



基幹化学品を合成する触媒プロセスの実用化

三菱ケミカル株式会社

瀬戸山亨

● CO₂とソーラー水素からのオレフィン合成

ソーラー水素が安全・安価に分離できた場合、その水素と CO₂ を原料としたオレフィン合成について紹介する。

CO₂ とソーラー水素から $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ の反応によって $\text{H}_2/\text{CO}=2$ に調整した合成ガス経路とすることで、CH₄ 改質経路の合成ガス転換プロセスとの技術互換性を得ることができる。

したがって従来のオレフィン合成技術を製造コスト、エネルギー使用量 (CO₂ 排出量) という観点から凌駕する革新的な製造プロセスを開発が可能であり、化学プロセスにおける大幅な CO₂ 削減がシームレスに実現できると考えている。プロジェクトの開始から最初の 5 年間では、「メタノール合成 + メタノールのオレフィン転換反応 (Methanol to Olefins : MTO 反応)」を組み合わせたプロセスに加え、直接オレフィンを製造する FTO 反応 (Fischer Tropsch reaction to Olefins) も検討した。この反応は一段反応であり、理想的な高転化率・高選択率が達成できればまさに最終解になることが期待できるが、現状では FT 触媒の特性としてアルカン類の副生が多く、また CO₂ の副生量も大きく、これらの分離・リサイクル負荷が大きいことが simulation 結果により明らかになり、このプロセスの検討は保留することとした。

合成ガスからのメタノール合成は、



で表せる発熱反応であり、低温・高圧での反応が有利である。工業的には ~8MPa、250℃ 程度の反応条件において、平衡制約下、50% 前後の収率で運転されている。本プロジェクトでは反応条件下でメタノールを選択的に透過することによって高い CH₃OH/H₂ および CH₃OH/CO の分離選択性を有するゼオライト膜を触媒層に導入・設置して、3MPa、230℃ の反応条件で、80% を超えるメタノール収率を目標に小型パイロット試験を実施し、500 時間の安定運転下、反応分離の導入によって平衡を超える収率が達成できた。

数十万トン/年の生産量の大型プラントに展開するには、膜占有体積当たりの膜面積を大きくする必要 (膜分離モジュールのコンパクト化) があり、この課題の優先度は高い。

オレフィン製造プロセスとして、ゼオライト触媒による MTO 反応は既に工業化技術だが、反応で副生する高温スチームによる脱アルミの進行による活性劣化を抑える必要があるため、450℃ 以下の温度で反応させざるを得ず、結果的に反応速度が不十分となり、大量の触媒が必要になることが課題である。これにより触媒層高が高くなり反応器内で大きな差圧が発生するため、実ガス線速が小さくな

り、逐次反応の進行によって目的とするオレフィン選択率が低下するという悪循環に陥ってしまうのが既存のプロセス技術である。

本プロジェクトでは、**図1**に示すような非常に高い高温スチーム耐久性を有する新奇三次元構造のアルミノシリケート(ゼオライト)触媒を開発した。これにより 500℃以上の反応温度で高温スチームをキャリア・ガスとした小型パイロット規模における連続運転で、まったく劣化が生じないことが確認できた。これほど優れた高温スチーム耐久性を有するゼオライト触媒はこれまで報告されたことがなく、まさに革新的触媒と言ってよいだろう。

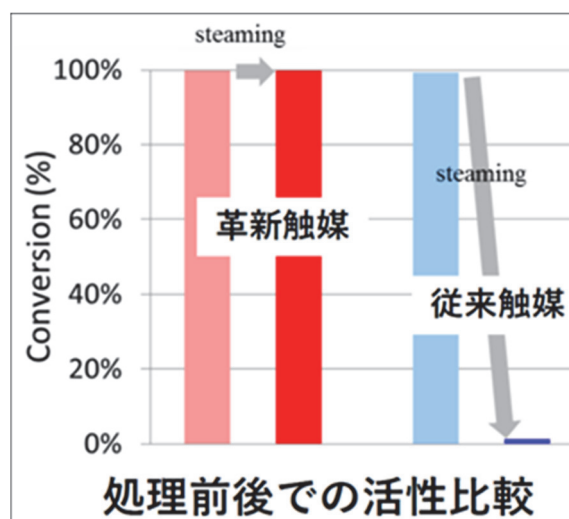


図1 新奇三次元構造のゼオライト触媒の特性

Steaming (スチーム処理) 条件: H₂O 圧力: 0.05MPa、700℃: 5 時間革

新触媒: 新奇三次元構造のアルミノシリケート(ゼオライト)触媒

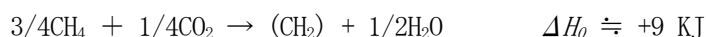
また、リサイクル時の C2～C4 の含量オレフィン選択率推算値が 90%を超える類い希な高生産性・高選択性触媒であることも確認できた。この新奇三次元構造のゼオライトは比較的高価なアンモニウム塩を用いて合成されるが、上述のような“不死身”の触媒であれば、その経済的観点からの懸念も小さいと考えている¹⁾。

● 人工光合成プロジェクトの工業化イメージ

目標性能が達成された場合の人工光合成プロジェクトの工業化イメージを以下に示す²⁾。

太陽光を利用する場合、年間照射量もさることながら天候にも大きく左右される。夜間の照射量は殆どないことはもちろん、降雨、曇天、気温の変化といった天候が不規則に変わることが大きな問題となる。この問題の回避策であると同時に、最も現実的なあり方として化石資源、特に天然ガス（メタン: CH₄が主成分）を原料としたプロセスとの Smart-grid 方式が考えられる (**図2**)。

理論的にはメタン原料のオレフィン製造の化学量論式は



で表される。CH₄とCO₂を原料とするオレフィン製造においては安価なCO₂が資源化されることになりCH₄単独原料の場合よりも原料コストがCO₂により希釈されてかなり安価に製造できる可能性があり、またCO₂も排出側から吸収側に変わる。この方法とCO₂とソーラー水素を原料とするオレフィン製造技術は極めて互換性が高い。ソーラー水素の導入に先んじて、Smart-grid方式の基本プロセスと位置付けるべきであろう。

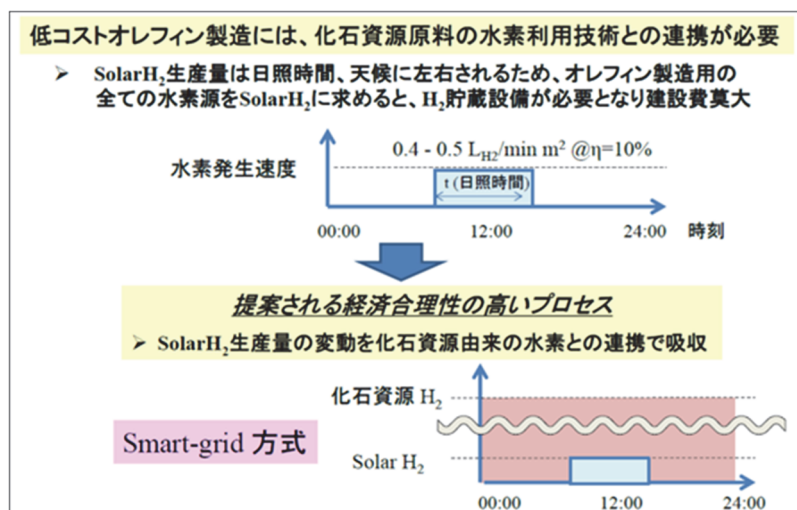


図2 ソーラー水素の普及までに必要なステップ

CH₄との組み合わせによるCO₂資源化を織り込んだオレフィン合成法は、償却費と固定費を加えた場合の、償却済のナフサクラッカーに対する経済的優位性の確保がポイントになる。償却の完了したナフサクラッカーでの製造コストに対して、ソーラー水素を用いた新規プロセスでは、償却費込みで安価な原料費との合計で少なくとも同等かそれ以下である必要があるべきと考えている。また機能商品化志向の強い国内化学企業の原料問題への関心はそれほど高くないのが現状だが、CO₂削減要求の世界的な強い潮流、及び償却完了後の劇的に低いオレフィン製造コストの実現可能性を、今後の有力な戦略上の選択肢として認識してもらう必要があるだろう。開発途上国の中で安価なCH₄が調達可能であり、化学プロセスの新設意欲の強い地域において、人工光合成を組み込んだ原料製造と機能化学品を組み合わせたビジネスモデルを提供するという日本企業の戦略は有望だと思う。CO₂とソーラー水素を原料とする人工光合成の場合、当初の償却負担は大きいですが、償却完了後に極端に製造コストが削減できる。水とCO₂が原料なので、当然といえばそれまでだが、化石資源の場合、償却後であってもナフサや天然ガスの原料コストは厳然と存在するので、これほどの極端な下落は見込めない。

償却期間中のコスト負担を、例えばナフサクラッカーに対するCO₂削減を炭素税等の経済価値として利用する、あるいは他事業の利益に規模感があり安定している場合に企業全体で負担を補填するといった手法が採用できれば、最終的には圧倒的に経済性の優れたプロセスに変貌するのである。

近年、CCS (carbon dioxide capture and storage : 二酸化炭素の回収・貯蔵) に、CO₂の資源化を加えて、U(Utilization)を加えたCCUSが提唱されるようになってきた。UがSに優先して使われる場合が多い。CO₂を原料として高付加価値品を生産するという意味では、これは極めて魅力的な手法であり事業としての可能性が見えてくると思う。

気候変動問題を大きなビジネス・チャンスととらえて、世界に波及し得る技術戦略を立案することは日本経済にとって千載一遇のチャンスとなるだろう。図3にナフサクラッカー、CH₄+CO₂、ソーラー水素+CO₂からオレフィンを作った場合の原料調達からオレフィン燃焼までのCO₂排出総量の比較を示す。ここでは目的物収率を100%としているので、実際にはある程度割り引く必要があるが、それでも劇的なCO₂削減効果が期待できる。現状におけるエチレンとプロピレンの生産量は2.5億トン/年のレベルであり、それに伴うCO₂排出量は15億トン/年規模である。ソーラー水素の実用化に先行して、CH₄+CO₂から化学品を製造する技術を確立することは日本にとって大きな技術戦略となるはずである。

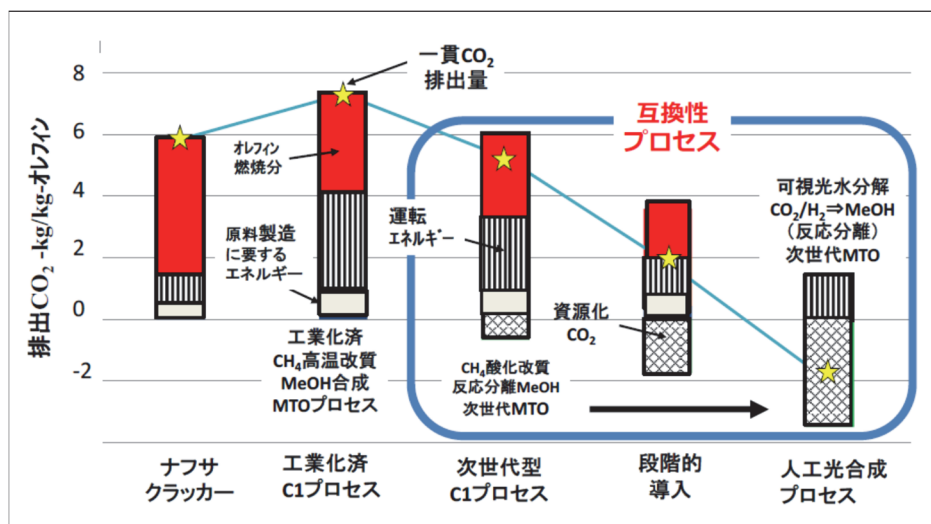


図3 各種オレフィン製造プロセスの一貫CO₂排出量比較

● 人工光合成プロセス事業化のシナリオ

以上述べてきたように、人工光合成プロセスは償却期間中の不利さえ乗り切れば大きな収益性の高い事業に変貌する特徴がある。そのための有効な戦略について考察する。

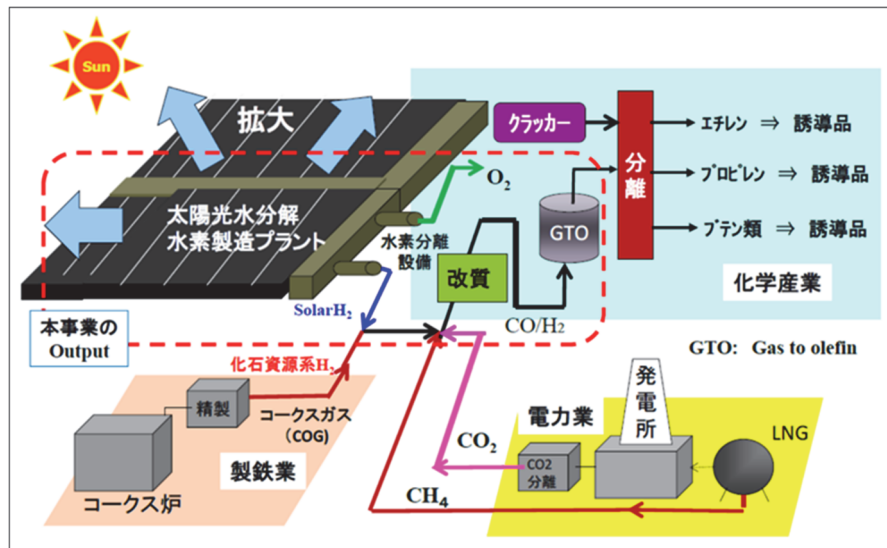
これまで述べてきたように Smart-grid 方式で人工光合成プロセスの導入を想定すると、その前提として、CO₂を原料の一部とした合成ガスの製造、それを用いたオレフィン合成がソーラー水素の導入以前に成立している必要がある。そこで、

1. 圧倒的な省エネ、CO₂資源化を可能とする人工光合成プロジェクトで開発が進められているオレフィン製造技術、触媒の実用化、及び化学産業の今後の変化を先取りしたコンセプトを発展させた新奇触媒プロセスの実証
2. ソーラー水素導入に先行した CH₄、CO₂を原料とするオレフィン(+その誘導品)事業のスタート
3. 上記事業へのソーラー水素の導入をベースとした人工光合成プロセスの工業化

というステップが必要になるだろう。

北米においてはシェールガスに含まれるエタン、プロパンを原料としたエチレン、プロピレンの製造プロセス、中国においては石炭原料のCTO (coal to olefins) プロセスによるオレフィン製造プロセスが2018年ごろから本格稼働しているが、天然ガス、シェールガスの主成分であるメタンは基本的に燃料評価という構図は、国際エネルギー機関 (IEA) の主張する通り今後 **も** 数十年間変わらないという予測はエネルギー産業の巨大さ故の機動性の欠如を考えると妥当だと個人的には考えている。

2016年においては、北米ではエタン単価がメタン単価と同程度であり、これがエタンクラッカー新設の動機付けになっているが、より豊富に存在し、長期的にみれば安価でありかつH/Cが高いメタンの方が火力発電用途を含め本質的にCO₂排出を減らせるという視点からの展開は、化学品製造にも可能である。こうした背景を考慮すれば、本プロジェクトの成果の社会実装を目指した革新的オレフィン合成触媒プロセスであるCH₄+CO₂原料のオレフィン製造を海外で実施することが、ソーラー水素とCO₂からのオレフィン製造のインフラ整備にあたるという観点で重要である。これをイメージ化したものを図4に示す。



● 人工光合成プロジェクトの合成ガソリン製造への展開

人工光合成プロジェクトは化学産業の基幹原料であるオレフィン製造をターゲットとしているが、この技術は例えば合成ディーゼル油や合成ガソリンを製造する技術にも展開・発展させることも可能である。

化石資源ベースの比較で、エネルギーとしての使用量は化学原料としての使用量よりも5倍程度大きく、それらへの人工光合成プロセスの応用が可能であれば、CO₂排出削減への寄与はより大きくなる。燃料価格は、化学品価格と比較して安価であるため、経済性という点ではハードルは高いが、償却終了後の人工光合成プロセスへの再投資拡大戦略を用いれば、将来的には再生可能エネルギーとしてのCO₂とソーラー水素から作った合成ガソリン、合成ディーゼル油製造に繋げることも可能になるだろう。

また本稿で紹介した反応分離プロセスはアンモニア合成にも適用可能である。現状、400℃以上、10MPa 以上の反応条件で高々30%弱の収率に過ぎない。我々の simulation では、低温活性触媒とセラミック分離膜を用いた反応分離が可能になれば 330℃、3MPa 程度の反応条件で 90%超の収率とすることが可能であり、初期投資の大幅削減ならびに運転エネルギーの 8 割以上の削減が見込める。

ソーラー水素との組み合わせでは、原理的に空気と水からの合成となる。水素ガス・タービン発電や鉄鉱石の水素還元等を視野に入れることが可能となり、大規模なCO₂排出削減という意味でより大きな効果が期待できるだろう。

これまで述べてきた事業化シナリオと具体的な取り組み案について図5にまとめた。人工光合成は大きな可能性を持った夢のような技術である。その実現による大きな社会貢献のためにはいろいろな布石を打つ必要がある。これを国家戦略としてやりきる日本としての覚悟が必要だと思う。

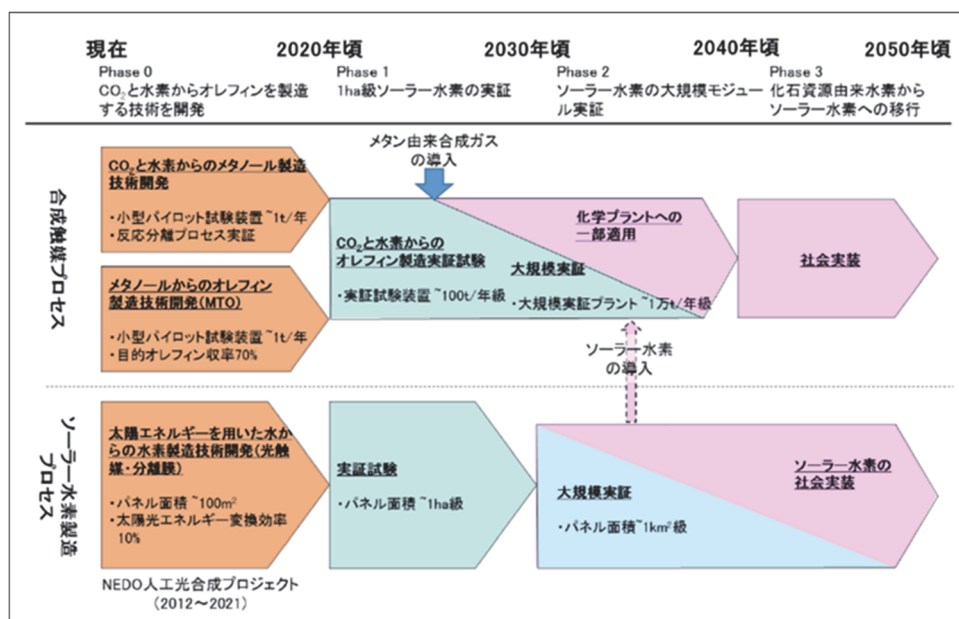


図5 事業化に向けたロードマップ

<参考文献>

- 1) T. Setoyama, T. Takewaki, K. Domen and T. Tatsumi., Faraday Discuss., 198, 509-527 (2017)
- 2) <https://www.nedo.go.jp/content/100899249.pdf>

➤ 著者

1) 瀬戸山亨

三菱ケミカル株式会社

Science & Innovation Center、Setoyama Laboratory 所長、エクゼクティブフェロー
NEDO「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発」プロジェクト・リーダー

2) 辰巳敬

東京工業大学 名誉教授

製品評価技術基盤機構 (NITE) 理事長

NEDO「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発」オレフィン合成プロセスチームリーダー