

Thu. Nov 11, 2021

Room-B

Utilization of biomass

[1B01-04] Utilization of biomass(1)

Chair:Aritomo Yamaguchi(National Inst. of Advanced Industrial Science &Technology)

9:00 AM - 10:00 AM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[1B01] Heterogeneous recombinant expression of phosphatidylglycerol-specific phospholipase C from actinomycete *Mycolatopsis sp* NT115 OKIYOTO KAJIYAMA¹, MEGUMI MATUI¹, DAISUKE SUGIMORI^{1,2} (1. Fukushima University Graduate School, 2. Fukushima University)
9:00 AM - 9:15 AM

[1B02] Purification and characterization of degumming enzyme phosphatidate phosphatase OMegumi Matsui¹, Taisei Fujita¹, Yuka Sato², Daisuke Sugimori^{1,2} (1. Fukushima University Graduate School, 2. Fukushima University)
9:15 AM - 9:30 AM

[1B03] Switching between methanol accumulation and cell growth by expression control of methanol dehydrogenase in methanotroph OHidehiro ITO¹, Kosei Yoshimori¹, Masahito Ishikawa², Katsutoshi Hori², Toshiaki Kamachi¹ (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Nagoya University)
9:30 AM - 9:45 AM

[1B04] Design of multifunctional catalyst for upgrading derived from copra OToshiya Tsunakawa¹, Eika W. Qian¹ (1. Tokyo University of Agriculture and Technology Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering)
9:45 AM - 10:00 AM

Utilization of biomass

[1B05-07] Utilization of biomass(2)

Chair:Weihua Qian(Tokyo Univ. of Agriculture and Technology)
10:15 AM - 11:30 AM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[1B05] Highly efficient degradation of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by continuous flow processing in multiple solvent system OPengru Chen¹, Aritomo Yamaguchi¹, Naoki Mimura¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))
10:15 AM - 10:30 AM

[1B06] Liquid-Phase Synthesis of New Hydrocarbon

Biodiesel Fuel (HiBD) from animal fat and oil OHikaru Shimada¹, Tetsuya Hirakawa¹, Kenji Asami¹, Haruki Tani², Yayoi Murakami³, Kaoru Fujimoto³ (1. The University of Kitakyushu Asami Laboratory, 2. Environment Energy Co., Ltd., 3. HiBD Research Institute, Inc.)
10:30 AM - 10:45 AM

[1B07] [Invited] Catalytic transformation of biomass into chemicals OAtsushi Fukuoka¹ (1. Hokkaido University)
10:45 AM - 11:30 AM

Fri. Nov 12, 2021

Room-B

Utilization of biomass

[2B09-12] Utilization of biomass(3)

Chair:Keiichi Tomishige(Tohoku Univ.)
1:00 PM - 2:00 PM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[2B09] Decarboxylation of various amino acids over carbon-based solid catalyst OTatsuki Mikane¹, Kazuya Imamura¹, Masaru Watanabe², Ayumu Onda¹ (1. Kochi University, 2. Tohoku University)
1:00 PM - 1:15 PM

[2B10] Hydrogenation of pyroglutamic acid into pyroglutaminol over supported Ni catalysts OReina Kaneda¹, Satoshi Suganuma¹, Etsushi Tsuji¹, Naonobu Katada¹ (1. Centre for Research on Green Sustainable Chemistry (GSC), Tottori University)
1:15 PM - 1:30 PM

[2B11] Furfural production from xylose over crystalline TiO₂ OKoichiro Endo¹, Hideki Kato², Atsushi Fukuoka¹, Kiyotaka Nakajima¹ (1. Hokkaido university, Institute for catalysis, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)
1:30 PM - 1:45 PM

[2B12] Development of highly active nickel phosphide nanoparticle catalysts for the hydrogenation of mono- and disaccharides OSho Yamaguchi¹, Takato Mitsudome¹, Tomoo Mizugaki¹ (1. Osaka University)
1:45 PM - 2:00 PM

Utilization of biomass

[2B13-15] Utilization of biomass(4)

Chair:Tomoo Mizugaki(Osaka Univ.)

2:15 PM - 3:30 PM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[2B13] [Invited] Renewable energy utilization systems toward carbon zero society considering regional specific conditions

OKazuei Ishii¹ (1. Hokkaido University)

2:15 PM - 3:00 PM

[2B14] Transesterification of Bio Based Fatty Acid Esters by Solid Base Catalysts

OSwetha SUDHAKARAN¹, Palawat Unruean², Boonyarach Kitiyanan², KOTOHIRO NOMURA¹ (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Chulalongkorn University)

3:00 PM - 3:15 PM

[2B15] Continuous conversion of glycerol to lactic acids over metal-acid bifunctional catalyst

OErisa Kano¹, Takeshi Aihara¹, Hiroki Miura^{1,2,3}, Tetsuya Shishido^{1,2,3} (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, 3. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries Kyoto University)

3:15 PM - 3:30 PM

Utilization of biomass

[2B16-20] Utilization of biomass(5)

Chair:Kiyotaka Nakajima(Hokkaido Univ.)

3:45 PM - 5:00 PM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[2B16] Catalytic synthesis of α -amino acid: Selective conversion of glyceric acid to alanine over bifunctional Ru/TiO₂

OShiro Saito¹, Shixiang Feng¹, Hiroki Miura^{1,2,3}, Tetsuya Shishido^{1,2,3} (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University, 3. Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries, Kyoto University)

3:45 PM - 4:00 PM

[2B17] Hydrogenation of amino acids with cyclic secondary amines into amino alcohols over supported Pt catalyst

OChinami Kaku¹, Sayo Kimura¹, Satoshi Suganuma¹, Etsushi Tsuji¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

4:00 PM - 4:15 PM

[2B18] Control of deoxygenation, isomerization and cracking reactions of PFAD over bifunctional

hydrogenation catalysts

OYusei Kawano¹, Kihoon Kim¹, Eika Qian¹ (1. Tokyo University of Agriculture and Technology)

4:15 PM - 4:30 PM

[2B19] Effect of composition ratios of Sr-substituted hydroxyapatite catalysts on alkanediol conversions

OChieko Mori¹, Asato Nakagiri¹, Shuhei Ogo¹, Kazuya Imamura¹, Ayumu Onda¹ (1. Kochi University)

4:30 PM - 4:45 PM

[2B20] Hydrogenation of guaiacol over graphite-supported platinum-palladium bimetal catalysts in aqueous ethanol solution

ODaiki Horyo¹, Ety Nurlia Kusumawati¹, Hidetaka Nanao¹, Osamu Sato², Aritomo Yamaguchi², Masayuki Shirai^{1,2} (1. Graduate School of Arts and Sciences, Iwate University, 2. Advanced Industrial Science and Technology, AIST)

4:45 PM - 5:00 PM

Utilization of biomass

[1B01-04] Utilization of biomass(1)

Chair: Aritomo Yamaguchi (National Inst. of Advanced Industrial Science & Technology)

Thu. Nov 11, 2021 9:00 AM - 10:00 AM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[1B01] Heterogeneous recombinant expression of phosphatidylglycerol-specific phospholipase C from actinomycete *Amicorhizoglyphis* spNT115

○KIYOTO KAJIYAMA¹, MEGUMI MATUI¹, DAISUKE SUGIMORI^{1,2} (1. Fukushima University Graduate School, 2. Fukushima University)

9:00 AM - 9:15 AM

[1B02] Purification and characterization of degumming enzyme phosphatidate phosphatase

○Megumi Matsui¹, Taisei Fujita¹, Yuka Sato², Daisuke Sugimori^{1,2} (1. Fukushima University Graduate School, 2. Fukushima University)

9:15 AM - 9:30 AM

[1B03] Switching between methanol accumulation and cell growth by expression control of methanol dehydrogenase in methanotroph

○Hidehiro ITO¹, Kosei Yoshimori¹, Masahito Ishikawa², Katsutoshi Hori², Toshiaki Kamachi¹ (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Nagoya University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1B04] Design of multifunctional catalyst for upgrading derived from copra

○Toshiya Tsunakawa¹, Eika W. Qian¹ (1. Tokyo University of Agriculture and Technology Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering)

9:45 AM - 10:00 AM

放線菌 *Amycolatopsis* sp. NT115 由来ホスファチジルグリセロール特異的ホスホリパーゼ C の異種組換え発現検討

（*福大院・理工、**福大・理工）○梶山 聖人^{*,}、松井 萌^{*,}、杉森 大助^{*,**}

1. 緒言

ホスホリパーゼ C (PLC) は、グリセロリン脂質のリン酸エステル結合を加水分解し、ジアシルグリセロール (DG) とホスホリル塩基を遊離する加水分解酵素である (Fig. 1). 放線菌や大腸菌の細胞膜には総リン脂質の約 10%以上のホスファチジルグリセロール (PG) が含まれている。したがって、それらバイオマスに PG 特異的 PLC (PG-PLC) を作用させることによりバイオディーゼル燃料 (BDF) 製造の原料となる DG を生産できる。そこで、PG-PLC の大量生産 (調製) を目指し、異種組換え発現検討を行った。

2. 実験

大腸菌および放線菌を用いて *Amycolatopsis* sp. NT115 株の PG-PLC 遺伝子の異種組換え発現を試みた。大腸菌発現では宿主 JM109, 発現ベクター pCold TF を用い、放線菌発現では宿主 *Streptomyces lividans*, 発現ベクター pUC 702 を用いて発現させた。さらに、精製を簡略化するため PG-PLC の C 末端に Ni キレート His6 タグを付加させた。

3. 結果

大腸菌発現では活性型の酵素の発現には至らなかった。放線菌発現では菌体内外に目的酵素が

生産され、菌体外に分泌生産された酵素は微弱ながら活性を示した (Fig. 2). 一方、菌体内可溶性画分を His-tag タンパク質精製用カラムクロマトグラフィーに供したところ、電気泳動的に単一バンドまで精製でき、PG-PLC が約 70 倍精製されたことを確認した。現在、精製 PG-PLC について酵素学的な諸特性解析を行っている。

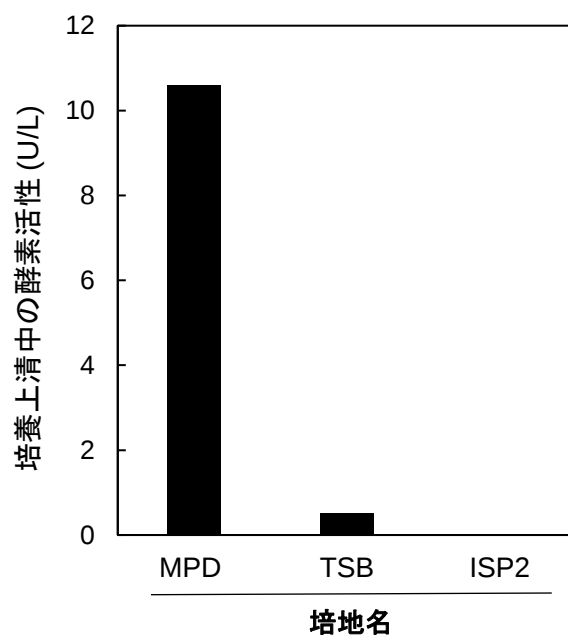


Fig. 2. Relationship between PG-PLC productivity and culture medium.

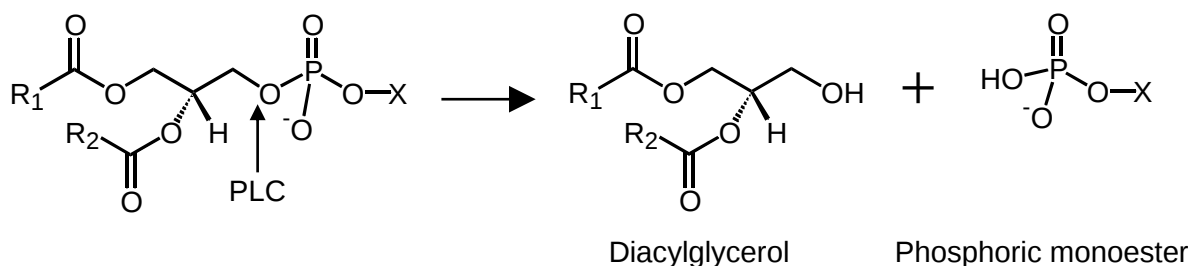


Fig. 1. Hydrolysis of phospholipid by PLC.

脱ガム酵素ホスファチジン酸ホスファターゼの精製と諸特性解析

(福大院・理工*・福大・理工**)

○松井 萌*・藤田 大勢*・佐藤 佑香**・杉森 大助**

1. 緒言

酵素脱ガム法は、従来の物理化学的脱ガム法と比べ低コストかつ低環境負荷であることから海外を中心に普及し始めている。しかし、既存脱ガム酵素はガム質の成分であるホスファチジン酸 (PA) を分解できないことから、PA を効率的に分解できる PA ホスファターゼ (PAP) の開発が強く求められている。また、PAP による PA の分解生成物はバイオディーゼル燃料 (BDF) 製造の原料となるジアシルグリセロール (DAG) であるため、PAP は産業上有用な酵素といえる (Fig. 1)。このような背景のもと、本研究では放線菌由来 PAP に着目し、本酵素の精製と諸特性解析を行った。

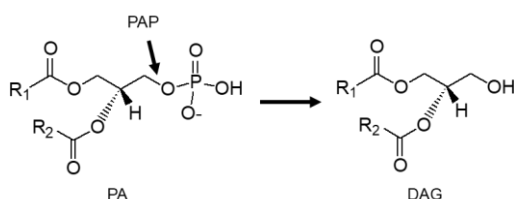


Fig. 1. Hydrolysis of PA by PAP.

2. 方法および結果

2.1 PAP 精製

研究室保有の放線菌ライブラリーのうち 112 株を対象にしたスクリーニングにより、培養上清に PAP を分泌生産する NT-119 株を取得した。NT-119 株の 16S rDNA 塩基配列解析の結果から、本菌株は *Amycolatopsis halotolerans* に近縁の新種 *Amycolatopsis* sp. と帰属された。NT-119 由来 PAP (PAP_{NT119}) の精製工程にパルミトイルセルロースアフィニティークロマトグラフィー (Pal-G) を導入することにより、PAP_{NT119} を電気泳動的に単一とな

るまで精製することに成功した (Fig. 2)。SDS-PAGE 分析の結果、PAP_{NT119} は分子質量 54 kDa のポリペプチド鎖からなる単量体酵素であると推定した。

2.2 諸特性解析

精製酵素サンプルを用いて PAP_{NT119} の諸特性解析を行った結果、PA に対して pH 6.5、45°C で最大活性を示した。基質特異性試験の結果、PA 以外の基質にはほとんど作用しないことから、本酵素は PA に特異的に作用する酵素である。また、PAP_{NT119} は透析によって失活し、10 μM MnCl₂ 添加によって活性が回復したことから、Mn²⁺ 要求性酵素であると考えられる。1 mM 金属塩を反応液に添加し、金属イオンによる影響を調べたところ、CaCl₂ および NaCl 存在下で活性が約 1.5 倍向上した。現在、精製酵素を用いてさらなる諸特性解析を進めている。

3. 総括

放線菌 *Amycolatopsis* sp. NT-119 由来分泌型 PAP (PAP_{NT119}) を精製し、諸特性解析を行った。PAP_{NT119} は Mn²⁺ 要求性、分子質量 54 kDa であり、pH 6.5、45°C で最大活性を示した。

PAP に関しては、これまでに真核生物由来膜結合型 PAP の報告例が多数ある一方で、原核生物由来分泌型は唯一 *Streptomyces mirabilis* A-2313 由来 PAP (PAP_{A2313}) が報告されているのみである¹⁾。PAP_{A2313} の分子質量は 15 kDa であり、Ca²⁺ 要求性であることなどから、放線菌由来分泌型 PAP としても PAP_{NT119} は新奇酵素で可能性が高いと結論づけた。

1) 東洋醸造株式会社, 新規なホスファチジン酸ホスファターゼの製造法, 特開昭 50-142780 (1975.11.17).

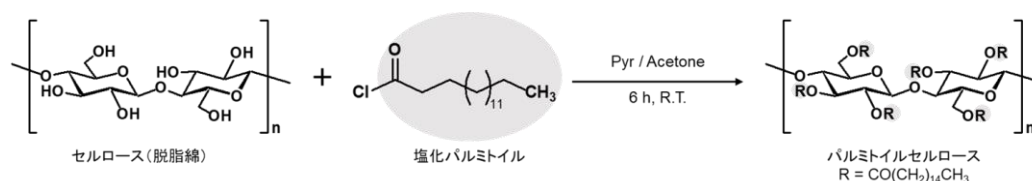


Fig. 2. Synthesis of palmitoyl cellulose (Pal-G).

メタン資化細菌中のメタノール脱水素酵素発現制御による メタン/メタノール変換

(東工大生命理工*・名大工**) ○伊藤栄紘*・吉森孝成*・石川聖人**・堀克敏**・蒲池利章*

1. 緒言

化学品原料だけでなく次世代燃料源として注目されているメタノールは、工業的な製造に高温高压下、多段階の反応を必要とする。一方、メタンを代謝して生育するメタン資化細菌は、メタンをメタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸、二酸化炭素へと段階的に酸化する各種酵素を持つ。本研究では、メタノールを代謝する酵素であるメタノールデヒドロゲナーゼ (MDH) の発現を制御可能なメタン資化細菌を遺伝子工学手法で作成した。この菌体を用いて培地中の金属イオンの交換により MDH 発現を制御することで、メタノールの蓄積と菌体増殖の切替えを目指した (Fig.1) ¹⁾。

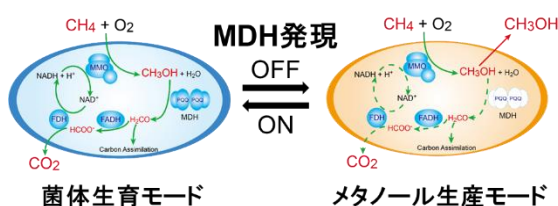


Fig. 1 Cell growth and methanol production induced in methanotrophs by switching methanol dehydrogenase gene expression.

2. 実験

メタン酸化細菌 *Methylosinus trichosporium* OB3b (以下 OB3b 株) を用いて、相同組換え法によりメインの MDH である *mxoF* 遺伝子を欠損させた変異株を構築した。この OB3b *mxoF* 遺伝子欠損株 (OB3b $\Delta mxoF$ 株) を、別の MDH である *XoxF* の発現条件である Ce^{3+} イオン含有培地に培養し、ゲノム DNA の PCR とウェスタンブロッティングを行った。さらに、培地中の金属イオンを菌体生育モード (Cu^{2+} イオン不含、 Ce^{3+} イオン含有) からメタノール生産モード (Cu^{2+} イオン含有、 Ce^{3+} イオン不含) へ切り替えて OB3b $\Delta mxoF$ 株を植え継ぎ、菌体の増殖と培地中のメタノール濃度を測定した。

3. 実験結果および考察

構築した OB3b $\Delta mxoF$ 株からゲノム DNA を抽出し、*mxoF* 遺伝子の周辺領域を PCR で増幅すると、野生 OB3b 株よりも短いアンプリコンが得られ、*mxoF* 遺伝子が欠損していることが確認できた。抗 *MxaF* 抗体を用いてウェスタンブロッティング解析を行ったところ、タンパク質レベルでの *MxaF* の欠損を確認した。

OB3b $\Delta mxoF$ 株の培地交換における Cu^{2+} および Ce^{3+} イオンの添加/除去により、菌体生育モードとメタノール生産モードのスイッチングを試みた (Fig. 2)。菌体生育モードで培養した OB3b $\Delta mxoF$ 株をメタノール生産モードの培地に植え継いだ場合、菌体増殖は低下し、時間経過と共に培地中にメタノールが蓄積した。その後回収した菌体を再度菌体生育モードに植え継いだ場合、わずかにメタノールが蓄積したが、菌体増殖に伴ってメタノールが消費され最初の状態と同程度まで菌体増殖が回復した。以上の結果から、OB3b $\Delta mxoF$ 株のメタノール脱水素酵素発現制御によるメタン/メタノール変換に成功した。

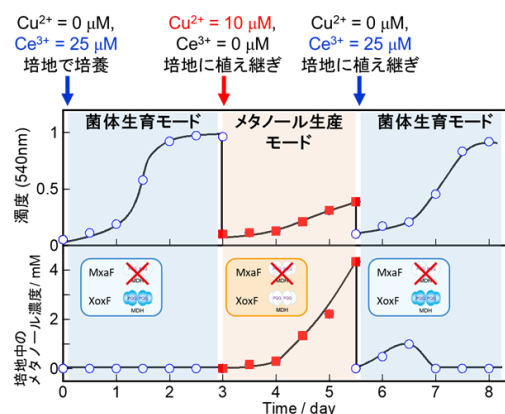


Fig. 2 OB3b $\Delta mxoF$ mutant switching between cell growth and methanol production conditions by modulating copper and cerium concentrations.

1) Ito, H.; Yoshimori, K.; Ishikawa, M.; Hori, K.; Kamachi, T., *Front. Microbiol.*, **2021**, Mar 22; 12, 639266

コブラ由来バイオオイルの水素化改質の多機能触媒の設計

(東京農工大学) ^{つなかわとしや} 綱川隼矢、^{せんえいか} 銭衛華

1. 緒言

ジェット燃料からの CO₂ 排出は地球温暖化を促進する要因の一つであり、これを受けて、航空業界は 2050 年までに CO₂ 排出量を半分にまで削減することを目指して掲げている。この目標を達成するためには、バイオジェット燃料の使用が必要不可欠である。そこで本研究では、近年ココナッツの生産での廃棄物であるコブラを水蒸気分解で製造したバイオオイル(Copra-BO)を改質するバイオジェット燃料製造法に着目した。Copra-BO には C₆-C₁₈ 炭化水素(20-30%)に加え、C₆-C₁₈ 遊離脂肪酸(40-50%)、含酸素化合物(10%程度)および少量のトリグリセリドが含まれている。Copra-BO をバイオジェット燃料に変換するために、脂肪酸の脱炭酸反応、含酸素化合物の水素化脱酸素反応および炭化水素の異性化とクラッキング反応が同時に起こる多機能触媒を設計する必要がある。そこで本発表では、アルカリ土類金属酸化物を ZSM-5 に担持し、さらに Pt を担持した多機能触媒を調製し、Copra-BO の改質を行った。

2. 実験

2.1. 触媒調製

多機能触媒は含浸法によって調製した。アルカリ土類金属硝酸塩水溶液を ZSM-5 に含浸させ、触媒 MeO/ZSM-5 触媒を調製した。さらに Pt を担持させ、Pt/MgO/ZSM-5 触媒を調製した。

2.2. 回分反応器による触媒性能評価

オートクレープによる Copra-BO の改質を、水素圧力 0-2 MPa、反応温度 300-340°C、反応時間 3-6 h で行った。Pt を含む触媒は、水素化還元(400°C、3 h)を行った。得られた気体生成物、液体生成物の分析を GC によって定性および定量した。

3. 結果および考察

Copra-BO の改質反応において、気体生成物として、C₁-C₅ 炭化水素、CO、CO₂ が、液体生成物として、C₅-C₁₈ 炭化水素が生成された。CO₂ の発生、C₆-C₁₈ 炭化水素の増加、脂肪酸の減少より、アルカリ土類金属酸化物での脂肪酸の脱炭酸が起こったことが示唆された。また、C₁-C₅ 炭化水素の生成より ZSM-5 による水素化クラッキングが起こったことがわかる。

Table 1 に各触媒および各反応条件での Copra-BO 中の脂肪酸の転化率(x_{FFA})、脂肪酸脱炭酸率(S_{DCO})、バイオジェット燃料留分である C₇-C₁₄ 炭化水素収率(Y_{JF})を示した。二機能触媒におけるアルカリ土類金属酸化物による影響では、MgO/ZSM-5 の S_{DCO} が最大であったが、 Y_{JF} は最も低い値となった(Entry 1-3)。反応条件について、触媒量(Entry 1, 4, 5)および反応時間(Entry 4, 8)を増加させたところ、 x_{FFA} 、 S_{DCO} 、 Y_{JF} が向上することがわかった。

水素圧力は 1 MPa の時、いずれのパラメータも最高値となった(Entry 4, 6, 7)。 S_{DCO} は 1 MPa の時より低くなった。これは、DCO より HDO が進みやすいことが考えられる。

次に三機能触媒を用いた Copra-BO の改質を行ったところ、二機能触媒の時と類似した生成物状態となった。二機能触媒との比較を行うと、 S_{DCO} と Y_{JF} が減少した。これは、Pt の含有による触媒中の MgO サイトと ZSM-5 の酸サイト割合の減少に起因していて、Pt が起こす反応が起こらなかった。しかし、反応中に生成されるコークが減少していることがわかった。そのため、Pt によるコーク抑制を見ることができた。

4. 結論

固体塩基/固体酸での二機能触媒では、Copra-BO 中の脂肪酸の脱炭酸率、炭素鎖の水素化クラッキングが起こっていることが確認できた。また、Pt の担持によってコーク生成が抑制されることがわかった。

Table 1 The result of test on diverse reaction condition.

Entry	Catalyst (supported by ZSM-5)	Reaction Condition			x_{FFA} [%]	S_{DCO} [%]	Y_{JF} [%]	w_{coke} [wt%]
		W_{cat} [g]	P_{H_2} [MPa]	t_{rea} [h]				
1	MgO	0.5	1	3	47.0	63.3	14.0	1.13
2	CaO	0.5	1	3	68.9	62.2	17.4	1.83
3	BaO	0.5	1	3	58.2	54.8	15.5	1.05
4	MgO	1	1	3	86.4	57.5	22.6	1.16
5	MgO	1.5	1	3	88.9	75.0	31.6	1.79
6	MgO	1	0	3	69.8	55.7	16.5	0.91
7	MgO	1	2	3	74.8	53.1	20.1	0.90
8	MgO	1	1	6	83.4	68.1	25.2	3.54
9	Pt, MgO	1	1	6	86.5	56.6	21.6	1.84

Utilization of biomass

[1B05-07] Utilization of biomass(2)

Chair: Weihua Qian(Tokyo Univ. of Agriculture and Technology)

Thu. Nov 11, 2021 10:15 AM - 11:30 AM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[1B05] Highly efficient degradation of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by continuous flow processing in multiple solvent system

○Pengru Chen¹, Aritomo Yamaguchi¹, Naoki Mimura¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

10:15 AM - 10:30 AM

[1B06] Liquid-Phase Synthesis of New Hydrocarbon Biodiesel Fuel (HiBD) from animal fat and oil

○Hikaru Shimada¹, Tetsuya Hirakawa¹, Kenji Asami¹, Haruki Tani², Yayoi Murakami³, Kaoru Fujimoto³ (1. The University of Kitakyushu Asami Laboratory, 2. Environment Energy Co., Ltd., 3. HiBD Research Institute, Inc.)

10:30 AM - 10:45 AM

[1B07] [Invited] Catalytic transformation of biomass into chemicals

○Atsushi Fukuoka¹ (1. Hokkaido University)

10:45 AM - 11:30 AM

Highly efficient degradation of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by continuous flow processing in multiple solvent system

(AIST) ○Pengru Chen • Aritomo Yamaguchi • Naoki Mimura

The synthesis of bio-based HMF is attractive because of its valuable market potentials. Here, we achieve the continuous formation of high selectivity and yield of HMF from fructose dehydration in a H₂O-1,4-dioxane (DIO)-methyl isobutyl ketone (MIBK) ternary solvent system over Amberlyst 70. The presence of DIO promotes the fructose conversion, and MIBK prevents the side reactions by extracting HMF from active aqueous phase.

Fructose dehydration • HMF • Solvent system
n.mimura@aist.go.jp (Naoki Mimura)

1. Introduction

Bio-based HMF, produced from acid-catalyzed dehydration of fructose (Fig. 1), has been identified as a versatile intermediate for clean fuels and degradable polymers.¹⁾ Production of HMF with high selectivity is challenging because of the high reactivity of its functional groups, causing concomitant side reactions under the evaluated reaction conditions. Solvents with high boiling point, such as dimethyl sulfoxide and gamma-valerolactone, are using to access high yield of HMF, leading to formidable energy consumption in downstream separation and distillation. Here, we perform an economical reaction system by using low boiling point solvents to continuously synthesize high selectivity of HMF from fructose dehydration.

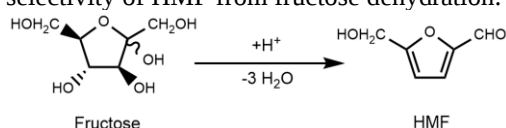


Fig. 1 Production of HMF from fructose dehydration.

2. Experimental method

The dehydration reaction was conducted in a flow reactor with Amberlyst 70 as the catalyst. The aqueous feed consisting of fructose and organic solvents were separately pumped to the reactor at certain flow ratio of two phases. A back-pressure regulator was installed to keep the reaction fluid in liquid state. Product sample was collected after the system reaching steady state and analyzed by HPLC and GC.

3. Results and Discussion

Fructose was successfully dehydrated to HMF over

Amberlyst 70 owing to its strong Brønsted acidity. Organic solvent present in the reaction mixture greatly affected the reaction performance. In the monophasic system with water miscible solvents, fructose conversion was above 90% and DIO gave higher yield of HMF than other solvents. FTIR analysis revealed the stabilization of HMF conformers in DIO. In addition, the rate constant gradually increased with the increase of DIO concentration. ATR-FTIR analysis of fructose in varying ratio of H₂O to DIO confirmed a blue shift of OH stretching vibration when increasing the amount of DIO, suggesting strengthened H-bond interactions which contributed to the increased dehydration rate.²⁾ However, the humins formation was significant in monophasic system. In contrast, biphasic system could minimize the side reactions by continuously extracting HMF from active aqueous phase. 94% carbon balance was achieved in H₂O/MIBK system ascribed to high partition coefficient of MIBK to HMF, whereas the fructose consumption rate was moderate with only 64% fructose conversion. Therefore, a H₂O/DIO/MIBK ternary system was performed in order to combine both benefits of monophasic and biphasic system. In this system, HMF with 93% selectivity was continuously produced at 90% fructose conversion (Fig. 2). We conclude that the presence of DIO and MIBK in the system simultaneously contributes to the facile fructose dehydration and inhibits the side reactions. In addition, the reaction system exhibited good stability even after 10 h.

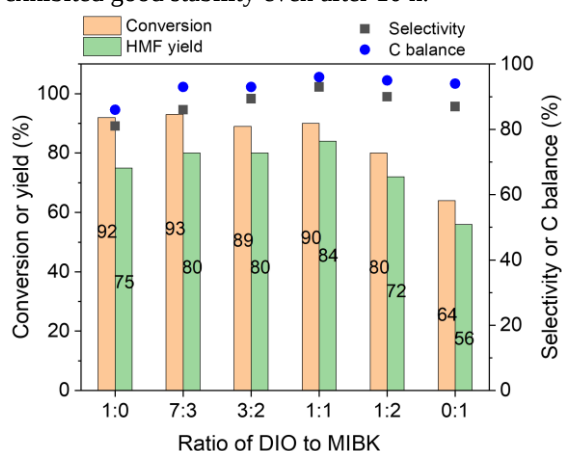


Fig. 2 Effect of the solvent system on fructose dehydration. Conditions: 0.3 M fructose, 0.5 g catalyst, 120 °C, 1:5 volume ratio of aqueous to organic phase (total 0.18 mL min⁻¹).

1) Q. Hou, *et al*, *Green Chem.*, **23**, 119 (2021)

2) T W. Walker, *et al*, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 617 (2018)

動植物性油脂からの新しい炭化水素系 バイオディーゼル燃料（HiBD）の液相合成

（北九州市立大*・環境エネルギー**・HiBD 研***）

しまだひかる^{*}、ひらかわてつや^{*}、あさみけんじ^{*}、たにはるき^{**}、むらかみやよい^{**}、ふじもとかおる^{***}
○島田光^{*}、平川哲也^{*}、朝見賢二^{*}、谷春樹^{**}、村上弥生^{***}、藤元 薫^{***}

1.緒 言

石油の代替燃料としてバイオマス液体燃料の重要性が近年高まってきている。我々は副原料を用いずに油脂類に固体触媒を用いた接触分解によって脱炭酸反応することにより炭化水素を得るHiBD(High quality Bio Diesel)法という新しいバイオディーゼル製造法の開発を進めている。[1]

本研究では、液相中で反応を行うことでコークの析出による触媒の固着を抑制し、長時間反応可能でより高効率なHiBD製造方式を開発することを目的とした。まず、液相合成に適した触媒を検討するため、固定床や攪拌槽で高活性を示したものの炭素析出が著しかったハイドロタルサイト(HT)など数種の触媒を選び、従来型のMgO/SiO₂触媒[2]と比較検討した。次に好結果を与えたHTを用い、反応器形状や還流塔の設置など反応システムの改良を実施した。

2.実験

触媒の選定実験では、セミバッチ式装置を用い、触媒 10 g、廃食油 50 g を仕込み、温度 430 °C、キャリアガス He(50 ml/min)、攪拌機は 300-360 rpm で反応を行った。氷冷トラップで凝縮した液体生成物を分解油として回収し重量基準で収率を求めた。凝縮しない気体成分はオンラインのGC-FIDで炭化水素類を、GC-TCDでCO、CO₂を分析し、生成量を算出した。反応システムの改良においては、反応器形状の影響、還流塔の設置および充填量や還流塔冷却方式などを検討した。

3.結果と考察

触媒の選定実験では、MgO/SiO₂よりもHTおよび硫酸アルミニウムが高い分解油収率とディーゼル留分選択性を与えた。さらに反応後の触媒のTG分析結果から、HTは炭素析出量が最も少ないことが分かった。またHT触媒は酸価が0.5 mg-KOH/g-oilであり、バイオディーゼルのニート規格(0.5 以下)を満たしている。脱炭酸反応に由来するCO₂の生成量が多かったことから、この触媒では脱炭酸反応が効率よく進行していることが明らかである。以上の結果より、液相スラリー反応の触媒としてはHT触媒が最も優れていると判断し、以下のシステム改良の検討に使用した。

システム改良においては、まず反応器の形状を検討し、液相の突沸トラブルに対応できるよう、液面から揮発した生成物の排出口までの距離を調整した。次に排出口の下流に還流塔を設置し、高沸点成分の十分な分解を進めた。さらに液充填量や還流温度などの最適化を行った。以上の改良を経て長時間連続運転試験を行った。Fig.1にCO、CO₂および生成油の酸価の経時変化を示す。また長時間試験を行うにあたっての反応条件の検討を行ったことで従来の液相合成より短時間で高収量の分解油を得るシステムを完成させた。しかし、長時間運転をする際に初期の昇温過程において突沸が発生した。反応時間3hまでの急激な変動は、反応初期の一時的な流出量の増大の影響である。この部分を除いてみると、MgO/SiO₂触媒ではCO₂生成量が急速に減少し、これに対応して酸価の著しい上昇が観察された。これは、脂肪酸からの脱炭酸反応に対する触媒活性が低下したことを示す。これに対してHT触媒では、CO₂生成量の低下は緩やかであり、酸価の上昇速度もMgO/SiO₂触媒よりもはるかに遅かった。この結果から、HT触媒の方が従来型のMgO/SiO₂触媒よりも長寿命化であることが明らかとなった。

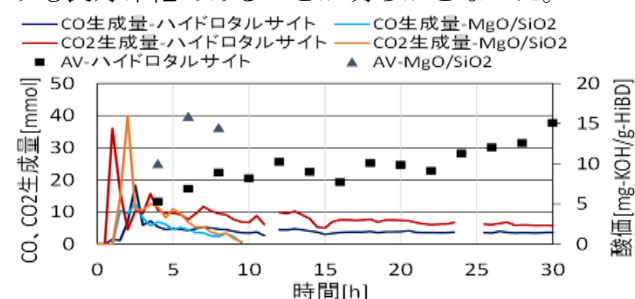


Fig.1 CO,CO₂生成量と酸価の経時変化

4.結論

液相スラリー反応用の触媒としてはHT触媒が最も優れているということを見出し、長時間反応を行うシステムを完成することができた。

5.引用文献

- [1] H. Tani, et al., Catal. Today, 164, 410 (2011).
- [2] N. Paweesuda et al., J. Jpn. Inst. Energy, 94, 1393 (2015).

触媒によるバイオマス資源の化学品への変換

(北海道大) 福岡 淳

1. 緒言

バイオマスは再生可能エネルギーの中で唯一の有機化合物からなる資源である。その中でも資源量が多く、食料と競合しない木質及び海洋バイオマスの利用は、脱炭素化に資すると期待されている（図 1）。木質バイオマスの主成分はグルコースの高分子であるセルロース、5～6 糖の高分子であるヘミセルロース、そして芳香族高分子であるリグニンである。このうち、最も資源量が多いセルロース部分を分解して単量体に変換できれば、様々な化学品を合成することができる[1,2]。しかし、セルロースは水素結合に基づく強固な結晶構造（図 2）をもち一般的な溶媒に不溶であり分解が困難である。さらに、高温・強酸条件下で加水分解を行うと、生成するグルコースの逐次反応が容易に進行して副生成物を与え選択性が低下する。

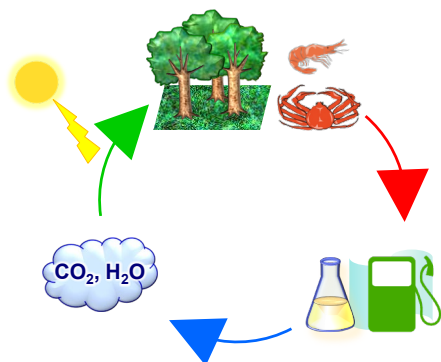


図 1. バイオマスを利用した炭素循環

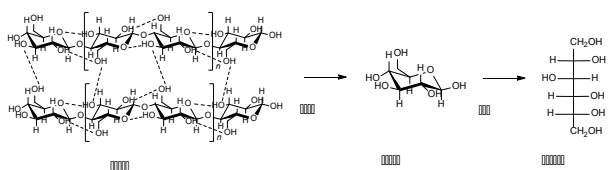


図 2. セルロースの構造と加水分解水素化によるソルビトール合成

酵素や硫酸を用いる既存のセルロース分解法は、反応速度・選択性・分離プロセス等で難点があり経済的なプロセスの確立はなされていない。一方、固体触媒は反応後の生成物との分離が容易であり、かつ反応条件の適用範囲が広いという利点をもつにもかかわらず、ほとんど検討されてこなかった。以上の背景から、固体触媒を基軸とする方法によりバイオマスを選択的に分解して基

幹化学品を合成することを研究目的とした。

2. 固体触媒によるセルロースの加水分解水素化

我々はまずセルロースの加水分解水素化によるソルビトールの合成に取り組んだ。本法では、セルロースの加水分解で生成したグルコースを反応系中で直ちに水素化し、化学的に安定な糖アルコール（ソルビトール）に変換するため、選択性の向上が期待できる（図 2）。ソルビトールは、プラスチックモノマーや緑内障治療薬として重要なイソソルビドなどの化学品原料になる。

その結果、白金やルテニウムなどの担持金属触媒上でセルロースの加水分解水素化反応が進行し、ソルビトールが収率よく得られることを見いだした[3]。この反応には固体基質と固体触媒の衝突が必要で、このような反応は進行しないと長年信じられていたが、我々はこの常識を覆し固体触媒でも反応が進行することを示した。この成果は、世界初の固体触媒によるセルロース分解であることから国内外で注目を集めるとともに、各地で同様の研究が行われるきっかけとなった。

次に、動力学的な検討を行い、担持金属触媒が水素化だけでなくセルロースの加水分解反応も促進することを明らかにした[4]。これにより、固体触媒がセルロースを加水分解できることを初めて実証した。この詳細を調べ、触媒担体の一つである活性炭にも加水分解活性があることを解明した[5]。この加水分解活性と高い耐水性が、活性炭の担体として優れている理由である。

さらに我々は、固体触媒として結晶性アルミノケイ酸塩の一つであるベータゼオライトを用い、疎水性の酸点を形成させると、ソルビトールをイソソルビドに効率的に変換できることを見いだした（図 3）[6]。従って、図 2 と図 3 を併せてセルロースから実用化学品であるイソソルビドまで固体触媒により一貫して導くことができた。

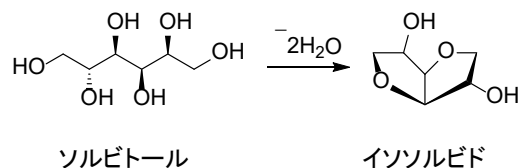


図 3. ソルビトールの分子内脱水によるイソソルビドへの変換

3. 弱酸点を持つ炭素触媒によるセルロースの加水分解

セルロースの加水分解水素化ではソルビトールなどの糖アルコールが生成するが、加水分解で反応を止められればグルコースが得られる。グルコースは各種有用化合物の原料となり、例えば発酵によるエタノールは燃料となるが、乳酸や5-ヒドロキシメチルフフルアルはバイオポリマーの原料となる。加水分解水素化反応で得た知見から、我々は活性炭を触媒に用いればセルロースを加水分解してグルコースを合成できるのではないかと推測した。炭素を触媒にすることができれば、経済性や元素戦略の観点からも望ましい。しかし、グルコース合成はソルビトール合成よりも格段に難しい。そこで我々は、グルコースを高収率で合成するためには、固体触媒と固体基質間の接触を高めて加水分解速度を最大化することが重要であると考え、活性炭とセルロースを一緒にボールミル処理する前処理方法を考案した。この前処理を用いることにより、反応は20分で完結し、グルコース収率88%を達成した(図4) [7]。ありふれた活性炭により糖を高収率かつ短時間で合成できることから、従来法に比べて圧倒的な優位性があり、多くのメディアに取り上げられた。動力的な検討を行った結果、この前処理により触媒と基質が強制的に接触させられるため、加水分解速度が13倍に向上し、むしろ均一系触媒よりも遥かに活性を高められることが分かった。

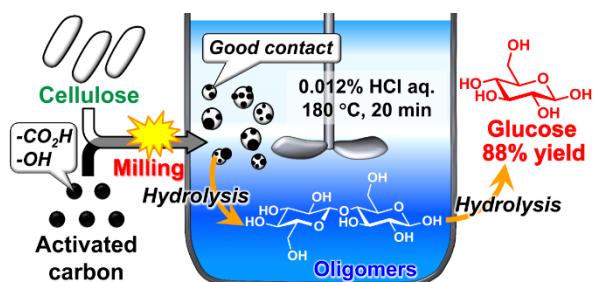


図4. 混合粉碎法を用いたセルロース加水分解

次に、セルロースの活性炭表面への吸着過程と加水分解過程からなる反応機構を解明した(図5) [8]。まず吸着に関し、活性炭の芳香族表面がセルロースをCH- π 水素結合により吸着することを示した。この時、水分子が疎水性表面から離れて自由度が増す疎水性相互作用が働くため、エントロピーが増大する。このエントロピー変化は一般的な吸着と対照的であり、温度を問わずセルロースの吸着を有利にする。次に、加水分解過程について、弱酸であるカルボキシル基が活性点であり、フェノール性水酸基が隣接すると特に高い活性を示すことを明らかにした。これは、フェノール性水酸基がセルロースと水素結合を形成するこ

とにより、隣接するカルボキシル基がグリコシド結合を攻撃する頻度が増加するためである。従来の研究ではセルロースを人工的に加水分解するためには強酸性が必要とされていたが、疎水性による吸着と弱酸を組み合わせればセルロースを加水分解できるという独創的な触媒設計指針を提示した。

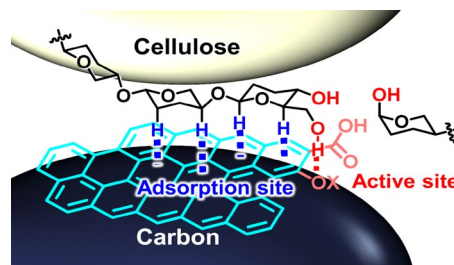


図5. 炭素表面の触媒反応機構

次に、実際の木質バイオマスを効率的に加水分解するための触媒系を構築した。木質バイオマスと純粋なセルロースとの決定的な相違は、加水分解反応後に触媒にリグニンが混入し、活性炭触媒が再使用できないことである。これは固体触媒共通の問題である。そこで、我々は活性炭の触媒機能をもとに、基質である木質バイオマス自身やリグニンを空気酸化する新規触媒調製法を考案した(図6) [9]。つまり、木質を高温で処理すると、炭化してセルロースの吸着点である芳香族が生成する。さらに、空気中の酸素に酸化されて活性点である弱酸点が付与される。本法では、反応後に触媒にリグニンが混ざっても、その混合物を同様に空気酸化すればリグニン部分も含めて触媒となり、触媒の循環が可能となる。これは、一般的な固体触媒を再使用するためには混入物を除去しなければならないことと真逆である。

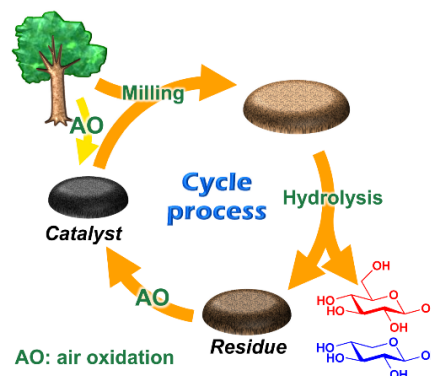


図6. 木質バイオマスの分解プロセス

この自己完結・循環型プロセスにより、木質バイオマスのセルロース部分からグルコースを、ヘミセルロース部分からキシロースを収率75%以

上で合成することに成功した。これは酵素法に匹敵する収率である。さらに、本法は外部から活性炭の供給を必要としないため、触媒コストは低く抑えられ、しかも廃棄物をほとんど発生しないという利点をもつ。

これまではセルロースをグルコースまで完全に加水分解する反応の開発を行ってきたが、次にセロオリゴ糖の合成を目標とした。セルロースのグリコシド結合を部分的に加水分解して得られる水溶性セロオリゴ糖は、微量でも植物に対してバイオスティミュラントとして作用し、病害耐性や成長を促進することが知られている。従って、農業において農薬や肥料の使用量を減らすことが可能となる。しかし、高機能を示す 3~6 量体のものを効率的に合成する方法がないため、これらは非常に高価（500~2000 円/mg）であり、応用研究は進んでいない。そこで、我々は炭素触媒とセルロースという低コスト材料から付加価値の高い水溶性セロオリゴ糖（3~6 糖）を合成することを試みた。

既に混合ボールミル処理したセルロース／空気酸化炭素触媒を加水分解すると、セロオリゴ糖が得られることが分かっていたが、バッチ式の反応では生成したセロオリゴ糖が系中に留まり続けるため逐次分解を抑制しきれず、高収率を維持したまま分子量分布を制御することは難しい。そこで、セロオリゴ糖の鎖長制御と高収率化を同時に達成するため、セミフロー式の反応法を開発した。空気酸化炭素触媒とセルロースを混合ミル処理後に反応管に充填し、水を流通させながら温度を上昇させていくと、150 °C 付近から加水分解が始まり、生成したセロオリゴ糖は水に溶けるため速やかに系外に排出された。空間速度や反応温度を変化させることにより、オリゴ糖の分子量分布を変えられ、6 量体をピークとする 3 量体以上のセロオリゴ糖を収率 70% で合成することができた（図 7）[10]。セロオリゴ糖合成については、工業プロセス化の観点からリン酸によるセルロース加水分解の系も比較検討している[11]。これらの手法で得られた水溶性オリゴ糖について、現在、共同研究先の企業が圃場試験によりバイオスティミュラントとしての評価を行っている。

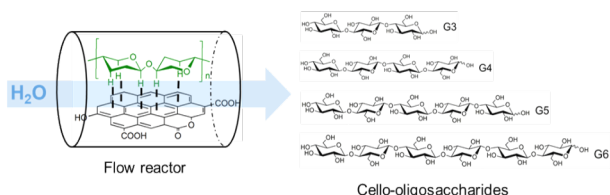


図 7. セミフロー反応系によるセルロースからセロオリゴ糖の合成

4. キチンの選択的解重合と有機窒素化合物の合成

キチンはバイオマスの中でセルロースに次ぐ第二の資源量を誇り、エビやカニの甲羅に大量に含まれている。キチンは *N*-アセチルグルコサミン（NAG）が β -1,4-グリコシド結合によって多数連結した高分子である（図 8）。NAG は、セルロースと似た構造をもつが、グルコースの 2 位の水酸基がアセトアミド基に置き換わったアミノ糖であり、窒素原子を含むことが大きな特徴である。キチンから NAG を合成できれば様々な有機窒素化合物への変換が期待できる。現在、有機窒素化合物の合成における工業的な窒素源は、大量の炭素排出を伴うハーバー・ボッシュ法で製造したアンモニアである。一方、キチンを原料にすれば炭素が循環するとともに、アンモニアを経由しないため窒素も循環可能となる（図 1）。

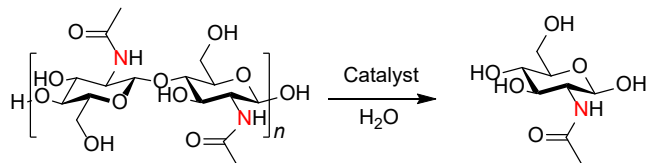


図 8. キチン加水分解による *N*-アセチルグルコサミンの合成

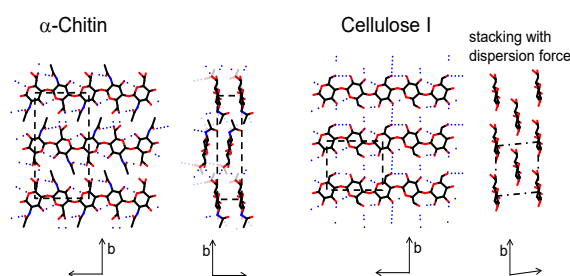


図 9. キチンとセルロースの構造

しかし、キチンは分子内・分子間の多数の水素結合を含んだ三次元的な結晶構造をもつため、セルロース以上に分解が困難である（図 9）。また、加水分解して単糖の NAG にすると 1 位にヘミアセタール基を持つため、反応性が高く容易に分解する。さらにキチン特有の問題もある。それは、キチンから NAG を合成するために加水分解の条件を適用すると、グリコシド結合だけでなく、アミド結合も加水分解を受けてしまうことである。アミノ基が遊離すれば副反応を誘発し、触媒毒にもなり、しかも NAG に比べて付加価値が低下する。このように選択的な分解が困難であることから、キチンはその 99% が利用されずに廃棄されており、研究もごく限られている。たとえば酵素によるキチン分解では数~10 日程度の長時間が必要である。キチンの分解法として濃塩酸を用いる方法もあるが、キチンに対して大過剰量（基質/触

媒比 < 0.01)の濃塩酸を必要とすることが問題である。従って、反応が短時間で完了し、かつ触媒条件で機能する反応系の開発が望まれている。

このような状況を鑑み、新規かつ選択的なキチン分解法の開発に取り組むこととした。我々は、ボールミルと硫酸を用いたメカノカタリシスによりキチンのグリコシド結合のみを選択的に切断することを着想した。実際にキチンに触媒量の硫酸を含浸しボールミル処理を行うと、アミド基を完全に保持したままグリコシド結合が切断できることを見だし、NAG を 61%収率で合成することに成功した[12,13]。大量の濃塩酸と酵素を用いる工業法の収率 (32%) を大きく上回っている。次にキチン加水分解機構を検討した。まず、本反応は熱反応ではなく、メカノカタリシスによるものであることを明らかにし、さらにボールミルのマクロな力が分子レベルでグリコシド結合を選択的に活性化し、プロトン化と引き続く結合開裂の両方を促進することを示した (図 10) [12]。これはメカノカタリシスという現象一般の理解に繋がる重要な知見である。

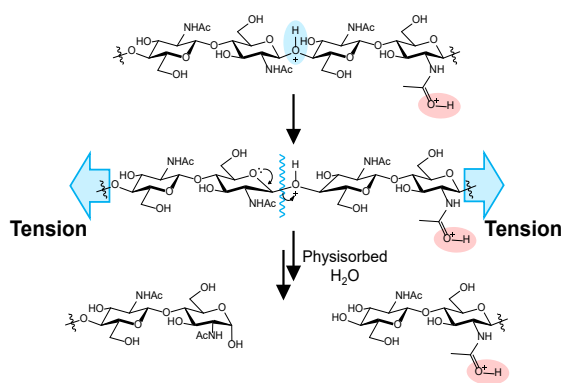


図 10. メカノカタリシスによるキチンの加水分解

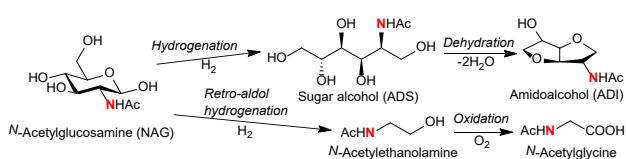


図 11. NAG からの有機窒素化合物の合成

我々はさらに、NAG からの有機窒素化合物の合成に取り組んだ (図 11)。まず、NAG を糖アルコール (ADS) に選択的に変換できる触媒系を考案し[13]、大量に合成・単離する方法を確立した。次いで、得られた糖アルコールを酸触媒により脱水することにより二環縮合アミドアルコール (ADI) を合成した[14]。この剛直な構造を持つ化合物は、高い耐熱性と機械強度を持つポリウレタンやポリアミドのモノマー前駆体として期待される。また、NAG のアミド基の電子的な性質を

利用して C-C 結合を位置選択的に切断できる触媒系を構築し、多くの用途を持つモノエタノールアミンと標準アミノ酸であるグリシンの誘導体を合成することに成功した。

5. 結言

以上のように、我々は再生可能資源である木質および海洋バイオマスの利用という観点からセルロースとキチンの触媒変換に取り組み、化学品合成のための新触媒の開発、反応機構の解明、反応プロセスの開拓および誘導体合成を達成してきた。今後は反応プロセスの実用化を目指して研究を進めていきたい。

文献

1. H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Green Chem.*, **15**, 1740-1763 (2013).
2. A. Shrotri, H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Acc. Chem. Res.*, **51**, 761-768 (2018).
3. A. Fukuoka, P. L. Dhepe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5161-5163 (2006).
4. H. Kobayashi, Y. Ito, T. Komanoya, Y. Hosaka, P. L. Dhepe, K. Kasai, K. Hara, A. Fukuoka, *Green Chem.*, **13**, 326-333 (2011).
5. H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, *ChemSusChem*, **3**, 440-443 (2010).
6. H. Kobayashi, H. Yokoyama, B. Feng, A. Fukuoka, *Green Chem.*, **17**, 2732-2735 (2015).
7. H. Kobayashi, M. Yabushita, T. Komanoya, K. Hara, I. Fujita, A. Fukuoka, *ACS Catal.*, **3**, 581-587 (2013).
8. M. Yabushita, H. Kobayashi, J. Hasegawa, K. Hara, A. Fukuoka, *ChemSusChem*, **7**, 1443-1450 (2014).
9. H. Kobayashi, H. Kaiki, A. Shrotri, K. Techikawara, A. Fukuoka, *Chem. Sci.*, **7**, 692-696 (2016).
10. P. Chen, A. Shrotri, A. Fukuoka, *ChemSusChem*, **12**, 2576-2580 (2019).
11. J. Hirayama, H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**, 273-278 (2020).
12. M. Yabushita, H. Kobayashi, K. Kuroki, S. Ito, A. Fukuoka, *ChemSusChem*, **8**, 3760-3763 (2015).
13. H. Kobayashi, K. Techikawara, A. Fukuoka, *Green Chem.*, **19**, 3350-3356 (2017).
14. T. Sagawa, K. Kobayashi, C. Murata, Y. Shichibu, K. Konishi, A. Fukuoka, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, 14883-14888 (2019).

Utilization of biomass

[2B09-12] Utilization of biomass(3)

Chair: Keiichi Tomishige (Tohoku Univ.)

Fri. Nov 12, 2021 1:00 PM - 2:00 PM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[2B09] Decarboxylation of various amino acids over carbon-based solid catalyst

○Tatsuki Mikane¹, Kazuya Imamura¹, Masaru Watanabe², Ayumu Onda¹ (1. Kochi University, 2. Tohoku University)

1:00 PM - 1:15 PM

[2B10] Hydrogenation of pyroglutamic acid into pyroglutaminol over supported Ni catalysts

○Reina Kaneda¹, Satoshi Suganuma¹, Etsushi Tsuji¹, Naonobu Katada¹ (1. Centre for Research on Green Sustainable Chemistry (GSC), Tottori University)

1:15 PM - 1:30 PM

[2B11] Furfural production from xylose over crystalline TiO₂

○Koichiro Endo¹, Hideki Kato², Atsushi Fukuoka¹, Kiyotaka Nakajima¹ (1. Hokkaido university, Institute for catalysis, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

1:30 PM - 1:45 PM

[2B12] Development of highly active nickel phosphide nanoparticle catalysts for the hydrogenation of mono- and disaccharides

○Sho Yamaguchi¹, Takato Mitsudome¹, Tomoo Mizugaki¹ (1. Osaka University)

1:45 PM - 2:00 PM

炭素系固体触媒を用いた様々なアミノ酸の脱カルボキシ化

(高知大*・東北大**) ○三金 樹生^{みかね たつき}・今村 和也^{いまむら かずや}・渡邊 賢^{わたなべ まさる}・恩田 歩武^{おんだ あゆむ}*

1. 緒言

バイオマス資源の中で、タンパク質、及びアミノ酸は、分子内にアミノ基を有し、含窒素化合物などの化学品の原料として期待される。しかし、それらの複雑な分子構造や熱変性等の特徴のために、触媒変換の研究例は多くない。

De Vos らは、アミノ酸から1級アミンへの脱カルボキシ化に対し、不飽和カルボニルを持つ有機化合物（イソホロンやシクロヘキセノンなど）が均一系触媒として有効に働くことを示した。¹⁾ 当研究室では、アラニンからエチルアミンへの脱カルボキシ化において、活性炭触媒が有効に働くことを見出した²⁾。また、活性炭の表面含酸素官能基の量と触媒活性に相関性がみられたこと、カルボキシ基を有するイオン交換樹脂は低活性だったことから、活性サイトは中性に近い表面含酸素官能基であると考えられた。おそらく、その触媒作用メカニズムは上述のイソホロンと同様に Figure 1 のような反応機構であると推測される。²⁾そこで本研究では、アラニン以外のアミノ酸に対する活性炭触媒の触媒特性の解明を目的とし、各アミノ酸に対する吸着特性と触媒活性の関係を調べた。

2. 実験

活性炭粉末 (Wako) を反応に用いた。アラニン、フェニルアラニン、メチオニンの触媒変換を水熱条件下で行った。典型的には、耐圧ガラス製バイアルに、触媒 10 mg, アミノ酸 1 % 水溶液 3 mL を導入し、密閉し、攪拌付きアルミブロックバスで所定の温度、時間で反応した。生成物分析は、HPLC (UV+RI), GC, GC-MS, TOC を用いて実施した。

3. 結果と考察

活性炭触媒を用いて反応温度 150 °C, 反応時間 12 時間におけるアラニン、フェニルアラニン、メチオニンの変換を行った。その結果を Table 1 に示す。触媒なしでは、いずれも対応するアミンを生成しなかった。活性炭触媒を用いた場合、アラニンでは転化率 36 % でエチルアミンが収率 15 %,

フェニルアラニンでは転化率 44 % でフェネチルアミンが収率 0.2 %, メチオニンでは転化率 60 % で 3-メチルチオプロピルアミンが収率 3.8 % で生成した。一方、いずれの反応でも反応後の TOC 値が 100% より低下しており、低収率の原因の 1 つとして、基質もしくは生成したアミンの吸着であることが考えられる。

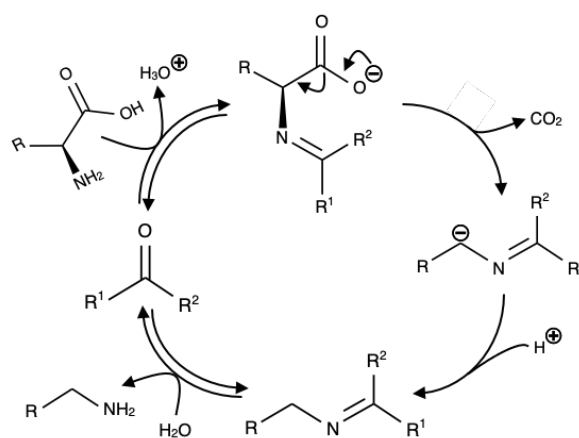


Figure 1 Possible reaction mechanism for formation of amines from amino acids¹⁾

Table 1 Decarboxylation of amino acids over activated-carbon catalyst.

Substrate	Conversion / %	Amine Yield /mol-%	TOC /%
Alanine	36	15	85
Methionine	60	3.8	65
Phenylalanine	44	0.2	49

Reaction conditions: 150 °C, 1 % amino acids aqueous solution 3 mL, AC 10 mg, 12 h, aluminum block bath heating.

- 1) Claes, L., Janssen, M., De Vos, D. E. *ChemCatChem*, 11, 4297–4306 (2019).
- 2) 三金樹生, 春木祥, 今村和也, 渡辺賢, 恩田歩武, 第 126 回触媒討論会 (2020); 同, 第 128 回触媒討論会 (2021).

担持Ni触媒によるピログルタミン酸からのピログルタミノール合成

かねだれいな すがぬまとし つじえつし かただなおのぶ
(鳥取大) ○金田玲奈, 菅沼学史, 辻悦司, 片田直伸

1. 緒言

多くの化成品原料となる含窒素化合物は、現在石油化学原料にアンモニア由来の窒素を導入して製造されており、エネルギー負荷の大きいプロセスである。バイオマス資源由来のアミノ酸を代替原料として利用できれば、窒素導入反応が不要になりエネルギー負荷の小さい方法で付加価値化合物を合成できる。グルタミン酸は天然に豊富に存在し、糖の発酵によって製造されているため、含窒素化合物の出発原料として有望である。グルタミン酸は加熱による脱水環化でピログルタミン酸へ容易に変換される。我々はRu/Al₂O₃触媒を用いて高圧水素下でグルタミン酸またはピログルタミン酸を加熱すると2-ピロリドンやピログルタミノールを生成することを報告している(図1)¹⁾。ピログルタミノールは医薬品原料の合成に用いられ、農薬やポリマー前駆体としても幅広く利用可能である。しかし、高価な貴金属触媒の利用はグルタミン酸変換の工業化の障壁となり得る。本研究では、まず卑金属触媒としてZrO₂担持Ni触媒を用いたところ、高い選択率でピログルタミノールを合成できることを見出した。さらに、担体の異なるNi触媒を調製し、ピログルタミン酸の水素化反応に対する活性・選択性の違いを比較した。

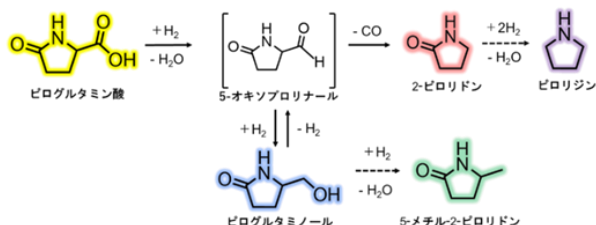


図 1. ピログルタミン酸の変換過程

2. 実験

担体としてZrO₂, Nb₂O₅はそれぞれZr(OH)₄(Sigma-Aldrich), Nb₂O₅·nH₂O (JRC-NBO-1, 触媒学会)を400 °Cで空気焼成して得た。SiO₂ (JRC-SIO-14, 触媒学会)はそのまま使った。Ni(NO₃)₂·6H₂Oをイオン交換水に溶かし、担体に滴下させスラリー状にし、室温で4 h攪拌し、110 °Cで一晩乾燥、空气中450 °Cで4 h焼成、水素流中500 °Cで4 h処理し、Ni担持量が1~15 wt%(特記無い場合10 wt%)の触媒を得た。以後ZrO₂, SiO₂, Nb₂O₅と表記する。17.6 mmol dm⁻³のピログルタミン酸水溶液2 gと0.02~0.04 gの触媒を容器に入れ、3 MPaの水素中230 °Cで2 h攪拌し、生成物をFID-GCで分析した。

3. 結果と考察

図2にNi/ZrO₂上でのピログルタミン酸の水素化反応に対するNi担持量の影響を示す。担持量3 wt%以

下ではピログルタミノール選択率は低く、ピログルタミン酸や5-オキソプロリナールがZrO₂表面に吸着していた可能性を示している。担持量5 wt%以上では転化率、ピログルタミノール収率が増加し、わずかに2-ピロリドン、5-メチル-2-ピロリドンも生成した。目的生成物であるピログルタミノール選択率は担持量10 wt%で最も高かった。

図3に担体の影響を示す。ZrO₂, Nb₂O₅担体上では触媒量を0.02 gから2倍にすると転化率、ピログルタミノール選択率が増加した。これは単純に5-オキソプロリナールの水素化速度が上昇したためと理解できる。SiO₂では触媒量0.02 gで既に高い転化率、ピログルタミノール選択率が得られていた。触媒量を2倍にするとピログルタミノール選択率が減少し、2-ピロリドン選択率が増加した。ピログルタミン酸の水素化速度が大きく、反応中でのNi表面の5-オキソプロリナールによる被覆率が高くなり、水素が吸着(反応)しにくくなるので、水素化が抑制され、相対的に脱カルボニルが速くなったためであると推測される。

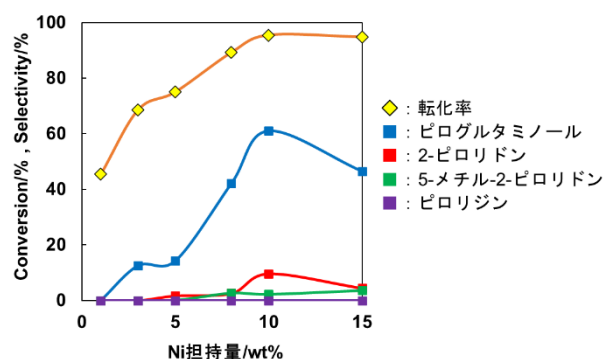


図 2. 担持量の異なるNi/ZrO₂を用いたピログルタミン酸の水素化反応 (触媒量: 0.04 g)

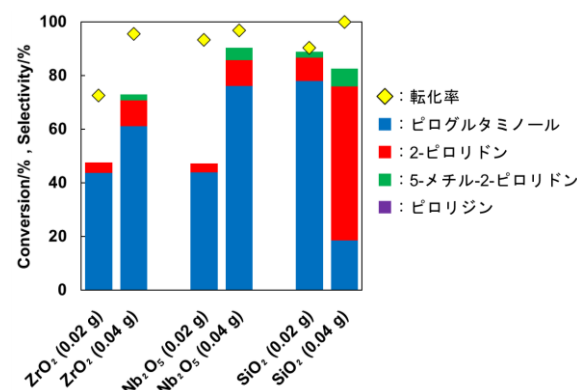


図 3. 担体の異なる担持Ni触媒用いたピログルタミン酸の水素化反応 (括弧内に触媒量を表記)

1) Suganuma, S et al., *ChemSusChem*, 12, 1381 (2019).

結晶性酸化チタンによるキシロースからのフルフラール合成

(北大触媒研*・東北大多元研**) ○遠藤 幸一朗*・加藤 英樹**・福岡 淳*・中島 清隆*

1. 緒言

草本系バイオマス由来のグルコースやキシロースから得られるフラン化合物（5-ヒドロキシメチルフルフラールやフルフラール）は、多様な基幹化学品を合成するための重要な中間体となる。現在、硫酸を利用したキシロースの脱水反応によってフルフラールが生産されているが（Quaker Oats プロセス）、更なる反応効率の向上および環境負荷の低減が求められている。我々は、結晶性の低いリン酸処理酸化チタンがグルコースから HMF への変換反応に対して高い活性を持つこと^{1,2)}、非晶質酸化ニオブがキシロースからのフルフラール合成に高い活性を示すことを報告した³⁾。触媒を長期的に利用するためには表面上に析出したフミンなどの有機物を 500 °C 以上の温度で焼成除去する再生処理が必要となるが、酸化ニオブは焼成に伴う結晶化によって活性低下が起こる。そこで本研究では、結晶性酸化チタンに着目し、フルフラール合成反応に対する活性・再利用性を検討した。

2. 実験

2.1 触媒調製

空气中で 700 °C で 5 時間焼成した 1 g の酸化チタン（岩谷産業，ST-01）を 1M のリン酸水溶液 200 mL に加え、室温で 48 時間攪拌することにより、表面水酸基を介してリン酸を触媒表面に固定した。比較として、未焼成体も同様の手順にてリン酸処理を行った。得られた触媒については、焼成温度と“P”を付与することにより焼成処理およびリン酸処理の有無を表す。

2.2 実験

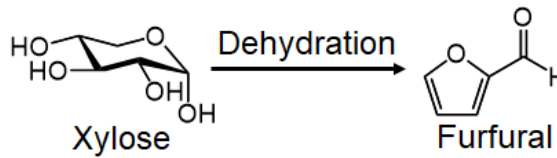
キシロースからフルフラール合成では、耐圧ガラス反応器にキシロース（75 mg）、水（2 mL）、NaCl（400 mg）とトルエン（8 mL）、触媒（100 mg）を加えて、オイルバス中で 140 °C、3 時間で加熱攪拌した。反応後の溶液を HPLC と GC を用いて分析した。また、Y 型ゼオライト、スルホン化樹脂（Amberlyst15）、水中機能ルイス酸錯体（Sc(OTf)₃）、および表面修飾剤であるリン酸を比較触媒として利用した。

3. 実験結果および考察

酸化ニオブは焼成処理によって非晶質から結晶体へと変化したのに対し、酸化チタンは原料のもつ結晶相（アナターゼ相）の僅かな結晶成長が確認されるのみだった。Table 1には、フルフラール合成反応

における触媒活性を示す。酸化チタンは、未焼成体と焼成体ともにリン酸処理によってフルフラール収率・選択率が向上しており、リン酸処理体の選択率はどちらの場合も約80%だった。酸化チタン表面に形成された水中機能ルイス酸は、キシロースの脱水反応に対しても有効である¹⁾。選択性の高い2つのリン酸処理体を比較すると、焼成処理によって収率が約30%程度減少した。これは結晶化に伴う表面積の低下により、活性サイト量が減少したためであると考察している。比較触媒であるリン酸は選択性が低いため、酸化チタン表面に固定したリン酸は副反応抑制に寄与している¹⁾。さらに反応後のP-TiO₂(700 °C)を500 °C焼成して再利用しても活性の低下がみられず、高い選択率でフルフラールを合成することができた。また、P-TiO₂(700 °C)はY型ゼオライトを含む他の比較触媒よりも高いフルフラール選択率を示した。見かけのフルフラール収率は基質・触媒比によって制御できるため、P-TiO₂(700 °C)は活性・安定性の観点からフルフラール合成において良好な固体触媒になることが分かった。

Table 1. Conversion of xylose to furfural



Catalysts	Conv. (%)	Yield (%)	Selec. (%)
TiO ₂ (未焼成)	100	64	64
P-TiO ₂ (未焼成)	99	79	80
TiO ₂ (700°C)	97	61	63
P-TiO ₂ (700°C)	64	54	84
H-Y zeolite	84	37	44
Amberlyst15	72	38	53
Sc(OTf) ₃	90	48	53
H ₃ PO ₄	93	50	54

- 1) R. Noma, K. Nakajima, M. Kitano, S. Hayashi, M. Hara, *JPC C*, **2015**, *11*, 17117-17125
- 2) G. Li, E. Pidko, E. Hensen, K. Nakajima, *ChemCatChem*, **2018**, *10*, 4084-4089
- 3) N. K. Gupta, A. Fukuoka, K. Nakajima, *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 2430-2436

単糖・二糖類の還元反応に高活性を示す リン化ニッケルナノ粒子触媒の開発

やまぐちしょう みつどめたかと みずがきともお
(大阪大) ○山口 渉・満留敬人・水垣共雄

1. 緒言

グルコースの還元反応により得られるソルビトールは、甘味料や化粧品等の多様な用途が存在する重要な有用小分子の一つである。従来の工業的なグルコース還元反応では、主にスポンジニッケル(Raney Ni)が触媒として用いられているが、これらの触媒は活性が低く、大気中で自然発火性があるため取り扱いが難しい。近年では、高活性な Ru/C 触媒も用いられているが、Ru は高価かつ希少な貴金属である。このような背景から、温和な条件下でグルコースを還元する、高活性かつ安定な環境調和性の高い非貴金属触媒系の開発が強く望まれている。

最近我々の研究グループでは、ニッケルおよびコバルトをリン化した合金ナノ粒子触媒(nano-Ni₂P, nano-Co₂P)が、種々の液相での分子変換反応に高い活性、選択性を示すことを見出している¹⁾。また、これらの触媒は、既存の非貴金属水素化用触媒と異なり、発火性がなく大気中で安定なため取り扱いが容易である。そこで本研究では、nano-Ni₂Pを用いたグルコース還元を検討した。その結果、層状複水酸化物であるハイドロタルサイト(HT: Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃・4H₂O)に nano-Ni₂P を分散担持した触媒(nano-Ni₂P/HT)が、温和な反応条件下でグルコースを高効率に還元し、高選択的にソルビトールを与えることを見出した²⁾。また、本触媒はグルコース以外の単糖・二糖類の還元に対しても有効に作用することがわかった。

2. 実験

nano-Ni₂Pは既報に従い調製した。触媒反応は、テフロン内筒型ステンレス製オートクレーブに、所定量の触媒、基質、水を加え、水素加圧下加熱攪拌して反応を行った。生成物の定量および同定は、HPLCを用いて行った。

3. 結果および考察

調製したnano-Ni₂P/HTのHAADF-STEM像およびEDXによるNiとPの元素マッピングから、HT上のnano-Ni₂Pは平均5.3 nmのナノ粒子であり、粒子中にNiとPが均一に分散していることが明らかとなった(Figure)。

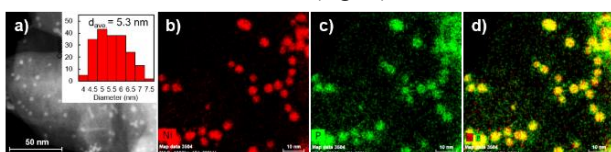


Figure. (a) HAADF-STEM image of nano-Ni₂P/HT. Elemental maps of (b) Ni and (c) P. (d) Composition overlay image formed from (b) and (c).

20 bar H₂, 100 °C, 2 hの条件下で、グルコース還元を検討した(Table)。nano-Ni₂P/HTは極めて高い触媒活性を示し、収率99%でソルビトールを与えた(Entry 1)。一方、nano-Ni₂Pを用いた時、グルコース転化率とソルビトール収率はそれぞれ9および3%とな

った(Entry 2)。HTに固定化した酸化ニッケルを水素還元した0価のニッケルナノ粒子(Ni⁰/HT)を用いても、ほとんどソルビトールは得られなかった(Entry 3)。これらの結果から、リン化したNi種をHTに担持することで初めて高い触媒性能が発現することがわかる。さらに、工業的なグルコース還元において使用されるRaney Niは、この温和な条件下でほとんど反応を促進させなかった(Entry 4)。一方、貴金属触媒であるRu/Cは還元反応を促進したが、ソルビトール収率は88%へと低下し、異性体であるマンニトールが8%で得られた(Entry 5)。本結果は、nano-Ni₂P/HTが貴金属に匹敵する触媒性能を持つことを示す。また、nano-Ni₂P/HTを用いて常温・常圧水素下におけるグルコース還元を検討したところ、本触媒はソルビトールを高収率で与えた(Entries 6,7)。これは、非貴金属触媒により常温・常圧水素下でグルコース還元反応を促進した世界で初めての例である。本触媒は、グルコース以外の単糖(キシロース)および二糖(マルトース)にも適用でき、さらに、これら全ての糖還元反応において、これまでの非貴金属触媒の中で最も高い触媒回転数を示し、かつ再使用可能であることがわかった。

Table Hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol.

Entry	Catalyst	H ₂ [bar]	Temp. [°C]	Time [h]	D-Glucose Conv. [%] ^a	D-Sorbitol Yield [%] ^b
1	nano-Ni ₂ P/HT	20	100	2	>99	99
2	nano-Ni ₂ P	20	100	2	9	3
3	Ni ⁰ /HT	20	100	2	84	<1
4	Raney Ni	20	100	2	4	4
5	Ru/C	20	100	2	>99	88
6	nano-Ni ₂ P/HT	50	25	72	90	90
7 ^c	nano-Ni ₂ P/HT	1	100	12	>99	73

^aReaction conditions: catalyst (6.6 mol% Ni or Ru), D-glucose (0.5 mmol), water (3 mL). ^bConversion of D-glucose and yield of D-sorbitol were determined by HPLC analysis based on an internal standard method. ^cCatalyst (13 mol% Ni).

種々の構造解析結果から、この高い触媒性能の発現は、nano-Ni₂PとHTとが、それぞれ水素分子および糖のカルボニル基を活性化する協奏的触媒作用に起因することがわかった。

- 1) Fujita, S., Nakajima, K., Yamasaki, J., Mizugaki, T., Jitsukawa, K., Mitsudome, T., *ACS Catal.*, **10**, 4261 (2020); Mitsudome, T., Sheng, M., Nakata, A., Yamasaki, J., Mizugaki, T., Jitsukawa, K., *Chem. Sci.*, **11**, 6682 (2020); Ishikawa, H., Sheng, M., Nakata, A., Nakajima, K., Yamazoe, S., Yamasaki, J., Yamaguchi, S., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *ACS Catal.*, **11**, 750 (2021); Fujita, S., Yamaguchi, S., Yamasaki, J., Nakajima, K., Yamazoe, S., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *Chem. Eur. J.*, **27**, 4439 (2021); Fujita, S., Imagawa, K., Yamaguchi, S., Yamasaki, J., Yamazoe, S., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *Sci. Rep.*, **11**, 10673 (2021); Sheng, M., Fujita, S., Yamaguchi, S., Yamasaki, J., Nakajima, K., Yamazoe, S., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *JACS Au*, **1**, 501 (2021); Sheng, M., Yamaguchi, S., Nakata, A., Yamazoe, S., Nakajima, K., Yamasaki, J., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **9**, 11238 (2021)
- 2) Yamaguchi, S., Fujita, S., Nakajima, K., Yamazoe, S., Yamasaki, J., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *Green Chem.*, **23**, 2010 (2021); Yamaguchi, S., Fujita, S., Nakajima, K., Yamazoe, S., Yamasaki, J., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **9**, 6347 (2021); Yamaguchi, S., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **23**, 3227 (2021)

Utilization of biomass

[2B13-15] Utilization of biomass(4)

Chair:Tomoo Mizugaki(Osaka Univ.)

Fri. Nov 12, 2021 2:15 PM - 3:30 PM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[2B13] [Invited] Renewable energy utilization systems toward carbon zero society considering regional specific conditions

○Kazuei Ishii¹ (1. Hokkaido University)

2:15 PM - 3:00 PM

[2B14] Transesterification of Bio Based Fatty Acid Esters by Solid Base Catalysts

○Swetha SUDHAKARAN¹, Palawat Unruean², Boonyarach Kitiyanan², KOTOHIRO NOMURA¹ (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Chulalongkorn University)

3:00 PM - 3:15 PM

[2B15] Continuous conversion of glycerol to lactic acids over metal-acid bifunctional catalyst

○Erisa Kano¹, Takeshi Aihara¹, Hiroki Miura^{1,2,3}, Tetsuya Shishido^{1,2,3} (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, 3. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries Kyoto University)

3:15 PM - 3:30 PM

脱炭素社会を目指した地域特性に応じた再生可能エネルギー利用システム

(北海道大学大学院工学研究院) 石井一英^{いしつかずえい}

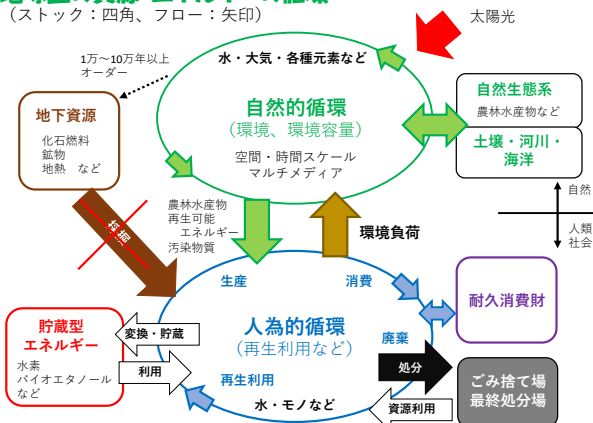
1. はじめに

再生可能エネルギーの利用を拡大するためには、電気のみならず、加熱・冷熱、輸送のすべてのエネルギーを考慮して、かつ地域特性に応じたエネルギー変換、貯蔵、輸送、利用までのサプライチェーンを構築する必要がある。本報告では、特にバイオマスエネルギーのシステム構築事例とその課題について講演する。

2. 地球上の資源・エネルギーの循環

地球上の資源・エネルギーの循環

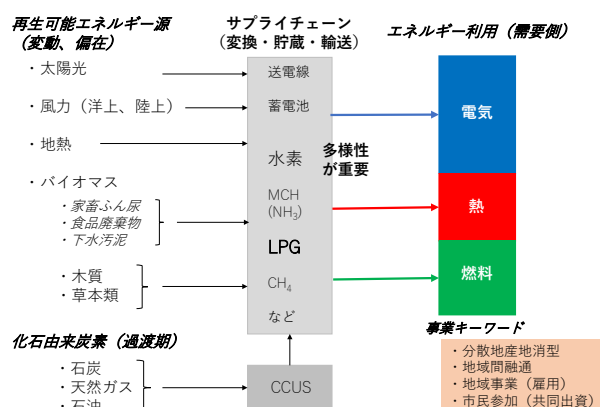
(ストック：四角、フロー：矢印)



- ・資源制約（エネルギーやレアメタルなどの鉱物資源）や再生可能エネルギーの利用が叫ばれる中、自然的循環で得られる物質やエネルギーを効率的に使える未来が必要である
- ・太陽光や風力エネルギー、季節性のあるバイオマス資源、そして資源の供給場所と需要場所の乖離や偏在、これらの空間的、時間的変動も考慮した正味の効率向上が必要である。電気は供給側と需要側の量が合わないといけない。太陽光や風力の余剰電気を蓄電池（実時間スパンの貯蔵）や水素（季節を超えた貯蔵）として保管することが重要である。
- ・すなわち、フローとストックを上手に使いこなすことができれば、自然的循環の中で、人

類は生き延びることができる可能性がある。

3. 地域特性を活かした再エネサプライチェーンの構築



多様な地域資源を、既存と新規のものをうまく組み合わせながら多様なサプライチェーンを地域主導で作し、電気、熱、燃料に対処していく必要がある。

4. 脱炭素社会はまちづくりの手段



脱炭素社会の達成は、環境問題解決のために重要である。しかし、最終目的ではない、自分が住んでいる、住みたいと思うまちづくりの一つの手段である。ボトムアップ型で地域ニーズ主導のまちづくりの一環として脱炭素が達成されることを望んでいる。

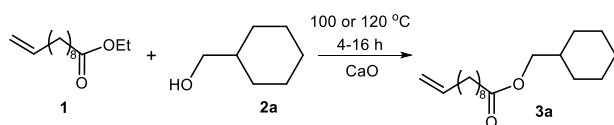
Transesterification of Bio Based Fatty Acid Esters by Solid Base Catalysts

(都立大院理*・チュラロンコン大 PPC**) ○Swetha Sudhakaran*・Unruean Palawat**・

Boonyarach Kitiyanan**・Kotohiro Nomura*

1. Introduction

Long chain aliphatic esters derived from plant oil are promising starting chemicals for their possibility of applications as biobased polymers¹ as well as oleochemicals. Development of efficient catalytic transesterification process under mild conditions without excess alkaline reagent has been an important subject. Recently, efficient conversion of plant oils by the transesterification with methanol by CaO catalyst has been demonstrated.² We thus report our results in the reaction of ethyl 10-undecenoate (**1**) with cyclohexanemethanol (**2a**) in the presence of CaO (**Scheme 1**) under various conditions and present the substrate scope with various alcohols.



Scheme 1

2. Experimental

Reagent grade CaO was activated upon heating in vacuo and stored under N₂. Ethyl 10-undecenoate (**1**, 6.0 mmol), cyclohexanemethanol (**2a**, 12.0 mmol) and CaO (25 mg) were charged in the glass reaction tube, and the mixture was heated at 100 or 120 °C with stirring. The conversion, yield, selectivity, and TON were calculated based on gas chromatography using an internal standard.

3. Results and discussion

It was revealed that the activity was affected by the activation (pre-baking) temperature employed (120, 200, 300 °C, 6 h). As summarized in **Table 1**, the activities (and the yield after 16 h) conducted at 120 °C were higher than those at 100 °C; the reaction at 120 °C almost completed after 6 h. The activity was affected by **1:2a** molar ratios, and rather excess **2a** favored to proceed the reaction. In most cases, the reaction proceeded with high selectivity (>95 %) to afford the ester (**3a**) in high yield.

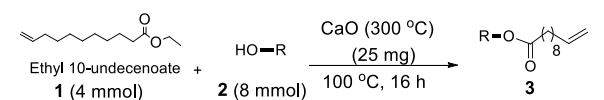
The reactions with various mono alcohols (primary, secondary alcohols) and diols also afforded esters in moderate to good yield with high selectivity (**Scheme 2**). More details will be introduced in the symposium.

Table 1. Transesterification of **1** with **2a**.

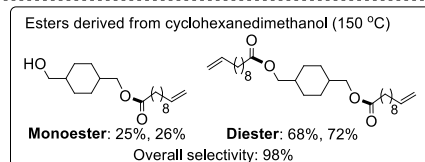
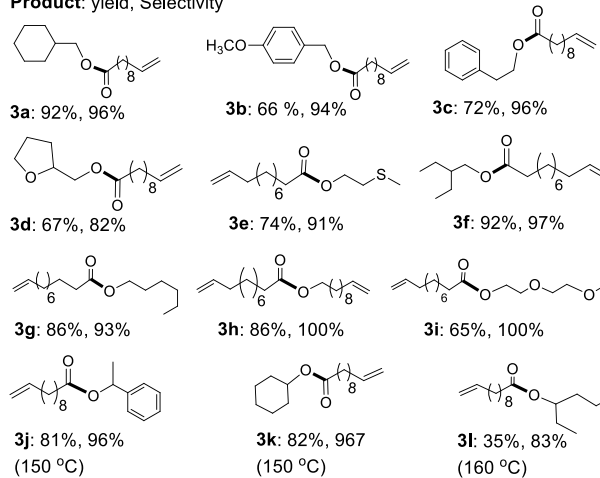
temp / °C	time / h	1:2a / mmol	conv. ^b / %	yield ^b / %	select ^b / %	TON ^c
100	6	6:12	87	83	96	11
100	16	6:12	88	86	98	12
120	2	6:12	61	58	95	7.8
120	4	6:12	88	86	97	12
120	6	6:12	95	93	98	12
120	16	6:12	96	94	97	13
120	16	6:9	92	89	96	12
120	16	6:7.5	88	86	98	12
120	16	6:6	67	65	97	8.7

^aConditions: CaO (25 mg) activated at 300 °C. ^bBased on **1**.

^cBased on Ca.



Product: yield, Selectivity



Scheme 2. Alcohol scope in the transesterification.

References

1. K. Nomura, N. W. B. Awang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **9**, 5486 (2021).
2. U. Palawat, B. Kitiyanan, to be submitted.

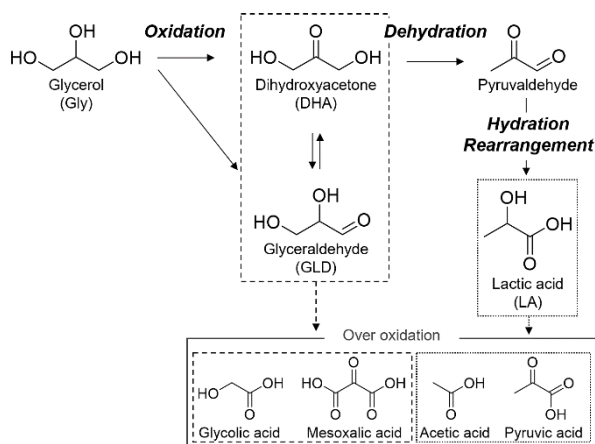
金属-酸二元機能触媒によるグリセロールからの 乳酸連続合成

(都立大院都市環境*・都立大水素社会構築セ**・京大 ESICB***)

○加納 絵梨沙*・相原 健司*・三浦 大樹***・穴戸 哲也***

1. 緒言

近年、安価かつ供給過剰であるグリセロール (Gly) を原料とする乳酸 (LA) への選択的変換反応が注目されている¹⁾。LA は、食品、医薬品、生分解性プラスチック等、様々な化成品の重要な合成原料である。Gly から LA を得るには酸化、脱水、水和、異性化を効率的・選択的に進行させる必要がある (Scheme 1)。一方、Gly を含むバイオマス関連物質の転換反応では多くの場合、バッチ式反応器が用いられており、グリーンケミストリーの観点から連続的な転換が可能なフローリアクタおよびフローリアクタに適用可能な高活性な触媒の開発が求められている。本研究では、担持 Pt 触媒と液相フローリアクタによる均一系塩基フリーの条件における Gly から LA への一段連続合成を検討した。また担体の酸性質の影響について検討した。



Scheme 1. Reaction pathway of conversion of glycerol to lactic acid.

2. 実験

層状酸化ニオブ ($L\text{-Nb}_2\text{O}_5$) は、既報に従い調製した²⁾。担持 Pt 触媒は H_2PtCl_6 を Pt 源として含浸法により調製した。Pt 担持量は 0.5 wt% とした。Gly から LA の連続合成は、固定床流通式反応装置を用いて行った。反応物、生成物の定性・定量には FID-GC, HPLC, TCD-GC を用いた。

3. 結果と考察

Fig. 1(A) に種々の金属酸化物に担持した Pt 触媒を用いた反応初期の Gly 転化率および各生成物の選択率を示す。酸点が存在しない Pt/SiO₂ 触媒で

は、酸化反応のみが進行し、主に酸化生成物である GLD と DHA が生成した。一方、酸点・塩基点を有する金属酸化物 ($L\text{-Nb}_2\text{O}_5$, Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2) を担体とした際に LA が生成した。特に水中で機能する酸点をもつことが報告されている Nb_2O_5 ³⁾ や TiO_2 ⁴⁾ を担体に用いた際に、NaOH などの塩基を添加することなく、高い選択性で LA が得られた。また、 Nb_2O_5 よりも比表面積が大きく、酸量の多い $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$ が高い LA 選択率を与えた。Pt/ $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 触媒の安定性を評価したところ、80 時間失活せず、高い LA 選択率 (> 70 %) を示し、LA が連続的に得られた。

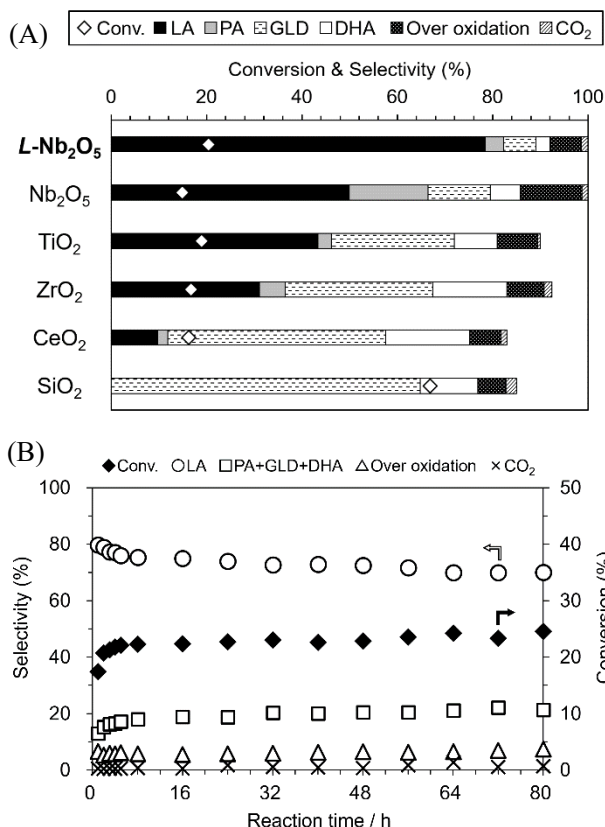


Fig. 1 Conversion of Gly to LA over various supported Pt catalysts. (A) Effect of support. Conditions: Catalyst 0.2 g, 0.4 M Gly aq. 0.2 mL min⁻¹, O₂ (0.5 MPa) 2 mL min⁻¹, 1 h, 413 K. (B) Time course of reaction over Pt/ $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Conditions: Catalyst 0.2 g, 0.4 M Gly aq. 0.2 mL min⁻¹, O₂ (0.5 MPa) 2 mL min⁻¹, 413 K.

- 1) S. Feng et al., *Fuel Process. Technol.* 2020, **197**, 106202.
- 2) T. Murayama et al., *Catal. Sci. Technol.* 2014, **4**, 4250.
- 3) K. Nakajima et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**, 4224.
- 4) K. Nakajima et al., *J. Phys. Chem. C* 2013, **117**, 16028.

Utilization of biomass

[2B16-20] Utilization of biomass(5)

Chair: Kiyotaka Nakajima (Hokkaido Univ.)

Fri. Nov 12, 2021 3:45 PM - 5:00 PM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[2B16] Catalytic synthesis of α -amino acid: Selective conversion of glyceric acid to alanine over bifunctional Ru/TiO₂

○Shiro Saito¹, Shixiang Feng¹, Hiroki Miura^{1,2,3}, Tetsuya Shishido^{1,2,3} (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University, 3. Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries, Kyoto University)

3:45 PM - 4:00 PM

[2B17] Hydrogenation of amino acids with cyclic secondary amines into amino alcohols over supported Pt catalyst

○Chinami Kaku¹, Sayo Kimura¹, Satoshi Suganuma¹, Etsushi Tsuji¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

4:00 PM - 4:15 PM

[2B18] Control of deoxygenation, isomerization and cracking reactions of PFAD over bifunctional hydrogenation catalysts

○Yusei Kawano¹, Kihoon Kim¹, Eika Qian¹ (1. Tokyo University of Agriculture and Technology)

4:15 PM - 4:30 PM

[2B19] Effect of composition ratios of Sr-substituted hydroxyapatite catalysts on alkanediol conversions

○Chieko Mori¹, Asato Nakagiri¹, Shuhei Ogo¹, Kazuya Imamura¹, Ayumu Onda¹ (1. Kochi University)

4:30 PM - 4:45 PM

[2B20] Hydrogenation of guaiacol over graphite-supported platinum-palladium bimetal catalysts in aqueous ethanol solution

○Daiki Horyo¹, Etty Nurlia Kusumawati¹, Hidetaka Nanao¹, Osamu Sato², Aritomo Yamaguchi², Masayuki Shirai^{1,2} (1. Graduate School of Arts and Sciences, Iwate University, 2. Advanced Industrial Science and Technology, AIST)

4:45 PM - 5:00 PM

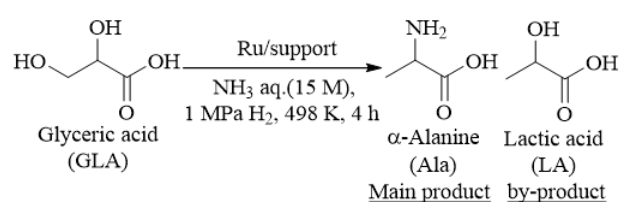
Ru/TiO₂ 触媒によるグリセリン酸からアラニンへの転換反応

(都立大 都市環境*・都立大 水素社会構築セ**・京大 ESICB***)

○ 齋藤 嗣朗*・馮 仕 祥*・三浦 大樹****・宍戸 哲也****

1. 緒言

有用化成品である α -アミノ酸の化学合成プロセスとして Strecker 反応¹⁾が知られている。しかし、毒性の強いシアン化物を使用するなど課題がある。そこで、触媒を用いたより環境負荷の少ないアミノ酸合成方法が望まれている²⁾。本研究では、バイオマス由来のカルボン酸であるグリセリン酸 (GLA) を基質とした α -alanine (Ala) の合成 (Scheme 1) に有効な触媒の検討を行った。



Scheme 1 Synthesis of α -alanine

2. 実験

担持 Ru 触媒 (Ru/Support) は RuCl₃·nH₂O を Ru 源とする含浸法によって調製した。Ru 担持量は 3 wt% とした。反応はバッチ式で行った。反応器に触媒、GLA、アンモニア水を加え、水素雰囲気下にて所定温度、圧力で行った。反応物、生成物は HPLC によって分析した。

3. 結果と考察

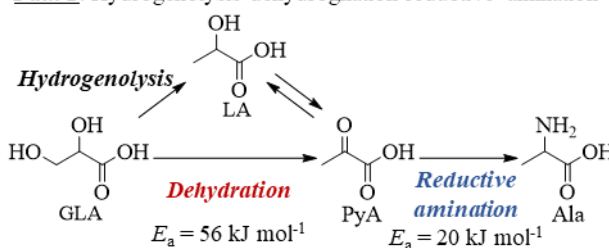
種々の金属酸化物と活性炭を担体とした担持 Ru 触媒を用いた反応の結果、アナタース型 TiO₂ (TiO₂-A) を担体とした場合に反応が効率的に進行し、Ala を得られた³⁾。

Scheme 2 に想定される反応経路を示す。Ru/TiO₂-A では、Ala と乳酸 (LA) が並行して生成した。また、Ar 雰囲気下 (H₂ 非存在下) では、ピルビン酸 (PyA) が生成した。H₂O を溶媒とした場合に、LA が選択的に得られた。さらに、TiO₂-A のみを用いて反応を行ったところ、脱水反応が進行した。GLA, PyA を基質とした反応の活性化エネルギーは、それぞれ 56 kJ mol⁻¹, 20 kJ mol⁻¹ であった。これらの結果から、脱水-還元的アミノ化経路 (Path 2) で進行し、律速段階は TiO₂ 上での GLA から PyA の脱水過程と考えられる。生成した PyA は、Ru 金属ナノ粒子上での還元的アミノ化によって Ala へ変換される。LA は PyA の一部が水素化され生成したと考えられる。

H₂O 溶媒での GLA の脱水の活性化エネルギーを求めたところ、59 kJ mol⁻¹ となり、NH₃ 存在下の場合と同程度の値となった。一方で、頻度因子は H₂O 溶

媒の場合に NH₃ 存在下と比較して著しく大きくなった (Table 1)。これは、NH₃ 存在下では、ルイス酸点に基質と NH₃ が競争的に吸着することを反映していると考えられる。脱水反応に対する TiO₂-A の活性を評価するため、Ru/TiO₂-A, Ru/L-Nb₂O₅ (層状酸化ニオブ) について比較した。NH₃ 存在下では Ru/TiO₂-A のみ反応が進行した。一方で、H₂O 溶媒の場合 (NH₃ 非存在下) では Ru/TiO₂-A, Ru/L-Nb₂O₅ の両方で脱水反応が進行した。TiO₂ の酸強度は Nb₂O₅ と比較して弱いと報告されている⁴⁾。したがって Ru/TiO₂-A, Ru/L-Nb₂O₅ の GLA の脱水に対する活性の違いは、酸強度の違いによる NH₃ の阻害の大きさを反映していると推定した。

Path 1: Hydrogenolysis-dehydrogenation-reductive amination



Path 2: Dehydration-reductive amination

Scheme 2. Possible reaction path of GLA to Ala

Table 1 E_a for dehydration of GLA over Ru/TiO₂-A

Condition	E_a / kJ mol ⁻¹	A / h ⁻¹
NH ₃	56	2.5×10^5
H ₂ O	59	18.6×10^5

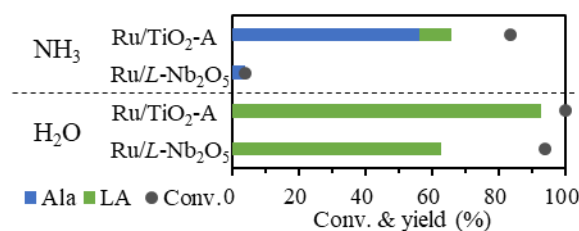


Fig. 1 Catalytic conversion of GLA

Condition: 0.5 mmol GLA, 1 MPa H₂, 498 K, 4 h, NH₃ aq. or H₂O

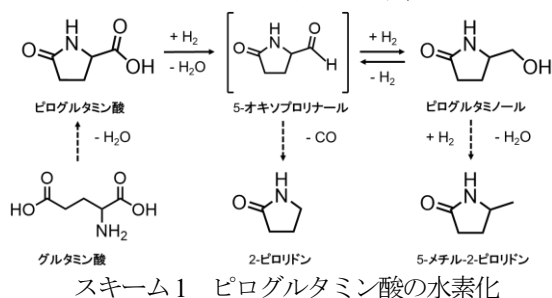
- 1) M. Shibasaki, M. Kanai, T. Mita, *Organic Reactions*, **2004**, 70, 1-119
- 2) T. Fukushima, M. Yamauchi, *Chem Commun*, **2019**, 55, 5093-5098
- 3) 齋藤, Feng, 三浦, 宍戸, 第 126 回触媒討論会 P031
- 4) K. Nakajima, R. Noma, M. Kitano, M. Hara, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 16028-16033.

担持Pt触媒による環状二級アミンを有するアミノ酸からアミノアルコールへの水素化

かくちなみ きむらさよ すがぬまさとし つじえつし かただなおのぶ
(鳥取大) ○加来知奈実・木村彩代・菅沼学史・辻悦司・片田直伸

1. 緒言

化成品、医薬品に利用される含窒素化合物は石油化学原料にアンモニアを導入して合成され、製造過程でのエネルギー消費量が多い。植物資源から製造可能なアミノ酸を利用できれば、アンモニア導入反応が不要で枯渇資源への依存度を低減できる。グルタミン酸は糖の発酵により比較的安価に製造され、加熱するとピログルタミン酸へ容易に環化される(スキーム1)。これまでに担持Ru触媒上160℃でグルタミン酸またはピログルタミン酸から水素化・脱カルボニル化で2-ピロリドンが生成することを見出している¹⁾。他方、中間体の5-オキソプロリナールを水素化すると、医薬品原料などに利用可能なアミノアルコールであるピログルタミノールが生成可能である。貴金属触媒にオキソフィリックな特性をもつ元素を添加するとカルボニル基を活性化できると考えられる²⁾。本研究では担持Ru, Pt触媒にMo, Nb, Wを添加しピログルタミン酸の水素化を試みた。



2. 実験

富士フイルム和光純薬製Al₂O₃担持5 wt% Pt, Ru触媒(以後Pt, Ruと表記)にMo, Nb, Wの添加量が0.625 wt%となるように(NH₄)₆Mo₇O₂₄, NH₄[NbO(C₂O₄)₂], (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀水溶液を含浸、110℃で乾燥、500℃で3 h焼成、400℃で3 h水素還元してPt-Mo, Pt-Nb, Pt-W, Ru-Moを調製した。Pt, Ruも400℃で3 h水素還元した。300℃で還元した後50℃でCO化学吸着量を測定し、吸着CO/Metal (Metal = Pt or Ru)モル比を得た。26 mmol dm⁻³のピログルタミン酸水溶液5 cm³に触媒20 mgを加え、H₂ 1.0 MPa中130℃で2 h攪拌し、生成物をFID-GCで分析した。カルボン酸のモデル物質として吸着した酢酸の*in-situ* IR測定では、室温で酢酸を触媒上に吸着させ、H₂/Ar流中で昇温させながら水素化過程のIRスペクトルを記録した。

3. 結果および考察

Ru-Mo, Pt-W上の吸着CO/Metalモル比はそれぞれPt, Ruから減少したが、Pt-Mo, Pt-NbではPtと大きく変わらなかった(図1)。ピログルタミン酸の水素化に

おいて、Ruはピログルタミノールを生成したが、Ru-Moでは活性が低下した。Pt-MoはPtより高いピログルタミノール収率を示した。他方、Pt-Nb, Pt-Wは活性を示さなかった。CO/Metal比から、Ru-Mo, Pt-Wでは第2成分添加により活性点が減少したため活性が低かったと考えられる。

酢酸の水素化過程の*in-situ* IRスペクトル(図2 (a))では、担持Pt触媒に酢酸を30℃で導入するとCH₃COOH, CH₃COO, CH₃CO種の伸縮振動バンド^{3, 4)}が見られ、水素を流通し昇温すると減少した。これらの種のδ(CH₃)バンドの減少の様子を30℃での吸光度を100%として図2 (b)に示す。Pt-NbではPtと同様であったが、Pt-Moでは減少した。PtにMoを添加するとカルボン酸の水素化と生成物の脱離が促進されたことが示唆される。

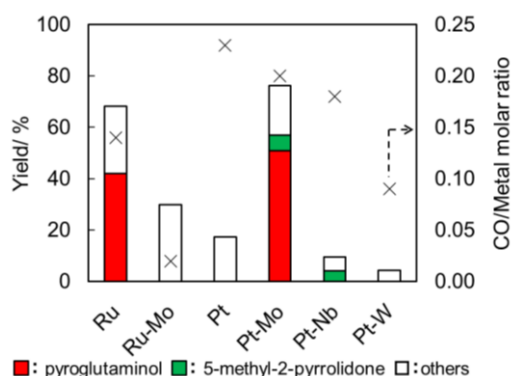


図1 各触媒のピログルタミン酸水素化活性と吸着CO/Metal (Metal = Pt or Ru)モル比

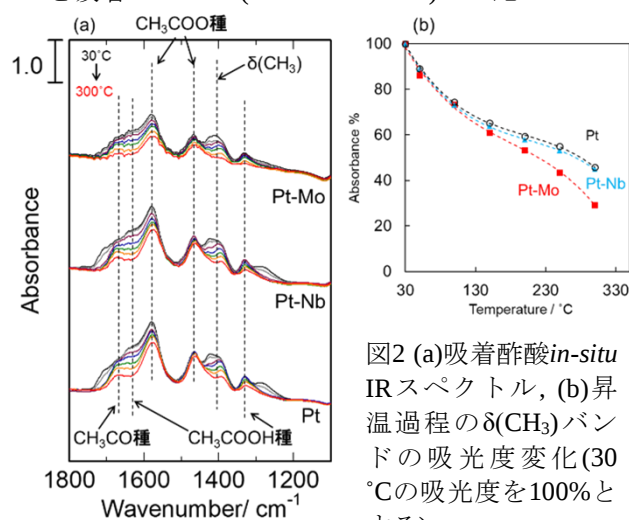


図2 (a)吸着酢酸*in-situ* IRスペクトル, (b)昇温過程のδ(CH₃)バンドの吸光度変化(30℃の吸光度を100%とする)

- 1) Suganuma, S. et al., *ChemSusChem*, **12**, 1381 (2019)
- 2) Mizugaki, T. et al., *Green Chem.*, **11**, 5136 (2015)
- 3) Pei, Z.-F. et al., *Appl. Surf. Sci.*, **103**, 171 (1996)
- 4) Rachmady, W. et al., *J. Catal.*, **207**, 317 (2002)

二機能水素化処理触媒を用いた PFAD の脱酸素・異性化・クラッキング反応の制御

(東京農工大) ○^{かわの}川野 ^{ゆうせい}優生・^{きむ}金 ^{きふん}基訓・^{せん}銭 ^{えいか}衛華

1. 緒言

航空産業では CO₂ 排出量を低減するために、代替燃料であるバイオジェット燃料の利用が必要となっている。バイオジェット燃料は、酸性担体に活性金属を担持した触媒を用いて植物油を水素化脱酸素・異性化・クラッキングさせる製造法が知られている。しかし、収率が低く (最大 33%)、食物と競合する可能性があるという問題がある [1]。本研究は、食物と競合しない廃棄物であるパーム油由来脂肪酸留分 (PFAD) からバイオジェット燃料を製造するための水素化脱酸素・異性化・クラッキング活性を有する二機能触媒を設計し、高収率を達成することを目的とした。触媒の活性金属には高い脱酸素活性・異性化活性がある PtSn を用い、担体には高いクラッキング活性がある ZSM-5 型ゼオライトを用いた [2]。活性金属の Sn/Pt 比及び ZSM-5 の Si/Al 比が、PFAD の水素化処理反応に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

水熱合成法により HZSM-5 を合成した後、同時含浸法で PtSn を担持し、PtSn(x)/ZSM-5(y) (x : Sn/Pt = 0.5 ~ 2, y : Si/Al = 30 ~ 60) を調製した。Pt の担持量は 0.3 wt% とした。触媒解析には H₂-TPR、XPS、XRD、NH₃-TPD を用いた。また、触媒の活性試験を固定床流通式反応器で行った。原料として PFAD 及びモデル化合物であるパルミチン酸を用い、反応温度 375 ~ 425°C、水素圧力 3 MPa、液空間速度 (LHSV) 5 h⁻¹ の条件で水素化反応を行った。反応前には、触媒の水素化還元を 400°C / 3 h で行った。生成物は GC-FID 及び GC-TCD、GC-MS にて分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 Sn/Pt 比による PFAD 水素化処理反応への影響

PFAD を用いた活性試験では、C₁₋₁₈ 炭化水素が主に生成された。転化率は全ての触媒において反応温度の上昇に伴って上昇し、Sn/Pt = 1, 2 において高い値 (65.8 ~ 87.3%) を示した。異性化炭化水素の選択率は反応温度及び Sn/Pt 比による影響が見られなかった。Fig. 1 にはバイオジェット燃料留分である C₇₋₁₄ 炭化水素の収率を示した。反応温度及び Sn/Pt 比の上昇に伴って収率は上昇し、反応温度 425°C、Sn/Pt = 2 において最大収率 28.0% が得られた。H₂-TPR より、Pt は容易に還元されるが Sn はほとんどが酸化物

として存在していることが示された。XPS より、Sn/Pt 比が高いほど Sn⁰ に対する Sn²⁺、Sn⁴⁺ の割合が高くなることが示された。NH₃-TPD より、Sn/Pt 比が高いほど強い酸点が減少し、弱い酸点が増加することが示された。強い酸点は ZSM-5 に由来するもので Sn 担持によって酸点が被覆されたために減少したと考えられる。弱い酸点は SnO_x に由来するもので Sn 担持によって増加したと考えられる。Sn 酸化物による脱酸素活性の向上、強い酸点の減少による過剰なクラッキング反応の抑制、弱い酸の増加による適度なクラッキング反応の促進が影響し、Sn/Pt = 2 において C₇₋₁₄ 炭化水素収率が最大になったと考えられる。

3.2 Si/Al 比による PFAD 水素化処理反応への影響

パルミチン酸を用いた活性試験では、C₁₋₁₆ 炭化水素が主に生成された。転化率は反応温度の上昇及び Si/Al 比の低下に伴って上昇した。C₁₅₋₁₆ 炭化水素選択率は反応温度の上昇及び Si/Al 比の低下に伴って低下した。C₇₋₁₄ 炭化水素収率は Si/Al 比による差が見られなかった。NH₃-TPD より、Si/Al 比が低いほど酸量が多くなることが示された。酸量の増加により脱酸素活性及びクラッキング活性が向上するが、ZSM-5 の細孔に入り込んだ反応物は細孔内に捕らわれ、クラッキング反応が連続的に起きてしまうため、C₇₋₁₄ 炭化水素収率が上昇しなかったと考えられる。

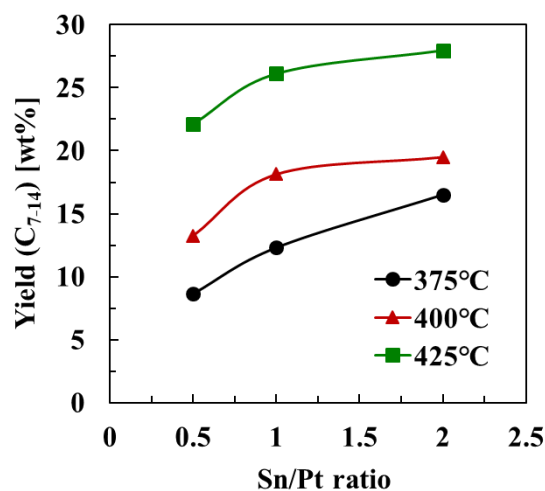


Fig. 1 Effect of Sn/Pt ratio on yields of C₇₋₁₄ hydrocarbon.

- [1] L. N. Silva, I. C. P. Fortes et al., *Fuel*, 164, 329-338 (2016)
 [2] N. Chen, Y. Ren, E. W. Qian, *J. Catal.*, 334, 79-88 (2016)

アルカンジオール変換に対する Sr 置換ハイドロキシアパタイト触媒の組成比の影響

(高知大) 〇森 智恵子・中桐 麻人・小河 脩平・今村 和也・恩田 歩武

1. 緒言

ハイドロキシアパタイト (HAP) は化学量論組成が $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ の化合物であり、酸塩基両機能性触媒として知られている。この酸塩基性は、Ca を他の元素に置換することや Ca/P 比を変えることで連続的に変化することができる。

アルカンジオールやその変換によって得られる化合物は、医薬品・ポリマー・香料の原料として幅広く用いられている。近年、アルカンジオールがバイオマス由来の化合物から得られることが多数報告されており、アルカンジオール経由で様々なバイオマス由来の化学原料を生産できると期待される。

我々は最近、様々な酸塩基固体触媒を用いた 1,6-ヘキサジオール変換を検討し、低 Ca/P 比の非化学量論 HAP 触媒が 5-ヘキセン-1-オールを高収率で与えること、一方、高 Ca/P 比の HAP 触媒がシクロペンタンメタノールを特異的に約 40% 収率で生成することを明らかにしたり、また、HAP 触媒の Ca を Sr など他の元素に置換することでも生成物選択性が変化することを見出した。そこで本研究では、様々な Sr/P 比の Sr-P アパタイトおよび Ca と Sr を両方含む HAP 固溶体を水熱合成し、それらの 1,6-ヘキサジオール変換に対する触媒特性の解明を目的とした。

2. 実験

ハイドロキシアパタイト (M-HAP(1.67) : M は構成金属イオン、()内は M/P モル比) は、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and/or $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を含む水溶液 A と H_3PO_4 と NaOH を含む水溶液 B を室温で混合し、110 °C で 18 h 水熱処理をして合成した。触媒反応は、常圧固定床流通式反応装置を用いて、反応温度 375 °C、 N_2 雰囲気下 (40 ml min^{-1})、10 mol% の 1,6-ヘキサジオールを含むアルコール溶液 1 mL h^{-1} を連続導入した。生成物は、GC-FID、GC-MS で分析した。

3. 結果および考察

水熱合成した Ca と Sr を含む固溶体アパタイトの XRD パターンの結果を Fig. 1 に示す。Ca および Sr のみを含む HAP は、それぞれ単相で生成したことを確認した。そして、Ca-Sr の両方を含む固溶体アパタイトは、いずれも不純物相を含まないこと、それぞれの回折ピークが Sr-HAP と Ca-HAP の間に現れた

こと、そのピーク位置が Ca と Sr の比に相関してシフトしたことが見られた。これらのことから HAP 固溶体の合成できたことが確認された。

Fig. 2 に、合成した各 HAP 触媒を用いた 1,6-ヘキサジオール変換の結果を示す。主生成物はいずれもシクロペンタンメタノールであり、Ca-HAP 触媒で 42% に対して、Sr の割合が多くなるにつれて向上し、Sr-HAP で 64% となった。これは、Sr の割合が多くなるにつれて、コーキングなど副反応が抑制されたためと考えられる。

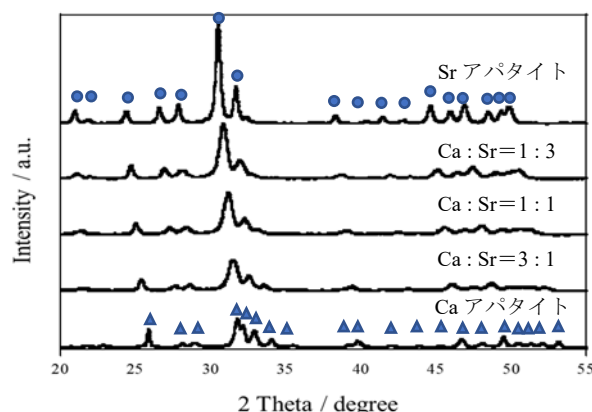


Fig. 1 水熱合成した各 HAP の XRD.

● : Sr アパタイト, ▲ : Ca アパタイト

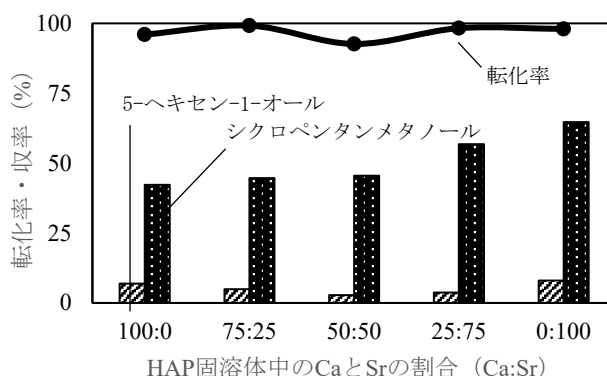


Fig. 2 Sr-HAP, Ca-HAP 及び HAP 固溶体触媒による 1,6-ヘキサジオール変換への影響

反応温度 : 375 °C, キャリアガス (N_2) : 40 ml min^{-1} , 触媒量 0.2 g (CaHAP のみ 0.35 g), 1,6-ヘキサジオールとエタノールの混合溶液 (1:9) : 1.0 mL h^{-1} , 流通時間 5 h.

1) A. Nakagiri, K. Imamura, K. Yanagisawa, A. Onda, *nanomaterials*, 11(3), 659 (2021)

黒鉛担持 Pt-Pd 触媒を用いるエタノール水溶液中での グアイアコールの水素化反応

(岩手大^{*1}・産総研^{*2}) ○法量大輝^{*1}・Etty Nurlia Kusumawati^{*1}・
七尾 英孝^{*1}・佐藤 修^{*2}・山口 有朋^{*2}・白井 誠之^{*1,*2}

1. 緒言

現在、化成品原料の多くは化石資源から得られている。持続可能な生産プロセスのために木質バイオマスの各成分および、その部分分解物を化成品原料に変換するための高活性な触媒開発の研究が広くなされている。化学工業の中で水素化反応は重要なプロセスの一つであるが、水素は化石燃料から得ている。我々はこれまで、バイオマスのセルロース部位から得られるエタノール水溶液を水素源として4-プロピルフェノールの水素化反応が進行することを報告した¹⁾。

本研究では、黒鉛担持金属触媒とエタノール水溶液を用いるグアイアコール(2-メトキシフェノール)の水素化反応について報告する。

2. 実験

触媒は液相還元法により調製した。高表面積グラファイト(HSAG300(Timrex))と塩化パラジウム(II)またはヘキサクロ白金(IV)酸六水和物の水溶液からなるスラリーに水素化ホウ素ナトリウムを加え、濾過、洗浄、乾燥しパラジウム担持触媒(Pd/G)、白金担持触媒(Pt/G)、白金パラジウム触媒(PtPd/G)を得た。金属種の前の数字は担持量を示す。1Pt1Pd/Gは1wt%の白金と1wt%のパラジウムを黒鉛に担持した触媒を示す。

水素化反応は、ステンレス製反応管(内容積6 cm³)を用いバッチ法により行った¹⁾。グアイアコール、触媒、エタノール水溶液を加えた反応管をサンドバスにより300℃で所定の時間加熱した。回収した気体の体積を測定後GC-TCDを用いて組成分析した。液体生成物はテトラヒドロフラン(THF)を用いて回

収後、GC-FIDを用いて分析した。

3. 結果と考察

調製した触媒による反応結果を表1に示す。1Pd/Gを用いると主に気相生成物として水素と一酸化炭素、メタン、二酸化炭素が得られた。またエタンも微量生成した。液相生成物として主に2-メトキシシクロヘキサノン(NONE)と *cis*-および *trans*-2-メトキシシクロヘキサノール(NOLs)が得られた。シクロヘキサノン、シクロヘキサノール、フェノール、2-メトキシ-4-エチルフェノール、1,2-シクロヘキサンジオールも少量生成した(run 1)。1Pt/Gを用いると1Pd/Gと比べ水素の生成量が多く得られたがNONEやNOLsは得られなかった。本反応条件では、白金上ではエタノールの分解反応は進行するがグアイアコールの芳香環の水素化反応はおこらなかった(Run 2)。パラジウムと白金を共存浸した触媒についての反応結果をrun 3-6に示す。1Pd/Gに比べ白金を添加したPtPd/Gでは白金担持量の増加とともに気相生成物量が増加した。特にH₂量が向上する挙動がみられた。液相生成物ではNONEとNOLsの生成量が増加し特にNOLsが多く生成した。白金添加量でみると、1Pt1Pd/Gの時にNONEとNOLsの合計収量が最大となった。

4. 参考文献

1) Y.Nagasawa, E.N.Kusumawati, H.Nanao, T.Sasaki, O.Sato, A.Yamaguchi, and M.Shirai, *Chem. Lett.* accepted.

本研究はJSPS 科研費18H03421の助成を受けた。

表1 担持金属触媒によるエタノール水溶液中でのグアイアコールの水素化反応

Run	触媒	気相主生成物 /mmol				液相主生成物 /mmol	
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	NONE	NOLs
1	1Pd/G	0.37	0.065	0.23	0.15	0.020	0.010
2	1Pt/G	2.1	0.53	0.92	0.61	0	0
3	0.25Pt1Pd/G	1.0	0.21	0.44	0.35	0.010	0.046
4	0.5Pt1Pd/G	1.5	0.52	0.93	0.55	0.035	0.12
5	1Pt1Pd/G	1.9	0.65	1.3	1.0	0.045	0.33
6	2Pt1Pd/G	2.8	0.88	1.7	1.3	0.062	0.23

反応条件：反応温度 300℃, 反応時間 30 分, 基質 グアイアコール 0.81 mmol, 触媒 0.1 g, 溶媒 水 1 mL+エタノール 2mL, NONE (2-メトキシシクロヘキサノン), NOLs (2-メトキシシクロヘキサノール (シス体+トランス体))