

平成 21 年 5 月 25 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007 年～2008 年
 課題番号：19760545
 研究課題名（和文） その場分析による水性ガスシフト反应用銅系触媒の失活要因の解明
 研究課題名（英文） Study of the deactivation of Cu-based catalysts under DSS operation by in-situ analysis
 研究代表者
 宍戸 哲也（SHISHIDO TETSUYA）
 京都大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号 80294536

研究成果の概要:銅系シフト反应用触媒の活性は基本的には金属銅の分散度に依存する。また、銅のレドックス性が高いことが重要である。焼成温度により触媒の結晶化度が向上するとレドックス性が低下し、耐久性が低下する。また、ペーナイト相の形成が失活の抑制に重要な寄与をしていることが明らかとなった。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2007 年度 | 2,400,000 | 0 | 2,400,000 |
| 2008 年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,300,000 | 270,000 | 3,570,000 |

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：その場分析、水性ガスシフト、銅系触媒、燃料電池

1. 研究開始当初の背景

近年、大気環境保全の観点から水素のクリーンエネルギーとしての役割が重視されており、燃料電池用燃料としての利用をはじめとして水素の重要性は今後ますます高くなると予想される。一方、燃料電池・燃料電池自動車等へのオンサイトで水素製造法として炭化水素あるいはメタノールの水蒸気改質反応が注目を集めている。オンサイトでの水素製造では、装置を小型化するため高効率、且つ高速での水素製造が必要となり、このため高活性な触媒の開発が望まれている。高効率かつ高速で水素製造を行

うためには高活性触媒の開発が必要不可欠である。水蒸気改質等により生成した改質ガスを燃料電池に供給する場合、燃料電池電極触媒への一酸化炭素による被毒による出力低下を防ぐために水性ガスシフト反応($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) および選択酸化反応($\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$)により改質ガス中の一酸化炭素濃度を20 ppm程度まで低減する必要がある。すなわち、炭化水素等を原料として高速で水素を燃料電池に供給する場合、改質触媒の性能向上に加えて水性ガスシフト反応速度、選択酸化の選択性の向上が必要不可欠であり、なかでも水性ガスシフト反应用触媒の活性

および耐久性の向上が切望されている。申請者らは、水性ガスシフト反応に対して申請者らが開発した固相晶析法により調製した銅系触媒が一般的な銅系触媒の調製法である含浸法や共沈法で調製した触媒よりも高い活性・耐久性を示すことを見出しており、均質性の高い前駆体を経由して触媒を調製する固相晶析法の有用性を確認している(*Appl. Catal. A: General*, **303**, pp. 62–71 (2006), *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **253**, pp. 270–278 (2006))。さらに固相晶析法で調製された銅系触媒は、数kw程度の出力を持つ定置型燃料電池システムへの応用を睨んだモデル反応ガス(CO, 水蒸気(H₂O)の他にCO₂, CH₄等を含むガス)を用いた場合でも高い活性・安定性を示すことを確認しており、実用化に向け更に検討を進めている。これまでのところ固相晶析法により調製した触媒上の主たる活性成分と考えられる銅の分散性が従来の調製法により調製した触媒よりも高いことを見出しているが、従来法で調製した触媒と比較して高い活性・安定性を示す要因については更なる検討が必要である。

現在、小型の定置型燃料電池システムでは、実用的な運転条件であるDSS(Daily Start-up and Shut down)運転条件下においても高い活性を安定に示す、すなわち高い耐久性を備えた触媒の開発が急務となっている。高い耐久性を備えた触媒の開発には、反応条件下における活性サイトの構造や電子状態の変化および失活の要因についての知見が必要不可欠であり、このような検討を可能とする触媒の作動条件下における“その場分析”法、特に時間分解測定による検討は非常に重要であると考えられる。しかし、このような点に着目し、触媒の作動条件下における“その場分析”時間分解測定を行うことによって反応条件下における活性サイトの構造や電子状態の変化および失活の要因を検討する研究は、国内・国外を問わず端緒についたばかりである。申請者らは、これまで反応条件下における“その場分析”時間分解測定法の開発を行うと同時に速度論的なアプローチを行い、反応条件下における触媒の活性サイトのダイナミクスや反応機構に関する検討を進めている。このような状況から固相晶析法で調製した高機能銅系触媒と従来法で調製した銅系触媒について主に時間分解XAFS法を利用し、水性ガスシフト反応条件下における活性サイトの構造や電子状態変化を“その場分析”することにより、その活性の相違や失活の要因を明らかにすることができれば、高い耐久性を備えた水性ガスシフト用銅系触媒の設

計に重要な指針を与えることができると考えた。

2. 研究の目的

時間分解XAFS法を中心に拡散反射赤外分光法、質量分析法を併用した“その場分析”法により種々の触媒調製法で調製した銅系触媒について反応条件下における銅種の構造・電子状態の変化を観測すると同時に速度論的解析を行い、得られた結果を元に銅系触媒の主たる失活要因とそのメカニズムを明らかにすることを目的とした。特にDSS(Daily Start-up and Shut down)運転条件下において問題となると予想される反応温度の変動の影響、水蒸気の凝集による影響、酸素の混入による影響について詳細に検討を行う。銅系触媒としては、Cu/Al₂O₃およびCu/ZnO/Al₂O₃触媒を選択し検討を行った。また、長期寿命試験を行った銅系触媒の反応各ステージ(反応初期、失活初期、失活後等)における分析も行い“その場分析”法と速度論的解析により得られた失活要因およびそのメカニズムの妥当性の検証を行った。

3. 研究の方法

これまで申請者が検討を行ってきた固相晶析法および一般的な触媒調製法である含浸法、共沈法により銅系触媒の調製を行う。得られた銅系触媒をメタンを原料とする改質モデル反応ガス(CO, 水蒸気(H₂O)の他にCO₂, CH₄等を含むガス)を用いた水性ガスシフト反応に適用し、その性能評価を行う。反応は常圧固定床流通装置で行う。反応成績(転化率、選択率)を評価し、水性ガスシフト反応に対する触媒調製法の影響を確認する。特に、DSS(Daily Start-up and Shut down)運転条件下において問題となると予想される反応温度の変動の影響、水蒸気の凝集による影響、酸素の混入による影響について検討を行う。ここで“その場分析”を行う際の温度及び雰囲気等の条件の絞込みを行う。また、反応前後の触媒のバルク構造とその安定性についてXRD測定により評価する。調製した触媒について、銅種の構造・電子状態の変化を時間分解XAFS法による“その場分析”を行い追跡する。平成19年度は、絞込みを行った温度および雰囲気条件に基づきQXAFS(Quick XAFS)法による分単位での時間分解測定を行う。特徴的な触媒を選択し、1000時間程度の長期寿命試験を行った銅系触媒の反応各ステージ(反応初期、失活初期、失活後等)における触媒試料の分析をXAFS法およびXRD測定により行い、銅種の構造・電子状態の変化、バルク構造の安定性を評価する。加速試験を施した触媒試料についてもバルク構造の安定性を評価する。得られた結果を元に、“その場分析”法、速度論的解析

により得られた失活要因およびそのメカニズムの妥当性を検証する。

4. 研究成果

4種類の調製法（均一沈殿法，共沈殿法，ゾルゲル法（これらは均一な前駆体を経由する方法であり，固相晶析法の一つである。）で調製し823 Kおよび1073 Kで焼成したCu-Al-Ox触媒をDSS水蒸気処理に適応し，また DSS水蒸気処理前後の触媒の比表面積を検討した。均一沈殿法，共沈殿法，ゾルゲル法で調製し823 Kで焼成して調製した触媒は，DSS水蒸気処理の回数の増加に伴いCO転化率および比表面積が向上した。一方，含浸法で調製した触媒および1073Kで焼成した均一沈殿法，共沈殿法，ゾルゲル法で調製した触媒は，DSS水蒸気処理を繰り返すごとに次第にCO転化率が低下し，比表面積はほとんど変化しなかった。さらに同様の条件下で工業用触媒MDC-7（SUD-CHEME社製Cu/Zn/Al系触媒）では，DSS水蒸気処理の回数の増加に伴い活性は次第に減少した。

これらの結果から，均一な前駆体を823 Kで焼成して調製したCu-Al-Ox触媒は，DSS水蒸気Cu-Zn-Al系にも見られない特異的な特徴を示すことを見出した。DSS処理によるBET比表面積の変化およびCu⁰表面積の変化から，触媒の構造変化がDSS処理に対する耐久性に大きな影響を及ぼすこと，CO転化率とCu⁰表面積の間には緩やかな相関が見られ，DSS処理による活性低下の要因の一つはCu⁰の粒子成長であることが示唆された。

共沈殿法で調製した触媒の構造変化を見てみると，DSS水蒸気処理を繰り返すごとに，ペーサイト相の形成が確認された。また，ペーサイト相の回折線の強度の変化と，比表面積およびCO転化率の傾向が一致した。DSS処理を繰り返すごとに次第に活性が向上する823 Kで焼成した均一沈殿法およびゾルゲル法で調製した触媒についても同様な傾向が見られた。一方，次第に活性が低下する823 Kで焼成し含浸法で調製した触媒および1073 Kで焼成した触媒では，ペーサイト相の形成は確認されなかった。これらの結果からペーサイト相の形成が，触媒の活性に影響することが示唆された。

次に，823 Kで焼成した共沈殿法およびゾルゲル法で調製した触媒と含浸法で調製した触媒について，昇温還元法によりDSS処理による触媒の還元性の変化について検討した。焼成後の触媒で550 K付近に確認されたCuOの還元由来する水素消費ピークが，DSS水蒸気処理を増すごとに低温側へシフトした。低温側へのシフトは，CuOが高分散したことを示唆している。ペーサイト相の形成により比表面積が増加し，Cu⁰の分散度が向上すると同時に凝集が抑制された結果，

触媒活性が向上または維持されたと考えられる。焼成後のTPRプロファイルは，含浸法で調製した触媒においてバルクCuOに由来すると考えられる550 K付近の水素消費ピークが非常に大きく，ほぼ担持されたCu²⁺がすべてCu⁰まで還元されるのに相当する水素が消費されていた。還元処理後の触媒の水素消費量は2.3 mmol g_{cat}⁻¹であり，焼成後の43 %程度であることから523 Kでの還元処理によって担持されたCu²⁺のすべてがCu⁰まで還元されていないことが分かった。DSS処理を行うと水素消費量は0.7mmol g_{cat}⁻¹まで減少した。DSS処理10回後においてもXRDでCu⁰の回折線が強く観測されたことから，DSS処理後に行った反応後においても銅の大部分はCu⁰として存在しており，DSS処理，COシフト反応中あるいはTPR測定を行う前に取り出した際にCu⁰粒子のごく表層が酸化され，この酸化された銅の還元がTPR測定中に進行したと考えられる。これらのことから，含浸法で調製した触媒上には比較的大きなCu⁰粒子が存在し，反応雰囲気やDSS雰囲気により酸化されるCu種が少ないと考えられた。一方，共沈殿法で調製した触媒ではDSS処理50回後でも焼成後の水素消費量の約42%が観測され，DSS処理を行ってもその量はほとんど変化しないことが分かる。さらに，*in-situ* XAFS測定の結果から，DSS処理中に酸化還元を受けるCu種の割合は，共沈法で調製した触媒では触媒中のCu種の約40 %と多いのに対し，含浸法で調製した触媒では約15 %と少ないことが分かった。これらのことから，Cu⁰の分散度だけでなく，酸化還元をしやすいCu種が多いほどCOシフト反応の活性が高いことが分かった。

以上の結果から，Cu⁰の分散度だけでなく，酸化還元をしやすいCu種が多いほどCOシフト反応の活性が高く，ペーサイトの形成が活性の低下の抑制に有効であることが分かった。

共沈法で調製した触媒は，実用化を鑑み小型定置型燃料電池のパイロット試験機に水蒸気改質触媒等とともに充填し，実機の運転条件を模擬した DSS 運転条件下において1000回の起動停止運転を実施し，活性の低下が進行しない優れた触媒であることを別途確認した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

Tetsuya Shishido, Shun Nishimura, Yusuke Yoshinaga, Kohki Ebitani, Kentaro Teramura, Tsunehiro Tanaka, High sustainability of Cu-Al-Ox catalysts against daily start-up and shut-down (DSS)-like operation in the water-gas shift reaction, Catalysis Communications, 査読有, 2009年, 1057-1061

[学会発表](計7件)

宍戸哲也, CO シフト反応用 Cu-Al-Ox 系触媒の DSS 水蒸気処理下での酸化還元挙動の検討、第 102 回触媒討論会、2008 年 9 月 26 日、名古屋市

宍戸哲也, Novel Catalytic Behavior of Cu-Al-Ox Catalyst During the DSS-like Operation of the Water Gas Shift Reaction, ICC 14 Pre-Symposium, 2008 年 7 月 8 日、京都市

宍戸哲也, CO シフト反応用 Cu-Al-Ox 系触媒に対する水蒸気処理の影響(2)、石油学会 第 57 回研究発表会、2008 年 5 月 16 日

宍戸哲也, CO シフト反応用 Cu-Al-Ox 系触媒の DSS 水蒸気処理下での酸化還元挙動の検討、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 29 日、東京都

宍戸哲也, CO シフト反応用 Cu-Al-Ox 系触媒の DSS 水蒸気処理下での酸化還元挙動の検討、触媒学会第 101 回触媒討論会、2008 年 3 月 28 日、東京都

宍戸哲也, CO シフト反応用 Cu-Al-Ox 系触媒に対する水蒸気処理の影響、石油学会第 37 回石油・石油化学討論会、2007 年 10 月 18 日、札幌市

宍戸哲也, Cu-Al-Ox 系触媒による CO シフト反応、石油学会第 12 回 JPIJS、2007 年 5 月 17 日、東京都

6. 研究組織

(1)研究代表者

宍戸 哲也 (SHISHIDO TETSUYA)
京都大学大学院・工学研究科・准教授
研究者番号 80294536

(2)研究分担者

(3)連携研究者