

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18814

研究課題名(和文) マイクロ波により活性化される新規固体酸触媒の開発、およびバイオマス変換への応用

研究課題名(英文) Development of microwave-susceptible solid acid catalyst and its application to biomass conversion reaction

研究代表者

椿 俊太郎 (Tsubaki, Shuntaro)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：90595878

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：強酸性のポリオキシメタレート錯体をマイクロ波吸収性に優れた炭素系担体に担持して、マイクロ波吸収性を示す固体酸触媒としてバイオマスの加水分解反応に用いた。セロビオースの加水分解をモデル反応として行ったところ、マイクロ波照射下では外部加熱と比較して高い加水分解活性が得られた。同様に、実バイオマスとして大型藻類(ヒロハノヒトエグサ)に対しても、マイクロ波照射が有効であることが分かった。特に、担体として用いた活性炭がマイクロ波照射下で選択的に加熱され、微視的に周囲の溶媒よりも温度が高くなり、活性が向上したものと考えられた。

研究成果の概要(英文)：Polyoxometalates were immobilized on carbon support and used as a strong solid acid catalyst for efficient biomass conversion under microwaves. Hydrolysis of cellobiose was conducted as a model reaction of biomass hydrolysis to evaluate the effects of microwave susceptibility of the catalysts on their activity. The carbon-supported polyoxometalates exhibited higher activity on cellobiose hydrolysis under microwaves than conventional heating. The carbon-supported polyoxometalates were also effective for hydrolysis of real biomass such as green seaweed (*Monostroma latissimum*). The generation of local hot spot at the vicinity of the catalyst surface might have contributed to improve hydrolytic activity of the catalyst.

研究分野：生物資源循環

キーワード：バイオマス変換触媒 ス 藻類バイオマス ポリオキシメタレート 固体酸触媒 マイクロ波 非平衡局所加熱 セロビオース

1. 研究開始当初の背景

藻類やリグノセルロースなどの糖質を豊富に含むバイオマスは、二酸化炭素吸収源であるとともに、これらの加水分解により得られる単糖やオリゴ糖は食品素材や化粧品素材、生理活性物質、エタノールや乳酸などの原料として重要である。バイオマスの加水分解法として、これまでに高温の水熱反応や中和が必要な強酸、高価な酵素を用いた方法が広く検討されたが、経済性や環境負荷の問題から実用化に至っていない。

そこで我々は、マイクロ波を用いて、環境に低負荷、即ち温和な条件で糖質系バイオマスの加水分解を促進する反応の開発を進めてきた。マイクロ波は、特に、水や電解質水溶液などの液体、炭素系材料や金属酸化物などの固体材料の加熱に適している。たとえば、電解質を含む水溶液は、イオン伝導により高いマイクロ波吸収特性を示すことが知られる。我々は、このイオン伝導の効果を活用し、糖基質に NaCl などの電解質を加えてマイクロ波加熱をすると、マイクロ波の吸収特性が向上し消費エネルギーを最大 50%以上低減すると同時に、塩のルイス酸触媒効果により糖化率が向上することを見出していること、さらに、プロトンに対イオンに有する酸性多糖が、その他の対イオンと比較して、マイクロ波の吸収特性を表す誘電損失係数が大幅に向上することを明らかにしている。これらの結果より、高いプロトン伝導性を有する固体材料が、マイクロ波を強力に吸収し、かつブレンステッド酸固体触媒としてバイオマスの加水分解にも効果的に作用するのではないかとこの着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、グロータス機構と呼ばれるプロトンの特異的に高いイオン伝導性に注目し、マイクロ波エネルギーを強く吸収する固体触媒を開発し、糖質バイオマスの加水分解へと応用することを目的とした。高いプロトン伝導性を有し、電解質膜や固体電解質などのプロトン伝導材料としてもよく用いられるポリオキソメタレート錯体(別名;ヘテロポリ酸、)に着目した。ポリオキソメタレート錯体が超強酸性触媒としてマイクロ波照射下でセルロースや藻類バイオマスの加水分解に対し、硫酸や塩酸などの鉱酸よりも有効であることを明らかにしており、マイクロ波照射との相乗効果が期待される。しかし、均一系酸触媒は高価な触媒の回収や、反応後の中和工程に問題がある。これを解決するために本研究では、ポリオキソメタレート錯体を活性炭やシリコンカーバイド、イットリア安定化ジルコニアなどのマイクロ波を強力に吸収する固体材料と複合化させ、強いマイクロ波吸収特性と酸触媒活性を併せ持つ新規固体触媒を創製する。また、本触媒を糖質バイオマスの加水分解への応用を検討した。

3. 研究の方法

触媒担体として活性炭、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)、シリコンカーバイド(SiC)に、含浸法でリンタンゲステン酸およびケイタンゲステン酸などのポリオキソメタレートを担持した固体酸触媒を調製した。触媒担体のマイクロ波吸収特性はマイクロ波照射装置の電力モニターによるマイクロ波出力から評価した。また、触媒の酸点は滴定法によって求めた。

続いて、モデル基質や実バイオマス基質としてセロピオースや大型緑藻類(ヒロハノヒトエグサ)を用い、ポリオキソメタレートもしくは、ポリオキソメタレート固定化触媒を加え、マイクロ波装置(START-D・マイルストーン社、マルチモードキャビティ、周波数:2.45GHz)でマイクロ波照射しながら加水分解した。グルコースおよび還元糖の生成量はそれぞれ HPLC と DNS 法にて求めた。また、外部加熱法として PID による反応温度制御が可能な誘導加熱オープンを用いて、マイクロ波と同一な熱履歴条件のもと反応を行った。

さらに、触媒のマイクロ波応答性を調べるために、同軸プローブ法を用いて、ポリオキソメタレート担持触媒の水分散液の複素誘電率を測定した。得られた複素誘電率の実部()および虚部()から、誘電正接(tan)を求め、マイクロ波吸収性の指標として用い、触媒活性との相関を調べた。

4. 研究成果

まず、触媒担体として活性炭、YSZ、SiC などの水熱反応下での昇温特性を調べた。試料として用いた中で、活性炭が最も高い吸収性を示し、より少ないマイクロ波消費量でも加熱が可能であることがわかった(図1)。これは、活性炭が選択的にマイクロ波を吸収することで、より効率的に発熱が起こったことを示している。

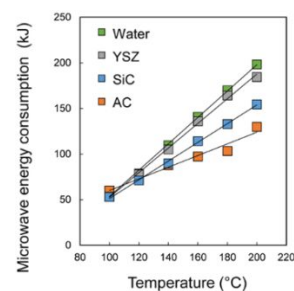


図 1、水および触媒担体の添加時のマイクロ波消費量。(Royal Society of Chemistry の許諾のもと転載, Tsubaki et al., 2017, RSC Advances)

続いて、最もマイクロ波の吸収が高かった活性炭を材料として、リンタンゲステン酸やケイタンゲステン酸などのポリオキソメタレートを担持した固体酸触媒を調製した。複数種の活性炭を担体として用い、ポリオキシ

メタレートの担持量や、反応中での脱離量を調べ、担体の比表面積や触媒粒子の大きさなどの物性との関係性を調べた。特に、比表面積がそれぞれ $800\text{m}_2\text{g}^{-1}$ 以上のものが適しており、これらの活性炭には $4.0 \times 10^{-5} \text{mol g}^{-1}$ 程度のポリオキシメタレートを担持し得ることがわかった。これらの固体酸触媒の酸強度は塩酸換算で $3.0 \times 10^{-3} \text{mol g}^{-1}$ であった。

本触媒を用いてセロビオースの加水分解試験を行った。セロビオースと本触媒に水を加えて 180 の水熱条件で 10 分間加熱し、生成したグルコースの量から加水分解活性を評価した。マイクロ波を用いた場合では、通常加熱を用いた場合と比較して高い加水分解活性が得られることがわかった (図 2)。反応中の触媒の脱離量に大きな変化がなかったことから、活性炭への担持にされたポリオキシメタレートの活性が、通常加熱よりもマイクロ波照射下において高まったものと考えられた。特に、担体として用いた活性炭がマイクロ波照射下において選択的に加熱され、触媒表面の近傍において周囲の水溶液よりも高い温度反応場が形成され、触媒活性が高まったものと推測された。

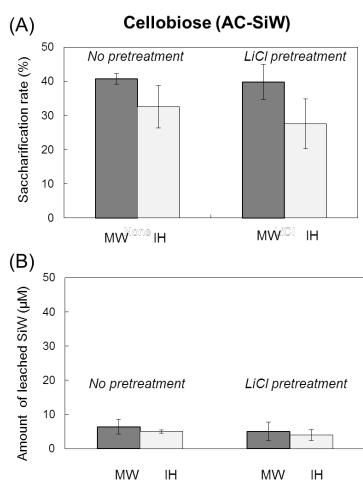


図 2、ケイタングステン酸担持活性炭を用いた (A) セロビオースの加水分解特性、および (B) 反応中のケイタングステン酸の脱離量。(Royal Society of Chemistry の許諾のもと転載, Tsubaki et al., 2017, RSC Advances)

また、実バイオマスとして大型藻類バイオマス (ヒロハノヒトエグサ) に対して、同様に水熱反応を行った。この場合においても、セロビオースと同様に、マイクロ波照射下において還元糖量の生成量が増加した。この際、全糖量には大きな差がなかったことから、水熱反応中において多糖類 (ヒロハノヒトエグサに含まれるラムナン硫酸など) の可溶にはマイクロ波の効果はなく、可溶化した多糖類の加水分解においてマイクロ波による選択的な加熱によりポリオキシメタレート担持活性炭が多糖類の加水分解を促進したものと考えられた。

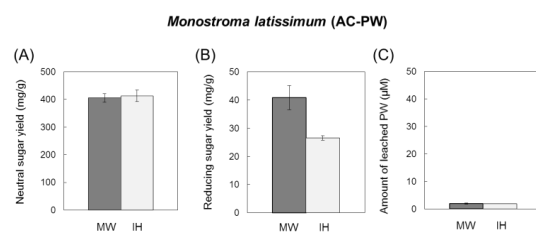


図 3、リンタングステン酸担持活性炭を用いたヒロハノヒトエグサの加水分解特性。(A) 全糖量、(B)還元糖量、および(C)、反応中のリンタングステン酸の脱離量。(Royal Society of Chemistry の許諾のもと転載, Tsubaki et al., 2017, RSC Advances)

マイクロ波によって、ポリオキシメタレート担持触媒の活性が高まる機構を解析するために、同軸プローブ法を用いて触媒反応時と同じ濃度の固体触媒の水分散液の複素誘電率 (帯域:100 MHz-20 GHz) を測定し、これらの値についてセロビオースの糖化率との関係性を調べた。複素誘電率の実部および誘電正接はそれぞれセロビオースの糖化率と正の相関を示した。すなわち、ポリオキシメタレート担持活性炭触媒のマイクロ波吸収性に優れたものほど、セロビオースの活性が高いことを示唆している。

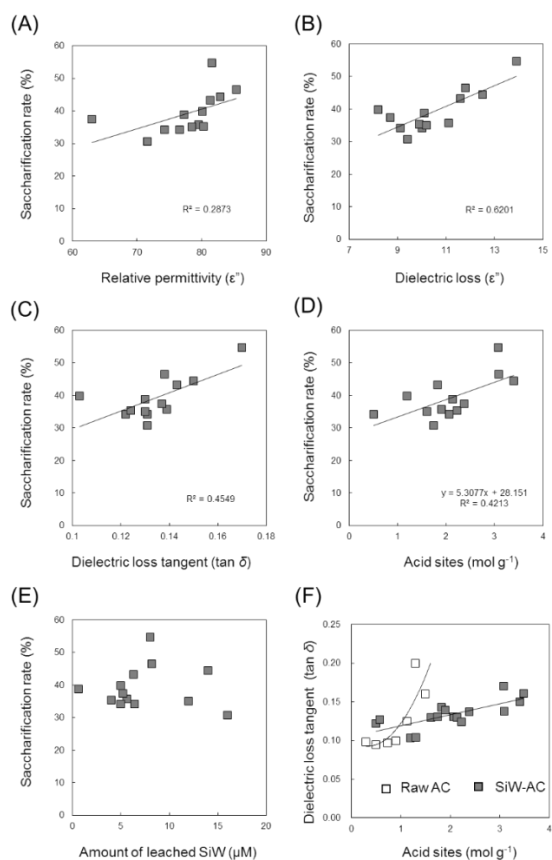


図 4、ケイタングステン酸担持活性炭触媒の水分散液の複素誘電率とセロビオース加水分解活性の比較。(Royal Society of Chemistry の許諾のもと転載, Tsubaki et al., 2017, RSC Advances)

さらに、酸点の量もセロピオースの加水分解には重要であった。一方、ケイタングステン酸の脱離量は特に加水分解活性との相関は見られず、活性炭に担持されたポリオキシメタレートが反応に寄与していることを示唆している。

酸点の量は、マイクロ波の吸収性を示す誘電正接とも正の相関を示した。これは、酸性度が高いほどマイクロ波の吸収性が高いことを示している。ポリオキシメタレートを担持しない活性炭担体の原料においても、同様に酸点の量が多いほど高い誘電正接の値が観測された。これは、酸点のプロトンがマイクロ波照射下でイオン伝導によって選択的に加熱されているのではないかと推測している。

本研究においては、上記の他にさらに溶媒の効果 (DMSO やイオン液体) や、マイクロ波周波数の効果 (915MHz, 2.45GHz, 5.8 GHz) についても検討した。

また、本研究における同軸プローブ法による複素誘電率測定は京都大学生存圏研究所先進素材開発解析システム (ADAM) を利用した。

<参考文献>

Tsubaki et al., RSC Advances, Vol. 7, No. 20, pp. 12346-12350, 2017.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7 件)

Ayumu Onda, Sayuri Onda, Miyuki Koike, Kazumichi Yanagisawa, Shuntaro Tsubaki, Masanori Hiraoka, Catalytic hydrolysis of polysaccharides derived from fast-growing green macroalgae, ChemCatChem, 9, 1-5, 2017. (査読有)
DOI: 10.1002/cctc.201700100

Masanori Hiraoka, Kensuke Ichihara, Wenrong Zhu, Satoshi Shimada, Naohiro Oka, Jianjun Cui, Shuntaro Tsubaki, Peimin He, Examination of species delimitation of ambiguous DNA-based *Ulva*, Phycologia, 56, 5, 517-532, 2017. (査読有)
DOI: 0.2216/16-109.1

Shuntaro Tsubaki, Kiriyo Oono, Ayumu Onda, Tadaharu Ueda, Tomohiko Mitani, Masanori Hiraoka. Microwave-assisted hydrolysis of biomass over activated carbon supported polyoxometalates, RSC Advances, Vol. 7, No. 20, pp. 12346-12350, 2017. (査読有)
DOI: 10.1039/C6RA28778F

Shuntaro Tsubaki, Kiriyo Oono, Masanori Hiraoka, Ayumu Onda,

Tomohiko Mitani. Microwave-assisted hydrothermal extraction of sulfated polysaccharides from *Ulva* spp. and *Monostroma latissimum*, Food Chemistry, Vol. 210, pp. 311-316, Apr. 2016. (査読有)

DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.04.121

Shuntaro Tsubaki, Kiriyo Oono, Ayumu Onda, Kazumichi Yanagisawa, Tomohiko Mitani, Jun-ichi Azuma. Effects of ionic conduction on hydrothermal hydrolysis of corn starch and crystalline cellulose induced by microwave irradiation, Carbohydrate Polymers, 137, 10, 594-599, 2016. (査読有)

DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.11.022

Shuntaro Tsubaki, Masanori Hiraoka, Shingo Hadano, Kei Okamura, Tadaharu Ueda, Hiroshi Nishimura, Keiichiro Kashimura, Tomohiko Mitani: Effects of acidic functional groups on dielectric properties of sodium alginates and carrageenans in water. Carbohydrate Polymers, 115, 78-87, 2015. (査読有)

DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.08.092

[学会発表](計 37 件)

Shuntaro Tsubaki, Shogo Hayakawa, Kosuke Furusawa, Tadaharu Ueda, Satoshi Fujii, Masato Maitani, Ei-ichi Suzuki, Yuji Wada. Effects of microwave irradiation on polyoxometalate reactions and its application to biomass conversion, 2016 International Symposium for Young Chemical Engineers, 3rd, Sep, Taipei, 2016.

Shuntaro Tsubaki, Shogo Hayakawa, Tadaharu Ueda, Tomohiko Mitani, Satoshi Fujii, Masato Maitani, Eiichi Suzuki, Yuji Wada. Catalysis of Polyoxometalates under Microwave Irradiation and Their Dielectric Properties, Progress in Electromagnetics Research Symposium, 10th, Aug. Shanghai, 2016.

榎俊太郎, 早川翔悟, 古澤康祐, 上田忠治, 米谷真人, 鈴木榮一, 和田雄二. 周波数に依存するマイクロ波照射下におけるバイオマスの触媒的酸化反応, 第118回触媒討論会, 9月21日, 岩手, 2016

榎俊太郎, 恩田歩武, 上田忠治, 三谷友彦, 米谷真人, 鈴木榮一, 和田雄二. マイクロ波により活性化される固体触媒を用いたバイオマスの加水分解, 第117回触媒討論会, 触媒, Vol. 58, No. B, pp. 64-66, 3月22日, 大阪, 2016年.

榎俊太郎, 平岡雅規, 恩田歩武, 上田忠治, 三谷友彦, 米谷真人, 鈴木榮一, 和田雄二. マイクロ波励起固体触媒反応を用いた、糖質の加水分解の促進, 日本エネルギー学会第11回バイオマス科学会議, 1月16日, 新潟, 2016.

Shuntaro Tsubaki, Ayumu Onda, Tadaharu Ueda, Eiichi Suzuki, Dai Mochizuki, Masato M. Maitani, Yuji. Heterogeneous reactions induced by microwave irradiation - Significant MW effects in catalysis on carbon supported polyoxometalate cluster catalysts and core shell zeolite, Pacifichem 2015, 15th, Dec. Honolulu, 2015.

〔図書〕(計 7 件)

Shuntaro Tsubaki, Ayumu Onda, Masanori Hiraoka, Satoshi Fujii, Jun-ichi Azuma, Yuji Wada: Microwave-assisted water extraction of carbohydrates from unutilized biomass, In Water Extraction of Bioactive Compounds (Ed, H. Dominguez, M.G. Munoz), Elsevier B.V. 2017 in press.

Shuntaro Tsubaki, Masanori Hiraoka, Production and conversion of green macroalgae (*Ulva* spp.), In Fuels, Chemicals and Materials from the Oceans and Aquatic Sources (Eds F.M. Kerton, N. Yan), Wiley-VCH, 2017 in press.

Shuntaro Tsubaki, Ayumu Onda, Tadaharu Ueda, Masanori Hiraoka, Satoshi Fujii, Yuji Wada, Microwave-assisted hydrothermal processing of seaweed biomass, In Hydrothermal processing in biorefineries - Production of bioethanol and high added-value compounds of second and third generation biomass, (Eds Hector A. Ruiz, Mette Hedegaard Thomson, Heather L. Trajano), Springer, pp. 443-460, 2017.

榎俊太郎, マイクロ波加熱を用いた植物由来の機能性物質のグリーンな抽出

技術, 機能材料, シーエムシー出版, 第37巻, 第5号, 2017年, 18-25.

榎俊太郎, マイクロ波を用いた藻類のバイオマス変換, マイクロ波加熱の基礎と産業応用, (Eds 福島 英沖, 吉川昇), R&D 支援センター, 2017年, 237-246.

Shuntaro Tsubaki, Jun-ichi Azuma, Takeo Yoshimura, Masato Maitani, Eiichi Suzuki, Satoshi Fujii, Yuji Wada. Microwave-induced biomass fractionation, In Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery, 1st Edition, Elsevier, pp. 103-126, 2016.

Shuntaro Tsubaki, Ayumu Onda, Tadaharu Ueda. Algal Biomass Conversion under Microwave Irradiation, In Microwaves in Catalysis: Methodology and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Oct. pp. 301-321, 2015.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

榎俊太郎 (TSUBAKI Shuntaro)
東京工業大学・物質理工学院・助教
研究者番号 90595878

(2) 研究協力者

恩田 歩武 (ONDA Ayumu)
高知大学・理工学部・講師
研究者番号 80335918

上田 忠治 (UEDA Tadaharu)
高知大学・農林海洋科学部・教授
研究者番号 50294822

平岡 雅規 (HIRAOKA Masanori)
高知大学・総合研究センター・准教授
研究者番号 30380306

三谷 友彦 (MITANI Tomohiko)
京都大学・生存圏研究所・准教授
研究者番号 60362422