

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性の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性に高活性を示す 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。

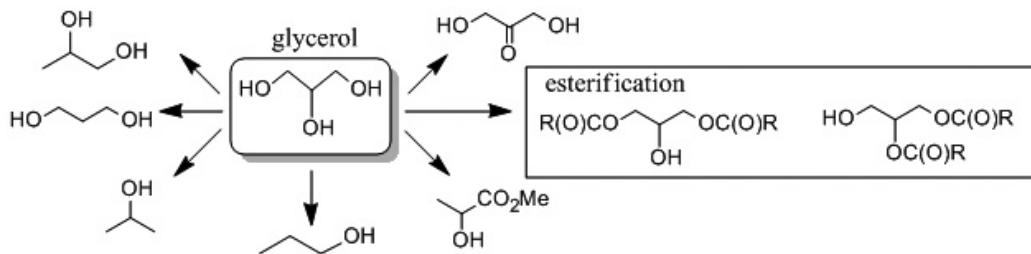


図 1. グリセロールの各種変換反応

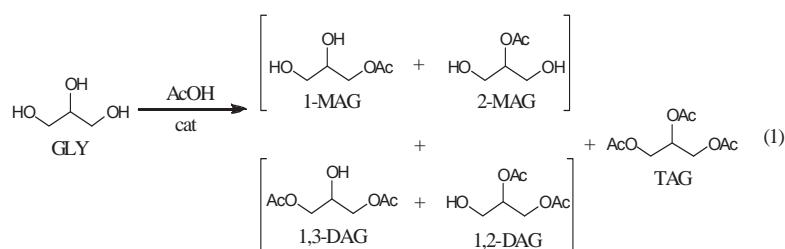
実験 :

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、 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 水溶液を用いてイオン交換法により調製した(La-mont)。同様に、他の金属塩を用いることで種々の金属イオン交換モンモリロナイト(M-mont)が調製できる。グリセロールのエステル化反応は、ガラス製耐圧反応管あるいは、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、所定の温度で行った。反応後の生成物は GC および GCMS、 ^1H , ^{13}C NMR 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、XAFS、XRD、元素分析を用いた。La-mont 触媒は、反応前後、5 回の再使用後について、SPring-8 の産業利用ビームライン BL14B2 を利用し、La-K 裂 XAFS 測定を行った。分光結晶には Si(311)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、密封し、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、酸化ランタンおよび $\text{La}(\text{OTf})_3$ を用いた。

結果および考察 :

グリセロールのエステル化反応では、種々のエステル化体の混合物が得られることが知られており、これまで、高選択性にモノエステル化体(1-MAG, 2-MAG)、ジエステル化体(1,3-DAG, 1,2-DAG)、トリエステル化体(TAG)をそれぞれ得ることが困難であった(式 1)。我々の研究グループでは、これまでに種々の金属イオン交換モンモリロナイト触媒の開発を行い、カルボン酸のエステル化反応に Ti-mont が高活性を示すことを見出している。今回、種々の金属イオン交換モンモリロナイトを検討したところ、La イオン交換モンモリロナイト(La-mont)が、モノ-、ジ-、トリエステル化体の高選択性合成に優れた触媒活性を示すことを見出した。



式 1.

La-mont の元素分析結果から、 Na^+ イオンはほぼすべて La^{3+} イオンに置換されたことがわかった。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 La^{3+} へとイオン交換することにより、層間隔は 2.4\AA から 9\AA 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 裂 XAFS 測定を行った。XANES 解析の結果から、モンモリロナイト層間の La 種は、 $\text{La}(\text{OTf})_3$ と同じ La^{3+} であり、単核の La^{3+} イオンとして存在していることが示唆された(図 2)。また、EXAFS スペクトルのフーリエ変換図では、 $\text{La}(\text{OTf})_3$ と同様に La-O に由来するピークのみが得られ、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結論した。この La-mont 触媒は、エステル化反応前後、あるいは再使用実験においても XAFS スペクトルに変化がないことから、イオン交換法により層間に導入した単核 La^{3+} 水和物種が、本選択性のエステル化反応の高活性、高選択性を示す活性種であると考えられる。

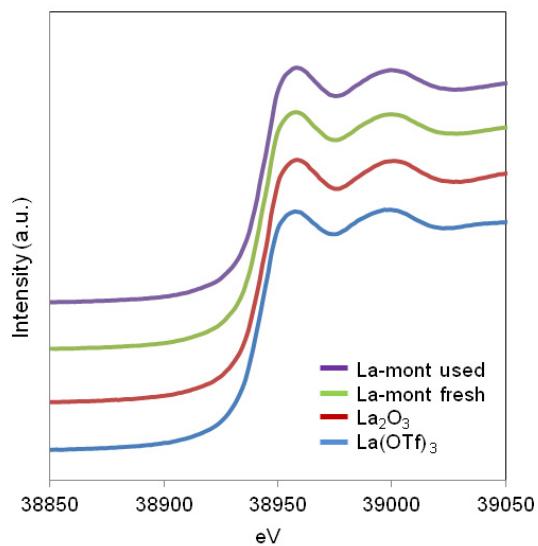


図 2. La-mont 触媒の La K 鋼 XANES スペクトル

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).