

PRESS RELEASE (2025/01/07)

マイクロ波フロー反応装置による糖の触媒的加水分解 ～マイクロ波磁場フロー反応によるスルホン化活性炭触媒の活性向上～

ポイント

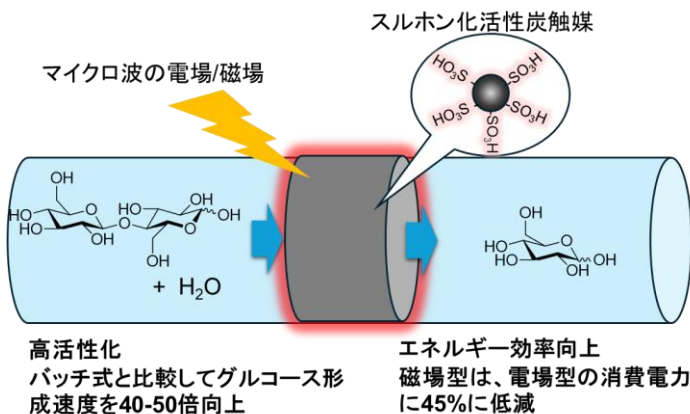
- ① 持続可能な化学産業の実現に向けてバイオマスなどの有機資源の有効利用が望まれる
- ② 電場/磁場分離したマイクロ波*¹照射下でスルホン化活性炭触媒を用いたフロー反応*²を行い、糖類の高効率な加水分解法を達成した
- ③ リグノセルロースや食品廃棄物などの有機炭素資源の有効活用や、フロー合成反応の効率化に貢献する

概要

カーボンニュートラルな化学産業の実現にむけて、生物由来の炭素資源の利用の促進は欠かせません。セルロースを始めとする糖は地球上に豊富な炭素資源として、有効な利用が望まれています。再利用可能で中和を必要としない固体酸触媒*³は、環境に調和した糖鎖の加水分解に有効です。中でも、スルホン化活性炭はバイオマス由来の炭素を原料とし、貴金属を使用しない利点を有しています。しかし、均一系の酸触媒と比較して、固体酸触媒による加水分解反応は活性が低く、バッチ式オートクレーブによる高温かつ長時間の水熱反応が必要とされてきました。

九州大学大学院農学研究院の椿俊太郎 准教授、富士電波工機株式会社の仙田和章 氏、高知大学の恩田歩武 准教授、沖縄工業高等専門学校藤井 知 教授の研究グループは、マイクロ波とフロー反応を組み合わせ、効率的な糖の加水分解反応を確立しました。マイクロ波の電場と磁場の空間的な分離により、効率的にスルホン化活性炭触媒の充填層を加熱することができる、フロー触媒反応装置を開発しました。導電性に優れたスルホン化活性炭*⁴は、マイクロ波磁場による誘導加熱*⁵によって高選択的に加熱され、これによりセロビオースからグルコースを高収率かつ連続的に得ることに成功しました。

本研究成果は American Chemical Society の「ACS Sustainable Engineering and Chemistry」誌に2024年12月16日(月)(日本時間)にオンライン掲載されるとともに、Supplementary Coverに選ばれました。



研究者からひとこと：

マイクロ波は空間を伝搬して、固体触媒に直接エネルギーを与えることで、反応が加速します。これにより、反応器や反応溶媒を透過して、反応が進む固体触媒を高選択的に加熱することができます。本研究では、マイクロ波の磁場を用いることで、マイクロ波が水溶媒を透過してスルホン化活性炭を直接加熱し、かつ、連続的に触媒反応することで、低消費エネルギー化と反応効率の向上を達成しました。

図 1 マイクロ波フロー反応による、スルホン化活性炭によるセロビオースの加水分解活性の向上

【研究の背景と経緯】

地球上に豊富に存在する「糖」は、生物由来の炭素資源として有効的な利用が望まれています。触媒的な糖の変換により、石油の代替となるエネルギーや材料から機能性化合物まで、さまざまな物質を創り出すことができます。一方、マイクロ波を用いた不均一系触媒反応では、固体触媒近傍に局所的な高温反応場が形成されて、反応系全体を見かけ上低温に維持しつつ、高い触媒活性が得られます。これまでの研究で、私たちは固体触媒の固固界面や、担持金属ナノ粒子のマイクロ波が集中することで、触媒反応加速が生じることを見いだしてきました。

また、マイクロ波はさまざまな産業の電化による脱炭素化への貢献も期待されています。再生可能エネルギーの普及に伴って、電気を用いたものづくりの重要性が高まっています。マイクロ波による触媒反応加速効果によって、電気エネルギーを効率的に用いた、物質生産を実現することができます。

【研究の内容と成果】

本研究では、フロー式マイクロ波触媒反応装置を開発し、スルホン化活性炭を触媒とした糖鎖の加水分解に応用しました。本装置は、マイクロ波の電場もしくは磁場最大点のどちらでも反応をすることができます。また、高耐圧の石英製反応管用いることで、高圧の水熱反応条件にも対応しました。本装置を用いて、モデル反応としてとしてセロビオースの加水分解反応に有効であることを実証しました。まず、マイクロ波の電場においてフロー反応によるグルコースの生成速度を比べると、バッチでのマイクロ波反応や従来式の伝熱での反応と比較して、グルコースの生成速度が最大 35.3 倍に向上しました (図 2)。フロー式の固体触媒反応を用いることで、反応後の中和や固体触媒の分離が不要となりました。また、この反応にはスルホン化活性炭が極めて有効であり、マイクロ波吸収性の低い強酸性イオン交換樹脂や、酸性官能基を持たない白金担持活性炭では、マイクロ波による触媒活性の向上が認められませんでした。さらに、反応管材質をマイクロ波の透過性の高い石英に変え、アルミナ断熱材を用いることで、選択率を高めたまま、収率を向上することができました。

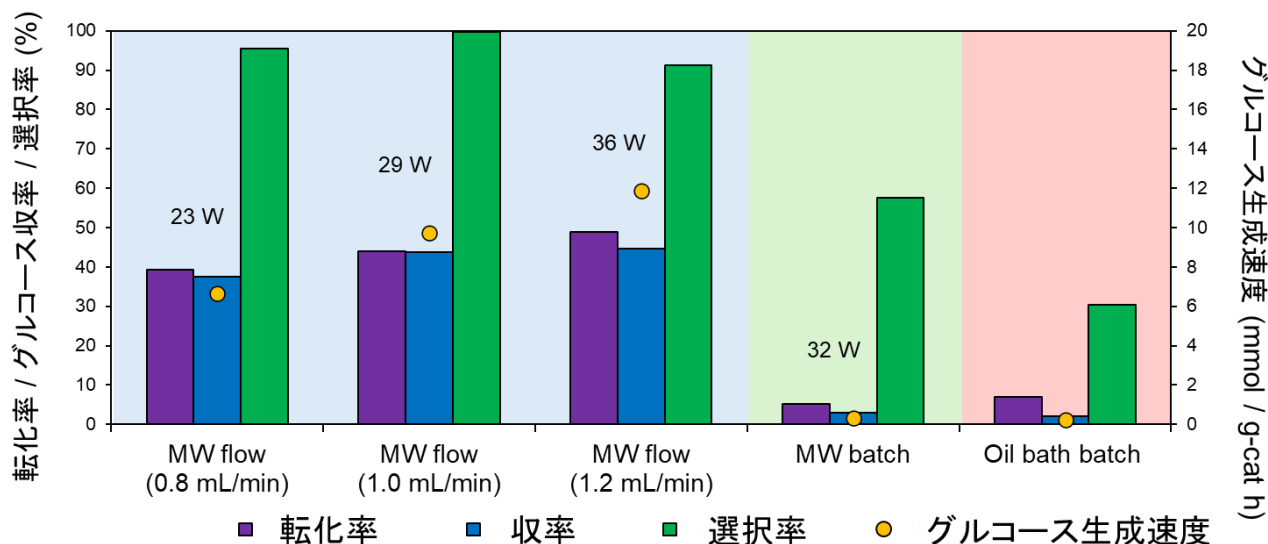


図 2 スルホン化活性炭を用いたセロビオースの加水分解における、マイクロ波フロー触媒反応（電場）と、マイクロ波やオイルバスでのバッチ反応との比較（反応温度 120°C）。マイクロ波フロー触媒反応では、バッチ式の反応と比較して高い選択性でグルコース収率を向上した。

一方、マイクロ波の電場を用いた場合、水溶媒もマイクロ波を吸収し、溶媒の加熱も顕著となります。そこで、水溶媒を透過し導電性のスルホン化活性炭を直接加熱する方法として、マイクロ波の磁場に注目しました。マイクロ波の磁場でスルホン化活性炭が誘導加熱することによって、電場型と比較して 45%のマイクロ波出力でも反応が進行することを見いだしました。つまり、マイクロ波磁場型

のフロー触媒反応装置を用いることによって、伝熱による加熱やバッチ式反応器と比較して、スルホン化活性炭によるセロビオオースの加水分解の反応効率、およびエネルギー効率の両面を大きく改善できることを明らかにしました。特に、磁場でのフロー反応は電場でのバッチ反応と比較して、最大で40-50倍高いグルコース生成速度を達成しました。

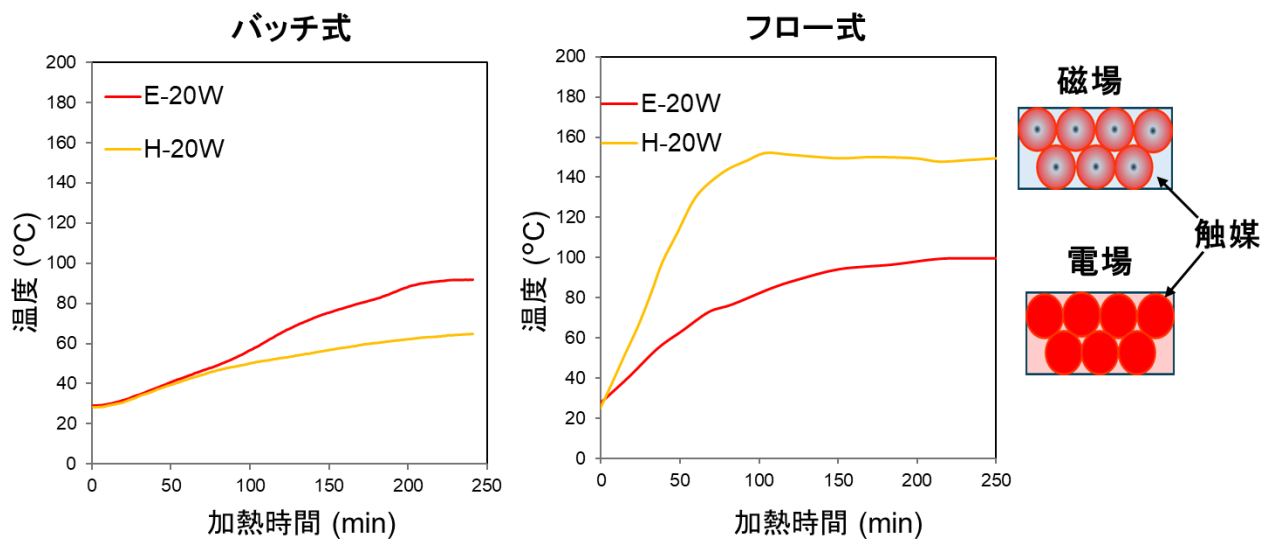


図3 スルホン化活性炭触媒の加熱挙動。バッチ式では電場加熱では触媒と溶媒の両方が加熱され、より昇温しやすい。一方、フロー式の場合、同じマイクロ波出力の条件でも磁場加熱を用いることで昇温速度が改善され、さらに電場より加熱効率が高まる。電場および磁場の浸透深さを計算したところ、電場では触媒全体が加熱されるのに対し、磁場では触媒反応が進行する触媒最表面が加熱されやすい。このことから、マイクロ波磁場では反応場となる触媒表面をより効率的に加熱することが示された。

【今後の展開】

マイクロ波フロー触媒反応は、連続的かつ高効率な触媒反応に有効です。本研究では構造の単純な二糖の加水分解をモデルとして用いました。今後は、高分子の糖鎖からオリゴ糖や単糖を生成したり、タンパク質からペプチドやアミノ酸を生成したりする反応への応用が期待されます。また、触媒のマイクロ波吸収特性に応じて、マイクロ波の電場と磁場を選択することができるため、様々な種類の固体触媒を用いたフロー合成反応にも応用することも可能です。

【用語解説】

(※1) マイクロ波

周波数が300 MHz~30 GHzの電磁波の一種で、通信（携帯電話、Wi-Fiなど）やレーダーとして広く利用される。2.45 GHzや5.8 GHzの特定の周波数は、家庭用電子レンジや産業用加熱装置としても利用される。

(※2) フロー反応

従来のフラスコやオートクレーブで行う反応（バッチ反応）は、生産性の観点で長い反応時間や、操作の煩雑さ、エネルギー効率などの改善が求められる。フロー反応では、短時間で連続的に目的生成物を得ることできるため、生産効率の向上が期待できる。

(※3) 固体酸触媒

従来の硫酸や塩酸などの均一系の酸触媒は、反応後に中和が必要となり、廃棄物多くなる。固体酸触媒を用いることで、酸の中和が不要となり触媒を濾別（ろべつ）することで容易に分離回収し、再利

用することができる。

(※4) スルホン化活性炭

固体酸触媒の一種。硫酸で活性炭を処理することで、活性炭に強酸性のスルホン酸基(−SO₃H)を結合した触媒。セルロースなどの加水分解に有効。貴金属を用いず安価に製造することができる。

(※5) 誘導加熱

金属や炭素などの導体に磁場を与え、表面に生じる渦電流を生じ、ジュール加熱が生じる現象。

【謝辞】

本研究は、JSPS 科研費 学術変革領域研究(A) (公募研究) 超温度場材料創成学、JSPS 科研費 基盤研究(B) 23K25033, JSPS 挑戦的研究(萌芽) 23K18546、旭硝子財団研究助成、松籟科学技術財団研究助成による支援を受けました。

【論文情報】

掲載誌：ACS Sustainable Engineering and Chemistry

タイトル：Efficient Cellobiose Hydrolysis over Sulfonated Carbon Catalyst in a Spatially Separated Microwave Electric- and Magnetic-Field Flow Reactor

著者名：Shuntaro Tsubaki, Kazuaki Senda, Ayumu Onda, Satoshi Fujii

D O I : 10.1021/acssuschemeng.4c07690

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学大学院農学研究院

准教授 椿 俊太郎 (ツバキ シュンタロウ)

TEL : 092-802-4805

Mail : tsubaki.shuntaro.318@m.kyushu-u.ac.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報課

TEL : 092-802-2130 FAX : 092-802-2139

Mail : koho@jimu.kyushu-u.ac.jp