

# Development and Characterization of Catalysts for the Selective Hydrogenolysis of Sugar Alcohols

著者	Amada Yasushi
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第15823号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/58659">http://hdl.handle.net/10097/58659</a>

氏名 あまだ やすし  
 天田 靖史  
 研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻  
 学位論文題目 Development and Characterization of Catalysts for the  
 Selective Hydrogenolysis of Sugar Alcohols  
 (糖アルコールの選択的水素化分解触媒の開発と構造解析)  
 論文審査委員 主査 東北大学教授 富重 圭一 東北大学教授 村松 淳司  
 東北大学教授 服部 徹太郎

## 論文内容要約

**【緒言】** 現在, 石油枯渇やCO<sub>2</sub>増加による地球温暖化の観点から再生可能資源としてバイオマスの利用が注目されている. バイオマスは再生可能資源の中でも唯一の有機性資源であるため, エネルギー利用だけでなく有用化成品合成が可能である. バイオマス由来の糖アルコール(グリセリン, エリスリトールなど)は多量のC-O結合を含むため, 高付加価値物質への変換には選択的なC-O水素化分解が必要である. 従来の触媒を用いたグリセリン水素化分解の報告では, 脱水+水素化型の反応が多く, より安定な中間体を經由する1,2-プロパンジオールの選択率が高かった. 一方, 本研究室で開発したRh-MO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (M = Re, Mo)は直接水素化分解で反応が進行するため, 環状エーテルにおいて位置選択的な水素化分解が可能となった. しかし, より複雑な構造を持つグリセリンに対して選択的な水素化分解はできていない. 本研究では, Rh-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>の金属または金属酸化物種を変更し, 触媒構造を制御することでグリセリンやエリスリトールから選択的に内部のC-O結合を水素化分解することを目的とした. また, 糖類は複数のOH基を有する環状エーテルであるため, 環状エーテル中のOH基を選択的に取り除くことも重要である. そのため, モデル基質としてエリスリトールから誘導される1,4-アンヒドロエリスリトールを用い, 選択的に一つのOH基を除去する触媒の開発を行った. さらに, 開発した触媒構造を明らかにすることで水素化分解反応や固体触媒分野に新たな知見を加えることも目的とした.

**【Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒を用いた糖アルコールの水素化分解によるジオールの生成<sup>1,2)</sup>】** 本研究では植物油を原料としたバイオディーゼル製造時に約10%副生するグリセリンとグルコースの発酵により生成されるエリスリトールの水素化分解を行った. グリセリンやエリスリトールの内部のC-O結合を水素化分解することで得られる1,3-プロパンジオール(1,3-PrD)と1,4-ブタンジオール(1,4-BuD)は高分子の原料となるため本反応は有用な反応である(Fig. 1).

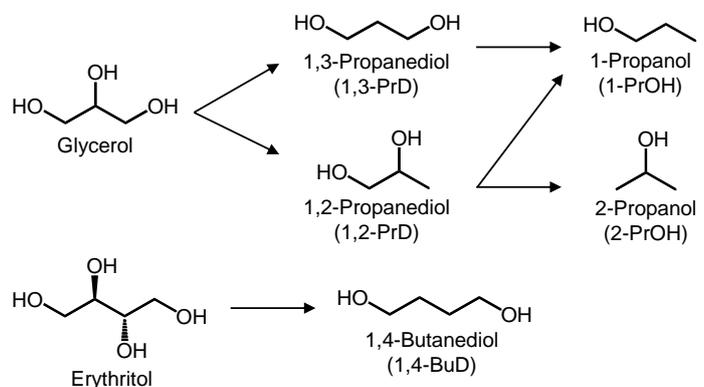


Fig. 1 Hydrogenolysis of glycerol and erythritol.

リン水素化分解の結果を Table 1 に示す. 貴金属と  $\text{ReO}_x$  を組み合わせた触媒の活性試験において,  $\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2$  が最も高い 1,3-PrD 選択率を示した. 次に,  $\text{Ir}/\text{SiO}_2$  へ様々な第二金属を添加したところ,  $\text{Re}$  の添加が最も高い活性と 1,3-PrD

Table 1 Hydrogenolysis of glycerol over various catalysts catalysts.

Catalyst	Conv. / %	Selectivity / %				
		1,3-PrD	1,2-PrD	1-PrOH	2-PrOH	Propane
$\text{Ir}/\text{SiO}_2$	<0.01	—	—	—	—	—
$\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2$	22.6	64.6	8.2	18.8	8.0	0.3
$\text{Rh-ReO}_x/\text{SiO}_2$	28.9	18.6	27.0	36.3	16.1	1.9
$\text{Ru-ReO}_x/\text{SiO}_2$	26.1	11.6	52.0	22.0	3.7	10.7
$\text{Pt-ReO}_x/\text{SiO}_2$	2.1	40.0	20.5	29.3	9.2	1.0
$\text{Pd-ReO}_x/\text{SiO}_2$	<0.01	—	—	—	—	—
$\text{Ir-MoO}_x/\text{SiO}_2$	4.7	24.2	55.4	11.2	8.6	0.7
$\text{Ir-WO}_x/\text{SiO}_2$	2.7	49.0	19.3	20.2	10.3	1.1

Reaction conditions: Glycerol 4 g, Water 2 g,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{H}^+/\text{Ir} = 1$ ),  $W_{\text{cat}} = 0.15$  g,  $P_{\text{H}_2} = 8$  MPa,  $T = 393$  K,  $t = 12$  h,  $\text{Re}/\text{M}_1$  (or  $\text{M}_2/\text{Ir}$ ) = 0.25 (molar ratio).  
The catalysts were reduced at 473 K.

選択率を示した. また,  $\text{Ir}$  や  $\text{ReO}_x$  のみでは活性は全くないことから,  $\text{Ir}$  と  $\text{ReO}_x$  の相互作用により活性が発現したと考えられる.  $\text{Re}$  の添加量の最適化により  $\text{Re}$  は  $\text{Ir}$  とのモル比で 1 程度が最適添加量であった. 経時変化より, 1,3-PrD の初期選択率は 70% 程度であり, 1,3-PrD 収率は 36 h で 38% に達した. 本触媒を炭素数の一つ長いエリスリトールに適用した (Table 2). エリスリトールから 1,4-BuD への変換はこれまで研究報告はなく難しい反応である.  $\text{Rh-ReO}_x/\text{SiO}_2$  では主にブタントリオールやブタノール, 市販の  $\text{Ru}/\text{C}$  や Raney Ni では主に異性体のスレイトールの選択率が高くなったが,  $\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2$  では高い 1,4-BuD 選択率 (最高収率 25%) を得た. これらの結果から,  $\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2$  を用いたグリセリン及びエリスリトールの水素化分解により, 主に  $-\text{CH}_2\text{OH}$  基に隣接する C-O 結合を選択的に切断することが示された.

Table 2 Comparison of catalytic performances in the erythritol hydrogenolysis over various catalysts.

Catalyst	Conv. / %	Selectivity / %										
		1,2,4-BuT	1,2,3-BuT	1,4-BuD	1,3-BuD	1,2-BuD	2,3-BuD	1-BuOH	2-BuOH	Threitol	Others	
$\text{Ir}/\text{SiO}_2^{\text{ab}}$	2.6	4.0	17.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	78.3
$\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2^{\text{b}}$	74.2	5.3	18.4	33.2	12.0	1.3	1.5	20.5	5.9	<0.1	<0.1	2.0
$\text{Rh-ReO}_x/\text{SiO}_2^{\text{c}}$	50.9	17.2	26.9	4.4	<0.1	2.9	0.8	12.1	34.2	<0.1	<0.1	1.5
$\text{Ru}/\text{C}$	66.1	1.6	24.1	0.0	<0.1	11.4	0.6	0.1	0.2	49.2	<0.1	12.6
Raney Ni <sup>ad</sup>	56.6	3.4	16.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.1	<0.1	<0.1	<0.1	78.5	0.9

Reaction conditions: Erythritol 1 g, Water 4 g,  $W_{\text{cat}} = 0.3$  g,  $P_{\text{H}_2} = 8$  MPa,  $T = 373$  K,  $t = 24$  h.

<sup>a</sup> $T = 413$  K, <sup>b</sup> $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{H}^+/\text{Ir} = 1$ ), Reduction conditions: 473 K, 1 h, 8 MPa  $\text{H}_2$ , <sup>c</sup> $t = 48$  h, <sup>d</sup> $W_{\text{cat}} = 1.5$  g.

BuT = butanetriol, BuD = butanediol, BuOH = butanol. Others: 1,4-anhydroerythritol, butane, C3-C1 products.

**【 $\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2$  の触媒構造の解明<sup>3)</sup>】** 触媒構造解明のため,  $\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2$  ( $\text{Re}/\text{Ir} = 1$ ) において, 様々なキャラクターゼーションを行った (Table 3).  $\text{H}_2$ -TPR からは前還元温度 (473 K) に

Table 3 Results of various characterizations.

Catalyst	Ir size / nm		Valence of Re		Dispersion / %	
	XRD	TEM	TPR	XANES	XRD	CO/Ir
$\text{Ir}/\text{SiO}_2$	3.6	2.9	—	—	31	23
$\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2$	2.1	2.0	3.6	1.9	52	16

において  $\text{Ir}$  及び  $\text{Re}$  の価数がそれぞれ 0 及び 3 価程度であることが示された. また XRD の結果から,  $\text{Ir}/\text{SiO}_2$  の金属粒子径は 3.6 nm であるのに対し,  $\text{Re}$  添加により, より高分散した約 2 nm の金属粒子が形成されていた. CO 吸着量測定より,  $\text{Re}$  添加により吸着量が減少した.  $\text{ReO}_x$  に CO は吸着しないため,  $\text{Ir}$  金属表面を  $\text{ReO}_x$  が部分的に被覆していると考えられる.  $\text{Ir } L_3$  及び  $\text{Re } L_3$ -edge XANES の結果は,  $\text{Ir}$  及び  $\text{Re}$  種が同時に還元されることを示し, 495 K 還元において  $\text{Ir}$  及び  $\text{Re}$  の価数は 0 及び 2 価程度であった.  $\text{Ir } L_3$ -edge EXAFS の結果, 還元温度の上昇とと

もに Ir の配位数は増大し、495 K において  $CN_{Ir-Ir} = 10.8$  であることから、Ir は 2nm 程度の金属粒子であることが支持された。Re  $L_3$ -edge EXAFS の結果、495 K 還元より  $CN_{Re-Ir(or-Re)} = 6.5$  となり、Re は三次元クラスタを形成していると考えられる。これらのキャラクタリゼーションの結果より考えられる Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (Re/Ir = 1) の触媒構造を Fig. 3 に示す。Ir は金属状態かつ粒子径約 2 nm であり、Re は低い価数(2-3 価)を持つ酸化物として存在する。そして、ReO<sub>x</sub> は三次元クラスタ構造であり Ir 金属を部分的に被覆した構造をとると考えられる。従来の Rh-MO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (M = Re, Mo) では Rh 上の ReO<sub>x</sub> または MoO<sub>x</sub> が二次元クラスタまたは孤立種として存在していたのに対し、Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> では ReO<sub>x</sub> が三次元クラスタを形成する。そのため、糖アルコールの水素化分解において、より安定な六員環構造を形成しやすくなり高いジオール選択率が得られたと考えられる。本研究は、触媒構造の違いによる糖アルコールの C-O 結合の水素化分解反応の位置選択性の制御の発展に大きく貢献すると考えられる。

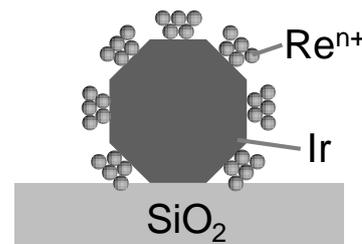


Fig. 2 Model structure of Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>.

**【グリセリンからプロパノール生成のための Rh-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> を用いた 1,2-プロパンジオールの水素化分解<sup>4)</sup>】** グリセリンの水素化分解において、Cu 触媒

等を用いた脱水+水素化により 1,2-PrD は高収率で生成される。そこで、直接水素化分解用の Rh-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> を用い、1,2-PrD 水素化分解による高収率でのプロパノール(PrOH)の生成を目指した。その結果、1,2-PrD を用い、1-PrOH 収率 66% (総 PrOH 収率 85%)を得た。さらに、グリセリンから直接プロパノールへの変換を行い、1-PrOH 収率 76% (総 PrOH 収率 92%)を得た。

**【WO<sub>x</sub>-Pd/ZrO<sub>2</sub> 触媒を用いた 1,4-アンヒドロエリスリトールの水素化分解】** グルコースなどの糖は第二級炭素に結合する OH 基を多く含むため、-CHROH 基に隣接する C-O 結合の選択的な水素化分解も重要である。そこで、1,4-アンヒドロエリスリトールをモデル基質とし(Fig. 3)、活性種に酸化還元特性を持つ酸化物(WO<sub>x</sub>, ReO<sub>x</sub>, MoO<sub>x</sub> など)、添加金属に水素活性化能を持つ Pd を用い水素化分解を行った(Table 4)。主金属として WO<sub>x</sub> を用いた時、最も高い 3-HTHF 選択率が得られた。また、担体として ZrO<sub>2</sub> やカーボンをを用いることで、活性は約 10 倍向上し 3-HTHF の選択率も向上した。WO<sub>x</sub> や Pd の

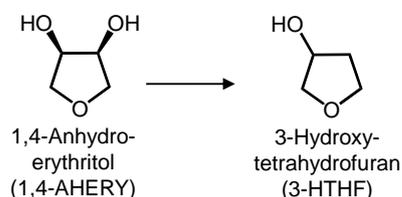


Fig. 3 Hydrogenolysis of 1,4-anhydroerythritol.

最も高い 3-HTHF 選択率が得られた。

Table 4 Hydrogenolysis of 1,4-anhydroerythritol over various catalysts.

Entry	Catalyst	Conv. / %	Selectivity / %						
			3-HTHF	THF	BuDs	BuOHs	1,4-AHTRE	Others	
1	Pd/WO <sub>3</sub>	10	65	8	<1	<1	9	18	
2	Pd/NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>	20	20	40	1	4	31	4	
3	Pd/MoO <sub>3</sub>	2	24	31	<1	1	17	27	
4	Pd/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	19	13	40	<1	2	41	4	
5	Pd/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9	30	10	<1	2	45	13	
6 <sup>[a]</sup>	WO <sub>x</sub> -Pd/ZrO <sub>2</sub>	31	74	6	2	<1	2	15	
7 <sup>[a]</sup>	WO <sub>x</sub> -Pd/C	44	69	8	7	<1	1	14	
8 <sup>[a]</sup>	WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	10	62	5	<1	<1	1	32	
9	Pd/ZrO <sub>2</sub>	3	20	18	<1	1	39	23	

Reaction conditions: 1,4-Anhydroerythritol 1 g, 1,4-dioxane 4 g,  $W_{cat} = 0.05$  g,  $P_{H_2} = 8$  MPa,  $T = 473$  K,  $t = 16$  h. [a]  $W_{cat} = 0.15$  g,  $T = 453$  K. HTHF = hydroxytetrahydrofuran, THF = tetrahydrofuran, BuD = butanediol, BuOH = butanol, AHTRE = anhydrothreitol.

単独触媒では活性が低いことから、 $\text{WO}_x$  と Pd の相互作用により活性は向上したと考えられる。担体及び Pd 添加量を最適化した  $\text{WO}_x\text{-Pd/ZrO}_2$  ( $\text{Pd/W} = 0.25$ ) において、経時変化を行った。反応初期の 3-HTHF 選択率は 70% 程度であり、32 h で収率 74% を得た。 $\text{H}_2\text{-TPR}$  の結果は、 $\text{WO}_x/\text{C}$  に対して、 $\text{WO}_x\text{-Pd/C}$  の還元が低温で進行しており、反応温度 (473 K) において、W 種の一部が還元されていることが示された。1,4-AHTRE に類似した構造の基質を用い、反応性を比較した。ジオールの反応性を比較すると、シス体の活性は高いが、トランス体では活性が大きく減少した。また、モノオールではほとんど反応しなかった。これらの結果より、部分的に還元された  $\text{WO}_x$  に隣接した 2 つの OH 基が吸着し水素化分解が進行していることが示唆された。

**【結言】** Ir-Re $\text{O}_x/\text{SiO}_2$  触媒が糖アルコールの直接水素化分解において、 $-\text{CH}_2\text{OH}$  基に隣接する C-O 結合を選択的に水素化分解することを見出した。これはキャラクタリゼーションの結果から示されるように、Ir 金属上の Re $\text{O}_x$  が三次元のクラスタ構造をとるためである。また、隣接する第二級炭素に結合する 2 つの OH 基のうち、片方の OH 基を水素化分解する新規  $\text{WO}_x\text{-Pd/ZrO}_2$  触媒を開発した。バイオマス由来化合物は多くの C-O 結合を含むため、特定の C-O 結合を水素化分解して、高付加価値物質に変換する技術は重要であり、本触媒は分野の発展に大きく貢献できると期待される。また、触媒構造を明らかにしたことは、直接水素化分解反応用触媒や金属と金属酸化物を組み合わせた触媒分野の発展にも貢献できると考えられる。