

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成 23 年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	石油を代替するバイオマス化学品製造のための触媒開発
研究機関・ 部局・職名	東北大学・大学院工学研究科・教授
氏名	富重圭一

1. 当該年度の研究目的

以下の反応・内容について触媒開発を行う。

- a) フラン類の水素化反応: 共役アルデヒド基の水素化およびフラン環の水素化に有効な触媒の開発およびその活性点構造を明らかにする。
- b) 環状エーテルおよびポリオールの水素化分解反応: 平成 22 年度に引き続き選択性の設計指針を明らかにする。その指針のもとで水素化分解の選択性に様々な特徴を持った触媒ライブラリーを構築する。各触媒の選択性の特徴を生かし、各種バイオマス由来基質に展開し、グリーンポリマー原料となる炭素鎖の両末端に OH 基を有するジオールの合成を行う。
- c) C-C 結合クラッキング反応: C-C 結合切断に有効な触媒構成元素の組み合わせを求める。

2. 研究の実施状況

- a) については、Ni 系触媒および Pd 系触媒を用いてバイオマス由来フラン化合物(フルフラール、5-ヒドロキシエメチルフルフラール)の完全水素化を達成した。担持 Ni 超微粒子触媒を用いてフルフラールの連続水素化によるテトラヒドロフルフリルアルコール合成に成功した。
- b) については、Rh-Re 系触媒および Ir-Re 系触媒を用いて環状エーテルおよび環状ジオールの高選択的水素化分解を行うとともに、関連基質の反応性の傾向や速度論といった手法を用いて反応機構を明らかにした。ポリウレタン原料に使用可能な 1,5-ペンタンジオールを 90%程度の収率でテトラヒドロフルフリルアルコールから得た。反応機構は従来他の研究グループで提唱されている複数の素反応から成る間接機構とは異なり、活性水素種から 1 段階で水素化分解反応が進む機構であった。他の貴金属-第 2 金属を組み合わせた触媒群は 1 段階水素化分解には低活性であったが、Pd-Mo 触媒や Pd-Re 触媒が一部の水素化反応に特異的な活性や選択性を与えることを明らかにし、複数の反応を組み合わせ水素化分解反応系を構築する際に有用な触媒ライブラリーとなることがわかった。
- c) については、藻類から生成されるバイオ炭化水素をモデル分子として反応系構築を行った。Ru 触媒について従来のクラッキング触媒と異なる C-C 結合切断選択性を与えることを明らかにした。Ru 触媒に第 2 金属を加えて有効な組み合わせを求めることに着手した。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 18 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 9 件</p> <p>(1) Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “Catalyst Development for the Hydrogenolysis of Biomass-Derived Chemicals to Value-Added Ones”, <i>Catalysis Surveys from Asia</i>, 2011, 15 (2), 111-116.</p> <p>(2) Shuichi Koso, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “Mechanism of the hydrogenolysis of ethers over silica-supported rhodium catalyst modified with rhenium oxide”, <i>Journal of Catalysis</i>, 2011, 280 (2), 221-229.</p> <p>(3) Yasushi Amada, Yasunori Shinmi, Shuichi Koso, Takeshi Kubota, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “Reaction mechanism of the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Ir-ReO_x/SiO₂ catalyst”, <i>Applied Catalysis B: Environmental</i>, 2011, 105 (1-2), 117-127.</p> <p>(4) Dalin Li, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals”, <i>Applied Catalysis A: General</i>, 2011, 408 (1-2), 1-24.</p> <p>(5) Masayoshi Honda, Satoru Sonehara, Hiroshi Yasuda, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “Heterogeneous CeO₂ catalyst for one-pot synthesis of organic carbamates from amines, CO₂ and alcohols”, <i>Green Chemistry</i>, 2011, 13 (12) 3406-3413.</p> <p>(6) Shuichi Koso, Hideo Watanabe, Kazu Okumura, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “Comparative study of Rh-MoO_x and Rh-ReO_x supported on SiO₂ for the hydrogenolysis of ethers and polyols”, <i>Applied Catalysis B: Environmental</i>, 2012, 111-112 (1), 27-37.</p> <p>(7) Shuichi Koso, Hideo Watanabe, Kazu Okumura, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “Stable Low-Valence ReO_x Cluster Attached on Rh Metal Particles Formed by Hydrogen Reduction and its Formation Mechanism”, <i>Journal of Physical Chemistry C</i>, 2012, 116 (4), 3079-3090.</p> <p>(8) Lei Wang, Yuji Hisada, Mitsuru Koike, Dalin Li, Hideo Watanabe, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “Catalyst property of Co-Fe alloy particles in the steam reforming of biomass tar and toluene”, <i>Applied Catalysis B: Environmental</i>, 2012, 121-122 (1), 95-104.</p> <p>(9) Dalin Li, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “Development of Ni-Based Catalysts for Steam Reforming of Tar Derived from Biomass Pyrolysis”, <i>Chinese Journal of Catalysis</i>, 2012, 33 (4), 583-594.</p> <p>(掲載済み一査読無し) 計 5 件</p> <p>(1) 中川 善直, 富重 圭一, 「C-O 結合水素化分解に有効な貴金属-低原子価遷移金属界面」, <i>表面科学</i>, 2011, 32 (7), 439-444.</p> <p>(2) 富重 圭一, 「二酸化炭素とアルコールからの有機カーボネート直接合成」, <i>化学工学</i>, 2011, 75 (7), 422-425.</p> <p>(3) Keiichi Tomishige, Dalin Li, “Catalysts for Biomass Conversion to Synthesis Gas: Development of Ni Catalysts for Steam Reforming of Tar Derived from the Biomass Pyrolysis”, <i>Journal of the Japan Institute of Energy</i>, 2011, 90 (6), 499-504.</p> <p>(4) 富重 圭一, 中川 善直, 「バイオマス由来ジオール製造のための触媒開発」, <i>機能材料</i>, 2011, 31 (6), 12-18.</p> <p>(5) 富重 圭一, 中川 善直, 「酸化セリウムを触媒とする二酸化炭素からのカーボネート・カーバメート合成」, <i>ケミカルエンジニアリング</i>, 2012, 57 (3), 13-17.</p> <p>(未掲載) 計 4 件</p> <p>(1) Mitsuru Koike, Chiaki Ishikawa, Dalin Li, Lei Wang, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “Catalytic performance of manganese-promoted nickel catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas”, <i>Fuel</i>, http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.04.009.</p> <p>(2) Lei Wang, Dalin Li, Mitsuru Koike, Hideo Watanabe, Ya Xu, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “Catalytic performance and characterization of Ni-Co catalysts for the steam reforming of biomass tar to synthesis gas”, <i>Fuel</i>, http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.073.</p> <p>(3) Shota Hirasawa, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over Pd-Ag catalyst”, <i>Catalysis Science and Technology</i>, http://dx.doi.org/10.1039/C2CY20062G.</p> <p>(4) Dalin Li, Shigemasa Sakai, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “FTIR study of CO adsorption on Rh/MgO modified with Co, Ni, Fe, or CeO₂ for the catalytic partial oxidation of methane”, <i>Physical Chemistry Chemical Physics</i>, http://dx.doi.org/10.1039/C2CP41050H.</p>
------------------------	--

様式19 別紙1

<p>会議発表 計 27 件</p>	<p>専門家向け 計 27 件</p> <p>(1) Lei Wang, Dalin Li, Mitsuru Koike, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “Promoting Effect of the Alloy Formation over Ni-Fe/Al₂O₃ Catalysts for the Steam Reforming of Biomass Tar to Synthesis Gas”, 2011 MRS Spring Meeting & Exhibit, San Francisco, 2011 4.25-29, Materials Research Society.</p> <p>(2) Yasushi Amada, Shuichi Koso, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “Modification of Iridium Catalyst with Rhenium Oxide for the Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-propanediol”, 2011 MRS Spring Meeting & Exhibit, San Francisco (USA), 2011 4.25-29, Materials Research Society.</p> <p>(3) Masayoshi HONDA, Satoru SONEHARA, Ken-ichiro Fujimoto, Kimihito SUZUKI, Yoshinao NAKAGAWA, Keiichi TOMISHIGE, “TANDEM CARBOXYLATION-HYDRATION REACTION SYSTEM FROM METHANOL, CO₂ AND BENZONITRILE TO DIMETHYL CARBONATE AND BENZAMIDE CATALYZED BY CERIUM OXIDE”, 11th International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Dijon (France), 2011 6.27-30, CNRS.</p> <p>(4) Shuichi Koso, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “Mechanism of the hydrogenolysis of ethers over silica-supported rhodium catalyst modified with rhenium oxide”, EuropaCat X, Glasgow (UK), 2011 8.28-9.2, University of Glasgow.</p> <p>(5) Keiichi TOMISHIGE, “Development of Heterogeneous Catalysts for the Production of Biomass-Derived Diols”, The 14th Asian Chemical Congress, Bangkok (Thailand), 2011 9.5-8.</p> <p>(6) 野呂 謙介, 本田 正義, 曾根原 悟, 安田 浩, 中川 善直, 富重 圭一, 「CeO₂ 触媒によるアミン、メタノール、CO₂ からのカルバミン酸メチルエステル合成」, 平成 23 年度化学系学協会東北大会, 仙台, 2011 9.17-18, 日本化学会.</p> <p>(7) 森 一真, 天田 靖史, 中川 善直, 富重 圭一, 「レニウム修飾イリジウム触媒上のグリセリンの水素化分解反応機構」, 平成 23 年度化学系学協会東北大会, 仙台, 2011 9.17-18, 日本化学会.</p> <p>(8) 中川 善直, 高祖 修一, 天田 靖史, 陳 凱幼, 富重 圭一, 「C-O 水素化分解用 Rh および Ir 触媒への第 2 金属添加作用」, 第 108 回触媒討論会, 北見, 2011 9.20-22, 触媒学会.</p> <p>(9) 平澤 祥太, 中川 善直, 富重 圭一, 「ジヒドロキシアセトン生成を目的とした Pd-Ag 合金触媒によるグリセリンの選択酸化反応」, 第 108 回触媒討論会, 北見, 2011 9.20-22, 触媒学会.</p> <p>(10) 富重 圭一, 「バイオマス関連化合物の水素化分解によるジオール製造」, 第 108 回触媒討論会, 北見, 2011 9.20-22, 触媒学会.</p> <p>(11) 石川 千晶, 小池 充, 李 達林, 中川 善直, 富重 圭一, 「ハイドロタルサイト化合物前駆体から調製した Ni/Mg/Al 触媒のバイオマスタールの水蒸気改質特性と触媒構造」, 第 108 回触媒討論会, 北見, 2011 9.20-22, 触媒学会.</p> <p>(12) Keiichi Tomishige, “Catalytic Routes for Glycerol Valorization”, Catbior 2011, Málaga (Spain), 2011 10.2-5, CSIC.</p> <p>(13) Kaiyou Chen, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “Performance and Structure of Rh-ReO_x/C in the Hydrogenolysis of Tetrahydropyran-2-methanol to 1,6-Hexanediol”, Catbior 2011, Málaga (Spain), 2011 10.2-5, CSIC.</p> <p>(14) Mitsuru Koike, Lei Wang, Dalin Li, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “Steam reforming of tar from pyrolysis of biomass over Ni/Mg/Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors”, Catbior 2011, Málaga (Spain), 2011 10.2-5, CSIC.</p> <p>(15) 小池 充, 王 磊, 李 達林, 中川 善直, 富重 圭一, 「Ni/Mg/Al 触媒を用いたバイオマス熱分解タールの水蒸気改質反応による合成ガス製造」, 第 41 回石油・石油化学討論会, 山口, 2011 11.10-11, 石油学会.</p> <p>(16) 武田 泰之, 中川 善直, 富重 圭一, 「Rh-ReO_x/SiO₂ 触媒を用いたステアリン酸の水素化反応」, 第 41 回石油・石油化学討論会, 山口, 2011 11.10-11, 石油学会.</p> <p>(17) 新垣 洪介, 高祖 修一, 中川 善直, 富重 圭一, 「Rh-ReO_x/SiO₂ 触媒上の CH₂OH 基を持ったエーテルの水素化分解反応機構」, 第 41 回石油・石油化学討論会, 山口, 2011 11.10-11, 石油学会.</p> <p>(18) 天田 靖史, 寧 玄鶴, 陳 凱幼, 中川 善直, 富重 圭一, 「グリセリンの水素化分解における Ir-ReO_x/SiO₂ 触媒の活性点構造と反応機構」, 第 41 回石油・石油化学討論会, 山口, 2011 11.10-11, 石油学会.</p> <p>(19) 曾根原 悟, 野呂 謙介, 本田 正義, 鈴木 公仁, 藤本 健一郎, 中川 善直, 富重 圭一, 「メタノール, CO₂, ベンズニトリルからのワンポッド炭酸ジメチル, ベンズアミド合成」, 第 41 回石油・石油化学討論会, 山口, 2011 11.10-11, 石油学会.</p> <p>(20) 天田 靖史, 寧 玄鶴, 梶川 泰照, 中川 善直, 富重 圭一, 「Ir-ReO_x/SiO₂ 触媒のグリセ</p>
-----------------------------	--

様式19 別紙1

	<p>リン水素化分解反応機構とエリスリトールへの応用」, 日本化学会第 92 回春季年会, 横浜, 2012 3.25-28, 日本化学会.</p> <p>(21) 森 一真, 陳 凱幼, 中川 善直, 富重 圭一, 「テトラヒドロフルフリルアルコールの水素化分解による 1,5-ペンタンジオールの合成におけるレニウム修飾イリジウム触媒の反応特性」, 日本化学会第 92 回春季年会, 横浜, 2012 3.25-28, 日本化学会.</p> <p>(22) 小池 充, 李 達林, 渡辺 秀夫, 中川 善直, 富重 圭一, 「バイオマス由来タールおよびタールモデル化合物の水蒸気改質反応における Ni/Mg/Al 触媒への Fe 添加効果」, 日本化学会第 92 回春季年会, 横浜, 2012 3.25-28, 日本化学会.</p> <p>(23) 新垣 洪介, 久田 祐士, 王 磊, 李 達林, 中川 善直, 富重 圭一, 「Co-Fe/Al₂O₃ 触媒を用いたトルエンの水蒸気改質」, 日本化学会第 92 回春季年会, 横浜, 2012 3.25-28, 日本化学会.</p> <p>(24) 本田 正義, 中川 善直, 富重 圭一, 「ニトリルの水和反応を組み合わせたメタノールと二酸化炭素からの炭酸ジメチル直接合成」, 第 109 回触媒討論会, 東京, 2012 3.28-29, 触媒学会.</p> <p>(25) 陳 凱幼, 中川 善直, 富重 圭一, 「ReO_x 修飾 Ir 触媒を用いたテトラヒドロフルフリルアルコールの水素化分解反応による 1,5-ペンタンジオールの合成」, 第 109 回触媒討論会, 東京, 2012 3.28-29, 触媒学会.</p> <p>(26) 王 磊, 小池 充, 渡辺 秀夫, 李 達林, 中川 善直, 富重 圭一, 「バイオマスタール水蒸気改質用 Co-Fe/Al₂O₃ 触媒の反応特性と構造解析」, 第 109 回触媒討論会, 東京, 2012 3.28-29, 触媒学会.</p> <p>(27) 平澤 祥太, 中川 善直, 富重 圭一, 「Pd-Ag/C を用いたグリセリンの酸化反応によるジヒドロキシアセトンの生成」, 第 109 回触媒討論会, 東京, 2012 3.28-29, 触媒学会.</p> <p>一般向け 計 0 件</p>
図書	
計 0 件	
産業財産権 出願・取得状 況	<p>(取得済み) 計 0 件</p> <p>(出願中) 計 1 件</p> <p>(1) 特許「エリスリトールの水素化分解」, 富重圭一, 中川善直, 梶川泰照, 平井雄一郎, 東北大学・ダイセル, 特願 2012-047993, 2012 3.5, 国内</p>
計 1 件	
Webページ (URL)	なし
国民との科 学・技術対話 の実施状況	東北大学オープンキャンパス(2011 7.27-28) において研究室公開を行い、本研究内容を公開した。化学・バイオ系全体で来場者 2,150 名、本研究内容のブース来場 230 名以上。
新聞・一般雑 誌等掲載	
計 0 件	
その他	なし

4. その他特記事項

なし

実施状況報告書(平成23年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

1. 助成金の受領状況(累計) (単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	125,000,000	63,000,000	0	62,000,000	0
間接経費	37,500,000	18,900,000	0	18,600,000	0
合計	162,500,000	81,900,000	0	80,600,000	0

2. 当該年度の収支状況 (単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	61,022,333	0	0	61,022,333	61,016,798	5,535	0
間接経費	18,300,000	0	0	18,300,000	18,300,000	0	0
合計	79,322,333	0	0	79,322,333	79,316,798	5,535	0

3. 当該年度の執行額内訳 (単位:円)

	金額	備考
物品費	54,838,144	高速液体クロマトグラフ質量分析計等、消耗品
旅費	3,937,450	学会参加旅費等
謝金・人件費等	1,993,560	実験補助員雇用
その他	247,644	学会参加費等
直接経費計	61,016,798	
間接経費計	18,300,000	
合計	79,316,798	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
有機合成装置	柴田科学Chemi- Chemi300 4台組	1	4,189,500	4,189,500	2011/7/1	東北大学
クロマトバックデー タ処理装置	島津PACsolution	1	682,500	682,500	2011/7/22	東北大学
ガスクロマトグラフ	島津GC-2025 4 台組	1	7,245,000	7,245,000	2011/7/22	東北大学
ドラフトチャンバー	ダルトンDFV- 12AK-18AA1	1	1,496,250	1,496,250	2011/9/8	東北大学
熱分析装置	Rigaku ThermoPlus	1	2,898,000	2,898,000	2011/12/22	東北大学
高速液体クロマトグ ラフ質量分析計	島津LCMS-2020	1	11,539,500	11,539,500	2011/9/29	東北大学
ガスクロマトグラフ	島津GC-2014	1	1,249,500	1,249,500	2012/1/30	東北大学