

内 63~10

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

STUDY OF CATALYTIC GASIFICATION
OF HYDROCARBONS AND CARBONACEOUS MATERIALS
ON ALKALI AND ALKALINE EARTH COMPOUNDS

アルカリ及びアルカリ土類金属化合物を触媒とする
炭化水素類及び炭素質物質の接触ガス化に関する研究

申請者

松方正彦

MASAHIKO MATSUKATA

応用化学専攻燃料化学研究

昭和 63 年 10 月

石炭、重質油に代表される劣質炭素質資源の有効な利用法にその接触ガス化がある。触媒としては遷移金属の他、アルカリ金属、アルカリ土類金属の化合物が活性を示すことが知られている。天然ガス、軽質ナフサなどの軽質炭化水素資源の工業的なガス化には専らニッケル系触媒が用いられるが、このニッケル系触媒を重質油などの劣質炭化水素資源のガス化に応用した場合には大量の析出炭素や硫黄によって被毒されるため、工業的に用いることが困難である。一方、炭酸カリウムを触媒とした石炭のガス化プロセス、カルシウムアルミネートを触媒とする重質油のガス化プロセスなどが従来実証プラントとして成果を収めている。

アルカリ金属、アルカリ土類金属の化合物を用いた石炭の接触ガス化に関しては数多くの既往の研究があり、触媒活性を支配する因子については徐々に明らかにされてきたが、触媒種の炭素表面における定量的な挙動についてはほとんど知られていない。さらに重質油の接触ガス化の場合には研究例自体が少なく、また反応が高温で行われること、反応原料の構造が複雑であることから反応機構、触媒作用には不明な点が多い。

本論文は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属化合物の触媒作用、特にガス化反応に対する触媒作用を明らかにすることを目的として種々のモデル反応を用いて研究を行い、その成果をまとめたものであり、全13章より成っている。

第1章では、本研究の意義と目的について述べると共に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属化合物の触媒作用に関する既往の研究について概説した。

第2章では、各種のアルカリ土類酸化物を用いてヘキササン-CO₂反応を行い、触媒挙動、反応中間体について検討した。ヘキササンは気相で熱分解し、C₁-C₃の低級炭化水素、水素、炭素前駆体に分解した。低級炭化水素は触媒作用をほとんど受けなかった。炭素前駆体はさらに触媒表面で炭素と水素に分解し、この炭素が反応中間体となってガス化反応が進行することを見いだした。塩基性炭酸塩の一般試薬より調製したMgO (MgO(B))及びCaOが活性を示し、MgO(B)が最も高活性であった。SrO, BaOは表面に炭素が生成しないため不活性であった。

第3章では、前章に引き続きヘキササン-CO₂反応を行い、反応経路についてさらに検討を加えた。活性の発現には、反応中間体の炭素を生成するためのヘキササンの分解速度と生成した炭素のガス化速度のバランスが重要であることが分かった。炭素の生成速度は触媒の表面積に依存することを明らかにした。また、ガス化条件下で逆COシフト反応が進行することも見いだした。これまでの結果を踏まえて本反応の反応ネットワークを提案した。

第4章では、各種のアルカリ土類酸化物を用いてベンゼン-CO₂反応を行い、炭化水素のガス化の反応経路を理解するためにヘキササン-CO₂反応との比較を行った。本反応は973 K以上で進行し、やはりMgO(B)が最も高活性であった。反応

中間体が析出炭素であることがさらに確認された。反応経路はヘキササン-CO₂反応とほぼ同様であったが、ベンゼンは触媒上で直接分解して反応中間体の炭素を生成することがわかった。ほとんどの場合逆COシフト反応はガス化よりも早く進行し生成ガス組成は逆CO反応に支配された。

第5章では、MgO表面にCa(NO₃)₂水溶液を用いてCa²⁺イオンを添加し触媒物性の改良を試みた。空气中1273 Kで焼成したMgOはほぼ不活性であったが、Ca²⁺イオンを添加すると1-ブテン異性化、炭化水素のCO₂, O₂ガス化、逆COシフト反応に顕著な触媒活性を示した。このとき、塩基量、塩基強度共に増大した。強塩基点は1-ブテン異性化の活性点であった。Ca(NO₃)₂水溶液にMgOを含ませると、MgOは完全に水和して水酸化物となった。Ca²⁺イオン添加の効果は、熱処理に伴って水酸化物から酸化物へ再び結晶構造が変化する際の表面構造の変化を阻害することにあると考えた。MgO表面に添加されたCa²⁺イオンのほとんどは凝集しCaO粒子となるが、MgO(B)表面ではCa²⁺が高分散に存在することを見いだした。

第6章では、光電子分光法(XPS)、オーージェ電子分光法(AES)を用いCa²⁺イオンを含むMgOの表面の化学状態と塩基性、触媒活性との関係について検討した。純粋なMgOのXPSスペクトルと比較して、Ca²⁺イオンを含むMgO表面には弱く結合した酸素が存在し、この酸素が強塩基点(1-ブテン異性化の活性点)を形成すると結論した。

第7章では、各種のアルカリ土類酸化物を用いてベンゼン-H₂O反応を行い、反応挙動の検討を行った。ベンゼン-CO₂反応と同様に反応中間体の炭素をH₂Oがガス化することにより反応が進行すると考えられたが、H₂Oガス化の場合にはH₂Oの触媒表面への強い吸着により原料炭化水素の分解による炭素の生成が阻害された。ベンゼンの分解反応によって炭素を析出させてCO₂, H₂Oによってガス化したところ、アルカリ土類酸化物の場合にはガス化剤の違いによってガス化速度は変わらなかったが、カリウムをMgO上に添加し同様な反応を行ったところH₂Oでガス化した方が高いガス化速度が得られた。カリウムはMgO表面から離れて析出炭素上に移動して炭素をガス化する(第9, 10章)のに対して、アルカリ土類酸化物では活性成分の移動性が無い小さいのでガス化に活性な酸素種は活性点から炭素表面へスピルオーバーする必要があり、その速度が遅いためガス化剤による違いが現れなかったものと考えた。

第8章では、各種のアルカリ土類酸化物を用いてベンゼン-O₂反応を行った。反応はCO₂, H₂Oガス化より150 K程度低温で起こり始め、触媒表面に吸着した酸素種がベンゼンを活性化すると考えられた。従来炭化水素の酸素ガス化に用いられてきたニッケル系触媒では、反応の初期段階ではベンゼンの完全燃焼のみが起こり、次いで未反応ベンゼンの水蒸気改質が起こるが、アルカリ土類酸化物を触

媒とした場合にはCO,CO₂が同時に生成し,COはさらにCOシフト反応により消費されることを見いだした。COの酸素による再酸化は,ベンゼンが表面酸素種に対してCOより強く吸着するために起こらなかった。

第9章では,K₂CO₃と炭素基質との相互作用について検討した。炭素表面のカリウム種に関する定性的,定量的な情報は,昇温反応法,塩酸溶液によるカリウムの溶出,AES,電子線プローブマイクロアナリシス(EPMA)により得た。カーボンブラックに担持されたK₂CO₃は470-900 KにおいてK₂OとCO₂に分解した。この時,600-900 Kにおいてカリウムの一部は炭素内部に移動することを見いだした。高温で炭素表面に残ったカリウムは炭素によって還元された。グラフアイトを用いた実験ではカリウムの内部への移動はみられず,カリウムの移動はアモルファスの炭素に特有の現象と考えられた。

第10章では,K₂CO₃を担持したカーボンブラックの水蒸気ガス化を行い,炭素表面のカリウムの定量的な挙動について検討した。前処理の過程で炭素内部に移動したカリウムがガス化の進行と共に表面に現れることを確認した。ガス化活性点の観点から炭素表面上にはガス化条件下で以下の3種類のカリウム種が生成することを見いだした。(1)炭素表面に固定されてガス化活性点を形成するカリウム。(2)炭素表面に固定されているがガス化活性点とならないカリウム。(3)表面に固定されないカリウム。第1のカリウム種を定量することによりカリウムのターンオーバー数の推定を行った。Cl⁻イオンはカリウムの炭素内部への移動ガス化速度ともに強く阻害した。

第11章では,Ca(NO₃)₂及びBa(NO₃)₂を無定形炭素上に担持し,前処理及びガス化条件下における挙動をAES,EPMAを用いて検討した。カリウムと同様にバリウムは加熱すると炭素内部に移動するが,カルシウムの場合にはこのような現象は起きないことが分かった。次に部分ガス化を行ったバリウム担持の試料について検討したところ,灰分は反応中に選択的に触媒の内部に取り込まれ触媒表面には現れないことが分かった。また,硫黄は触媒表面にも存在することが分かった。

第12章では,その他のアルカリ金属,アルカリ土類金属について前章と同様な検討を行い,炭素内部に移動するのはアルカリ金属と,ストロンチウム,バリウムであることを明らかにした。バリウムのガス化条件下における定量的な挙動を検討し,炭素内部に移動したバリウムは反応の進行にともなって炭素表面に現れるがカリウムと異なり酸化によって損失しないことを見だし,カルシウム量はガス化の進行に関わらず変化しないことを確認した。

第13章では,前章までの筆者の成果を総括した。