

バイオマス由来化合物の選択的変換用触媒のナノ構造解析 Characterization of Nanostructures of High Performance Heterogeneous Catalysts for Biomass Transformations

金田 清臣^{a,b}, 前野 禅^b, 満留 敬人^b, 水垣 共雄^b,
實川 浩一郎^b, 松田 洋和^c

Kiyotomi Kaneda^{a,b}, Zen Maeno^b, Takato Mitsudome^b, Tomoo Mizugaki^b,
Koichiro Jitsukawa^b, Hirokazu Matsuda^c

^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,
^c株式会社ダイセル

^{a,b}Osaka University, ^cDaicel Corporation

バイオマス由来化合物の高効率変換を目的として、フラン化合物の水素化分解反応に高活性・高選択性を示す固定化金属触媒の開発を行った。塩基性担体であるハイドロタルサイトに含浸法により白金ナノ粒子を担持した白金ナノ粒子固定化ハイドロタルサイト触媒は、フラン化合物の水素化分解反応に高活性を示した。Pt L_3 殻 in situ XANES 測定から、ハイドロタルサイト上の白金ナノ粒子は、水素雰囲気下でバルクの白金とほぼ同じ酸化状態となっていることが示された。

キーワード： XAFS、触媒、白金ナノ粒子、バイオマス変換

背景と研究目的：

地球温暖化対策としての二酸化炭素の排出抑制や、資源・エネルギー源の多様化の観点から枯渇性化石資源を代替する循環型資源として、カーボンニュートラルなバイオマス資源の利用が注目されている。植物由来のセルロースやリグニンなどの非可食原料は、食糧バランスに影響しないとされ、その高度利用が期待されている。フラン化合物は、バイオマス由来のリグノセルロースから得られ、工業用溶剤やディーゼル燃料の添加剤などで用いられる重要な化学品であり、さらに、高付加価値な化学品への高効率変換法の開発が期待されている。フルフラールやフルフリルアルコールなどのフラン化合物を有用物質へ変換する方法の一つとして水素化分解反応が挙げられる。水素化分解法により得られるジオールやモノオールは、溶媒やポリエステル、ポリウレタン原料として極めて重要である。炭素数5の1,2-ペンタンジオールや1,5-ペンタンジオールは、ポリマー原料や化粧品用途に用いられる重要な化学品であるが、従来、石油由来の炭化水素から多段法により合成されてきた。バイオマス由来のフラン化合物から、高選択的にジオールやモノオールを合成するプロセスが開発できれば、枯渇性化石資源から再生可能資源への原料転換が実現し、二酸化炭素の排出を抑制する環境調和型プロセスが可能となると期待される。

我々の研究グループでは、これまでにバイオマス由来化合物の高選択的変換に注目し、グリセロールの高度変換を目的として種々の固体触媒の開発を行ってきた、Pt-Al-W 触媒系および銅ナノ粒子担持酸化アルミニウムが、それぞれ1,3-プロパンジオールおよび1,2-プロパンジオールへの高選択的水素化分解反応に高活性を示すことを見出してきた[1-3]。最近では、グリセロールのアセチル化と酸化・水素化を組み合わせた高選択的な1,3-ジアセチルグリセロールのワンポット合成反応系や[4]、固体酸触媒によるグリセロールの選択的アセチル化反応を報告している[5]。

本研究では、フラン化合物の選択的水素化分解反応に高活性を示す白金ナノ粒子担持触媒について[6]、高輝度放射光を用いた XAFS 法による白金ナノ粒子の酸化状態の検討を行った。特に、より反応条件に近い水素雰囲気下での白金種の状態を検討するために、加熱セルを用いて不活性ガスおよび水素雰囲気下での in situ 測定を行った。

実験：

白金ナノ粒子担持触媒は、白金塩水溶液を用いた含浸法と KBH_4 による還元処理により調製した。XAFS 測定は、SPring-8 の産業利用ビームライン BL14B2 にて、分光結晶に Si(311)を用いて

行った。触媒調製は空気中で行い、バイアル中で保存した。XAFS 測定用試料は、直径 10 mm のディスク状に成型し、Pt L_3 殻の透過法 Quick XAFS 測定を行った。リファレンス化合物には Pt ブラック(Pt)および酸化白金(PtO₂)を用いた。不活性ガス雰囲気下、および水素雰囲気下での測定を行うために、ステンレス製の密閉加熱セル(APT-400、日本分光製)に窓材としてカプトン膜をセットして測定に用いた。試料の温度制御は、密閉加熱セルにセットしたヒーターおよび熱電対(TC-300、日本分光製)により行った。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：

フラン化合物の水素化分解反応に高活性を示したハイドロタルサイト固定化白金ナノ粒子触媒(Pt/HT)とリファレンス化合物の Pt L_3 殻透過法 XANES 測定を行った結果を図 1 に示す。Pt L 殻 XANES では、一般に Pt 種の酸化数変化に伴いホワイトライン強度が変化することが知られている。PtO₂ では 4 価の Pt 種に特徴的な鋭く大きなホワイトラインピークが見られた。一方、Pt/HT では PtO₂ に比べてホワイトライン強度は小さく、Pt ブラックにより近いスペクトルが得られた。触媒反応前のフレッシュな Pt/HT をアルゴン雰囲気下、30°C で測定したところ、Pt ブラックに比べるとホワイトラインのピーク強度はわずかに大きいですが、180°C まで加熱するとこのピーク強度は少し小さくなり、アルゴン雰囲気下においても加熱処理によりわずかに還元されたと考えられる。

また、フレッシュな Pt/HT を 30°C でアルゴン雰囲気から常圧水素雰囲気中に置換すると、ホワイトラインのピーク強度は低下し、Pt ブラックとほぼ同じスペクトルが得られた。また、Pt/HT の透過型電子顕微鏡(TEM)観察では、平均粒子径 3.7 nm の Pt ナノ粒子が高分散に担持されている様子が確認され、水素還元処理後も変化は見られなかった。したがって、Pt/HT では、ハイドロタルサイトへの Pt 種の含浸担持、KBH₄ による還元、洗浄、乾燥処理により、ハイドロタルサイト表面上で白金ナノ粒子が生成し、空気中での処理のため、部分的に酸化された状態にある。また、アルゴン雰囲気下、180°C で処理することで還元が進行することから、調製後の白金ナノ粒子には加熱により脱離する弱く吸着した酸素分子が存在すると考えられる。また、弱い酸化状態にある Pt/HT は、30°C、水素雰囲気中で速やかに還元され、Pt ブラックとほぼ同じ還元状態となることから、5 MPa の水素化分解反応条件下では速やかに還元された Pt⁰ 種が反応に寄与していると予想される。水素化分解反応後の Pt/HT 触媒は、空気中での分離・回収後に特別な処理を必要とせず再使用が可能であり、空気中での保存性もよいことがわかっており、今回の XAFS 実験結果と整合性がある。

今後の課題：

Pt/HT 触媒は、調製後は白金ナノ粒子表面が一部酸化された状態で安定に存在し、水素雰囲気あるいは加熱処理により容易に表面酸素種が脱離すると考えられる。今後、in situ XAFS 測定により、担体による白金ナノ粒子の酸化状態の変化や、これまでに報告した Pt-Al-W 系触媒[1, 2]との比較を行うことなどで、白金ナノ粒子の酸化状態や担体による電子的効果の解明が期待される。

参考文献：

- [1] K. Kaneda et al., *ChemSusChem*, **6**, 1345 (2013).
- [2] K. Kaneda et al., *Chem. Lett.*, **41**, 1720 (2012).
- [3] K. Kaneda et al., *Chem. Lett.*, **42**, 729 (2013).
- [4] K. Kaneda et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2**, 574 (2014).
- [5] K. Kaneda et al., *Heterocycles*, **84**, 371 (2012).
- [6] K. Kaneda et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2**, 2243 (2014).

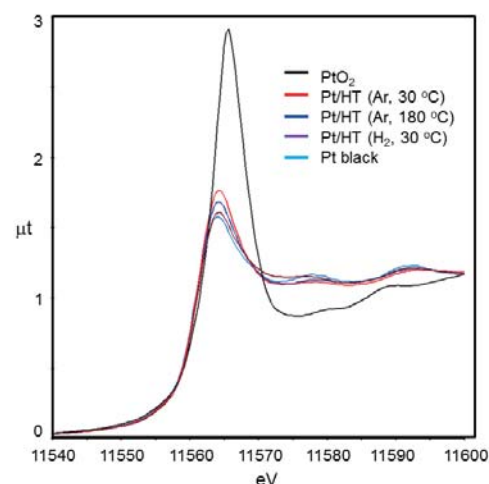


図 1. 種々の白金触媒の $k^3\chi(k)$ Pt L_3 -edge XANES スペクトル