

アリルエステル異性化反応における酸化物担持 Pt 触媒の
Pt L_I 吸収端 XANES 測定による化学状態解析
Structure Analyses of Supported Pt Catalysts for
Isomerization of Allyl Esters by Pt L_I-edge XANES

村山 美乃^a, 白 珺文^a, 播磨 大樹^a, 生武 侑也^a, 本間 徹生^b, 石田 玉青^c, 徳永 信^a,
井澤 雄輔^d

Haruno Murayama^a, Junwen Bai^a, Hiroki Harima^a, Yuhya Ikutake^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

アリルエステル異性化反応に用いるセリアおよびアルミナ担持白金触媒の酸化数を Pt L_I-edge XANES により解析した。種々の酸化数の Pt 化合物を標準試料として、見かけの Pt L_I 吸収端エネルギーと Pt 価数をプロットすると直線性が得られた。セリア担持触媒およびアルミナ担持触媒の吸収端エネルギーはそれぞれ 13890.41 eV と 13886.37 eV であり、標準試料の吸収端エネルギーと比較すると、それぞれ平均価数は約 4 価と約 2 価と見積もられた。再利用性の高い触媒は、セリア上に担持された酸化段階の高い Pt 種であると推察される。

キーワード： 金属酸化物担持白金触媒, Pt L_I-edge XAFS, アリルエステル異性化反応

背景と研究目的：

ブタジエンを出発物質としたテトラヒドロフランの製造過程では、中間体であるアリルエステルに位置異性体が生じることがある。たとえば、1,4-ジアセトキシ-2-ブテンは目的物質に直接変換できるが、3,4-ジアセトキシ-1-ブテンには用途がなく、大量に廃棄されている。我々は、これを有用なアリルエステルに異性化することを目的として、アセトキシ基の 1,3-転位反応(3,4-ジアセトキシ-1-ブテンからの 1,4-ジアセトキシ-2-ブテンへの異性化反応)の検討を重ねてきた。これまでに、セリア、ジルコニア、チタニア、アルミナなどの金属酸化物上に Pt を担持した触媒が有効であることを見出し、Pt L_{III}-edge XAFS により触媒活性点の構造を解析した。反応前後、複数回の反応後の触媒の ex situ 測定より、活性種は Pt 酸化物と考えられ、また反応条件下における in situ 測定の結果より、触媒再利用においても高活性が得られたセリア担持触媒は、他の担体よりも Pt 種の還元が進行しにくいことが分かった。

これまでの成果より、Pt 酸化数が触媒活性に大きく影響することが示唆された。高酸化数の白金化合物では 5d 軌道充填度の減少に対応して、Pt L_{III}-edge XAFS スペクトルのホワイトラインが高くなることが知られており、これまでの本触媒の XANES スペクトル解析でも、ホワイトライン強度を指標としてきた。しかし、種々の白金酸化物では同一価数でもホワイトライン強度が一樣ではなく、その強度のみで形式電荷を調べることは難しいという報告もある[1]。そこで、本課題研究では Pt L_I-edge XANES スペクトルから得られる見かけ上の吸収端シフトと Pt 酸化数に相関がある [1]ことから、セリア担持触媒とアルミナ担持触媒について、Pt L_{III}-edge XAFS と Pt L_I-edge XAFS をそれぞれ測定し、これらの触媒の Pt 酸化数と局所構造を調べることを目的とした。また、Pt L_I-edge XAFS については、今後さらに反応条件下での in situ 測定に十分な時間分解能での測定が可能かどうか、積算時間の検討も透過法、蛍光法のそれぞれに対して行った。

実験：

塩化白金酸を前駆体として、含浸法により担持量 1 wt% の各種担体に担持した白金触媒を調製した。それぞれの触媒を所定の濃度でペレットとし、ex situ 測定に用いた。また、in situ XAFS 測

定用耐圧セルに所定量の担持触媒を反応基質 3,4-ジアセトキシ-1-ブテンと共に空気下で密封し、in situ 測定と同様のセッティングで解析に耐える 1 スペクトルを測定するのに要する時間を見積もった。標準試料として、Pt foil (0 価), Pt(acac)₂ (2 価), K₂Pt(OH)₆, PtO₂ (4 価) も測定した。アルミナ担持触媒では透過法、セリア担持触媒では 19 素子 Ge 半導体検出器を用いた蛍光法で、いずれの場合にもクイックスキャンにより Si(311)二結晶モノクロメータを備えた BL14B2 にて測定した。XAFS データの解析は REX2000 (Rigaku Corp.) を用いて行った。

結果および考察：

図 1 に反応前のセリア担持触媒、アルミナ担持触媒と 4 価 Pt 標準試料として PtO₂, Na₂Pt(OH)₆ の Pt L_{III}-edge XANES スペクトルを示す。セリア担持触媒のホワイトライン強度は Na₂Pt(OH)₆ とほぼ等しく、一方でアルミナ担持触媒では PtO₂ とほぼ等しくなった。このことから、これらの触媒の酸化状態を Pt L_{III}-edge XANES スペクトルから比較することは難しいといえる。そこで、図 2 (a) に示す Pt L_I-edge XANES スペクトルでの比較を行った。セリア担持触媒の吸収端エネルギーは 13890.41 eV で PtO₂, Na₂Pt(OH)₆ とほぼ一致したが、アルミナ担持触媒では 13886.37 eV であり、約 4 eV 低エネルギーにシフトしていた。見かけの L_I 吸収端エネルギーと Pt 価数について、種々の標準試料のスペクトルから得られた値をプロットすると図 2 (b) の点線に示すとおり、直線状となった。セリア担持触媒およびアルミナ担持触媒の吸収端エネルギーをこの直線と比較すると、それぞれの Pt 種の平均酸化数はそれぞれ約 4 価と約 2 価であるといえる。これらの結果から、2 価 Pt 種が担持された触媒よりも 4 価 Pt 種の触媒の方が、触媒再利用性が高いことが分かった。

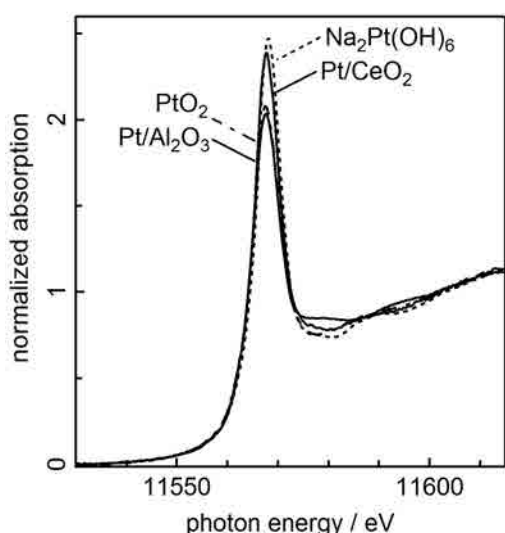


図 1. セリアおよびアルミナ担持触媒の Pt L_{III}-edge XANES スペクトル。

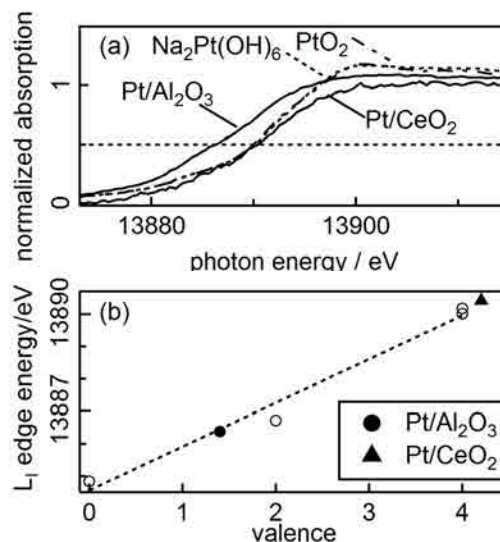


図 2. セリアおよびアルミナ担持触媒の Pt L_I-edge XANES スペクトル (a) とエッジエネルギーのプロット (b)。

次に、これらの Pt L_I-edge XAFS スペクトルの測定時間を検討した。担体による吸収が少ないアルミナ担持触媒では、図 2 (a) に示した EXAFS スペクトルを得るのに約 30 分を要した。また in situ 測定専用セルに反応基質と共にセットした場合でも XANES 領域に限定すれば約 8 分の積算時間で同程度のスペクトルが得られた。このことから、今後、反応条件下における in situ 測定も可能と見積もられる。一方、担体の吸収が大きいセリア担持触媒は蛍光法による測定となった。Pt L_I 吸収端付近には種々の蛍光 X 線が観測されたため、Pt L_I-edge XAFS スペクトルの信号強度が弱くなり、図 2 (a) に示したスペクトルを得るのには、約 9 時間を要した。セリア担持触媒の反応条件下における in situ 測定は難しいといえる。

アルミナ担持触媒の活性低下の要因について、Pt L_{III}-edge XAFS スペクトルのカーブフィッティング解析より、Pt (0) 種への還元や Pt 酸化物種の局所構造、凝集状態など調べることを試みた。ところが、今回用いたアルミナにはヒ素が混入しており EXAFS 測定範囲内の 11875 eV に As K 吸収端が重なってしまい、解析ができなかった。今後、アルミナの種類を変えて触媒活性低下の要因についても詳細な検討をする予定である。

参考文献：

- [1] 山本孝, 行本晃, *分析化学*, **62** (2013) 555-563.