



XANES 測定による鉄触媒の状態解析

渡部 綾, 平田 望, 福原 長寿
静岡大学学術院 工学領域 化学バイオ工学系列

キーワード：XANES, プロパン脱水素, 鉄, 硫化物

1. 背景と研究目的

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 ($C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$) がある。これまで、硫化水素が共存するプロパン脱水素に対して有効な触媒成分の探索を行ない、鉄やコバルト、ニッケルなどの遷移金属触媒が優れた反応性を示すことが明らかになった。また触媒担体が脱水素特性に及ぼす影響を調査した結果、シリカに担持した触媒が選択的にプロピレンを生成することを見出した。本研究では、触媒担体の役割を明らかにするために、様々な担体に担持した鉄の状態について XANES 測定により検討した。

2. 実験内容

触媒試料表面における鉄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 BL11S2 を使用して、鉄原子の K 吸収端について X 線吸収端近傍構造 (XANES) を測定した。

3. 結果および考察

反応前と反応後の $Fe-SO_4^{2-}/support$ (support : $\gamma-Al_2O_3$, SiO_2 , ZrO_2 , MgO , CeO_2) 触媒の XANES 測定を実施した。反応前の Fe K 吸収端の XANES スペクトルを図 1 に、プロパン脱水素反応後の XANES スペクトルを図 2 に示した。なお図中の FeO , Fe_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$, $Fe_{1-x}S$ は参照試料の XANES スペクトルを表している。図 1 より、反応前の $Fe-SO_4^{2-}/support$ (support : $\gamma-Al_2O_3$, SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2) 触媒は、 $\alpha-Fe_2O_3$ のスペクトルと近い形状をしていることがわかる。一方、反応性の低い $Fe-SO_4^{2-}/MgO$ 触媒は、 Fe_3O_4 と類似したスペクトルを示し、 MgO と Fe によりスピネル相を形成した。図 2 より、脱水素反応後の XANES スペクトルは、反応前と比べ顕著に変化したことがわかる。脱水素反応に対して活性の高かった $Fe-SO_4^{2-}/SiO_2$ 触媒と $Fe-SO_4^{2-}/\gamma-Al_2O_3$ 触媒のスペクトルは、参照試料の $Fe_{1-x}S$ のスペクトルと近い形状をしていた。一方、活性の低かった触媒の XANES スペクトルは、 $Fe_{1-x}S$ のスペクトルとの類似性は低く、硫化物の形成が、反応性の向上に重要な役割を担っていることが考えられた。

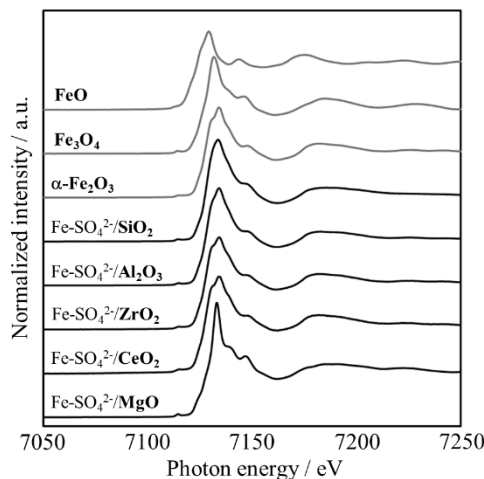


図 1 Fe K-edge XANES spectra for various Fe-based catalysts before PDH.

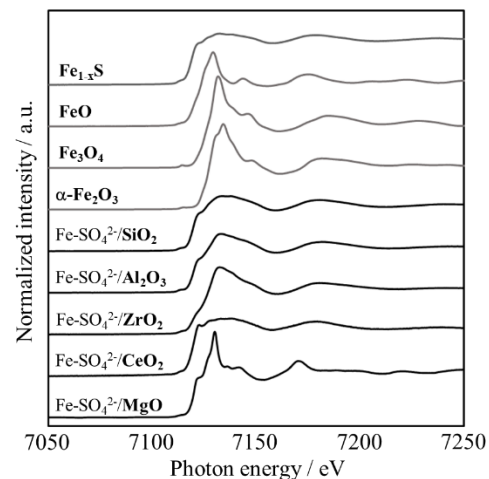


図 2 Fe K-edge XANES spectra for various Fe-based catalysts after PDH.