

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13754

研究課題名（和文）単糖からアセトアルデヒドを経由する1,3-ブタジエンの一段合成

研究課題名（英文）One step conversion of monosaccharides into 1,3-butadiene via acetaldehyde

研究代表者

馬場 俊秀 (Baba, Toshihide)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：50165057

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）：1,3-ブタジエンはエタノールから一段で生成する。そこでバイオマスから得られる単糖をエタノールに変換できれば、1,3-ブタジエンに一段で変換できる可能性が高い。本研究では、リン酸系化合物やMgOを基本成分としたタルク系化合物、ゼオライト触媒を調製し、単糖から一段で1,3-ブタジエンを合成することに挑戦した。その結果、タルクを触媒として用いることでエリスリトールやソルビトールなどの糖アルコールから、ブタジエンが一段で生成することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：1,3-Butadiene is produced in one-step from ethanol. According to this reaction, we expected that 1,3-butadiene is also produced in one-step from monosaccharides obtained from biomass. In this study, we prepared phosphate compounds, talc compounds, and zeolites as catalysts, and tried to synthesize 1,3-butadiene in a one-step from monosaccharide. As a result, we revealed that 1,3-butadiene is produced in one-step from sugar alcohols such as erythritol and sorbitol by using talc as a catalyst.

研究分野：触媒化学

キーワード：1,3-ブタジエン エリスリトール ソルビトール タルク リン酸水素ナトリウム

1. 研究開始当初の背景

報告者はエタノールからブタジエン生成反応に MgO を触媒とすると、1,3-ブタジエン (以下、ブタジエンと表記する) が、従来の触媒と同じ選択率で生成することを明らかにしている。ここで MgO を触媒とする反応機構は図1のように記述できる。

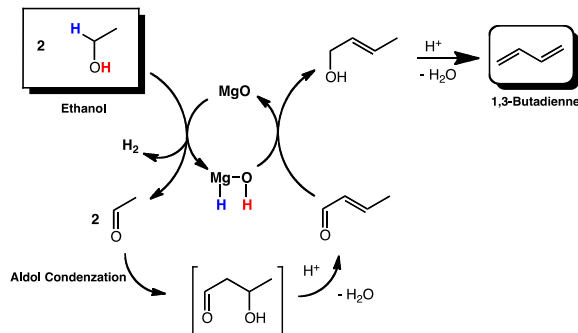


図1 エタノールから 1,3-ブタジエン生成機構

更に報告者は MgO を有効に利用する為に、図2に示す MgO を基本成分とするタルクを触媒に用いると、従来の触媒に比べて効率よくブタジエンが生成することも見出している。

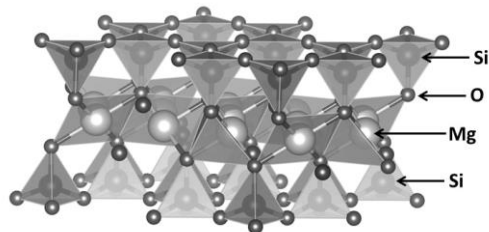


図2 MgO を構成成分とする Mg-Si タルク

上記の結果から、エタノール以外の原料を、エタノールとアセトアルデヒドに変換することができれば、ブタジエンが合成できると考えた。

一方、エタノールを出発原料とする以外に、ブタジエンをテトラヒドロフランから選択的に合成できることも知られている。例えば、エリスリトールなどの糖アルコールからテトラヒドロフランに変換してからブタジエンを合成するルートも考えられる。

ここでバイオマスを反応原料とする場合、例えばセルロースからエリスリトールやソルビトール等の糖アルコールに変換する研究が進んでいる。このことから糖アルコールからブタジエンを合成するには以下の二つの合成ルートが有力である。1) アセトアルデヒドとエタノールに変換する、2) テトラヒドロフランに変換する。

今回の研究では、アセトアルデヒドとエタノールを経由する反応、およびテトラヒド

ロフランを経由する反応によってそれぞれブタジエンを合成することに挑戦した。そこで糖アルコールとしてエリスリトールとソルビトールを選び、ブタジエン合成を行うことにした。

2. 研究の目的

糖アルコール、例えばソルビトールから 1,3-ブタジエンを一段で合成できる触媒反応系を開発する。研究の革新は単糖からアセトアルデヒドとエタノールを生成させ、これらの化合物を効率よく 1,3-ブタジエンに転換する手法にある。触媒は、MgO を主成分としたタルク構造をもつ結晶性の複合酸化物である。これらの化合物は申請者が独自の調製法で合成した新規物質である。

本研究では以下の 1) および 2) を目的とした。

1) ソルビトール等の単アルコールを原料として、ブタジエン生成速度に及ぼす酸素四面体の元素の影響を明らかにする。そのため MgO 系タルクの酸素四面体を構成する元素が異なる触媒を合成する。更には、新たな触媒を調製する。

2) 1) で最も高い触媒性能を示した触媒を用いて、ブタジエン生成の最適反応条件を調べる。

3. 研究の方法

六炭糖からブタジエンを選択的に生成する触媒反応系を開発するため、以下の実験を行なった。

1) MgO を基本組成とした共沈法触媒およびタルク構造をもつ $MgO-X_nO_m$ (X: Si, Ge,) 触媒を調製する。合成した化合物の Mg^{2+} 、酸素イオン等の触媒特性を調べた。調製法は水熱合成法を用いた。最適な触媒調製条件の探索を行なった。そのため、MgO 層だけでなく、図2に示す SiO_2 の酸素四面体 (X_nO_m と表記する) の構成成分の選択が重要である。重要なことはエタノールからプロトンとヒドリドを生成できる X_nO_m を選択すべきである。更に、酸素四面体 X_nO_m は、酸素八面体を形成する MgO の触媒性能に大きな影響を与えると考えた。

2) 1) で合成した触媒を用いて六炭糖出発原料として、ブタジエン、アセトアルデヒド、エタノール収率に及ぼす反応条件の影響を調べた。更に、ブタジエン生成の最適反応条件を調べる。更に、原料は四炭糖、五炭糖へと展開した。

調製した触媒性能は、流通系反応装置を用い、反応温度は $400^{\circ}C$ 付近で行なった。原料のソルビトールは水に溶解させ、マイクロフイダーによって、反応層に供給した。

4. 研究成果

(1) 複合酸化物触媒によるエリスリトールの転化反応

酸化マグネシウムを基本組成として共沈

法を用いて触媒調製した触媒を用いてエリスリトール転化反応を行った。反応温度は400°C、エリスリトール分圧は0.014 atmとした。触媒を構成する第二成分には、これまでエタノールからブタジエンへの転化反応に有効とされる金属元素を選んだ。そのときの反応結果を表1に示した。いずれの触媒においても原料のエリスリトールは全て消失した。MgO や GeO₂ 単独で、わずかにブタジエンが生成した。第二金属成分の酸化物をMgO と組み合わせた触媒を用いた結果も表1に示した。そのなかで MgO を GeO₂ と組み合わせた触媒を用いると、ブタジエンの選択率は1.2%であった。しかしアセトアルデヒド選択率は17.6%であり、MgO 単独の場合に比べて大きい値を示した。エタノール選択率は3.0%であった他の成分を組み合わせたものはそのほとんどが MgO または GeO₂ 単独よりも低いブタジエン選択率であった。

表1 共沈法で調製した触媒によるエリスリトール転化反応

触媒	生成物分布 / C-atom %						未確認物質
	ブタジエン	アセトアルデヒド	エタノール	アセトン	フラン	CO + CO ₂	
MgO	0.2	11.2	4.3	5.6	3.7	35.2	39.8
GeO ₂	0.7	16.8	0	3.7	33.5	8.9	36.4
MgO-GeO ₂	1.2	17.6	3.0	4.2	6.9	27.5	39.6
MgO-MoO ₃	0.7	28.0	0.6	2.7	6.4	27.2	34.4
MgO-Nb ₂ O ₅	0.6	14.3	1.5	4.7	9.3	26.2	43.4
MgO-Ta ₂ O ₅	0.4	16.2	2.4	4.8	3.0	33.9	39.3
MgO-P ₂ O ₅	0.2	10.4	6.1	10.6	0.8	31.6	40.3
MgO-Cr ₂ O ₃	0.2	10.6	2.4	9.7	3.1	38.1	35.9
MgO-Ga ₂ O ₃	0.2	16.0	3.1	4.6	4.5	41.8	29.8
MgO-AgO	0.1	20.6	1.6	4.2	3.5	33.1	36.9

反応温度：400°C，エリスリトール分圧：0.014 atm，H₂O 分圧：0.082 atm，H₂: 0.304 atm
接触時間：25.3 g h mol⁻¹

(2) タルクを触媒とするエリスリトールおよびソルビトールの転化反応

MgO を有効に触媒として利用することを考え、MgO 層が GeO₂ または SiO₂ 層に結合している構造を持つタルクを触媒に用いることにした。前者を Ge-Talc、後者を Si-Talc と表すことにする。エリスリトール及びソルビトールをそれぞれ反応原料として反応を行った。反応温度は400°Cである。反応結果を表2と表3にそれぞれ示した。いずれの場合も反応原料は全て消失した。即ち、転化率は100%である。Talc 触媒にするといずれの場合

もブタジエン選択率は向上した。例えば、エリスリトール転化反応を Ge-Talc を触媒にするとブタジエン選択率は8.7%を示した。一方、ソルビトールを反応原料にすると4.1%であった。一方、Si-Talc を触媒にすると Ge-Talc 触媒に比べていずれの原料でも低いブタジエン選択率であった。

表2 タルク触媒によるエリスリトール転化反応

触媒	生成物分布 / C-atom %						未確認物質
	ブタジエン	アセトアルデヒド	エタノール	アセトン	フラン	CO + CO ₂	
Ge-Talc	8.7	19.8	3.6	3.0	5.3	28.1	31.5
Mg-Talc	5.4	21.6	3.0	3.9	4.0	29.0	33.1

反応温度：400°C，エリスリトール分圧：0.014 atm，H₂O 分圧：0.082 atm，H₂: 0.304 atm
接触時間：25.3 g h mol⁻¹，Ge-Talc: Mg/(Mg + Ge) = 0.71，Mg-Talc: Mg/(Mg + Si) = 0.45

表3 タルク触媒によるソルビトール転化反応

触媒	生成物分布 / C-atom %						未確認物質
	ブタジエン	アセトアルデヒド	エタノール	アセトン	フラン	CO + CO ₂	
Ge-Talc	8.7	19.8	3.6	3.0	5.3	28.1	31.5
Mg-Talc	5.4	21.6	3.0	3.9	4.0	29.0	33.1

反応温度：400°C，エリスリトール分圧：0.014 atm，H₂O 分圧：0.082 atm，H₂: 0.304 atm
接触時間：25.3 g h mol⁻¹，Ge-Talc: Mg/(Mg + Ge) = 0.71，Mg-Talc: Mg/(Mg + Si) = 0.45

(3) リン酸系触媒によるエリスリトールの転化反応

リン酸水素ナトリウムをグラファイトに担持した触媒を用いて、反応温度400度、糖アルコール分圧0.02気圧、水素分圧0.30気圧、水分圧0.68気圧の反応条件下で以下の結果を得た。いずれの場合も原料は、すべて消失した(転化率100%)。そのときエリスリトールを原料とすると、1,3-ブタジエンの収率は10.2%、ソルビトールの場合には1,3-ブタジエンの収率は6.8%、マンイトールの場合には1,3-ブタジエンの収率は9.7%であった。主生成物はフランで、その選択率はいずれもおおよそ50%であった。

(4) まとめ

Talc を触媒にするとエリスリトールやソルビトールなどの糖アルコールから、ブタジエンが一段で生成することを示すことができた。しかし、その選択性や反応速度は十分とは言えない。最適反応条件、例えば反応圧力を高くすることや Talc の構成元素の比を変えることで、ブタジエンの選択性(収率)

を高めることが必要である。もう一つの大きな課題は、フランをテトラヒドロフランに水素化する触媒を合わせることで、1,3-ブタジエンの収率を高くすることである。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- ① Yasumasa Sekiguchi, Sohta Akiyama, Wataru Urakawa, To-ru Koyama, Akimitsu Miyaji, Ken Motokura, Toshihide Baba One-step catalytic conversion of ethanol into 1,3-butadiene using zinc-containing talc Catalysis Communications, 査読有, 68巻, 2015年, 20~24 DOI: 10.1016/j.catcom.2015.04.023
- ② Yoshihiro Hayashi, Sohta Akiyama, Akimitsu Miyaji, Yasumasa Sekiguchi, Yasuharu Sakamoto, Akinobu Shiga, To-ru Koyama, Ken Motokura, Toshihide Baba Experimental and theoretical studies in the roles of MgO and Zn in talc for selective formation of 1,3-butadiene in the conversion of ethanol Physical Chemistry Chemical Physics, 査読有, 18巻, 2016年, 25191~25209 DOI:10.1039/c6cp04171j

[学会発表] (計3件)

- ① 発表者: 秋山草多・小山 徹・宮地輝光・本倉健・馬場俊秀
発表題目: タルクを触媒としたエタノールから1,3-ブタジエンへの一段転化反応
発表場所: 触媒研究発表会 (大分大学)
発表年月日: 2015年9月16日
- ② 発表者: 林慶浩・秋山草多・宮地輝光・志賀昭信・本倉健・馬場俊秀
発表題目: タルク触媒によるエタノールから選択的1,3-ブタジエン生成と量子化学計算: MgOとZnの役割
発表場所: 第118回触媒討論会 (岩手大学)
発表年月日: 2016年9月21日
- ③ 発表者: Misao Hiza, Akimitsu Miyaji and Toshihide Baba
発表題目: One Step Conversion of Ethanol and Sugar Alcohols into 1,3-Butadiene using MgO-SiO₂ Catalysts
発表場所: International Rubber Conference 2016 Kitakyushu
発表年月日: 2016年10月27日

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

- ① 名称: ブタジエンの製造方法およびそれに用いる金属酸化物触媒

発明者: 日座 操; 上西和也; 馬場俊秀

権利者: 横浜ゴム株式会社; 国立大学法人東京工業大

種類: 公開特許

番号: 特開 2016-124837

出願年月日: 2016年7月11日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

馬場 俊秀 (BABA, Toshihide)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号: 50165057