

学位論文の要旨

学位論文のテーマ:

Studies on direct synthesis of alcohols from syngas over metal oxides catalysts

(金属酸化物触媒を用いた合成ガスによるアルコールの直接合成の研究)

Nowadays, the increasing demand on clean fuel and valuable chemicals ignited the research on catalytic converting carbon contained substances. Syngas, composed by hydrogen and CO, is an important platform material for synthesizing gasoline, diesel oil and many valuable chemicals. Among all the downstream products of syngas, higher alcohols are considered to be valuable chemicals and fuel additives to offset the disadvantage of alcohols production from petrochemical and biological fermentation. Generally, alkali modified methanol catalysts (mainly composed by Cu based catalyst and ZnCr catalyst) are used to produce iso-butanol and methanol owing to the higher selectivity of alcohols and pre-longed catalyst life span.

However, there are still some important issues that need to be further studied in these catalysts system. For example, the exacting form and their effects of alkali metals on the activation of syngas and their influence on the mechanisms of carbon chain growth; The relatively high reaction temperature and pressure (400 °C, 10.0

MPa) versus the lower CO conversion (around 30 %) and higher selectivity of CO₂ (around 30 %) for K-ZnCr isobutanol catalyst. In this thesis, the effects of K₂O on the catalytic performance of Cu based catalyst was investigated by density functional theory (DFT) calculation. In addition, the performance of K-ZnCr catalyst was boosted by both controlling the co-precipitation temperature to increase the concentration of surface OH groups, and doping Ga³⁺ in the lattice of ZnCr₂O₄.

Through the above investigation, the following conclusions were obtained. That is (i) K₂O presents a strong adsorption on the Cu (111) surface owing to the strong interaction between atom O and surface Cu atoms. The difference of the adsorption energies among all the possible adsorption sites is very small. Owing to the strong interaction, K₂O donates its electrons to copper which further promotes the formation of CHO groups through CO hydrogenation and inhibit the formation of CH₃OH through OCH₃ hydrogenation that usually considered as the rate control step of methanol formation. In addition, on K₂O/Cu(111) surface, CH₂O reacted with CH₂ is the most favorable C₂ oxygenate formation route which presents only a 1.10 eV activation energy. (ii) By controlling the co-precipitation temperature during K-ZnCr catalyst preparation, the selectivity of alcohol and isobutanol can be modulated. DRFTS of CO adsorption show that for the catalyst prepared at 60 °C, the relatively higher amount of surface OH groups was produced which facilitate the formation of COOH intermediates and further boost the performance of K-ZnCr isobutanol catalyst. (iii) Ga³⁺ can be used as an effective promoter to improve the selectivity and space time yield of alcohols of K-ZnCr catalyst. The reason lies in the formation of Ga³⁺

doped ZnCr_2O_4 compound which facilitate the formation of CHO and weakened the adsorption of CO_2 and H_2O . Owing to the formation of new catalyst structure and weakened adsorption of CO_2 and H_2O , water-gas-shift reaction is suppressed which promotes the efficiency of iso-butanol synthesis. The analysis to the structure of K- Ga_xZnCr catalysts show that the morphology of the catalysts and the interactions between ZnO and ZnCr spinel were all changed owing to the formation of the different compound. When the molar fraction of Ga^{3+} is lower than 1.10 %, ZG is the newly formed compound which promotes the performance of K-ZnCr catalyst. However, by further increasing the amount of Ga^{3+} , ZnGa_2O_4 is formed which only modify the surface acidity and basicity of K-ZnCr catalyst and showed negative impact on the performance of the catalyst.

By means of the above work, the roles of alkali oxides on the activation of CO and C_2 oxygenate formation and the goals that further improve the efficiency of K-ZnCr catalyst are all realized in this thesis. The research will throw light on further improving the performance of alkali modified methanol catalysts that used to directly synthesis of higher alcohols from syngas.

【論文審査結果要旨】

(学位申請者 張 涛)

当学位審査委員会は本論文を詳細に審査し、かつ論文審査会を令和3年7月20日公開で開催し、学位申請者張涛の学力と共に、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。

本論文は四章から構成される。石油以外の有機炭素資源であるバイオマス、天然ガス、石炭、可燃性ごみからガス化によって簡単に作られる合成ガス（一酸化炭素と水素の混合ガス）を原料に用いて、各種触媒によって石油製品を代替できる多彩な化学品およびエネルギー製品を合成できる。本論文は合成ガスから各種アルコール合成用触媒に関する研究である。

第一章は C1 分子である一酸化炭素(CO)が銅触媒での活性化、および高級アルコール生成の鍵である一つ目の増炭反応に関する研究である。助触媒である酸化カリウム(K₂O)の添加によって、Cu(111)結晶面の電子密度が増加し、吸着された CO の分解エネルギー準位が下がり、CO の解離吸着によって容易に生成された CH₂ が増炭反応に参加し、もう一つ吸着 CO もしくは CH₂O との C-C 結合が迅速に進むことができた。同時に非解離吸着状態 CO の水素化反応ルートの活性化エネルギー準位が高くなり、CH₃O を経由するメタノールの生成が抑制された。In situ 分光解析および DFT 量子化学計算によって C2 以上の高級アルコールが選択的に生成するメカニズムを解明した。

第二章は合成ガスからイソブタノールの選択合成用カリウム-亜鉛-クロム複合酸化物(K-ZnCr₂O₄)触媒に関する研究である。亜鉛クロム複合酸化物表面の酸素欠陥および塩基性カリウムの助触媒の共存によって、触媒表面の水酸基濃度が高くなり、吸着 CO と高濃度なギ酸根を生成するルートが優位に進行した。一方、吸着 CO から表面炭酸根および重炭酸塩までの生成ルートが高エネルギー準位のため、このルートの進行が抑制された。In situ 分光解析および DFT 量子化学計算によって、合成ガスから、反応性の乏しい炭酸根を経由せず、反応性の高いギ酸塩を経由し、C3 表面吸着炭素種との増炭反応によって分岐体イソブタノールを選択的に合成する（選択率約 20%）メカニズムを解明した。

第三章は上記第二章の触媒に対する改良である。上記カリウム-亜鉛-クロム複合酸化物(K-ZnCr₂O₄)に対してガリウム Ga カチオンの助触媒添加効果を調べた。各種表面 in situ 分光解析結果から、ZnCr₂O₄ スピネル構造に四配位の亜鉛カチオンがガリウムカチオンによって置き換えられ、配位不飽和な触媒活性サイトが増えたことが分かった。第一原理計算結果からこのような配位不飽和な触媒活性サイトの存在は非解離吸着 CO の生成ルートを抑制し、CO の表面解離吸着ルートのエネルギー準位を下げ、C-C 結合の成長を促進した。結果的にイソブタノールの選択率は 35%以上に達成した。

第四章は上記内容のまとめと展望である。

上記の内容は国際学術専門誌に原著論文 5 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、物理化学、量子化学、触媒化学、分光機器分析諸分野において、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。