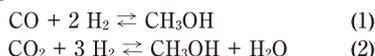


炭酸ガスを原料とするメタノールの高効率合成法(ICRプロセス)の開発

国際環境工学部 エネルギー循環化学科 教授 朝見 賢二

1. はじめに

メタノール(CH₃OH)は、合成繊維及び合成樹脂などの原料あるいはアルコール燃料として使用される基礎化学品であり、現在の世界生産量は年間約6000万トンである。また現行の利用法に加え、メタノールを水蒸気改質して水素を取り出し、燃料電池に用いることで、電気エネルギーとして利用するなどの未来のクリーンエネルギーとしても注目を浴びており、今後も需要の伸びが見込まれている。メタノールは古来木質の乾留で得られていたが、現在はほとんど全てが天然ガスを水蒸気改質して得られる合成ガス(水素(H₂)と一酸化炭素(CO)の混合ガス)を原料とし、銅-亜鉛系の固体触媒を用いて加圧下で合成されている(式(1))。すなわち、原料は化石資源に由来しており、最終的に製品や燃料が焼却されれば炭酸ガス(CO₂)の増加を招く。しかし、再生可能エネルギーを用いてCO₂をメタノールに転化することができれば、化石資源を使用しない低環境負荷のエネルギー媒体になり得る。CO₂からメタノールを合成するためには、現行法のCOの場合と同様にH₂が不可欠である(式(2))。筆者らは、このH₂の製造には、太陽光など自然エネルギーで得られた電力による水の電気分解や光触媒による水分解などを想定している。



COからのメタノール合成反応は平衡的に生成系に不利な反応であるため、現行のプロセスでは50~100気圧のもとで未反応ガスを数回リサイクルさせて、高転化率を得ている。従って経済性を高めるためには、大規模な製造設備が必要である。CO₂を原料とする場合には、平衡の制約はさらに厳しいものとなり、現行法の延長線上では経済性を満足せず、工業化は困難である。

筆者らは、H₂/COからのメタノール合成を、リサイクルを必要としない小規模プロセスで実施可能な方法として、内部凝縮型反応器(Internal Condensation Reactor, ICR) [1]を開発している。これは、メタノールのように低温下で凝縮する生成物を反応器内で液体にすることで平衡の制約を取り除き、高い転化率を得ようというものである。本稿では、このシステムを用いるCO₂からの高効率メタノール合成プロセスの開発について紹介する。

2. 内部凝縮型反応器 (ICR) の概要

図1, 2に、試作したICRの外観と内部の模式図をそれぞれ示す。図2は円筒形反応器の垂直断面の半分を示しており、左端が反応器の中心、右端の冷却面の外側が反応器の外部である。触媒は、通気性のよい断熱拡散膜で覆われた反応器の中央部に充填されている。拡散膜の外側には空間があり、膜の反対側は水冷された冷却面となっている。H₂/CO₂の原料ガス(C)は触媒層の上部より供給され、層内で反応して生成物のメタノール(M)と水(W)が生じ、この温度圧力条件下での平衡濃度に達する。拡散膜のない通常の反応器では、反応はここで停止し、平衡組成の混合ガスが得られる。拡散膜で隔てられた空間があると、触媒層との間に濃度の差があるため、膜を通して物質が流出することができ、触媒層での生成物濃度が下がるので、反応をさらに進めることができる。しかし触媒層と空間の温度が等しいときは、濃度勾配がなくなったところ、すなわち平衡濃度に達したところで反応は



図1 内部凝縮型反応器(ICR)試作器の外観



図2 ICR内部の模式図

停止し、結局は平衡制約を逃れることができない。これに対しICRでは、冷却面を設けているので、低温に冷却された凝縮性のメタノールと水は液化し、重力により反応器下部へ移動して排出される。これにより、空間内のメタノールと水の濃度は常に触媒層よりも低い状態に保つことができるので、これらの触媒層からの流出が促進され、反応をさらに進めて平衡転化率を超えることが可能となる。

3. 実験室規模での実証実験と今後の展開

図3にICRと従来型反応器における原料H₂/CO₂比とCO₂転化率との関係を示す。230℃ 3 MPaの条件下では、H₂/CO₂比3~6の間で式(2)におけるCO₂の平衡転化率は約20~30%であり、従来型の反応器ではこれに近い値が得られた。このとき、逆水性ガスシフト反応(式(3))も同時に進行していたため、メタノール収率はこれよりも6~8%低い値であった。



一方ICRでは、約35~50%の値が得られており、平衡を超えてCO₂が転化していることが分かる。図4にそのとき得られた生成物の収率を示す。この場合も式(3)によるCOの生成が認められたが、メタノールの収率は式(2)における平衡値を超えており、最大収率は約40%に達し、実験室規模での高効率合成が実現された。

以上のようにICRプロセスにより、高効率でCO₂からメタノールが得られることが明らかとなった。今後は、システムの運転条件の最適化を図るとともに、副生する水による劣化を受けにくい耐水性の触媒の開発を進め、スケールアップを通じて実用化に取り組んでいく予定である。

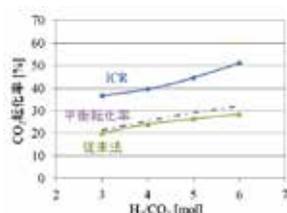


図3 ICRと従来型反応器によるCO₂転化率の比較

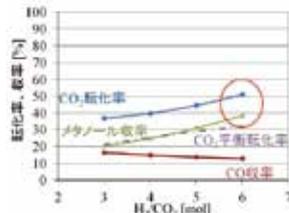


図4 ICRで得られた生成物の収率

【謝辞】

本開発研究は、小俣光司島根大学教授を代表とするJST-ALCAプログラムにより、(一社)HiBD研究所と共同で実施した。

[1] 藤元薫、朝見賢二、黎曉紅、特許4487103号 (2010).

Profile



朝見 賢二
Asami Kenji

役職/教授
学位/工学博士
学位授与機関/東京大学

【連絡先】
asami@kitakyu-u.ac.jp

■ 研究分野・専門
有機資源化学・触媒反応工学
■ 主要研究テーマ
・石油代替資源(天然ガス・バイオマス・廃棄物)からのクリーン燃料と化学品の製造
・炭酸ガスの有効利用技術開発
■ PR・その他
限りある石油資源を見据えて代替資源の活用を図るため、天然ガスやバイオマスなどの炭素資源から、メタノール、LPG、ジメチルエーテル、ガソリン、ディーゼルなどの輸送用液体燃料や、化学原料としての低級オレフィン合成するための触媒や反応システムの開発を研究してきました。ICRプロセスによる高効率メタノール合成法が実用化されるよう、さらに開発を進めてまいります。