

氏名	か えいらく 何 英洛
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	富理工博甲第187号
学位授与年月日	令和3年3月23日
専攻名	ナノ新機能物質科学専攻
学位授与の要件	富山大学学位規則第3条第3項該当
学位論文題目	New reaction and new device in C1 catalysis chemistry (C1 触媒化学の新反応と新デバイス)
論文審査委員 (委員長)	阿部 孝之 椿 範立 楊 国輝

学位論文内容の要旨

学位論文題目 New reaction and new device in C1 catalysis chemistry
(C1触媒化学の新反応と新デバイス)

ナノ新機能物質科学 専攻

氏名 何 英洛 (HE YINGLUO)

C1 catalysis refers to the conversion of one-carbon compounds, such as carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO₂), methane (CH₄), and methanol (CH₃OH) into petrochemical intermediates, clean fuels, and high-value-added chemicals. The resources of those sample carbon molecules mainly come from coal, natural gas, organic waste, and biomass. With the strongly fluctuating prices and decreasing reserves of petroleum and the increasingly serious problems of environmental pollution, C1 catalysis chemistry has been attracting widespread academic and industrial interest and became one of the most attractive research fields in heterogeneous catalysis. Especially in recent years, thanks to the development of advanced technology, precise and controllable material synthesis methods and powerful computational simulation capabilities, C1 catalysis have been achieved in many aspects, including the understanding of the reaction mechanism, the identification of the active site structure, the in-depth reaction mechanism, the new catalysis processes and new reactor designs.

The most important and fundamental part of C1 catalysis chemistry is the conversion of syngas (the mixture of CO and H₂). Best known are the Fischer–Tropsch synthesis and methanol synthesis, both of which are extensively applied industrially. The Fischer–Tropsch synthesis are mainly produce hydrocarbons and oxygenated products. However, the products controlling is still a great challenge in Fischer–Tropsch synthesis. As the most important greenhouse gas, CO₂, the strategies and technologies to effectively reduce CO₂ emissions have attracted widespread attention. CO₂

hydrogenation into high-value chemicals and fuels seems to be an efficient and replaceable solution suffice fulfilling the requirements of sustainable processes and renewable carbon sources. The direct synthesis of methanol from methane has been studied for a few decades as a holy grail reaction in C1 catalysis chemistry, it remains one of the considerable challenges in the sector of methane utilization. Because methane molecule with strong C-H bond energy has extremely chemical inertness, and overoxidation of methanol to formic acid or carbon dioxide are difficult to be controlled.

Thus, in the thesis, our work is focusing on new catalysts exploits, new catalytic reaction process develops, and new reactor designs in C1 catalysis chemistry.

In chapter 1, we report an integrated catalytic process for the direct conversion of syngas (CO/H₂) into different types of liquid fuels without subsequent hydrorefining post-treatments of Fischer–Tropsch waxes. As we all know, to tune the product selectivity by controlling the complicated reaction path is a big challenge in Fischer–Tropsch synthesis. Here, outstanding selectivities for gasoline (C₅₋₁₁), jet fuel (C₈₋₁₆) and diesel fuel (C₁₀₋₂₀) as high as 74, 72 and 58% are achieved, respectively, by only using mesoporous Y-type zeolites in combination with cobalt nanoparticles. The types of liquid fuels can be readily tuned by controlling the porosity and acid properties of the zeolites. We further build a new product-distribution model for the bifunctional catalysts, which do not obey the traditional Anderson–Schulz–Flory (ASF) distribution. The present work offers a simple and effective method for the direct synthesis of different types of liquid fuels.

In chapter 2, we show that metal 3D printing products themselves can simultaneously serve as chemical reactors and catalysts (denoted as self-catalytic reactor or SCR) for direct conversion of C1 molecules (including CO, CO₂ and CH₄) into high value-added chemicals. Mechanical properties and geometries of printed products have been extensively studied in metal 3D printing. However, chemical properties and catalytic functions, introduced by metal 3D printing itself, are rarely mentioned. The Fe-SCR and Co-SCR successfully catalyze synthesis of liquid fuel from Fischer-Tropsch synthesis and CO₂ hydrogenation; the Ni-SCR efficiently produces syngas (CO/H₂) by

CO₂ reforming of CH₄. Further, the Co-SCR geometrical studies indicate that metal 3D printing itself can establish multiple control functions to tune the catalytic product distribution. The present work provides a simple and low-cost manufacturing method to realize functional integration of catalyst and reactor, and will facilitate the developments of chemical synthesis and 3D printing technology.

In chapter 3, we report a class of carbon material catalysts for this direct synthesis. The carbon materials such as carbon nanotubes (CNTs), activated carbon (AC), and reduced graphene oxide (rGO) are employed as catalyst support, and the palladium-gold (Pd-Au) nanoparticles are used as active center. Direct conversion of methane to methanol under mild conditions remains a great challenge in decades. Here, by using oxygen/hydrogen as oxidant in the direct synthesis, the catalyst of Pd-Au/CNTs shows outstanding methanol productivity and selectivity. Compared with the Pd-Au/CNTs, the Pd-Au/CNTs-n with a treatment of nitric acid for the support enhances the methanol selectivity, but decreases the methanol productivity. In addition, our characterization results reveal that a weak interaction between Pd-Au nanoparticles and CNTs support is in favor of methanol productivity and selectivity. In contrast, a strong interaction between Pd-Au and AC or rGO catalysts inhibits the reaction activity. This work offers a simple and effective strategy to directly synthesize methanol from methane under the mild conditions.

【論文審査結果の要旨】

New reaction and new device in C1 catalysis chemistry

(C1 触媒化学の新反応と新デバイス)

(何英洛)

当学位審査委員会は本論文を詳細に審査し、かつ論文審査会を令和3年1月28日公開で開催し、その発表と質疑応答について審査した。その審査結果を下記のようにまとめる。

本論文は三章から構成される。石炭、天然ガス、バイオマス、可燃性ごみからガス化もしくは改質反応で得られる合成ガス（一酸化炭素と水素の混合ガス）、二酸化炭素、天然ガス・シェールガスの主成分であるメタンといった C1 化学分子の触媒転換に関する研究である。

第一章は合成ガスから三つの主要液体燃料であるガソリン（C5-C11 分岐炭化水素）、ジェット燃料（C8-C16 分岐炭化水素）、軽油（C10-C20 直鎖炭化水素）の on-demand 的な合成技術開発である。各種触媒をテストした結果、メソ細孔を付加した Y 型ゼオライトにセリウムイオンを交換した後、コバルト担持した触媒は従来の炭化水素分布平衡制約を打破し、74%の高い選択率でガソリンを合成できた。同じ触媒主成分を維持し、セリウムイオンのみをランタンイオンに切り替えて調製した Co-La/mesoY 触媒は 72%の高選択率でジェット燃料を一段で合成できた。世界初の C1 化学法によるジェット燃料合成技術を開拓した。同じ方法論で、ランタンイオンをカリウムイオンに切り替えると Co-K/mesoY 触媒は高い軽油合成能力を示した（選択率 58%）。三つの主力燃料を触媒表面イオンタイプ切替のみで選択的に生産できる on-demand 生産モードを可能にした。なお、従来の炭化水素各成分最大分布値を予測する ASF 平衡制約値を大幅に超える三つの燃料の選択率を実現したため、Anti-ASF 理論モデルを提出し、これらの驚異的な高い選択率の発生現象を数学的に解明した。

第二章は金属 3D 技術を駆使した高温・高圧の過酷な条件下でも使用可能な「自己触媒機能付き金属触媒反応器」の作製に関する新デバイスの開発である。多くの化学工業プラントには多量の担持触媒を充填した高温・高圧型の大型反応器が用いられているが、触媒・設備の低コスト化、小型化、省エネルギー化に向けて、反応プロセスや設備の革新が求められている。本研究は、レーザー溶融噴射技術を用いた高融点金属の 3D プリント技術を活用し、精密にコントロールされた各種微細構造を有する金属反応器の作製に成功した。次いで、内面を化学処理することにより微細金属表面の触媒機能を引き出し、「自己触媒機能付き金属触媒反応器」の創出に至った。この反応器は、従来の触媒反応器と同様、高温・高圧条件下でも使用可能である。この技術を用いると、反応管内にかさ高い担持触媒を充填する必要がなくなり、多くの触媒反応器を小型化でき、設備投資・触媒コストの低減につながる。さらに、プラント自体を劇的にコンパクト化することで、従来技術ではスペース的に難しかった洋上生産・車両・船舶上での生産にも展開できる。

応用反応例として、二酸化炭素の水素化から液体炭化水素燃料の合成、メタンと二酸化炭

素の改質反応などの高温・高圧条件下での反応において、高い活性と長い触媒寿命を実証した。また、日本が世界をリードしている海底メタンハイドレートの利用において、洋上液体合成燃料の高速生産を含め、幅広い応用範囲が期待できる。

第三章はメタンの酸化反応によるメタノールの直接合成に関する研究である。常圧水素、酸素とメタンを同時に仕込み、炭素材料担持されたパラジウム-金ナノ粒子触媒上で、まず過酸化水素が金属合金ナノ粒子上で生成し、生成した過酸化水素がその場でメタンと反応し、メタノールまで生成するという反応経路を設計した。多数の炭素材料を触媒担体としてテストした結果、修飾されたカーボンナノチューブ(CNTs)は最も優れた活性と選択率を示した。ほかの炭素材料、例えば活性炭、グラフェンは金属合金ナノ粒子との結合が強すぎるため、redox 機構がスムーズに続かないことが判明した。一方 CNTs では金属合金ナノ粒子との結合が弱く、金属-金属酸化物間の redox 機構が効率よく働き、触媒的な循環を遂行できたと解明した。

上記の内容は国際学術専門誌に原著論文3報として掲載された。

当審査委員会は以上を総合的に判断した結果、審査論文は、エネルギー、環境、無機化学合成、触媒化学、金属加工諸分野において、学術的価値のある知見を与え、インパクトのある新分野を開拓したと判断し、博士の学位論文として十分な価値を有し、博士の学位を授与するに値する論文であると判定した。