

触媒による非食料バイオマスからの燃料・化学品合成

Synthesis of Fuels and Chemicals by Catalytic Conversion of Inedible Biomass

福岡 淳 (FUKUOKA ATSUSHI)

北海道大学・触媒化学研究センター・教授



研究の概要

再生可能資源であるバイオマスから燃料や化学品を合成できれば意義深い。特に、豊富かつ食料と競合しないバイオマスであるリグノセルロース(セルロース、ヘミセルロース、リグニン)の有効利用方法の開発が望まれる。本研究では、リグノセルロースを分解し化学品を合成するための新たな触媒と反応を開発するとともに、活性点の構造解析と反応機構の解明を行った。

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、地球温暖化ガス排出削減、再生可能エネルギー、触媒化学プロセス

1. 研究開始当初の背景

原油価格高騰による燃料多様化の必要と地球温暖化対策として、未利用資源であるバイオマスの利用が大きな関心を集めている。特に、食用でん粉からのバイオエタノール合成が、世界的な規模で行われた。しかし、その急激な需要増加のために原料の農作物価格が上昇し、食料と燃料の競合が起こった。従って、非食料バイオマスの利用が重要課題である。セルロースは植物の主構成成分で自然界に最も大量に存在する有機化合物であることから、非食料バイオマスとしての利用が期待されているが、分解は困難とされてきた。既存法である酵素法や熱化学法は、反応速度や分離プロセスで難点があり、触媒法バイオマス分解が切望されていた。

2. 研究の目的

本研究では、ミクロ・メソ孔をもつ担体を用いて金属ナノ粒子触媒を合成し、酸と金属の二元機能を規則空間内で発現させ、加水分解・水素化分解を組み合わせるセルロース・ヘミセルロース・グリセリンから高活性・高選択的な燃料・化学品合成をめざすことを目的とする。具体的には以下の項目を検討することとした。(1)担持金属触媒によるセルロース分解により、ソルビトールなどの糖アルコールの選択的な合成をめざす。(2)セルロースの加水分解(糖化)によりグルコースを収率よく与える触媒の開発を行う。さらに、酵素法と組み合わせる、有用化合物合成を行う。(3)ヘミセルロースの分解により、C5糖アル

コールの合成をめざす。(4)触媒法セルロース加水分解の反応機構を検討する。(5)バイオディーゼル合成の副生物であるグリセリンの分解について、触媒を用いて検討する。(6)原料として廃材・稲ワラなどの未利用バイオマスを用いて、分解反応を行う。

3. 研究の方法

担持金属触媒は、通常の含浸法を用いて調製した。セルロースおよびヘミセルロースの分解反応は、高圧反応装置(オートクレーブ)を用いて行い、生成物は液体クロマトグラフィー、質量分析法、全有機炭素計などで分析同定した。触媒の構造は、ガス吸着、粉末X線回折、X線光電子分光法、X線吸収微細構造などの物理化学的手法で行った。ポリマー合成は、担持金属触媒を用いて反応したセルロースの加水分解物を濾過した後、濾過溶液を大腸菌によるポリヒドロキシ酪酸の合成原料として使用した。

4. これまでの成果

(1) リグノセルロース水素化分解触媒の開発

① セルロースのポリマー構造を加水分解し、引き続き水素化して糖アルコールを効率的に合成する耐久性の高い触媒の開発を検討した。その結果、安価な炭素(カーボンブラック)であるBP2000に白金を担持した触媒を用いると、糖アルコール(ソルビトールとマンニトール)を収率60%で合成でき、また本触媒は繰り返し使用可能であり耐久性が高い

ことを見出した。さらに、貴金属代替として卑金属であるニッケルを用いた触媒も本反応に適用可能であることが分かった。②高压水素ガスの代わりに 2-プロパノールを用いたセルロースの移動水素化反応を実施した。ルテニウム/活性炭触媒が最も高い活性を示し、糖アルコールを収率よく合成できた。また本触媒を用いると、8 気圧という低压水素条件でも反応が進行した。③本反応系を未利用バイオマスであるシュガービートファイバーに適用したところ、ルテニウム/活性炭触媒が高い活性を示し、ヘミセルロースから C5 糖アルコールであるアラビトールが収率 83%で得られた。

(2)セルロース加水分解触媒の開発

①メソポーラス炭素 CMK-3 にルテニウムを担持した触媒がセルロースの加水分解に高活性を示し、短時間の反応でグルコースを収率 31%で合成できることを見出した。反応機構の検討により、炭素にも加水分解活性があるという新しい知見が得られた。CMK-3 上の Ru 種は各種分析法から粒子径 1nm の $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であることを見出し、ルイス酸性を発現することを提案した。②担持ルテニウム触媒系により生成したセルロース加水分解物を、微生物による生分解性プラスチック(ポリ(3-ヒドロキシ酪酸))合成に使用した。その結果、純粋なグルコースを用いた場合と遜色のない品質のポリ(3-ヒドロキシ酪酸)を合成できた。

5. 今後の計画

(1) 糖アルコールからの化学品合成の検討を行う。具体的には、固体酸-金属の二元機能をもつ触媒を用いてソルビトールの脱水・水素化分解を行い、イソソルビド、C3-C4 ポリオールなどに変換する反応を検討する。さらに、セルロース水素化分解用の卑金属触媒の開発と、加水分解の反応機構の詳細について研究を行う。

(2) リグニン は C9 のフェニルプロパンを構成単位とするため、ガソリンや脂肪族炭化水素の原料として期待できる。しかし、従来法では回収不能な均一系酸触媒または耐久性の低い固体酸触媒が必須であった。本研究では、耐久性の高い担持金属触媒を用いて、リグニンおよびリグニン誘導体化合物を水素化分解してアルカンの合成を試みる。

(3) グリセリンを選択的に触媒変換して、1,3-プロパンジオールやアクロレインなどの有用化合物を合成できれば、樹脂の合成が可能となる。そこで、これまでに行ってきたセルロース分解反応の知見をもとに、グリセリン変換に最適化した触媒の開発を試みる。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

1. S. K. Guha, H. Kobayashi, K. Hara, H. Kikuchi, T. Aritsuka, A. Fukuoka, "Hydrogenolysis of sugar beet fiber by supported metal catalyst", *Catalysis Communications*, **12**, 980-983 (2011).
2. H. Kobayashi, Y. Ito, T. Komanoya, Y. Hosaka, P. L. Dhepe, K. Kasai, K. Hara, A. Fukuoka, "Synthesis of sugar alcohols by hydrolytic hydrogenation of cellulose over supported metal catalysts", *Green Chemistry*, **13**, 326-333 (2011).
3. H. Kobayashi, H. Matsunashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, "Transfer hydrogenation of cellulose to sugar alcohols over supported ruthenium catalysts", *Chemical Communications*, **47**, 2366-2368 (2011).
4. K. Matsumoto, H. Kobayashi, K. Ikeda, T. Komanoya, A. Fukuoka, S. Taguchi, "Chemo-microbial conversion of cellulose into polyhydroxybutyrate through ruthenium-catalyzed hydrolysis of cellulose into glucose", *Bioresource Technology*, **102**, 3564-3567 (2011).
5. 小林広和, 福岡淳, "木質バイオマスからの糖誘導体の合成", *PETROTECH*, **34**, 18-23 (2011).
6. H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, "Water-Tolerant Mesoporous-Carbon-Supported Ruthenium Catalysts for the Hydrolysis of Cellulose to Glucose", *ChemSusChem*, **3**, 440-443 (2010).
7. S. K. Guha, H. Kobayashi, A. Fukuoka, "Conversion of Cellulose to Sugars", *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*, Royal Society of Chemistry, pp.344-364, 2010.
8. A. Fukuoka, P. L. Dhepe, "Sustainable Green Catalysis by Supported Metal Nanoparticles", *The Chemical Records*, **9**, 224-235 (2009).
9. P. L. Dhepe, A. Fukuoka, "Cellulose Conversion under Heterogeneous Catalysis", *ChemSusChem*, **1**, 969-975 (2008).

ホームページ等

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/fukuoka/>