

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420825

研究課題名(和文) バイオマス由来物質の再資源化に向けた複合固体触媒反応系の開発

研究課題名(英文) Development of Complex Solid catalytic System for Utilization of Biomass-derived Materials

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：非食性バイオマス由来物質を化成品や燃料として再資源化するための固体触媒反応系の開発を行った。糖類から有機酸・ジオール類等の化成品への変換反応においては、加水分解反応、骨格の異性化反応、脱水反応、官能基の選択酸化反応および炭素-炭素結合の酸化的な開裂反応が含まれる。本研究では、酸・塩基、酸化・還元機能を持つ固体触媒を同一反応場で高度に複合化させ、高機能性複合固体触媒を創製した。得られた干酸を水素源として用いるフルフラール類を含むバイオマス由来物質と有機化合物の選択的還元反応にも展開した。

研究成果の概要(英文)：Our research group has been focusing on a development of heterogeneous catalytic systems for the transformations of biomass-related materials into value-added compounds. The conversion of sugars into chemicals such as organic acids and diols includes hydrolysis, skeletal isomerization, dehydration, selective oxidation of functionalities, and oxidative cleavage of C-O bonds. We developed highly-functionalized solid catalytic system having acid, base, oxidation and reduction abilities for one-pot conversion of sugars. Furthermore, we found selective catalytic reduction of biomass-derived materials and organic compounds including furfurals using formic acid as a hydrogen source.

研究分野：触媒化学

キーワード：資源・エネルギー 触媒化学 バイオマス由来物質 再資源化

1. 研究開始当初の背景

研究開始当時は、国内外において、バイオマス由来物質を燃料や化成品の原料と捉え、石油依存型社会の脱却を目指す研究開発が活発に行われてきつつあった。熱によるバイオマス由来物質の変換反応では、副反応が進行し、目的生成物の収率や選択性が低い欠点があるため、それを解決する“高度な触媒技術”がキーテクノロジーとなると考えた。

2. 研究の目的

本研究は、バイオマス由来物質、特に糖類を付加価値の高い化成品群や燃料へと変換する固体触媒システムの開発を通して、**バイオマス由来物質の再資源化プロセスの構築**を目的としていた。糖類の変換反応においては、加水分解反応、骨格の異性化反応、脱水反応（**脱酸素反応**）、官能基の選択酸化反応および炭素-炭素結合の酸化開裂反応が含まれる。本研究では、これらの単独な酸・塩基、酸化・還元機能を持つ固体触媒を同一反応場で高度に複合化させ、バイオマス由来物質の変換プロセスの構築を目的とした。現在ほとんど利用されていないため、その有効利用は、バイオマス由来資源の再資源化にとって極めて大きい意味があると考えた。

3. 研究の方法

金属ナノクラスター、固体表面を配位子とする固定化金属カチオン種および酸・塩基機能性表面を設計し、これらの固体触媒を用いて、バイオマス由来物質の効率的な転換反応を行った。まず、xylose からの one-pot 反応をターゲットとし、機能性酸・塩基触媒を開発し、フルフラール類と活性メチレン化合物の Knoevenagel 縮合反応へ展開した。また、フルフラール類や糖類からの有機酸合成（酸化的炭素-炭素結合開裂反応）、フルフラール類の還元反応による化成品合成へと発展させた。さらに、希薄過酸化水素水を酸化剤とするジオール類の化学選択的酸化を行った。ギ酸を水素源とする選択的還元反応による化成品合成へも展開した。

4. 研究成果

(1) 糖類からのフルフラール類の one-pot 合成に向けた固体酸・塩基触媒の開発

単糖類からフルフラール類への転換反応には、aldose から ketose への骨格異性化反応と ketose の脱水反応の 2 step が含まれると考え、酸・塩基両機能性触媒の開発を行った。前者の異性化反応は遅い step なので、この step を促進する機能発現を試み、最も変換が困難とされる xylose の furfural への効率的変換に向けた酸・塩基両機能性固体触媒の開発を行った。ここでは、6 員環 xylose から 5 員環 xylulose への骨格異性化反応が

律速段階と捉え、この過程を効率よく促進する Lewis 酸点と Bronstead 塩基点を併せ持つ、Ni や Cr 金属種と層状粘土鉱物ハイドロタルサイト (HT) を組み合わせせた触媒調製を行った。その結果、近傍に酸点と塩基点を持つ新規酸・塩基両機能性固体触媒が開発でき、furfural を約 60% という高収率で得る事ができた（発表論文 1）。また、活性メチレン化合物 malononitrile を反応系内に加えると、塩基点の作用により Knoevenagel 縮合反応が更に進行し、相当する付加生成物を収率約 50% で得る事ができた（発表論文 15）。また、酸・塩基触媒系は 3 糖であるラフィノースのフルフラール類への転換反応にも効果的である事がわかった（発表論文 12）。これは、酸点が多糖のグルコシド結合を加水分解できるためである。

(2) フルフラール類の有機酸類への転換反応

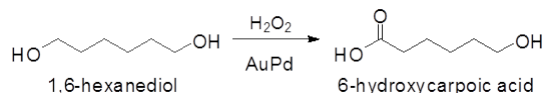
(1) で糖類から one-pot 反応系にて得られるフルフラール類を、様々な有機酸類へ変換できる事を見出した（発表論文 7）。glucose からは levulinic acid の合成もできる事も示した（発表論文 11）。特に、安全な水素源として期待されているギ酸 (FA) を種々の糖類から、金属種を含まない固体酸・塩基触媒と 25% 過酸化水素水を用い、直接合成できた（発表論文 6）。

フルフラール類の化成品へのさらなる転換を目的として、furfural を furfurylamine へとアミノ化（水酸基をアミノ基へ変換）できる固体 Ru 触媒系を開発した（発表論文 2）。この時、窒素源として市販のアンモニア水を用いる事ができた。

また、5-hydroxymethyl-furfural (HMF) の側鎖の 2 つの酸素分子を除去し、2,5-dimethylfuran も合成できた（発表論文 10）。さらに、HMF は FA を水素源に用い Pd/ZrP 触媒にて 1,6-hexanediol (HD) へと変換できた（発表論文 13）。

(3) 直鎖ジオール類の選択的酸化反応

(2) で HMF から得られる HD は化学的に等価な 2 つの一級水酸基を有する。HT 表面に固定化した AuPd バイメタルクラスターを用いると、片方の水酸基のみをカルボン酸へと選択的に酸化できる事を見出した（発表論文 3, 4）。



(4) FA を水素源とする選択的還元反応

(2) で得られた FA を水素源とする還元反応を開発した。水溶媒中で FA を水素源とし、バイオマス由来物質 (fructose, levulinic acid) を重要な化成品 γ -valerolactone へと選択的に還元する固体触媒反応系を見出した（発表論文 14）。また、芳香族ニトロ化合物をアニリン類への選択的還元反応に展開できた（発表論文 8）。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 15 件)

- (1) M. SHIROTORI, S. NISHIMURA, K. EBITANI, One-Pot Synthesis of Furfural from Xylose using Al_2O_3 -Ni-Al Layered Double Hydroxide Acid-Base Bi-functional Catalyst and Sulfonated Resin, *Chem. Lett.*, 査読有, 45, 2016, 194-196.
- (2) S. NISHIMURA, K. MIZUBORI, K. EBITANI, Reductive Amination of Furfural toward Furfurylamine with Aqueous Ammonia under Hydrogen over Ru-supported Catalyst, *Res. Chem. Intermed.*, 査読有, 42, 2016, 14-30.
- (3) J. TUTEJA, S. NISHIMURA, K. EBITANI, Change in Reactivity of Differently Capped AuPd Bimetallic Nanoparticle Catalysts for Selective Oxidation of Aliphatic Diols to Hydroxycarboxylic Acids in Basic Aqueous Solution, *Catal. Today*, 査読有, 265, 2016, 231-239.
- (4) J. TUTEJA, S. NISHIMURA, H. CHOUDHARY, K. EBITANI, Selective Oxidation of 1,6-Hexanediol to 6-Hydroxycaproic acid over Reusable Hydrotalcite Supported AuPd Bimetallic Catalysts in Basic Aqueous Media using H_2O_2 as Green Oxidant, *ChemSusChem*, 査読有, 8, 2015, 1862-1866.
- (5) H. CHOUDHARY, S. NISHIMURA, K. EBITANI, Hydrothermal Preparation of Robust Boehmite-Supported *N,N*-Dimethyldodecylamine *N*-Oxide-Capped CoPd Catalyst for Facile Utilization of Formic Acid as a Hydrogen Source, *ChemCatChem*, 査読有, 7, 2015, 2361-2369.
- (6) R. SATO, H. CHOUDHARY, S. NISHIMURA, K. EBITANI, Synthesis of Formic Acid from Monosaccharides using Calcined Mg-Al Hydrotalcite as Reusable Catalyst in the Presence of Aqueous Hydrogen Peroxide, *Org. Proc. Res. Dev.*, 査読有, 19, 2015, 449-453.
- (7) H. CHOUDHARY, S. NISHIMURA, K. EBITANI, Synthesis of High-value Organic Acids from Sugars Promoted by Hydrothermally Loaded Cu Oxide Species on Magnesia, *Appl. Catal. B: Environ.*, 査読有, 162, 2015, 1-10.
- (8) J. TUTEJA, S. NISHIMURA, K. EBITANI, Base-free Chemoselective Transfer Hydrogenation of Nitroarenes to Anilines with Formic Acid as Hydrogen Source by Reusable Heterogeneous Pd/ZrP Catalyst, *RSC Adv.*, 査読有, 4, 2014, 38241-38249.
- (9) D. TONGSAKUL, S. NISHIMURA, K. EBITANI, Effect of Stabilizing Polymers on Catalysis of Hydrotalcite-Supported Platinum Nanoparticles for Aerobic Oxidation of 1,2-propanediol in Aqueous Solution at Room Temperature, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 118, 2014, 11723-11730.
- (10) S. NISHIMURA, N. IKEDA, K. EBITANI, Selective Hydrogenation of Biomass-

derived 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Dimethylfuran under Atmospheric Hydrogen Pressure over Carbon Supported PdAu Bimetallic Catalyst, *Catal. Today*, 査読有, 232, 2014, 89-98.

(11) P. A. SON, S. NISHIMURA, K. EBITANI, Preparation of Zirconium Carbonate as Water-Tolerant Solid Base Catalyst for Glucose Isomerization to Fructose and One-pot Synthesis of Levulinic Acid with Solid Acid Catalyst, *React. Kinet. Mech. Catal.*, 査読有, 111, 2014, 183-197.

(12) D. SAUMYA, S. NISHIMURA, K. EBITANI, One-pot Conversions of Raffinose into Furfural Derivatives and Sugar Alcohols Using Heterogeneous Catalysts, *ChemSusChem*, 査読有, 7, 2014, 260-267.

(13) J. TUTEJA, H. CHOUDHARY, S. NISHIMURA, K. EBITANI, Direct Synthesis of 1,6-Hexanediol from HMF over a Heterogeneous Pd/ZrP Catalyst using Formic Acid as Hydrogen Source, *ChemSusChem*, 査読有, 7, 2014, 96-100.

(14) P. A. SON, S. NISHIMURA, K. EBITANI, Production of γ -Valerolactone from Biomass-derived compounds Using Formic Acid as a Hydrogen Source over Supported Metal Catalysts in Water Solvent, *RSC Adv.*, 査読有, 4, 2014, 10525-10530.

(15) M. SHIROTORI, S. NISHIMURA, K. EBITANI, One-Pot Synthesis of Furfural Derivatives from Pentoses using Solid Acid and Base Catalysts, *Catal. Sci. Technol.*, 査読有, 4, 2014, 971-978.

〔学会発表〕(計 24 件)

(1) K. EBITANI, J. TUTEJA, H. CHOUDHARY, P. A. SON, M. SHIROTORI, S. NISHIMURA, Synthesis of Value-added Chemicals from Biomass-derived Materials using Heterogeneous Catalytic Systems (Invited Lecture), IISc-JAIST Joint Workshop on Functional Inorganic and Organic Materials, 2016年3月7日, 北陸先端科学技術大学院大学(石川県、能美市)

(2) K. EBITANI, Formic acid production from sugars and utilization as hydrogen source for reductions using heterogeneous catalyst (Invited Lecture), DU-JAIST Indo-Japan Symposium on Chemistry of Functional Molecules/Materials, 2016年2月26日, ニューデリー(インド)

(3) S. NISHIMURA, J. TUTEJA, H. CHOUDHARY, K. EBITANI, AuPd bimetallic nanoparticles catalyzed selective oxidation of biomass-based 1,6-hexanediol to 6-hydroxycaproic acid using H_2O_2 oxidant in basic aqueous solvent, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), 2015年12月

20日, ホノルル(米国)

(4) H. CHOUDHARY, S. NISHIMURA, K. EBITANI, Sustainable catalytic conversions: Production of organic acids from inedible-biomass resources over heterogeneous catalysts, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), 2015年12月19日, ホノルル(米国)

(5) 西村 俊, J. TUTEJA, H. CHOUDHARY, 海老谷 幸喜, α -ジールの選択酸化反応による α -ヒドロキシカルボン酸の合成, 石油学会第45回石油・石油化学討論会, 2015年11月5日, ウィンクあいち(愛知県、名古屋)

(6) 城取 万陽, 西村 俊, 海老谷 幸喜, 球状 SiO_2 共存下で調製した層状複水酸化物の塩基触媒活性評価, 第116回触媒討論会, 2015年9月16日, 三重大学(三重県、津市)

(7) 西村 俊, H. Choudhary, 海老谷 幸喜, CuOx/MgO 触媒の構造制御と糖類からの有機酸合成, 第116回触媒討論会, 2015年9月16日, 三重大学(三重県、津市)

(8) H. CHOUDHARY, S. NISHIMURA, K. EBITANI, Capped Co-Promoted Pd/AlOOH Catalysts in Dehydrogenation of Formic Acid for Hydrogenation of Maleic Anhydride, The XII European Congress on Catalysis (Europa-Cat), 2015年9月2日, カザン(ロシア)

(9) M. SHIROTORI, S. NISHIMURA, K. EBITANI, Bifunctional acid-base Cr-containing layered double hydroxides promoted one-pot transformation of xylose, The 15th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 2015年5月26日, 釜山(韓国)

(10) J. TUTEJA, S. NISHIMURA, K. EBITANI, Effect of Capping Agent on AuPd Bimetallic Catalysts for the Selective Oxidation of 1,6-Hexanediol, The 15th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 2015年5月26日, 釜山(韓国)

(11) S. NISHIMURA, K. MIZUHORI, M. SHIROTORI, K. EBITANI, Synthesis of Furfurylamine from Furfural over Ru Nanoparticles Supported Hydroxyapatite Catalyst, The 15th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 2015年5月26日, 釜山(韓国)

(12) K. EBITANI, Formic acid: Production from Biomass-derived Materials and Use for Reductions as Hydrogen Donor, JAIST Japan-India Symposium on Materials Science 2015 (Invited Lecture), 2015年3月2日, 北陸先端科学技術大学院大学(石川県、能美市)

(13) K. EBITANI, Production of Biomass-derived Hydroxymethylfurfural and its Transformations Using Heterogeneous Catalytic Systems, 21st International Symposium on Alcohol Fuels (Keynote Lecture), 2015年3月12日, Gwangju(韓国)

(14) 小澤 直人, 西村 俊, 海老谷 幸喜, 固体触媒とギ酸を用いたニトリル類からアミン類の合成, 第95回日本化学会春期年会, 2015年3月26日, 日本大学(千葉県、船橋市)

(15) 水堀 邦彦, 西村 俊, 海老谷 幸喜, 固体触媒を用いたフルフラールからのフルフリルアミン合成, 第95回日本化学会春期年会, 2015年3月26日, 日本大学(千葉県、船橋市)

(16) 城取 万陽, 西村 俊, 海老谷 幸喜, キシロース転換反応に対するクロム担持ハイドロタルサイトの触媒機能と表面構造の関連, 第95回日本化学会春期年会, 2015年3月26日, 日本大学(千葉県、船橋市)

(17) R. TOMAR, J. SHARMA, S. NISHIMURA, K. EBITANI, Synthesis of Aldonic Acids from Aldose Sugars over Hydrotalcite Supported Gold Catalyst in Water with Molecular Oxygen under Base-free Condition, 5th Asia Oceania Conference on Green and Sustainable Chemistry, 2015年1月15日, New Delhi (India)

(18) P. TOMAR, S. NISHIMURA, K. EBITANI, Heterogeneous Transfer-Hydrogenation of Aromatic Carbonyl Compounds using Formic Acid as Hydrogen Source over Supported Pd Catalysts, The Irago Conference 2014, 2014年11月17日, 産業技術総合研究所つくば中央第一事業所(茨城県、つくば市)

(19) R. TOMAR, J. SHARMA, S. NISHIMURA, K. EBITANI, Base-free Oxidation of Sugars into Sugar Acids using Hydrotalcite Supported Gold Catalyst in Water with Molecular Oxygen, The Irago Conference 2014, 2014年11月17日, 産業技術総合研究所つくば中央第一事業所(茨城県、つくば市)

(20) K. EBITANI, Transformations of Biomass-derived Materials into Valuable Chemicals using Solid Catalysts, Biyani's Conference 2014 (Invited Lecture), 2014年10月12日, Jaipur(インド)

(21) H. CHOUDHARY, S. NISHIMURA, K. EBITANI, Highly Efficient and Reusable Heterogeneous Copper Catalyst for the Synthesis of Value-added Organic Acids from Inedible Biomass, 4th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, 2014年10月28日, Bordeaux(フランス)

(22) J. TUTEJA, S. NISHIMURA, K. EBITANI, Pd/ZrP-Catalyzed Transfer Hydrogenation Reactions using Formic Acid as Hydrogen Source, 22nd International Conference on Physical Organic Chemistry, 2014年8月11日, Ottawa(カナダ)

(23) 海老谷 幸喜, バイオマス由来物質の再資源化を目指した固体触媒技術の応用(招待講演), 触媒学会西日本支部触媒技術セミナー

ナー, 2014年6月13日, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県、名古屋市)
(24) J. TUTEJA, S. NISHIMURA, K. EBITANI, Selective Transfer Hydrogenations of HMF and Nitroarenes using Formic Acid as Reducing Agent over Heterogeneous Pd/ZrP Catalyst, The seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 2014年6月2日, 京都テルサ(京都府、京都市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 金属粒子担持触媒、触媒組成物、および、ヒドロキシ脂肪酸の製造方法

発明者: 海老谷 幸喜、西村 俊、チョウダリヘマント、ツテジャ ジャヤ

権利者: 国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学

種類: 特許

番号: 特願 2015-069723 号

出願年月日: 2015年3月27日

国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

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

(2) 研究分担者

西村 俊 (NISHIMURA SHUN)

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・助教

研究者番号: 20610067