

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760737

研究課題名（和文） バイオマスリグニン変換用水素化脱酸素触媒の開発

研究課題名（英文） Development of hydrodeoxygenation catalysts for conversion of biomass lignin

研究代表者

中川 善直 (NAKAGAWA YOSHINAO)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10436545

研究成果の概要（和文）：

バイオマスリグニン由来成分の水素化脱酸素反応について、グアイアコールをモデル基質として検討した。多段プロセスと 1 段プロセスの両方を開発した。前者では Rh 触媒、Ru 触媒、Ir-ReOx 触媒を順に用い、ナイロン原料となるシクロヘキサノールを良好な収率で得た。後者では Ru 触媒と塩基助触媒を用いて高収率でシクロヘキサノールを得た。

研究成果の概要（英文）：

Hydrodeoxygenation of biomass-lignin-derived compounds has been investigated using guaiacol as a model substrate. Both multi-step process and single-step process were developed. The multi-step process involves steps using Rh catalyst, Ru catalyst, and Ir-ReOx catalyst. Cyclohexanol was obtained in good yield. The single-step process uses Ru catalyst and base co-catalyst, giving high yield of cyclohexanol.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,200,000	660,000	2,860,000

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：資源・エネルギー利用技術

## 1. 研究開始当初の背景

木材や農業残渣といったバイオマスは大量供給可能な再生可能資源で、有機物であり化石資源に近い点や計画的な生産が可能である点から、化石資源の代替利用が期待されている。その主成分であるセルロース・ヘミセルロース・リグニンのうち、前二者の多糖類をより有用な化成品に変換する反応系の開発は国内外で活発に研究されているが、リグニンは有用化合物への変換法の開発が遅れている。リグニンの有効利用技術の開発は将来のバイオマス利用拡大の上で不可欠である。リグニンは含酸素官能基を多数持つ芳香族ポリエーテルであり、脱酸素反応に適した触媒が必要である。

## 2. 研究の目的

再生可能な有機資源であるバイオマスの構成成分のうち、これまでほぼ未利用だったリグニンを化学変換して有用化成品を得るための基礎技術として、多価フェノール類およびその誘導体の選択還元触媒反応系の開発を行う。特に、環骨格を残し、置換基のヒドロキシル基やメトキシ基を選択的に還元除去する触媒を開発する。

## 3. 研究の方法

モデル基質としてグアイアコール (o-メトキシフェノール) を用いた。触媒は市販の貴金属触媒の他、含浸法により各種担体に担持

した触媒を調製した。複数の有効成分を含む触媒では、前駆体の混合溶液が安定なものは共浸法を用い、不安定なものは貴金属をまず担持した後に添加剤を担持する逐次含浸法を用いた。反応はガラス内筒を入れた回分式反応器を用いて有機合成装置で加熱撹拌を行った。分析はGCおよびGC-MSを用いて行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) グアイアコールの水素化

市販の触媒を用いてグアイアコールの水素化反応を行った。結果を Fig. 1 (水溶媒), Fig. 2 (n-ヘプタン溶媒) に示す。

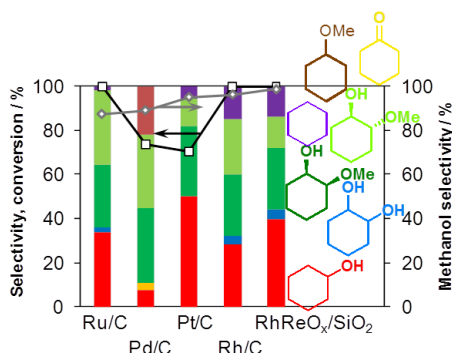


Fig. 1 グアイアコール水溶液の水素化反応. Reaction conditions: Catal. 50 mg, guaiacol 0.50 g, pure water 10 ml, 373 K, H<sub>2</sub> 8.0 MPa, 4 h, Catalysts: Ru/C, Pd/C, Pt/C, Rh/C (5 wt% Ru, Pd, Pt, Rh), Rh-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (4 wt% Rh, Re/Rh = 0.5).

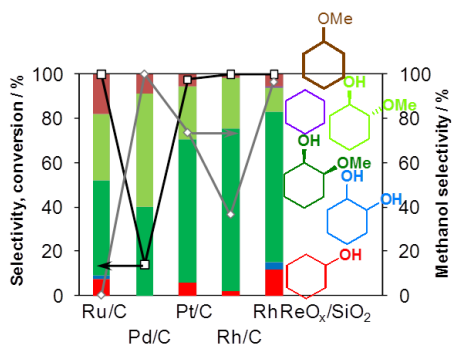


Fig. 2 グアイアコールヘプタン溶液の水素化反応. 反応条件は溶媒 (水→n-heptane) を除き Fig. 1 と同じ.

検出される生成物ではシクロヘキサノールの価値が最も高いためシクロヘキサノール収率に着目すると、水溶媒での Pt 触媒および Ru 触媒が優れている。また、多段プロセスを考慮する場合、最終的に有用含酸素化合物を得るには、この段階でシクロヘキサノール

まで分解が進まないことが必要であり、また単一の化合物が高収率で得られることが重要である。この点においては、ヘプタン溶媒での Rh 触媒が高収率で 2-メトキシシクロヘキサノールを与えている。2-メトキシシクロヘキサノールからの変換について (2), (3) 節で取り上げる。シクロヘキサノールへの 1 段変換への触媒系の改良は (4) 節で取り上げる。

##### (2) 2-メトキシシクロヘキサノールの変換

2-メトキシシクロヘキサノールからシクロヘキサノールを得るには C-O 結合の部分水素化分解が必要である。研究代表者らはこれまでに Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒や Rh-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒がグリセリンの C-O 部分水素化分解に有効であることを見いだしているため、これらの触媒を 2-メトキシシクロヘキサノール基質に適用した。しかしほとんど活性を示さなかった。

そこで他の触媒を検討したところ、Ru/C 触媒を水溶液中比較的高い温度 (413 K) で用いることで、ほぼシクロヘキサノール (30%) とシクロヘキサジオール (70%) のみからなる生成物を得ることができた。

##### (3) シクロヘキサジオールの変換

シクロヘキサジオール基質に対して改めて Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒や Rh-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒を適用した。この場合は反応が進行し、特に Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒でヘプタン溶媒を用いることで収率 80% でシクロヘキサノールを得た。一方水溶媒では転化率が 80% 以上に上がりにくく、また逐次水素化分解が進行しやすくシクロヘキサノール収率は低くなった。これまでグリセリン基質など Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒を用いた水素化分解反応は水溶媒が有効だったのとは異なる結果である。そこで水溶媒とヘプタン溶媒での Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒系の違いを速度論等で検討したところ、ヘプタン溶媒では基質の吸着が強くなっていることが判明した。ポリオール水素化分解では生成物は基質より吸着力が弱くなるため、基質の吸着が強いヘプタン溶媒条件では生成物の吸着が抑えられ逐次水素化分解が抑えられたことがわかった。また、速度論よりシクロヘキサジオール基質ではグリセリンなどの基質と異なり脱水反応または脱水素反応を経由する間接ルートで水素化分解が進行していることが示唆された。

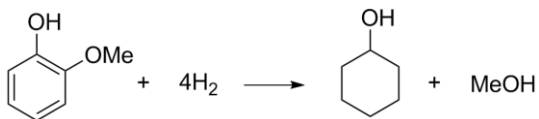
ここまでの結果を合わせ、グアイアコールの水素化を Rh/C 触媒でアルカン溶媒で行い、次に溶媒を除去して水溶媒に変えて Ru/C 触媒で水素化分解を行い、さらに溶媒をアルカン溶媒に変えて Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒で行うことでシクロヘキサノール収率約 70% が得られた。本節の結果は Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒による水素化分解反応全般の研究の一部として論文 1, 3,

5, 6 で発表した。

#### (4) グアイアコールの 1 段変換

(1) で Pt 触媒および Ru 触媒で比較的高いシクロヘキサノール収率が得られたことから、これらの触媒系の改良を試みた。Pt 触媒の方がシクロヘキサノール選択率が高いが転化率が 100% に達していない。転化率の向上を反応条件を変えて試みたがやはり 100% には到達せず、Pt 触媒が速やかに劣化して反応が停止してしまうことがわかった。そこで Fig. 1 で完全に基質が転化する Ru 触媒に着目した。

各種担体を用いて Ru 触媒を調製し反応に用いたところ、塩基性担体である MgO ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) や CaO ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) を用いたときにシクロヘキサノール選択率が向上し、またシクロヘキサノール生成も抑制された。MgO や CaO は水中では担体が構造変化を起こし扱いにくいいため、Ru/C に MgO を助触媒として添加して用いる方法を試したところ、同等の効果を示した。NaOH を添加剤に用いた場合にも効果はあったが、0.1 M 程度の相当な濃度が必要となり、中和の問題や安全性の問題から MgO 添加を選択した。さらに反応条件の検討を行ったところ、水素圧力が低く反応温度が高い条件でシクロヘキサノール収率が向上し、90% 近い収率を得ることに成功した。この値は、グアイアコールの水素化反応で報告されている文献での最大シクロヘキサノール収率 (<70%) よりはるかに高い値である。文献の多くの反応系では、メトキシ基はメタンとして脱離するのに対し、本反応系はより有用なメタノールとして脱離することも特徴として挙げられる。



関連基質にも Ru/C+MgO 触媒系を適用し反応機構の考察を行った。フェノールは速やかにシクロヘキサノールに変換された。カテコール (*o*-ジヒドロキシベンゼン) はほとんど反応しなかった。さらに、グアイアコール基質での反応初期には最終的には検出されないフェノールが少量検出された。これより、フェノールを中間体として進行する機構が示唆された。グアイアコールが部分的に水素化された後にメタノールが脱離してフェノールが形成する機構が考えられる。さらに、*m*-メトキシフェノールや *p*-メトキシフェノールにも本反応系は適用でき、グアイアコール基質に比べて選択率は落ちるもののシクロヘキサノールが主たる生成物として得られた。

以上より、本研究により、バイオマス関連フェノール類の脱メトキシ化反応に有効な触媒系を開発したと言える (学会発表 1 で発表、現在論文投稿中)。

#### (5) 本研究で開発したその他の触媒

本研究では数多くの金属担持触媒を調製した。本研究で目的とする反応には良好な成績を示さなかったものでも他のバイオマス関連基質の変換反応に有効であることがわかったものもあり、グリセリンの 2 級 OH 基の選択酸化に Pd-Ag 触媒が活性であること (論文 2、7) や、Ni 系触媒がバイオマス由来フラン化合物の水素化に有効であること (論文 4) を見いだした。

#### 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 7 件)

1. Kaiyou Chen, Masazumi Tamura, Zhenle Yuan, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, One-Pot Conversion of Sugar and Sugar Polyols to *n*-Alkanes without C-C Dissociation over the Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalyst Combined with H-ZSM-5, ChemCatChem, 査読有, 6 巻, 2013 年, 613-621. DOI: 10.1002/cssc.201200940.
2. Shota Hirasawa, Hideo Watanabe, Tokushi Kizuka, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, Performance, structure and mechanism of Pd-Ag alloy catalyst for selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone, Journal of Catalysis, 査読有, 300 巻, 2013 年, 205-216. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.01.014.
3. Yasushi Amada, Hideo Watanabe, Yuichiro Hirai, Yasuteru Kajikawa, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, Production of Biobutanediols by the Hydrogenolysis of Erythritol, ChemSusChem, 査読有, 5 巻, 2012 年, 1991-1999. DOI: 10.1002/cssc.201200121.
4. Yoshinao Nakagawa, Hiroya Nakazawa, Hideo Watanabe, and Keiichi Tomishige, Total Hydrogenation of Furfural over a Silica-Supported Nickel Catalyst Prepared by the Reduction of a Nickel Nitrate Precursor, ChemCatChem, 査読有, 4 巻, 2012 年, 1791-1797. DOI: 10.1002/cctc.201200218.
5. Kaiyou Chen, Kazuma Mori, Hideo Watanabe, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, C-O bond hydrogenolysis of

cyclic ethers with OH groups over rhenium-modified supported iridium catalysts, Journal of Catalysis, 査読有, 294 巻, 2012 年, 171-183. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.07.015.

6. Yoshinao Nakagawa, Xuanhe Ning, Yasushi Amada, Keiichi Tomishige, Solid acid co-catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, Applied Catalysis A: General, 査読有, 433-434 巻, 2012 年, 128-134. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.05.009.

7. Shota Hirasawa, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over Pd-Ag catalyst, Catalysis Science and Technology, 査読有, 2 巻, 2012 年, 1150-1152. DOI: 10.1039/c2cy20062g.

[学会発表] (計 6 件)

1. 石川桃子・田村正純・中川善直・富重圭一、担持 Ru 触媒を用いたグアイコールの水素化分解によるシクロヘキサノール選択的合成、第 111 回触媒討論会、2013 年 2 月 25 日、大阪

2. 田村正純・陳凱幼・中川善直・富重圭一、ReO<sub>x</sub> 修飾 Ir 触媒を用いた環状エーテル類の水素化分解反応、第 42 回石油・石油化学討論会、2012 年 10 月 11 日、秋田

3. 平澤祥太・中川善直・富重圭一、Pd-Ag/C を用いたグリセリンの酸化反応によるジヒドロキシアセトンの生成、第 109 回触媒討論会、2012 年 3 月 29 日、東京

4. 陳凱幼・中川善直・富重圭一、ReO<sub>x</sub> 修飾 Ir 触媒を用いた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-ペンタンジオールの合成、第 109 回触媒討論会、2012 年 3 月 29 日、東京

5. 森一真・陳凱幼・中川善直・富重圭一、テトラヒドロフルフリルアルコールの水素化分解による 1,5-ペンタンジオールの合成におけるレニウム修飾イリジウム触媒の反応特性、日本化学会第 92 回春季年会、2012 年 3 月 27 日、横浜

6. 天田靖史・寧玄鶴・梶川泰照・中川善直・富重圭一、Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒のグリセリン水素化分解反応機構とエリスリトールへの応用、日本化学会第 92 回春季年会、2012 年 3 月 27 日、横浜

[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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中川 善直 (NAKAGAWA YOSHINAO)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：10436545

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし