

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25340130

研究課題名(和文) 木材資源(セルロース)から高分子原料を製造するための触媒反応技術の開発

研究課題名(英文) Development of catalytic process for the conversion of woody biomass (cellulose) to the raw materials of polymers

研究代表者

三村 直樹 (Mimura, Naoki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門・主任研究員

研究者番号：50358115

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：(1) 6炭糖であるグルコースから、樹脂原料へ容易に変換可能な分子であるHMF合成に高活性を示すリン酸カルシウム触媒を見出した。(2) リン酸カルシウム触媒は、グルコースの重合体であるセルロースを原料とした場合も高活性を得ることができ、天然の木材(木粉)やセルロース含有廃棄物資源を原料とした場合にも適用可能であった。(3) 6炭糖だけではなく、ヘミセルロース成分の一つである5炭糖のキシロースからのフルフラール合成にもリン酸カルシウム触媒は効果的であることを明らかにして、流通式反応器による連続的反応にも成功した。

研究成果の概要(英文)：(1) The high performance calcium phosphate catalyst for the glucose (a kind of hexose) conversion to HMF as the raw material of polymers was found. (2) The calcium phosphate catalyst is effective for not only glucose conversion to HMF but also cellulose as the starting material. Moreover the catalyst is effective for producing HMF from natural wood powder and waste resources including cellulose. (3) The calcium phosphate catalyst is effective for the furfural production from xylose (a kind of pentose). The continuous production of furfural from xylose by using liquid phase flow reactor (>12h) was successful.

研究分野：持続可能システム

キーワード：ヒドロキシメチルフルフラール グルコース セルロース キシロース フルフラール 貴金属触媒  
リン酸カルシウム触媒

1. 研究開始当初の背景

バイオマスの触媒化学的変換技術に注目が集まっている。日本国内における原料供給能力を考慮すると、バイオマス原料に特有の元素組成、分子構造などを生かすことにより、石油化学では合成が困難な機能性化合物(高分子原料、ファインケミカル原料)を効率的に製造する手法の開発が、今後、一段と重要になるものと考えられる。

2. 研究の目的

バイオマス原料に特有の元素組成、分子構造などを生かすことにより、石油化学では合成が困難な機能性化合物を効率的に製造する手法の開発を行う。具体的には、セルロースを高分子の原料に変換して使用するために必要な触媒反応技術を研究する。開拓する反応経路は木材資源中のセルロースを原料として、グルコースを経由して樹脂原料等の前駆体となる、ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)を合成するルートであり、この反応を、「水だけを溶媒にする」「有害な金属成分を触媒に使用しない」という2つの条件を満たしたグリーンなワンポットまたはワンパス反応として実現する。

3. 研究の方法

当初は「グルコースから HMF の製造」に取り組む、ハイドロキシアパタイト(HAP)のようなリン カルシウム系材料をベースとした触媒を開発し、水だけを溶媒に用いた反応を実現させるために必要な温度や時間などの条件検討を行う。「HMF の酸化によるフランジカルボン酸の製造」では、HMF 酸化に適した Au-Pd ナノ粒子触媒を開発する。このナノ粒子触媒は代表者が取り組んでいるグリセリンの酸化に用いて効果的であった触媒の構造を解明することによって、類似の酸化反応機構である HMF の酸化にも高活性である触媒が開発できると見込まれる。

水に溶解しにくく、難易度の高いセルロースを用い、異性化、脱水、酸化と異なる触媒反応をワンポットまたはワンパスで行うための触媒を開発し、反応条件の最適化を行う。そして、最終的な到達目標である「木粉などの実際のバイオマス原料の使用」による高分子原料または前駆体の合成を実現する。

研究期間を通して、触媒と原料のキャラクタリゼーションを行い、触媒および原料の状態と、その効果を明らかにして、反応活性の向上のためにフィードバックする。

4. 研究成果

(1) グルコースを出発物質とした HMF の合成

第一に、水溶性の原料であるグルコースを原料に用いた HMF 合成を行った。探索的検討として、ハイドロキシアパタイトのようなリン カルシウム系の化合物を触媒候補として各種の試薬等を用いて反応結果を比較し

た。その結果、リン酸カルシウム( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )が適した触媒として見出された。反応温度や時間等を最適化した結果、最大 44% の HMF 収率が得られた。既報と比較して、水や有機溶媒を用いた酸 塩基系触媒とは同等、イオン液体を溶媒に用いた系よりもやや劣る結果であった。この系は、水溶媒であること、触媒が生体材料としても使用されていて人体への安全性が高いリン カルシウム系であることが優れている。(2. に記載の「水だけを溶媒にする」「有害な金属成分を触媒に使用しない」という2つの条件を満たしている。)

(2) セルロースを原料に使用した HMF 合成  
(1)の研究で見出したリン酸カルシウム触媒をそのままセルロースを原料とする反応に適用できないか反応試験を行った。その結果を表1に示す。無触媒、無処理の反応と比較して、ボールミル処理(48h)を行うこと、および触媒を添加することで反応が大きく促進されることがわかる。ボールミル処理+触媒使用の条件(No.4)で最高収率を得て、HMF の収率が 35% 超に達した。(2. に記載の「水だけを溶媒にする」「有害な金属成分を触媒に使用しない」という2つの条件を満たしている。)

表1 セルロースを原料とした HMF 合成の反応結果

No.	ボール ミル 処理 / h	触媒 使用 量 / g	HMF 収率 / %	グル コース 収率 / %
1	0	0	5.0	trace
2	0	1.8	12.8	5.8
3	48	0	16.7	14.8
4	48	1.8	35.1	9.0

反応条件の詳細

原料：微結晶セルロース 0.2g  
温度：200、反応時間：2h  
溶媒：水 30 mL

ボールミルの効果を調べるために XRD にて分析を行った。その結果、処理前のセルロースには結晶性セルロースに特有の特徴的なピークが観測されたのに対して、処理後はほぼ消失しており、アモルファス化したことが分かった。ボールミル処理により微粉末化して固体同士の接触が効率化したことと、構造がアモルファス化して反応性が高まったことが高収率の要因となっていると考察した。

HMF 合成の経時変化を調べた結果を図1に示す。グルコースの生成が最初に立ち上がり、遅れて目的生成物の HMF が立ち上がってくることから、反応はグルコースを経由する逐次

的反応であることが分かった。グルコースからの HMF 合成では、フルクトースが中間体として考えられるが、フルクトースは反応性が良く、かつ、反応温度が高いため中間体として検出できなかったと考えられる。

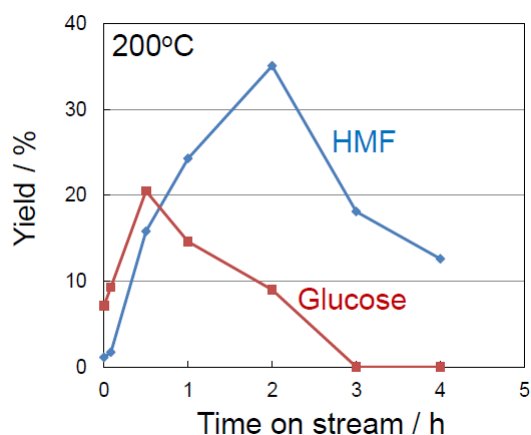


図1 セルロースを出発原料とした HMF 合成の経時変化

反応条件

温度：200、原料：0.2g、

触媒：1.8g、溶媒：水 30mL

### (3) 天然物やセルロース含有資源を原料とした HMF 合成

試薬の精製されたセルロースだけではなく、天然物やセルロース含有資源の有効利用も重要な課題である。表2にボールミル処理後の廃棄物資源(木綿布、古紙)と天然木材(木粉)を原料に用いた反応結果を示す。木材の収率は含有されている糖類の分析結果から HMF に変換されるグルコースを基準に計算を行った。他は、すべてがセルロースと仮定して計算した。

表2 天然物、セルロース含有資源を出発物質に用いた反応結果

No.	原料	HMF 収率 / %
1	古紙(コピー用紙)	21.7
2	古布(綿 100%)	30.6
3	天然木粉(杉)	35.5

反応条件

温度：200、原料：0.2g、時間：2h

触媒：1.8g、溶媒：水 30mL

以上、精製セルロースや天然物、セルロース含有資源から効果的に HMF を製造する触媒系の開発に成功した。

### (4) リン酸カルシウム触媒の幅広い適用性の検討

6 炭糖だけではなく、ヘミセルロース中の 5 炭糖の活用も重要であると考えて、代表的な 5 炭糖であるキシロースを原料とするフルフラールの合成にリン酸カルシウム触媒を適用した。その結果、180 での反応で、触

媒なしの場合(20%)と比較して高い収率(53%)が得られ、触媒の効果が実証できた。また、高い活性を生かして、液相流通式反応器に触媒を充填して液相流通反応を行った結果 12 時間超の安定した活性を示した。

### (6) カルボン酸合成に有効な貴金属触媒の分析

HMF の酸化に適用することでジカルボン酸の生成が見込める貴金属ナノ粒子触媒の電子顕微鏡分析を行った。イオン交換樹脂上に担持された Au-Pd 複合ナノ粒子は調製法によって構造および粒子サイズ分布が異なり、グリセリンの酸化活性を調べて、もっともすぐれた活性を示した触媒は、合金状ナノ粒子であり、粒子径分布は、2nm にピークを有していた。この触媒は、反応機構が類似している HMF をはじめとするアルコール類の酸化によるカルボン酸、ジカルボン酸の合成にも有効であろうと推測された。イオン交換樹脂は、ビーズ状で反応後の分離など取り扱い性に優れているので有力な触媒担体であり、酸化剤である酸素ガスを共存させた液相流通式反応にも適していることが確認できた。

### 5. 主な発表論文等

(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 2 件)

Mimura, Naoki, Hiyoshi, Norihito, Fujitani, Tadahiro, Dumeignil, Franck, "Liquid phase oxidation of glycerol in batch and flow-type reactors with oxygen over Au-Pd nanoparticles stabilized in anion-exchange resin", RSC Adv., 2014, 4, 33416-33423, 査読有  
DOI: 10.1039/C4RA04960H

Mimura, Naoki, Hiyoshi, Norihito, Masakazu Daté, Fujitani, Tadahiro, Dumeignil, Franck, "Microscope Analysis of Au-Pd/TiO<sub>2</sub> Glycerol Oxidation Catalysts Prepared by Deposition-Precipitation Method", Catalysis Lett., 2014, 144, 2167-2175, 査読有  
DOI: 10.1007/s10562-014-1382-6

〔学会発表〕(計 2 件)

三村 直樹, 山口 有朋, 佐藤 修, 白井 誠之, 花岡 隆昌, "Efficient Conversion of Cellulose and Sugars to Furfurals using Calcium Phosphate Catalysts in Water Solvent", 3rd International Symposium on Green Chemistry (ISGC 2015), フランス La Rochelle, 2015-05-07

三村 直樹, 山口 有朋, 佐藤 修, 白井 誠之, 花岡 隆昌, "Conversion of Cellulose and Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural in

Water Solvent over Calcium Phosphate Catalysts”, 第 4 回 JACI/GSC シンポジウム・第 7 回 GSC 東京国際会議(4th JACI/GSC Symposium and GSC-7)、一橋講堂(東京都千代田区)、2015-07-08

三村 直樹、日吉 範人、藤谷 忠博、フランク・デュメニエル、“Preparation and Microscope Analysis of Au-Pd Bimetallic Nanoparticle Catalysts for Liquid Phase Oxidation of Glycerol”, GOLD 2015、イギリス カーディフ、2015-07-26

三村 直樹、佐藤 修、山口 有朋、「リン酸カルシウム触媒によるキシロースを原料とするフルフラールの水溶媒中での合成」、第 116 回触媒討論会、三重大学(三重県津市)、2015-09-17

三村 直樹、山口 有朋、佐藤 修、「リン酸カルシウム触媒を用いる水溶媒中でのキシロースからフルフラールの合成」、石油学会 名古屋大会、ウインクあいち(愛知県名古屋市)、2015-11-05

三村 直樹、山口 有朋、佐藤 修、「セルロースを原料とする 5-ヒドロキシメチルフルフラールの水溶媒中での製造」、平成 26 年度 産総研 環境・エネルギーシンポジウム シリーズ「21 世紀の化学反応とプロセス原料転換から材料評価技術まで」、つくば国際会議場(茨城県つくば市)、2015-02-12

三村 直樹、日吉 範人、フランク・デュメニエル、「陰イオン交換樹脂に担持した Au-Pd ナノ粒子の酸化活性の比較と電子顕微鏡によるナノ構造の観察」、平成 25 年度日本表面科学会東北・北海道支部講演会、東北大学(宮城県仙台市)、2014-03-11

三村 直樹、「水溶媒中でのグルコースの異性化・脱水反応によるヒドロキシメチルフルフラールの製造」、平成 25 年度 産総研 環境・エネルギーシンポジウム シリーズ 21 世紀の化学反応とプロセス - 光が創る先端化学材料の世界 -、茨城県つくば市、2014-02-14

三村 直樹、「触媒を用いたバイオマス資源の化学的変換」、第 68 回材料理化学セミナー、大阪大学材料開発物性記念館(大阪府吹田市)、2014-11-12

三村 直樹、勝又 昌代、山口 有朋、佐藤 修、白井 誠之、花岡 隆昌、「リン酸カルシウム触媒によるセルロースからの 5-ヒドロキシメチルフルフラールの水溶媒中での合成」、石油学会・旭川大会(第 44 回石油・石油化学討論会)、旭川グランドホテル(北海道旭川市)、

2014-10-16

三村 直樹、勝又 昌代、佐藤 修、山口 有朋、白井 誠之、花岡 隆昌、「セルロースを原料とする 5-ヒドロキシメチルフルフラールの水溶媒中での製造」、第 114 回触媒討論会、広島大学(広島県東広島市)、2014-10-16

三村 直樹、山口 有朋、佐藤 修、花岡 隆昌、白井 誠之、“Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose over calcium phosphate catalysts in water solvent”, The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology(TOCAT-7)、京都テルサ(京都市)、2014-06-03

三村 直樹、“Conversion of glucose to 5 Hydroxymethylfurfural in water as a green solvent”, Symposium on Catalysis for Biomass Utilization、産業技術総合研究所 東北センター(宮城県仙台市)、2014-05-29

三村 直樹、山口 有朋、佐藤 修、花岡 隆昌、白井 誠之、「水溶媒中でグルコースから 5-ヒドロキシメチルフルフラールを製造するための触媒開発 (5-Hydroxymethylfurfural Production from Glucose in Water Solvent)」、第 3 回 JACI/GSC シンポジウム、東京国際フォーラム(東京都千代田区)、2014-05-23

三村 直樹、山口 有朋、佐藤 修、花岡 隆昌、白井 誠之、「グルコースを原料とする 5-ヒドロキシメチルフルフラールの水溶媒中での合成」、石油学会北九州大会(第 43 回石油・石油化学討論会)、福岡県北九州市、2013-11-14

三村 直樹、山口 有朋、日吉 範人、佐藤 修、花岡 隆昌、白井 誠之、“Efficient Production of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) from Glucose in Water Solvent”, The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6)、台湾 台北市、2013-10-16

三村 直樹、山口 有朋、佐藤 修、花岡 隆昌、白井 誠之、「水溶媒中でのグルコースの異性化・脱水によるヒドロキシメチルフルフラール(HMF)の製造」、第 112 回 触媒討論会、秋田大学(秋田県秋田市)、2013-09-19

三村 直樹、“Liquid phase catalytic conversion of biomass derived resources using heterogeneous catalysts”, ECSAW II(Environmental Catalysis for Sustaining Clean Air and Water II) 合同成果報告会、カーン大学(フランス・カーン)、2013-09-07

三村 直樹, 山口 有朋, 日吉 範人, 佐藤 修, 花岡 隆昌, 白井 誠之, “ Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural with Hydroxyapatite Catalysts in Water Solvent ”、XIth European Congress on Catalysis、フランス・リヨン、2013-09-03

三村 直樹、「高選択的貴金属ナノ粒子触媒の開発とバイオマス変換反応への応用」、GIC 平成 25 年度第 34 回研修セミナー、産業技術総合研究所東北センター(宮城県仙台市)、2013-07-26

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：5-ヒドロキシメチルフルフラールの製造方法

発明者：三村直樹、山口有朋、佐藤修

権利者：国立研究開発法人 産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願 2014-158832

出願年月日：2014-08-04

国内外の別：国内

取得状況(計 0 件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

三村 直樹 (MIMURA, Naoki)

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

化学プロセス研究部門・主任研究員

研究者番号：5 0 3 5 8 1 1 5