

平成 27 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

所 属	理工学研究科 応用化学専攻
研究者 (ふりがな)	椿 俊太郎 (つばき しゅんたろう)
タイトル	マイクロ波活性化触媒による環境にやさしいバイオマス 変換反応の創出
助 成 名	平成 27 年度 新任助教助成
採択金額	700,000 円

研究の背景

バイオマスは食品素材や化粧品素材のほか、石油由来の化学品の代替原料として重要である。マイクロ波を用いて誘電損率の高い固体触媒を選択的に加熱することにより、温和な反応条件でも化学反応が促進される。このようなマイクロ波に特異的な触媒反応はバイオマスの利用にも有効であると期待される。そこで、本課題ではマイクロ波吸収性の高い固体酸触媒を開発し、バイオマスの加水分解反応に応用した。

結果と考察

バイオマスの前処理や変換反応には高温高压の水熱条件など、厳しい反応条件の物理化学的な処理が求められる。こうしたバイオマス変換反応に対して、マイクロ波を用いることにより触媒やバイオマス基質を直接作用し局所的な高温の反応場を形成することによって、みかけの反応条件が緩和されると期待される。本研究ではマイクロ波の吸収特性に優れ、かつ、バイオマス由来の糖質の加水分解による単糖～オリゴ糖の糖鎖の調製に効果的な固体酸触媒として、超強酸性を示すポリオキシメタレート錯体 (POM) について、マイクロ波吸収性を有する担体に担持した POM 固定化触媒に着目した。これまでに、我々は POM が、マイクロ波照射下においてセルロースや大型藻類の加水分解に有効であることを報告している。そこで、本課題では、POM 固定化触媒を作製し、モデル糖基質および大型藻類の加水分解反応について試した。また、反応系の複素誘電率測定により本触媒反応のマイクロ波吸収メカニズムを解析した。

触媒担体として活性炭や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、含浸法でリンタングステン酸 (PW) やケイタングステン酸 (SiW) を担持した。その後、モデル基質のセロビオースに対して POM 固定化触媒を加え、マイクロ波装置 (START-D、マルチモード、2.45GHz) で 180℃、10 分間反応した。グルコースの生成量は HPLC で測定した。また、実バイオマスである大型緑藻のヒトエグサに対しても、同様にマイクロ波照射下で加水分解し (140℃、20 分)、DNS 法によって還元糖量を測定した。また、通常加熱法として誘導加熱を用いて、マイクロ波と同一な温度条件で反応した。POM 固定化触媒の水分散液の誘電特性については、同軸プローブ法によって求めた。

まず、触媒の担体として活性炭、YSZ、SiC を水に分散し、マイクロ波照射下で水熱反応 (100℃～200℃) に供したところ、活性炭<SiC<YSZ の順にマイクロ波消費電力が抑えられることがわかった (図 1)。特に、活性炭では純水よりも最大 39%のマイクロ波出力を低減できることがわかった。すなわち、触媒担体がマイクロ波をよく吸収したため、消費電力が少なくなったと考えられた。

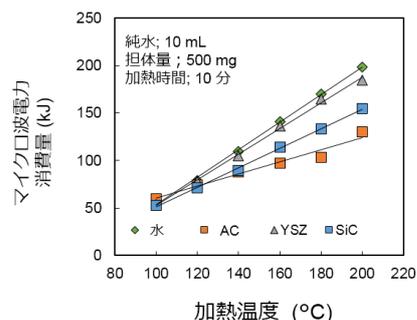


図 1. 活性炭、YSZ、SiC の水分散液のマイクロ波電力消費量

続いて、種々の比表面積および細孔容積を有する活性炭を担体として POM を担持し、POM 固定化触媒を調製した。水熱条件下において POM の脱離を防ぐために、マイクロ波で 3~5 回の水熱洗浄をすることで、活性炭からの触媒の脱離が低減された。SiW を担持した POM 固定化触媒をセロビオースの加水分解に用いたところ、同一の熱履歴条件でマイクロ波加熱は外部加熱よりも高い糖化率を与えた。また、PW を担持した POM 固定化触媒を大型緑藻類の加水分解に用いた場合においても、マイクロ波加熱を用いたほうが高い還元糖収率を与えることがわかった。

そこで、POM の担持量の異なる活性炭を用いて作成した本触媒の水分散液を調製し、同軸プローブ法を用いて誘電特性を測定した。マイクロ波吸収特性を示す誘電正接 ($\tan \delta$) の値が、触媒の酸点が増えるに従い高まる傾向にあった。さらに、 $\tan \delta$ の値が高い触媒ほど、セロビオースの糖化率が高い値を示した (図 2)。すなわち、マイクロ波の吸収特性に優れるほど、より高い触媒活性が得られることがわかった。

これらの結果より、POM 担持活性炭がマイクロ波照射下での糖質の加水分解に効果的な固体酸触媒として有効であることが示された。

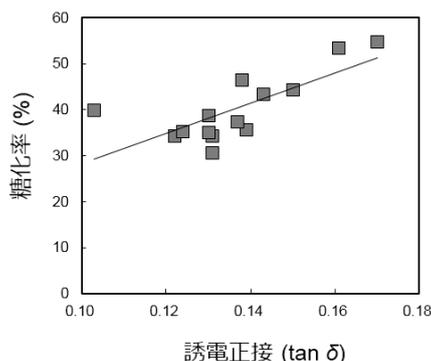


図 2. SiW 担持活性炭の水分散液の誘電正接と糖化率の相関性

結論と今後の課題

活性炭に担持された POM 固定化触媒はマイクロ波照射下において、通常加熱よりも高い活性を示した。さらに、誘電損率の高い POM 固定化触媒ほど高い活性がみられた。これは、マイクロ波が触媒に選択的に吸収されることにより、触媒近傍に周囲よりも高温な反応場が形成され、みかけ上低い反応温度でも加水分解が促進されたことによると考えられた。こうした、マイクロ波による触媒の非平衡な局所加熱を用いた反応は、今後種々のバイオマス変換反応に応用し得ると期待される。一方、高温反応下における触媒の脱離を完全に防ぐためには、さらに触媒担体の設計を工夫する必要がある。また、反応条件を最適化し、糖化率の向上を図る必要がある。

使用内訳書

費目	内訳	金額
備品 1	HPLC 高速液体クロマトグラフ	700,000 円
備品 2		0 円
消耗品		0 円
旅費		0 円
その他		0 円
合計	補填した予算科目名 (科研費若手 B)	700,000 円

記入上の注意:

備品は、品名ごとに記入。
 差額が生じた場合は、消耗品で調整。
 消耗品を購入しなかった場合は、経費の差額と補填した予算科目名を合計額の内訳欄に記入。