー：35.1 kWh/kg (3.15 kWh/Nm ³) 熱：11.5 kWh/kg (1.03 kWh/Nm ³)
水素純度	99.5-99.9998%	99.9-99.9999%	N/A
耐用年数（システム）	20年以上	20年（？）	N/A
耐用年数（スタック）	<90,000 時間	<80,000 時間	N/A
設備投資費用	US\$ 850 - 1500/kW	US\$ 1500 - 3800/kW	N/A

以下の資料を参考に作成した。

- ・ Cost assessment of hydrogen production from PV and electrolysis (CSIRO:オーストラリア連邦科学産業研究機構)(21March 2016)
- ・ CO₂フリー水素ワーキンググループ報告書 H29年3月

ここでは、低コストの水素製造法になると期待されている固体酸化物型（SOEC）水電解を取り上げて調査した。

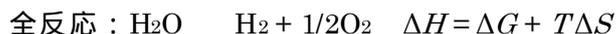
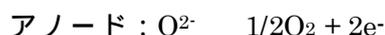
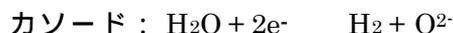
(1) 技術概要

高温水蒸気電解 (High Temperature Steam Electrolysis: HTEL) もしくは固体酸化物型水電解 (Solid Oxide Electrolysis Cells: SOEC) は、固体電解質型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cells: SOFC) の発電原理の逆反応を行うことで、高温状態の水蒸気を電気分解により水素と酸素に分解する技術である⁵⁶。

SOEC では、カソード (水素極) に送り込まれた水蒸気が電子を受け取って還元反応が進み、水素ガスと酸素イオンが生成する。酸素イオンは電解質中をアノード (酸素極) へ向かって移動する。アノードでは酸素イオンが電子を奪われ (酸化)、酸素ガスが生成する。これらの反応が逆方向へ進むと SOFC の発電反応となる。SOEC の基本的な構造や材料は SOFC と同じであることから⁵⁷、SOEC の開発はこれまでの SOFC 開発で培われてきた材料に基づいて行われている⁵⁸。

水の電解による水素の製造は、アルカリ電解質を使った電解槽で古くから行われてきているが、1970 年代に入ると、イオン交換膜を使った固体高分子型燃料電池の開発に伴い、このイオン交換膜を適用した水電解法の開発が始まった。これらの方式に比べて SOEC での水電解では、熱力学的に投入電力の低減が可能となることから、低コストの水素製造法になると期待されて研究開発が進められてきている。1980 年代ころから Dornier 社や Westinghouse 社などが、YSZ (イットリア安定化ジルコニア) や CSZ (セリア安定化ジルコニア) などを電解質としたセルで研究開発を行ってきており、日本では 2000 年代に入ってから東芝や九州大学での研究開発が始まっている⁵⁹。セルの形状も SOFC と同様、平板型とチューブ型の方式が検討されており、前者ではセル集積度が高く、後者ではガスシール性が高いという利点がある。

水電解に必要なエネルギーは次のように表すことができる。



ここで ΔH はエンタルピー変化 (全反応熱) で、水電解では吸熱反応となる。また、 ΔG はギブズエネルギー変化、 $T\Delta S$ はエントロピー変化に伴うエネルギー変化である。これらのエネルギーの温度依存性を表したものが図 21 となる。

⁵⁶ 渡邊久夫ら. 再生可能エネルギーを活用する水素電力貯蔵システム, 東芝レビュー, vol.68, No.7, p.35-38 (2013)

⁵⁷ Laguna-Bercero, M. A. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review, *Journal of Power Sources*, vol.203, p.4-16 (2012)

⁵⁸ Mocoteguy, P. et al. A review and comprehensive analysis of degradation mechanisms of solid oxide electrolysis cells, *International journal of hydrogen energy*, vol.38, p.15887-15902 (2013)

⁵⁹ 笠井重夫ら. 高温水蒸気電解による原子力水素製造の研究, 日本原子力学会和文論文集, 8(2), p.122-141 (2009)

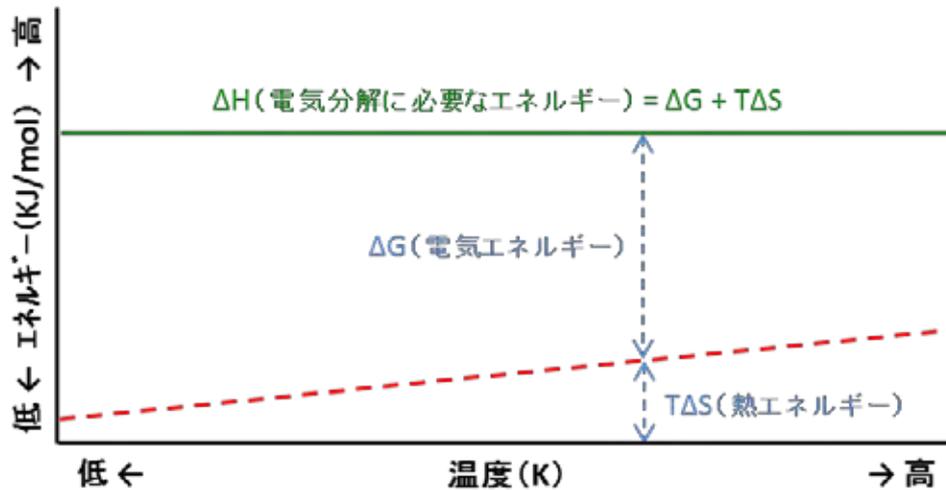


図 21 水電解に必要なエネルギーの温度依存性

[特開平 06-093481 等を参考に東レリサーチセンター作成]

液体の水が気体となった後の温度域では、水電解に必要な全エネルギー (ΔH) は大きく変化しないが、電気エネルギーとして投入する必要がある ΔG 分のエネルギーは温度の上昇とともに減少していく。熱エネルギーとして投入する必要がある $T\Delta S$ 分のエネルギー分を外部から十分に供給が可能な条件下であれば、高温になるほど SOEC で使われる電気エネルギーコストは減少する⁵⁷。

そこで、SOEC に必要な熱エネルギーをどの様に供給するかが課題となる。実際に水電解を行うと、セルには内部抵抗があるため、電流密度の増加に伴いオーム損による発熱がおこる。この発熱によって無負荷状態の温度と等しくなる条件 (熱中立点) で運転することが可能となるが⁶⁰、外部から熱エネルギーを投入することで投入電圧の損失分を減らすことができる。SOFC と組み合わせたシステムを作ること、発電時の排熱を蓄熱装置に貯蔵し、SOEC での電解時にこの貯蔵熱を利用するという方法が検討されている⁵⁶。

電極材料や電解質の種類によって、システム全体の熱バランスが適切となる条件が変わってくるため、各種構成材料の特性を見極めながらシステム設計をする必要がある。また、エネルギー効率を上げるための材料開発も必要となる。

⁶⁰ 松永健太郎ら. 固体酸化物形電解セルを用いた水素製造システム及び電力貯蔵システム, 東芝レビュー, 71(5), p.41-45 (2016)

(2) 主な技術課題

SOECの技術課題はSOFCと共通であり^{57,58}、セル性能の向上、耐久性の向上、コストの低減、の3項目に大きく分けられる。これらは単独で解決されるわけではなく、それぞれがお互いに影響しあう。

SOECにおける最大の目標は水素製造コストの低減であり、水素社会実現に向けての重要な目標である。例えばDOEでは2020年に $< \$2/\text{kg}\cdot\text{H}_2$ ($\$0.18/\text{Nm}^3\cdot\text{H}_2$)という目標値を立てている^{61,注}。これを達成するために、SOECの技術開発課題が設定されることとなる。

セル性能の向上

水素製造量を増やすには、単純に高電流密度すなわち高電圧の条件下でセル(スタック)を運転することとなる。この時に必要な過電圧を下げることで全体のエネルギー効率向上にも影響する。そのため、できるだけ高電流密度でかつ低電圧での電解が共通する目標となる。

電極の活性化過電圧に関しては両極とも重要であるが、特にカソードでの低減が課題となる。一般的にNi/YSZ系が使用されているが、Niが水蒸気によってNiOやNi(OH)₂等へと酸化され、高温の運転条件下ではそれらが蒸発して電極中のYSZ上に析出し、電極層の緻密化が進んで劣化していくという問題がある。後述(表14)のプロジェクトではNiにFeを添加したり、Sm添加CeO₂(SDC)などの酸素イオン伝導体をカソードに混合したりして過電圧を下げる試みが行われている。プロジェクトではNi酸化物を最初に電極層へ仕込み、その後Niに還元する工程で電極層内に適度な細孔を作って物質移動抵抗を下げる取り組みをしている。プロジェクトでは、Ni凝集を抑制できる安定な酸化物を分散させた電極の開発を目指している。プロジェクトでは、Ni系サーメット材料の開発を目指している。以上から、カソードについては、Ni系を中心としてさらに高性能化を図るための材料開発や、電極構造の最適化がボトルネック技術となる。

アノードについてはLa-Sr-Mn(LSM)系が一般的に使われているが、さらなる性能向上のため、プロジェクトではナノ構造酸素電極が、プロジェクトではペロブスカイト型材料の探索が検討されている。プロジェクトでは発生する酸素の拡散抵抗を低減するため、ハニカム型構造の電極を検討している。初期性能も含め、次に記述する耐久性向上に対応するための技術(材料探索、電極構造改良)がボトルネックとなるであろう。

電解質層については、運転温度の低温化を目指すほどイオン伝導度の向上が課題となる。現状では電解質層の材料としては、ジルコニア(ZrO₂)をベースとして、イットリア(Y₂O₃)、CaO、MgOなどをドーパントとして加えられたものが使われている。プロジェクトではScをドーブしてイオン伝導度を上げる取り組みをしているが、コスト面

⁶¹ DOE Hydrogen and Fuel Cells Program: 2016 Annual Progress Report

注) 運搬・圧縮・貯蔵・補給などにかかるコストを除いて $\$2/\text{kg}$ が最終目標、運搬・圧縮・貯蔵・補給を含めると、 $\$4/\text{kg}$ ($\$0.36/\text{Nm}^3$)となる。

で懸念がある。

耐久性やコストの点も含めて、高いイオン伝導性材料の開発がボトルネックとなる。

最後にセル製造技術に関し、特にプロジェクト はマクロな規則構造(ハニカム構造)を目指しており、セル製造技術がボトルネック技術の一つになるであろう。

耐久性向上

前項 で記述したように、材料の選択がまずボトルネックとなる。また、電解質層からアノード(酸素極)が剥離するという問題や、アノードの LSM 成分が YSZ 中へ拡散したり、逆に YSZ 中の Zr がアノードへ拡散したりするなどの現象が観察されている。剥離機構の解明と、それを抑制する材料の開発や電極構造の改良(中間層の挿入など)が課題となる。

長期運転ではセルのシールの課題がある。カソードでは、セルのシール材に使われる SiO₂ などのガラス材料などが不純物として YSZ の粒界に入り込み、短期的には電極の不働態化(一時的な活性低下で、再活性化は可能)や、長期的な不可逆的劣化などが見られている。カソードに限らず、セルのシール技術については現在もまだ課題が多く、耐久性の向上についてのボトルネック技術の一つとなる。プロジェクト では、加圧水素の輸送を考慮したロバストなシール技術が検討課題に挙げられている。

セル特性や耐久性に影響する変数としては、電流密度や電圧以外に、運転温度、水蒸気の濃度・利用率・流量などが関係してくる。プロジェクト では、これらの劣化影響因子の明確化を課題として挙げている。

コストの低減

先に述べたように SOEC の最大の特徴は、外部から熱エネルギーを投入することで電解に投入する電気エネルギーを減らせることであり、これは水素製造コスト低減につながる。

システム全体のエネルギー効率向上のために、どのような外部熱源を利用するのかは電解効率の向上にとって重要な課題である。プロジェクト では、SOFC と SOEC を組み合わせたシステムの検討が行われており、その時の排熱を貯蔵するための蓄熱材が検討されている⁵⁶。

プロジェクト では、スタックとシステムのモデルを作ってシミュレーションし、ホットモジュールの設計に生かしている。プロジェクト では、システム運転変数の最適化のために電解特性マップを開発し、これに基づき全体システムの配置と運転条件変数の開発を進めつつある。プロジェクト では、電気エネルギーに視点を置いて再生可能エネルギーと連携した時の経済性について研究を進めている。

セル特性の向上が水素製造コスト低減に有効であることはもちろん、電解エネルギー効率を上げるためにシステム全体として熱エネルギーをどの様にマネジメントするかが課題となるであろう。

(3) 関連プロジェクト

国内および国外の SOEC 関連プロジェクトの概要をまとめたものを表 14 に示す。

表 14 国内・国外における SOEC 関連プロジェクト一覧

プロジェクト名	研究開発する団体	主な研究開発項目	目標、目標値	予算額	事業期間
NEDO 水素利用等先導研究開発事業/高効率水素製造技術の研究 「高温水蒸気電解システムの研究」	株式会社東芝、大同大学（再委託）	(1)セル/スタックの技術開発 (2)水素製造システムの開発 (3)電力貯蔵システムの開発	(1)0.5A/cm ² @1.3Vで2000h以上の運転、電圧上昇率0.5%/1000h以下 (2)水素製造原単位4kWh/Nm ³ 以下 (3)SOFC-蓄熱-SOEC連結システムの設計、運転制御設計	(他1件のプロジェクトを含めた合計) 2013:2.76億円 2014:3.08億円 2015:3.21億円 (以降不明)	2014年4月～2018年2月
NEDO 固体酸化物形燃料電池等実用化推進技術開発/ 次世代技術開発 「可逆動作可能な固体酸化物型燃料電池による低コスト水素製造および高効率発電を利用した電力貯蔵」 ⁶²	九州大学	(1) SOEC 電極・電解質の研究開発 (2)電解質の湿式法による薄膜化 (3)鉄微粒子作製プロセスの研究開発	(1)200mA/cm ² @0.5V(500) (2)円筒セルの作製と動作確認 (3)水素供給・吸蔵速度110mmol-H ₂ /kg-Fe/min	91百万円 (総額)	2013年9月～2018年2月
DOE (USA) Solid Oxide Based Electrolysis and Stack Technology with Ultra-High Electrolysis Current Density and Efficiency	Fuel Cell Energy (Subcontractor: Versa Power Systems, Ltd.)	(1)高電流密度での運転 (2)1.6Vの上限電圧での高効率運転	(1)3A/cm ² 以上、運転時間1000h達成 (2)効率78%(LHV換算)	\$1,254,552 (総額)	2015年7月～2017年12月

⁶² 本研究は電力貯蔵が目的であり、水素製造を目的としたものではない。

プロジェクト名	研究開発する団体	主な研究開発項目	目標、目標値	予算額	事業期間
EU Horizon2020 funding (EU) , BALANCE	VTT TECHNICAL RESEARCH CENTRE OF FINLAND OY DTU (TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK) CEA (FRENCH ALTERNATIVE ENERGIES AND ATOMIC ENERGY COMMISSION) ENEA (ITALIAN NATIONAL AGENCY FOR NEW TECHNOLOGIES, ENERGY AND SUSTAINABLE ECONOMIC DEVELOPMENT) UNIVERSITY OF BIRMINGHAM DELFT UNIVERSITY OF TECHNOLOGY EPFL (ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE) INSTITUTE OF POWER ENGINEERING	(1)欧州における Reversible Solid Oxide Cells(ReSOC)技術に関する課題の集積 (2)次世代型固体酸化物セルの開発 (3)既存 SOFC または可逆 SOE スタック設計の最適化 (4)プロトタイプシステムでの ReSOC のコンセプトと特性の検証	(1)N/A (2)0.2 cm ² @700 、劣化率 < 0.5%/1000h@700 +1.25A/cm ² (SOE モード) (3)セル - スタック間の特性低下が 20%以下、SOE モードで劣化率 2%/1000h 以下 (4)SOFC モードで効率 50%、マルチ kW スケールでの電解で効率 90%、2500h の運転実証	€2.5M (総額)	2016 年 12 月 ~ 3 年間

プロジェクト名	研究開発する団体	主な研究開発項目	目標、目標値	予算額	事業期間
EU Horizon2020 funding (EU) Development of new electrode materials and understanding of degradation mechanisms on Solid Oxide High Temperature Electrolysis Cells, SElyS0s	Foundation for Research and Technology Hellas, (FORTH), Greece, (Coordinator) Centre for Research & Technology Hellas, (CERTH), Greece Forschungszentrum Juelich GmbH, (Juelich), Germany Vysoka Skola Chemicko-Technologica V Praze, (VSCHT), Czech Republic Centre National de la Reserche Scientifique, (CNRS), France Prototech AS (CMR Prototech), Norway PyroGenesis SA (PyroGenesis SA), Greece	(1)高効率なカソード (H ₂ O 電極) とアノード (空気/酸素電極) の開発 (2)SOEC 両極の劣化のメカニズムとプロセスの解明 (3)SOEC 劣化に対する解決策と代替品提示	(1)Ni 系サーメットの改良、代替ペロブスカイト型材料の開発 (2)単セルで 3000h 運転、ショートスタックで 3000h 運転 (3)性能・寿命を向上し、コスト競争力がある商用化可能な SOEC の開発支援	€2,939,655 (総額)	2015年11月～4年間
ANR (The French National Research Agency) Electrodes / electrolyte interfaces optimization for the durability of Solid Oxide Electrolysis Cells, DJANGO	CEA (CEA Grenoble) CTI (Céramiques Techniques et Industrielles SAS) ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux)	(1)劣化率の改善 (2)電極の組成と微細構造の最適化 (3)Ln ₂ NiO ₄ 系の酸素極の開発と評価 (4)セルのスケールアップ	(1)1%/1000h (2)運転温度 800 (3)理想的電極を開発・試験しモデリングの結果を検証 (4)セルサイズ 100cm ²	€655,901 (総額)	2014年～42ヶ月

各プロジェクトについての詳細（これまでの進捗等）を以下に記載する。

NEDO 水素利用等先導研究開発事業/高効率水素製造技術の研究

「高温水蒸気電解システムの研究」東芝、大同大学（再委託）⁶³

(1)セル/スタックの技術開発

2016 年度～2017 年度では、セル・スタックの耐久性向上に開発の重点を置く。特に2016 年度は、電解運転条件の影響を評価しながら、材料レベルでのセル劣化影響因子の抽出を行った。1000 時間ほどの運転を行った結果、酸素極層での Co の局在化、水素極層での Ni 粒子の形態変化などの挙動を把握した。最終的に目標劣化率の達成を目指す。

(2)水素製造システムの開発

マルチスタック試験では、フルスタック 8 台で運転試験を行い、電解電流変動に対する水素生成速度、温度、圧力の応答を評価した。検証機（10Nm³/h 級）の系統構成や機器使用を検討し、ヒートマスバランス図を作成した。水素製造原単位 4.88kWh/Nm³の見通しを得た。

(3)電力貯蔵システムの開発

高温蓄熱装置を用いるシステムを解析し、電力貯蔵効率の向上効果を確認した。また、相変化型蓄熱材を選定し、容器の試作、輻射率・伝熱特性の評価を行い、特性は問題の無いレベルであることを確認した。

NEDO 固体酸化物形燃料電池等実用化推進技術開発 / 次世代技術開発

「可逆動作可能な固体酸化物型燃料電池による低コスト水素製造および高効率発電を利用した電力貯蔵」九州大学⁶⁴

(1)SORC (Solid Oxide Reversible Cell) 電極・電解質の研究開発

高効率で、可逆動作可能な低温作動型 SOFC を開発し、Fe の酸化還元と組み合わせることで、2 次電池のように作動する新しい概念の金属 - 空気電池の開発が目標である。燃料極の材質として、NiO-10wt% CMF (Ce, Mn, Fe) , Ni-Fe(9:1)酸化物の性能が優れていた。

(2)電解質の湿式法による薄膜化

低温でも優れた効率での電解と発電の達成を目的に、LSGM (La-Sr-Ga-Mg) を電解質としたセルの作成を行い、SOFC/SOEC の特性を検討した。Ni 極との間に Ti-CMF 層を挿入することで Ni の拡散が抑制され、600 である程度の特性が得られた。500 での特性改善が課題となる。

⁶³ NEDO 平成 29 年度成果報告会 発表 No.H203, 「水素利用等先導研究開発事業」中間評価報告書（案）概要（2015）

⁶⁴ NEDO 平成 29 年度成果報告会 発表 No.F202, NEDO 平成 28 年度成果報告会 発表 No.F202, 平成 27 年度成果報告会 要旨集 No.F2-3-1

(3)鉄微粒子作製プロセスの研究開発

鉄微粒子は SORC と組み合わせた時に、SORC への水素/水蒸気の供給を行う。低温作動に対して十分な酸化・還元特性と可逆性の達成が要求される。これまで CMF を添加した Fe で評価を行い、低温でも酸化を行うことができ、繰り返し特性も良好であった。

DOE (USA) Solid Oxide Based Electrolysis and Stack Technology with Ultra-High Electrolysis Current Density and Efficiency, Fuel Cell Energy, (Subcontractor: Versa Power Systems, Ltd.)⁶⁵

開発した新しいセルデザイン (HiPoD) により、単セルにて 3 A/cm^2 の高電流密度運転で、1000 h 以上の安定した運転下で劣化率 $1.8\%/1000\text{ h}$ (目標値 $<4\%/1000\text{ h}$) を達成した。さらに 6 A/cm^2 での単セル運転で、 78% (LHV 換算) の運転効率を達成した。

フルサイズのスタックデザインでは、ショートスタックによる 2 A/cm^2 で 1000 h 以上の安定した運転を実証した。ホットモジュールと統合したフルサイズスタックシステムが完成し、今後 250 g/h ($2.78\text{ Nm}^3/\text{h}$) の水素製造量 (2 A/cm^2 以上) にて 1000 h の安定運転を実証する試験に入る。

DOE (USA) Modular SOEC System for Efficient H₂ Production at High Current Density Fuel Cell Energy, Partner : Versa Power Systems, National Energy Technology Laboratory⁶⁶

スタック及びシステムの望ましい運転条件を確立し、劣化率を抑制するために単セル試験を行った。検討した条件は、運転電圧/電流密度、水素/水蒸気回収、運転圧力、運転温度、水蒸気利用率、である。スタック開発では、目標のフルサイズスタックは 350 セル (高さ 44 cm、体積 10 L) で、水素製造能力は、 38 kg/日 @ 1.5 A/cm^2 である。試験は、サブスケール (20 セル、水素製造量 $2\sim 5\text{ kg/日}$ ($0.18\sim 0.45\text{ kg/日}$)) のスタックで行った。

これまでの結果として、運転温度 750 、 1 A/cm^2 の条件で 2300 h 以上運転して劣化率 $1.3\%/1000\text{ h}$ 、 2 A/cm^2 で 2400 h 以上運転して劣化率 $3.5\%/1000\text{ h}$ を達成した。

⁶⁵ 2017 DOE Hydrogen and Fuel Cell Program Review, Project ID: PD124

⁶⁶ 2017 DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Review, Project ID# TV041

DOE (USA) Multi-Scale Ordered Cell Structure for Cost Effective Production of Hydrogen by HTWS

Ceramatec, Inc., Partners : PARC (Palo Alto Research Center) , GAIA (Gaia Energy Research Institute) ⁶⁷

DOE が掲げる水素製造コスト \$2/kg (\$0.18/Nm³) が最終目標である (運搬・圧縮・貯蔵・補給などにかかるコストは除く) 。この目標に対し電解運転の効率を上げる必要があり、このプロジェクトではセルがハニカム構造を取っていることが特徴である。また電解質の伝導性向上のためにスカンジウムを使っていることも特徴であるが、コスト面での懸念がある。セル製造法として、テープキャスト・ラミネーションや 3D 印刷などを検討する。2017 年度内にセルサイズをスケールアップし、ガスシール性の向上に取り組む。

2018 年度にはショートスタックの運転で 0.4 cm² を目指し、2019 年度にはスタックでの水素製造量 1 kg/日 を目標とする。

EU Horizon2020 funding(EU) BALANCE

VTI TECHNICAL RESEARCH CENTRE OF FINLAND OY 他 全 8 機関 ⁶⁸

(1) 欧州における Reversible Solid Oxide Cells (ReSOC) 技術に関する課題の集積

国家的研究努力が断片的に行われているために、次世代の燃料電池および水素技術の開発と展開が妨げられている。このプロジェクトにより、ReSOC 技術の多様な観点での国家活動を特定・定量・分析し、これにより欧州の研究課題を集積し、相乗効果を得て技術のブレークスルーを生み出す。

(2) 次世代型固体酸化物セルの開発

代替燃料極材料とナノ構造酸素極を最適化・統合し、次世代酸化物型電池を開発する。電解モードでは、より低い温度 (700) での低比抵抗 (0.2 cm²) の達成を目的とする。さらに、1.25A/cm² での運転で 0.5%/1000h 以下の劣化率を目標とする。

(3) 既存 SOFC または SOE の可逆運転用スタック設計の最適化

コスト低減のために、インターコネクターに低コストなフェライト系ステンレス鋼の適用を検討し、耐久性評価を行う。セルとスタックでの間の比較で特性低下が 20% 以下、SOE モードで劣化率 2%/1000h 以下を目標とする。

⁶⁷ 2017 Annual Merit Review Proceedings, Project ID: PD144
2017 Annual Merit Review and Peer Evaluation Report

⁶⁸ BALANCE プロジェクト ホームページ

(4)プロトタイプシステムでの ReSOC のコンセプトと特性の検証

SOFC モードで効率 50%、マルチ kW スケールでの電解で効率 90%を目標値とする。運転の可逆性と柔軟性について、2500h の運転実証を行う予定としている。

なお、このプロジェクトに先行して行われた SOCTESQA(Solid Oxide Cell and Stack Testing, Safety and Quality Assurance) プロジェクトは (2014 年 5 月 ~ 2017 年 4 月、補助金額 : 約€1.6M)、SOFC 及び SOEC を評価するための試験手順を確立するという目的で実施された。ここで確立された評価法が、この BALANCE プロジェクトで利用されていることを付記しておく。

EU Horizon2020 funding(EU) Development of new electrode materials and understanding of degradation mechanisms on Solid Oxide High Temperature Electrolysis Cells.

SElySOs

Foundation for Research and Technology Hellas, (FORTH) 他 全 7 機関⁶⁹

現状の SOEC 技術は成熟しておらず、性能および耐久性は最も取り組むべき課題となっている。現在の Ni/YSZ カソード及び LSM アノードでは、水電解時で劣化率が 2~5%/1000h、H₂O/CO₂ 共電解時はさらに大きな劣化率となっている。SElySOs プロジェクトでは 4 年間の機会を利用し、劣化を最小限に抑え、主に水電解時 (H₂O/CO₂ 共電解時においてもある程度は) の性能と耐久性の向上に焦点を当てる。具体的には(1)最先端 Ni 系サーメットの改良、(2)代替ペロブスカイト型材料、について調査を行い、(3)酸素極の調査を通じたより効率的な新しい酸素極の検討・提案が実施される。これらにより、標準化された条件下で単セルにより少なくとも 3000h の運転を行う。さらにショートスタックの開発を行い、少なくとも 2000h の運転を行う。

ANR (The French National Research Agency) Electrodes / electrolyte interfaces optimization for the durability of Solid Oxide Electrolysis Cells, DJANGO

CEA (CEA Grenoble)他 全 3 機関⁷⁰

高温水蒸気電解は高効率で有望な技術であるが、目標の劣化率 1%/1000h に対して現状は 2 もしくは 3%/1000h の劣化率である。当プロジェクトは、まず耐久性の改善に焦点を当てる。最適化された電極組成と微細構造を持った電気化学セルを作製し試験する。プロジェクトパートナーの ICMCB によって開発された Ln₂NiO₄系酸素極が評価される。パートナーの CTI はスケールアップした電極 (100 cm²) を作製する。

⁶⁹ SElySOs ホームページ、

Funded Projects under Horizon 2020, Secure, clean and efficient energy, Fuel Cells and Hydrogen Calls 2014, FCH 2 JU, institutional PPP

⁷⁰ The French National Research Agency ホームページ

3.3 革新技术の研究開発動向調査

3.3.1 CO₂を原料としたエタノール合成

(1) 技術の概要

エタノールは、化学産業にとって重要な化学品に変換が可能である。そこで、CO₂原料からエタノールを合成する技術を取り上げた。

CO₂は熱力学的に安定な物質である。反応しにくい物質ではないが、エネルギーを必要とするなど、CO₂から直接エタノールを合成する技術は、まだ研究段階である。CO₂からのエタノール合成には効率的な触媒開発と反応システム開発が必要である。

(2) CO₂原料によるエタノール合成のメリット

CO₂削減を目的としたエタノール生成技術としては、バイオエタノールがある。バイオマス原料からのバイオエタノール合成は、一時期カーボンニュートラルとして扱われた⁷¹こともあって脚光を浴び、研究開発が活発化したが、一方で食糧との競合が問題となった。そのため、非可食原料からの研究も行われているが、エネルギー収支が合うプロセスの開発や、供給の安定性などが課題となっている。また、バイオマスは原料の植生により、バイオエタノール製造の地域が限られている。

一方、CO₂を原料としたエタノール製造は、地域に依存せずに実施できる可能性がある。

(3) CO₂を還元させる環境に関する課題

エタノールを合成する環境として、液相、気相、超臨界が考えられるが、それぞれ以下の課題を有している。

液相反応

Y 温度に制限がある。熱的な化学反応では反応速度の面で不利となる（電気化学反応が主となる）

Y CO₂は水に難溶性

Y CO₂還元に大量の電力が必要

気相反応

Y 高温条件が必要となる

超臨界

Y 反応容器が高圧

エタノールとCO生成の平衡化率から、エタノール生成には、高圧・低温が有利となる⁷²。

⁷¹ CO₂削減効果はあるが、LCAの観点からは、カーボンニュートラルではないと評価されている。

⁷² 室井高城. 触媒からみるメタン戦略・二酸化炭素戦略, シーエムシー・リサーチ, p.157(2017)

(4) 各触媒の研究概要

CO₂ を原料にエタノール生成に関する研究として、現在は、各種触媒の研究が行われている。以下に触媒研究の概要を記載する。

Fe 触媒

Fe ベースの触媒(Fe :Cu :Al : K)と Cu ベースの触媒(Cu : Zn : Al : K)を 1:2 で混合し 330 で反応させた結果、CO₂ 転化率 31.1%、エタノール空時収率 574g l⁻¹ h⁻¹ が得られている⁷³。(乾ら, 京都大学 工)

Fe-K と Cu-Zn を組合せた複合酸化物では、CO₂/H₂=1/3, (反応温度 300 , 圧力 7.2 Mpa)で、CO₂ 転化率 44.4%、エタノール選択率 19.5%、エタノール収率 8.6%である。Fe に対する Cu の割合、K の割合で生成物が決まる⁷⁴。(工業技術院 (現在 : 産業技術総合研究所))

フェントン反応を用いて CO₂ を有機物に還元する。大気圧・大気温度で反応が可能である。H₂O₂ および Fe(II)塩を反復添加し、エタノール/メタノール/ギ酸/酢酸を生成させた。H₂O₂ と Fe(II)のモル比が 1 または 2 の場合、・OH の生成が促進された⁷⁵。(Yamagishi ら, 早稲田大学)

- CO₂ + H[·] + H⁺ → HCOOH
- HCOOH + H[·] + H⁺ → CH₂O + H₂O
- CH₂O + H[·] + H⁺ → CH₃OH
- CO₂ + CH₃[·] + H⁺ → CH₃COOH
- CH₃COOH + H[·] + H⁺ → CH₃CHO + H₂O
- CH₃CHO + H[·] + H⁺ → C₂H₅OH

Cu 触媒

アルコール合成機能をもつ Fe 基触媒とメタノール合成機能を有する Cu 基触媒を混合し、エタノール合成を試みた報告がある。Fe 基触媒と Cu 基触媒の混合物に Pa-Ga を添加した時、エタノールの空時収率は 476 gl⁻¹ h⁻¹ となった。CO₂ 変換率は 54.5% となった⁷⁶。(乾 智行ら, 京都大学 工)

⁷³ Inui, T. et al. Highly effective synthesis of ethanol by CO₂-hydrogenation on well balanced multi-functional FT-type composite catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 186, p.395-406 (1999)

⁷⁴ 特許 2685130 号 エタノールの製造方法

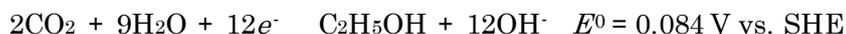
⁷⁵ Yamagishi, F. et al. Fundamental Study on the Reduction of Carbon Dioxide to Methanol/Ethanol Using a Cyclic Fenton Reaction, *環境資源工学*, 60(1), p.22-27 (2013)

⁷⁶ a) Inui, T. Highly effective conversion of carbon dioxide to the valuable compounds, *Greenhouse Gas Control Technol.*, p.331-336 (1999)

b) Inui, T. et al. Highly effective synthesis of ethanol by CO₂-hydrogenation on well balanced multi-functional FT-type composite catalysts, *Appl. Catal. A*, 186(1-2), p.395-406 (1999)

Cu ベースの触媒 K/Cu-Zn に Fe を加えてアルコール合成を行った。Fe を加えたことで結果的に BET 表面積が増加した。CuZnFe_{0.5}K_{0.15} で C₂+OH の生成が多くなった⁷⁷。(Chen ら, Chinese Academy of Sciences)

Cu ナノ粒子を窒素ドーブした carbon nanospike に担持し、電気化学的に CO₂ からエタノールを合成した⁷⁸。(Yang Song ら, Oak Ridge National Laboratory)



この carbon nanospike は 50 ~ 80nm の長さ、カール状で ~ 2nm の先端、グラフェン様のものである。窒素近傍の炭素が正に分極し、銅と近接し活性点として機能する。ファラデー効率は 63 ± 7.1 (1.2 V vs RHE の時)であった。エタノール選択率は 84%である。

表 15 carbon nanospike による CO₂ からの合成 ファラデー効率⁷⁸

V vs RHE	CO	CH ₄	Ethanol	H ₂
-1.2	5.2 ± 6.1	6.8 ± 4.1	63 ± 7.1	13 ± 5.2

Cu-Pd 合金触媒を用いてエタノール合成した結果、触媒の相分離構造の時、高効率となった(約 15%)。Cu ナノ粒子による触媒と同じ傾向である。C₂ 化合物の生成において、Cu は CO の二量化活性サイトである⁷⁹。(Ma, 貞清ら, 九州大学)

整然と並んだ Pd-Cu ナノ粒子を用いて、エタノールを生成した。92.0%の高い選択性が得られた⁸⁰。(Shuxing Bai ら, Soochow University, 台湾)

(Cu,M) (O, S): M=Ni, Sn, Co で、CO₂ からエタノール合成した⁸¹。アニオン空孔 12.1%の時、エタノール収率が最高だった。人工光合成で、常温、常圧で実施した。(Xiaoyun Chen ら, National Taiwan University of Science and Technology)

⁷⁷ a) Guo, H. J. et al., Roles Investigation of Promoters in K/Cu-Zn Catalyst and Higher Alcohols Synthesis from CO₂ Hydrogenation over a Novel Two-Stage Bed Catalyst Combination System, *Catal. Lett.*, 145, p.620-630 (2015)

b) Li, S. G. et al. Effect of Iron Promoter on Structure and Performance of K/Cu-Zn Catalyst for Higher Alcohols Synthesis from CO₂ Hydrogenation, *Catal. Lett.*, 143, p.345-355 (2013)

⁷⁸ Song, Y. et al. High-Selectivity Electrochemical Conversion of CO₂ to Ethanol using a Copper Nanoparticle/N-Doped Graphene Electrode, *ChemistrySelect*, 1, p.6055-6061 (2016)

⁷⁹ Ma, S. et al. Electroreduction of Carbon Dioxide to Hydrocarbons Using Bimetallic Cu-Pd Catalysts with Different Mixing Patterns, *Journal of the American Chemical Society*, 139(1), p.47-50 (2017)

⁸⁰ Bai, S. et al. Highly Active and Selective Hydrogenation of CO₂ to Ethanol by Ordered Pd-Cu Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, p.6827-6830 (2017)

⁸¹ Xiaoyun Chen et al, Formation in Ethanol from CO₂ over (Cu,M)(O,S) Catalysts with M = Ni, Sn, and Co, *SCIENTIFIC REPORTS*, 7, p.10094 (2017)

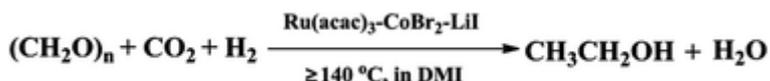
Mo 触媒

MoS₂ ベースの触媒は、Dow Chemical Company と Union Carbide Corporation により開発され、CO から C₂+OH の生成が行われた⁸²。これにアルカリにより促進させた触媒で CO₂ から直接アルコール生成の研究が行われている。しかし、C₂+OH の選択性は 6%以下である。

Ru/Co 触媒

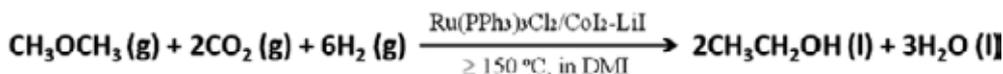
トリ-n-ブチルホスフィンオキไซด์を添加した Ru₃(CO)₁₂ に Co/Ru=3 の割合で Co を添加すると CO₂ 転化率 41.9%、エタノール選択率 29.2%に向上している⁸³。(出願：通商産業省基礎産業局)

Ru/Co を用いてパラホルムアルデヒドと CO₂ と H₂ からエタノールを合成した⁸⁴。



LiI をプロモーターとして使用し、50.9 C-mol%のエタノールを生成した。(Jingjing Zhang ら, Chinese Academy of Sciences)

Ru/Co を 30/70(μmol)で使い LiI(mmol)をプロモーターとして使用し、ジメチルエーテルから合成した時、エタノール選択性は 73.3 C-mol %に達した⁸⁵。(Qingli Qian ら, Chinese Academy of Sciences)



$$\Delta H^\circ_{298\text{K}} = -440.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_{298\text{K}} = -158.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ru/Co を 60/30 (μmol)で使い、LiBr をプロモーターとし、bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium chloride を助触媒としてアルコールを合成した。エタノール空時収率(STY) は 30.5 C-mmol L⁻¹ h⁻¹ に達した⁸⁶。(Meng Cui ら, Chinese Academy of Sciences)

⁸² Prieto, G. Carbon Dioxide Hydrogenation into Higher Hydrocarbons and Oxygenates: Thermodynamic and Kinetic Bounds and Progress with Heterogeneous and Homogeneous Catalysis, *ChemSusChem*, 10, p.1056-1070 (2017)

⁸³ 特許 2664046号 炭酸ガスからのアルコール類の製造方法

⁸⁴ Zhang, J. et al. Synthesis of ethanol from paraformaldehyde, CO₂ and H₂, *Green Chem.*, 19, p.4396-4401 (2017)

⁸⁵ Qian, Q. et al. Synthesis of ethanol via a reaction of dimethyl ether with CO₂ and H₂, *Green Chem.*, 20, p.206-213 (2018)

⁸⁶ Cui, M. et al. Bromide promoted hydrogenation of CO₂ to higher alcohols using Ru-Co homogeneous catalyst, *Chemical Science*, 7, p.5200-5205 (2016)

Rh 触媒

Rh と Co は、CO の水素化によるアルコール合成に有効な触媒である。しかし Rh 単独では、エタノール合成は難しい。そこで種々の元素の添加による研究が行われている。

Rh 触媒に Co 添加してもエタノール合成にはほとんど影響が無かった⁸⁷。

Na, K を Rh 触媒に添加すると、C2 含酸素化合物の選択性が高くなる⁸⁷。アルカリ金属塩添加物にエタノール生成能を向上させる働きがある。

荒川らは Rh-Co/SiO₂ に Na 塩を添加し、エタノール選択性を改善させた。CO₂ 転化率は、Na/Rh 原子比 0.1 で最大となり、30.5%、エタノール選択率は Na/Rh 原子比 0.5 で最高となり 8.7%であった⁸⁷。

Ce 添加 Rh/SiO₂ 触媒では、メタノールと CO がある程度生成し、水素化能が高い場合にエタノール選択率が高い。Rh-Co-Na/SiO₂ の場合、Na 添加量が少ないと水素化が促進され CH₄ が生成し、反応が進まないと CO が生成しエタノール選択性は高くない⁸⁷。

Rh-Mn-Li/SiO₂ では、エタノール転換率は 2.6%と低く、選択率は 17.2%である。これに Fe と Li を添加した Rh-Li-Fe/SiO₂ は、34%の選択性でエタノールが得られている⁸⁸。(荒川ら、通商産業省工業技術院)

その他

Pt/Co₃O₄ を用いて、アルコールを生成している⁸⁹。純粋な Co₃O₄ では、アルコール選択性が低いが、1 wt %の Pt を添加するとエタノールの空時収率 29.0 (100×mmol g-cat⁻¹h⁻¹) である。(Z. He ら, Chinese Academy of Sciences)

Pt ナノ粒子により、Pt/Co₃O₄ 触媒として、CO₂ からエタノールを生成した⁹⁰。最高空時収率 0.56 mmol/g-cat · h (200°C、2 MPa)であった。(Bi Ouyang ら, South-Central University for Nationalities, China)

Au/TiO₂ ナノクラスターを用いて、CO₂ からエタノールを合成した。酸素空孔を有するアナターゼ結晶相は、高いエタノール合成性能があった⁹¹。触媒 100mg を 5mL DMF(N,N-dimethylformamide)で、45 bar H₂, 15 bar CO₂, 10 h でエタノール合成をした時、空時収率 (STY) 635.4 mmol/g-metal · h であった。(Wang ら、Chinese Academy

⁸⁷ 草間仁ら. シリカ担持コバルト-コバルト-アルカリ金属触媒を用いた二酸化炭素の水素化反応, 日本化学会誌, (1), p.107-110 (2002)

⁸⁸ 特許 2611184 号 二酸化炭素からエタノールを製造する方法及び製造用触媒

⁸⁹ He, Z. et al. Water-Enhanced Synthesis of Higher Alcohols from CO₂ Hydrogenation over a Pt/Co₃O₄ Catalyst under Milder Conditions, *Angewandte Chemie International Edition*, 55, p737-741 (2016)

⁹⁰ Ouyang, B. et al. The study of morphology effect of Pt/Co₃O₄ catalysts for higher alcohol synthesis from CO₂ hydrogenation, *Applied Catalysis A, General*, 543, p189-195 (2017)

⁹¹ Dong, W. et al. Direct synthesis of ethanol via CO₂ hydrogenation using supported gold Wcatalysts, *Chemical Communications*, 52(99), p.14226-14229 (2016)

of Sciences)

プラズマ触媒を用いて、CO₂ と CH₄ から室温 (30) で、液体燃料を生成した⁹²。CH₄/CO₂ が 3:1 でエタノール選択率約 18%である。(Li Wang ら、リバプール大学)

(5) エタノール合成のまとめ

CO₂ からエタノールを合成する研究を表 16 にまとめた。エタノールの合成研究は、まだ研究室レベルであり、触媒材料の研究が多い。研究は 1990 年代後半に盛んであったが、その後新しい発表は少なく、2015 年頃から再び活発に発表がなされている。

1990 年代は日本が活発に発表していたが、2015 年以降は中国の研究が多い。

表 16 エタノール合成に関する研究まとめ

触媒の種類	触媒概要	エタノール合成概要	研究者	発表年
Fe	Fe-K と Cu-Zn を組合せた複合酸化物	CO ₂ 転化率 44.4%、エタノール選択率 19.5%、エタノール収率 8.6%	工業技術院	1995
	Fe ベースの触媒 (Fe : Cu : Al : K) と Cu ベースの触媒 (Cu : Zn : Al : K) を 1:2 で混合	CO ₂ 転化率 31.1%、エタノール空時収率 574 g L ⁻¹ h ⁻¹	乾ら, 京都大学 工	1999
Cu	Fe 基触媒と Cu 基触媒の混合物に Pa-Ga を添加	エタノールの空時収率は 476 g L ⁻¹ h ⁻¹	乾ら, 京都大学 工	1999
	CuZnFe _{0.5} K _{0.15} で C ₂ +OH の生成	アルコールへの空時収率は 0.16g/ml-h	Chen ら, Chinese Academy of Sciences	2013
	Cu ナノ粒子を窒素ドーブした carbon nanospike で電気化学的に合成	ファラデー効率 63 ± 7.1%	Yang Song ら, Oak Ridge National Laboratory	2016
	Pd-Cu ナノ粒子	選択性 92.0%	Shuxing Bai ら, Soochow University, 台湾	2017
	(Cu, Ni)(O, S)	エタノール生成量 5.2 mg/20h。触媒 0.2g	Xiaoyun Chen ら, National Taiwan University of Science and Technology	2017
Mo	MoS ₂	C ₂ +OH の選択性は 6%以下	Dow Chemical Company と Union Carbide Corporation	2017
Ru	Ru ₃ (CO) ₁₂ に Co/Ru=3 の割合で Co を添加	CO ₂ 転化率 41.9%、エタノール選択率 29.2%	通商産業省基礎産業局	1994
	Ru/Co を 60/30 (μmol) で用い、LiBr をプロモーターとした	エタノールは空時収率 (STY) 30.5 C-mmol L ⁻¹ h ⁻¹	Meng Cui ら, Chinese Academy of Sciences	2016

⁹² Wang, L. et al. One-Step Reforming of CO₂ and CH₄ into High-Value Liquid Chemicals and Fuels at Room Temperature by Plasma-Driven Catalysis, *Angewandte Chemie International Edition*, 56(44), p.13679-13683 (2017)

触媒の種類	触媒概要	エタノール合成概要	研究者	発表年
	Ru/Co	50.9 C-mol%のエタノールを生成	Jingjing Zhang ら, Chinese Academy of Sciences	2017
	Ru/Co を 30/70 (μmol) で用い LiI (mmol) をプロモーター、ジメチルエーテルから合成	エタノール選択性は 73.3 C-mol %	Qingli Qian ら, Chinese Academy of Sciences	2018
Rh	Rh-Mn-Li/SiO ₂ に Li を添加し Rh-Li-Fe/SiO ₂	エタノール選択性 34%	荒川 ら, 通商産業省工業技術院	1994
	Rh-Co/SiO ₂ に、Na 塩を添加	Na/Rh 原子比 0.1 で最大の CO ₂ 転化率 30.5%、Na/Rh 原子比 0.5 で最高のエタノール選択率 8.7%	草間仁, 荒川裕則, 産業技術総合研究所	2002
その他	Co ₃ O ₄ に 1 wt % の Pt を添加	エタノールの空時収率 29.0 [100 × mmol g-cat ⁻¹ h ⁻¹], エタノール選択性 82.5%	Zhenhong He ら, Chinese Academy of Sciences	2016
	Au/TiO ₂ ナノクラスター	空時収率 635.4 mmol/g-metal·h	Wang Dong ら, Chinese Academy of Sciences	2016
	Pt ナノ粒子の Pt/Co ₃ O ₄	最高空時収率 0.56 mmol/g-cat·h (反応温度 200、反応圧力 2MPa)	Bi Ouyang ら, South-Central University for Nationalities, 中国	2017

その他 注目されるものとして、微生物発酵によるエタノール製造の実証試験が始まっている⁹³。これは、古細菌(acetogen)を用いて、発酵により CO、CO₂ 含有ガスをエタノールに転換する技術⁹⁴を用いるものである。この技術により中国において実証試験を行い、22,500 t/年のエタノール生産を目指している。最初は CO からエタノールの製造を行い、将来的には CO₂ からエタノール製造を目指している。

⁹³ 日本経済新聞 (2015 年 3 月 3 日)

⁹⁴ LanzaTech ホームページ

3.3.2 革新的反応分離技術の研究開発動向

本項では、化学品製造プロセスにおいて“省エネルギー化に大きく貢献する技術”として、革新的反応分離技術の研究開発動向を調査した。

生成物の分離技術としては、膜分離（メンブレンリアクタを含む）および膜分離・蒸留のハイブリッド技術を取り上げた。膜分離は、加熱・冷却を繰り返してエネルギーを大量消費する従来の蒸留プロセスに代わる、大幅な省エネルギー化や CO₂ 排出削減と経済性向上が期待されるものとして注目されている。

反応技術としては、流通反応器（フロー合成）およびマイクロ波を活用した技術を取り上げた。これらは外部から投入するエネルギーの削減と反応促進（高効率化）ができるものとして期待されている。

ここでは、各技術の研究開発動向として日米欧の国家プロジェクトを中心に述べる。2017年以降に進行している大規模プロジェクトを中心に一覧表にまとめた（表 17）。

(1) 【分離技術】膜分離

膜分離とは、各成分の膜透過速度の差を利用して分離するプロセスである。連続的に分離ができ、高い分離性能を有することからエネルギー消費量が少ないといった特徴がある。化学品製造プロセスへの適用においては、耐熱性や耐薬品性に優れる無機膜（ゼオライト膜、シリカ膜、炭素膜等）を中心として活発な開発が行われている⁹⁵。1998年頃よりバイオエタノール等の精製プロセスにおいて実用化しているアルコール脱水膜については、2015年に三菱ケミカルと太陽日酸が米国でのマーケティングを開始⁹⁶、2016年には三井造船と三菱ケミカルがゼオライト膜事業での業務提携⁹⁷、などの発表があり、プロセスでの膜分離技術の活用は進展している。

日本

ゼオライト等の無機膜を用いて、触媒で生成したオレフィンやメタノールを分離するプロセスの研究が進められている。

JST CREST は「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」（2013～2018年度）として「精密分子ふるい機能の高度設計に基づく無機系高機能分離材料の創製」プロジェクトを進めている。高透過性ゼオライト膜の合成とその評価方法の開発や、量子分子ふるいの最適材料の探索と創製（D₂/H₂分離，¹³CH₄/¹²CH₄）に取り組んでいる⁹⁸。

⁹⁵ NEDO. 化学品製造プロセス分野の技術戦略策定に向けて. 技術戦略研究センターレポート TSC Foresight. Vol.14, 18p. (2016)

⁹⁶ 太陽日酸プレスリリース (2015年12月3日)

⁹⁷ 三井造船プレスリリース (2016年7月14日)

⁹⁸ JST CREST ホームページ: 研究領域「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」平成 27 年度研究年報

NEDO は、「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発」(2014-2021 年度)において「二酸化炭素資源化プロセス技術開発」プロジェクトを推進し、ソーラー水素と CO₂ を原料として基幹化学品(C₂~ C₄ オレフィン)を製造する技術開発を行っている。オレフィン合成の一プロセスであるメタノール合成 / MTO (Methanol to Olefins) 反応では、Cu-Zn 系工業化触媒を介して CO と H₂ からメタノールを合成し、メタノール / H₂O 選択系透過膜を用いて生成物を反応系外に取り出す設計を提案し、ラボスケールで合成系の確立を実証できたことが報告されている^{99,100}。

NEDO 「エネルギー・環境新技術先導プログラム / 革新的化学プロセス技術の開発 / 革新的分離技術の導入による省エネ型基幹化学品製造プロセスの研究開発」(2014~2021 年度)は、エチレン、プロピレン等の基礎化学品分離精製・回収技術の基盤となる分離材料開発を実施している。分離材料は無機膜の開発を行い、新規分離プロセスの最適解と省エネルギー効果を検証している。具体的には、シリカ膜の開発では水素/有機ガス(C₂, C₃)、有機ガス(C₂, C₃)/窒素、MOR ゼオライト膜では IPA/水、高性能炭素膜ではエチレン/水素、MOF 膜では C₂・C₃ の飽和炭化水素と不飽和炭化水素の分離能の評価を行っている^{101,102}。

JST さきがけ「戦略的創造研究推進事業 / 光電気化学的メタンカップリング」(北九州市立大学, 2015~2018 年度)は、メタンをエタンなどの低級炭化水素へ転換する新しい触媒反応場として、光電気化学的な膜型反応器システムを開発している。室温付近の低温で C-H 結合を活性化するため、光と電場と触媒を使う。膜型反応器は、メタンを活性化する反応場と酸素を活性化する反応場を分けた構造になっている。既知のメタン酸化カップリング反応と比較評価して、革新的に高活性・高選択性なプロセス開発を目指している¹⁰³。

終了したプロジェクトとして、JST A-STEP「高耐酸性分離膜を利用した工業的エステル製造に関する研究」(2011 年度, 産総研)がある。耐酸性を有するゼオライト分離膜を利用したエステル製造に関する研究を実施した。分離膜による脱水が複数のエステル製造に有効であることを示した。また、1 回あたりのエステル化反応に伴う分離膜の性能低下を、40%から 0.5%に大幅に抑制することに成功している¹⁰⁴。

⁹⁹ NEDO ホームページ, 二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発

¹⁰⁰ NEDO. 平成 28 年度中間年報「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発」(管理番号 20170000000843)

¹⁰¹ NEDO ホームページ, エネルギー・環境新技術先導プログラム

¹⁰² NEDO. 平成 27 年度分中間年報 革新的分離技術の導入による省エネ型基幹化学品製造プロセスの研究開発 (管理番号 20160000000247)

¹⁰³ JST さきがけ, 【天野 史章】光電気化学的メタンカップリング

¹⁰⁴ A-STEP, 研究成果最適展開支援プログラム 有機化学分野評価結果一覧, 高耐酸性分離膜を利用した工業的エステル製造に関する研究

米国

ACS GCI (the American Chemical Society Green Chemistry Institute) と AIChE (the American Institute of Chemical Engineers) が中心となり、化学業界の化学者・エンジニアと連携しながら、「化学製造における持続可能な代替分離(AltSep)プロセスの開発と産業展開」を加速させる取り組みを進めている。最近の活動としては、次世代化学製造における分離プロセスについてロードマップの作成を行った¹⁰⁵。

DOE (Department of Energy) の先進製造技術局 (AMO: Advanced Manufacturing Office) は、SBIR Phase IIB にて「オレフィン/パラフィン分離の新規膜システム (Novel Membrane Systems for Olefin/Paraffin Separations)」（Newport, DE）のプロジェクトを2016年から開始している。アモルファス・フルオロポリマー（フッ素樹脂）が持つ安定性および高いガス移動性と、銀塩の高い選択性とを組み合わせた膜分離システムを開発し、オレフィンとパラフィン（エチレン/エタン、プロピレン/プロパン）の分離を検討している。この提案システムは、オレフィン回収し再利用することにより IRR (Internal Rate of Return) は 110~160%、エネルギー 85 trillion BTU/yr を削減できるとしている¹⁰⁶。

終了したプロジェクトについて、DOE-EERE (The Office of Energy Efficiency and Renewable Energy) は 2006~2011 年に産業技術プログラム (ITP: Industrial Technologies Program) を立ち上げ、無機分離膜による製油所ガス等の処理、ガス中水分除去、オレフィンとパラフィン分離等に向けた技術開発を進めた。2007~2017 年でエネルギー消費を 25%削減することを目指した。その他、3M と ADM (Archer Daniels Midland Company) の「多孔質膜の溶媒抽出技術(MSE)による発酵プロセスからエタノールの分離」（2008~2012 年）の取り組みがあった^{107,108}。

欧州

EU Horizon2020 の MEMERE 「統合膜型反応器によるメタンの活性化 (Methane activation via integrated MEMbrane Reactors)」プロジェクト (2015~2019 年) では、空気より分離した酸素を用いて、メタンをエチレンに直接変換する新規な触媒膜型反応器の設計・スケールアップ・検証を実施している。反応器は、単一ユニットに異なるプロセスステップを統合し、従来リアクタより高い収率を達成させる。この達成のために、 $\text{MnNa}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ 触媒配合物の開発および CO_2 耐性の高い酸素選択膜 (目標コスト < 5000€/m²) を開発している。定期報告では、MEMERE 技術は、従来技術に比べ高収率

¹⁰⁵ AltSep, Sustainable Separation Process: Accelerating Industrial Application of Less Energy-Intensive Alternative Separations

¹⁰⁶ Small Business Innovation Research (SBIR), Office of Energy Efficiency and Renewable Energy (EERE), U.S. Department of Energy

¹⁰⁷ DOE-AMO, Advanced Water Removal via Membrane Solvent Extraction

¹⁰⁸ Final Report - Energy Reduction and Advanced Water Removal via Membrane Solvent Extraction Technology, Report No. DOE-3M-GO18134

(> 40%)を得ることを示した。LCA と経済的評価については、MEMERE 技術はメタンからのエチレン生産量を 25%から 35 ~ 40%に増加させるとともに、生産コストの削減、エネルギー強度は-50%、排出量は-60%を達成できたと報告している^{109,110}。

Horizon2020 の ROMEO 「膜強化操作によるリアクタの最適化(Reactor optimisation by membrane enhanced operation)」(2015 ~ 2019 年) は、触媒と膜技術により単一ステップで化学合成と下流処理を行う反応器を開発している。ROMEO 技術能力を検証するため、オレフィンと合成ガスからアルデヒドの変換を実施した。合成ガスはバイオマス由来の CO または CO を含む合成ガスを使用した。ROMEO 反応器は、支持体上に分散させた不揮発性イオン液体に均一系触媒を均質固定させた (SILP 技術) 薄膜 (触媒活性膜) を組み込むことにより、化学合成と分離処理を一度に実行できた (「 ツー・イン・ワン (two-in-one) 」 反応器) 。本プロジェクトコンセプトは、大量産業プロセスの総エネルギー消費を最大 78%削減、排出量を最大 90%削減できることが期待されている¹¹¹。

H2020 PROMECA のプロジェクト (2017 ~ 2020) では、革新的な膜と触媒の開発を介した化学プロセスの開発強化のため、産学での技術交流の強化を図っている¹¹²。

終了したプロジェクトには、FP7 ではアルカンまたは CO₂ から触媒分離膜反応で新化学品を合成する CARENA (2009 ~ 2011 年) 、新規開発したナノ構造触媒と選択膜を搭載した触媒膜反応器を設計して、液状炭化水素やエチレンの生産などの持続性の向上を目指す DEMCAMER (2011 ~ 2015 年) が実施されていた。また、欧州と他国との研究協力体制の強化プロジェクトの一つとして、ヨーロッパとロシアの膜ネットワークの融合を狙う MEMBRIDGE (2009 ~ 2011 年) などが実施された。

膜分離の今後の技術課題としては、分離膜の設計および製造、作成した膜の分離性能評価、物性評価および工学的解析、積層化およびモジュール化、プロセス設計をそれぞれ高度化していくことや、膜分離や分離膜製造過程のメカニズム等、実用技術を支えるべき原理・原則の理解を進めるとともに、それらを評価する技術を確立すること、等が挙げられている。

また、膜型反応器の実用化のためには、高い透過速度、高活性な触媒付与のために、膜や触媒に精密な構造制御が必要、とされている¹¹³。

¹⁰⁹ Methane activation via integrated MEMbrane Reactors, H2020-SPIRE-2015

¹¹⁰ SPIRE-05-2015 - New adaptable catalytic reactor methodologies for Process Intensification

¹¹¹ ROMEO, H2020-SPIRE-2015

¹¹² H2020, PROMECA (PROcess intensification through the development of innovative MEMbranes and CATalysts)

¹¹³ NEDO. 化学品製造プロセス分野の技術戦略策定に向けて、技術戦略研究センターレポート TSC Foresight, 14, p.18 (2016)

(2) 【分離技術】ハイブリッド技術

ハイブリッド技術とは、蒸留法と、分離原理が異なる膜分離や吸着分離等の方法とを、各方法の特徴を有効活用できるように最適に組み合わせる（ハイブリッド化する）ことで、分離プロセスのエネルギー消費量を削減する技術である。

膜分離と蒸留を統合したハイブリッドプロセスでは、相対揮発度が小さい混合物や共沸点を有する混合物のような、蒸留では分離しづらいものを高純度に分離濃縮できることから、蒸留分離よりもエネルギー消費量が少ないという膜分離の特徴を活かしたものになっている。

図 22 に、産総研が発表した、共沸点を有するイソプロピルアルコール（IPA）と水の分離を対象としたハイブリッドプロセスの概略を示す。このプロセスでは、蒸留分離により混合物を共沸組成近くまで分離し、膜分離により共沸組成以上に目的成分を濃縮する。これにより、蒸留プロセスでは IPA と水の混合にエントレーナ（共溶媒）を用いて複数の蒸留塔で分離濃縮していたのに対し、ハイブリッドプロセスではエントレーナの添加量が少なく / 不要なので、蒸留塔の消費エネルギーを削減できる。

この他、ゼオライトを用いた脱水分離膜を用いた IPA-水系や酢酸-水系の分離、プロピレン選択膜を用いたプロピレンとプロパンの分離などが検討されている^{114,115}。

技術課題としては、実用化に見合う分離膜材料の開発や、プロセスのスタートアップや外乱によりプロセス流体の流量、組成、温度、圧力が変化した際の分離膜の応答性のような、異なる分離操作のハイブリッド化に伴うプロセスダイナミクスに関する検討、長期運転に伴う分離膜の劣化によるハイブリッドプロセスの性能低下に対する安定性や安全性を維持する方法の構築、等が挙げられている¹¹³。

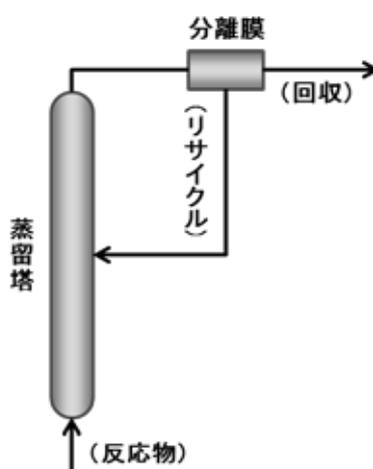


図 22 膜分離と蒸留のハイブリッドプロセス（模式図）

¹¹⁴ 山本雄大. 解説 ハイブリッド化次世代省エネ分離技術, 配管技術, 59(7), p.6-11 (2017)

¹¹⁵ 山本雄大ら. 膜分離と蒸留のハイブリッド化によるプロピレン-プロパン分離の省エネルギー化, SCEJ 82nd Annual Meeting, D216 (2017)

(3) 【反応技術】流通反応器（フロー合成）

反応溶液を流しながら連続的に化学合成を行う「フローケミストリー」は、化合物を高速かつ効率的に合成する技術である。フローケミストリーにおいて、反応原液の混合や加熱・冷却および反応そのものを行うデバイス群を「フローリアクタ」と呼ぶ。フロー合成のユニットとしては、フローリアクタと送液ポンプを接続し、温度・圧力制御装置などを組み込むことで基本構成となる。フローケミストリーの対象は有機化合物から無機化合物と幅広い¹¹⁶。

EU Horizon 2020 の MANGANOXI 「マンガンベースのアルケンエポキシ化、シスジヒドロキシル化、アルカン C-H 酸化触媒の開発 (The development of manganese-based alkene epoxidation, cis-dihydroxylation and alkane C-H oxidation catalysts)」(2015 ~ 2017 年) はアルケンのエポキシ化の触媒に、既知のマンガン錯体 (MnTMTACN) を酸化剤としルイス酸と過酸化水素とともに使用することに着目した。これを用いた触媒酸化反応をフロー反応器内に組み込んだ結果、高い再現性とスケールアップの可能性を報告している¹¹⁷。

NEDO「超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト」(2016 ~ 2021 年度, 産総研)は、計算科学と材料開発の融合・連携により革新的な機能性材料の創製・開発の加速化を目指している。その一環として、自在合成を可能にするフローリアクタの総合的な触媒 - 流体界面設計技術の開発を実施している¹¹⁸。

技術課題としては、高い生産品質を維持しながら廃棄物を削減でき、反応持続性のあるリアクタの開発(反応系で生じるスラリー処理、溶媒や触媒の回収法の確立等を含む)腐食性の高い試薬の操作、およびリアクターコイル内の中間体および生成物の沈殿防止、プロセスに適したリアクタタイプの選択、などが挙げられている¹¹⁹。

(4) 【反応技術】マイクロ波技術

マイクロ波を物質に照射すると、熱伝導性の悪いものや形状が複雑なものも、内部まで短時間で均一に加熱できることや、系の構成を設計すれば損失係数(吸収)の大きな物質を選択的に加熱できる、という特徴をもつ。これらの特徴を化学物質製造プロセスに活かすことができれば、省エネルギー化が期待されている¹²⁰。

EU FP7 の MAPSYN プロジェクト「マイクロ波、超音波、プラズマ支援合成 (Microwave, Ultrasonic and Plasma assisted Syntheses)」(2012-2016 年)は、マイクロ波、超音波、

¹¹⁶ 松川公洋ら. フローリアクターの現状と新規カラムリアクターの開発, 合成化学協会誌, 73(5), p.498-503 (2015)

¹¹⁷ MANGANOXI, H2020-MSCA-IF-2014

¹¹⁸ NEDO, 超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト

¹¹⁹ Wiles, C. et al. Continuous flow reactors: a perspective, *Green Chem*, 14(1), p.38-54 (2012)

¹²⁰ 和田雄二. マイクロ波駆動化学: 化学物質製造プロセスへの応用, 化学工学, 69(4), p.205-209 (2005)

プラズマシステムが支援する革新的でエネルギー効率の良い化学反応プロセスの開発を実施した。具体的には、肥料生産に不可欠なステップである窒素固定反応へのプラズマの適用、および半水素化反応へのマイクロ波の適用について研究された。マイクロ波による半水素化反応では、鉛フリーの TiO_2 に担持したパラジウム触媒を開発し、これをフロリアクタに組み込んだ。マイクロ波がリアクタに浸透し、その中に含まれる反応媒体を選択的に加熱することにより化学合成を促進するシステムである。ジヒドロピリミジン合成の例では、収率は従来に比べ 2 倍、反応は 2 時間から 1 分に短縮、エネルギー使用量は最大 90% の減少を示したことが報告されている¹²¹。

日本では東工大の和田らが、クライゼン転位反応 (Claisen Rearrangement) をマイクロ波照射下で行うことにより、反応温度を 63K 上昇させれば反応時間を 1/60 まで短縮できたことをラボ実験で明らかにしている。さらに、実際の工業プラントレベルとしてマイクロ波 3 連式連続セミバッチ反応器を開発し、バッチ反応器と同等の高品質合成を短時間で達成できたことを実証している¹²²。

大阪大学が設立したマイクロ波化学 (株) は、マイクロ波照射した新規固体触媒の活性化を介して、廃食用油などの油脂 (トリグリセリド) のエステル交換反応、遊離脂肪酸のエステル化反応を “ワンポット” で行い、メチルエステル化合物 (バイオディーゼル燃料) を合成することに成功している。メチルエステルの収率は 96% 以上を達成しており、製品としての規格を満たしている¹²³。同社は、東洋インキ、BSF、三井化学、三井金属等と提携して、革新的な化成品製造の事業を展開している¹²⁴。

マイクロ波利用技術を実際の化学製造プロセスに適用するためには、反応器スケールアップに関連した技術課題として、マイクロ波の浸透深さを考慮した均一加熱のための反応器の設計、マイクロ波の発振出力やその制御系の設計等が挙げられている¹²⁰。

¹²¹ MAPSYN, FP7-NMP-2012-SMALL-6

¹²² 和田雄二ら. マイクロ波を利用した新しい化学プロセス技術 マイクロ波を利用した化学反応 何が得られるか, ペトロテック, 31(8), p.552-558 (2008)

¹²³ 塚原保徳. マイクロ波化学の産業展開, 生産と技術, 66(1), p.20-25 (2014)

¹²⁴ マイクロ波化学株式会社 ホームページ

表 17 化学品製造に係る反応・分離技術プロジェクト（日米欧）

技術	化学品生成物	プロジェクト名	研究開発団体	主な研究開発項目	目標、目標値	予算額	事業期間
膜分離	-	日本：JST CREST 超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製／精密分子ふるい機能の高度設計に基づく無機系高性能分離材料の創製	早稲田大学、他6機関	・分子精密分離を可能とする無機結晶性マイクロ多孔性材料を用いた新規な膜分離技術の開発 ・軽分子同位体の高効率分離システムのための精密多孔性材料と分離技術の創製	化学産業の分離プロセスにおける大幅な省エネルギー化	総額 1.5～5億円	2013-2018 進行中
	メタノール	日本：NEDO 二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発／二酸化炭素資源化プロセス技術開発	人工光合成化学プロセス技術研究組合	ソーラー水素とCO ₂ を原料として基幹化学品を製造する技術開発 ・ソーラー水素等製造プロセス技術の開発 ・二酸化炭素資源化プロセス技術の開発	植物の光合成プロセスの一部を模した、化石資源に頼らない革新的な化学品製造プロセスを実用化	2017年度 15億円	2014-2021 進行中
	エチレン、プロピレン等	日本：NEDO エネルギー・環境新技術先導プログラム／革新的化学プロセス技術の開発／革新的分離技術の導入による省エネ型基幹化学品製造プロセスの研究開発	早稲田大学、他8機関	エチレン、プロピレン等の基礎化学品分離精製・回収技術の基盤となる分離材料開発を実施 ・ゼオライト膜、シリカ膜、炭素膜、MOF吸着材の開発 ・全システム最適化	新規分離膜・吸着剤の創成、新規分離プロセスの最適解と省エネルギー効果を検証	2017年度 26億円	2014-2018 進行中
	エタン	日本：JST さきがけ 戦略的創造研究推進事業／光電気化学的メタンカップリング	北九州市立大学	メタンをエタンなどの低級炭化水素へ転換する新しい触媒反応場として、光電気化学的な膜型反応器システムを開発	革新的に高活性・高選択的なプロセス開発	4000万円	2014-2018 実行中

技術	化学品生成物	プロジェクト名	研究開発団体	主な研究開発項目	目標、目標値	予算額	事業期間
膜分離	オレフィン(エチレン、プロピレン)	米国 DOE AMO: SBIR Phase IIB / Novel Membrane Systems for Olefin/Paraffin Separations	Newport, DE	アモルファス・フルオロポリマー(フッ素樹脂)がもつ安定性があり高いガス移動性と銀塩の高い選択性とを組み合わせた、膜分離システムの開発	オレフィン/パラフィン分離。 IRR: 110~160% ペイバック: 7~11カ月 省エネルギー: 85 trillion BTU/yr	\$1,000,000 /2yrs	2016-2018 Ongoing project
	エチレン	EU: Horizon2020 MEMERE ¹²⁵	TECHNISCHE UNIVERSITEIT EINDHOVEN (Netherlands), 他 10 機関	多機能統合した触媒膜反応器によるメタンの活性化(メタンをエチレンに直接変換)	新規で安価だが耐性の高い酸素選択膜(目標コスト <5000€/m ²)を開発	575万€	2015-2019, Ongoing project
	アルデヒド	EU: Horizon2020 ROMEO	EVONIK PERFORMANCE MATERIALS GMBH(Germany), 他 9 機関	膜強化運転による反応器の最適化(触媒活性膜によりオレフィンと合成ガスからアルデヒド変換)	プロセスエネルギー消費を80%まで削減、排出物を90%まで削減	596万€	2015-2019 Ongoing project
	-	EU: Horizon2020 PROMECA	UNIVERSITA DEGLI STUDI DI SALERNO (Italy), 他 5 機関	革新的な膜と触媒の開発を介した化学プロセスの強化	・EU の産学の研究者の研究 ・技術の交流強化	69万€	2017-2020, ongoing project
フロー合成	エポキシ化	EU: Horizon2020 MANGANOXI	QUEEN MARY UNIVERSITY OF LONDON	アルケンのエポキシ化(マンガンベースの触媒開発とフロー反応器での触媒酸化反応の検証)	欧州のバルクケミカルとファインケミカル産業への貢献	20万€	2015-2017, 終了

¹²⁵ MEthane activation via integrated MEMbrane Reactors, H2020-SPIRE-2015

技術	化学品生成物	プロジェクト名	研究開発団体	主な研究開発項目	目標、目標値	予算額	事業期間
フロー合成	有機材料 (試作材料)	日本：NEDO 超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト	産業技術総合研究所	マテリアルズインフォマティクスと融合することで革新的な機能性材料の創成・開発の加速化を目指す。 試作材料の高速作製用フローリアクタープロセス技術を構築。	材料開発のための年間エネルギー使用量を削減（2030年に約136.8万KLの原油削減相当）	24.0億円 (平成29年度予算)	2014-2021, 実行中
マイクロ波	ファインケミカル	EU：FP7 MAPSYN	C-TECH INNOVATION LIMITED(UK), 他14機関	マイクロ波, 超音波, プラズマによる支援合成（半水素化反応の触媒開発とファインケミカル製造）	エネルギー消費が最大50%削減	533万€	2012-2015, closed project

4. 産業界からの視点、アカデミアへの期待

本調査を通じて把握された民間企業の認識、見解、要望等について、以下にまとめる。

CCUの意義や現状について

- w CO₂の絶対量を減らすことが目的であり、CCUの過程でCO₂を排出しては意味がない（エネルギー投入によるCO₂排出も含む）。
- w 水素製造時のCO₂排出を減らすことが重要である。
- w 現状の国内の電力価格では、CCU（CO₂還元）はかなり厳しい。投入するエネルギーの価格がボトルネックである。CCU由来の燃料が価格競争力を持つためには相当に安い再生可能エネルギーが必要。
- w 安価な水素の調達が最重要課題である。副生水素は余っていない。オーストラリアの太陽光、ロシアの水力・風力など、海外の安い再生可能エネルギーを使った水素を使用することが検討されている。
- w 再生可能エネルギー由来水素を用いるのが最終形だとは思われるが、まだ課題が多い。
- w 安い水素が入手できるようになるまでは、メタンを水素源として使用することも選択肢のひとつ。その後、水素に置き換えられるような技術開発をしておくのが良い。
- w CO₂削減のためにはCCSが必要だが、CCSにはコストがかかる。このコストをCCUで得た利益でまかなうという考え方もある。CCUでは、利益を生み出せるような機能化学品を生産するのがよいと考える。

CCUのターゲット

- w 合成ガスを製造できれば、その先の技術はある。ただし、投入エネルギー、コストの問題はある。
- w エチレンとプロピレンがあれば、ほとんどのものが合成できる。そのソースとしては、メタノールがベストと考える。
- w CCUでは基礎化学品ではなく機能化学品の製造をめざし、利益をあげるべき。
- w メタノールの後のC₂ケミストリーに持ち込むことが重要であると考えられる。

技術課題、技術開発の方向性、期待するソリューション

- w メタンを水素源として使用する技術開発に取り組み、水素が安価になった時点で水素に置き換えられるような技術開発をしておくのが良い。
- w メタンの部分酸化反応の低温化。発熱反応であるこの反応が低温で実現すれば、合成ガス、メタノール合成ができ、その後の燃料や化学品合成につながり、しかも発熱反応そのものが利用できる。

- w 反応の低温化がもたらすインパクトは大きい。
- w 平衡の問題を解決する技術として膜分離に期待している。酸素供給の面からも期待している。
- w LCA 評価により、CO₂削減効果のある技術とない技術を明確にした方がよい。企業はそれぞれ、綿密なLCA評価をしてターゲットを選定している。
- w どれか一つの技術に絞るのではなく、地域に応じた選択という観点も検討してよいのではないか。
- w 再生可能エネルギーをどのくらいの価格で使用できれば成立するのかをきちんと試算し、その上でLCAを検討するというステップが望ましいのではないか。
- w 水素製造によるCO₂排出をゼロとできたときに、ナフサクラッカーを下回るプロセスは何か、という観点での技術の選択が必要と考える。
- w 評価基準が必要である。
 - z CO₂の排出量について技術の優位性を比較するためのLCA評価基準。
 - z 製造した物質中の炭素のCO₂起源割合に関する評価基準。技術の革新性やコストだけではその技術を評価できない。
 - z 再生可能エネルギーを使うもののコストは、設備の減価償却費への依存度が高い。償却期間の基準を統一してコストを比較できるようにすべきである。
- w 世界をリードする技術開発をめざすべきであり、サイエンスの限界を議論したうえでの目標設定が重要である。
- w 日本国内での実施にこだわらず、日本初の技術を海外で展開するという考えで開発を進めるべきである。

政策面への期待

- w CCUにどのように取り組んでいくか、ロードマップの提示がほしい。
- w 例えば、産業インフラとしてCO₂を活用するものが出来上がり、CO₂を濃縮、貯蔵、メタンと組み合わせる。その後、段階的にソーラー水素が入ってきてより大きな効果が生まれる、というようなストーリーを作っていくべき。
- w 現状分析だけでなく、理想像に対する現状を示し、方向付けをすることが重要である。目指すべき目標が明確になるとよい。
- w 企業に取り組む意欲を抱かせるようなモチベーションアップのための仕組みづくりが必要と考える。カーボンプライシングというインセンティブが出てくれば、企業も経済的なメリットを見い出せる。

5. 学会活動

調査対象分野を取り扱う学会を以下にまとめた。

表 18 関連学会

	学会名称
1	石油学会
2	化学工学会
3	錯体化学会
4	触媒学会
5	電気化学会
6	日本化学会
7	日本表面科学会
8	日本エネルギー学会

特に、CO₂有効利用の観点で講演会等を開催している最近の事例を以下に示す。

化学工学会

第 49 回秋季大会 第 1 回 化学工学ビジョンシンポジウム：2017 年 9 月 22 日

「原料多様化・低炭素化時代の化学産業の将来像」

プログラム

- ・原料多様化時代の革新的化学プロセスの展望
- ・低炭素化時代の化学産業における石油の役割
- ・原料多様化、低炭素化時代における旭化成の研究開発

石油学会

新エネルギー部会講演会：2017 年 9 月 28 日（木）

「低炭素社会の実現に向けて～国内外の情勢から CO₂ 有効利用の革新技術まで～」

プログラム

- ・アジア/世界エネルギーアウトック - 不確実性の時代と技術への期待 -
- ・気候変動をめぐる国際情勢について
- ・地球温暖化対策におけるイノベーションの役割
- ・太陽エネルギー変換と人工光合成技術の意義と将来展望
- ・水素キャリアを指向した CO₂ 水素化触媒の開発
- ・CCSU 技術としての地中貯留 CO₂ の微生物によるメタン変換の可能性
- ・CO₂ 化学的転換利用の現状と今後

触媒学会

バイオマス変換触媒研究会講演会：2018年1月18日（木）

プログラム

- ・担持金属ナノ粒子触媒を用いた高効率脱水素芳香環形成反応の開発
- ・酸化セリウムと有機化合物から成る新規塩基触媒の開発
- ・白金サブナノ粒子触媒の精密合成
- ・二酸化炭素を有用物質へと変換する均一系錯体触媒反応の開発
- ・5、6族金属酸化物の構造多様性に基づく新触媒機能構築

6. 研究会の検討結果

第1回～第6回研究会での主な議論を以下に示す。

6.1 第1回 ボトルネック課題研究会（2017年7月5日）での主な議論

(1) CO₂変換過程で多量のエネルギーが必要とされることについて

- ・ CO₂から電気化学的にCOを製造するには膨大な電力量が必要。
- ・ CO₂を回収して利用する場合、大気圧で放出されたCO₂を回収するため、CO₂利用（反応）のためにはだいたいにおいて圧縮が必要となり、圧縮のためのエネルギー消費が大きい。しかし、CCUでは、CO₂の液化を必要とするCCSほど大きなエネルギーは必要ではない。

(2) 既存技術との比較でコスト面の課題を克服できる見込みはあるか

- ・ 現在の石油の価格を考えると、CCU由来の燃料が価格競争力を持つには相当に安い再生可能エネルギーが必要。余剰により捨てる位ならという事実上の無料、または今の原油価格と比較したときに、アルカリ電解による電気分解水素の例で言えば、電気代が4円/kWh程度以下となる必要がある。これには1万円～2万円/m²のモジュールコストで太陽電池ができないと無理がある。世界では7円/kWhが実現しているが、日本で実現可能か。
- ・ 2030年には九州では太陽光発電で大規模に余るのではないかとされている。
- ・ 投入するエネルギーの価格が問題であり、カーボンプライシングというインセンティブが出てくれば、相殺して経済的なメリットが出てくる。そうでない限り、現在のような燃料、電力価格の状況ではCO₂還元は非常に厳しい。
- ・ 資本主義の日本では設備の減価償却がコストに含まれるため、最初からCCUのための設備を作ると減価償却コストが高くなってしまふ。インドや中国ではそういう発想がないため、どんどん作れる。そのため、始めは商売になるコンベンショナルなプロセスの設備で設備の償却を行い、償却期間後にCCUプロセスとするような工夫が必要。

(3) 副産物の利用や既存設備の活用による経済性向上

- ・ 水の電気分解で水素を製造するとき必ず酸素も発生するが、酸素は工業的に有用であり経済性の改善につながる。例えば酸化・燃焼を起こすプロセスでは空気よりも純酸素あるいは酸素富化空気を用いた方が効率が改善する。

(4) CO₂を何に転換するのが最も有用か(キーとなる物質は何か)

CCUとして燃料、化成品のどちらを目指すのか

- ・CO₂を燃料として利用するのであれば、C1のメタンで十分であり、多くのエネルギーを投入してより高エネルギーの燃料にするのは意味があるのか、疑問有り。今後、再エネの進化・拡大等により電気代が劇的に下がる可能性もあり、メタンにとどめず、本当にメタンが良いのかそれともCの数を増やすことが良いのかも議論していただきたい(事務局)
- ・エネルギーは燃やせること、電気として使えることが目的であり、そこで価格が決まってしまう。化学品の場合は、そこをベースにして付加価値をあげることが出来るので儲かる。化学原料を作り化学品を作る方が、はるかに意味がある。一番初めのスタートは、そのような形で企業がやる気を起こすような、インセンティブが働くような形でやっていかないといけない。
- ・有効利用といったときに、パイの大きさは、化学品だけでバランス出来るのか。燃料というものもある程度持ち込まないといけないのか、燃料として使うとすぐにCO₂になってしまい意味がないと評価するのか。ある程度の期間、固定化をしてくれないと定性的には意味が薄い。価値をどう評価するのか、という考え方は整理をしておかないといけないのではないか。燃料としてCO₂を取り込む、ということも検討することも必要であると思う。(事務局)

COの有用性

- ・COは多様な基礎化学品に変換できる原料であり、変換先を特定しなくとも、多様に使える。
- ・COは企業として有用。水素や合成ガスがあれば、いくらでも何かに変換出来る。ただし、投入エネルギー、コストが問題になる。
- ・CO₂の還元では、ギ酸、CO、ギ酸イオン、ホルムアルデヒド、メタノール、メタンなどが出来るが、メタンは別として、CO以外はみな水溶液であり、希薄な水溶液となる。これらを工業的に濃縮するために膨大なエネルギーを投入しなければならない。COのみが気体であり、CO₂との分離はそれほど困難なことではない。CO₂を還元し、唯一工業的に使用可能なのはCOである。
- ・天然ガスとCO₂で合成ガスを作る技術について、GTL技術は確立しているので合成ガスさえできればその先の技術はある。ただし、合成ガスを作る段階で高いコストがかかる。また、高温にするためCO₂排出につながる。
- ・COの使用について、基本的には技術的な方法論は確立している。化学原料として使うのか、燃料で使うのか。燃料で使用すると、また排出することになり、せっかくカーボンポジティブで減らしているのに意味がないことになる。

メタノールの有用性

- ・過去の国家プロジェクトにおいては、1980年代はオイルショックの後で代替燃料としてメタノールが非常に注目をされていた。クリーン燃料であるということから、メタノールが注目されていた。自動車のディーゼルの燃料として使う。メタノールを中心として、いろいろなものに波及できる。

(5) どのような手法(技術)を用いるのが有望か

CO₂還元剤として何を用いるか

- ・キーとなるCO₂の還元剤について調査するべきではないか？
- ・CO₂排出源の調査と還元剤をどこからもってくるかの調査を、早い段階で議論の基本に持っていく方が良いと思う。

水素供給源に関して

- ・人工光合成か電力を使った電解か。エネルギー変換効率で考えると、太陽電池+電解の方がよい。
- ・人工光合成 vs 太陽光発電は、エネルギー変換効率で出すと常に太陽電池が勝つが、エネルギー変換効率は土地の広さが効いてくる。変換効率が半分でも、土地が安くて倍の土地が使える場合もある。それぞれの技術の将来性として、現在のステージや伸びしろを考慮して、kg当たりで水素を安く作れるのはどちらになりそうかということがポイントになる。
- ・人工光合成を考える際、CO₂を一度に固定するというストーリーからそもそも間違っていた、ということも前のプロジェクトから考えるべきであった。まず作るべきなのは、2電子還元、いきなり4電子還元ではなく、一番少ない2電子還元で水素か酸素を作るとしない限りは、技術的に考えて答えにならないはずである。ボトルネックといった場合は、そこを考えるべきではないかと思う。
- ・水分解については水さえあれば場所は選ばないが、できた水素の貯蔵および輸送を考えるとコストがかかるため、できるだけ地産・地消が望ましい。特に太陽光で行う場合は、出来た水素を遠くへ輸送するということは適当ではない。
- ・CO₂の還元でどんなものを還元剤にするか、ということで水素、電子を直接的に使うという仕分けがあり、さらにメタンから引き抜くなど、なにか利用出来るものから水素を引き抜く、他に何かあるのか、と思う。

(メタンの部分酸化)

- ・C-H結合を分離する反応、例えばメタンの場合、 $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ であり発熱反応であるから、もっと低い温度で起きててもよいはずが、C-H結合の活性化に800~1000という高いエネルギーが必要で、ものすごく設備費がかかる。これが例えば500 くらいの反応温度で、改質ないしメタノール合成が出来て、後ろの方の燃料ないしケミカルを

つなぐパスが出来るならば、発熱反応そのものが利用できるのでは、はるかにコストも安くなる。したがって、技術的にこのような C-H 結合の切断を低温でやるのが、技術的にボトルネックになっている。そこは、世界中で誰も解決していない。

- ・世界的に活発な研究開発・論文が出てきだしている。
- ・非常に高いエネルギーのものを、いかに触媒技術によって低いエネルギーで行い、また全部を酸化すると全て CO₂になってしまうため、部分酸化の形で C-H 結合を活性化するという研究も出始めている。CO₂の有効利用の話ではあるが、一部 C-H の活性化のボトルネックを解決すると、CO₂から流れるという、繋がりやすくなるという点がある。
- ・メタンモノオキシナーゼのようなものを固体触媒として作れるかが論文として出始めている。

(6) 産業利用可能な CO₂ 排出源について

- ・CCU に使うのに理想的な CO₂ 源の特定が必要ではないか？現状の CO₂ インフラ(規模、分野、場所)の調査を入れてはどうか。CO₂ 対策により、今後入手先の CO₂ が減ることも考えられる。 産業界が必要とする CO₂ のスペック(不純物の濃度等)についてもご意見いただきたい(事務局)
- ・最初にどの変換技術に持ち込むか、その時の制約条件は何か、を知りたい。産業界の CO₂ アウト側と、技術シーズの側でどのような制約条件があるかを整理し、突合せて整理していく必要がある。
- ・どのくらいの量の CO₂ を使えるのか、使ってくれるのか。CO₂ を減らした、というには、どのくらいのものが必要か。
- ・CO₂ の還元に使える CO₂ 発生源は限定される。CO₂ 還元は、CO₂ の発生源もしくは還元場所に近いところで行う必要がある。この場所と、太陽光利用の適地は必ずしも一致しないため、CO₂ 還元を太陽光利用で行うことが適当であるかどうかは疑問である。一方で、その他の再生可能エネルギーを用いる場合は、CO₂ の発生場所や還元生成物を利用するのに最適な場所で行えば良い。

(7) 過去の国プロ・民間プロジェクトで取り組まれていないか

- ・JST 事業の ACT-C では、CO₂ を還元する研究は全 51 課題のうちの 3 分の 1 くらいの課題数である。

(8) CO₂ 転換先の物質として CO₂ 削減効果が大きいものは何か

- ・燃料として使うとすぐに CO₂ になってしまい意味がないと評価するのか。ある程度の期間、固定化をしてくれないと定性的には意味が薄い。価値をどう評価するのか、という考え方は整理をしておかないといけないのではないか。

(9) CO₂ 転換で逆に CO₂ を排出してしまうようなことはあるか

- ・天然ガスと CO₂ で合成ガスを作る技術について、高温にするため CO₂ 排出につながる。

(10) CO₂ の水への難溶解性

- ・CO₂ は水に溶けにくいいため、水系での CO₂ 還元は得策ではない。
- ・水素の還元電位が低いため、水中で反応させ、水素の還元を抑制しつつ CO₂ を反応させることが重要であり、そのためには CO₂ が水中に溶解していることが鍵。ただし、CO₂ の水に対する溶解度は DMF などに比べて小さく、溶解度が CO₂ 還元反応の律速となる可能性がある。

(11) 水溶液中における CO₂ 還元反応の課題

- ・水素発生反応が競合するか、優先である。ただし、触媒を適切に表面加工することや触媒の工夫により、水中でも水素発生無く CO の選択的生成が可能。
- ・触媒が水に不溶の場合、不均一触媒系とする必要がある。
- ・CO₂ の溶解度が、DMF などの有機溶媒と比べて一桁以上小さい。CO₂ は DMF やアセトニトリルなどの有機溶媒と比較して、水中にたくさんは溶けない。

(12) その他の話題

- ・過去の国プロの教訓で目立ったのは、経済性の詰め甘さと未開発要素に依存するリスク（材料や生物の探索が1つでも必要なロジックの場合に致命的）回避が重要。
- ・日本で CO₂ 排出量を CCS で 4億トン削減しようとしたときのコストは年間 1.2兆円規模となるが、これを新規産業（例えば CCU 産業）の利益でまかなうという考え方もある。その場合、利益率 5%として 20兆円産業が必要となる。トヨタの売り上げ規模の産業を興す必要がある。経済的なロードマップがあるべきではないか。
- ・CO₂ 有効利用の推進にはカーボンプライシングなどのインセンティブが必要では無いか？
- ・産業インフラとして CO₂ を活用するものが出来上がり、CO₂ を濃縮、貯蔵、メタンと組み合わせる。その後に段階的にソーラー水素が入ってきてより大きな効果が生まれる、というようにストーリーを作っていかなければならない。
- ・CO₂ 利用促進に関して、インセンティブ付けなどヨーロッパの政策について勉強してほしい。彼らは明らかに技術ではなく、政策でやっている。やるのであれば政策論は避けられないし、どのようにやれば良いかということは、非常に参考になると思う。
- ・日本として、このような技術を持って世界に出て行くという視点で考えるべきである。

6.2 第2回 ボトルネック課題研究会（2017年8月10日）での主な議論

(1) メタンを利用した水素製造に関して

(メタン熱分解)

- ・固体の炭素が副生するのみで CCS の必要が無い、反応温度が 6-7 百 程度など、非常に画期的な技術である。チャレンジングかつ、やりがいのある課題であると思う。
- ・触媒と炭素の分離方法が課題。基礎研究レベルでは可能だが、大プロセス化はできていない。
- ・BASF も取り組んでいるが、彼らはメタンからアセチレンにする技術を 100 年くらい前から持っており、その技術の発展線上で出来るので、短い期間で技術開発するであろう。
- ・CCS が社会的な重要性を確立できなかった場合、メタンの熱分解で C と H₂ に変えられるのであれば有用な技術となるので、これをボトルネック課題に入れておいた方が良い。

(メタン部分酸化)

- ・非常に安い水素が出てくるまで、メタンを水素源とすることは現実的にあり得る。ただし、(現在多用されているスチームリフォーミングは)吸熱反応なので、酸素を使う(発熱反応とする)ことが一つの解決策になるかもしれない。
- ・メタンの部分酸化反応が 500 ~ 600 でできるようになれば世界が変わる。

(2) コストや CO₂削減効果の評価基準の統一が必要

- ・再生可能エネルギーを使うもののコストは、設備の減価償却費への依存度が高い。償却期間の基準を統一してコストを比較できるようにすべきである。
- ・作製した物質中の炭素の CO₂起源割合に関する評価基準を持っておく必要がある。技術の革新性やコストだけではその技術を評価できない。
- ・CO₂の排出量は LCA で評価を統一しないと技術の優位性を比較できない。

(事務局)

パリ協定に向けて長期戦略を国全体として考える時期だと考える。LCA は重要なテーマであり、関連省庁が議論している認識している。

(3) 日本の化学業界は CEFIC のレポートのように化学生産プロセスに電気をもっと利用することができるか？

- ・ドイツでは産業用の電気は競争力が落ちないように安く設定されているからできている。日本の電力会社の高い電気代では難しい。国が世界基準となる電気代を設定して、化学プロセスへの利用推進に取り組む必要がある。
- ・ヨーロッパでは風力による再生可能電力が念頭にあり、時間的・季節的に電気が余っているので、化学プロセスへの活用が盛ん。日本とは状況が異なる。

(4) 余剰水素等の産業界を跨いだ融通について

- ・例えば鉄鋼メーカーで発生した余剰水素を化学メーカーで CO₂ の還元を活用すれば、トータルとして CO₂ の削減につながるが、実態は発生したメーカー内で消費しているようだ。
- ・エネルギー効率を上げる天然ガスを利用し、トータルのバランスで検討することはできるし、利益も出るであろう。しかし、実際に対話を始めると難しい。何か外的な力が働かないとやりにくいのが現状であろう。

(5) CO₂ からメタノールの直接製造について

- ・CO₂ を原料とするメタノール合成反応は、現行の合成ガス (CO/H₂) を用いる反応と比較して水素が 1 分子余計に必要であり、さらに平衡転化率が低いため、コスト高になることは避けられない。しかし、自然エネルギー由来の水素を用いることができれば、CO₂ の絶対量を減らすことが出来るので画期的な技術となる。
- ・今後の課題は、コスト削減の観点から、低温高活性かつ長寿命の触媒の開発 (液相プロセス) と原料確保のための膜による CO₂ 分離技術の開発である。また、CO₂ 削減の観点からの課題は、自然エネルギー由来の水素獲得である。
- ・CO₂ からのメタノール製造技術の工業化には、CO₂ クレジットの上昇と市場の許容が必須である。
- ・地球温暖化の状況を鑑みると、将来的にはある程度のコスト高は許容される社会が来ると予想される。

(6) トータルの熱マネジメントが必要

- ・吸熱反応と発熱反応を組み合わせ、どのようにして熱を合理的に使用するかが重要である。メタンからメタノールを合成する反応は、メタンを活性化して CO を作る反応だけが吸熱反応であり、他の反応は、最後のオレフィンを作るところまで全て発熱反応である。どのような反応を、どのくらいの温度で行えば廃熱をうまく利用できるか、という視点で考える必要がある。これは、世の中でまだ誰もやっていない。

(7) 「サイエンス」に立ち返る

- ・石油の寿命があと 50 年となっているが、例えば自動車の内燃機関が次第に無くなっていき電気に変わると、石油の利用は燃料から化学的なものにシフトするので、化学原料が 50 年でなくなることはないであろう。
- ・石油を使った化学プロセスとしてスチームクラッカーが確立されている中で、(CO₂ を利用したプロセスの確立は) 何十年かかかる世界であるということは、皆が認識している。2050 年を目指し、地道な努力がある。より深いサイエンスのところでの議論 (理論的な限界の把握) がもう少し必要なのではないか。

- ・それぞれの人が考えるボトルネックをまとめることで、サイエンスの限界はここまでだが、ここまでに行くはずであろう、という議論ができる。

(8) その他技術課題

- ・ CO₂ から直接エタノール合成する技術も日本として取り組むべき技術。ただ、生成したエタノールは水溶液になるため、蒸留を行うことになり大量のエネルギーが必要。低エネルギーで取り出すプロセスを構築することが重要である。
- ・ 水溶性化合物は分離に問題があり、工業的プロセスに乗せるには難しいと思われる。
- ・ 重要なのは、用いる反応をどうするかである。発熱反応はエネルギー効率が良く、具体的には酸化反応、水素還元反応がある。水素還元反応では自然エネルギー由来水素が考えられる。温和な反応条件では、酵素、発酵反応がある。廃棄物の観点から脱水反応は環境に優しい。ここで出来た水は、灌漑に使用可能であろうと考える。
- ・

(9) 欲しい情報

- ・ ヨーロッパは、再生可能エネルギーに関しては政策で一人勝ちしたと言われている。また、ヨーロッパは CCU に関しても同じようなことをやりたいと言っている。再生可能エネルギーの時の EU としての国家戦略が、おそらく CCU でも採用されるだろう。再生可能エネルギー、バイオケミカル、バイオエナジーの際に、ヨーロッパがどのような戦略をとってきたかという調査をし、それをベースに、日本として何が出来るのか、ヨーロッパはこのようなことを考えそうだと、ということ調査すると、とても良い情報になると思う。
- ・ CCU でどのくらい CO₂ が有効に利用されるかを、ある程度示す必要がある。現在国内の化学工業から CO₂ が約 1 億トン、世界では約 20 億トン排出されていると見ているが、このうち化学原料の半分が CO₂ 起源で利用できるのであれば、10 億トンレベルで CO₂ 削減に貢献できる。さらに減らせるということになるので、試算して CCU が大切な技術であることを示してほしい。

(10) 化学産業界のモチベーションアップのために

- ・ 新しい合成法が出来た、ということだけでは困る。言い過ぎかもしれないが、化学産業としてどれだけの CO₂ が現実的に減らせるか、これがオプションであるとすれば何をどうすれば出来そうか、ということ示せば、かなり説得力が違ってくる。
- ・ 経済的には既存のものが良いのは決まっている。CO₂ の問題があるから貢献するということである。その貢献を化学産業が負担するのか否かである。出来ない場合は、政府がどこまで支援するか、という話になる。大まかなイメージが湧かないと難しい。
- ・ CO₂ 由来の炭素を多く取り込んだ化学品を、例えばそれが 6 割だったとしても 100%CO₂ 由来とみなして良いということが可能であれば、買う方は化石資源由来の化学品よりも

そちらを買うであろうと考え、企業のモチベーションはアップする。このような仕組みがあれば良い。

(事務局)

本研究会では CCU 普及のための制度を決定することは出来ないが、担当省庁、担当部局で連携を図っていくための材料を提供して行きたいと思う。

6.3 第3回 ボトルネック課題研究会（2017年9月7日）での主な議論

(1) 自動車ゼロCO₂、ゼロエミッション化

トヨタ自動車(株) 杉山氏に「自動車ゼロCO₂、ゼロエミッション化」について、概要および内燃機関・燃料の研究開発に期待する事などを説明いただいた。

- ・ IEAによる世界のパワートレーン販売数の予測では、燃料電池自動車(FCV)、電気自動車(BEV)の台数は伸びる。しかし、2040年において75%近い車が内燃機関を積んで世の中を走っていると予想されている。
- ・ トヨタは、FCVやBEVなどゼロエミッション、ゼロCO₂の車を増やすのと同時に、インフラの整った液体燃料を用いる内燃機関に電動化を組み合わせたHV、PHVの拡大を行っていく計画を進めている。
- ・ 全てのパワートレーンに対して、ゼロエミッション、ゼロCO₂を目指して研究開発を進めていく。
- ・ 内燃機関を用いたHV、PHVに対しても、段階的にCO₂を減らし、最終的にはゼロエミッション、ゼロCO₂になる研究が必要であると考えている。
- ・ 走行時のゼロエミッション、ゼロCO₂だけではなく、製造時からのゼロエミッション、ゼロCO₂を考える事が重要である。
- ・ 燃料技術と内燃機関技術を組み合わせることで、低エミッション、低CO₂が出来ないかという基礎検討を始め、その可能性が見えてきた。
- ・ どのような社会を作るかの目標を共有し、燃料と内燃機関の双方から、技術開発する事が重要となる。また、オープンで日本の英知を結集できる産官学での検討が適していると考えている。

(意見など)

- ・ 産業界からアカデミアに対して、エンジンとしての燃料性能はこういうものであるという情報があれば、研究も進みやすい。
- ・ CO₂フリー燃料といえば、バイオ燃料も検討されており、CO₂を直接原料として燃料を作る場合と比較検討することが必要。

(2) GTL実証事業について

JXTG エネルギー(株)田中氏に日本GTL技術組合で実施した実証プラントの概要について、説明いただいた。

- ・ GTL (Gas to Liquid) とは、天然ガスから合成ガス(水素と一酸化炭素の混合ガス)を作り、これをF-T合成して液体燃料とし、さらに目的とする製品へアップグレードする、3段階のプロセス(合成ガス製造工程、FT合成工程、アップグレーディング工程)の総称である。
- ・ CH₄部分酸化・・・CO₂が副反応で大量に発生する。

- ・自己熱改質・・・水蒸気改質で3対1のガスを作り、CH₄部分酸化でCOを補う。部分酸化は発熱反応であるが、相当量のCO₂が副生物として生成される。
- ・メタン改質合成ガス製造(反応温度1000~1080)は、O₂が必要であり、莫大な電力が必要となる。
- ・炭酸ガス/水蒸気改質法(CO₂-SMR)・・・水蒸気改質とメタンドライリフォーミングの組合せ。吸熱反応でありCO₂を排出する。しかし、CO₂を多量に含む天然ガス田に適用する事を目的としている。
CO₂-SMRは、CO₂を大量に排出するが、ATRよりは良い。
メタンとCO₂が残ったままスチーム混合を反応管(反応温度900)で行って、合成ガスを生成する。

(ドライリフォーミングの問題点)

- ・高温で、メタン分解によるカーボン析出が起こる
- ・触媒より後ろの熱交の近辺で望ましくないCO不均衡が起こる。解決方法として、不利な温度条件の箇所を急冷する。
- ・反応管のスケールアップが困難なため、触媒交換をどのようにするかが問題。

(FT合成の問題点)

- ・触媒は高い転化率・高い連鎖成長確率 の両立が求められるが、触媒の機械的強度要素(長期にわたる耐摩耗性などの安定性)も大きな問題。
- ・触媒性能を最大限に引き出す反応場が必要である。反応温度を安定させる除熱システム、生成ワックスから循環触媒を分離する技術開発が必要である。

(製品化・事業化について)

- ・合成油製造を目的とするが、狙いの灯油が固まりやすいため、一旦ワックスまでCをつなげてから、水素化して目的物を作る。石油化学原料のナフサも3割くらい出てくる。
- ・GTL油はサルファゼロ、アロマゼロ、高セタン価が売りであったが、現実的には石油もサルファゼロとなり、アロマゼロはあまり要求されなくなり、セタン価も必要以上にはいらぬという話となり、あまりプレミアム性が認められなかった。
- ・事業化のポイントは、原料のガス価格が安いこと、原油価格が高いこと、CAPEXが安い時に出来ること等の条件が整うことである。さらにプラント建設地のインフラ整備・労働力の問題がある。

(意見など)

- ・仮に合成ガスを回収したCO₂や再生可能エネルギーから作ることができればメタンの回収による合成ガス生成時に出てくるCO₂の問題は解消できる。
- ・燃料需要の変化等の社会情勢の変化を踏まえると、少し低い連鎖成長確率の下で直接目

的物を作るという考えもあるかもしれない。

- ・現状ではメタンの C-H 結合を切るために 900 以上の熱が必要であり、CO₂ 排出となってしまう。部分酸化も古い技術のままである。これがあるかに低いエネルギーで結合を分断できるとメタン改質が価値を持つようになる。
- ・CO₂を工場から回収し、自然エネルギーでメタノールにし、メタノール経由の MTG、合成ガスを経由しない方法など、実現すると良い。

(3) 二酸化炭素を用いた化学品製造における重要技術

アイシーラボ代表室井氏に触媒を中心に CO₂ からの合成について説明を戴いた。

- ・CO₂の化学変換利用技術(メタノール合成)
- ・CO₂から燃料の合成
- ・CO₂から化学品の合成(C₂-C₄炭化水素、水素還元、芳香族の合成、アクリル酸合成)
- ・CO₂の化学利用のための水素製造術(メタン分解、再生可能エネルギーによる水素製造)
- ・CO₂から古生菌によるエタノールの合成

(意見など)

- ・CO₂が直接芳香族と反応しアクリル酸や安息香酸合成が実現すると良い。含酸素化合物は作りやすいので、このような研究はもっと行うべき。
- ・バイオプロセスとケミカルプロセスは、大量に製造するものはケミカルプロセスで行うという棲み分けがなされるかもしれない。
- ・触媒開発として、マイクロリアクタ を活用し、表面構造等を計算科学に考慮するという開発手法にシフトしていくのではないか。

6.4 第4回 ボトルネック課題研究会（2017年11月20日）での主な議論

(1) 天然ガスからの合成ガス製造及びCCUに関する取組に関して

- ・天然ガス改質からの合成ガスは、燃料・合成樹脂・医薬品など様々な合成品を作る原料になっている。
- ・現在の天然ガス経由合成ガス製造法は吸熱反応がベースのリフォーミングがメインであり、如何に熱を供給するかで、外部供給、内部供給の二通りある。前者は一般的にはスチームリフォーミング法と呼ばれ H_2/CO 比が3以上と範囲が限定される。外部加熱方式であるが千代田化工建設が開発した CO_2 リフォーミング法 (CT- CO_2AR^{\circledR}) は CO_2 を資源化しカーボン析出反応を押さえて広範囲な H_2/CO 比 (0.5~3.0) の合成ガスの製造が可能で、様々な化学品原料を効率的に製造するのに適している。外部加熱型方式は、反応器容量に制約があり、超大型のものは経済的に厳しくなる。
後者の内部供給式は、ATR に代表されるように酸素を入れて原料メタンの一部を燃焼させて後段のリフォーミング反応に必要な熱を供給するものであり、高温反応状態になる。 H_2/CO 比は2~3の範囲で、外部加熱の必要が無くコンパクトで大規模製造向けである。酸素が必要であるため、大規模になればなるほどその製造設備も大きくなり、そこに経済性の課題がある。
- ・部分酸化法は、若干の発熱反応であり、理想的な合成ガス製造法と言える。無触媒の部分酸化法はかなり高温・高圧が必要であるが、千代田化工建設が開発した直接接触部分酸化法 (D-CPOX) は、全部触媒反応にて $CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$ を行わせる直接ルートである。 H_2/CO 比は約1.8~2.1と比較的狭く、また、反応の制御も高度な技術を要する。局所的な酸化反応によりホットスポットが出来ることもあり、最初の非常に短い時間で均一に反応させる難しさがある。例えば軽石のようなフォーム触媒を使用し、桶のような反応器により短時間で反応させる工夫など触媒の形状や反応器の形式の技術課題に取り組んでいる。開発が完了すれば反応器がコンパクトになるという利点があり、大規模製造向けも考えられる。酸素製造設備が必要であることはATRと同様の課題を有する。
- ・D-CPOX を最初に実証装置まで行ったのは Conoco Phillips であるが、その後、商用化が実施されたとの話は聞いていない。
- ・GTL 製造を目的とした場合のATRとD-CPOXの経済性を比較すると、ATRは反応器前にプレヒーターが必要となるが、プロセス後段のFT合成の圧力が高いためコンプレッサは不要となる。一方、D-CPOXはヒーターが不要で装置は非常にコンパクトになるが、FT合成に必要な圧力にするため syngas compressor を必要とする。そのため、両者の経済性の差が極端には良ならず、プラントトータルでもATRと同程度または若干優位となった。しかし、後段のFT合成系が低圧になればコンプレッサが不要となり、D-CPOXの経済性が大きく上がる可能性がある。
- ・開発中のプロセスとしては、光触媒水分解水素製造にも着目している。

- ・ JST のさきがけ研究として、水とトルエンから MCH を直接製造する光触媒の開発が実施されている。MCH は水素キャリアとして運ばれ消費地にての脱水素される事になるが、現地ではわざわざ水素を作る必要がないという点で画期的で注目している。
水電解による直接 MCH 合成は、SIP にて横浜国立大学も実施している。この辺りもフォローしながら将来的に展開できるのではないかと。
- ・ CO₂ リフォーミングは、CO₂ を有効に資源化できる良い技術とは思いますが、熱を入れるために CO₂ が同時に排出され、何もやらないよりも CO₂ が増加するということになり、抜本的な CCU 技術と言えるかという点で疑問が残る。
- ・ トータル CO₂ 排出量削減のため、富山大の椿先生らによる CO₂ リフォーミングとメタン部分酸化の組み合わせのような、各種組み合わせ技術による最適化は千代田化工としても重要項目として検討している。

(水素キャリアについて)

- ・ クリーンな水素キャリアとしてトルエン - MCH(メチルシクロヘキサン)系を考えている。理由は、エネルギー密度が高く、長期的に安定性に優れ、既存インフラが活用でき、利用条件がマイルドで安全性が高く、コスト的にも安くできる点などが挙げられる。本系は脱水素で熱を加えなくてはならないところが課題であり、いかに低熱源を利用することが出来るかがポイントである。
- ・ 水素の持つエネルギーの 1/3 くらいの熱を入れなければならないという課題があり、現状では温度レベルとしては約 350℃ が必要となる。このくらいの廃熱は簡単には見つからない。200℃ 近辺の熱が使えるようになればハードルは一気に下がるため、触媒や反応場の工夫によって反応レベルを 200℃ 近辺まで下げることが検討している。

(水素コストについて)

- ・ 2015~2040 年までの水素製造価格を比較すると、再生可能エネルギーベースの場合は、現状では非常に高価であることが分かる。化石燃料由来は原料の天然ガスに大きく依存するため将来的に燃料価格が高くなり水素コストも高くなると考えられる。石炭と再エネの価格次第では、CCS 付き石炭と再生可能エネルギー水電解が同レベルとなる可能性もある。
- ・ 千代田化工が化石燃料及び自然エネルギーからの水素コストを簡易的に試算した結果、太陽光で製造した場合は、海外では 5 円/kWh で 40 数円/Nm³H₂であるが、現在の日本の 20 円/kWh 程度の太陽光の場合、百数十円/Nm³H₂と高くなってしまふ。安い天然ガス(4\$US/MMBTU)由来であれば 10 円/Nm³以下、安い再生可能エネルギー(3 円/kWh)であれば 30 円/Nm³程度まで下げられる。ただし、日本に運ぶ場合は + を考慮しなくてはならない。

(その他)

- ・国内回収 CO₂の化学的固定化利用 (CCU) について、回収 CO₂の利用方法はケミカル、セメント等の炭酸塩や燃料 (メタンやメタノール等) としてあるが、これ以外のことはなかなか量的にも難しいと予想される。三井造船の水素と CO₂ からメタンを合成する Sabatier 反応には興味を持っているが、千代田化工としてはまだ実施していない。再エネ由来のアンモニアの合成についても興味はある。

(2) NEDO・人工光合成プロジェクトの紹介及び CO₂排出削減量の試算について

- ・人工光合成プロジェクトは 2012 年からの 10 年プロジェクトである。可視光水分解触媒を用い太陽光で水を分解し、分子ふるいで水素をふるい出す。さらに排出 CO₂ から化学原料を作る。民間企業とアカデミアが共同しているのは、世界でここだけであろう。
- ・可視光水分解の最終目標は、太陽光変換効率 10% である。2016 年の 3% 目標を前倒して達成した。現在は、7% 達成に向けて奮闘中である。
- ・日本では 4.3 kg/m² の水素、34.4 kg/m² の酸素が発生する。赤道直下のサウジアラビアでは、7.9 kg/m² の水素、63.2 kg/m² の酸素が発生する。2030 年に予測される、石油 70 \$/バレルに相当するメタン価格を天然ガスにした場合の水素価格は 350 円/kg であり、酸素は約 10 円/kg になる。効率以上に、どれだけ単位面積あたりに安価な光触媒を作るかを考えていかななくてはならない。

(水素コストについて)

- ・アルカリ水電解プラントでの水素製造コストの試算では、年間電力使用量は 2.16×10^9 kWh となり、6 円/kWh の場合の水素 1 kg あたりの電気代は 330 円/kg となる。これに対して、東京電力の電気代は 17 円/kWh であるから、水素 1 kg あたり 900 円/kg 以上となる。現在の日本の電気代で安い電気分解水素を作ることは出来ない。世界標準を考えた時に、5 円/kWh 以下までいけば安い電気分解水素を作ることができる。基本的には、電気分解の技術そのものではなく、電気代が課題である。
アルカリ電気分解は 1 kg の水素を作るのに 45 kWh 必要であるが、東芝の SOEC タイプではそれよりも 2 割安くなる。いずれにしる高価であり、これが現在の電気分解の実力である。

(化学原料製造プロセスについて)

- ・CO₂ と H₂ から化学原料を製造する新プロセスの開発を行っており、真似の出来ない触媒プロセスで、CO₂ 排出量も少なく、収益性も上がるというものを目指している。
- ・メタノールを作った後に MTO でオレフィンを作ることが良い。プロセスの前段では反応分離で低圧化と高収率化を同時に実現し、後段では超高スチーム耐久性のオレフィン合成触媒の開発を行う。

既存の世界共通のメタノール合成プロセスは、250 °C、8 MPa、収率 50%程度である。反応分離型メタノール合成プロセスでは、分離膜を入れることで、230 °C、3 MPa、収率 90%程度になる。世界標準の MTO 技術では、メタノールからオレフィンを合成すると、発生する水が高温蒸気となり触媒を劣化させる。そのため、450 °C以下でしか反応させず、触媒量が数百トンとなる。リアクターの大きさが直径 5~8 m×高さ 10 m ほどになり、これを短い触媒層で行うためには温度を上げる必要がある。550 °C程度まで温度を上げて、少ない触媒量で実施することが重要となる。

- ・オレフィン製造では、約 700 °C、70%程度のスチーム環境下において、三菱ケミカルが開発した新触媒は、同じスチーム処理前後での活性がほとんど落ちていない。

(LCA について)

- ・バイオマスの場合は燃焼部分をカウントしないため、製造部分だけになる。人工光合成もバイオマスと同様な考え方が出来るので、LCA 的にはかなり有利になる。
- ・酸素を作る技術は非常に難しく、多くの会社は液体酸素を作っているが、化学プロセスや燃料に関して言うと液化する必要はない。プロセス中で空気から直接酸素を取る方法でも良く、水から分離した酸素の利用でも良い。この点が大きなボトルネックになる。
- ・MTO のオレフィン収率 90%として 100 万トン/年の CH_2 を製造した場合、1 kg 当たりのエチレン、プロピレン、ブテンを製造するのに、LCA として 2.03 kg の CO_2 が固定化できる。これが人工光合成の理想形となる。一方ナフサクラッカーから 1 kg のエチレンとプロピレンとブテンを製造する場合、現状では 5.84 kg の CO_2 を排出する。
- ・シェールガス革命により、エチレン製造にナフサよりはエタンを使用する方が CO_2 を約 2~3 割減少させることが出来るため、これよりも少ない CO_2 排出を実現しなくてはならない。一方で北米のシェールエタンクラッカーの製造コストは日本の 5 割以下であり、アメリカから安価なポリエチレンが輸入されると、太刀打ちがいなくなる。
- ・シェールガスが原料となれば安価な原料が調達できる、ということは一つの考え方として正しいと考えるが、 CO_2 排出量が増加するかどうか、ということは別途議論が必要である。
- ・エネルギーを使用することだけを考えると高温で回せば良いということになるが、ケミカルを作るという面では簡単にはいかない。吸熱反応を酸化発熱反応で上手く相殺してプロセスを回すような技術の組み合わせがどこまでできるか、ということになる。
- ・現状 LCA の基本的な考え方は、ケミカルの原料および生成物を作る工程で低温化が可能となれば、高級材質から一般材質への機器材料のグレードダウン、圧縮動力の減少など、建設費の大きな削減につながる。これは現状 LCA の基本的な考え方には含まれない場合が多いが、この部分は非常に大きいはずである。ここは CO_2 排出量の大きな起源であるから、低温化は意味があると考えられる。
- ・人工光合成に求められる必要条件は、 CO_2 排出量からのものと収益性からのものがある。

電気代は全て製造コストになり、トータルで見ると 10 年間で製造する水素の売値よりもはるかに高価になる。したがって安い機器で、エネルギーをなるべく使わないプロセスで製造することに意味があり、低温化は価値があるといえる。

- ・既存の技術で、メタンから合成ガス経由 MTO の LCA 試算では、ナフサクラッカーよりも CO₂ 排出量が大きくなった。ただしこの技術が面白いのは、CO₂ と水素が結合する場合と、CO と水素が結合する場合の互換性が高いことであり、将来的にメタンのケミストリーと CO₂ のケミストリーが同じカテゴリーの中に入るということである。その中で、少なくともナフサクラッカーと同程度あるいはそれより少し下の CO₂ 排出量となれば、この技術を使う方向で考えることが出来るのではないか。
- ・LCA は非常に大切であり、ICEF でも CO₂ 排出量は、どこもきちんと見積もっていない。車にからむところでは、材料を作るところからは誰もきちんと見積もっていない。日本がトータルで CO₂ がどれだけ少ないかということが言えると、世界に先駆けることが出来る。

(3) 東レリサーチセンターによる調査の途中結果報告

- ・電気をたくさん必要とするように積みあがっているのは、ガスを扱うからコンプレッサが大量に必要であり、その部分があるために避けがたい状況となっている。反応自体を低温化させるなどが実現できれば、少し下げる余地がある。
- ・今回はコストというよりも CO₂ 排出量で算出しているが、電気代の見通しを基に試算する方が現実的ではないか、というような視点は大切である。
- ・今回は一つの試算であり、どこまで再生可能エネルギー由来の電気を入れるかである。ケースバイケースであるが、熱マネジメントが進んだケースを想定し発熱反応または廃熱が使えるものについては、蒸気を使ったプロセスでの CO₂ 排出量を一律 1/2 とするという計算を行っている。
- ・プラントの中だけでの熱マネジメントで半減は少し過激だと思うが、もう少し具体的にどのくらい確度のある試算のベースとなる数値が出せるか、という検討は産総研でもしてみたい。情報があれば是非いただきたい。
- ・従来の蒸気、熱、電気を考慮して、メタン熱分解水素 + CO₂ 以外はナフサクラッカーの方が CO₂ 排出量は少ないという試算であるが、主観的に判断せずに与えられたデータを基にした結果を示しており、この結果として CCU がどこまで意味があるか、ということを検討すべきであろう。
- ・究極的には再生可能エネルギーから得られた水素を使い CCU に転換していくということが必要であり、最終的にはこれを目指さなくてはならないが、すぐにはこのプロセスは成り立たない。仮に C1 化学の部分が CO₂ 由来の将来の合成プロセスとほとんど同じであれば、ものすごく CO₂ を排出しないようなプロセスをもって過渡的に C1 化学を高め、人工光合成が追い付いた時にそれを利用するということであろうが、これについて意見

をいただきたい。メタン由来か、または他に由来する水素かでどこまで CO₂ 削減が可能か、ということも合わせて追及していくべきであろう。

- ・ 2050 年に CO₂ の 8 割削減を目標に掲げるならば、産業界の CO₂ 排出を容認する代わりに電力は全て CO₂ を出さない、あるいは産業界で削減する分について何か創エネルギーすることしか描きようがないであろうことは、産総研として試算している。その中で CO₂ の削減量だけを見て CCU は意味がないということだけにはしたくない。現実的課題として何が出てくるかということは、本研究会で議論していただきたい。
- ・ 化石資源を使う場合と CO₂ から作るということは違うから、LCA という観点からは比較になっておらず、要素として入れなければならないものはまだある。今回の途中経過が独り歩きすることはない。引き続きブラッシュアップ出来る箇所については、ブラッシュアップする。

(4) 今後の検討の方向性

以下の観点が必要である。

市場性を有する事

CO₂ 削減にポテンシャルがある事

経済性を確保する事

メタン価格変動の影響

技術レベルと時間軸を考慮する

個別技術を超えた共通基盤技術の検討

メタンを活用した水素製造（熱分解、部分酸化、ドライリフォーミングに着目）

メタノール合成（反応温度の低温化、水素源としての活用）

キー物質からの CCU を考える

世界の CO₂ 削減に日本企業が貢献する技術開発

（意見など）

- ・ プロジェクト開始するには、物質をある程度絞り込み、その物質の競争力をどのように出すか、物質そのものが差別化できるわけではないので、コスト競争力の観点からどのような要素技術が必要なのか、ということで議論すべきであろう。
- ・ 生産性の問題、CO₂ 削減の可能性、コスト(LCA, コストの概算)の3つに対してどれがどのくらい寄与できるかを決められれば、ストーリーは決まってくるであろう。
- ・ 注目物質の一つとして水素がある。
- ・ C1 化学の一つであるメタンの酸化カップリングも重要な技術だが、技術の飛躍を期待させる新たな発見等が発表されていない。
- ・ メタンがからむ科学技術は、重要であるので、市場の大きさ、経済性をみながら研究開発の価値を判断すべきである。

6.5 第 5 回 ボトルネック課題研究会（2018 年 1 月 11 日）での主な議論

(1) バイオマスを利用した化学品プロセスの Life Cycle Assessment (LCA) 評価について

産業技術総合研究所 片岡氏からバイオマスを利用した化学品プロセスの Life Cycle Assessment (LCA) 評価についてご説明いただいた。

Life Cycle Assessment (LCA) の定義

「対象とする製品を生み出す資源の採掘から素材製造、生産だけでなく、製品の使用・廃棄までライフサイクル全体を考慮し、資源消費量や排出物量を計量するとともに、その環境への影響を評価する手法」

指標：地球温暖化係数 (GWP: Global Warming Potential)、温室効果ガス (GHG: Greenhouse Gas)

LCA の範囲

化学品では、プロセスだけで評価することが多い。プロセスの一部と、「ゆりかごから墓場まで」の CO₂ 排出量と逆転することがある。シナリオ設定により値に幅が出てしまうので、注意が必要である。

PE 合成、PP の合成について LCA 結果の紹介

- ① CO₂ 削減効果はあるが、コスト競争力を併せ持つケースは限られている。
- ② 適切な条件設定が必要である。(土地利用や原料の合成方法などの条件など)
- ③ 製造する化合物によっては、削減効果が少ないものもあるため適切なものを選ばなくてはならない。
- ④ バイオマス原料は集積化・スケールアップが困難である。輸送コストが大きくなる。

2050 年の炭素循環について

- ① 排出される CO₂ をいかに減らしていくかが課題である。
- ② バイオマスはスケールメリットが小さいため、分散型で実施することが良い。
- ③ CO₂ 大規模発生源では、メタンや水素を使用して CO₂ 還元する方法が必要であろう。
- ④ 全ての CO₂ 発生量を正しく評価することは困難なため LCA のデータを取り込みながらプロセス設計を行い、モデル化してアセスメントを行うサイクルを実施しなければ、大規模な CO₂ 削減量の効果は得られないであろう。

(意見など)

- ① バイオマスのボトルネックはバイオマスの生産性である。どれだけ早い成長速度があるか、どのようなバイオマスを作るかに本質的な問題がある。現在の生産性をベースに描くシナリオではなく、生産性 1% が 5% に上がれば、どのようになるのかを考えることを

最初に行うべきであろう。

- ① 今はスタンドアロンでのバイオマスプラントを前提としているが、例えばエタンクラッカーと結合して原料の CO₂ が削減できる場合など、さまざまなシナリオを考えていくべきと思う。
- ② CCU として競争力のあるものとしてエチレン、酢酸、酢酸エチルを提案した。他の候補もシナリオを正しく分析する必要がある。これらは、比較的分離しやすいもの、反応効率が良く無駄が少ないもので、比較的競争力のあるもの、CO₂ 削減するものである。棲み分けが重要である。経済的に考えても CO₂ の観点からも炭素骨格がある程度できたものを上手く活用した方が明らかに良い。

(2) ICEF CCU ロードマップについて

エネルギー総合工学研究所 黒沢氏に、ICEF CCU ロードマップについてご講演いただいた。

ICEF について

ICEF は、気候変動の解決に向けたエネルギー・環境分野のイノベーションの重要性を、世界の産官学のリーダーが議論し、協力を促進するためのプラットフォームであり年1回実施している。

CO₂ から化成品を作るためのエネルギーについて

- ① 熱や電気エネルギーを外部から与える必要がある。
- ② 触媒や選択性の向上など課題は多い。
- ③ CaCO₃ はエネルギーレベルが CO₂ よりもかなり低いため、基本的にはエネルギーが非常に少なくても出来るであろうと思われる。

ICEF CO₂ 利用ロードマップのまとめ

- ① CO₂ 利用としての製品群と実用化時期は、コンクリートは短期で、化成品は中期で、炭素材料はかなり時間がかかる。
- ② 研究開発ニーズは、理論分析、触媒、単位操作およびプロセス設計、既存の物質があるので素材をどのように変えていくかといったシナリオが必要である。
- ③ LCA は必須であり、特に燃料については CO₂ に加え、エネルギーが本当にプラスになるかを検討する必要がある。
- ④ 政策支援としては、経済的なインセンティブの設定、利用の義務化、CO₂ や水素のインフラ、認証と試験、製品ラベリングなどが挙げられる。

(意見など)

- ① ヨーロッパは、セメントへの CO₂ 利用について昔からかなり積極的である。
- ② セメントにおける CO₂ 利用は、プロセス由来の CO₂ 排出（主原料の石灰石が熱分解する際に排出される CO₂）を差し引けるといふことにおいて意味がある。

- z セメント製造や養生には、固めるときに CO₂ を入れ、建設の速度を速めることは日本でも有効であろうと考える。
- z 2005 年に IPCC が出した CCS の特別報告書の中には、ミネラルカーボネーションという章があり、概念そのものは当初より言われていた話である。
- z CO₂ 利用の適切な使い道を国や産官が考える必要がある。

(3) 東レリサーチ調査概要（途中報告）

- z キー化合物としてメタノールが有望と考えられる。
- z 最大の技術課題は、「CO₂ 排出が少なく、安価な水素の調達」である。
- z 今回の調査では、以下のプロセスでオレフィン合成した場合の CO₂ 削減効果を概算した。

合成ガス経由でメタノールを合成しオレフィン合成するプロセス

水電解水素 + CO₂
 メタン熱分解水素 + CO₂
 水蒸気改質 + DRM
 メタン部分酸化

直接メタノール合成しオレフィン合成するプロセス

メタン熱分解水素 + CO₂
 水電解水素 + CO₂
 水蒸気改質水素 + CO₂

調査範囲：原料の製造から製品の製造までで、製品の消費および燃焼は含まない。

前提：装置建設時、輸送、副生成物の処理は含まない。全行程を同じサイトで実施と仮定。日本の現状のエネルギー原単位を使用。

- z 有識者ヒアリングのコメントを紹介した。
- z 水素製造コストのコスト高の要因について説明した。

(4) 取りまとめの方向性（案）

- z CO₂ 排出の大幅削減の必要性があり、再エネの導入等が必要である。
- z あらゆる化成品につながる合成ガス（CO + H₂）、メタノール（CH₃OH）、エタノール（C₂H₅OH）が有望であるとした。
- z CO₂ から上記有望物質を生成するためには、安価な水素調達が一番の課題である。
- z CO₂ を排出しないという観点からは、再生可能エネルギー（人工光合成、水電解）由来の水素製造は、エネルギー転換効率等に起因する高コストが課題であり、短期間でのブレークスルーは困難である。ただし、再生可能エネルギー由来の水素の調達は必須であ

ると考える。

- ① そのためには、人工光合成および水電解の研究を強力に押し進める必要がある。
- ② コンプレッサなしで後段の反応に必要な高圧水素が得られるシステムの開発が望まれる。
- ③ CO₂ の調達が重要であり、CO₂ の分離回収技術は投入エネルギーの低減が見込める膜分離技術や、低濃度かつ他の成分も含まれているような排ガスのようなものからでも CO₂ を直接還元できる技術開発が望まれる。

- ④ 再エネ由来水素が安価で手に入るまでは、メタンを利用した C1 化学による化成品生産基盤確立が重要である。

- ⑤ 研究開発の方向性としては、発熱反応・廃熱利用と吸熱反応の熱バランスを考慮した統合システム技術のプロセス化を行わなくてはならない。

- ⑥ CO₂ を原料とするプロセスでは、あらゆる方法（熱、電気、光など）を使用し CO₂ 排出量を削減しなくてはならない。一方、LCA ベースでの CO₂ 排出量に関する統一されたルールなどは存在しないため、これら取り組みを研究開発と同時に行いつつ世の中に示していくことが重要。

- ⑦ 抜本的な CO₂ 排出削減に資する有用技術の個別課題は、個々に研究開発を進めることが必要である。

- ⑧ その他の共通基盤技術の課題として、近年盛んに研究されている計算科学（Material Informatics）やロボティクスを活用した高効率な触媒開発や、オペランド計測などを利用したプロトンや電子の動きの評価を行う必要がある。

- ⑨ 化学プロセスを抜本的に変えるには、既存の CCU 設備を新たに投資しなくてはならないかもしれない。投資採算性を上げ、利益を見通せるような公的な設備投資の支援策等が必要となる。

（意見など）

とりまとめの方向

- ① 最後のとりまとめの方向が幅広いので、メッセージとして、いくつかを取り上げた方がよいと思う。
- ② 今回の TRC の検討結果からは、化学物質を作る場合は、再エネ電気や人工光合成を使わないと CCU のメリットは簡単には出ないことが分かった。
- ③ メタンの熱分解は重要である。さらに低温にすることが可能となれば、廃熱をたくさん

利用できることになり、新たな展開ができると思う。

変動再エネの電気の利用

- ① 変動再エネで余った電気を用いて作った水素を CCU で使うという研究開発が進んでいるが、DME など自動車燃料を作ったとして、水素で使えるものをわざわざ反応エネルギーの 3 割位を減らして燃料として使用することに意味があるのか疑問である。“変動再エネの電気は余るので CCU に使えばよい”ということについては、もう少し議論が必要である。
- ② まず、再生可能エネルギーの電気代をどのレベルまで下げなくてはいけないかが重要であり、そのあとに CO₂ の議論がなされるべきである。
- ③ CO₂ の抜本的削減を図るための設備投資や国の支援はとても重要なことだ。

メタンについて

- ① メタンを使う合理性についてももう少し理屈付けをした方がいい。
- ② シェールガス由来のメタンは、石油に対して当面長い期間安価であるという構図がある。これを使えば、明らかに水素は石油よりもはるかに安く出来る。
- ③ メタンを掘り起こしている際に、かなりの量の CO₂ が出ていることが問題である。

その他

- ① ランザテック社が古細菌を用い、H₂無しで CO₂ をそのままにエタノールにする技術を開発しており、商業化プラントが中国で稼働し始めている。これは CCU の一つの方法と考えられる。
- ② 副生したカーボンの高付加価値化利用技術と安全性の確認が課題である。
- ③ 政府調達やカーボンプライシングなどは、規制的要素が重要であるという認識はある一方で、日本で展開した場合は日本国民にも負担にもなり、本研究会では決められない。選択肢の一つとしてはある。
- ④ CO₂ 削減を大規模にやるには CCS が重要である。CCS をやる際の運転資金として、CCU が利益を出せば良いという考え方もある。CCS は儲からないが、CCU はその分を補填するという形で、両方を合わせて CO₂ を削減するという視点があっても良い。

6.6 第 6 回 ボトルネック課題研究会（2018 年 2 月 28 日）での主な議論

(1) 調査結果について

- z これまでの研究会で報告していない 2 テーマ（CO₂を原料としたエタノール合成、革新的反応分離技術の研究開発動向）について、報告した。
（以下、コメント）
- z 昔の C1 化学ではメタノールから炭素 1 個増やすという技術の研究開発をやっていたが、MTO などメタノールから先の化合物に転換する技術については調査しないのか。（メタノールから先の技術が非常に大切であるということは間違いないが、調査予算の制約もあり、ある程度技術があるものは今回の調査対象から外している。）
- z バイオエタノールは CO₂ 削減には役立っているが、カーボンニュートラルには行き着いていない。LCA で CO₂ 削減率が厳密に計算されている。（ブラジルのサトウキビのケースで CO₂ 排出量削減率 60% 等）
- z CO₂ から作ったエタノール製造は、CO₂ をエタノールにする部分では LCA 的な CO₂ 削減効果が出ると思う。
- z エタノール経由でオレフィンを作る場合の LCA 分析も必要と考えている。様々な用途、化学品は必要となるので、それらについて一貫した LCA の必要があると認識している。
- z 膜分離技術の開発は長く行われているが、進歩の状況が分かり難い。対象もターゲットも違うが、分離コスト、プロセスエネルギー等が少しずつ進歩していることが示せると良い。（調査の中で、できる範囲で取りまとめることとする。）

(2) 電解還元に必要な電力量について

- z CO₂ の電解還元による電力量試算、CO₂ と水素から日本のオレフィン(エチレン、プロピレン)を作った場合に必要な水素量について示した。また、仮に水素を全て水電解から得た場合に必要な電力量の試算についても示した。相当大きな電力量となる。
- z また、試算によると 1 トンの CO₂ を分離回収するのに必要なエネルギー消費量は、CO₂ 排出量に換算すると 12% 程度となり、思ったよりも少ないという印象である。

（以下、コメント）

- z 日本の CO₂ の排出量の 1% を電解で CO とすると、410 億 kWh の電力が必要で、太陽光発電では 170km²(東京都の面積の 8%)が必要とのことだが、イメージをわかないので今試算してみたところ、日本の太陽光発電 1kW で年間発電量 1,100kWh として、太陽光発電では 37GW 相当となる。2030 年の日本のベストミックスの太陽光導入量は、64GW である。日本全体の太陽光発電所の 6 割を使用することに相当する。
- z 再生可能エネルギーとして、太陽光エネルギー発電で計算されているが、コストが高い。風力は相対的に安いので、日本では立地制約はあるが風力発電を導入し、さらに風力発電と水電解を組み合わせるような方策も考えるべきである。
- z CEFIC(欧州化学工業協会)/ DECHEMA(ドイツ化学工学会)が、昨年 7 月に欧州の化学産

業の原料を低炭素化するにはどのようにしたら良いかということのシナリオを作成した。欧州全体で想定される 2050 年のエチレン、プロピレン等の半分を CO₂ から製造するよう置き換え、その変換に水電解水素を利用する場合、2050 年想定 of 欧州の再生可能エネルギーの 55%が必要となる、という評価となっていた。これでは再生可能エネルギーの電力利用としてバランスが取れていないという結果であった。

(3) エタンについて

- ① この研究会では、CO₂ からの還元は水素がネックになるので、すぐには実現しないであろうということであった。必ずしも CO₂ 削減につながるわけではないが、メタンに着目するということがあり議論が行われてきた。
- ② 一方、シェールガス革命後、エタンのクラッキングでオレフィン製造するということが起きており、これが競合技術になるであろう。競合技術となるエタンの可能性について、ここでは取り上げた。

(以下、コメント)

- ① シェールガス中の主成分はメタンであるので、エタンのみを使い続けるよりもメタンを使うことは合理性がある。
- ② メタンは燃料用途が大半であり、長期的な観点からはメタンは安価に供給されるはずである。
- ③ 特に北米では火力発電でメタンが中心となっていくであろう。そうなるとメタンは大量普及するので、それに便乗して化学産業も安いメタンを使い続けるという構図が一番描きやすいであろう。
- ④ トータルでみてメタン、エタン、エタノール、太陽光の全てに互換性がある技術としてまとまりのあるような技術体系を見つけるということが重要である。
- ⑤ メタン技術は、地域ごとにケースバイケースで有意義な技術となる。
- ⑥ エタンからエチレンを経てプロピレンを作るには CO₂ を排出しながら行う必要がある。また芳香族にするためには、さらにエチレンから CO₂ を排出しながら作る必要があるため、エチレンだけではなく、いわゆる化学品 8 品目をバランスよく作ろうとした時に、はたしてエタンクラッカーだけで良いか、ということは考えなくてはならない。
- ⑦ エタンとメタンの選択は、実は難しい。地域の選択を念頭に入れ、オルタナティブに技術を持てるようにすべきである。どれか一つに選択肢を決めるのはリスクである。
- ⑧ 今までのようにメタンをベースにという考え方もあって然るべきであるが、世界市場を見た場合、同時に選択肢としてエタンを持つておくことは非常に重要である。

(4) コストについて

- ① コストが問題となるが、具体的な目標値が見つけにくい。日化協が概算してみても、水素

価格 10 円/Nm³を切り、化石資源由来と同等にならないと産業として使うことが難しいのではないかとということも示された。

- z CCU の議論をするのであれば、償却費を含めたコストを意識する必要がある。化学産業では 7~10 年で償却できるようにならないと投資が難しい。
- z CO₂ 削減率と、その時の最小となる CO₂ 削減コストの関係について解析し、どの時点でどのような CCU をすべきか、産業への効果はどうなるのか、などのイメージを持って CCU を CO₂ 削減策の一つとして検討することも良いのではないか。

(5) CCU について

- z CO₂ 削減量に焦点をあてると、CCU はなかなか役に立たない技術にしか映らない、という状況が長く続いた。今回このような議論が出来る機会があったことは良かったと思う。
- z CCU 技術の絞り込みが今回の重要な視点であり、我々として CCU のポテンシャルを化成品という目で見えてどうあるのか、というものを試算した結果を示した。エチレン、プロピレンの流れから見るとそれなりのポテンシャルがあるが、これで全てが解決するわけではない。
- z 化成品の立場で CCU のポテンシャルを考えると、重要になるのは水素である。エネルギーとしての水素は様々な切り口があり、これと合わせて考える必要がある。ポテンシャルのあるところの視点から見ると、そこで必要な技術は非常に重要なものとなる。
- z 日本で CCS が出来ないのであれば、その代わりとして発電所から出てくるものを CCU に利用するというので、CCU は、CCS の代替手段となる。
- z CCU につなぐための互換性のある技術を作る、ということである。「つながらないという認識を持つ」のではなく、「炭素循環につながる技術にすべき」である。
- z CO₂ を原料にして大量に使うためには燃料用途となる。しかし、燃料ではコストが合わない可能性が高いので化学品、化学品も基礎化学品と機能性化学品となる。その中で大量に CO₂ を原料にするならば、基礎化学品をターゲットにせざるを得ない。だが、基礎化学品は安いために経済性が合わない、というような繰り返しとなっている。そのような状況を踏まえると、まず機能化学品への適用を意識して、利益の出る体系を作り、それによって基礎化学品では出にくい利益を補完するという考え方もできる。
- z エチレンやプロピレンを生産するには CO₂ 還元で 5000 万トンくらい上手く使える、オレフィン、メタノール、尿素を同じようにやると世界の CO₂ 排出量の数%くらいは CCU で賄うことができる、ということは CCU が大事なものであるというメッセージになる。
- z 大量に CCU が普及する時には、CO₂ を排出しているのが前提ではなく、もったいないから CO₂ を回収して使うという視点で CO₂ を化学原料として当たり前利用する、という旗振りを政策的にもしてもらいたい。
- z CCU により出来た製品の普及には、プライシングと、入札条件に CCU による製品でなければならぬ等を入れる形で推進する方策が必要である。

- z 既存のナフサクラッカーに対して、これから作るべき技術は CO₂ 排出量が少ないことが大前提であるのは当然である。このような技術がコストに見合うかという問題はあるが、カーボンプライシングという観点で将来的に地球温暖化問題が大きくなってきた場合に、このような問題を無視できなくなり、カーボンプライシングはより高くなるのではないかと思う。
- z 現状の技術を使用した場合の試算にとどまらず、マーケットは世界であり、これだけのことをやれば世界に入っていけるという視点で考えた方が、未来志向になると思う。
- z 海外から持ってくるという視点ではなく、海外へ技術を持っていくという視点で将来事業を考えるべきである。

(6) LCA について

- z LCA を精度高くやろうとするには、研究前にデータがなければ算出することが出来ないといった現実がある。研究開発で触媒を開発する人、反応プロセスを開発する人、LCA を専門にする人とは領域が違うので、連携をとりながら研究開発をしていけるような、研究開発や技術開発を進めるような仕組み作りが必要である。
- z 業界として CCU を進める上で個々の技術や、LCA の人をどのように育てていくかといった課題を皆さんで考えていく必要がある。
- z 研究会やワークショップを含め、LCA をきちんと見ていくべきだという議論が進められているのは良いことと思う。

(7) その他

- z Material Informatics について：ある程度使えるようにしていくためには、データの質は考える必要がある。それが出来るようになったからといって、ボトルネック課題の根幹を成すような技術の触媒（特に固体触媒）が、MI で出来るとは限らないと思う。均一系触媒で、ということは学術的な観点ではかなり進んでいる。学術的な観点で計算科学として次に取り組みたいと考えているのは、固体触媒である。計算機の上で固体触媒に何が起きているかを再現しようとしているのが、最先端の取り組みもうとしている学術分野である。長期的にめざすべき方向性として有り得ると思う。
- z ギ酸について：エネルギー経路として使用すると、分解して水素と CO₂ になってしまい、このような分離の問題が非常に難しくなる。人工光合成でギ酸も出来るが、均一系になってしまい沸点も非常に近いところから分離が難しい。ギ酸は均一系の触媒系で実施されており、まだ基盤研究の域である。エネルギーキャリアという視点で考えたときには、ギ酸、メタノール、メタンといった様々なものを考えていく必要があると考える。表現方法は再検討した方が良い。
- z これまでは触媒の研究で留まり、プロセス開発に至らない場合が多かったかもしれない。

様々な反応系や触媒材料を開発し、様々な反応系や触媒材料を開発し、エンジニアリングとしてどのようにプロセスに持っていくかが、次のステップに行く上で重要である。

以上

本報告書は、内閣府の平成29年度科学技術イノベーション創造推進委託事業委託費による委託業務として、株式会社東レリサーチセンターが実施した、平成29年度「エネルギー・環境分野における有望技術の技術課題に関する包括的調査」の成果を取りまとめたものです。

従って、本報告書の著作権は、内閣府に帰属しており、本報告書の全部又は一部の無断複製等の行為は、法律で認められた時を除き、著作権の侵害にあたるので、これらの利用行為を行うときは、内閣府の承認手続きが必要です。