

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630406

研究課題名(和文)メカノケミカル反応によるリグノセルロースの全可溶化

研究課題名(英文)Depolymerization of lignocellulosic biomass by mechanochemical reaction

研究代表者

高垣 敦 (TAKAGAKI, Atsushi)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30456157

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：結晶性セルロースの直接分解をボールミル処理にて行った。強酸性を有する層状金属酸化物 HNbMoO<sub>6</sub> を添加し、乾式ボールミル処理を行うと、すべてのセルロースが転化し、水溶性糖が72%で得られた。セルロースのアモルファス化は迅速に進行しており、分解反応には影響がなかった。SEMおよびEDXマッピングよりセルロースと触媒は反応10分後の時点でよく混合されており、固体触媒がセルロースに取り囲まれた様子が観測された。本反応は、分解したオリゴ糖の逐次分解ではなく長鎖セルロースの直接分解により進行していることがわかった。生成物にはグルコース、マンノース、セロオリゴ糖の他に、アンヒドロ糖が含まれた。

研究成果の概要(英文)：Direct depolymerization of crystalline cellulose into water-soluble sugars by solvent-free ball milling was examined in the presence of a strongly acidic layered metal oxide, HNbMoO<sub>6</sub>, resulting in full conversion with 72% yields of water-soluble sugars. Measurements by <sup>13</sup>C magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy and x-ray diffraction revealed that amorphization of cellulose rapidly occurred, which did not affect the results of depolymerization. Scanning electron microscopy equipped with an energy dispersive x-ray indicated that the substrate and the catalyst were well mixed within 10 min with the catalyst becoming embedded in cellulose particles during milling. Time-course of product distribution showed that most of the resultant water-soluble sugars were produced not via successive degradation of oligosaccharides but via direct depolymerization of cellulose long chains. The products included glucose, mannose and cello-oligomers as well as anhydrosugars.

研究分野：触媒化学

キーワード：バイオマス 固体酸 メカノケミカル セルロース

### 1. 研究開始当初の背景

草本系、木質系バイオマスを構成するセルロース、リグニンらの頑丈な天然高分子を、低分子化し、可溶化させることはバイオマスの利活用において重要なプロセスである。セルロースの分解には、酵素法、硫酸法などが実施されているが、前者は処理時間が長い、基質の制限を受けるなどの問題がある。後者は硫酸の回収、分離が一般的に困難といった問題を抱えている。これに対し、固体触媒を用いたセルロース分解は、これらの問題を解決できる可能性を有しており、国内外で精力的に研究が実施されている。

しかしながら、頑丈な構造を有する結晶性セルロースと固体触媒との反応は、本質的に固体-固体反応であるため困難である。そのため、ほとんどの研究では、前処理したアモルファスセルロース "Activated cellulose" を反応基質として使用していた。

### 2. 研究の目的

固体触媒によるバイオマス分解は、廃棄物が少ない、繰り返し使用が可能、短時間での処理が可能などのポテンシャルを有しているものの、固-固反応となるため反応効率の改善が最も重要である。

そこで、本研究では、固体触媒をリグノセルロース系バイオマスと直接混合し、共に乾式粉碎(メカノケミカル反応)処理をすることで、一度に各成分の低分子化を図ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

数種の酸化物、水酸化物を用い、結晶性セルロース(Avicel)の乾式粉碎を行った。固体添加物として、層状  $\text{LiNbMoO}_6$ 、 $\text{HNbMoO}_6$ 、酸処理したカオリナイト、モンモリロナイト K10、USY ゼオライト( $\text{Si}/\text{Al} = 40$ )、Mg-Al ハイドロタルサイト( $\text{Mg}/\text{Al} = 3$ )、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NbO}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$  を用いた。乾式粉碎(メカノケミカル反応)は、これらの固体粉末 0.4 g を結晶性セルロース 0.4 g、ジルコニアボール(直径 10 mm、7 個)とともにジルコニア容器(12 mL)へ加え、遊星ボールミル装置(pulveristte 7)を用いて行った。回転数は 400~800rpm とした。ボールミル処理後、分解生成物の定性・定量のために、水を混合粉末に加え、その後 5000rpm にて遠心分離し、水溶性成分を未反応セルロース、固体酸化物と分離した。水溶性糖の分析は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いて行った。さらに、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析装置(FT-ICR MS)を用いて、生成物の詳細分析を行った。反応前後のセルロースおよび固体のキャラクタリゼーションを X 線回折(XRD)、固体核磁気共鳴(Solid-State NMR)、走査型電子顕微鏡(SEM)およびエネルギー分散型 X 線分析(EDX)によって行った。

### 4. 研究成果

様々な酸化物、水酸化物を添加したときのセルロース分解の結果を図 1 に示す。固体を添加しない場合、分解物(水溶性糖)は得られなかった。固体を添加してボールミル処理を行うことで、水溶性糖が生成した。この水溶性糖には、単糖(グルコース、マンノース)、セロオリゴ糖(セロピオース、セロトリオース、セロテトラオース、セロペンタオース、セロヘキサオース)およびアンヒドロ糖(アンヒドログルコース、アンヒドロセロピオース)が含まれていることが HPLC によりわかった。単糖グルコースからの過分解生成物である 5-ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)やレブリン酸、ギ酸の生成はほとんどなかった( $<0.1\%$ )。単純金属酸化物( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{NiO}$ )は活性が低かった。一方、層状構造を有する酸処理カオリナイトやモンモチロナイトでは水溶性糖が得られた。同じ反応条件下では、層状  $\text{HNbMoO}_6$  が最も高い水溶性糖収率を示した。Mg-Al ハイドロタルサイトは、層状構造を有する固体塩基であるが、この場合は活性が全くなかった。また、三次元構造を有する USY ゼオライトの活性はモルデナイトと同程度であった。以上の結果から、 $\text{HNbMoO}_6$  の高い活性は、 $\text{HNbMoO}_6$  が強い固体酸性と層状構造を有するためであると考えられる。

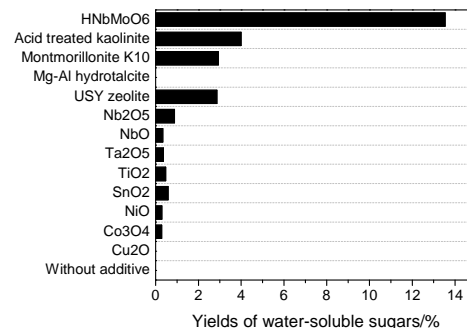


図 1. 種々の固体酸化物、水酸化物を用いたメカノケミカル反応によるセルロース分解(セルロース 0.4g、固体 0.4g、600rpm、4時間)

水溶性糖の生成には、結晶性セルロースのアモルファス化が先に進行すると考えられる。そこで固体  $^{13}\text{C}$  NMR 測定を行い、反応初期におけるセルロースのアモルファス化度を測定した。図 2 にボールミル処理したセルロースの  $^{13}\text{C}$  MAS NMR スペクトルを示す。粉碎前では、5 つの明瞭なシグナルが 105, 89, 75, 73, 66 ppm に観測され、それぞれ結晶セルロースの炭素 C1, C4, C3, C2-C5, C6 に帰属される。他にも 85-63 ppm にかけてシグナルが観測されるが、これは無秩序に水素結合した C4 および C6 の炭素に由来する。10 分後これらのシグナルはブロードになり、また 30 分後には、C4 と C6 にあたる 89 および 66 ppm のシグナルのシフトが見られた。本反応条件

では、固体の添加なしにおいても、結晶性セルロースのアモルファス化は迅速に進んでいることがわかる。HNbMoO<sub>6</sub>を添加した場合、このセルロースの相変化は加速され、10分後にほとんどアモルファス化されることがわかった。

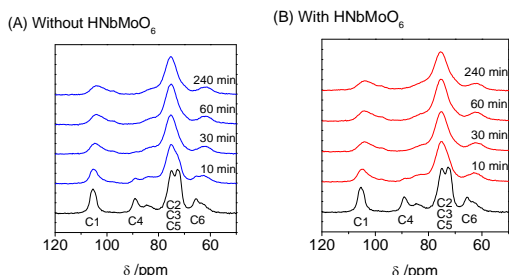


図2 . ボールミル処理した結晶性セルロースの固体 <sup>13</sup>C NMR スペクトル (A)HNbMo<sub>6</sub> 添加無、(B)HNbMo<sub>6</sub> 添加有

反応時におけるセルロースと HNbMoO<sub>6</sub> の混合状態を SEM-EDX により観測した。図3には粉碎前のセルロース、HNbMoO<sub>6</sub> および反応1分、5分後の混合物のSEM像およびC, Mo元素マッピングの結果を示す。粉碎前、セルロースは10~100 μmのサイズであり、HNbMoO<sub>6</sub>のサイズ(0.3~3 μm)よりもはるかに大きい。1分粉碎後、小さな粒子が大きな粒子の上に着している像が観測されており、HNbMoO<sub>6</sub> がセルロースに接触したと考えられる。反応10分後、このような明瞭な粒子サイズの違いは見られなくなった。C(セルロース由来)およびMo(HNbMoO<sub>6</sub>由来)のEDXマッピング結果は、これらの元素が同じ位置にあることを示しており、両者がよく混合されたことを示している。

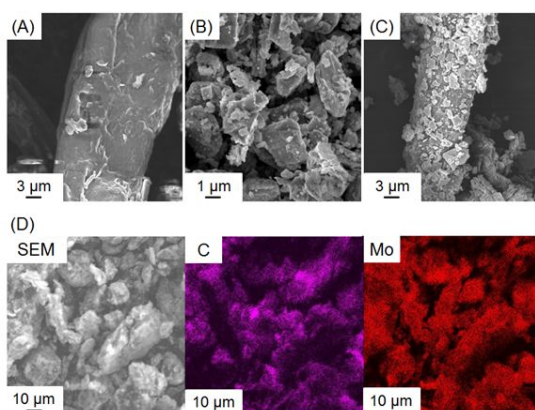


図3 .セルロースと HNbMoO<sub>6</sub> の粉碎前後のSEM像および EDX マッピング (A)粉碎前のセルロース (B)粉碎前のHNbMoO<sub>6</sub> (C)粉碎1分後のセルロースと HNbMoO<sub>6</sub> の混合物、(D)粉碎10分後の混合物のSEM像およびC, Mo元素マッピング

セルロース、HNbMoO<sub>6</sub>のBET比表面積は、それぞれ2および13 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>であった。反応1分

後、混合物の表面積は10 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>であったが、反応時間とともに表面積は急激に減少し、4時間後表面積は1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>となった。HNbMoO<sub>6</sub>混合によるセルロース分解速度は、HNbMoO<sub>6</sub>添加量に比例した。このことは層状金属酸化物の活性サイトがセルロースで囲まれていることを示唆している。以上より、HNbMoO<sub>6</sub>はボールミル処理中にセルロース粒子に包含され、この混合粉末中でメカノケミカル反応が進行していると考えられる。

図4にボールミル処理した混合粉末のXRDパターンを示す。反応1分後では、層状HNbMoO<sub>6</sub>のピークに加えて、22.5°に結晶性セルロースのピークが観測された。この結晶性セルロースのピークは反応10分後には消失しており、<sup>13</sup>C NMRの結果と一致した。反応時間とともに HNbMoO<sub>6</sub> の(002)ピークは減少したが、(110)ピークはあまり変化がなかった。機械的な力により、HNbMoO<sub>6</sub>の層ずれあるいは剥離が起きたと考えられる。この(002)ピーク強度の減少は、反応1分から10分後にかけて顕著であるが、それ以降の減少は緩やかであった。このことは、SEM像で見られた混合物の形態変化に関連すると思われる。反応10分後では、HNbMoO<sub>6</sub>はセルロースマトリックスに取り込まれるため、それ以降 HNbMoO<sub>6</sub>の構造変化が大幅に抑制されたと考えられる。

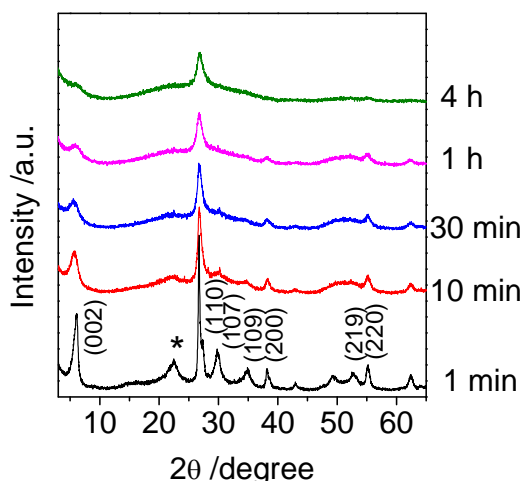


図4 . ボールミル処理した混合粉末のXRDパターン

図5にメカノカタリシスによるセルロース分解の経時変化を示す。水溶性糖の総収率はボールミル時間とともに増加した。この際に、生成物の分布に変化は見られなかった。このことは、分解オリゴマーがさらに分解されなかったことを示している。つまり、得られた水溶性糖のほとんどは、オリゴ糖の逐次分解により生じたのではなく、セルロースからランダムに、直接分解されて生成したものと考えられる。ボールミル粉碎では、衝突した点で結合の開裂が起こるので、セルロースの部位に関わらず、ランダムに分解されたと

考えられる。

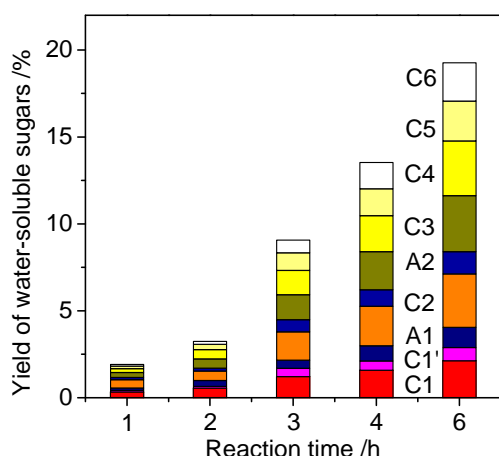


図5 .メカノケミカル反応によるセルロース分解の経時変化 (C1:グルコース、C1' :マンノース、C2:セロビオース、C3:セロトリオース、C4:セロテトラオース、C5:セロペンタオース、C6:セロヘキサオース、A1:アンヒドログルコース、A2:アンヒドロセロビオース)

HNbMo<sub>6</sub> を添加してボールミル粉碎を 800 rpm にて 24 時間行ったところ、水溶性糖収率が 72% となった (図 6)。また、このときセルロースの転化率は 99% であった。生成物分布は上記と同様であった。一方、同条件で、触媒無しの場合は、水溶性糖収率は 1% であった。

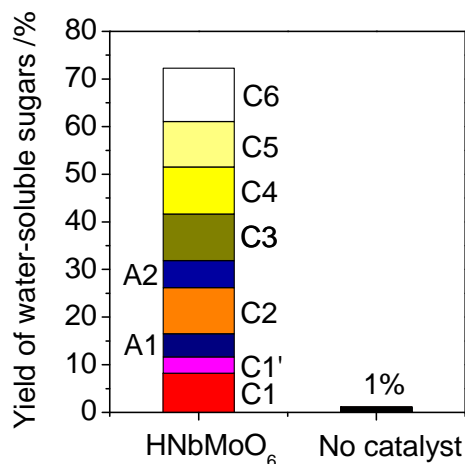


図6 HNbMo<sub>6</sub> 添加メカノケミカル反応によるセルロース分解 (セルロース 0.4 g, 触媒 0.4 g, 800 rpm, 24 時間)

生成物の詳細な分析をフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析装置 (FT-ICR MS) にて行った。結果を図 7 に示す。セロオリゴマーとこれらのアンヒドロ糖の 2 種類が検出された。それぞれの化合物は、グルコースユニット (162 Da) 間隔で観測された。こ

の分析方法では、C7~C12 の長いグルコースユニットを有するオリゴマーとそれらのアンヒドロ糖が見られた。C6 以上のセロオリゴ糖の水溶解度は非常に低いため、これらオリゴ糖は分岐を有するオリゴマーであると考えられる。セルロースをボールミル処理すると分岐オリゴマーが得られるとする報告があり、これと一致した。

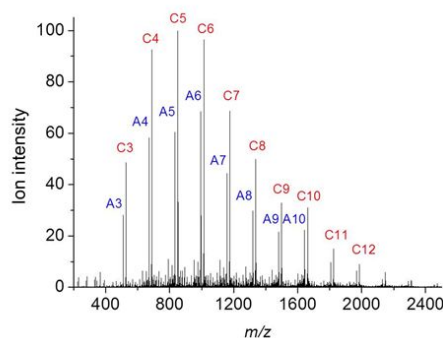


図7 .水溶性糖の MALDI-FT-ICR MS スペクトル

このように、層状 HNbMo<sub>6</sub> を結晶性セルロースと混合し、ボールミル処理することで、メカノケミカル反応によりセルロースを可溶糖へと分解できることがわかった。可溶糖には、セロオリゴ糖およびアンヒドロ糖であった。また長鎖の分岐オリゴ糖も含まれていることが示唆された。ボールミル時間や回転数により水溶性糖収率は向上し、最大転化率 99%、水溶性糖収率 72% を得た。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

Atsushi Takagaki, Shogo Furusato, Ryuji Kikuchi, S. Ted Oyama, "Efficient epimerization of aldoses using layered niobium molybdates", ChemSusChem, 査読有, Vol.8, 2015, pp.3769-3772.  
DOI: 10.1002/cssc.201501093

Atsushi Takagaki, Ji Chul Jung, Shigenobu Hayashi, "Solid Lewis acid property of boehmite -AlOOH and its catalytic activity for transformation of sugars in water", RSC Advances, 査読有, Vol.4, 2014, pp.43785-43791.  
DOI: 10.1039/c4ra08061k

Gihoon Lee, Yeojin Jeong, Atsushi Takagaki, Ji Chul Jung, "Sonication assisted rehydration of hydrotalcite catalyst for isomerization of glucose to fructose", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 査読有, Vol.393, 2014, pp.289-295.  
DOI: 10.1016/j.molcata.2014.06.019

〔学会発表〕(計 6件)

Atsushi Takagaki, Shigenobu Hayashi, Ryuji Kikuchi, S. Ted Oyama, "Utilization of Interlayer Spaces of Protonated Layered Transition Metal Oxides for Transformations of Biomass-derivatives", 15<sup>th</sup> ROC-Japan Joins Symposium on Catalysis, 2015年4月19~23日、高雄国際会議中心、高雄(台湾)

高垣敦、"層状遷移金属酸化物による糖類の各種変換反応"、第2回 EnMaCh 拠点形成講演会、2014年11月18日、熊本大学(熊本県・熊本市)

Atsushi Takagaki, Shogo Furusato, Shigenobu Hayashi, Ryuji Kikuchi, S. Ted Oyama, "Decomposition of crystalline cellulose by ball-milling in the presence of layered niobium molybdate solid acid", 248<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting & Exposition, 2014年8月10日、Moscone Center、サンフランシスコ(米国)

高垣敦、古里省吾、菊地隆司、S. Ted Oyama、"層状金属酸化物固体酸を用いたメカノケミカル反応によるセルロース分解"、第23回日本エネルギー学会大会、2014年7月19日、九州大学(福岡県・福岡市)

Atsushi Takagaki, Shogo Furusato, Shigenobu Hayashi, Ryuji Kikuchi, S. Ted Oyama, "Mechanochemical Depolymerization of Crystalline Cellulose Using a Layered Metal Oxide Solid Acid", TOCAT7 Kyoto 2014, 2014年6月2日、京都テルサ(京都府・京都市)

高垣敦、古里省吾、菊地隆司、S. Ted Oyama、"固体酸との混合粉砕によるセルロース分解反応"、第3回 JACI/GSC シンポジウム、2014年5月23日、東京国際フォーラム(東京都・千代田区)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高垣 敦 (TAKAGAKI, Atsushi)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：30456157