

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：27101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560950

研究課題名(和文) ナノ構造触媒を用いた低圧BTLプロセスによる高品質自動車燃料合成の研究開発

研究課題名(英文) Synthesis of High-quality Vehicle Fuel by Nanostructured Catalysts via BTL Process at Low Pressure

研究代表者

黎 暁紅 (LI, XIAOHONG)

北九州市立大学・国際環境工学部・教授

研究者番号：30326459

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、沈殿鉄にMn、ZrおよびCeを添加することにより、触媒構造および性能の変化を検討した。その結果、以上の第2種金属の添加により、メソ細孔(約2~4 nm)が形成され、触媒の比表面積も大幅に向上した。これらの触媒とCo/触媒をハイブリットして、COリッチ合成ガス(H₂/CO=1)のフィッシャー・トロプシュ合成反応に用いたところ、Mn添加した沈殿鉄触媒は高い水性ガスシフト反応活性を示し、Co/触媒のみ用いた場合よりガソリン留分の炭化水素の生成が大幅に向上した。

研究成果の概要(英文)：The effects of metal species in a Fe-based catalyst on structural properties were investigated through the synthesis of Fe-based catalysts containing various metal species such as Mn, Zr and Ce. The addition of the metal species to the Fe-based catalyst resulted in high dispersions of the Fe species and high surface areas due to the formation of mesoporous voids about 2-4 nm surrounded by the catalyst particles. The metal-added Fe-based catalysts were employed together with Co-loaded beta zeolite for the synthesis of hydrocarbons from syngas with a lower H₂/CO ratio of 1 than the stoichiometric H₂/CO ratio of 2 for the Fischer-Tropsch synthesis (FTS). Among the catalysts, the Mn-added Fe-based catalyst exhibited a high activity for the water-gas shift (WGS) reaction with a comparative durability, leading to the enhancement of the CO hydrogenation in the FTS in comparison with Co-loaded beta zeolite alone.

研究分野：触媒化学

キーワード：BTL ナノ構造触媒 FT合成 触媒設計 プロセス設計

1. 研究開始当初の背景

BTL (Biomass To Liquid) 技術は、バイオマスを熱分解して発生する合成ガスからクリーン液体燃料を製造する技術の総称である。一般に、このようなフィッシャー・トロプシュ (Fischer-Tropsch : FT) 法で合成した生成物を、FT 合成燃料と呼んでいる。現在、BTL 技術による FT 合成燃料の製造技術は研究開発段階にあり、未だ実用化には至っていない。

FT 合成プロセスには高温 FT 合成と低温 FT 合成があり、製品性状が大幅に異なる。高温 FT 合成は重質油とワックスの収率が低く、望ましくないメタンなどの軽炭化水素の生成に有利である。一方、低温 FT 合成では、重質油とワックスが主製品となり、輸送用液体燃料とするためには、さらに接触分解や水素化分解などの反応操作が必要となる。

従来の BTL プロセスでは、木質バイオマスをガス化し、合成ガスを精製した後、ガス中の一酸化炭素と水素から FT 合成反応より炭化水素を合成し、水素化分解を経て軽油を得る。この方法は、基本的には大規模な製造プロセスとなり、地域分散型のバイオマス資源に対して適用するためには、従来よりもプロセスを単純化するとともに設備をコンパクト化する必要がある。

2. 研究の目的

本研究は、木質系バイオマスをガス化して得られた合成ガス (一酸化炭素と水素の混合ガス) から低い反応圧 (1.0 MPa 以下) で高オクタン価を持つ自動車燃料 (C5 ~ C11 イソパラフィン) を直接製造する BTL プロセスのための新規の高性能触媒と製造プロセスを開発することを目的としている。

具体的には、ガソリン留分のイソパラフィンを合成ガスから効率的に製造することを目的として、(1) FT 合成プロセスと水素化分解・異性化プロセスのための高性能 FT 合成用のナノ分散型触媒とその製造プロセスの最適化。(2) ガソリン留分のイソパラフィン製造プロセスのための水素化分解・異性化に有用なゼオライト・ナノ酸化物複合化体がある触媒とその製造プロセスの最適化。

3. 研究の方法

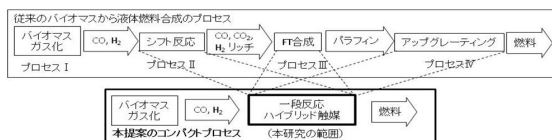


図 1 BTL プロセス

一般的に、木質バイオマスから液体燃料への BTL 製造プロセスは図 1 に示す。液体燃料合成の効率向上、低圧化、コンパクト化のため、本研究では、従来のプロセス、プロセス、プロセスを一段の固定床反応器で進行させ、提案するプロセスに寄与する触媒の

研究開発を含めて行う

コバルト触媒を FT 合成触媒 (従来のプロセスの效果) として利用する場合、触媒の活性は高いであるが、水性ガスシフト (WGS) 反応はほとんど行われない。ゼオライトと鉄触媒とハイブリッドすれば、鉄触媒上の WGS 反応 (従来のプロセスの效果) とゼオライト上の分解・異性化反応 (従来のプロセスの效果) の機能を持つことより、高品質ガソリン留分燃料の製造が出来る。

本研究ではハイブリッドする触媒の選定を検討し、高収率でガソリン留分を得る触媒の検討を行った。

4. 研究成果

(1) ハイブリッドの最適化

表 1 に触媒の組み合わせの結果を示す。表 1 の結果から 3 種類のハイブリッド触媒よりも、ゼオライトにコバルトを直接に担持した触媒を組み合わせた 2 種類のハイブリッド触媒にすることで高い活性が得られた。これはゼオライト上にコバルトが分散することで反応距離が狭まり、連鎖成長した炭化水素を効率よく、ゼオライト上で異性化・分解することが出来る。その結果コバルトの表面上にあるワックスを効率的に取り除くことができ安定した反応が進んだからと考えられる。一方、鉄の WGS 触媒を直接にコバルトの FT 触媒に担持した触媒とゼオライトとのハイブリッド触媒を用いた場合、CO 転化率が大幅に低下したことより、WGS 触媒と FT 触媒の相互作用のことで、触媒の性能が低下したと考えられる。

表 1. 各ハイブリッド触媒上の反応結果

	40wt%Fe/C 20wt%Co/SiO ₂ 0.5wt%Pd/β (27)	40wt%Fe/C 20wt%Co/β (27)	10wt%Fe/15wt%Co/SiO ₂ 0.5wt%Pd/β (27)
CO conv. [%]	20.9	44.5	8.9
CO ₂ sele. [%]	19.1	11.9	11.6
CH ₄ sele. [%]	4.9	6.4	0.0

(2) WGS 触媒の開発

バイオマス由来の合成ガスにおける水素不足を補うため WGS 触媒の検討を行った。この時、20 wt%Co/ とハイブリッドさせて実験を行った。その結果を表 2 に示す。

表 2. 各 WGS 触媒上の反応結果

	without FeCu	FeCu ^b	Mn-FeCu
CO conv. (%)	35.2	41.7	45.0
CO ₂ STY (mol kg ⁻¹ h ⁻¹)	0	1.75	1.92
H.C. STY (mol kg ⁻¹ h ⁻¹)	2.48	2.16	2.61
H.C. distribution (C-%)			
CH ₄	31.8	36.7	33.2
C ₂ -C ₄	13.5	12.7	10.4
C ₅ -C ₁₁	38.5	43.9	45.9
C ₁₂ ⁺	16.1	6.7	10.5

WGS 触媒において共沈鉄系を使用し、反応を行った。表 2 に示すように、WGS 触媒を用

いた場合、CO 転化率が 35.2% から 41.7% まで増加し、更に 10 wt%MnO を添加すると、CO 転化率が 45.0% まで向上した。また、CO₂ の空間生成速度は 0 から 1.92 mol kg⁻¹ h⁻¹ まで増加したことより、WGS 反応に生成した水素を FT 合成反応に補足したことで、炭化水素の空間速度も 2.48 mol kg⁻¹ h⁻¹ から 2.61 mol kg⁻¹ h⁻¹ まで向上した。更に炭化水素中のガソリンの留分が 38.5% から 45.9% まで向上した。

このマンガンを追加した効果を調べるため、触媒のキャラクタリゼーションを行った。

第 3 種金属を追加した鉄系 WGS 触媒の XRD パターンを図 2 に示す。

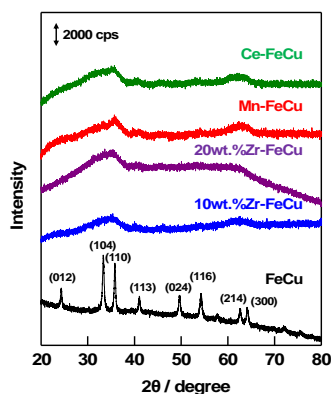


図 2 各 WGS 触媒の XRD パターン

図 2 に見られるように、第 3 種金属の添加により、酸化鉄のピークはほとんど見られなくなることから、酸化鉄が非結晶、或いはナノ粒子状態であることが分かった。これは、マンガンなどの添加により触媒焼成中のシタリングを抑制したと考えられる。

図 3 に、それぞれ触媒の TPR 測定結果を示す。

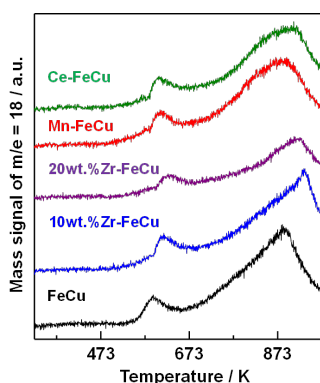


図 3 各触媒の TPR 測定結果

図 3 に見られるように、鉄触媒と比較して、セリウムやマンガンを追加した触媒の還元温度が低温の方向へシフトしたことから、酸化鉄が微粒子化されたので、還元が容易になったと考えられる。

各 WGS 触媒の BET 測定結果を図 4 および表 3 に示す。図 4 から見られるように、沈殿鉄のみの細孔径が約 11 nm 前後で、マンガンな

どの金属を追加すると細孔径が 2.1 nm であり、メソポーラが形成したと推測される。

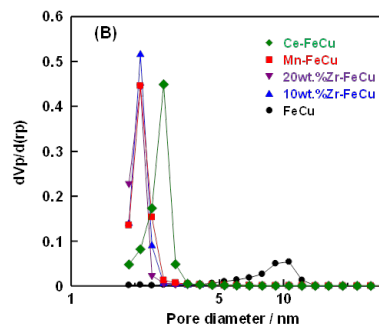


図 4 各 WGS 触媒の細孔径分布

表 3 に各 WGS 触媒の物性をまとめた結果を示す。マンガンを追加した触媒において、比表面積が 46 m²g⁻¹ から 183 m²g⁻¹ まで大幅に増大し、細孔体積の変化は微小であった。

表 3 に各 WGS 触媒の物性

Sample	S.A.-BET (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Pore size ^a (nm)
FeCu	46	0.25	11
Zr-FeCu (10 wt.% Zr)	175	0.22	2.1
Zr-FeCu (20 wt.% Zr)	181	0.22	2.1
Mn-FeCu	183	0.25	2.1
Ce-FeCu	163	0.27	2.7

各 WGS 触媒を用いた Co/ とのハイブリッド触媒の反応結果を図 5 に示す。

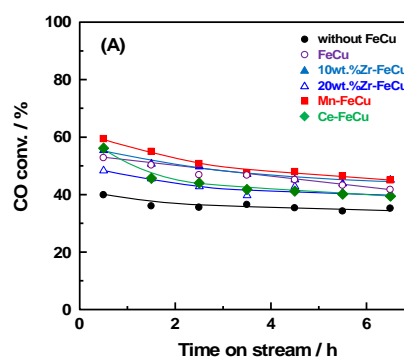


図 5 各触媒における触媒反応の経時変化

図 5 から見られるように、マンガンを追加した WGS 触媒を用いた場合、最も高い活性を示す。これは、XRD、TPR、BET 測定結果と一致であり、WGS 触媒のナノ粒子化と触媒比表面積の向上の効果と考えられる。

更に 0.1 wt%パラジウムを WGS 触媒に添加すると触媒の安定性も向上した。これは、パラジウムの添加により、触媒上の水素濃度を向上し、活性点である鉄の酸化を抑制できると考えられる (図 6)。

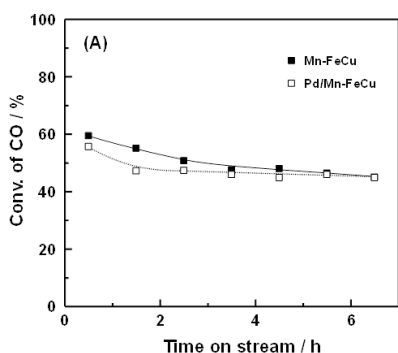


図6 パラジウムの添加効果

(3) 結論

FT合成と分解・異性化の2機能を持つ触媒であるCo/ 触媒とWGS触媒のハイブリッド触媒を用いた場合、FT合成に生成した長連鎖の炭化水素を高効率に水素化分解・異性化して、高いCO転化率が得られる。

鉄系のWGS触媒に、マンガンなどの金属を添加すると、メソポーラが形成し、触媒の比表面積も大幅に向上した。

この比表面積の向上により、触媒の活性が向上し、ガソリン留分の炭化水素の収率も向上した。

更にWGS触媒にパラジウムを添加すると触媒の安定性も向上した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計10件)

Ting Ma, Hiroyuki Imai*, Tomohiro Shige, Taisuke Sugio, Xiaohong Li, Synthesis of hydrocarbons from H₂-deficient syngas in Fischer-Tropsch synthesis over Co- based catalyst coupled with Fe-based catalyst as water-gas shift reaction. Journal of Nanomaterials, Catalyst Nanomaterials, 査読有、2015 印刷中

Ting Ma, Hiroyuki Imai, Yoshifumi Suehiro, Chun Chen, Toshiyuki Kimura, Sachio Asaoka, Xiaohong Li, Selective Synthesis of Gasoline from Syngas in Near-critical Phase, Catalysis Today, 査読有、228 (2014) 167-174

Toshiyuki Kimura, Hiroyuki Imai, Xiaohong Li, Koji Sakashita, Sachio Asaoka, Muhammad N. Akhtar・Sulaiman S. Al-Khattaf, X-ray Photo- electron Spectroscopy Study of Mo-Ni/ -Al₂O₃ Catalysts for Hydro- conversion of Fatty Oil Derivatives, Arabian Journal for Science and Engineering, 査読有、2014, Volume 39, Issue 9, pp 6617-6625

Ting Ma, Hiroyuki Imai, Manami Yamawaki, Kazusa Terasaka, Xiaohong Li, Selective synthesis of gasoline- ranged hydrocarbons from syngas over

hybrid catalyst consisting of metal-loaded ZSM-5 coupled with copper-zinc oxide, Catalysts, 査読有、2014, 4(2), 116-128

Toshiyuki Kimura, Hiroyuki Imai, Koji Sakashita, Xiaohong Li and Sachio Asaoka, Nanoporous Hybrid Catalysts, Handbook of Functional Nanomaterials, 査読有、vol. 2 Chapter 13. (2013)307-332

Kimura, T., Imai, H., Li, X., Sakashita, K., Asaoka, S., Al-Khattaf, S.S., Hydro- conversion of Triglycerides to Hydro- carbons Over Mo-Ni/ -Al₂O₃ Catalyst Under Low Hydrogen Pressure, Catalysis Letters, 査読有、143, (2013). 1175-1181

Kimura, T., Liu, C., Li, X., Asaoka, S., Role of nanosized oxide in catalysis on the nanoporous surface of zeolite particles, Pure and Applied Chemistry, 査読有、Vol. 84, (2012)2507-2520

T., Suezaki, C., Sakashita, K., Li, X., Asaoka, S., Catalyst of palladium supported on H-beta zeolite with nanosized Al₂O₃ for isomerization of n-heptane, Kimura, Journal of the Japan Petroleum Institute, 査読有、55 (2), pp. 99-107

Kimura, T., Gao, J., Sakashita, K., Li, X., Asaoka, S., Catalyst of palladium supported on H-beta zeolite with nanosized Al₂O₃ for isomerization of n-hexane, Journal of the Japan Petroleum Institute, 査読有、55(1), 40-50 (2012)

〔学会発表〕(計23件)

ハイブリッド触媒を用いたバイオマス由来の合成ガスからのガソリン合成、マ ティ、重 智廣、杉尾太輔、今井裕之、黎 曉紅、第44回石油・石油化学討論会、2014.10.16-17、旭川グランドホテル(北海道)

〔産業財産権〕

出願状況(計3件)

名称:炭化水素の製造方法

発明者:黎 曉紅、馬 亭、陳 春

権利者:TLO

種類:特許

番号:特願2012-198000

出願年月日:2012年9月10日

国内外の別:国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

黎 曉紅(LI Xiaohong)

北九州市立大学・国際環境工学部・教授

研究者番号:30326459