

In situ XAFS 測定によるフルフラール脱カルボニル化反応における 担持パラジウム触媒の失活要因解明 Structure Changes of Supported Pd Catalysts During Decarbonylation Reaction of Furfural

村山 美乃^a, 万場 鉄矢^a, 本間 徹生^b, 石田 玉青^c, 徳永 信^a, 井澤 雄輔^d
Haruno Murayama^a, Tetsuya Mamba^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

バイオマス原料からの化成品合成のひとつとして、フルフラールからフランを合成する脱カルボニル化反応における担持パラジウム触媒の構造変化を in situ Pd K-edge XAFS 測定により解析した。エッジエネルギーの比較より、パラジウムの価数は反応前後で変化せず、0 価であった。EXAFS 解析より、反応前には単原子状に担持されていたパラジウムが、反応後には十数個のクラスター状に凝集することがわかり、さらに XANES スペクトルのパターンフィッティング解析より、それらの割合の時間変化を得ることができた。

キーワード： セリア担持パラジウム触媒, in situ Pd K-edge XAFS, フルフラール脱カルボニル化反応

背景と研究目的：

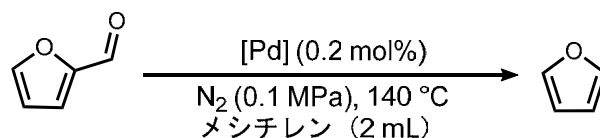
これまでに、バイオマス原料のひとつであるフルフラールからのフラン合成について、不均一系触媒反応による実用化を視野に、酸化物担持パラジウム触媒上での脱カルボニル化反応を検討してきた。特に、我々が新たに開発した ZrO_2 および CeO_2 に担持したパラジウム触媒では、従来よりも低温の液相条件下で高活性な不均一系触媒反応を実現している [1]。さらに、 ZrO_2 担持パラジウム触媒の構造は、実験課題 2013B1598[2], 2014B1832[3], 2014B1897[4]で得られた結果より、パラジウムが単原子もしくはクラスター状に担持されていることが明らかとなった。このことから、高分散な 0 価 Pd が高活性を示すと考えられる。

また、触媒のリサイクル性についても検討したところ、 ZrO_2 担持触媒ではパラジウム原子の分散性が高く保たれているために、6 回の触媒再利用でも活性の低下は起きなかった。一方で、 CeO_2 担持パラジウム触媒は、反応前後を比較するとパラジウム原子の凝集がみられ、触媒再利用実験でも、3 回目のリサイクルまでに 70%程度まで活性が低下した。

そこで、本研究課題では in situ Pd K-edge XAFS 測定により CeO_2 担持パラジウム触媒の局所構造変化を解析した。

実験：

触媒(1 wt% CeO_2 担持パラジウム触媒)は、既報 [1]と同様の方法で調製した。所定量の触媒をテトラヒドロフラン溶媒中、水素下で前処理した後に、in situ XAFS 測定用の耐圧セルにセットし、反応基質 フルフラール、反応溶媒 メシチレンと共に窒素 1 気圧の雰囲気下で約 140 度に加熱してビームライン上で触媒反応を行った(scheme)。



Scheme. CeO₂ 担持 Pd 触媒上におけるフルフラール脱カルボニル化反応.

Pd K-edge XAFS 測定は, BL14B2 の Si (311) 二結晶モノクロメータを用い, 透過法により行った。クイックスキャンにより, 1 スペクトルの測定時間は約 7 分とした。XAFS データの解析には, Athena を用いた。

結果および考察 :

まず, 反応前後のスペクトルを Fig. 1 (a) で比較すると, 反応前は単原子状の 0 価パラジウム原子が担体との結合を持った構造であるという, これまでの結果と同様のスペクトルが得られた。反応前後で, 吸収端のエネルギーはほとんど変化せず, Pd foil と一致していることから, パラジウムの価数は 0 価のままであると考えられる。さらに, EXAFS 解析より, 反応後には十数個のパラジウム原子が凝集し, 粒子径が 0.8 nm 程度のクラスター状になっているという結果が得られた。

次に, XANES スペクトルに等吸収点がみられたことから, 反応前後のスペクトルをそれぞれ始状態, 終状態として, 各測定時間における in situ XANES スペクトルのパターンフィッティング解析を行った (Fig.1 b)。これより, 昇温, その後の反応によって単原子状のパラジウムが凝集し, ごく短い (XAFS 測定の時間より十分短い時間) 時間経過中に, 十数個程度のクラスターが形成され, 徐々にその割合が増えていくというモデルとよく一致した。つまり Fig. 1 (b) のように, 「単原子状パラジウム」と「クラスター状パラジウム」の割合が時間とともに変化を表しているといえる。これまで, 実験課題 2016A1521 での解析 [5] では 1-2 時間という長いスケールで, 徐々にパラジウム原子が単原子から数原子, さらに 5 原子以上に成長していくと考えていたが, 今回の実験結果を詳細に解析したところ, 単原子状のパラジウム種と十数個のクラスター状パラジウム種の 2 状態が共存し, 徐々にその割合が変化するということがわかった。

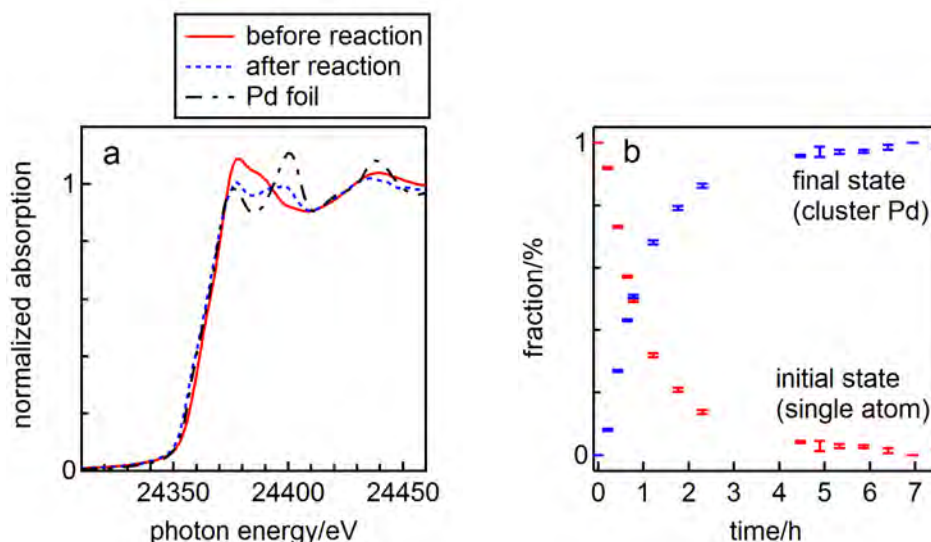


Fig. 1 (a) フルフラール脱カルボニル化反応前後の XANES スペクトル, (b) in situ XANES スペクトルのパターンフィッティングによる単原子状パラジウムとクラスター状パラジウムの割合の時間変化。

今後の課題 :

担持パラジウム触媒の失活要因解明には, 今回の実験結果から得られた触媒反応中の CeO₂ 担持パラジウム触媒構造変化が, 触媒反応活性の時間変化 (生成物収量の時間変化) とどのような相関があるか, さらに定量的な検討をする予定だった。しかし, 事前の実験室での検討と比較して触媒反応効率 (触媒回転数) が下がってしまったため, 今後は最適な触媒反応条件と in situ XAFS 測

定条件の両立が課題となる。触媒回転数は 1 以上であったので、触媒構造の時間変化を追跡することは達成できた。触媒回転数の低下は、透過法 in situ XAFS 測定に用いる耐圧反応セルは、測定条件に適したエッジジャンプを確保し、光路上のサンプル濃度を一定に保つなどの制約が多く、触媒と反応基質との混合が不十分であることが原因と考えられる。

参考文献：

- [1] T. Ishida, K. Kume, K. Kinjo, T. Honma, K. Nakada, H. Ohashi, T. Yokoyama, A. Hamasaki, H. Murayama, Y. Izawa, M. Utsunomiya, M. Tokunaga, *ChemSusChem*, **9**, 3441 (2016).
- [2] 大橋弘範 他、平成 25 年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般(産業分野)実施報告書(2013B),2013B1598.
- [3] Z.Zhang, et.al., *Organic Chemistry*, **2**(2015), 654-660.
- [4] 大橋弘範 他、平成 26 年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般(産業分野)実施報告書(2014B),2014B1897.
- [5] 村山美乃, 万場鉄矢, 隈元勇也, 本間徹生, 石田玉青, 徳永信, 井澤雄輔, 平成 28 年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般(産業分野)実施報告書(2016A),2016A1521.