

2025年度 JPECフォーラム

【1】直接FT反応の基盤技術の研究開発

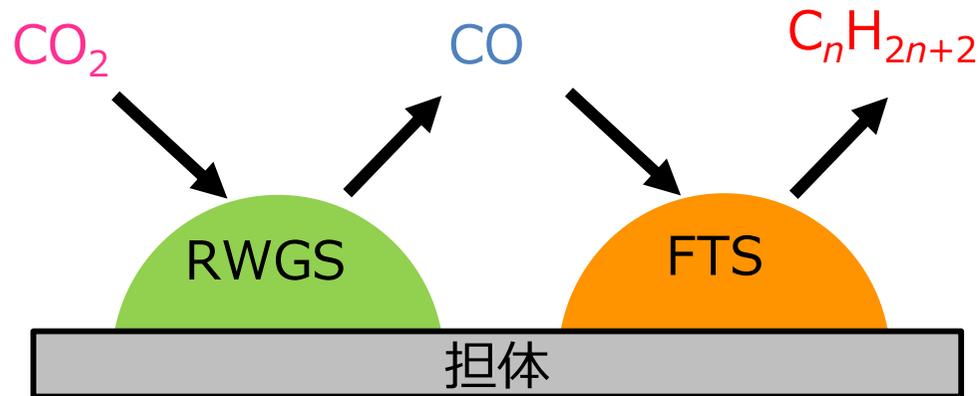
2025年5月13日

成蹊大学

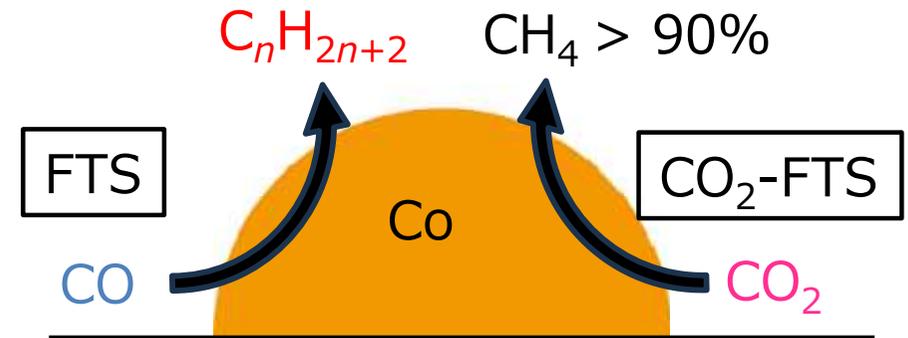
1. 概要と課題

- CO₂を触媒上で活性化して液体炭化水素を製造
- ①鉄系触媒の性能向上
- ②コバルト系触媒の担体にCO₂還元機能付与

➤ 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

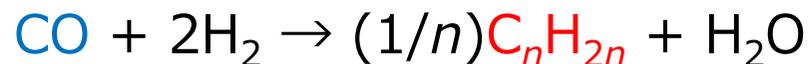


Y. Yao et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, 49, 11061.

➤ 逆水性ガスシフト(RWGS)反応

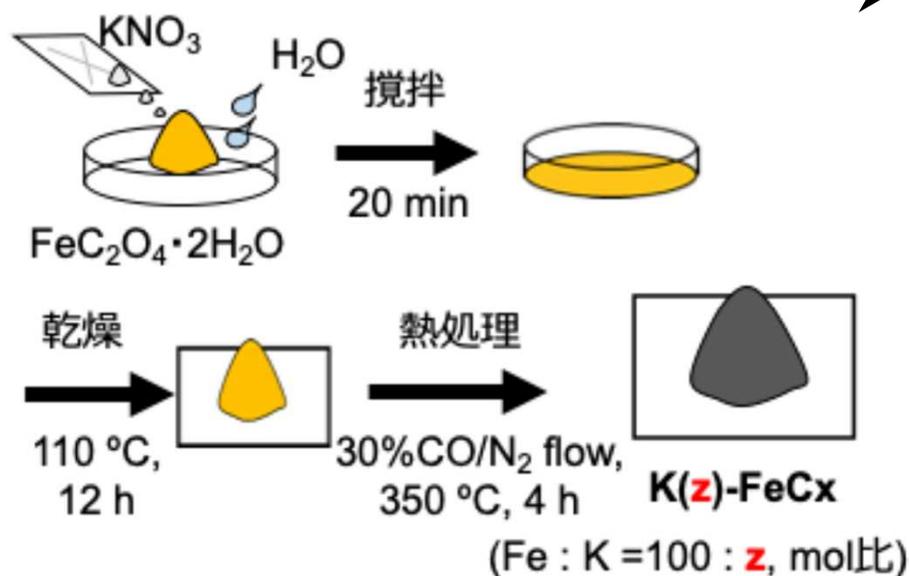


➤ Fischer-Tropsch合成(FTS)反応

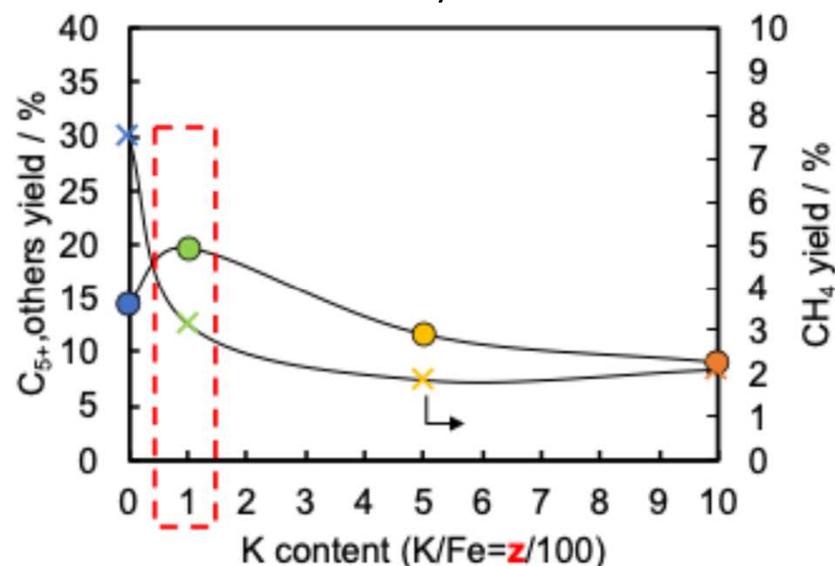


2. 鉄系触媒(炭化鉄)の調製方法の最適化

- シュウ酸鉄二水和物に硝酸カリウムを加えCO処理(350 °C)する方法が最適
- **K(1)-FeCx** (K/Fe=1モル比)でCO₂転化率40%、C₅₊, Others収率20%
- カリウム過剰量添加はカルボン酸、アルコールの生成要因



➤ K添加量とメタンとC5+, Others収率の関係



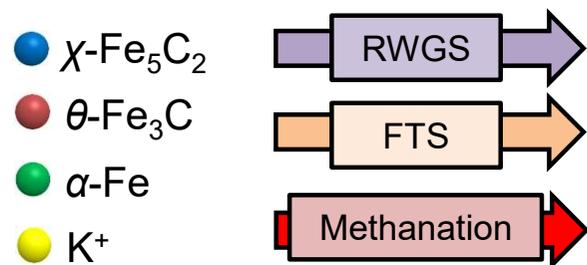
➤ 液体炭化水素成分の収率、種類と水相の生成物

Catalysts	C ₅₊ , others yield (%)	油相		水相	
		α	O/P	アルコール類 (mol%)	カルボン酸類 (mol%)
K(0)-FeCx	14.6	0.55	1.2	0.45	0.00
K(1)-FeCx	19.8	0.5	5.4	0.92	0.26
K(5)-FeCx	11.6	0.53	4.8	0.69	0.42
K(10)-FeCx	9.1	0.52	5.0	0.66	0.59

3. 活性点構造の解析

- **K(1)-FeCx**触媒が最適な理由は χ -Fe₅C₂相の生成割合の高さ
- カリウムは触媒表面で助触媒として機能するが、添加量が多いと活性点を被覆
- 活性試験後も構造変化はほぼ無い

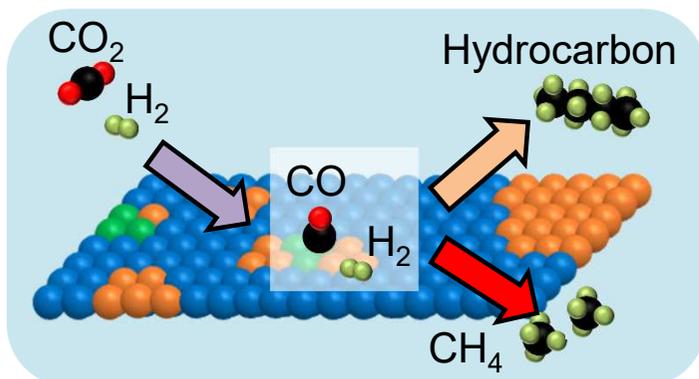
➤ 構造のイメージと進行する反応推定



➤ 各触媒の結晶構造割合(XRD, RIR法)

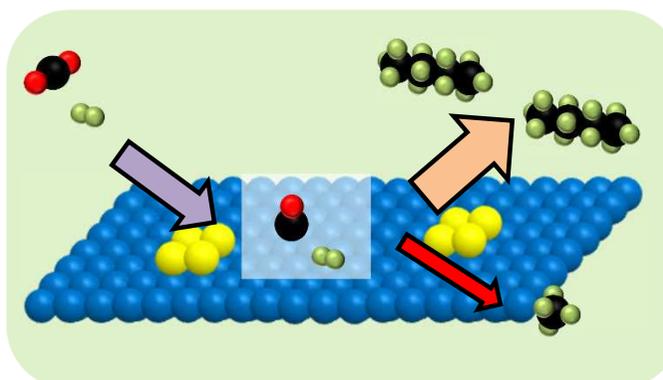
Catalyst	χ -Fe ₅ C ₂	θ -Fe ₃ C	α -Fe
K(0)-FeCx	81	17	2
K(1)-FeCx	95.9	3.6	0.5
K(10)-FeCx	88.5	2.6	8.9

K(0)-FeCx



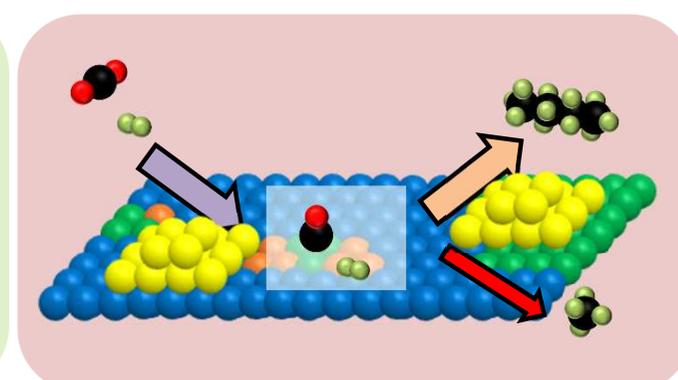
- ✓ θ -Fe₃C相形成
- ✓ メタン化が併発

K(1)-FeCx



- ✓ χ -Fe₅C₂相形成
- ✓ メタン化抑制・FTS反応促進

K(10)-FeCx

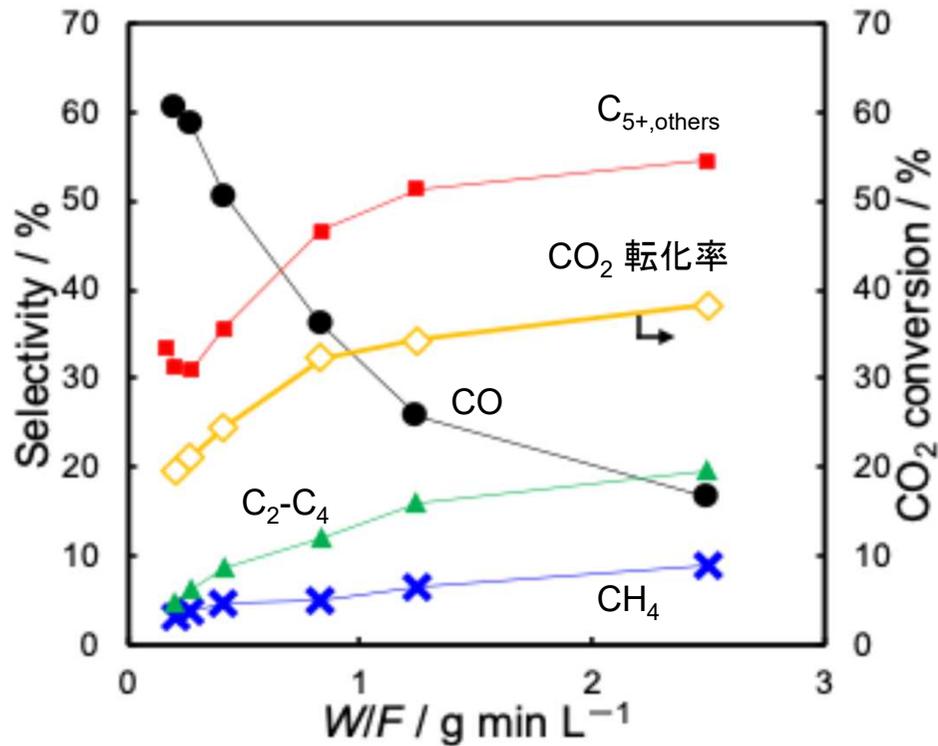


- ✓ 過剰KによりFTSサイト減少

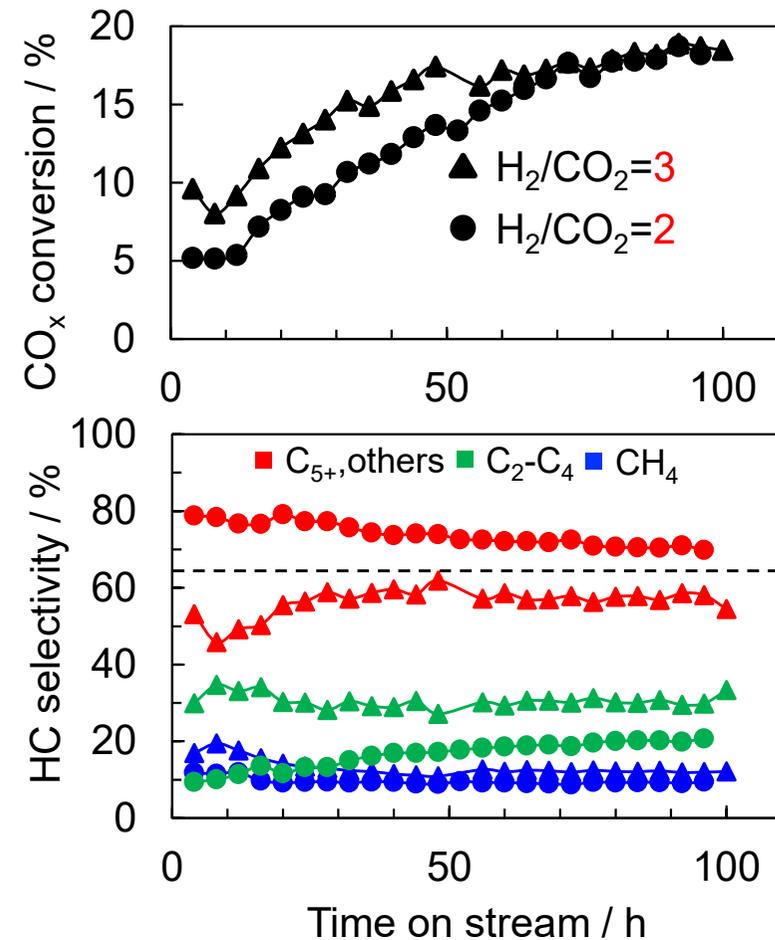
4. 直接FT反応活性評価

- **K(1)-FeC_x**触媒の最大CO₂転化率は40%程度
- H₂/CO₂ = 2にすることでC₅₊, Others収率は65%以上
- 100時間程度では劣化挙動は観察できない

➤ 空間速度の影響(下)とH₂/CO₂比の影響(右)



触媒量 : 0.1~0.3 g_{Fe}, 原料ガス : H₂/CO₂ = 3
 ガス流量 : 60~480 mL min⁻¹
 反応温度 : 320 °C, 圧力 : 0.8 MPa(a)

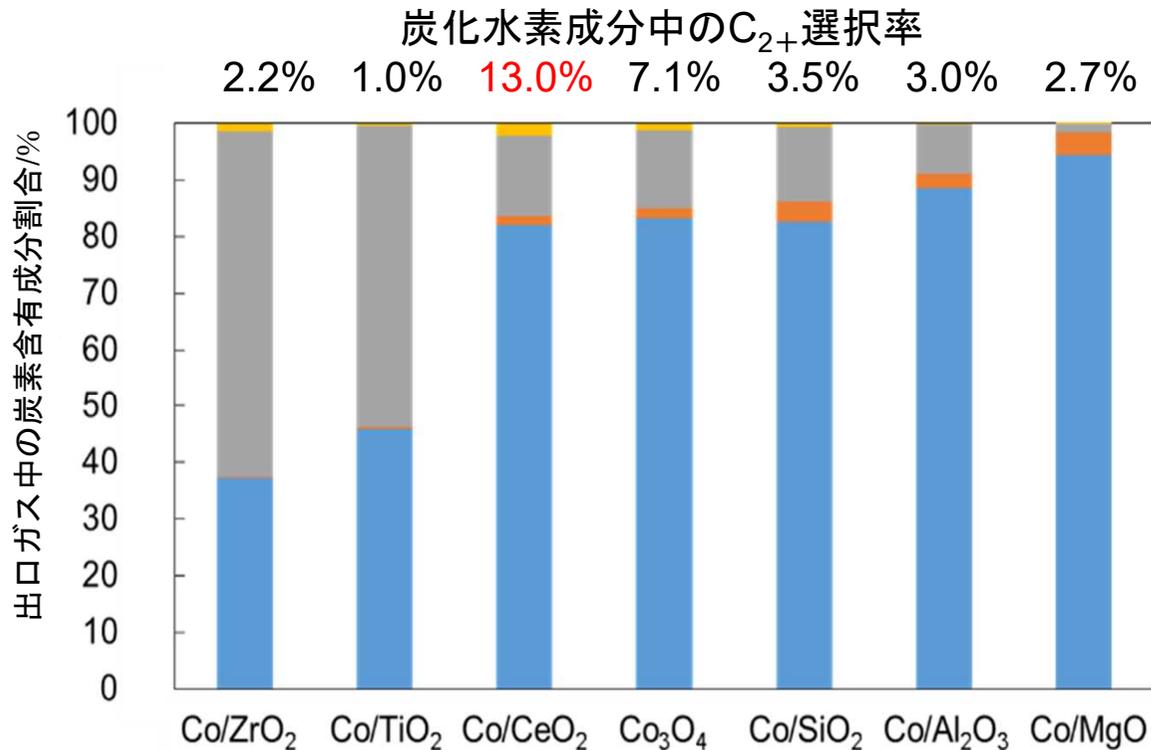


触媒量 : 0.1 g_{Fe}, 原料ガス : H₂/CO₂ = 3 or 2
 ガス流量 : 120 mL min⁻¹ (GHSV 50,000h⁻¹相当),
 反応温度 : 320 °C, 圧力 : 0.8 MPa(a)

5. コバルト系触媒の研究開発戦略

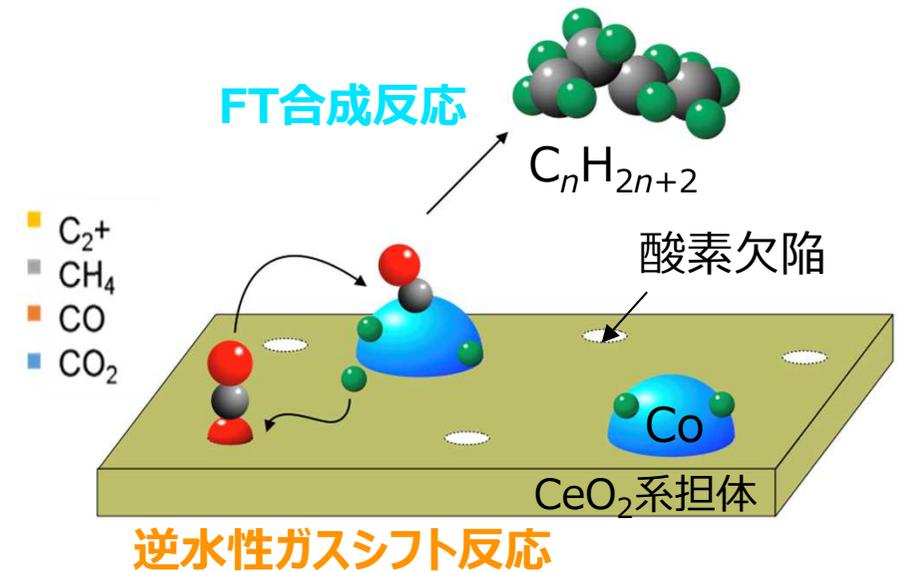
- 担体材料を調査
- **Co/CeO₂**がC₂以上の炭化水素生成に有利
- **酸素欠陥**を生成する能力に着目

➤ 各種担体を用いた試験での非メタン炭化水素生成割合



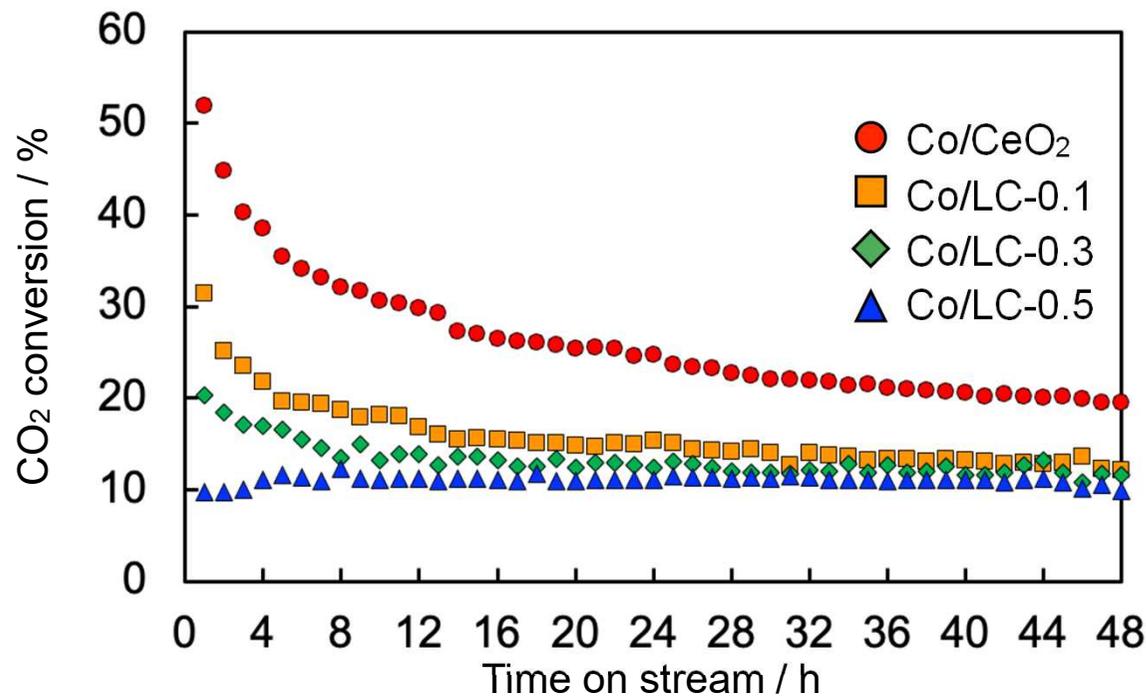
20 wt%コバルト担持触媒 (400 °C焼成、350 °C還元) 反応条件
: 300 °C、1.0 MPa(a)、H₂/CO₂ = 3

➤ 酸素欠陥形成戦略のイメージ

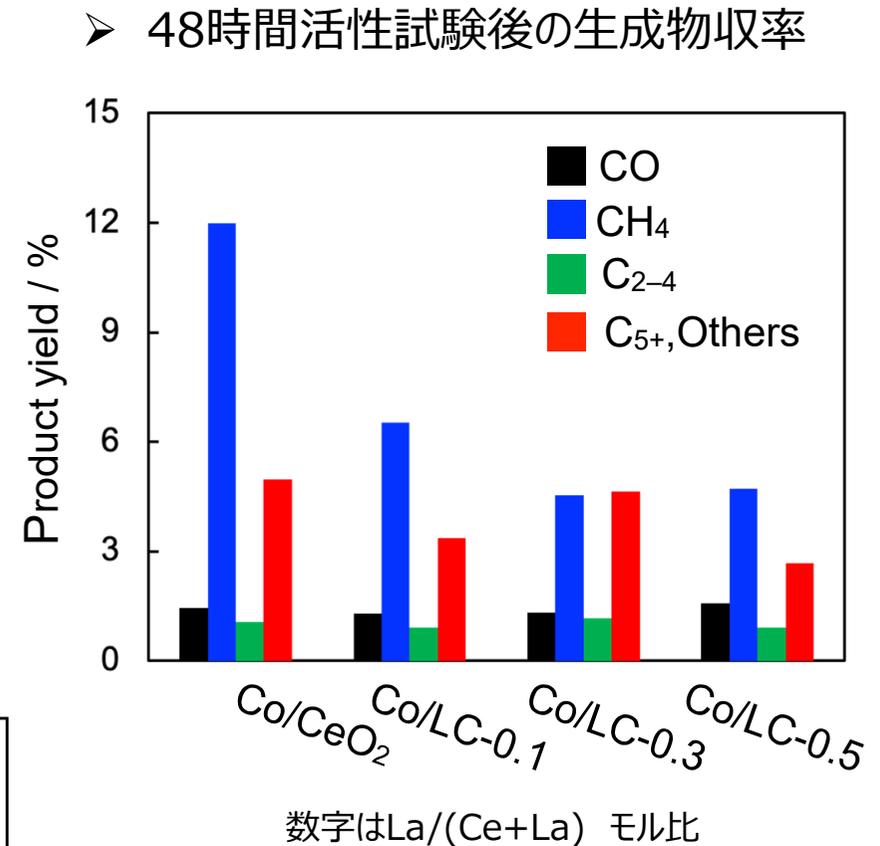


6. コバルト系触媒へのランタンドープセリア担体の使用効果

- Co/CeO₂はCO₂転化率が時間とともに低下するが、メタン選択性が高い
- 担体をLaドーブCeO₂(LC-0.1-0.5)を用いることでメタン生成能を抑制
- **Co/LC-0.3**触媒はC₅₊, Others収率が最も高く、長鎖炭化水素の生成を確認



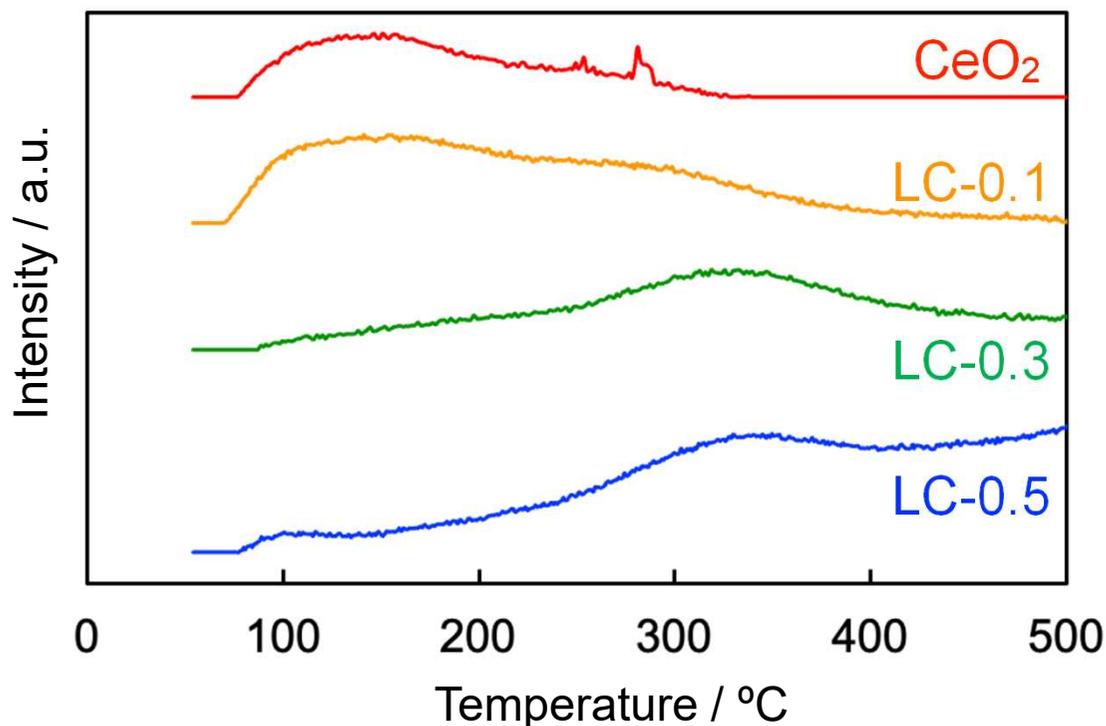
触媒重量 : 0.3 g, 還元条件 : 100%H₂, 50 mL min⁻¹, 400 °C
反応ガス : H₂/CO₂/N₂ = 3/1/1, ガス流量 : 120 mL min⁻¹
反応温度 : 300 °C, 圧力 : 1.0 MPa(a)



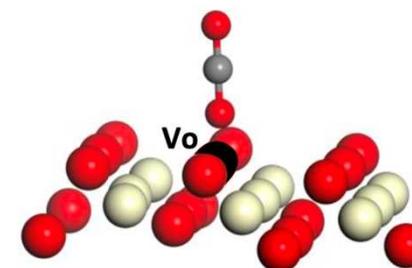
7. CO₂活性化効果の解析（広島大との共同研究）

- **LC-0.3, 0.5**にはCO₂昇温脱離試験で300℃付近のピーク
- DFT計算からランタンドープにより生成した酸素欠陥はCO₂を安定化
- 300℃付近の脱離CO₂がCOを経由してC₅₊, Othersを形成したと推定

➤ CO₂昇温脱離プロファイル

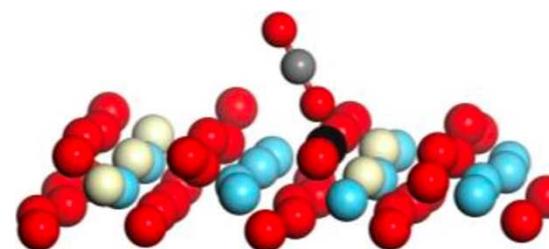


➤ CeO₂(111)上へのCO₂吸着エネルギー



$$E_{\text{ads}} = -42.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

➤ LC-0.5(111)上へのCO₂吸着エネルギー

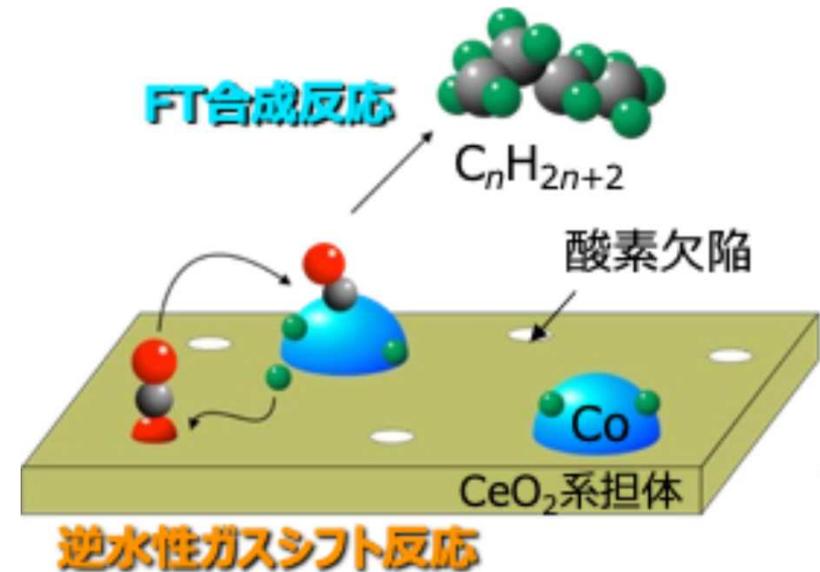
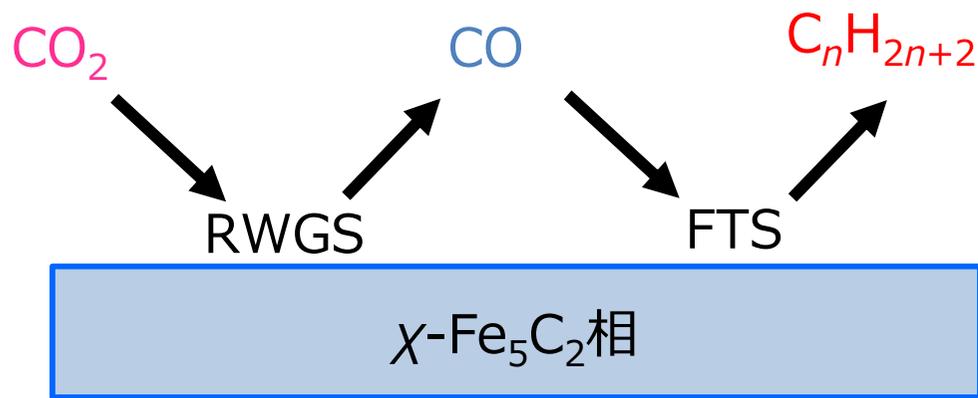


$$E_{\text{ads}} = -84.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$



8. まとめ

- 鉄系触媒は $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 相がポイント、RWGSとFTSの両方の活性点となる
- コバルト系触媒はLaCeO_x担体などCO₂活性化とメタン生成抑制がポイント



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。