

2024年度 JPECフォーラム

# 【6】直接FT反応の基盤技術の研究開発

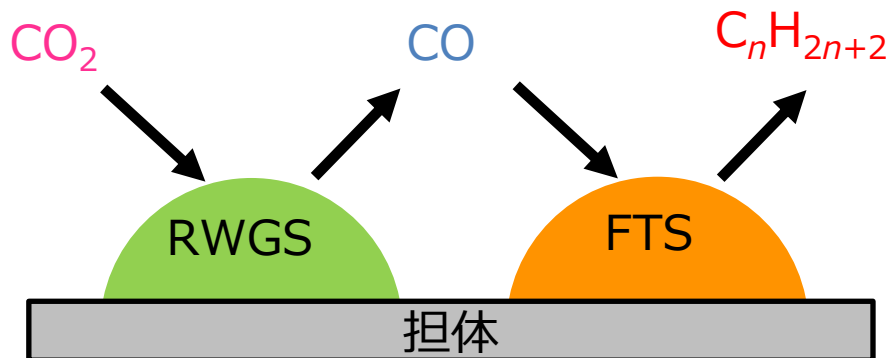
2024年5月14日

成蹊大学

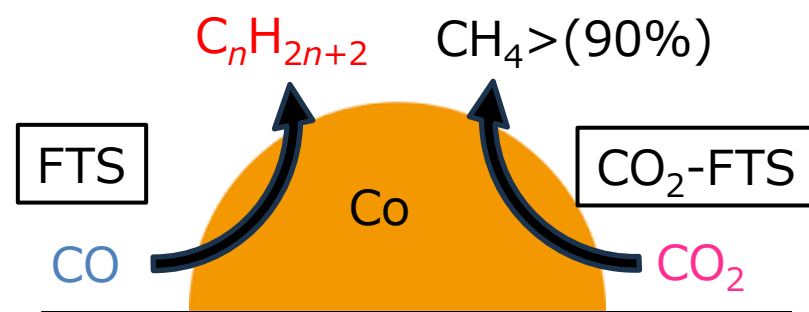
# 1. 直接FT反応の基盤技術の概要

- CO<sub>2</sub>を触媒上で活性化して液体炭化水素の製造を目指す
- 逆水性ガスシフト反応とFischer-Tropsch合成反応を逐次的に進める
- 1つの触媒上に2つの活性点を構築する

<触媒に必要な2つの活性サイト>



<一般的なコバルト触媒の活性> [1]

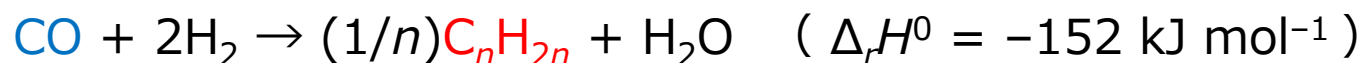


[1] Y. Yao et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, 49, 11061.

<逆水性ガスシフト (RWGS) 反応>

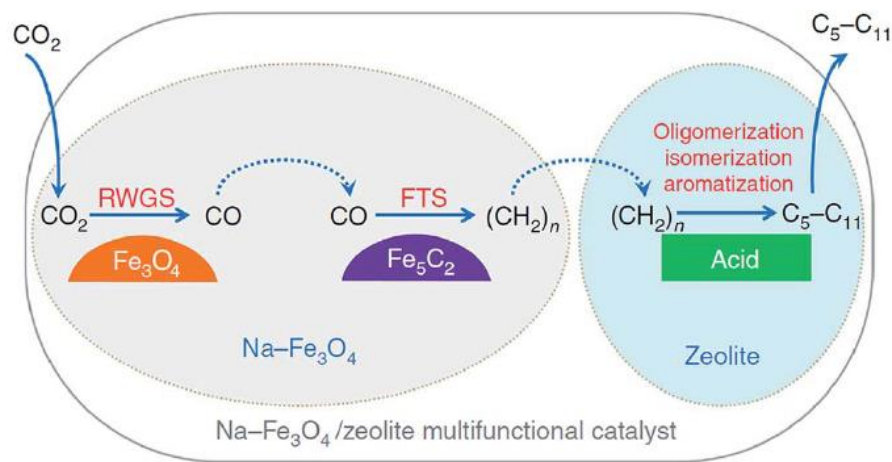


<Fischer-Tropsch合成 (FTS) >

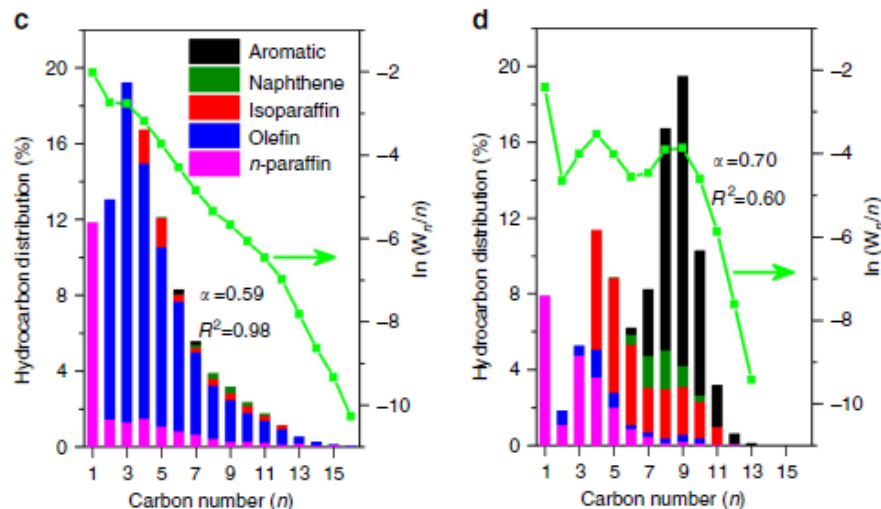


## 2. 従来の鉄系触媒での直接FT反応の研究例

- 水性ガスシフト反応に活性のある鉄系触媒は多くの研究例がある
- 酸化鉄とアルカリ成分を混合し、反応ガス雰囲気中で触媒を調製
- RWGS反応は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 上で、FTS反応は $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 上で進行
- ゼオライトは低級オレフィン芳香族化してガソリン留分を生成
- $320^\circ\text{C}$ , 3 MPa,  $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$  の反応で $\text{CO}_2$ 転化率**22%**, ガソリン選択率**78%**



Na- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HZSM-5複合触媒上での反応のイメージ<sup>[1]</sup>



Na- $\text{Fe}_3\text{O}_4$

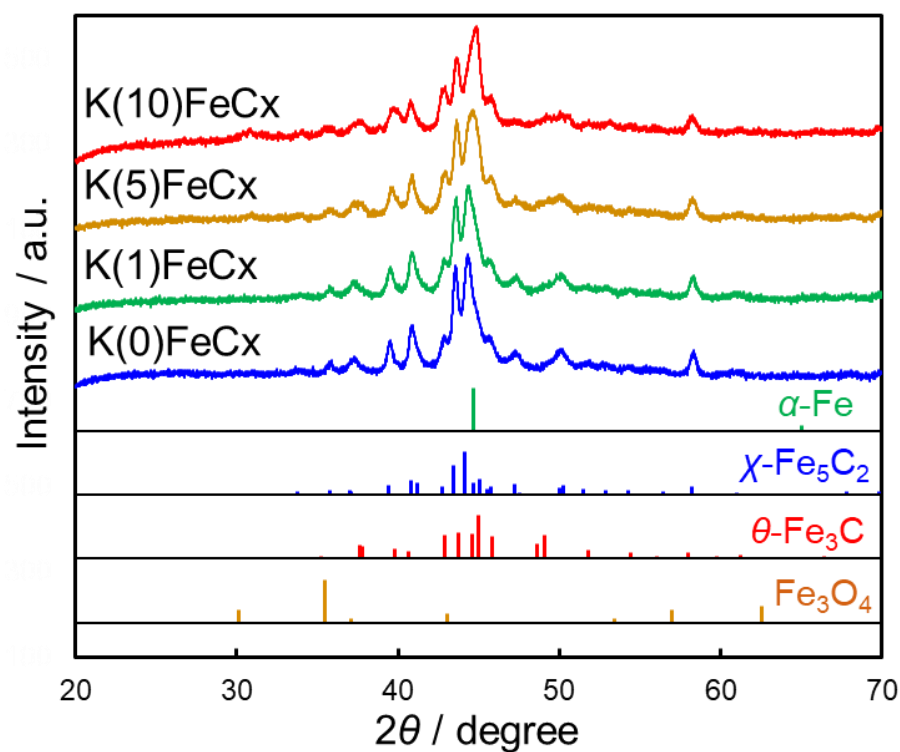
Na- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HZSM-5

各触媒を用いた場合の生成物分布<sup>[1]</sup>

[1] J. Wei *et al.*, *Nat. Comm.*, **2017**, 8, 15174.

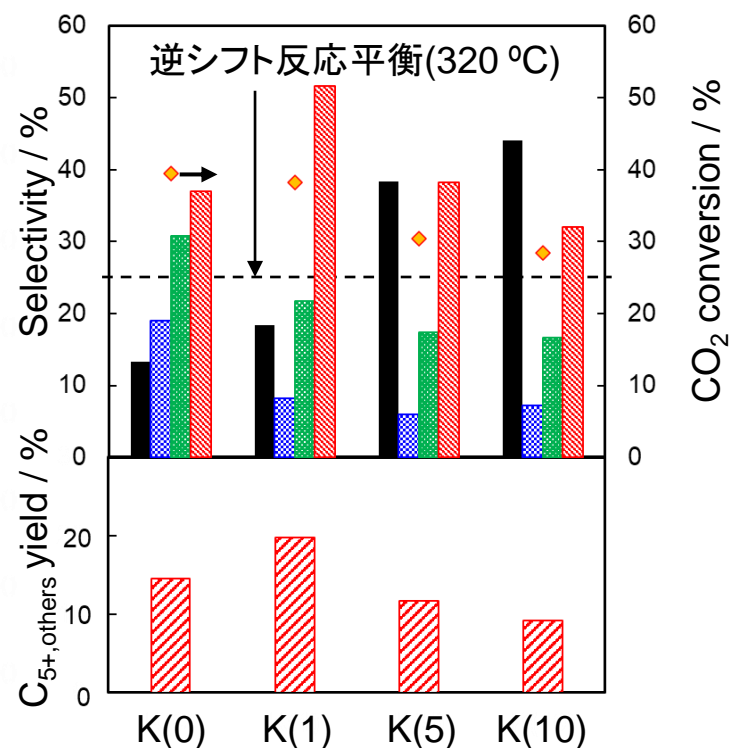
### 3. 本事業での鉄系触媒の研究開発成果

- シュウ酸鉄二水和物のCO処理で $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>ほぼ単相触媒の調製に成功
- RWGSとFTS反応を逐次的に進行し高いCO<sub>2</sub>転化率(約40%)が得られる<sup>[1]</sup>
- C<sub>5+</sub>, others収率は**K(1)-FeCx**触媒で最大となる<sup>[1]</sup>



K(x)-FeCx (x = K/100Fe : モル比)

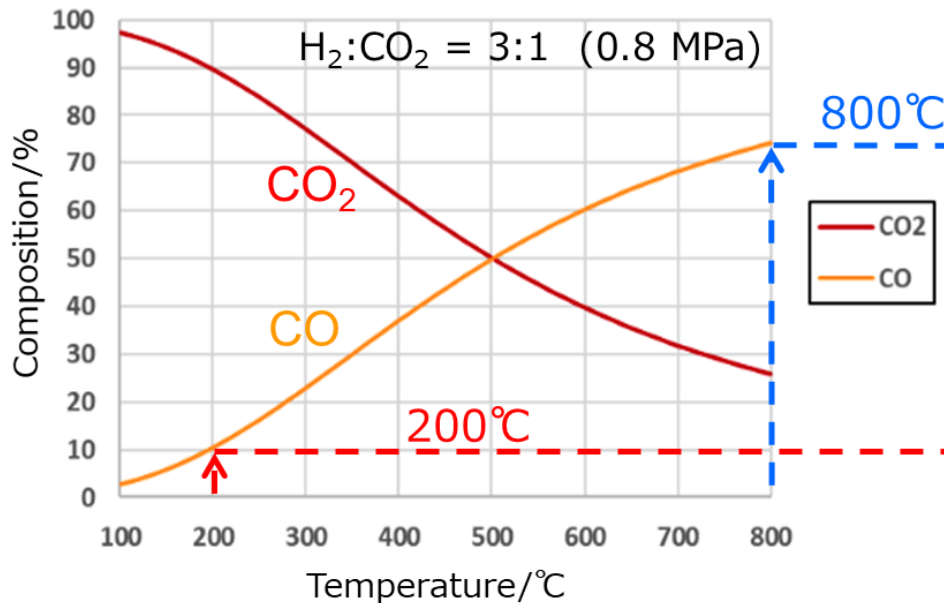
[1] 古屋ら, 第53回石油・石油化学討論会, 大阪 (2023)



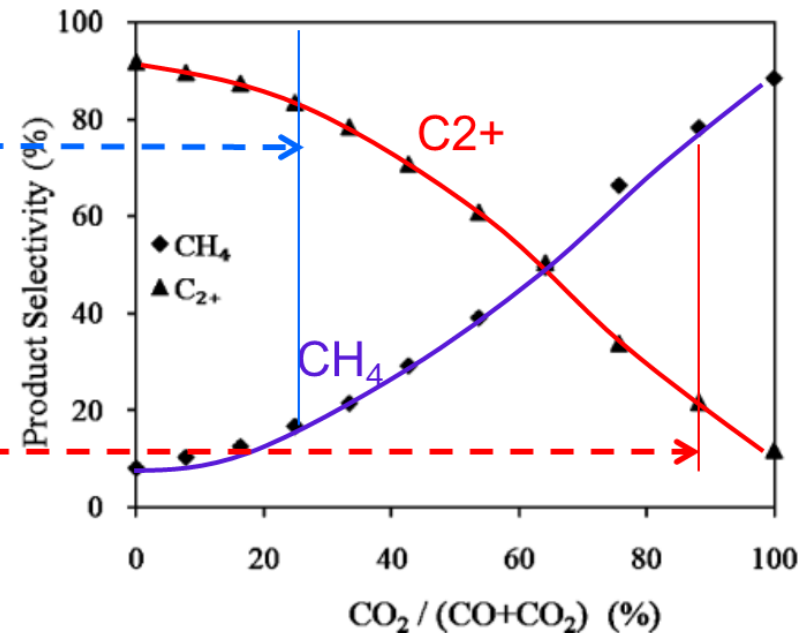
■ CO    ■ CH<sub>4</sub>    ■ C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>  
 ■ C<sub>5+</sub>, others    ◆ CO<sub>2</sub> conversion

## 4. 従来のコバルト系触媒の反応傾向

- RWGS反応に活性のある触媒であれば、温度上昇と共にCOが生成する
- コバルト系触媒でも原料のCO比が高いとFTS反応が進行する
- 前段でCOが生成しないとCO<sub>2</sub>は直接メタンに変換される



メタン生成を考慮しない場合のRWGS反応の平衡関係<sup>[1]</sup>



CO/CO<sub>2</sub> 混合ガスを用いた場合の200°Cで  
Co/TiO<sub>2</sub>触媒で得られるFTS生成物<sup>[2]</sup>

[1] CO<sub>2</sub>からの液体燃料製造技術に関する開発シーズ発掘のための調査, 2020年度NEDO報告書 (2020)

[2] Y. Yao et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 11061-11066.

## 5. 本事業でのコバルト系触媒での研究開発成果(1)

- コバルト触媒へのカリウムの添加は炭素の連鎖成長に有効<sup>[1]</sup>
- **K-Co/SiO<sub>2</sub>**触媒はメタン生成を大幅に抑制
- ただし、生成物中の含酸素化合物の生成量が多い

Table 3 CO<sub>2</sub> conversion and product selectivities of the Co-based catalysts for CO<sub>2</sub>-FTS at 300 °C

Catalyst	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> ratio	Conversion / %	CO selectivity / %	Hydrocarbon selectivity / %				
				CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub> +others
Co/SiO <sub>2</sub>	3	21	10	90	0.6	<0.1	<0.1	9.1
	2	24	6.8	83	0.7	<0.1	<0.1	16
	1	21	5.4	80	1.3	0.2	<0.1	18
K-Co/SiO <sub>2</sub>	3	16	31	56	9.5	11	6.6	16
	2	14	24	43	5.4	5.6	3.0	43
	1	14	19	37	4.4	3.8	1.9	53

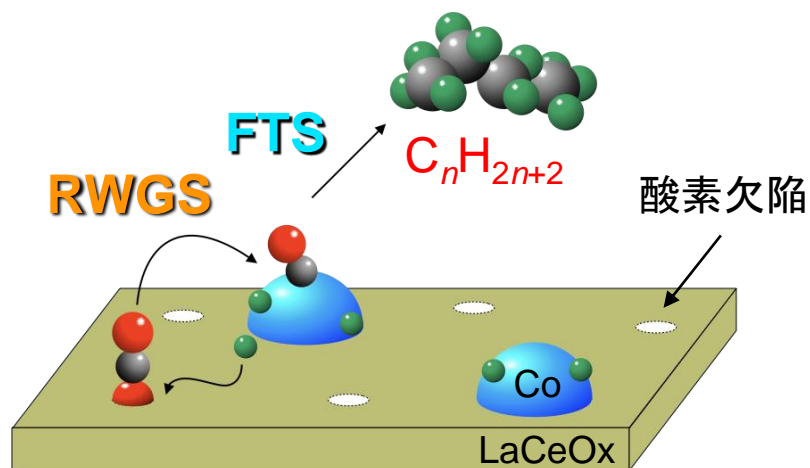
触媒 : 15wt%Co-1wt%K/SiO<sub>2</sub>

反応条件 : H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=1~3, 300 °C, 1 MPa, 1.2 L h<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>

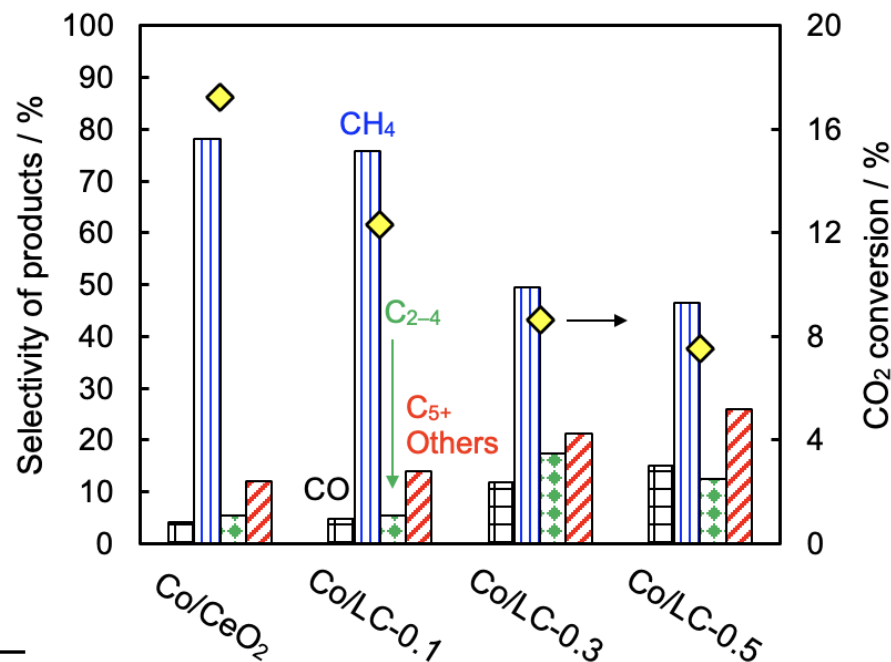
[1] S. Harada *et al.*, *J. Jpn. Petro. Inst.*, **2022**, 65, 233.

## 6. 本事業でのコバルト系触媒での研究開発成果(2)

- 担体上に酸素欠陥を形成してCO<sub>2</sub>を活性化
- Co/CeO<sub>2</sub>はCO<sub>2</sub>を活性化するが、メタネーションが優先する
- ランタドープセリアを調製 (LaCeO<sub>x</sub> : LC-0.0~0.5)
- **Co/LC-0.3, 0.5**触媒はCO生成を促進し、FT合成反応への効果も確認



数字はLa/(Ce+La) モル比



### 謝辞

本発表内容は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託事業として行った研究成果である。ここに謝意を表す。

[1] 今野ら, 第132回触媒討論会, 札幌 (2023)