

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620147

研究課題名（和文）ケミカル・ルーピングで発生したサステイナブル活性水素による触媒反応プロセスの創製

研究課題名（英文）Creation of Catalytic Reaction Process by Sustainable Active Hydrogen from Chemical-Looping

研究代表者

喜多 裕一（Kita, Yuichi）

神戸大学・工学研究科・特命教授

研究者番号：20642200

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：近年、化学産業において、持続可能な炭素資源としてバイオマスが注目され、水素化などの反応による燃料や化学品への変換が精力的に検討されている。そこで本研究では、金属/金属酸化物の酸化還元サイクル（ケミカル・ルーピング）を利用して、水を水素源とした水素化反応プロセス創製を目指した。バイオマス由来のグルコースおよびラウリン酸メチルの水素化（分解）等に適応し、水と金属鉄との反応により発生した水素で水素化反応が進行すること、用いた鉄は酸化鉄として触媒作用を発揮して反応経路に参与していることを明らかにした。また、酸化鉄はバイオマスとの加熱処理によって金属鉄へと再生し、繰り返し反応に利用できることも確認した。

研究成果の概要（英文）：In recent years, biomass has attracted attention as a sustainable carbon resource in the chemical industry, and conversion to fuels and chemicals by reaction such as hydrogenation is being actively studied. Therefore, in this study, we created a hydrogenation reaction process using water as a hydrogen source, utilizing oxidation / reduction cycle (chemical & looping) of metal / metal oxide. Hydrogenation or hydrogenolysis of biomass-derived substrates such as glucose, methyl laurate, and etc. was evaluated. It was revealed that the hydrogenation reaction proceeds with hydrogen generated by the reaction between water and metallic iron, that iron species exhibits catalytic action and participates in the reaction pathway. It was also confirmed that iron oxide could be regenerated into metallic iron by heat treatment with biomass and used for repeated reaction.

研究分野：触媒・資源化学プロセス

キーワード：水素化 水素化分解 ケミカルルーピング 鉄 水素発生 バイオマス

### 1. 研究開始当初の背景

近年、化学産業において、化石資源を代替する持続可能な炭素資源としてバイオマスが注目され、水素化反応などによる燃料や化学品への変換が精力的に検討されている。しかし、水素を工業的に利用するにあたっては、その由来を化石資源に強く依存するだけでなく、貯蔵・運搬等のために高額な設備が必要とされるという問題点がある。また、バイオマスは広く薄く賦存しているため、バイオマスの回収・運搬を考慮すると、変換設備はバイオマス生産の立地に近い方が有利とされる。従って、反応場で水素を発生させて利用する新規な水素化反応プロセスの開発が強く求められている。

### 2. 研究の目的

本研究では、前述した背景に鑑み、金属/金属酸化物の酸化還元サイクル(ケミカル・ルーピング)を利用して、水を水素源として水と金属とを反応させて活性な水素(ここでは、サステナブル活性水素と呼ぶ)を発生させながら、系内で同時に水素化あるいは水素化分解を行い、基幹化学品を合成する革新的な反応プロセス (Fig. 1 参照) を創製することを目的とした。

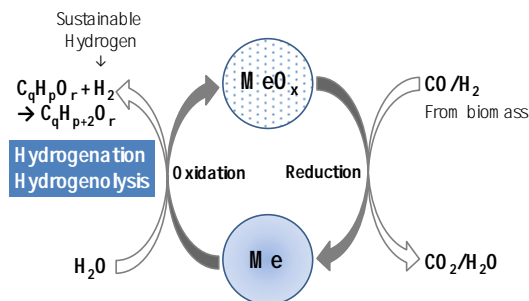


Fig. 1 Conceptual diagram of this study

この構想を実現するために、バイオマス資源を原料として、

[ 1 ] 水素生成および水素化(分解)を同時に行うことができる触媒・反応系の開発

[ 2 ] リサイクル利用できる金属/金属酸化物の酸化還元系の開発

を達成目標に掲げ、本構想の基盤技術の創出を目指すこととした。

本研究は、反応系中で発生した水素を利用することから、新しい反応場や新規な反応経路の提案が期待できるだけでなく、バイオマスの複雑な反応系に関する問題解明への手がかりにもなり、触媒化学のみならず、有機化学、プロセス工学の学理究明にも大きく貢献できる。また、本構想が産業的に実現されれば、再生可能な炭素資源であるバイオマスから再生可能なエネルギー(サステナブル水素)で化学品を合成することが可能となる。すなわち、脱化石資源を志向したサステナブルケミストリー産業化の道を拓く重要な基盤技術となりうる。

### 3. 研究の方法

本研究では、[ 1 ] 水素生成および水素化(分解)を同時に行うことができる触媒・反応系の開発、[ 2 ] リサイクル利用できる金属/金属酸化物の酸化還元系の開発、という2つの達成目標を設定するが、革新的な反応プロセスを構築する上でともに欠くことのできない要件であり、有機的かつ密に連携して研究を展開した。

金属と水との反応性は、金属のイオン化傾向 ( $K > Ca > Na > Mg > Al > Zn > Fe > Ni > Sn > Pb > (H_2) > Cu > Hg > Ag > Pt > Au$ ) に従うが、酸化還元の容易さ、水素発生制御・取り扱いの容易さ、経済性を考慮し、鉄/酸化鉄 ( $Fe/FeO_x$ ) 系を選択した。

反応評価には、SUS316 製あるいはハステロイ製の回分式反応器を使用した。分析は、ガスクロマトグラフィ(GC-TCD)、高速液体クロマトグラフィ(HPLC)および全有機炭素分析(TOC)を用いた。生成物の収率(mol%-C)は炭素基準で算出した。また、X線回折法(XRD)、蛍光X線分析(XRF)、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)、BET 表面積、電界放出形透過電子顕微鏡(FE-TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、アンモニアおよび二酸化炭素昇温脱離測定( $NH_3$ -TPD、 $CO_2$ -TPD)を用いて、鉄や触媒のキャラクタリゼーションを行った。

### 4. 研究成果

(1) 鉄/酸化鉄のケミカル・ルーピングとパラジウム触媒によるグルコースからプロピレングリコールへの変換反応

金属鉄微粒子と水との反応で発生した水素(in-situ 水素)を利用した新規反応プロセスを構築し、反応系外から水素を添加することなく、グルコースからプロピレングリコールへの変換反応が進行することを確認した。また、反応経路の詳細検討により、金属鉄が水素発生剤としてだけでなく、反応触媒としても関与していることを明らかにした。

金属鉄粒子および/又は活性炭担持パラジウム触媒(Pd/C)を用いて、グルコース変換反応を行った結果を Fig. 2 に示す。金属鉄を単独で用いると、ヒドロキシアセトンと乳酸が同程度生成し、合わせて35%程度となった。一方、Pd/Cを単独で用いると、ヒドロキシアセトンが20.2%の収率で得られ、プロピレングリコール(PG)の収率はわずか1.7%であった。しかしながら、FeとPd/Cを組み合わせて用いると、ヒドロキシアセトンと乳酸の生成が減少し、PG収率が大幅に増加して22.7%となった。すなわち、Fe+Pd/C反応系を用いることにより外部から水素を添加することなく、グルコースからPGへの変換できることがわかった。次に、酸化鉄を用いて外部水素を添加して反応を行ったところ、PG収率は5.6%であった。

Fe+Pd/C系のin-situ水素が外部添加した水素よりも高い活性を示したことは非常に興

味深い。鉄 6 mmol からは理論的には 8 mmol の水素が発生するが、実験結果では 3 mmol (0.2 MPa) の水素発生量であった。従って、水素発生効率率は 38% と計算される。一方、反応では、グルコース 1 mmol から 0.45 mmol の PG が合成できた。PG 合成には理論的に 2 モル当量の水素が消費されることから、PG 合成に消費された水素は 0.9 mmol と計算される。従って、発生水素の利用効率は 30% と計算される。5 MPa 以上の高圧水素を用いる従来法では、同様の PG 収率達成のためには本反応系の約 20 倍程度以上の水素が必要となることと比較すると、低い水素圧で進行する本反応系は非常に高効率であると言える。

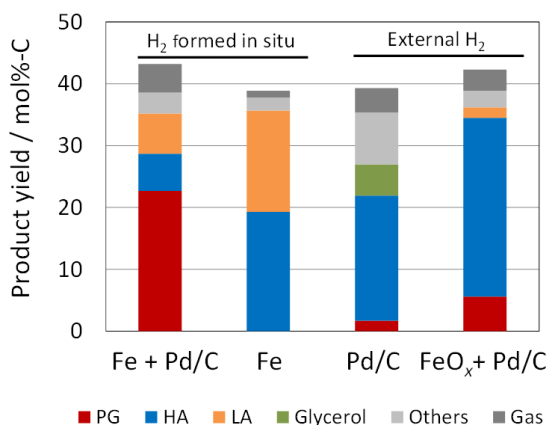


Fig. 2. Transformation of glucose using Fe metal particles or a Pd/C catalyst, or a combination of both Fe metal particles and Pd/C catalyst.

Conditions: glucose, 180 mg; Fe, 335 mg; 5%-Pd/C, 30 mg; water, 36 mL; 453 K; 20 h; N<sub>2</sub>, 0.5 MPa. FeO<sub>x</sub> + Pd/C: FeO<sub>x</sub> from Fe after 20 h at 453 K; 5%-Pd/C, 30 mg; N<sub>2</sub>, 0.5 MPa; H<sub>2</sub>, 0.2 MPa. Products: PG, propylene glycol; HA, hydroxyacetone; LA, lactic acid; Others, sum of 1,2-butanediol, 1,2-hexanediol, glycolic acid, and acetic acid; Gas, sum of methane, ethane, propane, butane, carbon monoxide, and carbon dioxide.

### (2) バイオマス基質への適用可能性

Fe + Pd/C 反応系を用いて、多糖類や二糖類、単糖類などの各種バイオマス基質への適用可能性を検討した。基質は炭素換算で 6 mmol 相当を用いて、標準的な条件である Fe 6 mmol, Pd/C 30 mg, 453 K で 20 時間反応を行った。その結果、単糖類ではグルコース、フルクトース、キシロースの単糖類、セロビオース、スクロース、マルトースの二糖類、コーンスターチ（デンプン）やイヌリンの多糖類でも PG 生成が確認された。本反応プロセスの適用可能性が検証できた。

### (3) 金属鉄および Pd/C 触媒の役割

Fe + Pd/C 反応系を用いてグルコース変換反応の経時変化を検討した。反応初期にはフルクトースの生成が確認され、その後、フル

クトースが経時的に減少してヒドロキシアセトンが生成し、さらに、ヒドロキシアセトンの減少とともに、PG が生成することが分かった。さらなる詳細検討の結果、グルコースからの PG への変換反応において、鉄（金属鉄あるいは酸化鉄等の形態）は、水との反応で水素を発生すること、グルコースからフルクトースへの異性化および三単糖への分解を促進すること、Pd/C との相乗作用によりヒドロキシアセトンから PG への水素化を促進すること、という 3 つの機能を発揮していることが明らかとなった。

### (4) 金属鉄粒子と水との反応による in-situ 水素の生成

粒径の異なるいくつかの金属鉄粒子（60–80 nm, 5–9 μm, 75 μm）を用いて、水熱条件（453 K, 20 時間）下で水素が生成することを確認した。いずれの粒径においても水素生成は経時的に増加した。平均粒径 60–80 nm の鉄ナノ粒子は比表面積が大きいために、水素生成速度ならびに水素生成量の観点で最も効果的であった。そこで、本研究では in-situ 水素発生剤として 60–80 nm の鉄ナノ粒子を使用することとした。反応前後の XRD 分析により、金属鉄は水と反応することにより酸化されて、マグネタイト Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> となっていることを確認した。従って、このような反応式（ $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ ）で表すことができる。

### (5) グルコースからプロピレングリコールへの変換反応における Fe + Pd/C 反応系の再利用可能性検討

反応後の Fe および Pd/C を水素還元処理（723K, 4 時間）して繰り返し反応に供した。再利用 3 回目も同等の PG 収率を示した XRD により確認したところ、反応後の鉄はマグネタイトとなっていたが、水素還元すると金属鉄に再生していた。

次に、再生可能エネルギーを利用する方法として、リグノセルロース系バイオマスで熱処理する方法について検証を行った。具体的には、使用済み酸化鉄 1 g をパーム空果房（empty fruit bunch, EFB）粉末 0.5 g（元素組成：C, 51.1 wt%; H, 6.1 wt%; O, 42.5 wt%, N, 0.3 wt%, dry ash free）と混合し、流通式反応装置で 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> の窒素ガス気流中 1273 K で 2 時間加熱を行った。XRD により、マグネタイトが EFB との混焼処理によって金属鉄に再生されることが確認された。これは EFB が熱分解する過程で還元性ガスである水素および一酸化炭素が発生し、それによって酸化鉄が直接還元されたものと思われる。再生条件の最適化には追加検討を要するが、バイオマスによって酸化鉄を還元することが可能であることは確認することができた。

以上の結果から、本研究の Fe + Pd/C 反応系は、再利用可能であることが実証されたと考えられる。



(6) 鉄/酸化鉄のケミカル・ルーピングとルテニウム触媒によるラウリン酸メチルからラウリルアルコールへの変換反応

金属鉄微粒子と水との反応で発生した in-situ 水素を利用した新規反応プロセスを用いて、有機溶媒中でバイオマス由来のラウリン酸メチルからラウリルアルコールへの変換反応が進行することを確認し、本研究で構築した新規な反応システムの応用可能性を検証した。加えて、本反応系における鉄の機能についても検討を行った。

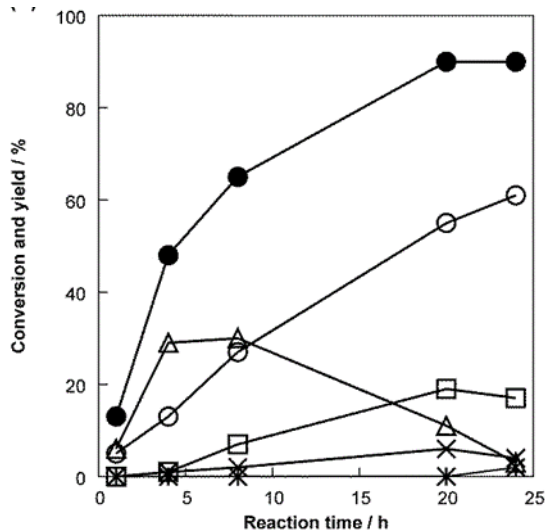


Fig. 3. Time course for hydrogenation of methyl laurate over the Ru-Sn-Mo/C catalyst with the Fe/H<sub>2</sub>O system.

(●) Conversion, (○) lauryl alcohol, (Δ) lauric acid, (□) lauryl laurate, (x) undecane, and (\*) dodecane. Conditions: methyl laurate, 4 mmol; Ru-Sn-Mo/C, 43 mg; tetradecane, 40 mL; 543 K; Fe, 28 mmol; H<sub>2</sub>O, 56 mmol; N<sub>2</sub>, 1.0 MPa.

Fe/H<sub>2</sub>O を水素源とした in-situ 水素を用いて、Ru-Sn-Mo/C 触媒によるラウリン酸メチルからのラウリルアルコールへの水素化反応を行った。検出した生成物は、ラウリルアルコール、ラウリン酸、ラウリルラウレート、ウンデカン、ドデカンであった。ラウリルラウレートは触媒なしでも極めて容易にエステル交換反応によって生成する。経時変化を Fig. 3 に示す。反応初期にラウリン酸が生成し、1 時間後の 6% から 8 時間後には 30% まで増加した後、ラウリン酸収率は減少した。また、ラウリルアルコール収率は、時間と共に徐々に増加し、24 時間で 61% に達した。一般的に、脂肪酸エステルの水素化は高压水素を必要とするが、特筆すべきことに、Fe/H<sub>2</sub>O による in-situ 水素の圧力は 0.6 MPa と非常に低圧であった。

(7) ラウリン酸メチルの水素化反応における Fe/H<sub>2</sub>O の役割

反応と同一条件下 (543 K, 24 時間), 水中

で加熱した鉄サンプルについて、酸塩基特性を調べるために NH<sub>3</sub>-TPD と CO<sub>2</sub>-TPD 測定を行った。その結果、弱い酸点、弱い塩基点と強い塩基点の存在が示唆された。脂肪酸メチルエステルの加水分解反応には酸塩基触媒が有効であることが知られている。従って、これらの結果は、本反応系においては Fe 種の酸塩基点上でラウリン酸メチルが加水分解されてラウリン酸を生成したと考えられる。また、ラウリン酸メチルと反応中間体であるラウリン酸について、水素化の反応性を比較検討したところ、ラウリン酸の方が水素化されやすいということも明らかとなった。

以上の実験結果を考慮して、Ru-Sn-Mo/C 触媒によるラウリン酸メチルからラウリルアルコールへの水素化反応における Fe/H<sub>2</sub>O の役割を考察した。マグネタイトのような酸化された鉄種 (FeO<sub>x</sub>) の酸塩基点でラウリン酸メチルの加水分解が進行してラウリン酸が生成する。その後、Fe/H<sub>2</sub>O より生成した in-situ 水素によって、Ru-Sn-Mo/C 触媒上でラウリン酸の水素化反応が効率的に進行する。その結果、高い収率でラウリルアルコールが生成すると推察した。つまり、鉄はラウリン酸メチルの水素化反応に関して、2 つの役割を担っていると考えられる。

(8) グリセリンの水素化分解反応への応用

バイオマス資源の一つである油脂は高級脂肪酸トリグリセリドであり、このトリグリセリドをエステル交換あるいは加水分解することでグリセリンが遊離する。そこで、バイオマス由来と言えるグリセリンへの新規水素化反応プロセスの適用を試みた。金属鉄表面担持パラジウム (Pd-Fe) 微粒子を調製し、グリセリンの水素化分解反応に用いた。Pd/C を単独で用いると、5 MPa という水素圧でもプロピレングリコール (PG) は生成しなかった。ところが、Fe と Pd/C の混合物あるいは Pd-Fe を用いると、それぞれ収率 51%、61% で PG が得られた。詳細検討の結果、金属 Fe は水との反応で水素を発生する役割だけではなく、グリセリンの脱水反応を促進することにより、ヒドロキシアセトンを生成し、そのヒドロキシアセトンが容易に水素化されたものと推察した。

(9) 微細藻類の水熱分解反応への応用

藻類は、第 1 世代のバイオマス (食用作物、糖、およびでんぷん) および第 2 世代のバイオマス (食用でないリグノセルロース) に続いて、第 3 世代のバイオマスとして非常に有望な資源である。藻類バイオマスの資源化方法として、水熱液化 (Hydrothermal Liquefaction) は有望な方法の一つである。藻類として、スピルリナ (炭水化物 12.6wt%、脂質 7.8wt%、タンパク質 68.8wt%、水分 4.7wt%、灰分 6.1wt%) を用いた。

スピルリナの水熱分解反応を金属鉄微粒子の存在下、100mL のハステロイ製オートク

レーブ中 573 K で 4 時間実施し、約 40% 収率で水溶性分解物を得た。次に、得られた水溶性分解物を原料に、固定床流通式反応装置を用いて HZSM-5 ゼオライト触媒による接触分解 (Catalytic Cracking) を行った。その結果、エチレン、プロピレン等の軽質オレフィンおよび軽質アルカン、芳香族炭化水素類 (ベンゼン、トルエン、キシレン等) を合計収率約 37% で得た。すなわち、原料スピルリナ中の炭素の約 15% を炭化水素類に資源化できることに成功した。

以上のように本研究では、持続可能な水素供給源として金属 - 水蒸気反応に着目し、鉄/酸化鉄の酸化還元反応を応用することにより、in-situ 水素を利用できる従来にない革新的な水素化反応プロセスを創製することができたと考える。この反応プロセスは、水素の液化、輸送および貯蔵のための高額な設備を必要とせず、工業的な水素化反応の実施における大きなメリットを提供できる。外部水素を利用した従来の水素化反応プロセスでは経済的および/または立地的な制約があったが、本研究の新規水素化反応プロセスを適用することで、バイオマス資源化の工業的な実施可能性が広がることを期待できる。今後は、本反応プロセスに関する検討として、効率的な水素生成のための鉄材料の設計・再利用性の改善、反応系の最適化、実現可能な反応プロセス設計などの研究を深化させる必要がある。本反応プロセスを環境適合性と経済性の高い化学品製造の実現につなげていきたいと考えている。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 2 件)

Yoshiaki Hirano, Yuka Kasai, Kunimasa Sagata, Yuichi Kita, Unique Approach for Transforming Glucose to C3 Platform Chemicals Using Metallic Iron and a Pd/C Catalyst in Water, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 査読有, 89, 2016, 1026-1033

doi:10.1246/bcsj.20160114

Kunimasa Sagata, Mina Hirose, Yoshiaki Hirano, Yuichi Kita, Transformation of methyl laurate into lauryl alcohol over Ru-Sn-Mo/C catalyst using zerovalent iron and water as an in-situ hydrogen source, *Applied Catalysis A: General*, 査読有, 523, 2016, 85-91

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.022>

### 〔学会発表〕(計 4 件)

相方 邦昌, 廣瀬 美奈, 平野 喜章, 喜多 裕一, Fe/H<sub>2</sub>O 由来の in-situ 生成水素を利用した Ru 触媒上のラウリン酸メチルの水素化反応, 第 115 回触媒討論会,

2015 年 3 月 23 日, 成蹊大学 (東京都武蔵野市)

Yoshiaki Hirano, Kunimasa Sagata, Yuichi Kita, Transformation of carbohydrates into polyols on metal catalysts using metallic powder and water as the hydrogen source, *PACIFICHEM2015*, December 15, 2015, Hawaii (USA)

Yoshiaki Hirano, Yuka Kasai, Kunimasa Sagata, Yuichi Kita, Production of Light Olefins from Protein-Rich Microalgae by Hydrothermal Liquefaction and Sequential Catalytic Cracking, 2016 AIChE Annual Meeting, November 14, San Francisco (USA)

Yoshiaki Hirano, Yoshitaka Arita, Yuka Kasai, Nami Funakoshi, Aki Nishimura, Makiko Taniguchi, Kunimasa Sagata, Yuichi Kita, Fe-assisted hydrothermal liquefaction and sequential catalytic cracking for production of light olefins from protein-rich microalgae, 253<sup>rd</sup> American Chemical Society National Meeting & Exposition, April 5, 2017, San Francisco (USA)

### 〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 水素化反応方法

発明者: 喜多 裕一, 平野 喜章

権利者: 株式会社日本触媒

種類: 特許

番号: PCT/JP2015/052161

出願年月日: 2015 年 1 月 27 日

国内外の別: 外国

### 〔その他〕

喜多 裕一

ResearcherID: N-3376-2016

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9069-9913>

平野 喜章

ResearcherID: D-8819-2016

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2841-5227>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

喜多 裕一 (KITA, Yuichi)

神戸大学・工学研究科・特命教授

研究者番号: 20642200

### (2) 研究分担者

平野 喜章 (HIRANO, Yoshiaki)

神戸大学・工学研究科・特命准教授

研究者番号: 30642201

相方 邦昌 (SAGATA, Kunimasa)

神戸大学・工学研究科・学術研究員

研究者番号: 30725007