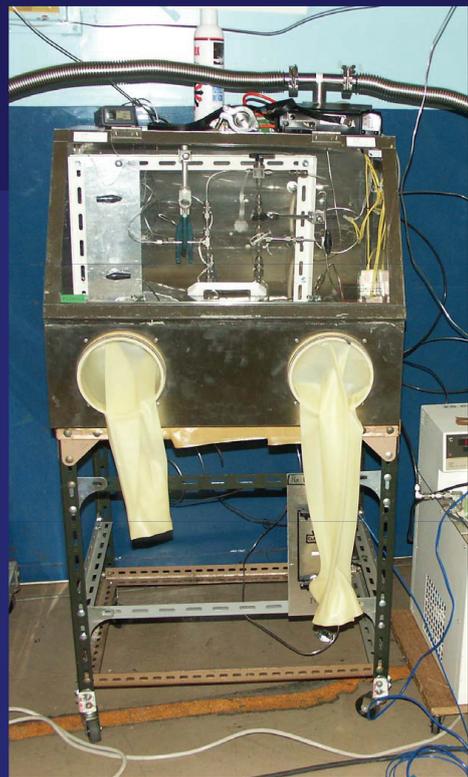
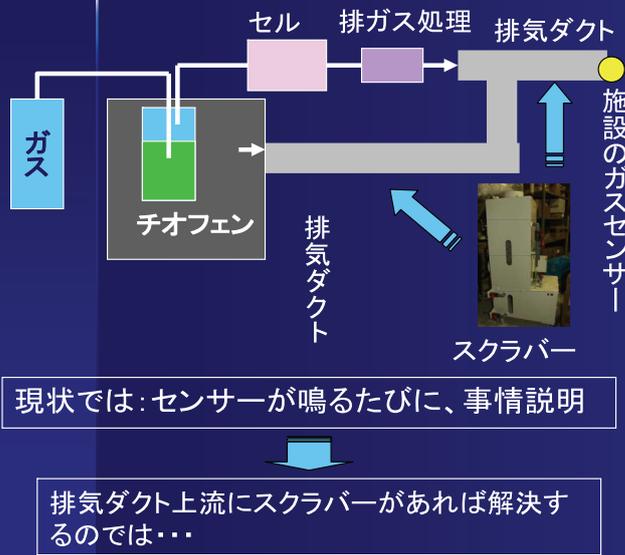


※困ったこと：安全性に問題は少ない量なのであるが、こぼしたチオフェンが気化したものが、排気ダクトに流れてCOセンサーに検知されてしまうことがある。

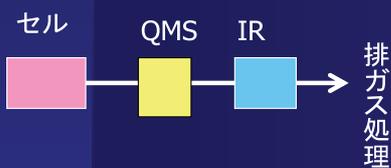


オンライン反応ガス分析

QMS : H_2 , H_2S , 炭化水素, チオフェン等

IR ガス分析 : H_2O , H_2S , 炭化水素, チオフェン等

→ 応答が速い。リアルタイムでの分析が可能。
2種併用することで、相補的に分析可能。



プロピレン選択酸化反応条件下における担持金触媒のin situ XAFS構造解析

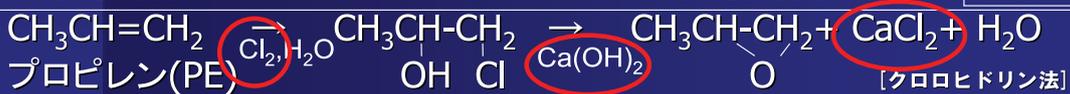
重要性

- プロピレンオキシド (PO: $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{O})\text{-CH}_2$) は、重要な成品原料。
- 年間生産量600万t (2005年、全世界)



問題点

- 現行のPO製造プロセスは、副生成物の製造を伴ったり、多段階反応であったりするため環境負荷が高い。



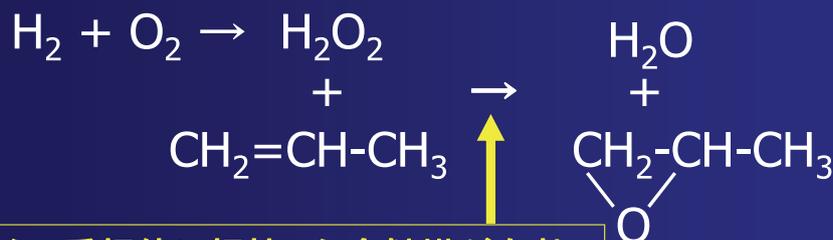
開発課題

- 気相酸素を用いて、気相一段反応でプロピレン(PE)からPOを合成する反応プロセスの開発。



→ 炭素-炭素結合の選択的な酸化コントロールが困難。末端が炭素が酸化。燃えてしまう...

- 気相水素、酸素から過酸化水素をin situ合成し、PO合成(PEのエポキシ化)を行う。

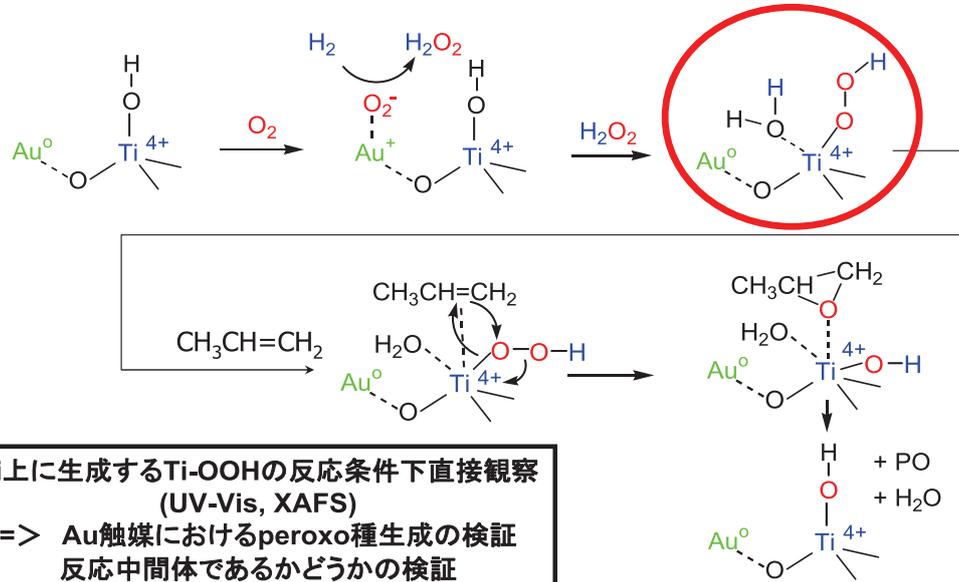


チタン系担体に担持した金触媒が有効

Au-Ba/Ti-TUD触媒上における反応機構

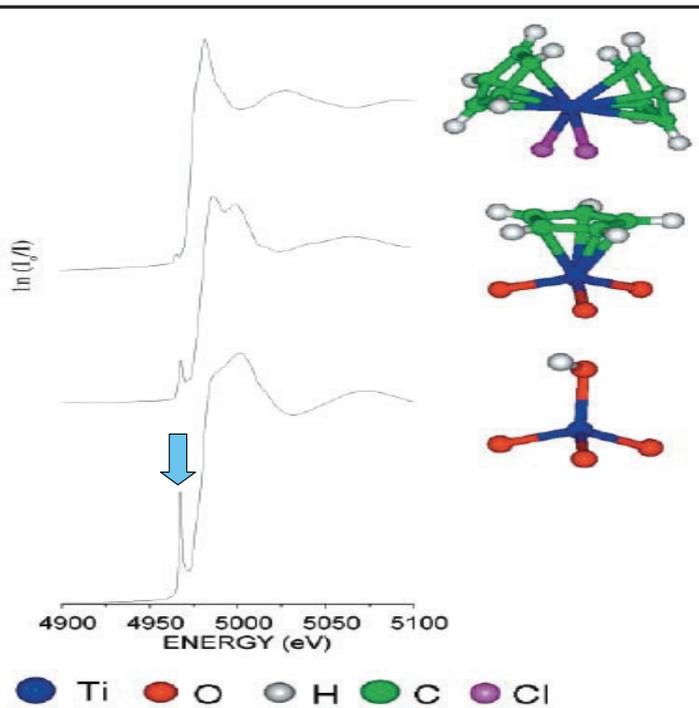
- H_2O_2 生成は Au 上で進行し^{1,2}
- 4配位Ti上に過酸化水素として吸着され¹
- Ti 上でのPO生成が律速段階である^{3,4}

¹ B. Chowdhury, J. J. Bravo-Suarez, N. Mimura, J. Q. Lu, K. K. Bando, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 22995.
² P. P. Oliveira, E. M. Patrito, H. Sellers, *Surf. Sci.* **1994**, 313, 25.
³ M. G. Clerici, G. Bellussi, U. Romano, *J. Catal.* **1991**, 129, 159.
⁴ D. H. Wells, W. N. Delgass, K. T. Thompson, *JACS* **2004**, 126, 2956.



標準物質の Ti K-edge の Pre-edge peak

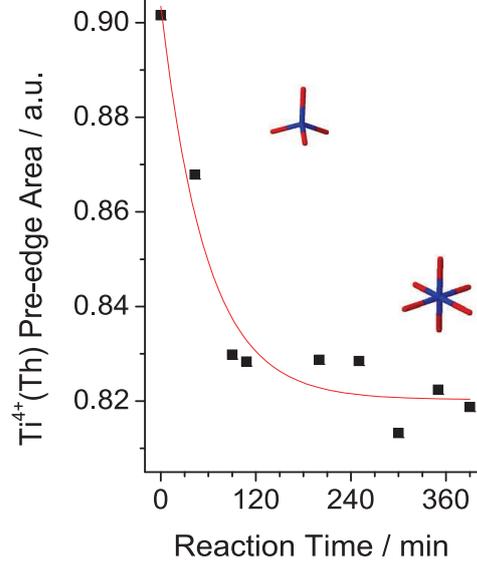
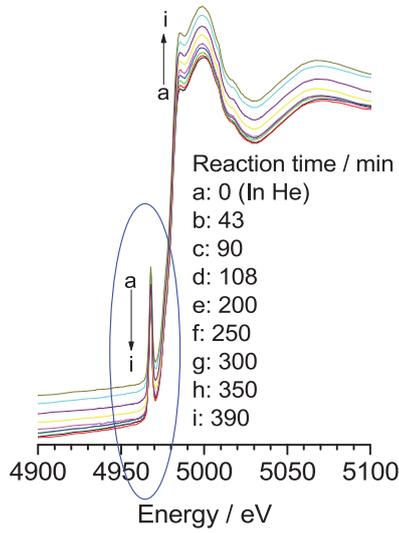
Pre-edge ピークを
4配位Tiの見積もりに
使う



J. M. Thomas and G. Sankar,
Acc. Chem. Res., **2001**, 34, 571.

Au-Ba/Ti-TUD によるPO合成反応条件下での In Situ XANES測定

Reaction Conditions:
H₂/O₂/C₃H₆/Ar (1/1/1/7), 150 °C, 0.1 MPa

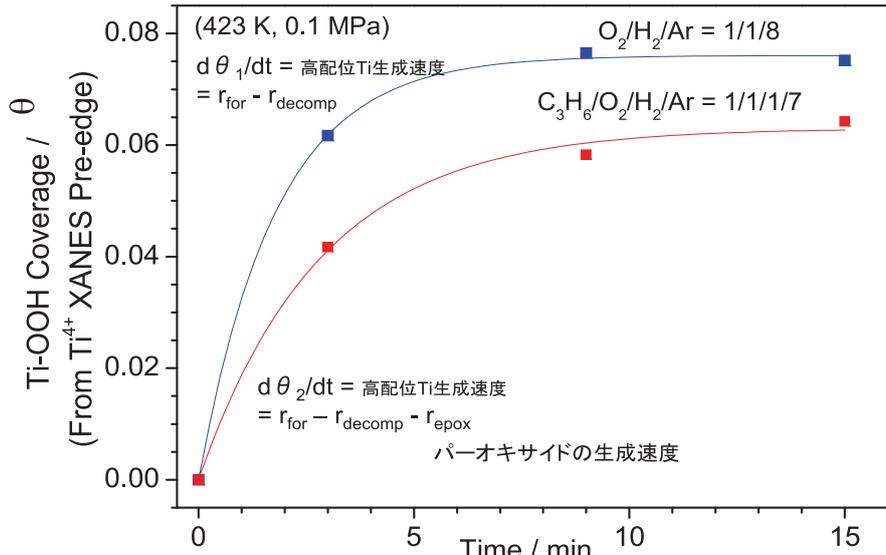


$\theta = \text{Ti}^{4+}(\text{Th})$ Pre-edge area (fractional decrease)

XANESによる反応速度論解析

J. J. Bravo-Suarez et al., J. Catal., 257,32 (2008)

パーオキシドは反応中間体、パーオキシドとPEの反応が律速



$$d\theta_1/dt - d\theta_2/dt = r_{\text{epox}} \sim \text{定常反応速度}$$

$$= 2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

実験

■ 反応条件

触媒 : Au-Ba/TiO₂-SiO₂ (TiO₂:SiO₂=3:100)

18 mg(Ti K-edge), 300mg(Au L_{III}-edge)

1. 活性化 : 250°C, He → H₂ → O₂ → He

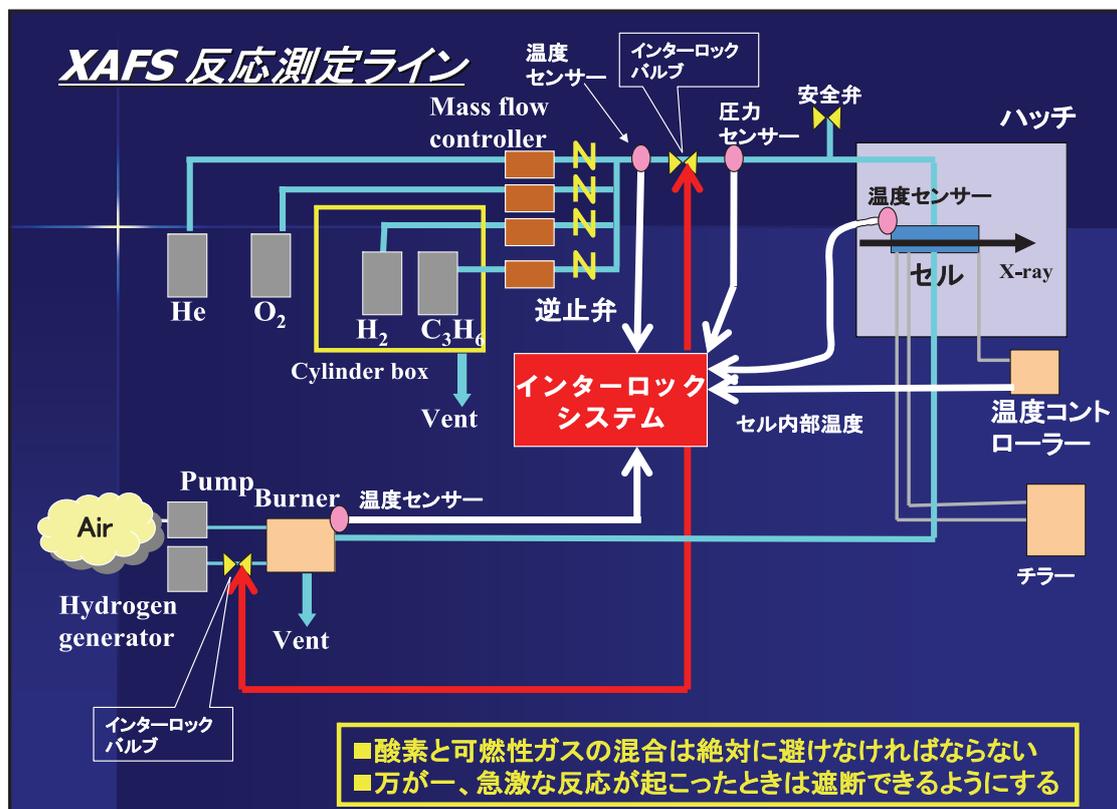
2. 部分酸化反応:

C₃H₆:H₂:O₂:He=1:1:1:7(35 ml/min), 150 °C, 6 h

◆ In-situ XAFS 測定 (BL9A(PF))

- 透過, Step Scanning
- Ti K-edge, Au L_{III}-edge
- データ解析 : REX (Rigaku Co.)

爆発限界以下ではあるが、危険な混合ガス

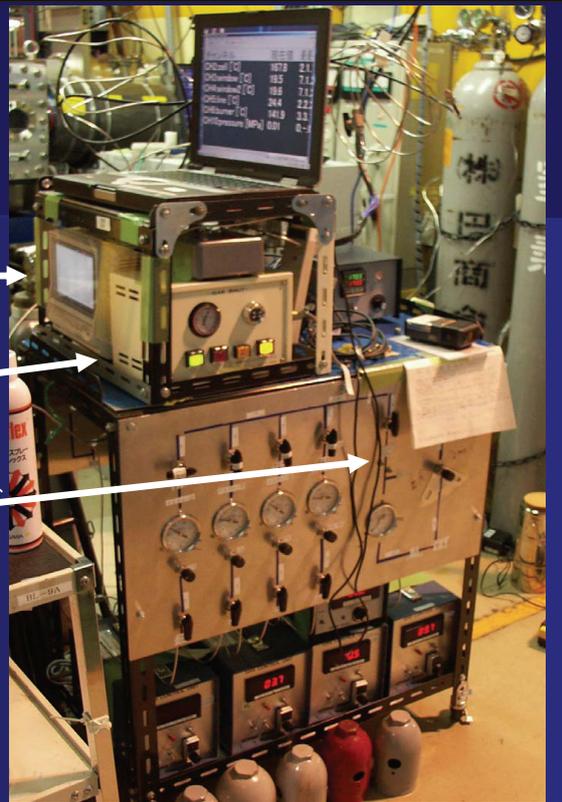


流量調節・安全装置 (インターロック)

温度・圧力モニター
警報出力あり

緊急遮断装置
圧空ON/OFF

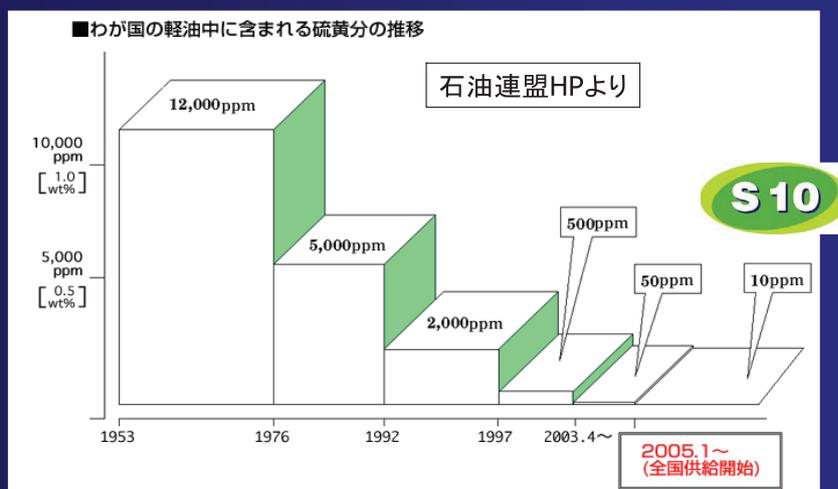
緊急遮断用バルブ
圧空でバルブ開閉
ノーマリ閉
圧空が加圧された
ときのみopen



軽油水素化脱硫反応用担持Niリン化合物触媒の研究

ディーゼル油(軽油)

- 硫黄分 → 排ガス触媒の劣化原因、各種機器の腐食原因、SOx(大気汚染)の元、燃料電池電極劣化原因



Ni₂P/MCM-41の活性サイトはどこか？構造は？反応メカニズムは？

実験

■ 反応条件

触媒：Ni₂P/K-USY, Ni₂P/MCM-41 (Ni₂P: 12 wt%)

1. 活性化：

H₂, 50 – 100 ml/min , 5K/min, 450 – 530°C

2. チオフェン(C₄H₄S)脱硫反応:

C₄H₄S: 0.1 vol%, H₂100 ml/min , 180 – 300 °C

✦ In-situ XAFS 測定 (BL9C(PF), NW10A(PF-AR))

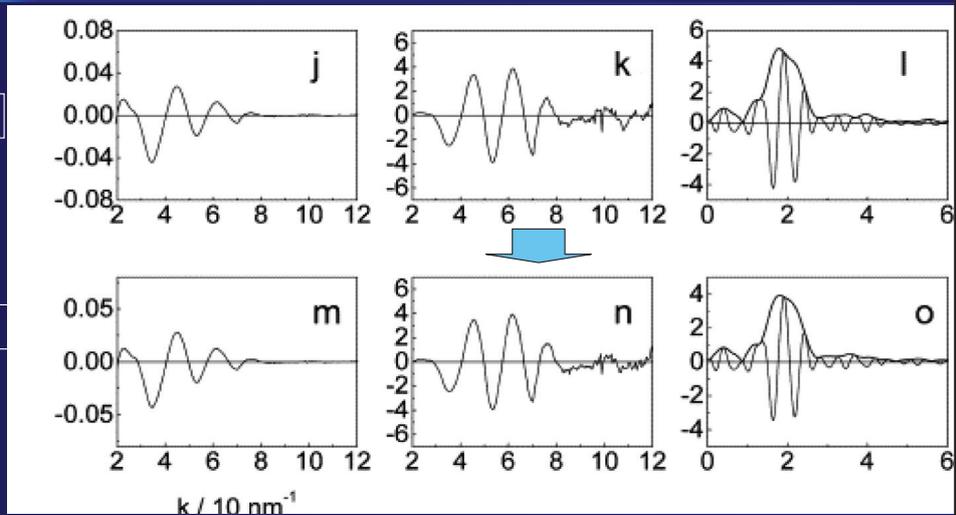
- 透過, QXAFS (20sec/scan)
- Ni K-edge
- データ解析：REX (Rigaku Co.)

HDS反応前後のスペクトル変化

見た目にはほとんど差がないが、実は微小な変化がある。
同じサンプルの変化を見ているので、差スペクトルを取ることで、変化が抽出できる。

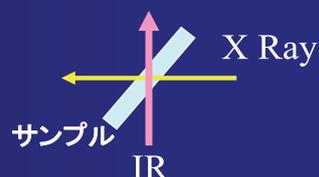
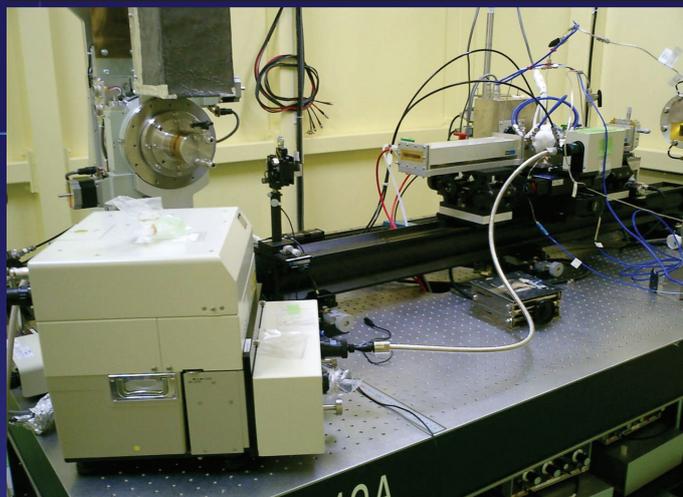
反応前

反応中



T. Kawai, et al., J. Catal., 241, 20 (2006)

In situ XAFS & IR 同時測定



IR で $\nu(\text{CH})$ を観察、XANESの変化と比較することで、活性サイトとしてNiに結合しているNi-SとリアクタントとしてNiに吸着しているNi-Sを区別することが出来るのではないか。
=>測定は既に実行済み。データ解析中。

In situ XAFS実施を便利にする提案

- ハッチには出来るだけ、四方上下に配管通し用の穴を。(ガス配管、電気系、水、その他を分けられるように)
- 出来るだけリモート操作。センサー類は一極集中管理し、警報装置と連動させる。
- ハッチ内にズーム可能なカメラの設置は有効。
- 出来れば、排気ダクトに脱着可能なスクラバーを。
- オンラインガス分析は大変役に立つ。
- 地元の施設の有効利用。

謝辞

北海道大学 朝倉清高教授 高草木達准教授 田旺
帝准教授 河合寿秀博士 研究室の皆様
バージニア工科大学 S.Ted Oyama教授 Travis Gott
博士, Yong-Kul Lee博士
島根大学 久保田岳志助教 研究室の皆様
産業技術総合研究所 Juan Jose Bravo-Suarez博士
今井裕之博士 Jiqing Lu博士 小林英一博士 今
村元泰氏 葭村雄二博士 山口有朋博士
千葉大学 一國伸之准教授 研究室の皆様
物質構造科学研究所 野村昌治教授 稲田康宏准
教授 小池祐一郎博士
(共同研究当時の御所属です)

