

選択的水素化分解用金属ナノ粒子触媒の実用化に向けた微細構造解析 Characterization of Fine Structure of Highly Active Supported Metal Nanoparticle Catalysts for Selective Hydrogenolysis

金田 清臣^{a,b}, 満留 敬人^b, 水垣 共雄^b, 實川 浩一郎^b
Kiyotomi Kaneda^{a,b}, Takato Mitsudome^b, Tomoo Mizugaki^b, Koichiro Jitsukawa^b

^a大阪大学太陽エネルギー化学研究センター, ^b大阪大学大学院 基礎工学研究科
^{a,b}OSAKA UNIVERSITY

液相でのグリセロール水素化分解反応に高選択性を示す固定化銅ナノ粒子触媒の開発を行い、XAFS 法により銅種の構造解析を行った。前駆体の銅置換ハイドロタルサイト中では、銅は Cu^{2+} 種として存在し、水素雰囲気での前処理により一部還元され、さらに反応条件下で銅ナノ粒子が生成したと考えられる。反応後の触媒の XANES 解析により、銅触媒中には、 $\text{Cu}(0)$ 以外に $\text{Cu}(I)$ 、 $\text{Cu}(II)$ が存在することが明らかとなった。再使用後の触媒は活性を維持していたことから、微量の酸化物種の存在が触媒の安定性を維持している要因と考えられる。

キーワード： グリセロール、銅ナノ粒子、触媒、XAFS、XANES

背景と研究目的：

近年、バイオディーゼル生産の増加により、副生成物であるグリセロール生産量も年々増加し、世界的な供給過多が予想されている。現在、その有効利用法について多くの研究開発が進められている。特に触媒を用いた変換方法としては、図1に示すように大きく分けて酸化、水素化分解、脱水、熱分解ガス化などが報告されている^[1]。

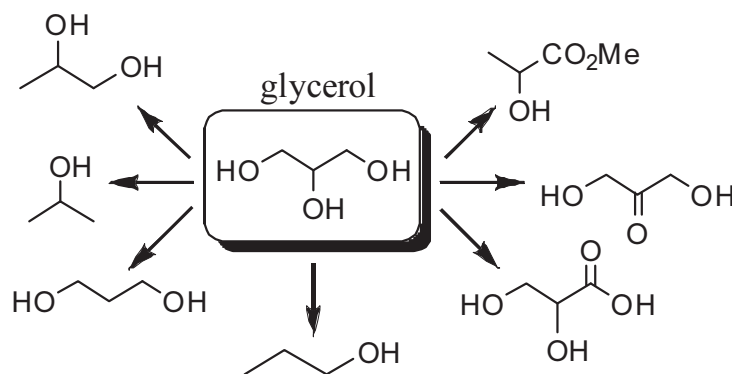


図1. グリセロールの各種変換反応

目的生成物をアルコールとした場合には、水素化分解法があげられる。プロパンジオール類は、溶媒、ポリエステル原料として極めて重要であり、従来、1,2-プロパンジオールについてはプロピレンの部分酸化による製造技術、1,3-プロパンジオールについては、糖の発酵による製造技術が実用化されている。しかし、発酵法は反応速度が遅いため、巨大な発酵槽が必要となる他、最終的な水溶液中の生成物濃度が低いことから、分離、精製コストが大きくなるという問題がある。触媒を用いる水素化分解法は、一般に有機溶媒中で反応が行われるので、生成物の分離精製が容易である点で有利であるが、これまでの報告では、収率があるいは選択性が低いという問題がある。今後はバイオディーゼルの生産量そのものが増大することが予想され、バイオディーゼル由来のグリセロールから有用物質への高選択的変換法の開発は、日本の産業界にとっても極めて重要な課題と言える。

我々の研究グループでは、グリセロールから 1,2-プロパンジオールへの水素化分解反応をター

ゲットとして、層状粘土鉱物であるハイドロタルサイト(HT)化合物を用いた固定化銅ナノ粒子触媒が極めて高い選択性を示すことを見出した。本触媒は空気中でも取扱が容易で優れた再利用性を示す特徴をもつ。本申請課題では、この高機能な銅ナノ粒子触媒の局所構造解析を XAFS 法により行った。

実験：

ハイドロタルサイトは既報に従い共沈法により調製した。このとき、 Mg^{2+} を他の二価金属種に変える同型置換により種々の金属交換ハイドロタルサイトが調製できる^[2]。銅置換ハイドロタルサイト(CuAl-HT)は、乾燥後、水素雰囲気下で前処理を行った。グリセロールの水素化分解反応は、テフロン製内筒をいれたステンレス製オートクレーブを用いて、所定の水素圧下で行った。反応後の生成物は、GC および GCMS により分析、定量した。

触媒のキャラクタリゼーションは、XRD、SEM、TEM、元素分析を用いた。還元前後の触媒の Cu-K 殻 XAFS 測定は、SPring-8 の産業利用ビームライン BL14B2 を利用し、分光結晶には Si(111) を用いた。試料はチッカホウ素で希釈した後、ディスク状に成型し、透過法 Quick XAFS 測定を行った。データ解析には、REX2000 ver.2.5.7 (リガク) を使用した。リファレンス化合物として、銅箔、 Cu_2O 、 CuO を用いた。

結果および考察：

これまでに我々の研究グループでは種々の金属を種々の担持量で担持したハイドロタルサイト固定化金属ナノ粒子触媒を調製している。それぞれの触媒の活性・選択性については現在、水素化、水素化分解反応を含めた種々の反応で検討中である^[3]。今回は、グリセロールの水素化分解による 1,2-プロパンジオール合成において触媒活性を検討した。種々の反応条件を検討したところ、式 1 に示すように CuAl-HT 触媒を用いて高収率で 1,2-プロパンジオール合成が得られることを見出した。

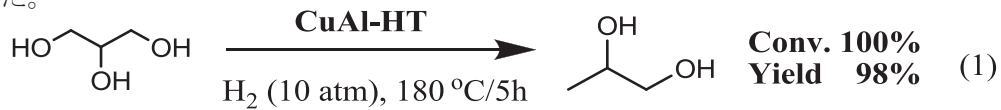


図 2 に、水酸化銅、CuAl-HT (還元前)、水素雰囲気下での前処理後、水素化分解反応後、および銅箔の Cu-K 殻 XANES スペクトルを示す。

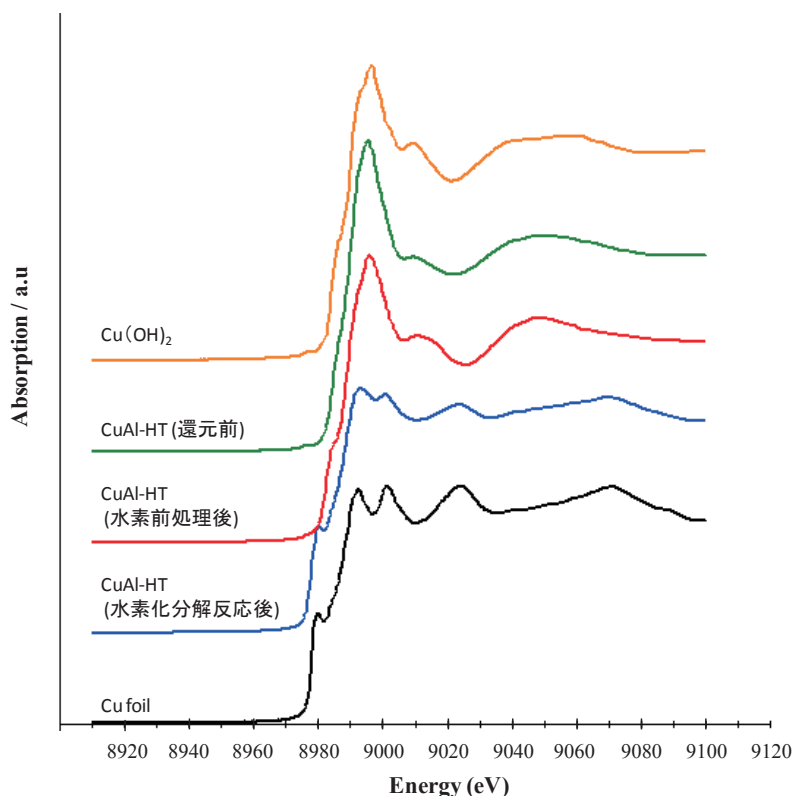


図 2. CuAl-HT の Cu-K 殻 XANES スペクトル

XANES スペクトルから、調製した CuAl-HT は、水酸化銅のスペクトルと類似しており銅二価種の存在が示された。水素前処理後の XANES スペクトルは、還元前のものと非常に似ているがわずかに還元が進行していると考えられる。また、水素化分解反応後の触媒では、Cu 箔に近いスペクトルが得られたことから、反応条件下で還元が進み銅ナノ粒子が生成したと示唆される。

CuAl-HT の XRD 分析からは、もとの MgAl-HT 同様に層状構造を有しており、水素化分解反応後には層状構造が見られないことから、反応条件下で、Cu の還元・凝集に伴い層状構造が崩れ、銅粒子を形成していると考えられる。

本触媒は、反応後に空気中でろ過により容易に分離回収し、再使用することができる。5 回の再使用実験で反応活性、選択性の低下はみられなかった。

今後の課題：

液相でのグリセロール水素化分解反応に高選択性を示す固定化銅ナノ粒子触媒の構造解析を XANES 測定により行い、銅種の酸化状態に関する情報が得られた。今後、反応条件下での XAFS 測定など、XAFS 法の特徴をさらに活かした実験方法を検討し、担体側のキャラクタリゼーション等と合わせて高機能触媒の開発にフィードバックする。

参考文献：

- [1] C.-H. Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fan, G. Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 527 (2008).
- [2] B. Sreedhar, R. Arundhati, P. L. Reddy, M. A. Reddy, M. L. Kantam, *Synthesis* **15**, 2517 (2009).
- [3] (a) A. Noujima, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 2986 (2011); (b) K. Nagashima, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Green Chem.*, **12**, 2142 (2010); (c) T. Mitsudome, A. Noujima, Y. Mikami, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Eur. J.*, **16**, 11818 (2010); (d) Y. Mikami, A. Noujima, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Lett.*, **39**, 223 (2010); (e) Kaneda, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, *Molecules*, **15**, 8988 (2010); (f) T. Mitsudome, A. Noujima, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Adv. Synth. Catal.*, **351**, 1890 (2009); (g) T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Funai, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 138 (2009); (h) T Mitsudome, Y. Mikami, K. Ebata, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Commun.*, 4804 (2008).