

オートサーマル改質 Pt 触媒の XAFS 解析

XAFS Analysis of Pt Catalyst for Autothermal Reforming

高垣敦^{1*}¹ 東京大学大学院工学系研究科、〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

1 はじめに

天然ガスや液体炭化水素から水素や合成ガスを製造するプロセスは、来るべき水素社会の普及期には欠かすことのできないキーテクノロジーである。メタン等からの合成ガスの製造方法のうち、オートサーマル改質(ATR)は、水蒸気改質と部分酸化の両方の利点を合わせた反応であり、現在、精力的に触媒開発が進められている。

ATRにおいて触媒には Rh や Ni が用いられており、これらの担体によっても大きくその触媒活性が影響することが示されている。近年、担体としてセリア・ジルコニア固溶体を用いた、Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 触媒が ATR において高活性、高寿命を有することが報告されている[1]。

本研究では、Pt について XAFS 測定を行うことで、本触媒の反応メカニズムを理解することを目的とした。本年度は、Ce/Zr の異なるセリア・ジルコニア固溶体を用いた Ce-Zr-Ox/Al₂O₃ を担体とし、還元した Pt 試料の EXAFS を測定した。

2 実験

各種 Pt/Ce_xZr_{1-x}/Al₂O₃ 触媒(x = 0.25, 0.50, 0.75, 1)は、含浸法にて調製した[2]。まず、アルミナに硝酸セリウム(IV)アンモニウムと硝酸ジルコニウムからなる水溶液を含浸し、20wt%Ce_xZr_{1-x}/Al₂O₃ を調製した。その後 1.5wt% の Pt を含浸担持した。得られた Pt/Ce_xZr_{1-x}/Al₂O₃ を所定量ペレットにしたのち、773 K にて1時間水素雰囲気にて還元処理した。

このようにして調製した Pt/Ce_xZr_{1-x}/Al₂O₃ の Pt L_{III}-edge XAFS を透過法にて測定した。測定は室温にて行い、ビームラインは BL-7C を利用した。

3 結果および考察

昇温還元(TPR)測定では、453 K 付近に大きなピークが観測されたことから、773K の水素還元処理では十分に Pt が還元されていることが示唆された。

図 1 に各種 Pt/Ce_xZr_{1-x}/Al₂O₃ 触媒のフーリエ変換後の Pt L_{III}-edge EXAFS を示す。担体により、そのスペクトルの形状は大きく異なった。Zr 導入量の多い試料(Pt/Ce_{0.50}Zr_{0.50}/Al₂O₃ および Pt/Ce_{0.25}Zr_{0.75}/Al₂O₃) では、Pt-Pt に Pt-O を加えてカーブフィッティングを行った。Ce_xZr_{1-x} 担体では全体として、Pt-Pt 配位数が比較的低いことがわかった。Pt-O の原因につい

ては、種々の可能性が想定されるため今後さらに検討する。

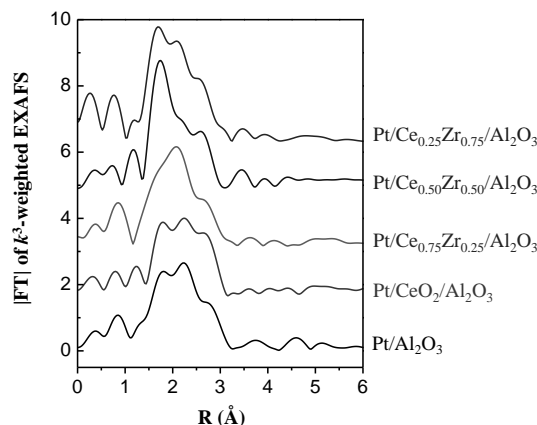


図 1 : Pt L_{III}-edge EXAFS of Pt/Ce_xZr_{1-x}/Al₂O₃ catalysts.

表 1: EXAFS parameters for Pt/Ce_xZr_{1-x}/Al₂O₃

Sample		CN	R / Å
Pt/Ce _{0.25} Zr _{0.75} /Al ₂ O ₃	Pt-Pt	5.1	2.57
	Pt-O	1.4	2.03
Pt/Ce _{0.50} Zr _{0.50} /Al ₂ O ₃	Pt-Pt	5.4	2.60
	Pt-O	1.6	2.07
Pt/Ce _{0.75} Zr _{0.25} /Al ₂ O ₃	Pt-Pt	5.9	2.57
	Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Pt-Pt	3.9
Pt/Al ₂ O ₃	Pt-Pt	6.8	2.66

4 まとめ

Pt/Ce_xZr_{1-x}/Al₂O₃ の Pt L_{III}-edge EXAFS 測定を行った。いずれも Pt-Pt の配位数は小さく、Ce/Zr 比率によりスペクトルの形状が大きく異なった。

参考文献

- [1] J.A.C. Ruiz, F.B. Passos, J.M.C. Bueno, E.F. Souza-Aguiar, L.V. Mattos, F.B. Noronha, Appl. Catal. A, **334** (2008) 259.
 [2] F.A. Silva, K.A. Resende, A.M. de Silva, K.R. de Souza, L.V. Mattos, M. Montes, E.F. Souza-Aguiar, F.B. Noronha, C.E. Hori, Catal. Today, **180** (2012) 111.

* atakagak@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp