

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 8 月 25 日現在

機関番号：80122

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22473

研究課題名（和文）Zr含有ナノ触媒の調製とアミノ酸変換への応用

研究課題名（英文）Preparation of Zr nano catalysts and the application of amino acid transformation

研究代表者

近藤 永樹 (Kondoh, Hisaki)

地方独立行政法人北海道立総合研究機構・産業技術環境研究本部 工業試験場・研究主任

研究者番号：30884770

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題は、石油由来原料ではなくバイオマス由来資源（アミノ酸）を用い、生分解性プラスチックであるポリアミド4の原料（2-ピロリドン）を合成する研究である。その際、水素ガスの加圧供給に代わり、水を用いた触媒反応をアミノ酸変換反応に適用し、環境調和型かつ実現性のあるプロセスを設計することを検討した。

その結果、亜臨界・超臨界水条件下で、Zr含有ナノ触媒を用いた反応を適用すると、臨界点（374℃、22.1MPa）に近い条件ほど、2-ピロリドンを高効率で合成できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、未利用の天然物から得られるグルタミン酸を原料とした、生分解性プラスチックであるポリアミド4の合成原料（2-ピロリドン）の合成プロセスが開発された。本成果にかかる検討をさらに進めるとともに、日本の水産加工業や化成品産業などに技術移転し、それら産業の活性化や、国内での新産業創出を図る。

研究成果の概要（英文）：We reported on the results of carrying out a conversion reaction from amino acid, which can be obtained from not raw materials derived from petroleum but resources derived from biomass, into 2-pyrrolidone, that is the raw material of polyamide 4 used as bioplastic.

We studied that developing an environmentally conscious, safe, and economical process for amino acid transformation using water for the reaction field instead of feeding pressurized hydrogen gas. As a result, the reaction proceeded further in conditions near to the critical point with the Zr nano catalyst.

研究分野：化学工学、触媒プロセス

キーワード：触媒化学 酸化物触媒 亜臨界・超臨界水 バイオマス変換

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

我が国が目指す「脱炭素社会の実現」の観点から、石油由来資源を用いるオイルリファイナリー技術の活用に代わり、再生可能な天然・未利用資源から化成品原料を製造するバイオリファイナリー技術を活用することが求められている。

本研究では、バイオリファイナリー技術として、自然界に豊富でコンブやシイタケなどの天然物の未利用部分から回収可能なグルタミン酸を用い、バイオプラスチック等の原料となる 2-ピロリドンの合成法を提案する。

2-ピロリドンは、アミド結合の開環重合により生分解性を示す繊維となるポリアミド 4 (4-ナイロン) の生成等に用いられており、現在、石油由来による合成や水素加圧下で Ru 触媒を用いた合成[1]等が行われているが、バイオリファイナリー等のバイオマス活用技術を取り入れることで、「脱炭素社会の実現」に貢献するプロセス構築が可能となる。

そこで、グルタミン酸を加熱することで得られるピログルタミン酸を出発原料とし、2-ピロリドンへの変換を試みることにした。その際、本反応系には、石油由来である水素による加圧を行わず、安全・安価かつ枯渇しない資源である水を用いた超臨界・亜臨界水反応を適用した環境調和性の高いプロセスを採用した。さらに、触媒を用いることで、反応を効率的に進行させるとともに、水由来の水素や酸素を反応に関与させるため、既報に基づき Zr を含む触媒を調製し、反応実験に用いることにした[2, 3]。

2. 研究の目的

本研究の目的は、水由来の水素や酸素を反応に関与させる機能を持つ触媒を開発し、その触媒をアミノ酸変換反応に適応し、環境調和型かつ実現性のあるプロセスを設計することを目的とする。研究目的の概要を図 1 に示した。

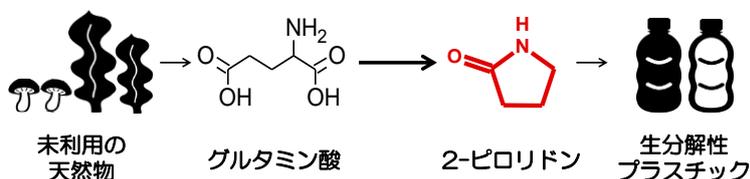


図 1 研究目的概要図

3. 研究の方法

(1) 触媒の調製

水素供与に関与することが知られている Zr を含有する触媒として、多種多様な化学的性質を表面に持たせることが可能な複合金属酸化物と、特定の吸着分子に合わせて機能性を制御することができる有機金属構造体の調製を行った。

複合金属酸化物 (ZrO_2 、 TiO_2-ZrO_2 [4]、 FeO_x -based ($CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3-FeO_x$) [5-7]) は、Zr を含む各硝酸塩の混合水溶液にアンモニア水を滴下する共沈法および Zr を含む各金属アルコキッドを用い、sol-gel 法により調製した。

有機金属構造体 (UiO-66) は、リンカーとしてテレフタル酸を用いてソルボサーマル法により合成した。*

得られた試料は必要に応じ XRD、XRF、FT-IR、FE-SEM、窒素吸着法による比表面積測定によって評価を行った。

また、得られた触媒の一部は、ビーズミル (DYNOMILL、(株)シマルエンタープライゼス) を使用し、粉砕法により微粒化を行い反応実験に使用した (Nano- ZrO_2 、Nano- FeO_x -based)。

(2) 回分式超臨界・亜臨界水反応

体積 10 ml の反応容器を SUS 316 で作製した。設定圧力になる量の原料 (ピログルタミン酸) 水溶液と触媒を反応容器に密閉し、予備加熱した電気炉へ入れた。所定温度までの昇温時間は考慮せず、全ての反応圧力・温度条件で、所定温度まで達した際を反応開始とし、反応容器を 2 h 静置 (= 反応時間 2 h) とし、変換反応を実施した。所定の時間経過後、速やかに電気炉から取り出し冷水浴に浸して反応を終了とした。図 2 に回分式反応器の概要図を示す。

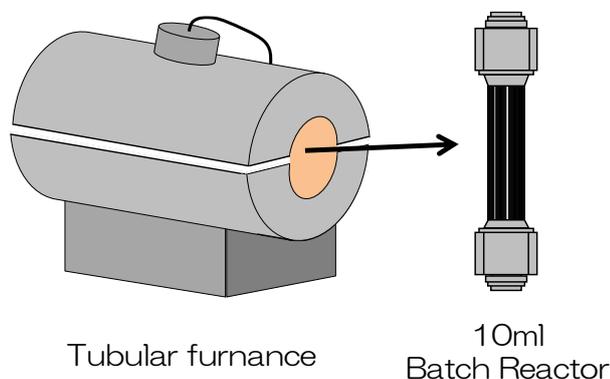


図 2 回分式反応器の概要

(3) 流通式超臨界・亜臨界水反応

図3に一般的な流通式反応器の概要図を示す。本装置は、固定床流通式反応装置と呼ばれ、所定の温度、所定の圧力に保たれた装置に、原料を連続的に供給することで反応を進行させ、連続的に反応後試料を取り出す装置である。

また、本研究では、連続流通型の超臨界・亜臨界水マイクロ空間反応システムを用いた[8]。図4に超臨界・亜臨界水マイクロ空間反応システムの概略図を示す。本システムは、数百 μm 以下の流路で形成される微小な空間（マイクロ空間）を利用して、連続的に化学反応を行うシステムであって、拡散のみで精密混合が可能となり、微小空間を利用した反応時間・温度の精密制御による、高選択性（副反応の抑制）が期待される。

本装置はまず、蒸留水を加熱しながら高圧ポンプ（PU-2086、日本分光（株））により連続的に送液する。同様に高圧ポンプ（PU-2080、日本分光（株））にて連続送液された原料は、反応部（ハステロイ製、 $0.5\text{ mm} \times 3\text{ m}$ 、 0.59 cm^3 ）入口の混合ティーで加熱蒸留水と精密混合されることにより、所定の反応温度まで昇温される。反応部出口を直接冷却することで混合液が急速冷却され、反応を速やかに終了させた。これにより、液の流速を調整することのみで1秒以下の精密な反応時間制御を可能とした。圧力は背圧弁（ER3000S、TESCOM.CO.）にて調整した。

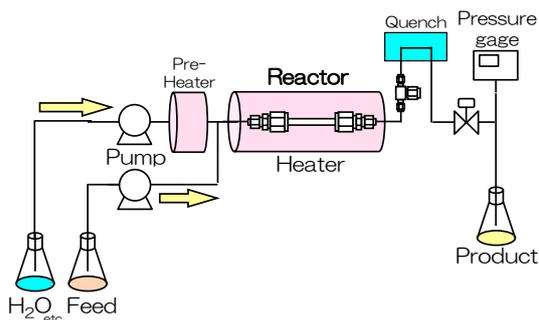


図3 流通式反応器の概要

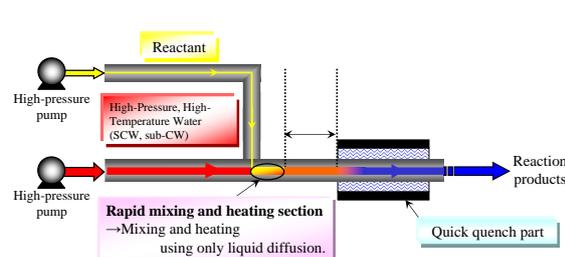


図4 超臨界・亜臨界水マイクロ空間反応システムの概略図

4. 研究成果

(1) 触媒調製

得られた試料のSEM観察結果を図5に示す。各試料は、共沈法、sol-gel法、ソルボサーマル法および粉砕法により数 μm ~nmオーダーの試料が得られたことがわかった。

各試料のXRD回折パターンを図6に示す。回折パターンから、調製した各試料について、 ZrO_2 、およびUiO-66はそれぞれに由来するピークが観察された。 FeOx-based は Fe_2O_3 (Hematite)に由来するピークが観察された。

$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ および FeOx-based は、ブロードなピークが存在するため、各触媒成分が非晶質もしくは、微結晶状態であることが示唆された。

$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ および FeOx-based はXRF測定により、各元素の同定、酸化物の定量を行い、所望の試料が得られたことを確認した。

また、図7の調製したUiO-66のFT-IRスペクトルに示すとおり、FT-IR分光法により、調製したUiO-66は、 Zr-O 結合（オキソジルコニウムクラスター）由来の伸縮振動ピークを有することがわかり、所望の試料が調製されたことを確認した。

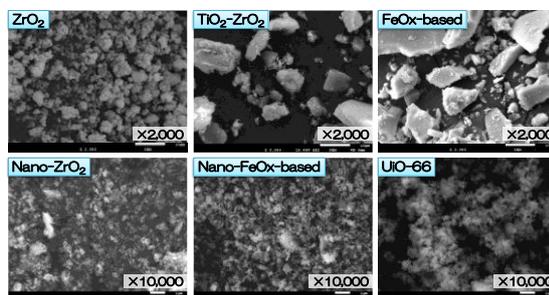


図5 調製した各触媒のSEM写真

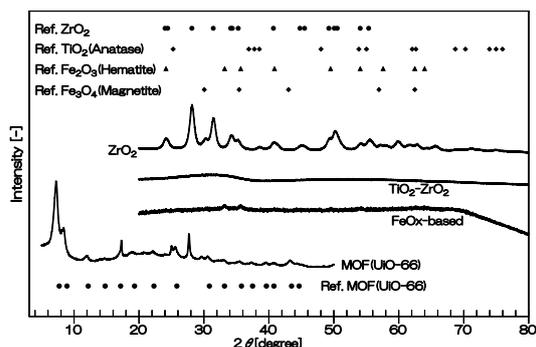


図6 調製した触媒のXRDパターン

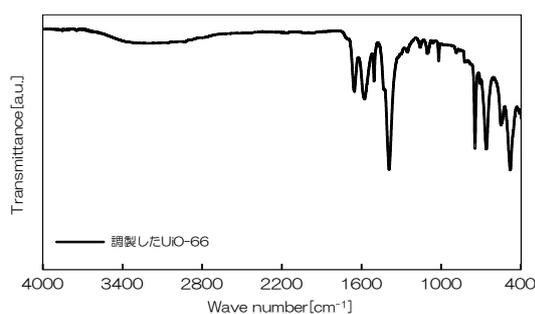


図7 調製したUiO-66のFT-IRスペクトル

(2) 回分式反応器を用いた無触媒反応の結果

当初、亜臨界・超臨界水反応場で反応が進行するか確認するため、触媒を用いずに回分式反応器で反応実験を行った。0.01 mol/l の反応基質水溶液を用い、反応温度 200~400°C、反応圧力 1.3~26 MPa、反応時間 2 h の条件で実験を進めた。図 8 に無触媒反応でのピログルタミン酸の変換反応結果、図 9 に水の状態図上に、目的生成物である 2-ピロリドンの収率をプロットした結果を示す。

図 8 より変換反応条件の選定を行った結果、本反応は水の密度変化の影響を大きく受けることが示唆されたとともに、水の臨界点 (374°C、22.1 MPa) の条件付近で 2-ピロリドンの収率が大きくなることがわかった。これより、密度変化の大きい条件付近で特異的に反応が進行した可能性があることが示唆された。

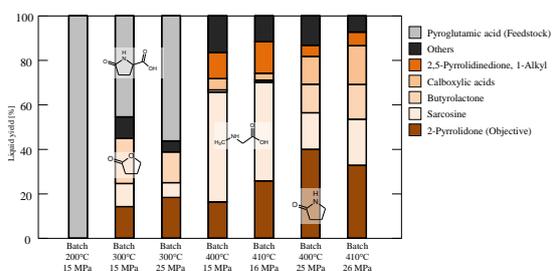


図 8 ピログルタミン酸の変換反応結果 (無触媒)

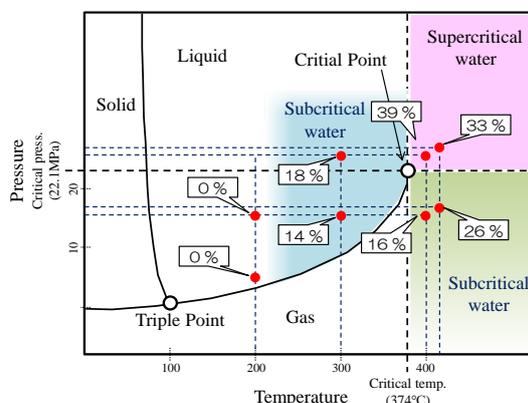


図 9 水の状態図上と 2P 収率の関係

(3) 回分式反応器を用いた触媒反応の結果

無触媒反応の結果を踏まえ、水の臨界点付近での条件 (390°C、24 MPa) で、調製した各種触媒を用いた変換反応を実施した。図 10 にその各収率を示す。その結果、共沈法により調製した FeO_x-based をさらに粉砕法によって微粒化した Nano-FeO_x-based を使用した際、2-ピロリドンの収率が最も高くなった。これより、触媒を微細化することで変換反応の活性があがることが明らかとなった。

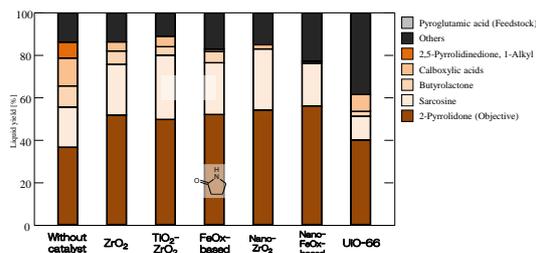


図 10 ピログルタミン酸の変換反応結果 (触媒有)

(4) グルタミン酸から 2-ピロリドン(2P)への変換反応の推定反応経路

種々の分析結果を踏まえ、グルタミン酸から 2-ピロリドンへの推定反応経路を図 11 に示す。本変換反応は、既報[1]による水素化反応によりピログルタミンールを経て 2-ピロリドンが生成する経路により反応が進行するとされていたが、本研究結果から、脱炭酸反応により一段階で 2-ピロリドンが生成する経路があることが示唆された。すなわち、原料から目的生成物である 2-ピロリドンを得るためには、図 11 の経路①(水素添加下での水素添加反応)と、経路②(ワンポットで進行する脱炭酸反応)が存在すると考えられる。その理由として、(2)(3)の回分式反応器を用いた結果を踏まえる。2-ピロリドンは、超臨界水条件となる 400°C、25 MPa で最も収率が高くなったが、その際、経路①で進行した際に得られる中間生成物(ピログルタミンール)を得ることなく、2-ピロリドンが合成された。そのため、脱炭酸反応により一段階で 2-ピロリドンが生成する経路の存在が示唆されるとともに、本反応系においては、経路②により 2-ピロリドンが合成されたものと推定する。

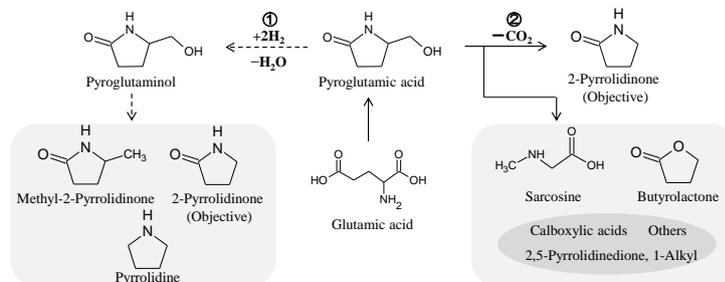


図 11 ピログルタミン酸から 2P への推定変換経路

(5) 流通式反応器 (マイクロリアクタ) を用いた反応結果

これまでに結果を踏まえると、2-ピロリドンの収率向上のためには、サルコシンを中心とした、副生成物の生成抑制が必要と考えられる。そのため、副生成物抑制が可能となるシステムとして、高温高圧水マイクロ化学プロセスを適応することとした。(図 4 参照)

図 12 に高温高压水マイクロ化学プロセスを用いた際の結果を示す。

反応条件は、(2) (3) の回分式反応の結果を踏まえ、水の臨界点に近い 380°C、25 MPa で実験を行い、滞留時間を変化させることで、条件の最適化を行った。その結果、滞留時間 13.2 s で最高収率が得られ、(2) (3) で懸念された副生成物、サルコシンの生成抑制につながった。一方で、カルボン酸類の生成が顕著になってしまった。カルボン酸は過分解による生成かと推定するため、今後、さらなる条件の最適化が必要である。

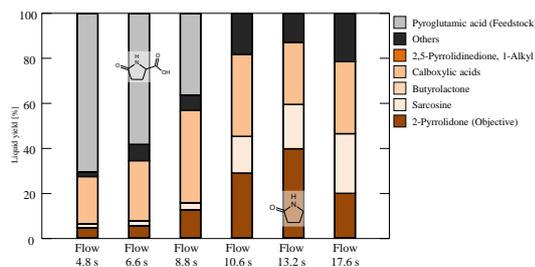


図 12 ヒ°グルタミン酸の変換反応結果 (流通反応器)

(6) まとめ

生分解性プラスチックであるポリアミド4の合成原料(2-ピロリドン)の環境調和型かつ安全で経済的な合成プロセスを開発する研究を行った。

まず、Zrを含有する種々の触媒を調製し、グルタミン酸の変換反応に適応した。その結果、水素加圧することなく2-ピロリドン合成に成功した。

次に、水の臨界点付近での条件で、触媒を用いた変換反応を実施した。その結果、Nano-FeOx-based触媒使用時、2-ピロリドンの収率が最も高くなった。

超臨界・亜臨界水マイクロ空間反応システムを用いた反応実験については、引き続き検討を行う。

*謝辞 有機金属構造体の調製は、東邦大学生命圏環境科学科環境材料化学研究室の今野大輝准教授から、試料提供や調製法の助言を受け実施した。ここに謝意を表する。

引用文献

- [1] S. Suganuma *et al.*, “One-Step Conversion of Glutamic Acid into 2-Pyrrolidone on a Supported Ru Catalyst in a Hydrogen Atmosphere: Remarkable Effect of CO Activation” *ChemSusChem*, Vol. 12, 2019, pp. 1381-1389
- [2] Eri Fumoto *et al.*, “Production of Lighter Fuels by Cracking Petroleum Residual Oils with Steam over Zirconia-Supporting Iron Oxide Catalysts” *Energy and Fuels*, Vol. 20, 2006, No. 1
- [3] Eri Fumoto *et al.*, “Recovery of Lighter Fuels from Petroleum Residual Oil by Oxidative Cracking with Steam over Zr-Al-FeOx Catalyst” *Chemistry Letters*, Vol. 35, 2006, No. 9
- [4] Hisaki Kondoh *et al.*, “Catalytic cracking of heavy oil over TiO₂-ZrO₂ catalysts under superheated steam conditions” *Fuel*, Vol. 167, 2016, pp. 288-294
- [5] Hisaki Kondoh, *et al.*, “Upgrading of heavy oil over FeOx-based catalysts in sub-/supercritical water” *Journal of the Japan Institute of Energy*, Vol. 94, 2015, pp. 67-73
- [6] Hisaki Kondoh *et al.*, “Upgrading of oil sand bitumen over an iron oxide catalyst using sub- and super-critical water” *Fuel Processing Technology*, Vol. 145, 2016, pp. 96-101
- [7] Hisaki Kondoh *et al.*, “The effects of H₂O addition on oil sand bitumen cracking using a CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeOX catalyst” *Energy & Fuels*, Vol. 30, 2016, pp. 10358-10364
- [8] K. Matsushima *et al.*, “Decomposition Reaction of Alginic Acid Using Subcritical and Supercritical Water” *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 44, 2005, pp. 9626-9630

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 近藤 永樹・吉田 誠一郎・松嶋 景一郎
2. 発表標題 過熱水を利用したグルタミン酸から生分解プラスチック原料への変換反応
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------