

平成21年 5月 7日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18360379  
 研究課題名（和文） 超高压反応による糖類の高速・高選択化学原料化  
 研究課題名（英文） Rapid and high selective suger conversion to chemicals in ultra high pressure reaction  
 研究代表者  
 新井 邦夫（ARAI KUNIO）  
 東北大学・大学院環境科学研究科・名誉教授  
 研究者番号：10005457

## 研究成果の概要：

本プロジェクトはバイオマス、およびバイオマス由来化合物の高温高压水中における反応を高温(400～600℃)、高压(40～1000 MPa)条件下で行い、その反応条件依存性の解明を行った。本実験条件において六炭糖、五単糖、三炭糖の反応は水密度の増加にともない、脱水、ベンジル酸転位、異性化反応は増加し、レトアルドール反応は減少することを明らかにした。超高压条件の提供により、反応の促進、抑制が無触媒で可能であることを明らかにした。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,600,000	0	7,600,000
2007年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2008年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	15,500,000	2,370,000	17,870,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学、プロセスシステム

キーワード：超高压、超臨界水、糖、化学原料、バイオマスファイナリー

## 1. 研究開始当初の背景

日本の閣議決定である「バイオマス・ニッポン総合戦略」およびアメリカ・エネルギー省(DOE)の方針によれば、地球上唯一の循環型炭素資源である植物系バイオマスから様々な化学製品を合成する「バイオマス・リファイナリー」こそが、持続可能な社会構築を目指す次世代の産業基盤の一つとなっている。特に、次世代に繋がるバイオマス・リファイナリーにおいては地球環境に負荷のないグリーンプロセスでなければ意味がないことは自明であり、バイオマス変換反応の媒体は水やCO<sub>2</sub>など地球環境に適合した溶媒に限定されなければならない、有機溶媒や触媒の使用は極力抑えることが望ましい。

## 2. 研究の目的

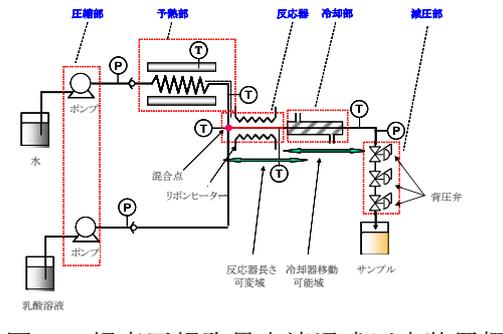
本研究では地球環境にも適合し、かつ植物系バイオマスの体内に豊富に含まれる水をそのまま反応媒体として用いる高温高压水バイオマス・リファイナリーの開発を目的に超高压反応による糖類の高速・高選択化学原料化の検討を行った。具体的には高温(300～400℃)・超高压(～300 MPa)水中での糖類の反応を行い、糖の高温高压水中反応における超高压の影響を解明する。高速・高選択に乳酸および5-ヒドロキシメチルフルフラール(5-HMF)といったポリマー原料を合成する手法を開発し、バイオマス・リファイナリー構築に大きく貢献するとともに、溶液化学に新規な知見を与える。

### 3. 研究の方法

本プロジェクトはバイオマス、およびバイオマス由来化合物の高温高压水中における反応を高温(400~600 °C)、高压(40~1000 MPa)条件下で行い、その反応条件依存性の解明を回分式反応器および流通式反応器を用いて検討を行った。回分式反応器を用いた極限条件(1000 MPa)実験にはダイヤモンドアンビルセルを用いた。また、圧力40MPa以上(以下超高压と定義する)で実験可能な流通式反応装置は市販のものでは装置が存在しないため、装置の新規な開発を行った。

### 4. 研究成果

一年目は超高压条件下で実験可能な流通式装置の開発を行った。本装置の最高反応圧力は200 MPaである。本プロジェクトにおいて新規に開発した超高压超臨界水流通式反応装置概略図を図1に示す。本装置の特徴は1) interlock システムの導入による安全性の向上, 2) 反応装置の圧力を多段階的に開放したことによる運転時間の延長, 3) 可動式反応器ヒーターの導入による、流動状態を固定した反応実験の実現, 4) 滞在時間が一秒以下の高速反応の実現である。



二年目は新規に開発した装置を用いて超高压高温水中における単糖(D-glucose)の変換反応を行い、脱水生成物である5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), および1,2,4-benzenetriol (BTO)収率の反応条件依存性について検討を行った。反応温度400°C条件下において5-HMF, BTOの収率は水密度増加とともに増加, また同程度の水密度において高温ほど5-HMFは低く, 高いBTO収率が得られることが明らかとなった(図2)。これは温度, 水密度増加に伴い脱水反応によるHMFの生成が促進され, 一方で, 5-HMFがBTOに変換される加水分解および分子内アルドール縮合反応を含む一連の反応も促進されたためであると考察する。この結果は, 従来から推察されていた水密度増加による, 水由

来の反応(脱水, 水和)の促進であると考えられる。我々はこれらの反応は超高压条件を与えることで水密度の増加とともに, 反応物が水分子と直接の遷移状態(6員環構造)を取るため促進される(水の触媒効果)と考え, その反応機構を提案した(図3)。本研究においてこのような脱水反応や加水分解反応に代表される反応が水密度により反応選択性が制御可能であることを明らかにした。

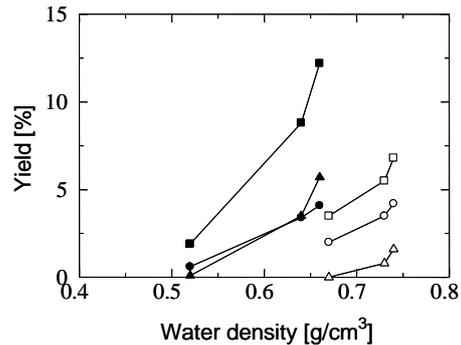


図2 D-グルコースの反応における(□,■)フルフラール, (○,●)5-HMF, (△,▲)BTO 収率の水密度依存性; (黒点: 温度 400°C, 白点 350°C, 滞在時間 0.7-0.8 s)

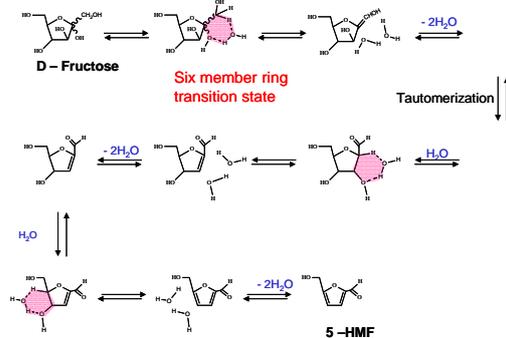


図3 提案する超高压高温水中におけるD-フルクトースから5-HMFへの脱水反応機構

次に, 高温高压水中における単糖(D-glucose)の反応の更なる詳細な検討のためにD-glucoseの異性体であるD-fructoseを出発原料とし, 生成物収率と反応因子の関係について検討を行った。D-fructoseのレトアルドール反応を通して生成するグリセルアルデヒド, ジヒドロキシアセトン, ピルブアルデヒド, 乳酸において, グリセルアルデヒド, ジヒドロキシアセトン, ピルブアルデヒド収率は高温(400 °C)ほど高く, 水密度

増加にともない減少し、乳酸収率は温度、水密度増加とともに増加することを明らかにした(図4)。一方、塩基触媒不在下では起きないとされるピルブアルデヒドから乳酸へのベンジル酸転位反応は高温かつ超高压条件を提供することにより促進することを確認し、その反応機構はピルブアルデヒドに水分子が配位する形で直接遷移状態を形成(5員環構造)によるものと考え、提案した。またD-fructoseの脱水反応を通して生成するFurfural, 5-HMF, BTOの収率は各反応温度(350, 400°C)において水密度の増加により、これらの生成物収率が向上することを明らかにした。これらの結果は、従来から推察されていた水密度増加による、水由来の反応(脱水、水和)の促進であると考えられる。我々はこれらの反応は超高压条件を与えることで水密度の増加に伴い、反応物が水分子と直接の遷移状態(6員環構造)を取るため促進される(水の触媒効果)と考え、その反応機構を提案した(図5)。

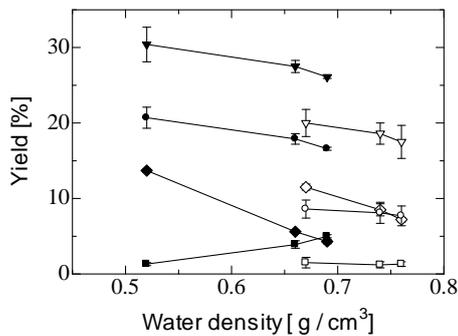


図4 D-フルクトースの反応における(□, ■)乳酸, (◇, ◆)グリセルアルデヒド, (○, ●)ジヒドロキシアセトン, (▽, ▼)ピルブアルデヒド収率の水密度依存性(白点: 350°C, 黒点: 温度 400°C, 滞在時間 0.5-0.6 s)

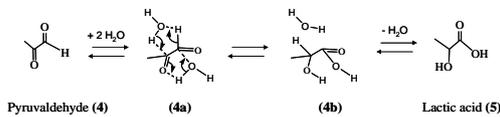
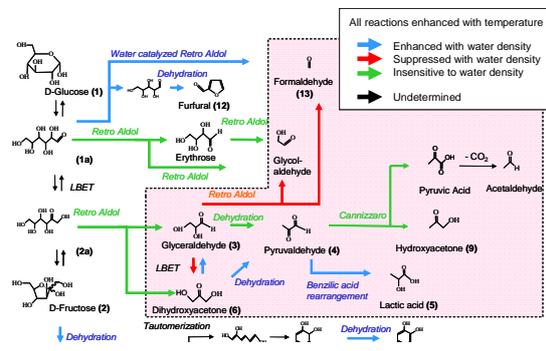


図5 提案する超高压高温水中におけるピルブアルデヒド(4)から乳酸(5)へのベンジル酸転位反応機構

次にダイヤモンドアンビルセルを用いてD-glucoseの変換反応の観察実験を行った。ダイヤモンドアンビルセル内の圧力は130から180 MPaの超高压条件に調整した。昇温速度が小さい実験においては個体生成物が生

成し、重合反応が示唆された。また、昇温速度が大きい実験においては黄色の反応溶液が生成し、5-HMFの生成が示唆された。

3年目はD-glucose, D-fructoseの反応生成物であるグリセルアルデヒドをモデル物質として同様の実験を行い、速度論を用いて個々の反応(脱水, レトロアルドール, 異性化, ベンジル酸転位)の圧力効果(水密度効果)について検討を行った。ジヒドロキシアセトンの脱水反応, ピルブアルデヒドのベンジル酸転位反応, ジヒドロキシアセトンからグリセルアルデヒドへの異性化反応における速度係数は増加し, グリセルアルデヒドのレトロアルドール反応の速度定数は減少することを明らかにした(図6)。



また、バイオマスの総合利用の観点からヘミセルロースの構成単等であるD-xylose(5炭糖)の高温高压水における反応の検討, および高温高压水中におけるリグニンからフェノール誘導体の生成およびチャーの生成の観測に関する研究を行った。また、本期間において2つのreviewを作成した。一つ目のレビューは持続可能な社会の達成に向けてのバイオマスと高温高压水技術の位置づけおよび方向性を従来の研究報告をもとにまとめました。また二つ目のレビューはダイヤモンドアンビルセルを用いた超臨界水の研究における装置特性および実験手法についてまとめている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① Smith Jr., R.L., Fang, Z., Techniques applications and future prospects of diamond anvil cells for studying supercritical water systems, *Journal of Supercritical Fluids*, 47(2009) 431-446 (査読有)
- ② Arai, K., Smith Jr., R.L., Aida, T.M., Decentralized chemical processes with supercritical fluid technology for sustainable society, *Journal of Supercritical Fluids*, 47(2009)628-636 (査読有)
- ③ Fang, Z., Sato, T., Smith Jr., R.L., Inomata, H., Arai, K., Kozinski, J.A., Reaction chemistry and phase behavior of lignin in high-temperature and supercritical water, *Bioresource Technology*, 99(2008) 3424-3430 (査読有)
- ④ Aida, T.M., Tajima, K., Watanabe, M., Saito, Y., Kuroda, K., Nonaka, T., Hattori, H., Smith Jr., R.L., Arai, K., Reactions of D-fructose in water at temperatures up to 400 °C and pressures up to 100 MPa, *Journal of Supercritical Fluids*, 40(2007) 381-388 (査読有)
- ⑤ Aida, T.M., Sato, Y., Watanabe, M., Tajima, K., Nonaka, T., Hattori, H., Arai, K., Dehydration of D-glucose in high temperature water at pressures up to 80 MPa, *Journal of Supercritical Fluids*, 42(2007) 110-119 (査読有)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 五十嵐 輝, 相田 卓, 斎藤 勇樹, 渡邊 賢, Smith Richard, 超高压超臨界水中における乳酸からアクリル酸への変換反応の検討  
化学工学会 第 40 回秋季大会(2008. 9. 24-26)  
東北大学
- ② 斎藤 勇樹, 相田 卓, 五十嵐 輝, 渡邊 賢, Smith Richard超高压高温水中でのグリセルアルデヒドの反応における速度論に関する研究  
化学工学会 第 73 年会(2008. 3. 17-19)  
静岡大学
- ③ Aida, T.M., Kawasaki, S., Doi, T., Suzuki, A., Tajima, K., Nonaka, T., Hattori, H., Saito, Y., Smith Jr., R.L. and Arai, K. Reactions of D-fructose in Sub- and Supercritical Water up to 200 MPa, 8th International Symposium on Supercritical Fluids, Kyoto, Japan, November 5-8, 2006.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新井 邦夫 ( ARAI KUNIO )

東北大学・大学院環境科学研究科・名誉教授  
研究者番号 : 10005457

(2) 研究分担者

Smith Richard, Lee Jr.

東北大学・大学院環境科学研究科・教授  
研究者番号 : 60261583

渡邊 賢 (WTANABE MASARU)

東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号 : 40312607

(3) 連携研究者

該当なし