

スラリー床反応器における LPG 直接合成触媒

(北九州市立大) ○^{とも}友延^{てっ}徹平^{べい}・^り黎^{しや}曉^{おほん}紅

◆研究の背景と目的

近年、石油の枯渇や化石資源の利用による環境問題が大きく取り上げられている中で、合成ガスから様々な製品を製造する技術が注目を集めている(図1)。一酸化炭素(CO)と水素(H₂)の混合ガスである合成ガスは、天然ガスや石炭、バイオマス等の様々な炭素資源から得ることができるため供給バランスが良く、また製造過程に置いて硫黄分等は除去されているため、非常にクリーンなガスである。

合成ガスから製造されるLPG(液化石油ガス)は石油に比べ燃やしてもCO₂発生量が小さく、取り扱いも容易であり、インフラも整備されているため普及が容易である。また世界的にLPGの需要は増加しており、現在は主に石油、天然ガスを原料として製造されていることから、石油以外の原料からバランス良くLPGを製造することが求められている。この研究ではその中でも天然ガスから得られた合成ガスから直接的にLPGを製造するプロセスの研究を行っている。

合成ガスからLPGを製造するには触媒が必要であり、また、その反応は発熱反応であるためスラリー床反応器を用いている。この反応器の中は溶媒と触媒の混合物となっており、熱の除去と温度制御に有利である。

これまでの成果として、Cu/Zn触媒とPdを担持したゼオライトβ(SiO₂/Al₂O₃=350)とを混合したハイブリッド

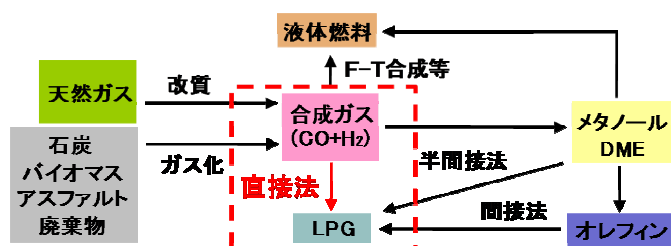


図1. 合成ガスから各製品へのプロセス

触媒を用いて、安定してLPGを合成することに成功した。しかし、Pdは貴金属であり、非常に高価であるため、より安価な金属を用いた触媒が求められるため、本研究では、Pdの代わりにCuがゼオライトに担持されたときの触媒性能に与える影響を調べた。

◆研究の成果

Cu/Zn触媒とCuを担持したゼオライトβ(SiO₂/Al₂O₃=350)とを混合したハイブリッド触媒を調製し、反応実験を行った。触媒上のイメージを図2に、反応結果を図3に示す。この反応はまず合成ガスからメタノールが生成する反応から開始されるので、メタノールが速やかに反応しなければ反応が止まってしまう。しかし、この触媒では2つの触媒を混合し、圧縮して成型することで触媒同士の距離が近くなり、反応がスムーズに行われた。また、反応の途中で副生する水はゼオライトを失活させる原因となるが、Cu/Zn触媒とゼオライトに担持したCuが水をCO₂へとシフトする機能を持つため、失活を防いでいる。ゼオライト上には以前はPdを担持していたが、今回はCuを担持したことで、特にその効果が見られている。反応結果のグラフを見ると、CO転化率は60%を超え、LPG選択率は70%、ガソリン成分は20%を示している。これらの値は11時間反応させても安定しており、この触媒が安定してLPGを合成できることを示している。また、この結果はPdを使用していたときの値とほぼ一致しており、Pdよりも安価な金属であるCuで代替できることが示された。

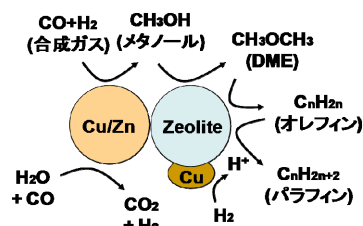


図2. 触媒上の反応イメージ

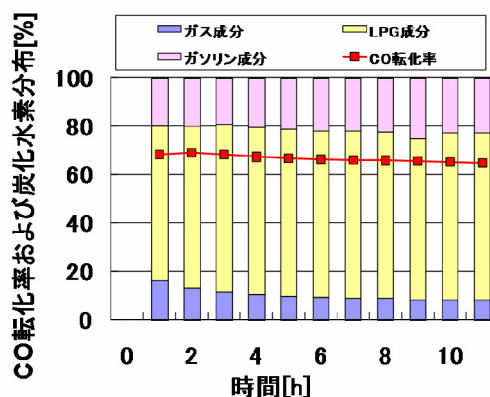


図3. ハイブリッド触媒での反応結果