

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760633

研究課題名(和文)触媒による芳香族高分子リグニンからの化学品合成

研究課題名(英文)Catalytic conversion of lignin-related compounds into useful chemicals

研究代表者

太田 英俊 (Hidetoshi, Ohta)

愛媛大学・理工学研究科・助教

研究者番号：90532094

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：アルキルベンゼンは我々の生活に必要な医薬品やプラスチック、有機EL材料などに利用される芳香族化合物の原材料であり、そのほとんどを資源に限りのある石油から得ている。木質バイオマスであるリグニンは自然界に最も豊富に存在する芳香族高分子であり、石油に替わるアルキルベンゼンの供給源として注目されている。本研究では、リグニンの熱分解により得られるアルキルフェノールからアルキルベンゼンを合成するための新しい触媒を開発した。本反応は安価で安全な水を溶媒として、ジルコニアに担持したPt-Reナノ粒子を触媒に用いることを特徴としており、これまでの報告の中で最も高い選択率でアルキルベンゼンを得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Alkylbenzenes are industrially important feedstocks for producing pharmaceuticals, plastics, and organic EL devices etc. However, they are currently obtained from non-renewable petroleum. Biomass lignin is an abundant natural aromatic polymer and considered as a promising renewable resource of alkylbenzenes. In this research, we developed zirconia-supported Pt-Re catalysts for the hydrodeoxygenation of lignin-related phenols in water to give alkylbenzene in excellent yield and selectivity.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、触媒・資源化学プロセス

キーワード：リグニン フェノール アルキルベンゼン 水素化脱酸素 白金触媒 ジルコニア 水中反応 選択的分子変換

### 1. 研究開始当初の背景

我々の豊かな生活は石油資源から得られる膨大なエネルギーと基礎化学原料により成り立っている。特に芳香族炭化水素は医薬品やプラスチック・有機ELなどの機能性材料の原料として重要であり、その9割以上を石油資源に依存している。しかしながら、世界の人口増加と生活の質の向上に伴い、今後石油の消費量は一層増加すると考えられ、その資源の枯渇が懸念されている。近年、石油に替わる化学原料の資源として、再生可能なバイオマスの利用が注目されている。自然に豊富に存在する木材にはセルロースやヘミセルロース、リグニンという主要なバイオマスが含まれており、これらは食糧と競合することがないため石油の代替資源として有望である。特にリグニンは自然界に最も豊富に存在する芳香族高分子であり、その分解と改質により芳香族炭化水素や脂肪族炭化水素などの有用化学原料に変換できると考えられる。しかしながら、その複雑な構造のためリグニンの分解は難しく、いまだにリグニンを化学原料の資源として有効利用できていないのが現状である。また、リグニン分解物であるフェノール類から脂肪族および芳香族炭化水素を選択的につくり分けるための触媒反応の開発も切望されている。以上の背景の下、本研究では(a)実際の木材に含まれるリグニン(実リグニン)から脂肪族炭化水素を合成する触媒反応と(b)リグニン分解物のモデルであるフェノール類から芳香族炭化水素を合成する触媒反応の開発を検討した。

### 2. 研究の目的

#### (1) 実リグニンからのアルキルシクロヘキサンの合成

申請者は以前、リグニン分解物であるフェノール類から水中でアルキルシクロヘキサン(脂肪族炭化水素)を選択的につくる触媒反応を開発している(Ohtaら、Chemical Communications, 2011, 47, pp. 12209)。本反応を利用した実リグニンからアルキルシクロヘキサンの合成を検討する。

#### (2) アルキルフェノールからアルキルベンゼンを合成するための触媒反応の開発

リグニン分解物であるアルキルフェノールからアルキルベンゼン(芳香族炭化水素)を選択的に合成することは困難であり、一般的には300℃以上の高温と有害な有機溶媒の使用が必要である。安価で安全な水を溶媒とし、より低い反応温度で実施できる新しい触媒反応の開発を検討する。

### 3. 研究の方法

(1) リグニンは植物の細胞壁に含まれており、もちいる木材の種類によってその含有量と組成が異なる。本研究では、木材試料としてスギやススキ、ポプラをもちい、適当な前

処理を行った木材をそのまま反応にもちいる。前処理の方法として、ボールミルによる粉碎、水や有機溶媒による洗浄、乾燥方法・温度を検討する。また、反応は以前の研究で効果が見られた反応条件(炭素担持Ptを触媒、水を溶媒とする)を基に、反応温度と水素圧、触媒を最適化する。図1に本検討の手順を示す。

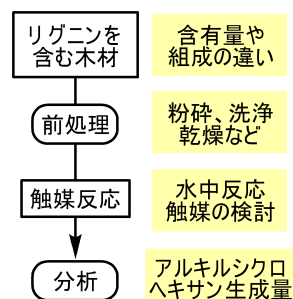


図1. 実リグニンをもちいた実験の流れ

(2) リグニン分解物のモデルとして4-プロピルフェノールを使用する。反応条件は溶媒に水を使用し、反応温度と水素圧を検討する。触媒にはさまざまな遷移金属を金属酸化物に担持した固体触媒をもちい、4-プロピルフェノールから高選択的にプロピルベンゼンを合成する触媒を探索する。また、さまざまな分析法を駆使して、本反応の反応機構について知見を得る。

### 4. 研究成果

#### (1) 実リグニンからのアルキルシクロヘキサンの合成

スギ、ススキ、ポプラを4日間ボールミル処理して粉碎した後、以下の前処理を施した各種サンプルを調製した：(a) 未処理；(b) 水によるソックスレー抽出後、残渣を120℃で乾燥；(c) 水-エタノールによるソックスレー抽出後、残渣を120℃で乾燥。また、文献(Fordら、Green Chemistry, 2010, 12, pp. 1640)記載の方法によりポプラからリグニンを抽出し、これを反応にもちいるサンプルとした。元素分析を行った結果、これらのサンプルには触媒毒となりうる硫黄や塩素成分は含まれていないことが分かった。炭素担持Ptを触媒として、水中250~300℃、水素圧2~5 MPaで反応を検討した結果、全てのサンプルで微量のメタンとアルキルシクロヘキサン、アルキルフェノール類の生成が確認された。反応後、各種サンプルの有機溶媒への溶解性は向上しており、リグニン成分の低分子化が進んでいることが示唆された。しかしながら、本反応条件下では炭素質の析出による触媒の失活が激しく、各種検討によってもアルキルシクロヘキサンの収率は向上しなかった。今後の課題として、他の前処理方法や反応条件の検討、触媒の耐久性の向上が挙げられる。

(2) アルキルフェノールからアルキルベンゼンを合成するための触媒反応の開発

金属酸化物であるジルコニア ( $ZrO_2$ ) に 2 種類の遷移金属を担持した固体触媒を調製した。遷移金属には第 1 成分に Pt、第 2 成分に Re, Sn, Ir, Ga, Fe, Au, Pd, W, In, Mo, Bi をもちいた。これらの触媒をもちいて、水中 300 °C、水素圧 2 MPa で 4-プロピルフェノールからプロピルベンゼンの合成を検討した(図 2)。その結果、 $ZrO_2$  に担持した Pt-Re 触媒(以下、Pt-Re/ $ZrO_2$ と表記)が収率 57%、選択率 85%でプロピルベンゼンを与えることが分かった。



図 2. 4-プロピルフェノールからのプロピルベンゼンの合成

さらに、本反応に及ぼす反応温度の影響を調べた結果、280 °C に温度を下げてプロピルベンゼンの選択率に大きな低下は見られず、収率は 73%に向上した(図 3)。以上の結果は、これまでに報告された水を溶媒とするアルキルフェノールからアルキルベンゼンを合成する触媒反応の中で、最も良い収率および選択率を達成した例となった。

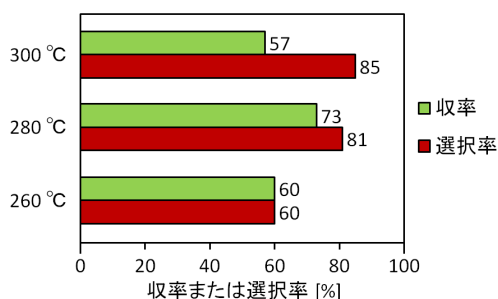


図 3. 反応温度によるプロピルベンゼンの収率および選択率の変化

次に、反応後の Pt-Re/ $ZrO_2$  触媒を回収して洗浄・乾燥した後、新たに反応に使用することで、触媒の耐久性の試験を行った。その結果、1 回目の反応 (280 °C) では収率 73%、選択率 81%でプロピルベンゼンが得られたが、2 回目の反応では全く反応が進行せず触媒が失活していることが分かった。また、Re を含まない Pt/ $ZrO_2$  でも同様の試験を行ったところ、1 回目の反応では活性を示すが、やはり 2 回目の反応では反応が全く進行しなかった。

再利用実験における触媒失活の原因について知見を得るため、反応後の Pt-Re/ $ZrO_2$  触媒の分析を行った。まず、EDX 分析からは Pt の反応溶液への溶出は確認されず、窒素ガス吸着法では反応前後で表面積の大きな変

化は確認されなかった。XRD 測定では、反応前の触媒で観測されていた正方晶  $ZrO_2$  のピークが反応後に消失していることが確認され、反応中に触媒の構造が変化していることが示唆された(図 4)。

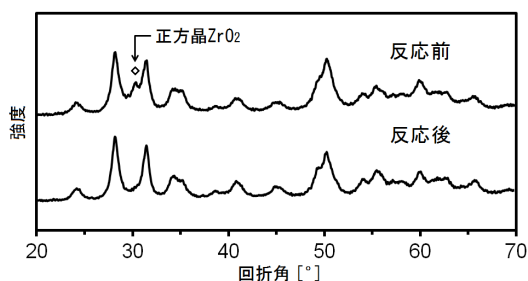


図 4. 反応前後の Pt-Re/ $ZrO_2$  触媒の XRD スペクトル

XPS 測定では反応により Pt、Zr、Re 由来のピーク強度が減少し、C (炭素) 由来のピークが増加していることが分かった。この結果から反応後の触媒表面上に炭素質が析出していることが示唆された。また、反応により触媒表面の 0 価 Pt 種が完全に酸化していることが分かった(図 5)。一方、XAFS 測定の結果から Pt 粒子のバルク相は反応前後で変化がないことが確認された(図 6)。

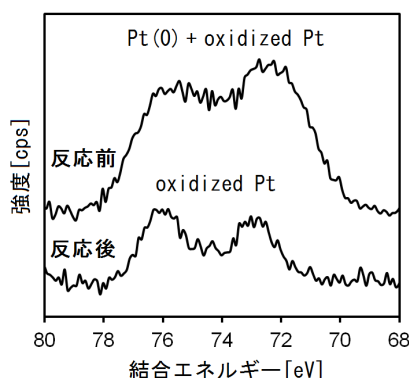


図 5. 反応前後の Pt-Re/ $ZrO_2$  触媒の XPS スペクトル

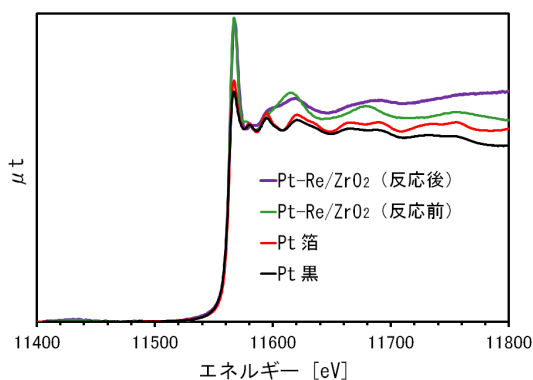


図 6. 反応前後の Pt-Re/ $ZrO_2$  触媒と参照物質の XANES スペクトル

TEM測定から反応後の触媒のPt粒子径の増加が確認されたが、本反応を進行させるには十分な粒子径(1.7 nm)を維持していた(図7)。一方、COガス吸着法から求めた反応後の触媒のPt粒子径は8.0 nmであり、TEM測定とは大きく異なる結果を得た。このPt粒子径の過大評価はXPS測定で示唆された炭素質の析出のためと考えられる。

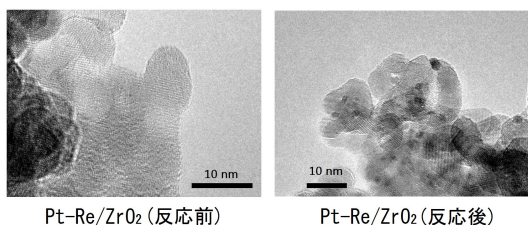


図7. 反応前後のPt-Re/ZrO<sub>2</sub>触媒のTEM像

以上の分析結果から、Pt-Re/ZrO<sub>2</sub>触媒の失活の原因として(a)炭素質の生成、(b)触媒表面の0価Pt種の酸化、(c)Pt粒子径の増加が考えられる。まず前者2つの可能性を検証するため、反応後に回収した触媒を400℃で酸素焼成することで炭素質を除去した後、水素還元することで0価Ptを再生して次の反応に使用した。しかしながら、2回目の反応では全く反応が進行せず、上記(a)、(b)が触媒失活の原因ではないことが分かった。次に、未使用のPt-Re/ZrO<sub>2</sub>触媒を反応と同じ条件(水中280℃、水素圧2 MPa、1時間、4-プロピルフェノールは加えない)で処理した後、反応にもちいたところ、やはり反応は全く進行しなかった。一方、反応溶媒を加えずに反応を行った場合には4-プロピルフェノールの水素化が進行し、2回目の反応でもその触媒活性を維持していることが確認された。これらの結果から、本触媒の失活は高温の水により誘起されたと考えられる。また、上記(c)の可能性も考えられるが、Pt粒子径は反応後も十分に小さく、これが触媒失活の主な原因とは考えづらい。現段階では、今回見られた触媒の失活はZrO<sub>2</sub>担体が高温水中で構造変化し、Pt粒子を被覆してしまうためと考えている。

Pt-Re/ZrO<sub>2</sub>触媒におけるRe添加の効果を探るため、Pt/ZrO<sub>2</sub>とPt-Re/ZrO<sub>2</sub>を触媒として4-プロピルフェノールの反応の経時変化を追跡した。その結果、Reの添加により触媒の耐久性が上がっていることが分かった。また、反応の経時変化およびいくつかの対照実験を行った結果から考えられる本反応の主要な反応経路を図8に示す。まず、4-プロピルフェノール(図中の1)の芳香環が触媒のPtにより水素還元されて4-プロピルシクロヘキサノール(2)を与える。次に、高温高圧の水が酸触媒として働いて2の脱水が起こり、4-プロピルシクロヘキセン(3)を与える。最後に、Ptによる3の脱水素化によりプロピルベンゼン(4)が生成する。

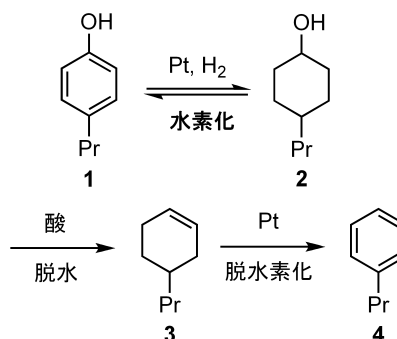


図8. 推定される本反応の反応経路

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

“Selective hydrodeoxygenation of lignin-related 4-propylphenol into *n*-propylbenzene in water by Pt-Re/ZrO<sub>2</sub> catalysts”, Hidetoshi Ohta, Bo Feng, Hirokazu Kobayashi, Kenji Hara, Atsushi Fukuoka, *Catalysis Today*, 印刷中, 査読有,  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586114000571>

〔学会発表〕(計 2 件)

“Selective hydrodeoxygenation of phenols in water by supported Pt-based catalysts”, Hidetoshi Ohta, Bo Feng, Hirokazu Kobayashi, Kenji Hara, Atsushi Fukuoka, *The 6th Japan-China Workshop on Environmental Catalysis and Eco-Materials*, 0-04, Matsuyama, Japan, 2013年12月4日.

“Hydrodeoxygenation of Lignin-Related Compounds by Supported Platinum Catalysts”, Hidetoshi Ohta, Hirokazu Kobayashi, Kenji Hara, Atsushi Fukuoka, *15th International Congress on Catalysis 2012*, No. 2.04\_7380, Munich, Germany, 2012年7月5日.

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

太田 英俊 (OHTA, Hidetoshi)  
愛媛大学・理工学研究科・助教  
研究者番号: 90532094

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

福岡 淳 (FUKUOKA, Atsushi)

北海道大学・触媒化学研究センター・教授

研究者番号：80189927

小林 広和 (KOBAYASHI, Hirokazu)

北海道大学・触媒化学研究センター・助教

研究者番号：30545968