

## カルボン酸の高選択的還元反応を促進する合金触媒の In situ XAFS 測定 による局所構造解析

### Analysis of Local Structure of Alloy Catalysts for High Selective Reduction of Carboxylic Acid by In situ XAFS

福住 謙亨<sup>a</sup>, 中谷 哲<sup>a</sup>, 水垣 共雄<sup>b</sup>, 細川 三郎<sup>c</sup>, 本間 徹生<sup>d</sup>  
Noriyuki Fukuzumi<sup>a</sup>, Tetsu Nakatani<sup>a</sup>, Tomoo Mizugaki<sup>b</sup>, Saburo Hosokawa<sup>c</sup>,  
Tetsuo Honma<sup>d</sup>

<sup>a</sup>株式会社ダイセル, <sup>b</sup>大阪大学大学院基礎工学研究科, <sup>c</sup>京都大学, <sup>d</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Daicel Corporation, <sup>b</sup>Osaka University, <sup>c</sup>Kyoto University, <sup>d</sup>JASRI

Mo-Pd-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒はカルボン酸の還元に対して高い活性を示すことを確認している。高活性かつ高寿命の触媒を設計するためには詳細な触媒の構造解析が必要である。これまでの実験から本触媒は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対する Pd 量によって活性が変化する事が確認されているが、実際の反応雰囲気である水素、酢酸共存雰囲気における触媒の構造は解明されていない。今回水素、酢酸共存雰囲気下で Pd 量の異なる触媒の XAFS 測定を実施することで活性点に起因する Fe の物性変化を追跡した。

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：

石油価格の高騰と将来的な枯渇の懸念から脱石油の動きが世界的に進んでいる。エチレン誘導品の需要が世界的に伸び続ける一方で、ナフサ由来のエチレン製品が主流な日本では安価な天然ガス由来の海外製品に対する競争力を維持することは難しく、今後国際競争力の低下が懸念される。

その反応性の高さから有機合成品の基幹原料として用いられるアセトアルデヒドもエチレン誘導品の一つであり、将来的なエチレンの高騰を懸念しナフサ以外の原料から合成する技術が求められている。石油資源のない日本には今後バイオマス原料を用いた化学製品の製造が望まれるが、バイオマス原料の誘導品化においては含酸素化合物の還元技術が極めて重要である。アセトアルデヒドはカルボン酸を還元することにより得られるが、不安定なアルデヒドで選択的に止めるといった技術は極めて難しい。

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[1]。これまでの研究結果から Mo-Pd-Fe 触媒が本反応に対して高い活性を示すことを確認している[2]。本触媒は反応中 Pd 量によって PdFe 合金の生成量が変化し、PdFe 粒子の表面積にほぼ相関する形で反応性を制御できることも解明している。また反応時 Fe は酸化剤である酢酸により酸化され、電子リッチな状態になりやすい事が考えられるが、本触媒においては実際の反応雰囲気である水素と酢酸共存雰囲気下での構造は未解明である。

本実験で Pd 量の異なる Mo 添加触媒を XAFS 測定し、Mo、Pd が Fe に対してどのように影響しているかを確認した。活性に起因する Fe の構造を解明する事が出来れば、触媒設計に反映することで触媒寿命を向上することが可能となり工業化した際の触媒交換頻度を低減することが期待できる。

#### 実験：

40 wt%Pd-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、80 wt%Pd-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 100 wt%に対して Pd : 40 or 80 wt%)は、任意の割合で硝酸パラジウム溶液と硝酸鉄、クエン酸を混合し、110°C で乾燥、400°C で焼成処理により調製した。28 wt%Mo-40 wt%Pd-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、28wt%Mo-80wt%Pd-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 100 wt%に対して Pd : 40 or 80 wt%)は前記の 40 or 80 wt%Pd-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒に対してイオン交換水で溶解させたセモリブデン酸六アンモニウム・四水和物を任意の割合で加え、110°C で乾燥、400°C で焼成処理し調製した。

XAFS 測定は、SPRING-8 の産業利用ビームライン BL14B2 にて実施し Mo K 端には Si(311)面を

使用した。XAFS 測定用の検体は、反応前の各触媒粉を直径 7 mm のディスク状に成型し Fe K 殻の透過法 Quick XAFS 測定を実施した。Fe のリファレンス化合物については Fe foil (Fe)、酸化鉄 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) を用いた。酢酸供給は測定セルの前に設置している任意の温度で保温した酢酸バブラーに対してキャリアガスを流入させることで酢酸と触媒を反応させた。データ解析は Athena ver.0.9.25 を使用した。

### 結果および考察：

各触媒の Fe K 殻透過法 XANES 測定の結果を図 1 に示す。表 1 は各条件におけるスペクトルに対して  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、Fe (metal) の混合スペクトルでマッチングした時のスペクトルの割合を示している。図 1、表 1 に示すように  $\text{H}_2$  雰囲気気下、 $300^\circ\text{C}$ 、1hr 保持することで Fe は 0 価まで還元することを確認した。その後、酢酸 (AC) を  $\text{H}_2/\text{AC}=15$  の比率で流入させたところ若干酸化が進行するもののほとんど変化はみられなかった。次に、より酢酸の影響を確認するために  $\text{H}_2$  を He に切り替えたところ、Fe (metal) の一部は酢酸由来の酸素で  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  まで酸化されていることが分かる。

表 1 に示すように  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に対する Pd 量が異なると  $\text{H}_2/\text{AC}$ 、 $\text{He}/\text{AC}$  雰囲気気下における Fe と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の割合が異なる。過去の実験から Pd と接していない Fe はすぐに活性を失い、Mo が Pd と接していない Fe に対して電子を供与する事で活性点として機能していると考えている。今回の実験で Pd と接していない Fe に対する Mo 量が多い 28 wt%Mo-80 wt%Pd- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  はより Mo が効率的に機能している事を確認できた。

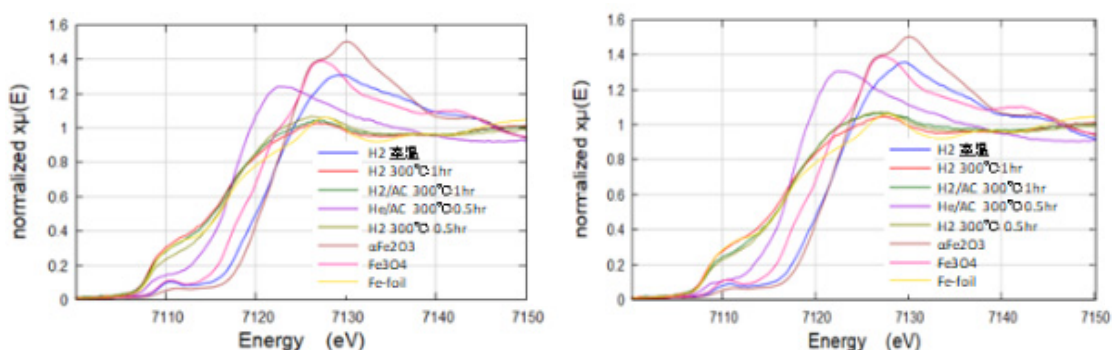


図 1. Fe K-edge XANES スペクトル 28 wt%Mo-40 wt%Pd- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (左)、28 wt%Mo-80 wt%Pd- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (右)

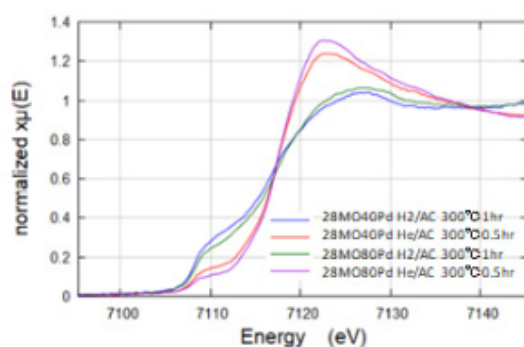


図 2. Fe K-edge XANES スペクトル 28 wt%Mo-40 wt%Pd- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と 28 wt%Mo-80 wt%Pd- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の比較

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					
	28wt%Mo-40wt%Pd- $\text{Fe}_2\text{O}_3$			28wt%Mo-80wt%Pd- $\text{Fe}_2\text{O}_3$		
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Fe(metal)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Fe(metal)
Air 室温	75%	-	25%	80%	-	20%
$\text{H}_2$ $300^\circ\text{C}$	-	-	100%	-	3%	97%
$\text{H}_2/\text{AC}$ $300^\circ\text{C}$	-	3%	97%	-	16%	84%
$\text{He}/\text{AC}$ $300^\circ\text{C}$	-	33%	67%	-	41%	59%
$\text{H}_2$ $300^\circ\text{C}$	-	15%	85%	-	14%	86%

**今後の課題：**

今回 Pd 量の異なる二種の触媒を実際の反応条件である水素と酢酸共存下で XAFS 測定を実施したが Fe の物性に違いはみられなかった。Pd 量による活性の違いは Pd の構造変化が関係していると推測しており、今後 Pd 側の測定を実施することで触媒構造を解明する予定である。

**参考文献：**

[1] 特開 2017-047377 (P2017-47377A)

[2] 特開 2016-150331 (P2015-30642)