

液相 in-situ XAFS 測定を用いた担持パラジウム触媒による
フルフラール脱カルボニル化反応における触媒状態の解明
**Liquid Phase in-situ XAFS Measurements of Supported Palladium
Catalysts for Decarbonylation of Furfural Under the Reaction Condition**

大橋 弘範^a, 久米 くるみ^b, 張 振中^b, 山本 裕典^b, 三瀬 善之^b,
橋口 大真^b, 明日 亮太^b, 長谷川 貴之^b, 毛利 隆宏^b, 川本 大祐^b,
安東 宏晃^b, 井澤 雄輔^c, 石田 玉青^d, 本間 徹生^e, 横山 拓史^b, 徳永 信^b
Hironori Ohashi^a, Kurumi Kume^b, Zhenzhong Zhang^b, Yusuke Yamamoto^b, Yoshiyuki Mise^b,
Taishin Hashiguchi^b, Ryota Akebi^b, Takayuki Hasegawa^b, Takahiro Mouri^b, Daisuke Kawamoto^b,
Hiroaki Ando^b, Yusuke Izawa^c, Tamao Ishida^d, Tetsuo Honma^e, Takushi Yokoyama^b, Makoto Tokunaga^b

^a九大基幹教育院, ^b九大理院, ^c三菱化学(株), ^d首都大院都市環境, ^e(公財)高輝度光科学研究センター
^aFaculty of Arts and Science, Kyushu University, ^bGraduate School of Sciences, Kyushu University,
^cMitsubishi Chemical Corporation, ^dGraduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo
Metropolitan University, ^eJASRI

ビームライン BL14B2 にて、液相 in-situ セル(オートクレーブ)を用いた Pd 触媒による脱カルボニル化反応中の触媒の状態解析を試みた。前回金触媒で成功した条件で測定を試みたが、触媒が液中に舞い上がりにくい試料だったため測定窓の位置まで触媒が到達できず、オートクレーブによる測定が困難であった。そのため反応液をポリプロピレン製ボトルに移し替えて XAFS 測定を行ったところ、触媒をペレットで測定した場合と同様のスペクトルが得られたため、少なくとも反応液中では触媒が変化しないことが明らかになった。

キーワード： 担持パラジウム触媒、in-situ XAFS、脱カルボニル化反応

背景と研究目的：

テトラヒドロフラン(THF)は溶剤や、ポリウレタン系伸縮性繊維やフィルムなどに使われるポリマー原料として幅広く利用されており、世界年産 50 万トンの基幹化学品である。THF は、石炭由来のアセチレンを原料とするルートの他、アリルアルコールのヒドロホルミル化や 1,3-ブタジエンを原料とするルートで製造されているが、これらはいずれも化石資源を用いている。一方で、フランはフルフラールの脱カルボニル化反応によっても合成できる。フルフラールは食糧と競合しない木質系バイオマスを経由して合成されるので、フルフラールの脱カルボニル化によるフランから THF への効率的な合成ルートが確立されれば、化石資源の消費を抑えられる。

フルフラールからフランの合成は気相・液相プロセス両方で検討されており、Pd 触媒が有効であることが見出されている。また、フルフラールから THF を製造する気相プロセス技術のベンチスケールでの実証実験を行っている。

一方で、フルフラールは沸点が 160°C と非常に高温であり、気化させるのに大量のエネルギーが必要であることを考えると、気化が不要な液相反応も有望なプロセスである。いずれのプロセスにおいても実用化には、触媒の高活性化・安定化・失活の抑制が重要である。触媒の失活としては、①活性種である 0 価パラジウムが II 価に酸化されること、②反応によって生成する一酸化炭素(CO)がパラジウム表面に吸着することによる反応阻害が原因として考えられる(Fig.1)。①については気相プロセスで水素を少量添加してパラジウム種の酸化を防いでいると考えられるが、フラン環の水素化など、別の副反応を抑制することが必要になる。また、水素の添加効果が Pd の酸化を防いでいるためなのか、CO の脱着を促進しているためなのかは明らかになっていない。気相、液相ともに、水素を使わずに高選択的にフランを生成する触媒が望まれる。また②については、CO 吸着を阻害するような触媒設計は、本反応では未だ行われていない。従来よりも高い触媒活性を持ちつつ、高安定性の CO 被毒に強い触媒を開発するには触媒の失活原因を明らかにする必要がある。

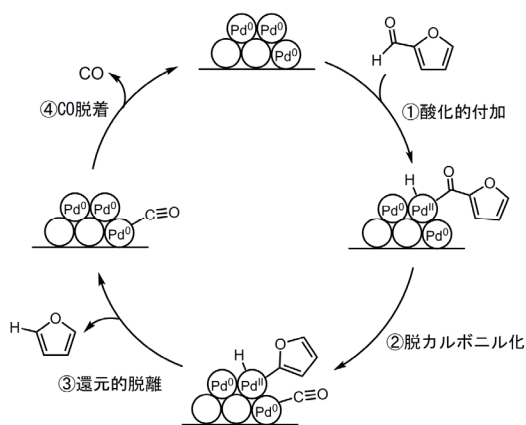


Fig.1. A plausible mechanism for the decarbonylation of furfural to furan over supported Pd catalysts.

我々はいままで酸化ジルコニウム担持 Pd 触媒 (Pd/ZrO₂) について、液相脱カルボニル化反応における触媒活性と Pd 粒子サイズとの相関を見出している。具体的には、比表面積の異なる ZrO₂ に Pd を担持した場合、いずれの ZrO₂ を用いても Pd の価数はほぼ 0 価であるものの、ZrO₂ の比表面積が高くなるほど Pd の粒子サイズが小さくなることを明らかにした。中でも 280 m²/g と最も高い比表面積を持つ ZrO₂ に固定化した Pd は平均 Pd₂ クラスタであることが分かった。しかし、これらの結果は ex-situ での結果であり、液相反応中において活性が高い(低い)直接的な原因と考えて良いかどうかは分からない。また反応中に Pd の状態がどう変化しているのかも明らかではない。

本課題では、Pd/ZrO₂ について、実際の反応条件に近い状態である液相 in-situ XAFS 測定により、反応中に Pd(0) クラスタが安定に存在しうるのか、CO 吸着による反応阻害を受けて失活するのかを明らかにすることを目的とした。

実験：

【溶液 in-situ XAFS 測定】窓材として PEEK を用いたステンレス製反応容器(オートクレーブ)にフルフラール、触媒(Pd/ZrO₂)、THF、攪拌子を入れ、窒素置換後密封した。オートクレーブの底をオイルバスに浸し、140°C に加熱しながら攪拌した。しばらくしたら攪拌を止め、XAFS 測定を行った(Fig.2)。測定後の反応液はガスクロマトグラフィー(GC)で分析し、転化率、二量体収率を求めた。

結果および考察：



Fig.2. Image of in-situ Pd K-edge XAFS measurements by using an autoclave equipped with PEEK windows.

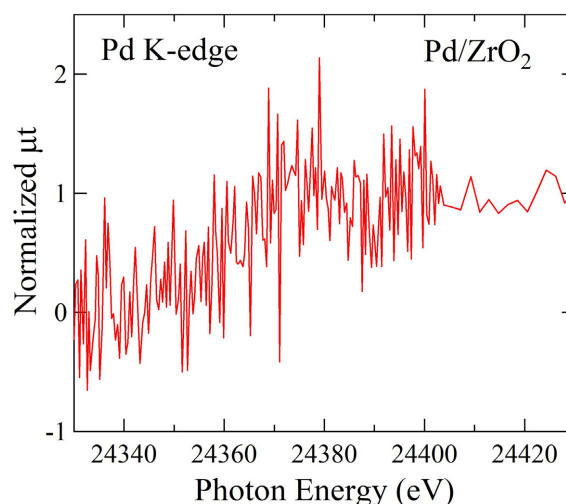


Fig.3. Pd K-edge XANES spectra of Pd/ZrO₂ in the reaction solution.

Fig.2 のようにオートクレーブを使って in-situ XAFS 測定を試みた。まず始めに反応溶液を攪拌しながら XAFS 測定を行ったが、Pd の吸収は観測されるものの、ベースラインが安定せず、非常に質の悪いスペクトルしか得られなかった(Fig.3)。そこで次に、攪拌速度を遅くしたり、測定直前で攪拌を止めたりして、反応溶液の上部の Pd/ZrO₂ の XAFS 測定を試みた。しかしながら触媒の沈降が速く、Pd の吸収が全く見られなくなってしまった。最終的には、加熱攪拌条件下での測定をあきらめ、ポリプロピレン製ボトルに反応溶液を移し、懸濁液の状態での測定を行った。この

懸濁液での測定では通常のペレット測定と同様のスペクトルが得られた。Pd/ZrO₂の動径構造関数をPd foilと比較すると、Pd-Pd結合に由来する約2.5 Åのピークは非常に小さく、反応後もPdの凝集は抑えられていることが分かった(Fig.4)。活性低下の原因として2つの要因を想定していたが、触媒反応条件での測定が行えなかったため原因を特定するには至らなかった。

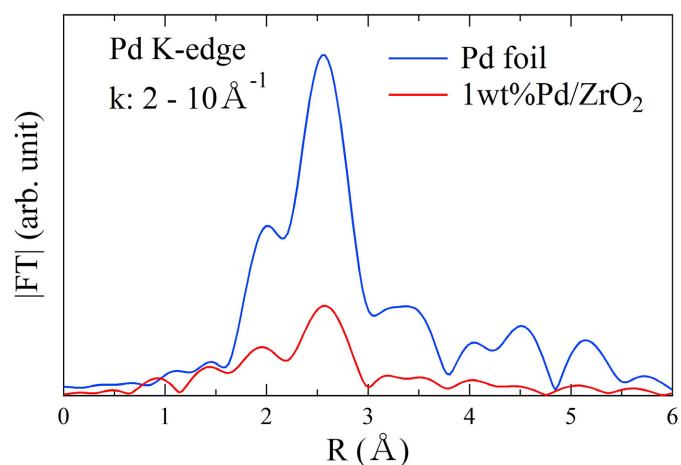


Fig.4. Radial structure functions of Pd foil (blue) and Pd/ZrO₂ in the reaction solution (red).

今後の課題：

窓剤としてPEEK剤を用いたステンレス製反応容器を用いた液相 in-situ XAFS測定で、Pd触媒の吸収は観測できたが、微細構造までは明らかにすることができなかった。この問題点として、比較的大きな固体が攪拌されて溶液中に舞いあがっている状態でXAFS測定を行うと、スペクトルのノイズが大きくなってしまふ点がある。今後、光路部分にガラスセルを固定するようにオートクレーブを設計し、ガラスセル内に触媒を固定して液相 in-situ測定を行える工夫を考えている。