

特異な配位環境を有する Co 前駆体を用いた高活性 FT 合成触媒の  
新規調製法: 高分散活性種 形成過程の in-situ QXAFS 観察  
Nobel preparation method for highly active catalyst using a Co complex  
with unique coordination structure: In-situ QEXAFS observation

小泉 直人, 井比 幸也, 早坂 泰彦, 鈴木 重宣  
Naoto Koizumi, Yukiya Ibi, Yasuhiko Hayasaka, Shigenobu Suzuki

東北大学大学院工学研究科  
Faculty of Engineering, Tohoku University

Co/SiO<sub>2</sub> 触媒調製時にある種のキレート剤を用いると, Fischer-Tropsch 合成反応に高い活性を示すことが見いだされたので, SPring-8 での quick EXAFS 測定等の様々なキャラクタリゼーション法を用いて触媒調製過程におけるキレート剤の役割を検討した. その結果, シクロヘキサレンジアミン四酢酸 (CyDTA) を用いた場合には, 触媒の焼成過程において Co と CyDTA との間に特異な相互作用の形成が観察され, これが高活性発現の要因と推定された.

キーワード: Fischer-Tropsch 合成, Co/SiO<sub>2</sub> 触媒, キレート剤, quick EXAFS

#### 背景と研究目的:

Fischer-Tropsch 合成 (以下, FTS と略す) は合成ガスと呼ばれる CO と H<sub>2</sub> の混合ガスを経由して, 触媒を用いて炭化水素を合成する反応である. 合成ガスは, 天然ガス, 石炭, バイオマスなど, 原理的にはあらゆる炭素資源から得ることができる.

Co 系触媒は代表的な FTS 触媒であり, その活性種は金属 Co (Co<sup>0</sup>) と考えられている. Co 系触媒は, 通常, Co<sup>0</sup> を担体と呼ばれる高表面積酸化物上に担持して使用される. これまでに, 担体上で Co<sup>0</sup> 粒子径が 10 nm 以上では Turnover Frequency (以下, TOF と略す) は Co<sup>0</sup> 粒子径に依存しないと報告されており<sup>[1]</sup>, Co<sup>0</sup> の分散度向上による高活性化が多く試みられてきた. 一方, Co<sup>0</sup> の分散度は触媒調製時の Co 前駆体や担体に依存することが見出されている<sup>[2-5]</sup>. しかし, 従来の触媒調製法では Co<sup>0</sup> の分散度を向上させると Co の還元度は低下してしまい, 高い分散度と高い還元度を両立することは困難であった.

研究代表者らは Co-担体間の相互作用を制御する目的で Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> とキレート剤の混合水溶液中で形成した Co 錯体を Co 前駆体とした. これを担体に含浸する同時含浸法で Co 担持量 5 mass% の触媒を調製したところ, キレート剤の錯形成定数と CO 転化率の間に凸型の相関関係が見られた. 特に NTA を添加した触媒ではキレート剤未添加の触媒と比較し CO 転化率が約 3 倍高いことを見出した<sup>[6]</sup>. しかし, この同時含浸法ではキレート剤の溶解度が低いために Co 担持量が 5 mass% 以上での触媒調製が困難であった. 工業触媒では単位体積当たりで高い活性が求められるため, Co 担持量の増加による高活性化が行われている. そこで, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液とキレート剤水溶液を別々に含浸する逐次含浸法により, Co 担持量を 20 mass% に増加して触媒を調製した. その結果, Co 担持量を増加した場合でもキレート剤による活性向上効果が発現することを見出した<sup>[7]</sup>. 特にキレート剤に CyDTA を用いた場合では, 既往の研究と比較しても高い Co<sup>0</sup> 表面積を有していることを明らかにした.

このキレート剤による Co<sup>0</sup> の高分散化のメカニズムを明らかにすれば, さらに高活性を示す触媒の開発が期待される. そこで, 本研究では逐次含浸法において Co<sup>0</sup> の高分散化に及ぼすキレート剤の役割を明らかにすることを目的とした. そのために, 種々のキレート剤を用いて調製した触媒の FT 合成活性と焼成過程における Co 種の微細構造の変化を調べ, 各触媒に及ぼすキレート剤の影響を比較し, その役割について検討した.

## 実験：

キレート剤は CyDTA, トリエチレンテトラミン六酢酸 (TTHA), エチレンジアミン四酢酸 (EDTA), ニトリロ三酢酸 (NTA), イミノ二酢酸 (IDA)を用いた。触媒はキレート剤水溶液を SiO<sub>2</sub>担体(表面積: 224 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)に含浸, 乾燥 (383 K) した後, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液を含浸, 乾燥, 焼成 (723 K) し調製した。Co 担持量は担体重量基準, Co<sup>0</sup>換算で 20 mass%, キレート材/Co 比を 0.25 mol mol<sup>-1</sup>とした。活性試験は高压固定床流通式反応器を用いて触媒を H<sub>2</sub>還元後 (773 K, 0.1 MPa), 反応に供した (503 K, 1.1 MPa, H<sub>2</sub>/CO=2)。触媒のキャラクタリゼーションは H<sub>2</sub>吸着量測定, TPR, XRD, XPS, FT-IR, Co K-edge EXAFS 測定を行った。

EXAFS の測定は, SPring-8 BL-14B2 にて行った。触媒の焼成過程における微細構造変化を調べるため, ビームラインに備え付けの石英製 *in-situ* セルを用い, 20% O<sub>2</sub>/He 気流を流通下, 1 K min<sup>-1</sup>で昇温しながら Co K-edge EXAFS を quick mode で測定した。

## 結果および考察：

### (1) FT 合成活性及び分散度に及ぼすキレート剤の効果

種々のキレート剤を用いて逐次含浸法により調製した触媒を FT 合成反応に供した結果, キレート剤の錯形成定数 (以下,  $K_{Co}$  と記す) が大きいほど CO 転化率が高い傾向が見られた。各触媒の CO 転化率を  $\log K_{Co}$  に対してプロットしたところ, CO 転化率は  $\log K_{Co}$  の増加とともに直線的に増加した (Fig. 1)。すなわち, 逐次含浸法により調製した触媒は同時含浸法で調製した触媒と異なり,  $K_{Co}$  が大きいほど活性向上に寄与することが明らかとなった。この逐次含浸法で調製した触媒の Co<sup>0</sup>分散度を H<sub>2</sub>吸着量測定より求めると,  $K_{Co}$  が大きいほど Co<sup>0</sup>の分散度は高く, Co/SiO<sub>2</sub>と比較して分散度が最大で約 4 倍増加した。一方, TPR より求めた Co の還元度は  $K_{Co}$  に依らずほぼ一定であった。 $\log K_{Co} > 15$  のキレート剤, すなわち, EDTA, TTHA, CyDTA を用いた触媒では高い分散度と還元度を両立したため, 高活性を示したと考えられる。

### (2) 焼成過程における Co 種の分散度の変化

次に還元前の段階である焼成後の触媒について調べた。その結果, XRD と XPS より焼成後の触媒上では Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>種が形成しており,  $\log K_{Co}$  が大きいほど Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>種の分散度が高いことが明らかとなった。

そこで, さらに前の段階である焼成過程について Co 種の分散度を調べた。様々な温度で焼成した触媒を XPS 測定に供し, Co2p<sub>3/2</sub> と Si2p の強度比を Co 種の分散度の指標として, 分散度の変化を調べた。その結果, 焼成過程における Co 種の分散度は Co(20)/SiO<sub>2</sub>では減少し, Co(20)/NTA/SiO<sub>2</sub>ではほぼ一定で変化しないのに対して (Fig. 2), 焼成後で分散度の高い Co(20)/CyDTA/SiO<sub>2</sub>では 473 K から 523 K にかけて Co 種の分散度が大きく増加することが明らかとなった。

この Co 種の分散度が増加した温度域について Co 種と CyDTA の相互作用を調べるため, 焼成過程の触媒を FT-IR 測定に供した。その結果, 乾燥後では 1652 cm<sup>-1</sup>に Co<sup>2+</sup>と COO<sup>-</sup>の相互作用に帰属されるバンドが観察されたが, 焼成温度を増加すると 453-493 K で 1590 cm<sup>-1</sup>に Co<sup>2+</sup>と COO<sup>-</sup>の新たな相互作用のバンドが観察された。この 1590 cm<sup>-1</sup>のバンドが観察される温度域は Co 種の分散度が増加する温度域と同じであった。

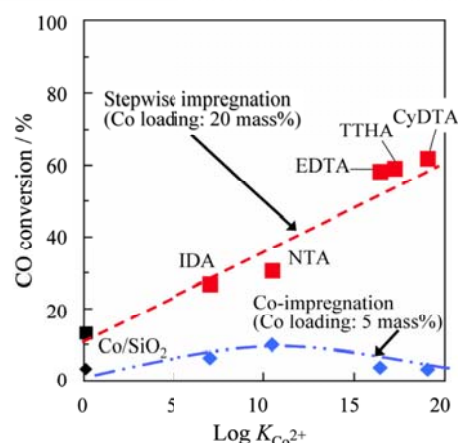


Fig. 1 Relationship between the CO conversions and the complex formation constants of chelating agents used for the preparation of the catalysts

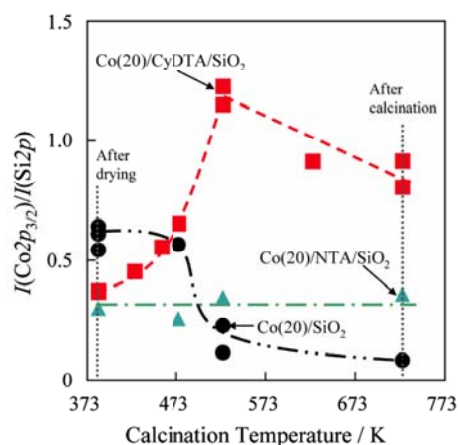


Fig. 2 XPS intensity ratio of (Co2p<sub>3/2</sub>)/ (Si2p) of the several catalysts as a function of calcination temperature

そこでこの温度域をさらに詳しく調べるため、*in-situ* quick EXAFS により Co(20)/CyDTA/SiO<sub>2</sub> の焼成過程における Co の配位構造の変化を調べた。その結果、乾燥後では 1.9 Å 近傍に Co-O シェル、2.7 Å 近傍に Co-C シェルに帰属されるピークが観察された。一方で、CyDTA を用いて同時含浸法で調製した触媒でも同じ原子間距離に Co-O、Co-C シェルのピークが観察された。同時含浸法で調製した触媒では乾燥後に Co-CyDTA 錯体が存在すると考えられるため、Co(20)/CyDTA/SiO<sub>2</sub> の乾燥後でも一部の Co 種が Co-CyDTA 錯体として存在すると推測される。この Co-C シェルのピークは 463-493 K の範囲で減少し (Fig. 3), 焼成温度の増加に伴い Co-CyDTA 錯体において Co<sup>2+</sup> に配位しているカルボキシル基の一部が Co<sup>2+</sup> から外れることが示唆された。この Co-C シェルのピークが減少する温度は Co 種の分散度が増加する温度域と同じである。上記の FT-IR の結果も考慮すると、Co(20)/CyDTA/SiO<sub>2</sub> では焼成の過程で Co<sup>2+</sup> から外れた錯体のカルボキシル基が錯体を形成していない Co<sup>2+</sup> と新たに相互作用することにより、Co の分散度が増加し、これが結果的に FTS 活性の向上をもたらすと推定された。

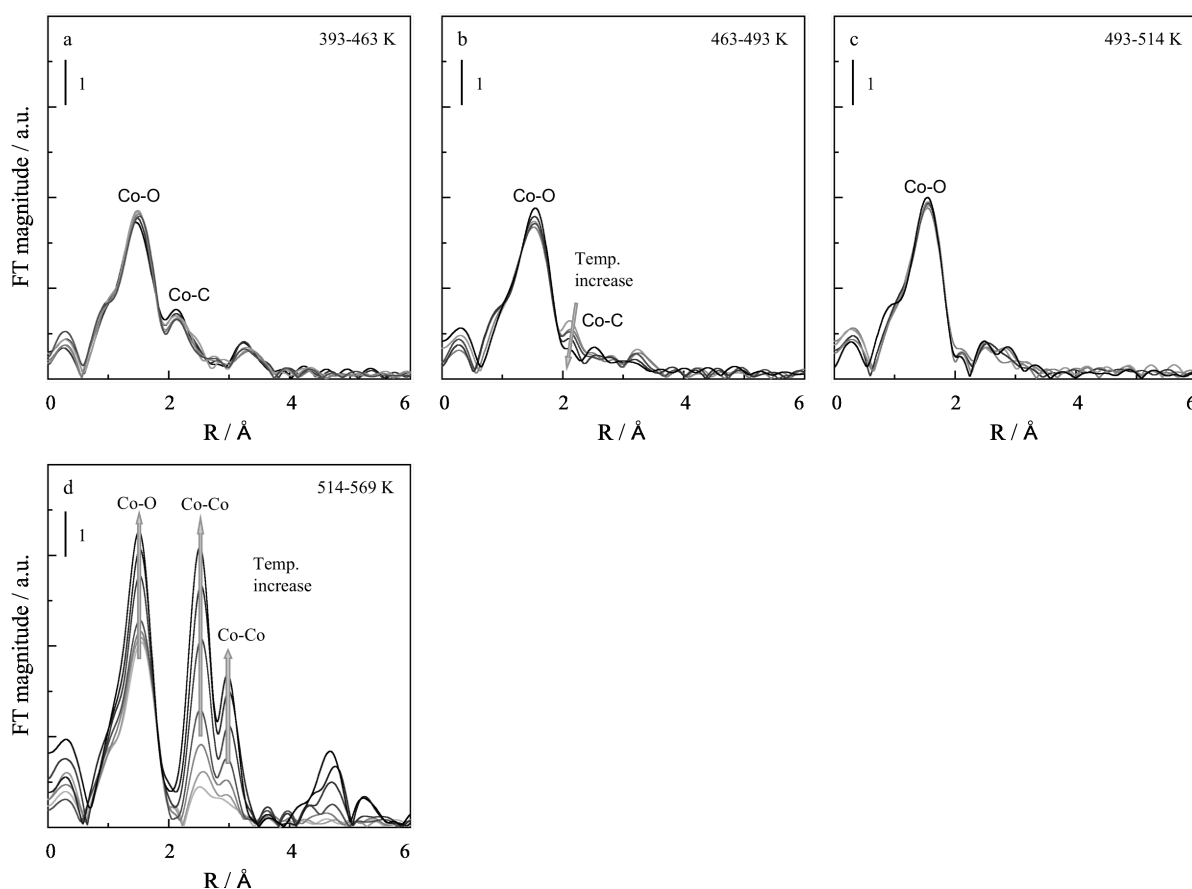


Fig. 3 Fourier transforms of Co K-edge EXAFS of Co(20)/CyDTA/SiO<sub>2</sub> catalyst during calcination of the catalyst. a: 393-463K, b: 463-493K, c: 493-514K, d: 514-569K

#### 参考文献：

- [1] E. Iglesia *et al.*, *J. Catal.*, **137** (1992) 212.
- [2] M. Kraum *et al.*, *Appl. Catal. A: General*, **186** (1999) 189.
- [3] S. Sun *et al.*, *Appl. Catal. A: General*, **202** (2000) 121.
- [4] A. M. Saib *et al.*, *Catal. Today*, **71** (2002) 395.
- [5] Y. Zhang *et al.*, *Appl. Catal. A: General*, **321** (2007) 79.
- [6] T. Mochizuki *et al.*, *Catal. Lett.*, **113** (2007) 165.
- [7] 本郷大地, 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻 修士論文(2009).