

**In situ Pt L_{III}-edge XAFS による担持白金触媒の
アリルエステル異性化反応における構造変化の解析**
**Structure Changes of Supported Pt Catalysts during Isomerization of
Allyl Esters by In Situ Pt L_{III}-edge XAFS**

村山 美乃^a, 播磨 大樹^a, 生武 侑也^a, 本間 徹生^b, 石田 玉青^c, 徳永 信^a, 井澤 雄輔^d
Haruno Murayama^a, Harima Hiroki^a, Yuhya Ikutake^a, Tetsuo Honma^b, Tamao Ishida^c,
Makoto Tokunaga^a, Yusuke Izawa^d

^a九大院理, ^b(公財)高輝度光科学研究センター, ^c首都大院都市環境, ^d三菱ケミカル(株)

^aGraduate School of Science, Kyushu University, ^bJASRI,

^cGraduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University,

^dMitsubishi Chemical Corporation

アリルエステル異性化反応における担持白金触媒の酸化状態および配位構造を Pt L_{III}-edge XAFS により解析した。反応前後、複数回の反応後の触媒について、ex situ 測定の結果より、活性種は Pt 酸化物と考えられる。またリサイクル性の高いセリア担持触媒は、ジルコニアなど他の担体よりも 0 価 Pt への還元が進行しにくいことが分かった。さらに、反応中における in situ 測定では、反応初期にある程度まで還元が進行すると、その後は繰り返し反応においても更なる構造変化がほとんどない様子を捉えることができた。

キーワード： 金属酸化物担持白金触媒, in situ Pt L_{III}-edge XAFS, アリルエステル異性化反応

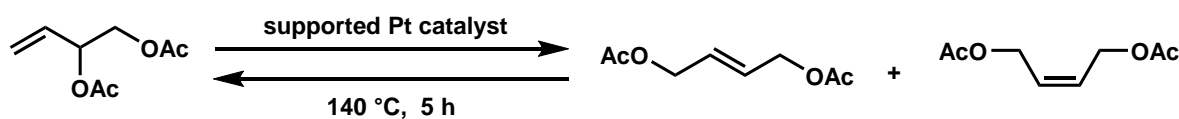
背景と研究目的：

アリルエステルは石油化学工業における重要な中間体である。例えば C4 原料であるブタジエンからのテトラヒドロフラン製造は国内だけでも年間 20 万トンの生産規模であるが、その中間体もアリルエステルである。この製造過程で、アリルエステルの位置異性体が生じることがあるが、目的物質に直接変換できない中間体のアリルエステルは用途がなく、そのまま廃棄されている。その量は年間数千トンにもおよび、もしこれらを有用なアリルエステルに異性化できれば低炭素化や省エネルギーへの貢献度は非常に高い。これまで、我々はアリルエステル異性化反応として、アセトキシ基の 1,3-転位反応(3,4-ジアセトキシ-1-ブテンからの 3,4-ジアセトキシ-2-ブテンへの異性化反応)の検討を重ね、金属酸化物上に白金、金、パラジウムなどを担持した触媒が有効であることを見出した。担体として、セリア、ジルコニア、チタニア、アルミナ、マグネシアなどを用いて調製した担持白金触媒では、担体間で初回の反応における活性に大きな違いはなく、50-60%の転化率が得られた。さらに、工業的な観点からは初回反応の触媒活性だけでなく、そのリサイクル性も重要であり、反応回数を重ねた場合の触媒活性とその構造変化にも興味もたれる。セリア担持触媒ではリサイクル性が高く、4 回の反応でも転化率は 50% 以上であったが、ジルコニア担持触媒では徐々に転化率の低下がみられた。そこで、本実験課題では担持白金触媒についてその酸化状態や配位構造など Pt 活性種の構造を明らかにすることを目的として、セリア、またはジルコニアに担持した白金触媒の Pt L_{III}-edge XAFS を測定した。また、触媒失活の要因について、反応中の構造変化を追跡することにより調べた。

実験：

塩化白金酸を前駆体として、含浸法により担持量 1 wt% の各種担体に担持した白金触媒を調製した。反応前、セリア担持触媒については反応 5 回後、ジルコニア担持触媒については反応 2 回後の試料をペレットとし、ex situ 測定に用いた。また、所定量のセリア担持触媒を in situ XAFS 測定用耐圧セルにセットし、反応基質 3,4-ジアセトキシ-1-ブテンと共に空気下で密封して、140 度に加熱し、触媒反応を行った(scheme)。この反応中の Pt L_{III}-edge XAFS を連続測定した。測定は BL14B2 の Si(311)二結晶モノクロメータを用い、19 素子 Ge 半導体検出器を用いた蛍光法によ

るクイックスキャンにて測定した。1 スペクトルの測定時間は約 5 min とした。XAFS データの解析は REX2000 (Rigaku Corp.)を用いて行った。



Scheme 担持白金触媒による 3,4-ジアセトキシ-1-ブテンからの 3,4-ジアセトキシ-2-ブテンへの異性化反応

結果および考察：

図 1 に反応前、反応 5 回後のセリア担持触媒 (Pt/CeO₂ react5)、反応 2 回後のジルコニア担持触媒 (Pt/ZrO₂ react2) の XANES スペクトルを標準試料である Pt foil と Na₂Pt(OH)₆ のスペクトルと共に示す。高酸化数の白金化合物では 5d 軌道充填度の減少に対応して、ホワイトラインが高くなることから知られており、4 価 Pt の Na₂Pt(OH)₆ ではホワイトライン強度が高く、0 価 Pt の Pt foil ではホワイトライン強度は低い。反応前の触媒スペクトルのホワイトライン強度は、Na₂Pt(OH)₆ とほぼ同程度であり、Pt 種は 4 価に近い酸化状態であるといえる。また、動径構造関数から酸化物であることが推察された。次に反応前後の触媒のスペクトルを比較すると、Pt/CeO₂ react5 ではホワイトライン強度は最初の状態のほぼ半分程度まで減少した。また、Pt/ZrO₂ react2 ではホワイトライン強度は非常に弱くなっており、XANES スペクトルは Pt foil とよく似ている。つまり、セリア担持触媒よりもジルコニア担持触媒は還元されやすく、ほぼ 0 価の状態まで還元が進行していると考えられる。セリア担持触媒は、ジルコニア担持触媒よりもリサイクル性が高いことから、触媒活性の低下は Pt 種が 0 価に還元されることによるものとみられる。

次に、セリア担持触媒についてアリスエステル異性化反応中の構造変化を in situ 測定により追跡した結果を図 2 に示す。リサイクルした触媒の測定結果 (図 1) と同様に、反応の開始からホワイトライン強度が徐々に低下している様子が観測された。この変化は、反応開始から 90 分後までほぼ等間隔に同じ変化量となっていたが、90 分後から反応終了 (5 時間) まではスペクトルの変化はみられなくなった。このことから、触媒反応の初期の段階で Pt 局所構造は大きく変化することがわかった。また、in situ 測定で得られた反応終了時のスペクトルと図 1 に示したリサイクル触媒 (Pt/CeO₂ react5) のスペクトルはよく似ており、ほぼ同じ構造であるといえることから、2 回目以降の反応で Pt 局所構造の変化はほとんどないものと考えられる。セリア担持触媒は 5 回反応後にも転化率はほとんど低下していないので、初期状態からやや還元された Pt 種でも十分な反応活性が得られていると推察される。

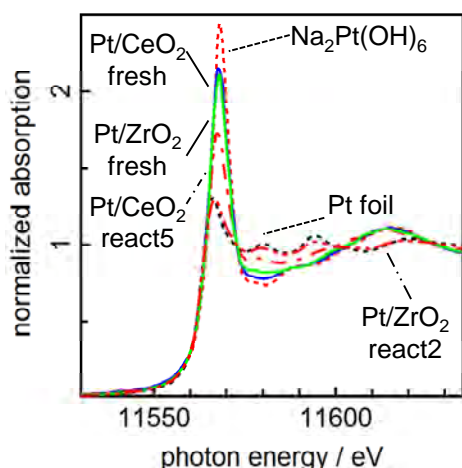


図1. セリアおよびジルコニア担持白金触媒の Pt L_{III}-edge XANES スペクトル

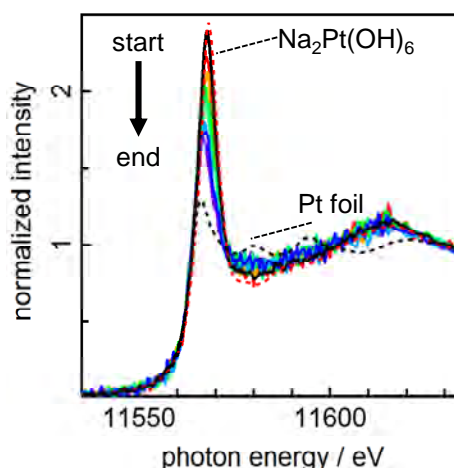


図2. セリア担持白金触媒のアリスエステル異性化反応における in situ Pt L_{III}-edge XANES スペクトル