

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6月4日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560764

研究課題名（和文） バイオマス再資源化プロセスの構築を目指した多機能性固体触媒の設計と開発

研究課題名（英文） Design and Development of Highly-functionalized Solid Catalysts for Construction of Biomass Utilization Process

研究代表者

海老谷 幸喜（EBITANI KOHKI）

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・教授

研究者番号：50242269

研究成果の概要（和文）：

ポリマー原料・燃料材料となる化成品を、非食性バイオマス由来物質から合成できる複合不均一触媒系の開発を行う事を目的に、担持金属ナノ粒子触媒、固体酸触媒、層状粘土化合物を調製した。反応条件は、常圧の酸素存在下で水溶媒を用い、反応温度100℃付近という温和な条件である。また、ワンポット触媒反応系も開発し、中間体の単離・精製を必要としない多糖類の低分子化反応も行った。

研究成果の概要（英文）：

In this research project, various types of solid catalysts such as supported metal nanoparticles, solid acid, and layered clay compounds, were developed for converting inedible biomass-derivatives into useful raw materials of polymers and fuels. The reactions were performed under mild conditions using 1atm oxygen in water solvent at temperatures around 100°C. Furthermore, heterogeneous catalysts were combined for one-pot conversions of sugars into frufurals without isolation and purification of the reaction intermediates.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2010年度 | 2,600,000 | 780,000 | 3,380,000 |
| 2011年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 2012年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：触媒化学

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：固体触媒・バイオマス・再資源化・固体酸触媒・固体塩基触媒・還元反応・酸化反応

1. 研究開始当初の背景

現在、廃棄されているバイオマス由来の物質群を価値の高い化学原料や燃料材料へと導く物質変換が達成できれば、カーボンニュートラルの概念を確立でき、現在社会が直面している資源・エネルギー・食糧問題の解決

につながるため、社会的なインパクトが大きい。本研究は、選択的物質変換を目指すナノ触媒材料設計・開発の観点からも学術的にも価値のある研究である。

2. 研究の目的

本研究課題は、新規高機能性固体触媒の開発を通し、バイオマス由来物質の再資源化プロセスを構築させることを目的とした。具体的には、バイオディーゼル製造時に副生するグリセリンの選択酸化・カーボネート化（炭酸ガスの固定化）、非可食性植物に含まれる糖類（多糖類も含む）からの5-ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)合成、また HMFの水酸基の選択酸化反応をターゲットとした。

3. 研究の方法

固体表面を配位子とする固定化金属種、金属ナノクラスターおよび酸・塩基両機能性表面を設計し、バイオマス由来物質の効率的な転換反応を行う。1年目は、分子状酸素を酸化剤とするグリセリンの選択的酸化反応、グリセリンとジアルキルカーボネートの付加反応によるグリセリンカーボネートの合成、および糖類からのメチルフルフラールのワンポット合成をターゲットに機能性触媒の設計・開発を行った。また、2・3年目は、1年目に開発した機能性触媒を、グリセリンへの炭酸ガスの固定化反応およびヒドロキシメチルフルフラールの選択酸化反応へと展開した。

4. 研究成果

種々のポリマー原料・燃料候補となる化学物質を、ポリオール・糖類などの非食性バイオマス由来物質から合成できる複合不均一触媒系の開発を行う事を目的に、酸化物担持金属ナノ粒子触媒、イオン交換樹脂(固体酸触媒)、層状粘土化合物を調製した。目指した反応条件は、一気圧の酸素存在下で水溶媒を用い、反応温度100°C 付近という温和な条件である。また、同時に複数の反応を進行させるワンポット触媒反応系も開発し、中間体の単離・精製を必要としない多糖類の低分子化反応も行った。また、ナノ粒子触媒高機能化の機構や反応機構の解明も行い、新しい触媒反応系開発の足がかりとした。

以下、具体的な研究成果について記述する。

(1) 室温で水溶媒中にて酸素分子を酸化剤として用い、glycerol を glyceric acid へと選択的に変換するPt ナノ粒子および AuPt バイメタルナノ粒子触媒を開発した。(2) バイメタル AuPd ナノ粒子内で起こる局所的な電子移動を分光学的手法にて明らかにし、アルコール酸化反応における重要性を示した。(3) 非食性多糖類である raffinose や lactose をフラン類および糖アルコール類にワンポットで変換できる固体触媒系を見出した。(4) 等価な2つの一級水酸基を持つ 1,3-propanediol の一つの水酸基だけを選択的に酸化する固体触媒を見出した。(5) 5-hydroxymethylfurfural (HMF) を

dimethylfuran へと選択的に還元する固体触媒反応系を開発した。(6) 過酸化水素水を酸化剤に用い、固体酸触媒によるフルフラール類からコハク酸を合成できる事を見出した。また、固体酸触媒を用いて、水中でHMFを脱水・水和し、レブリン酸を合成できる事を示した。(7) 固体酸・塩基触媒を用いた五炭糖からのフルフラール誘導体のワンポット合成反応系を見出した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計9件)

- (1) Y. Ohmi, S. Nishimura, K. Ebitani, Synthesis of alpha-amino acids from glucosamine-HCl and its derivatives by aerobic oxidation in water catalyzed by Au nanoparticles on basic supports, 査読有, *ChemSusChem*, in press. (DOI: 10.1002/cssc.201300303)
- (2) H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, Metal-free oxidative synthesis of succinic acid from biomass-derived furan compounds using a solid acid catalyst with hydrogen peroxide, 査読有, *Applied Catalysis: A: General*, 458, 2013, 55-62 (10.1016/j.apcata.2013.03.033)
- (3) S. Nishimura, Y. Yakita, M. Katayama, K. Higashimine, K. Ebitani, Role of Negatively Charged Au State in Aerobic Oxidation of Alcohols over Hydrotalcite Supported AuPd Nanoclusters, 査読有, *Catalysis Science and Technology*, 3, 2013, 351-359 (10.1039/C2CY20244A)
- (4) D. Tongsakul, S. Nishimura, C. Thammacharoen, S. Ekgasit, K. Ebitani, Hydrotalcite-Supported Platinum Nanoparticles Prepared by Green Synthesis Method for Selective Oxidation of Glycerol in Water Using Molecular Oxygen, 査読有, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51, 16182-16187 (10.1021/ie3020507)
- (5) P. A. Son, S. Nishimura, K. Ebitani, Synthesis of Levulinic Acid from Fructose Using Amberlyst-15 as a Solid Acid Catalyst, 査読有, *React. Kinet., Mech. Catal.*, 106, 2012, 185-192 (10.1007/s11144-012-0429-1)
- (6) H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, Highly efficient aqueous oxidation of furfural to succinic acid using reusable heterogeneous acid catalyst with hydrogen peroxide, 査読有, *Chemistry Letters*, 4, 2012, 409-411 (10.1246/cl.2012.409)
- (7) J. Tutejya, S. Nishimura, K. Ebitani, One-pot Synthesis of Furans from Various Saccharides using Combination of Solid

Acid and Base Catalysts, 査読有, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 85, 2012, 275-281 (10.1246/bcsj.20110287)

(8) A. Kumar, K. Iwatani, S. Nishimura, A. Takagaki, K. Ebitani, Promotion effect of coexistent hydromagnesite in a highly active solid base hydrotalcite catalyst for transesterifications of glycols into cyclic carbonates, 査読有, *Catalysis Today*, 185, 2012, 241-246 (10.1016/j.cattod.2011.08.016)

(9) A. Takagaki, S. Nishimura, K. Ebitani, Catalytic Transformations of Biomass-Derived Materials into Value-Added Chemicals, 査読有, *Catalysis Surveys from Asia*, 16, 2012, 164-182 (10.1007/s10563-012-9124-3)

[学会発表] (計 33 件)

(1) 海老谷 幸喜, 固体触媒技術を用いたバイオマス由来物質の再資源化反応, 日本化学会第 93 春季年会 (ATP セッション), 2013 年 3 月 23 日, 立命館大学, 滋賀県

(2) K. Ebitani, Development of catalytic systems for transformations of biomass-derived materials into value-added chemicals, Japan-India workshop on "Development of sustainable catalytic reaction system using carbon dioxide and water", 2012 年 5 月 28 日, Sendai, 宮城県

(3) K. Ebitani, S. Dabral, J. Tuteja, S. Nishimura, One-Pot Conversions of Sugars into Furfurals and Sugar Alcohols Using Heterogeneous Catalysts, 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis (ABC-7), 2013 年 5 月 14 日, Tokyo

(4) P. A. Son, S. Nishimura, K. Ebitani, Preparation of Zirconium Carbonate as Solid Base Catalyst for Aqueous Glucose-Fructose Isomerization and One-pot Conversion into Levulinic Acid, 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis (ABC-7), 2013 年 5 月 14 日, Tokyo

(5) S. Nishimura, H. Choudhary, P. A. Son, K. Ebitani, Synthesis of Biomass-derived Organic Acids from Furan compounds in Aqueous Media with Heterogeneous Acid Catalyst, 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis (ABC-7), 2013 年 5 月 14 日, Tokyo

(6) M. Shirotori, S. Nishimura, K. Ebitani, One-Pot Synthesis of Furfural Derivatives from Pentoses Using Solid Acid and Base Catalysts, 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis (ABC-7), 2013 年 5 月 14 日, Tokyo

(7) S. Nishimura, Y. Yakita, M. Katayama, K. Higashimine, K. Ebitani, Effects of Preparation Methods and Electronic States of the AuPd Bimetallic Nanoparticles on the Activity for Aerobic Oxidation of Alcohols, TechConnect World Conference and Expo 2013, 2013 年 5 月 13 日, Maryland, Washington, D.C., U.S.A.

(8) 西村 俊, 高橋貴正, 焼田悠介, 海老谷 幸喜, アルコール選択酸化反応を用いた AuPd バイメタルナノ粒子の特異的な触媒作用の評価, 第 111 回触媒討論会, 2013 年 3 月 26 日, 関西大学, 大阪府

(9) 大見 陽太郎, 西村 俊, 海老谷 幸喜, 金ナノ粒子担持固体塩基触媒を用いた水中でのアミ糖類選択的酸化反応, 第 111 回触媒討論会, 2013 年 3 月 26 日, 関西大学, 大阪府

(10) 西村 俊, 焼田悠介, 片山まどか, 東嶺孝一, 海老谷 幸喜, AuPd バイメタルナノ粒子を触媒とするアルコール酸化反応における電子移動効果, 第 93 回日本化学会春季年会, 2013 年 3 月 23 日, 立命館大学, 滋賀県

(11) 高橋貴正, 西村 俊, 海老谷 幸喜, 多元金属ナノ粒子の物理化学的特性とアルコール酸化反応活性, 第 93 回日本化学会春季年会, 2013 年 3 月 23 日, 立命館大学, 滋賀県

(12) D. Tongsakul, 西村 俊, 海老谷 幸喜, High selectivity of hydrotalcite supported-platinum/gold alloy nanoparticle catalysts for aerobic oxidation of polyols under base-free and atmospheric conditions, 第 93 回日本化学会春季年会, 2013 年 3 月 23 日, 立命館大学, 滋賀県

(13) 池田直也, 西村 俊, 海老谷 幸喜, 不均一系パラジウム触媒を使用した糖類からの 2,5-ジメチルフランの合成, 第 93 回日本化学会春季年会, 2013 年 3 月 23 日, 立命館大学, 滋賀県

(14) 城取万陽, 西村 俊, 海老谷 幸喜, 固体酸・塩基触媒を用いた五炭糖からのフルフラール誘導体のワンポット合成, 第 93 回日本化学会春季年会, 2013 年 3 月 23 日, 立命館大学, 滋賀県

(15) J. Tuteja, S. Nishimura, K. Ebitani, One-pot conversion of sugars to furans by combination of heterogeneous acid and base catalysts, Pure and Applied Chemistry International Conference 2013 (PACCON2013), 2013 年 1 月 24 日, Chon Buri, Thailand

(16) 高橋貴正, 西村 俊, 海老谷 幸喜, 多元金属ナノ粒子の調製とその触媒作用, 平成 24 年度日本化学会北陸地区講演会と研究

発表会, 2012年11月17日, 福井, 福井県
(17) 池田直也, 西村 俊, 海老谷 幸喜, 固体触媒を用いた糖類からの2,5-ジメチルフランの合成, 平成24年度日本化学会北陸地区講演会と研究発表会, 2012年11月17日, 福井, 福井県

(18) S. Dabral, S. Nishimura, K. Ebitani, One-pot Synthesis of Furan Derivatives and Sugar alcohols From Raffinose Using Heterogeneous Catalysts, The Irago Conference (AP-IRC 2012), 2012年11月15日, Tahara, Aichi

(19) M. Mohammad, S. Nishimura, K. Ebitani, Selective and base-free aerobic oxidation of 1,3-propanediol to 3-hydroxypropanoic acid using heterogeneous catalyst in aqueous media, The Irago Conference (AP-IRC 2012), 2012年11月15日, Tahara, Aichi

(20) H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, Green oxidation of furan carbonyls over heterogeneous catalyst in aqueous media, 10th International Congress of Young Chemists (YoungChem 2012), 2012年10月10日, Gdansk, Poland

(21) 西村 俊, 焼田悠介, 片山まどか, 東嶺孝一, 海老谷 幸喜, AuPd ナノクラスター担持触媒の電子状態とアルコール酸化反応における触媒作用, 第110回触媒討論会, 2012年9月25日, 九州大学, 福岡県

(22) 松尾 仁史, 西村 俊, 海老谷 幸喜, アルコールのクロスカップリング反応によるアリルフエニルエーテル合成を目指した不均一系Pd触媒の開発, 第92回日本化学会春季年会, 2012年3月26日, 神奈川

(23) 大見陽太郎, 西村 俊, 海老谷 幸喜, 金担持ハイドロタルサイト触媒を用いた水中でのグルコサミン塩酸塩の選択的酸化反応によるグルコサミン酸の合成, 第92回日本化学会春季年会, 2012年3月26日, 神奈川

(24) 焼田悠介, 西村 俊, 海老谷 幸喜, AuPd バイメタルナノ粒子触媒の電子状態とアルコール酸化反応活性, 第92回日本化学会春季年会, 2012年3月26日, 神奈川

(25) J. Tuteja, S. Nishimura, K. Ebitani, One-pot Conversion of Saccharides to Furfurals over Combination of Solid acid-base Catalysts, The Asia-Pacific Interdisciplinary Research Conference 2011 (APIRC 2011), 2011年11月17日, Toyohashi University of Technology, Japan
(26) H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, Green oxidation of furfural to succinic acid using hydrogen peroxide in the presence of heterogeneous catalyst in aqueous medium, The Asia-Pacific

Interdisciplinary Research Conference 2011 (APIRC 2011), 2011年11月17日, Toyohashi University of Technology, Japan
(27) 焼田悠介, 西村 俊, 海老谷 幸喜, 異なる構造のAuPdバイメタルナノ粒子を担持したハイドロタルサイト触媒によるアルコールの選択的酸化反応, 第41回石油・石油化学討論会, 2011年11月10日, 山口

(28) D. Tongsakul, S. Nishimura, C. Thammacharoen; S. Ekgasit, K. Ebitani, Green synthesis of platinum/gold bimetallic nano-particles supported onto hydrotalcite surface as heterogeneous catalyst for selective oxidation of glycerol, 2011 AIChE Annual Meeting, 2011年10月17日, Minneapolis, Minnesota, USA

(29) 焼田悠介, 西村 俊, 海老谷 幸喜, Au-Pd バイメタルナノ粒子を担持したハイドロタルサイト触媒によるアルコールの選択的酸化反応, 第108回触媒討論会, 2011年9月21日, 北見工業大学, 北海道

(30) 武末侑希, 西村 俊, 海老谷 幸喜, フルクトースの脱水反応を用いた参照固体酸触媒の評価に関する検討, 触媒学会第32回参照触媒討論会, 2011年9月19日, 北見工業大学, 北海道

(31) D. Tongsakul, S. Nishimura, C. Thammacharoen, S. Ekgasit, K. Ebitani, Pt/Au Bimetallic Nanoparticles Supported onto Hydrotalcite Surface as Heterogeneous Catalyst for Selective Oxidation of Glycerol Synthesized via Green Chemistry, 14th Asian Chemical Congress 2011, 2011年9月5-8日, Bangkok, Thailand

(32) S. Nishimura, M. Takahashi, N. K. Gupta, A. Takagaki, K. Ebitani, Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural using Hydrotalcite-supported Metal Catalysts under Atmospheric Oxygen Pressure, 13th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 2011年5月25日, Jeju, Korea

(33) S. Nishimura, A. Kumar, K. Iwatani, A. Takagaki, K. Ebitani, Highly Active Hydrotalcite Catalyst for Cyclic Carbonates Synthesis via Transesterification of Alcohols with Dialkyl Carbonates, 13th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 2011年5月25日, Jeju, Korea

[図書] (計0件)

[産業財産権] (計0件)

[その他]

ホームページ等

最近の研究業績 (日本語)

<http://www.jaist.ac.jp/~ebitani/conj.htm>

最近の研究業績（英語）

<http://www.jaist.ac.jp/~ebitani/cone.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

海老谷 幸喜 (EBITANI KOHKI)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアル
サイエンス研究科・教授

研究者番号：50242269