

バイオマスの高度変換にむけた多元系金属触媒のナノ構造解析 Characterization of Fine Structure of Nano-structured Multi-metal Catalysts for Biomass Transformation

金田 清臣^{a,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}, 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, ^c DAICEL CORPORATION

グリセロールのアセチル化および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い、XAFS 法により活性中心金属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の層間に La³⁺種を固定化した La-mont では、単核の水和 La³⁺種が生成していることが、XAFS により明らかとなった。また、白金ナノ粒子-タングステン酸化物担持ベーマイト触媒において、タングステン種は酸化タングステンクラスターとして固定化されていることが示唆された。

キーワード： XAFS、触媒、グリセロール、ランタン、白金ナノ粒子、タングステン

背景と研究目的：

循環型社会の構築に向けた世界的な二酸化炭素排出規制の強化に伴い、石油化学原料からカーボンニュートラルなバイオマス資源への転換が世界的な課題となっている。中でもトウモロコシやサトウキビなどを用いない、非可食原料由来バイオマスの高度利用は、従来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。

グリセロールは、油脂を原料とする石鹼や高級アルコール製造に伴う副生成物として得られるが、近年のバイオディーゼル生産の増加により、その生産量は世界中で年間 120 万トンに達するとも言われ、世界的な供給過多となっている。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が、バイオマス由来グリセリンからの新たな化合物群の合成法の開発は、グリセロールの高付加価値化および、バイオディーゼルの利用を促進する上でも重要な課題である[1]。

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。中でも、グリセロールの有用物質への変換反応の一つとしてアセチル化および水素化分解法によるジオール類の合成がある。グリセロールのアセチル化生成物は食用油やガソリンの添加剤として用いられる。また、水素化分解で得られる 1,3-プロパンジオールおよび 1,2-プロパンジオールは、高機能ポリマー原料や不凍剤などに用いられる有用な化合物であり、従来、石油化学由来の原料から多段階の反応で合成されてきた。従って、カーボンニュートラルなバイオマス由来グリセロールから、1 段階でこれらの化合物が得られれば、枯渇性化石資源から再生可能資源への原料転換を実現するとともに、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。

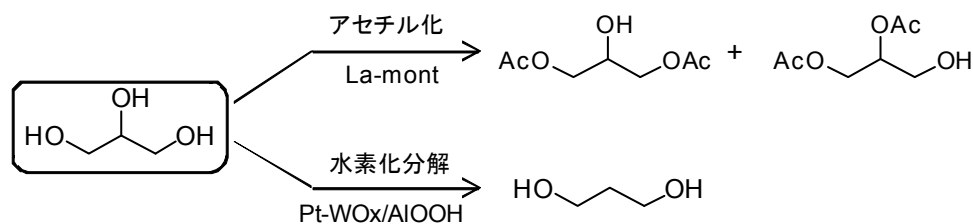


図 1. グリセロールのアセチル化および水素化分解反応

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、固体酸塩基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、グリセロールの選択的エステル化反応に高活性を示すランタンイオン固定化モンモリロナイト触媒(La-mont)、および水素化分解に高活性を示す白金ナノ粒子とタングステン酸化物をベーマイトに担持した固定化触媒(Pt-WO_x/AlOOH)のモンモリロナイト触媒の局所構造解析を XAFS 法により行った。

実験：

- ① La イオン交換モンモリロナイトは、市販の Na 型モンモリロナイト(Kunipia F)を用い、La(OTf)₃水溶液を用いてイオン交換法により調製した(La-mont)。
- ② 白金-タングステン酸担持ベーマイト(Pt-WO_x/AlOOH)は、市販のベーマイトにパラタングステン酸アンモニウム、塩化白金酸を含浸担持して調製した。

触媒のキャラクタリゼーションには、XAFS、XRD、元素分析を用いた。XAFS 測定には、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、La-K 殻およびW-L_{III} 殻、Pt-L_{II} 殻の測定を行った。反応前後の触媒について、試料をチッカホウ素で希釈した後、ディスク状に成型、密封し、透過法 Quick XAFS 測定を行った。リファレンス化合物として、水酸化ランタン、白金フォイル、酸化白金(PtO₂)、パラタングステン酸アンモニウム、酸化タングステンをを用いた。データ解析には、REX2000 ver.2.5(リガク)を使用した。

結果および考察：

①La-mont 触媒

La-mont の元素分析結果から、モンモリロナイト層間の Na⁺イオンは、ほぼすべて La³⁺イオンに置換されていることがわかった。また、XRD 測定結果よりイオン交換後もモンモリロナイトの層状構造は維持されており、Na⁺から La³⁺へとイオン交換することにより、層間隔は 2.4 Å から 9 Å へ拡大した。固定化された La 種近傍の構造解析を行うために、La K 殻 XAFS 測定を行った。XANES 解析の結果からは、モンモリロナイト層間の La 種は、La(OTf)₃ や La(OH)₃ と同じ La³⁺であり、La³⁺イオンとして存在していることが示唆された[3]。また、EXAFS スペクトルのフーリエ変換図では、La(OTf)₃ と同様に La-O に由来するピークのみが得られ、水酸化ランタンに見られる La-O-La に起因するピークがないことから、La-mont 中の La 種は、単核の水和錯体として存在すると考えられる(図 2)。この La-mont 触媒は、アセチル化反応前後においても XAFS スペクトルに変化がなく、触媒活性も維持されていることから、イオン交換法により層間に導入した単核 La³⁺水和物種が活性種と考えられる。

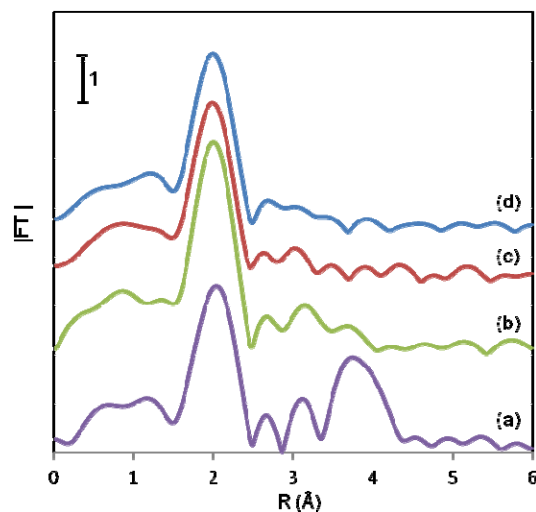


図 2. La K-edge EXAFS のフーリエ変換図 (a) La(OH)₃, (b) La(OTf)₃, (c) La-mont, and (d) La-mont after reuse.

②Pt-WO_x/AlOOH 触媒

Pt-WO_x/AlOOH 触媒は、グリセロールから 1,3-プロパンジオールへの水素化分解に高活性・高選択性を示す。元素分析結果から、本触媒では、白金は 1.8wt%、タングステンは 8wt% 担持されていることがわかった。XRD 測定では、白金ナノ粒子、酸化タングステンに由来する回折パターンは確認できなかったことから、高分散に担体上に担持されていると考えられる。Pt *L* 殻との吸収端の重なりを避けるために、W *L*_{III} 殻 XANES スペクトルを測定した結果を図 3 に示す。リファレンス化合物として、酸化タングステン(WO₃)、および触媒調製の前駆体として用いたパラタングステン酸アンモニウム(APT)を比較して反応前後でほぼ変化がなかったことから、上述の XRD の結果とあわせると、微小なタングステン酸化物クラスターとして担体上に固定化されていると考えられる。

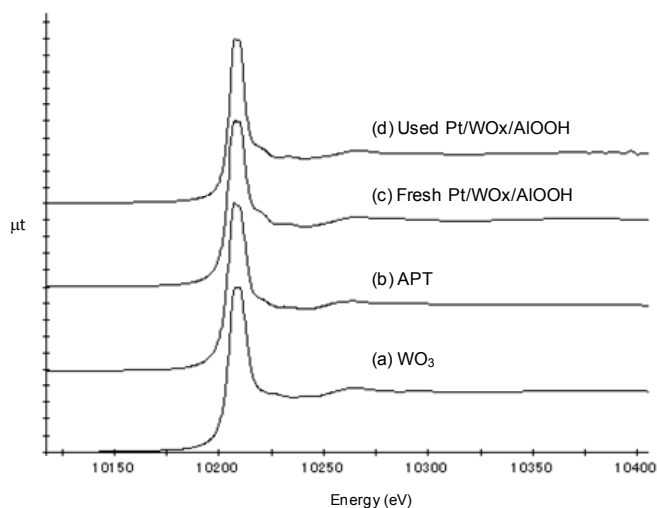


図 3. W *L*_{III} 殻 XANES スペクトル(a) WO₃, (b) パラタングステン酸アンモニウム(APT), (c) fresh Pt/WO_x/AlOOH, and (d) used Pt/WO_x/AlOOH.

参考文献：

- [1] a) A. Corma, et al., *Chem. Rev.* **107**, 2411 (2007), b) M. Pagliaro, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4434 (2007), c) A. Behr, et al., *Green Chem.* **10**, 13 (2008), d) M. Pagliaro and M. Rossi, “The Future of Glycerol, 2nd Ed.”, Royal Society of Chemistry: Great Britain, 2010.
- [2] a) T. Mizugaki, et al., *Chem. Lett.* **42**, 729 (2013); b) T. Mizugaki, et al., *Chem. Lett.* **41**, 1720 (2012); c) T. Mitsudome, et al., *Heterocycles*, **84**, 371 (2012); d) A. Noujima, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 2986 (2011); e) T. Mitsudome, et al. *Chem. Eur. J.*, **16**, 11818 (2010); f) Y. Mikami, et al., *Chem. Lett.*, **39**, 223 (2010); g) Kaneda, K. et al. *Molecules*, **15**, 8988 (2010); h) T. Mitsudome, et al., *Adv. Synth. Catal.*, **351**, 1890 (2009).
- [3] T. Yamamoto, et al., *Chem. Mater.* **15**, 4830 (2003).