

2017A1763

BL14B2

カルボン酸の選択的水素化反応における Pd 合金触媒の
in situ XAFS による局所構造解析
In situ XAFS Analysis of Local Structure of Pd Alloy Catalysts
for Selective Hydrogenation of Carboxylic Acid

福住 謙亨^a, 平井 雄一郎^a, 中谷 哲^a, 水垣 共雄^b, 本間 徹生^c
Noriyuki Fukuzumi^a, Yuichiro Hirai^a, Tetsu Nakatani^a, Tomoo Mizugaki^b, Tetsuo Honma^c

^a株式会社ダイセル, ^b大阪大学大学院基礎工学研究科, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aDaicel Corporation, ^bOsaka University, ^cJASRI

酢酸の高選択的水素化によるアセトアルデヒドへの変換反応を目的として、高活性を示す PdFe 合金触媒の開発を実施した。Pd 原料と Fe 原料の蒸発乾固法により調製した Pd-Fe₂O₃ 触媒は、酢酸の水素化によるアセトアルデヒドへの変換反応において高活性、高選択性を示した。Fe に対する Pd 量が異なる各触媒を Pd K 殻及び Fe K 殻 in situ XAFS 測定することにより、高温、水素雰囲気下において PdFe 合金を形成すること及び PdFe 合金生成量と触媒活性に相関があることを確認した。

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：

石油枯渇や温暖化への懸念から世界的に天然ガスなどの石油に代わる資源を用いたエチレン合成が進んでいる。国内では海外の天然ガス由来の安価なエチレンから製造される化学品に対抗するため、国内化学品をより無駄の少ないプロセスで製造する技術が求められている。特に精密に反応を制御するには効率的、高選択的に製品が誘導可能な高機能触媒の開発が必要である。複数の金属元素からなる合金触媒は、単一金属触媒にはない様々な反応を可能とする。また安価な金属を組み合わせることで得られる合金触媒が高価な金属触媒と同等以上の活性を発現し高価な金属を代替することが可能であるという元素戦略の観点からも注目されている。

我々の研究グループでは、これまでに固体触媒を用いた酢酸の高選択的水素化反応によるアセトアルデヒド合成の検討を行ってきた。酢酸からアセトアルデヒドへ変換する固体触媒として Pd-Fe 系触媒が高い活性を示すことを見出している[1]。また Fe に対する Pd 量を増やすことによりアルデヒド収率が向上することを確認している[2]。

近年の構造解析技術の進展により二種類以上の金属種を組み合わせた触媒が一定の温度、還元雰囲気下で合金触媒となることが多数報告されている[3, 4]。本触媒においても PdFe 合金が生成しており Pd と Fe の比率や前駆体種により PdFe 合金の生成量が変化し、異なる活性を有する触媒構造を形成することを推測している。

本研究では実際に反応が進行する高温、水素雰囲気下における XAFS 測定を行う事により、各金属種の構造変化を追跡し有効な活性点の構造を確認した上で最適かつ有効な触媒設計の知見を得ることを目的とし構造解析を実施した[2]。

実験：

Pd-Fe₂O₃ 触媒 (28 wt%Pd-Fe₂O₃) は、硝酸パラジウム溶液 (Pd 濃度 4.61 wt%) 6.2 g と硝酸鉄 3.7 g、クエン酸 1.6 g を混合し、110°C で乾燥、400°C で焼成処理により調製した。2 wt%Pd-Fe₂O₃ は、硝酸パラジウム溶液 (Pd 濃度 4.61 wt%) 0.4 g と硝酸鉄 5.0 g、クエン酸 0.1 g を混合し、前記条件にて乾燥、要請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 端には分光結晶に Si(311)面、Fe K 端は Si(111)面を使用した。XAFS 測定用の検体は、反応前の Pd-Fe₂O₃ 触媒粉を直径 7 mm のディスク状に成型した。昇温条件は室温から 400°C まで 10°C/min で昇温し、各測定温度に達したところで Pd K 殻、Fe K 殻を波数 k が 16 Å⁻¹ までの範囲を 1 分間の透過法 Quick XAFS 測定を実施した。Pd 及び Fe の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)、Fe foil(Fe)、酸化鉄(Fe₂O₃、Fe₃O₄)を用いた。データ解析は Athena ver.0.9.25 を使用した。なお、当初は 5 種類の試料の測定を予定していたが、検体調製ミス等により再測定を実施したため予定していた測定を全て実施することはできなかった。

結果および考察：

反応条件である水素雰囲気下において温度上昇に伴う Pd-Fe₂O₃ 触媒の各金属の化学状態変化を追跡した。水素雰囲気下での測定は BL14B2 のガス供給設備において常圧、99.999%H₂ を 100 cc/min で使用し測定を実施した。Fe K 殻透過法 XANES 測定の結果を図 1、得られたスペクトルをリファレンスに用いた Fe、Fe₃O₄、 γ -Fe₂O₃ のスペクトルでフィッティングすることにより算出した各化学状態の割合を表 1 に示す。図 1 のように Fe₂O₃ は温度上昇に伴い Fe₃O₄ を経由しながら Fe(metal)まで還元されていることを確認した。28 wt% Pd-Fe₂O₃ の XANES スペクトル (図 1 右) は 2 wt%Pd-Fe₂O₃ (図 1 左) の同一温度のスペクトルと比較して吸収端の立ち上がりが低エネルギー側にシフトしていることから Fe₂O₃ が Fe(metal)まで還元され易い傾向にあると見られる。

表 1 に示すように 28 wt%Pd-Fe₂O₃ は水素雰囲気下 100°C の条件で 2 wt%Pd-Fe₂O₃ よりも Fe₃O₄ の割合が多く、200°C~400°C においては Fe(metal)の割合が多いことがわかった。一般的に Pd は水素活性能を有することが知られている。本触媒系では Pd により活性化された水素が Fe を還元していることが考えられ、Pd 増量により Fe が活性点として機能する状態までより効率良く還元されていることが示唆される。また例として 2 wt%Pd-Fe₂O₃ の 200°C における Fe 種の構造状態についてリファレンス化合物である Fe foil(metal)、酸化鉄(Fe₂O₃、Fe₃O₄)を用いてカーブフィッティング法により解析した。解析結果を図 2 に示しており実験結果とフィッティングデータが一致していることが分かる。

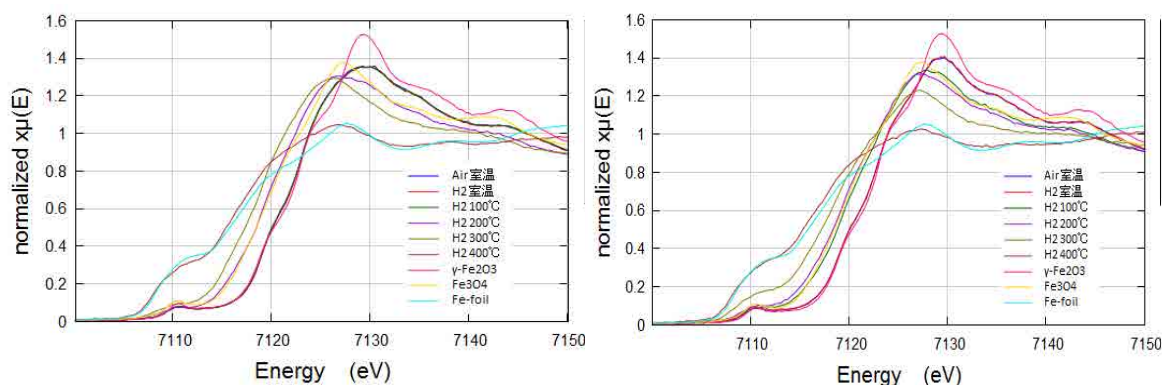


図 1. Fe K-edge 各雰囲気下、温度における XANES スペクトル (左) 2wt%Pd-Fe₂O₃ (右) 28wt%Pd-Fe₂O₃

表 1.各温度における Fe の化学状態

条件	各化学状態の割合					
	2wt%Pd- Fe ₂ O ₃			28wt%Pd-Fe ₂ O ₃		
	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe(metal)	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe(metal)
H ₂ 室温	71.0%	25.1%	3.8%	75.8%	18.5%	5.7%
H ₂ 100°C	69.3%	27.3%	3.4%	11.0%	83.5%	5.5%
H ₂ 200°C	0%	94.9%	5.1%	0%	89.4%	10.6%
H ₂ 300°C	0%	69.9%	30.1%	0%	55.7%	44.3%
H ₂ 400°C	0%	3.8%	96.2%	0%	0%	100%

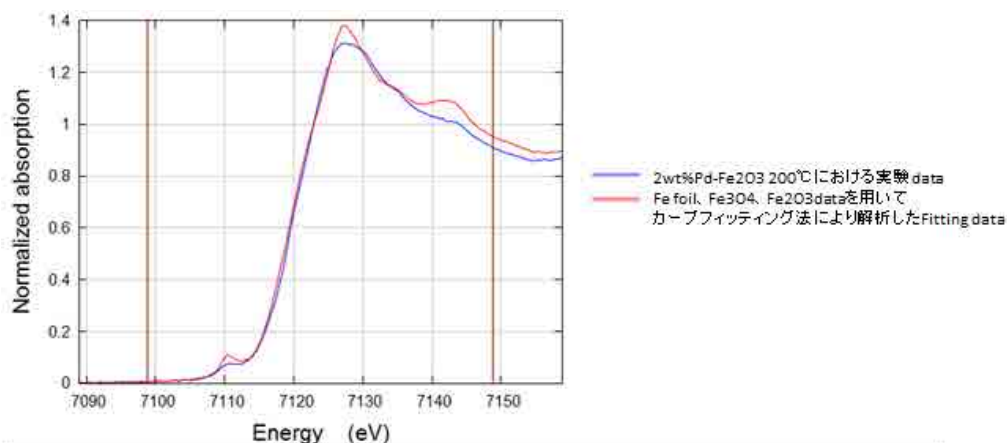


図 2. 2wt% Pd-Fe₂O₃ の 200°C における XANES のカーブフィッティング

Pd K 殻透過法の EXAFS 干渉関数、EXAFS を変換した動径構造関数を図 3、4 に示す。BL14B2 の Pd-foil、PdO の標準試料から得られたデータを Pd-O シェル、Pd-Pd シェルに帰属させるデータとして使用した。Pd-O シェルに由来するピークは室温でも水素雰囲気下になるとすぐに消失し、代わりに Pd-Pd シェルに由来するピークが現れる。このことから PdO は室温で 0 価まで還元されていることを確認した。

また温度上昇に伴い Pd-Pd シェルに由来するピークに対する Pd-Fe シェルに由来するピークの割合が増加する傾向が見られる。これは温度上昇に伴い 0 価まで還元された Fe が順次 Pd と合金化していることが考えられる。28 wt%Pd-Fe₂O₃ (図 4 右) は 2 wt%Pd-Fe₂O₃ (図 3 右) と比較して Pd-Fe シェルに由来するピークの割合が高いことから PdFe 合金の割合が多い。先に述べたように Pd 増量により Fe が還元され易くなり、同様に PdFe 合金が形成し易くなっていることが示唆される。

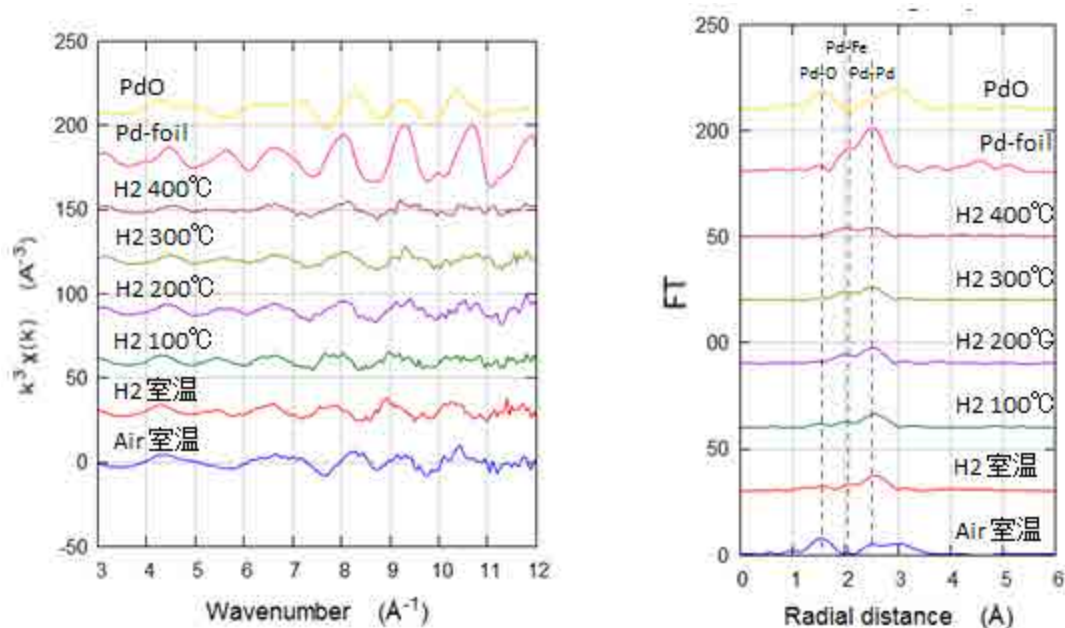


図 3. Pd K-edge 各雰囲気下、温度における動径構造関数 (左) 2 wt%Pd-Fe₂O₃ EXAFS 干渉関数 (右) 2 wt%Pd-Fe₂O₃ 動径構造関数 (k -weights=3、フーリエ変換範囲： $k=3\sim 11\text{ \AA}^{-1}$)

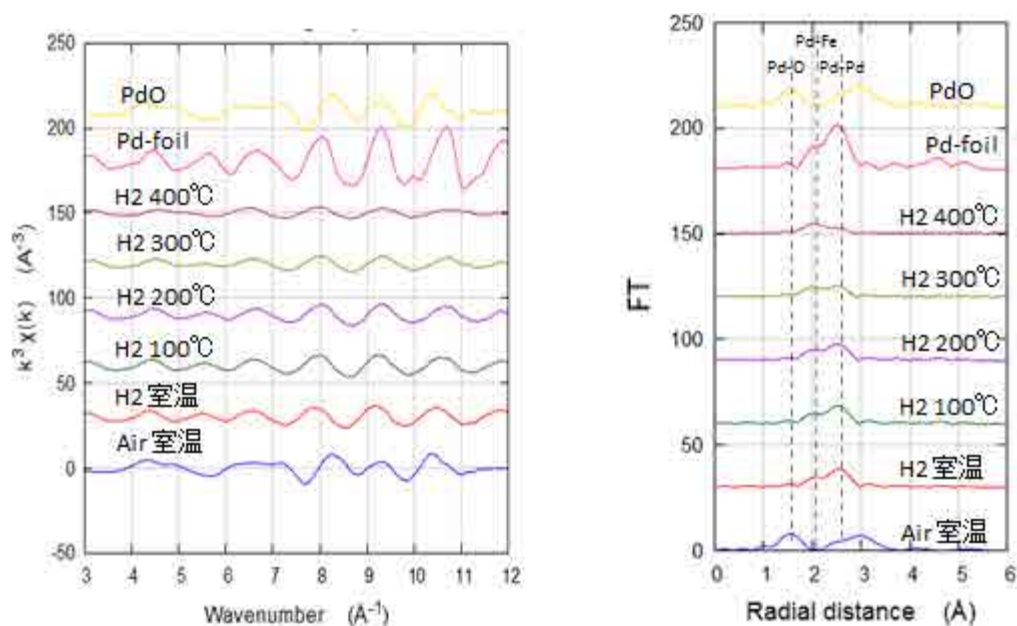


図 4. Pd K-edge 各雰囲気下、温度における動径構造関数(左) 28 wt%Pd-Fe₂O₃ EXAFS 干渉関数(右) 28 wt%Pd-Fe₂O₃ 動径構造関数 (k -weights=3、フーリエ変換範囲： $k=3\sim 11\text{ \AA}^{-1}$)

今後の課題：

Pd-Fe₂O₃ 触媒は調製法において原料比率を調整することにより大きく活性が変化することを見出している。今後は調製法毎に測定を実施し、各金属の価数や構造変化と活性との相関を確認するなどして高活性な触媒構造の設計に活用したい。なお、当初は 5 種類の試料の測定を予定していたが、試料調製の不調により再測定を実施したため予定していた測定を全て実施することはできなかった。

参考文献：

- [1]特開 2017-047377 (P2017-47377A)
- [2] P2017-048530
- [3]特開 2008-138243(P2008-138243A)
- [4]特開 2010-189721(P2010-189721A)

©JASRI

(Received: November 29, 2017; Early edition: June 22, 2018;
Accepted: July 3, 2018; Published: August 16, 2018)