

技術論文

製鉄所由来CO₂の有価化(CCU)に関する取り組み概要と開発事例

Overview and Research Examples of CCU, Carbon Dioxide Capture and Utilization, from Steel-making Industry

鈴木 公仁*
Kimihito SUZUKI

抄 録

製鉄業がゼロカーボンスチールを目指すためには、CO₂の有価化・固定化は重要な技術開発である。日本製鉄(株)は、鉄鋼、エネルギー分野向けの触媒開発に取り組んできた中、C1ケミストリー分野の第一人者の方々と本分野で共同研究を行ってきた。現在、実用化時期が短期～中期～長期と想定される幾つかの研究対象を、産官学の連携の下、研究開発を進めるに至っている。本稿では、日本製鉄で実施中のCO₂有価化技術に関する取り組みを、国が策定したCO₂削減技術に関する開発方針と対比する形で概観し、具体的内容を紹介する。今後は、これら技術開発群を基に、化学分野、エネルギー分野等の事業者と連携して早期の実用化を図っていききたい。

Abstract

CO₂ utilization and storage technology is one of the most essential research issues in order to realize zero-carbon steel. Nippon Steel Corporation has been tackling these technologies in collaboration with leading researchers in the C1 chemistry field under developing a number of catalysts in the steel-making and energy sector. At present, some researches, which will be practically realized in a short-term, mid-term or long-term, are under development in industry-government-academia cooperation. This paper introduces these researches, comparing to national research roadmap on CO₂ reduction technologies. In the future, we hope to accomplish to realize these research projects by promoting interindustry cooperation together with business partners in the field of chemical, energy, etc.

1. 緒 言

製鉄業がゼロカーボンスチールを目指すためには、先人達が培ってきた省エネルギー技術開発の延長線上ではない抜本的な技術開発が必要である。高炉-転炉法を主体とする日本製鉄(株)では、製鉄所で最もCO₂排出量の大きい高炉からの排出量削減技術が有効である。これは、高炉において鉄鉱石をコークスで還元することで不可避免的にCO₂が発生するためである。将来的には鉄鉱石を水素で還元することで排出CO₂をゼロにするカーボンフリー製鉄(水素還元製鉄)を開発し、置き換えていくことになるが、水素還元製鉄の技術確立や安価で大量のCO₂フリー水素供給体制確立までの道のりを考えると、当面は高炉との併存での生産が予想される。こうした中、高炉プロセスでの COURSE50¹⁾ 技術開発活用等によるCO₂減容化を進めつつ、排出CO₂

をCCUS(Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage)で有価化・固定化していくことが鍵となる(図1)。

本稿では、CCU(Carbon dioxide Capture and Utilization)に焦点を絞り(図1中破線部分)、日本製鉄が有する触媒技術を基に産官学との共同研究による種々の研究開発を行っているので、その内容を紹介する。

CO₂は化石資源である炭素または炭化水素のエネルギーまたは化学用途での燃焼排出物であり、一般環境下においては非常に安定で化学的に極めて不活性な酸化物である。こうした化合物を別の有用な化合物(基礎化学品、機能性化学品、医薬品や燃料等)へ変換するには、原理的に以下の四つの方法がある。すなわち、①電子を与えて還元、②熱を与えて還元、③水素により還元、④水素以外の還元性の高い物質により還元、である。従って、CCUもこうした観点で技術開発を進める必要がある。そのためには、電

* 先端技術研究所 環境基盤研究部 主幹研究員 博士(工学) 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 (現 公益財団法人地球環境産業技術研究機構)

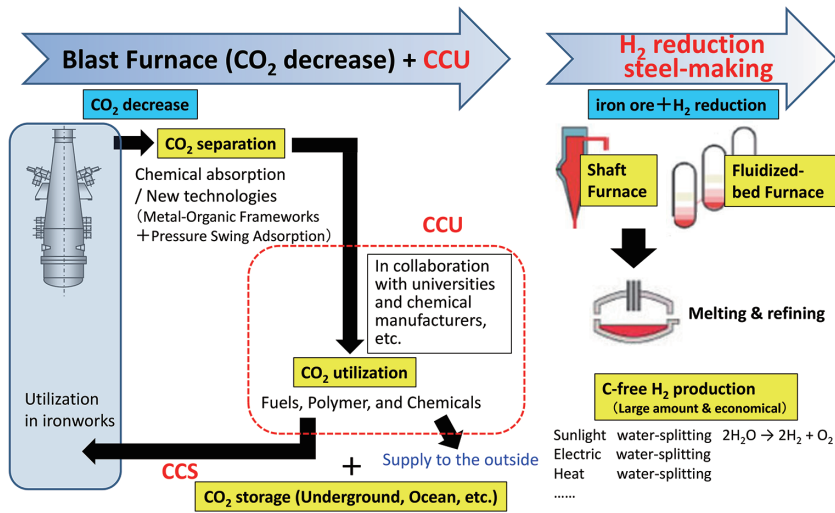


図1 日本製鉄における脱炭素化に向けた研究開発概念図
Illustration of research strategy idea for decarbonization in Nippon Steel

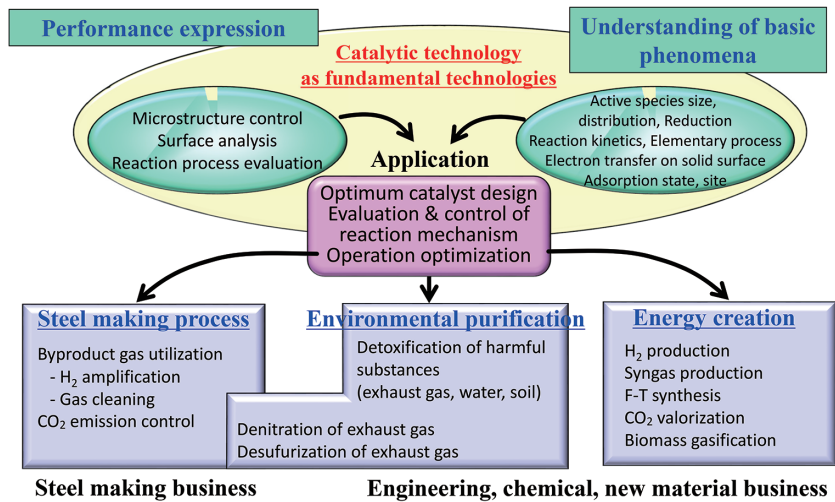


図2 日本製鉄における保有要素技術の触媒分野への適用と出口イメージ
Image of our elemental technologies to catalyst field and their application

気化学, 熱力学, 触媒化学, 反応工学, 材料科学, プロセス化学, 解析科学, 計算科学等のあらゆる要素技術を総動員で活用していくことが肝要である。尚, こうした技術開発による CO₂ 固定量のポテンシャルは, 市場自体をこれから形成していく必要があり, 見通すことが難しい中, 数十億トンといった報告²⁾がある。

日本製鉄では, これまで製鉄所内での排ガスの無害化 (例えば, 脱硫, 脱硝等) のため, 触媒プロセスを導入, 運転する側であったが, 社内で保有の材料設計, 材料解析, 表面制御, 反応解析等の要素技術を基に, 鉄鋼, エネルギー分野向けの触媒開発にも精力的に取り組んできた (図2)。

開発事例として, 高温 COG 中タールの水蒸気触媒改質反応による水素製造といった, 触媒に大敵の硫化水素が大量に含まれる製鉄排ガス特有の清浄度が低いガスを対象とした取り組み³⁾や, 天然ガスからの合成ガス製造並びに FT 合成反応による液体燃料製造といった CI ケミストリー分野の取り組み⁴⁾等がある。

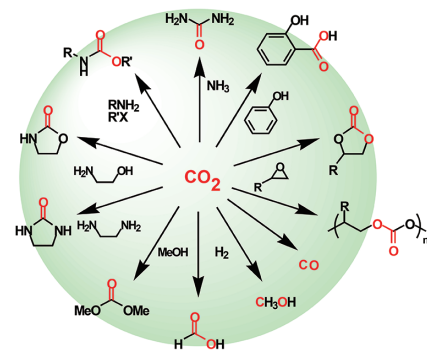


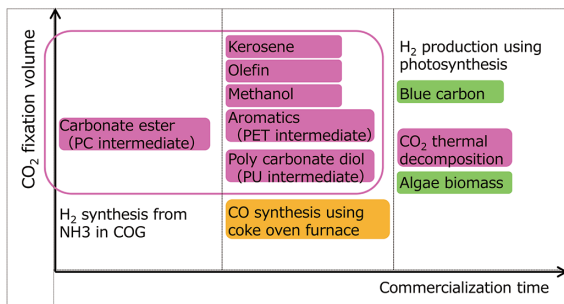
図3 CO₂ をベースとした触媒変換検討事例
Examples of research on CO₂-based catalytic conversion

こうした背景の下, CCU 技術開発に積極的に取り組むこととなった。そこで, これまでの CO₂ をベースとした触媒変換に関する検討事例⁵⁾ (図3) を参考に, 本分野の技術動向や開発可能性を調査した。1990年代のエポキシドとの共重合による環状カーボネート合成研究をはじめとして, 様々な反応系が国内外の数多くの研究機関で検討されてき

ているが、実用化に至っているケースは非常に少ないことがわかった。これは、CO₂ が非常に不活性で反応成績、反応収率がなかなか上がらず製品コストが下がらないことに加え、CO を主体とした C1 ケミストリーに研究開発が集中していたためではないかと思われる。

そこで、それまでの触媒開発で様々な指導をいただいていた東北大学 富重圭一教授や富山大学 椿範立教授をはじめとした C1 ケミストリー分野の第一人者の方々と、CCU 分野で新たに共同研究を行うことにより、シーズ技術創出、実用化研究を進めることとした。こうした取り組みの結果、現在、図 4 に示すように、実用化時期が短期～中期～長期と想定される多数の研究対象を、産官学の連携の下、研究開発を進めるに至っている（囲み部は詳細後述）。

一方、日本政府としては、パリ協定締結後、第五次エネルギー基本計画において、脱炭素化技術の全ての選択肢を維持し、その開発に官民協力で臨み、脱炭素化への挑戦を主導、エネルギー転換と脱炭素化への挑戦を 2050 年のエネルギー選択の基本とする、という方針を打ち出した。本計画を背景に、経済産業省内にカーボンリサイクル室が設置され、関連技術の調査を基に、ロードマップ（研究開発方針）を策定、公表された（そのコンセプトが図 5⁶⁾）。



■ : CCU (CO₂ conversion to valuables) ■ : CCU (CO₂ conversion to CO)
■ : CCS (CO₂ immobilization)

図 4 日本製鉄における CCUS に関する研究開発の概要
Overview of some researches for CCUS in Nippon Steel

本コンセプト図から、国として、鉄鋼業をはじめとした固定排出源あるいは空気中の CO₂ を分離回収したのち、様々な要素技術を用いて燃料や化成品へ変換することにより、炭素を資源と捉えた社会での循環利用を志向している。本図を基に、日本製鉄で進めている技術開発群（図 4）と対比してみると、赤丸で囲んだ部分に相当し、ほぼ大部分で網羅していることがわかる。従って、日本製鉄で進める技術開発群を着実に実用化に進めることは、国の方針に沿うと共に国益に繋がるものと期待される。

図 6⁷⁾ に示す技術開発ロードマップでは、3 段階に分け、フェーズ 1 では CCU において水素が不要な製品並びに水素を用いて高付加価値な製品を重点的に取り組む、フェーズ 2 ではフェーズ 1 技術の低コスト化と共に水素を用いた需要の多い汎用品を重点的に取り組む、フェーズ 3 では更なる低コスト化に取り組むとして、安価な水素製造法の確立と水素の調達時期を基にした方針が示されている。

また、各フェーズにおいて取り組むべき製品群が示されているが、日本製鉄が取り組む研究開発マップ（図 4）と対比すると、実用化時期、開発製品がかなり符合した内容となっている。

2. 本 論

本章では、現在取り組んでいる研究開発事例を詳細に説明する。

2.1 CO₂ 利用 PC 製造用中間体の新規合成技術

日本製鉄は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（以下、NEDO）の先導研究プログラムにおいて、“CO₂ 利用 PC 製造用中間体の新規合成技術”を 2020 年度の 1 年間、東北大学、三菱ガス化学(株)、日鉄エンジニアリング(株)と共同で実施中である。

本技術開発は、CO₂ とアルコールからの炭酸エステル合成を東北大学 富重圭一教授と共同研究してきた研究成果

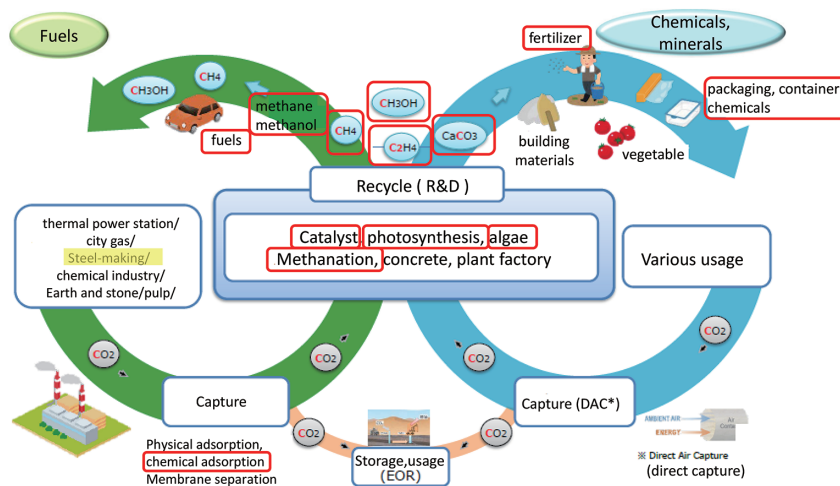


図 5 カーボンリサイクル技術コンセプト⁶⁾
Conceptual diagram of Carbon Recycling Technologies⁶⁾

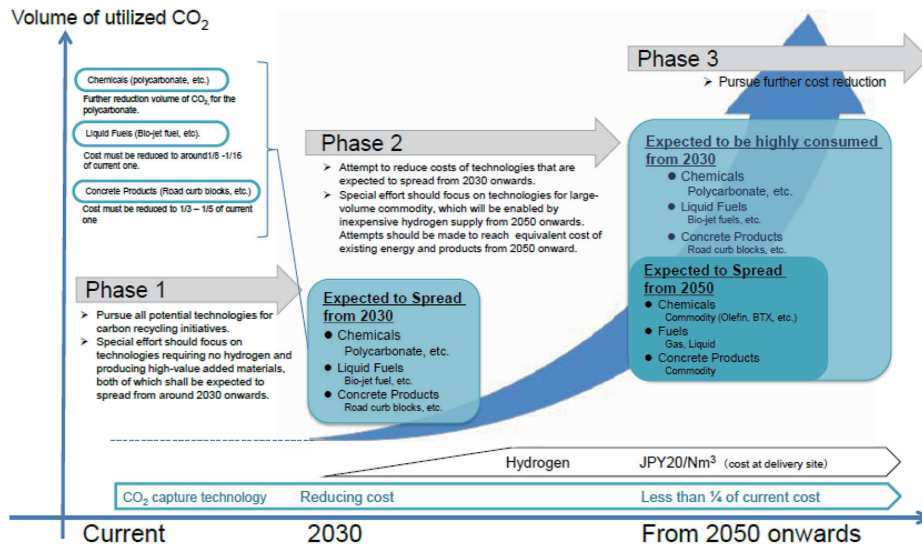


図6 カーボンリサイクル技術ロードマップ⁷⁾
 Roadmap for Carbon Recycling Technologies⁷⁾

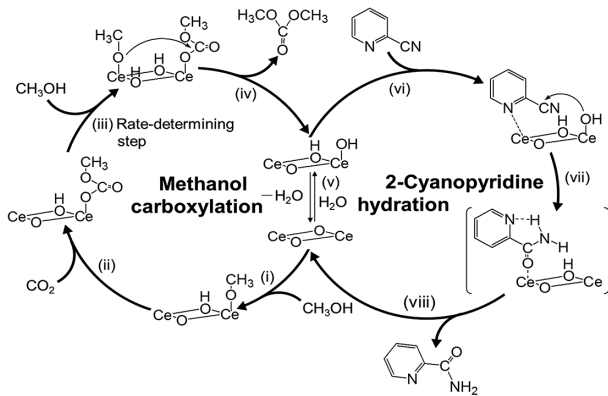


図7 メタノール、CO₂、2-シアノピリジンからのDMC合成反応メカニズム
 Reaction mechanism of DMC formation from CH₃OH+CO₂+2-cyanopyridine

が基礎となっている。これは、通常、炭酸エステルがアルコールとホスゲンという猛毒な化合物とで合成されているのに対し、ホスゲンの代替でCO₂を用い、触媒存在下で反応を進行させるグリーンケミストリーの発想が起点である。しかし、触媒を最適化しただけでは反応がほとんど進行しない状況の中、系内に脱水剤を共存させることに着想し、これにより炭酸エステルと同時に生成する水が脱水剤で水和して系内から除去することで平衡が生成系にシフトした結果、非常に効率的に反応が進行することを見出した⁸⁾(反応機構は図7)。また、実用化の観点では、この水和反応で生成した等量の副生物の市場が小さいため、再生プロセスを開発して脱水剤に戻すことにより課題解決を進めている。さらに、一連の研究の過程で、反応中に粉化せず熱伝導および物質移動拡散が良好な、触媒粉末をステンレス製ハニカムへ固定化した触媒構造体(図8)の開発も行っている⁹⁾。

ここで生成した炭酸エステルは、それ自体リチウム電池の溶媒等の用途があるが、さらに汎用のエンジニアリング

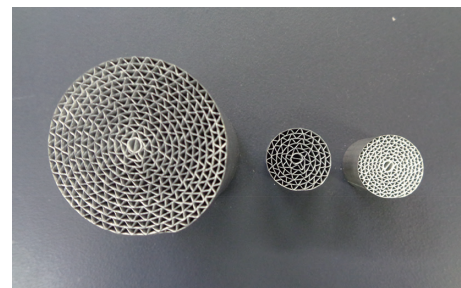


図8 ステンレスハニカム被覆触媒構造体外観
 Photograph of catalysts coated on stainless steel honeycomb

プラスチックの一種であるポリカーボネート(以下、PC)の中間原料としての用途がある。2019年度までに、PC製造事業者である三菱ガス化学、反応器設計を担当する日鉄エンジニアリングと共同でベンチ試験研究を行ってきており、本プロセスを基に製造したPCがホスゲンを用いる方法で製造された商品と遜色ない物性を有することを確認している。

本NEDOプロジェクト¹⁰⁾では、我々の開発プロセスが、先行する他のPC製造プロセスと比較して、製造時の消費エネルギー量が小さくなるかどうかを実験および計算(LCA)で検討している(図9¹⁰⁾)。今後は、その成果を踏まえて、固定排出源由来CO₂を用いたパイロットプラントでの社会実装の検討を行い、実用化へ進める予定である。

2.2 二酸化炭素からの新しいGas-to-Liquid触媒技術

日本製鉄は、国立研究開発法人科学技術振興機構(以下、JST)の未来社会創造事業“地球規模課題である低炭素社会の実現”領域における“ゲームチェンジングテクノロジー”による低炭素社会の実現において、“二酸化炭素からの新しいGas-to-Liquid触媒技術”を2017~2021年度で富山大学と共同で実施中である¹¹⁾。

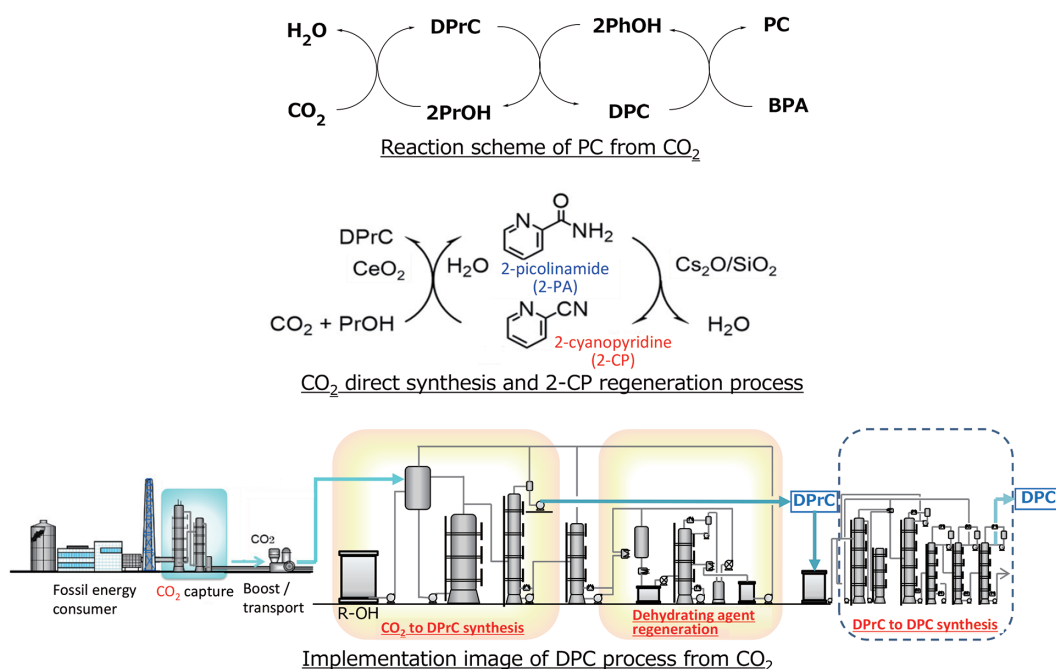


図9 CO₂ からの DPC 製造フロー概念図¹⁰⁾
Schematic manufacturing flow of DPC (Di-phenyl Carbonate) from CO₂¹⁰⁾

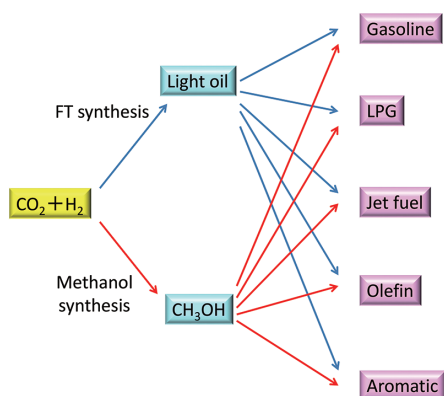


図10 CCUに関する様々な反応経路
Various reaction routes for CCU

本技術開発は、CO₂ と H₂ からの GTL 変換技術を用いた様々な化学品製造用触媒プロセス開発である (図 10)。従来は、本図における出発原料が CO+H₂ の合成ガスで同様の技術開発 (C1 ケミストリー) を行っており、原料中の CO が CO₂ に置き換わった以外は同じである。しかし、原料が CO₂ となることで技術的ハードルが非常に高くなる。具体的には、不活性な原料を変換するために非常に高い触媒活性が必要であることや、副生水が多量になることで触媒性能が低下しない対策を強化する必要がある等、従来にない独創的な触媒設計思想やプロセス開発が必要となる。こうした中、本 JST プロジェクトでは、富山大学 椿範立教授との共同研究により、芳香族 (特にパラキシレン)、メタノール、灯軽油、オレフィンの CO₂ からの直接合成に関して、世界をリードする反応効率、生成物収率を目指し、触媒並びにプロセスの観点で検討を進めており、これまでに顕著な成果が出ている¹²⁾。ここで研究開発している研究対象は、

化学品の基礎原料となるものや、燃料製品であることから、仮に各製品の世界需要を全て CO₂ 原料に切り替えた場合、CO₂ 固定量は非常に大きいと試算され、国が主導するカーボンリサイクル技術に向けて大いに貢献するものと考えられる。今後は、本事業の成果を踏まえて、化学分野、エネルギー分野の事業者と共にベンチプラントでの技術確性を図ると共に、パイロットプラントでの社会実装研究へ進展させていきたい。

2.3 CO₂ を原料とするパラキシレン製造に関する技術開発

日本製鉄は、NEDO のカーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発における CO₂ 排出削減・有効利用実用化技術開発での化学品への CO₂ 利用技術開発において、“CO₂ を原料とするパラキシレン製造に関する技術開発”を 2020～2023 年度で富山大学、三菱商事(株)、千代田化工建設(株)、ハイケム(株)、日鉄エンジニアリングと共同で実施中である。

本 NEDO プロジェクトでは、前節の JST プロジェクトでシーズ技術開発した中の、芳香族 (パラキシレン) の CO₂ からの直接合成技術をベンチプラントで技術確性をすることを狙いとして検討している。この直接合成技術は、図 11 に示すように、CO₂ と H₂ からメタノールに変換する機能を有する Cr₂O₃ と、メタノールからパラキシレンに変換する機能を有するゼオライト (H-ZSM-5) とのハイブリッド触媒を開発、それらを近接することにより、CO₂ からパラキシレンを直接、高効率に生成することを可能にするものである¹³⁾。

パラキシレンは、従来、原油の接触改質法で製造され、高純度テレフタル酸 (PTA) を経由してポリエステル繊維やペットボトル用樹脂等に加工される化合物であり、工業上、極めて重要な基礎化学品である。製品における水素/炭素比 (H/C) が小さいという組成上、化学品を製造するカーボンリサイクル技術の中では水素原料の使用量を抑えながら CO₂ を固定化できる特長があり、経済的観点、環境的観点いずれの意味でも可能性が大きいと考えられる。パラキシレンの世界需要は年間で約 4900 万トンであり、仮に現在の世界のパラキシレンの需要を全て CO₂ 原料に切り替えた場合、CO₂ 固定量は年間 1.6 億トンに上ると期待される。

本事業では、共同研究する各研究機関で役割分担並びに情報共有化を図り、CO₂ からパラキシレンを製造するための画期的な触媒の改良、量産技術の開発やプロセス開発を実施すると共に、全体の経済性や CO₂ 削減効果を含めた事業性検討を行い、実証段階への道筋を作ることを目指している (図 12¹⁴⁾)。

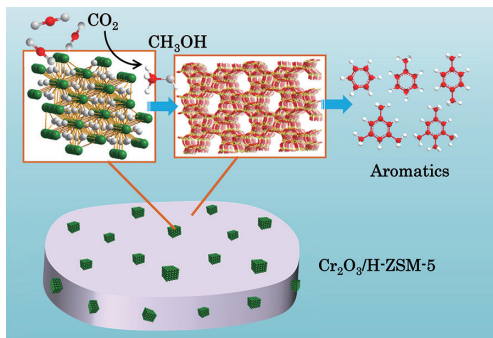


図 11 二元機能触媒上での CO₂ から芳香族への直接変換イメージ
Illustration of direct conversion of CO₂ to aromatics over bifunctional catalyst

2.4 二酸化炭素とジオールの重合用固体触媒プロセスの開発

日本製鉄は、NEDO の未踏チャレンジ 2050 での Net Zero Emission (NZE) を実現する CO₂ 有効活用技術において、“二酸化炭素とジオールの重合用固体触媒プロセスの開発”を 2018~2022 年度で大阪市立大学、東北大学と共同で実施中である (図 13¹⁵⁾)。

本研究では、二酸化炭素とジオールからの直接ポリカーボネートジオール合成に有効な固体触媒プロセスの開発を構築することで、二酸化炭素の固定化を目指している。研究の原点は 2.1 節の CO₂ とアルコールからの炭酸エステル合成技術であるが、本研究では系内への脱水剤導入なしに反応を効率的に進めることが大きな特徴である。ここで合成されたポリカーボネートジオールは、エンジニアリングプラスチックの一種であるポリウレタンの原料になるため、工業上、極めて重要な基礎化学品であり、世界的な需要から CO₂ 固定量も大きくなると予想される。

さらに、バイオマスからのジオール合成技術の組み合わせにより、ジオールが石化由来からバイオマス由来になることで、更なる二酸化炭素の固定・削減も期待される。本研究では、反応効率向上を実験的に検討することに加え、

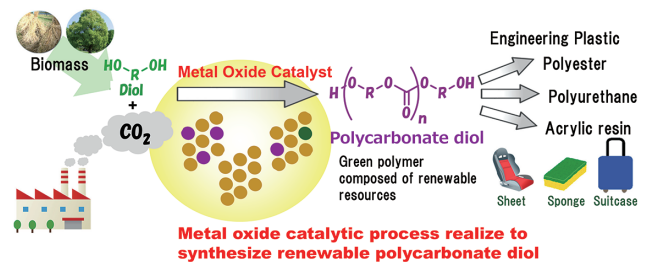


図 13 CO₂ からのポリカーボネートジオール製造フロー概念図¹⁵⁾
Schematic manufacturing flow of polycarbonate diol from CO₂¹⁵⁾

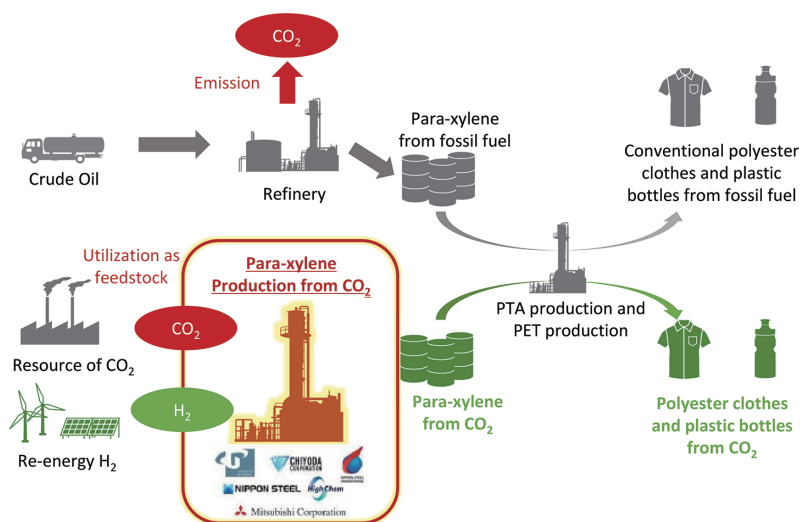


図 12 従来のパラキシレン軽油 PET 製品の工業プロセスと比較した我々の技術開発による製造コンセプト¹⁴⁾
Conceptual manufacturing image of PET production via para-xylene with our technology compared to conventional commercial process¹⁴⁾

全体プロセスを他のプロセスと対比する形で LCA を進めている。今後は、本事業の成果が出たところで、ポリウレタンの事業者と共にベンチプラントでの技術確性を図ると共に、パイロットプラントでの社会実装研究へ進展していきたい。

3. 結 言

製鉄業がゼロカーボンスチールを目指すためには、CO₂ の有価化・固定化は重要な技術開発である。日本製鉄は、鉄鋼、エネルギー分野向けの触媒開発に取り組んできた中、C1 ケミストリー分野の第一人者の方々と CCU 分野で共同研究を行ってきた。その結果、実用化時期が短期～中期～長期と想定される多数の研究対象を、産官学の連携の下、研究開発を進めるに至っている。今後は、これら技術開発群について、国の支援もいただきながら、着実に研究成果を上げると共に、化学分野、エネルギー分野の事業者と共にベンチプラントでの技術確性やパイロットプラントでの社会実装研究を通じ、鉄鋼業と他業界との間の産業間連携により、総力を挙げて早期の実用化を図っていきたい。

謝 辞

本稿で紹介した CCU に関する技術は、NEDO および JST のご支援の下、東北大学 富重圭一教授、東北大学 福島康裕教授、富山大学 椿範立教授、大阪市立大学 田村正純准教授、東北大学 大野肇助教、三菱ガス化学、日鉄エンジニアリング、三菱商事、千代田化工建設、ハイケムとの共同研究により開発したものである。この場を借りて、多大なご指導、ご協力をいただいたことに深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) COURSE50 web : <https://www.jisf.or.jp/course50/index.html>, チャレンジ・ゼロ web (COURSE50) : <https://www.challenge-zero.jp/jp/casestudy/230> など

- 2) 例えば、亘理龍：電力中央研究所報告書. V13006 (2014 年 2 月), 酒井奨：季報エネルギー総合工学. 42 (3), 30 (2019), ICEF: Carbon Dioxide Utilization (CO₂U)-ICEF Roadmap 1.0. (2016.11)
- 3) 例えば、藤本健一郎, 鈴木公仁：新日鉄技報. 391, 209 (2011), Tarumi, M. et al.: Chem. Eng. Sci. 199, 381 (2019), Taira, K. et al.: J. Catal. 389, 611 (2020) など
- 4) 例えば、鈴木公仁 ほか：新日鉄技報. 382, 75 (2005), Nakamura, K. et al.: Appl. Catal. B Env. 86, 36 (2009), Tomishige, K. et al.: Appl. Catal. A: Gen. 233, 35 (2002), Zhao, T.-S. et al.: Chem. Lett. 36, 734 (2007), 藤本健一郎 ほか：ペトロテック. 29 (1), 15 (2006), 若村修：新日鉄技報. 382, 2 (2005), 大西康博 ほか：新日鉄エンジニアリング技報. 01, 29 (2010) など
- 5) Fujita, S. et al.: J. Jpn. Petrol. Inst. 48 (2), 67 (2005)
- 6) 資源エネルギー庁長官官房カーボンリサイクル室：カーボンリサイクルについて. 2019 年 4 月 11 日
- 7) 経済産業省：カーボンリサイクル技術ロードマップ. 2020 年 6 月
- 8) 例えば、Honda, M. et al.: ChemSusChem. 6, 1341 (2013), Honda, M. et al.: J. Catal. 318, 95 (2014) など
- 9) WO2020-013135
- 10) NEDO：先導研究プログラム 2020～2021, (2021)
- 11) JST：未来社会創造事業「地球規模課題である低炭素社会の実現」領域「ゲームチェンジングテクノロジー」による低炭素社会の実現「二酸化炭素からの新しい Gas-to-Liquid 触媒技術」(平成 29 年度採択) 概要
- 12) 例えば、特願 2018-102537, 特願 2019-119453, 特願 2019-156854, 特願 2020-058751 など
- 13) Wang, Y. et al.: ACS Catal. 9, 895 (2019)
- 14) 日本製鉄：HP 内プレスリリース, 2020/7/14, <https://www.nipponsteel.com/news/2020/index.html>
- 15) NEDO：未踏チャレンジ 2050「二酸化炭素とジオールの重合用固体触媒プロセスの開発」, https://www.nedo.go.jp/activities/CA_mitou_005.html#co2-diol



鈴木公仁 Kimihito SUZUKI
先端技術研究所 環境基盤研究部
主幹研究員 博士(工学)
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511
(現 公益財団法人地球環境産業技術研究機構)