

学位論文題名

Catalysis and Characterization of Carbon-Supported Ruthenium for Cellulose Conversion

(セルロース変換反応用炭素担持ルテニウムの触媒作用と構造解析の研究)

学位論文内容の要旨

本論文は以下に示す五章にて構成される。

第一章は序論である。再生可能かつ豊富に存在する炭素資源として、非食料性バイオマスであるセルロースが注目されている。セルロースはグルコースの重合体であり、グルコースは燃料や高分子といった種々の有用化合物へ転換可能である。従って、セルロースの変換によりグルコースやソルビトールなどの単糖化合物を高収率で合成できれば意義深い。しかし、セルロースは強固な結晶構造を有しており反応性に乏しく、高効率かつ選択的な分解が困難であることから炭素資源としての利用は限られてきた。そこで本研究ではセルロース変換反応による単糖類合成の高効率化および触媒反応系の展開を目的とし、炭素担持ルテニウムの触媒作用と構造解析を検討した。

第二章にはセルロース加水分解反応における炭素担持ルテニウムの触媒作用と構造解析を記述している。セルロース加水分解反応への触媒のスクリーニングを検討したところ、メソ孔炭素 CMK-3 担持ルテニウム

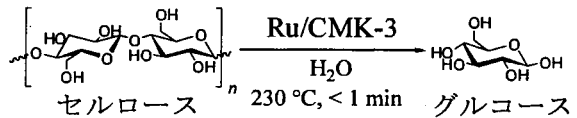


図1. 炭素担持金属触媒によるセルロース加水分解

触媒 (Ru/CMK-3) が本反応に高活性かつ高耐久性を示すことが分かった (図1)。また、本反応における Ru および CMK-3 の触媒作用の検討から、CMK-3 は主にセルロースをオリゴ糖へ加水分解し、Ru は主に生成したオリゴ糖のグルコースへの加水分解を促進することを明らかにした。さらに、モデル反応としてグルコース 2 量体であるセロビオースの加水分解を 120 °C で実施したところ、Ru/CMK-3 は高い反応促進効果 (グルコース収率 23%) を示したが、CMK-3 はほぼ不活性であった (収率 5%)。これらの結果は担持 Ru の優れた酸触媒活性を示唆しており、その活性種および生成機構を解明を検討した。そこで、各種分析法を用いて触媒調製時における Ru 種の変化を追跡した (図2)。昇温還元法 (H_2 -TPR) の結果から、CMK-3 上の RuCl_3 は 200 °C で金属 Ru に還元されることが分かった。次に、 O_2 パルス法を還元直後の金属 Ru に用いたところ、一原子の Ru に対して一分子の酸素が消費された。さらに、空気暴

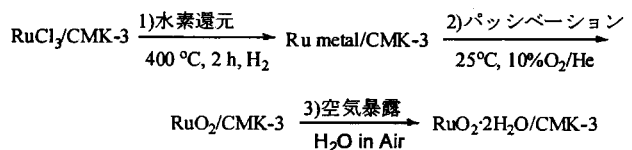


図2. 各触媒調製段階における Ru の化学種

露後の触媒を透過型電子顕微鏡 (TEM) および X 線吸収微細構造 (XAFS) にて観察したところ、1 nm 程度の $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 微粒子の生成が確認された。以上の結果から、まず RuCl_3 は水素還元により金属 Ru となるが、微粒子であることから酸素と容易に反応して RuO_2 へ酸化される。そして、これが空気中の水を吸着して $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ になると考えられる。従って、この高酸化状態の Ru 上の酸点が上記加水分解反応を促進したと考察した。

第三章では炭素担持ルテニウム触媒を用いたセロース加水分解水素化によるソルビトール選択合成を論じた。第二章で検討した Ru 触媒は特有な構造を有しており、種々の反応への展開が期待できる。

最近、活性炭担持 Ru 触媒 (Ru/AC) をセロース

加水分解水素化反応に用いると、有用化合物であるソルビトールを低水素圧下で合成できることを見出した。そこで、ソルビトール収率の更なる向上を目的とし、Ru 粒子径の本反応への影響と速度論解析を検討した (図3)。粒子径の異なる Ru/AC を用いてセロース加水分解水素化反応を実施したところ、Ru 粒子径の低下とともにソルビトールの過分解が抑制されることが分かった。

また、図4に示す速度論解析から、①ソルビトールの逐次分解 k_4 を抑制できれば、 k_2/k_3 比からソルビトールの理論収率は 70% となり、②反応の律速段階であるセロース加水分解 k_1 の向上

がソルビトール収率の増加に有効であることが示唆された。種々の検討からセロースおよび触媒の混合粉碎により k_1 が選択的に向上することが分かり、190 °C、 H_2 0.9 MPa の条件においてソルビトール収率を 67% まで増加させることに成功した。本反応系ではソルビトール収率がほぼ理論値に到達したことから、 k_2/k_3 比を向上させるための高活性触媒を開発する必要があると考えた。炭素担体および第二金属添加の検討から、カーボンブラック担持 CoRu 触媒 (Co/Ru/BP2000) を用いることにより、 H_2 5 MPa 加圧下においてソルビトールを収率 88% で合成できることを見出した。BP2000 の効果としては微量硫黄分がグルコース逐次分解 k_3 を抑制し、Co がグルコース水素化 k_2 を促進することによりソルビトール収率が更に向上したと考えられる。

第四章は炭素担持ルテニウム触媒を用いたセロビオース加水分解不均化によるソルビトールおよびグルコン酸の同時合成について述べた。第二章および第三章から、炭素担持ルテニウム触媒は高い加水分解および水素化活性を有しており、より複雑な反応系に展開できると考えた。

そこで、セロビオースからソルビトールおよびグルコン酸を添加剤 (酸化剤、還元剤、塩基など) を用いずに合成することを目的とし、触媒の開発および構造解析を検討した。担持金属触媒のスクリーニングを実施したところ、Ru/BP2000 触媒が本反応に高活性を示し、120 °C、アルゴン雰囲気下においてソルビトール 23% およびグルコン酸 35% を与えた (図5)。一方、他の担持金属 (Ir, Rh, Pt) は低活性であり、ソルビトール合成反応を促進しなかった。次に本反応経路を明らかにするために、Ru/BP2000 触媒を用いて経時変化を調べた。その結果、セロビオースの加水分解および還元性末端の分子間移動水素化が併発して進行することが分かった。さらに、in situ XAFS 測定の結果から、反応中の Ru 種は部分的に酸化された Ru 金属であることを明らかにした。従って、本 Ru 種の高い加水分解および移動水素化活性により、セロビオースからのソルビトールおよびグルコン酸の同時合成を達成したと考える。

第五章は以上の結果と考察をまとめ総括した。

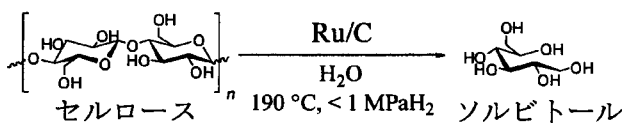


図3. Ru/C 触媒によるセロース低圧水素化分解

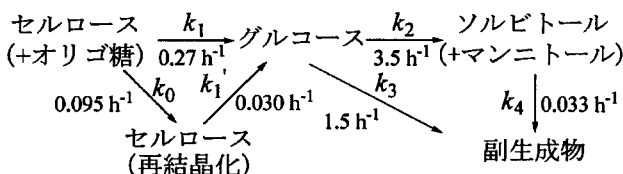


図4. セロース水素化分解の反応経路

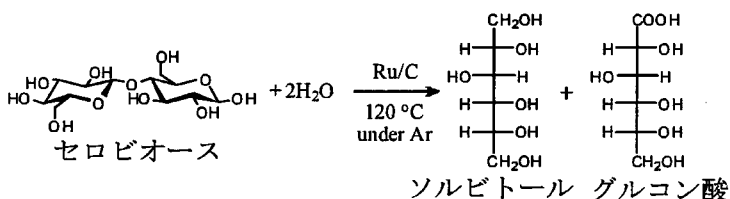


図5. セロビオース加水分解不均化反応

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	村 越	敬
副 査	教 授	福 岡	淳
副 査	教 授	上 田	渉
副 査	准教授	原	賢 二
副 査	教 授	武 田	定

学 位 論 文 題 名

Catalysis and Characterization of Carbon-Supported Ruthenium for Cellulose Conversion

(セルロース変換反応用炭素担持ルテニウムの触媒作用と構造解析の研究)

近年、再生可能かつ豊富に存在する炭素資源の利用として、非食料性バイオマスであるセルロースからグルコースやソルビトールへの変換反応が注目されている。しかし、セルロースは強固な結晶構造を有しており反応性に乏しく、高効率かつ選択的な分解が困難であることから炭素資源としての利用は限られてきた。

本論文は、このような現況にあるセルロース変換反応について、炭素担持ルテニウムを用いることにより、単糖類合成の高効率化および触媒反応系の展開を目的として触媒作用と構造解析を検討したものである。

第一章は序論であり、研究の背景と目的を述べている。

第二章には、セルロース加水分解反応における炭素担持ルテニウムの触媒作用と構造解析を述べている。触媒のスクリーニングから、メソ孔炭素 CMK-3 担持ルテニウム触媒 (Ru/CMK-3) が本反応に高活性かつ高耐久性を示すこと、CMK-3 は主にセルロースをオリゴ糖へ加水分解し、Ru は主に生成したオリゴ糖のグルコースへの加水分解を促進することを明らかにした。さらに、グルコース 2 量体であるセロビオースの加水分解の結果から、担持 Ru が酸触媒活性を示すことを見出している。触媒の X 線吸収微細構造 (XAFS) による構造解析から、活性種は $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であることを推察し、これがルイス酸として働き加水分解を促進すると考察している。担持金属が固体酸触媒として作用することは報告例が少なく、本反応で新たに得られた知見である。また、酸性の弱いルイス酸が加水分解を促進する機構は新規性が高い。

第三章では、炭素担持ルテニウム触媒を用いたセルロース加水分解水素化によるソルビトール合成について、速度論の検討を行っている。その結果、ソルビトールの逐次分解を抑制し、律速段階であるセルロース加水分解を向上すればソルビトール収率の増加することが示唆された。これに基づき条件検討を行い、ソルビトールの最高収率を達成した。

第四章では、炭素担持ルテニウム触媒を用いたセロビオース加水分解不均化によるソルビトールおよびグルコン酸の同時合成について検討している。Ru/活性炭触媒が本反応に高活性を示すこと、さらに in situ XAFS 測定から、Ru 種の高い加水分解および移動水素化活性により、セロビオースからのソルビトールおよびグルコン酸の同時合成が可能であると考察している。

第五章は結果と考察をまとめ総括している。

以上のように、著者は、セルロースおよび関連糖化合物の変換反応において、担持 Ru 触媒が新機構により高い活性を示すという新知見を得たものであり、バイオマス利用のための触媒化学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士 (理学) の学位を授与される資格あるものと認める。