

令和元年6月14日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03003

研究課題名(和文) 連続的なバイオマス変換を可能にする流通式触媒反応システムの開発

研究課題名(英文) Development of flow type catalytic reaction system enabling continuous biomass conversion

研究代表者

三村 直樹 (Mimura, Naoki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：50358115

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,350,000円

研究成果の概要(和文)：植物(油脂)由来のバイオマス資源の一つであるグリセリンを酸素(空気中にある資源)で酸化することにより、高付加価値の分子に変換することができる高性能な触媒を開発した。この触媒を流通式反応装置で用いることで、原料から目的生成物への連続的な変換が可能となった。
触媒は、高分解能電子顕微鏡で分析し、貴金属のナノ粒子の形状、サイズを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化石資源由来のCO₂の発生による温暖化の進行を食い止めるための方策の一つとしてバイオマスの利活用がある。本課題では、大量のバイオマスを連続的に処理するプロセスへつなげる流通法による酸化によりバイオディーゼル製造時に生じる副生成物であるグリセリンを変換して有効利用する技術に重点的に取り組んだ。結果として、機能性分子(医薬原料、化粧品含有成分等)である付加価値の高いカルボン酸類を連続的に得ることができ、実験室レベルの長時間反応試験で活性低下が少ない金触媒を開発できた。

研究成果の概要(英文)：We have developed a high-performance catalyst that can be converted to high value-added molecules by oxidizing glycerol, which is one of the biomass resources derived from plants (oils and fats), with oxygen (a resource in the air). By using this catalyst in a flow reactor, continuous conversion from the raw material to the desired product has become possible. The catalyst was analyzed by high resolution electron microscopy to reveal the shape and size of the noble metal nanoparticles.

研究分野：触媒化学

キーワード：バイオマス利用 触媒 グリーンプロセス 酸化反応

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) バイオマスはカーボンニュートラルな資源であり、特に植物に特有の分子構造を生かした有効利用が求められていた。

(2) バイオマスの有効利用の研究は主にバッチ式反応器で行われており、地球環境問題に対応するためには大量生産、大量処理へと容易に展開可能な流通式反応装置による連続的反応が必要であることが明らかであったが、実際の研究で行われている例は少なかった。

2. 研究の目的

バイオマスの有効利用は、実験室レベルの少量の原料と触媒を用いた反応活性の検討だけでは不十分で、天然の木材や糖類などを想定して大量の原料を効率的に変換する技術体系を構築する必要がある。本提案では、大量処理・大量合成とスケールアップが容易な「液相流通式触媒反応」によるバイオマス変換による有用物質の合成を目的とする。目標達成のために、原料水溶液と酸化に用いるガスを同時に連続的に供給できる液相流通式反応装置を製作する。そして、本研究で開発する粒子の特性を液相流通反応に最適化した固体触媒を充填し、バイオマスの変換反応を行うことで連続的に有用化合物を得る。

3. 研究の方法

金および金 + 白金のナノ粒子を担体上に固定化して貴金属ナノ粒子触媒を調製した。担体は、実験室で使用する小規模の流通式装置（反応管の内径 10mm）に適した形状、サイズである本来はカラム分離用に使用されているアルミナ粒子を用いた。ナノ粒子触媒の調製方法は広く知られている析出沈殿法で行った。触媒調製は、より良い転化率や目的成分の収率が得られる調製条件を求めて探索的に行った。

触媒は流通式装置の金属製反応管に充填し、入り口から原料であるグリセリンと促進剤の水酸化ナトリウムの混合水溶液を送液した。この際、気液二相系用のコネクターを用い、マスフローコントローラーで流量を調節した酸素も同時に流通させた。出口から得られる液を中和、さらに希釈し、液体クロマトグラフで定量分析を行った。ここでは、反応温度や原料流速と触媒量の比などの影響を調査した。さらに、高活性を示した触媒を選び出し、長時間の反応を行った際の挙動についても調査した。

優れた触媒については、電子顕微鏡による観察を行い、ナノ粒子の大きさや形状を分析した。

4. 研究成果

植物（油脂）由来のバイオマス資源の一つであるグリセリンを酸素（空気中にある資源）で酸化することにより、高付加価値の分子に変換することができる高性能な触媒を開発した。この触媒を流通式反応装置で用いることで、原料から目的生成物への連続的な変換が可能となった。触媒は、高分解能電子顕微鏡で分析し、貴金属のナノ粒子の形状、サイズを明らかにした。

研究成果の社会的意義は以下の通りである。化石資源由来のCO₂の発生による温暖化の進行を食い止めるための方策の一つとしてバイオマスの利活用がある。本課題では、大量のバイオマスを連続的に処理するプロセスへとつながる流通法による酸化によりバイオディーゼル製造時に生じる副生成物であるグリセリンを変換して有効利用する技術に重点的に取り組んだ。結果として、機能性分子（医薬原料、化粧品の含有成分等）である付加価値の高いカルボン酸類を連続的に得ることができ、実験室レベルの長時間反応試験で活性低下が少ない金触媒を開発できた。以下、図やデータを示しつつ詳細を述べる。

図1は、触媒の調製方法と調製前後の走査電子顕微鏡（SEM）による観察結果の概略である。調製法は従来から広く知られている析出沈殿法を用いた。調製操作後は触媒粒子の形状に大きな変化はなかった。液体のスムーズな流通のためには担体粒子の性状が重要であり、50~200 μmの比較的そろった径で管への充填後も液やガスの均一な流通を妨げにくいカラム分離用アルミナが適していることが分かった。SEM観察では、触媒調製操作の前後で、粒子の外見に大きな変化はなかった。

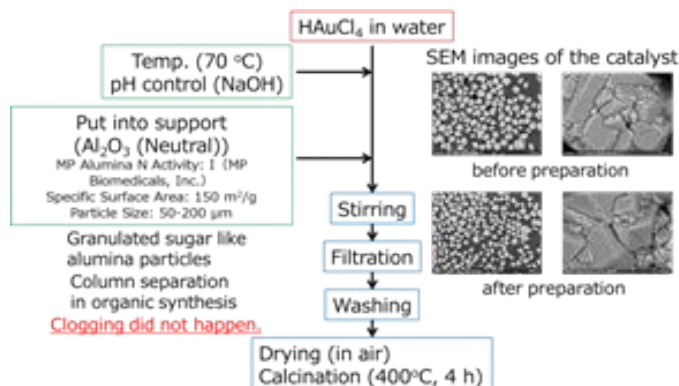


図1 触媒の調製方法の概略と調製前後の走査電子顕微鏡による観察結果

表1は調製時のpHが金含有量に与える影響および触媒活性に与える影響をまとめたものである。この表より、目的生成物であるジカルボン酸のタルトロン酸と、モノカルボン酸のグリセリン酸が高選択的に生成する適切な調製時のpHが明らかになった。析出沈殿法は、金がすべて表面に析出するわけではないが、仕込み量の約88%が担体表面に析出することが明らかになり、貴重な貴金属のロスが少ないこともわかった。(この結果および図2の結果は下記の論文で報告している)

表1 調製時のpHの金含有量と触媒活性への影響

No.	pH	Au Content (wt%)	Conversion (%)	GLYA Selectivity (%)	TA Selectivity (%)
1	7.0	0.27	38.6	36.8	44.5
2	5.6	0.38	33.7	37.6	38.9
3	4.6	0.69	40.4	37.6	35.5
4	3.6	0.88	38.8	41.0	44.3
5	3.2	0.89	21.5	39.2	43.3

Weight of catalyst: 0.5 g, Temperature: 358 K, Reactant(glycerol): 0.6 mol/L, NaOH: 2.4 mol/L
 Flow rate of the reactant: 0.25 mL/min, Oxygen flow rate, 6.0 mL/min
 Capture of the products for every 60 min, Average of 3 times
 Initial Au in the preparation: 1wt%, GLYA=Glyceric acid, TA=Tartronic acid

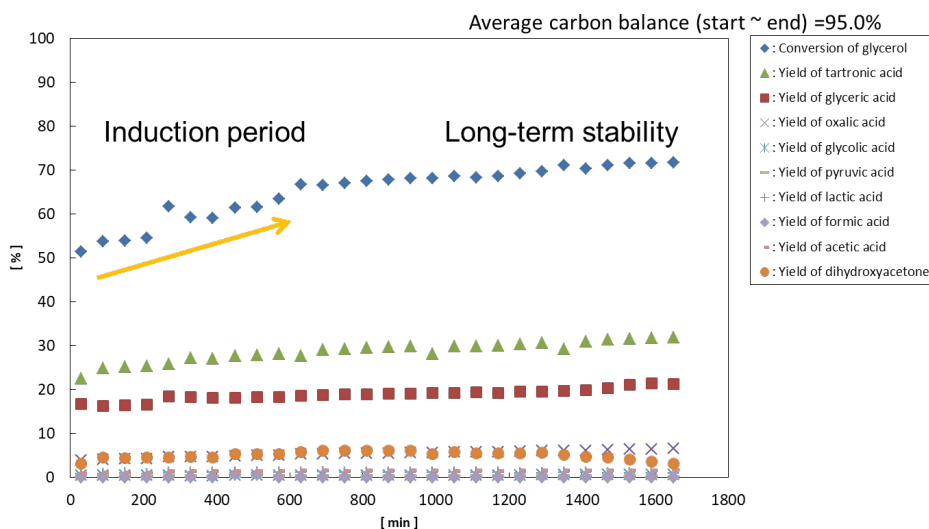


図2 最も適した調製条件による触媒の長時間反応の結果

Weight of catalyst: 2.5 g, Reactant(glycerol): 0.6 mol/L, NaOH: 2.4 mol/L
 Flow rate of the reactant: 0.25 mL/min, Oxygen flow rate, 6.0 mL/min

図2に触媒の長時間反応の結果を示す。反応初期には誘導期的な挙動が見られたが、その後は比較的安定した活性で推移した。測定時間内では目立った活性の劣化は見られていないので、長期耐久性に優れた触媒を開発することができたといえる。

触媒の透過走査電子顕微鏡 (STEM) による撮影結果からは、反応開始前の触媒表面上には原子状に高分散化された金、クラスター状の金、ナノ粒子状の金の3種類のサイズの金が観察された。(下記の論文 (オープンアクセス) 参照) それらの中ではどのタイプの金が主に活性を担っているかを解明することが今後の課題として浮かび上がった。

金と白金の複合金属触媒を同様に調製したところ、複合化の効果で、転化率が若干時向上するとともに、生成物分布が大きく変化した。すなわち、タルトロン酸の収率が大きく低下し、乳酸の生成が優勢になった。グリセリン酸に関しては大きな変化はなかった。この反応結果は、複数の金属から構成される複合金属活性種を精密合成すれば、生成物の選択性をコントロールできる可能性を示唆しており、今後重点的に研究すべき課題である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

Naoki Mimura, Osamu Sato, Masayuki Shirai, Aritomo Yamaguchi, "5-Hydroxymethylfurfural Production from Glucose, Fructose, Cellulose, or Cellulose-based Waste Material by Using a Calcium Phosphate Catalyst and Water as a Green Solvent", *ChemistrySelect*, Vol.2, 2017, 1305-1310.

DOI: 10.1002/slct.201601869

Naoki Mimura, Natsumi Muramatsu, Norihito Hiyoshi, Osamu Sato, Yoshio Masuda, Aritomo Yamaguchi, "Continuous Catalytic Oxidation of Glycerol to Carboxylic Acids Using Nanosized Gold/Alumina Catalysts and a Liquid-Phase Flow Reactor", *ACS Omega*, Vol.3, 2018, 13862 ~ 13868.

DOI: 10.1021/acsomega.8b01191

〔学会発表〕(計22件)

三村直樹、佐藤修、山口有朋、「固体触媒を充填した液相流通式反応装置を用いる水溶媒中でのバイオマス変換反応」、第118回触媒討論会、2016年09月22日、岩手大学(岩手県盛岡市)

三村直樹、山口有朋、白井誠之、佐藤修、「Conversion of cellulose and sugars to furfurals using solid state catalysts in water solvent」、The 16th International Congress on Catalysis (ICC 16) (国際学会)、2016年07月07日、China National Convention Center (中国・北京)

三村直樹、佐藤修、山口有朋、「液相流通式反応器を用いるバイオマス由来原料の水溶媒中での連続的変換技術の開発」、第5回 JACI/GSC シンポジウム、2016年06月03日、ANA クラウンプラザホテル(兵庫県神戸市)

三村直樹、「固体触媒を活用するバイオマスの化学的有効利用技術の開発」、第20回規則性多孔体セミナー(招待講演)、2016年11月11日、鳥取大学(鳥取県鳥取市)

三村直樹、山口有朋、佐藤修、フランク デュメニエル、「Liquid Phase Catalytic Conversion of Biomass using Flow-type Reactor」、International Symposium on Catalytic Conversions of Biomass (ISCCB-2016)(国際学会)、2016年06月28日、NTUH International Convention Center (台湾・台北)

三村直樹、「固体触媒によるバイオマス由来原料からの高機能分子の合成」、GIC(グリーンプロセス インキュベーション コンソーシアム)平成29年度第54回研修セミナー(招待講演)、2017年12月22日、産総研東北センター(宮城県仙台市)

三村直樹、村松なつみ、佐藤修、増田善雄、山口有朋、「Continuous catalytic conversion of biomass derived reactant into functional molecules by using liquid phase flow-type reactor」、The International Symposium on Green Chemistry (ISGC 2017)(国際学会)、2017年05月17日、SPACE ENCAN (フランス・ラロシェル)

三村直樹、村松なつみ、佐藤修、増田善雄、山口有朋、「Valorization biomass derived reactants in liquid-phase flow-type reactor」、13th European Congress on Catalysis (EUROPACAT 2017) (国際学会)、2017年08月31日、Congress Citadel (イタリア・フィレンツェ)

三村直樹、村松なつみ、山口有朋、佐藤修、「Continuous catalytic conversion of biomass derived water soluble reactants by using liquid phase flow reactor」、4th International Congress on Catalysis for Biorefineries (Catbior 2017) (国際学会)、2017年12月12日、Université Lyon 2 (フランス・リヨン)

三村直樹、村松なつみ、山口有朋、佐藤修、増田善雄、「流通式反応装置によるバイオマス原料からの有用物質の連続的合成」、第6回 JACI/GSC シンポジウム、2017年07月04日、東京国際フォーラム(東京都千代田区)

三村直樹、村松なつみ、山口有朋、佐藤修、増田善雄、「貴金属ナノ粒子触媒を用いるグリセロールの液相酸化反応によるカルボン酸類の合成」、第120回触媒討論会、2017

年 9 月 13 日、愛媛大学 (愛媛県松山市)

三村 直樹、「バイオマス資源を触媒の力で有効利用」、あおもり産学官金連携 Day2017、2017 年 10 月 24 日、ホテル青森 (青森県青森市)

三村 直樹、村松 なつみ、山口 有朋、佐藤 修、「液相流通式反応装置を用いるバイオマス由来原料の連続的変換反応」、石油学会鳥取大会(第 47 回石油・石油化学討論会)、2017 年 11 月 17 日、とりぎん文化会館(鳥取県鳥取市)

三村 直樹、山口 有朋、佐藤 修、日吉 範人、「バイオマス由来原料の効率的な化学変換を目指した触媒開発と液相流通式反応装置による触媒性能の評価」、平成 29 年度 産総研 材料・化学シンポジウム 21 世紀の化学反応とプロセス - 機能性材料開発に寄り添う分析評価技術 -、2018 年 2 月 2 日、つくば国際会議場 (茨城県つくば市)

三村 直樹、山口 有朋、佐藤 修、日吉 範人、「バイオマス由来原料の効率的な化学変換を目指した触媒開発と液相流通式反応装置による触媒性能の評価」、産総研中国センターシンポジウム in 岡山 21 世紀の化学反応とプロセス - 機能性材料開発に寄り添う分析評価技術 -、2018 年 2 月 21 日、岡山コンベンションセンター (岡山県岡山市)

三村 直樹、「触媒を用いるバイオマス資源の化学的変換技術の開発」、アグリテクノフェア in 北海道、2018 年 3 月 13 日、ホテルエミシア (北海道札幌市)

三村 直樹、村松 なつみ、佐藤 修、山口 有朋、「フローリアクターを用いるバイオマスの有効利用を目指した触媒開発」、第 7 回 JACI/GSC シンポジウム、2018 年 6 月 15 日、ANA クラウンプラザホテル神戸 (兵庫県神戸市)

三村 直樹、村松 なつみ、長瀬 多加子、日吉 範人、佐藤 修、山口 有朋、「Gold Catalysts for Liquid-Phase Flow Reactor: Catalytic Oxidation of Glycerol into Functional Molecules」、Gold 2018(国際学会)、2018 年 07 月 18 日、Université Pierre et Marie Curie (UPMC) (フランス・パリ)

三村 直樹、村松 なつみ、日吉 範人、佐藤 修、山口 有朋、増田 善雄、「Liquid phase oxidation of glycerol in flow-type reactor with molecular oxygen over highly dispersed nano-sized gold catalysts supported on Al₂O₃」、8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) (国際学会)、2018 年 8 月 8 日、パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)

三村 直樹、村松 なつみ、佐藤 修、山口 有朋、「金触媒を用いるグリセロールの液相流通式酸化反応によるカルボン酸類の連続的合成」、第 122 回触媒討論会、2018 年 9 月 27 日、北海道教育大学函館校 (北海道函館市)

②① 三村 直樹、「Liquid-phase flow oxidation of glycerol into carboxylic acids as functional molecules using molecular oxygen as an oxidant」、International Symposium on Gold Chemistry 2018 (金の化学に関する国際シンポジウム 2018)(招待講演)(国際学会)、2018 年 10 月 31 日、首都大学東京 (東京都八王子市)

②② 三村 直樹、村松 なつみ、日吉 範人、佐藤 修、山口 有朋、「Liquid-phase flow oxidation of glycerol into carboxylic acids over gold catalysts」、The International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018 (C&FC2018) (国際学会)、2018 年 12 月 13 日、チュラーロンコーン大学 (タイ・バンコク)

[産業財産権]

出願状況 (計 1 件)

名称: カルボン酸の製造方法

発明者: 三村直樹、山口有朋、佐藤修

権利者: 国立研究開発法人産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2017-163586

出願年: 2017 年

国内外の別: 国内

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：佐藤 修

ローマ字氏名：Osamu Sato

所属研究機関名：国立研究開発法人産業技術総合研究所

部局名：材料・化学領域

職名：主任研究員

研究者番号（8桁）：20357148

研究分担者氏名：山口 有朋

ローマ字氏名：Aritomo Yamaguchi

所属研究機関名：国立研究開発法人産業技術総合研究所

部局名：材料・化学領域

職名：研究グループ長

研究者番号（8桁）：90339119

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。