

自己評価報告書

平成23年 4月18日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2008～2012

課題番号：20226016

研究課題名(和文) 触媒による非食料バイオマスからの燃料・化学品合成

研究課題名(英文) Synthesis of Fuels and Chemicals by Catalytic Conversion of Inedible Biomass

研究代表者

福岡 淳 (FUKUOKA ATSUSHI)

北海道大学・触媒化学研究センター・教授

研究者番号：80189927

研究分野：触媒化学、資源有効利用化学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：バイオマス、地球温暖化ガス排出削減、再生可能エネルギー、触媒化学プロセス

1. 研究計画の概要

再生可能資源であるバイオマスから燃料や化学品を合成できれば意義深い。特に、豊富かつ食料と競合しないバイオマスであるリグノセルロース(セルロース、ヘミセルロース、リグニン)の有効利用方法の開発が望まれる。そこで、報告者は以下に示す研究計画を立案した。(1)担持金属触媒によるセルロース分解により、ソルビトールなどの糖アルコールの選択的な合成をめざす。(2)セルロースの加水分解(糖化)によりグルコースを収率よく与える触媒の開発を行う。さらに、酵素法と組み合わせて、有用化合物合成を行う。(3)ヘミセルロースの分解により、C5糖アルコールの合成をめざす。(4)触媒法セルロース加水分解の反応機構を検討する。(5)バイオディーゼルの副生物であるグリセリンの分解について、触媒を用いて検討する。(6)原料として廃材・稲ワラなどの未利用バイオマスを用いて、分解反応を行う。

2. 研究の進捗状況

(1) リグノセルロース水素化分解触媒の開発

① セルロースを水素化分解して糖アルコールを効率的に合成する耐久性の高い触媒の開発を検討した。その結果、安価な炭素(カーボンブラック)である BP2000 に白金を担持した触媒を用いると、糖アルコール(ソルビトールとマンニトール)を収率60%で合成でき、また本触媒は繰り返し使用可能であることを見出した。さらに、卑金属であるニッケルを用いた触媒も本反応に適用可能であることが分かった。② 高圧水素ガスの代わりに2-プロパノールを用いたセルロースの移動水素化反応を実施した。Ru/活性炭触媒が最も高い活性を示し、糖アルコールを収率よく合

成できた。また本触媒を用いると、8気圧という低圧水素条件でも反応が進行した。③ 本反応系を未利用バイオマスであるシュガービートファイバーに適用したところ、Ru/活性炭触媒が高い活性を示し、ヘミセルロースからC5糖アルコールであるアラビトールが収率83%で得られた。

(2) セルロース加水分解触媒の開発

① メソポーラス炭素 CMK-3 にルテニウムを担持した触媒がセルロースの加水分解に活性を示し、短時間の反応でグルコースを収率31%で合成できることを見出した。反応機構の検討により、炭素にも加水分解活性があるという新しい知見が得られた。CMK-3上のRu種は各種分析法から粒子径1nmのRuO₂·2H₂Oであることを見出し、ルイス酸性を発現することを提案した。② 担持ルテニウム触媒系により生成したセルロース加水分解物を、微生物による生分解性プラスチック(ポリ(3-ヒドロキシ酪酸))合成に使用した。その結果、純粋なグルコースを用いた場合と遜色のない品質のポリ(3-ヒドロキシ酪酸)を合成できた。

3. 現在までの達成度

① 当初の計画以上に進展している。

「研究計画の概要」で挙げた(1)～(6)項のうち(5)項以外は「研究の進捗状況」で述べたように既に達成した。さらに、セルロースの移動水素化反応と炭素自身の加水分解能の発見にも成功しており、これらは計画以上の成果である。一方、(5)項に示したグリセリンの変換反応は今後2年間の検討課題とするが、5年間の研究計画のうち3年間で研究計画の5/6を達成しており、さらに計画以上の新規

性をもつ発見を2つ行っており、研究は当初の計画以上に進展していると言える。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 糖アルコールからの化学品合成の検討を行う。具体的には、ソルビトールの脱水・水素化分解によりイソソルビド、C3-C4 ポリオールなどに変換する反応を検討する。さらに、セルロース分解用の卑金属触媒の開発と、分解反応機構の研究を行う。

(2) リグニンに C9 のフェニルプロパンを構成単位とするため、ガソリンや脂肪族炭化水素の原料として期待できる。しかし、従来法では回収不能な均一系酸触媒または耐久性の低い固体酸触媒が必須であった。本研究では、耐久性の高い担持金属触媒を用いて、リグニンおよびリグニン誘導体化合物を水素化分解してアルカンの合成を試みる。

(3) グリセリンを選択的に触媒変換して、1,3-プロパンジオールやアクロレインなどの有用化合物を合成できれば、樹脂の合成が可能となる。そこで、これまでに行ってきたセルロース分解反応の知見をもとに、グリセリン変換に最適化した触媒の開発を試みる。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① H. Kobayashi, Y. Ito, T. Komanoya, Y. Hosaka, P. L. Dhepe, K. Kasai, K. Hara, A. Fukuoka, "Synthesis of sugar alcohols by hydrolytic hydrogenation of cellulose over supported metal catalysts", *Green Chemistry*, **13**, 326-333, 2011. (査読有り)
- ② H. Kobayashi, H. Matsubashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, "Transfer hydrogenation of cellulose to sugar alcohols over supported ruthenium catalysts", *Chemical Communications*, **47**, 2366-2368, 2011. (査読有り)
- ③ S. K. Guha, H. Kobayashi, K. Hara, H. Kikuchi, T. Aritsuka, A. Fukuoka, "Hydrogenolysis of sugar beet fiber by supported metal catalyst", *Catalysis Communications*, **12**, 980-983, 2011. (査読有り)
- ④ H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, "Water-Tolerant Mesoporous-Carbon-Supported Ruthenium Catalysts for the Hydrolysis of Cellulose to Glucose", *ChemSusChem*, **3**, 440-443, 2010. (査読有り)

[学会発表] (計 49 件)

- ① "Cellulose conversion into renewable chemicals by supported metal catalysts", A. Fukuoka, 6th International Conference on Environmental Catalysis (招待講演), 2010年9月13日, Beijing (China).
- ② "Cellulose hydrolysis by supported metal catalysts", A. Fukuoka, アメリカ化学会 2010 年会 (招待講演), 2010年3月24日, San Francisco (USA).

[図書] (計 14 件)

- ① "Conversion of Cellulose to Sugars", S. K. Guha, H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*, Royal Society of Chemistry, pp.344-364, 2010.
- ② "セルロースの解重合", 小林広和, 福岡淳, *木質系有機資源の新展開 II*, シーエムシー出版, pp.176-182, 2009.

[産業財産権]

○出願状況 (計 10 件)

名称: 多孔性炭素材料または金属担持多孔性炭素材料を用いたセルロース分解用触媒、並びにこの触媒を用いる糖含有液の製造方法
発明者: 福岡淳, 小林広和, 駒野谷将

権利者: 北海道大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-220087

出願年月日: 21年9月25日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称: セルロースの加水分解および/または加水分解物の還元用触媒およびセルロースから糖アルコールの製造方法

発明者: 福岡淳, パリッシュ L. デーペ

権利者: 北海道大学

種類: 特許

番号: 4423432

取得年月日: 2009年12月18日

国内外の別: 国内

[その他]

アウトリーチ活動

- ① バイオマス資源から新エネルギー", 福岡淳, 北海道大学クリスマス市民レクチャー・「触媒」からの贈り物, 触媒学会主催, 2008年12月25日.

ホームページ

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/fukuoka/>