

二酸化炭素 (CO₂) の再資源化に向けた触媒技術

Catalyst for CO₂ Conversion to Fuel and Useful Chemicals

鎌 田 博 之 技術開発本部総合開発センター化学システム開発部 主幹 博士 (工学)

地球温暖化の進行を抑制するためには、温暖化ガスである CO₂ の分離・回収および再資源化技術を確立する必要がある。触媒を使った CO₂ 再資源化技術では、CO₂ を炭素源として、天然ガスの主成分であるメタンや化学原料となるアルコール、オレフィン類を合成することが可能である。一方で、反応性の低い CO₂ を効率良く反応させ、目的の物質を合成するためには、高い活性とロバスト性を両立した触媒の開発が必要である。当社では CO₂ と水素を原料にメタンやオレフィン類を合成するプロセスの開発、実用化に取り組んでいる。開発した独自構造のメタン化触媒を用いることで、効率良くメタンを合成するとともに劣化要因であるシタリングなどを抑制することが可能である。現在、プロセスの早期実用化を目指して、反応器やシステムでの検証・実証を進めている。

Reduction of the emission of carbon dioxide (CO₂) and its utilization as carbon source are urgent to prevent the global warming. Conversion of CO₂ to useful chemicals or clean fuel such as methane is one of the important options for CO₂ utilization. However, CO₂ is chemically very stable thus the development of highly active but yet robust catalyst is necessary. IHI is currently dedicated to develop the process of the methanation and olefins production. The unique catalyst IHI developed is confirmed to be very stable in methanation process. For early deployment, we are now focusing on the system verification and demonstration for the methanation process.

1. 緒 言

化石燃料の使用を起源とする、二酸化炭素 (CO₂) 濃度の上昇による温暖化や気候変動が懸念されている。2018 年に公表された、国連気候変動に関する政府間パネル (IPCC) による特別報告書「1.5°C の地球温暖化」⁽¹⁾ では、地球温暖化を 2°C でなく 1.5°C 以内に抑えれば、人間と自然の生態系を保ちつつ、持続可能で公平な世界を確保することが可能であること、また、そのためには社会のあらゆる側面で急速かつ広範な変化が必要であることが指摘されている。パリ協定における国別の CO₂ 削減目標では、日本は 2030 年度までに 2013 年度比で温室効果ガスを 26% 削減することを目標としている。日本以外でも、EU では 1990 年比で 40% の削減目標が、中国、インドなどの新興国も大幅な削減目標が課せられている⁽²⁾。

CO₂ の排出量を低減するためには、CO₂ の発生量を抑制する方法と発生した CO₂ を回収して管理できる状態で保管、再利用する方策が挙げられる。CO₂ を回収し炭素源として利用する考え方は、CCU (Carbon Capture & Utilization) という概念として急速に共有されてきている。人間活動による CO₂ 排出量は、おおよそ 30 Gt/年と見積もられている。これに対し、現在、尿素などの原料として有効に利用されている CO₂ はたかだか 200 Mt/年で

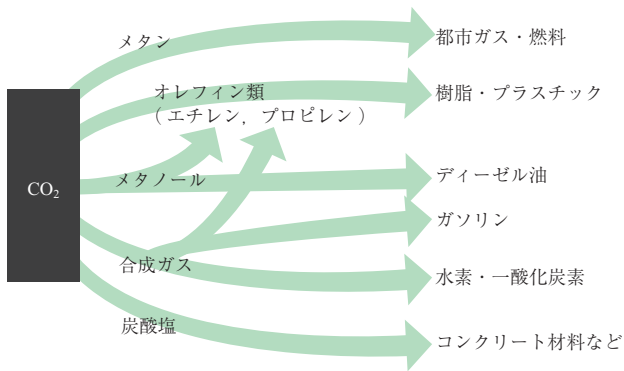
あり、CO₂ の排出量に比べると極めて少ない⁽³⁾。今後、CO₂ の回収・再資源化を促進するためには、CO₂ をさまざまな有価物に効率良く転換する技術が必要となってくる。CO₂ を有価物に転換する場合、化学反応を経るため新しい機能や効率良く CO₂ を変換できる触媒が必要となる。

本稿では、低炭素社会の実現を目指した CO₂ の再資源化の可能性および技術課題について述べた後、当社が取り組んでいる CO₂ 再資源化向けの新プロセスおよびその触媒について紹介する。

2. 触媒による CO₂ 変換技術

2.1 CO₂ 再資源化の可能性

第 1 図に今後期待されている CO₂ を原料として合成できる主な有価物を示す。CO₂ を炭素源として捉えることで燃料や化学物質、アルコールなどさまざまな有価物の原料となり得ることが分かる。例えば CO₂ を水素で還元することで、都市ガスの主成分であるメタンや主要な基礎化学品の一つであるメタノールをはじめ、液体燃料やワックスなどの分子量の大きな炭化水素を製造することが可能である。例えば、メタンが主成分の天然ガスは世界の総生産量が 3 兆 m³/年超⁽⁴⁾と膨大であり、日本国内においても 1 000 億 m³/年規模で消費されている。エチレン、プ

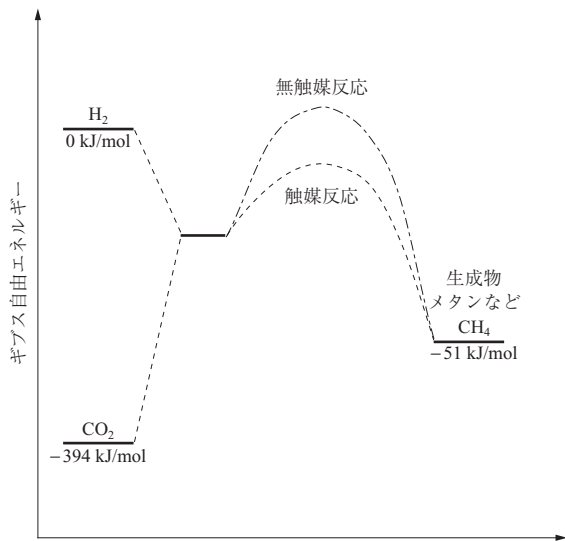


第 1 図 CO₂ を原料として合成できる有価物
Fig. 1 Potential routes of CO₂ utilization

ロピレンなどの低級オレフィン類については、エチレンの世界全体での供給はおよそ 160 Mt / 年、プロピレンは 120 Mt / 年であり⁽⁵⁾、その大部分がそれぞれの誘導体を用いたプラスチックや樹脂の原料として使用されている。また、メタノールは世界で 75 Mt / 年の需要があると推計されている⁽⁶⁾。すなわち、CO₂ を原料にしてこれらの有価物を安価に合成することができれば、十分な需要を見込むことができる。

2.2 触媒による CO₂ 変換の特徴とその課題

CO₂ は炭化水素を燃焼した際の最終生成物の一つであり、反応性の低い非常に安定な物質である。エネルギーからみた物質の安定性は、それぞれの物質のもつギブス自由エネルギーで表すことができる。第 2 図に CO₂ のエネルギー準位と触媒反応を示す。CO₂ のギブス自由エネルギーは、 $\Delta G_f^0 = -394 \text{ kJ/mol}$ であり、メタノール (-166 kJ/mol) やメタン (-51 kJ/mol)、エチレン ($+68 \text{ kJ/mol}$) に比べて、



第 2 図 CO₂ のエネルギー準位と触媒反応
Fig. 2 Energy diagram of CO₂ conversion

エネルギー準位が低く、非常に安定である。安定な CO₂ から、エネルギー準位の高い炭化水素類を合成するためには、反応性の低い CO₂ を触媒を用いて活性化し反応させる必要がある。

化学反応が進む際の反応速度は、一般に反応が進む際のエネルギー障壁の高さによって決まる(第 2 図)。エネルギー障壁が高すぎる場合、反応はほとんど進行しないが、触媒を使うことでエネルギー障壁が低くなり、反応が進行しやすくなる。また、触媒の種類によって反応経路が変わるため、このエネルギー障壁を利用して目的とする物質を選択的に合成することが可能となる。

例えば、一酸化炭素 (CO) と水素 (H₂) を原料としてメタンやメタノールを合成する反応を考えてみる。反応は CO 原子が触媒である金属原子の表面に吸着することで始まる。CO 原子が金属表面に吸着すると、金属原子より電子が C-O 結合に供与され、CO が反応しやすくなる。触媒にニッケル (Ni) を使った場合、電子供与が大きく C-O の結合が切断されやすくなるため、H₂ と反応してメタン (CH₄) が生成される。一方で、Ni の代わりに銅 (Cu) と亜鉛 (Zn) から成る触媒を使うと、C-O 結合の切断が進みにくくなるので、CH₄ ではなく C-O の結合を残したままメタノールが生成される。このように触媒の種類を変えることで反応経路を制御できるため、目的物質を効率良く合成することが可能となる。原料に CO₂ を使った場合は、CO よりも反応性が低いため、触媒を使って CO₂ 中の C-O 結合をいかに効率良く切断し、反応を進めることができるかが重要となる。

3. IHI における CO₂ 再資源化の取組み

3.1 CO₂ 再資源化プロセス

当社では現在、CO₂ の再資源化向けプロセスとして CO₂ から天然ガスの主成分であるメタン、プラスチックおよび樹脂の原料として利用できるエチレンやプロピレンなどのオレフィン類の製造技術の開発に取り組んでいる。

ごみ焼却炉やボイラの排ガスには、CO₂ が数 ~ 10 数%含まれている。排ガス中の CO₂ を使って再資源化を進めるためには、いったん排ガス中 CO₂ を分離・回収して濃度を上げる必要がある。この分離・回収には、当社が開発を進めてきた高効率な化学吸収法による分離・回収技術が適用可能である^{(7), (8)}。

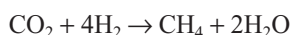
一方で、CO₂ の水素化に必要な水素は、例えば、太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーを使って得る

ことができる。太陽光や風力発電由来の電気で水を電気分解することで、CO₂を発生させることなく水素が製造される。また、石油化学プラントで副生する余剰の水素を水素源として使用することも可能である。

第3図にCO₂再資源化プロセスを示す。排ガスから回収されたCO₂と水素を原料として、メタン化触媒を用いてメタンを合成し、既存の天然ガスインフラに供給すれば、発電用の燃料や都市ガスとして利用することができる。同じく回収されたCO₂と水素を原料としてオレフィン類を製造するプロセスでは、合成したオレフィン類を含む炭化水素を石油化学プラントで処理することで、プラスチック原料の一部としてCO₂を固定化することができる。

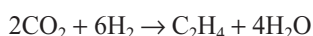
メタン化反応およびオレフィン合成反応の反応式を以下に示す。

・メタン化反応式



$$\Delta H_{298}^0 = -165 \text{ kJ/mol} \quad \dots\dots\dots (1)$$

・オレフィン合成反応式（エチレンを例として）



$$\Delta H_{298}^0 = -128 \text{ kJ/mol} \quad \dots\dots\dots (2)$$

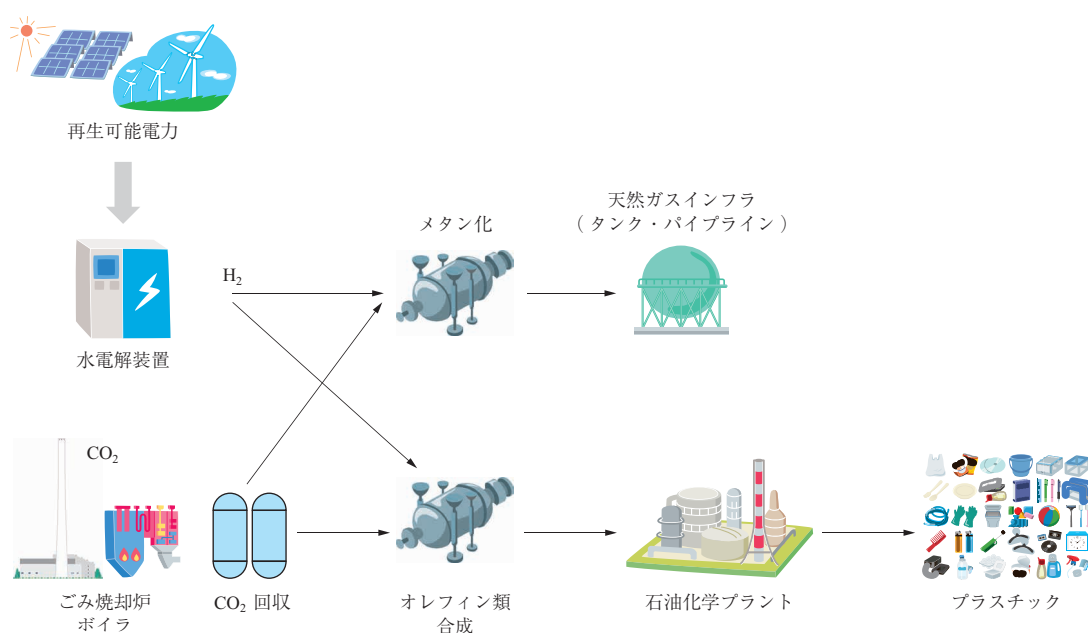
メタン化反応、オレフィン合成反応はともに発熱反応であり、発生した熱を除去することが必要である。当社のプロセスでは、発生した反応熱を効率良く除去して、メタンなどの収率を上げることが可能である。

3.2 触媒開発 — メタン化触媒を例に —

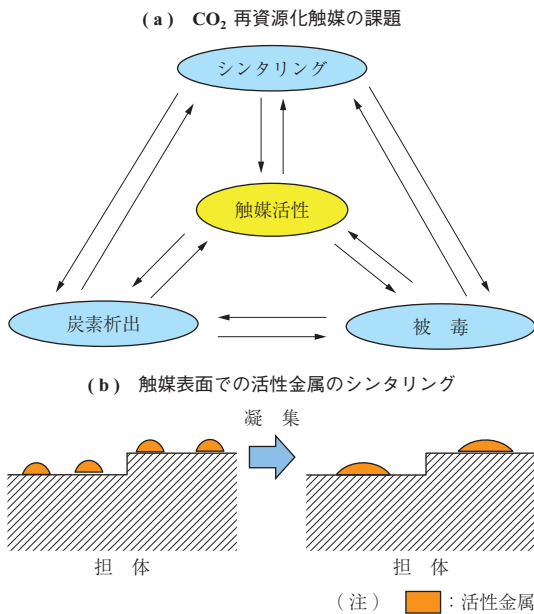
メタネーションと呼ばれるCO₂を原料としたメタン化反応については、CO₂を活性化して反応を効率良く進めるために高い触媒活性が必要であることはもちろん、長期間使用しても劣化しないロバストな触媒が要求される。第4図にCO₂再資源化触媒の課題および触媒表面での活性金属のシンタリングを示す。触媒の劣化要因はさまざまであるが、代表的なものとして、高温下における活性金属の微粒子のシンタリングによる表面積低下、CO₂や炭化水素由来の炭素の触媒表面での析出、原料ガスに含まれる微量不純物による触媒の被毒などが挙げられる⁽⁴⁾（第4図-(a)）。例えば、シンタリングによる触媒性能の低下では、担体表面に担持された活性金属微粒子が、高温での使用中に凝集して、反応に有効な表面積が減少するため性能が低下する（第4図-(b)）。おのおの劣化要因は独立した現象ではなく、相互に影響し合うため、高活性とロバスト性を両立できるような触媒の設計が必要となる。

これらの技術課題を克服するために、当社ではシンガポール科学技術研究庁（A*STAR）傘下の化学工学研究所（Institute of Chemical and Engineering Sciences：ICES）と共同で、高い触媒活性とロバスト性を兼ね備えた独自構造の触媒の開発を進めてきた⁽⁹⁾。

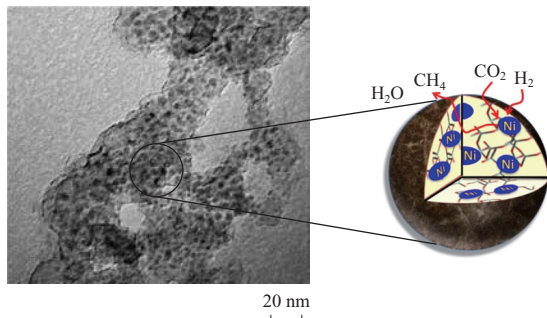
第5図に開発したメタン化触媒の透過型電子顕微鏡（TEM）写真と、触媒の構造を模式的に表したイメージ図を示す。この触媒は、粒子径が3 nmと極めて小さいNi



第3図 CO₂再資源化プロセス
Fig. 3 Schematic process of CO₂ conversion to fuel and useful chemicals



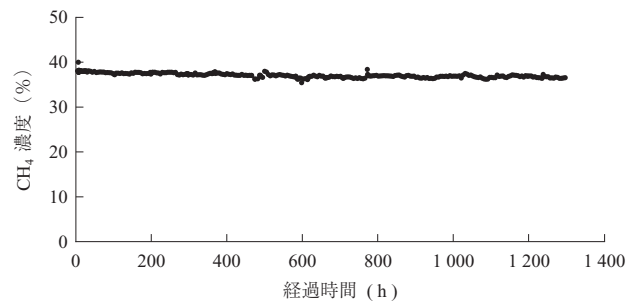
第4図 CO₂ 再資源化触媒の課題および触媒表面での活性金属のシンタリング
Fig. 4 Sintering of active metals on catalyst surface



第5図 開発したメタン化触媒の TEM 写真およびイメージ図⁽⁹⁾
Fig. 5 TEM and schematic images of IHI Methanation catalyst

のナノ粒子を活性金属とし、その Ni ナノ粒子を包含する構造の多孔質な酸化物マトリックスから構成されている。通常の触媒が、担体の表面に活性金属が担持されている二次元の構造であるのに対し、本触媒はいわば三次元のネットワーク構造を有している。この多孔質な酸化物マトリックスをとおして、反応ガスが活性金属に供給されるとともに、Ni ナノ粒子が高温の反応場でシンタリングするのを防止する役割を担っている。

第6図に本触媒を用いて行った寿命試験の一例を示す。寿命試験では、原料ガス中に CO₂、H₂ に加えて炭素析出を加速する CO を含む厳しい環境であるにも関わらず、1 000 h を超える長時間にわたり性能低下もなく安定に使用することが可能であった。試験後の触媒の分析結果からも、触媒中の Ni ナノ粒子のシンタリングによる凝集が進行せず、触媒の劣化要因となる炭素析出も非常に少ないこ



第6図 開発したメタン化触媒の寿命試験の一例
Fig. 6 Long term stability test of IHI Methanation catalyst

とが確認されている⁽⁹⁾。すなわち開発した独自のメタン化触媒を用いることで、CO₂ を原料に効率良く、長期間使用可能なメタン製造プロセスを提供することが可能である。

4. 結 言

地球温暖化の進行を抑えるためには、温暖化ガスである CO₂ の分離・回収および再資源化技術を確認する必要がある。本稿では、触媒を使った CO₂ 再資源化技術の可能性、および技術課題とともに当社が取り組んでいる CO₂ 再資源化技術である CO₂ のメタン化、およびオレフィン類合成について紹介した。当社では、メタン化プロセスなどの性能検証・実証を進めており、CO₂ 循環社会の構築に向けて、本技術の早期の実用化に取り組んでいく。

参 考 文 献

- (1) Global Warming of 1.5°C, IPCC, <https://www.ipcc.ch/sr15/>, (参照 2018-12-20)
- (2) COP21 の成果と今後, 環境省, https://www.env.go.jp/earth/ondanka/cop21_paris/paris_conv-c.pdf, (参照 2018-12-20)
- (3) M. Aresta et al. : The changing paradigm in CO₂ utilization, J. of CO₂ Utilization, Vol. 3 - 4, (2013. 12), pp. 65 - 73
- (4) J. R. Nielsen and L. J. Christiansen : Concepts in Syngas manufacture, Imperial College Press, (2011), p. 4
- (5) 経済産業省ホームページ, 経済産業省統計, http://www.meti.go.jp/policy/mono_info_service/mono/chemistry/sekkajyukyudoukou201810.html, (参照 2018-12-20)
- (6) Methanol Institute : <https://www.methanol.org/the->

methanol-industry/, (参照 2018-12-20)

- (7) 高野健司：低炭素社会に適合した石炭火力発電の実現へ, IHI 技報, Vol. 55, No. 4, 2015 年 12 月, pp. 32 - 35
- (8) 奥野真也, 中村至高, 濱田行貴, 高野健司, 松山俊哉：シミュレーション技術を利用した CO₂ 分離・回収装置の設計, IHI 技報, Vol. 58, No. 2, 2018 年 6 月, pp. 41 - 46
- (9) H. Kamata et al. : Dispersed and high loading Ni catalyst stabilized in porous SiO₂ matrix for substituted natural gas production, Catalysis Today, Vol. 299, (2018 . 1), pp. 193 - 200