

In situ QXAFS-FTIR によるリン化物触媒の水素化脱酸素反応機構の解明 In situ QXAFS FTIR analysis for mechanism insights of hydrodeoxygenation by phosphide catalysts

高垣敦^{1,*}, 飯野彩子¹, Phuong BUI¹, 阪東恭子², S. Ted OYAMA^{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

² 産業技術総合研究所ナノシステム研究部門, 〒305-8565 つくば市東 1-1-1

Atsushi Takagaki^{1,*}, Ayako Iino¹, Phuong Bui¹, Kyoko K. Bando², and S. Ted Oyama¹

¹The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656, Japan

²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, 305-8565, Japan

1 はじめに

バイオマス熱分解油 (バイオオイル) はバイオマスを穏やかな温度(450°C程度)で急速加熱することで得られる液体燃料であり、代替燃料としての利用が大きく期待されている。しかしながら、その一方で熱安定性が乏しいこと、腐食性が高いことが問題として指摘されている。これらの問題点の大きな原因は、生成されるバイオオイルが高い酸素含有量を有しているためである。酸素含有量が高くカルボン酸等を多く含むと、酸性度が増し、オイルの品質劣化を起こす。

水素化処理によって酸素を取り除く水素化脱酸素(HDO)のための触媒として、我々は、担持リン化ニッケル触媒が高い活性を持つことを見出し、その反応機構の解明を速度論的解析により行ってきた[1]。

本研究では、シリカ担持リン化ニッケル触媒(Ni₂P/SiO₂)の HDO 機構を解明するために、2-メチルテトラヒドロフラン(2MTHF)をモデル含酸素化合物として用い、in situ XAFS・FTIR 同時測定を行った。これにより、HDO 反応中のニッケル種の変化および吸着種の変化の様子を同時に観測し、反応機構を検討した。

2 実験

In situ XAFS-FTIR 実験は PF BL9C にて実施した。十字型のセルの中央に Ni₂P/SiO₂ ディスク(35 mg、直径 15 mm、厚さ 0.15 mm)をセットし、H₂、He および 2-MTHF 蒸気の混合ガスを、セルの4か所の端から導入した。十字型セルの一つの方向に X 線を、それと垂直な方向に赤外光を照射し、それぞれの吸光度を同時に測定した。触媒の前処理を 450°C H₂ 雰囲気下にて行った後に、所定の温度(150~350°C)にて、3 mol% 2MTHF を含む H₂ ガスをセルに導入し、QXAFS-FTIR 同時観測を行った。同様の実験を、2MTHF を含む He ガスにおいても実施した。次の反応条件に移る際には、毎回 450°C H₂ 雰囲気下にて触媒の再生処理を行った。

3 結果および考察

図1に、水素化脱酸素反応条件下での Ni-K edge (8349 eV) の経時変化を示す。触媒反応活性を示さない 200°C および 250°C では、大きな変化がないのに対し、反応活性を示す 300°C および 350°C では、顕著な変化が見られ、酸化数が増加した。

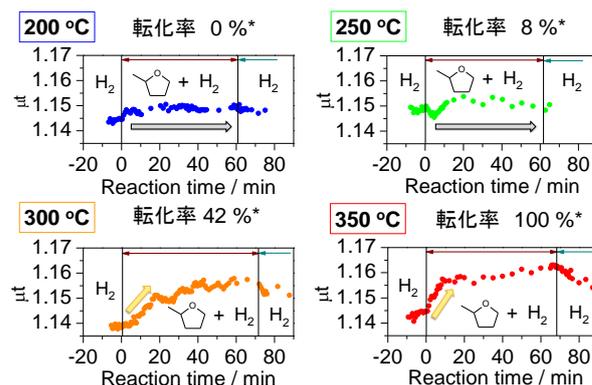


図1 : HDO 反応条件下における Ni-K edge (8349 eV) 吸光度の経時変化

また、同時に 300°C において同時に測定した FTIR スペクトルの結果を図2に示す。C-H 伸縮振動および CO 伸縮振動の領域に明確な吸収が現れ、時間とともに増大した。図3には、300°C、350°C の反応開始直後における XAFS および IR スペクトルの経時変化を示す。300°C では、まず C-H 伸縮振動の吸収が見られ、その後 XAFS 吸収の増大、C-O 伸縮振動の吸収が観測された。350°C においても同様の挙動が見られた。CO は反応生成物のひとつであり、CO 生成が HDO 反応速度を代表していると仮定した場合、これまでの速度論的解析の結果 [1] を踏まえると、反応機構は図4のように推定される。まず Ni₂P 上に 2MTHF が吸着し、Ni 種の酸化数が増大する。その後、反応が進行することで、CO が生成する。

[1] A. Iino, A. Cho, A. Takagaki, R. Kikuchi, S.T. Oyama, *J. Catal.* **311**, 17 (2014).

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

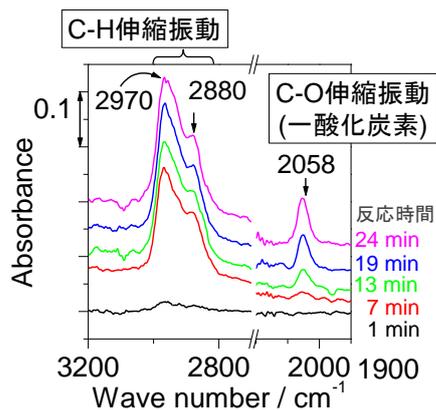


図 2 : 反応温度 300°Cにおける IR スペクトルの変化

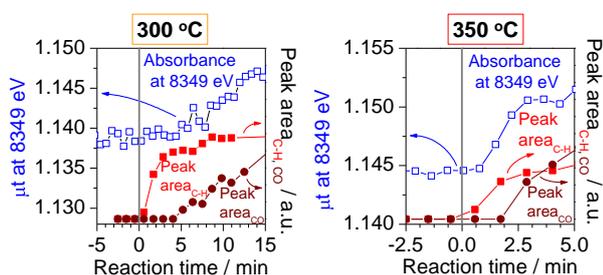


図 3 : 300°C、350°Cにおける Ni-K edge、C-H 伸縮振動領域および C-O 伸縮振動領域の経時変化

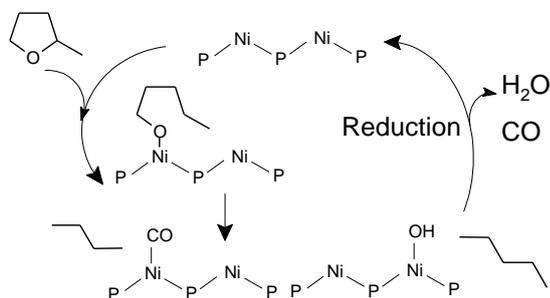


図 4 : Ni₂P 触媒上での 2MTHF の水素化脱酸素の反応機構

4 まとめ

In situ QXAFS-FTIR 測定により Ni₂P/SiO₂ 上での 2-MTHF の HDO 表面反応機構を検討した。触媒反応活性を示さない低温度領域では、Ni K-edge にほとんど変化がなかったのに対し、反応活性を示す高温領域では、Ni K-edge に顕著な変化が見られ酸化数が増大した。本反応は、まず Ni₂P 上に 2-MTHF が吸着し、そのことにより Ni 種の酸化数が増大、その後、CO が生成、脱離することにより起こると考えられる。

参考文献