

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02520

研究課題名（和文）カルボン酸の選択的水素化によるアルコール合成用固体触媒の開発

研究課題名（英文）Development of solid catalysts for the synthesis of alcohols by the selective hydrogenation of carboxylic acids

研究代表者

田村 正純（Tamura, Masazumi）

大阪公立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10635551

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：カルボン酸の水素化によるアルコールへの選択的変換は、有用化学品であるアルコール合成のための重要な反応であり、また、カルボニル基の中でもカルボキシ基の反応性は低く水素化が難しいことから、学術的観点からも重要性が高い反応である。本研究では、安価な金属を主活性種としたカルボン酸水素化用固体触媒の開発を行った結果、モリブデンと白金からなるMo-Pt合金が低温でのカルボン酸水素化に有効であることを見出した。さらに、鉄種とルテニウムを組み合わせた触媒がカルボン酸の水素化に高活性、高選択性を示すことも見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カルボン酸の水素化は、カルボキシ基の反応性の低さから高活性触媒の開発は難しく、また、高価な貴金属が主に使われてきた。本研究では安価な金属を含むMo-Pt合金やFeOxとルテニウムからなるRu-FeOxがカルボン酸の水素化に高活性であることを見出した。このようなMo-Pt合金やRu-FeOx触媒は、白金、ルテニウム、モリブデンや鉄のみでは発現させることができない新しい触媒機能であり、他の還元反応などへの応用展開が期待される。

研究成果の概要（英文）：Selective hydrogenation of carboxylic acids is an important reaction for the synthesis of alcohols, which are useful chemicals, and it is also highly important from the academic viewpoint because of the low reactivity of carboxylic groups among carbonyl groups and the difficulty of the hydrogenation. In this study, we developed heterogeneous catalysts for the hydrogenation of carboxylic acids by using inexpensive metals as the main active species, and found that Mo-Pt alloy was effective for the reaction at a low temperature of 373 K. Furthermore, we also found that combination of ruthenium metal and Fe iron species showed highly activity and high selectivity to the target alcohols.

研究分野：触媒化学

キーワード：heterogeneous catalyst hydrogenation carboxylic acid alcohol alloy

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

アルコールは界面活性剤、香料、溶媒、医薬品などに用いられる重要化学品である。高級アルコール合成を例にとると、ヤシ等の植物油(トリグリセリド)をメタノールでエステル交換することで脂肪族メチルエステルを合成し、さらに水素化することでアルコールが製造される(エステル交換+水素化法)。脂肪酸を経由する方法も多段階ではあるが行われており、脂肪酸とメタノールからのメチルエステル合成、更なる水素化によりアルコールが合成される。脂肪酸経由のメリットは、脂肪酸の段階で需要の高いC12, C14留分を取り出せる点である。従って、脂肪酸の直接水素化によりアルコールが合成できれば(加水分解+水素化法)、アルコール及び脂肪酸の高効率合成プロセスとなるが、現状、工業化された触媒系は存在しない。さらに、トリグリセリドの加水分解による脂肪酸合成は無触媒で進行するため、エステル交換よりも低コスト・低エネルギーという利点もある。従って、高級アルコール製造プロセスにおいて、カルボン酸水素化技術の開発は強く求められている。

近年、石油資源の枯渇への懸念から、バイオマスからの有用化学品合成が注目されている。バイオマス由来の重要基幹材料(Top Value Added Chemicals from Biomass Vol. I, U.S. DOE, 2004, Green Chem. 12 (2010) 539)には、カルボキシ基を有する化合物が多く存在する。バイオマスからの有用化学品合成には、酸素原子の選択的除去が必要であり、カルボン酸の水素化によるアルコールへの変換技術の開発は必要不可欠である。

しかしながら、カルボン酸の水素化は一般的に難しい。カルボニル基の水素化に対する反応性序列を示したが、求電子性の低下により、カルボキシ基の反応性は非常に低い。カルボン酸の水素化触媒としては、均一系触媒よりも固体触媒での開発が進んでおり、それは均一系触媒では、金属カルボン酸塩の生成や生成水による失活が起こり易いためである。以上より、カルボン酸水素化触媒の開発は学術的観点からも重要性が高く、また、工業的観点から固体触媒の開発が期待されている。

これまでに、カルボン酸の水素化に有効な固体触媒として、Cu, Ni, Ru, Pt, Re をベースとした触媒系が開発されてきた。Cu, Ni 系触媒は、安価ではあるが低活性であるため、厳しい反応条件(高温、高水素圧)が必要となり、また、カルボン酸共存によるリーチングや失活が問題となる。Ru, Re, Pt 系触媒は、活性や触媒耐久性は高いが、高価かつ稀少な貴金属やレアメタルを用いるため、触媒コストが問題である。近年、我々の研究室ではPdで修飾したReOx触媒(Pd-ReOx触媒)がカルボン酸の水素化反応に高活性・高選択性を示すことを見出した(ACS Catal. 5 (2015) 7034, Catal. Sci. Technol. 6 (2016) 5668)。しかし、高活性発現にはRe高担持(14 wt%)が必要であり、高価な金属の大量使用が課題である。従って、安価な金属を活性金属種とした高機能(高活性、高耐久性)カルボン酸水素化用固体触媒の開発が求められる。

2. 研究の目的

カルボン酸の水素化によるアルコールへの選択的変換は、有用アルコール合成のための重要な反応であるが、カルボキシ基の低反応性から高度な触媒設計が求められる。既存の触媒系は、低活性、厳しい反応条件、貴金属やレアメタルの使用などの問題を抱える。そこで本研究では、安価な金属を主な活性種とした新規なカルボン酸水素化用固体触媒を開発する。具体的には、4~7族遷移金属の価数の多様性に着目し、金属の酸化状態を水素活性化金属(第二添加金属)でコントロールすることで、カルボキシ基の吸着・活性化と水素の活性化機能を同時に付与した新規固体触媒を構築する。

3. 研究の方法

Mo-M/SiO₂触媒(Mo 20 wt%, M/Mo=0.05, M=Ru, Rh, Pd, Pt, Ir)は、金属前駆体に(NH₄)₆Mo₇O₂₄・4H₂O, Ru(NO)(NO₃)_{3-x}(OH)_x, Rh(NO₃)₃, Pd(NO₃)₂, Pt(NO₃)₂(NH₃)₄, Ir(NO₃)₄をそれぞれ用い、担体にSiO₂(973 K, 1 h で予備焼成)を用いて逐次含浸法によって調製した。調製した触媒は673 Kで3 h 焼成した。活性試験は、190 ml オートクレーブに *n*-オクタン酸 2.0 g を入れ、触媒 0.10 g を水素流通下(30 ml/min)1173 K で 1 h 気相還元を行い、Ar 置換したグローブボックス内でオートクレーブに入れて反応を行った。標準反応条件は反応温度 333 K、水素圧 8 MPa、反応時間 24 h とした。定量及び定性はGC-FID、GC-MS、キャラクタリゼーションとしてXRD、H₂-TPR、XAFSを行った。

Ru-MO_x/SiO₂触媒(M=Fe, Co, Cu, Ni, Nb, V, W, Mo, Re, Zn, M/Ru=0.5, Ru: 4 wt%)はRu金属前駆体にRu(NO)(NO₃)_{3-x}(OH)_xを、また、各種金属酸化物前駆体を用い、担体にSiO₂(973 K, 1 h で予備焼成)を用いて逐次含浸法によって調製した。また、Ru-FeO_x/SiO₂触媒に関しては、Fe/Ruモル比を0.1~5まで変化させたものも調製した。Ru-FeO_x/Support触媒(Support=SiO₂, ZrO₂, MgO, SiO₂-Al₂O₃, CeO₂, γ-Al₂O₃, TiO₂, Fe/Ru=0.4, Ru: 4 wt%)はRu金属前駆体にRu(NO)(NO₃)_{3-x}(OH)_x、Fe前駆体にFe(NO₃)₃を用い、各種担体を用いて逐次含浸法によって調製した。調製した触媒は773 Kで3 h 焼成した。活性試験は、190 ml オートクレーブに *n*-オクタン酸 0.44 g (3 mmol)を入れ、触媒 0.50 g、ジオキサンを19.6 g 入れて行った。標準反応条件は反応温度 413 K、水素圧 4 MPa、反応時間 4 h とした。定量及び定性はGC-FID、GC-MS、キャラクタリゼーションとしてXRD、H₂-TPR、XAFSを行った。

4. 研究成果

4.1 Mo-Pt 合金触媒を用いたカルボン酸の低温水素化反応

Mo/SiO₂ に対して様々な貴金属 M (M=Ru, Rh, Pd, Pt, Ir) を添加した触媒 Mo-M/SiO₂ を用い n-オクタノ酸の水素化反応を行った (Fig. 1)。Mo-Pt/SiO₂ がオクタノ酸転化率 20%、1-オクタノール選択率 75% と他の触媒に比べ高活性、高選択性であることから Mo-Pt/SiO₂ がオクタノ酸から 1-オクタノールへの水素化に最適であることが分かった。貴金属を使用しない Mo/SiO₂、Pd を添加した Mo-Pd/SiO₂ はほ

んど活性を示さなかった。Rh、Ir、Ru をそれぞれ添加した触媒は活性を示したが、1-オクタノール選択率は低かった。また、副生物として Pt、Rh、Ir を添加した触媒ではオクタノ酸オクチル、Pt、Rh、Ir、Ru を添加した触媒でオクタノ酸が多く生成した。また、物理混合した触媒系では活性、選択性が非常に低かったことから、Mo と Pt が同一担体上に存在していることが重要であり、これらの金属が相互作用していることが示唆された。

触媒還元温度を検討した (Figure 2)。1173 K までは還元温度が高いほど、転化率が増加した。しかし、還元温度を 1273 K まで向上させると、転化率は大きく低下した。また、アルコール選択性も低下した。従って、1173 K を最適還元温度とした。次に、反応温度依存性について、Mo-Pt/SiO₂ (Pt/Mo=0.05, 20 wt% Mo, 1173 K H₂ 還元) 触媒を用いて検討した。反応時間をコントロールし、転化率を 20% 程度に調整し選択性を比較した。反応温度が低いほど長時間が必要であった。従って、高い温度ほど活性が高いことがわかった。1-オクタノール選択性は反応温度の上昇とともに徐々に減少し、エステル選択性が増加した。活性と選択性の観点から、373 K を最適温度とみなした。

Mo 担持量の影響について検討した。Mo 量を 5 から 30 wt% まで変化させて触媒を調製した。転化率は Mo 担持量の増加とともに増加した。反応時間により転化率を 20% 程度にコントロールし、選択性を比較した。1-オクタノール選択性は Mo 担持量が 10 から 20 wt% まで増加するにつれて増加し、20 から 30 wt% の間ではほぼ一定となった。Mo 担持量 20 wt% を最適値とした。次に、Pt 担持量の影響について検討した。Mo/SiO₂ に Pt を添加することにより活性が観察され、Pt 担持量の増加とともに転化率が増加した。1-オクタノール選択性は、Pt 担持量が 0.2 から 0.5 wt% までは徐々に増加したが、エステル選択性は減少した。1-オクタノール選択性は、Pt 担持量が 0.5~2 wt% の間でほぼ同等 (~66%) であった。Pt 担持量が 4 wt% より高い触媒では、1-オクタノール選択性がやや低下し、n-ヘプタンおよび関連する C1 ガス生成物 (メタン、CO、CO₂ など) が観察された。これらの結果から、2 wt% の Pt 担持量を最適とみなした。

最適化された Mo-Pt/SiO₂ 触媒を用いて、373 K で長時間反応を行った。24 時間で転化率は 96%

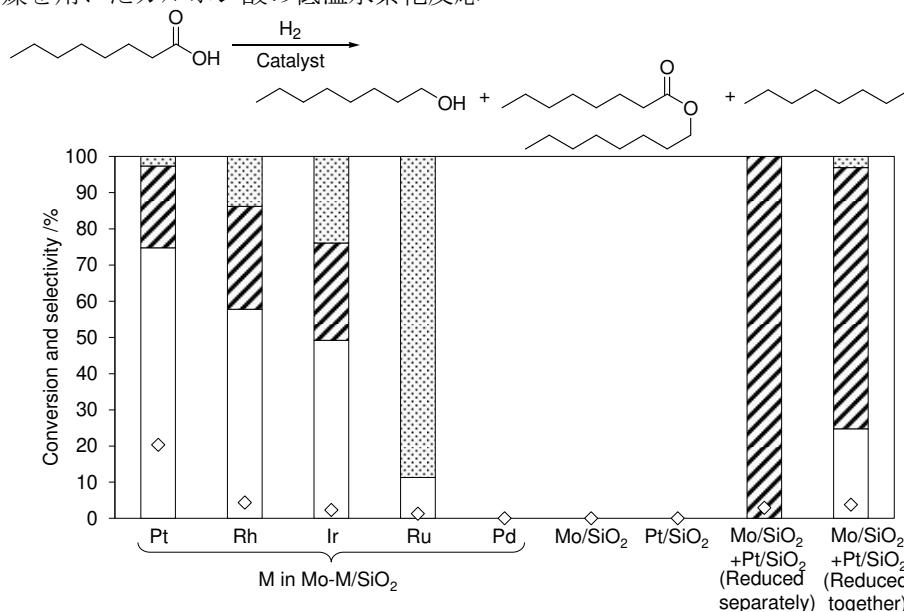


Figure 1. Hydrogenation of *n*-octanoic acid with Mo-M/SiO₂ catalysts and related catalysts

◇: Conversion, Bars: Selectivity (white: 1-octanol, stripe: octyl octanoate, dot: *n*-octane).

Reaction conditions: Mo-M/SiO₂ (M/Mo=0.05, 20 wt% Mo, H₂ 1173 K reduction) 0.10 g, *n*-octanoic acid 2.0 g, 333 K, H₂ 8 MPa, 24 h.

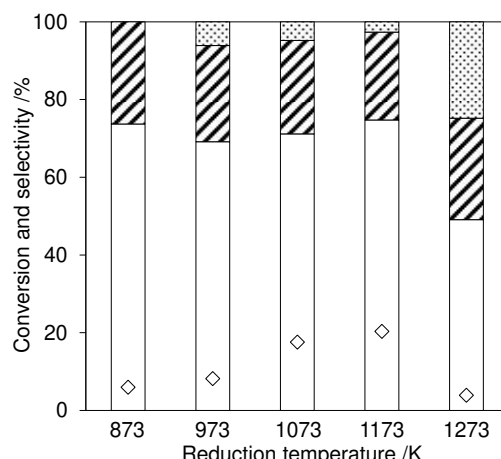


Figure 2. Effect of reduction temperatures of Mo-Pt/SiO₂ in hydrogenation of *n*-octanoic acid.

◇: Conversion, Bars: Selectivity (white: 1-octanol, stripe: ester, dot: *n*-octane). Reaction conditions: Mo-Pt/SiO₂ (Pt/Mo=0.05, Mo 20 wt%, H₂ reduction) 0.10 g, *n*-octanoic acid 2.0 g, 333 K, H₂ 8 MPa, 24 h.

に達した。1-オクタノール選択性は、0 h (転化率 2.2%) では非常に高く (95%)、転化率が増加するにつれて減少した。一方、エステル選択率は増加し、高転化率領域では変化しなかった。従って、エステルの反応性は非常に低いと考えられる。24 h で 1-オクタノール収率 62%、*n*-オクタン酸と 1-オクタノールから生成したエステル収率は 32% となった。水素化生成物総収率は 78% と計算された。

最適触媒である Mo-Pt/SiO₂ (Mo = 20 wt%, Pt = 2 wt%, Pt/Mo=0.05) を、H₂-TPR、TEM および XRD で分析した。Mo/SiO₂ (Mo: 20 wt%) および Mo-Pt/SiO₂ 触媒の H₂-TPR 分析から、Mo-Pt/SiO₂ の Pt 種は室温付近で還元され (~293 K)、H₂ 消費量から一部の Mo 種も還元されていることが明らかとなった (Mo 種還元率: ~24%)。Mo-Pt/SiO₂ の Mo 種の還元由来するシグナルは Mo/SiO₂ よりも低温に位置しており、MoO_x の還元が Pt の添加によって促進されていると考えられた。Pt と Mo 金属種が強く相互作用していることが示唆された。H₂ 消費量から、Pt および Mo 種は 1173 K での還元前処理によって金属状態になっていると考えられた。還元後 Mo-Pt/SiO₂ 触媒の TEM 観察から、4~5 nm 程度の小さな金属粒子が主に観察されたが、大きな金属粒子も観察された。10 nm 未満の粒子の平均粒径は、粒子分布から 4.8 nm と算出された。TEM-EDX 解析から、Pt と Mo 種は互いに近接して存在しており、H₂-TPR 分析の結果を考慮すると、Mo と Pt の合金の形成が示唆された。還元後触媒の XRD 解析から、Mo-Pt/SiO₂ 触媒は、Mo, Pt の酸化物由来のピークは観察されず、Mo, Pt のメタル及び Mo:Pt=1:1 合金由来のピークが観察され、XAFS 解析からも合金の形成が支持された。合金存在量と収率に正の相関が得られたことから、Mo-Pt 合金が主活性種であると結論した。

モデル反応を用いた反応検討から、本反応はカルボン酸の水素化によるアルデヒド生成と生成したアルデヒドの水素化によるアルコール生成で進行しており、Mo-Pt 合金がこれらの水素化反応を促進した。一方、アルコールとカルボン酸からのエステル生成は、合金に使われなかった Mo 種により促進されていることもわかった。

以上より、モリブデンと白金を組み合わせた触媒がカルボン酸の水素化に非常に高活性を示すことを見出し、333~373 K といった低温でも反応が進行することを見出した。水素化生成物総収率の最高は 78% となった。触媒解析からモリブデンと白金は Mo-Pt 合金を形成しており、この合金がカルボン酸の水素化の活性種であることを明らかにした。

4.2 鉄修飾ルテニウム触媒を用いたカルボン酸の水素化反応

金属種とルテニウムを組み合わせた触媒 Ru-MO_x/SiO₂ の、*n*-オクタン酸の水素化反応における触媒特性を評価した (Figure 3)。Ru をシリカに担持した触媒 (Ru/SiO₂) では転化率は 7% であり、1-オクタノール選択性は 16% と非常に低い結果となった。Fe を組み合わせた場合、転化率は向上し (~20%)、1-オクタノール選択性は大きく向上した (~95%)。一方、Co, Cu, Ni を組み合わせた場合、1-オクタノール選択性は比較的高いが、転化率が非常に低かった。Nb, V, W, Mo, Re の組み合わせでは、Ru/SiO₂ に比べ活性は向上し、選択性も向上したが、選択性は Fe を添加した Ru-FeO_x/SiO₂ 触媒に比べて低

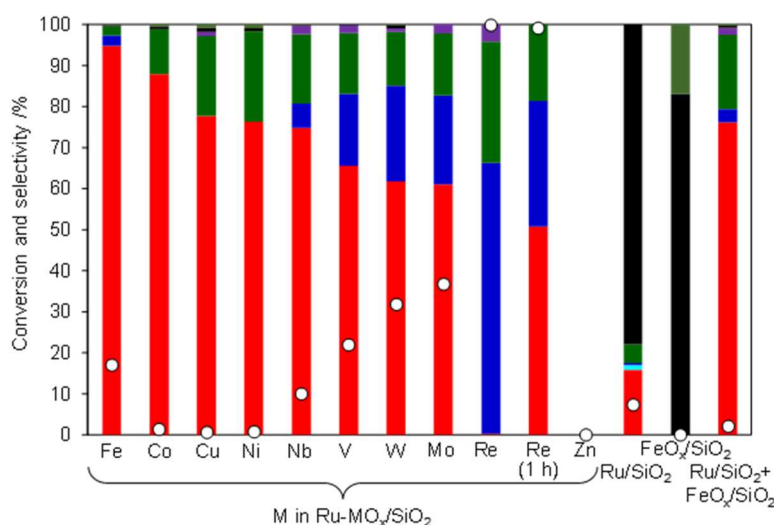


Figure 3. Comparison of catalytic performance of Ru-MO_x/SiO₂, Ru/SiO₂, FeO_x/SiO₂ and Ru/SiO₂+FeO_x/SiO₂ in hydrogenation of *n*-octanoic acid.

○: Conversion, Bars: Selectivity (Red: 1-octanol, blue: *n*-octane, green: *n*-heptane, purple: CO₂, black: methane).

Reaction conditions: Ru-MO_x/SiO₂ (M/Ru=0.5, Ru: 4 wt%) 0.5 g, *n*-octanoic acid 3 mmol, 1,4-dioxane 19.6 g, 413 K, 4 MPa, 4 h (or 1 h).

かった。さらに、Ru/SiO₂ と FeO_x/SiO₂ を物理混合した触媒も検討した。選択性は Ru/SiO₂ よりも向上したが、活性は非常に低かった。従って、Ru と Fe 金属種が同じ担体上に存在することが重要であるといえる。以上より、Fe を導入した Ru-Fe/SiO₂ 触媒が最も有効であるとみなした。

次に、鉄担持量の影響について検討した (Figure 4)。Ru 担持量を 4 wt% に固定し、Fe 導入量を変化させた。非常に少量の Fe (Fe/Ru=0.01) の導入により選択率は著しく向上したが、転化率は低下した。ルテニウムのみ活性サイトが Fe の導入により活性を失い、新しい活性サイトが生成したと考えられる。Fe/Ru=0.4 までは、鉄の導入量が増加するにつれて活性は向上し、Ru のみの

活性より高くなった。また、選択性も Fe の導入量の増加につれて向上し、Fe/Ru=0.4 で 95% 程度となった。Fe/Ru=0.4~1 では転化率はほぼ横ばいであり、それ以上の導入により転化率は低下した。一方、選択性は Fe/Ru \geq 0.4 では変化はほとんどなく、高い選択性 (~95%) が維持された。従って、Ru-FeO_x/SiO₂ 触媒は Fe/Ru=0.4 が最適 Fe 導入量とみなした。また、活性サイトは Ru と Fe 種の界面もしくは Fe 種であると考えられる。

Fe 導入量を一定とし、Ru 導入量の影響を検討した。Ru 導入量を増加させると活性は向上したが、Ru 担持量を 4 から 8 wt% に増加させても転化率は 2 倍にならず、転化率の向上は緩やかとなった。また、Ru 担持量を 8 wt% とすると 1-オクタノール選択性は低下した。従って、Ru-FeO_x/SiO₂ 触媒は Ru 4 wt%、Fe/Ru=0.4 が最適であることがわかった。

最後に、担体の影響を検討した。SiO₂ 以外の担体において、転化率に関しては、ZrO₂ ではやや向上したが、他の担体では低下した。選択性については、すべての担体で低下した。従って、SiO₂ を最も適した担体とみなした。

最後に長時間反応を行った。反応は円滑に進行し、36 時間で転化率>99% となり、選択率も 95% と非常に高い結果となった。最高収率 95% で 1-オクタノールを得ることができた。オクタンやヘプタン、ガス成分は反応の進行と共に増加した。触媒の再利用性についても検討を行い、活性、選択性の低下なく再利用可能であることも確認した。さらに、様々な直鎖のカルボン酸に適用できることを確認した。また、モデル基質を用いた反応ルート解析から、カルボン酸の水素化はアルデヒド生成を経由して進行することがわかった。

以上より、Ru と Fe からなる Ru-FeO_x/SiO₂ 触媒がカルボン酸の水素化に高活性を示すことを見出し、高選択的にアルコールを得ることができることを見出した。長時間の反応でもアルコールの選択性の大きな低下はなく、95% の収率で目的アルコールを得ることに成功した。

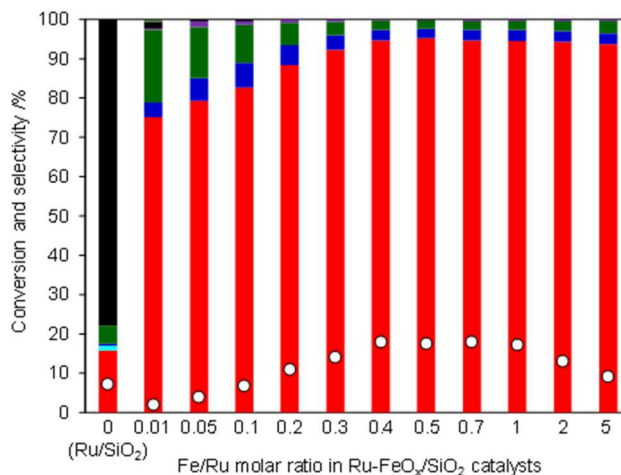


Figure 4. Effect of Fe/Ru molar ratio in Ru-FeO_x/SiO₂ catalysts in hydrogenation of *n*-octanoic acid.
 ○: Conversion, Bars: Selectivity (Red: 1-octanol, blue: *n*-octane, green: *n*-heptane, purple: CO₂, black: methane).
 Reaction conditions: Ru-FeO_x/SiO₂ (Ru: 4 wt%) 0.5 g, *n*-octanoic acid 3 mmol, 1,4-dioxane 19.6 g, 413 K, 4 MPa, 4 h

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 Masazumi Tamura, Kohei Yugeta, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige	4. 巻 20
2. 論文標題 Hydrogenation of n-octanoic acid over the MoPt alloy of MoOx-Pt/SiO2 catalyst under solvent-free conditions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 6196-6200
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D20B00824F	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2件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田村正純
2. 発表標題 カーボンニュートラルに資する固体触媒技術の開発
3. 学会等名 IMカンファレンス「Clean Society」第7回シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田村正純
2. 発表標題 カルボン酸水素化用固体触媒の開発
3. 学会等名)先端技術を支える単位操作シリーズ「バイオマス資源からの有用化学物質変換と高機能化材料創出」（招待講演）
4. 発表年 2023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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------