

## ■ 技術報告 ■

## エネルギー開発と触媒

## Catalysts for Development of Energies

笠岡 成光\*

Shigeaki Kasaoka

## はじめに

石油枯渇の第1次警告の1973年以後、石油代替資源として、石炭、オイルシェール、オイルサンド、バイオマス等の有効利用技術の開発研究が活発に行われてきている。しかし、最近になって、燃焼によるエネルギー源から派生する地球規模の環境問題として、 $SO_x$ ・ $NO_x$ 等に起因する酸性雨現象、フロン等（メタン、亜酸化窒素、ハロン、その他）による成層圏オゾン層の破壊現象と併せて、二酸化炭素等（メタン、亜酸化窒素、オゾン、フロン、その他）による地球温暖化現象に関わる抑制対策ならびに新規の技術開発が国際的命題として大きくクローズアップされてきた。

多種の現状の燃料のほとんどが、二酸化炭素発生源の炭素分を多量に含み、今後のエネルギー開発は、上述の地球規模の環境問題をぬきにして進めるわけにはいなくなってきた。すなわち、原子力エネルギーや自然エネルギー以外には、現状では、逐次、炭素分の少ないメタン、メタノール等、さらに炭素分を含まない水素の利用を考えていかざるを得ない。しかし、水素にしても水を経済的に、(電気)分解して大量に得られるならばよいが、今後の技術にしても、この課題は極めて難しいものと予測される。といて、これ以外に化学的に水素を生産するには、必ず含炭素資源が必要となる。他方、二酸化炭素の捕集化と有効利用を考える上でも多くの場合、水素の関与が必要となる。したがって、画期的な二酸化炭素処理技術の開発が、他方、極めて重要な課題となる。

本稿では、石炭等の含炭素資源から得られる水素・一酸化炭素・二酸化炭素等を用い、エネルギーとして複合発電、燃焼電池、産業・民生用等のメタン、水素、石油等の合成プロセスと、これらに必要な触媒について、いずれが親鶏か卵かはケースバイケースとして私

見を交えて要説することにした。

なお、僭越ではあるが、紙数の関係で、触媒の化学ならびに反応工学・装置工学的な問題は、割愛させていただき、おもに筆者らがここ数年来、並行して検討してきた結果を中心に紹介させていただく。

## 1. 担体および触媒の調製

担体および触媒の調製には、液相沈殿法（単独沈殿、共沈）、担持法（液相含浸、蒸着）、加水分解法（液相、気相）、熱分解法、イオン交換法、水熱合成法、気相反応法、合金展開法、溶融法など種々ある。とくに、2金属成分以上の共沈では、通常、金属塩混合液中に塩基性沈殿剤溶液を滴下して行われているが、金属イオンには、酸性領域から沈殿を開始するものと、塩基性領域から沈殿を開始するものがあり、金属イオンによって沈殿pH領域が異なるので、迅速沈殿反応ながら、金属イオン種によってそれぞれ沈殿速度が異なり、それぞれ単独に沈殿させたものを混合したのと同じような状態になり、これでは共沈とはいえず、いわゆる共沈効果の現われない場合が多い。そこで筆者らは、強攪拌下の適当な過剰量の沈殿剤溶液中に、原料塩混合液を瞬時に注入し、できうる限り同時に沈殿させるようにして活性等の再現性を保持できるようにしている。また、2金属成分以上を含浸担持させる場合には、1成分ずつ順序を変えて担持させる方法と、成分混合液中に含浸して同時に担持させる方法が考えられるが、一般には後者の方が妥当のようである。

表1は、後述の反応プロセスでの触媒の検討に、種々の条件で調製したおもな担体を示したものである。触媒は、その原料塩・成分・組成が同じであっても、調製条件の微妙な相異によって物性ひいては活性等が異なるので、調製は、種々の条件を緻密に行う必要がある。

なお、後述の反応プロセスで示した触媒の成分や組成は必ずしも至適なものとはいえず、参考のために代

\* 岡山大学工学部精密応用化学科教授  
〒700 岡山市津島中3-1-1

表 1 検討に用いた担持触媒の各種の調製担体

担体種	原料塩	沈殿剤, 他	焼成温度 <sup>2)</sup> (°C)	高密度 <sup>2)</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	表面積 <sup>3)</sup> (m <sup>2</sup> /g)	備考	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	550	0.61	365	γ型	
	"	"	1150	0.78	57	α型	
	"	"	550+1150	0.75	52	"	
	"	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	550	0.68	263	γ型	
	"	"	900	0.64	132	"	
	"	"	1050	0.78	70	θ型	
	"	"	1150	1.05	7	α型	
	"	"	550+1150	1.08	11	"	
	"	"	550+1150+1300	1.13	4	"	
	"	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	"	550	0.70	220	γ型
	"	"	"	550+1150	0.95	30	α型
	"	AlCl <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	550	0.67	240	γ型
	"	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	"	"	0.76	240	"
	"	Al(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	加水分解	"	0.50	347	"
	SiO <sub>2</sub>	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	"	900	0.47	130	"
"		"	1050	0.52	84	θ型	
"		"	1150	0.62	15	α型	
"		"	550+1150	0.64	8	"	
"		"	550+1150+1300	0.75	6	"	
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>		"	550	0.48	600	"	
TiCl <sub>4</sub>		NH <sub>3</sub>	"	1.01	68	アナターズ型	
"		"	550+1150	2.02	1	ルチル型	
"		NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	"	550	0.98	30	アナターズ型
"		"	550+1150	2.11	1	ルチル型	
TiO <sub>2</sub>	Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	加水分解	550	0.94	98	アナターズ型	
	"	"	550+800	1.68	1	ルチル型	
	"	"	"	"	"	"	
ZrO <sub>2</sub>	ZrCl <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	550	1.22	56	"	
	"	"	1150	2.38	3	"	
	"	"	550+1150	2.19	5	"	
	"	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	550	1.72	52	"	
	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	"	1.25	77	"	
	"	"	1150	2.46	2	"	
	"	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	550	1.81	34	"	
	ZrCl <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	"	1.23	61	"	
	"	"	"	0.41	188	"	
	MgO	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	1150	0.56	62	"
"		"	550+1150	0.54	66	"	
"		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	550	0.51	108	"	
MgCl <sub>2</sub>		NH <sub>3</sub>	"	0.38	180	"	
MgSO <sub>4</sub>		"	"	0.37	200	"	
Mg(OH) <sub>2</sub>		---	1150	0.94	6	"	
Ca(OH) <sub>2</sub>		---	650*	0.93	20	"	
CaO		"	650+1150*	1.26	13	"	
ZnO		Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	550	1.14	7	"
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	"	550**	1.39	55	"
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	"	550	0.66	66	"	
	"	"	550+1150	2.89	1	"	
	CeO <sub>2</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	"	550	1.93	64	"
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	市販試料	---	"	1.54	10	"	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	"	---	"	1.61	7	"	

- 原料塩 (10wt%水溶液) を理論量の10%過剰のアルカリ沈殿剤 (7 wt%水溶液) 中に、室温・強攪拌下、瞬時に注入・沈殿、ろ過、水洗浄、乾燥 (110°C, 25h)、焼成。
- 精製空気流中、各温度で 3 h ; \* : N<sub>2</sub>流中 \* \* : H<sub>2</sub>流中。  
なお、熱分解温度は焼成の温度、加水分解は30°C、攪拌下40h。
- N<sub>2</sub>吸着 (78K), BET法。(図中等のN, Cl, S, Org, Cmは、原料塩がそれぞれ硝酸塩、塩素化物、硫酸塩、有機塩 (アルコキシド)、市販試料を示す。)

表例を示したにすぎない。

## 2. 石炭およびチャーのガス化

石炭のガス化反応 (図-1) に対する触媒は、低温高活性であると同時に、副生するH<sub>2</sub>S, COS, CS<sub>2</sub>, 有機硫黄に対する耐硫黄性に優れたものでなければならない。また、回収可能か、灰分混合物との有効利用が可能か、回収困難の場合には、廉価で、かつ廃棄にさいして安全な物質であるか。このような観点から探索・選定を進めてきた結果、Ca, NaおよびK系成分が、有効な触媒で、かつ脱硫能も合わせもつことを認めている (硫化物化脱硫剤として働き、しかもこれらの硫化物はガス化触媒能もつ)<sup>1), 2)</sup>。

さて、Ca, Na, K系成分を、それぞれの水酸化物水溶液の単純含浸法 (室温・攪拌下の溶液中含浸 (約24h) 後・単にろ過するだけで洗浄しない) で添加した場合、石炭化度の低い (酸素分の多い) 石炭以外は担持されない。また、チャーへは単純含浸法では担持されない (このことは、含酸素官能基等に対するイオン交換の担持を示唆している)。他方、機械的混合法 (微粉碎混合) では、Ca系成分は、全く触媒能を示さないのに対して、Na, K系成分は顕著な触媒能を示す (しかし、硫酸塩の混合では触媒能は現われ

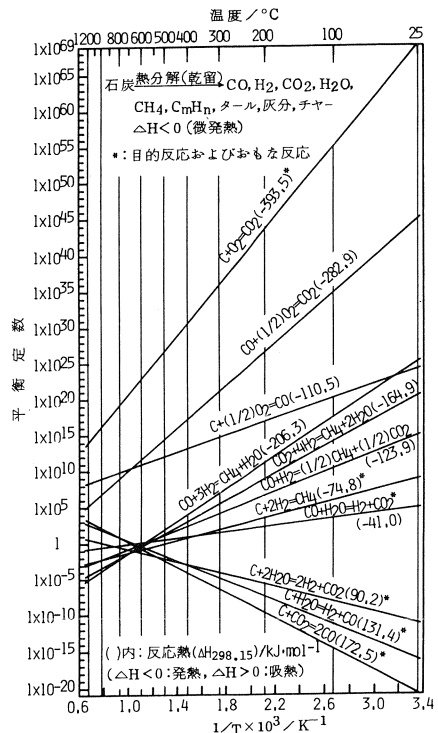


図-1 石炭チャーのガス化反応の平衡定数の算定値

ない)。

なお、添加触媒成分は、炭酸塩以外の水酸化物や有

機塩であろうと、ガス化初期に生成ガス中の二酸化炭素で炭酸塩に変化する。炭酸塩は、800℃付近以下では、単独では分解しないが、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ と $\text{K}_2\text{CO}_3$ は、灰成分中の $\text{SiO}_2$ と反応して、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{SiO}_3$ 等、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と反応して、 $\text{NaAlO}_2$ 、 $\text{KAlO}_2$ 等、さらに両者と反応して $\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ 、 $\text{KAlSiO}_4$ 等の複合酸化物を生成し、触媒能は失墜してしまう。したがって、石炭灰分の組成・量に応じた、それぞれ適当な量の触媒添加が必要となる。

図-2および図-3は、Na, K, Ca系成分の添加による顕著な触媒能を示す1例である。また図-4はCa-Na, Ca-Kの2元系成分担持の場合の触媒能で、それぞれ単独成分添加の場合よりも、さらに活性が増大することを示している。

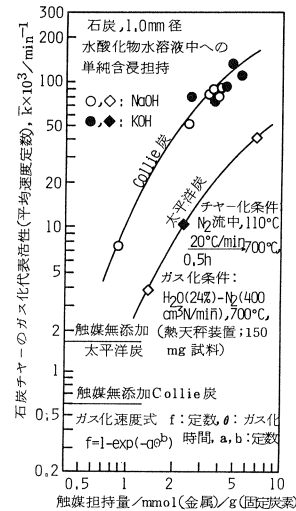


図-2 石炭チャーのsteamガス化に対する添加Na, K系成分の触媒能

$$\bar{k}(\text{min}^{-1}) = \int_0^1 K(f) df$$

$$= \int_0^1 a^{(1/b)} b [-\ln(1-f)]^{(b-1)/b} df$$

$$\approx k(f=0.5)$$

### 3. 一酸化炭素および二酸化炭素のメタン化

$\text{CO}_x$  (一酸化炭素・二酸化炭素)のメタン化反応 (図-5;  $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\Delta H = -206.3\text{kJ/mol}$  (発熱), 平衡定数: たとえば,  $7.96 \times 10^{24}$  (25°C),  $4.01 \times 10^5$  (350°C),  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\Delta H = -164.9\text{kJ/mol}$  (発熱), 平衡定数: たとえば,  $8.07 \times 10^{19}$  (25°C),  $2.02 \times 10^4$  (350°C))の触媒は、従来、Ni系<sup>3)</sup>およびRu系 (Ruは、コストの面から塩素化物原料 ( $\text{RuCl}_3$ ) が用いられている

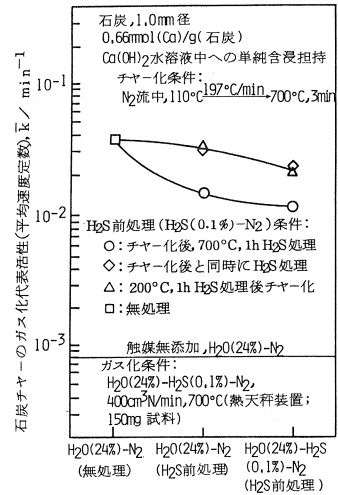


図-3 石炭チャー(Collie炭)のsteamガス化に対する添加Ca系成分の触媒能と硫化前処理の影響

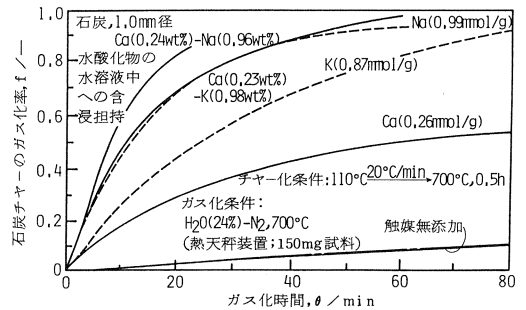


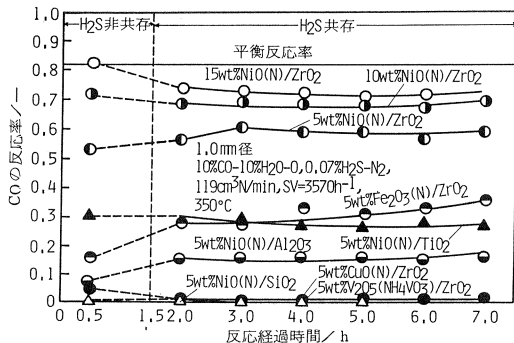
図-4 石炭チャー(Collie炭)のsteamガス化に対する添加Ca-Na, Ca-K 2元系成分の触媒能

場合が多い。このプロセスの触媒におけるおもな課題は、炭素析出の抑制と、原料塩に起因する残留塩素を除くことである。また、この場合、異常現象の有無を確認することが必要である。すなわち、図-6, 7に示したように、とくにCOのメタン化反応において、連続降温に続く昇温操作で活性の経時変化をみると、温度履歴現象<sup>4), 5)</sup> (降温・昇温時の同一温度で同一の活性を示さない) が起こることである (たとえば、Ru系の担体が $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ の場合、降温時には活性を示すものの、その後の昇温時には、ほとんど活性を示さなくなるのに対し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ では昇温350°Cで活性を回復する。これは残留塩素も影響し、降温・低温域でFischer-Tropsch反応 ( $\text{CH}_4$ 以外の炭化水素類生成反応) が進行し、難水素化性の炭素種が触媒表面を被覆することによるものと考えられる。しかし、図-8に示したように脱塩素処理を施すと、活性はいちじる



4. 一酸化炭素の転化

COのH<sub>2</sub>へのシフト反応 (図-1; CO+H<sub>2</sub>O=H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>; ΔH=-41.0kJ/mol (発熱), 平衡定数: たとえば, 9.87×10<sup>4</sup> (25°C), 1.98×10<sup>3</sup>(350°C))は, 低温ほど高転化率が得られるわけであるが, 現在, 2段工程で稼動されている場合が多い. すなわち, 第1段は, 1912年, BASF社開発に基づく改良Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒を用いる高温操作 (400°C前後), 第2段は, 1963年, Girdler社開発に基づくCuO (Cu)-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)系触媒を用いる低温操作 (200°C前後)で行われている (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>系触媒は, 低温ではほとんど活性がなく, Cu系触媒は高温では, 焼結し, 短期間に劣化する). 2段プロセスで操作されているのは, 低温高活性触媒が未だ見いだされておらないので, 第1段の高温は, 反応速度を大きくすることによるが, 平衡関係から数%以内のCOが未反応で残留する. そこで第2段の低温下で, 未反応COをほぼ完全に交換させるためである. したがって, 今後, 低温高活性触媒の開発が望まれることになる. 最近, MoO<sub>3</sub>, CoO系触媒 (たとえばMoO<sub>3</sub>系のZrO<sub>2</sub>担持触媒)は, 硫化物であっても, 低温活性を保持するし, 空間速度を小さくする (触媒量を増やす) ことによって, 実用可能である. 図-10は, 各種硫化物系触媒のCO転化反応に対する活性を示した1例である.



ZrO<sub>2</sub>: ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Al(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>; Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>: Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>沈殿, 550°C焼成 (表1)

硫化物処理条件: 10% H<sub>2</sub>S-90% H<sub>2</sub> (78cm<sup>3</sup>N/min) 流中, 500°C, 3 h 続いて 400°C, 1h 後冷却

図-10 COの転化(シフト)反応に対する硫化物処理の各種担持触媒の活性

5. メタノールのスチームリフォーミング

CH<sub>3</sub>OHのスチームリフォーミング (図-11; CH<sub>3</sub>O

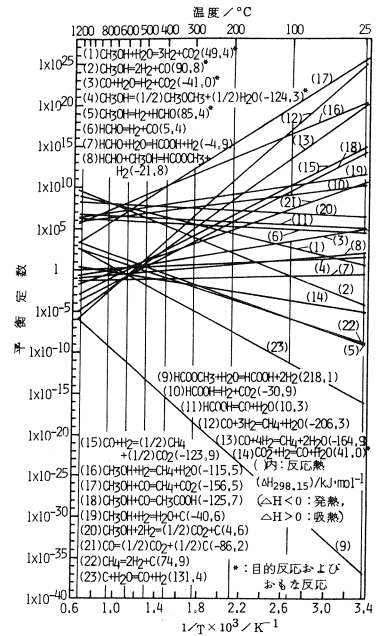
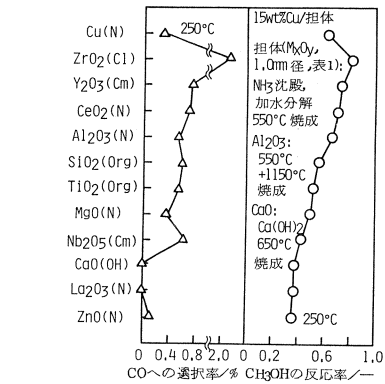


図-11 CH<sub>3</sub>OHのスチームリフォーミング反応の平衡定数の算定値



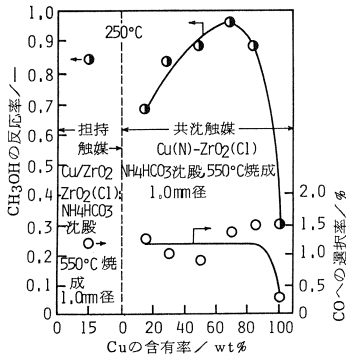
Cu: Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液, 含浸担持, H<sub>2</sub>還元条件: 使用前に10% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>流中, 室温 10°C/min → 300°C, 1h 保持 10% CH<sub>3</sub>OH-10% H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> (118.7cm<sup>3</sup>N/min), SV=7.1×10<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>, 250°C

図-12 CH<sub>3</sub>OHのスチームリフォーミング反応に対するCu担持触媒の活性と担体種

H+H<sub>2</sub>O=3H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>; ΔH=49.4kJ/mol (吸熱), 平衡定数: たとえば, 4.79 (25°C), 4.98×10<sup>4</sup> (250°C)の触媒は, 現在Cu系が有力であるが, 本プロセスで留意すべきおもなことは, COシフトの逆反応 (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>=CO+H<sub>2</sub>O; ΔH=41.0kJ/mol (吸熱), 平衡定数: たとえば, 1.02×10<sup>-5</sup> (25°C), 1.18×10<sup>-2</sup> (250°C))等によってCOが副生すること, CH<sub>3</sub>OHの脱水反応 (CH<sub>3</sub>OH=(1/2)CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>+(1/2)H<sub>2</sub>O; Δ

$H = -124.3 \text{ kJ/mol}$  (発熱), 平衡定数: たとえば,  $4.53 \times 10^3 (25^\circ\text{C}), 5.99 (250^\circ\text{C})$ ) によってジメチルエーテルが副生すること, また  $\text{CH}_3\text{OH}$  中に共存する可能性のある不純物 (エタノール等) の影響である. これらのことを総括すると, 図-12 に示したように, 検討担体の中では,  $\text{ZrO}_2$  と  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  が優れている<sup>6)</sup>.

図-13 は,  $\text{Cu-ZrO}_2$  共沈触媒と  $\text{Cu/ZrO}_2$  担持触媒の比較例である<sup>6)</sup>. 共沈触媒では, 70wt%  $\text{Cu}$ -30wt%  $\text{ZrO}_2$  が最も高い活性を示す. なお, この場合の沈殿剤種による活性の序列は,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 > \text{NaOH} > \text{NH}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3$  である. また, 図-14 は  $\text{CH}_3\text{OH}$  中に含まれる可能性のあるおもな微量不純物 (エタノール, アセトン, 酢酸) の影響を示したものである. すなわち, 純  $\text{CH}_3\text{OH}$  に人為的に混合して検討した結果, 3 種の不純物とも高濃度ほど活性がいちじるしく低下するが, 活性低下後, 純  $\text{CH}_3\text{OH}$  に切り換えると, 活性は徐々



10%  $\text{CH}_3\text{OH}$ -10%  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{N}_2$  (119  $\text{cm}^3/\text{min}$ ),  $\text{SV} = 7.1 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ,  $250^\circ\text{C}$

図-13  $\text{CH}_3\text{OH}$  のスチームリフォーミング反応に対する  $\text{Cu(N)-ZrO}_2(\text{Cl})$  共沈触媒の活性と  $\text{Cu}$  含有率

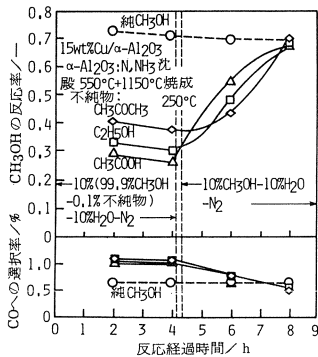
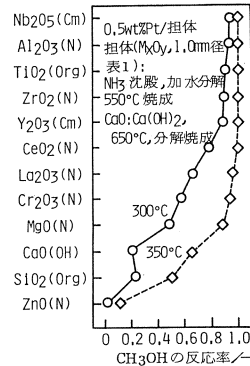


図-14  $\text{CH}_3\text{OH}$  のスチームリフォーミング反応に対する 15wt%  $\text{Cu}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  担持触媒の活性におよぼす不純物 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) の一時的被毒現象, 流通ガス: 119  $\text{cm}^3/\text{min}$ ,  $\text{SV} = 7.1 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ,  $250^\circ\text{C}$

に回復し, いわゆる一時的被毒現象を示す<sup>6)</sup>.

### 6. メタノールの分解

$\text{CH}_3\text{OH}$  の分解反応 (図-11;  $\text{CH}_3\text{OH} = 2 \text{H}_2 + \text{CO}$ ;  $\Delta H = 90.8 \text{ kJ/mol}$  (吸熱), 平衡定数: たとえば,  $4.85 \times 10^{-5} (25^\circ\text{C}), 2.29 \times 10^4 (350^\circ\text{C})$ ) に対する VIII 族元素 ( $\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pt}, \text{Pd}$ ) の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  担持触媒では,  $\text{Pt}$  が活性・選択性に優れている<sup>7)</sup>. 本プロセスで留意すべきおもなことは,  $\text{CH}_3\text{OH}$  の脱水反応 ( $\text{CH}_3\text{OH} = (\frac{1}{2})\text{CH}_3\text{OCH}_3 + (\frac{1}{2})\text{H}_2\text{O}$ ) によるジメチルエーテルと  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  のシフト反応による  $\text{CO}_2$ , さらに  $\text{CO}_x$  のメタン化等による  $\text{CH}_4$  の副生が起こることであり, これらをほぼ完全に抑制することは難しい. 図-15 は,  $\text{Pt}$  触媒の活性におよぼす担体種の影響を示したものであり  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2$



$\text{Pt}: \text{H}_2\text{PtCl}_6$  水溶液, 含浸担持  $\text{H}_2$  還元条件: 使用前に  $10\% \text{H}_2 - \text{N}_2$  流中, 室温  $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$   $550^\circ\text{C}$ , 計 2 h 保持  $10\% \text{CH}_3\text{OH} - \text{N}_2$  (250  $\text{cm}^3/\text{min}$ ),  $\text{SV} = 1.5 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$

図-15  $\text{CH}_3\text{OH}$  の分解反応に対する  $\text{Pt}$  担持触媒の活性と担体種

$\text{O}_3$  は比較的高活性で,  $\text{La}_2\text{O}_3$  と  $\text{MgO}$  は高温 ( $350^\circ\text{C}$ ) の場合, 向上する.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  は活性は高いが,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  の生成が極めて多く ( $300^\circ\text{C}$  の場合, 選択率 40%).  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  への脱水活性は担体種によって大きく異なる. これは担体自体が多かれ少かれ  $\text{CH}_3\text{OH}$  の脱水活性をもっているからである. これらの活性・選択性から考えると,  $\text{MgO}$  あるいは  $\text{La}_2\text{O}_3$  を担体とする  $\text{Pt}$  触媒 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  水溶液, 含浸担持) が優れているといえるようである<sup>8)</sup>.

### 7. メタン(天然ガス)の

#### スチームリフォーミング

$\text{CH}_4$  (天然ガス) のスチームリフォーミング (図-

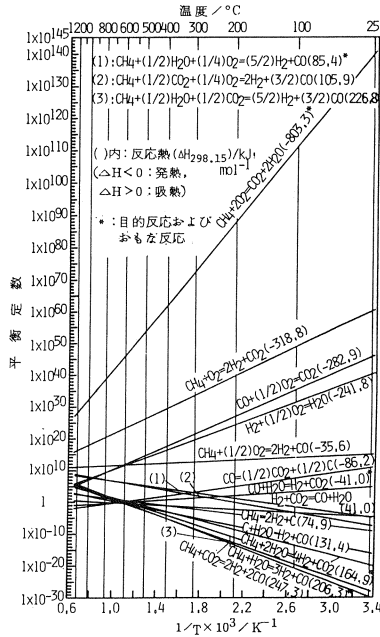
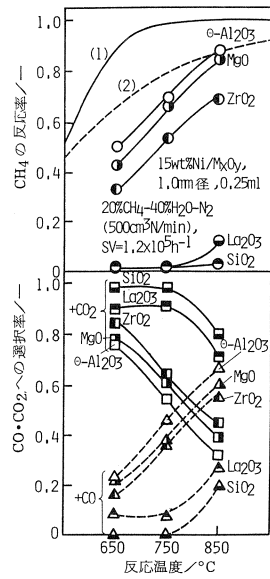


図-16 CH<sub>4</sub>のスチームリフォーミング反応の平衡定数の算定値

16 ;  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}$  ;  $\Delta H = 206.3\text{kJ/mol}$  (吸熱), 平衡定数 : たとえば,  $1.26 \times 10^{-25}$  (25°C),  $8.78 \times 10^3$  (1000°C),  $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$  ;  $\Delta H = 164.9\text{kJ/mol}$  (吸熱), 平衡定数 :  $1.24 \times 10^{-20}$  (25°C),  $4.87 \times 10^3$  (1000°C) は, 既述のCO<sub>x</sub>のメタン化の逆反応であり, 触媒も基本的には同類で, 従来, Ni系, Ru系等が用いられている場合が多い<sup>7)</sup>が, ただ, 操作温度がCO<sub>x</sub>のメタン化の場合, 低温 (250°C 付近) であるのに対してCH<sub>4</sub>のスチームリフォーミングの場合, 高温 (800°C 付近以上) であるので, 触媒調製 (とくに焼成温度) に留意する必要がある. なお, 本プロセスでとくに留意すべきことは, とくにNi系で, CH<sub>4</sub>および生成COの分解による析出炭素の表面被覆による触媒劣化をもたらすことである. 図-17 および図-18は, それぞれNi系およびRu系担持触媒の活性等を示した1例である.

8. フィッシャー・トロプシュ反応

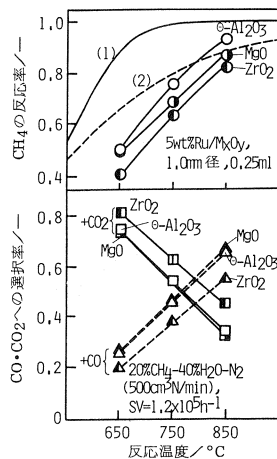
1923年, 公表された, アルカリ添加の鉄系触媒による Fischer-Tropsch (FT) 合成反応  $\text{CO} + ((n/2m) + 2)\text{H}_2 \rightarrow (1/m)\text{C}_n\text{H}_n + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO} + (n/4m)\text{H}_2 = (1/2m)\text{C}_m\text{H}_n + (1/2)\text{CO}_2$  ; 顕著な発熱反応) は, 石油枯渇の警告(1973年)以降, 内外で見直しが始められているが, 現在, 商業プラントとして稼動しているの



ZrO<sub>2</sub> (Cl), MgO (N), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (N), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (N) : NH<sub>3</sub>沈殿, 1100°C焼成, SiO<sub>2</sub> (Org) : 加水分解, 1100°C焼成, (表1) Ni : Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液, 含浸保持 H<sub>2</sub>還元条件 : 使用前H<sub>2</sub>流中, 室温 15°C/min → 900°C, 計 2 h 保持

- (1) CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O = 3 H<sub>2</sub> + CO の常圧平衡変換率
- (2) CH<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O = 4 H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> の常圧平衡変換率

図-17 CH<sub>4</sub>のスチームリフォーミング反応に対するNi担持触媒の活性と選択性



ZrO<sub>2</sub> (Cl), MgO (N), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (N) : NH<sub>3</sub>沈殿, 1100°C焼成 Ru : RuCl<sub>3</sub>のエタノール溶液, 含浸保持 H<sub>2</sub>還元条件 : 使用前H<sub>2</sub>流中, 室温 15°C/min → 900°C, 計 2 h 保持

図-18 CH<sub>4</sub>のスチームリフォーミング反応に対するRu担持触媒の活性と選択性

は南アフリカ共和国のSASOL社のみである。当社では、Lurgiガス化炉で合成ガスをつくり、Rectisol法(加圧下、低温(0~70°C)メタノールに吸収)で脱硫し、2種の型式の反応器でFT合成を1970年代後半から実施している。その1つは、ドイツで開発されたARGE反応器(沈殿調製鉄系(100Fe-5Cu-5K<sub>2</sub>O-25SiO<sub>2</sub>系)触媒の固定層、H<sub>2</sub>/CO比=1.7, 232°C, 25kgf/cm<sup>2</sup>G(約2.5MPa)), もう1つは、SASOL社開発のSynthol反応器(粉末(400メッシュ以下)溶融鉄系触媒の流動層、H<sub>2</sub>/CO比=2.8, 160°C, 22.5kgf/cm<sup>2</sup>G(約2.3MPa))で、生成物は、触媒種、温度・圧力、原料比等によって異なるが、同社の条件下では、炭化水素ガス(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>), 準ガソリン成分(C<sub>5</sub>~C<sub>12</sub>), ディーゼル油成分(C<sub>13</sub>~C<sub>18</sub>), 重質油(C<sub>19</sub>~C<sub>30</sub>), ワックス(C<sub>31</sub>以上), その他含酸素化合物, 酸類で、ガソリン+ディーゼル油成分への選択率は、ARGEプロセスで約40%, Syntholプロセスで約45%と低く、鉄系触媒による生成物は、Schulz-Flory分布(選択率対炭素鎖成長確立の関係が成立; 図-19)に従うといわれている<sup>9)</sup>。すなわち、目的生成物への選択率が最大となる炭素鎖成長確率を与える触媒と反応条件を決定することが重要であるが、目的生成物の最大収率には限界があるので、Schulz-Flory分布に従わず、目的物の収率を向上させ、かつ長寿命触媒の開発が今後の課題である。

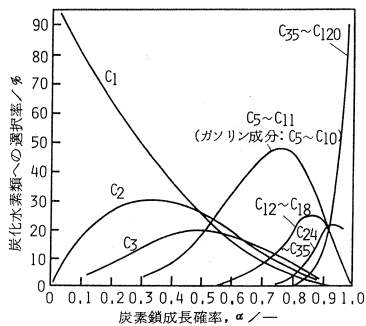


図-19 炭化水素類(C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>)への選択率と炭素鎖成長確率( $\alpha$ )との関係—Schulz-Flory分布—

なお、ごく最近では、広義のFT合成に対し、新しい種々の方式による触媒開発が推進されはじめている(文部省科研エネルギー重点領域研究成果報告書)。たとえば、超臨界相でのCo-LaのSiO<sub>2</sub>担持触媒(東大・藤元・横田氏ら), 液相スラリーでの超微粒子鉄系触媒(早大・菊池氏ら), 気相でのオレフィンを目的とするFe-Mn-RuのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持触媒(京大・乾氏ら),

Ruのモンモリロナイト層間化合物担持触媒(東大・御園生, 奥原氏ら), Mo-KのSiO<sub>2</sub>担持触媒(東大・富永, 辰巳氏ら), Co-Niの複合酸化物(含Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>)担持触媒(九大・荒井氏ら)等がある。

## 9. メタノールからのガソリン合成

UCCリンデ社等開発の合成ゼオライト(アルミノ珪酸塩)のA型(Na<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>48</sub>·27H<sub>2</sub>O(Si/Al=1)), 8員酸素環, 細孔空洞径:約0.4nm; Na<sup>+</sup>の他金属イオンとの交換で細孔空洞径を約0.3~0.5nmに可変), X型(Na<sub>86</sub>Al<sub>86</sub>Si<sub>106</sub>O<sub>384</sub>·264H<sub>2</sub>O(Si/Al=1.2)), 12員酸素環, 細孔空洞径:約0.8nm), Y型ゼオライト(Na<sub>56</sub>Al<sub>56</sub>Si<sub>36</sub>O<sub>384</sub>·250H<sub>2</sub>O(Si/Al=2.4)), 12員酸素環, 細孔空洞径:約0.8nm; X型と構造は同種), モルデナイト型(Na<sub>8</sub>Al<sub>8</sub>Si<sub>140</sub>O<sub>96</sub>·H<sub>2</sub>O(Si/Al=約14)), 12員酸素環, 細孔空洞径:約0.7nm)等と、細孔構造(従来のものはインクつぼ型, くさび型, 平行板間隙型など), 細孔空洞径の異なった新規のゼオライトZSM-5<sup>10)</sup>(Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>90</sub>O<sub>192</sub>·13H<sub>2</sub>O(Si/Al=約100; この比率は広範囲に可変), 10員酸素環, 細孔空洞径:約0.6nm)を約20年前, 米国のモービル社が合成したが, 新しい有効な用途が見付からなかった。しかし, 1976年, ZSM-5中の(AIO)<sup>-</sup>に対応する陽イオンをH<sup>+</sup>(あるいは2価以上の金属イオン)でイオン交換したH<sup>+</sup>ZSM-5等(固体酸性)が, メタノールからガソリン成分(C<sub>5</sub>~C<sub>10</sub>)のみを生成するという分子形状選択性触媒作用を示すMTG(methanol to gasoline)プロセスを公表し, 世界の注目を浴びた。このZSM-5の特長は図-20に示したように, 細孔空洞径が既述の合成ゼオライトと異なって, 入口と内部と同じ空洞路をもち, これと直角にジグザグの酸素環の空洞路がたがいに3次元的に連結し, 系の分子の形状・サイズを制御することができること, および他の合成ゼオライトと比べて, はるかに耐熱性(900°C付近まで安定)に優れていることである。従来の合成ゼオライトの細孔空洞径は, 上述のように約0.3~0.5nm(A型)約0.7nm(モルデナイト型)約0.8nm

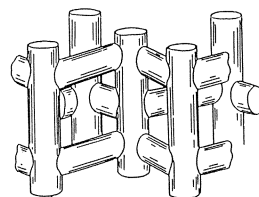


図-20 ZSM-5の細孔(空洞)の立体構造



(X, Y型; モルデナイトを含め, これらのイオン交換体はA型のように空洞径を大きく変えることはできない)と, 0.6nm付近のもの(C<sub>11</sub>以上の成分分子は, このサイズより大きいので生成しない)は合成されていなかった.

その後, ニュージランドで1986年から, 天然ガスのリフォーミングからの合成ガスを経てメタノールを生産し, MTGプロセスを稼動している. すなわち, 第1反応器でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の触媒(固定層)を用い, まずメタノールをジメチルエーテル(CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>)に変換し(CH<sub>3</sub>OH = (1/2)CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> + (1/2)H<sub>2</sub>O; (ΔH = -124.3kJ/mol, 平衡定数: たとえば, 4.53×10(25°C), 4.10(350°C)), 第2反応器でH<sup>+</sup>ZSM-5系触媒(固定層)を用い, 反応温度400°C付近, 圧力約20kgf/cm<sup>2</sup>G(約2.2MPa)で, 未反応メタノールとジメチルエーテルからオレフィン成分(C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>)を経てガソリン(C<sub>5</sub>~C<sub>10</sub>; メタノール変換率100%で, 炭化水素類への変換率は約60wt%, 生成炭化水素類中のガソリン成分は約80wt%)を生産している.

なお, 2段プロセスで実施しているのは, 第1反応器での顕著な反応熱を制御しやすくするためである. しかし, H<sup>+</sup>ZSM-5系触媒の方は長期の連続運転で, 多くの炭化水素類系の反応の場合と同じように, 炭化水素の部分分解によって炭素物質を生成し, これが触媒表面に付着して触媒能は徐々に物理的に劣化していく. この炭素析出が問題であるが, 高耐熱性のためにN<sub>2</sub>で希釈した空気で析出炭素を燃焼除去して再生が可能である. もっともH<sup>+</sup>ZSM-5系より大きい細孔空洞径をもつX, Yおよびモルデナイト型ゼオライトでも反応は起こるが, ガソリン分子形状選択性に乏しく, C<sub>11</sub>以上の炭化水素類を生成するばかりでなく, 析出炭素量も多く, 触媒寿命は極めて短い. さらに耐熱性が劣るため燃焼再生は難しい.

さて, MTGプロセスの理想的な改善として, 合成ガスから1段でガソリンが製造できないかということになるが, 現状のメタノール合成触媒とMTG合成触媒との併用(たとえば, CuO-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sup>+</sup>ZSM-5)ということになると, 両者の反応条件や平衡論から, おたがいに咬み合わない. したがって, 新規の複合機能触媒の開発が望まれることになる.

ごく最近では, MTG合成に関し, 新しい触媒とプロセスの開発研究が進められている(文部省科研エネルギー重点領域研究成果報告書). 乾氏ら(京大)は, 新しい触媒材料と分散担持法を活用し, 金属-ゼオラ

イト2元機能触媒の開発を精力的に推進している. また乾氏らは, メタノールあるいはMTG合成の中間体である低級オレフィンから高オクタン価の芳香族炭化水素に変換しうる, 新規の迅速結晶化法により, ZSM-5中のAlを遷移金属(Ga, Fe等)で置換したメタロシリケート触媒を見いだしている. 八嶋氏ら(東工大)は, ブタンから芳香族炭化水素に変換しうる, ZSM-5中のAlを脱水能を有する金属(Zn, Ga等)で置換し, 固体酸性を調節したメタロシリケート触媒を見いだしている. また小野氏ら(東工大)は, アルミノ磷酸塩(AlPO<sub>4</sub>-n)の骨格にMg, Si等の異種金属イオンを含有させたものを合成し, 液体燃料含有触媒としての可能性を追求している.

おわりに, ちなみに弊室でのZSM-5調製法(水熱合成法)の1例を示す. Al源としてのAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>OとpH調節用のHNO<sub>3</sub>を含む混合水溶液(A液), Na, Si源としてのNa<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>とpH調節用のNaOHを含む混合水溶液(B液)および構造規制剤R(template)としてTPABr((n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>NBr)を含む中性あるいは塩基性水溶液(C液)をそれぞれ調合し, 室温下A液をB液中に強攪拌下, 注入混合してゲル化させたのち, C液を加え, 攪拌均一化し, pH調製(pH=10)を行う. これら混合液(原料の金属酸化物としての混合組成1mol): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1.0)-Na<sub>2</sub>O-(33.3)-SiO<sub>2</sub>(100)-R(10)-H<sub>2</sub>O(3500)), をテフロン製容器に移し, 密閉後, 220°Cで48h水熱合成を行い, ろ過, 水洗浄, 乾燥(110°C, 25h)してZSM-5(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比=100)して調製した. なお, Al源として高純度アルミナナゲル, Na源としてNaOH, Si源として高純度シリカゲル, 構造規制剤RとしてTPAOH((n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>NOH)を用い, これらの混合液(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1.0)-Na<sub>2</sub>O(42.0)-SiO<sub>2</sub>(100)-R(10)-H<sub>2</sub>O(9200))を, 同様に水熱合成(170°C, 6h)を行うと, 上記と同一のZSM-5(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比=100)が得られる.

## 10. 石炭の直接液化

石炭の直接液化技術には, 溶剤抽出法, 直接水素添加法およびソルボリシス法, さらに最近, 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のこれら3者を統括したNEDOLプロセス等が開発されつつあるが, いずれにせよ, 石炭を高温(350~460°C)・高圧(100~300kgf/cm<sup>2</sup>G(10~30MPa))のもとで, 直接あるいは間接に水素あるいは水素供与性溶剤と反応させ, 水素化と低分子を行い液化するものであり, 水素を用いる

場合には固体触媒が、水素供与性溶剤を用いる場合には溶剤の部分水素化が必要となる。これらのいくつかの開発途上のプロセスでは、触媒を用いるものと用いないものとに大別される。米国のH-Coalプロセスでは、触媒として $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系(円柱状)が用いられており、他の触媒無添加プロセスと比べると、多くの炭種に対して適用可能であり、かつ製品油の硫黄・窒素分は減少するなどの利点があるといわれている。

ともかく、一般に加えた水素は、液化油への水素化に利用される以外に、原炭中に多く存在する構造酸素と結合して水に、構造硫黄と結合して $\text{H}_2\text{S}$ に、また構造窒素と結合して $\text{NH}_3$ に、さらにガス状炭化水素の生成に消費される(もっとも、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$ 等になることによって、S・N分が除去され、液化油中の残留率が小さくなる利点はあるが)。したがって、理想的には加えた水素が石炭の構造酸素とは反応せず、かつ長寿命の触媒の開発が今後の課題であろう。

## 11. メタノールの合成

合成ガスからのメタノール合成( $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ ;  $\Delta H = -90.8\text{kJ/mol}$ (発熱), 平衡定数: たとえば,  $2.06 \times 10^4$ ( $25^\circ\text{C}$ ),  $4.34 \times 10^{-4}$ ( $350^\circ\text{C}$ ))は、確立された加圧プロセスであるといえる。1923年に $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ 系触媒( $320\sim 380^\circ\text{C}$ ,  $200\sim 300\text{kgf/cm}^2\text{G}$ (約 $20\sim 30\text{MPa}$ ))が開発、実用化されて以来、改善が重ねられ、1966年来はICI社開発の $\text{CuO-ZnO-Cr}_2\text{O}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 系触媒( $230\sim 270^\circ\text{C}$ ,  $50\sim 100\text{kgf/cm}^2\text{G}$ (約 $5\sim 10\text{MPa}$ ))で稼動されてきた。

さて、Cu系の触媒は、一般に耐硫黄性と耐熱性が極めて低く、貴金属系(Pd, Pt, Ir等)の担持( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 等)触媒の開発検討も行われており、Pd系が優れているといわれている<sup>11)</sup>。

他方、新しい合成法の1つとして考えられるのは、 $\text{CH}_4$ (天然ガス)の直接部分酸素(空気)酸化によるメタノール合成( $(\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OH})$ ;  $\Delta H = -126.3\text{kJ/mol}$ (発熱), 平衡定数: たとえば,  $2.91 \times 10^9$ ( $25^\circ\text{C}$ ),  $7.61 \times 10^7$ ( $350^\circ\text{C}$ ))であり、平衡論的には可能性があり、新規の触媒開発が望まれる。また $\text{CO}_2$ の水素化によるメタノール合成( $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\Delta H = -49.4\text{kJ/mol}$ (発熱), 平衡定数: たとえば,  $2.09 \times 10^{-1}$ ( $25^\circ\text{C}$ ),  $2.20 \times 10^{-6}$ ( $350^\circ\text{C}$ ))については、従来、Cu系触媒上の $\text{CO}_2$ と $\text{CO}$ の混合ガスから、おもに $\text{CO}_2$ からメタノールが合成されることが

知られており<sup>12, 13)</sup>、 $\text{CO}$ からのメタノール合成以上に、高圧下の高性能触媒の開発によって、 $\text{CO}_2$ の有効利用の途が開かれるであろう。

## おわりに

以上、エネルギー開発と触媒について、概説したが、種々の生成エネルギーガスは、冒頭に言及した、地球規模の環境問題対策の一環として、脱 $\text{CO}_2$ ( $\text{CO}_2$ の捕集、有効利用)、脱硫( $\text{SO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ , 有機硫黄の除去)、脱窒( $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ 等の除去)の各プロセスとそれらの触媒・脱硫剤等の確立が不可欠であることはいうまでもない。

## 参考文献

- 1) 笠岡, 阪田祐作, 島田政紀; 燃料協会誌, 63巻, 10号(1984), 861~780., Intern. Chem. Eng., 26, 巻4号(1986), 705~715.
- 2) 笠岡; ケミカルエンジニアリング, 33巻, 1号(1989), 33~45.
- 3) 笠岡, 笹岡英司, 三隅淳一; 日本化学会誌, 1982, 7号(1982), 1246~1251.
- 4) 笠岡, 笹岡英司, 岡崎洋介; 日化中国四国支部大会講演予稿集(1985), 148.
- 5) 笠岡, 笹岡英司, 花谷誠; 化学工学第21回秋季大会, 講演要旨集(1988), 722., 触媒, 31巻, 6号(1989), 405~408.
- 6) 笠岡, 笹岡英司, 横田善行; 第58回触媒討論会(A)予稿集(1986), 174., 日化中国四国支部大会講演予稿集(1987), 200.
- 7) 笠岡ら; 燃料協会誌, 59巻, 1号(1980), 25~39, 40~47.
- 8) 笠岡, 笹岡英司, 賀徳華; 第58回触媒討論会(A)予稿集(1986), 172., 化学工学第52年会講演要旨集(1987), 319.
- 9) M. E. Dry; "Catalysis-Science and Technology"(ed. J. R. Anderson and M. Boudart), Vol. 1, (1981), 159, Springer-Verlag.
- 10) Kokotalio G. T., Lawton S. L., Olson, D. H.; Nature, 272巻(1978), 437.
- 11) Poutsma, M. L. et al.; J. Catal., 52巻, 1号(1978), 157.
- 12) Chinchem G. C. et al.; Appl. Catal., 30巻(1987), 33.
- 13) 藤田進一郎, 小原悦子, 竹澤暢恒; 触媒, 31巻, 6号(1989), 413~416.