

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289301

研究課題名(和文) Molecular level studies of advanced phosphide catalysts with high activity in hydrodeoxygenation

研究課題名(英文) Molecular level studies of advanced phosphide catalysts with high activity in hydrodeoxygenation

研究代表者

大山 茂生 (Oyama, S. Ted)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50572939

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：バイオマスの熱分解は石油由来燃料を代替するものとして大きなポテンシャルを有しているが、熱分解油は発熱量が低く、熱的・化学的に不安定であることから、固体触媒による改質が必要である。

0.5MPaにてガンマバレロラク톤の水素化脱酸素を種々のMCM-41担持金属リン化合物触媒を用いて行った。触媒活性の序列は、Ni2P > CoP > MoP > WPとなった。全ての触媒においてGVLの開環反応がまず進行し、ペンタン酸が得られた。その後水素化によりペンタナルが生成した。Ni2PおよびCoP上では脱炭酸がおり、一酸化炭素とともにC4飽和炭化水素が選択的に得られることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Biomass pyrolysis has great potential replacing petroleum products, but the pyrolysis oil product has low heating value and stability, and improvements are needed. This project involves the development of advanced hydrodeoxygenation catalysts to reduce the oxygen content of the oil.

The catalytic hydrodeoxygenation of gamma-valerolactone (GVL) on a series of supported metal phosphide catalysts were carried out at 0.5 MPa. It was found that catalytic activity followed the order, Ni2P/MCM-41 > CoP/MCM-41 > MoP/MCM-41 > WP/MCM-41. On all catalysts, ring opening of GVL toward pentanoic acid was the main initial step with successive hydrogenation to form pentanal. Afterwards, saturated C4 hydrocarbons and CO were produced via decarbonylation over Ni2P/MCM-41 and CoP/MCM-41.

研究分野：触媒化学

キーワード：水素化脱酸素 バイオマス 遷移金属リン化合物触媒 バイオオイル 反応機構

1. 研究開始当初の背景

化石資源は有限であり、二酸化炭素の放出は気候変動をもたらすことから、再生可能資源であるバイオマスから燃料や化成品を製造することが求められている。バイオマスの熱分解は石油由来燃料を代替するものとして大きなポテンシャルを有しているが、熱分解油は発熱量が低く、熱的・化学的に不安定であることから、固体触媒による改質が必要である。

2. 研究の目的

熱分解油（バイオオイル）中の化合物に含まれる酸素を除去するため反応として水素化脱酸素反応（Hydrodeoxygenation, HDO）がある。本研究では、HDO反応に優れた活性を示す触媒として遷移金属リン化物を用い、モデル化合物を反応物としたHDO反応における反応機構の解明を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 触媒調製

種々の担持遷移金属リン化物触媒 (Ni_2P , CoP , MoP , WP) を合成した。担体には高表面積（約 $1,000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ）を有するメソポーラスシリカ MCM-41 を用いた。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, $(\text{NH}_4)_6\text{W}_2\text{O}_{39}$ をそれぞれの金属源とし、金属担持量が $1.0 \text{ mmol}(\text{metal}) \text{ g}(\text{support})^{-1}$ となるように MCM-41 へ担持した。またリン源としては H_3PO_3 を用い、金属/リン比を 1/2 とした。担持は Incipient Wetness Impregnation (IWI) 法にて行った。水素気流下 ($1,000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ g}(\text{catalyst})^{-1}$) にて昇温還元法により触媒を合成した。還元温度は 570 (Ni_2P)、705 (CoP)、597 (MoP)、610 (WP) とした。

触媒のキャラクタリゼーションとして、CO 吸着、窒素吸着、X線回折 (XRD)、X線吸収微細構造 (XAFS) を行った。

(2) 水素化脱酸素反応

バイオオイルのモデル化合物として、ガンマバレロラクトン (GVL) を用いた。反応は、固定床流通式反応装置を用い、水素圧 0.5MPa、250-350 にて実施した。CO 吸着測定より算出した活性サイト量 $10 \text{ } \mu\text{mol}$ になるように触媒を反応装置へ導入した。反応前に 550、 $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ g}(\text{catalyst})^{-1}$ にて 4 時間水素還元した。GVL は液相ポンプを用い、300 で気化させ、水素と混合して触媒層に導入した。混合ガス中の GVL 濃度は 2mol% である。また内部標準としてトルエンを用いた。反応物の定量はオンラインガスクロにより行った。また不明生成物の定性には GCMS を用いた。

4. 研究成果

図 1 にメソポーラスシリカ MCM-41 に担持した各種金属リン化物触媒の XRD パターンを

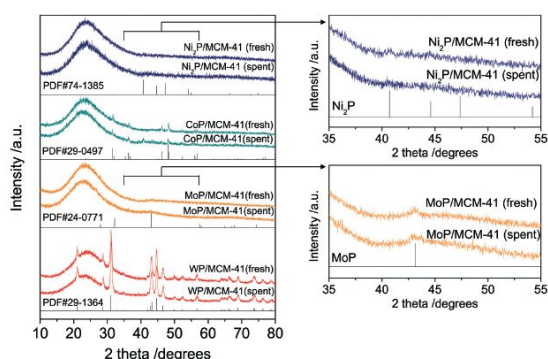


図 1 . 水素化脱酸素反応前後における各種 MCM-41 担持金属リン化物触媒の粉末 X 線回折パターン

示す。いずれも 23° 付近にブロードなパターンが観測され、これはアモルファスシリカによる。 Ni_2P では 40.7° , 44.6° , 47.4° および 54.2° に非常に小さいながらもピークが見られた。これは表面積の高いシリカ担体に、微粒子の Ni_2P が高分散に担持されていることを示す。他の金属リン化物 (CoP , MoP , WP) でもそれぞれの結晶構造に起因したピークが観測され、他の結晶相は含まれていないことがわかった。

図 2 に $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$ の Ni K-edge EXAFS スペクトルを示す。550 水素雰囲気下にて還元した試料を用いた。フーリエ変換後において、0.180 nm と 0.228 nm にピークが見られ、それぞれ Ni-P、Ni-Ni に帰属された。フィッティングにより Ni-P(I)、Ni-P(II) および Ni-Ni の配位数を求めたところ、1.8, 2.8, 2.0 となり、超微粒子の Ni_2P が MCM-41 上に担持されていることがわかった。

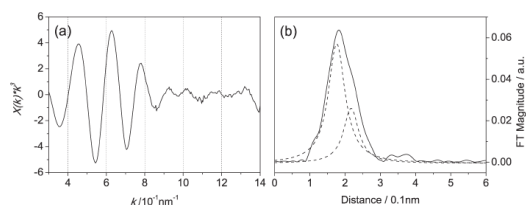


図 2 . $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$ の Ni K-edge EXAFS スペクトル

図 3 に種々担持金属リン化物触媒を用いた GVL 水素化脱酸素反応の結果を示す。左図は GVL 転化率、右図は脱酸素率および触媒のターンオーバー速度を示す。リン化物触媒の GVL 転化率、脱酸素化率の活性序列はいずれも、 $\text{Ni}_2\text{P} \gg \text{CoP} \gg \text{Pd} = \text{MoP} > \text{WP}$ となった。その中で、 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$ は特に優れた触媒活性を示した。

図 4 に低転化率での生成物分布を示す。生成物は主に二つのカテゴリーに分類できた（炭化水素、含酸素化合物）。全てのリン化

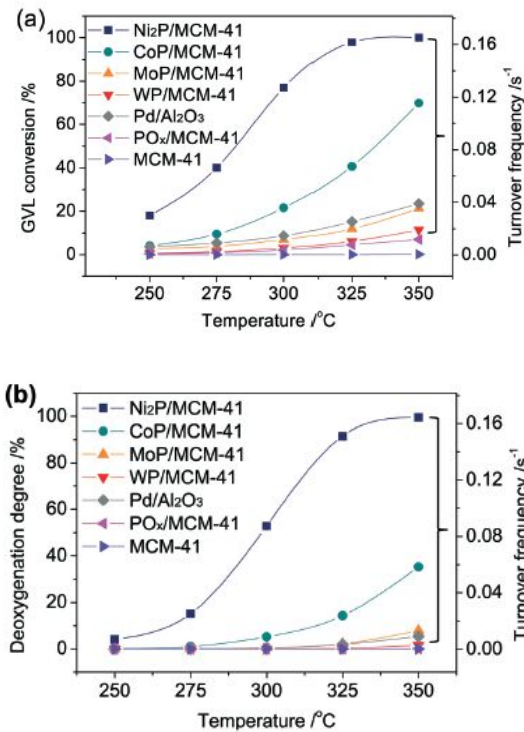


図3 .種々MCM-41 担持金属リン化物触媒を用いた GVL 水素化脱酸素反応の反応温度依存性 (a)GVL 転化率、(b)脱酸素化率

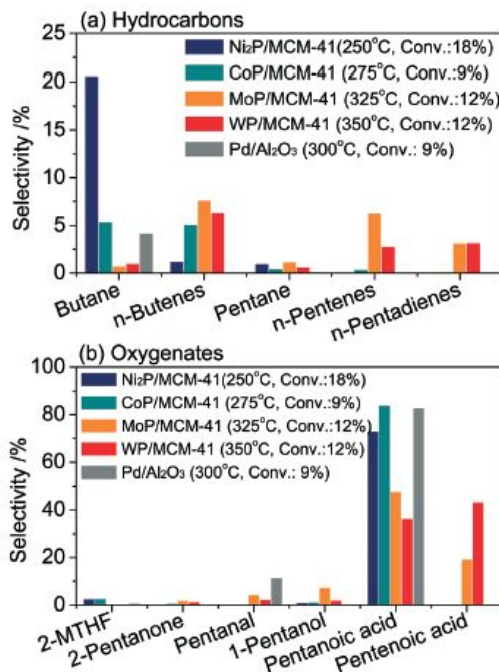


図4 . 低転化率(10%付近)での生成物分布

物において、ペンタン酸(pentanoic acid)かペンテン酸(pentenoic acid)が主生成物として見られた。これらは反応基質である GVL の開環生成物である。Ni₂P、CoP および Pd は同じ傾向を示し、ブタンとペンタン酸が主に得られた。これらとは異なり、MoP および WP は生成した炭化水素において C5 炭化水素が多

く得られた。MoP の場合、炭化水素ではブテン、ペンテン、ペンタジエンが多く得られた。バイオオイルのアップグレードを考えた場合、エネルギーの高いブタンやペンタン等の飽和炭化水素が好ましい。そのため、GVL の水素化脱酸素反応において、飽和炭化水素がより多く得られる Ni₂P 触媒が最も優れた触媒であることがわかった(図5)。

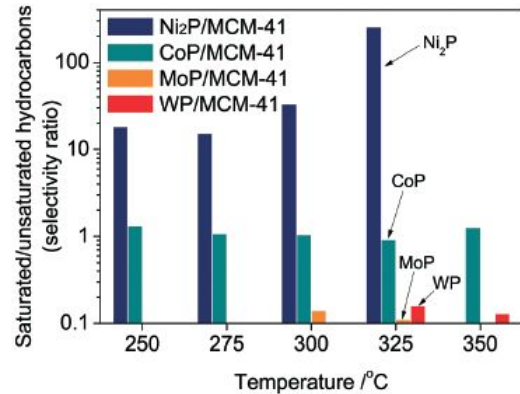


図5 . 飽和炭化水素 / 不飽和炭化水素比

図6に300、0.5MPaでの生成物選択率の転化率依存性を示す。C4 および C5 炭化水素(ブタン、ブテン、ペンタン、ペンテン)が GVL 転化率の向上とともに増加し、一方、2-メチルテトラヒドロフランやペンタン酸の選択率は減少した。この結果は、C4 および C5 炭化水素が最終生成物であり、2-メチルテトラヒドロフランおよびペンタン酸は初期生成物であることを示す。また、ペンタノール、ペンタナール、ペンタノン途中で最大値を示し、その後転化率の増加とともに減少したことから、これらは中間生成物である。

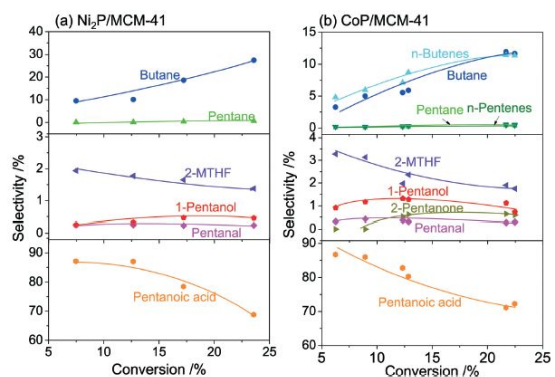


図6 . GVL 転化率と生成物選択率との関係

図7にこれらの結果より想定される反応ネットワークを示す。Ni₂P、CoP および Pd は同じ反応経路を示すと考えられ、一方 MoP、WP は異なる経路にて反応が進行する。はじめに、GVL が水素化脱酸素により 2-メチルテトラヒドロフランへ、あるいは開環によりペンタン酸へと変換される。全ての触媒において、ペ

ンタン酸への選択性が高い。ペンタン酸からはペンタナールが生成する。Ni2P 等ではその後、脱炭酸が進行し、ブタン、ブテンおよびCOが生成する。MoP、WP ではペンタナールの水素化脱酸素が進行すると考えられる。

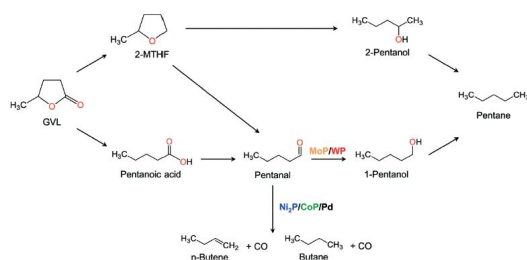


図7. 想定される GVL 水素化脱酸素の反応ネットワーク

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

Gwang-Nam Yun, Atsushi Takagaki, Ryuji Kikuchi, S. Ted Oyama, "Hydrodeoxygenation of gamma-valerolactone on transition metal phosphide catalysts", *Catalysis Science and Technology*, 査読有, Vol. 7, 2017, pp.281-292.
DOI: 10.1039/c6cy02252a

Phuong Bui, Atsushi Takagaki, Ryuji Kikuchi, S. Ted Oyama, "Kinetic and Infrared Spectroscopy Study of Hydrodeoxygenation of 2-Methyltetrahydrofuran on a Nickel Phosphide Catalyst at Atmospheric Pressure", *ACS Catalysis*, 査読有, Vol.6, 2016, pp.7701-7709.
DOI: 10.1021/acscatal.6b02396

Phuong Bui, S. Ted Oyama, Atsushi Takagaki, Brad P. Carrow, Kyoko Nozaki, "Reactions of 2-Methyltetrahydrofuran on Silica-Supported Nickel Phosphide in Comparison with 2-Methyltetrahydrofuran", *ACS Catalysis*, 査読有, Vol.6, 2016, pp. 4549-4558.
DOI: 10.1021/acscatal.6b01033

Natsume Koike, Sou Hosokai, Atsushi Takagaki, Shun Nishimura, Ryuji Kikuchi, Kohki Ebitani, Yoshizo Suzuki, S. Ted Oyama, "Upgrading of Pyrolysis Bio-oil using Nickel Phosphide Catalysts", *Journal of Catalysis*, 査読有, Vol.333, 2016, pp.115-126.
DOI: 10.1016/j.jcat.2015.10.022

Haiyan Zhao, S. Ted Oyama, Hans-Joachim Freund, Radoslaw Wlodarczyk, Marek Sierka, "Nature of active sites in Ni2P hydrotreating catalysts as probed by iron substitution", *Applied Catalysis B: Environmental*, 査読有, Vol.164, 2015, pp. 204-216
DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.09.010

S. Ted Oyama, Tatsuki Onkawa, Atsushi Takagaki, Ryuji Kikuchi, Sou Hosokai, Yoshizo Suzuki, Kyoko K. Bando, "Production of Phenol and Cresol from Guaiacol on Nickel Phosphide Catalysts Supported on Acidic Supports", *Topics in Catalysis*, 査読有, Vol.58, 2015, pp.201-210.
DOI: 10.1007/s11244-015-0361-5

Ara Cho, Atsushi Takagaki, Ryuji Kikuchi, S. Ted Oyama, "Active Sites in Ni2P/USY Catalysts for the Hydrodeoxygenation of 2-Methyltetrahydrofuran", *Topics in Catalysis*, 査読有, Vol. 58, 2015, pp. 219-231
DOI: 10.1007/s11244-015-0363-3

Ara Cho, Hosoo Kim, Ayako Iino, Atsushi Takagaki, S. Ted Oyama, "Kinetic and FTIR studies of 2-methyltetrahydrofuran hydrodeoxygenation on Ni2P/SiO2", *Journal of Catalysis*, 査読有, Vol.318, 2014, pp.151-161
DOI: 10.1016/j.jcat.2014.07.021

Ofei D. Mante, F.A. Agblevor, S. Ted Oyama, R. McClung, "Catalytic pyrolysis with ZSM-5 based additive as co-catalyst to Y-zeolite in two reactor configurations", *Fuel*, 査読有, Vol.117, 2014, pp. 649-659
DOI: 10.1016/j.fuel.2013.09.034

Ayako Iino, Ara Cho, Atsushi Takagaki, Ryuji Kikuchi, S. Ted Oyama, "Kinetic studies of hydrodeoxygenation of 2-methyltetrahydrofuran on a Ni2P/SiO2 catalyst at medium pressure", *Journal of Catalysis*, 査読有, Vol.311, 2014, pp.17-27
DOI: 10.1016/j.jcat.2013.11.002

〔学会発表〕(計 17 件)

Pengfei Yang, Atsushi Takagaki, Ryuji Kikuchi, S. Ted Oyama, "Effect of contact time, reaction temperature, and reactant pressure on reaction sequences", *Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2017)*, 2017年2月2日、

バンコク (タイ)

S. Ted Oyama, “Spectroscopic and kinetic studies of catalytic mechanisms: Hydrodeoxygenation of biomass model compounds on phosphides of transition metals”, Center for Investigation in Catalysis, 2016年9月8日、プラカマンガ (コロンビア)

S. Ted Oyama, Ayako Iino, Ara Cho, Phuong Bui, Atsushi Takagaki, Ryuji Kikuchi, Kyoko Bando, “Kinetic and Spectroscopic Studies of Catalytic Mechanisms: Hydrodeoxygenation of Biomass Feedstocks on Transition Metal Phosphides”, 16th International Congress on Catalysis, 2016年7月6日、北京 (中国)

S. Ted Oyama, Pengfei Yang, Atsushi Takagaki, Ryuji Kikuchi, “Effect of contact time, reaction temperature, and reactant pressure on reaction sequences: The case of guaiacol hydrodeoxygenation on Ni phosphide catalysts”, 251st American Chemical Society National Meeting & Exposition, 2016年3月14日、サンディエゴ (アメリカ)

高垣敦、菊地隆司、Oyama, S. Ted、 “金属リン化物触媒を用いたバイオオイルのアップグレード”、石油学会ジュニア・ソサイアティ北海道・東北地区講演会、2016年2月15日、秋田大学 (秋田県秋田市)

S. Ted Oyama, “Kinetics and mechanism of hydrodeoxygenation of a model biomass compound on nickel phosphide”, The 8th Sino-US Joint Conference of Chemical Engineering, 2015年10月14日、上海 (中国)

S. Ted Oyama, Ayako Iino, Jieun Shin, Phuong Bui, Atsushi Takagaki, Ryuji Kikuchi, Kyoko Bando, “Kinetic and spectroscopic studies of catalytic mechanism: Hydrodeoxygenation of biomass feedstocks on transition metal phosphides”, 250th American Chemical Society National Meeting & Exposition, 2015年8月18日、ボストン (アメリカ)

S. Ted Oyama, Ayako Iino, Ara Cho, Jieun Shin, Atsushi Takagaki, Ryuji Kikuchi, Phuong Bui, Kyoko Bando, “Kinetic and Spectroscopic Studies of Catalytic Mechanisms”, XIV Mexican Congress on Catalysis, V International Congress on Catalysis, 2015年4月20日、メキシコ州 (メキシコ)

S. Ted Oyama, Ayako Iino, Ara Cho, Jieun Shin, Atsushi Takagaki, Ryuji Kikuchi, Phuong Bui, Kyoko Bando, “Nanotechnology in Catalysis”, Colloquium: Trends, Challenges, and Opportunities in Catalysis in the 21st Century, 2015年4月16日、メキシコシティ (メキシコ)

小池夏萌、高垣敦、菊地隆司、Oyama S. Ted、西村俊、海老谷幸喜、細貝聡、鈴木善三、“リン化ニッケル触媒を用いた熱分解バイオオイルの脱酸素化改質”、2015年3月23日、成蹊大学 (東京都武蔵野市)

S. Ted Oyama, Ayako Iino, Ara Cho, Jieun Shin, Atsushi Takagaki, Ryuji Kikuchi, Phuong Bui, Kyoko Bando, “Kinetic and Spectroscopic Studies of Catalytic Mechanisms”, Mini Symposium on Nanocatalysis for Energy and Environmental Applications, 2015年2月10日、沖縄科学技術大学院大学 (沖縄県国頭郡恩納村字谷茶)

小池夏萌、細貝聡、高垣敦、西村俊、菊地隆司、海老谷幸喜、鈴木善三、Oyama, S. Ted、“リン化ニッケル触媒を用いた熱分解バイオオイルの水素化脱酸素”、化学工学会第46回秋季大会、2014年9月17日、九州大学 (福岡県福岡市)

S. Ted Oyama, Ayako Iino, Jieun Shin, Ara Cho, Phuong Bui, Atsushi Takagaki, Ryuji Kikuchi, Kyoko Bando, “Kinetic and Spectroscopic Studies of Catalytic Mechanisms: Hydrodeoxygenation of Biomass Feedstocks on Transition Metal Phosphides”, 248th ACS National Meeting, 2014年8月12日、サンフランシスコ (アメリカ)

小池夏萌、高垣敦、菊地隆司、Oyama S. Ted、細貝聡、鈴木善三、西村俊、海老谷幸喜、“リン化ニッケル触媒を用いた熱分解バイオオイル製造”、第23回日本エネルギー学会大会、2014年7月19日、九州大学 (福岡県福岡市)

S. Ted Oyama, “Mechanism on Hydrodeoxygenation: Transition Metal Phosphides”, Workshop on Materials and Catalysis for Clean Energy, 2014年6月23日、マラガ (スペイン)

小池夏萌、飯野彩子、Bui Phuong、細貝聡、高垣敦、菊地隆司、Oyama S. Ted、“リン化ニッケル触媒を用いた熱分解バイオオイルの脱酸素化”、第3回 JACI/GSC シンポジウム、2014年5月22日、東京国際フォーラム (東京都千代田区)

S. Ted Oyama, “ Studies of Reaction Mechanisms by Transient Observation of Adsorbed Intermediates ”, 7th Singapore Catalysis Forum, 2014 年 5 月 24 日、シンガポール (シンガポール)

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

大山 茂生 (OYAMA, S. Ted)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号 : 5 0 5 7 2 9 3 9

(2) 研究分担者

阪東 恭子 (BANDO, K. Kyoko)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主任研究員
研究者番号 : 5 0 3 5 7 8 2 8

高垣 敦 (TAKAGAKI, Atsushi)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号 : 3 0 4 5 6 1 5 7