

氏名	もちづき たけ ひさ 望 月 剛 久		
授与学位	博士 (工学)		
学位授与年月日	平成19年3月27日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻		
学位論文題目	キレート剤を用いるフィッシャー・トロプシュ合成用触媒の 高活性化に関する研究		
指導教員	東北大学教授 山田 宗慶		
論文審査委員	主査 東北大学教授 山田 宗慶	東北大学教授 宮本 明	
	東北大学教授 大塚 康夫		

論文内容要旨

第1章は本論文の緒言として、社会的、工業的背景および既往の研究を踏まえて問題点を明らかにし、本研究の目的ならびに意義を述べた。

環境問題の観点から、COP3 に代表される CO₂ などの温室効果ガスの排出による温暖化の防止が世界的に求められており、日本でもこの対策が急務である。部門別に CO₂ 排出量を見ると運輸部門の排出量の割合が年々増加しており、これは自動車の普及によるところが大きい。この運輸部門の CO₂ 排出量の削減のため、ガソリン車に比べて燃費の良いディーゼル車の普及が挙げられる。しかし、ディーゼル車から排出される NO_x や PM が大気汚染の原因物質であることから、これら物質を削減するための排気ガス浄化装置が必要不可欠である。これら浄化装置は燃料中に含まれる硫黄分により劣化してしまうことから、燃料中の硫黄分の規制が年々厳しくなり 2007 年からは 10 massppm に削減しなければならない。

一方、現在日本では輸送用燃料のほぼ 100%を石油系燃料に依存している。しかしながら、化石資源である石油の可採年数は約 40 年と言われており、また産油国の政治情勢の不安等から石油の価格が年々増加している。石油依存を軽減する必要があるが、今後しばらくは現状が続くと考えられる。以上のような環境問題、エネルギー問題の両面から非石油系の炭素資源から合成燃料を得ることができる FT 合成が注目され触媒の高活性化が求められている。

FT 合成用 Co 触媒の活性を向上させる試みとして、これまでに担体の種類や貴金属などの添加物、触媒調製方法などの影響が検討されているが、貴金属等の添加物は高価であることから安価な触媒の調製が求められている。Co 触媒は通常含浸法により調製され、Co 塩を含浸後焼成するため酸化物状態の Co 種が得られる。これを H₂ などにより還元して活性を示すことから金属 Co が活性種であると考えられている。このため、いかに担体上で分散させて用いるかが重要であるが、あまり高分散状態にさせると担体と強く相互作用し金属への還元が困

難となると言われている。このため、担体と Co の相互作用を制御できる新規な触媒調製法の確立が求められている。本研究ではこのような観点から、含浸溶液中に Co との錯形成定数が異なるある種のキレート剤を添加することにより Co と安定な錯体を形成させ、このキレート-Co 錯体を SiO₂ に含浸することにより Co と SiO₂ の相互作用を制御し、FT 合成に最適な Co 種を形成させることを試みた。

第 2 章では、含浸溶液にキレート剤(NTA, EDTA, CyDTA)を添加して調製した Co/SiO₂ について活性向上効果を検討するため、FT 合成活性を評価した。また、キレート剤同様、錯体を形成すると言われている有機酸を用いて触媒を調製し、キレート剤、有機酸の添加が FT 合成活性に及ぼす効果について詳細な知見を得ることを試みた。

キレート剤を用いて触媒を調製することによりキレート剤未添加の Co/SiO₂ に比べ高活性であった。特に NTA を用いた場合にはその効果が顕著であり、含浸溶液に NTA を添加することによって活性が約 5 倍向上することが見出された。一方、生成物の選択性ではキレート剤未添加の Co/SiO₂ の α が 0.87 であるのに対し、キレート剤添加触媒では α が 0.83 よりも小さくなり、キレート剤を用いると低分子量化する傾向が見られた。しかしながら、活性の向上が生成物選択性の低下に比べはるかに大きいため、目的である灯軽油留分の収量は大きく向上した(NTA 使用時で約 4 倍)。

さらに、キレート剤同様 Co と錯体を形成すると言われている有機酸を用いて調製した Co/SiO₂ の FT 反応を行なったところ、活性が大きく変化することが見出された。キレート剤の結果と合わせて錯形成定数で整理すると活性と錯形成定数に山型の傾向が見られ、その中でも NTA が最も活性向上効果のある添加物であることが示された。

以上の結果から、種々のキレート剤や有機酸を用いることにより活性が変化し、Co との適度な錯形成を有する配位子を用いた場合に活性が向上することが見出された。また、未焼成の触媒では殆ど活性を示さなかったことから、焼成を行なうことにより初めてキレート剤の効果が発現することが示された。

第 3 章では、触媒調製時の含浸溶液へのキレート剤の添加が Co/SiO₂ の表面構造に及ぼす影響について検討するため、各種触媒のキャラクタリゼーションを行なった。

キレート剤添加による活性向上効果について検討するため、活性試験と同様の 773 K で 6 時間 H₂ 還元後の触媒の XRD 測定を行った。その結果、キレート剤添加触媒では未添加の Co/SiO₂ に比べ結晶子径の小さな金属 Co が形成しているのが示された。更に H₂ 還元後の触媒の H₂ 吸着量測定を行なったところ、キレート剤添加

触媒では水素吸着量が増加していた。特に活性の高かった NTA-Co/SiO₂ ではその効果が顕著であった。そこで、水素吸着点を活性点と見なして 1 活性点当たりの反応数である TOF を算出したところ、いずれの触媒の TOF もほぼ同程度であることが示された。この結果から、キレート剤による活性の向上は TOF の向上ではなく、金属 Co サイトの数の増加に起因すると考えられる。H₂還元後に生成する金属 Co が H₂還元前(焼成後)にどのような状態にあるのかを検討するため、焼成後の触媒の表面構造を検討した。XPS 測定を行なった結果、NTA-Co/SiO₂ では価数は特定できないが Co 酸化物構造を、CyDTA-Co/SiO₂ では Co₂SiO₄ 類似構造を、EDTA-Co/SiO₂ ではその両方が混在したような構造をとることが観察された。

以上の結果から、NTA-Co/SiO₂ では高分散した Co 酸化物の大部分が金属 Co へと還元されたため活性が大きく向上したと考えられる。一方、EDTA-Co/SiO₂, CyDTA-Co/SiO₂ では還元された金属 Co は高分散しているが、大部分の難還元性 Co 種が金属へと還元されないため、NTA-Co/SiO₂ に比べ活性が低かったのではないかと考えられる。XPS, TPR の結果を踏まえると、EDTA-Co/SiO₂, CyDTA-Co/SiO₂ に生成する難還元性 Co 種は Co₂SiO₄ 類似の構造であることが推定される。

第 4 章では、キレート剤の役割の解明を目的とし、キレート剤の特徴である錯形成に注目した。含浸溶液中で NTA と Co を分けて逐次含浸法により調製することにより、含浸溶液中では錯体を形成させない状態で Co と NTA を担持した。この触媒と同時含浸法で調製した触媒との差異を検討することにより FT 合成活性および触媒構造に及ぼす錯形成に関する更なる知見が得られると考えた。

まず、FT 合成活性・選択性に及ぼす含浸方法の影響を検討するため、FT 反応を行った。その結果、キレート剤と Co を分けて逐次含浸法により調製した触媒はいずれもキレート剤未添加の Co/SiO₂ より高活性を示し、含浸溶液中で錯体を形成させない状態で触媒を調製してもキレート剤の添加効果が発現することが見出された。そこで、このような現象が生じる要因が錯形成の影響によるものなのか検討するため、含浸、乾燥後の触媒の FT-IR 測定を行なった。その結果、同時含浸により調製した NTA-Co/SiO₂ および逐次含浸により調製した NTA/Co/SiO₂ ではほぼ類似のスペクトルが得られ、Co と NTA が錯体を形成していると考えられるピークが観察された。一方、Co/NTA/SiO₂ では錯体を形成した NTA および形成していない NTA が混在していると考えられるスペクトルが観察された。

以上の結果から、第 3 章の結果も合わせると、キレート剤の添加による活性の向上には錯形成することが重要であると考えられる。この錯形成の度合いが異なると焼成後に生成する Co 種が変化し、錯形成定数の大きなキレート剤を用いると非常に高分散ではあるが難還元性の Co 種が生成するのではないかと推察される。

第 5 章では、Co 種の生成メカニズムを明らかにするため、触媒の調製条件(含浸溶液の pH と焼成時の昇温速度)を変えることにより生成する Co 種の変化を検討した。さらに、この生成メカニズムを基に FT 合成に活性を示さない α -Co₂SiO₄ 類似の Co 種の生成を抑制し、更なる触媒の高活性化も試みた。

キレート錯体の熱的安定性を検討するため乾燥後触媒の TG-DTA 測定を行なったところ、キレート剤を用いた触媒では大きな発熱ピークが見られ、これはキレート剤の燃焼に由来すると推測している。この発熱ピークは NTA-Co/SiO₂ では 515 K に CyDTA-Co/SiO₂ では 573 K 付近に現れていることから、この温度まではキレート-Co 錯体が安定に存在しているのではないかと推察される。このため、SiO₂ 上の Co 種の生成には焼成時におけるキレート-Co 錯体の熱的安定性が影響すると推定された。

そこで、このキレート-Co 錯体の熱的安定性を制御することにより、CyDTA を用いた時に生成する難還元性 Co 種の生成を抑制できるのではないかと考え、触媒の調製条件である含浸溶液の pH および焼成時の昇温速度を変えて触媒を調製した。その結果、NTA-Co/SiO₂ では調製条件を変化させても EXAFS スペクトルや TPR プロファイルに変化が見られなかったのに対し、CyDTA-Co/SiO₂ では低 pH および昇温速度を遅くすることにより Co₂SiO₄ 類似の構造をとる難還元性 Co 種の生成の抑制が可能となった。TG-DTA 測定により触媒の調製条件を変えたことによる CyDTA-Co 錯体の熱的安定性の変化を検討したところ、含浸溶液の pH を低くした場合または焼成時の昇温速度を遅くした場合には通常の場合で調製した CyDTA-Co/SiO₂(9.1, 1 K min⁻¹)に比べ低温で CyDTA-Co 錯体が分解(焼成)されることが観察された。これにより、触媒の調製条件を最適化することにより、CyDTA を用いても通常の場合で調製した CyDTA-Co/SiO₂ の活性を大きく上回り、NTA-Co/SiO₂ と同程度の活性が得られた。

第 6 章は本論文の総括として、第 1 章から第 5 章までを要約したものである。

論文審査結果の要旨

天然ガスや石炭、バイオマスなどの非石油系の炭素資源から合成ガス(COとH₂の混合ガス)を経てクリーンな輸送用燃料を合成する技術の確立は、エネルギー問題と環境問題の観点から近年非常に重要な課題である。中でもフィッシャー・トロプシュ(FT)合成は合成ガスからコバルトや鉄系触媒を用いて液体燃料を合成できる反応であり、得られる炭化水素は主に直鎖の飽和炭化水素であることから、クリーンなディーゼル燃料を製造できる反応として注目されている。これを既存の燃料の代替もしくは混合して用いることで上記の問題の解決に寄与すると考えられる。本論文は多様な炭素資源を液体燃料として利用する技術の確立を目的としてその根幹となる高性能 Co/SiO₂ 触媒の開発に関するものであり、以下の 6 章構成よりなる。

第 1 章は緒言であり、本論文の背景および既往の研究例について言及し、本論文の目的を明らかにしている。

第 2 章では、これまで FT 合成触媒の調製に殆ど用いられることのなかったキレート剤や有機酸を用いて Co/SiO₂ 触媒を調製することにより、キレート剤とコバルトイオンの錯形成定数と CO 転化率に山型の関係があることを見出した。その中でも特にコバルトイオンとの程よい錯形成定数を有する NTA(ニトリロ三酢酸)を用いることにより活性が大きく向上することを明らかにしている。

第 3 章では、キレート剤を用いたことによる触媒の構造変化を検討するため、各種触媒のキャラクタリゼーションにより検討している。キレート剤を用いることにより焼成後の Co 種の構造が変化し、程よい錯形成定数を有するキレート剤を用いると高分散状態の酸化コバルト種が生成する一方、錯形成定数の大きなキレート剤を用いると高分散ではあるが難還元性の α -Co₂SiO₄ 類似構造のコバルト種が生成することが見出された。水素吸着点を活性点と見なして 1 活性点当たりの反応数であるターンオーバー数を算出したところ、いずれの触媒の TOF もほぼ同程度であることが示され、キレート剤による活性の向上はターンオーバー数の向上ではなく、金属 Co サイトの数の増加に起因することも明らかにしている。

第 4 章では、キレート剤の役割の解明を目的とし、含浸溶液中で NTA とコバルトを分けて逐次含浸法により調製し、錯体を形成させない状態でコバルトと NTA を担持することにより、キレート剤の特徴である錯形成の影響について検討している。キレート剤とコバルトを分けて逐次含浸法により調製してもキレート剤の効果が発現し、活性が向上することが見出された。これは逐次含浸法により調製しても含浸、乾燥の段階でコバルトと NTA がある程度は錯体を形成することにより高分散状態の酸化コバルト種が生成し、錯形成をしているコバルトイオンが多いほど高分散状態の Co 種が生成することも明らかにしている。

第 5 章では、Co 種の生成メカニズムを明らかにするため、触媒の調製条件(含浸溶液の pH と焼成時の昇温速度)を変えることにより生成する Co 種の変化を検討している。さらに、この生成メカニズムを基に FT 合成に活性を示さない α -Co₂SiO₄ 類似の Co 種の生成を抑制し、更なる触媒の高活性化も試みている。キレート錯体を用いると焼成時の熱的安定性が変化し、錯形成定数の大きなキレート剤を用いるほど高温まで錯体が分解されずに存在することが見出された。このコバルト種の分解温度が焼成後のコバルト種の生成に影響することを明らかにしている。また、Co 前駆体の熱的安定性を変化させるため触媒の調製条件を変えたところ、 α -Co₂SiO₄ 類似の Co 種の生成を抑制できることも見出された。

以上要するに、本論文は、Co/SiO₂ 触媒の Fischer-Tropsch 合成活性、選択性とその活性点構造を明らかにするものであり、分散型炭素資源を原料とする燃料合成プロセスの実現に資するだけでなく、触媒化学や表面化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。