

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 孫 守理

本論文は、第六章から構成されており、触媒を利用した一酸化炭素の水素化による、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）という興味深い分野に注目している。その理由として以下の三点が挙げられる。一つは、天然ガス、石炭、バイオマスなど炭素資源が石油より遥かに豊富な埋蔵量を有し、その有効利用として、液体燃料や他の有用化合物へ転換することが非常に重要なことである。次に、排気ガスによる地球規模の環境汚染が危機的な問題となっていることである。これに対し、上記の炭素資源からガス化によって簡単に一酸化炭素と水素の混合ガスを作り、更に一酸化炭素の水素化により、硫黄や芳香族を含まない、クリーンな石油代替燃料を合成することができる。これはクリーンな燃料を合成する上で最も期待される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、より優れた燃料や燃料添加剤の生産が可能なことである。Co が FTS において反応性能対価格の比が高いから最も広く使われている触媒金属であり、シェル社とエクソン/モービル社の FTS 工場ではコバルト触媒を使っている。この研究はより高性能のコバルト系 FTS 触媒の開発を目標としている。

第一章は序論であり、現在までの FTS 触媒、特にコバルト系触媒の文献と特許を中心にレビューした。高分散されたコバルトが還元されにくい、一方還元されやすいコバルトの粒子径が大きく、分散度が低いという問題はまだ解決されていない。より高活性触媒を開発するために、高分散と高還元度の同時実現は必要である。

第二章では、Co/SiO<sub>2</sub> 触媒の活性が、コバルトの担持量の増加に伴い上昇し、炭素連鎖成長確率も同様に増加することが述べられている。触媒活性は表面に露出したコバルト量と直線的な関係を示している。コバルト低担持量触媒は小さな CoO<sub>x</sub> 粒子を形成し、大きな CoO<sub>x</sub> 粒子と比較すると、担体との相互作用が強いため、還元されにくいことが示されている。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、立方晶のほうが数多く存在する。高温で焼成した触媒は金属分散度が低くなり、活性が低くなる傾向にある。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が金属活性点の数に大きく依存しているからであると結論づけられている。

第三章では、温和な反応条件において、硝酸コバルト (N) とコバルト酢酸塩 (A) を混合し、シリカを含浸して調製した触媒が、どちらか一方のみ含浸して調製した触媒と比較し高活性を示すことが述べられている。XRD により、混合含浸による触媒は高分散金属コバルトが活性点であることが明らかとされている。混合含浸の過程において、異なる種類のコバルト表面種が形成され、それらの還元状態は TPR と熱重量分析によって検討されて

いる。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確認されている。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酢酸塩中の  $\text{Co}^{2+}$  の金属状態への還元を促進し、コバルト酢酸塩より還元された金属コバルトは高分散となり触媒活性の大幅な向上へつながると述べられている。

第四章では、混合塩により調製した触媒の還元性を更に高めるため、少量の貴金属 (Ru、Pt、Pd) と上記コバルト混合塩のシリカへの同時含浸が検討されている。貴金属 (Ru、Pt、Pd) のコバルトに対する重量比は 1/50、コバルトの担持量 10 wt%、温度 513 K、圧力 10 bar、 $\text{H}_2/\text{CO}=2$ 、 $\text{W/F}=5 \text{ g}\cdot\text{cat}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$  の反応条件下での触媒の活性順序は  $\text{RuCo}>\text{PdCo}>\text{PtCo}>\text{Co}$  であった。少量の Ru を添加することで、触媒活性と還元度は大幅に増加したことが述べられている。また触媒の TOF は増えたがコバルトの分散度と  $\text{CH}_4$  選択率は変化しなかった。しかし、Pt や Pd を添加した場合、 $\text{CH}_4$  選択率が大幅に増加することが明らかとされている。Pt、Pd はコバルトの還元度へほとんど影響しないが、金属分散度を向上させ、TOF を減少させる。EDS 分析などから Pt や Pd が Co と合金になっており、Ru が Co 表面に凝集したことが明らかにされている。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 が増加したことが明らかにされ、ルテニウム添加触媒が高活性を示す原因であると考えられている。

第五章では、 $\text{Co}/\text{SiO}_2$  触媒を含浸法により、溶媒の異なる硝酸コバルト溶液を用いて調製した。中では無水エタノールを溶媒として用いた触媒は極めて高い活性と安定した寿命を示すことが述べられている。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であった。無水エタノールによって調製し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、還元度は低下した。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。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されている。

第六章では、全体の総括的な結論がされている。性能比較によって諸石油メジャーの FTS 触媒より高い活性と安定性を示していることは明らかにされている。

本研究では担持コバルトの高分散度と高還元度を同時実現することと CO 解離しやすい表面金属クラスターを形成することによって、高性能コバルト系 FTS 触媒を開発した。先行している石油メジャーの FTS 工場を技術上超える和製 FTS 工場の実現可能性が大きくなってきた。担持金属触媒に関する化学にも寄与するものと認められ、高く評価できる。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。