

《 特別企画 》

カーボンニュートラルな燃料製造に 必要なゼオライトの役割を考える

里川重夫

ゼオライトは、石油化学工業をはじめとする様々な近代文明の発展を支えてきた素材の一つである。現在、人類は地球温暖化問題に直面しており、燃料製造方法の脱化石資源化が求められている。大気からの二酸化炭素を回収・濃縮する方法、再生可能エネルギーを利用した水素製造方法、二酸化炭素と水素からメタノール経由およびFT合成経由で燃料製造する方法には、様々な新しい技術の開発が求められている。それらのいくつかのプロセスでゼオライトが活躍することが期待されている。つまり、ゼオライトはカーボンニュートラル社会を切り拓くためのキーマテリアルといえる。

キーワード：カーボンニュートラル、CO₂回収、水電解、CO₂水素化、ゼオライト

1. はじめに

ゼオライトが飛躍的に産業応用されたのは1970年代に石油精製、石油化学への応用が開始された頃である。石炭の利用が産業革命をもたらして人々の生活を変え、石油の利用がさらに生活の質を高め、ゼオライトの利用がそれを後押ししてきた。図1は新たなゼオライト構造の発見と工業化されたゼオライトの構造数を年ごとにプロットした図である¹⁾。1970年代から右肩上がりであり上昇している。これが産業の高度化とゼオライト科学の深化をもたらした。最近では天然ガス利用プロセスの多くがゼオライト触媒に支えられている。一方で、石炭、石油、天然ガスといった化石燃料の大量消費は地上の二酸化炭素(CO₂)濃度を上昇させた。それが地球温暖化やそれにとまなう気候変動をもたらし、人の生活が脅やかされるようになってきた。今、世界はCO₂濃度の上昇を止める方法を模索している。まずは、プライマリーバランスを成立させる必要があり、それがカーボンニュートラルへの取り組みである。化石燃料を使用する限り、地上のCO₂が増加することは

明白である。地下貯留という方法もあるが、そのリスクや限界を考えると持続可能性は不透明である。そうすると、化石燃料を使わずにこれまでと同様の豊かな生活を享受できる新しいシステムが必要である。まさに化学プロセスの変革期にある。これまでのゼオライトの果たした産業応用の歴史を振り返ると、いくつかの場面で大きなブレイクスルーがあった。これからの社会においても、ゼオライトの役割は大きいものと思われる。本稿では2050年カーボンニュートラルを達成することを考えた場合にゼオライトの科学と工学が果たすべき役割について考えてみたい。

2. カーボンニュートラルな燃料・化学品製造プロセス

大気中のCO₂を増やさないエネルギー利用方法を図2に示す。化石資源以外のエネルギー源というと、太陽光、風力、水力、地熱といった再生可能エネルギーである。これらのエネルギーから得られるのは電力で、これはCO₂を発生させないことからグリーン電力と呼ばれる。しかし、電力は同時同量の原則があり、グリーン電力を利用できるのは需給タイミングが一致する場合に限られる。そこで電力を一次貯蔵する方法として、蓄電池を用いる方法や水素に変換して貯蔵する方法がある。蓄電池は一般的にそれほど大きな貯蔵量は望めないが、水の電気分解に

受理日：2023年2月13日

成蹊大学理工学部

〒180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町3-3-1

E-mail: satokawa@st.seikei.ac.jp

Copyright © 2023 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

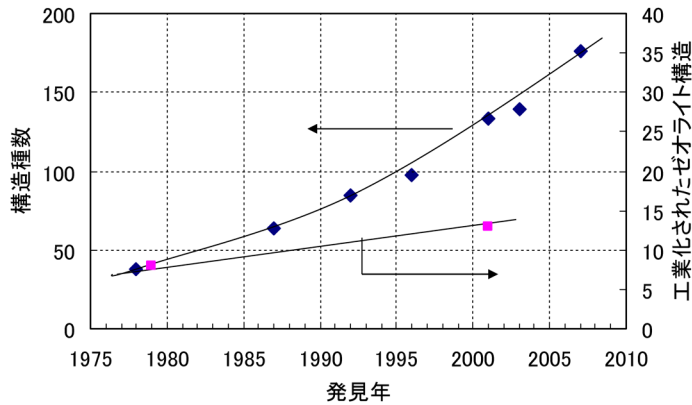


図1. 新規構造のゼオライトの発見数と工業化された構造数の関係¹⁾

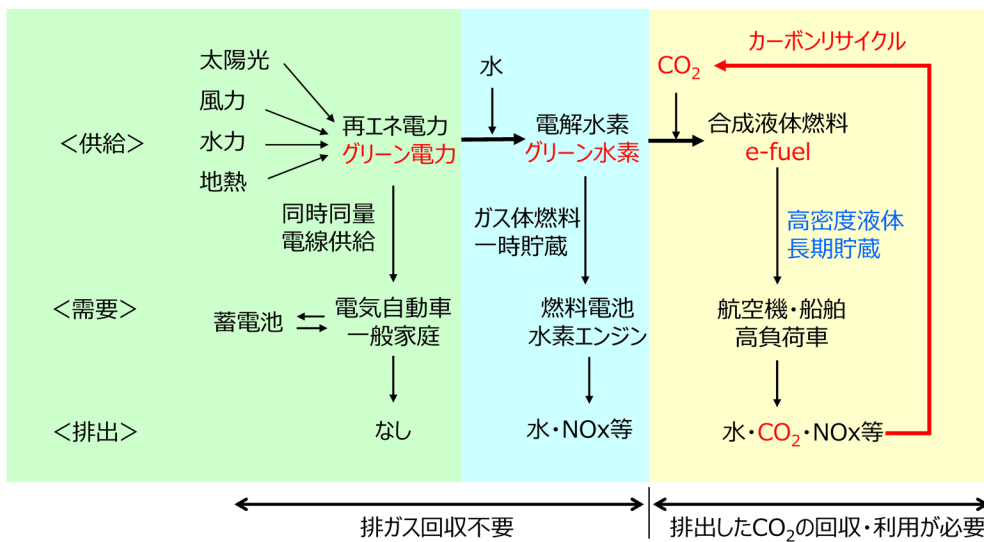


図2. カーボンニュートラルなエネルギーと物質の利用スキーム

より水素のような化学物質に変換すれば、連続的かつ大量にエネルギー貯蔵することができる。このように製造した水素をグリーン水素と呼ぶ。しかし、水素は体積エネルギー密度が低く、超高圧や極低温でないと合理的な貯蔵ができないことから、やはり短期的な貯蔵方法にしかならない。そこで、水素をCO₂と反応させて炭化水素に変換すると、ガソリン、ジェット、軽油という既存の液体燃料に変換することができる。これらの燃料は現在でも自動車、航空機、船舶で使用されており長期備蓄も容易である。このように製造した液体燃料をe-fuelと呼んでいる。これらは既存のインフラをそのまま利用することから理想的な燃料といえるが、使用(燃焼)

時にCO₂を排出することを忘れてはならない。したがって、大気中のCO₂を増やさないためには、排出先からのCO₂回収利用を前提にした燃料製造をしないとカーボンニュートラルな取り組みにならない。

e-fuel製造に必要な化学プロセス体系を図3に示す。人工的に生み出した再生電力と水とCO₂を利用して液体炭化水素を製造するには、大きく分けて「CO₂の回収・濃縮」、「水の電気分解」、「CO₂の水素化」の反応プロセスが必要である。これらのうちCO₂の水素化には、メタノール合成からMTG (Methanol-to-Gasoline) 反応によりオレフィン・芳香族といったガソリン成分を製造するルートと、合成ガスからFT (Fischer-Tropsch) 合成により、ジェツ

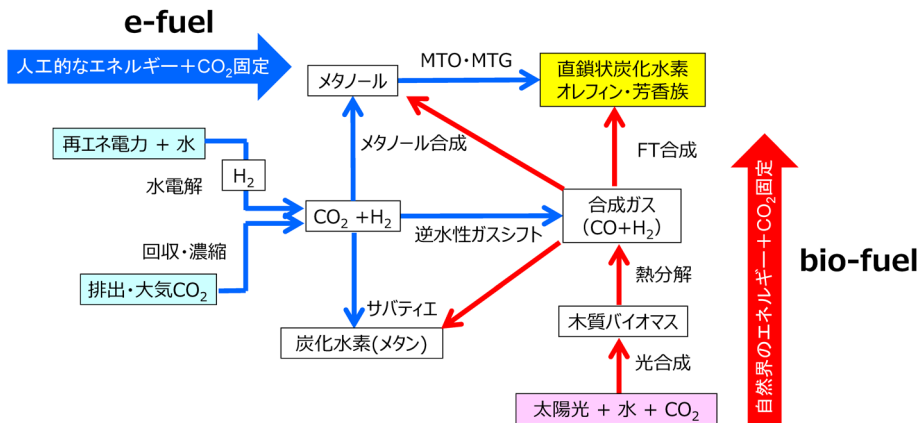
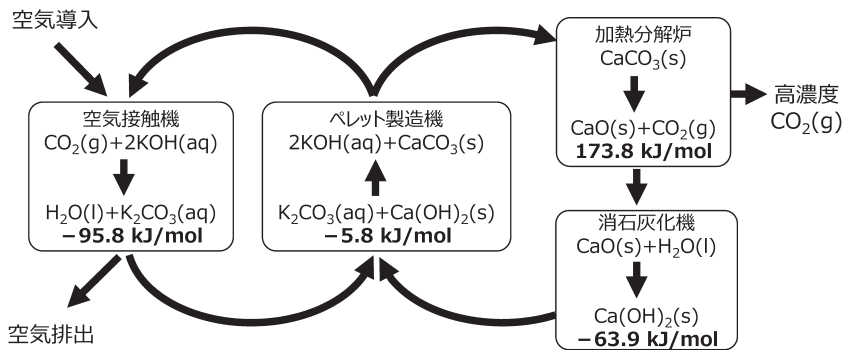


図3. e-fuel 製造に必要な化学プロセス

図4. Carbon Engineering社のDACプロセス³⁾

ト、軽油、ワックスなどの直鎖状パラフィン系炭化水素を製造するルートの2系統に分かれる。サバティエ反応によるメタネーションも注目されているが、ガス体燃料であるメタンは水素と同様に高密度な移動体燃料には適さない。一方、光合成により比較的短時間に大気中のCO₂を回収・固定する物質にバイオマス資源があり、地球上には未利用の木質バイオマスは大量に存在する。木質バイオマスの代表成分はセルロースであり、大まかな組成ではC/H/O = 1/2/1である。したがって、そのまま分解できればH₂/CO = 2/1の合成ガスが得られ、FT合成により液体炭化水素の製造が可能である。このようにして合成した燃料はbio-fuelと呼ばれ、カーボンニュートラル燃料の一種である。ただ、バイオマス資源には自然環境や土地利用に関連して、生産量には限度がある。また、類似技術として人工光合成による水素製造やCO₂固定の方法もあり、我が国では盛んに研究開発が行われている。人工光合成の社会実装は

さらに次世代の技術と考えられるので本稿では言及しない。

3. 二酸化炭素の分離回収

CO₂の分離・回収方法は、大きく分けて化学吸収法、物理吸着法、膜分離法に分類される²⁾。アンモニア製造プロセスなど、大規模な化学プロセスでは化学吸収法が使われてきた。化学吸収法とはCO₂を含むガスを塩基性溶液と接触させて溶液中にCO₂を吸収させ、加熱再生することでCO₂を発生させ回収・濃縮する方法である。化学吸収法は、他の化学プロセス内で発生する排熱を利用できることから、効率的な回収・濃縮法として利用されてきた。ただし、処理するガスのCO₂濃度が10%程度と高い場合に有効な技術である。一方、カーボンニュートラルに必要な技術は空气中に約0.04%含まれる希薄なCO₂を回収・濃縮する技術(Direct Air Capture: DAC)である。DACにはいくつかの方式があるが、カナ

ダの Carbon Engineering 社の方式の概要を図4に示す³⁾。大量の空気を KOH 水溶液と接触させる工程、CO₂回収した K₂CO₃水溶液から CaCO₃に変換する工程、CaCO₃を分解して CO₂を回収する工程、CaOを水和する工程からなる。このうち CaCO₃から CO₂を排出する際の投入エネルギーが大きいなどコストダウンに向けた課題は多い。

一方、物理吸着法による CO₂の回収・濃縮も検討されているが、従来はポンプ駆動電力が大きいことが問題とされてきた。しかし、カーボンニュートラルを目指す場合、使用できるエネルギー源は再エネルギーであり、加熱するにも電力からエネルギーを得る方法を考える必要がある。したがって、従来の考え方が大きく変わる可能性があり、物理吸着法にも可能性があると思われる。また、空気中には大量の水分など CO₂濃縮の妨害物質が多くあるため、吸着材には CO₂に対する選択性が必要となる。このように考えると DAC のための CO₂回収・濃縮システムの開発にはゼオライトや MOF といった多孔質材料を用いた吸着システムも実現可能性があると思われる。

今後、世の中はどの方法で CO₂を回収するかに関して多くの提案が出されることが予想される。その際に一つの方式で効率競争をしても、どの技術が適当かはわからない。異なる方式間で技術の優位性を比較する場合、「製造コスト」という軸で考えねばならず、設備投資 (CAPEX) と運転コスト (OPEX) がその両軸となる。これまでの化学プロセスは、石油化学コンビナートなどの排熱が多く存在するエリアで設計されてきたので、当然排熱利用技術はコストメリットがあった。しかし、DAC のように広い土地が必要で周囲に工場など存在しない環境で運転する場合、太陽光や風力が唯一のエネルギー源となる。そのような環境下でどの技術が最もコスト低減できるかを考える必要がある。

4. 水の電気分解

水の電気分解に用いられる主要なシステムと、電解効率を示す I-V 曲線のイメージを図5に示す⁴⁾。アルカリ水電解法 (図5a) は、古くから水素製造に利用されている方法で、KOH 水溶液電解質中の水酸化物イオン伝導性を利用した水電解法である。既に工業化された技術であるが、理論電解電圧に対する過電圧 (電極抵抗) が高めで、通常は 2 V 程度で電

解が行われる。一方、スルホン酸系プロトン伝導性ポリマーを用いた固体高分子膜 (PEM) 水電解法 (図5b) は、アルカリ水電解に比べて過電圧が低く電解効率がやや高いので早期の工業化が期待されている。しかし、この方法は電解質の酸性度が高く電極には稀少な貴金属しか利用できないため、資源量の制約や高コストになることが課題であり、卑金属電極の適用による低コスト化が課題である。例えば、カソード (水素発生極) は通常 Pt/C が使用されるが、貴金属に類似した性質を持つ電極材料として遷移金属炭化物 (TMC) などがある。また、様々な構造の材料が開発されているカーボン自身も電極としての性能がある。アノード (酸素発生極) は水の電気分解による酸素発生があるため多くの材料は溶出してしまう。現状では IrO₂のみ使用できると考えられている。しかし卑金属である MnO₂に微量の IrO₂を添加するだけで使用できるという研究例もある⁵⁾。ただし、卑金属が利用できても図5cに示す過電圧が増大し、電流密度の低下をまねくと、電解効率の低下をとまなうので低コスト化は達成できない。水電解の過電圧は燃料電池の過電圧と異なり高電圧方向にかかるので耐久性への影響も大きい。

高温で作動する水素製造法に水蒸気電解法がある。酸素イオン伝導性のセラミックス電解質膜を利用して 800℃ 付近の高温で作動する水蒸気電解法 (SOEC) は、理論電解電圧が低いことから次世代の水電解技術として期待されている。基礎研究ではあるがゼオライトを原料としたガラス電解質膜に関する報告もある⁶⁾。ゼオライトは交換性陽イオンがあり、電気的絶縁性があるので、イオン伝導性電解質としての可能性がある。古くからゼオライトの有するブレンステッド酸点のプロトン伝導性が注目されているが、なかなか高い伝導度が出せていないのが現状である。

筆者らの研究グループは電解質の中性化に注目して検討したところ、水中でのゼオライト圧粉体表面のプロトン伝導現象を発見した⁷⁾。これは脱アルミニウムによりゼオライト表面に生成したシラノールネストが水中でのプロトン伝導性を促進していると考えている。現在、ゼオライト表面上のプロトン伝導メカニズムの研究と、ゼオライト電解質を用いた水電解セルの開発を進めている。今後、研究開発が進んだ段階で本誌にも紹介したい。

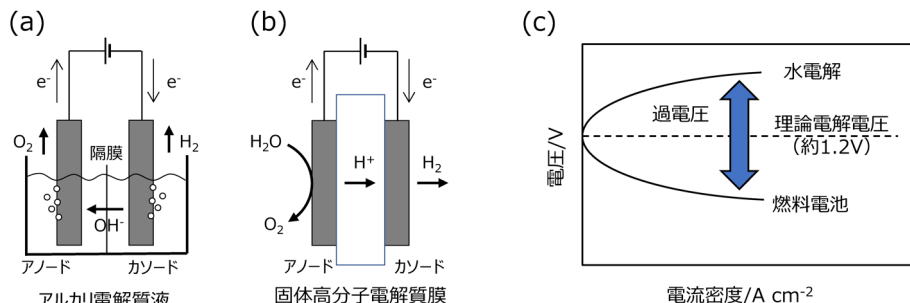


図5. 工業化が進められる (a) アルカリ水電解と (b) 固体高分子膜水電解の仕組みと (c) 水電解で発生する過電圧発生のイメージ

5. メタノール合成経由の燃料・化学品合成

メタノールは、石炭や天然ガスから合成ガスを經由して銅系触媒を利用して製造されているが、 CO_2 と水素からでも銅系触媒を用いて直接合成することができる。この方法は既に工業化可能な技術であるが、反応圧力を5–10 MPaという高圧にしても平衡転化率が25%程度という平衡制約の厳しい反応である。したがって、生産規模により製造コストが大きく変動することとなる。また、メタノール合成触媒に酸触媒を加えるとジメチルエーテル (DME) が生成する。例えば、銅系触媒とゼオライトを混合すると CO_2 と水素から一段でDMEを合成することができる⁸⁾。メタノールやDMEはそのまま自動車燃料として用いることができるので、再エネ電力と大気中の CO_2 から製造すればカーボンニュートラルな燃料となる。

メタノールをZSM-5やSAPO34などのゼオライト触媒と接触させると、DMEからさらに脱水反応が進行して低級オレフィンが生成する。いわゆるMTO (Methanol-to-Olefin) 反応である。この方法を用いればエチレン、プロピレンを製造することができる。さらに反応が継続すると脱水素環化して芳香族化合物が得られる。芳香族が多く含まれるとガソリン燃料として利用できるため、MTG (Methanol-to-Gasoline) 反応となる。MTO, MTG 反応とも炭素析出の激しい反応であるが、反応と再生を繰り返すことで工業生産が可能である。MTG 反応を利用したガソリン製造はExxonMobil社がプロセスライセンスとなりニュージーランドや中国で商業的に行われた実績がある¹⁰⁾。この技術はe-fuel製造にも適用可能な技術であり、チリ南部で実施されている

Haru-Oni プロジェクト¹¹⁾では、風力発電+水電解+DACで得た水素と CO_2 からメタノール合成経由でガソリンを製造する事業が開始されており、いよいよカーボンニュートラルガソリンが誕生することが現実的となってきた。

上述の通りMTO反応によりエチレン、プロピレンの製造は可能である。しかし、石油化学製品の多くは分子内に酸素を有しており、これら低級オレフィンを製造してもさらに酸化反応により最終製品を製造することになる。今後、化学品製造原料がナフサからメタノールにシフトすることを考えると、メタノールからの直接化学品製造プロセスの方が効率的になると考えられる。ゼオライトはメタノールからの変換反応に有効な触媒である。

6. FT合成経由の燃料合成

FT合成とは合成ガスから鉄やコバルト触媒を用いて直鎖状の炭化水素の混合物を製造する方法である¹²⁾。メタノール合成と異なり CO_2 からの直接合成はできない。したがって、カーボンニュートラルに製造するにはFT合成の前段で CO_2 をCOに還元する必要がある¹³⁾。 CO_2 と水素の混合ガスからCOを生成する反応を逆水性ガスシフト反応という。この反応は吸熱反応のためCOへの転化率を上げるには高温で作動する触媒の開発が必要である。合成ガスが得られれば1–3 MPa程度の圧力で鉄系触媒やコバルト系触媒を用いてFT合成を進めることができる。代表的な生成物は炭素数の異なる直鎖アルカンの混合物で、Anderson-Schulz-Flory (ASF) 則に従い炭素数分布が決まるとされている。ただし、生成物は触媒の種類や反応条件によっても異なり、鉄系触媒を

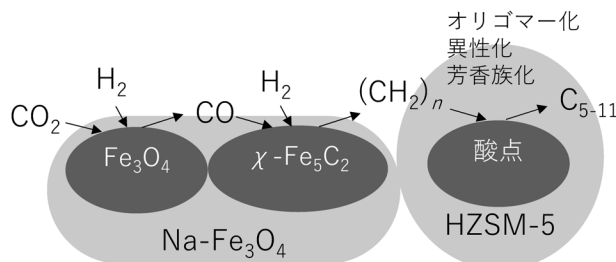


図6. CO₂直接FT合成反応での鉄系触媒とゼオライトの複合効果

用いた場合は低級オレフィンが主に生成し、アルコール、カルボン酸などの含酸素化合物も副生成する。

FT合成による生成物の特徴を上述したが、この対策として以下の4つの機能がゼオライト触媒にはある。まず、①燃料に用いる場合は直鎖パラフィンでは流動性に欠けることから分枝構造にする必要がある、ゼオライトは直鎖パラフィンを異性化することができる。②液体成分になっていない低級オレフィンを芳香族化して液体燃料に組み入れることができる。③副生成物である含酸素化合物を脱水することで炭化水素にすることができる。さらに、④炭素数の大きなワックス成分を分解して液体収率を上げることができる。つまり、ゼオライトはFT合成反応により得られた一次生成物を、有用な成分に変換していくために必要不可欠な触媒である。富山大学の椿教授の研究グループでは長年この課題に取り組んできており、本誌でもコバルト触媒とY型ゼオライトを複合化することで、ASF則を打破して生成物分布を狭くして異性化させることに成功した研究成果が紹介されている¹⁴⁾。

CO₂からの直接FT合成法の一つとして図6のように鉄系触媒とゼオライトを混合した例がある¹⁵⁾。鉄系触媒はNa-Fe₃O₄のようなアルカリ添加酸化鉄が用いられるが、これが反応条件下では一部が γ -Fe₅C₂相を形成し、これがFT合成の活性点となる。この場合、Fe₃O₄上で逆水性ガスシフト反応が進行してCO₂がCOに還元され、 γ -Fe₅C₂上でCOから低級オレフィンが生成し、ZSM-5上でオリゴマー化、異性化、芳香族化が進行して、ガソリン成分が生成していると説明している。このようにFT合成触媒とゼオライトを複合する方法はFT法による燃料合成においては今後標準的になってくると思われる。

7. 廃プラのケミカルリサイクル

現在、廃プラスチックのリサイクルは燃焼利用するだけのサーマルリサイクルが主流であるが、燃やしてしまうとCO₂になってしまうので地球温暖化対策としては問題である。そもそもCO₂から炭化水素を作るのであれば、炭化水素のまま変換してケミカルリサイクルを目指す方が有利である。ポリエチレンは急速熱分解するとポリマー鎖が切れて様々な炭化水素の混合物となる。これを高温でH-ZSM5などのゼオライトに通すと芳香族化合物(BTX)が生成するという報告がある¹⁶⁾。熱分解とそれに続くゼオライトの触媒変換を上手に用いると廃プラの有用化学品への転換も進むのではないかとと思われる。

8. おわりに

カーボンニュートラル技術への転換はエネルギー利用や化学品生産の方法を大きく変えることになる。このことは既存の産業構造を大きく変革し、新たなビジネスチャンスを生み出すことは間違いない。これらの新しいプロセスでゼオライトが果たすべき役割は大きいと考えている。皆さんはどう思われますか。

参考文献

- 1) 板橋慶治, ゼオライト, **20**, 89 (2003).
- 2) 西尾匡弘監修, CO₂の分離・回収・貯留の最新技術, エス・ティー・エス (2022).
- 3) D. W. Keith, G. Holmes, D. S. Angelo, K. Heidel, *Joule*, **2**, 1573 (2018).
- 4) 水素エネルギー協会編, 水素の辞典, pp. 272-279, 朝倉書店 (2014).
- 5) 孔 爽, 李 愛龍, 末次和正, 中村龍平, 東ソー研究報告, **65**, 25 (2021).
- 6) M. Koide, M. Kato, T. Sato, S. Kudo, *Electrochem.*, **83**, 459 (2015).

- 7) K. Hojo, T. Takahashi, K. Oshima, T. Haji, Y. Terayama, H. Matsumoto, S. Satokawa, *Microporous Mesoporous Mater.*, **312**, 110743 (2021).
- 8) K. Oshima, S. Nakajima, S. Tada, R. Kikuchi, S. Satokawa, *Jpn. Petrol. Inst.*, **63**, 388 (2020).
- 9) M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.*, **29**, 3 (1999).
- 10) 石油学会編, 新版石油精製プロセス, pp. 257–261, 講談社 (2014).
- 11) <https://www.haruoani.com/#/en>.
- 12) G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis 2nd, Vol. 6, pp. 2965–2994, Wiley (2008).
- 13) M. D. Porosoff, B. Yan, J. G. Chen, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 62 (2016).
- 14) 椿 範立, 浅野伸悟, ゼオライト, **36**, 64 (2019).
- 15) J. Wei, Q. Ge, R. Yao, Z. Wen, C. Fang, L. Guo, H. Xu, J. Sun, *Nat. Comm.*, **8**, 15174 (2017).
- 16) Y. Wu, K. Wang, B. Wei, H. Yang, L. Jin, H. Hu, *Sci. Total Environ.*, **806**, 151287 (2022).

Considering the Role of Zeolites in Carbon-neutral Fuel Production

Shigeo Satokawa

Faculty of science and technology, Seikei University

Zeolite is one of the materials that has supported the development of modern civilization such as petrochemical industry. At present, humankind is facing global warming, and there is a demand for a fuel production method that does not use fossil resources. New technologies are required for methods of recovering and concentrating carbon dioxide from the atmosphere, methods of producing hydrogen using renewable energy, and methods of producing fuel from carbon dioxide and hydrogen via methanol synthesis and via Fischer-Tropsch synthesis. Zeolite is expected to play an active role in several processes. In other words, zeolite can be said to be a key material for opening up a carbon-neutral society.

Key words: carbon neutral, CO₂ recovery, water electrolysis, CO₂ hydrogenation, zeolite

Copyright © 2023 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.