



XANES による硫酸処理したコバルト系触媒の状態解析

渡部 綾, 平田 望, 福原長寿

静岡大学大学院 総合科学技術研究科 化学バイオ工学コース

キーワード：XANES, プロパン脱水素, コバルト, 硫黄

1. 背景と研究目的

近年需要増加が著しいプロピレンの製造法の一つとして、プロパン脱水素 ($\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$) がある。我々は、これまでにプロパン脱水素に有効な触媒成分について検討を行ってきた。その結果、硫酸処理を施した遷移金属酸化物が、プロパン脱水素に反応性を示し高選択的にプロピレンを生成することを見出した。とくに、コバルト系触媒が優れた脱水素性能を示すことが判明した。そこで本研究では、コバルト系触媒における活性種を明らかにするために、反応後の触媒表面における硫黄種の状態を検討した。

2. 実験内容

硫黄種の状態を検討するために、あいちシンクロトロン光センターの BL6N1 を使用して軟 X 線領域の X 線吸収端近傍構造 (XANES) を測定した。大気圧 He 雰囲気下において硫黄原子の K 吸収端 (約 2470 eV) 付近の蛍光収量と電子収量の同時測定を行なった。なお、本報告書では蛍光収量の結果について示す。

3. 結果および考察

図 1 に、脱水素反応前後の $\text{Co-SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の XANES スペクトルを示す。 CoSO_4 と CoS の標準試料の XANES スペクトルについても図内に示した。 CoSO_4 の XANES スペクトルと比較すると、反応前の触媒(Before DHP)における XANES スペクトルは、 CoSO_4 のスペクトルと一致した。この結果は、両触媒上に S^{6+} が存在しており、 SO_4^{2-} が Co もしくは担体上に担持されていることを示唆している。また標準試料の CoS の XANES スペクトルと、反応後の $\text{Co-SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒 (After DHP) の XANES スペクトルを比較すると、ほぼその形状が一致していることがわかる。この結果は、反応後の触媒上に S^{2-} が存在し、 CoS の形成を示唆している。以上の結果から硫黄種は、反応中に S^{2-} に還元されることがわかった。脱水素活性の上昇とともに S^{2-} の量が増加していることが XPS データより判明しているため、 S^{2-} が活性種として機能し、選択的に脱水素反応を促進する一因と推測された。

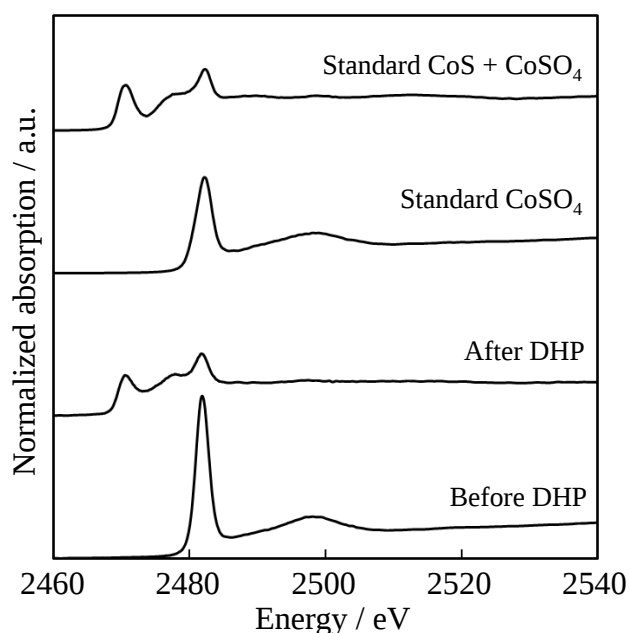


Fig.1 XANES spectra of sulfur-containing standard materials and $\text{Co/SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts before and after the dehydrogenation of propane (DHP).

4. 参考文献

1. R.Watanabe, N. Hirata, C. Fukuhara, , submitted for publication in Journal of the Japan Petroleum Institute.