

NEDO脱炭素技術分野成果報告会2025

プログラムNo.4

カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発カーボン リサイクル・次世代火力推進事業/ カーボンリサイクル技術の共通基盤技術開発/ カーボンリサイクルLPガス合成技術の研究開発

発表：2025年7月17日

国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構

発表者名 永田誠

*団体名（企業・大学名など）（国研）産業技術総合研究所、エヌ・イーケムキャット（株）、（一社）日本グリーンLPガス推進協議会

問い合わせ先 一般社団法人日本グリーンLPガス推進協議会 事務局 特任調査役 三木田裕彦

E-mail:y-mikita@j-lpgas.co.jp TEL:03-3503-5741

報告内容

■ 事業目的、概要、内容

■ 実施内容

(プロジェクト期間中における変更点)

- 研究開発項目①: CO₂等からの中間体(DME)合成方法の検討及び
プロセスシミュレーションの構築
(DME⇒DME and/or MeOH)
- 研究開発項目②: 中間体からのプロパン・ブタン製造技術の開発
(プロパン・ブタン不定比からプロパン92%以上の純度に)
- 研究開発項目③: カーボンリサイクルLPガス製造全体プロセスの検討

■ 研究発表、文献、特許等の状況

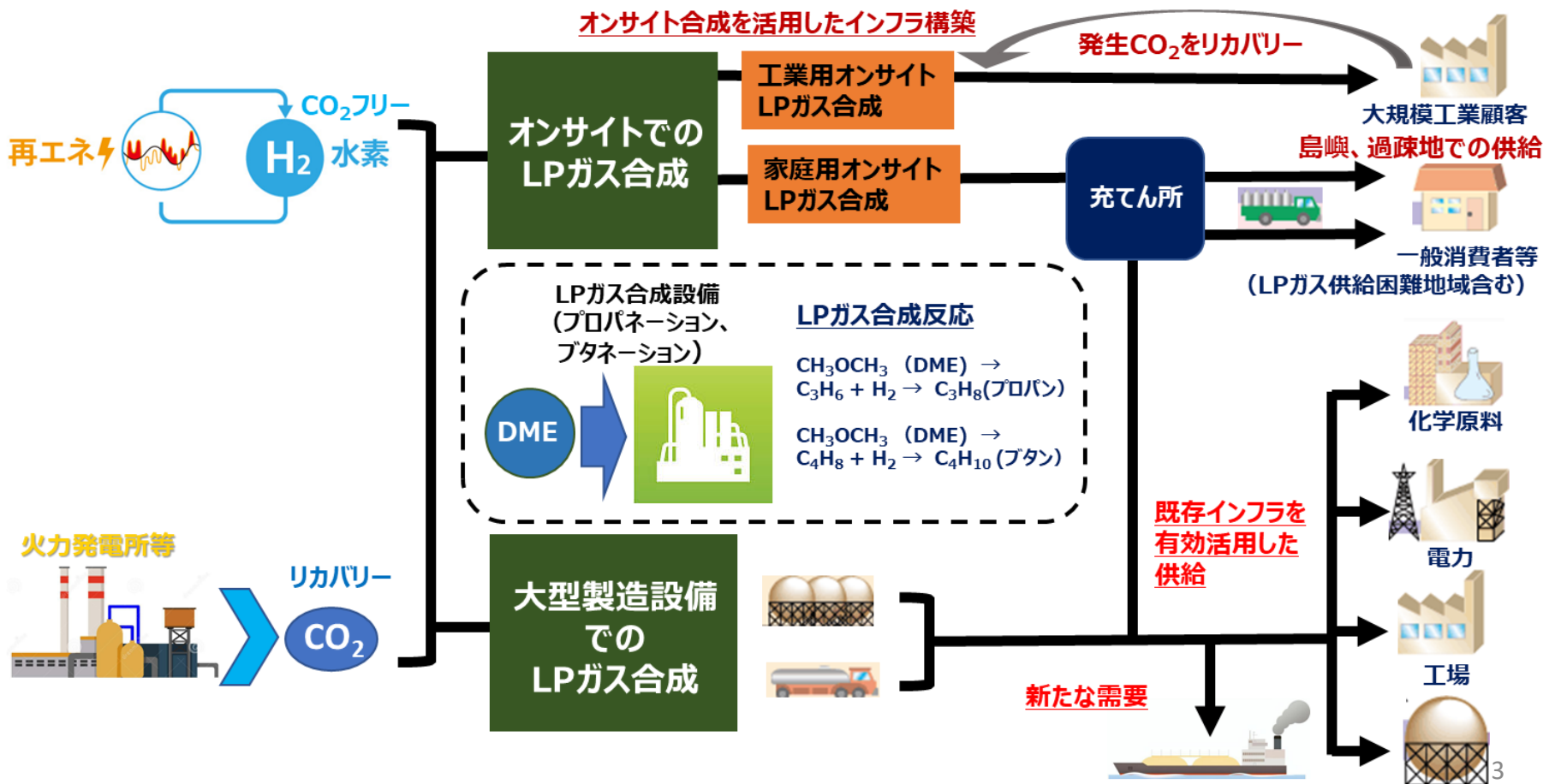
■ まとめと今後の展開

プロパン ガス	密度(15℃)	蒸気圧(40℃)	組成	エタン エチレン	プロパン プロピレン	ブタン ブチレン	1,3-ブタジエン	ペンタン
	g/cm ³	MPa		mol%			wt%	mol%
	0.500～0.620	1.53以下		5.0以下	92.0以上	報告	0.1未満	報告

品質ガイドラインより抜粋

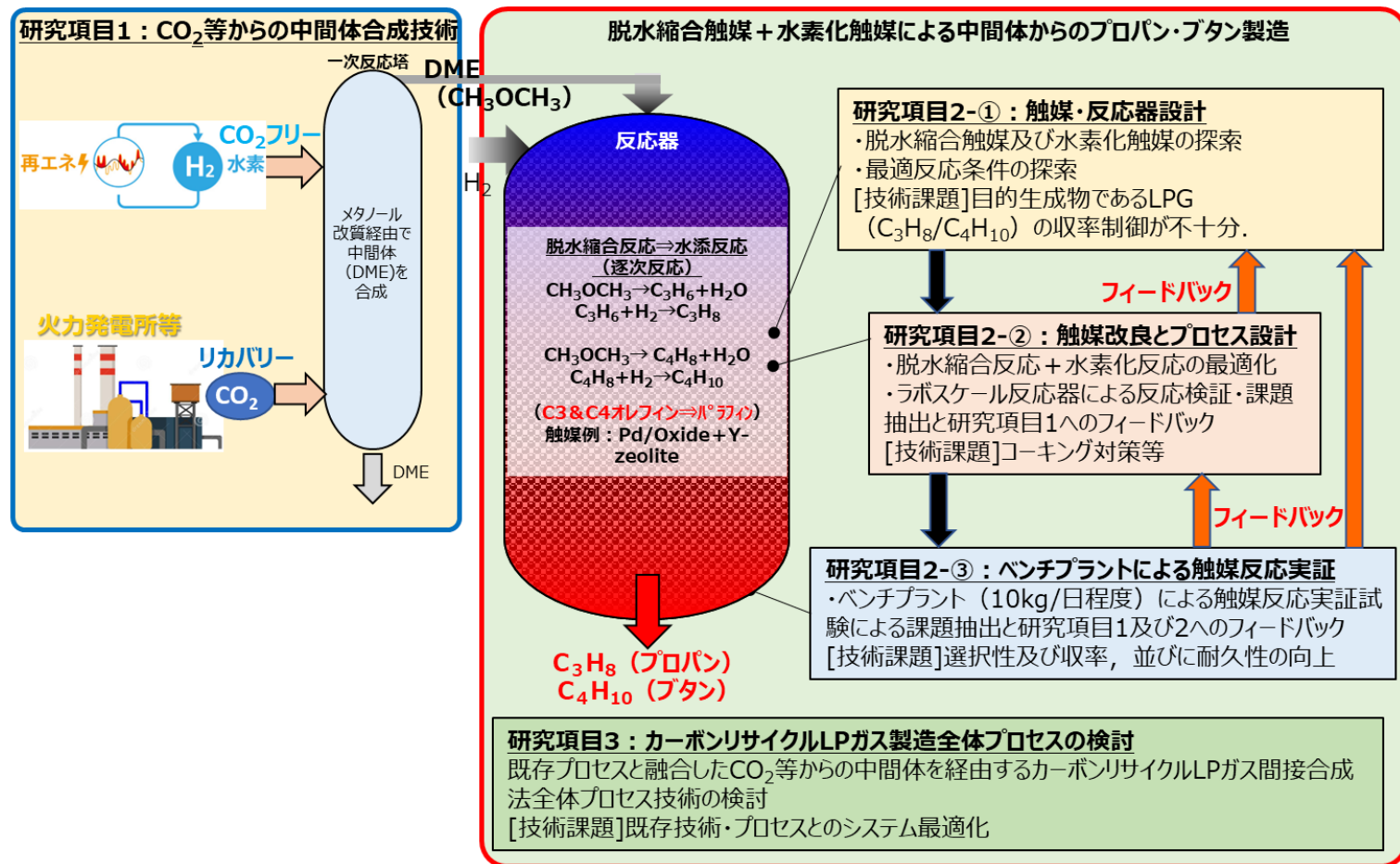
事業目的：CR-LPガス製造のモチベーション

- 分離回収CO₂を資源としたカーボンリサイクル(CR)技術は2021年6月策定の2050年CNに伴うグリーン成長戦略のキーテクノロジーである。
- LPガスは分散型エネルギーとして2050年の将来においても重要なインフラである。
- 本事業では2050年でも800万ton/yの需要が予想されるLPガスをCR-LPガスに代替することを目標とし、社会実装に向けた技術、サプライチェーン構築等を行う事を目的とした。



事業概要：CR-LPガス製造プロセス、社会実装に向けて

- 項目①：CO₂/H₂からの反応中間体（MeOH and/or DME）製造プロセスは主にシミュレーションにて、反応中間体からLPガス製造のプロセスは分離プロセスも踏まえて計算による検討を行った。
- 項目②：MeOH and/or DMEからのオレフィン（プロピレン等）製造、および水素化によるパラフィン（プロパン等）製造は3種の反応器（小型・中型・大型）を用いた実験検討により行った。
- 項目③：CR-LPガス製造全体プロセスの検討はLPガス品質、CAPEX/OPEXも踏まえたLPガス製造費用/価格、サプライチェーン等も含めた社会実装に向けた検討を行った。



事業概要：DME (MeOH) を中間体とした理由

- プロセスとしては直接合成法の方が効率的に見えるが、本事業では中間体としてDMEを一旦合成することで、結果的に高選択・高収率が期待できる間接合成法によるカーボンリサイクルLPガス合成プロセスの開発を実施した。

	主要な反応	特徴・課題
間接合成法 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\downarrow$ $\text{DME} + \text{H}_2$ $\downarrow$ プロパン	メタノール・DME合成反応 脱水縮合反応＋水素化反応	・H_2消費量が少ない ・C_3、C_4の選択性が高く高収率 ・反応熱のマネージメントが容易 ・水分の生成が低減され、触媒ライフ延長の効果が期待 ・プロセスが多段（メタノール合成反応・DME合成反応，脱水縮合反応＋水素化反応の4段）
直接合成法 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\downarrow$ プロパン	逆シフト反応 フィッシャートロプシュ (FT) 反応	・プロセスが少段（逆シフト反応，FT反応の2段） ・FT反応では$\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$までブロードに合成され、$\text{C}_3$、$\text{C}_4$の選択性が低い ・反応熱が高くマネージメントの難易度が高い

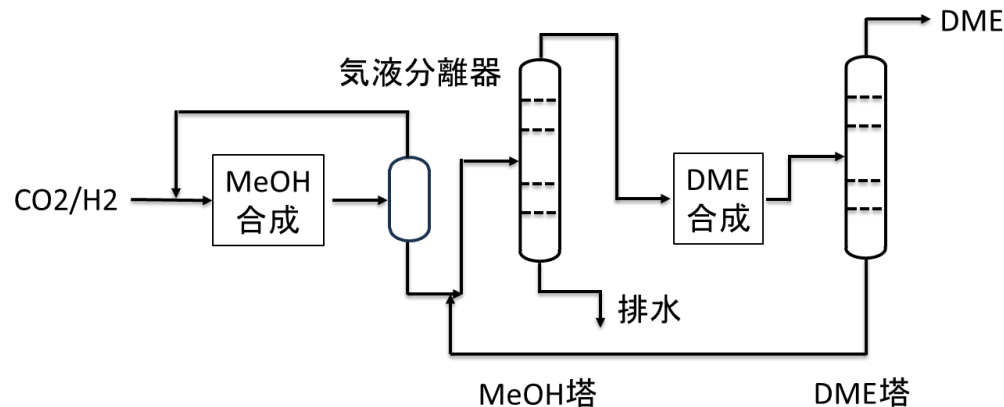
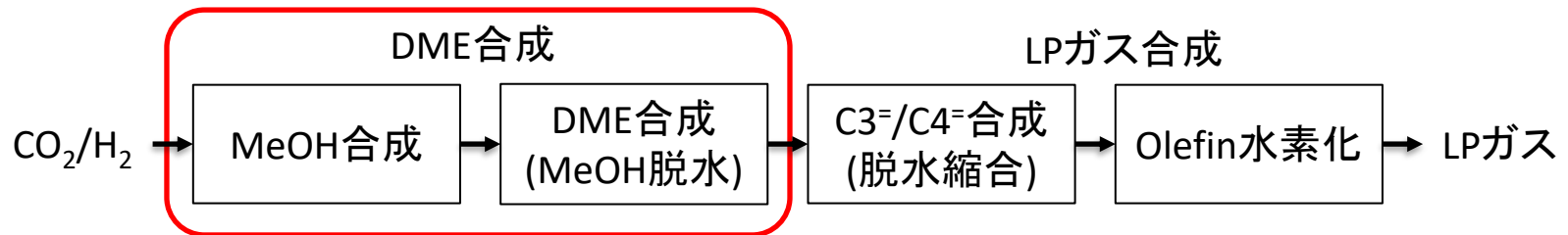
事業概要: 2022-2024年度の期間中における各項目の検討計画

- 2022-2024年度、3か年の各研究項目の実施計画と装置導入計画。
- 赤丸部はほぼ計画通りであったが、それ以外はプロジェクト期間中の返答等あり。

	装置導入状況	研究項目1 CO ₂ 等からの中間体 合成方法の検討	研究項目2 中間体からのプロパン・ブタン製造技術 (下記はC3炭化水素のみで記載)		研究項目3 カarbonリサイクル LPガス製造全体プロセスの 検討
			二段反応	一段反応	
2022 年度	小型・中型 反応器導入 /稼働	(1)CO ₂ +H ₂ ⇒DME 技術レビュー (2)プロセス シミュレーション	DME脱水縮合 (ゼオライト系触媒) *触媒改良、物質拡散と反応 条件マッチングによる反応率 向上	C ₃ H ₆ 水添反応 (貴金属触媒) *発熱反応の徐熱/熱マネー ジメント	燃料となるCO ₂ や再エネ水 素の確保とプラント立地 条件の検討等
2023 年度	大型反応 装置導入	(3)中間体(DME) 製造最適化 ⇒項目2への出力	上記改良/最適化 (触媒、反応条件、等)	上記改良/最適化 (触媒、反応条件、等) *触媒粒子レベルでの幾 何学的組み合わせ最適 化と反応器内での均一 反応物質流れ、徐熱	市場調査の実施等。将来 的なパイロット・デモ・実証 プラントへの発展も見据え た適切なエンジニアリング 会社等の協力を求め、外 注による実施
2024 年度	大型反応 装置稼働	(4)全体プロセス シミュレーション	二段反応での大型反応装置でのプロセス最適化	一段反応での大型 反応装置でのプロ セス最適化	
			・一段反応、二段反応プロセスの最適化と総合的な比較による見極め (各々の長所と短所、最適使用触媒、反応条件、等) ・大型反応装置(10kg/日)によるLPガスの製造検証		

報告内容: 項目① CO_2/H_2 から MeOH/DME 製造のプラントシミュレーション

- 99%以上のDMEを製造する場合と、経済性を考慮し最終工程での蒸留を省き $\text{DME}/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ の混合物を得るケースの計算を行った。
- 後者においてはその組成を求め、研究開発項目②での実験条件として使用した。

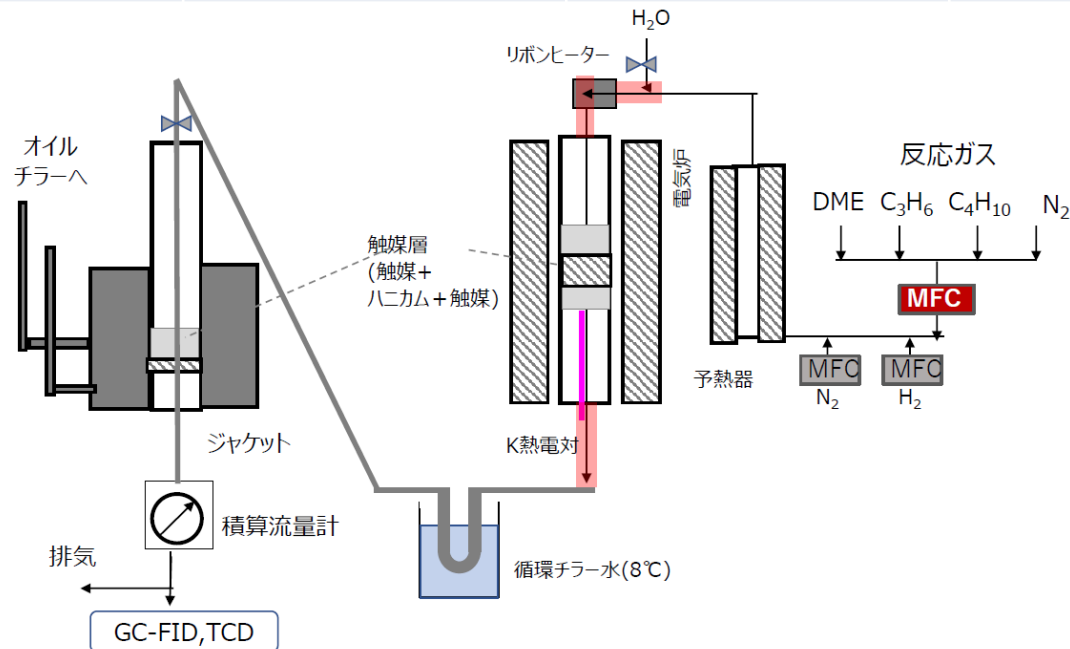


Case⇒	DME蒸留あり(1a)	DME簡易蒸留(1b)	DME蒸留なし(2a)
DME mol比	99.3	98.4	17.7
MeOH	0.7	0.7	14.5
H_2O	0.0	0.0	67.8
CO_2	0.0	0.9	<0.1

報告内容: 項目② 反応器の設計

反応装置	用途、目的	仕様		
		投入原料種	DME/MeOH 脱水縮合部	オレフィン水素化部
小型	DME脱水縮合反応	DME、H ₂ 、 H ₂ O、(N ₂)	1基(管状反応器) 触媒充填部: φ30mm × 30mmL	なし
中型	DME/MeOH脱水縮合反応 +オレフィン水素化	DME、MeOH、 C ₃ H ₆ 、C ₄ H ₈ 、 H ₂ 、H ₂ O、 (N ₂)	1基(管状反応器) 触媒充填部: φ30mm × 30mmL	1基(shell & tube) チューブ本数: 1本 触媒充填部: 150mmL
大型	DME/MeOH脱水縮合反応 +オレフィン水素化 *10kg/日のLPガス製造能力	DME、MeOH、 H ₂ 、H ₂ O、 (N ₂)	2基(管状反応器) 触媒充填部: φ60mm × 300mmL	1基(shell & tube) チューブ本数: 7本 触媒充填部: 500mmL

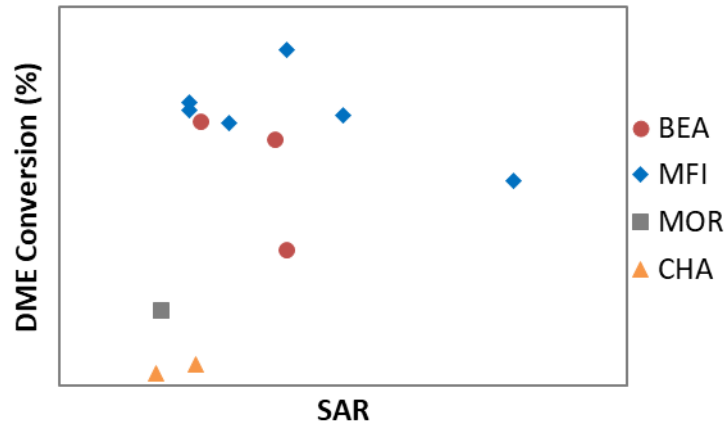
中型反応装置概要図



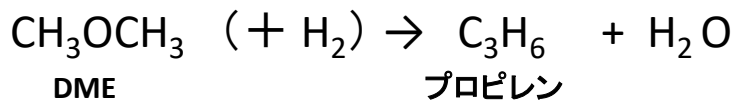
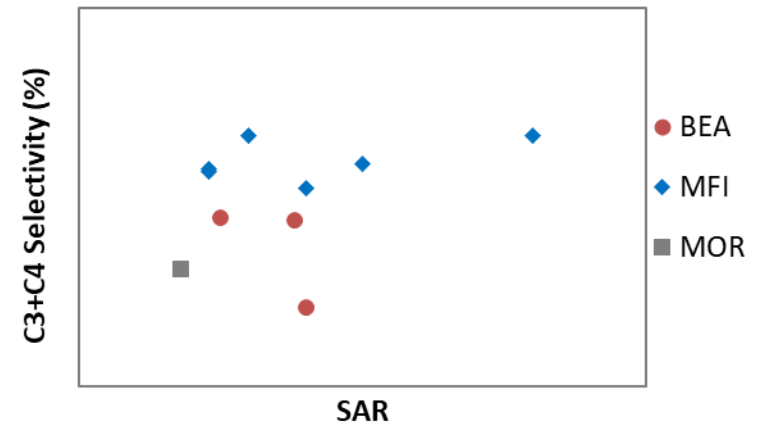
報告内容: 項目② 第一反応(脱水縮合)の検討

- 触媒種においてはMFI型のゼオライト、および適切なSAR($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比)や酸点制御により高C3/C4オレフィン収率を達成した。

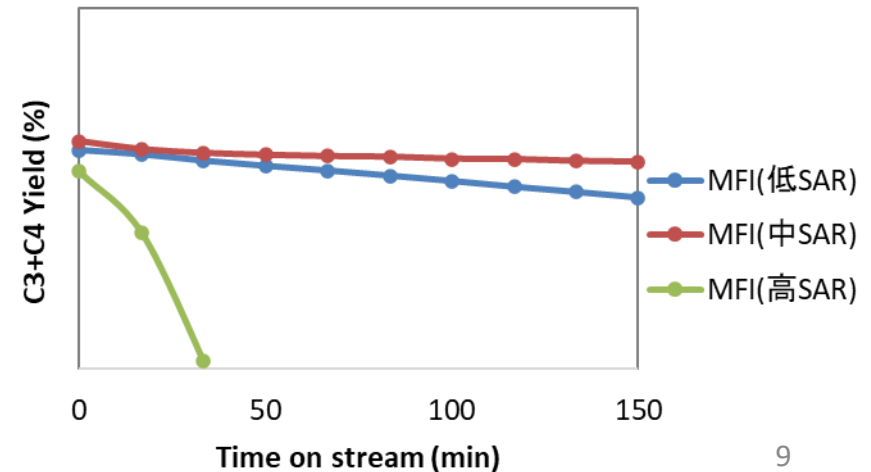
ゼオライト種 vs DME転化率



ゼオライト種 vs C3+C4選択率



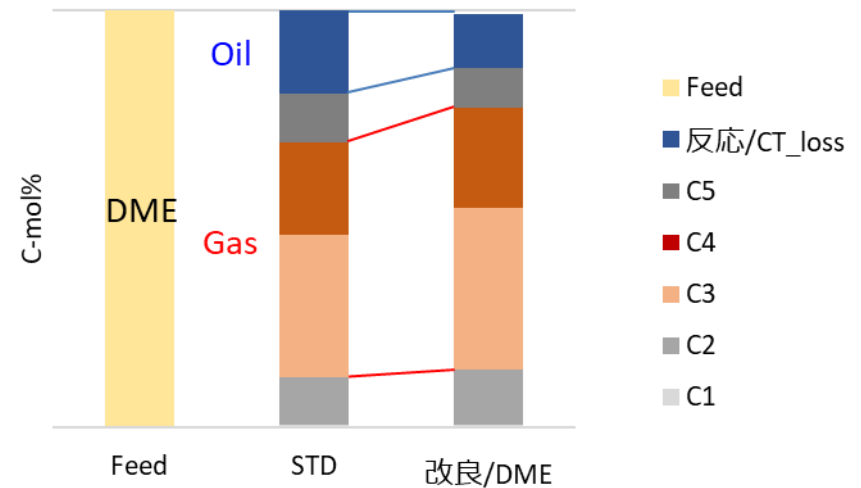
MFI型ゼオライト vs C3+C4収率



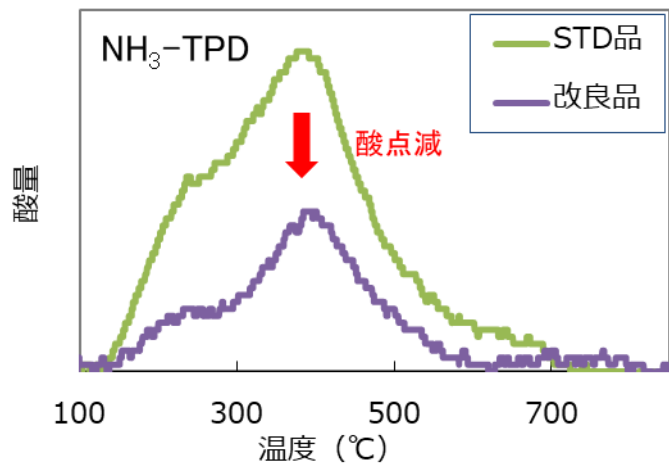
報告内容: 項目② 第一反応(脱水縮合)の検討

- 触媒種においてはMFI型のゼオライト、および適切なSAR($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比)や酸点制御により高C3/C4オレフィン収率を達成した。
- また特に酸点制御においてはコーキング抑制も確認した。

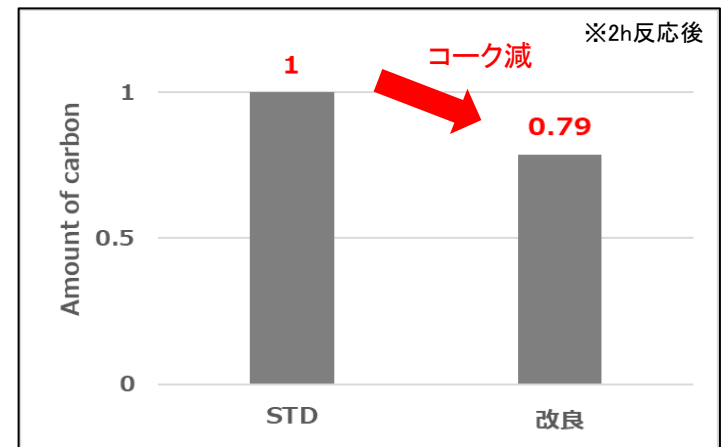
オイル成分抑制 C3/C4選択率向上



触媒改良: 酸点制御



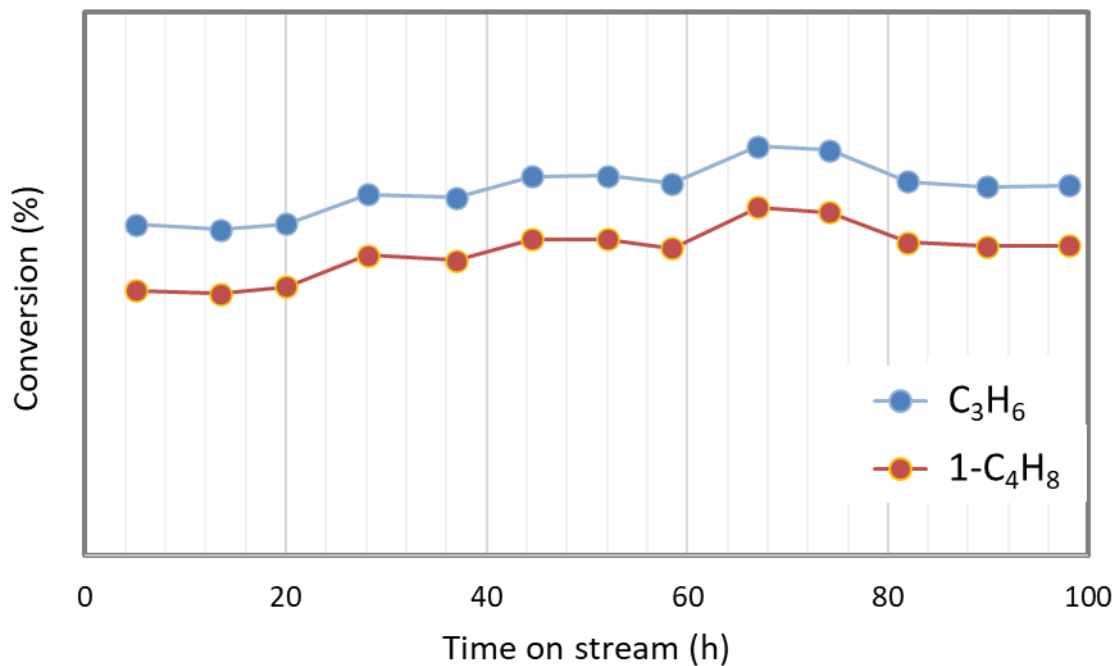
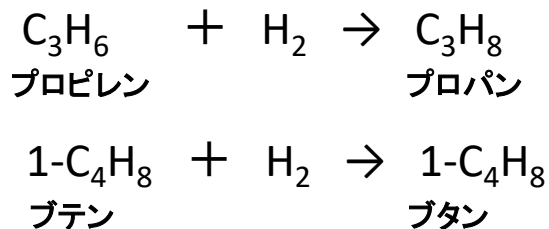
耐久性向上



報告内容: 項目② 第二反応(水素化)の検討

- 第一反応(脱水縮合)から生成した実ガスによる水素化実験は種々条件で実施した。
- 下記はモデル実験の結果であるが、Pd系触媒におけるPd濃度や担持母材の最適化、反応条件の最適化で高いオレフィン⇒パラフィン収率を確認した。

ガス条件: $\text{C}_3\text{H}_6 + 1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{MeOH} (\text{N}_2 \text{ バランス})$



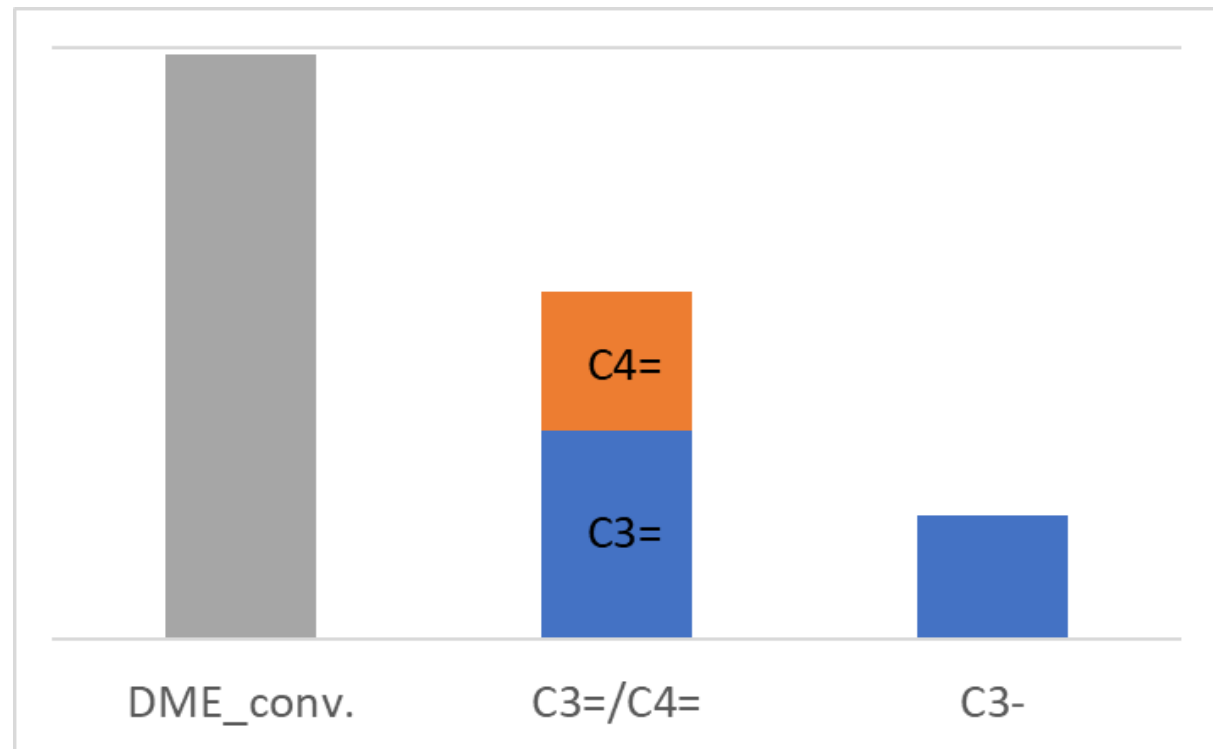
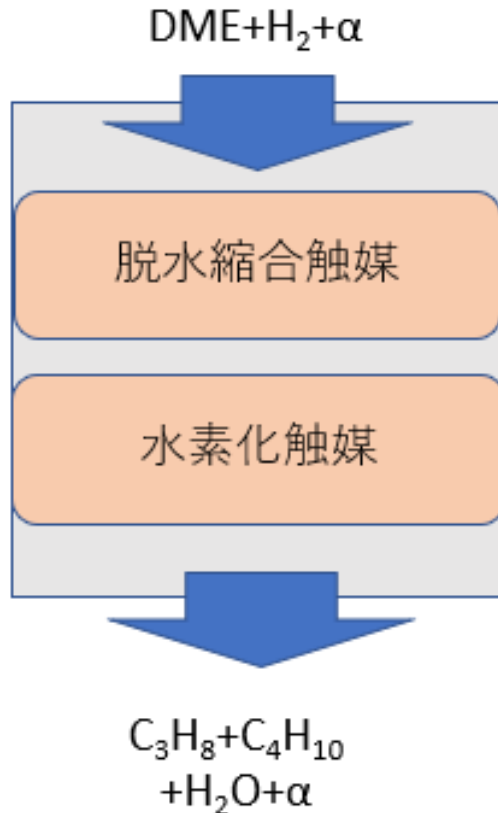
報告内容: 項目② 大型反応装置(10kg/日製造)での検証

- 大型反応装置にて第一反応⇒第二反応のLPガス10kg/日製造の初期検証を行った。
- また回収したガスのバーナーによる燃焼確認も行い、無事ガス回収が行えることも実証した。



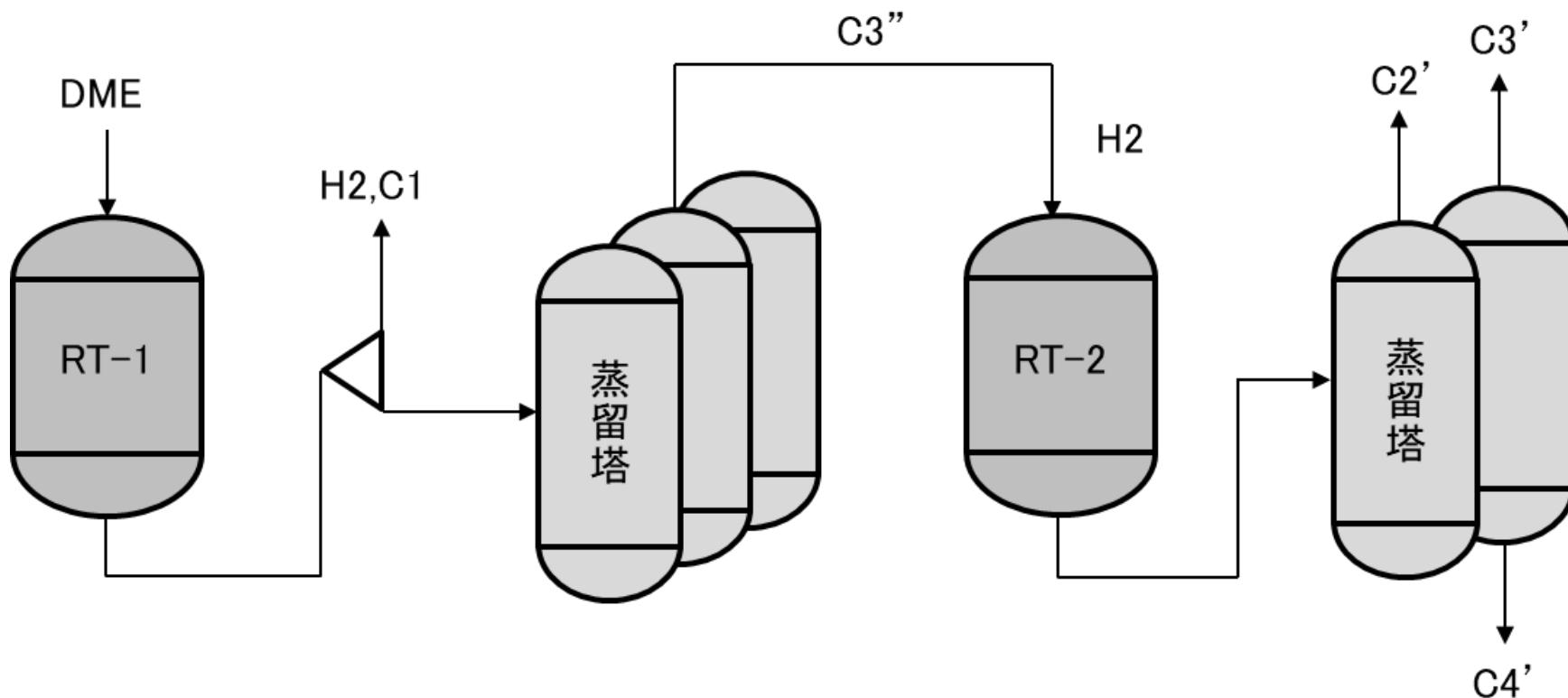
報告内容: 項目② 2段反応⇒1段反応への集約

- 第一反応: DME/MeOHの脱水縮合反応によるC3/C4オレフィン製造
⇒ 第二反応: オレフィンの水素化によるパラフィン製造、を一段化することを検討した。
- 本試験条件は十分最適化されたものではないが、第一反応である脱水縮合反応によるC3/C4の選択率は一段反応と大差なかった。一方、第二反応の水素化反応は共存する水蒸気が多量にあること、使用したPd系触媒に含まれるPd濃度が低かったことなどからオレフィンのパラフィン化への転化率はそれほど高くないものであった。
- しかしながら、概念的には二段反応をタンデム化することにより反応器を一段に集約できる可能性は見いだせたものとする。



報告内容項目①②③ :ガス分離プロセスの検討

- 期中にLPガス組成の目標を変更（C3/C4不定比からC3>92%純度）したことから分離プロセスも含めたプロセスに変更し、C3>92%純度のLPガスを得る可能性を見出した。（特許出願中）



報告内容項目③ : LPガス製造のCAPEX/OPEX、および製造コスト算出

- G-MeOHはCO₂/H₂から製造されているものとして後段のLPガス製造プロセス（分離プロセス含む）のCAPEX/OPEX算出を行った。
- CAPEXが272.0MM\$、OPEXが441.0MM\$となり、これらより算出したLPガス製造費用は表8に示すような結果となった。費用の大半を原材料費である、特にMeOHが占めており、続いてH₂の費用も大きいものであった。
- またLPガス製造コストの算出も行った。

CAPEX		
オレフィン製造	207.2	MM\$
水素化	64.8	MM\$
全体プロセス	272.0	MM\$

OPEX		
原料費	425.56	MM\$
ユーティリティ	4.88	MM\$
メンテナンス	8.16	MM\$
労務費	2.40	MM\$
トータル	441.0	MM\$

CAPEX	償却費	8.2
原材料	MeOH	291.1
	H2	23.6
OPEX	メンテナンス	10.2
	電力	3.3
	水	0.1
	労務費	0.0
	触媒+	
	費用計[¥/kg-LPG]	336.5

報告内容項目③ : LPガス製造のCAPEX/OPEX、および製造コスト算出

- LPガスを20万ton/y製造する仮定において投入するH₂量、低減できるCO₂量、および水素をそのまま燃焼した場合に比したエネルギー比率等を求めた。
- 今後の検討によりエネルギー比率は向上させる必要があり、その計画である。

	投入/生成量 [t/y]	反応収率[-]	E比率 [-] 物質収支のみ	E比率 [-] 含用役E収支
H ₂	213,560 投入	0.98	1.0	1.0
CO ₂	1,352,112 投入	0.99	*****	*****
MeOH	983,440 生成	0.97	0.848	>0.693
DME	682,928 生成	0.98	0.847	>0.651
LPガス(C ₃ >92%)	200,000 生成(ベース)	0.4455	0.363	>0.30
LPガス+C2、C4	C2: +21,986 C4: +46,079	0.639	0.487	>0.41

まとめ

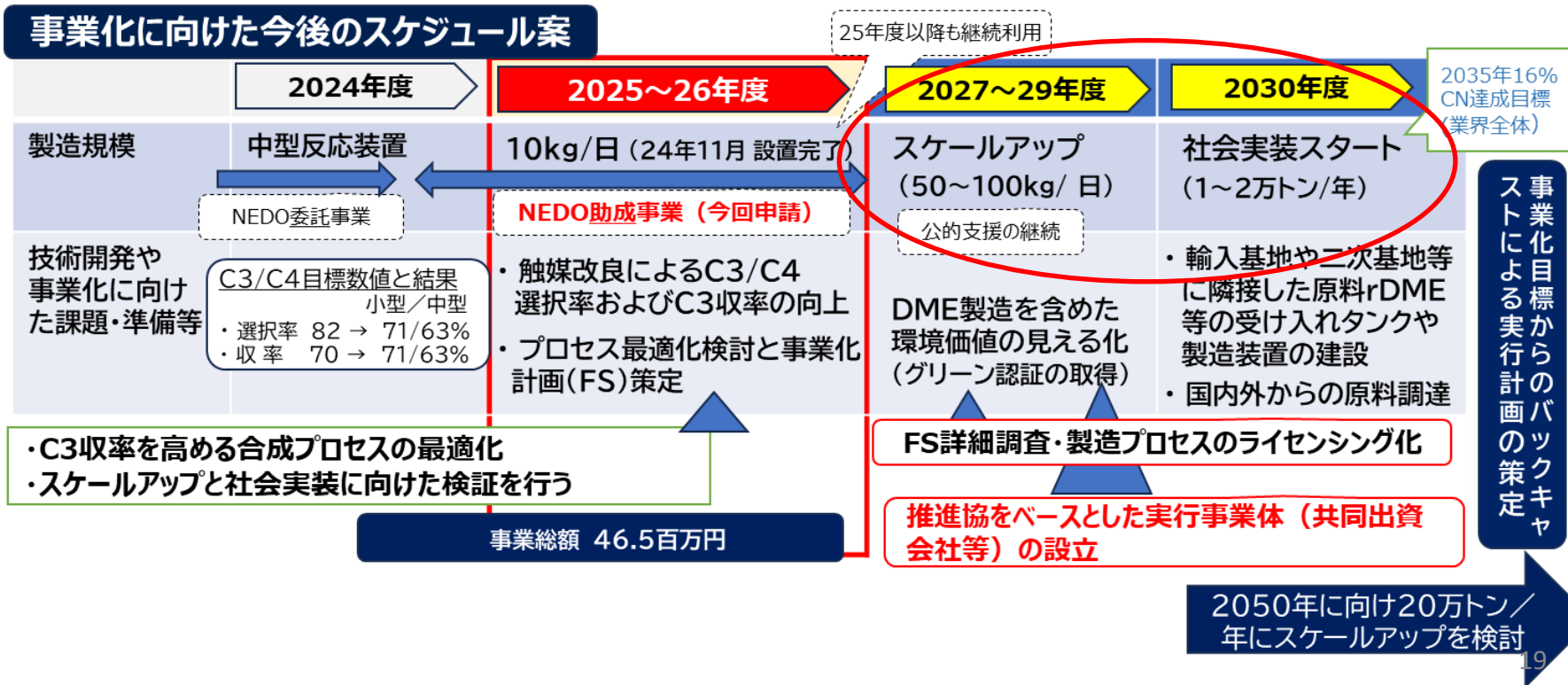
- 研究開発項目①においてはCO₂/H₂からMeOH/DMEを製造するプラントシミュレーションを実施し、コスト低減のために蒸留工程を省いたMeOH/DME/H₂O混合物を製造した際の組成を求め、研究開発項目②の実験検討にその情報を受け渡した。期中の目標変更（C3/C4不定比からC3>92%のLPガス品質へ）により、分離プロセスの検討を追加し、C3>92%純度のLPガスを得るプロセス可能性を見出した。
- 研究開発項目②においては実験によるDMEあるいは/またMeOHからの第一反応：脱水縮合と第二反応：水素化において、各々適した触媒種、反応条件を見出すことで目標とするC3/C4収率を達成した。MeOHを中間原料とした10kg/日のベンチプラント（大型反応装置）での製造実証においては第一反応の熱マネジメントの不十分さからC3/C4オレフィン収率が小、中型反応器のものより低くなり、今後の課題となった。
- 研究開発項目③においてはLPガス製造の簡易的なCAPEX/OPEX、およびLPガス製造コストを求め、社会実装の可能性があることを見出した。市場調査、サプライチェーンの構築の検討も行ったが、今後継続して行う必要性があると考える。

まとめと今後の展開

	研究開発項目① CO ₂ 等からの中間体合成 方法の検討	研究開発項目② 中間体からのプロパン・ブタン製造技術 (下記はC ₃ 炭化水素のみで記載)		研究開発項目③ カーボンサイクルLPガス 製造全体プロセスの 検討
		二段反応	一段反応	
計画	(1) 「CO ₂ +H ₂ →DME」 プロセスシミュレーションと 最適化 (項目②への出力) (2) 全体プロセスシミュレーション	第一反応：脱水縮合 DME→C ₃ H ₆ /C ₄ H ₈ (ゼオライト系触媒) 第二反応：水素化 C ₃ H ₆ /C ₄ H ₈ +H ₂ →C ₃ H ₈ /C ₄ H ₁₀ (貴金属触媒)	一段での脱水縮合/水素 化反応 DME+H ₂ →C ₃ H ₈ /C ₄ H ₁₀ (ゼオライト/貴金属複合触 媒)	・原料CO ₂ や再生水 素の確保とプラント立地 条件の検討 ・市場調査、将来的な 実証プラントへの発展も 見据えたエンジニア等 の外注による実施
検討状況	(1) ウェイブエンジニアにて済 (2) コンサルにて実施済 蒸留ガス分離、リサイクル 等のプロセスを検討。	第一反応 ：触媒、反応条件最 適化により不定比C ₃ /C ₄ であれば 目標収率>70%を達成 第二反応 ：Pd系触媒と反応条 件最適化によりC ₃ H ₈ /C ₄ H ₁₀ の定 量的な生成を確認	可能性は見出したが、ガス 分離、リサイクル/逐次反応に は不適なことが示唆された (パラフィンまで転換すると 安定な為)	左記(2)と併せてコンサル にて実施済。今回検 討した分離、逐次反 応プロセスでの CAPEX/OPEXを算 出した。
社会実装に 向け た残課題	社会実装を考慮すると、製造するガスはC3/C4不定比ではなく現行LPG品質（プロパン純度>92%）とすべきである。 1. 上記背景から、LPガス（プロパン純度>92%）収率向上のための第一反応におけるC3選択性向上（C2、C4、C5+の生成 低減）に向けた逐次反応器等のプロセスも含めた更なる触媒・反応条件の改良が必要である。改良後の生成ガス組成での分離 プロセス見直しも実施する。 2. 上記1と並行して、副生するC2、C4、C5の販売による活用の検討			

- G-LPガスの社会実装に向けて本事業終了後も継続して技術的実証研究を進める。触媒の開発を含む技術的な検証を以外にも、社会実装を目標とするG-LPガス推進官民検討会での議論を背景に、重要課題の抽出と取りうる対応策の検討を行うと共に、社会実装を実際に行う事業体及び実施場所についての具体的な議論を進める。
- 2027年度～2029年度はプラント規模を50～100kg/日にスケールアップし、2030年度よりは社会実装をスタート出来る規模である1～2万トン/年に更にスケールアップする。最終的にはカーボンニュートラル化目標である2050年度には20万トン/年の規模にスケールアップした設備でグリーンLPガスの合成を行う。

事業化に向けた今後のスケジュール案



■ 研究発表・講演(2件)

- ✓ プロピレン、1-ブテンおよびそれらの混合物の水素化反応の反応速度解析、化学工学
会第55回秋季大会(2024年9月)
- ✓ 産総研における各種燃料のカーボンニュートラル化に向けた取組み、第17回LPガス品
質講習会 講演会(2024年10月)

■ 論文(2報)

- ✓ (概要)オレフィン水素化、Chemical Engineering Communications, Vol.211、PP1884-
1898 (2024年9月)
- ✓ (概要)オレフィン水素化、Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, Vol. 138、
PP1295-1310(2025年1月)

■ 特許等(知財)(1報)

- ✓ LPガスの製造方法(2025-56098、2025年3月28日出願)

■ 成果普及の努力(プレス発表等)(1件)

- ✓ 産総研東地区における各種燃料のカーボンニュートラル化に向けた取組み、第17回LP
品質管理講習会 見学会(2024年10月)

以下参考スライド

LPガス要求品質

項 目		プロパン	ブタン	自動車用	試験方法
密度(15℃) g/cm ³		0.500～0.620			JIS K 2240
蒸気圧(40℃) MPa		1.53 以下	0.52 以下	0.017～ 1.53	JIS K 2240
組成 モル分率%	エタン+エチレン	5.0 以下	報 告	報 告	JIS K 2240 ASTM D2163
	プロパン+プロピレン	92.0 以上 ^{a)}	報 告	報 告	
	ブタン	報 告	95.0 以上	報 告	
	ブチレン	報 告	2.0 以下	報 告	
	1,3-ブタジエン	0.1 質量分率%未満 ^{b)}		報 告	
	ペンタン	報 告	2.0 以下	報 告	

報告内容項目③ : LPガス製造のCAPEX/OPEX、および製造コスト算出

- LPガスを20万ton/y製造する仮定において投入するH₂量、低減できるCO₂量、および水をそのまま燃焼した場合に比したエネルギー比率等を求めた。
- 今後の検討によりエネルギー比率は向上させる必要があり、その計画である。

表1 LPガスと原料となる水素、メタノールあるいはDMEとの熱量比較及びLPガスの優位性

	投入/生成量 [t/y]	E比率 [-] 物質収支のみ*7	E比率 [-] 含用役E収支*8	コン等 インフラ	運搬時 E密度
H ₂ *1	213,560 投入	1.0	1.0	×	○
CO ₂ *2	1,352,112 投入	*****	*****	***	***
MeOH *3	983,440 生成	0.848	>0.693	×	△
DME *4	682,928 生成	0.847	>0.651	△	◎
LPG (C3>92%) *5	200,000 生成 (ペーλ)	0.363	>0.30	◎	◎
LPG+C2、C4 *6	C2: +21,986 C4: +46,079	0.487	>0.41	◎/○	◎