

高選択的バイオマス変換による化成品合成用固定化遷移金属触媒の実用化に向けた活性点構造の微細構造解析

Characterization of Fine Structure of Supported Transition Metal Catalysts for Highly Selective Biomass Transformation for Commodity Chemicals

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

バイオマス由来化合物であるグリセロールから有用化合物への変換反応に高活性、高選択的な固定化銅触媒の開発を行い、XAFS 法により銅種の構造解析を行った。Mg-Al 型ヒドロタルサイト構造中の Mg^{2+} を一部あるいは全て Cu^{2+} に同型置換した銅置換ヒドロタルサイトを調製した。この触媒はグリセロールからのアセトン合成に比較的温和な条件下で高活性を示す。XANES 解析より、前駆体である銅置換ヒドロタルサイト中の銅は Cu^{2+} 種として存在し、反応中に還元されて銅(I)粒子を形成することが明らかとなった。

キーワード： グリセロール、固定化銅触媒、XAFS、XANES

背景と研究目的：

石油資源から再生可能資源への転換は、日本のみならず世界的にも重要な課題である。特に、二酸化炭素排出規制の強化に伴い、カーボンニュートラルなバイオマス資源の有効利用が求められており、中でも非可食原料から得られるバイオマス原料は、石油化学プロセスの代替原料として望ましい。例えば、グリセロールはバイオディーゼル生産や油脂工業から大量に得られ、世界的な供給過多となることが懸念されているが、その有効利用法についてはまだ研究開発の途上である。グリセロールなどのバイオマスを有効利用できるプロセスが開発できれば、社会的にも環境面でも貢献度は高く、日本の産業界にとっても極めて重要な課題と言える。

近年、グリセロールは有望な代替資源として注目され、特に、多量にあるグリセロールをバルクケミカルへ転換することが望まれる。図 1 に示す以外にも多くの化学変換法の開発が精力的になされているが、高効率かつ高選択的な触媒的変換プロセスは少ない[1]。

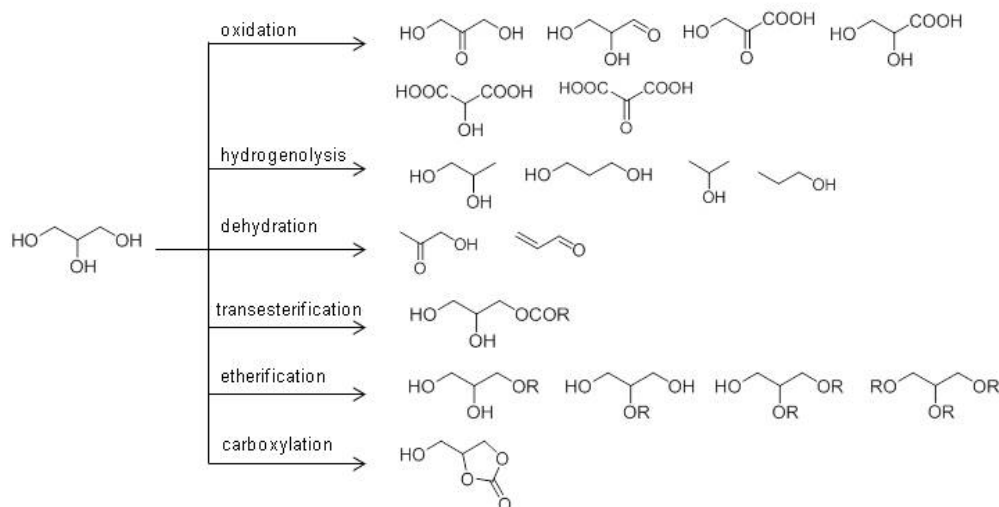
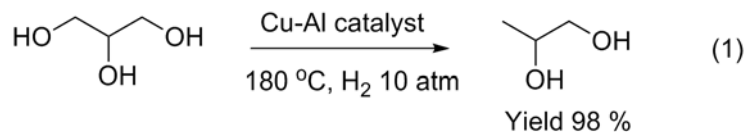


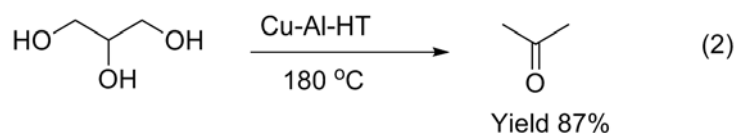
図 1. グリセロールからの化学変換例

我々の研究グループでは、グリセロールの選択的水素化分解法の開発を行い、新たに調製した Cu-Al 型ヒドロタルサイト(CuAl-HT) 触媒が、溶媒や不凍液、ポリエステル原料として極めて重要な 1,2-プロパンジオールに高選択性を示すことを見出している(Eq. 1) [2]。



本触媒は、空気中でも扱いが容易な固体触媒となり、銅種のリーチングもなく 5 回の再使用でも活性、選択性が低下しないことを確認した。この触媒では、銅(II)種を含む CuAl-HT を反応前に水素処理することで、活性選択性が大きく向上する。XANES 解析からは、表面近傍の銅(II)から還元され、さらに、反応条件下で、Cu(0) (80%)、Cu₂O (12%)、CuO (8%)が混在した触媒となることがわかった。

一方、CuAl-HT は水素を用いないグリセロールからアセトンへの変換反応に高活性を示すことを見出している(Eq. 2)。本申請課題では、アセトン合成用触媒の反応中の構造変化について、XANES 解析を中心に行った。



実験：

Cu-Al 型ヒドロタルサイト(CuAl-HT)および CuMgAl 型ヒドロタルサイト(CuMgAl-HT)は、共沈法により調製した。触媒反応は、ステンレス製オートクレーブ中、所定量の触媒とグリセロール水溶液を 180°C で加熱攪拌して行った。反応前後の触媒の Cu-K 殻 XAFS 測定は、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。反応前の触媒は、チッカホウ素で所定濃度に希釈した後、ディスク状に成型し透過法 Quick XAFS 測定を行った。グリセロールからアセトンへの反応後の触媒は、室温まで冷却後、ナイロンバッグに移し、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。

結果および考察：

調製した CuAl-HT および CuMgAl-HT は、ヒドロタルサイトの Mg²⁺を Cu²⁺に同型置換しており、XRD パターンより層状構造を有することを確認している。また、CuAl-HT は CuMgAl-HT に比べてグリセロールの水素化分解およびアセトン合成に対して触媒活性、選択性ともに高いことが明らかとなった。CuAl-HT 触媒はグリセロール存在下で加熱攪拌を行うと、触媒は淡青色から速やかに変色し、最終的に赤褐色となる。一方、CuMgAl-HT では、CuAl-HT に比べて触媒の色変化は遅く、徐々に、灰色へと変化した。XANES 解析から、いずれの触媒も反応前の Cu 種は二価であり、これは、水酸化銅に近いスペクトルパターンである(図 2, CuAl-HT fresh and CuMgAl-HT fresh)。すなわち、ヒドロタルサイトのブルサイト層内の銅種は、6 配位の Cu²⁺として存在していると言える。

グリセロール存在下での加熱攪拌により Cu 種の還元が進行するが、8 時間の反応で CuAl-HT は、反応前の二価から完全に一価の Cu₂O に近いスペクトルへと変化した(図 2, CuAl-HT 反応後)。一方、CuMgAl-HT では、反応後の XANES スペクトルは、わずかに還元が進行し、低エネルギー側に Cu₂O と同様のショルダーピークが見え始めている(図 2, CuMgAl-HT 反応後)。CuMgAl-HT では、ブルサイト層内に Mg が残っていることで、ヒドロタルサイト構造がより安定化され、結晶格子内の Cu 種の還元が進行しにくいものと思われる。

これまでに、グリセロールの水素化分解反応においては、前処理として水素還元処理により部分還元したものを触媒として用いており、反応後に銅種は Cu(0)(80%)、Cu₂O(12%)、CuO(8%)の混合物となっていた。触媒の再使用後も同様の組成を維持していた。前処理を行わない場合には、活性、選択性ともに低下しており、均質な銅粒子の生成には必ず前処理が必要であった。しかし、今回のアセトン合成反応においては、反応初期でグリセロールが還元剤となり CuAl-HT 中の Cu 種が Cu₂O にまで還元されることで、この一価の銅種が触媒反応に関与していると考えられる。

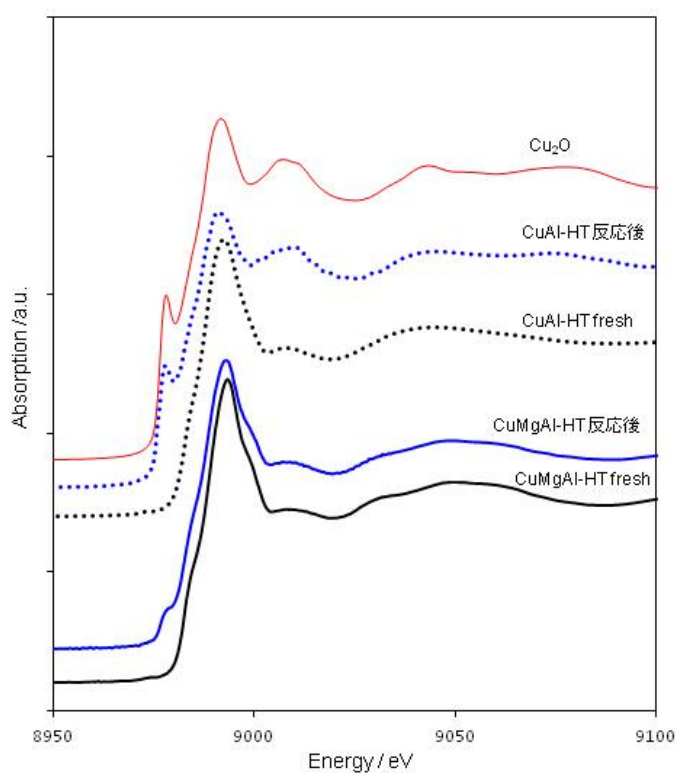


図2. Cu置換ヒドロタルサイト触媒の反応前後のCu-K 殻 XANES スペクトルの比較

まとめ

グリセロールからのアセトン合成に活性を示す固定化銅粒子触媒について、高輝度な放射光を用いた XANES 解析により反応前後の銅種の酸化数を明らかにした。この触媒では、CuAl-HT を前駆体とすることで、反応中に高分散な Cu(I)種が固定化できる。

今後の課題：

今後、TEM および SEM 観察、EXAFS 領域の構造解析などを行い、Cu(I)粒子の周辺構造解析と反応機構について検討を行う。また、実際の反応条件下での operando 測定法の可能性を検討したい。

参考文献：

- [1] C.-H. Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fan, G. Q. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 527 (2008).
- [2] 金田清臣、平成 22 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書(2010B1956).