

水素化脱硫反応中の Ni_2P 触媒の XANES 変化

The change of XANES spectra of Ni_2P Catalysts during HDS reaction.

和田敬広¹, 阪東恭子², 宮本剛志¹,
有賀寛子¹, 高草木達¹, S. Ted Oyama³, 朝倉清高¹
1 北大触セ, 2 産総研, 3 東大院工

〔緒言〕 環境問題, 資源問題の観点から脱硫触媒の開発・研究は今後ますます重要になる. Ni_2P 触媒は軽油等の水素化脱硫反応に高い活性を示すことが知られている. すでに EXAFS による構造解析により HDS 反応中の Ni_2P 触媒は Ni-S 結合が形成されることが分かっている. また, 反応中の XANES の変化より, NiPS 構造が活性構造であることを報告した. しかしながら, XANES の変化と Ni-S 結合の関係は直接証明されているわけではない. 本研究では, Thiophene HDS 反応中の Ni_2P 触媒を QXAFS で測定し, EXAFS の経時変化を詳細に解析して, XANES の変化が Ni-S 結合によるものであることを示した.

〔実験〕 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$ 30.0 mg をペレット成形し, XAFS と IR の同時測定が可能な十字型の構造のセルに導入した. H_2 流通下 803 K で水素化還元再活性化をし, 反応温度にして, Thiophene/ $\text{He}/\text{H}_2 = 0.1/1.9/98$ 組成の反応ガスを導入し Thiophene HDS 反応を行った. 測定は, PF BL-9C, 12C にて透過法で 20 sec/scan の QXAFS を行った.

〔結果と考察〕 Thiophene HDS 反応中では, Ni_2P の骨格構造がほとんど変化しなかった. 変化を捉えるために反応中と反応前の差スペクトルを計算すると, 微小ながらきれいな EXAFS 振動が得られた. 定常状態の差スペクトルの EXAFS 振動は Ni-S 結合(配位数: 0.10 ± 0.02 , 結合距離: 0.230 ± 0.003 nm)に帰属された. 一方, XANES 領域にも変化が見られた. 差スペクトルと XANES 領域の経時変化の相関を調べたところ, 図 1 の対応関係が得ることができた. このことより, XANES の変化は Ni-S 結合形成に伴う Ni の電子状態変化によるものと示唆された.

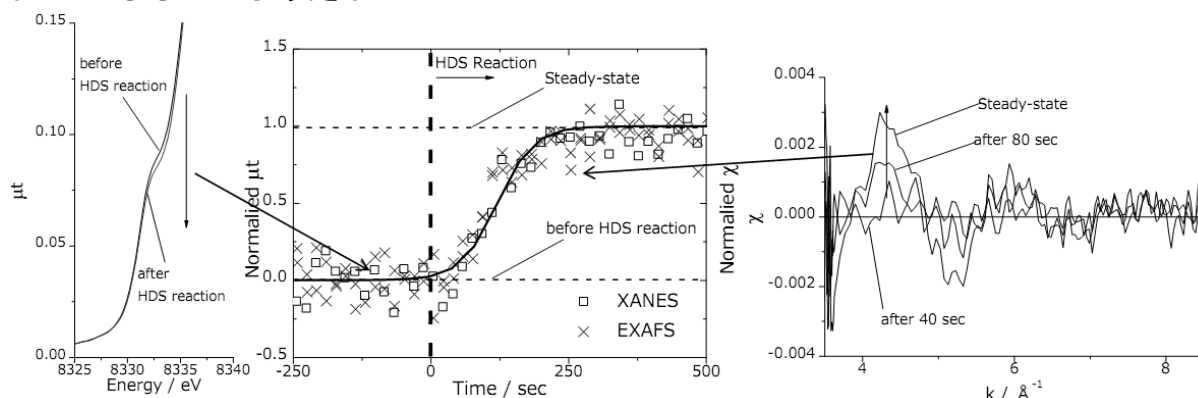


図 1 Thiophene HDS 反応中の EXAFS と XANES 変化