

## バイオマス由来化合物の選択的変換用固定化金属ナノ粒子触媒の開発 Development of Metal Nanoparticle Catalysts for Selective Transformation of Biomass Derived Compounds

金田 清臣<sup>a,b</sup>, 満留 敬人<sup>b</sup>, 水垣 共雄<sup>b</sup>, 實川 浩一郎<sup>b</sup>  
Kiyotomi Kaneda<sup>a,b</sup>, Takato Mitsudome<sup>b</sup>, Tomoo Mizugaki<sup>b</sup>, Koichiro Jitsukawa<sup>b</sup>

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

バイオマス由来化合物であるグリセロールからの有用化合物への変換反応に高活性、高選択性を示す固定化金属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  $\text{Cu}^{2+}$ 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：

持続可能な循環型社会の構築を目指し、近年、石油を中心とする化石資源にかわり、バイオマスが重要な役割を果たしつつある。我が国でも京都議定書の達成目標としてバイオマス燃料の導入が閣議決定され、バイオエタノールなどの燃料製造技術開発が進められている。その実用化に向けては、バイオ燃料製造過程で得られる副生成物（グリセロールやリグニン）を高付加価値化合物として利用するバイオリファイナリーが必要不可欠である（図1）。中でも、グリセロールやセルロース、リグニンなどの非可食原料を用いた、新たな化合物群の合成法の開発は、これまでの化石資源に依存する化学プロセスを一変し、カーボンニュートラルな原料への転換による二酸化炭素の排出抑制にも重要な役割を果たすと期待されている。

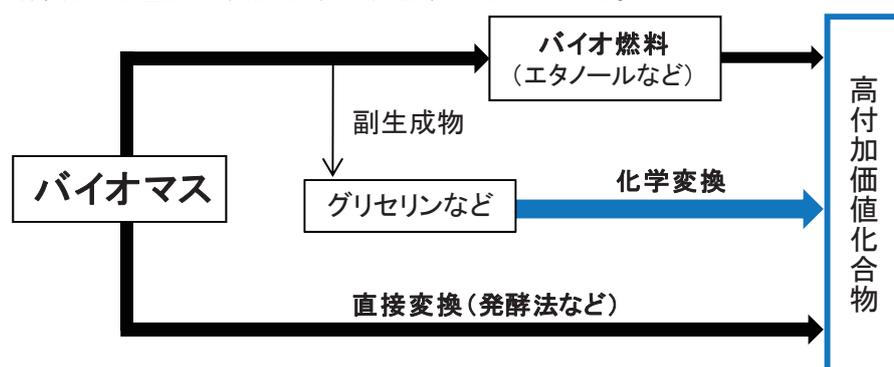


図1. バイオリファイナリーによる物質変換

バイオマス変換技術の1つとして酵素を用いる発酵法が知られているが、反応速度が小さく広大な施設が必要になるなど問題が多い。そのため、化学変換法、特に固体触媒による高効率かつ高選択的変換法の開発が望まれている。従来の化石資源と異なり、バイオマス由来原料は化合物中の酸素/炭素比が大きいいため、その利用には酸素原子を選択的に除く必要がある。例えばグリセロールでは、水素化分解反応や脱水反応または脱水素反応を利用した水酸基の官能基変換が鍵となる（図2）。これまでもグリセリンやグルコースなどのバイオマス由来原料の触媒的変換が報告されているが、水素化分解によるジオール生成やクラッキングによるガス化など比較的単純な化合物への変換が主である。また、厳しい反応条件（高温、高水素圧など）が必要であるなど、

有効利用にはまだ多くのハードルがある。従って、バイオマス由来原料から種々の高付加価値ファインケミカルズ合成への応用が実現すれば、枯渇性化石資源から再生可能資源への転換とともに二酸化炭素排出抑制も可能とする環境調和型プロセスが可能となる。

申請者らは、グリセロールやグリセロール誘導体などのバイオマス由来原料からのファインケミカルズ合成プロセスの開発を目的として[1]、金や銀、銅などの固定化金属ナノ粒子触媒の開発を行っている[2]。これらの固体触媒は、熱的安定性、分離・回収・再使用性など、均一系錯体触媒にはない特徴をもつ。本申請課題では、これらの金属ナノ粒子固定化触媒の局所構造解析をXAFS法により行った。

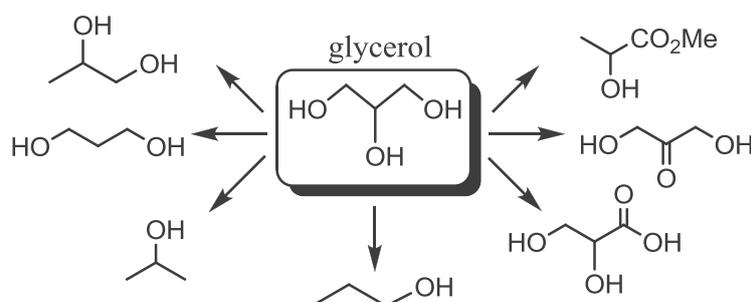


図2. グリセロールの各種変換反応

#### 実験：

担体として用いた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<sup>2+</sup>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[3]。また、アルミナやシリカなどにCuイオンを吸着担持したものを調製した。これらの触媒は、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。空気中での反応には、ガラス製耐圧反応管を用い、所定の温度にて攪拌し、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には、XRD、SEM、TEM、元素分析を用いた。例えば銅触媒では、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<sub>2</sub>O、CuOなどを用いた。

#### 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、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。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(式1)。



Cu置換ハイドロタルサイトは、ハイドロタルサイトのMgをCuに同型置換して得られる。XRDパターンよりMg型と同様に層状構造を有する。XANES解析[4]から、水素還元処理前のCu種は二価であり、水素雰囲気での前処理により一部のCu種が還元されている。このとき、XRDでは層状構造が確認できていることから、表面付近のCu種のみが還元を受けたと考えられる。また、水素化分解反応後の触媒では、Cu箔に近い回折パターン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を形成していると考えられる。図3に示すようにXANESスペクトルのパターンフィッティング解析を行ったところ、Cu箔、CuO、Cu<sub>2</sub>Oを用いてうまく再現することができた。この時、80%のCuOと約12%のCuOと8%のCu<sub>2</sub>Oを含むことがわかった。

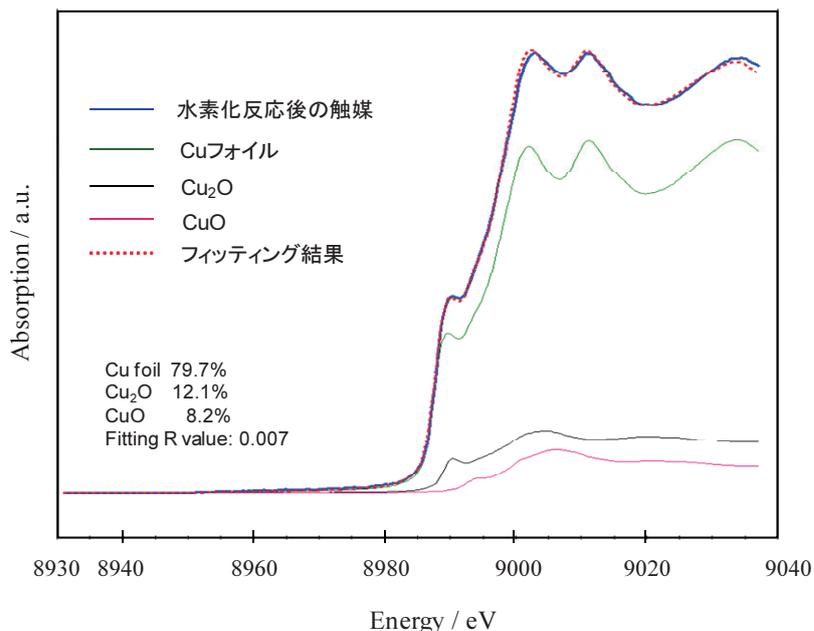


図3. 反応後のCu置換ハイドロタルサイト触媒のCu-K 殻 XANES スペクトルのパターンフィッティング解析

反応後のCu置換ハイドロタルサイト触媒のEXAFS領域のフーリエ変換図では、Cu-Cu結合に由来するピークがみられ、第2、第3配位圏のCu-Cu結合に由来するピークも確認された。第一配位圏のCu-Cu結合の平均配位数は8.8であり、ナノサイズの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。再使用後の触媒においてもXANESのパターンフィッティングからCuO、Cu<sub>2</sub>Oの割合は変化しないことから、Cuナノ粒子近傍のCu酸化物種の存在が触媒安定性に寄与していると考えられる。

一方、反応前に、水素還元処理を行わない触媒では、1,2-プロパンジオールへの選択性は低下する。アルミナやシリカに吸着担持により固定化した銅触媒では反応性が低下した。これらの触媒では銅担持量が低いことから、担体上の銅粒子径が小さくなっていることが考えられる。

#### 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。EXAFSスペクトルの解析からは、Cu-Cu結合の配位数は8.8となり、ナノサイズの粒子が生成していることがわかった。今後は、XAFS法の特性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ともに、in situでの触媒変化や粒子サイズの影響を検討する。

#### 参考文献：

- [1] C.-H. Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fan, G. Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 527 (2008).
- [2] (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).
- [3] B. Sreedhar, R. Arundhathi, P. L. Reddy, M. A. Reddy, M. L. Kantam, *Synthesis* **15**, 2517 (2009).
- [4] 平成22年度SPring-8重点産業利用課題成果報告書(2010B1795).