

XAFS による固体ヘテロポリ酸触媒の構造解析 XAFS Analysis on Solid Heteropolyacid Catalysts

下平 祥貴, 辻 勝行, 畑中 滋, 山下 克彦, 山下 任, 安倍 朋弘
Yoshiki Shimodaira, Katsuyuki Tsuji, Shigeru Hatanaka,
Katsuhiko Yamashita, Tamotsu Yamashita, Tomohiro Abe

昭和電工株式会社
SHOWA DENKO K. K.

本研究の目的は、ヘテロポリ酸担持触媒の劣化を低減し、あるいは劣化触媒を再使用するための技術確立を目指して、固体ヘテロポリ酸の局所構造の変化に関する知見を得ることを目的としている。本課題により、ヘテロポリ酸担持触媒の XAFS 測定を行った結果、使用前、使用后、再生後の触媒の活性種であるヘテロポリ酸の局所構造の変化に関する知見が得られた。この知見は今後の触媒設計や効果的再生処理技術開発の指針となりえるものと考えており、SPring-8 を利用したことによって非常に有益な知見が手に入った。

キーワード：ヘテロポリ酸触媒, ケギン構造, XAFS

背景と研究目的：

ヘテロポリ酸触媒は、酸触媒反応や酸化反応に固体触媒として用いた場合に特異的な触媒作用を示すことが多く、重要な触媒材料である。さらに、担体に担持したヘテロポリ酸担持触媒は固定床反応に使用でき、製品と触媒の分離が容易であることから、ヘテロポリ酸担持触媒に関する基礎・応用研究が幅広く行われている。特に産業的には、触媒の製造、充填、抜出、廃棄で生じるコストや環境負荷を低減させることが求められている。そのため、触媒の劣化を抑制して長時間使用するための技術や、使用済みの触媒を廃棄することなく再利用するための技術開発が待望されている。

本課題では、工業用ヘテロポリ酸担持触媒技術を環境調和の観点からさらに飛躍させるため、触媒の劣化を低減し、あるいは劣化触媒を再使用するための技術確立を目指して、固体ヘテロポリ酸の局所構造の変化に関する知見を得ることを目的としている。得られた知見は、今後の触媒設計や効果的再生処理技術開発の指針となりえるものとする。

実験：

ヘテロポリ酸担持触媒 (HSiW/SiO₂) は、HSiW (12 タングステイ酸) と SiO₂ 担体を用いて含浸法で調製した。酢酸とエチレンから酢酸エチルを合成する反応に使用した触媒を、使用后触媒とした。さらに、使用后触媒を空気下において 390°C で加熱処理した触媒を再生後触媒とした。これらの触媒を、ペレットに成型して測定に使用した。

XAFS 測定においては分光結晶として Si (111) を使用し、7 分間で 11.5° ~8.95° に連続的に結晶を動かして、W-L1 XANES, W-L3 EXAFS を透過法にて測定した。測定は空気下、室温条件下で実施した。また、リファレンスとして WO₃, Na₂WO₄·2H₂O, H₄SiW₁₂O₄₀ を用いた。

結果および考察：

Fig.1に WO_3 , $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HSiW, ヘテロポリ酸担持触媒の使用前, 使用後, 再生後の W-L3 edge EXAFS フーリエ変換スペクトルを示した. HSiW, 使用前, 使用後, 再生後では, 0.3~0.4nm にケギン構造に由来する W-Oe-W 結合, W-Oc-W 結合が観測された. HSiW, 使用前, 使用後のピーク強度はほぼ同じであった. 従って, 担体上に担持する前後, 反応に使用する前後で HSiW の W-O-W 結合は切れずに維持されているものと考えられる. 一方, 再生後のスペクトルでは, ピーク強度の低下が見られた. 再生中に W-O-W 結合の一部が切れた, すなわち HSiW が部分的に分解したものと思われる.

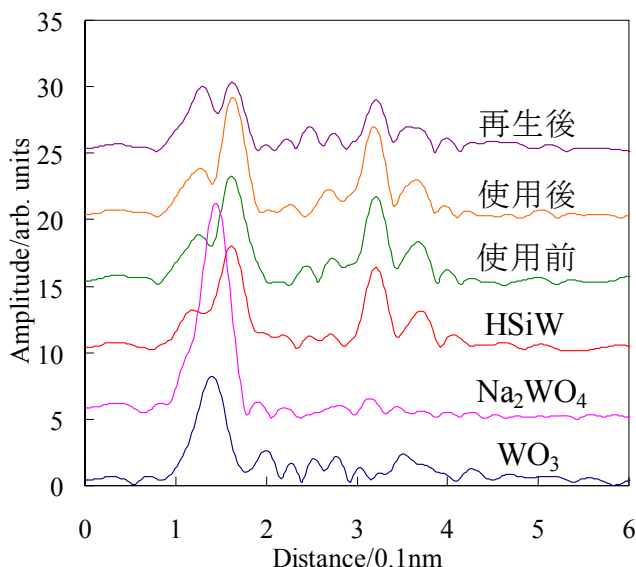


Fig.1. W-L3 edge EXAFS フーリエ変換スペクトル

Fig.2に同じ試料の W-L1 edge XANES スペクトルを示した. 12098 eV 付近にプリエッジピークが観測された. このプリエッジピークは W 原子周囲の対称性を反映しており, テトラヘドラルな W では強く現れ, オクタヘドラルな W では弱く現れることが報告されている[1]. 使用前, 使用後, 再生後のプリエッジピークの強度は WO_3 より強く, HSiW とほぼ同程度であった. 従って, 使用前, 使用後, 再生後の W 原子周囲の対称性は HSiW の W の対称性とほぼ同じであると思われる.

また, 触媒活性は, 使用前 > 再生後 > 使用後であった. 使用後では HSiW の分解は観測されていないが触媒活性が低下しているため, 例えば, コーキングなどの影響で活性が低下したものと推測される. 一方, 再生後が使用前と同じ活性に回復していないが, その原因としては, HSiW が部分的に分解していることが関係しているものと推測される.

以上のとおり, 使用前, 使用後, 再生後のヘテロポリ酸担持触媒 (HSiW/SiO₂) の XAFS 測定を行った結果, 触媒の局所構造の変化に関する知見が得られた. この知見は触媒の劣化を低減し, あるいは劣化触媒を再使用するための指針となりえるものとする.

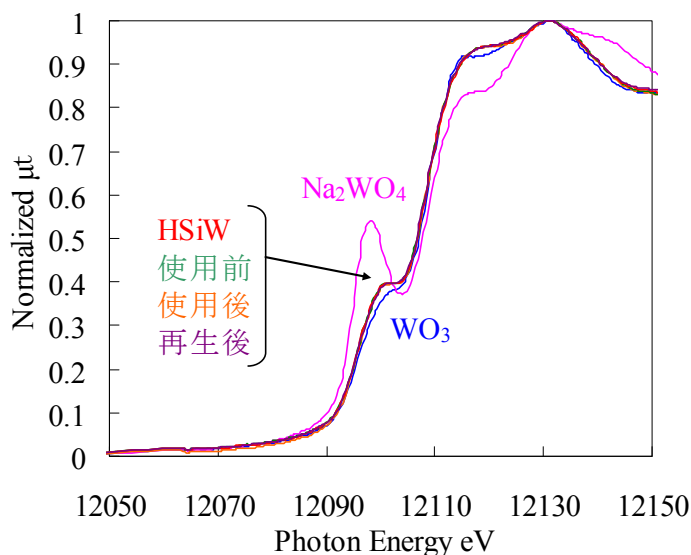


Fig.2. W-L1 edge XANES スペクトル.

参考文献：

[1] A. Kuzmin, J. Purans, J. Phys. Condens. Matter 5 (1993) 9423.