

2021年11月12日(金)

B会場

バイオマス利用技術

[2B09-12] バイオマス利用技術(3)

座長:富重 圭一(東北大学)

13:00 ~ 14:00 B会場 (函館アリーナ 会議室B)

[2B09] 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

○三金 樹生¹、今村 和也¹、渡邊 賢²、恩田 歩武¹ (1. 高知大学、2. 東北大学)

13:00 ~ 13:15

[2B10] 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

○金田 玲奈¹、菅沼 学史¹、辻 悦司¹、片田 直伸¹ (1. 鳥取大学工学部附属 グリーン・サステイナブル・ケミストリー(GSC)研究センター)

13:15 ~ 13:30

[2B11] 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

○遠藤 幸一朗¹、加藤 英樹²、福岡 淳¹、中島 清隆¹ (1. 北海道大学 触媒科学研究所、2. 東北大学 多元物質科学研究所)

13:30 ~ 13:45

[2B12] 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

○山口 渉¹、満留 敬人¹、水垣 共雄¹ (1. 大阪大学)

13:45 ~ 14:00

バイオマス利用技術

[2B13-15] バイオマス利用技術(4)

座長:水垣 共雄(大阪大学)

14:15 ~ 15:30 B会場 (函館アリーナ 会議室B)

[2B13] 【招待】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

○石井 一英¹ (1. 北海道大学大学院 工学研究院 環境工学部門)

14:15 ~ 15:00

[2B14] 固体塩基触媒による長鎖不飽和脂肪酸エステルの特ランスエステル化反応

○SUDHAKARAN Swetha¹、Unruean Palawat²、Kitiyanan Boonyarach²、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学、2. チュラロンコン大学)

15:00 ~ 15:15

[2B15] 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

○加納 絵梨沙¹、相原 健司¹、三浦 大樹^{1,2,3}、穴戸 哲也^{1,2,3}

(1. 東京都立大学、2. 東京都立大学水素エネルギー社会構築推進研究センター、3. 京都大学ESICB)

15:15 ~ 15:30

バイオマス利用技術

[2B16-20] バイオマス利用技術(5)

座長:中島 清隆(北海道大学)

15:45 ~ 17:00 B会場 (函館アリーナ 会議室B)

[2B16] 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

○齋藤 嗣朗¹、馮 仕祥¹、三浦 大樹^{1,2,3}、穴戸 哲也^{1,2,3} (1. 東京都立大学、2. 東京都立大学 水素エネルギー社会構築推進センター、3. 京都大学 ESICB)

15:45 ~ 16:00

[2B17] 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

○加来 知奈実¹、木村 彩代¹、菅沼 学史¹、辻 悦司¹、片田 直伸¹ (1. 鳥取大学工学部附属グリーン・サステイナブル・ケミストリー研究センター)

16:00 ~ 16:15

[2B18] 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

○川野 優生¹、金 基訓¹、銭 衛華¹ (1. 東京農工大学大学院)

16:15 ~ 16:30

[2B19] 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

○森 智恵子¹、中桐 麻人¹、小河 脩平¹、今村 和也¹、恩田 歩武¹ (1. 高知大学)

16:30 ~ 16:45

[2B20] 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

○法量 大輝¹、エティ クスマワティ¹、七尾 英孝¹、佐藤 修²、山口 有朋²、白井 誠之^{1,2} (1. 岩手大学大学院総合科学研究科、2. 産業技術総合研究所化学プロセス研究部門)

16:45 ~ 17:00

バイオマス利用技術

[2B09-12] バイオマス利用技術(3)

座長:富重 圭一(東北大学)

2021年11月12日(金) 13:00 ～ 14:00 B会場 (函館アリーナ 会議室B)

[2B09] 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

○三金 樹生¹、今村 和也¹、渡邊 賢²、恩田 歩武¹（1. 高知大学、2. 東北大学）

13:00 ～ 13:15

[2B10] 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

○金田 玲奈¹、菅沼 学史¹、辻 悦司¹、片田 直伸¹（1. 鳥取大学工学部附属 グリーン・サステイナブル・ケミストリー(GSC)研究センター）

13:15 ～ 13:30

[2B11] 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

○遠藤 幸一郎¹、加藤 英樹²、福岡 淳¹、中島 清隆¹（1. 北海道大学 触媒科学研究所、2. 東北大学 多元物質科学研究所）

13:30 ～ 13:45

[2B12] 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

○山口 渉¹、満留 敬人¹、水垣 共雄¹（1. 大阪大学）

13:45 ～ 14:00

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^{みかね} 樹生^{たつき}*・今村^{いまむら} 和也^{かずや}*・渡邊^{わたなべ} 賢^{まさる}**・恩田^{おんだ} 歩武^{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。

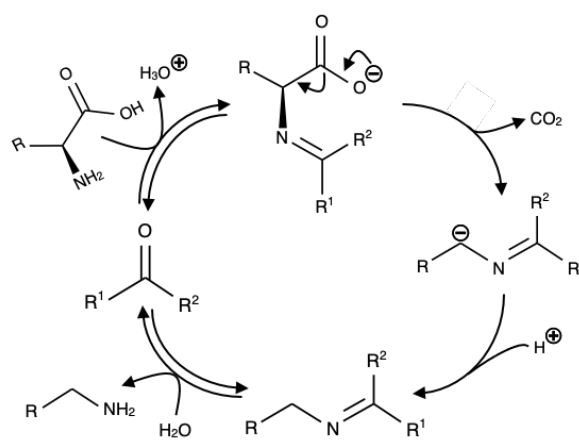


Figure 1 Possible reaction mechanism for formation of amines from amino acids¹⁾

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。

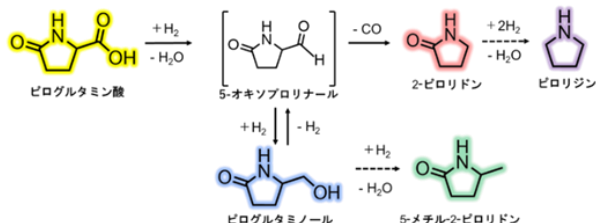


図 1. ピログルタミン酸の変換過程

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。

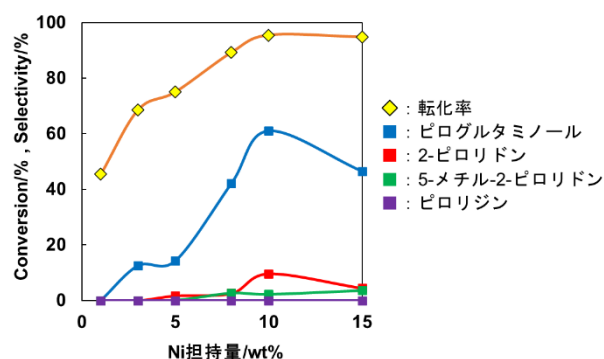
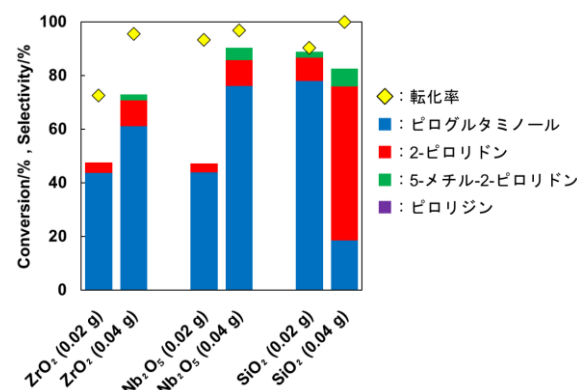
図 2. 担持量の異なるNi/ZrO₂を用いたピログルタミン酸の水素化反応 (触媒量: 0.04 g)

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

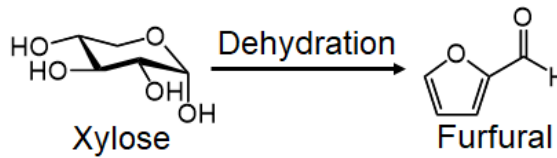
キシロースからフルフラール合成では、耐圧ガラス反応器にキシロース（75 mg）、水（2 mL）、NaCl（400 mg）とトルエン（8 mL）、触媒（100 mg）を加えて、オイルバス中で 140 °C、3 時間で加熱攪拌した。反応後の溶液を HPLC と GC を用いて分析した。また、Y 型ゼオライト、スルホン化樹脂（Amberlyst15）、水中機能ルイス酸錯体（Sc(OTf)₃）、および表面修飾剤であるリン酸を比較触媒として利用した。

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 みつとめたかお 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)。

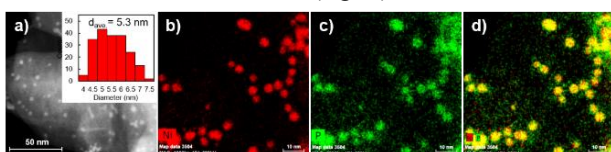


Figure. (a) HAADF-STEM image of nano-Ni₂P/HT. Elemental maps of (b) Ni and (c) P. (d) Composition overlay image formed from (b) and (c).

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)

バイオマス利用技術

[2B13-15] バイオマス利用技術(4)

座長:水垣 共雄(大阪大学)

2021年11月12日(金) 14:15 ～ 15:30 B会場 (函館アリーナ 会議室B)

[2B13] 【招待】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

○石井 一英¹ (1. 北海道大学大学院 工学研究院 環境工学部門)

14:15 ～ 15:00

[2B14] 固体塩基触媒による長鎖不飽和脂肪酸エステルの特ランスエステル化反応

○SUDHAKARAN Swetha¹、Unruean Palawat²、Kitiyanan Boonyarach²、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学、2. チュラロンコン大学)

15:00 ～ 15:15

[2B15] 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

○加納 絵梨沙¹、相原 健司¹、三浦 大樹^{1,2,3}、穴戸 哲也^{1,2,3} (1. 東京都立大学、2. 東京都立大学水素エネルギー社会構築推進研究センター、3. 京都大学ESICB)

15:15 ～ 15:30

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^{いしいかずえい}

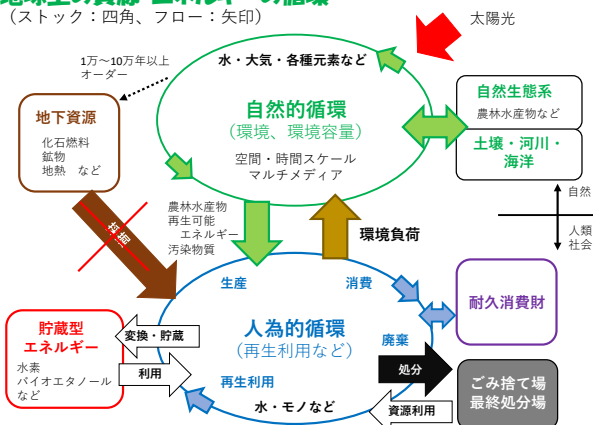
1. はじめに

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

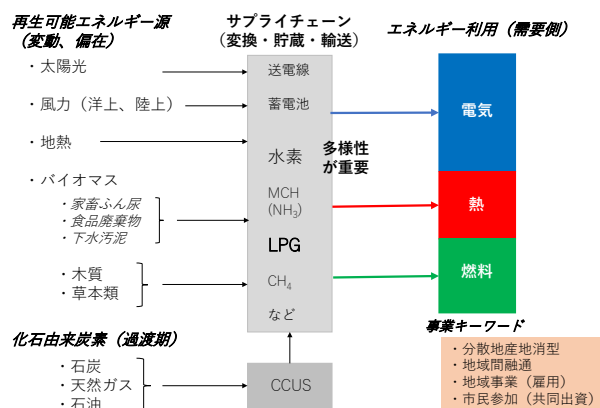
（ストック：四角、フロー：矢印）



- ・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。

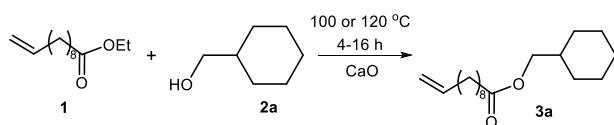
Transesterification of Bio Based Fatty Acid Esters by Solid Base Catalysts

(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.

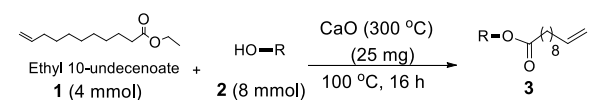
The reactions with various mono alcohols (primary, secondary alcohols) and diols also afforded esters in moderate to good yield with high selectivity (**Scheme 2**). More details will be introduced in the symposium.

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

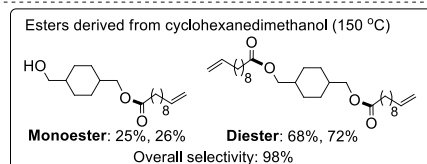
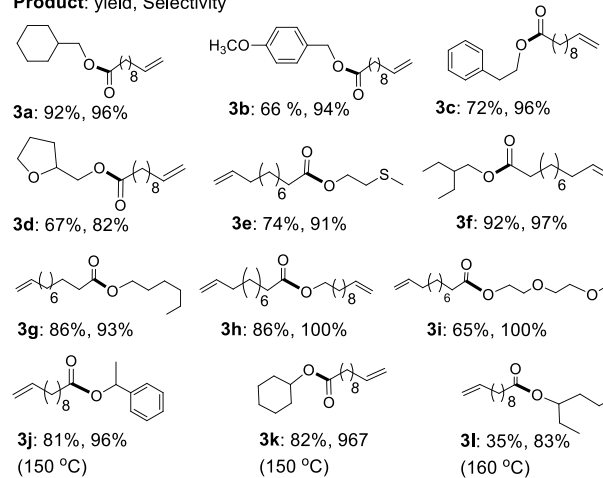
temp / °C	time / h	1:2a / mmol	conv. ^b / %	yield ^b / %	select ^b / %	TON ^c
100	6	6:12	87	83	96	11
100	16	6:12	88	86	98	12
120	2	6:12	61	58	95	7.8
120	4	6:12	88	86	97	12
120	6	6:12	95	93	98	12
120	16	6:12	96	94	97	13
120	16	6:9	92	89	96	12
120	16	6:7.5	88	86	98	12
120	16	6:6	67	65	97	8.7

^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.

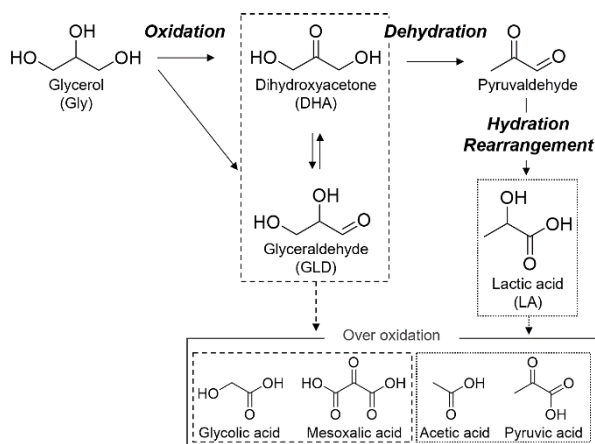
金属-酸二元機能触媒によるグリセロールからの 乳酸連続合成

(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。

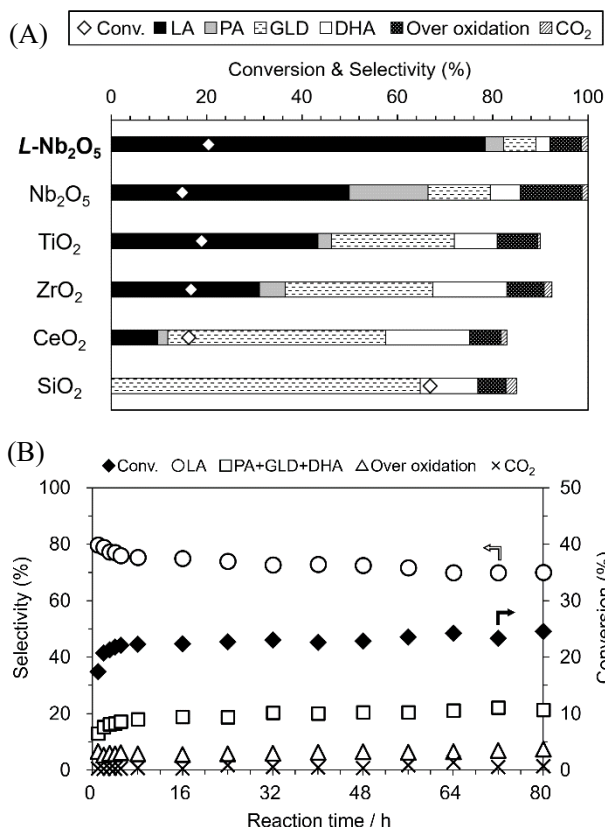


Fig. 1 Conversion of Gly to LA over various supported Pt catalysts. (A) Effect of support. Conditions: Catalyst 0.2 g, 0.4 M Gly aq. 0.2 mL min⁻¹, O₂ (0.5 MPa) 2 mL min⁻¹, 1 h, 413 K. (B) Time course of reaction over Pt/ $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Conditions: Catalyst 0.2 g, 0.4 M Gly aq. 0.2 mL min⁻¹,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

バイオマス利用技術

[2B16-20] バイオマス利用技術(5)

座長:中島 清隆(北海道大学)

2021年11月12日(金) 15:45 ~ 17:00 B会場 (函館アリーナ 会議室B)

[2B16] 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

○齋藤 嗣朗¹、馮 仕祥¹、三浦 大樹^{1,2,3}、宍戸 哲也^{1,2,3}（1. 東京都立大学、2. 東京都立大学 水素エネルギー社会構築推進センター、3. 京都大学 ESICB）

15:45 ~ 16:00

[2B17] 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

○加来 知奈実¹、木村 彩代¹、菅沼 学史¹、辻 悦司¹、片田 直伸¹（1. 鳥取大学工学部附属グリーン・サステイナブル・ケミストリー研究センター）

16:00 ~ 16:15

[2B18] 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

○川野 優生¹、金 基訓¹、銭 衛華¹（1. 東京農工大学大学院）

16:15 ~ 16:30

[2B19] 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

○森 智恵子¹、中桐 麻人¹、小河 脩平¹、今村 和也¹、恩田 歩武¹（1. 高知大学）

16:30 ~ 16:45

[2B20] 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

○法量 大輝¹、エティ クスマワティ¹、七尾 英孝¹、佐藤 修²、山口 有朋²、白井 誠之^{1,2}（1. 岩手大学大学院総合科学研究科、2. 産業技術総合研究所化学プロセス研究部門）

16:45 ~ 17:00

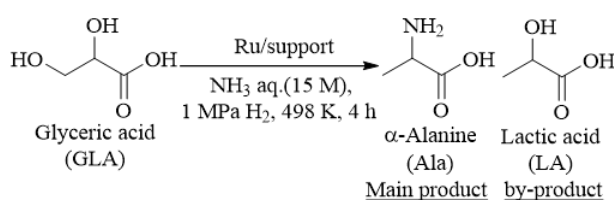
Ru/TiO₂ 触媒によるグリセリン酸からアラニンへの転換反応

(都立大院都市環境*・都立大水素社会構築セ**・京大 ESICB***)

○齋藤　　しろう　ふおん　しーしゃうん　みうら　ひろき　　ししど　てつや
 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 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 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

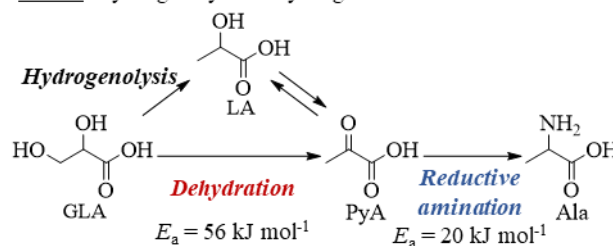
種々の金属酸化物と活性炭を担体とした担持 Ru 触媒を用いた反応の結果、アナタース型 TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-A}$) を担体とした場合に反応が効率的に進行し、Ala を得られた³⁾.

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 NH_3 存在下と比較して著しく大きくなった (Table 1). これは, NH_3 存在下では, ルイス酸点に基質と NH_3 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 $\text{TiO}_2\text{-A}$ の活性を評価するため, $\text{Ru/TiO}_2\text{-A}$, $\text{Ru/L-Nb}_2\text{O}_5$ (層状酸化ニオブ) について比較した. NH_3 存在下では $\text{Ru/TiO}_2\text{-A}$ のみ反応が進行した. 一方で, H_2O 溶媒の場合 (NH_3 非存在下) では $\text{Ru/TiO}_2\text{-A}$, $\text{Ru/L-Nb}_2\text{O}_5$ の両者で脱水反応が進行した. TiO_2 の酸強度は Nb_2O_5 と比較して弱いと報告されている⁴⁾. したがって $\text{Ru/TiO}_2\text{-A}$, $\text{Ru/L-Nb}_2\text{O}_5$ の GLA の脱水に対する活性の違いは, 酸強度の違いによる NH_3 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	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	A / h^{-1}
NH ₃	56	2.5×10^5
H ₂ O	59	18.6×10^5

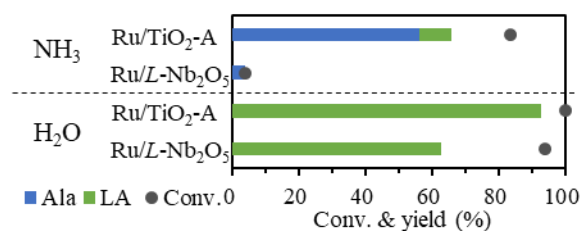


Fig. 1 Catalytic conversion of GLA

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

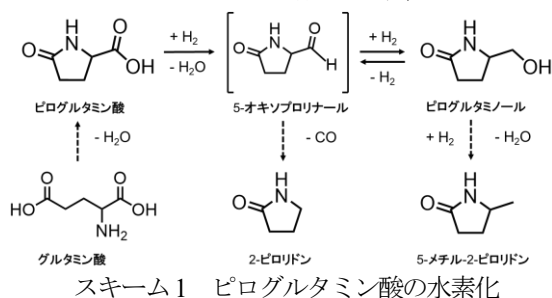
- 1) M. Shibasaki, M. Kanai, T. Mita, *Organic Reactions*, **2004**, 70, 1-119
- 2) T. Fukushima, M. Yamauchi, *Chem Commun*, **2019**, 55, 5093-5098
- 3) 齋藤, Feng, 三浦, 宍戸, 第 126 回触媒討論会 P031
- 4) K. Nakajima, R. Noma, M. Kitano, M. Hara, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 16028–16033.

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。

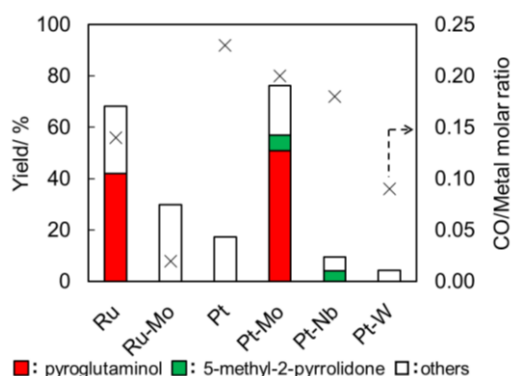


図1 各触媒のピログルタミン酸水素化活性と吸着CO/Metal (Metal = Pt or Ru)モル比

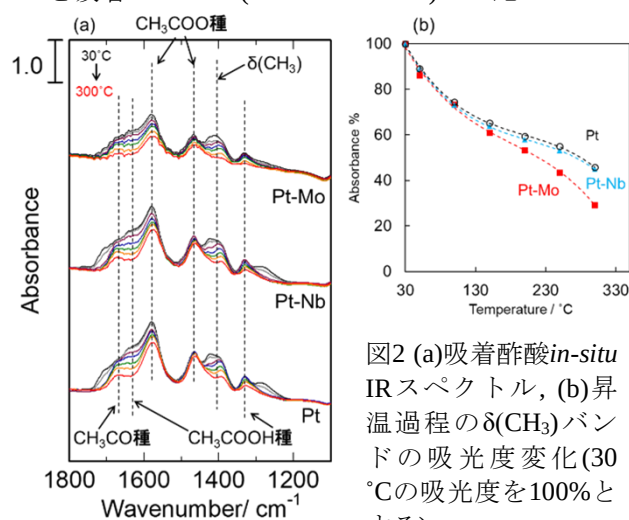


図2 (a)吸着酢酸in-situ IRスペクトル, (b)昇温過程のδ(CH₃)バンドの吸光度変化(30℃の吸光度を100%とする)

- 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。

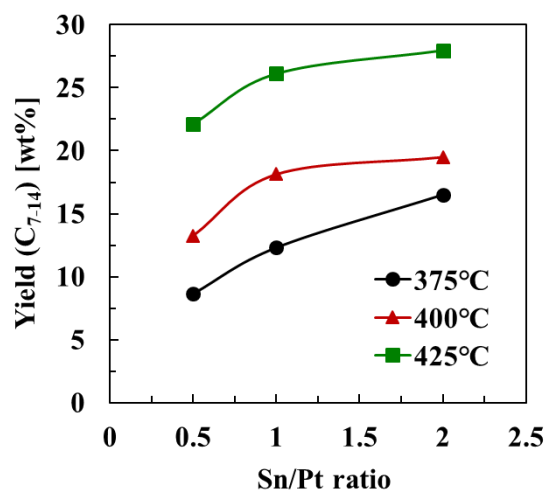


Fig. 1 Effect of Sn/Pt ratio on yields of C₇₋₁₄ hydrocarbon.

[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。

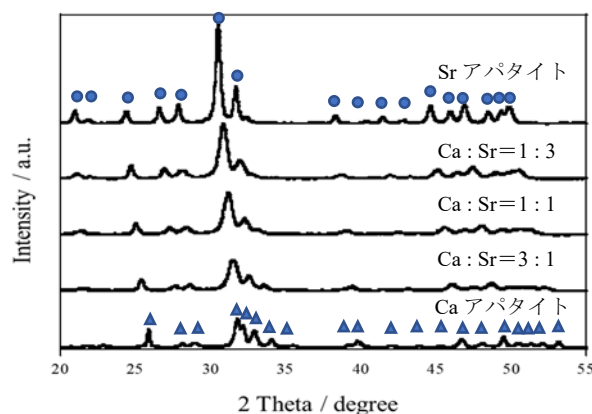


Fig. 1 水熱合成した各 HAP の XRD.

● : Sr アパタイト, ▲ : Ca アパタイト

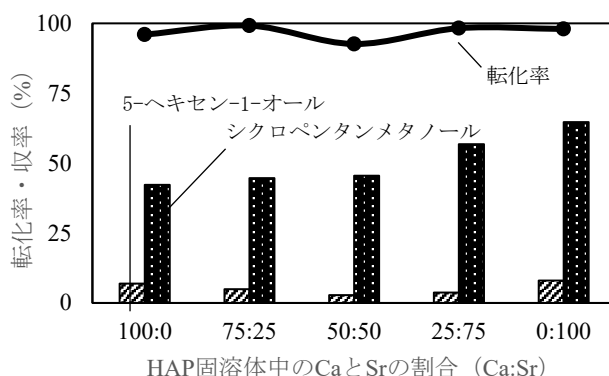


Fig. 2 Sr-HAP, Ca-HAP 及び HAP 固溶体触媒による 1,6-ヘキサジオール変換への影響

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°C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°C, 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))