

## 学 位 論 文 題 名

複合金属酸化物系触媒のエチルベンゼン脱水素反応活性と  
構造特性に関する研究

## 学位論文内容の要旨

固体触媒は、アンモニア合成やメタノール合成など重要な化学工業プロセスをはじめ、自動車排ガス処理などの環境保全に広く利用されている。固体触媒の多様な触媒機能は、複合化された金属酸化物のバルク結晶構造やナノスケールの表面組成に強く依存している。この問題を考察して、本申請者はこれらの触媒表面に複合酸化物の活性サイトを精密加工するゾル-ゲル法の応用、また、反応条件下で触媒活性構造を安定化させるために、スピネル型複合酸化物形成の重要性を提案した。本研究では、重要な工業触媒反応であるエチルベンゼンの脱水素反応を取り上げて、スピネル型複合酸化物のバルク構造と格子歪みを有する高分散化フェライト活性構造の形成を明らかにした。さらにゾル-ゲル法を用いたスピネル型複合酸化物の構造特性に関して研究を行なった。

本論文では、エチルベンゼンの脱水素反応に高い触媒活性を示す異なる遷移金属イオンからなる触媒のバルク結晶構造とエチルベンゼン脱水素反応特性について検討した。触媒のバルク結晶構造や表面電子状態を XPS、XRD、TPD 法等の物理化学的手法を用いて解析するとともに、触媒性能（触媒活性、選択性、触媒毒となるコークの析出性など）との関係について系統的な研究を行った。以上の発想と研究結果に基づいて固体触媒の精密加工技術・調製技術の指針を得るために、触媒バルク構造特性と触媒特性（特に触媒活性構造の形成）の関連について実証的な実験を行った。

## スピネル型複合酸化物のエチルベンゼンの脱水素反応特性

まず、エチルベンゼン脱水素反応でのスチレン合成の触媒活性を、共沈殿法により調製した Zn-Cr 複合系酸化物について研究した。Zn-Cr 系複合酸化物触媒は、ZnO およびスピネル結晶構造 ( $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ) からなることを X 線回折 (XRD) で確認した。XRD および X 線光電子分光 (XPS) 分析によるバルク結晶構造と表面組成電子状態の研究結果から、脱水素活性が Zn と Cr のスピネル構造形成とともに向上すること、また触媒活性の安定性が  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  の構造安定性（相分離性）に大きく依存することを明らかにした。

さらにスチレン合成プロセスの工業触媒として利用される酸化鉄-カリウム系 (Fe-K) 触媒の場合も、第二成分の金属イオンが触媒活性の安定化に強く関連していることがわかった。この要因として Fe-K 触媒では、脱水素反応中にコランダム型の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  からスピネル型の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  へと触媒構造が変化することが挙げられる。エチルベンゼンの脱水素反応において、スピネル型構造の複合酸化物は、活性構造である高分散状態のカリウムフェライトを安定化させるものと理解された。そこで元来高い脱水素性能を有する Fe-K 触媒に対して、鉄と同等のイオン半径 ( $0.8 \text{ \AA}$ ) をもつ二価遷移金属イオン ( $\text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) を酸化鉄結晶格子内に同型置換させて触媒特性への影響を調べた。二価遷移金属を置換させた Fe-K 触媒の製法として、金属アルコキシドを用いるゾル-ゲル法を適用した。

触媒活性 (EB 転化率) に関する置換金属種の序列は、 $\text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{無置換(Fe-K)} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$  となった。スチレン選択率の序列は、 $\text{Mn}^{2+} = \text{Co}^{2+} > \text{無置換} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$  の順であった。これらの結果から、 $\text{Mn}^{2+}$  種の複合化が Fe-K 触媒のエチルベンゼン脱水素反応の活性向上に対して最も効果的であることを明らかにした。また  $\text{Mn}^{2+}$  置換した Fe-K 触媒は、触媒表面のコーク析出量が最も少なく、触媒安定性を向上する観点からも優れていることがわかった。XRD で異なる金属イオンからなるスピネル結晶相を解析したところ、 $\text{Mn}^{2+}$  や  $\text{Co}^{2+}$  を置換した Fe-K 触媒では、スピネル結晶相が安定化され、また均一性の高いスピネル型フェライト構造の形成が確認された。一方、 $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  を置換した Fe-K 触媒では、触媒が脱水素反応中の高温・還元雰囲気によってスピネル結晶の相分離が助長されることがわかった。

## Mn<sup>2+</sup>置換した酸化鉄-カリウム触媒の触媒性能と触媒構造特性の研究

$\text{Mn}^{2+}$  置換量 ( $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe}, \text{atomic } \%)$ ) を変化させた Fe-K 触媒を調製して、触媒活性に対する成分組成の影響を調べた。Fe-K 触媒に対する  $\text{Mn}^{2+}$  添加量比が 20% において最高転化活性を示した。最適添加量の  $\text{Mn}^{2+}$  を置換した Fe-K 触媒 (20% Mn-Fe-K) と無添加の Fe-K 触媒に関するスチレン生成の活性化エネルギーは、それぞれ 93.7 および 91.6 kJ/mol である。Fe-K 触媒に対する  $\text{Mn}^{2+}$  置換の複合化促進効果は、カリウムフェライト構造の触媒活性サイトの分散化により、活性サイトの安定化と活性点数を増加させることによると判断した。また、20% Mn-Fe-K は、触媒表面のコーク析出が無添加触媒に比べて顕著に抑制されることを明らかにした。

$\text{Mn}^{2+}$  置換 Fe-K 触媒のバルク構造特性の検討結果では、 $\text{Mn}^{2+}$  置換量、0～33% の範囲で、 $\text{Mn}^{2+}$  が酸化鉄のスピネルに置換し固溶体を形成することを見出した。各触媒のスピネル結晶の回折ピークについて、スピネル結晶の格子歪みと結晶子径を求めた。最大活性を示す 20% Mn-Fe-K のスピネル結晶が最大の格子歪みをもち、また結晶子径は最小 (約 90 nm) という特異な構造体であることがわかった。これより、スピネルのバルク構造特性が触媒活性構造に寄与するという重要な実証結果を得た。

XPS を用いた  $\text{Mn}^{2+}$  置換 Fe-K 触媒の表面特性の検討結果では、 $\text{Mn}^{2+}$  無添加の Fe-K 触媒の表面では、触媒活性相であるカリウムフェライトと不活性構造である KOH への相分離が確認された。さらに、触媒表面への  $\text{CO}_2$  吸着による昇温脱離 ( $\text{CO}_2$ -TPD) 法により、 $\text{CO}_2$  脱離特性を検討した。  $\text{Mn}^{2+}$  無添加の Fe-K 触媒表面は  $\text{CO}_2$  の吸着性が高く、20%  $\text{Mn}^{2+}$  置換した Fe-K 触媒表面は、 $\text{CO}_2$  の吸着性が低いことがわかった。Fe-K 触媒への  $\text{Mn}^{2+}$  置換は、 $\text{CO}_2$  による被毒を抑制し、触媒活性なカリウムフェライト構造を安定維持する効果があることを見出した。

本研究の主要な成果は、以下にまとめることができる。

ゾル-ゲル法を応用して調製されたスピネル型複合酸化物触媒について、とくにマンガニオンを酸化鉄-カリウム触媒に置換させた複合金属酸化物触媒が、工業的に重要な合成プロセスであるエチルベンゼンの脱水素反応活性に優れ、活性低下要因であるコークの析出を抑制することを見出した。さらに、XRD、XPS、TPD 等の物理化学的な構造・反応解析研究の結果をもとに、マンガン置換により発現した顕著な格子歪みをもつスピネル構造が、触媒活性構造であるカリウムフェライト相の形成を促進し、高分散化安定保持させる機能があることを世界に先駆けて明らかにした。

この研究成果はエチルベンゼンの脱水素反応だけでなく、複合金属酸化物を用いる主要な触媒反応プロセスにも適用でき、酸化鉄系触媒の複合化に関する触媒設計の基本的な指針を与えるものと考えられる。

# 学位論文審査の要旨

|    |    |     |                   |
|----|----|-----|-------------------|
| 主査 | 教授 | 市川  | 勝                 |
| 副査 | 教授 | 喜多村 | 昇                 |
| 副査 | 教授 | 日夏  | 幸雄                |
| 副査 | 教授 | 辻   | 康之                |
| 副査 | 教授 | 服部  | 英                 |
| 副査 | 教授 | 上野  | 晃史 (静岡大学工学部物質工学科) |

## 学位論文題名

### 複合金属酸化物系触媒のエチルベンゼン脱水素反応活性と 構造特性に関する研究

申請学位論文は、固体触媒の精密加工・調製の研究課題に挑戦して、スピネル構造のマンガンフェライト物質の高性能なスチレン合成触媒能の発見と特異なスピネル型複合酸化物の触媒作用と構造特性に関連した触媒化学的考察と触媒設計の実証的研究に関する。固体触媒は、アンモニア合成やメタノール合成など重要な化学工業プロセスをはじめ、自動車排ガス処理などの環境保全に広く利用されている。固体触媒の多様な触媒機能は、複合化された金属酸化物のバルク結晶構造やナノスケールの表面組成に強く依存している。この問題を考察して、本申請者はこれらの触媒表面に複合酸化物の活性サイトを精密加工するゾル-ゲル法の応用、また、反応条件下で触媒活性構造を安定化させるために、スピネル型複合酸化物形成の重要性を提案した。本研究では、重要な工業触媒反応であるエチルベンゼンの脱水素反応を取り上げて、スピネル型複合酸化物のバルク構造と格子歪みを有する高分散化フェライト活性構造の形成を明らかにした。さらにゾル-ゲル法を用いたスピネル型複合酸化物の構造特性に関して研究を行なった。

申請者は、二価遷移金属イオン、特にマンガンイオンを酸化鉄-カリウム触媒に置換させたスピネル型複合金属触媒が工業的に重要な合成プロセスであるエチルベンゼンの脱水素化触媒活性に優れ、活性低下の要因であるコーク析出を抑制することなど従来の工業触媒を越える触媒性能を発見した。この秀れた触媒性能発現の要因に関して、XPS, XRD, TPD 等の物理化学的な触媒構造解析手法を応用するとともにスチレン合成反応のその場観察による詳細な反応解析研究を行った。XPS を用いた  $\text{Mn}^{2+}$  置換 Fe-K 触媒の表面特性の検討結果では、 $\text{Mn}^{2+}$  無添加の Fe-K 触媒の表面では、触媒活性相であるカリウムフェライトと不活性構造である KOH への相分離が確認された。さらに、触媒表面

への  $\text{CO}_2$  吸着による昇温脱離 ( $\text{CO}_2$ -TPD) 法により、 $\text{CO}_2$  脱離特性を検討した。  $\text{Mn}^{2+}$  無添加の Fe-K 触媒表面は  $\text{CO}_2$  の吸着性が高く、20%  $\text{Mn}^{2+}$  置換した Fe-K 触媒表面は、 $\text{CO}_2$  の吸着性が低いことがわかった。 Fe-K 触媒への  $\text{Mn}^{2+}$  置換は、 $\text{CO}_2$  による被毒を抑制し、触媒活性なカリウムフェライト構造を安定維持する効果があることを見出した。これらの研究結果をもとに、マンガン置換により発現するフェライト結晶の格子歪みを明らかにするとともに、特異なスピネル構造形成に基づく触媒活性中心としてマンガンフェライト複合サイトの活性化機構を提案した。マンガンイオンはさらにエチルベンゼンの脱水素反応の触媒活性構造であるカリウムフェライト相を高分散安定保持させる機能があることを世界に先駆けて明らかにした。

この研究成果はエチルベンゼンの脱水素反応だけでなく、複合金属酸化物を用いる主要な有機物の脱水素触媒反応プロセスにも適用でき、酸化鉄系触媒の複合化に関する触媒設計の基本的理念と研究開発の基礎的研究の指針を与えるものであり、活性構造に関する触媒化学の研究分野において学術的に高い論文内容を含む。研究成果は、4編の権威ある国内外の学術誌に公表されており、高い評価を得ている。よって、著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。