

プロパン脱水素に有効な新規合金触媒の XAFS 解析 XAFS Analysis of Novel Alloy Catalyst Efficient for Propane Dehydrogenation

古川 森也^a, 中谷 勇希^a, 荒木 泰博^b
Shinya Furukawa^a, Yuki Nakaya^a, Yasuhiro Araki^b

^a 北海道大学, ^b ENEOS(株)
^a Hokkaido University, ^b ENEOS Corp.

プロパン脱水素によるプロピレン製造に有効な PtGa/SiO₂ 触媒について、種々の金属を添加した触媒の構造及び電子状態に関する情報を XAFS 測定・解析により得た。BL14B2 にて主として Pt L₃ 殻 XAFS スペクトルを透過法により測定し、XANES および EXAFS により Pt の電子状態および PtGa 合金の構造に関して検討を行った。XANES より Pt の電子密度が Ca 添加の場合に最も向上すること、また EXAFS からはいずれの金属を添加した場合においても PtGa 合金が形成することが示された。

キーワード： 触媒、合金、XAFS

背景と研究目的：

プロピレンはプラスチック、樹脂、合成ゴム等、様々な化成品の原料となるため、化学工業において重要な基幹物質である。プロピレンは従来、ナフサクラッキングにより製造されていたが、近年では安価なシェールガス由来のエタンを原料としたエタンクラッキング（プロピレンを生成しない）の増加により、相対的にプロピレンが不足してきている。そのため、プロパン脱水素によるプロピレン製造が近年重要性を増してきている。我々はプロパン脱水素に有効な PtGa/SiO₂ 触媒に種々の添加金属を加え、Ca の添加により耐久性が向上することを見出している。一方でその他の様々な金属の場合では耐久性向上の効果はあまり見られなかったためその原因について XAFS による構造・電子状態解析から検討を行った。

実験：

SPring-8 BL14B2 にて種々の金属添加 PtGa 触媒（PtGa-M/SiO₂ : M = Na, Ca, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Y, La, Ce, Nb, Sm）の XAFS 測定を透過法により行った。測定対象元素及び吸収端は Pt L₃ 殻および Ga K 殻、モノクロメーター結晶面は Si(111)とした。なお空気中では Ga および Pt が酸化されるため、予め石英反応管中にて 600°C で H₂ 前処理を 30 min 行い測定サンプル（7 φ）の還元を行い、グローブボックス中にてナイロンバッグに封入したものを測定に用いた。

結果および考察：

代表的なサンプルの Pt L₃ 殻 XANES スペクトルを図 1 に示す。Ca 添加により吸収端が低エネルギーシフトすることが確認された一方、他の金属ではあまり変化は見られなかった。図 2 に各種金属添加における、エッジシフトをまとめた図を示す。これらの結果より、Ca 添加が最も PtGa 中の Pt の電子密度を高めることが判明した。また EXAFS 解析の結果、いずれの金属を添加した場合にも PtGa 金属間化合物に由来する Pt-Ga 結合にアサインされる振動が確認され（図 3、表 1）、Pt と Ga の合金化は金属添加の有無によりほとんど影響を受けないことが確認された。以上の結果より、Ca 添加により PtGa における Pt の電子密度が向上し、それにより生成物であるプロピレンの脱離が電子反発により促進され、結果的に生成物の分解によるコーク生成が抑制されたために触媒の耐久性が向上したものと考えられる。

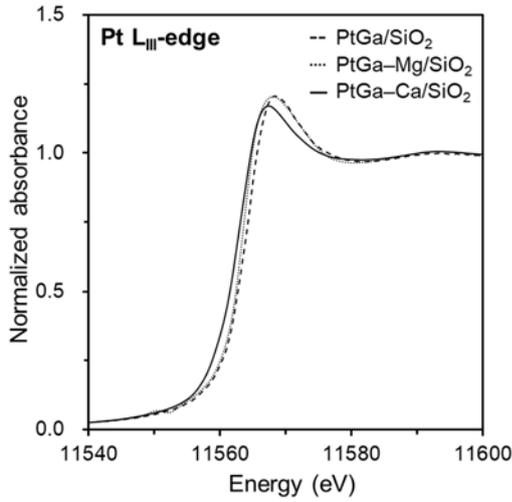


図 1. PtGa 系触媒の Pt L_{III} 殻 XANES スペクトル.

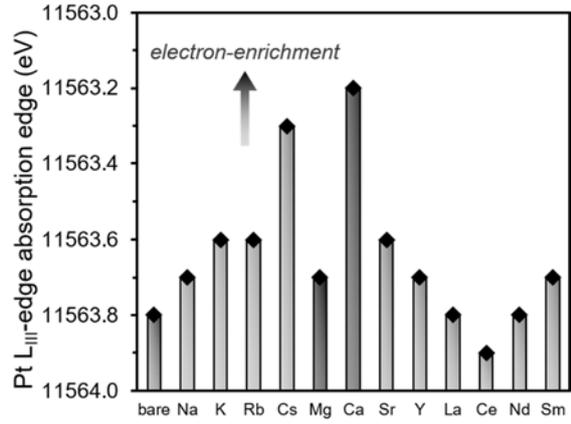


図 2. 各種金属添加 PtGa 触媒の Pt L_{III} 殻 XANES におけるエッジシフト.

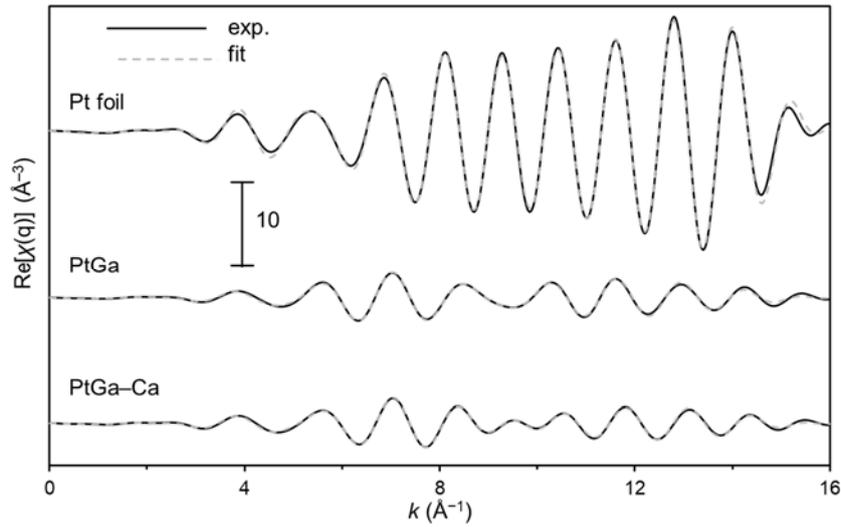


図 3. PtGa 系触媒の Pt L_{III} 殻 EXAFS スペクトル(k^3)に対するフィッティング結果.

表 1. PtGa 系触媒の Pt L_{III} 殻 EXAFS スペクトル(k^3)に対するカーブフィッティングの結果.

サンプル	結合	配位数	R (Å)	ΔE_0 (eV)	σ^2 (Å ²)	R 因子
Pt foil	Pt-Pt	12.0 (fix)	2.77 ± 0.00	3.2 ± 0.6	0.005	0.003
PtGa/SiO ₂	Pt-Ga	2.0 ± 0.4	2.48 ± 0.00	-3.6 ± 1.0	0.008	0.015
	Pt-Pt	3.7 ± 0.9	2.73 ± 0.01		0.010	
PtGa-K/SiO ₂	Pt-Ga	2.5 ± 0.5	2.49 ± 0.00	-4.5 ± 1.5	0.009	0.012
	Pt-Pt	2.9 ± 0.6	2.72 ± 0.00		0.007	
PtGa-Mg/SiO ₂	Pt-Ga	2.2 ± 0.7	2.49 ± 0.01	-5.1 ± 1.7	0.011	0.016
	Pt-Pt	4.4 ± 1.3	2.73 ± 0.01		0.011	
PtGa-Sr/SiO ₂	Pt-Ga	1.6 ± 0.4	2.47 ± 0.01	-5.7 ± 1.3	0.007	0.009
	Pt-Pt	3.9 ± 1.1	2.70 ± 0.01		0.011	
PtGa-Ca/SiO ₂	Pt-Ga	1.2 ± 0.3	2.47 ± 0.00	-3.9 ± 0.9	0.007	0.006
	Pt-Pt	4.7 ± 0.6	2.69 ± 0.00		0.010	
PtGa-La/SiO ₂	Pt-Ga	1.9 ± 0.7	2.48 ± 0.01	-5.0 ± 1.4	0.010	0.015
	Pt-Pt	3.2 ± 0.8	2.68 ± 0.01		0.008	
PtGa-Sm/SiO ₂	Pt-Ga	2.0 ± 0.4	2.48 ± 0.01	-2.9 ± 0.8	0.009	0.015
	Pt-Pt	3.8 ± 0.4	2.70 ± 0.01		0.009	

* $S_0^2 = 0.90$