

In situ XAFS を用いた反応条件下での触媒構造解析
— 脱硫反応・選択酸化反応等実施例の紹介 —

独立行政法人産業技術総合研究所
コンパクト化学プロセス研究センター

阪 東 恭 子

In situ XAFS を用いた反応条件化での触媒構造解析 —脱硫反応・選択酸化反応等実施例の紹介—

産業技術総合研究所 コンパクト化学プロセス研究センター

阪東 恭子

1. 緒言

2000年に日本国内で初めての試みとして、PFで触媒反応条件下のin situ XAFS測定が行われてから8年[1]。PFの他、Spring-8でも同様の実験を行うことが可能になり、それと同時に測定方法もDXAFS、QXAFSと時分割手法が確立され、速度論的な解析も可能になって、益々触媒研究におけるin situ XAFSの重要性が認められて来ている[2]。in situ XAFSの実験の実施において、一番の問題となるのは、通常の実験室とはまったく異なる放射光施設という環境の中で、いかに通常と同じ実験条件での測定を実現するかという点ある。実験装置のセットアップから安全に関わる対策まで、どの程度通常以上の配慮が要求されるのか、そこが見えてこないと敷居の高いものになってしまうであろう。本講演では、PFにおける2つの実施例を紹介しながら、in situ XAFS実験の現状を解説する。これから走り出すであろうSAGA-LSにおけるin situ XAFS実験のお役に立つことができれば幸いである。

2. 選択酸化反応の例

プロピレンオキシド(PO)は、工業的に非常に利用価値の高い物質であり、これを、気相一段反応によって合成する触媒として、我々は、チタノシリケート担持Au触媒の開発を行ってきた[3]。そして、その反応機構を解明するため、反応条件下における担体に含まれるTiのK-edge XANESのin situ測定を行った。この反応系では、1気圧ではあるが、可燃性の水素・プロピレンを酸素と混合して反応させるため、安全対策としては、各所にセンサーを設置し、その情報を集中管理して、異常が起きた場合は、自動で反応を遮断する機構を設けた。測定はステップスキャンニングではあるが、

時分割測定を行い、反応中間体を同定することに成功した[4]。

3. 脱硫反応の例

軽油深度脱硫反応に高い活性を示す担持Niリン化物触媒[5]の反応機構を解明するため、チオフェン脱硫反応条件下でのin situ XAFS構造変化の解析を行った。脱硫反応の場合は、含硫黄化合物と硫化水素の扱いが要である。双方とも、無害化処理する方法は確立しているが、非常に臭気が強いため、臭気を漏らさないように、対策を施さなくてはならない。また、現行の設備ではまだ不十分な点も明らかになっているので、その対策を提案する。この実験例では、測定をQXAFSを用いたので、XANES部分は20秒間隔での測定が可能となり、反応開始2分以内に起こる活性サイトの構造変化を追跡することができた。また、XAFS測定と同時にオンラインガス分析もおこない、更に試料のIRスペクトルも同時測定を行うことで、より多くの知見を得ることが出来た。

4. その他情報提供

PFでの実験で使用している装置のラインナップを紹介しながら、苦労しているところ、工夫している点など解説する。また、ユーザにとって便利な情報・施設側で提供してくれる便利な道具を紹介する。

5. 参考文献

- 1)阪東, 表面科学, **23**, 215 (2002)
- 2)安保ら編, Spring-8の高輝度放射光を利用した先端触媒開発, NTS (2006)
- 3)J. Lu, et al., J. Catal., **250**, 350 (2007)
- 4)J.J.Bravo-Suarez, et al., J. Catal., **257**, 32 (2008)
- 5)S. T. Oyama, J. Catal., **216**, 343 (2003)

In situ XAFSを用いた 反応条件下での触媒構造解析

—脱硫反応・選択酸化反応等実施例の紹介—

SAGA-LSナノテクセミナー
(九州シンクロトロン光研究センター)
2008/12/19

産業技術総合研究所
コンパクト化学プロセス研究センター
阪東 恭子

本日の講演内容

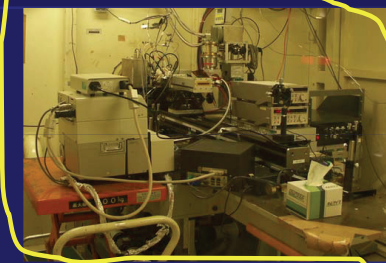
- 高エネ研放射光施設(PF)でのin situ XAFS実験
 - 施設の現状・実験の実際・課題
- 実施例の紹介
 - 選択酸化反応・脱硫反応

2008/11/27-12/1(4日間) Ni触媒によるチオフェン脱硫反応条件化でのin situ XAFS

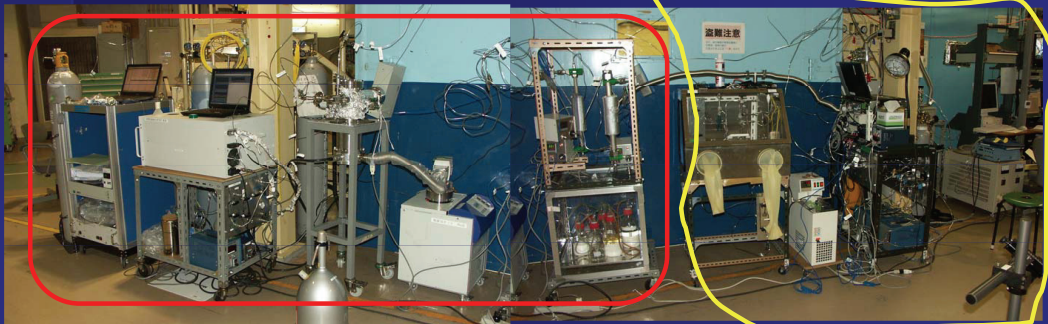
- 脱硫反応条件下におけるin situ IR&XAFS同時測定



ARで保管



産総研から持ち込み



高エネルギー加速器研究機構(KEK) 物質構造科学研究所(IMSS) 放射光科学研究施設(PF)



直線距離
約12km

所要時間片道
30分



地元の放射光のメリット

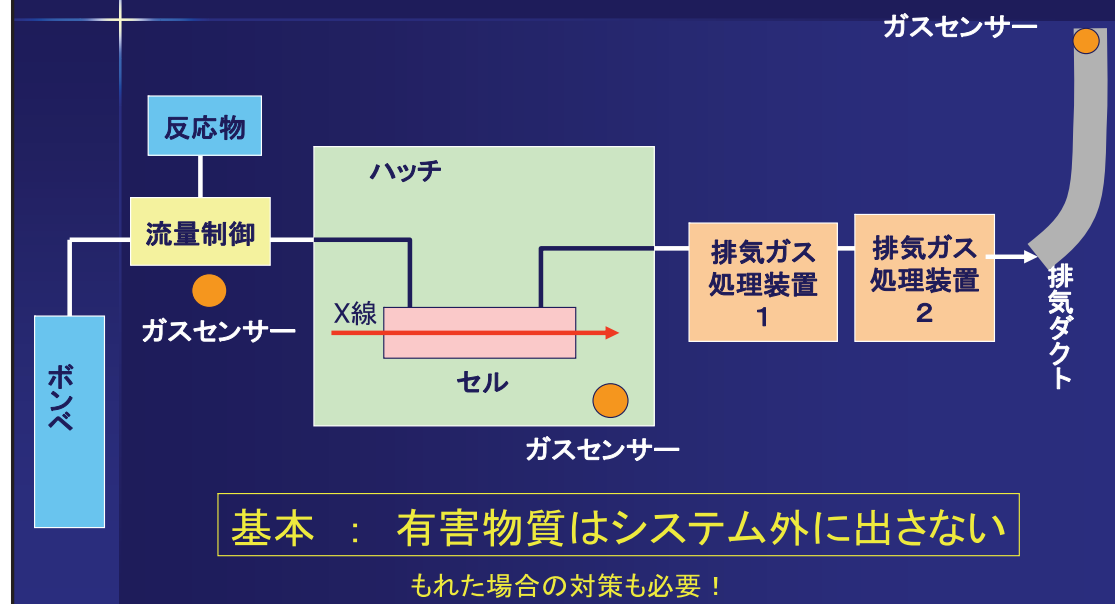
PFでのin situ XAFS 実施例

- CO₂水素化反応
- 脱硫反応(触媒の硫化過程・硫化物の脱硫)
- 選択酸化反応(プロピレンからプロピレンオキシドの合成)

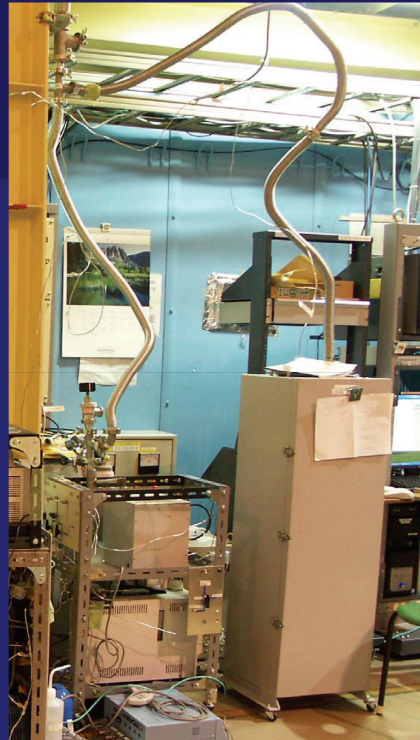
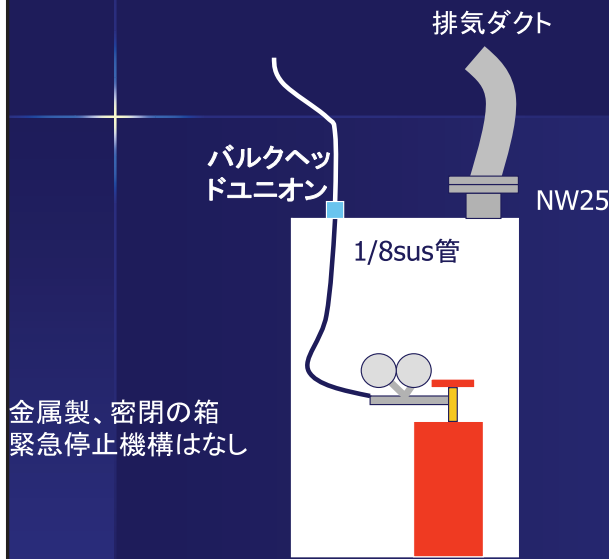
共同研究

- 光触媒反応
- カーバイド、ナイトライドの合成
- 燃料電池
-

触媒反応条件下でのin situ XAFS測定のためのシステム構成



ボンベボックス

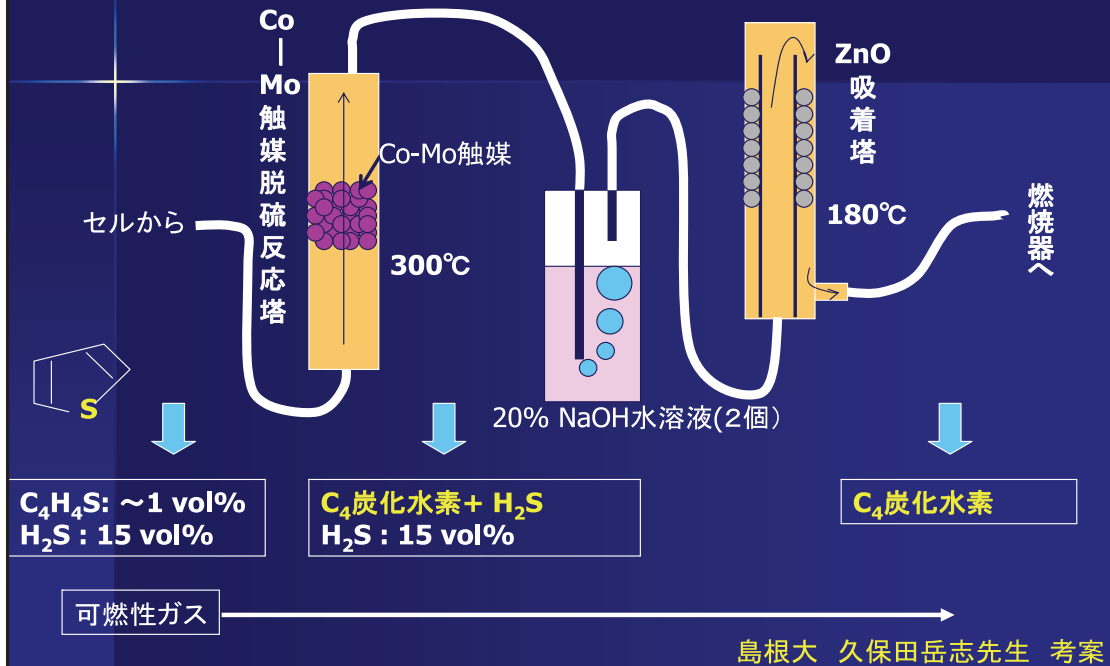


XAFSビームライン5本

- 10Lボンベ2本立て 2個
- 10Lボンベ1本立て 2個

排気ガス処理1—脱硫反応等用—

対象：含硫黄化合物・硫化水素・酸性ガス等



排ガス処理1

硫黄化合物
硫化水素
酸性ガス

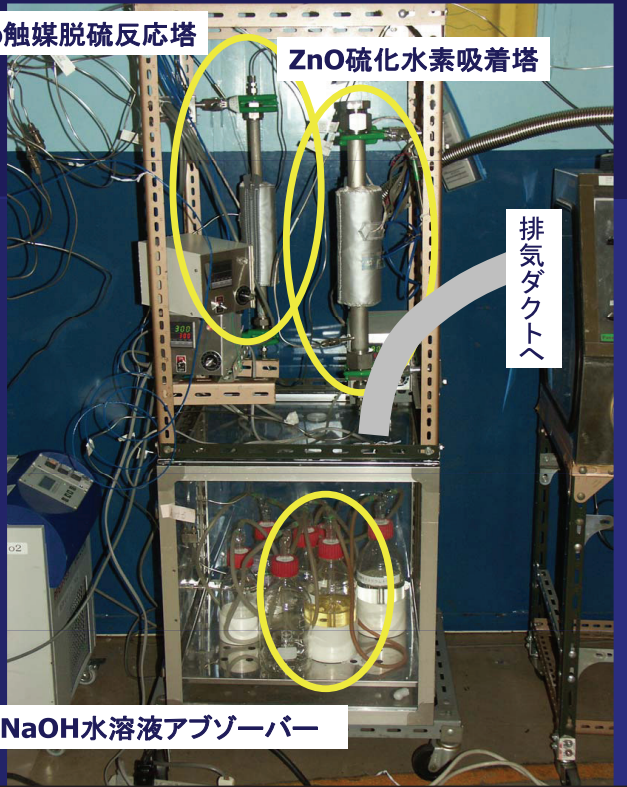
1セット

Co-Mo触媒脱硫反応塔

ZnO硫化水素吸着塔

排気ダクトへ

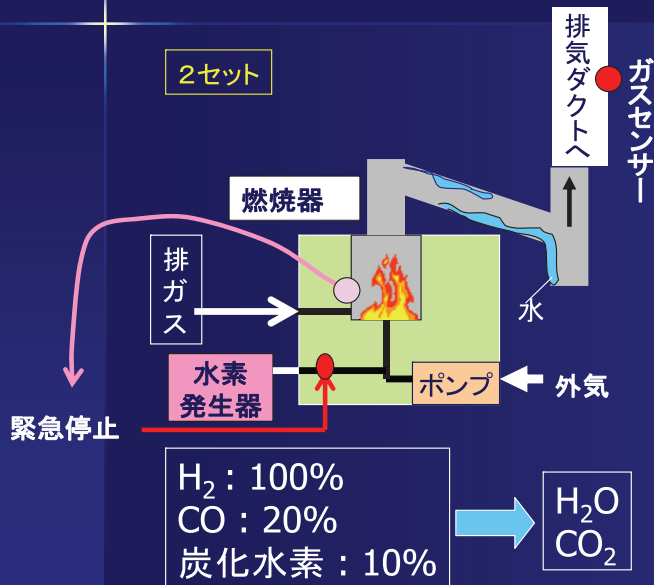
20%NaOH水溶液アブソーバー



排ガス処理2 —可燃性ガス—

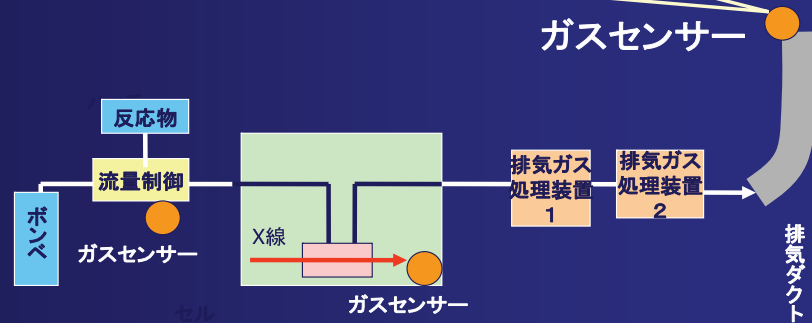
対象：水素、CO、炭化水素など

2セット



触媒反応条件下でのin situ XAFS測定のためのシステム構成

ガス出口では……
センサー作動しない→可燃性ガス < 数%, 硫化水素 < 10 ppm, CO < 50 ppm
臭気を感じない →硫化水素 < 0.02~0.2ppm



安全対策（ガスセンサー類）

- ガスセンサー据え置き型：ハッチ内、ハッチ外各1箇所（可燃性ガス、硫化水素、CO）
- 漏れチェック用携帯型センサー
水素、硫化水素
- 施設として排気ダクト出口にガスセンサーは設置されている。

据え置き型(雰囲気測定)ガスセンサー



可燃性ガス・CO・H₂S・O₂
(ハッチ内のモニター用)



(ハッチ外用)



携帯型(もれ検出用)ガスセンサー

