

R1452

貴金属フリーな水性ガスシフト用コバルト触媒のカリウム添加効果

Effect of potassium addition on noble metal free cobalt catalyst for water gas shift reaction

小河 脩平^a, 河野 裕人^a, 大島 一真^a, 光原 圭^b, 関根 泰^a
Shuhei Ogo^a, Eugene Kono^a, Kazumasa Oshima^a, Kei Mitsuhara^b, Yasushi Sekine^a

^a 早稲田大学大学院先進理工学研究科, ^b 立命館大学 SR センター

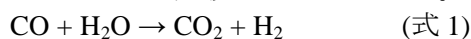
^aSchool of Advanced Science and Engineering, Waseda University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

カリウムで表面修飾したコバルト触媒は、CO 処理を行うことで、貴金属フリーでありながら水性ガスシフトに対して高い触媒性能を示す。この CO 処理後のカリウムの化学状態を観測するため、カリウムの K 吸収端 XANES 測定を行い、その局所構造解析を行った。この結果、未処理および H₂ 処理後のカリウムは、KOH の構造に類似したスペクトルを示したのに対して、高活性を示した CO 処理後は、その状態が大きく異なることがわかった。

Noble metal free K/Co₃O₄ catalyst showed high catalytic activity for water gas shift reaction with CO pre-treatment. To investigate the chemical structure of the supported potassium, K K-edge XANES measurements were performed. XANES spectra of K/Co₃O₄ before and after H₂ pre-treatment were almost identical to that of KOH, while XANES spectrum of K/Co₃O₄ after CO pre-treatment was significantly different from that of KOH. Results revealed that the local structure of potassium of K/Co₃O₄ drastically changed by CO pre-treatment.

Keywords: K/Co₃O₄ catalyst, K K-edge XANES, water gas shift, noble metal free

背景と研究目的: 水性ガスシフト反応(式 1)は、水素製造や CO 除去に用いられ、石油化学における重要な反応の一つである。



また近年燃料電池の普及に伴い、本反応に用いる触媒の高性能化が望まれている。我々はこれまで、Pd と K で表面修飾した Co 酸化物触媒(Pd/K/Co₃O₄)が、本反応に対して高活性を示すことを見出した[1, 2]。種々の検討の結果、表面修飾した Pd は Co₃O₄ の還元を促進すること、K は Co₃O₄ の還元を抑制することがわかった。本触媒の反応後の X 線回折から、Co₃O₄ が還元され Co metal と CoO の混相を形成していることが分かり、両者が存在することで高活性を示すことを見出した。以上の知見を基に、コバルト触媒の酸化状態を適切に制御することで、貴金属である Pd フリーの触媒を調製できるのではないかと考え、種々の前処理を行った K/Co₃O₄ および Co₃O₄ 触媒の水性ガスシフト活性を評価した。その際の K 添加効果を明らかにすることで、本触媒が水性ガスシフト反応に対して高活性を示す因子を解明することとした。

実験: 担体である Co₃O₄ は関東化学の試薬を用いて、水を溶媒とする含浸法により K を担持した。オーブンで 20 h 乾燥後、773 K で 1 h 焼成した。K の前駆体として K₂CO₃ を用い、担持量は 1.94 wt% とした。上記の条件で調製した触媒を as made サンプルとし、また以下の条件で各種前処理したサンプルも調製した。CO 処理は、3.3 vol% CO 流通下(300 mL min⁻¹; Ar バランス)で 200 min 行った(CO treat.)。H₂ 処理は、23 vol% H₂ 流通下(300 mL min⁻¹; He バランス)で 200 min 行った(H₂ treat.)。

触媒性能評価試験は、固定床常圧流通式反応器を用いて行った。触媒(80 mg)を反応管に充填し、573 K にて上記の前処理を行った。反応温度は 573 K とし、反応ガス組成は H₂O:CO:H₂:N₂:Ar = 30:6:42:13:9 とし、総流量は 178 mL min⁻¹ とした。生成ガスは GC-FID および TCD を用いて定性・定量した。

立命館大学 SR センター BL-13 にて、上記の条件で各種処理を行った K/Co₃O₄ の、カリウム K 吸収端 XANES 測定を蛍光法および全電子収量法にておこなった。

結果、および、考察： 種々の条件で前処理を行った触媒の水性ガスシフト反応に対する活性試験の結果を Fig. 1 に示す。カリウムで表面修飾した $\text{K}/\text{Co}_3\text{O}_4$ においては、前処理を行っていない as made の状態では全く活性を示さず、CO 転化率は 0% であった。 H_2 還元前処理を行うことで ($\text{K}/\text{Co}_3\text{O}_4$ H_2 treat.) 活性が発現したが、CO 転化率は 20% 程度と低かった。一方、CO 前処理を行うことで ($\text{K}/\text{Co}_3\text{O}_4$ CO treat.) CO 転化率は 80% 以上に達し、高い触媒活性および安定性を示すことを見出した。CO 前処理をした $\text{K}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 触媒の活性は我々が以前報告した貴金属を含む $\text{Pd}/\text{K}/\text{Co}_3\text{O}_4$ と同等であり、このことから貴金属フリーでありながら高い活性・安定性を示す水性ガスシフト触媒の開発に成功したと言える。

またカリウムで表面修飾していない Co_3O_4 触媒においては、as made および H_2 還元前処理後のサンプルでは活性をほとんど示さず (データ未記載)、CO 処理を行ったサンプル (Co_3O_4 CO treat.) においても、比較的高い初期活性 (約 50%) を示したものの、経時的な活性劣化が観測され、反応後 180 min で転化率は半減した。このことから高い触媒活性・安定性を発現するためにはカリウムが重要な役割を持つと考えられる。

そこで、これら各種前処理を行った $\text{K}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 触媒のカリウムの化学状態を分析することで、本触媒が貴金属フリーにも関わらず高活性を示した因子が解明できると考え、BL-13 にてカリウム K 吸収端の XANES 測定を行った。その結果を Fig. 2 に示す。As made および H_2 で前還元処理を行った $\text{K}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 触媒は標準サンプルである KOH に類似したスペクトルを示した。これに対して CO で前処理を行ったサンプルは、2 つのピーク相対強度が他のサンプルと異なっており、またピークトップの位置もシフトしていたことから、明らかにカリウムの化学状態が他のサンプルと異なっていることが分かった。

しかしながらこの特異な XANES スペクトルを示した CO 処理後の $\text{K}/\text{Co}_3\text{O}_4$ のカリウムの化学状態を同定するまでは至っていない。今後は種々の標準サンプルを追加測定し、その標準サンプルと比較することで、カリウムの化学状態を同定したい。

文献

- [1] E. Kono, T. Tamura, K. Yamamuro, S. Ogo, Y. Sekine, *Appl. Catal. A: Gen.*, **489** (2015) 247.

- [2] K. Yamamuro, S. Tamura, R. Watanabe, Y. Sekine, *Catal. Lett.*, **143** (2013) 339.

論文・学会等発表 (予定)

- [3] 真島智宏、河野裕人、小河脩平、関根 泰、石油学会第 64 回研究発表会、2015 年 5 月 (口頭発表)

上記に加えて、今後の追加測定の結果もあわせて国内学会発表ならびに英文学術雑誌への投稿を予定している。

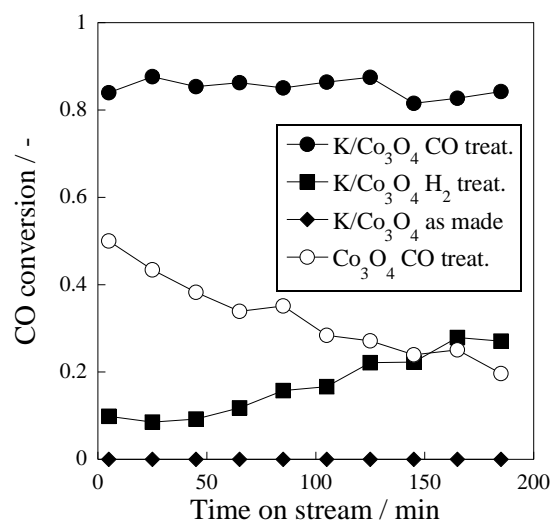


Fig. 1. Catalytic activity of $\text{K}/\text{Co}_3\text{O}_4$ catalyst for water gas shift reaction.

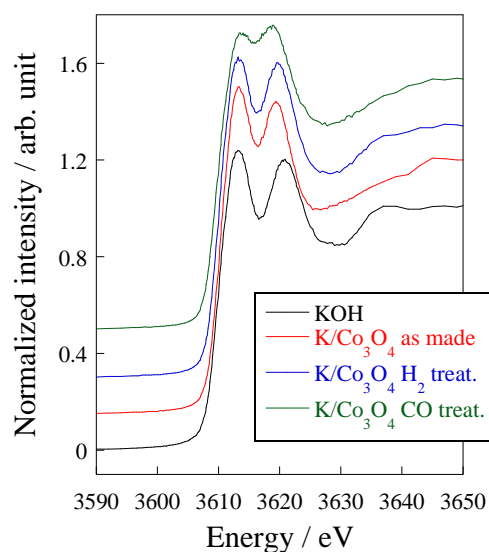


Fig. 2. K K-edge XANES spectra of $\text{K}/\text{Co}_3\text{O}_4$ before and after pretreated by H_2 or CO.