
チュラロンコーン大学（タイ） 研修報告書

磁性触媒を用いた水熱条件下での 5-HMF 生成

工学研究科 機械物理工学専攻 小川 寛太

1. はじめに

2019年8月25日から同年9月22日の間、タイのチュラロンコーン大学、タイ国立ナノテクノロジー研究センター（通称：NANOTEC）において研究を行った。その報告を以下に示す。

2. 共同研究課題の決定

本研究室では、各種バイオマスおよびそのモデル物質の水熱処理に関する研究を行っている。タイのチュラロンコーン大学、NANOTECでは金属酸化物やCNPs(Carbon Nanoparticles)などの合成、応用を専門としてナノテクノロジーに関する研究を行っている。既往の研究では、炭素触媒は水熱条件下での反応を促進することが確認されている。そこで、今回の研究では、CNPsに磁性を加えたM-CNPsを触媒として2回再利用して用い、グルコース、フルクトースの水熱処理における5-HMFの生成収率を調査した。

3. 共同研究スケジュール

8月25日 出国

8月26日～9月22日 研究、プレゼンテーション

9月22日 帰国

4. 共同研究派遣先の概要

派遣先：Chulalongkorn University, National Nanotechnology Center (Thailand)

所在地：タイ

指導教員：Prof. Tawatchai Charinpanitkul, Dr. Kajornsak Faungnawakij

5. 共同研究の内容

5.1 概要

近年、地球温暖化と化石燃料の枯渇などの環境問題に対する懸念から、炭素中立であるバイオマスは非常に多くの関心を集めています。これらの観点から、バイオマスからの材料生産は重要です。特に、5-HMFはさまざまな付加価値のある化学物質に変換できるため、糖のプラットフォーム化学物質である5-ヒドロキシメチルフurfural (5-HMF) への変換は重要となります。多くの均一触媒は糖を5-HMFに変換できますが、これらの触媒は溶媒に溶解しているため回収できません。したがって、均一触媒と比較すると回収しやすい固体触媒の関心が高まっています。しかし、これらの触媒を回収するには、副産物からの分離は困難です。よって、磁性カーボンナノ粒子 (M-CNP) は、外部磁石を使用して簡単に収集できるため、触媒として非常に有用です。これらのことから、この研究の目的は、5-HMF生産の際に触媒としてM-CNPを使用し再利用性に関して調査することです。

5.2 実験方法

まず、M-CNPsをスルホン化しました。手順は以下の通りです。M-CNPsを室温で30 wt%の過酸化水素水溶液に添加しました。その際の比率は0.15 g (M-CNP) : 8.0 g (H₂O₂) でした。そして、この混合物を超音波処理器内で333 Kで2時間保持しました。その後、材料を溶液から分離し、エタノールで洗浄し、オーブン内で373 Kで2時間乾燥しました。その後、処理後のM-CNPsをテフロン管で密封されたオートクレーブ内で、濃硫酸を使用して423 Kで10時間スルホン化しました。その後、スルホン化されたM-CNPを、中性pHになるまで脱イオン水で洗浄し、100°Cで乾燥させた。このようにして合成したスルホン化酸化グラフェン (SGO) 触媒を使用して、Table

1の実験条件で5-HMFを生産しました。また、手順は以下の通りです。テフロン管の中に、スターラーと30 mLの脱イオン水を入れ、その中にさらにフルクトースとSGO触媒を入れて混合しました。その後、高圧ステンレス製反応器(50 mL)にそのテフロン管を装填しました。温度調節器とマグネチックスターラーを装備した反応は160 rpmで1時間、300 rpmの攪拌速度で実験を行いました。すべての反応の後、混合物を急冷し、液体試料を反応器から抜き取り、外部磁石を使用して、触媒を液体サンプルから分離しました。次に、20 mLの脱イオン水で2回洗浄し、最後にエタノールですすいだ。最後に、触媒を80°Cで一晩乾燥させました。その際に回収したサンプルを、シュガーカラムを備えた高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を使用して分析しました。次の実験の前に、一定量の触媒(約10 mg)をさらに分析するためにサンプリングし、残りの触媒の重量を測定しました。脱イオン水とフルクトース(グルコース)の量は、回収した触媒の質量に応じて、比率と割合で調整し、Table 1の条件で実験を行いました。

Table 1 Experimental conditions

Feedstock	Fructose 1.2 g, glucose 1.2 g
DI water [mL] : catalyst [g]	30 : 0.25
Temperature [°C]	180
Pressure [MPa]	1.5
Feedstock : catalyst	24 : 5 (Ratio of first run is 1.2 g : 0.25 g)
Catalyst	SGO, reused SGO (once), reused SGO (twice)
Heating rate	10 °C/min
Reaction time	1 h

5. 3 結果考察

Table 2とTable 3に実験結果を示した。Table 2に示すように、すべての条件でフルクトース変換率は90%を超えた。さらに、5-HMF収率は、1回目の使用から3回目の使用まで徐々に増加しました。また、グルコース変換は、Table 3の1回目の使用から3回目の使用までで減少しましたが、5-HMF収率はほぼ同じでした。その結果、この触媒は触媒活性をわずかに失うことで2回再利用できることが判明しました。さらに、Table 2は、触媒を再利用することで触媒活性が向上することを示しています。

Table 2 Recyclability of M-CNPs (Fructose)

Recycle number	0	1	2
Fructose conversion	90.46	97.30	92.91
HMF yield	36.14	45.28	55.39

Table 3 Recyclability of M-CNPs (Glucose)

Recycle number	0	1	2
Glucose conversion	47.48	36.00	36.42
HMF yield	14.02	13.15	14.15

6. まとめ

1ヶ月間という短い間ではありましたが、研究の事はもちろん、それ以外の日本とタイの文化の違いなどの面からも学ぶことが多く、このプログラムを通して技術者として成長することが出来ました。しかし、それだけでなく自分の英語力の低さなども浮き彫りになり、これからの課題も見つけることが出来ました。

7. 謝辞

本研究プログラムにおいて、ご指導いただきました Prof. Tawatchai Charinpanitkul, Dr. Kajornsak Faungnawakij、実際に実験の手伝いをしていただきました Dr. Chosel Lawagon, Dr. Wasamat Kraithong、研究面のみならず現地生活の手助けをして頂きました研究室の方々に、厚く御礼申し上げます。また、このような貴重な機会を与えていただきました松村幸彦教授、井上修平准教授、神名麻智助教授に厚く御礼申し上げます。最後に、本研究プログラムをサポートしてくださいました実行委員会の諸先生方、学生支援グループ国際事業担当の皆様にも厚く御礼申し上げます。
