

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月24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

研究成果の概要（和文）：石油資源の減少や二酸化炭素排出による地球温暖化対策のために、再生可能エネルギーであるバイオマスから燃料や化学品を合成が切望されている。本研究では、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）の有効利用方法として、リグノセルロースを分解し化学品を合成するための新たな触媒と反応を開発するとともに、活性点の構造解析と反応機構の解明を行った。

研究成果の概要（英文）：As countermeasures against decrease of oil resources and global warming, it is widely desired to synthesize fuel and chemicals from renewable biomass. In this work, we have developed new catalysts and catalytic reactions to effectively utilize lignocellulose consisting of cellulose, hemicellulose and lignin that are abundant and inedible biomass. We have also clarified the structure of catalytic active sites and the reaction mechanism for biomass conversion.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	46,100,000	13,830,000	59,930,000
2009年度	39,200,000	11,760,000	50,960,000
2010年度	19,600,000	5,880,000	25,480,000
2011年度	19,400,000	5,820,000	25,220,000
2012年度	19,400,000	5,820,000	25,220,000
総計	143,700,000	43,110,000	186,810,000

研究分野：工学

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、環境技術、触媒化学プロセス、セルロース、加水分解、活性炭

## 1. 研究開始当初の背景

原油価格高騰による燃料多様化の必要と地球温暖化対策として、未利用資源であるバイオマスの利用が大きな関心を集めている。特に、食用でん粉からのバイオエタノール合成が、世界的な規模で行われた。しかし、その急激な需要増加のために原料の農作物価

格が上昇し、食料と燃料の競合が起こった。従って、非食料バイオマスの利用が重要課題である。セルロースは植物の主構成成分で自然界に最も大量に存在する有機化合物であることから、非食料バイオマスとしての利用が期待されているが、分解は困難とされてきた。既存法である酵素法や熱化学法は、反応

速度や分離プロセスで難点があり、触媒法バイオマス分解法の開発が切望されていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、ミクロ・メソ孔や高表面積をもつ担体を用いて金属ナノ粒子触媒を合成し、酸と金属の二元機能を規則空間内で発現させ、加水分解・水素化分解を組み合わせてセルロース・ヘミセルロース・グリセリンから高活性・高選択的な燃料・化学品合成をめざすことを目的とする。具体的には以下の項目を検討することとした。(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、有用化合物合成を行う。(3) ヘミセルロースの分解により、五炭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) バイオディーゼル合成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) 原料としてスキ・稲わら・バガスパルプなどの実バイオマスを用いて分解反応を行う。(7) リグニン分解のためにモデル化合物の変換反応を行う。

## 3. 研究の方法

担持金属触媒は、通常含浸法を用いて調製した。活性炭触媒は市販品をアルカリ処理して用いた。バイオマスの分解反応は、高压反応装置(オートクレーブ)を用いて行い、生成物は液体クロマトグラフィー、質量分析法、全有機炭素計などで分析同定した。触媒の構造は、ガス吸着、粉末X線回折、X線光電子分光法、X線吸収微細構造などの物理化学的手法で行った。セルロース分解物からのポリマー合成は、担持金属触媒を用いて反応したセルロースの加水分解物を濾過した後、濾過溶液を大腸菌によるポリヒドロキシ酪酸の合成原料として使用した。

## 4. 研究成果

### (1) リグノセルロース加水分解・水素化触媒の開発

セルロースのポリマー構造を加水分解し、引き続き水素化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、アルミナ担体触媒では反応中に構造が変化するため繰り返し使用により活性は低下した。しかし、安価な炭素材料(カーボンブラック)であるBP2000を担体とした白金触媒を用いると、水中、190℃、24時間の反応で、糖アルコール(ソルビトールとマンニトール)を収率60%で合成できること、本触媒は繰り返し使用可能であり耐久性

が高いことを見出した(図1)。さらに、貴金属代替として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、二元金属触媒を用いると糖アルコール収率が世界最高レベルの86%に向上することが分かった。

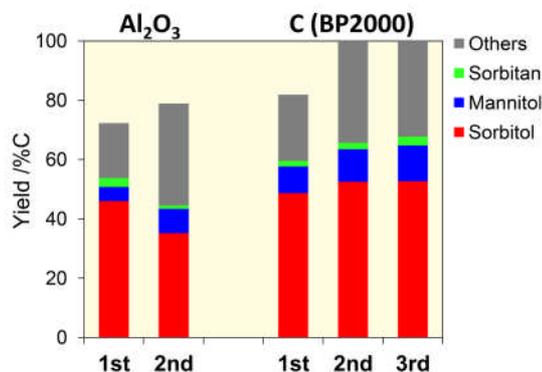


図1 担持白金触媒によるセルロース加水分解・水素化反応

高压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ところ、ルテニウム/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することを初めて見出した。また本触媒を用いると、8気圧という低压水素条件でも反応が進行した。

糖アルコールからの化学品合成の検討として、ソルビトールの環化脱水反応を行った。その結果、硫酸化ジルコニウム(SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>)を触媒として120℃、8時間の反応により、一回の脱水反応でソルビタンが収率80%、選択率83%と世界最高レベルの成績で得られることが分かった。より強酸性の触媒を用いるとさらに脱水反応が進行し、イソソルビドが主生成物として得られる。反応機構の検討から、硫酸化ジルコニウム上ではソルビトールが強く吸着するが、ソルビタンは吸着しないために逐次反応が進行せず、ソルビタンが高収率で得られることが判明した。

### (2) セルロース加水分解用の活性炭触媒の開発

担持金属触媒のセルロース加水分解・水素化の速度論的検討から、触媒が加水分解過程を促進していることが分かった。そこで、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高活性を示し、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、活性炭にも加水分解活性があるという新しい知見が得られた。

この知見をもとに、各種活性炭によるセルロースの加水分解反応を検討した。その結果、

アルカリ処理した活性炭 K26 が高活性を示すことが分かった。対照実験の結果より、固体活性炭による固体セルロースの加水分解が進行していることが示唆された。また、両者の接触を改善するために混合ミル前処理が有効であることを見出し、加水分解反応の溶媒にごく薄い塩酸 (0.012%) を用いることにより、グルコース収率 88% を達成した (図 2)。これは、セルロース加水分解のワンポット反応としては、世界最高のグルコース収率である。また、この触媒は繰り返し使用可能であり耐久性が高いことも分かった。

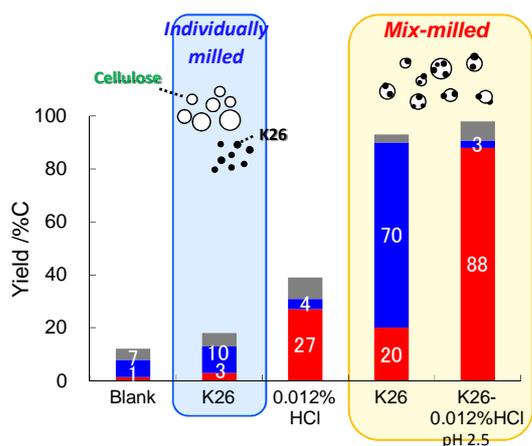


図 2 アルカリ処理活性炭 K26 によるセルロース加水分解反応

上記の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) ヘミセルロースの分解

ヘミセルロースを多量に含むシュガービートファイバーを基質として加水分解・水素化反応を行ったところ、ルテニウム/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。

### (4) 触媒法セルロース加水分解の反応機構

セルロース加水分解に高活性を示す活性炭 K26 を触媒とする反応機構を検討した。活性モデルとなる有機化合物やモデル基質であるセロビオースの反応の結果から、活性炭表面に存在する含酸素官能基が活性点であ

り、特に隣接するカルボキシル基とフェノール基や 2 つのカルボキシル基が有効であることが示唆された。これらの結果から、フェノール基で基質に吸着し、カルボキシル基が基質を攻撃する反応機構を提案した (図 3)。強酸点が存在しなくても、隣接基の効果でグリコシド結合の加水分解が進行することから、酵素類似の反応機構であると考察した。

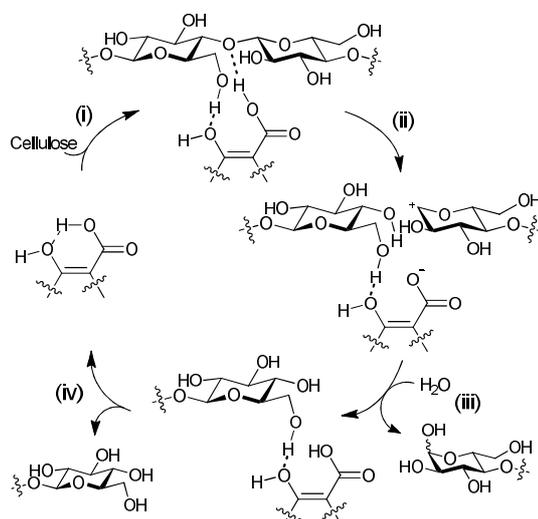


図 3 活性炭触媒によるセルロース加水分解の推定反応機構

### (5) グリセリン分解触媒

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。各種検討の結果、硫酸化したジルコニア-メソポーラスシリカ SBA-15 が高活性を示し、250℃ の反応でアクロレインを収率 81% で与えることが分かった。

### (6) 実バイオマスの分解

実バイオマスとして、稲わら、コーンコブ、ススキを粉状に粉砕し、熱水で洗浄してカリウム塩などを除いた後に反応基質として用いた。そして、Pt/BP2000 を触媒として水中、190℃、水素 50 気圧、24 時間で反応を行った。図 4 のように、例えばススキのセルロース (重量成分比 39%) からはソルビトールが収率 10%、ヘミセルロース (同 22%) からはキシリトールが収率 16%、アラビトールが 5% 得られた。よって、ヘミセルロースは高選択的に対応する C5 糖アルコールに変換することが分かった。

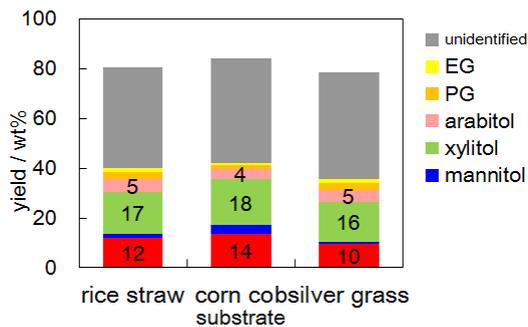


図4 実バイオマスの加水分解・水素化反応

次に、アルカリ処理活性炭触媒を用いて、サトウキビの搾りかすであるバガスパルプの加水分解を試みた。この反応では、含酸素官能基の含有量が比較的多い市販の活性炭BA50を触媒として用いた。二段階で反応を実施することにより、一段階目でヘミセルロースの加水分解、二段階目でセルロースの加水分解が進行し、総計でグルコースを主成分とする六炭糖を80%、キシロースを主成分とする五炭糖を92%の高収率で合成することに成功した(図5)。

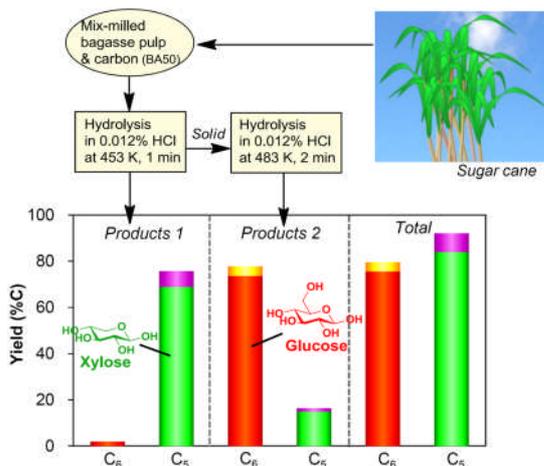


図5 活性炭触媒によるバガスパルプの加水分解反応

#### (7) リグニンモデル化合物の変換

リグニンは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、リグニンのモデル化合物としてプロピルフェノールを選択し、担持金属触媒による水素化分解を検討した。その結果、活性炭担持白金触媒を用いて280°C、水素40気圧で反応を行うと、プロピルシクロヘキサンが99%以上の高収率で得られること、水溶媒および無溶媒条件に関わらず触媒は再使用可能である

ことを見出した(図5)。

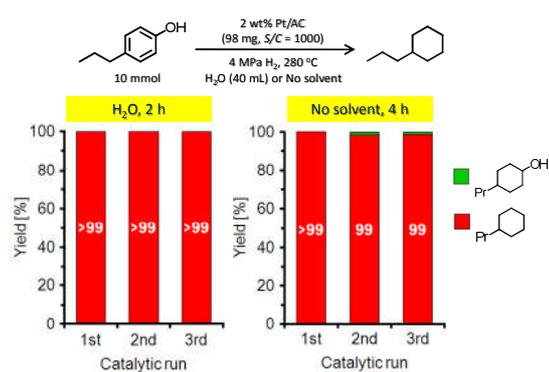


図5 リグニンモデル化合物の水素化分解

以上のように、本研究ではセルロースを中心としたバイオマス分解のための新規触媒と反応の開発に成功し、反応機構を解明した。特に、セルロース加水分解において身近な活性炭触媒が高活性を示すという発見は、国内外で注目されるとともに、実用化検討が進められている。その際、粉碎前処理のコストの低減化が鍵となる。また、学術的には、酵素のみで可能な結晶性セルロースの分解を人工触媒で達成できるかが課題である。

#### 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22件)

- ① H. Kobayashi, A. Fukuoka, Synthesis and utilisation of sugar compounds derived from lignocellulosic biomass, *Green Chemistry*, 査読有, 印刷中, DOI:10.1039/c3gc00060e
- ② M. Yabushita, H. Kobayashi, A. Fukuoka, Catalytic transformation of cellulose into platform chemicals, *Applied Catalysis B: Environmental*, 査読有, 印刷中, DOI:10.1016/j.apcatb.2013.01.052
- ③ H. Kobayashi, M. Yabushita, T. Komanoya, K. Hara, I. Fujita, A. Fukuoka, High-Yielding One-Pot Synthesis of Glucose from Cellulose Using Simple Activated Carbons and Trace Hydrochloric Acid, *ACS Catalysis*, 査読有, 3, 2013, 581-587, DOI:10.1021/cs300845f
- ④ P. Yang, H. Kobayashi, K. Hara, A. Fukuoka, Phase-change of nickel phosphide catalysts in the conversion of cellulose into sorbitol, *ChemSusChem*, 査読有, 5, 2012, 920-926, DOI: 10.1002/cssc.201100498
- ⑤ H. Kobayashi, H. Ohta, A. Fukuoka,

- Conversion of lignocellulose into renewable chemicals by heterogeneous catalysis, *Catalysis Science & Technology*, 査読有, 2, 2012, 869-883, DOI:10.1039/C2CY00500J
- ⑥ H. Kobayashi, T. Komanoya, S. K. Guha, K. Hara, A. Fukuoka, Conversion of cellulose into renewable chemicals by supported metal catalysis, *Applied Catalysis A: General*, 査読有, 409-410 (合併号), 2011, 13-20, DOI:10.1016/j.apcata.2011.10.014
- ⑦ H. Ohta, H. Kobayashi, K. Hara, A. Fukuoka, Hydrodeoxygenation of Phenols as Lignin Models under Acid-Free Conditions with Carbon-Supported Platinum Catalysts, *Chemical Communications*, 査読有, 47, 2011, 12209-12211, DOI: 10.1039/c1cc14859a
- ⑧ T. Komanoya, H. Kobayashi, K. Hara, W. -J. Chun, A. Fukuoka, Catalysis and Characterization of Carbon-Supported Ruthenium for Cellulose Hydrolysis, *Applied Catalysis A: General*, 査読有, 407, 2011, 188-194, DOI:10.1016/j.apcata.2011.08.039
- ⑨ S. K. Guha, H. Kobayashi, K. Hara, H. Kikuchi, T. Aritsuka, A. Fukuoka, Hydrogenolysis of sugar beet fiber by supported metal catalyst, *Catalysis Communications*, 査読有, 12, 2011, 980-983, DOI: 10.1016/j.catcom.2011.02.017
- ⑩ 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*, 査読有, 13, 2011, 326-333, DOI:10.1039/C0GC00666A
- ⑪ H. Kobayashi, H. Matsuhashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, Transfer hydrogenation of cellulose to sugar alcohols over supported ruthenium catalysts, *Chemical Communications*, 査読有, 47, 2011, 2366-2368, DOI:10.1039/C0CC04311G
- ⑫ P. Yang, H. Kobayashi, A. Fukuoka, Recent Development in the Catalytic Conversion of Cellulose into Valuable Chemicals, *Chinese Journal Catalysis*, 査読有, 32, 2011, 716-722, DOI:10.1016/S1872-2067(10)60232-x
- ⑬ H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, Water-Tolerant Mesoporous-Carbon-Supported Ruthenium Catalysts for the Hydrolysis of Cellulose to Glucose, *ChemSusChem*, 査読有, 3, 2010, 440-443, DOI:10.1002/cssc.200900205
- ⑭ A. Fukuoka, P. L. Dhepe, Sustainable Green Catalysis by Supported Metal Nanoparticles, *The Chemical Records*, 査読有, 9, 2009, 224-235, DOI: 10.1002/tcr.200900004
- ⑮ P. L. Dhepe, A. Fukuoka, Cellulose Conversion under Heterogeneous Catalysis, *ChemSusChem*, 査読有, 1, 2008, 969-975, DOI: 10.1002/cssc.200800129
- [学会発表] (計 7 8 件)
- ① 福岡淳, 均一系触媒と不均一系触媒それぞれの立場から, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 21 日, 立命館大学びわこくさつキャンパス (草津市)
- ② A. Fukuoka, Depolymerization of cellulose by heterogeneous catalysis, CSIRO Cutting Edge 2012 Symposium, 2012 年 11 月 16 日, CSIRO Theatre (オーストラリア)
- ③ A. Fukuoka, Conversion of cellulose into sugar compounds by carbon-based catalysts, CAT4BIO, 2012 年 7 月 10 日, Classical Makedonia Palace Hotel (ギリシャ)
- ④ A. Fukuoka, Conversion of lignocellulose into platform chemicals by carbon and supported metal catalysts, 15<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, 2012 年 7 月 5 日, International Congress Center Munich (ドイツ)
- ⑤ A. Fukuoka, Conversion of lignocellulose into renewable chemicals by heterogeneous catalysis, 第 242 回アメリカ化学会年会, 2011 年 8 月 28 日, コロラドコンベンションセンター (アメリカ)
- ⑥ A. Fukuoka, Cellulose conversion into renewable chemicals by supported metal catalysts", 6th International Conference on Environmental Catalysis, 2010 年 9 月 13 日, 北京国際学会館 (中国)
- ⑦ A. Fukuoka, Cellulose hydrolysis by supported metal catalysts", 第 239 回アメリカ化学会年会, 2010 年 3 月 24 日, The Moscone Center (アメリカ)
- [図書] (計 1 8 件)
- ① H. Kobayashi, A. Fukuoka, New and

**Future Developments in Catalysis: Catalytic Biomass Conversion, Elsevier, 2013, 印刷中**

- ② 小林広和, 福岡淳, シーエムシー出版, バイオマスリファイナリー触媒技術の新展開, 2011, 176-182
- ③ 小林広和, 福岡淳, エヌ・ディー・エス出版, 触媒調製ハンドブック, 2011, 632-633
- ④ S. K. Guha, H. Kobayashi, A. Fukuoka, Royal Society of Chemistry, Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals, 2010, 344-364
- ⑤ 小林広和, 福岡淳, 丸善, 現代界面コロイド科学の事典, 2010, 128-129
- ⑥ 小林広和, 福岡淳, シーエムシー出版, 木質系有機資源の新展開, 2009, 176-182

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 1 件)

- ① 名称: 植物性バイオマスの分解方法  
発明者: 藤田一郎、米田正、福岡淳、小林広和、藪下瑞帆  
権利者: 昭和電工、北海道大学  
種類: 特許  
番号: 特願第 275516 号  
出願年月日: 2012 年 12 月 18 日  
国内外の別: 国内
- ② 名称: セルロースまたはヘミセルロースの加水分解触媒、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、米田正、藤田一郎  
権利者: 北海道大学、昭和電工  
種類: 特許  
番号: PCT/63284 号  
出願年月日: 2010 年 8 月 5 日  
国内外の別: 国外
- ③ 名称: 糖アルコールの製造方法  
発明者: 福岡淳、小林広和  
権利者: 北海道大学、昭和電工  
種類: 特許  
番号: 特願第 164279 号  
出願年月日: 2010 年 7 月 21 日  
国内外の別: 国内
- ④ 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: 特願第 220087 号  
出願年月日: 2009 年 9 月 25 日  
国内外の別: 国内

- ⑤ 名称: 農産物または農産副産物からの糖アルコール及び糖の製造方法  
発明者: 菊地裕人、福岡淳  
権利者: 日本甜菜製糖、北海道大学  
種類: 特許  
番号: 特願第 313590 号  
出願年月日: 2008 年 12 月 9 日

○取得状況 (計 0 件)

[その他]  
報道

- ① サトウキビかすを糖にー北大と昭電、日本経済新聞、2013 年 3 月 15 日
- ② 北大と昭和電工、バガスからバイオ燃料、活性炭で効率生成、日刊工業新聞、2013 年 3 月 15 日

アウトリーチ活動

- ① 木質バイオマスからバイオプラスチックへ!、福岡淳、田口精一、第 8 回産学官連携推進会議、2009 年 6 月 20-21 日
- ② 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、2008 年 12 月 25 日

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 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: 8 0 1 8 9 9 2 7

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

原 賢二 (HARA KENJI)  
北海道大学・触媒化学研究センター・  
准教授  
研究者番号: 1 0 3 3 3 5 9 3

小林 広和 (KOBAYASHI HIROKAZU)  
北海道大学・触媒化学研究センター・助教  
研究者番号: 3 0 5 4 5 9 6 8