

バイオマス由来の化学品原料を作り出す高機能固体触媒の開発



研究ノート

水垣 共雄*

Development of High Performance Heterogeneous Catalyst for Production of Biomass-derived Chemicals

Key Words : Heterogeneous catalysts, Biomass refinery, Green chemistry,

はじめに

これまで人類は石炭、石油など高密度に濃縮された炭素資源を手に入れ、燃料をはじめ我々の身の回りの繊維やプラスチック、医薬品に至るまで、多くの化学製品を生み出している。石油や石炭は枯渇性の資源であり、省資源・省エネルギーの観点から有効利用法の開発が行われてきた。一方、近年では大気中の二酸化炭素量の増加抑制を目的として、化石資源の使用量を削減し、再生可能資源であるバイオマスを利用する低炭素社会へのシフトが望まれている。

もともと石炭や石油もバイオマス由来であるが、長い年月を経て脱酸素された高密度な有機炭素資源であり、これまでエチレンやベンゼンなどの低分子量の炭化水素から、炭素-炭素 (C-C) 結合や炭素-酸素 (C-O) 結合を形成し、主だった有用化学品を製造してきた。これに対して、カーボンニュートラルな植物性バイオマスは、石油・石炭に比べれば酸素含有量が高く炭素密度が小さい、いわば未熟な低品位の炭素資源である。そのため、バイオマス由来の含酸素化合物 (リグノセルロース、油脂など) を資源化し、現在の化学工業プロセスにおいて利用するには、低酸素化、低分子量化が必要となる (図1)。その実現には、分子中に含まれる C-O 結合や C-C 結合を自在に切断する効率的、かつ選択的な手法の開発が求められる。化学結合の形成ある

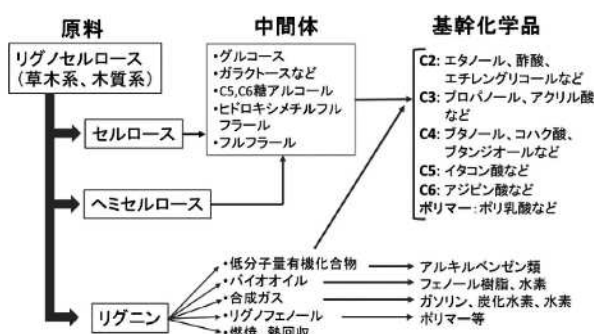


図1 バイオマスリファイナリー系統図

いは切断による物質変換を担う「触媒」は、目的物質を選択的かつスマートに合成する、環境に優しいモノづくりの鍵を握っている。バイオマスリファイナリーの構築に向けた化合物には多くの物質が想定されるが、図2に示すように、現在のオイルリファイナリーを代替する炭素数3から6の基幹化学品 (12種15化合物) が提案されており [1]、これらの基幹化学品からさらなる有用化学品への変換は、触媒分野の中でも大きな研究課題となっている。

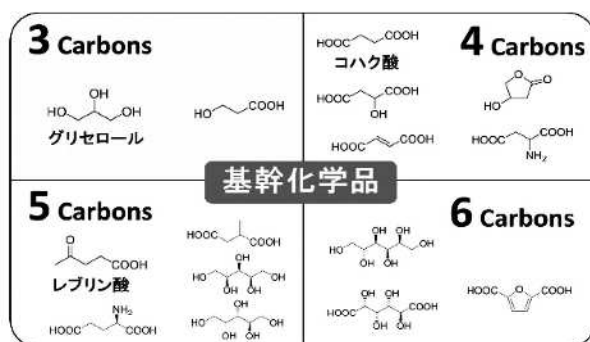


図2 バイオマスリファイナリー基幹物質 Top 15 化合物



* Tomoo MIZUGAKI
 1971年7月生まれ
 大阪大学 大学院基礎工学研究科 化学系 専攻 博士後期課程 (1999年)
 現在、大阪大学大学院 基礎工学研究科 物質創成専攻 教授 博士 (工学)
 TEL : 06-6850-6260
 FAX : 06-6850-6260
 E-mail : mizugaki@cheng.es.osaka-u.ac.jp

筆者の研究グループでは、これまでグリーン・サステイナブルケミストリーの実現に向けて、環境調和型の高機能固体触媒の開発を行ってきた。この高選択的な官能基変換における固体触媒開発の知見は、

バイオマスリファイナリーに展開可能と考え、グリセロール (C3)、コハク酸 (C4)、フルフラール (C5)、レブリン酸 (C5) などバイオマス由来の基幹化合物から有用化学品への高選択的変換に向けた固体触媒の開発を行っている (図3)。グリーン・サステイナブルケミストリーの観点からは、バイオマスリファイナリーにおいても原料を無駄にせず高選択的かつ高収率で目的化合物の合成を実現することは最重要課題といえる。本稿では、筆者らのグループが取り組んできたバイオマスリファイナリーに向けた高機能固体触媒の開発例として、C-O結合の選択的切断、およびC-C結合の選択的切断を鍵とする基幹化合物から有用化学品への高選択的変換反応を紹介する。

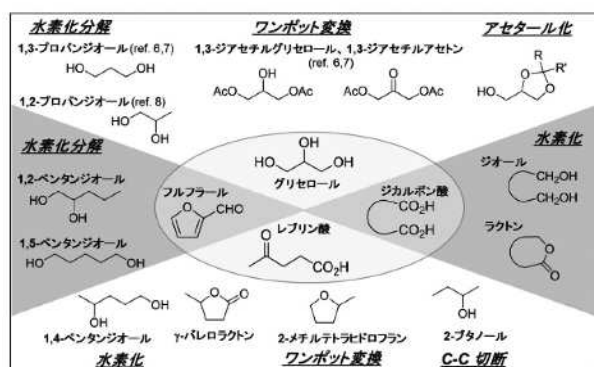


図3 バイオマス由来基幹化合物からの高選択的変換反応

グリセロールの高選択的変換反応

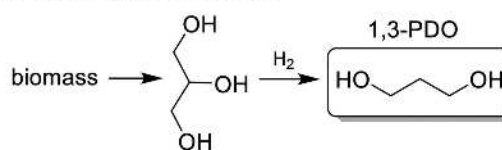
グリセロールは、3つの炭素原子と3つの水酸基をもつ最小炭素数の糖であり、天然には動植物性油脂 (グリセリド) を利用する油脂産業から得られていた。最近では、再生可能燃料として注目されるバイオディーゼル生産に伴う不要物として問題となり、余剰グリセロールの有効利用法の開発が望まれている。しかし、一般的な有機溶媒には溶けづらく、高沸点で粘度も高いなど取扱いも困難で、高収率で目的生成物へと変換する固体触媒プロセスの開発が切望されていた。

1,3-プロパンジオールの合成

グリセロールの水素化分解による水酸基の除去反応では、1,3-プロパンジオール (1,3-PDO) や1,2-プロパンジオール (1,2-PDO) のジオール類や、さらに水素化分解が進行した1-プロパノール (1-PrOH)、2-プロパノール (2-PrOH)、あるいは完全水素化分

解したプロパンが生成する。特に1,3-プロパンジオールはポリエステル原料として有用であり、これまで、石油化学原料から経て合成されてきた (図4)。グリセロールから1,3-PDOへの水素化分解反応は、エチレンやプロピレンからの多段法をバイオマス由来原料からの1段法に転換する優れたバイオリファイナリーと期待される (図4a)。グリセロールからの1,3-プロパンジオール合成では、2級水酸基のみを選択的に水素化分解し、かつ1-PrOHへの逐次水素化分解を抑制する触媒系が求められる。

(a) biomass (glycerol) route



(b) petrochemical routes

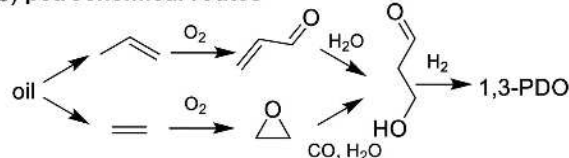
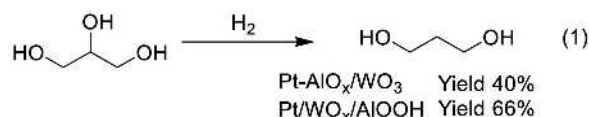


図4 1,3-プロパンジオールの合成 (a) グリセロールの水素化分解法、(b) 現行の石油化学法

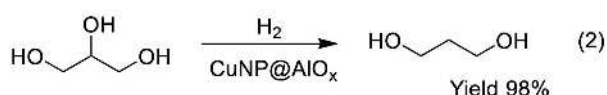
筆者らは、グリセロールから高収率で1,3-プロパンジオールを得るために触媒開発に取組み [2]、グリセロールとアルミニウム酸化物の表面水酸基を効率よく利用するために、ペーマイト (AlOOH) を担体として、タンゲステン酸化物、白金ナノ粒子を含浸担持した Pt/WO_x/AlOOH 触媒を開発した [3]。本触媒を用いると、転化率100%で1,3-プロパンジオール収率は66%に向上し、この値はグリセロールの水素化分解による1,3-プロパンジオール合成では、現在でも世界最高である (式1)。



1,2-プロパンジオールの合成

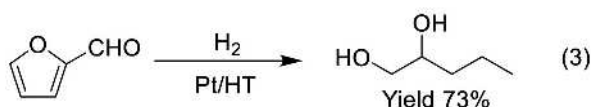
1,2-プロパンジオール (1,2-PDO) は、ポリマー原料や不凍液、ガソリン添加剤、保湿剤などに用いられる重要な化合物である。グリセロールの1級水酸基を一つだけ除くと1,2-PDOが得られる。筆

者らは、Cu-Alの層状化合物（ハイドロタルサイト）を前駆体に用い、Cu ナノ粒子がアルミニウム酸化物微結晶に包埋された CuNP@AlO_xを開発した [4]。CuNP@AlO_x 触媒は、転化率 98%、収率 98%（選択率 100%）で 1,2-PDO を与える（式 2）。酸化アルミニウムに包埋することで Cu 種の凝集が抑制され、活性・選択性の低下なく 5 回の再使用が可能であった。また、これらの再使用時の触媒の分離・回収操作を空気中で行うことができる特徴がある。



フルフラールから 1,2-ペンタンジオールへの変換

フルフラールは、バイオマス由来の糖類から製造される汎用化学品である。我々は、Pt ナノ粒子の高い C-O 結合切断能に着目し、フルフラールから 1,2-ペンタンジオールを高選択的に与える触媒として、ハイドロタルサイト固定化 Pt 触媒 (Pt/HT) を開発した (式 3) [5]。一般的に、フルフラールの水素化、水素化分解では、アルデヒドのみが還元されたフルフリルアルコールや、フラン環が水素化されたテトラヒドロフルフリルアルコールなどが主生成物となる。これに対して、Pt/HT 触媒は高選択的に 1,2-ペンタンジオールを与える。特に、フラン環の C-O 結合の選択的切断は進行するものの、ジオール部位の水酸基の C-O 結合は水素化分解しない特徴がある。

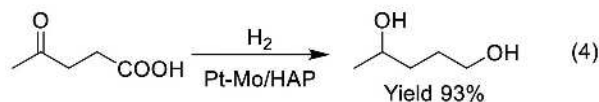


レブリン酸の高選択的変換

1,4-ペンタンジオールの合成

レブリン酸はリグノセルロースから得られる炭素数 5 のケトカルボン酸であり、様々な高付加価値化合物に変換しうるビルディングブロックとして期待されている。中でも 1,4-ペンタンジオール (1,4-PeD) は、ポリエステルや医薬品原料、ペンタジエンの原料、スキンケア製品としても用いられる有用な化合物である。我々が開発した Pt ナノ粒子と Mo 酸化物をヒドロキシアパタイトに固定化した

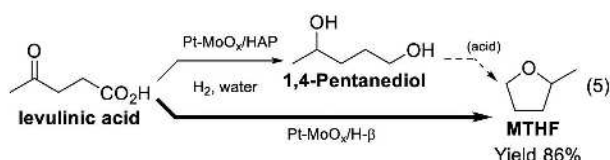
Pt-Mo/HAP 触媒は、レブリン酸から 1,4-ペンタンジオールを高収率で与える優れた固体触媒となる (式 4) [6]。



各種の貴金属触媒の中でも Pt と Mo を組み合わせることで、逐次的な C-O 結合の水素化分解も進行しない。また、ヒドロキシアパタイトは、酸性、塩基性ともに弱いことから脱水環化によるテトラヒドロフラン環の生成も抑制できた。この Pt-Mo/HAP 触媒は、カルボキシル基の還元にも有効であることから、図 2 に示す種々のジカルボン酸類に適用したところ、種々のジカルボン酸類から高収率で相当するジオールが得られることも見出した。

2-メチルテトラヒドロフランのワンポット合成

2-メチルテトラヒドロフラン (MTHF) は、有機溶剤や電解液などの用途があり、上述の 1,4-ペンタンジオールの脱水反応により合成できる。そこで、固体酸である H-βゼオライトを担体として Pt ナノ粒子と Mo 酸化物を担持した Pt-Mo/H-β 触媒を開発し、レブリン酸からワンポットで 2-メチルテトラヒドロフラン合成を行った [7]。狙いは的中し、Pt-Mo 種による 1,4-ペンタンジオールの生成と H-βゼオライトによる脱水反応が、連続して効率よく進行し、水溶媒中においても脱水反応が進行し MTHF が 86% の高収率で得られた (式 5)。Pt-Mo 種は、H-βゼオライトの酸性を示す細孔内ではなく外表面に固定化されており、外表面で生成した 1,4-ペンタンジオールはゼオライト細孔内に取込まれ脱水環化することが、高収率の鍵である。

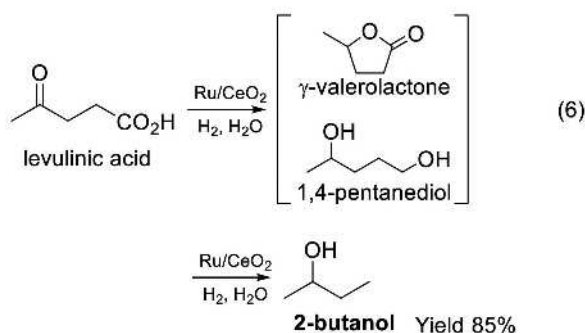


炭素-炭素結合切断による 2-ブタノールの合成

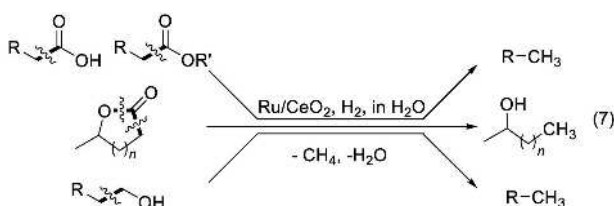
ここまでの反応例では、全て C-O 結合の選択的切断を鍵とするジオール類の合成について紹介したが、バイオマス由来化合物をより有効に利用するた

めには、分子の骨格炭素数を変換する技術の開発も重要である。中でも C-C 結合の選択的切断による分子骨格の変換は、有機合成的にも極めて重要な課題である。

筆者らは、酸化セリウムに Ru を固定化した Ru/CeO₂ 触媒がレブリン酸のカルボキシル基を還元的に脱炭酸し高収率で 2-ブタノールを与えることを見出した (式 6) [8]。従来、2-ブタノールは石油由来のブテンの水和により合成されており、工業用溶剤としても重要な 2-ブタノンの原料でもある。Ru/CeO₂ 触媒は、水溶媒中で効率良く反応が進行する特長があり、反応中間生成物としてヒドロキシカルボン酸が脱水環化した γ -バレロラクトンやヒドロキシアルデヒドが還元された 1,4-ペンタンジオールも生成する。しかし、いずれも水溶媒中で可逆的に加水分解、あるいは脱水素化されてヒドロキシアルデヒドを生成し、最終的には 2-ブタノールへと変換される。



反応中間体として得られる γ -バレロラクトンや 1,4-ペンタンジオールからも 2-ブタノールが得られることから、種々のカルボン酸やエステル・ラクトン、一級アルコールに適用したところ、効率的に C-C 結合切断が進行することがわかった (式 7)。すなわち、バイオマス由来化合物に多く含まれるカルボン酸やエステル、ラクトン、アルコールを位置選択的に 1 炭素減炭することができる極めて適用範囲の広い触媒であると言える。



おわりに

化石資源をバイオマス由来の再生可能資源に代替するバイオリファイナリーに向けて、C3-C5 の基幹化合物の C-O 結合および C-C 結合の高選択的切断を実現する高機能触媒について、筆者らの触媒開発例を紹介した。持続可能な低炭素社会を作り出すためには、従来の炭素-酸素結合のみならず炭素-炭素結合の切断、あるいは新たな結合形成によってバイオマス由来原料から付加価値の高い化合物を高効率に作り出す、より実用性の高い触媒開発が必須である。触媒技術の開発を通して、地球環境・資源・エネルギー問題の解決に貢献したい。

参考文献

- [1] Bozell, J. J., Petersen, G. R., *Green Chem.* **12**, 539 (2010).
- [2] Mizugaki, T., Yamakawa, T., Arundhathi, R., Mitsudome, T., Jitsukawa, K., Kaneda, K., *Chem. Lett.*, **41**, 1720 (2012).
- [3] Arundhathi, R., Mizugaki, T., Mitsudome, T., Jitsukawa, K., Kaneda, K., *ChemSusChem*, **6**, 1345 (2013).
- [4] Mizugaki, T., Arundhathi, R., Mitsudome, T., Jitsukawa, K., Kaneda, K., *Chem. Lett.*, **42**, 729 (2013).
- [5] Mizugaki, T., Yamakawa, T., Nagatsu, Y., Maeno, Z., Mitsudome, T., Jitsukawa, K., Kaneda, K., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2**, 2243 (2014).
- [6] Mizugaki, T., Nagatsu, Y., Togo, K., Maeno, Z., Mitsudome, T., Jitsukawa, K., Kaneda, K., *Green Chem.*, **17**, 5136 (2015).
- [7] Mizugaki, T., Togo, K., Maeno, Z., Mitsudome, T., Jitsukawa, K., Kaneda, K., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 682 (2016).
- [8] Mizugaki, T., Togo, K., Maeno, Z., Mitsudome, T., Jitsukawa, K., Kaneda, K., *Sci. Rep.* **7**, 14007 (2017).