

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2008 ～ 2009
 課題番号：20760532
 研究課題名 (和文) 固体酸触媒を用いたデンプンの加水分解反応機構の解明とセルロース糖化への応用
 研究課題名 (英文) Reaction mechanism of starch hydrolysis over solid acid catalysts and its application for cellulose hydrolysis
 研究代表者：恩田 歩武 (ONDA AYUMU)
 高知大学・教育研究部自然科学系・助教
 研究者番号：80335908

研究成果の概要 (和文)：セルロースの高効率糖化を固体触媒反応で達成することを目指した。活性炭ベースの固体酸触媒の調製法の確立、セルロースと同様にグルコースのポリマーである溶性デンプンの加水分解に対する固体酸触媒作用の解明、および、不溶性セルロースの加水分解挙動の解明を実施した。グリコシド結合の加水分解に有効でかつスルホ基溶出のないスルホン化活性炭触媒の調製に成功し、それを触媒に用いた 150℃の触媒水熱反応により、セルロースからグルコースを選択的に高効率で得ることに成功した。

研究成果の概要 (英文)：The mildly hydrothermal methods (below 180 °C) using solid acid catalysts for the glucose production from cellulose can be one of key technologies for the future sustainable society. In this project, I studied the solid acid catalysis for the hydrolysis of soluble starch with (alfa)-1,4-glycosidic bonds and insoluble cellulose with (beta)-1,4-glycosidic bonds into glucose. Among the solid acid catalysts we tested, such as the H-form zeolite catalysts and the sulfated and sulfonated catalysts, a sulfonated activated-carbon (AC-SO₃H) catalyst show remarkably high yield of glucose, which is due to the high hydrothermal stability and the excellent catalytic property attributed to the strong acid sites of SO₃H functional groups. The catalytic hydrothermal methods using AC-SO₃H catalyst gave the highly selective glucose production from cellulose at 150 °C.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2009 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：環境材料, 触媒・化学プロセス, バイオマス,

1. 研究開始当初の背景

(1) 社会背景：資源循環型社会に向けて、バイオマスを化学・医薬品などの原料と位置付けた「(石油化学に換わる) バイオマス化学」の確立が期待されている。セルロースやデンプンなどの多糖類を水熱条件下や酸、アルカリ条件下で処理すると、微生物(酵素)による生成物と同様、つまり糖類や有機酸、フラン類などの有用な物質が生成する。

(2) 申請者のこれまでの研究との関連：申請者らは、初めて固体触媒により糖(グルコース)から乳酸を40%収率で得ることに成功し、またその副生成物を白金担持活性炭触媒により高収率でグルコン酸に変換できることを示した(Ref. 1)。そこでその前の段階のセルロース糖化が固体触媒プロセスにより実現すれば、生産量の増大および環境負荷の低減に向けて意義は大きい。

(3) 国内外の動向：Fukuoka らは190°C還元雰囲気下で白金担持アルミナ触媒を用いて、前処理したセルロースを糖アルコールに収率70%で変換した(Ref. 2)。本研究では、還元剤を用いない水熱条件下で反応を行い、セルロースからグルコースの生成を目指す。固体酸触媒として、酵素(セルビオース)を意識して、スルホン化活性炭および白金担持スルホン化活性炭に着目する。スルホン基を有する固体触媒には硫酸根ジルコニアなど多くの研究例があるが、Hara らはスルホン化炭素系触媒(比表面積 $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)がエステルの加水分解に対して高活性であることを示した(Ref. 3)。

(4) 予備実験：スルホン化活性炭(比表面積約 $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)がデンプンから糖への加水分解に優れた触媒であることを見いだしている。なお、本研究では、活性炭表面として微細孔ではなくマクロ孔および表面のくぼみ(有効比表面積 $50\text{--}100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)を反応場として期待する。

2. 研究の目的

研究期間内において、スルホン化した活性炭触媒に着目して、市販のデンプンを用いて固体酸による多糖類の加水分解過程、スルホン基や活性炭上の官能基の濃度の影響、およびその白金担持効果を解明すること、そして

150–180 °C 程度の水熱条件下で市販のセルロースから糖(単糖、2糖)を高い収率(50%以上)で得ることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 触媒調製

Table 1 Characterizations of solid acid catalysts

	Si/Al [molar ratio]	S contents [mmol g ⁻¹]	S .A. [m ² g ⁻¹]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	-	140
H-bata (13)	12.5	-	105
H-bata (75)	75	-	315
H-ZSM-5 (45)	45	-	124
Sulfated-ZrO ₂	-	1.2	52
Activated-carbon	-	0	1243
AC-SO ₃ H	-	0.4	806
Amberlyst 15	-	1.7	-

比較用に従来の固体酸触媒として、 γ -アルミナ(JRC-ALO-2)、各H型ゼオライト触媒(JRC-Z-HB25, JRC-Z-HB150, JRC-Z5-90H)および硫酸化ジルコニア触媒(JRC-SZ-1)は触媒学会の参照触媒を用いた。スルホ基を持つイオン交換樹脂としてアンバーリスト15を用いた。

スルホン化活性炭(AC-SO₃H)の調製は以下のように行った。まず、活性炭粉末(和光純薬)を、濃硫酸処理(典型的には150°C, 16 h)し、温水でよく洗浄した。本研究では水熱条件下で触媒に用いるため、さらに水熱処理(200°C, 3 h)してよく洗浄して調製した。比表面積測定は窒素吸着で、Sの量はCHNS元素分析で定量した。

白金担持スルホン化活性炭の調製は以下のように行った。塩化白金酸を用いた含浸担持および水素還元により、Pt/ACを調製し、それを同様のスルホン化処理および洗浄処理、水熱処理を行って、Pt/AC-SO₃Hを調製した。Pt量はICPで、Pt微粒子はXRDで分析した。酸量は滴定法で、S量はCNS元素分析で評価した。

(2) 触媒水熱反応

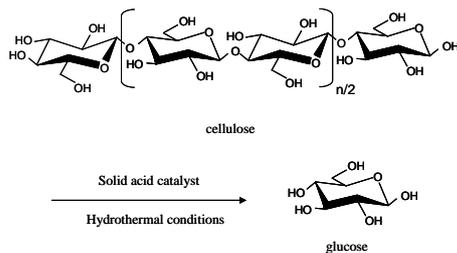


図 1 . The catalytic hydrothermal hydrolysis of cellulose into glucose.

デンプンおよびセルロースの触媒反応はバッチ式のテフロン内張りオートクレーブ (25 ml) 中に、蒸留水 5 ml, 糖類 45 mg, 触媒 50 mg を常圧, 空气中で導入して密閉し, 反応温度 120°C で所定時間, 回転撹拌しながら行った. セルロースには, 微結晶性粉末 (アビセル PH-101, フルカ) をボールミル粉碎処理した後に反応に用いた. 粉碎処理は, ジルコニアボールを用いて室温で 48 h 行った. 触媒水熱反応は, 150°C で 24 h 行った. 反応後, 室温に冷却し, 固体と液体をろ過分離した. 水溶液の分析は HPLC, TOC, IC で行った. グルコースの収率は炭素基準で求めた. 水溶性副生成物の収率は全水溶性有機炭素量と生成したグルコース量の差から求めた.

4. 研究成果

触媒なしで水熱反応を行うと, 目的生成物であるグルコースは 180°C 以上で過分解反応 (脱水反応など) する. そのため本研究では, セルロース加水分解反応を 180°C よりも低い 120-180°C の水熱条件下で検討した. Table 1 に用いた固体触媒の Si/Al 比もしくは S の量および BET 比表面積を示す. 比表面積は前処理せずに測定した. カッコ内には参照触媒利用の手引に記載されている比表面積を記した. S のほとんどはスルホ基もしくは硫酸基であると考えられる. 図 2 に各触媒を用いてセルロースの反応を行った時のグルコース収率を示す. γ -アルミナはグルコース収率が 3 C-% と低かった. H 型ゼオライトは 7~11 C-% と明らかな触媒特性を示した. 但し, H-bata (75) 触媒において触媒量を 5 倍にしても, グルコース収率は増加しなかった. 一方, スルホン化活性炭 (AC-SO₃H) を触媒に用いたところ, グルコースは約 40 C-% 生成した. スルホン化前の活性炭も表面にカルボキシル基などの酸性官

能基を有するが, グルコース収率は 6 C-% と低かった. また, 硫酸化ジルコニアと Amberlyst-15 ではそれぞれ 13 C-% と 25 C-% のグルコースを生成した. この結果は, セルロースからグルコースへの反応において, 固体酸触媒の酸性質が影響することを示唆している. グルコース収率は

γ -アルミナ < 活性炭 < H 型ゼオライト < スルホ基をもつ触媒
の順に高かった.

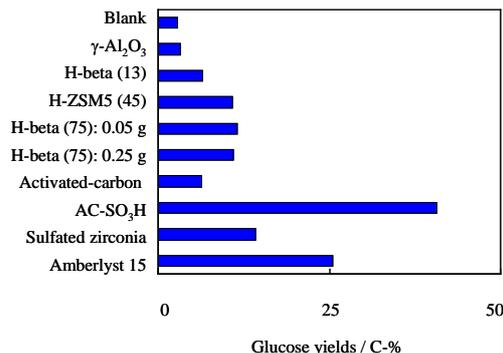


図 2 . Catalytic hydrothermal hydrolysis of cellulose using various solid acid catalysts at 150 °C for 24 h.

最も高い触媒活性を示した固体触媒のスルホン化活性炭は, スルホ基は, 水熱条件下のような高温条件下で脱離しやすいが, 前処理として 200°C で水熱処理して熱分解しやすいスルホ基を除いたものであり, グリコシド結合の加水分解に有効かつスルホ基溶出のないスルホン化活性炭触媒を得ることに成功した. そして, それを触媒に用い, 150°C の触媒水熱反応により低結晶性セルロースからグルコースを選択的に高効率で得ることに成功した. さらに研究をすすめ, スルホン化活性炭触媒が固体触媒としてセルロースの加水反応を促進していること, セルロースから高選択的にグルコースを生成できること, セルロースの構造が反応性に大きな影響を与えることを明らかとした. そして, スルホン化活性炭の調製方法により触媒特性が大きく異なることを明らかにした. また, 様々な重合度のオリゴ糖の加水分解の研究より, スルホン化活性炭触媒では重合度が大きくなるほど反応速度が速くなることを見だし, 吸着過程が重要であると考察した. それらの結果を元に, スルホン化活性炭触媒の触媒設計を改良し, さらに優れた触媒開発に向けた具体的な指針を得た.

また, スルホン化活性炭に白金を担持した Pt/AC-SO₃H を調製し, その触媒特性を調べた. Pt

は XRD より平均 4.7 nm の金属白金微粒子であり、担持量は 4 wt%であった。また S 量は 0.26 mmol/g であった。

図 2 にデンプンの反応の結果を示す。反応後、すべてのろ液は透明であった。触媒なしで反応を行った時は、グルコースやオリゴ糖(重合度 2-6)は生成しなかった。得られた水溶性有機化合物のほとんどは多糖であり、デンプンが溶解しただけと考えられる。AC-SO₃H を触媒に用いた時は、デンプンはグルコース(収率 69 C-%)やマルトースなどのオリゴ糖にほぼ全て変換した。S 量あたりのグルコースとオリゴ糖の生成量は、モル比で約 10 であった。一方、Pt/AC-SO₃H を触媒に用いた場合、加水分解による生成物が得られたが、特にグルコン酸(収率 40 C-%)が多く生成した。他には、グルコース約 30C-%、そしてグリコール酸、酢酸、ギ酸などが少量生成した。図に、セロビオース、マルトース、プルランの反応の結果も示す。プルランの反応ではデンプンとほぼ同じ生成物が得られた。マルトース、セロビオースの反応も、生成物はほぼ同じであった。そこで、デンプンの反応後に系内の空気を入れ替えて、さらに 120°C で 24 h 反応を行ったところ、グルコン酸収率は 60 C-%となった。その時の、触媒中の総Pt原子数あたりのグルコン酸の生成量は、モル比で約 12 であった。またいずれの場合も、反応後のろ液中の白金や SO₄²⁻溶出は検出限界以下であり、また、そのろ液にデンプンを加えて反応を行っても、グルコースやグルコン酸の生成はほとんど見られなかった。以上より、白金微粒子とスルホ基がともに触媒として有効に働き、触媒は二元機能を有し加水分解と選択酸化を促進したと考えられる。また、反応は逐次的と考えられ、多糖からオリゴ糖そし

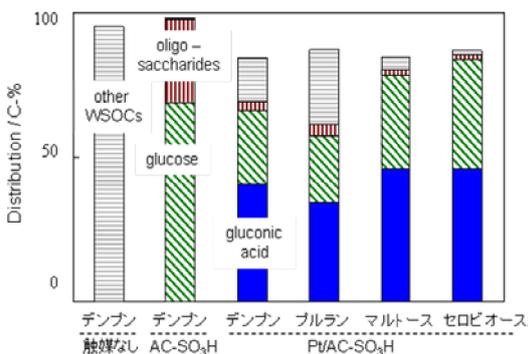


図 2. 各多糖類の変換反応。反応条件: 120°C, 24 h, 反応物 45 mg, 水 5 mL, 触媒量 50 mg. Distribution 100 C-% = 導入した糖の総炭素量

てグルコースを生成し、それに引き続き、グルコースのアルデヒド基の空気酸化が起り、グルコン酸が選択的に生成した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Ayumu Onda, Takafumi Ochi and Kazumichi Yanagisawa, “Hydrolysis of Cellulose Selectively into Glucose over Sulfonated Activated-Carbon Catalyst under Hydrothermal Conditions” *Topics in Catalysis*, 査読有, 52, 2009, 801-807.

[学会発表] (計 7 件)

- ① 恩田歩武, 越智貴史, 柳澤和道, スルホン化活性炭触媒を用いた多糖類の加水分解反応, 第 105 回触媒討論会, 京都 3.24-25, 2010.
- ② 恩田歩武, 触媒による多糖類バイオマスの分解反応, 宮古島バイオエタノールプロジェクト講演会, 宮古島, 1. 12, 2010.
- ③ 恩田歩武, 越智貴史, 柳澤和道, スルホン化活性炭触媒を用いた多糖類の加水分解反応, 第 104 回触媒討論会, 宮崎 9.27-30, 2009.
- ④ A. Onda, “Selective Hydrolysis of Cellulose and Starch into Glucose under Hydrothermal Conditions using Sulfonated Activated-Carbon Catalyst” CSR 2008, Sapporo, 29-31, Oct 2008.
- ⑤ 恩田歩武, 越智貴史, 柳澤和道, 水熱条件下における固体酸触媒を用いたセルロースの加水分解反応, 第 102 回触媒討論会, 1B02, 名古屋, 9.23-26, 2008.
- ⑥ A. Onda, T. Ochi and K. Yanagisawa, “Hydrothermal Catalytic Hydrolysis of Cellulose using Solid Acids” International Solvothermal & Hydrothermal Association Conference 2008, Nottingham (UK), 8-10, Sep 2008.
- ⑦ A. Onda, T. Ochi, K. Kajiyoshi and K. Yanagisawa, “Hydrolysis of Cellulose Selectively into Glucose over Sulfonated Activated-Carbon Catalyst under Hydrothermal Conditions” International Catalytic Conference 14 Pre-Symposium, Kyoto, 10-12, July 2008.

[その他]

・報道など：日経産業新聞 12.18, 2008.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

恩田 歩武 (ONDA AYUMU)

高知大学・教育研究部自然科学系・助教

研究者番号：80335908