

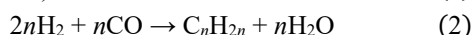
ZSM-5 膜による Fischer-Tropsch 合成 生成物脱水性能の検討

(早大先進理工*・早大ナノ・ライフ**・早大理工総研***)

○千原 直人*・酒井 求**・松方 正彦*, **, ***

1. 緒言

近年、パリ協定やSDGsによりCO₂排出削減が求められており、カーボンリサイクルが注目されている。カーボンリサイクルの1つの可能性として、CO₂を原料とした逆水性ガスシフト反応によりCOを製造し、水素と混合することで得られる合成ガスから燃料を製造することが挙げられる。この燃料製造の手法として、Fischer-Tropsch 合成 (FT 合成) がある。FT 合成では、以下の式で示されるように合成ガスからパラフィンやオレフィンが生成する。



本反応では、炭化水素と同時に生成する多量の水により、触媒の酸化劣化や原料の分圧低下による反応速度低下が起こることが知られている¹⁾。したがって、生成物の脱水は FT 合成による燃料製造プロセスの高効率化につながると考えられる。

我々は、FT 合成生成物からの脱水手法として、膜分離技術の応用を考えた。分離膜としては、高温高压に耐えうる耐久性をもち、かつ親水性をもつ膜としてゼオライトの一種である ZSM-5 膜を採用した。本研究では、水熱合成により合成した Na-ZSM-5 膜を用いて、反応条件下での FT 合成生成物からの脱水性能について検討した。

2. 実験方法

FT 合成で用いる触媒 Fe₃O₄/γ-Al₂O₃ は、原料として Fe(NO₃)₃・9H₂O およびγ-alumina を用い、沈殿法により調製した。固定床流通式反応器に組成 H₂/CO = 2/1 の合成ガスを 20 mL min⁻¹ で流通させ、533 K、0.9 MPa の条件で FT 合成の試験を行うことで、調製した触媒の活性を評価した。なお、反応前に 673 K、10 h の水素還元を行った。分離膜として使用する Na-ZSM-5 膜の合成は水熱合成法にて行った。膜の性能評価については、H₂O/CO₂、H₂O/H₂ 二成分蒸気透過分離試験 (H₂O 10 %、533 K) により行った。最後に、FT 合成生成物を気体状態のまま高压で Na-ZSM-5 膜に供給することで、Na-ZSM-5 膜の脱水性能を検討した。その際、反応条件は活性試験時と同様とし、膜温度を 533 K、膜面積を 6.28×10⁻⁴ m² とした。また、管状支持体の内側に Sweep ガスとして Ar を 20 mL min⁻¹ で流通させた。

3. 結果および考察

まず、沈殿法により調製した触媒の FT 合成に対

する活性を評価するため、活性試験を行った。結果、計 4.5 h における CO の平均転化率は 38.3 % となった。Fig. 1 に活性試験全体での生成物分布を示す。これより連鎖成長確率 α を算出したところ、 $\alpha = 0.583$ となった。この触媒を用いて、FT 合成生成物からの水の透過分離試験を行った。反応の結果としては、CO の平均転化率が 38.5 %、連鎖成長確率が $\alpha = 0.589$ と活性試験時と同様の挙動を示した。Fig. 2 に Na-ZSM-5 膜への供給ガス (Feed)、透過側ガス (Permeate)、非透過側ガス (Retentate) の組成を示す。生成した H₂O 全体の 55.6 % を膜により除去したことで、H₂O の組成が Feed の 9.85 % から Permeate の 25.9 % へと増加した。その際、分離係数を算出すると、H₂O/H₂ = 2.9、H₂O/CO = 5.5、H₂O/CO₂ = 1.3、H₂O/HC = 5.7 となった。したがって、FT 合成反応条件下 (533 K、0.9 MPa)、また FT 合成生成物存在下においても Na-ZSM-5 膜が水透過選択性を有することが示された。

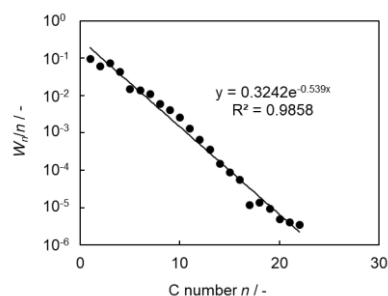


Fig. 1 Product distribution of FT reaction at 533 K, 0.9 MPa.

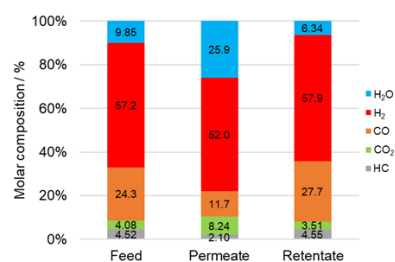


Fig. 2 Molar compositions for feed, permeate and retentate.

4. 参考文献

- 1) M.P. Rohde, G. Schaub, S. Khajavi, J.C. Jansen, and F. Kapteijn, *Microporous Mesoporous Mater.*, **115** (2008) 123-136.