

2024年度 JPECフォーラム

【4】FT合成に用いる選択性制御触媒の  
研究開発

2024年5月14日

名古屋大学

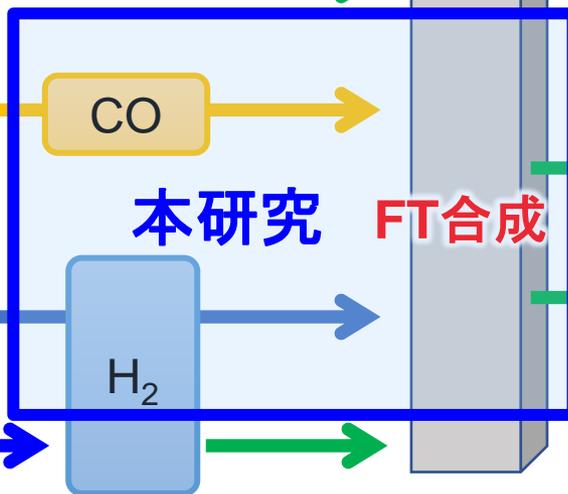
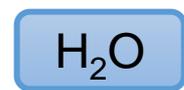
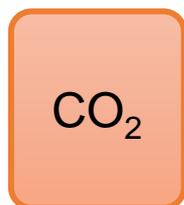
# 本研究の位置づけ



再生可能エネルギー



工場等



直接FT



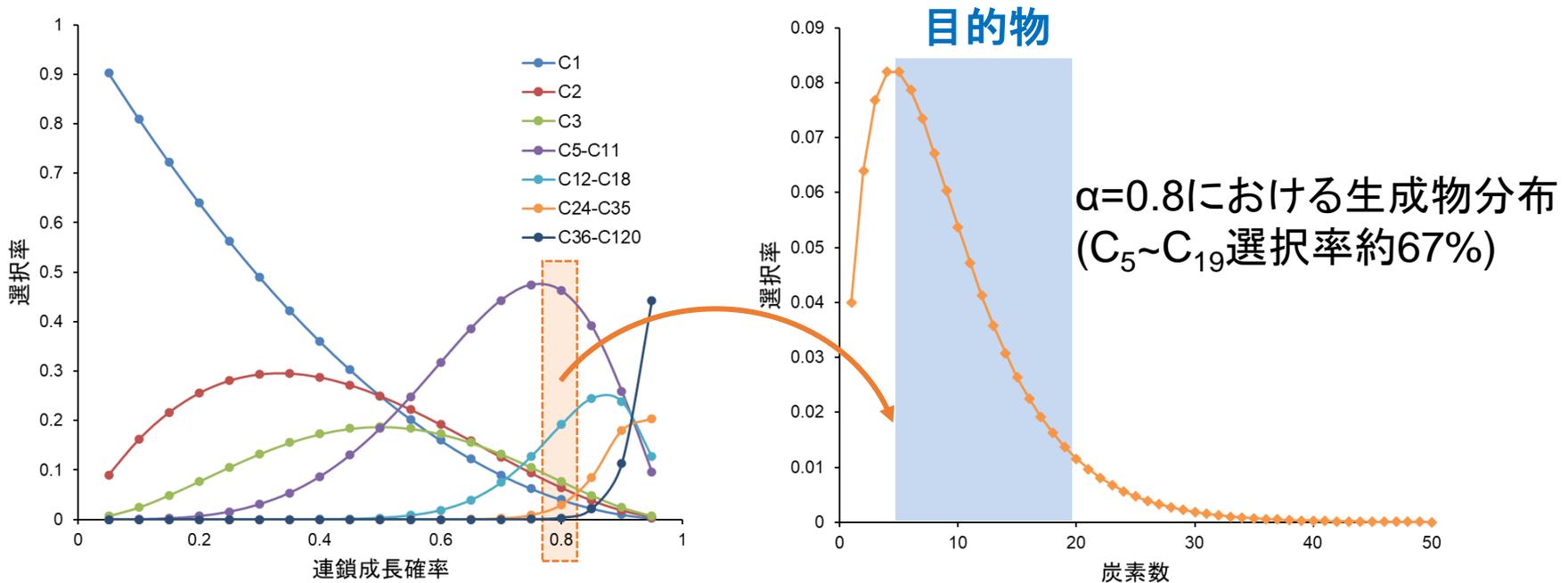
液体合成燃料



グリーン水素

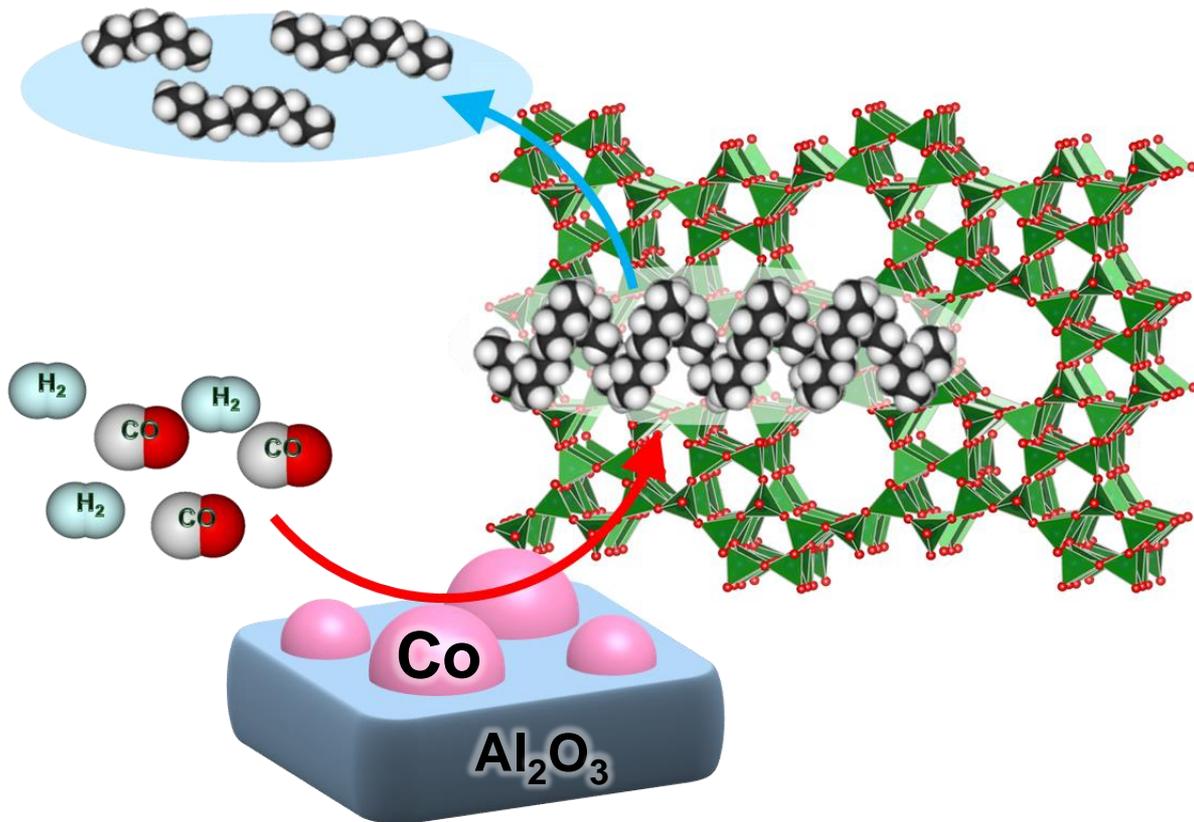
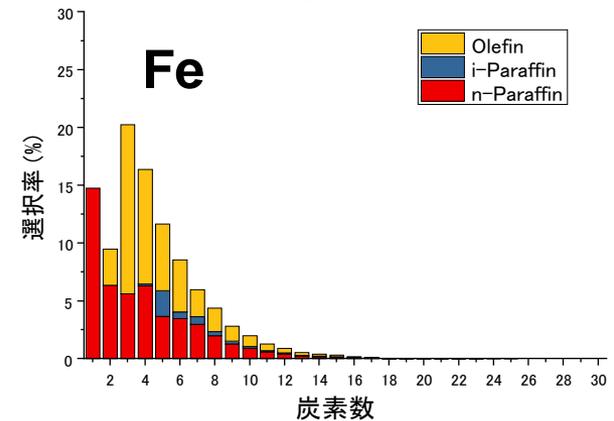
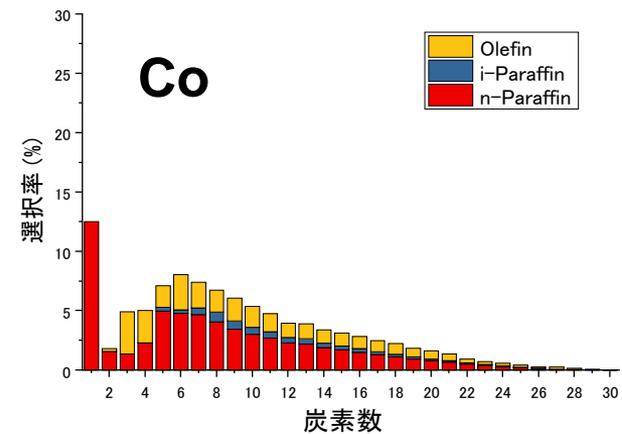
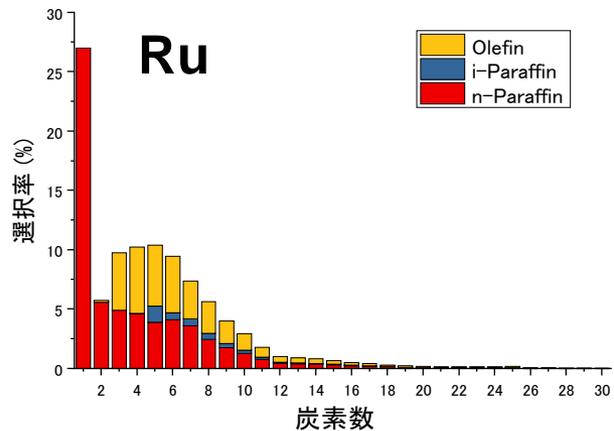
# FT合成

- ✓ 金属触媒を用いてCOとH<sub>2</sub>から炭化水素系燃料を合成する反応.
- ✓ 連鎖成長確率によって制御されるSchulz-Flory分布則に従い, 炭素鎖長の異なる生成物が得られる. 現行のプロセスでは液体燃料(C<sub>5</sub>~C<sub>19</sub>)のみを高選択的に得ることが難しい.



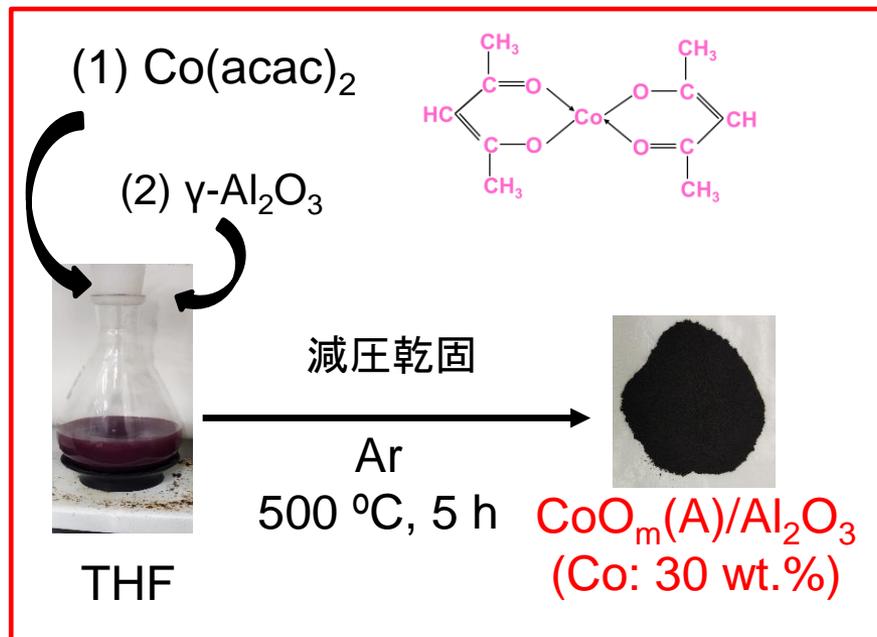
- ✓ Schulz-Flory分布則を破り, 炭化水素系液体燃料(ガソリン, 軽油, ジェット)を選択的に得るためには, 連鎖反応の制御が必要.
- ✓ 触媒のブレイクスルーが期待されている.

# 研究戦略



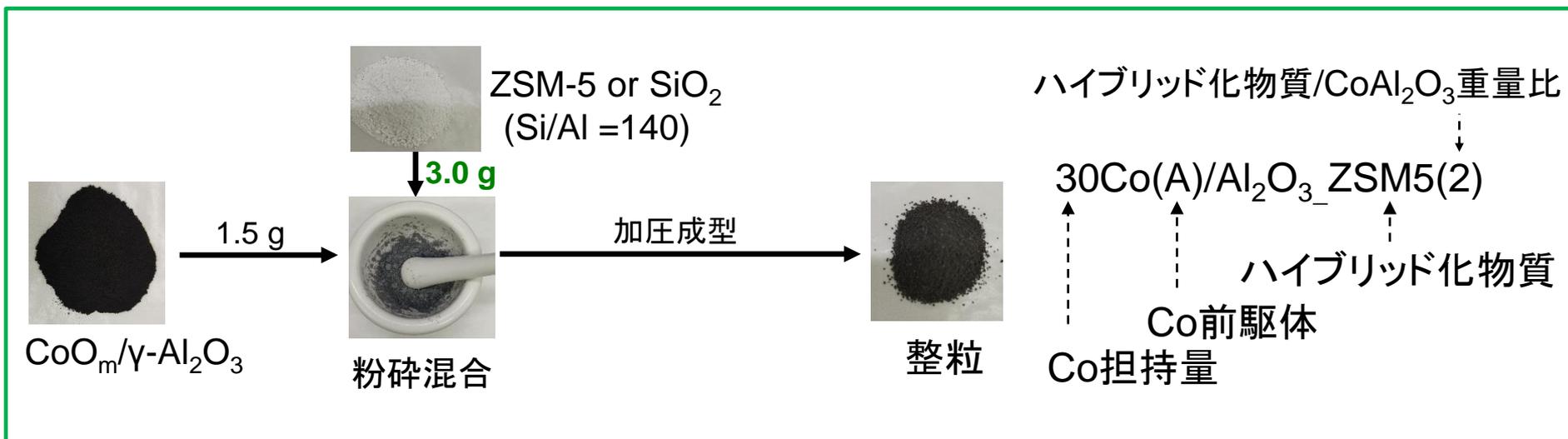
# 触媒調製

## 1. Coの担持

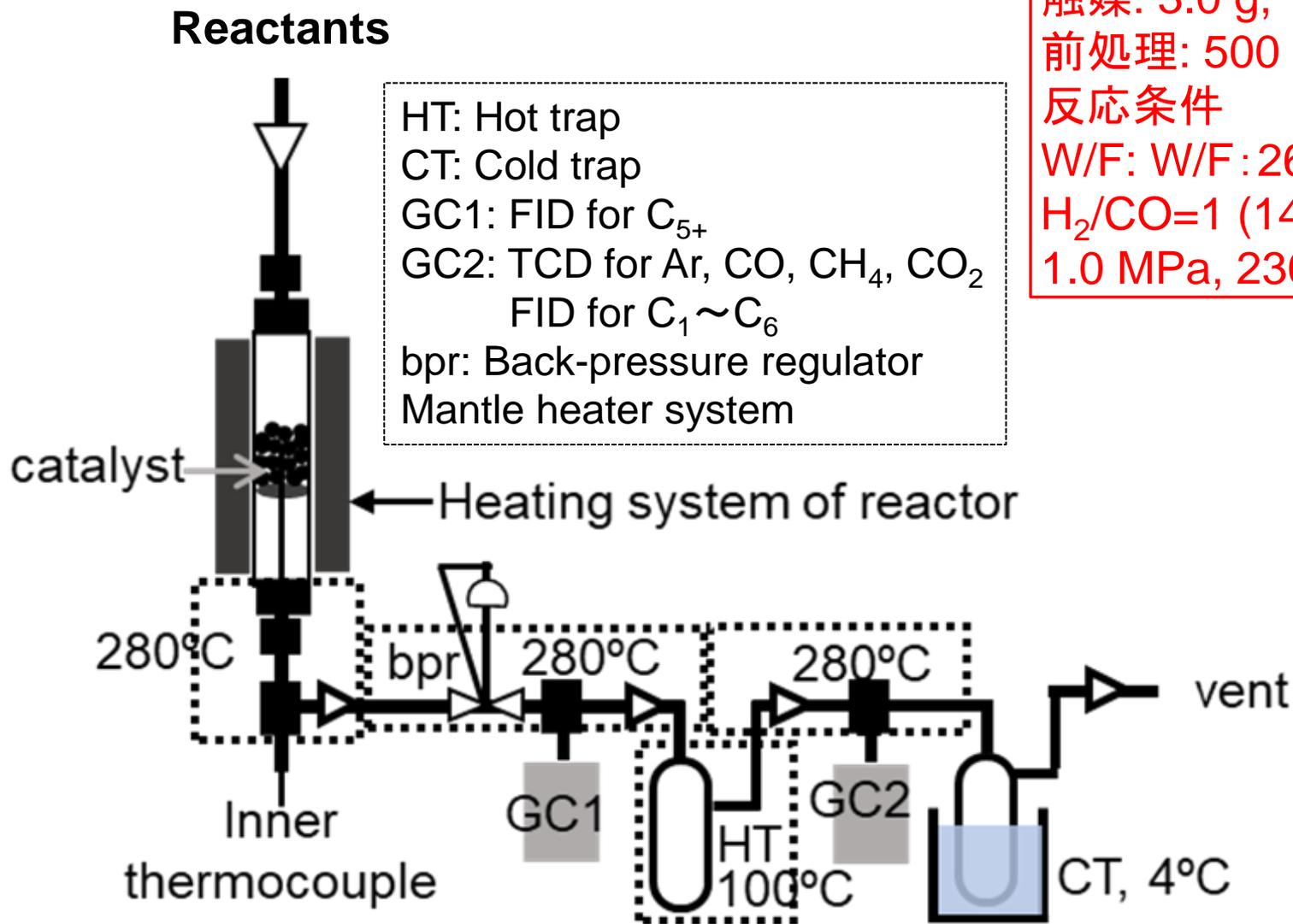


比較触媒
$\text{CoO}_m(\text{N})/\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\text{H}_2\text{O}$

## 2. ハイブリッド化

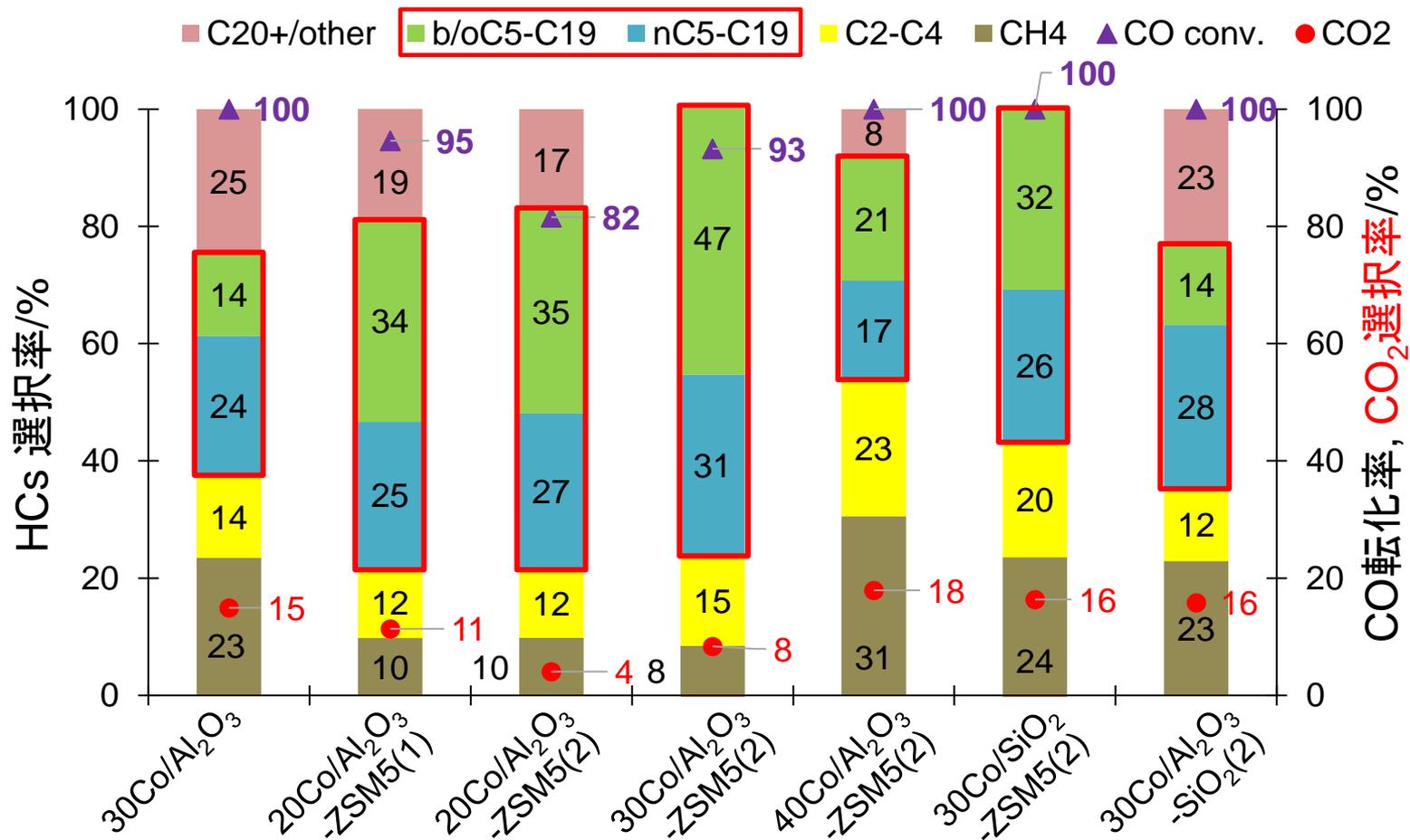


# 活性測定



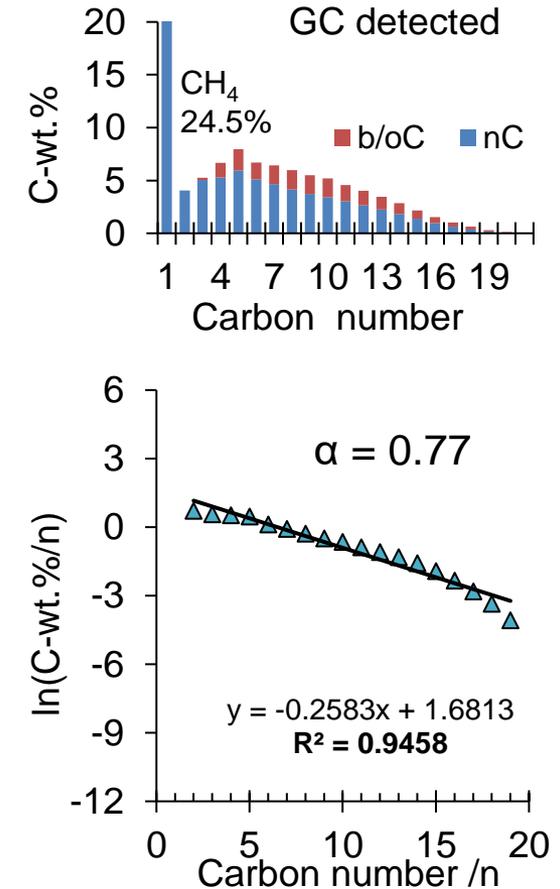
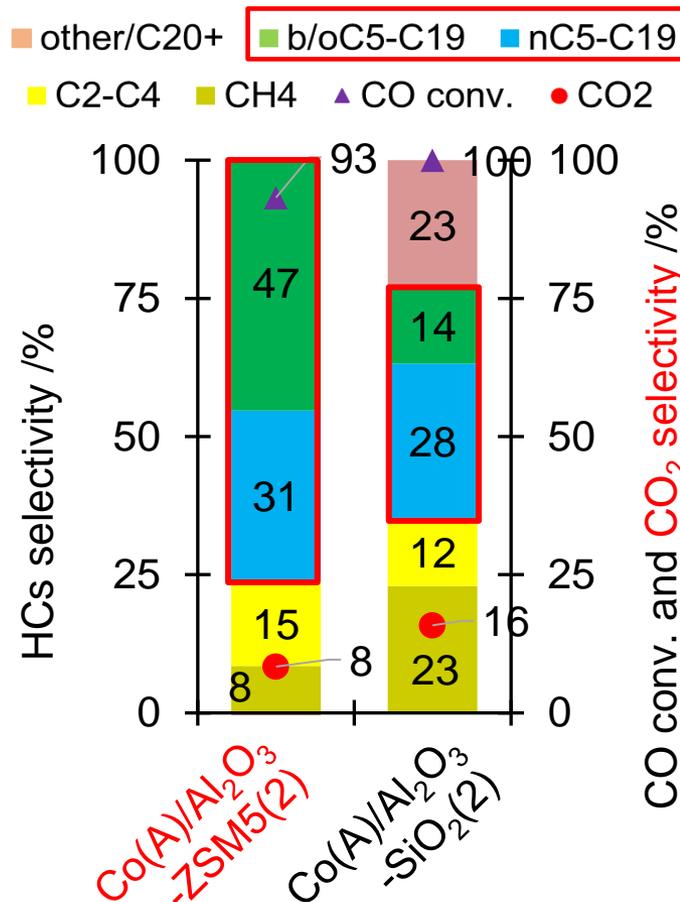
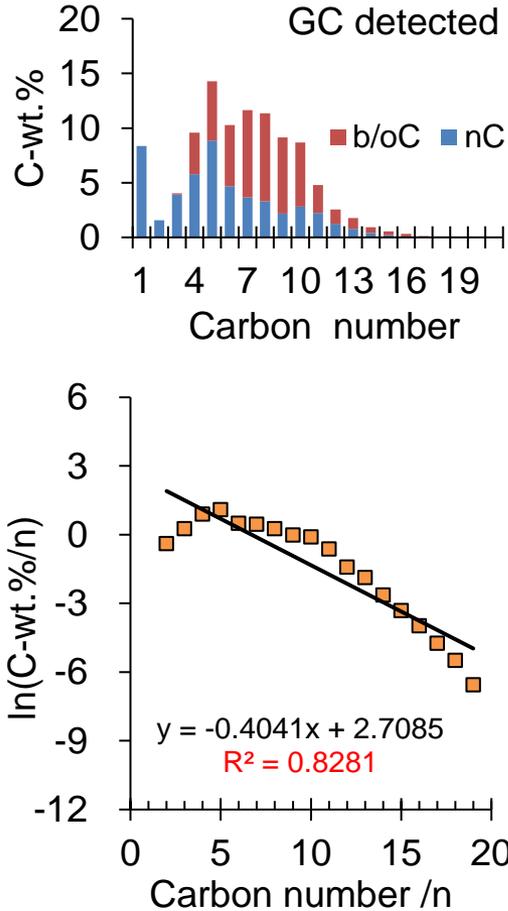
触媒: 3.0 g,  
前処理: 500 °C/1 h  
反応条件  
W/F:  $W/F : 26 \text{ g}_{\text{-cat}} \text{ h mol}^{-1}$   
 $H_2/CO=1$  (14% Ar)  
1.0 MPa, 230 °C

# 種々のCo系ハイブリッド触媒の活性



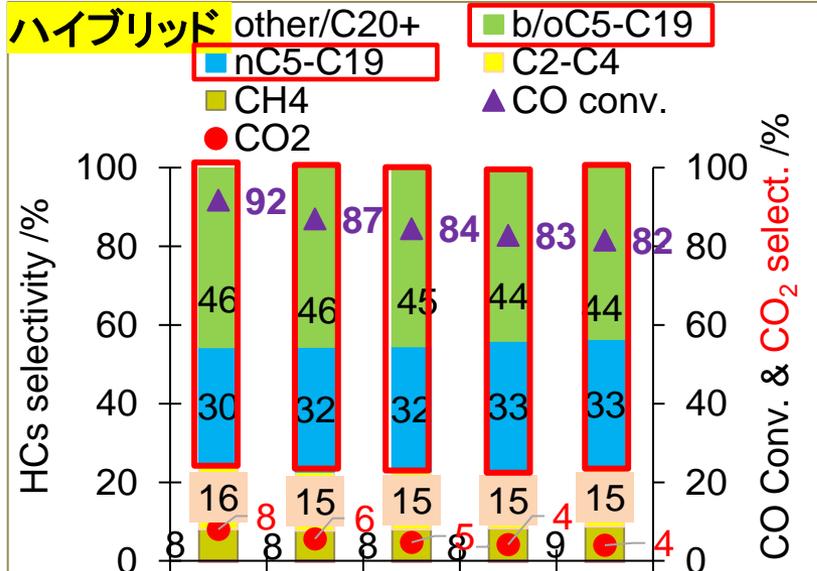
- ✓ ZSM-5とのハイブリッドはCH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>20+</sub>/others生成抑制, C<sub>5</sub>~C<sub>19</sub>選択率の増加.
- ✓ Co担持量は30wt%, ZSM-5は重量比2倍が最適.

# Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZSM-5のハイブリッド効果



- ✓ Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZSM-5とのハイブリッドで高いC<sub>5</sub>~C<sub>19</sub>選択率が発現.
- ✓ SiO<sub>2</sub>との組み合わせではクラッキング効果は見られない.  
→ ZSM-5とのハイブリッド化によるクラッキングが必須.

# Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZSM-5の混合法の影響

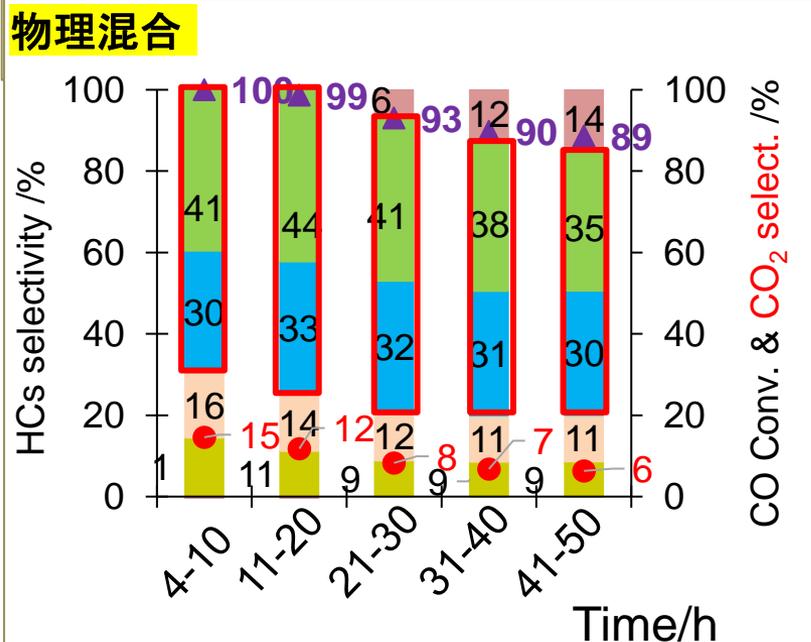


30CoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 g, 粉末) + ZSM5(2 g,粉末) → 250-500 μm

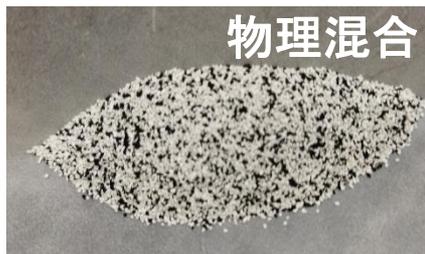


コーキング: 1.8%

- ✓ 徐々に活性が安定化.
  - ✓ C<sub>20+</sub>/othersが生成しない.
- Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZSM-5が近接し、クラッキングが進行.



30CoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1g, 250-500 μm) + ZSM5(2g, 250-500 μm)

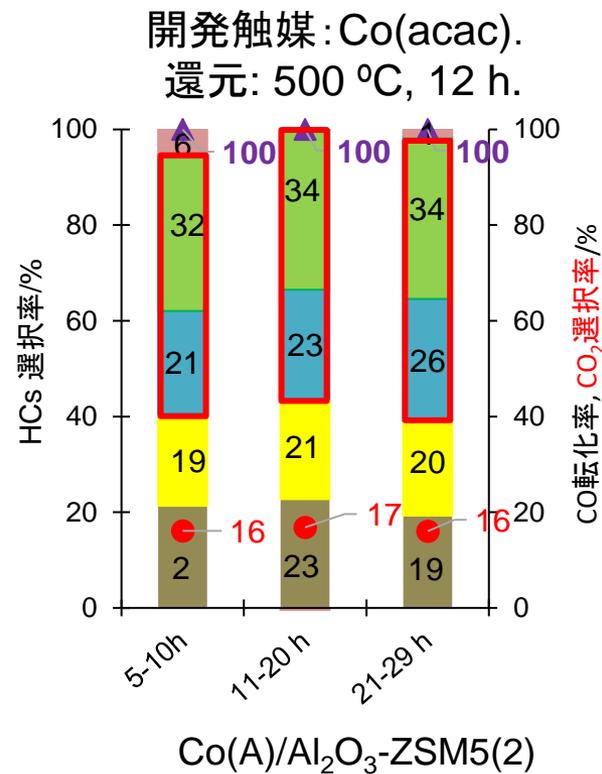
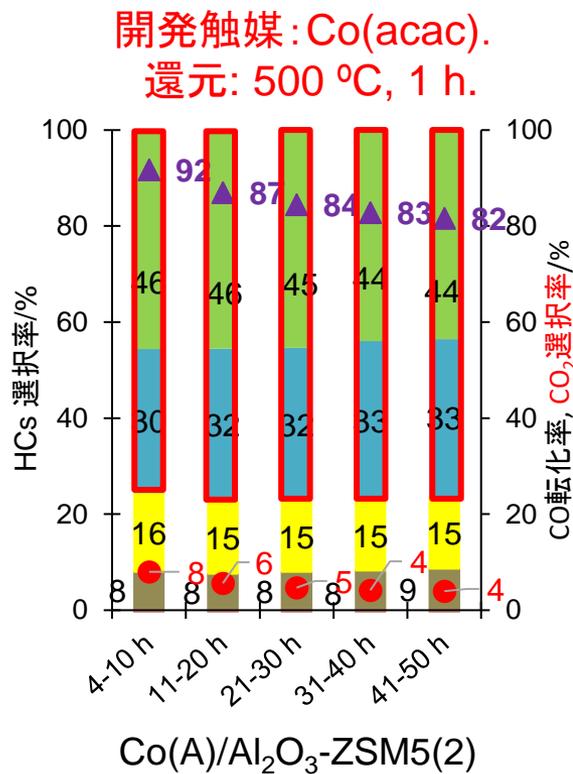
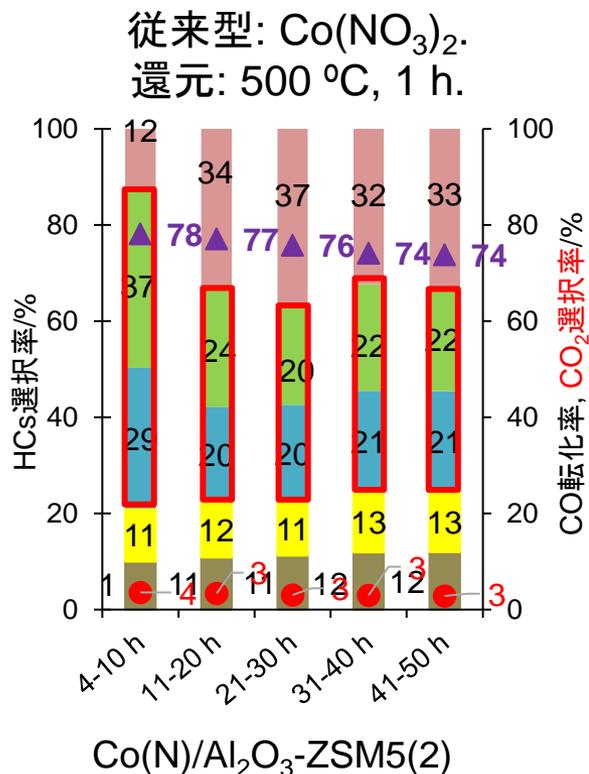


コーキング: 4.8%

- ✓ 徐々に活性低下.
  - ✓ C<sub>20+</sub>/othersが生成.
- Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZSM5が近接していない.

# Co前駆体の種類とCo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ 還元時間の影響

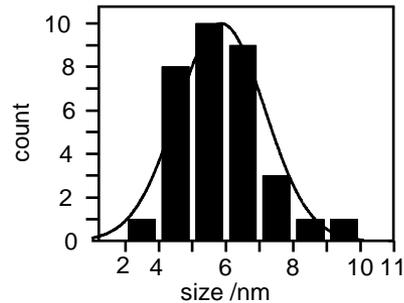
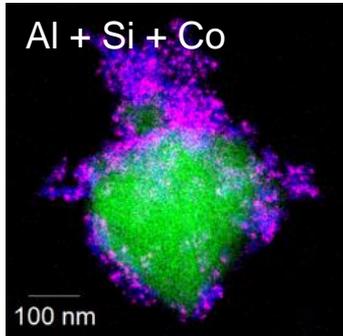
■ other/C<sub>20+</sub>
■ b/oC<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>
■ nC<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>
■ C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>
■ CH<sub>4</sub>
▲ CO転化率
 ● CO<sub>2</sub>収率



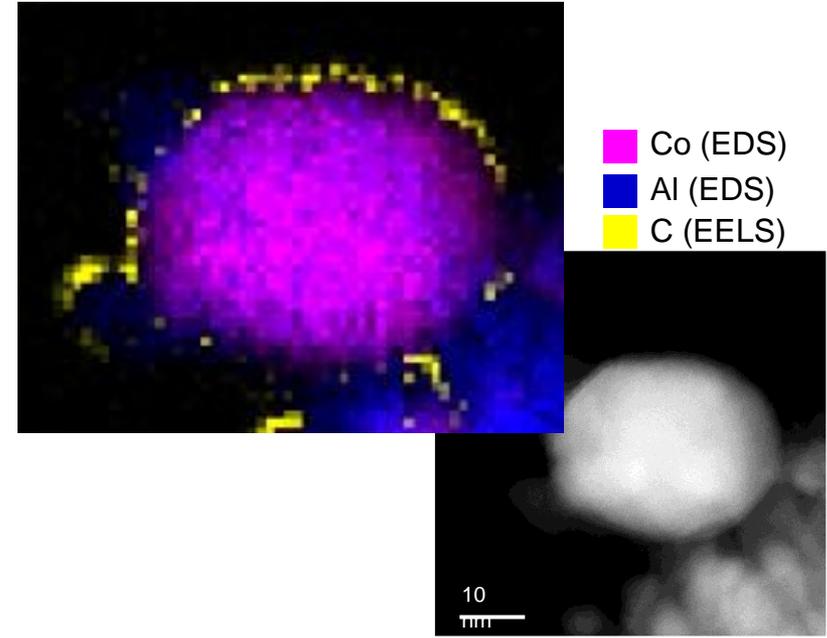
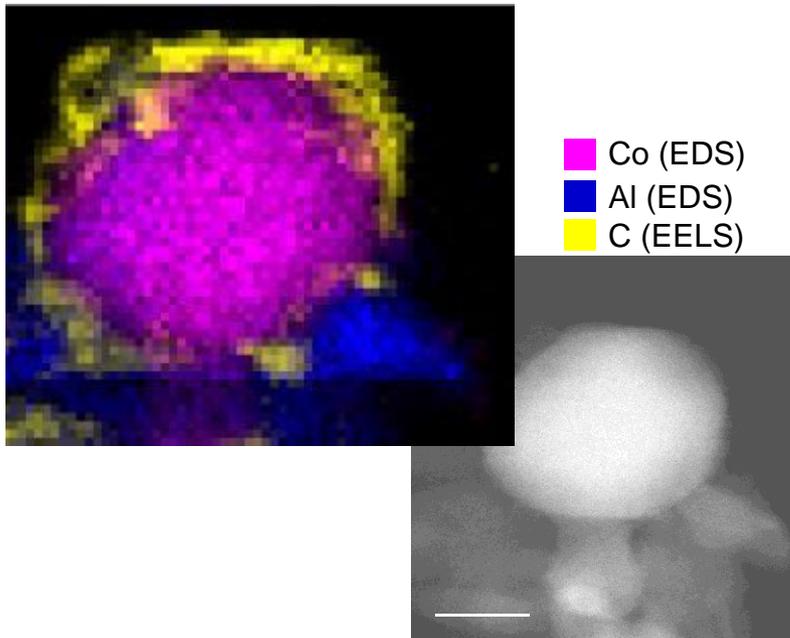
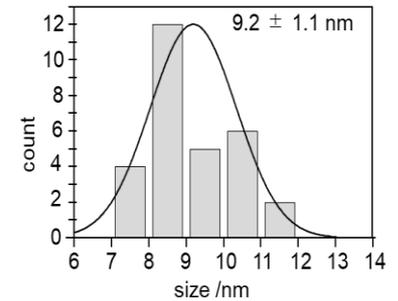
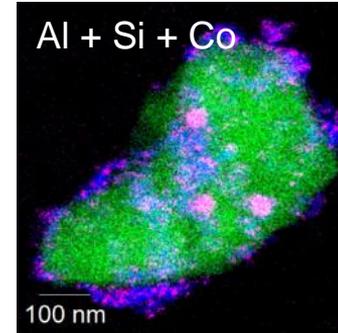
- ✓ 従来型Co触媒では、ZSM-5とのハイブリッドでもother/C<sub>20+</sub>が多量に生成。  
→ 開発Co触媒とZSM-5の組み合わせがC<sub>5</sub>~C<sub>19</sub>の選択率向上に寄与。
- ✓ 開発Co触媒の最適還元時間は1 h.

# Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>還元時間の影響 (STEM-EDX-EELS)

Co(A)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZSM5(2), 1 h 還元



Co(A)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZSM5(2), 12 h 還元

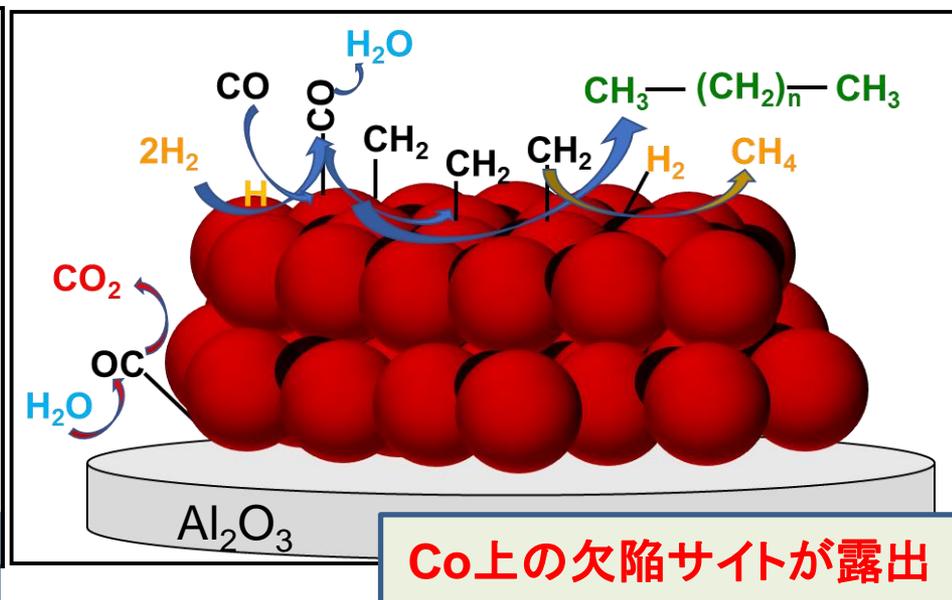
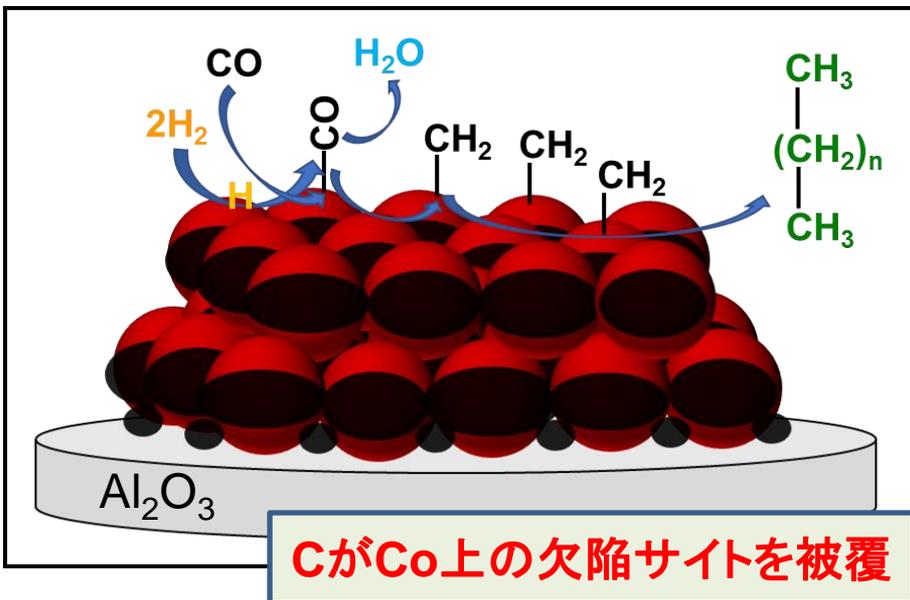


- ✓ 1 h還元では12 h還元より, Coナノ粒子の大部分がアモルファスカーボンに覆われている。

# 還元時間がCo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でのFT反応に与える影響

Co(A)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZSM5(2), 1 h 還元

Co(A)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZSM5(2), 12 h 還元



- ✓ Coナノ粒子表面の欠陥: メタン化活性が高い.
- ✓ Coナノ粒子-担体界面: 高シフトによるCO<sub>2</sub>生成活性が高い.

✓ Coナノ粒子表面, 担体との界面がアモルファスカーボンに覆われている.

✓ 反応ガスが副反応の反応サイトにアクセスできない.

→CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>選択率が低く, C<sub>5</sub>~C<sub>19</sub>選択率が高い.

✓ 長時間還元により, アモルファスカーボンの大部分が除去されている.

✓ 反応ガスが副反応の反応サイトにアクセスできる.

→CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>選択率が高く, C<sub>5</sub>~C<sub>19</sub>選択率が低い.

# まとめ

- ✓  $\text{Co}(\text{acac})_2$ を前駆体として $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を調製し、ZSM-5とハイブリッド化した触媒を用い、還元条件を最適化することで、75%以上の高い $\text{C}_5\sim\text{C}_{19}$ 選択率を得ることに成功した。
- ✓  $500^\circ\text{C}$ , 1h還元後の触媒では、Coナノ粒子表面をアモルファスカーボンが覆い、コア-シェル型構造を取ることが明らかとなった。
- ✓ コア-シェル型構造では、カーボンが副反応の活性点を覆うために、高い $\text{C}_5\sim\text{C}_{19}$ 選択率が得られることが明らかとなった。

# 謝辞

本研究成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術開発機構(NEDO)からの委託事業によるものです。

この場を借りて、関係各位に感謝の意を表します。