

《 解 説 》

合成ガスからのイソパラフィンの直接合成

椿 範立, 米山嘉治, 趙 天生

富山大学工学部物質生命システム工学科

フィッシャー・トロプシュ (FT) 合成は合成ガスから液体燃料を作る合成法である。生成する燃料のほとんどはノルマルパラフィンであり、セタン価が高いため、軽油としては最適であるが、オクタン価はほぼゼロであることから、ガソリンとして用いることは出来ない。

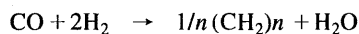
ガソリン (アルキレート) として用いることの出来る軽質イソパラフィンを一段階で合成することを目的に、FT 触媒に ZSM-5 を複合化させた FT ハイブリッド触媒及び、FT 触媒と ZSM-5、パラジウム触媒を複合化させた三元 FT ハイブリッド触媒を調製し、その性能を調べた。FT 触媒では C3 から C16 以上のノルマルパラフィンが生成したが、ハイブリッド FT 触媒では C11 までの炭化水素が生成し、半分以上がイソパラフィンであり、ZSM-5 を混合することで、FT 反応で生成した高級炭化水素 (ワックスなど) がその場で水素化分解、異性化し、イソパラフィンを直接合成する触媒開発に成功した。三元ハイブリッド触媒では同様にイソパラフィンが生成したが、生成物はより軽質化し、触媒寿命が著しく改善された。また一段階目の反応器で FT ハイブリッド触媒を用い、つながれる二段階目の反応器で ZSM-5 とパラジウム触媒のハイブリッド触媒を用いる二段階連続反応プロセスで、FT 合成を行ったところ、C8 以下の軽質なイソパラフィンを極めて高い収率で得ることが出来た。

1. はじめに

Fischer-Tropsch (FT) 合成は合成ガス (一酸化炭素と水素の混合ガス) を経由して液体燃料を製造する合成方法である。FT 合成で製造される炭化水素は硫黄分や芳香族を全く含まないため、環境面からもクリーン燃料として注目され、積極的な技術開発により、この 20 年間に経済性が大きく向上してきた。最近天然ガスを原料として付加価値の高い化学品の製造も視野に入れた液体燃料化 (GTL, Gas to Liquid) 工業化プロセスが国内外同時に進められ、技術及び市場を巡る競争はますます激しくなっている。将来バイオマス、廃プラスチックなどの資源性ゴミ、重質油、石炭あるいはコールベッドガスなどを原料とし、合成ガス経由で同様に液体燃料化されることも期待されている。このように FT 合成で作られる燃料は大変クリーンであり、特にクリーンな

燃料を必要とする車載燃料電池用の燃料としても使用出来る。また原料にも制限が無く、化石燃料以外の資源も原料と出来ることが大きな特徴である。

FT 合成反応は一酸化炭素と水素から下式によって、炭化水素混合物を与える反応である。



触媒としては固体触媒で金属状態の鉄、コバルトおよびルテニウムが高活性を示す。反応条件は 200 ~ 350 °C、反応圧力は常圧 ~ 4.0 MPa 程度である。反応は一種の重合反応であり、重合度 (n 数) を一定値に保つことは出来ず、生成する炭化水素はほとんどが直鎖構造であり、C₁ ~ C₁₀₀₊ に幅広く分布する。FT 合成反応は気-固系の接触反応であり、激しい発熱反応である。また温度に敏感な反応であるため、高活性、高選択性の触媒の開発と同時に反応温度を如何に精度よく制御できるか、および反応条件下で気化しない高沸点炭化水素の反応系からの効果的な除去が問題となる。

FT 合成で生成されるのはノルマルパラフィンと少量のノルマルオレフィンのみであり、これはセタ

〒930-8555 富山市五福3190

富山大学工学部物質生命システム工学科

e-mail: tsubaki@eng.toyama-u.ac.jp

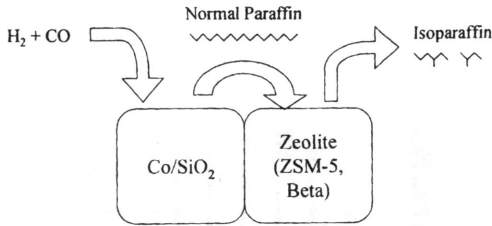


図1 Reaction scheme for hybrid catalyst with FT catalyst and zeolite.

ン価が高いことからディーゼル燃料としては問題ないが、オクタン価がほとんどゼロであることからガソリンには不向きである。このため、ノルマルパラフィンを水素化分解、異性化し、オクタン価の高いイソパラフィンに転換して、ガソリンを作ろうとする試みが行われている。商業プラントとしてシェルは天然ガスを原料とするプロセスを開発し、1993年にマレーシアでコバルト系触媒を用い、多管熱交換型固定床を採用して工業化している。このプロセスでは、一段階目のプロセスでFT合成気相反応を行い、反応で生成する水を除去後、二段階目の別の工場に移送して生成した重質ワックスを異性化、水素化分解し、ガソリン留分として軽質イソパラフィンを得ている。しかしこのプロセスは二段階プロセスで複雑であり、一段階目のFT合成では、生成する重質ノルマルパラフィンにより、触媒細孔が閉塞し触媒寿命が短いという問題がある。スラリー相FT反応ならワックスによる触媒の失活を解決できるが、原理的に炭素連鎖成長確率が低く、ワックスの選択率が低く、このプロセスに向かない。

以上の問題を克服し、合成ガスからガソリンのアルキレートに相当するイソパラフィンを一段階のFT合成で生成させることを新しいGTL技術として、FT触媒とゼオライトを複合化させたFTハイブリッド触媒及び、FT触媒とゼオライト、パラジウム触媒を複合化させた三元FTハイブリッド触媒を調製し、その性能を調べた。反応の概念を図1に示す。ハイブリッド触媒ではFT触媒上で合成ガスから重質ノルマルパラフィンが生成する。これは近辺に共存するゼオライトにより *in situ* 水素化分解され、軽質化、異性化し、イソパラフィンが生成すると考えられる。この複合触媒では重質ノルマルパラフィンはゼオライトにより分解されることから、触媒寿命も

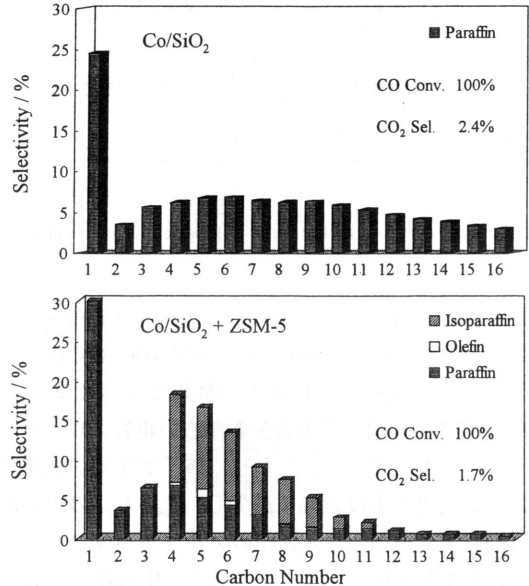


図2 Comparison of product distribution of FT synthesis on hybrid catalyst and FT catalyst. 513 K, 1.0 MPa, $H_2/CO=3$, $W(Co/SiO_2)/F=11.5$ g h/mol, total catalyst weight: 1 g.

改善されることが予想される^{2,4)}。

2. 一段階プロセス

2.1 実験

FT触媒はコバルトを20 wt%含むシリカゲルをincipient wetness法で調製した。これに市販のZSM-5 (シリカ/アルミナ比24)を重量比で等量加えた後、よく混合し、60 MPaで加圧成形後、20~40メッシュに整粒し、ゼオライトハイブリッド触媒を調製した。パラジウム触媒を複合化させ、三成分複合触媒を調製した時は、2.5 wt%パラジウムを含むシリカゲルをincipient wetness法で調製し、FT触媒/ゼオライト/Pd-シリカ=4/4/1の重量比で混合し、三元ハイブリッド触媒を調製した。

反応はガスクロマトグラフを接続した加圧流通式反応器を用い、液体成分と気体成分をオンライン分析した。FT反応は触媒1 gを用い、1.0 MPa, 503~523 K, $W/F=11.5$ g h/mol, $H_2/CO=2$ 若しくは3で行った。

2.2 ゼオライトハイブリッド触媒の性能

図2に通常のFT触媒とゼオライトハイブリッド触

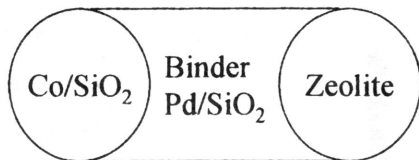


図3 The structure of the three-component hybrid catalyst.

媒を用い、FT反応から得られた炭化水素分布を示す。CO転化率は両方の触媒ともに高く100%であった。予想通り生成物分布は両方の触媒で大きく異なる。FT触媒のみでは、炭素数分布が広い重質ノルマルパラフィンが生成した。しかし、ハイブリッド触媒では重質炭化水素は大幅に減少し、 $C_4 \sim C_{10}$ の炭化水素の収率が増加した。長鎖のノルマルパラフィンほど、水素化分解されやすいため⁵⁾、生成物の軽質化が促進されたと考えられる。生成物はノルパラフィン以外に目的とするイソパラフィンが多く生成し、少量のオレフィンも生成した。この反応ではFT合成で生成するノルマルパラフィンの水素化分解を促進するため、水素リッチな合成ガス ($H_2/CO=3$) を用いた。CO転化率が100%であったため、 $H_2/CO=2$ のガスなら、パラフィンの水素化分解、異性化、オレフィン水素化に使用できる水素がなくなる。このためオレフィンの生成が抑制されたものと思われる。反応条件下ではノルマルパラフィンとイソパラフィンの間には平衡があるため、生成物はイソパラフィンだけでなくノルマルパラフィンも生成する。

ハイブリッド触媒ではFT触媒上で生成する重質炭化水素は、共存するゼオライトにより分解されるため、触媒上に蓄積されることがなく、合成ガスの触媒中の拡散速度は低下することなく速いと考えられる。このため予想したとおり、FT触媒寿命が長くなり、CO転化率も高かった。しかし、FT反応では上述の反応式で示したように水が生成し、これはゼオライトを失活させることが知られている⁶⁾。ゼオライトの混合によりFT触媒の寿命は長くなったが、水によるゼオライトの失活を防ぎ、さらに触媒寿命を長くするため、ハイブリッド触媒にさらにパラジウム触媒を混合した三元ハイブリッド触媒を調製し、その性能を調べた。図3にパラジウム触媒を混合した三元ハイブリッド触媒の構造を示す。図4にハイ

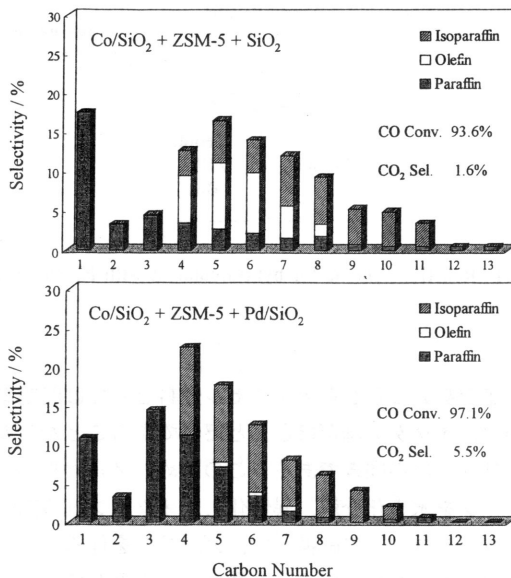


図4 Effect of Pd/SiO₂ addition on hybrid catalyst. 523 K, 1.0 MPa, $H_2/CO=2$, $W(Co/SiO_2)/F=11.5$ g h/mol, total catalyst weight: 1 g.

ブリッド触媒にパラジウム触媒を添加した触媒の炭化水素の炭素数分布を示す。パラジウム触媒の添加により、CO転化率は93.6から97.1%に増加した。炭化水素分布は、ハイブリッド触媒では、イソパラフィン以外にオレフィンが多く生成したが、三元ハイブリッド触媒では、オレフィンの生成はほとんど抑制された。これはFT反応で生成したオレフィンがパラジウム上で水素化されたためと考えられる。三元ハイブリッド触媒では、生成した炭化水素は、より軽質化していることがわかる。これはパラジウム触媒上で生成した水素原子がスピルオーバーし、ゼオライト酸点の酸性度を強化し、ノルマルパラフィンの異性化、水素化分解を促進したと考えられる。またパラジウム触媒を添加すると副生成物メタンの選択率は大きく低下した⁷⁾。メタンはFT反応だけでなく、FT反応で生成する1-オレフィンの二次水素化分解反応によっても生成する。パラジウム触媒を添加すると1-オレフィンの水素化が促進されるため、結果としてオレフィンの水素化分解から生成するメタンの収率が減り、メタン選択率が低くなったものと考えられる。

パラジウム触媒の添加により、三元ハイブリッド

FT触媒の寿命は大きく伸び、100時間経過後も、CO転化率と生成する炭化水素分布に変化は認められなかった。反応後の三元ハイブリッド触媒中ゼオライトの構造変化を調べるため、X線回折で分析したところ、反応後でも、ZSM-5は元の構造を保っていることがわかった。パラジウムの添加によって生成したスピルオーバー水素はゼオライトの酸点と作用し、疎水性をアップしたためであると思われる。COが残る場合では $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 反応をパラジウムが促進し、水の量を減らすこともゼオライト構造維持の原因である。結果として CO_2 の選択率はやや増加した(図4)。

パラジウム/シリカをバインダーとして添加する効果は以下である。(1)ゼオライトとのスピルオーバー効果による酸性維持と増強。(2)FT反応で生成した少量の1-オレフィンに近いゼオライトへ到達する前に予め水素化し、ゼオライト酸点を保護する。(3)水素化分解で生成したオレフィンを速やかに水素化する。(4)FT触媒の水、炭酸ガスによる酸化を抑制する。(5)水によるゼオライトの失活を防ぐ。

FT触媒、ゼオライト、パラジウム触媒を複合化した三元ハイブリッド触媒では、上記の協同効果で、FT反応および異性化、水素化分解反応が、パラジウム触媒上で生成する水素のスピルオーバー効果によって強化され、触媒寿命が長く性能の高い触媒となったものと考えられる。

3. 二段階連続反応プロセス

コバルトFT触媒は炭素連鎖成長確率が高く、パラフィンの選択率も高く、このプロセスに最適であるが、最適反応温度は513 K前後である。一方ゼオライト反応の最適温度は573 K以上であり、両触媒の最適温度のミスマッチは最大の問題である。コバルトFT触媒を573 Kで反応すると、メタンの急増とともに、ワックスの選択率は激減する。

合成ガスの組成にもジレンマ的な問題がある。水素リッチな合成ガスを用いると、ゼオライト上の反応に有利であるが、FT反応において、メタンの過剰生成、炭素連鎖成長確率の低下は避けられない。COリッチな合成ガスを使うと、高級炭化水素の生成に有利であるが、水素がFT反応ですべて消費され、水素化分解、異性化、水素化分解後のオレフィンの水

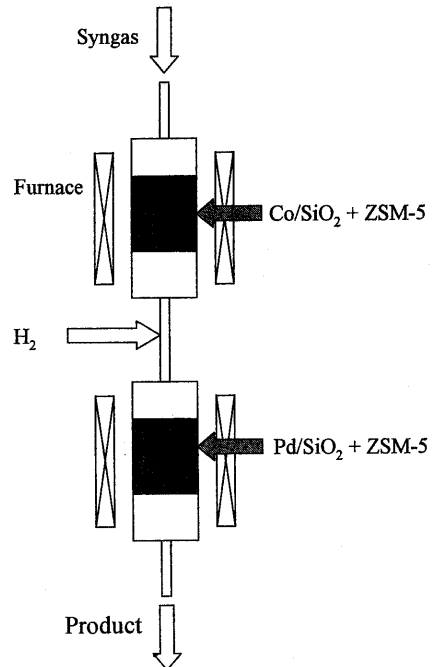


図5 Reaction apparatus of two-stage reactor.

素化が進行しているゼオライト触媒にとって不利である。

これらの問題を克服するために、上記の単管反応器から連結した二段反応器に切り替え、二段階イソパラフィン合成を行った。反応装置を図5に示す。最初の反応器では、 $\text{H}_2/\text{CO} = 1.8$ の合成ガスを用い、FT反応を行わせる。触媒には、重質ノルマルパラフィンの蓄積を防ぐため、少量ZSM-5を混合させたハイブリッドFT触媒を用いた。二段目の反応器の前に水素を新たに供給し、二段目では触媒としてパラジウム触媒を混合したZSM-5を用い、水素リッチな条件で、一段階目で生成したノルマルパラフィンの異性化、水素化分解とオレフィンの水素化を同時に行わせる。この触媒は耐水性が高いため、一段階目のFT反応で生成する水を除去することなく、用いることが出来る。しかし反応全体の H_2/CO は3になるように調節し、二段目反応器の入り口に水素を補足した。この反応器の特徴はFT合成と異性化、水素化分解を別々の反応器に分けたことで、各触媒の反応条件を最適化でき、生成するイソパラフィンの成分をコントロールできることである。

図6にこの反応プロセスでFT合成を行った時の炭

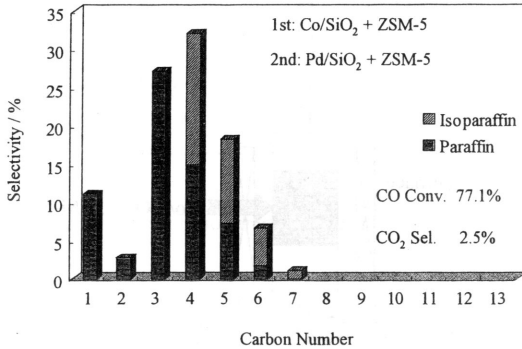


図6 Product distributions of the two-stage reactor. 1.0 MPa, $W(\text{Co}/\text{SiO}_2)/F = 5.1 \text{ g h/mol}$; first stage reactor: 513 K, $\text{Co}/\text{SiO}_2 + \text{ZSM-5}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 1.8$; second-stage reactor: 573 K, $\text{Pd}/\text{SiO}_2 + \text{ZSM-5}$.

化水素の炭素数分布を示す。CO 転化率は77.1%で、メタンの選択率が約10%と低くなった。一段階目に用いた合成ガスの H_2/CO は1.8と低かったためと考えられる。生成物にはオレフィンはいずれも含まれず、ノルマルパラフィンとイソパラフィンのみであった。生成物の軽質化は著しく、炭素数が8以上のものは全く含まれなかった。二段階目の反応器で水素化分解が効率的に行われたため、軽質化が進んだものと考えられる。各種ゼオライトをテストした結果、ZSM-5、Betaなどは高いイソパラフィン選択率を示し、イソパラフィンの収率は最大60~70%であった^{8,9)}。

この反応器では一段階目の反応でFT反応の最適化を行い、二段階目では、異性化、水素化分解を最適化できる。 Co/SiO_2 を用いるFT触媒の最適温度は、513 K~523 K程度であり、ゼオライトによる水素化分解では573 K以上が最適であることを考えると、個別に温度設定が出来るこの方法は、メタンの生成

を抑え、ワンステップでのイソパラフィン合成に適していると考えられる。この方法は合成ガスから、直接イソパラフィンを合成する方法として優れていることがわかった。

4. おわりに

FT合成触媒に、ゼオライト、パラジウム触媒を複合させたハイブリッド触媒を用いることにより、ガソリン(アルキレート)として使うことの出来るイソパラフィンを合成ガスから直接合成することが出来るプロセスを開発した。しかしこの研究開発は始まったばかりであり、用いるゼオライトの種類、ゼオライトの使用法等、まだ高性能化が進められている。近い将来ゼオライトを用いるハイブリッド触媒が実用化され、新しい和製GTL技術として展開していくことを期待している。

文 献

- 1) R. B. Anderson, "The Fischer-Tropsch Synthesis", Academic Press, New York (1984).
- 2) N. Tsubaki, K. Michiki, Y. Yoneyama, and K. Fujimoto, *J. Petro. Inst. Jpn.*, **44**, 338 (2001).
- 3) N. Tsubaki, Y. Yoneyama, K. Michiki, and K. Fujimoto, *Catal. Commun.*, **84**, 59 (2003).
- 4) X. Li, K. Asami, M. Luo, K. Michiki, N. Tsubaki, and K. Fujimoto, *Catal. Today*, **84**, 59 (2003).
- 5) G. Leclercq, L. Leclercq, and R. J. Maurel, *J. Catal.*, **44**, 68 (1976).
- 6) X. Song and A. Sayari, *Energy & Fuels*, **10**, 561 (1996).
- 7) N. Tsubaki, K. Yokota, and K. Fujimoto, *Topics in Catalysis*, **2**, 267 (1995).
- 8) 椿 範立, 藤元 薫, トヨタ自動車, 特願2000-102047.
- 9) T. Zhao, Y. Yoneyama, and N. Tsubaki, *Proceedings of 13th International Congress on Catalysis, Paris*, P4-068 (2004).

Direct Isoparaffin Synthesis from Syngas

Noritatsu Tsubaki, Yoshiharu Yoneyama, Tian-sheng Zhao

Dept. of Material System and Life Science, School of Engineering, Toyama University

Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) is an effective method to produce liquid fuels from syngas. The liquid fuels contain principally normal paraffins, which are suitable for diesel fuels, but not for gasoline. In general, cetane number of the normal paraffins is high, but their octane number is low. On the other hand, isoparaffins have high octane number. Thus it is desired to produce isoparaffines from syngas at one step.

In order to produce isoparaffin at one step, an FTS catalyst Co/SiO_2 was hybridized with zeolite ZSM-5. It is expected that since the wax produced on the FTS catalysts will be in situ decomposed by the zeolite in the hybrid catalysts, the lifetime of hybrid FTS catalysts becomes extremely longer. CO conversions of both FTS and hybrid catalysts were 100%. The FTS products from the hybrid catalyst were mainly isoparaffins, and became very lighter than those from conventional FTS catalysts. Hydrocarbons with over C13 disappeared. In order to activate hybrid FTS catalyst further, Pd/SiO_2 was added to the hybrid catalyst. The lifetime of this kind of three-component hybrid catalyst, $\text{Co/SiO}_2 + \text{ZSM-5} + \text{Pd/SiO}_2$ became much longer. Even after 100 h, the catalysts were not deactivated and the hydrocarbon distributions were the same. The distributions of the hydrocarbons concentrated much more on $\text{Co/SiO}_2 + \text{ZSM-5} + \text{Pd/SiO}_2$, indicating acidity of the zeolite was strengthened by spillover hydrogen from Pd/SiO_2 . In addition, two-stage reaction was conducted. At the first stage FTS was carried out using hybrid catalyst $\text{Co/SiO}_2 + \text{ZSM-5}$ and at the second stage the FTS products were hydrogenated, hydrocracked and isomerized with additional hydrogen. The obtained hydrocarbons contained lighter isoparaffins under C8.

These results indicate that the hybrid catalysts containing ZSM-5 have good performance for the production of isoparaffin directly.

Keyword: Fischer-Tropsch synthesis, isoparaffin, zeolite, hydrocracking, spillover