

氏名	梶 翔 那 蘭
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	富理工博甲第74号
学位授与年月日	平成26年9月26日
専攻名	ナノ新機能物質科学専攻
学位授与の要件	富山大学学位規則第3条第3項該当
学位論文題目	Nano-Structured Catalyst Preparation and Application in Fischer-Tropsch Synthesis (ナノ構造触媒の調製およびフィッシャー・トロプシュ合成への応用)
論文審査委員 (主査)	會澤 宣一 波多野 雄治 椿 範立 米山 嘉治

学位論文の要旨

学位論文題目: Nano-Structured Catalyst Preparation and Application in Fischer-Tropsch Synthesis

(ナノ構造触媒の調製およびフィッシャー・トロプシュ合成への応用)

ナノ新機能物質科学 専攻

氏名: Chuang XING (邢 闢)

In the Chapter 1, CO₂ reforming reaction of CH₄ was conducted by using Ni based catalyst prepared by co-impregnation method. The Ni/γ-Al₂O₃ catalyst was not stable in the continuous reaction due to a large amount of carbon deposition on the catalyst surface. Although the activity of Ni/γ-Al₂O₃ with the La₂O₃ and CeO₂ as promoters was not obviously increased, the carbon deposition on Ni/γ-Al₂O₃ with La₂O₃ and CeO₂ as promoters was greatly suppressed in the CO₂ reforming reaction of CH₄, and the amount of carbon deposition on the 10%Ni/3%CeO₂-3%La₂O₃-γ-Al₂O₃ catalyst were reduced 76.2% compared with the 10%Ni/γ-Al₂O₃ catalyst.

In the Chapter 2, by using the combination of concentrated nitric acid refluxing, varied thermal treatment and wetness impregnation method on carbon nanotubes (CNTs), we realized the controllable encapsulation of cobalt clusters inside the channels of CNTs. For the Co/CNTs-650 catalyst employing thermal treated CNTs at 650°C, the cobalt nanoparticles inside the CNTs channel reached up to 80% with the particles size of 5-10 nm. The FTS reaction results on the Co/CNTs-650 catalyst showed both the best CO conversion of 89.3% and the highest C₅₊ hydrocarbon selectivity of 83.7%, at the same time holding the lowest CH₄ selectivity of only 8.4 % among all the tested FTS catalysts.

In the Chapter 3, one-step synthesis of light isoparaffin from syngas via FTS belongs to the tandem catalysis process, for which the most used catalyst is hybrid catalyst prepared by simply mixing FTS catalyst and zeolite catalyst. The usually used hydrothermal synthesis way for zeolite shell preparation limits the design and preparation of various zeolite shell enwrapping different core catalysts, the industrial

scalability of zeolite capsule catalyst, and so on. One is an improved hydrothermal synthesis process named stepwise-synthesis, another is an initially reported method that does not employ hydrothermal synthesis approach for H-ZSM-5 zeolite shell preparation. For the last one, we call it physically adhesive (PA) method in this chapter. The PA method presented in this report is very cost-saving, reliable and scalable, with which we can realize the industrialization of zeolite capsule catalyst more readily.

In the Chapter 4, a hierarchical HZSM-5 zeolite with combined micropores and mesopores was synthesized by one-step approach with TPAOH and F127 as dual templates. The hierarchical HZSM-5 exhibited significantly higher mesopore surface area and larger mesopore volume than conventional HZSM-5. Compared with the conventional catalyst, the CO conversion of FTS reaction on the present catalyst increased significantly. Meanwhile, the C₅₊ selectivity and the isoparaffin selectivity also increased. The C₅₋₁₁ hydrocarbons with a lot of isoparaffin and olefin had become the main FTS products due to optimized hydrocracking and isomerization afforded by the hierarchical pore structure.

In the Chapter 5, a two-step process consisting of acid leaching and base leaching was applied to introduce mesopores on a commercially zeolite Y. The analysis results showed that the surface area, pore volume and pore size of the hierarchical zeolite Y (Y-AB_x, "x" stands for base leaching time) increased with increasing the base leaching time. The CO conversion and C₅₋₁₁ selectivity of Co/AB_x catalysts increased significantly as compared with the pristine Y supported Co catalyst. The isoparaffin selectivity of Co/AB₄ reached the highest 52.3%. Middle hydrocarbons had become the main FTS products due to the optimized hydrocracking and isomerization function afforded by the hierarchical zeolite Y.

In the Chapter 6, a novel iron based micro-capsule catalyst with interior Fe/SBA-15 *core* and exterior H-ZSM-5 *shell* was synthesized and evaluated for direct synthesis of middle isoparaffin from syngas. The size of micro-capsule catalysts was 2 μm. Activity test results revealed that original Fe/SBA-15 catalyst exhibited a low selectivity of isoparaffin of 8.2% and high selectivities of olefin and normal paraffin. But the as-prepared micro-capsule catalyst achieved an excellent performance for isoparaffin synthesis with the isoparaffin selectivity up to 46.5%. Different from the zeolite capsuled cobalt catalysts, the high isoparaffin selectivity of micro-capsule catalyst was mainly attributed to the polymerization and isomerization of the lower olefins catalyzed by the H-ZSM-5 zeolite shell.

【論文審査の結果の要旨】 (Chuang XING)

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 26 年 8 月 21 日公開で開催し、その発表と質疑応答について審査した。その審査結果を下記のようにまとめる。

石油代替燃料製造あるいは石油化学品の代替として、シェールガス（天然ガス）からの製造ルートは最も有力である。本論文は天然ガスから合成ガス（一酸化炭素と水素の混合ガス）の製造；合成ガスから軽油の製造；合成ガスからガソリンの製造を研究しており、それぞれの化学反応に最適な新規触媒の研究と開発を行った。

本論文は七章から構成されている。第一章は緒言である。第七章はまとめと展望である。第二章から第六章までの各章の要約を以下に示す。

第二章はメタン（天然ガス）と二酸化炭素から合成ガスを作る反応いわゆる改質反応に関するニッケル触媒の開発研究である。ニッケル担持触媒がこの反応に高い活性を示すが、メタンと二酸化炭素両方から炭素を析出するため、触媒の失活は速く、触媒の寿命も短い。本研究では La、Ce など希土類元素の酸化物を少量ニッケル担持触媒に添加することによって、触媒活性の向上と共に、触媒の炭素析出を抑制でき、飛躍的な触媒寿命延長を実現できた。さらに多様な分光解析技術を用いて、触媒ナノ構造と反応メカニズム、炭素生成抑制機構を解明した。

第三章は合成ガスから軽油を製造（フィッシャー・トロプシュー合成）するカーボン・ナノチューブ（CNT）触媒に関する研究である。CNT 内部にコバルトナノ粒子を搭載した触媒の場合では軽油の選択率が大幅に向上されたことが分かった。これは CNT 内部空間の特異な電子構造ならびに水素の CNT 内部凝集による効果であり、コバルトナノ粒子の金属還元度が上昇し、炭素連鎖成長しやすい環境が有効に機能した結果であると推測した。更に CNT の内部、外部表面有機官能基の制御によって、コバルト粒子の選択担持とコバルト粒子の分散度をコントロールでき、官能基の制御が触媒の構造制御に極めて重要な要素であることが分かった。

第四章は合成ガスからガソリン（イソパラフィン）の製造（改良版フィッシャー・トロプシュー合成）用カプセル触媒の開発である。当研究室が発明した「カプセル触媒」はコアシェル構造を形成し、コア触媒と酸性的なゼオライト多孔質触媒膜を有する。それぞれの触媒は各々の化学反応を促進し、多孔質膜の分子認識・選択分離能力も優れており、多段合成反応を一段で遂行できるパワフルな触媒システムである。コアにコバルト/シリカ触媒、膜に HZSM5 ゼオライト触媒を搭載したカプセル触媒を調製した。合成ガスは膜を通過し、

コア触媒にてリニアな長鎖軽油分子を合成する。得られた軽油は再びゼオライト膜に貫通して脱出するが、その間、ゼオライト膜トンネルにある酸点によって水素化分解し、イソパラフィン（プレミアムガソリン）とイソオレフィンが得られる。副生するイソオレフィンがコバルト触媒によってその場で水素化され、イソパラフィンになる。カプセル触媒の異なる調製法を詳細に検討し、高いガソリン収率を実現した。さらに多様な分光解析技術を用いて、触媒ナノ構造を解明した。

第五章は、第四章と同じイソパラフィンの合成反応であるが、触媒の構造が異なる研究である。コバルトを Y 型酸性ゼオライトに搭載する二元機能触媒を調製した。コバルト表面で軽油分子を生成させ、その場で引き続き酸性ゼオライト表面で改質させ、ガソリン分子に変換できた。更に、マイクロ細孔のみであるゼオライトでは分子拡散速度が遅く、反応活性の向上が困難であったが、化学処理によってゼオライト内部にメソ細孔を付加し、反応活性を増大できた。

第六章は、第五章と同じイソパラフィンの合成反応であるが、二元機能触媒の構造が異なる研究である。化学処理によってゼオライト内部にメソ細孔を付加するのではなく、酸性ゼオライトの水熱合成調製段階において、複数のテンプレート剤の精密設計によって、マイクロ細孔とメソ細孔を同時に生成させ、このような二元細孔を持つ酸性ゼオライト表面に鉄ナノ粒子を担持し、高いガソリン収率を実現した。これはメソ細孔の構築によって、反応拡散効率がアップしたためである。

上記の内容は国際学術専門誌に原著論文 9 報（関連論文 3 報、参考論文 6 報）として掲載された。

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