

分子-固体表面の直接相互作用による新しい固体触媒活性点 の設計・構築

Design and development of novel active sites on heterogeneous catalysts using direct interaction of molecules with solid surfaces



課題番号：18H05247

富重 圭一（TOMISHIGE, KEIICHI）

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究の概要（4行以内）

高性能な固体触媒の開発は、未利用な資源も含む炭化水素系資源の効率的変換を可能にすることが期待され、持続可能な社会の構築のために重要な技術である。本研究は、分子やクラスターを金属・金属酸化物の粒子表面と直接相互作用させ、これら2つの成分のシナジーにより、様々な反応に有効な新しい触媒活性点の設計法の確立を目指す。

研究分野：触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒機能、バイオマス、二酸化炭素

1. 研究開始当初の背景

これまで化学品の製造において原料は化石資源である石油を主として用いてきた。将来に向けては、持続可能な資源や未利用資源から有用な化学品を合成することが重要となるが、石油の変換に用いられてきた従来技術をそのまま流用することは困難である。例えば、持続可能なバイオマス資源はセルロースに代表されるように酸素含有率が非常に高く、有用な含酸素化合物を合成するためには、炭素-酸素水素化分解反応、水素化脱酸素反応、脱酸素脱水反応など、酸素含有率を減らす還元反応が必要となり、これは石油の場合に酸化反応などが用いられるのと真逆である。そのため、新しい触媒、反応、プロセスの開発がキーとなる。この点では現在ほとんど利用されていない二酸化炭素を化学原料として用いて排出削減につなげようとする技術も同様である。

2. 研究の目的

固体触媒は石油精製や石油化学のプロセス、特に大量に高い効率で化学品を生産するプロセスにおいて重要な役割を果たしてきた。特に固体触媒は、生成物と触媒の分離や触媒の再使用の観点で、実用プロセスに用いる触媒として有望視されている。バイオマスや二酸化炭素を原料として用いることができると同時に、多ステップを必要とするプロセス

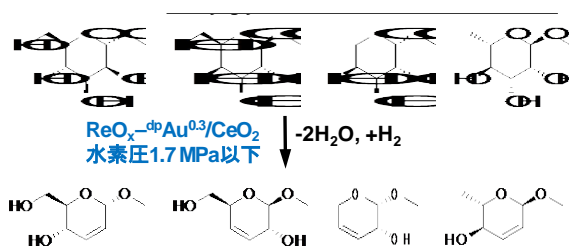
を1段で進行させられれば、二酸化炭素の排出削減への寄与が大きく期待できる。そのため、本研究では、バイオマスや二酸化炭素の効率的な変換のための固体触媒の開発を目的とし、触媒開発のキーとなる触媒活性点の設計法の確立を目指す。

3. 研究の方法

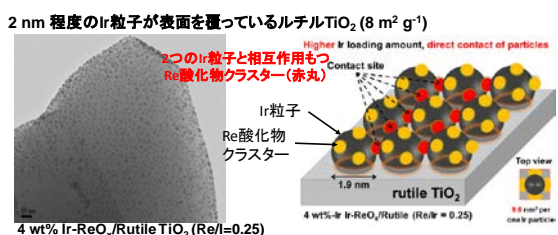
本研究では、固体表面と分子・クラスターという2つの成分を直接結合させ、それらのシナジーで、それぞれが持つ性能よりも飛躍的に高い性能を持った触媒活性点を作り出すことを目指す。固体触媒の調製方法の一般的な例の一つは、分子触媒をリンカーで固体表面につなぐというものである。この場合、触媒と生成物の分離は容易になるが、性能は分子触媒と同等以下のままである。これに対して本研究では、固体表面に直接相互させることにより、分子触媒と比較して飛躍的に高い性能を示す表面種へと構造変化させることを狙う。シナジーを発現する成分の組み合わせは特異的で、それを見いだすためには絨毯爆撃的探索が必要と考えられている。これに対して、本研究では、研究代表者らが見いだしてきたシーズとなる触媒を詳細解析し、それらの知見に基づき、実用的（安価、元素戦略）な触媒の開発へ活用する。

4. これまでの成果

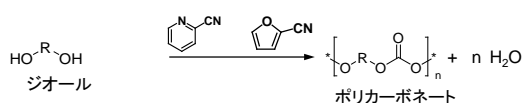
ReO_x-Au/CeO₂ 触媒が水素を還元剤とする脱酸素脱水反応に有効であることを示してきた。本研究ではバイオマスから誘導されるシス隣接水酸基を持ったメチルグリコシドを基質として反応を行ったところ、対応する不飽和糖のメチル体を高収率で得られることを示した（下図）。これは、通常水酸基の保護脱保護、多段階反応、段階ごとに中間生成物の分離精製、多様な試薬を必要とする糖変換に対して、固体触媒と水素を用いて一段合成できることを示したものである。



Ir-ReO_x触媒はこれまでSiO₂を担体として調製されてきたが、8 m² g⁻¹程度の比較的小さな比表面積を持ったルチル型 TiO₂を担体として調製すると特徴的な構造を与えることが分かった。この Ir-ReO_x/TiO₂(4 wt% Ir)触媒は非常に小さな (<2 nm) Ir 金属ナノ粒子が TiO₂ 表面上を均質に覆うように担持され、酸化レニウムのクラスターが Ir 金属粒子の間でシェアできるような構造をとっていることが示唆され、グリセリンの水素化分解による 1,3-プロパンジオール合成に有効で、世界最高活性を示す触媒と位置付けることができる。



酸化セリウム触媒と適切なニトリル脱水剤を用いると、二酸化炭素とジオールをポリカーボネートへと変換できることを示してきた。



この方法は、二酸化炭素とジオールから直接ポリカーボネートを合成する世界初の方法である。本研究では、ジオールとして 1,4-ブ

タンジオールを用いた反応では、これまで用いられた 2-シアノピリジン を 2-フロニトリルにかえることで、重合度が 8 から 20 へと増加させられることを見出した。

5. 今後の計画

開発した触媒が貴金属成分を含んだり、高価なニトリルの使用が必要であったり、これらは、バイオマスや二酸化炭素を変換する触媒反応プロセスとしては実用化の障壁になる可能性が高い。高機能な触媒の機能の解明を行い、それらを踏まえて、安価な成分、安価な脱水剤で十分な性能を出すための研究を行う。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

S. H. Krishna, J. Cao, M. Tamura, Y. Nakagawa, M. De Bruyn, G. S. Jacobson, B. M. Weckhuysen, J. A. Dumesic, K. Tomishige, G. W. Huber, Synthesis of Hexane-Tetrols and -Triols with Fixed Hydroxyl Group Positions and Stereochemistry from Methyl Glycosides over Supported Metal Catalysts, ACS Sustainable Chem. Eng. 8, 800-805, 2020

L. Liu, T. Asano, Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Okumura, K. Tomishige, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol over Rhenium-Oxide-Modified Iridium Nanoparticles Coating Rutile Titania Support, ACS Catal. 9, 10913-10930, 2019

L. Liu, S. Kawakami, Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, Highly active iridium-rhenium catalyst condensed on silica support for hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol, Appl. Catal. B 256, 117775, 2019

J. Cao, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Direct Synthesis of Unsaturated Sugars from Methyl Glycosides, ACS Catal. 9, 3725-3729, 2019

Y. Gu, K. Matsuda, A. Nakayama, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Direct Synthesis of Alternating Polycarbonates from CO₂ and Diols by Using a Catalyst System of CeO₂ and 2-Furonitrile, ACS Sustainable Chem. Eng. 7, 800-805 2019

7. ホームページ等

<http://www.che.tohoku.ac.jp/~erec/>