

「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」
平成20年度採択研究代表者

富重 圭一

筑波大学大学院数理物質科学研究科・准教授

触媒技術を活用する木質系バイオマス間接液化

§ 1. 研究実施の概要

本研究は、木質系バイオマスを合成ガス(一酸化炭素と水素の混合ガス)経由でガソリン等の液体燃料やメタノールなどの化学品を製造するプロセスの高効率化・コンパクト化に寄与する高性能な触媒を開発することを目的としている。具体的には、バイオマスの熱分解(773 K 程度)により得られるタールを水蒸気改質反応により高速・高効率で合成ガスへと変換する触媒の開発については、Ni 触媒への最適量の Fe 添加が活性向上や炭素析出耐性において有効であることを見出した。構造解析から Fe は Ni と合金を形成し、特に Fe の表面偏析が観察された。これらを踏まえて合金表面上で Ni サイトはタールを活性化し、Fe サイトは H_2O 分子を活性化し、酸化物イオンを Ni へと供給する役割を持つことが示唆された。組成の均一化が図れれば、さらなる高機能化が期待できる。タールと同時に副生するバイオチャーのガス化については、流動層反応器中、触媒と放電を併用することでガス化が促進されることを見出した。触媒探索と放電条件の最適化により、ガス化効率の飛躍的向上も期待できる。得られた合成ガスの組成を調整する水性ガスシフトについては、新規鉄系触媒の Pd 及び K 修飾が有効であることを見出し、特に Pd と K が 1:2 の原子比率で存在する場合に飛躍的に高い活性を示すことを見いだした。これらの知見を生かし SPring-8 での触媒構造解析を進め、さらなる高性能触媒開発を目指す。バイオシingas変換については、FT 触媒-ゼオライトシェルからなるカプセル型触媒のゼオライトシェルにスパッタリング法などによって金属を担持することで性能が向上することを見出した。従来のコバルト触媒コアであるカプセル触媒と異なり、鉄系 FT 触媒をコアとするカプセル型触媒を開発し、触媒の強度向上とメタンの生成抑制に成功した。カプセル型触媒の概念を合成ガス転換分野に広く応用し、高級アルコール合成を目指すホルミル化反応において、新規カプセル型触媒の高い選択性を見出した。更に低温低圧メタノール合成については、均一系触媒及び合金触媒の有効性を見出している。さらに、開発触媒の工業的製造法についての検討を行い、また、開発触媒に基づくプロセス評価を開始した。これらを今後とも引き続いて行う予定である。

§ 2. 研究実施体制

(1) 富重グループ

① 研究分担グループ長: 富重圭一 (筑波大学、准教授)

② 研究項目

- ・タール水蒸気改質触媒の開発

(2) 関根グループ

① 研究分担グループ長: 関根 泰 (早稲田大学、准教授)

② 研究項目

- ・バイオチャーガス化及び水性ガスシフト触媒の開発

(3) 椿グループ

① 研究分担グループ長: 椿 範立 (富山大学、教授)

② 研究項目

- ・バイオシingas変換触媒の開発

(4) 三島グループ

① 研究分担グループ長: 三島 雄二 (ズードケミー触媒株式会社、所長)

② 研究項目

- ・開発触媒の工業的触媒調製法とコスト評価

(5) 芝池グループ

① 研究分担グループ長: 芝池 秀治 (新日鉄エンジニアリング株式会社、所長)

② 研究項目

- ・プロセス設計及び CO₂ 排出削減効果

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

タールの水蒸気改質触媒については、Ni-Fe 系触媒の開発を行った。特に Fe の添加量を検討したところ、モル比 Fe/Ni が 0.5 において最適となり、大きな Fe の促進効果が観測された(図1)。ここでは、Ni 単独触媒と比較して水素吸着量から見積もった表面原子数が減少していること、また、Fe 単独触媒での活性は極めて低いことから、Ni-Fe のシナジー効果で触媒活性が上がっていると

考えることができる。XRD、TEM 等の構造解析から、Ni と Fe は合金を形成していることが確認され、特に EXAFS から、Fe は主として表面近傍に合金として存在することが示唆され、図2のような微粒子構造モデルを提案した。特に、表面では、Ni と Fe が効率よく隣接し、酸素親和性が Fe の方が大きいことに基づいて考えると、Ni 上でのタール分解により生成した炭素は Fe から供給される酸素によりガス化されるという機構が考えられる。TEM を用いた粒子ごとの組成分析では、組成の不均一性もあるため、より均一な微粒子の構築の検討、また、他のベースメタルの添加も比較検討し、高機能化を目指す。

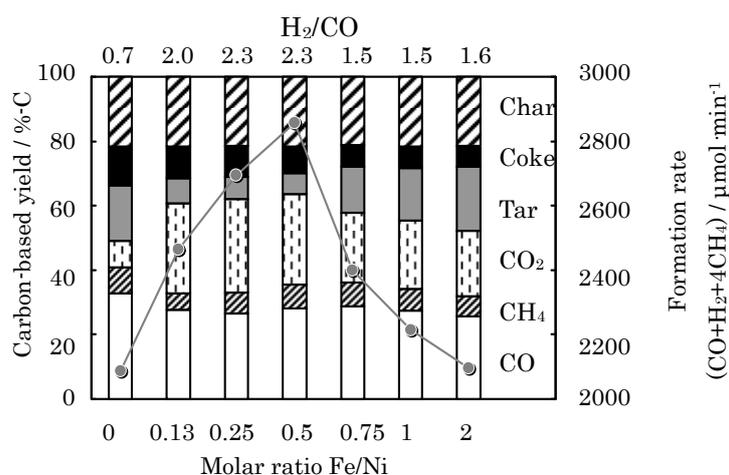


図1. Ni-Fe/Al₂O₃ 触媒を用いた杉の熱分解タールの水蒸気改質試験結果
 Conditions: biomass; 60 mg/min (H₂O 7.22 %, C 2358 μmol/min; H 3351 μmol/min; O 1454 μmol/min), N₂ flow rate; 60 ml/min, (added H₂O)/C=0.47 (steam flow rate 1110 μmol/min), reaction time; 15min, H₂ reduction 773 K, 30 min, catalyst weight; 0.75 g, Ni 12 wt%.

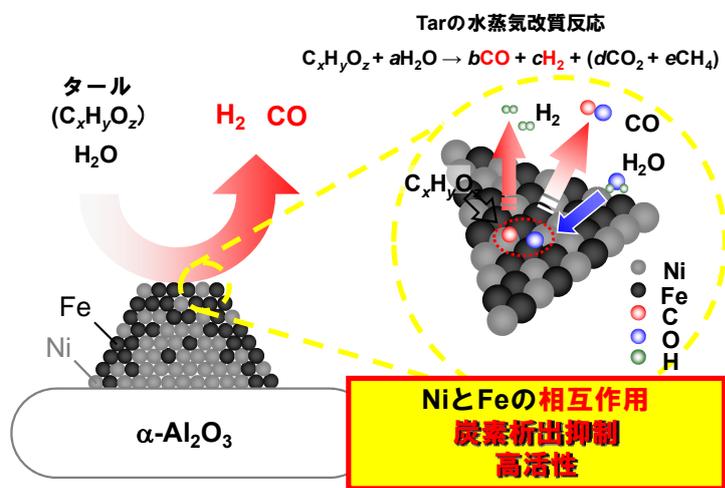


図2. Ni-Fe 触媒の微粒子及び表面構造モデルと高性能発現機構

水性ガスシフト触媒の開発については、鉄系酸化物を中心に各種触媒を調製して比較した。鉄酸化物を担体とした触媒において、Pd と K を修飾した触媒が高い活性を示し、Pd:K が原子比率で 1:2 となるときに最も高い活性を示した(図 3)。また、担体を変えた実験結果から、担体の格子酸素が併せて重要な役割を果たしており、Pd と K と格子酸素の相互作用が高い活性をもたらすことを見いだした。また、活性の高かった Pd と K を担持した触媒は、TEM 観察の結果、Pd が非常に高分散に存在しており、また H₂ 昇温還元プロファイルにおいて、還元による触媒の重量減少が低温化していることがわかり、これらのことが低温で高い活性を有することと対応していると考えられる。

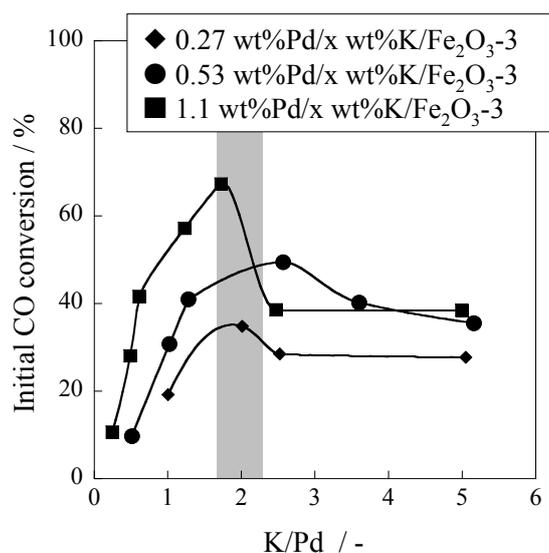


図3. Pd と K を Fe_2O_3 上に担持した触媒における Pd 量および K 量と初期 CO 転化率の相関, $\text{CO}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}/\text{N}_2 = 6 / 42 / 30 / 9 / 13$, $W/F = 9.32 \text{ g h mol}^{-1}$.

また、バイオチャーのガス化については、流動層反応器を用いた低温での酸化的ガス化を検討し、図 4 に示すようにセリウム系酸化物に Ni を修飾した触媒が 400°C という比較的低温で高い酸化性能を有することがわかった。この際に、気相酸素は寄与せず、固相の酸素のみが反応に重要な役割を果たしていること、また微弱な放電場を印加することでその放出が促進されることがわかった。

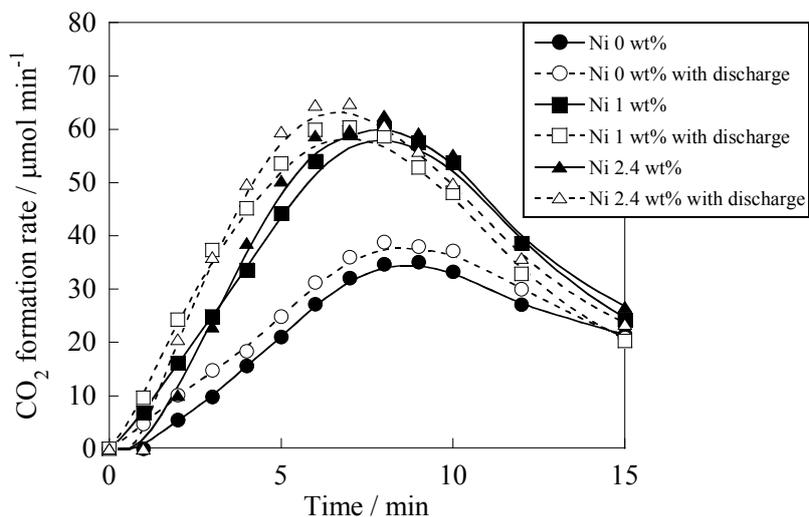


図4. Ni を CEO-1 セリア担体に担持した触媒における固体酸素による炭素酸化活性

バイオシニングスの転換について、カプセル型触媒のコア触媒と膜触媒はそれぞれの最適反応温度がある。コアである Co, Ru 触媒の FT 最適温度は 240°C 前後であるのに対して、イソパラフィン生

成用ゼオライト触媒膜の最適温度は 300℃前後である。妥協策として、260℃あたりで反応温度を設定して反応したが、FT 触媒にとって温度が高すぎ、メタンの過剰生成(>20%)が避けられなかった。このミスマッチを解消するために、鉄コア触媒を検討した。最適温度が 300℃前後である Fe 触媒をコアとすると、メタンの生成が大幅に減少し(5%-15%)、中級炭化水素の収率が増えた。更にゼオライト酸触媒の力が発揮でき、イソパラフィンの収率も急増した(図5)。

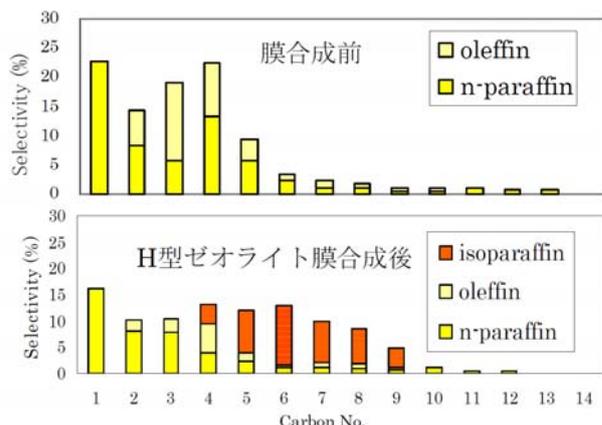
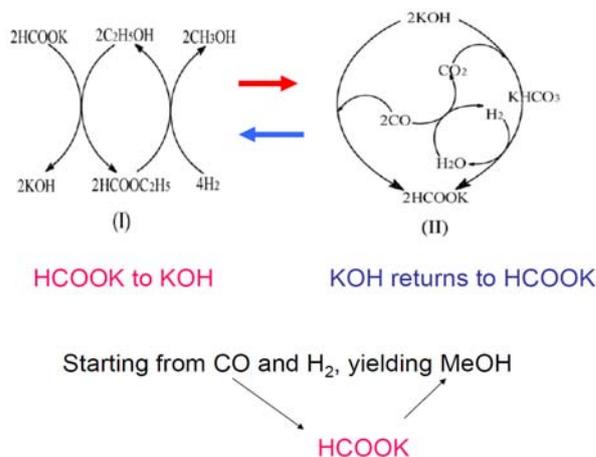


図5 鉄系カプセル型触媒FT反応による生成物分布(転化率 99%)

300℃(573K), 10bar, W/F=10g.h/mol,
H₂/CO=1, W(core base)=0.5g

炭酸ガスを含む合成ガスの新規低温メタノールへの一括転換について(図6)、固体触媒(Cu/MgO)とギ酸カリウムを併用して、低温メタノール合成を行い、シナジー効果

について調べた。固体触媒(Cu/MgO)、ギ酸カリウムそれぞれ単独使用では、総炭素転化率は16%程度で低かった。固体触媒(Cu/MgO)とギ酸カリウムを併用したところ、シナジー効果が発現し、総炭素転化率は最高で 90%まで増加した。



新規低温メタノール合成
固体触媒とギ酸塩(均一触媒)のシナジー効果

固体触媒(銅系触媒), 2g / HCOOK, 2g

Standard reaction conditions

Reactant gas: CO / H₂ / CO₂ / Ar = 31.3 / 63.7 / 2.0 / 3.0
Catalyst: Cu/MgO, 2g / HCOOK, 2g
Solvent: ethanol 40 ml
Temp.: 423 K
Pressure: 3.0 MPa
W/F: 75 g.h/mol
Semi-batch flow reactor

図6 新規低温メタノール合成触媒の開発
(連続運転 24 時間失活なし、メタノール収率 90%)

三島グループでは、椿グループで開発したカプセル触媒の工業的製法について検討した。同触媒を実験室規模で調製する場合、コバルト担持シリカ触媒の外側にゼオライト殻を形成するためオートクレーブを使用して長時間の熟成が必要である。工業規模で同調製法を実施した場合、高コストが予測される。そこで、低コストで製造できる手法としてコバルト担持シリカ触媒への HMF190 の添着を実施した。今後椿グループにて添着法によるカプセル触媒の評価を実施予定である。芝池グループでは、実プラントをイメージし、バイオマス破砕機、熱分解キルン、ガス・タールとチャー

の分離サイクロン、触媒反応後のガスのクリーニング、バイオマスガスの水性ガスシフト反応、FT 合成反応に機器構成を定めた。文献データ、熱分解データをもとに、それぞれのプロセスにおける物質収支を計算する簡易モデルを作成している。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. Y. Zhang, Y. Liu, G. Yang, Y. Endo, N. Tsubaki, “The Solvent Effects during Preparation of Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts: Improvement of Reducibility, Dispersion of Supported Cobalt and Stability of Catalyst”, *Catalysis Today*, 142, 85-89 (2009). doi:10.1016/j.cattod.2009.01.014.
2. X. San, Y. Zhang, W. Shen, N. Tsubaki, “A New Synthesis Method of Ethanol from Dimethyl Ether with Synergic Effect between Zeolite Catalyst and Metallic Catalyst”, *Energy and Fuels*, 23, 2843-2844 (2009). doi: 10.1021/ef900080g.
3. J. Bao, Z. Sun, Y. Fu, G. Bian, Y. Zhang, N. Tsubaki, “Mixed Alcohol Synthesis from Syngas on K-Co-Mo/C Catalyst Prepared by a Sol-Gel Method”, *Topics in Catalysis*, 52, 789-794 (2009). doi: 10.1007/s11244-009-9200-x.
4. X. Li, J. He, M. Meng, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, “One-Step Synthesis of H-β Zeolite-Enwrapped Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch Catalyst with High Spatial Selectivity”, *Journal of Catalysis*, 265, 26-34 (2009). doi:10.1016/j.jcat.2009.04.009.
5. M. Thongkam, G. Yang, T. Vitidsant, N. Tsubaki, “Novel Three-Component Zeolite Capsule Catalyst for Direct Synthesis of Isoparaffin”, *Journal of Japan Petroleum Institute*, 52, 216-217 (2009). doi:10.1627/jpi.52.216.
6. B. Xu, R. Yang, F. Meng, P. Reubroycharoen, T. Vitidsant, Y. Zhang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, “A New Method of Low Temperature Methanol Synthesis”, *Catalysis Survey from Asia*, 13, 147-163 (2009). doi: 10.1007/s10563-009-9075-7.
7. Y. Sekine, A. Kazama, Y. Izutsu, M. Matsukata, E. Kikuchi, “Steam reforming of ethanol over cobalt catalyst modified with small amount of iron”, *Catalysis Letters*, 132, 329-334 (2009). doi:10.1007/s10562-009-0133-6.

8. P. Reubroycharoen, S. Teppood, T. Vitidsant, C. Chaiya and N. Tsubaki, "A Novel, Low Temperature Synthesis Method of Dimethyl Ether over Cu-Zn Catalyst Based on Self-Catalysis Effect of Methanol", *Topics in Catalysis*, 52, 1079-1084 (2009). doi:10.1007/s11244-009-9252-y.
9. H. Tanaka, R. Kaino, K. Okumura, T. Kizuka, K. Tomishige, "Catalytic performance and characterization of Rh-CeO₂/MgO catalysts for the catalytic partial oxidation of methane at short contact time", *Journal of Catalysis*, 268, 1-8 (2009). doi:10.1016/j.jcat.2009.08.008.
10. Y. Yoneyama, X. Sun, T. Wang, T. Zhao, T. Iwai, K. Ozaki, N. Tsubaki, "Direct Synthesis of Isoparaffin from Synthesis Gas under Supercritical Conditions", *Catalysis Today*, 149, 105-110, (2010). doi:10.1016/j.cattod.2009.03.021.
11. X. Li, Y. Zhang, M. Meng, G. Yang, X. San, M. Takahashi, N. Tsubaki, "Silicalite-1 Membrane Encapsulated Rh/Activated-Carbon Catalyst for Hydroformylation of 1-Hexene with High Selectivity to Normal Aldehyde", *J. Membrane Science*, 347, 220-227 (2010). doi:10.1016/j.memsci.2009.10.027.
12. R. Watanabe, Y. Sekine, M. Matsukata, E. Kikuchi, "Novel perovskite-type oxide catalysts for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene", *Catalysis Letters*, 131, 1-2 (2009). doi:10.1007/s10562-009-0028-6
13. H. Tanaka, R. Kaino, K. Okumura, T. Kizuka, Y. Nakagawa, K. Tomishige, "Comparative study of Rh/MgO modified with Fe, Co and Ni for the catalytic partial oxidation of methane at short contact time: 1. Characterization of catalysts", *Applied Catalysis A:General*, 378, 175-186 (2010). doi:10.1016/j.apcata.2010.02.017.
14. H. Tanaka, R. Kaino, Y. Nakagawa, K. Tomishige, "Comparative study of Rh/MgO modified with Fe, Co and Ni for the catalytic partial oxidation of methane at short contact time: 2 Catalytic performance and bed temperature profile", *Applied Catalysis A:General*, 378, 187-194 (2010). doi:10.1016/j.apcata.2010.02.018
15. R. Watanabe, Y. Sekine, H. Takamatsu, Y. Sakamoto, S. Aramaki, M. Matsukata, E. Kikuchi, "Pt and/or Pd supported/incorporated catalyst on perovskite-type oxide for water gas shift reaction", *Topics in Catalysis*, in press. doi:10.1007/s11244-010-9496-6

16. X. Li, Y. Zhang, F. Meng, X. San, G. Yang, M. Meng, M. Takahashi, N. Tsubaki, “Hydroformylation of 1-Hexene on Silicalite-1 Zeolite Membrane Coated Pd-Co/A.C. Catalyst”, Topics in Catalysis, in press. doi: 10.1007/s11244-010-9494-8
17. X. Sun, X. Zhang, Y. Zhang, N. Tsubaki, “Reversible promotional effect of SiO₂ modification to Co/Al₂O₃ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis”, Applied Catalysis A: General, in press. doi:10.1016/j.apcata.2010.01.029.
18. K. Tao, Y. Zhang, S. Terao, N. Tsubaki, “Development of Platinum Based Bimodal Pore Catalyst for CO₂ Reforming of CH₄”, Catalysis Today, in press. doi:10.1016/j.cattod.2010.02.061.

(4-2) 知財出願

- ① 平成21年度特許出願件数(国内 2件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 4件)