

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25708028

研究課題名(和文)セルロースから化学品への直接合成を実現する環境調和型触媒反応システムの構築

研究課題名(英文)Environmentally benign system for direct conversion from cellulose into chemicals

研究代表者

山口 有朋(Yamaguchi, Aritomo)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門・研究グループ長

研究者番号：90339119

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,500,000円

研究成果の概要(和文)：循環型社会構築のために化石資源などの枯渇性資源ではなく、再生可能な資源を化成品原料として利用する研究が求められている。本研究では、硫酸などの強酸を使用せず、非可食性バイオマス資源であるセルロースを直接イソソルビド(高機能化成品原料)に変換する担持金属触媒および反応システムの開発を行った。担持金属触媒としてルテニウム/カーボンブラック、イオン交換樹脂としてAmberlyst 70を用いることでセルロースの水素化分解反応・ソルビトールの脱水反応が水溶媒中にて進行し、ワンポットでセルロースからイソソルビド(収率55.8%)への変換が可能であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Conversion of lignocellulosic biomass into chemicals has greatly attracted attention for establishing the sustainable society because of the abundance and renewability of the lignocellulose. One-pot conversion of cellulose into isosorbide, which is a promising monomer of heat-resistant polymer, has been reported using combination of supported metal catalyst and homogeneous acid such as sulfuric acid. In this study, we investigated conversion of cellulose into isosorbide without homogeneous acids.

We have succeeded in one-pot conversion of cellulose into isosorbide with 55.8% yield by a supported ruthenium catalyst and Amberlyst 70 in water. It has been demonstrated that the direct catalytic conversion of cellulose into useful chemicals is a powerful technique for the use of lignocellulosic biomass.

研究分野：触媒化学

キーワード：再生可能資源 バイオマス セルロース ソルビトール イソソルビド

1. 研究開始当初の背景

循環型社会構築のために枯渇性資源ではなく再生可能な資源を原料として利用する技術が求められている。特に、バイオマスに多く含まれ、かつ非可食性であるセルロースから有用物質に変換する技術が期待されている。担持金属触媒を用いて、セルロースの水素化分解反応によるソルビトールの製造が報告されている。また、ソルビトールの2分子脱水反応によりイソソルビドが得られ、イソソルビドは高分子添加剤や医薬品原料となる。さらにセルロースから、担持金属触媒と硫酸などの強酸を用いることで、イソソルビドに直接変換可能であることが報告されている。

2. 研究の目的

本研究では、硫酸などの強酸を使用せずに、豊富に存在する非可食性のバイオマス資源であるセルロースをワンステップでイソソルビドに変換する担持金属触媒および反応システムの開発を行う。

3. 研究の方法

触媒は、塩化ルテニウムまたはジニトロジアミン白金(金属担持量として2 wt%あるいは4 wt%)をカーボンブラックに含浸担持、乾燥、673 Kで水素還元することにより調製した(4% Ru/C, 2% Ru/Cまたは4% Pt/C, 2% Pt/Cと表記する)。セルロースは、48時間ボールミル処理を行い、反応に使用した。固体酸として、イオン交換樹脂 Amberlyst 70(耐熱温度463 K)を使用した。

反応は、セルロース0.32 g、触媒0.1~0.4 g、Amberlyst 70 0.5~3.0 g、水40 g、水素5 MPaを高圧反応器に入れ、443~463 Kにて16時間行った。反応終了後にろ過し、溶液中の生成物は、高速液体クロマトグラフィーを用いて分析した。収率はセルロースに含まれるグルコース量を基準として計算した。

4. 研究成果

(1) セルロースからイソソルビドへのワンポット変換を目的として、まずセルロースからソルビトールへの変換、ソルビトールからイソソルビドへの変換をそれぞれ行った。

セルロースの水素化分解反応(加水分解および水素化反応)により、セルロースからソ

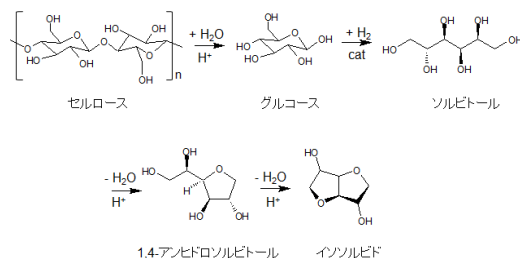


図1 セルロースからイソソルビドへの反応経路

ルビトールが生成する(図1)。触媒として2%Pt/C 0.2 gを用い(Amberlyst 70は使用せず)、H₂ 5MPa、463 Kで16時間反応すると、セルロースから収率60.2%でソルビトールが生成した。また、ソルビトールの脱水反応によりイソソルビドが生成する(図1)。イオン交換樹脂である Amberlyst 70 1 g(担持金属触媒は使用せず)、463 Kで16時間反応すると、ソルビトールから収率62.9%でイソソルビドが生成した。

そこで、上記2つの反応を合わせてソルビトールからイソソルビドへのワンポット変換を検討した(2%Pt/C 0.2 g、Amberlyst 70 1 g、H₂ 5 MPa、463 K、16時間)。前段の反応で収率60.2%、後段の反応で収率62.9%が得られていることから、ワンポット変換では38%の収率が期待されるが、セルロースからイソソルビドへのワンポット変換反応の収率は8.4%であった(表1)。

表1 セルロースからイソソルビドへのワンポット変換(milled cellulose 0.324 g, 2%Pt/C 0.2 g, Amberlyst 70 1.0 g, H₂ 5 MPa, 16 h)

T ^a (K)	Yield (%)		
	IS ^b	1,4-AHSO ^c	SO ^d
443	6.5	2.9	24.2
453	9.3	0.3	12.4
463	8.4	0.2	0.8

^a 反応温度, ^b イソソルビド, ^c 1,4-アノヒドロソルビトール, ^d ソルビトール

Amberlyst 70は酸触媒であるため、ソルビトールの脱水反応のみならず、セルロースの加水分解も促進する可能性がある。そこで、反応温度を低下できると考えた。453 Kではイソソルビド収率が9.3%に向上したが、443 Kでは収率6.5%に低下した。453 K以下では、生成物としてソルビトールも得られており、ソルビトールの脱水反応が十分に進行しなかったと考えられる。453 Kで Amberlyst の量を3.0 gに増やしたところ、イソソルビド収率は16.1%に増大した。

次に担持白金触媒の担持量、触媒量の検討を行った(表2)。触媒として4%Pt/C 0.3 gを用いると、イソソルビド収率が29.9%まで向上することを明らかにした。

(2) セルロースからソルビトールへの水素化分解反応では、担持ルテニウム触媒も活性を示すことが報告されている。触媒として4%Ru/C 0.2 gを用い(Amberlyst 70は使用せず)、H₂ 5MPa、463 Kで16時間反応すると、セルロースから収率51.2%でソルビトールが生成した。

表2 セルロースからイソソルビドへのワンポット変換 (milled cellulose 0.324 g, Amberlyst 70 3.0 g, H₂ 5 MPa, 16 h)

Cat ^a	Yield (%)		
	IS ^b	1,4-AHSO ^c	SO ^d
2%Pt/C, 0.2 g	16.1	9.2	2.2
2%Pt/C, 0.3 g	24.7	13.2	0.5
4%Pt/C, 0.1 g	16.8	9.9	7.7
4%Pt/C, 0.2 g	27.3	16.9	2.8
4%Pt/C, 0.3 g	29.9	16.8	0.7

^a 触媒, ^b イソソルビド, ^c 1,4-アンヒドロソルビトール, ^d ソルビトール

そこで、4%Ru/C 触媒を用いて、ソルビトールからイソソルビドへのワンポット変換を検討した(4%Ru/C 0.2 g, Amberlyst 70 3 g, H₂ 5 MPa, 463 K, 16 時間)。イソソルビド収率は 55.8%となり、Pt/C 触媒を用いたときよりも Ru/C 触媒を用いたほうが、高いイソソルビド収率が得られることが分かった(表3)。

表3 セルロースからイソソルビドへのワンポット変換 (milled cellulose 0.324 g, 4%Ru/C 0.2 g, Amberlyst 70 3.0 g, H₂ 5 MPa, 16 h)

T ^a (K)	Yield (%)		
	IS ^b	1,4-AHSO ^c	SO ^d
443	31.8	42.5	3.2
453	39.6	35.4	0.8
463	55.8	16.1	0.0

^a 反応温度, ^b イソソルビド, ^c 1,4-アンヒドロソルビトール, ^d ソルビトール

りん酸ニオブにルテニウムを担持した触媒を用いたセルロースからイソソルビドへのワンポット変換が収率 52%で進行することが報告されている(P. Sun, X. Long, H. He, C. Xia, F. Li, ChemSusChem, 6 (2013) 2190-2197.)。本研究の結果は、この収率を超えるものであり、セルロースの有効利用の新たな技術として期待される。

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3件)

A. Yamaguchi, O. Sato, N. Mimura and M. Shirai, Catal. Commun., 67, 59-63 (2015), "One-pot conversion of cellulose to isosorbide using supported metal catalysts and ion-exchange resin" (査読有)
DOI: 10.1016/j.catcom.2015.04.009

O. Sato, A. Yamaguchi* and M. Shirai, Catal. Commun., 68, 6-10 (2015), "Continuous dehydration of 1,4-butanediol in flowing liquid water with carbon dioxide" (査読有)
DOI: 10.1016/j.catcom.2015.04.021

A. Yamaguchi, J. Jpn. Petrol. Inst., 57, 155-163 (2014), "Biomass Valorization in High-Temperature Liquid Water" (査読有)
DOI: 10.1627/jpi.57.155

[学会発表](計11件)

山口有朋、廣崎圭彦、小林広和、福岡 淳、三村直樹、佐藤 修、日吉範人、白井誠之、"水素化分解反応による木粉の糖アルコールへの変換"、第112回触媒討論会、2013年9月18日、秋田大学手形キャンパス(秋田県・秋田市)

山口有朋、三村直樹、佐藤 修、白井誠之、"セルロースのイソソルビドへのワンポット変換"、第113回触媒討論会、2014年3月27日、ロワジュールホテル豊橋(愛知県・豊橋市)

山口有朋、佐藤 修、三村直樹、白井誠之、"強酸を使用しないイソソルビドおよびイソマンニド合成"、石油学会第63回研究発表会、2014年5月28日、タワーホール船堀(東京都・江戸川区)

A. Yamaguchi, "Utilization of cellulose, hemicellulose, and lignin in wood chips", Symposium on Catalysis for Biomass Utilization, 2014年5月29日、産業技術総合研究所東北センター(宮城県・仙台市)

A. Yamaguchi, "Biomass conversion to useful chemicals in high-temperature water", Seminar on Biomass Conversion, September 18, 2014, Hangzhou (China)

A. Yamaguchi, "Dehydration Reaction of Biomass-Derived Polyalcohol in High-Temperature Liquid Water with High-Pressure Carbon Dioxide", The 5th Annual Global Congress of Catalysis, September 23, 2014, Qingdao (China)

山口有朋、村松なつみ、佐藤 修、三村

直樹、白井誠之、“担持金属触媒と固体酸を用いたセルロースの有用化学物質への変換”、第 114 回触媒討論会、2014 年 9 月 25 日、広島大学東広島キャンパス（広島県・東広島市）

山口有朋、三村直樹、白井誠之、佐藤 修、“木質バイオマスからイソソルピドへの直接変換”、第 45 回石油・石油化学討論会、2015 年 11 月 5 日、ウインクあいち（愛知県・名古屋市）

A. Yamaguchi, O. Sato, N. Mimura and M. Shirai, “Utilization of cellulose, hemicellulose, and lignin in woody biomass”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), December 15, 2015, Hawaii (USA)

A. Yamaguchi, O. Sato, N. Mimura and M. Shirai, “Dehydration synthesis of valuable chemicals from biomass-derived materials”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), December 19, 2015, Hawaii (USA)

山口有朋、三村直樹、白井誠之、佐藤 修、“木質バイオマスに含まれるセルロース・ヘミセルロース・リグニンの変換反応”、第 117 回触媒討論会、2016 年 3 月 22 日、大阪府立大学（大阪府・堺市）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 有朋 (YAMAGUCHI, Aritomo)

産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門・研究グループ長

研究者番号：90339119