

## 1. 2050年気候中立(カーボンニュートラル)達成のためのロードマップ

2021年10月31日(日)～11月13日(土)の間、英国グラスゴーにおいて、国連気候変動枠組条約第26回締約国会合(COP26)が開催された。日本からは、岸田文雄内閣総理大臣が世界リーダーズ・サミットに出席し、2030年までの期間を「勝負の10年」と位置づけ、全ての締約国に野心的な気候変動対策を呼びかけている。また、山口壯環境大臣が2週目の閣僚級交渉に出席したほか、外務省、環境省、経済産業省、財務省、文部科学省、農林水産省、国土交通省、金融庁、林野庁、気象庁の関係者が参加した。

パリ協定(2015年12月採択、2016年11月発効)に基づき、パリ協定締約国の全ての国が温室効果ガスの排出削減目標を「国が決定する貢献(NDC：Nationally Determined Contribution)」として5年ごとに提出・更新する義務がある。日本も含めた主要各国の2030年の目標は表1の通りである。

表1 主要各国の温室効果ガスの排出量削減目標<sup>1)</sup>

国・地域	2030年目標	2050ネットゼロ
日本	-46% (2013年度比) (さらに、50%の高みに向け、挑戦を続けていく)	表明済み
アルゼンチン	排出上限を年間3.49億t	表明済み
オーストラリア	-26～-28% (2005年比) -35%見通し	表明済み
ブラジル	-43% (2005年比)	表明済み
カナダ	-40～-45% (2005年比)	表明済み
中国	(1) CO <sub>2</sub> 排出量のピークを2030年より前にすることを旨とする (2) GDP当たりCO <sub>2</sub> 排出量を-65%以上 (2005年比)	CO <sub>2</sub> 排出を2060年までにネットゼロ
仏・独・伊・EU	-55%以上 (1990年比)	表明済み
インド	GDP当たり排出量を-33～-35% (2005年比)	2070年ネットゼロ
インドネシア	-29% (BAU比) (無条件) -41% (BAU比) (条件付)	2060年ネットゼロ
韓国	-40% (2018年比)	表明済み
メキシコ	-22% (BAU比) (無条件) -36% (BAU比) (条件付)	表明済み
ロシア	1990年排出量の70% (-30%)	2060年ネットゼロ
サウジアラビア	2.78億t削減 (2019年比)	2060年ネットゼロ
南アフリカ	2026年～2030年の排出量を3.5～4.2億tに	表明済み
トルコ	最大-21% (BAU比)	-
英国	-68%以上 (1990年比)	表明済み
米国	-50～-52% (2005年比)	表明済み

## はじめに

特許情報に基づくCO<sub>2</sub>資源化技術開発動向・技術トレンドに関して、特許庁が「平成29年度特許出願動向調査報告書」<sup>1)</sup>にて詳細を報告している。この調査報告書は1998～2015年にかけての国内外の公開特許に基づいている。

今回の特許調査では、2015年までの出願傾向との違いを意識して、2016年以降の国内外における特許調査を行った結果と解析である。特に、ここ数年の主要5ヶ国(日本・米国・欧州・中国・韓国、以降は日米欧中韓と表記)における特許技術のトレンドがどんなものであるかを読み解くことを念頭に解析を行った。

なお、特許解析のデータベースとして、J-Plat-Pat, Patentfield, Derwent Innovationを用いて、検索式は特許庁の「平成29年度特許出願動向調査報告書」に示されている検索式を使用した。

## 1. 世界の特許情報から読み解くCO<sub>2</sub>資源化技術開発動向・技術トレンド

### 1.1 世界のCO<sub>2</sub>資源化技術に関する出願件数

#### ① 1998～2015年にかけての日米欧中韓などへの出願国別推移

1998～2015年にかけての日米欧中韓などへの出願国別推移を図1に示す。

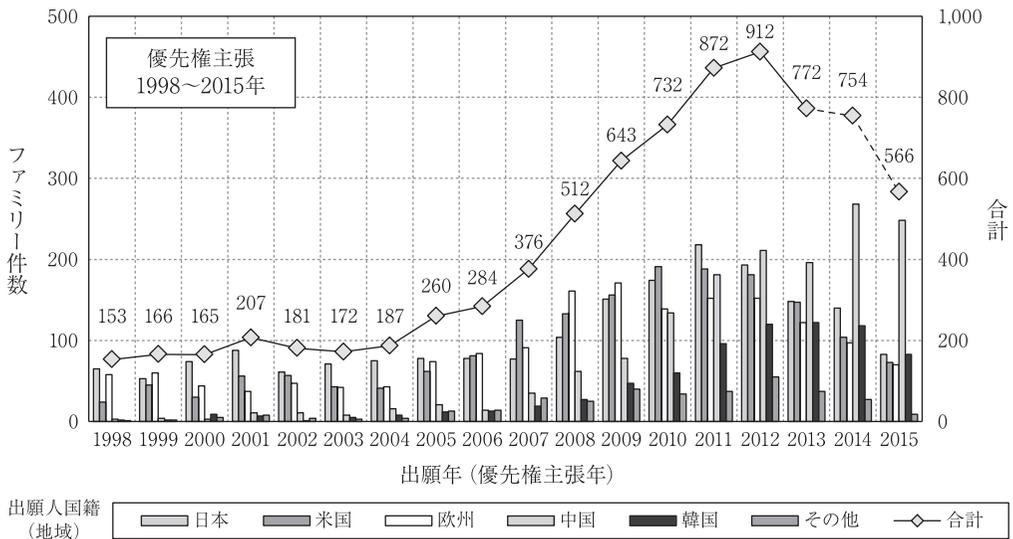


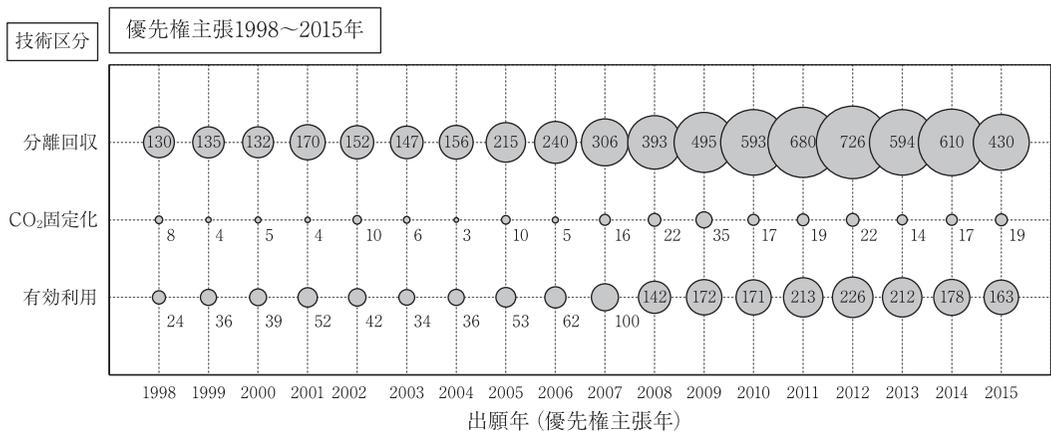
図1 1998～2015年にかけての日米欧中韓などへの出願国別推移<sup>1)</sup>

## 第1節 CO<sub>2</sub>の分離・回収技術概論

早稲田大学 中垣 隆雄

### はじめに

2018年2月に特許庁から発行された、平成29年度特許出願技術動向調査報告書「CO<sub>2</sub>固定化・有効利用技術」によると、出願数の推移として分離回収が3/4を占めている(図1)。同書の要約には、分離回収エネルギーの低減、固定化や有効利用までのプロセスや製造のコスト低減が課題として挙げられており、分離回収技術においてリードする日本企業の国際競争力の強化のため、政府の積極的な支援の必要性について言及している。



特許庁,平成29年度特許出願技術動向調査報告書(概要)「CO<sub>2</sub>固定化・有効利用技術」,2018.2.

図1 分離回収の特許件数から見る国内企業の強み

2020年7月に開催された第1回グリーンイノベーション戦略推進会議ワーキンググループにNEDO技術戦略研究センターから提出された資料では、2050年のCO<sub>2</sub>分離回収の世界市場は10兆円規模と予測されており、その費用内訳としてプラント設備費が6~7割、残りが分離材などである(図2)。現状は、日本のプラントエンジニアリング企業が世界市場において技術的に優位であり、高いシェアを持っている。いずれの企業も固有の分離材技術とそれを活かすプラントシステムとの組み合わせによる分離回収技術を垂直統合的に保有しており、特許件数の多さにも直結している。一方、欧米や中国などでも独自の技術開発が推進されており、今後の競争激化が見込まれる。グリーンイノベーション戦略では2050年の世界市場の3割のシェア確

## 第2節 多孔性材料によるCO<sub>2</sub>分離・回収技術の開発動向

関西大学 田中 俊輔

### はじめに

世界各国・地域で「2050年カーボンニュートラル」を目標に掲げる動きが相次いでおり、気候変動問題への対応を“経済成長の制約”と捉える時代から“成長の機会”と捉えようとする潮流変化が加速している。我が国においても、2020年10月の「2050年カーボンニュートラル宣言」を受け、同年12月に「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」が策定された。化石燃料(石油, 石炭, 天然ガス)の燃焼による世界の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)排出量は、50年前の2倍以上(2021年/1971年比)に増加しており、年間33 Gtにも及ぶ<sup>1)</sup>。これに対して、大規模CO<sub>2</sub>発生源から分離・回収したCO<sub>2</sub>を地中貯留する「CO<sub>2</sub>回収・貯留(CO<sub>2</sub> Capture and Storage : CCS)」とCO<sub>2</sub>を炭素資源として捉えて化成品や燃料などの有価物に変換し活用する「CO<sub>2</sub>回収・有効利用(CO<sub>2</sub> Capture and Utilization : CCU)」の組み合わせによるCO<sub>2</sub>削減効果が期待されている。CCUS(Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage)は発電セクターにおけるCO<sub>2</sub>排出量削減を可能にし、鉄鋼やセメント製造などの脱炭素化が困難な産業部門にも適用可能な汎用性の高い技術であり、気候変動に関する政府間パネル(Intergovernmental Panel on Climate Change : IPCC)や国際エネルギー機関(International Energy Agency : IEA)をはじめとする国際機関は、気候目標の達成にはCCUS技術が不可欠であると発表している。Global CCS Instituteがリストアップする133(操業中断中2を除く)の商用CCS施設のうち、稼働中は27、建設中は4、様々な計画・開発段階にある施設は102を数え、特に2021年の1年間で71の新しい施設が加わった<sup>2)</sup>。しかしながら、これらを商業化するためには、CCSプロセスの総コストの大半を占めるCO<sub>2</sub>の分離・回収に係る設備・運転コストおよび所要エネルギーの大幅な低減が極めて重要である。本節では、CO<sub>2</sub>分離・回収用途向けの吸着剤としての多孔性材料開発の動向について、①炭素系材料、②シリカ/ゼオライト、③金属有機構造体(Metal-Organic Frameworks : MOF)に分類し(図1)、最近の研究に焦点を当てながら概説する。

### 第3節 高分子膜によるCO<sub>2</sub>の分離・回収技術開発動向

山口大学 田中 一宏

#### はじめに

膜を用いるガス分離は供給したガス混合物を二つの濃縮ガスに分離する。ガスからガスへの相変化を伴わない分離のため、平衡分離である蒸留や吸収、吸着よりも原理的にエネルギー消費量の少ないガス分離法である。分離プロセスの省エネルギー化により低炭素化、さらには脱炭素化に貢献できると考えられる。火力発電所などの煙道ガスのCO<sub>2</sub>分離回収、最近では大気中CO<sub>2</sub>の直接回収への応用などが候補に挙げられる。また、ブルー水素製造の効率化も期待され、無機膜を用いた実証試験ではその有効性が認められている。新たに開発中のグリーン水素製造法におけるガス分離への応用も検討されている。

原理的には省エネルギーであるが、そもそも目的とする分離が実際に可能な分離膜がなければ適用できないので、膜分離法では分離膜の材料開発が非常に重要である。さらに、欠陥のない薄膜を大面積の膜に加工する技術、有効な分離膜モジュールへの成形技術も不可欠である。膜分離法では操作圧力などの条件も目的ガスの濃度に影響する。圧縮機や真空ポンプなどのコストも操作条件で大きく変わるため、プロセスの設計やユーティリティの有効活用がプロセス全体の効率を左右する。材料開発から加工技術、そしてプロセス設計まで幅広い技術開発が必要である。本節では、高分子膜のガス透過とCO<sub>2</sub>分離の基礎、製膜技術、操作条件の影響を概説する。そして、実装の可能性が高い分離膜を中心に高分子膜によるCO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>分離の技術動向を概観する。

## 1. 高分子膜によるガス分離の基礎

### 1.1 高分子膜のガス透過と分離性

膜の片側に高压のガス、もう一方の側に低压のガスを導入すると高压側のガス分子は膜を通過して低压側へと透過する。ガス分子の透過速度はガスの種類により異なるので分離ができる。分離膜は様々な材料で作られる。高分子だけでなく、炭素、シリカ、ゼオライト、金属、液体など、薄く大面積に成形できる材料は全てガスを分離できる。

ガス分離に用いる高分子膜は、明確な孔のない非多孔質の膜である。もし膜に、ガスの平均自由行程 $\lambda$ より十分に大きな貫通孔(およそ100 nm以上)が存在すると、分離はできない。そ

## 第5節 高分子ハイブリッド材料による CO<sub>2</sub>分離回収技術の研究開発動向

東京農工大学 兼橋 真二

### はじめに

本節では、高分子と複合化材料からなる高分子ハイブリッド材料を用いた二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)分離について、その作製方法から構造と物性、基礎的なCO<sub>2</sub>分離特性から実ガスに含まれる少量成分の影響まで、最近の研究開発動向を紹介していく。

### 1. 地球温暖化とCO<sub>2</sub>分離回収の重要性

2050年のカーボンニュートラル社会の実現に向け、現在の地球規模の課題となっている温暖化対策が急務となっている。その主な原因とされる温室効果ガスの中で、最も排出量が多いのがCO<sub>2</sub>である。温室効果ガス排出量の削減に関して、2015年にパリで開催された国連気候変動枠組条約締約国会議(COP21)で合意されたパリ協定に従い、わが国では2030年の排出量の削減目標として2013年度比で-46%とし、さらに50%の削減目標の高みに向け挑戦を続けていくことを表明している。CO<sub>2</sub>排出量の削減方法として、CO<sub>2</sub>排出量の発生を減らす対策、排出されるCO<sub>2</sub>の対策がある。前者は、CO<sub>2</sub>が発生しない太陽光発電・太陽熱発電、水力発電、風力発電、地熱発電などの再生可能エネルギーやクリーンエネルギー水素の活用である。またエネルギー変換効率の改善、製造プロセスにおける電化の促進などがある。一方、後者は経済活動に必要な発電所や製造所からの産業、または日常生活レベルから排出されるCO<sub>2</sub>の削減対策である。主に、大規模なCO<sub>2</sub>固定発生源からCO<sub>2</sub>を回収し貯留するのが回収貯留技術(CCS)であり、回収したCO<sub>2</sub>をカーボンソースとして有効利用(リサイクル)するのがCCUである。このプロセスにおいて、いずれも共通する課題が発生源からの経済的なCO<sub>2</sub>分離回収技術の確立である。

主なCO<sub>2</sub>分離回収技術として、吸収法、吸着法、膜分離法がある。このうち本節で着目する高分子材料による膜分離技術は、他の技術と比較してクリーンかつ経済性の高い分離技術として期待されている。これは、一般に分離操作において相変化を伴わない省エネルギーな分離技術であり、また容易な設備の導入(省スペース性)、薬品を使用せず運転管理が可能であるといった利点を有する<sup>1)</sup>。本節では、高分子と複合化材料からなる高分子ハイブリッド材料を用いたCO<sub>2</sub>分離回収技術の研究開発動向について紹介する。

## 第6節 燃焼排ガスおよび大気中CO<sub>2</sub>回収技術への冷熱の利用

名古屋大学 則永 行庸 平山 幹朗 町田 洋

### はじめに

国連気候変動に関する政府間パネル(IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change)は、20年ほど前に地球が抱えるリスクとして、気候変動におけるティッピング・ポイント、すなわち「温室効果ガスによる気候変動が少しずつ蓄積し、ある時点を境に劇的な変化を起こす転換点」を指摘した。その当時は、産業革命以降の地球の平均気温上昇が4℃を超えると、気候システムに大規模な非連続性が生じる恐れがあったとしていた。しかし、最近のIPCCの議論は、ティッピング・ポイントは1~2℃の気温上昇でも存在し得るとしている<sup>1)</sup>。地球温暖化をもたらす人類生存環境の崩壊に対する人々の危機意識が高まっている。

現在、既に地球の平均気温は、産業革命以降約1.2℃上昇している。後戻りできない気候変動のリスクを抱える状況は、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を含む温室効果ガスの実質排出ゼロに向けた各種施策への合意を得やすくする。主要各国政府の後押しも進む中、脱炭素技術に関する研究開発が急加速している。

CO<sub>2</sub>排出削減の基本は、省エネルギーと再生可能エネルギーの導入である。加えて、原子力利用や、CO<sub>2</sub>回収・貯留、固定化の寄与も期待される。輸送機器の全面的な電化や各種燃料の急激な脱炭素化は、実現困難な社会インフラの変革を要求する。化石資源利用を前提に設計された既存インフラを活用しながら、エネルギー源の完全再エネルギー化を次第に目指す「移行期」が、社会コスト最小化に整合するシナリオにおいて設定される。この場合、炭素系資源利用時に発生するCO<sub>2</sub>の分離回収と、その隔離や利用は、この移行期において一定の役割を果たす。国際エネルギー機関(IEA)のNet Zero by 2050<sup>2)</sup>のシナリオに基づけば、CO<sub>2</sub>の回収量は、2030年には16億t、2050年には76億tまで増加する。

2050年における世界のCO<sub>2</sub>回収量は、現在、我が国が排出しているCO<sub>2</sub>の約8倍程度である。CO<sub>2</sub>分離回収が広く実装される未来社会を見据え、筆者らは、新しいプロセス概念や要素材料の提示につながる基盤研究を展開し、CO<sub>2</sub>の分離回収プロセスの省エネルギー化や低コスト化への貢献を目指している。ここでは、冷熱を利用した燃焼排ガスや大気中CO<sub>2</sub>回収の研究開発について述べてみたい。

## 第7節 海水電解によるCO<sub>2</sub>の持続的固定化技術の 開発動向と今後の展望

静岡大学 須田 聖一

### はじめに

CO<sub>2</sub>を炭酸塩の形で固定化し、それを工業的に再利用することは、炭酸塩の工業原材料を実質的にCO<sub>2</sub>ゼロエミッションにすることを可能にする。例えば、炭酸カルシウムは、石灰岩として日本国内で年間約1.3億t採掘されており<sup>1)</sup>、セメント、鉄鋼、ガラスなどの工業原材料として広く利用されている。セメントや鉄鋼、ガラスなどの製造に用いられる炭酸カルシウムは高温で熱処理するため、ほとんどの場合でCO<sub>2</sub>が排出される。これを大まかに算出すると年間約0.6億t-CO<sub>2</sub>に相当し、2020年度の日本のCO<sub>2</sub>排出量が約11.5億t-CO<sub>2</sub><sup>2)</sup>であるから、約5.2%となる。もし、環境やエネルギーに対する負荷が小さいプロセスで、大気中のCO<sub>2</sub>を炭酸カルシウムの形に固定化できれば、そのCO<sub>2</sub>由来の炭酸カルシウムを採掘石灰岩の代替とすることでCO<sub>2</sub>を約5.2%削減できることになる。

そこで、海洋をCO<sub>2</sub>固定化による炭酸カルシウムの製造の場とすることを検討している。「ミネラル豊富」な海水の工業的な利用は、古くから多くの取り組みがされている。高濃度のNaCl水溶液とのイメージが強い海水ではあるが、実際には多くのカチオンを含む過飽和水溶液であり、海水からマグネシウム塩<sup>3)</sup>やウラン酸塩<sup>4)</sup>を抽出する取り組みもよく知られている。そのなかで、海水中に溶け込んだCO<sub>2</sub>は、ヘンリーの法則に従って大気中のCO<sub>2</sub>と平衡状態を保っている。さらに溶存CO<sub>2</sub>は海水との反応により炭酸イオン(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)や重炭酸イオン(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)と平衡状態にある。そのため、海水中に炭酸カルシウムを生成させ、その結果減少した溶存CO<sub>2</sub>を補う形で大気中からCO<sub>2</sub>が海水に吸収される、というのが本技術の大まかなスキームとなる(図1)。このスキームを実現するための取り組みを紹介したい<sup>5)</sup>。

## 第1節 CO<sub>2</sub>の利用技術概論

早稲田大学 中垣 隆雄

### 1. カーボンリサイクル技術ロードマップ

2021年12月に国立環境研究所 温室効果ガスインベントリオフィスから公表された国内の温室効果ガス総排出量(速報値)は1.14 Gt-CO<sub>2</sub>であった。変動性再生可能エネルギーの導入増や省エネルギーなど、現状対策の延長だけではカーボンニュートラルの達成は困難であり、非連続的な変化に向け、具体的かつ早期に実施可能な解決策が求められている。このような背景の下、2019年6月に資源エネルギー庁から発表されたカーボンリサイクル技術ロードマップでは、CO<sub>2</sub>の分離回収と有効利用技術についてまとめており、2021年7月には改訂版も発行された<sup>1)</sup>。CO<sub>2</sub>の再燃料化にはエクセルギー視点で異論もあるが、2050年までに実現するとされる極めて厳しい実質排出ゼロの目標に対して、現実的な橋渡し技術も必要となる。ニュートラル化の視点に立てば理想的には完全な炭素リサイクルの実現が望ましいが、CO<sub>2</sub>の1回限りの再燃料化で最終的に大気に排出されたとしても、現状の需要機器の全面的なリプレースを伴わず、化石燃料の輸入量の大幅削減効果は確実に見込める。

図1に示すカーボンリサイクル技術ロードマップには、分離回収後の利用分類として、直接利用、貯留およびカーボンリサイクルが記載されている。高純度CO<sub>2</sub>の直接利用は溶接、ドライアイス、炭酸飲料のサーバーなどの用途があるが、国内では1 Mtpa(Mtpaは百万t/年の単位)程度であり、前述の国内CO<sub>2</sub>総排出量の1/1,000程度にすぎない。

本節では、直接利用を除く貯留(CO<sub>2</sub> Capture and Storage : CCS)と、カーボンリサイクル(CO<sub>2</sub> Capture and Utilization : CCU)について、それぞれ概論することとする。

## 第2節 CO<sub>2</sub>の化学的利用技術と CO<sub>2</sub>直接利用の脂肪族ポリカーボネート製造技術

東京理科大学 杉本 裕

### はじめに

化学的な物質変換を伴うCO<sub>2</sub>の利用すなわち、CO<sub>2</sub>を原料として有用物質へ変換して利活用することを、「CO<sub>2</sub>の化学的利用」という。

CO<sub>2</sub>を構成する炭素原子と二つの酸素原子は、それぞれ正と負に分極しているため、炭素が求電子性、酸素が求核性を有する。それゆえ、たとえばGrignard試薬のような求核剤との反応では、カルボン酸塩を形成する<sup>1)</sup>。近年では他にも、単純なC1化合物(メタン、メタノール、ギ酸)、様々な炭酸エステル、炭素-炭素間での結合形成を経由してサリチル酸、高級アルコール、高級カルボン酸などへも変換できるようになってきた。また、CO<sub>2</sub>から合成される化合物は有機化合物だけにとどまらない。たとえば、炭酸ナトリウムなどの無機炭酸塩も、古くからアンモニアソーダ法によって大規模に合成されている。

しかし、CO<sub>2</sub>がアルデヒドやケトンのようなカルボニル化合物と大きく異なるのは、CO<sub>2</sub>が熱力学的に安定な物質だということにある。CO<sub>2</sub>は有機化合物が燃焼する際に水とともに生じる最終生成物である。燃焼は酸化反応であるので、含炭素物質が完全燃焼して生じるCO<sub>2</sub>は、炭素が最も酸化された状態であり、エネルギーレベルが極めて低い非常に安定な化合物である。ここで「安定である」とは、CO<sub>2</sub>を化学的に他の物質へ変換するためには外部からエネルギーを加える必要があるということに繋がる。

### 1. CO<sub>2</sub>の化学的利用の代表例と工業規模での実施

CO<sub>2</sub>の化学的利用では、CO<sub>2</sub>の分子にある二つの酸素をできる限り生成物の構造に残す方法(atom-economicalかつ非還元的な変換)によって他の化合物へと誘導するのが理想である。また、炭素-酸素間二重結合の一つ以上を残し、エステル、カーボネート、ウレタンなどの結合として生成物に組み込めれば、優れた合成原料として役立つ。

すでに工業規模で行われている化成品製造<sup>2)</sup>で原料としてのCO<sub>2</sub>の利用量が多いのは、アンモニアとの反応による尿素の製造やフェノールとの反応によるサリチル酸の製造である。次いで芳香族ポリカーボネートやメタノールの製造を挙げることができる。これらの化合物の世

### 第3節 CO<sub>2</sub>を原料とする多孔性ハイブリッド材料の合成技術

University of Oregon 門田 健太郎

京都大学 堀毛 悟史

#### はじめに

二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を有用な資源や材料に変換する技術の開発は、カーボンニュートラル社会を実現する鍵である<sup>1,2)</sup>。CO<sub>2</sub>は地球温暖化や海洋酸性化などの多くの環境問題の原因と考えられており、排出量の削減、回収・分離の技術開発が検討されてきた。一方で、CO<sub>2</sub>は地球上に普遍的に豊富に存在する再生可能な炭素源、即ち資源として捉えることもできる。安全性・入手のしやすさ・低い毒性など、他の炭素源と比較しても多くの利点を持つ。特に天然資源が乏しい日本においては、普遍的に存在する空気(中に含まれるCO<sub>2</sub>)を資源化することができれば、持続可能な社会の発展へとつながる。

これまで、CO<sub>2</sub>を原料として用いた有機高分子や炭素材料(グラフェンなど)の合成が広く研究されてきた<sup>3,4)</sup>。一方で、多くの場合CO<sub>2</sub>を化学反応で別の物質へと変換するためには高温・高圧といった高エネルギーや、白金などの高価で希少な貴金属を触媒として用いる必要がある。これは、CO<sub>2</sub>の炭素原子は最も酸化した状態であり、化学的に反応性が乏しく、化学反応を引き起こすには大きなエネルギーを必要とするからである。このため、温和な反応条件下(常温・常圧)でCO<sub>2</sub>を狙った特性や機能を持つ材料へと変換することはこれまで大きな課題であった。

#### 1. 多孔性金属錯体(MOF/PCP)

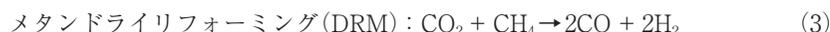
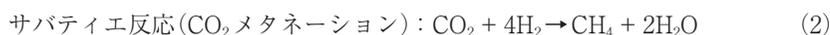
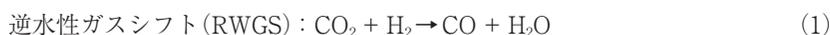
我々は多孔性材料の一つである多孔性配位高分子(PCP: Porous Coordination Polymer)、あるいは金属-有機構造体(MOF: Metal-Organic Framework)に着目した。MOFは金属イオンや多核金属クラスターが架橋性の有機分子(配位子)により連結されることで形成されたネットワーク構造を持つ材料である。金属イオンと配位子の組み合わせを工夫することで、7万種類以上のMOFの結晶構造が報告されてきた。この高い設計性からガス貯蔵・分離材料、不均一触媒、イオン・電子伝導体として幅広く研究されてきた。機能性材料として大きな注目を集めてきた一方で、これまでCO<sub>2</sub>を原料として用いたMOFの合成例はなかった。CO<sub>2</sub>自体は金属イオンを架橋する配位子として働くことはなく、MOFを構築するためには化学反応で架橋性配位子への変換を必要とする。CO<sub>2</sub>から変換できるMOFの架橋性配位子の候補として一番に挙げられ

## 第5節 CO<sub>2</sub>有効利用のための非在来型低温作動プロセス

早稲田大学 中野 直哉 牧浦 淳一郎 本村 彩香 関根 泰

### はじめに

近年、CO<sub>2</sub>から高付加価値物質を直接合成するプロセスが数多く研究されている<sup>1,2)</sup>。代表的な反応として、水素を還元剤として用いる逆水性ガスシフト(Reverse Water Gas Shift ; RWGS)やサバティエ反応(CO<sub>2</sub>メタネーション)が、CH<sub>4</sub>を還元剤として用いる反応としてメタンドライリフォーミング(Dry Reforming of Methane ; DRM)が知られる。



ここで、RWGSやDRMによって得られるCOと水素の混合ガスは合成ガスと呼ばれ、長鎖炭化水素といった燃料やジメチルエーテル等の様々な化合物の原料となる。また、サバティエ反応によって得られるCH<sub>4</sub>はそのままカーボンニュートラル燃料として用いることができ、既設配管を用いることができるという大きなメリットを有する。

これらの反応に用いられる原料のうち、CO<sub>2</sub>は各種プロセスの排気ガスからの回収や、現在は難しいとされる空気からの直接回収(DAC : Direct Air Capture)から得られ、DRMで用いられるCH<sub>4</sub>とCO<sub>2</sub>はバイオマスの嫌気性発酵によって入手可能である。また、水素は再生可能エネルギーの余剰電力を利用した水電解によって得られる。これらの反応を再生可能エネルギーを用いて進行させることで、現在化石燃料に依存している燃料、炭素源を持続可能なものに置き換えることが可能である。

しかしながらこれらの反応は、平衡論、速度論的な制約からいずれも高温で行われ、多くのエネルギーを消費する。炭素循環の要としてこれらの反応を再生可能エネルギーを利用して大規模に効率よく行うためには、より温和な条件で進行させ、消費されるエネルギーの効率を上げる必要がある。

近年、CO<sub>2</sub>の転換を平衡論、速度論的に有利に進めるために様々な検討が行われている。その一つとして、平衡論的な制約を超えるためのプロセスとしてケミカルルーピング(CL)というプロセスが挙げられる。これは、複数の原料ガスを交互に供給し、酸化、還元反応を異なるタイミングで進行させるというものである。原料ガスを同時に流さないことで平衡制約や副反

## 第6節 CO<sub>2</sub>資源化触媒プロセスの 高効率・低コスト化に寄与するプラズマ科学

東京工業大学 野崎 智洋

### 1. はじめに

#### 1.1 プラズマ化学と低炭素技術

CO<sub>2</sub>排出量削減とともにCO<sub>2</sub>を炭素資源ととらえるカーボンリサイクルへの関心が急速に高まり、CO<sub>2</sub>の分離・回収、輸送・貯蔵、利用技術に関して基礎研究、技術実装、経済性評価が活性化している。一連の物理・化学プロセスの実行にはエネルギーの投入が不可欠であり、低炭素エネルギー源として必然的に再生可能エネルギーの直接・間接的な利用が求められる。CO<sub>2</sub>転換に必要なグリーン水素の調達はもちろんのこと、脱炭素技術は産業プロセスの電化にも密接にかかわっており、水の電気分解を中心にCO<sub>2</sub>共電解など様々な技術が検討されている。

図1はこれらの技術を分類したもので、原著論文<sup>1)</sup>に掲載された図をもとにプラズマ技術をマッピングして再描画した。光化学反応と電気化学反応は新しい反応機構を提供する技術(Reaction Mechanism)に分類されている。新しい反応機構とは、従来の熱化学的な反応と一線を画するという意味で、電子、光、電場などを利用して分子を活性化するのが特徴である。図1に示した光化学反応は、「電化」という観点でまとめられており、エキシマランプなどを光源として用いる光化学反応、光触媒反応、および光電気化学反応を指している。光源の電気-光変換効率は25~85%で、紫外線に近い短波長光源を利用した反応が多い。必ずしも太陽光によるCO<sub>2</sub>転換技術(人工光合成など)に限定していないことに注意されたい。太陽光発電と水電解を組み合わせれば、光触媒より高いエネルギー変換効率でグリーン水素を生成できるのと同様に(コストの議論は別として)、効率の高いUVランプなどを使って所望の光反応を高収率で引き起こせば、化学プロセスにおけるCO<sub>2</sub>排出量削減に貢献できる。

これに対して、マイクロ波加熱、通電加熱などの電化技術は熱利用(Thermal Energy Supply)に分類される。化石燃料の燃焼ではなく再生可能電力を使うため、CO<sub>2</sub>を排出しない熱源として利用できる。電場、電磁波を利用するため温度勾配に逆らったエネルギー輸送や、体積加熱による効率的な伝熱制御が可能になる。触媒ナノ粒子に選択的にエネルギーを与えるマイクロ加熱機構についても研究が進んでいる<sup>2)</sup>。必要なものを、必要な時に、必要なだけ選択加熱できれば、消費エネルギーの削減やプロセス間の温度ミスマッチを解消して、プロセス効率の向上すなわちCO<sub>2</sub>排出量削減が期待できる。

## 第7節 人工光合成によるCO<sub>2</sub>有効利用技術の開発動向

山梨大学 高嶋 敏宏 入江 寛

### はじめに

近年、カーボンニュートラルな持続可能社会の実現に向けて、CO<sub>2</sub>の利用技術への関心が日ごとに増してきている。その中で、人工光合成によるCO<sub>2</sub>の利用は、再生可能エネルギーの一種である太陽光をエネルギー源として用いること、常温常圧下での駆動が可能であることなどを特長とし、CO<sub>2</sub>を出発原料に化石燃料に代わる資源を創出できる技術として将来的な実現・普及が期待されている。本節では、この人工光合成によるCO<sub>2</sub>利用の原理や方法、および最近の研究開発動向について概説する。

### 1. 人工光合成の原理

人工光合成とは、自然界で植物が行っている光合成のように、人類が化学的に合成した触媒を用いて太陽光のもとで化合物を合成するエネルギー変換プロセスである。もう少し厳密には、原料化合物をよりギブス自由エネルギーの高い化合物へと変換する uphill 反応を光化学的に駆動することを指し、これにより光(太陽光)エネルギーから化学エネルギーへの変換を行う。したがって、光によるCO<sub>2</sub>からの有用物質生産は人工光合成の代表的な反応の1つであり、この他に水の分解による水素製造や窒素からのアンモニア合成なども人工光合成に含まれる。

人工光合成は、半導体や色素分子などが光吸収することで生成するキャリア(励起電子や正孔)が反応基質と反応することによって進行する。このため、人工光合成には後ほど紹介するいくつかの方法があるが、いずれの場合にも大きく分けて2つのプロセスから成り立つと考えられる。まず1つ目が、光吸収によるキャリアの生成である。人工光合成では一般的に半導体が光応答材料として用いられるが、半導体では価電子帯と伝導帯のエネルギー差よりも強いエネルギーを持つ光が照射されると価電子帯から伝導帯へと電子が励起され、伝導帯に励起電子が価電子帯に正孔がそれぞれ生成する。続いて2つ目のプロセスが、光生成したキャリアによる化学反応である。半導体内部で生成し、拡散により表面へ到達した励起電子および正孔はそれぞれ反応基質と還元反応もしくは酸化反応を起こす。CO<sub>2</sub>の変換については還元反応であるため励起電子がその役割を担うこととなり、これに対し正孔は水の酸化(酸素発生)により消費される。