

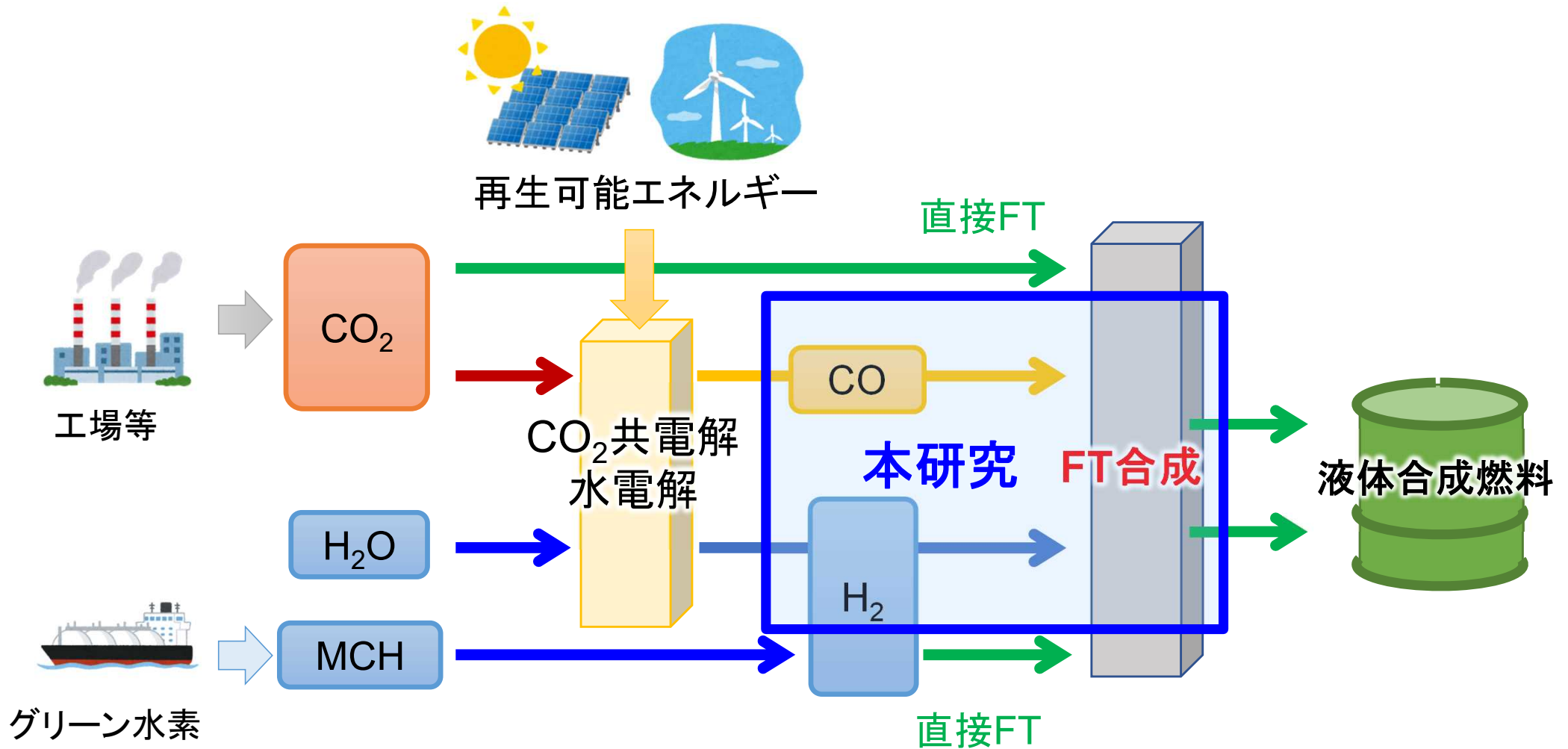
2025年度 JPECフォーラム

【3】FT合成に用いる選択性制御触媒の研究開発

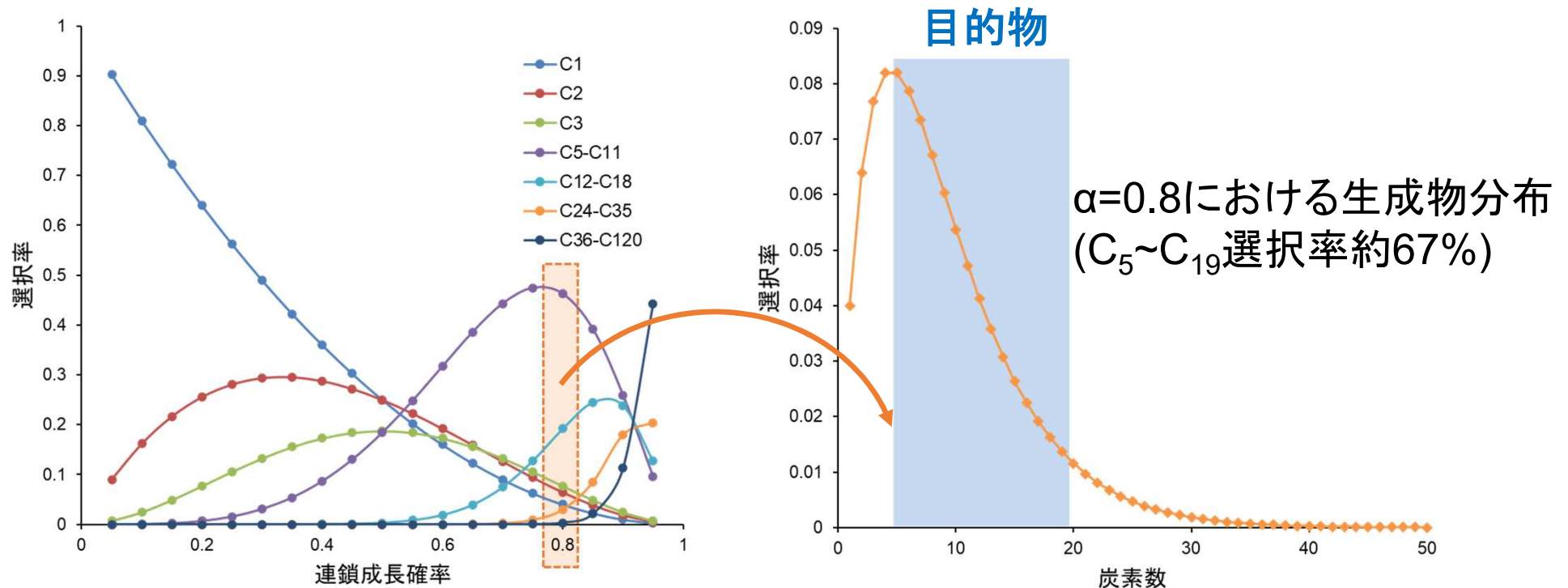
2025年5月13日

名古屋大学

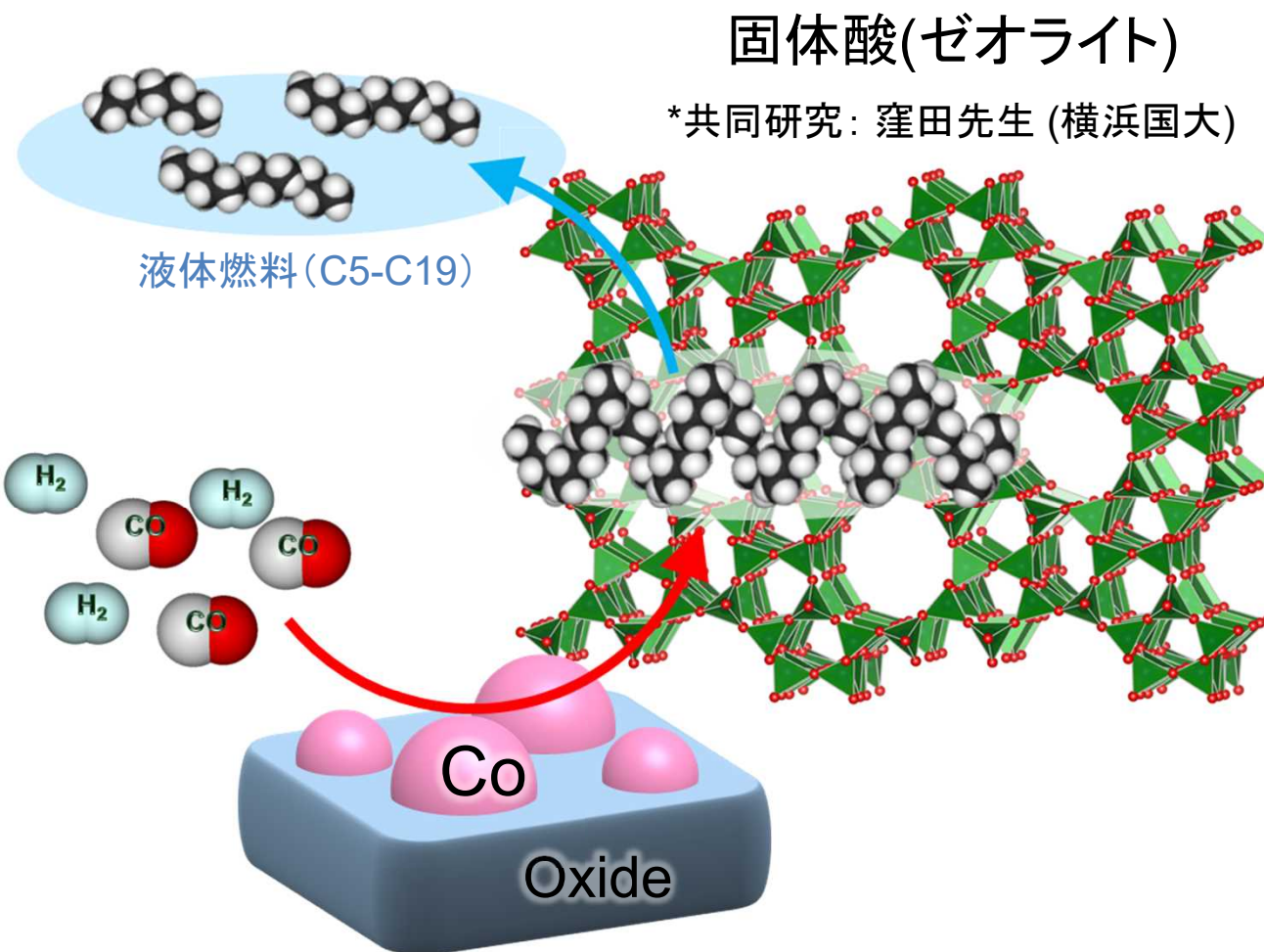
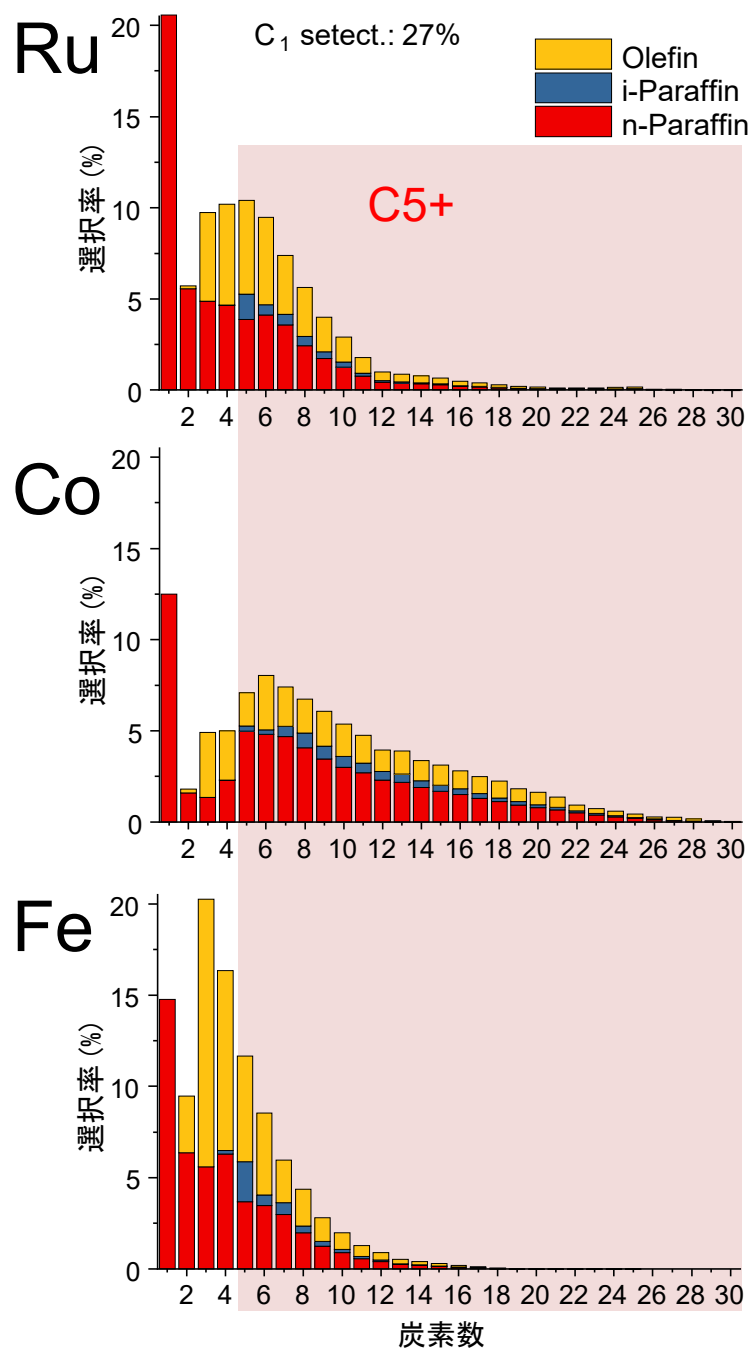
本研究の位置づけ



- 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液体燃料(C₅~C₁₉)のみを**高選択的に得ることが難しい**.

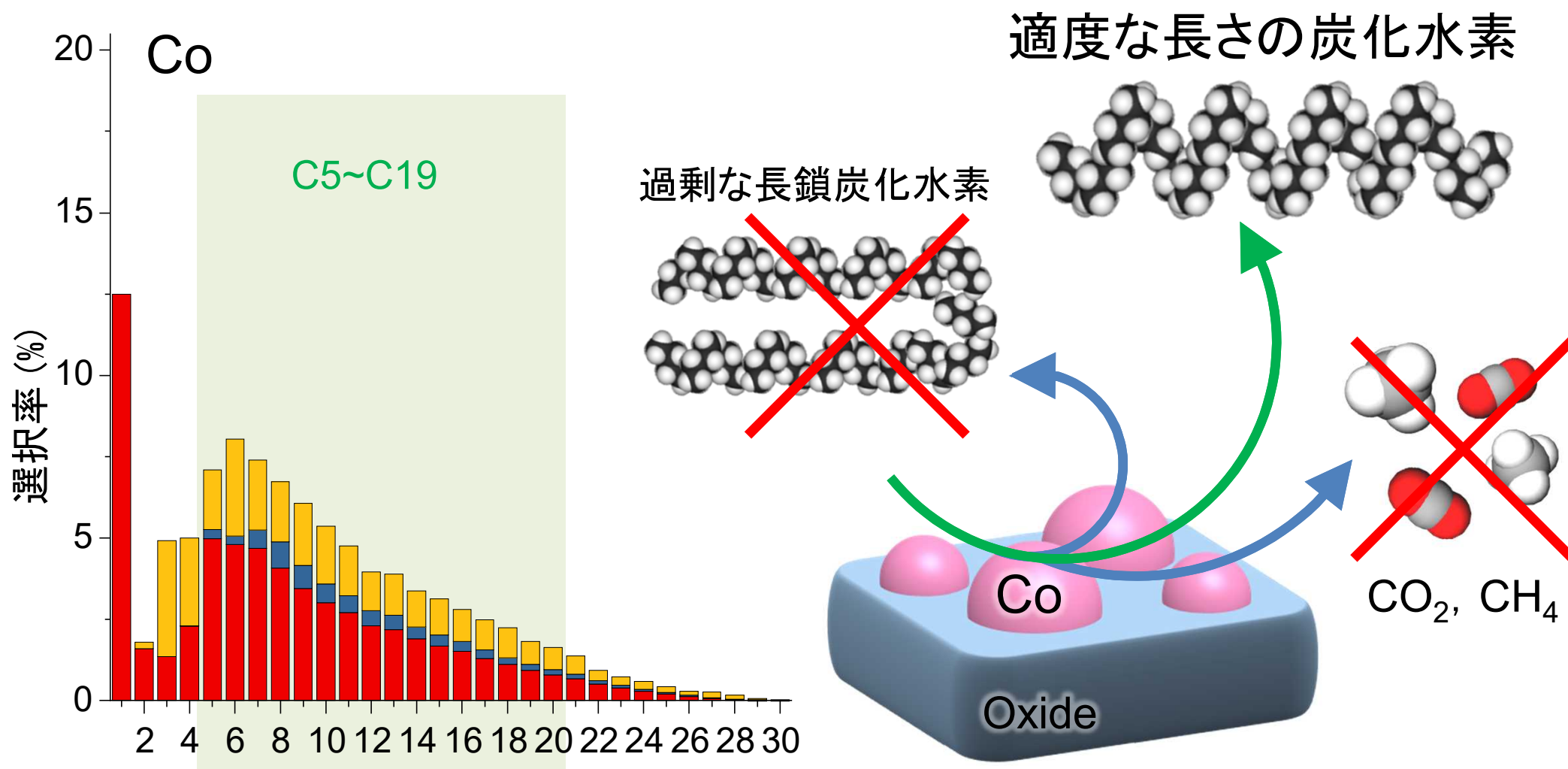


- Schulz-Flory分布側を破り, 炭化水素系液体燃料(ガソリン, 軽油, ジェット)を選択的に得るためには, **連鎖成長反応の制御が必要**.
- 触媒のブレイクスルーが期待されている.



- Co触媒によって長鎖成分を効率的に生成
- 固体酸とハイブリッドして長鎖成分を切断

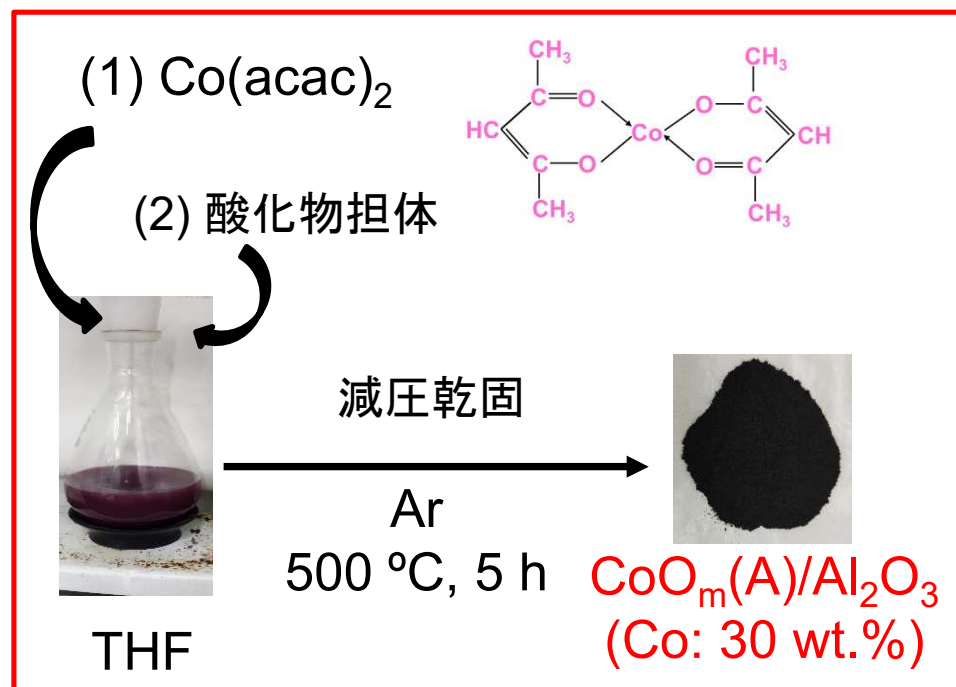
→ C5-C19を高選択的に製造



- C1およびCO₂の生成を抑制
- 固体酸でも切断しきれない過剰な炭素鎖長の成分の生成を抑制

→ 目的成分選択率のさらなる向上が期待: Co触媒自体に注目

1. Coの担持



比較触媒

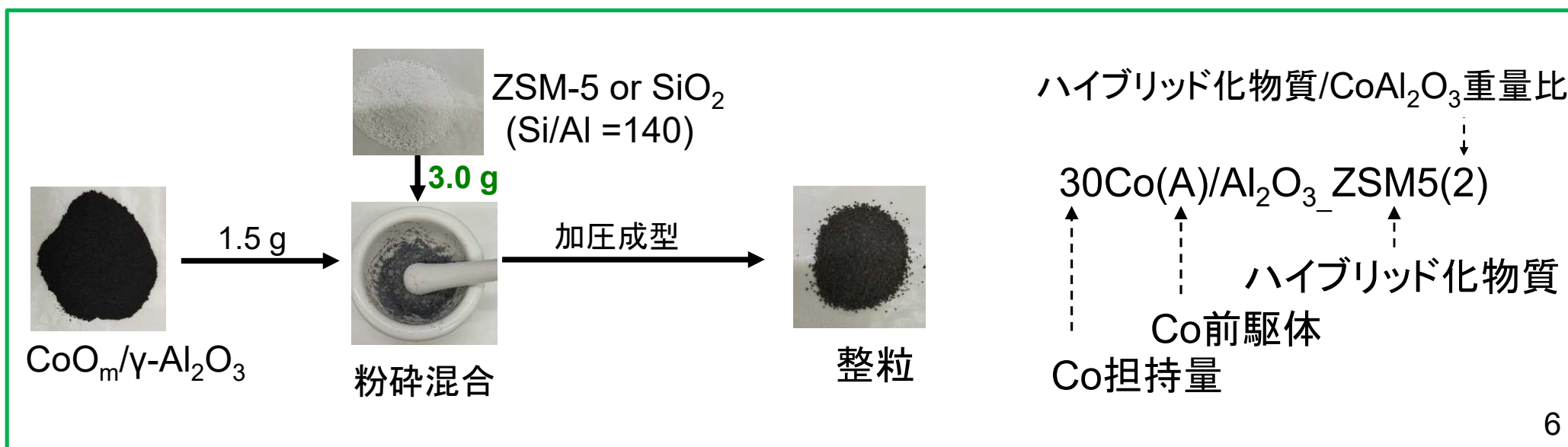
$\text{CoO}_m(\text{N})/\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

H_2O

2. ハイブリッド化

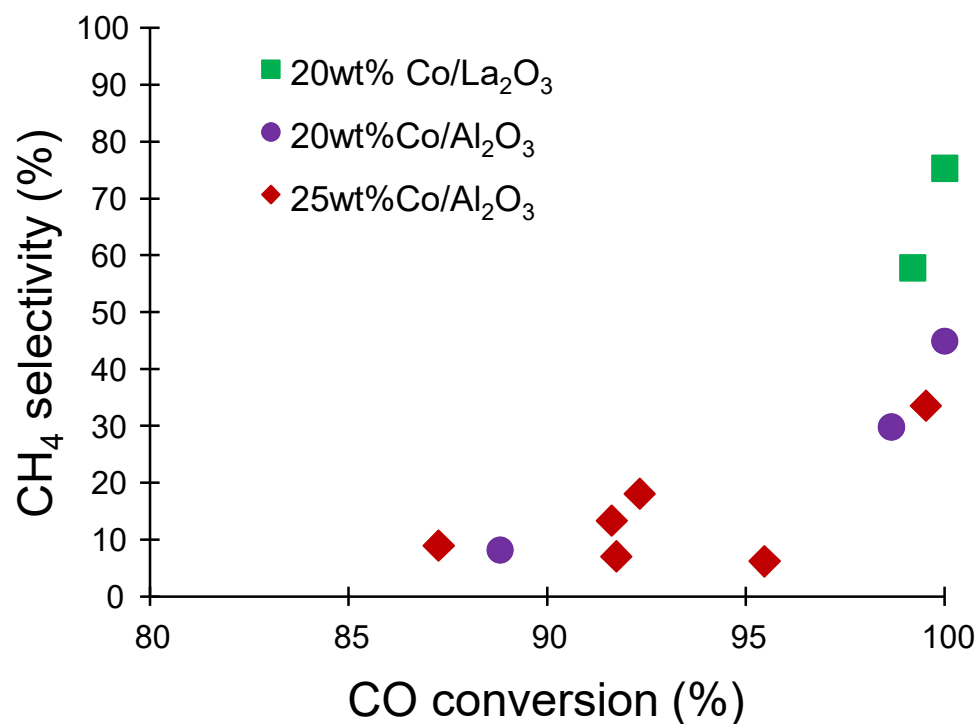


1. 担体の影響の検討

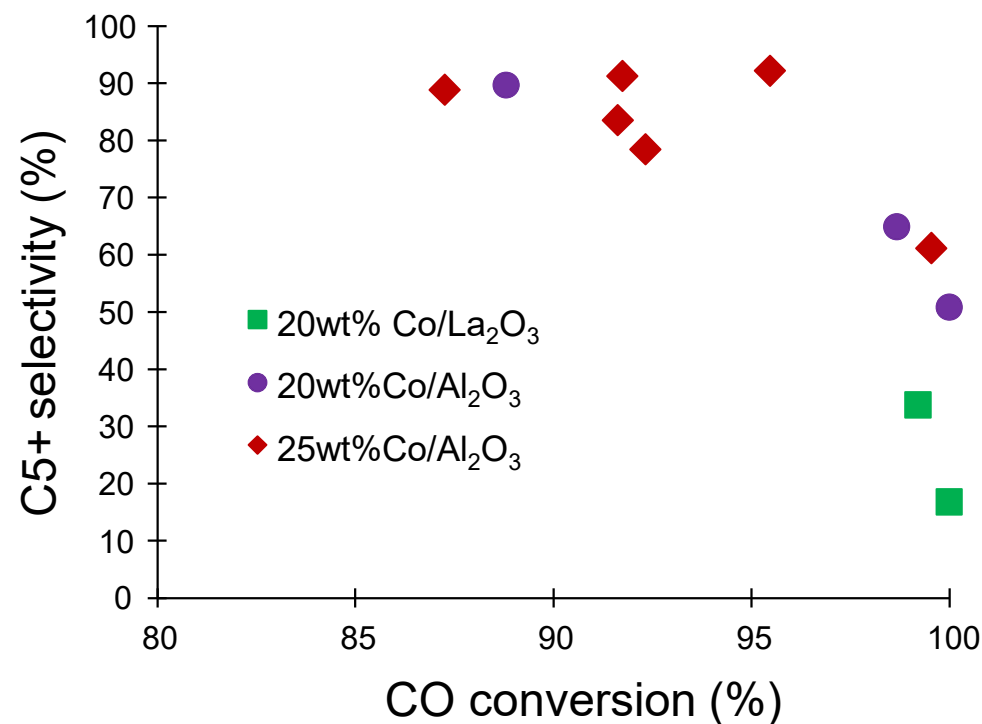
酸化物担体の種類がCo触媒に及ぼす影響の検討

- ✓ Al_2O_3 が塩基性酸化物(La_2O_3)よりも優れた特性を発現
→ 高CO転化率時に低 CH_4 選択率, 高C5+選択率
- ✓ 高担持量ほど高C5+選択率を示す傾向. 低温でWAX生成の可能性

CO転化率 vs CH_4 選択率



CO転化率 vs C5+選択率



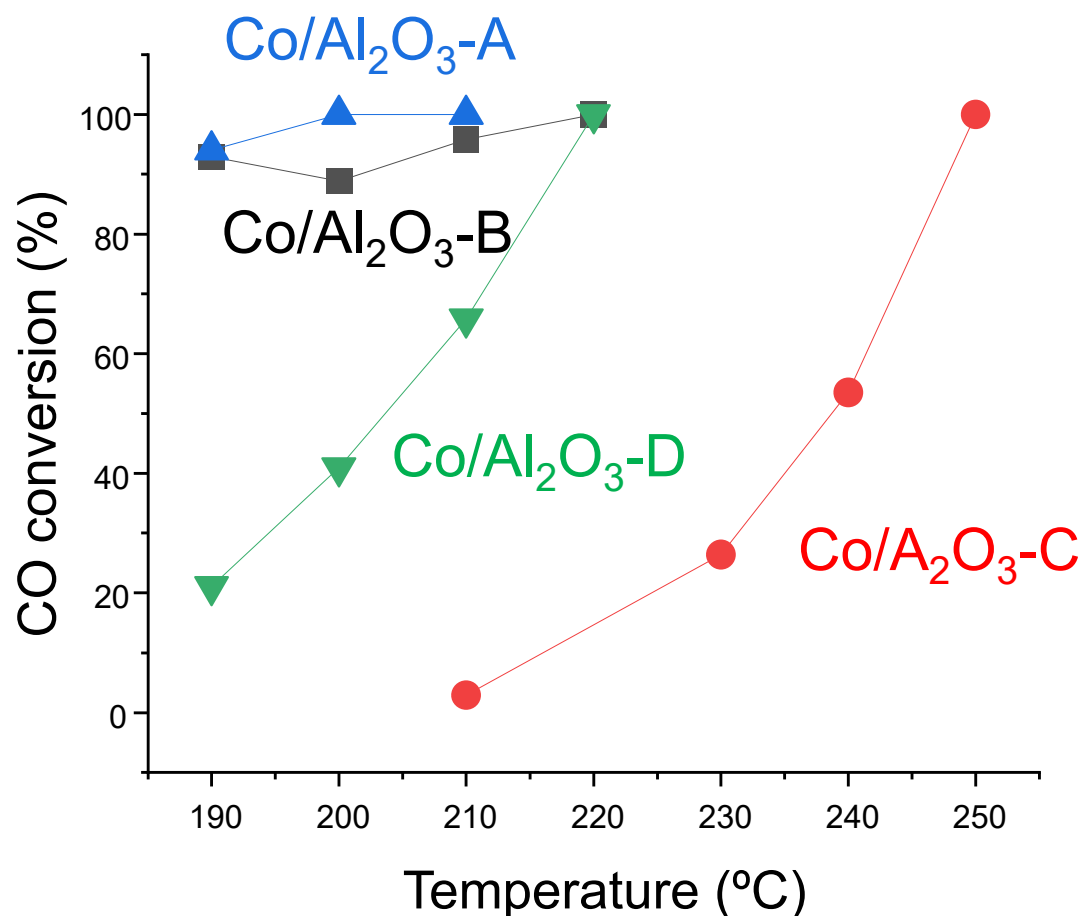
反応圧力 : 1.0 MPa (abs.). 前処理 : H_2/CO : 2/1.

反応 : 190-220°C (触媒層). ガス総流量 : 12.3 mL/min. 触媒量 : 1.0 g (Co/oxide), W/F : 26 g_{-cat} h mol⁻¹

1. 担体の影響の検討

Al_2O_3 の種類が及ぼす影響の検討

- ✓ Al_2O_3 の種類によって活性発現温度が大きく異なる
結晶構造はいずれも γ 型であり, 比表面積等に大きな違いはない



反応圧力: 1.0 MPa (abs.). 前処理: H_2/CO : 2/1.

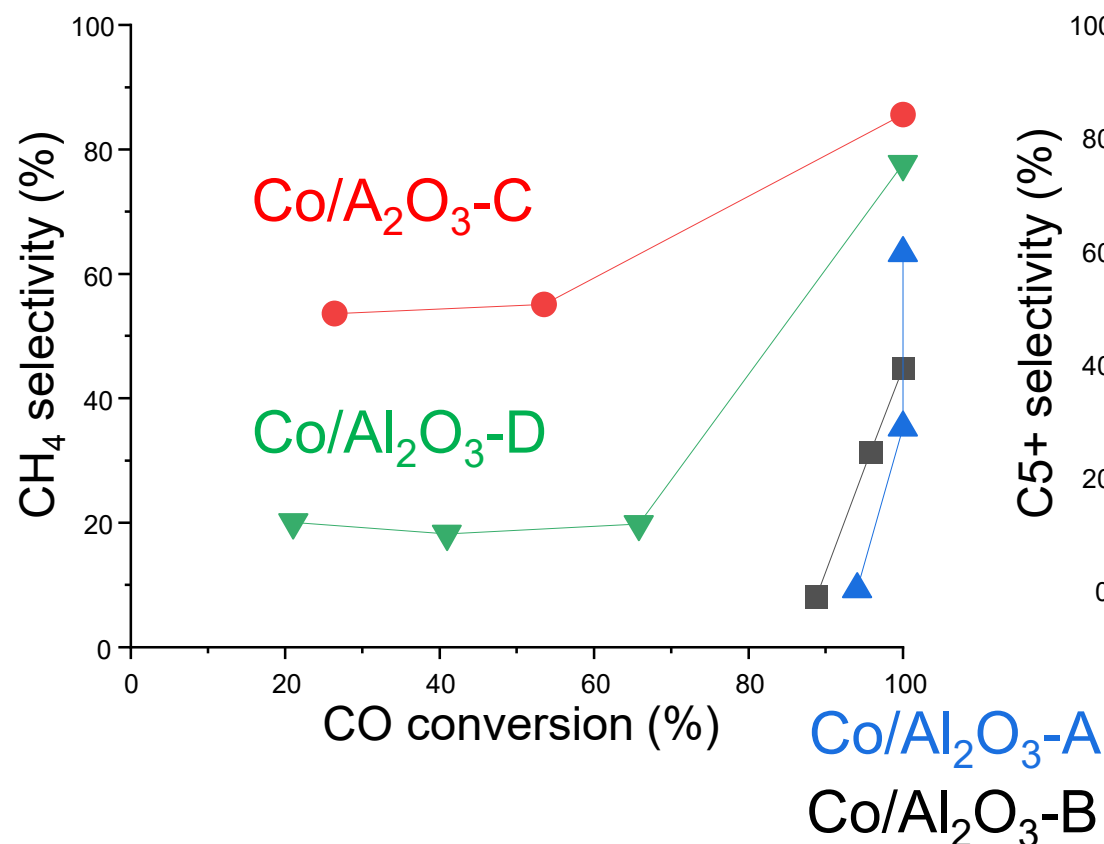
反応: 190-250°C (触媒層). ガス総流量: 12.3 mL/min. 触媒量: 1.0 g (Co/oxide), W/F: 26 g_{-cat} h mol⁻¹

1. 担体の影響の検討

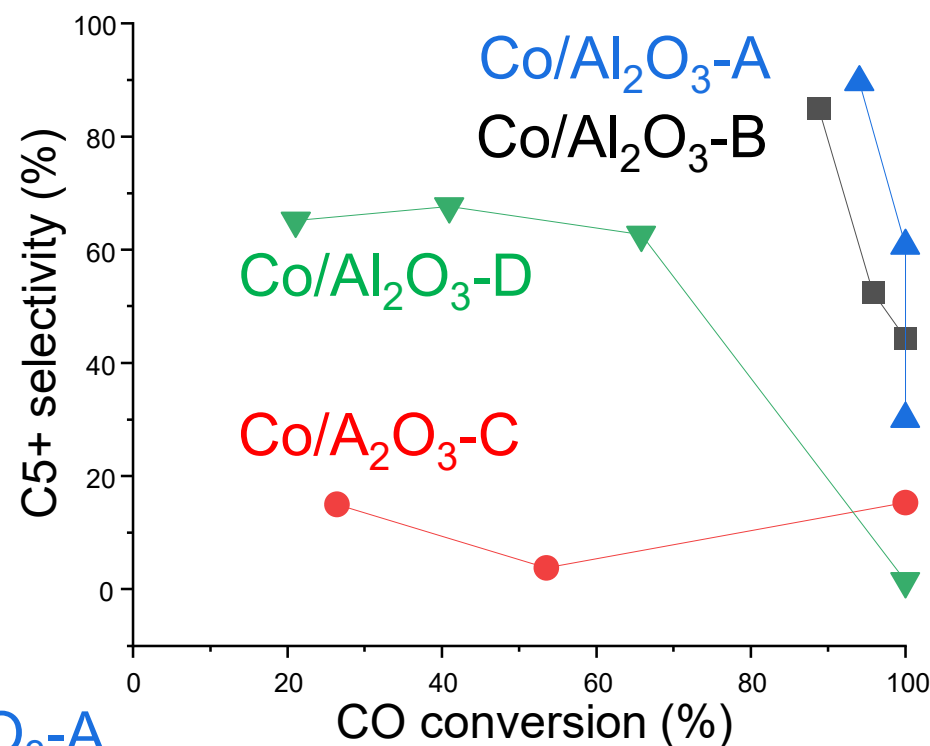
Al₂O₃の種類が及ぼす影響の検討

- ✓ 低温域でCO転化率が発現する担体ほど, 高CO転化率時に低いCH₄選択率, 高いC5+選択率を示す傾向

CO転化率 vs CH₄選択率



CO転化率 vs C5+選択率



反応圧力 : 1.0 MPa (abs.). 前処理 : H₂/CO : 2/1.

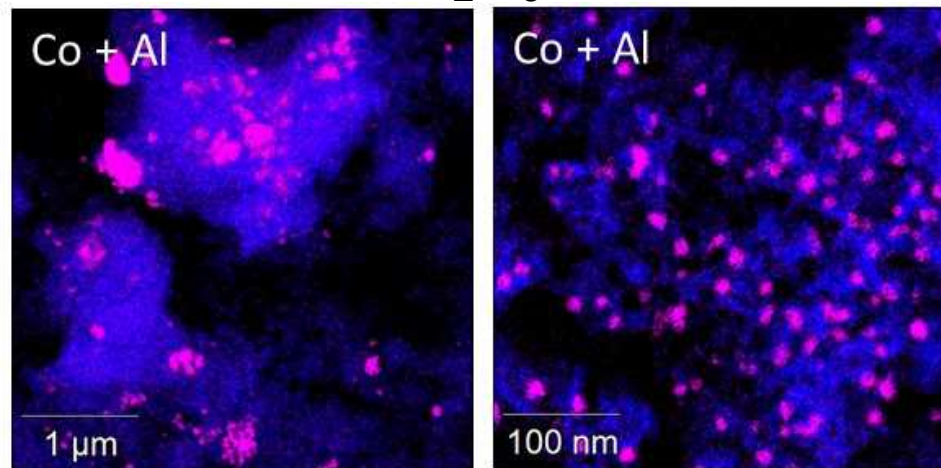
反応 : 190-220°C (触媒層). ガス総流量 : 12.3 mL/min. 触媒量 : 1.0 g (Co/oxide), W/F : 26 g_{-cat} h mol⁻¹

1. 担体の影響の検討

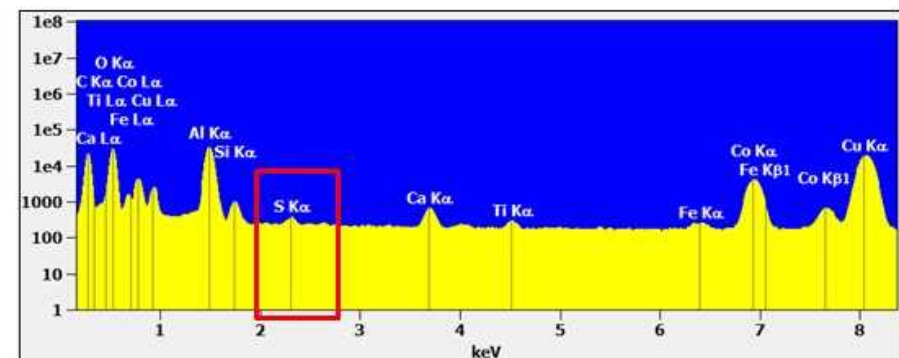
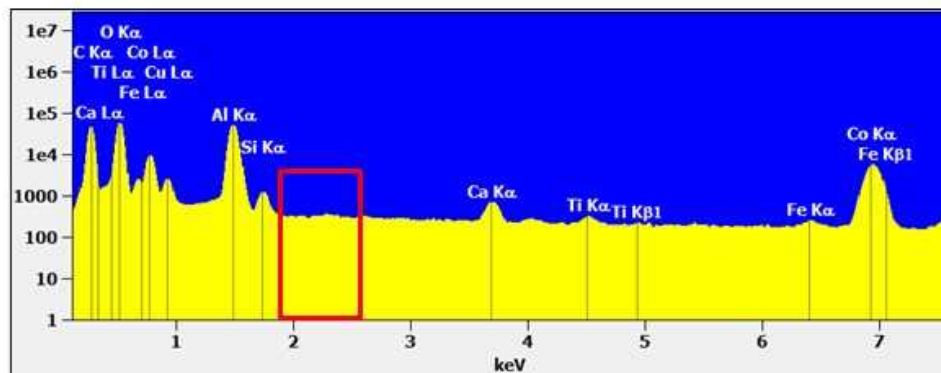
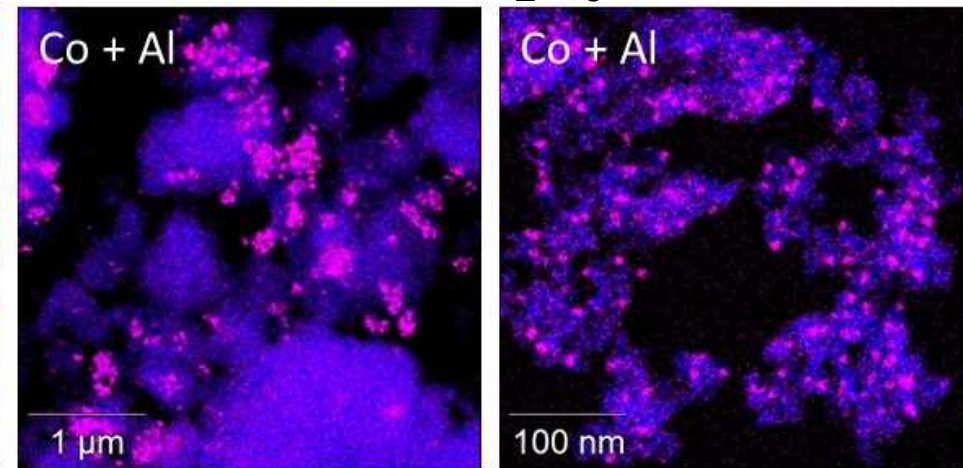
Co/Al₂O₃のSTEM-EDS分析結果

- ✓ Al₂O₃の形態やCoの分散状態に明確な差はない
- ✓ 元素分析より、低温域の活性が低かったAl₂O₃からは不純物(S)を検出
→ 高純度担体によって生成物選択性を改善の可能性, 担体の選択が重要

Co/Al₂O₃-A



Co/Al₂O₃-C



2. 開発Co触媒の構造・作用解析

2024年度JPECフォーラム資料より再掲

- ✓ 開発Co触媒とZSM-5の組み合わせでC5~C19の選択率向上に寄与
- ✓ 従来型Co触媒ではZSM-5とのハイブリッドでもCH₄とother/C20+が多量に生成

→ 構造解析により特性発現の理由を検討

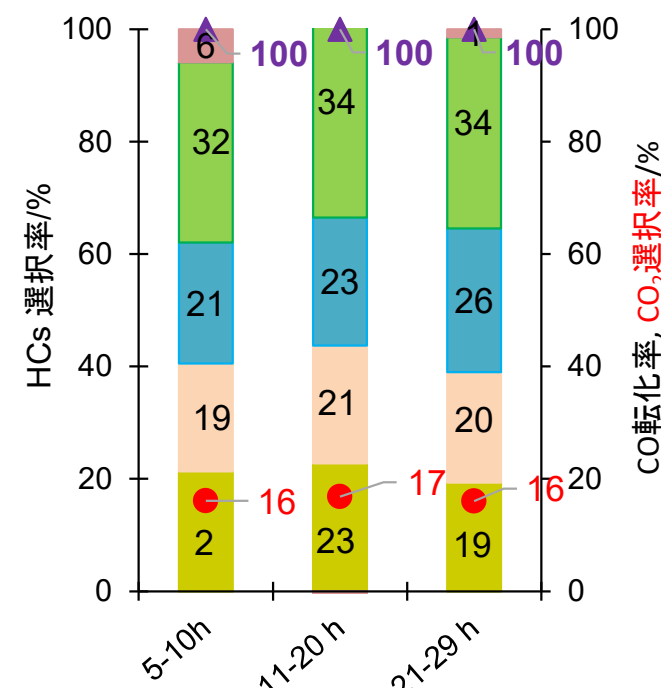
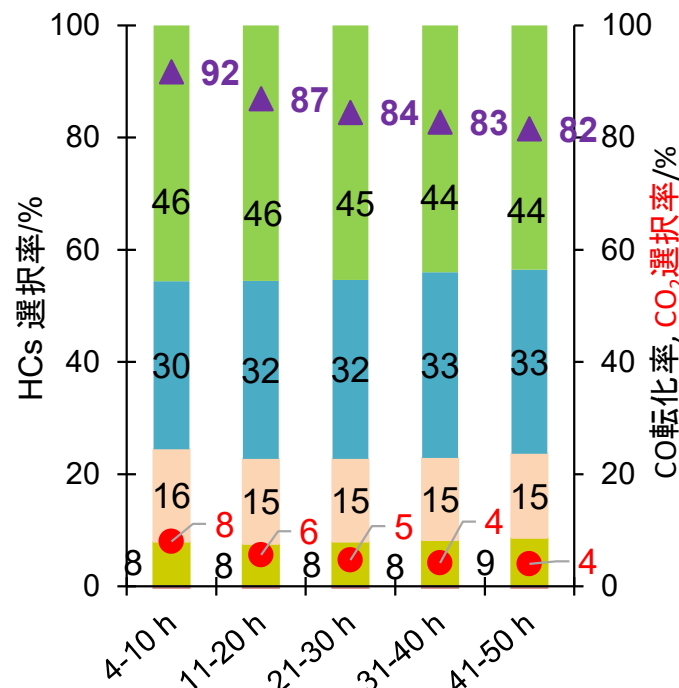
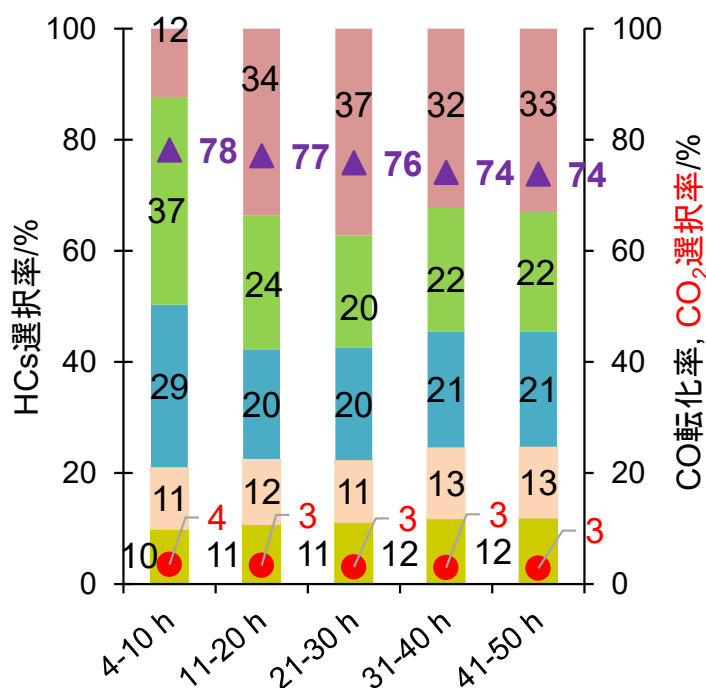
目的成分

■ C20+/others. ■ b/oC5-19. ■ nC5-19. ■ C2-4. ■ CH₄. ▲ CO conv. ● CO₂ select.

従来型: Co(N). 還元: 1 h / 500 °C.

開発品: Co(acac). 還元: 1 h / 500 °C.

開発品: 還元: 12 h / 500 °C.

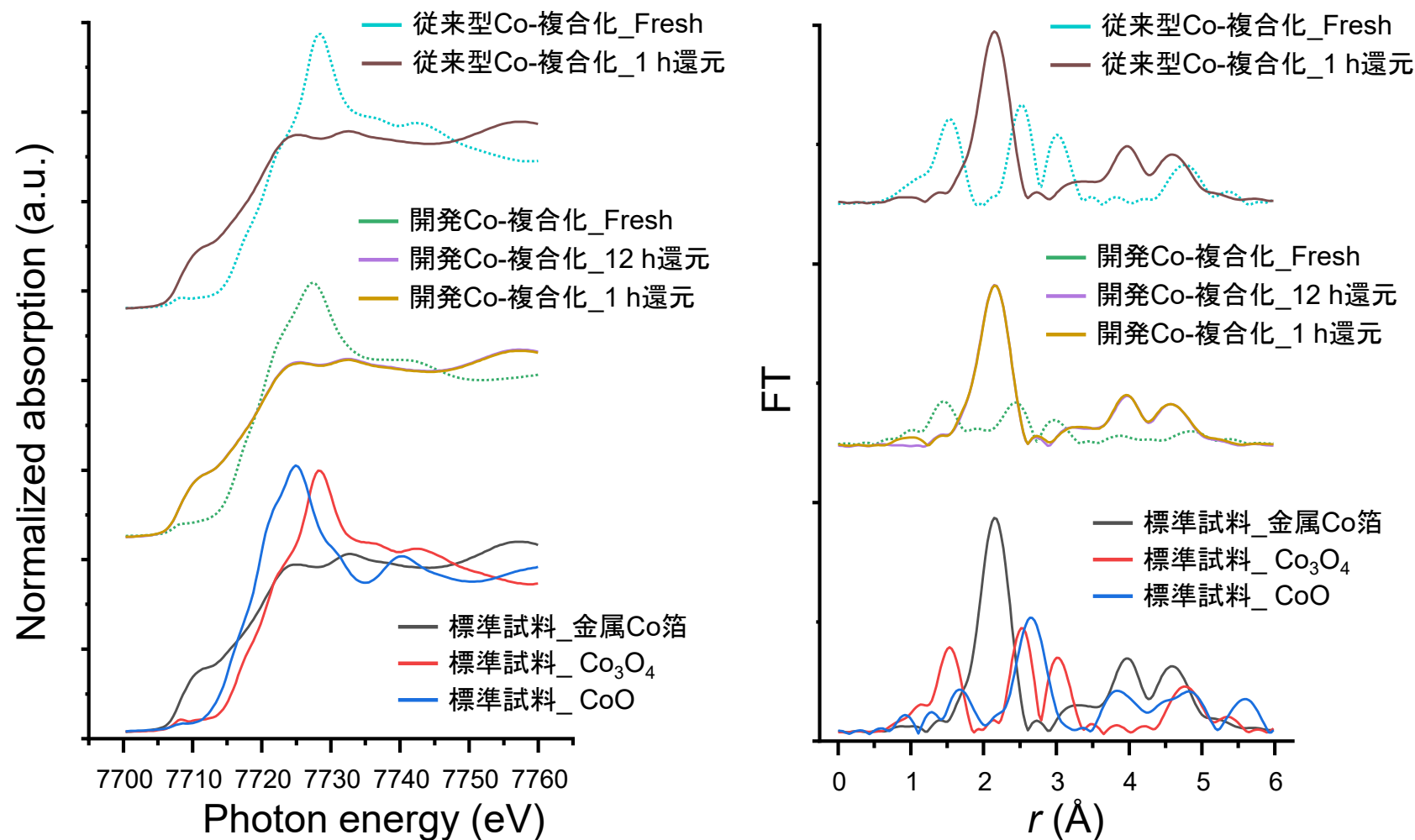


前処理: 500°C, 1 h. 反応圧力: 1.0 MPa (abs.), H₂/CO: 2/1,
反応: 230°C (触媒層). ガス総流量: 12.3 mL/min. 触媒量: 1.0 g (Co/Al₂O₃) + 2.0 g (ZSM-5), W/F: 26 g_{-cat} h mol⁻¹

2. 開発Co触媒の構造・作用解析

Co/Al₂O₃のin-situ XAFS分析

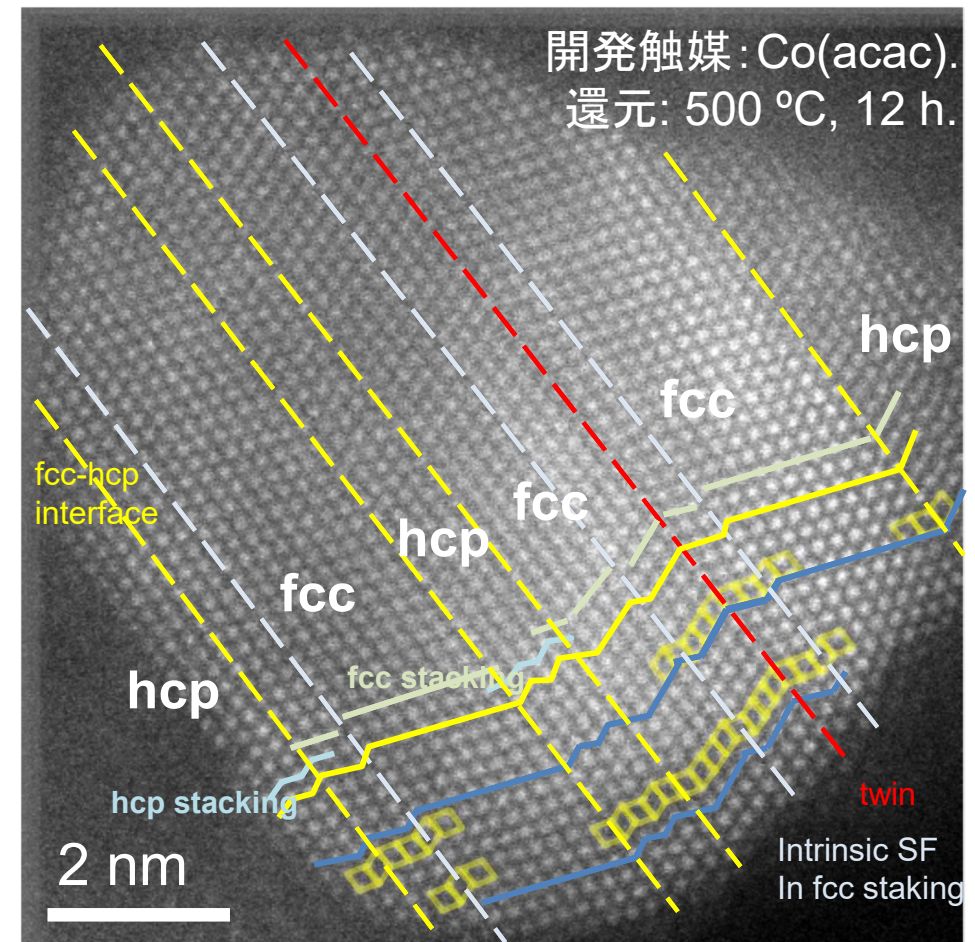
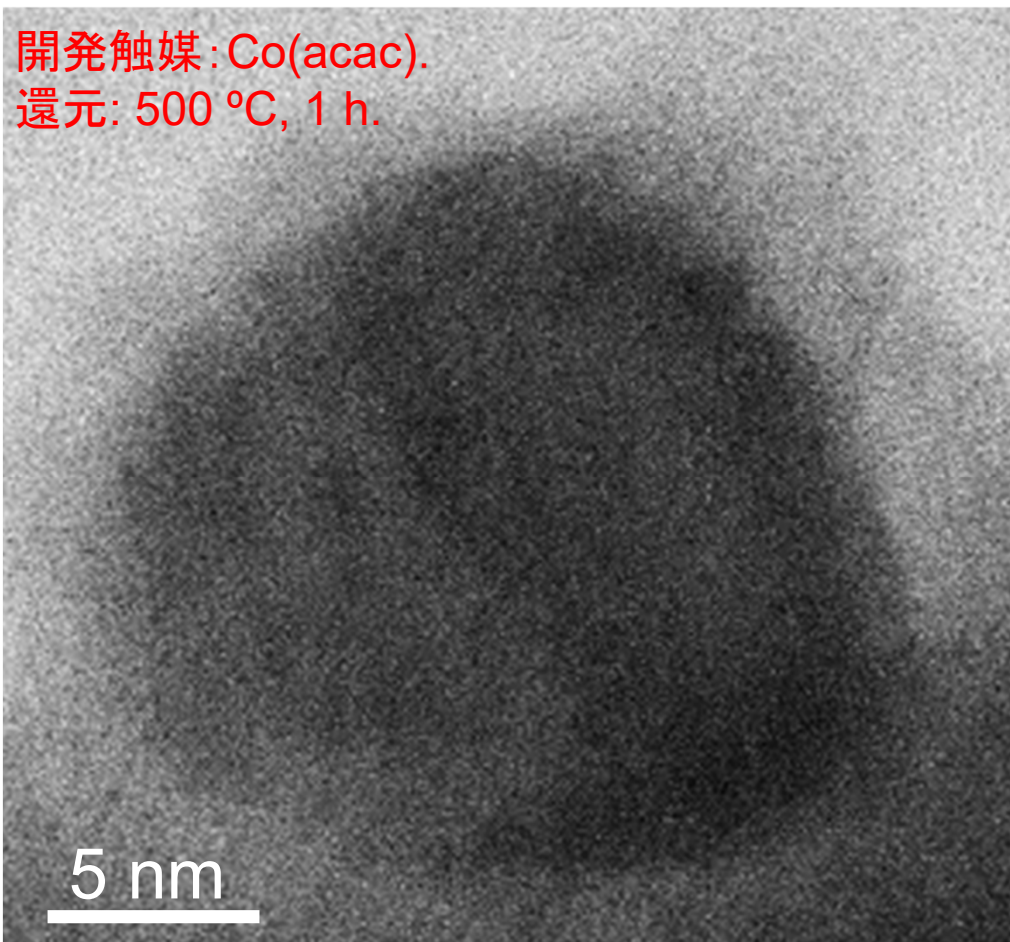
- ✓ 各触媒のCo種の化学状態，局所構造を活性化処理後に比較
Coの状態はいずれもメタルで，触媒間で状態に明確な差異は認められない
→ Coナノ粒子表面の状態に大きく依存と推定



2. 開発Co触媒の構造・作用解析

Co/Al₂O₃の高分解能STEM観察

- ✓ 1 h還元した開発触媒は前駆体由来の非結晶性炭素がCo粒子表面を被覆
- ✓ 12 h還元によって炭素層が除去されてCo表面が外部に露出
Co粒子内部に多数の積層欠陥が存在, 表面まで到達 → 欠陥サイト露出

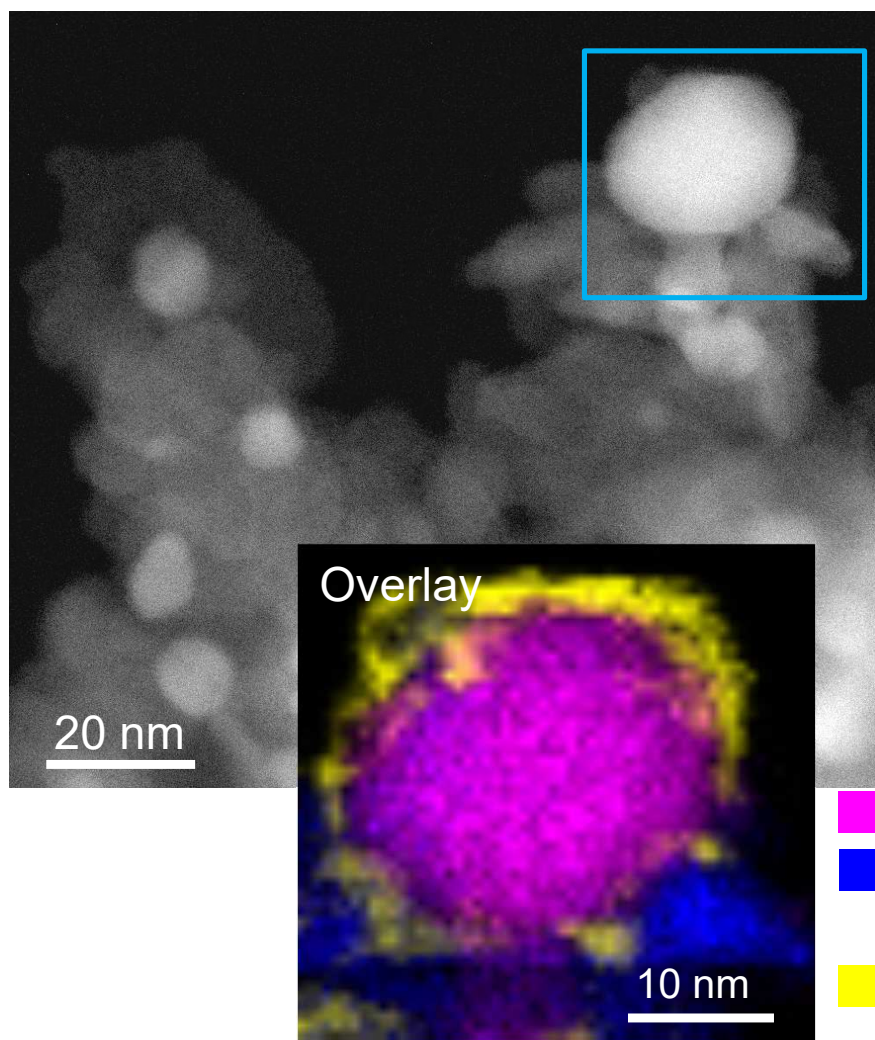


2. 開発Co触媒の構造・作用解析

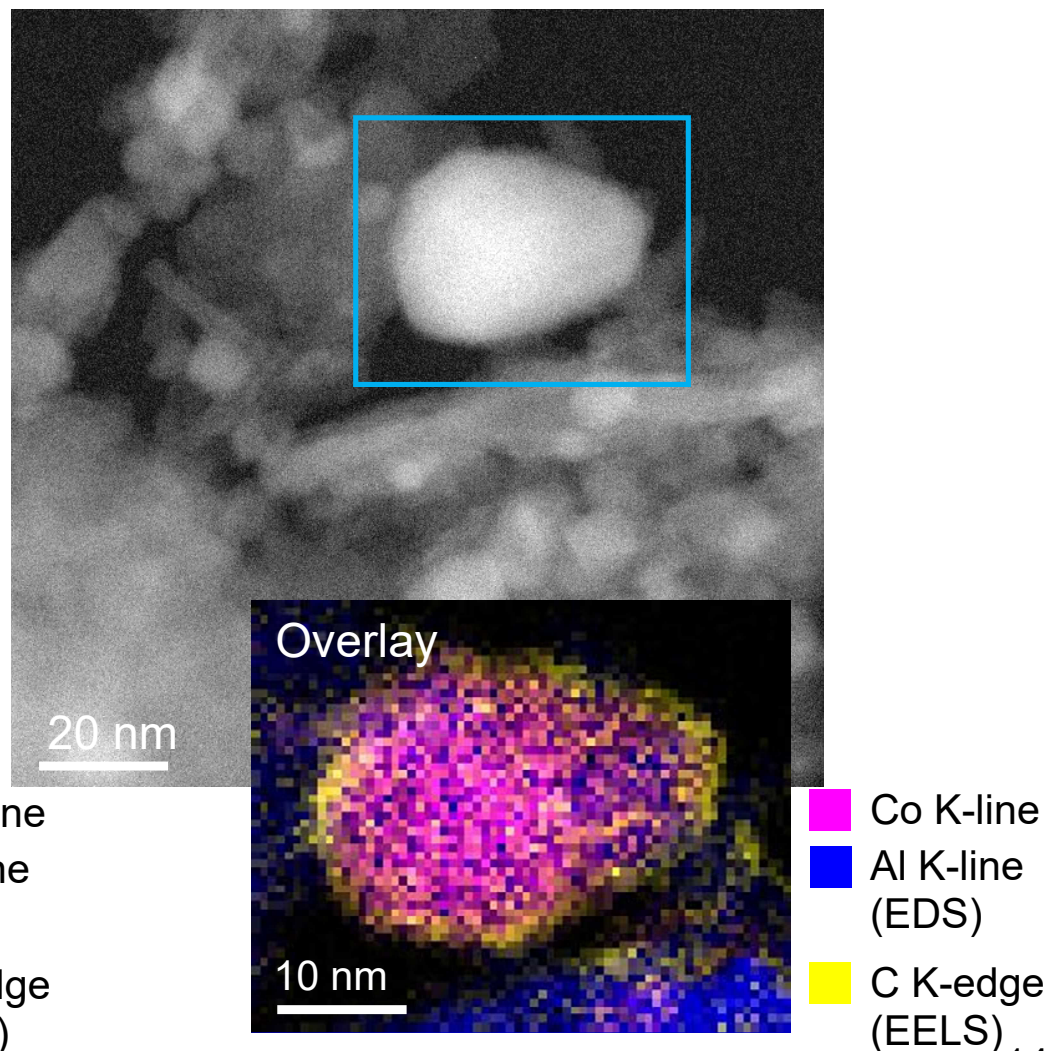
Co/Al₂O₃の高分解能STEM観察

- ✓ 1 h還元した開発触媒は前駆体由来の非結晶性炭素がCo粒子表面を被覆
- ✓ 50 h反応後もCoナノ粒子の表面に炭素層が残存している

Co(acac)₂ 500 °C, 1 h 還元後



Co(acac)₂ 500 °C, 1 h 還元→反応後

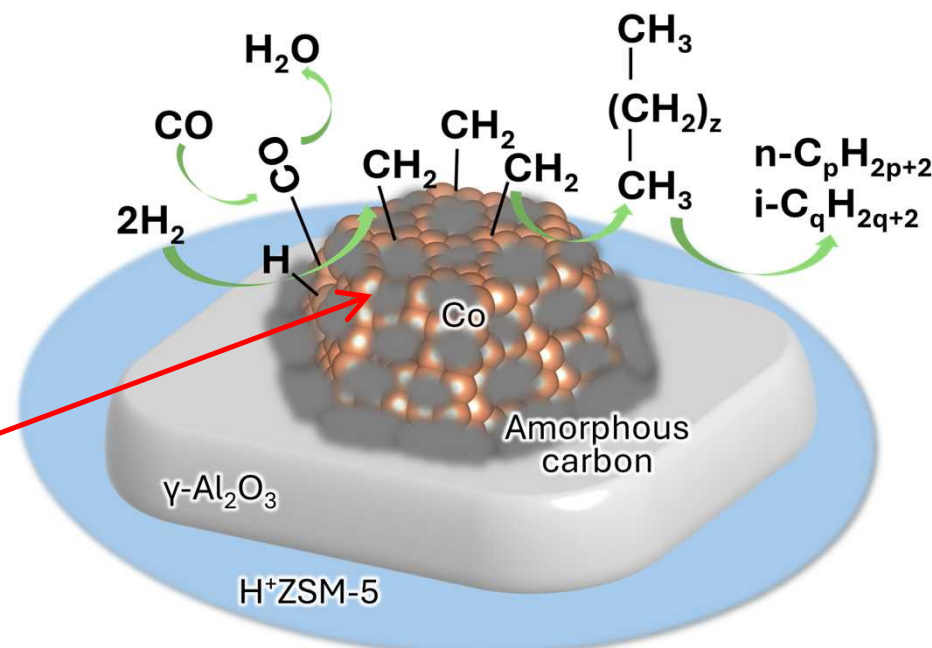
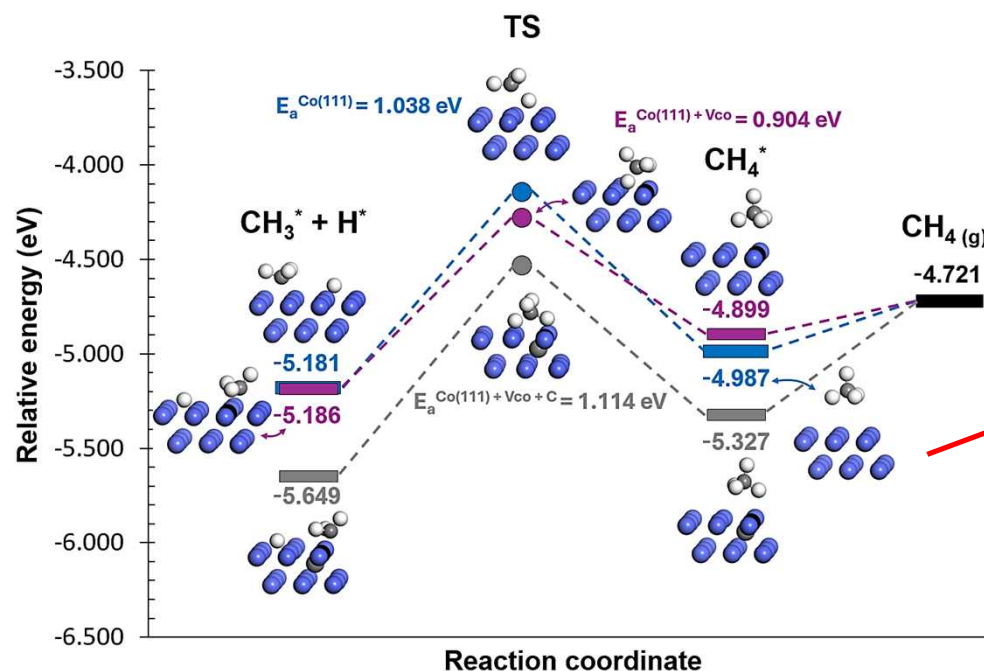


2. 開発コバルト触媒の構造・作用解析

非結晶性炭素層の効果

- ① H_2O 活性化, シフト反応性の高い界面サイトを炭素がブロック, CO_2 生成抑制.
- ② CH_4 生成活性の高い表面Co欠陥を炭素がブロック, CH_4 生成を抑制.

*共同研究: 石元先生 (広島大)



特開2024-131737 炭化水素化合物製造触媒
Revised version submitted

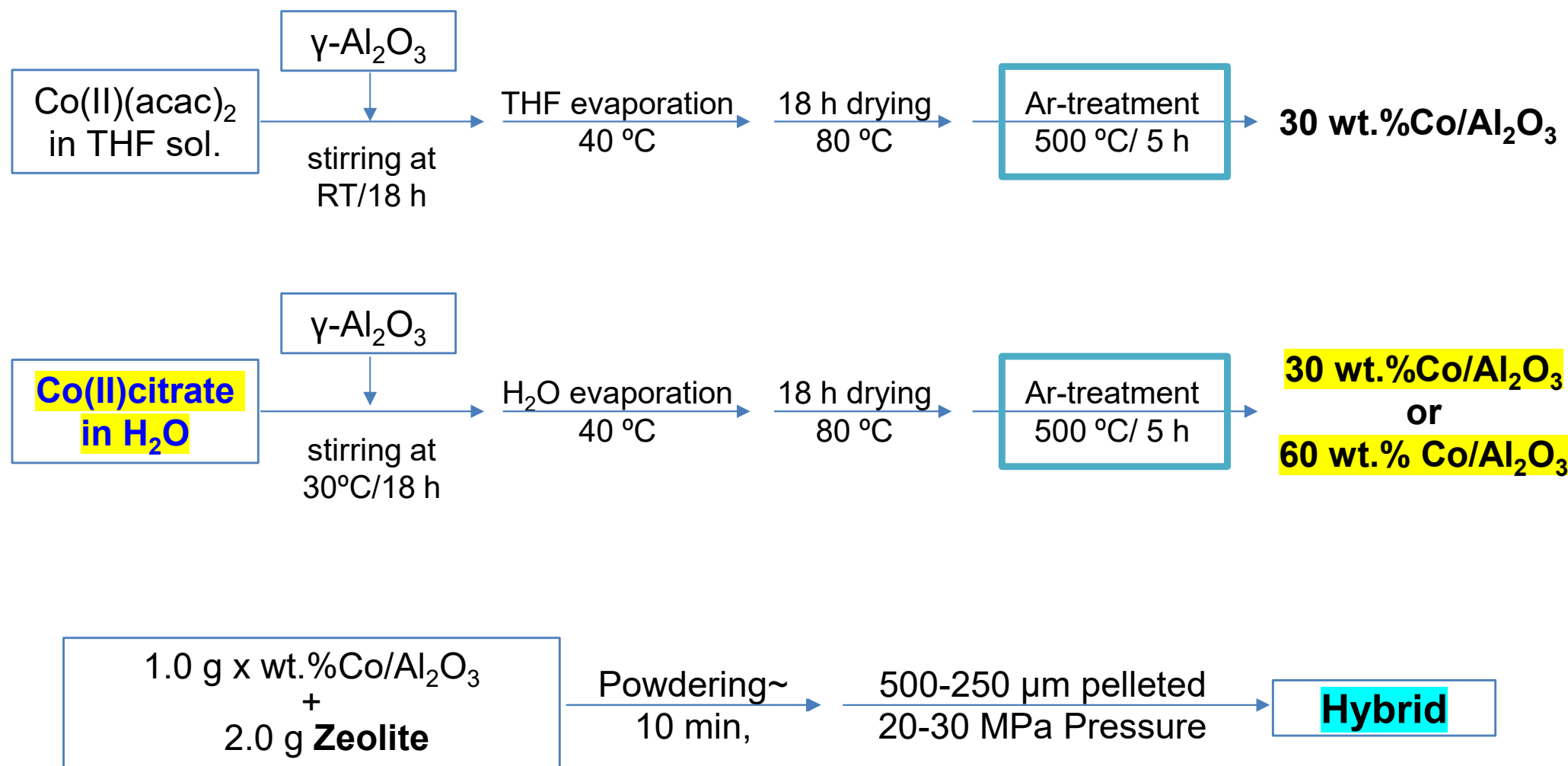
①+② → CH_4 , CO_2 を抑え, 炭化水素成分の生成選択率の向上に寄与.

ゼオライトの作用も合わせて75%以上のC5~C19選択率を達成.

3. 触媒製造方法の改良

工業的生産に適した有機溶媒フリーな触媒調製法の開発

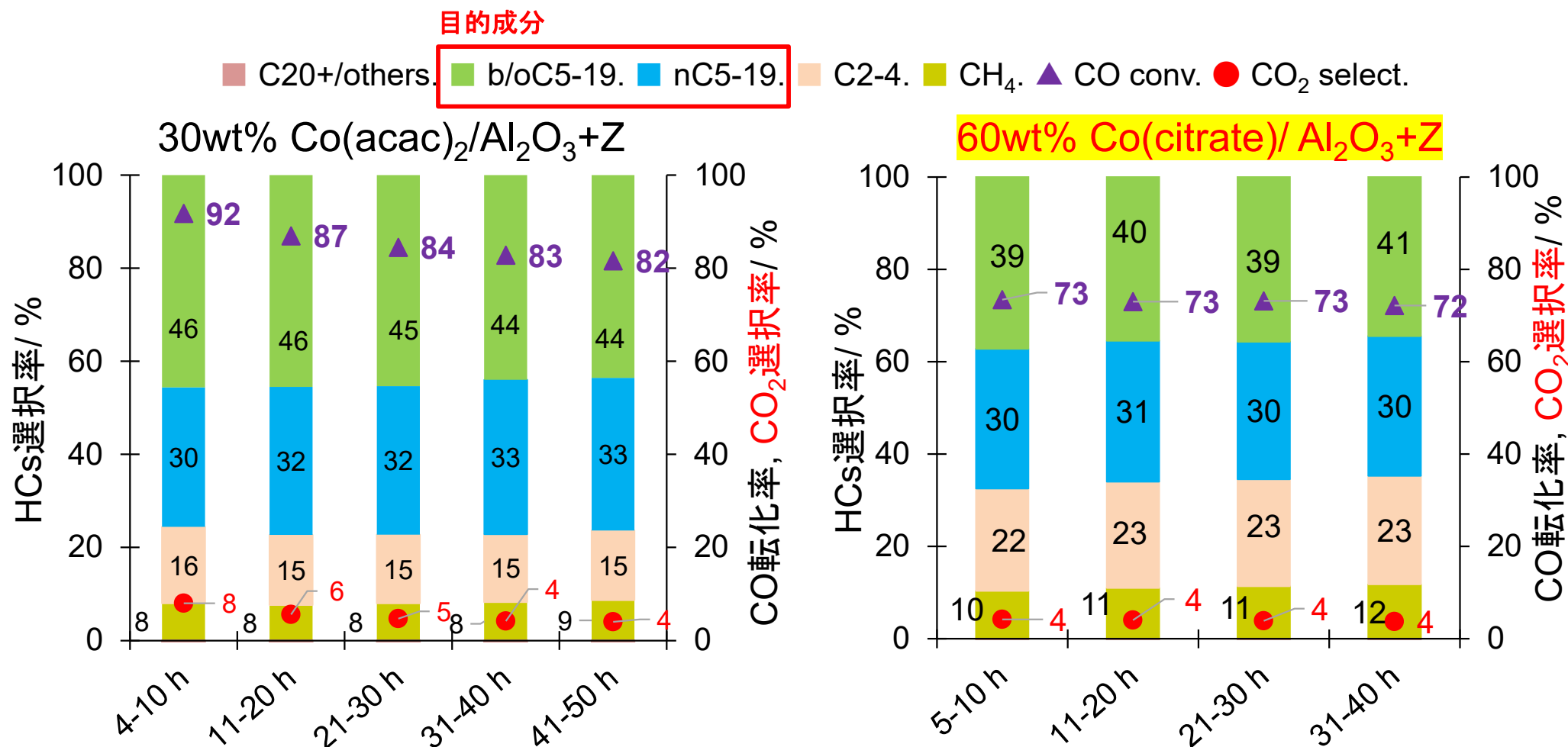
- ✓ クエン酸Coを金属前駆体, 水溶媒を使用した触媒の調製プロセスを検討
- ✓ 得られたCo/Al₂O₃触媒を従前の方法でゼオライトとハイブリッド化



3. 触媒製造方法の改良

工業的生産に適した有機溶媒フリーな触媒調製法の開発

- ✓ クエン酸Co触媒でC20+/othersの生成を抑制し
- ✓ ゼオライトとのハイブリッドで目的物を高選択率で生成. $\text{Co}(\text{acac})_2$ 相当の性能



前処理 : 500°C, 1 h. 反応圧力 : 1.0 MPa (abs.), H_2/CO : 2/1,
反応 : 230°C (触媒層). ガス総流量 : 12.3 mL/min. 触媒量 : 1.0 g ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) + 2.0 g (ZSM-5), W/F : 26 g_{-cat} h mol⁻¹

- ✓ 担持型Co触媒における酸化物担体の影響を検討した。高純度な Al_2O_3 担体がFT触媒用担体として好適であることを見出した。
- ✓ 開発した触媒中のCoは欠陥を多数含んだ金属ナノ粒子であり、ナノ粒子表面を被覆した非結晶性の炭素層がメタンの生成抑制に寄与していることを明らかにした。
- ✓ 水溶性のCo原料を使用した有機溶媒フリーな触媒の調製法を開発し、このCo触媒を用いて目的生成物(C5-19)を高い選択率で得ることができた。

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)からの委託事業によるものです。関係各位に感謝の意を表します。