

CO₂ 由来液体合成燃料製造技術の現状と動向

Current Status and Trend of Liquid Synthetic Fuel Production from CO₂

ジアチンシン・福永哲也*

1. 背景

2020年10月、菅前首相の所信表明演説において、2050年のカーボンニュートラル（温室効果ガス（Greenhouse Gas：GHG）排出量実質ゼロ）が宣言された。2021年4月に日本政府は2030年度に温室効果ガスを2013年度から46%削減する目標を発表し、さらに50%の高みに向け挑戦を続けることを表明した¹⁾。2013年度の日本のGHG排出量は14億800万トン（CO₂換算）であり²⁾、46%すなわち約7億トンの削減量はかなり挑戦的な目標である。

図1に2020年度の日本の部門別CO₂排出量の割合を示している。運輸部門（自動車、飛行機、内航船など）のCO₂排出量は全部門の第3位で、約1億8000万トンの排出量である（全排出量：10億

4418万トン³⁾。運輸部門の脱炭素燃料化が非常に重要な課題と言える。図2に各種エネルギー源の体積当たりのエネルギー密度を示した。ガソリンなどの炭化水素系液体燃料は、水素やアンモニア等の代替燃料よりも高いエネルギー密度を有することが明らかであり、その点では魅力的な燃料と言える。特に、飛行機は燃料への高いエネルギー密度が求められる。また、大型トラックや飛行機は電動化が困難と言われている。乗用車は電動化が進みつつあるが、エネルギー密度を考えると、炭化水素系液体燃料が魅力的であることに変わりはない。したがって、炭化水素系液体燃料の脱炭素化が進めば、その需要は非常に大きいと思われる。液体合成燃料はその一つの選択肢として挙げられる。

合成燃料とはCO₂とH₂から合成製造される燃料

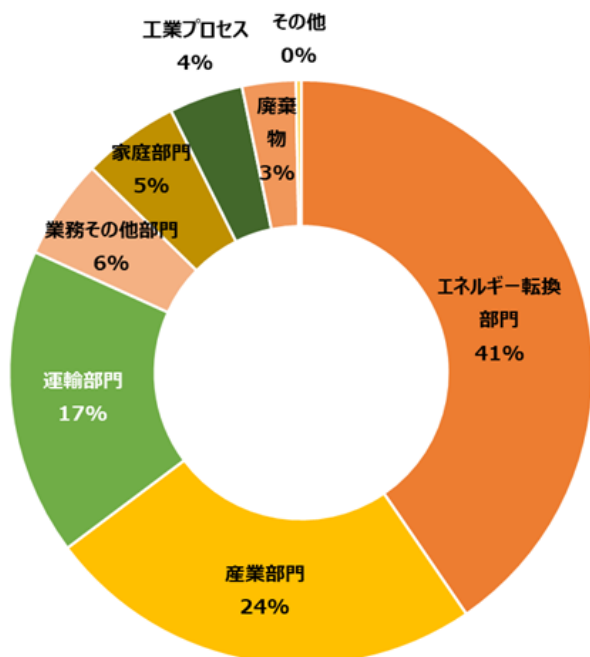


図1 2020年度の日本の部門別CO₂排出量の割合

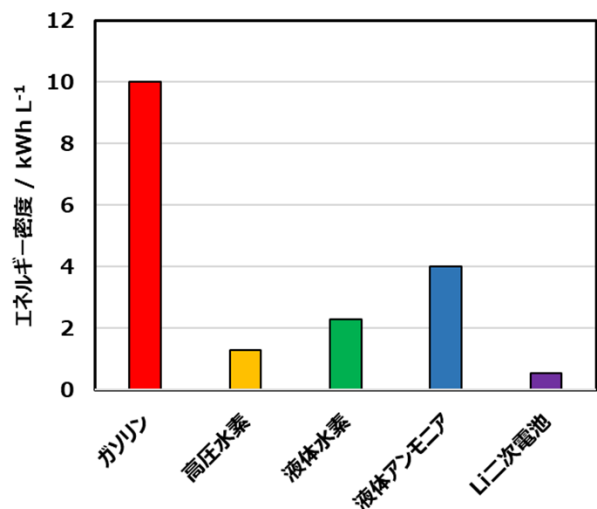


図2 各種エネルギー源のエネルギー密度
注：高圧水素：70MPa

* 出光興産株式会社 次世代技術研究所

である。図3に示すように、気体合成燃料と液体合成燃料の二種類に分けられる。サバティエ反応などのメタネーションによって合成されるメタン (CH₄) が気体合成燃料である。フィッシャー・トロプッシュ (Fischer-Tropsch (FT)) 反応やメタノール合成反応によって合成される合成油やアルコールは、液体合成燃料である。特に、FT 反応によって合成されるガソリン、灯油 (ジェット燃料)、軽油などの合成油は「人工的な原油」とも言える。既存の石油サプライチェーンを活用できるため、インフラ整備が容易で、インフラ投資額が抑えられるメリットがある。さらに、液体合成燃料は硫黄分や重金属分が含まれていないので、脱硫プロセスなどが不要である。燃焼ガスに健康被害成分がほとんど含まれないため、クリーンな燃料と言える。ここで、再生可能エネルギー由来電気をを用いて製造した H₂ を原料とした液体合成燃料は e-fuel または e-methanol と呼ばれており、カーボンニュートラル燃料である。本稿

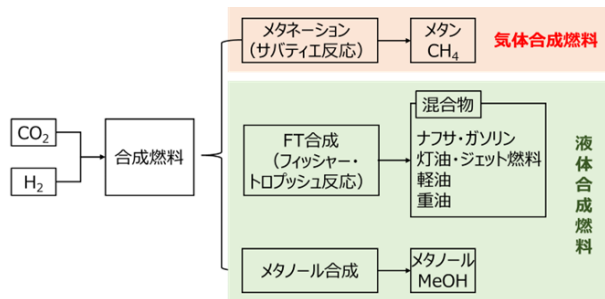


図3 合成燃料の分類

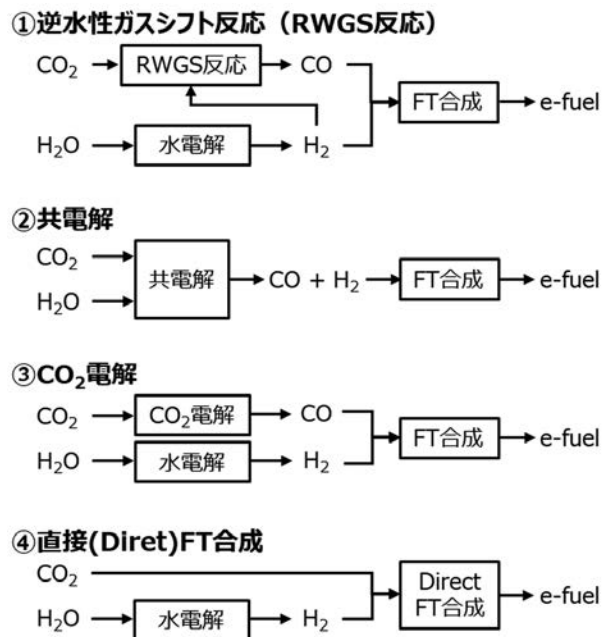


図4 主な e-fuel 製造プロセス

では、液体合成燃料の e-fuel を中心に紹介し、各種 e-fuel 製造方法の現状、課題および今後の展望について紹介する。

2. e-fuel の製造方法

CO₂ と再生可能エネルギー由来電気で製造した H₂ から e-fuel を製造するプロセスは主に図4に示す4種類がある。本章では各プロセスの要素技術を解説し、エネルギー変換効率や技術成熟度 (Technology Readiness Level; TRL) の観点から比較する。技術成熟度とは、NASA によって提唱・定義されたもので、現在特定の技術の成熟度レベルを評価するために広く使用される指標である。表1のように、技術の完成度に応じて、TRL1～9の技術成熟度レベルが設定されている。TRL1 がもっとも基礎的な研究で、TRL9 がもっとも商業化に近いレベルである⁴⁾。

2.1. 共通技術

図4に示したほとんどのプロセスでは、水電解やFT合成の技術が含まれているため、本節では、これらの技術を簡単に紹介する。

2.1.1 水電解

水電解技術は、アルカリ形 (AWEC)、固体高分子形 (PEMEC) および固体酸化物形 (SOEC) の3種類に大きく分類される。

アルカリ形水電解 (図5) は、既に工業的に実用化されている。電解質に20～40%のNaOHまたはKOH水溶液、電極触媒にNiやCo金属や合金が使われている。作動温度は50～80℃であり、単位水素製造に必要な電力は4.3～5.0 kWh Nm³であり⁵⁾、エネルギー効率は70～82%である。利点は低装置コストであるが、電解性能向上などの課題がある。

表1 技術成熟度の定義

TRL	技術レベルの定義
9	システム運用
8	システム運用完成・認証
7	実運転条件でのプロトタイプシステム実証
6	使用環境に応じた条件での技術実証
5	使用環境に応じた条件での技術検証
4	実験室での技術検証
3	実験による概念実証
2	技術コンセプトの策定
1	基本原理の観測

すでに工業化されているため技術成熟度はTRL9である⁶⁾。

固体高分子形水電解（図6）では、水溶液の代わりに高分子イオン交換膜を電解質として使用している。そのため溶液抵抗が低減でき、低印加電圧で大電流密度が得られる。単位水素製造に必要な電力は4.0～5.0 kWh Nm³であり^{5), 7)}、エネルギー効率は70～88%である。一方、Pt, IrO₂などの貴金属触媒の使用や、電解装置部材に高価なTiが必要なため、コストが課題である。2022年における技術成熟度はTRL7-8である⁶⁾。

固体酸化物形水電解（図7）は高温水蒸気電解と

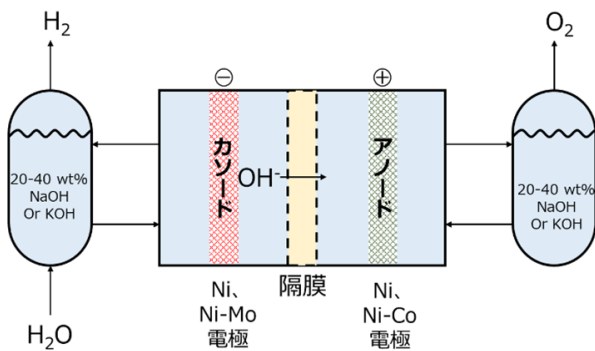


図5 アルカリ形水電解 (AWE)

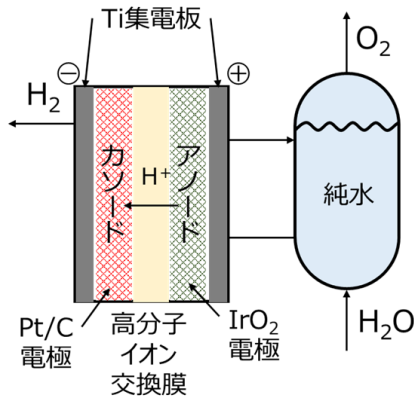


図6 固体高分子形水電解 (PEMEC)

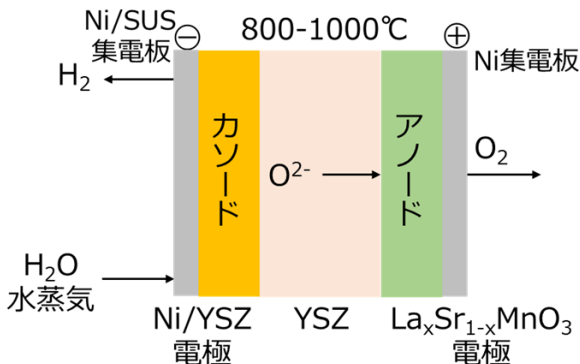


図7 固体酸化物形水電解 (SOEC)

して呼ばれることもある。名前の通り800～1,000°Cの水蒸気を電解する方式である。Y置換ZrO₂(Yttria stabilized zirconia; YSZ)の固体酸化物電解質を用いている。この技術は固体酸化物燃料電池(SOFC)の技術を転用したものであるが、耐久性や変動電源対応などの課題が多く、研究開発の段階である。液体の水電解では、 $\Delta H = 285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ のエネルギー投入が必要であるのに対し、高温水蒸気電解では、 $\Delta H = 241.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ と低くなるため、理論分解電圧が低いメリットがある。また高温下における水蒸気電解の過電圧がほぼゼロであり、低い印加電圧で水素製造が可能である。SOECの電解電力が3.6 kWh Nm³以下であり⁵⁾、エネルギー効率は100%に近いメリットがある。2022年における技術成熟度はTRL5-7である⁶⁾。

2.1.2 FT合成

FT合成は1920年代にドイツのフランツ・フィッシャーとハンス・トロプシュによって開発された合成ガスから炭化水素を合成する手法である。一般的にFeやCo系触媒を用いて、圧力1～4 MPa、温度200～400°C程度で式(1)のように反応を進行させている。



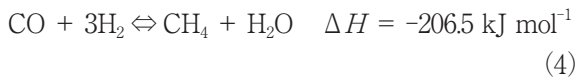
直鎖炭化水素が主生成物になるが、オレフィンやアルコール類などの副生成物も生成する。また生成物の種類が触媒や反応温度に依存する。Fe触媒を用いて、反応温度が300～400°Cの場合、ガソリン留分とオレフィン類がメインに生成される。Co触媒の場合、反応温度が250°C前後では、軽油留分とワックスが主に生成される⁸⁾。ワックス成分の水素化分解により、低炭素数の炭化水素が得られ、水素化分解条件を変更すれば、必要な留分の収率を高めることができる。FT合成の課題として、含酸素化合物やC1～C4の軽質ガス、C20以上のワックス成分の抑制などがあり、触媒の研究開発がなされている。FT合成は大規模なプロセスとしては確立されているが(TRL9)、小規模なアプリケーションとしては実証段階である(TRL6-7)⁹⁾。

2.2 各合成プロセス

2.2.1 逆水性ガスシフト反応

図4-①は、水電解で得られたH₂をCO₂と逆水性ガスシフト(RWGS)反応させ、COを生成し、さらにそのCOをH₂と混合して合成ガスを得る。その後FT反応によってe-fuelを製造するプロセスである。RWGS反応は式(2)に示

すように、工業的に実用されている水性ガスシフト反応の逆反応であるため、比較的実用化に近い技術である。この反応は吸熱反応であり、CO₂の転化率を高めるため600～800℃の高温で反応させる必要がある。一方、低温では発熱を伴うサバティエ反応式(3)および式(4)に示すメタネーション反応が競合する。一般的に、Cu¹⁰やNi¹¹触媒がRWGS反応に有効であるが、高温下の反応であるため、触媒の劣化抑制が課題となっている。また化学平衡の制約で、収率が低いという問題もある。2018年におけるRWGS反応の技術成熟度はTRL6である¹²⁾。



RWGS反応プロセスによる合成燃料製造の最大エネルギー効率を下記の式で計算できる。

$$\text{エネルギー効率} \% = \frac{\text{合成燃料のLHV}}{\text{投入エネルギー}} \times 100\% \quad (5)$$

合成燃料のLHV (Lower Heating Value; 低位発熱量) はSunfire社が公表したe-Crudeの値(620 kJ)¹³⁾を用いる。投入エネルギーは水/水蒸気電解反応およびRWGS反応の投入エネルギーの和である。H₂/CO = 2の合成ガスを製造する場合、逆シフト反応に投入するH₂は3 mol必要である。常温水電解と組み合わせる場合の投入エネルギーが285.8 kJ mol⁻¹ × 3 mol = 857.4 kJであり、エネルギー変換効率が約69%となる。高温水蒸気電解と組み合わせる場合、投入エネルギーが241.9 kJ mol⁻¹ × 3 mol = 725.7 kJであり、最大エネルギー

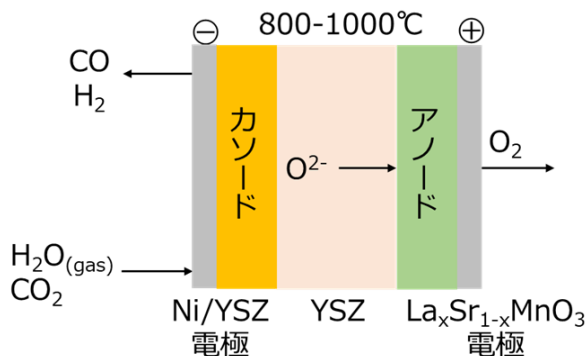


図8 固体酸化物形共電解 (SOEC)

変換効率約81%となる。

2.2.2 共電解

図4-②は、CO₂とH₂Oを同時電解により合成ガスを生成し、その後FT反応によってe-fuelを製造するプロセスである。電解装置はSOEC水蒸気電解と共通であるが、水蒸気とCO₂を同時に供給する(図8)。カソードでは、水蒸気の電解還元、CO₂の電解還元とともに、RWGS反応も進行している。共電解のセル・スタックにはSOEC水電解と同様に既存のSOFCのセル・スタックを転用できることや、低印加電圧化が可能などのメリットがあるため、高効率化が期待できる。一方、カソード上、式(6)のような炭素析出反応が起こるため、電極劣化が問題である。



さらに、式(4)(5)に示すメタン生成反応も起こり得るため、研究開発要素が多く、2018年における共電解反応の技術成熟度はTRL3-5である¹²⁾。共電解でH₂/CO = 2の合成ガスを製造する場合の全投入エネルギーは241.9 kJ mol⁻¹ × 2 mol + 282.9 kJ mol⁻¹ × 1 mol = 766.6 kJであるため、共電解プロセスによる合成燃料製造の最大エネルギー効率は約81% (高温水蒸気を得るためのエネルギーは含まず) である。

2.2.3 CO₂電解

図4-③は、CO₂電解によるCOと、水電解によるH₂を別々の電解装置で合成し、生成したCOとH₂を混合して合成ガスを得る。その後FT反応によってe-fuelを製造するプロセスである。CO₂電解は図9のような固体高分子形CO₂電解装置が一般的である。

CO₂電解セルは、CO₂を還元するカソード、水を酸

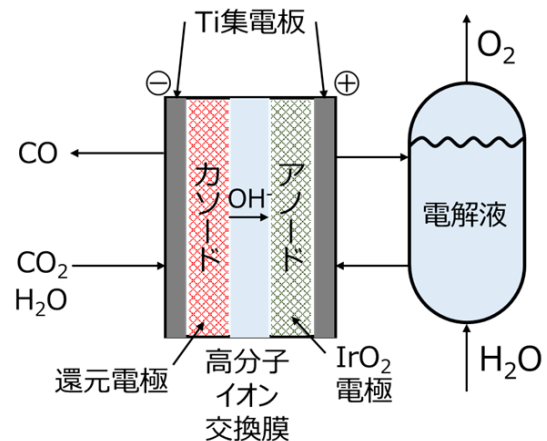
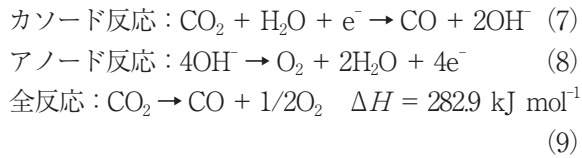


図9 固体高分子形CO₂電解 (PEMEC)

化するアノード、固体高分子材料を用いた電解質（陰イオン交換膜）から構成される。カソード反応を式(7)に示す。アノード反応は水電解と同じである。



PEM形CO₂電解のメリットとしては、運転温度が常温～80℃の低温領域であり、触媒やセル部材に求められる要件が緩和され、高い耐久性を示す可能性を有することである。また運転のON-OFFを随時切り替えることが可能なので、DSS（Daily Start Stop）運転や変動電源対応に優れている。一方、共電解と比べ、電解過電圧が高いため、エネルギー効率が比較的低いのが課題である。式(8)のように、CO₂電解の $\Delta H = 282.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。一般的にPEM形CO₂電解のエネルギー効率は50～65%であるため、1 molのCOを製造するため、435.2 kJの投入エネルギーが必要である。SOEC水蒸気電解による水素製造と組み合わせる場合、全投入エネルギーは $241.9 \text{ kJ mol}^{-1} \times 2 \text{ mol} + 435 \text{ kJ mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} = 921 \text{ kJ}$ であるため、e-fuel製造のエネルギー効率は約67%である。2020年における技術成熟度はTRL4である¹⁴⁾。

2.2.4 直接FT合成

図4-④は、合成ガスを経由せずに、CO₂とH₂をone-stepでe-fuelにまで変換するプロセスである。すなわち、吸熱反応のRWGS反応と発熱反応のFT反応を同じ反応器で行うため、エネルギー効率、装置建設費用の観点で4①のRWGS+FTプロセスに比べ優位になる可能性がある。一方、炭化水素の炭素数の連鎖成長確率の高い触媒の開発などの要素技術が確立しておらず、また基礎研究の段階である(TRL2-3)。

3. 液体合成燃料に関する国内外の動向

液体合成燃料（e-fuel）の世界市場規模は、2030年代に300万kLであるが、2050年に1億8,000万kL以上需要が増えると予測される¹⁵⁾。現在国内外では、e-fuel関連の研究が活発であり、国主導のプロジェクトも多数ある。本章では、国プロジェクトを中心に、国内外の研究開発動向を紹介する。

3.1 日本国内

(株)東芝、東芝エネルギーシステムズ(株)、東洋エン

ジニアリング(株)、全日本空輸(株)、日本CCS調査(株)、出光興産(株)の6社は、2021年9月～2025年3月の期間で、環境省の「令和3年度二酸化炭素の資源化を通じた炭素循環社会モデル構築促進事業」で、図4-③PEM形CO₂電解技術を用いて、持続可能航空燃料（Sustainable Aviation Fuel; SAF）を製造する実証プロジェクトを実施する。2025年からおよそ5～6BPD（Barrels Per Day）のジェット燃料を製造する予定としている¹⁶⁾。(株)東芝、東芝エネルギーシステムズ(株)はCO₂電解技術の開発、実用規模のCO₂電解装置プロトタイプ製作と実証およびプラント検討を担当し、東洋エンジニアリング(株)はFT合成プラントの基本計画や全体プラントの計画を担当する。得られたSAFの認証制度・規格調査およびSAF混合設備、品質管理の基本計画は出光興産(株)が担当する。実証プラント立地の検討担当は日本CCS調査(株)、SAF市場調査や空港内燃料供給検討は全日本空輸(株)が担当する。2022年10月に(株)東芝がCO₂電解大型スタックを展示し、年間75トンのCOを生産できる見通しである¹⁷⁾。

2021年2月から、NEDOからの委託を受け、JPEC（石油エネルギー技術センター）、ENEOS(株)、産業技術総合研究所、出光興産(株)等が連携し、CO₂からの液体合成燃料一環製造プロセス技術の研究開発に着手した¹⁸⁾。JPECと産業技術総合研究所は図4-②のSOEC形共電解による合成ガス製造を担当し、ENEOS(株)は図4-④の直接FT合成を担当する。出光興産(株)は図4-③PEM形CO₂電解によるCO製造を担当し、特にCO₂還元用電極を開発している。貴金属フリーのNi単原子触媒を用いて、低い印加電圧で高いCO₂電解電流密度を達成した^{19),20)}。

RITE（地球環境産業技術研究機構）は、NEDOのムーンショット型研究開発事業で、直接FT合成のために無機膜反応器を開発している。水を選択的に透過する膜を用いて、水を反応系外に排出することで、触媒劣化を抑制したり、RWGS反応を促進したりする効果がある²¹⁾。

3.2 海外

欧米を中心に、多数の液体燃料合成製造実証プロジェクトが行われている。日本と異なり、水電解やCO₂分離回収技術を有するスタートアップ企業が参画するプロジェクトが多い。

Sunfire社、Climeworks社、Paul Wurth社、Valinor社などが、ノルウェーで、「Norsk e-fuel」プロジェクトを行っている。Climeworks社のDAC（Direct Air Capture）技術とSunfire社の電解技術

を用いて、ジェット燃料を製造する。2023年に1,000リットル、2026年頃に年1億リットルのe-fuel製造を計画している²²⁾。

カナダのSAF Plus Consortium社は、水電解で得られた水素と回収したCO₂からe-fuel製造している。2025年にジェット燃料を年間300万リットル、その後3,000万リットルへ拡大する予定である²³⁾。

スペインのRepsol社およびPetronor社は、風力発電を活用し、DACでCO₂を回収し、ディーゼルやジェット燃料を製造する予定である。2025年に50BPDの生産を計画している²⁴⁾。

最後に、e-methanol関連の動向も紹介する。ドイツのSiemens社、Porsche社、米国のExxonMobil社などが、チリのパタゴニア地方で、風力発電で得られた電解水素と、DACで回収したCO₂でメタノールを合成し、ExxonMobil社のM2G(Methanol to Gasoline)技術でガソリンを製造するプロジェクトを行っている。2025年までに年間55百万リットル、2027年までに年間550百万リットル以上のガソリンを生産する予定である²⁵⁾。

4. 今後の展望

現在合成燃料製造のコストは化石燃料よりかなり高く見積もられている。それは再生可能エネルギー由来の電気コスト、およびCO₂分離回収コストが高いためである。一方、将来的に、再エネ電力の低コスト化やCO₂分離回収技術が進化すれば、合成燃料の低コスト化が可能である。NEDOの試算では、海外の約2円 kWh⁻¹の再エネ電気で製造する20円 Nm³の水素を用いて、CO₂分離回収コストが6,000円 ton⁻¹の場合、合成燃料は約200円 L⁻¹となる²⁶⁾。これでも化石燃料より高いが、合成燃料は脱炭素燃料であるため、環境価値も踏まえたコストの考え方が必要であり、まずは前記製造コストを達成すべく研究開発の促進が必要である。合成燃料の早期実用化に向けて、原料のCO₂分離回収コスト、再エネ電力、水素コストの低減化とともに、CO₂電解やFT合成の製造効率の向上が鍵である。

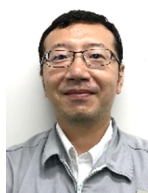
参考文献

- 1) 外務書ホームページ, 日本の排出目標 (https://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page1w_000121.html)
- 2) 環境書ホームページ, 2013年度(平成25年度)の温室効果ガス排出量(確報値)について (<https://www.env.go.jp/content/900523140.pdf>)
- 3) 温室効果ガスインベントリオフィス, 「日本の1990-2020年度の温室効果ガス排出量データ」(2022.4.19発表)
- 4) 「経済産業省における研究開発プロジェクトの改革に向けて」, 経済産業省産業技術環境局, 2021年4月。
- 5) 水素・燃料電池戦略ロードマップ, 経済産業省資源エネルギー庁, 2020年6月8日。 (https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/suiso_nenryo/roadmap_hyoka_wg/pdf/001_04_00.pdf)
- 6) A. Patonia, R. Poudineh, Cost-competitive green hydrogen: how to lower the cost of electrolyzers?, January 2022, The Oxford Institute for Energy Studies.
- 7) 三宅ら, 4kWh/Nm³高効率水電解システム, 神鋼パンテック技報, 47(1), 2003.
- 8) Handbook of Heterogeneous Catalysis 2nd., Vol. 6, 2008, Wiley.
- 9) A. Dhabi, "Innovation Outlook: Advanced Liquid Biofuels", International Renewable Energy Agency (IRENA), October 2016, United Arab Emirates.
- 10) D. Baudouin, U. Rodemerck, F. Krumeich, A. de Mallmann, K.C. Szeto, H. Menard, L. Veyre, J.P. Candy, P.B. Webb, C. Thieuleux, C. Coperet, Particle size effect in the low temperature reforming of methane by carbon dioxide on silica-supported Ni nanoparticles, J. Catal., 297, 27-34 (2013).
- 11) C.S. Chen, W.H. Cheng, S.S. Lin, Study of iron-promoted Cu/SiO₂ catalyst on high temperature reverse water gas shift reaction, Appl. Catal. A: 257, 97-106 (2004).
- 12) S.M. Jarvis, S. Samsatli, Technologies and infrastructures underpinning future CO₂ value chains: a comprehensive review and comparative analysis, Renew Sustain Energy Rev., 85, 46-68 (2018).
- 13) Sunfire社公表資料, "Norway as incubator for large scale Power to Liquids", 2019.01.30
- 14) R. Küngas, Review-Electrochemical CO₂ Reduction for CO Production: Comparison of Low- and High-Temperature Electrolysis Technologies, J. Electrochem. Soc., 167, 044508

- (2020).
- 15) カーボンニュートラル燃料の現状と将来展望 2022, 富士経済, 2022年3月8日.
 - 16) ㈱東芝 リリース, 2021年8月24日.
<https://www.global.toshiba/jp/news/energy/2021/08/news-20210824-01.html>
 - 17) 東芝が世界最高効率のCO₂資源化装置, 航空燃料を2026年までに量産へ, 日経 XTECH, 2022年10月20日.
 - 18) NEDO プレスリリース, CO₂からの液体合成燃料一貫製造プロセス技術の研究開発に着手, 2021年2月22日. https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101410.html
 - 19) 兼古ら, 電気化学会第89回大会, 2K09, 2022年3月.
 - 20) 杉本ら, 電気化学会第89回大会, 2K10, 2022年3月.
 - 21) ムーンショット型研究開発事業 目標4 成果報告会 2021, <https://www.nedo.go.jp/content/100943609.pdf>
 - 22) Norsk e-fuel ホームページ, <https://www.norsk-e-fuel.com/>
 - 23) SAF Plus Consortium 社 ホームページ, <https://safplusconsortium.com/#>
 - 24) Repsol 社プレスリリース, <https://www.repsol.com/en/press-room/press-releases/2020/repsol-to-develop-two-major-emissions-reductions-projects-in-spain/index.cshtml>

- 25) Haru Oni Project ホームページ, <https://www.haruoni.com/#/en>
- 26) CO₂からの液体燃料製造技術に関する開発シーズ発掘のための調査, NEDO, 2020年8月.

著者略歴



賈慶鑫 (ジア チンシン)
出光興産(株)次世代技術研究所 環境・エネルギー研究室 テーマリーダー. 2014年3月東京理科大学大学院総合化学研究科博士後期課程修了, 博士(理学). 2014年4月~2015年9月東京大学工学系研究科博士研究員, 2015年10月昭和シェル石油(2019年4月出光興産と経営統合)入社. 代表的な著書:『触媒調製ハンドブック』(エヌ・ティー・エス)(分担執筆). 趣味:ドライブ, 登山.



福永 哲也 (フクナガ テツヤ)
出光興産(株)次世代技術研究所 環境・エネルギー研究室 主任研究員. 1987年3月東京大学大学院工学系研究科修士課程修了, 1987年4月出光興産入社, 1993~94年ライデン大学(蘭)留学派遣, 2009年博士(工学). 代表的な著書:藻類由来バイオ燃料と有用物質(シーエムシー出版)(分担執筆). 趣味:読書, 犬の散歩