

低環境負荷型の新エネルギー開発

富山大学工学部 物質生命システム工学科
(資源・エネルギー工学講座)

米山 嘉治

限られる資源: エネルギーがあれば幾らでもリサイクル可能
(鉄、アルミ、PET(プラスチック)、貴金属(携帯にも!)、水など)

既存エネルギー 埋蔵量

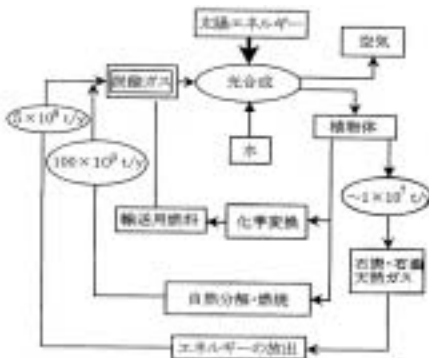
可採年数(埋蔵量(経済的に採算の取れる)/年間エネルギー消費量)

石油: 40年
石炭: 600年
天然ガス: 200年-300年(海底メタンハイドレート)
ウラン: 100年(再処理が必要)

バイオマス(植物体、ゴミ): 無制限

石炭、バイオマス、天然ガスから直接液体合成石油へは不可

炭酸ガス循環概念図 - バイオマスの利用 -



2004年エネルギーの動向: 日本的一次エネルギー総供給量

石油、石炭、天然ガスを合わせると85%

水力	857
地熱	29
原子力	2573
石炭	4981
石油	11319
石油原油	9330
石油製品	1989
天然ガス	118
LNG	2734
合計	22610 単位10 ¹⁵ J

(財)日本エネルギー経済研究所計量分析部の資料より

一次エネルギー供給見通し

	2000年度実績(百万kl)	2000年度構成比(%)	2010年度構成比(%)	2030年度構成比(%)
石油	293	52	46	42
石炭	107	18	18	17
天然ガス	79	13	15	18
原子力	75	12	14	15
水力	20	3	3	3
地熱	1	0	0	0
新エネルギー等	14	1	3	4
合計	588	100	100	100

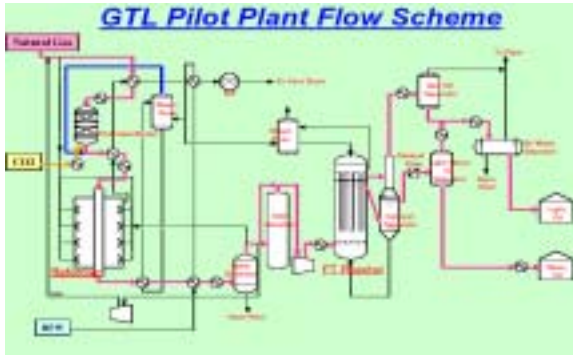
新エネルギーの動向

太陽光発電

設置方法を含めた標準化を推進することにより工事費の低下が見込まれること、薄膜系太陽電池での研究開発がすすむことで、太陽電池の大幅なコスト低減が図られる。

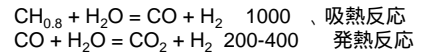
2010年度にはシステムコストを1キロワット当たり30万円まで下降する見通し。

天然ガスから液体燃料の合成 (Gas To Liquid)



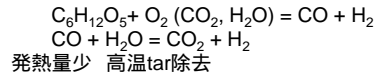
1 合成ガスの製造

1-1 石炭ガス化:



反応器: 固定床、流動床、噴流床、熔融床

1-2 バイオマス、廃棄物のガス化



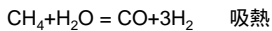
問題: 硫黄等、灰、tar

1-3 天然ガスから合成ガスの製造

部分酸化 (POX)



スチームリフォーミング

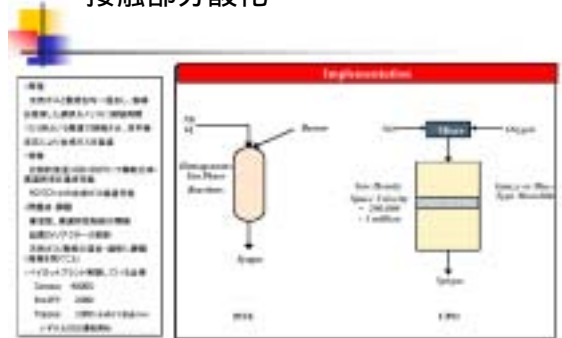


ドライリフォーミング



問題点: 触媒上に炭素析出、熱力学平衡制限、
合成ガスの化学組成制御 混合改質反応

接触部分酸化



合成ガス製造技術

Process	Partial Oxidation		Steam Reforming				Autothermal Reforming			Pressure	Catalyst	
	Fixed Bed	Fluid Bed	Fixed Bed	Fluid Bed	Fixed Bed	Fluid Bed	Fixed Bed	Fluid Bed				
Feedstock	CH ₄ , C ₂ H ₆	CH ₄ , C ₂ H ₆	CH ₄ , C ₂ H ₆	CH ₄ , C ₂ H ₆	CH ₄ , C ₂ H ₆	CH ₄ , C ₂ H ₆	CH ₄ , C ₂ H ₆	CH ₄ , C ₂ H ₆	CH ₄ , C ₂ H ₆	CH ₄ , C ₂ H ₆	CH ₄ , C ₂ H ₆	CH ₄ , C ₂ H ₆
Operating Temperature	800-1000	800-1000	700-800	700-800	700-800	700-800	700-800	700-800	700-800	700-800	700-800	700-800
Example Manufacturer	Shell, Air	Shell, Air	Shell, Air	Shell, Air	Shell, Air	Shell, Air	Shell, Air	Shell, Air	Shell, Air	Shell, Air	Shell, Air	Shell, Air

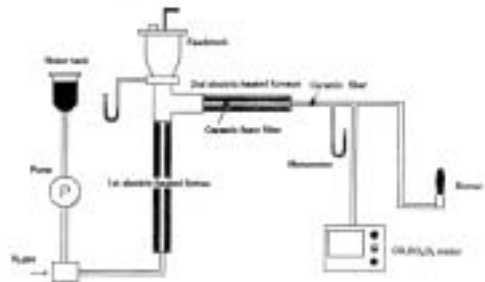
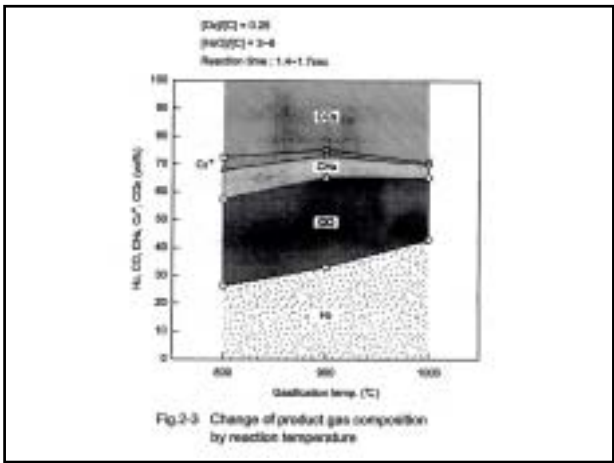


Fig. 1-1 Basic experimental apparatus for tar-removal reaction



2-1 Syngas conversion to diesel: new FT catalyst

フィッシャー・トロプシュ合成 (F-T synthesis)

$$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow (\text{CH}_2)_n + n\text{H}_2\text{O} \quad \text{F-T Reaction}$$

南アフリカ共和国でのFT合成

石炭からの工場

25000BPDのスラリー床反応器

天然ガスからの工場



石油公団と民間企業5社が進行中

GTL (Gas To Liquid) 国家プロジェクト。
 天然ガスから硫黄ゼロの合成液体燃料を作り、石油代替燃料の早急工業化を目指す。燃料電池の最速燃料でもある。富山大学にもGTLベンチプラントが運転されている。

海底天然ガスの吸い上げによる洋上大規模工業生産も計画されている

北海道ガス田にあるGTLパイロットプラント、生産能力：合成軽油10バレル/日

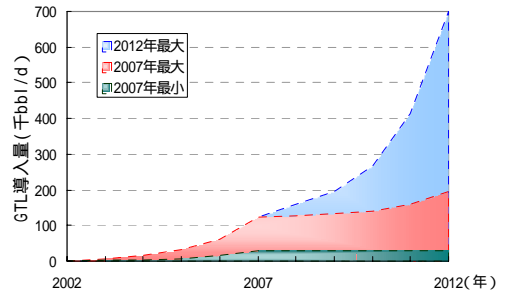
ガソリン代替燃料GTLを使う愛知万博のシャトルバス

Number of GTL Plants scheduled for construction by 2007

Producer	Plant location	Start of commercial operation (Planned)	Production capacity (tbb/d)	Diesel distillate %	Diesel production (tbb/d)
Shell	Egypt	From second half of 2005	75,000	50%	37,500
	Iran	From end of 2005	70,000	50%	35,000
	Qatar	2007	70,000	50%	35,000
SasolChevron	Qatar	2006	34,000	80%	27,200
	Nigeria	2005	34,000	80%	27,200
	Australia	2006	34,000	80%	27,200
Syntroleum	Australia	2006	11,000	0%	0
Amount available for import to Japan (Diesel fuel oil distillate base)			Total		124,400

Source: Compiled by NRI based on interviews with various companies

日本へのGTL導入量イメージ



野村総研NRI調査報告

the Sasol synfuels process ...



sasol
reaching new frontiers

17

current GTL projects ...

GTL to build 75% and 100% 20%
located at outlet of the Suez Canal in Nigeria
has a total of 17,200 bbl/day each
PFEED in progress
starting around the early 2009

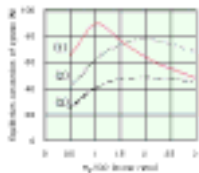
20 with 50% (8%) & Sasol (4%)
located at Abu Lufan Industrial City in Qatar
has a total of 17,200 bbl/day each
PFEED in progress
starting around for 2009



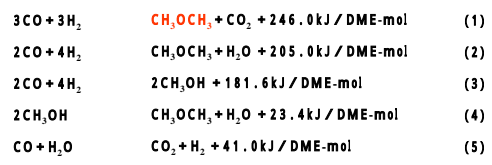
sasol
reaching new frontiers

18

2-4 Syngas to DME



- (1) JFE-DME
- (2) Other DME
- (3) MeOH



5t/day



100t/d

DMEの利用技術: エネルギー産業

LPGの代替品
ディーゼル車の燃料(ススが少ない)
燃料電池用水素供給体
発電用燃料(灰が出ない)

DMEの利用技術: 環境産業

NOxの還元剤
分解による廃熱の回収

DMEの利用技術: 化学産業

酸化脱水素: $2\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
DME To Olefin (DTO): 軽質オレフィン(C3=, C2=)へ

当研究室における取り組み

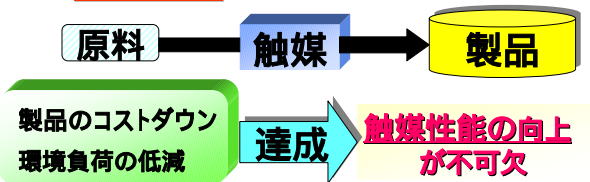
大小二次元細孔を持つバイモダル触媒の汎用製造法の開発

金属触媒による新規低温メタノール合成

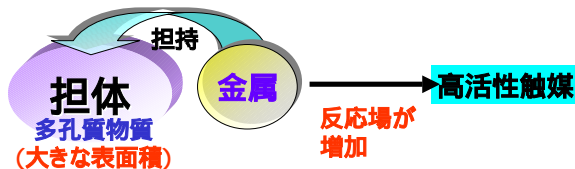
大小二次元細孔を持つバイモダル触媒の汎用製造法

緒言

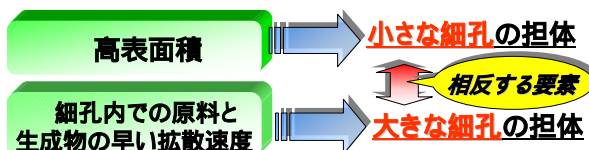
- 生活に身近な、プラスチック、洗剤、燃料、薬品等多くの製品は化学工業プロセスにより、作り出されている。
- 化学工業プロセスによって作られる製品の約9割は、**触媒を使用**し、製造されている。



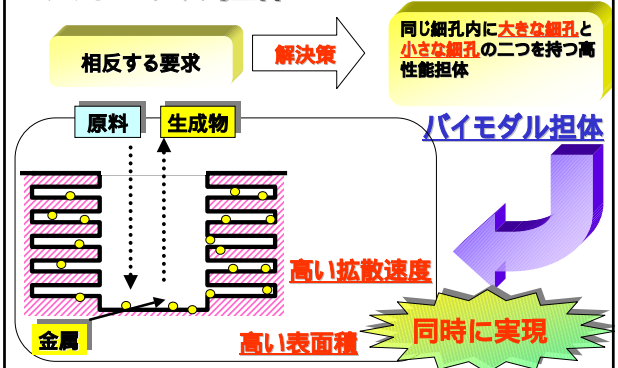
触媒はどのようなもの？



担体に必要とされる性質



バイモダル担体



バイモダル担体製造法

- 従来法
 - 細孔径の制御が不可能！
 - 単一の成分のみのバイモダルしか製造不可能！
 - 超強酸の王水を使用し、環境に悪影響！
- 実用化できる触媒には程遠い

新規調製法 従来法の問題点を全て解決！

超音波ゾル含浸法

反応に最適な大きさの細孔を持つ担体(市販品)

バイモダル担体

大きな細孔内に小さな細孔の生成に成功!!

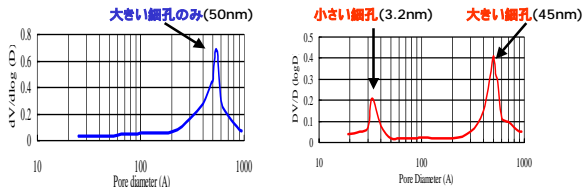
バイモダル担体の製造法

(ナノ粒子の成長の制御)

ゾル溶液 SiO₂ゾル, ZrO₂ゾル等



担体細孔の分析 (細孔径分布図)



シリカ (Q-50)担体

バイモダル担体 (ZrO₂/SiO₂)

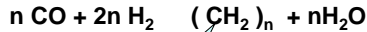
従来の担体とバイモダル担体の表面積と細孔径

担体	表面積	細孔容積	細孔径
	(m ² /g)	(cc/g)	(nm)
Q-50(シリカ)	70	1.2	50
バイモダル	201	0.41	3.2, 45
Q-3(シリカ)	546	0.3	3

バイモダル担体触媒の応用例

Fischer-Tropsch (FT) 合成

国家プロジェクト



活性金属としてコバルトを使用

合成液体燃料 (ガソリン、軽油など)

FT合成は合成ガスからクリーンな液体燃料を作る製造法

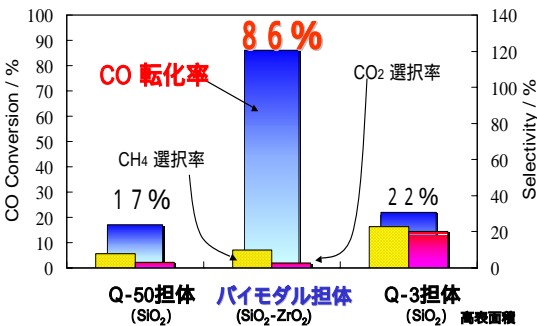
実用化には、高い活性触媒が必要!

原料ガスと生成燃料の拡散を促進
多くの活性点を得る(高表面積)

大きな細孔
小さな細孔



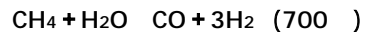
FT合成反応の結果



今回製造したバイモダル触媒は予想どおりの超高活性を示すことを確認

バイモダルを用いた他の応用例

天然ガスから合成ガス生産する工業触媒

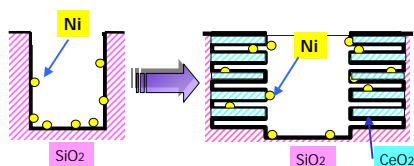


従来触媒

バイモダル触媒

Ni / SiO₂触媒

Ni / CeO₂ SiO₂



反応活性5倍に!

・Advanced Sol-Gel法によるZrO₂/SiO₂, TiO₂/SiO₂

バイモダル担体の調製に成功*

FT合成の活性が
5倍に!

考えられる応用例

・メタノールと水から水素製造の燃料電池用マイクロリアクターに応用(パソコン、携帯電話、燃料電池車)

従来のCu-Zn触媒をバイモダル化で
3-5倍の活性向上が期待できる!

結論

- ・今回開発した方法で目的とするバイモダル担体の製造に成功した。この分野では**世界トップの性能を持つ**。
- ・このバイモダル担体は、多くの触媒反応に適用できる汎用性の高い触媒担体であり、**全ての触媒と置き換えること出来る**。
- ・触媒寿命が普通2年 - 4年周期で繰り返し需要を見込めるため**安定したビジネスと収入**が期待できる。
- ・すでに製造に関する**多くの基本特許を国内外で取得**しており、製造のノウハウを市販することや触媒メーカーへの委託生産方式で**ベンチャービジネスで成功**が確信できる。

椿研・特願2003-340655 *椿、蓮覚寺・特許出願中
Y.Zhang, N. Tsubaki, Topics in catalysis vol.26.127-135.2003

金属触媒による

新規低温メタノール合成

緒言

CH₃OH

メタノール
(メチルアルコール)

・重要な基礎化学原料

年間製造量3000万トン

・燃料電池の水素供給源として期待されており**需要の伸び**が予想される

・天然ガスやバイオマスからの製造が可能。



目的・優れたメタノール合成触媒の開発

熱力学的平衡制限

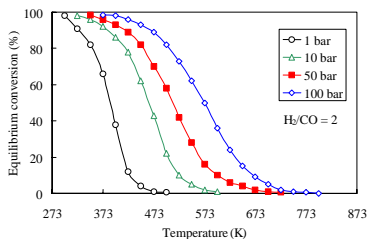
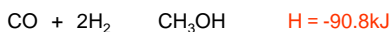


Fig.1 温度、圧力と平衡転化率の関係

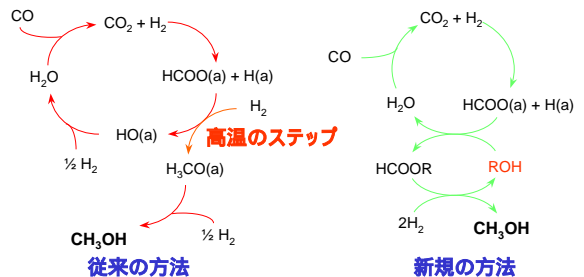


- ・分子数減少型の激しい発熱反応
- ・低温、高压が有利

反応機構

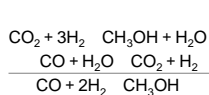
高温で反応するICI法からアルコールを加えて低温で反応する新しいルートに反応経路を変えた。

ギ酸からメキシへの直接水素化は高温を必要としている。このルートはエステルHCOORの形成によって避けられる。



1.4 新規低温メタノール合成法の有利な点

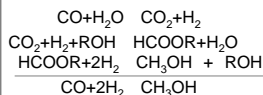
現行法 (ICI法)



反応条件: **高温、高圧**

- 熱力学平衡制限を受け転化率が20%前後と低い
- 反応しなかったガスをリサイクルするためのコストがかかる

新規低温メタノール合成法



反応条件: **低温、低圧が可能**

- 熱力学平衡制限を受けず、転化率が高い
- 未反応ガスのリサイクルが必要なくなる
- 従来の低温メタノール合成の問題点であったCO₂、H₂Oによる強塩基性触媒の失活問題を解決

2. Experimental

2.1 触媒調製

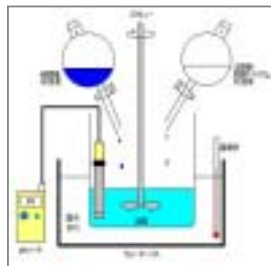
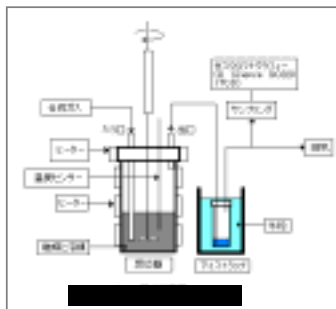


Fig.2 共沈法

反応装置

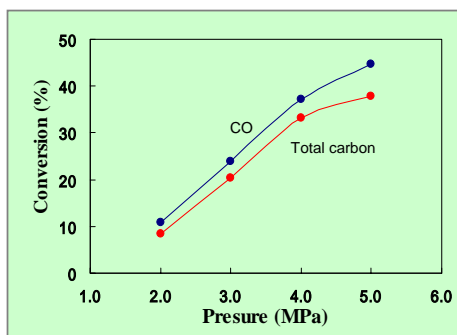
スラリー相反応



反応条件

反応形式: セミバッチ
 合成ガス: CO 31.5%;
 CO₂ 5.05%; Ar 2.98%
 H₂ Balance
 導入圧力: 5.0MPa
 流速: 20ml/min
 触媒量: 3.0g
 W/F=61 gh/mol
 反応温度: 170
 攪拌速度: 2000rpm
 反応時間: 20h

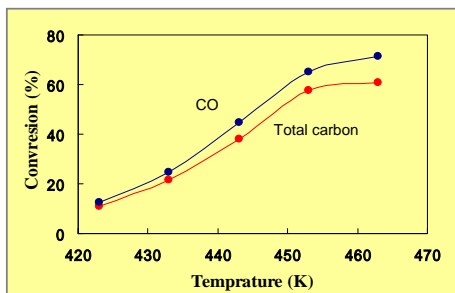
流通式反応における圧力の影響



Catalyst 3.0g, 443K, 20h, Solvent (2-butanol) 20ml, stirrer speed 2000rpm
 Cu/ZnO, Cu/Zn in molar ratio = 1, Synthesis Gas CO/CO₂/H₂/Ar=32.6/5.2/59.2/3.0

分子数減少の反応であり、高圧で有利

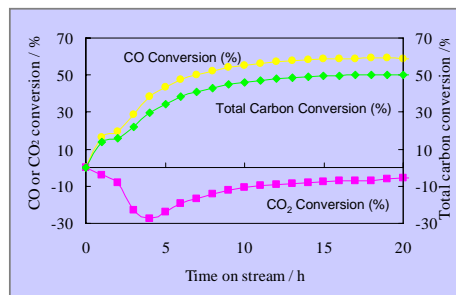
流通式反応における反応温度の影響



Catalyst 3.0g, 5.0MPa, 20h, Solvent (2-butanol) 20ml, stirrer speed 2000rpm
 Cu/ZnO, Cu/Zn in molar ratio = 1, Synthesis Gas CO/CO₂/H₂/Ar=32.6/5.2/59.2/3.0

高温領域: 平衡制限 低温領域: 速度制限

流通式反応の経時変化



443K, 5.0MPa, Catalyst 3.0g, Solvent (2-butanol) 20ml, 1260rpm,
 Cu/ZnO, Cu/Zn in molar ratio = 1,
 Synthesis gas CO/CO₂/H₂/Ar = 32.6/5.2/59.2/3.0

結論

・今回の研究により、低温メタノール合成に対する非常に活性の高い銅/酸化亜鉛触媒を開発した。

・今回の研究では触媒 3.0g、圧力 5.0MPa、温度 463Kの反応条件下で炭素転化率が60.6%、CO転化率が71.3%と高い活性を示した。この結果は高温、高圧で行うICI工業プロセス20%前後の転化率よりはるかに優れている。



・この新規低温メタノール合成法をフルプラントに適用した場合、ICI工業プロセスと比較して、製造コストを半減させることができる。

終わりに

天然ガス、石炭、バイオマス、重油、ゴミなどからガス化を
経由し、クリーンな石油代替エネルギーを低コストで作れる。

現代文明の根幹であるエネルギー、環境問題へのインパクト
は極めて大きい。

世界範囲での原料、市場、技術の競争は避けられない。

スポンサーおよびパートナー

石油公団 (JOGMEC)、新エネルギー・産業開発機構
(NEDO)、日本学術振興会 (JSPS)、トヨタ、新日鉄、石川島播
磨重工、JFE、大阪ガス、新日本石油、東燃、三井造船、石
油資源開発