

## 自己評価報告書

平成23年4月8日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2011

課題番号：20510079

研究課題名（和文） 酸化チタン光触媒作用と超臨界水処理の複合化によるバイオマスのガス化技術の開発

研究課題名（英文） Development of Hybrid Process of Titanium Dioxide Photocatalysis and Supercritical Water Process for Gasification of Biomass

研究代表者

米谷 紀嗣 (KOMETANI NORITSUGU)

大阪市立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80295683

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：光触媒、水熱法、バイオマス、酸化チタン

## 1. 研究計画の概要

バイオマスは再生可能なエネルギー源として社会的ニーズが大きい。これを効率よく利用するためには、水素やメタンなどの低分子ガスへ転換することが重要である。水熱ガス化は水を多く含むバイオマスのガス化法として有望であるが、実用化には触媒による反応温度の低減が必要である。研究代表者は最近、超臨界領域を含む高温高压水中においても酸化チタンは高い光触媒活性をもつことを見出した。そこで、本研究では酸化チタン等の光触媒を用い、低温でバイオマスの水熱ガス化を行なう手法を開発することを目的とした。研究の前半では、実験技術の確立を行うとともに、単純なモデル反応を用いて光触媒作用の機構解明を行なうことに重点を置き、研究計画の後半では、酸化チタン光触媒と水熱ガス化の複合技術によるグルコースやセルロース等のガス化の研究に着手する。以上の研究を通じて、本技術の実用化へ向けた基礎的知見を集積する。

## 2. 研究の進捗状況

平成20年度は、反応装置の設計製作を行い、それを用いてエタノールを原料とする水素およびメタンの生成について詳細な検討を行なった。試料溶液を HPLC ポンプにより定流量で高温高压反応器（内容積 1 ml）に流通させながら、任意の温度・圧力で反応させた。反応器内に設置した光学窓を通して、Hg-Xe ランプを光源とする近紫外光を照射できるようにした。反応器から排出された溶液は冷却系と背圧弁を通過して気体捕集器に回収され、水素とメタンの発生量をガスクロマトグラフィーで測定した。

まず、触媒学会提供の参照触媒（酸化チタン、

JRC-TIO-4）と、これに光還元法で白金を担持させた白金担持酸化チタンを用い、触媒を懸濁させた 10 %エタノール水溶液の水熱ガス化を行った（流量 0.5 ml/min、圧力 30 MPa）。その結果、触媒の存在、光の照射、白金の担持によって、水素とメタンの生成量は概ね増大する傾向を示すことが確認された。白金担持酸化チタンを触媒として用いた場合、光照射によってメタン生成量は増大するものの、水素生成量が減少する結果が得られた。さらに、光照射による気体生成量の増加は、水素よりメタンの方が高いことが分かった。これらの結果より、水熱ガス化の反応機構に光触媒によるメタン化反応が関与していることが示唆された。

平成21～22年度では、バイオマスのモデル物質として新たにグルコースを取り上げ、同様の実験方法で水熱ガス化を行った。酸化チタンまたは白金担持酸化チタンを用いて実験を行ったところ、反応温度 400℃の条件で光触媒作用による水素発生が増大が顕著に確認された。反応時間を増大させたり、反応温度を 450℃に上昇すると、メタン発生が選択的に促進されることが分かった。以上の結果は、酸化チタンの伝導帯電子による水の還元と、グルコース分解の中間体であるカルボン酸の光コルベ反応が競争的に起きていると考えることで解釈された。さらに、ルテニウム担持酸化チタンを触媒に用いた場合、メタンより水素の生成が選択的に促進されることが明らかになった。

## 3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

（理由）

これまでの研究成果により、反応装置や分析

法の基本技術を確立すると共に、実際にエタノールやグルコースの水熱ガス化に取り組み、光触媒の効果を確認することができた。また、反応機構の解析を行い、光触媒の種類や反応条件の選択によって水素またはメタンの生成を選択的に促進させることが可能であることを実証した。以上の成果は、当初計画で期待していたものであり、おおむね順調に推移していると判断した。

#### 4. 今後の研究の推進方策

残りの1年間では以下の2項目について集中的な検討を行い、本技術の実用化へ向けた基礎的知見を集積したい。

##### (1) 光触媒の改良

メタン化反応の促進効果が期待されるルテニウムやレニウムなどの金属を光触媒に担持し、メタンの選択的生成を試みる。また、酸化チタン以外に酸化タングステンなどの光触媒についても検討を計画している。

##### (2) セルロースのガス化

実際のバイオマスにより近いモデル物質として水溶性セルロースのガス化を試みる。生成物の経時変化を追跡し、速度論的な解析に基づく反応機構の解明を試みる。

#### 5. 代表的な研究成果

(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4件)

- ① A. Shimokawa, N. Kometani, Y. Yonezawa, Degradation of chlorobenzene by the hybrid process of supercritical water oxidation and  $\text{TiO}_2$  photocatalysis, *Sep. Sci. Technol.*, 45, 1538-1545 (2010), (有)
- ② A. Nakatani, N. Kometani, Photocatalytic Effect of  $\text{TiO}_2$  on the Hydrothermal Gasification of Glucose, *J. Phys.: Conf. Seri.*, 215, 012091 (2010), (有)
- ③ N. Kometani, Photocatalytic Enhancement of Hydrogen Evolution from Ethanol by  $\text{TiO}_2$  in High-temperature High-pressure Water, *Proc. 15th Int. Conf. on the Properties of Water and Steam*, Article No. Green 4 (2008), (有)
- ④ N. Kometani, S. Inata, A. Shimokawa, Y. Yonezawa, Photocatalytic degradation of chlorobenzene by  $\text{TiO}_2$  in high-temperature high-pressure water *Int. J. Photoenergy*, Vol. 2008, 512170, (2008), (有)

[学会発表] (計2件)

- ① Y. Yonezawa, N. Kometani, Degradation of Organochlorine Compounds by the Hybrid Process of SCWO and  $\text{TiO}_2$  Photocatalysis, 2nd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, 2009年9月10日, ニコシア (キプロス)
- ② N. Kometani, Photocatalytic Enhancement of Hydrogen Evolution from Ethanol by  $\text{TiO}_2$  in High-temperature High-pressure Water, 15th International Conference on the Properties of Water and Steam, 2008年9月10日, ベルリン (ドイツ)