

氏 名 李 杰  
り けつ

学位の種類 博士 (工学)

学位記番号 富理工博甲第 112 号

学位授与年月日 平成 28 年 9 月 28 日

専攻名 理工学教育部 (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 **Development of New Types of Fischer-Tropsch Synthesis  
Reaction with Nano-Structured Catalysts**  
(ナノ触媒を用いた新型フィッシャー・トロプシュ合成反応  
の開発)

論文審査委員  
(主査) 加賀谷 重浩  
椿 範立  
米山 嘉治  
會澤 宣一

# 学位論文の要旨

学位論文題目: **Development of New Types of Fischer-Tropsch  
Synthesis Reaction with Nano-Structured Catalysts**

(ナノ触媒を用いた新型フィッシャー・トロプシュ合成反応の開発)

ナノ新機能物質科学 専攻

氏名: Jie LI (李 杰)

Fischer-Tropsch synthesis (FTS) is a complicated heterogeneous catalysis process, whereby syngas can be converted to paraffins, olefins, or oxygenated hydrocarbons with different carbon numbers. The hydrocarbon distribution of the traditional FTS products is dominated by a chain growth mechanism named as Anderson-Schulz-Flory (ASF) law. Therefore, without any additives in feedstock, it is very hard to selectively obtain a part of desired hydrocarbons, like jet fuel product (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>), against ASF law. For the extensively demanded gasoline, additional hydrocracking and isomerization steps are usually employed for the production of gasoline in industry. But these steps increase the operating cost and complexity of the processes. So it is more promising for the direct synthesis of gasoline components (rich in middle isoparaffin) from syngas without extra processes.

As we known, metallic cobalt is an excellent catalyst for CO hydrogenation, yielding higher hydrocarbons in FTS. The high dispersion of cobalt metal is usually realized by the deposition of a cobalt salt on high surface area supports, such as silica and alumina, followed by calcination and reduction. The support with large surface area, however, usually contains small pore size, which results in poor intra-pellet diffusion efficiency of reactants and products. Hence, the ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal support which with large pores and small pores at the same time is designed. The large pores provide pathways for speedy molecular diffusion, and small pores provide a large active surface area to increase metal dispersion.

Zeolite crystals with inherent micropores, high acidity, uniform micropore size and shape selectivity have been widely applied as heterogeneous catalysts or catalyst

supports in the petrochemical and fine chemical industries. Considering that zeolite is powerful in cracking and isomerization of hydrocarbons owing to their unique shape selectivity and acidity, and that the intrinsic cracking rate of linear hydrocarbons increases with the carbon number enhanced gasoline production with improved isoparaffin content can be obtained when a conventional FTS catalyst is combined with a zeolite.

In **Chapter 1**, a new Co/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst with specific bimodal structure was developed and applied for jet fuel direct synthesis from syngas in Fischer-Tropsch synthesis (FTS) with varied 1-olefins as additives. In a slurry-phase reaction process, 1-olefins as additives were introduced into reaction system to enhance the selectivity of jet-fuel-like hydrocarbons (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>), at the same time suppressing the formation of light hydrocarbons including CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>.

In **Chapter 2**, we designed the Fe base micro-capsule catalyst with unique size about 1-2 μm. This novel iron loaded micro-capsule catalyst with interior Fe/Silica core and exterior H-ZSM-5 shell was synthesized by the steam-assisted crystallization (SAC) process via in-situ crystallization route on Fe/SBA-15 catalyst and applied for direct synthesis of middle isoparaffin from syngas in a fixed bed reactor. Comparing activity test results of the original Fe/SBA-15 catalyst achieved a low selectivity of isoparaffin as 8.2 %, while the performance for isoparaffin synthesis of the as-prepared micro-capsule catalyst achieved an excellent consequence with the selectivity up to 46.5 %. Furthermore, the physical mixture catalyst (Fe/SBA-15 and H-ZSM-5) gave lower isoparaffin selectivity result with 33.9 % than that of the micro-capsule catalyst. The spatial confinement effect of the micro-capsule catalyst played a crucial role for the high selectivity synthesis of isoparaffin.

In **Chapter 3**, mesoporous zeolite Y was introduced as FTS support for direct synthesis of middle isoparaffin. A two-step method consisting of acid leaching and base leaching was developed and applied to create hierarchical pores on a general microporous Y zeolite. The hierarchical zeolite Y supported Co as catalysts were employed to catalyze the hydrogenation of carbon monoxide to form hydrocarbons through Fischer-Tropsch synthesis (FTS) reaction. The CO conversion and C<sub>5-11</sub> selectivity on Co/Y-AB<sub>x</sub> catalysts increased significantly compared with those on the pristine Y supported Co catalyst. The isoparaffin selectivity of Co/Y-AB<sub>4</sub> catalyst reached up to 52.3 %.

## 【論文審査の結果の要旨】 (LI Jie)

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 28 年 7 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。

石油代替燃料製造において、シェールガス（天然ガス）、石炭あるいはバイオマスから合成ガス（一酸化炭素と水素の混合ガス）を経由する製造ルールは最も有力である。本論文は合成ガスからジェット燃料油の製造；合成ガスからガソリンの製造を研究しており、それぞれの化学反応に最適な新規触媒の研究と開発を行った。

本論文は緒言以外、四章から構成されている。

第一章は合成ガスからジェット燃料の製造（革新版フィッシャー・トロプシュー合成）に関する研究である。普通のフィッシャー・トロプシュー合成ではメタンからワックスまで炭素数分布の広い炭化水素混合物が得られるが、ジェット燃料油（C11 を中心とした留分）のような特定留分を選択的に製造するのは不可能であった。本研究では1-オレフィンと合成ガスと共に触媒を提供することで、従来の幅広い生成物分布から脱却し、ジェット留分の選択率の飛躍的な向上を実現した。更に触媒についても従来の単一細孔を持つ触媒ではなく、大小二元ナノ細孔を有する  $\text{Co/ZrO}_2\text{-SiO}_2$  バイモダル触媒を開発した。バイモダル構造では、大きな細孔が原料と生成物の拡散を促進し、物質移動の効率向上に貢献しながら、小さい細孔が大きな触媒表面積を実現し、コバルトの高度分散とコバルト原子の露出に促進した。このような協奏的な効果をもたらし、高い反応空間速度を達成し、高い触媒空時収率を実現した。生成物であるジェット留分が速く触媒粒子から排出できるようになったため、触媒寿命も長かった。

第二章は合成ガスからガソリン（イソパラフィン）の製造（改良版フィッシャー・トロプシュー合成）用マイクロ・カプセル触媒の開発である。当研究室が発明した「カプセル触媒」はコアシェル構造を示し、コア触媒と酸性的なゼオライト多孔質触媒膜を有する。それぞれの触媒は各自の化学反応を促進し、多孔質膜の分子認識・選択分離能力も優れており、多段合成反応を一段で遂行できるパワフルな触媒システムである。本章は更にこの「カプセル触媒」をマイクロ化した。一次元構造を有するシリカ系メソポーラス材料 **SBA-15** をハード・テンプレートとし、**HZSM5** ゼオライトペレット内部にメソポアを設け、メソポア内壁に鉄触媒ナノドットを搭載したマイクロ・カプセル触媒を調製した。合成ガスは **HZSM5** ゼオライト膜を通過し、鉄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鉄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。カプセル触媒の異なる調製法を詳細に検討し、高いガソリン収率を実現した。さらに多様な分光解析技術を用いて、触媒ナノ構造を解明した。

第三章は、第二章と同じイソパラフィンの合成反応であるが、触媒の構造が異なる研究である。コバルトを Y 型酸性ゼオライトに搭載する二元機能触媒を調製した。コバルト表面で軽油分子を生成させ、その場で引き続き酸性ゼオライト表面で改質させ、ガソリン分子に変換できた。更に、マイクロ細孔のみであるゼオライトでは分子拡散速度が遅く、反応活性の向上が困難であったが、酸処理及び塩基処理などの化学処理によってゼオライト内部にメソ細孔を付加し、反応活性の増大をできた。

第四章は上記内容のまとめである。

上記の内容は国際学術専門誌に原著論文 9 報（関連論文 3 報、参考論文 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、ナノ科学諸分野において、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。