

## HTS と in-situ 表面観察を統合したオンサイト

### GTL プロセスのための触媒開発

#### Catalyst Development for On-Site GTL Process Using Integrated Tool of *In-Situ* Surface Observation and High Throughput Screening

山田 宗慶 (Yamada Muneyoshi)

東北大学・大学院工学研究科・教授



#### 研究の概要

天然ガス田のうち 97%以上を占める小規模天然ガス田からの天然ガスをオンサイトで合成ガス(COとH<sub>2</sub>の混合ガス)に転換した後、Fischer-Tropsch 合成 (FTS) 反応により高品位輸送用燃料を合成するオンサイト GTL プロセスは、輸送分野における環境負荷低減やエネルギーセキュリティの観点から注目されている。しかし、オンサイトプロセスを実現するためには合成ガス製造触媒や FTS 触媒の活性を飛躍的に向上させる必要があるため、現状では手つかずのままである。本研究では、研究代表者らがこれまでに独自に開発してきた HTS/コンビナトリアルツールと *in-situ* 表面観察法をこれまで以上に先鋭化し、その適用範囲を拡大するとともに、最終的に両者を有機的に統合することによってオンサイト GTL プロセスのための高活性触媒の開発を試みる。

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：High Throughput Screening (HTS), *In-situ* 表面観察, 超高活性触媒

#### 1. 研究開始当初の背景・動機

天然ガス田のうち 97%以上を占める小規模天然ガス田からの天然ガスをオンサイトで合成ガス(COとH<sub>2</sub>の混合ガス)に転換した後、Fischer-Tropsch 合成 (FTS) 反応により炭化水素を合成するオンサイト GTL プロセスは輸送分野における環境負荷低減やエネルギーセキュリティの観点から注目されている。しかし、このようなオンサイトプロセスを実現するためには合成ガス製造触媒や FTS 触媒の活性を飛躍的に向上させる必要があるため、現状では手つかずのままである。

一般に触媒調製には多くのパラメーターが介在しており、触媒活性を向上させるためにはこれらのパラメーターを精密に最適化する必要がある。これを絨毯爆撃的に行うとなると莫大な時間と労力を要するため、HTS/コンビナトリアル法による迅速な触媒探索に関する研究が精力的に行われるようになってきた。一方、触媒表面を調製過程ごとに *in-situ* 観察する方法は、活性種の選択的形成を支配する因子を物理化学的な手法によって明らかにできるため、様々な触媒系について研究が行われるようになってきた。HTS/コンビナトリアル法に *in-situ* 表面観察によって得られた情報を取り込ませることができれば、より合理的で、迅速な触媒開発が可能になると期待される。

#### 2. 研究の目的

研究代表者らはこれまでに HTS/コンビナトリアルツールと *in-situ* 表面観察法をそれぞれ、独自に開発し、それらを駆使した高活性触媒の開発を試みてきた。本研究ではこれら独自の手法をこれまで以上に先鋭化し、その適用範囲を拡大して、最終的に両者を有機的に統合することによってオンサイト GTL プロセスのための高活性触媒の開発を試みる。

#### 3. 研究の方法

・HTS/コンビナトリアルツールの開発 Split & pool 法と同等の効率を有する改良パラレル法による多種類の触媒調製と、呈色反応による合成ガス検出が可能な高温高圧反応用の HTS 反応器を用いる新規な非貴金属系酸化触媒の広範囲な探索

・*In-situ* 表面観察 調製過程から作用状態にわたる触媒の *in-situ* キャラクタリゼーションを行い、触媒活性種を効率よく形成するための因子を明らかにして、触媒調製へとフィードバックする。さらに、ここで得られた情報 HTS/コンビナトリアル法に取り込ませることによって、迅速な触媒開発を行う(調製過程の構造変化を調べるため TG-DTA を購入)。

・オンサイト GTL プロセスのための触媒開発 上記の手法を駆使して高活性な合成ガス製

造および FTS 触媒の開発を試みる (開発触媒の構造と活性評価のため高分解能 GC/MS を購入)

#### 4. これまでの成果

##### ・HTS/コンビナトリアルツールの開発

ニッケル系触媒に代表される非貴金属系メタン酸化的改質用触媒は 1946 年の Prettre 以来、多くの報告があるが未だに有望な触媒は見出されておらず、従来のアプローチによる新規触媒の発見は困難であると言わざるをえない。コンビナトリアル手法による網羅的な探索による高活性・高選択性の新規触媒発見が期待される。触媒調製については、これまでに効率が劣るとされていた平行法を改良し、split&pool と同等の効率で多種類の触媒を調製するアルゴリズムを考案した。また、HTS 反応器を用い、高温・高圧条件下で一度に数百種類の酸化的改質反応用触媒の評価が可能となった。一方、反応器材質、触媒層希釈材として従来用いられてきた石英、アルミナが改質反応の生成物である合成ガスの燃焼に活性を示すことから、それらを用いない反応器による触媒評価を行った。

##### ・In-situ 表面観察

研究代表者らは Co/SiO<sub>2</sub> 触媒の調製時にキレート剤を用いることによってその FTS 活性が著しく向上することをはじめに見出している。この新規な活性向上効果を一層発展させるため、FTS 活性種の形成過程を放射光を用いた in-situ EXAFS (@Spring-8) などのキャラクタリゼーション法によって調べた。その結果、含浸過程で硝酸 Co 種と Co-キレート錯体が共存することにより、従来の触媒調製法では Co 濃度が低い時にしか形成しないといわれていた高分散 FTS 活性種が高 Co 濃度時にも効率よく形成することを明らかにした (Fig. 1)。

・オンサイト GTL プロセスのための触媒開発  
合成ガス製造・酸素共存下でも活性点の還元状態を保つための触媒を設計したところ、Ni/Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が貴金属触媒に匹敵する活性・選択性を示すことを見出した (Fig. 2)。

FTS 反応: In-situ 表面観察によって得られた知見を参考にして、触媒調製条件を検討した結果、軽油の空時収量 (単位時間、単位触媒重量あたりの軽油の収量) が論文や特許

等に記載のチャンピオンデータの 2 倍以上のきわめて高活性な触媒の開発に成功した。

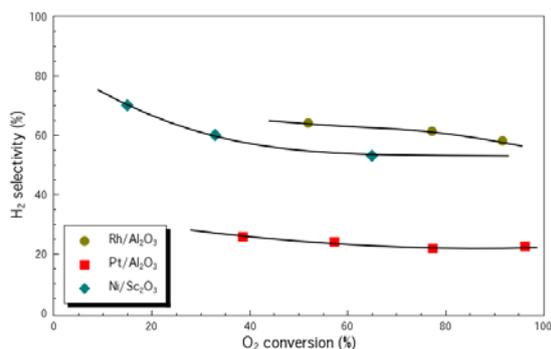


Fig. 2 Comparison of H<sub>2</sub> selectivity for oxidative reforming of methane under pressure (923K, 1.0 MPa, contact time = 0.05-1 msec).

#### 5. これまでの進捗状況と今後の計画

以上に述べたように、HTS/コンビナトリアルツールの開発や in-situ 表面観察では新規な触媒探索手法の開発が進むとともに、学術的にも価値のある成果が得られている。また、これらの手法を駆使して、きわめて高活性な触媒も見出されている。これらの検討をさらに精力的に行うことによって、本研究の目的達成が期待される。

#### 6. これまでの発表論文等

(研究代表者は太字、研究分担者には下線)

・受賞 山田宗慶、第 45 回石油学会賞

・論文

(1) K. Omata, A. Masuda, T. Mochizuki, Y. Watanabe, Sutarto, Y. Kobayashi, **M. Yamada**, *J. Jpn Petrol. Inst.*, **49**(4), 214-217 (2006).

(2) K. Omata, N. Nukui, **M. Yamada**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**(2), 296-301 (2005).

(3) T. Mochizuki, T. Hara, N. Koizumi, **M. Yamada**, *Appl. Catal. A: Gen.*, **317** (2007) 97-104.

(4) T. Mochizuki, T. Hara, N. Koizumi, **M. Yamada**, *Catal. Lett.*, **113**, 165-169 (2007).

(5) N. Koizumi, T. Mochizuki, **M. Yamada**, *Catal. Today*, in print 他 12 報

<http://www.che.tohoku.ac.jp/labo/Yamada/index-j.html> (ホームページ)

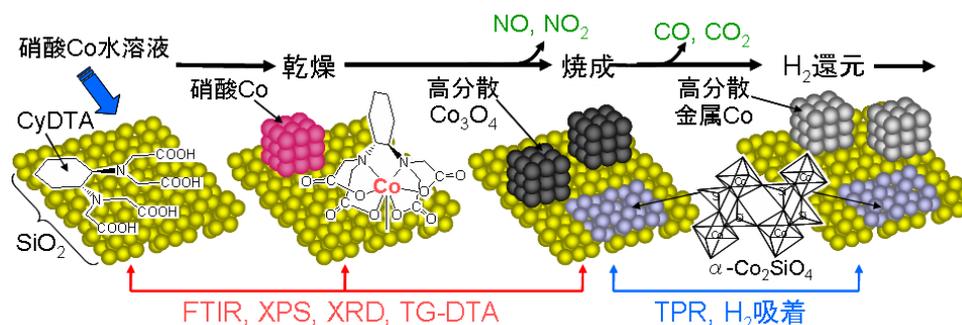


Fig. 1 Formation of FTS active (dispersed metallic) species on Co/CyDTA/SiO<sub>2</sub> catalyst