

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 9 日現在

機関番号：32641

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21378

研究課題名(和文) 結晶性を制御した酸化セリウムナノ粒子を利用したセルロースの水熱解重合

研究課題名(英文) Depolymerization of cellulose materials using heterogeneous catalysts under hydrothermal conditions

研究代表者

田口 実 (Taguchi, Minori)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号：00455859

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：高温高压用攪拌型反応器を使用して、金属酸化物(固体不均一)触媒存在下でセルロース(ろ紙)の加水分解を実施した。ろ紙は、180℃以上で分解が開始され、反応温度上昇とともに重合度は低くなり、240℃では低分子領域(重合度20程度)まで分解する。220℃-2hが最も高い炭素収率を示した。この条件において触媒反応を実施したところZnO及びリンモリブデン酸を触媒として利用した場合、無触媒下よりも加水分解が進行し生成物(グルコースやオリゴ糖)が多いことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Hydrolysis of a cellulose material (filter paper) was carried out in the presence of a metal oxide (heterogeneous) catalyst using a stirred type stainless-steel reactor. The filter paper was decomposed at above 180 °C. The decomposition of the filter paper was accelerated with increasing reaction temperature. Then, the degree of polymerization of the filter paper decreases with increasing reaction temperature, which decomposes to low molecular region (degree of polymerization of about 20) at 240 °C. At 220 °C for 2 hours, the yield of total organic carbon showed the highest. Catalytic reaction using metal oxides was carried out under the condition. As the results, when ZnO and phosphomolybdic acid were used, the hydrolysis proceeded more than in the absence of catalysts, and the product (glucose and oligosaccharide) was larger.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：バイオマス 金属酸化物 不均一触媒 水熱反応

1. 研究開始当初の背景

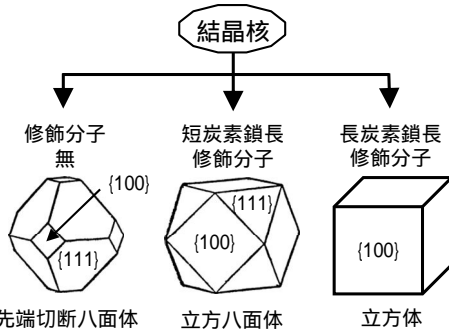


図1. *In-situ*表面修飾法によるCeO₂ナノ結晶形状(結晶面)制御の概念図.

申請者は、超臨界水(>374、>22.1MPa)熱反応場における*in-situ*表面修飾法を利用した金属酸化物(主にCeO₂やZrO₂)ナノ結晶合成研究を通じて、結晶化原理と表面修飾機構について調査を進めてきた。その研究成果として、上記金属酸化物の結晶相、結晶(粒子)径、形状(結晶面)等の結晶性を制御したナノ結晶の合成に成功した(図1)(Cryst. Growth Des., 2009, CrystEngComm, 2011, 2012.)。さらに、これらナノ結晶の結晶性と電子物性の関連性も検証してきた。その結果、粒子径(サイズ)が小さくなると、結晶内部に格子欠陥が形成されやすくなる。これは、従来バルク結晶と比較して格子定数が大きくなるためである(J. Supercrit. Fluids, 2014, RSC Adv., 2014.)。加えて、電子物性はそのサイズに強く依存することが明らかになった。特に、内部や表面の格子欠陥がナノ結晶全体の電子状態へ影響を及ぼしているようである。このように、ナノ結晶合成、結晶構造、物性についての知見を深めたことから、続く機能性評価研究を推進する契機となった。

循環型社会の構築を念頭に置いて、様々な廃棄物を再利用・再資源化する研究が盛んに進められている。資源になりうる我々の身近な廃棄物として、(主に木質系)バイオマスがある。この豊富に存在するバイオマスからエネルギー資源(バイオエタノール等)や付加価値成分(医薬原料)を得ること、及びそれら技術開発は必須な研究課題になる(Farrell et al., Science, 2006, 311, 506.)。申請者等も、水熱法を基本として木質系バイオマスであるセルロースを初めとし、その処理技術の研究・開発を推進している(Funazukuri, in Cellulose-Biomass Conversion, ISBN 978-953-51-1172-6, 2013.)。

一般的に、セルロースは分子間・分子内の水素結合により強固な結晶性(重合度や結晶化度)を持つため、その分解や解重合が困難な物質である。従来、超臨界水を初めとした高温高压水により分解・解重合をしてきた。超臨界水は急速な分解や解重合を実現する一方で、反応条件(温度や時間)の制御が困難のために生成物選択性やその収率が低く

なってしまう。そこで申請者等は、反応助剤を利用することで低温(<260)にてセルロースを解重合させられることを見出した。また、セルロース試料は原則的に大きさが小さい試料(例えば粉末等)や重合度、結晶化度が低い試料ほど反応が促進され、有効成分変換率も高くなることを明らかにした(図2)。従って、そのセルロースの形状、

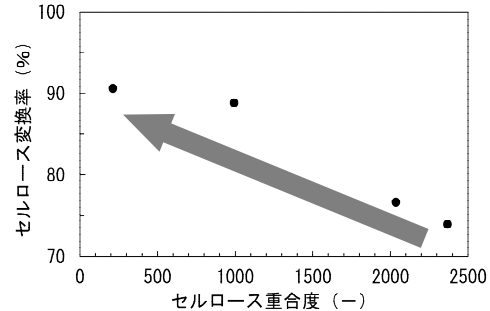


図2. 260、ギ酸添加水熱条件下におけるセルロース試料の重合度に依存した変換率.

重合度や結晶化度といった結晶性を*in-situ*で低下させ、逐次解重合反応へと進行させられれば、効率的プロセスを構築できる。しかし、上述した反応助剤は均一(溶解)性であり、高重合度や高結晶化度試料に対しては高濃度あるいは大量の試薬が必要であり、この試薬と生成物の分離が困難である。そこで、均一(溶解)性反応助剤(触媒)ではなく、不均一(非溶解)性試薬を触媒として用いれば、分離・精製が容易になり、触媒の再利用も期待でき、経済的である。

以上二つの研究を通じて、申請者が作製した結晶性を制御した金属酸化物(CeO₂やZrO₂)ナノ結晶を不均一触媒として利用し、セルロースを解重合させることに着目した(図3)。

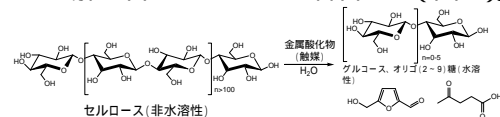


図3. 水熱条件下での金属酸化物を触媒として利用したセルロースのバイオマス(有効成分)変換.

CeO₂は、結晶面に依存した触媒効果が報告されている(Campbell and Peden, Science, 2005, 309, 713.; Zhang et al., Nano Lett., 2011, 11, 361.)。そして、化学反応を伴う研磨剤としても古くから使用されている(Kaller, Monatsschr. Feinmech. u. Optik, 1962, 79, 135.)。申請者は、特にこの化学研磨作用(図4)により、セルロースの結晶性を*in-situ*で低下できると考えた。そして、触媒作用との相乗効果により、従来均一反応助剤(硫酸など)を使用した反応よりも温和な条件で解重合させ生成物を得られ、効率的なプロセスを構築できると考えた。さらに、上述したように生成物との容易な分離も可能である。このように金属酸化物をバイオマス処理のための触媒活用は、最近注目されて

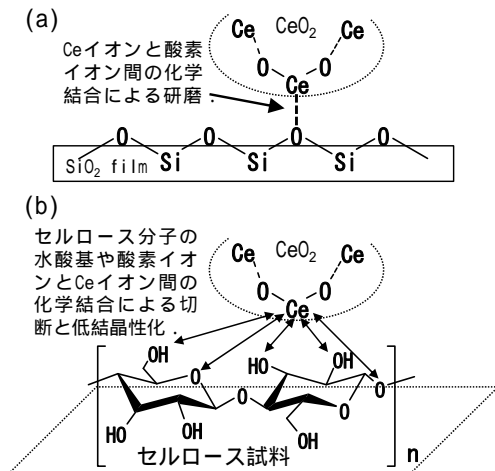


図 4. (a)CeO₂ による SiO₂ の研磨の原理と (b)本研究で想定する CeO₂ によるセルロース試料の研磨と低結晶性・低分子化の原

理 (Akizuki et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2012, 51, 12253.) が、生成物に着目しており、金属酸化物の結晶性について全く議論されていない。本研究のような結晶性状を考慮して触媒効果を明らかにするバイオマス処理研究、あるいはその触媒に焦点を当てた研究はこれまでにない。

2. 研究の目的

図3に示すように、水熱条件下で種々の金属酸化物を触媒として利用し、セルロース(ろ紙)試料の加水分解反応を実施する。

ろ紙試料に対する無触媒下における温度 (<250)、時間 (<24h)、圧力 (<5MPa)、攪拌速度 (0~1000rpm) を制御して、セルロース試料の溶解性成分 (図3に示すグルコース(単糖)、オリゴ糖(2~9糖)、ヒドロキシメチルフルフラール(5-HMF)、レブリン酸等) と固形(未反応等)成分について定性定量評価し、生成物毎の最適条件を提示する。この条件下で種々の金属酸化物を触媒として利用し、触媒効果を明らかにする。

3. 研究の方法

3-1. 水熱条件下のろ紙試料解重合試験

セルロース試料としてのろ紙(初期重合度 DP:1200)を使用した。ろ紙は純セルロースで構成されるため不純物(リグニンなど)を含まないが、重合度や結晶化度が段ボールや木材に比較的近く、基礎的知見を得て応用展開するために都合が良い。また、その解重合反応試験及び知識が申請者には豊富にある。図5の攪拌型高温高压反応器(概略図)へ蒸留水、ろ紙試料を入れ、反応温度、時間、攪拌速度を制御し、解重合率結果から最適条件を導いた。次いで種々金属酸化物(CeO₂, ZnO, Al₂O₃、ヒドロキシアパタイト(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)、リンタンゲステン酸(H₃(PW₁₂O₄₀)·nH₂O)、リンモリブデン酸(H₃(PMo₁₂O₄₀)·nH₂O))を触媒として加え、解重合反応を試みた。

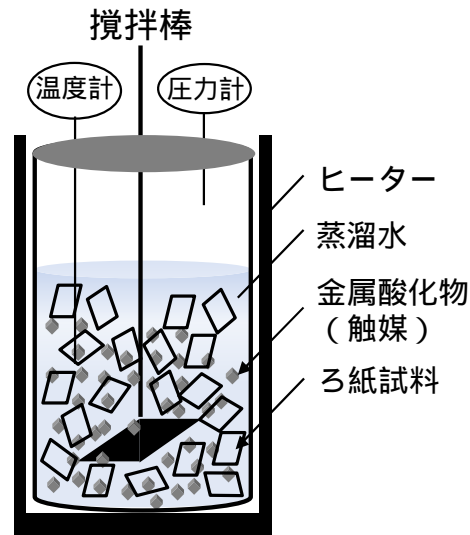


図 5. 攪拌型高温高压用反応器概要図. 90mL、300、20MPa、0~1000rpm仕様.

3-2. 分析

定性・定量分析には、全有機炭素(TOC)計によりセルロースの分解(溶解性成分:グルコース、オリゴ糖など)を、粘度計により重合度(DP)を、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)からグルコース等の生成物をそれぞれ定量定性評価した。

4. 研究成果

初めに、金属酸化物(不均一触媒)を添加せずに、反応温度、時間、攪拌速度がセルロース(ろ紙)試料の解重合反応に与える影響とその生成物を調査した。図6に、反応時間を2hに固定した時の反応温度に対する固体残渣率と有機炭素収率を示す。180以下ではほとんど変化が見られなかった。180以上では温度の上昇とともに、固体残渣率は次第に減少し、有機炭素収率は増大した。この時の目視による固体残渣は、温度の上昇とともに次第に黒色へと変化した。

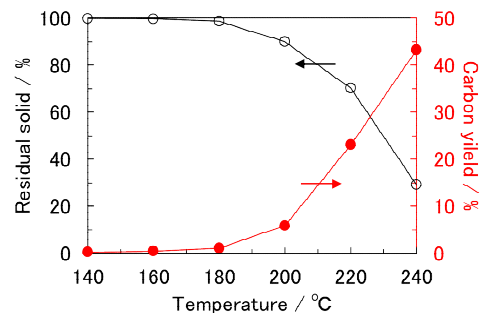


図 6. 反応時間 2h における、固体残渣率と有機炭素収率の反応温度依存性.

図7に反応温度200~240における固体残渣率と有機炭素収率の反応時間依存性を示す。各温度とも反応時間の経過と共に、固体残渣率は減少する。高温における反応ほど固体残渣は少ない。一方で有機炭素収率は固体残渣が少なくなるほど(時間経過と共に)増加していくが、途中からほぼ一定になる。

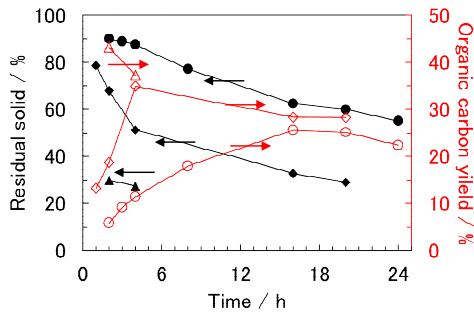


図7.各反応温度(()200、()220、()240)における、固体残渣率と有機炭素収率の反応時間依存性。

これは、生成物の過分解が起こっていることが示唆される。240 -2hの条件で有機炭素収率は最大となった。

図8に、回収した固体残渣の重合度の推移を示す。反応温度の増大により、重合度(初期重合度 DP:1200)は減少していき、240 では DP5 程度であった。しかし、温度一定条件 (@200)では、重合度は反応時間にほとんど依存しない。また、撹拌及びその速度について検討した結果、撹拌により解重合は促進され、500rpm が最適であった。図9に固体残渣の結晶性を示す。重合度の低下とともに結晶化度(非晶質 2 =18.5°と 200のピーク強度比)も低下している。以上から 240 -2hの条件が、ろ紙試料(セルロース)の解重合が十分に起きて有機炭素収率(有効成分)が最も得られる条件であることが確認できた。

続いて、240 -2hの条件で種々金属酸化物を触媒として用いて実験を行った。図10に各種金属酸化物の有機炭素収率と固体残渣

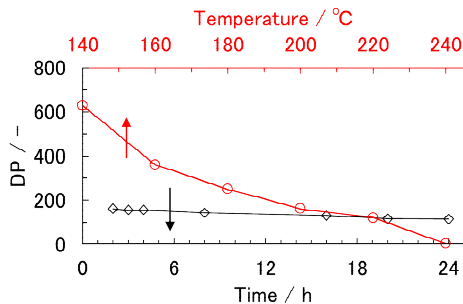


図8.(下)200 における重合度の経時変化と(上)2h反応における重合度の温度変化。

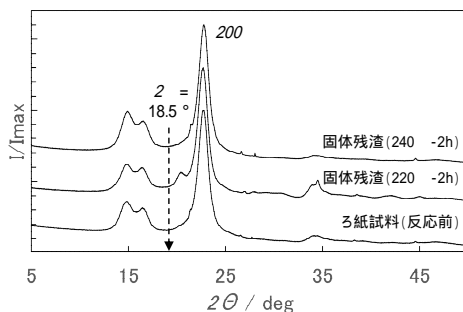


図9.ろ紙試料(反応前)及び固体残渣(反応後)XRDパターン。

率を示す。本実験条件下において、CeO₂には触媒効果が確認できなかった。しかしながら、ZnO、リンモリブデン酸(H₃(PMo₁₂O₄₀)·nH₂O))を用いた時、無触媒下よりも有機炭素収率が増大し、固体残渣率が減少した。この触媒効果が確認できたこれら金属酸化物において、その回収液のpHを測定したところ酸性(pH3程度)へと変化していた。従って、反応系内が酸性条件になっていることが示唆され、その効果で解重合を促進したことが考えられる。

最後に、生成物分析の結果、グルコース、オリゴ糖(3~9糖)、5-HMF(メチルフルフラール)、レボグルコ酸が確認できた。

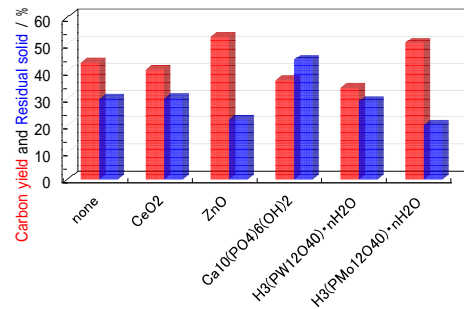


図10.240 -2hにおける種々金属酸化物によるろ紙試料の(左)有機炭素収率と(右)固体残渣率。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 10 件)

CeO₂ナノ触媒によるポリカーボネートの水熱解重合、田口実、ケミカルエンジニアリング、査読有、2017、62巻、pp.13-18
<http://www.kako-sha.co.jp/>

Correlation of the product yield with total organic carbon yield in hydrothermal conversion of pure celluloses in the absence of additives, T. Funazukuri, Y. Asaoka, K. Hirajima, M. Taguchi, Industrial & Engineering Chemistry Research, 査読有、2016、55巻、pp.9372-9377
DOI: 10.1021/acs.iecr.6b01782

CeO₂ nanocatalysts for the chemical recycling of polycarbonate, M. Taguchi, Y. Ishikawa, S. Kataoka, T. Naka, T. Funazukuri, Catalysis Communications, 査読有、2016、84巻、pp.93-97
<http://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.06.009>

Semi-batch hydrothermal hydrolysis of cellulose in a filter paper by dilute organic acids, K. Hirajima, M. Taguchi, T. Funazukuri, Industrial & Engineering Chemistry Research, 査読有、2015、54巻、pp.6052-6059

DOI: 10.1021/acs.iecr.5b00920
Influence of the crystal structure on the physical properties of monoclinic ZrO₂ nanocrystals, M. Taguchi, A. Matsushita, Y. Sakka, T. Uchikoshi, S. Takami, T. Funazukuri, T. Naka, Nano-Structures & Nano-Objects, 査読有, 2015, 1巻, pp.1-6
<http://doi.org/10.1016/j.nanos.2015.03.001>

他 5 件

〔学会発表〕(計 34 件)

M. Taguchi, T. Naka, T. Funazukuri, 18th Annual Conference YUCOMAT 2016, (Herceg Novi, Montenegro Sep. 6, 2016)
M. Taguchi, T. Naka, T. Funazukuri, International Symposium on the Science of Engineering Ceramics 2016 (EnCera 2016), (Niigata, Japan May. 11, 2016)

M. Taguchi, International Conference on Nanotechnology 2016 (ICNano-2016), (Bangalore, India Apr. 23, 2016)招待講演

田口実、石川由貴、片岡志帆、名嘉節、船造俊孝、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 17 日、横浜

田口実、8th バイオメディカルインターフェース・ワークショップ、2017 年 3 月 9 日、沖縄

他 29 件 (国際会議 2 件、国内討論会 27 件)

〔図書〕(計 1 件)

「ナノ粒子の表面修飾と分析評価技術～各種特性を向上するためのナノ粒子表面関連技術とその評価～」第 1 章(ナノ粒子表面修飾の方法とその評価) 第 3 節(粒子合成と表面修飾) 第 1 項「ナノ粒子合成と表面修飾の同時操作 (in-situ 合成法)」担当、株式会社情報機構出版、頁 113 - 122、2016 年 1 月

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

名称：金属酸化物からなる発泡体、その製造方法、および、その用途

発明者：名嘉節 (物材機構) 中根茂行 (物材機構) 中山美奈子 (物材機構) 田口実 (中央大学)

権利者：名嘉節

種類：特許

番号：特許願 2016-186804

出願年月日：平成 28 年 1 月 8 日

国内外の別：国内

名称：ポリマーの分解方法

発明者：田口実 (中央大学)

権利者：同上

種類：特許

番号：特許願 2015-147967

出願年月日：平成 27 年 12 月 17 日

国内外の別：国内

〔その他〕

中央大学、東洋大学、上智大学、新技術説明会「ナノ・マイクロテクノロジー」

<https://www.youtube.com/watch?v=rFwrgbz eLWg>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田口実 (TAGUCHI, Minori)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号：00455859

(2) 研究協力者

船造俊孝 (FUNAZUKURI, Toshitaka)

中央大学・理工学部・教授

(3) 研究協力者

名嘉節 (NAKA, Takashi)

物質材料研究機構・主席研究員