

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26249121

研究課題名(和文) 分子内水素移行型水素化分解反応を活用したバイオマス化成品合成

研究課題名(英文) Production of biomass-derived chemicals using intramolecular hydrogen transfer hydrogenolysis

研究代表者

富重 圭一 (TOMISHIGE, KEIICHI)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：50262051

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,100,000円

研究成果の概要(和文)：樹脂・繊維等の有機化学製品は、現在石油から製造されている。石油化学品の製造プロセスの効率化は低炭素社会実現のために重要な課題であるが、飛躍的な低炭素化実現のためには、バイオマスなどの循環型有機資源への原料転換が期待される。バイオマスから化学品製造には、分子中の酸素含有量を減らす必要があり、一般的には高圧水素が用いられている。本研究では、高圧水素を用いず、分子内水素基の脱水素反応(-CH-OH -C=O + プロトン + ハイドライド)から生成するプロトン及びハイドライドを用い、水素化分解反応を進行させる触媒反応系を目的とし、モリブデン酸化物修飾ロジウム触媒が本反応系に対して有効であることを見いだした。

研究成果の概要(英文)：Organic chemicals including resins and polymers have been produced mainly from petroleum. In order to conduct a sustainable society, one of important subjects is the development of environment-benign method for the production of chemicals. One of the remarkably efficient methods is the production of various chemicals from biomass is to reduce the oxygen content in the biomass-derived substrate. Usually, high pressure hydrogen is used for the reduction. In this research, the purpose is to develop the catalysts for C-O hydrogenolysis using the intramolecular hydrogen transfer, and it is found that MoO_x-modified Rh metal catalysts was very effective to this reaction system.

研究分野：触媒化学、資源化学

キーワード：バイオマス 水素化分解 脱水素 水素移行 触媒

1. 研究開始当初の背景

樹脂や繊維といった多くの有機化学製品は、現在化石資源である石油を原料として製造されている。石油化学製品の製造プロセスの効率化は低炭素社会実現に向けて重要な課題であるが、飛躍的な低炭素化を実現するためには、バイオマスなどの循環型有機資源への原料転換が期待される。バイオマス資源から現在の石油化学産業から供給されているものと同等の樹脂・繊維などの原料を効率よく製造できれば、石油の代替として機能すると同時に、最終製品の品質は保証されることになる。現在石油を原料として酸素原子を含む化学製品を製造する方法は、空気酸化反応や水和反応である。石油と比較するとバイオマス資源(例えばセルロース、ヘミセルロース、グルコースなど)は、酸素原子の含有率が高いため、同じ石油化学製品へと誘導するためには、酸素含有率を低下させる反応(脱水反応、水素化分解反応等)が用いる必要がある。含酸素化合物中のアルコール性水酸基のC-O結合を切断して、水素を還元剤としてC-H結合に変換する反応がC-O結合の水素化分解反応である(C-OH+H₂→C-H+H₂O)。石油変換で用いる酸素源は空気や水であるのに対して、バイオマス変換には水素が必要とされることを意味している。水素は天然ガス等の炭化水素系資源の水蒸気改質反応などで製造するものであるため、高価であり、バイオマス由来化学製品の製造コストの増加につながっている。現在の技術では水素化及び水素化分解反応等には高压水素が用いられ、この傾向が助長されてしまう。このような問題点を解決するための反応系の設計が不可欠と考えている。

2. 研究の目的

本研究では、高压水素の代わりに、分子内水酸基の脱水素反応(-CH-OH → -C=O + プロトン + ハイドライド)から生成するプロトン及びハイドライドを用いること水素化分解反応を進行させる触媒反応系を目的とする。

3. 研究の方法

シリカを担体として、様々な金属触媒及び金属酸化物修飾金属触媒を含浸法などの方法で調製した。様々な触媒の反応試験した結果として、Rh-MoO_x/SiO₂ (Rh = 4 wt%, Mo/Rh = 1/8)を中心として研究を行った。

触媒反応としては、2,4-ペンタンジオールをモデル基質とし、オートクレーブを用いて反応を行った。具体的には、水中、473 Kで8 MPa 水素存在下で触媒の前処理還元を行った。反応基質である2,4-ペンタンジオールを加え、封入後、Ar 1MPa条件下で加熱し、433 Kで反応を行った。反応物及び生成物の分析には、ガスクロマトグラフ、ガスクロマトグラフ-質量分析計、液体クロマトグラフ等を用いた。触媒の構造解析については、

XRD、吸着量測定、X線吸収スペクトル、フーリエ変換赤外分光法などの測定を行った。

4. 研究成果

2,4-ペンタンジオールの反応の反応式を以下に示す。



このターゲット反応において、一つのCH-OHから脱水素反応が進行し、プロトンとハイドライドが生成すると同時にC=Oも生成し、プロトンとハイドライドが残りのCH-OHのC-O水素化分解反応が進行すると、2-ペンタノンが得られる。

主たる金属の種類を決定するためにシリカ担持貴金属触媒の反応試験結果を示す(図1)。

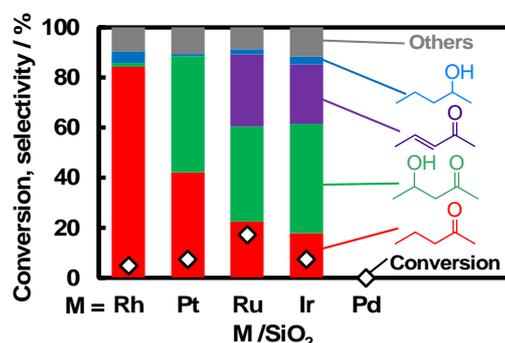


図1. シリカ担持貴金属触媒を用いた2,4-ペンタンジオールの反応試験結果
基質 5 mmol, 触媒重量 100 mg, 水 10 g, Ar 1.0 MPa, 1 h, 433 K

この結果から、主金属としてRhが有効であることがわかる。次に酸化物により表面修飾を行うことにより高機能化を図る。修飾に用いる酸化物として、Mo、Re、Wなどを検討した(図2)。この結果から、Mo添加が有効であることがわかった。

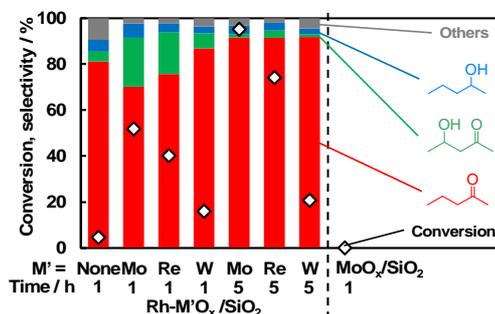


図2. Rh-M'O_x/SiO₂触媒(M'/Rh=1/4)を用いた2,4-ペンタンジオールの反応試験結果
基質 5 mmol, 触媒重量 100 mg, 水 10 g, Ar 1.0 MPa, 1 h, 433 K

上記の結果を受けて、シリカ担持モリブデン酸化物修飾ロジウム触媒 (Rh-MoO_x/SiO₂) における Mo 添加量の依存性を検討した (図 3)。

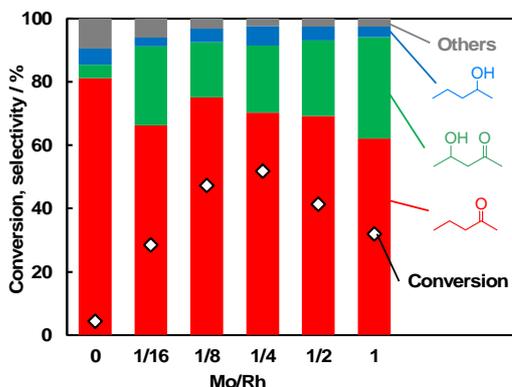


図 3 .Rh-MoO_x/SiO₂(Rh 4 wt%) 触媒を用いた 2,4-ペンタンジオールの反応試験結果: Mo 添加量の依存性

基質 5 mmol, 触媒重量 100 mg, 水 10 g, Ar 1.0 MPa, 1 h, 433 K

Mo 添加により活性が顕著に増大することがわかる。Rh を含まない MoO_x/SiO₂ 触媒では本反応に対して全く活性を示さないことを踏まえ、Rh と MoO_x 種のシナジー効果により活性が発現していることがわかる。Rh-MoO_x/SiO₂ 触媒については、研究代表者自身によりテトラヒドロフルフリルアルコールの水素化分解反応による 1,5-ペンタンジオール合成反応等に有効な触媒であることが見いだされており、構造解析等についても研究がすでに行われてきている。Rh-MoO_x/SiO₂ 触媒の構造は、3 nm 程度の Rh 金属微粒子の表面上に MoO_x が孤立した状態で分散した状態を持つ。MoO_x 種は水酸基を通して基質とアルコキシド種を生成し、触媒表面との強い相互作用が形成されると考えられる。また、表面 Rh 原子と MoO_x 種は直接結合 (Rh-Mo 結合) をもち、その界面はハイドライドの吸着サイトになることが示唆されている。

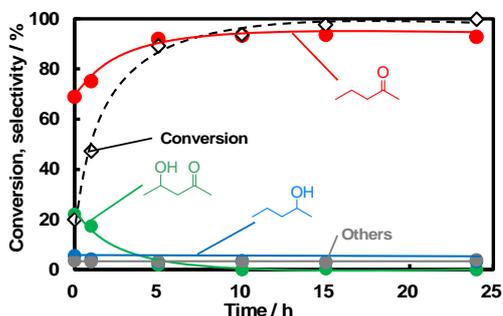


図 4 .Rh-MoO_x/SiO₂(Rh 4 wt%, Mo/Rh=1/8) 触媒を用いた 2,4-ペンタンジオールの反応試験結果: 反応時間の依存性

基質 5 mmol, 触媒重量 100 mg, 水 10 g, Ar 1.0 MPa, 1 h, 433 K

次に上記の結果に基づいて、Mo/Rh 比を 1/8 として、経時変化の挙動を測定した (図 4)。重要なこととして、反応時間 24 時間後に、2-ペンタノン収率が 92%に到達し、高い収率・選択率で、2,4-ペンタンジオールから 2-ペンタノンが得られることが示されている。また、反応初期の挙動として重要な点として、転化率が 20%という低いレベルにおいても、2-ペンタノン選択率が 70%弱と高く、同時に、4-ヒドロキシ-2-ペンタノン選択率が 20%程度と低い点が挙げられる。4-ヒドロキシ-2-ペンタノンは、2,4-ペンタンジオールの単純脱水素生成物であるのに対して、2-ペンタノンは脱水素反応とさらに C-O 水素化分解反応の両方が進行した反応の生成物である。もし、最初に 2,4-ペンタンジオールの単純脱水素反応が進行し、逐次的に水素化分解反応が進行して 2-ペンタノンが得られるような場合には、反応初期の 4-ヒドロキシ-2-ペンタノン選択率ももっと高くなることが予想される。一方で、実験結果として得られた高い反応初期・低転化率領域での高い 2-ペンタノン選択率は、脱水素反応により生成した 4-ヒドロキシ-2-ペンタノンや水素分子が触媒表面から脱離することなく、迅速に水素化分解反応が進行し、2-ペンタノンが生成することを示唆するものである (図 5)。

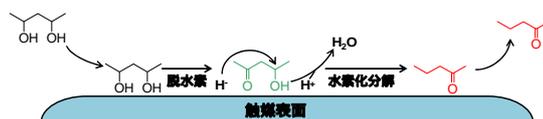


図 5 4-ヒドロキシ-2-ペンタノンの脱離をとみなさない 2-ペンタノンの生成ルート

図 1 に示した Ru/SiO₂ や Ir/SiO₂ 触媒を用いた場合には、3-ペンテン 2-オンの選択率が比較的高いことがわかる。これは脱水素反応と脱水反応が進行した生成物である。3-ペンテン 2-オン分子中には、C=C および C=O が存在するが、C=C の水素化反応が選択的に進行した場合には、同様に 2-ペンタノンが生成するため、2-ペンタノンの生成ルートとしては脱水反応が関与するルートも想定される。しかし、Rh-MoO_x/SiO₂ 触媒を用いた場合には、反応初期においても、脱水生成物は観測されず、図 5 に示したルートが主生成ルートであると考えられる。また、研究代表者の研究グループが見いだした C-O 水素化分解触媒である Ir-ReO_x/SiO₂ 触媒 (4 wt% Ir, Re/Ir=2) を 2,4-ペンタンジオールの反応に用いた場合、最高収率で 2-ペンタノン収率は 70%程度にとどまった。また、特徴的なこととして、低転化率領域での 4-ヒドロキシ-2-ペンタノン選択率が高かった。例えば、Ir-ReO_x/SiO₂ 触媒を用いた場合、転化率 40%程度で 4-ヒドロキシ-2-ペンタノン選択率は 60%程度であったのに対して、Rh-MoO_x/SiO₂ 触媒を用いた場合には、図 4 から 40%転化率では、4-ヒドロキシ-2-ペンタノン選択率 20%程度と明確

に低かった。これは、Ir-ReO_x/SiO₂触媒では、生成した 4-ヒドロキシ-2-ペンタノンが触媒表面から一旦遊離して、安定な中間体となっていることを示唆しており、Rh-MoO_x/SiO₂触媒上の反応機構とは対照的であるといえる。

これを踏まえると、Rh-MoO_x/SiO₂触媒上では、同一分子内の CH-OH の脱水素反応により生成したプロトン及びヒドライドが、脱水素生成物である 4-ヒドロキシ-2-ペンタノンは脱離することなく、生成したヒドライドにより攻撃を受け、C-O 結合水素化分解反応により 2-ペンタノンを生成する、分子内水素移行型水素化分解反応で進行していることが示唆される。

次に、このような反応が進行しやすい基質の構造について検討するため、いくつかのジオールについて反応試験を行った。例えば、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール等である。転化率を 2,4-ペンタンジオールを含めて比較した場合、2,4-ペンタンジオール>>1,3-ブタンジオール>2,3-ブタンジオール>1,2-ブタンジオールとなった。この結果は、2,3-ブタンジオールや 1,2-ブタンジオールといった 2 つの水酸基が隣接して存在する隣接ジオールでは反応が進行しにくいことを意味している。これは、脱水素反応が隣接する水酸基によって阻害を受けていることが示唆される。一方で、炭素一つ分だけ離れた水酸基の場合には、その阻害を受けずに反応が進行すると考えられる。さらに、2,4-ペンタンジオールと 1,3-ブタンジオールの反応性の差が大きいことを踏まえると、1 級の水酸基の存在により反応性が低下することが示唆される。これは、ケトンよりアルデヒドの方が不安定であることにより、2 級の水酸基の方が脱水素されやすく、一方で、1 級の水酸基の方が脱水素されにくいことで説明される。これは、1,3-ブタンジオールの反応において、主生成物が 2-ブタノンであるという結果からも支持される。

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 16 件)

Shuhei Tazawa, Nobuhiko Ota, Masazumi Tamura, Yoshinao Nakagawa, Kazu Okumura, Keiichi Tomishige, Deoxydehydration with Molecular Hydrogen over Ceria-Supported Rhenium Catalyst with Gold Promoter ACS Catal., 査読有, 6, 2016, 6393-6397, DOI: 10.1021/acscatal.6b01864

Selective transformation of hemicellulose

(xylan) into n-pentane, pentanols or xylitol over Ir-ReO_x/SiO₂ catalyst combined with acids, Sibao Liu, Yasuyo Okuyama, Masazumi Tamura, Yoshinao Nakagawa, Akio Imai, Keiichi Tomishige, Green Chem., 査読有, 18, 2016, 165-175
DOI: 10.1039/C5GC02183A

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 10 件)

Keiichi Tomishige, Yoshinao Nakagawa, Masazumi Tamura, Deoxydehydration of vicinal OH groups with H₂ catalyzed by metal-modified ReO_x/CeO₂ catalysts for the production of biomass-derived chemicals, 7th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-7), 2017 年 1 月 18 日, Mumbai, (India)

Keiichi Tomishige, Catalyst development for the production of biomass-derived chemicals by selective C-O hydrogenolysis and hydrodeoxygenation, The 16th International Congress on Catalysis (16th ICC), 2016 年 7 月 5 日, Beijing (China)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[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

なし

(3)連携研究者

中川 善直 (NAKAGAWA, YOSHINAO)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：10436545

田村 正純 (TAMURA, MASAZUMI)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：10635551

(4)研究協力者

なし