



XAFS 測定による鉄触媒の状態解析 –硫化水素の共存効果–

渡部 綾, 平田 望, 福原長寿
静岡大学大学院 工学領域 化学バイオ工学系列

キーワード：XAFS, 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。我々はこれまで、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、シリカに担持した鉄触媒が優れた反応性を示すことを報告した。この触媒は硫化水素雰囲気が高い脱水素性能を示すが、硫化水素の供給を停止すると直ちに失活する。再び硫化水素を供給すると活性が回復する興味深い現象が得られている。本研究では、共存硫化水素の役割を明らかにするために、硫化水素を含む雰囲気と含まない雰囲気で調製した鉄の状態や構造について XAFS 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 BL5S1 を使用して、鉄原子の K 吸収端について X 線吸収微細構造 (XAFS) を測定した。

3. 結果および考察

はじめに、シリカに担持した鉄触媒のプロパン脱水素(PDH)特性を図 1 に示す。共存ガスとして硫化水素を含む場合には 50 %程度の高い転化率を示しているが、硫化水素の供給を停止した場合には、プロパン転化率が大きく低下した。硫化水素を再び供給すると、触媒活性は回復し、33.1 %のプロパン転化率を示した。硫化水素の供給停止により、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が停滞し、反応性が低下したと推測される。硫化水素を再び供給することで、停滞していたレドックスサイクルが動き始め、活性が回復したものと推測される。

図 1 中の丸で示した触媒について XAFS 測定を実施し、その動径構造関数を図 2 に示した。なお、参照用として硫化鉄 ($Fe_{1-x}S$) も示し、それぞれの触媒を $Fe_{\text{反応時間}}$ として示す。 $Fe_{50 \text{ min}}$ の動径構造関数は、参照用の硫化鉄と一致した。硫化水素を含む反応雰囲気では硫化鉄の構造を保持しているものと考えられる。続いて硫化水素の供給を停止した $Fe_{125 \text{ min}}$ の動径構造関数は、参照用の硫化鉄のスペクトルと若干異なり、図中の矢印で示した部分に違いが見られた。これは、第二配位圏の Fe に違いがあらわれたものと推測される。硫化水素を停止することにより、格子 S^{2-} が放出されて構造に歪みが生じたものと推測される。再び、硫化水素を供給するとその構造は元に戻ったことがわかる。脱水素雰囲気に硫化水素を共存させることで反応中に硫化物構造を保持したため、優れた反応性を示したものと考えられる。

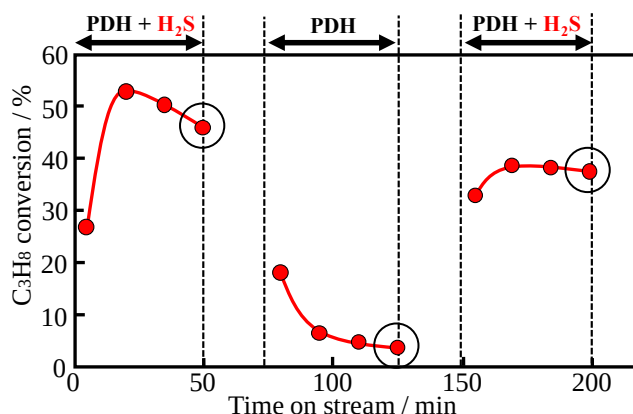


図 1 Effect of H_2S on dehydrogenation property of Fe/SiO_2 catalyst.

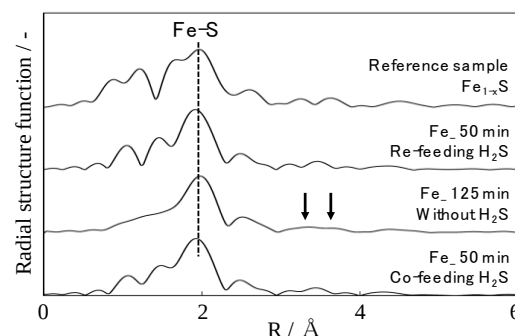


図 2 Effect of H_2S on radial structure function of Fe/SiO_2 catalyst.