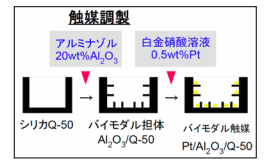
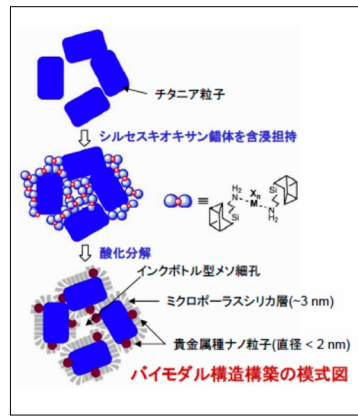


各種化学プラントなどで活用されている固体触媒の飛躍的な活性向上が期待できるバイモダル触媒(注1)の担体を調製する汎用的な製造法を確立

既存の触媒をバイモダル構造の触媒で代替することで、化学反応の反応効率の大幅向上が可能。環境問題の解決や省資源にも役立ちます。さまざまな触媒に適用できるバイモダル触媒の製造方法を確立しました。

- 任意の細孔径をもつ通常の担体を用いて、容易にバイモダル担体を調製する方法を確立しました。
- ゼルゲル法や金属含有シルセスキオキサンを活用によって開発したバイモダル担体調製法は、原則的にあらゆる触媒の製造に応用が可能です。



◀◀バイモダル触媒の製造方法例

<図中用語の解説>
 シルセスキオキサン錯体：珪素を含む錯体のこと。
 含浸担持：触媒有効成分を含む液体を固体である触媒担体に担持すること。
 インクボルト型メソ細孔：細孔の入り口が狭いが、細孔内部空間が大きい、インクボルトの形になる細孔のこと。
 ※左枠内のチタニア系と右枠内のシリカ系は別々の新規バイモダル触媒系であり、製造手法も応用する反応も異なる。

競合技術への強み

担体の種類	特徴	CO転化率 (%)	CO2選択率 (%)	CH4選択率 (%)	触媒比活性 (10%/原子)
既存の触媒	Q-50担体 触媒表面速度制限有り	△ 18.0	○ 1.8	○ 6.6	△ 3.51
	Q-3担体 原料拡散速度制限有り	○ 26.0	△ 21.0	△ 20.2	△ 0.94
バイモダル触媒 (本技術)	ZrO ₂ 系 バイモダルの空間効果とジルコニアの助触媒効果が同時に発揮 (協奏効果)	◎ 87.0	○ 2.0	○ 8.8	◎ 13.41
	SiO ₂ 系 バイモダルの空間効果発揮 (上記二つの制限を解消)	○ 33.0	○ 1.9	○ 7.8	△ 4.39

▲FT合成反応(注2)における既存の触媒と本バイモダル触媒(10%コバルトを担持したもの)との性能比較表

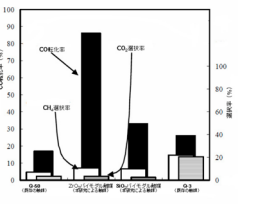
○触媒比活性(注3)の高さ

既存触媒であるQ-50担体の触媒は触媒表面速度制限により、Q-3担体の触媒は原料拡散速度制限を受け、触媒の活性が低い(一酸化炭素転化率が低い)。

一方で、新規シリカ系のバイモダル担体はバイモダルの空間効果を生かし、一定の触媒活性向上を実現した。さらに新規シリカ系のバイモダル担体はバイモダルの空間効果とジルコニアの助触媒効果を同時に発揮し、飛躍的な触媒活性向上を実現した。なお、表中の「触媒比活性:13.41」とは1つの触媒金属原子が1秒内に13.41×10⁻²個の一酸化炭素分子を軽油分子に転換したことを意味する。

○触媒性能の高さ

バイモダル担体を用いた触媒の液相、気相FT合成反応、メタンの炭酸ガスリフォーミング反応に対する性能は、既存の触媒より選択性が2倍高く、反応の効率も3倍向上していることが確認されました。また副生成物の生成濃度も既存触媒(Q-50担体)と同程度まで低減されており、副反応が少なく、反応選択性が高いことが確認できました。触媒としてはCO転化率と触媒比活性が高く、CO₂、CH₄選択率が低いほど優れた触媒となりますが、本研究で開発したZrO₂系触媒はQ-50担体触媒と比較して約4倍と比活性が高く、総合的に見て格段に性能が高まっていることが分かりました。



▲バイモダル触媒と既存の触媒のFT反応(CH₄およびCO₂の選択率とCOの転化率)

- 本技術で開発された手法は製造のプロセスがシンプルのため、担持金属触媒、重合触媒等ほとんどの触媒の製造に応用できます。
- 一般に触媒粒子を微細化すると生成物と触媒との分離が困難になるが、本触媒は触媒の有効係数を低下させることなく高く維持しながら触媒粒子の増大が可能になり、生成物の分離が容易になります。
- 触媒有効係数を高くできるため、高流速での触媒反応が可能です。
- ナノ粒子の自己組織化やシルセスキオキサン錯体によって微細構造を構築することで、既存のメソポア内部にマイクロポアを構築する汎用性のあるバイモダル触媒の製造法を開発しました。
- 貴金属触媒の代替もしくは貴金属の使用量の節約が期待できます。

ブレイクスルーへの道のり

- 2001年：シリカのメソ体細孔内にシリカゾルのナノ粒子による自己組織化現象を利用して形成したマイクロ細孔の生成方法を確立し、東京大学TLOと国際特許を取得。
- 2002年：シリカのメソ体細孔内にジルコニアゾルのナノ粒子による自己組織化から形成したマイクロ細孔の生成方法を確立。世界初のヘテロ結合を有するバイモダル触媒担体の開発に成功。
- 2003年：天然ガスから合成軽油を製造するFT反応に、シリカージルコニアバイモダル担体にコバルトを担持した触媒は最高の活性を示す。石油会社、鉄鋼会社との共同研究開始。
- 2004年：シリカのメソ体細孔内にアルミナのナノ粒子による自己組織化から形成したマイクロ細孔の生成方法を確立。シルセスキオキサンの特徴を活かして、合成反応等に優れた活性・選択性を示すバイモダル触媒開発の成果が出るようになる。派生領域を含めて、素材企業や自動車関連企業等からの問い合わせが来るようになった。
- 2005年：石炭から合成軽油を製造するFT反応に、シリカのメソ体細孔内に触媒活性種である鉄自身による自己組織化から形成したマイクロ細孔の生成方法を確立。再度金属の担持が不要に。電力企業と石炭から合成軽油製造用FT反応に応用する共同研究を開始。平成17年度産技助成へ提案し採択。
- 2006年：研究室の高圧反応機を稼働させている際に不具合が起こり液体のワックス(注4)だけをフィルターを通して外に出して、触媒の粒子はフィルターを通過できないサイズにしなければなりません。しかも、この実験では2年間の連続運転に耐えなければならませんでした。そのためには、触媒の粒径をできるだけ大きくして、長期間にわたって効率を維持する必要があります。これらの問題を解決するには、比較的大きな細孔の中に微細な細孔を組み合わせたバイモダル触媒が適切ではないかと考えました。
- 有意義だが高難度な反応として知られているメタンと炭酸ガスから合成ガス(CO+H₂)の製造に応用し、従来の白金を代替できるニッケル系4成分バイモダル触媒に成功。酸化反応やヒドロホルミル化反応に対する触媒活性の大幅な向上を達成。
- 2007年：バイオマスから水素を製造するバイモダル触媒の合成に成功。NOxの分解に対する触媒活性の向上が認められた。

■サクセス・キー

実際の研究・開発では、専門の異なる3人の若手研究者による相乗効果と、30人以上の精研究室の実施部隊が、バイモダル触媒を用いて多くの触媒反応を実施してくれたことが大きな力となりました。また、いくつもの企業からの有益なアドバイスをいただき、さらにゾルなどのサンプルの提供があったことも迅速に実験を遂行できた要因です。

成功の背景には、長年の石油代替合成燃料の研究の積み重ねがあり、それらの研究の一環としてバイモダル触媒の研究をやっていたことが寄与していると思います。

■ネクスト・ストーリー

- シルセスキオキサンを使ったバイモダル触媒を使うと非常に高効率ですが、高い製造コストが障壁となっていますので、今後、安価で効率良い合成法の開発を進めています。錯体法によるバイモダル触媒の調製については、より経済性に優れた原料錯体の合成法の開発が実用化への鍵となるものと考えています。
- FT合成用の新型バイモダル触媒の寿命と安定性をさらに高め、実証プラントでの適用を行う予定です。メタンの炭酸ガスリフォーミング反応用バイモダル触媒も触媒比活性、耐炭素析出性をさらに強化し、現在工業的に使われている触媒の性能を超えるレベルを目指します。また、アルコールなどバイオ資源からの水素を製造する反応に使われる新型のバイモダル触媒の開発も進める予定です。
- 本触媒を利用したメタンガスや都市ガスの生成あるいは転換反応における活性効果の向上が確認されたことから、既に、石油メーカーの水素製造など燃料電池関係の利用(炭化水素あるいはバイオマスからの水素製造)に関する検討が始まっており、今後も性能向上に向け研究していく予定です。

- (注1)バイモダル触媒(bimodal catalyst)とは、メソポアとマイクロポアという大きさの異なる二つの粒子からなる触媒のこと。マイクロポアが必ずメソポアに構築されることが必要である。大小2種類の細孔をもつバイモダル触媒により触媒の活性向上効果が期待される。メソポアとは平均径2nm以上50nm以下、マイクロポアとは平均径2nm未満、ちなみに平均径50nmを超えるものはマクロポアという。
- (注2)FT合成反応:Fischer-Tropsch synthesis (フィッシャー・トロプシュ合成)。触媒を用いて、一酸化炭素と水素の混合ガスから軽油を製造する反応。nCO+2nH₂=(CH₂)n+nH₂O
- (注3)触媒金属1原子あたりの一酸化炭素分子転換速度
- (注4)純粋なCH₂の重合からなる成ワックス(高級パラフィン系炭化水素)である。天然ワックスと異なり、窒素化合物など不純物を含まないため、製紙業、潤滑油、化粧品業などで広く使われている。



ここがポイント

- バイモダル触媒の大きな細孔はガスと生成物の拡散速度を向上させ、小さな細孔は活性金属の表面積を増加させます。この双方によって反応効率が向上します。
- 気相、液相、超臨界相の各触媒反応で、触媒表面積の低下や、反応器内あるいは触媒粒子内における「原料の拡散が遅い」、「生成物の脱出が遅い」、「触媒比活性(TOF)が低い」等の原因で触媒の活性が不足している場合に、有効な改善策として利用できます。