

炭酸ガスからのメタノール合成 プロセスの開発

Development of Methanol Synthesis Process from Carbon Dioxide

技術本部 今井哲也^{*1}

機械事業本部 黒田健之助^{*2}

関西電力株式会社 平野正樹^{*3} 赤野徹^{*4}

炭酸ガスの接触水素化によりメタノールを合成する反応は、炭酸ガスを化学的に有用化合物に変換して固定する方法の中で最も有望である。本研究では、CuO-ZnO-Al₂O₃ 触媒の組成が活性、耐久性及び物性に与える影響について検討を行い、耐久性に優れた触媒を開発するとともに、ベンチプラントによる実証試験を行った。ベンチプラントでは、未反応ガスを反応器にリサイクルする運転を行い、圧力、温度、リサイクル比を高くすることによりメタノール合成率を高くすることができ、圧力 8 MPa、温度 512 K、リサイクル比 4 の条件で、供給した炭酸ガスの 90% 以上をメタノールに転換できること、さらに約 1 000 h 安定した性能を保持することを明らかにした。

Methanol synthesis by the catalytic hydrogenation of carbon dioxide is one of the most promising processes for the conversion of carbon dioxide into valuable chemicals. The activity and durability of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis were investigated. It was found that catalyst containing 5 wt% Al₂O₃ showed better durability than catalyst containing 8 wt% Al₂O₃. It is thought that the higher durability was due to the better dispersion and the sintering suppression of active sites. Test results obtained from the bench-scale test plant showed that the conversion of carbon dioxide to methanol was over 90% at a pressure of 8 MPa, a temperature of 512 K and a recycling ratio of 4 by recycling unconverted reactant.

1. ま え が き

大気中の炭酸ガス濃度の増加などによる地球温暖化の問題から、排ガス中の炭酸ガスの回収、固定化技術の開発が重要となりつつあり、炭酸ガスを化学的に有用化合物に変換して固定する種々の方法が提案されている⁽¹⁾。既に実用化されている、水素、一酸化炭素を主成分とする合成ガスからのメタノール合成技術が応用できること、また、製品の需要が大きく、取扱いが容易であるという観点から、炭酸ガスの化学的固定化技術の中で、炭酸ガスの接触水素化によるメタノール合成反応が最も有望である⁽²⁾。さらに、メタノールはフューエルリサイクルの媒体としても注目されており、触媒を用いることにより、メタノールは水素などに転換することが可能である。

炭酸ガスが地球温暖化の原因の一つとして注目され始めた 1980 年代の後半から、炭酸ガスと水素からメタノールを合成する触媒の開発が盛んに行われ、これまでの研究で、高い活性を有する数種類の触媒が報告されているが、実用上最も重要な触媒の耐久性についてはほとんど報告されておらず、また実用プロセスを想定した研究の報告はほとんど見られない^{(3)~(6)}。

関西電力(株)と三菱重工業(株)は、炭酸ガスと水素からメタノールを合成する触媒として、CuO-ZnO-Al₂O₃ 触媒を対象に、触媒組成の影響などについて種々検討を行い、活性、選択性及び耐久性に優れた触媒を開発した⁽⁷⁾。

本報では、CuO-ZnO-Al₂O₃ 触媒の Al₂O₃ 含有量が耐久性、物性に与える影響及びベンチプラントによる実証試験の結果について報告する。

2. メタノール合成触媒の開発

2.1 触媒調製及び性能評価

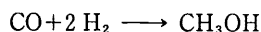
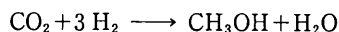
炭酸ナトリウム水溶液に硝酸アルミニウムと硝酸亜鉛の混合水溶液、硝酸銅水溶液を添加して沈殿を形成させ、水洗後、383 K で 24 h 乾燥、573 K で 5 h 焼成し CuO-ZnO-Al₂O₃ 触媒 (CuO/ZnO のモル比: 約 2)、M-1 (Al₂O₃ 含有量: 約 8 wt%) 及び M-2 (Al₂O₃ 含有量: 約 5 wt%) を調製した。

メタノール合成実験は流通式マイクロリアクタを用いて、粒径 0.6~1 mm に整粒した触媒 1.5 ml を反応管に充てんして行った。水素還元後、反応系を原料ガスで置換し反応圧力まで昇圧した後、原料ガスを所定量流しながら所定の反応温度まで昇温した。所定時間試験後、反応管の出口ガス流量、生成液流量を測定するとともに、ガスクロマトグラフで組成分析を行い、炭酸ガス、一酸化炭素の転化率及び式(1)で定義されるメタノール合成率を算出した。

メタノール合成率 (%) =

$$\frac{\text{反応管出口メタノール流量 (mol} \cdot \text{h}^{-1})}{\text{反応管入口 CO}_2 \text{ 流量} + \text{CO 流量 (mol} \cdot \text{h}^{-1})} \times 100 \quad (1)$$

なお、メタノールの合成反応式は次のとおりである。



なお、原料ガス組成としては実用プロセスを想定して、リサイクルガス組成の一例である H₂:CO₂:CO = 77:17:6 mol% を使用し、反応圧力 4 MPa、反応温度 483~523 K、ガス空間速度 (ガス流量/触媒容量で、以下 GHSV と称す) 6 000 h⁻¹ の条件で実験を行った。

*1 広島研究所物質工学研究室主務 工博

*3 総合技術研究所主任研究員

*2 化学プラント技術センターエンジニアリング部主管

*4 総合技術研究所主席研究員

CuO-ZnO-Al₂O₃ 触媒の活性点は、Cu⁰又はCu⁺及びZnOと推定されている⁽⁴⁾。活性点の状態及び量を評価するため、X線回折による結晶性物質の同定、TEM（透過型電子顕微鏡）による活性点の観察及びCOパルス吸着法によるCu⁺量の測定を行った⁽⁷⁾。

2.2 触媒の性能比較

試作した触媒 M-1、M-2 及び市販のメタノール合成触媒 P-1、市販のCOシフト触媒 P-2を対象に、反応温度 483~523 K でメタノール合成の性能評価を行った結果を図1に示した。試作した触媒 M-1、M-2 は、メタノール合成活性が高く、市販のメタノール合成触媒 P-1、市販のCOシフト触媒 P-2の順にメタノール合成活性が低くなった。触媒 M-1、M-2 については、温度 523 K で平衡メタノール合成率 25% に近い性能を示しており、高いメタノール合成活性を有することが明らかになった。

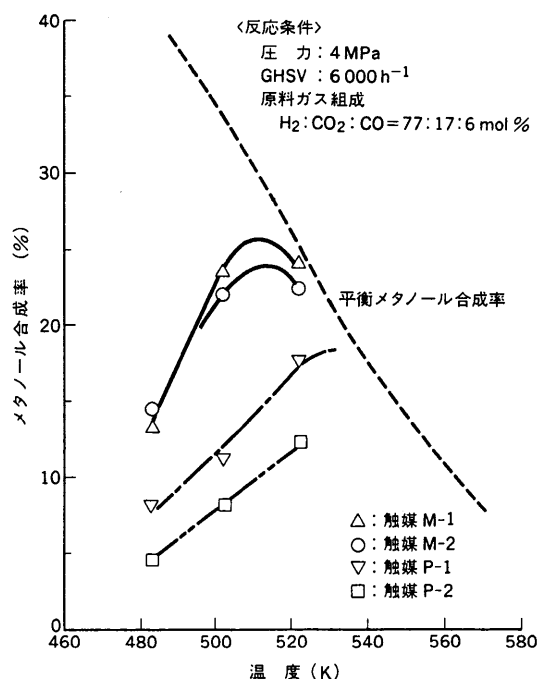


図1 メタノール合成触媒の性能比較 試作触媒 M-1、M-2 は、市販のメタノール合成触媒 P-1、市販のCOシフト触媒より高いメタノール合成活性を有する。
Comparison of methanol synthesis activities over various CuO-ZnO-Al₂O₃ catalysts

2.3 触媒の耐久性評価

Al₂O₃ 含有量の異なる CuO-ZnO-Al₂O₃ 触媒 M-1 と M-2 を対象に、反応温度 503 K で寿命試験を行った結果を図2に示した。反応初期のメタノール合成活性は、同程度であるが、メタノール合成率が10%にまで低下する時間は、Al₂O₃ 含有量約8 wt%の触媒 M-1 の場合約500 hであるのに対し、Al₂O₃ 含有量約5 wt%の触媒 M-2 の場合約3000 hで、耐久性に優れていることが明らかになった。

上記寿命試験後の触媒 M-1 と M-2 を対象に X 線回折測定を行った結果を図3に示した。経時的活性低下が大きい触媒 M-1 の場合 Cu と ZnO のピークが大きく、Sherrer の式で求めた ZnO の結晶子径は 11.5 nm と結晶成長しているのに対し、耐久性に優れた触媒 M-2 の場合、ZnO の結晶子径は 7.3 nm とあまり結晶成長していない。

水素還元後及び寿命試験後の触媒を TEM で観察した結果、触媒 M-2 の場合、水素還元後及び寿命試験後も 10 nm 以下の超微

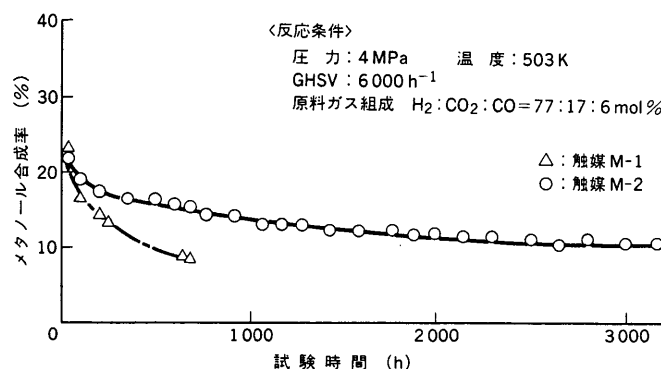


図2 メタノール合成触媒の寿命試験結果 Al₂O₃ 含有量約5wt%の触媒 M-2 は、Al₂O₃ 含有量8wt%の触媒 M-1 より耐久性に優れている。
Results of durability test

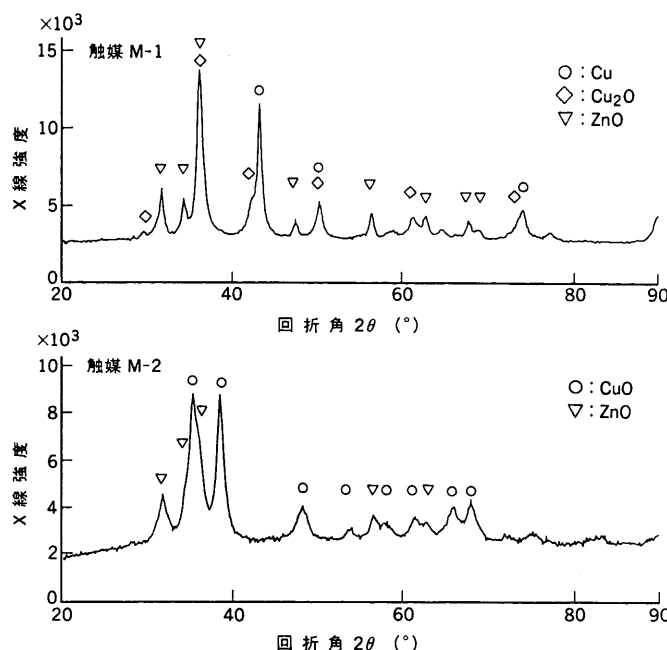


図3 寿命試験後の X 線回折パターン 経時的活性低下の大きい触媒 M-1 では、結晶成長した Cu と ZnO が検出されるのに対し、耐久性に優れた触媒 M-2 では、結晶成長していない CuO と ZnO が検出された。
X-ray diffraction patterns of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalysts after durability test

粒子であるのに対し、触媒 M-1 の場合、水素還元後は、10 nm 以下の超微粒子であるが、寿命試験後は、Cu 及び ZnO が 10 nm 以上に粒子成長していることが分かった。また、水素還元後の触媒の Cu⁺ 量は、触媒 M-1 では、44 μmol·g⁻¹、触媒 M-2 では 61 μmol·g⁻¹ という結果が得られており、触媒 M-1 は、Cu⁺ 量が少ない。

以上示したように、Al₂O₃ 含有量約8 wt%の触媒 M-1 は、触媒活性点である Cu 及び Cu⁺ の分散が悪く、Cu と ZnO の結晶成長が促進されやすいため、経時的活性低下が大きく、一方、Al₂O₃ 含有量約5 wt%の触媒 M-2 は、触媒活性点の分散が良く、結晶成長が起り難いため経時的活性低下が小さいものと推定される。したがって、ベンチプラント試験には、Al₂O₃ 含有量約5 wt%の触媒を使用した。

3. ベンチプラント試験

3.1 試験装置及び方法

未反応ガスを反応器へリサイクルすることが可能な実用プロセ

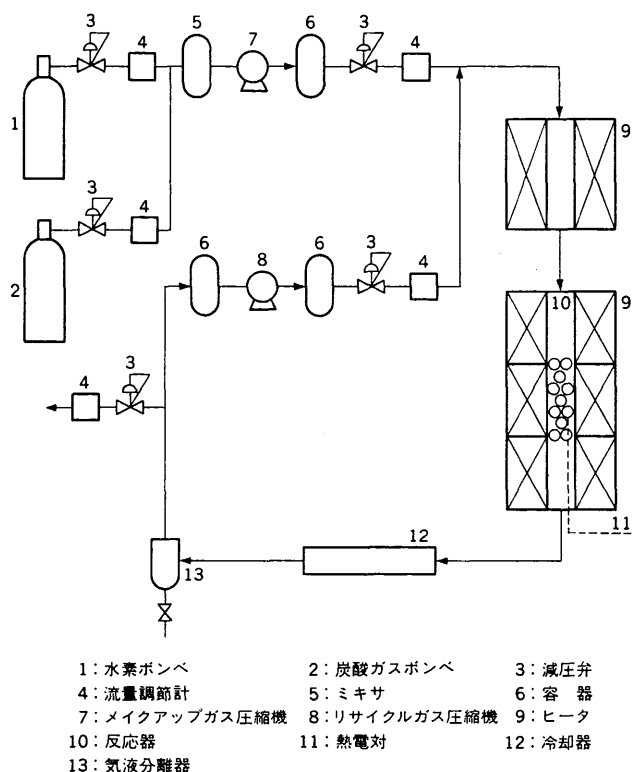


図4 ベンチプラントのフローシート CO_2 処理量 $0.6 \text{ m}^3/\text{d}$, メタノール製造量 0.8 kg/d 規模のベンチプラント.
Schematic diagram of bench plant

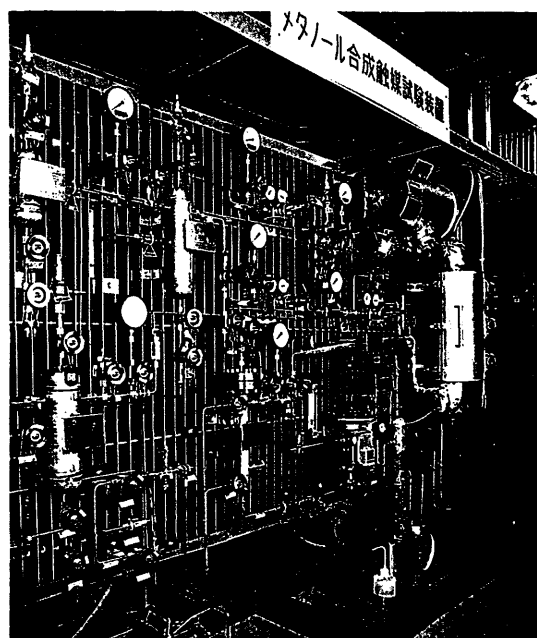


図5 ベンチプラントの外観写真 関西電力(株)南港発電所 CO_2 リサイクル研究施設に設置したベンチプラント.
General view of bench plant

スを模擬したベンチプラントを関西電力(株)南港発電所 CO_2 リサイクル研究施設に設置した。ベンチプラントのフローシートを図4に、また外観写真を図5に示す。2章の活性試験で選定した触媒を円筒状 ($\phi 3 \times H 3 \text{ mm}$) に成形したもの 100 ml を反応器に充てんし、2章と同様の方法で触媒の還元及びメタノール合成実験を行った。

水素と炭酸ガスは3:1の化学量論比で供給し、ミキサで混合した後、メイクアップガス圧縮機で所定の圧力に昇圧した(以下、

メイクアップガスと称す)。メイクアップガスは、そのまま又はリサイクルガスと混合し予熱した後、反応器に供給した。反応器を出たガスは冷却後、メタノール分離器で未凝縮ガスと生成メタノール水溶液に分離した。未凝縮ガスは一部をパージガスとして排出し、残部をリサイクルガスとしてリサイクルガス圧縮機で所定の圧力まで昇圧し、メイクアップガスと混合して反応器に供給した。

メタノール合成実験は、未反応ガスをリサイクル使用する運転方式での反応特性及び耐久性を把握することを目的としたリサイクル試験と、未反応ガスをリサイクルしないワンパス試験の二種類について実施したが、本報では、リサイクル試験の結果について述べる。

3.2 ベンチプラントによるリサイクル試験結果

リサイクル試験では、メイクアップガス流量 $0.1 \text{ m}^3/\text{N} \cdot \text{h}^{-1}$ 、リサイクル比4の条件で反応圧力8~10 MPa、反応温度503~515 Kの範囲で変化させた試験及び触媒の耐久性試験を行った。なお、リサイクル比はリサイクルガス流量 ($\text{m}^3/\text{N} \cdot \text{h}^{-1}$)/メイクアップガス流量 ($\text{m}^3/\text{N} \cdot \text{h}^{-1}$) で表記される。

(1) メタノール合成活性の経時変化

メタノール合成率が高い反応条件下では、触媒の活性低下を厳密に評価することが難しいので、メタノール合成率が80%以下になる反応圧力8 MPa、反応温度503 Kの条件でメタノール合成反応実験を試験時間100~200 h間隔で実施した。その結果、図6に示すように、約500 hまではメタノール合成活性の低下がわずかに見られたが、それ以降1030 hまで安定したメタノール合成活性を保持した。したがって、反応条件の影響については、積算試験時間800 h以降における試験結果についてまとめた。

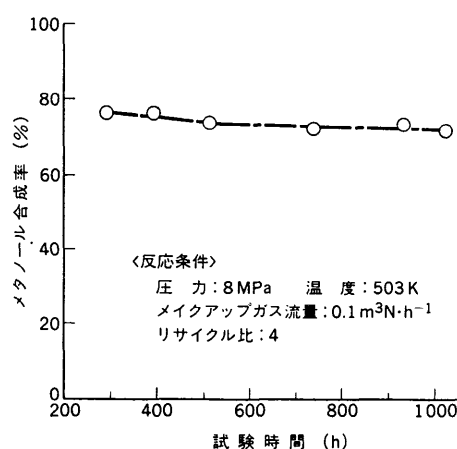


図6 メタノール合成触媒の寿命試験結果
開発触媒は、実機を想定したリサイクル運転方式でもメタノール合成活性が安定している。
Results of durability test

(2) 反応圧力の影響

反応温度503 K又は512 Kの条件で、反応圧力を変えた場合の試験結果を図7(a)に示した。反応温度503 Kの場合、反応圧力を10 MPaにすることによりメタノール合成率を90%以上に、また反応温度512 Kの場合、反応圧力を9 MPaにすることによりメタノール合成率を95%以上にできた。

(3) 反応温度の影響

反応圧力8 MPaの条件で、反応温度を変えた場合の試験結

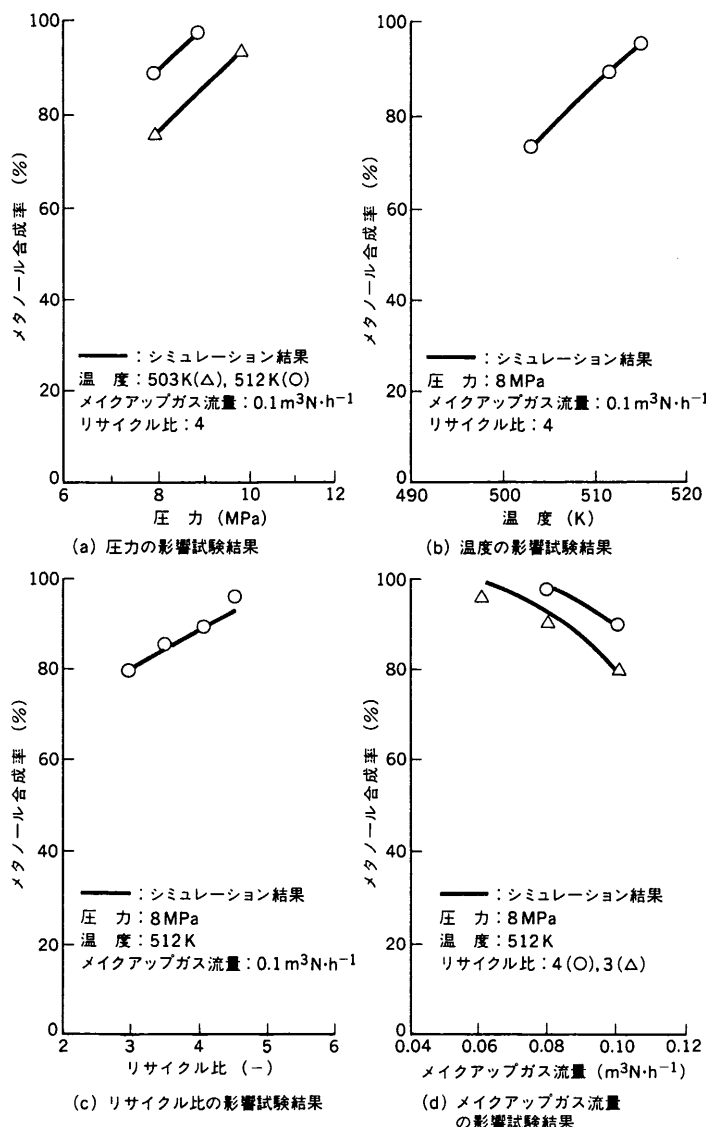


図7 反応条件の影響試験結果 ベンチプラントを用いて、リサイクル運転方式で、圧力、温度、リサイクル比、メイクアップガス流量を変化させたときの試験結果。
Effect of reaction conditions on methanol yield

果を図7(b)に示した。反応温度を高くすることによりメタノール合成率を高くでき、圧力8 MPaでメタノール合成率を90%以上にするためには、反応温度を512 K以上にする必要がある。

(4) リサイクル比の影響

反応圧力8 MPa、反応温度512 K、メイクアップガス流量0.1 m³N·h⁻¹の条件で、リサイクル比を変化させた場合の試験結果を図7(c)に示した。リサイクル比を高くすることによりメタノール合成率を高くすることが可能であり、本反応条件下でメタノール合成率を90%以上にするためには、リサイクル比を4以上に必要がある。

(5) メイクアップガス流量の影響

反応圧力8 MPa、反応温度512 K、リサイクル比3又は4の条件で、メイクアップガス流量を変化させた場合の試験結果を図7(d)に示した。メイクアップガス流量を大きくするとメタノール合成率は低下するが、本反応条件下でメタノール合成率を90%以上にするためには、リサイクル比4の場合、メイクアップガス流量を0.1 m³N·h⁻¹以下に、またリサイクル

比3の場合、メイクアップガス流量を0.08 m³N·h⁻¹以下にする必要がある。

(6) シミュレーション解析

既に提案されている反応速度式⁽⁸⁾に基づいて、触媒層内の反応速度計算を行い、反応器出口ガスを気液平衡計算で生成メタノール水溶液と未凝縮ガスに分離し、未凝縮ガスとメイクアップガスの混合ガスを反応器入口ガスとして繰返し収束計算を行った。計算結果を図7に実線で示した。シミュレーション計算結果は、実験結果とほぼ一致しており、実用プロセスで想定されるリサイクル運転条件下でも、シミュレーションが可能であることが明らかになった。

3.3 炭酸ガスと水素からのメタノール合成プロセス

炭酸ガスと水素からメタノールを合成するプロセスの経済性については、新エネルギー産業技術総合開発機構の調査報告書などでまとめられている⁽⁹⁾。この報告書では、海外の安価な水力発電の電力を用いて電気分解で製造した水素と、国内で排ガスから回収し液化して輸送した炭酸ガスを原料としてメタノールを製造し、国内に輸送して発電などにリサイクル利用するシステムについて検討が行われている。水力発電100万kWの規模で電気分解により 2×10^9 m³N·y⁻¹の水素を製造し、2610 t·d⁻¹のメタノールを製造する場合を想定して計算が行われており、輸送距離5000 km、発電単価2円/(kW·h)の場合、メタノール製造コストは約74円·kg⁻¹と試算されている。この試算では、メタノール合成率95%と設定されており、本研究によりこの設定が実現可能な数字であることが確認された。

4. む す び

炭酸ガスの接触水素化によりメタノールを合成する反応及び触媒について検討を行い、CuO-ZnO-Al₂O₃触媒において、Al₂O₃含有量により耐久性が異なること、また、耐久性に優れた触媒は、触媒活性点であるCu又はZnOなどの粒子成長があまり起こっていないことが明らかになった。さらに、開発触媒を用いて、未反応ガスを反応器にリサイクルする運転を行い、圧力8 MPa、温度512 K、リサイクル比4の条件にすることにより、供給した炭酸ガスの90%以上をメタノールに転換することができることが分かった。

以上、本研究により炭酸ガスをメタノールに固定化する技術については、一応の見通しが得られた。今後は、さらに長期耐久性の確認を行い実用プロセスに上げたいと願っている。

参 考 文 献

- (1) 荒川裕則, 触媒 Vol.31 No.8 (1989) p.558
- (2) 熊沢英博, ケミカルエンジニアリング Vol.38 No.2 (1993) p.22
- (3) 荒川裕則, 触媒 Vol.35 No.2 (1993) p.96
- (4) 斎藤昌弘, 触媒 Vol.35 No.8 (1993) p.485
- (5) 藤谷忠博, 触媒 Vol.35 No.2 (1993) p.92
- (6) 乾 智行, ケミカルエンジニアリング Vol.38 No.2 (1993) p.61
- (7) 今井哲也ほか, 化学工学論文集 Vol.21 No.3 (1995) p.444
- (8) Takagawa, M. et al., Journal of Catalysis Vol.107 (1987) p.161
- (9) 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 石油代替エネルギー等の輸送技術に関する調査 平成2年度調査報告書, NEDO-P-9006 (1991) p.99