



XANES 測定による Fe/SiO₂ 触媒の状態解析 -Ru 担持の影響-

渡部 綾, 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：プロパン脱水素, 鉄, ルテニウム, 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 ($C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$) が知られている[1]。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 (Fe/SiO₂) 触媒が優れた反応性を示すことを報告した[2]。さらに、Fe/SiO₂ 触媒に Ru を共含浸させることで、脱水素特性は大きく向上した[3]。本研究では、Fe と Ru を共含浸させた触媒 (Fe-Ru/SiO₂) の反応後の状態について、Fe 原子の K 吸収端の X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定を実施し、Ru の役割について検討した。

2. 実験内容

Fe と Ru を組み合わせた触媒は共含浸法により調製した。担体として SiO₂ を利用した。SiO₂ 担体を蒸留水に浸漬させて脱気した後、各金属硝酸塩を投入して攪拌した。続いて 80°C で水分を蒸発させ、550°C、1 時間電気炉で焼成し、触媒を調製した。脱水素特性の評価には常圧固定床流通式反応器を利用した。この反応器中央部に触媒を設置し、反応試験を行なった。反応条件は、反応温度が 600°C、反応ガス組成比が C₃H₈/H₂S/He = 2.5/3.5/20 ml · min⁻¹ である。この条件で 3 時間程度反応を実施し、反応後の触媒試料表面における Fe 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、X 線吸収端近傍構造 (XANES) を測定した。

3. 結果および考察

図 1 は、反応後の Fe-Ru/SiO₂ 触媒の Fe K 吸収端の XANES スペクトルである。なお、図には活性の異なる Fe(2.76)/SiO₂ 触媒や Fe(20)/SiO₂ 触媒の XANES スペクトルも示した (括弧内の数値は担持量である)。活性の序列は、Fe-Ru/SiO₂ (A) > Fe-Ru/SiO₂ (B) > Fe(2.76)/SiO₂ > Fe(20)/SiO₂ > Fe(20)/CeO₂ であり、活性の高い触媒ほど、そのエッジジャンプ位置は高エネルギー側にシフトしていることがわかる。さらに、Ru 担持によって Fe のエッジジャンプ位置が高エネルギー側にシフトすることが明らかになった。この結果は、活性の高い触媒ほど酸化数の高い Fe カチオンを保有し、Ru は Fe のカチオン性を増大させて反応性を高めたことが推測された。

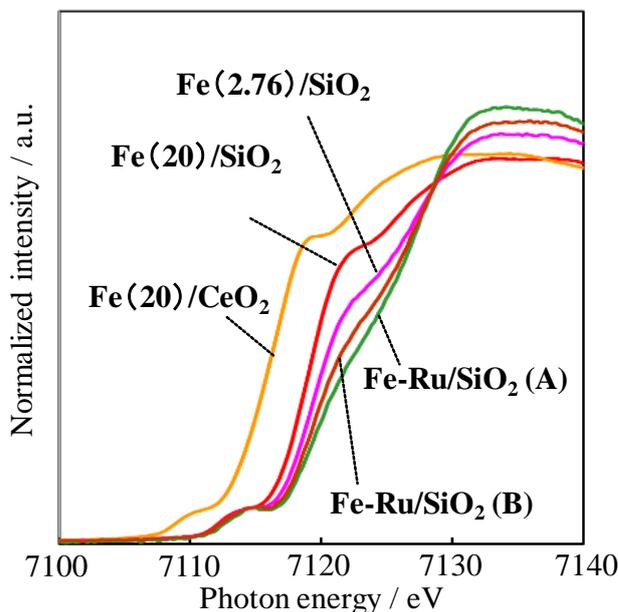


図 1 Fe K-edge XANES spectra of various Fe-based catalysts.

4. 参考文献

1. Z. Nawaz, Reviews in Chemical Engineering 31(5) (2015): 413-436.
2. 平田, 渡部, 前澤, 河野, 福原, 第 120 回触媒討論会 A, 3F06 (2017).
3. R. Watanabe, Y. Yoda, N. Hirata, Y. Kohno, C. Fukuhara, APCAT-8.