

# CO<sub>2</sub> の水素化から液体炭化水素燃料製造用二段反応器システムおよびバイメタリック触媒

(富山大学) 郭 立升・楊 国輝・米山 嘉治・椿 範立\*

現在、温室効果ガスである二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の増加により、地球温暖化や海洋の酸性化などの地球規模の深刻な問題に悩まされています。そこで、触媒を用いて、CO<sub>2</sub> を貴重な化学物質や燃料へと転換する反応が注目されています。高密度エネルギー、輸送と貯蔵が容易という観点から、CO<sub>2</sub> 転換反応を利用したガソリンなどの液体燃料の製造は、二酸化炭素純増である石油、石炭などの枯渇資源から製造するよりも有益であると考えられます。

CO<sub>2</sub> 転換反応を改善するために、多くの研究が行われましたが、液体燃料の単位時間、単位触媒重量あたりにおける収量(STY)は 100 g<sub>fuels</sub> / (kg<sub>cat</sub>h) 未満で、優れた性能を持つ触媒であっても、収量は 150 g<sub>fuels</sub> / (kg<sub>cat</sub>h) 未満です。液体燃料の収量の更なる向上は、触媒設計の観点からは困難であると考えられていました。しかし、触媒性能を向上させるために、カリウム修飾バイメタリック触媒(K-Co / Fe)の開発を行いました。加えて、CO<sub>2</sub> 転換反応を促進させ、液体燃料の収量を向上させるために、アイストラップを用い、反応器外で水分を除去する二段反応器システムを採用しました。(図 1)。

活性種であるコバルト金属は、CO<sub>2</sub> の水素化反応活性を大幅に高めることができます。さらに、二段反応器システムを使用すると、目的物質である液体燃料の収量を大幅に増加させることが可能となりました。実際に、液体炭化水素の収量が 300 g<sub>fuels</sub> / (kg<sub>cat</sub>h) を超える結果となりました。既存文献と従来の一段反応器システムと比較しても、二段反応器システムの性能は明らかです。(図 2)また、それぞれの反応器システムにおける触媒性能は以下の結果となりました。(表 1)

触媒性能の向上は、反応器外で水分を除去することに起因していると考えられます。水分を取り除くことで、以下の反応(式1)が促進され、中間体であるCO生成量の増加し、液体炭化水素の収量増加にも繋がったと考えられます。

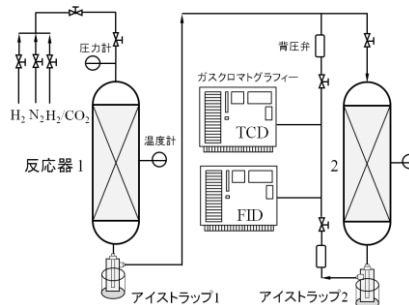
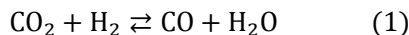


図 1. 二段反応器システム概略図

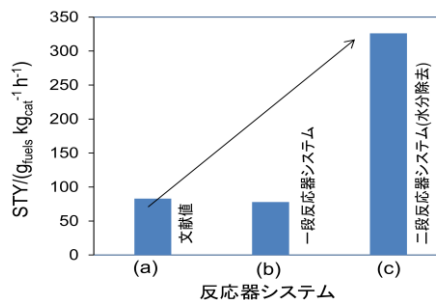


図 2. それぞれの反応器システムにおける収量の比較

a)文献値; b)一段反応器システム; c)二段反応器システム(水分除去)

表 1. それぞれの反応システムにおける触媒性の比較

触媒	W/F <sup>d</sup> /gh/mol	CO <sub>2</sub>	CO	選択率 /%			STY /g <sub>fuel</sub> /(kg <sub>cat</sub> h)
		転化率 /%	選択率 /%	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	
K-Co/Fe <sup>a</sup>	4.0	31.6	17.4	16.2	47.8	35.9	78.0
K-Co/Fe <sup>b</sup>	3.7	24.6	15.1	19.9	44.3	35.8	70.2
K-Co/Fe <sup>c</sup>	3.7	65.1	3.3	21.0	40.4	38.5	215.9

反応条件: 3.0 MPa, 300 °C, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=2.93. a) 一段反応器システム; b) 水分を除去しない二段反応器システム; c) 水分を除去する二段反応器システム; d) 単位触媒あたりにおけるガス流量

本内容は 10 月 31 日(木)から山形テルサ(山形市)で開催される石油学会山形大会(第 49 回石油・石油化学討論会)で発表される。