

Cl₂ および SnCl₂ で処理した Ru/Y 型ゼオライト触媒における Ru 配位環境の EXAFS 解析
東京大学生産技術研究所第 4 部篠田研 大西 武士・篠田 純雄

EXAFS analysis of microenvironment of Ru for the Ru/Y zeolite catalysts treated with Cl₂ and SnCl₂ (Institute of Industrial Science, The university of Tokyo) Takeshi Ohnishi and Sumio Shinoda

1. 序論

[Ru(NH₃)₆]³⁺ でイオン交換した Y 型ゼオライトを昇温還元することにより、スーパーゲージ中に微少な金属クラスターを形成させた後、Cl₂ 続いて SnCl₂ で処理して得られる Ru-Sn バイメタリック触媒は、固気相不均一系でメタノールのみを原料として一段で酢酸メチルを生成する¹⁾。この反応に有効な触媒活性種の検討を行うため、触媒調製の各段階において EXAFS スペクトルを測定し、Ru の配位環境について調べた。

2. 実験

NaY 型ゼオライトを [Ru(NH₃)₆]³⁺ でイオン交換後、0.4 °C/min で 250 °C まで昇温・保持することにより還元し、Ru(0)/Y を得た²⁾。続いて Cl₂ ガスで処理後(150~250 °C)、さらにこれを真空下アンプル中に封じ、250 °C で SnCl₂ 蒸気と接触させることにより Ru-Sn/Y 型ゼオライト触媒を調製した。EXAFS 測定は、東京大学工学部総合試験所強力 X 線実験室に設置された Rigaku R-EXAFS 2100S を用いて行った。なお、X 線源として LaB₆ フィラメントおよび Mo ターゲットを用い、出力 30 kV-400 mA で透過法により測定した。

3. 結果と考察

EXAFS 測定は、次の 3 種のゼオライトについて行った。すなわち、(1) Ru(0)/Y 型ゼオライト、(2)これを 200 °C にて Ru の 10 倍モル量の塩素で処理したもの、(3)さらに SnCl₂ 処理したもの、である。それぞれについて、以下のような結果が得られた。

(1) 積算を 20 時間程度行ったが、明確な EXAFS 振動は得られず、シミュレーションを行っても適切な数値は得られなかった。

(2) Ru-Cl 結合についてのシミュレーションでよく適合し、結合距離 R = 2.41 Å, 平均配位数 N = 4.17 の値が得られた。なお、Ru-Ru 結合に起因するとみられるピークは認められなかった。

(3) Ru-Cl 結合についてのシミュレーションでよく適合し、結合距離 R = 2.39 Å, 平均配位数 N = 4.34 の値が得られた。なお、Ru-Sn 結合を含めたシミュレーションでは適合しなかったことから、Ru-Sn 結合は生成していないと考えられる。

Ru(0)/Y 型ゼオライトで明確な結果が得られなかった原因については、還元が不十分で Ru^{III}-NH₃ が混在していた可能性や、還元された Ru が空気中で部分的に酸化されたことなどが考えられる。なお、この点を明確にするため、Ru 3p_{3/2} の XPS 測定を行ったが、標準試料の金属 Ru と [Ru(NH₃)₆]Cl₃ が近い値をとり、同定は困難であった。(1)については還元条件のさらなる検討が必要と思われる。(3)の試料を触媒に用いて、メタノール転化反応を行った結果、やはり酢酸メチルが生成するまでに比較的長い誘導期(50~70 h)が認められたことから¹⁾、メタノール供給下の還元的雰囲気では Ru(II)-Sn(II) 活性種が徐々に生成すると考えられる³⁾。今後は、酢酸メチル生成活性のある段階での EXAFS 測定を行う予定である。

1) S. Shinoda, T. Ohnishi and T. Yamakawa, *Catalysis Surveys from Japan*, **1**, 25 (1997).

2) J. G. Goodwin, Jr and C. Naccache, *J. Catal.*, **64**, 462 (1980).

3) 大西, 山川, 篠田, 第 82 回触媒討論会 A, 4D805 (1998); 大西, 山川, 篠田, 日本化学会第 76 春季年会, 4F528 (1999).