

《 解 説 》

ゼオライトベータを固体触媒に用いた糖類の変換

大友亮一*・横井俊之**

*** 東京工業大学 資源化学研究所

新たな炭素源として注目されているバイオマスを有用化学品に変換する化学プロセスの研究開発がさかんに行われている。そこでは、植物バイオマスの主成分である炭水化物を有効に利用することが重要である。我々は、*BEA型ゼオライトがグルコースなど単糖類をフルフラール類へ効率的に変換する良い触媒となることを見出している。ここでは、有機構造規定剤を用いずに合成した高Al組成のゼオライトベータを中心に、ゼオライトベータを固体酸触媒に用いた糖類の化学的変換について最近の研究成果を解説する。

キーワード：バイオマス、ゼオライトベータ、グルコース、フルフラール、ルイス酸点

1. はじめに

バイオマスが新たな炭素源として注目されている。特に、植物由来バイオマスは、その誘導体の焼却によって排出されたCO₂が光合成によって新たなバイオマスに変換される、再生可能資源である。再生可能な植物バイオマスは、その約75%が炭水化物であるといわれ、その他リグニンや油脂などによって構成される。炭水化物はグルコースを単量体とするセルロースなどの糖類である。バイオマスは原油に比べると成分が限定されていて、糖類を“プラットフォーム”となる中間体に変換し、その後モノマーなど目的生成物へと変換するプロセスが必要となる。糖類を変換する方法として発酵法があり、現行のバイオマスを利用したプロセスのほとんどがこの方法を用いている。ここで紹介するのは、ゼオライトを固体触媒として用いた化学的手法である。この方法では、発酵法と比べて幅広い反応条件で使用できる、適切な条件・触媒を用いればさまざま

な物質へ変換できる利点がある。一方で、発酵法に比べて一般的に選択性が低いといった問題もあり、触媒成分の細かなチューニングが求められる。以下では、最近当研究グループで取り組んでいる、ゼオライトベータを固体酸触媒として用いた糖類の変換方法について紹介する¹⁻³⁾。

2. *BEA型ゼオライトを用いたグルコースの異性化

フルクトースは甘味料などとして工業的、特に食品製造業において広く利用されている。その天然存在量はグルコースに比べると少ないため、グルコースの異性化によってフルクトースを生成し(図1a)、これらふたつの糖類の混合物を甘味料として用いる方法がある⁴⁾。また、バイオマス変換においてもフルクトースは重要な出発原料であり、やはりグルコースの異性化によって生成されることが望ましい。その異性化においては、触媒が必須であり、異性化酵素や塩基、ルイス酸がその例として挙げられる。食品製造業において実施される異性化では、従来、異性化酵素が用いられてきた。この方法では反応が高選択的に進行するが、反応条件(温度、濃度、添加物)が限定され、反応速度が小さいといった問題があり、より反応速度の大きい化学的手法の開発が望まれてきた。

Davisらは、Sn含有*BEA型ゼオライト(以下、

受理日：2016年1月7日

*** 〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259

東京工業大学 資源化学研究所

*E-mail: otomo.r.aa@m.titech.ac.jp

**E-mail: yokoi@cat.res.titech.ac.jp

Copyright © 2016 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

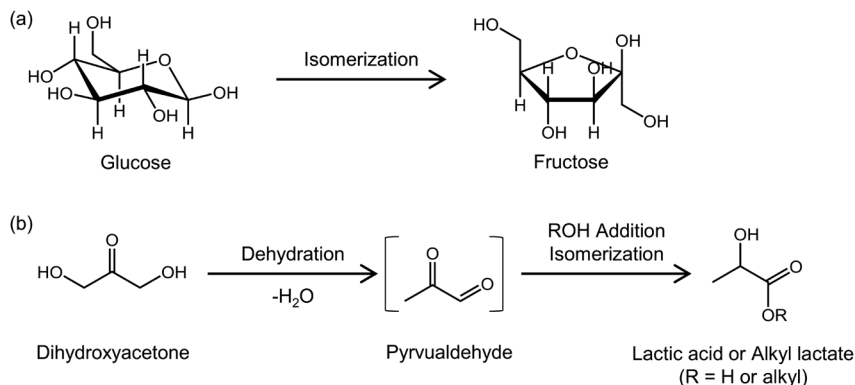


図1 ヒドリド移行を含むバイオマス変換反応の例

(a) グルコースの異性化, (b) ジヒドロキシアセトンからの乳酸(エステル)合成

Sn-Beta) がグルコースの異性化を促進すると報告した⁵⁾。骨格内に含まれる Sn 原子がルイス酸点としてはたらし、分子内ヒドリド移行によって異性化が進行する。Sn-Beta 骨格内の Sn 原子がヒドリド移行を促進する作用は他の反応にも応用されている。例えば、ジヒドロキシアセトンからピルブアルデヒドを経由して、乳酸または乳酸エステルを合成する逐次反応(図1b)を促進する⁶⁾。

ゼオライトベータ(以下、Beta)は*BEA型アルミノケイ酸塩ゼオライトであり、ブレンステッド酸性を示すと予想されるが、一部の骨格内アルミニウム原子の状態が変化してルイス酸性も示すことがある。このようなルイス酸点は分子間ヒドリド移行反応である Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) 還元を促進することが知られている⁷⁾。そこで、我々は Beta 中のルイス酸点にもグルコースの異性化を促進する作用があるか調べた¹⁾。グルコース水溶液中に Beta の粉末を加え、170℃に加熱して所定時間で反応を行った。反応初期にはフルクトースが約70%の選択率で生成し、Beta中のアルミニウム原子が形成するルイス酸点にもグルコースの異性化を促進する作用があることが確かめられた(図2)。反応時間を延長すると、グルコース転化率は増加し、同時にフルクトース選択率の減少、5-ヒドロキシメチルフフルアル(HMF) 選択率の増加が見られた。HMFはフルクトースを中間体とする逐次反応機構によって生成していると考えられる。

反応機構を調べるために、2番炭素と結合した水素原子を重水素で置換したグルコースを用いて反応

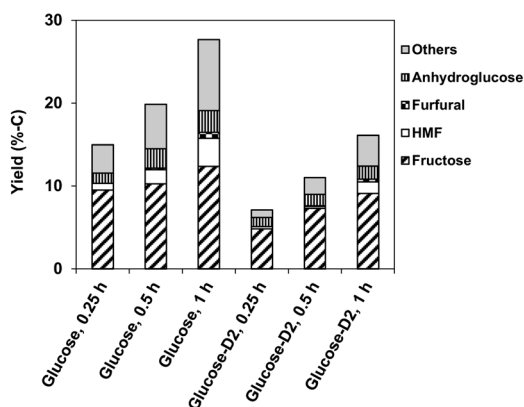


図2 Betaを用いたグルコースの異性化

を行ったところ、生成したフルクトース中の1番炭素は必ず重水素と結合していた。したがって、水溶液などから水素原子の混入が起こらない分子内ヒドリド移行メカニズムによって異性化が進行することが明らかとなった(図3)。このメカニズムは、従来知られていた化学触媒である塩基を用いたときに見られる、プロトン引き抜き型のメカニズムとは異なる。速度論的解析から異性化反応はグルコース濃度に対して一次であり、グルコースおよびその重水素標識体それぞれの速度定数は0.22, 0.10 h⁻¹となり、顕著な速度論的同位体効果が見られた。これらの結果から、Beta中のルイス酸点もグルコースの異性化を促進し、異性化においてはグルコース中2番炭素と結合していた水素原子が1番炭素上に移動する分子内ヒドリド移行によって進行すると考えられる。

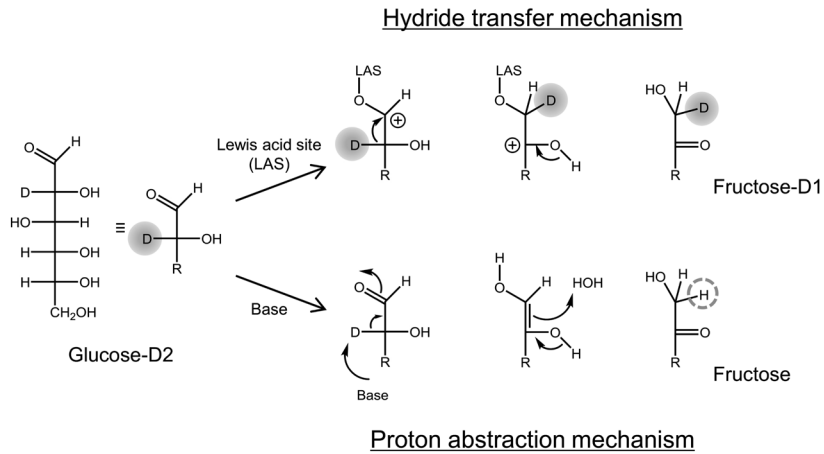


図3 グルコース→フルクトースの異性化メカニズム

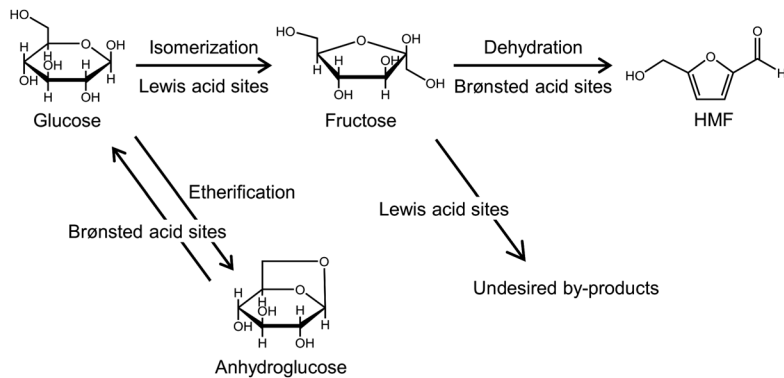


図4 グルコースを出発原料にしたHMFの合成ルート

3. 二種類の酸点を有したゼオライトベータによるHMFのワンポット合成

フルクトースから3分子の脱水が起きるとHMFが生成する。HMFはフラン環の2,5番の炭素上にそれぞれホルミル基、ヒドロキシメチル基を有した二官能性フラン化合物である。HMFはフランジカルボン酸やジメチルフランなど有用なフラン化合物をバイオマスから合成する際の間体として期待されている物質である。フルクトースの脱水や、グルコースを原料とするHMF合成に関して多数の研究例があり、さまざまな触媒や反応条件が検討されている⁸⁻¹⁰⁾。ゼオライトを触媒として用いた例では、塩酸水溶液中にSn-Betaとグルコースを加え、Sn-Beta上でグルコースをフルクトースへと異性化し、生成したフルクトースの脱水を塩酸によって促進するワンポット合成法によって、50%程度の収率が達

成されている¹⁰⁾。その他にも、異性化と脱水それぞれの反応に適した触媒を組み合わせる方法が提案されている。我々は、Betaがグルコースの異性化を促進するルイス酸点と、元来ブレンステッド酸点を有していることに注目し、Betaゼオライトを単一触媒成分として用いてグルコースからHMFをワンポットで合成することを目指した(図4)。このとき、バルク内Al量が酸性質と触媒特性に与える影響について詳細に検討した。

Betaは、一般的に有機構造規定剤(OSDA)を用いた水熱合成によってSi/Al=15-25のサンプル(Beta(TEA))が得られる。Al量の多いサンプルを調製するにあたって、OSDAを用いずに合成するOSDA-free Beta(以下、Beta(OF))に注目した。Beta(TEA)とBeta(OF)は既報に従って合成し、アンモニウム体にイオン交換した後に、500°Cで焼成

表1 Beta(OF) およびBeta(TEA) の組成, 酸性質

Sample	Si/Al ratio (—)	Acid sites (mmol/g)		B/L ratio ^a (—)	$S_{\text{BET}}^{\text{b}}$ (m ² /g)	$V_{\text{micro}}^{\text{c}}$ (ml/g)
		Brønsted	Lewis			
Beta(OF)-Cal450	5.5	0.61	0.21	2.9	607	0.24
Beta(OF)-Cal500	5.5	0.71	0.2	3.6	603	0.24
Beta(OF)-Cal550	5.5	0.62	0.22	2.9	606	0.23
Beta(OF)-Cal600	5.5	0.31	0.24	1.3	591	0.23
Beta(OF)-Cal700	5.5	0.2	0.19	1.1	575	0.22
Beta(TEA)-Cal500	15	0.25	0.13	1.9	632	0.24

^a The ratio of the number of Brønsted acid sites to Lewis acid sites.

^b BET surface area.

^c Micropore volume calculated by the t-plot method.

した^{11,12)}。また, Beta(OF) に関しては450–700℃の範囲で他の温度においても焼成した。これらのサンプルはそれぞれBeta(TEA)-Cal500, Beta(OF)-Cal x と表記する (x は焼成温度)。ICP元素分析から算出したBeta(OF), Beta(TEA)のSi/Al比はそれぞれ5.5, 15であり, Beta(OF)のAl量はBeta(TEA)と比べて著しく多かった(表1)。ピリジンをプローブ分子に用いたIR測定から算出したBeta(OF)-Cal500のブレンステッド, ルイス酸点量はそれぞれ0.71, 0.20 mmol/gであった。これらは, Beta(TEA)-Cal500の各酸点量0.25, 0.13 mmol/gと比べて大きく, 高Alな組成に由来する。Beta(OF)-Cal600では, Beta(OF)-Cal500と比べてブレンステッド酸点数が大きく減少していたが, これは高温焼成中に骨格内Al原子の状態が変化したためであると考えられる。Beta(OF)-Cal700のブレンステッド酸点数はさらに減少した。一方, ルイス酸点数は焼成温度の増加による大きな変化は見られなかった。高温で焼成したときに生じるAl種はルイス酸性を示さないと考えられる。

これらの触媒を用いて, グルコースを原料にHMF合成の反応を実施した(表2)。反応時間3hにおいては, Beta(OF)シリーズはいずれも80%以上のグルコース転化率を示したのに対し, Beta(TEA)-Cal500を用いたときには転化率57%であった。グルコースの異性化を促進するルイス酸点の数が少なかったことが原因として考えられる。Beta(OF)-Cal500はHMF選択率65%を示したのに対して, Beta(OF)-Cal600, -Cal700ではそれぞれ55, 45%であった。この原因として二つ考えられる。(1)ブレンステッド酸点数が少ないためにフルクトースの

表2 Beta(OF) およびBeta(TEA) を用いたグルコースからのHMF合成

Catalyst	Conversion ^a (%)	Selectivity (%)	
		Fructose	HMF
Beta(OF)-Cal450	81	4	65
Beta(OF)-Cal500	86	3	66
Beta(OF)-Cal550	88	4	67
Beta(OF)-Cal600	86	12	55
Beta(OF)-Cal700	80	15	45
Beta(TEA)-Cal500	57	4	36

^a Conversion of glucose.

脱水反応が遅く, フルクトースのまま残ってしまうこと, (2)ルイス酸点はグルコースの異性化を促進する活性点であるが, 同時にフルクトースの副反応も促進してしまうこと, である。ブレンステッド酸点数の少ない触媒では異性化によって生成したフルクトースの脱水が遅く, 脱水に併発する副反応によってフルクトースが消費され, HMF選択率が低下した。フルクトースを原料にしてHMF合成を行うと, ブレンステッド酸点数とルイス酸点数の比(B/L比)とHMF選択率の間には, 正の相関がみられた(図5)。これらの結果から, 豊富なブレンステッド酸点と十分なルイス酸点の両立が必要とされるが, Beta(OF)ではその高Alな組成によって, これらの酸点分布が実現されて優れた反応成績を達成した。Beta(OF)-Cal500を用いると, HMF収率は最大で73%になり, この結果は混合触媒を用いた例と比較しても高い収率である。

Beta(OF)は高温水中の条件でも安定であり, Beta(OF)-Cal500は反応使用後にエタノールと水ですすぐと, 再利用可能である。結晶性セルロースは

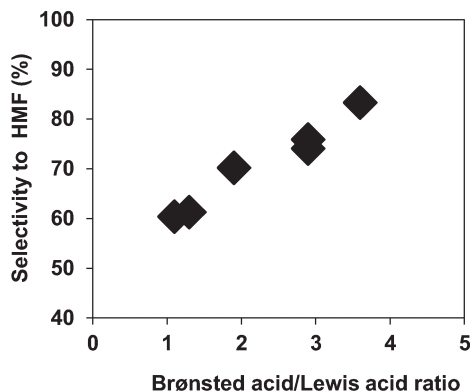


図5 フルクトース脱水反応におけるHMF選択率のB/L比依存性

200℃以上の中水ではオリゴ糖やグルコースに分解される。ゼオライトの高温水中で安定な性質を利用して、この条件でBetaと結晶性セルロースを混合すると、HMFが最大42%の収率で得られた²⁾。

4. グルコース異性化を促進するルイス酸点の構造

異なる温度で焼成したBeta(OF)サンプル中のAl種の構造を調べ、グルコース異性化に活性を示すAl種の構造について検討した。焼成前後でBeta(OF)サンプルの²⁷Al MAS NMRスペクトルを図6に示す。Beta(OF)-NH₄は54, 57 ppm付近に、4配位Al種に帰属されるピークのみを与えた。これらのピークはそれぞれ*BEA型骨格内T1, T2サイト、T3-T9サイトに位置したAl種に帰属される¹³⁾。Beta(OF)-Ca1450では、57 ppm付近にみられた4配位Al種のピーク強度が減少し、6配位Al種に帰属されるシャープなピークが0 ppm付近に観測された。Beta(OF)-Ca1500では、57 ppmにみられたピーク強度がさらに減少したが、0 ppm付近のピーク強度は増加せず、高磁場側に広がったピークが観察された。600℃以上での焼成によって、57 ppm付近のピーク強度はいっそう減少したが、54 ppm付近のピーク強度に顕著な変化は観察されなかった。このとき、-20-10 ppm付近にブロードなピークと、これらに加えて30, 60 ppm付近にそれぞれ5配位、4配位構造をもった骨格外Al種に帰属されるピークが見られた。54 ppm付近に観察されたピークは温度を上げて焼成してもピーク強度に変化がないことから、Beta(OF)の骨格内でT1, T2サイトに位置したAl種

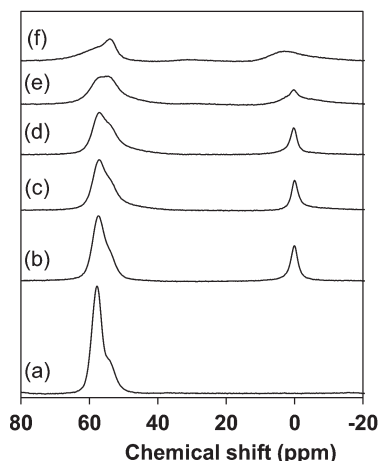


図6 Beta(OF) サンプルの²⁷Al MAS NMRスペクトル (a) Beta(OF)-NH₄, (b) Beta(OF)-Ca1450, (c) Beta(OF)-Ca1500, (d) Beta(OF)-Ca1550, and (e) Beta(OF)-Ca1600 and (f) Beta(OF)-Ca1700.

は焼成中も安定で4配位構造を保ちプレnstetted酸点を形成していることがわかった。焼成中に骨格内のAl種の状態が4配位構造から6配位構造、さらに別の構造へと変化するが、それらはT3-T9サイトで進行していると考えられる。したがって、ルイス酸点の形成はT3-T9サイトで起きていると考えられる。

Beta(OF) サンプルのIRスペクトルを測定した。図7には、前処理後に室温で測定したスペクトルのOH領域を示した。Beta(OF)-Ca1450のスペクトルには3612, 3737 cm⁻¹にそれぞれ架橋水酸基、シラノール基に帰属される吸光が観察された。また、Si-O-Al結合の一部が加水分解されて生成したAl種が3782 cm⁻¹に観測された¹⁴⁾。Beta(OF)-Ca1500のスペクトル中には新たに3665 cm⁻¹に骨格外Al種に帰属されるピークが観察された。Beta(OF)-Ca1600, -Ca1700では、3612 cm⁻¹にみられたピークが大きく減少し、3665 cm⁻¹のピークが強く観察された¹⁵⁾。

NMRとIR測定から、焼成中に雰囲気中存在する水蒸気によって骨格内Al原子がもつSi-O-Al結合が逐次的に加水分解されて、さまざまなAl種が生成する様子が観察された(図8)。比較的低温での焼成において、4配位Al種がもつ4本のSi-O-Al結合が部分的に加水分解された6配位Al種が生成し(式(1)-(3))、これらはNMRスペクトル中で

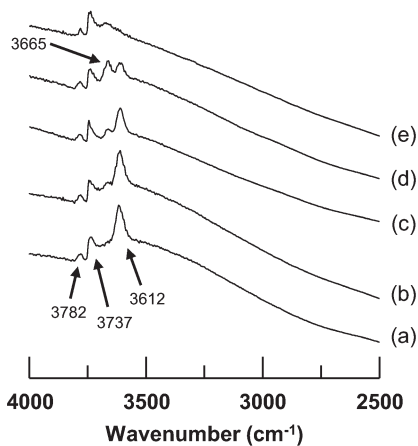


図7 Beta(OF) サンプルのIRスペクトル

(a) Beta(OF)-Cal450, (b) Beta(OF)-Cal500, (c) Beta(OF)-Cal550, (d) Beta(OF)-Cal600, and (e) Beta(OF)-Cal700.

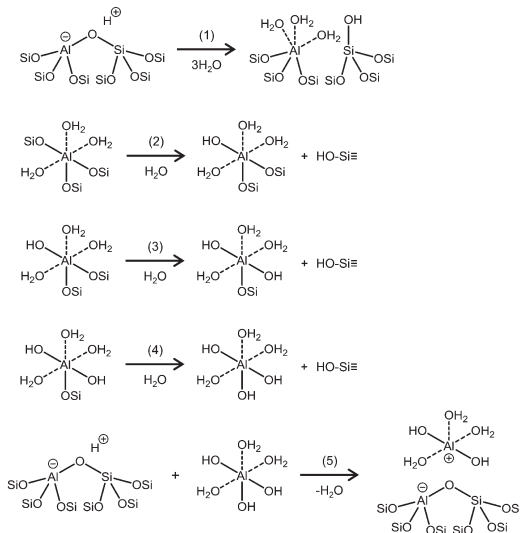


図8 Si-O-Al結合の加水分解によるAl種の変化

0 ppmにシャープなピークとして観察された。このうち、式 (2), (3) の反応で生成するAl種はOH基を有しているが、前処理によって吸着水が脱離するとIRスペクトル中3782 cm⁻¹に観察される。焼成温度を上げると6配位Al種の量が多くなり、一部は他のAl種と相互作用をするようになる、またはAl原子周りの配位環境が非対称になることによってNMRスペクトル中でブロードなピークとして観察される。さらに厳しい焼成条件では、Si-O-Al結合

が全て加水分解された種や、正電荷を帯びた種が生成する (式 (4), (5))。これらはNMR中でそれぞれ4 ppm, 30 ppm付近のブロードなピークで観察されている。

グルコースの異性化と同じくヒドリド移行反応であるMPV還元に関して、IRスペクトル中3782 cm⁻¹のAl種、骨格外のカチオニックなAl種、IRスペクトル中3665 cm⁻¹のAl種が活性点として提案されているが¹⁶⁻¹⁸⁾、はっきりとした結論は出ていない。我々はこれら3種類のAl種に特に注目して、グルコース異性化を促進する活性点を考察した。表2の結果を見ると、最も低温で焼成されたBeta(OF)-Cal450が高いグルコース転化率を与えており、活性なルイス酸点を有していることがわかる。カチオニックな骨格外Al種に帰属されるNMR中30 ppm付近のピークと、IRスペクトル中3665 cm⁻¹のAl種のどちらも、そのピーク強度と触媒活性の間に顕著な相関は見られなかった。そこで、IRスペクトル中3782 cm⁻¹のピーク強度が異なるBetaを用意してグルコース異性化の活性を調べたところ、ピーク強度と触媒活性の間にはっきりとした相関がみられた。このIRスペクトル中3782 cm⁻¹のAl種、つまりSi-O-Al結合が部分的に加水分解されたAl種はBeta(OF)サンプルに共通して観察されており、これがグルコース異性化に含まれるヒドリド移行を促進するルイス酸点であると推定した。

Beta(OF)はその骨格内に多くのAl原子を有し、その性質はTサイトによって区別することができる。焼成によりルイス酸点を形成しやすいAl原子 (T3-T9) と、焼成中も安定でブレンステッド酸点として機能するAl原子 (T1, T2) の両方を有している。この特徴的な性質によって、グルコースをHMFに変換する際に求められる酸性質が実現された。

5. おわりに

BetaやSn-Betaなど*BEA型ゼオライトが、糖類を変換する反応において有効な固体触媒となることを解説した。ゼオライト中のAlやSn原子はルイス酸点としてはたらし、グルコースの異性化を促進する作用がある。加えて、Betaにはブレンステッド酸点もあり、それ単体で異性化・脱水の両方を促進する二元機能触媒としてはたらし、グルコースからHMFをワンポットで合成することができた。これ

まで石油精製・石油化学の分野で固体酸触媒として広く利用されてきたゼオライトは、バイオマスの化学的変換においても有望な触媒材料である。ここでは、糖類に限って解説したが、その他のバイオマス由来原料の反応においても、ゼオライトが有望であると多数報告されている。従来の触媒応用の多くでは、高Al組成をもつゼオライトは逐次反応を助長する、早期の失活につながる、などの理由で有効ではなかった。ここでは、高Alな組成が可能にする酸性質がグルコースからHMFを合成する際には適していることを紹介した。このように、ゼオライトの持つ特徴が従来とは異なる形で、バイオマス変換の分野で活用される例は今後も増えていくと期待している。また、近年“グリーン”な材料として注目されている、OSDA-free法によって合成したゼオライトについても、その特徴を活かした応用例が見つかってきているが決して多くはない。こちらも今後いっそう発展していくことを期待したい。

参考文献

- 1) R. Otomo, T. Yokoi, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, *470*, 318–326.
- 2) R. Otomo, T. Tatsumi, T. Yokoi, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 4001–4007.
- 3) R. Otomo, T. Yokoi, T. Tatsumi, *ChemCatChem*, **2015**, *7*, 4180–4187.
- 4) S. H. Bhosale, M. B. Rao, V. V. Deshpande, *Microbiol. Rev.* **1996**, *60*, 280–300.
- 5) M. Moliner, Y. Román-Leshkov, M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2010**, *107*, 6164–6168.
- 6) M. S. Holm, S. Saravanamurugan, E. Taarning, *Science* **2010**, *328*, 602–605.
- 7) E. J. Creyghton, S. D. Ganeshie, R. S. Downing, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *115*, 457–472.
- 8) A. Takagaki, M. Ohara, S. Nishimura, K. Ebitani, *Chem. Commun.* **2009**, 6276–6278.
- 9) R. Huang, W. Qi, R. Su, Z. He, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1115–1117.
- 10) E. Nikolla, Y. Román-Leshkov, M. Moliner, M. E. Davis, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 408–410.
- 11) M. A. Cambor, A. Corma, S. Valencia, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2137–2145.
- 12) B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F.-S. Xiao, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4533–4535.
- 13) G. Valerio, A. Goursot, R. Vetrivel, O. Malkina, V. Malkin, D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11426–11431.
- 14) A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, J. C. Lavalley, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 286–291.
- 15) I. Kiricsi, C. Flego, G. Pazzuconi, W. O. Parker, R. Millini, C. Perego, G. Bellussi, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4627–4634.
- 16) P. J. Kunkeler, B. J. Zuurdeeg, J. C. van der Waal, J. A. van Bokhoven, D. C. Koningsberger, H. van Bekkum, *J. Catal.* **1998**, *180*, 234–244.
- 17) O. Bortnovsky, Z. Sobalík, B. Wichterlová, Z. Bastl, *J. Catal.* **2002**, *210*, 171–182.
- 18) B. Akata, J. Warzywoda, A. Sacco Jr., *J. Catal.* **2004**, *222*, 397–403.

Conversion of Saccharides Using Zeolite Beta as Solid Acid Catalyst

Ryoichi Otomo* and Toshiyuki Yokoi**

***Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology

Effective utilization of biomass resources into useful materials such as chemicals and fuels has attracted considerable attention. It is important to convert carbohydrates effectively because they are main components of plant biomass. We have found that *BEA-type zeolites are suitable catalysts for the effective conversion of monosaccharides such as glucose into furfurals. Here, we report the recent progress in the chemical conversion of saccharides using zeolite beta as solid acid catalyst.

Key words: Biomass; Zeolite beta; Glucose; Furfural; Lewis acid site