

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02519

研究課題名(和文)バイオマスから全C4・C5モノオール・ジオールの触媒的製造

研究課題名(英文)Synthesis of all C4 and C5 monools and diols

研究代表者

中川 善直(Nakagawa, Yoshinao)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10436545

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：バイオマスから低分子アルコールを選択的に作り分けるために必要な反応として、(a) 末端ジオールの2位OH基除去、(b) ジオールの同時除去、(c) 末端ジオールの1位OH基除去の3つの反応に選択性を示す触媒の開発・改良を行った。これらおよび既存の反応系の組み合わせにより、C4までの全てのモノオールとジオールがバイオマスから製造可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでバイオマスから得られる化学品はグリセリンやフルフラールなど種類が限られていたが、本研究では多くの種類の低分子アルコールがバイオマスから合成可能であることを示した。アルコールは官能基変換の起点となる化合物であることから、様々な低分子の基礎化学品をバイオマスから合成可能となった。

研究成果の概要(英文)：The catalysts with the following selectivity patterns have been developed: (a) removal of secondary OH group of 1,2-diols, (b) simultaneous removal of vicinal two OH groups, and (c) removal of primary OH group of 1,2-diols. The catalytic reactions with these selectivities are key ones for the selective synthesis of all smaller functionalized molecules from biomass. Combination of these reactions and as well as the already-developed ones, all mono-ols and diols with carbon number ≤ 4 can be now synthesized from biomass.

研究分野：資源変換化学

キーワード：バイオマス 触媒・化学プロセス 還元

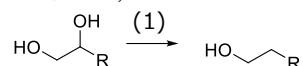
1. 研究開始当初の背景

近年化石資源代替としてのバイオマスの重要性が認識され、バイオマスを化成品に変換する研究が盛んに行われるようになってきた。化石資源の枯渇対策および製品のカーボンフリー化には、再生可能資源唯一の有機性資源であるバイオマスで化学原料を置き換える必要がある。しかし、石油はクラッキングで得られる多彩な不飽和炭化水素を単離して官能基導入することであらゆる低分子の原料となり得るのに対し、バイオマスの変換では、エタノール、C6 以下糖アルコール、カルボン酸、フルフラールといった限られた種類の多官能基分子しか単離することができない。そのためバイオマスから合成可能な物質は石油由来に比べバリエーションに乏しく、C4・C5 モノオールやジオールのうち約半数がまだ高収率合成に成功していない状況であった。アルコールは官能基変換の基点となる化合物であるため、あらゆる OH 基の位置のモノオールやジオールを作り分けることができれば、バイオマス利用の汎用性が大きく高まり、あらゆる低分子をバイオマスから合成可能とするための基盤となる。

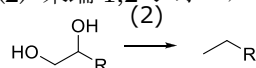
2. 研究の目的

C4・C5 の直鎖飽和モノオールとジオール全て（ブタノール 2 種、ブタンジオール 4 種、ペンタノール 3 種、ペタンジオール 6 種）を C4 と C5 の糖アルコール（エリスリトール、キシリトール）の選択的水素化分解により合成する触媒反応ルートを開発することが目標である。これを達成するために、以下の 3 種の異なる選択性パターンの触媒を開発する。

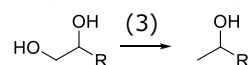
(1) 末端 1,2-ジオールの選択的 2 位除去を行う触媒



(2) 末端 1,2-ジオールの同時除去を行う触媒



(3) 末端 OH 基選択除去の位置選択性を有する触媒



3. 研究の方法

各触媒について、基質を活性化する遷移金属酸化物と水素を活性化する貴金属を、それら互いの相互作用を発揮させる適切な担体と組み合わせる方法により開発・改良を行う。各種分光学的方法や電子顕微鏡、吸着実験等により構造解析を行い、さらに速度論、基質構造による反応性の詳細検討等により反応機構の解明を行う。

4. 研究成果

(1) 末端 1,2-ジオールの選択的 2 位除去を行う触媒の開発成果

申請後本研究開始(2020 年 4 月)までに、申請当時の有力触媒である Ir-ReO_x/SiO₂, Ir-ReO_x/TiO₂ 触媒よりも高転化率領域で選択性の高い触媒である Pt-WO_x/SiO₂ 触媒を開発でき、1,4-アンヒドロエリスリトールの水素化分解により 1,3-ブタンジオールを 54%収率で得ることに成功していた(Green Chem. 2020, 23, 2375)。本研究期間において、この Pt-WO_x/SiO₂ 触媒をエリスリトールの 1 段階水素化分解により 51%収率で 1,4-ブタンジオール、また異なる条件では 1-ブタノールを 57%収率で得られることを示した。さらに詳細なキャラクタリゼーションにより、特定の W/Pt 比率において SiO₂ 担体と Pt 粒子の間に WO_x が偏在する構造をとり (図 1)、この構造の場合に特異的に活性と選択性が高くなることを示した(Appl. Catal. B 2021, 292, 120164; Green Chem. 2021, 23, 5665)。

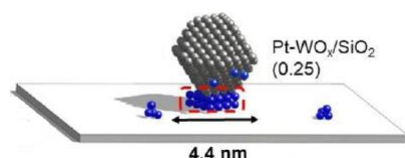


図 1 Pt-WO_x/SiO₂ 触媒の構造 (Appl. Catal. B 2021, 292, 120164)

(2) 末端 1,2-ジオールの同時除去を行う触媒の開発成果

に関して、申請時に開発していた ReO_x-Pd/CeO₂ 触媒の改良を実施した。この触媒では ReO_x 種が基質を変換する活性点で、Pd は水素を活性化して ReO_x の還元を行う役割である。Pd の代わ

りに非貴金属を用いる検討を行い、 $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ では 1,2-ジオールから同時除去と同時に $\text{C}=\text{C}$ 構造を有する生成物を与えること (ChemSusChem 2022, 15, e202102663)、 $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2 + \text{Ni/CeO}_2$ では $\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ と同等の性能を示し、また ReO_x と Ni が離れて存在していることが活性を示す鍵であることを見いだした (ACS Catal. 2022, 12, 12582 ; 図 2)。

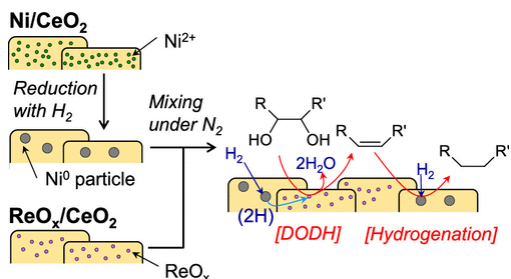


図 2 $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2 + \text{Ni/CeO}_2$ 触媒 (ACS Catal. 2022, 12, 12582)

(3) 末端 OH 基選択除去の位置選択性を有する触媒の開発成果

はこれまで報告されたことのない選択性の触媒であるが、本研究により、 $\text{Ir-FeO}_x/\text{TiO}_2$ 触媒がこの選択性を示すことを発見した。ルチル構造で表面積の小さい TiO_2 を担体に用いることで、 Ir 微粒子と Fe 種が狭い表面上に密集して存在し強く相互作用する。その結果生じる Ir-Fe 合金種が選択性を発揮することがわかった。この $\text{Ir-FeO}_x/\text{TiO}_2$ 触媒は 1,2-ブタンジオールから 1-ブタノールを 64%収率で、1,3-ブタンジオールから 2-ブタノールを 83%収率で、エリスリトールから 2,3-ブタンジオールを 30%収率で与えた (ACS Catal. 2022, 12, 15431 ; 図 3)。

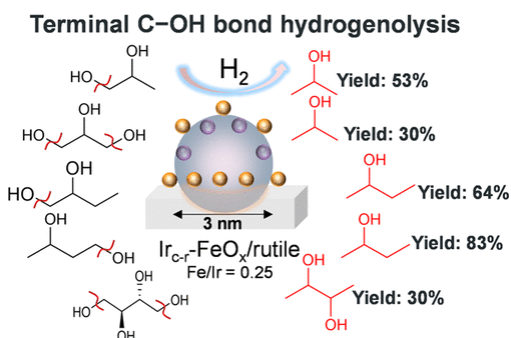


図 3 $\text{Ir-FeO}_x/\text{TiO}_2$ 触媒 (ACS Catal. 2022, 12, 15431)

またさらなる担体の検討により、窒化ホウ素(BN)を担体とした場合にも同等の優れた性能を示すことを発見した (ACS Catal. 2023, 13, 8485)

(4) 成果のまとめ

以上の成果により、 C_4 生成物について 1,2-ブタンジオールはすでに選択合成が報告されていること踏まえると、1-ブタノール、2-ブタノール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオールを合成する反応ルートが新たに発見され、これにより全てのブタノール・ブタンジオールの合成が可能となった。 C_5 については、1,2-, 1,4-, 1,5-ペンタンジオールの選択合成はすでに報告されており、(1)および(3)の $\text{Pt-WO}_x/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ir-FeO}_x/\text{TiO}_2$ をそれぞれ適用することにより 1-, 2-ペンタノールは合成可能である。3-ペンタノールおよび他のペンタンジオールについては、キシリトールから 1,2,3-ペンタントリオールを(2)の反応で合成できれば(1)と(3)の組み合わせで実現可能な状況に到達した。既存の(2)の触媒 $\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ および $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2 + \text{Ni/CeO}_2$ はキシリトールの反応では 1,2,5-ペンタントリオールが生成しやすく 1,2,3-ペンタントリオール選択率が低く、さらなる触媒の開発が必要である。 $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$ 系触媒に代わる(2)の触媒として、 Re より安価な Mo を活性点に用いた $\text{MoO}_x\text{-M/TiO}_2$ ($\text{M}=\text{Au}, \text{Pd}$)を開発した (Catal. Sci. Technol. 2022, 12, 2146)。この触媒は現段階ではキシリトール等の糖アルコールでは酸性等による副反応が多く適用できないが、今後の触媒開発でキシリトール→1,2,3-ペンタントリオールが実現され、全ペンタノール・ペンタンジオールが合成可能になると見込まれる。

また本研究では、 $\text{M-M'O}_x/\text{support}$ タイプ以外のタイプの触媒開発を目指し、ポリオキソメタレート(POM)修飾貴金属触媒 POM-M/SiO_2 の開発を行った。このタイプの材料は $\text{M}=\text{Au}$ で酸化的雰囲気の場合には報告があるが、水素化分解などに用いる還元性雰囲気かつ M として水素化に活性の高い $\text{Pt}, \text{Rh}, \text{Ir}$ といった貴金属では報告がない。本研究では、還元的雰囲気でも安定性の高い $\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}^{2-}$ を POM に用いることで、 POM-Rh/SiO_2 が還元的雰囲気でも存在していることを発見した (Inorg. Chem. 2021, 60, 12413)。この材料は触媒性能としては $\text{Rh-WO}_x/\text{SiO}_2$ とあまり差がなかったが、新たなタイプの触媒として今後の材料開発につながると考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Liu Lujie, Cao Ji, Nakagawa Yoshinao, Betchaku Mii, Tamura Masazumi, Yabushita Mizuho, Tomishige Keiichi	4. 巻 23
2. 論文標題 Hydrodeoxygenation of C4-C6 sugar alcohols to diols or mono-alcohols with the retention of the carbon chain over a silica-supported tungsten oxide-modified platinum catalyst	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Green Chemistry	6. 最初と最後の頁 5665 ~ 5679
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1GC01486B	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 -
1. 著者名 Nakagawa Yoshinao, Kuwata Ayaka, Yamaguchi Kosuke, Tamura Masazumi, Yabushita Mizuho, Tomishige Keiichi	4. 巻 60
2. 論文標題 Adsorption of Keggin-Type Polyoxometalates on Rh Metal Particles under Reductive Conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12413 ~ 12424
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c01644	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 -
1. 著者名 Liu Ben, Sekine Naoyuki, Nakagawa Yoshinao, Tamura Masazumi, Yabushita Mizuho, Tomishige Keiichi	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis of Secondary Monoalcohols from Terminal Vicinal Alcohols over Silica-Supported Rhenium-Modified Ruthenium Catalyst	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry and Engineering	6. 最初と最後の頁 1220 ~ 1231
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.1c07023	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 -
1. 著者名 Hacatran Schanth, Liu Lujie, Gan Jianxing, Nakagawa Yoshinao, Cao Ji, Yabushita Mizuho, Tamura Masazumi, Tomishige Keiichi	4. 巻 12
2. 論文標題 Titania-supported molybdenum oxide combined with Au nanoparticles as a hydrogen-driven deoxydehydration catalyst of diol compounds	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catalysis Science and Technology	6. 最初と最後の頁 2146 ~ 2161
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CY02144C	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 -

1. 著者名 Yamaguchi Kosuke, Cao Ji, Betchaku Mii, Nakagawa Yoshinao, Tamura Masazumi, Nakayama Akira, Yabushita Mizuho, Tomishige Keiichi	4. 巻 15
2. 論文標題 Deoxydehydration of Biomass Derived Polyols Over Silver Modified Ceria Supported Rhenium Catalyst with Molecular Hydrogen	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 e202102663
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.202102663	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 -

1. 著者名 Nakagawa Yoshinao, Hayasaka Hiroki, Asano Takehiro, Tamura Masazumi, Okumura Kazu, Tomishige Keiichi	4. 巻 -
2. 論文標題 One-pot production of dioctyl ether from 1,2-octanediol over rutile-titania-supported palladium-tungsten catalyst	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecular Catalysis	6. 最初と最後の頁 111208 ~ 111208
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111208	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 -

1. 著者名 Gu Minyan, Liu Lujie, Nakagawa Yoshinao, Li Congcong, Tamura Masazumi, Shen Zheng, Zhou Xuefei, Zhang Yalei, Tomishige Keiichi	4. 巻 14
2. 論文標題 Selective Hydrogenolysis of Erythritol over Ir-ReO _x /Rutile TiO ₂ Catalyst	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 642 ~ 654
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.202002357	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 Liu Lujie, Asano Takehiro, Nakagawa Yoshinao, Gu Minyan, Li Congcong, Tamura Masazumi, Tomishige Keiichi	4. 巻 292
2. 論文標題 Structure and performance relationship of silica-supported platinum-tungsten catalysts in selective C-O hydrogenolysis of glycerol and 1,4-anhydroerythritol	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Catalysis B: Environmental	6. 最初と最後の頁 120164 ~ 120164
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcatb.2021.120164	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 -

1. 著者名 Yamaguchi Kosuke, Nakagawa Yoshinao, Li Congcong, Yabushita Mizuho, Tomishige Keiichi	4. 巻 12
2. 論文標題 Utilization of Ni as a Non-Noble-Metal Co-catalyst for Ceria-Supported Rhenium Oxide in Combination of Deoxydehydration and Hydrogenation of Vicinal Diols	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 12582 ~ 12595
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.2c03042	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 -

1. 著者名 Liu Ben, Nakagawa Yoshinao, Li Congcong, Yabushita Mizuho, Tomishige Keiichi	4. 巻 12
2. 論文標題 Selective C-O Hydrogenolysis of Terminal C-OH Bond in 1,2-Diols over Rutile-Titania-Supported Iridium-Iron Catalysts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 15431 ~ 15450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.2c04499	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 -

1. 著者名 Hashimoto Koki, Hatakeyama Kosuke, Yabushita Mizuho, Tomishige Keiichi, Nakagawa Yoshinao	4. 巻 15
2. 論文標題 2 Hydroxyadipic Acid Production by Oxidation of 2 Hydroxycyclohexanone with Molecular Oxygen	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 e202300212
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.202300212	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 -

1. 著者名 Liu Ben, Nakagawa Yoshinao, Yabushita Mizuho, Tomishige Keiichi	4. 巻 13
2. 論文標題 Boron Nitride- and Carbon-Supported Iridium/Iron Catalysts for Synthesizing Mono-Alcohols from Biomass-Derived Vicinal Diols	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 8485 ~ 8502
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.3c01440	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 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 山口功祐・中川善直・田村正純・藪下瑞帆・富重圭一
2. 発表標題 銀修飾セリア担持レニウム触媒を用いたエリスリトールから1,3-ブタジエンへの脱酸素脱水反応
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kosuke Yamaguchi, Ji Cao, Yoshinao Nakagawa, Masazumi Tamura, Mizuho Yabushita, Keiichi Tomishige
2. 発表標題 Deoxydehydration of Biomass-derived Polyols over ReO _x -Ag/CeO ₂ catalyst with Molecular Hydrogen
3. 学会等名 The 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kosuke Yamaguchi; Yoshinao Nakagawa; Masazumi Tamura; Mizuho Yabushita; Keiichi Tomishige
2. 発表標題 Deoxydehydration of erythritol to butadiene over ceria-supported rhenium catalysts modified with metals
3. 学会等名 Pacifichem2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中川善直・早坂弘樹・田村正純・富重圭一
2. 発表標題 ルチルチタニア担持タングステン-パラジウム触媒による1,2-オクタジオールからジオクチルエーテルの一段合成
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山口功祐・中川善直・田村正純・富重圭一
2. 発表標題 セリア担持ReO _x -Ag触媒によるエリスリトールからブタジエンへの脱酸素脱水 (DODH) 反応
3. 学会等名 第50回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ben LIU, Naoyuki SEKINE, Yoshinao NAKAGAWA, Masazumi TAMURA, Mizuho YABUSHITA, Keiichi TOMISHIGE
2. 発表標題 Synthesis of secondary mono-alcohols from terminal vicinal alcohols over Ru-ReO _x /SiO ₂ catalyst
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoshinao NAKAGAWA, Kosuke HATAKEYAMA, Masazumi TAMURA, Keiichi TOMISHIGE
2. 発表標題 Production of adipic acid by aerobic oxidation of 2-methoxycyclohexanone with H33PW12O40 catalyst
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Koki HASHIMOTO, Yoshinao NAKAGAWA, Mizuho YABUSHITA, Keiichi TOMISHIGE
2. 発表標題 Aerobic oxidative cleavage of 2-hydroxycyclohexanone to 2-hydroxyadipic acid
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoshinao Nakagawa・Hiroki Hayasaka・Masazumi Tamura・Keiichi Tomishige
2. 発表標題 Reduction of 1,2-octanediol to dioctyl ether over W0x-Pd/TiO2 catalyst
3. 学会等名 ICEC2022 (国際学会)
4. 発表年 2022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
---------	---------