

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月21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

研究成果の概要（和文）：本研究では酸化チタン等の光触媒を用い、反応温度を大幅に下げてバイオマスの水熱ガス化を行なうための研究を行った。まずはフロー式の反応システムを作製し、酸化チタンまたは白金担持酸化チタンを触媒に用いてエタノールの水熱ガス化を行った。さらに、バイオマスのモデル物質としてグルコースと水溶性セルロースを用い研究を行った。以上の結果から光触媒作用によってメタン生成量が増大することが明らかとなった。また、ルテニウム担持酸化チタンを触媒として用いると水素の生成量が増大することが分かった。

研究成果の概要（英文）：The use of photocatalysts like titanium dioxide in the hydrothermal gasification process of biomass has been studied for substantially lowering the reaction temperature. We first constructed a flow-type reaction system and examined the gasification of ethanol. Glucose and water-soluble cellulose were then used as model materials for biomass. We found that the methane evolution was enhanced by the photocatalytic action of titanium dioxide. It was also revealed that the hydrogen evolution from cellulose was promoted by loading ruthenium on titanium dioxide photocatalyst.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

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. 研究開始当初の背景

木質材料、食品廃棄物、有機汚泥など、いわゆるバイオマスは、再生可能なエネルギー資源、工業材料資源として有望である。バイオマスをエネルギーとして利用する場合、もっとも単純な方法はそのまま燃焼させることである。しかし、水分を多く含む食品廃棄物や有機汚泥のような場合、燃焼前に乾燥し

なければならない。バイオマスを水素やメタンなどのガスへ転換することができれば、乾燥のプロセスが不要になるばかりでなく、燃料電池やガスタービンのような高効率発電装置の燃料としても利用可能となる。このような観点から、バイオマスのガス化技術として、熱分解法、超臨界水処理法などが開発されており、一部は実用レベルに達している。

ただし、これらのガス化技術は原料の加熱段階で大量のエネルギーを消費してしまうのが問題点である。一方で、光触媒を用いたガス化技術は、まだ研究段階ではあるものの、加熱の必要がないため、他の技術と比べて省エネルギー性に優れている。

申請者らは最近、高温高压水中における酸化チタン (TiO₂) の光触媒作用に注目し、銀イオン還元反応をモデル反応として活性の評価を行った。その結果、水の臨界点 ($T_c = 647\text{K}$ 、 $P_c = 22.1\text{ MPa}$) を超える超臨界水中でも酸化チタンは室温に匹敵する高い光触媒作用を有していることを初めて見出した。さらに、同様の結果はクロロベンゼンの酸化分解反応でも確認された。高温高压水中で、常温水中和ほぼ同等の光触媒作用が確認されたことから、従来の光触媒作用や水熱技術を用いた多様な技術を複合化することで、新しい技術シーズを生み出すことが可能である。本研究では、特に社会的ニーズの大きいバイオマスの有効利用に注目した。複合技術によるバイオマスのガス化技術を開発することで、処理温度を大幅に下げ、さらに光照射の光源として太陽光を利用することで、プロセス全体の大幅な省エネルギー化が実現できるのではないかと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、高温高压水中の酸化チタン光触媒作用に関する基礎研究するとともに、光触媒作用と超臨界水処理の複合技術によるバイオマスのガス化技術を開発するために、以下の事項を明らかにすることを目的とした。(1) 高温高压水中で酸化チタンの光触媒作用を研究するための高温高压反応器の製作と生成物分析法の確立、(2) 高温高压水中での光触媒作用の定量的な評価が可能なモデル反応の選択 (3) 高温高压水中における光触媒作用機構の解明、(4) 本技術によるグルコースのガス化と反応機構性の検討、(5) 効率的な光照射を行うための反応器の改良、(6) 処理条件 (触媒濃度、処理圧力、光照射方法) の最適化、(7) 光触媒の改良。

3. 研究の方法

初年度にフロー式の高温高压反応システムを作製した。特に粉末状の触媒を懸濁した反応溶液を流動させるためにポンプ直後にセパレーターを設置する等の工夫を行った。また、発生した気体をアルゴン置換した気体捕集器に回収し、ガスクロマトグラフィーで水素とメタンの発生量を分析することにした。

次に、比較的単純なエタノールの水熱ガス化をモデルに取り上げ、光触媒作用が反応機構にどのように影響するか検討した。TiO₂ 粉末 (JRC-TiO-4) と、これに光還元法で白金

を担持させた材料 (Pt/ TiO₂) を触媒として用い、エタノールの水熱ガス化を行った。10 %エタノール水溶液 (200ml) に 0.02 g の触媒を懸濁し溶液を調製した。試料溶液を HPLC ポンプにより流速 0.5 ml/min で高温高压反応器 (内容積 1 ml) に連続注入し、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 (300-400 nm) を照射した。反応器の温度を室温~450°Cの任意温度に調節し、背圧弁を用いて反応圧力を 30 MPa に設定した。

平成 21~22 年度では、新たにグルコースをモデル物質に選び、エタノールと同様の方法で水熱ガス化の検討を行った。平成 23 年度には、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水熱ガス化についても研究を行った。

平成 22~23 年度に、触媒の改良に関する研究に取り組んだ。メタン化反応を促進すると期待されるルテニウムを担持した酸化チタン (Ru/TiO₂) を、これを触媒に用いてグルコースとセルロースの水熱ガス化の検討を行なった。

4. 研究成果

製作したフロー式反応システムの概略図を図 1 に示す。本システムは、助成金にて購入した HPLC ポンプをはじめ、光学窓を備えた Hastelloy 製反応器、背圧弁、配管、各種バルブ、ガスクロマトグラフなどで構成されており、最高圧力 40 MPa、室温~400°C までの高温高压条件下で光触媒反応の研究を行うことが可能である。

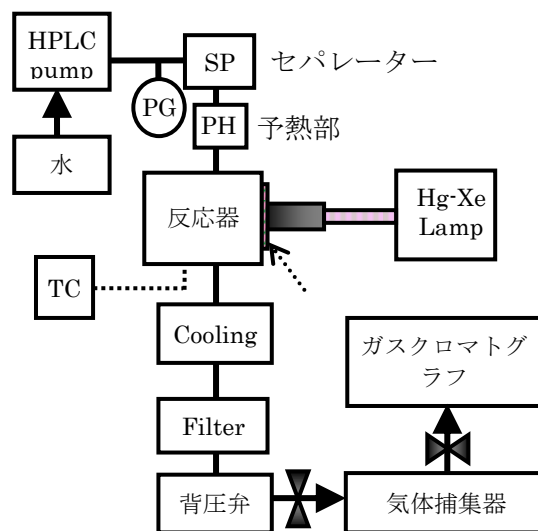


図 1 フロー型反応システムの概略図

まず初めに TiO₂ と Pt/TiO₂ を光触媒に用いてエタノールのガス化実験を行ったところ、水素およびメタンの生成を確認し、反応

温度の上昇や光照射とともに生成量が増大することを見出した。一方で、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、メタン生成のプロセスにフィッシャー・トロプシュ型反応が関与していることが示唆された。

次にエタノールの場合と同様の反応条件でグルコースの水熱ガス化を行った。図2にPt/TiO₂を触媒に用い、反応温度400℃、流速1 ml/minの条件で生成した水素とメタンの収率を示す。青色と赤色のバーはそれぞれ暗所下と光照射下の結果を表している。

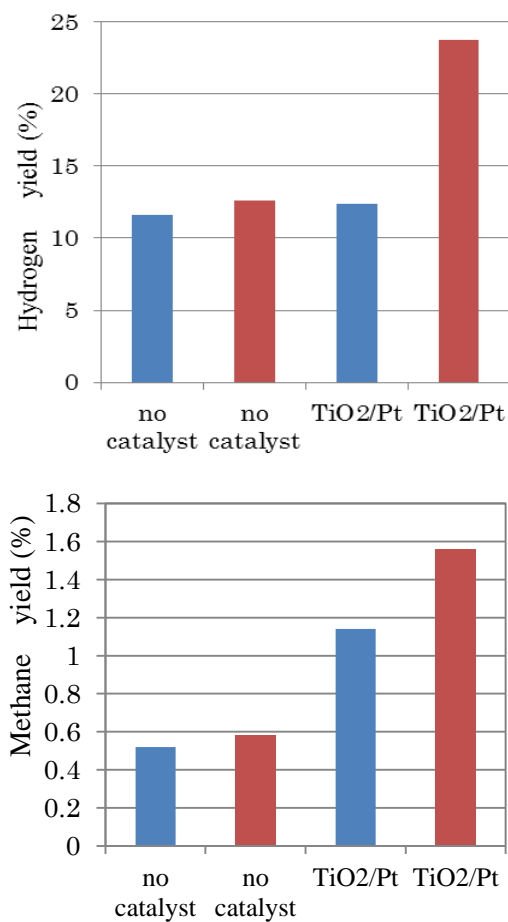
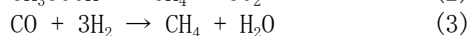
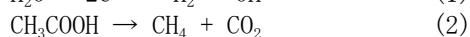
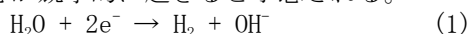


図2 無触媒またはPt/TiO₂触媒を用いた際にグルコースの水熱ガス化で生成した水素とメタンの収率。400℃、30 MPa。

グルコースの水熱ガス化において酸化チタン光触媒を用いることで以下の三つの反応が競争的に起きると予想される。



上の(1)式は電子による水の還元、(2)式はカルボン酸が脱炭酸を起こしメタンを生成する光コルベ反応、(3)式は一酸化炭素と水素

からメタンが生成するメタン化反応である。ここで図2の結果を見てみると、水素収率では顕著な光触媒効果が見られる。しかし、メタン収率ではこのような光触媒効果は見られない。これはこの反応条件では伝導帯電子による水の還元反応(1)式が優先的に進行し水素が選択的に発生することを示唆している。一方、反応温度を450℃とし、流速を遅くして滞留時間(反応時間)をある程度長くした場合には、光触媒作用によってメタンの生成が選択的に促進されることが分かった。これは、(2)式のカルボン酸の光コルベ反応や(3)式のメタン化反応が進行し、メタンが選択的に発生したことを示唆している。

次に触媒改良を目的としてRu/TiO₂を調整しグルコースのガス化反応を行った。TiO₂粉末(JRC-TiO-4)と塩化ルテニウムを出発原料に、光析出法で酸化チタン上にルテニウムを担持した後、500℃の水素気流中で還元を行って、Ru/TiO₂を調整した。ルテニウムの担持量は1.0 wt%とした。実験の結果、気体生成物として水素(収率23%)とメタン(収率0.16%)が検出された。無触媒条件の結果(水素収率16%、メタン収率0.33%)と比較すると、暗反応におけるRu/TiO₂の触媒作用は、水素生成を促進し、メタン生成を抑制する効果があることが分かった。次に、反応器内の試料に近紫外光を照射しながらグルコースの水熱ガス化を行なったところ、水素収率、メタン収率ともに僅かに増大した。以上の結果を次のように考察した。無触媒条件下でグルコースはまずカルボン酸やアルコール類へ分解し、その後、水素やメタンへのガス化が進行すると考えられる。同時に、(3)式のメタン化反応やその逆反応も進行すると予想される。今回、暗反応においてRu//TiO₂の触媒作用によりメタン収率が減少したのは、メタン化反応の逆反応がRuによって促進されたためだと考えられる。また、光照射による変化がほとんど見られなかったことから、酸化チタンのキャリアー再結合がルテニウム担持により促進され、光触媒活性が低下してしまったものと思われる。

最後にRu/TiO₂を用いて水溶性セルロースのガス化実験を行った。0.1 g/Lの触媒と4.1 g/Lのセルロースを懸濁させた水溶液を、圧力(30MPa)と温度(400℃)で反応させたところ、暗所反応および近紫外光照射下のどちらの条件でも水素とメタンが生成した。ルテニウムを担持していない酸化チタンを触媒として用いた結果と比較すると、暗所反応条件下でも水素の生成量が大きく増大し、セルロースの水熱ガス化に対する熱触媒作用をもつことが明らかとなった。一方で、メタンの生成量にはほとんど変化がなかった。次に、光照射による変化に注目すると、水素よりも

メタン生成量が顕著に増大することが分かった。以上の反応機構について検討するため、副生成物であるフルフラル (5-HMF) の生成量と、反応後の溶液の pH を測定した。ルテニウム担持酸化チタン触媒の使用によって 5-HMF の生成量は減少し、本触媒が 5-HMF の分解を促進していることが示唆された。また、触媒への光照射によって溶液の pH が増大しており、中間体として生成したカルボン酸が、触媒による光コルベ反応によって分解され、メタンの生成量を増大させていることが明らかとなった。

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 11 件)

- ① 米谷紀嗣, 藤井雅也, ITO ナノ粒子のソルボサーマル合成と透明導電膜への応用, 高圧力の科学と技術, 査読有, 印刷中.
- ② 米谷紀嗣, 金属ナノ粒子の水熱合成, *Jasco report 超臨界最新技術特集第 11 号*, 査読無, (2012) 11-16.
- ③ A. Shimokawa, N. Kometani, Y. Yonezawa, Degradation of chlorobenzene by the hybrid process of supercritical water oxidation and TiO₂ photocatalysis, *Sep. Sci. Technol.*, 査読有, 45 (2010) 1538-1545.
- ④ A. Nakatani, N. Kometani, Photocatalytic Effect of TiO₂ on the Hydrothermal Gasification of Glucose, *J. Phys.: Conf. Seri.*, 査読有, 215 (2010) 012091.
- ⑤ Y. Minamikawa, N. Kometani, High-Pressure Study of Solvation Properties of Room Temperature Ionic Liquids, *J. Phys.: Conf. Seri.*, 査読有, 215 (2010) 012067
- ⑥ N. Kometani, T. Teranishi, Preparation of size-controlled silver nanoparticles by the hydrothermal method, *Phys. Stat. Soli. C.*, 査読有, Vol.7 (2010) 2644-2647.
- ⑦ N. Kometani, A. Nakatani, Combined Process with Hydrothermal and Photocatalytic Techniques, *Proceedings of the 5th Joint China/Japan Chemical Engineering Symposium*, 査読無, (2009, CD-ROM), S4-0-04.
- ⑧ A. Yoshida, Y. Yonezawa, N. Kometani, Tuning of the Spectroscopic Properties of Composite Nanoparticles by the Insertion of Spacer Layer: Effect of Exciton-Plasmon Coupling,

Langmuir, 査読有, (2009) 25, 6683-6689.

- ⑨ 米谷紀嗣, 寺西健, 米澤義朗, 水熱法による金属ナノ粒子合成法の開発, 材料, 査読有, (2009) 58 巻, 481-485.
- ⑩ N. Kometani, Photocatalytic Enhancement of Hydrogen Evolution from Ethanol by TiO₂ in High-temperature High-pressure Water, *Proc. 15th Int. Conf. on the Properties of Water and Steam*, 査読有, (2008, CD-ROM) Green-4.
- ⑪ N. Kometani, S. Inata, A. Shimokawa, Y. Yonezawa, Photocatalytic degradation of chlorobenzene by TiO₂ in high-temperature high-pressure water, *Int. J. Photoenergy*, 査読有, (2008) 2008 巻, 512170.

[学会発表] (計 12 件)

- ① 米谷紀嗣, 中尾恭平, 本田弘樹, 下川藍, 金属ドーブ酸化チタン触媒を用いた水熱酸化法によるクロロフェノール類の分解処理, 日本化学会春季年会, 2012 年 3 月 27 日, 慶応大学日吉キャンパス.
- ② 村上正樹, 米谷紀嗣, グルコースの水熱ガス化におけるルテニウム担持酸化チタンの触媒効果, 第 52 回高圧討論会, 2011 年 11 月 10 日, 沖縄キリスト教学院大学.
- ③ 米谷紀嗣, 亜臨界・超臨界水中における光触媒反応, 徳島化学工学懇話会, 2011 年 6 月 10 日, 徳島大学.
- ④ 神波智可, 米谷紀嗣, 水熱法を用いた銅および銅/銀複合ナノ粒子の合成, 第 51 回高圧討論会, 2010 年 10 月 20 日, 仙台市戦災復興記念館.
- ⑤ N. Kometani, Synthesis and spectroscopic properties of Ag-core/Au-shell nanoparticles covered with J-aggregates of cyanine dyes, 環太平洋国際化学会議 (Pachifichem2010), 2010 年 12 月 18 日, ハワイコンベンションセンター, ホノルル (アメリカ合衆国).
- ⑥ 住吉康彰, 米谷紀嗣, 高温高圧水中での可視光応答型光触媒の光触媒作用, 第 28 回固体・表面光化学討論会, 2009 年 11 月 21 日, 京大会館.
- ⑦ N. Kometani, Preparation of size-controlled silver nanoparticles by the hydrothermal method, *TNT2009 Trends in NanoTechnology*, 2009 年 9 月 11 日, バルセロナ (スペイン).
- ⑧ Y. Yonezawa, N. Kometani, Degradation of Organochlorine Compounds by the Hybrid Process of SCWO and TiO₂

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) .

- ⑨ A. Nakatani, N. Kometani, Photocatalytic Effect of Pt-loaded TiO₂ on the Hydrothermal Gasification of Glucose, International Conference on High Pressure Science and Technology (Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50), 2009年7月28日, 東京国際交流館.
- ⑩ 米谷紀嗣, 超臨界流体を反応場とする金属ナノ粒子の合成, 平成21年度大阪大学接合科学研究所特別講演・研究集会, 2009年7月17日, 大阪大学荒田記念館.
- ⑪ 奥野陽平, 米谷紀嗣, 亜臨界～超臨界水中におけるエタノールからの水素生成に対する酸化チタン光触媒作用の効果, 第27回固体・表面光化学討論会, 2008年11月23日, 徳島大学
- ⑫ N. Kometani, Photocatalytic Enhancement of Hydrogen Evolution from Ethanol by TiO₂ 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)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 有機ハロゲン化合物の処理法

発明者: 米谷紀嗣

権利者: 公立大学法人大阪市立大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-72548

出願年月日: 2011年3月29日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし