

氏名	ながさわ よしゆき 永澤 佳之
本籍（国籍）	宮城県
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	工博 第331号
学位授与年月日	令和3年9月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当 課程博士
研究科及び専攻	工学研究科フロンティア物質機能工学専攻
学位論文 題目	アルコール水溶液と担持金属触媒を利用するアルキルフェノールの水素化反応に関する研究
学位審査委員	主査 教授 白井 誠之 副査 教授 大石 好行 副査 教授 八代 仁

論文内容の要旨

多くの化成品原料が石油から合成されている。持続可能社会の構築のためには、枯渇資源である石油だけでなく、木質系バイオマスなども炭素資源として利用することが必要である。木質系バイオマスはセルロース、ヘミセルロース、リグニンを主成分とするが、リグニンはグリセリンとアルキルフェノールが縮重合した構造を有することから、その部分分解により種々のアルキルフェノールを得ることができる。また、セルロースからは糖化・発酵プロセスによりエタノールが得られる（バイオエタノール）。木質系バイオマスの各成分から有用化学品原料へ変換する研究が行われているが、バイオマスから得られた化成品原料から更に付加価値の高い化学品原料へと変換する触媒プロセスの開発も、バイオマス利用研究において重要である。リグニンの部分分解によって得られるアルキルフェノールは、芳香環の水素化によって、香料などの中間体として有用なアルキルシクロヘキサノンやアルキルシクロヘキサノールを得ることができる。従来の水素化反応では、水素源として高圧の水素ガスを用いているが、安全面、コスト面、環境面に課題があるため、高圧の水素ガスを用いない水素化反応が求められる。本研究では、バイオマスのセルロースから得られるエタノール水溶液を水素供与体として用い、水素ガスを用いずにリグニンから得られるアルキルフェノールの芳香環を水素化し、化成品原料となるアルキルシクロヘキサノンやアルキルシクロヘキサノールへ変換する触媒プロセス開発を行った。

第1章では、担持金属触媒を用いるバイオマス派生物の水素化反応の有用性について述べた。特にリグニンのモデル部位となる芳香族化合物について担持金属触媒により芳香環を水素化し機能性化学品原料へと変換する反応について述べ、

本研究の目的を示した。

第2章では、市販の活性炭担持金属触媒を用い、エタノール水溶液を用いるアルキルフェノールの水素化反応における活性金属種の探索、反応条件の最適化を行った。その結果、活性炭担持パラジウム (Pd/C) 触媒が、エタノール水溶液中での4-プロピルフェノールの芳香環の水素化反応に活性を示し、4-プロピルシクロヘキサノン、シス体およびトランス体の4-プロピルシクロヘキサノールが生成することを明らかにした。また、エタノール濃度による影響について調べ、水溶液中およびエタノール溶媒中では水素化反応が進行せず、エタノール水溶液中でのみ水素化反応が進行すること、エタノール水溶液の濃度が、水 2 mL、エタノール 1 mL (エタノールモル比 0.13) の時に、水素化活性が最大になることを示した。

第3章では、担持パラジウム触媒の活性向上 (低担持量かつ高活性な触媒開発) を目指し、担体およびパラジウム担持量について検討した。その結果、高表面積グラファイト担持パラジウム (Pd/G) は、活性炭担持パラジウム触媒 (Pd/C) よりも高い水素化活性を示すこと、1wt%Pd の高表面積グラファイト担持触媒が最も高い活性を示し、高表面積グラファイトを担体として用いることでパラジウム担持量を低減させることが可能であることを示した。窒素吸着より、活性炭担体にはマイクロ細孔の存在が確認され、細孔容積も大きいことから、金属微粒子が細孔内部に埋もれてしまい、基質である4-プロピルフェノール分子のパラジウム活性点へのアクセスが悪くなり、水素化活性が低くなったと考えた。

第4章では、高表面積グラファイト担持パラジウム触媒のエタノール水溶液中でのアルキルフェノール水素化活性向上を目指し、パラジウムを含むバイメタル触媒について検討した。エタノール分解による水素生成に高い活性を示した白金を添加した白金-パラジウムバイメタル触媒が、高表面積グラファイト担持パラジウム触媒よりも高い活性を示すことを明らかにした。特に、高表面積グラファイトに白金を 1 wt%、パラジウムを 1 wt% (白金 : パラジウムの原子比が 1 : 2) 担持したバイメタル触媒 (1.0Pt1.0Pd/G) が最も高い水素化活性を示した。XRD および EXAFS 解析により、パラジウムが表面に偏析したバイメタル微粒子の形成が確認され、このバイメタル微粒子により水素化活性が向上することを明らかにした。

第5章では、本論文の総括を行った。本研究では、セルロースから得られるエタノール水溶液とグラファイト担持白金-パラジウムバイメタル触媒を用いることで、水素ガスを用いずに、リグニンの部分分解によって得られるアルキルフェノールの芳香環を水素化し、アルキルシクロヘキサノールやアルキルシクロヘキサノンが得られることを明らかにし、バイオマスから得られる成分のみを利用して有用化学品原料を合成する触媒プロセスを開発することができた。

論文審査結果の要旨

本論文では、バイオマス資源を利用する化成品原料合成のための触媒プロセス開発のために、エタノール水溶液を用いアルキルフェノールの水素化反応に高活性な触媒開発を行ったものである。

化成品原料の多くが枯渇資源である石油から合成されており、持続可能社会の構築のためには木質系バイオマスを炭素資源として利用する技術開発が重要である。バイオマス主成分の一つであるセルロースは、糖化・発酵プロセスによりエタノールが得られる。リグニンは部分分解によりアルキルフェノールを得ることができ、アルキルフェノールはその芳香環の水素化によって、香料などの中間体として有用なアルキルシクロヘキサノンやアルキルシクロヘキサノールに変換できる。従来の水素化反応では、水素源として高圧の水素ガスを用いているが、安全面、コスト面、環境面に課題があるため、高圧の水素ガスを用いない水素化反応の技術開発も求められている。

本研究では、バイオマスのセルロースから得られるエタノール水溶液を水素供与体として用い、水素ガスを用いずにリグニンから得られるアルキルフェノールの芳香環を水素化し、化成品原料となるアルキルシクロヘキサノンやアルキルシクロヘキサノールへ変換する触媒プロセス開発を目的とした。

まず、市販の活性炭担持金属触媒を用い、エタノール水溶液を用いるアルキルフェノールの水素化反応における活性金属種の探索を行った。その結果、活性炭担持白金触媒 (Pt/C) 触媒がエタノールの分解による水素生成には最も活性であるが 4-プロピルフェノールの芳香環の水素化反応に活性を示さないこと、活性炭担持パラジウム (Pd/C) 触媒はエタノールの分解による水素生成と 4-プロピルフェノールの芳香環の水素化反応に活性を示し、4-プロピルシクロヘキサノン、シス体およびトランス体の 4-プロピルシクロヘキサノールが生成することを明らかにした。

また更に Pd/C を用いてエタノール濃度による影響について調べた。その結果、水溶媒中およびエタノール溶媒中では水素化反応が進行せず、エタノール水溶液中でのみ水素化反応が進行すること、エタノール水溶液の濃度が、水 2 mL、エタノール 1 mL (エタノールモル比 0.13) の時に、水素化活性が最大になることを示した。

さらに、担持パラジウム触媒の活性向上を目指し、担体およびパラジウム担持量について検討した。その結果、高表面積グラファイト担持パラジウム (Pd/G) は、活性炭担持パラジウム触媒 (Pd/C) よりも高い水素化活性を示すこと、1wt%Pd の高表面積グラファイト担持触媒が最も高い活性を示し、高表面積グラファイトを担体として用いることでパラジウム担持量を低減させることが可能であることを示した。

また水素化活性向上を目指し、パラジウムを含むバイメタル触媒について検討した。エタノール水溶液中でエタノールの分解による水素生成に高い活性を示した白金を、パラジウムに添加したバイメタル触媒 (PtPd/G) が、Pd/G よりも高い活性を

示すことを明らかにした。特に、高表面積グラファイトに白金を 1 wt%、パラジウムを 1 wt% (白金:パラジウムの原子比が 1 : 2) 担持したバイメタル触媒 (1Pt1Pd/G) が最も高い水素化活性を示すことを明らかにした。TEM および EXAFS 解析により、パラジウムが表面に偏析したバイメタル微粒子の形成が確認され、このバイメタル微粒子により水素化活性が向上することを明らかにした。

以上のように、本研究では、セルロースから得られるエタノール水溶液と高表面積グラファイト担持白金-パラジウムバイメタル触媒を用いることで、水素ガスを用いずに、リグニンの部分分解によって得られるアルキルフェノールの芳香環を水素化し、アルキルシクロヘキサノンやアルキルシクロヘキサノールが得られることを明らかにした。この研究成果は、バイオマスから得られる成分のみを利用して有用化学品原料を合成する触媒プロセスへ重要な知見を与えるものであり高く評価できる。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。

原著論文名（1編を記載）

Hydrogenation of 4-Propylphenol over Carbon-supported Palladium Catalyst without External Hydrogen: Effect of Carbon Support and Palladium Loading

Yoshiyuki Nagasawa, Yushi Hiraishi, Daiki Horyo, Tomoki Sobu, Kenkichi Taniguchi, Hidetaka Nanao, Osamu Sato, Aritomo Yamaguchi, and Masayuki Shirai

Chemistry Letters, 50 (3), 431-434 発行年月日 2021 年 3 月 5 日