[一般論文]

アルコキシド法で調製した貴金属添加 Co-SiO₂
触媒による Fischer-Tropsch 合成岡部 清美^{†1)*}, 黎 暁紅^{†1)}, 松崎 武彦^{†1)},
鳥羽 誠^{†1)}, 荒川 裕則^{†1)}, 藤元 薫^{†2)}^{†1)} 物質工学工業技術研究所, 305-8565 茨城県つくば市東 1-1^{†2)} 東京大学工学部応用化学科, 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

(平成 11 年 4 月 13 日受理)

均一に分散した Co-SiO₂ 触媒 (金属担持量: 10~60 wt%) をアルコキシド法 (ゾル・ゲル法) で調製した。この触媒を用いて, 503 K, 1 MPa, H₂/CO = 2/1, W/F = 10 g-catal.h/mol の反応条件で, スラリー相での Fischer-Tropsch 合成を行った。この Co-SiO₂ (alk.) 触媒では, 従来の含浸法で調製した Co/SiO₂ (imp.) 触媒 (金属担持量: 10~20 wt%) よりも CO 転化率が低かったが, 90 時間以上にも及ぶ反応でも活性が安定していた。アルコキシド法で調製した Co-SiO₂ (alk.) 触媒に 0.01~1 wt% の貴金属 (Ir や Ru など) を添加すると, 活性が飛躍的に増大し, しかも活性劣化が全く見られなかった。Ru や Ir を添加した Co-SiO₂ (alk.) 触媒の turnover frequency (TOF) は, 従来の含浸法で調製した Co/SiO₂ (imp.) 触媒の約 3 倍だった。TPR や XRD, XPS, TEM, IR, 水素吸着などの各種の解析手段により触媒のキャラクタリゼーションを行ったところ, 貴金属の添加は Co 金属の粒子径を変えることなく触媒表面の Co の還元性を増大させることが見出された。したがって, シリカ表面に安定的にかつ高分散した金属 Co 種が安定した活性に寄与するものと思われる。

1. 緒 言

天然ガスはエネルギー換算で原油にほぼ匹敵する可採埋蔵量を有していると言われており¹⁾, また原油ほど偏在することなく世界各地に分布している。さらに, ほかの化石燃料資源に比較して, ヘテロ元素の含有率が少なくクリーンであることから, その有効利用が期待されている。しかし, 生産性や輸送コストの観点から, 天然ガス田の大部分を占める低質の中小ガス田は未利用のまま放置されているものが多い。これらの有効利用を図るためには, 天然ガスの主成分であるメタンをガソリンやディーゼル油等の液体燃料へと転換することにより, 輸送コストの大幅な削減を図ることが重要である。

メタンの液体燃料化手段のうち最も現実的なルートとして, リフォーミング反応を経由して生じる合成ガスを液体燃料へと変換する Fischer-Tropsch (F-T) 合成反応が知られている。F-T 合成については, 初めて報告されて以来 70 年以上もの歴史があり, 多くの研究がなされ, Fe と Co がその典型的な実用触媒金属種として知られている²⁾。一般に, Fe 系触媒よりも Co 系触媒の方が炭化水素生成効率が high が, 両者とも反応中の活性劣化は現在でも重要な課題の一つとなっている。

活性劣化を防止するために, 触媒活性点である金属 Co 粒子を安定化させるには Co を担体に強く固定する必要があるが, 強く固定した Co を単純な方法で活性化するには過酷な条件が必要となり, その結果 Co 粒子の凝集が起き, 触媒表面積が減少して低活性になる。したがって, 適度な強さで固定化された触媒を無理やり活性化するのではなく, 「温和な条件」での活

性化が重要である。このような観点から, 均一な分散性を持つシリカ担持 Co 触媒をゾル・ゲル法 (アルコキシド法) で調製し, 金属粒子径や触媒の細孔構造が触媒の安定性に及ぼす効果について検討し, さらに温和な条件での活性化について検討した。

2. 実 験

2.1. 触媒調製

シリカ担持 Co 触媒を含浸法およびアルコキシド法³⁾ で調製した。以下, それぞれを Co/SiO₂ (imp.) および Co-SiO₂ (alk.) と表記する。なお, 金属担持量は全て wt% 表示である。

含浸法では incipient wetness 法を用いた。使用したシリカ担体は富士シリシア社製の Q-10 シリカゲル (比表面積約 300 m²/g, 細孔容積約 1.0 cm³/g, 平均細孔径約 10 nm) である。シリカゲルを 473 K で 2 h 真空排気した後, Co(NO₃)₂ 水溶液を室温で含浸し, 乾燥した後, 823 K で 2 h 空気焼成して, Co/SiO₂ (imp.) 触媒前駆体を得た。

アルコキシド法は, 袖沢によって報告されている方法⁴⁾ に準じた。すなわち, 所定量の Co(NO₃)₂·6H₂O をエチレングリコールに溶解し, オルソケイ酸エチルと加熱・混合して, 均一溶液を得た。激しくかくはんしながら, これにエタノールで希釈した蒸留水を滴下しながら加え, 透明な均一溶液を得た。この溶液を 353 K でゆっくりと加水分解して, ガラス状のゲルを得た。ゲル化が完了した後, 過剰の有機物 (エタノールやエチレングリコールなど) を 373 K で加熱排気することにより取り除いた。ゲルを乾燥した後, 823 K で窒素気流下および空気中で 2 h 焼成した。Co-SiO₂ (alk.) 触媒に含まれる Co 量は蛍光 X 線分析法により分析した。

* 連絡先

Table 1 Conditions of GC Analysis

Gas chromatograph	GC-14B	GC-17A	GC-17A	GC-8A
Gas determined	Ar, CO, CH ₄ , CO ₂	C ₂ -C ₅ hydrocarbons	C ₄ -C ₁₄ hydrocarbons	C ₉ -C ₃₂ hydrocarbons
Carrier gas	He	He	He	He
Detector	TCD	FID	FID	FID
Column	Active carbon (packed; 3 m)	PLOT (Al ₂ O ₃ /KCl) (capillary; 50 m)	DB-1-60W-THK (capillary; 60 m)	SE-30/uniport-B (packed; 2 m)
Temperature [K]	393	323-453	323-453	303-573

必要に応じて、微量の貴金属を Co-SiO₂ (alk.) 触媒に含浸添加した。添加した貴金属塩は IrCl₄·H₂O および RuCl₄·5H₂O であり、添加金属量は 0.01~1 wt% とした。

2.2. Fischer-Tropsch 合成反応

焼成した触媒前駆体は、水素気流中、773 K で 15 h 還元処理した後、50 cm³ の *n*-ヘキサデカン中で 2 g の還元触媒を粉碎し、スラリー状にした。内容積が約 100 cm³ のオートクレープ型反応器に触媒スラリーを充てんし、流通法で合成ガス転化反応を行った。スラリーへのガスの溶解を促進するために、上部に穴の開いたパイプ状のかくはん棒⁹⁾ によってスラリーを激しくかくはんした。かくはん速度が 900 rpm 以上の時、気相の合成ガスはかくはん棒を通して、反応器内部で十分循環した。

反応条件は以下の通りである。H₂/CO = 2 (GC 分析の内部標準として、10% の Ar を含む)、*T* = 473~513 K、*P* = 1 MPa、*W/F* = 10 g-catal./h/mol、かくはん速度 = 1700 rpm。出口ガスに含まれる無機ガスと C₁₄ 以下の炭化水素は、装置に直結した島津製作所製ガスクロマトグラフ (GC-14B および GC-17A) を用いて、定期的に分析した。一方、C₁₅ 以上の炭化水素は、反応後に別途、GC 分析した。それぞれの分析条件は Table 1 の通りである。

2.3. 触媒のキャラクタリゼーション

BET 表面積と細孔径分布は Micromeritics 社製自動吸着測定装置 (ASAP-2000) を用いて測定した。触媒中の金属 Co 表面積は同じく ASAP-2000 を用いて測定される水素吸着量から求めた。

触媒中に含まれる Co 金属の結晶子径については XRD 線幅から Scherrer の式により見積もった。なお、測定には Mac Science 社の X 線回折装置 (MXP-18) を用いた。

触媒の Co 粒子径の分布は Jeol 社製 TEM (JEM-2000FX) を用いて直接、観察した。また、触媒表面の状態は日立製作所社製高分解能 SEM (S-800) を用いて観察した。

触媒表面の分析には島津製作所社製 XPS (ESCA-850) を用いた。X 線源には Mg K_α 線を用いた。XPS 試料は、装置に直結した前処理室で処理し、大気に触れさせることなく XPS 測定を行った。結合エネルギー *E*_b の補正には、試料表面に蒸着した微量の Au を内部標準 (Au 4f_{7/2} = 83.8 eV) として用いた。XPS による深さ方向分析には表面を Ar イオンによるスパッタリングを行った。

触媒中の Co の還元性は TPR スペクトル測定によって評価した。島津製作所社製熱重量分析装置 (TGA-51) を用いて、水素気流 (50 cm³/min) 中、昇温速度 10 K/min で測定した。

触媒上に吸着した反応中間体の同定には Jeol 社製 FT-IR 分

光計 (JIR-100) を用いて、高温・高圧セル⁶⁾ による *in situ* 測定を行った。まず、触媒試料を用いないブランクテストを行い、気相のみの IR スペクトルを測定した。その後、約 30 mg の触媒試料を直径 2 cm のディスク上に圧縮成型して、IR セルに装てんした。測定に先立ち、水素気流中、673 K で 1 h 前処理を行った。FT-IR の測定条件は、室温~503 K、1 MPa、H₂/CO = 2/1 とした。得られたスペクトルから、先のブランクテストで得られた気相のスペクトルを除去することにより、吸着種の IR スペクトルを得た。

3. 結 果

3.1. アルコキシド法で調製した触媒の構造

一般に、ゾル・ゲル法 (アルコキシド法) では原子レベルで均一な状態を経由するので、調製した触媒のミクロ構造は極めて均一であることが知られている。しかし、得られる材料の詳細な構造はアルコキシド法の具体的な調製条件に依存する^{7,8)}。用いた調製プロセスのキーポイントは、最後にゲル化するまでの各段階が全く均一な溶液の状態のみを経由することである。

アルコキシド法で調製した Co-SiO₂ (alk.) 触媒の細孔径分布曲線を Fig. 1 に示す。Co 量によらず約 4 nm 付近に極大を持つ極めてシャープな分布曲線が得られた。これに対して、含浸法で調製した Co/SiO₂ (imp.) 触媒ではブロードな分布曲線が得られた。このことから、Co-SiO₂ (alk.) 触媒の細孔構造は極めて均一であると言える。

TEM 観察の結果、Co-SiO₂ (alk.) 触媒では直径約 15~25 nm の Co 粒子が均一に分散していることが観察された。一方、SEM 観察でも、Co-SiO₂ (alk.) 触媒の表面には直径約 20 nm 程度の孤立した粒子が分散していることが認められた。これに対して、含浸法で調製した Co/SiO₂ (imp.) 触媒では、約 10~50 nm の粒子で表面が覆われていることが観察された。XPS の深さ方向を分析した結果、Co-SiO₂ (alk.) 触媒の Co 濃度は 3 次元的にも均一な分布を持つことが示された。

また、Co 金属粒子の高い分散性は、XRD パターンの線幅の広がりからも支持された。この高い分散性は、担持率が 60 wt% もの高担持 Co-SiO₂ (alk.) 触媒や貴金属を添加した触媒でも保たれていた。これに対し、含浸法で調製した Co/SiO₂ (imp.) 触媒では Co 金属に帰属される XRD ピークは顕著であった。反応前後における XRD パターンの線幅の広がりから見積もられる Co 金属の結晶子径を、Table 2 に示す。含浸法で調製した Co/SiO₂ (imp.) 触媒では、反応後にわずかな結晶子径の増加が見られた。これに対して、アルコキシド法で調製した貴金属を添加した触媒 (1 wt% Ir/40 wt% Co-SiO₂ (alk.)) および 1

Fig. 1 Distribution of Pore Sizes of Catalysts by Method of Preparation: (a)-(c), by Alkoxide Method; and (d), by Impregnation

Table 2 Size of Crystallite of Co in Fresh and Used Catalysts

Catalyst	Fresh	Used
20 wt% Co/SiO ₂ (imp.)	26 nm	28 nm
10 wt% Co/SiO ₂ (imp.)	12	13
1 wt% Ir/40 wt% Co-SiO ₂ (alk.)	9	9
1 wt% Ru/40 wt% Co-SiO ₂ (alk.)	12	12

wt% Ru/40 wt% Co-SiO₂ (alk.) では、反応後もほとんど結晶子径が変化しなかった。このことから、アルコキシド法で調製したこれらの触媒では、70~90 h にも及ぶ反応でも、金属の凝集が全く起こっていないと思われる。

3.2. Fischer-Tropsch 合成

アルコキシド法で調製した Co-SiO₂ (alk.) 触媒の F-T 活性は、一般に含浸法で調製した Co/SiO₂ (imp.) 触媒よりも低かった。たとえば、10~20 wt% Co/SiO₂ (imp.) 触媒の初期 CO 転化率は 38~79% だったのに対し、40 wt% Co-SiO₂ (alk.) 触媒の CO 転化率はほとんど無視できるほど小さかった。アルコキシド法で調製した触媒上での小さい水素吸着量は、この低い活性とよく対応していた。

ところで、酢酸コバルトを前駆体として含浸法で調製した高分散 Co/SiO₂ 触媒は、少量の貴金属を添加することにより、比較的低温で活性化することが可能であるとの報告がある^{9)~11)}。また、Ru を添加することによる Co/SiO₂ 触媒の F-T 活性の増加も報告されている^{12),13)}。そこで、アルコキシド法で調製した

Fig. 2 Time Course of Fischer-Tropsch Reaction in Slurry Phase at Reaction Conditions of $T = 503$ K, $P = 1$ MPa, and $W/F = 10$ g-catal./h/mol

40 wt% Co-SiO₂ (alk.) 触媒への 1 wt% 程度の貴金属 (Ir, Ru など) の添加を試みた。Fig. 2 (1 wt% Ir/40 wt% Co-SiO₂ および 1 wt% Ru/40 wt% Co-SiO₂) に示すように、貴金属の添加により F-T 活性は飛躍的に増大した。しかし、Co を含まない 1 wt% Ir/SiO₂ および 1 wt% Ru/SiO₂ 触媒での CO 転化率は 2% 以下で、これはガスクロの測定誤差の範囲内だった。アルコキシド法で調製した 1 wt% Ru/40 wt% Co-SiO₂ (alk.) 触媒上での CO 転化率は、含浸法で調製した 20 wt% Co/SiO₂ (imp.) 触媒の定常活性よりもなお低かったが、1 wt% Ir/40 wt% Co-SiO₂ (alk.) 触媒の活性は含浸法触媒の活性とほぼ同程度だった。さらに、アルコキシド法で調製したこれらの触媒では長時間の反応においても全く活性劣化が認められず、含浸法触媒が短時間に活性劣化したのと好対照を示した。生成物の炭素数分布 (Schultz-Flory 分布) から計算される F-T 反応の連鎖成長確率 α によって反応の選択率を評価すると、アルコキシド法で調製した 1 wt% Ir/40 wt% Co-SiO₂ (alk.) 触媒および含浸法で調製した 20 wt% Co-SiO₂ (imp.) 触媒の α 値はそれぞれ 0.82 および 0.84 であり、ほぼ同程度であった。ただし、1 wt% Ru/40 wt% Co-SiO₂ (alk.) 触媒の α 値は 0.70 でやや小さかった。

Fig. 3 には、アルコキシド法で調製した 20 wt% Co-SiO₂ (alk.) 触媒への Ir 量の添加効果を示す。わずか 0.01 wt% でも活性への促進効果が認められ、0.05 wt% 以上での効果はほぼ一定だった。

3.3. 触媒の還元性

貴金属添加による触媒の活性化の原因を明らかにする目的で、TPR, XPS, 水素吸着などにより、触媒のキャラクタリゼーションを行った。

従来の含浸法で調製した Co/SiO₂ (imp.) 触媒では、約 600 K にピーク極大を有する TPR スペクトルが得られ、大部分の Co はこの温度領域で還元された。一方、アルコキシド法で調製した貴金属添加物を含まない 40 wt% Co-SiO₂ (alk.) 触媒、および貴金属を含む触媒の TPR スペクトルを Fig. 4 に示す。添加物を含まない触媒では、大部分の Co は 800 K 以下ではほとんど還元されなかったが、貴金属を添加することによって容易に還元され、600~610 K にピークを示した。

773 K で水素処理した後の触媒表面の金属 Co まで還元され

Fig. 3 Effects of Adding Amounts of Ir to 20 wt% Co-SiO₂ (alk.) Catalysts on CO Conversion (a), and on Selectivity to CH₄ (b) and CO₂ (c)

Fig. 4 TPR Spectra of Co-SiO₂ (alk.) Catalysts at a Heating Rate of 10 K/min

た割合 (%-Co⁰) を XPS により測定し、Table 3 に示す。アルコキシド法で調製した貴金属添加物を含まない触媒では %-Co⁰ は 5% 以下だったが、貴金属を添加した触媒では、それぞれ 1 wt% Ru/40 wt% Co-SiO₂ (alk.) 触媒で 23%、1 wt% Ir/40 wt% Co-SiO₂ (alk.) 触媒で 35% だった。

触媒表面の Co の還元され易さは、Table 3 に示すように、水素吸着量によっても支持された。アルコキシド法で調製した貴金属を含まない触媒上での水素吸着量は 0.01 cm³/g 以下だったが、貴金属を添加した触媒では、それぞれ 1 wt% Ru/40 wt% Co-SiO₂ (alk.) 触媒で 0.05 cm³/g、1 wt% Ir/40 wt% Co-SiO₂ (alk.) 触媒で 0.16 cm³/g であった。これらの吸着量は従来の含浸法で調製した Co/SiO₂ (imp.) 触媒よりも小さかった。

Table 3 %-Co⁰ and Amounts of H₂ Adsorbed on the Catalysts

Catalyst	%-Co ⁰ determined by XPS	H ₂ adsorbed
20 wt% Co/SiO ₂ (imp.)	52%	0.42 cm ³ /g
40 wt% Co-SiO ₂ (alk.)	<5	<0.01
1 wt% Ru/40 wt% Co-SiO ₂ (alk.)	23	0.05
1 wt% Ir/40 wt% Co-SiO ₂ (alk.)	35	0.16

Fig. 5 *In situ* FT-IR Spectra on Catalysts 20 wt% Co/SiO₂ (imp.), (a)-(c), and 1 wt% Ir/40 wt% Co-SiO₂ (alk.), (d)-(f), at $P = 1$ MPa and $H_2/CO = 2$

3.4. *in situ* FT-IR 測定

触媒表面に吸着した反応中間体について知見を得るために、*in situ* FT-IR 測定を行った。Fig. 5 には、含浸法 20 wt% Co/SiO₂ (imp.) 触媒およびアルコキシド法 1 wt% Ir/40 wt% Co-SiO₂ (alk.) 触媒上における吸着種の IR スペクトルを、それぞれ (a)~(c) および (d)~(f) に示す。気相の IR 吸収は顕著だったので、2170 および 2120 cm⁻¹ の気相 CO に対応する IR 吸収は完全には除去できなかった。20 wt% Co/SiO₂ (imp.) 触媒上での吸着種の IR スペクトルでは、2080 および 2050~2060, 2025, 1860 cm⁻¹ に少なくとも 4 種類の吸収ピークが認められた。これらの吸収位置はコバルトカルボニルの IR 吸収ピーク位置とはほぼ同じで、2080~2025 cm⁻¹ のピークは Co 金属にリニア型に吸着した CO 種、および 1860 cm⁻¹ のピークは Co 金属に吸着したブリッジ型 CO 種と同定された¹⁴⁾。1 wt% Ir/40 wt% Co-SiO₂ (alk.) 触媒上での吸着種の IR スペクトル強度は 20 wt% Co/SiO₂ (imp.) 触媒よりもずっと小さかったが、ピーク位置はほとんど同じで、両者での吸着種はほぼ同じものと推定される。吸着温度を室温から 373 K まで上げると IR 吸収強度は強くなったが、さらに 473 K 以上にまで上げると吸着種のスペクトルはほとんど消失した。このことから、低温で見られた吸着種は反応中間体であろうと推定される。

なお、1 wt% Ru/40 wt% Co-SiO₂ (alk.) 触媒や貴金属を添加しない 40 wt% Co-SiO₂ (alk.) 触媒では、吸着種の IR 測定は困難だった。

4. 考 察

アルコキシド法で調製した Co-SiO₂ (alk.) 触媒は、従来の含浸法で調製した Co/SiO₂ (imp.) 触媒よりも、細孔構造と Co 粒子径分布が均一であることが認められた。これらの均一性は、Co 担持率が 60 wt% の Co-SiO₂ (alk.) 触媒でも確認された。これほど高担持率の触媒を通常の含浸法で均一に調製することは困難である。なぜならば、incipient wetness 法による含浸法で、担体の細孔容積 V_p に等しい体積の溶媒に多量の硝酸コバルトを一度に溶解することは困難なためである。すなわち、アルコキシド法は「高担持率」の触媒を均一に調製するのに優れた方法と言える。

アルコキシド法で調製した触媒の F-T 反応活性は、Ru や Ir を添加しない場合、低かった。この反応結果は、水素吸着量が少なかったこと、および %Co⁰ が低かったことによく対応していた。したがって、貴金属の添加は表面 Co の温和な条件での還元にも有効であると考えられる。

アルコキシド法で調製した 1 wt% Ir/40 wt% Co-SiO₂ (alk.) 触媒上での *in situ* FT-IR スペクトルで CO 吸着種の位置は、含浸法 20 wt% Co/SiO₂ (imp.) 触媒とほとんど変わらなかったことから、両者で反応中間体に違いがないものと思われる。さらに、反応生成物の α 値も両者でほとんど同じであることから、貴金属の添加により反応機構が大きく変化しないものと推定される。

水素吸着量によって見積もられる反応活性点数（触媒表面の金属 Co の原子数）に基づき、turnover frequency (TOF) を計算することができる。先に示したように、アルコキシド法で調製した 1 wt% Ru/40 wt% Co-SiO₂ (alk.) 触媒の CO 転化率は、含浸法で調製した 20 wt% Co/SiO₂ (imp.) 触媒よりも低かったが、TOF で比較すると逆に約 3 倍大きかった。また、1 wt% Ir/40 wt% Co-SiO₂ (alk.) 触媒の TOF もやはり約 3 倍だった。この実験事実と、ほんのわずかな貴金属の添加でも反応促進効果があることから、添加した貴金属がさらに反応に関与している可能性も否定できない。貴金属を添加すると、ある種の Co/SiO₂ 触媒では「スピルオーバー効果」があることが知られている¹⁵⁾。したがって、反応機構を大幅に変化させることなく TOF のみ増加させる上記の効果は、ごく微量に添加した貴金属上に吸着した水素のスピルオーバー効果の可能性を示唆している。いずれにせよ、TOF および触媒寿命の観点から、Ru や Ir 等の貴金属を添加したアルコキシド法触媒は、従来の含浸法で調製した触媒よりも優れていると言える。

ところで、アルコキシド法で調製した触媒の Co 金属粒子径は触媒の平均細孔径を上回っていたことから、金属 Co の大部分は細孔内に存在しないことになる。したがって、アルコキシド法で調製した触媒で見られた反応安定性は、金属粒子がシリカマトリックスに物理的に閉じこめられて（かご効果）粒子成長が抑制されたためではなく、粒子の一部がシリカ表面と強い相互作用を持ち、化学的に固定化されたために F-T 反応中でも凝集が起こらなかったためであろう。

本触媒系で見られた担体と Co との強い相互作用はカチオニックな Co により発現するとも考えられる。これに関しては、アルコキシド法で調製した触媒では M-O-Si 結合（M は金属）

が生じることが報告されている¹⁶⁾。また、本研究において、触媒を 973 K で処理すると、バルクのケイ酸コバルトが生成することが XRD で認められた。さらに、極めて高分散に担持された触媒では、高温処理によりケイ酸化合物が生成するとの報告もある¹⁷⁾。これらのことから総合的に判断すると、反応活性点である Co 金属粒子の外側のシリカと接する部分にカチオニックな状態の Co^{δ+} が残存しているものと推察される。金属粒子の安定化は、Co^{δ+} を介して粒子とシリカ担体が強く結合するためと推定される。アルコキシド法で調製した触媒で %Co⁰ が低かったことは上述の Co^{δ+} の存在を示したものと考えられる。

5. 結 論

アルコキシド法により、極めて均一なシリカ担持 Co 触媒を調製することができた。貴金属を添加しない触媒ではスラリー法 F-T 反応活性は低かったが、微量の貴金属を添加することにより活性は大幅に改善された。貴金属添加量は、Ir の場合、0.05 wt% で十分であった。貴金属を添加した Co-SiO₂ (alk.) 触媒では、90 h 以上にわたる F-T 反応でも安定した活性を示した。シリカとの強い相互作用により固定化された Co 粒子の還元性は、貴金属の添加により増大した。触媒活性は Co の還元性に関係し、触媒寿命や安定性は担体との強い相互作用によってもたらされると結論された。

謝 辞

本研究は、新エネルギー産業技術総合開発機構（NEDO）の「新規産業創造型提案公募事業（97E 代 10-005-2）」において得られた成果の一部である。

TEM 測定に協力いただきました物質工学工業技術研究所の丹羽修一博士に感謝します。

References

- 1) *Oil & Gas J.*, **95**, (52), 38 (1997).
- 2) Anderson, R. B., "Fischer-Tropsch Synthesis," Academic Press, (1984).
- 3) Okabe, K., Sayama, K., Matsubayashi, N., Shimomura, K., Arakawa, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2520 (1992).
- 4) Sodesawa, T., *Shokubai*, **32**, 311 (1990).
- 5) Fan, L., Han, Y.-Z., Yokota, K., Fujimoto, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **39**, (2), 111 (1996).
- 6) Arakawa, H., Fukushima, T., Ichikawa, M., *Appl. Spectrosc.*, **40**, 884 (1986).
- 7) Yamane, M., Inoue, S., Yasumori, A., *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 13 (1984).
- 8) Yasumori, A., Kawazoe, H., Yamane, M., *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 215 (1988).
- 9) Arakawa, H., Takeuchi, K., Matsuzaki, T., Sugi, Y., *Sekiyu Gakkaishi*, **31**, (4), 335 (1988).
- 10) Matsuzaki, T., Takeuchi, K., Hanaoka, T., Arakawa, H., Sugi, Y., *Appl. Catal. A*, **105**, 159 (1996).
- 11) Matsuzaki, T., Takeuchi, K., Hanaoka, T., Arakawa, H., Sugi, Y., *Catal. Today*, **28**, 251 (1996).
- 12) Iglesia, E., Soled, S. L., Fiato, R. A., Via, G. H., *J. Catal.*, **143**, 345 (1993).
- 13) Iglesia, E., Reyes, S. C., Madon, R. J., *Adv. Catal.*, **39**, 221 (1993).
- 14) Little, L. H., "Infrared Spectra of Adsorbed Species,"

- Academic Press, (1966).
- 15) Sugi, Y., Matsuzaki, T., Arakawa, H., Takeuchi, K., Hanaoka, T., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **77**, 381 (1993).
- 16) Tohji, K., Udagawa, Y., Tanabe, S., Ueno, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 612 (1984).
- 17) Jablonski, J. M., Wolcyrz, M., Krajezyk, L., *J. Catal.*, **173**, 530 (1998).

Summary

Fischer-Tropsch Synthesis over Co-SiO₂ Catalysts, Noble-metal-added, Prepared by Alkoxide Method

Kiyomi OKABE^{†1)}, Xiaohong LI^{†1)}, Takehiko MATSUZAKI^{†1)},
Makoto TOBA^{†1)}, Hironori ARAKAWA^{†1)}, and Kaoru FUJIMOTO^{†2)}

^{†1)} National Institute of Materials and Chemical Research, MITI, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565

^{†2)} Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Uniformly dispersed Co-SiO₂ catalysts, prepared by the alkoxide method, were used for the Fischer-Tropsch synthesis, in slurry phase, at 503 K and 1 MPa, in a flow of synthesis gas (H₂/CO = 2, W/F = 10 g-catal.h/mol). The CO conversion over the unpromoted Co-SiO₂ catalysts was lower, but more stable than that over the conventional Co/SiO₂ catalysts which were prepared by impregnation, during performance of 90 h of reaction. When 0.01-1 wt% of noble metals, such as Ir and Ru, were added to the Co-SiO₂ catalysts, prepared by the alkoxide method, the conversion increased drastically, and no deactivation was observed during the reaction. The turnover frequency (TOF) of the promoted catalysts, prepared by the alkoxide method, was 3 times higher

than that of the conventional Co/SiO₂ catalysts, prepared by impregnation. The catalysts were characterized by various methods, such as TPR, XRD, XPS, TEM, IR, and chemisorption. The addition of noble metals, such as Ir and Ru, increased the reducibility of surface Co on the catalysts, without changing the particle size of Co metal. The high dispersion of metallic Co species stabilized on SiO₂ may be responsible for the stable activity. The spilt-over hydrogen on noble metal was thought to be involved in the reaction, resulting in an increase in the TOF. The similar kinetic parameters and the selectivity among catalysts suggest that added noble metal does not drastically change the reaction mechanism.

Keywords

Additive, Catalyst preparation, Deactivation, Fischer-Tropsch reaction, Sol-gel method