



特集記事・4

地球環境を考慮した排出ガス削減への鉄鋼業の取り組み

CO₂ 究極利用技術の展望

Carbon Dioxide Ultimate Utilization Technologies for Future Low-Carbon Society

東京工業大学 科学技術創成研究院
先導原子力研究所
教授加藤之貴
Yukitaka Kato東京工業大学 科学技術創成研究院
先導原子力研究所
助教高須大輝
Hiroki Takasu

1 緒言

国連気候変動に関する政府間パネル (IPCC) は二酸化炭素 (CO₂) 排出を地球温暖化の要因と捉え、2014 年に気温上昇 2.0℃ 以下のための CO₂ 排出抑制、さらに 2018 年には 1.5℃ 以下抑制のより厳しい措置を提言している。日本政府は IPCC に呼応し 2050 年 CO₂ 排出削減 80% を提示している。日本の鉄鋼業をはじめ製造業部門は世界最高の省エネルギー、CO₂ 排出抑制を実現している。しかし、引き続きの活動には時代の要請に応じたさらなる低炭素化が求められている。この達成には従来の技術の延長ではなく非連続的な革新的技術対応が必要と予想される。

CO₂ 環境排出の抑制は環境面と経済面で重要である。すなわち地球温暖化の防止、化石燃料資源への依存からの脱却による経済安定化に有用である。一方で炭素は古来より現在まで人類の貴重なエネルギー源であり、環境親和性が高く、第二次産業において重要なエネルギー源である。そこで炭素を産業利用し、かつ CO₂ の環境排出を抑制する手段として炭素循環 (カーボンサイクル) がここ数年各界で検討されている¹⁾。

炭素循環の社会実装の組織的な取り組みにおいて日本鉄鋼協会 (ISIJ) は先駆的な取り組みをしていると著者は認識している。鉄鋼業は低炭素化に関して先導的な取り組みを進め、ISIJ でも多くの研究会において時代に応じた検討が進められてきた。とくに CO₂ を資源として活用する炭素循環製鉄のシステム検討については「炭素循環製鉄研究会」(2011-2013) (環境・エネルギー・社会工学部会)、「スマート製鉄システム研究会」(2015-2017) (環境・エネルギー・社会工学部会および高温プロセス部会) にて行われ、その成果は ISIJ International 誌における 2 回の特集号 (Vol. 59 (4), 2019; Vol. 55 (2), 2015) で公開され、成果報告書 2 件が同協会に提

出されている。

炭素循環システムでは CO₂ を非化石一次エネルギーにて還元し、生成した一酸化炭素 (CO) などの炭素資源が循環再利用される。このシステムにおいて合理的な CO₂ 利用システムの構築と、CO₂ の資源化技術の確立により CO₂ の究極利用が可能になる。本稿では CO₂ 究極利用としての炭素循環システムの意義、CO₂ 電気分解セルによる CO₂ 資源化技術とその製鉄プロセスへの適用事例を示し、炭素循環の可能性を述べる。

2 炭素循環のための CO₂ 再資源化

CO₂ の再資源化による炭素循環の方法には様々な提案がある。方法の選択には熱力学的、工業的な合理性が基本になるべきであり、CO を用いた炭素循環が一候補と考える。以下に背景と原理を示す。

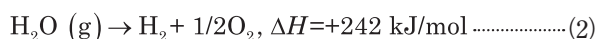
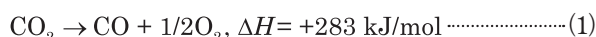
2.1 能動的炭素循環エネルギーシステム

CO₂ を資源と捉えこれを還元し、再資源化し循環利用する技術として、能動的炭素循環エネルギーシステム (Active Carbon Recycling Energy System, ACRES) が提案されている²⁾。製鉄プロセスに応用した概念モデル (Smart Ironmaking process based on ACRES, iACRES) を Fig.1 に示す³⁾。製鉄プロセスで排出される CO₂ を回収し、CO 等に還元し、この CO 等をエネルギーキャリアとして鉄還元へ循環利用することで炭素資源利用節約、CO₂ 環境排出削減が可能になる。還元には非化石エネルギーが必須であり再生可能エネルギーならびに世界的には原子力が代替候補である。また ACRES 概念は製鉄プロセスのみならずエネルギー消費産業プロセスに応用ができ、産業の革新的な低炭素化の一手法として期待できる。

2.2 循環炭素材料の検討

炭素循環のための炭素エネルギー材料には様々な候補があり目的に適した材料選定が必要である。Fig.2に炭素系エネルギー材料と水素のエクセルギー比率 ($\eta = \Delta G / \Delta H$) (ΔG : 反応のGibbs自由エネルギー変化、 ΔH : 同エンタルピー変化) (HHV基準) の関係を示す²⁾。

η は所用反応熱の内、所用電気エネルギーの割合とも理解できる。COの η は97%とほぼ電気(100%)と等価であり、水素の82%を上回った高質なエネルギーキャリアといえる。電気からCOへの変換損失(> 0.03)が許容され、かつ電気よりCOがエネルギー媒体として有用な場合にこの系は成立する。この図から循環炭素媒体としてはCOが候補になる。既往の循環エネルギー材料、エネルギーキャリアとして最も注目されている系は水/水素系である。ここでCO₂/CO系、水/水素系を反応熱の比較で再確認する。



COは生成エンタルピーが水素より大きく物質量あたりの

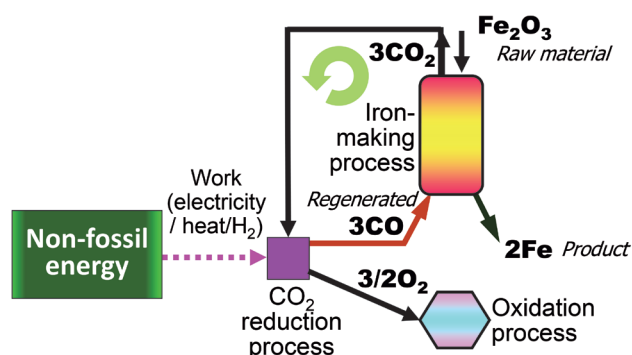


Fig.1 Structure of iACRES system having carbon recycling process.

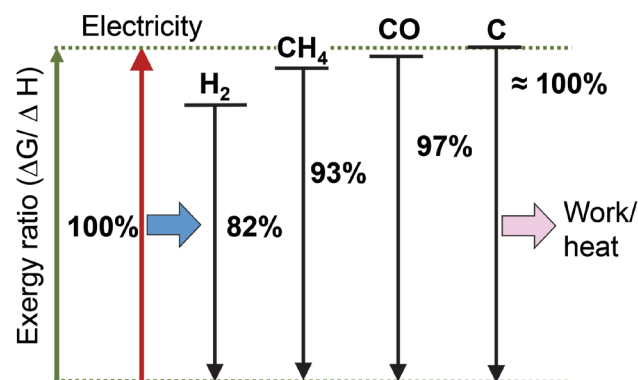


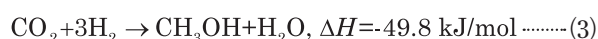
Fig.2 Exergy ratio ($\Delta G / \Delta H$) for carbon materials and hydrogen (HHV).

エネルギー密度が高い、例えば水素による鉄還元は吸熱であるのに対し、COによる還元は発熱反応であり自発的に進行する。このことからCOが炭素循環材料の第一候補になる。なお、純炭素(C)も高エネルギー密度であることから適している。Cは固体であるため保存が容易であり、鉄鋼プロセスにより親和性があるが、ここでは流通系操作が容易なCOの可能性について論を進める。

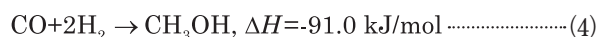
2.3 COをハブとした炭素循環

COは還元剤とともに炭素資源材料の基礎材料にも活用できる。COをハブ(Hub、中軸)とした電力・水素併用炭素循環システムをFig.3に示す。このシステムの完成により炭素を消費する産業の低炭素化大規模な炭素循環、資源化が実現できる。

このシステムにおけるCOの役割を確認する。CO₂のメタン、メタノール、オレフィン、化成品への資源化には水素化過程が必須である。CO₂直接水素化によるメタノール合成反応は以下である。



しかしCO₂の直接水素化は反応率が低い(Fig.4)。この点がCO₂資源化の問題点である。この課題に対してCO₂をCOに還元し、COの水素化(式(4))(CO水素化)を行えば反応率が向上する(Fig.4)。



例えば、240℃前後のメタノール製造では反応率はCO₂直接水素化が3割程度に対して、CO水素化は8割程度に大幅に向上する。また、メタノール製造であればCO₂直接水素化に対して水素消費量を2/3に削減できる。これは式(1)で生成酸素を分離することで、分離した酸素を水素により水として捕獲(式(3))する必要が無いためである。COの製造には

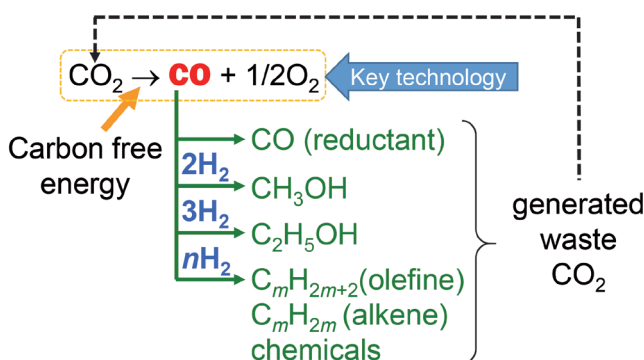


Fig.3 Carbon neutral system with carbon monoxide as a hub (electric power and hydrogen hybrid FT synthesis carbon neutral system).

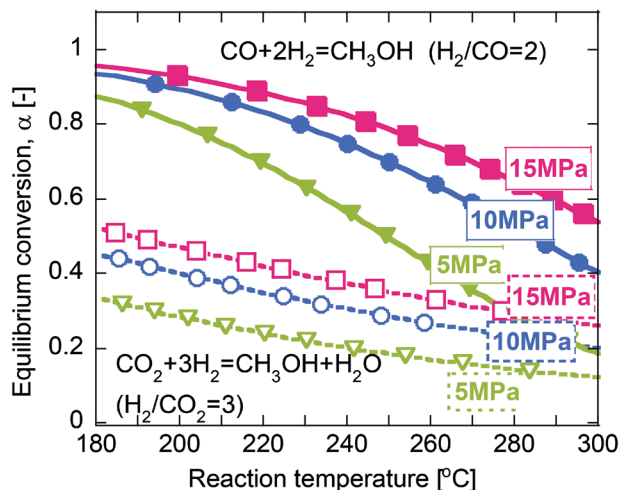


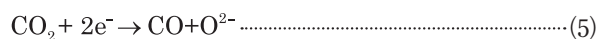
Fig.4 Equilibrium conversion for methanol synthesis from CO₂ and CO (calculated from HSC Chemistry ver. 7).

CO₂水素化と電気分解がある。電気分解は水素化に比べて高い選択率でCO製造が可能であり、原理的にCO、酸素を分離して製造できるので、式(1)の実用に適切である。電気電力として再生可能エネルギー、原子力等の非化石電力が利用できる。CO製造が円滑になると、その後は既往のFischer-Tropsch法(FT)での水素化技術を活用し高効率な資源化が可能になる。排出CO₂をCOに還元し循環利用することで、CO₂系外排出の無い炭素循環システムが形成できる¹⁾。よってFig.3のシステムは炭素素材の資源化の観点からは電力+水素ハイブリッドFT合成炭素循環システムといえる。Fig.3が社会実装性の高いCO₂究極利用の基本構成になると考えられる。Fig.3の成立にはCO製造プロセスが技術的な鍵となり、その開発が重要である。

3 SOECによるCO製造

3.1 SOEC電気分解の原理

CO₂のCOへの還元は燃料電池の構成を持つ電気分解セルが可能である。高温での電気分解が効率的であり固体酸化物電気分解セル(Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC)が候補である⁴⁾。SOECは固体酸化物燃料電池(SOFC)の構成を持つセルに逆電位を印加するものである。SOECによるCO₂電気分解の原理をFig.5に示す。SOECはカソード極|固体電解質|アノード極からなる。CO₂のCOへの分解はカソード極で行われる。



発生した酸素イオン(O²⁻)は固体電解質層を拡散移動し、アノード極で酸素分子(O₂)に酸化される。

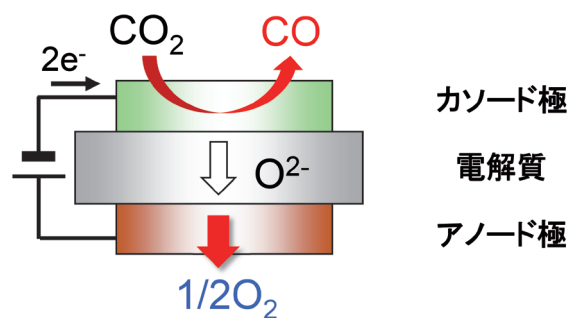
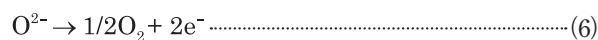


Fig.5 SOEC structure and CO and O₂ generations by CO₂ electrolysis.



式(5)、(6)を合成し、式(1)が成立する。

システム実現には化石燃料に代わる非炭素系一次エネルギーが必要である。原子力が量的な面、安定出力の面から候補と想定され、とくに高温ガス炉型原子炉(HTGR, High temperature gas cooled reactor)は出力温度が高く、高質な熱源として有用である⁵⁾。HTGRの一つであるHTTR(High temperature engineering test reactor)が日本原子力開発機構(茨城県大洗町)で運転され、炉出口ガス温度950℃の世界最高温度を実現している。HTGRは日本が現有する貴重な世界一の技術である。SOEC方式は高温と電気を併用するので、HTGRは一次エネルギー源として適している。HTGRからの950℃の高温出力をSOECに反応熱として供給し、利用後の中温熱で発電を行い、電力をSOECに送ることで高温電気分解が行える。

3.2 SOECによるCO₂電気分解実験と評価

ACRES成立に重要なSOECによるCO₂電気分解がセラミックセルでの実証実験にて行われ、式(1)の反応進行が確認されている⁶⁾。SOEC実験結果をもとにiACRESを実用化するため現実規模の試算が行われている。既存の大型高炉一基あたりの銑鉄生産量を2.50 Mton year⁻¹とすると高炉からCO₂が1.19×10³ mol s⁻¹排出される。HTGRにてそのCO₂の50%をSOECにて電解効率60%で分解させCOが3.58×10² mol s⁻¹再生、循環されると仮定した。実験結果を基にした試算では、この条件に必要なセルの電極面積は9.80×10⁴ m²となり、またHTGRの所用エネルギーは438 MW-thermalと試算された。電解質の薄膜化などのセル高効率化でセル面積は1×10⁴ m²程度までの削減が期待できるが、SOECむけのセルの大面积化が重要な開発指針であることが明らかになっている。

3.3 SOECの大面積化

SOECの炭素循環システムへの適用にはセルの大面積化が技術課題である。SOECは固体酸化燃料電池 (Solid oxide fuel cell, SOFC) 同様に電解質にセラミックスを用いるため一般的に耐熱衝撃性、積層化に課題がある。研究が先行しているセラミックスセルを用いたSOFCでは円筒型セル (直径3 cm未満) の集合体の利用が多く、セル集合体の高密度化が課題である。高密度化には固体高分子型燃料電池のように平板積層が理想である、しかしセラミックス平板セルの場合、1枚の大きさは10 cm四方程度が上限であり、積層も数十段以下が多く、MWオーダーの大規模な電気分解のためのセルの大面積化が困難である。また、YSZは高価であるため使用量削減が望ましいが、YSZでセル強度を保つためYSZ層の薄膜化は300 μm 程度が下限であり、セルの高コスト原因になっている。また、セルの積層スタック化も困難である。

そこでSOECの大面積化を目指して金属基板支持式SOEC (Metal Supported SOEC, MS-SOEC) が提案されている⁷⁾。開発されたMS-SOECの断面構造、外観をFigs.6,7に示す。金属支持基板としてディスク状SUS430 (直径20 mm) を用

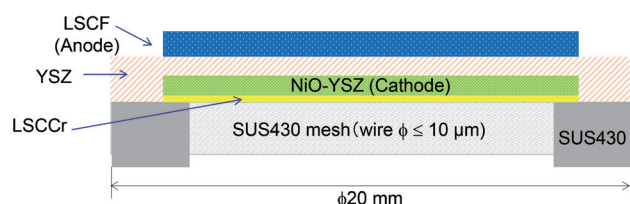


Fig.6 Cross sectional structure of metal supported SOEC⁷⁾.

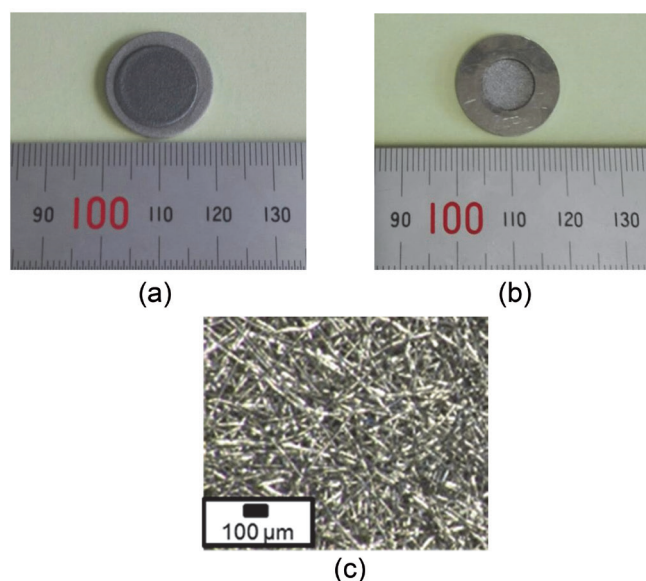


Fig.7 Photographic images of the developed MS-SOEC: (a) anode side, (b) cathode side, and (c) enlarged view of the cell mesh⁷⁾.

い、中心部はSUS430メッシュ (線径10 μm 以下、 $\phi = 20 \mu\text{m}$) が基板に焼結されている。SUS430は線膨張係数がセラミックスと同等であるため両者を複合したセルの熱的強度が保持されると予想され採用された。金属基板上に拡散防止層 ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$, LSCr)、カソード層 (NiO-YSZ)、電解質層 (YSZ)、アノード層 ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, LSCF) を順に大気圧プラズマ溶射によって層成形し、MS-SOECが作成されている。

CO₂電解に伴うガス分析を行ったところ、CO/O₂の生成を確認した。Fig.8にセルのCO/O₂生成量を示す。初期測定におけるファラデー効率は約50%であった。ファラデー効率は式 (7) により計算された。

$$\text{Faraday efficiency}[\%] = \frac{\text{Measured value}}{\text{Theoretical value}} \times 100 \dots (7)$$

式 (3.1) における Measured value [$\mu\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$] はガスクロマトグラフィーによって得られたピーク面積から計算した。Theoretical value [$\mu\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$] は式 (8) によって計算された。

$$\text{Theoretical value} [\mu\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}] = \frac{i}{nF} \dots (8)$$

ここで、 i は電流密度 [mA cm^{-2}]、 n は反応電子数 [-]、 F はファラデー定数; 96500 C mol^{-1} を用いて計算した。ファラデー効率が100%に対して50%程度に劣った原因はMS-SOECの電解質層が稠密でなく、生成ガスの電極間の相互拡散が発生したことなどが挙げられる。今後、稠密な電解質層形成のための成膜方法の改良が課題である。

Fig.9に電気分解試験後のMS-SOEC断面SEM像を示す。

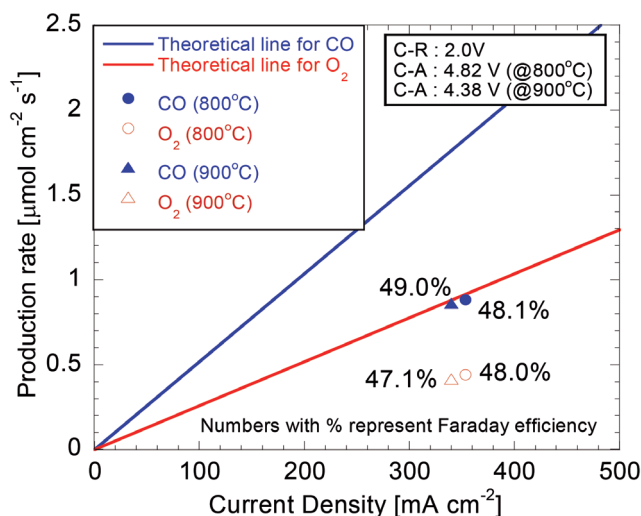


Fig.8 CO and O₂ production rates as functions of current density for MS-SOEC⁷⁾.

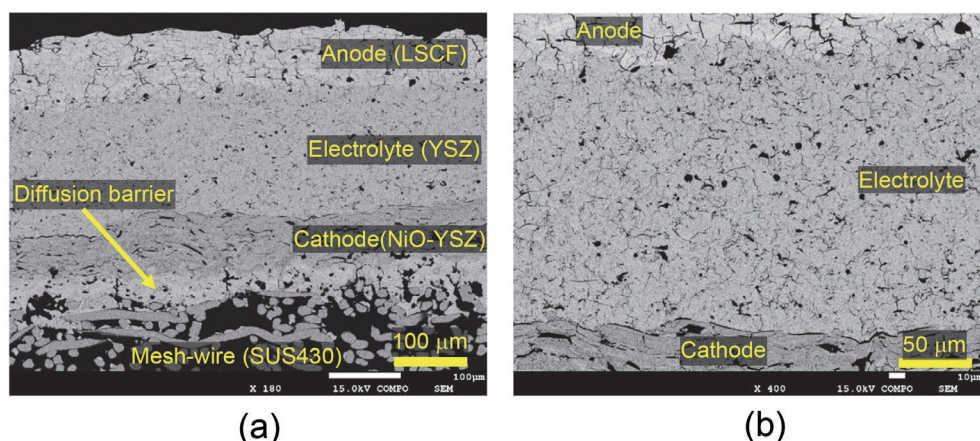


Fig.9 SEM images for cross sectional structure of metal supported SOEC after electrolysis experiment : (a) whole section, (b) electrolysis layer part⁷⁾.

電解質層とカソード層に若干の剥離 (Fig.9 (b)) が見られるが、セラミック層、金属層の積層構造に概ね変化が無く、熱的、機械的応力への耐久性が高いことを確認した。セルの稠密化などの課題を克服しつつ、今後セルの大面積化、さらに大面積セルのスタック化を進めて大規模CO₂電気分解の実証が計画されている。この技術の確立によりCOをハブとした炭素循環システムの社会実装が加速すると期待される。

4 CO₂究極利用のロードマップ

CO₂利用技術の技術ロードマップをFig.10に整理した。当初、大気中のCO₂が太陽エネルギーにて数億年かけてCとして固定された低炭素環境があった。このCを百年単位の短時間で消費しCO₂が大気環境に戻り、近年地球温暖化の重要原因と認識されるに至り、Cが自由に使える時代が過ぎ、CO₂の排出抑制を考える時代になった。CO₂の大気環境への排出抑制のためCCS (CO₂ capture and storage) が検討されている⁸⁾。火力発電所1 GWe出力の年間CO₂発生量は600万ton y⁻¹、液化CO₂基準で12 km³ y⁻¹と膨大であり、かつ時間的に隔離することが主目的である。またCCSの操作にはCO₂源である化石燃料の有するエネルギーの数割を消費する。続いてCCU (CO₂ capture and Utilization) が提案されている。CO₂の化成品への資源化が検討されており技術的には可能であるが、時間が経過し廃棄された際にCO₂生成を伴う。また、CCUにもエネルギーが必要である。さらに例えば日本の化石エネルギー消費のうち化成品原料としての利用は1割であり、例えば化石燃料発電のCO₂の全量を化成品に転化する技術が成立したとしても、化成品が余剰になるため、CCUにも限界がある。そこでCO₂を炭素資源に変換し、炭素源として循環利用することが新たな、そして究極のCO₂利用技術と考えられる。本稿で述べた通りエクセルギー率の観点からは

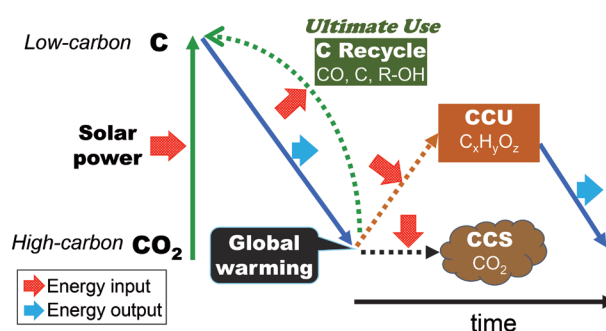


Fig.10 Passes of CO₂ in low-carbon society.

CO₂はCOまたはCに変換し再利用することが最も変換効率が高く、技術的、社会実装性も高い。この循環にはカーボンフリーの一次エネルギーが必要であり、再生可能エネルギー、原子力が選択肢になろう。今後、炭素循環、CCS、CCUとをエネルギーシステムとして比較して優劣をより精度良く検証する必要がある。なお、炭素循環はCCS、CCUに向けたCO₂の一部を資源化でき、CCS、CCUの負荷を軽減することに貢献するのでCCS、CCUと連携することも一手段と考えられる。

5 まとめ

CO₂の究極利用技術としてACRESの可能性について述べた。CO₂の分解による循環炭素エネルギー材料の再生が重要な技術要素であり、循環炭素エネルギー材料としてはエネルギー密度の高さからCOが第一候補、純炭素が次候補である。非化石一次エネルギーとして再生可能エネルギーやHTGRが候補である。CO製造にはSOECによるCO₂電気分解が実証されている。一例としてACRESと在来高炉プロセスを結合したiACRESむけのSOECの所用セル面積は実験結果に基

づく⁴と1×10⁴m²規模と大面積であるので、今後SOECの性能の向上とともに、セルの大面積化が重要な技術課題である。そこで、金属支持SOECにより大面積化の実現可能性が期待される。

CO₂の大気環境への排出抑制のためCCSが検討されている。ACRESによる炭素循環が進むとCCSの負担低下が可能である。日本はCO₂資源化利用に関連する優れたエネルギー技術群を有している。今後、より詳細な検討が必要であるが、技術連携によるACRESの普及が新たな産業の低炭素化の一手法となりえることを期待したい。

ISIJ主催で、炭素究極利用に関する国際会議“第1回 地球環境のための炭素究極利用技術に関するシンポジウム”(CUUTE-1, The First Symposium on Carbon Ultimate Utilization Technologies for the Global Environment)、2020年10月27～30日、奈良市、が計画されている。この会議などを契機にさらにCO₂利用、低炭素化への取り組みが広がることが期待される。

謝辞

本研究成果は日本鉄鋼協会 炭素循環製鉄研究会 (H23-25)、スマート製鉄システム研究会 (H27-29) の研究活動に寄っている。本研究会の活動を支援頂いた皆様に謝意を表す。さらに成果の一部はJSPS科研費16H04644の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) 内閣府「ボトルネック課題研究会」, 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, (2018), <https://www8.cao.go.jp/cstp/stmain/houkousei.pdf>
- 2) Y.Kato : ISIJ Int., 50 (2010) 1, 181.
- 3) Y.Kato : ISIJ Int., 52 (2012) 8, 1433.
- 4) A.L.Dipu, J.Ryu and Y.Kato : ISIJ Int., 52 (2012) 8, 1427.
- 5) 國富一彦, 片西昌司, 高田昌二, 滝塚貴和, 中田哲夫, Xing YAN, 武井正信, 小杉山真一, 塩沢周策 : 日本原子力学会和文論文誌, 1 (2002) 4, 352.
- 6) G.Fujii, J.Ryu, K.Yoshida, T.Yano and Y.Kato : ISIJ Int., 55 (2015) 2, 387.
- 7) Y.Numata, K.Nakajima, H.Takasu and Y.Kato : ISIJ Int., 59 (2019) 4, 628.
- 8) 経済産業省産業技術環境局環境政策課地球環境連携室, CCS研究開発・実証関連事業/CO₂貯留適地の調査事業について, (2019), https://www.meti.go.jp/information_2/publicoffer/review2019/kokai/s4r.pdf

(2019年9月13日受付)