

ペンタシルゼオライトに担持された希土類金属 (La,Ce) 触媒の XAFS による構造解析

(株) 日本触媒 先端技術研究所 基盤技術研究部 斉藤昇 (実験責任者)

【はじめに】

(株) 日本触媒は 2003 年から触媒法によるエタノールアミン類の製造を開始している (1)。それまでは酸化エチレンとアンモニア水から触媒なしでエタノールアミン類を製造してきた。このためこれまでのプロセスではモノ、ジ、トリエタノールアミンの製造の割合を制御することができなかつたが、我々は需要の高いジエタノールアミンを選択的に製造できる触媒を開発した (2)。形状選択性のあるペンタシルゼオライトのアルミノシリケート (Si/Al=10-100) に担持された希土類金属 (La, Ce 等) 触媒を開発した。更にこの触媒は固定床で使用されるためには成形する必要があるが、我々はバインダーを用いない成形触媒を開発した (3)。1-3wt% La, Ce / binder-less ZSM-5zeolite 触媒を SPring-8 を用いた XAFS 測定によりキャラクターゼーションを行った。

【実験方法】

SPring-8 の BL19B2 の XAFS 装置にて Si(311)モノクロメータおよびイオンチャンパー検出器を使用して、透過法にて La,Ce- K,L3 吸収端の XAFS 測定を行った。触媒を両端がポリエチレンフィルムでシールされた 8mmΦ * 50-100mmL のガラスチューブに充填して測定を行った。

【結果および考察】

XANES スペクトルからは、La₂O₃ 標品等との比較より、触媒中の La は 3 価であることが確認できた。EXAFS スペクトルの解析より、La₂O₃ の La-O の距離は 2.0 Å であるのに対して、触媒中の La-O は 1.92-1.98 Å であった。また、Fig.1 の FT-EXAFS スペクトルでは、La₂O₃ の La-O-La の距離は 3.8 Å であるが、触媒中

の La-O-La のピークは見出されていない。更に La₂O₃ の La は 6 ケの酸素に配位されるが、触媒中では La は三配位であると同定された。La は 3wt%担持の触媒中 (理論イオン交換率 90%) でもイオン交換され、高分散されていると解釈される。

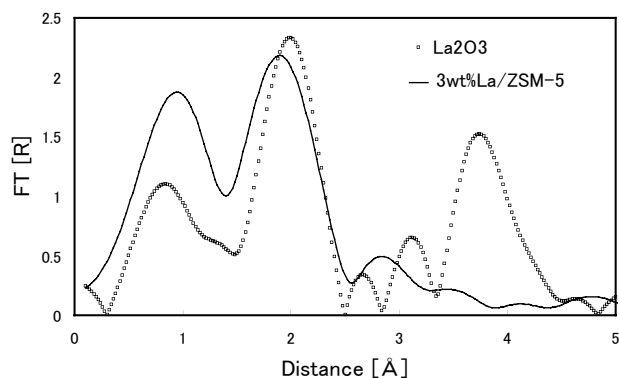


Fig.1 La K-edge FT-EXAFS spectra

この高分散状態はバインダーレスゼオライトと固体混合熱処理イオン交換法によってもたらされたものと考えられる。

La 1wt% の触媒の La-O の距離は 1.98 Å、La 3wt% の触媒は 1.92 Å の値が得られている。La 含量の低いものより高い触媒の方が La-O の距離が短くなる理由は不明である。これを明確にするため通常イオン交換法およびバインダーを用いた通常のゼオライトの成形法の場合と比較検討する必要がある。これにより更なる生産性の高い触媒の開発の指針にしたい。

【参考文献】

- (1) 触媒 46, 84 (2004)
- (2) 特開 2002 - 28492
- (3) 特許 3442348、固体 NMR・材料
研究会報告 21, No. 31, 2002