

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630404

研究課題名(和文)フルフラール類を経由しない新しいバイオマス化学品合成ルートの開拓

研究課題名(英文) Development of new synthesis route of biomass-derived chemicals without using furfural as an intermediate

研究代表者

富重 圭一 (Tomishige, Keiichi)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50262051

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：パラジウム修飾-酸化セリウム担持酸化レニウム触媒 ($\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ ($\text{Re} = 2 \text{ wt } \%$, $\text{Pd/Re} = 0.25$)) が水素を還元剤とする1,4-アンヒドロエリスリトールからのテトラヒドロフラン合成に高い触媒性能を示すことを見出した。また、この触媒は、偶数個の水酸基を持つ糖アルコールからジオールを、奇数個の水酸基を持つ糖アルコールからモノアルコールを高い収率で与えることも示した。高い触媒性能が、酸化セリウム上に高分散した孤立レニウム種の+6、+4のレドックスサイクルで進行し、パラジウムはレニウムの還元を促進する役割を持つことによることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We developed the ceria-supported rhenium catalyst modified with palladium ($\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ ($\text{Re} = 2 \text{ wt } \%$, $\text{Pd/Re} = 0.25$)) for the hydrodeoxygenation of 1,4-anhydroerythritol to tetrahydrofuran with hydrogen as a result of the catalyst optimization. This catalyst was applicable to the reaction of sugar alcohols, and mono-alcohols and diols are obtained in high yields from substrates with even and odd numbers of OH groups, respectively. It is verified that the high catalytic performance of the catalyst is due to the tetra/hexavalent redox cycle of the isolated Re species on CeO_2 surface and the promotion of the reduction of Re species by Pd.

研究分野：触媒化学

キーワード：固体触媒 バイオマス 水素脱酸素 化学品

1. 研究開始当初の背景

現在石油資源から得られている化学品を、再生可能資源の中で唯一の有機性資源であるバイオマスから効率よく誘導する技術は、石油代替や持続可能社会の構築、グリーンイノベーションなど様々な観点から重要な技術である。このバイオマス資源から化学品を作るプロセスにおいては、触媒に有用な役割が期待される。石油からバイオマスへの原料転換は、従来の石油化学プロセスとは大きく異なる新しい反応プロセスが必要となり、新しい触媒の開発が重要な技術課題であると位置づけられている。

2. 研究の目的

バイオマス資源の中で豊富に存在するものとして、セルロースやヘミセルロースを挙げることができる。現在、セルロースやヘミセルロースを化学品へと誘導するルートとして検討されているのが、脱水反応を主とする反応を用いて 5-ヒドロキシメチルフルフラールやフルフラールを合成し、それらを経由して樹脂原料などの有用な化学品へと変換する方法である。しかしながら、セルロースやヘミセルロースからの 5-ヒドロキシメチルフルフラールやフルフラールの合成は副反応が進行しやすく、目的生成物の収率を高くすることは容易ではない。これに対して、本研究では、フルフラール類を反応中間体として経路しない新しい方法で化学品を製造する方法を開発することを目的とした。具体的には、セルロースやヘミセルロースの加水分解や水素化反応で得られる糖類や糖アルコールから分子中に多く含まれる水酸基を、水素を還元剤として選択的に除去できる触媒反応の開発を目指した。特に隣接している 2 つの水酸基を同時除去できる触媒の開発を目指した。

3. 研究の方法

触媒活性成分の候補としては、Re, Mo, W 等の高い原子価を安定にとれる酸化物を中心に検討し、これらを比較的高表面積を持った酸化物を担体とし、表面に高分散させたものを調製し、反応試験を行う。触媒活性成分、組成、担体材料等を探索し、触媒の最適化を行った。また、ここで得られた触媒表面上を様々な成分で表面修飾することにより高性能化を図った。

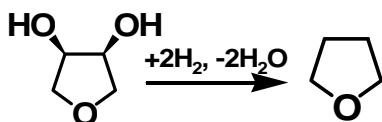


図1 . 1,4-アンヒドロエリスリトールからのテトラヒドロフラン生成

触媒開発に用いた反応としては、図1に示すような、1,4-アンヒドロエリスリトール分子中に含まれる隣接する 2 つの水酸基を同

時に除去してテトラヒドロフランを得る反応をモデル反応として用いた。同時に、触媒の構造解析を水素昇温還元法、粉末 X 線回折、ラマン分光法、X 線吸収スペクトル分光法、TEM 観察、X 線光電子分光法等を行い、触媒構造と触媒反応特性の相関を考察した。最適化された触媒については、モデル化合物の反応性を評価し、OH 基のコンフォメーション（エクアトリアル、アキシアル）シーストランスや、環状エーテル中の酸素原子の役割などについても検討し、反応機構解明を目指した。

4. 研究成果

(1) 主たる活性金属の探索として、シリカを担体として Re, Mo, W などを含む触媒を調製し、反応試験を行った結果、Re を含む触媒が最も高い性能を示した。これを受けて、 ReO_x/SiO_2 触媒に対して、様々な樹金属成分を表面に導入し、反応試験を行ったところ、Pd を添加した時が最も高い性能を示した。次に、 ReO_x-Pd 触媒の担体として、活性炭、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ランタン、酸化アルミニウムを用いた触媒について検討を行った結果、酸化セリウムが他の担体と比較して際立った性能を示すことを見出し、 ReO_x-Pd/CeO_2 触媒を中心に今後の研究を行った。

(2) ReO_x-Pd/CeO_2 触媒の反応活性の特徴として、 ReO_x の担持量が活性に与える影響が大きいことが分かっている。最適値としては、Re 種として 2 wt% 程度であり、それより少なくも多くても活性は明確に低くなることを見出した。後述する触媒のキャラクタリゼーションから、 CeO_2 表面上で孤立した Re 種は高い触媒活性を示すのに対して、縮合した Re 種の活性は極めて低いということはこの挙動を解釈することができる。

(3) 最適化された触媒 ReO_x-Pd/CeO_2 触媒は、413 K 程度の低温で、1,4-アンヒドロエリスリトールと水素の反応により、99% 程度という高い収率でテトラヒドロフランを与えることを示した。この触媒活性は、これまで報告されてきた均一系触媒や固体触媒の活性と比較して極めて高いものであることを示した。

(4) 最適化された触媒 ReO_x-Pd/CeO_2 触媒について、様々な方法で構造解析を行ったところ、図2に示すような構造を持つことを明らかにした。

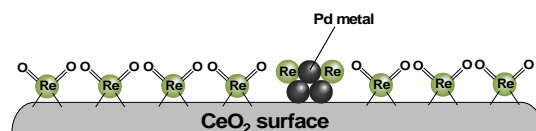


図2 . ReO_x-Pd/CeO_2 触媒のモデル構造

すなわち、Pd は CeO_2 表面上に非常に小さな金属微粒子として存在し、一部の Re 種が Pd 金属表面上を修飾している。また、 ReO_x 種は、

孤立種として CeO₂ 表面上に分散している。

(5) 触媒反応中の触媒表面状態を保持して測定した X 線光電子分光法の結果などから、触媒反応が Re⁶⁺-Re⁴⁺間のレドックスにより進行していることを明らかにした。これまで報告されている均一系レニウム触媒の触媒反応が Re⁷⁺-Re⁵⁺間のレドックスにより進行していることが報告されており、本研究における不均一系触媒である ReO_x-Pd/CeO₂ 触媒では、Re⁶⁺-Re⁴⁺間のレドックスが特徴であることが分かり、これは、Re 種と酸化セリウム表面との相互作用によるものであると解釈できる。さらに、反応速度の基質濃度依存や水素分圧依存、量論的反応、高い反応性を示す基質の構造の類似性などから、図3に示すような反応機構が提案される。

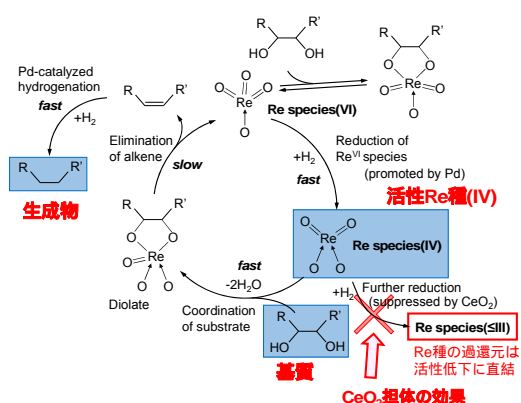


図3 . ReO_x-Pd/CeO₂ 触媒上の 1,4-アンヒドロエリスリトールからのテトラヒドロフラン合成反応の反応機構

Pd 金属種は水素分子を水素原子に解離し、近くに存在する孤立 Re⁶⁺種の Re⁴⁺への還元を促進する役割を持つ。Re 種は基質と2つの水酸基を通して相互作用し、ジオレートを形成する。これを中間種として、炭素-炭素二重結合をもった生成物を与えることで、Re⁶⁺が再生される。一方炭素-炭素二重結合をもった生成物は、Pd 種上で水素化され、炭素-炭素単結合をもった最終生成物を与える、という反応機構である。

(6) ReO_x-Pd/CeO₂ 触媒の基質適応性を評価した。ここでは、グリセリン、エリスリトール、キシリトール、ソルビトール、それぞれ炭素数 3, 4, 5, 6 の糖アルコールであり、これらを基質とした触媒反応を行った。上で述べてきた、ReO_x-Pd/CeO₂ 触媒は隣接する2つの水酸基を同時に除去する機能をもつため、これらの糖アルコールから有用な化合物(モノアルコールやジオール)を得ることを目的とした。結果として、奇数個の水酸基を持つグリセリンやキシリトールからは、モノアルコールが高い収率で得られた。例えば、グリセリンからは、1-プロパノールを収率 87% で、キシリトールからは、1-ペンタノール、3-ペンタノールをそれぞれ収率 83%、16% で得られた。また、偶数個の水

酸基を持つエリスリトールとソルビトールからは、主としてジオールを得ることができ、エリスリトールからは、1,2-ブタンジオール及び 1,4-ブタンジオールが収率 78%、12% で得られた。ソルビトールからは、1,2-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジオール、3,4-ヘキサジオールがそれぞれ収率 36%、32%、32% で得られた。このように、見出された ReO_x-Pd/CeO₂ 触媒は、様々な基質に対して適用可能であることを示すことができた。さらに、糖類についても本触媒系が有効であり、新しいルートでの変換を実現する基盤を与えることができたと考えている。

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2件)

Nobuhiko Ota, Masazumi Tamura, Yoshinao Nakagawa, Kazu Okumura, Keiichi Tomishige, Performance, Structure and Mechanism of ReO_x-Pd/CeO₂ Catalyst for Simultaneous Removal of Vicinal OH Groups with H₂, ACS Catal., 査読有, 6, 2015, 3213-3226

DOI: 10.1021/acscatal.6b00491

Nobuhiko Ota, Masazumi Tamura, Yoshinao Nakagawa, Kazu Okumura, Keiichi Tomishige, Hydrodeoxygenation of Vicinal OH Groups over Heterogeneous Rhenium Catalyst Promoted by Palladium and Ceria Support, Angew. Chem. Int. Ed., 査読有, 54, 2015, 1897-1900

DOI: 10.1002/anie.201410352

[学会発表](計3件)

太田 伸彦、田村 正純、中川 善直、冨重 圭一、ReO_x-Pd/CeO₂ 触媒を用いた隣接 OH 基の同時除去反応と触媒構造の解析、第45回石油・石油化学討論会、2015年11月5日、ウインクあいち(愛知県・名古屋市)

Nobuhiko Ota, Masazumi Tamura, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, Hydrodeoxygenation of Vicinal OH Groups over Heterogeneous ReO_x-Pd/CeO₂ Catalyst, The 15th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 2015年5月26日、プサン(韓国)

太田 伸彦、田村 正純、中川 善直、冨重 圭一、水素化脱酸素用 ReO_x-Pd/CeO₂ 触媒の X 線分光を用いた構

造解析、日本化学会第95春季年会、
2015年3月26日、日大船橋キャンパス
(千葉県・船橋市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
<http://www.che.tohoku.ac.jp/~erec/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富重 圭一 (TOMISHIGE, Keiichi)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：50262051

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：