

特集

多様なエネルギー資源の利用における新展開

石炭変換用の高性能触媒の開発

Development of Catalyst for Coal Conversion to Synthetic Fuel

富永博夫*

Hiroo Tominaga

1. はじめに

1970年代の二度の石油危機を契機に、文部省はその科学研究補助金制度を通じ、石油代替燃料の開発を含む、エネルギーに関する目的基礎研究を奨励することとした。このため特定研究、次に特別研究などの費目を制定し、大学等のエネルギー研究の助成をはかってきたが、昭和62年度からそれまでの研究成果を評価吟味したうえ、精選された課題を重点領域研究の一つとして取り上げ、その研究のさらなる発展を期することとした。すなわち「エネルギー変換と高効率利用」の主題がもうけられ、その中に「石炭変換用高活性・高選択性触媒の開発」という研究班がつけられ、平成元年度まで3年間活動を続けた。筆者はこの班の代表を務

めさせて頂いた。

この班の研究目的は、石油に代わる輸送機関用液体燃料を、埋蔵量が大きく世界中に広く存在する石炭から生産する、石炭液化のための触媒開発を行なうことにあるが、特に本研究では、石炭をまずガス化して合成ガスとし、次にこれを原料として各種のエンジンに適合性の高い燃料を選択的に生産する、いわゆる間接液化技術のための触媒開発の基礎研究を行なうことにある。そのさい、石炭の合成ガス化とその液体燃料への変換、の両工程の整合性を重視し、総合効率の飛躍的向上を期待して高活性、高選択性触媒の開発を目指した。すなわち、具体的には次の3課題に挑戦しようとするものであった。

(1) 石炭の合成ガス化を低温で行なわせ、さらにCO

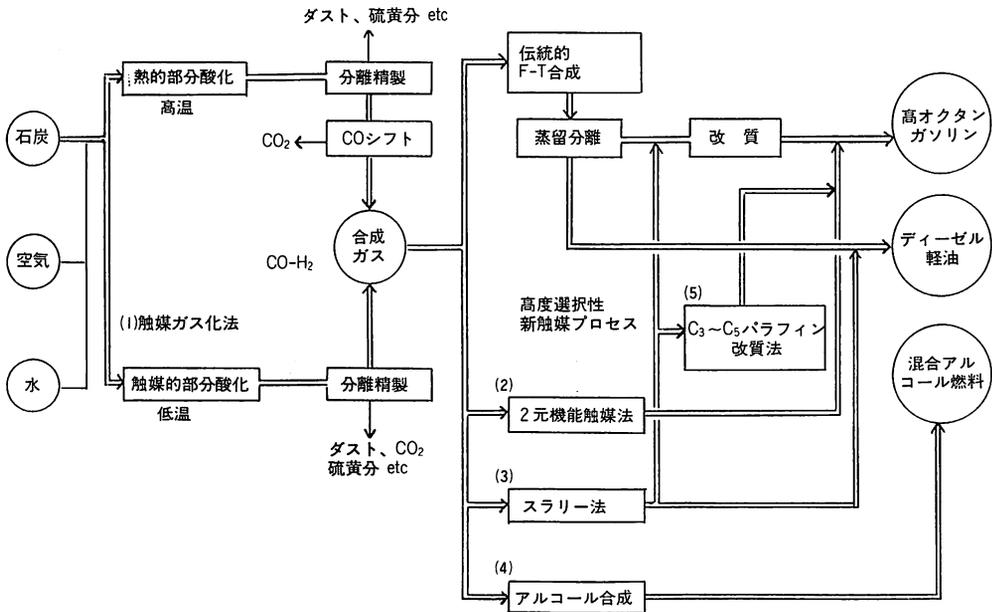


図-1 石炭変換用高活性触媒開発各研究課題の関連

* 埼玉工業大学工学部教授

〒369-02 埼玉県大里郡岡部町大字普濟寺1690

/H₂比が調節でき、望むらくは同時脱硫を可能とする触媒を開発する。

(2) 合成ガスからの液体燃料の合成にあたり、従来のF-T法の欠点を克服し、高オクタン価ガソリンまたはディーゼル軽油を、あるいはC₁~C₃混合アルコールをそれぞれ高い選択率で生産する触媒を開発する。

(3) 上の工程において副生する低分子量パラフィン、或は合成ガスからの生産技術が確立されているメタノールを、高オクタン価ガソリンへ変換する高効率触媒を開発する。

これらの研究課題の位置づけと相互の関連を図-1に示した。

2. 研究班の構成

本研究班に参加して頂いたのは全体で11名の各大学の先生方で、それら方々の所属と分担課題名は表1に示した通りである。

表1 石灰変換用高活性触媒開発
(BO1A班) 研究参加者

研究分担者	所 属	役 割 分 担
富永博夫	東京大学工学部	総括・混合アルコール
西山諒行	東北大学非水研	石炭の接触的部分酸化
藤元 薫	東京大学工学部	スラリー法F-T合成
奥原敏夫	東京大学工学部	高オクタン価ガソリン
八嶋建明	東京工業大工学部	パラフィン改質触媒
小野嘉夫	東京工業大工学部	同上 ALPO触媒
菊地英一	早稲田大学理工学部	F-T用金属超微粒子
村上雄一	名古屋大学工学部	メタノール交換触媒
渡部良久	京都大学工学部	石炭の接触的部分酸化
乾 智行	京都大学工学部	高オクタン価ガソリン
荒井弘通	九州大学総合理工	高オクタン価ガソリン

3. 研究成果の概要

3.1 石炭の合成ガスへの変換用触媒の開発

石炭を原料とする合成ガスの生産技術としては、酸素及び水蒸気を酸化剤とし、触媒を用いることなく、1500°C近い高温で部分酸化する方法がすでに工業化されているが、若し適切な触媒が開発されてガス化温度の低下が実現できれば、やがて開発されるであろう高温ガス炉（原子力発電）の熱源が利用でき、またH₂/CO比の直接制御の可能性が生まれるなど、合成ガス製造工程の合理化が期待されよう。

(1) 西山諒行教授らは、石炭の接触ガス化における触媒の活性化と生成ガス組成の制御要因について研究を進めた。ニッケルまたは鉄を、カルシウムとともに、

それぞれの塩類の水溶液のかたちで石炭に含浸すると、相乗効果を発揮し、水素、水蒸気、二酸化炭素等による石炭ガス化の触媒となる事実を明らかにした。そのガス化活性発現の要因として、炭素材料の表面状態の影響が大きい事がわかった。モデル物質として活性炭を用い、水素中での加熱処理を行ってから触媒を添加し水蒸気ガス化させたところ、650°C、15min、0.5 atmの反応で、炭素転化率が90%にも達した。また、ニッケル量の少ないときこの前処理効果が大きく、生成ガスのH₂/CO比もこの前処理によって、変化する事がわかった。この表面処理の効果は水素ガス化でも認められ、現在石炭チャーについて吟味を進めている。

さらにH₂/CO比については、平衡支配の場合は温度、全圧、水蒸気分圧の関数となり、非平衡の場合は石炭の品種、触媒、反応器の関数となる。非平衡の場合、触媒としてはニッケルはCOリッチなガスをあたえシフト活性を示さず、一方カルシウムはシフト活性を持ち、水素の濃度を増加させる作用を示した。

(2) 渡部良久教授らは、新しい石炭ガス化触媒としての希土類化合物の作用を調べ、とくにセシウムが高い活性を示し、その作用はアルカリやアルカリ土類金属によって促進されることを見いだした。

また鉄触媒によるガス化プロセスの検討を行った。鉄触媒はガス化剤により酸化されて次第に失活するため、還元剤共存下でのみ有効とされているが、パルス・ガス化法を用いて鉄触媒による石炭ガス化機構を研究し、酸化鉄から炭素質への酸素移行が律速であることを明らかにした。鉄触媒のこの特徴を生かすため、水蒸気ガス化と触媒の再生を交互に行う cyclic feed gasification 法(約800°C)を考案し、Morwell 炭に適用したところ、無触媒の場合に比べて2倍以上のガス化速度が60min近く継続した。

なお、石炭の新しいガス化プロセスの開発については、橋本健治教授(京都大学工学部)を代表者とする計画研究班が別に組織され、石炭のガス化反応機構の解明、迅速熱分解や超臨界ガス抽出などと組合せて有用な化学原料などを併産する経済的なガス化法の開発、流動層循環系ガス化装置の開発、高温乾式脱硫剤の開発などの研究が進められている。これらについては本誌の別項を参照されたい。

3.2 高オクタン価ガソリン生産用触媒開発

従来のF-T合成法の主反応生成物が、メタンからワックスに及ぶ幅広い炭素数分布をもつ直鎖脂肪族炭化水素であることは、周知の通りである。液体燃料の用

途からみて輸送機関燃料として重要な、ガソリンやディーゼル軽油の収率の向上が必要であり、そのためには反応生成物の炭素数分布の制御だけでなく、ガソリン生産を目的とする場合は炭化水素の構造の改質、すなわち芳香族炭化水素やイソパラフィン等の高オクタン価成分の増収が望まれる。

これらの課題を解決するためには、従来の鉄、コバルト系F-T金属触媒（無担持）とは全く別の、新しい概念の触媒開発が要求される。すなわち、伝統的F-T合成触媒の一次生成物の炭素数分布について観察されるSchulz-Florry則の限界を打破するために、合成ガスから一次生成物としてオレフィン（あるいはメタノール）を生産すると共に、これらを引き続いてその場で（in situ）望ましい炭化水素へ変換するという、二つの機能をあわせ持った二元機能触媒の開発が望ましい。またもし二元機能触媒の成績が芳しくなければ、これらの機能の触媒をもつ触媒2種類を直列に配置し、逐次反応を行なわせ、所期の効果を期待することとした。

このような我々の研究例を以下に紹介する。

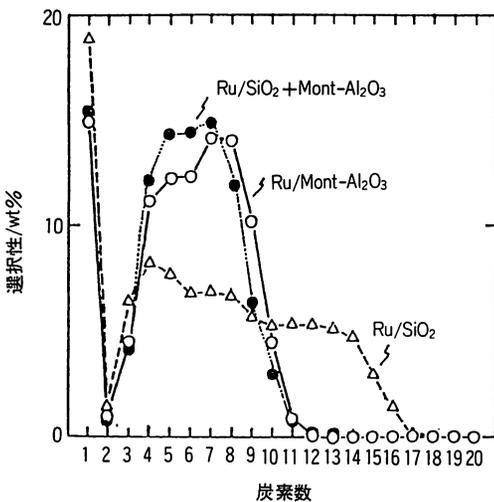
(1) 奥原敏夫助教授らは層状粘土鉱物であるモンモリロナイトの層間にアルミナの柱（約8Å）を導入して多孔性担体（表面積約300m²/g）を調製し、これにイオン交換法その他によりルテニウムを担持した触媒を開発し、これをF-T合成反応に適用し、図-2に示す結果を得た。すなわち、その生成物の炭素数分布はガ

ソリンに相当するC₄~₁₀成分が80%近くを占め、C₄中のi/n比は1以上であり、分岐パラフィンの割合が多い。また触媒活性は数十時間の範囲で安定的に推移した。なお、ガソリン留分の選択率はリチウムの添加により向上し、86%にも達した。

(2) 荒井弘通教授らは担持合金触媒に注目し、第Ⅷ族金属の2~3成分を組合せ、各種の担体に担持し、さらに各種添加物の効果を吟味した。その結果、Co-Ni系触媒が合成ガスからC₅~₁₁炭化水素を高収率で与え、これに第3成分を加えて高級炭化水素や含酸素化合物を制御できることを見出している。

さらに、複合酸化物担体を使用して、ガソリン収率の飛躍的向上に成功した。またゼオライト触媒を担持合金触媒と組合せ、ガソリンのオクタン価向上を達成した。図-3にその結果の数例を示す。担持合金触媒とH-ベンタシル型ゼオライトを上下2層に分けて反応を行なうと、C₁₃以上の炭化水素はほとんど生成せず、C₄、C₅の選択率が増大した。担持合金触媒とゼオライトを機械的に混合した場合、C₄、C₅選択率はさらに増大し、i/n比は1.3に達した。

(3) 乾智行教授らはゼオライトを構成するAlをその他の様々な元素で置換したメタロシリケートの迅速合成法を開発し、それらの触媒の活性を評価した。その実験結果の一例を示すと、合成ガス（H₂/CO比=2・1）をメタノールに転化する触媒（Cu-Zn-Cr-



反応条件：513K, 10atm, H₂/CO=1.9

図-2 0.6%Ru/Mont-Al₂O₃ 上のCO+H₂ 反応の生成物の炭素数分布

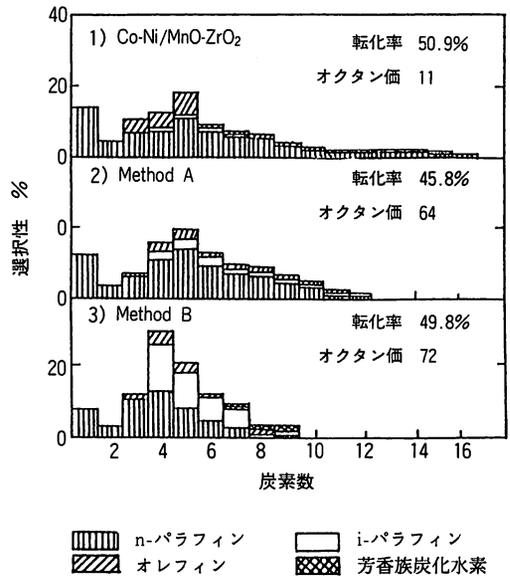


図-3 Co-Ni/MnO-ZrO₂/H-ベンタシルゼオライト触媒によるCOの水素化反応

表2 ルテニウム触媒の反応成績(2 Wt% Ru/Al₂O₃)

反応相	気相	超臨界相	液相
CO転化率(%)	44.7	39.0	28.0
生成物総計 (C-mmol/g-cat.hr)	13.8	13.0	9.32
残留率(%)	24.8	1.9	5.86
連鎖成長確率	0.9	0.9	0.85
炭素収支(%)	90	99	96

Al-Oxide), メタノールを高選択的に芳香族とLPGに転化する触媒(Pt/H-Ga-シリケート), LPGを高選択的に芳香族に転化する触媒(同前), をそれぞれ改良もしくは新しく合成し, それぞれを反応器に充填して直列に連結し, 反応操作条件を検討したうえ最適化し(250°C, 48atm, SV 4700h⁻¹), (300°C, 1atm, SV 880h⁻¹), (500°C, 1atm, SV 75h⁻¹)に設定する事により, MTGプロセスに匹敵する反応成績を達成できた。すなわち, 高オクタン価ガソリンが約80%の選択率で, 空時収率327g/lhで得られた。

3.3 ディーゼル軽油の合成のための触媒開発

F-T合成によって得られる炭化水素は直鎖パラフィンが主体であるため, ディーゼル軽油の生産を目的とするプロセスとしては好適である。しかし, 気相F-T合成反応は発熱反応であってその温度制御が難しく, 鉄カーバイドの生成やワックスの析出が起こりやすく, これらのため触媒の寿命が短く, 活性の長時間維持が困難である。

これらの課題を解決するため粉末状の触媒を溶媒に懸濁した中へ合成ガスを吹き込む, 液相スラリー型F-T法が提案されている。この場合, STYの向上のためとくに高活性な触媒の開発が求められるが, 合成ガスの液中拡散が律速になる可能性があり, 工夫が必要である。

(1) 藤元 薫助教授らは超臨界流体を反応媒体としているF-T合成反応を考案した。触媒はシリカ担持コバルト, アルミナ担持ルテニウム, 溶融鉄等で, 超臨界流体状態のヘキサン中でF-T合成を行い, 気相反応, 液相反応と比較した。

超臨界相反応では良好な反応熱の除去, 速やかな物質移動(原料ガス及び生成物)の確保, 細孔内に蓄積したワックスの抽出などの効果を示し, また生成したオレフィンの二次的水素化が抑制された。すなわち高いSTYを与え長い触媒寿命をもった反応系が実現さ

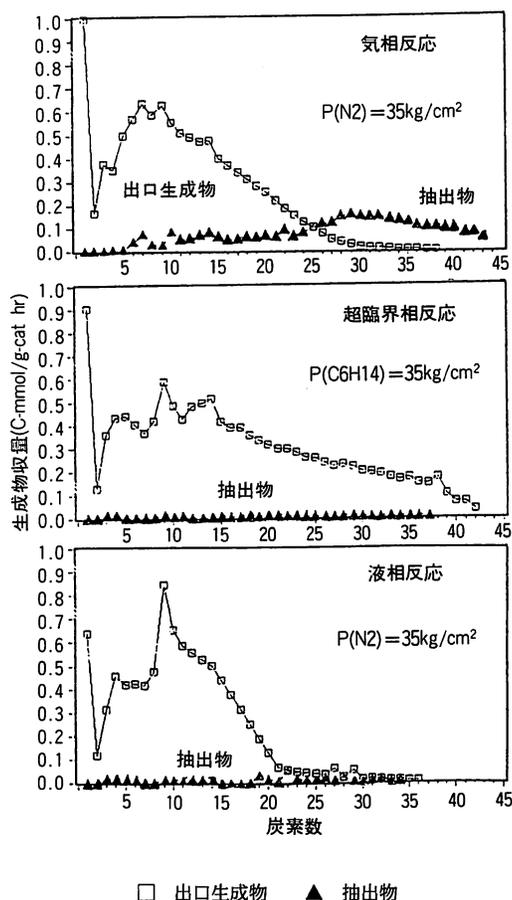


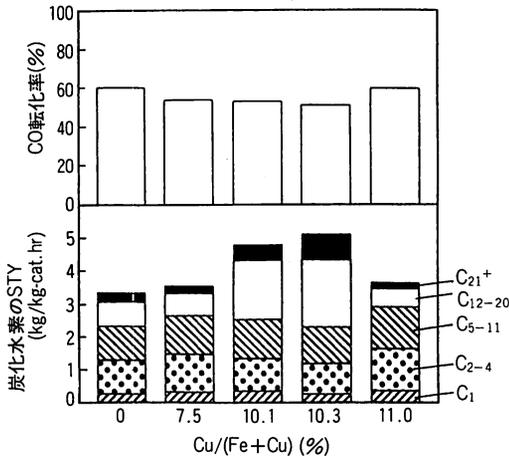
図-4 Ru 触媒における生成物の炭素数分布

れた。表2と図-4にルテニウム触媒を気相, 超臨界相, 液相で使用したときの反応成績を示した。

(2) 菊地英一教授らは, ガス中蒸発法および液相化学析出法(還元法)によって鉄超微粒子(UFP)を調製し, これらの液相スラリーF-T合成用触媒としての特性を検討した。

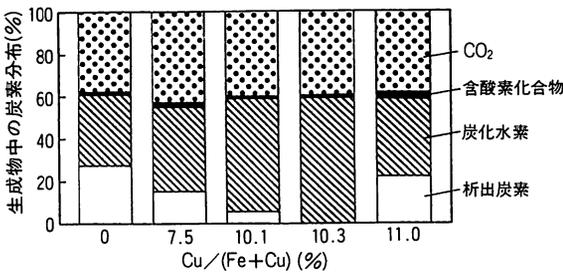
鉄UFP触媒は細孔を持たないため, 同一BET表面積の沈殿鉄還元鉄触媒に比べれば, 細孔内拡散が律速にならず, 高い活性を示す。しかし, このような鉄UFP触媒は著しく凝集しやすいので, これを溶媒に懸濁・分散させるために, 反応開始前に超音波照射するのが有効である事がわかった。

次に, より高活性な触媒の調製法を検討し, 塩化鉄水溶液を水素化ホウ素カリウムで液相還元して得た鉄UFPが好ましく, 特に塩化銅の水溶液を混合して得た鉄-銅複合UFPをカリウムで修飾すると, 5kg/kg-cat h以上の極めて高い炭化水素合成能を示し,



反応条件：温度，300℃；圧力，30 atm；H₂/CO，1；W/F，50g-cat.min/CO-mol；K添加量，3 wt%

図-5 液相還元法UFP触媒の活性及び選択性



反応条件：温度，300℃；圧力，30 atm；H₂/CO，1；W/F，50g-cat.min/CO-mol；K添加量，3 wt%

図-6 液相還元法UFP触媒における生成物中の炭素分布

その生成物選択性はメタンが少なく、液状炭化水素75%と極めて高い値が得られた。図-5及び図-6に、液相還元法鉄—銅複合UPF触媒の反応成績を示した。

3.4 混合アルコール合成のための触媒開発

メタノールあるいはエタノールを自動車燃料として利用する試みは既に欧米諸国で商業的規模で行なわれ、また我が国でも試験的なフリート・テストが実施されている。その一つの方式としてのガソリンは、アルコールをガソリンに混合して得られるが、とくにメタノールの場合、水分の混入による二相分離を起こす危険がある。炭素数の大きいアルコールの場合にはこの危険が少ないので、合成ガスからC₂~₄の混合アルコールを生産するプロセスの開発が国内外で行なわれている。これらのアルコールはオクタン価も高いので、四エチル鉛に替わるガソリンのオクタン価向上剤としても期待されている。

富永は辰巳助教授とともに、モリブデンを塩化カリ

表 3 塩化カリ修飾シリカ担持モリブデン触媒の活性

Mo(20wt%)+KCl(K=1.63wt%)/SiO₂(ID)

全 圧	CO 転化率	CO ₂ 収率	空時収率	
			炭化水素	アルコール
MPa	%	%	g(kg-catalyst) ⁻¹ h ⁻¹	
1.6	2.7	1.1	45	72
5.0	10	3.1	124	420
6.5	13	4.5	181	428

反応条件：W/F=1.4 g-cat h/mol, 573 k

ウムで処理したシリカゲルに担持した触媒が合成ガスからの混合アルコールの選択的製造に有効であることを見出した。表 3 参照。これまで、モリブデンは合成ガスからもっぱらメタンを生成する活性を持つとされていたものである。この触媒をさらに改良するため、Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Crなどの金属を添加し、複合系もしくは合金系とする事を試みた。その結果、Niによる修飾が大きな効果を示し、アルコールSTY 300g/kg-cat h, 選択性70% (重量)の成績が得られた。高圧、短接触時間の条件でもアルコールのC₂+ /C₁比が”2.5と高い利点がある。X線回折により、Mo-Ni合金の形成が認められた。生成物の直鎖/分枝選択性から、アルコール合成の活性点はMoの性格が強いこと、またオキソ合成反応類似の機構で反応が進行することが示唆された。

さらに高いアルコール選択性を目指し、炭化水素生成の抑制を図るため、パラモリブデン酸塩の水溶液のpHによってそのアニオン構造が異なることを利用して、シリカゲル上への吸着種を変え、得られた触媒のアルコール合成活性への影響を調べた。その結果、pHが中性もしくはアルカリ性するとき (モリブデン・アニオンは単量体)に、アルコール合成に有利となることが知られた。

また担体を用いなくて、大きな表面積をもつMoO₃やMo/MoO₂を合成し、これをKClやNiで修飾する試みを行なった。Ni-Mo合金系では単位表面積当りのアルコール合成活性が高く、その高表面積化が課題である。実用化を目指し、今後なお炭化水素の生成を抑制し、アルコール合成活性種のみを選択的に生成するような、触媒調製法の精密制御を研究している。

3.5 低級パラフィンなどの改質用触媒開発

合成ガス変換反応において、目的の生成物の生成選択率の向上に努めてもなおある程度の副生物—例えばプロパン、ブタンなど—の生成は免れない。これらの

低分子量パラフィン（またはオレフィン）を有用なガソリンに変換できれば、総合的な効率の向上が期待できる。

(1) 八嶋建明教授らはブタンを芳香族炭化水素に変換する優れた触媒には固体酸性と脱水素の両活性のバランスが必要であると考え、ZSM-5型ゼオライトのアルミニウムを他の金属に置換し、酸性を調整し、また脱水素作用を期待することとした。水熱合成法により亜鉛あるいは鉄でアルミニウムを同形置換した、ジンコシリケートあるいはフェリシリケートは芳香族生成の活性ではHZSM-5より劣るが、選択性では優れている。またジンコシリケートはフェリシリケートよりも活性、選択性ともに優れている。

さらにHZSM-5を650°CでZnCl₂の蒸気で処理してZnを結晶骨格に組み込んだ（Atom-Planting）。この触媒は、HZSM-5と比較して、活性は殆ど同じであるが、芳香族生成の選択性は2倍に増大した。また亜鉛をZSM-5に含浸させて得た触媒は初期活性は高いが、長続きしない。実験結果の数例を図-7に示す。ゼオライトの固体酸性（ブタンの分解、重合、環化を促進）と金属成分の脱水素能の適切なバランスをはかり、一層の改良を目指している。

(2) 村上教授らは、メタノールからのガソリン製造に用いられるZSM-5触媒の長い活性寿命が一般的にはその特殊な細孔構造にあると言われているのに対し、むしろ強酸点がコークス生成の主原因とみて、コークス生成の抑制に酸点強度の制御が有効と考え、モルデ

ナイトに脱アルミニウムとそれに続くバリウムイオン交換の処理を施し、コーク析出の低減が可能である事を見出し、さらにケイ素のCVD処理によってポリメチル・ベンゼンの生成抑制を図って目的を達成した。今後はメタノール転化率の向上が課題である。

(3) 小野嘉夫教授らは、アルミノホスフェート（AlPO_{4-n}）型のモレキュラーシーブ及びその骨格にSi, Mg, Mn, Zn等の異種金属を導入したもの（SAPO-n, MAPO-n等）の合成法を検討すると共に、酸特性、触媒特性などの基礎的知見を明らかにし、これらのF-T合成及びその関連分野における液体燃料合成触媒としての可能性を追求した。その結果、MAPO-n, SAPO-nの酸の性質はZSM-5よりもHYに近いため、メタノールからのガソリン合成のように水素移動素過程を含む反応には有用ではないが、メタノールからのオレフィン合成のように弱い酸点のみが要求される反応には、高い選択性を示す可能性が認められた。さらに今後の研究の展開が期待される。

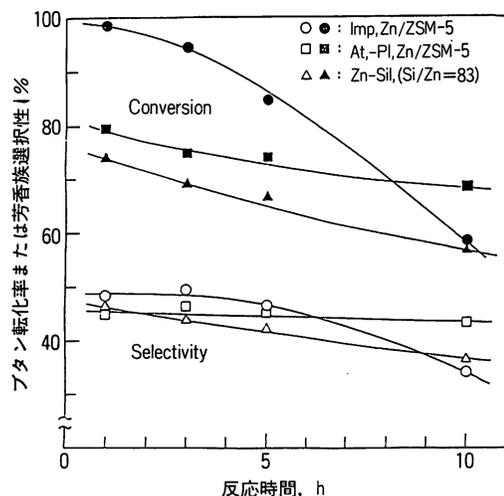
4. 結び

以上、文部省科学研究費重点領域エネルギー一班に属する我々の合成ガスからの液体燃料製造に係わる研究活動の成果の一端を紹介した。

時折しも湾岸戦争のさなかであり、我が国のみならず先進工業諸国にとって、石油代替液体燃料の開発と確保の重要性が改めて痛感される。この分野の基礎研究の一層の発展が大いに期待される。

限られた紙数と筆者の誤解の故に、各先生方の研究成果を正しく伝え得たか懸念されるところである。個別の研究主題についての詳細にご関心をもたれる方は、その後の研究の発展を含めて、それぞれの先生方に直接ご照会される事をお願いしたい。

末尾ながら、本研究をご支援頂いた文部省、研究にご参加頂いた先生方、またご指導を頂いた多くの先生方、産業界の方々などに、深甚の謝意を表する。



反応条件：W/F=20 g-cat h/mol.610°C

図-7 亜鉛含有ペンタシル・ゼオライトの活性と選択性