



新規水素化反応を用いたバイオマス変換技術に関する研究

平野, 喜章

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2016-09-25

(Date of Publication)

2017-09-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6744号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006744>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

新規水素化反応を用いたバイオマス変換技術に関する研究

平成 28 年 7 月

神戸大学大学院工学研究科

平野 喜章

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	3
1.2	背景	4
1.2.1	化石資源から再生可能資源への移行	4
1.2.2	化学原料としてのバイオマス	5
1.2.3	バイオリファイナリーにおける化学的変換プロセス	7
1.2.4	水素化・水素化分解反応の重要性	12
1.3	研究課題	17
1.3.1	水素の工業的利用における問題点	17
1.4	関連する既往の研究	20
1.4.1	APR (Aqueous Phase Hydrogenation) と CTH (Catalytic Transfer Hydrogenation)	20
1.4.2	水性ガスシフト反応を利用した水素化反応	22
1.4.3	金属を用いた還元反応	23
1.5	目的と意義	24
1.6	本論文の構成	29
第 1 章	参考文献	30
第 2 章	酸化亜鉛とルテニウム触媒による低圧水素下での グルコースからプロピレングリコールへの選択的変換反応	39
2.1	序文	41
2.1.1	プロピレングリコール合成例	41
2.1.2	プロピレングリコール合成の課題	43
2.1.3	検討指針	44
2.2	実験	46
2.2.1	原材料	46
2.2.2	反応装置と反応操作	46

2.2.3	分析方法	47
2.2.4	キャラクタリゼーション	49
2.3	結果と考察	51
2.3.1	各種金属酸化物および水素化触媒の評価	51
2.3.2	反応条件の検討	54
2.3.3	反応機構	58
2.3.4	再利用可能性	66
2.4	結言	68
第 2 章	参考文献	69
第 3 章	新規水素化反応の構築	
	鉄/酸化鉄のケミカル・ルーピングとパラジウム触媒による グルコースからプロピレングリコールへの変換反応	72
3.1	序文	74
3.1.1	新規水素化反応システム	74
3.2	実験	77
3.2.1	原材料	77
3.2.2	反応装置と反応操作	77
3.2.3	分析方法	78
3.2.4	キャラクタリゼーション	79
3.3	結果と考察	82
3.3.1	金属鉄粒子と水との反応による in-situ 水素生成	82
3.3.2	in-situ 水素を用いたグルコース変換反応	86
3.3.3	Fe + Pd/C 反応システムの再利用	90
3.3.4	反応条件の影響	94
3.3.5	バイオマス基質への適用可能性	96
3.3.6	反応機構－金属鉄および Pd/C 触媒の役割	97
3.4	結言	104
第 3 章	参考文献	105

第 4 章	新規水素化反応の応用	
	鉄/酸化鉄のケミカル・ルーピングとルテニウム触媒による ラウリン酸メチルからラウリルアルコールへの変換反応	107
4.1	序文	109
4.2	実験	110
	4.2.1 原材料	110
	4.2.2 反応装置と反応操作	110
	4.2.3 分析方法	110
	4.2.4 触媒調製	111
	4.2.5 キャラクタリゼーション	112
4.3	結果と考察	114
	4.3.1. Ru-Sn-Mo/C のキャラクタリゼーション	114
	4.3.2. Fe/H ₂ O 系の水素生成挙動	115
	4.3.3. ラウリン酸メチルからラウリルアルコールへの水素化反応	116
	4.3.4. ラウリン酸メチルの水素化反応における Fe/H ₂ O の機能	121
4.4	結言	126
Appendix 4A	反応適用性	127
	4A-1. Fe/H ₂ O を水素源としたフェノールの水素化反応	127
	4A-2. Fe/H ₂ O を水素源としたグリセリンの水素化分解反応	129
第 4 章	参考文献	131
第 5 章	総括	134
	発表状況	137
	論文リスト	137
	講演リスト	137
	謝辞	138

Figures

- 1-1 Conceptual image of hydrogenation reaction system using in situ generated hydrogen from chemical looping of iron and iron oxides.
- 1-2 Utilization technologies of biomass for energy and chemicals.
- 1-3 Distribution of types of natural products in biomass.
- 1-4 Analogous Model of a Biobased Product Flow-chart for Biomass Feedstock.
- 1-5 Conversion technologies in the product value chain of biorefinery.
- 1-6 Transition of publication on the research topic “conversion of biomass by catalyst” using the SciFinder for the CAlplus database.
- 1-7 Renewable carbohydrates vs. fossil hydrocarbons.
- 1-8 General pathways of hydrogen production.
- 1-9 (a) Sources of hydrogen production currently used in the world; total production is about 50 million tons, (b) The main hydrogen-consuming sectors in the world.
- 1-10 Overview of the chemical looping process using metal/metal oxides and steam.
- 1-11 Comparison of supply chains for hydrogenation of biomass using hydrogen from (a) reforming of liquid natural gas (LNG) and (b) chemical looping of iron/iron oxide.
- 1-12 Renewable Chemical Commodity Feedstocks from Biomass.

- 2-1 Conceptual scheme of reaction system proposed in this study.
- 2-2 Reaction apparatus: 50 mL SUS316 stainless steel autoclave (left) and 100 mL Hastelloy autoclave (right).
- 2-3 Transformation of glucose on Ru/C combined with various acid/base catalysts and ZnO alone.
- 2-4 Transformation of glucose to propylene glycol on various carbon-supported noble metal catalysts combined with ZnO.
- 2-5 Effect of amount of ZnO on the transformation of glucose into propylene glycol on ZnO + Ru/C system.
- 2-6 Effect of reaction conditions on the transformation of glucose into propylene glycol on ZnO + Ru/C system.

- 2-7 Effect of time in the transformation of glucose into propylene glycol on ZnO + Ru/C system.
- 2-8 Transformation of various substrates into propylene glycol on ZnO + Ru/C system.
- 2-9 Reuse of ZnO + Ru/C catalyst system for transformation of glucose.

- 3-1 Conceptual image of hydrogenation reaction system using in situ generated hydrogen from chemical looping of iron and iron oxides.
- 3-2 Generation of hydrogen using Fe metal particles of various sizes (60–80 nm, 5–9 μm , 75 μm).
- 3-3 XRD patterns of (a) fresh iron metal; (b) iron oxide after two rounds of reuse; (c) Fe + Pd/C reduced after three rounds of reuse; (d) Fe + Pd/C after four rounds of reuse.
- 3-4 Fitting curves of Jander's equation for hydrogen generation by iron-water reaction at 453 K.
- 3-5 Transformation of glucose using Fe metal particles or a Pd/C catalyst, or a combination of both Fe metal particles and Pd/C catalyst.
- 3-6 Reuse of the Fe + Pd/C catalyst system.
- 3-7 XRD patterns of (a) fresh iron metal; (b) iron oxide after reaction; (c) after thermal treatment of used iron oxide and EFB powder (lignocellulosic biomass).
- 3-8 Effects of reaction conditions on the transformation of glucose into propylene glycol in the Fe + Pd/C system.
- 3-9 Transformation of various substrates using Fe + Pd/C catalyst.
- 3-10 Effect of time on the transformation of glucose into propylene glycol in the Fe + Pd/C system.
- 3-11 Role of Fe species on the transformation of glucose using the Fe + Pd/C system.
- 3-12 Role of Fe species on the transformation of hydroxyacetone using the Fe + Pd/C system.
- 3-13 Speculated mechanism for the promotive effect of the Fe species on the hydrogenation of hydroxyacetone to propylene glycol using the Fe + Pd/C system.
- 3-14 (a) FE-TEM images and corresponding EDS images of (b) Pd, (c) Fe, and (d) overlay of Pd and Fe, revealing the deposition of the Fe species on the Pd/C catalyst.

- 4-1 Observed variation of H_2 pressure from the Fe/ H_2O system as a function of time at 543 K.
- 4-2 Time course for hydrogenation of methyl laurate over the Ru–Sn–Mo/C catalyst with (a) pressurized H_2 and (b) the Fe/ H_2O system.
- 4-3 Effect of the H_2O/Fe ratio on the catalytic activity of the Ru–Sn–Mo/C catalyst with the Fe/ H_2O system.
- 4-4 XRD patterns of Fe samples (a) before and (b) after the transformation reaction.
- 4-5 (a) NH_3 - and (b) CO_2 -TPD profiles of used iron nanoparticle after hydrothermal reaction at 543 K for 24 h.
- 4-6 Multi-functional Fe/ H_2O system for the transformation of methyl laurate into lauryl alcohol.
- 4A-1 Preparation procedure of palladium–coated iron (Pd–Fe) nanoparticle.

Tables

- 1-1 Biorefinery building blocks proposed by 2004 DOE report.
- 1-2 Biorefinery building blocks proposed by Bozell and Peterson.
- 1-3 General advantages and disadvantages of different biomass conversion methods.
- 1-4 High-ranking Index Terms in the retrieval results of "biomass", "conversion", and "catalyst" by the SciFinder on the CAplus database.

- 2-1 Textural and acid-base properties of ZnO and Ru/C catalysts.
- 2-2 Transformation of glucose on ZnO.
- 2-3 Leaching of Zn and Ru and particle size of Ru in the reuse experiments.

- 3-1 Transformation of glucose using Fe metal particles or a Pd/C catalyst, or a combination of both Fe metal particles and a Pd/C catalyst.
- 3-2 Particle sizes of Fe and Pd metals in fresh iron metal, fresh Pd/C, Fe + Pd/C reduced after three rounds of reuse, and Fe + Pd/C after four rounds of reuse.
- 3-3 Transformation of various substrates using Fe or Pd/C, or both Fe and Pd/C

- 4-1 Information for the Ru–Sn–Mo/C catalyst.
- 4-2 Sn/Ru and Mo/Ru atomic ratio of spent Ru-Sn-Mo/C.
- 4-3 Hydrolysis of methyl laurate in the Fe/H₂O system.
- 4-4 Hydrogenation of methyl laurate and lauric acid over the Ru–Sn–Mo/C catalyst while using pressurized H₂.
- 4A-1 Hydrogenation of phenol into cyclohexanol using the palladium–coated iron (Pd–Fe) system.
- 4A-2 Hydrogenolysis of glycerol into propylene glycol over Pd catalyst.

Schemes

- 1-1 Conversion of cellulose into hexitols over a Ni catalyst.
- 1-2 Conversion of cellulose into ethylene glycol over modified Ni-W catalysts.
- 1-3 Conversion of cellulose into glycols over a Ni-La catalyst.
- 1-4 Conversion of cellulose into polyols over a Ru/C catalyst with sulfonated MCM-41.
- 1-5 Conversion of cellulose into polyols over SnO_x -modified Pt/ Al_2O_3 catalysts.
- 1-6 Glycerol hydrogenolysis towards propylene glycol at APR conditions.
- 1-7 Hydrogenolysis of cellulose coupled with methanol reforming.
- 1-8 Conversion of cellulose using carbon monoxide and water over a Pt- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ catalyst.
- 1-9 Conversion of carbon dioxide into formic acid using zinc and water.
- 1-10 Conversion of lactic acid into propylene glycol over CuO catalyst using Zn and water.

- 2-1 Hydrogenolysis of glucose into polyols over Ni/ZnO catalyst.
- 2-2 Hydrogenolysis of glucose into polyols over Cu-Cr catalyst using Fe + Pd/C catalyst.
- 2-3 Selective hydrogenolysis of glucose into ethylene glycol using WO_3 + Ru/C catalyst.
- 2-4 Selective conversion of glucose into hydroxyacetone using Ni- $\text{SnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst.
- 2-5 Possible routes for the transformation of glucose into propylene glycol.
- 2-6 Proposed reaction pathway for the transformation of glucose into propylene glycol on Ru/C combined with ZnO.
- 2-7 Reaction pathways of glucose and fructose in subcritical water.

- 3-1 Redox reaction of Fe/ Fe_3O_4 system
- 3-2 Hydrogen generation from iron – water (Fe/ H_2O) reaction system.
- 3-3 Efficiency of hydrogen generation from Fe + water and hydrogen consumption in the transformation of glucose into propylene glycol.
- 3-4 Possible reaction pathway for the transformation of glucose into propylene glycol
- 3-5 Proposed reaction pathway for the transformation of glucose to propylene glycol using the Fe + Pd/C system.

- 4-1 Hydrogenation of methyl laurate into lauryl alcohol.
- 4-2 Possible reaction pathways for the hydrogenation of methyl laurate and related reactions.
- 4-3 Proposed reaction route for the hydrogenation of methyl laurate into lauryl alcohol over Ru-based catalyst using the Fe/H₂O system.
- 4A-1 Hydrogenation of phenol into cyclohexanol over Pd catalyst using the Fe/H₂O system.
- 4A-2 Hydrogenolysis of glycerol into propylene glycol over Pd catalyst using the Fe/H₂O system.

第 1 章

序論

(概要) 本章では，研究背景として，化石資源から再生可能資源への移行，化学原料としてのバイオマス，水素化・水素化分解反応などについて各々の重要性についてまとめる．さらに水素の工業的利用における問題点と課題を示し，本研究の意義と目的を示す．

1.1	はじめに	3
1.2	背景	4
1.2.1	化石資源から再生可能資源への移行	4
1.2.2	化学原料としてのバイオマス	5
1.2.3	バイオリファイナリーにおける化学的変換プロセス	7
1.2.4	水素化・水素化分解反応の重要性	12
1.3	研究課題	17
1.3.1	水素の工業的利用における問題点	17
1.4	関連する既往の研究	20
1.4.1	APR (Aqueous Phase Hydrogenation) と CTH (Catalytic Transfer Hydrogenation)	20
1.4.2	水性ガスシフト反応を利用した水素化反応	22
1.4.3	金属を用いた還元反応	23
1.5	目的と意義	24
1.6	本論文の構成	29
第 1 章 参考文献		30

1.1 はじめに

本研究では、持続可能な化学原料としてバイオマスに、そして、持続可能な水素源として金属鉄－水蒸気反応に着目して、新規水素化反応システムを構築（Fig. 1-1 参照．詳細は第 3 章で記述）し、バイオマスの変換反応への適用を検討する．また、反応における鉄／酸化鉄の作用機構についても検討する．

本章では、本研究の背景として、資源・エネルギー・環境問題の視点から、化石資源から再生可能資源への移行が必然であること、化学原料としてのバイオマス活用への関心が急速に高まっていること、バイオマスの資源化において水素化・水素化分解反応が重要であることを示す．その上で、水素を工業的に利用する場合の問題点として、高圧水素の取り扱い、水素製造・液化・輸送・貯蔵等の設備費用が極めて高額であること、現在利用できる水素は化石資源に大きく依存していることを挙げる．このような状況を踏まえて、本研究の目的として、化石資源に依存せず高圧水素を必要としない新たな水素化反応システムを提案する．この新規水素化反応システムは、化石資源に全く依存することなく、バイオマスのような再生可能な炭素資源の変換を行えることから、持続可能な化学産業を切り拓くための一助となることが期待される．

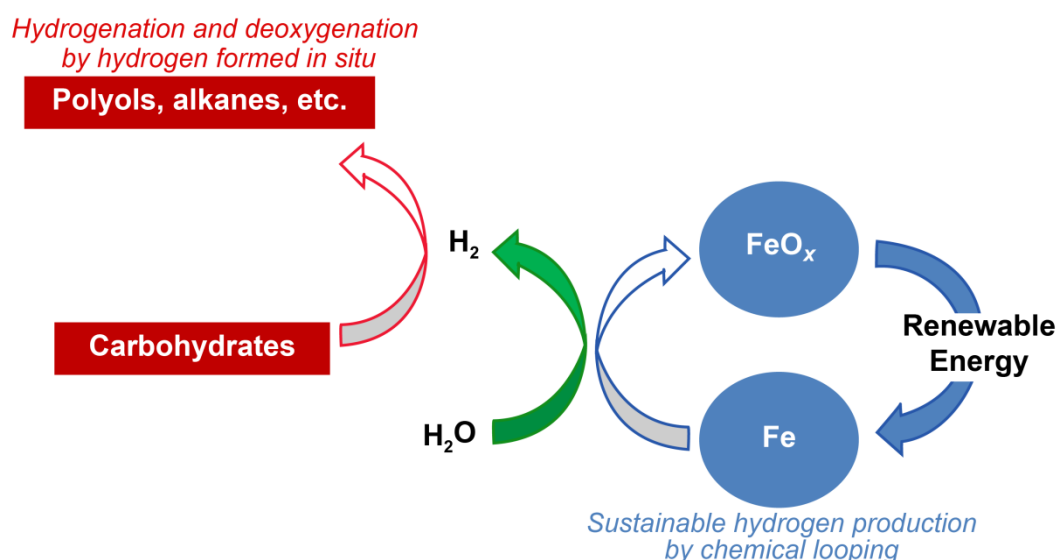


Fig. 1-1. Conceptual image of hydrogenation reaction system using in situ generated hydrogen from chemical looping of iron and iron oxides.

1.2 背景

1.2.1 化石資源から再生可能資源への移行

1970 年以降、人類の自然に対する 1 年間の資源需要（食糧・水・エネルギー）は、地球が毎年再生して供給できる量を超過し、増加し続けている。2008 年には、人類が 1 年間に利用する資源需要を提供するには、地球 1.5 個分に相当する再生能力が必要となってしまう。このまま行けば、2030 年には地球 2 個分が必要となるという極めて憂慮すべき状況にある [1]。（WWF の『生きている地球レポート』[1]では、人間が求める生態系が供給する製品とサービスを合計した値をエコロジカル・フットプリントとして定義して資源需要を算出して、地球の生物生産力との比較を行っている。）この「オーバーシュート」状態は、地球資源が再生可能な速度を上回って人類が資源を消費することと地球が吸収できる能力を超えて二酸化炭素（CO₂）を大気中に排出することによるとされている。特に、化石燃料の燃焼により排出される CO₂ は、その大きな要因となっている。

気候変動は人類および地球環境にとって深刻な問題となっており、地球温暖化については疑う余地がなく、CO₂ を発生する人間活動が 20 世紀半ば以降に観測された温暖化の支配的な要因であった可能性が極めて高い。国連気候変動に関する政府間パネル（IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change）の第 5 次評価報告書 [2] によれば、将来のリスクを低減するためには、気温上昇を産業革命前に比べて 2°C 未満に抑制する必要がある、そのためには、大気中の CO₂ 換算濃度を約 450 ppm にすることが必要であると報告されている。これを達成するために許容される CO₂ 濃度は、CO₂ の総累積排出量に換算すると 790 GtC（ギガトン＝炭素基準）に相当するが、既に 2011 年までにおよそ 515 GtC 排出していると言われている。このように、年間排出量の削減はいうに及ばず、2100 年にはゼロまたはマイナスの排出量にすることが人類に課された課題といえる。

上述したような状況に鑑みれば、地球温暖化ガスである CO₂ を大量に排出する石油・石炭・天然ガスなどの化石資源から、太陽光・太陽熱・地熱・風力・バイオマスなどの再生可能資源への移行は必然と考えられ、再生可能資源・エネルギーを活用した持続可能な循環型社会の構築に向けて一層の努力が必要である。

1.2.2 化学原料としてのバイオマス

エネルギーと資源の問題は、現代社会で大きな問題となっている。化石資源がいずれ枯渇することを考えると、石油に代わるエネルギーと再生可能な炭素資源を開発、利用していくことが最も重要であろう。とりわけバイオマスに含まれる炭水化物は、最も豊富に存在する再生可能な資源といえる。昨今、化石資源の枯渇や温室効果ガスの排出という懸念から、輸送用燃料や高付加価値化学品の製造のための原料として、バイオマス活用への関心が急速に高まっている [3-6]。

バイオマス利用の方法としては、Fig. 1-2 に示すように、主に、燃焼（発電、熱利用）、熱化学的変換（ガス化又は液状化）、生物学的変換、化学（触媒）的変換の4つの方法が採用されている。本研究で取り扱うのは、化学的変換の領域である。近年では、サトウキビやトウモロコシ、キャッサバのような作物だけでなく、農業残渣や森林間伐材などの未利用バイオマスが、化学品生産のための再生可能な資源として大きな注目を集めている。特に、バイオマスを有用化学品に変換しようとする触媒反応プロセスの開発が世界中で精力的に検討されており [7-14]、このような取り組みは、循環型社会の構築には重要であるといえる。

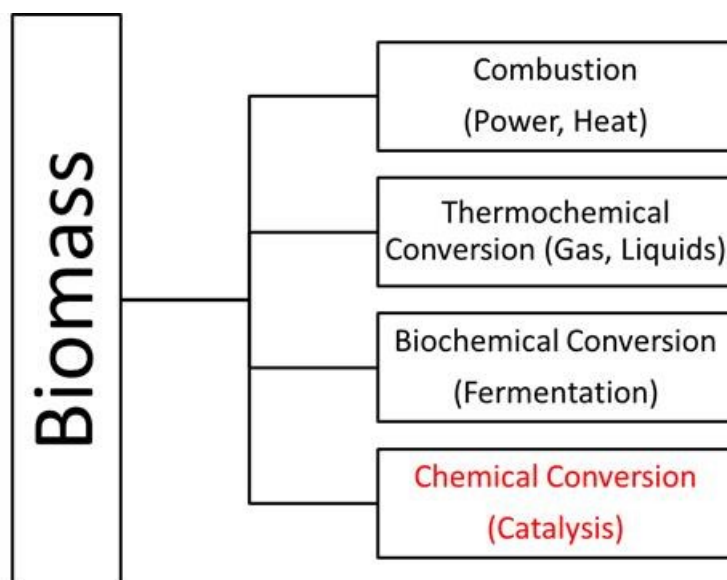


Fig. 1-2. Utilization technologies of biomass for energy and chemicals.

「バイオマス (biomass)」とは、生物資源 (bio) の量 (mass) を表す概念で、一般的には「再生可能な、生物由来の有機性資源で化石資源を除いたもの」とされている。

「バイオマス」は、燃焼、腐敗、発酵等により二酸化炭素を発生するが、再び光合成を介してバイオマスとして吸収・固定化されるため、大気中での炭素循環の収支はプラスマイナスゼロになるという「カーボンニュートラル」な特性を有している。そのため、化石資源由来のエネルギーや製品をバイオマスに代替することにより、地球温暖化ガスである二酸化炭素の排出削減に貢献することができるのである [15]。

バイオマスの種類は多岐にわたり、発生源や用途によって、廃棄物系バイオマス、未利用バイオマスおよび資源作物に分類される。化学組成としても、多種多様な、低分子量・高分子量の生成物が含まれる。例えば、炭水化物（糖類、デンプン、セルロース、ヘミセルロース等）、リグニン、脂質やタンパク質などである。生成量の観点から圧倒的に重要なのは、炭水化物である。再生可能なバイオマス、年産約 1800 億トンの内、約 75%を炭水化物が占めている (Fig. 1-3) [16]。人によって使用されるバイオマスはわずか 5%で、残りは自然循環している。本研究で取り扱うバイオマスは、存在量の重要性の観点から、炭水化物の代表格であるグルコース（第 2・3 章）を中心として、脂質に含まれる高級脂肪酸エステルモデルとしてのラウリン酸メチル、油脂のエステル交換で副生するグリセリン、リグニンのモデル化合物としてのフェノール（第 4 章）も対象とした。

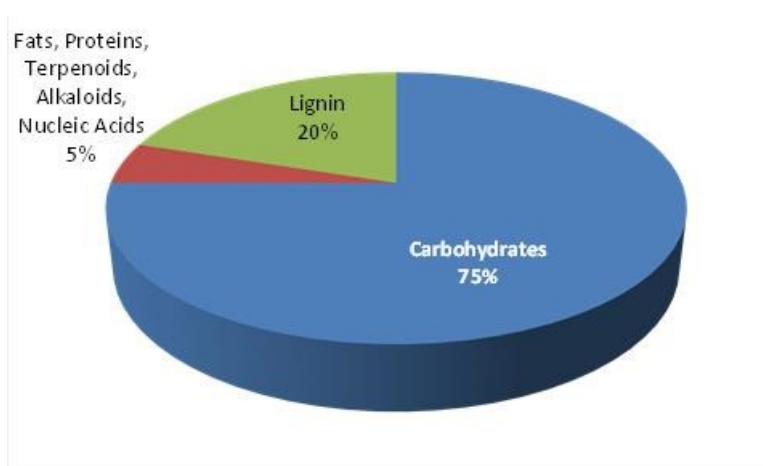


Fig. 1-3. Distribution of types of natural products in biomass.

Cited from reference [16]

1.2.3 バイオリファイナリーにおける化学的変換プロセス

石炭化学が始まって 150 年，石油化学が始まって 50 年，化学産業は現在，新たな時代に入っている．化学産業が利用できる唯一の持続可能な炭化水素資源は，太陽エネルギーと二酸化酸素から植物の光合成によって再生産されるバイオマスのみである．従って，持続可能な社会の実現は，有効にバイオマスが利用できるかにかかっていると言っても過言ではない．そういう意味で，ポスト石油化学の化学産業の主役として，バイオリファイナリーは位置づけられている．

バイオリファイナリーとは，石油化学体系であるオイルリファイナリーを模して称されたもので，再生可能資源であるバイオマスを原料とし，生物学的あるいは化学的変換を通して，バイオ燃料や化学品を製造する体系的な物質変換・生産システムを意味する．バイオリファイナリー体系の一例を Fig. 1-4 に示す．この図は米国エネルギー省が 2004 年に公表した報告書 [17] からの引用である．バイオマス原料としては，デンプン，ヘミセルロース，セルロース，リグニン，オイル，タンパク質が挙げられている．それらから，中間体プラットフォームとして，合成ガスあるいは糖類を経て，ビルディングブロックへと誘導され，二次化学製品，中間製品，製品・用途が体系的にフローとして示されている．各々の製品レベルから次の製品レベルまでの変換は矢印で示され，この矢印には微生物による反応と化学的な手法が含まれる (Fig. 1-5)．

バイオリファイナリーの基幹であるビルディングブロックとしては，上述の報告書の 12 化合物 (Table 1-1) がよく知られているが，これら 12 化合物以外に，5 化合物 (Table 1-2) を追加する主張 [18] もある．いずれも糖類を原料とした化合物である．これら 15 化合物の内，発酵（微生物による反応）によるものが 8 化合物，化学的手法によるものが 9 化合物である．また，ビルディングブロック以降の二次化学製品や中間製品はほとんどが化学的手法により変換される．

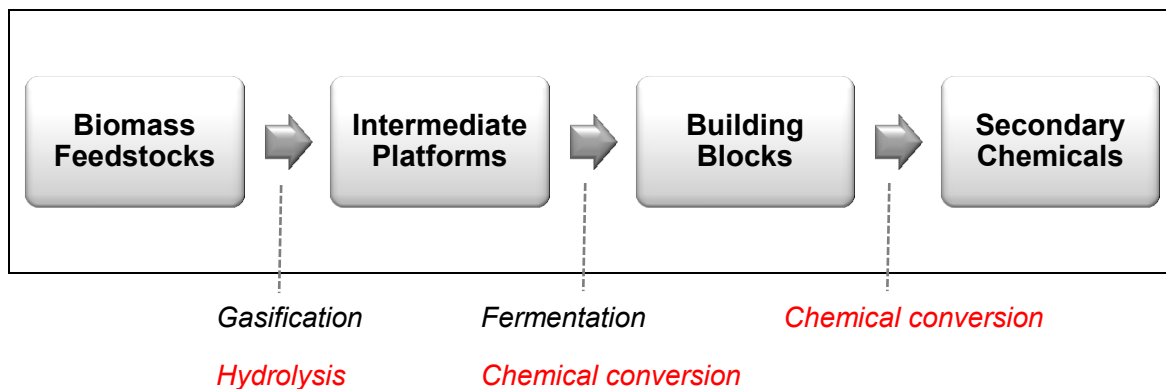


Fig. 1-5. Conversion technologies in the product value chain of biorefinery.

Table 1-1. Biorefinery building blocks proposed by 2004 DOE report.

Cited from reference [17]

Compound	Synthesized by:
Succinic acid, fumanic acid, malic acid	Fermentation
2,5-Furan dicarboxylic acid	Dehydration and subsequent oxidation of hexoses
3-Hydroxy propionic acid	Fermentation
Aspartic acid	Fermentation
Glucaric acid	Oxidation of starch
Glutamic acid	Fermentation
Itaconic acid	Fermentation
Levulinic acid	Dehydration of hexoses
3-Hydroxybutyrolactone	Oxidative degradation of starch
Glycerol	Transesterification of oil/fat
Sorbitol	Hydrogenation of glucose
Xylitol, arabinitol	Hydrogenation of pentoses

Table 1-2. Biorefinery building blocks proposed by Bozell and Peterson.

Cited from reference [18]

Compound	Synthesized by:
Ethanol	Fermentation
Furfural	Dehydration of pentoses
5-Hydroxymethylfurfural	Dehydration of hexoses
Biohydrocarbons (isoprenoids)	Fermentation
Lactic acid	Fermentation

ここで、バイオリファイナリーにおける各工程の要素技術を以下に整理する。バイオマス変換技術は、微生物による反応と化学的な反応とに大別される。Table 1-3 に生物学的方法と化学的方法の利点と欠点を比較して示した。（既報 [19] より，抜粋・編集して作成した。）

化学的方法としては，熱化学的方法と触媒化学的方法とがあるが，これらは，単独あるいは組み合わせて利用されている。具体的には，バイオマスのガス化による合成ガス製造，熱分解，亜臨界・超臨界水中での変換などが挙げられる。生物学的方法は，主に酵素による加水分解（糖化）および発酵である。これらのプロセスの利点は，穏やかな反応条件，高選択的な変換および低毒性であると言える。希硫酸やアルカリを用いたバイオマスの前処理によって，酵素による加水分解や嫌気性発酵を促進することができ，例えば，乳酸，コハク酸，アルコールなどの有用物質の生産に役立つ。しかし，精製や回収工程で大量の排水が発生するために，大きなスケールへの応用には制限がある。それ故，微生物触媒の大規模な工業的利用には，高いランニングコストが必要となり，微生物のリサイクル性も大きな課題となっている。

一般的な傾向を考えると，小スケールで高付加価値な化合物であれば，生物学的方法の方が有利であると思われる。一方，高い経済性が要求され，大スケールで生産しなければならない基礎化学品や燃料であれば，化学的方法の方が有利であると思われる。また，バイオリファイナリー体系における両者の技術は相互補完的であって，両者の技術を統合的に利用し，バイオマスを無駄なく総合的に利用することで，バイオリファイナリーから生み出される製品群全体の付加価値を高めることが最も重要と考えられる。

Table 1-3. General advantages and disadvantages of different biomass conversion methods.

Conversion method	Biochemical	Chemical
Advantages	· Mild synthetic conditions · High selectivity towards desired product · Deprotection/protection of –OH groups of starting material not needed · Low toxicity of reagents used	· Fast reaction · Excellent for alkanes and polyols · Mild synthetic conditions · Can be conducted under a wide range of temperatures, solvents, and pressure · Catalysts can be systematically modified · Multistep reactions can take place in a one-pot reaction
Disadvantages	· Enzymes are expensive · Narrow operating conditions · High volume of waste water produced during product purification · Purification cost is expensive	· Energy-intensive · Catalyst recyclability · Toxicity of reagents used · Extensive deprotection/protection processes of starting materials · Requires dry starting material

Cited from reference [19].

1.2.4 水素化・水素化分解反応の重要性

触媒を用いたバイオマス変換技術の研究動向を調べるために、文献情報（CAplus ファイル）検索を行った。CAplus ファイルとは、アメリカ化学会の傘下である CAS（Chemical Abstract Service）が 1808 年から製作するデータベースで、化学および周辺分野に関する世界中の雑誌論文や特許などの文献情報を収録している。収録源が豊富（収録件数 4,200 万件、2016 年 1 月現在）で、専門家が全文を読んで索引情報を付与しているため、網羅的・的確な検索を効率的に行うことができる。情報検索ツールは SciFinder を用いた。

まず、リサーチトピックとして、バイオマス（biomass）、変換（conversion）、触媒（catalyst）の 3 つの用語で AND 検索を行った。直近 20 年間の出版年毎の収録件数を Fig. 1-6 に示す。2006 年から件数が増加し始め、2014 年以降は 800 件を超えており、触媒を用いたバイオマス変換技術に関する研究が精力的に行われていることが分かる。

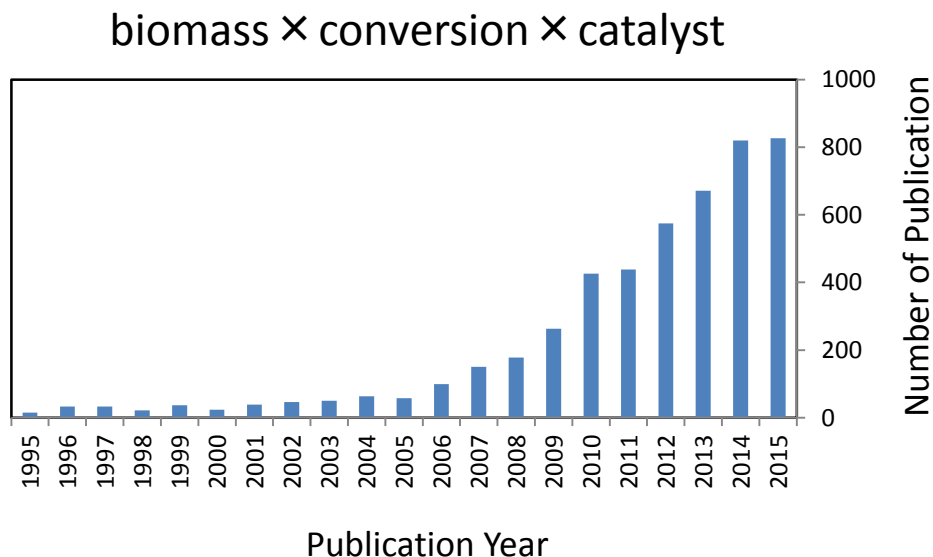


Fig. 1-6. Transition of publication on the research topic “conversion of biomass by catalyst” using the SciFinder for the CAplus database.

次に、当該分野においてどのような反応が対象となっているかを調べるために、検索結果の文献情報に含まれる Index Term の頻出ランキングを行った。その結果を Table 1-4 に示す。最も頻度が高かったのは、「水素化 (Hydrogenation)」であった。

以上のように、文献情報の解析結果から、ここ 10 年で、触媒を用いたバイオマス変換技術に関する研究が活発化していること、「水素化 (Hydrogenation)」が最も注目される研究分野であることが分かる。

Table 1-4. High-ranking Index Terms in the retrieval results of "biomass", "conversion", and "catalyst" by the SciFinder on the CAplus database.

Ranking	Index Term	Frequency
1	Hydrogenation	775
2	Gasification	478
3	Reforming	254
4	Pyrolysis	232
5	Hydrolysis	220
6	Dehydration	176
7	Cracking	157
8	Oxidation	144
9	Liquefaction	143
10	Esterification	197
11	Isomerization	85
12	Hydrothermal reaction	73

Targeted Index Terms were put in the CAplus database before June 6, 2016.

Index Term Identification: Hydrogenation, hydrogenation, deoxidation, hydrogenolysis, reduction; Gasification: gasification fuel gas manufacturing, gasification synthesis gas manufacturing; Reforming: steam reforming, reforming; Esterification: transesterification, esterification.

Note: Fermentation is excluded because catalytic conversion is focused in this study.

バイオマスの 1 種である糖，デンプン，セルロースおよびヘミセルロースなどの炭水化物は一般式として， $C_m(H_2O)_n$ (m は n とは異なる) と表され，酸素含有量が非常に高い. Fig. 1-7 に化石資源由来の代表的なモデル化合物として n -ヘキサンとの比較を示す. ヘキサンは酸素を分子中に含んでおらず，官能基もないのに対し，炭水化物は水酸基が多く含まれている. それゆえ，炭水化物を燃料や化学品に適した組成にするためには，水素化分解や脱酸素反応のような反応 [20-22] を通して，C-C 結合や C-O 結合を開裂させて分子中の酸素含有量を低減する必要がある. このことが前述したように「水素化 (Hydrogenation)」がバイオマス変換の鍵反応となっている理由である. 例えば，貴金属または遷移金属触媒を用いて，バイオマス由来のグリセリン，グルコース，スクロース，ソルビトールおよびセルロースなどをポリオール類に変換する反応 [22] が報告されているが，これは，高圧水素を用いたバイオマスの変換反応の典型的な例と言える.

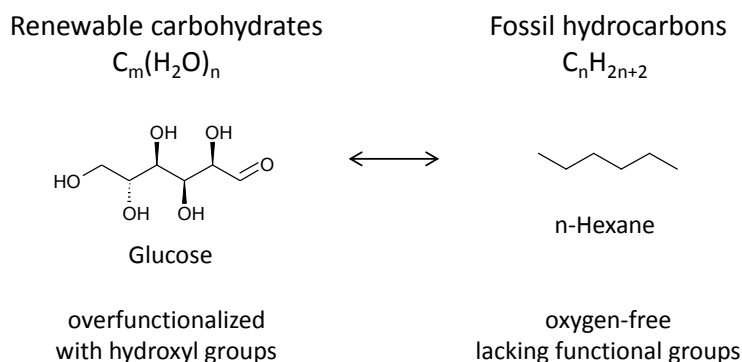
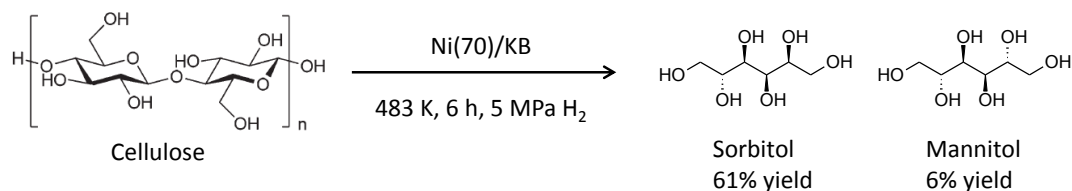


Fig. 1-7. Renewable carbohydrates vs. fossil hydrocarbons

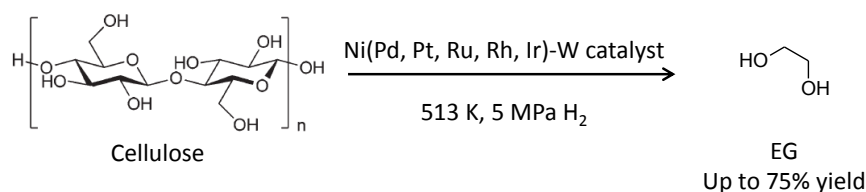
福岡らは，Pt/ γ - Al_2O_3 [23]，Ru/AC [24] および Ni/C [25] を触媒として用いてセルロースの水素化分解を行って，糖アルコール（ソルビトールおよびマンニトール）を合成することを報告しており，5 MPa の水素圧下で 70wt%-Ni/C を用いて，67%の糖アルコール収率を得ている [25] (Scheme 1-1). Zhang らは，一連のタングステン系触媒を用いてセルロースから高収率でエチレングリコール (EG) に変換できることを報告 [26-32] しており，遷移金属－タングステン合金触媒を用いて，6 MPa の水素圧下 518 K で反応することにより，EG を 75%の収率で得ている [32] (Scheme 1-2). 最近では，

Zhang らは Ni-La(III)触媒を用いて、5 MPa の水素圧下 518 K で反応し、セルロースから EG とプロピレングリコール (PG) を合計約 64%の収率で合成できたことを報告している [33] (Scheme 1-3). この報告では、PG 収率は EG 収率のおよそ 3 分の 1 であり、ソルビトールを経由して PG が合成される反応経路を提案している. また, Xu らは、硫酸処理メソポーラスシリカと Ru/C を組み合わせて用いて、セルロースからポリオールへの選択的変換を報告している. 6 MPa の水素圧下 503 K で反応し、ポリオール収率約 70%を得ており、その内、収率約 50%の EG を主生成物としている [34] (Scheme 1-4). さらに, Liu らは、バイメタルの Pt-SnO_x/Al₂O₃ 触媒を用いて、6 MPa の水素圧下 473 K で 30 分間反応し、セルロースからポリオール (ソルビトール, ヒドロキシアセトン, PG, EG など) への選択的変換を行っている [35] (Scheme 1-5).



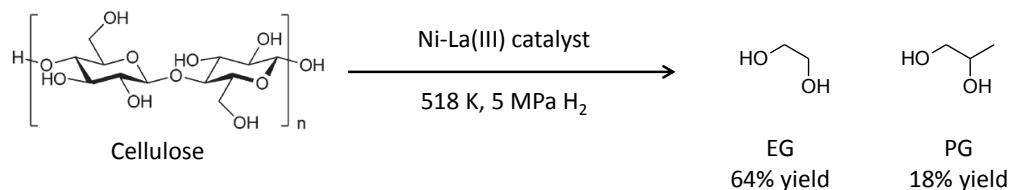
Scheme 1-1. Conversion of cellulose into hexitols over a Ni catalyst.

Cited from reference [23].



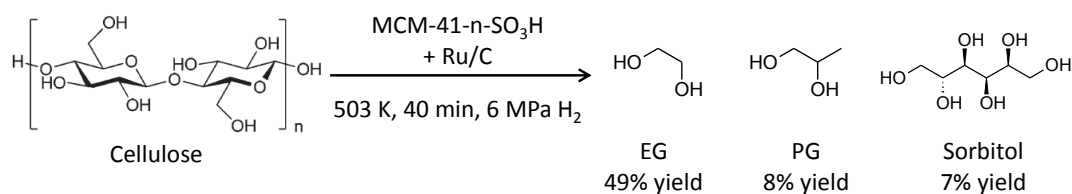
Scheme 1-2. Conversion of cellulose into ethylene glycol over modified Ni-W catalysts.

Cited from reference [30].



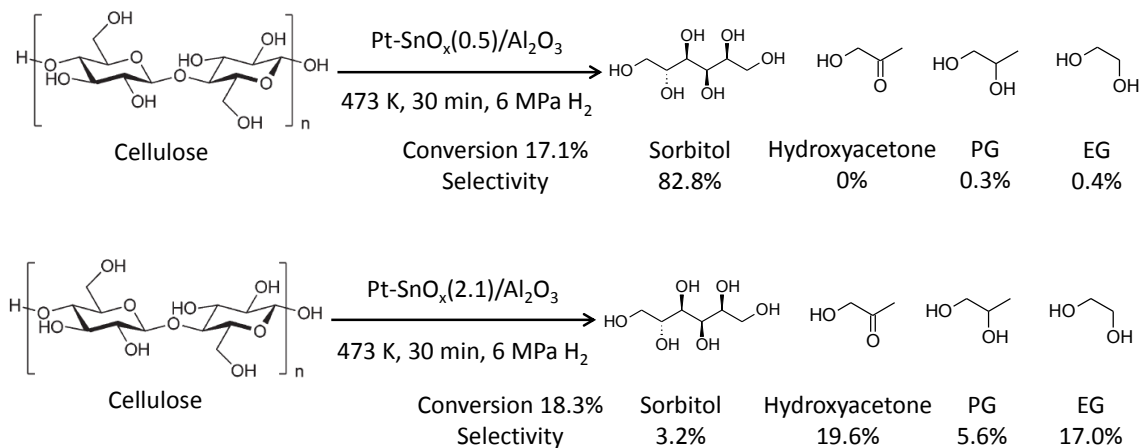
Scheme 1-3. Conversion of cellulose into glycols over a Ni-La catalyst.

Cited from reference [31].



Scheme 1-4. Conversion of cellulose into polyols over a Ru/C catalyst with sulfonated

MCM-41. Cited from reference [32].



Scheme 1-5. Conversion of cellulose into polyols over SnO_x-modified Pt/Al₂O₃ catalysts.

Cited from reference [33].

1.3 研究課題

1.3.1 水素の工業的利用における問題点

バイオマス中に含まれる酸素量が約半分を占めるため、前述したように酸素含有量を低減するには、水素による脱酸素化は必須と言えよう。水素製造にはいくつかの方法が商業的に実施されている。様々な一次エネルギー源からの水素製造プロセスの一般的な経路を Fig. 1-8 に示す。水素製造のエネルギー源として、化石燃料、電気、核エネルギー、バイオマス、太陽エネルギーが使用可能であるが、各々長所と短所を有している。現在、工業用水素の多くは化石燃料（天然ガス、石油、石炭）から生産されており、大規模生産の主流は天然ガスの水蒸気改質、炭化水素の部分酸化や石炭ガス化である [36] (Fig. 1-9)。そのため、現在の水素製造プロセスは未だ化石燃料に大きく依存しており、気候変動に大きな影響を及ぼす二酸化炭素を大量に排出している。例えば、工業用水素を製造する最も一般的な方法は、副生成物として二酸化炭素を大量に生成する水蒸気改質によるもので、水素 1 kg 当たり 13.7 kg の二酸化炭素ガスを排出することが報告されている [37]。

このような理由から、再生可能エネルギーによる水の電気分解（例えば、風力、太陽光、水力、地熱）やバイオマスガス化、光電気化学および生物学的プロセス、高温熱サイクルなどの再生可能な水素製造技術が注目を浴びている。特に、再生可能エネルギーを活用した電気分解は、水素製造のための重要な技術と言える [38]。太陽エネルギーはクリーンかつ豊富で、非常に望ましい供給源であり、太陽電池や光触媒的な水の直接分解、太陽熱プロセス、生物学的な水の光分解等によって生成される水素は、太陽エネルギーの優れた貯蔵媒体であり、ソーラー水素と呼ばれている [39]。しかしながら、化石資源由来の水素製造方法から再生可能エネルギー・資源由来の水素製造への移行に向けて、様々な取り組みがなされているが、実用化に向けては解決すべき課題が山積しているのが実情である。

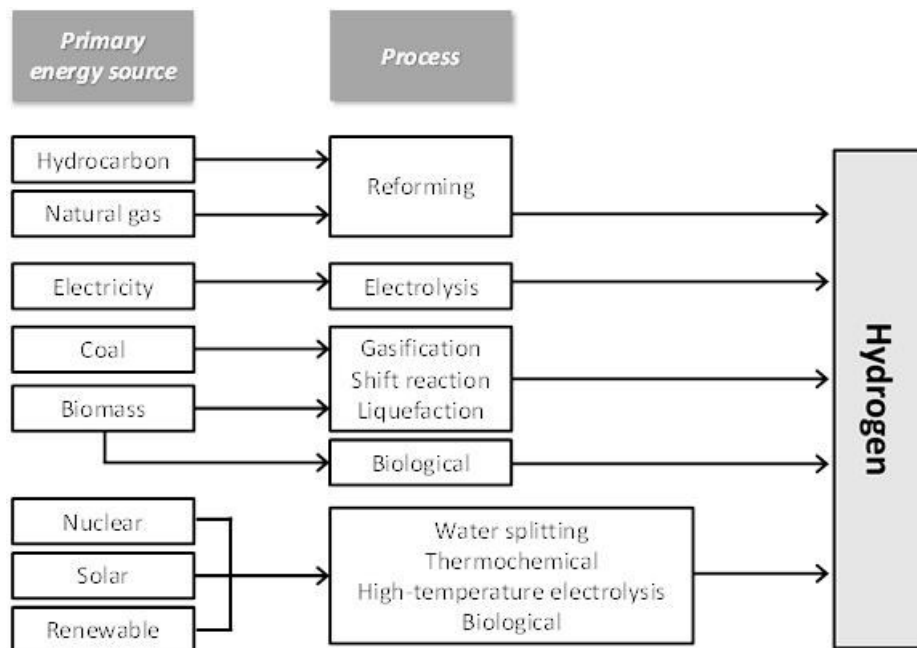


Fig. 1-8. General pathways of hydrogen production

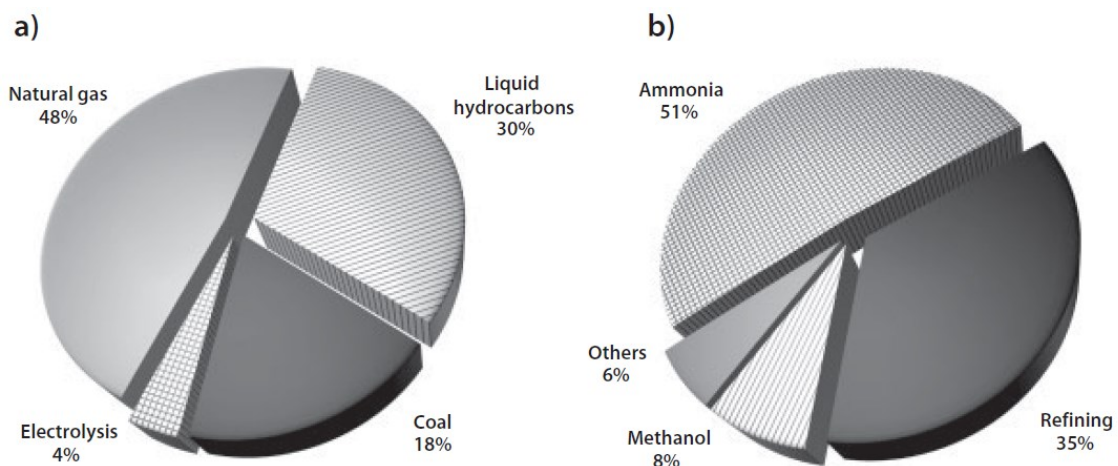


Fig. 1-9. (a) Sources of hydrogen production currently used in the world; total production is about 50 million tons, (b) The main hydrogen-consuming sectors in the world.

Cited from reference [36]

水素製造プロセスの技術・経済性の比較については数多くの報告がある [40-50]。最も安価に製造できるのはメタンの水蒸気改質 (SMR: Steam Methane Reforming) であり、工業的には大半を占めている。それに対して、バイオマスや風力、水力などの再生可能エネルギーによる製造コストは SMR に比べて 1.1~4 倍と高額であり、設備投資額も 1.7~3 倍である [47]。太陽熱による製造コストは SMR の 2~5 倍、設備投資額は 60~130 倍程度と試算されている [48]。このように再生可能資源からの水素製造については、製造コストおよび設備投資額ともに大幅な低減が今後の大きな課題と言える。また、コストはプラント規模に大きく依存するため、低コストで製造するためには大規模なプラントが必要とされる。

さらに、水素を利用する場合、輸送および貯蔵のために圧縮もしくは液化する必要がある。圧縮・液化を含めた輸送・貯蔵等に多額のコストがかかることが指摘されている。既報によれば、最も安価な SMR で大量生産した場合の水素製造コストが 1.5~2.5 \$/kg であるのに対し、輸送コストは 12 \$/kg かけるとされている [50]。それゆえ、バイオマス生産地で水素化分解設備を建設する場合、石油化学コンビナートから水素を輸送することとなり、非常に高価な水素を利用せざるを得ないこととなる。これが、バイオマスから水素化分解で化学品を製造する際には大きな障害となる。

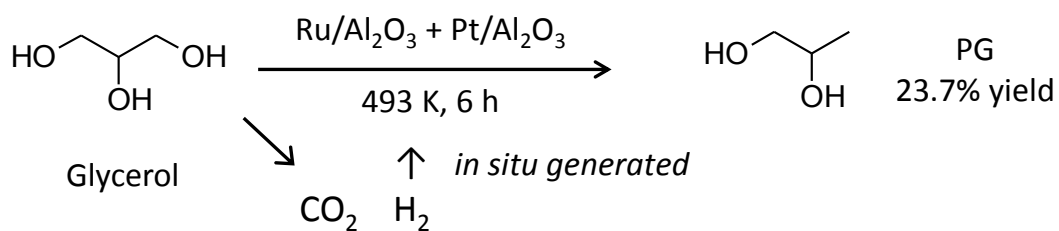
このように、水素化および水素化分解反応を工業的に実施しようとする、高圧水素の取り扱い上のリスクだけでなく、水素製造・液化・輸送・貯蔵等の設備に多額の投資が必要となり、高額の物流費用が発生する。さらに、現在工業的に利用できる水素は化石資源に大きく依存していることも大きな問題点のひとつと言える。このような理由から、経済性と持続可能性の両方の観点から、高価な水素を使用することなく、再生可能資源・エネルギーからつくられた水素を利用したプロセスの開発が強く望まれている。

1.4 関連する既往の研究例

有機合成化学工業において、水素化および水素化分解反応は重要な触媒反応のひとつである。近年、バイオマス、特に農業残渣や森林間伐材などの未利用バイオマスが輸送用燃料や化学品生産のための持続可能で再生可能な原料として大きな注目を集めている [3-5]。しかしながら、バイオマスの水素化反応による化学品生産を行うためには、バイオマスの調達場所、確保量、水素の製造方法と輸送・貯蔵方法等の物流条件、さらに製造プラントの立地などが重要な要件となる。そのような背景から、高価な関連施設と高額な物流コストの必要な水素を使うことなく、反応系内で発生する水素で反応を行うという新たな水素化/水素化分解の触媒反応プロセスがいくつか提案されている。

1.4.1 Aqueous Phase Reforming (APR) and Catalytic Transfer Hydrogenation (CTH)

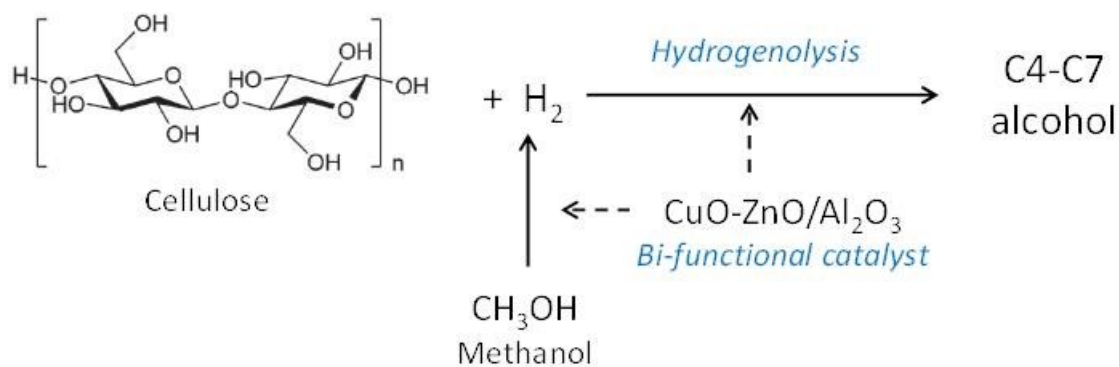
Dumesic らは、水中で白金系触媒を用いて糖やアルコールから水素が製造できることを実証 [51]して以来、水素供与分子を用いた Aqueous Phase Reforming (APR) [52-56] および Catalytic Transfer Hydrogenation (CTH) [54, 57-59]がバイオマス由来炭水化物やバイオオイルを燃料や化学品に変換するため効率的なプロセス技術として提案されている。Roy らは、5% Ru/Al₂O₃ と 5% Pt/Al₂O₃ とを組み合わせて用いて、水中 493 K で 6 h 反応を行い、グリセリンからプロピレングリコール (PG) が 23.7%の収率で得られることを報告している [55] (Scheme 1-6)。このとき原料のグリセリンはリフォーミングによって CO₂ と H₂ に変換されて、その一部が消費されてしまう。また、Wu らは、アルミナ担持 CuO-ZnO 触媒を用いて、メタノール共存下 553 K で反応し、セルロースから C4-C7 アルコールを効率よく合成できることを報告している [57] (Scheme 1-7)。このとき副原料のメタノールはリフォーミングによって CO₂ と H₂ に変換されて消費されてしまう。しかしながら、APR や CTH 反応では原料となる化合物やアルコールやギ酸などの水素供与分子を消費して水素を発生するため、炭素効率の面で欠点があると思われる。



Overall equation for APR of glycerol: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{CO}_2 + 7\text{H}_2$

Scheme 1-6. Glycerol hydrogenolysis towards propylene glycol at APR conditions.

Cited from reference [55].

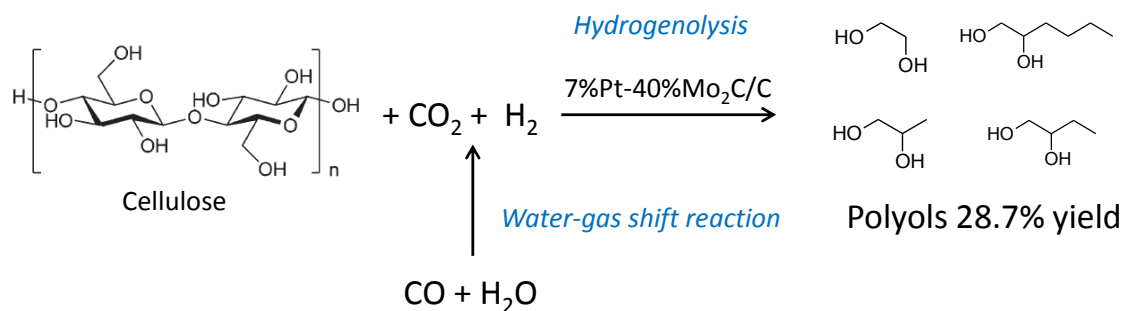


Scheme 1-7. Hydrogenolysis of cellulose coupled with methanol reforming.

Cited from reference [57].

1.4.2 水性ガスシフト反応を利用した水素化反応

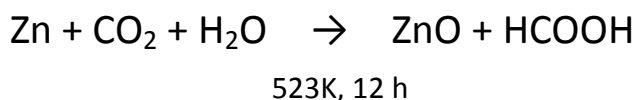
水素供給源として一酸化炭素 (CO) と水とを一緒に用いて、還元や水素化または水素化分解反応を行う系がいくつか報告されている:例えば, ニトロ化合物の還元 [60], アルキンの還元 [61], アルデヒドの還元 [62], カルボン酸の還元 [63], セルロースの変換 [64]などが挙げられる. この反応系は, 水性ガスシフト反応 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) により水素を発生させて, 反応場で直接利用しようとするものである. Li らは, 活性炭担持白金-炭化モリブデン ($\text{Pt-Mo}_2\text{C/C}$) 触媒を用いて, 水中 523 K, CO 4.5MPa で, セルロースからエチレングリコールやプロピレングリコールなどのポリオール類の合成を報告している[64] (Scheme 1-8). $\text{Pt-Mo}_2\text{C/C}$ は水性ガスシフト反応と水素化分解の両反応に触媒として作用している. しかしながら, この反応系では条件によって CO 挿入反応が起こる場合があり, 適用できる反応には制限があると予想される. また, 毒性ガスである CO を高圧で取り扱うことによるリスクも伴い, それが実用化上の障害となる懸念もある.



Scheme 1-8. Conversion of cellulose using carbon monoxide and water over a $\text{Pt-Mo}_2\text{C/C}$ catalyst. Cited from reference [64].

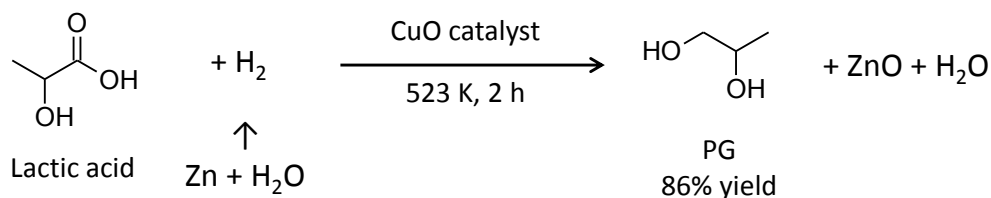
1.4.3. 金属を用いた還元反応

金属や金属酸化物と高温水蒸気の反応によって水素が生成することはよく知られている：例えば，Fe [50, 65, 66], Zn [67, 68], W [50], FeO [69], MnO [70], SnO [71], Ce₂O₃ [72] などが挙げられる．水と金属（Al, Fe, Mn, Zn）の反応を利用し，発生する水素を還元剤として，有機および無機化合物の還元反応が研究されている：例えば，ニトロアレーン [73, 74], アリールクロライド [75, 76], アルデヒド [77], バイオマス由来のグリコリド [78], バイオオイル [79]および二酸化炭素 [80, 81]などが挙げられる．Jin らは，金属粉（鉄，亜鉛，アルミニウム，マンガン）を水で酸化させて発生させた水素を利用して，二酸化炭素をギ酸やメタノールに還元できることを報告している [80, 82-86] (Scheme 1-9)．最近，同様の条件下で，バイオマス由来原料からの有用化学品への変換反応も報告されている [87-90]．亜鉛と水との反応により発生する水素を用いて，CuO 触媒による乳酸の水素化を 523 K で行い，収率 86%でプロピレングリコールを得ている [89] (Scheme 1-10)．Feng らも温和な水熱条件下で鉄ナノ粒子を用いて，二酸化炭素をギ酸や酢酸に還元できることを報告している [91, 92]．しかしながら，金属は反応で消費され，再利用については全く考慮されていない．



Scheme 1-9. Conversion of carbon dioxide into formic acid using zinc and water.

Cited from reference [86]



Scheme 1-10. Conversion of lactic acid into propylene glycol over CuO catalyst using Zn and water. Cited from reference [89].

1.5 目的と意義

持続可能な社会の実現のためには、二酸化炭素を大量に排出する化石資源から、再生可能資源・エネルギーへの移行は必然であろう。原料としての炭素資源も同様に、再生可能なバイオマスへと切り替える必要がある。前述したように、バイオマスを利用するためには、分子中の酸素含有量の低減が不可欠であり、そのためには水素化/水素化分解反応が鍵となる。この反応は、本質的に高圧水素の取り扱いを必要とし、水素製造・液化・輸送・貯蔵等の関連設備に高額投資が不可避であるという問題点を抱えている。

本研究では、このような問題点を解決すべく新規水素化反応を用いたバイオマスの変換技術に関する研究を行った。具体的には、金属酸化物の酸化還元サイクルを利用したケミカル・ルーピングにより反応場で発生する水素を用いて、バイオマスを水素化/水素化分解する新規な変換技術である。ケミカル・ルーピングとは、Fig. 1-10 に示すように、「金属の酸化」と「酸化した金属の還元」という 2 つの反応工程に分割し、なおかつ両者を金属の循環で結ぶシステムであり、近年、炭酸ガスの貯留技術 (CCS) や高純度水素生産のための技術として開発されている。しかしながら、本研究のように、ケミカル・ルーピングによって生成する水素を直接的に化学反応に利用した検討はなされていない。

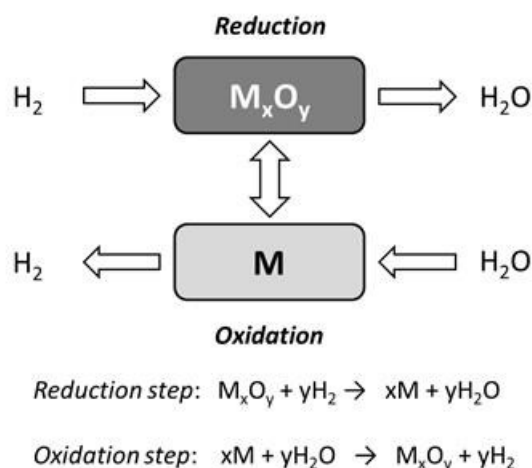
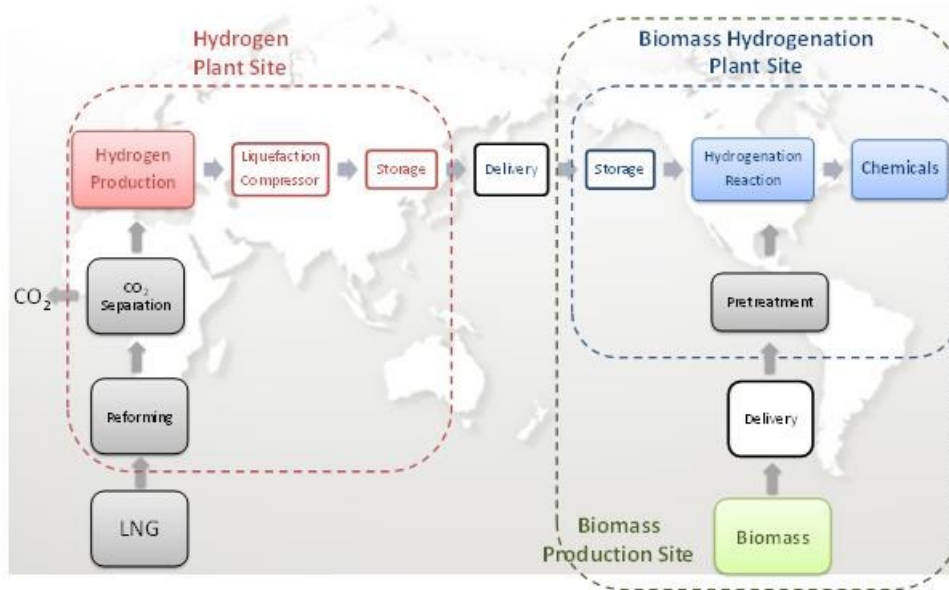


Fig. 1-10. Overview of the chemical looping process using metal/metal oxides and steam.

M, metal; x and y, stoichiometric coefficients.

本研究で提案する新たな反応システム (Fig. 1-1) は、反応系内で発生する低圧水素で反応を実施できるうえ、反応系外から水素を供給する必要がないため、高圧水素を利用する従来のシステムとは大きく異なっており、環境にやさしく、高い安全性、経済性が期待できる。本システムと化石資源である天然ガスの改質により製造された水素を用いる一般的な水素化方法について、そのサプライチェーンの比較を Fig. 1-11 に図示した。バイオマスは、地域に低密度・広範囲に賦存しており、運搬および輸送にエネルギーとコストを要するという特徴がある。そのため、バイオマスを原料にして水素化反応を実施する場合、石油化学コンビナートで製造された水素をバイオマス生産地域に輸送する必要がある (Fig. 1-11a)。一方、本研究の水素化反応システムでは、バイオマス生産地域でバイオマスを反応系内で発生させた水素を利用して水素化反応を実施することができる (Fig. 1-11b)。従って、本システムの適用により、高圧水素を取り扱うリスクを低減できるだけでなく、水素製造、液化、貯蔵および輸送等にかかるコストも削減できるため、より安全で経済的なプロセスを構築できると考えられる。酸化された金属は、再生可能エネルギー由来のサステイナブル水素やバイオマス由来の還元性ガス (CH_4 , H_2 , CO) で還元して金属に再生することができる。この鉄の再生にはコストがかかることが予想されるが、水素の製造・液化・貯蔵・輸送・貯蔵のコストと比較すると、そのコストは小さいものと思われる。この新規な水素化反応システムは、化石資源に全く依存することなく、バイオマスのような再生可能な炭素資源の変換を可能とする。この技術を確立することは、持続可能な化学産業を切り拓くための一助になるであろう。

(a) Hydrogenation of biomass using hydrogen from reforming of liquid natural gas (LNG)



(b) Hydrogenation of biomass using hydrogen from chemical looping of iron/iron oxide

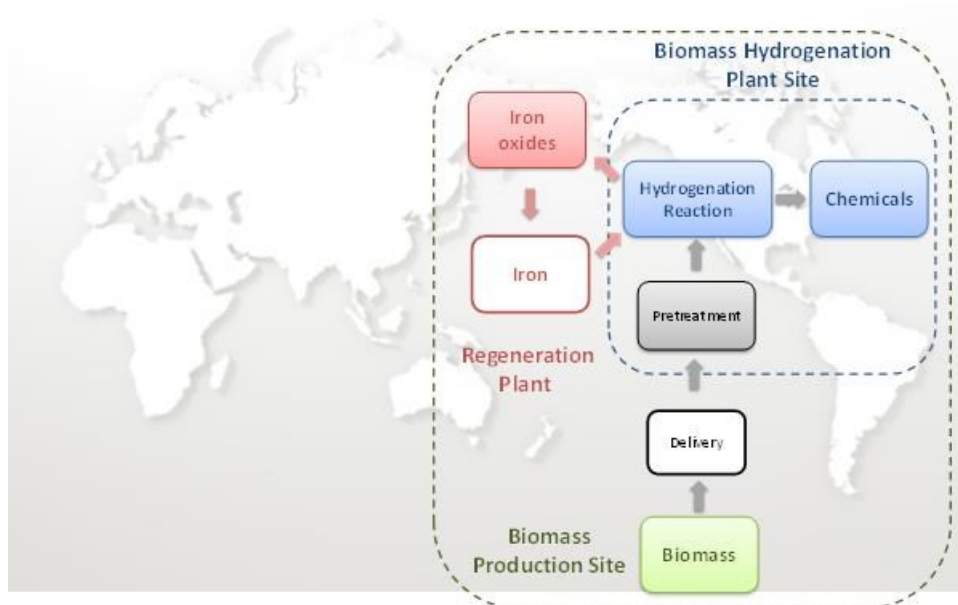


Fig. 1-11. Comparison of supply chains for hydrogenation of biomass using hydrogen from (a) reforming of liquid natural gas (LNG) and (b) chemical looping of iron/iron oxide.

グルコースからプロピレングリコール合成の意義

1.2.4 節で、バイオマス変換技術において「水素化 (Hydrogenation)」が鍵反応となっていることを述べた。本研究の第 2 章および第 3 章で扱っているグルコースからプロピレングリコール合成反応は、グルコースからの直接合成のみならず、セルロースからの合成においても基礎的な知見となるが、本節では、この反応のもう一つの意義について述べる。

バイオマス資源化の研究トレンドの一つとして、バイオマスを熱分解 (Pyrolysis) あるいは液化 (Liquefaction) することによってバイオオイルを得て、さらに触媒存在下で水素化 (Hydrogenation) や改質 (Reforming) あるいはクラッキング (Cracking) を行って、基礎化学品であるオレフィンや BTX, アルカンへと誘導する研究分野がある [93-99] (Fig. 1-12)。これらのキーワードは 1.2.4 節の Table 1-4 に記載したように、バイオマス変換の研究分野でいずれも上位に入っている。このプロセスの中間体となっているバイオオイルには、多糖類が加水分解した糖類、さらに分解して生成した多種多様な化合物 (ポリオール, アルコール, フラン, フェノール, 有機酸, ケトン, アルデヒド等) が含まれている。ここで、バイオマスの構成成分の分解挙動を把握することは、次工程でどのような炭化水素が生成するかを知る上で非常に重要である。炭素数 6 であるグルコースからは、炭素数 1 から 6 までの分解生成物が生じる可能性があるが、炭素数 3 の化合物の選択性を高めることは工業的意義が大きい。なぜなら、天然ガスや中東の石油採掘時の随伴ガス、北米のシェールガスに代表されるように、原料のライトフィード化によってプロピレン供給不足が懸念されているからである。

従って、本研究で中心的に扱っているグルコースからプロピレングリコール合成反応は、バイオマスの構成成分として最も豊富に存在するグルコースの分解挙動を把握する上で、基礎的な知見となり得る。すなわち、バイオマスを分解・改質することによってオレフィンを合成する研究分野において、プロピレンの選択性を高める研究に資することが期待される。

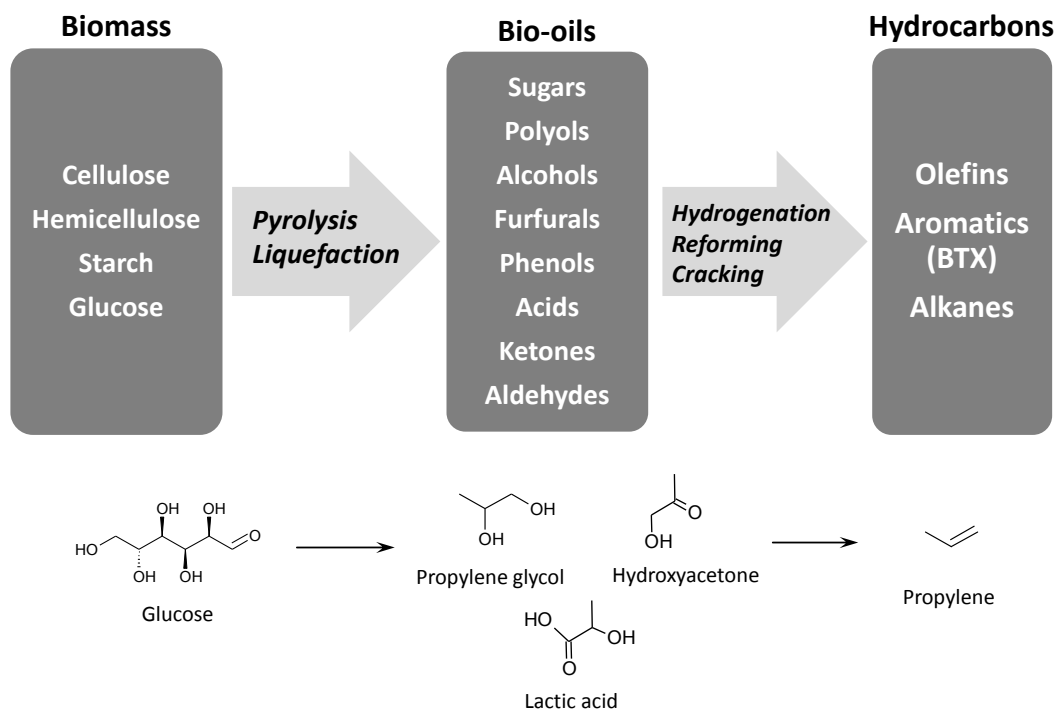


Fig. 1-12. Renewable Chemical Commodity Feedstocks from Biomass.

1.6 本論文の構成

本論文は、5 章から構成されている。本章は序論であり、本研究の背景や研究課題、目的・意義について述べた。

第 2 章では、グルコースからプロピレングリコールへの変換反応を取り上げ、金属酸化物と水素化触媒を用いることで、従来の反応方法に比べて非常に低い水素圧で反応が進行することを示す。また、反応機構について検討を加え、新規反応システム開発の一助とした。

第 3 章では、第 2 章で得られた知見をもとに新規な水素化反応システムを構築し、グルコースからのプロピレングリコール合成をモデル反応として、システムの有効性を示した。具体的には、鉄/酸化鉄のケミカル・ルーピングを利用し、反応系内で発生した水素と水素化触媒（パラジウム触媒）によるグルコースからプロピレングリコールへの変換反応について検討を加えた。

第 4 章では、第 3 章で構築した新規な水素化反応システムについて、各種反応への応用について述べる。特に、有機溶媒中で鉄/酸化鉄のケミカル・ルーピングからの発生水素を用い、ルテニウム系水素化触媒によるラウリン酸メチルからのラウリルアルコールへの水素化反応を行った結果を中心に示した。

第 5 章において、第 2 章から 4 章のまとめと意義、今後の展望について述べる。

第 1 章 参考文献

- [1] Living Planet Report 2014: species and spaces, people and places, in: R. McLellan, L. Iyengar, B. Jeffries, N. Oerlemans (Eds.), WWF, Gland, Switzerland, 2014.
- [2] Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, in: C.W. Team, R.K. Pachauri, L.A. Meyer (Eds.) IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report., IPCC, Geneva, Switzerland, 2014.
- [3] J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 46 (2007) 7164-7183.
- [4] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2411-2502.
- [5] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering, *Chemical Reviews*, 106 (2006) 4044-4098.
- [6] A.J. Ragauskas, C.K. Williams, B.H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C.A. Eckert, W.J. Frederick, J.P. Hallett, D.J. Leak, C.L. Liotta, J.R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, The path forward for biofuels and biomaterials, *Science*, 311 (2006) 484-489.
- [7] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals, *Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 8075-8098.
- [8] M. Besson, P. Gallezot, C. Pinel, Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts, *Chemical Reviews*, 114 (2014) 1827-1870.
- [9] P. Gallezot, Conversion of biomass to selected chemical products, *Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 1538-1558.
- [10] G.W. Huber, A. Corma, Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 46 (2007) 7184-7201.
- [11] B. Kamm, Production of platform chemicals and synthesis gas from biomass, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 46 (2007) 5056-5058.
- [12] H. Kobayashi, T. Komanoya, S.K. Guha, K. Hara, A. Fukuoka, Conversion of cellulose into renewable chemicals by supported metal catalysis, *Applied Catalysis a-General*, 409 (2011) 13-20.

- [13] S. Van De Vyver, J. Geboers, P.A. Jacobs, B.F. Sels, Recent Advances in the Catalytic Conversion of Cellulose, *Chemcatchem*, 3 (2011) 82-94.
- [14] P.N.R. Vennestrom, C.M. Osmundsen, C.H. Christensen, E. Taarning, Beyond Petrochemicals: The Renewable Chemicals Industry, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 50 (2011) 10502-10509.
- [15] A. Sanna, T.P. Vispute, G.W. Huber, Hydrodeoxygenation of the aqueous fraction of bio-oil with Ru/C and Pt/C catalysts, *Appl. Catal. B-Environ.*, 165 (2015) 446-456.
- [16] F.W. Lichtenthaler, The Key Sugar of Biomass: Availability, Present Non-Food Uses and Potential Future Development Lines, in: B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm (Eds.) *Biorefineries - Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions. Vol. 2*, WILEY-VCH2006.
- [17] T. Werpy, G. Petersen, Top Value Added Chemicals from Biomass, Volume I, Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, in: U.S.D.o. Energy (Ed.), 2004.
- [18] J.J. Bozell, G.R. Petersen, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US Department of Energy's "Top 10" revisited, *Green Chemistry*, 12 (2010) 539-554.
- [19] C. Chatterjee, F. Pong, A. Sen, Chemical conversion pathways for carbohydrates, *Green Chemistry*, 17 (2015) 40-71.
- [20] T.V. Choudhary, C.B. Phillips, Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation, *Applied Catalysis a-General*, 397 (2011) 1-12.
- [21] P.M. Mortensen, J.D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels, *Applied Catalysis a-General*, 407 (2011) 1-19.
- [22] A.M. Ruppert, K. Weinberg, R. Palkovits, Hydrogenolysis Goes Bio: From Carbohydrates and Sugar Alcohols to Platform Chemicals, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 51 (2012) 2564-2601.
- [23] A. Fukuoka, P.L. Dhepe, Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 45 (2006) 5161-5163.
- [24] T. Komanoya, H. Kobayashi, K. Hara, W.-J. Chun, A. Fukuoka, Kinetic Study of Catalytic Conversion of Cellulose to Sugar Alcohols under Low-Pressure Hydrogen, *ChemCatChem*, 6 (2014) 230-236.
- [25] H. Kobayashi, Y. Hosaka, K. Hara, B. Feng, Y. Hirosaki, A. Fukuoka, Control of selectivity,

activity and durability of simple supported nickel catalysts for hydrolytic hydrogenation of cellulose, *Green Chemistry*, 16 (2014) 637-644.

- [26] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, J.G. Chen, Direct Catalytic Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol Using Nickel-Promoted Tungsten Carbide Catalysts, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 47 (2008) 8510-8513.
- [27] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, Y. Shu, A.L. Stottlemyer, J.G. Chen, Catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol over supported carbide catalysts, *Catalysis Today*, 147 (2009) 77-85.
- [28] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, *Catal. Today*, 139 (2009) 244-260.
- [29] Y. Zhang, A. Wang, T. Zhang, A new 3D mesoporous carbon replicated from commercial silica as a catalyst support for direct conversion of cellulose into ethylene glycol, *Chemical Communications*, 46 (2010) 862-864.
- [30] G. Zhao, M. Zheng, A. Wang, T. Zhang, Catalytic Conversion of Cellulose to Ethylene Glycol over Tungsten Phosphide Catalysts, *Chinese Journal of Catalysis*, 31 (2010) 928-932.
- [31] G. Zhao, M. Zheng, J. Zhang, A. Wang, T. Zhang, Catalytic Conversion of Concentrated Glucose to Ethylene Glycol with Semicontinuous Reaction System, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 9566-9572.
- [32] M.-Y. Zheng, A.-Q. Wang, N. Ji, J.-F. Pang, X.-D. Wang, T. Zhang, Transition Metal-Tungsten Bimetallic Catalysts for the Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol, *Chemsuschem*, 3 (2010) 63-66.
- [33] R.Y. Sun, T.T. Wang, M.Y. Zheng, W.Q. Deng, J.F. Pang, A.Q. Wang, X.D. Wang, T. Zhang, Versatile Nickel-Lanthanum(III) Catalyst for Direct Conversion of Cellulose to Glycols, *ACS Catal.*, 5 (2015) 874-883.
- [34] Z. Wu, S. Ge, C. Ren, M. Zhang, A. Yip, C. Xu, Selective conversion of cellulose into bulk chemicals over Bronsted acid-promoted ruthenium catalyst: one-pot vs. sequential process, *Green Chemistry*, 14 (2012) 3336-3343.
- [35] T. Deng, H. Liu, Promoting effect of SnO_x on selective conversion of cellulose to polyols over bimetallic Pt-SnO_x/Al₂O₃ catalysts, *Green Chemistry*, 15 (2013) 116-124.
- [36] H. Ellison, Hydrogen, in: N. Armaroli, V. Balzani (Eds.) *Energy for a Sustainable World: From*

the Oil Age to a Sun-Powered Future, WILEY-VCH2011.

- [37] P. Spath, M. Mann, Life cycle assessment of hydrogen production via natural gas steam reforming, in: NREL (Ed.), 2000.
- [38] R. Kothari, D. Buddhi, R.L. Sawhney, Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 12 (2008) 553-563.
- [39] N. Goel, S.T. Mirabal, H.A. Ingley, D.Y. Goswami, Hydrogen production in *Advances in Solar Energy*, An Annual Review of Research and Development, American Solar Energy Society, Inc., Boulder, CO2003.
- [40] G.H. Huisman, G.L.M.A. Van Rens, H. De Lathouder, R.L. Cornelissen, Cost estimation of biomass-to-fuel plants producing methanol, dimethylether or hydrogen, *Biomass and Bioenergy*, 35, Supplement 1 (2011) S155-S166.
- [41] B. Olateju, A. Kumar, Hydrogen production from wind energy in Western Canada for upgrading bitumen from oil sands, *Energy*, 36 (2011) 6326-6339.
- [42] Z. Chen, S.S.E.H. Elnashaie, Economics of the Clean Fuel Hydrogen in a Novel Autothermal Reforming Process, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005) 4834-4840.
- [43] D. Graf, N. Monnerie, M. Roeb, M. Schmitz, C. Sattler, Economic comparison of solar hydrogen generation by means of thermochemical cycles and electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 4511-4519.
- [44] C.J. Greiner, M. KorpÅs, A.T. Holen, A Norwegian case study on the production of hydrogen from wind power, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1500-1507.
- [45] E. Heo, J. Kim, S. Cho, Selecting hydrogen production methods using fuzzy analytic hierarchy process with opportunities, costs, and risks, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 17655-17662.
- [46] C. Jørgensen, S. Ropenus, Production price of hydrogen from grid connected electrolysis in a power market with high wind penetration, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 5335-5344.
- [47] S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, Z. Yaakub, Z. Misron, W. Anuar, N.N.A.N. Yusuf, Synthesis and optimization of future hydrogen energy infrastructure planning in Peninsular Malaysia, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 2077-2088.

- [48] S. Licht, O. Chitayat, H. Bergmann, A. Dick, H. Ayub, S. Ghosh, Efficient STEP (solar thermal electrochemical photo) production of hydrogen – an economic assessment, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 10867-10882.
- [49] F. Mueller-Langer, E. Tzimas, M. Kaltschmitt, S. Peteves, Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 3797-3810.
- [50] M. Thaler, V. Hacker, Storage and separation of hydrogen with the metal steam process, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 2800-2806.
- [51] G.W. Huber, J.W. Shabaker, J.A. Dumesic, Raney Ni-Sn catalyst for H₂ production from biomass-derived hydrocarbons, *Science*, 300 (2003) 2075-2077.
- [52] C.A. Fisk, T. Morgan, Y.Y. Ji, M. Crocker, C. Crofcheck, S.A. Lewis, Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen, *Applied Catalysis a-General*, 358 (2009) 150-156.
- [53] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts, *Appl. Catal. B-Environ.*, 56 (2005) 171-186.
- [54] S.D. Yin, A.K. Mehrotra, Z.C. Tan, Direct formation of gasoline hydrocarbons from cellulose by hydrothermal conversion with in situ hydrogen, *Biomass & Bioenergy*, 47 (2012) 228-239.
- [55] D. Roy, B. Subramaniam, R.V. Chaudhari, Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition, *Catalysis Today*, 156 (2010) 31-37.
- [56] A. Martin, U. Armbruster, I. Gandarias, P.L. Arias, Glycerol hydrogenolysis into propanediols using in situ generated hydrogen - A critical review, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115 (2013) 9-27.
- [57] Y.H. Wu, F.N. Gu, G.W. Xu, Z.Y. Zhong, F.B. Su, Hydrogenolysis of cellulose to C₄-C₇ alcohols over bi-functional CuO-MO/Al₂O₃ (M = Ce, Mg, Mn, Ni, Zn) catalysts coupled with methanol reforming reaction, *Bioresour. Technol.*, 137 (2013) 311-317.
- [58] D. Scholz, C. Aellig, I. Hermans, Catalytic Transfer Hydrogenation/Hydrogenolysis for Reductive Upgrading of Furfural and 5-(Hydroxymethyl)furfural, *Chemsuschem*, 7 (2014) 268-275.

- [59] Y. Xu, J.X. Long, Q.Y. Liu, Y.B. Li, C.G. Wang, Q. Zhang, W. Lv, X.H. Zhang, S.B. Qiu, T.J. Wang, L.L. Ma, In situ hydrogenation of model compounds and raw bio-oil over Raney Ni catalyst, *Energy Conv. Manag.*, 89 (2015) 188-196.
- [60] L. He, L.-C. Wang, H. Sun, J. Ni, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, Efficient and Selective Room-Temperature Gold-Catalyzed Reduction of Nitro Compounds with CO and H₂O as the Hydrogen Source, *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (2009) 9538-9541.
- [61] S.-S. Li, X. Liu, Y.-M. Liu, H.-Y. He, K.-N. Fan, Y. Cao, Efficient and exceptionally selective semireduction of alkynes using a supported gold catalyst under a CO atmosphere, *Chemical Communications*, 50 (2014) 5626-5628.
- [62] A. Tlili, J. Schranck, H. Neumann, M. Beller, Discrete Iron Complexes for the Selective Catalytic Reduction of Aromatic, Aliphatic, and α,β -Unsaturated Aldehydes under Water–Gas Shift Conditions, *Chemistry – A European Journal*, 18 (2012) 15935-15939.
- [63] L. Yu, X.-L. Du, J. Yuan, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, A Versatile Aqueous Reduction of Bio-Based Carboxylic Acids using Syngas as a Hydrogen Source, *ChemSusChem*, 6 (2013) 42-46.
- [64] J. Li, L.T. Liu, Y. Liu, M.Z. Li, Y.H. Zhu, H.C. Liu, Y. Kou, J.Z. Zhang, Y. Han, D. Ma, Direct conversion of cellulose using carbon monoxide and water on a Pt-Mo₂C/C catalyst, *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 393-398.
- [65] E. Lorente, Q. Cai, J.A. Pena, J. Herguido, N.P. Brandon, Conceptual design and modelling of the Steam-Iron process and fuel cell integrated system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 5554-5562.
- [66] V. Hacker, R. Fankhauser, G. Faleschini, H. Fuchs, K. Friedrich, M. Muhr, K. Kordesch, Hydrogen production by steam-iron process, *Journal of Power Sources*, 86 (2000) 531-535.
- [67] A. Steinfeld, Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002) 611-619.
- [68] K. Wegner, H.C. Ly, R.J. Weiss, S.E. Pratsinis, A. Steinfeld, In situ formation and hydrolysis of Zn nanoparticles for H₂ production by the 2-step ZnO/Zn water-splitting thermochemical cycle, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 55-61.
- [69] P. Charvin, S. Abanades, G. Flamant, F. Lemort, Two-step water splitting thermochemical

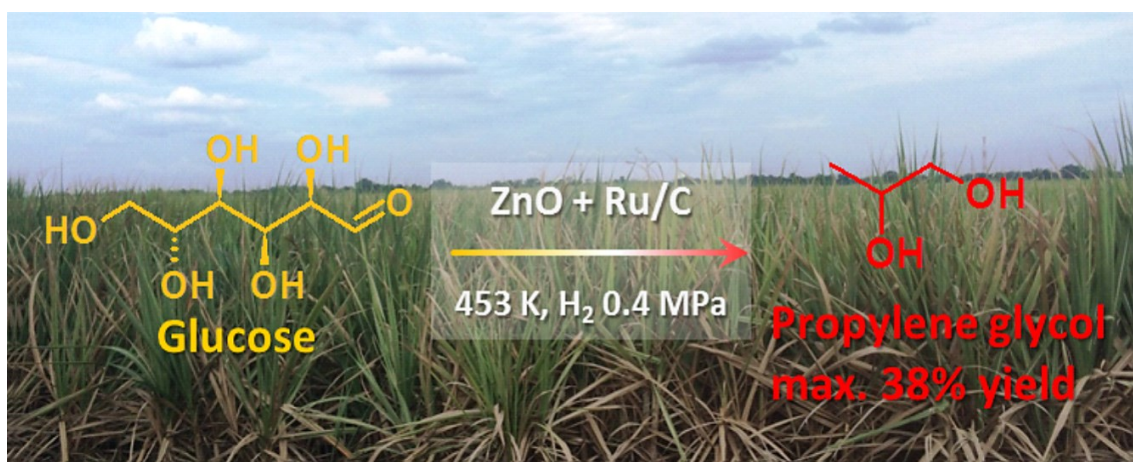
- cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production, *Energy*, 32 (2007) 1124-1133.
- [70] P.B. Kreider, H.H. Funke, K. Cuche, M. Schmidt, A. Steinfeld, A.W. Weimer, Manganese oxide based thermochemical hydrogen production cycle, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 7028-7037.
- [71] S. Abanades, CO₂ and H₂O reduction by solar thermochemical looping using SnO₂/SnO redox reactions: Thermogravimetric analysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 8223-8231.
- [72] W.C. Chueh, S.M. Haile, A thermochemical study of ceria: exploiting an old material for new modes of energy conversion and CO₂ mitigation, *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 368 (2010) 3269-3294.
- [73] C. Boix, N. Poliakoff, Selective reductions of nitroarenes to anilines using metallic zinc in near-critical water, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1*, (1999) 1487-1490.
- [74] L. Wang, P.H. Li, Z.T. Wu, J.C. Yan, M. Wang, Y.B. Ding, Reduction of nitroarenes to aromatic amines with nanosized activated metallic iron powder in water, *Synthesis-Stuttgart*, (2003) 2001-2004.
- [75] S. Mukhopadhyay, G. Rothenberg, D. Gitis, M. Baidossi, D.E. Ponde, Y. Sasson, Regiospecific cross-coupling of haloaryls and pyridine to 2-phenylpyridine using water, zinc, and catalytic palladium on carbon, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, (2000) 1809-1812.
- [76] S. Mukhopadhyay, G. Rothenberg, D. Gitis, Y. Sasson, On the mechanism of palladium-catalyzed coupling of haloaryls to biaryls in water with zinc, *Organic Letters*, 2 (2000) 211-214.
- [77] S. Mukhopadhyay, G. Rothenberg, H. Wiener, Y. Sasson, Solid-solid palladium-catalysed water reduction with zinc: mechanisms of hydrogen generation and direct hydrogen transfer reactions, *New Journal of Chemistry*, 24 (2000) 305-308.
- [78] L. Xu, Z. Huo, J. Fu, F. Jin, Highly efficient conversion of biomass-derived glycolide to ethylene glycol over CuO in water, *Chemical Communications*, 50 (2014) 6009-6012.
- [79] C. Hargus, R. Michalsky, A.A. Peterson, Looped-oxide catalysis: a solar thermal approach to bio-oil deoxygenation, *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 3122-3134.

- [80] F. Jin, Y. Gao, Y. Jin, Y. Zhang, J. Cao, Z. Wei, R.L. Smith, Jr., High-yield reduction of carbon dioxide into formic acid by zero-valent metal/metal oxide redox cycles, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 881-884.
- [81] X. Zeng, M. Hatakeyama, K. Ogata, J. Liu, Y. Wang, Q. Gao, K. Fujii, M. Fujihira, F. Jin, S. Nakamura, New insights into highly efficient reduction of CO₂ to formic acid by using zinc under mild hydrothermal conditions: a joint experimental and theoretical study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 19836-19840.
- [82] Z. Huo, M. Hu, X. Zeng, J. Yun, F. Jin, Catalytic reduction of carbon dioxide into methanol over copper under hydrothermal conditions, *Catalysis Today*, 194 (2012) 25-29.
- [83] L.Y. Lyu, X. Zeng, J. Yun, F. Wei, F.M. Jin, No Catalyst Addition and Highly Efficient Dissociation of H₂O for the Reduction of CO₂ to Formic Acid with Mn, *Environmental Science & Technology*, 48 (2014) 6003-6009.
- [84] X. Zeng, M. Hatakeyama, K. Ogata, J.K. Liu, Y.Q. Wang, Q. Gao, K. Fujii, M. Fujihira, F.M. Jin, S. Nakamura, New insights into highly efficient reduction of CO₂ to formic acid by using zinc under mild hydrothermal conditions: a joint experimental and theoretical study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 19836-19840.
- [85] L.Y. Lyu, F.M. Jin, H. Zhong, H.J. Chen, G.D. Yao, A novel approach to reduction of CO₂ into methanol by water splitting with aluminum over a copper catalyst, *Rsc Advances*, 5 (2015) 31450-31453.
- [86] F.M. Jin, X. Zeng, J.K. Liu, Y.J. Jin, L.Y. Wang, H. Zhong, G.D. Yao, Z.B. Huo, Highly efficient and autocatalytic H₂O dissociation for CO₂ reduction into formic acid with zinc, *Scientific Reports*, 4 (2014).
- [87] Z.B. Huo, J.K. Liu, G.D. Yao, X. Zeng, J. Luo, F.M. Jin, Efficient hydrothermal conversion of cellulose into methane over porous Ni catalyst, *Applied Catalysis a-General*, 490 (2015) 36-41.
- [88] L.L. Xu, Z.B. Huo, J. Fu, F.M. Jin, Highly efficient conversion of biomass-derived glycolide to ethylene glycol over CuO in water, *Chemical Communications*, 50 (2014) 6009-6012.
- [89] J.F. Xiao, Z.B. Huo, D.Z. Ren, S. Zhang, J. Luo, G.D. Yao, F.M. Jin, A novel approach for 1,2-propylene glycol production from biomass-derived lactic acid, *Process Biochemistry*, 50 (2015) 793-798.
- [90] J. Wang, G.D. Yao, Y.Q. Wang, H. Zhang, Z.B. Huo, F.M. Jin, A novel Pd/C-catalyzed

- conversion of glucose to 1,2-propanediol by water splitting with Zn, *Rsc Advances*, 5 (2015) 51435-51439.
- [91] C. He, G. Tian, Z. Liu, S. Feng, A Mild Hydrothermal Route to Fix Carbon Dioxide to Simple Carboxylic Acids, *Organic Letters*, 12 (2010) 649-651.
- [92] G. Tian, H. Yuan, Y. Mu, C. He, S. Feng, Hydrothermal reactions from sodium hydrogen carbonate to phenol, *Organic Letters*, 9 (2007) 2019-2021.
- [93] K. Wang, K.H. Kim, R.C. Brown, Catalytic pyrolysis of individual components of lignocellulosic biomass, *Green Chemistry*, 16 (2014) 727-735.
- [94] T.P. Vispute, H.Y. Zhang, A. Sanna, R. Xiao, G.W. Huber, Renewable Chemical Commodity Feedstocks from Integrated Catalytic Processing of Pyrolysis Oils, *Science*, 330 (2010) 1222-1227.
- [95] G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, Renewable alkanes by aqueous-phase reforming of biomass-derived oxygenates, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 43 (2004) 1549-1551.
- [96] T.R. Carlson, T.R. Vispute, G.W. Huber, Green gasoline by catalytic fast pyrolysis of solid biomass derived compounds, *Chemsuschem*, 1 (2008) 397-400.
- [97] A. Corma, G.W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst, *Journal of Catalysis*, 247 (2007) 307-327.
- [98] T.R. Carlson, Y.-T. Cheng, J. Jae, G.W. Huber, Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis of wood sawdust, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 145-161.
- [99] H. Zhang, Y.-T. Cheng, T.P. Vispute, R. Xiao, G.W. Huber, Catalytic conversion of biomass-derived feedstocks into olefins and aromatics with ZSM-5: the hydrogen to carbon effective ratio, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 2297-2307.

第 2 章

酸化亜鉛とルテニウム触媒による低圧水素下での
グルコースからプロピレングリコールへの選択的変換反応



本章は，下記投稿論文を中心に論述するものである．

HIRANO Yoshiaki, SAGATA Kunimasa, KITA Yuichi:

Selective transformation of glucose into propylene glycol on Ru/C catalysts combined with ZnO under low hydrogen pressures. Applied Catalysis A: General, 502, 1–7, 2015

(概要) 酸化亜鉛と活性炭担持ルテニウム触媒を組み合わせるにより、水溶媒中、453 K、水素圧 0.4 MPa というマイルドな条件で、グルコースを高選択的にプロピレングリコール(収率 38.1%)に変換出来ることを見出した。本反応は、酸化亜鉛によるレトロアルドール反応で生成した中間体を経由し、その中間体がルテニウム触媒によって水素化されることにより進行していると推察した。

2.1	序文	41
2.1.1	プロピレングリコール合成例	41
2.1.2	プロピレングリコール合成の課題	43
2.1.3	検討指針	44
2.2	実験	46
2.2.1	原材料	46
2.2.2	反応装置と反応操作	46
2.2.3	分析方法	47
2.2.4	キャラクタリゼーション	49
2.3	結果と考察	51
2.3.1	各種金属酸化物と水素化触媒の評価	51
2.3.2	反応条件の検討	54
2.3.3	反応機構	58
2.3.4	再利用可能性	66
2.4	結言	68
第 2 章 参考文献		69

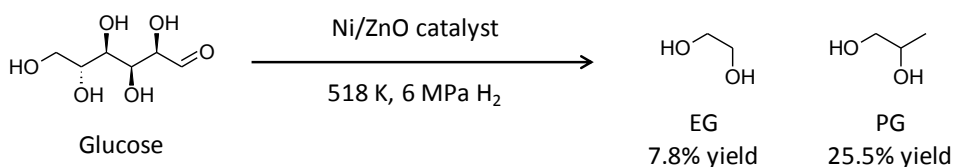
2.1 序文

第 1 章序論で述べた通り，近年，バイオマスが化石資源を代替する持続可能な化学原料として注目され，有用化学品へと変換する研究が精力的になされている．例えば，貴金属や遷移金属触媒を用いたポリオール類への変換が報告されている [1] が，グルコースからプロピレングリコール (PG) の合成においては，5 MPa 以上の高压水素で実施され，収率も 20% 半ばに留まっている．PG は幅広い用途を有するアルコールであり，不飽和ポリエステル樹脂，不凍剤，可塑剤，潤滑剤，湿潤剤および溶媒として使用される．PG の年間生産量は少なくとも 200 万トン (2012 年，世界市場) あり，工業的にはプロピレンオキシドの水和反応で製造されている [2-4]．近年，バイオマス由来原料からの PG 製造の需要が増加しており，バイオディーゼル燃料製造の副産物として得られるグリセリンからの PG 合成が報告されている [5-7]．しかしながら，天然資源として最も豊富に存在する六単糖であるグルコース ($C_6H_{12}O_6$) を原料として直接合成できれば，極めて有望な合成法となり得る．さらにセルロースからの直接合成の反応機構を解明する意味でも，その反応の詳細検討は重要な意味を持つと考えられる．

2.1.1 プロピレングリコール合成例

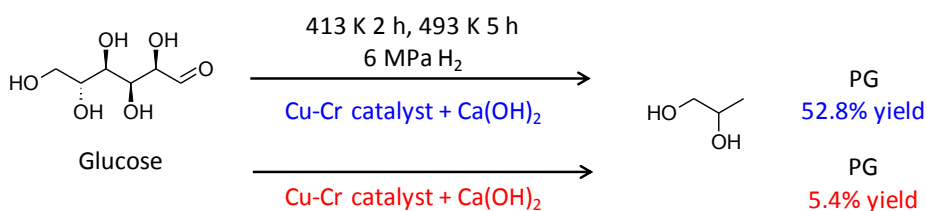
Mu らは，酸化亜鉛に担持したニッケル触媒 (Ni/ZnO) やニッケル-銅触媒 ($Ni-Cu/ZnO$) を用いて，グルコースやセルロースから直接的にグリコール類が合成できることを報告している [8, 9]．6 MPa の水素圧下，20%- Ni/ZnO 触媒を用いて，518 K で 2 時間反応させることで，グルコースから 25.5% の収率でプロピレングリコール (PG) を得ている [8]．Liang らは，水酸化カルシウム ($Ca(OH)_2$) を添加したアルカリ条件下，銅-クロム系触媒 ($Cu-Cr$) を用いて，グルコースやセルロースから直接的に水素化分解を行い，ポリオールを合成できることを報告している [10, 11]．水酸化カルシウム $Ca(OH)_2$ と $Cu-Cr$ 系触媒を組み合わせ用いて，6 MPa の水素圧下 413 K で 2 時間，493 K で 5 時間という 2 段階で反応させることにより，グルコースから 52.8% の収率で PG を得ている [11]．しかしながら， $Ca(OH)_2$ を合わせて使用しない場合では，PG 収率は 5.4% に激減してしまう．Liu らは，酸化タングステン (WO_3) と活性炭担持ルテ

ニウム触媒 (Ru/C) を用いて、グルコースやセルロースから直接的にポリオール類が合成できることを報告している [12]. 6 MPa の水素圧下, WO₃ と Ru/C を用いて, 478 K で 10 分反応させることにより, グルコースから 14.1% の収率で PG を, 59.4% の収率でエチレングリコール (EG) を得ている. この系では, EG が優先的に生成し, PG は選択的には得られていない. また, 彼らは, アルミナに担持した二元系金属触媒 (Pt-SnO_x/Al₂O₃, Ni-SnO_x/Al₂O₃) を用いた反応についても報告している [13, 14]. 6 MPa の水素圧下, Ni-SnO_x/Al₂O₃ を用いて, 473 K で 30 分反応させることにより, グルコースから 3.1% の収率で PG を, 53.0% の収率でヒドロキシアセトンを得ている [14].

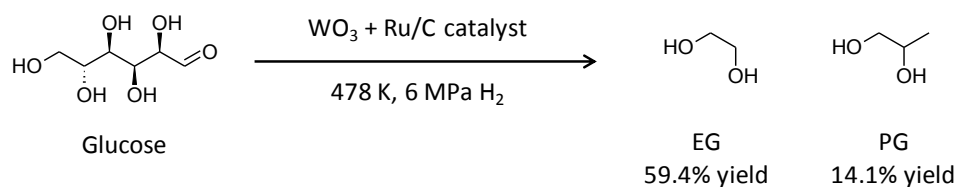


Scheme 2-1. Hydrogenolysis of glucose into polyols over Ni/ZnO catalyst.

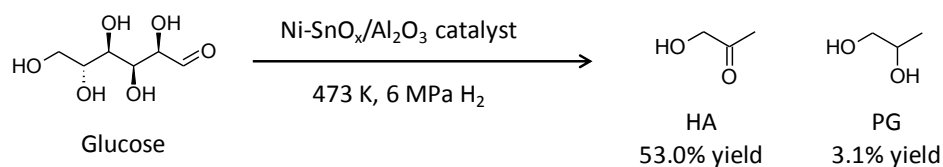
Cited from reference [8].



Scheme 2-2. Hydrogenolysis of glucose into polyols over Cu-Cr catalyst using Fe + Pd/C catalyst. Cited from reference [11].



Scheme 2-3. Selective hydrogenolysis of glucose into ethylene glycol using $\text{WO}_3 + \text{Ru/C}$ catalyst. Cited from reference [12].



Scheme 2-4. Selective conversion of glucose into hydroxyacetone using $\text{Ni-SnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. Cited from reference [14].

2.1.2 プロピレングリコール合成の課題

上述した既報に基づいて、グルコースからのプロピレングリコール（PG）合成における主要な課題を挙げる。

- ✓ 収率が低い（25%前後）
- ✓ 高压水素を用いる必要がある（ $\geq 5\text{ MPa}$ ）
- ✓ 高収率を得るためには均一系アルカリ触媒の添加が必要

従って、温和な反応条件で PG を効率よく合成できる反応システムを開発することは、環境にやさしい製造方法確立のための課題と言えよう。特に、高压水素の取扱いは工業的実施の際にはコストアップの要因となるため、できるだけ低圧で実施できることが望ましい。

2.1.3 検討指針

本章では、低い水素圧力でグルコースからプロピレングリコール (PG) を効率的に変換できる反応システムについて検討を行うこととした。具体的には、グルコースから高選択的に PG を合成するルートとして、以下のルートに着目した。

- (1) グルコースからフルクトースへの異性化
- (2) レトロアルドール反応によるフルクトースから三単糖
(ジヒドロキシアセトン, グリセルアルデヒド) の生成
- (3) 三単糖の水素化による PG 生成

(1) と (2) は逐次反応として起こる。(2) の反応により生成した三単糖から、乳酸を生成するよりも速い速度で、(3) の反応を進めることができれば、選択的に PG を合成できると考えられる。そのためには、分子状水素存在下で (1) の異性化反応と (2) のレトロアルドール触媒反応を行い、生成した三単糖を速やかに還元触媒によって水素化する (3) が必要であると考えられる。

また、グリーンケミストリーの観点から、触媒の回収と再使用が不可欠であるため、(1) ~ (3) の反応の触媒としては、いずれも不均一系の触媒の利用を前提とする。例えば、アルカリ (塩基) などの均一系触媒を用いると、触媒回収や装置の腐食といった懸念があり、工業的製造法として望ましくない。

上述した反応ルートによりグルコースから高選択的に PG を合成するために、グルコース異性化およびレトロアルドール反応による C-C 開裂を触媒する固体触媒と水素化分解を触媒する金属触媒とを組み合わせ、反応を行うこととした。また、グルコースから PG の反応に関する基本的知見として生成経路を明らかにするとともに、固体酸塩基触媒と貴金属触媒の探索、触媒量や反応温度、水素圧等の反応条件についても最適化を行った。

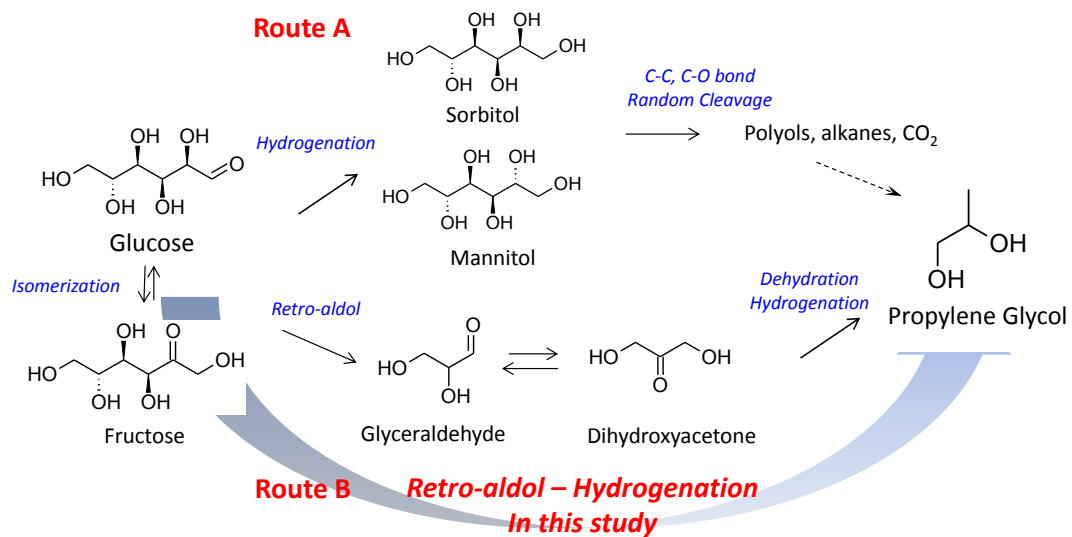


Fig. 2-1. Conceptual scheme of reaction system proposed in this study.

2.2 実験

2.2.1 原材料

貴金属触媒 (5wt%-Ru/C, Rh/C, Pd/C, Pt/C) はエヌイーケムキャット株式会社 (東京, 日本), 各種金属酸化物, D(+)-グルコース (純度 100.0%), D(-)-フルクトース (HPLC 含量 99.9%), ジヒドロキシアセトン二量体 (含量 99.8%), DL-グリセルアルデヒド (含量 99.9%), ピルビルアルデヒド, ヒドロキシアセトン (HPLC 含量 99.5%), プロピレングリコール (GC 純度 99.8%), ソルビトール (GC 含量 99.3%), マンニトール (純度 99.4%), グリセリン (GC 純度 99.9%), 乳酸は, 全て和光純薬工業株式会社 (大阪, 日本), GC 測定用標準ガスは, ジーエルサイエンス株式会社 (東京, 日本) から各々購入した. ZSM-5 (JRC-Z5-90H) および Al_2O_3 (JRC-ALO-8) は触媒学会の参照触媒を用いた. 全ての材料は, 入手したものを前処理や精製を行わずにそのまま使用した.

2.2.2 反応装置と反応操作

反応には, Fig. 2-2 に図示したステンレス鋼 (SUS316) 製の 50 mL オートクレーブ (耐圧硝子工業, TSV-1) ならびに, ハステロイ (C-22) 製の 100 mL オートクレーブ (OM ラボテック株式会社, MMJ-100) を用い, ガラス製内筒を入れて行った. 標準的な実験操作を以下に示す. ZnO 80 mg, グルコース 180 mg (1 mmol), 5%-Ru/C 触媒 30 mg, 水 20 mL を 50 mL のオートクレーブに充填した. その後, 反応器内の空気を排除するために窒素で 3 回パージした. そこに, 窒素 0.5 MPa, 水素 0.4 MPa を加圧し, 600~720 rpm で攪拌しながら, 所定の反応温度で一定時間加熱を行った. この反応条件に用いた 0.4 MPa の水素圧力は, 反応器内では水素の約 4 mmol の水素 (グルコースから PG への変換における理論量: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) に相当する. 反応温度はオートクレーブ内に挿入した熱電対でモニターした. 所定温度に到達するには約 30 分間を要した. また, 反応器内の冷却には約 1 時間を要した. 本研究における「反応時間」とは, 所定温度に到達してから冷却操作を開始するまでの時間を指している. 触媒再利用の可能性を検討するために, 触媒 (ZnO および Ru/C) の固体をフィルターろ過により回収し, 水で数回洗浄し, 何ら前処理をせず次の反応に使用した.



Fig.2-2. Reaction apparatus: 50 mL SUS316 stainless steel autoclave (left) and 100 mL Hastelloy autoclave (right).

2.2.3 分析方法

反応後，ガス生成物はサンプリング用ガスバッグに採取して，ガスクロマトグラフィー（GC-TCD）を用いて分析した．液状生成物は，遠心分離，デカンテーション，およびフィルター濾過（0.45 μ m）によって分離して，高速液体クロマトグラフィー（HPLC）および全有機体炭素分析（TOC）を用いて分析した．生成物は，標準物質を用いて同定し，外部標準により定量した．生成物の収率（mol%-C）は，下記式に従って炭素基準で算出した．炭素基準の物質収支は，TOC および GC による収率の和で算出した．

$$\text{Yield [mol\%/C]} = \frac{\text{number of C atoms in product}}{\text{number of C atoms in substrate}} \times \frac{\text{number of moles of product}}{\text{initial number of moles of substrate}} \times 100$$

典型的な反応における炭素収支は約 80 モル%前後であった．この 20%前後の損失は反応器の内壁や攪拌機のシャフトに付着した炭化物（基質や生成物の焦げ付き）によるものと思われる．また，全有機炭素（TOC）の収率と高速液体クロマトグラフィー（HPLC）で定量できた生成物との収量の差（特定の化合物に帰属できず）は，中間生成物等から生じたオリゴマーあるいはポリマーと考えている．尚，実験のばらつき（最大誤差）は同じ条件で実施した 3 つの独立した反応の結果から決定し， $\pm 2\%$ であった．

・ガスクロマトグラフィー (GC, Gas Chromatography)

装置：島津製作所（日本）製 GC-8A

カラム 1：シリカゲル（60-80mesh, SUS 2.0 m×ID 3.0 mm）

カラム 2：モレキュラーシーブ 5A（60-80 mesh, SUS 2.0 m×ID 3.0 mm）

カラム温度：393 K

キャリアガス：ヘリウム，29 mL/min（カラム 1），10 mL/min（カラム 2）@室温

検出器：熱伝導率検出器（TCD）100 mA，453 K

サンプル量：2 mL

・高速液体クロマトグラフィー (HPLC, High Performance Liquid Chromatography)

装置 1：Waters(USA)製 600 システム

カラム：Bio-Rad 製 Aminex HPX-87H（ $\phi 7.8 \times 300$ mm），313 K

移動相：5 mM ギ酸水溶液，0.7 mL/min

検出器：屈折率検出器（RI）

装置 2：島津製作所製 Prominence

カラム：Bio-Rad 製 Aminex HPX-87P（ $\phi 7.8 \times 300$ mm），358 K

移動相：水 1.0 mL/min

検出器：屈折率検出器（RI）

・全有機体炭素分析（TOC, Total Organic Carbon Analyzer）

装置：島津製作所製 TOC-LCSH / CSN

方式：680℃燃焼触媒酸化方式，白金触媒

検出器：赤外線ガス分析（NDIR）

検量線用標準試薬：フタル酸水素カリウム水溶液

測定項目：有機体炭素（TOC）＝全炭素（TC）－無機体炭素（IC）

2.2.4 キャラクタリゼーション

ZnO と 5%Ru/ C の比表面積測定結果ならびに酸塩基特性を Table 2-1 に示す. ZnO は多孔性を示さず, 酸点および塩基点の両方が含まれていた. 5%Ru/ C は, 高表面積 ($803 \text{ m}^2/\text{g}$) で, Ru 金属は約 1.6 nm 程度の微粒子で存在していた.

Ru 金属の粒子サイズは, 日本電子株式会社 (東京, 日本) 製の電界放出形透過電子顕微鏡 (FE-TEM) JEM-2100F を用いて測定した.

・アンモニアおよび二酸化炭素昇温脱離測定 (NH_3 -TPD, CO_2 -TPD, Temperature-Programmed Desorption)

検体: 酸化亜鉛 ZnO, 活性炭担持ルテニウム Ru/C 約 0.1 g

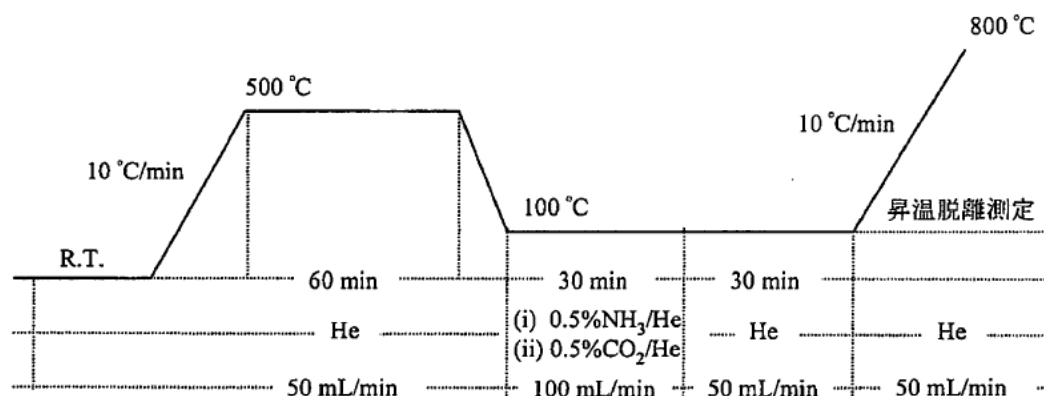
測定装置: マイクロトラック・ベル(株)製 全自動昇温脱離スペクトル装置 TPD-I-ATw

測定プログラム: 下図参照 (i) NH_3 -TPD, (ii) CO_2 -TPD

測定雰囲気: 100~800°C, He 50 mL/min

検出器: 四重極質量分析計

検出フラグメント: (i) $m/z=16$, (ii) $m/z=44$



・窒素吸脱着等温線の測定 (比表面積および細孔容積の測定)

測定装置: マイクロトラック・ベル株式会社 (大阪, 日本) BELSORP-mini

前処理装置: マイクロトラック・ベル株式会社 (大阪, 日本) BELPREP-vac II

前処理方法: 120°C で 8 時間, 真空脱気

測定方法：定容法，窒素による吸着脱離

吸着温度：77K

吸着質断面積：0.162 nm²

吸着質：窒素

平衡待ち時間：150 sec

飽和蒸気圧：実測

比表面積：BET 法，t 法により算出

細孔容積：BJH 法，MP 法により算出

・電界放出形透過電子顕微鏡 (FE-TEM, Field Emission Transmission Electron Microscopy)

測定装置：日本電子株式会社（東京，日本）製 JEM-2100F

コールド型電界放射銃を装備

検出器：エネルギー分散型 X 線分析 (EDS, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

前処理：分散懸濁法（溶媒トルエン）

Table 2-1. Textural and acid-base properties of ZnO and Ru/C catalysts.

Catalyst	Surface area ^a (m ² /g)	Mesopore volume ^b (cm ³ /g)	Micropore volume ^c (cm ³ /g)	Particle size of Ru ^d (nm)	Amount of acid site ^e (μmol/g)	Amount of base site ^f (μmol/g)
ZnO	3.5	0.014	-	-	6.6	14
5% Ru/C	803	0.54	0.31	1.6	-	-

^a BET surface area determined from N₂ adsorption.

^b Mesopore volume determined by BJH method for 1.3 nm - 100 nm.

^c Micropore volume determined by MP method for 0.42 nm - 2 nm.

^d Particle size of Ru determined by TEM images (average of thirty particles)

^e The total amount of desorbed NH₃ by TPD measurement

^f The total amount of desorbed CO₂ by TPD measurement

2.3 結果と考察

2.3.1 各種金属酸化物と水素化触媒の評価

グルコースからのプロピレングリコール (PG) 合成における添加剤として、水素化触媒を Ru/C 触媒に固定して種々の金属酸化物の評価を行った。その結果、Fig. 2-3 に示すように、種々の金属酸化物の添加により、多様な反応生成物分布が得られた。ZnO や Fe₃O₄, La₂O₃, CeO₂ を添加すると、高い PG 収率が得られた。Y₂O₃ や Sm₂O₃, MgO を添加すると、副生成物として乳酸 (LA) が生成した。WO₃ を添加すると、既報 [12] にも示されているように、エチレングリコール (EG) が選択的に生成した。SnO₂ と Nb₂O₅ を添加した場合、主生成物としてヘキシトール (ソルビトールおよびマンニトール) が得られた。Al₂O₃ や TiO₂, ZSM-5 (ゼオライト) を添加すると、ガス状生成物が大量に生成した。これらの結果から、ZnO, Fe₃O₄, La₂O₃, CeO₂ が PG 合成に対して有効な添加剤であると分かった。引き続き、添加する酸化物を ZnO に固定し、水素化触媒としていくつかの貴金属触媒を評価した。(Ru/C, Rh/C, Pd/C, Pt/C) その結果を Table 2 に示す。Ru/C を用いた時、最大収率 38.1% が得られた。その他の貴金属触媒でも PG 収率は約 30% であった。従って、本章では、ZnO と Ru/C の組み合わせを選択し、さらなる詳細検討を行った。

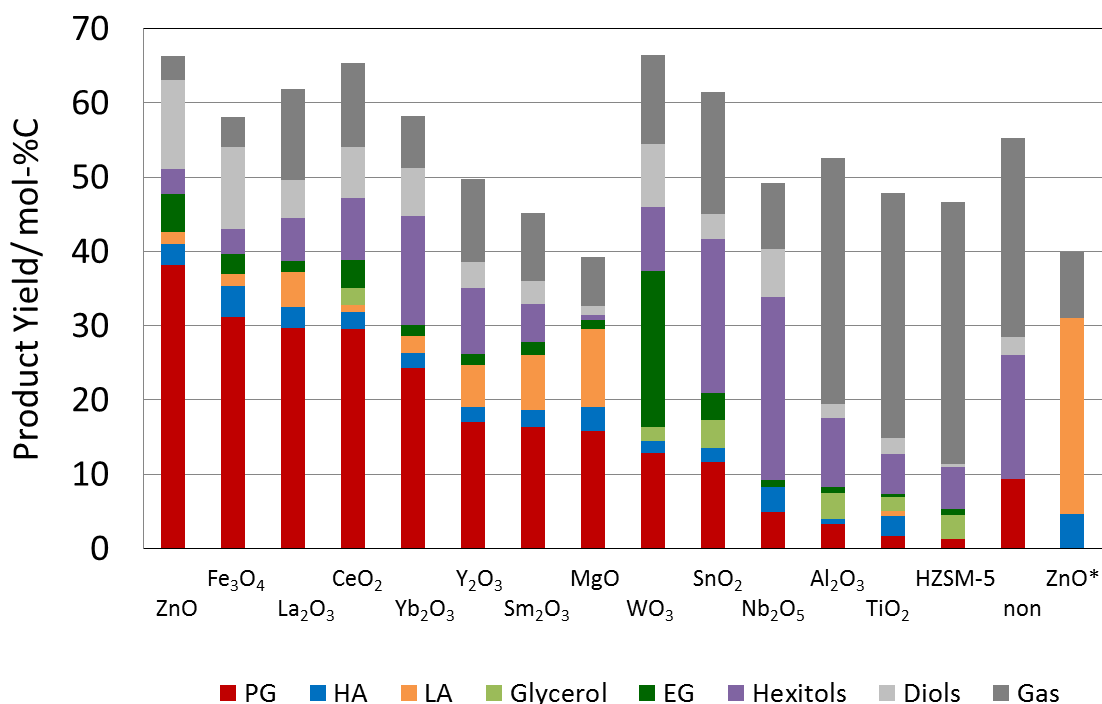


Fig. 2-3. Transformation of glucose on Ru/C combined with various acid/base catalysts and ZnO alone.

Conditions: glucose, 180 mg; catalyst, 82 mg; 5%-Ru/C, 30 mg; water, 20 mL; 453 K; 20 h; H₂, 0.4 MPa.

PG, propylene glycol; EG, ethylene glycol; HA, hydroxyacetone; LA, lactic acid; Hexitols: sorbitol and mannitol; Diols: 1,2-butanediol and 1,2-hexanediol; Gaseous products: methane, ethane, propane, butane, carbon monoxide, and carbon dioxide. Max error: $\pm 2\%$.

^aLiquid and gaseous product yields were determined by HPLC and GC analysis, respectively.

^bTOC yields indicate the total organic carbon yield of the liquid products determined by TOC analysis.

^cCarbon balance was determined by adding TOC and gaseous product yields.

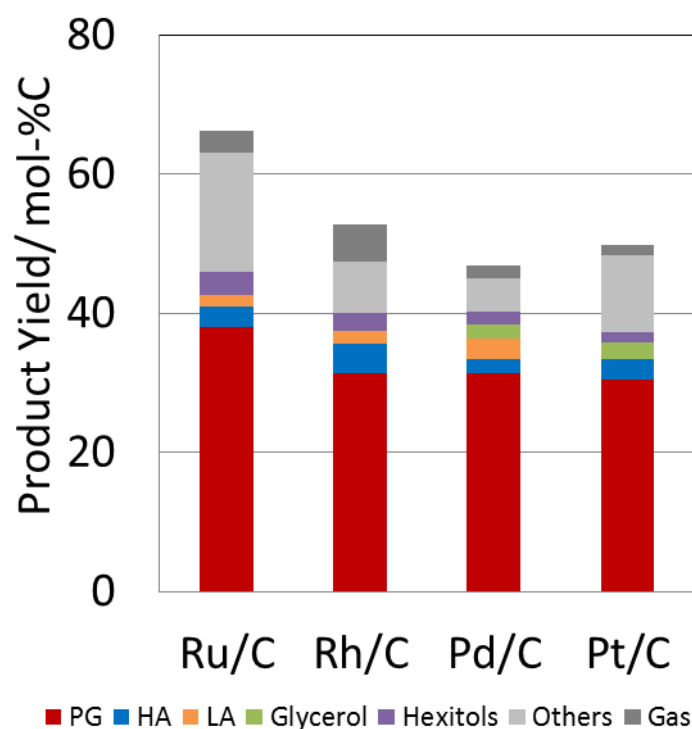


Fig. 2-4. Transformation of glucose to propylene glycol on various carbon-supported noble metal catalysts combined with ZnO.

Conditions: glucose, 180 mg; ZnO, 82 mg; 5%-metal/C, 30 mg; water, 20 mL; 453 K; 20 h; H₂, 0.4 MPa.

PG, propylene glycol; HA, hydroxyacetone; LA, lactic acid; Hexitols: sorbitol and mannitol; Others: ethylene glycol, 1,2-butanediol, and 1,2-hexanediol; Gas: methane, ethane, propane, butane, carbon monoxide, and carbon dioxide.

2.3.2 反応条件の検討

Zn 量

ZnO と Ru/C を組み合わせた反応（以下、ZnO + Ru/C 反応システムと記載）での ZnO 量の検討結果を Fig. 2-5 に示す。ZnO を全く添加せず、Ru/C のみを使用したとき、プロピレングリコール（PG）の収率は 9.3% であった（Fig. 2-5, ZnO = 0 mg）。さらに、反応生成物としては、ヘキシトール（ソルビトールおよびマンニトール）および逐次的水素化分解生成物であるガス成分（メタン、エタン、プロパン、ブタン）が大量に生成し、グリコール類を含む多くの反応生成物をもたらした [6]。ZnO を添加していくと、対照的に PG の収率は大幅に改善し、ZnO を 82 mg 添加したときに PG 収率は約 38% にまで向上した。一方、ヒドロキシアセトンや乳酸などの副生成物は少量であった。また、ZnO の添加はヘキシトールとガス生成物の生成を大幅に抑制した。Ru/C の水素化分解能が ZnO の共存によって変質した可能性が考えられる。ZnO の添加量としては約 40~80 mg のときに最大の PG 収率が得られた。ZnO を 160 mg 使用した場合には、PG 収率がわずかに減少し、副産物であるヒドロキシアセトンと乳酸の収量が若干増加した。一方、Ru/C を使用せず、ZnO のみを使用した場合には乳酸が選択的に生成した（Fig.2-3 一番右のカラム参照）。

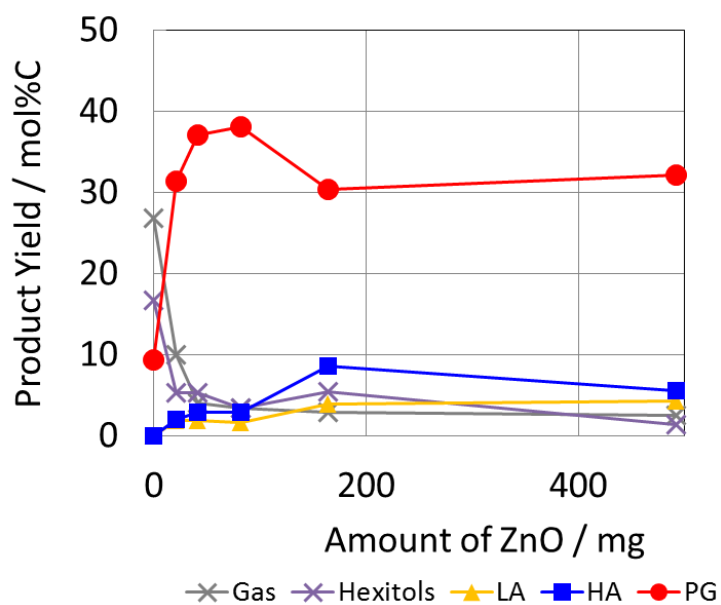


Fig. 2-5. Effect of amount of ZnO on the transformation of glucose into propylene glycol on ZnO + Ru/C system.

Conditions: glucose, 180 mg; 5%-Ru/C, 30 mg; water, 20 mL; H₂, 0.4 MPa; 453 K.

PG, propylene glycol; HA, hydroxyacetone; LA, lactic acid; Hexitols: sorbitol and mannitol;

Gas: methane, ethane, propane, butane, carbon monoxide, and carbon dioxide.

反応温度

ZnO + Ru/C 反応システムを用いて、グルコースから PG への変換反応における反応温度の影響を検討した結果を Fig. 2-6 に示す。413K においてはヘキシトールが主生成物であった。反応温度を上げていくと、ヘキシトールが減少して PG 収率が増加した。しかしながら、反応温度を 473 K より高くすると、PG 収率が若干減少し、ガス状生成物の量が増加した。ZnO + Ru/C 反応システムにおける水素圧の効果も Fig. 2-6 に示した。標準条件としては水素 0.4 MPa を使用しているが、2 倍の 0.8MPa に水素圧を高くしても、PG 収率に有意な差は見られなかった。従って、ZnO + Ru/C 反応システムを用いたグルコースから PG への変換反応においては、反応温度 453 K および水素圧 0.4 MPa という温和な条件が最適であった。

グルコースからの PG 合成に関するこれまでの報告では、反応はほとんどの場合 453K 以上、5MPa 以上の反応条件で実施されていた [27-31]。しかし、本章で見出した ZnO + Ru/ C 反応システムは低温かつ低い水素圧で効率的に PG を合成することができた。工業的实施においても非常に有用な反応システムとなり得ると考えられる。

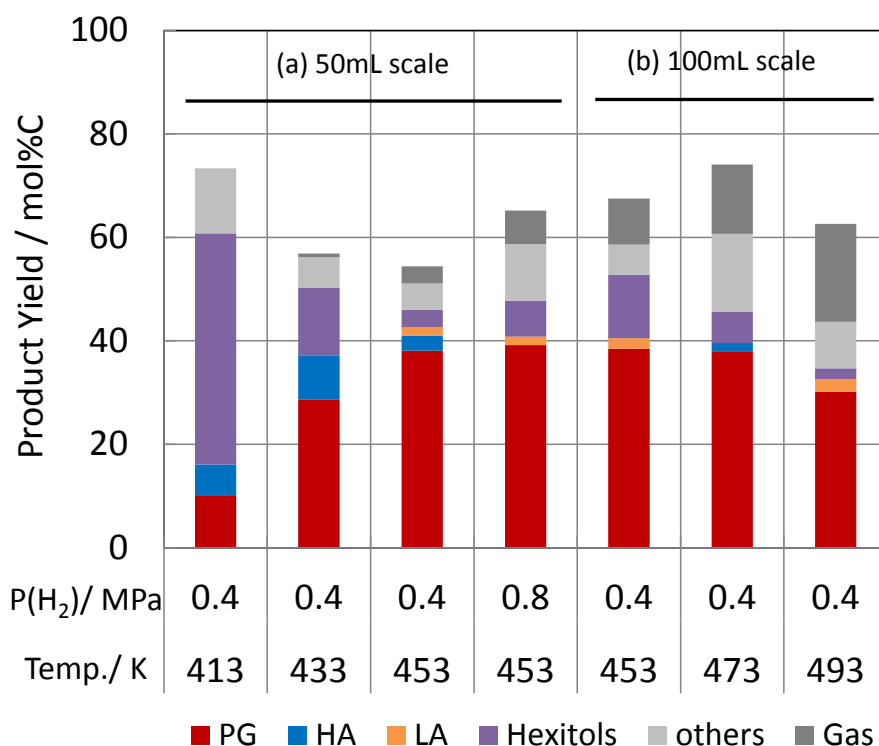


Fig. 2-6. Effect of reaction conditions on the transformation of glucose into propylene glycol on ZnO + Ru/C system.

Conditions: (a) glucose, 180 mg; ZnO, 82 mg; 5%-Ru/C, 30 mg; water, 20 mL; 20 h; (b) glucose, 360 mg; ZnO, 164 mg; 5%-Ru/C, 60 mg; water, 40 mL; 8 h.

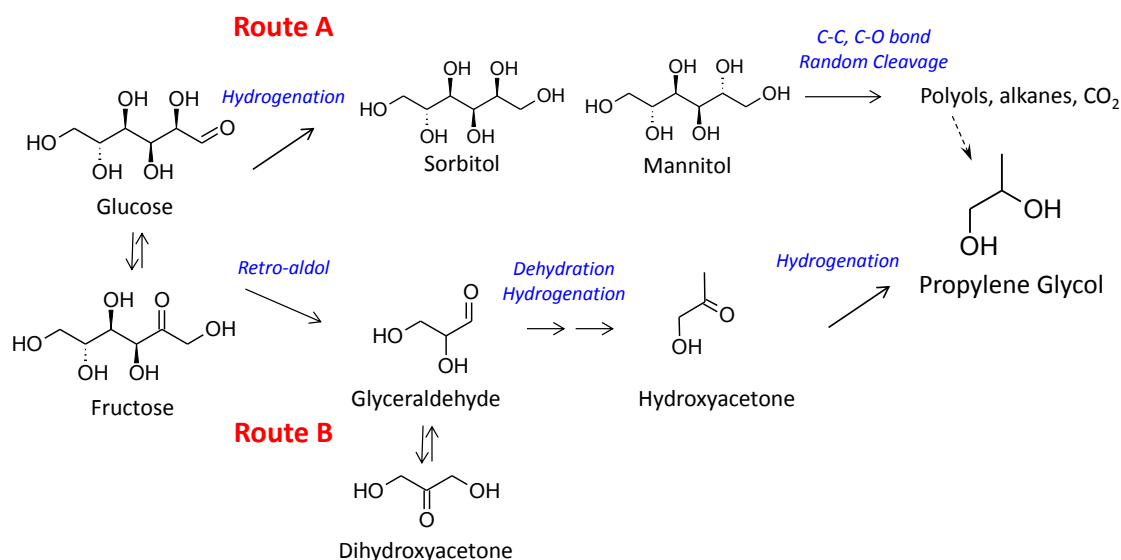
PG, propylene glycol; HA, hydroxyacetone; LA, lactic acid; Hexitols: sorbitol and mannitol; Others: ethylene glycol, 1,2-butanediol, and 1,2-hexanediol; Gas: methane, ethane, propane, butane, carbon monoxide, and carbon dioxide.

2.3.3 反応機構

ZnO + Ru/C 反応システムを用いてグルコースの水素化分解を行うとプロピレングリコール (PG) が選択的に生成するのに対し, Ru/C 単独の場合, ランダムに C-C 結合や C-O 結合が開裂するために様々な化合物が生成物してしまった (2.3.2 節 Fig. 2-5 参照). 一方, ZnO 単独の場合, 乳酸が優位に生成した. 本節では, ZnO + Ru/C 反応システムが温和な条件でグルコースから選択的に PG を生成するメカニズムを解明し, 反応経路を提案することを目指して, 種々の検討を行った.

グルコースから PG への反応経路

これまでの報告の知見に基づく [8-11, 14], グルコースから PG への反応経路は Scheme 2-5 に示す 2 つのルートに大別できる. ルート A はグルコースからの水素化で生成したヘキシトール (ソルビトール, マンニトール) を中間体とする経路である. Mu らは, 20% Ni/ZnO を用いてグルコースやセルロースから直接グリコールを合成する中で, ヘキシトールを中間体とするルート A を提案している [8]. この経路ではまず, グルコースがソルビトールに速やかに変換され, 引き続き, C-C 結合や C-O 結合がランダムに開裂して水素化されることによって, C1-C6 のポリオールやアルカンになる [1]. 一方, ルート B はグルコースの異性化により生成するフルクトースのレトロアルドール反応によって, グリセルアルデヒドとジヒドロキシアセトンが生成し, これがピルビルアルデヒドへと脱水される. さらにピルビルアルデヒドがヒドロキシアセトン, PG へと逐次的に水素化される経路である. フルクトースがレトロアルドール反応によってグリセルアルデヒドとジヒドロキシアセトンになること, グリセルアルデヒドの脱水反応によってピルビルアルデヒドが生成することは, ルイス酸触媒を用いてグルコースから乳酸を合成する反応経路の一部の反応経路としてよく知られている [15, 16]. このような反応経路は複数の研究グループによって提案されている [11, 13, 17]. 従って, 本研究の ZnO+Ru/C 反応システムにおける反応経路について, 2 つのルートを考慮して, 詳細な検討を行った.



Scheme 2-5. Possible routes for the transformation of glucose into propylene glycol.

反応の経時変化

ZnO + Ru/C 反応システムを用いてグルコース変換反応を行った時の経時変化を Fig. 2-7 に示す. 反応 0 時間 (所定温度に到達した直後) には, フルクトースが 35.6% の収率で生成した. 1 時間ではフルクトースが消失し, 代わってヒドロキシアセトンが生成していた. 2 時間ではヒドロキシアセトン収率は 36.6% となっていた. 2 時間以降 PG が生成し始め, 4 時間で 29.6%, 12 時間で 38.6% に達した. これらの結果から, フルクトースならびにヒドロキシアセトンが PG 合成の中間体であり, ヒドロキシアセトンの水素化工程が律速段階であることが示唆された. ZnO のみを用いたグルコース変換反応の結果を Table 2-2 に示す. Entry 1-3 の結果からわかるように, ZnO がグルコースの異性化触媒として非常に有効であった. この結果はルート B の反応経路を支持するものである. 一方, ルート A の中間体であるヘキシトールも反応初期から生成が確認されているが, 反応後期にもその量に変化していない. 反応初期段階においては, ルート A のソルビトール生成とルート B のレトロアルドール反応が競争的に進行しているが, ルート B の中間体であるフルクトースやヒドロキシアセトンの方が多く生成しており, その結果, 全体としてはルート B が優先的に進行していると考えられた.

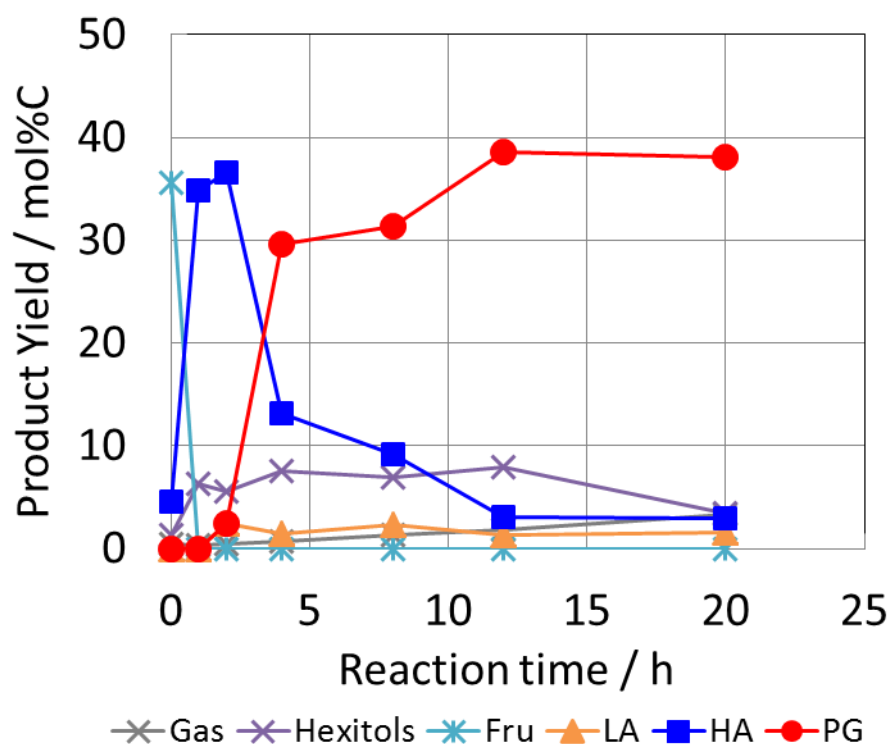


Fig. 2-7. Effect of time in the transformation of glucose into propylene glycol on ZnO + Ru/C system.

Conditions: glucose, 180 mg; ZnO, 82 mg; 5%-Ru/C, 30 mg; water, 20 mL; H₂, 0.4 MPa; 453 K. PG, propylene glycol; HA, hydroxyacetone; LA, lactic acid; Fru, fructose; Hexitols: sorbitol and mannitol; Gas: methane, ethane, propane, butane, carbon monoxide, and carbon dioxide.

反応機構と触媒機能

反応経路ルート A とルート B における反応中間体は以下の通りである。

ルート A：ソルビトール，マンニトール

ルート B：フルクトース，ジヒドロキシアセトン，グリセルアルデヒド，
ピルビルアルデヒド，ヒドロキシアセトン

これらの中間体を出発物質として，ZnO + Ru/C 反応システムを用いて水素化反応を行った。その結果を Fig. 2-8 に示す。

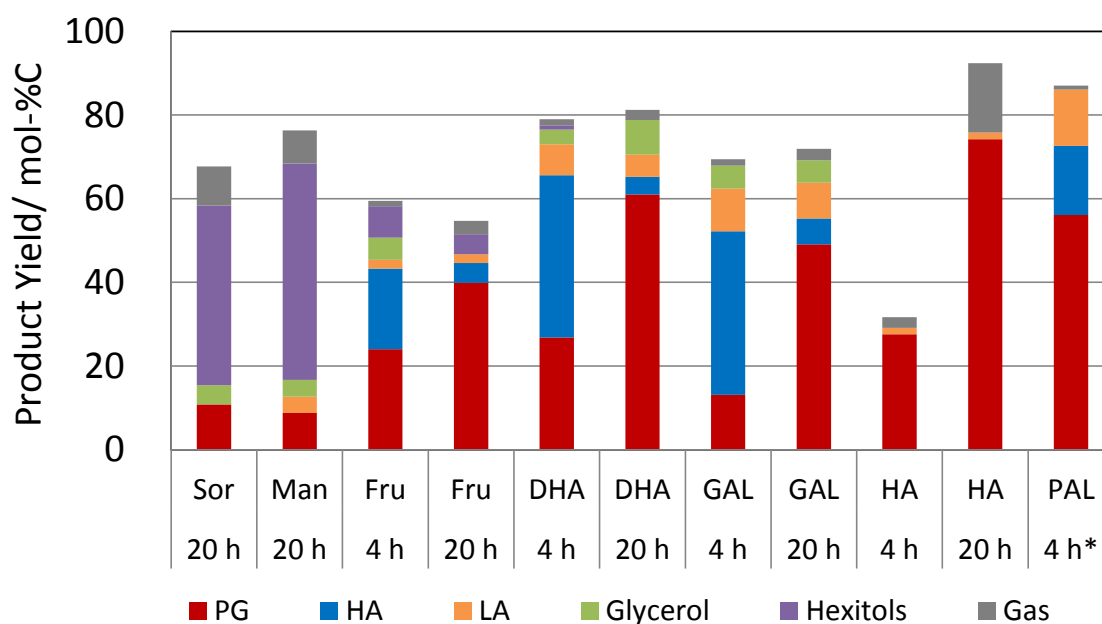


Fig. 2-8. Transformation of various substrates into propylene glycol on ZnO + Ru/C system.

Conditions: substrates equivalent to 6 mmol of carbon; water, 20 mL; ZnO, 82 mg; 5%-Ru/C, 30 mg; H₂, 0.4 MPa; 453 K. * double scale, substrate fed at reaction temp. PG, propylene glycol; HA, hydroxyacetone; LA, lactic acid; Sor, sorbitol; Man, mannitol; Hexitols, sorbitol and mannitol; Gas: methane, ethane, propane, butane, carbon monoxide, and carbon dioxide; Fru, fructose; DHA, dihydroxyacetone; GAL, glyceraldehyde; PAL, pyruvaldehyde.

ルート A の中間体であるソルビトールおよびマンニトールを出発物質として 453 K で 20 時間反応させた場合、ヒドロキシアセトンはいくつも生成しなかったが、PG はわずかに生成し、各々収率 10.8%と 8.8%であった。すなわち、ソルビトールやマンニトールから PG が生成する効率は非常に低い結果であった。次に、ルート B の中間体を出発物質として 453 K で反応させた。フルクトースを原料に用いた場合、反応 4 時間でヒドロキシアセトンと PG が合わせて 40%強の収率で得られた。反応 20 時間ではヒドロキシアセトンが減少すると同時に、その減少分に相当する量の PG が増加した。同様に、ジヒドロキシアセトンやグリセルアルデヒドを用いた場合にも同様の結果が得られた。ヒドロキシアセトンを原料とした場合は、反応 20 時間では一部ガス化が進行しており、ヒドロキシアセトンと PG の合計収率が反応 4 時間に比べて低下しているものの、ヒドロキシアセトンが減少して PG が生成していることは明らかである。これらの結果は、本研究の ZnO + Ru/C 反応システムにおいては、ルート B が支配的な経路となっていることを示している。

これらの結果に基づいて、低圧水素下での ZnO + Ru/C 反応システムによるグルコースからの PG 合成の反応経路を Scheme 2-6 のように提案する。反応経路は以下のステップから構成されている。

- ✓ グルコースからフルクトースへの異性化
- ✓ フルクトースのレトロアルドール反応による三炭糖の生成
- ✓ 三炭糖の脱水によるピルビルアルデヒドの生成
- ✓ ピルビルアルデヒドの水素化によるヒドロキシアセトンの生成
- ✓ ヒドロキシアセトンの水素化によるプロピレングリコールの生成

次に、本触媒系において、低圧でグルコースから PG への変換反応が進行する理由について考察する。乳酸合成の研究において、レトロアルドール反応による三炭糖の生成は数多く報告されている [15, 16, 18-23]。これらの報告の中で、水中で機能するルイス酸触媒あるいは塩基触媒によって反応が進行するとされている。本研究の触媒系の中で ZnO がこの役割を担っていると考えられる。実際に、Table 2-2, Entries 2-4 に示したように、ZnO 単独で反応させた場合、グルコースからまずフルクトースが生成

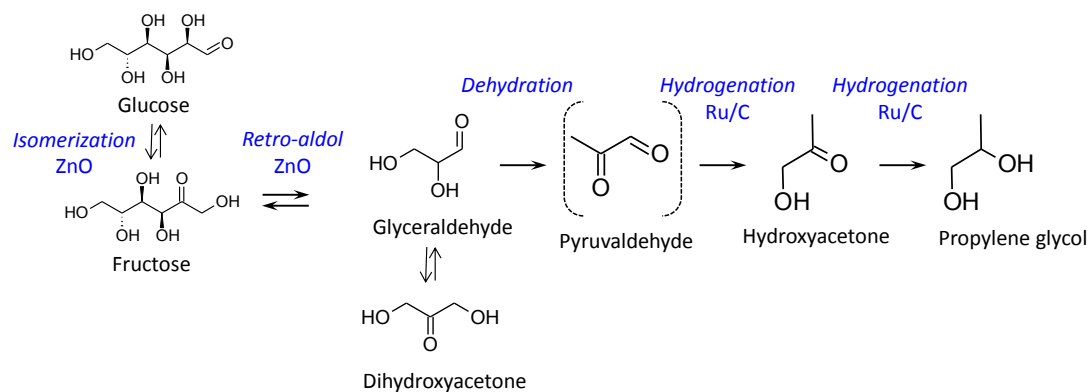
し、その後乳酸が生成した。レトロアルドール反応が ZnO によって触媒され、フルクトースの C3-C4 結合の開裂が起こったと考えられる。C3-C4 開裂の結果生じるグリセルアルデヒドとジヒドロキシアセトンが脱水されてピルビルアルデヒドとなる。そのピルビルアルデヒドは低圧水素下 Ru/C 触媒上で容易に水素化され、ヒドロキシアセトン、さらに PG になることが別の実験結果で分かっている。以上の実験結果から、本触媒系を用いて低圧でグルコースから PG への変換反応が進行するのは、 ZnO がグルコースの異性化、フルクトースのレトロアルドール反応を促進し、生成した三単糖が低圧で水素化されてヒドロキシアセトンを經由してプロピレングリコールに変換されるためと考えた。

次に、グルコースおよびフルクトースのレトロアルドール反応における生成物の違いが水素化生成物に及ぼす影響を考察する。Zhang らは、 $\text{Ni-La}_2\text{O}_3$ 触媒を用いて、セルロースからエチレングリコール (EG) や PG などのポリオール類が得られる、ポリオール類の中でも EG を選択的に合成できることを報告している [24]。EG が選択的にできる理由を以下のように提案している。セルロースの加水分解によって生成したグルコースの C2-C3 結合を La 種が切断する触媒作用を有し、その結果、C2 分子 (グリコールアルデヒド) と C4 分子 (エリスロース) が生成し、その C4 分子がさらに C2 分子 2 分子に分解する (Scheme 2-7 参照)。この C2 分子が水素化されるため、EG が選択的に生成している理由とされている。一方、本研究の $\text{ZnO} + \text{Ru/C}$ 触媒においては、EG は生成せずに選択的に PG が生成する。この理由については、Zn 種がグルコースの異性化を促進して、生成したフルクトースの C3-C4 結合を選択的に切断して 2 つの C3 分子 (グリセルアルデヒド、ジヒドロキシアセトン) を生じ、さらに C3 分子が脱水・水素化を経て PG へと変換されることで PG が選択的に生成すると考えられる。 $\text{Ni-La}_2\text{O}_3$ 触媒と本研究の $\text{ZnO} + \text{Ru/C}$ 触媒系の本質的な違いは、グルコースの C2, C4 分子への開裂かフルクトースの C3 分子への開裂かに違いにある。C3 分子の PG を選択的に得るためには、グルコースの異性化およびレトロアルドール反応を触媒する作用をもつことが重要であるといえる。

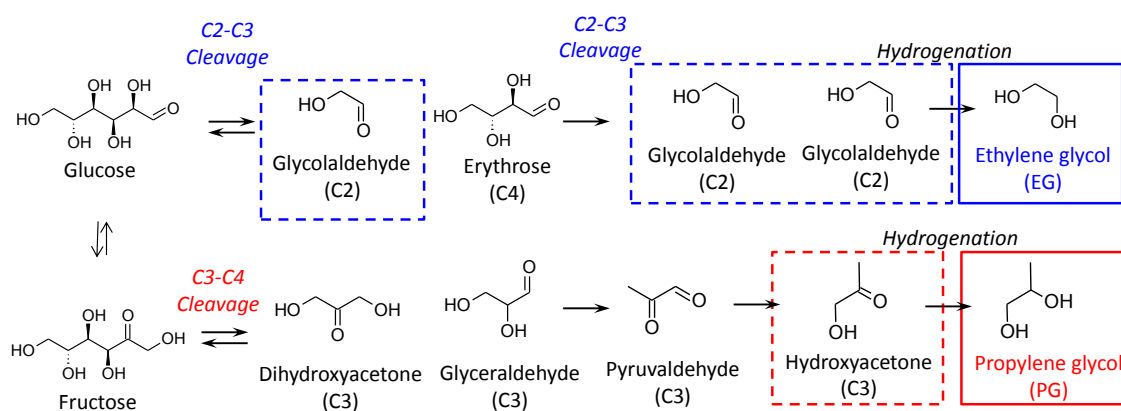
Table 2-2. Transformation of glucose on ZnO.

Entry	Temp (K)	Time (h)	Conversion (%)	Product yield/ mol-C%				
				Fructose	HA	LA	Gas	Others
1	453	0	51.5	33.0	0	3.4	0.2	3.8
2	413	0	n.a.	11.8	0	0		
3	413	4	58.9	34.8	0	2.9	0.3	
4	413	20	100		5.5	29.6		5.5

Conditions: glucose, 180 mg; water 20 mL; ZnO, 82 mg; H₂, 0.4 MPa. HA, hydroxyacetone; LA, lactic acid; Gas: methane, ethane, propane, butane, carbon monoxide, and carbon dioxide; Others, sum of acetic acid, glycolic acid, and 5-hydroxymethylfrufal.



Scheme 2-6. Proposed reaction pathway for the transformation of glucose into propylene glycol on Ru/C combined with ZnO.



Scheme 2-7. Reaction pathways of glucose and fructose in subcritical water.

Cited from reference [25].

2.3.4 再利用可能性

ZnO + Ru/C 触媒系の再利用可能性を評価するために、0.4 MPa という低圧水素下、453K で 20 時間行うグルコース変換反応を繰り返し行った結果を Fig. 2-9 に示す。フレッシュな触媒系では、プロピレングリコール (PG) の収率は 38.1%であったが、再利用するとわずかに減少し、再利用 2 回目では 31.6%となった。ヘキシトール生成とガス化が増加していた。しかしながら、PG 収率は 30%以上を維持した。Ru/C 単独ではヘキシトールやガス化が進行するが、ZnO を共存させることによって、ヘキシトール生成とガス化を抑制することを 2.3.2 節で述べた。しかしながら、繰り返し利用した場合には、ZnO の副反応抑制の機能が薄れてきている。要因の一つとしては、ZnO 上にポリマー状の炭素質が固着し、ZnO に起因する反応経路のルート A の反応速度が遅くなるためと考えられる。また、蛍光 X 線 (XRF) を用いて反応液中への金属の溶出を測定すると共に、FEM を用いて再利用実験中の Ru の粒子径を測定した。その結果を Table 2-3 に示す。再利用実験を通して、Zn 種は 30~50 ppm の濃度で検出された。このことは反応液に溶解した Zn 種が反応に関与する可能性があることを示している。そうだととしても、ZnO は反応場で溶解 Zn 種の供給源となって、ZnO + Ru/C 反応システムの再利用は可能であると考えられる。ただし、溶解量が微量だとはいえ、回数を重ねて再利用する間には反応液からの Zn の回収ならびに ZnO の補充を行う必要が生じる。それ故、将来的には、反応液への耐溶解性の高い触媒系の開発が求められるとともに、活性種の解明と活性劣化の原因究明に関する研究が必要である。一方、Ru 金属種は粒子サイズにわずかな増大が見られたものの、大きな変化ではなく、反応液への溶出も確認されなかった。

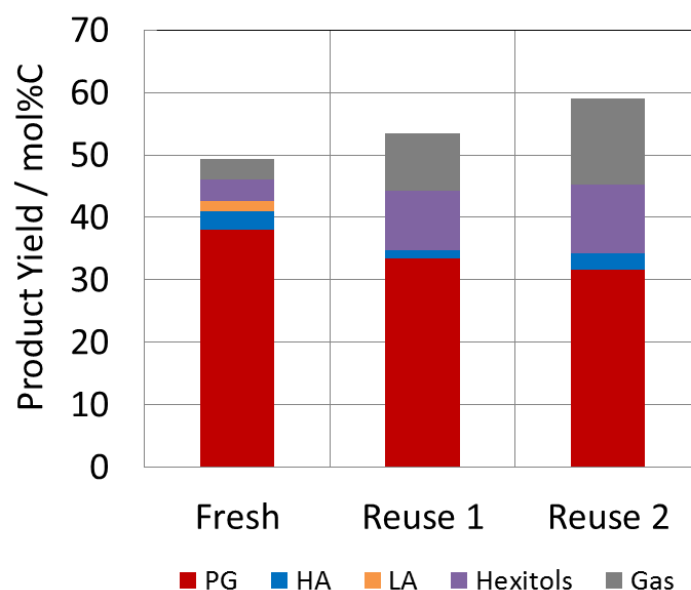


Fig. 2-9. Reuse of ZnO + Ru/C catalyst system for transformation of glucose.

Conditions: glucose, 180 mg; ZnO, 82 mg; 5%-Ru/C, 30 mg; water, 20 mL; H₂, 0.4 MPa; 453 K; 20 h. Note: 40 ppm of Zn was observed in the solution after the reaction with fresh catalysts for 20 h. PG, propylene glycol; HA, hydroxyacetone; LA, lactic acid; Hexitols: sorbitol and mannitol; Gas: methane, ethane, propane, butane, carbon monoxide, and carbon dioxide.

Table 2-3. Leaching of Zn and Ru and particle size of Ru in the reuse experiments.

Run	Concentration in liquid phase ^a		Zn recovery ^b (wt%)	Particle size of Ru (nm)
	Zn	Ru		
	(ppm)	(ppm)		
Fresh	30	0	99.1	1.6
Reuse 1	45	0	97.7	2.2
Reuse 2	50	0	96.2	2.3

^a Zn or Ru concentration in liquid phase was determined by XRF.

^b Zinc recovery was calculated by the following formula: [1-(sum of weight of Zinc in all the reuse reaction solution / weight of Zinc put in the reactor in first run)]*100%.

2.4 結言

本章において、酸塩基触媒としての酸化亜鉛 (ZnO) と水素化触媒としての活性炭担持ルテニウム触媒 (Ru/C) を組み合わせて用いることにより、水素圧 0.4 MPa, 453 K という温和な条件で、グルコースからプロピレングリコール (PG) を効率的に (収率 38.1%) 合成することができた。さらに、この触媒反応の重要な特徴は、 ZnO や酸化鉄 (Fe_3O_4) などの酸塩基触媒がグルコースの異性化やフルクトースのレトロアルドール反応を触媒することによって、三炭糖を経由して PG が効率的に生成することである。

反応の経時変化ならびに反応中間体からの反応評価を詳細に検討することにより、本研究の触媒系における反応経路を明らかにした。具体的には、 $\text{ZnO} + \text{Ru/C}$ 反応システムを用いたグルコースからの PG 合成は以下の反応ステップで構成される。

- ✓ グルコースからフルクトースへの異性化
- ✓ フルクトースのレトロアルドール反応による三炭糖の生成
- ✓ 三炭糖の脱水によるピルビルアルデヒドの生成
- ✓ ピルビルアルデヒドの水素化によるヒドロキシアセトンの生成
- ✓ ヒドロキシアセトンの水素化による PG の生成

ここで、フルクトースの C3-C4 結合を切断するレトロアルドール反応を経由して生成する中間体のピルビルアルデヒドは容易に水素化されるため、本反応系は低圧の水素でも反応が進行すると考えられる。

第 2 章 参考文献

- [1] A.M. Ruppert, K. Weinberg, R. Palkovits, Hydrogenolysis Goes Bio: From Carbohydrates and Sugar Alcohols to Platform Chemicals, *Angewandte Chemie-International Edition*, 51 (2012) 2564-2601.
- [2] J. CHAN, E. BURRIDGE, MPG., ICIS Chemical Business, 281 (2012) 43.
- [3] H. FINCH, MPG., ICIS Chemical Business, 283 (2013) 38.
- [4] L. LANDRESS, H. Finch, MPG., ICIS Chemical Business, 282 (2012) 46.
- [5] R.V. Sharma, P. Kumar, A.K. Dalai, Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol by using Cu:Zn:Cr:Zr mixed metal oxides catalyst, *Applied Catalysis a-General*, 477 (2014) 147-156.
- [6] S. Wang, H. Liu, Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu-ZnO catalysts, *Catalysis Letters*, 117 (2007) 62-67.
- [7] S. Wang, K. Yin, Y. Zhang, H. Liu, Glycerol Hydrogenolysis to Propylene Glycol and Ethylene Glycol on Zirconia Supported Noble Metal Catalysts, *Acs Catalysis*, 3 (2013) 2112-2121.
- [8] X. Wang, L. Meng, F. Wu, Y. Jiang, L. Wang, X. Mu, Efficient conversion of microcrystalline cellulose to 1,2-alkanediols over supported Ni catalysts, *Green Chemistry*, 14 (2012) 758-765.
- [9] X.C. Wang, F. Wu, S.X. Yao, Y.J. Jiang, J. Guan, X.D. Mui, Ni-Cu/ZnO-catalyzed Hydrogenolysis of Cellulose for the Production of 1,2-Alkanediols in Hot Compressed Water, *Chemistry Letters*, 41 (2012) 476-478.
- [10] Z. Xiao, S. Jin, M. Pang, C. Liang, Conversion of highly concentrated cellulose to 1,2-propanediol and ethylene glycol over highly efficient CuCr catalysts, *Green Chemistry*, 15 (2013) 891-895.
- [11] Z.H. Xiao, S.H. Jin, G.Y. Sha, C.T. Williams, C.H. Liang, Two-Step Conversion of Biomass-Derived Glucose with High Concentration over Cu-Cr Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (2014) 8735-8743.
- [12] Y. Liu, C. Luo, H.C. Liu, Tungsten Trioxide Promoted Selective Conversion of Cellulose into Propylene Glycol and Ethylene Glycol on a Ruthenium Catalyst, *Angewandte Chemie-International Edition*, 51 (2012) 3249-3253.
- [13] T. Deng, H. Liu, Promoting effect of SnO_x on selective conversion of cellulose to polyols over

- bimetallic Pt-SnO_x/Al₂O₃ catalysts, *Green Chemistry*, 15 (2013) 116-124.
- [14] T.Y. Deng, H.C. Liu, Direct conversion of cellulose into acetol on bimetallic Ni-SnO_x/Al₂O₃ catalysts, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 388 (2014) 66-73.
- [15] F. Chambon, F. Rataboul, C. Pinel, A. Cabiac, E. Guillon, N. Essayem, Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Bronsted and Lewis acids: Remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce lactic acid, *Applied Catalysis B-Environmental*, 105 (2011) 171-181.
- [16] M.S. Holm, S. Saravanamurugan, E. Taarning, Conversion of Sugars to Lactic Acid Derivatives Using Heterogeneous Zeotype Catalysts, *Science*, 328 (2010) 602-605.
- [17] F. Chambon, F. Rataboul, C. Pinel, A. Cabiac, E. Guillon, N. Essayem, Cellulose Conversion with Tungstated-Alumina-Based Catalysts: Influence of the Presence of Platinum and Mechanistic Studies, *Chemsuschem*, 6 (2013) 500-507.
- [18] J.B. dos Santos, F.L. da Silva, F. Altino, T.D. Moreira, M.R. Meneghetti, S.M.P. Meneghetti, Cellulose conversion in the presence of catalysts based on Sn(IV), *Catalysis Science & Technology*, 3 (2013) 673-678.
- [19] Z. Liu, W. Li, C.Y. Pan, P. Chen, H. Lou, X.M. Zheng, Conversion of biomass-derived carbohydrates to methyl lactate using solid base catalysts, *Catalysis Communications*, 15 (2011) 82-87.
- [20] A. Onda, T. Ochi, K. Kajiyoshi, K. Yanagisawa, Lactic acid production from glucose over activated hydrotalcites as solid base catalysts in water, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 1050-1053.
- [21] F.-F. Wang, C.-L. Liu, W.-S. Dong, Highly efficient production of lactic acid from cellulose using lanthanide triflate catalysts, *Green Chemistry*, 15 (2013) 2091-2095.
- [22] Y.L. Wang, W.P. Deng, B.J. Wang, Q.H. Zhang, X.Y. Wan, Z.C. Tang, Y. Wang, C. Zhu, Z.X. Cao, G.C. Wang, H.L. Wan, Chemical synthesis of lactic acid from cellulose catalysed by lead(II) ions in water, *Nat Commun*, 4 (2013).
- [23] X.Y. Yan, F.M. Jin, K. Tohji, T. Moriya, H. Enomoto, Production of lactic acid from glucose by alkaline hydrothermal reaction, *J Mater Sci*, 42 (2007) 9995-9999.
- [24] R.Y. Sun, T.T. Wang, M.Y. Zheng, W.Q. Deng, J.F. Pang, A.Q. Wang, X.D. Wang, T. Zhang, Versatile Nickel-Lanthanum(III) Catalyst for Direct Conversion of Cellulose to Glycols, *Acs*

Catalysis, 5 (2015) 874-883.

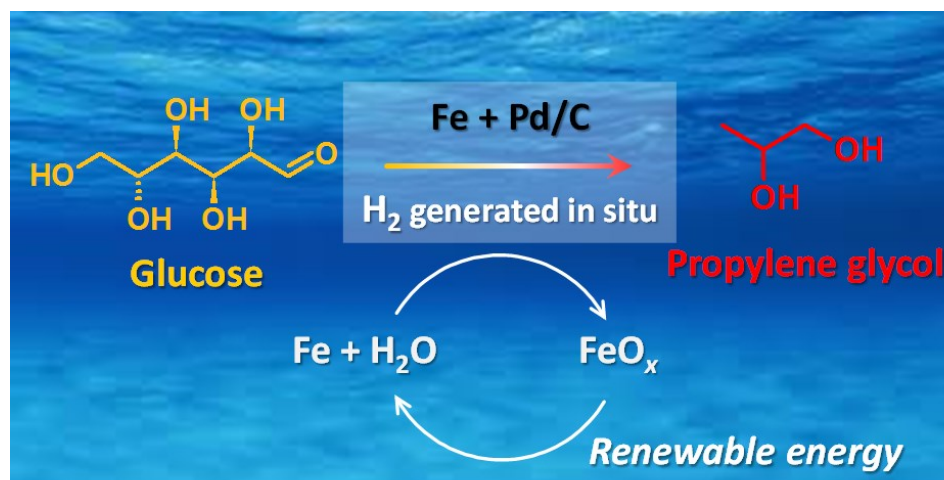
- [25] M. Moller, P. Nilges, F. Harnisch, U. Schroder, Subcritical Water as Reaction Environment: Fundamentals of Hydrothermal Biomass Transformation, Chemsuschem, 4 (2011) 566-579.

第 3 章

新規水素化反応の構築

鉄/酸化鉄のケミカル・ルーピングとパラジウム触媒による

グルコースからプロピレングリコールへの変換反応



本章は、下記投稿論文を中心に論述するものである。

HIRANO Yoshiaki, KASAI Yuka, SAGATA Kunimasa, KITA Yuichi,

Unique Approach for Transforming Glucose to C3 Platform Chemicals Using Metallic Iron

and a Pd/C Catalyst in Water, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Advance Publication

on the web June 8, 2016 by J-STAGE

(概要) 金属鉄微粒子と水との反応で発生した水素 (in-situ 水素) を利用した新規反応システムを構築し, 反応系外から水素を添加することなく, グルコースからプロピレングリコールへの変換反応が進行することを確認した. また, 反応経路の詳細検討により, 金属鉄が水素発生剤としてだけでなく, 反応触媒としても関与していることを明らかにした.

3.1	序文	74
3.1.1	新規水素化反応システム	74
3.2	実験	77
3.2.1	原材料	77
3.2.2	反応装置と反応操作	77
3.2.3	分析方法	78
3.2.4	キャラクタリゼーション	79
3.3	結果と考察	82
3.3.1	金属鉄粒子と水との反応による in-situ 水素の生成	82
3.3.2	in-situ 水素を用いたグルコース変換反応	86
3.3.3	Fe + Pd/C 反応システムの再利用	90
3.3.4	反応条件の影響	94
3.3.5	バイオマス基質への適用可能性	96
3.3.6	反応機構—金属鉄および Pd/C 触媒の役割	97
3.4	結言	104
第 3 章 参考文献		105

3.1 序文

第 2 章では、固体酸塩基触媒（酸化亜鉛， ZnO ）と貴金属触媒（活性炭担持ルテニウム触媒， Ru/C ）とを組み合わせることで用いることによる低圧水素化を提案し、グルコースからのプロピレングルコール（PG）合成に適用した。さらに、反応経路の詳細検討の結果、 ZnO がグルコースからフルクトースへの異性化反応、フルクトースのレトアルドール反応（三単糖の生成反応）を促進することを明らかにした。この結果については、 ZnO と同様に PG 合成に有効であった Fe_3O_4 、 La_2O_3 、 CeO_2 についてもあてはまると推定される。本章ではこれらの知見をもとに、新規水素化反応システムを構築し、その実現可能性を実証した結果について述べる。

新規反応システムでは、水素発生剤として金属鉄粒子、水素化触媒として活性炭担持パラジウム触媒（ Pd/C ）を用いて、反応場で発生する水素（in-situ 水素）を利用してグルコースから PG への変換反応を行った。ここで、金属鉄には水素発生の機能だけではなく、酸化鉄に糖の異性化反応やレトアルドール反応の触媒としての役割も期待した。また、反応によって酸化した鉄微粒子を金属鉄として繰り返し再生し、反応システムの再利用可能性を評価するとともに、反応条件の最適化も行った。金属酸化物を再生可能エネルギーで還元する方法は公知であり、その技術を利用すれば鉄の再生の実用化は比較的容易であると思われる。従って、本研究では提案するシステムの重要な工程である水素発生と水素化をワンポットで反応を行う工程を中心に検討することとした。

3.1.1 新規水素化反応システム

第 1 章で述べたように、再生可能な炭素資源であるバイオマスから化学品を製造するためには、多くの場合、酸素含有量の低減が必要で、水素化あるいは水素化分解によって酸素を分子構造から除去する必要がある。反応に使用する水素として、化石資源に依存せず、再生可能エネルギー由来の水素（サステイナブル水素）であることが望ましい。ここで、サステイナブル水素の製造方法として、金属-水蒸気反応プロセス（Metal Steam Process）[1-4] を応用することを考えた。このプロセスは非常にシン

プルで、還元された金属微粒子が水蒸気と反応して水分子が分解することで、高純度の水素が発生するというものである。このプロセスは、Steam Iron Process ($3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$) として古くから広く知られており、現在でもケミカル・ルーピングプロセスとして、水素製造のみならず、CCS (Carbon dioxide Capture and Storage の略、二酸化炭素の回収・貯留を意味する) と発電とを同時に行う Chemical Looping Combustion としても応用展開されている。金属と水との反応性は、金属のイオン化傾向 ($\text{K} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Sn} > \text{Pb} > (\text{H}_2) > \text{Cu} > \text{Hg} > \text{Ag} > \text{Pt} > \text{Au}$) に従うが、K や Ca, Na は常温で反応してしまう。Mg, Al, Zn, Fe は高温の水蒸気と反応して水素を発生する。しかしながら、金属の酸化と還元の容易さを考慮すると利用可能な金属種は限られる。そこで、酸化還元の容易さ、水素発生制御・取り扱いの容易さ、経済性を考慮し、鉄/酸化鉄 (Fe/FeO_x) 系を選択した。

新規水素化システムを用いたバイオマスの水素化反応の概念図を Fig. 3-1 に示す。このシステムは、Scheme 3-1 に示す鉄/酸化鉄 (マグネタイト) の酸化還元反応を応用する 2 つの反応ステップで構成される。第 1 ステップでは、鉄と水との反応により発生する水素を利用してバイオマスの炭水化物を水素化/水素化分解し、付加価値のある化学品であるポリオール類やアルカンなどに変換する。

第 2 ステップでは、酸化鉄は再生可能エネルギーによって還元することができ、金属鉄に戻ることができる。再生可能エネルギーを利用した金属酸化物の再生方法は数多く提案されている：例えば、太陽熱エネルギー [5, 6] やソーラー水素、バイオマスのガス化による還元性ガス (CH_4 , CO , H_2) [7]、バイオマスおよびバイオマス由来炭化物 (チャー, タール) による熱的還元 [8, 9] などが挙げられ、再生可能エネルギーを利用して鉄/酸化鉄の酸化還元サイクルを繰り返し行えることが知られている。

この新規反応システムは、反応系に外部から水素を供給する必要がない点が、従来の外部水素を利用するシステムとは大きく異なっている。すなわち、この反応は高純度の高圧水素を必要とせず、反応場で水素が発生するため、水素製造、貯蔵、および輸送にかかるエネルギー消費を低減するだけでなく、高圧水素を取り扱うことによる危険リスクをも低減することができる。このように、本システムは外部水素を必要とせず、より安全に運転できると共に、経済的なシステムとなり得ると考えられる。

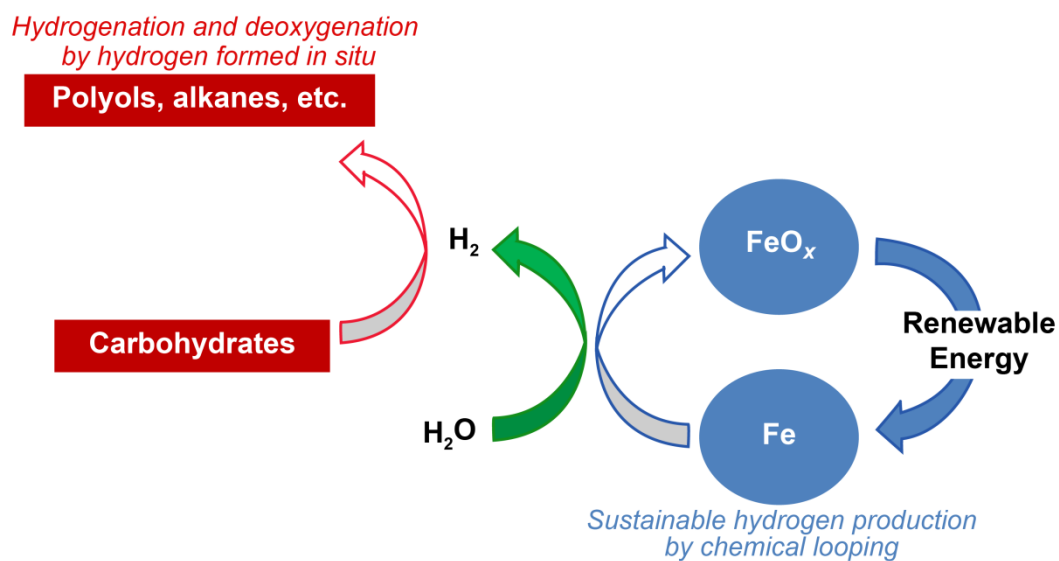
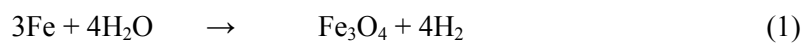
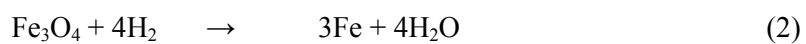


Fig. 3-1. Conceptual image of hydrogenation reaction system using in situ generated hydrogen from chemical looping of iron and iron oxides.

Hydrogen Generation



Regeneration of Iron



Scheme 3-1. Redox reaction of Fe/Fe₃O₄ system

3.2 実験

3.2.1 原材料

60-80nm (NM-0019-UP, 99.9%), 5-9 μ m (93-2601, 99.9%), 75 μ m (00737, 200mesh, 99+%) の異なる粒子径の鉄粒子をそれぞれ Ionic Liquids Technologies GmbH (Germany), Strem Chemicals, Inc. (USA), Alfa Aesar (UK) から購入した。活性炭担持 5 重量%パラジウム触媒 (Pd/C) はエヌイーケムキャット株式会社 (日本), D(+)-グルコース (GC 純度 100.0%), D(-)-フルクトース (HPLC 含量 99.9%), ヒドロキシアセトン (HPLC 含量 99.5%), プロピレングリコール (GC 純度 99.8%), グリセリン (GC 純度 99.9%), 乳酸, (±)-1,2-ブタンジオール (GC 含量 99.2%), 1,2-ヘキサジオール (GC 含量 98.4%), グリコール酸, 酢酸 (含量 100.0%) 等の有機化合物は特級グレードで和光純薬工業株式会社 (日本), GC 測定用標準ガスは, ジーエルサイエンス株式会社 (日本) から各々購入した。全ての試薬は, 購入したものを前処理や精製することなくそのまま反応に使用した。

3.2.2 反応装置と反応操作

反応には, 第 2 章 Fig. 2-2 に図示したステンレス鋼 (SUS316) 製の 50 mL オートクレーブ (耐圧硝子工業, TSV-1), ハステロイ (C-22) 製の 100 mL オートクレーブ (OM ラボテック株式会社, MMJ-100) を用いて行った。標準的な反応操作は以下の通り行った。まず, グルコース 180 mg (1 mmol), 鉄微粒子 335 mg (6 mmol), 5wt%-Pd/C 触媒 30 mg (Pd 15 μ mol 相当) および超純水 36 mL を嫌気雰囲気中で反応器に仕込んだ。その後, 空気を追い出すために窒素で 3 回パージし, 最後に窒素で 0.5 MPa に加圧した。そして, 600~720 rpm で攪拌しながら, 所定の温度まで加熱し, 設定した反応時間の間保持した。内部温度は熱電対を用いて測定した。所定の温度に到達するまでの時間は約 30 分間で, 冷却にはおよそ 1 時間が必要であった。再利用実験に用いた触媒は反応混合物から濾過により回収して超純水で数回洗浄した後, 343 K で一晩真空乾燥した。乾燥した触媒を流通式還元装置内で純水素 40cm³/min 流通下で 723 K で 4 時間還元を行った。空気中での取り扱いを容易にするため, 2%酸素に一晩曝して鉄微粒子表面を酸化処理し, 再使用実験に供した。

3.2.3 分析方法

反応後，ガス生成物はサンプリング用ガスバッグに採取して，ガスクロマトグラフィー（GC-TCD）を用いて分析した．液状生成物は，遠心分離，デカンテーション，およびフィルター濾過（0.45 μ m）によって分離して，高速液体クロマトグラフィー（HPLC）および全有機炭素分析（TOC）を用いて分析した．生成物は，標準物質を用いて同定し，外部標準により定量した．生成物の収率（mol%-C）は，下記式に従って炭素基準で算出した．炭素基準の物質収支は，TOC および GC による収率の和で算出した．

$$\text{Yield [mol\%/C]} = \frac{\text{number of C atoms in product}}{\text{number of C atoms in substrate}} \times \frac{\text{number of moles of product}}{\text{initial number of moles of substrate}} \times 100$$

・ガスクロマトグラフィー（GC, Gas Chromatography）

装置：島津製作所（日本）製 GC-8A

カラム 1：シリカゲル（60-80mesh, SUS 2.0 m $\times$ ID 3.0 mm）

カラム 2：モレキュラーシーブ 5A（60-80 mesh, SUS 2.0 m $\times$ ID 3.0 mm）

カラム温度：393 K

キャリアガス：ヘリウム，29 mL/min（カラム 1），10 mL/min（カラム 2）@室温

検出器：熱伝導率検出器（TCD）100 mA，453 K

サンプル量：2 mL

・高速液体クロマトグラフィー（HPLC, High Performance Liquid Chromatography）

装置 1：Waters(USA)製 600 システム

カラム：Bio-Rad 製 Aminex HPX-87H（ ϕ 7.8 $\times$ 300 mm），313 K

移動相：5 mM ギ酸水溶液，0.7 mL/min

検出器：屈折率検出器（RI）

装置 2：島津製作所製 Prominence

カラム：Bio-Rad 製 Aminex HPX-87P（ ϕ 7.8 $\times$ 300 mm），358 K

移動相：水 1.0 mL/min

検出器：屈折率検出器（RI）

- ・全有機体炭素分析 (TOC, Total Organic Carbon Analyzer)

装置：島津製作所製 TOC-LCSH / CSN

方式：680℃燃焼触媒酸化方式，白金触媒

検出器：赤外線ガス分析 (NDIR)

検量線用標準試薬：フタル酸水素カリウム水溶液

測定項目：有機体炭素 (TOC) = 全炭素 (TC) - 無機体炭素 (IC)

3.2.4 キャラクターゼーション

- ・X線回折法 (XRD, X-ray Diffraction Analysis)

装置：株式会社リガク SmartLab

測定条件：Cu K α 線，45 kV，200 mA

入射スリット 1°，受光スリット 20 mm

5° ～90°，サンプリング幅 0.02°，スキャンスピード 5° /min

帰属：Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS)

- ・蛍光X線分析 (XRF, X-ray Fluorescence) ※固体測定

装置：株式会社リガク 走査型蛍光X線分析装置 ZSX Primus II

測定条件：Rh K α 線 (4 kW)

X線管 4 kW，Be 薄窓，Rh ターゲット

重元素

管電圧 50 kV，管電流 60 mA

分光結晶 LiF1，走査速度 30° / min

軽元素

管電圧 30 kV，管電流 100 mA

分光結晶 LiF1，Ge，PET，RX25，走査速度 10～30° / min

測定方法：固体試料

定量方法：FP 法

・ 蛍光 X 線分析 (XRF, X-ray Fluorescence) ※溶液測定

装置 : スペクトリス株式会社 走査型蛍光 X 線分析装置 PW2404

測定条件 : Rh K α 線 (4 kW)

X 線管 : 4 kW, Be 薄窓, Rh ターゲット

Al

管電圧 30 kV, 管電流 125 mA

分光結晶 PE002-C, 走査速度 0.25° / sec

Fe

管電圧 60 kV, 管電流 66 mA

分光結晶 LiF200, 走査速度 0.32° / sec

測定方法 : 液体試料

定量方法 : 検量線法

・ 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry)

装置 : 日立ハイテクサイエンス ICP 発光分光分析装置 CIROS-120

測定条件 : 高周波出力 1.4 kW

プラズマガス流量: 12L/min

補助ガス流量: 1.0 L/min

キャリアーガス流量: 1.0 L/min

試料導入: MicroMist ネブライザー

チャンバー: サイクロンスプレーチャンバー

プラズマトーチ: 石英トーチ

観測方法: 軸方向

定量方法 : 検量線法

・窒素吸脱着等温線の測定 (BET 表面積)

測定装置：カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン合同会社 NOVA3200e

前処理方法：200℃, 2 時間, 真空脱気

測定方法：定容法, 窒素による吸着脱離

吸着温度：77K 吸着質断面積： 0.162 nm²

吸着質：窒素 平衡待ち時間： 120 sec

飽和蒸気圧：実測

比表面積：BET 法により算出

・電界放出形透過電子顕微鏡 (FE-TEM, Field Emission Transmission Electron Microscopy)

測定装置：日本電子株式会社 (日本) 製 JEM-2100F

コールド型電界放射銃を装備

検出器：エネルギー分散型 X 線分析 (EDS, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

前処理：分散懸濁法 (溶媒トルエン)

・走査型電子顕微鏡 (SEM, Scanning Electron Microscopy)

装置：日立ハイテクノロジーズ株式会社製 S-4800

前処理：分散懸濁法 (溶媒トルエン)

3.3 結果と考察

3.3.1 金属鉄粒子と水との反応による in-situ 水素の生成

粒径の異なるいくつかの金属鉄粒子（60–80 nm, 5–9 μm , 75 μm ）を用いて、水熱条件（453 K, 20 h）下で水素が生成することを確認した。その結果を Fig. 3-2 に示す。いずれの粒径においても水素生成は経時的に増加した。平均粒径 60–80 nm の鉄ナノ粒子は比表面積が大きいために、水素生成速度ならびに水素生成量の観点で最も効果的であった。そこで、本研究では in-situ 水素発生剤として 60–80 nm の鉄ナノ粒子を使用することとした。

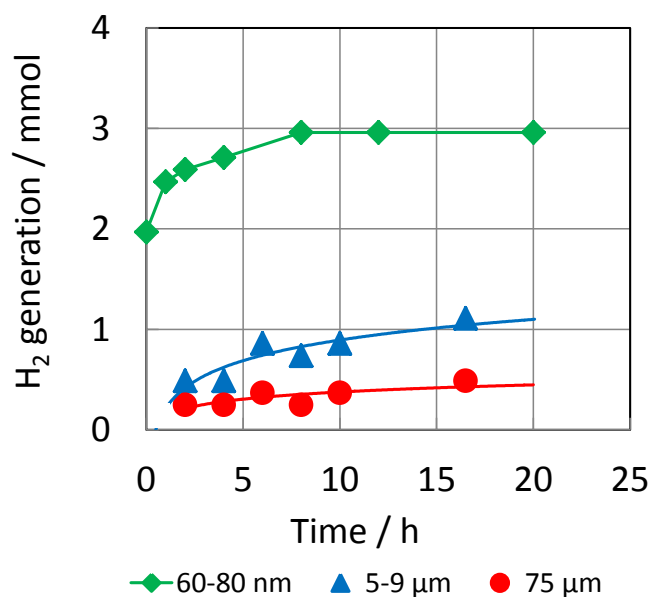


Fig. 3-2. Generation of hydrogen using Fe metal particles of various sizes (60–80 nm, 5–9 μm , 75 μm). Conditions: Fe, 335 mg (6 mmol); water, 36 mL; 453 K; 20 h; N₂, 0.5 MPa. Specific surface area: 60–80 nm, 8.7 m²/g; 5–9 μm , 0.47 m²/g; 75 μm , unmeasurable.

金属鉄は水と反応することにより、酸化状態が変化して酸化鉄となる． Fig. 3-3b, 3d は水との反応後の酸化鉄微粒子の XRD パターンである． マグネタイト Fe_3O_4 (JCPDS カード番号 01-085-1436) と金属鉄 Fe (JCPDS カード番号 01-087-0721) に帰属される回折ピークが確認できる． 一方，反応前の金属鉄 (Fig. 3-3a) と反応後の酸化鉄を還元したもの (Fig. 3-3c) の XRD パターンは金属鉄に帰属される回折ピークを示した． これらの結果は，金属鉄が水によって酸化されて水素が生成することを示唆している．

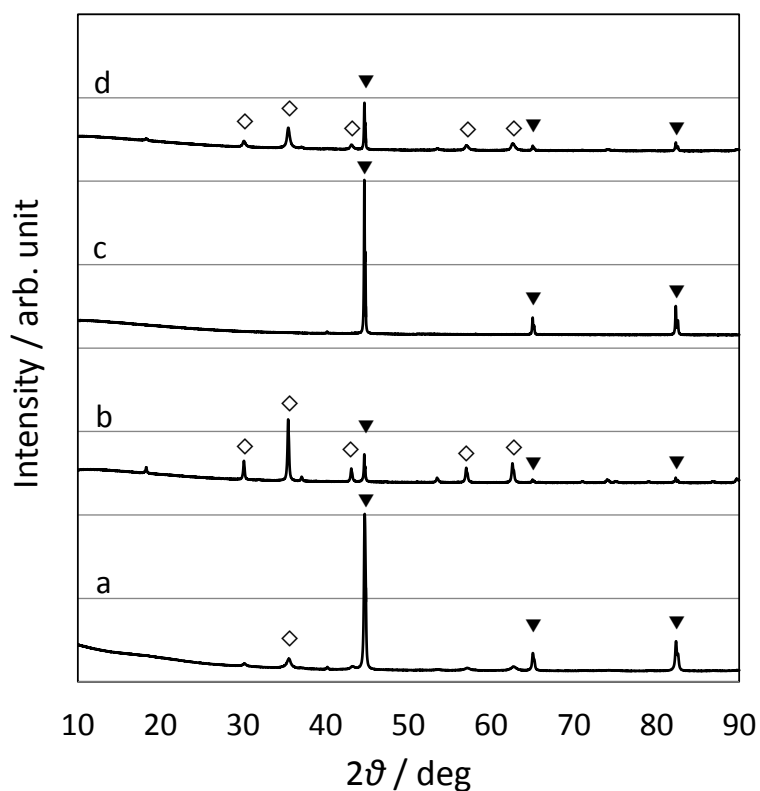
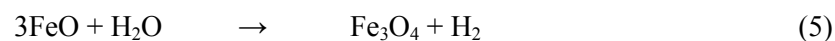
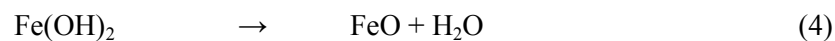
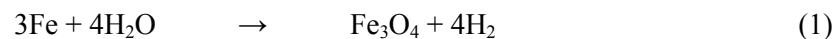


Fig. 3-3. XRD patterns of (a) fresh iron metal; (b) iron oxide after two rounds of reuse; (c) Fe + Pd/C reduced after three rounds of reuse; (d) Fe + Pd/C after four rounds of reuse. Peak assignment: ▼, Fe metal (JCPDS card No. 01-087-0721); ◇, Fe_3O_4 (JCPDS card No. 01-085-1436).

水熱条件下での鉄－水反応のメカニズムは、Scheme 3-2 のように推定される．ゼロ価の鉄ナノ粒子を常温で水にさらすと、粒子表面に 2 価の水酸化鉄 Fe(OH)_2 が析出することが過去に研究により示されている [10, 11]. Fe(OH)_2 は窒素雰囲気下約 473 K で酸化第一鉄（ウスタイト, FeO ）に分解すること、373 K 以上で酸素の非存在下では四酸化三鉄（マグネタイト, Fe_3O_4 ）に変化することも知られている [12]. 反応式(3)と(4)の和は Schikorr 反応 ($3\text{Fe(OH)}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) としても知られる反応である [10, 13].



Total reaction:



Scheme 3-2. Hydrogen generation from iron – water ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$) reaction system.

鉄微粒子が水との反応によって表面が酸化される形態は、三次元拡散律速反応の Jander 式に従うと予測された。酸化鉄のレドックスプロセスを利用した水素製造において、鉄粒子の酸化過程が Jander 式に適合することが報告されている [14]。Jander 式は、試料を球体とみなし、次式で表される。

$$g(\alpha) = [1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = 2kt/r^2 = k't \quad (6)$$

α は反応率、 k は反応速度定数、 k' は見かけの反応速度定数、 r は粒子半径である。従って、式(6)は式(7)に変形できる。

$$\alpha = 1-[1-(k't)^{1/2}]^3 \quad (7)$$

そこで、実験結果より見かけの反応速度を算出し、発生水素量から算出した α と時間の関係をプロットした (Fig. 3-4) とところ、実験データと Jander 式による計算値との良好な適合性が確認できた。すなわち、鉄粒子表面から粒子中心に向かって酸化鉄へと相変化していくコア-シェル型の形態で酸化が進行すると推察される。

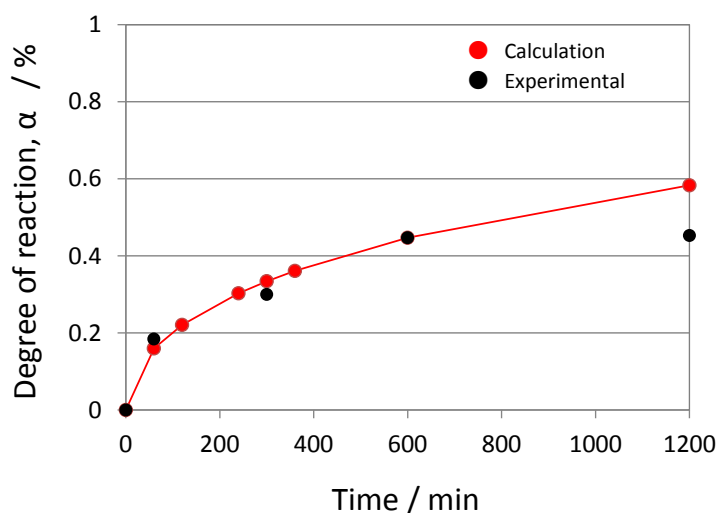


Fig. 3-4. Fitting curves of Jander's equation for hydrogen generation by iron-water reaction at 453 K.

Fe metal nanoparticle, average 60-80 nm

3.3.2 in-situ 水素を用いたグルコース変換反応

金属鉄粒子および／又は活性炭担持パラジウム触媒 (Pd/C) を用いて、グルコース変換反応を行った結果を Fig. 3-5 と Table 3-1 に示す。すべての条件において、グルコースの転化率は 100%であった。金属鉄を単独で用いると、ヒドロキシアセトンと乳酸が同程度生成し、合わせて 35%程度となった。一方、Pd/C を単独で用いると、ヒドロキシアセトンが 20.2%の収率で得られ、プロピレングリコール (PG) の収率はわずか 1.7%であった。しかしながら、Fe と Pd/C を組み合わせて用いると、ヒドロキシアセトンと乳酸の生成が減少し、PG 収率が大幅に増加して 22.7%となった。このとき、反応器中の水素圧力は約 0.20～0.30 MPa という非常に低い圧力であった。すなわち、Fe+Pd/C 反応システムを用いることにより外部から水素を添加することなく、低圧でグルコースから PG への選択的変換できることがわかった。

次に、金属鉄が水との反応により酸化された状態の酸化鉄を用いて、外部から水素を添加して反応を行ったところ (Fig. 3-5, FeOx+Pd/C), PG 収率は 5.6%であった。これは in-situ 水素で得られた PG 収率 22.7%よりも低い。in-situ 水素が外部添加した水素よりも高い活性を示したことは非常に興味深い。ごく最近、Jin らが Zn/H₂O による水素を用いた Pd/C 上でのグルコースから PG 合成において同様の現象を報告している [15] が、系内で発生した水素が高活性な理由は明らかにされていない。

典型的な反応において、全有機炭素 (TOC) 収率及び生成物の高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 収量の合計の差は 35-45mol%-C あり、この差は未知の化合物に由来するが、これはおそらく HPLC で検出できなかったオリゴマーあるいはポリマーではないかと考えている。反応経路中に想定されるアルデヒドが縮合したものなどが考えられる。全体の炭素収支は、TOC 収率とガス収率の合計で算出されるが、それは 77-83mol%-C の範囲内であった。つまり、17-23mol%-C のロスがあると考えられるが、それは、反応器の内壁や攪拌機のシャフトに付着した炭素質に起因するものと考えている。同一条件で 3 回反応を行った結果、実験誤差は最大で±2%であった。

Fe と水の理論的な反応は、PG へのグルコースの変換はここにあります。

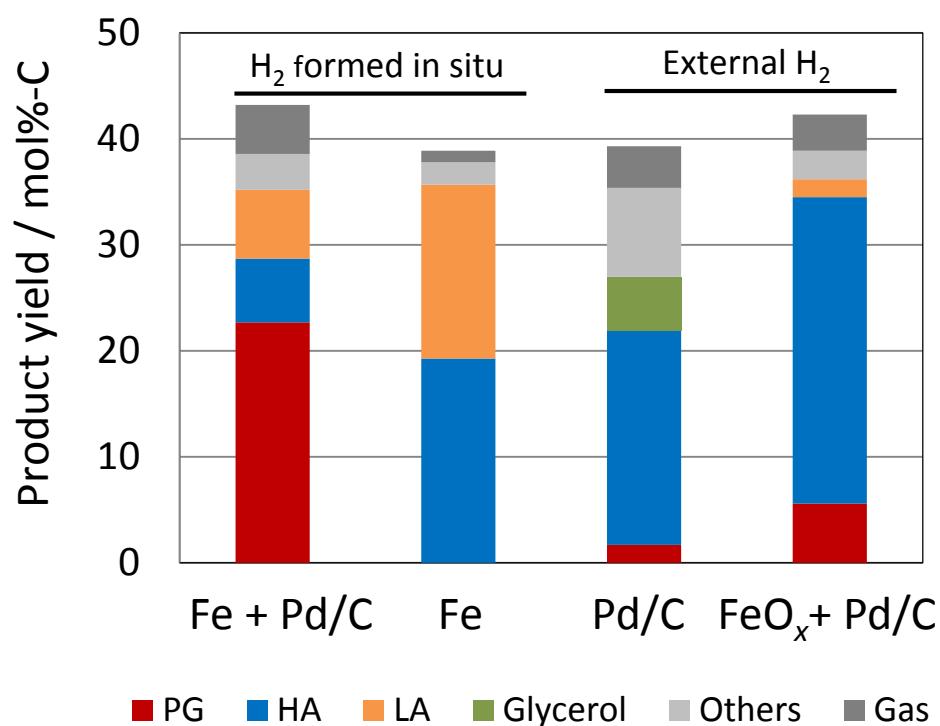


Fig. 3-5. Transformation of glucose using Fe metal particles or a Pd/C catalyst, or a combination of both Fe metal particles and Pd/C catalyst.

Conditions: glucose, 180 mg; Fe, 335 mg; 5%-Pd/C, 30 mg; water, 36 mL; 453 K; 20 h; N₂, 0.5 MPa. FeO_x + Pd/C: FeO_x from Fe after 20 h at 453 K; 5%-Pd/C, 30 mg; N₂, 0.5 MPa; H₂, 0.2 MPa. Products: PG, propylene glycol; HA, hydroxyacetone; LA, lactic acid; Others, sum of 1,2-butanediol, 1,2-hexanediol, glycolic acid, and acetic acid; Gas, sum of methane, ethane, propane, butane, carbon monoxide, and carbon dioxide. Maximum error: $\pm 2\%$. The liquid and gaseous-product yields were determined by HPLC and GC analysis, respectively.

Table 3-1 Transformation of glucose using Fe metal particles or a Pd/C catalyst, or a combination of both Fe metal particles and a Pd/C catalyst.

Catalyst	Conversion / mol%-C	Liquid product yield ^a / mol%-C						TOC yield ^b / mol%-C	Gaseous product yield ^a / mol%-C	Carbon balance ^c / mol%-C
		Glycerol	HA	LA	PG	Others	unknown			
Fe + Pd/C	100	0.0	6.0	6.5	22.7	3.4	34.6	73.2	4.6	77.8
Fe	100	0.0	19.3	16.4	0.0	2.1	43.7	81.5	1.1	82.6
Pd/C	100	5.1	20.2	0.0	1.7	8.4	43.6	74.0	3.9	77.9
FeO _x + Pd/C	100	0.0	28.9	1.7	5.6	2.7	34.6	73.5	3.4	76.9

Conditions: glucose, 180 mg; Fe, 335 mg; 5%-Pd/C, 30 mg; water, 36 mL; 453 K; 20 h; N₂, 0.5 MPa. FeO_x + Pd/C: FeO_x from Fe after 20 h at 453 K; 5%-Pd/C, 30 mg; N₂, 0.5 MPa; H₂, 0.2 MPa. Products: propylene glycol (PG); hydroxyacetone (HA); lactic acid (LA); other chemicals (1,2-butanediol, 1,2-hexanediol, glycolic acid, and acetic acid); gaseous products (methane, ethane, propane, butane, carbon monoxide, and carbon dioxide). Maximum error: ±2%.

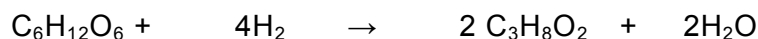
^a The yields of liquid and gaseous products were determined by HPLC and GC analysis, respectively.

^b The TOC yield indicates the yield of total organic carbon of the liquid products determined by TOC analysis.

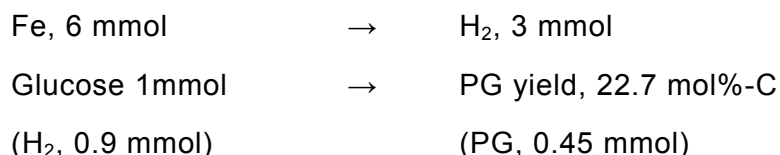
^c Carbon balance was determined by the sum of the TOC and gaseous-product yields.

Fe + Pd/C 反応システムを用いたグルコースからの PG 合成における水素の発生効率ならびに利用効率を Scheme 3-3 に示す. 鉄 6 mmol からは理論的には 8 mmol の水素が発生するが, 実験結果では 3 mmol (0.2 MPa) の水素発生量であった. 従って, 水素発生効率は 38%と計算される. 一方, 反応では, グルコース 1 mmol から 0.45 mmol の PG が合成できた. PG 合成には理論的に 2 モル当量の水素が消費されることから, PG 合成に消費された水素は 0.9 mmol と計算される. 従って, 発生水素の利用効率は 30%と計算される. 5 MPa 以上の高圧水素を用いる従来法では, 同様の PG 収率達成のためには本反応系の約 20 倍程度以上の水素が必要となることと比較すると, 低い水素圧で進行する本反応系は非常に高効率であると言える.

Theoretical



Experimental



$$\text{Efficiency of H}_2 \text{ generation} = 3/8 = 38\%$$

$$\text{Efficiency of H}_2 \text{ consumption} = 0.9/3 \times 100 = 30\%$$

Scheme 3-3. Efficiency of hydrogen generation from Fe + water and hydrogen consumption in the transformation of glucose into propylene glycol.

3.3.3 Fe + Pd/C 反応システムの再利用

Fe + Pd/C 反応システムの再利用可能性を検討した結果を Fig. 3-6 に示す. 反応は 100 mL 反応容器を用い, 使用後の Fe および Pd/C は実験項 3.2.2 節に記載の方法に従って還元処理して繰り返し反応に供した. フレッシュでは PG 収率 17.3%であったのに対し, 再使用 1 回目では 23.9%であった. フレッシュな鉄微粒子は購入したものそのままを用いており, 表面の一部が酸化鉄となっている (Fig. 3-3a) が, 水素還元した還元鉄 (Fig. 3-3b) では表面を酸化処理しているが, 酸化鉄の相が確認できないほど, そのほとんどが金属鉄で存在していた. そのため, Fe の酸化による水素発生量も増加したために PG 収率が増加したものと考えられる. 再使用 2 回目および 3 回目ではおよそ PG 収率 23%を維持した. 再使用 3 回目の後に還元すると, XRD パターンは主に金属鉄に帰属されるピークを示した (Fig. 3-3c). 再使用後の XRD パターンは, マグネタイト Fe_3O_4 に帰属される回折ピークを示した (Fig. 3-3b and 3-3d).

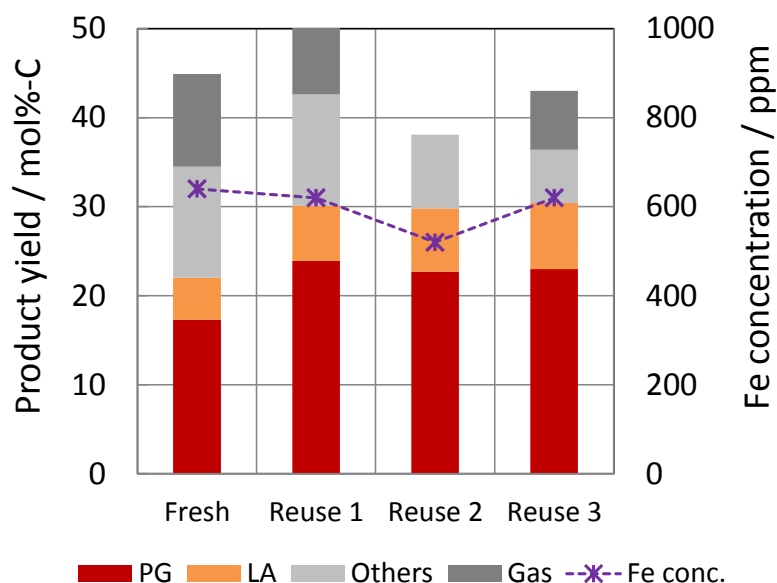


Fig. 3-6. Reuse of the Fe + Pd/C catalyst system.

Conditions: glucose, 360 mg; Fe, 670 mg; 5%-Ru/C, 120 mg; water, 40 mL; 453 K; 20 h.

Note: The gas yield is not available for Reuse 2. Products: PG, propylene glycol; LA, lactic acid; Others, sum of 1,2-butanediol, 1,2-hexanediol, glycolic acid, and acetic acid; Gas, sum of methane, ethane, propane, butane, carbon monoxide, and carbon dioxide.

反応により酸化した酸化鉄は、太陽エネルギーやバイオマス由来の再生可能エネルギーによって金属鉄に還元することができることを序文で述べた。前述した再利用の検討では、実験室で簡便に実施できる水素による還元方法を選択したが、実用的な方法としてリグノセルロース系バイオマスで熱処理する方法について検証を行った。具体的には、使用済み酸化鉄 1 g をリグノセルロース系バイオマスであるパーム空果房 (empty fruit bunch, EFB) 粉末 0.5 g (元素組成: C, 51.1 wt%; H, 6.1 wt%; O, 42.5 wt%, N, 0.3 wt%, dry ash free) と混合し、流通式反応装置で $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ の窒素ガス気流中 1273 K で 2 時間加熱を行った。Fig. 3-7 には、フレッシュな鉄微粒子および反応後の酸化鉄、EFB との混焼した鉄の XRD パターンを示す。反応後にはマグネタイトが確認できる (Fig. 3-7b) が、EFB との混焼処理によって金属鉄に再生される (Fig. 3-7c) ことが確認された。これは EFB が熱分解する過程で還元性ガスである水素および一酸化炭素が発生し、それによって酸化鉄が直接還元されたものと思われる。再生条件の最適化には追加検討を要するが、バイオマスによって酸化鉄を還元することが可能であることは確認することができた。

次に、再利用実験の反応後の Fe および Pd の粒子サイズについて、SEM および TEM の画像処理から算出した平均粒径、ならびに XRD 回折パターンから Scherrer 式で算出した結晶子径を Table 3-2 に示す。SEM 画像から計算した Fe 粒子サイズは、3 回再使用後に還元したものが 103 nm、4 回再使用したものが 64 nm であった。XRD から得た結晶子径は各々 89 nm、82 nm であった。これらの結果から、極端な変化は起こっておらず、繰り返し使用しても大きな結晶成長は見られなかったとみなせる。一方、TEM 画像から計算したパラジウムの平均粒子径はほとんど変化していなかった。次に、金属の溶出を XRF および ICP-AES により測定したところ、再利用実験の間、Fe が 520 ppm から 640 ppm の濃度で溶出していることが判明した (Fig. 3-5 中の紫色の点線を参照)。溶解した Fe 種は反応に関与している可能性があるが、これについては 3.3.6 節で議論する。一方の Pd は溶出が認められなかった。

以上の結果から、本研究の Fe + Pd/C 反応システムは、再利用可能であることが実証されたと考えられる。

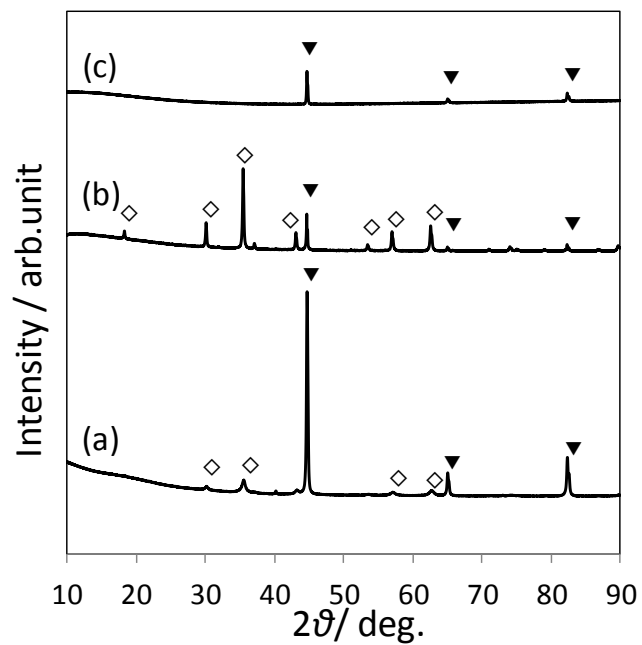


Fig. 3-7. XRD patterns of (a) fresh iron metal; (b) iron oxide after reaction; (c) after thermal treatment of used iron oxide and EFB powder (lignocellulosic biomass).

Peak assignment: ▼, Fe metal (JCPDS card No. 01-087-0721); ◇, Fe₃O₄ (JCPDS card No. 01-085-1436).

Table 3-2. Particle sizes of Fe and Pd metals in fresh iron metal, fresh Pd/C, Fe + Pd/C reduced after three rounds of reuse, and Fe + Pd/C after four rounds of reuse.

Material	Fe particle size (nm)		Pd particle size (nm)
	By SEM ^a	By XRD ^b	by TEM ^a
Fresh iron metal	(60–80)	46	–
Fresh Pd/C	–		4.9 (<i>n</i> = 25)
Fe + Pd/C (reduced after three rounds of reuse)	103 (<i>n</i> = 29)	89	4.1 (<i>n</i> = 11)
Fe + Pd/C (after four rounds of reuse)	64 (<i>n</i> = 30)	82	5.5 (<i>n</i> = 11)

a: Fe and Pd particle sizes were determined as an average of a number of particle images by SEM and TEM, respectively.

b: Crystallite diameters of Fe metal were calculated by Scherrer's equation below.

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta$$

D, crystallite diameter; K, shape factor, 0.9; λ , X-ray wavelength, CuK $_{\alpha}$

=1.5418 Å; β , full width at half maximum of peak, FWHM; θ , Bragg's angle

3.3.4 反応条件の影響

Fe + Pd/C 反応システムを用いたグルコース変換における反応条件の影響を検討した (Fig. 3-8). 反応温度の影響を検討した結果を Fig. 3-8a に示す. 413 K ではヒドロキシアセトンが主な生成物であった. 反応温度を上げていくと, ヒドロキシアセトン収率が減少して PG 収率が増加した. ところが温度を 473 K 以上に上げると, ガス状生成物の量が増加して PG 収率も減少した. 従って, PG を効率的に得るためには, 453 K が最適であった. すなわち, 反応温度を適切に選択することによって, ヒドロキシアセトンと PG を作り分けることが可能となる.

次に, 金属鉄粒子と Pd/C の量の効果を Fig. 3-8b および 8c に示す. 金属鉄粒子を添加せずに Pd/C のみを使用した場合, PG 収率が 1.7%, ヒドロキシアセトン収率が約 20% であった. ここで Fe を添加していくと, 水素生成の増加に伴って, PG 収率が増加した. Fe 量が 335 mg 以降で PG 収率の増加は漸増となる. 一方, Pd/C を添加せずに Fe のみを使用した場合, ヒドロキシアセトンと乳酸が相当量生成した. ここで Pd/C を添加していくと, ヒドロキシアセトンと乳酸が減少していくとともに, PG 収率が増加していった. Pd/C 量 30 mg 以降で PG 収率の増加は漸増となる. 従って, グルコースから PG 合成のための効果的な Fe 量と Pd/C 量は各々 335 mg (グルコースに対し, 186 wt%, 6 倍モル量), 30 mg (グルコールに対し, 16.7 wt%) であるといえる.

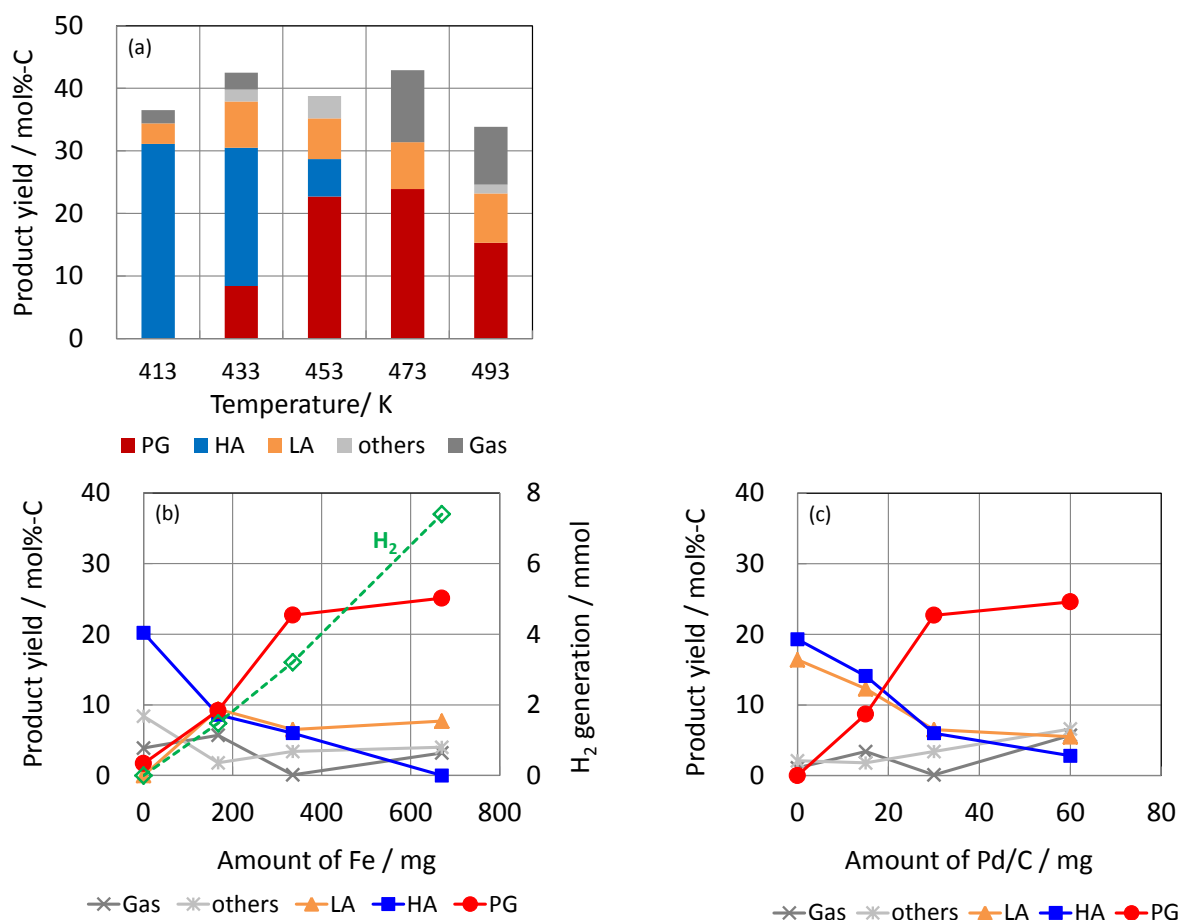


Fig. 3-8. Effects of reaction conditions on the transformation of glucose into propylene glycol in the Fe + Pd/C system.

Conditions: glucose, 180 mg; water, 36 mL; (a) Fe, 335 mg; 5%-Pd/C, 30 mg; 20 h, (b) 5%-Pd/C, 30 mg; 453 K; 20 h, (c) Fe, 335 mg; 453 K; 20 h. Products: PG, propylene glycol; HA, hydroxyacetone; LA, lactic acid; Others, sum of 1,2-butanediol, 1,2-hexanediol, glycolic acid, and acetic acid; Gas, sum of methane, ethane, propane, butane, carbon monoxide, and carbon dioxide.

3.3.5 バイオマス基質への適用可能性

Fe + Pd/C 反応システムを用いて，多糖類や二糖類，単糖類などの各種バイオマス基質への適用可能性を検討した (Fig. 3-9)．基質は炭素換算で 6 mmol 相当を用いて，標準的な条件である Fe 6 mmol, Pd/C 30 mg, 180°C × 20 h で反応を行った．単糖類ではグルコース，フルクトース，キシロースの単糖類，セロビオース，スクロース，マルトースの二糖類，コーンスターチ（デンプン）やイヌリンの多糖類でも PG 生成が確認され，本反応システムの適用可能性が確認できた．セルロースは生成物が全く確認されなかったが，セルロースは結晶性が高く，加水分解を促進するためには，230°C 程度以上の温度が必要とされることが要因と考えられる．注目すべきは，イヌリン（フルクトースベースの多糖類）およびスクロース（グルコースとフルクトースからなる二糖類）で高い PG 収率が得られたことである．収率に影響する要因としては，グリコシド結合の加水分解速度，構成される単糖類およびその三単糖への分解速度，単糖の還元性などが考えられるが，詳細な考察には追加検討を要する．

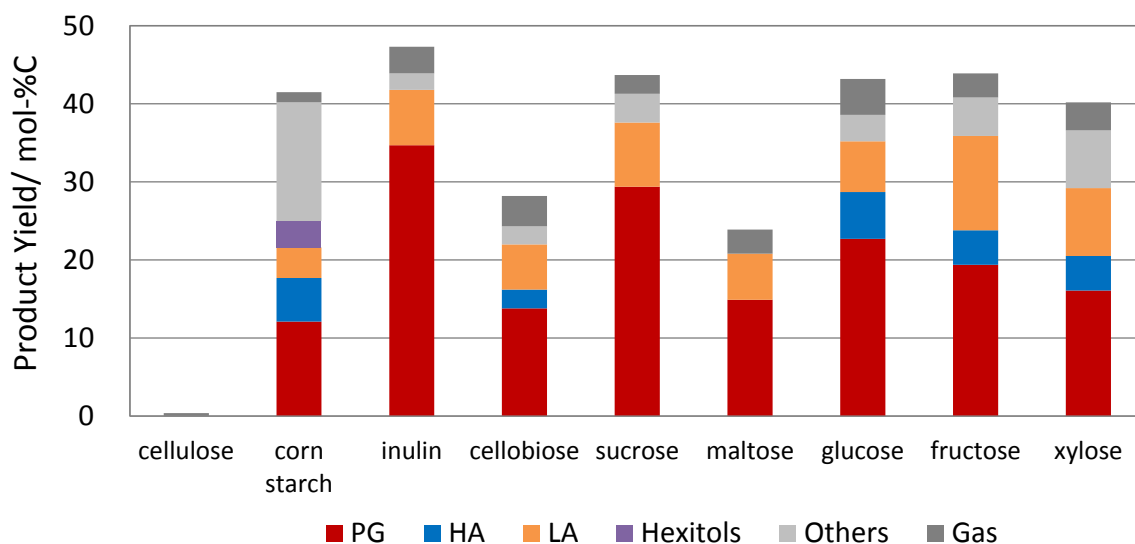


Fig. 3-9. Transformation of various substrates using Fe + Pd/C catalyst.

Conditions: substrate, equivalent to 6 mmol of carbon; Fe, 335 mg; 5%-Pd/C, 30 mg; water, 36 mL; 453 K; 20 h; N₂, 0.5 MPa. Products: PG, propylene glycol; HA, hydroxyacetone; LA, lactic acid; Others, sum of 1,2-butanediol, 1,2-hexanediol, glycolic acid, and acetic acid; Gas, sum of methane, ethane, propane, butane, carbon monoxide, and carbon dioxide.

3.3.6 反応機構－金属鉄および Pd/C 触媒の役割

Fe + Pd/C 反応システムを用いてグルコース変換反応の経時変化を検討した結果を Fig. 3-10 に示す. 反応初期 (反応時間 0 時間は反応器が設定温度に達した直後) には, フルクトースが 22.3% の収率で確認された. その後, フルクトースが経時的に減少してヒドロキシアセトンが生成し始め, 2 時間後にはヒドロキシアセトン収率は 26.2% に達した. そして 2 時間以降, ヒドロキシアセトンの減少とともに, プロピレングリコール (PG) が生成した. 4 時間後に 7.6%, 20 時間後には 24.6% の PG 収率となった. これらの結果より, フルクトースおよびヒドロキシアセトンが中間体となり, ヒドロキシアセトンからの水素化が律速段階となって PG が生成するという反応経路で進行していると推察した.

第 2 章では, ZnO + Ru/C 反応システムにおけるグルコースからの PG 合成の反応経路について詳細に検討した. 本章の Fe + Pd/C 反応システムにおいても, Scheme 3-4 のような反応経路でグルコースから PG が生成していると推察した. すなわち, グルコースからフルクトースへの異性化, フルクトースから三単糖トリオース (グリセルアルデヒドおよびジヒドロキシアセトン) へのレトロアルドール反応, ピルビルアルデヒドへの脱水, ピルビルアルデヒドからヒドロキシアセトンへの水素化, ヒドロキシアセトンから PG への水素化という一連の反応経路であると考えている. そこで, グルコースから PG までの反応における中間工程における Fe と Pd/C の役割を検討した (Table 3-3).

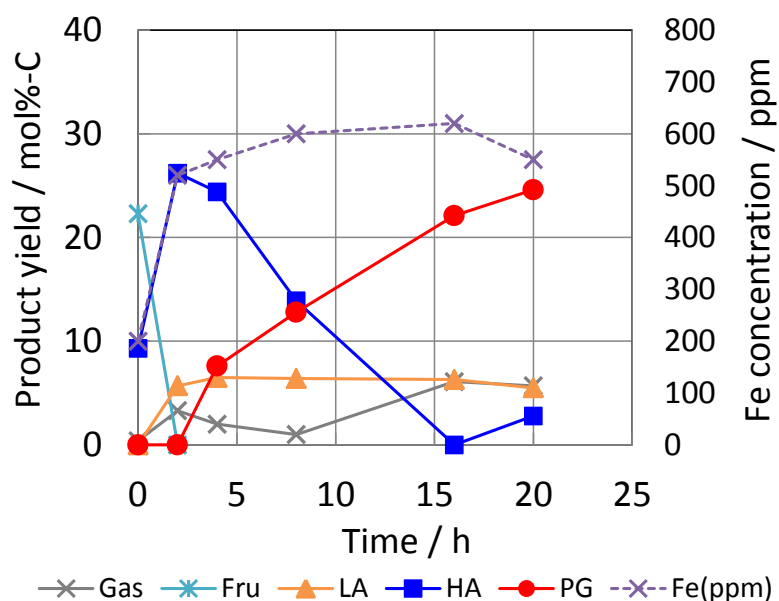
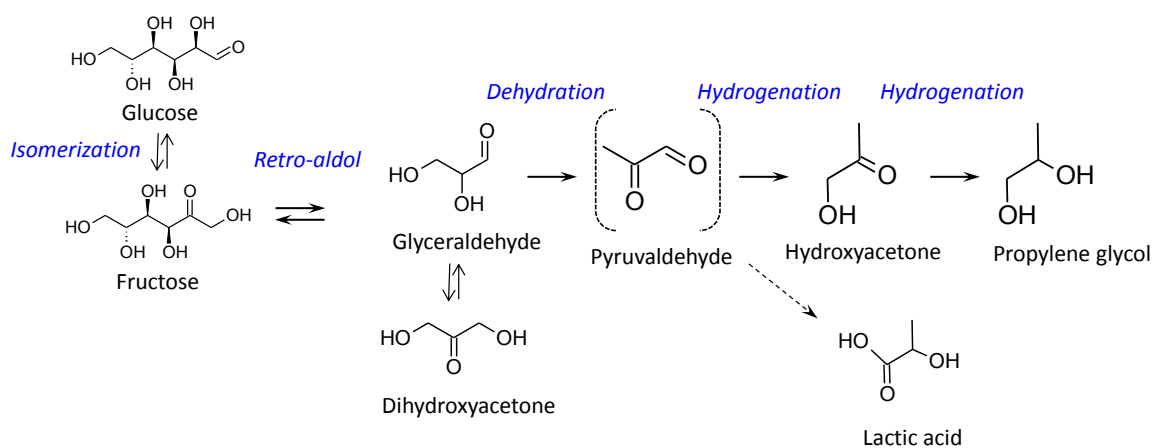


Fig. 3-10. Effect of time on the transformation of glucose into propylene glycol in the Fe + Pd/C system.

Conditions: glucose, 180 mg; Fe, 335 mg; 5%-Pd/C, 60 mg; water, 36 mL; N₂, 0.5 MPa; 453 K.
 Products: PG, propylene glycol; HA, hydroxyacetone; LA, lactic acid; Fru, fructose; Gas, sum of methane, ethane, propane, butane, carbon monoxide, and carbon dioxide.



Scheme 3-4. Possible reaction pathway for the transformation of glucose into propylene glycol

まず、グルコースからフルクトースへの異性化反応（453 K, 0 h）を調べた結果を Fig. 3-11 に示す。Pd/C のみを用いた場合、グルコースは転化せずにフルクトースは生成しなかったが、Fe あるいは Fe+Pd/C を用いた場合には、それぞれ 22.3%あるいは 23.7%のフルクトース収率が得られた。従って、Fe がグルコースの異性化を促進していることは明らかである。さらに Fe の存在により、ヒドロキシアセトンが数%生成していることから、Fe 自身もピルビルアルデヒドの水素化能を有していることが示唆される。

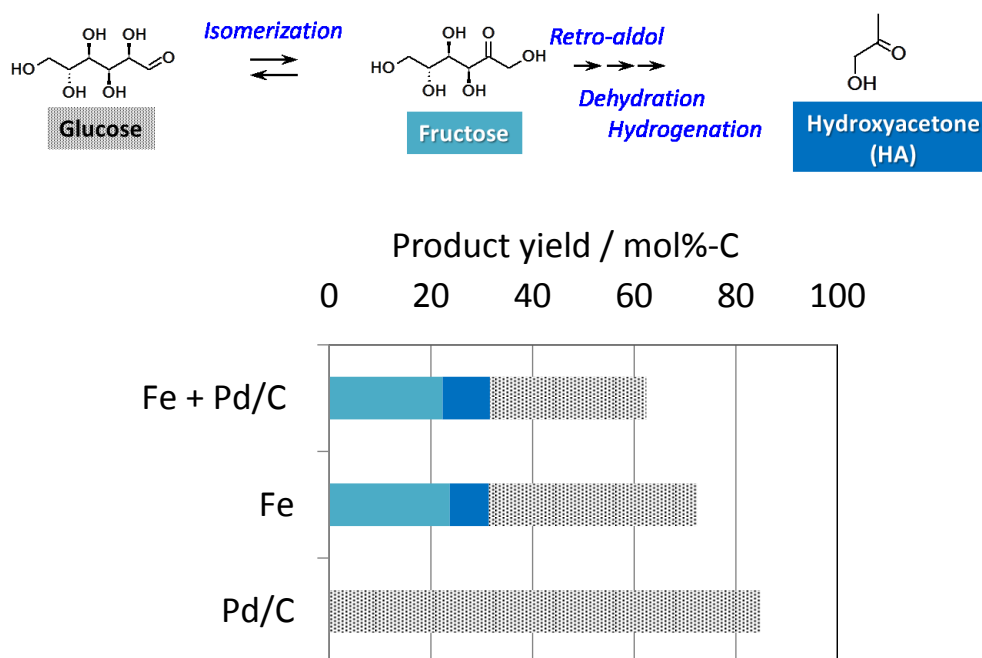


Fig. 3-11. Role of Fe species on the transformation of glucose using the Fe + Pd/C system.

Conditions: glucose, 180 mg; Fe, 335 mg; 5%-Pd/C, 30 mg; water, 36 mL; N₂, 0.5 MPa; 453 K; 0 h.

次に、ヒドロキシアセトンを出発物質として反応をおこなった (433 K, 4 h). Fe + Pd/C では 64.2%の PG 収率が得られた (Table 3-3, Entry 4) が、Pd/C 単独では PG が全く生成しなかった (Table 3-3, Entry 6). Fe 単独で PG 収率はわずか 4.9%であった (Table 3-3, Entry 5). 従って、Fe + Pd/C はヒドロキシアセトンの水素化する反応工程において相乗的に作用していると推察される。

この Fe + Pd/C を用いたヒドロキシアセトンの水素化反応において、XRF 分析により約 20 ppm 程度の鉄種が溶出していることが判明した。そこで、この溶出した Fe 種の反応に対する影響を調べるために、以下の手順で実験を行った。まず、ヒドロキシアセトン、鉄ナノ粒子および Pd/C を反応器に充填して、433 K で 2 時間反応させた。反応後、ガスをパージした後、固形物である酸化鉄および Pd/C を濾過により除去した。このろ液の反応溶液には、原料のヒドロキシアセトン、水素化物の PG および溶出した Fe 種が含まれている。この反応液に新たに、Pd/C を添加し、水素化反応をさらに 6 時間行った。その結果を、Pd/C 単独ならびに Fe + Pd/C で行った結果とともに Fig. 3-12 に示す。前述の傾向と同じく、Pd/C 単独では PG がほとんど生成しなかった。ところが、Fe + Pd/C では PG への水素化が大きく進行した。また、溶解した Fe と Pd/C を用いると、PG に完全転換した。これらの結果から、ヒドロキシアセトンの水素化において、Fe の共存が必要であり、Fe は水素の供給源であるだけでなく、水素化反応に関与していることが明らかとなった。

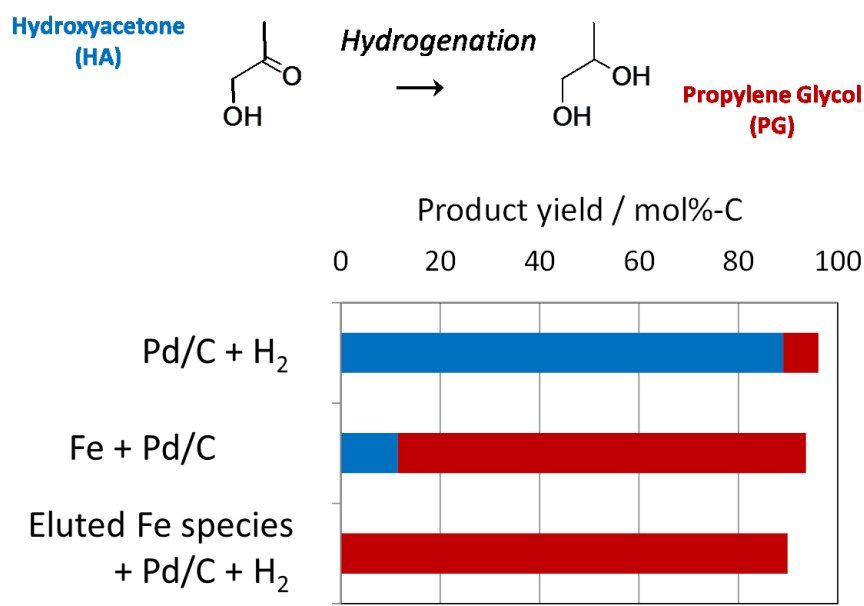


Fig. 3-12. Role of Fe species on the transformation of hydroxyacetone using the Fe + Pd/C system. Conditions: hydroxyacetone, 148 mg; Fe, 335 mg; 5%-Pd/C, 30 mg; water, 36 mL; 433 K; 8 h; N₂, 0.5 MPa; H₂, 0.2 MPa.

Table 3-3. Transformation of various substrates using Fe or Pd/C, or both Fe and Pd/C

Entry	Substrate	Catalyst	Temp (K)	Time (h)	Conversion (%)	Product yield (mol%-C)						
						Glu	Fru	HA	PG	LA	Others	Gas
1	Glu	Fe + Pd/C*	453	0	69.2	30.8	22.3	9.3	0.0	0.0	2.5	0.4
2	Glu	Fe	453	0	59.0	41.0	23.7	7.7	0.0	0.0	0.0	0.1
3	Glu	Pd/C*	453	0	15.1	84.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5
4	HA	Fe + Pd/C	453	4	72.7	0.0	0.0	27.3	64.2	0.0	0.0	0.1
5	HA	Fe	453	4	12.6	0.0	0.0	87.4	4.9	0.0	0.0	0.0
6	HA	Pd/C	453	4	0.0	0.0	0.0	100	0.0	0.0	0.0	0.2

Conditions: substrate, equivalent to 6 mmol of carbon; Fe, 335 mg; 5%-Pd/C, 30 mg or *60 mg; water, 36 mL; N₂, 0.5 MPa.

Products: Glu, glucose; Fru, fructose; PG, propylene glycol; HA, hydroxyacetone; LA, lactic acid; Others, sum of 1,2-butanediol, 1,2-hexanediol, glycolic acid, and acetic acid; Gas, sum of methane, ethane, propane, butane, carbon monoxide, and carbon dioxide.

ここで、ヒドロキシアセトンの水素化反応における、Fe 種と Pd/C の協奏効果について、金属触媒上でのカルボニル化合物の水素化で報告されている知見 [16-19] に基づいて考察する。結論を先に述べると、Fig.3-13 に示すように、ヒドロキシアセトン分子のカルボニル基の酸素原子の非共有電子対が電子不足の Fe に電子供与することによってカルボニル基が活性化され、そこに近傍の Pd/C 上で解離した水素が反応するメカニズムで進行していると考えている。Richard らは、シンナムアルデヒドからシンナミルアルコールへの液相水素化反応において、塩化第一鉄 (FeCl_2) を添加することで白金 (Pt) 触媒の活性ならびに選択性が前述のメカニズムで向上することを報告している [18]。彼らはまた、エネルギー分散型 X 線発光分光計を備えた電界放出形電子銃走査型透過電子顕微鏡 (FEG-TEM) を用いて、金属の組成分析を行い、鉄原子の一部が Pt 上にデポジットしていることを示した。そこで、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を備えた FE-TEM を用いて、Fe および Pd 原子の分布を調べた (Fig. 3-14)。試料は次のように調製した。グルコース、鉄ナノ粒子、Pd/C を仕込んで 453 K で 2 時間反応を行い、固体成分 (酸化された鉄、Pd/C) をフィルター除去した。この溶液には、ヒドロキシアセトンや乳酸などの反応生成物に加えて、溶解した Fe 種が含まれている。この反応液に新たに Pd/C を添加して反応を継続した (453 K, 18 h)。反応終了後、ろ過により Pd/C を回収し、70°C で一晩真空乾燥した。Fig. 3-14b の赤い点は Pd 原子の存在位置を、Fig. 3-14c の緑の点は Fe の存在位置を示している。Fig. 3-14d は 14b と 14c の重ね書きである。これらの結果は Fe 種が Pd 原子の近傍に存在している可能性を示唆している。このように Fe 種が Pd 近傍に存在すれば、Fig. 3-13 に示したような相乗効果のメカニズムは起こり得ると考えられる。

これらの結果により、グルコースからの PG への変換反応において、金属鉄が複数の役割を果たしていることが明らかとなった。すなわち、反応系において Fe は、水との反応で水素を発生すること、グルコースからフルクトースへの異性化および三単糖への分解を促進すること、Pd/C との相乗作用によりヒドロキシアセトンから PG への水素化を促進すること、という 3 つの機能を発揮していることが明らかとなった。

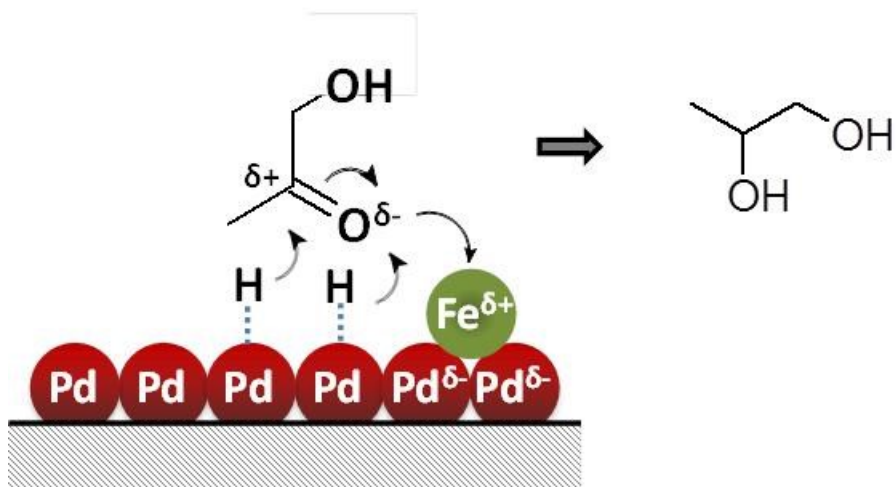


Fig. 3-13. Speculated mechanism for the promotive effect of the Fe species on the hydrogenation of hydroxyacetone to propylene glycol using the Fe + Pd/C system.

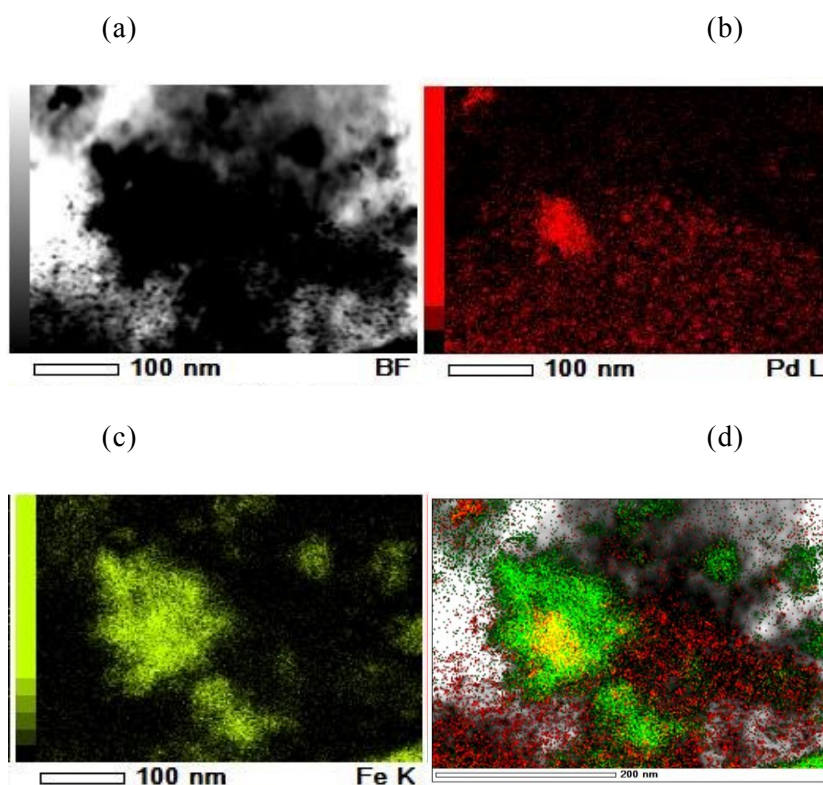


Fig. 3-14. (a) FE-TEM images and corresponding EDS images of (b) Pd, (c) Fe, and (d) overlay of Pd and Fe, revealing the deposition of the Fe species on the Pd/C catalyst.

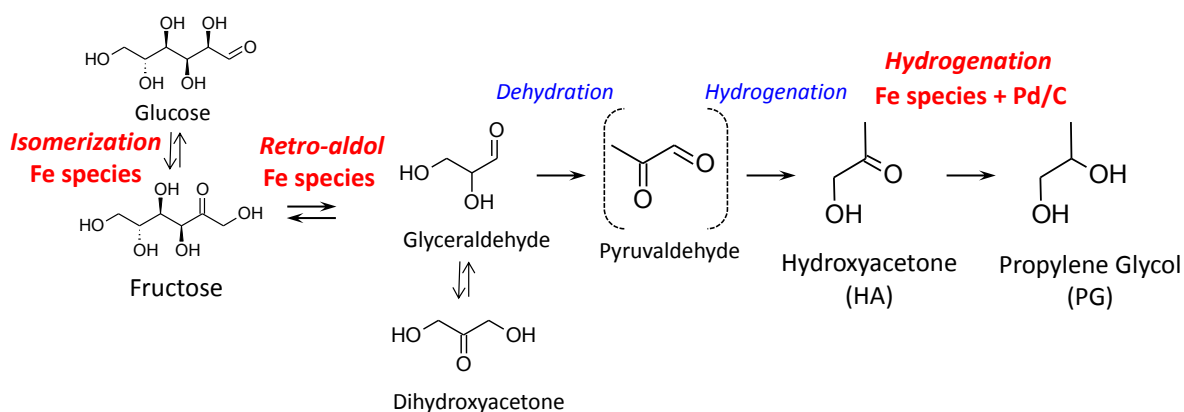
3.4 結言

金属鉄微粒子とパラジウム触媒を用いて、反応場で発生した in-situ 水素による新規水素化反応システムを構築し、グルコースからプロピレングリコール（PG）への変換反応をモデルとして本システムの有効性を確認した。鉄とパラジウム触媒を用いた反応系（Fe + Pd/C）では、外部から水素添加することなく、453 K で反応することにより、22.7%の収率でグルコースから PG へ転換することができた。Fe には以下の複数の機能があることを見出した。

- ① 水との反応による水素発生剤として機能すること
- ② グルコースから三単糖への分解を促進すること
- ③ ヒドロキシアセトンの水素化を協奏的に促進すること

一方、パラジウムは水素化工程を触媒することにより PG 合成に関わっている。すなわち、Fe + Pd/C システムを用いたグルコース変換の反応経路を Scheme 3-5 のように提案する。

本研究で確認した新規水素化反応システムにより、高圧水素を使用せずに簡便に水素化反応を実施できるだけでなく、水素の液化、輸送および貯蔵のための高額な設備を必要としない経済的な製造プロセスを実現できると考えられる。



Scheme 3-5. Proposed reaction pathway for the transformation of glucose to propylene glycol using the Fe + Pd/C system.

第3章 参考文献

- [1] V. Hacker, R. Fankhauser, G. Faleschini, H. Fuchs, K. Friedrich, M. Muhr, K. Kordesch, Hydrogen production by steam-iron process, *Journal of Power Sources*, 86 (2000) 531-535.
- [2] K. Otsuka, T. Kaburagi, C. Yamada, S. Takenaka, Chemical storage of hydrogen by modified iron oxides, *Journal of Power Sources*, 122 (2003) 111-121.
- [3] K. Otsuka, C. Yamada, T. Kaburagi, S. Takenaka, Hydrogen storage and production by redox of iron oxide for polymer electrolyte fuel cell vehicles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (2003) 335-342.
- [4] M. Thaler, V. Hacker, Storage and separation of hydrogen with the metal steam process, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 2800-2806.
- [5] C. Hargus, R. Michalsky, A.A. Peterson, Looped-oxide catalysis: a solar thermal approach to bio-oil deoxygenation, *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 3122-3134.
- [6] P. Krenzke, K. Krueger, N. Leonard, S. Duncan, R.D. Palumbo, S. Möller, A Solar Thermal Electrolytic Reactor for Studying the Production of Metals From Their Oxides, *Journal of Solar Energy Engineering*, 132 (2010) 034501-034501.
- [7] S.Y. Luo, C.J. Yi, Y.M. Zhou, Direct reduction of mixed biomass-Fe₂O₃ briquettes using biomass-generated syngas, *Renewable Energy*, 36 (2011) 3332-3336.
- [8] N. Kobayashi, L.-S. Fan, Biomass direct chemical looping process: A perspective, *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011) 1252-1262.
- [9] S.Y. Luo, J. Fu, Co-pyrolysis of biomass tar and iron ore fines for the production of direct reduced iron, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 7 (2015) 10.
- [10] U.R. Evans, J.N. Wanklyn, Evolution of Hydrogen from Ferrous Hydroxide, *Nature*, 162 (1948) 27-28.
- [11] X.Q. Li, D.W. Elliott, W.X. Zhang, Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31 (2006) 111-122.
- [12] J.D. Bernal, D.R. Dasgupta, A.L. Mackay, The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships, *Clay Minerals Bulletin*, 4 (1959) 15-30.
- [13] M. Ma, Y. Zhang, Z.R. Guo, N. Gu, Facile synthesis of ultrathin magnetic iron oxide

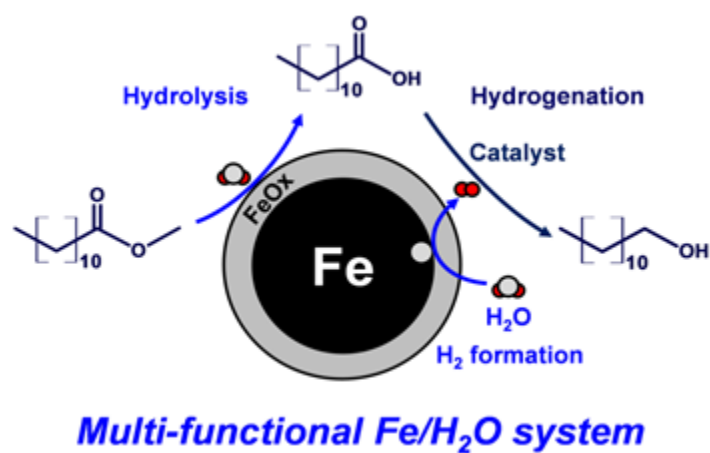
- nanoplates by Schikorr reaction, *Nanoscale Research Letters*, 8 (2013) 1-7.
- [14] F. Wen, H. Wang, Z.X. Tang, Kinetic study of the redox process of iron oxide for hydrogen production at oxidation step, *Thermochim. Acta*, 520 (2011) 55-60.
- [15] J. Wang, G.D. Yao, Y.Q. Wang, H. Zhang, Z.B. Huo, F.M. Jin, A novel Pd/C-catalyzed conversion of glucose to 1,2-propanediol by water splitting with Zn, *RSC Adv.*, 5 (2015) 51435-51439.
- [16] P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D.Y. Murzin, Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 292 (2005) 1-49.
- [17] V. Poncet, On the role of promoters in hydrogenations on metals; α,β -unsaturated aldehydes and ketones, *Applied Catalysis A: General*, 149 (1997) 27-48.
- [18] D. Richard, J. Ockelford, A. Giroir-Fendler, P. Gallezot, Composition and catalytic properties in cinnamaldehyde hydrogenation of charcoal-supported, platinum catalysts modified by FeCl₂ additives, *Catal Lett*, 3 (1989) 53-58.
- [19] W. Yu, H. Liu, M. Liu, Q. Tao, Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehyde to α,β -unsaturated alcohol over polymer-stabilized platinum colloid and the promotion effect of metal cations, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 138 (1999) 273-286.

第4章

新規水素化反応の応用

鉄/酸化鉄のケミカル・ルーピングとルテニウム触媒による

ラウリン酸メチルからラウリルアルコールへの変換反応



本章は、下記投稿論文を中心に論述するものである。

SAGATA Kunimasa, HIROSE Mina, HIRANO Yoshiaki, KITA Yuichi:

Transformation of methyl laurate into lauryl alcohol over Ru-Sn-Mo/C catalyst using zerovalent iron and water as an in-situ hydrogen source, Applied Catalysis A: General, 523, 85-91, 2016

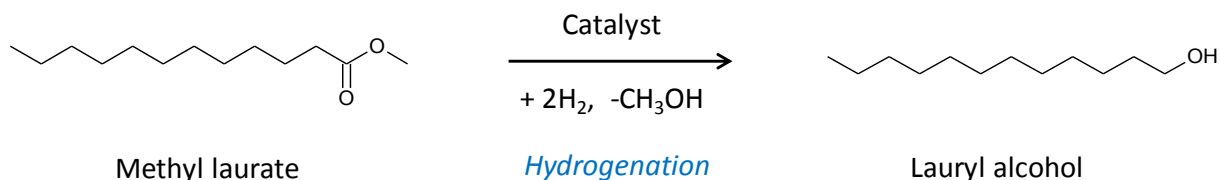
(概要) 金属鉄微粒子と水との反応で発生した in-situ 水素を利用した新規反応システムを用いて, 有機溶媒中でバイオマス由来のラウリン酸メチルからラウリルアルコールへの変換反応が進行することを確認し, 本研究で構築した新規な反応システムの応用可能性を検証した. 加えて, 本システムにおける鉄の機能についても検討を行った.

4.1	序文	109
4.2	実験	110
4.2.1	原材料	110
4.2.2	反応装置と反応操作	110
4.2.3	分析方法	110
4.2.4	触媒調製	111
4.2.5	キャラクタリゼーション	112
4.3	結果と考察	114
4.3.1.	Ru-Sn-Mo/C のキャラクタリゼーション	114
4.3.2.	Fe/H ₂ O 系の水素生成挙動	115
4.3.3.	ラウリン酸メチルからラウリルアルコールへの水素化反応	116
4.3.4.	ラウリン酸メチルの水素化反応における Fe/H ₂ O の役割	121
4.4	結言	126
Appendix 4A	反応適用性	127
4A-1.	Fe/H ₂ O を水素源としたフェノールの水素化反応	127
4A-2.	Fe/H ₂ O を水素源としたグリセリンの水素化分解反応	129
第 4 章	参考文献	131

4.1 序文

第3章では、金属（鉄微粒子，Fe）から発生した *in situ* 水素と水素化触媒（活性炭担持パラジウム触媒，Pd/C）による新規な水素化反応システムを提案し，グルコースからプロピレングリコールへの変換反応を用いて，この反応システムの有効性を確認した．本章では，バイオマスの一つである油脂由来の高級脂肪酸エステルモデル化合物としてラウリン酸メチルを選択し，この新規水素化反応システムの有機溶媒中での反応への応用を試みた．近年，地球にやさしい界面活性剤・可塑剤のための工業用合成原料として，植物油などの再生可能な天然資源由来の脂肪族高級アルコールが重要視されている．高級アルコールは，油脂である高級脂肪酸トリグリセリドとメタノールとのエステル交換反応によって得られた高級脂肪酸エステルあるいは油脂の加水分解反応によって得られた高級脂肪酸の水素化反応によって合成される [1]．この水素化反応は，一般的には，銅－クロム系触媒が使用され，高温高压（523～573 K，20～30 MPa）で実施されている．これまでに，ルテニウム [2-5]，ロジウム [6] および白金 [7] のような貴金属や銅 [8, 9]，コバルト [10-12] のような遷移金属などの不均一系触媒が多く調査され，高活性を示すことが報告されている．

そこで本章においては，金属鉄（Fe）と水（H₂O）とを水素の供給源とし，水素化触媒としては活性炭担持ルテニウム－スズ－モリブデン（Ru-Sn-Mo/C）触媒を選択し，有機溶媒中でラウリン酸メチルからラウリルアルコールへの水素化反応を行った．また，ラウリン酸メチル以外にも，フェノールとグリセリンに本反応システムを適用した結果もあわせて紹介する．



Scheme 4-1. Hydrogenation of methyl laurate into lauryl alcohol.

4.2 実験

4.2.1 原材料

Ru-Sn-Mo/C 触媒は、塩化ルテニウム・ n 水和物 (Ru として 含量 41.1%), 塩化スズ・五水和物 (含量 100.1%), セモリブデン酸六アンモニウム四水和物 (純度 100.7%), ラウリン酸メチル (GC 含量 99.4%), ラウリン酸 (GC 含量 99.4%), ラウリルアルコール (GC 純度 99.4%), ウンデカン (GC 含量 99.8%), ドデカン (GC 含量 99.5%) テトラデカン (GC 含量 99.7%), アニソール (GC 含量 100.0%), は和光純薬工業株式会社 (日本), ラウリルラウラート (GC 純度 99.4%) は Larodan Fine Chemicals AB (Sweden), 活性炭 (Norit SX Ultra) は Sigma-Aldrich (USA) から各々購入した。全ての試薬は、購入したものを前処理や精製することなくそのまま反応に使用した。

4.2.2 反応装置と反応操作

反応には、第 2 章 Fig. 2-2 に図示したハステロイ (C-22) 製の 100 mL オートクレーブ (OM ラボテック株式会社, MMJ-100) を用いて行った。典型的な反応方法を以下に示す。ラウリン酸メチル 870 mg (4 mmol), Ru-Sn-Mo/C 触媒 43 mg, Fe 微粒子 1564 mg (28 mmol), H_2O (28-83 mmol), およびテトラデカン 40 mL を高圧反応器に導入した。次に、反応器を窒素で 4 回パージした後、1000 rpm の速度で攪拌しながら必要な温度まで加熱し、1~24 時間その状態を維持した。

4.2.3 分析方法

冷却後、生成物を遠心分離し、濾過によって分離した。原料のエステルならびに生成物であるアルコールや酸などはガスクロマトグラフでを用いて分析し、アニソールを内部標準として定量した。ラウリン酸メチルの転化率および生成物の収率は以下の定義に従って算出した。反応中、C12 ユニットに基づく物質収支は $100 \pm 7\%$ であった。

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{n_{\text{Methyl laurate},0} - n_{\text{Methyl laurate}}}{n_{\text{Methyl laurate},0}} \times 100 \quad (4-1)$$

$$\text{Yield (\%)} = \frac{n_{\text{Product}}}{n_{\text{Methyl laurate},0}} \times 100 \quad (4-2)$$

$n_{\text{Methyl laurate},0}$: ラウリン酸メチルの仕込みモル量

$n_{\text{Methyl laurate}}$: 反応終了時のラウリン酸メチルのモル量

n_{Product} : 特定の生成物のモル量

・ガスクロマトグラフィー (GC, Gas Chromatography)

装置 : 島津製作所 (日本) 製 GC-2014

カラム : RESTEK 製, Stabilwax, 内径 0.53 mm×長さ 30 m, 膜厚 1.0 μm

カラム温度 : 323 K (1min 保持), 10 K min⁻¹, 513 K (7.5 min 保持)

インジェクション : 温度 523 K, スプリット比 50

キャリアガス : ヘリウム, 線速度 40 cm sec⁻¹

検出器 : 水素炎イオン化検出器 (FID), 温度 523 K

4.2.4 触媒調製

活性炭担持ルテニウム・スズ・モリブデン (Ru-Sn-Mo/C) 触媒は, 塩化ルテニウム・*n* 水和物, 塩化スズ・五水和物, セモリブデン酸六アンモニウム四水和物の水溶液を用いて, 活性炭への含浸法により調製した. 得られた触媒を真空下 343 K で一晩乾燥した後, 水素 (99.999%) 50 cm³/min の流量で 623 K 1 時間で還元を行った.

4.2.2 キャラクターゼーション

以下の装置ならびに条件で各種キャラクターゼーションを行った。

・ X 線回折法 (XRD, X-ray Diffraction Analysis)

装置：株式会社リガク SmartLab

測定条件：Cu K α 線, 45 kV, 200 mA

入射スリット 1°, 受光スリット 20 mm

5° ~90°, サンプリング幅 0.02°, スキャンスピード 5° /min

帰属：Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS)

・ 窒素吸脱着等温線の測定 (BET 表面積)

装置：BEL Japan 社製 Bellsorp-mini II

前処理方法：200°C, 2 時間, 真空脱気

測定方法：定容法, 窒素による吸着脱離

吸着温度：77K

吸着質断面積：0.162 nm²

吸着質：窒素

平衡待ち時間：120 sec

飽和蒸気圧：実測

比表面積：BET 法により算出

・ 蛍光 X 線分析 (XRF, X-ray Fluorescence) ※固体測定

装置：株式会社リガク 走査型蛍光 X 線分析装置 ZSX Primus II

測定条件：Rh K α 線 (4 kW)

X 線管 4 kW, Be 薄窓, Rh ターゲット

重元素

管電圧 50 kV, 管電流 60 mA

分光結晶 LiF1, 走査速度 30° / min

軽元素

管電圧 30 kV, 管電流 100 mA

分光結晶 LiF1, Ge, PET, RX25, 走査速度 10~30° / min

測定方法：固体試料

定量方法：FP 法

・ X 線光電子分光法 (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy)

装置：JEOL 社製 JPS-9000MX

条件：MgK α 励起源, C 1s ライン基準 285.0 eV

・ アンモニアおよび二酸化炭素昇温脱離測定 (NH₃-TPD, CO₂-TPD, Temperature-Programmed Desorption)

装置：MicrotracBEL 社製 BELCAT-A

条件：試料 0.2 g, キャリアガス He (30 cm³/min), 前処理 573K, 1 h

プローブ分子, 9.79%NH₃/He または 5.02%CO₂/He

吸着 373 K, He 流通下 (30 cm³/min), 排気 1 h, 973 K~1023 K まで 10 K/min で加熱

検出器：四重極質量分析計

検出フラグメント：NH₃-TPD, $m/z=16$, CO₂-TPD, $m/z=44$

4.3 結果と考察

4.3.1. Ru-Sn-Mo/C のキャラクタリゼーション

Ru-Sn-Mo/C 触媒のキャラクタリゼーションの結果を Table 4-1 に示す. XPS 測定は触媒を還元後, 空気に曝した後に行った. Ru の $3p_{3/2}$ の結合エネルギーは 462.7 eV であり, 既報によれば無水 RuO_2 に帰属することができる [13-15]. Sn の $3d_{5/2}$ の結合エネルギーは 484.7 eV と 487.1 eV であり, それぞれ Sn^0 [16] と Sn^{4+} [17] の存在が示唆された. Mo の $3d_{5/2}$ の結合エネルギーは, 229.2 eV, 232.5 eV, 236.0 eV に観察され, MoO_2 [18] および MoO_3 [19] の存在が示唆された.

XRD 測定においては, ルテニウム, スズ, モリブデンに関連する回折線は認められなかった. 従って, ルテニウム, スズ, モリブデン種は XRD で検出可能なレベル (< 10 nm) 以下の微粒子で存在していることが示唆された.

Table 4-1. Information for the Ru-Sn-Mo/C catalyst.

Loading / %			Atomic ratio / -		Binding energy / eV			$S_{\text{BET}}^{\text{a)}$	$V_{\text{pore}}^{\text{b)}$	$D_{\text{pore}}^{\text{c)}$
Ru	Sn	Mo	Sn/Ru	Mo/Ru	Ru	Sn	Mo	/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	/ nm
							229.2			
6.1	2.9	1.0	0.40	0.18	462.7	487.1	232.5	591	0.59	4.0
							236.0			

^{a)} BET surface area, ^{b)} Pore volume, and ^{c)} Pore diameter.

4.3.2. Fe/H₂O 系の水素生成挙動

543 K における Fe/ H₂O 系の水素発生を経時変化を Fig. 4-1 に示す. 本系で生成した気体が水素であることは, 熱伝導度検出器を備えたガスクロマトグラフ (GC-TCD) で確認した. Fe と H₂O の反応を $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ であると仮定した場合, 本研究に用いた Fe 28 mmol からは約 37 mmol の水素が発生し, この水素量は反応器内の圧力 1.5 MPa に相当する. 反応器が 543 K に達して直ちに室温まで冷却したとき, 水素圧は 0.4 MPa (約 10 mmol) であった. 加熱 8 時間では 0.6 MPa (約 15 mmol) であったが, 加熱 24 時間で圧力上昇は観察されなかった. Ru-Sn-Mo/C を共存させても, 生成した水素圧力には変化がなかった.

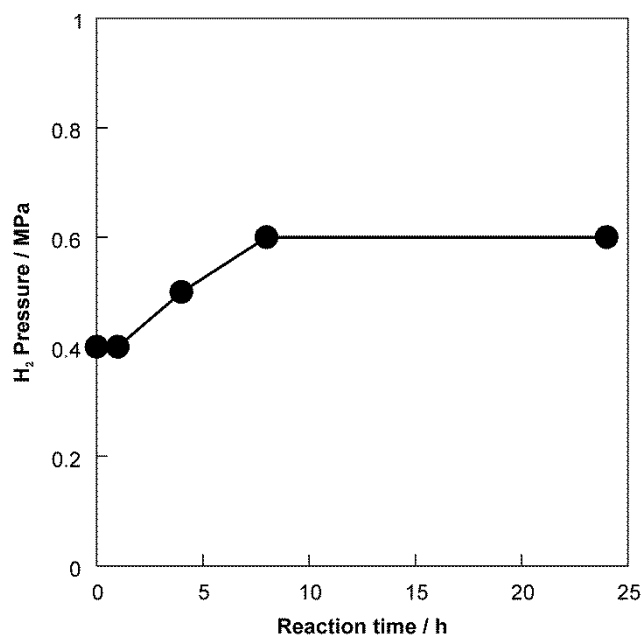
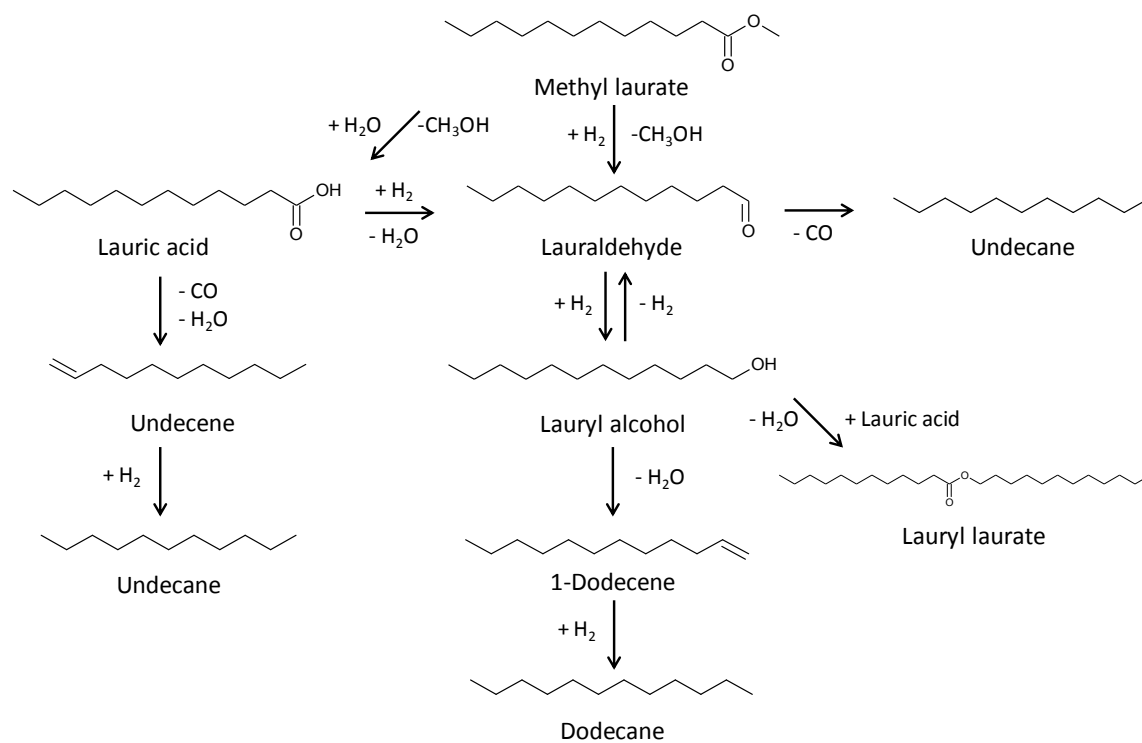


Fig. 4-1. Observed variation of H₂ pressure from the Fe/H₂O system as a function of time at 543 K. Conditions: Fe, 28 mmol; H₂O, 56 mmol; tetradecane, 40 mL; N₂, 1.0 MPa; 543 K; 0–24 h.

4.3.3. ラウリン酸メチルからラウリルアルコールへの水素化反応

Ru-Sn-Mo/C 触媒を用いたラウリン酸メチルからのラウリルアルコールへの水素化反応について、Fe/H₂O を水素源とした in-situ 水素と加圧水素との比較実験を行った。その経時変化を Fig. 4-2 に示す。検出した生成物は、ラウリルアルコール、ラウリン酸、ラウリルラウレート、ウンデカン、ドデカンであった。これらの反応生成物はシリカ担持リン化 Ni-Mo を用いたラウリン酸メチルの水素化脱酸素反応で報告されている生成物と同様であった [20]。考えられる反応経路を Scheme 4-2 に示す。ラウリルラウレートは触媒なしでも極めて容易にエステル交換反応によって生成する [6]。加圧水素による反応では (Fig. 4-2a)、ラウリルアルコール収率は 8 時間の反応時間中ほぼ直線的に増加した。その後も徐々に増加して 24 時間で 39% となった。ラウリルラウレートの収率は反応時間とともに徐々に増加した。一方 Fe/H₂O による反応では (Fig. 4-2b)、ラウリルアルコール収率は 24 時間で 61% に達した。加圧水素による反応では見られなかったラウリン酸が生成し、1 時間後の 6% から 8 時間後には 30% まで増加した後、収率は減少した。また、ラウリルラウレートの収率は、時間と共に徐々に増加した。これらの結果は、加圧水素と比較して、ラウリルアルコールの製造中の Fe/H₂O による in-situ 水素の反応系が効率的にラウリン酸メチルからラウリルアルコールへと水素化していることを示している。特筆すべきことに、Fe/H₂O による in-situ 水素の圧力は 0.6 MPa (Fig. 4-1 参照) であり、加圧水素 1.0 MPa と比べても低圧であった。一般的に、脂肪酸エステルの水素化は高圧水素を必要とする [1]。従って、加圧水素の反応系で in-situ 水素の反応系と同等のアルコール収率を得ようとする場合、より高圧の水素が必要となると推測される。

ラウリン酸メチルからのラウリルアルコールへの水素化反応において、Ru/C 触媒を用いて Fe/H₂O を水素源として反応を行ったところ、ラウリルアルコールはわずか 1% という低い収率であり、主生成物はウンデカン (収率 61%) であった。それ故、本反応に高い活性を示すことが知られている Ru-Sn 系触媒 [2, 3] を使用することとした。Ru-Sn-Mo/C 触媒は我々が別途検討している他の基質に対する水素化反応で高活性を示したので、Ru-Sn-Mo/C 触媒を本反応でも検討に用いることとした。本反応に対する触媒組成の最適化には検討の余地があるが、本研究の目的が新規水素化反応システムの適用可能性を検証することであることを考慮して、触媒組成の最適化は今後の検討課題とした。



Scheme 4-2. Possible reaction pathways for the hydrogenation of methyl laurate and related reactions.

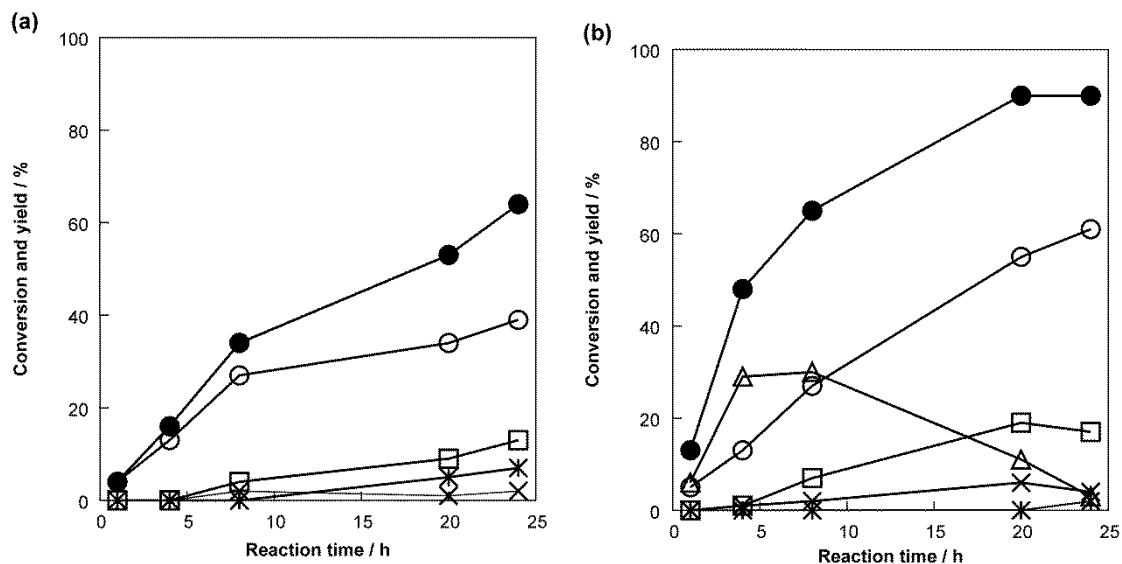


Fig. 4-2. Time course for hydrogenation of methyl laurate over the Ru-Sn-Mo/C catalyst with (a) pressurized H₂ and (b) the Fe/H₂O system.

(●) Conversion, (○) lauryl alcohol, (Δ) lauric acid, (□) lauryl laurate, (x) undecane, and (*) dodecane. Conditions: methyl laurate, 4 mmol; Ru-Sn-Mo/C, 43 mg; tetradecane, 40 mL; 543 K, (a) H₂, 1.0 MPa; (b) Fe, 28 mmol; H₂O, 56 mmol; N₂, 1.0 MPa.

次に、Fe/H₂O による Ru-Sn-Mo/C 触媒を用いたラウリン酸メチルからのラウリルアルコールへの水素化反応について、H₂O/Fe モル比の影響 (H₂O/Fe=1-3) を検討した。その結果を Fig. 4-3 に示す。H₂O/Fe 比を 1 から 2 に増加させたときに、ラウリルアルコール収率は 50% から 61% に増加した。この増加は生成した水素量によるものと考えられる。Fig. 4-3 に示したように、実際に水素圧は H₂O/Fe 比を 1 から 2 に変えたとき、0.5 MPa から 0.6 MPa に増加した。しかしながら、H₂O/Fe 比を 3 に上げたとき、水素発生量が多かったにもかかわらず、ラウリルアルコール収率は 34% に低下した。この原因は不明であるが、副生成物であるウンデカンが増加しており、活性種の変質によるものではないかと考えている。ここで、使用済み触媒の組成分析結果を Table 4-2 に示す。H₂O/Fe 比 3 の反応後には、触媒の Sn/Ru は 0.31 となっており、モル比 1 あるいは 2 のときの 0.39 あるいは 0.43 よりも低くなっていた。今回の実験条件では、モル比が 2 以下の場合、反応温度雰囲気では水は水蒸気としてガス相に存在するが、モル比 3 以上の場合には水の一部が凝縮し水相として存在する。それ故、凝縮した水により触媒活性成分がリーチングして活性種の変質を加速した可能性があるのではないかと推察している。

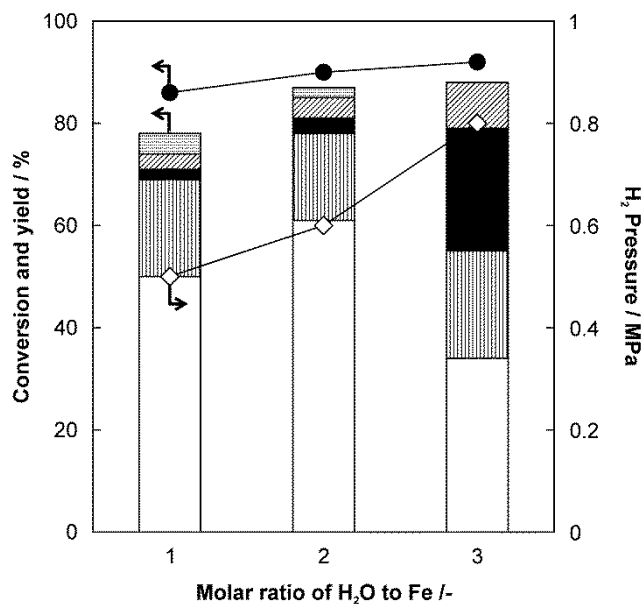


Fig. 4-3 Effect of the H₂O/Fe ratio on the catalytic activity of the Ru–Sn–Mo/C catalyst with the Fe/H₂O system.

(●) Conversion, (white bar) lauryl alcohol, (vertical bar) lauryl laurate, (black bar) lauric acid, (diagonal bar) undecane, (horizontal bar) dodecane, and (◇) observed H₂ pressure from the Fe/H₂O system at 543 K for 24 h in the absence of methyl laurate and Ru–Sn–Mo/C. Conditions: methyl laurate, 4 mmol; Fe, 28 mmol; H₂O, 28–83 mmol; tetradecane, 40 mL; N₂, 1.0 MPa; 543 K; 24 h.

Table 4-2. Sn/Ru and Mo/Ru atomic ratio of spent Ru-Sn-Mo/C.

H ₂ O/Fe molar ratio / –	Atomic ratio* / –	
	Sn/Ru	Mo/Ru
1	0.39	0.16
2	0.43	0.15
3	0.31	0.14

*Determined by XRF analyses.

4.3.4. ラウリン酸メチルの水素化反応における Fe/H₂O の役割

Ru–Sn–Mo/C 触媒を用いて、Fe/H₂O による in-situ 水素によるラウリン酸メチルからラウリルアルコールへの水素化反応が効率的に進行することを見出した。ここで、本反応系における Fe/H₂O の役割を検討した。まず、水素化反応における鉄の結晶相の変化を調べるために、XRD 分析を行った。得られた XRD 回折パターンを Fig. 4-4 に示す。反応前のフレッシュな鉄は、44.7° に金属 Fe⁰ (JCPDS ファイル No.6-0696) に帰属される強いピーク、30.1° , 35.5° , 43.1° にはマグネタイト Fe₃O₄ (JCPDS ファイル No.19-629) に帰属されるブロードで弱いピークが確認された。反応後は、Fe⁰ のピーク強度が減少して Fe₃O₄ のピークの強度が増大した。従って、Fe は反応中に H₂O によって次式 (3Fe + 4H₂O → Fe₃O₄ + 4H₂) のようにマグネタイト Fe₃O₄ に結晶相が変化したと考えられる。しかしながら、過去の報告にもあるように [21], 例えば FeO, Fe₂O₃ や FeOOH などの鉄の酸化物も生成している可能性がある。

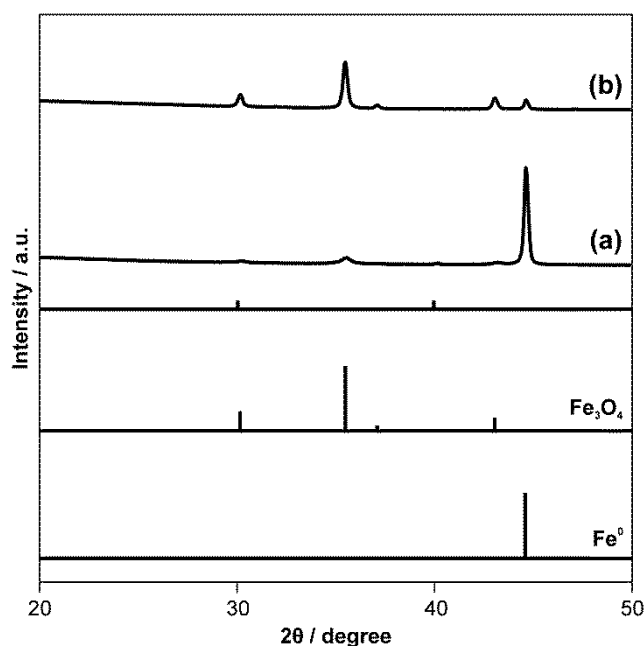


Fig. 4-4. XRD patterns of Fe samples (a) before and (b) after the transformation reaction.

4.3.3 節で述べたように、Fe/H₂O+ Ru-Sn-Mo/C 反応系では、ラウリン酸メチルの変換反応中にラウリン酸が生成した。Fe/H₂O 系でのラウリン酸の生成を確認するために、Ru-Sn-Mo/C 触媒の非存在下で、Fe/H₂O あるいは Fe₃O₄/H₂O を用いてラウリン酸メチルの反応を行った (Table 4-3)。Fe なしのブランク実験ではラウリン酸はほとんど生成しなかった。ところが、Fe/H₂O および Fe₃O₄/H₂O 反応系の両方がラウリン酸メチルからラウリン酸の生成に活性を示した。脂肪酸メチルエステルの加水分解反応には酸塩基触媒が有効であることが知られている [22]。

そこで、Ru-Sn-Mo/C やラウリン酸メチルを使用せず、反応と同一条件下 (543 K, 24 h)、水中で加熱した鉄サンプル (酸化されてマグネタイトとなっていることは前節で述べた通り) について、酸塩基特性を調べるために NH₃-TPD と CO₂-TPD 測定を行った。得られた NH₃-TPD と CO₂-TPD のプロファイルを図 4-5 に示す。NH₃ の脱離ピークは 393–543 K と 553–673 K の温度領域で観察され、これは弱い酸点を持つことを示唆している [23]。CO₂ の脱離ピークは 523–673 K と 773–1003 K の温度領域で少なくとも二種が検出され、弱い塩基点と強い塩基点の両方が存在することを示唆している [24, 25]。これらの結果は、本反応系においては Fe 種の酸塩基点上でラウリン酸メチルを加水分解してラウリン酸を生成したという仮説を裏付けるものである。

Table 4-3. Hydrolysis of methyl laurate in the Fe/H₂O system.

Entry	Reaction system	Conversion / %	Product yield / %	
			Lauryl aldehyde	Lauric acid
1	Fe/H ₂ O ¹⁾	49	9	40
2	Fe ₃ O ₄ /H ₂ O ²⁾	83	–	56
3	H ₂ O	< 1	–	< 1

Conditions: methyl laurate, 4 mmol; ¹⁾Fe, 28 mmol; ²⁾Fe₃O₄, 9.3 mmol; H₂O, 56 mmol; tetradecane, 40 mL; N₂, 1.0 MPa, 543 K; 24 h.

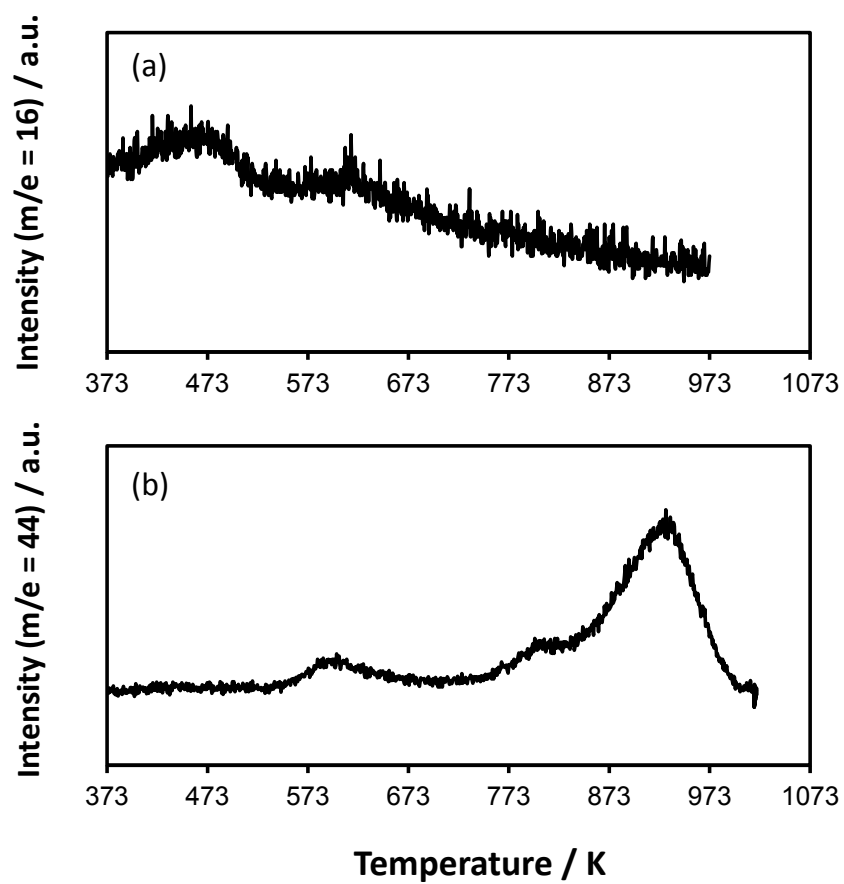


Fig. 4-5. (a) NH_3 - and (b) CO_2 -TPD profiles of used iron nanoparticle after hydrothermal reaction at 543 K for 24 h.

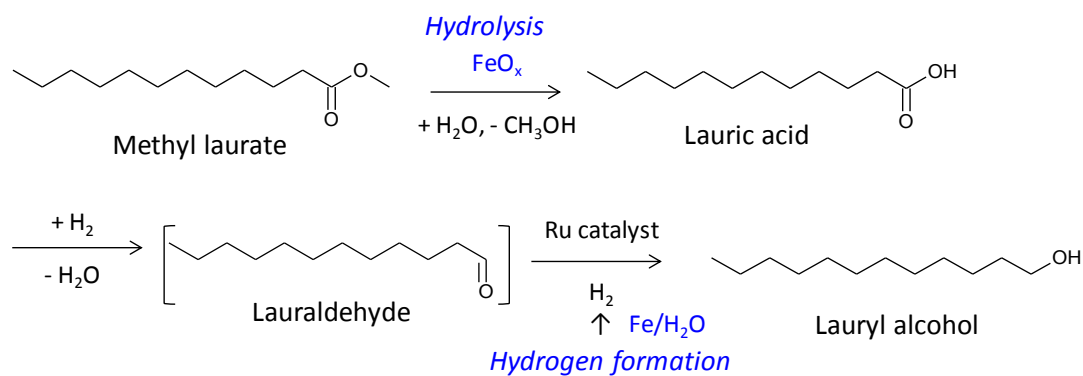
ラウリン酸メチルからラウリルアルコールへ水素化する場合の中間体であるラウリン酸とラウリン酸メチルについて、水素化の反応性を比較検討した (Table 4-4)。ラウリン酸メチルを原料とした場合 (Entry 1)、ラウリルアルコール収率は 40%であったのに対し、ラウリン酸を原料とした場合 (Entry 2)、ラウリルアルコール収率は 60%であった。すなわち、本反応系においてはラウリン酸の方が水素化されやすいという結果であった。

Table 4-4. Hydrogenation of methyl laurate and lauric acid over the Ru–Sn–Mo/C catalyst while using pressurized H₂.

Entry	Substrate	Conversion / %	Product yield / %				
			Lauryl alcohol	Lauric acid	Lauryl laurate	Undecane	Dodecane
1	Methyl laurate ¹⁾	90	40	–	17	4	2
2	Lauric acid ²⁾	> 99	60	< 1	31	3	2

Conditions; ¹⁾ methyl laurate, 4 mmol; ²⁾ lauric acid, 4 mmol; tetradecane, 40 mL; Ru–Sn–Mo/C, 43 mg; H₂, 1.0 MPa; 543 K; 24 h.

これらの実験結果を考慮して、Ru–Sn–Mo/C 触媒によるラウリン酸メチルからラウリルアルコールへの水素化反応における Fe/H₂O の役割を考察し、反応経路を Scheme 4-3 のように提案する。マグネタイトのような酸化された鉄種 (FeO_x) の酸塩基点でラウリン酸メチルの加水分解が進行してラウリン酸が生成する。その後、Fe/H₂O より生成した in-situ 水素によって、Ru–Sn–Mo/C 触媒上でラウリン酸の水素化反応が効率的に進行する。その結果、高い収率でラウリルアルコールが生成すると推察した。つまり、鉄はラウリン酸メチルの水素化反応に関して、2 つの役割を担っていると考えられる。一つは水素化に必要な水素を供給する水素発生剤としての役割、もう一つはラウリン酸メチルの加水分解を促進する役割である。鉄がこの 2 つの役割を果たすことで、Scheme 4-3 に示すように、ラウリン酸メチルからラウリルアルコールへの変換反応全体を効率的に進行している。



Scheme 4-3. Proposed reaction route for the hydrogenation of methyl laurate into lauryl alcohol over Ru-based catalyst using the Fe/H₂O system.

4.4. 結言

本章では，ラウリン酸メチルからのラウリルアルコールへの水素化反応において，in-situ 水素の供給源として Fe/H₂O 系を用いて，テトラデカン中で Ru-Sn-Mo/C 触媒による水素化反応を行った．Fe + Ru-Sn-Mo/C 反応システムを用いたラウリン酸メチルの水素化は，加圧水素を用いた従来の反応系に比べて，ラウリルアルコールが高効率で得られた．本反応系では，反応中間体としてラウリン酸が生成し，ラウリン酸が Ru-Sn-Mo/C 触媒上で容易に水素化された．これらの結果から，反応系内において Fe/H₂O が 2 つの重要な役割を果たしていることが示唆された．①一つは，有機溶媒中でも水素発生剤として機能すること，②もう一つはラウリン酸メチルの加水分解（ラウリン酸生成）触媒としての役割である．

本章で述べてきたように，本研究で提案する Fe/H₂O からの in-situ 水素を用いた水素化反応システムは，有機溶媒中でも機能し，ラウリン酸メチルからのラウリルアルコールへの水素化反応にも適用が可能であった．この反応以外にも，フェノールの水素化反応，グリセリンの水素化反応にも適用し，その有用性を確認した（Appendix 4A 参照）．

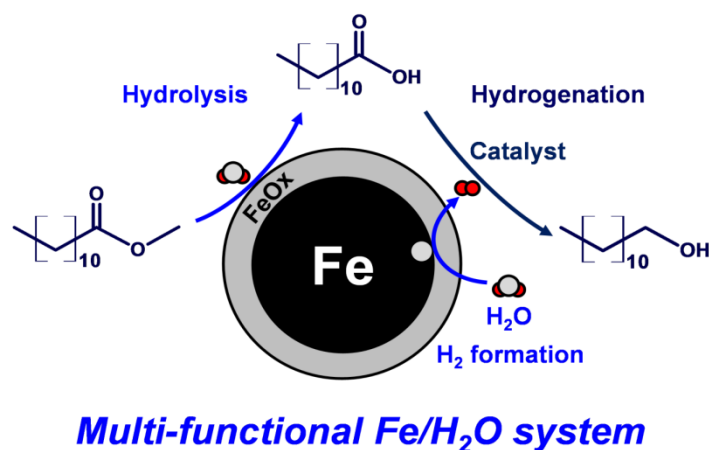


Fig. 4-6. Multi-functional Fe/H₂O system for the transformation of methyl laurate into lauryl alcohol.

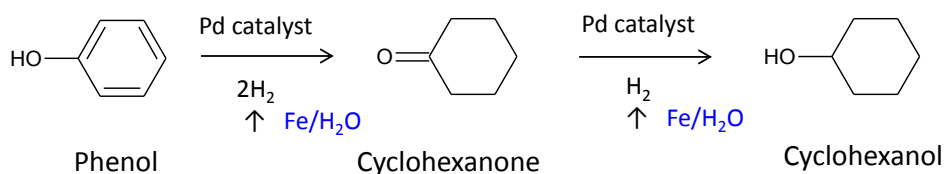
Appendix 4A 反応適用性

4A-1. Fe/H₂O を水素源としたフェノールの水素化反応

バイオマスの構成成分であるリグニンは天然の芳香族ポリマーである。そこで、リグニンのモデル化合物としてフェノールを選択し、新規水素化反応システムの適用を試みた。ここでは、水素化触媒能をもつ金属パラジウムを水素発生材料である金属鉄微粒子に表面担持したもの (Pd-Fe) を用いた (調製方法は Fig. 4-A-1 参照)。この調製した Pd-Fe 微粒子を用いて、水、1,4-ジオキサン、テトラデカン中でフェノールの水素化反応を行った結果を Fig. 4A-2 に示す。反応方法および分析方法は第 2 章から第 4 章に準じて行った。

溶媒として水のみを使用した場合、シクロヘキサノンおよびシクロヘキサノールが各々収率 22% および 40% で得られた。Fe/H₂O からの水素によって水素化反応が進行することが確認された。中極性の 1,4-ジオキサンでは、シクロヘキサノン収率 6%、シクロヘキサノール収率 86% であり、非プロトン性無極性のテトラデカンでは、シクロヘキサノンは検出されず、シクロヘキサノール収率 87% であった。すなわち、本反応においては、溶媒の極性やプロトン供与性の促進効果をもつ可能性が示唆された。

以上のように、本研究で提案する Fe/H₂O からの in-situ 水素を用いた水素化反応システムは、有機溶媒中でも機能し、フェノールの水素化反応にも適用が可能であった。また、鉄微粒子の表面に電気化学的に担持した金属パラジウムはフェノール水素化の触媒として機能することも判明した。



Scheme 4A-1. Hydrogenation of phenol into cyclohexanol over Pd catalyst using the Fe/H₂O system.

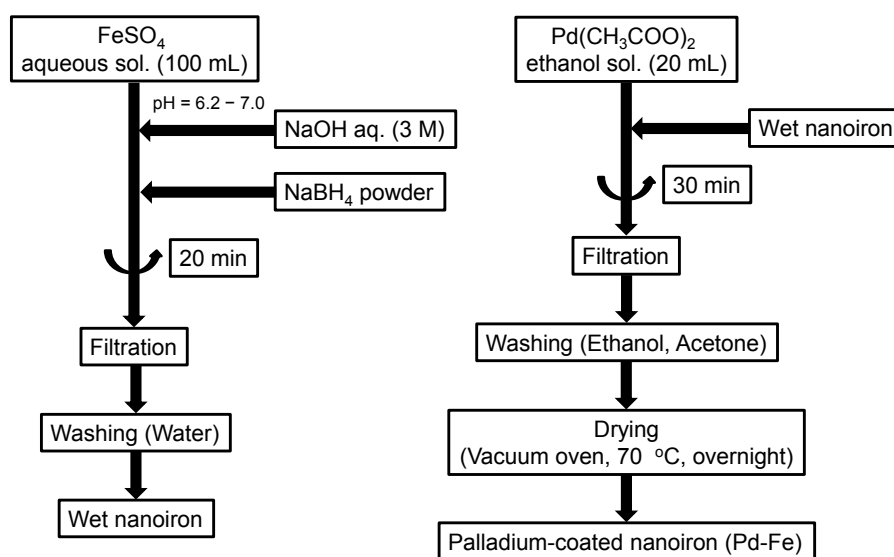


Fig. 4A-1. Preparation procedure of palladium-coated iron (Pd-Fe) nanoparticle.

Cited from reference [26, 27].

Table 4A-1. Hydrogenation of phenol into cyclohexanol using the palladium-coated iron (Pd-Fe) system.

Entry	Solvent	Conversion / %	Product yield / mol%-C	
			Cyclohexanon	Cyclohexano
1	Water 40 mL	78	22	40
2	Water 1mL	>99	—	87
	Tetradecane 39			
3	Water 1mL	84	6	86
	1,4-dioxane 39			

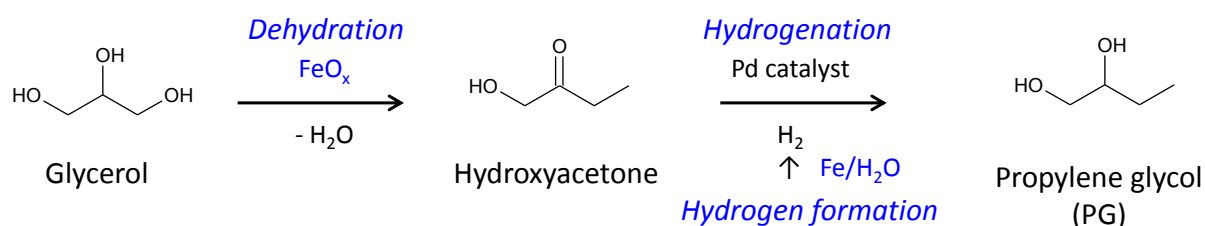
Conditions: 2.7wt% Pd-Fe, 28 mmol-Fe; water, 56 mmol; phenol, 4 mmol; N₂, 2.0 MPa; 503 K; 4 h.

4A-2. Fe/H₂O を水素源としたグリセリンの水素化分解反応

バイオマスの構成成分である油脂は高級脂肪酸トリグリセリドであり、このトリグリセリドをエステル交換あるいは加水分解することでグリセリンが遊離する。そこで、バイオマス由来と言えるグリセリンへの新規水素化反応システムの適用を試みた。前節で調製した金属鉄表面担持パラジウム (Pd-Fe) 微粒子を用いて、グリセリンの水素化分解反応を行った。Fe 微粒子と活性炭担持パラジウム触媒 (Pd/C) の混合物あるいは Pd/C のみで行った反応結果とともに Table 4A-2 に示す。反応方法および分析方法は第 2 章から第 4 章に準じて行った。

Pd/C を単独で用いると (Entry 3), 5 MPa という水素圧でもプロピレングリコール (PG) は生成しなかった。ところが, Fe と Pd/C の混合物 (Entry 2) あるいは Pd-Fe (Entry 1) を用いると, それぞれ収率 51%, 61% で PG が得られた。ここで, 金属 Fe は水との反応で水素を発生する役割だけではなく, グリセリンの脱水反応を促進することにより, ヒドロキシアセトン生成し, そのヒドロキシアセトンが容易に水素化されたものと推察した。

以上のように, 本研究で提案する Fe/H₂O からの in-situ 水素を用いた水素化反応システムは, グリセリンの水素化反応にも適用が可能であり, 鉄微粒子の表面に電気化学的に担持した金属パラジウムが水素化触媒として機能することも確認された。水素化触媒と鉄表面に担持したシステムの有効性は確認できたが, 活性や選択性への影響, 繰り返し使用時のリサイクル性などについては今後の追加検討を要する。



Scheme 4A-2. Hydrogenolysis of glycerol into propylene glycol over Pd catalyst using the Fe/H₂O system.

Table 4A-2. Hydrogenolysis of glycerol into propylene glycol over Pd catalyst.

Entry	System	Conversion / %	Product yield / mol%-C					
			PG	HA	1-PrO	EG	EtOH	MeOH
1	Pd-Fe	75	61	3	trace	2	trace	—
2	Fe + Pd/C	80	51	trace	trace	8	7	trace
3	Pd/C + 5MPa H ₂	17	trace	trace	-	-	—	—

Conditions: Pd(31 μ mol)–Fe(28 mmol), Pd(31 μ mol) + Fe(28mmol), Pd(60 μ mol)/C; glycerol, 8 mmol; N₂, 0.8 MPa; 493 K; 20 h.

Abbreviations: PG, propylene glycol; HA, hydroxyacetone; 1-PrOH, 1-propanol; EG, ethylene glycol; EtOH, ethanol; MeOH, methanol.

第4章 参考文献

- [1] T. Turek, D.L. Trimm, THE CATALYTIC HYDROGENOLYSIS OF ESTERS TO ALCOHOLS, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 36 (1994) 645-683.
- [2] S.-i. Taniguchi, T. Makino, H. Watanuki, Y.-u. Kojima, M. Sano, T. Miyake, Effect of Pt addition to Ru-Sn/Al₂O₃ catalyst on hydrogenation of methyl laurate (vol 397, pg 171, 2011), *Applied Catalysis a-General*, 400 (2011) 249-249.
- [3] V.M. Deshpande, K. Ramnarayan, C.S. Narasimhan, STUDIES ON RUTHENIUM TIN BORIDE CATALYSTS .2. HYDROGENATION OF FATTY-ACID ESTERS TO FATTY ALCOHOLS, *Journal of Catalysis*, 121 (1990) 174-182.
- [4] Y. Pouilloux, F. Autin, C. Guimon, J. Barrault, Hydrogenation of fatty esters over ruthenium-tin catalysts; Characterization and identification of active centers, *Journal of Catalysis*, 176 (1998) 215-224.
- [5] Y. Pouilloux, A. Piccirilli, J. Barrault, Selective hydrogenation into oleyl alcohol of methyl oleate in the presence of Ru-Sn/Al₂O₃ catalysts, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 108 (1996) 161-166.
- [6] T. Miyake, T. Makino, S.-i. Taniguchi, H. Watanuki, T. Niki, S. Shimizu, Y. Kojima, M. Sano, Alcohol synthesis by hydrogenation of fatty acid methyl esters on supported Ru-Sn and Rh-Sn catalysts, *Applied Catalysis a-General*, 364 (2009) 108-112.
- [7] K.I. Gursahani, R. Alcala, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, Reaction kinetics measurements and analysis of reaction pathways for conversions of acetic acid, ethanol, and ethyl acetate over silica-supported Pt, *Applied Catalysis a-General*, 222 (2001) 369-392.
- [8] H. Huang, G. Cao, C. Fan, S. Wang, S. Wang, Effect of water on Cu/Zn catalyst for hydrogenation of fatty methyl ester to fatty alcohol, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 26 (2009) 1574-1579.
- [9] S. Liang, H. Liu, J. Liu, W. Wang, T. Jiang, Z. Zhang, B. Han, Hydrogenation of methyl laurate to produce lauryl alcohol over Cu/ZnO/Al₂O₃ with methanol as the solvent and hydrogen source, *Pure and Applied Chemistry*, 84 (2012) 779-788.
- [10] Y. Pouilloux, F. Autin, A. Piccirilli, C. Guimon, J. Barrault, Preparation of oleyl alcohol from the hydrogenation of methyl oleate in the presence of cobalt-tin cataly

sts, *Applied Catalysis a-General*, 169 (1998) 65-75.

- [11] Q. Liu, Y. Bie, S. Qiu, Q. Zhang, J. Sainio, T. Wang, L. Ma, J. Lehtonen, Hydrogenolysis of methyl heptanoate over Co based catalysts: Mediation of support property on activity and product distribution, *Applied Catalysis B-Environmental*, 147 (2014) 236-245.
- [12] K.D.O. Vigier, Y. Pouilloux, J. Barrault, High efficiency CoSn/ZnO catalysts for the hydrogenation of methyl oleate, *Catalysis Today*, 195 (2012) 71-75.
- [13] B. Yang, Q.Y. Lu, Y. Wang, L. Zhuang, J.T. Lu, P.F. Liu, Simple and low-cost preparation method for highly dispersed PtRu/C catalysts, *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 3552-3557.
- [14] J.-H. Ma, Y.-Y. Feng, J. Yu, D. Zhao, A.-J. Wang, B.-Q. Xu, Promotion by hydrous ruthenium oxide of platinum for methanol electro-oxidation, *Journal of Catalysis*, 275 (2010) 34-44.
- [15] R. Chetty, W. Xia, S. Kundu, M. Bron, T. Reinecke, W. Schuhmann, M. Muhler, Effect of Reduction Temperature on the Preparation and Characterization of Pt-Ru Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotubes, *Langmuir*, 25 (2009) 3853-3860.
- [16] J.C. Serrano-Ruiz, G.W. Huber, M.A. Sanchez-Castillo, J.A. Dumesic, F. Rodriguez-Reinoso, A. Sepulveda-Escribano, Effect of Sn addition to Pt/CeO₂-Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ catalysts: An XPS, Sn-119 Mossbauer and microcalorimetry study, *Journal of Catalysis*, 241 (2006) 378-388.
- [17] A.D. Aguirre, P. Reyes, M. Oportus, I. Melian-Cabrera, J.L.G. Fierro, Liquid phase hydrogenation of crotonaldehyde over bimetallic Rh-Sn/SiO₂ catalysts - Effect of the Sn/Rh ratio, *Applied Catalysis a-General*, 233 (2002) 183-196.
- [18] P.A. Spevack, N.S. McIntyre, THERMAL REDUCTION OF MoO₃, *Journal of Physical Chemistry*, 96 (1992) 9029-9035.
- [19] H. Al-Kandari, F. Al-Kharafi, N. Al-Awadi, O.M. El-Dusouqui, S.A. Ali, A. Katrib, The catalytic active sites in partially reduced MoO₃ for the hydroisomerization of 1-pentene and n-pentane, *Applied Catalysis a-General*, 295 (2005) 1-10.
- [20] J. Chen, Y. Yang, H. Shi, M. Li, Y. Chu, Z. Pan, X. Yu, Regulating product distribution in deoxygenation of methyl laurate on silica-supported Ni-Mo phosphides: Effect of Ni/Mo ratio, *Fuel*, 129 (2014) 1-10.
- [21] C. Noubactep, A critical review on the process of contaminant removal in Fe⁰-H₂O systems, *Environmental Technology*, 29 (2008) 909-920.
- [22] S. Yan, S.O. Salley, K.Y.S. Ng, Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis a-General*, 353 (2009) 203-212.

- [23] J. Han, D. Zhang, P. Maitarad, L. Shi, S. Cai, H. Li, L. Huang, J. Zhang, Fe₂O₃ nanoparticles anchored in situ on carbon nanotubes via an ethanol-thermal strategy for the selective catalytic reduction of NO with NH₃, *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 438-446.
- [24] K. Sagata, N. Imazu, H. Yahiro, Study on factors controlling catalytic activity for low-temperature water-gas-shift reaction on Cu-based catalysts, *Catalysis Today*, 201 (2013) 145-150.
- [25] L. Li, L. Song, H. Wang, C. Chen, Y. She, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, Water-gas shift reaction over CuO/CeO₂ catalysts: Effect of CeO₂ supports previously prepared by precipitation with different precipitants, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 8839-8849.
- [26] B. Schrick, J.L. Blough, A.D. Jones, T.E. Mallouk, Hydrodechlorination of Trichloroethylene to Hydrocarbons Using Bimetallic Nickel–Iron Nanoparticles, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 5140-5147.
- [27] K.M. Jeong, H.E. Swift, CATALYTIC WATER DECOMPOSITION VIA NOVEL BIMETALLIC SYSTEMS, *Journal of Catalysis*, 101 (1986) 246-252.

第 5 章

総括

本研究では、持続可能な化学原料としてバイオマスに、そして、持続可能な水素源として金属鉄－水蒸気反応に着目して新規水素化反応システムを構築し、バイオマスの変換反応への適用を検討した。また、反応における鉄／酸化鉄の作用機構についても検討した。

本章では、「新規水素化反応によるバイオマス変換技術」について本論文で得た知見を各章ごとに要約して総括する。

第1章では、化石資源から再生可能資源への移行、化学原料としてのバイオマス、水素化・水素化分解反応などについて、各々の重要性についてまとめた。さらに水素の工業的利用における問題点と課題を示し、本研究の意義と目的を示した。

第2章では、酸塩基触媒と水素化触媒を組み合わせて用いることにより、低圧水素下の温和な条件でも、グルコースから効率的にプロピレングリコール（PG）が合成できることを見出した。さらに、酸塩基触媒がグルコースの異性化およびレトロアルドール反応を触媒することによって、三炭糖を経由して PG が効率的に生成する反応経路も明らかにした。これら反応経路の解明は、グルコースから効率的に PG を合成するための新たな指針を提供するものである。今後はレトロアルドール反応用の触媒および水素化触媒を開発することによってさらなる効率化を目指していく必要がある。PG 合成の効率をさらに改善するためには、糖の脱水反応や中間体アルデヒド類の縮合などの副反応を抑制するだけでなく、レトロアルドール反応と水素化反応をより効率的に進行することが肝要である。具体的な触媒設計の一つの指針として、同じ固体表面上に両方の活性点を作製し、多段反応を速やかに進行させることが考えられる。例えば、固体酸塩基触媒を担体として、水素化触媒となる金属を担持するという方法が挙げられる。このとき、固体酸塩基の表面特性（酸塩基強度、酸塩基点量、酸塩基バランス等）を適切に制御すること、水素化触媒の設計によってヘキシトール生成やガス化を抑制すること、レトロアルドール反応と水素化反応の反応速度のバランスを制御することなども有用な観点であろう。

第3章では、金属微粒子と水素化触媒を用いて、反応場で発生した in-situ 水素による新規水素化反応システムを提案した。バイオマス由来原料であるグルコースから PG

への変換をモデル反応として、金属鉄微粒子とパラジウム触媒 ($\text{Fe} + \text{Pd/C}$) を用いた反応を実施し、外部から水素添加することなく、グルコースから効率的に PG へ転換することを見出した。さらに、反応経路における Fe の複数の役割も明らかにした。この鉄の役割の解明は、反応システム設計に対して有用な指針を提供するものである。また、反応後に酸化鉄（マグネタイト）となった鉄は、再生可能エネルギーで還元して再利用できる可能性も示した。

第 4 章では、第 3 章で構築した新規水素化反応システムの応用可能性を示した。具体的には、バイオマス由来のラウリン酸メチルからのラウリルアルコールへの変換を検討した。テトラデカン中、 $\text{Fe/H}_2\text{O}$ 系を in-situ 水素供給源とした Ru-Sn-Mo/C 触媒上でのラウリン酸メチルの水素化は、加圧水素を用いた従来の反応系に比べて、ラウリルアルコールが高効率で得られた。本反応系では、反応中間体としてラウリン酸が生成し、ラウリン酸が Ru-Sn-Mo/C 触媒上で容易に水素化されることを明らかにした。これらの結果から、反応系内において $\text{Fe/H}_2\text{O}$ が、水素化反応のための水素源、ラウリン酸メチルの加水分解触媒という 2 つの役割を果たしていることが示唆された。本反応は有機溶媒中で行っており、第 3 章で構築した新規水素化反応システムが有機溶媒中でも機能することを示した点で意義深い。

以上のように、持続可能な水素供給源として金属-水蒸気反応に着目し、鉄/酸化鉄の酸化還元反応を応用することにより、in-situ 水素を利用できる従来にない新規水素化反応システムを構築することができた。この反応システムは、水素の液化、輸送および貯蔵のための高額な設備を必要とせず、工業的な水素化反応の実施における大きなメリットを提供できる。外部水素を利用した従来の水素化反応システムでは経済的および/または立地的な制約によってバイオマス資源化が困難であっても、本研究の新規水素化反応システムを適用することで、工業的な実施可能性が広がることを期待できる。今後は、本反応システムに関する検討として、効率的な水素生成のための鉄材料の設計・再利用性の改善、反応系の最適化、実現可能な反応プロセス設計などの研究を深化させる必要がある。本反応システムが環境適合性と経済性の高い化学品製造の実現につながることを強く願うものである。

発表状況

論文リスト

- [1] Yoshiaki Hirano, Kunimasa Sagata, Yuichi Kita,
Selective transformation of glucose into propylene glycol on Ru/C catalysts
combined with ZnO under low hydrogen pressures,
Appl. Catal. A: Gen., 502, 1-7, 2015
- [2] Yoshiaki Hirano, Yuka Kasai, Kunimasa Sagata, Yuichi Kita,
Unique Approach for Transforming Glucose to C3 Platform Chemicals Using
Metallic Iron and a Pd/C Catalyst in Water,
Bulletin of the Chemical Society of Japan, Advance Publication on the web June 8,
2016 by J-STAGE
- [3] Kunimasa Sagata, Mina Hirose, Yoshiaki Hirano, Y. Kita,
Transformation of methyl laurate into lauryl alcohol over Ru-Sn-Mo/C catalyst using
zerovalent iron and water as an in-situ hydrogen source,
Applied Catalysis A: General, 523, 85-91, 2016

講演リスト

- [1] 平野, 相方, 喜多, 酸化亜鉛とルテニウム触媒による低圧水素下でのグルコースからプロピレングリコールへの選択的変換反応, 第 115 回触媒討論会 A, 1P12 (2015)
- [2] 相方, 平野, 喜多, *Fe/H₂O* 由来の *in-situ* 生成水素を利用した Ru 触媒上のラウリン酸メチルの水素化反応, 第 115 回触媒討論会 A, 1P12 (2015)
- [3] Yoshiaki Hirano, Kunimasa Sagata, Yuichi Kita,
Transformation of carbohydrates into polyols on metal catalysts using metallic powder and water as the hydrogen source,
PACIFICHEM2015, Chemistry of Clean Energy Conversion, Storage, and Production (9), Water-phase Catalysis for Energy and Chemicals Production (# 182), December 15, 2015

謝辞

本研究は，神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻サステナブルケミストリー（日本触媒）寄附講座において，博士課程後期課程の研究として行ったものです。本研究の許可と激励を賜った株式会社日本触媒の池田全徳社長，山本雅雄取締役，長砂欣也執行役員に厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり，終始御指導・ご教授をいただきました
喜多裕一特命教授 に厚く御礼申し上げます。

数々の有益な御助言・ご教授をいただきました
西山覚教授
水畑穰教授
荻野千秋准教授 に深く御礼申し上げます。

本研究を支えて頂いた寄附講座の相方邦昌博士，廣瀬美奈氏，葛西由香氏，山崎美子氏，有吉琴美氏，株式会社日本触媒の有吉公男氏，高橋典氏，池田康生氏，久保貴文氏，宮田佳典氏，有田佳生氏，奥田典正氏，西村慧氏，船越奈美氏，岸田宗春，北野友之博士，栗山明子氏，渡邊貴子氏，森弓子氏，波元大樹氏，立花彰一氏，辛川康子氏に深く感謝申し上げます。

キャラクターゼーションに関する分析にあたり，水畑研究室ならびに南研究室の方々に御協力いただきましたことを心より感謝いたします。

本研究は，これら多くの方々のご指導ご支援の結果により達成されたものであり，改めて感謝の意を表します。

最後に，3年間の博士課程を含む寄附講座での研究生生活を陰で支えてくれた妻・尚子に心から感謝します。

平成 28 年 7 月

平野喜章

神戸大学博士論文

「新規水素化反応を用いたバイオマス変換技術に関する研究」全 138 頁

提出日 2016 年 7 月 5 日

本博士論文が神戸大学機関リポジトリ **Kernel** にて掲載される場合、掲載登録日（公開日）はリポジトリの該当ページ上に掲載されます。

© 平 野 喜 章

本論文の内容の一部あるいは全部を無断で複写・転載・翻訳することを禁じます。