

アリルエステル異性化反応における酸化物担持白金触媒の焼成条件下
での *in situ* XAFS 測定による活性種再生過程の解明
**Investigation of Regeneration for Metal Oxide Supported Pt Catalysts for
Isomerization of Allyl Esters by In Situ XAFS Measurements during
Calcination Process**

村山 美乃^a, 黄 啓安^a, 本間 徹生^b, 石田 玉青^c, 徳永 信^a, 井澤 雄輔^d
Haruno Murayama^a, Qian Huang^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またはアルミナ担持白金触媒の酸化数変化を Pt L_{III}-edge XAFS により解析した。特に、触媒再利用性について検討するため、活性種の再生を目的とした空気下での焼成による構造変化を比較した。調製直後(反応前)、反応後、300°C 焼成後のスペクトルを比較すると、セリア担持触媒では、一部が反応後に還元されて Pt(0) を生成するが、300°C 焼成後にはさらにその一部が Pt(IV) へと再酸化されることが分かった。

キーワード： 金属酸化物担持白金触媒, Pt L_{III}-edge XAFS, アリルエステル異性化反応,
触媒再利用, 空気焼成

背景と研究目的：

C₄原料のひとつであるブタジエンからの化成品製造には、様々な触媒反応があるが、本研究ではテトラヒドロフラン合成の工程で生成するアリルエステルに注目してきた。このアリルエステルには位置異性体が存在し、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。そこで、3,4-ジアセトキシ-1-ブテンを 1,4-ジアセトキシ-2-ブテンへと異性化し、原料の有効利用を目的とした触媒研究を行ってきた。これまでに、金属酸化物担持白金触媒が本反応に高活性を示し、また XAFS を用いた構造解析により、Pt 酸化物が活性種であることが分かった。さらに、工業的用途として重要な触媒再利用性についても検討したところ、特にセリア担持触媒で再利用性が高かった。セリア上では、他の担体上よりも Pt 種の還元が進行しにくいことが、XAFS 解析より明らかとなった。しかし、セリア担持 Pt 触媒においても、数回の反応後には Pt 種の還元は避けられず、空気下での焼成など簡便な手法によって触媒活性が再生されることが求められる。

本課題では、空気下での焼成による Pt 価数変化を *in situ* XAFS により測定し、触媒再生温度の最適化を目的とした。担体としてはセリアだけでなく、これまでの検討で Pt 価数の変化しやすいことが明らかとなっているアルミナについても検討した。

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% でセリアおよびアルミナに担持した白金触媒を調製した。反応前の試料をペレットとし、*ex situ* 測定に用いた。また、セリア担持触媒では反応 4 回後、アルミナ担持触媒では反応 3 回後に回収した所定量の各触媒を *in situ* XAFS 測定用セルにセットした。希釈した酸素ガス(O₂/He=0.2/0.8)流通下で室温から 300°C まで昇温速度 5°C /min で昇温し、*in situ* Pt L_{III}-edge XAFS を連続測定した。測定は BL14B2 の Si(311)二結晶モノクロメータを用い、アルミナ担持触媒は透過法、セリア担持触媒は 19 素子 Ge 半導体検出器を用いた蛍光法によるクイックスキャンにて測定した。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：

セリア担持触媒のスペクトル(図 1)において、反応前(before reaction), 反応 4 回後(reaction4), 300°C 焼成(300 deg.)を比較した。XANES スペクトルで観測されるホワイトライン強度について、反応前では 4 価 Pt 種と同様に強かったが、反応 4 回後には 0 価 Pt 種と同程度にまで弱くなった。また、反応 4 回後の動径構造関数では、1.0 Å–2.0 Å にみられる Pt–O 配位のピーク強度が反応前と比べて非常に低くなり、一方で 2.2 Å–3.3 Å にみられる Pt–Pt 配位のピークが新たに観測された。次に、反応 4 回後の触媒を 300°C 焼成すると(300 deg.)ホワイトライン強度はやや強くなり、動径構造関数では Pt–O 配位のピーク強度は強く、Pt–Pt 配位のピークは弱くなった。

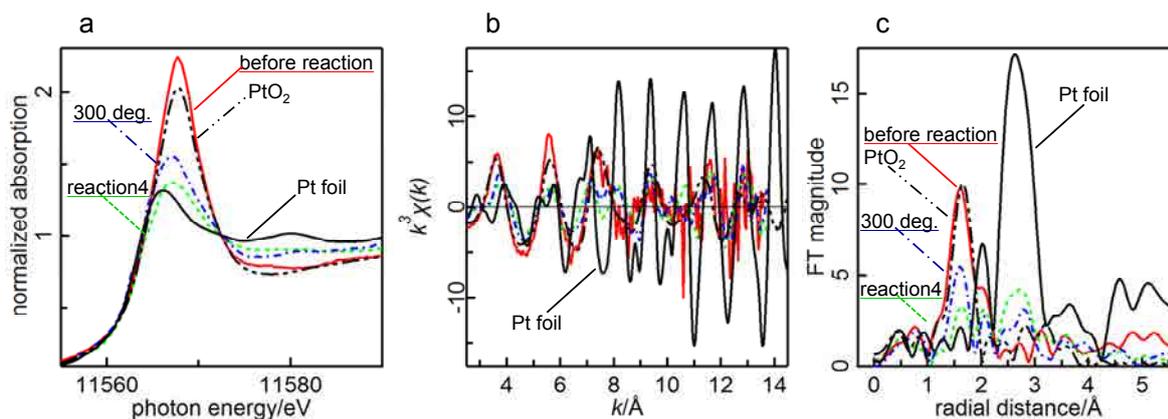


図 1. セリア担持 Pt 触媒の XAFS スペクトル; (a) XANES, (b) $k^3\chi(k)$, (c) 動径構造関数 ($3.00 \leq k \leq 13.25$).

セリア担持触媒では、異性化反応中に Pt 酸化物種が一部還元されて、活性が低下してしまうが、空気下での 300°C 焼成によって、還元された Pt 種は再酸化されて、活性種と思われる Pt 酸化物種に再生されることが分かった。しかし、アルミナ担持触媒では、反応 3 回後にすべて Pt 種が還元されてしまい、さらに 300°C 焼成によっても酸化数の変化はみられなかった。

今後は、セリア担持触媒の Pt 酸化物/0 価 Pt 比の定量解析など XAFS 以外にも詳細な解析を行うとともに、300°C で焼成した触媒の反応活性を測定し、触媒再利用性についての検討を進める予定である。