

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26709059

研究課題名(和文) 鉄酸化物構造体触媒の格子酸素レドックス機能促進による高機能物質変換システム群構築

研究課題名(英文) Construction of catalytic system group by promotion of lattice oxygen redox property of iron oxide structure catalyst

研究代表者

渡部 綾 (Watanabe, Ryo)

静岡大学・工学部・助教

研究者番号：80548884

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,400,000円

研究成果の概要(和文)：安価で身近な“鉄”を物質変換材とする触媒システム群の構築は、触媒コストを軽減する低環境負荷プロセスの構築につながる。この鉄系触媒のレドックス機能を高めることができれば、従来の触媒反応システムにはない魅力をもたらす。本研究では、様々な手法で鉄系触媒のレドックス機能性を高め、それを活かした物質変換システム群の構築を目指した。その結果、水性ガスシフト反応、プロパン脱水素、エチルベンゼン脱水素の反応を実施し、これらの反応に対して有効な鉄系触媒を明らかにした。鉄系触媒はいずれの反応系においてレドックス機構により作動し、その機能制御による物質変換の可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：Construction of a catalytic system group by an inexpensive and familiar "iron" leads to create a low environmental impact process reducing the cost of the catalyst systems. Enhancement of the redox function of the iron-based catalyst provides an attraction not found in conventional catalytic reaction systems. In this research, we aimed to enhance the redox functionality of the iron-based catalysts by various methods and to construct a catalytic system group by using the iron-based catalysts. As a consequence, the iron-based catalyst showed the effectiveness for water gas shift reaction, propane dehydrogenation, and ethylbenzene dehydrogenation. The iron-based catalyst works by the redox mechanism in the reaction system, which shows the possibility of material conversion by controlling redox function.

研究分野：触媒化学

キーワード：鉄 レドックス 水性ガスシフト プロパン エチルベンゼン 脱水素

## 1. 研究開始当初の背景

安価で身近な“鉄”を物質変換材とする触媒システム群の構築は、触媒コストを軽減する低環境負荷プロセスの構築につながる。鉄は、磁性材料、顔料など多くの実用材として利用されているが、近年この鉄の自立的なレドックス（酸化還元）機能を活かした物質変換システムが注目されている。例えば、金を担持した鉄酸化物触媒は、その格子酸素のレドックス作用により、これまで以上の低温でCO酸化反応を進行させる。また、鉄酸化物の格子酸素は直鎖炭化水素を含酸素化合物へ変換する。加えて、その格子酸素が重質炭化水素を脱水素し、軽質化する。このように鉄系触媒は、格子酸素のレドックスを活用することでC=O, C=C結合の生成やC-C, C=C結合の切断など、今まで思いもよらなかった機能性をもつことが判明し、魅力ある材料であることがわかってきた。

この鉄系触媒のレドックス機能を高めることができれば、従来の触媒反応システムにはない魅力をもたらす。そして鉄系触媒の高機能化は、高価な金属触媒の利用を回避し、低環境負荷や環境調和など社会的要請に応える魅力的な技術開発につながる。また鉄触媒の適用範囲を拡張した物質変換システム群の構築は、国内外ともこれまでに前例がなく、新規触媒プロセスの開拓となる“さきがけ”的な研究となる。

## 2. 研究の目的

本研究では、様々な手法で鉄系触媒のレドックス機能性を高め、それを活かした物質変換システム群の構築を目指した。具体的には、(1)鉄酸化物の構造体化を図ることで格子酸素の高速移動を促進し、水性ガスシフト反応（WGS,  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ）に対する触媒特性を向上する、(2)硫化鉄のカウンターアニオンである格子硫黄( $\text{S}^{2-}$ )を活用し、格子硫黄のレドックスによりプロパン脱水素（PDH,  $\text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$ ）を進行させる、(3)格子酸素易動性をもつ酸化物に鉄をドーブすることでレドックス機能を向上させ、エチルベンゼン脱水素（EBDH,  $\text{C}_8\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{C}_8\text{H}_8 + \text{H}_2$ ）に対する効果を検証する目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1)鉄酸化物系構造体触媒によるWGS反応

アルミニウムハニカム上に鉄触媒成分を構築することで、伝熱促進による格子酸素易動性の向上を図った鉄酸化物系構造体触媒を創製した。この構造体触媒は、硝酸鉄及び硝酸ニッケルを溶解させた前駆体溶液にアルミニウム基材を浸漬して水熱合成することで調製した。さらにレドックス機能を高めるためにアルカリ金属を担持して構造体触媒を創製し、そのWGS特性を検討した。

### (2) $\text{S}^{2-}$ のレドックスを活用するPDH反応

触媒担体として $\text{SiO}_2$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ を利用し、含浸法を用いて鉄系触媒を調製した。各担体を

蒸留水に浸漬させて脱気した後、硝酸鉄と硫酸アンモニウムを投入して攪拌した。続いて水分を蒸発させ、焼成して触媒を調製した。このように調製した触媒の反応性評価は、常圧固定床流通式反応器を用いた。反応ガスとしてプロパンと、格子硫黄の再生剤として硫化水素を供給し、脱水素反応を行なった。

### (3)鉄ドーブ触媒によるEBDH反応

格子酸素易動性をもつペロプスカイト型酸化物の一つである $\text{BaZrO}_3$ を固相法で調製した。また鉄ドーブの効果を検証するために鉄置換した $\text{BaFe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  ( $0.005 \leq x \leq 0.2$ )も同様の方法で調製した。反応特性評価は、水蒸気共存下のエチルベンゼン脱水素を行なった。

## 4. 研究成果

### (1)鉄酸化物系構造体触媒によるWGS反応

鉄酸化物構造体触媒を水熱合成法で調製し、その合成条件が鉄酸化物の析出状態やWGS特性に及ぼす影響を検討した。その結果、合成初期にアルミニウム基板上に付着した非晶質成分内部で結晶成長が進み、マイクロシート構造の鉄酸化物が形成された。合成時間や合成温度の増加とともに基板上に析出する鉄酸化物重量が増加し、シフト活性は向上した。続いて、反応性の向上を目指し、助触媒の添加効果を評価した。遷移金属添加によってシフト活性が向上した。特に、ニッケルを添加した触媒は、初期活性は低いものの活性が経時的に向上し、未添加触媒よりも高い活性を示すことがわかった。さらにカリウム成分の担持により、COのメタン化が抑制されて、シフト反応が選択的に進行することを見出した。このカリウム成分の担持量には、最適値が存在し、カリウム前駆体（酢酸カリウム）濃度が $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の場合に最も高い活性を示した。カリウム促進した触媒（K/Ni- $\text{FeO}_x$ ）とカリウム未担持の触媒（Ni- $\text{FeO}_x$ ）における $\text{CO}_2$ 収率の温度依存性から、カリウム成分の担持によりシフト活性が大幅に低温化することが明らかになった。

Ni- $\text{FeO}_x$ 触媒とK/Ni- $\text{FeO}_x$ 触媒について速度論的同位体効果(KIE)を検証した。具体的には、 $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ ガスから $\text{CO}/\text{D}_2\text{O}$ ガスに切り替えて、 $\text{CO}_2$ 生成速度を測定した。Ni- $\text{FeO}_x$ 触媒では、同位体の影響は小さくKIE値は1.14であった。一方、K/Ni- $\text{FeO}_x$ 触媒ではKIE値は1.75であり、水の解離が反応に大きな影響を与えることが明らかになった。K/Ni- $\text{FeO}_x$ 触媒上では、COの酸化速度に比べて $\text{H}_2\text{O}$ の解離速度が相対的に遅くなり、同位体効果が観測されたと考えられる。つまり、K/Ni- $\text{FeO}_x$ 触媒上では(a)  $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{V}_{\text{ox}}$ 、(b)  $\text{H}_2\text{O} + \text{V}_{\text{ox}} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$ で示されるレドックス型の機構で反応が進行し、カリウム成分の担持により(a)の反応が促進されたと推測される。

### (2) $\text{S}^{2-}$ のレドックスを活用するPDH反応

予備検討から $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{SiO}_2$ 担体がプロパン

脱水素に対して有効であることがわかってきたため、この2種の担体に担持したFe系触媒について、 $H_2S$ 共存下のプロパン脱水素特性を検討した。この2つの触媒をそれぞれ $Fe/Al_2O_3$ 、 $Fe/SiO_2$ と表記する。 $Fe/Al_2O_3$ 触媒は反応開始後に53.4%のプロパン転化率を示したが、急速に劣化した。一方、 $Fe/SiO_2$ 触媒は反応開始後に55.9%のプロパン転化率を示し、劣化が緩やかであった。 $Fe/Al_2O_3$ 触媒は、82.4%のプロピレン選択率を示し、 $Fe/SiO_2$ 触媒は、94.2%の優れたプロピレン選択率を示した。この $Fe/SiO_2$ 触媒は、反応200分の間、91%以上の高いプロピレン選択率を維持することもわかった。 $Fe/SiO_2$ 触媒と、プロパン脱水素に対して優れた性能を示すとされる $Cr/Al_2O_3$ 触媒について脱水素特性を比較した。 $Cr/Al_2O_3$ 触媒は、高い初期活性を示すものの急速に劣化した。一方、 $Fe/SiO_2$ 触媒の初期活性はやや低いものの、安定性は優れていた。また選択率について比較すると、 $Fe/SiO_2$ 触媒の方が3%ほど高い値を示した。この $Fe/SiO_2$ 触媒は、本反応系に対して有望な触媒の一つと考えられる。

反応後の $Fe/Al_2O_3$ と $Fe/SiO_2$ 触媒についてXRD、XPS及びXANES測定を行ない、反応特性の違いについて考察した。XRD測定結果から、両触媒上にはFeSが確認され、特に違いは見られなかった。 $S_{2p}$ XPSスペクトルから、反応後の触媒上には161.1 eVに $S^{2-}$ に帰属されるピークが観測された。劣化が著しい $Fe/Al_2O_3$ 触媒の $S_{2p}$ XPSスペクトルには、 $S^{2-}$ 以外にも166.6 eVに $S_2O_3^{2-}$ に帰属されるピークと、163.3 eVに硫黄種が高分子化したPoly sulfideに帰属されるピークが観測された。このPoly sulfideは $Al_2O_3$ 上のOHが $H_2S$ と反応し、酸素を含む中間体の形成と逐次的な高分子化が進行して生成したものと推測される。反応後の $Fe/Al_2O_3$ と $Fe/SiO_2$ のXANESスペクトルから、両触媒上には $S^{2-}$ が存在し、FeSの形成が示唆された。 $Fe/SiO_2$ のXANESスペクトルには $S^{2-}$ のみが確認されたが、 $Fe/Al_2O_3$ のXANESスペクトルには、XPS結果と同様のPoly sulfideや $S_2O_3^{2-}$ が確認され、これらの不純物質が反応性に悪影響を及ぼしているものと推察される。

$Fe/SiO_2$ 上に形成されたFeSの格子硫黄の反応への関与を明らかにするために、共存 $H_2S$ ガスの効果を検討した。はじめに硫化水素を含む反応ガスにて反応を行なった後、Heで反応ガスをパージさせて、硫化水素を含まない反応ガスに切り替えて反応させた。共存ガスとして $H_2S$ を含む場合には、38%以上の高いプロピレン収率を示したが、 $H_2S$ の供給を停止した場合には、プロピレン収率が大きく低下した。 $H_2S$ 供給停止により、触媒の表面格子 $S^{2-}$ とプロパン分子が反応し、消費した格子 $S^{2-}$ が共存硫化水素により復元するレドックスサイクル( $C_3H_8 + S^{2-} \rightarrow C_3H_6 + H_2S + V_S$ , (b) $H_2S + V_S \rightarrow H_2 + S^{2-}$ )が停滞し、反応性が低下したと推測される。

### (3)鉄ドーブ触媒によるEBDH反応

格子酸素易動性をもつペロブスカイト型酸化物の $BaZrO_3$ と鉄置換した $BaFe_xZr_{1-x}O_3$  ( $0.005 \leq x \leq 0.2$ )を固相法で調製し、水蒸気共存下のEBDH特性を評価した。

$BaZrO_3$ 触媒の水蒸気共存下、及び非共存下におけるスチレン収率の経時変化を検討した。非共存下において $BaZrO_3$ 触媒は、誘導期とともに活性が上昇し、反応15 minにおいてスチレン最大収率は34.2%を示した。一方、水蒸気を共存させた場合、誘導期は確認されず活性阻害が進行し、最大でもスチレン収率は2.8%であった。

水蒸気共存下におけるEBDHに対して $BaZrO_3$ 触媒の反応性を向上させる目的で、Zrの2%をFeで置換した $BaFe_{0.02}Zr_{0.98}O_3$ 触媒は、スチレン収率が28.9%と水蒸気共存下でも高い脱水素能を発揮することがわかった。次にFe置換率がスチレン収率と選択性に及ぼす影響について調査した。Fe置換率を変化させるとスチレン収率は大きく変化し、置換率が僅か2~4%の領域で高い脱水素能を示すことを見出した。スチレン選択性は97.0%と選択的に脱水素を進行しうることが明らかとなった。優れた性能を示した理由についてESR測定を行ない、触媒中の酸素欠陥周囲の環境について検討した。その結果、高い活性を示した触媒には、鉄とジルコニウムに隣接した酸素欠陥が確認され、活性の低い触媒には、鉄のみに隣接した酸素欠陥が見られた。鉄置換率の小さな触媒では、格子酸素が動きやすく、そのために優れた脱水素性能を示したものと推測される。

本研究では、WGS、PDH、EBDHの3種の反応を実施し、これらの反応に対して有効な鉄系触媒を明らかにし、物質変換システム群を構築することができた。鉄系触媒はいずれの反応系においてもレドックス機構により作動し、その機能制御による物質変換の可能性を見出した。

## 5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計11件・以下は代表的なもの)

1. R. Watanabe, M. Tsujioka, C. Fukuhara, Performance of non-stoichiometric perovskite catalyst  $A_xCrO_{3-d}$ , (A: La, Pr, Nd) for dehydrogenation of propane under steam condition, *Catalysis Letters*, 査読有, 146(12), 2458–2467, (2016).
2. R. Watanabe, S. Watanabe, N. Hirata, C. Fukuhara, Effect of promoter addition on water gas shift property over structured-type iron oxide catalyst, *Catalysis Letters*, 査読有, 146(12), 2478–2484, (2016).
3. R. Watanabe, S. Watanabe, C. Fukuhara, Hydrothermal synthesis of iron oxide structured catalyst with microdisk-shape for water gas shift reaction, *Chemistry Letters*, 査読有, 45, 1330–1332, (2016).
4. R. Watanabe, Y. Sato, C. Fukuhara,

Dehydrogenation of ethylbenzene over zirconium-based perovskite-type catalysts of  $AZrO_3$  (A: Ca, Sr, Ba)", *Applied Catalysis A: General*, 査読有, 482, 344–351, (2014).

5. R. Watanabe, Y. Sato, C. Fukuhara, Enhancement of ethylbenzene dehydrogenation of perovskite-type  $BaZrO_3$  catalyst by a small amount of Fe substitution in the B-site, *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, 査読有, 404-405, 57–64, (2015).

〔学会発表〕(国際会議のみで計 19 件・以下は代表的なもの)

1. R. Watanabe, Effect of sulfation treatment to transition metal oxide on propane dehydrogenation property, 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 2017/5/17, Sapporo Hokkaido, JPN

2. R. Watanabe, Hydrothermal synthesis of structure-type iron oxide catalyst for water gas shift reaction, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015/12/16, Hawaii, USA

3. R. Watanabe, Iron oxide-type structured catalyst for water gas shift reaction, The Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering, 2015/9/28, Melbourne, Australia

4. R. Watanabe, Iron Oxide-type Structured Catalyst for Water Gas Shift Reaction, 12th European Congress on Catalysis, 2015/9/3, Kazan, Russia

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

渡部 綾 (WATANABE Ryo)

静岡大学 工学部 助教

研究者番号 : 80548884

### (2)研究協力者

福原 長寿 (FUKUHARA Choji)

静岡大学 工学部 教授

研究者番号 : 30199260