

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18853

研究課題名(和文)メカノカタリシスによるリグノセルロースの低分子化・一括合成

研究課題名(英文)Direct decomposition of lignocellulose by mechanocatalysis

研究代表者

高垣 敦 (Takagaki, Atsushi)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：30456157

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：過酸化水素を酸化剤、酸化カルシウムを固体触媒として用いることで、グルコース転化率99%、ギ酸収率45%を得た。活性は、固体の塩基性に大きく依存し、塩基により触媒される逆アルドール反応によるC-C結合切断の寄与、酸化反応によりカルボン酸となる反応機構等を反応速度論的解析により明らかにした。しかし、固体塩基単独で二糖類セロビオースからギ酸の収率は低く、二糖類の異性化が優先して起こり、加水分解が進行しにくかった。多糖類からギ酸を合成する場合、酸によるグリコシド結合の開裂(糖加水分解)と塩基によるギ酸生成の酸塩基を用いた2つのステップが有効であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、木質系バイオマスから有用化合物としてギ酸を生成するための反応および触媒の開発に関するものである。安価な酸化カルシウムを用いて、単糖からギ酸を良好な収率であることが明らかになった。一方で、多糖類から直接ギ酸を得ようとする、酸化カルシウムのような固体塩基触媒単独では困難であることがわかった。これまで、液体酸や固体酸を用いたセルロースなどの多糖類からの加水分解反応は我々も含めて精力的に研究がなされており、固体酸と固体塩基の組み合わせによって多糖類からギ酸への合成が可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：A nearly full glucose conversion with 45% formic acid yield were obtained over calcium oxide catalyst using hydrogen peroxide as an oxidant. The activity was highly dependent on the basicity of solid oxides, and the kinetic analysis revealed the contribution of C-C bond cleavage by the retroaldol reaction catalyzed by the base and the reaction mechanism of carboxylic acid formation by the oxidation reaction. The yield of formic acid from cellobiose (disaccharide) using a solid base was low as isomerization of the disaccharide occurred preferentially and hydrolysis did not proceed well. It was found that two steps are effective for the production of formic acid from polysaccharides: the cleavage of glycosidic linkages by acid followed by the formation of formic acid by base.

研究分野：触媒化学

キーワード：バイオマス

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

再生可能資源のひとつとして木質系バイオマスがある。国内の森林資源環境の保護や林業の活性化、自然災害への対策を考えた場合、木質バイオマスは積極的に利用されるべきである。バイオマスの燃料としての利用では、木質系バイオマスを高温で熱分解し、合成ガスを得て、その後 Fischer-Tropsch 法により液体炭化水素を合成する方法が広く研究されているが、投入エネルギーやコストが懸念されている。我々は、燃料としての利用においては、急速熱分解して得られるバイオオイルのアップグレーディングとして、金属リン化合物触媒を用いた水素化脱酸素反応を行ってきた。熱分解直後のバイオオイルは安定性に乏しいため、触媒と水素を用いた高品位化が必須であり、外部より水素を供給する必要がある。実用化を想定した場合、バイオマス原料発生源（森林）と水素製造源（主に石油プラント）には距離的・量的に大きな隔りがあるため、外部水素を用いた還元プロセスは課題がある。

また、化成品としての利用では、木質系バイオマスの糖成分から単糖のグルコースやキシロースを経由し、酸触媒反応および水素化や酸素酸化の反応を経て、プラスチック原料を合成している。しかしながら、目的の生成物を得るためには極めて高い選択率が要求され、またリグニンだけでなく、六炭糖と五炭糖の分離を必要とする。現状では、糖類を全て利用できていない。

2. 研究の目的

木質系バイオマスの小規模集約で可能なプロセスで、種々のバイオマスにも対応できるシステムを検討した。具体的には、新しいプロセスとして、木質系バイオマスから単糖、ギ酸を合成するグリーンプロセスの構築を目指した。ギ酸(HCOOH)は小分子であり、原料は糖類の種類に依存しない。また、ギ酸は代表的な水素キャリアであり、均一系触媒や固体触媒を用いると、温和な条件で高効率な水素発生が可能である。さらに、ギ酸は木質系バイオマスの約3割を占める芳香族高分子のリグニンを解重合できる。ギ酸およびリグニンの解重合物が選択的に得られれば、これらは液体であるため輸送にも有利であると考えられる。

そのためには、単糖および多糖類からギ酸を効率よく生成する触媒および反応系の開発が必要である。

3. 研究の方法

各種固体酸塩基触媒を用いて、単糖グルコース、フルクトース、キシロースからギ酸を生成する酸化的分解反応を実施した。酸化剤として過酸化水素を用い、水を溶媒とし耐圧ガラス管を用いてバッチ式反応装置により活性試験を行った。反応の進行度および生成物の定性、定量分析は有機酸用カラムを搭載した HPLC により行った。また、同様の方法にて、二糖類や多糖類からの直接ギ酸生成反応についても検討した。グリコシド結合を有する二糖類以上の糖類の場合は、固体酸添加による多段階による反応試験も行った。また、メカノケミカル反応では、遊星ボールミル装置を用いて行った。触媒粉末、糖、過酸化水素をジルコニア容器に加え、ジルコニア製ボールとともに回転させて反応させた。

4. 研究成果

まず、単糖グルコースからギ酸への酸化的反応について検討した。過酸化水素を酸化剤、酸化カルシウムを固体触媒として用いることで、グルコース転化率 99%、ギ酸収率 45%を得た(図1)。活性は、固体の塩基性に大きく依存した。

酸化カルシウムを用いて、グルコース以外の単糖についても反応試験を行ったところ、フルクトース、マンノース、キシロースのいずれの単糖からもギ酸が得られた。特にキシロースの場合は、70 30 分でギ酸収率 66%が得られた。一方で、ケトースであるフルクトースでの収率は、グルコースからのギ酸収率が 45%であった反応条件と同じ条件で行った場合、フルクトース転化率 76%、ギ酸収率 39%となり、副生成物としてグリコール酸が 25%得られた。グリコール酸を反応試剤として同様に反応をさせた場合、グリコール酸の転化率は低く、またギ酸への変換は抑制された。そのため、副生成物としてグリコール酸が生成する経路はギ酸の選択合成には好ましくないことがわかった。

グルコースを反応試剤として場合、反応初期においてグリセルアルデヒドやフルクトースが見られた。酸化カルシウムなどの固体塩基を用いたグルコースからギ酸への変換反応には、いくつかの反応経路があり、塩基により触媒される逆アルドール反応による C-C 結合切断の寄与、酸

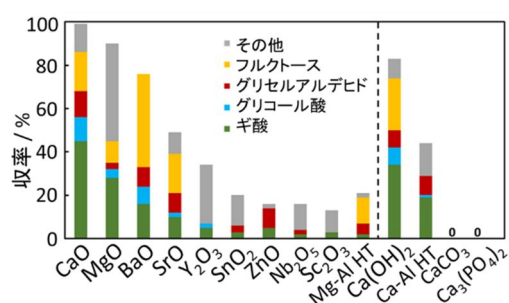


図1. 各種金属酸化物を用いたグルコースからのギ酸生成 (反応条件: D(+)-グルコース(0.20 g), 金属酸化物(0.20 g), H₂O₂ (5.5 mmol), water (20 mL), 90 °C, 2 h).

化反応によりカルボン酸となる反応機構等を反応速度論的解析により明らかにした。

繰り返し反応では活性が徐々に低下したが、これは水酸化カルシウムへの構造変化に起因した。焼成により再生することで活性は元に戻った(図2)。このように安価な単純酸化物を利用することができ、再生処理も容易であった。

次に、多糖類からギ酸への変換について検討した。まず、セルロースの構成ユニットである二糖類のセロビオースを基質として用い、酸化カルシウムと過酸化水素を酸化剤としてギ酸合成を試みたところ、ギ酸の収率は低かった。反応2時間ではグルコースの生成が見られたことから、反応時間を延ばすことでギ酸収率の向上を検討したところ、2時間でのギ酸収率が8.5%であったのに対し、24時間後ではギ酸収率が14%となった。しかしながら、他の生成物が多くを占めていた。そこで、次に、反応時間2時間の際に、過酸化水素の量を増加させて、ギ酸収率への影響を検討した。過酸化水素を6 mmol から2倍、4倍へと増加させると、グルコースや、その分解中間体と思われるフルクトース、グリセルアルデヒド、そしてグリコール酸の量は減少したものの、ギ酸収率はほとんど変化がなかった。この原因を探るため、反応後の酸化カルシウムのXRD測定を行った。その結果、過酸化水素が多い場合、酸化カルシウムが過酸化水素と反応し過酸化カルシウム CaO_2 となっていることがわかった。そこで、他の塩基触媒の探索を実施した(図3)。酸化カルシウム以外の塩基触媒では酸化マグネシウムとCa-Mg-Alハイドロタルサイトが良好な活性を示した。焼成したCa-Mg-Alハイドロタルサイトの場合、ギ酸収率は14%であった。しかし依然として、ギ酸収率は単糖のときよりもはるかに低かった。この主な原因は、二糖の加水分解反応があまり進行しなかったことが挙げられる。セロビオースの異性体であるセロピウロースと思われるピークが大きくHPLCでは検出されており、多くの場合全体の半分程度を占めていた。

このように、触媒や過酸化水素量等の反応条件を種々検討しギ酸の収率は多少向上したものの、固体塩基触媒単独では二糖類からギ酸を選択的に合成することは困難であった。なお、メカノケミカル反応による二糖類や多糖類からギ酸生成反応についても酸化カルシウムを用いて検討を行ったが、導入した過酸化水素量に制限があり、その量が少なかったためか、上記のようなギ酸収率を得ることはできず、さらなる検討が必要であった。

そこで、はじめに糖加水分解を促進させるために、固体酸触媒を加え、その後固体塩基と過酸化水素を添加し反応を行ったところ、ギ酸の収率が大きく向上した(マルトースの場合ギ酸収率37%、セロビオースの場合ギ酸収率33%)。図4にはセロビオースからのギ酸生成について、固体塩基触媒のみで直接分解を行った場合(左)と、先に固体酸触媒(Amberlyst-15)を加えて、加水分解を進行させた後に、固体塩基触媒と過酸化水素を加えて、分解させた場合(右)の比較結果を示した。

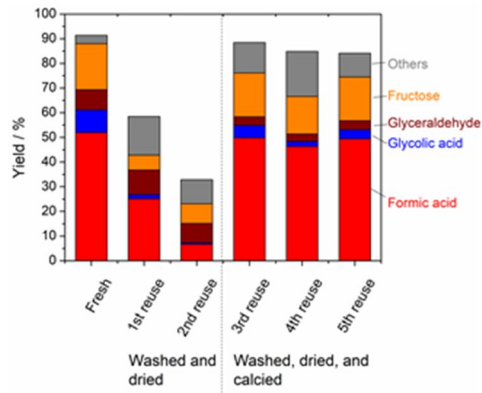


図2. 酸化カルシウム触媒の再利用

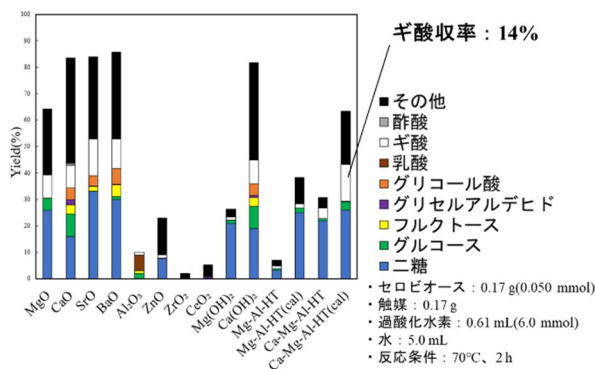


図3. 各種固体塩基触媒と用いたセロビオースからの直接ギ酸生成反応

このように、触媒や過酸化水素量等の反応条件を種々検討しギ酸の収率は多少向上したものの、固体塩基触媒単独では二糖類からギ酸を選択的に合成することは困難であった。なお、メカノケミカル反応による二糖類や多糖類からギ酸生成反応についても酸化カルシウムを用いて検討を行ったが、導入した過酸化水素量に制限があり、その量が少なかったためか、上記のようなギ酸収率を得ることはできず、さらなる検討が必要であった。

そこで、はじめに糖加水分解を促進させるために、固体酸触媒を加え、その後固体塩基と過酸化水素を添加し反応を行ったところ、ギ酸の収率が大きく向上した(マルトースの場合ギ酸収率37%、セロビオースの場合ギ酸収率33%)。図4にはセロビオースからのギ酸生成について、固体塩基触媒のみで直接分解を行った場合(左)と、先に固体酸触媒(Amberlyst-15)を加えて、加水分解を進行させた後に、固体塩基触媒と過酸化水素を加えて、分解させた場合(右)の比較結果を示した。

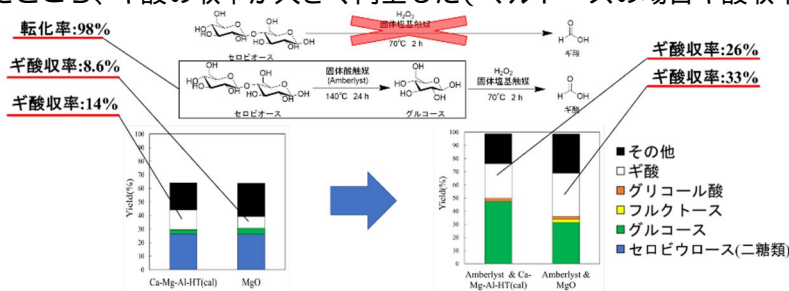


図4. セロビオースからの直接分解(左)と固体酸触媒による処理後の分解(右)

このように多糖類からギ酸を合成する場合、酸によるグリコシド結合の開裂と塩基によるギ酸生成の、酸塩基を用いた2つのステップが有効であることがわかった。この場合、後段のギ酸生成よりも前段の糖加水分解の方が律速であることがわかった。そのため、我々がこれまでに報告してきた固体酸触媒を添加したセルロースのメカノケミカル反応によって、単糖グルコースの収率および選択率を向上させることが、後段の固体塩基によるギ酸生成には重要であることが示された。また、単糖からのギ酸生成においてもより一層の選択率向上が望まれるが、そのためには、C6からC3への逆アルドール反応を抑制することが必要であり、固体塩基触媒のより高度な設計が求められる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takagaki Atsushi, Obata Wataru, Ishihara Tatsumi	4. 巻 10
2. 論文標題 Oxidative Conversion of Glucose to Formic Acid as a Renewable Hydrogen Source Using an Abundant Solid Base Catalyst	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemistryOpen	6. 最初と最後の頁 954 ~ 959
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/open.202100074	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takagaki Atsushi, Nakamura Shohei, Ashimura Shu, Yoshida Masaaki, Song Jun Tae, Watanabe Motonori, Hayashi Shigenobu, Ishihara Tatsumi	4. 巻 638
2. 論文標題 Mixing nitrogen-containing compounds for synthesis of porous boron nitride for improved porosity, surface functionality, and solid base catalytic activity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 118635 ~ 118635
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcata.2022.118635	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takagaki Atsushi, Ozaki Taiga, Song Jun Tae, Niwa Eiki, Watanabe Motonori, Ishihara Tatsumi	4. 巻 12
2. 論文標題 Introduction of tensile strain into titanium dioxide for increased solid acid catalytic activity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 6359 ~ 6362
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cy00736c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Atsushi Takagaki, Wataru Obata, Ikuto Yoshiki, Tatsumi Ishihara
2. 発表標題 Production of formic acid from carbohydrates using hydrogen peroxide in the presence of CaO solid base catalyst
3. 学会等名 12th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高垣敦
2. 発表標題 無機材料の新しい触媒機能開拓
3. 学会等名 第442回触媒化学研究所コロキウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高垣敦
2. 発表標題 メカノケミカル反応による触媒合成と触媒反応
3. 学会等名 JAIST(北陸先端大) 物質化学フロンティアシンポジウム 2022（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関