

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 14 日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656502

研究課題名(和文) 亜臨界水とハニカム型構造体触媒による非食料セルロースの連続式加水分解反応場の創製

研究課題名(英文) Creation of continuous hydrolysis system of cellulose by combination of subcritical water and honeycomb-type structured catalyst

研究代表者

福原 長寿 (Fukuhara, Choji)

静岡大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30199260

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：新規なセルロース加水分解反応場の構築を目的として、ゾル-ゲル法とディップ法の組み合わせにより活性炭担持のAC-SO₃H系構造体触媒をプレート基材上に構築した。NH₃-TPD測定から、この触媒上には強い酸点の形成が確認された。得られた構造体触媒は、亜臨界水の環境下でセルロースの加水分解に対して高い分解特性を示した。また、脱硫黄成分を目的としたMnO₂触媒も調製した。このMnO₂触媒層の結晶性は、前処理条件の違いによって大きく影響を受けた。そして、酸化処理した触媒は、還元処理した触媒よりもメタノールの分解反応に高い活性を示すことが明らかとなった。目的の連続加水分解反応場の創製の可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：In order to construct a novel decomposition system of cellulose under subcritical water, a structured-type catalyst having AC(active carbon)-SO₃H component was prepared by a combination technique consisting of a sol-gel method and a dipping technique on a plate-type substrate. From the NH₃-TPD measurement, the formation of a strong acid-site was confirmed on this catalyst. The prepared catalyst demonstrated high decomposing property of cellulose under subcritical condition. The MnO₂ catalyst was also prepared for the desulfurization. The crystallinity of the MnO₂ layer was greatly influenced by the difference of the pretreatment condition. The pre-oxidized MnO₂ catalyst has a higher performance of methanol decomposition than the pre-reduced catalyst. The possibility of the creation of the aimed continuous hydrolysis reaction field was suggested.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：セルロース加水分解 亜臨界水 構造体触媒 ディップコート法 酸性触媒 バイオマス 酸化処理

1. 研究開始当初の背景

非食料セルロースをグルコース(糖アルコール類)に加水分解し、発酵してバイオエタノールを製造するプロセス(図1)が、新エネルギー製造法として注目されている。セルロースのグルコース変換のポイントは、分子間の強固な-1,4グリコシド結合を高効率で、少ない副生成物量(フルフラール類=エタノールへの発酵不可)で分解する点である。現在、回分反応操作による硫酸分解法や酵素分解法があるが、処理量の制限と長い処理時間、そして過分解による副生成物発生が問題である。また、硫酸法は装置ダメージが大きいことが問題である。新エネルギー源として非食料セルロースを大量に処理する必要性が出てくることを考えると、短時間で効率的にかつ安定した反応操作を実現する新しい加水分解反応場・反応システムの確立が望まれている。

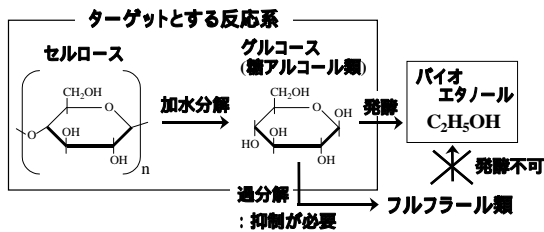


図1 セルロースの化学変換過程

2. 研究の目的

先の問題提起を背景に、本研究では、亜臨界水(約150~350℃, 約10~22MPa)の高い反応性とハニカム型構造体触媒の反応制御性(特長: 伝熱性+整流性+低圧力損失性を保有)を組み合わせた新規な加水分解反応場の創製を目的とした。亜臨界水は、イオン積が $K_w = \text{約} 10^{-12} \sim 10^{-11} (\text{mol/L})^2$ であり加水分解力がとても高い溶媒である。そのため、セルロースを亜臨界水の環境下でダイレクトに加水分解すると過分解過程にまで進み、フルフラール類などの副生成物が多く生産される。

そこで本研究では、すぐれた整流性+高伝熱性+低圧力損失性によって接触時間と温度の精密制御+原料の大量処理が可能なメタルハニカム型構造体触媒により、亜臨界水の分解速度を制御・調整し、高速で高効率にセルロースからグルコースを生産する新しい分解反応場を創製することを試みた。

3. 研究の方法

亜臨界水の加水分解速度を制御・調整する触媒として、活性炭上に硫酸成分を担持したAC-SO₃H触媒(セルロースの加水分解に有効であるとの報告あり)およびMnO₂成分をアルミナ担体上に創製するマンガン系触媒(脱硫酸成分)に着目した。

(1) AC-SO₃H触媒の調製

AC-SO₃H触媒は、ロータリーエバポレーター中で90℃に保持した濃硫酸(96%、関東化学)にactive carbon (AC)を16時間浸漬させ、

水洗後に室温乾燥することで調製した。浸漬中のエバポレーター内は窒素雰囲気下にした。濃硫酸の体積とactive carbon (AC)の浸漬量については最適量の調査を行なった。乾燥した触媒は整粒の後、粒径を揃えて反応試験に使用した。

構造体型のAC-SO₃H触媒は、アルミナゾル(主成分: aluminum-triisopropoxide)液中に先の方法で調製した粒状AC-SO₃H触媒を懸濁分散し、その中に成形したステンレス基材を浸漬するディップコート法で調製した。その際、基材上には所定の触媒重量(50mg)となるようにディップ塗布の工程と乾燥工程(約80℃)を繰り返した。

(2) MnO₂系触媒の調製

構造体型のMnO₂系触媒は、アルミナゾル(主成分: aluminum-triisopropoxide)液中に硝酸マンガンを所定量加え、そこに成形した基材(ステンレス材、またはAl材)をディップし、所定時間保持した後、コート液を乾燥することで調製した。なお、ディップコート前には基材と触媒成分の密着性を向上するために、基材の前処理(酸処理やアルカリ処理)を充分に行なった。

(3) 臨界水発生装置の製作

調製した各種触媒の臨界水環境下での特性を評価するために、図2に示すような回分式の臨界水発生装置を製作した。装置は全てSUS304製の配管部品で構成しており、加圧のための圧力制御用レギュレーターと圧力計、そして加熱のための電気制御系と電気炉から主として構成されている。

セルロースの加水分解反応での温度は150~200℃、操作圧力は5.0MPa、触媒量100mg、水12mlとした。なお、加水分解評価のための原料資料物質は市販のセルロース試薬とし、投入量は120mgとした。

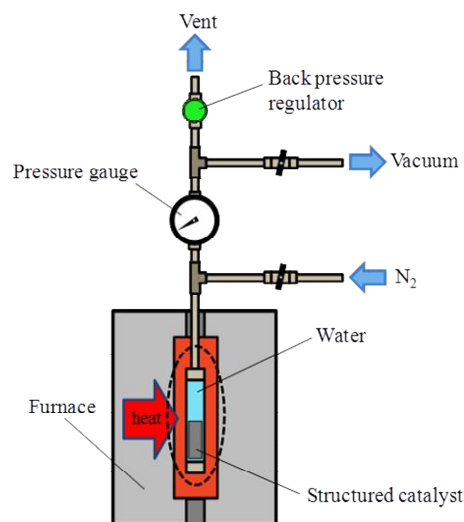


図2 反応評価装置の概略

また、脱硫酸成分を目的としたMnO₂系触媒の触媒活性評価は、通常の流通式反応装置を用い、温度350~500℃でのメタノール分解反

応で行なった。すなわち、臨界水環境下での性能評価とはせず、触媒特性の純粋な評価を目的とし、得られた知見を触媒調製に反映するための基礎データの集積に努めた。

4. 研究成果

(1) AC-SO₃H 触媒のセルロース分解特性

図3は、active carbon(AC)担体と AC-SO₃H 触媒における NH₃-TPD プロファイルである。いずれの触媒試料も還元処理後に室温にて 30 分間ほど NH₃ を供給することで NH₃ を試料表面上に初めに付着させた。その後 10 /min の昇温速度で温度を上昇させた。

AC 担体の場合、220 と 500 に弱い酸点に由来する NH₃ 吸着点が存在していることがわかる。それに対して AC-SO₃H 触媒では、220 や 500 付近のみならず、580 付近に強い酸点に由来する NH₃ 吸着点があることがわかる。この吸着点は SO₃H 基であることが考えられる。すなわち、今回の調製法により AC 担体上に強い酸点が形成できることがわかった。図4には、各種の酸点を保有する触媒のセルロース加水分解特性(A.Onda et al., *Green Chem.*, **10**, 1033-1037, 2008) を示した

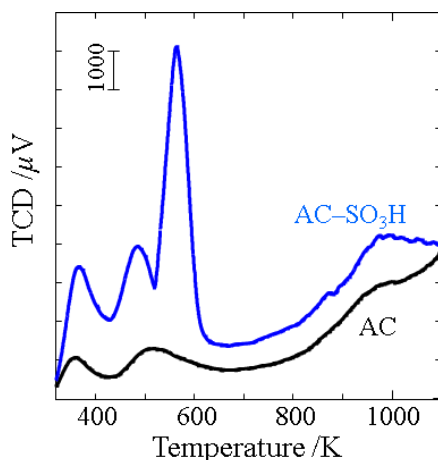


図3 AC-SO₃H 触媒と AC 担体の NH₃-TPD

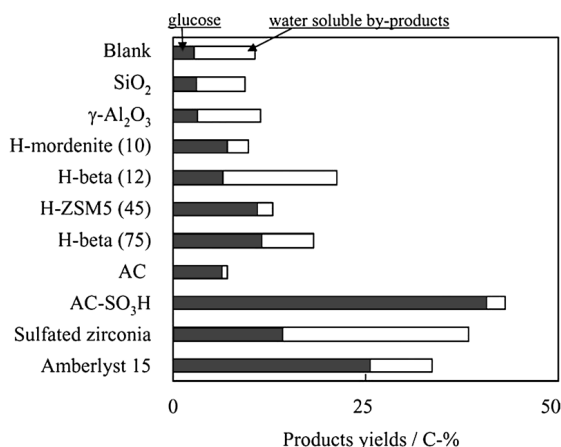


図4 各種触媒のセルロース分解特性

が、ここから予測されるように、調製した触媒のこのような酸点は、セルロース加水分解反応に対して高いグルコース生成の収率と活性を与えることが考えられる。

図5は、AC 触媒(粒状)や AC-SO₃H 触媒(粒状)そして AC-SO₃H 触媒(構造体型)のセルロース加水分解特性を示したものである。反応条件は、操作温度 500、操作圧力 18MPa、反応時間 60min である。なお、いずれの場合も触媒 0.1g(構造体触媒では基材上の触媒成分の析出量)とセルロース 0.12g、純粋 12ml を反応管内に投入している。図から、AC 触媒では約 5%と小さいが分解活性を示し、セルロースの収率が得られている。しかし、この収率は亜臨界水による分解反応が主であり、触媒成分の寄与は少ないと考えられる。それに対して AC-SO₃H 触媒ではセルロースの分解反応がかなり進行していることがわかる。分解活性サイトとしての SO₃H 基の効果が大きいことがこの結果から判断される。また、AC-SO₃H 触媒でも構造体化した触媒の場合、分解活性が粒状触媒よりやや低下するものの、粒状触媒と同じように高いセルロース分解特性を示した。このことは、本研究の目的に合致する結果であり、構造体触媒による新しい加水分解反応場の構築につながるものと考えられる。なお、若干の活性低下について調査したところ、基材上に AC-SO₃H 成分を付着させる際に使用したアルミナゾル液を使用することが一つの要因であると推論された。今後、基材上への付着操作の最適化を図ることで分解活性を維持したまま、あるいはそれ以上の性能を示す触媒を調製することが可能であると考えられる。

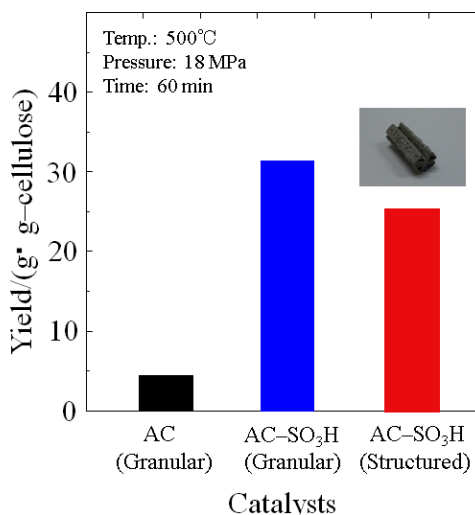


図5 創製した触媒のセルロース分解特性

(2) MnO₂系触媒のアルコール分解特性

分解装置の硫黄ダメージを軽減することは、セルロースの加水分解プロセスの開発において重要である。そこで、脱硫黄成分を図る MnO₂系構造体触媒の創製を行なった。

初めに、構造体化のための基材のセレクト、及び MnO₂ 成分の焼成温度の最適化について

検討した。図6は、基材種と焼成温度の変化が、調製する触媒の反応(亜臨界環境下)前後の付着強度に及ぼす影響を示したものである。ステンレス基材の場合、焼成温度 900 とすることで安定した MnO_2 被膜が形成された。なお、800 以下(600,700 も評価済)の場合には、反応前後での成分脱落が顕著であり、焼成温度の最適化が必要であった。一方、アルミニウム基材の場合には高い焼成温度で処理する必要はなく、600 でも十分な強度をもつ被膜層が得られた。この場合のポイントとして、触媒成分を基材にコートする前の基材表面の活性化処理と粗面化が重要であることがわかった。いずれにしても、今







基板	ステンレス	
焼成温度	900 °C	800 °C
触媒の表面状態		
	試験前 0.284 g	試験後 0.282 g
触媒の表面状態		
	試験前 0.302 g	試験後 0.297 g
基板	アルミニウム	
焼成温度	600 °C	
触媒の表面状態		
	試験前 0.487 g	試験後 0.496 g

図6 創製した MnO_2 触媒の様子

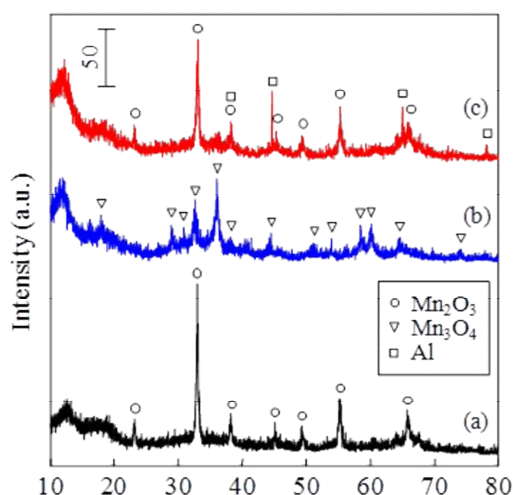


図7 創製 MnO_2 触媒の(a)調製後、(b)還元後、(c)酸化後の XRD プロファイル

回の創製方法で基材表面上に付着強度の高い触媒層の形成が可能であることが判明した。

図7は、調製した MnO_2 触媒の調製後と還元処理後、そして酸化処理後の各 XRD プロファイルである。調製直後の触媒層は主として Mn_2O_3 種であり、それを還元処理すると Mn_3O_4 種に変化して還元状態が高まることがわかる。そして、酸化処理することで一部に Mn_3O_4 種を残しながら再び Mn_2O_3 種に変化している。処理条件が触媒層内の化学種の結晶性を変化させることがわかる。なお、前処理時において基材上に形成された触媒層の脱落などは確認されず、付着強度は強いものであった。

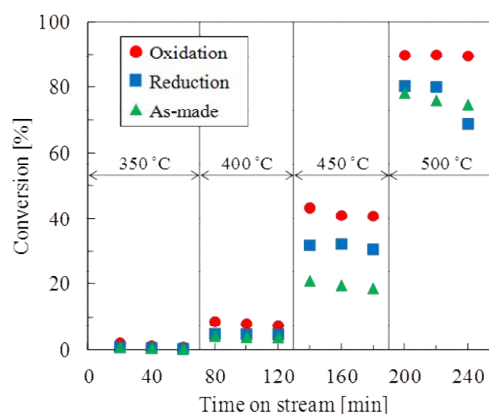


図8 構造体型 MnO_2 触媒のメタノール分解特性

図8は、調製した構造体型 MnO_2 触媒のメタノール分解特性について、前処理条件を変化させて調べた結果である。図から、400 以上で分解活性を示すことや、酸化の前処理を施した触媒がかなり高い活性を示すことがわかる。XRD プロファイルにおいて、調製後と酸化処理後の触媒層には Mn_2O_3 種が主に形成されていることから、今回得られた酸化処理後の分解活性向上は、触媒面積の向上や Mn 成分の分散性の違いなどが影響しているものと考えられる。今後この触媒層の前処理条件の違いによる物性変化と反応性との関連性について詳細に検討する必要がある。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計7件)

R. Watanabe, Y. Hondo, K. Mukawa, C. Fukuhara, E. Kikuchi, Y. Sekine, Stable and selective perovskite catalyst for dehydrogenation of propane working with redox mechanism, *Applied Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 査読有, vol.377, 74-84, 2013.
doi:10.1016/j.molcata.2013.04.033.

C. Fukuhara, R. Hyodo, K. Yamamoto, K. Masuda, R. Watanabe, A novel nickel-based catalyst for methane dry reforming: A metal honeycomb-type catalyst prepared by sol-gel

method and electroless plating, *Applied Catalysis A: General*, 査読有, vol.468, 18-25, 2013.

doi: 10.1016/j.apcata.2013.06.027

C. Fukuhara, Y. Makiyama, K. Yamamoto, R. Watanabe, A combination of electroless plating and sol-gel methods as a novel technique for preparing a honeycomb-type-structured catalyst, *Chemistry Letters*, 査読有, vol.42, 416-418, 2013.

doi:10.1246/cl.130011

C. Fukuhara, T. Yamada, H. Ohkura and R. Watanabe, Adsorption state of carbon monoxide on a structured copper-based catalyst prepared by electroless plating for low-temperature water-gas shift reaction, *Chemistry Letters*, 査読有, vol.41, 900-901, 2012. doi:10.1246/cl.2012.900

C. Fukuhara and A. Igarashi, Structured catalysts prepared by electroless plating technique onto a metal substrate, for a wall-type hydrogen production system, *Catalysis Surveys from Asia*, 査読有, vol.16, 62-74, 2012.

doi:10.1007/s10563-012-9134-3

Y. Kohnno, K. Kobayashi, C. Fukuhara et. al.(8名中5番目), Stabilization of a hydrophobic natural dye by intercalation into organo- montmorillonite, *Applied Clay Science*, 査読有, vol.54, 202-205, 2011. doi:10.1016/j.clay.2011.09.001

T. Nakashima, H. Saito, K. Murano, C. Fukuhara and M. Sudo, Design of multi-layer anode for direct methanol fuel cell, *Electrochemistry*, 査読有, vol.79, 361-363, 2011. https://www.jstage.jst.go.jp/article/electrochemistry/79/5/79_5_361/_pdf

〔学会発表〕(計9件)

C. Fukuhara, A metal-honeycomb-structured catalyst for methane dry reforming, International Conference on Hydrogen Production ICH2P-2014, Feb. 2. 2014, Kyushu University, Japan

C. Fukuhara, Pd-supported LaCoO₃ catalyst with configuration for water-gas shift reaction, 11th European Congress on Catalysis, Sep. 2. 2013, Lyon Convention Center, France

C. Fukuhara, High performance of Fe-substituted BaZrO₃ catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene with steam, 11th European Congress on Catalysis, Sep. 2. 2013, Lyon Convention Center, France

C. Fukuhara, A novel catalyst for CH₄ dry reforming : a Ni-based honeycomb catalyst prepared by a combination technique of electroless plating and sol-gel methods, 11th European Congress on Catalysis, Sep. 2. 2013, Lyon Convention Center, France

C. Fukuhara, Development of a novel methane reforming system combined with catalytic combustion through the reactor wall, *22th International Symposium of Chemical Reaction Engineering*, Sep. 2. 2012, Maastricht

Netherlands.

C. Fukuhara, A novel hydrogen production system in which compactly combined reforming and CO removing system, *15th International Congress on Catalysis*, July 1. 2012, Munchen Germany.

C. Fukuhara, Development of novel perovskite-type oxide catalysts for dehydrogenation of propane with steam, *15th International Congress on Catalysis*, July 1. 2012, Munchen Germany.

C. Fukuhara, A structured methane-reforming system combined with catalytic combustion as a novel type, *7th International Conference on Environmental Catalysis*, Sep. 2. 2012, Lyon Furance.

C. Fukuhara, A novel preparation method for construction of methane-steam reforming site over a honeycomb-type substrate, *10th European Congress on Catalysis*, Sep. 1. 2011, Glasgow Scotland, U.K.

〔図書〕(計1件)

・ 福原長寿分筆(全6名), 共立出版, 基礎化学工学, 2012, 239頁.

〔その他〕

ホームページ:

<http://cheme.eng.shizuoka.ac.jp/~fukuhara/lab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福原 長寿 (FUKUHARA CHOJI)
静岡大学・工学研究科・教授
研究者番号: 30199260

(2) 研究分担者

佐古 猛 (SAKO TAKESHI)
静岡大学・工学研究科・教授
研究者番号: 20324329

岡島 いづみ (OKAJIMA IZUMI)
静岡大学・工学研究科・助教
研究者番号: 40436910

(3) 連携研究者

渡部 綾 (WATANABE RYO)
静岡大学・工学研究科・助教
研究者番号: 80548884