

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15347

研究課題名(和文) 二機能性触媒を超臨界CO₂-イオン液体二相系で活用するバイオマスの選択的水素化

研究課題名(英文) Selective hydrogenation of biomass with bifunctional catalyst in supercritical carbon dioxide-ionic liquid systems

研究代表者

郭 海心 (Guo, Haixin)

東北大学・環境科学研究科・助教

研究者番号：00828048

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、触媒開発として反応系デザインを行うことでバイオマス関連成分を水素化しフラン・ラクトンとする効率的なグリーン化学プロセスを開発する。バイオマス関連化合物の選択的水素化を可能とする遷移金属二機能性触媒を開発する。本手法では触媒調製や前処理に水素ガスを用いないものとする。水素ガスを用いず、生成物分離が容易なワンポットでのバイオマス関連化合物の選択的水素化を可能とする反応系を開発する。反応基質としてレブリン酸、フルフラールand 5-ヒドロキシメチルフルフラールを用い、水素化によりこれらはそれぞれ γ -バレロラクトン、フルフリルアルコール、2,5-ジメチルフランなる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在まで、ほとんどのモノマーや燃料(例：GVL, フルフリルアルコールand 2,5-ジメチルフラン) は工業的規模で石油から生産されている。バイオリファイナリーの出現によりバイオマス由来のモノマー生産が盛んになりつつある。貴金属触媒によるバイオマス水素化に関する論文が主である。しかし、貴金属は効果でありプロセスの大型化の際に限界があると考えられる。真に持続可能なプロセスは、原料と触媒双方を再生可能な物質由来とする必要があり、炭素のような豊富な元素からの触媒合成は重要である。

研究成果の概要(英文)：Hydrogenation of biomass is urgently needed to produce suitable biofuels for sustainable society. I prepared transition metal hydrogenation catalysts in a single-step by hydrothermal carbonization of carbohydrates at mild conditions without any external H₂ gas by using of carbohydrates as reducing agents. Followed, selective hydrogenate biomass-based substrates (e.g. levulinic acid, furfural, 5-hydroxymethylfurfural) to produce biofuels and platform chemicals (e.g. gamma-valerolactone) with the prepared transition metal functional carbon catalysts in scCO₂-ionic liquid biphasic reaction systems without and external hydrogen gas. I classify the role of scCO₂ during formic acid decomposition in the reaction system and to the determine hydrogenation reaction mechanisms for target compounds with prepared catalysts.

研究分野：環境グリーンプロセス学

キーワード：二機能性触媒 遷移金属 水素化 バイオマス

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

バイオマス関連成分 (セルロース, ヘミセルロース, グルコース) は含酸素基を多く有しており、化学原料に変換する際に水素化を施す必要がある。バイオマス関連成分の触媒水素化は広く検討されている、そのほとんどは水素ガス存在下にて多段階を経た触媒調製であるため、効率を改善する余地がある。また、過酷な反応条件や毒性の高い溶媒を用いた検討も行われてきた。水素ガスを用いずに触媒合成を行い、さらにワンポットでバイオマス関連化合物を効率的に水素化する触媒反応系は未だ報告されていない(図1)。

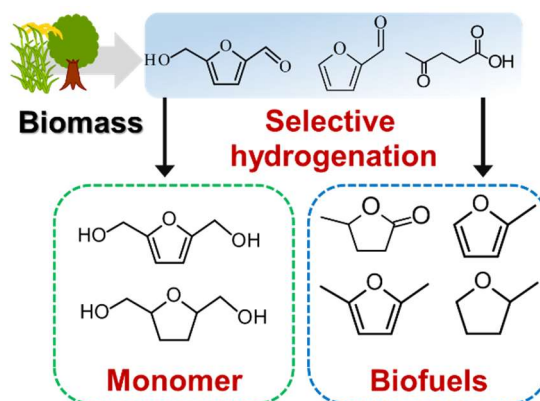


図1 Proposed biomass-related compounds for study

2. 研究の目的

本研究はの目的では、水素ガスを用いずに触媒合成を行い、さらにワンポットでバイオマス関連化合物を効率的に水素化する触媒反応系は未だ報告されていない。本研究の目的水素ガスを用いず、過酷な反応条件や毒性の高い溶媒を利用しないグリーンケミカルプロセスの開発を目的とする。水素ガスを用いずにバイオマス関連化合物をフランやラクトンへと選択的水素化する効率的な反応系を開発することが目的である。

3. 研究の方法

触媒開発: 糖類(例:グルコース)の還元性、遷移金属(Ni, Co, Cu)、水熱条件下にて反応し糖が炭化する際に二機能性を一段階で発現させる機能性添加剤(例: スルホサリチル酸)を利用した触媒調製を行う点に、新規性がある。

反応系デザイン: Synthetic 法に基づき相平衡測定を行った。組成既知の試料をセルに仕込み圧力を変化させ、目視により均一相から新たな相の出現を観察し、変位法により沸点圧力を算出した。実験条件は温度 313-353 K、圧力 1-25 MPa とした。

ンモデル化 相平衡のモデル化には(1)式の Peng-Robinson 状態方程式(PR-EOS)^[4]および(2~3)式のファンデルワールス一流体則(vdW1)を用いた。相互作用パラメータ k_{ij} および l_{ij} は相平衡データに相関し、(4)式で表される相対平均偏差 (ARD) が最小となるように決定した。なお、相互作用パラメータは温度依存性を考慮し、各測定温度で決定した。

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (1)$$

$$a_m = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j a_{ij} \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (2)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j b_{ij} \quad b_{ij} = (1 - l_{ij}) \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) \quad (3)$$

$$ARD[\%] = 100 \times \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{P_{calc,i} - P_{exp,i}}{P_{exp,i}} \right| \quad (4)$$

4. 研究成果

本研究では、一段階の水熱炭化法により機能性炭素触媒を合成し、その材料特性とレブリン酸のエステル化反応における触媒活性の評価を検討した。図2より、波数 1040 と 1370 cm^{-1} の位置にスルホ基由来のピークが確認されたため、スルホ基由来のピークが確認されたため、金属へのスルホ基の導入に成功したことが示唆された。ここで、Ni-SO₃H に対して Hf-SO₃H は大きなス

ルホ基由来のピークを持つことがわかる。また、含酸素官能基量は、Hf-SO₃H が 2.2 mmol/g、Ni-SO₃H が 3.0 mmol/g であった。図 2 より、Ni-SO₃H は粒径約 10 μm の角ばった粒子、Hf-SO₃H は粒径約 10 μm の球形粒子であることが確認された。ここで、Ni-SO₃H は多くの粒子が凝集して大きな塊となっていた。それに対し、Hf-SO₃H は粒子同士が均一に拡散していた。また、Hf-SO₃H は表面が結晶のように並んだ層を形成していた。ソルボサーマル合成により得られる触媒は、用いた試薬や反応条件次第でそれぞれ異なる結晶構造を取るが、Hf-SO₃H については新規的な構造だと考えている。

その触媒活性を評価した。Hf-SO₃H はワンポット変換において高い触媒活性を示し、反応温度および反応時間の増加とともにレブリン酸エチル収率が增大する傾向を示した。既往の研究と比較して新たな触媒として期待できることが示唆された。また、Ni-SO₃H についてはワンポット変換に対する触媒活性は示さなかった。これは、固体酸触媒 Amberlyst-15 との比較から酸触媒としての性能が高いことが示唆され、金属触媒と酸触媒の互いの性能の調整が必要なことが示唆された。

次に、超臨界 CO₂ およびイオン液体を用いて、レブリン酸(LA)から γ-バレロラクトン(GVL)の合成を行い、GVL 抽出に向けて、LA、GVL、CO₂ およびイオン液体を含む系での相平衡測定を行った。イオン液体および超臨界 CO₂ を用いて GVL 合成反応を行い、反応評価を行った。様々な溶媒を使用し反応を行った結果、[Bmim][Ac]+CO₂ を使用したとき、最高の GVL 収率かつ GVL 選択率を達成し、イオン液体および超臨界 CO₂ の有用性が確認できた。高収率、高選択率となった理由として、CO₂ による [Bmim][Ac] の低粘度化、水素溶解度上昇、[Bmim][Ac] の高塩基性といった物性によるものと結論付けた。また、LA 転化率、GVL 収率の操作因子の依存性について調べた。

LA 転化率、GVL 収率は時間とともに増加したが、GVL 選択率は特定の時間を境に低下した。温度依存性については、LA 転化率は温度上昇に伴い増加したが、GVL 収率は一定温度以上で低下する傾向が確認され、副反応の可能性が示唆された。

さらに、イオン液体-超臨界 CO₂ を用いた GVL 合成反応と GVL、levulinic acid (LA)、イオン

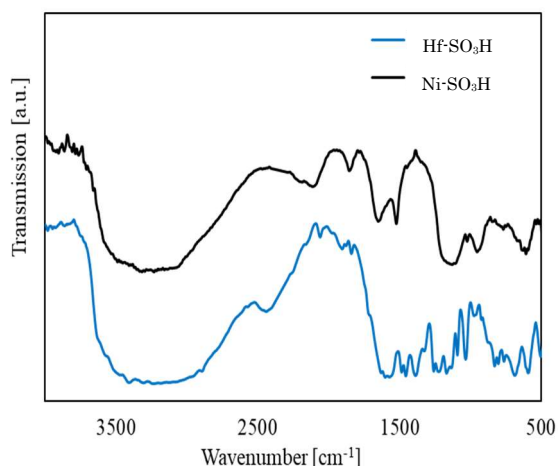


図 2 Ni-SO₃H および Hf-SO₃H の FT-IR スペクトル

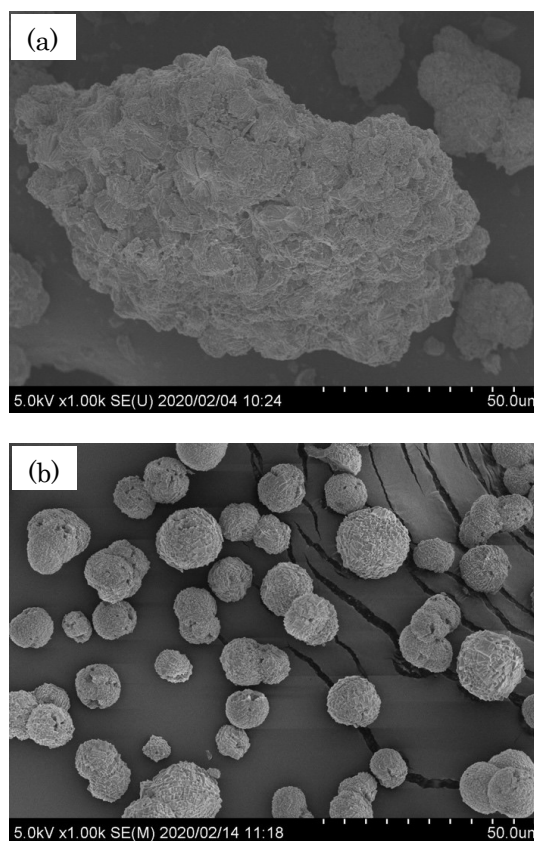


図 3 (a) Ni-SO₃H および(b)Hf-SO₃H の SEM 画像

液体、CO₂を含む多成分系の相平衡データの獲得および状態方程式によるモデル化を行った。図4における計算結果と実験値を示す。LA、GVL、CO₂および[Bmim][Ac]を含む、2~4成分系での気液平衡測定とモデル化を行った。LAおよびGVLとCO₂の2成分系気液平衡のモデル化から、超臨界CO₂に対するLAおよびGVLの溶解度を算出した。結果、GVLの方がその溶解度が高く、抽出され易いことが示唆された。また、実際の反応系により近い、LA、GVL、CO₂および[Bmim][Ac]の4成分系の気液平衡をモデル化するため、各成分間の相互作用パラメータを実験値との相関により獲得した。獲得したパラメータを用いて、算出された4成分系の気液平衡は実験値を良好に表現することができた。

【記号】 P_{total} : 全圧 [MPa], a : 引力項パラメータ [$J\ m^3/mol$], b : 排除体積 [m^3/mol], P : 圧力 [Pa], R : 気体定数 [$J/(k\ mol)$], T : 絶対温度 [K], V : モル体積 [m^3/mol], k, l : 相互作用パラメータ [-], x : 組成 [-] (添字) i, j : 成分, calc: 計算値, exp: 実験値, 【イオン液体】 [Bmim]: 1-butyl-3-methylimidazolium, [Ac]: acetate

【文献】 [1] Z. Liu, *et al.*, *Chemistry*, **9**, 3897 (2003); [2] J. Kumełan, *et al.*, *Fluids Phase Equilib.*, **311**, 9 (2011); [3] H. Junge, *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 1603 (2009); [4] D. Y. Peng and D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59 (1976); [5] W. R. Giacomin-Junior, *et al.*, *J. Chem. Eng. Data.*, **64**, 2011 (2019).

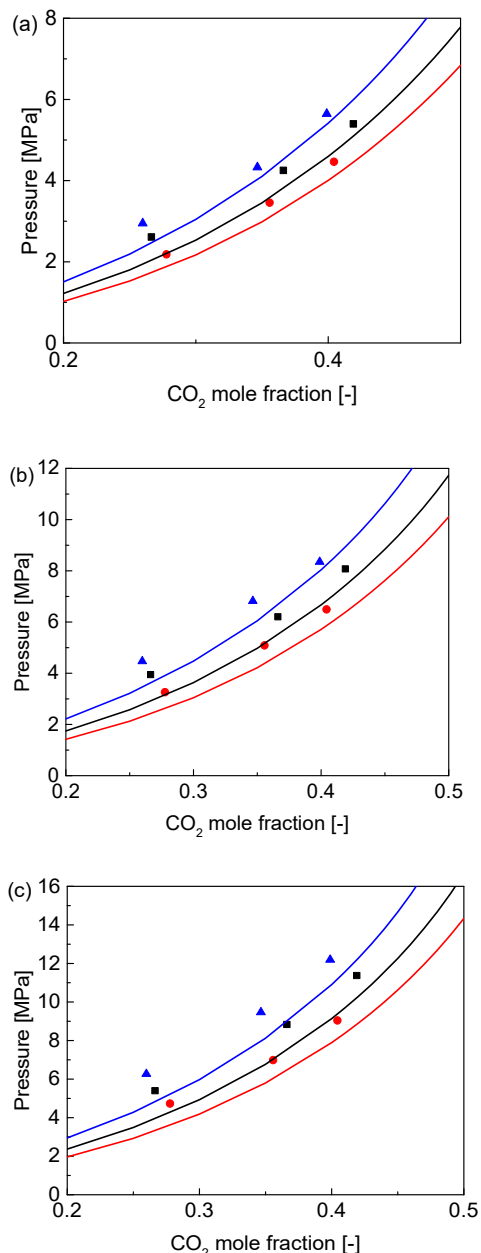


図3 GVL-LA-[Bmim][OAc]-CO₂相平衡測定と推算結果 (a:313 K; b:333K and b:353K)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 H. Guo, A. Duereh, Y. Su, E.J.M. Hensen, X. Qi, R.L. Smith	4. 巻 264
2. 論文標題 Mechanistic role of protonated polar additives in ethanol for selective transformation of biomass-related compounds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Catalysis B: Environmental	6. 最初と最後の頁 118509
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apcatb.2019.118509	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 H. Li, H. Guo, T.M. Aida, Z. Fang, R.L. Smith	4. 巻 22
2. 論文標題 Cycloamination strategies for renewable N-heterocycles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Green chemistry	6. 最初と最後の頁 582-611
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9GC03655E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Haixin Guo and R. L. Smith, Jr.
2. 発表標題 Design of catalysts for agricultural residue upgrading
3. 学会等名 2th International Symposium on Agricultural Environmental Protection and Sustainable Development, Sep 22-24, Tianjin (China). (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Nagaoka, H. Guo, T. M. Aida and R.L. Smith Jr
2. 発表標題 DEVELOPMENT OF GREEN CHEMICAL PROCESSES FROM BIOMASS-RELATED WASTES
3. 学会等名 2th International Symposium on Agricultural Environmental Protection and Sustainable Development, Sep 22-24, Tianjin (China). (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------