

二酸化炭素からの e-fuel(合成燃料)の直接合成

静岡大学 工学部 化学バイオ工学科

武石 薫

1. はじめに

筆者は、長年、クリーン燃料の一つであるジメチルエーテル (DME) に関連した触媒などの研究開発に取り組んできた¹⁻⁴⁾。DME は、化学式が CH_3OCH_3 であり、もっとも単純なエーテルで C-C 結合がなく、燃焼した際、黒煙などの粒子状物質 (PM) を排出しない。酸性雨の原因となる硫黄酸化物 (SO_x) の発生もなく、窒素酸化物 (NO_x) の排出も低減でき、地球温暖化効果もなく、オゾン層破壊もしない、環境にやさしいクリーン燃料である。液化石油ガス (LPG)、ディーゼル燃料である軽油の代替燃料として利用が可能である。また、触媒を用いるとメタンなどと比べて低い反応温度 ($300\text{ }^\circ\text{C} \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$) で水蒸気改質され水素を製造することができるので、水素キャリアとしての可能性も持っている。通常、合成ガス (一酸化炭素 (CO) と水素との混合ガス) からメタノールを製造し、そのメタノールを脱水縮合して DME が合成される間接 DME 製造法 (二段法) で、DME は製造されている。この製造方法では、DME の価格は、メタノールの価格の約 2 倍になってしまい、価格の問題などもあり、燃料としての普及は中国など一部の地域となっている。そこで、合成ガスから一段で DME を製造する直接 DME 製造法 (一段法) が開発され、筆者もこの製造法に用いる触媒の研究開発を行ってきた。

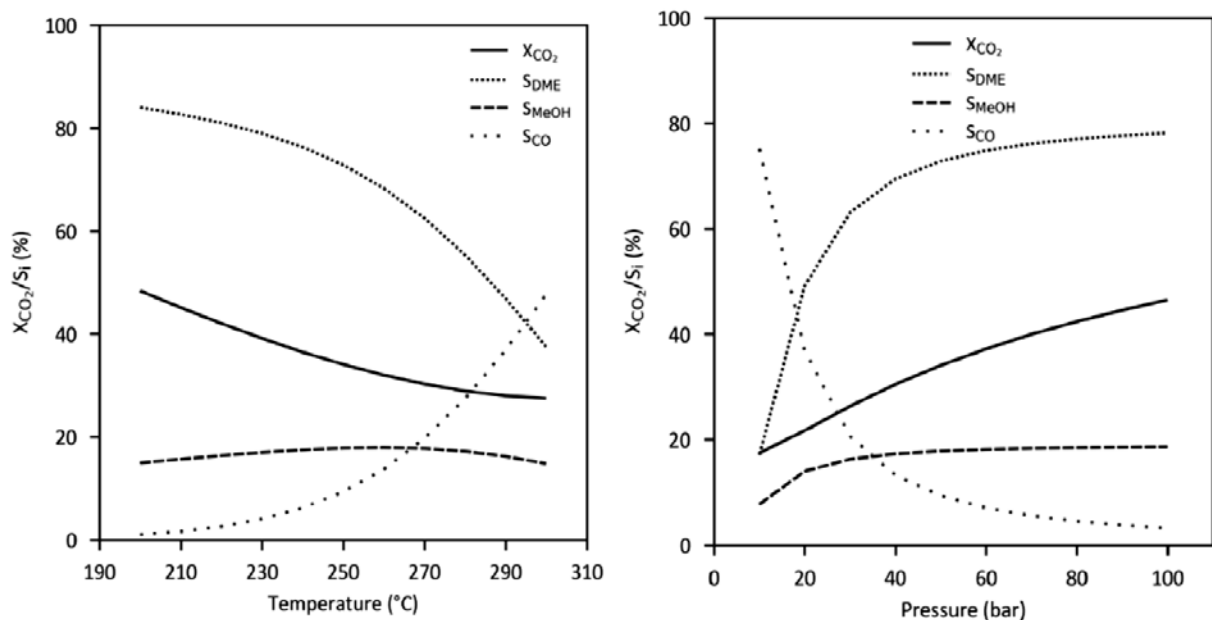


図1 CO_2 の平衡転化率 ($X_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_{2,\text{in}} - \text{CO}_{2,\text{out}}] / \text{CO}_{2,\text{in}}$)、および、DME、メタノール、CO の選択率 ($S_i = i / [\text{CO}_{2,\text{in}} - \text{CO}_{2,\text{out}}]$, i は炭素原子数当りの各 DME (x2)、MeOH (x1)、CO (x1) のモル数)。(a) 反応温度依存性、(b) 反応圧力依存性 ($\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$ におけるものを、Aspen Plus によりシミュレーション)⁵⁾。

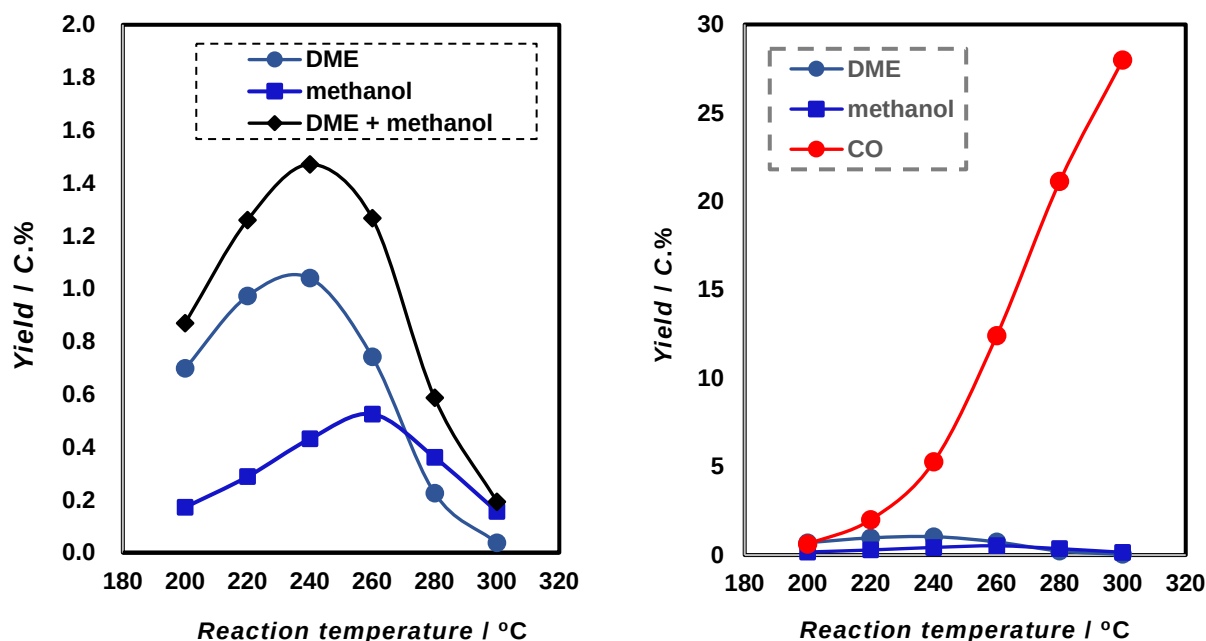


図2 筆者が開発した DME 直接合成触媒の実情 (one-pass での収率)

ゾル-ゲル法で調製した Cu-Zn-Ga(25.0-16.7-8.3wt%)/Al₂O₃ 触媒を用いた CO₂ 水素化における DME 収率、メタノール収率、それらの合計収率 (左図)。ゾル-ゲル法で調製した Cu-Zn-Ga(25.0-16.7-8.3wt%)/Al₂O₃ 触媒を用いた CO₂ 水素化における CO 収率、DME 収率、およびメタノール収率 (右図)。(触媒の前処理: 800 °C-5 h 焼成、600 °C-5 h 還元、触媒量: 0.50 g、反応ガス: H₂/CO₂/Ar = 68.17/22.40/9.43% 22.0 mL/min、反応圧力: 0.90 PaG)

さらに、脱炭素社会の実現、温暖化ガスの二酸化炭素 (CO₂) の有効利用、削減を目指し、CO₂ からの DME 直接合成に関する研究にも、筆者は取り組んできた。しかし、平衡論的にも DME 生成の選択率を 100% にすることは難しく、逆水性ガスシフト反応が起き CO が生成されたり、脱水されないメタノールが生成されたりもする (図 1 参照)。筆者の開発した触媒でも、反応圧力が 0.9 MPaG (絶対圧 1.0 MPa、10 bar) と高圧ガス保安法に規制されない低圧での反応であり、図 2 のような結果となってしまう。CO は炭化水素を製造するフィッシャー・トロプシュ (FT) 反応の原料であり、メタノールは methanol-to gasoline (MTG) 反応でガソリンを製造することが可能であり、DME も DME-to-gasoline (DTG) 反応の原料となりうる。そこで、DME 合成触媒によって CO₂ から生成された CO、DME、メタノールを利用して炭化水素、e-fuel (合成燃料) を CO₂ から直接合成することを検討した。

本研究では、CO₂ からの DME 直接合成によって生成された副生成物の CO を利用した FT 反応による炭化水素の製造、生成された DME での DTG 反応、メタノールでの MTG 反応が同時に起こるように触媒層、反応システムの工夫、触媒の探索を行い、CO₂ からの合成燃料 (e-fuel) の直接合成を試みた。具対的には、反応場である触媒層を 2 段にし、上層に筆者が開発した DME 合成触媒 (ゾル-ゲル法で調製された銅系アルミナ触媒) を詰め、下層に FT 反応に適した鉄系触媒、または、コバルト系触媒を、さらに、MTG 反応、DTG 反応に適したゼオライト触媒を詰め、CO₂ 水素化反応を行うことで、CO₂ からの炭化水素直接合成を試みた。

2. 実験

アルミニウムイソプロポキシド、水、エチレングリコール、硝酸銅三水和物、硝酸亜鉛六水和物、希硝酸を用いた逐次型ゾル-ゲル法で Cu-Zn(30-30wt%)/Al₂O₃ 触媒の前駆体を調製した。これを 500 °C で 5 時間焼成し DME 合成触媒として用いた。FT 合成触媒としては、フェリエライト (FER、東ソー製 HSZ-720-NHA)、MFI 型ゼオライト Na-ZSM5(90NA(1)) (参照触媒 JTC-Z5-90NA(1)) を担体とした。さらに、Na-ZSM5(90NA(1)) を 80 °C に加温された 1.0 mol/L NH₄NO₃ 水溶液に浸し 3 時間の攪拌を施し、Na⁺ の NH₄⁺ への交換、さらに、500 °C、5 時間の焼成を施して水素型ゼオライト H-ZSM5(90) とした。これらのゼオライトを担体として、Fe(NO₃)₃ 水溶液、または、Co(NO₃)₂ 水溶液を用いて、含浸法にて、それぞれ 10wt%Fe/FER、10wt%Fe/NaZSM5(90)、10wt%Fe/HZSM5(90)、10wt%Co/HZSM5(90) を調製した。担体はそれぞれ使用前に 500°C 5 時間の焼成・乾燥を、FT 触媒はそれぞれ 450°C 5 時間の焼成を施した。1 つの触媒 0.500 g、または、触媒床の上層には 0.250 g の Cu-Zn/Al₂O₃ 触媒を下層には 0.250 g の FT 触媒を固定床流通型反応装置に詰め、10.0 mL/min の H₂ の流通下 400 °C または 450 °C で 5 時間還元し、冷却後、反応ガス 22.0 mL/min (H₂ 67.07%、CO₂ 23.6%、Ar 9.33%) を流し、0.90 MPaG の反応圧、200 °C から 340 °C の温度範囲で CO₂ 水素化反応を行った。生成物などの定量にはガスクロマトグラフを用いた。

3. 結果と考察

図 3 に、Cu-Zn/Al₂O₃ 触媒のみ、Fe/FER 触媒のみ、そして、上層に Cu-Zn/Al₂O₃、下層に Fe/FER 触媒を詰めて 2 層にして反応を行った場合のそれぞれの生成物分布 (反応温度 260 °C) を示した。触媒層を 2 層にしたことによって、DME、メタンの収率が減って、C3、C4、C2 の収率が増えていることが見て取れる。上層の Cu-Zn/Al₂O₃ によって生成された CO や DME が下層の Fe/FER によって C3、C2 など炭化水素に変換されたのではないかと推測される。

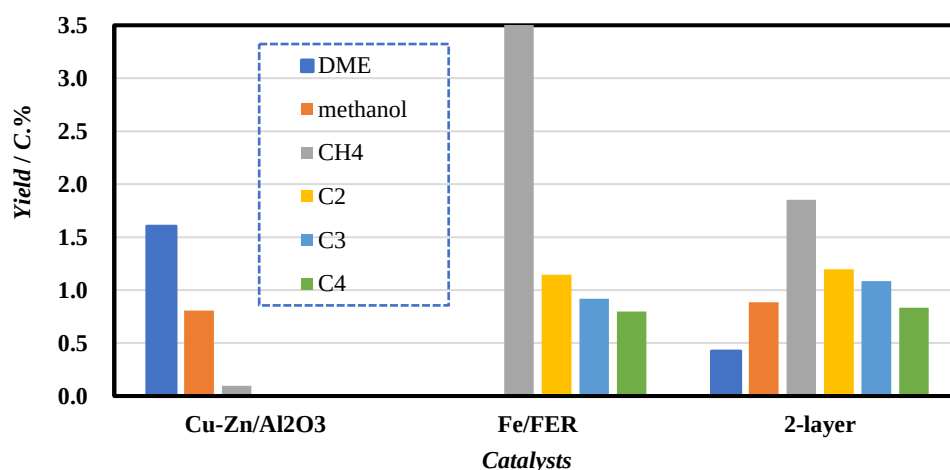


図 3 Cu-Zn/Al₂O₃ 触媒、Fe/FER 触媒、前者を上層・後者を下層に配置した 2 層型触媒を用いた CO₂ 水素化反応での生成物の各収率

図 4 に、Fe/NaZSM5(90)触媒のみ、上層に Cu-Zn/Al₂O₃、下層に Fe/NaZSM5(90)触媒、そして、2つの触媒を物理混合して反応管に詰めて反応を行った場合の、それぞれで生成された C4 の反応温度依存性を示す。反応温度が上がるにしたがって、C4 の収率が増えている。上層の Cu-Zn/Al₂O₃ 触媒によって生成された CO が水素化されて C4 に、または／および、上層で生成された DME やメタノールが C4 に変換されたのではないかと考えられる。

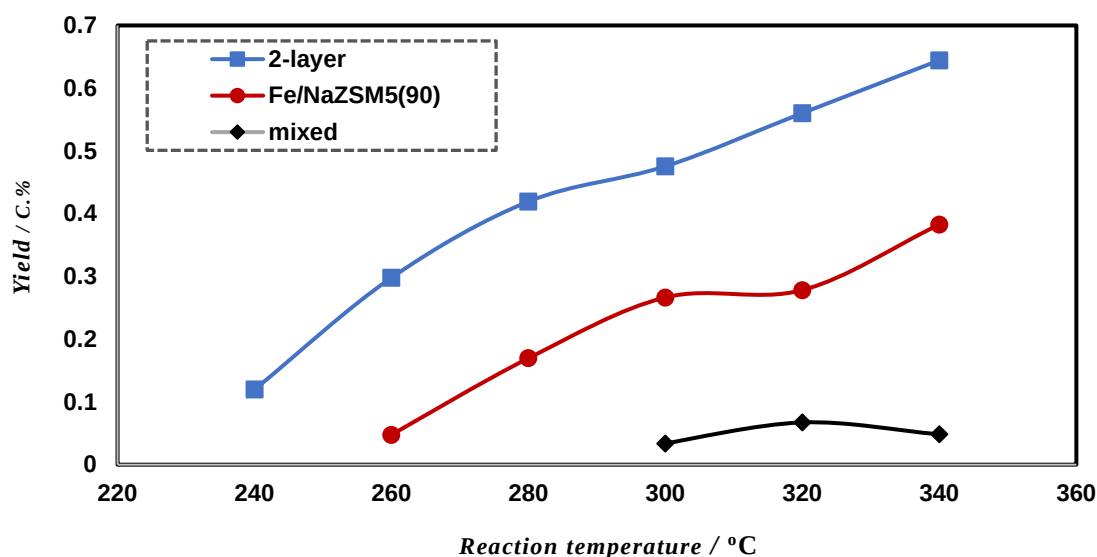


図 4 上層に Cu-Zn/Al₂O₃ 触媒・下層に Fe/NaZSM5(90)触媒を詰めた 2 層型触媒、Fe/NaZSM5(90)触媒のみ、2つの触媒を物理混合した混合型触媒を用いた CO₂ 水素化反応での C4 の収率の反応温度依存性

ここまでは、目論見どおり、反応場の触媒層を上層に DME 合成触媒、下層に FT 反応触媒を用いることで、上層で生成された CO、DME などを利用して炭化水素の CO₂ からの触接合成を可能にできた。

しかし、同様なことを 10wt%Fe/HZSM5(90)触媒を用いて CO₂ 水素化反応を行ったところ、Fe/HZSM5(90)触媒のみのほうが C4 を多量に生成できる結果となった（図 5 参照）。

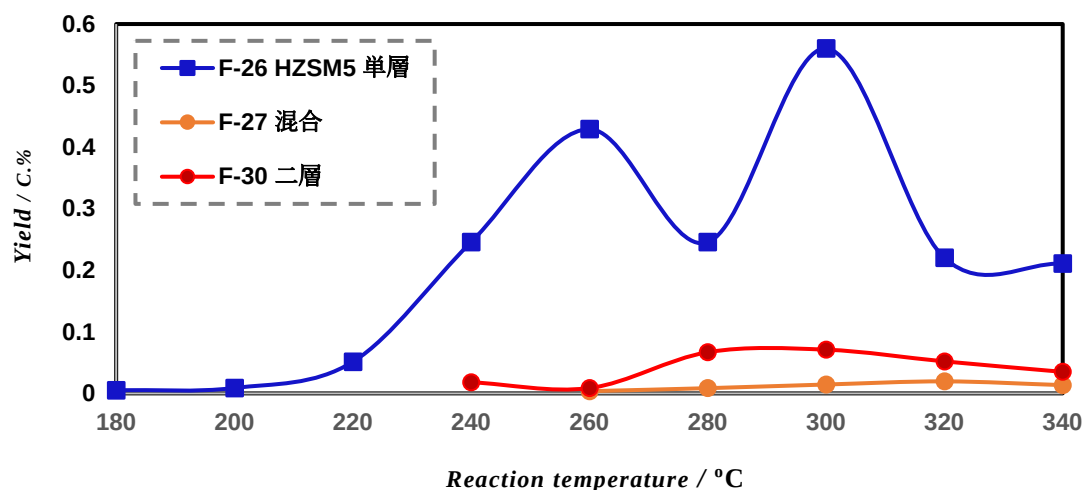


図 5 Fe/HZSM5(90)触媒のみ、上層に Cu-Zn/Al₂O₃ 触媒・下層に Fe/HZSM5(90)触媒を詰めた 2 層型触媒、2つの触媒を物理混合した混合型触媒を用いた CO₂ 水素化反応での C4 の収率の反応温度依存性

Na-ZSM5(90)の NH₄-ZSM5(90)への変換、および、水素型への焼成が失敗したのかと思われるので、XRD および NH₃-TPD などでの確認を行ったが、問題なく H-ZSM5 型に変換できていたし、酸性度も強くなっていた。

そこで、Fe/HZSM5(90)の触媒能を確認するために、DME to gasoline (DTG) 反応、および、CO 水素化反応も行った。

Fe/HZSM5(90)触媒に DME を流したところ、図 6 のように、反応温度が高いほど C5 と C6 を特異的に合成しているので、DME の分解反応よりも DTG 反応が効率的に起きていることが分かった。

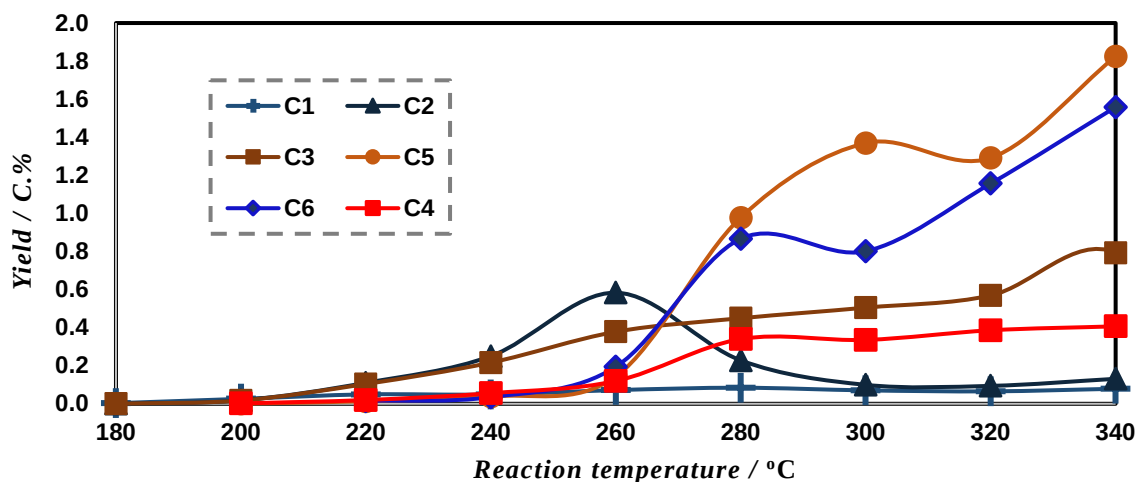


図 6 Fe/HZSM5(90)触媒を用いた DME to gasoline (DTG) 反応、および、DME 分解反応の結果
反応ガス: DME/Ar = 5.5/16.5 mL/min、反応圧力: 0.20 MPaG、触媒量: 0.50 g

CO 水素化反応を行ったところ、図 7 のように、反応温度 300 °C を最適温度として C4 が特異的に生成されることが分かった。よって、CO₂ 水素化反応でも C4 が特異的に生成されたので、Fe を触媒サイトとして逆水性ガスシフト反応($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) が起き、その生成された CO がそのまま Fe 触媒上で C4 に変換された、と考えられる。今後は、Fe の担持量の最適化、最適な担体の探索、前処理の最適化などで収率の向上、合成される炭化水素の炭素数の高級化を目指す。

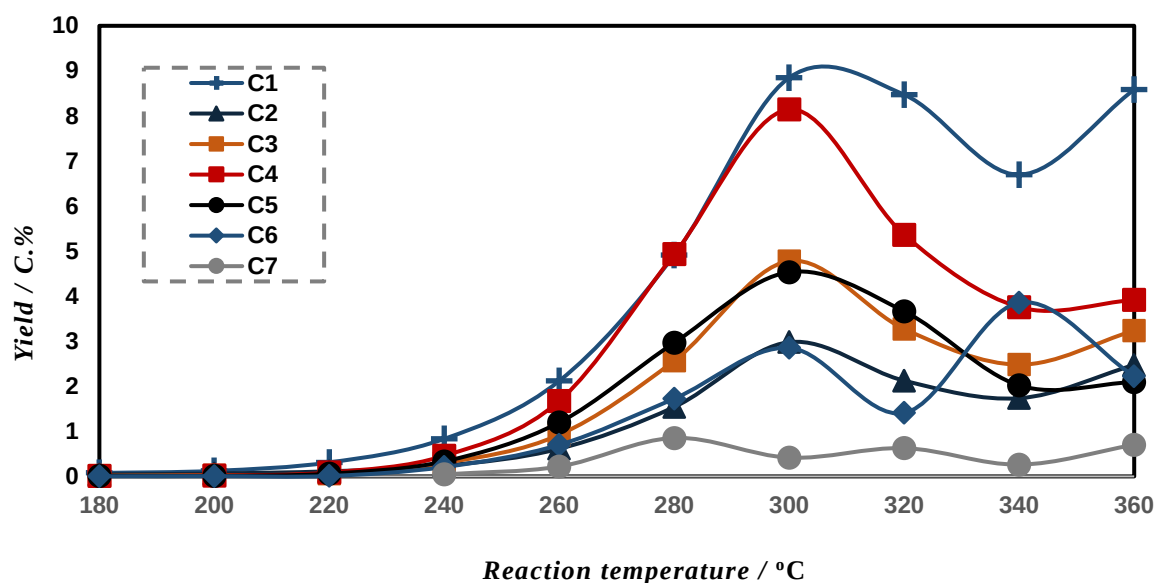


図 7 Fe/HZSM5(90)触媒を用いた CO 水素化反応の結果
反応ガス: H₂/CO/Ar = 43.1/44.0/12.9% 22.0 mL/min、反応圧力: 0.90 PaG、触媒量: 0.50 g

一方、10wt%Co/HZSM5(90)触媒を用いた CO₂ 水素化反応の場合は、Co/HZSM5(90) & Cu-Zn/Al₂O₃ 混合型 > Cu-Zn/Al₂O₃ // Co/HZSM5(90) 2 層型 > Co/HZSM5(90) 単体 の順で C1、C2、C3 がシュルツフローリー則に従って生成された (図 8 参照)。

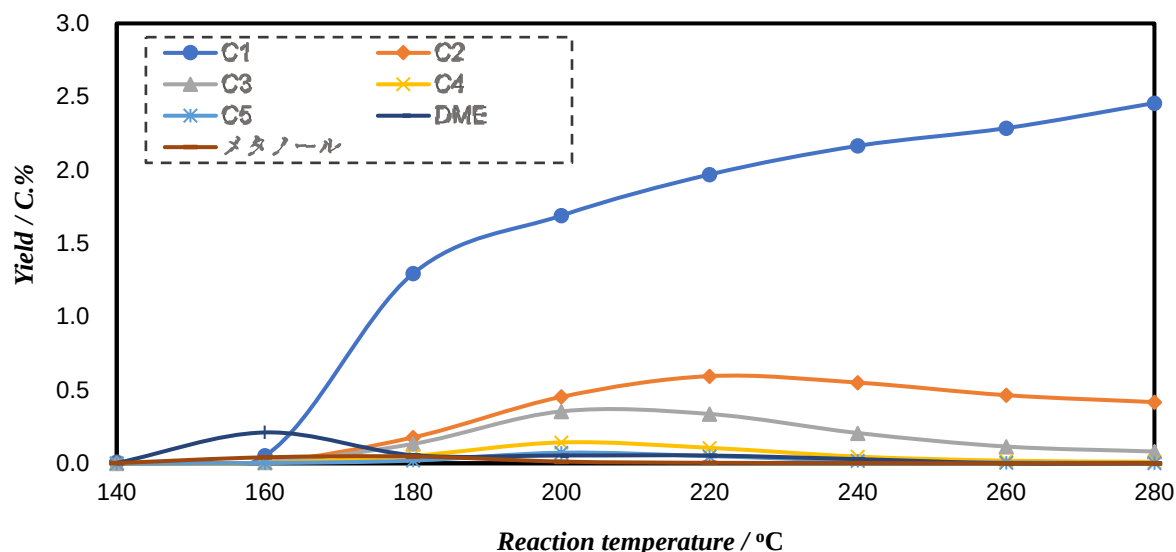


図 8 10wt%Co/HZSM5(90)触媒を用いた CO₂ 水素化反応の結果

Fe/HZSM5(90)触媒と違って、Co/HZSM5(90)触媒のみでは C4 などはほとんど生成されなかった。Co には逆水性ガスシフト反応の触媒能がないためほとんど CO も生成されなかったの、Co 触媒単体では CO₂ からは炭化水素の製造は難しいと考えられる。Co 系触媒の場合は、うまく DME 合成触媒と組み合わせることと Co 触媒の改良で低い反応温度(220 °C くらい)で炭化水素、e-fuel を製造することができるのではないかと期待できる。

4. まとめ

CO 水素化反応による炭化水素製造能ほどではないが、DME 合成触媒と Fe 触媒を 2 層にして、または、Fe/HZSM5(90)触媒を CO₂ 水素化反応に用いることによって、C4 などの炭化水素、e-fuel (合成燃料) を一段で合成することができた。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) 武石, 特開 2014-54607 (第 4506729 号 (2016)).
- 2) 武石, 特開 2008-000699 (第 6004396 号 (2010)).
- 3) K. Takeishi, "Dimethyl ether and catalyst development for production from syngas", *Biofuels*, **1**, 217-226 (2010).

- 4) K. Takeishi, Y. Wagatsuma *et al.*, “Promotional Effect of Water on Direct Dimethyl Ether Synthesis from Carbon Monoxide and Hydrogen Catalyzed by Cu–Zn/Al₂O₃”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 3675-3680 (2017).
- 5) V. Dieterich, A. Buttler *et al.*, “Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review”, *Energy & Environmental Science*, **13**, 3207-3252 (2020).