

富重 圭一

東北大学大学院工学研究科・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、活性成分となるニッケルを含有するハイドロタルサイトを前駆体として、焼成と還元を適切に施すことにより、従来触媒と比較して高い活性、炭素析出耐性、安定性を有する触媒が得られることを見出した。従来触媒は、大きな担体粒子の表面上に小さな金属微粒子が分散する構造を持っているのに対して、開発触媒は、ニッケル金属微粒子とほぼ同程度の大きさをもった Mg-Al 複合酸化物粒子の混合物からなるコンポジットを形成していることが分かり、このようなナノ構造が高性能に寄与していることを明らかにした。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セリア系触媒の格子酸素放出が促進されることを見出し、これを用いたガス化を検討してきた。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、新規鉄系触媒の K と Pd によるモル比 2:1 での修飾がとりわけ高い活性を発現することを見出した。また、K に代わって Cs や Na では活性は向上するものの、2:1 の特異性や、K の時の高い活性は得られなかった。これら触媒の構造解析を多様な方法で進め、さらなる触媒開発を目指す。バイオシingas変換については、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、炭酸ガスを含む合成ガスから一段で DME(ジメチルエーテル)を合成する反応において、新規 Cu-ZnO-Al₂O₃/H-ZSM5 カプセル型触媒の高い選択性を見出した。クエン酸と硝酸銅、硝酸亜鉛から生成させたゲルをイナートな雰囲気において加熱すると、自発的な燃焼反応が起き、一段で金属状態の Cu/ZnO 触媒を調製できた。このような後段での還元が不要な Cu/ZnO 触媒は低温メタノールおよびギ酸エステル合成において高い活性を示した。更にイソパラフィン直接合成用 Co/SiO₂/H-ZSM-5 カプセル型触媒の大規模製造方法をメンバーであるズードケミー触媒株式会社とともに確立した。開発してきたペロブスカイト触媒の成型法の検討を行った。また、本プロセスの実機のシステム構成の検討を実施し、従来の文献データ、取得した熱分解データ、反応

試験データをもとに、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、プロセスの最適化について検討を実施している。

§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(東北大学大学院工学研究科、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(早稲田大学理工学術院先進理工学部、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(富山大学大学院理工学研究部(工学)、教授)

② 研究項目

・バイオシンガス変換触媒の開発

(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技術研究所、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)「栗田」グループ

① 研究分担グループ長: 栗田 雅也(新日鉄エンジニアリング株式会社環境ソリューション事業部計画技術部、グループ長)

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、活性成分となるニッケルを含有するハイドロタルサイトを前駆体として、焼成と還元を適切に施すことにより、従来触媒と比較して高い活性、炭素析出耐性、安定性を有する触媒が得られることを見出した。図1に調製した Ni/Mg/Al 触媒(モル比: 9/66/25)及び触媒重量当たり同量の Ni を含む Ni/Al₂O₃ や Ni/MgO の杉の熱分解により生成するタールの水蒸気改質反応の成績比較を示す。Ni/Mg/Al(9/66/25)は他の触媒と比べてタール残留量が少なく、高い H₂/CO 比を示すことが分かる。これは、水素生成速度が高いこと意味し、可燃性ガス生成速度の和 (CO+H₂+4CH₄) も、顕著に向上していることと対応している。また、Ni/Mg/Al(9/66/25)は他の触媒と比較して高い安定性を示すことも確認している。触媒構造解析の結果、Ni/Mg/Al(9/66/25)触媒は、8-9 nm 程度の Ni 金属微粒子と 11-12 nm 程度のアルミニウムイオン及び一部の Ni イオンを含む酸化マグネシウムからなるコンポジットを形成していることが分かった^{A-2)}。従来触媒は、大きな担体粒子の表面上に小さな金属微粒子が分散する構造と大きく異なり、ナノコンポジット構造が高性能に寄与していることを明らかにした。今後は前年度の成果を踏まえて Ni/Fe/Mg/Al についても検討する予定である。

水性ガスシフト触媒の開発については、新規開発鉄系高性能触媒および Pt/Pd/LaCoO₃ 系触媒の検討を行った。新規開発鉄系高性能触媒においては、昨年度、K と Pd を担持した鉄系触媒が水性ガスシフト反応による水素製造に高い活性を示すことを見いだした。その後、K と Pd が 2:1 の時にとりわけ高い活性を示すことを明らかにした(図3)^{B-2)}。さらに、K

以外の 1 価カチオンである Cs、Na、Li でも同様の検討を行った結果、Pd との相互作用による高い活性を発現しうるのは Cs、Na のみであり、K>>Cs>Na の順となることを見いだした(図4)。

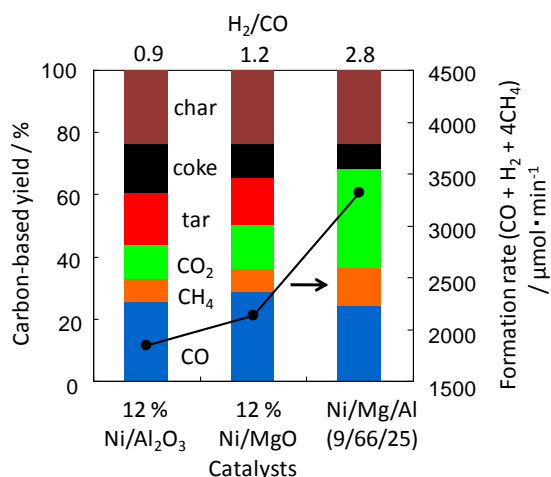


図1. タール水蒸気改質反応結果
Conditions: biomass, 60 mg/min; steam, 1110 μmol/min (steam/C = 0.5); temperature, 823 K; reaction time, 15min; Catalyst, 0.5 g.

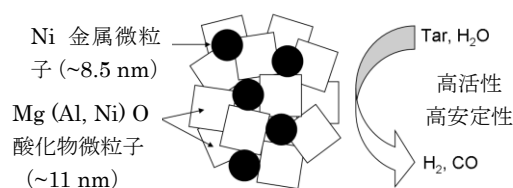


図2. Ni/Mg/Al 触媒の構造モデル

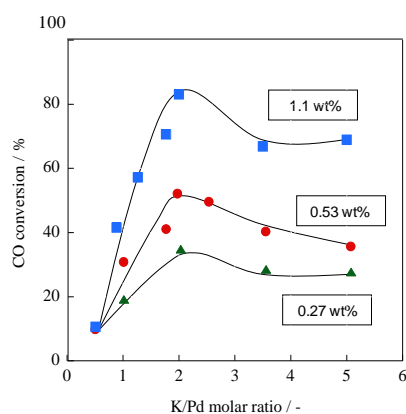


図3. 各 Pd 担持量における K 最適値

TPR や各種触媒解析開発の結果、活性発現に際しては担体である酸化鉄の酸化還元が重要な役割を果たしていること、担持した Pd は酸化鉄の格子酸素放出を促進していること、K は担体である酸化鉄の過剰な還元を抑制し構造の安定化を図っていることがわかった。

また、バイオチャーのガス化については、昨年度、鉄や Ni を担持したセリウム系触媒が、DBD 放電を併用した場合に高い格子酸素放出能を示すことを見いだしているが^{B-3)}、本年はその酸化物のさ

らなる性能向上に取り組んだ。とりわけ、ジルコニアを固溶させたセリア-ジルコニア系酸化物が放電との併用において、流動層反応器中で高い酸化活性を発現することを見いだした。

バイオシンガス変換について、(1)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、炭酸ガスを含む合成ガスから一段で DME (ジメチルエーテル) を合成する反応において、新規 Cu-ZnO-Al₂O₃/H-ZSM5 カプセル型触媒の高い選択性を見出した¹⁾。このカプセル触媒の調製について、新しい調製方法を確立し、従来困難であった強度の低い共沈殿触媒を核とするカプセル型触媒の調製に成功した。すなわち、Cu-ZnO 触媒核に助触媒 Al₂O₃ をイン

プットし、膜調製に中性な Silicalite-1 ゼオライト前駆体溶液を使用した。膜の水熱合成において Al³⁺は Silicalite-1 の Si 骨格に移動し、直接 H-ZSM5 膜を構築できた(図5)。カプセル型触媒は特異な空間反応場を示し、Cu-ZnO-Al₂O₃ と H-ZSM5 の物理混合触媒より遥かに高い DME 選択性を実現した(図6)。(2)新しい低温メタノール合成触媒の調製方法を開発した。クエン酸と硝酸銅、硝酸亜鉛から生成したゲルをイナートな雰囲気において加熱すると、自発的な燃焼反応が起き、一段で金属状態の Cu/ZnO 触媒を調製できた。このような後段での還元が不要な触媒は低温メタノールおよびギ酸エステルの合成において高い活性を示した。(3)イソパラフィン直接合成用 Co/SiO₂/H-ZSM-5 カプセル型触媒の大規模製造方法をメンバーであるズードケミー触媒株式会社とともに確立した。(4)各自反応の最適反応温度に近い FT 合成用鉄系触媒と H-型ゼオライト膜触媒をカプセル化し、メタンの過剰生成を抑制し、触媒の強度の向上を図りながら、イソパラフィンの収率を

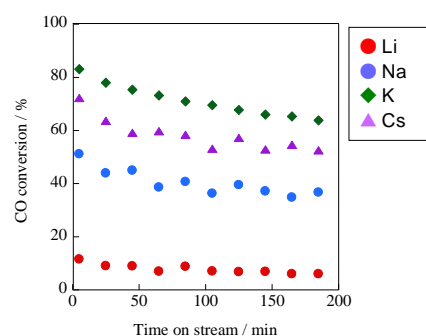


図4. 各種カチオンを導入した触媒のシフト活性

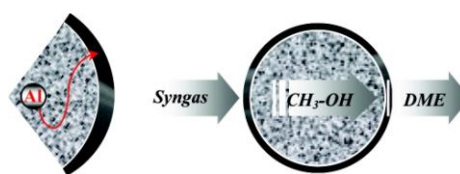


図5. カプセル型触媒の新規調製方法及び DME 直接合成反応スキーム

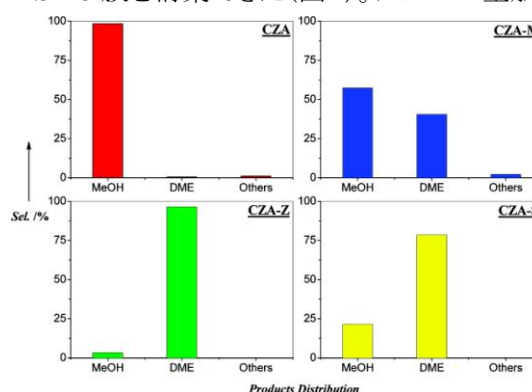


図6. DME 合成の選択率比較
CZA-S, CZA-Z:カプセル型触媒;
CZA-M:物理混合触媒; CZA:メタノール合成触媒 Cu-ZnO-Al₂O₃

さらにアップさせた⁰⁻⁷⁾。

三島グループでは、椿グループで開発してきたカプセル型触媒について、工業的手法調製の開発を行った。また、関根グループで開発してきたペロブスカイト触媒の成型法の検討を行った。

栗田グループでは、本プロセスの実機化をイメージし、バイオマス破砕機、熱分解キルン、残渣燃焼熱回収システム、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、熱分解残渣を熱源として有効に利用するためのシステム構成の検討を実施した。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。また、この簡易モデルをもとにプロセスの最適化について検討を実施している。本プロセスでは木質系バイオマスを破砕し、外熱式キルンを用いて熱分解を行う。熱分解残渣は残渣燃焼炉で燃焼し、熱分解の熱源、プロセス蒸気の熱源として利用する。熱分解時に発生したタール、チャーは触媒を用いて低温でガス化し、熱分解ガスとともに成分調整、ガス精製されたのち液化プロセスに導入される。本プロセスでは液体燃料化として、FT 合成、メタノール合成を検討した。熱分解後の残渣を利用して熱分解、プロセス蒸気を得るシステムを採用し、触媒を用いた低温ガス化を適用することで 60%程度と高いエネルギー効率を得ることができた。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

A-1. Lei Wang, Dalin Li, Mitsuru Koike, Shuichi Koso, Yoshinao Nakagawa, Ya Xu, and Keiichi Tomishige, “Catalytic performance and characterization of Ni-Fe catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas”, *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 392, pp. 248-255, 2010. (DOI: 10.1016/j.apcata.2010.11.013)

A-2. Dalin Li, Lei Wang, Mitsuru Koike, Yoshinao Nakagawa, and Keiichi Tomishige, “Steam reforming of tar from pyrolysis of biomass over Ni/Mg/Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors”, *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 102, pp. 528–538, 2011. (DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.12.035)

B-1. Atsushi Kazama, Yasushi Sekine, Koji Oyama, Masahiko Matsukata, Eiichi Kikuchi, “Promoting effect of small amount of Fe addition onto Co catalyst supported on α -Al₂O₃ for steam reforming of ethanol”, *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 383, pp. 96-101, 2010 (DOI:10.1016/j.apcata.2010.05.031)

B-2. Yasushi Sekine, Takahiro Chihara, Ryo Watanabe, Yuji Sakamoto, Masahiko Matsukata, Eiichi Kikuchi, “Effect of loading of potassium and palladium over iron-based catalyst for low temperature water gas shift reaction”, *Catal. Lett.*, vol. 140, pp. 184-188, 2010 (DOI:10.1007/s10562-010-0444-7)

B-3. Y. Sekine, H. Koyama, M. Matsukata, E. Kikuchi, “Low temperature plasma-assisted gasification of carbon particle by lattice oxygen on/in oxide catalyst”, *Fuel*, in press.

C-1. X. Sun, X. Zhang, Y. Zhang, and N. Tsubaki, “Reversible promotional effect of SiO₂ modification to Co/Al₂O₃ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 377, pp.134-139, 2010 (DOI: 10.1016/j.apcata.2010.01.029)

C-2. X. Li, Y. Zhang, F. Meng, X. San, G. Yang, M. Meng, M. Takahashi, and N. Tsubaki, “Hydroformylation of 1-Hexene on Silicalite-1 Zeolite Membrane Coated Pd-Co/A.C. Catalyst”, *Topics in Catalysis*, vol. 53, pp.608-614, 2010 (DOI 10.1007/s11244-010-9494-8)

C-3. Y. Zhang, X. San, N. Tsubaki, Y. Tan, and J. Chen, “Novel Ethanol Synthesis Method via C1 Chemicals without Any Agriculture Feedstocks”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, pp.5485-5488, 2010 (DOI:10.1021/ie901882s)

C-4. G. Yang, N. Tsubaki, J. Shamoto, Y. Yoneyama, and Y. Zhang, “Confinement Effect and Synergistic Function of H-ZSM-5/Cu-ZnO-Al₂O₃ Capsule Catalyst for One-Step Controlled Synthesis”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, pp.8129-8136, 2010 (DOI: 10.1021/ja101882a)

C-5. X. Zhang, Y. Liu, G. Liu, Y. Kurokawa, R. Fan, K. Tao, F. Meng, Q. Jin, T. Kawabata, K. Matsuda, S. Ikeno, and N. Tsubaki, “One-Step Preparation of Bimodal Fe-Mn-K/SiO₂ Catalyst and its Catalytic Performance of Slurry-Phase Fischer-Tropsch Synthesis”, *Catalysis Letters*, vol. 139, pp.7-16, 2010 (DOI: 10.1007/s10562-010-0381-5)

C-6. G. Yang, X. San, N. Jiang, Y. Tanaka, X. Li, Q. Jin, K. Tao, F. Meng, and N. Tsubaki, “A New Method of Ethanol Synthesis from Dimethyl Ether and Syngas in a Sequential Dual Bed Reactor with the Modified Zeolite and Cu/ZnO Catalysts”, *Catalysis Today*, in press (DOI: 10.1016/j.cattod.2010.10.027)

C-7. J. Bao, G. Yang, C. Okada, Y. Yoneyama, and N. Tsubaki, “H-type Zeolite Coated Iron-Based Multiple-Functional Catalyst for Direct Synthesis of Middle Isoparaffins from Syngas”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 394, pp.195-200, 2011 (DOI: 10.1016/j.apcata.2010.12.041)

(4-2) 知財出願

① 平成22年度特許出願件数(国内 1件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 5件)