

日本エネルギー学会機関誌



えねるみくす

Nihon Enerugii Gakkai Kikanshi

Enermix

Volume 99 Number 2
March 2020

特別記事 (第15回バイオマス科学会議 基調講演より)

脱炭素社会の実現に向けたバイオマスの貢献

第15回バイオマス科学会議パネル討論会

「RE100 を目指したバイオマスの貢献」

特集記事：天然炭素資源を活用する革新的触媒プロセス

天然炭素資源を活用する革新的触媒

根留触媒による低温乾式メタン転換

合成生物学によるスーパーメタン酸化生体触媒の創製

シトクロムP450BM3の誤作動状態を利用したガス状アルカンの直接水酸化

ゼオライト上の遷移金属種を触媒とするメタンによるベンゼンのメチル化

日本エネルギー学会機関誌 えねるみくす

第 99 巻 2 号 2020 年 3 月

目 次

随 想

石炭・コークスの研究について思うこと……………青木 秀之 ……107

特別記事 (第 15 回バイオマス科学会議 基調講演より)

脱炭素社会の実現に向けたバイオマスの貢献
……………相川 高信 ……108

第 15 回バイオマス科学会議パネル討論会

「RE100 を目指したバイオマスの貢献」
……………中田 俊彦, 相川 高信, 長野 麻子, 佐藤 理夫, 鈴木 精一 ……114

特集記事 : 天然炭素資源を活用する革新的触媒プロセス

天然炭素資源を活用する革新的触媒
……………上田 渉 ……129

根留触媒による低温乾式メタン転換
……………阿部 英樹, 福原 長寿, 藤田 武志, 宮内 雅浩 ……135

合成生物学によるスーパーメタン酸化生体触媒の創製
……………由里本博也, 阪井 康能 ……141

シトクロム P450BM3 の誤作動状態を利用したガス状アルカンの直接水酸化
……………有安 真也, 愛場雄一郎, 荘司 長三 ……147

ゼオライト上の遷移金属種を触媒とするメタンによるベンゼンのメチル化
……………片田 直伸 ……155

連載 : 石炭の研究・技術開発にとりくんで —わたしの自慢—

石炭利用技術開発に携わった半世紀 —お金を使った反省記— (前編)
……………四方 哲夫 ……161

えねるみくす編集方針

エネルギーの分野に携わる人, あるいは, 興味を持つ人を対象に
専門外のエネルギー各分野を含めて

幅広い知識を獲得する助けとなるような内容,

親しみやすい内容 とすることを旨とする

投稿論文要旨

(99 巻 2 号)

SOEC 形メタン混合ガス製造システムと都市ガス 13A への添加可能量の検討

..... 李 坤朋, 森 昌史, 荒木 拓人 ... 169

(99 巻 3 号)

冷暖房への態度及び省エネルギー行動と熱中症・ヒートショック対策の実施との関連

..... 向江 亮, 木方真理子, 小林 和幸, 坂本 大樹 ... 170

研究グループ紹介

(一般財団法人石油エネルギー技術センター 石油基盤技術研究所 ペトロリオミクス研究室) 171

第 1 回水素技術エネルギー講習会 実施報告 175

第 7 回アジアバイオマス科学会議報告 177

第 15 回バイオマス科学会議実施報告 179

天然ガス部会 利用分科会施設見学会「家庭用燃料電池の製造工程及び水素の工場内利用」 182

学生のための国際会議発表支援 ICCS&T 2019 参加報告 184

エントロピー 186 学会カレンダー 187

前月開催会議 187 編集後記 190

特別記事 (第 15 回バイオマス科学会議 基調講演より)

脱炭素社会の実現に向けたバイオマスの貢献

相川 高信

気候変動による気温上昇を 1.5°C 未満に抑えるためには、CO₂ 排出量を 2050 年までに実質的にゼロにする必要があるとされている。そのため、自然エネルギーのさらなる導入拡大に加え、BECCS などのネガティブエミッション技術にも注目が集まっている。加えて鉄鋼やプラスチックなどの CO₂ 排出の多い素材をバイオマスに置き換えていく必要もある。バイオマスの利用の前提は、持続可能性の確保であり、その点で世界的には抑制的な使い方が基本となる。ただし、日本の多くの地域のように、未利用のバイオマスが多く賦存している場所もあり、地域的な相対性への配慮も重要である。

キーワード

1.5°C 目標, ネガティブエミッション, バイオエコノミー, 地域自立, 持続可能性

(2020 年 2 月 3 日受理)

Contribution of Biomass for Realizing the Carbon Neutral Economy and Society

Takanobu AIKAWA

1. 近年の気候変動対策の動向：2050 年実質排出ゼロへの挑戦

2019 年 12 月にマドリードで開催された COP25 において、国連のグテレス事務総長は「気候変動は、人間の健康と安全保障にとって劇的な脅威となった」と発言した。実際に、2019 年は世界的に気象災害が多発した一年だった。世界では森林火災(オーストラリア、ブラジル、インドネシア等)や熱波(欧州)などが頻発し、日本では台風 19 号による東日本の広範囲で浸水被害が発生した。いよいよ気候変動の影響が、実感できるレベルのものになってしまったと言えよう。このような状況を目の当たりにして、1990 年代から続いてきた気候変動対策が、議論の段階から具体的な取組の段階へと移行しつつある。

国際社会にとって分水嶺となったのが、2015 年のパリ協定だった。気候変動枠組条約に加盟する全 196 ヶ

国が、産業革命前からの世界の平均気温上昇を 2°C 未満に抑えることに合意したことは、画期的なことだったと言える(2°C 目標)。しかし、2018 年に IPCC1.5°C 特別報告書が発表されると、この「2°C 目標」は、「1.5°C 未満を目指すべき」という目標に、事実上更新された¹⁾。特別報告書では、2°C と 1.5°C の間には無視できない大きな違いがあることが示されたためである。例えば、2°C 上昇と比べて 1.5°C 上昇の場合は、熱波や豪雨についての極端な現象が少なくなり、生物多様性の喪失や種の絶滅も低いレベルで抑えることができる。また、農業や漁業への影響も相対的に少なくなる、といった具合である。

ところが、1.5°C 目標の達成のためには、より深いレベルでの社会・経済システムの変革が必要となる。2°C 目標の達成のためには、2050 年までに CO₂ 排出を概ね 80% 程度まで削減すればよいと考えられていたが、1.5°C 目標の達成のためには、2050 年までに CO₂ 排出を実質ゼロにすることが求められるからである。そのため、従来から広く認識されていたエネルギー

座談会

第 15 回バイオマス科学会議 パネル討論会「RE100 を目指したバイオマスの貢献」

開催日:2019 年 12 月 11 日 (水)

開催場所:郡山市中央公民館

モデレーター:

中田俊彦 日本エネルギー学会バイオマス部会長, 東北大学 教授

パネラー (敬称略):

相川高信 (公財)自然エネルギー財団 上級研究員

長野麻子 林野庁 林政部木材利用課 木材利用課長

佐藤理夫 福島大学共生システム理工学類 教授

鈴木精一 福島発電 社長

企画・編集:

「バイオマス部会」 古林敬頭 秋田大学大学院理工学研究科 システムデザイン工学専攻

2015 年にパリ協定が締結されて以降, 世界の目標は低炭素社会から脱炭素社会へと変わり, 企業などの事業運営を 100% 再生可能エネルギーで調達する RE100 という国際イニシアティブに, 日本の企業も次々に参加しています。エネルギーシステムの脱炭素化に向けてバイオマスはどのような貢献をするべきかを議論いただくべく, バイオマス部会では今回のパネル討論会を企画いたしました。参加者の方々には, それぞれの専門分野から見たバイオマスの現状や課題を挙げていただき, その上で FIT やインフラの問題, バイオマス利活用に伴う地域社会への貢献, 次の時代を担う若者への提言などについて討論会を実施しました。

パネリストの方々からは, バイオマスの熱利用, 地域のエネルギーインフラ, 需要家の意識, 地域貢献が重要であり, それぞれに課題があるとあげておられました。最後には, 若者への期待と激励を語っていただき, 若者のチャレンジを支援する環境を提供することが重要であることも再認識される討論となりました。

技術的課題にとどまらず, 制度, 政策, インフラ, 意識など, 多くの視点からバイオマスの利活用に求められる課題が提言される討論会となりました。研究者だけでなく, 産学官でバイオマスに関わるすべての方々にご覧いただき, 今後のバイオマス利活用にお役立ていただければ幸いです。

特集記事：天然炭素資源を活用する革新的触媒プロセス

天然炭素資源を活用する革新的触媒

上田 渉

生態系の持つ炭素循環機能を維持しつつ、多様な炭素資源を高度に利活用する事が求められるなか、天然ガス(メタン)の化学利用に注目が集まっている。しかし、メタンは反応性が極めて低い化学物質で、反応を起こす革新的な触媒の登場が不可欠である。JSTが進める革新的触媒CRESTの活動を紹介する。

キーワード

天然ガス, 触媒科学

(2020年1月5日受理)

Innovative Catalysts for Natural Carbon Resources Utilization

Wataru UEDA

1. はじめに

地球上の生命体は様々な形の炭素循環で成り立っている。しかし、その生命体の頂点にいる人類の人口はひたすら増え、そしてひとり一人が使うエネルギーはいかに節約しようとも、増える方向に進んでしまっていて、炭素循環は崩れる一方のように見える。これに甘んじることなく、生態系の持つ炭素循環機能を維持しつつ、多様な炭素資源を高度に利活用し、同時に循環性を担保した利用の仕方を成立させなくてはならない。これは一つ分野で成し遂げられるものではなく、幅広い科学技術や社会科学の協働の基に成し遂げられるべきものであろう。その一つが本稿の主題である触媒科学である。多様な炭素資源を高度に利活用するための触媒科学技術の達成は大変難度が高く、これまでにない革新が求められるが、今成し遂げなくてはならない方向である。

そのようななか、科学技術振興機構(JST)は、多様な炭素資源中でも最も化学利用が難しい天然ガス(メタン)に焦点を当て、従来にないメタン利用プロセ

ス開発を目的に、その鍵となる革新的触媒の創出を推進するプロジェクト(CREST, さきがけ)を4年前に開始した¹⁾。本稿はその活動の概略を紹介する。

2. 多様な炭素資源

人類は緑の植物、樹木、すなわちバイオマスからエネルギーを取り出し、また加工して生活に必要な素材を作ってきた。これをグリーンプロセスと呼ぶことにする。ここで使われるバイオマスの化学物質の基本組成は油脂を除くと $-(CH_2O)_2-$ であり、これから水を取り除くと炭素しか残らない。すなわちH/C比はゼロとなる。このプロセスでの物質は、食料はもちろんのこと、日常物品、住宅などの建築材や船、乗り物、衣料、医薬など、多岐にわたるが、そもそもは生物の営み、すなわち光合成とそれに続く酵素などによる合成反応で生まれている。これまで人工的な関与は、人工交配、遺伝子操作や人工肥料を与えること、生物の生息環境を整えることに過ぎなかったが、今や人工的な酵素(触媒)が開発されつつあって、様々な化学物質がバイオマスから作ることも可能になり、究極的には人工光合成を成し遂げる触媒の登場もあろう。光触媒である。

神奈川大学工学部物質生命化学科
〒221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3-27-1

特集記事：天然炭素資源を活用する革新的触媒プロセス

根留触媒による低温乾式メタン転換

阿部英樹^{*1}, 福原長寿^{*2}, 藤田武志^{*3}, 宮内雅浩^{*4}

伝統的な金属・酸化物担持触媒とは位相幾何学(トポロジー)的に異なった界面構造を持つ「根留触媒」材料を創成した。根留触媒は、極細繊維状の金属組織と酸化物組織が組みひものように絡み合う特殊なトポロジーのおかげで、実現困難とされていた低温領域における乾式メタン転換反応に対し、長期間安定的にすぐれた触媒機能を発揮する。

キーワード

乾式メタン転換, 金属・酸化物界面, トポロジー

(2020年1月16日受理)

Rooted Catalysts for Long-term Stable Carbon-dioxide Reforming of Methane

Hideki ABE^{*1}, Choji FUKUHARA^{*2}, Takeshi FUJITA^{*3}, and Masahiro MIYAUCHI^{*4}

1. はじめに

気候災害の拡大や海面上昇による可住地の減少など、地球温暖化に由来するさまざまな脅威を前に、二酸化炭素(CO₂)の人為放出に対する抑止力の強化が世界的な潮流となっている。その一方、シェールガスやバイオマス、石炭ガスなど「非在来型炭素資源」の開拓と商業化が、北米を中心として、世界規模で急速に推し進められている。炭素資源利用に伴って発生するCO₂のほぼ全量が大気開放に任せられている現状において、CO₂放出の抑止と炭素資源の開拓とは相容れる余地がほとんどない。パリ協定の枠組みからの北米の離脱は、これを象徴する出来事であった。

天然ガスや非在来型ガス性炭素資源の主成分をなすメタン(CH₄)は、火力発電や製造工業の熱源として広く利用され、その結果、主要なCO₂発生源のひとつとなってきた経緯がある。CO₂削減に向けた気運が

高まるなか、CH₄を燃料としてではなくアルコールなど高付加価値製品の原料として利用する技術体系「C1化学(炭素1原子からなる小型分子の変換と複合化に関する有機化学の1分野)」の重要性が再認識されつつある¹⁾。

C1化学は、多くの場合、酸素(O₂)や水(H₂O)、二酸化炭素(CO₂)など酸素供与体とCH₄とを固体触媒表面上で反応させ、一酸化炭素(CO)と水素(H₂)からなる合成ガスを得る「CH₄転換」過程を出発点とする。なかでも、CO₂とCH₄から合成ガスを製造する「乾式CH₄転換(Dry Reforming of Methane: DRM; CH₄+CO₂=2H₂+2CO)」は、CO₂の資源化とCH₄有効利用を一時に実現できる点で、他のCH₄転換技術に比して際立った優越性を備えている。しかしながらDRMは、酸素供与体としてH₂Oを利用するCH₄転換技術: スチームリフォーミング(Steam Reforming of Methane: SRM; CH₄+H₂O=CO+3H₂)がすでに商業水素燃料製造の中核をなしているのに対し、ようやくパイロットプラントの段階に達したばかりである²⁾。

DRM技術の普及を阻む最大の障壁は、副次反

※1 物質・材料研究機構
〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

※2 静岡大学

※3 高知工科大学

※4 東京工業大学

特集記事：天然炭素資源を活用する革新的触媒プロセス

合成生物学によるスーパーメタン酸化生体触媒の創製

由里本博也, 阪井康能

メタンを直接基質とする有用物質生産を可能にする「細胞触媒」を構築するため、メタノール酸化性酵母を宿主としてメタンからメタノールへの直接酸化反応を触媒するメタン酸化生体触媒 (superMOB) を開発している。本稿では、メタン酸化酵素研究の現状とともに、superMOB の開発状況を紹介する。

キーワード

メタンモノオキシゲナーゼ, メタノール酸化性酵母, メタノールセンサー

(2020年1月8日受理)

Creation of Super Methane-oxidizing Biocatalyst by Synthetic Biology

Hiroya YURIMOTO and Yasuyoshi SAKAI

1. はじめに

シェールガスの台頭により天然ガス利用への感心が高まっており、その主成分であるメタンが未来型資源として注目されている。炭素・エネルギー資源としてメタンを有効利用するためには、様々な化成品の原料となるメタノールに変換することが望ましいが、メタンのメタノールへ直接酸化反応は既存の触媒では著しく困難であり、高温・高圧下で多大なエネルギーを投入する合成ガス経由の間接的な反応でメタノールへと変換されているのが現状である。地球上には、常温常圧下でメタンからメタノールへの直接酸化反応を行い、年間10億トンのメタン酸化を実現している微生物(メタン酸化菌)が存在し、この反応はメタンモノオキシゲナーゼ(MMO)と呼ばれる酵素によって触媒される。MMOは、常温・常圧下でのメタノール生成が可能な生体触媒として有望であるが、メタン酸化菌の大量培養や酵素タンパク質の大量調製法、酵素の安定性などに問題があり、大腸菌などの異宿主での発現も困難なことから、MMOの高度利用に向けた酵素機能開発は

進んでいない。一方、自然界にはメタノールを炭素源・エネルギー源として利用できるメタノール酸化性微生物が存在し、これらの微生物によるメタノールからの有用物質生産技術は既に確立されている。筆者らは現在、メタノール酸化性微生物にメタン酸化活性をもつ生体触媒(methane-oxidizing biocatalyst: MOB)を導入し、メタンを直接基質とする有用物質生産のための「細胞触媒」の構築を目指している(図1)。本稿では、MMO研究の現状とともに、新規高活性MOBの開発状況について紹介する。

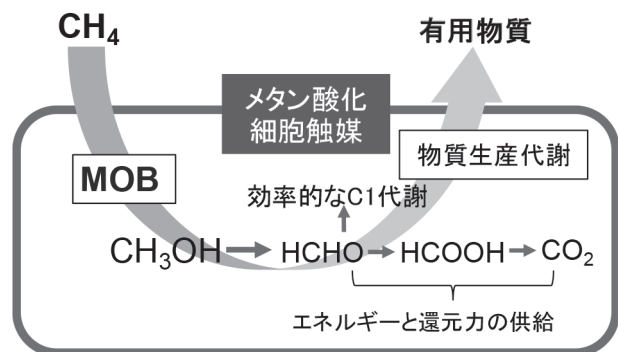


図1 メタノール酸化性微生物をMOB発現宿主とするメタン酸化細胞触媒

特集記事：天然炭素資源を活用する革新的触媒プロセス

シトクロム P450BM3 の誤作動状態を利用した ガス状アルカンの直接水酸化

有安真也, 愛場雄一郎, 荘司長三

我々の研究室では金属酵素が本来変換する天然基質に似せた擬似基質を添加することで、ガス状アルカンの直接水酸化に成功している。化学、生物学的アプローチの他、高圧反応装置の開発など、高難度のメタン水酸化に向けた取り組みを紹介する。

キーワード

シトクロム P450, 基質誤認識, デコイ分子, 高圧反応装置, ヘム置換体

(2020年1月11日受理)

Direct Hydroxylation of Gaseous Alkanes by Substrate-misrecognition of Enzymes

Shinya ARIYASU, Yuichiro AIBA, and Osami SHOJI

近年のシェールガス革命によって、これまで利用不可能であったシェール層から天然ガスを採掘可能になり、世界の天然ガス埋蔵量は急増した。天然ガスの主成分であるメタンは、日本近海の深海にもメタンハイドレードとして大量に存在することが確認されており、我が国にとっても有望な化石燃料と言え、効率的な利用法の開発が急務である。炭素原子と水素原子が共有結合で結びついた最も単純な炭化水素であるメタンは、化学的に非常に安定で反応性が低く、化学変換によってプラスチックなどの化成品の出発原料として利用されるよりも、主に燃料として利用されている。メタンの化学変換では、メタンの安定性が大きな障害となる。例えば、メタンは水と反応させることで一酸化炭素に変換されているが(水蒸気改質)、500℃以上の高温条件で反応させる必要があり、膨大なエネルギーを消費する。反応性の高い官能基をメタンに導入することができれば、化成品の出発原料としてメタンを利用可能となる。メタンに水酸基を導入してメタノールへ変換する直接水酸化(メタンの部分酸化)が官能

基導入の一つとして挙げられる。メタンの直接水酸化が可能な固体触媒は、世界中で活発な研究が展開されており、熾烈な開発競争が繰り広げられている。固体触媒は化学的に安定な不均一系触媒であり、高温・高圧の反応条件で、反応性の低いメタンを反応させることが可能な点が長所と言える。しかし、生成物であるアルコールはメタンよりも反応性が高いため、アルコールが過剰酸化され、最終的には二酸化炭素に変換されてしまうという潜在的な問題を抱えており、アルコールの生成比を向上させる仕掛けが必要となる。アルコールの酸化を抑える一つの解決策として、常温・常圧の温和な反応条件で高難度の水酸化反応が可能な生体触媒(酵素)の利用が期待されている。生物の中にはメタンを利用して生存しているメタン資化性菌などの微生物が存在し、これらの微生物は、常温、常圧の反応条件でメタンをメタノールへと変換する酵素のメタンモノオキシゲナーゼ(MMO)を巧みに利用している。MMOは鉄を活性中心とするsMMOと銅を活性中心とするpMMOの二つが報告されているが、その反応機構には未解明な部分が多い。複数の銅イオンを有するpMMOでは、メタンの水酸化を行う真の活性

特集記事：天然炭素資源を活用する革新的触媒プロセス

ゼオライト上の遷移金属種を触媒とするメタンによるベンゼンのメチル化

片田 直伸

メタンによるベンゼンのメチル化は、現行の化学品製造の経済性向上のためにメタンを直接導入する第一歩となり得る。いくつかのゼオライト担持遷移金属種が活性を示し、中でも MFI ゼオライトのイオン交換サイトに単原子状に分散した Co^{2+} が高い活性を持つ。

キーワード

メタン利用, ゼオライト, コバルト

(2020年1月6日受理)

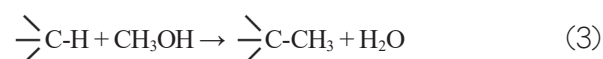
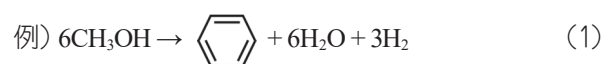
Methylation of Benzene with Methane Catalyzed by Transition Metal Species Loaded on Zeolite
Naonobu KATADA

1. メタンの化学プロセスへの直接導入の第一歩となるのは何か

メタンは燃焼あるいは水素発生を経てエネルギー源とされるが、エネルギーを費やす改質によって一酸化炭素を経て間接的に化学原料とされているが、我々はメタンの付加価値化、すなわち単価の高い化学原料に直接転換する方法に興味を持っている。メタンへの酸素の導入、すなわちメタノールへの部分酸化¹⁾や水和²⁾が研究されているが、部分酸化では二酸化炭素副生を避けることが困難であり、水和では平衡が極めて不利である。

メタノールは methanol to gasoline (MTG) 反応(1)でベンゼン誘導体に富む炭化水素混合物へ^{3) 4)}、methanol to olefin (MTO) 反応(2)でプロペンなどに富む炭化水素混合物へ⁵⁾転換され、また各種基質のメチル化(3)で有用化合物を与える。これらがメタノールに価値をもたらしているが、ここに挙げた反応は脱水を伴い、所望の生成物は酸素を含まない。メタノールの酸素そのものは最終製品には必要なく、メタノールのメチル基やメチレン部位を与える性質が価値を持つと

考えることができる。したがってメタンを利用する場合にも、メタノールを取り出すことにこだわらず、メタンからメチル基やメチレン部位を与える方法を柔軟に探索することが選択肢を広げる一つの考え方と言える。



石油精製で得られる、消費量が大きく価値の高い化合物の代表はパラキシレン(1,4-ジメチルベンゼン)である。芳香環上のメチル基は自動酸化機構で容易にカルボン酸に転換されるので、パラキシレンはテレフタル酸(1,4-ベンゼンジカルボン酸)を経てポリエチレンテレフタレート(PET)を与える。つまりパラキシレンの有用性はベンゼン環上にメチル基を有することに由来する。そこでベンゼン環を安価なメチル化剤でメチル化する、すなわちメタンによってベンゼン環をメチル化することは基本的に有用ととらえられる。

現在のパラキシレン製造を巡る情勢からは、メタンによるベンゼン環のメチル化の意義はより具体的となる。パラキシレンは、ブレンステッド酸を触媒とするト