

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760734

研究課題名(和文)炭素触媒による植物バイオマスの有用化学品への変換

研究課題名(英文)Conversion of plant biomass to value-added chemicals by activated carbon catalysts

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：最も豊富なバイオマスであるセルロースを効率的に分解して化学原料であるグルコースを合成できれば意義深い。本研究では、活性炭がセルロースを加水分解できることを見だし、その詳細について検討した。

様々な炭素を触媒に用いてセルロースを加水分解した結果、含酸素官能基の量が多い炭素ほど活性が高いことが分かった。炭素触媒とセルロースの接触を改善する前処理を開発し、最適化した条件でグルコース収率88%を達成した。反応機構の検討から、まず炭素とセルロースは疎水性で吸着し、次に炭素の酸素官能基がセルロースの水酸基と水素結合を形成することで基質認識し、続いてカルボキシル基がグリコシド結合を切断することが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Conversion of cellulose to glucose is a grand challenge in biorefineries. In this work, the catalysis of activated carbons was studied for the efficient hydrolysis of cellulose.

The hydrolysis of cellulose using various carbons and several physicochemical methods has indicated that the activity correlates with the amount of oxygenated functional groups on carbons. A pretreatment that improves the contact between catalyst and cellulose was developed, and an 88% yield of glucose was achieved under the optimized conditions.

A mechanistic study has shown that a carbon adsorbs cellulose by their hydrophobic functionalities, followed by the formation of hydrogen bondings between oxygenated groups such as phenols and carboxylic acids on carbons and hydroxyl groups of cellulose. Then, a carboxylic acid attacks a glycosidic bond to form two sugar molecules.

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 セルロース 炭素触媒 加水分解 酸触媒 グルコース

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化を抑止し、持続可能な社会に転換するため、再生可能かつカーボンニュートラルな資源であるバイオマスを利用することが提案されている。最も豊富なバイオマスはセルロースである。セルロースは非可食であるため食料との競合も生じない。このことは、現在利用されている食料バイオマスに対する利点となる。しかし、セルロースは反応性に乏しいため化学資源としては利用されてこなかった。従って、セルロースから有用な化学品を合成できれば極めて意義深いと考えられる。特にセルロースの化学構造を活かした化学品、すなわち C₂ 以上の含酸素化合物に変換することが有効であると考えられる。

セルロースを加水分解できれば、グルコースが得られ、これはプラスチックや燃料の原料となる。本反応を温和な条件で進行させるには触媒が必要であるが、特に生成物との分離が容易な固体触媒の開発が望まれる。申請者らは、メソポーラス炭素である CMK-3 がセルロースの加水分解活性を持つことを見出した。単なる炭素が触媒活性を示すことは興味深く、その触媒作用機構の解明が望まれる。また、グルコース収率が 12~16%と低いいため、高収率化が必要である。

2. 研究の目的

(1) 炭素の活性点を明らかにするため、表面に存在する各種官能基と触媒活性との相関関係を明らかにする。

(2) モデル反応、速度論ならびに分光学的な手法を用いて反応機構を解明する。

(3) 上記知見を踏まえてセルロースの高効率加水分解触媒系を設計する。

(4) 本触媒系を他のバイオマス変換反応に展開する。

3. 研究の方法

(1) 各種炭素の表面官能基を Boehm 滴定、昇温脱離プログラム、拡散反射赤外分光 (DRIFT) により定量する。また、それらの炭素を用いてセルロースの加水分解反応を行い、活性を評価する。以上の結果から、表面官能基と活性との関係を明らかにする。

(2) 芳香族分子化合物を炭素表面の官能基のモデルとして触媒に用いて反応を行い、それぞれの官能基の役割を明らかにする。セロオリゴ糖をモデル基質に用いて炭素触媒との相互作用を明らかにする。核磁気共鳴 (NMR) を用いて基質-触媒間の相互作用を直接検出する。求核剤の添加実験を行い、反応中間体を推定する。k_H/k_D 速度論的同位体効果を測定し、律速段階に関する知見を得る。

(3) 炭素触媒の能力を引き出すための前処理方法を開発する。また、(1)(2)で得られた知見をもとに炭素触媒の新規調製を試みる。

(4) 炭素触媒系をセルロースの加アルコール分解反応ならびにトリグリセリドのエステル交換反応に適用する。

4. 研究成果

(1) 炭素の構造と触媒活性の相関

各種炭素を触媒に用いてセルロースの加水分解反応を実施した(図 1)。本スクリーニングを行うにあたり、活性点である可能性がある表面官能基の量に着目した。具体的には酸素官能基量が多いと予想されたアルカリ賦活炭 K20、K26、MSP20 と、逆に酸素官能基をほとんど持たないと思われたカーボンブラック XC72、BP2000 を選択した。その結果、アルカリ賦活炭 K26 が最も高い活性を示し、この時のグルコース収率は 36%であった(図 2)。これは、予備検討で見出していたメソポーラス炭素 CMK-3 を用いた場合のグルコース収率 12%よりも 2 倍以上高い値である。また、K20、MSP20 も良好な触媒活性を示した。一方、カーボンブラック XC72、BP2000 は不活性であり、予想通りの結果を得ることができた。

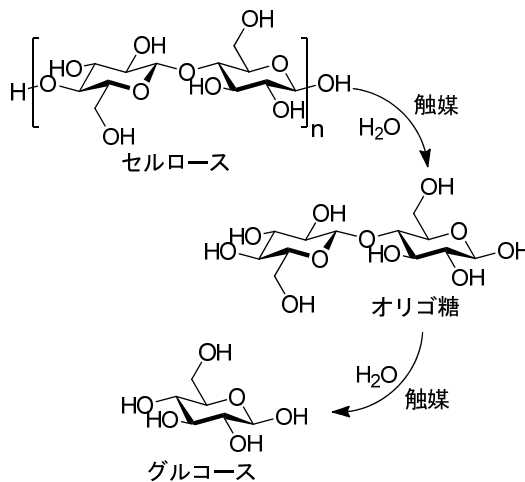


図 1. セルロースの加水分解

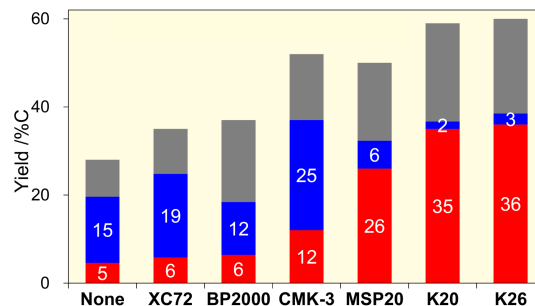


図 2. 各種炭素によるセルロースの加水分解 (反応条件: ミルセルロース 324 mg, 炭素 50 mg, 水 40 mL, 503 K, <1 min; 赤: グルコース, 青: オリゴ糖, 灰: その他)

次に表面官能基について知見を得るため、各炭素を DRIFT により分析した。K26 は C=O ならびに C-O 結合に帰属される吸収を示し、カルボキシル基やフェノール基などの官能基の存在が示唆された。官能基の効果について定量的に評価するため、Boehm 滴定を行った。K26 上のカルボキシル基は 270 $\mu\text{mol/g}$ 、ラクトン基は 310 $\mu\text{mol/g}$ 、フェノール基は 310 $\mu\text{mol/g}$ であった。一方、不活性な XC72 や BP2000 は 3 つの官能基を合わせても 200 $\mu\text{mol/g}$ 以下であった。昇温脱離プログラムを実施した結果、Boehm 滴定と同様の結果が得られた。また、炭素から官能基を脱離させるにつれ、セルロースの加水分解活性が低下することも確認できた。これらより、弱酸性の酸素官能基がセルロースの加水分解に関与していることが示唆された。

(2) セルロース加水分解機構の検討

炭素触媒の酸素官能基のモデルとして、各種芳香族化合物を用いてセロビオースの加水分解を行った。その結果、カルボキシル基とフェノール基が隣接した構造をもつサリチル酸が特異的に高い活性を示した。フェノール基とカルボキシル基が離れて存在する場合や、単に酸性度が高いだけのカルボキシル基はサリチル酸よりも低活性である。そこで、二次の速度式(1)を仮定し、見かけの活性化エネルギーならびに頻度因子を算出したところ、サリチル酸のみ頻度因子が一桁高いことが分かった(表 1)。この結果はフェノール基がセロビオースの酸素官能基を掴まえることにより、カルボキシル基によるグリコシド結合への攻撃が起こりやすくなっていることを示唆している。実際、NMR 測定の結果から、サリチル酸は特異的にセロビオースと相互作用を持つことが明らかになった。これらの結果から、酸素官能基が加水分解の活性点として作用し、カルボキシル基とフェノール基が隣接した箇所は特に有効であることが分かった。ラマン散乱分析から、両官能基が隣接している箇所は確率的に 20~30%あり、触媒反応に寄与している可能性は十分に考えられる。

$$\frac{d[\text{cellobiose}]}{dt} = -k[\text{cellobiose}][\text{catalyst}] \quad (1)$$

表 1. モデル触媒の pK_a とセロビオース加水分解の活性化パラメータ

Catalyst	pK_a	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$A / \text{s}^{-1} \text{M}^{-1}$
Benzoic acid	10	-	-
Phenol	4.2	111	2.1×10^{12}
Salicylic acid	3.0	118	7.4×10^{13}
<i>m</i> -OH-benzoic acid	4.1	115	6.4×10^{12}
<i>p</i> -OH-benzoic acid	4.6	115	5.1×10^{12}
<i>o</i> -Cl-benzoic acid	2.9	108	4.0×10^{12}

E_a : 見かけの活性化エネルギー, A : 頻度因子

次に、加水分解反応が S_N1 機構で進行しているのか、それとも S_N2 機構で進行しているのか検討した。求核剤(Cl^- や Br^-)を共存させてセルロースやセロビオースの加水分解反応を行っても、転化率と求核性には相関性が無かった。また、それらハロゲン原子が導入された糖化合物は生成しなかった。本結果から、オキソカルベニウムイオン中間体を經由する S_N1 機構で加水分解が進行していることが示唆された。

さらに、セルロースが炭素に対してどのように吸着するのか検討した。セロオリゴ糖を用いたモデル実験を行った結果、吸着エントロピー変化は負であり、さらに DFT 計算の結果から $\text{CH} \cdots \text{H}$ 水素結合の形成が示唆された。また、吸着エントロピー変化は正であり、疎水性相互作用が寄与していると考えられる。一方、親水性官能基の量には吸着は影響されなかった。

以上の結果から図 3 に示す反応機構を提案した。(i)セルロースはまず疎水性の官能基に由来する駆動力で炭素に吸着し、続いて親水性の官能基であるカルボキシル基やフェノール基がグリコシド結合を認識する。(ii)カルボキシル基の攻撃によりグリコシド結合が切断され、カルボカチオン中間体を生成する。(iii)水が速やかに付加し、プロトンが移動する。(iv)生成物が炭素から脱離し、触媒が再生される。

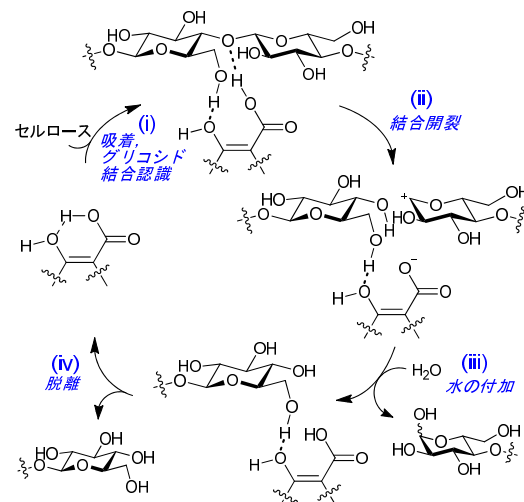


図 3. 炭素触媒によるセルロース加水分解の推定機構

(3) セルロース高効率加水分解触媒系の設計

炭素触媒によるセルロースの加水分解反応では、まず吸着が起こることが必要である。固体-固体同士では接触界面が限られるため、このことが反応速度を制限している最大の理由である。そこで、両者の接触を改善するため、セルロースと炭素 K26 を混合粉砕してから加水分解反応を行った。その結果、463 K、20 分、0.012%塩酸中の弱酸性条件でグルコース収率 88%を達成できた(図 4)。

次に新規触媒調製法を検討した。K26 はア

ルカリ賦活により調製した炭素であるため、やや高価である。従って、アルカリ賦活に換わる効率的な触媒調製法が望ましい。本研究では既に活性点が酸素官能基であることを明らかにしているため、炭素を酸化する方法として空気酸化、過酸化水素酸化、硝酸酸化を適用した。この中で空気酸化が最も効果的であり、不活性な炭素から K26 と同等の触媒活性を持つ炭素触媒を調製することができた。具体的には、木質由来の安価な炭素である BA を空气中 693 K で 10 時間焼成した触媒は含酸素官能基を 1710 $\mu\text{mol/g}$ 有し、純水中でのセルロースの加水分解に用いたところ、混合ミル無しではグルコースが収率 36% で生成した。また、混合ミルを用いた場合にはグルコース収率 69% を与えた。

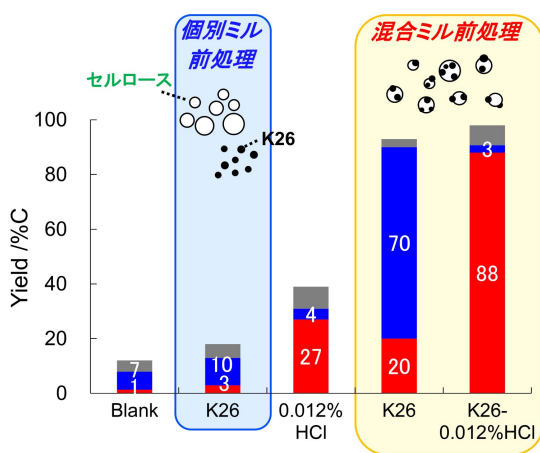


図 4. 混合ミル処理を用いたセルロース加水分解(反応条件: セルロース 324 mg, 触媒 50 mg, 453 K, 20 min; 赤: グルコース, 青: オリゴ糖, 灰: その他)

(4) 炭素触媒系の他のバイオマス変換反応への適用

まずセルロースの加アルコール分解への適用を試みた(図 5)。生成物として期待されるアルキルグルコースはアレルギーを起こしづらく、環境負荷の小さい界面活性剤として広く生活用品に利用されている。しかし、現在アルキルグルコースは糖から液体の酸や酵素を用いて製造されているため、セルロースから直接合成できれば意義深い。

K26 触媒と混合ミル法を用いたセルロースの加メタノール分解反応では、酸無しの条件でもメチルグルコースが収率 60% で合成できた。そこで、本触媒系を加エタノール分解にも適用したところ、エチルグルコースが収率 44% で得られた。エチルグルコースの合成にはこれまで可溶性の酸が必要であったが、固体触媒で本反応を達成できた。

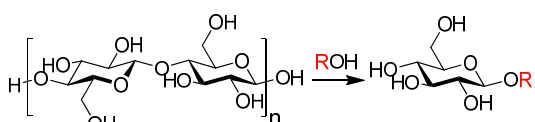


図 5. セルロースの加アルコール分解

次にバイオディーゼル合成のモデル反応としてトリラウリンとメタノールのエステル交換反応を行った(図 6)。本反応には現在可溶性の塩基である水酸化ナトリウムや水酸化カリウムが触媒として使われており、反応後には大量の塩基が混ざったグリセリンが副産する。従って、後処理が煩雑であるだけでなく、グリセリンの有効利用も困難であり、固体触媒化が望まれている。

酸素官能基量が多いゼオライト鑄型炭素(ZTC)を触媒に用いて 333 K で本反応を行ったが、ラウリン酸メチルの収率はわずか 2.1% であった。そこで、塩基性の発現を期待し、窒素含量を高めた ZTC を触媒として使用したところ、ラウリン酸メチルの収率は 6.8% に増加した。導入された窒素官能基が固体塩基触媒として機能した可能性が考えられる。また、反応温度を 349 K に高めた場合、ラウリン酸メチルの収率は 9% に改善した。ラウリン酸メチルの収率は依然として低いが、反応条件の最適化により高収率化が期待できる。

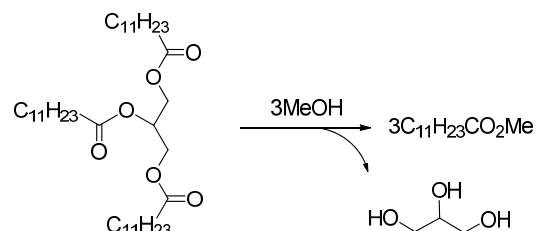


図 6. トリラウリンとメタノールのエステル交換反応

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 4 件)

Mizuho Yabushita, Hirokazu Kobayashi, Kenji Hara, Atsushi Fukuoka, Quantitative evaluation of ball-milling effects on the hydrolysis of cellulose catalysed by activated carbon, *Catal. Sci. Technol.*, 査読有、印刷中

DOI: 10.1039/C4CY00175C

Mizuho Yabushita, Hirokazu Kobayashi, Jun-ya Hasegawa, Kenji Hara, Atsushi Fukuoka, Entropically Favored Adsorption of Cellulosic Molecules onto Carbon Materials through Hydrophobic Functionalities, *ChemSusChem*, 査読有、Vol. 7, 2014, pp. 1443-1450

DOI: 10.1002/cssc.201301296

福岡 淳, 小林 広和, 藪下 瑞帆, 活性炭を用いた非可食バイオマスの高効率糖化、クリーンエネルギー、査読無、Vol. 22, No. 8, 2013, pp. 45-48

Hirokazu Kobayashi, Mizuho Yabushita, Tasuku Komanoya, Kenji Hara, Ichiro Fujita, Atsushi Fukuoka, High-Yielding One-Pot Synthesis of Glucose from

Cellulose Using Simple Activated Carbons
and Trace Hydrochloric Acid, ACS Catal.,
査読有、Vol. 3、2013、pp. 581-587
DOI: 10.1021/cs300845f

〔学会発表〕(計 10 件)

Hirokazu Kobayashi、Atsushi Fukuoka、
Synthesis of Sugar Compounds from
Cellulose over Heterogeneous Catalysts、
The 3rd International Symposium on
MEXT Project of Integrated Research on
Chemical Synthesis (招待講演)、2014 年 1
月 11 日、西新プラザ(福岡市)

小林 広和、固体触媒による難分解性糖
高分子からの基幹化学品合成、2013 年度
北海道高分子若手研究会(招待講演)、
2013 年 8 月 31 日、北海道大学(札幌市)

Hirokazu Kobayashi、Catalysis of Activated
Carbons for Hydrolysis of Cellulose、
Energy Biosciences Institute Seminar (招待
講演)、2013 年 5 月 8 日、University of
California, Berkeley (USA)

小林 広和、藪下 瑞帆、藤田 一郎、福
岡 淳、活性炭触媒によるセルロースの
加水分解反応、第 111 回触媒討論会、2013
年 3 月 25 日、関西大学(吹田市)

小林 広和、固体触媒によるセルロース
の選択的解重合と生成物利用、触媒学会
北海道支部オーロラセミナー(招待講演)、
2012 年 8 月 6 日、十勝幕別温泉グランヴ
ィリオホテル(幕別町)

小林 広和、セルロースの加水分解によ
るグルコース合成とその直接利用、触媒
学会若手会フレッシュマンゼミナール
(招待講演)、2012 年 5 月 12 日、東京工
業大学(横浜市)

Hirokazu Kobayashi、Tasuku Komanoya、
Mizuho Yabushita、Kenji Hara、Atsushi
Fukuoka、Hydrolysis of Cellulose to
Glucose by Solid Catalysts、CAT4BIO、
2012 年 7 月 9 日、Makedonia Palace
(Greece)

Hirokazu Kobayashi、Hydrolysis of Carbon
and Ruthenium Catalysts、International
Symposium on Catalytic Biomass
Conversion (招待講演)、2012 年 2 月 24
日、北海道大学(札幌市)

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