

In situ QXAFS および FT-IR 同時測定による Ni₂P/MCM-41 触媒の脱硫反応条件下構造解析

阪東 恭子*¹・山口 有朋¹・Travis Gott³・S. Ted Oyama³・上村 洋平⁴・稲田 康宏⁵・野村 昌治⁵・宮崎 晃太郎²・和田 敬広²・宮本 剛志²・高草木 達²・朝倉 清高²
(産総研¹・北海道大²・バージニア工科大学³・東京大学大学院⁴・KEK-PF⁵)

1. 緒言

Ni₂P 触媒は軽油等の水素化脱硫反応(HDS)において、現行の実用触媒より高い性能を持ち、新規触媒としての利用が期待されている¹⁾。我々はすでに、シリカやゼオライト等を担体とした Ni₂P 触媒を合成し検討してきた結果、脱硫反応条件下では、触媒表面上にフォスフォサルファイド相が形成されていることを見出してきた。本報告では、更に詳細な反応機構解析を目的として、各種条件下で QXAFS と FT-IR の同時測定を行い、表面構造の変化を吸着種の変化と対応させつつ検討したので、その結果を報告する。

2. 実験

Ni₂P/MCM-41 は、文献に従い合成した¹⁾。調製した後、0.5% O₂/He でパッシベーションし保存したものを測定に用いた。XAFS と IR の同時測定用には、十字型の構造で、X 線と IR 光が中央のサンプル位置で 90°に交わり、双方のスペクトルを同時測定できるように設計されたセルを使用した。XAFS 測定は、BL-9C で、通常のレイアウトの透過法で、20sec/scan の QXAFS で行った。IR 測定は、PF のどこのビームラインでも使用可能なように、IR 光源より IR 光をファイバーを用いて、セルの窓まで導き IR 吸収が測定できる、JASCO VIR-9500 を用いて行った。サンプルはペレット状に成形し、IR および X 線に対して 45° になるように配置した。サンプルをセルにセットした後、H₂ 流通下 723 K で還元処理し、Ni₂P が再生しているのを確認した後、反応温度まで下げて安定させ、チオフェン/He/H₂ = 0.1/1.8/98 組成の反応ガスを導入した。XAFS および IR の測定に加えて、反応による生成物を IR ガス分析 (mks Multigas 2030), QMAS (HIDEN ANALYTICAL HAL/3F30JRCA) でオンライン分析した。

3. 結果と考察

Fig.1 に還元活性化し、573 K で HDS をはじめる直前の Ni₂P/MCM-41(a)、および、HDS を 2 時間行った状態の触媒(b)の XANES スペクトルを示す。両者に大きな変化は見られないが、8333.3 eV の強度が反応により弱まることが確認できた。そこで、このエネルギーに着目し、573K で HDS 反応を行ったときの強度の変化を観察した結果を Fig.2 に示す。この図からわかるように、反応初期に急激に吸収が減少することがわかる。このとき同時測定された IR では、XANES が急激に変化する期間は触媒表面上に吸着

したチオフェンの吸収がほとんど見られず、XANES の変化が飽和した後、触媒表面に吸着したチオフェン吸着種による吸収が増大する変化が観察された。これらのことから、反応開始直後の XANES の急激な変化は、表面フォスフォサイファイド相の形成に起因するものと推定された。

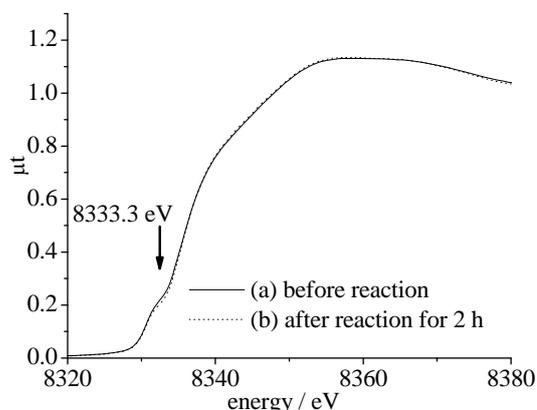


Fig 1 Ni K-edge XANES of Ni₂P/MCM-41 at 573 K

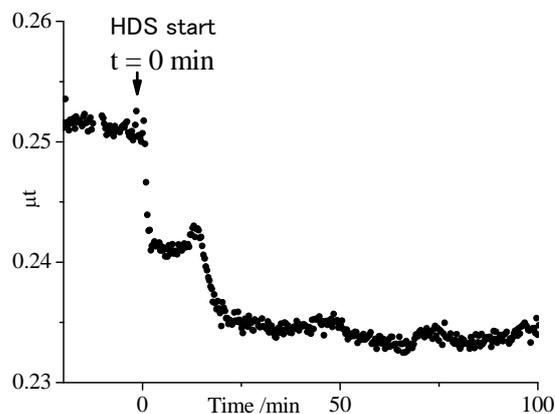


Fig.2 Change of XANES at 8333.3 eV

4. 謝辞

本研究は、科学研究費補助金基盤研究 S(1610601) の助成を受け、PF-PAC 課題番号 2008G129 の実験として行われた。

参考文献

- 1) S. Ted Oyama, J. Catal., **216**, 343 (2003)

*kk.bando@aist.go.jp