

化学的CO₂固定化と 水素製造技術

前澤 彰二

(財)RITE CO₂固定化等プロジェクト室
〒105 東京都港区西新橋2-8-11

Chemical CO₂ fixation and Hydrogen production technology

Shouji MAEZAWA

RITE. Project Center for CO₂ Fixation & Utilization

2-8-11 Nishishinbashi, Minato-ku, Tokyo 105.

To Control the rise in CO₂ concentration in our environment, we are now focusing on "Project of CO₂ Fixation and Utilization Using Catalytic Hydrogenation Reaction". This project aims at the reduction of CO₂ emission and the establishment of such a system that can work as a countermeasure against our future fossil fuel depletion problem.

This paper will explain the outline of the study of chemical CO₂ fixation project and it's total system which will be the new CO₂ control system to be developed.

1. はじめに

地球環境問題の解決にあたっては、環境保全と経済発展の調和がとれた「持続可能な発展」の実現を図ることが必要である。地球温暖化の主因物質と見なされている二酸化炭素（以下CO₂）の発生量を抑制するに際し、その効果的な対策は化石燃料の使用を削減することであるが、省エネ等の有効な手段を講じるには困難が伴う。さらに、枯渇が予想されている化石燃料の延命を図る必要がありそのためにもCO₂をリサイクル利用するなどの環境と資源を守る革新的な技術開発によるブレークスルーが不可欠である。

地球環境問題の解決に様々な方法が提唱され、既に地道な研究開発が実施されている。その中で我々はNEDOの委託を受け「化学的CO₂固定化・有効利用技術開発」に取り組んでいる。本プロジェクトでは自然エネルギーが大量に供給可能な地域で水素を製造し、そこでCO₂と反応させてメタノールを合成し、エネルギーの需要地までタンカーで輸送して、メタノールを燃料や化学原料として利用する、いわゆる「自然エネルギーによるCO₂グローバルリサイクルシステム」を構築することによってエネルギーの有効利用の推進、並びにCO₂排出の削減を目指している。

2. 化学的CO₂固定化システム

2. 1 CO₂グローバルリサイクルシステム

本プロジェクトのシステムは、図1に示すように自然エネルギーを利用し

て水素を製造し、輸送しやすいメタノールを合成することにより、CO₂を水素のキャリアーとしてリサイクル利用するもので、CO₂の永久固定化というシステムではない。このシステムのエネルギー効率とCO₂削減率について検討する。

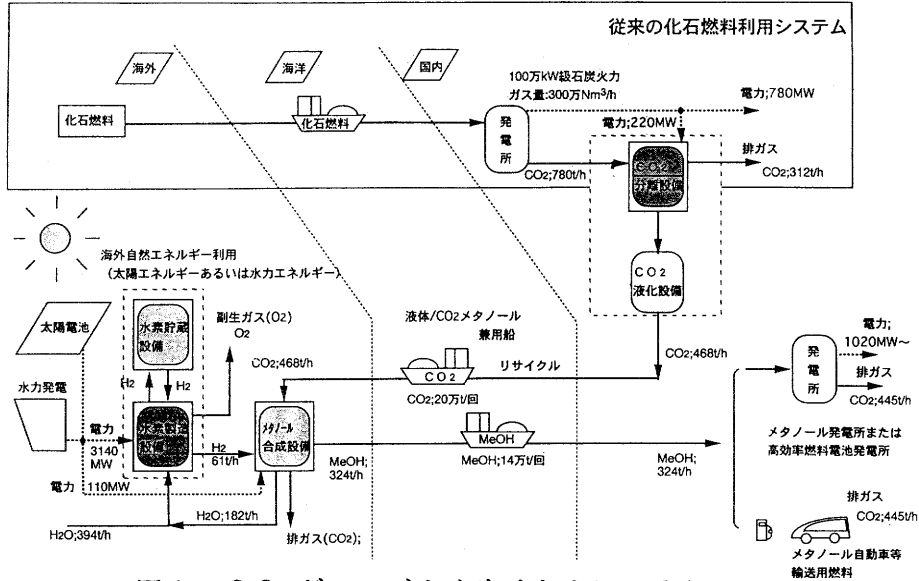


図1 CO₂グローバルリサイクルシステム

CO₂の固定発生源として、100万kW級の石炭火力発電所の排ガスを対象とするリサイクルシステムの概念設計の一例を示した。分離回収エネルギーをできるだけ少なくするため、排出されるCO₂ 780t/hの約60%を膜分離装置で分離回収することとし、回収したCO₂ 468t/hを液化し、タンカーで自然エネルギー産地へ輸送する。メタノール合成と水素製造のための所要動力は全て自然エネルギーによる電力で供給され、合成（製造）されたメタノール 324t/hはタンカーでエネルギー需要地へリサイクルされる。需要地では入力電気エネルギーの約60%の熱エネルギーをメタノールとして受け取ることができる。仮にこのメタノールを全量発電効率50%の高効率発電設備に使用したとすれば約102万kWの電力を発生させることができ、石炭火力と合わせ180万kWの電力が得られる。表1に示すようにシステムの全所要エネルギーは約350万kWであるから、この場合のシステムエネルギー効率は約29%になる。

表1. グローバルリサイクルシステムのエネルギーバランス

(単位: MWh/h)

システム工程	水力発電	%	太陽光発電	%
二酸化炭素・液化工程	221	6.3	221	6.3
輸送/荷揚げ/荷積み工程	21	0.6	19	0.6
メタノール合成工程	113	3.2	113	3.2
水電解水素製造・供給工程	3,128	89.3	3,142	89.9
所要エネルギー合計	3,483	100	3,495	100
製造メタノールによる発電量	1,018		1,018	
システムエネルギー効率(%)	29.2		29.1	

CO₂の排出量について見ると、100万kW石炭焼き火力発電所にCO₂削減対策を施さない現状でのCO₂排出原単位は780g/kWhである。

一方、本システムを導入することにより、新たに大容量プラントの建設とシステム駆動に伴い増加するCO₂量は約115ton-CO₂/hになる。これに対し、システム全体で180万kWの発電量が得られるので、本システムの導入に伴うCO₂排出原単位は497g/kWhとなる。従って、無対策の場合と本システム導入の場合のCO₂排出量原単位の差の比(780-497)/780からCO₂削減率は約36%が得られる。当然のことながら、自然エネルギーの獲得により化石由来のCO₂を削減できるシステムである。

2. 2 要素技術の研究開発

本プロジェクトでは、システムを構成する主要要素技術として、二酸化炭素膜分離技術、接触水素化によるメタノール合成技術、水電解による水素製造技術の研究を実施している。以下に各要素技術を紹介する。

(1)二酸化炭素分離膜技術

CO₂を分離・回収する技術には、膜分離法、吸着法、吸収法などがあるが、1)設備がシンプル、2)吸収液の飛散がない、3)他の方法より将来優位性が期待できる等の理由から膜分離法について研究している。分離膜には高い選択性能と透過性能が要求される。素材にはSO_x、NO_xなどの不純物に対する耐久性や膜モジュールに組み上げていくための強度なども要求される。高分子材料の中から、優れたCO₂/N₂分離性能を有し、膜加工性も容易であるカルド型ポリマーをベースとする分離膜素材の開発とそのモジュール化に取り組んでいる。現在、径8cm長さ50cmの膜モジュール2基を有するガス処理量1.6m³/hベンチ試験装置を設計・製作し試運転を行っている。膜モジュールについてはカルド型ポリマー中空糸膜を組み込んだ試験用モジュールを使って50℃下で、連続13,000時間の透過試験によってその耐久性を確認した。

今後は膜モジュールの実燃焼排ガスへの適応性を検証するため、稼働中のCO₂排出源へのモジュール設置を実施する。また、高い分離性能が期待されている促進輸送膜についてもモジュール化を進めていく予定である。

(2)接触水素化技術

基礎化学原料などとして多様性があり、液体で燃料としても取り扱いやすいメタノール合成について研究している。CO₂からメタノールを合成する場合、工業化されているCOから合成する場合よりも水素を1モル多く消費し、メタノールと等モルの水を生成することが大きく異なる。メタノール以外の副生成物を抑え水素を効率よく利用するために選択性に優れ、水の影響を受けにくい触媒及び発熱反応の平衡条件から低温活性に優れた触媒の開発が必要である。

Cu系触媒について添加元素の反応試験によりCu/ZnO触媒におけるZnOの役割を解明し、さらに第3元素の添加により高活性なCu/ZnO/Ga₂O₃等の触媒を得た。また共沈法で調製したCu/ZnO-ZrO₂-Al₂O₃-Ga₂O₃によりメタン等の副生成物の少ない高い選択性(メタノール99.9mol%)を得、水素利用率の向上を達成した。メタノール収量においても反応開始2,000時間後、500g/l-catを上回る優れた耐久性能を得ている。現在、メタノール合成量50kg/日のベンチ試験装置の運転を行っている。反応管サイズは、触媒充填量3リットル、充填高さ約4mである。今

後はベンチ試験装置を使用しながら触媒性能の一層の向上を図ると共に、プロセスの最適化を検討する予定である。

3. 大量水素製造技術

3. 1 固体高分子型水素製造技術の開発状況

水力や太陽光エネルギーを活用し、新たにCO₂を発生しない手段として水の電気分解により水素を製造する方法について研究を行っている。これまで実用化されている大型水電解槽は全てアルカリ型である。ここで開発している電解方式は固体高分子型水電解法であり、従来のアルカリ型の隔膜と電解液の代わりに薄いイオン交換膜に電極を密着させて電解する。電解性能に優れ、高い電流密度での操業が可能であり、純水で作動するため装置が簡便で大量水素製造に適する。電極には耐食性と高活性を得るためPt、Irのような貴金属触媒が用いられ、触媒量の低減と大型化などが課題である。

電極接合において効率の良い無電解メッキ法を開発し触媒量の低減を図るとともに複極板を成型加工により製作するなどコスト低減の研究も進んでいる。

また性能的には電極面積0.5dm²の

ミニセルで100A/dm²で1.7V

(電力原単位4.2kWh/Nm³, H₂) という

高い性能が得られている。図2にアルカリ型電解槽との比較を示す。

・印が固体高分子型水電解で電流密度100A/dm²以上での操業が可能である。

現在、図3に示す水素発生量10Nm³/h(電極面積2.5dm²、100セル)のベンチ試験装置を運転中であり、5,300時間でのセル電圧は1.72Vである。また電極面積25dm²の電解槽についても電極接合膜および複極板の製作を終え組立試験の段階にある。

また、固体高分子型水電解法は、電流-電圧特性が太陽電池のその特性と非常に良い一致を示し、発電した電力を広い範囲に渡って効率よく吸収し、水素に変換できることもアルカリ型水電解法より優れた点である。アモルファス太陽電池を例に取った場合、大阪地区における実験では晴天時における1日の発電量の96~98%が有効に水素に変換されている¹⁾。

今後はさらなる性能向上を図るとともに長期耐久性の実証および25dm²電解槽の本格的運転研究を進める。

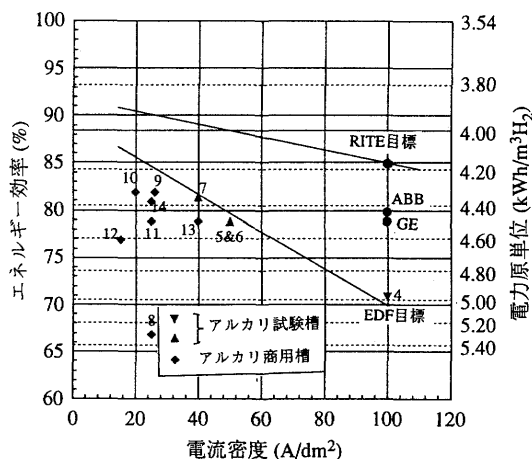


図2 固体高分子型水電解とアルカリ型水電解の比較

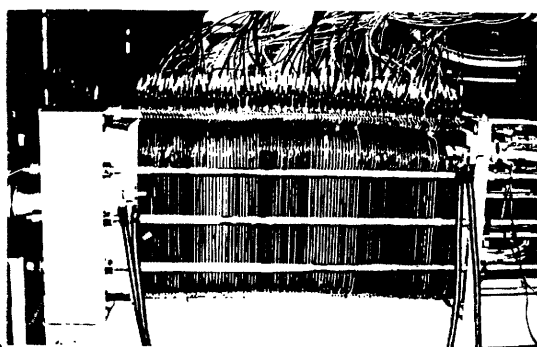


図3 水素10Nm³/h水電解槽

3. 2 水電解電源として太陽エネルギー利用の必要性

CO₂固定に必要な水素を製造する場合、昼夜連続して電力が得られる水力発電が経済性において優れている。しかし、資源量に限界がありアジア、カナダ西部等日本の沿岸諸国を集めても1,200TWh/年程度で、このすべてを利用したとしても2010年には日本の石炭火力から排出されるCO₂だけを探ってもその全てを化学的固定することはできない。

一方、太陽エネルギーは植生のない砂漠に限っても15Mkm²、3.5×10⁷TWh/年の日射量があり、さらにPVの設置に好ましくないと考えられる飛砂や砂嵐が発生する砂丘地を除いても11.5Mkm²であり日射量も2.5×10⁷TWh/年ある。これは世界の一次エネルギー消費量(9.6×10⁴TWh/年)の260倍に相当する。システムの導入初期においてはもちろん安価な水力資源を探索することが必要であるが、最終的には太陽光を利用せざるを得ない²⁾。

砂漠から獲得できるエネルギーはPVの効率、土地利用率に依存するが、表2に示すようにエネルギー獲得率を5%とすれば海岸から200km、3%としても300kmの奥地まで利用すれば当面世界の一次エネルギーを十分賄うことができる。従って太陽エネルギー基地としては海岸から200~300km奥地までを対象範囲とすればよい。

表2 世界の砂漠面積と日射エネルギー³⁾

		砂丘地を除く真砂漠(海岸からの距離: km)				
		100	200	300	400	全体
面積	Mkm ²	0.6	1.4	2.2	3.3	12
日射量	10 ⁴ TWh/Y	130	320	510	740	2500
エネルギー-獲得率	100%	14	32	53	77	260
(%)に対する消費量*比率(-)	50%	1.4	3.2	5.3	7.7	26
	5%	0.7	1.6	2.6	3.9	13
	3%	0.4	1	1.6	2.3	7.7

*世界の一次エネルギー消費量(1990年): 9.64×10⁴ TWh/Y

3. 3 太陽エネルギー基地の候補⁴⁾

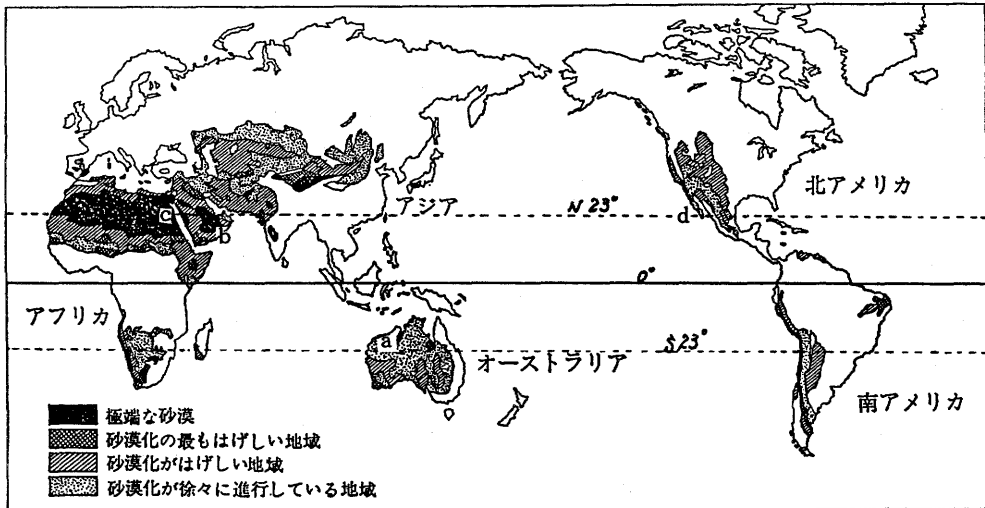
太陽エネルギー基地の選定条件としてPVの設備費が全体の設備費の80%程度を占めることから、高日射量が得られること。またメタノールのローディング、CO₂のアンローディングに適する港湾もしくは海岸に近いこと。さらに、将来に渡って利用価値の低い広大な土地が得られることである。具体的には、
 ・日射強度と日照率が高いこと。すなわち日射量が多いことが必要で日射強度は赤道付近が一番高いが日照率が低いためトータルでは亜熱帯砂漠の方が勝る。植生が無いか少ない地域で将来緑化とか人工都市に適さず、南斜面(南半球では北斜面)か比較的平坦な地形が好ましい。

・海水または大量の淡水が得られ、エネルギー輸送に伴う損失の点から港湾から300kmを越えない地点に太陽基地が得られること。などである。

これらの条件から図4の砂漠地図⁵⁾中に示すように、a. 西オーストラリアグレートサンダー-砂漠、b. アラビア半島南部 マソ中央、また海岸から250km内陸になるが、c. カリ砂漠東部エジプトアズツ、さらに乾燥地帯として、d. カリフォルニア半島の南部が挙げられる。

基地の特徴を総括して表3に示す。総合的には日射量が多く夜間電力が確保

できるc. の方が東部アスンが勝るものと考えられるが、内陸にメタノール合成ヤードを建設するか、紅海まで送電するか、さらに詳細に検討すべき課題がある。西オーストラリア グレートサンデー砂漠は夜間の電力確保が困難としても、日射量、地理的条件も標準的であり、広大な奥地を控えており将来的発展性を含めると実現したい候補地である。これらの諸国はエネルギーの内部需要に乏しく、獲得した自然エネルギーをほとんど輸出せざるを得ない状況にある。



出典 世界的にひろがっている砂漠化(『タイム』1977.9.12)

a. サンデー砂漠 b. アラビア半島南部 c. サハラ砂漠(アスン) d. カルフォルニア半島

図4 水電解太陽エネルギー基地候補

表3 太陽エネルギー基地候補の特徴

候補砂漠地	概要	日射量 (kWh/m ² ・日)	基地候補地km×km 日射量(TWh/年)	①地勢, ②日本からの距離 ③沿岸都市名, ④夜間電力
グレートサンデー砂漠	西オーストラリア州北西ブルームからポートヘッドランドの間。 巾300km×800km 台地部標高:300~600m	6.43 (偏差19%)	300×300 (21×10 ⁴) [39倍]	①砂漠は平坦で起伏のゆるやかな台地が散在。 ②6,500~6,900km ③ブルーム ④水素発電
アラビア半島南部	オマーン中央部、東部のアヘダル山脈の西側から南西のドアル地方との間。高原地帯標高:350m 巾250km×200km	6.19 (偏差10%)	250×200 (11×10 ⁴) [21倍]	①岩石地で油田、天然ガス田がある。道路、パイプラインが発達。 ②10,800km ③アルジュワラ ④水素発電
サハラ砂漠東部	ナイル川上流(地中海から900km)ナセル湖の東側の平坦地(アスン) 巾70km×100km 西側平坦地(77°シハ ^ハ) 巾200km×300km	6.67 (偏差20%)	70×100 (2×10 ⁴) [4倍]	①紅海側に1,000kmの山岳部があり、谷間をアスンから紅海250kmの山岳道がある。 ②13,500km ③ベルニス ④揚水発電、水力発電
カリフォルニア半島南部	巾80~100km×1,200km 半島東側標高:1,000m級	5.22 (偏差20%)	西側アブシンベル 2,500km ² (5×10 ⁴) [9倍]	①半島東側は標高1,000m級の台地。 ②12,000km ③ラパス ④海水揚水ダム(新規)

[] :国内の一次エネルギー供給量比較

4. 経済性の評価

本システムを導入することにより得られるメタノールのコストについては、概略の経済性の検討を実施した結果、クリーンエネルギーとして水力発電（電力単価 2 円/kWh）を用いた場合に、現在のメタノール製造価格の約 2 倍程度となった。更に西オーストラリア グレートサンドー砂漠を対象に太陽光発電を利用した場合には発電単価 15～16 円/kWh になり、メタノールコストは 8～10 倍程度となった。

本システムの本格的導入には大規模な PV の生産とコスト低減といった一次エネルギーの獲得対策にも重要な課題がある。砂漠基地という気象条件に合った架台の設計による重量の低減、さらに電解槽と PV 特注との最適整合などにコスト低減要素があるものと考えられるので相互の技術交流と発展が必要と考える。

5. おわりに

21 世紀初頭から CO₂ 削減目標を世界各国が共同で取り決めていこうとする情勢の中、本プロジェクトの研究成果が将来何かの有益な技術や考えを提供できるよう研究開発に取り組んでいきたいと考えている。

（なお、本研究は「接触水素化反応利用二酸化炭素固定化・有効利用技術研究開発」として、NEDO の委託を受けて平成 2 年度から 11 年度までの計画で実施している。）

参考文献

1. 加藤守孝、前澤彰二、佐藤広一、小黒啓介：太陽電池による固体高分子膜を用い多水電解、エネルギー・資源、Vol 17 No. 4 P 389-391、(1996)
2. 佐野寛：地球環境問題 第 3 回 CO₂ リサイクル用のエネルギー資源、燃料及燃焼、第 61 巻 第 11 号、P854-859、
3. 調査報告書：「地球再生計画」の実施計画作成に関する調査事業、NEDO-GET 9527、NEDO、RITE、P120-123（平成 7 年度）
4. 前澤彰二、柳沢幸雄、西上泰子、佐野寛：化学的 CO₂ 固定化太陽エネルギー基地、エネルギー・資源学会 第 12 回エネルギーシステム・経済コンファレンス、P245-250、(1995)
5. 石弘之：地球環境報告、岩波新書 33、岩波書店