

触媒反応を活用した道産天然物バイオリファイナリー

近藤 永樹, 松嶋景一郎, 吉田誠一郎, 小川 雄太

Hokkaido Natural Product Biorefinery using Catalytic Reactions

Hisaki KONDOH, Keiichiro MATSUSHIMA, Seiichiro YOSHIDA, Yuta OGAWA

抄 録

北海道は、豊富な天然資源を有する地域であり、これらの未利用、低利用資源を活用したバイオリファイナリー技術の開発が期待されている。本研究では、農・林・水産系バイオマスを原料とし、触媒反応および高温高圧水を活用して高付加価値な化成品への変換を目指した。具体的には、リジン、グルコース、グルタミン酸を対象とし、それぞれの化合物からバイオプラスチックなどの原料となる化成品を生成するプロセスを検討した。触媒には、固体酸や固体塩基、さらにその両機能などの特徴を持ち、加えて、過熱水中でも安定な金属酸化物等に着目し、単一金属酸化物、複合金属酸化物、天然物由来無機物を用い、それぞれの特性を評価した。本報告では、これらの触媒を用いた農・林・水産物由来物質の変換反応における触媒種を中心とした各反応条件の影響などについて述べる。

キーワード：バイオリファイナリー, 触媒反応, 金属酸化物, 天然未利用資源, 炭素循環型社会

Abstract

Hokkaido is a region rich in natural resources, and the development of biorefinery technologies utilizing these underutilized and low-utilized resources is highly anticipated. The conversion of agricultural, forestry, and marine biomass into high value-added chemicals was investigated using catalytic reactions. Specifically, the researchers focused on lysine, glucose, and glutamic acid and investigated processes for producing chemical products from each compound that can be used as raw materials for bioplastics and other products. The characteristics of metal oxides, which are stable in superheated water and possess properties such as solid acid-base and bifunctionality, were evaluated using single metal oxides, composite metal oxides, and naturally derived inorganic materials as catalysts. This study reports on the effects of various reaction conditions, focusing on the types of catalysts used in the conversion reactions of substances derived from agricultural, forestry, and marine products.

KEY-WORDS : Biorefinery, Catalytic reaction, Metal oxides, Natural unused resources, Carbon Circular Society

1. はじめに

近年、炭素循環型社会の実現に向け、豊富な天然・未利用資源を活かした産物や製品の生産・再利用を促進し、高付加価値化を進めることが望まれている。その方法として、バイオリファイナリー技術の活用が注目されている。バイオリファイナリーとは、有限な化石資源を用いた「オイルリファ

イナリー」に対する用語であり、植物が太陽光、水、二酸化炭素から光合成によって作るバイオマスを原料に有用化学品およびバイオディーゼル等を製造する技術である。これにより、再生可能資源から重要な化成品をつくることができ、炭素循環型社会の構築に貢献が可能となる(図1)。

事業名：経常研究

課題名：触媒反応を活用した道産天然物バイオリファイナリーに関する基礎的検討

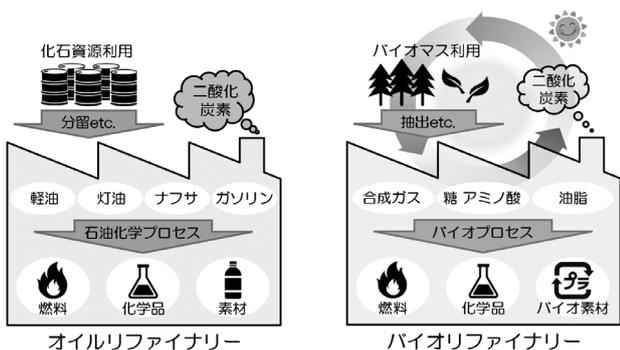


図1 バイオリファイナリー技術の概念図^{a)}

一方、農・林・水産分野から排出される天然・未利用資源は、糖やアミノ酸で構成されているものが多く、それらを道内において化学製品の原料として利用できれば、北海道の豊富な天然・未利用資源を有効利用した製品開発や道産食品の高付加価値化が可能になる。そこで、本研究では、農林水産系の未利用バイオマスに含まれるリジン、グルコース、グルタミン酸の3種の化合物を対象に、有用物質への高付加価値化を目指した変換反応を行うこととした(図2)。

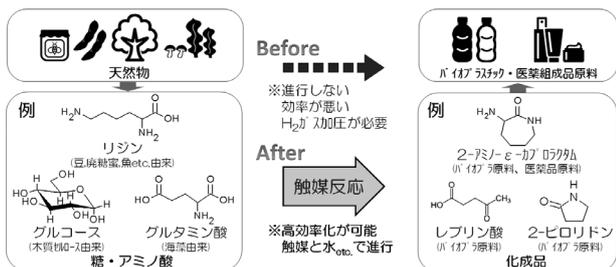


図2 農林水産物由来化合物から触媒反応により誘導可能な化成品の例

有用物質への変換方法として、当該における既往研究である高温高压水を利用した技術の利用に加え、「触媒」を活用する技術を導入することで、特定の反応を著しく促進させる、または反応経路を見いだすことにより、新しい触媒反応プロセスの構築を目指す。これにより高温高压水の高い反応性による変換を実現し、かつ触媒利用による高効率化により省資源・省エネルギー化を図り、天然・未利用資源の活用に取り組む。

以上から、本研究では、触媒反応を活用し、農・林・水産系バイオマスに含有する糖およびアミノ酸から高付加価値な化成品への変換するプロセスを検討することを目的とする。

2. 実験方法

本研究では、触媒を調製した後、反応器に、触媒、水および農・林・水産物由来の反応原料を封入し、加熱して変換反

応を開始した。所定時間後に生成液および触媒を取り出し、分析を行った。使用した試薬、反応原料、触媒の調製・特性評価、および触媒を用いた変換反応の詳細を以下に記す。

2.1 試薬等

触媒の調製に使用した試薬および変換反応に用いた糖・アミノ酸を表1に示す。

表1 触媒調製や変換反応に使用した試薬等

添加剤	試料名	供給元
Mg源	JRC-MGO-4	宇部マテリアルズ(株) (触媒学会参照触媒)
Al源	α -アルミナ	キシダ化学(株)
	γ -アルミナ	Stream Chemicals
Ti源	硝酸アルミニウム九水和物	富士フィルム和光純薬(株)
	酸化チタン(IV)アナターゼ型	富士フィルム和光純薬(株)
Fe源	チタンテトライソプロポキシド	富士フィルム和光純薬(株)
	硝酸鉄(IV)九水和物	富士フィルム和光純薬(株)
Ni源	酸化ニッケル(II)	富士フィルム和光純薬(株)
	硝酸ニッケル(II)六水和物	富士フィルム和光純薬(株)
Zr源	JRC-ZRO-7	第一稀元素化学工業(株) (触媒学会参照触媒)
	Zirconium(IV)n-propoxide	Stream Chemicals
	硝酸ジルコニル二水和物	富士フィルム和光純薬(株)
Nb源	JRC-NBO-2	CBMM(双日) (触媒学会参照触媒)
	ニオブ(IV)エトキシド	富士フィルム和光純薬(株)
Sn源	酸化スズ(IV)	キシダ化学(株)
	酢酸スズ(II)	BLD Pharmatech Ltd.
Ce源	JRC-CEO-5	第一稀元素化学工業(株) (触媒学会参照触媒)
	硝酸セリウム(III)六水和物	富士フィルム和光純薬(株)
農産物	L(+)-リジン(リジンと表記)	富士フィルム和光純薬(株)
林産物	D(+)-グルコース(グルコースと表記)	富士フィルム和光純薬(株)
水産物	L-グルタミン酸(グルタミン酸と表記)	関東化学(株)

農・林・水産物由来の原料は、各産物の残渣などに多く含まれる化合物として以下を選択した。これらの原料は、それぞれ特有の化学特性を持ち、効率的な変換反応を通じてバイオプラスチック原料となることが期待される。反応原料として、以下に示すものを使用した。

農産物由来のリジン(Lys, 化学式: $C_6H_{14}N_2O_2$): アミノ基とカルボキシル基を持つ基本的なアミノ酸。豆類や蔗糖蜜などに豊富に含有する。リジンから脱水環化反応により、バイオプラスチック原料となる α -アミノ- ϵ -カプロラクタム(ACL, 2-アミノ- ϵ -カプロラクタム)が生成する。

林産物由来のグルコース(Glc, 化学式: $C_6H_{12}O_6$): 最も一般的な単糖類。木質バイオマスの主成分である多糖類のセルロースを加水分解することで得られる。さらに、脱水反応により、バイオプラスチック原料となるレブリン酸が生成する。

水産物由来のグルタミン酸(Glu, 化学式: $C_5H_9NO_4$): うまみ成分として広く知られるアミノ酸。魚介類や海藻類に

多く含まれており、食品添加物としても利用されている。水素化反応等によりバイオプラスチック原料や化粧品原料となる2-ピロリドン (2P) が生成する。

2.2 触媒の調製・特性評価

本研究では、酸・塩基触媒反応において優れた性能を発揮し、高温高圧水条件下などの過酷な反応条件でも安定して使用することができる金属酸化物に着目し、次の方法で触媒の調製を行った。

2.2.1 単一金属酸化物の調製

試薬の金属塩等を空気中で焼成して酸化物を得る熱分解法により、単一金属酸化物触媒 (MgO, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, NiO, ZrO₂, Nb₂O₅, SnO₂, CeO₂) を調製した。焼成条件は空气中500～600℃, 2時間とした。

2.2.2 複合金属酸化物の調製

2種以上の金属イオンを含む水溶液から沈殿を生成し、それを焼成することで固溶体を合成する沈殿法 (共沈法およびゾル-ゲル法 (図3)) により、複合金属酸化物 ((TiZr-Ox, CeZr-Ox, SnAl-Ox, FeCeZrAl-Ox (2.4節に述べる結果に基づき金属成分を選定した。AB-OxはAとBの複合酸化物を表す。例として, SnO₂-Al₂O₃はSnAl-Oxと表記する。)) を調製した。焼成条件は空气中500～600℃, 2時間とした。

2.2.3 天然物由来触媒の調製

北海道北部地域に膨大に埋蔵する天然無機資源である稚内層珪質頁岩 (WS) を担体として用い、この担体を活性金属の前駆体溶液に浸すことで活性金属種を担体上に担持させる含浸法 (図3) により、天然物由来触媒 (WS, Nb-WS, Zr-WS, Ni-WS, Sn-WS (A-WSは珪質頁岩担持Aを表す。)) を調製した。

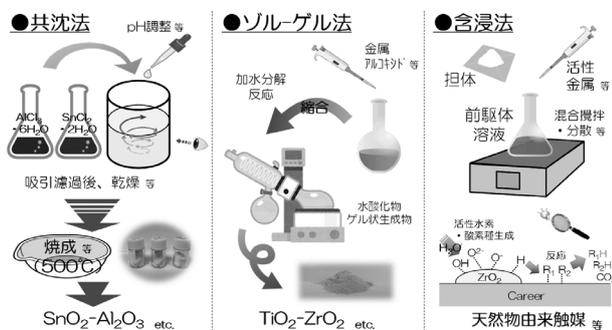


図3 触媒調製法の概要

2.3 触媒キャラクターゼーション

調製した触媒の特性は、以下の装置を用いて評価した。こ

れらの評価により、触媒の物理化学的特性を詳細に把握し、その性能に影響を与える要素を検討し、最適化に活用した。

- 窒素吸着装置 (BELSORP-mini II, マイクロトラックベル(株)) : 比表面積および細孔容積の測定
- 電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-7001F, 日本電子(株)) : 触媒の形態観察
- エネルギー分散型X線分光装置 (EDS, 日本電子(株)) : 元素組成の分析
- 蛍光X線分析装置 (XRF, ZSX Primus II, (株)リガク) : 元素の定量分析
- X線回折装置 (XRD, ULTIMA IV, (株)リガク) : 結晶構造の解析
- 昇温脱離分析装置 (TPD, BELCAT II, マイクロトラックベル(株)) : 固体表面分析

2.4 触媒を用いた変換反応

反応実験には、回分式反応器を用いた。体積一定の反応器をSUS316ステンレス鋼で作製し、設定圧力に達する量の原料水溶液および触媒を反応器に密閉した。次に、予備昇温した加熱媒体 (電気炉あるいはオイルバス) へ反応器を入れた。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時点を開始とし、反応器を2時間静置 (=反応時間2h) して、変換反応を実施した。所定の時間が経過した後、速やかに加熱媒体から取り出し、冷水浴に浸して反応を終了させた。次に、反応器を開封し、内部を所定量の脱イオン水で洗浄した。洗浄液に含まれる目的生成物の濃度をガスクロマトグラフ (GC, GC-2012, (株)島津製作所), ガスクロマトグラフ質量分析計 (GCMS, JMS-Q1500GC, 日本電子(株)), 高速液体クロマトグラフ (HPLC, Chromaseter 5210, (株)日立ハイテック) を用いて測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 触媒キャラクターゼーション

表2に調製した触媒一覧、図4に酸化物のSEM像で観察された表面微細構造 (代表4種), 図5にEDSマッピングによる元素分析 (代表2種), 図6にXRDスペクトル (代表2種) を示す。なお、表2では調製した触媒種と特性が一覧化され、図4ではSEM画像により触媒の表面微細構造が示される。図5ではEDSマッピングにより元素の分布状態が明らかになり、図6ではXRDスペクトルにより結晶構造が示される。これらのデータを複合することで、触媒の特性や合成条件の違いが具体的に示され、触媒の性能や応用可能性についての新たな知見が得られる。

表2 調製した単一金属酸化物触媒、複合金属酸化物触媒、天然物由来触媒の特性と触媒種一覧

	特性	触媒種
金属酸化物	固体酸	Al_2O_3 , Nb_2O_5 , SnO_2
	固体塩基	MgO
	両機能	TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2
	他	NiO , Fe_2O_3
複合酸化物	複合効果*	CeZr , CeZrAl , TiZr SnAl , FeZrAlCe (- Ox 絡配)
天然物由来	担体効果*	珪質頁岩 (WS) 金属担持珪質頁岩 (Sn [Nb , Ni , Zr]-WS)

SEM画像分析により、各酸化物がおおむね球状の凝集体を形成していることが確認された。単一金属酸化物 (図4左上, ZrO_2 , BET表面積 $S_{\text{BET}}=101\text{m}^2/\text{g}$) では、おおむね均一な粒子が存在し、これらは数マイクロメートルの直径を持つ球状の形態であった。表面には凹凸が観察され、これらの結晶粒界は明瞭なものあるいは凝集したものとして観察された。これらの観察結果から、単一金属酸化物の均一性が示唆された。

複合酸化物 TiZr-Ox (図4右上, $S_{\text{BET}}=187\text{m}^2/\text{g}$) は、比較的、均一に分布した粒子や顆粒が見られる表面を示しており、個々の粒子がサブミクロンの範囲にあることがわかる。表面の粗さは顕著で、顆粒の構成が主である。一方、同じ複合酸化物である SnAl-Ox (図4左下, $S_{\text{BET}}=137\text{m}^2/\text{g}$) は、基礎層の上に大きく明確な形成物が見られる。複合酸化物の双方を比較すると、表面の状態や粒子サイズに明らかな違いがあり、材料の特性や合成条件などの処理プロセスの違いを示唆している。

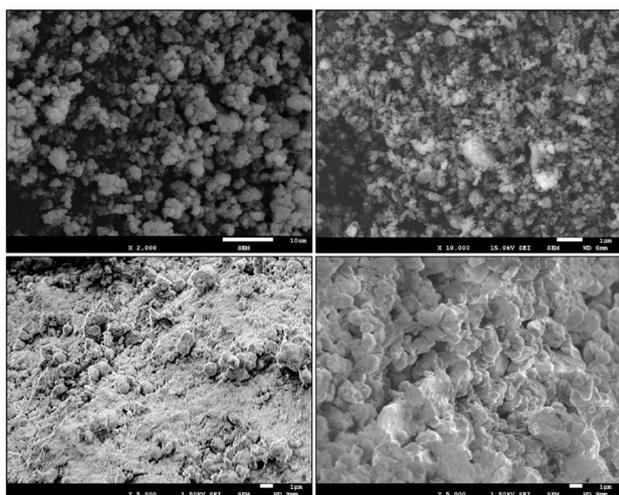


図4 酸化物のSEM像における表面微細構造 (左上: ZrO_2 ($\times 2,000$), 右上: TiZr-Ox ($\times 10,000$), 左下: SnAl-Ox ($\times 5,000$), 右下: Ni-WS ($\times 5,000$))

天然物由来である Ni-WS (図4右下, $S_{\text{BET}}=94\text{m}^2/\text{g}$) は、大小さまざまな不規則な形状の粒子や構造が集まっており、非常に複雑な表面が見られる。これらの粒子は、細かい隙間や凹凸が多く、全体として粗い表面を持つことがわかる。

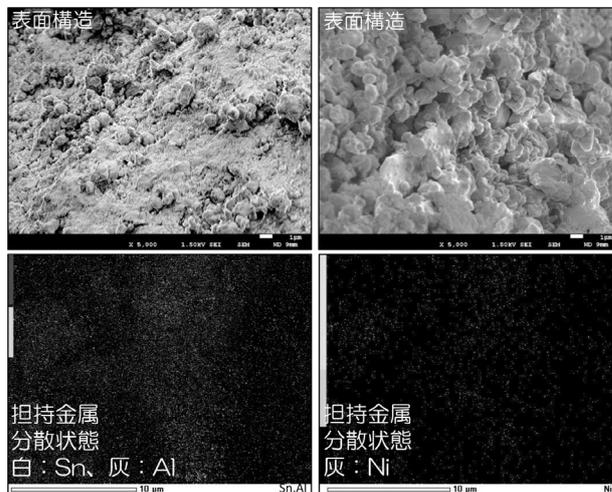


図5 SnAl-Ox と Ni-WS のEDSマッピングによる元素分析 (左: SnAl-Ox , 右: Ni-WS)

図5のEDSマッピング分析の結果、調製した試料中の担持金属の分散状態が明らかになった。合成時に混合された金属イオンが確認され、異なる金属元素が試料全体にわたって均一に分布していることがわかった。この結果、触媒活性種が特定の領域に集中することなく、全体にわたって均一に分散していることがわかった。また、XRF分析では、各担持金属の量が調製時の目標範囲内であることが確認された。これらの結果から、複合酸化物および天然物由来の試料が均一であり、異物や不均一な領域が存在しないことが明らかになった。

次に、図6に示したXRD分析の結果、単一金属酸化物の測定において明確な回折ピークが観察された。これらのピークは各金属酸化物の結晶構造に対応しており、試料が高い結晶性を持つことが確認された。また、図6の SnAl-Ox のスペクトルは、 SnO_2 とほぼ同様のピークを示した一方で、 Al_2O_3 に起因するピークは観測されなかった。XRF分析の結果からは Al_2O_3 の存在が確認されているため、 Al が水酸化物などを経て溶出したとは考えにくい。観測されたピークと SnO_2 のピークの位置を詳細に比較すると、各ピーク位置はいずれもわずかに高角側へシフトしていることがわかる。これは、 Sn^{4+} と Al^{3+} のイオン半径がそれぞれ 71pm と 50pm で同程度であるため、生成した化合物が置換型固溶体 (異なる種類の金属イオンが結晶構造内で互いに置き換わることで形成される固体) である複合酸化物が形成された可能性を示唆している。具体的には、 Sn^{4+} と Al^{3+} が結晶構造内で置き換わり、均一に分散した複合酸化物が形成されたことを意味する。このような構造は、触媒反応において高い性能を発揮すること

が期待される。

さらに、図6のNi-WSの結果から、WS担体とNi酸化物のピークがそれぞれ現れていることが確認された（Opal-CT、石英：WS由来ピーク）。これにより、含浸法で作製したNi-WSは、Ni酸化物がWSの表面に均一に分散していることを示している。加えて、XRDパターンのピークの鋭さと強度から、Ni-WSの結晶性が良好であることがわかる。これにより、触媒の活性部位が高い結晶性を持ち、優れた触媒性能を発揮する可能性があると考えられる。

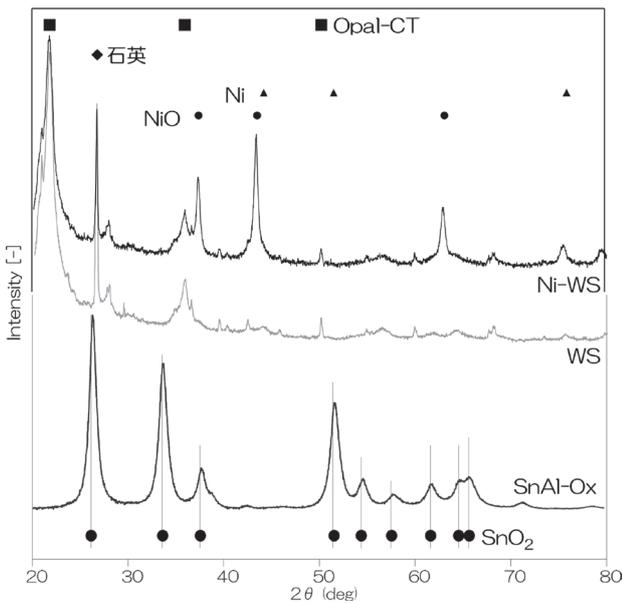


図6 SnAl-OxおよびNi-WSのXRDスペクトル (2θ = 20 ~ 80°)

3.2 農産物由来物質（リジン）の変換反応

はじめに、反応圧力の最適化を行うため、高温高压水中において、リジンの分解実験を行った。反応器に約1gのリジンと、一定圧力（5, 10, 20, 30, 40MPa）が得られるように算出した量の水を入れ、封入した後、300℃で2時間加熱した。リジン転化率とリジンが脱水環化されることで得られるα-アミノ-ε-カプロラクタム（ACL）収率の圧力の違いによる影響を図7に示した。図7より、5MPaでは反応が十分に進行せず、一方で、10~40MPaでは、ACL収率が約30%となった。これより、本反応は気相条件では反応しにくく、液相条件下で反応が進行するとともに液相条件下では圧力の影響が小さいことがわかった。

次に、リジン転化率とACL収率の時間変化を検討した。前検討より、液相となる圧力条件として10MPa、リジン転化率が約100%となる温度として200℃を選定し、圧力・温度一定のもと、反応時間を5, 10, 20, 30, 60分として反応を実施した。その結果、反応時間が20~30分でACL収率が極大となった（図8）。

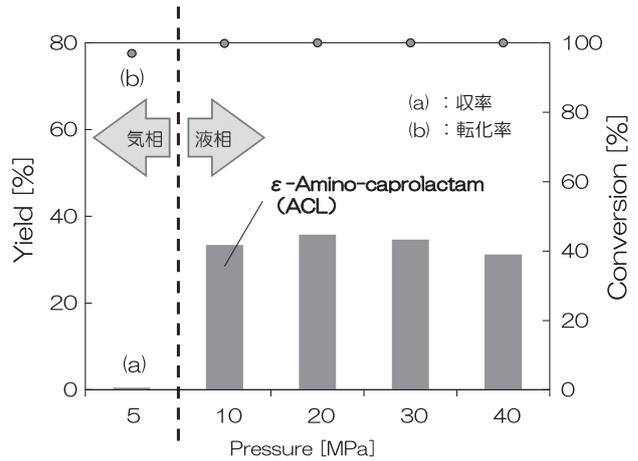


図7 リジンを原料とした回分式反応におけるリジン転化率とACL収率の圧力の違いによる影響（反応器：10ml バッチ反応器，反応温度：300℃，反応時間：2h，リジン量：0.93g，無触媒，点線は気液相の境界を示す。）

さらに、触媒種の選定を行うため、表2で示した異なる特徴を持つ単一金属酸化物3種（Nb₂O₅：固体酸，MgO：固体塩基，ZrO₂：両機能）を選定し、圧力・時間を一定のもと、触媒種ごとの反応温度の違いによる影響を検討した（図9）。図9より、いずれの触媒も180℃以上でACL収率が向上したとともに、低温側の180℃では両機能触媒および酸触媒が効果的に働いたことがわかる。すなわち、プレンステッド酸だけでなくルイス酸点と呼ばれる活性点を有する両機能触媒のZrO₂等が効果的に触媒することが示された。

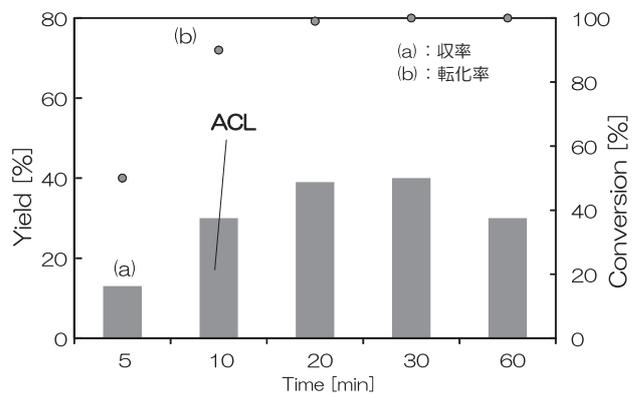


図8 リジンを原料とした回分式反応におけるリジン転化率とACL収率の時間の違いによる影響（反応器：10mlバッチ反応器，反応温度：200℃，反応圧力：10MPa，リジン量：0.93g，無触媒）

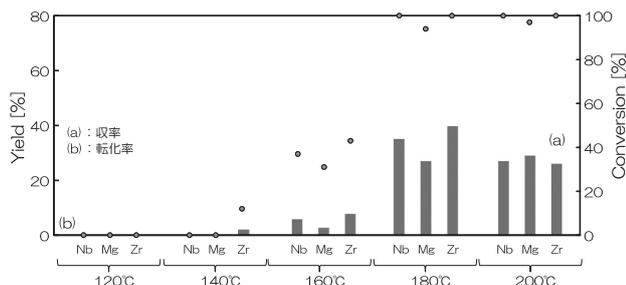


図9 リジンを原料とした回分式反応におけるリジン転化率とACL収率の触媒種ごとの反応温度の違いによる影響(反応器:10mlバッチ反応器, 反応圧力:10MPa, 反応時間:10min, リジン量:0.93g, 触媒: Nb₂O₅, MgO, ZrO₂)

加えて、両機能触媒および酸触媒を中心とした単一金属酸化物触媒、複合金属酸化物触媒、天然物由来触媒を用いて、リジンの変換反応を行うこととした。複合金属酸化物には、TiとZrを複合させたTiZr-Oxに加え、Zrとの複合が効果的とされるCeも用いて、CeZr-Oxを用いた。天然物由来触媒には、両機能および固体酸としての機能向上を期待し、Zr, Nb, SnをWSに担持したZr-WS, Nb-WS, Sn-WSを用いた。その結果、Zr-WSを触媒として用いた反応が最も高収率を示した(図10)。

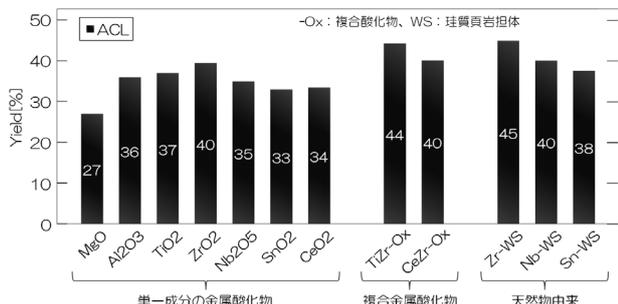


図10 リジンを原料とした回分式反応におけるACL収率の触媒種の影響(反応器:10mlバッチ反応器, 反応温度:180°C, 反応圧力:10MPa, 反応時間:10min, リジン量:0.93g)

3.3 林産物由来物質(グルコース)の変換反応

3.2節と同様に、グルコースの分解実験を行った。既往研究を参考に、反応温度180°C, 反応時間3時間で実験を行った結果を図11に示す。グルコースの変換には、異性化と脱水を逐次的に進行させる必要があるため、酸触媒および両機能触媒が効果的に働くと推定した。そこで、酸触媒と両機能触媒を中心に単一金属酸化物を選定し、スクリーニングを行ったが、十分な触媒作用は得られなかった。一方で、既往研究よりSnとAlの組み合わせがグルコース変換に効果的であることがわかったため、これらの複合化によりSnAl-Oxを調製し使用した。また、複合効果の確認のため、単純にSnO₂とAl₂O₃を物理混合した触媒でも実験を行ったが、レブリン

酸収率が低くなることがわかった。これらの結果から、複合化による高機能作用で反応の進行が促進されることが示された。さらに、天然物触媒の利用を行った結果、Nb-WSはSnAl-Oxには及ばないものの、比較的高い収率(12%)を得ることができた。他の金属成分を担持した天然物触媒は有効な機能を発現しなかったことから、適切な金属成分の選定によって、天然鉱物を担体とした触媒設計が可能であることが示された。

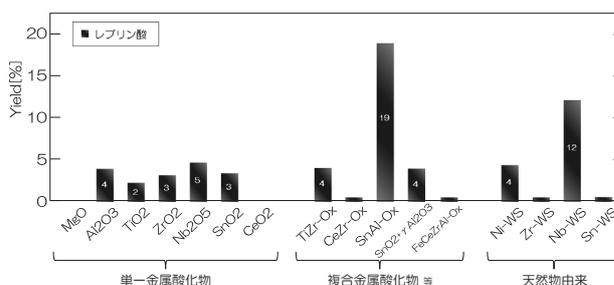


図11 グルコースを原料とした回分式反応におけるレブリン酸収率の触媒種の影響(反応器:10mlバッチ反応器, 反応温度:180°C, 反応圧力:10MPa, 反応時間:3時間)

3.4 水産物由来物質(グルタミン酸)の変換反応

水産物由来物質であるグルタミン酸の変換反応を行った。反応条件は、反応温度390°C, 反応圧力24MPa, 反応時間3時間とした。触媒種の影響を検討するため、単一金属酸化物、複合金属酸化物および天然物由来触媒を用いた。各触媒の収率を図12に示す。単一金属酸化物としては、MgO, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, NiO, ZrO₂, SnO₂を使用した。これらの触媒のなかで、ZrO₂が最も高い収率を示し、約52%の収率を得た。複合金属酸化物には、FeCeZrAl-Oxを選定使用した結果、こちらも高い収率を示した。天然物由来触媒では、Ni-WS, Zr-WS, Nb-WSを使用した。Ni-WSは最も高い収率を示し、約60%の収率を得た。Nb-WS, Zr-WSも高い収率を示し、54~56%の収率を得た。これらの結果から、天然物由来触媒がグルタミン酸の変換反応において効果的であることが示された。

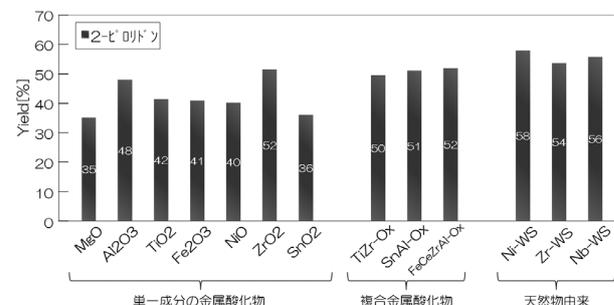


図12 グルタミン酸を原料とした回分式反応における収率の触媒種の影響(反応器:10mlバッチ反応器, 反応温度:390°C, 反応圧力:24MPa, 反応時間:3時間)

3.5 触媒機能発現の原理に関する考察

触媒機能発現のメカニズムを解明するため、温度プログラム脱離法 (TPD) を用いて触媒の特性を評価した。特に、天然物由来触媒が金属成分の担持により機能発現する原理について考察するため、WSおよび各担持触媒について考察を行った。アンモニアを触媒に吸着させ、温度を上昇させることで脱離するアンモニアの量と脱離温度を測定し、これにより酸点の強度を把握した。図13に天然物由来触媒のNH₃-TPD測定結果を示した。

WS, Ni-WS, Sn-WS, Zr-WS, Nb-WSの各触媒において、脱離温度と脱離量に違いが見られた。また、担体であるWSは、低温で脱離するNH₃ガスが多く、弱い酸点を有することが示唆された。一方、Nb-WS, Zr-WS, Sn-WSは、高温での脱離量が多く、強い酸点を有することが示唆された。しかしながら、各変換反応の結果と照らし合わせると、酸点量との単純な相関は見られない。そのため、反応性を評価するためには、酸点量以外にも比表面積や細孔径などを考慮する必要があると推定される。

今後の研究では、当初、担体の状態を考慮した上で、比表面積や細孔径の詳細な測定を行い、触媒の物理的特性と反応性の関係を明らかにすることが重要である。また、触媒の表面化学特性をさらに解析し、酸点および塩基点の分布と強度を詳細に評価する必要がある。これらの研究を通じて、触媒の機能発現メカニズムをより深く理解し、より高性能な触媒の設計・開発に寄与することが期待される。

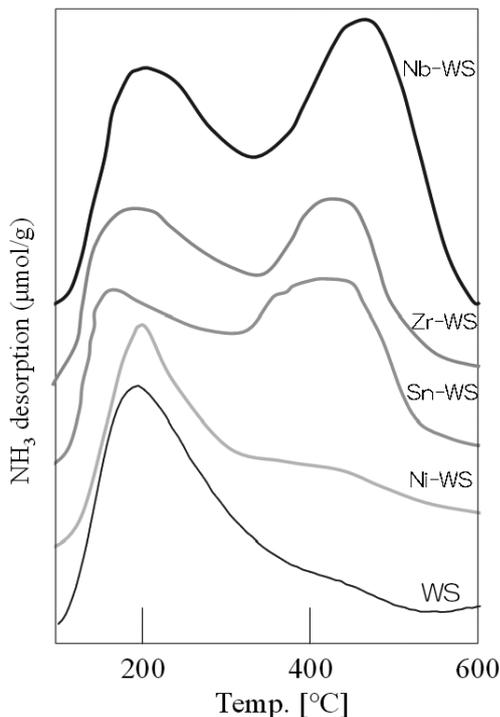


図13 天然物由来触媒のNH₃-TPD測定結果

4. おわりに

本研究では、触媒反応を活用した効率的なプロセスで、農・林・水産系バイオマスに含有する糖およびアミノ酸を高付加価値な化成品へ変換するプロセス反応を検討した。具体的には、以下の取り組みを行った。

- 触媒の調製と評価：単一金属酸化物、複合金属酸化物、天然物由来触媒を調製し、それぞれの物理化学的特性を評価した。
- 変換反応の実施：調製した触媒を用いて、リジン、グルコース、グルタミン酸の変換反応を行い、各反応条件における収率を測定した。
- 触媒機能の解析：触媒の機能発現メカニズムを解明するため、NH₃-TPD等を用いて触媒の表面特性や活性点の特性を詳細に解析した。

これにより、高効率な触媒反応プロセスの構築し、天然・未利用資源の有効活用に貢献することを目指した。その結果、以下の成果を得た。

- 天然・未利用資源由来の糖およびアミノ酸を変換可能な触媒の開発に成功した。特に、複合酸化物触媒および天然物由来触媒が高い触媒能を示した。
- 農産物由来のリジン、林産物由来のグルコース、水産物由来のグルタミン酸をそれぞれ高付加価値な化成品に変換する反応を実施し、各反応において触媒使用時に高収率を達成した。具体的には、リジンの変換反応ではACL収率45%、グルコースの変換反応ではレブリン酸19%、グルタミン酸の変換反応では2P収率58%の収率を達成した。いずれも参考文献に示されるような高価な触媒ではなく、酸化物や天然物を用いた触媒により、それらと同等以上の結果が得られた。
- 触媒機能発現の原理を解明するため、NH₃-TPD等を用いた評価を行い、触媒の表面特性や活性点の特性を明らかにした。反応性を評価するファクターは多岐にわたることが示唆されたため、引き続き、触媒設計に関する検討が必要であることがわかった。

今後は、さらに触媒の性能向上を図るとともに図り、実用化に向けた研究を進めていく予定である。

謝辞

本研究において、NH₃-TPD分析装置の貸与にご協力いただきました北海道大学触媒科学研究所物質変換研究部門（福岡研究室）の皆様へ感謝申し上げます。この場を借りて、厚く御礼申し上げます。また、本研究で使用したX線回折装置は、競輪の補助を受けて整備されました。記して感謝いたします。

参考文献

- 1) M. Goto, M. Umeda, *et al.*, “Synthesis of 2-Amino- ϵ -caprolactam by Cyclodehydration of Lysine in Subcritical Water”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 37, pp.353-356, (2002)
- 2) 富永健一, 「化学的アプローチによるセルロース系バイオマスのリファイナリー技術」, オレオサイエンス, 21 (2021) 409-415.
- 3) S. Suganuma, A. Otani, *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*, 12, pp.1381-1389, (2019)
- 4) 相 衛, 「複合酸化物の酸化触媒作用と酸・塩基性」: 有機合成化学協会誌, 35 (1977) 201-211.
- 5) 松嶋景一郎・吉田誠一郎, 他, 「高温・高圧水マイクロ化学プロセスによる多糖の高速・高選択低分子化反応」: 北海道立総合研究機構工業試験場報告, Vol.317, pp.65-69, (2018)
- 6) 吉田誠一郎・松嶋景一郎, 他, 「水蒸気を用いたセルロースからのヒドロキシメチルフルフラール (HMF) の製造」: 北海道立総合研究機構工業試験場報告, Vol.319, pp.7-10 (2020)
- 7) H. Kondoh, Y. Nakasaka, *et al.*, “Upgrading of oil sand bitumen over an iron oxide catalyst using sub- and super-critical water” : *Fuel Processing Technology*, 145, pp.96-101, (2016)
- 8) 八幡正弘, 「いわゆる“稚内層珪藻土”の地質鉱物学的特徴」, 北海道立地質研究所報告, 第74号, 83-95, (2003)
- 9) H. Kondoh, K. Tanaka, *et al.*, “Catalytic cracking of heavy oil over TiO₂-ZrO₂ catalysts under superheated steam conditions”, *Fuel*, 167, pp.288-294, (2016)
- 10) W. Deng, P. Wang, *et al.*, “Transformation of cellulose and related carbohydrates into lactic acid with bifunctional Al (III)-Sn (II) catalysts” : *Green Chemistry*, 20, pp.735-744, (2018)
- 11) P. Wattanapaphawong, P. Reubroycharoen, *et al.*, “Conversion of cellulose into lactic acid using zirconium oxide catalysts”, *RSC Advances*, 7, pp.18561-18568, (2017)
- 12) 山下弘己, 福岡 淳, 他: 触媒総合辞典, 朝倉書店 (2023)

引用

- a) 日本製紙グループHP「木質バイオマス変換」
<https://www.nipponpapergroup.com/research/organize/biomass/>