

課題番号：2006A1573

利用ビームライン：BL01B1

課題名：QXAFS を用いたエタン脱水素反応における担持ガリウム種の反応挙動の追跡

## 研究概要

### 1. 目的及び概要

エタン、プロパンなどのアルカンから脱水素反応により生成するエチレン、プロピレンなどのアルケンは、工業的に有用な化学原料であることから、脱水素反応は、重要な化学プロセスである。エタン、プロパンなどの低級アルカンから単純脱水素反応でエテン、プロペン等の低級アルケンを生成する場合、800 度以上という高温条件が必要である。近年、触媒として担持ガリウム酸化物触媒を用いると 600 度という低温条件でも効率よくエタン脱水素反応が進行することが報告されている。さらに二酸化炭素を共存させることにより、著しく活性が向上することが見出されている。しかし、反応時間の経過とともに触媒活性が低下する問題点がある。また、MCM-41 上に Cr 酸化物を担持した触媒上でのプロパン脱水素反応では、担持ガリウム酸化物触媒と同様に二酸化炭素を共存下させると活性が向上するが、反応時間の経過とともに触媒活性が低下する。この系では、反応初期に四配位 Cr (VI) から六配位 Cr (III) 種への還元が進行し、さらに反応中に六配位 Cr (III) 種の凝集が進行して Cr クラスターが生成することが失活の主な原因であることがわかっている。従って、担持ガリウム酸化物を用いたエタン脱水素反応においても、活性種である表面ガリウム種の反応中における状態変化が失活原因となっていることが予想される。

これまで、担体に金属酸化物を担持した触媒を用いた反応は多数行われているが、担持ガリウム酸化物を用いた反応の研究は少ない。特に担持ガリウム種の構造に関する研究はほとんどなされていない。本研究では BL01B1 にて QXAFS 測定を行い触媒活性の低下の原因と考えられる反応中における担持ガリウム種の構造変化について検討を行った。

### 2. 実験方法

#### *触媒の調製*

実験に用いた  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  触媒は含浸法にて調製した。 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  を純水に溶かした水溶液に  $\text{TiO}_2$  (参照触媒 JRC-TIO-4) を入れ、80 度にて 2 時間含浸した。その後、80 度のまま蒸発乾固させた。得られた試料を一晩、乾燥機(100 度)にて乾燥させた。乾燥させた試料を乾

燥空気中にて600度にて焼成し、触媒を得た。調製したGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒はGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持量が5wt.%と10wt.%の二つである。

### 反応条件

エタン脱水素反応下でのQXAFS測定はFig. 1に示したin situセルを用いて行った。本セルはBL28B01に設置されているものである。この装置はカプトン膜が張られた窓が二つあり、また、ガス流通機能、加熱機能を有しているため、高温反応中における試料のXAFS測定が可能である。in situセルの中にペレット状にしたGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒を入れ(5wt.% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>は21 mg, 10wt.% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>は19 mgを直径7 mmのペレット状に成型した)、反応前に10% O<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>希釈)を50

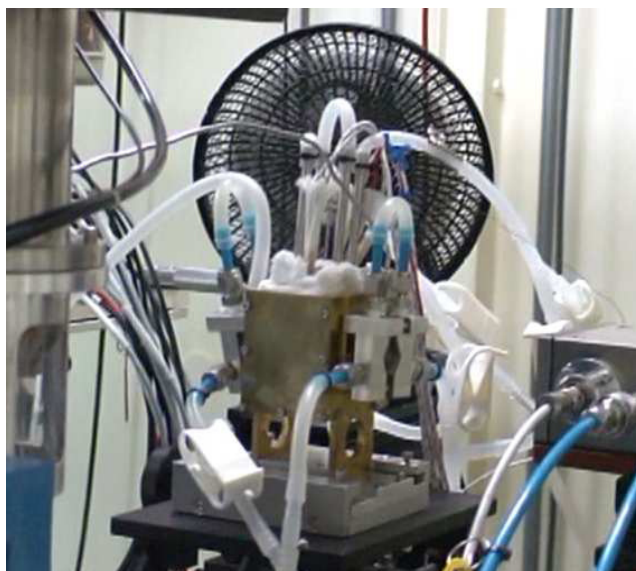


Fig. 1 QXAFS測定に用いたin situセル

ml/minで流し、600度で前処理を行った。前処理を行った後、620度に昇温し100% N<sub>2</sub>ガスを40 ml/minで5 min流通させ、セル内をN<sub>2</sub>で置換した。その後、反応ガスを流し、反応を開始すると同時にQXAFS測定を行った。CO<sub>2</sub>添加効果を測定するため、反応は反応ガス組成を①1.5% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> / N<sub>2</sub> 希釈ガスと②1.5% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + 7.5%CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> 希釈ガスの二通り行った。

### QXAFS測定条件および解析方法

QXAFS測定はSpring-8のBL01B1で測定した。定位置出射二結晶分光器を用い、結晶面はSi(111)を用いた。高次光除去ミラー角度は3 mrad, 4象限スリットは高さ:1 mm, 幅:5 mmで測定した。測定は全て透過法にて行い、I<sub>0</sub>, Iの検出はそれぞれN<sub>2</sub>(85%)/Ar(15%), Ar(50%)/Kr(50%)で満たされたイオンチャンバーを用いた。エネルギー補正にはCuフォイルを用いた。反応中の試料の測定はQXAFSモードで行い、GaのK殻(11.3 - 9.7 deg)をステップ角度-0.00032 deg, 測定時間60 secで行った(インターバル30 sec, 時間分解能1.5 min)。測定したスペクトルの解析はREX2000 Ver.2.3.3プログラム(Rigaku)を用いて行った。

### 3. 結果・考察

Fig. 2 にはガリウム化合物の標準試料として、六配位構造を有する  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  と、四配位と六配位構造が混在している  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Ga K 殻の XANES スペクトルを示す。六配位構造のみを有する  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  の white line は 10372.5 eV に幅の狭い吸収ピークを持つのにに対し、四配位構造が混在した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  では 10369.5 eV にも吸収ピークが観測された。すでに、四配位構造を有する Ga 種は六配位構造を有する Ga 種よりも低エネルギー側に white line の吸収ピークがあることが知られている。つまり、white line の吸収ピーク位置を測定することで、Ga 種の構造を見積もることができる。今回の測定結果から 10369.5 eV にみられるピークは四配位構造を有する Ga 種に、10372.5 eV に見られる吸収ピークは六配位構造を有する Ga による吸収ピークであると考えられる。

Fig. 3 には 5wt.%  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  触媒を用いたエタン単純脱水素反応条件(二酸化炭素添加無し)の各段階における担持ガリウム種の Ga K 殻 XANES スペクトルを示す。5wt.%  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  の前処理後のスペクトル(Fig. 2a)において、10379 eV に一つのピークをもつことから、 $\text{TiO}_2$  上に担持された Ga 種は六配位構造をとることが判った。これまで  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{SiO}_2$  に担持された Ga 種の構造については、担持 Ga 種は四配位もしくは四配位・六配位混合型の構造をとることが報告されている。今回の測定から、担体によって Ga 種の構造が大きく異なり、 $\text{TiO}_2$  上に担持された Ga 種は六配位構造であるという興味深い結果が得られた。5wt.%  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  の Ga K 殻の XANES ス

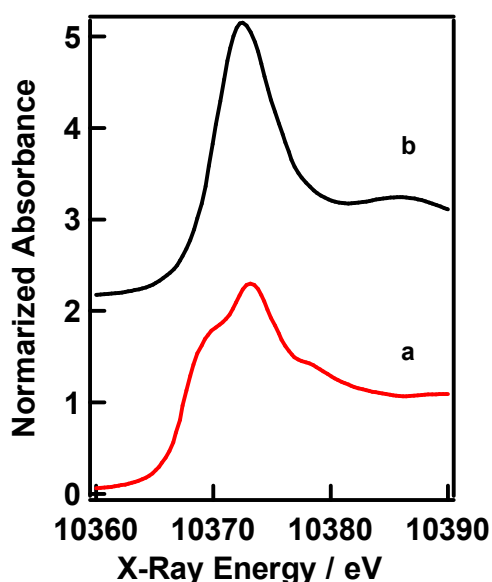


Fig. 2 Ga K 殻の XANES スペクトル; a:  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , b:  $\text{Ga}(\text{acac})_3$ .

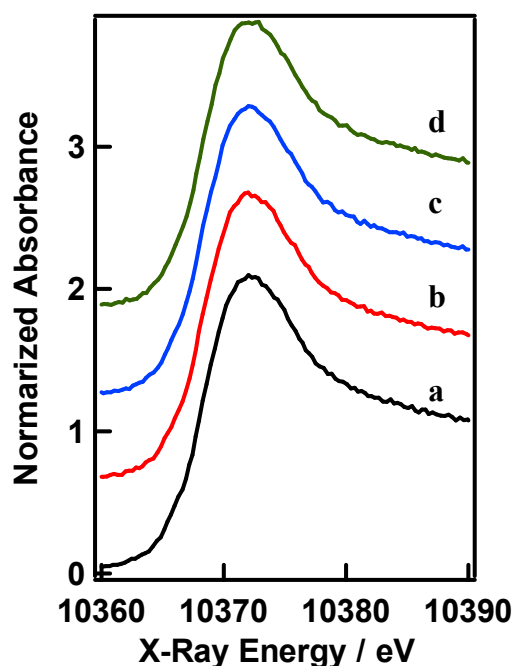


Fig. 3 エタン脱水素反応中におけるチタニア上に担持された Ga K 殻の XANES スペクトル; a: 前処理後, b: 反応 10 分後, c: 20 分後, d: 40 分後.

ペクトルは、反応 90 min 後でも全く変化しなかった。また、二酸化炭素を添加した場合も、10wt.%  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  の場合も全く同じスペクトルがえられ、二酸化炭素の有無によらずスペクトルの変化は観測されなかった。

スペクトルが変化しなかった理由として、①二酸化炭素の有無にかかわらず、反応中に Ga 種の構造は全く変化しない、②何らかの理由によりセル中でエタン脱水素反応が進行していない、の2つの可能性が考えられる。予備的検討として固定床常圧式反応装置を用いて反応を行った際には反応の進行に伴い触媒への炭素析出によると考えられる黒色への変化が認められたが、今回の測定において in situ セル中でスペクトル測定を行った後の触媒には、黒色への変化が認められなかった。従って、②の可能性が高いと推測している。この原因として、用いた in situ セル内温度が所定の  $620^\circ\text{C}$  に到達していないことが考えられた。用いたセルは体積が小さく、反応セル内をガスが短時間で拡散できるように設計されているが、加熱部位も小さいために導入ガスが十分に加熱される前に触媒層に到達してしまい、触媒試料の温度が設定温度よりもかなり低温になっていたと推測している。今後、同様の測定を行う際には、導入ガスの十分な余熱や、ガスの吹き付けが試料の一点に集中しないようにするなどの改良が必要であると考えられる。以上より今回の結果が、実際に反応中に起こっているものなのか、反応が進行しなかったために変化が起こらなかったのかはわからず、再度測定を行う必要がある。

そこで、我々は、 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  上でのエタン脱水素反応の追試実験を同 BL01B1 で行った（課題番号:2006B1217）。測定に用いた in situ セルは PF (Photon Factory) の野村、鈴木らが設計したものである (Fig. 4)。このセルは反応ガスを試料に導入する際に、反応ガスを予備加熱できるようになっており、触媒試料の温度は設定した温度付近になっていることが期待できる。5wt.%  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  触媒を用いて  $650^\circ\text{C}$  にてエタン脱水素反応を行ったが、二酸化炭素有無によらず、スペクトルの変化は観測されなかった。また、反応進行に伴い認めらる触媒への炭素析出によると考えられる黒色への変化が認められなかった。つまり、予備加熱ができるセルを用いてもこの反応条件下ではエタン脱水素反応が進行していないことが示唆された。そこで、エタン脱水素反応よりも低温で反応が進行する、プロパン脱水素反応について検討を行った。

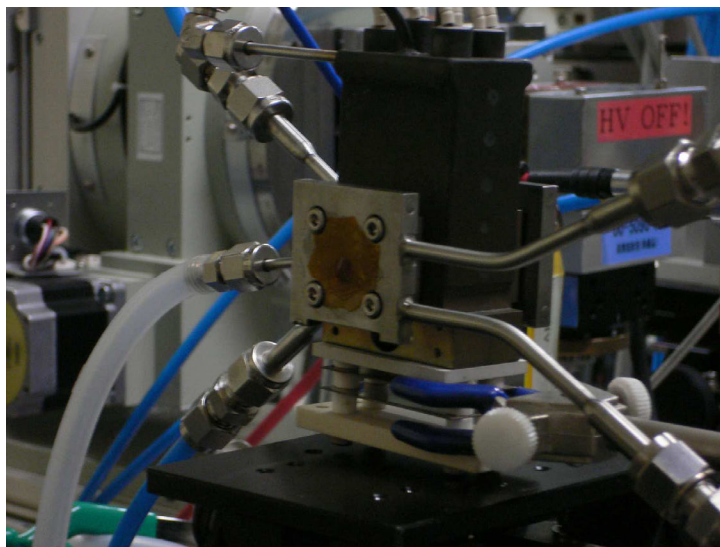


Fig. 4 課題番号 2006B1217 で用いた in situ セル

5wt.% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒を用いたプロパン脱水素反応中における Ga K 殻 XANES スペクトルを Fig. 5 に示す. 反応温度は 650°C とした. エタン脱水素反応の場合と同様, プロパン脱水素反応中における Ga K 殻 XANES に変化は見られず, 担持 Ga 種は六配位構造を有していた. しかし, 反応後の試料は黒色を呈しており, この反応条件下においてプロパン脱水素反応が進行していることが示唆された. 反応が進行していたにもかかわらず, XANES スペクトルに変化が全く見られなかったことから, 担持 Ga 種は反応中において, その構造, 電荷が変化しないことがわかった.

反応中に Ga 種の構造, 電荷が変化していないことから, 既に反応機構が提案されている Cr-MCM-41 触媒とは大きく挙動が異なっていることが示唆される. 先に述べたように Cr-MCM-41 触媒では Cr (VI) から Cr (III) の還元および Cr (III) 種の凝集による Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> クラスターの形成が進行することが明らかとなっており, この Cr の構造変化, 価数変化により, 活性が低下すると提案されている. 一方, 担持 Ga 酸化物上では構造および価数変化による活性低下の経路はないと考えられる. また, 反応後の触媒は, 黒色を呈していたことから, 反応中に触媒表面に析出した炭素が活性サイトを覆い, 活性が低下すると考えられる. また, 反応中の Ga 種の電荷変化が見られなかったことから, チタニア上に担持された Ga 種の価数は 3 価の状態が安定であると考えられる.

#### 4. 結論

時分割 QXAFS 測定によりエタン脱水素反応, プロパン脱水素反応中におけるチタニア担持ガリウム酸化物の電荷, 構造変化を追跡した. プロパン脱水素反応中における QXAFS によって測定した Ga K 殻 XANES スペクトルから, 反応中において担持 Ga 種の電荷, 構造はほとんど変化しないことが示された. プロパン脱水素反応は反応時間が経つにつれ活性が失活するが, その失活原因は担持 Ga 種の変化(電荷, 構造)によるものではなく, コーキングにより触媒表面の活性サイトが覆われるためであることが示唆された. 今後, コーキングの進行度合いと活性との相関についてさらに研究を進めていく必要があると考えられる.

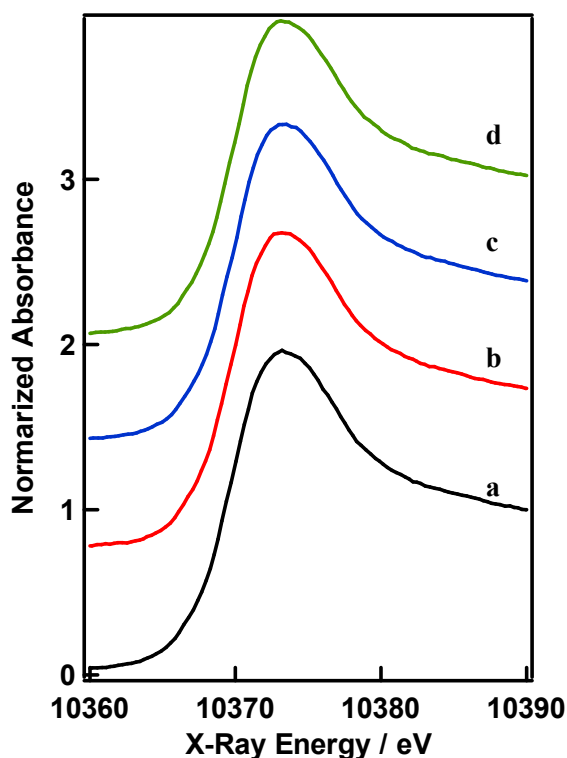


Fig. 5 プロパン脱水素反応中におけるチタニア上に担持された Ga K 殻の XANES スペクトル; a: 前処理後, b: 反応 1 分後, c: 16 分後, d: 31 分後.