

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

CO₂ からエタノールの合成

室井 高城

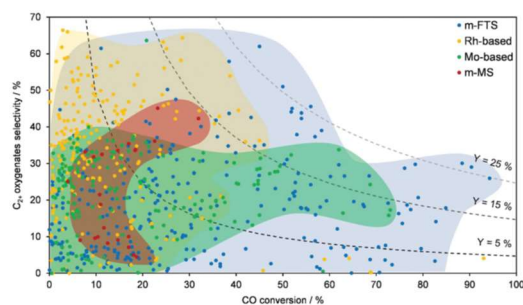
エタノール

エタノールは、ガソリンブレンドとして使用できるだけでなく、エチレン、ブタジエンなどの化学品の原料にもなる有用な化学品である。しかし、これまでのところ、CO₂ や合成ガスからエタノールを合成する技術は工業化されていない。現在最も安価な製法は、可食資源であるトウモロコシやサトウキビからの発酵法である。一部、非可食資源のコーンストーバーや麦わらを糖化、発酵法が行われるようにはなったが、収集法のインフラが確立されていないためコスト的に厳しい。一方、LanzaTech 社によって開発された CO を原料に用いた古生菌による発酵法によるエタノール合成が工業的に行われるようになった。

過去のデータ

エタノールは FT 合成の副生成物として製造されることは知られている。南アのサゾールでは FT 合成の副産物としてエタノールが製造されている。CO と水素からのエタノール合成触媒として Rh と Mo は、C1 ケミストリーの開発の時代に、ある程度活性があることが見つけられている。合成ガスからエタノール合成は過去 20 年以上研究されてきた。ETH Zürich の Ho Ting Luk らは CO/H₂ による C₂+

含酸素化物の過去のデータを表にまとめている(図 1)¹⁾。



m-FTS: modified FT synthesis catalyst

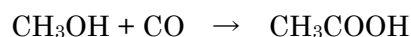
m-MS: modified methanol synthesis catalyst

図 1 合成ガスからエタノール合成
過去データのまとめ

データによると、C₂+含酸素化物の収率は、修飾 FTS 合成触媒は、収率は高いが 25% が最大である。ランク付けすると、修飾 FTS 触媒 > Mo ベース触媒 ≈ Rh ベース触媒 > 修飾 MS 触媒になるが、いずれも工業化できるレベルの触媒は見つかっていない。

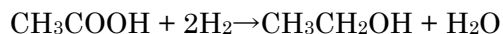
酢酸の水素化

酢酸は、工業的に RhI₃ 又は IrI₃ と RuI₃ を用いた均一系反応でメタノールのカルボニル化により製造されている。



酢酸は水素化すればエタノールとするこ

とができる。

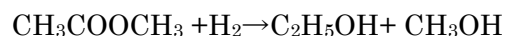
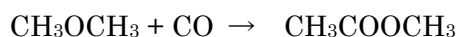


Celanese は TCX プロセスと呼ばれる酢酸の水素化プロセスを開発し、ライセンスを行っている。商用プラントは Celanese の米国テキサス州のクリアレイクベイに 1 基と中国の南京で 2 基稼働している。Celanese は、安価なシェールガスを原料として製造したメタノールを原料とした酢酸の水素化によるエタノールは、コーンの発酵法によるエタノールと競合できると言っている。酢酸の水素化触媒は Pt-Sn/CaSiO₃ と思われる²⁾。

一方、中国の大連化学物理研究所 (DICP) は独自の酢酸の水素化によるエタノールプロセスを開発し、パイロットプラントを稼働させている。触媒は W-Re-Ru/CG とと思われる³⁾。

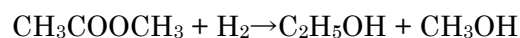
DME のカルボニル化

カリフォルニア大学の Iglesia らは、メタノールを脱水して得られる DME (ジメチルエーテル) の気相カルボニレーションにより酢酸メチルが合成できることを見つけている⁴⁾。触媒には MOR (モルデナイト) を用いている。酢酸メチルは CuCrOx 触媒によりメタノールとエタノールに水素化分解することができる。



エネルギー

カナダの Enerkem 社は、エドモントン市の都市廃棄物のガス化で生成する合成ガスから独自の懸濁床でメタノールを合成し、メタノールからエタノールの生産を商業化している。メタノールからエタノールの製法は、メタノールを先ず、Rh/CG を用い、気相でヨウ化メチルを添加した系で直接、酢酸メチルを合成し、酢酸メチルを、CuCrOx 触媒によってエタノールとメタノールに水素化分解し、エタノールを合成する方法である。メタノールはリサイクル利用されている⁵⁾。エタノールは、ガソリンブレンドとして用いられている。反応式を示す。



DICP

DICP (大連化学物理研究所) と Yanxi Oil Group は、DME のカルボニル化に基づくプロセスを開発し、酢酸メチルの水素化分解による 10 万トン/年のエタノールプラントを 2017 年に中国の陝西省に完成させ稼働させている。

図 2 に工業化の始まったエタノール合成ルートを示す。

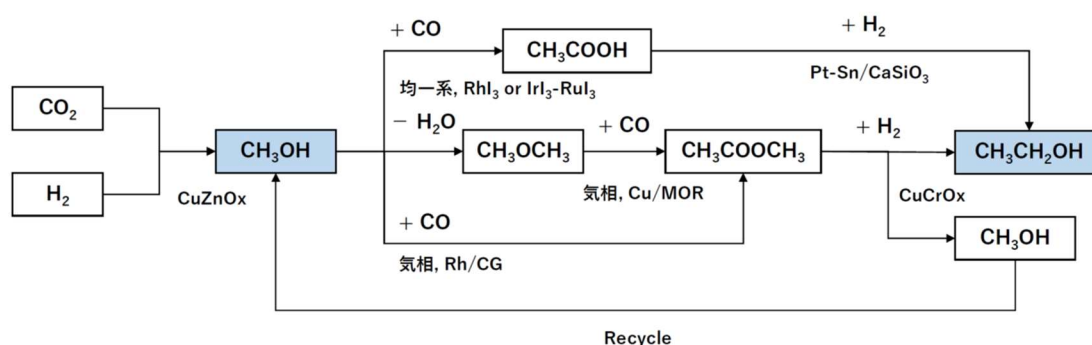


図2 CO₂からエタノール合成工業化プロセスルート

カルボニル化と水素化分解の

複合プロセス

DICP は、カルボニル化と水素化分解プロセスを組み合わせることによるエタノール合成プロセスを開示している。反応器内で CO と H₂ からメタノールを合成し、合成されたメタノールは第二反応器で脱水され DME が生成され、DME は第一反応器にリサイクルされ、カルボニレーションで酢酸メチルが合成され続いて第一反応器内で水素化分解されエタノールが合成されている(図3)⁶⁾

参考文献

- 1) Ho Ting Luk, et al., Chem Soc. Rev. 2017, 46, 1358
- 2) USP 7863489B2 Celanese
- 3) CN102228831A DICP
- 4) E.Iglesia et al., Angew.Chem.Int.Ed, 2006, 45, 1617-1620
- 5) Jean-Michel Lavoie, et al., InTech, Chapter, Aug. 2011.
- 6) US2020-0231523 A1 DICP

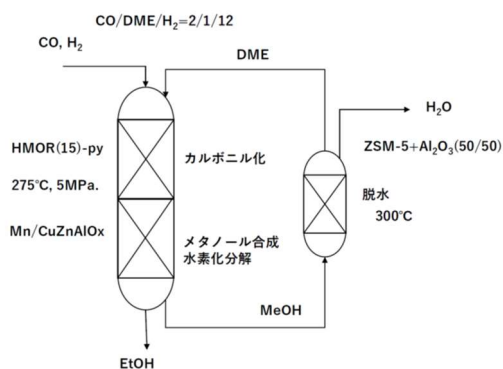


図3 カルボニル化と水素化分解の複合プロセス