

メソポーラスシリカを担体とする FT 合成反応用触媒の開発

Development of Catalysts Supported on Mesoporous Silica for Fischer-Tropsch Synthesis Reaction

磯田 理公
指導教員 原 賢二

東京工科大学大学院 工学研究科 サステイナブル工学専攻 触媒化学(原)研究室

キーワード：メソポーラスシリカ、メソ細孔、触媒調製、金属粒子、金属基板

1. 目的

FT 合成反応はバイオマス資源から石油代替燃料を合成することのできる反応であり、サステイナブルな社会の実現に向けてエネルギー問題と環境問題の改善に大きく貢献できるため、より高効率の実用化に向けて研究が必要とされている。触媒活性や生成物の選択性を向上させるために、当研究室では本反応の触媒担体として高表面積であり、均一で規則的なメソ細孔を有するメソポーラスシリカを利用しており、触媒担体として用いることで、高い反応収率や選択性が期待される。しかし、従来の触媒調製方法では、担持された金属種の粒子径がメソポーラスシリカの細孔径よりも大きく、細孔内を十分に活用できていないという問題点が存在した。そこで本研究では、触媒調製方法の変更を行い、FT 反応用触媒におけるメソポーラスシリカの担体性能を活用することとした。

2. 方法

メソポーラスシリカ(太陽化学製 TMPS; 細孔径 1.5 nm)に対して Co9wt%の硝酸コバルト 6 水和物、Fe1wt%の硝酸鉄 9 水和物を量り取り、溶媒を従来法の純水からエタノールに変更して大気下で 2 時間含浸を行った。その後、ロータリーエバポレーターでの溶媒留去を行い、窒素雰囲気下 400°Cで焼成および水素気流下 400°Cの還元作業を行った。焼成後試料および還元後試料について、XRD 測定によ

って結晶構造、結晶子サイズの解析を、窒素吸着測定によって比表面積、細孔容積、細孔径分布の解析を行った。

FT 合成反応は、200 mL の高圧反応容器に触媒 1.0 g と粒径 1 mm のガラスビーズ 140 g を入れ、合成ガス($H_2/CO/CO_2/N_2 = 53.9/25.1/17.0/4.0$)を圧力 2.0 MPa、流速 50 mL/min で流通させて温度 240°Cで、行った。反応中のガスの分析は GC 測定によって実施した。

また、上記の触媒を Wash-coat 法によりアルミニウム基板上に塗布する調製を行った。厚さ 0.3 mm のアルミニウム基板を幅 120 mm、長さ 80 mm に切り出したものを筒状に加工したものと幅 160 mm、長さ 80 mm に切り出し 10 mm 毎に交互に折り曲げたものを組み合わせ、反応器に密接する構造とした。基板を 0.8 M の水酸化ナトリウム水溶液中に 5 min 浸漬、純水の中で 3 min 超音波洗浄を行い、25 vol%塩酸中に常温(25°C)で 4 分間浸漬することにより、アルミ基板の活性化処理(基板表面の粗面化)を施した。100 ml ビーカーに触媒 2 g と純水 10 ml を投入して 2 h 攪拌することにより調製した Wash-coat スラリーに、活性化処理を終えた基板を浸漬し、引きあげて乾燥させる操作(wash-coat)を繰り返して基板上に 1 g の触媒層を塗布した。上述した FT 合成反応におけるガラスビーズによる触媒の希釈をアルミ基板上にコートした触媒の使用に変更して FT 合成反応を実施した。

3. 結果

調製溶媒がエタノールの場合では XRD 回折ピーク強度が純水の場合よりも弱くなり結晶子サイズが低下することが XRD 測定によって確認された (図 1)。また、窒素吸着測定により、エタノールを調製溶媒とした試料では純水を用いた試料と比較して、比表面積及び細孔容積が減少した (図 2)。以上の測定結果から、エタノールを調製溶媒とすることで金属粒子がメソポーラスシリカの細孔内に高分散で担持されることが確認された。

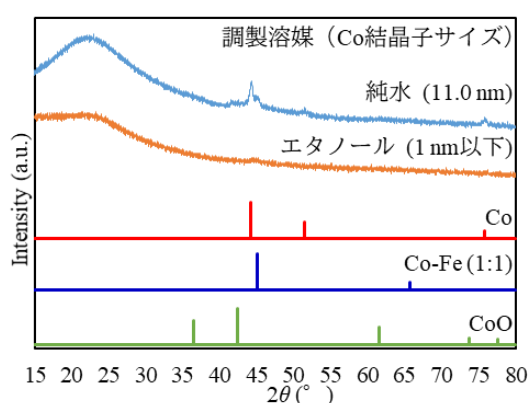


図 1. 各調製溶媒を用いた試料の XRD パターン

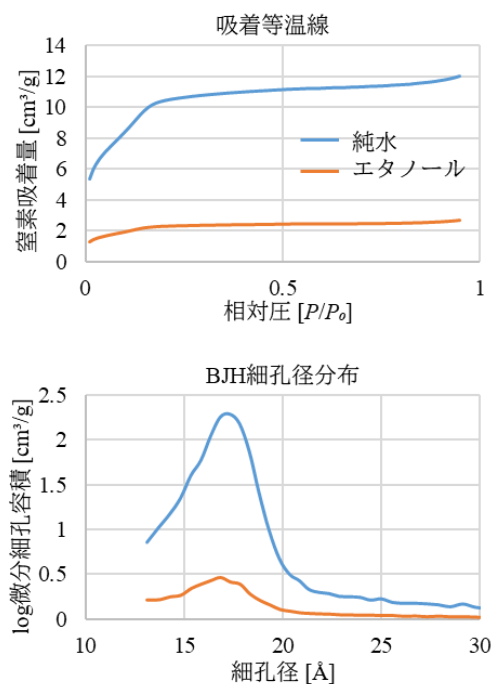


図 2. 各調製溶媒を用いた試料の窒素吸着解析

エタノールを調製溶媒とした触媒を用いた FT

触媒反応の反応開始 3 h 後の CO 転化率、炭化水素 (CH_x) 収率はともに純水を調製溶媒とした触媒

表 1. 各触媒の FT 合成反応の転化率・収率・反応器内温度

反応時間		0 h	3 h	6 h
転化率 収率 (%)	CO	5.7	58	55
		1.5	71	69
	H ₂	4.8	55	56
		3.2	41	66
	CH ₄	1.3	11	12
		1.1	12	27
CH _x	3.2	46	43	
	4.8	59	37	
反応温度		240°C	262°C	283°C

と比較して高い値が得られた (表 1)。一方で、6 h 後には CH_x 収率が低下し、CH₄ 収率が増加した。これは、反応時間の経過に従い反応熱により反応容器内の温度が上昇したためと考えられる。

そこで、触媒の温度上昇を抑えるために熱伝導率の高いアルミ基板上に触媒を塗布し反応を行った (表 2)。ガラスビーズを用いて触媒粉末を希釈した場合と比較して、アルミ基板に塗布した触媒では、同等の CH_x 収率が得られ CH₄ の副生も抑制された。この結果は、アルミ基板を介した熱伝導によって反応器内温度の上昇が抑制されたためだと想定される。

表 2. 各条件の FT 合成反応の転化率・収率・反応器内温度 (調製溶媒 上段: ガラスビーズ 下段: アルミ基板)

反応時間		0 h	3 h	6 h
転化率 収率 (%)	CO	1.5	71	69
		1.2	45	70
	H ₂	3.2	41	66
		2.1	34	63
	CH ₄	1.1	12	27
		1.2	6.1	11
CH _x	4.8	59	37	
	2.6	38	58	
反応温度		240°C	242°C	242°C