

機関番号：10101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21860004

研究課題名（和文） 酸素を用いたセルロースの選択部分酸化触媒系の開発

研究課題名（英文） Catalytic degradation of cellulose using oxygen

研究代表者

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：30545968

研究成果の概要（和文）：セルロースの酸化的分解反応を実施した。反応条件ならびに使用する触媒により生成物をグルコース、グルコン酸、これらがさらに分解したギ酸へと変化させられることを明らかにした。いずれの化合物も化学工業原料として有用である。さらに触媒系をグリセリンの分解反応に応用したところ、メソポーラス硫酸化ジルコニアシリカ触媒を用いると酸化生成物ではなく脱水物であるアクロレインが収率 81% で生成することを見出した。アクロレインは機能性高分子や医薬品の原料として有用性が高く、グリセリンから合成できれば意義深い。

研究成果の概要（英文）：Oxidative degradation of cellulose was performed using oxygen and water in a high pressure reactor. By changing the reaction conditions and catalysts, the ratio of glucose, gluconic acid, and formic acid can be controlled, and they are useful in the chemical industry. I applied the catalytic system to the conversion of glycerol and found that mesoporous sulfated zirconia-silica dehydrates glycerol to acrolein in 81% yield. The synthesis of acrolein is one of the significant reactions as it is a versatile precursor to functional polymers and pharmaceuticals.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,080,000	324,000	1,404,000
2010 年度	980,000	294,000	1,274,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,060,000	618,000	2,678,000

研究分野：触媒化学、バイオマス変換

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、セルロース、グルコース、グリセリン、アクロレイン、触媒化学プロセス、再生可能エネルギー

1. 研究開始当初の背景

化石資源の大量消費により、地球温暖化に代表される地球環境の悪化ならびに化石資源の枯渇化が引き起こされている。持続可能な社会に転換するため、化石資源に替わる再生可能な資源としてバイオマスを利用することが提案されている。バイオマスは太陽光

をエネルギー源とし、空気中の二酸化炭素を固定して合成されたものであるため、化学原料として使用しても CO₂ ゼロエミッションであるという特徴を有している。

最も豊富なバイオマスは、木質の 50% を占めるセルロースである。また、バイオマスとして既に利用が進められているサトウキビ

やトウモロコシとは異なり、セルロースは人間には消化できないため食料との競合を生じないという利点もある。しかし、セルロースは化学的に安定であり、分解が困難であるため、その利用は分解を伴わない製紙などに限られている。従って、セルロースから有用な化学品を合成することができれば極めて意義深いと考えられる。

このような背景から、触媒によるセルロースの分解反応が精力的に検討されてきたが、触媒活性が不十分である、高压の水素を必要とするといった課題があり、より効率的にセルロースを分解できる触媒系の開発が切望されている。

2. 研究の目的

(1) セルロースを触媒により酸素酸化・加水分解し、グルコン酸などの化合物を選択的に合成する。

(2) セルロースのモノマー単位であるグルコースやグルコン酸などの化合物をさらに酸化して有用化学品を合成する。

(3) セルロースの分解反応に有効な触媒系の触媒作用機構を分光学や反応速度論を用いて検討する。

3. 研究の方法

(1) バナジウム錯体や担持貴金属などの酸素分子を活性化できる触媒を用いて、空気加圧下セルロースを酸化することによりグリコシド結合の反応性を高めた後、加水分解することによりグルコン酸などの化合物の合成を試みる(図 1)。また、セルロースを加水分解してグルコースを生成させた後、酸化することによってもグルコン酸の合成を試みる。

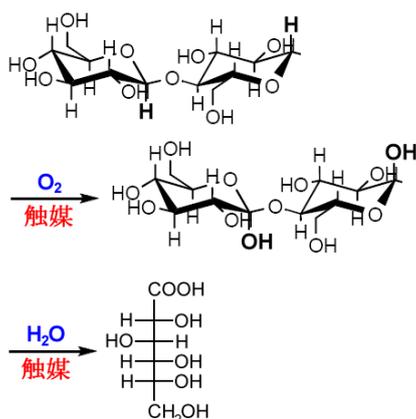


図 1. セルロースからのグルコン酸合成

(2) セルロース分解物の一つであるグルコン酸を TEMPO により酸化してグルカル酸を合成する(図 2)。また、TEMPO の再酸化剤には

酸素を用い、再酸化触媒を検討する。

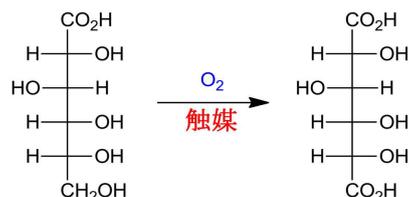


図 2. グルコン酸からのグルカル酸合成

(3) (1) (2)の検討で得られた知見を元に、有効利用用途が限定的なバイオマスであるグリセリンの酸化分解反応に応用し、ジヒドロキシアセトンなどの合成を試みる(図 3)。ここでは、グリセリンが揮発性であることに着目し、工業的に有用な気相流通系反応装置の利用を検討する。

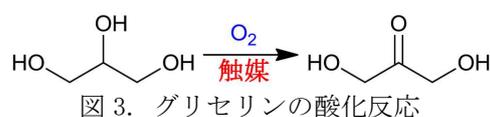


図 3. グリセリンの酸化反応

(4) 上記で見出した触媒系について、FT-IR や NMR などの分光法により触媒化学種について知見を得る。また、吸着測定などの物理化学分析、反応速度論により反応経路ならびに機構を検討する。

4. 研究成果

(1) セルロースからのグルコン酸合成

グルコースの酸化物であるグルコン酸は医薬品やキレート剤などとして有用な化合物である。

セルロースからグルコン酸を一段合成するためには、セルロースをグルコースに加水分解し、さらに酸化する必要があるため、セルロースの加水分解に有効なアルミナ担持ルテニウム触媒と酸化反応を促進すると考えられる炭素担持白金触媒を組み合わせることとした。また、加水分解過程を促進するため 230℃まで 15 分で加熱し、酸化反応を選択的に進行させるため、直ちに 120℃まで冷却し 2 時間保持する温度プロファイルを使用した。空気 20 気圧加圧下、水中でセルロースを上記条件にて分解したところ、グルコン酸を収率 6%で得た。

僅かではあるものの、確かにセルロースからグルコン酸を合成できることを明らかにした。

(2) セルロースの酸化雰囲気での加水分解

空気 20 気圧加圧下、炭素触媒によるセルロースの酸化反応を実施した。反応温度を 230℃まで 15 分で昇温した後、2 分間保持し、その後直ちに室温まで冷却した。グルコン酸の収率は僅か 2%であったが、グルコースが良

好な収率(28%)で生成した。セルロースを酸化分解することによりカルボン酸が少量生成し、これがセルロースの加水分解反応を促進していると考えられる。

酸化雰囲気であれば、炭素触媒のみでもグルコースを合成できることを明らかにできた。

(3) セルロースの逐次酸化反応

酸素分子活性化能を持つバナジウムオキシシアセチルアセトナート触媒によるセルロース酸化反応を実施した。空気 10 気圧、触媒 0.18 mmol、セルロース 2 mmol、水溶媒 40 mL、反応温度 190°C、2 時間の条件で酸化反応を行った結果、ギ酸が 3.1 mmol (炭素基準の収率 26%) が生成した。この時、グルコースおよびグルコン酸の収率は 1%以下であった。セルロースがモノマーに分解されたのち、バナジウム触媒によりさらに逐次的な酸化を受けることによりギ酸を生成したと考えられる(図 4)。

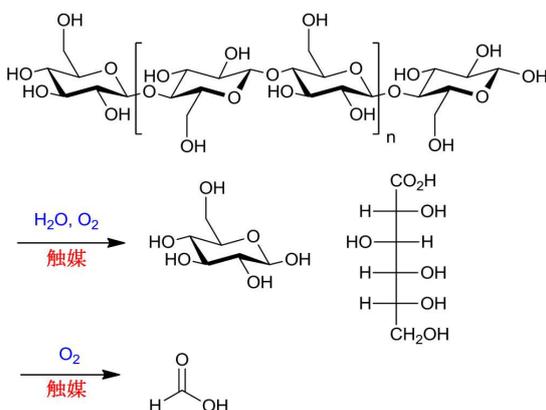


図 4. セルロースからのギ酸合成

ギ酸は飼料の添加剤として用いられるほか、燃料電池用の燃料などとして用途拡大が見込まれるため、セルロースからギ酸を合成できれば意義深い。

(4) グリセリン変換反応への展開

グリセリンはバイオディーゼル合成反応などでの副産物として、その有効利用法の確立が求められている。そのような背景から、(3)で述べたバナジウム触媒系をグリセリンの気相酸化反応に応用したところ、脱水反応が進行してアクロレインが生成した(図 5)。アクロレインはポリマーや医薬品の原料として重要な化合物である。

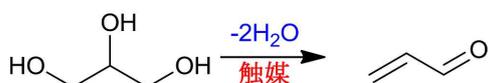


図 5. グリセリンからのアクロレイン合成

そこで、アクロレイン合成に最適化した触

媒設計を行うこととした。本反応には酸触媒が適しているが、超強酸触媒として知られる硫酸化ジルコニア(S-Zr)がその候補に挙げられる。しかし、S-Zrは低比表面積であるため、触媒質量当たりの活性が低く、また酸強度が高すぎるという問題もある。そこで、メソポーラスシリカ SBA-15 の骨格中にジルコニアを分散させて硫酸化すれば、高比表面積かつ適度に強い酸性質を発現するのではないかと考えた。

合成したメソポーラス硫酸化ジルコニアシリカ(S-ZrSBA)は、TEM(図 6)により規則性細孔が観察でき、また窒素吸着測定からも 10 nm の規則性細孔を有していることが確認できた。また EDX 分析により、硫黄、ジルコニウム、シリコンを含有することを確かめた。従って、期待通り規則性メソ細孔を有する硫酸化されたジルコニアシリカを合成できたことが分かった。

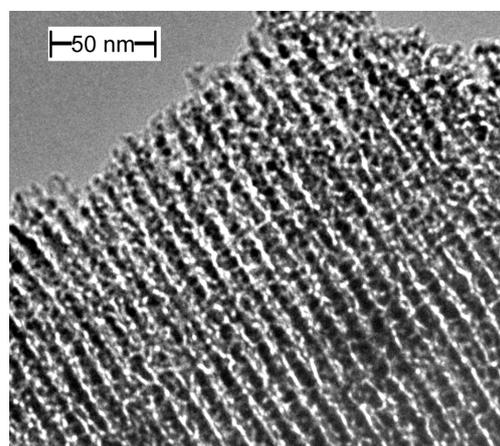


図 6. S-ZrSBA の TEM 像

S-ZrSBA は、HZSM-5 やリン酸鉄(FePO₄)など既報の触媒よりも高い触媒活性を示し、250°Cの比較的温和な条件でアクロレイン収率 81%を達成した(図 7)。

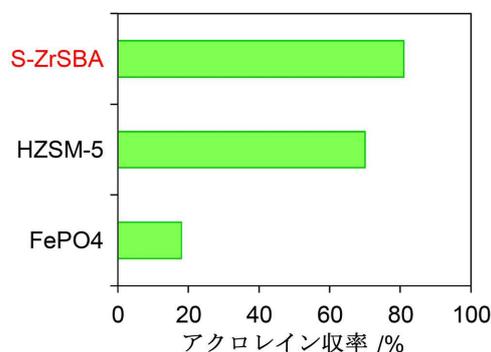


図 7. アクロレイン合成での触媒活性比較

次に、本触媒作用について知見を得るため、硫酸化していないメソポーラスジルコニアシリカ(ZrSBA)、ジルコニアを含有しない硫

酸化メソポーラスシリカ(S-SBA)、シリカを含有しない硫酸化ジルコニア(S-Zr)をそれぞれ調製し、触媒活性を比較した(図8)。

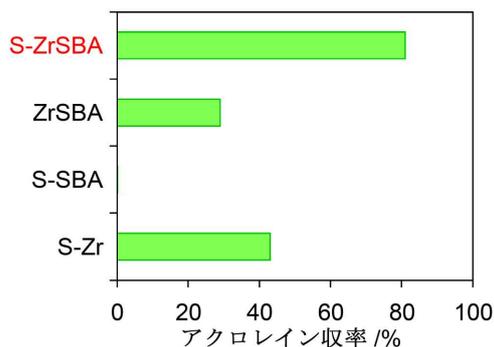


図8. S-ZrSBAの各触媒成分の効果

ZrSBA および S-Zr を用いた場合、少量のアクロレインが生成したが S-ZrSBA よりも活性は低かった。また S-SBA は不活性であった。従って、本触媒が活性を示すためにはジルコニアが必須であり、高活性化させるために硫酸根と高比表面積のメソポーラスシリカ中に分散させることが重要であることを明らかにできた。さらに、アンモニア TPD の解析結果から、300-400°C でアンモニアを脱離する中程度の酸強度を持った酸点がアクロレイン合成に有効であることが示唆された。本酸点がグリセリンの二級水酸基をプロトン化、脱水異性化して 3-ヒドロキシプロパナルを経たのち、それが速やかにさらに一分子の脱水を受けることによりアクロレインが生成していると考えられる。

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 2 件)

- ① “木質バイオマスからの糖誘導体の合成”, 小林広和, 福岡淳, *PETROTECH*, 34, 18-23, 2011, 査読有.
- ② “触媒によるバイオマスの有効利用”, 小林広和, 福岡淳, *未来材料*, 10, 39-43, 2010, 査読有.

[学会発表] (計 7 件)

- ① “硫酸根メソポーラスシリカ-ジルコニア触媒によるグリセリンの脱水反応”, 伊藤祥剛, 小林広和, 福岡淳, 化学系学協会北海道支部 2011 年冬季研究発表会, 1C10, 2011 年 2 月 1 日.
- ② “Hydrolysis of Cellulose by Carbon Supported Metal Catalysts”, H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, *CRC International Symposium on “Innovation Driven by Catalysis-past, present and*

future”, P-06, 2009 年 12 月 7 日.

- ③ “Cellulose Conversion to Glucose by Supported Metal Catalyst”, H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, *12th Japan-Korea Symposium on Catalysis*, Y0-32, 2009 年 10 月 14 日.

[図書] (計 4 件)

- ① “Pt/Al₂O₃”, 小林広和, 福岡淳, *触媒調製ハンドブック*, エヌ・ティー・エス, pp. 632-633, 2011.
- ② “Conversion of Cellulose to Sugars”, S. K. Guha, H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*, Royal Society of Chemistry, pp. 344-364, 2010.
- ③ “セルロースのグルコース化”, 小林広和, 福岡淳, *現代界面コロイド科学の事典*, 丸善, pp. 128-129, 2010.
- ④ “セルロースの解重合”, 小林広和, 福岡淳, *木質系有機資源の新展開 II*, シーエムシー, pp. 176-182, 2009.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: グリセリン脱水用触媒、その製造方法並びに該触媒を用いたアクロレインの製造方法

発明者: 福岡淳、小林広和、伊藤祥剛

権利者: 北海道大学、ズードケミー触媒株式会社

種類: 特許出願

番号: 特願 2011-017339

出願年月日: 2011 年 1 月 29 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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: 30545968

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし