

## 1. はじめに

触媒と反応物が異なる相に存在する場合には不均一系触媒と分類されるが、そのほとんどは固体であり固体触媒と呼ばれる。反応物は気体あるいは液体中の溶質である。固体触媒では低温から固体の耐熱温度近く（1000℃程度）までの温度で反応を行うことが可能であり、反応速度を上げることは容易である。しかし、固体触媒の表面が均質ではなくさまざまな活性点が生成するので、選択性は均一系触媒よりも低くなることが多い。固体触媒の最大の利点は生成物分離と触媒の回収・再生が容易なことである。これが、均一系触媒に比べてより多くの工業プロセスに用いられている所以である。我々は、分離回収の容易さに加えて固体触媒による特徴的な反応の開発を目指して研究を行っている。本講演ではエチレン酸化による鮮度保持技術およびセルロース・キチンの解重合と変換反応について紹介する。

## 2. エチレン酸化による青果物の鮮度保持

野菜・果物などの青果物から発生するエチレンは植物ホルモンであり、微量でもそれらの熟成を促進し腐敗の原因となる。熟成・腐敗を抑制し鮮度を保持して“もったいない”食品ロスを低減するため、微量エチレンを除去する方法が検討されてきた。代表的なものは、活性炭などの吸着剤を利用する方法である。しかし、吸着剤では吸着量が有限であり飽和吸着に達した後に交換する必要がある。一方、触媒によるエチレン分解では、触媒が再生するため交換の必要がない。酸化タングステンなどの光触媒は、エチレン酸化活性を示すことから冷蔵庫に応用された。ただし、光触媒では光源が必要であるとともに、エチレン分解性能が十分ではなく活性向上が課題となっていた。

そこで、演者は光源を必要としない担持金属触媒を適用することを着想した。担持金属触媒としては、シリカ担持白金（以下、Pt/シリカ）を用いた。我々は水素ガス中の微量CO酸化反応においてPt/シリカが高い触媒活性を示すことを報告していたが<sup>1)</sup>、この触媒をエチレン酸化に適用した。メソポーラスシリカMCM-41にPtを担持した触媒を用いた低濃度エチレン（50 ppm）の酸化分解を検討したところ、0℃においてエチレンを完全分解できることを見いだした（式1）<sup>2)</sup>。



本触媒は既存のものよりも低温での活性が高く、エチレンが完全に酸化され対応するCO<sub>2</sub>を生成することが特徴である。0℃におけるPt/MCM-41の触媒活性を評価したところ、Pt/MCM-41は反応初期から1時間以上にわたって99.8%以上の高いエチレン転化率を示したが、その活性は徐々に低下した（図1）。この活性低下は、エチレン酸化によって生成した水分子が白金粒子へ吸着したことに起因すると考え、触媒をヘリウム気流下にて200℃で加熱すると、白金サイトを被毒している吸着水が除去されて初期活性が回復した。再生したPt/MCM-41は反応初期と同様に高い

エチレン転化率を示し、3回の繰り返し反応においても活性低下は見られなかった。反応前後の試料の局所構造を評価したところ、細孔構造の規則性低下や白金ナノ粒子の凝集または粒子径の拡大なども確認されなかった。よって、Pt/MCM-41は0°Cにおける低濃度エチレンの酸化分解に対して安定で高い触媒活性を示す固体触媒であると結論した(図2)。このような高いエチレン分解特性は、MCM-41に他の金属(例えばAu, Ag, Pdなど)を担持した触媒や、シリカ以外の担体(TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, カーボンなど)に白金ナノ粒子を固定した触媒では発現しなかった。よって、高活性な担持金属触媒を合成するためには、“白金ナノ粒子”と“シリカ”の組み合わせが重要である<sup>3,4)</sup>。理論と実験を組み合わせた機構研究から、エチレンは白金粒子上に吸着し、酸素の解離吸着で生成した原子状酸素と反応してジアルコキシド中間体を生成する。続いてC-C結合が切断され、生成したホルムアルデヒドがさらに酸化されてCOと原子状水素が生成するが、これらは白金上の原子状酸素と逐次的に反応してCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oへと変換される<sup>5)</sup>。

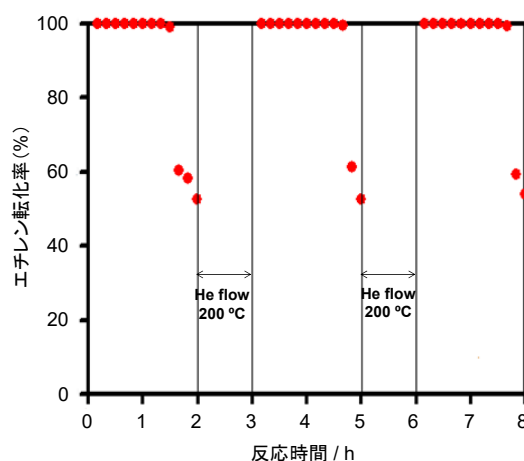


図1. Pt/シリカ触媒による0°Cでのエチレン酸化反応の経時変化

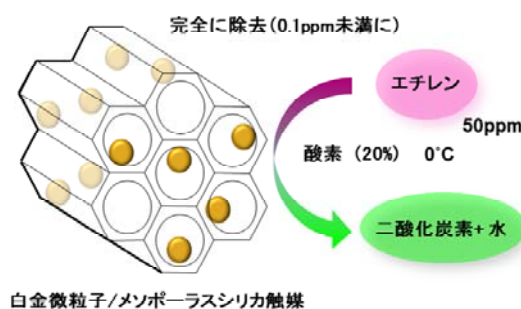


図2. Pt/シリカ触媒による低温エチレン酸化

以上の成果をもとに実用化検討が始まり、2015年に日立GLS社からPt/シリカ触媒(「プラチナ触媒」と命名)を野菜室に搭載した冷蔵庫が発売された。その後、エチレン除去能を維持したまま白金量を低減化させ、臭い物質除去性能を向上させたルテニウム含有型プラチナ触媒(Pt-Ru/シリカ)を開発し、2017年から同社製冷蔵庫に搭載されている。本触媒は台湾やタイなどの海外向け冷蔵庫にも用いられている。

最近では、本技術は青果物貯蔵庫でも使われている。北海道大学の余市果樹園で収穫したリンゴの貯蔵庫にプラチナ触媒が設置され、このリンゴからアップルシードルが醸造され市販されている。さらに、コンビニチェーン・セコマの漬物用野菜貯蔵庫でも本触媒が使われ、野菜を長持ちさせることが可能となった(図3)。



図3. 野菜貯蔵庫の空調送風口に設置されたプラチナ触媒

### 3. セルロースの加水分解

バイオマスは、再生可能エネルギーの中で有機化合物からなる唯一の資源である。大気中の二酸化炭素由来であるバイオマスを化学品や燃料の原料として使用し、最終的に二酸化炭素として放出したとしても、光合成により再びバイオマスに戻ることができるため、原理的にはカーボンニュートラルである。光合成により陸上で一年間に固定される炭素の量は 560 億トン前後と推定され、エネルギーに換算すると  $2 \times 10^{21}$  J となる。このエネルギーは、人類が 2014 年に使用した総エネルギー量  $3.9 \times 10^{20}$  J よりも約 5 倍大きいため、エネルギー源を化石資源からバイオマスに意味のあるレベルで置換することが可能である。日本は持続可能な開発目標 (SDGs) の優先課題の一つに省・再生可能エネルギーを挙げており、バイオマス利活用はその主要な柱になりうるポテンシャルを有している。

光合成により二酸化炭素は還元され、その多くは木質として固定される。木質の主成分は、グルコースが  $\beta$ -1,4-グリコシド結合で繋がったセルロース、様々な糖からなるヘミセルロース、フェニルプロパン誘導体が三次元的に繋がったリグニンである (図 4)。この中でもとりわけ量が多いのがセルロースであり、しかも単一モノマーから構成されているため原料として用いると特定の化合物を大量に合成しやすいという利点がある。

セルロースの加水分解によりグルコースを効率的に合成できれば様々な再生可能化学品に誘導できるが、本反応は困難でありセルロース利用のボトルネックとなっている<sup>6)</sup>。これはセルロースが難分解である一方、グルコースが分子内にヘミアセタール基を持つため分解しやすいことに起因する。セルロース分子は、グルコースユニットのエクアトリアル面に存在する水酸基が多数の分子内・分子間水素結合を作ることにより (図 5)、二次元のシートを形成する。一方、アキシアル面には C-H 基が並んでいるため、このシート同士はファンデルワールス力によって積層する。つまり、セルロースは極性基と非極性基の両方の相互作用により三次元の強固な会合構造を形成しているため、水に不溶であり、反応性にも乏しい。この難分解性のセルロースを加水分解できる方法は限られており、代表的なものとして硫酸法と酵素法が挙げられる。しかし、硫酸法では装置腐食や硫酸の回収に課題がある。また、酵素法ではセルロースを高選択的に加水分解できるため工業プロセスがいくつかあるものの、酵素価格などのコスト面で課題が残されている。

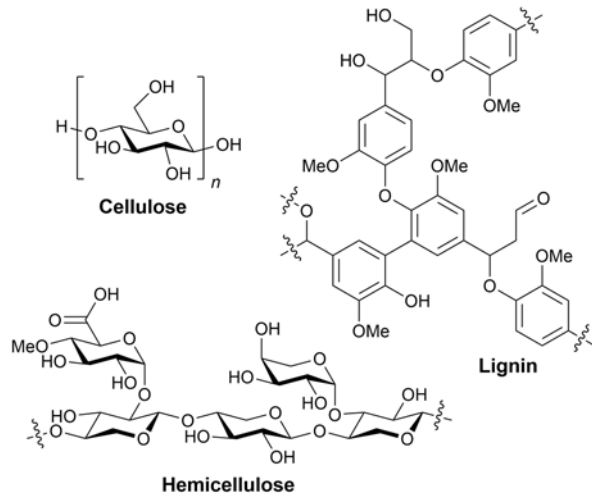


図 4. セルロース、ヘミセルロース、リグニンの構造

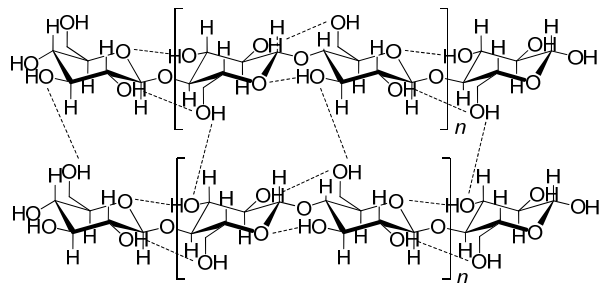


図 5. セルロースの水素結合

我々はセルロースの分解に固体触媒を用いることができないか検討することとした<sup>7)</sup>。これまでの研究では水に溶けない固体のセルロースを固体触媒によって反応させることは困難であると考えられてきたが、2006年に我々のグループはセルロースを加水分解水素化条件で担持金属触媒により分解すると、セルロース加水分解によりグルコースが生成し、さらに水素化されたソルビトールが選択率良く得られることを初めて報告した<sup>8)</sup>。生成したグルコースがより熱安定性の高いソルビトールに速やかに変換されるため、高い選択率が得られる。本検討を進める中で金属の担体として使用していた炭素材料にセルロースの加水分解活性があることが分かり、しかも構造が壊れることなく触媒活性も維持された。ゼオライトをはじめとするほとんどの固体酸はセルロースの加水分解に対して触媒活性を示さないため、炭素は特殊である。このような理由から、我々は炭素を触媒に用いたセルロースの加水分解法とその反応機構を詳細に検討してきた。

ボールミル処理により非晶質化させたセルロースを各種炭素材料により加水分解した。この中で最も高い活性を示した炭素材料は活性炭を塩基処理したもの (K26) であり、高いグルコース収率を与えた。また、炭素の種類によって加水分解活性が大きく異なることが分かった。K26 表面にはカルボキシ基などの弱酸性を示す含酸素官能基が存在するため、それらが活性点として機能している可能性がある。そこで表面酸点を Boehm 滴定により定量したところ、カルボキシ基やフェノール性水酸基の量が多い炭素の方が高いグルコース収率を与える傾向が確認された。また、検出はされていないものの強酸点が存在し、それが機能している可能性を除外するために、K26 を pH 4.0 の酢酸バッファー (AcONa/AcOH) で処理した。強酸点は本処理により Na<sup>+</sup>とイオン交換を起こして失活するが、K26 の触媒活性は低下しなかった。これらの結果から、炭素の活性点はカルボキシ基などの弱酸点であると結論した (図 6)<sup>9)</sup>。これまで、セルロースを人工的に加水分解するためには高濃度の硫酸やスルホン化炭素などの強酸が必要であると考えられてきたが、この結果から弱酸でもセルロースを加水分解できることが明らかになった。弱酸点は熱水中での安定性が高く、さらにバイオマスに含まれるカチオンとのイオン交換による失活を起こしづらいという利点を持つ。

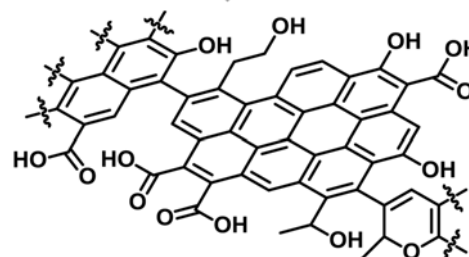


図 6. 弱酸点をもつ炭素触媒

セルロースの解重合を研究しているなかで、グリコシド結合を部分的に加水分解して得られるセロオリゴ糖には生物活性があると推測されていることが分かった。しかし、現在のところ 3 量体以上のものを効率的に合成する方法がないため、セロオリゴ糖を利用した研究開発は困難である。そこで、我々は固体触媒によりセルロースを加水分解し、セロオリゴ糖を合成することを次の研究目標とした。

純水中で弱酸点を持つ炭素を触媒としてセルロースを加水分解すると、セロオリゴ糖を高収率で与える<sup>10)</sup>。これは、まず活性炭とセルロースを一緒に遊星ミル処理して物理的接触を形成させた後、試料をバッチ式反応器内の水に分散させ、加熱することにより反応を行うものである。炭素とセルロースとの間に物理的接触と化学的相互作用が形成されるため、固体のセルロースが優先的に加水分解され、セロオリゴ糖が他の触媒系に比べて高い収率で得られる。このバッチ式の反応は実験的には容易であるが、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 (図 7)。まず、活性炭を空気酸化処理することにより、弱酸点を形成させた。この空気酸化活性炭とセルロースを混合ミル処理した後に、ステンレス鋼製の反応管に充填した。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<sup>11)</sup>。

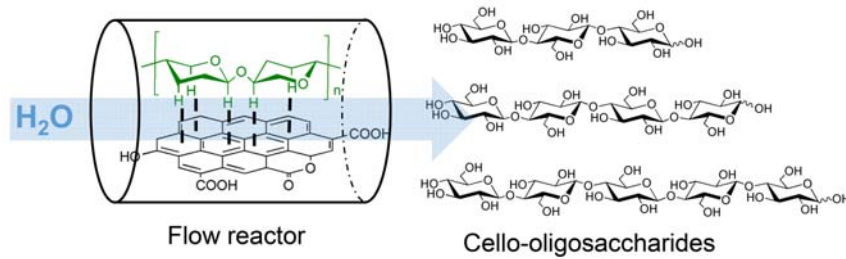


図 7. セミフロー反応器中の炭素触媒によるセルロースからセロオリゴ糖への加水分解

#### 4. キチンの加水分解と NAG の変換

キチンはセルロースに次ぐ賦存量を有する豊富な海洋バイオマスであり、主に甲殻類の外骨格から単離されている。*N*-アセチルグルコサミン (NAG) が  $\beta$ -1,4-グリコシド結合によって多数つながったキチンを加水分解すれば、NAG やキチンオリゴ糖を得ることができる (図 8)。NAG は分子内に窒素を含有するため、再生可能な炭素資源としてだけでなく、窒素資源としても利用できることに特徴があり、キチンから NAG を経由した含窒素有機化合物の効率的な合成法の開発は有望な研究対象である。また、キチンオリゴ糖は動植物の免疫力を高める作用を持つ可能性が指摘されており、例えば農薬の使用量を低減した農作物生産などへの応用が期待される。

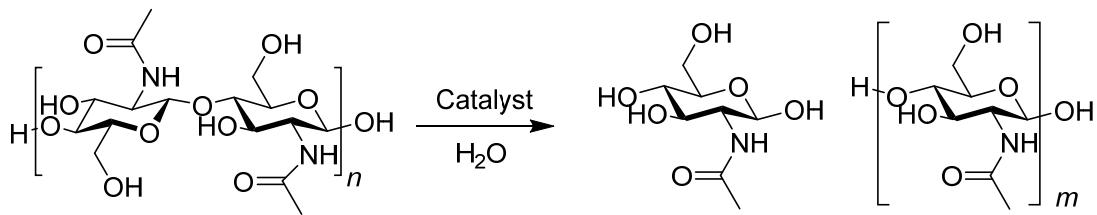


図 8. キチン加水分解によるキチンオリゴ糖と *N*-アセチルグルコサミン (NAG) の合成

キチンを選択的に加水分解するためには、希硫酸などの一般的な加水分解条件を適用できず、現在のところ過剰量の濃塩酸と高価な酵素が必要とされている。そこで、硫酸の酸触媒作用とボールミルの機械的な力を合わせたメカノカタリシスを用いることにした。キチンに少量の硫酸を含浸したのち室温で遊星ボールミル処理すると、キチンを完全に可溶化することができ、キチンオリゴ糖 (収率 64%) と NAG (収率 19%) を得られることが分かった<sup>12)</sup>。

得られた NAG の用途開発を図るために、まず Ru/C 触媒と加圧水素を用いて水素

化し、糖アルコール **1** に変換した (図 9)。本反応はスムーズに進行し、メタノール溶媒中での再結晶により糖アルコール **1** を収率 80% で単離することができた<sup>13)</sup>。次に、**1** の脱水反応を種々検討したところ、減圧条件でトリフルオロメタンスルホン酸を触媒に用いるのが良いことが分かり、アミドアルコール **2** を収率 33% で合成することができた<sup>14)</sup>。化合物 **2** は、耐熱性含窒素ポリマーや医薬品の原料として利用できるのではないかと考えている。

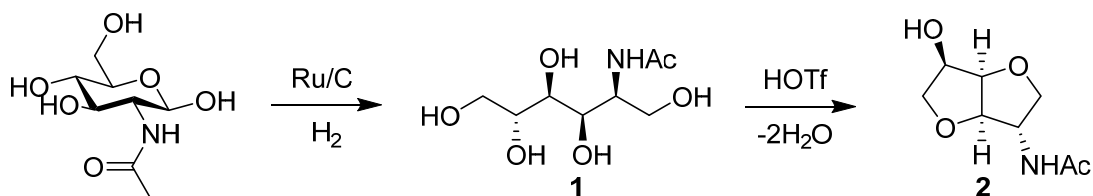


図 9. NAG からアミドアルコールの合成

## 5. まとめ

固体触媒は石油精製・石油化学においてガソリンやプラスチックを合成する技術として発展し、近年は自動車排ガス浄化などの環境対策に用いられている。これまで食品の鮮度保持に対する触媒の応用は限定的であったが、貯蔵や輸送分野における食品ロスを減らす技術として今後の発展が期待される。

バイオマスを利用する上では、まずは石油から合成するよりもバイオマスから合成する方が容易になる化学品の合成を目指すのがよいと考える。その合成技術を積み重ねて少しずつ石油代替を進め、最終的にバイオマスから燃料を合成する技術開発につながることを期待する。そうなれば低炭素化につながる。

## 参考文献

1. Fukuoka, A.; Kimura, J.; Oshio, T.; Sakamoto, Y.; Ichikawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10120.
2. Jiang, C.; Hara, K.; Fukuoka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6265.
3. Satter, S.; Hirayama, J.; Nakajima, K.; Fukuoka, A. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 1000
4. Satter, S.; Yokoya, T.; Hirayama, J.; Nakajima, K.; Fukuoka, A. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 11480.
5. Miyazaki, R.; Nakatani, N.; Levchenko, S. V.; Yokoya, T.; Nakajima, N.; Hara, K.; Fukuoka, A.; Hasegawa, J. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 12706.
6. Kobayashi, H.; Fukuoka, A. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1740.
7. Shrotri, A.; Kobayashi, H.; Fukuoka, A. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 761.
8. Fukuoka, A.; Dhepe, P. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5161.
9. Kobayashi, H.; Yabushita, M.; Komanoya, T.; Hara, K.; Fujita, I.; Fukuoka, A. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 581.
10. Shrotri, A.; Kobayashi, H.; Fukuoka, A. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1299.
11. Chen, P.; Shrotri, A.; Fukuoka, A. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 2576.
12. Kobayashi, H.; Techikawara, K.; Fukuoka, A. *Green Chem.* **2017**, *19*, 3350.
13. Techikawara, K.; Kobayashi, H.; Fukuoka, A. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 12411.
14. Sagawa, T.; Kobayashi, H.; Murata, C.; Shichibu, Y.; Konishi, K.; Fukuoka, A. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 14883.