

「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  $\text{CeO}_2$  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てきた。これに対して、 $\text{CeO}_2$  を複合酸化物化することでさらなる高性能化が可能であることを踏まえて、触媒開発を行い、有効な添加元素を見出し、今後最適化を行う予定である。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、Ce ベースの複合酸化物系触媒が高い活性を有することを見出した。ここでは、触媒中の格子酸素イオンが大きく寄与すると同時に、気相からの固相への酸素の還元がさらなる活性・安定性向上のために重要であることがわかった。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、新規鉄系触媒を調製し酸化還元特性を比較検討した結果、表面修飾沈殿鉄触媒の低温還元特性が高い活性に関連していることが示唆されており、さらなる触媒開発を目指す。バイオマシナガス変換については、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。更に低温低圧メタノール合成については、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、木質バイオマスの低温熱分解の基礎データを取得すると同時に、プロセス検討・経済性検討の基礎データの集積を行った。これらを今後とも引き続いて行う予定である。

## 2. 研究実施内容(文中にある参照番号は 4.(1)に対応する)

タールの水蒸気改質触媒については、Ni+ $\text{CeO}_2$  系触媒をベースとした触媒開発を行った。ここでは、添加効果が顕著であった酸化物Aの結果について述べる。添加した酸化物Aについては、添加量依存性も検討し、(1)から(4)まで調製した。図1に、水蒸気改質反応試験装置を用い

た評価結果を示す。Aを添加することによりタールの残留量が顕著に減少すると同時に、生成ガス中の  $H_2/CO$  比が顕著に増加することがわかる。最適量の A が存在することも示唆された。特に、水素吸着量測定の結果も図1に示したが、高い活性を与えた触媒は、その他のより活性の低い触媒と比較して水素吸着量が少ないことを踏まえると、Ni 金属微粒子表面を添加された酸化物により一部覆われ、そこで生成した金属—酸化物界面が高い改質活性を与えていると解釈することができる。

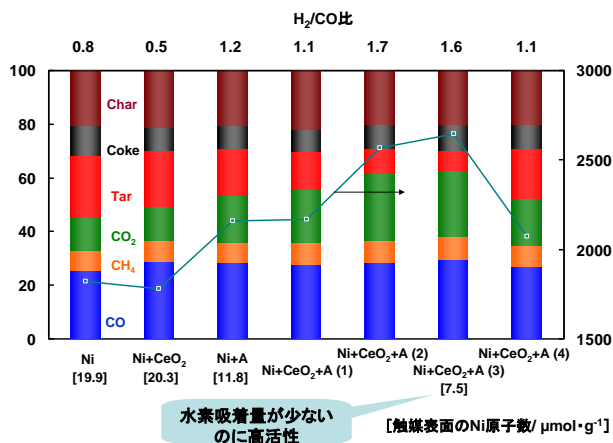


図1. バイオマスタールの水蒸気改質反応試験結果

反応条件: 0.5 g catalyst, 反応温度 773 K, Biomass feeding rate (杉) 60 mg/min,  
 $H_2O/C=0.5$ , 反応時間 15 min,  $H_2$  reduction 773 K, 0.5 h

バイオチャーのガス化触媒の開発については、各種新規酸化物を固相法ならびに共沈法で調製し、それらの酸化還元特性ならびにチャーガス化特性を調べた。固相の格子酸素が比較的低温で酸化反応に寄与することが知られている Ce 酸化物をベースとして、Pr をドーブしたものなどを比較検討した。この結果、573 K におけるチャー（ここでは性状の揃った活性炭を用いた）のガス化では、Pr と Ce の比率が 1:1 の複合酸化物が最も高い酸化活性を示した（図 2）。その際に気相酸素よりも固相酸素の寄与が大きいことがわかった。よって、今後気相からの固相への酸素取り込み能を向上させることが活性・安定性を高めるために必要である。

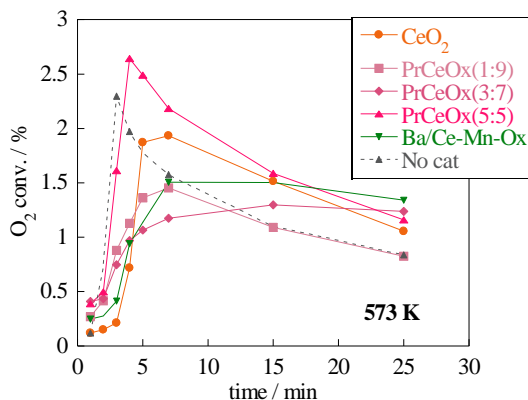


図2. 各種新規酸化物触媒によるバイオチャーガス化の活性比較、反応条件: 0.25 g catalyst, 反応温度 573 K, ソフトコンタクト充填, 全流量 40 cc/min,  $O_2$  分圧 5%, SV 20000  $h^{-1}$ .

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。まず、調製した触媒の酸化還元能を TG/DTA によって検討し、この結果、他に比べ著しい低温での還元特性を示した 1wt%Pd/共沈鉄触媒が、523 K において工業触媒と同程度の高い活性を示した(図 3)。共沈鉄触媒は 25 m<sup>2</sup>/g 程度と他の鉄触媒に比べ大きな比表面積を示し、より低温で酸化還元することがわかった。一方で反応初期に活性が低下しており、これは鉄のシタリングによるものであることがわかった。

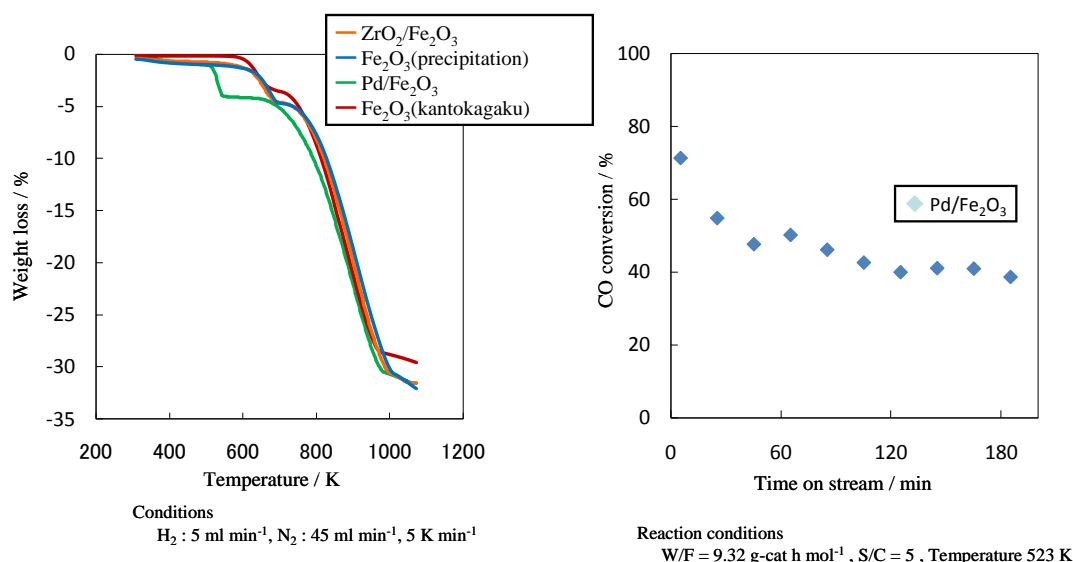


図 3. 水性ガスシフト用新規鉄系触媒の低温化に関する検討、左:鉄系触媒の水素還元プロファイル、右:もっとも低温で還元特性を示した Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用いた水性ガスシフト反応結果.

フィッシャー・トロプシュ(FT)合成触媒をコアに、ゼオライトをシェルに持つカプセル触媒では、コアで直鎖炭化水素が生成し<sup>1,2)</sup>、シェルで改質反応が起こるため、一段階でガソリンを製造できるが、生成物にはオレフィンが含まれてしまう。オレフィン反応中に重合し、コーキングの原因となるため、その抑制が望まれる。カプセル触媒に Pd を直接スパッタリングし、オレフィンの生成抑制を目的としている。カプセル触媒は水熱合成法により、FT 触媒上に HZSM-5 の被膜を生成させ、調製した。スパッタリングによる金属導入はバレルスパッタリング装置を用い、400°C で焼成し乾燥させたゼオライト (H-ZSM-5, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=83.7) もしくはカプセル触媒に Co や Pd をスパッタ

表1 スパッタリング触媒を用いた FT 合成反応結果

調製法	Co 担持量 /wt. %	CO 転化 率/ %	選択率(%)		C <sub>iso</sub> /C <sub>n</sub> *
			CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	
スパッタリング法	2.2	43.2	18.5	0	1.8
	2.9	46.2	19.3	0	1.8
	5.5	83.3	13.4	1	1.5
	7.1	81.6	16.7	2.7	1.9
含浸法	2.2	25.6	23.3	0	1.2
	2.9	43.5	15.5	0	1.6
	5.5	69.9	17.3	0.9	1.2
	7.1	70.6	16.7	1.1	0.8

\*: C4 以上の分枝炭化水素と直鎖炭化水素比

260°C; 10atm; W/F = 10g · h/mol; H<sub>2</sub>/CO = 2

リングして調製した。スパッタリング触媒を用いた高压合成反応結果を表1に示す。比較のため、同量のCoを含む含浸法での結果も示す。含浸法触媒と比較して、スパッタリング法触媒の方が高い活性を持つことが分かった。分枝炭化水素と直鎖炭化水素の生成比 ( $C_{iso}/C_n$ ) も、スパッタリング法の方が極めて高いことから、スパッタリング触媒はガソリン製造にすぐれた触媒であることが分かる。

カプセル触媒にPdをスパッタリングした触媒の結果を表2に示す。Pdスパッタリングをした後でも、非常に活性が高く、C2以上のオレフィンと直鎖飽和炭化水素比 ( $C_{ole}/C_n$ ) についても、スパッタリング後は0.59から0.30へと大きく低下し、オレフィンの生成が抑制されることが分かる。これは生成したオレフィンが、Pd上で水素化されたためと考えられる。同時に、 $C_{iso}/C_n$ はPdのスパッタリング後は、0.60から0.64へと増加し、これはPdからゼオライトの酸点へ水素がスピルオーバーし、ゼオライトの酸点が強化されたためと考えられる。イソオレフィンの水素化もイソパラフィンの増加原因の一つであると考えられる<sup>6)</sup>。同時に、合成ガスからのメタノール合成についても触媒開発を進めている<sup>3-5)</sup>。

表2. Pdスパッタリング触媒のFT合成反応特性

触媒	CO転化率 /%	選択率 (%)		$C_{ole}/C_n^*$	$C_{iso}/C_n^{**}$
		olefin	isoparaffin		
FT合成触媒 Co/SiO <sub>2</sub>	94.9	12.4	0.6	0.16	0
カプセル触媒 HZSM-5-Co/SiO <sub>2</sub>	91.4	27.1	16.5	0.59	0.60
スパッタリング触媒 Pd-HZSM-5-Co/SiO <sub>2</sub>	92.6	16.2	19.9	0.30	0.64

\*: C2以上のオレフィンと直鎖炭化水素比; \*\*: C4以上の分枝炭化水素と直鎖炭化水素比  
260°C; 10atm; W/F=10g·h/mol; H<sub>2</sub>/CO=2

これらの触媒開発と同時に、開発触媒の工業的製造法についての検討を開始し、木質系バイオマスの低温熱分解の基礎データを取得すると同時に、プロセス検討・経済性検討の基礎データの集積を行った。

### 3. 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CO<sub>2</sub>排出削減効果

#### 4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. Y. Zhang, J. Bao, S. Nagamori, N. Tsubaki, "A New and Direct Preparation Method of Iron-Based Bimodal Catalyst and Its Application in Fischer-Tropsch Synthesis", *Applied Catalysis A*, Vol.352, 277-281, 2009
2. 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*, Vol. 142, 85-89, 2009
3. 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*, in press
4. 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*, in press
5. 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*, in press
6. 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*, in press

(2) 特許出願

平成20年度 国内特許出願件数:2件 (CREST研究期間累積件数:2件)