

2022年度 JPECフォーラム

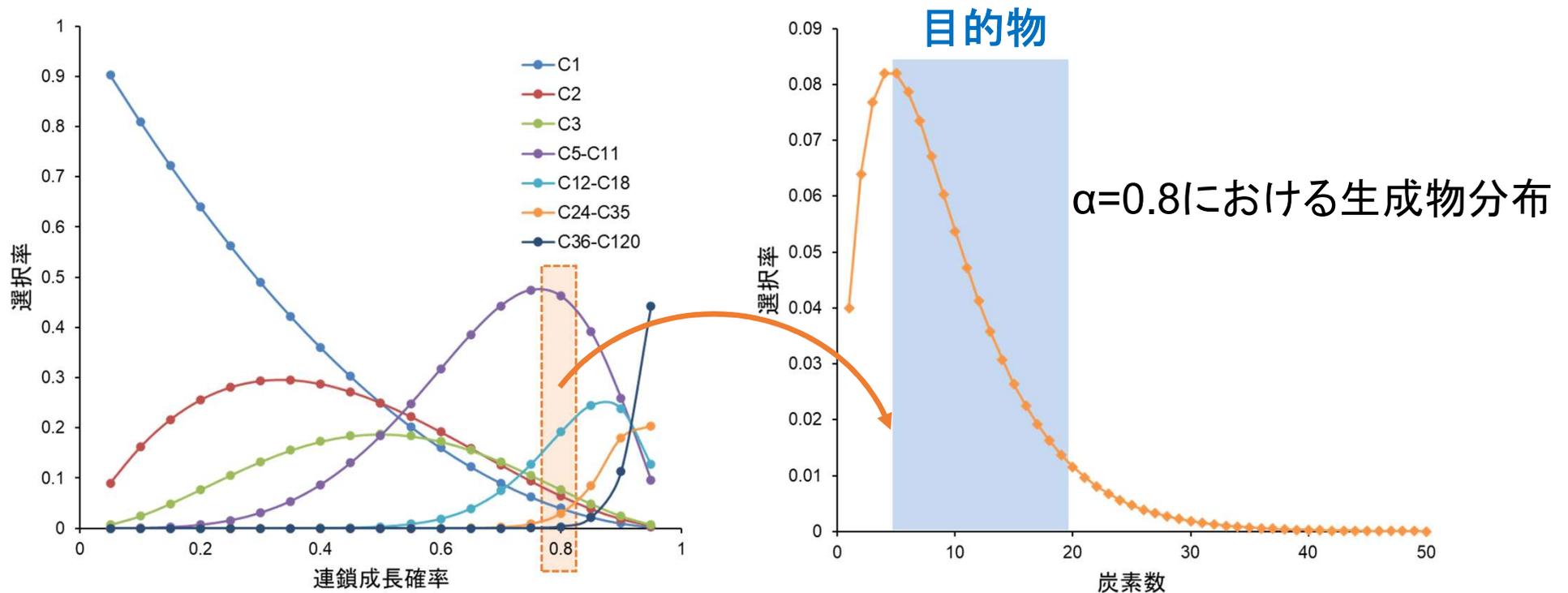
FT合成での選択性制御に関する調査

2022年5月11日

名古屋大学

1. 背景

- FT合成: 担持金属触媒を用いてCOとH₂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目的の成分(本PJでは液体料: C₅~C₁₉)のみを高選択的に得ることが難しい.



- Schulz-Flory分布側を破り, 炭化水素系液体燃料(ガソリン, 軽油, ジェット)を高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.

2. 調査内容

- C_{1-4} の低級炭化水素と C_{20+} のWAXの生成を抑制し、1段階プロセスによってASF分布則を破れる可能性のある以下の触媒技術について文献調査.
- 特に実用性の観点から Co系触媒とFe系触媒に着目.
 - ① ドーパントの添加効果
 - ② 酸性質を有する物質との複合化による長鎖炭化水素の切断
 - ③ 金属粒子径の効果
 - ④ ガス拡散の効果
 - ⑤ 多孔性材料での金属ナノ粒子の保護の効果
 - ⑥ 合金ナノ粒子触媒の効果

3. 調査結果 ①ドーパントの添加効果

- 活性金属に対し、塩基性元素(Na, 希土類)やSなどを加え、生成物分布を制御する試みが報告されている。

ex. 希土類元素の添加によるCo表面の活性サイトの修飾

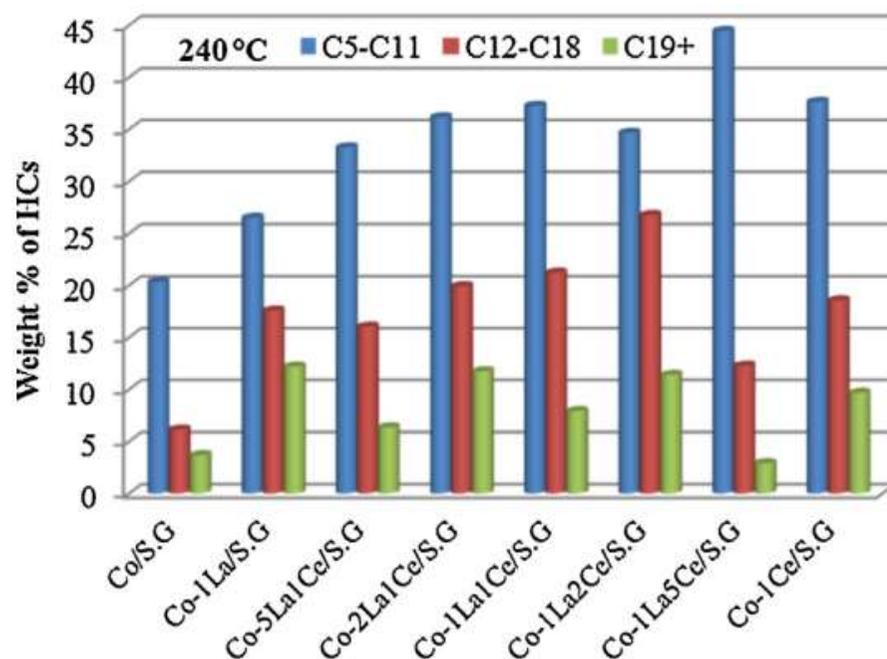


Fig. 240°Cにおける各担持Co触媒のC₅₋₁₁, C₁₂₋₁₈, およびC₁₉₊生成物の選択性
(出所:L. He et al., *Appl. Catal., A*, 505 (2015) 276–283).

- LaとCeの添加によりメタンの生成が抑制され、C₅₊選択率が向上する。
- C₅₊以上の分布が不明であること、メタン選択率が高いことが課題。

3. 調査結果 ②酸性質を有する物質との複合化

- ゼオライト(β , γ , ZSM-5)やヘテロポリ酸などの酸性質を有する物質と複合化することで、長鎖炭化水素を切断し、生成物分布を制御。

ex. FT触媒とゼオライトの複合化(カプセル触媒).

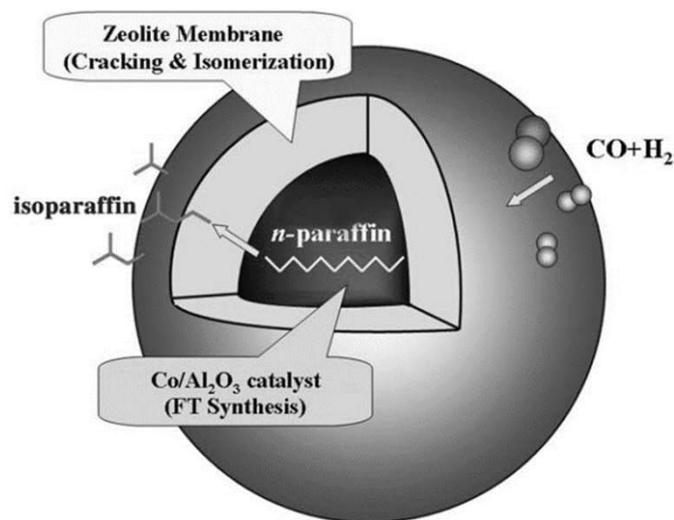


Fig. Co/Al₂O₃触媒をコアとしたカプセル型触媒の模式図 (出所: J. Bao et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 353–356).

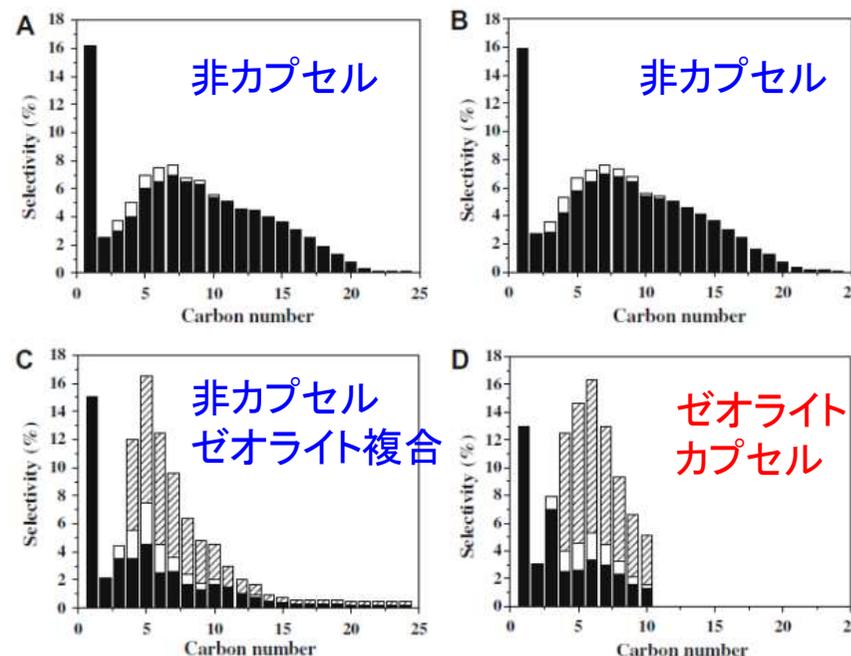


Fig. Co/Al₂O₃触媒のカプセル化が生成物分布に与える影響 (出所: X. Li et al., *J. Catal.*, 265 (2009) 26–34).

- カプセル化によって生成物分布をより狭い範囲に制御できている。
- C₁~C₄選択率が高く, C₁₁~C₂₀(液体成分)の生成が抑制されている。

3. 調査結果 ⑤多孔性材料での金属ナノ粒子の保護の効果

- 多孔性材料による金属ナノ粒子の保護や、細孔内での特異的な物質拡散を利用して生成物分布を制御.

ex. Co触媒の中空状SiO₂への内包

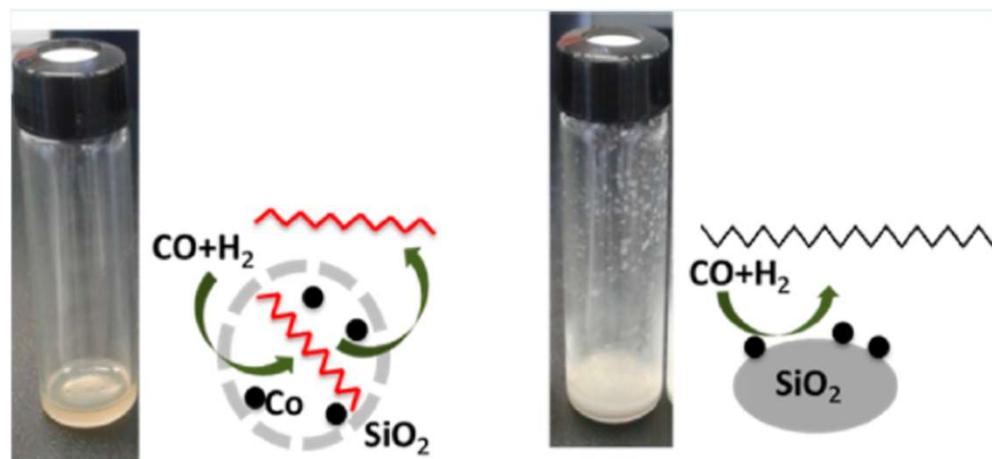


Fig. Co@中空状SiO₂触媒の概念図 (出所: V. Subramanian et al., *ACS Catal.*, 6 (2016) 1785–1792)

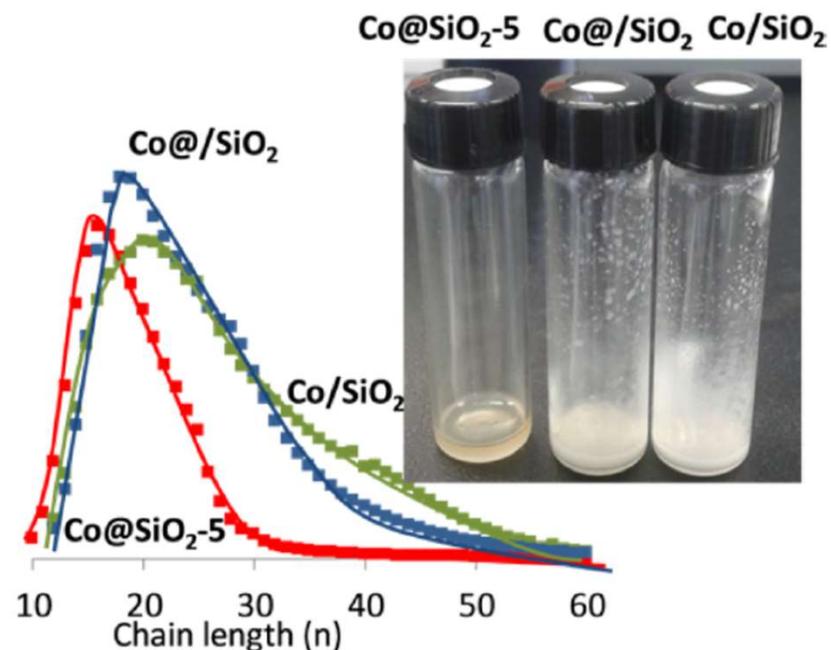


Fig. Co@中空状SiO₂触媒とCo/SiO₂での生成物分布 (出所: V. Subramanian et al., *ACS Catal.*, 6 (2016) 1785–1792)

- 細孔によってCoを微粒子として保持. 生成物の分布は狭く, 耐久性も向上.
- COの転化率が低下し, C₂₀₊の生成抑制も十分ではない.

3. 調査結果 ⑥合金ナノ粒子触媒の効果

- 金属間の複合効果や, 合金化による結晶, 電子状態の制御によって生成物分布を制御しようとする試み.

ex. CoFe合金を用いた連鎖成長の制御に関する調査 (review)

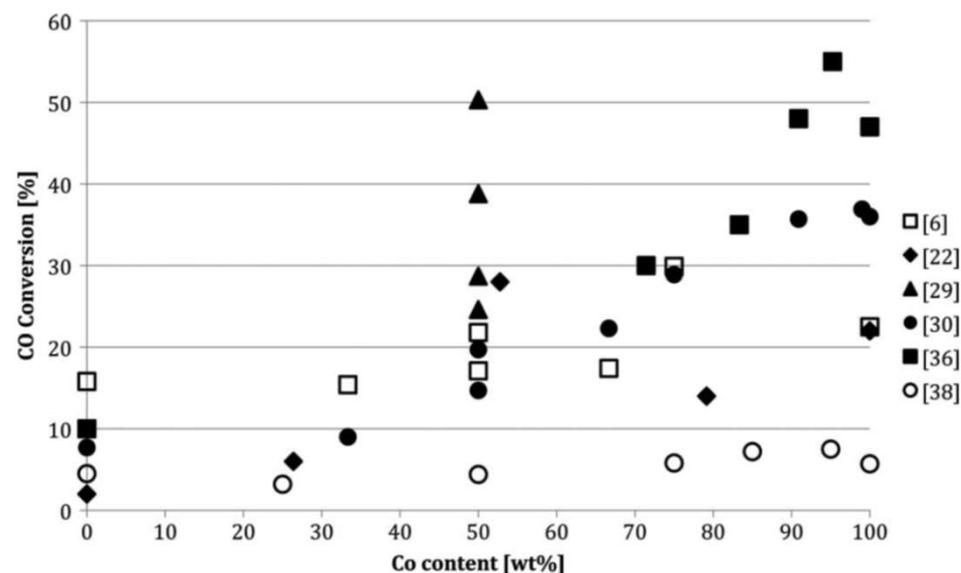


Fig. Co:Feの組成がCO添加率に及ぼす影響. 文献による違い (出所: V.R. Calderone et al., *Green Chem.*, 13 (2011) 1950–1959)

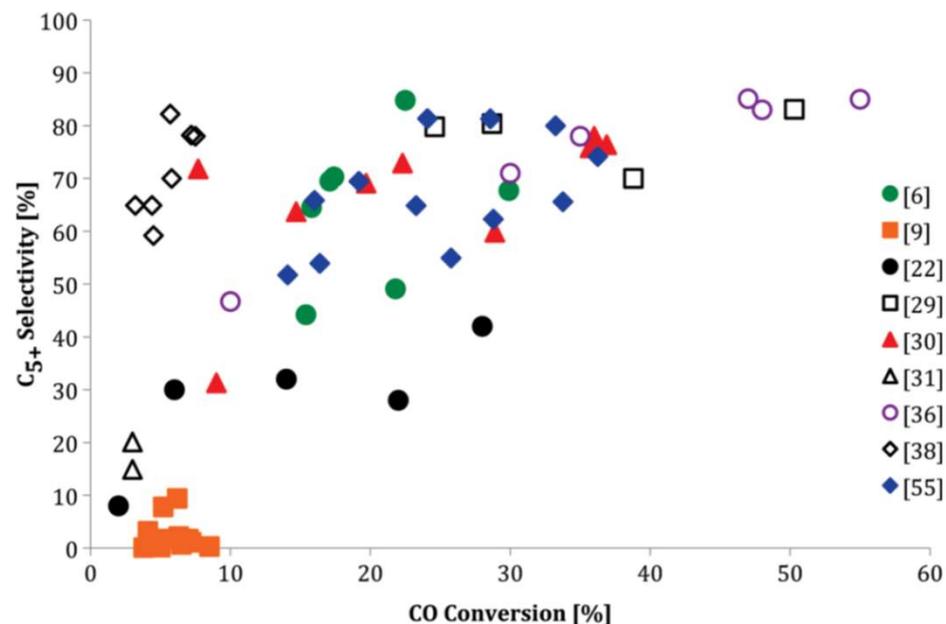


Fig. CO添加率とC₅₊選択率の関係性. 文献調査の結果 (出所: V.R. Calderone et al., *Green Chem.*, 13 (2011) 1950–1959)

- 同じ組成の触媒であっても, 文献によりCO転化率やC₅₊選択率が異なる.
- 活性点の解析が不十分で, 選択性の制御因子が不明確.

3. 調査結果 まとめ

- 現在までにASF分布則を破ったという報告は非常に少なく、分布則を破った場合でも液体燃料の選択性や、耐久性が不十分な場合が多いことがわかった.
- ASF分布則を破るには至らないものの、①~⑥の技術によって C_{1-4} の低級炭化水素と C_{20+} の生成抑制は可能であることが分かった.
- 多くの報告では C_{5+} 炭化水素が一括りで定量されている. C_{5+} のそれぞれの分子の定量が不十分であり、ジェット、軽油、ガソリンとしての妥当性が判断できないこと、WAX(C_{20+})の選択率が判断できないことが多い.
- 触媒のキャラクタリゼーションが不十分であるため、選択性の制御因子が十分にわかっていない場合が多い. また、反応中に触媒の状態が大きく変化し、選択性も変化するという問題がある.

4. 今後の研究開発の方向性とストラテジー

- 生成物の精密な分析
- 詳細なキャラクタリゼーションによる選択性の制御因子の解明
- 触媒の作り込み

選択性の制御因子として予想される金属の配位状態, 電子状態, 粒子径を,

- 金属ナノ粒子のサイズの均一化
- 塩基性酸化物等でナノ粒子を抱合するコア-シェル触媒化
- 合金ナノ粒子化

さらにはこれらの集積化によって能動的に操作.

謝辞

NEDO「CO₂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」(2019～2020年度)の成果によるものです。関係各位に感謝の意を表します。