

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14863

研究課題名(和文)フェノール類から芳香族炭化水素を製造する革新的省エネルギー固体触媒反応の開発

研究課題名(英文)Energy-efficient conversion of phenols into arenes by heterogeneous catalysis

研究代表者

太田 英俊(Hidetoshi, Ohta)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・講師

研究者番号：90532094

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文):再生可能なバイオマス資源から化学工業において重要な芳香族炭化水素を製造するプロセスの開発は重要である。リグニンは豊富に存在する未利用バイオマスであり、その一次分解物であるフェノール類を脱酸素化して芳香族炭化水素を得る触媒反応が注目されている。しかしながら、従来法のほとんどは過酷な反応条件(一般的には高圧水素ガス下300℃以上)を必要とする高コスト・低安全性のプロセスである。本研究では、常圧水素ガス下110℃の温和な条件下でフェノール類を芳香族炭化水素に変換する触媒反応の開発に成功した。また、開発した触媒の分析と反応機構研究により、目的とする変換に有効な触媒の設計指針を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、従来にはない温和な条件下でフェノール類を芳香族炭化水素に変換する反応の開発に成功した。本技術は、未利用バイオマス資源であるリグニンから芳香族炭化水素を製造する革新的な低コスト循環型プロセスの実現に繋がる可能性がある。芳香族炭化水素は、様々な医薬品や農薬、機能性材料の原料に利用される化学工業において重要な化合物である。したがって、本研究の成果は、単に新規有機分子変換法の開発にとどまらず、工学、理学、医学、薬学、農学など、多方面の学術分野に波及するものである。

研究成果の概要(英文):Development of processes for producing aromatic hydrocarbons from renewable biomass resources is important. Lignin is an abundant biomass and can be converted to phenols. Conversion of the phenols to aromatic hydrocarbons has received attention as a key step in the above process. However, most of the conventional methods are high-cost and low-safety processes that require harsh reaction conditions (generally 300 degree Celsius or higher under high-pressure hydrogen gas). In this study, we developed a novel catalyst system for converting phenols to aromatic hydrocarbons under mild conditions (110 degree Celsius under atmospheric pressure hydrogen gas). In addition, we succeeded in obtaining information for designing a catalyst effective for the target conversion.

研究分野：触媒化学

キーワード：リグニン フェノール類 水素化脱酸素 芳香族炭化水素 固体触媒 表面修飾 反応機構

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

量に限りのある化石資源に依存しない持続可能な社会の実現に向けて、これまで化石資源から得ていた基礎化学品原料を再生可能なバイオマスから製造するプロセスの開発は重要である。特に、芳香族炭化水素は多くの化学品の基幹原料として重要であるが、化石資源から得る以外の製造法では経済的に採算をとることが難しく、バイオマスを原料とする経済的製造プロセスの開発は大きな課題となっている。

木質バイオマスの主構成物質の一つであるリグニンは、フェニルプロパノイド構造を有する天然高分子であり、化石資源以外からの芳香族炭化水素の供給源として理想的である。フェノール類の水素化脱酸素反応 (Hydrodeoxygenation, HDO) は、リグニンから芳香族炭化水素を合成するプロセスの一つとして重要であり、古くから研究されている (図1)。しかしながら、既報の HDO のほとんどが 300 以上の高温と 20 - 100 気圧の高圧水素ガス下という過酷な反応条件を必要とするため、加熱や高圧反応設備に要する費用や安全性の問題、さらに触媒の耐久性や副生成物の問題があり、実用化には更なる改良が必要である。

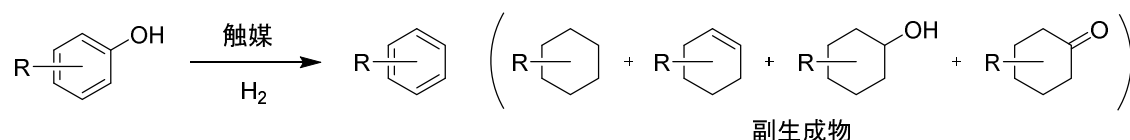


図1. フェノール類の芳香族炭化水素への HDO

2. 研究の目的

上記の背景の下、本研究では従来にない温和な条件下でフェノール類の芳香族炭化水素への HDO を可能とする高活性触媒の開発を行った。また、その反応機構を解明することで、より高活性な触媒を開発するための設計指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 温和な条件下でフェノール類を芳香族炭化水素に変換する高活性触媒の開発

申請者は以前、従来にない温和な条件下でフェノール類を選択的に脂肪族炭化水素に変換する HDO を報告している (Ohta et al., *Chem. Commun.*, **2015**, 17000)。この反応に有効であった触媒に改良を加え、反応の主生成物を脂肪族炭化水素から芳香族炭化水素に変化させる検討を行った。具体的には、脂肪族炭化水素合成に有効であった Pt/H-ZSM-5 触媒の表面を様々な有機物や無機塩で修飾して HDO を行い、反応の生成物選択性に与える影響を評価した。

(2) 開発した反応の反応機構解明

上記で開発した触媒の表面分析と反応の経時変化を追跡し、反応機構に関する情報を収集した。また、反応中間体を用いた対照実験を行い、想定反応機構の検証を行った。

4. 研究成果

(1) 温和な条件下でフェノール類を芳香族炭化水素に変換する高活性触媒の開発

様々な修飾剤を用いて Pt/H-ZSM-5 触媒を表面修飾した結果、イオン液体 (Ionic liquid, IL) で表面修飾した触媒 (以下、IL/Pt/H-ZSM-5 と表記する) を用いると常圧水素ガス下 110 という従来にない温和な条件下で反応が進行し、芳香族炭化水素が主生成物として得られることがわかった。

まず、30 重量 % のイオン液体 [bmim][OTf] を含む触媒である 30 wt% [bmim][OTf]/Pt/H-ZSM-5 の構造を各種分析により評価した。図2に、本触媒の固体 ^{13}C 核磁気共鳴 (NMR) スペクトルと [bmim][OTf] の溶液 ^{13}C NMR スペクトルを示す。これより、触媒上に [bmim][OTf] が存在していることがわかった。また、粉末 X 線回折 (XRD) スペクトルにおいて、 $2\theta = 7 \sim 18^\circ$ の領域のピークの強度が Pt/H-ZSM-5 触媒よりも 30 wt% [bmim][OTf]/Pt/H-ZSM-5 触媒の方が小さいことがわかった (図3)。これらには H-ZSM-5 ゼオライトの細孔に由来する (020) 及び (200) 面のピークが含まれており、[bmim][OTf] が細孔内に入り込んでいることが示唆された。これは、窒

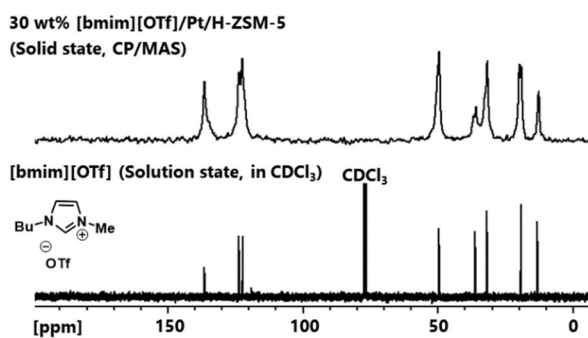


図2. ^{13}C NMR 分析結果

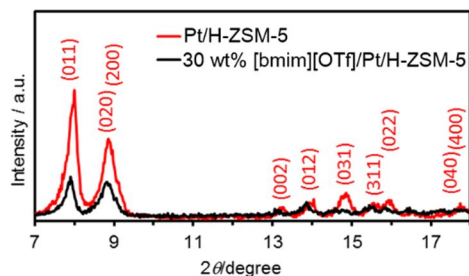


図3. XRD 分析結果

素ガス吸脱着測定において、Pt/H-ZSM-5 の表面積と細孔容積が[bmim][OTf]による修飾後に大きく減少したことから支持された。透過型電子顕微鏡 (TEM) 分析から[bmim][OTf]による Pt/H-ZSM-5 の表面処理前後で Pt ナノ粒子の粒子径に変化はなく (図 4) X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析から Pt の電子状態はほぼ 0 価であることがわかった (図 5)。さらに、一酸化炭素ガス吸着測定から、[bmim][OTf]修飾により触媒の Pt 表面露出率が低下したことがわかり、Pt 表面が[bmim][OTf]に被覆されていることが示唆された。

調製した様々な 30 wt% IL/Pt/H-ZSM-5 触媒を用いて、4-プロピルフェノール (1) の HDO をオクタン溶媒中、常圧水素ガス下 110 °C で 1 時間行った (表 1)。IL で修飾していない Pt/H-ZSM-5 触媒を用いた場合は、目的物である 2 の選択率は 10% であった (Entry 1)。次に、IL を構成するカチオンをイミダゾリウムカチオンの一種である[bmim]⁺に固定し、様々な種類の対アニオンを検討した結果、トリフラートイオンを有する触媒が最も良い選択率 56% で 2 を与えた (Entries 2-6)。また、イミダゾリウムカチオンの窒素原子上のアルキル鎖の長さを変化させても、2 の選択率にほとんど影響はなかった (Entries 6-8)。次に、最適なイオン液体を[bmim][OTf]として、その重量を 50 wt% に増加させた触媒を用いると、2 の選択率は 71% に向上した (Entry 9)。本触媒を用いた反応は 2 時間でほぼ完結し、選択率 76% で 2 が得られた (Entry 10)。

(2) 開発した反応の反応機構解明

上記の[bmim][OTf]/Pt/H-ZSM-5 触媒による 1 から 2 への HDO は、従来にない温和な条件下で進行する。その反応経路として、芳香環の還元-脱水-脱水素化を経る経路 A と、芳香環の部分水素化-脱水を経る経路 B が考えられる (図 6)。そこで、経路 A の反応中間体である 4-プロピルシクロヘキサノール (3) を上記の HDO (表 1、Entry 10) の条件下で処理する対照実験を行った。その結果、2 の生成は確認されず、今回開発した HDO は経路 B で進行していることが示唆された。図 7 (a) に示すように、IL を修飾していない触媒を用いた HDO では、1 はその芳香環を Pt 表面に対して平行にした状態で吸着すると考えられる。そのため、芳香環の過剰な水素還元が起こりやすく、経路 A により 3 が生成する。一方、図 7 (b) に示すように、IL を修飾した触媒の反応では、IL が触媒表面上に吸着しているため、Pt 表面に対する 1 の接近方向が制御される。そのため、経路 B の芳香環の部分水素化により 5 が生成しやすくなり、2 の生成につながったと考えられる。

以上、本研究では、イオン液体[bmim][OTf]で修飾した Pt/H-ZSM-5 触媒がフェノール類の HDO に有効であり、従来にない温和な条件下で芳香族炭化水素を選択的に与えることがわかった。また、対照実験により本反応の反応経路について知見を得ることができた。

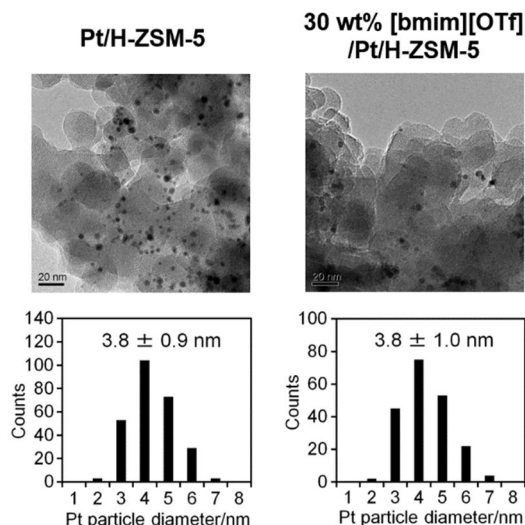


図 4 . TEM 分析結果

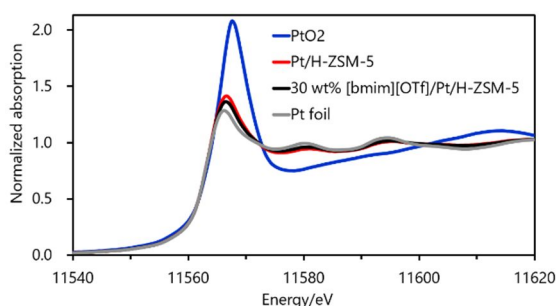
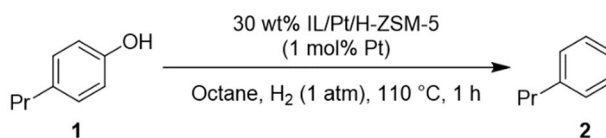


図 5 . XAFS 分析結果

表 1 . IL/Pt/H-ZSM-5 触媒による 1 の HDO

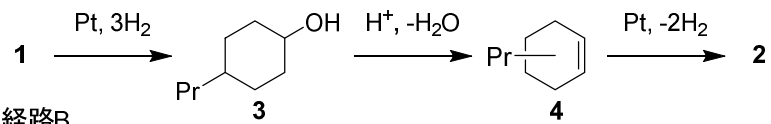


Entry	IL	Conv. [%]	Selectivity of 2 [%]
1	none	86	10
2	[bmim][Cl]	7	6
3	[bmim][BF ₄]	9	5
4	[bmim][PF ₆]	18	15
5	[bmim][NTf ₂]	61	37
6	[bmim][OTf]	61	56
7	[bbim][OTf]	75	51
8	[oom][OTf]	92	55
9 ^a	[bmim][OTf]	66	71
10 ^{a, b}	[bmim][OTf]	94	76

^a 50wt% IL/Pt/H-ZSM-5 was used.

^b The reaction was performed for 2 h.

経路A



経路B

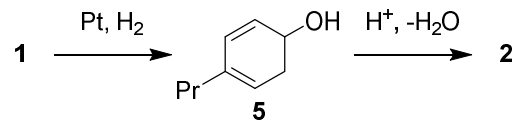


図6 . 推定される反応経路

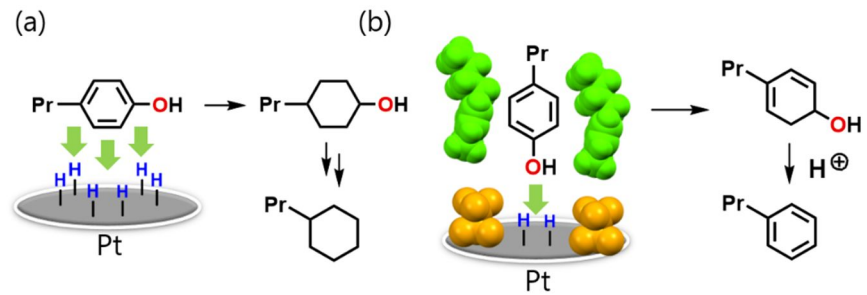


図7 . 推定される4-プロピルフェノールの触媒表面への吸着の模式図。
(a) IL を修飾していない Pt/H-ZSM-5 への吸着 ; (b) IL/Pt/H-ZSM-5 への吸着

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ohta Hidetoshi, Tobayashi Kanako, Kuroo Akihiro, Nakatsuka Mao, Kobayashi Hirokazu, Fukuoka Atsushi, Hamasaka Go, Uozumi Yasuhiro, Murayama Haruno, Tokunaga Makoto, Hayashi Minoru	4. 巻 25
2. 論文標題 Surface Modification of a Supported Pt Catalyst Using Ionic Liquids for Selective Hydrodeoxygenation of Phenols into Arenes under Mild Conditions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 14762 ~ 14766
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.201902668	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 太田英俊、東林佳奈子、黒尾明弘、中塚真生、林 実
2. 発表標題 イオン液体修飾Pt触媒によるフェノール類の選択的水素化脱酸素反応
3. 学会等名 2018日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 太田英俊
2. 発表標題 フェノール類の触媒的水素化脱酸素反応の温和化と選択性制御
3. 学会等名 2017日本化学会中国四国支部大会 鳥取大会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 太田英俊・東林佳奈子・黒尾明弘・中塚真生・林 実
2. 発表標題 イオン液体修飾Pt触媒によるフェノール類の水素化脱酸素反応
3. 学会等名 第11回触媒道場
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 太田英俊・東林佳奈子・黒尾明弘・中塚真生・林 実
2. 発表標題 イオン液体修飾Pt/H-ZSM-5触媒を用いたフェノール類の水素化脱酸素反応
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	林 実 (Hayashi Minoru)		
研究協力者	福岡 淳 (Fukuoka Atsushi)		
研究協力者	小林 広和 (Kobayashi Hirokazu)		