

# 博士学位論文

**Fischer-Tropsch** 合成用バイモダル触媒の  
ナノ細孔構造制御に関する研究

2017

石原 大輔

## 目次

|  |        |
|--|--------|
| 第1章 序論 .....   | - 6 -  |
| 1.1. Fischer-Tropsch(FT)合成とその歴史 .....                          | - 7 -  |
| 1.2. FT 合成の反応メカニズム .....                                       | - 9 -  |
| 1.3. FT 合成の生成物 .....   | - 10 - |
| 1.4. FT 合成用触媒 .....  | - 11 - |
| 1.5. FT 合成の反応様式 ～液相 FT 反応の特徴と課題～ .....                         | - 13 - |
| 1.6. バイモダル触媒 .....   | - 16 - |
| 1.7. 本研究の目的 .....  | - 18 - |
| 1.8. 文献:References .....                                       | - 20 - |
| 第2章 バイモダル触媒の細孔構造解析 .....                                       | - 21 - |
| 2.1. 緒言 .....  | - 22 - |
| 2.2. 実験 .....  | - 23 - |
| 2.2.1. 原料 .....  | - 23 - |
| 2.2.2. ZrSiO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> バイモダル触媒担体の調製 ..... | - 23 - |
| 2.2.3. 触媒のキャラクタリゼーション .....                                    | - 23 - |
| 2.3. 実験結果および考察 .....   | - 24 - |
| 2.3.1. バイモダル触媒担体の細孔分布 .....                                    | - 24 - |
| 2.3.2. バイモダル触媒担体の表面積・細孔容積 .....                                | - 28 - |
| 2.3.3. 小細孔構造の解析 .....  | - 29 - |
| 2.3.4. 表面積・細孔容積の算出 .....                                       | - 30 - |
| 2.4. 結言 .....  | - 34 - |
| 2.5. 文献:References .....                                       | - 35 - |
| 第3章 バイモダル触媒の小細孔深さと FT 性能に関する研究 .....                           | - 36 - |

|   |        |
|---|--------|
| 3.1. 緒言 .....   | - 37 - |
| 3.2. 実験 .....   | - 38 - |
| 3.2.1. 原料 .....   | - 38 - |
| 3.2.2. $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体の調製 ..... | - 38 - |
| 3.2.3. Co 担持触媒の調製 .....                                 | - 39 - |
| 3.2.4. 触媒のキャラクタリゼーション .....                             | - 39 - |
| 3.2.5. 触媒活性評価試験 .....                                   | - 40 - |
| 3.3. 実験結果および考察 .....                                    | - 43 - |
| 3.3.1. バイモダル触媒担体の細孔分布・表面積・細孔容積 .....                    | - 43 - |
| 3.3.2. バイモダル触媒の細孔構造(TEM) .....                          | - 48 - |
| 3.3.3. Co 担持バイモダル触媒の粒径(XRD、TEM) .....                   | - 49 - |
| 3.3.4. Co 担持バイモダル触媒の TPR .....                          | - 53 - |
| 3.3.5. FT 合成反応評価結果 .....                                | - 56 - |
| 3.4. 結言 .....   | - 59 - |
| 3.5. 文献:References .....                                | - 60 - |
| 第4章 バイモダル触媒の小細孔径と FT 性能に関する研究 .....                     | - 61 - |
| 4.1. 緒言 .....   | - 62 - |
| 4.2. 実験 .....   | - 63 - |
| 4.2.1. 原料 .....   | - 63 - |
| 4.2.2. $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体の調製 ..... | - 63 - |
| 4.2.3. Co 担持触媒の調製 .....                                 | - 64 - |
| 4.2.4. 触媒のキャラクタリゼーション .....                             | - 64 - |
| 4.2.5. 触媒活性評価試験 .....                                   | - 65 - |
| 4.3. 実験結果および考察 .....                                    | - 67 - |

|        |  |         |
|--------|--|---------|
| 4.3.1. | PEG 添加量の検討.....                                      | - 67 -  |
| 4.3.2. | 焼成温度の検討.....   | - 70 -  |
| 4.3.3. | ポリエーテル種の検討.....                                      | - 71 -  |
| 4.3.4. | ZrSiO <sub>4</sub> 担持量の検討.....                       | - 73 -  |
| 4.3.5. | Co 担持バイモダル触媒の粒径(XRD、TEM).....                        | - 75 -  |
| 4.3.6. | Co 担持バイモダル触媒の TPR.....                               | - 78 -  |
| 4.3.7. | FT 合成反応評価結果.....                                     | - 80 -  |
| 4.4.   | 結言.....  | - 82 -  |
| 4.5.   | 文献:References.....                                   | - 84 -  |
| 第 5 章  | バイモダル触媒によるジェット燃料製造.....                              | - 85 -  |
| 5.1.   | 緒言.....  | - 86 -  |
| 5.2.   | 実験.....  | - 88 -  |
| 5.2.1. | 原料.....  | - 88 -  |
| 5.2.2. | ZrSiO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> バイモダル担体の調製..... | - 88 -  |
| 5.2.4. | 触媒のキャラクタリゼーション.....                                  | - 89 -  |
| 5.2.5. | 触媒活性評価試験.....  | - 89 -  |
| 5.3.   | 実験結果および考察.....                                       | - 91 -  |
| 5.3.1. | バイモダル担体の細孔分布.....                                    | - 91 -  |
| 5.3.2. | バイモダル担体の表面積・細孔容積.....                                | - 92 -  |
| 5.3.3. | Co 担持バイモダル触媒の特性.....                                 | - 94 -  |
| 5.3.4. | FT 合成反応評価結果と ZrSiO <sub>4</sub> の役割.....             | - 97 -  |
| 5.4.   | 結言.....  | - 100 - |
| 5.5.   | 文献:References.....                                   | - 101 - |
| 第 6 章  | 総括.....  | - 102 - |

【論文リスト】 ..... - 106 -

【謝辞】 ..... - 108 -

# 第 1 章 序論

## 1.1. Fischer-Tropsch(FT)合成とその歴史

FT 合成は、Fig.1 に示す通り、合成ガスから炭化水素を合成する反応である。生成する炭化水素は炭素数 1~100 程度まで幅広く分布しており、特定の炭素鎖成分を選択的に得ることは困難であると考えられている。FT 合成により製造される炭化水素は硫黄分や芳香族を含まない環境面からスーパークリーン燃料として注目されている<sup>1)</sup>。将来はバイオマス、廃プラスチックなどの資源性ゴミやシェールガスからも合成ガス経由して炭化水素を合成することが可能であると考えられている。

FT 合成の歴史は古く、1920 年代にドイツ人の Fischer 氏と Tropsch 氏によって発見され<sup>2)</sup>、初めて工業化されたのは、第二次世界大戦時代の 1930~1940 年代にドイツや日本で、石炭から得られる合成ガスを原料とした技術である。その後、石油資源の開発により経済性が低下したため、1950 年代に工場は閉鎖されたが、南アフリカの国策として FT 合成の工業化が計画され、1955 年にサソール社が石炭を原料とする FT 合成のプラントの操業を開始した。さらに 1970 年代に石油の高騰と天然ガス資源の開発を背景に、天然ガスから合成ガスを原料とする FT 合成の開発が積極的に行われてきた。天然ガスを原料とする FT 合成技術は 1992 年に南アフリカのモスガスが最初に工業化し、その後、シェル、サソール、エクソン、シントロリウムなどが新プロセスを開発してきた。現在は日本を含め数多くの国々が工業化検討を開始し、活発に研究がなされている。

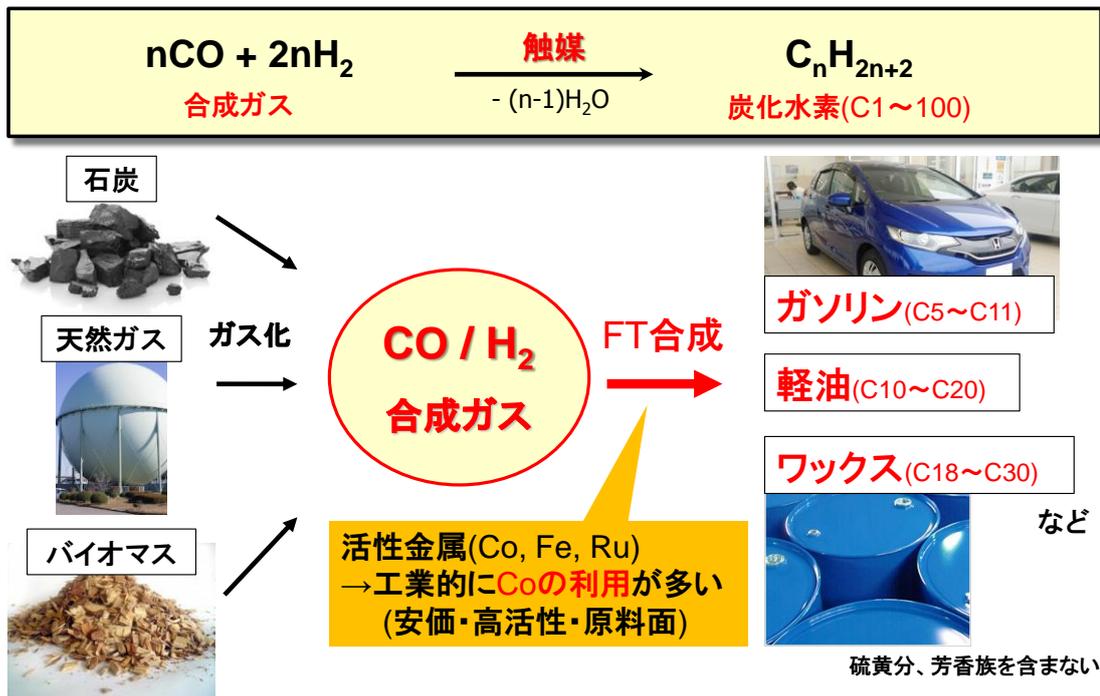


Fig. 1. FTS reaction

## 1.2. FT 合成の反応メカニズム

FT 合成によって、合成ガスから炭化水素が生成する反応機構について Fig.2 に示す<sup>3)</sup>。文献で提案されている反応メカニズムでは、まず原料である合成ガスが、CO 切断能を有する金属表面に化学吸着する。次に、金属から CO の結合を弱める軌道に電子が流れ、CO の切断が起こる。切断された CO はそれぞれ水素化され、水とメチレンが生成し、このメチレンが複数生成すると重合反応が進行し、アルキル鎖長が成長していく。その後、アルキル鎖の水素化もしくは  $\beta$  水素脱離が起こることで、炭化水素が生成すると考えられている。

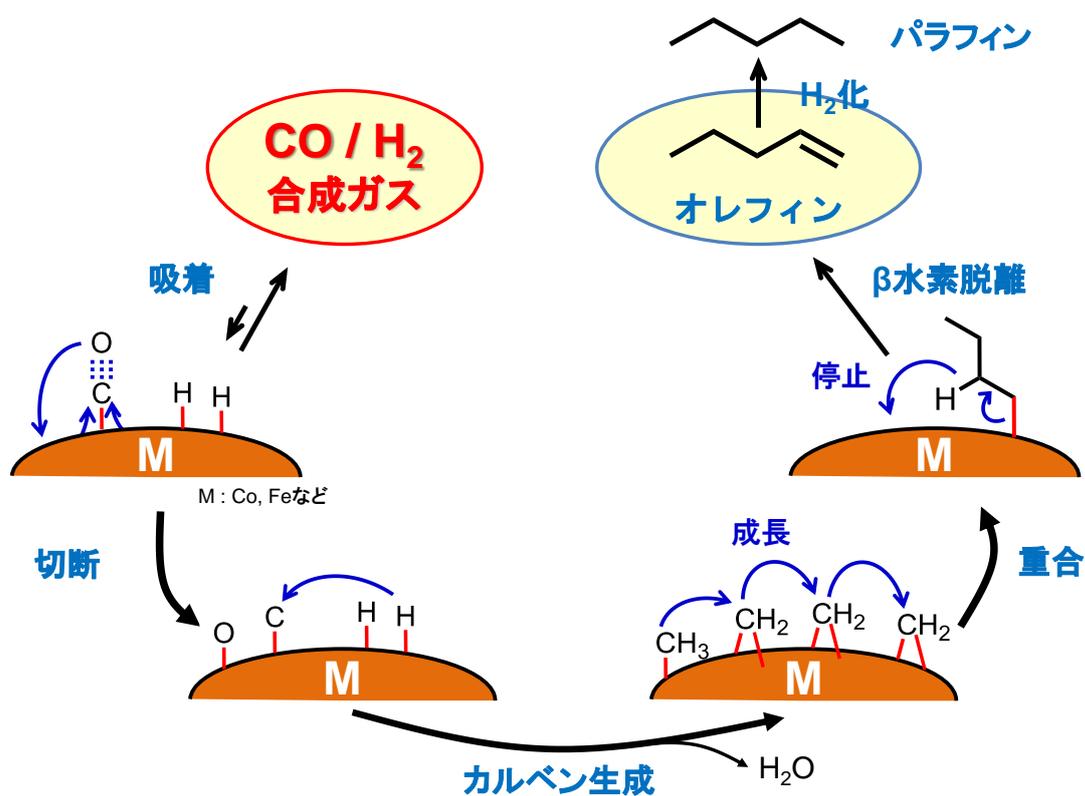


Fig. 2. FTS reaction mechanism

### 1.3. FT 合成の生成物

FT 合成で得られる主生成物は、直鎖の  $\alpha$  オレフィンと直鎖のパラフィンの混合物である。生成する炭化水素の炭素数は、1~100 程度まで幅広く分布している。この生成物の鎖長は、Fig.3 に示す、成長反応と停止反応の速度比で決まる。つまり各炭素数での 1 炭素増える反応の速度定数を  $k_{n1}$ 、 $k_{n2}$ 、 $k_{n3}$  とし各炭素数での停止反応をそれぞれ、 $k_{t1}$ 、 $k_{t2}$ 、 $k_{t3}$  とすると、生成物の鎖長は、各炭素数での連鎖成長確率  $\alpha = k_n / (k_n + k_t)$  で決まる。一般的に FT 合成では、連鎖成長確率  $\alpha$  は鎖長に依らず一定となり、Anderson-Schultz-Flory (ASF) 分布と呼ばれる非選択的な炭素数分布となる<sup>5)</sup>。このときの生成炭化水素の鎖長分布は、下記 Schultz-Flory (SF) 式に従い、傾き  $\log \alpha$  が一定の傾きを示す<sup>4)</sup>。この傾き  $\log \alpha$  から連鎖成長確率  $\alpha$  が求められる。FT 合成では、この ASF 分布を破って特定の鎖長のものを選択的に合成するのは難しいといわれており、非 ASF 分布による鎖長制御技術の開発はチャレンジングなテーマの一つとなっている。

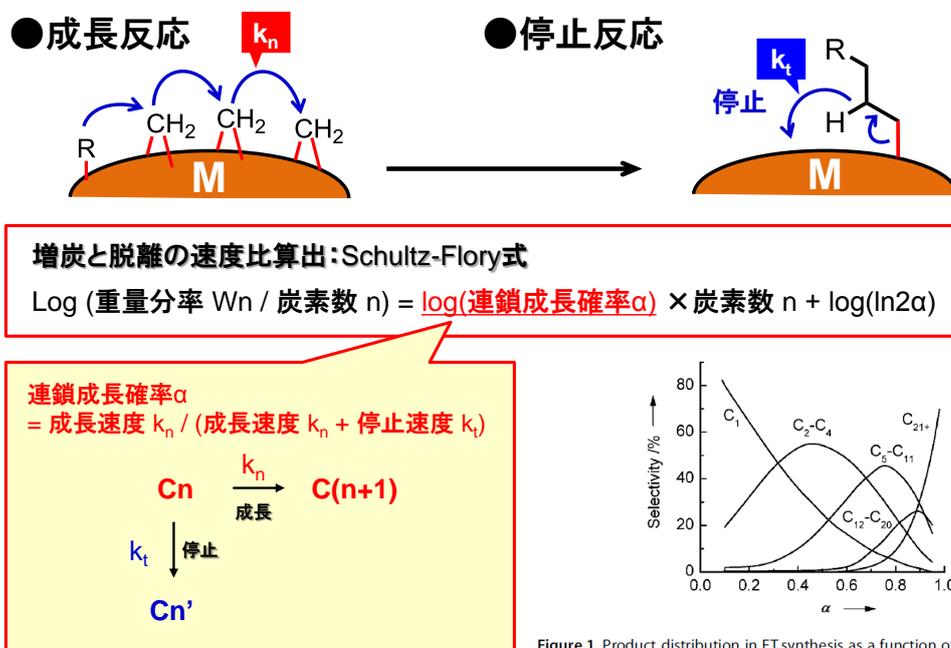


Figure 1. Product distribution in FT synthesis as a function of the chain growth probability ( $\alpha$ ).

Fig. 3. Schulz-Flory rule and ASF distribution

#### 1.4. FT 合成用触媒<sup>6)</sup>

FT 合成で活性を示す金属は、Fe、Co、Ni、Ru の 4 種類である。これら金属に共通する性質として、FT 合成の重要な素反応である金属表面での CO 切断能を有している点がある。これら金属の中で Ni はメタンが多く生成し、Ru は高価であることから、実用的には、Co と Fe が使用されている。Fe は水性ガスシフト反応活性があり、Co はその活性がないため、一般的に H<sub>2</sub>/CO 比が小さい石炭系合成ガスの場合は Fe 系触媒が用いられ、H<sub>2</sub>/CO 比の大きい天然ガス系合成ガスの場合は Co が一般的に用いられる。

Co 系触媒では、FT 反応での活性点は Co(0)であり、Co(0)の粒子径が大きいほど、生成物の鎖長が長くなる傾向がある。担体には、シリカ、アルミナ、チタニア、活性炭が一般的に用いられる。助触媒には、ルテニウム、白金などの貴金属とケイ酸ジルコニア、チタニア、クロムなどの酸化物が用いられている。ルテニウム、白金などの貴金属は、水素のスピルオーバー効果により Co(0)表面積の向上による高活性化、ケイ酸ジルコニアは Co/SiO<sub>2</sub> や Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた場合にスチームの存在下で生成する難還元性のコバルトシリケートやコバルトアルミネートの生成抑制などの効果が知られている。工業的には、特許等の情報などからサソールが Co-Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、エクソンが Co-Re / TiO<sub>2</sub>、シェルが Co-Zr / SiO<sub>2</sub> を使用して FT 炭化水素の製造もしくは、工業化を検討していると考えられている。

Fe 系触媒では、FT 反応での活性点は、基本的に鉄カーバイト(Fe<sub>x</sub>C<sub>y</sub> や Fe<sub>x</sub>C)の配位不飽和なサイトと言われている。しかし、鉄カーバイトは、FT 反応条件下では、Fe<sub>2</sub>C<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>C、Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> など複数の鉄カーバイトが存在しており、その中のどれかもしくはそれら 2 種以上が活性点として働いているといわれているが、その詳細はまだ明らかになっていない。工業的にはサソール社が Fe-Cu-K/SiO<sub>2</sub> 触媒を使用して、FT 炭化水素を製造している。カリウムは二次反応であるオレフィンの水素化を抑制するため、Cu は Fe の還

元を促進し、安定活性が得られるまでの時間を短縮するため、 $\text{SiO}_2$ はバインダーとして触媒強度の改善等の目的で使用されている。

### 1.5. FT 合成の反応様式 ～液相 FT 反応の特徴と課題～

FT 合成の反応様式は、工業的には、気相反応、液相反応が利用されているが、本研究で用いた液相反応に主眼をおいて述べる。

液相反応は、スラリー床反応器内で微細にした固体触媒をヘキサデカンなどの高沸点溶媒中に分散させておき、そこに、高圧下で連続的に合成ガスを供給して行う反応である(Fig. 4)。この反応の特徴は、反応熱の除去が速く、また触媒細孔内で蓄積したワックスが溶媒によって抽出されるため、耐久性や安定性などで、気相反応より優れるといったメリットがある。しかし、液体溶媒中におけるガスの拡散速度が遅いため、触媒粒子の細孔内において、水素の拡散速度が一酸化炭素の拡散速度よりも速くなり、細孔径が小さい場合、細孔内部での  $H_2/CO$  比が原料の比より高くなり、CO 転化率の低下及び連鎖成長確率が低下すると言われている。

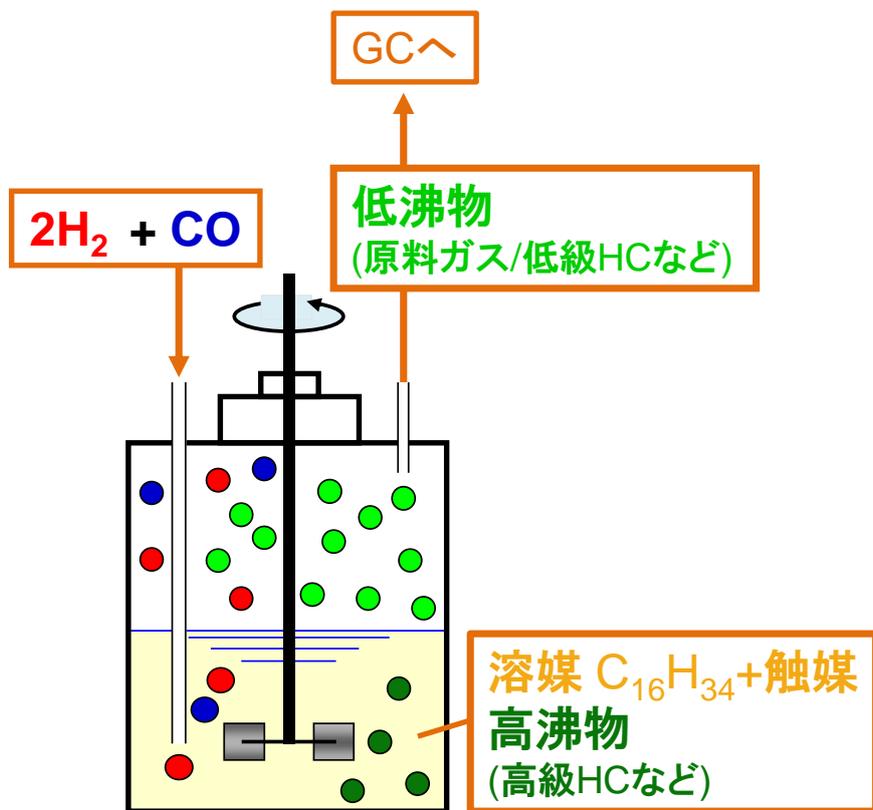
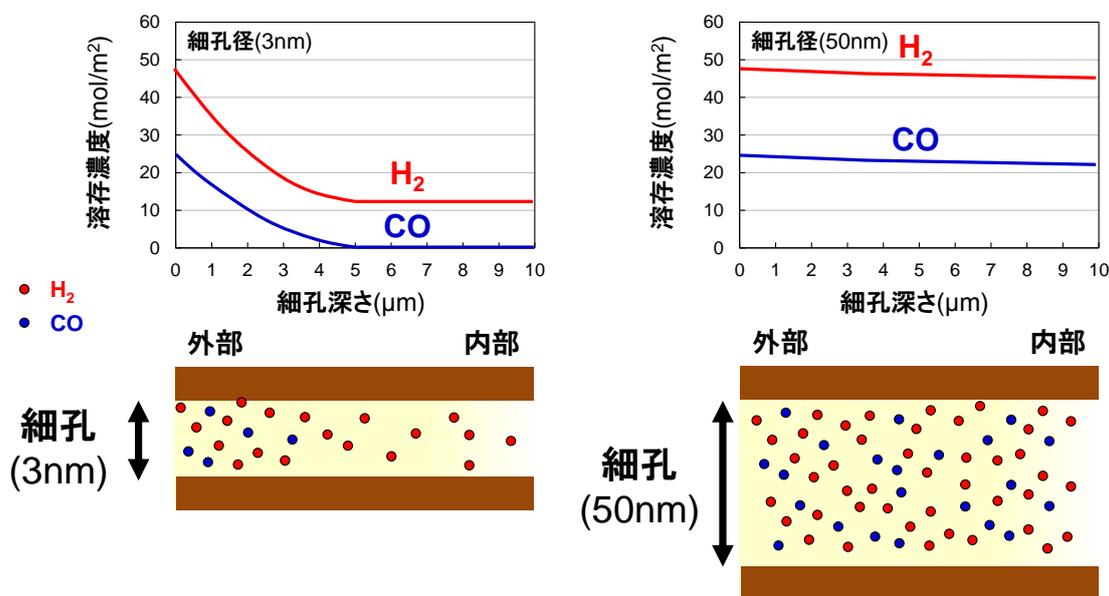


Fig. 4. The flow-type batch configuration for Fischer-Tropsch Synthesis

Fig. 5 には、計算によって求めた液相反応中での触媒細孔径と細孔内部の溶存 CO、H<sub>2</sub> 濃度の関係を示した。細孔径が 50nm の場合では、細孔内部においても H<sub>2</sub>/CO 比の増加はほとんど見られないのに対し、細孔径が 3nm の場合では、顕著に細孔内での H<sub>2</sub>/CO 比が増加し、4 μm 以上の細孔深さでは、細孔内に水素しか存在していないことが分かる<sup>7)</sup>。このように細孔径が小さい場合には、細孔内部では CO はほとんど反応せず、また H<sub>2</sub>/CO 比増加に伴い停止反応である炭化水素の水素化が優位に進行することが分かる。一方で細孔径が大きい場合には、H<sub>2</sub>/CO の拡散への影響は小さいものの、担持表面積が低いため、担持金属の分散性が低下し、CO 転化率が低下する。そのため、液相 FT 反応で高 CO 転化率及び連鎖成長確率 α を高めるためには、H<sub>2</sub>/CO 拡散速度に影響を与えない大細孔を有しかつ、高い担持金属分散性を有する高比表面積を有する触媒の開発が重要となってくる。この課題を解決できる触媒としてこれまでの研究で、バイモダル触媒が開発されている。



反応条件 : 513 K, H<sub>2</sub>/CO =2, P = 1.0 MPa, W/F(CO+H<sub>2</sub>)=10.0g-cat·h·mol<sup>-1</sup>

細孔内容存濃度 = - 転化率 × (流速 / 触媒量) × 深さ / 拡散速度 × 細孔容積

Fig. 5. Calculated concentration profile of syngas in the catalyst

## 1.6. バイモダル触媒

バイモダル触媒とは、大細孔と小細孔の大きさが異なる大小2種類の細孔を有する触媒である(Fig. 6)。バイモダル触媒が持つ大細孔は原料及び生成物の拡散速度を向上させ、小細孔は活性金属の表面積を増加させる。この双方の効果によって反応効率を飛躍的に向上させることができる。

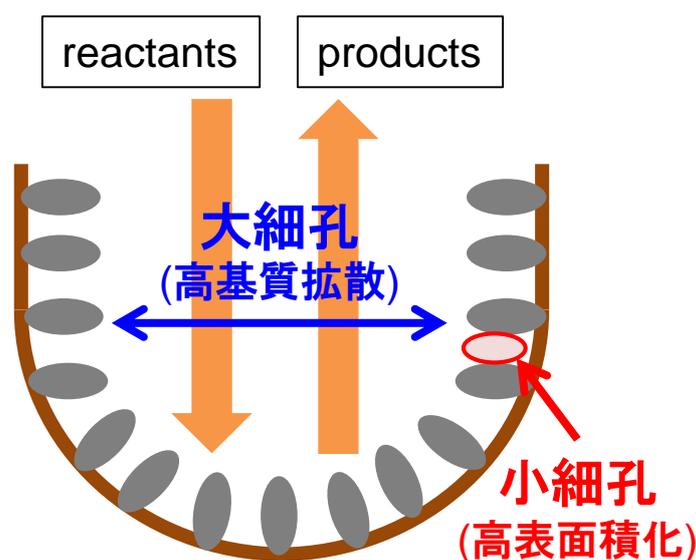


Fig. 6. Bimodal catalyst concept

バイモダル触媒の調製法について Fig. 7 に示す。従来の調製法では、単一の大細孔を有する  $\text{SiO}_2$  などの担体の表面を王水やアルカリなどで溶解させ小細孔を生成させていた。しかし、この方法では、両方の細孔径の精密制御が困難であり、特に設計した数ナノの小細孔を調製することは困難であった<sup>8)</sup>。一方、ゾル含浸法では、単一の大細孔を持つシリカゲルに、金属酸化物ゾルを含浸させる方法により、小細孔を生成させている。この調製法では、シリカ細孔内でナノ粒子の自己組織化を利用し、ナノレベルで構造を制御した大細孔と小細孔を有するバイモダル触媒の調製に成功している<sup>9)</sup>。小細孔を形

成させている。小細孔径は、ナノ粒子の安定な構造で決まるため、適切なナノ粒子を用いれば細孔径に分布をもたず、シャープな細孔径を作ることができる。これまでにこの方法で調製したバイモダル触媒を用いることで、液相 FT 反応等で高い活性を示すことを見出している。

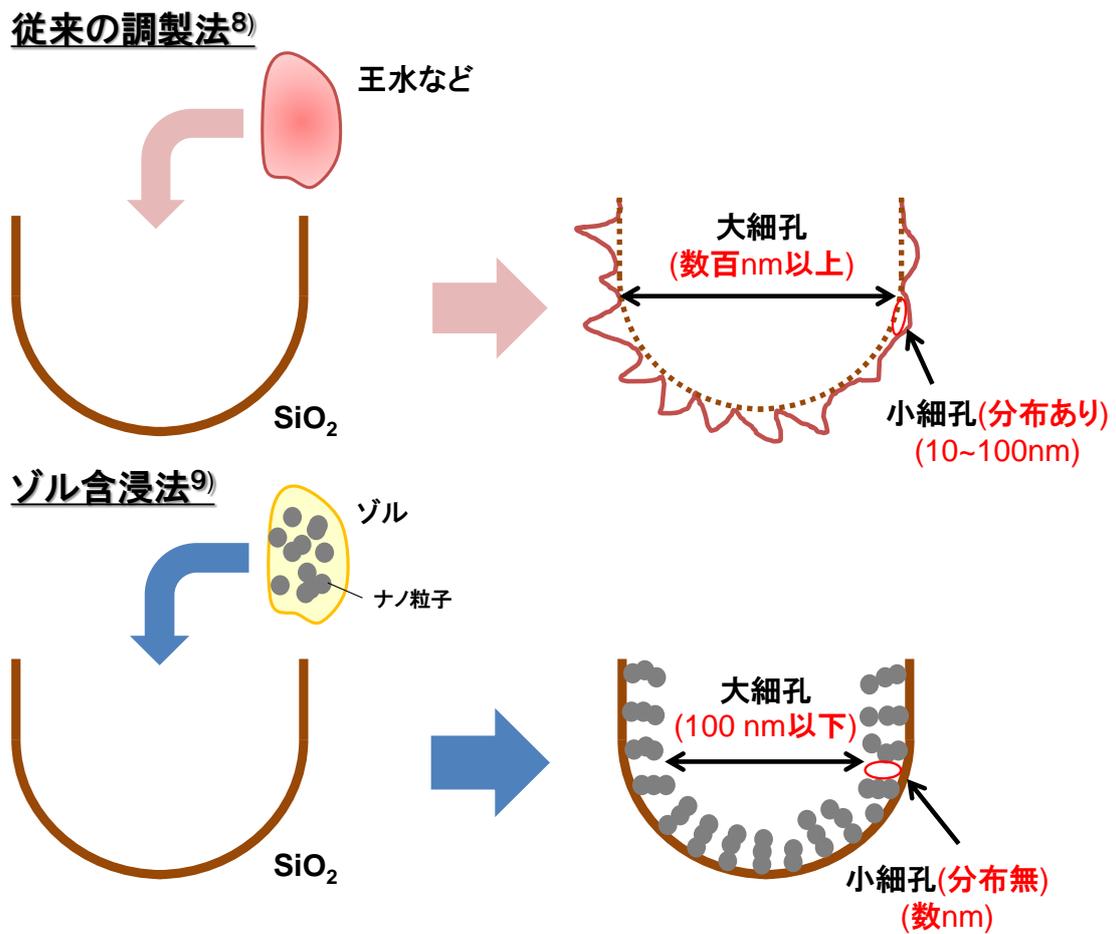


Fig. 7. Preparation method of bimodal catalyst

## 1.7. 本研究の目的

先に述べたように、ゾル含浸法により得られたバイモダル触媒を用いることで、高い基質拡散速度と活性金属の高表面積化の両立により、様々な触媒反応で高い性能を示すことが明らかになっている。しかし、これまで開発されてきたバイモダル触媒の細孔構造、特に小細孔に着目してみると、小細孔の深さは4nm以下と浅く、さらに、活性金属のサイズが小細孔径よりも大きく十分に高分散化できていないなど、まだまだバイモダル触媒の性能を十分に引き出せていない可能性が考えられる(Fig.8)<sup>10</sup>。さらに高性能なバイモダル触媒を開発するためには、活性金属の高分散化に加え、対象となる反応物や生成物に応じて、細孔構造を精密に設計するためにナノ細孔構造制御技術の開発も重要であると考えられる。

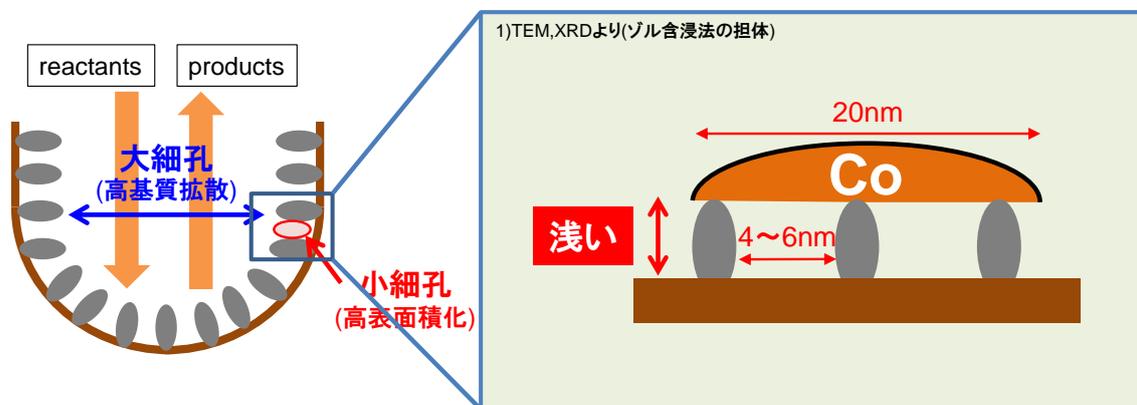


Fig. 8. Previous studies

そこで本研究では、バイモダル触媒の性能をさらに向上させることを目的に、バイモダル触媒の細孔構造、特に小細孔の細孔径や細孔の深さに着目した研究を行い、さらなる高性能FT合成用バイモダル触媒の開発に取り組んだ。2章では、これまで最も発達した細孔が得られた $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体の細孔構造の解析として、 $\text{ZrSiO}_4$  ナノ粒子によって形成される小細孔構造に着目して詳細な解析を行った。3章では、バイモダル触媒の小細孔の深さを制御したバイモダル触媒を調製し、FT性能との関係について詳細に検討した。4章では、バイモダル触媒の小細孔の細孔径を制御したバイモダル触媒を調製し、FT性能との関係について詳細に検討した。5章では、バイモダル触媒の細孔構造の特徴を活かした新反応への展開として、合成ガスからジェット燃料であるC8~C16の選択的合成について検討した。

## 1.8. 文献:References

- 1) Iglesia, E., *Appl. Catal., A*, **161**, 59-78 (1997)
- 2) Fischer, F.; Tropsch, H., *Brennstoff-Chemie*, **4**, 276—285 (1923)
- 3) Brady, R. C.; Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1287 (1981),  
Maitlis, P. M.; Zanotti, V.; *Chem. Commun.* 1619 –1634 (2009)
- 4) Olive, G. H.; Olive, S., *Chem. Int. Ed.*, **15**, 136 (1976)
- 5) Friedel, R. A.; Anderson, R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1212 –1215 (1950)
- 6) バイオマスリファイナリー触媒技術の新展開 P186-194
- 7) Xu, B.; Zhang, Y.; Tsubaki, N.; *AIChE Journal*, **51**, 2068-2076 (2005)
- 8) Inui, T.; Funabiki, M.; Suehiro, M.; Sezume, T., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **75**, 787-802 (1979))
- 9) Tsubaki, N.; Zhang, Y.; Sun, S.; Mori, H.; Yoneyama, Y.; Li, X.; Fujimoto, K., *Catal. Commun.*, **2**, 311-315 (2001)
- 10) Zhang, Y.; Shinoda, M.; Tsubaki, N., *Catal. Today* **93-95**, 55–63 (2004)  
Tao, K.; Zhang, Terao, S.; Yoneyama, Y.; Kawabata, T.; Matsuda, K.; Ikeno, S.; Tsubaki, N., *Chem. Eur. J.*, **170**, 258 (2011)

## 第 2 章

# バイモダル触媒の細孔構造解析

## 2.1. 緒言

前章で述べたように、これまでゾル含浸法により、様々なバイモダル触媒が開発されている<sup>1-4)</sup>。しかし、様々なバイモダル触媒が開発されているものの、その細孔構造の詳細な解析に関しては、これまで研究例は少ない<sup>5)</sup>。さらに高性能なバイモダル触媒を開発するためには、対象となる反応物や生成物に応じて、細孔構造を精密に設計することが重要であり、そのためにはバイモダル触媒の細孔構造に関する詳細な理解が必要不可欠であると考えられる。そこで本研究では、これまで最も発達した細孔が得られた  $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$  バイモダル触媒の細孔構造、特に  $\text{ZrSiO}_4$  ナノ粒子によって形成される小細孔の細孔構造に着目して詳細な解析を行った。

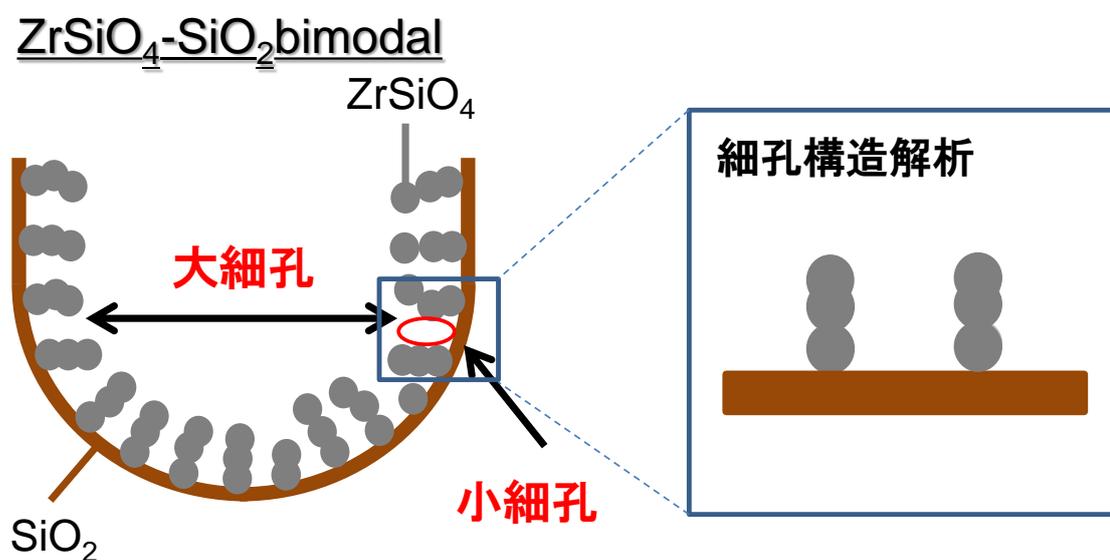


Fig. 1. Content of this Study

## 2.2. 実験

### 2.2.1. 原料

出発原料には、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (関東化学社製)を用いた。担体には、 $\text{SiO}_2$ (富士シリシア化学社製 CARiACT Q-3、Q-50、70-500 mesh) 用いた。ケイ酸ジルコニアゾルは日板研究所社製 セラミカ G401 を用いた。

### 2.2.2. $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体の調製

シリカ担体に、ケイ酸ジルコニアゾルを、Incipient-Wetness(IW)法により、超音波で振動させながら1時間かけて含浸した。この時、ケイ酸ジルコニア固形物の担持量が、それぞれ10 wt%、20 wt%になるように調製した。含浸後、アスピレーターで減圧下、1時間静置した。その後、空気下12時間120°Cで乾燥した。乾燥後、マッフル炉にて、2°C/min で、400°Cまで昇温させ、2時間保持し、焼成を行ない、10 wt% $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$  バイモダル触媒担体、20 wt% $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$  バイモダル触媒担体を調製した。

### 2.2.3. 触媒のキャラクタリゼーション

触媒細孔構造の解析には、マイナス197°Cで自動ガス吸着装置を用い、相対圧力  $P/P_0$  が0~0.995の範囲で119点の $\text{N}_2$ 吸着量測定により得られた吸脱着等温線を用いた(装置: AUTOSORB-1、前処理条件: 200°Cで2時間減圧乾燥)。表面積は、相対圧力  $P/P_0$  が0.05~0.35の範囲の吸着等温線からBrunauer – Emmett – Teller(BET)式を用いて算出した。細孔径分布は、脱離等温線からBarrett – Joyner – Halenda (BJH)法により算出した。

触媒の表面組成は、X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)測定により求めた(装置: Thermo ESCALAB 250 Xi、条件:  $\text{AlK}\alpha = 1201.1 \text{ eV}$ 、スポットサイズ = 200  $\mu\text{m}$ )。

ゾル中の成分分析は、 $^1\text{H}$ -Nuclear Magnetic Resonance( $^1\text{H}$ -NMR)により調べた(装置:

日本電子(株) JNX-ECX500、条件：重溶媒  $\text{CDCl}_3$ 。

### 2.3. 実験結果および考察

#### 2.3.1. バイモダル触媒担体の細孔分布

20 wt% $\text{ZrSiO}_4$ - $\text{SiO}_2$  バイモダル触媒担体の  $\text{N}_2$  吸着／脱着等温線を Fig.2 に示す。図に示すように、相対圧力が 0～0.05 と 0.9～1.0 の間で急激な立ち上がりのあるカーブを示した。また相対圧が 0.4 以上では、吸着側と脱着側の等温線が一致せず、ヒステリシスが見られた。この吸着等温線から、International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)の等温線分類でタイプIVに相当する挙動を示し、触媒細孔としてメソポアが存在することが分かった。

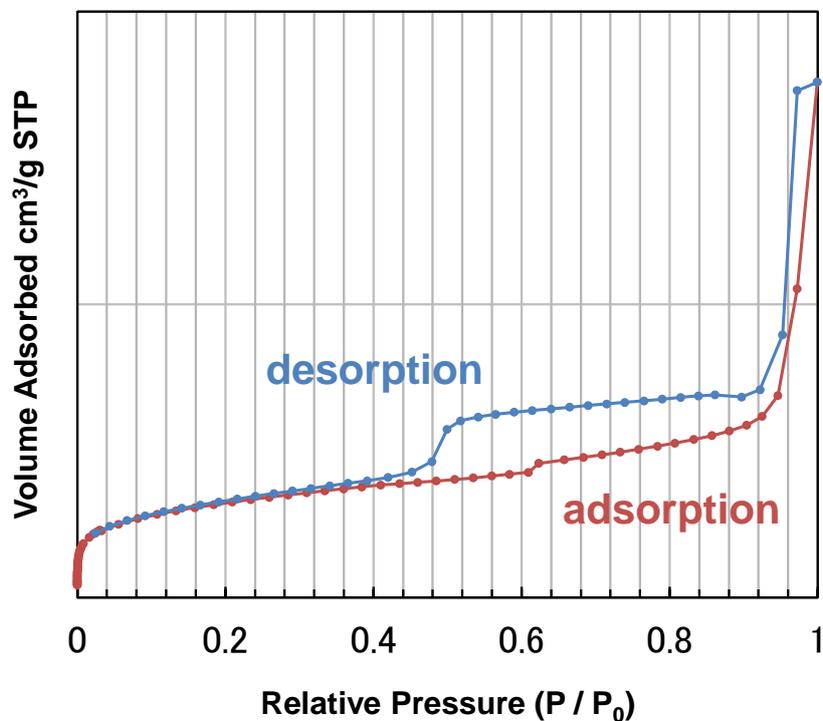


Fig. 2.  $\text{N}_2$  adsorption / desorption isotherm(20 wt% $\text{ZrSiO}_4$ - $\text{SiO}_2$  bimodal catalyst support)

得られた脱着等温線から BJH 法により算出した  $\text{SiO}_2(\text{Q-50})$  触媒担体、10 wt% $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$  バイモダル触媒担体、20 wt% $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$  バイモダル触媒担体の細孔分布を Fig.3 に示す。この細孔分布から、 $\text{SiO}_2(\text{Q-50})$  触媒担体では、64.7 nm に一つのピークトップを有し、10 wt% $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$  バイモダル触媒担体では、59.8 nm と 3.9 nm、20 wt% $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$  バイモダル触媒担体では、56.7 nm と 3.9 nm に、それぞれ二つのピークトップを有することが確認できた。59.8 nm と 56.7 nm の大細孔は、 $\text{SiO}_2(\text{Q-50})$  触媒担体の細孔径に由来し、3.9 nm の小細孔は、ケイ酸ジルコニアゾル粒子同士の凝集によって形成された細孔に由来する。なお、このバイモダル触媒担体の細孔構造に関しては、これまでに我々の研究で transmission electron microscopy (TEM)<sup>6)</sup> や field emission scanning electron microscope (FE-SEM)<sup>7)</sup> を用いて直接観察も行っている。ケイ酸ジルコニア担持量が増加すると、大細孔の細孔径は 59.8 nm から 56.7 nm に減少するものの、小細孔の細孔径は、ケイ酸ジルコニア担持量に関係なく 3.9 nm で変わらなかった。この大細孔サイズの減少は、ケイ酸ジルコニア担持量の増加により、大細孔の内壁により発達した小細孔が形成されたためと考えられる。このケイ酸ジルコニア担持前後の大細孔サイズの減少値から、小細孔の深さを見積もることができる。つまり、小細孔の深さ(nm)は、[ケイ酸ジルコニア担持前の大細孔のピークトップ細孔径(nm) - ケイ酸ジルコニア担持後の大細孔のピークトップ細孔径(nm)] / 2 で見積もることができる。

この計算式より小細孔の深さは、

10 wt% $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$  バイモダル触媒担体では、

$$[64.7 \text{ nm} - 59.8 \text{ nm}] / 2 = 2.5 \text{ nm}$$

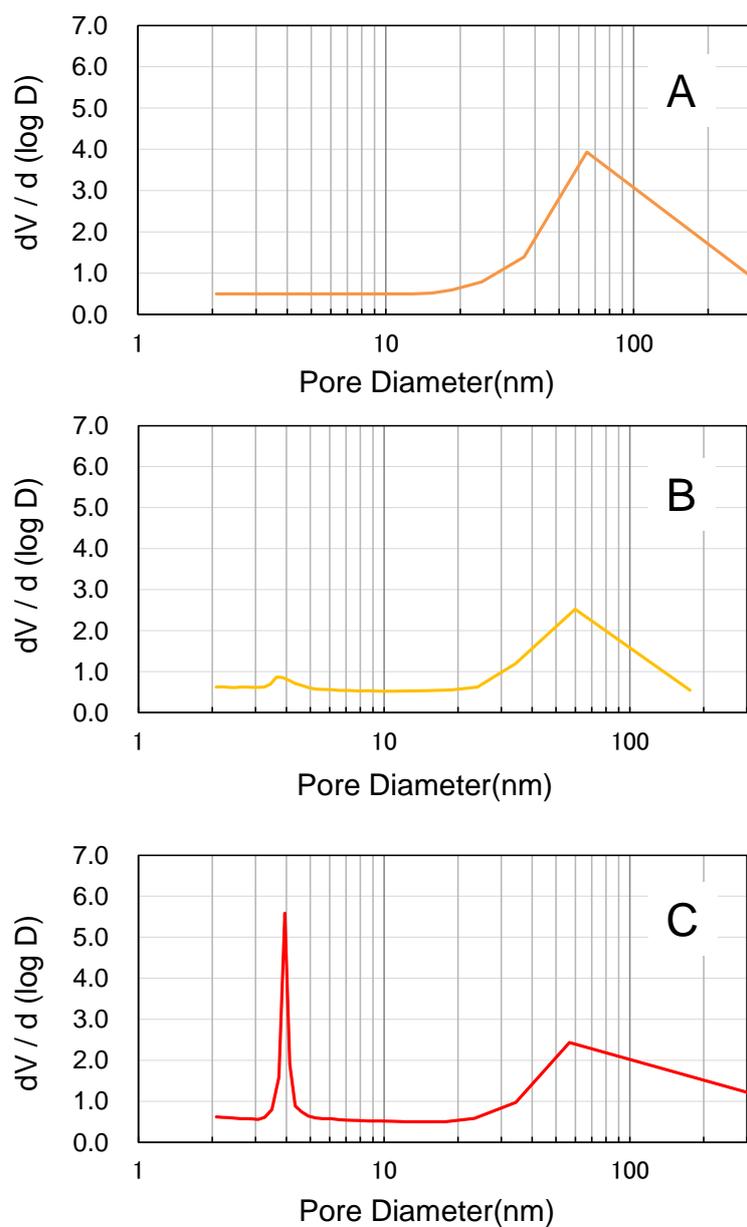
20 wt% $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$  バイモダル触媒担体では、

$$[64.7 \text{ nm} - 56.7 \text{ nm}] / 2 = 4.0 \text{ nm} \text{ と見積もられた。}$$

一方、ケイ酸ジルコニア担持量が増加しても小細孔の細孔径が変わらないのは、ケイ

酸ジルコニア粒子同士の自己組織化により、小細孔が形成されているため、用いるケイ酸ジルコニア粒子自身の物性で小細孔の細孔径が決まるためであると考えられる。

以上の結果より、ケイ酸ジルコニア担持量を変化させることで、小細孔の細孔径は変化しないものの、大細孔の細孔径及び小細孔の深さはコントロールできると分かった(Table 1)。



**Fig. 3. Pore size distributions of Q-50 and bimodal catalyst supports. (A)  $\text{SiO}_2$  (Q-50) . (B) 10 wt% $\text{ZrSiO}_4$ - $\text{SiO}_2$  bimodal catalyst support. (C) 20 wt% $\text{ZrSiO}_4$ - $\text{SiO}_2$  bimodal catalyst support.**

### 2.3.2. バイモダル触媒担体の表面積・細孔容積

Table 1 に  $\text{SiO}_2(\text{Q-50})$ 、10 wt% $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$ 、20 wt% $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$  バイモダル触媒担体の特性を示す。BET 表面積は、 $\text{SiO}_2(\text{Q-50})$  が  $112 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  に対し、10 wt% $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$  バイモダル触媒担体では、 $197 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、20 wt% $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$  バイモダル触媒担体では、 $321 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  と  $\text{ZrSiO}_4$  担持量の増加に伴い顕著に増加していることが確認できる。細孔容積は、 $\text{SiO}_2(\text{Q-50})$  が  $1.33 \text{ ml g}^{-1}$  に対し、いずれものバイモダル触媒担体でも、約  $0.8 \text{ ml g}^{-1}$  と 5 分の 3 程度に減少していた。これは  $\text{SiO}_2(\text{Q-50})$  細孔内にゾル粒子が設計通り確実に侵入したためであると考えられる。表面積の増加と細孔容積の低下は、大細孔内に小細孔が形成していることを確認する指標になるが、今回調製したバイモダル触媒担体は、いずれも表面積が増加し、細孔容積が減少していることから、大細孔内に小細孔が形成していることが分かった。またケイ酸ジルコニア担持量増加に伴い、表面積が大幅に増加することも分かった。発達した小細孔が形成したためであると考えられる。

**Table 1 Characteristics of  $\text{SiO}_2(\text{Q-50})$  and  $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$  bimodal catalyst supports**

| Support                               | ZrSiO <sub>4</sub> loading (wt.%) | BET surface area of support (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Pore diameter (nm) |            | small pore depth (nm) | Pore volume (ml g <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------------------|-----------------------------------|---|--------------------|------------|-----------------------|-----------------------------------|
|                                       |                                   |   | Large pore         | small pore |                       |                                   |
| $\text{SiO}_2(\text{Q-50})$           | 0                                 | 112   | 64.7               | -          | -                     | 1.33                              |
| $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$ bimodal | 10                                | 197   | 59.8               | 3.9        | 2.5                   | 0.84                              |
| $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$ bimodal | 20                                | 321   | 56.7               | 3.9        | 4.0                   | 0.82                              |

### 2.3.3. 小細孔構造の解析

ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモデル触媒担体の小細孔の構造について、粒子の凝集モデルを用いて解析を行った(Fig. 4)。一次粒子の凝集によって細孔が形成される場合、最密充填モデル A、単純立方格子モデル B、一次粒子 6 個でダイヤモンド格子を形成するモデル C が主に考えられる<sup>8)</sup>。一次粒子の粒子径を D、一次粒子の凝集によって形成される小細孔の細孔径を d とすると最密充填が  $d = 0.16D$ 、単純立方格子が  $d = 0.41D$ 、ダイヤモンド格子が  $d = D$  で表される。ここで、ケイ酸ジルコニアゾル粒子の一次粒径が 1.7 ~ 2.4 nm であることから、それぞれの凝集モデルで形成される細孔径は、最密充填が  $d = 0.26 \sim 0.38$  nm、単純立方格子  $d = 0.70 \sim 0.98$  nm、ダイヤモンド格子  $d = 1.7 \sim 2.4$  nm と見積もられる。実験から得られた細孔径が 3.3 ~ 5.0 nm であることから、これらモデルからの予測値とは大きく異なる結果となった。一方、一次粒子 12 個でダイヤモンド格子を形成するモデル D では  $d = 2.46D$  となり、形成される細孔径が  $d = 4.2 \sim 5.9$  nm と見積もられ、実験値に最も近い値を示した。ケイ酸ジルコニアゾル粒子によって形成される小細孔の構造は、一次粒子 12 個でダイヤモンド格子を形成するモデル D に近い可能性が示唆された。そこで、このモデルの妥当性を検討するため、発達した小細孔が形成している 20 wt% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモデル触媒担体について計算により表面積及び細孔容積の算出を行った。

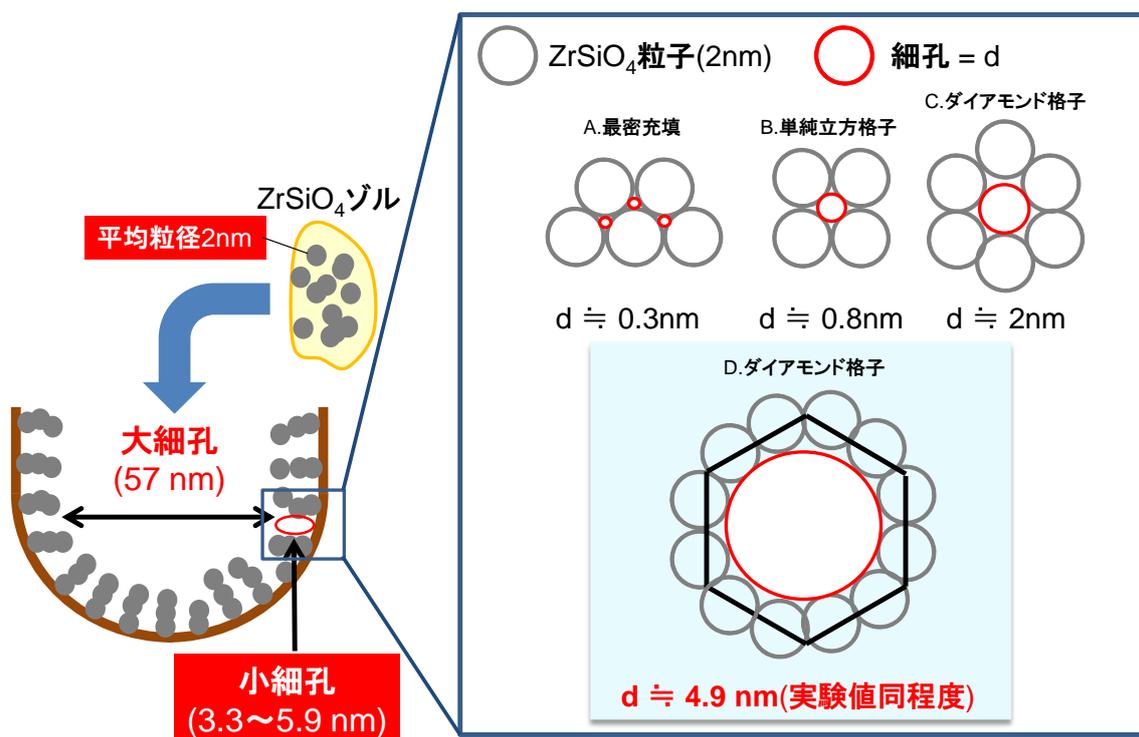


Fig. 4. Agglutination of zirconia nanoparticles

A. Closest Packing. B. Primitive Cubic Lattice. C. Diamond Lattice(6-member-ring). D. Diamond Lattice(12-member-ring).

#### 2.3.4. 表面積・細孔容積の算出

モデルとして、Fig.5 に示すように、粒子径 2 nm のケイ酸ジルコニア粒子 12 個で、ダイヤモンド格子を 1 つ形成していると仮定した。さらに、ダイヤモンド格子を、一辺が 4 nm の正六角形をモデルとして用いた。この正六角形が、全て Fig.5 に示すように敷き詰めたと仮定すると、ケイ酸ジルコニア粒子の割合は、(直径 2nm の円の面積×6) / 正六角形の面積×100 で表される。よってケイ酸ジルコニア粒子の割合は、 $(1 \text{ nm} \times 1 \text{ nm} \times 3.14 \times 6) / (4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm} \times 3 \times \sqrt{3} / 2) \times 100 = 45\%$ となる。

次に、XPS 測定により、20 wt%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒担体表面の化学組成について分析した。解析には Zr3d の結合エネルギー180eV~188eV と Si2p の結合エネルギー

ー100eV～106eV のピーク面積を用い、Zr と Si の相対面積比から触媒表面のケイ酸ジルコニアゾル粒子の割合の算出を行った。その結果、相対面積比から求めたシリカ粒子に対するケイ酸ジルコニア粒子の割合は 0.3 となり、ケイ酸ジルコニア粒子は SiO<sub>2</sub> 表面全体の 30%程度存在していることが分かった。以上から、XPS 測定から得られたケイ酸ジルコニア粒子の割合は、 $0.3 / 0.45 \approx 0.7$  となり、Fig. 5 のモデルから得られたケイ酸ジルコニア粒子の割合の 70%であることが分かった。そこで、およそ 70%が Fig. 5 のような状態で敷き詰められたと仮定して、表面積及び細孔容積の算出を行った。

まず、SiO<sub>2</sub>(Q-50) の表面積が縦 a m、横 b m の長方形に相当すると仮定し、縦、横それぞれに敷き詰めた場合の正六角形の個数を求めた。

$$\text{縦 } a \text{ m} / (8 \times 10^{-9} \text{ m} \times 0.75/\text{個})$$

$$\text{横 } b \text{ m} / (4\sqrt{3} \times 10^{-9} \text{ m}/\text{個})$$

ここで、BET により求めた 1 g の SiO<sub>2</sub>(Q-50) の表面積は、112 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> であるから、全ダイヤモンド格子の個数は、 $2.64 \times 10^{18}$  個 g<sup>-1</sup> となる。よって全てのケイ酸ジルコニア粒子を単位質量当たりの SiO<sub>2</sub>(Q-50) の 70%に敷き詰めたと仮定した場合のゾル粒子の数は、 $(2.64 \times 10^{18} \text{ g}^{-1}) \times 6 / (6.02 \times 10^{23}) \times 0.7 = 0.018 \text{ mmol g}^{-1}$  となる。

次に 20 wt%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒担体の小細孔の深さから、ケイ酸ジルコニアゾル粒子の数を求めた。実験より求めた 20 wt%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒担体の小細孔の深さが 4.0 nm であり、ケイ酸ジルコニア粒子の大きさが 2.0 nm であることから、敷き詰められたゾル粒子の数は、0.036 mmol g<sup>-1</sup> となる。

表面積は、ケイ酸ジルコニア粒子が球状で小細孔を形成していると仮定すると 20 wt%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒担体の表面積は、全ケイ酸ジルコニアゾル粒子の表面積と SiO<sub>2</sub>(Q-50)の表面積の和となる。

よってケイ酸ジルコニアゾル粒子の表面積は、

$$4 \times 3.14 \times (1 \times 10^{-9} \text{ m})^2 \times 0.036 \text{ mmol g}^{-1} \times 6.02 \times 10^{20} = 272 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

SiO<sub>2</sub>(Q-50)の表面積は、112 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>であるから、

20wt%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>バイモダル触媒担体の表面積は、

1.25 g (1 g SiO<sub>2</sub> + 0.25 g ZrSiO<sub>4</sub>)

1.0 g (0.8 g SiO<sub>2</sub> + 0.2 g ZrSiO<sub>4</sub>)

(112 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> + 272 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) / 1.25 = 307 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> となる。

細孔容積は、全ケイ酸ジルコニアゾルの体積が、 $0.167\pi D^3 \times$ 全ケイ酸ジルコニア粒子数だから、 $4.20 \times 10^{-21} \text{ ml} \times 0.036 \text{ mmol g}^{-1} \times 6.02 \times 10^{20} = 0.091 \text{ ml g}^{-1}$

よって細孔容積は、 $(1.33 \text{ ml g}^{-1} - 0.091 \text{ ml g}^{-1}) / 1.25 = 0.99 \text{ ml g}^{-1}$ となる。

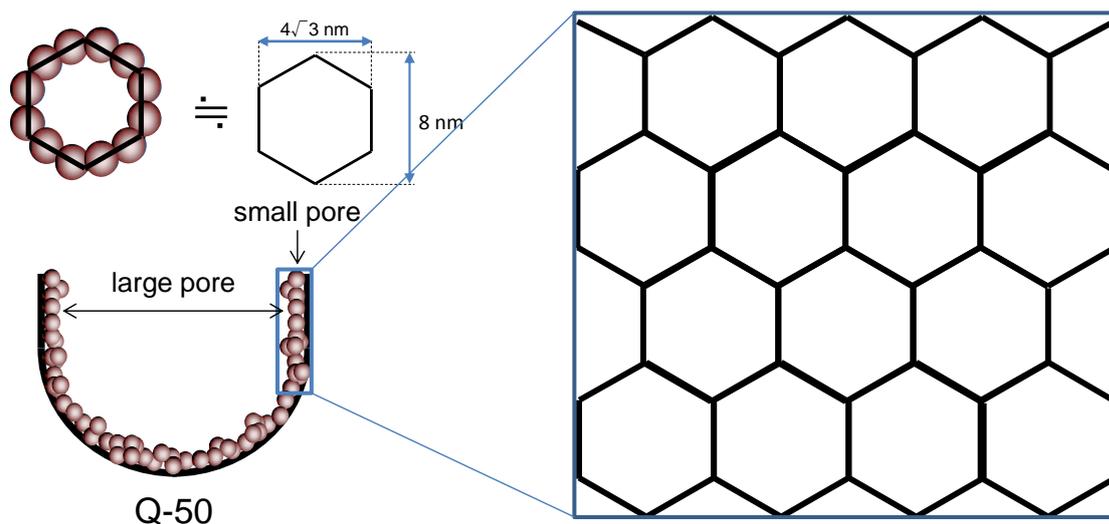


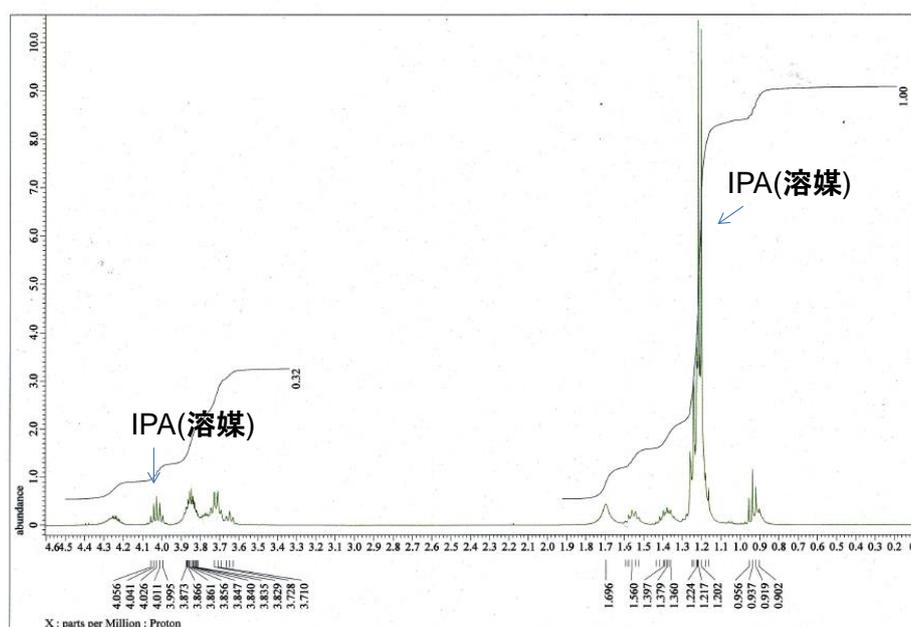
Fig. 5. Model of the large pores formed by agglutination of zirconia nanoparticles

**Table 2 Comparisons of calculated and experimental values of surface area and pore volume of 20 wt% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalyst support**

|                           | Surface area(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Pore volume (ml g <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------|---|-----------------------------------|
| <b>Experimental value</b> | <b>321</b>                                    | <b>0.82</b>                       |
| <b>Calculated value</b>   | <b>307</b>                                    | <b>0.99</b>                       |

Table 2 で 20 wt%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒担体の表面積及び細孔容積の実験値及び計算値の比較を行った。その結果、表面積及び細孔容積共に近い値を示し、モデルの妥当性を確認した。

なお、ZrSiO<sub>4</sub> ナノ粒子 12 個で細孔形成する原因に関しては、詳細は明らかになっていないが、Fig.6 の G401 の <sup>1</sup>H-NMR 測定結果から、溶媒である IPA 以外にも複数のピークがあることから、ナノ粒子が凝集する際に、<sup>1</sup>H-NMR でみられた有機物がナノ粒子 12 個で安定な構造をとるようなテンプレートとして寄与しているため、細孔を形成している可能性が考えられる。



**Fig. 6. NMR chart of Ceramic G401**

## 2.4. 結言

FT 反応において、既存触媒に比べて高い活性・選択性を有する Co / ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒の担体細孔構造、特に小細孔の細孔構造についてモデル解析を行った。

サンプルとして、10 wt%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> と 20 wt%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> のケイ酸ジルコニア担持量が異なる 2 つのバイモダル触媒担体を解析した。まず N<sub>2</sub> 吸着測定による細孔の解析から、ケイ酸ジルコニア担持量を 10 wt% から 20 wt% に増加させると、大細孔の細孔径が 59.8 nm から 56.7 nm とわずかに低下した。これは、ケイ酸ジルコニア担持量増加により、発達した小細孔が形成したためであると考えられる。一方、小細孔の細孔径はケイ酸ジルコニア担持量に関係なく 3.9 nm と変わらなかった。これは、ケイ酸ジルコニア粒子同士の自己組織化により、小細孔が形成されているため、用いるケイ酸ジルコニア粒子自身の物性で小細孔の細孔径が決まるためであると考えられる。

次に、ケイ酸ジルコニアゾル粒子の凝集モデルを用いた理論計算から、小細孔の構造についても解析を行なった。その結果、一次粒子 12 個でダイヤモンド格子を形成すると仮定したモデル系での細孔径と実験から得られた細孔径が最も近い値を示した。さらに、このモデル系から算出した表面積及び細孔容積も実験値と近い値を示し、形成される小細孔の構造は、一次粒子 12 個のダイヤモンド格子に近い構造であると推定した。

## 2.5. 文献:References

- 1) Tsubaki, N.; Zhang, Y.; Sun, S.; Mori, H.; Yoneyama, Y.; Li, X.; Fujimoto, K., *Catal. Commun.*, **2**, 311-315 (2001)
- 2) Inui, T.; Funabiki, M.; Suehiro, M.; Sezume, T., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **75**, 787-802 (1979)
- 3) Tsuru, T.; Shintani, H.; Yoshioka, T.; Asaeda, M., *Appl. Catal. A*, **302**, 78-85 (2006)
- 4) Zhang, Y.; Yoneyama, Y.; Tsubaki, N., *Chem. Commun.*, 1216-1217 (2002)
- 5) Zhang, Y.; Shinoda, M.; Tsubaki, N., *Catal. Today.*, 93-95, 55-63 (2004)
- 6) Zhang, Y.; Tsubaki, N.; Yang, R.; Matsuda, K.; Ikeno, S., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 3866–3871 (2009)
- 7) Zhang, Y.; Bao, J.; Nagamori, S.; Tsubaki, N., *Appl. Catal. A*, **352**, 277–281 (2009)
- 8) Jhonson, M.F.L.; Mooi, J., *J. Catal.* **10**, 342-354 (1968)

## 第3章

# バイモダル触媒の小細孔深さと FT性能に関する研究

### 3.1. 緒言

1章で述べたように、これまでに開発されたバイモダル触媒は、担持された活性金属の平均粒径が15~25 nmと小細孔の細孔径(4~10nm)よりも大きく、十分に高分散できていない<sup>1, 2)</sup>。これまで、バイモダル触媒での活性金属の高分散化に対し、ゾルの種類や活性金属種を変えた検討などが報告されているが<sup>2, 3)</sup>、単一細孔のものよりは高分散化できるものの、小細孔同等以下まで高分散化したバイモダル触媒の開発に成功した例は報告されていない。そこで本研究では、活性金属にCo、バイモダル触媒担体には最も発達した細孔が得られたZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>を用い、小細孔の深さ制御によるCoの高分散化検討及び、小細孔深さとFT性能との関係について検討した。

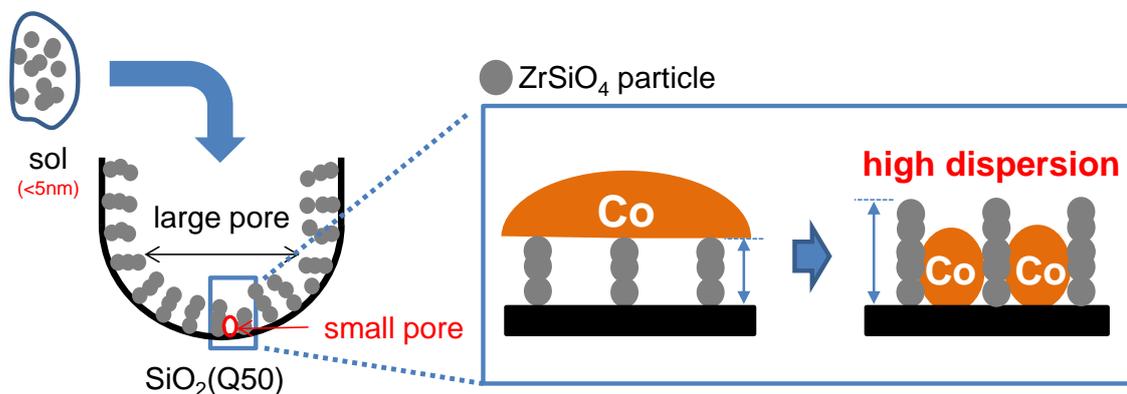


Fig. 1. Bimodal catalyst concept and purpose of study

## 3.2. 実験

これまで、Co / ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>バイモダル触媒の検討では、50 nm の細孔を有する SiO<sub>2</sub> に、20wt.%以下の ZrSiO<sub>4</sub> を担持したものを中心に検討してきた。本研究では、ZrSiO<sub>4</sub> 担持量が、これまでより多い 30wt. %、SiO<sub>2</sub> 細孔径が 30 nm、100 nm のものについても検討を行なった。

### 3.2.1. 原料

出発原料には、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O(関東化学社製)を用いた。担体には、SiO<sub>2</sub>(富士シリシア化学社製 CARiACT Q-3、Q-30、Q-50[数字は平均細孔径(nm)] : 70-500 μm、Q100[数字は平均細孔径(nm)] : 0.75-1.25 mm)を用いた。ZrSiO<sub>4</sub>ゾルは日板研究所社製 セラミカ G401 を用いた。

### 3.2.2. ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>バイモダル触媒担体の調製

シリカ担体(Q30、Q50、Q100)に、ZrSiO<sub>4</sub>ゾルを、IW 法により、超音波で振動させながら 1 時間かけて含浸した。この時、ZrSiO<sub>4</sub> 固形物の担持量が、それぞれ 10 wt%、20 wt%、30 wt.%になるように調製した。ゾル液量は、シリカ担体の細孔容積と同量になるように予め計算し、所定量になるように、ゾルをイソプロパノールで希釈または、N<sub>2</sub>バブリングにより濃縮した。含浸後、アスピレーターで減圧下、1 時間静置した。その後、120℃で一晩乾燥させた。乾燥後、マッフル炉にて、2℃ / min で、400℃まで昇温させ、2 時間保持し、焼成を行い、バイモダル触媒担体を調製した。なお、30wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)と 20wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q100)では、1 回で含浸するには、ゾルを濃縮する必要があるが、ゾルの粘度が高くなるためうまく細孔内に含浸できない。そこで、この二つに関しては、シリカ担体の細孔容積の 2 倍になるようにイソパロールで希

積し、含浸・乾燥を2回に分けて行った。

### 3.2.3. Co 担持触媒の調製

(担体 :  $\text{SiO}_2(\text{Q-3})$ 、 $\text{SiO}_2(\text{Q-50})$ 、 $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$  バイモダル)

各種担体に、硝酸コバルト水溶液を、IW 法により、超音波で振動させながら 1 時間かけて含浸した。この時、コバルトの担持量が 10 wt.% になるように調製した。硝酸コバルト水溶液は、 $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$  バイモダル担体の細孔容積と同量になるように予め計算し、所定量のイオン交換水に溶解したものをを用いた。含浸後、アスピレーターで減圧雰囲気下、1 時間静置した。その後、 $120^\circ\text{C}$  で一晩乾燥させた。乾燥後、マッフル炉にて、 $2^\circ\text{C}/\text{min}$  で、 $400^\circ\text{C}$  まで昇温させ、2 時間保持し、焼成を行った。焼成した触媒は、還元炉にて、100% 水素 (80 ml/min) を流し、 $400^\circ\text{C}$  まで 3 時間で昇温させ、 $400^\circ\text{C}$  で 10 時間還元を行った。還元終了後、窒素に切り替えて常温まで冷却した後、1% 酸素 in  $\text{N}_2$  (15 ml/min) で表面不動化処理を 4 時間施し、各 10 wt.% Co 担持バイモダル触媒を得た。

### 3.2.4. 触媒のキャラクタリゼーション

触媒細孔分布、表面積、細孔容積の算出には、マイナス  $197^\circ\text{C}$  で自動ガス吸着装置を用い、相対圧力  $P/P_0$  が 0~0.995 の範囲で 119 点の  $\text{N}_2$  吸着量測定法により得られた吸脱着等温線から算出した(装置 : AUTOSORB-1、前処理条件 :  $200^\circ\text{C}$  で 2 時間減圧乾燥)。

Co 結晶子径は、X-ray diffraction(XRD)測定により得られた  $2\theta = 45^\circ$  のピークについて Scherrer 式を用い、 $2\theta = 45^\circ$  のピークから算出した。(装置 Rigaku RINT2400、測定条件 : X 線源 Cu K $\alpha$ 1、管電流 20 mA、管電圧 40 kV、スキャンスピード  $2^\circ/\text{min}$ )。

触媒細孔構造、Co 粒径の観察には、透過型電子顕微鏡(TEM : TOPCON EM-002B、acc. Volt: 200 kV、富山大工学部松田研究室保有)を用いた。測定サンプルの調製は、観察サンプルをエタノール溶液に浸し、超音波で 30 分分散させ、懸濁液を採取し、TEM 測定

用支持膜(マイクログリッド NP-C15)の上で、室温で1日減圧乾燥したものをを用いた。

Co還元特性は、焼成後の各Co担持触媒に対して、Temperature programmed reduction with H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-TPR)測定により求めた(装置 BELCAT-B-TT)。測定条件は以下であった。: 触媒 30 mg を石英製マイクロリアクターに導入し、Ar 雰囲気下 150°Cで2時間前処理し、その後、還元ガスに5%水素 in Ar を用い、サンプル中を流通させながら、50°Cから5°C / min で800°Cまで昇温し Thermal conductivity detector (TCD)にて測定した。

### 3.2.5. 触媒活性評価試験

#### ●反応操作

リアクターはセミバッチ式オートクレーブを用いた。溶媒である n-ヘキサデカン 20 ml と、すり潰した触媒 1 g をリアクターに入れ、合成ガス (H<sub>2</sub>/CO = 2.0) を流速 40 ml/min で流し、常温から 240 °Cまで、1時間20分かけて昇温、240°Cで1時間触媒の還元を行った。このとき回転数を 1200 rpm でリアクター内を攪拌した。還元後、一旦温度を 200 °Cまで下げてから W/F = 10.0 g h mol<sup>-1</sup> となるように流速を調節した。1.0 MPa まで昇圧し、その後 240 °Cまで昇温した。240 °Cに達した時点を反応開始とした。反応条件を以下に示す。

#### ●反応条件

反応温度 240 °C、反応圧力 1.0 MPa、反応時間 6 h、合成ガス H<sub>2</sub>/CO = 2.0 (H<sub>2</sub> = 65.16%、CO = 31.8%、Ar = 3.04%)、W/F = 10 g h mol<sup>-1</sup>、還元用ガス H<sub>2</sub>/CO = 2、触媒 = 1 g 溶媒 : n-ヘキサデカン = 20 mL

#### ●反応中の気体成分の分析

反応中の気体成分はオンラインの Shimadzu GC-8A (Flame ionization detector (FID) Porapak Q カラム) Shimadzu GC-14B (TCD 活性炭カラム) にて、1時間ごとにサンプリングを行った。

●反終品の液体成分の分析

反応終了後、室温まで冷却した後、リアクター及びアイストラップを取り外した。アイストラップ内の生成物をリアクター内に加え、その中に内部標準物質としてデカヒドロナフタリン (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>) を加え、十分攪拌した後、テフロン製メンブランフィルターでろ過し、得られたろ液を、Shimadzu GC-14B( FID Silicone SE-30 カラム)にて分析した。

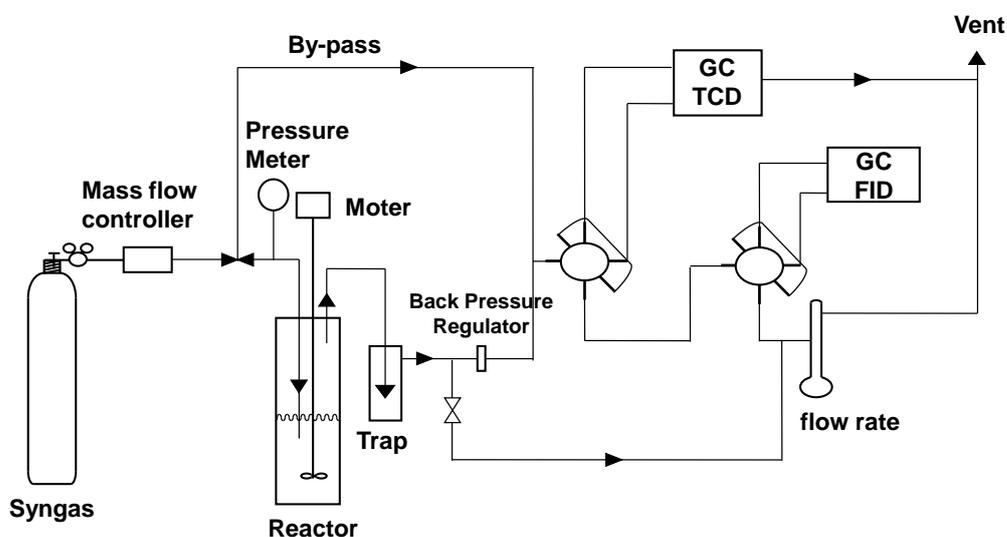


Fig. 2 The flow-type batch configuration for Fischer-Tropsch Synthesis

●計算式

$$CO\text{転化率}(\%) = \frac{\left(\frac{CO\text{のArea}}{Ar\text{のArea}}\right)_{\text{反応前}} - \left(\frac{CO\text{のArea}}{Ar\text{のArea}}\right)_{\text{反応後}}}{\left(\frac{CO\text{のArea}}{Ar\text{のArea}}\right)_{\text{反応前}}} \times 100$$

$$\text{入り口流量からの} CO_2 \text{ 選択率}(\%) = \frac{CO_2 \text{ 生成量}(TCD)}{\text{入り口ガスモル量} \times \text{合成ガスの} CO \text{ 組成} \times \text{転化率}}$$

$$\text{入り口流量からの} CH_4 \text{ 選択率}(\%) = \frac{CH_4 \text{ 生成量}(FID)}{(\text{入り口ガスモル量} \times \text{合成ガス中の} CO \text{ 組成} \times \text{転化率}) - CO_2 \text{ 生成量}(TCD)}$$

$$CH_4 \text{ 生成量(FID)}(cmol/h) = \frac{\text{出口ガスモル量} \times \text{標準ガス中の } CH_4 \text{ 組成} \times CH_4 \text{ のArea}}{\text{標準ガス中の } CH_4 \text{ のArea}}$$

$$CO_2 \text{ 生成量(TCD)}(cmol/h) = \frac{\text{出口ガスモル量} \times \text{標準ガス中の } CO_2 \text{ 組成} \times CO_2 \text{ のArea}}{\text{標準ガス中の } CO_2 \text{ のArea}}$$

$$\text{炭化水素選択率 (\%)} = \frac{\text{炭化水素量}}{\text{全炭化水素生成量}}$$

全炭化水素生成量 (cmol/h) = オンライン炭化水素生成量 + オフライン炭化水素生成量

$$\text{オンライン炭化水素生成量(FID)}(cmol/h) = \frac{\text{出口ガスモル量} \times \text{標準ガス中の } CH_4 \text{ 組成} \times \text{炭化水素のArea}}{\text{標準ガス中の } CH_4 \text{ のArea}}$$

$$\text{オフライン炭化水素生成量(FID)}(cmol/h) = \frac{\text{デカリン質量} \times \text{デカリンの炭素数 } 10 \times \text{炭化水素のArea}}{\text{デカリンのArea} \times \text{デカリンの分子量} \times \text{反応時間6h}}$$

1) 外部標準に標準ガス CO 使用

$$massbalance(1) = \frac{\text{出口ガスCO量1} + CO_2 \text{ 生成量} + \text{全炭化水素量}}{\text{入口ガスモル量} \times \text{未反応ガス中の CO 組成}}$$

2) 外部標準に未反応ガス CO 使用

$$massbalance(2) = \frac{\text{出口ガスCO量2} + CO_2 \text{ 生成量} + \text{全炭化水素量}}{\text{入口ガスモル量} \times \text{未反応ガス中の CO 組成}}$$

$$\text{出口COガス量} = \frac{\text{出口ガスモル量} \times \text{標準ガス中の CO 組成(未反応ガス中の CO 組成)} \times CO \text{ のArea}}{\text{標準ガスのArea(未反応ガスのArea)}}$$

### 3.3. 実験結果および考察

#### 3.3.1. バイモダル触媒担体の細孔分布・表面積・細孔容積

Fig. 3 に  $\text{ZrSiO}_4$  担持量が異なるバイモダル触媒担体の細孔分布を示す。この細孔分布から、 $\text{SiO}_2(\text{Q-50})$  触媒担体では、65 nm のみにピークを有するのに対し、10 wt% $\text{ZrSiO}_4$ - $\text{SiO}_2$  バイモダル触媒担体では、60 nm と 4 nm、20 wt% $\text{ZrSiO}_4$ - $\text{SiO}_2$  バイモダル触媒担体では、57 nm と 4 nm に、30 wt% $\text{ZrSiO}_4$ - $\text{SiO}_2$  バイモダル触媒担体では 55 nm と 4 nm にそれぞれ 2 つのピークを有することが確認できた。60、57、55 nm の大細孔は、 $\text{ZrSiO}_4$  担持前の  $\text{SiO}_2(\text{Q-50})$  触媒担体の細孔径に由来し、4 nm の小細孔は、 $\text{ZrSiO}_4$  ゴル粒子同士の凝集によって形成された細孔に由来すると考えられる。

大細孔の大きさは、 $\text{ZrSiO}_4$  担持量増加に伴い減少していた。これは、大細孔の内壁により発達した小細孔が形成されたためと考えられる。この  $\text{ZrSiO}_4$  担持前後の大細孔サイズの減少値から、小細孔の深さを見積もることができると考えられる<sup>4)</sup>。つまり、小細孔の深さ(nm)は、 $[\text{ZrSiO}_4 \text{ 担持前の大細孔のピークトップ細孔径(nm)} - \text{ZrSiO}_4 \text{ 担持後の大細孔のピークトップ細孔径(nm)}] / 2$  で見積もることができる(式 1)。この式 1 より求めた小細孔の深さは、

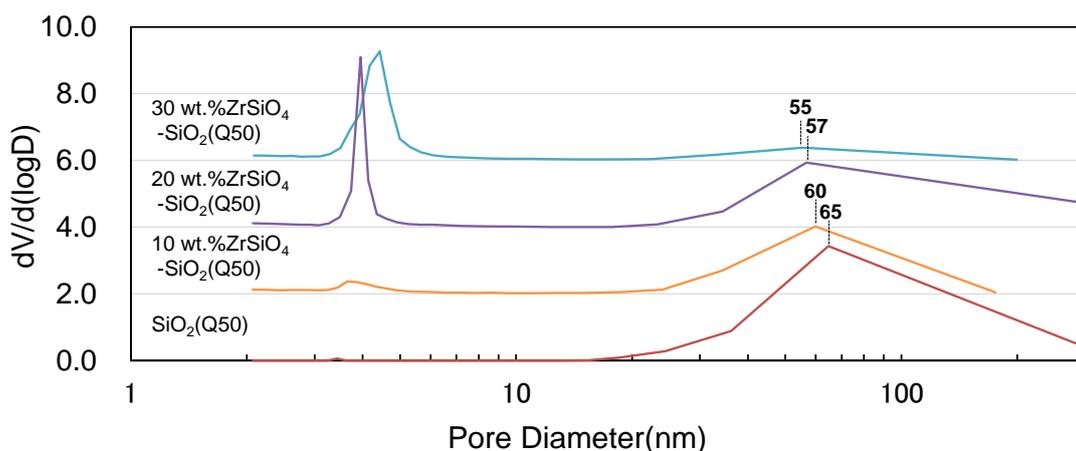
10 wt% $\text{ZrSiO}_4$ - $\text{SiO}_2$  バイモダル触媒担体では、 $[65 \text{ nm} - 60 \text{ nm}] / 2 = 2.5 \text{ nm}$

20 wt% $\text{ZrSiO}_4$ - $\text{SiO}_2$  バイモダル触媒担体では、 $[65 \text{ nm} - 57 \text{ nm}] / 2 = 4.0 \text{ nm}$

30 wt% $\text{ZrSiO}_4$ - $\text{SiO}_2$  バイモダル触媒担体では、 $[65 \text{ nm} - 55 \text{ nm}] / 2 = 5.0 \text{ nm}$

と見積もられた。

一方、小細孔の大きさは、 $\text{ZrSiO}_4$  担持量が増加しても変わらなかった。これは、 $\text{ZrSiO}_4$  粒子同士の自己組織化により、小細孔が形成されているため、用いる  $\text{ZrSiO}_4$  粒子自身の物性で小細孔の細孔径が決まるためであると考えられる。



**Fig. 3. Pore size distributions of Q-50 and ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalyst supports**

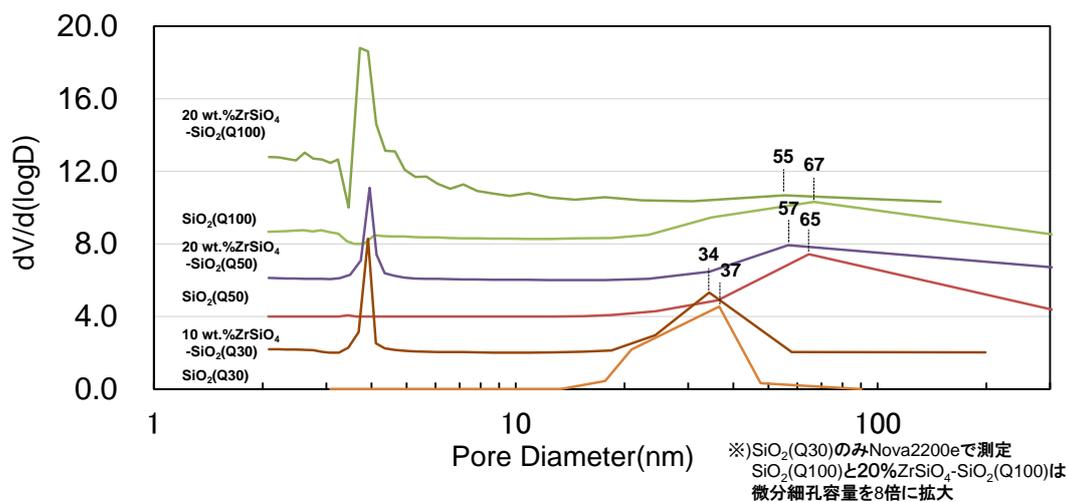
Table 1 に ZrSiO<sub>4</sub> 担持量が異なるバイモダル触媒担体の表面積・細孔容積を含めた特性を示す。BET 表面積は、SiO<sub>2</sub>(Q-50)が 112 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> に対し、10 wt%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒担体では、197 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>、20 wt%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒担体では、321 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>、30 wt%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒担体では、359 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> と ZrSiO<sub>4</sub> 担持量の増加に伴い増加した。細孔容積は、SiO<sub>2</sub> (Q-50) が 1.33 ml g<sup>-1</sup> に対し、約 0.84、0.82、0.53 ml g<sup>-1</sup> と担持量増加に伴い低下した。一方で、ZrSiO<sub>4</sub> 担持量を 20wt.%から 30wt.%に増加した場合、表面積の増加は少なく、大細孔の容量は顕著に低下していることから、大細孔の一部が細孔閉塞している可能性が考えられる。さらに、ZrSiO<sub>4</sub> 担持量を増加させ、深い小細孔を構築するためには、SiO<sub>2</sub> 担体細孔径が大きいものを選択することが好ましいと考えられる。

**Table 1 Characteristics of SiO<sub>2</sub>(Q50) and ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalyst supports**

| Support                                      | ZrSiO <sub>4</sub> loading (wt.%) | BET surface area of support (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Pore diameter (nm) |            | small pore depth (nm) | Pore volume (ml g <sup>-1</sup> ) |
|--|-----------------------------------|---|--------------------|------------|-----------------------|-----------------------------------|
|  |                                   |   | Large pore         | small pore |                       |                                   |
| ZrSiO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> bimodal | 30                                | 359   | 55                 | 4          | 5.0                   | 0.53                              |
| ZrSiO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> bimodal | 20                                | 321   | 57                 | 4          | 4.0                   | 0.82                              |
| ZrSiO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> bimodal | 10                                | 197   | 60                 | 4          | 2.5                   | 0.84                              |
| SiO <sub>2</sub> (Q50)                       | 0                                 | 112   | 65                 | -          | -                     | 1.33                              |

以上より、ZrSiO<sub>4</sub>担持量増加により、小細孔の深さを制御できることが分かった。さらに、これまでよりも ZrSiO<sub>4</sub>担持量が多い 30wt.% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal では、従来のバイモダルの小細孔深さが 4nm 以下に対し、5nm と従来よりも深いバイモダル触媒担体が調製できることが分かった。

同様に、Fig.4 に細孔径が異なる SiO<sub>2</sub> に ZrSiO<sub>4</sub> を 20 wt.%担持したバイモダル触媒の細孔分布を示す。この細孔分布から、小細孔径は、SiO<sub>2</sub>の細孔径が変わっても 4 nm と変わらなかった。先ほど同様 ZrSiO<sub>4</sub> 粒子同士の自己組織化により、小細孔が形成されているため、用いる ZrSiO<sub>4</sub> 粒子自身の物性で小細孔の細孔径が決まるためであると考えられる。一方、先ほどの式 1 から算出した小細孔の深さは、20 wt%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> (Q30) では 1.5 nm、20 wt%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> (Q50) では 4.0 nm 20 wt%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> (Q100) では、6 nm と SiO<sub>2</sub> 細孔径が大きいほど深いものが生成していた。これは、SiO<sub>2</sub> 細孔径が大きい方が表面積に対する ZrSiO<sub>4</sub> の割合が相対的に増加するためと考えられる。



**Fig. 4. Pore size distributions of ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalyst supports**

Table 2 に細孔径が異なる SiO<sub>2</sub> に担持したバイモダル触媒担体の表面積・細孔容積を含めた特性を示す。その結果、SiO<sub>2</sub> 細孔径に関係なく、いずれのものでも ZrSiO<sub>4</sub> 担持後に表面積が増加し、細孔容積が低下していた。SiO<sub>2</sub> (Q100) では、BET 表面積は 38 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> に対し、20 wt%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> (Q100) では、334 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>、と ZrSiO<sub>4</sub> 担持後に 8 倍程度表面積が増加していた。SiO<sub>2</sub> 細孔径が大きいため、SiO<sub>2</sub> 細孔内部までゾルを含浸することができ発達したポアが形成したと考えられる。

**Table 2 Characteristics of ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalyst supports**

| Support                                     | ZrSiO <sub>4</sub> loading (wt.%) | BET surface area of support (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Pore diameter (nm) |            | small pore depth (nm) | Pore volume (ml g <sup>-1</sup> ) |
|---|-----------------------------------|---|--------------------|------------|-----------------------|-----------------------------------|
|   |                                   |   | Large pore         | small pore |                       |                                   |
| ZrSiO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> (Q100) | 20                                | 334   | 55                 | 4          | 6.0                   | 0.34                              |
| SiO <sub>2</sub> (Q100)                     | 0                                 | 38  | 67                 | -          | -                     | 1.16                              |
| ZrSiO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> (Q50)  | 20                                | 321   | 57                 | 4          | 4.0                   | 0.82                              |
| SiO <sub>2</sub> (Q50)                      | 0                                 | 112   | 65                 | -          | -                     | 1.33                              |
| ZrSiO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> (Q30)  | 20                                | 356   | 34                 | 4          | 1.5                   | 0.94                              |
| SiO <sub>2</sub> (Q30)                      | 0                                 | 106   | 37                 | -          | -                     | 1.17                              |

以上の結果より、 $\text{SiO}_2$  細孔径が異なると  $\text{ZrSiO}_4$  担持量が同程度でも、小細孔径は変わらず深さを制御できることが分かった。さらにこれまでよりも  $\text{SiO}_2$  担体の細孔径及び表面積が小さい  $\text{SiO}_2$  (Q100) に  $\text{ZrSiO}_4$  を担持させると、小細孔深さが 6nm と従来開発されてきたバイモダル触媒担体より深い小細孔を形成できることが分かった。

### 3.3.2. バイモダル触媒の細孔構造(TEM 像)

次に、バイモダル触媒の細孔構造について、TEM 観察を行った(Fig.5、倍率 390 k)。その結果、Co/SiO<sub>2</sub> では、大細孔のみであったが、いずれのバイモダル触媒でも、大細孔内壁に、3~4 nm の小細孔が存在することを確認できた。さらに、ZrSiO<sub>4</sub> 担持量増加や細孔径が大きい SiO<sub>2</sub> 担体により、大細孔内壁に凹凸がはっきりと確認でき、TEM 像からも発達した小細孔が形成されることを確認できた。さらにこの小細孔は詳細に観察すると、2nm 程度の粒子が SiO<sub>2</sub> 担体表面に付着して形成している様子が見られた。この2nm程度の粒子は、ゾル中のZrSiO<sub>4</sub>の粒子サイズとおおよそ一致していることから、SiO<sub>2</sub>担体表面に付着したZrSiO<sub>4</sub>粒子によって小細孔が形成していることがTEMからも確認できた。なお、このバイモダル構造に関しては、以前の研究で、CuOをバイモダル細孔内部に全て満たしCuOの鑄型構造を観察することで、さらにはっきりと大細孔内壁に小細孔が存在するバイモダル触媒細孔構造を確認している<sup>7)</sup>。

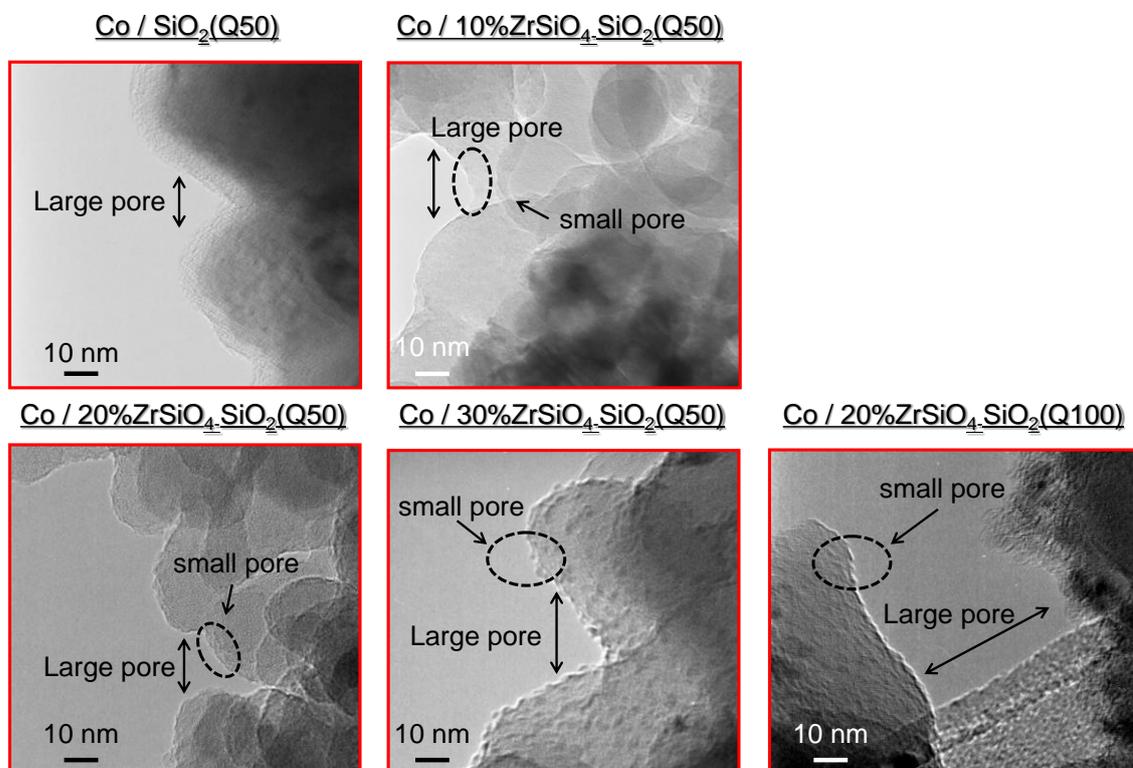


Fig. 5. TEM images of SiO<sub>2</sub>(Q50) and ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalysts

以上の結果より、 $ZrSiO_4$ 担持量の増加や $SiO_2$ 細孔径を大きくすることで大細孔内壁により深い小細孔を形成できることが分かった。

### 3.3.3. Co 担持バイモダル触媒の粒径(XRD、TEM)

Fig. 6 に、 $ZrSiO_4$ 担持量が異なるバイモダル触媒担体及び $SiO_2(Q50)$ に担持したCo(還元・不働化処理後)のXRDスペクトルを示す。その結果、Co結晶子径は、 $SiO_2(Q50)$ 、10 wt.%  $ZrSiO_4-SiO_2(Q50)$ では16 nm、20 wt.%  $ZrSiO_4-SiO_2(Q50)$ では14 nmであったのに対し、30 wt.% $ZrSiO_4-SiO_2(Q50)$ では、 $2\theta$ が $44^\circ$ 付近のCoメタル由来ピークが非常にブロードとなり、はっきりとピークを確認することができなかった。Coが非常に高分散しているためと考えられる。

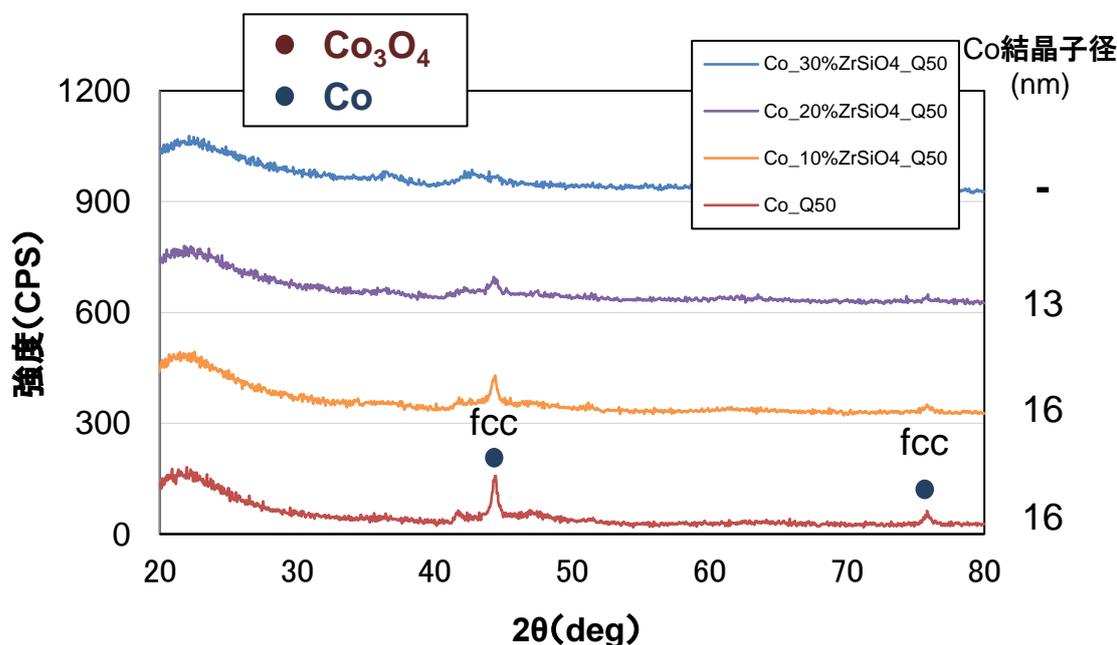


Fig. 6. The XRD patterns of  $ZrSiO_4-SiO_2$  bimodal catalysts

同様に、Fig. 7に SiO<sub>2</sub> 細孔径が異なるバイモダル触媒担体に担持した Co(還元・不動態処理後)の XRD スペクトルを示す。その結果、20 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)では、14 nm、20 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q30)では、13 nmであったのに対し、20 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q100)では、2θ が 44° 付近の Co メタル由来ピークが非常にブロードとなり、はっきりとピークを確認することができなかった。Co が非常に高分散しているためと考えられる。

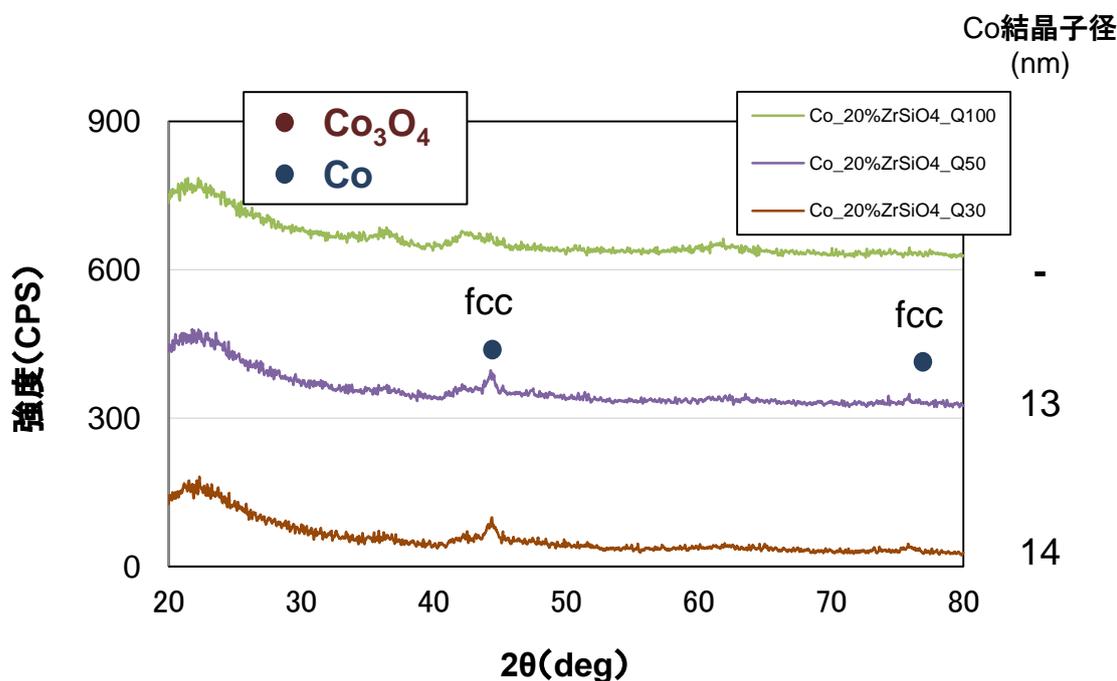


Fig. 7. The XRD patterns of ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalysts

次に、各触媒の Co 粒子の分散状態及び粒子径について、TEM で観察した結果を示す (Fig.8、倍率 200k 倍)。その結果、Co 粒子サイズは、XRD 同様に TEM 観察においても 10%Co/10 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)、10%Co/ 20 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)が 10~15 nm に対し、10%Co / 30 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)では 4 nm、10%Co / 20 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q100)では 3 nm 程度と大幅に Co が高分散されていることが確認できた。

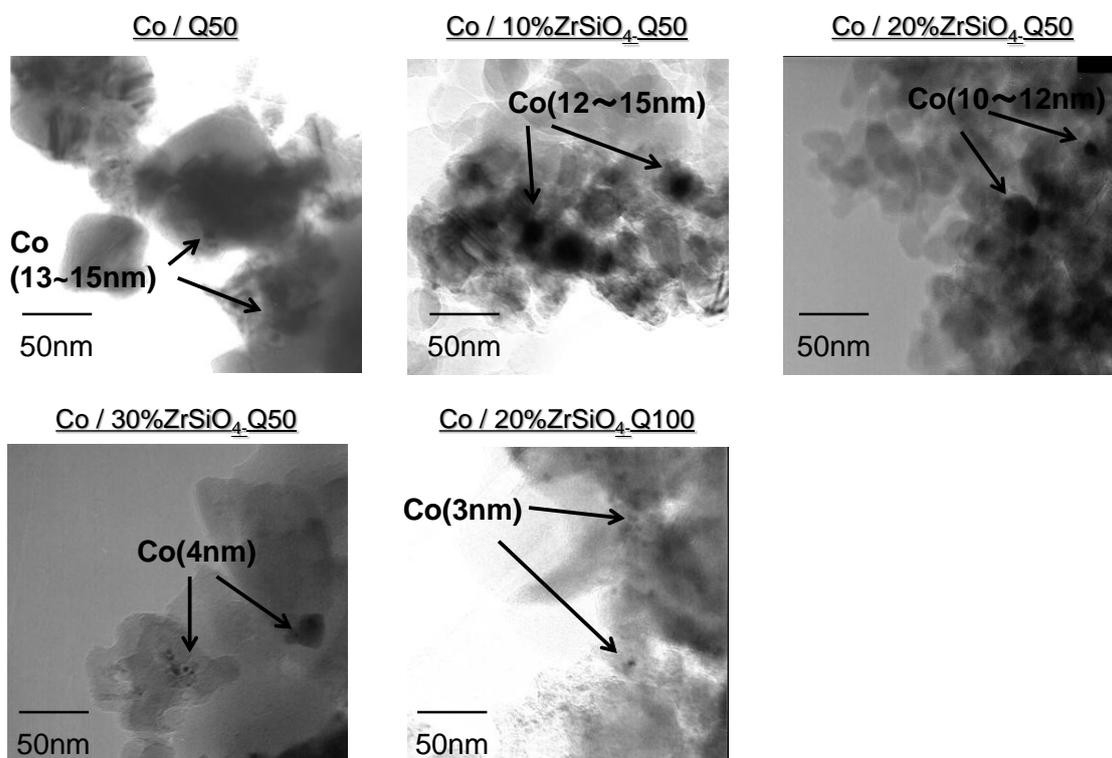
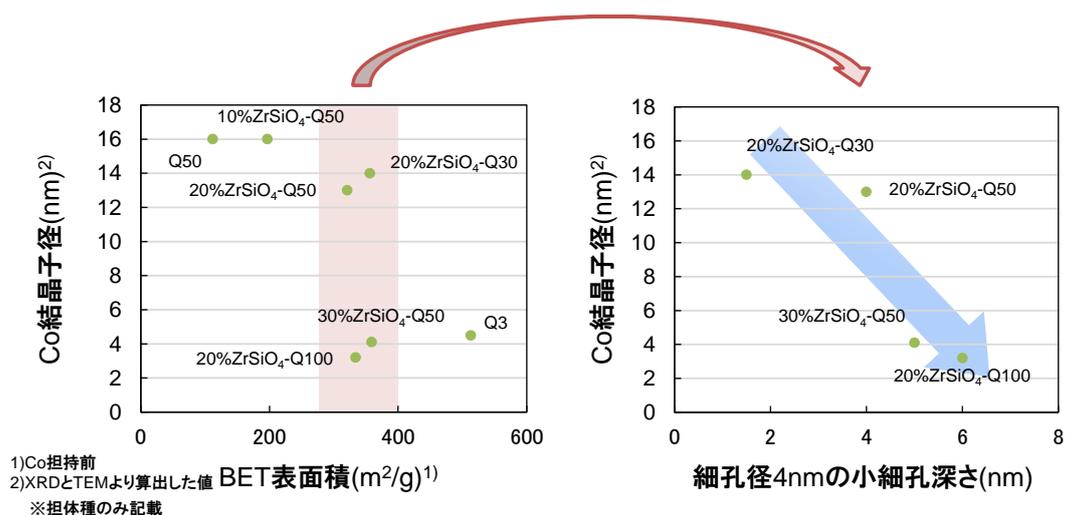


Fig. 8. TEM images : Co/SiO<sub>2</sub> and Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalysts

以上、XRD、TEM の結果から、ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒担体の ZrSiO<sub>4</sub> 担持量や SiO<sub>2</sub> 細孔径を変えると、担持した Co 粒径を制御でき、30 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)、20 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q100)に Co を担持させると大幅に高分散できることが分かった。そこで、これら触媒担体で Co 高分散化の理由について考察を行った。

一般的に含浸法で調製した Co 触媒の粒径は、担体表面積が大きいほど小さい傾向がある<sup>5)</sup>。そこでまず、バイモダル触媒担体の表面積と粒径の関係について調査した(Fig.9 左)。その結果、30 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)、20 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q100)以外は、表面積が大きいほど Co 粒径が小さくなる傾向を示したが、30 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)、20 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q100)では、表面積が同程度のバイモダル触媒と比較しても、Co 結晶子径が大幅に低下しており、表面積と Co 粒径に相関が見られなかった。

そこで表面積が同程度で Co 粒径が大きく異なる表面積が  $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  前後のバイモダル触媒について、小細孔の深さと Co 粒径の関係について調査した。その結果、小細孔が深いほど、Co が高分散化しており、Co 粒径と小細孔の深さに相関が見られた(Fig.9、右)。



**Fig. 9. The relationship between Co particle size and BET surface area or pore depth**

次に、TEM 観察により、小細孔内での Co の分散状態についてさらに詳細に観察した (Fig.10、倍率 390 k)。その結果、小細孔が深い 10%Co / 30 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)バイモダル触媒では、4 nm 程度の小細孔内壁に 2~4 nm の Co が存在しているのが確認された。XRD から算出した Co 粒径と N<sub>2</sub> 吸着法より算出した小細孔径が 4 nm 程度と同程度であることから小細孔が深いバイモダル触媒では Co が小細孔内壁に存在していると考えられる。

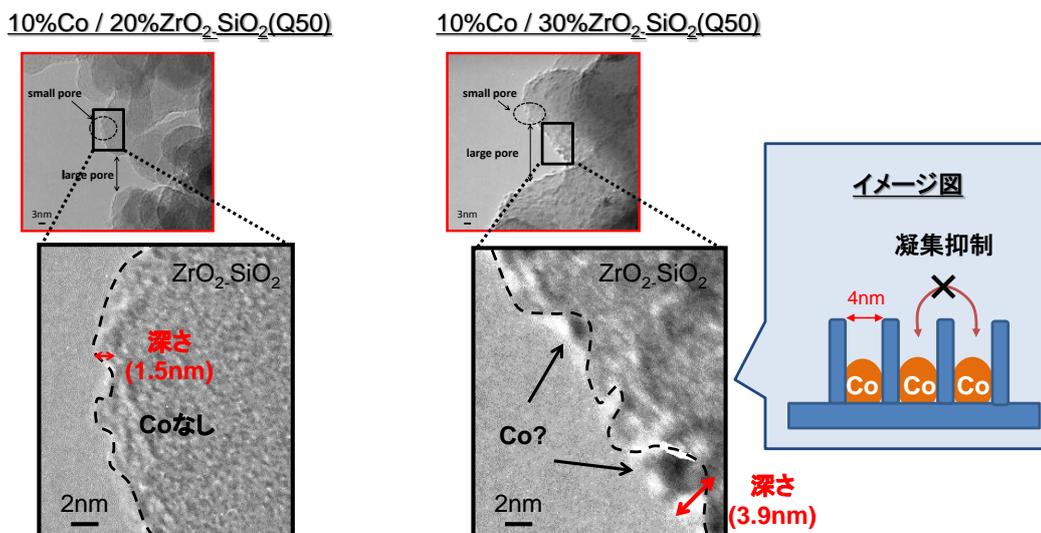


Fig. 10. TEM images of Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalysts

以上の結果より、バイモダル触媒の小細孔が深いバイモダル触媒担体を用いると一般的な含浸法で Co を高分散化できることが分かった。これは、細孔壁面と Co の相互作用等で、Co 担持後の乾燥・焼成工程での小細孔間の Co 凝集を抑制できたためであると考えられる<sup>6)</sup>。

### 3.3.4. Co 担持バイモダル触媒の TPR

ZrSiO<sub>4</sub> 担持量が異なるバイモダル触媒及び、Co/SiO<sub>2</sub> (Q50) について、Co 還元特性を調べた(Fig.11)。その結果、いずれの触媒でも、大きく二つのピークが確認できた。低温側でのピークは、Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>への還元由来で、高温側でのピークは Co<sup>2+</sup>→Co<sup>0</sup>への還元由来ピークであると考えられる。ピークトップの温度についてみると、Co 粒径が同程度の Co/SiO<sub>2</sub>(Q50)と Co/10 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)では、Co / 10 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)の方が Co/SiO<sub>2</sub>(Q50)より、ピークトップ温度が低かった。バイモダル触媒の方が還元されやすいと考えられる。これは、ZrSiO<sub>4</sub>が難還元性の CoSiO<sub>x</sub>などの生成を抑制できたためと考えられる<sup>8)</sup>。バイモダル同士を比較すると、

Co/10%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)、Co/20%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)、Co/30%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)の順にピーク面積が小さくなり、Co 結晶子径が小さいほど還元されにくい傾向を示した。

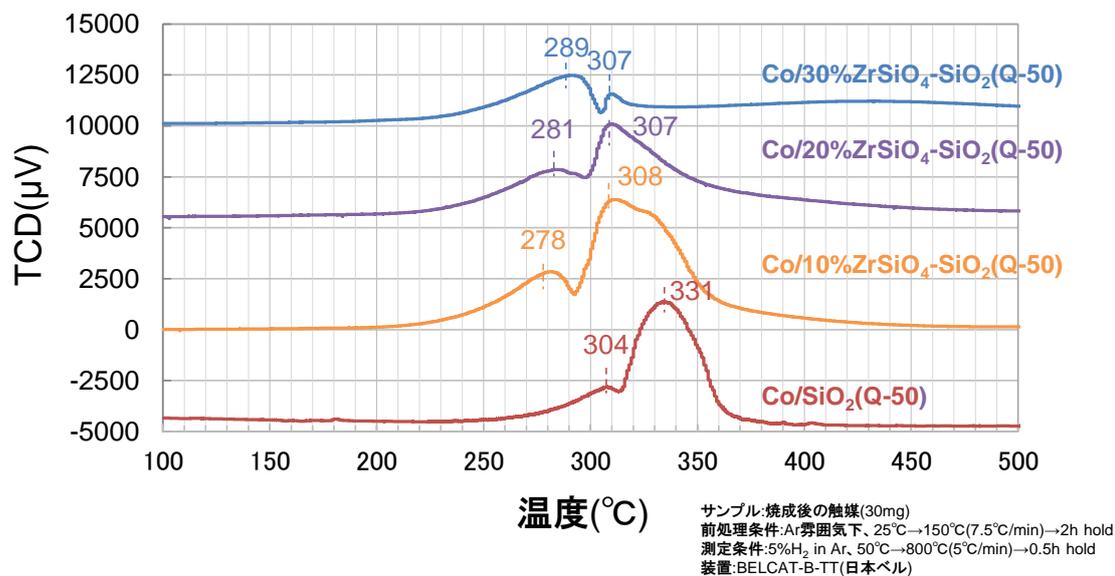


Fig. 11. TPR patterns of Co/SiO<sub>2</sub> and Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalysts

同様に、SiO<sub>2</sub>細孔径が異なるバイモダル触媒についてもCo還元特性を調べた(Fig.12)。その結果、Co/20%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q30)、Co/20%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)では、それぞれ288°Cと312°C、285°Cと310°Cに2つのピークが確認できたが、Co/20%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q100)では、287°Cに1つのピークしか確認できなかった。Co結晶子径が3nmと他に比べて4分の1程度と非常に小さいため、Co-SiO<sub>2</sub>相互作用が増加し、この条件では、Co<sup>0</sup>まで還元されなかったと考えられる。

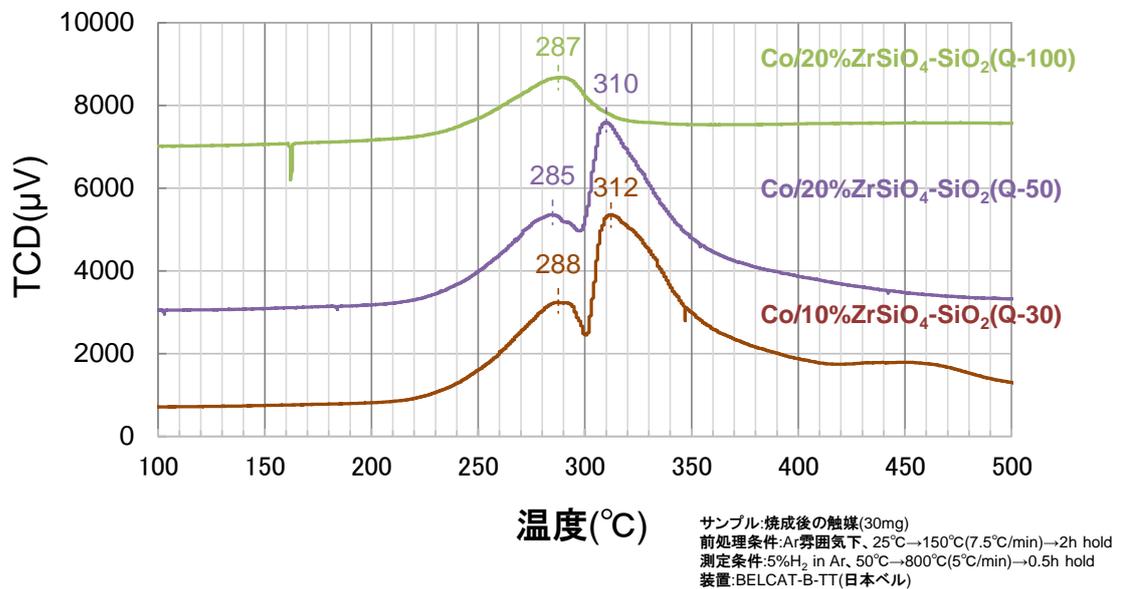


Fig. 12. TPR patterns of Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalysts

### 3.3.5. FT 合成反応評価結果

Fig.13 に、ZrSiO<sub>4</sub> 担持量が異なるバイモダル触媒の性能評価結果を示す。その結果、Co / 10 wt.% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q-50)、Co / 20 wt.% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q-50)では、CO 転化率は 70%、75%に対し、Co / 30 wt.% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q-50)では 85%と高い値を示した。これは、Co / 30 wt.% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q-50)では、Co 粒子径が 4 nm と他に比べて 3 倍以上小さく、Co 表面積が大きいためと考えられる。さらに、Co / 30 wt.% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q-50)は、メタン及び、C2-C4 短鎖炭化水素の生成が低く、C5 以上の長鎖炭化水素の選択性の向上がみられ、連鎖成長確率  $\alpha$  も 0.83 と他と比べ、高い値となった。

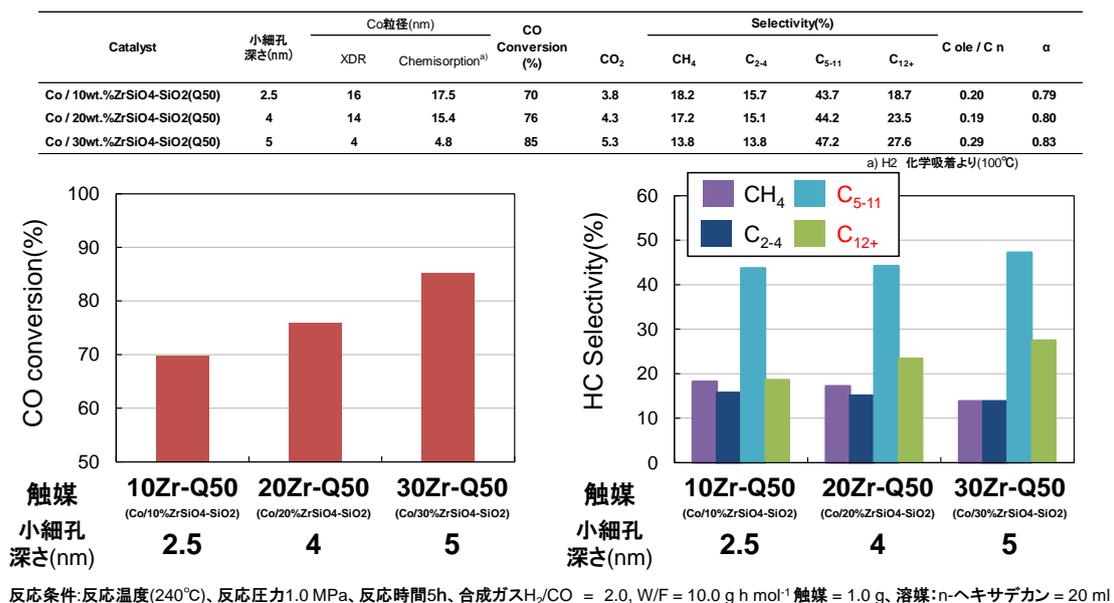


Fig.13. FTS catalytic performance of Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalysts

通常カルベンの成長は、Co 平面で進むため、Co 粒径が大きいほど、長鎖選択性が向上することが知られている<sup>9)</sup>。本検討では、Co 結晶子径が 14nm、16nm である Co / 10 wt.% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q-50)、Co / 20 wt.% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q-50)では、C<sub>5+</sub>選択性が 62~68%に対し、Co 結晶子径が 4nm である Co / 30 wt.% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q-50)では、C<sub>5+</sub>選択性が 75%と Co 結晶子径が 1/3 程度にも関わらず、高い長鎖 Hydrocarbon (HC)選択性を示し、従来の理論とは異なる挙動を示した。これは、小細孔が深いため、細孔内での生成物の拡散が遅くなり、Co 表面へ生成オレフィンの再吸着が起こり、増炭反応が進行したためと考えられる(Fig.14)。

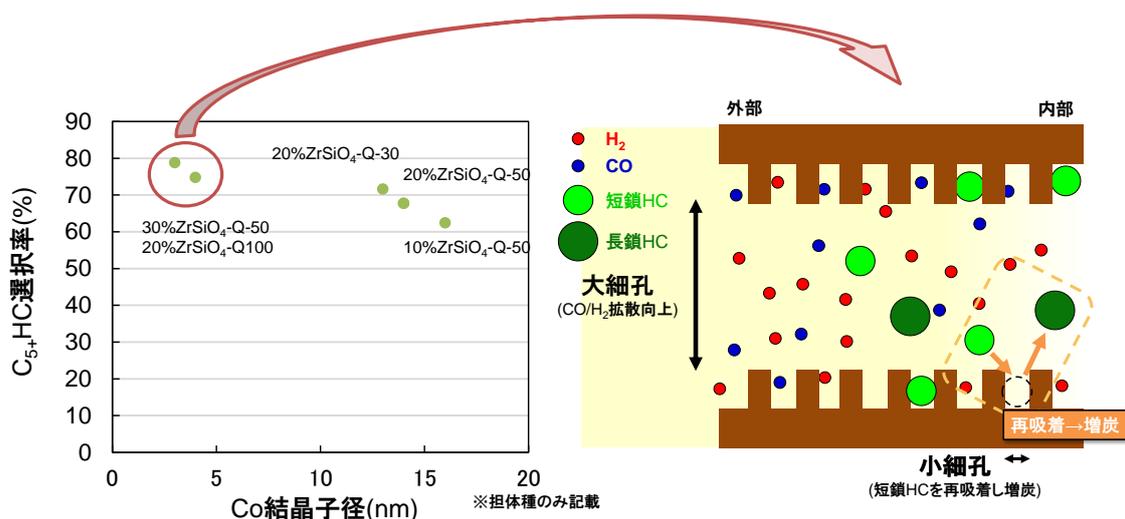


Fig. 14. Generation mechanism of long-chain hydrocarbon

Fig.15 に、SiO<sub>2</sub> 細孔径が異なるバイモダル触媒の性能評価結果を示す。その結果、Co / 20 wt.% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q-30)、Co / 20 wt.% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q-50)では、CO 転化率が 73%、76% に対し、Co / 20 wt.% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q-100)触媒では、83%と高い値を示した。Co 粒子径が 3nm と他よりも 3 倍以上小さく、Co 表面積が大きいと考えられる。さらに、Co/20 wt.% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q-100)では、メタン及び、C2-C4 短鎖炭化水素の生成が低く、C5 以上の長鎖炭化水素の選択性の向上がみられ、連鎖成長確率  $\alpha$  も 0.86 と他と比べ、高い値

となった。先ほどの検討同様、小細孔が深いため、細孔内での生成物の拡散が遅くなり、Co 表面へ再吸着が起こり、増炭反応が進行したことに加え大細孔由来の細孔径が他より大きいので、細孔内での  $H_2/CO$  比の低下を抑制したことなどが起因して Co 粒径が小さいにも関わらず、長鎖炭化水素選択性が向上したと考えられる。

| Catalyst   | 小細孔<br>深さ<br>(nm) | Co粒径(nm) |                             | CO<br>Conversion<br>(%) | CO <sub>2</sub> | Selectivity(%)  |                  |                   |                  | C ole / C n | α    |
|--|-------------------|----------|-----------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|------------------|-------------------|------------------|-------------|------|
|  |                   | XDR      | Chemisorption <sup>a)</sup> |                         |                 | CH <sub>4</sub> | C <sub>2-4</sub> | C <sub>5-11</sub> | C <sub>12+</sub> |             |      |
| Co / 20wt.%ZrSiO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> (Q30)  | 1.5               | 13       | 15                          | 73                      | 3.5             | 13.4            | 11.4             | 45.6              | 26.0             | 0.20        | 0.82 |
| Co / 20wt.%ZrSiO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> (Q50)  | 4                 | 14       | 15.4                        | 76                      | 4.3             | 17.2            | 15.1             | 44.2              | 23.5             | 0.19        | 0.80 |
| Co / 20wt.%ZrSiO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> (Q100) | 6                 | 3        | 3.7                         | 83                      | 3.6             | 9.8             | 7.3              | 49.5              | 29.3             | 0.23        | 0.86 |

a) H<sub>2</sub> 化学吸着より(100°C)

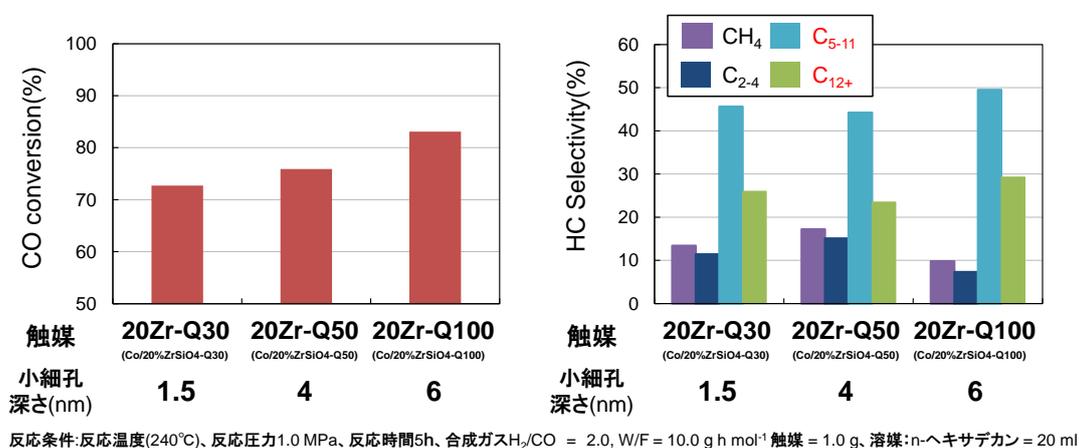


Fig. 15. FTS catalytic performance of Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalysts

### 3.4. 結言

本研究では、活性金属にCo、バイモダル触媒担体には最も発達したバイモダルが得られたZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>を用い、小細孔の深さ制御によるCoの高分散化検討及び、小細孔深さとFT性能との関係について検討した。その結果、ZrSiO<sub>4</sub>担持量の増加やSiO<sub>2</sub>細孔径を大きくすることで、これまでの研究で開発されてきたZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>バイモダル触媒よりも、大細孔内壁により深い小細孔を形成できることが分かった。さらに今回開発した深い小細孔を有するバイモダル触媒担体にIW法でCoを担持させると、従来より大幅にCoを高分散できることが分かった(従来 vs 今回開発 = 小細孔深さ1~4 nm vs 5~6 nm、Co粒径 13~16 nm vs 3~4 nm)。これは、触媒調製時の乾燥・焼成工程において、小細孔中に取り込まれたCoのシンタリング及び凝集を抑制できたためであると考えられる。

次にこれらバイモダル触媒について、セミバッチ式液相系でFT反応を行った。その結果、今回開発した小細孔が深いバイモダル触媒では、従来の浅い小細孔を有するバイモダル触媒に比べ、さらに高活性かつ高選択的にC<sub>5</sub>以上の長鎖炭化水素が得られ、高い触媒性能を示した(従来 vs 今回開発 = CO転化率: 70~76% vs 83~85%、C<sub>5+</sub>選択性: 60~70% vs 75~80%)。これは、小細孔が深いことにより、小細孔中にCoが取り込まれ、高分散化により高活性化したことと、小細孔細孔内での生成物の拡散が遅くなり、Co表面での生成物の再吸着、増炭が起り、長鎖選択性が向上したためと考えられる。

以上より、バイモダル触媒の小細孔深さは、ZrSiO<sub>4</sub>粒子担持量で制御でき、小細孔が深いバイモダル触媒により、Coを高分散化でき、細孔構造との相乗効果で、高活性・高C<sub>5+</sub>選択性を示すことが分かった。

### 3.5. 文献:References

- 1) Tsubaki, N.; Zhang, Y.; Sun, S.; Mori, H.; Yoneyama, Y.; Li, X.; Fujimoto, K., *Catal. Commun.*, **2**, 311-315 (2001)
- 2) Zhang, Y.; Shinoda, M.; Tsubaki, N., *Catal. Today.*, 93-95, 55-63 (2004)
- 3) Tao, K.; Zhang, Y.; Terao, S.; Yoneyama, Y.; Kawabata, T.; Matsuda, K.; Ikeno, S.; Tsubaki, N., *Engineering Journal.*, **170**, 258–263(2011)
- 4) Ishihara, D.; Sun, J.; Jin, Y.; Tsubaki, N.; *Journal of Japan Petroleum Institute*, **57**, 230-234, (2014)
- 5) Levenspiel (Ed.), *Chemical Reaction Engineering, 2nd ed.*, Wiley, New York, 496–497 (1972)
- 6) *Sintering and Catalysis*, Plenum Press, 83(1975)
- 7) Zhang, Y.; Tsubaki, N.; Yang, R.; Matsuda, K.; Ikeno, S., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 3866–3871 (2009)
- 8) Feller, A.; Claeys, M.; Steen, E., *Journal of Catalysis.*, **185**, 120–130 (1999)
- 9) Wang, Z. J.; Yan, Z.; Liu, C J.; Goodman, D. W., *ChemCatChem.*, **3**, 551-559 (2011)

## 第4章

### バイモダル触媒の小細孔

### 細孔径と FT 性能に関する研究

#### 4.1. 緒言

前章までの検討から、金属酸化物ゾルを用いたゾル含浸法<sup>1,2)</sup>において、 $\text{ZrSiO}_4$ 担持量の増加や $\text{SiO}_2$ 細孔径を大きくすることで、大細孔内壁により深い小細孔を形成できることを見出した。さらにこれらバイモダル触媒担体にIW法でCoを担持させると、従来のバイモダル触媒より大幅にCoを高分散でき、高い活性と高い $\text{C}_{5+}$ 選択性を示すことも見出した。しかし、その一方で、 $\text{ZrSiO}_4$ 担持量や $\text{SiO}_2$ 細孔径の変更で小細孔の深さは制御できるものの<sup>3)</sup>、細孔径は4nmとほとんど変化せず、精密に制御することは困難であった。これは小細孔がナノ粒子の自己組織化によって形成されるため、用いるナノ粒子径に小細孔径が大きく依存しているためである。4nm程度の小細孔径では、原料拡散等に影響し、 $\text{CO}/\text{H}_2$ 比の低下等により、触媒性能を最大限引き出せていない可能性が考えられる。そのため、ゾル中のナノ粒子サイズに依らず、ターゲット分子サイズに合わせて、精密に小細孔径を制御する調製法の開発は、高性能バイモダル触媒の開発において、非常に重要と考えられる。

そこで本研究では、Fig.1に示すように、金属酸化物ゾルに細孔制御剤として各種ポリエーテルを利用し、小細孔径を制御したバイモダル触媒の調製検討を行い、小細孔径とFT性能の関係を調査した。



Fig. 1. Bimodal catalyst concept and purpose of study

## 4.2. 実験

### 4.2.1. 原料

出発原料には、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (関東化学社製)を用いた。担体には、 $\text{SiO}_2$ (富士シリシア化学社製 CARiACT Q-50[数字は平均細孔径(nm)] : 70-500  $\mu\text{m}$ 。ZrSiO<sub>4</sub>ゾルは日板研究所社製 セラミカ G401 を用いた。細孔制御剤には、ポリエチレングリコール(PEG : Mw.(av.) = 400、600)、トリブロック共重合体である Pluronic® P123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>、Mw.(av.) = 5800)を用いた。

### 4.2.2. ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>バイモダル触媒担体の調製

ZrSiO<sub>4</sub>ゾル[ (日板研究所社製 セラミカ G401 [粒子 ZrSiO<sub>4</sub>]、平均粒径 1.7-2.4 nm、粘度 4 mPa・s) イソプロパノール溶液に適量の PEG または P123 を溶解させ、室温で 1 時間攪拌しポリエーテル混合溶液を調製した。次に、シリカ担体(Q50)に、予め調製しておいたポリエーテル混合溶液を、IW 法により、超音波で振動させながら 1 時間かけて含浸した。この時、ZrSiO<sub>4</sub>固形物の担持量が、それぞれ 20 wt%または 30 wt.%になるように調製した。ゾル液量は、シリカ担体の細孔容積と同量になるように予め計算し、所定量になるように、ゾルをイソプロパノールで希釈または、N<sub>2</sub> バブリングにより濃縮した。含浸後、アスピレーターで減圧下、1 時間静置した。その後、120°Cで一晩乾燥させた。乾燥後、マッフル炉にて、2°C / min で、400°Cまたは 600°Cまたは 800°Cまで昇温させ、2 時間保持し、焼成を行い、バイモダル触媒担体を調製した。

※PEG または P123 は、SiO<sub>2</sub> とケイ酸ジルコニア固形物の重量に対し、2.5、5.0、7.5 wt.% 用いた。

#### 4.2.3. Co 担持触媒の調製

各種担体に、硝酸コバルト水溶液を、IW 法により、超音波で振動させながら 1 時間かけて含浸した。この時、コバルトの担持量が 10 wt.%になるように調製した。硝酸コバルト水溶液は、 $ZrSiO_4-SiO_2$  バイモダル担体の細孔容積と同量になるように予め計算し、所定量のイオン交換水に溶解したものをを用いた。含浸後、アスピレーターで減圧雰囲気下、1 時間静置した。その後、120°Cで一晩乾燥させた。乾燥後、マッフル炉にて、2°C/min で、400°Cまで昇温させ、2 時間保持し、焼成を行った。焼成した触媒は、還元炉にて、100%水素 (80 ml/min) を流し、400°Cまで 3 時間で昇温させ、400°Cで 10 時間還元を行った。還元終了後、窒素に切り替えて常温まで冷却した後、1%酸素 in  $N_2$  (15 ml/min) で表面不動化処理を 4 時間施し、各 10 wt.% Co 担持バイモダル触媒を得た。

#### 4.2.4. 触媒のキャラクタリゼーション

触媒細孔分布、表面積、細孔容積の算出には、マイナス 197°Cで自動ガス吸着装置を用い、相対圧力  $P/P_0$  が 0~0.995 の範囲で 79 点または 119 点の  $N_2$  吸着量測定法により得られた吸脱着等温線から算出した(装置 : AUTOSORB-1 または NOVA2200e、前処理条件 : 200°Cで 2 時間減圧乾燥)。

Co 結晶子径は、XRD 測定により得られた  $2\theta = 45^\circ$ のピークについて Scherrer の式を用い算出した。(装置 Rigaku RINT2400、測定条件 : X 線源 Cu K $\alpha$ 1、管電流 20 mA、管電圧 40 kV、スキャンスピード 2°/min)。

各温度に対する触媒の重量減少及び発熱挙動は、焼成前の触媒を 10 mg 用い、Air 雰囲気下で 25°Cから 10°C/min で 800°Cまで昇温し、Thermo gravimetric - differential thermal analysis (TG-DTA)により測定した。(装置 Shimadzu DTG-60)

触媒細孔構造、Co 粒径の観察には、透過型電子顕微鏡(TEM: TOPCON EM-002B、acc. Volt: 200 kV、富山大工学部松田研究室保有)を用いた。測定サンプルの調製は、観察サ

サンプルをエタノール溶液に浸し、超音波で 30 分間分散させ、懸濁液を採取し、TEM 測定用支持膜(マイクログリッド NP-C15)の上で、室温で 1 日減圧乾燥したものをを用いた。

Co 還元特性は、焼成後の各 Co 担持触媒に対して、 $H_2$ -TPR 測定により求めた(装置 BELCAT-B-TT)。測定条件は以下であった。: 触媒 30 mg を石英製マイクロリアクターに導入し、Ar 雰囲気下  $150^\circ\text{C}$  で 2 時間前処理し、その後、還元ガスに 5%水素 in Ar を用い、サンプル中を流通させながら、 $50^\circ\text{C}$  から  $5^\circ\text{C} / \text{min}$  で  $800^\circ\text{C}$  まで昇温し TCD にて測定した。

#### 4.2.5. 触媒活性評価試験

##### ●反応操作

リアクターはセミバッチ式オートクレーブを用いた。溶媒である n-ヘキサデカン 20 ml と、すり潰した触媒 1 g をリアクターに入れ、合成ガス ( $H_2/CO = 2.0$ ) を流速 40 ml/min で流し、常温から  $240^\circ\text{C}$  まで、1 時間 20 分かけて昇温、 $240^\circ\text{C}$  で 1 時間触媒の還元を行った。このとき回転数を 1200 rpm でリアクター内を攪拌した。還元後、一旦温度を  $200^\circ\text{C}$  まで下げてから  $W/F = 10.0 \text{ g h mol}^{-1}$  となるように流速を調節した。1.0 MPa まで昇圧し、その後  $240^\circ\text{C}$  まで昇温した。 $240^\circ\text{C}$  に達した時点を反応開始とした。反応条件を以下に示す。

##### ●反応条件

反応温度  $240^\circ\text{C}$ 、反応圧力 1.0 MPa、反応時間 6 h、合成ガス  $H_2/CO = 2.0$  ( $H_2 = 65.16\%$ 、 $CO = 31.8\%$ 、 $Ar = 3.04\%$ )、 $W/F = 10 \text{ g h mol}^{-1}$ 、還元用ガス  $H_2/CO = 2$ 、触媒 = 1 g 溶媒 : n-ヘキサデカン = 20 mL

##### ●反応中の気体成分の分析

反応中の気体成分はオンラインの Shimadzu GC-8A (FID Porapak Q カラム) Shimadzu GC-14B (TCD 活性炭カラム) にて、1 時間ごとにサンプリングを行った。

●反終品の液体成分の分析

反応終了後、室温まで冷却した後、リアクター及びアイストラップを取り外した。アイストラップ内の生成物をリアクター内に加え、その中に内部標準物質としてデカヒドロナフタリン ( $C_{10}H_{18}$ ) を加え、十分攪拌した後、テフロン製メンブランフィルターでろ過し、得られたろ液を、Shimadzu GC-14B(FID Silicone SE-30 カラム)にて分析した。

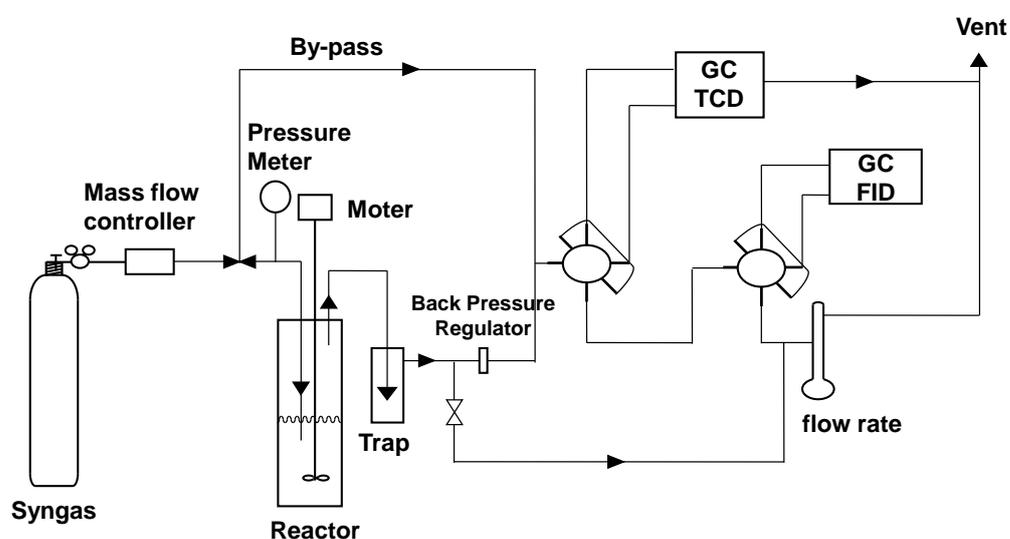


Fig. 2. The flow-type batch configuration for Fischer-Tropsch Synthesis

### 4.3. 実験結果および考察

#### 4.3.1. PEG 添加量の検討

ゾル含浸法によるバイモダル触媒担体の調製では、小細孔はナノ粒子の凝集(自己組織化)で形成される。そこで、このナノ粒子の凝集制御を狙って、細孔制御剤として一般的なポリエーテル種の可能性を検討した。

まず、ポリエーテル種として、沸点がナノ粒子の凝集温度と同等以上で、Polyethylene glycol (PEG)未添加で調製した際に形成される小細孔サイズよりも分子サイズが大きいと考えられる PEG (Mw.=400) を用い、ゾル含浸時の PEG 添加量の小細孔形成への影響について検討を行なった。Fig. 3 に PEG 添加量が異なるバイモダル触媒担体の細孔分布を示す。この細孔分布から、PEG 添加有無に関係なく、小細孔のピークトップは 4 nm と変わらなかった。ただ、PEG 未添加では非常にシャープなピークであったが、PEG 添加系では、添加量に関係なくピークがブロードに変化し、4~6nm の細孔径の割合が増加した。大細孔はほとんど細孔径の変化は見られなかった。

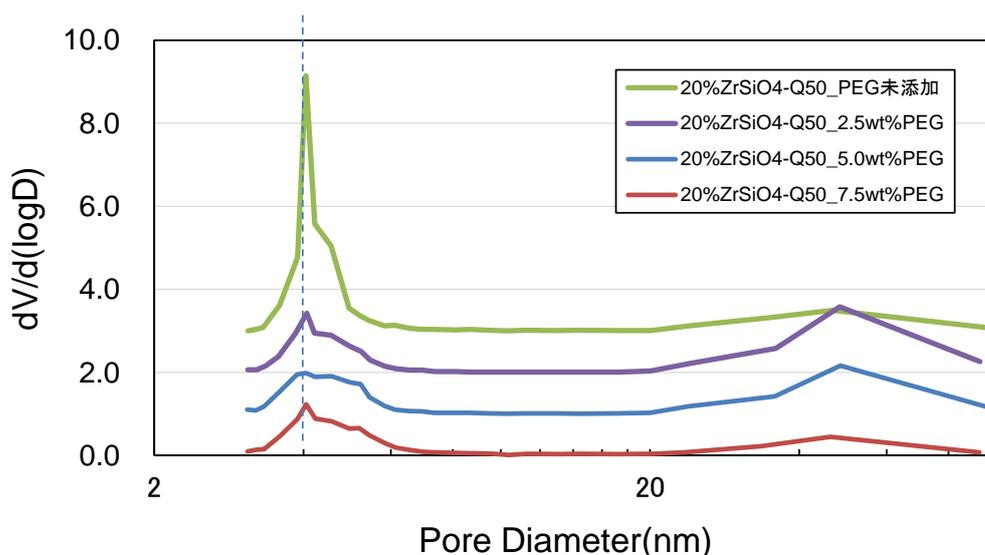


Fig. 3. Pore size distributions of ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalyst supports

Table 1 に PEG 添加量が異なるバイモダル触媒担体の表面積・細孔容積を含めた特性を示す。BET 表面積は、260~290 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> と PEG 添加量等で最大 30 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 差が見られ、PEG 添加量 5.0 wt.% が最も高い値を示した。細孔容積は PEG 未添加で 0.34 ml g<sup>-1</sup> と最も低い値を示した。これは、N<sub>2</sub> 吸着測定では、50nm 以上では細孔容積等の分析精度が低くなる傾向があると言われており<sup>4)</sup>、今回の結果においても細孔構造等が影響し、分析精度が低下した可能性が考えられる。

**Table 1 Characteristics of ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalyst supports**

| support                    | Loading amount of PEG400 (wt.%) | BET surface area of support (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Pore diameter (nm) |            | Pore volume (ml g <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------|---------------------------------|---|--------------------|------------|-----------------------------------|
|                            |                                 |   | Large pore         | small pore |                                   |
| 20%ZrSiO <sub>4</sub> -Q50 | -                               | 265   | 47                 | 4          | 0.34                              |
| 20%ZrSiO <sub>4</sub> -Q50 | 2.5wt. %                        | 267   | 48                 | 4          | 0.59                              |
| 20%ZrSiO <sub>4</sub> -Q50 | 5.0wt. %                        | 292   | 48                 | 4          | 0.52                              |
| 20%ZrSiO <sub>4</sub> -Q50 | 7.5wt. %                        | 275   | 46                 | 4          | 0.39                              |

以上の結果から、PEG 添加により小細孔構造が変化することが分かった。ただ、小細孔のピークトップ細孔径は変化せず、4~6 nm とブロードな分布となった。これは、焼成温度が低いため、十分に自己組織化が進行せず、均一な小細孔が生成していなかった可能性が考えられる。そこで、TG-DTA により、重量減少挙動について調べた。

Fig.4 に、PEG 及び焼成前の ZrSiO<sub>4</sub>-Q50 の TG-DTA 曲線を示す。その結果、PEG では、280°C に発熱ピークを有し、200°C から重量減少が始まり、300°C で完全に消失した。PEG 未添加の ZrSiO<sub>4</sub>-Q50(焼成前)では、180°C と 300°C に二つの発熱ピークが確認できた。重量減少挙動は、400°C でほぼ一定となった。一方、PEG 添加の ZrSiO<sub>4</sub>-Q50(焼成前)では、278、356、660°C に 3 つの発熱ピークが確認できた。重量減少は、焼成温度である 400°C でも進行しており、600°C でほぼ一定となった。PEG 添加系では、焼成温度 400°C では

不十分な可能性が示唆された。そこで焼成温度をこれまでの 400°C から 600°C に上げて検討を行なった。

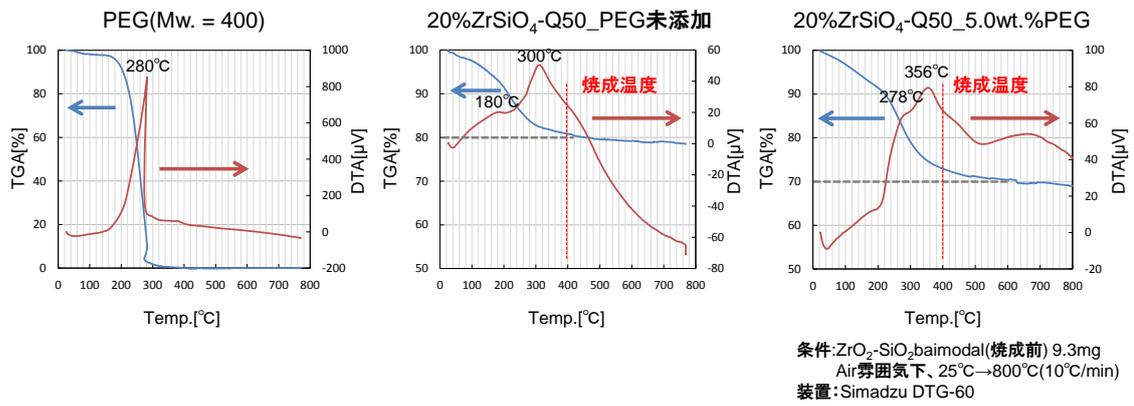


Fig. 4. The TG-DTA curves of PEG and ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalyst supports

### 4.3.2. 焼成温度の検討

焼成温度を 400°C から 600°C に上げて検討を行なった。Fig. 5 にバイモダル触媒担体の細孔分布を示す。その結果、4.0nm がピークトップであったが、600°C に昇温すると 4.0 nm のピークが消失し、ピークトップが 4.0 nm から 5.2 nm にシフトした。PEG 未添加では 600°C に昇温しても小細孔のピークのシフトは見られなかったことから、PEG 添加と 600°C への昇温により、小細孔の細孔径が制御できたと考えられる。この PEG 添加と昇温の効果は、PEG の O 原子は、Zr 等遷移金属表面に強く吸着することが知られており、今回の系でも、ZrSiO<sub>4</sub> 表面に PEG の酸素が多点配位した状態で存在し、小細孔形成時の ZrSiO<sub>4</sub> 同士の凝集性を制御したことに加え、600°C に昇温することで、小細孔内に存在している PEG 由来有機物残差を完全に除去できたことなどが小細孔径の制御に繋がったものと考えられる。

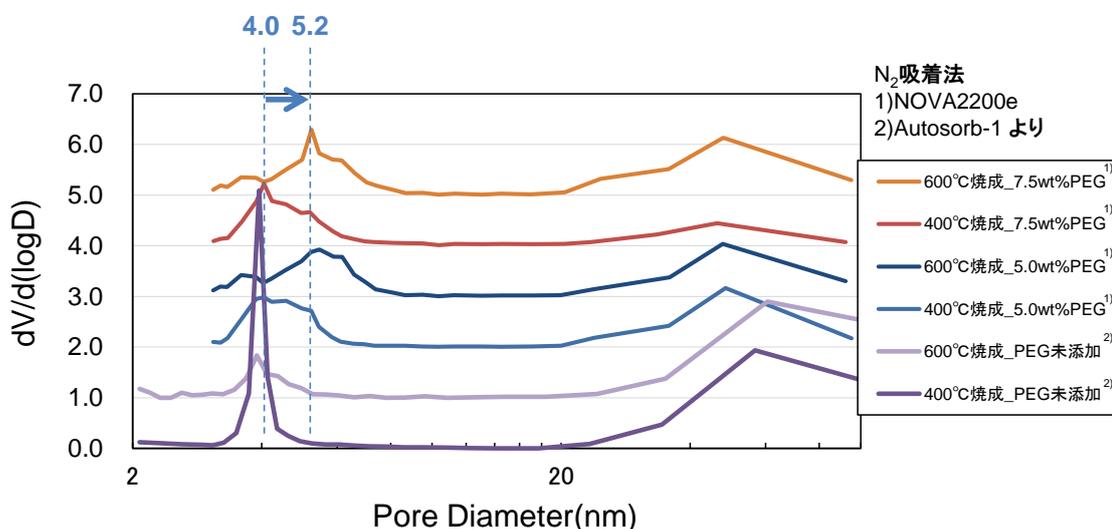


Fig. 5. Pore size distributions of ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalyst supports

Table 2 にバイモダル触媒担体の表面積・細孔容積を含めた特性を示す。BET 表面積は、昇温により 20 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> ほど低下が見られたが、大細孔径、細孔容積に差は見られなか

った。表面積の低下は、昇温により 4 nm の小細孔が消失したためであると考えられる。

**Table 2 Characteristics of ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalyst supports**

| support  | Calcination temperature (°C) | BET surface area of support (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Pore diameter (nm) |            | Pore volume (ml g <sup>-1</sup> ) |
|--|------------------------------|---|--------------------|------------|-----------------------------------|
|  |                              |   | Large pore         | small pore |                                   |
| 20%ZrSiO <sub>4</sub> -Q50-7.5wt%PEG <sup>1)</sup> | 600                          | 250   | 48                 | 5.2        | 0.59                              |
| 20%ZrSiO <sub>4</sub> -Q50-7.5wt%PEG <sup>1)</sup> | 400                          | 275   | 46                 | 4          | 0.39                              |
| 20%ZrSiO <sub>4</sub> -Q50-5.0wt%PEG <sup>1)</sup> | 600                          | 272   | 48                 | 3.6, 5.4   | 0.54                              |
| 20%ZrSiO <sub>4</sub> -Q50-5.0wt%PEG <sup>1)</sup> | 400                          | 292   | 48                 | 4          | 0.52                              |
| 20%ZrSiO <sub>4</sub> -Q50 <sup>2)</sup>           | 600                          | 197   | 61                 | 3.9        | 0.74                              |
| 20%ZrSiO <sub>4</sub> -Q50 <sup>2)</sup>           | 400                          | 321   | 57                 | 3.9        | 0.82                              |

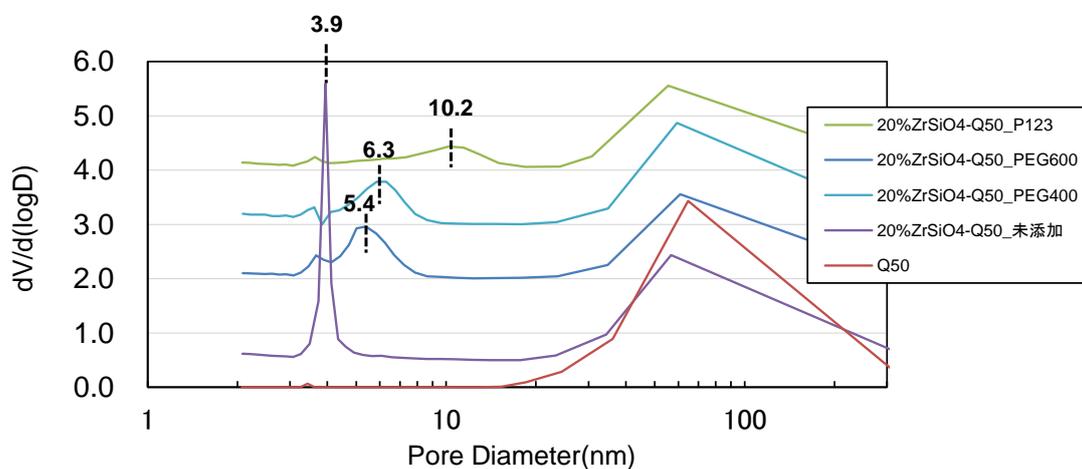
測定装置 1)NOVA22000e, 2) Autosorb-1

以上の結果から、ゾルに PEG を混合して、シリカ担体へ含浸し、焼成温度を 600°C に上げると 4.0 nm の小細孔が消失し、5.2 nm のピークが得られた。このことから、PEG 添加で小細孔を 4.0 nm から 5.2 nm に制御できることが分かった。そこで、分子量が異なるポリエーテル種を用いた、小細孔径制御の可能性を検討した。

#### 4.3.3. ポリエーテル種の検討

分子量が異なるポリエーテルを用いて調製したバイモダル触媒の細孔分布を Fig.6 に示す。その結果、先ほど用いていた PEG400 よりも分子量が大きい、PEG600、P123 を用いると、小細孔径が 5.4 → 6.0 → 10.2 nm と大きくなり、ポリエーテルの分子量を変えることで細孔径が制御できることが分かった。これは、大細孔内部に ZrSiO<sub>4</sub> ゾルとポリエーテルを含浸担持することで、ZrSiO<sub>4</sub> ナノ粒子同士で細孔を形成する際、ポリエーテルが細孔付与剤として働くため、ポリエーテル分子のサイズに応じた細孔を形成したと考えられる。なお、SiO<sub>2</sub> 担体の大細孔は、一つ一つ独立して細孔を形成しているわけではなく、それぞれが繋がった細孔構造をしていることから、P123 のような非常に

細長く大きい分子であっても、大細孔内部に入ることは十分可能と考えられる。



**Fig. 6. Pore size distributions of Q-50 and ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalyst supports**  
**bimodal catalyst supports**

Table 3 にバイモダル触媒担体の表面積・細孔容積を含めた特性を示す。ポリエーテル添加系での BET 表面積は、267~284 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>、細孔容積は 0.75~0.79 ml g<sup>-1</sup> とどちらもポリエーテル種に関係なく同程度の値を示した。大細孔の細孔径は、61 → 59 → 55 nm と小細孔径が大きいほど、小さくなる傾向が見られた。小細孔径が大きくなることで、1つのポアに対する ZrSiO<sub>4</sub> の割合が多くなり、深いポアが形成したと考えられる。

**Table 3 Characteristics of ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalyst supports**

| support                    | Pore-forming agent of catalyst (7.5wt.%) | Calcination temperature (°C) | BET surface area of support (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Pore diameter (nm) |            | Pore volume (ml g <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------|--|------------------------------|---|--------------------|------------|-----------------------------------|
|                            |  |                              |   | Large pore         | small pore |                                   |
| 20%ZrSiO <sub>4</sub> -Q50 | P123                                     | 600                          | 267   | 55                 | 3.6, 10.2  | 0.78                              |
| 20%ZrSiO <sub>4</sub> -Q50 | PEG600                                   | 600                          | 284   | 59                 | 6.3        | 0.79                              |
| 20%ZrSiO <sub>4</sub> -Q50 | PEG400                                   | 600                          | 279   | 61                 | 3.5, 5.4   | 0.75                              |
| 20%ZrSiO <sub>4</sub> -Q50 | -  | 600                          | 197   | 61                 | 3.9        | 0.74                              |
| 20%ZrSiO <sub>4</sub> -Q50 | -  | 400                          | 321   | 57                 | 3.9        | 0.82                              |
| Q50                        | -  | -                            | 112   | 65                 | -          | 1.33                              |

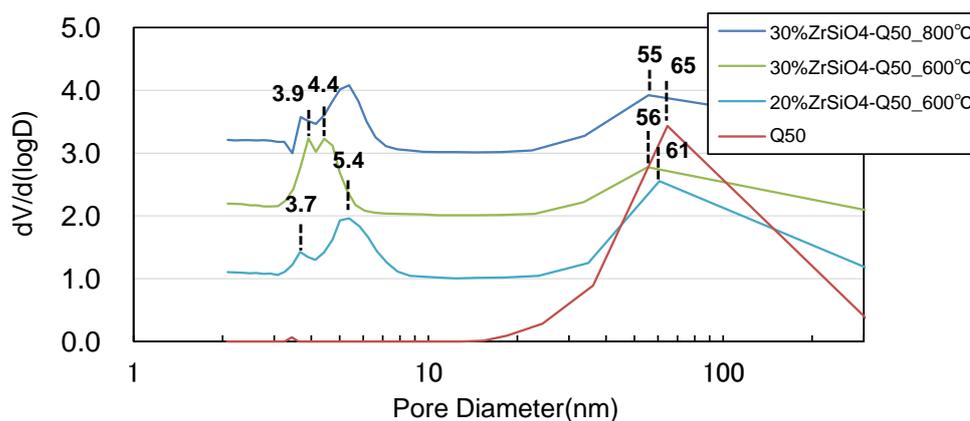
#### 4.3.4. ZrSiO<sub>4</sub> 担持量の検討

前章の研究で ZrSiO<sub>4</sub> 担持量を増加させると、小細孔の細孔径を変化させずに、小細孔を深くすることができることを見出している<sup>3)</sup>。そこで、今回のポリエーテル添加系でも ZrSiO<sub>4</sub> 担持量増加により、細孔径を変えずに深さをコントロールできるか検討を行なった。ポリエーテルとして PEG400 を用い、ZrSiO<sub>4</sub> 担持量を 20 wt.% から 30wt.% に増加して調製したバイモダル触媒の細孔分布を Fig.7 に示す。その結果、600°C で焼成した場合は、小細孔は形成されるものの、3.9、4.4 nm と、20wt.% の時と同じように小細孔径のシフトは見られなかったが、焼成温度を 800°C にすると、小細孔径のシフトが見られ、ZrSiO<sub>4</sub> 担持量 20wt.% と同じ細孔径 3.4 nm、5.4 nm のものが生成した。また、小細孔の深さは、前章の検討より [ZrSiO<sub>4</sub> 担持前の大細孔のピークトップ細孔径(nm) - ZrSiO<sub>4</sub> 担持後の大細孔のピークトップ細孔径(nm)] / 2 で見積もることができる<sup>5)</sup>。この式より求めた小細孔の深さは、

20 wt%ZrSiO<sub>4</sub>-Q50\_600°Cバイモダル触媒担体では、[65 nm - 61 nm] / 2 = 2.0 nm

30 wt%ZrSiO<sub>4</sub>-Q50\_800°Cバイモダル触媒担体では、[65 nm - 56 nm] / 2 = 4.5 nm

となり、今回の調製法においても、ZrSiO<sub>4</sub> 担持量増加により、深さをコントロールできることが分かった。



**Fig. 7. Pore size distributions of Q-50 and ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalyst supports**

Table 4 にバイモダル触媒担体の表面積・細孔容積を含めた特性を示す。焼成温度が 600°C では、ZrSiO<sub>4</sub> 担持量を増加させると、表面積が 279 から 360 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> に増加し、細孔容積が 0.75 から 0.54 ml g<sup>-1</sup> 低下していたが、焼成温度を 800°C に上げると、表面積は、360 から 284 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> への減少が見られた。焼成温度を 600°C から 800°C に上げることで、部分的に細孔閉塞等が起こった可能性などが考えられる。

**Table 4 Characteristics of SiO<sub>2</sub>(Q50) and ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalyst supports**

| support                 | Loading amount of ZrSiO <sub>4</sub> (wt.%) | Calcination temperature (°C) | BET surface area of support (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Pore diameter (nm) |            | Pore volume (ml g <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------|---|------------------------------|---|--------------------|------------|-----------------------------------|
|                         |   |                              |   | Large pore         | small pore |                                   |
| ZrSiO <sub>4</sub> -Q50 | 30  | 800                          | 284   | 56                 | 3.7, 5.4   | 0.55                              |
| ZrSiO <sub>4</sub> -Q50 | 30  | 600                          | 360   | 55                 | 3.9, 4.4   | 0.54                              |
| ZrSiO <sub>4</sub> -Q50 | 20  | 600                          | 279   | 61                 | 3.5, 5.4   | 0.75                              |
| Q50                     | -   | -                            | 112   | 65                 | -          | 1.33                              |

以上より、ポリエーテル添加系でも ZrSiO<sub>4</sub> 担持量増加により、焼成温度を高くすれば小細孔深さを制御できることが分かった。

#### 4.3.5. Co 担持バイモダル触媒の粒径(XRD、 TEM)

Fig.8 に小細孔径が異なるバイモダル触媒担体に担持した Co(還元・不動化处理後)の XRD スペクトルを示す。その結果、小細孔径が 10 nm と最も大きかった 20 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)\_P123 に担持した Co の結晶子径が 10nm と、他の触媒の 13~14nm に比べ、小さい値を示した。

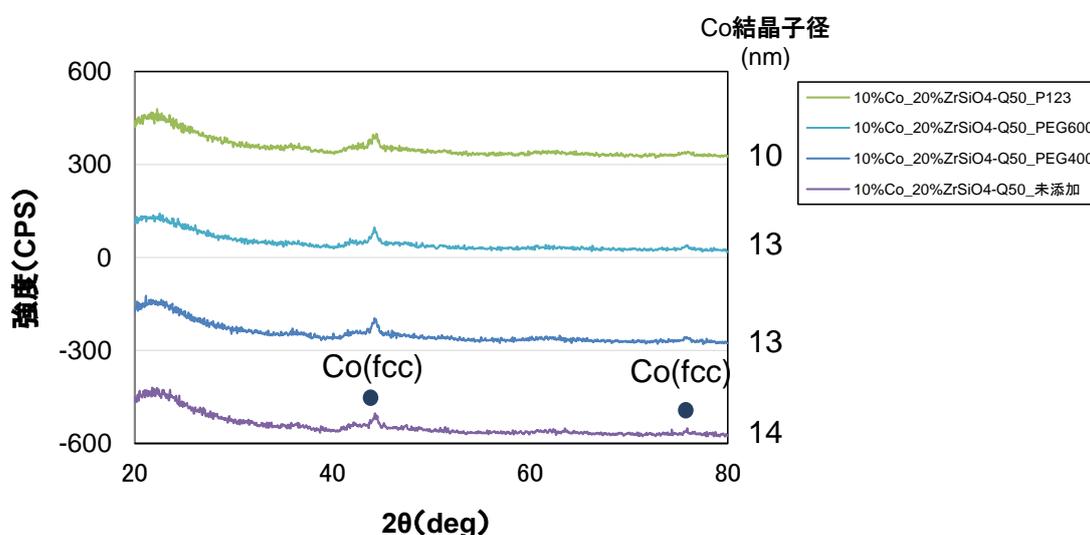
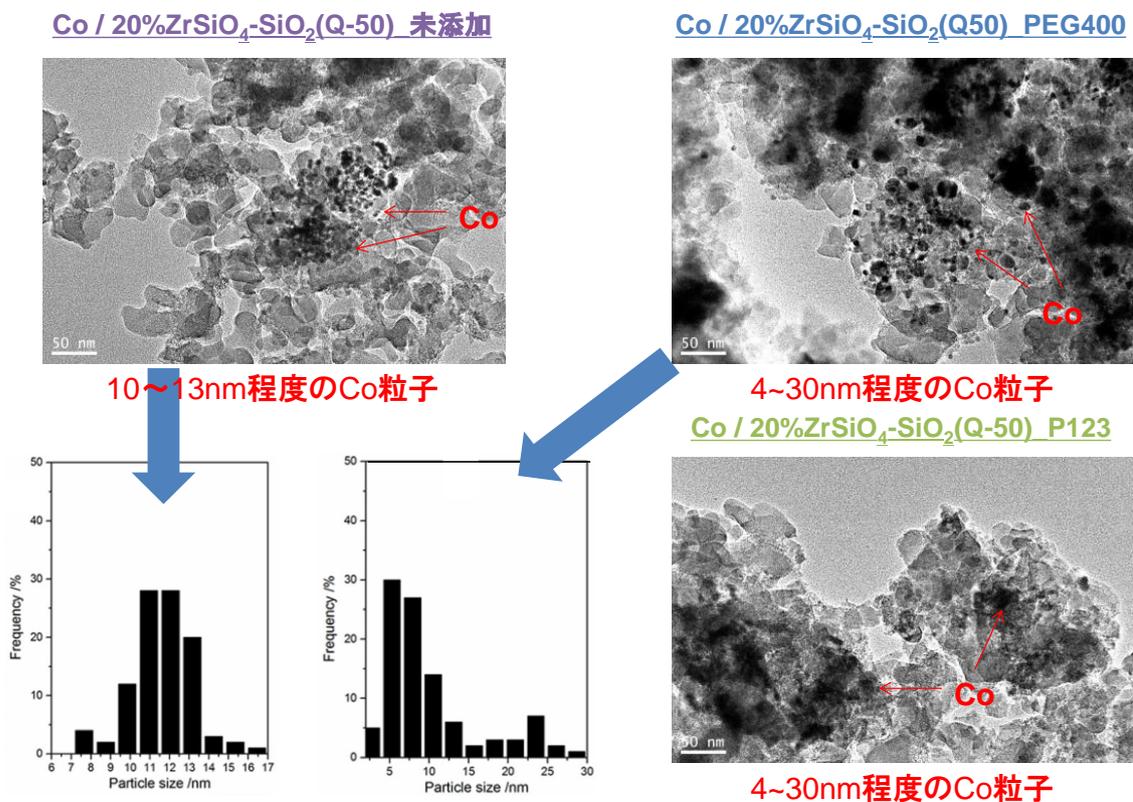


Fig. 8. XRD patterns of ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalysts

各触媒の Co 粒子の分散状態及び粒子径について、TEM で観察した結果を Fig.9 示す。その結果、Co/20wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)\_未添加では、10~13nm 程度の Co 粒子サイズに対し、Co/20wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)\_PEG400、Co/20wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)\_P123 では、4~30 nm、4~30nm 程度と様々な粒子サイズの Co が存在していた。Co 粒子サイズは、4章の検討から、小細孔の細孔径や深さが関係していることが分かっており、このことから、Co/20wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)\_未添加では、4nm の非常にシャープな小細孔が 1 つ生成しているため Co 粒径もナローなのに対し、Co/20wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)\_PEG400、Co/20wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)\_P123 では、未添加に比べ、小細孔径がブロードであるため、

担持した Co 粒子もブロードな分布になった可能性が考えられる。



**Fig. 9. TEM images and particle size distributions of ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalysts**

以上より、XRD から算出した Co 結晶子径には、大きな差は見られないものの、TEM から求めた Co 粒径では、今回調製触媒では、様々な粒子サイズの Co が存在しており、粒度分布は大きく異なることが分かった。

同様に Fig.10 に ZrSiO<sub>4</sub> 担持量が異なるバイモダル触媒に担持した Co(還元・不動化処理後)の XRD スペクトルを示す。その結果、20 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)\_PEG400 では、13 nm に対し、30 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)\_PEG400 では、7nm と高分散していることが分かった。

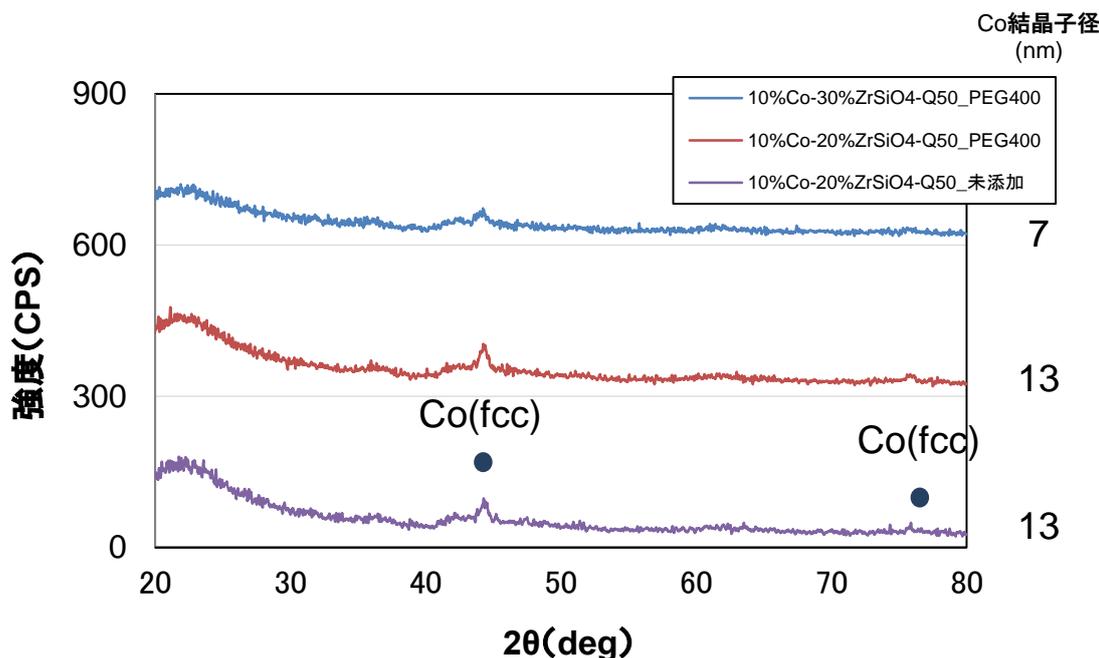


Fig. 10. XRD patterns of ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalysts

以上の結果から、20 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)\_P123 と 30 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)\_PEG400 で他のバイモダル触媒より Co が高分散化していることが分かった。そこで、これら 2 つのバイモダル触媒で Co が高分散化した理由について考察を行った。

先ほども述べたように、含浸法で調製した Co 触媒の粒径は、担体表面積が大きいほど小さい傾向があることが知られている。そこでまず、バイモダル触媒担体の表面積と粒径の関係について調査した(Fig.11. 左)。しかし、表面積が 260~280 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> と同程度のものでも、Co の粒径は大きく異なっており、表面積と粒径に相関は見られなかった。次に、小細孔の深さと Co 粒径の関係について調査した。その結果、小細孔が深いほど、Co が高分散化しており、Co 粒径と小細孔の深さに相関が見られた(Fig.11. 右)。20 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)\_P123 と 30 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)\_PEG400 の Co 粒径差は、小細孔の深さに対する細孔径の大きさが Co 高分散化に重要と考えられるが、20 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)\_P123 の方が、細孔径が 10.2 nm と大きいため、その影響で Co が

大きくなったと考えられる。

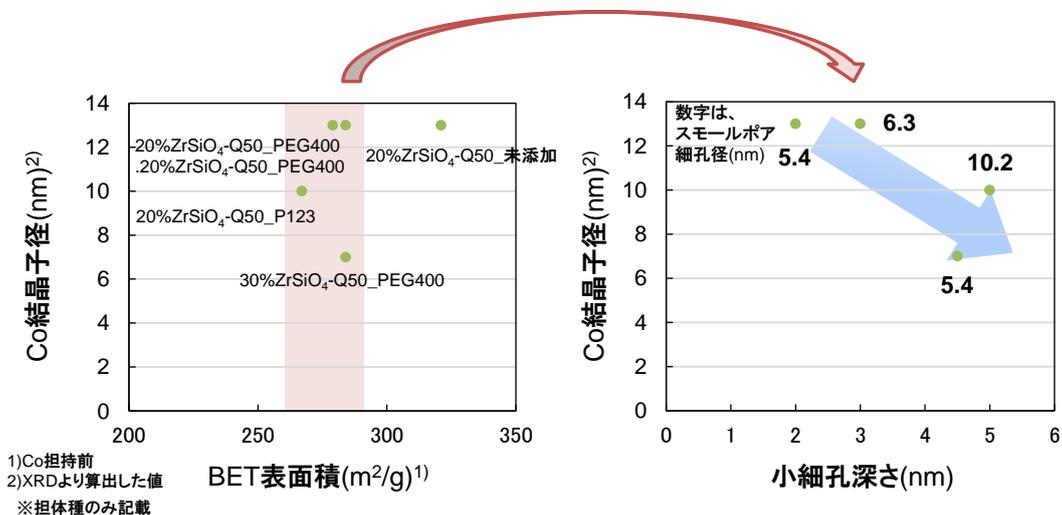


Fig. 11. The relationship between Co particle size and BET surface area or pore depth

#### 4.3.6. Co 担持バイモダル触媒の TPR

小細孔径が異なるバイモダル触媒の Co 還元特性を調べた(Fig.12)。その結果、20 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)\_未添加では、285°Cと 310°Cに、大きく二つのピークが確認できた。低温側でのピークは、Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>への還元由来で、高温側でのピークは Co<sup>2+</sup>→Co<sup>0</sup>への還元由来ピークであると考えられる。一方、それ以外の触媒では、271~277°C、294~299°C、310~316°Cに 3 つのピークが確認できた。最も低温側のピークは、Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>で残り 2 つの高温側のピークは、Co<sup>2+</sup>→Co<sup>0</sup>への還元由来ピークであると考えられる。ピーク数が異なるのは、幅広いサイズの Co が存在しているため、易還元性 Co と難還元性 Co が混在しており、それぞれに由来する還元ピークが出たためと考えられる。Co 還元度は、20 wt.%ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q50)\_未添加の 70%に対し、それ以外の触媒では、75~79%と還元度が向上していた。これは、易還元性 Co が難還元性 Co の還元をアシストし、還元度がアップした可能性が考えられる<sup>6)</sup>。

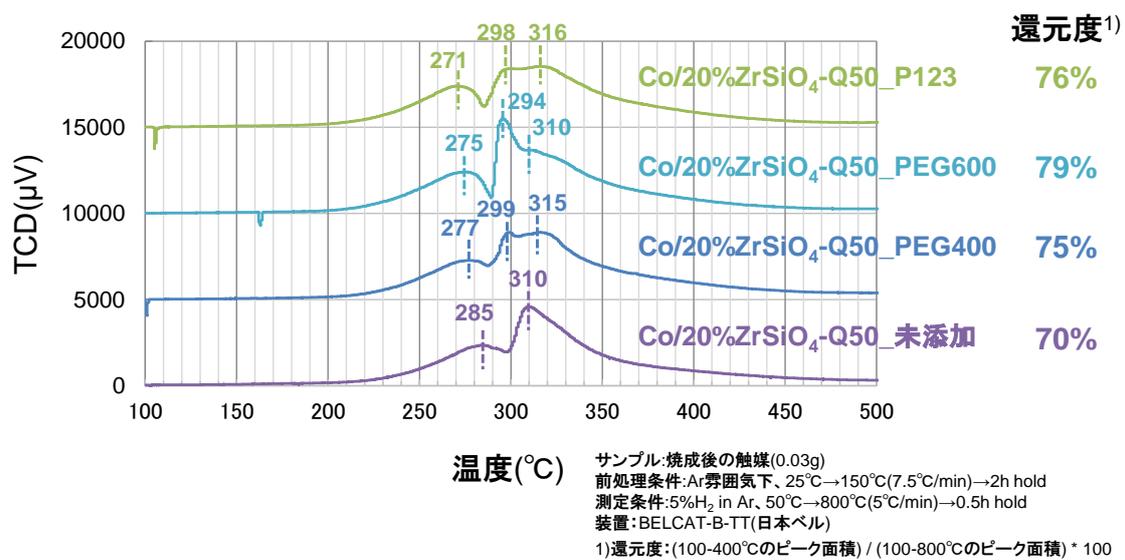


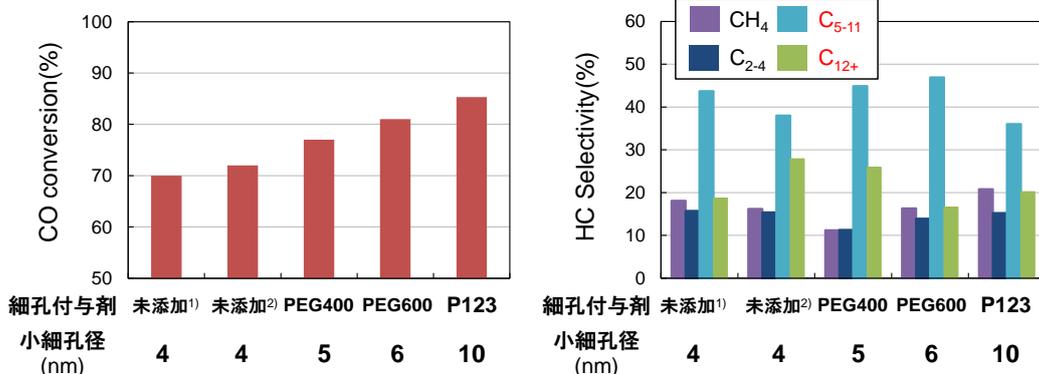
Fig. 12. TPR patterns of Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalysts

### 4.3.7. FT 合成反応評価結果

Fig.13 に、小細孔径が異なる Co / 20 wt.% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q-50)バイモダル触媒の性能評価結果を示す。その結果、小細孔の細孔径が大きいほど CO 転化率の向上がみられた。CO 切断活性点である Co メタルの表面積が高いためと考えられる。選択性に関しては、PEG400 を用いて調製したが最も C<sub>5</sub> 以上の長鎖炭化水素の選択性が 71% と他の触媒比べ高かった。これは、Co 粒径が 4~50nm と他のものに比べ、長鎖選択性向上に寄与する大粒径 Co の割合が多いためであると考えられる。

| 細孔付与剤             | 小細孔径 (nm) | Co粒径(nm) |       | Co還元度 (%) | CO Conv. (%) | Selectivity(%)  |                 |                  |                   |                  | C <sub>ole</sub> / C <sub>n</sub> | α    |
|-------------------|-----------|----------|-------|-----------|--------------|-----------------|-----------------|------------------|-------------------|------------------|-----------------------------------|------|
|                   |           | XRD      | TEM   |           |              | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | C <sub>2-4</sub> | C <sub>5-11</sub> | C <sub>12+</sub> |                                   |      |
| 未添加 <sup>1)</sup> | 4         | 13       | 10-13 | 70        | 70           | 3.8             | 18.1            | 15.7             | 43.7              | 18.7             | 0.20                              | 0.79 |
| 未添加 <sup>2)</sup> | 4         |          |       |           | 72           | 3.2             | 16.2            | 15.4             | 38.0              | 27.9             | 0.21                              | 0.81 |
| PEG400            | 5         | 14       | 4-30  | 75        | 77           | 6.6             | 11.2            | 11.3             | 44.9              | 25.9             | 0.23                              | 0.83 |
| PEG600            | 6         | 14       |       | 79        | 81           | 6.3             | 16.3            | 13.9             | 46.9              | 16.6             | 0.24                              | 0.78 |
| P123              | 10        | 10       | 4-30  | 76        | 85           | 7.8             | 20.8            | 15.2             | 36.0              | 20.2             | 0.27                              | 0.79 |

1)焼成温度:400°C、2)焼成温度:600°C



反応条件:反応温度(240°C)、反応圧力1.0 MPa、反応時間5h、合成ガスH<sub>2</sub>/CO = 2.0、W/F = 10.0 g h mol<sup>-1</sup> 触媒 = 1.0 g、溶媒:n-ヘキサデカン = 20 ml

Fig. 13. FTS catalytic performance of Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalysts

Fig.14 に、ZrSiO<sub>4</sub> 担持量が異なるバイモダル触媒の性能評価結果を示す。その結果、Co / 30 wt.% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q-50)の方が CO 転化率の向上が見られた。Co 粒子径が 7nm と Co / 20 wt.% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q-50)よりも小さく、Co 表面積が大きいためと考えられる。一方、選択性については、Co / 20 wt.% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q-50)の方が長鎖選択性は高かった。Co / 20 wt.% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q-50)の方が、Co 粒径が大きく、カルブンの重合速度が速かったためと考えられる。

| Catalyst  | 細孔付与剤  | 小細孔径 (nm) | 小細孔深さ (nm) | Co粒径 (nm) | CO Conversion (%) | Selectivity(%)  |                 |                  |                   |                  | C <sub>ole</sub> / C <sub>n</sub> | α    |
|---|--------|-----------|------------|-----------|-------------------|-----------------|-----------------|------------------|-------------------|------------------|-----------------------------------|------|
|   |        |           |            |           |                   | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | C <sub>2-4</sub> | C <sub>5-11</sub> | C <sub>12+</sub> |                                   |      |
| Co / 20wt.%ZrSiO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> (Q50) | PEG400 | 5         | 2          | 14        | 77                | 6.6             | 11.2            | 11.3             | 44.9              | 25.9             | 0.23                              | 0.83 |
| Co / 30wt.%ZrSiO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> (Q50) | PEG400 | 5         | 5          | 7         | 85                | 7.7             | 15.3            | 14.6             | 44.1              | 18.2             | 0.27                              | 0.79 |

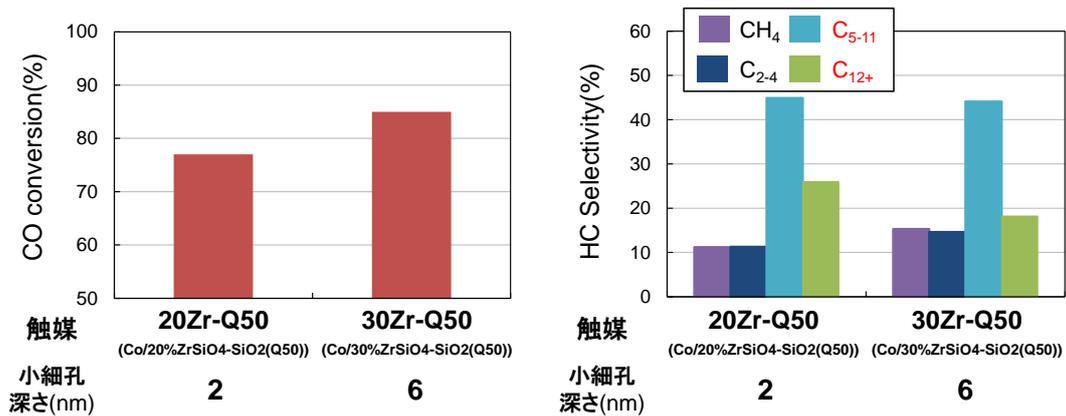


Fig. 14. FTS catalytic performance of Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalysts

#### 4.4. 結言

本研究では、金属酸化物ゾルに細孔制御剤として各種ポリエーテルを利用し、小細孔径を制御したバイモダル触媒の調製検討を行い、小細孔径とFT性能の関係を調査した。その結果、ゾル含浸法によるバイモダル触媒担体の調製において、ゾル含浸時にポリエーテルを併用し、焼成温度を400°Cから600~800°Cに上げると、小細孔径を制御できることが分かった。さらに、ポリエーテルの分子量を変えることで、ナノレベルで小細孔の細孔径を制御できることが分かった(添加ポリエーテル：なし vs PEG400 vs PEG600 vs P123 = 小細孔ピークトップ細孔径[nm]: 3.9 vs 5.4 vs 6.3 vs 10.2)。また、ZrSiO<sub>4</sub>担持量を増加させると、ポリエーテル添加系でも、小細孔の深さを制御できることが分かった(PEG400添加、ZrSiO<sub>4</sub>担持量：20 wt.% vs 30 wt.% = 小細孔深さ[nm]: 2.0 vs 4.5)。これら開発した小細孔径を制御したバイモダル触媒担体に含浸法でCoを担持させた。その結果、ポリエーテル未添加で調製したバイモダル触媒担体を用いたCo担持触媒より還元度が高いCo担持触媒を調製できることが分かった(Co還元度 70% → 75~79%)。これは、TEM像から還元度が高かった小細孔径を制御したバイモダルでは、幅広い粒子サイズのCoが存在していることから、大粒径の易還元Coが小粒径の難還元Coの還元をアシストしたと考えられる。

次に、これらバイモダル触媒について、セミバッチ式液相系でFT反応を行った。その結果、小細孔径が大きいほど活性が向上することが分かった。Co還元度向上による活性点であるCoメタルの表面積の増加や原料の物質移動向上が寄与したためと考えられる。選択性に関しては、PEG400を用いて調製した小細孔の細孔径が5.4nmであった10wt.%Co / 20 wt.% ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>(Q-50)が最も高いC<sub>5+</sub>選択性であった(C<sub>5+</sub>選択性：56.2~63.5% → 70.8%)。これは、Co粒径が大きいため、アルキル鎖の成長反応であるカルベンの重合速度が速かったためと考えられる。一方で、PEG400を用いて調製した小細孔

が深い30 wt.%  $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2(\text{Q-50})$ 触媒担体では、Co高分散化による、活性の向上は見られるものの、 $\text{C}_{5+}$ 選択性の向上は見られなかった。Co粒径が小さく、また小細孔の深さが浅いため、オレフィン再吸着等による増炭効果も見られなかったためと考えられる。

以上より、バイモダル触媒の小細孔径は分子量が異なるポリエーテル種の利用で制御でき、小細孔径の最適化によりCo還元度向上と細孔構造による原料拡散効果により、高活性・高 $\text{C}_{5+}$ 選択性を示すことが分かった。

#### 4.5. 文献:References

- 1) Tsubaki, N.; Zhang, Y.; Sun, S.; Mori, H.; Yoneyama, Y.; Li, X.; Fujimoto, K., *Catal. Commun.*, **2**, 311-315 (2001)
- 2) Zhang, Y.; Shinoda, M.; Tsubaki, N., *Catal. Today.*, 93-95, 55-63 (2004) など
- 3) Ishihara, D.; Tao, K.; Yang, G.; Han L.; Tsubaki, N., *Chemical Engineering Journal*, **306**, 784–790 (2016)
- 4) Gregg, S.; Sing, W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, 2nd Edition, 164 (1982)
- 5) Ishihara, D.; Sun, J.; Jin, Y.; Tsubaki, N.; *Journal of Japan Petroleum Institute*, **57**, 230-234, (2014)
- 6) Sun, S.; Tsubaki, N.; Fujimoto, K., *Appl. Catal. A: General.*, **202**, 121–131 (2000)

## 第5章

# バイモダル触媒による ジェット燃料製造



添加オレフィンの増炭反応にバイモダル触媒を応用した場合、Fig.2 に示すように、添加オレフィンは大細孔内で拡散の影響を受け、トラップされて再吸着し、より効率良く増炭が進行する可能性がある。さらに、生成したより長鎖のオレフィンは大細孔での拡散の影響をさらに受けやすくなり吸着抑制し、さらに長鎖の生成物の生成を抑制できる可能性もある。つまりバイモダル触媒はオレフィンの増炭によるジェット燃料製造において最大限性能を発揮できるのではないかと考えられる。

そこで、本研究では、バイモダル触媒の特徴<sup>1),2)</sup>を活かした新反応への展開として、自己調達可能なオレフィンを合成ガスと共に添加し、FT生成物のASF分布を打破するために、添加オレフィンからの増炭反応によるジェット燃料の選択的合成について検討を行った。

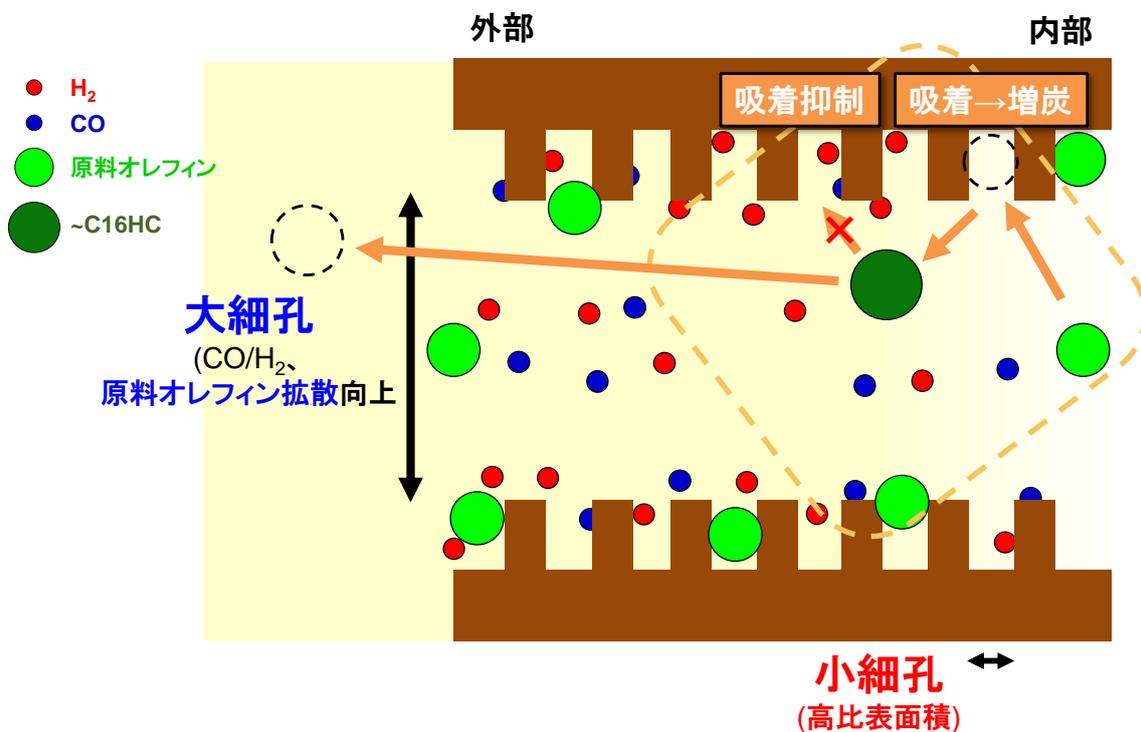


Fig. 2. Jet fuel synthesis by bimodal catalyst

## 5.2. 実験

### 5.2.1. 原料

出発原料には、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (関東化学社製)を用いた。担体には、 $\text{SiO}_2$ (富士シリシア化学社製 CARiACT Q-3、Q-50、70-500 mesh) 用いた。ケイ酸ジルコニアゾルは日板研究所社製 セラミカ G401 を用いた。

### 5.2.2. $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体の調製

シリカ担体に、ケイ酸ジルコニアゾルを、IW 法により、超音波で振動させながら 1 時間かけて含浸した。この時、ケイ酸ジルコニアゾルの担持量が 20 wt.%になるように調製した。含浸後、アスピレーターで減圧下、1 時間静置した。その後、空気下 12 時間  $120^\circ\text{C}$  で乾燥した。乾燥後、マッフル炉にて、 $2^\circ\text{C}/\text{min}$  で、 $400^\circ\text{C}$  まで昇温させ、2 時間保持し、焼成を行ない、 $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$  バイモダル触媒担体を調製した。

### 5.2.3. Co 担持触媒の調製

(担体 :  $\text{SiO}_2(\text{Q-3})$ 、 $\text{SiO}_2(\text{Q-50})$ 、 $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$  バイモダル)

各種担体に、硝酸コバルト水溶液を、IW 法により、超音波で振動させながら 1 時間かけて含浸した。この時、コバルトの担持量が 10 wt.%になるように調製した。含浸後、アスピレーターで減圧雰囲気下、1 時間静置した。その後、 $120^\circ\text{C}$  で一晩乾燥させた。乾燥後、マッフル炉にて、 $2^\circ\text{C}/\text{min}$  で、 $400^\circ\text{C}$  まで昇温させ、2 時間保持し、焼成を行った。焼成した触媒は、還元炉にて、100%水素 ( $80 \text{ ml}/\text{min}$ ) を流し、 $400^\circ\text{C}$  まで 3 時間で昇温させ、 $400^\circ\text{C}$  で 10 時間還元を行った。還元終了後、窒素に切り替えて常温まで冷却した後、1%酸素 ( $15 \text{ ml}/\text{min}$ ) で表面不動化処理を 4 時間施し、10 wt.% Co 担持触媒を得た。

#### 5.2.4. 触媒のキャラクタリゼーション

XRDにより触媒構造の解析を行った。Co結晶子径は、シェラー式を用い、 $2\theta = 45^\circ$ のピークから求めた。(装置 Rigaku RINT2400、測定条件: X線源 Cu K $\alpha$ 1、管電流 20 mA、管電圧 40 kV、スキャンスピード 2°/min)。

触媒の細孔径分布、表面積、細孔容積は、N<sub>2</sub>吸着量測定法により求めた(装置 AUTOSORB-1)。

Co還元特性は、Coが酸化物状態である各触媒に対して、H<sub>2</sub>-TPR測定により解析を行った(装置 BELCAT-B-TT)。測定条件は以下であった。: 焼成後の触媒 30 mg を石英製マイクロリアクターに導入した。還元ガスには、5%水素を用い、サンプル中を流通させた後、3Åモレキュラーシーブスに導入し、水を除去した後に TCD にて測定した。

#### 5.2.5. 触媒活性評価試験

##### 反応操作

Fig.3に示されたように、リアクターには、内容積 85 ml セミバッチ式オートクレーブを用いた。溶媒である n-ヘキサデカン 20 ml と、すり潰した触媒 1 g をリアクターに入れ、0.1 MPa 合成ガス (H<sub>2</sub>/CO = 2.0) を流速 40 ml/min で流し、常温から 240°C まで、1 時間 20 分かけて昇温、240°C で 1 時間触媒の還元を行った。このとき回転数を 1200 rpm でリアクター内を攪拌した。還元後、一旦温度を 200°C まで下げてから W/F = 10 g h mol<sup>-1</sup> となるように流速を調節した。1.0 MPa まで昇圧し、その後、240°C まで昇温した。240°C に達した時点を実験開始とし、1-デセン 20 mol% (CO 基準) を滴下した。1-デセンの滴下には自動注入ポンプを用いた。

##### 反応条件

反応温度 240°C、反応圧力 1.0 MPa、反応時間 8 h、合成ガス  $H_2/CO = 2.0$  ( $H_2 = 65.16\%$ 、 $CO = 31.8\%$ 、 $Ar = 3.04\%$ )、 $W/F = 10 \text{ g h mol}^{-1}$ 、1-デセン = 20 mol%(CO 基準)

### 生成物の分析

C1-C5 成分の分析はオンラインの Shimadzu GC-8A FID Porapak Q カラム)で行い、 $CO$ 、 $CO_2$ の分析は、Shimadzu GC-14B (TCD 活性炭カラム)で行った。C6-C30成分の分析は、反応終了後、アイストラップ内の生成物とリアクター内の生成物を混合させた後、その中に内部標準物質としてデカヒドロナフタリン ( $C_{10}H_{18}$ ) を加え、Shimadzu GC-14B (FID Silicone SE-30 カラム)にて分析した。

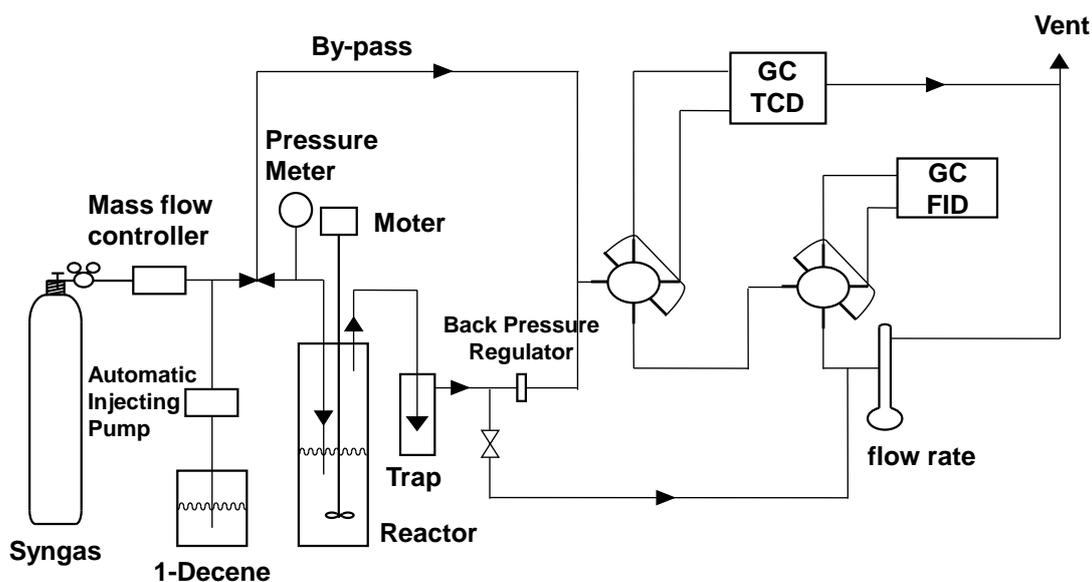
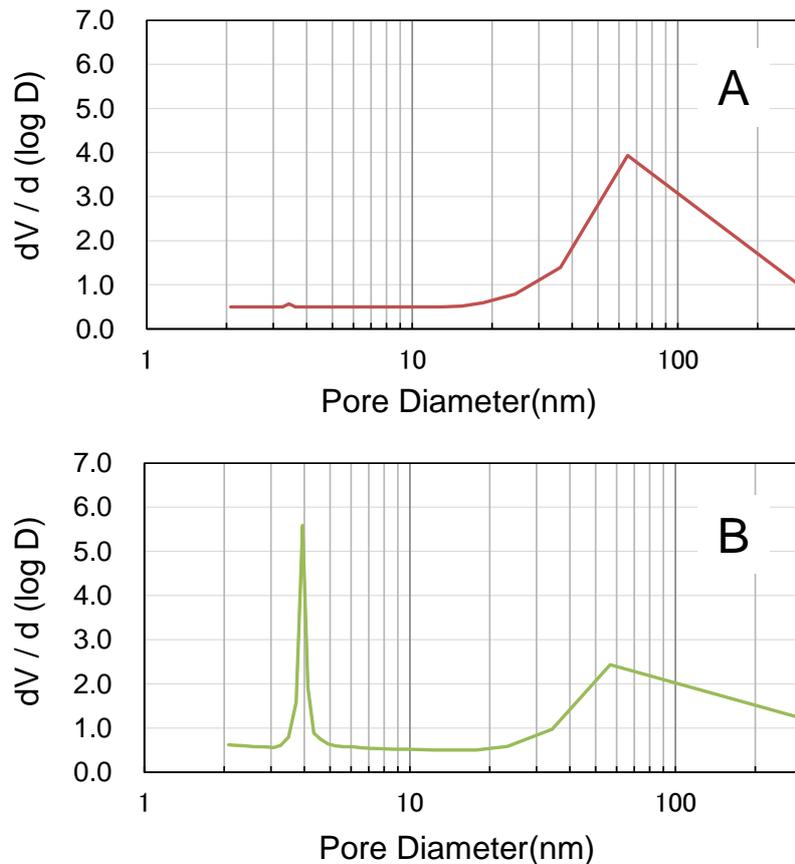


Fig. 4. The flow-type batch configuration for Fischer-Tropsch Synthesis

### 5.3. 実験結果および考察

#### 5.3.1. バイモダル触媒担体の細孔分布

$\text{N}_2$  吸着法により求めた  $\text{SiO}_2(\text{Q-50})$ 担体と  $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体の細孔分布を **Fig. 5** に示す。調製した  $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体では、57 nm と 4.0 nm に二つのピークトップを有することが確認できる。57 nm の大細孔は、 $\text{SiO}_2(\text{Q-50})$ 担体の細孔径に由来し、4.0 nm の小細孔は、ケイ酸ジルコニアゾル粒子同士の自己組織化で形成された細孔に由来する。小細孔の深さは、 $\text{SiO}_2(\text{Q-50})$ 担体の大細孔の減少値から見積もることができる。例えば、今回調製した  $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体では、大細孔の細孔径は、 $\text{SiO}_2(\text{Q-50})$ の大細孔が 65 nm に対し、 $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体では、57 nm と Q-50 に比べ 8 nm 減少していることから、小細孔の深さは、おおよそ 4 nm 程度であった。



**Fig. 5. The pore size distributions of Q-50 and the bimodal catalyst supports (A) SiO<sub>2</sub> (Q-50) . (B) ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalyst support. The weight ratio of zirconia from ZrSiO<sub>4</sub> sol to Q-50 silica was 20%.**

### 5.3.2. バイモダル触媒担体の表面積・細孔容積

Table 1 に SiO<sub>2</sub>(Q-3)、SiO<sub>2</sub>(Q-50)、ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒担体の特性を示す。BET 表面積は、SiO<sub>2</sub>(Q-50)が 112 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> に対し、ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒担体では、321 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> と大幅に増加していることが確認できる。細孔容積は、SiO<sub>2</sub> (Q-50) が 1.33 ml g<sup>-1</sup> に対し、ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダルでは、0.82 ml g<sup>-1</sup> と 5 分の 3 程度に減少しているが、これは SiO<sub>2</sub> (Q-50) 細孔内にゾル粒子が設計通り確実に侵入したためであると考えら

れる。表面積の増加と細孔容積の低下は、メソ細孔内に小細孔が形成していることを確認する指標になるが、今回調製したバイモダル触媒担体は、表面積が増加し、細孔容積が減少していることから、大細孔細孔内に小細孔が形成していることが分かった。

**Table 1 Characteristics of SiO<sub>2</sub>(Q-3)、SiO<sub>2</sub>(Q-50) and ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalyst support**

| <b>Support</b>                                   | <b>BET surface area<br/>of support<br/>(m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b> | <b>pore diameter<br/>(nm)</b> | <b>Pore volume (ml g<sup>-1</sup>)</b> |
|--|---|-------------------------------|--|
| <b>SiO<sub>2</sub>(Q-3)</b>                      | <b>546</b>  | <b>3.0</b>                    | <b>0.30</b>                            |
| <b>ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal</b> | <b>321</b>  | <b>3.9、 56.7</b>              | <b>0.82</b>                            |
| <b>SiO<sub>2</sub>(Q-50)</b>                     | <b>112</b>  | <b>64.7</b>                   | <b>1.33</b>                            |

### 5.3.3. Co 担持バイモダル触媒の特性

Fig. 6 にそれぞれの触媒の XRD スペクトルを示す。Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒は、Co/SiO<sub>2</sub>(Q-50) 触媒よりもピークが小さくブロードであった。シュラー式を用い、2θ = 45°のピークから求めた Co 結晶子径は、Co/SiO<sub>2</sub>(Q-50) 触媒が 16 nm、Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒が 13 nm、Co/SiO<sub>2</sub>(Q-3) 触媒が 4.5 nm であった。Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒は Co/SiO<sub>2</sub>(Q-50) 触媒と Co/SiO<sub>2</sub>(Q-3) 触媒の間の値を示し、小細孔の 4nm よりも大きい値を示した。

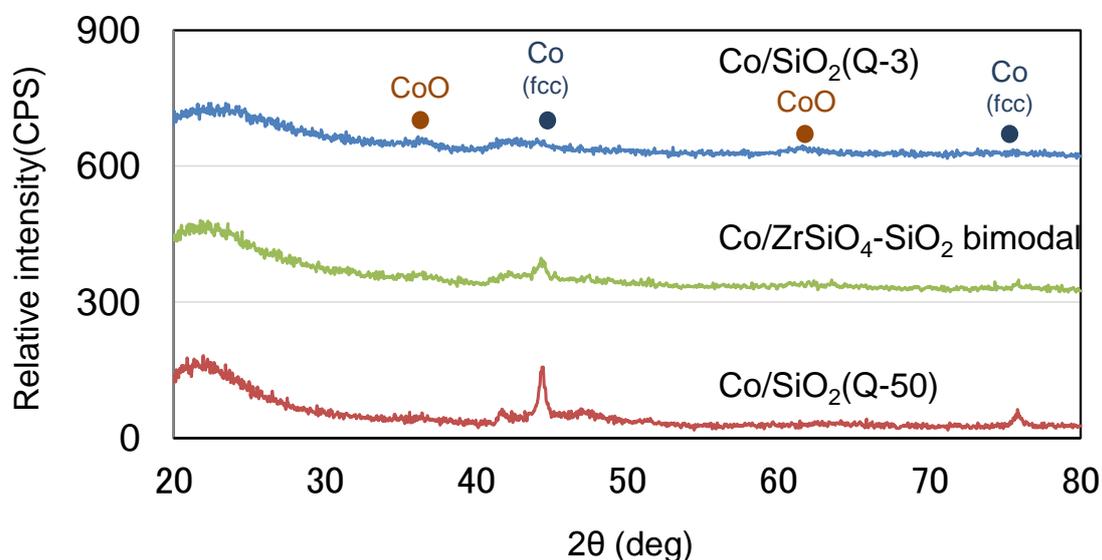
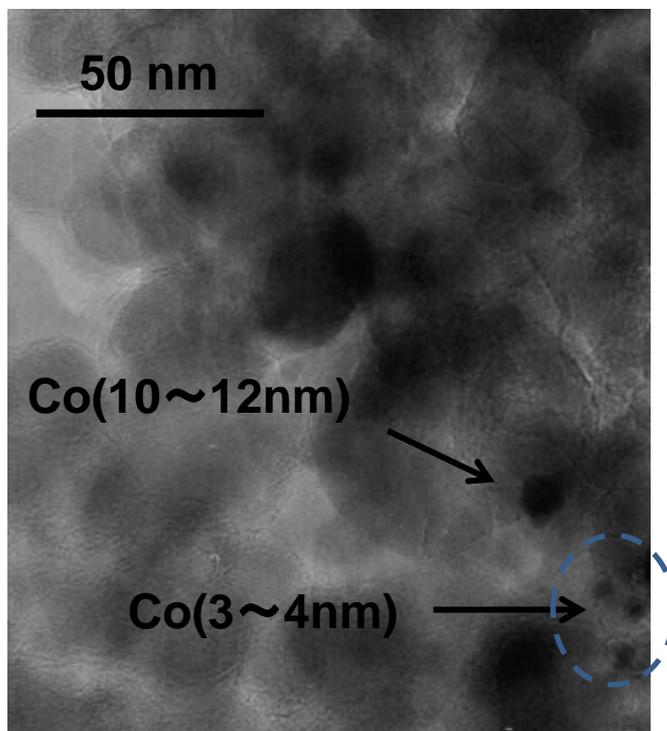


Fig. 6. The XRD patterns of various catalysts. cobalt loading: 10 wt.%. ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalyst : the weight ratio of zirconia from zirconia sol to Q-50 silica was 20%.

XRD での結晶子径は、Co 粒子径が大きいものと小さいものが混在している場合、大きい方の Co 結晶子サイズの影響を受けたピークとなる。そこで、Fig.7 に示すように TEM 観察により Co 粒径について調べた。その結果、Co 粒子径が 3~4nm 程度のものと 10~12nm 程度のものが存在することが分かった。このことから、一部小細孔外に Co 粒子が存在するものの、3~4nm 程度の小細孔径より小さい Co も存在することから、小細

孔内部にも Co が多数存在すると考えられる。

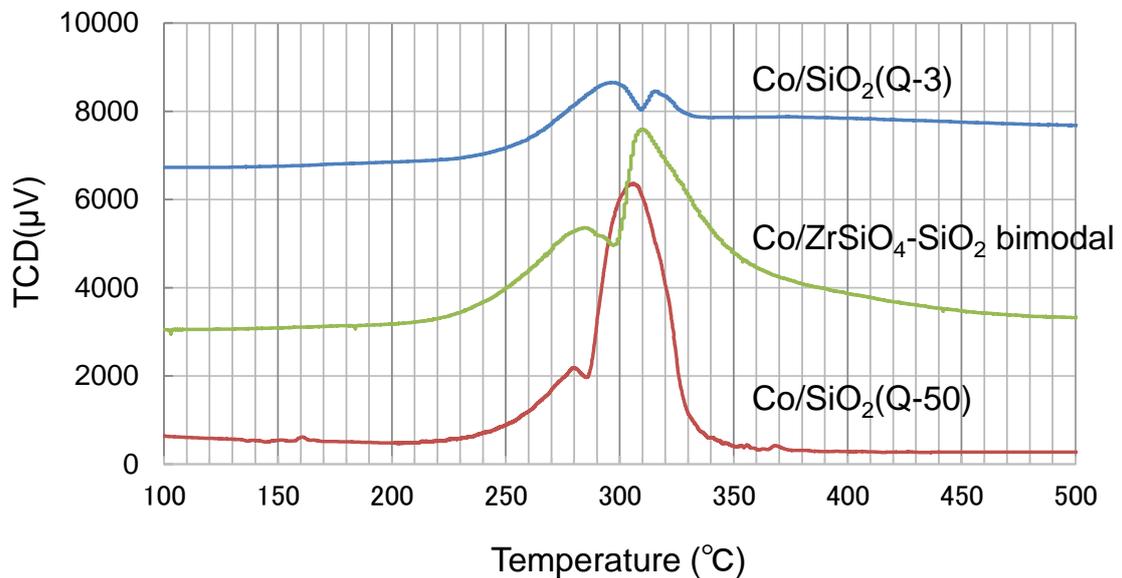


**Fig. 7. TEM images of ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalyst. cobalt loading: 10 wt.%.**

**ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalyst : the weight ratio of zirconia from zirconia sol to Q-50 silica was 20%.**

各触媒の還元特性についても調べた。**Fig. 8** にそれぞれの触媒の TPR 曲線を示す。その結果、いずれの Co 触媒でも、280~300°C と 300~320°C 付近に大きく 2 つのピークが確認できた。低温側でのピークは、Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>への還元由来で、高温側でのピークは Co<sup>2+</sup>→Co<sup>0</sup>への還元由来ピークであると考えられる。還元温度については、Co/SiO<sub>2</sub>(Q-50) 触媒が 280°C と 305°C、Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒が 285°C と 310°C、Co/SiO<sub>2</sub>(Q-3) 触媒が、297°C と 317°C と、Co/SiO<sub>2</sub>(Q-50) 触媒、Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒、Co/SiO<sub>2</sub>(Q-3) 触媒の順に、還元温度が高くなった。さらに 100°C~400°C までのピーク

面積は、Co/SiO<sub>2</sub>(Q-3) 触媒が 3377090 μV・°C、Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒が 4793216 μV・°C、Co/SiO<sub>2</sub>(Q-50) 触媒が 7414081 μV・°C と Co/SiO<sub>2</sub>(Q-3) 触媒が最も還元されにくく、Co/SiO<sub>2</sub>(Q-50) 触媒が最も還元されやすかった。これは、Co 結晶子径が、Co/SiO<sub>2</sub>(Q-50) 触媒、Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒、Co/SiO<sub>2</sub>(Q-3) 触媒の順に小さくなり、Co が小さいほど、SiO<sub>2</sub> 担体表面との相互作用が大きくなるため、還元されにくかったと考えられる。



**Fig. 8. TPR patterns of various catalysts. cobalt loading: 10 wt.%. ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bimodal catalyst : the weight ratio of zirconia from zirconia sol to Q-50 silica was 20%.**

#### 5.3.4. FT 合成反応評価結果と ZrSiO<sub>4</sub> の役割

まず各種 Co 担持触媒を用いて、オレフィンを添加せずにスラリー相 FT 合成反応を行った結果を **Table 2** に示す。Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒では、既存触媒である Co/SiO<sub>2</sub>(Q-3) 触媒、Co/SiO<sub>2</sub>(Q-50) 触媒に比べ高い活性を示した。また副生成物である CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> の生成量も既存触媒同等まで低減されていた。このことから、Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒は、副生成物が少なくかつ高い C<sub>5+</sub> 収率を示すことが確認できた。SiO<sub>2</sub>(Q-3) に担持された Co/SiO<sub>2</sub>(Q-3) 触媒での低活性原因は、平均細孔径が小さいため、典型的な原料ガスの拡散律速挙動を示したためと考えられる。また CO/H<sub>2</sub> 比低下に起因して水素化が優位に進行し炭素連鎖成長確率  $\alpha$  も小さい値を示した。SiO<sub>2</sub>(Q-50) に担持された Co/SiO<sub>2</sub>(Q-50) 触媒での低活性原因は、平均細孔径が大きいものの Co 表面積が小さいため、典型的な触媒表面律速挙動を示したためと考えられる。大きい細孔径のため、炭素連鎖成長確率  $\alpha$  は高い値を示した。一方、Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒では、バイモダル構造の空間促進効果があり、これら拡散律速と触媒表面律速の問題を解決できたため、高い活性を示したと考えられる。これまでの研究<sup>3)</sup> からも、6nm と 45nm に細孔を有する Co/SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> バイモダル触媒においても、活性が Co/SiO<sub>2</sub>(Q-3) の 1.3 倍、Co/SiO<sub>2</sub>(Q-50) の 1.9 倍向上することが知られており、このことからバイモダル触媒での性能向上にバイモダル細孔構造が効いていると考えられる。加えて、Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> は Co/SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> よりも 2.7 倍の活性を示し、このことから ZrSiO<sub>4</sub> はバイモダル触媒の小細孔の構築材料だけではなく、助触媒効果もあり、これら双方の効果によりさらに高い活性を実現したものと考えられる。

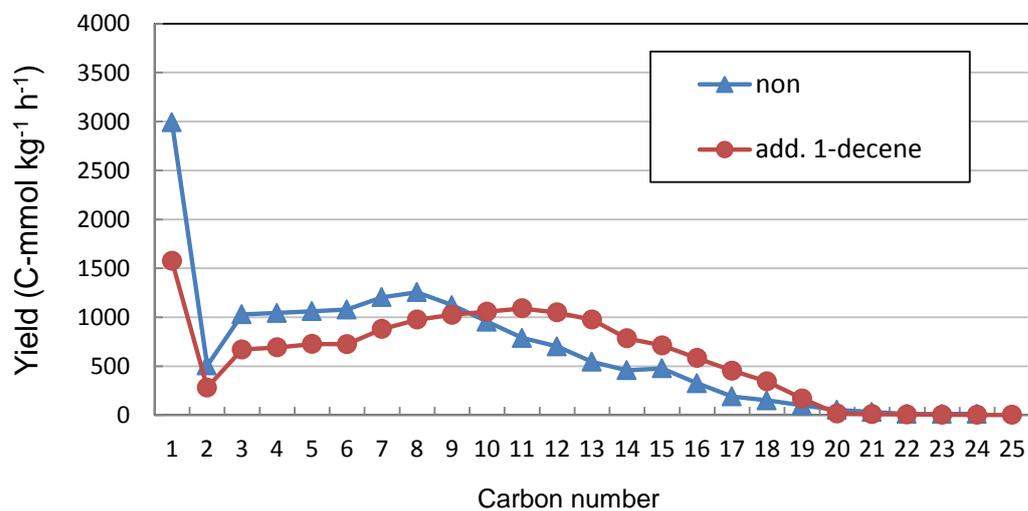
**Table 2 FTS performances of various catalysts**

| Catalyst   | CO        | Selectivity(%)  |                 |                  |                 | C <sub>5+</sub> Yield                      |          |
|--|-----------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|--|----------|
|  | Conversio |                 |                 |                  |                 | (C-mmol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) | $\alpha$ |
|  | n         | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> | C <sub>2-4</sub> | C <sub>5+</sub> |  |          |
| (%)  |           |                 |                 |                  |                 |  |          |
| Co/SiO <sub>2</sub> (Q-3)                          | 51        | 20.6            | 4.2             | 19.1             | 56.2            | 9220                                       | 0.76     |
| Co/ZrSiO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub><br>bimodal | 70        | 18.2            | 3.8             | 15.7             | 62.4            | 10252                                      | 0.79     |
| Co/SiO <sub>2</sub> (Q-50)                         | 23        | 16.8            | 3.5             | 14.2             | 65.6            | 4177                                       | 0.80     |

Reaction conditions: P(total) = 1.0 MPa、 CO/H<sub>2</sub> = 1/2、 W/F = 10 g h mol<sup>-1</sup>、 T = 513 K

次に、バイモダル触媒を用いて、オレフィンを追加しながらスラリー相 FT 合成反応を行った(Fig. 9)。その結果、CO 転化率には、オレフィン添加有無に関係なくほとんど差は見られなかった。炭化水素生成物の分布については、オレフィン未添加では、C8 を中心に C3-C10 程度の炭化水素が主生成物であるのに対し、オレフィン添加では、C11 を中心に C6-C14 程度と、オレフィン未添加の場合と比べ、より長鎖の炭化水素が主生成物として得られた。これは、Fig.10 に示すような、添加オレフィンの増炭反応により炭化水素分布が長鎖側にシフトし、ジェット留分である C8-C16 の収率を向上させたものと考えられる。さらに C20 以上の長鎖生成物に関してはオレフィン添加有無に関係なく生成しておらず、バイモダル構造の小細孔により長鎖を抑制した可能性も考えられる。

以上の結果から、ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>バイモダル触媒を用いたオレフィンの増炭反応により、生成炭化水素が長鎖側にシフトし、ジェット燃料留分であるジェット燃料留分である C8-C16 の収量が向上することが分かった。

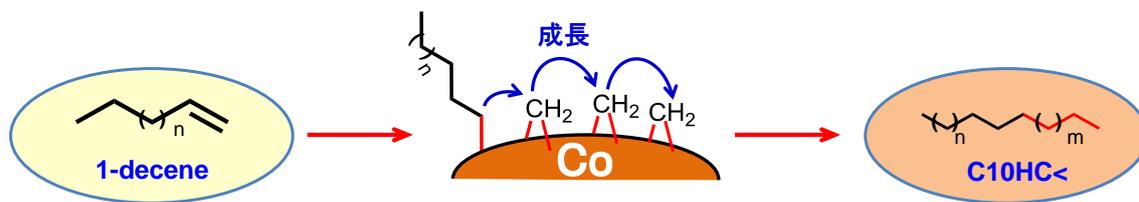


**Fig. 9. Hydrocarbon distribution in FTS with 1-decene addition**

*Reaction conditions:*  $P(\text{total}) = 1.0 \text{ MPa}$ ,  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/2$ ,  $\text{W}/\text{F} = 10 \text{ g h mol}^{-1}$ ,  $T = 513 \text{ K}$ ,

added 1-decene 20 mol% in CO case and  $F_{(\text{decene})} = 0.021 \text{ ml/min}$

CO Conversion : non. = 70%、 add. 1-decene = 69%



**Fig. 10. Propagation reaction mechanism**

#### 5.4. 結言

本研究では、バイモダル触媒の特徴を活かした新反応への展開として、自己調達可能なオレフィンを合成ガスと共に添加し、FT生成物のASF分布を打破するために、添加オレフィンからの増炭反応によるジェット留分であるC8-C16HCの選択的合成について検討を行った。その結果、Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>バイモダル触媒を用いて、少量の1-デセンを合成ガスと共に添加すると、オレフィン未添加と同等の高い活性を示し、ジェット留分であるC8-C16の収率が向上することが分かった。これは、バイモダル触媒の空間効果とZrSiO<sub>4</sub>の助触媒効果による高活性化に加え、添加オレフィンの増炭反応による炭化水素分布の長鎖側へのシフトとバイモダル触媒の小細孔構造によるC20以上の長鎖生成物抑制効果によるC8-C16鎖長選択性の向上によりC8-C16の収率が向上したものと考えられる。

## 5.5. 文献:References

- 1) Tsubaki, N.; Zhang, Y.; Sun, S.; Mori, H.; Yoneyama, Y.; Li, X.; Fujimoto, K., *Catal. Commun.*, **2**, 311-315 (2001)
- 2) Zhang, Y.; Yoneyama, Y.; Tsubaki, N., *Chem. Commun.*, 1216-1217 (2002)
- 3) Zhang, Y.; Shinoda, M.; Tsubaki, N., *Catalysis Today*, **93-95**, 55-63 (2004)

## 第 6 章 総括

本研究では、バイモダル触媒の性能をさらに向上させることを目的に、これまでほとんど着目してこなかったバイモダル触媒の細孔構造、特に小細孔の構造を解析し、深さ・細孔径の制御に着目した研究を行い、さらなる高性能FT合成用触媒の開発を行った。またバイモダル触媒の特徴を活かした新反応への展開として、これまで検討してこなかったFT反応によるジェット燃料製造(C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>~C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>)にも取り組んだ。

## 1. バイモダル触媒の細孔構造解析

Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>バイモダル触媒の担体細孔構造、特に小細孔の細孔構造について、ZrSiO<sub>4</sub>ゾル粒子の凝集モデルを用いた理論計算による解析を行なった。その結果、形成される小細孔の構造は、一次粒子12個のダイヤモンド格子に近い構造であると推定した。この知見は細孔構造を精密に設計する上で重要な知見になると考えられる。

## 2. バイモダル触媒の小細孔深さとFT性能の関係に関する研究

Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>バイモダル触媒の細孔制御、特に小細孔の深さ制御に着目して検討を行った。その結果、ZrSiO<sub>4</sub>担持量の増加やSiO<sub>2</sub>細孔径が大きい担体を用いることで、大細孔内壁により深い小細孔を形成できることを見出した。さらにこれらバイモダル触媒担体にIW法でCoを担持させると、従来のバイモダル触媒より大幅にCoを高分散できることも見出した(従来 vs 今回開発 = 小細孔深さ1~4 nm vs 5~6 nm、Co粒径 13~16 nm vs 3~4 nm)。これは、深い小細孔にCoがトラップされ、シンタリング等を抑制できたためと考えられる。これらバイモダル触媒について、FT合成を行うと、深い小細孔を有するバイモダル触媒では、従来の浅い小細孔のバイモダル触媒に比べ、活性が向上し、高いC<sub>5+</sub>選択性を示した。深い小細孔内で生成オレフィンの再吸着による増炭反応等が進行したためと考えられる(従来 vs 今回開発 = CO転化率: 70~76% vs 83~85%、C<sub>5+</sub>選択性: 60~70% vs 75~80%)。これらの結果より、Co粒径が小さいと長鎖化しない

と考えられていた従来の理論とは異なる興味深い知見が得られた。以上より、バイモダル触媒の小細孔の深さは、ゾル担持量や担体細孔径の変更で制御でき、深い小細孔の構築が、高性能触媒の開発に非常に重要であることを明らかにした。

### 3. バイモダル触媒の小細孔径とFT性能に関する研究

Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>バイモダル触媒について細孔制御剤としてポリエーテル種の利用による小細孔径制御について検討を行った。その結果、含浸時に分子量が異なるポリエーテルを併用し、焼成温度を400°Cから600~800°Cに上げると、ナノレベルで小細孔の細孔径を制御できることを見出した(添加ポリエーテル：なし vs PEG400 vs PEG600 vs P123 = 小細孔ピークトップ細孔径[nm]：3.9 vs 5.4 vs 6.3 vs 10.2)。これら開発した小細孔径が大きいバイモダル触媒担体にIW法でCoを担持させるとCo還元度が向上することを見出した(Co還元度 70% → 75~79%)。これらバイモダル触媒について、FT合成反応を行うと、小細孔径が大きいほど活性が向上することを見出した。Co還元度向上により、活性点であるCoメタルの表面積が増加したためと考えられる。選択性に関しては、PEG400を用いて調製した小細孔の細孔径が5.4nmのバイモダル触媒が最も高いC<sub>5+</sub>選択性を示した(C<sub>5+</sub>選択性：56.2~63.5% → 70.8%)。以上より、バイモダル触媒の小細孔の細孔径は、分子量が異なるポリエーテル種の利用で制御でき、小細孔径の最適化が高性能触媒の開発に非常に重要であることを明らかにした。

### 4. バイモダル触媒によるジェット燃料製造

Co/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>バイモダル触媒を用いて、合成ガスからジェット燃料であるC8-C16HCの選択合成を検討した。その結果、少量の1-デセンを合成ガスと共に添加すると、オレフィン未添加と同等の高い活性を示し、ジェット留分であるC8-C16の収率が向上することが分かった。これは、添加オレフィンからの増炭反応に加え、バイモ

ダル触媒の細孔構造による鎖長制御効果も働き C8-C16 の収率が向上したものと考えられる。以上より、バイモダル触媒が新たな反応として、CO/H<sub>2</sub> と長鎖オレフィン添加によるジェット燃料(C8-C16HC)の選択的合成に有効であることを明らかにした。

以上のF T合成用バイモダル触媒のナノ細孔構造制御、特に小細孔構造制御に関する研究により、従来よりもさらに高性能なバイモダル触媒の開発に成功した。これら研究成果は、バイモダル触媒の高性能化(活性・鎖長選択性)において、活性金属や及び助触媒成分だけでなく、これまであまり注目されてこなかった小細孔構造を詳細に理解し、細孔径・深さを精密に制御することが非常に重要であるという新たな提案に繋がると考えられる。さらに、これら研究成果は、C1化学分野だけでなく、様々な固体触媒の高機能化にも応用展開できると考えられる。

【論文リスト】

(1) 「Development of Bimodal Catalysts for Jet-fuel Synthesis via Fischer-Tropsch Synthesis」  
Daisuke ISHIHARA, Yuzhou JIN, and Noritatsu TSUBAKI, Journal of the Japan Institute of Energy, 93, 113-118, 2014

(2) 「Pore structure model of bimodal catalyst supports」  
Daisuke ISHIHARA, Jun Sun, Yuzhou JIN, and Noritatsu TSUBAKI, Journal of the Japan Petroleum Institute, Vol. 57, 230-234, 2014

(3) 「Expanding Small Pore Size of the Bimodal Catalyst with Surfactant and Its Application in Slurry-phase Fischer-Tropsch Synthesis」  
Daisuke Ishihara, Jian Sun, Jie Li, Qinhong Wei, and Noritatsu Tsubaki, ChemistrySelect 2016, 4, 778 –783

(4) 「Precisely Designing Bimodal Catalyst Structure to Trap Cobalt Nanoparticles inside Mesopores and Its Application in Fischer-Tropsch Synthesis」  
Daisuke Ishihara, Kai Tao, Guohui Yang, Lei Han, Noritatsu Tsubaki, Chemical engineering journal 2016, 306, 784 -790

(5) 「Aerobic Oxidation of Cyclohexane using N-Hydroxyphthalimide Bearing Fluoroalkyl Chains」  
Samar Kumar Guha, Yasushi Obora, Daisuke Ishihara, Hiroshi Matsubara, Ilhyong Ryu, and Yasutaka Ishii, Adv. Synth. Catal. 2008, 350, 1323 – 1330

(6) 「A Photoirradiative Phase-Vanishing Method: Efficient Generation of HBr from Alkanes and Molecular Bromine and Its Use for Subsequent Radical Addition to Terminal Alkenes」

H Matsubara, M Tsukida, D Ishihara, K Kuniyoshi and Ilhyong Ryu, Synlett. 2010, 13, 2014-2018

参考論文

(1) 「Efficient Iridium-Catalyzed Decarbonylation Reaction of Aliphatic Carboxylic Acids Leading to Internal or Terminal Alkenes」

Shinji Maetani, Takahide Fukuyama, Nobuyoshi Suzuki, Daisuke Ishihara, and Ilhyong Ryu, Organometallics 2011, 30, 1389–1394

(2) 「Iron-catalyzed decarbonylation reaction of aliphatic carboxylic acids leading to  $\alpha$ -olefins」

Shinji Maetani, Takahide Fukuyama, Nobuyoshi Suzuki, Daisuke Ishihara and Ilhyong Ryu, Chem. Commun., 2012, 48, 2552–2554

## 【謝辞】

本研究を進めるに当たり富山大学大学院理工学教育部 椿範立教授、米山嘉治准教授には、多大なるご指導、ご鞭撻を賜り、心より感謝申し上げます。また本論文に適切なお助言、ご指導を賜りました富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター長 阿部孝之教授、富山大学大学院理工学研究部 松田健二教授には深く感謝を申し上げます。本研究を進めるに当たり、適切なお助言を下さりました花王株式会社マテリアルサイエンス研究所 副所長の三村拓氏、グループリーダーの上野克弥氏、グループリーダーの宇野満氏には深く感謝の意を申し上げます。またこのような研究の機会を与えてくださいました弊社関係者の皆様には心より感謝申し上げます。学生時代、研究者としての第一歩をご指導くださった大阪府立大学 柳日馨教授、松原浩教授、福山高英准教授には厚くお礼申し上げます。また富山大学大学院理工学教育部 楊國輝特命講師、椿研究室の学生諸氏の方々には実験操作やデータの取り方など基本的なことからアドバイスいただき深く感謝します。また富山大学椿研究室秘書の伊藤一美様、菊池様には、富山での生活を含め、研究を円滑に進める上で色々とサポートしていただき深く感謝申し上げます。最後に、学位取得に向けて陰ながらサポートしてくださった家族に感謝します。

2017年3月