

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：16401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560949

研究課題名(和文)水中で有効に働く固体酸触媒の作用機構解明

研究課題名(英文)Catalysis mechanisms of solid acids in water

## 研究代表者

恩田 歩武(Onda, Ayumu)

高知大学・教育研究部総合科学系・講師

研究者番号：80335918

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究期間において、スルホ基を有する炭素系固体酸触媒に対して、熱水中における触媒作用機構の解明、及び、得られた知見をもとに、既存の触媒よりも高機能な触媒を設計する指針を得ることを目指した。そして、スルホ基を有する様々な固体酸および様々な分子構造のスルホン酸化合物の、構造と触媒特性を調べた。その結果、炭素系担体に、鎖状炭化水素のスルホン酸基を付与した材料が、水中での多糖加水分解に有効な固体触媒となることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to clarify the catalysis mechanism of carbon solid acid catalysts with sulfo groups in hot water. And, based on the obtained results, it was aimed new design of the higher active catalysts than previous catalysts. We examined the relationships between structure and catalytic properties of various solid acids with sulfo groups and sulfonic acid compounds. The results implied that carbonaceous materials are appropriate as the supports and chain sulfonic acid compound groups are effective in hydrolysis of polysaccharides in hot water.

研究分野：触媒化学

キーワード：固体酸 加水分解 多糖 単糖 水中 水熱反応 スルホ基 炭素

### 1. 研究開始当初の背景

資源循環型社会に向けて、バイオマスを化学・医薬品などの原料と位置付けた「(石油化学に換わる)バイオマス化学」の確立をめざした研究は年々増加している。特に、自然界に最も多量に存在する非食料有機資源であるセルロースから化学原料や液体燃料を得ることは持続可能社会の実現のために必要である。申請者はスルホン化活性炭触媒を用いて熱水可溶性の多糖を量論的に単糖に選択的に糖化できること、セルロースをボールミル処理して部分的に熱水可溶化にするとグルコースに選択的に変換できることを示した。<sup>1)</sup> また、水熱安定性だけでなく触媒活性も、Amberlyst 15 や Nafion NR50 などの樹脂系のスルホ基含有固体酸触媒よりも明らかに高かった。近年、類似の炭素系固体酸触媒の例は数多く報告されている。水溶液中で高活性を示す報告が多く、樹脂系の固体酸触媒と比べて触媒特性に共通した違いがあると考えられる。しかし、定石通りの酸強度、及び、大きい分子がアクセスできる酸サイトの数などからだけでは説明ができない場合が多く、共通した理由は解明されていない。

### 2. 研究の目的

様々なスルホ基を有する炭素系固体酸触媒に対して、熱水中での触媒作用機構の解明をめざす。さらに、得られた知見をもとに、高機能触媒を設計・調製し、多糖から単糖への選択的加水分解に対する活性向上、および、結晶性セルロースの高効率糖化の達成をめざす。

### 3. 研究の方法

(1) 様々なスルホ基を有する固体酸触媒の調製、(2) 各固体酸触媒のキャラクタリゼーション、(3) 各固体酸触媒の重合度などの異なるオリゴ糖に対する吸着特性・触媒特性の解明、を行い、(4) 吸着と触媒反応をあわせて触媒作用機構を考察する。さらに、(5) スルホ基の周りの環境と酸強度・触媒活性の関係を解明する。そして、得られた知見をもとに(6) 新規な固体酸触媒の設計・開発を行う。詳細を以下に述べる。

触媒調製: スルホン化: スルホン化活性炭の調製法は既に確立している。<sup>1)</sup> 他の担体に対してもほぼ同様に行う。酸化-還元処理を行い、炭素材料の表面官能基の種類・密度の異なる触媒を調製する。必要に応じてスルホン化後に水熱処理を行い、物性評価及び触媒反応中のスルホ基の溶出を抑える。

触媒の物性評価: 表面官能基: 表面官能基(元素分析, ベーム滴定)の定量分析。スルホン基: ベーム滴定(イオン交換法), 元素分析, XPS 分析に加え, 溶出するスルホン基の全量はイオンクロマト法で定量。炭素担体: N<sub>2</sub> 吸着量測定(比表面積, 細孔), 親水性・疎水性ガスの吸着量測定(表面の親・疎水

性の評価など), ラマン測定(炭化度など), 粒度測定, SEM 観察など。

酸強度測定: ハメット法により, 各スルホン酸化合物の酸強度を, 分光光度計を用いて見積もる。

触媒反応・生成物分析: 多糖(セルロース), オリゴ糖の加水分解反応: 典型的には, 市販の多糖類試薬と蒸留水と固体酸触媒をテフロン内張りのオートクレーブに常圧で導入して反応を行う。触媒・反応条件: 適宜, セルロースの前処理を行う。また, 硫酸水溶液や亜臨界水中(触媒なし)の反応とも比較する。分析: 主に HPLC(オリゴ糖用(RI): 新規購入, C<sub>6</sub> 以下の化合物用(UV-vis): 現有)により行う。予想される副生成物の種類は多く, TOC 測定, GC-MS, LC-MS(ともに現有)により多角的に分析する。反応液中にスルホン基が溶出していないことをイオンクロマト(現有)で確認する。

### 4. 研究成果

Amberlyst 15 (A15)および Amberlyst 31 は市販品を用いた。フェノール樹脂(PBR)は、当研究室において、フェノールとベンズアルデヒドから調製した。樹脂を熱処理して一部炭化した触媒(例えば A15-400-SO<sub>3</sub>H)は、Amberlyst 15 (A15)を 400 °C Ar 雰囲気下で焼成し、続いて 150 °C, 16 h で濃硫酸処理してスルホン化し、大量の温水で十分に洗浄した。さらに、触媒に弱く付加しているスルホ基が加水分解反応中に溶液中に溶出しないうように 200 °C, 3 h で水熱処理を行い、再度、大量の温水でよく洗浄することで得た。スルホン化活性炭(AC-SO<sub>3</sub>H)は、市販の活性炭粉末を用いて、樹脂焼成物と同様に、濃硫酸処理-水熱洗浄処理をして調製した。CHNS 元素分析, 滴定法, BET 法により物性評価した。触媒活性評価は、多糖の加水分解で行った。内容積 25 mL テフロン内張りオートクレーブに、糖類 45 mg, 触媒 50 mg, 蒸留水 5 mL を入れ、窒素雰囲気下で密閉し、攪拌しながら所定温度で反応した。生成物は液体クロマトグラフ(HPLC), 全有機炭素計(TOC), イオンクロマトグラフ(IC), ガスクロマトグラフ(GC)を用いて分析した。

NaCl および TBA-Br(テトラブチルアンモニウムブロミド)を用いた逆滴定法により、Na<sup>+</sup>および TBA<sup>+</sup>がアクセスできるスルホ基の量を見積もった(Table 1)。Na<sup>+</sup>交換量は、元素分析より求めた S 量とよい相関が確認され、NaCl の Na<sup>+</sup>とイオン交換したサイトのほとんどがスルホ基と考えられる。また、嵩高い TBA<sup>+</sup>交換量は、外表面付近のスルホ基量に相当すると考えられる。その結果、Amberlyst15 では、スルホ基の 6 割程度が内部にあるが、それ以外の触媒ではほぼ全てが有効に働ける表面付近にあると考えられた。その外表面スルホ基量は、AC-SO<sub>3</sub>H < Amberlyst 15 < A15-400-SO<sub>3</sub>H < PRB-400-SO<sub>3</sub>H < Amberlyst 31

Table 1 Hydrolysis of cellobiose and starch over various catalyst at 120 °C for 6 h.

	glucose yield / C-%		acid sites / mmol·g <sup>-1</sup>	
	cellobiose	starch	NaCl	TBA-Br
AC-SO <sub>3</sub> H	23	37	0.4	0.4
Amberlyst 15	24	5	3.7	1.4
Amberlyst 31	82	16	3.9	3.5
A15-400-SO <sub>3</sub> H	57	42	1.7	1.8
PBR-400-SO <sub>3</sub> H	84	63	2.8	2.9

の序列であった。次に、それぞれの固体酸の触媒活性をセロピオース及びデンプンの加水分解により評価した。スルホ基溶出は Amberlyst 15 で[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0.05 mmol/L 程度見られたが、他の触媒では 0.01 mmol/L 以下であった。Table 1 より、セロピオースの加水分解の触媒活性を、触媒重量あたりで比較すると、TBA<sup>+</sup>で見積もった外表面スルホ基量の序列とほぼ同じであった。しかし、スルホ基あたりの触媒活性を比較すると、炭化している触媒が、より高い活性を示す傾向がみられた。一方、デンプンの加水分解では、その傾向がさらに強く見られ、PBR-400-SO<sub>3</sub>H が最も高い活性を示した。外表面スルホ基あたりの触媒活性は、AC-SO<sub>3</sub>H > 焼成樹脂触媒 > イオン交換樹脂触媒の序列であった。

次に、最適な活性点構造に関する知見を得るために、多糖の加水分解に対する様々なスルホン酸化合物の触媒活性を評価した。まず初めに、各スルホン酸化合物の酸強度測定を行った。p-ニトロアニリンを指示薬に用いたハメット法により、各スルホン酸化合物の酸強度(H<sub>0</sub>)を見積もった結果のいくつかを Table 1 に示す。分子内のスルホ基と同じ炭素に塩素を有するクロロスルホン酸が、最も高い酸強度を示し、ついで、スルホ基とカルボキシル基を持つ 2-スルホ酢酸、同じベンゼン環にスルホ基と塩素を有する p-クロロベンゼンスルホン酸、以降、スルホ安息香酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、エタンスルホン酸の序列であった。

Table 2. 各スルホン酸と酸強度の比較

	酸強度		TOF <sup>a</sup> / h <sup>-1</sup>	
	H <sub>0</sub>	100°C	110°C	120°C
クロロスルホン酸	< -0.0	0.032	0.079	0.202
2-スルホ酢酸	0.00	0.022	0.050	0.082
p-クロロベンゼンスルホン酸	0.34	0.017	0.027	0.060
o-スルホ安息香酸	0.42	0.018	0.031	0.048
ベンゼンスルホン酸	0.46	0.017	0.036	0.093
p-トルエンスルホン酸	0.58	0.012	0.043	0.090
エタンスルホン酸	0.87	0.022	0.071	0.162

それらのスルホン酸化合物を触媒に用いて、100-120 でセロピオースの加水分解を行った。Table 2 のデータを見ると、どの触媒も反応温度が上昇するとグルコース収率が向上した。酸強度の最も高いクロロスルホン酸は比較的高い加水分解活性を示した。しかし、

次に高い触媒活性を示したのは、酸強度が2番目に高いスルホ酢酸ではなく、酸強度が最も低いエタンスルホン酸であった。電子吸引基をもつスルホン酸化合物(クロロスルホン酸、2-スルホ酢酸、p-クロロベンゼンスルホン酸、スルホ安息香酸)では、酸強度と TOF に相関関係が見られたが、それ以外のスルホン酸化合物では、酸強度と TOF は一致しなかった。また、ベンゼン環をもたないスルホン酸化合物は、比較的高い触媒活性を示した。特に、2-スルホ酢酸は酸強度が強いにもかかわらず加水分解活性は比較的低い。逆に、エタンスルホン酸は、酸強度が弱いにも関わらずグルコース収率は高い。加水分解活性は、酸強度だけでなく、スルホン酸の分子構造の因子も関係していると考えられる。

以上より、炭素系担体に、鎖状炭化水素のスルホン酸基をつけた材料が、水中での多糖加水分解に有効な固体触媒であることが示唆された。

1) Selective Hydrolysis of Cellulose over Solid Acid Catalysts, A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, Green Chem., 10, 1033-1037 (2008).

## 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 11 件)

1. Y. Matsuura, A. Onda, S. Ogo, K. Yanagisawa, "Acrylic acid synthesis from lactic acid over hydroxyapatite catalysts with various cations and anions", Catal. Today 226, 192-197 (2014) 査読有。

2. Y. Matsuura, A. Onda, K. Yanagisawa, "Selective conversion of lactic acid into acrylic acid over hydroxyapatite catalysts", Catal. Commun., 48, 5-10 (2014) 査読有。

3. T. Ueda, K. Yamashita, A. Onda, "New extraction procedure for protonated polyoxometalates prepared in aqueous-organic solution and characterisation of their catalytic ability", Appl. Catal. A, 485, 181-187 (2014) 査読有。

4. S. Tsubaki, K. Oono, M. Hiraoka, T. Ueda, A. Onda, K. Yanagisawa, J. Azuma, "Hydrolysis of green-tide forming Ulva spp. by microwave irradiation with polyoxometalate clusters", Green Chemistry, 16, 2227-2233 (2014) 査読有。

5. A. Onda, "Conversion of compounds from biomass origins by zeolite catalysts", Kogyo Zairyo, 61, 26-29 (2013) 査読有. in Japanese

6. A. Onda, "Lactic acid synthesis from sugars in chemical processes using solid catalysts", Shokubai, 55, 276-282. (2013) 査読有. in Japanese

7. K. Honda, M. Itakura, Y. Matsuura, A. Onda, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, "Role of structural similarity between starting zeolite and product zeolite in the interzeolite conversion process", J.

- Nanosci. Nanotech. 13, 3020-3026 (2013) 査読有.
8. S. Tsubaki, K. Oono, A. Onda, K. Yanagisawa, J. Azuma, Comparative decomposition kinetics of neutral monosaccharides by microwave and induction heating treatments, Carbohydrate research, 375, 1-4 (2013) 査読有.
9. S. Tsubaki, K. Oono T. Ueda, A. Onda, K. Yanagisawa, T. Mitani, J. Azuma, Microwave-assisted hydrolysis of polysaccharides over polyoxometalate clusters, Bioresource technology, 144, 67-73 (2013) 査読有.
10. A. Onda, "Selective Hydrolysis of Cellulose and Polysaccharides into Sugars by Catalytic Hydrothermal Method Using Sulfonated Activated-carbon", J. Jpn. Petroleum Inst., 55, 73-86 (2012) 査読有. in Japanese
11. S. Ogo, A. Onda, Y. Iwasa, K. Hara, A. Fukuoka, K. Yanagisawa, "1-Butanol synthesis from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts with various Sr/P ratios", J. Catal., 296, 24-30 (2012) 査読有.

〔学会発表〕(計14件)

1. Tsubaki, S., Hiraoka, M., Onda, A., Ueda, T., Microwave-assisted hydrothermal hydrolysis of algal biomass, Gordon Research Conference (Green Chemistry, 2014), Hong Kong, China, (2014/7/27-8/1).
2. Onda, A., Matsuura Y., Ogo, S., Yanagisawa, K., Acrylic acid production from lactic acid by gas phase dehydration using hydroxyapatite catalysts, TOCAT 7, Kyoto, (2014/7/1-5)
3. 恩田歩武, 山田拓弘, 柳澤和道, 水蒸気を用いたセルロース糖化, 2014, 高知, (2014/1/15-16)
4. 山田拓弘, 恩田歩武, 柳澤和道, 水蒸気法によるセルロースからのモノマー生成, 第112回触媒討論会, 秋田 (2013/9/18-20)
5. 恩田歩武, 固体触媒によるバイオマス資源の変換, 第7回触媒道場, 鳥取 (2013/9/4-6)
6. [Invited] Onda, A., Acrylic acid production from lactic acid over hydroxyapatite catalysts, The 15th Asian Chemical Congress, Singapore (2013/8/19-23).
7. Matsuura, Y., Onda, A., Yanagisawa, K., Lactic Acid Conversion into Acrylic Acid over Sodium Nitrate Supported Catalysts, The 14th Japan-Korea Symposium on Catalysis, Nagoya (2013/7/1-3).
8. 山田拓弘, 恩田歩武, 柳澤和道, Conversion of cellulose to useful chemical compounds by water vapor method, 第4回触媒科学研究発表会, 徳島 (2013/6/7)
9. Onda, A., Ogo, S., Iwasa, Y., Matsuura, Y., Yanagisawa, K., Conversion of ethanol into 1-butanol over strontium phosphate apatite catalysts, 7th International Symposium on

Acid-Base Catalysis, Tokyo (2013/5/12-15).

10. Matsuura, Y., Onda, A., Ogo, S., Yanagisawa, K., Selective Conversion of Lactic acid into Acrylic acid over Hydroxyapatite Catalysts, 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis, Tokyo (2013/5/12-15).
11. 恩田歩武, 中村慎二郎, 山川晃弘, 柳澤和道, スルホ基を有する固体酸の水溶液中での触媒活性比較, 第110回触媒討論会, 福岡 (2012/9/24-26)
12. 山田拓弘, 恩田歩武, 飯田祐己, 柳澤和道, 気相法によるセルロース糖化における触媒効果, 第110回触媒討論会, 福岡 (2012/9/24-26)
13. Onda, A., Iida, Y., Yamada, T., Tsubaki, S., Yanagisawa, K., Hydration of microcrystalline cellulose into glucose under steam with vapor catalysts, CAT4BIO post-satellite conference of the 15th International Congress on Catalysis 2012, Thessaloniki, Greece (2012/7/8-11)
14. Onda, A., Iida, Y., Yanagisawa, K., Selective hydrolysis of cellulose into glucose by new methods using water vapor, The 15th International Conference on Catalysis, Munich, Germany (2012/7/1-6)

〔図書〕(計1件)

1. Onda, A., "Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversions, Chapter 4: Production of Lactic acid from Sugars by Homogeneous and Heterogeneous Catalysts", Ed. F. Jin, ISSN 2196-6982, Springer, pp83-108 (2014)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

恩田歩武 (Onda, Ayumu)

高知大学・教育研究部・総合科学系複合領域科学部門・講師

研究者番号: 80335918