

バイオマス由来原料の高度変換にむけた固定化金属触媒の微細構造解析 Characterization of Fine Structure of Supported Metal Catalysts for Biomass Utilization

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

バイオマス由来の再生可能資源であるグリセロールの有用化合物への高選択的変換反応に高活性、高選択性を示す固定化金属触媒の開発を行い、XAFS 法により活性中心となるランタン種の構造解析を行った。層状粘土鉱物であるモンモリロナイト(mont)を用いてイオン交換法により層間に La³⁺種を固定化した La-mont では、単核の La³⁺種が生成していることが、XAFS により明らかとなった。再使用後の触媒も構造に変化はみられず、活性を維持しており、mont 層間内に固定化されることで触媒の安定性を維持していると考えられる。

キーワード： グリセロール、La イオン交換モンモリロナイト、触媒、XAFS、XANES

背景と研究目的：

近年、石油を中心とする枯渇性の化石資源にかわり、再生可能資源とされるバイオマスが重要な役割を果たしつつある。中でもバイオマス燃料(バイオディーゼル)は、バイオマスの中心的な利用法であり、世界各国でバイオマス燃料が導入されている。我が国でも、バイオエタノールなどの燃料製造技術開発が進められるが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。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新し、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。

バイオマス変換技術の1つとして、発酵法などがすでに用いられているが、大規模な施設を要することなど問題点も多い。そのため、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。石油由来の炭化水素原料と異なり、バイオマス由来原料は化合物中の酸素/炭素比が大きいため、その利用には酸素原子を選択的に除く必要がある(図1)。多糖類やグリセロールでは、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。これまでに、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[1]。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、金や銀、白金、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、バイオマス変換の中でもグリセロールの選択的エステル化に高活性を示す La 固定化モンモリロナイト触媒(La-mont)の La 種近傍の局所構造解析を XAFS 法により行った。

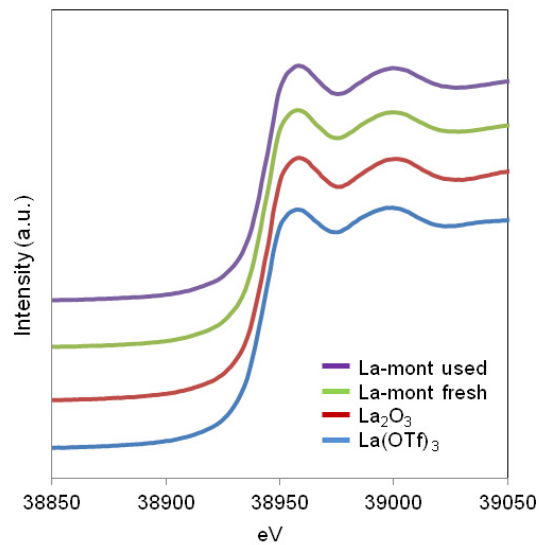


図 2. La-mont 触媒の La K 殻 XANES スペクトル

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).