

論文の内容の要旨

論文題目

Development of Highly Active Cobalt/Silica Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis

(和訳：フィッシャー・トロプシュ合成用高性能コバルト/シリカ触媒の開発)

氏名 孫 守理

学生番号：77334

1. 序論

近年、触媒を利用した一酸化炭素の水素化により、液体燃料や Wax を製造する方法（フィッシャー・トロプシュ合成、FTS）が興味深い分野となっている。これは要約すると以下の三つの側面が理由となっている。最初に、天然ガスは石油に匹敵するほど豊富に存在することが知られている。このため、天然ガスを液体燃料や他の生産物に変換することはとても重要なことである。次に、排気ガスによる地球規模の環境汚染が重要な問題となっていることがあげられる。一酸化炭素の水素化によって、硫黄や芳香族を含まないとてもクリーンな燃料を生産することができる。これはクリーンな燃料を作り上げる上で最も約束された技術として提案されている。最後に、新しい技術を導入することで、よりすぐれた燃料や添加剤を生産することができることである。Co が FTS において最も広く使われている触媒金属のひとつである。このとき FTS の触媒活性は金属コバルトの活性点の数と密接な関係を持っている。

本研究では、すべての触媒は incipient-wetness 含浸法により調製した。スラリー相中での Co/SiO₂ 触媒の特性は高い触媒活性を得るために前駆体を混合し、微量貴金属の添加による触媒への効果を研究した。水溶液以外有機溶媒を用いて含浸法でコバルト触媒を調製し、脱水エタノール硝酸コバルト溶液から調製した触媒は高く安定した活性を得ることができた。更に各種分光手法を駆使し、これらの触媒の活性サイト構造および反応機構を明らかにした。

2. 硝酸コバルトによる Co/SiO₂ の特性

コバルト/シリカ触媒の活性はコバルトの担持量を増やすことによって増え、炭素連鎖成長確率も同様に増えた。触媒活性は表面に露出したコバルト量と直線的關係を示した(Fig. 1)。低いコバルト担持量の触媒は小さな CoO_x 粒子を形成する。これは、大きな CoO_x 粒子とくらべ、担体との相互作用が強いため、還元が行われ難い。高いコバルト活性を示す触媒では二種類の金属コバルト（立方晶と六方晶）が存在し、立方晶のほうが顕著に存在する。高い温度で焼成した触媒は金属分散度が低くなり、低い活性となりがちである。硝酸コバルト溶液を含浸し、焼成せず直接還元を行った触媒を使用することで高い活性を得ることができる。これらはすべてコバルト触媒の活性は金属活性点の数によって決まっていることを示している。

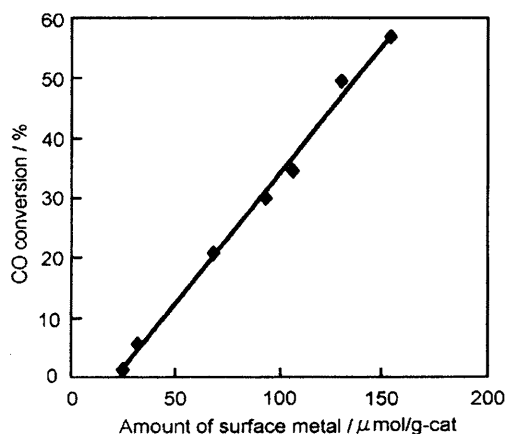


Figure 1. Relationship between CO conversion and the surface cobalt amount

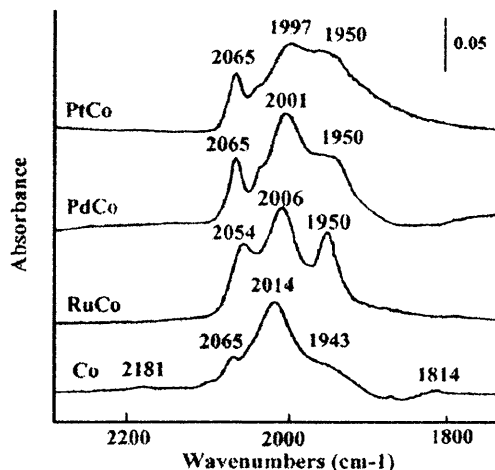


Figure 2. FTIR spectra of CO adsorbed on Co, RuCo, PdCo and PtCo catalysts.

3. コバルト混合前駆体から調製された Co/SiO₂触媒の特性および反応

温和な反応条件において、硝酸コバルト (N) とコバルトアセテート (A) を両方含浸して調製した触媒は、どちらか一方のみ含浸して作られた触媒と比べ高い活性を示した。XRD により、高分散金属コバルトは混合含浸による触媒の活性点であることが解った。混合含浸の過程において、異なる種類のコバルトが形成し、それらの還元状態は TPR と熱重量分析によって調べられた。透過型電子顕微鏡 (TEM) 及び FT-IR の CO 吸着で異なるコバルト活性点の存在が解った。硝酸コバルトが速やかに還元されてできたコバルトは、触媒還元過程において、水素のスピルオーバー効果によってコバルトアセテート中の Co²⁺が金属状態へと還元されるのを促進した。コバルトアセテートより還元された金属コバルトは高分散となり触媒活性を大幅に向上させる。

4. コバルト混合前駆体から調製された Co/SiO₂触媒への微量貴金属添加による触媒機能の変化

混合塩によって調製された触媒の還元性を更に高めるため、少量の貴金属 (Ru, Pt, Pd) をコバルト混合前駆体と同時に含浸した。貴金属 (Ru, Pt, Pd) のコバルトに対する重量比は 1/50

Table 1 Catalytic Performance of Various Co(10wt.%)/SiO₂ Catalysts for CO Hydrogenation

Catalyst	CO conv. / %	CH ₄ sel. / %	CO ₂ sel. / %	α
Co ^a	33.5	8.89	1.27	0.83
RuCo ^a	72.3	8.81	3.32	0.76
PtCo ^a	49.5	13.78	9.48	0.75
PdCo ^a	57.9	17.76	4.79	0.75
Ru	2.5	4.81	0.14	
RuCo ^b	56.7	6.25	2.18	0.88
Co ^b	29.8	6.58	1.64	0.86

Reaction condition: 240°C, 1.0MPa, CO/H₂ = 1/2, W/F = 5 g-cat.h.mol⁻¹, Total cobalt loading: 10 wt%.

^a: catalyst precursor was the mixture of cobalt nitrate and cobalt acetate, molar ratio of nitrate to acetate was 1; noble metal loadings were 0.2 wt%;

^b 10 wt % Co (from cobalt nitrate).

とした。温度 513 K、圧力 10 bar、 $H_2/CO = 2$ 、 $W/F = 5 \text{ g-cat} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ の反応条件下で、触媒の活性順序は $RuCo > PdCo > PtCo > Co$ の順であった (Table 1)。少量の Ru を添加することによって、触媒活性と還元程度は大幅に増加した。また触媒の TOF は増えたがコバルトの分散度と CH_4 選択率は変わらなかった。しかし、Pt や Pd を添加した場合 CH_4 選択率が大幅に上がっていることが分かった。Pt、Pd はコバルトの還元度へほとんど影響を及ぼさない一方で、金属の分散度を高め、TOF を減らした。EDS 分析などから Pt や Pd が Co と合金になっていて、Ru が Co 表面に凝集したことは明らかにされた。これらの構造上の違いから触媒の反応挙動も異なり、FT-IR スペクトル (Fig. 2) より、Ru を添加した触媒では活性種であるブリッジ状態で吸着した CO が多くなっていることが分かった。これはルテニウム添加触媒の高活性の原因であると考えられる。

5. 異なる溶媒により調製された Co/SiO_2 触媒の反応特徴および活性機構

Co/SiO_2 触媒 (20wt%) を含浸法により、溶媒の異なる硝酸コバルト溶液を用いて調製した。無水エタノールを溶媒としても用いた触媒は極めて高い活性と安定した寿命を示した。シクロヘキサノールより調製した触媒は最も低い活性を示し、メタン選択率も最も低いものとなった。無水エタノールによって調製された触媒のコバルト結晶の大きさは水を溶媒としたものに比べ小さくなった。また、還元度は低くなった。コバルト粒子はシリカ担体上にクラスターとなって存在していた。エタノールを溶媒とした触媒では二種類のコバルトクラスターが存在したが、水を溶媒とした触媒では一種類のクラスターしか存在しなかった。TPD の結果より無水エタノールを溶媒とした場合、水を溶媒とした場合に比べ、CO が CO_2 として脱離する温度のピークが高い温度に位置していることがわかった。エタノール溶媒由来の触媒の活性が高い理由は、活性点の数の増加と、反応条件下で CO がブリッジ状に吸着しやすいという点で説明できた。

6. 結論

- 1) 硝酸コバルトによって調製された触媒に関し、比較的低温で焼成、還元を行ったほうが高分散の触媒を得ることができる。
- 2) コバルトアセテート触媒ではコバルト酸化物がシリカと強固に結合し、673 K での還元も効果なかったが、硝酸コバルトと混合し H_2 スピルオーバー効果を利用することで低温還元ができ、高活性触媒を得ることができた。さらに貴金属 (Ru、Pt、Pd) を加えることで触媒の性質が大きく変化した。Ru の場合は 99.8% の還元度を示した。これは貴金属がコバルトと親密な相互作用を持ち、合金を形成したためである。触媒活性は活性点の多さのみならず合金の構造にも左右される。
- 3) 触媒の調製において、含浸時の溶媒も大きな効果を示した。無水エタノールを溶媒とすることで高分散、高活性、高安定性な触媒を得ることができた。無水エタノール中のコバルトアニオンがシリカ粒子上へのコバルト分布を改善し、二種類の粒径のコバルト集合体を形成した。