

Industrial Catalyst News

触媒学会工業触媒研究会

CO₂水素化によるメタノール合成（その2）

前回のレポート(No. 117)から2年が経過した。この間の触媒研究の進歩について概観したい。高圧でのCO₂水素化反応では、メタノール合成反応(CO₂+3H₂→CH₃OH+H₂O)と同時に、逆シフト反応(CO₂+H₂→CO+H₂O)経由のCO生成が進行する。現状では、メタノール製造コストの約50%をH₂の製造コストが占めていることから[1]、H₂製造の低コスト化が必須である。加えて、H₂を高効率でメタノールに転換する技術が求められている。

1. 近年検討された触媒研究の動向

オランダとスペインのグループが、「2008-2016年に報告されたCO₂水素化によるメタノール合成触媒」に関する論文をまとめている[2]。依然としてCu系触媒の報告は多く(全体の79%)、その中でもCu-ZnO系触媒に関するものが最多(60%)であった。次に多いのがCu-ZrO₂系触媒に関するものであった(25%)。Cu系触媒以外では、Pd系触媒(11%)や合金系(10%)が研究されているようである。

2. 高CO₂転化率を目指した触媒設計

本反応に特化した触媒としてIn₂O₃/ZrO₂[3]やCu/ZrO₂/SiO₂[4]などが報告されている。しかし、これらの触媒にもCO₂転化率が低い(10%以下)といった課題がある。

中国のグループは、Cu/ZrO₂触媒にZnOを

少量添加することによって、CO₂転化率が10%を超える条件でも、約90%のメタノール選択率を得ることに成功している。実験室レベルの実験(300°C、2.0 MPa、GHSV=24,000 mL g⁻¹ h⁻¹)で、この触媒のメタノール空時収量が248 g kg_{cat}⁻¹ h⁻¹であった。少量のSO₂やH₂S(50 ppm)が共存する条件においても、活性を維持した[5]。

RITEが過去に行ったベンチプラントでの実験(メタノール合成能力が50kg/日)では、Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃/SiO₂のメタノール空時収量は約600 g kg_{cat}⁻¹ h⁻¹であった[6]。反応条件を考慮すると、中国のグループが開発した触媒の活性の高さがうかがえる。

別の中国のグループは、In₂O₃とHZSM-5を物理混合した触媒を用いることで、メタノール合成反応(In₂O₃)とMTO反応(HZSM-5)を一段で行っている。CO₂転化率が13%のときに、C⁵⁺の選択率は79%となった[7]。

[1] Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future, Springer (2014).

[2] Chem. Rev. 117 (2017) 9804.

[3] ACIE 55 (2016) 6261.

[4] ACS Catal. 6 (2016) 7040.

[5] Sci. Adv. 3 (2017) e1701290.

[6] Appl. Organomet. Chem. 14 (2000) 763.

[7] Nat. Chem. 9 (2017) 1019.

文責 (成蹊大学) 多田昌平・里川重夫