

氏 名	呂 鵬
学 位 の 種 類	博士 (工学)
学 位 記 番 号	富理工博甲第 83 号
学位授与年月日	平成 27 年 3 月 24 日
専 攻 名	ナノ新機能物質科学専攻
学位授与の要件	富山大学学位規則第 3 条第 3 項該当
学位論文題目	A New Research for Efficient Catalytic Processes of Syngas Conversion (効率的な合成ガス転換触媒プロセスの新しい研究)
論文審査委員 (主査)	西村 克彦 椿 範立 米山 嘉治 波多野 雄治

学位論文内容の要旨

学位論文題目: A New Research for Efficient Catalytic Processes of Syngas Conversion

(効率的な合成ガス転換触媒プロセスの新しい研究)

Syngas is a mixture of carbon monoxide (CO) and hydrogen (H₂). Syngas has been influential in the development of human society. It has provided heat and power, and fueled vehicles through both direct use and conversion to liquid fuels. With global energy demand rising, syngas will become increasingly important for energy, electric, and liquid fuels. In order to develop new type of clean energy, effective utilization of syngas is crucial to realize the above targets. Based on this goal, here the doctoral thesis is composed of three sections. Section I is ethanol direct synthesis from dimethyl ether and syngas on the combination of noble metal impregnated zeolite with Cu/ZnO catalyst; section II is completed encapsulation of cobalt particles in mesoporous H-ZSM-5 zeolite catalyst for direct synthesis of middle isoparaffin from syngas; section III is citric acid assisted one-step synthesis of highly dispersed metallic Co/SiO₂ without further reduction: As-prepared Co/SiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis.

In the first section, we discussed two method for ethanol direct synthesis, one

was ethanol (EtOH) selectively synthesized from dimethyl ether (DME) and syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) with a dual-catalyst bed in a single reactor. H-Mordenite (H-MOR) zeolite was used to convert DME into methyl acetate (MA) through carbonylation reaction in the first stage reaction, and then EtOH was produced by MA hydrogenation over the Cu/ZnO catalyst at the second stage. In addition, the metals such as Pt, Pd or Ru were used to impregnate H-MOR catalyst by impregnation method to improve its catalytic activity. The combination of Pt/H-MOR catalyst with Pt loading amount of 0.4 wt% and Cu/ZnO catalyst showed excellent catalytic performance compared with the conventional combination of pure H-MOR catalyst and Cu/ZnO catalyst. The other method was one-step synthesis of ethanol from syngas and dimethyl ether (DME) over a well-designed capsule catalyst with Cu/ZnO core and H-Mordenite (H-MOR) zeolite shell. The as-synthesized capsule catalyst exhibited excellent performance for EtOH synthesis with EtOH selectivity up to 44.2%. The high EtOH selectivity was mainly attributed to the unique core-shell structure of the capsule catalyst which controlled the reaction routes during the EtOH synthesis. DME and syngas was forced to contact the H-MOR zeolite shell firstly, where DME was carbonylated to methyl acetate (MA) freely without the competitive sorption of methanol and H_2O (byproducts of the reactions). The thickness of H-MOR zeolite shell played an important role in controlling the reaction route by promoting the DME carbonylization and hindering the methanol synthesis from CO hydrogenation. The Brønsted acidic sites were the active centers for carbonylization of DME and the amount of Brønsted acidic sites in the H-MOR zeolite shell determined the activity

and selectivity for EtOH one-step synthesis to some extent.

In section II, a completed encapsulation of cobalt particles in mesoporous H-ZSM-5 zeolite catalyst was designed for direct synthesis of middle isoparaffin from syngas. This catalyst was synthesized using mesoporous carbon as a hard template and evaluated in Fischer–Tropsch synthesis (FTS) for direct synthesis of middle isoparaffin. The characterization and catalytic performance tests revealed that the acid sites of mesoporous zeolite tuned FTS product distribution. The isoparaffin selectivity of Co/MZ was 34.6% to become the main FTS products because of the optimized hydrocracking and isomerization function of the mesoporous structure of H-ZSM-5 support. The novel route of catalyst preparation, first reported here, can also be extended into other clean fuel synthesis fields.

In section III, Highly dispersed metallic Co/SiO₂ catalysts are prepared by a novel citric acid assisted synthesis method in an argon atmosphere and directly used in Fischer–Tropsch synthesis without further reduction. CH₄ and H₂ derived from the decomposition of metal–citric acid complexes act as reductants for synthesizing metallic Co⁰ from Co²⁺ in the chelating complexes. Thermogravimetry, differential thermal analysis, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, temperature-programmed reduction, H₂-chemisorption, and Brunauer–Emmett–Teller methods are used to identify the catalysts, proving that cobalt species are almost completely reduced (reduction degree: 95%) to metallic Co⁰ and highly dispersed on the SiO₂ support with small cobalt crystallite sizes (about 3 nm). The activity of this proposed catalyst is about 4-times of that prepared by the conventional

incipient-wetness impregnation method. However, a tremendous amount of methane and lots of CO₂ are produced. This novel citric acid assisted synthesis method herein is promising for preparing highly dispersed supported metallic catalysts, especially for the catalysts which are difficult to reduce.

A New Research for Efficient Catalytic Processes of Syngas Conversion

(効率的な合成ガス転換触媒プロセスの新しい研究)

【論文審査の結果の要旨】 (呂鵬)

当学位審査委員会は本論文を詳細に審査し、かつ論文審査会を平成 27 年 1 月 20 日公開で開催し、その発表と質疑応答について審査した。その審査結果を下記のようにまとめる。

合成ガス（一酸化炭素と水素の混合ガス）はバイオマス、石炭、天然ガス、あるいは可燃性ゴミとスチームの変換から簡単に得られ、多彩な化学品あるいは石油代替燃料を作れる。本論文は合成ガスからエタノール、軽油、ガソリンの新規合成プロセスと新規触媒を研究した。

本論文は五章から構成される。

第一章から第三章までは新規エタノールの合成方法とその新規触媒の開発に関する内容である。

第一章はエタノールの各種合成方法に関する紹介と比較である。

第二章は二段触媒固定床方式を用いて、ジメチルエーテル(DME)と合成ガスからエタノールを合成する方法である。同じ高圧固定床反応器において、一段目に H-Mor ゼオライトを設置し、二段目に銅一酸化亜鉛 (Cu/ZnO) 触媒を設置した。一段目の触媒であるゼオライトの酸点において、DME と一酸化炭素からはまず酢酸メチルを選択的に生成した。続いて、生成した酢酸メチルは水素と共に二段目に流れ込み、Cu/ZnO 触媒の水素化作用を受け、酢酸メチルと水素からエタノールとメタノールを選択的に生成した。従って、触媒反応器入り口では DME と合成ガス、出口ではエタノールとメタノールというプロセスは実現できた。DME も合成ガスからメタノールを経由して合成でき、出口にある副生メタノールも簡単な脱水反応によって DME までリサイクルできるので、この新規エタノール合成方法は合成ガスに基づく触媒反応である。酢酸メチルの生成と酢酸メチルの水素化という連続反応について、一段目の酢酸メチル生成は律速段階であるので、H-Mor ゼオライトの表面に微量な貴金属(Pt, Pd, Ru)を担持して、反応速度の向上、転化率の上昇を実現できた。特に Pt の担持は顕著な促進効果を収めた。この向上効果の原因として、Pt クラスターの表面に一酸化炭素の化学吸着が促進され、DME への挿入反応も加速されたと分光法で解明した。

第三章は、第二章の二段触媒構造を一つのカプセル触媒構造に集積させた研究である。すなわち、コアには Cu/ZnO 触媒、シェルには H-Mor ゼオライト膜を配置し、このようなカプセル触媒構造を用いて、DME と合成ガスから一段でエタノールを合成できた。シェルにあるゼオライト膜触媒が酢酸メチルの生成、コアにある Cu/ZnO 触媒が酢酸メチルの水素化をそれぞれ遂行させ、カプセル触媒の中でこの連続合成を完結できた。

第四章は合成ガスから一段でプレミアムガソリン（イソパラフィン）を合成できる二元

機能触媒の開発である。SBA-15 というメソ孔シリカ材料をハードテンプレートとし、メソ孔カーボンを経由して、内部にコバルト/メソ孔 H-ZSM-5 ゼオライト、外部にミクロ孔 H-ZSM-5 ゼオライト膜構造を有する複合構造体触媒を合成できた。合成ガスは膜を通過し、コア触媒にてリニアな長鎖軽油分子を合成する。得られた軽油は再びゼオライト膜に貫通して脱出するが、その間、ゼオライト膜トンネルにある酸点によって水素化分解し、イソパラフィン（プレミアムガソリン）とイソオレフィンが得られる。副生するイソオレフィンがコバルト触媒によってその場で水素化され、イソパラフィンになる。メソ孔の導入によって合成ガスのゼオライトペレット内部での拡散が加速され、更にメソ体ゼオライト表面でのコバルトナノ粒子が従来型触媒と比較すると、従来型のミクロ孔オライト表面でのコバルトナノ粒子より還元されやすく、この二つの効果で複合構造体触媒の活性は大幅に向上させられた。

第五章は自己燃焼法を触媒調製と触媒反応への展開と応用である。合成ガスから軽油を合成する FT 合成用コバルト/シリカ触媒に関して、この自己燃焼法を応用し、還元不要な金属状態のコバルト/シリカ触媒を直接合成した。コバルト硝酸塩とキレートを形成するクエン酸を用いて、窒素あるいはアルゴンといったイナートな雰囲気での自己燃焼方法を利用し、従来固体金属触媒の調製工程において必要とされてきた還元工程を不要とする自己燃焼法触媒調製法を確立した。得られたこの新型触媒は FT 合成において高い活性を示した。各種の物理・化学分光手法を用いて新規 FT 触媒調製法のメカニズム、並びに触媒反応のメカニズムを解明した。

上記の内容は国際学術専門誌に原著論文 6 報として掲載された。

当審査委員会は以上を総合的に判断した結果、審査論文は、エネルギー、環境、無機化学合成、触媒調製諸分野において、学術的価値のある知見を与えていると判断し、博士の学位論文として十分な価値を有し、博士の学位を授与するに値する論文であると判定した。