

黒鉛担持 Pt-Pd 触媒を用いるエタノール水溶液中での グアイアコールの水素化反応

(岩手大*1・産総研*2) ○ 法量大輝*1・Etty Nurlia Kusumawati*1・
七尾 英孝*1・佐藤 修*2・山口 有朋*2・白井 誠之*1,*2

1. 緒言

現在、化成品原料の多くは化石資源から得られている。持続可能な生産プロセスのために木質バイオマスの各成分および、その部分分解物を化成品原料に変換するための高活性な触媒開発の研究が広くなされている。化学工業の中で水素化反応は重要なプロセスの一つであるが、水素は化石燃料から得ている。我々はこれまで、バイオマスのセルロース部位から得られるエタノール水溶液を水素源として4-プロピルフェノールの水素化反応が進行することを報告した¹⁾。

本研究では、黒鉛担持金属触媒とエタノール水溶液を用いるグアイアコール(2-メトキシフェノール)の水素化反応について報告する。

2. 実験

触媒は液相還元法により調製した。高表面積グラファイト(HSAG300(Timrex))と塩化パラジウム(II)またはヘキサクロ白金(IV)酸六水和物の水溶液からなるスラリーに水素化ホウ素ナトリウムを加え、濾過、洗浄、乾燥しパラジウム担持触媒(Pd/G)、白金担持触媒(Pt/G)、白金パラジウム触媒(PtPd/G)を得た。金属種の前の数字は担持量を示す。1Pt1Pd/Gは1wt%の白金と1wt%のパラジウムを黒鉛に担持した触媒を示す。

水素化反応は、ステンレス製反応管(内容積6cm³)を用いバッチ法により行った¹⁾。グアイアコール、触媒、エタノール水溶液を加えた反応管をサンドバスにより300°Cで所定の時間加熱した。回収した気体の体積を測定後GC-TCDを用いて組成分析した。液体生成物はテトラヒドロフラン(THF)を用いて回

収後、GC-FIDを用いて分析した。

3. 結果と考察

調製した触媒による反応結果を表1に示す。1Pd/Gを用いると主に気相生成物として水素と一酸化炭素、メタン、二酸化炭素が得られた。またエタンも微量生成した。液相生成物として主に2-メトキシシクロヘキサノン(NONE)と *cis*-および *trans*-2-メトキシシクロヘキサノール(NOLs)が得られた。シクロヘキサノン、シクロヘキサノール、フェノール、2-メトキシ-4-エチルフェノール、1,2-シクロヘキサンジオールも少量生成した(run 1)。1Pt/Gを用いると1Pd/Gと比べ水素の生成量が多く得られたがNONEやNOLsは得られなかった。本反応条件では、白金上ではエタノールの分解反応は進行するがグアイアコールの芳香環の水素化反応はおこらなかった(Run 2)。パラジウムと白金を共存浸した触媒についての反応結果をrun 3-6に示す。1Pd/Gに比べ白金を添加したPtPd/Gでは白金担持量の増加とともに気相生成物量が増加した。特にH₂量が向上する挙動がみられた。液相生成物ではNONEとNOLsの生成量が増加し特にNOLsが多く生成した。白金添加量でみると、1Pt1Pd/Gの時にNONEとNOLsの合計収量が最大となった。

4. 参考文献

1) Y.Nagasawa, E.N.Kusumawati, H.Nanao, T.Sasaki, O.Sato, A.Yamaguchi, and M.Shirai, *Chem. Lett.* accepted.

本研究はJSPS 科研費18H03421の助成を受けた。

表1 担持金属触媒によるエタノール水溶液中でのグアイアコールの水素化反応

Run	触媒	気相主生成物 /mmol				液相主生成物 /mmol	
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	NONE	NOLs
1	1Pd/G	0.37	0.065	0.23	0.15	0.020	0.010
2	1Pt/G	2.1	0.53	0.92	0.61	0	0
3	0.25Pt1Pd/G	1.0	0.21	0.44	0.35	0.010	0.046
4	0.5Pt1Pd/G	1.5	0.52	0.93	0.55	0.035	0.12
5	1Pt1Pd/G	1.9	0.65	1.3	1.0	0.045	0.33
6	2Pt1Pd/G	2.8	0.88	1.7	1.3	0.062	0.23

反応条件：反応温度 300°C, 反応時間 30 分, 基質 グアイアコール 0.81 mmol, 触媒 0.1 g, 溶媒 水 1 mL+エタノール 2mL, NONE (2-メトキシシクロヘキサノン), NOLs (2-メトキシシクロヘキサノール (シス体+トランス体))