

# 水素化触媒を利用したアミノ酸から グリーン化学品の製造

鳥取大学 大学院工学研究科  
化学・生物応用工学専攻  
准教授 菅沼 学史

2023年3月7日

# 目次

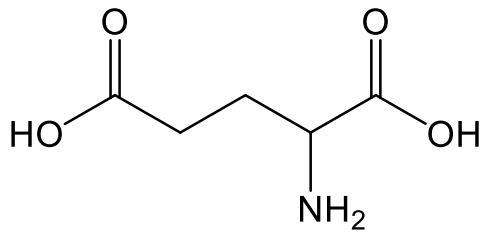
- 研究背景
- 従来技術との比較
- グルタミン酸から2-ピロリドン製造
- L-プロリンの水素化
- 開発の対象となるアミノ酸
- 新技術の特徴
- 想定される用途
- 実用化に向けた課題
- 企業への期待
- 本技術に関する知的財産権

# 研究背景



	炭素数	窒素数	生産量 / ×10 <sup>9</sup> kg	価格 / Yen kg <sup>-1</sup>
L-Glutamic acid	5	1	3.0	130
L-Lysin	6	2	2.4	155
L-Threonine	4	1	1.0	175
Benzene	6	0	50	66
Toluene	7	0	20	95
Xylenes	8	0	50	110

the year 2019



Glutamic acid

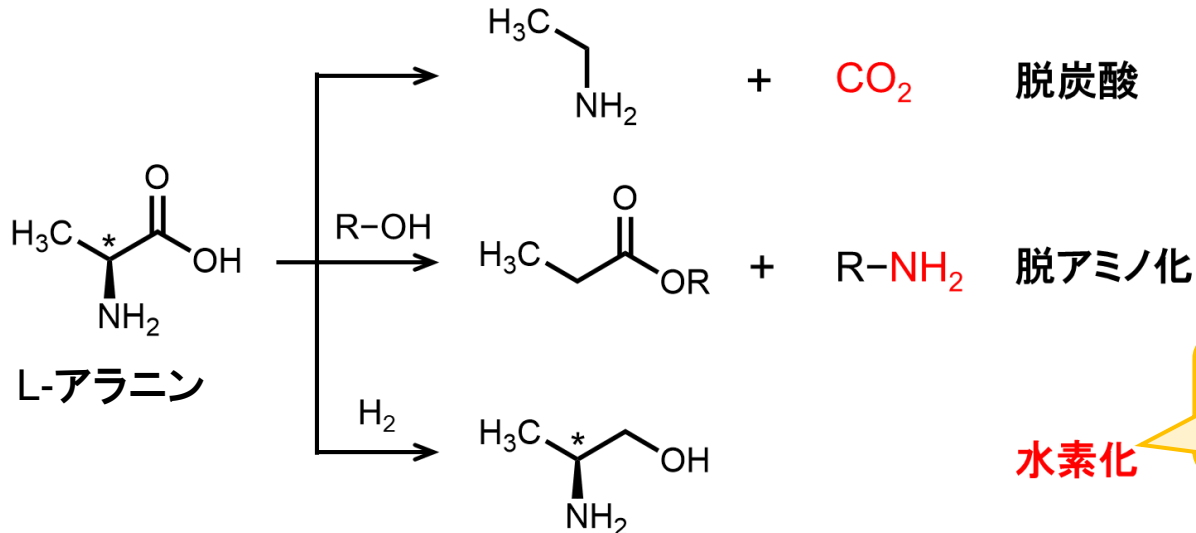
✓ 糖類から製造可能なビルディングブロック  
12の候補のうちの1つ（米国エネルギー省）

発酵法により安価に製造できるアミノ酸を化学原料化

## ターゲットとなる化学品原料

- 石油資源由来の化合物と有害な試薬や溶媒を使用し、複雑なプロセスで合成する化学品原料

## アミノ酸の転換に利用する主な反応



D. E. De Vos *et al.*, *ChemSusChem*, **12**, 1272 (2019)

## カルボン酸の水素化

水素アルミニウムリチウム(LiAlH<sub>4</sub>)のような強力な還元剤を利用

反応性が高く、  
取り扱いが困難



還元剤として水素を利用し、  
固体触媒による水素化

# 従来技術との比較

## 従来技術

石油由来の出発原料から多段階プロセスで製造

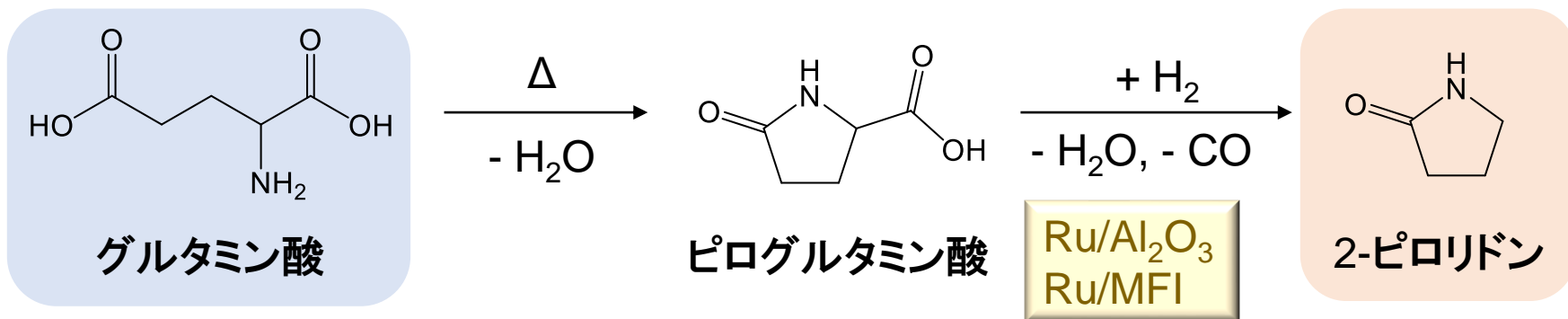
## 提案技術

バイオマス由来の糖類の発酵により大量かつ安価に製造可能な**アミノ酸**から製造

アミノ酸を化学変換するための**固体触媒システム**を開発する

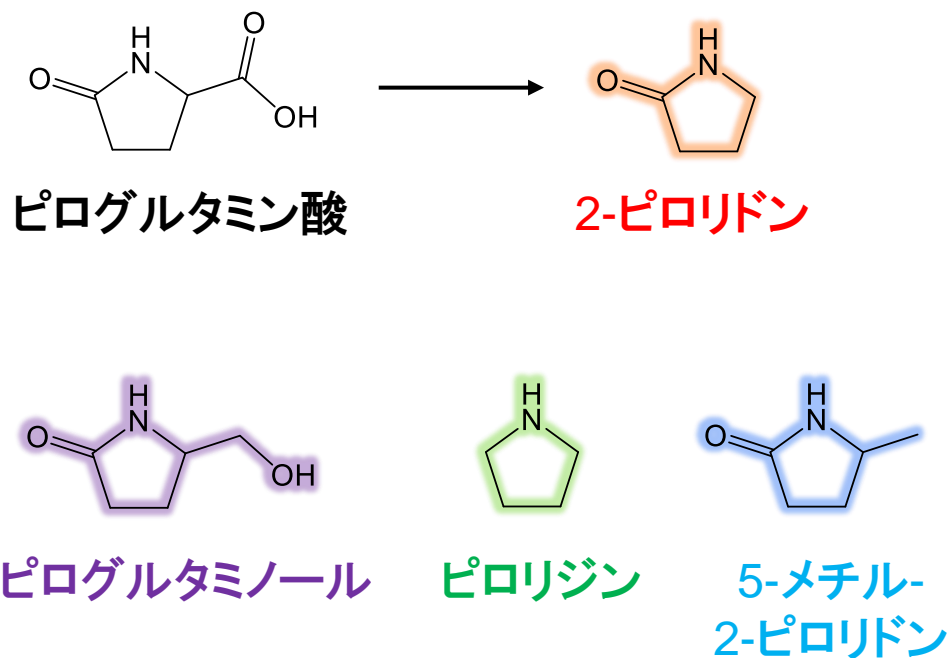
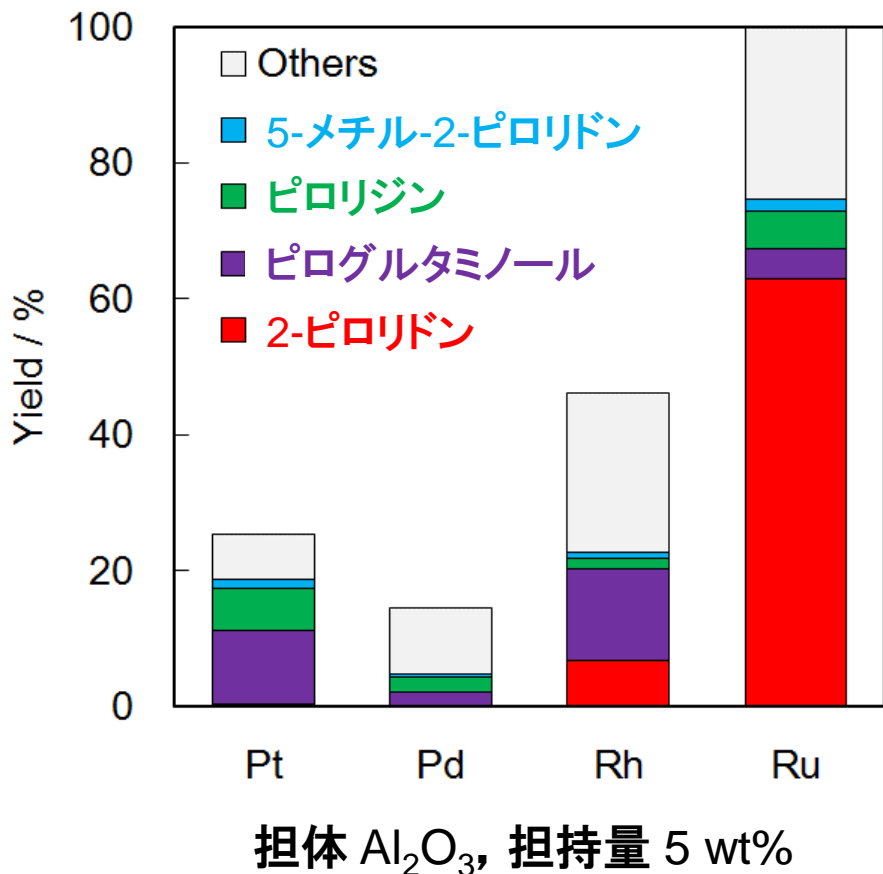
枯渇資源の利用を抑え、二酸化炭素の削減に貢献する！

# グルタミン酸から2-ピロリドン製造



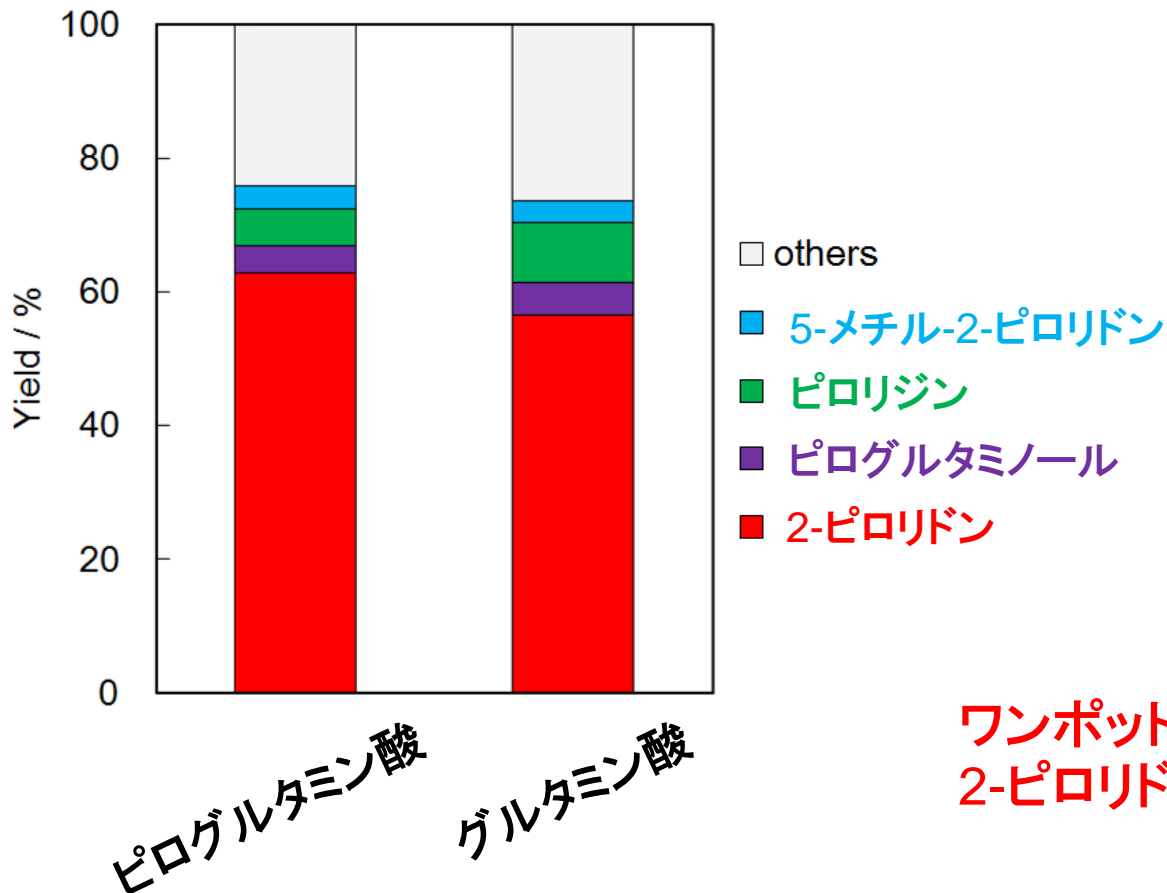
*ChemSusChem.*, **12**, 1381 - 1389 (2019)  
*React. Chem. Eng.*, **6** (10) 1920 - 1927 (2021)

- 工業用溶剤
- 高分子原料
- 医薬品原料



ピログルタミン酸水溶液 (26 mmol L<sup>-1</sup>) 50 mL,  
触媒 0.2 g, H<sub>2</sub> 2.0 MPa, 433 K, 2 h.



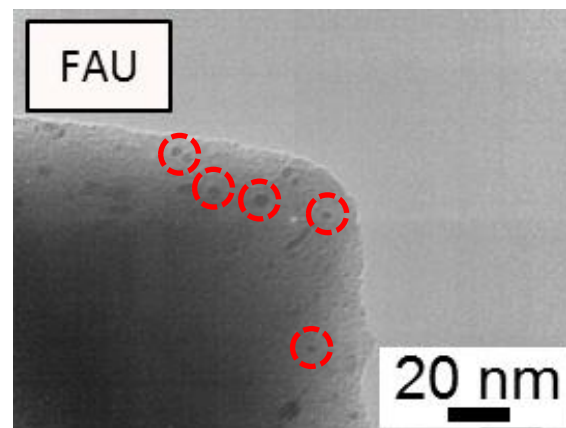
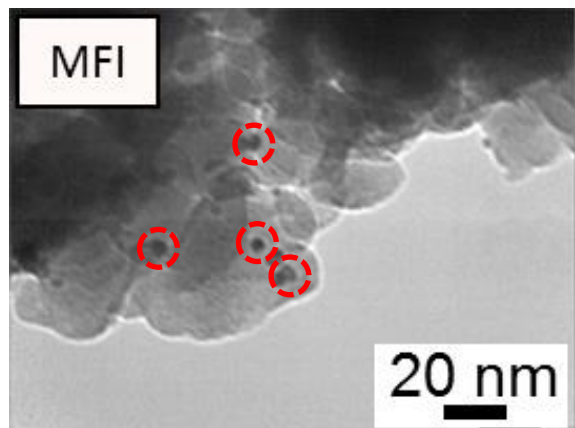
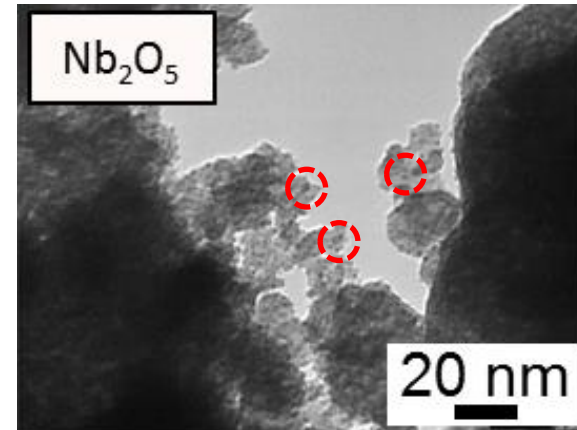
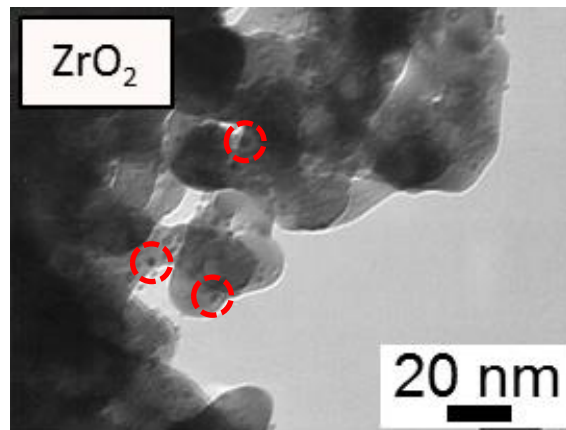
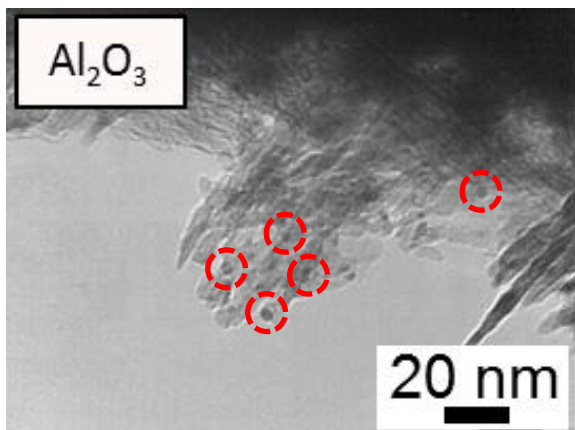


グルタミン酸水溶液  
 (26 mmol L<sup>-1</sup>) 50 mL,  
 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 g, H<sub>2</sub> 2.0  
 MPa, 433 K, 2 h.

ワンポットでグルタミン酸から  
 2-ピロリドンを高収率で生成

## 種々の金属酸化物上にRuを担持した触媒

Ru粒子 ○



← ゼオライト2種

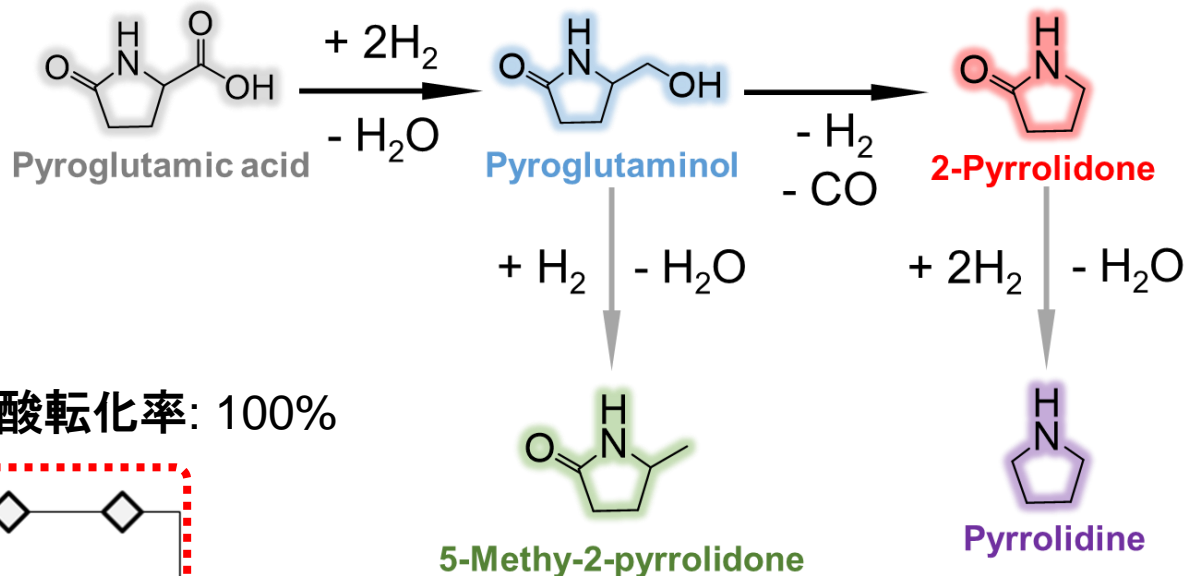
◇: 転化率

■: 5-メチル-2-ピロリドン

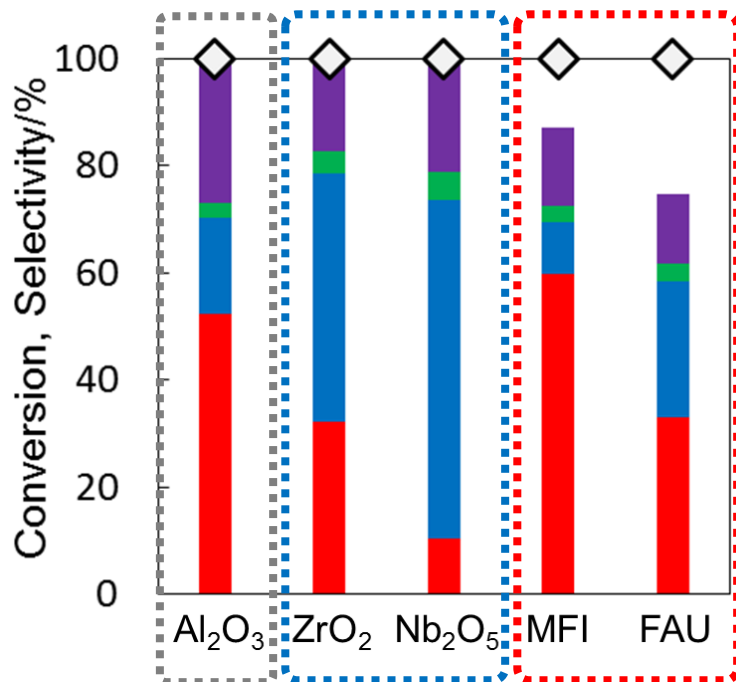
■: ピログルタミノール

■: ピロリジン

■: 2-ピロリドン



ピログルタミン酸転化率: 100%



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 既報\*と同じ傾向が見られた

ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも,  
2-ピロリドン 減少  
ピログルタミノール 増加

MFI: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に比べ, 2-ピロリドン 増加

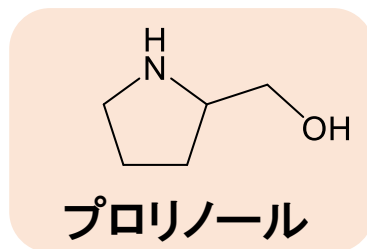
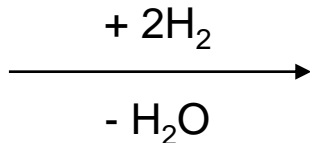
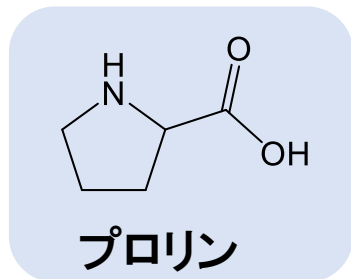
FAU: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に比べ, 2-ピロリドン 減少

\* S. Suganuma et al., *ChemSusChem*, **12**, 1381-1389 (2019)

# L-プロリンの水素化

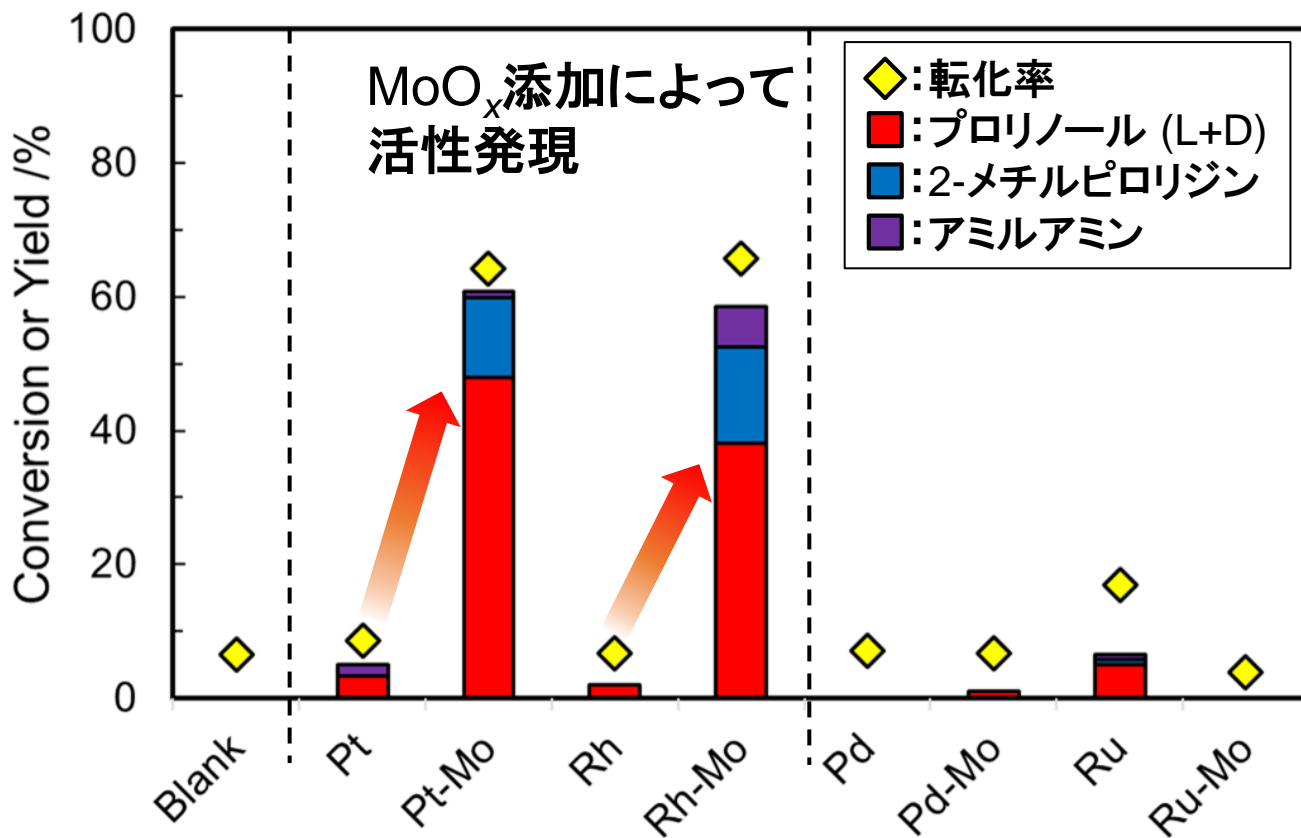
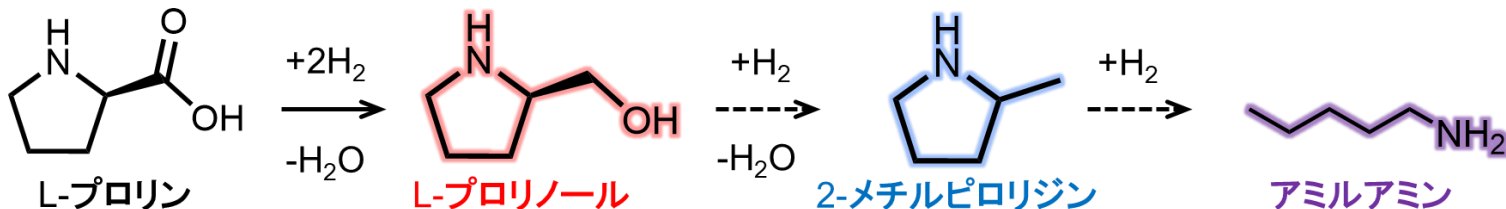
Pt-MoO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Acid

ChemCatChem., 14 (19) e202200399 (2022)



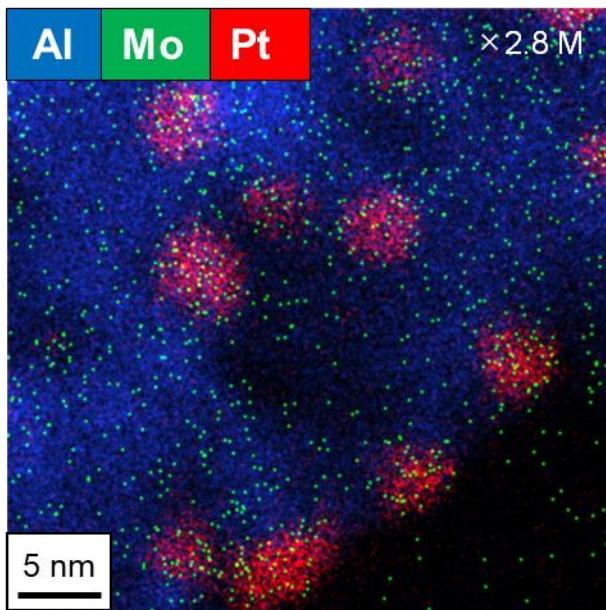
- キラル配位子
- キラル触媒
- キラル補助剤

110 °C, 1.5 h, H<sub>2</sub> 1.0 MPa, リン酸0.2 mmol

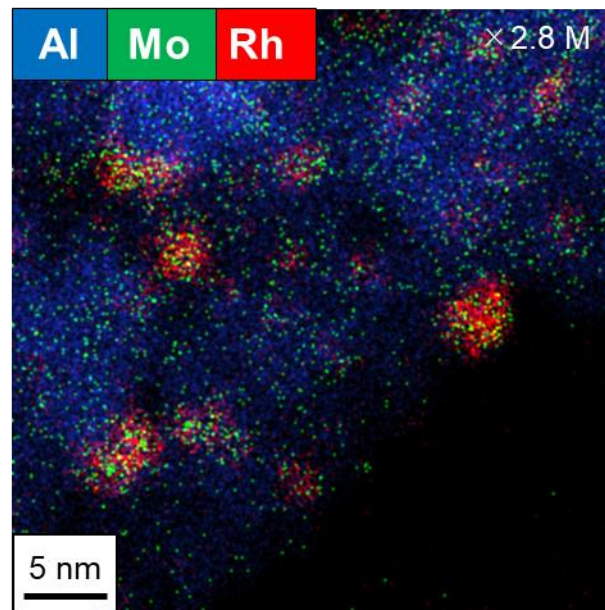


担体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Pt, Rh, Pd, Ru 5 wt%  
Pt:Mo = 4:1  
Rh, Pd, Ru:Mo = 8:1

Pt-Mo

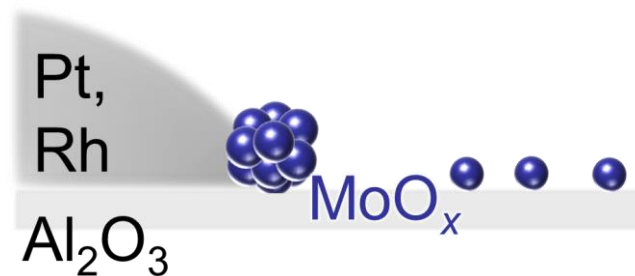


Rh-Mo



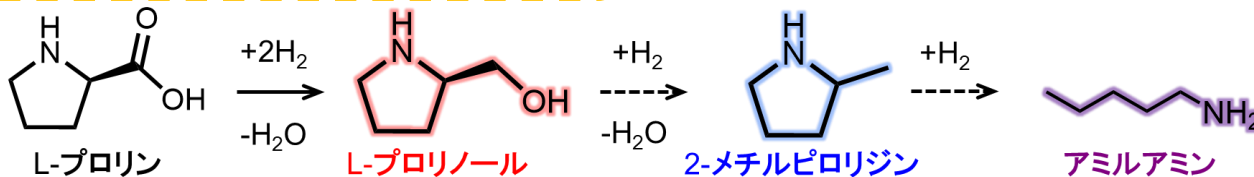
触媒表面上に分散して担持

PtやRh粒子に近接して存在

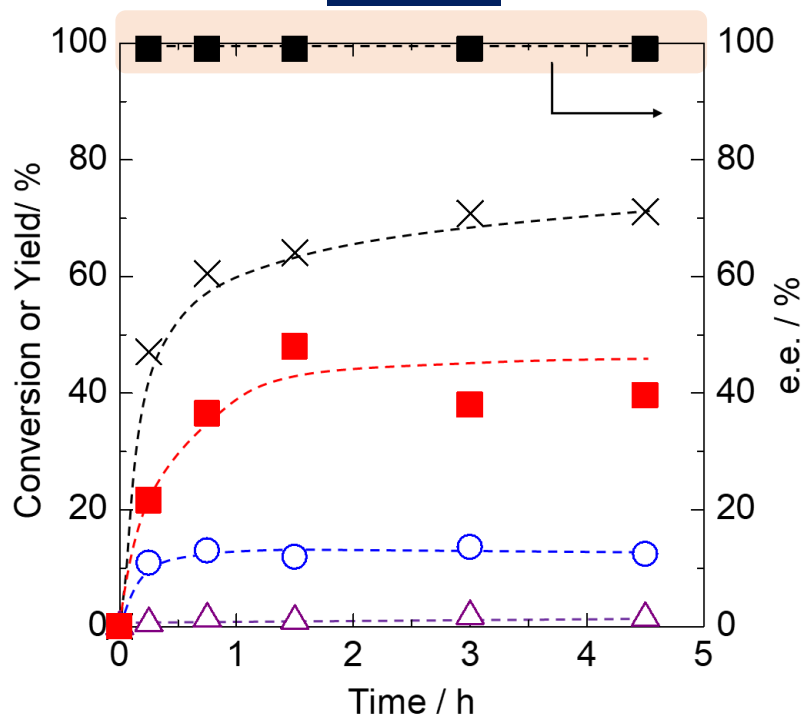


110 °C, 1.5 h, H<sub>2</sub> 1.0 MPa, リン酸 0.2 mmol

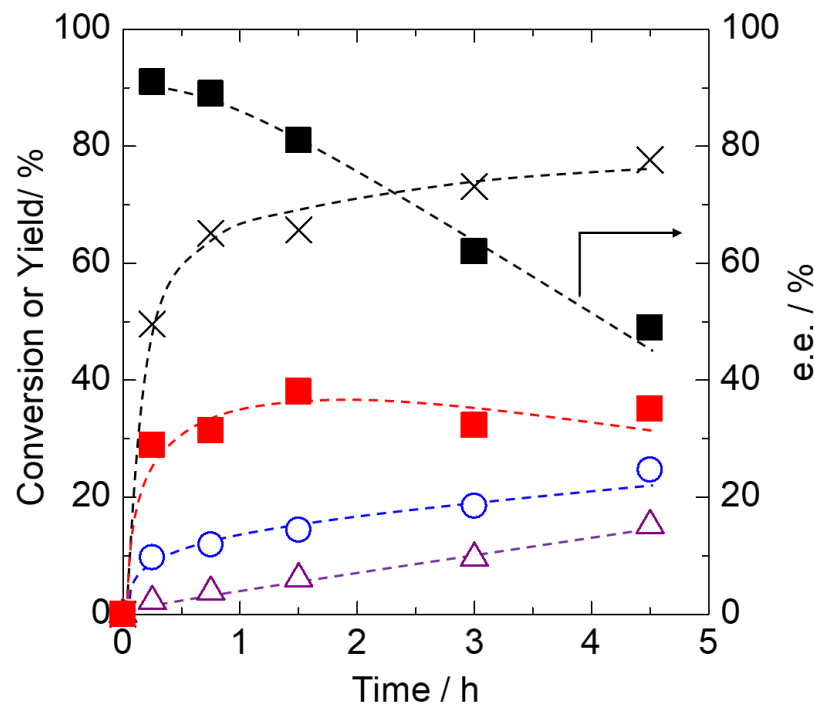
Pt:Mo = 4:1, Rh:Mo = 8:1, 担体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Pt-Mo



Rh-Mo



×: 転化率    ■: プロリノール (L+D)    ○: 2-メチルピロリジン    △: アミルアミン  
 ■: L-プロリノール鏡像体過剰率(e.e.)

Pt-Moはラセミ化を起こさず、過剰な水素化は進行しにくい

	反応温度 / °C	水素圧 / MPa	反応時間 / h	転化率 / %	プロリノール 選択率/ %	e.e. / %
<b>Pt-MoO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>110</b>	<b>1.0</b>	<b>1.5</b>	<b>64</b>	<b>75</b>	<b>&gt; 99.9</b>
Rh-MoO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> <sup>[1]</sup>	80	7.0	6.0	> 99	84	n.d.*
Ru/Re/C <sup>[2]</sup>	80	20.0	26.0	n.d.*	n.d.*	99.7

[1] A. Vandekerkhove *et al.*, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **6**, 9218 (2018)

[2] W. Mägerlein *et al.*, *Catal. Today*, **121**, 140 (2007)

\*no data

Rh-MoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>はアミノ酸(16種)の水素化においてL体を維持できない

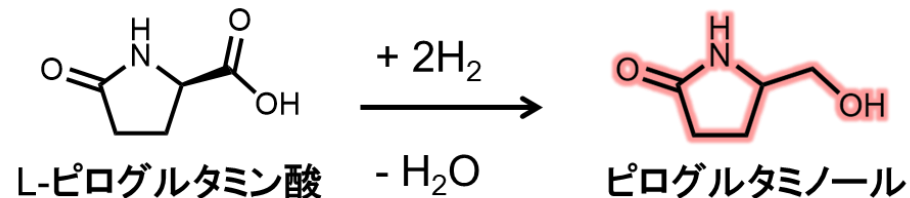
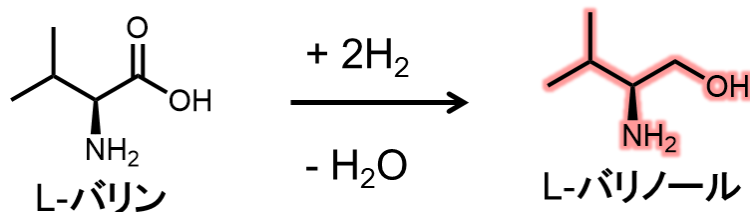
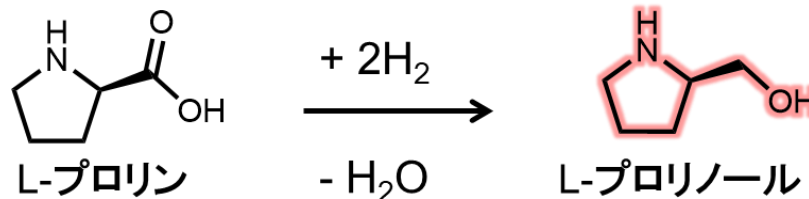
Ru/Re/CはL-バリンの水素化でe.e.が99.8% (80°C, H<sub>2</sub> 20 MPa, 64 h)



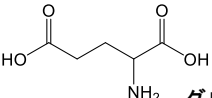
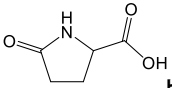
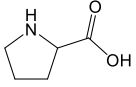
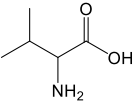
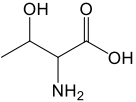
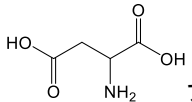
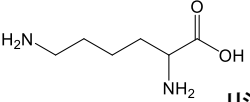
## Pt-Moによる他のアミノ酸の水素化

	反応温度 / °C	水素圧 / MPa	反応時間 / h	転化率 / %	アミノアルコール 選択率 / %	e.e. / %
L-プロリン	110	1.0	1.5	64	75	> 99.9
L-バリン	110	1.0	1.5	22	69	> 99.9
L-ピログルタミン酸	130	1.0	2.0	70	53	n.d.*

\*no data



# 開発の対象となるアミノ酸

アミノ酸	炭素数	-COOH/ 個	-NH <sub>2</sub> / 個	酸塩基性
 グルタミン酸	5	2	1	酸性
 ピログルタミン酸	5	1	0	酸性
 プロリン	5	1	1	中性
 バリン	5	1	1	中性
 トレオニン	4	1	1	中性
 アスパラギン酸	4	2	1	酸性
 リシン	6	1	2	塩基性

# 新技術の特徴

1. 再生可能なバイオマスを利用したこれからの技術
2. 固体触媒を利用するため、エネルギー使用量が少ないプロセス

# 想定される用途

1. バイオマスを発酵してアミノ酸を製造し、それらを化学原料へ転換
2. 石油資源の利用から脱却して再生可能資源を利用

# 実用化に向けた課題

1. 発酵・水素化における生産コストの低減
2. バイオマスの回収

# 企業への期待

このような技術開発の取り組みに貢献できるのでは？

- ・ **アミノ酸**を製造できる技術があり、アミノ酸から化学製品を製造しようとして検討している
- ・ 石油資源の利用から脱却し、脱石油の実現に向けて**バイオマス変換**に取り組んでいる

## 菅沼の技術

- ・ 固体触媒によるバイオマス変換  
生成物の分離が容易で繰り返し利用できるためエネルギー使用量の低減に繋がる

従来プロセスから脱却し、カーボンニュートラルの実現に貢献していきたいと思っております

# 本技術に関する知的財産権①

- 発明の名称: 金属含有ゼオライト複合体,  
およびその触媒, ならびに2-ピロリ  
ドンの製造方法
- 出願番号: 特願2020-016783
- 公開番号: 特開2021-024772
- 出願人 : 国立大学法人鳥取大学
- 発明者 : 菅沼学史, 片田直伸, 辻悦司,  
大谷明央, 金田玲奈

## 本技術に関する知的財産権②

- 発明の名称: プロリノールの製造方法, 複合金属化合物およびその製造方法
- 出願番号: 特願2020-087788
- 公開番号: 特開2021-181417
- 出願人 : 国立大学法人鳥取大学
- 発明者 : 菅沼学史, 加来知奈実, 辻悦司, 片田直伸



# お問い合わせ先

**国立大学法人鳥取大学  
研究推進機構**

**T E L 0857 - 31 - 5546**

**F A X 0857 - 31 - 5571**

**e-mail [sangakucd@ml.cjrd.tottori-u.ac.jp](mailto:sangakucd@ml.cjrd.tottori-u.ac.jp)**