Original Paper

Preparation of Highly Active Co/SiO₂ Catalyst with Chelating Agent for the Fischer-Tropsch Synthesis : Control of Co Species by Optimization of Preparation Conditions

Takehisa MOCHIZUKI, Hiroki OSANAI, Takuya SATO, Daichi HONGO,
Naoto KOIZUMI, and Muneyoshi YAMADA

(Received May 31, 2007)

FT 合成用 Co/SiO₂ 触媒調製時におけるキレート剤の添加効果：調製条件の最適化による Co 種の制御
望月剛久，小山内博紀，佐藤拓也，本郷大地，小泉直人，山田宗慶

To control the fine structure of Co species on calcined Co/SiO₂ catalyst, especially to depress the formation of Co silicate-like species after the calcination, the present study has investigated effects of some preparation conditions (pH of the impregnating solution, and heating rate during calcination) on the fine structure of Co species on the calcined catalysts prepared with trans-1,2-diamino-cyclohexane-N,N',N'-tetraacetic acid (CyDTA) or nitrilotriacetic acid (NTA), and their Fischer-Tropsch synthesis (FTS) activities. Characterization results by Co K-edge EXAFS and TPR showed that the fine structure of Co species on calcined Co/SiO₂ and NTA-Co/SiO₂ is not affected by these preparation conditions, and Co₃O₄-like species is mainly formed after the calcination. On the contrary, the fine structure of Co species on calcined CyDTA-Co/SiO₂ depended on these preparation conditions. An irreducible α -Co₂SiO₄-like species is formed after the calcination when CyDTA-Co/SiO₂ catalyst was prepared from the impregnating solution with higher pH (>9.1), and/or was calcined at the rate above 1.0 K min⁻¹, whereas Co₃O₄-like species was formed when prepared from the impregnating solution with lower pH (<3.1), and/or calcined at lower heating rate (0.1 K min⁻¹). TG-DTA measurements during the calcination of CyDTA-Co/SiO₂ showed that the pH of the impregnating solution and heating rate during calcinations affect the decomposition temperature of the CyDTA-Co complex formed in the impregnating solution. The reducibility of Co species became 6-8 times greater when the complex was decomposed at lower temperatures. Therefore, it is suggested that the fine structure of Co species after the calcination is affected by the decomposition temperature (stability) of CyDTA-Co complex during the calcination. The FTS activity of CyDTA-Co/SiO₂ was ca. two times greater than that of Co/SiO₂ catalyst, when the catalyst was prepared from the impregnating solution with lower pH, and then calcined at a lower heating rate.

Key Words

Fischer-Tropsch synthesis, Co/SiO₂ catalyst, Chelating agents, Co silicate

1. 緒言

Co は 1930 年代から Fischer-Tropsch 合成 (FTS) 触媒として広く用いられ、近年、環境問題、エネルギー問題の観点からその重要性は年々増している^{1)~5)}。Co 触媒は通常、Co 前駆体を SiO₂ に含浸後、乾燥、焼成して調製され、FTS 反応の直前に H₂ 還元処理が施される。還元処理によって SiO₂ 担体上に

金属 Co 種が形成し、この金属 Co 種をいかに高分散させることができるかが高活性を得るうえで重要といわれている³⁾。一方、焼成後の触媒上に Co シリケート類似の Co 種が主として形成すると、長時間の H₂ 還元によっても Co の還元がほとんど進まず低活性な触媒しか得られない^{6)~11)}。そのため、この Co 種の形成抑制を意図した種々の触媒調製法がこれまでに試

Graduate School of Engineering, Tohoku University
6-6-07 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8579,
Japan

東北大学大学院工学研究科応用化学専攻
〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-07

みられてきた^{6)~15)}。

それらの研究では、含浸溶液のpH⁷⁾⁸⁾、焼成過程でCo前駆体から生じるNO_x濃度⁶⁾、あるいはCo前駆体が焼成過程において分解する際の発熱の有無¹⁶⁾がCoシリケート類似のCo種の形成に影響を及ぼすと提案されている。しかし、例えば含浸溶液のpHの影響を調べたMingら⁷⁾の報告では高いpHの含浸溶液を調製する際にある種の錯化剤を共存させており、彼らが観察した現象を溶液のpH依存性だけで説明できるかどうかは不明である。また、焼成過程における発熱の有無の影響を調べたGirardonら¹⁶⁾の研究では含浸溶液のpHの違いを考慮していない。

一方、筆者らは最近、Co/SiO₂触媒の調製時に含浸溶液中でCoイオンと錯体を形成するキレート剤を用いることにより、FTS活性が向上することを見出した¹⁷⁾¹⁸⁾。キレート剤の中でも含浸溶液中でCoイオンと適度な安定性を有する錯体を形成するNTAを用いたときに最も大きな活性向上効果が得られた。焼成後、還元処理後の触媒の表面構造に及ぼすNTAの影響を検討した結果、NTAを用いることにより焼成後に高分散状態のCo₃O₄種が形成して、結果的に還元後の金属Coサイトの数が増加するため活性が向上することが明らかになった。一方、CyDTAのように含浸溶液中でCoイオンと非常に安定な錯体を形成するキレート剤を用いると、焼成後に α -Co₂SiO₄類似のCo種が主として形成して、活性向上効果はわずかであった。このように、キレート剤の錯形成定数に依存して焼成後に形成するCo種の微細構造が異なるという発見は、キレート剤の活性向上効果を解明する上で興味深い。

筆者ら¹⁹⁾はさらに、触媒の調製過程におけるCo種の構造に及ぼすNTA、CyDTAの影響を検討し、NTA-Co錯体およびCyDTA-Co錯体はいずれも乾燥過程まで保持されること、焼成過程においてNTA-Co錯体は500 K付近で、またCyDTA-Co錯体は600 K付近で分解、燃焼することを明らかにした。この結果に基づき、NTAを用いた場合にはCo²⁺が十分な移動度を獲得できる温度に到達する前に錯体が分解するため、SiO₂の格子中に溶け込むよりも早く酸化されてSiO₂表面の欠陥サイト等に分散度の高い状態で保持されると推定した。一方、CyDTAを用いた場合には焼成過程においてCo²⁺がより高温雰囲気下でSiO₂表面に接することになる。高温ほどCo²⁺は高い移動度を獲得できるため、Coが酸化される以前にSiO₂格子中へ拡散して α -Co₂SiO₄類似の構造が形成すると推定した。

以上のことから、含浸溶液中での錯体の錯形成定数に依存して焼成過程での錯体の分解温度が異なり、焼成後に形成するCo種の微細構造に違いをもたらす可能性がある。すなわち、含浸溶液中や焼成過程における錯体の安定性を制御することによって、焼成後のCo種の微細構造を制御できると期待される。例えば、溶液中の錯体の安定度定数はpHに依存するため^{20)~23)}、含浸溶液のpHを変えることによって錯体の安定性を制御できると予想される。また、焼成過程における錯体の分解過程(安定性)は昇温速度に依存すると予想される。そのため、本研究では焼成後のCo種の微細構造制御(とりわけシリケート種の形成抑制)とそれによるFTS活性の向上を目

的として、含浸溶液のpH、焼成時の昇温速度を変えて触媒を調製し、焼成後に形成するCo種の微細構造およびFTS活性を調べた。

2. 実験

2.1 触媒調製

本研究で用いた触媒は、いずれも含浸法(incipient wetness法)により調製した。Co担持量が金属換算で5 mass%になるよう硝酸コバルト(II)六水和物(Co(NO₃)₂·6H₂O)とキレート剤(NTAあるいはCyDTA)の等モル混合物を二回蒸留水に溶解し、担体のSiO₂(富士シリシア社製、Q-15, BET表面積: 192 m² g⁻¹, 細孔容積: 1.03 mL g⁻¹)に含浸した。含浸溶液にキレート剤を添加しない場合には、Co担持量が5 mass%になるようCo(NO₃)₂·6H₂Oを二回蒸留水に溶解し、担体のSiO₂に含浸した。含浸後、空气中393 Kで12時間乾燥し、空气中723 Kで4時間焼成した。

本研究では、含浸溶液のpHを1.2~13.0、焼成時の昇温速度を0.1~10 K min⁻¹の範囲で変化させて触媒を調製した。硝酸Co水溶液のpHを1.2に調整する場合にのみ硝酸水溶液を用い、その他の場合にはアンモニア水を用いて含浸溶液のpHを調整した。この際、いずれの含浸溶液においてもCoの沈殿は観察されなかった。

なお、これ以降、例えば含浸溶液にCyDTAを添加し、溶液のpHを9.1に、焼成時の昇温速度を1 K min⁻¹で調製したCo/SiO₂触媒をCyDTA-Co/SiO₂(9.1, 1 K min⁻¹)と表記する。

2.2 活性試験

触媒の活性化とそれに引き続くFTS反応には、高圧固定床流通式装置を用いた。まず、焼成後の触媒にH₂(純度>99.995%)気流を用い773 Kで6時間還元処理を施した後、室温まで降温してから触媒層に合成ガス(33% CO/ 62% H₂/ 5% Ar)を1.0 MPa, W/F = 5.0 g-cat. h mol⁻¹で導入して、503 Kまで昇温した。気体生成物の定量にはオンラインGC-TCD(島津製作所社製, GC-8A)およびオンラインGC-FID(島津製作所社製, GC-14B)を用い、液体生成物は水冷トラップに捕集して、反応終了後に100 mのキャピラリーカラムを備えたGC-FID(島津製作所社製, GC-17A)を用いて分析した。

2.3 Co K-edge EXAFS測定

焼成後のCo種の微細構造を明らかにするため、焼成後の触媒のCo K-edge EXAFSを測定した。EXAFSの測定にはLaboratory EXAFS(Rigaku社製, EXAFS 2000)を用いた。本装置は回転対陰極型のX線発生装置を備えたものでフィラメントにはLaB₆を、対陰極にはMoターゲットを使用した。測定は透過法で行ない、試料透過前の入射X線強度をイオンチェンバーで、透過後のX線強度をシンチレーションカウンターでそれぞれ計測して、Co K吸収端近傍のX線吸収スペクトルを測定した。測定試料は $\Delta \mu$ tが0.8前後となるように秤量したものを、乳鉢で十分に粉碎した後、20 MPaの圧力で圧縮成型して調製した。

2.4 昇温還元法 (TPR)

TPR測定には固定床流通式反応器と熱伝導度検出器 (TCD) を備えたガスクロマトグラフからなる自製の装置を用いて行った。TPRには石英製のマイクロリアクターを用い、7% H_2/Ar を還元ガスとして流通させ、副生する水をモレキュラーシーブによって除去した。 H_2 消費量は熱伝導度検出器 (TCD) を備えたガスクロマトグラフを用いて定量した。焼成後の触媒を Ar 気流中、323 K で 30 min パージした後に 7% H_2/Ar に切り替え、5 K min^{-1} で 1073 K まで昇温した。また、還元後の触媒の TPR プロファイルを測定する場合は、焼成後の触媒層を Ar 気流によってパージした後、活性試験と同じ条件で還元を施してから 7% H_2/Ar に切り替え、5 K min^{-1} で 1073 K まで昇温して TPR プロファイルを得た。

2.5 TG-DTA 測定

焼成時の Co 前駆体の分解挙動を観察するため、乾燥後の触媒を TG-DTA 測定に供した。測定には Rigaku 社製の TG8120 を用い、触媒約 13 mg をアルミナパンに充填し、空気流通下にて (300 mL min^{-1})、室温から 823 K まで 5 K min^{-1} で昇温して TG-DTA プロファイルを得た。基準物質に Al_2O_3 を用い、データの取り込み間隔を 1 秒とした。

3. 結果および考察

3.1 焼成後の Co 種の微細構造および還元性に及ぼす含浸溶液の pH および焼成時の昇温速度の影響

本研究ではまず、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、焼成後に形成する Co 種の微細構造と還元性をそれぞれ Co K-edge EXAFS と TPR 測定によって検討した。Co K-edge EXAFS の測定では Co_3O_4 および $\alpha\text{-Co}_2\text{SiO}_4$ 粉末を参照物質に使用した。

Fig. 1 FT-EXAFS spectra of calcined Co catalyst: (a) Co/SiO_2 (5, 1 K min^{-1}), (b) Co/SiO_2 (5, 0.1 K min^{-1}), (c) Co/SiO_2 (13.0, 1 K min^{-1}), (d) Co/SiO_2 (1.2, 1 K min^{-1}), (e) Co_3O_4 powder

3.1.1 Co/SiO_2

(1) EXAFS

含浸溶液の pH (1.2, 13.0), あるいは焼成時の昇温速度 (0.1, 10 K min^{-1}) を変えて Co/SiO_2 を調製し、焼成後の触媒上の Co 種の微細構造を Co K-edge EXAFS によって調べた。得られた EXAFS のフーリエ変換 (FT-EXAFS) を Co_3O_4 粉末のものとあわせて Fig. 1 に示す。まず、 Co_3O_4 粉末の FT-EXAFS に観察される 0.2 nm 以下の 2 つのピークは Co-O シェルに、0.2 - 0.3 nm 付近の 2 つの大きなピークは Co-Co シェルに帰属される。次に、一般的な条件で調製された Co/SiO_2 (5, 1 K min^{-1}) の FT-EXAFS は Co_3O_4 粉末のものと同じであることが分かる。さらに、含浸溶液の pH や焼成時の昇温速度を変えても FT-EXAFS に変化は観察されない。これらの条件によらず焼成後の Co/SiO_2 上には Co_3O_4 類似の Co 種が形成している。

(2) TPR

次に焼成後の Co/SiO_2 上の Co 種の還元性を TPR によって調べた (Fig. 2)。 Co/SiO_2 (5, 1 K min^{-1}) の TPR プロファイルには、これまでに報告されているように^{24) 25)}, 700 K 以下の領域に 2 本のピークが観察される。本触媒では 1173 K まで昇温した時の全 H_2 消費量 (H_2/Co 比) が約 1.2 であり、これは Co_3O_4 を金属 Co まで還元するのに必要な全 H_2 消費量とほぼ等しい。既往の研究を参考にすると 600 K 付近のピークは Co_3O_4 から CoO への還元、670 K 付近のピークは CoO から金属 Co への還元に対応する^{24) 25)}。一方、 Co/SiO_2 (1.2, 1 K min^{-1}) の TPR プロファイルにはよりブロードなピークが観察され、900 K 付近にも弱いピークが観察される。さらに、 Co/SiO_2 (13.0, 1 K min^{-1}) のプロファイルは Co/SiO_2 (5, 1 K min^{-1}) のものと明らかに異なり、500~900 K 付近にかけてブロードなピークが観察されている。一般に焼成後の触媒の TPR プロファイルにおいて高温域 (1000 K 付近) に観察されるピークは難還元性 Co 種の還元起因するとされている。一方、筆者

Fig. 2 Effect of the pH value of the impregnation solution on the TPR profiles for calcined Co/SiO_2 catalysts: (a) Co/SiO_2 (1.2, 1 K min^{-1}), (b) Co/SiO_2 (5, 1 K min^{-1}), (c) Co/SiO_2 (13.0, 1 K min^{-1})

ら¹⁸⁾は焼成後の触媒のTPRプロファイルに高温ピークが観察される場合でも触媒を773 Kで6時間H₂還元すると約90%のCoが還元されることを明らかにしている。すなわち、高温域に観察されるピークが必ずしも難還元性Co種の形成を示すとは限らない。そこで、H₂還元処理を施した触媒のTPRプロファイルを測定し、H₂還元処理時にどの程度のCo種が金属Co種へ還元されるのかを既報¹⁸⁾と同様の手法で算出したところ、調製条件によらず約90%のCo種が金属Co種へと還元されることが分かった。Co/SiO₂(13.0, 1 K min⁻¹)のTPRプロファイルが他の触媒のものと異なるのは、含浸溶液のpHを塩基性側に調整する際にアンモニアを用いたために、含浸溶液中でCoのアンミン錯体が形成したことに起因すると推定される。

3.1.2 NTA-Co/SiO₂

(1)EXAFS

含浸溶液のpH,あるいは焼成時の昇温速度を変えて調製した焼成後のNTA-Co/SiO₂のFT-EXAFSをFig. 3に示す。これらの条件によらず、本触媒のFT-EXAFSにはCo₃O₄粉末のFT-EXAFSに観察されるものと同じ原子間距離にピークが観察される。一方、Co-Co シェルに帰属されるピーク(0.2 - 0.3 nm付近)の強度はCo₃O₄粉末やCo/SiO₂のFT-EXAFSに観察されるものより弱い。含浸溶液のpH,あるいは焼成時の昇温速度によらず、本触媒上にはCo/SiO₂上のものより高分散したCo₃O₄類似のCo種が形成していることが示唆される¹⁹⁾。

(2)TPR

焼成後のNTA-Co/SiO₂上に形成したCo種の還元性をさらにTPRによって調べた(図には示していない)。NTA-Co/SiO₂(9.5, 1 K min⁻¹)のTPRプロファイルには700 ~ 1200 Kにかけてピークが観察された¹⁸⁾。含浸溶液のpHや焼成時の昇温速度を変えてもNTA-Co/SiO₂(9.5, 1 K min⁻¹)とほぼ同じTPR

Fig. 3 FT-EXAFS spectra of calcined NTA-Co/SiO₂: (a) Co/SiO₂ (5, 1 K min⁻¹), (b) NTA-Co/SiO₂ (9.5, 1 K min⁻¹), (c) NTA-Co/SiO₂ (9.5, 0.1 K min⁻¹), (d) NTA-Co/SiO₂ (2.4, 1 K min⁻¹), (e) Co₃O₄ powder

プロファイルが得られ、焼成後に形成するCo種の還元性はこれらの調製条件に依存しないことが示された。

3.1.3 CyDTA-Co/SiO₂

(1)EXAFS

含浸溶液のpH,あるいは焼成時の昇温速度を変えて調製した焼成後のCyDTA-Co/SiO₂のFT-EXAFSをFig. 4に示す。まず、含浸溶液のpHの影響について検討する。既報で述べたように、CyDTA-Co/SiO₂(9.1, 1 K min⁻¹)のFT-EXAFSはCo₃O₄粉末のものとは異なり、 α -Co₂SiO₄粉末のものと類似している¹⁹⁾。これに対して、CyDTA-Co/SiO₂(2.5, 1 K min⁻¹)のFT-EXAFSはCo₃O₄粉末のFT-EXAFSに観察されるものと同じ原子間距離にピークを示す。Co-Co シェルに帰属されるピーク(0.2 - 0.3 nm付近)の強度はCo₃O₄粉末やCo/SiO₂のFT-EXAFSに観察されるものより弱いことから、高分散したCo₃O₄類似のCo種が形成していることが示唆される。

ついで、焼成時の昇温速度の影響(0.1, 1, 10 K min⁻¹)について述べると、CyDTA-Co/SiO₂(9.1, 0.1 K min⁻¹)のFT-EXAFSはCo₃O₄粉末のFT-EXAFSに観察されるものと同じ原子間距離にピークを示す。第三配位圏、第四配位圏のCo-Co シェルに帰属されるピークの強度はCo₃O₄粉末やCo/SiO₂のFT-EXAFSに観察されるものより明らかに弱く、NTA-Co/SiO₂(9.5, 0.1 K min⁻¹)と同程度である。一方、昇温速度を10 K min⁻¹とした場合にはCyDTA-Co/SiO₂(9.1, 1 K min⁻¹)のものとはほぼ同じFT-EXAFSが得られ、CyDTA-Co/SiO₂(9.1, 10 K min⁻¹)上には α -Co₂SiO₄類似のCo種が形成していると言える。

以上の結果から、CyDTA-Co/SiO₂においては、含浸溶液のpHや焼成時の昇温速度に依存して焼成後に高分散状態の

Fig. 4 FT-EXAFS spectra of calcined CyDTA-Co/SiO₂ catalyst: (a) Co₃O₄ powder, (b) CyDTA-Co/SiO₂ (9.1, 0.1 K min⁻¹), (c) CyDTA-Co/SiO₂ (3.1, 0.1 K min⁻¹), (d) CyDTA-Co/SiO₂ (2.5, 1 K min⁻¹), (e) CyDTA-Co/SiO₂ (9.1, 1 K min⁻¹), (f) CyDTA-Co/SiO₂ (9.1, 10 K min⁻¹), (g) α -Co₂SiO₄ powder

Co_3O_4 類似の Co 種あるいは $\alpha\text{-Co}_2\text{SiO}_4$ 類似の Co 種が形成することが示された。本触媒ではこれらの条件を変えることで $\alpha\text{-Co}_2\text{SiO}_4$ 類似の Co 種の生成を制御できると言える。一方, Co/SiO₂ や NTA-Co/SiO₂ では含浸溶液の pH や焼成時の昇温速度の違いが焼成後の Co 種の微細構造に違いを及ぼさないことから, CyDTA-Co/SiO₂ で観察された現象は本触媒に固有のものである。

(2) TPR

EXAFSの結果に基づいてさらに, 焼成後の CyDTA-Co/SiO₂ 上の Co 種の還元性を TPR により調べた。得られた TPR プロファイルを Figs. 5, 6 に示す。まず, CyDTA-Co/SiO₂ (2.5, 1 K min⁻¹), CyDTA-Co/SiO₂ (6.6, 1 K min⁻¹) の TPR プロファ

Fig. 5 Effect of the pH value of the impregnation solution on the TPR profiles for calcined CyDTA-Co/SiO₂ catalysts: (a) CyDTA-Co/SiO₂ (2.5, 1 K min⁻¹), (b) CyDTA-Co/SiO₂ (6.6, 1 K min⁻¹), (c) CyDTA-Co/SiO₂ (9.1, 1 K min⁻¹), (d) CyDTA-Co/SiO₂ (10.3, 1 K min⁻¹)

Fig. 6 Effect of the heating rate during the calcination on the TPR profiles for calcined CyDTA-Co/SiO₂ catalysts: (a) CyDTA-Co/SiO₂ (9.1, 0.1 K min⁻¹), (b) CyDTA-Co/SiO₂ (9.1, 1 K min⁻¹), (c) CyDTA-Co/SiO₂ (9.1, 10 K min⁻¹)

イルでは, 500 K 付近に観察されるピークの強度が CyDTA-Co/SiO₂ (9.1, 1 K min⁻¹) のプロファイルに観察されるものより強い (Fig. 5)。さらに, CyDTA-Co/SiO₂ (9.1, 0.1 K min⁻¹) のプロファイルでは 500 K 付近のピークの強度が CyDTA-Co/SiO₂ (2.5, 1 K min⁻¹) や CyDTA-Co/SiO₂ (6.6, 1 K min⁻¹) のプロファイルに観察されるものよりさらに強いことがわかる (Fig. 6)。Co K-edge EXAFS 測定から示唆されたように, 高分散状態の Co_3O_4 類似の Co 種が形成することによって低温での還元性が向上していることが伺える。一方, CyDTA-Co/SiO₂ (9.1, 10 K min⁻¹) のプロファイルには低温域のピークが観察されず, 1100 K 付近のピーク強度が CyDTA-Co/SiO₂ (9.1, 1 K min⁻¹) のものより強い。焼成時の昇温速度を速くしてしまうと, 低温での Co の還元がさらに困難になると推定される。

活性試験時の H₂ 還元処理を施した時に Co 種がどの程度金属 Co 種へ還元されるのかを算出するため, 活性試験時と同じ H₂ 還元処理を施した触媒の TPR プロファイルを測定した。得られたプロファイルを Fig. 7 に示す。H₂ 還元後の CyDTA-Co/SiO₂ (2.5, 1 K min⁻¹), CyDTA-Co/SiO₂ (9.1, 0.1 K min⁻¹) の TPR プロファイルには 1100 K 付近にピークが観察されるが, その強度は CyDTA-Co/SiO₂ (9.1, 1 K min⁻¹) のプロファイルに観察されるものよりも比べ明らかに弱い。これらの TPR プロファイルから活性試験時の H₂ 還元処理を施した時に Co 種がどの程度金属 Co 種へ還元されるのかを算出したところ¹⁸⁾, 47% (CyDTA-Co/SiO₂ (2.5, 1 K min⁻¹)) と 68% (CyDTA-Co/SiO₂ (9.1, 0.1 K min⁻¹)) であり, いずれも CyDTA-Co/SiO₂ (9.1, 1 K min⁻¹) のもの (8%) を大幅に上回ることが明らかとなった。

Fig. 7 TPR profiles of the calcined (—) and the H₂-reduced (—) catalysts: (a) CyDTA-Co/SiO₂ (9.1, 0.1 K min⁻¹), (b) CyDTA-Co/SiO₂ (9.1, 1 K min⁻¹), (c) CyDTA-Co/SiO₂ (2.5, 1 K min⁻¹) Heating rate: 5 K min⁻¹

Table 1 Effect of the pH value of the impregnation solution and heating rate during the calcination on the CO uptake and Co dispersion on reduced CyDTA-Co/SiO₂ catalyst

	CO uptake ($\mu\text{mol/g}$)	Dispersion (%)
Co/SiO ₂ (5, 1 k min ⁻¹)	24.9	2.9
CyDTA-Co/SiO ₂ (2.5, 1 k min ⁻¹)	33.3	3.9
CyDTA-Co/SiO ₂ (9.1, 0.1 k min ⁻¹)	35.5	4.2
CyDTA-Co/SiO ₂ (9.1, 1 k min ⁻¹)	23.3	2.7
CyDTA-Co/SiO ₂ (9.1, 10 k min ⁻¹)	15.4	1.8

3.2 還元後のCoの分散度

以上に述べたように、含浸溶液のpHや焼成時の昇温速度に依存して、焼成後のCyDTA-Co/SiO₂上に形成するCo種の微細構造や還元性が異なることが明らかとなった。このことから本触媒ではH₂還元処理後に形成する金属Co種の分散度もこれらの条件に依存して異なると予想される。そこで、H₂還元処理後のCyDTA-Co/SiO₂のCO吸着量を測定して、Coの分散度を調べた。CO吸着量、およびCO吸着量から算出したCoの分散度をTable 1に示す。CyDTA-Co/SiO₂(2.5, 1 K min⁻¹)およびCyDTA-Co/SiO₂(9.1, 0.1 K min⁻¹)ではCyDTA-Co/SiO₂(9.1, 1 K min⁻¹)やCyDTA-Co/SiO₂(9.1, 10 K min⁻¹)と比較してCO吸着量が多く、Coの分散度が向上していることが分かる。特に、焼成時の昇温速度を1 K min⁻¹から0.1 K min⁻¹に減少させると、Coの分散度が1.6倍向上し、Co/SiO₂(5, 1 K min⁻¹)上のもを上回ることが明らかとなった。

3.3 焼成過程におけるCyDTA-Co錯体の安定性

筆者ら^{17)~19)}はNTA-Co/SiO₂やCyDTA-Co/SiO₂の表面構造やFTS活性の検討を通して、焼成後のCo種の微細構造形成には焼成過程におけるキレート-Co錯体の安定性が関係していると推定した。本研究では、焼成後のCyDTA-Co/SiO₂上のCo種の微細構造や還元性に及ぼす含浸溶液のpHや焼成時の昇温速度の影響を、焼成過程における錯体の安定性の観点

から検討するため、CyDTA-Co/SiO₂の焼成過程におけるTG-DTAプロファイルを測定した。

乾燥後の触媒をTG-DTA測定に供して得られたプロファイルを図8に示す。まずTGプロファイルを見ると(図8(A)), CyDTA-Co/SiO₂(9.1, 1 K min⁻¹)では室温から約550 Kにわたって段階的な重量減少が起きる。これらの重量減少は焼成過程の拡散反射FT-IR測定によって触媒からのH₂Oの脱離とCyDTA-Co錯体の分解、燃焼に帰属された¹⁹⁾。含浸溶液のpHや焼成時の昇温速度を変えても全重量減少は約20%で違いは観察されないが、昇温速度を速くするとより高温側まで重量減少が続くことが分かる。一方、CyDTA-Co/SiO₂(9.1, 1 K min⁻¹)のDTAプロファイルにはCyDTA-Co錯体の燃焼(分解)に起因するシャープな発熱ピークが570 K付近に観察される(図8(B))。さらに、焼成時の昇温速度を速くするとこのピークはより高温側にシフトし、ピーク強度が著しく増加することが明らかとなった。

シリケート類似のCo種の生成メカニズムに関して、Girardonら¹⁶⁾は焼成過程におけるCo前駆体の分解過程の重要性を指摘している。彼らは硝酸Coあるいは酢酸Co水溶液を用いてCo/SiO₂触媒を調製し、焼成過程で硝酸Coは吸熱分解するのに対して、酢酸Coは発熱分解すると報告した。酢酸Coを用いて調製した触媒上には焼成後にシリケート類似のCo種の生成が観察されたことから、シリケート類似のCo種の生成にはCo前駆体が分解する際の発熱が重要な要因と推定した。本研究でも同様に酢酸Coから調製したCo/SiO₂をDTA測定に供したところ、500 K付近に弱い発熱ピークが観察された。しかし、このピーク強度はNTA-Co/SiO₂のDTAプロファイル¹⁹⁾に観察されるものと比較して著しく弱かった。焼成後のNTA-Co/SiO₂上にはシリケート類似のCo種が形成しないことを考慮すると、単に分解過程での発熱の有無が焼成後のCo種の微細構造に影響を及ぼすわけではないと推定される。3.1.3で述べたTPRの測定結果とTG-DTA測定の結果をあわせて考えると、CyDTA-Co錯体の分解温度(すなわち焼成過程での安定性)が低いほど、焼成後に形成するCo種の還元度

Fig. 8 TG-DTA profiles for dried CyDTA-Co/SiO₂ catalyst during the temperature programmed oxidation in 20%O₂/He: A TG profile, B DTA profile, (a) CyDTA-Co/SiO₂(9.1, 10 K min⁻¹), (b) CyDTA-Co/SiO₂(9.1, 5 K min⁻¹), (c) CyDTA-Co/SiO₂(2.5, 5 K min⁻¹), (d) CyDTA-Co/SiO₂(9.1, 1 K min⁻¹)

が高いと言える。

3.4 含浸溶液のpH及び焼成時の昇温速度を変えて調製した触媒のFTS活性

以上に述べたように、CyDTA-Co/SiO₂の調製時にpHの低い含浸溶液を用いた場合、あるいは焼成時の昇温速度を遅くした場合に α -Co₂SiO₄類似のCo種の形成が抑制された。本研究では最後に、このCo種の形成抑制が活性向上に寄与しているのかを活性試験によって検討した。反応開始20時間後のCO転化率、生成物の選択率およびC₁₀-C₂₀の生成量から算出した連鎖成長確率(α)をTable 2に示す。なお、いずれの触媒を用いた反応においてもCO₂は検出されなかった。

3.4.1 Co/SiO₂

まず、Co/SiO₂のFTS活性を調べた。含浸溶液のpHの影響に関しては、Co/SiO₂(1.2, 1 K min⁻¹)とCo/SiO₂(5, 1 K min⁻¹)を比較すると、CO転化率に大きな違いは見られない。一方、Co/SiO₂(13.0, 1 K min⁻¹)を用いるとCo/SiO₂(5, 1 K min⁻¹)と比較して約1.5倍のCO転化率が得られた。これは、既に述べたように、含浸溶液中でCoのアンミン錯体が形成することに起因すると推定される。ついで、焼成時の昇温速度に注目すると、Co/SiO₂(5, 0.1 K min⁻¹)とCo/SiO₂(5, 1 K min⁻¹)とでCO転化率に違いは見られない。一方、Co/SiO₂(5, 0.1 K min⁻¹)によって得られる炭化水素の連鎖成長確率は約0.9であり、他の調製条件で調製したCo/SiO₂と比較してやや高い。

3.4.2 NTA-Co/SiO₂

NTA-Co/SiO₂のCO転化率は、含浸溶液のpHや焼成時の昇温速度によらずほぼ一定であり、いずれの触媒を用いた時もCo/SiO₂(5, 1 K min⁻¹)を用いたときと比較して2.5倍以上

高い。生成物の選択性に関しては、これまでに報告したように¹⁷⁾¹⁸⁾、生成物炭化水素の連鎖成長確率 α がCo/SiO₂(5, 1 K min⁻¹)よりやや小さく、生成物がわずかに低分子量化する傾向が見られた。

3.4.3 CyDTA-Co/SiO₂

焼成時の昇温速度を1 K min⁻¹に固定して、pHが2.5~10.3の含浸溶液を用いて調製した触媒のCO転化率を比較すると、含浸溶液のpHを9.1, 10.3として調製した触媒のCO転化率はCo/SiO₂(5, 1 K min⁻¹)に比べわずかに低い。一方、pHを6.6として調製した触媒のCO転化率は21%, pHを2.5として調製した触媒の転化率は26%であり、Co/SiO₂(5, 1 K min⁻¹)と比較すると約1.5倍のCO転化率が得られている。

次に、含浸溶液のpHを9.1に固定して焼成時の昇温速度の影響を検討すると、CyDTA-Co/SiO₂(9.1, 0.1 K min⁻¹)上のCO転化率は27%でありCyDTA-Co/SiO₂(9.1, 1 K min⁻¹)と比較して約2倍高い。一方、CyDTA-Co/SiO₂(9.1, 10 K min⁻¹)上のCO転化率は約2%であり、非常に低いFTS活性しか示さなかった。今回得られた活性の序列はCO吸着量測定の序列と相関しており、H₂還元後のCO吸着量が多いほど高い活性を示している。以上の結果から、CyDTA-Co/SiO₂を調製する際の含浸溶液のpHや焼成時の昇温速度を適切に選ぶことで、 α -Co₂SiO₄類似のCo種の形成を抑制することができ、FTS活性が向上することが見出された。

以上の結果を考慮して、本研究ではさらにpHの低い含浸溶液を用いて、かつ焼成時の昇温速度を遅くして調製したCyDTA-Co/SiO₂(3.1, 0.1 K min⁻¹)のFTS活性も調べた。この触媒上の反応開始20時間後のCO転化率は約40%であり、CyDTA-Co/SiO₂(9.1, 1 K min⁻¹)と比較して約3倍の転化率が得られることが見出された。この転化率はCo/SiO₂(5, 1 K min⁻¹)上のものの約2倍であり、NTA-Co/SiO₂上のものとは

Table 2 Effect of the pH of the impregnation solution and the heating rate during the calcination on the FTS activity and selectivity of reduced catalysts

	CO conversion (%)	Selectivity (mass%)				α
		CH ₄	C ₅ -C ₉	C ₁₀ -C ₂₀	C ₂₁ +	
Co/SiO ₂ (5.0, 0.1 K min ⁻¹)	18.6	6.8	31.6	33.9	11.1	0.90
Co/SiO ₂ (5.0, 1 K min ⁻¹)	19.0	6.5	35.6	31.7	8.6	0.86
Co/SiO ₂ (1.2, 1 K min ⁻¹)	18.4	7.0	29.7	40.6	10.8	0.87
Co/SiO ₂ (13.0, 1 K min ⁻¹)	30.4	6.7	37.0	31.8	7.5	0.87
Co/SiO ₂ (5.0, 10 K min ⁻¹)	15.6	8.5	37.2	31.1	7.4	0.87
NTA-Co/SiO ₂ (9.5, 0.1 K min ⁻¹)	41.7	9.5	33.1	28.7	5.3	0.90
NTA-Co/SiO ₂ (2.4, 1 K min ⁻¹)	38.0	8.3	39.0	29.0	5.7	0.87
NTA-Co/SiO ₂ (9.5, 1 K min ⁻¹)	38.7	9.3	46.7	18.0	2.9	0.87
NTA-Co/SiO ₂ (10.3, 1 K min ⁻¹)	36.8	10.9	49.8	8.5	1.4	0.87
NTA-Co/SiO ₂ (9.5, 10 K min ⁻¹)	38.3	10.8	38.0	23.8	4.3	0.86
CyDTA-Co/SiO ₂ (3.1, 0.1 K min ⁻¹)	37.7	10.3	39.5	26.4	3.9	0.80
CyDTA-Co/SiO ₂ (9.1, 0.1 K min ⁻¹)	26.7	10.8	44.4	17.5	2.3	0.80
CyDTA-Co/SiO ₂ (2.5, 1 K min ⁻¹)	25.7	13.3	41.4	15.0	2.1	0.79
CyDTA-Co/SiO ₂ (9.1, 1 K min ⁻¹)	12.9	13.9	52.5	23.4	3.3	0.80
CyDTA-Co/SiO ₂ (10.3, 1 K min ⁻¹)	13.5	13.9	39.5	16.1	2.3	0.80
CyDTA-Co/SiO ₂ (9.1, 10 K min ⁻¹)	2.3	13.3	77.7	0.3	0	0.80

は同じである。含浸溶液のpH、及び焼成時の昇温速度の効果を組み合わせると、各々の効果が相乗的に現れてFTS活性が向上すると言える。

一方、生成物の選択性はCyDTA-Co/SiO₂ (9.1, 10 K min⁻¹)を除くと、触媒間で大きな違いはない。特に、炭化水素の連鎖成長確率 α はいずれも約0.80であり、Co/SiO₂ (5, 1 K min⁻¹)を用いた時のものより小さいことから、炭化水素の連鎖成長がやや抑えられていることが分かる。

4. 結 論

本研究では、Co/SiO₂触媒のFTS活性に及ぼすキレート剤の効果を解明することを目的として、含浸溶液のpH、あるいは焼成時の昇温速度を変えてキレート剤を用いた触媒を調製し、焼成後に形成するCo種の微細構造およびFTS活性を調べた。

Co/SiO₂やNTA-Co/SiO₂の調製時に含浸溶液のpHや焼成時の昇温速度を変えても焼成後のCo種の微細構造に違いは観察されず、いずれもCo₃O₄類似のCo種が形成した。一方、焼成後のCyDTA-Co/SiO₂上に形成するCo種の微細構造はこれらの条件に依存して異なることが明らかとなった。すなわち、含浸溶液のpHが9以上、焼成時の昇温速度を1 K min⁻¹以上の場合には α -Co₂SiO₄類似のCo種が形成するのに対して、pHの低い含浸溶液を用いた場合 (pH < 3.1)、あるいは焼成時の昇温速度を遅く (0.1 K min⁻¹) すると焼成後にCo₃O₄類似の構造が形成して、Co種の還元度が6～8倍向上した。さらに、含浸溶液のpHや焼成時の昇温速度を変えるとCyDTA-Co 錯体の分解温度が変化し (570～650 K)、錯体が低温で分解するときほど焼成後のCo種の還元度が高いことも明らかとなった。これらの触媒のFTS活性を調べた結果、CyDTA-Co/SiO₂の調製時にpHの低い含浸溶液を用いた場合、あるいは焼成時の昇温速度を遅くするとCyDTA-Co/SiO₂の活性が向上すること、両方の調製法を組み合わせると相乗的に活性が向上して、Co/SiO₂と比較して約2倍のFTS活性が得られることが明らかとなった。以上のことから、含浸溶液のpHや焼成時の昇温速度を適切に選ぶことによって、 α -Co₂SiO₄類似のCo種 (難還元性Co種) の形成が抑制され、FTS活性が向上することが見出された。

謝 辞

本研究の一部は文部科学省21世紀COEプログラム、大分子複雑系未踏化学、および平成17年度科学研究補助金基盤研究(S) (課題番号17106011)の研究費で行われており、ここに記して謝意を表明する。

文 献：References

- 1) Dry, M. E., *Catal. Sci. Tech.*, **1**, 195 (1981)
- 2) Dry, M. E., *Appl. Catal. A: Gen.*, **138**, 319 (1996)
- 3) Iglesia, E., *Appl. Catal. A: Gen.*, **161**, 59 (1997)
- 4) Davis, B. H., *Fuel Process. Technol.*, **71**, 71 (2001)
- 5) Dry, M. E., *Catal. Today*, **71**, 227 (2002)
- 6) Coulter, K. E., Sault, A. G., *J. Catal.*, **154**, 56 (1992)
- 7) Ming, H., Baker, B. G., *Appl. Catal. A: Gen.*, **123**, 23 (1995)
- 8) Steen, E. van, Sewell, G. S., Makhothe, R. A., Micklethwaite, C., Manstein, H., Lange, M. de, O' Connor, C. T., *J. Catal.*, **162**, 220 (1996)
- 9) Ho, S. W., Su, Y. S., *J. Catal.*, **168**, 51 (1997)
- 10) Panpranot, J., Kaewkun, S., Praserttham, P., Goodwin, Jr., J. G., *Catal. Lett.*, **91**, 95 (2003)
- 11) Martinez, A., Lopez, C., Marquez, F., Diaz, I., *J. Catal.*, **220**, 486 (2003)
- 12) Matsuzaki, T., Takeuchi, K., Hanaoka, T., Arakawa, H., Sugi, Y., *Appl. Catal. A: Gen.*, **105**, 159 (1993)
- 13) Sun, S., Tsubaki, N., Fujimoto, K., *Appl. Catal. A: Gen.*, **202**, 121 (2000)
- 14) Bian, G., Fujishita, N., Mochizuki, T., Ning, W., Yamada, M., *Appl. Catal. A: Gen.*, **252**, 251 (2003)
- 15) Bian, G., Mochizuki, T., Fujishita, N., Nomoto, H., Yamada, M., *Energy Fuels*, **17**, 799 (2003)
- 16) Girardon, J. S., Lermontov, A. S., Gengembre, L., Chernavskii, P. A., Constant, A. G., Khodakov, A. Y., *J. Catal.*, **230**, 339 (1992)
- 17) Mochizuki, T., Hara, T., Koizumi, N., Yamada, M., *Catal. Lett.*, **113**, 165 (2007)
- 18) Mochizuki, T., Hara, T., Koizumi, N., Yamada, M., *Appl. Catal. A: Gen.*, **317**, 97 (2006)
- 19) Mochizuki, T., Koizumi, N., Hamabe, Y., Hara, T., Takizawa, H., Yamada, M., *J. Jpn. Petro. Inst.*, **50**(5), 262 (2007)
- 20) Schwarzenbach, G., Gut, R., Anderegg, G., *Helv. Chim. Acta.*, **37**, 937 (1954)
- 21) Sillen, L. G., Martell, A. E., Stability Constants of Metal Ligand Complexes, (The Chemical Society), (1964)
- 22) Sillen, L. G., Martell, A. E., Stability Constants Supplement 1, (The Chemical Society), (1968)
- 23) Martell, A. E., Smith, R. M., Critical stability constants, **5**, (Plenum Press), (1982)
- 24) Brown, R., Cooper, M., Whan, D., *Appl. Catal.*, **3**, 177 (1982)
- 25) Sexton, B., Hughes, A., Turney, T., *J. Catal.*, **97**, 390 (1986)