

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

工学研究科 フロンティア物質機能工学専攻 永澤 佳之

第1章 緒論

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2章 エタノール水溶液と担持パラジウム触媒を用いる4-プロピルフェノールの水素化反応

バッチ式反応システムで、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。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

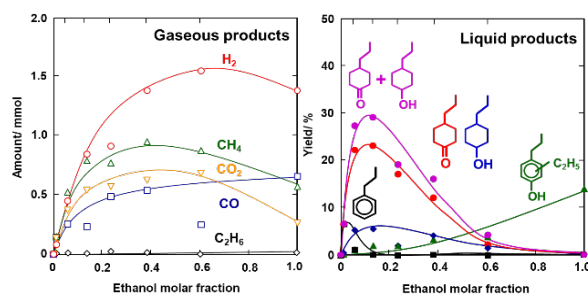


図1. 5.0wt%Pd/C触媒を用いるエタノール水溶液中での4-PPの水素化反応: エタノール濃度依存性

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¹⁾(図1)。

第3章 エタノール水溶液とグラファイト担持金属触媒を用いる4-プロピルフェノールの

水素化反応：炭素担体種およびパラジウム担持量の影響

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²⁾。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(図2)。窒素吸着より、Pd/Cにおいてはパラジウム微粒子がマイクロ細孔内に存在するため、反応中に基質である4-プロピルフェノール分子が活性点であるパラジウム表面への吸着がおこりにくく水素化反応活性が低いこと、黒鉛担体では担体表面にパラジウムが多く存在し、4-プロピルフェノールのアクセスがおこりやすく、低パラジウム担持でも反応が進行するものと考えた。

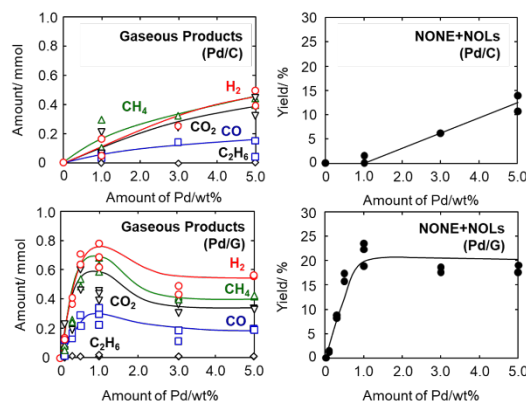


図2. 担持パラジウム触媒を用いるエタノール水溶液中での4-PPの水素化反応

第4章 エタノール水溶液と担持白金-パラジウム触媒を用いる4-プロピルフェノールの

水素化反応

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。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。

第5章 結論

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た。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応用が期待できる。