

メタン低温部分酸化用微量ロジウム添加コバルト触媒の XAFS 分析

XAFS Analysis of Trace Rhodium-added Cobalt Catalyst for Low-temperature Partial Oxidation of Methane

小林広和^{1,*}, 侯玉慧¹, 永松伸一¹, 朝倉清高¹, 福岡淳¹

¹北海道大学触媒科学研究所, 〒001-0021 札幌市北区北 21 条西 10

Hirokazu KOBAYASHI^{1,*}, Yuhui HOU¹, Shinichi NAGAMATSU¹, Kiyotaka ASAKURA¹, Atsushi FUKUOKA¹

¹Institute for Catalysis, Hokkaido University,
Kita 21 Nishi 10, Kita-ku, Sapporo 001-0021, Japan

1 はじめに

シェールガス革命以降メタンの化学資源としての利用に期待が高まっている。メタンから様々な基幹化学品を製造する際の共通の中間体は合成ガスであるが、現在は合成ガスの製造に 800 °C を超える高温での水蒸気改質が用いられており、プロセスコストと効率に改善の余地がある。

水蒸気改質に替わる反応法としてメタンの部分酸化が挙げられる。部分酸化反応により 650 °C 以下で合成ガスが得られれば、汎用のステンレス鋼を反応器に使用でき、プロセスコストや CO₂ 排出量を削減できると推定されている。

我々は微量の Rh を添加したゼオライト担持 Co 触媒が 600~650 °C でメタンを部分酸化し、転化率 86%、CO 選択率 91%、H₂/CO 比 2.0 を達成できることを見出している。Rh 種の構造と役割に興味を持たれるが、添加量がわずか 0.005~0.05 wt% であるため、分析することは非常に難しい。そこで、今回、高感度な蛍光 XAFS 法と Ge-SSD を組み合わせ、この Rh 種を分析することとした。

2 実験

プロトン型モルデナイト(Si/Al = 45)に RhCl₃ と Co(NO₃)₂ を共含浸したのち、550 °C で焼成することにより触媒を調製した。反応条件での触媒の状態を再現するために水素還元した後に空気に触れさせずに封管した。

Rh K 殻 XAFS 測定には蛍光法と 19 素子 Ge-SSD を使用した。データ解析には REX2000 と FEFF8.40 で求めた後方散乱因子と位相シフトを用いた。

3 結果および考察

未還元 Rh-Co/MOR 触媒の測定では、Rh-O 殻と Rh-Co 殻が得られ、原子間距離から Co の酸化物中に Rh が分散して存在していることが分かった(図 1)。この触媒を還元すると金属の Rh-Co 殻のみになり、S₀² を補正した後も配位数が 5.6 と非常に低いことから Rh は Co 粒子の表面に単原子状に分散して存在すると推定された。

この単原子状 Rh 種は活性水素種を作り、この水

素種は Rh が乗った Co 粒子表面だけでなくゼオライト表面を拡散して近傍の Co 粒子を還元して活性な触媒にするため、Rh が微量で済むことが別途実験から分かった。

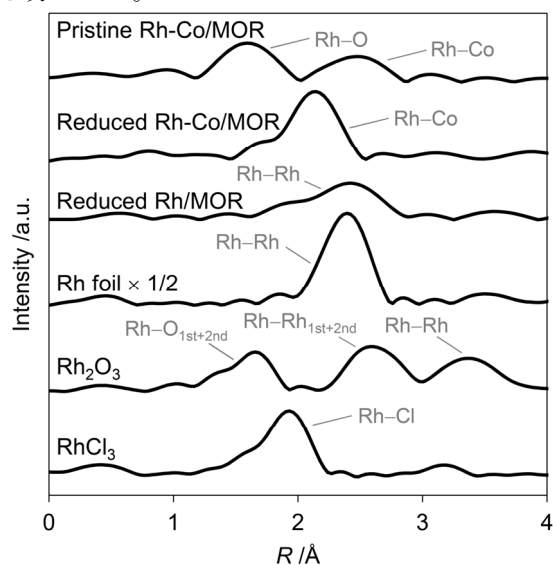


図 1 : Fourier Transform of Rh K-edge EXAFS spectra.

4 まとめ

蛍光 XAFS と Ge-SSD を組み合わせることにより、微量 Rh が Co 粒子表面に単原子状に分散した構造を持つことを明らかにできた。この知見は、さらに反応機構の推定につながった。

成果

1. Y. Hou, S. Nagamatsu, K. Asakura, A. Fukuoka, H. Kobayashi, *Commun. Chem.* 1, 41 (2018).
2. 小林広和, モルデナイト担持金属触媒を用いたメタン部分酸化による H₂, CO 合成, 第 122 回触媒討論会, 2018 年 9 月 26 日, 依頼講演.
3. 小林広和, ゼオライト担持ロジウム触媒を用いたメタンの酸化的改質反応, 平成 30 年度高難度選択酸化反応研究会シンポジウム, 2019 年 1 月 25 日, 招待講演.

* kobayashi.hi@cat.hokudai.ac.jp