

In situ XAFS 測定によるカルボン酸高選択的水素化触媒の局所構造解析 Analysis of Local Structure of Catalysts for High Selective Reduction of Carboxylic Acid by In Situ XAFS

福住 謙亨^a, 中谷 哲^a, 水垣 共雄^b
Noriyuki Fukuzumi^a, Tetsu Nakatani^a, Tomoo Mizugaki^b

^a株式会社ダイセル, ^b大阪大学大学院基礎工学研究科
^aDaicel Corporation, ^bOsaka University

Pd/Fe₂O₃ 触媒はカルボン酸の水素化に対して高い活性および選択性を示す。これまでの実験で高温水素雰囲気下で Pd-Fe 合金を形成することを解明しており、Fe の還元度、Pd-Fe 結合と Pd-Pd 結合の強度の比率が活性と相関があることも確認することができている。現在、さらなる活性、寿命向上を目指して Pd/Fe₂O₃ を Al₂O₃ に担持した触媒の開発を行っており、従来の担体を用いない触媒よりも高活性な触媒の開発に成功している。

今回水素、酢酸共存雰囲気下で XAFS 測定を実施することで活性点に起因する Pd の物性変化から本触媒の最適な Pd 量は 80 wt% Pd-Fe₂O₃-Al₂O₃ であることが確認できた。

キーワード： XAFS、合金粒子、水素化反応、還元反応

背景と研究目的：

持続可能な社会を目指す機運が高まる中、将来的な枯渇の懸念から世界的に石油を原料として使用しない「脱石油」への取り組みが進められている。その反応性の高さから有機合成品の基幹原料として用いられることが多いアセトアルデヒドはエチレン誘導品の一つであり、将来的なエチレンの高騰を懸念しナフサ以外の原料から合成する技術が求められている。アルデヒドはカルボン酸を還元することで得ることができるが、不安定なアルデヒドで選択的に止めるという技術は極めて難しく、アルコールまで還元してしまう課題がある。

我々の研究グループでは、酢酸の水素化によりアルデヒドを合成する触媒の開発を行っている[1]。Pd/Fe₂O₃ 触媒は本反応に対して高い活性および選択性を示す。これまでの実験で本触媒は高温水素雰囲気下で PdFe 合金を形成することを解明しており、Fe の還元度、Pd-Fe 結合と Pd-Pd 結合の強度の比率が活性と相関があることも確認することができている。一般的に固体触媒は担体を用いることで金属粒子の分散度が増して活性、触媒寿命が向上することが知られている。本研究においてもさらなる活性、寿命向上を目指して Pd/Fe₂O₃ を Al₂O₃ に担持した触媒の開発を行っており、従来の担体を用いない触媒よりも高活性な触媒の開発に成功している。本触媒は種々の分析から、アルミナ上に Pd/Fe 粒子が高分散担持されていることが確認されているが、アルミナに対する Pd や Fe 量が少量であるため活性種の濃度が薄く、XRD 等では活性に起因する各金属の物性データを得る事ができない。活性向上の要因を解明するためにはこの未知な結晶構造データが必要である。

本実験で Pd 量の異なる Al₂O₃ 担持 Pd-Fe 触媒を XAFS 測定し、Pd が Fe に対してどのように影響しているかを確認した。活性に起因する Fe の構造を解明する事が出来れば、触媒設計に反映することで触媒寿命を向上することが可能となり工業化した際の触媒交換頻度を低減することが期待できる。

実験：

40 wt% Pd-Fe₂O₃-Al₂O₃、80 wt% Pd-Fe₂O₃-Al₂O₃、120 wt% Pd-Fe₂O₃-Al₂O₃ 触媒 (Fe₂O₃ : 100 wt% に対して Pd : 40 or 80 or 120 wt%) は、任意の割合で硝酸パラジウム溶液と硝酸鉄を混合したものを Al₂O₃ に添加した後、110°C で乾燥、400°C で焼成処理により調製した。

XAFS 測定は、Spring-8 の産業利用ビームライン BL14B2 にて実施し Pd K 端には Si (311) 面を使用した。XAFS 測定用の検体は、反応前の各触媒粉を直径 7 mm のディスク状に成型し Pd K 殻の透過法 Quick XAFS 測定を実施した。リファレンス化合物については Pd foil (Pd)、酸化パラジウム (PdO) を用いた。酢酸 (AC) 供給は測定セルの前に設置している任意の温度で保温した酢酸バブラーに対し

てキャリアガスを流入させることで酢酸と触媒を反応させた。データ解析は Athena ver. 0.9.25 を使用した。

結果および考察：

図 1 に示すように 40 wt% Pd-Fe₂O₃-Al₂O₃ は室温では PdO の酸化物の状態であるが、反応雰囲気である H₂、300°C では Pd まで還元されることを確認した。また動径構造関数において H₂、300°C では Pd-Fe ピークがみられることから Pd-Fe 合金が形成されていることが確認された。

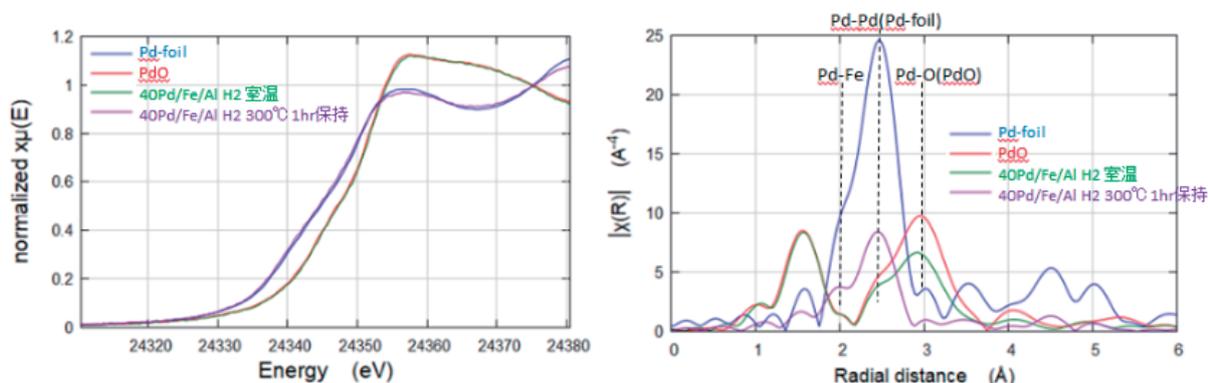


図 1. Pd K-edge 40wt%Pd-Fe₂O₃-Al₂O₃ XANES(左)、動径構造関数(右)

図 2、3、4 では Pd の割合が異なる各触媒の測定結果を示している。どの触媒に関しても H₂、300°C 雰囲気では Pd まで還元されており、酸化物はみられない。H₂ と酢酸を供給した場合でも変化はみられず、酢酸濃度を濃くしても Pd の構造に変化はみられなかった。

各触媒の動径構造関数を比較した場合、80 wt% Pd-Fe₂O₃-Al₂O₃ が Pd-Pd に対する Pd-Fe ピークの強度が他の触媒よりも大きいことが確認された。今回測定した触媒の中で最も活性が高い触媒は 80 wt% Pd-Fe₂O₃-Al₂O₃ であり、Pd-Pd に対する Pd-Fe ピークの強度と活性に相関があることが考えられる。以上のことから最適な Pd 量は 80 wt% Pd-Fe₂O₃-Al₂O₃ であることが確認できた。

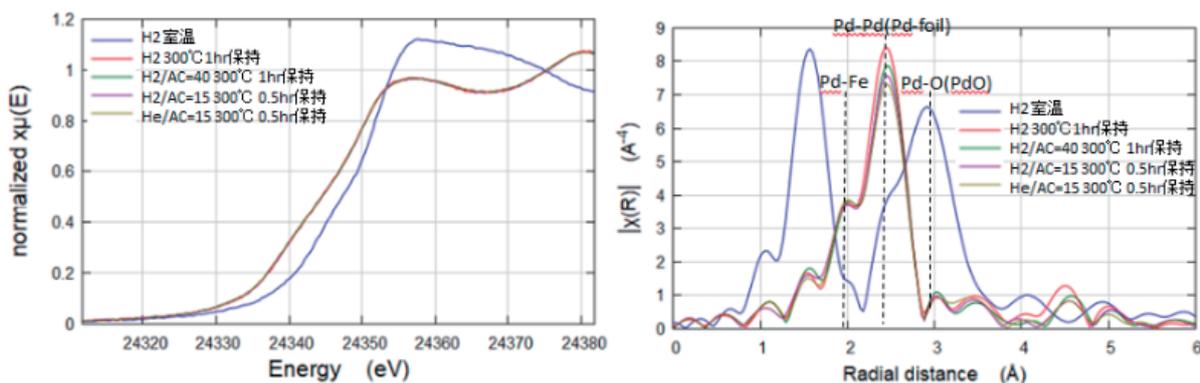


図 2. Pd K-edge 40wt%Pd-Fe₂O₃-Al₂O₃ XANES(左)、動径構造関数(右)

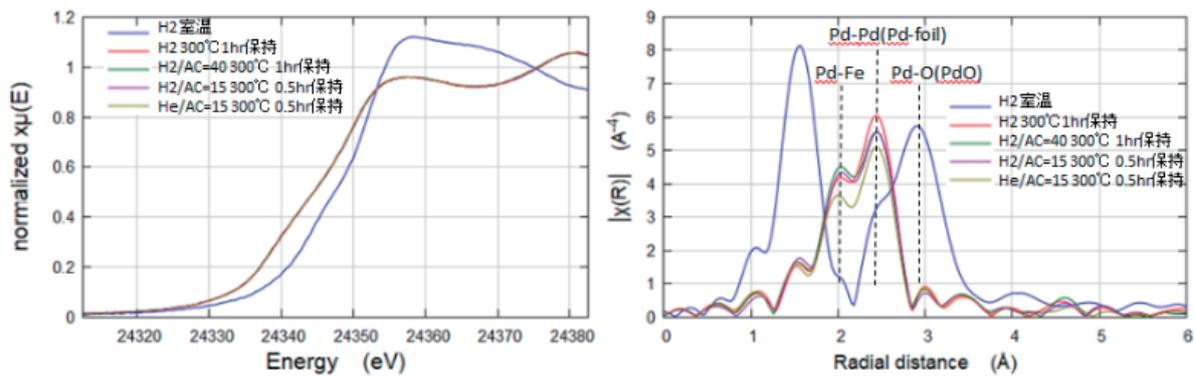


図 3. Pd K-edge 80 wt% Pd-Fe₂O₃-Al₂O₃ XANES(左)、動径構造関数(右)

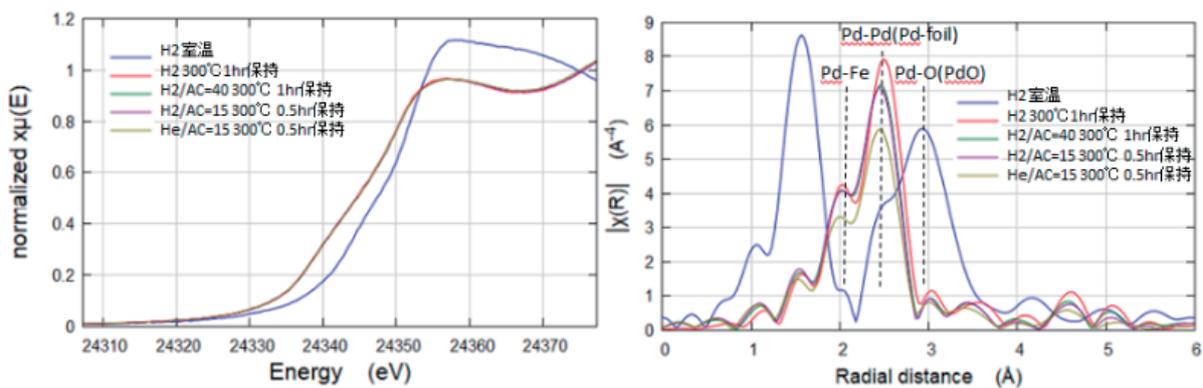


図 4. Pd K-edge 120 wt% Pd-Fe₂O₃-Al₂O₃ XANES(左)、動径構造関数(右)

今後の課題：

今後は Fe 側の測定を実施し、反応雰囲気下における Pd と Fe の構造を解明することで、得られた知見を触媒活性、寿命向上検討に活用していきたい。

参考文献：

[1]特開 2017-047377 (P2017-47377A)