

氏名	いしはら だいすけ 石原 大輔
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	富理工博乙第30号
学位授与年月日	平成29年3月23日
専攻名	ナノ新機能物質科学専攻
学位授与の要件	富山大学学位規則第3条第4項該当
学位論文題目	Fisher-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
論文審査委員 (主査)	阿部 孝之 松田 健二 椿 範立 米山 嘉治

学位論文の要旨

学位論文題目

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 (Studies on Nano-Structure Control of Bimodal Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis)

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。バイモダル触媒が持つ大細孔は反応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、双方の効果で高い活性を示すことが知られている。これまでにバイモダル触媒の調製技術として、大細孔を有するSiO₂担体に、金属酸化物ゾルを含浸担持するシンプルな調製法(ゾル含浸法)が開発され、FT合成、合成ガス製造等で高い性能を示すことが確認されている¹⁾。一方で、これまで開発されてきたバイモダル触媒は、活性金属が小細孔の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。

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、これまであまり着目してこなかったバイモダル触媒の細孔構造、特に小細孔の細孔径・深さ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。

1. バイモダル触媒の細孔構造解析

Co / ZrSiO₄-SiO₂ 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_4 ゴ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

$\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$ 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_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C5+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%、C5+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、小細孔の深さ制御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

$\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$ 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

による小細孔の細孔径制御に着目した検討を行った。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C5+選択性を示した(C5+選択性：56.2~63.5% → 70.8%)。以上より、小細孔の細孔径制御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合成

Co/ZrSiO₄-SiO₂ 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、少量のオレフィンと合成ガスと共に添加して反応を行うと、C8-C16選択性が向上することが分かった。添加オレフィンは触媒表面のカルベンと新しい炭素—炭素結合を引き起こし、ジェット留分であるC8-C16の選択率をアップさせたと考えられる。

以上より、バイモダル触媒が新たな反応に有効であることを明らかにした。

これらの研究より、バイモダル触媒の細孔構造、特に小細孔径・深さを精密に設計することで、従来のバイモダル触媒に比べ、FT合成反応においてさらに高い性能を有する触媒の開発に成功した。

この研究成果は、バイモダル触媒の高性能化において、これまであまり注目されてこなかった小細孔の細孔径・深さ制御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、バイモダル触媒だけでなく様々な固体触媒の高機能化にも応用できると考えられる。

- 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)

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

【論文審査の結果の要旨】 (石原 大輔)

当学位審査委員会は本論文を詳細に審査し、かつ論文審査会を平成 27 年 2 月 9 日公開で開催し、その発表と質疑応答について審査した。その審査結果を下記のようにまとめる。

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。バイモダル触媒が持つ大細孔は反応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、双方の効果で高い活性を示すことが知られている。これまでにバイモダル触媒の調製技術として、大細孔を有する SiO_2 担体に、金属酸化物ゾルを含浸担持するシンプルな調製法(ゾル含浸法)が開発され、Fischer-Tropsch 合成 (FT 合成)、合成ガス製造等で高い性能を示すことが確認されている。一方で、これまで開発されてきたバイモダル触媒は、活性金属が小細孔の細孔径よりも大きく、十分に高分散化できていないなど問題点を抱え、バイモダル触媒の性能を十分に引き出せていない。

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、これまであまり着目してこなかったバイモダル触媒の細孔構造、特に小細孔の細孔径・深さ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。

FT 合成はシェールガス、石炭、バイオマスのガス化によって得られる合成ガス（一酸化炭素と水素の混合ガス）から各種炭化水素および含酸素化合物を合成する反応であり、石油代替燃料、石油以外の資源からの化学品製造に最重要な触媒反応である。

本論文は六章から構成される。

第一章は緒論であり、FT 合成の歴史背景、メカニズムおよび従来のバイモダル触媒の問題点を解説した。

第二章はバイモダル触媒の細孔構造解析に関する研究である。 $\text{Co} / \text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$ 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_4 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。

第三章はバイモダル触媒の小細孔深さと FT 合成反応性能の関係に関する研究である。 $\text{ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$ 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_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 C5+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%、C5+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、小細孔の深さ制御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。

第四章はバイモダル触媒の小細孔径と FT 性能に関する研究結果である。ZrSiO₄-SiO₂ 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の細孔径制御に着目した検討を行った。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 C5+選択性を示した(C5+選択性 : 56.2~63.5% → 70.8%)。以上より、小細孔の細孔径制御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。

第五章はバイモダル触媒によるジェット燃料合成に関する応用研究である。Co/ZrSiO₄-SiO₂ 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-C16 炭化水素の選択合成を検討した。その結果、少量のオレフィン合成ガスと共に添加して反応を行うと、C8-C16 選択性が向上することが分かった。添加オレフィンは触媒表面のカルベンと新しい炭素—炭素結合を引き起こし、ジェット留分である C8-C16 の選択率をアップさせたと考えられる。以上より、バイモダル触媒が新たな FT 合成反応に有効であることを明らかにした。

第六章は総括と展望である。これらの研究より、バイモダル触媒の細孔構造、特に小細孔径・深さを精密に設計することで、従来のバイモダル触媒に比べ、FT 合成反応においてさらに高い性能を有する触媒の開発に成功した。この研究成果は、バイモダル触媒の高性能化において、これまであまり注目されてこなかった小細孔の細孔径・深さ制御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、バイモダル触媒だけでなく様々な固体触媒の高機能化にも応用できると考えられる。

上記の内容は国際学術専門誌に英文原著論文 6 報として掲載された。

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