

令和 2 年 6 月 24 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (特設分野研究)

研究期間：2016～2019

課題番号：16KT0038

研究課題名(和文) 食品廃棄物を循環利用するエネルギー・物質の製造技術の開発と導入効果の検討

研究課題名(英文) Development of energy and material production technology for recycling food waste and investigation of the effect of its introduction

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) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は食料循環という大きな課題のもと、食品廃棄物から物質とエネルギーを化学的な物質変換の手法により得る研究を行った。食品廃棄物の利用法として、例えば発酵等の生物的プロセスではなく、化学反応(触媒反応)を物質変換プロセスの中心に置いたことが本研究の特長である。また、食品廃棄物は回収や集積が重要な課題であるので、賦存量の調査を行い効率的な回収法の確立に役立てることも検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は食料循環という地球レベルの大きな課題のもと、食品廃棄物から物質とエネルギーを化学的な手法である触媒反応により得ることを行った。本課題の特長は、食品廃棄物の利用法として、例えば発酵等の生物的プロセスではなく、化学反応(触媒反応)を物質変換プロセスの中心に置いたことである。このため、反応速度が速く、生物的な手法では到達できない生産速度で有用物質を得ることができる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：This research is based on the major issue of food recycling, which is to convert substances and energy from food waste into chemical substances. The study was conducted to gain from the methods of conversion. As a way of using food wastes, for example, chemical reactions (catalytic reactions) rather than biological processes such as fermentation. The main feature of this study is that we have placed it at the center of the material conversion process. In addition, since the collection and accumulation of food wastes is an important issue, we investigated the amount of food resources and developed an efficient collection method.

研究分野：触媒化学

キーワード：食品廃棄物 触媒 化学的変換

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

日本は食料自給率が低い(カロリーベースで 40%弱)状況にあるにもかかわらず、日々多くの食品廃棄物を出している。これまでの食品廃棄物の利用法としては飼料や肥料等としての利用や、発酵のような生物的プロセスによる変換により活用する手法が主流であった。本課題では、触媒反応による化学的な変換方法に着目して物質の変換による有用物質の製造を行った。

2. 研究の目的

食品廃棄物由来の原料から触媒化学的変換プロセスにて高機能物質や多くの需要が見込める有用物質などに変換することを目的とする。

また、原料は広く分散しているため効果的に回収・集積を行う必要があるため、どのようなところから生じる廃棄物資源が原料として活用しやすいのか、また、地域の廃棄物資源の回収システムの設計等に資するデータを収集し分析する。

3. 研究の方法

3-1 触媒調製

金触媒、および金白金バイメタリック触媒はナノ粒子の製造方法として広く知られている析出沈殿法にて行った。すなわち、貴金属の前駆物質である塩化金酸や塩化白金酸を 70 に加熱した蒸留水に溶解し均一溶液にしたのちに、薄い水酸化ナトリウム水溶液を添加し pH を適切な値に調節した。その後、担体である酸化アルミニウムの粉末を投入して温度を保ちつつ 2 時間攪拌した。その後、室温付近まで放冷し蒸留水で数回洗浄し室温で一晩乾燥させた。この粉末を空气中 400 にて 4 時間加熱し触媒を得た。この際、金単独の触媒は紫色、バイメタリック触媒の場合は灰色を呈した。

ゼオライト触媒に関しては市販のゼオライトを出発物質に用い、必要に応じて有機時シラン化合物による修飾処理を行った。

3-2 触媒の性能試験

液相触媒反応は液相流通式反応装置 (EYELA 製 MCR-1000 型) を使用して行った。生成物は高速液体クロマトグラフ装置 (島津製作所製) にて定量分析を行い、原料転化率、生成物の選択率等を算出した。

気相触媒反応は固定床流通式反応装置を用いて行った。石英製反応管に所定量の触媒を充填し前処理ガスまたは原料ガスを、マスフローコントローラーを用いて流通させた。生成物は、主にガスクロマトグラフ装置を用いて定量分析した。

3-3 触媒の分析

誘導プラズマ発光分析法にて触媒中の貴金属の含有率を定量分析した。また、走査型透過電子顕微鏡および高分解能エネルギー分散型 X 線分析法を使用して貴金属ナノ粒子の観察を行った。

4. 研究成果

4-1 グリセリンの酸化反応による有用物質の製造

4-1-1 金触媒 (1 成分)

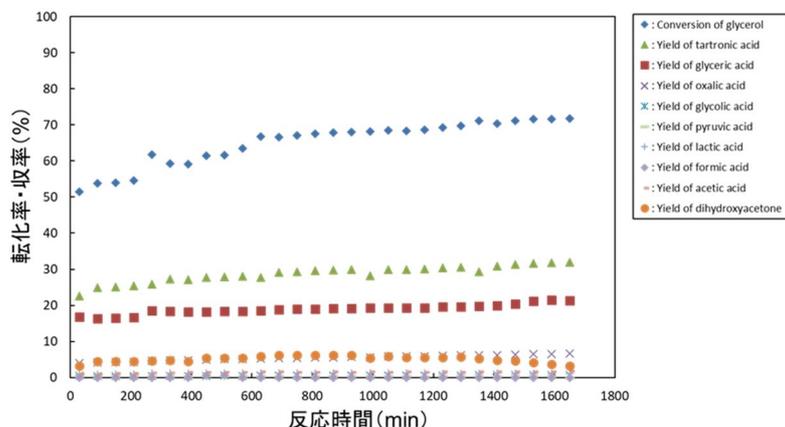
ここでは、液相流通反応器 (フロー反応器) を用いて、植物油や廃食用油からバイオディーゼル燃料を製造する際の副生成物であるグリセリンを高付加価値のカルボン酸類に酸化するために用いるアルミナ (Al₂O₃) 担体上に Au を高分散させた触媒を開発した。この触媒は、ナノ粒子触媒の効果的な調製法をして広く知られている析出沈殿法を用いて調製した。この触媒を液相流通反応器を用いた長時間の触媒反応に使用できるように、温度安定性が高く、反応器からの触媒の流出を防止するのに十分な粒径 (50~200 μm) を有するアルミナ担体を選択した。ここで見出した触媒は、グリセリンを高付加価値カルボン酸であるグリセリン酸およびタルトロン酸に変換する高い触媒活性 (グリセリンの変換率 > 70%) を有しており、この触媒は長時間使用 (最大 1770 分) においてもその触媒活性を維持していた。触媒を弱い還元剤であるフルクトースで前処理すると、触媒の活性が向上した。走査型透過電子顕微鏡で観察したところ、アルミナ担体の表面には、3 種類の構造を持つ金が高度に分散していることが明らかになった。

以下、代表的な実験結果を図表にて説明する。

図 1-1-1 は本研究で開発した触媒を用いて液相流通法のメリットを生かして長時間の連続反応を行った結果である。特筆すべき点は目的生成物であるグリセリン酸とタルトロン酸が実験時間内で活性低下なく得られていることで、長時間の耐久性がある高活性触媒の開発に成功したと言える。

図 1-1-2 に示した電子顕微鏡像は反応に供する前の触媒を観察したものである。ナノ粒子状 (写真左) クラスター状 (写真右、右下) 単原子状 (写真右、円内) の 3 つの形態のナノ構造が観察された。既報等によれば、金はナノ構造に活性が大きく影響されるので、最も効果的な構造を狙って作ることが重要であるが、本研究期間内では前述の 3 種の構造のうちどれが最も高活性であるのかを解明すること、および選択的なナノ構造の作製はできなかった。今後の重要な検討課題としたい。

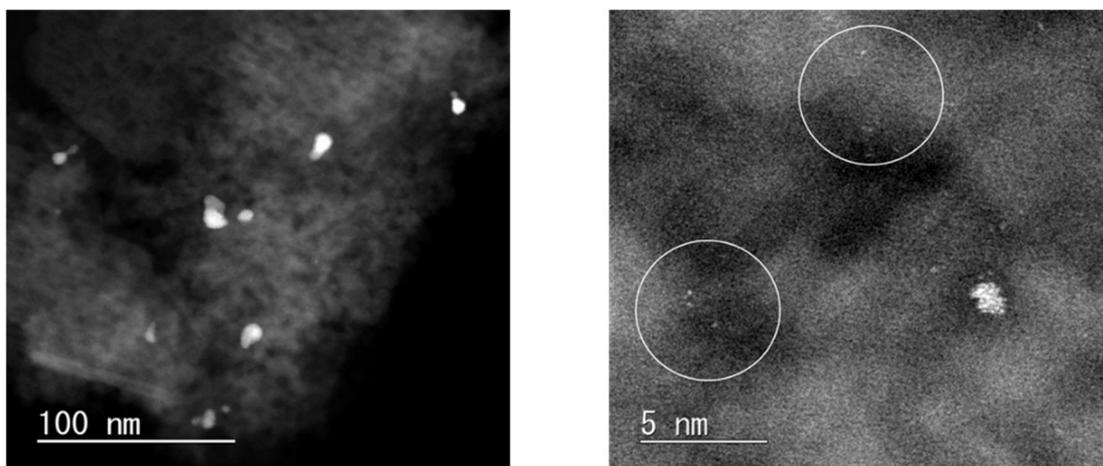
図 1-1-1 長時間反応の結果



実験条件

原料溶液: 0.6 mol/L グリセリン, 2.4 mol/L NaOH (glycerol/NaOH = 1:4 (mol/mol));
 原料溶液の流速: 0.25 mL/min; 酸素の流速: 6.0 mL/min; 触媒の重量: 2.5 g.

図 1-1-2 電子顕微鏡観察の結果



反応機構は、既報等で広く知られている機構により進行していると考えている。次ページの図 1-1-3 に既報等を参考にして検討した結果を記載する。

4-1-2 金 白金バイメタリック触媒 (2成分)

本項では、従来から著名な析出沈殿法により調製した Au-Pt/Al₂O₃ バイメタル触媒を用いて、液相流通反応器 (フロー反応器) を用いてグリセロールから高付加価値カルボン酸であるグリセリン酸と乳酸を製造することを検討した。また、生成物の分布は、これまでに報告されている Au モノメタル触媒とは大きく異なっていた。大規模な商業用触媒プロセスで使用されている一般的な反応器である液相流通式反応器を用いて、358K での長時間 (1000 分以上) 触媒活性試験を行ったところ、本触媒はグリセリンの転化率が 90% 以上、乳酸およびグリセリン酸の収率がそれぞれ約 40% および 20% ~ 25% であったが、活性試験開始時には誘導期が観察され、反応終了時には触媒の失活が観察された。フレッシュな触媒の走査型透過電子顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分光法による特性評価の結果、ナノサイズの Au と Pt が Al₂O₃ 担体上に高度に分散していることがわかった。

誘導プラズマ発光分析法 (ICP) により触媒中の貴金属成分の分析結果を以下に示す。析出沈殿法は電気的な親和力によって貴金属前駆体が担体の表面に吸着する手法であるので、全量が担持されているかが問題となるが、本研究で調製した触媒では少量のロスはあるものの仕込み量の大部分が触媒上に存在していることが明らかになった。

図 1-1-3 想定している反応機構

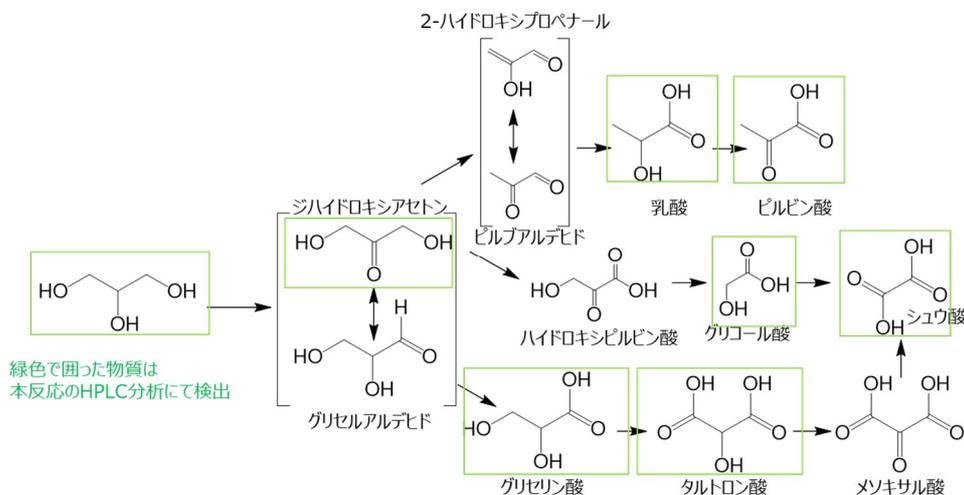
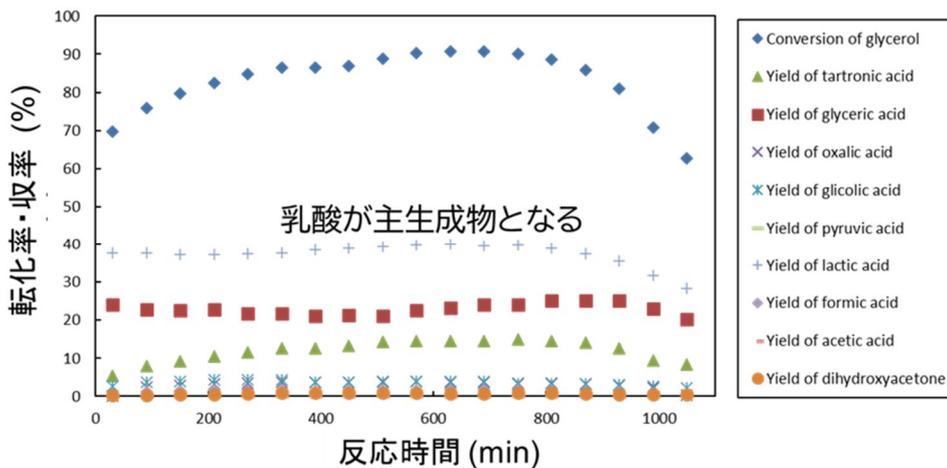


表 1-2-1 ICP による成分分析の結果

No.	仕込み量 (Au wt% : Pt wt%)	実測値 (Au wt% : Pt wt%)
1	1.0:0	0.88:0
2	0.5:0.5	0.46:0.46
3	0:1.0	0:0.87

図 1-2-1 に長時間反応の結果を示す。前項の金単独の時よりも高い温度で反応を行っている。ある時点から急速に活性が劣化する挙動が明らかになった。この原因は、活性種である貴金属に凝集等の変化が生じたためであると推測している。

図 1-2-1 長時間反応の結果

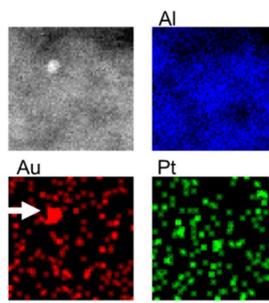
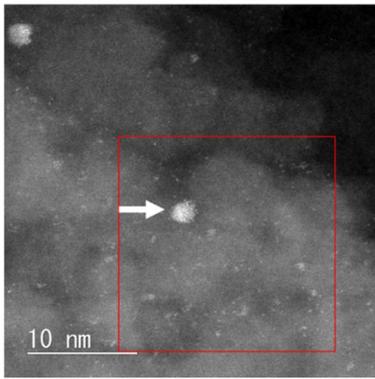


実験条件

触媒量, 0.5 g; 原料濃度: glycerol, 0.6 mol/L; NaOH: 2.4 mol/L;
原料の流速, 0.25 mL/min; 酸素ガスの流速, 6.0 mL/min.

次頁の図 1-2-2 に焼成後かつ反応開始前の触媒の電子顕微鏡観察の結果を示す。右側の高分解能 EDS では Au と Pt がそれぞれナノサイズ化され単原子またはクラスター状で高分散状態にあることがわかる。残念ながら、左の白黒の写真中の粒子と 1 対 1 の対応を取ることはできなかった。また、Au 種で少し大きめのクラスターと言える像が見られた。この写真は、反応開始前のものである。活性が高まった反応途中や、大きく活性が落ちた後など途中の状態の触媒を取り出して経時変化を追うことで活性の変化の原因を知ることができると思われるが、今後の課題である。

次頁の図 1-2-3 に想定される反応機構を記す。これは図 1-1-3 に類似しており、金単独の触媒反応や既報より推定したものである。



反応前の状態

図 1-2-2 電子顕微鏡観察の結果

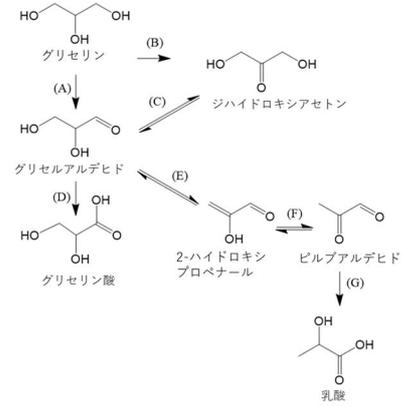


図 1-2-3 想定している反応機構

4-2 修飾ゼオライトを用いるジメチルエーテルの変換反応

多孔質体を活用する材料化学において、材料特性を向上や制御するために表面を効率的に修飾することは重要である。近年、化石燃料の枯渇リスクや地球温暖化問題から、従来化石資源から合成されてきた種々の化成品類を非化石炭素資源から製造することが求められている。例えば、プラスチックや多くの化成品中間体であるプロピレンを、バイオマスなどの非化石炭素資源から合成することは重要である。本論文では、バイオマス等から製造できるメタノールやジメチルエーテル (DME) からプロピレンを製造する有効な触媒であるマイクロ多孔性 H-ZSM-5 ゼオライトを有機ジシラン化合物である 1,4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンで表面修飾することで、DME からプロピレンを高収率で製造できることを報告した。窒素で 10%に希釈した DME を 400 で反応させた場合、非修飾 H-ZSM-5 を用いた際のプロピレン収率は 6% であるのに対し、有機ジシラン化合物を 10 重量%修飾した H-ZSM-5 を用いるとプロピレン収率は 13% と倍増させることに成功した。H-ZSM-5 上での DME の反応では、マイクロ細孔内と外表面とで反応が起きる。外表面での反応では芳香族炭化水素が生成し、プロピレン収率は低くなるが、外表面を有機ジシラン化合物で覆うことで、マイクロ細孔内での反応を優先的に起こし、プロピレン収率を向上させることができた。触媒表面を分析した結果、有機ジシラン化合物中のベンゼンから形成された多環芳香族化合物が触媒外表面を覆うことで反応を抑制し、プロピレン収率を高めたことがわかった (図 2-1)。H-ZSM-5 触媒は反応中にコーク生成により徐々に失活したが、480 での空気処理により、失活前の触媒とほぼ同等のプロピレン生成活性を有することもわかった。

ここでの原料である DME は、食品廃棄物のメタン発酵法により産するガスである CO₂ とメタンの混合ガスや、植物油の水蒸気改質法により得られる CO + H₂ の混合ガス等を用いメタノール経由や一段法で得ることを想定しており、食品廃棄物の有効利用が可能となる。

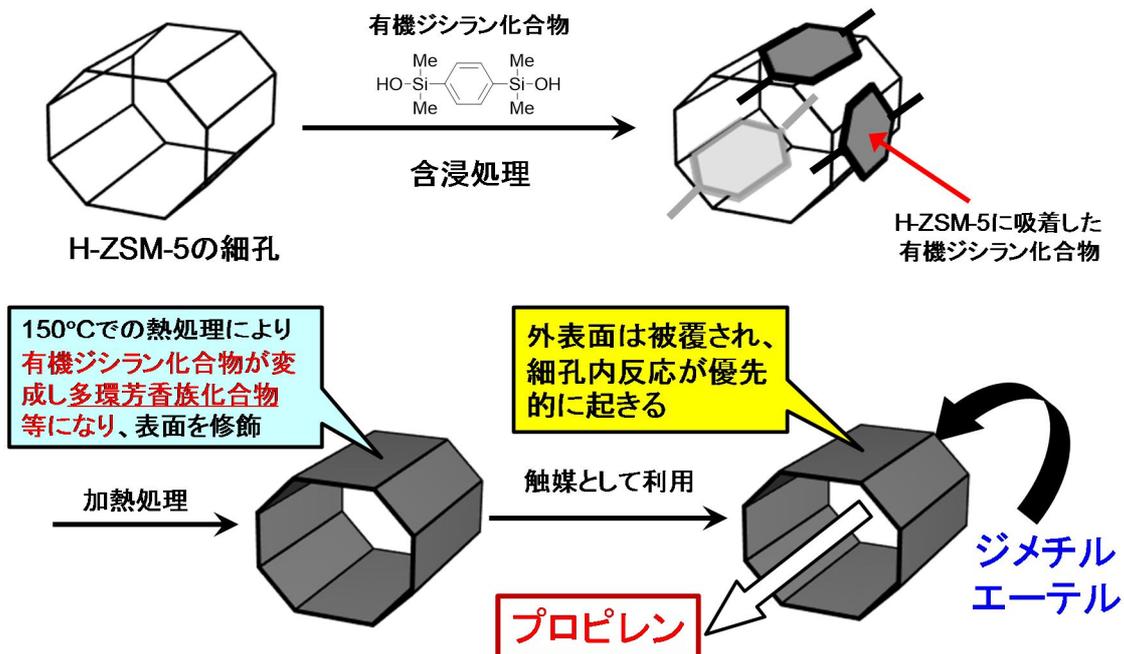


図 2-1 有機ジシラン化合物修飾 H-ZSM-5 触媒を用いた DME からのプロピレン合成の想定機構

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Fujiwara Masahiro, Mimura Naoki, Sato Osamu, Yamaguchi Aritomo	4. 巻 280
2. 論文標題 Surface modification of H-ZSM-5 with organo-disilane compound for propylene production from dimethyl ether	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 219 ~ 226
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.micromeso.2019.02.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mimura Naoki, Muramatsu Natsumi, Hiyoshi Norihito, Sato Osamu, Masuda Yoshio, Yamaguchi Aritomo	4. 巻 3
2. 論文標題 Continuous Catalytic Oxidation of Glycerol to Carboxylic Acids Using Nanosized Gold/Alumina Catalysts and a Liquid-Phase Flow Reactor	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 13862 ~ 13868
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.8b01191	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Mimura Naoki, Muramatsu Natsumi, Hiyoshi Norihito, Sato Osamu, Yamaguchi Aritomo	4. 巻 -
2. 論文標題 Continuous production of glyceric acid and lactic acid by catalytic oxidation of glycerol over an Au?Pt/Al ₂ O ₃ bimetallic catalyst using a liquid-phase flow reactor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cattod.2020.03.029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 2件／うち国際学会 6件）

1. 発表者名 三村 直樹、佐藤 修、藤原 正浩、山口 有朋
2. 発表標題 食品廃棄物の加熱処理による機能性材料の製造
3. 学会等名 石油学会・山形大会(第49回石油・石油化学討論会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三村 直樹、村松 なつみ、佐藤 修、山口 有朋
2. 発表標題 金触媒とフロー反応装置を用いるバイオマス資源からの有用物質の合成
3. 学会等名 第8回 JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三村 直樹、村松 なつみ、日吉 範人、佐藤 修、山口 有朋
2. 発表標題 Continuous catalytic oxidation of glycerol into carboxylic acids in water solvent using liquid-phase flow reactor
3. 学会等名 8th Asia-Pacific Congress in Catalysis (APCAT8) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤原 正浩、三村 直樹、佐藤 修、山口 有朋
2. 発表標題 有機ジシラン修飾H-ZSM-5によるジメチルエーテルからのプロピレン合成
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三村 直樹、村松 なつみ、佐藤 修、山口 有朋
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三村 直樹、村松 なつみ、佐藤 修、山口 有朋
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第7回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三村 直樹、村松 なつみ、日吉 範人、佐藤 修、山口 有朋
2. 発表標題 Liquid-phase flow oxidation of glycerol into carboxylic acids over gold catalysts
3. 学会等名 The International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018 (C&FC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三村 直樹、村松 なつみ、日吉 範人、佐藤 修、山口 有朋、増田 善雄
2. 発表標題 Liquid phase oxidation of glycerol in flow-type reactor with molecular oxygen over highly dispersed nano-sized gold catalysts supported on Al ₂ O ₃
3. 学会等名 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 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
2. 発表標題 Gold Catalysts for Liquid-Phase Flow Reactor: Catalytic Oxidation of Glycerol into Functional Molecules
3. 学会等名 Gold 2018, (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三村 直樹
2. 発表標題 Liquid-phase flow oxidation of glycerol into carboxylic acids as functional molecules using molecular oxygen as an oxidant
3. 学会等名 International Symposium on Gold Chemistry 2018 (金の化学に関する国際シンポジウム 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤 修、村松 なつみ、山口 有朋、白井 誠之、三村 直樹
2. 発表標題 担持金属触媒による食品廃棄物の超臨界水ガス化处理
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会 (2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三村 直樹
2. 発表標題 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
3. 学会等名 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)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 三村 直樹、村松 なつみ、佐藤 修、増田 善雄、山口 有朋
2. 発表標題 Valorization biomass derived reactants in liquid-phase flow-type reactor
3. 学会等名 13th European Congress on Catalysis (EUROPACAT 2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 三村 直樹、村松 なつみ、山口 有朋、佐藤 修、増田 善雄
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第6回 JAC1/GSCシンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 三村 直樹
2. 発表標題 バイオマス資源を触媒の力で有効利用
3. 学会等名 あおもり産学官金連携Day2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 三村 直樹
2. 発表標題 触媒を用いるバイオマス資源の化学的変換技術の開発
3. 学会等名 アグリテクノフェア in北海道
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤 修、村松 なつみ、山口 有朋、白井 誠之、三村 直樹
2. 発表標題 超臨界水を利用する担持金属触媒による食品廃棄物（おから）のガス化处理
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三村 直樹
2. 発表標題 食品や農業の廃棄物を触媒の力で有効利用
3. 学会等名 産学官連携フェア2016みやぎ
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 三村 直樹
2. 発表標題 触媒を用いたバイオマス資源の化学的変換
3. 学会等名 第20回規則性多孔体セミナー（招待講演）
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 含酸素有機化合物からの炭化水素を製造するための触媒及び該触媒を用いた炭化水素の製造方法	発明者 藤原正浩、三村直樹	権利者 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-107719	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
研究分担者	佐藤 修 (Sato Osamu) (20357148)	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 (82626)	
研究分担者	白川 博章 (Shirakawa Hiroaki) (50393038)	名古屋大学・環境学研究科・准教授 (13901)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	藤原 正浩 (Fujiwara Masahiro) (90357921)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・上級主任研究員 (82626)	