

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 31 日現在

機関番号：16401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760600

研究課題名（和文） 高効率なセルロース単糖化を実現する気体触媒プロセスの開拓とその作用機構の解明

研究課題名（英文） Clarification of reaction behavior in effective cellulose hydrolysis by novel vapor catalyst method

研究代表者 恩田歩武（ONDA AYUMU）

高知大学・教育研究部総合科学系・助教

研究者番号：80335918

研究成果の概要（和文）：水蒸気法によるセルロースの加水分解により、グルコース収率 40 C-% を得た。また、結晶性の多糖類ほど水熱反応と水蒸気反応で糖化収率の差が大きくなることを明らかとした。次に、気体触媒としてさまざまな物質の蒸気を検討したところ、ギ酸分子に触媒効果が確認された。一方で、酢酸やメタノールなどには反応阻害効果が見られ、分子のサイズ及び極性が触媒活性に影響を与えていることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：The novel vapor method gave 40 C-% yield of glucose in hydrolysis of crystalline cellulose. Investigation of effects of crystallinity of polysaccharides on the hydrolysis revealed that the vapor method is significantly effective for the hydrolysis of crystalline polysaccharides. The catalytic effect of various molecules was examined as vapor catalyst. Formic acid accelerated the yield of glucose, whereas acetic acid and methanol inhibited the reaction, and it was suggested that the molecular size and polarity have affected the catalyst activity.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：触媒化学

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：セルロース、グルコース、触媒、再生可能資源、バイオマス、水蒸気

1. 研究開始当初の背景

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」の確立をめざした研究を行う。セルロースはグリコシド結合した β -D-グルコースの分子鎖が水素結合で剛直に連結した直鎖状高分子である。そ

の可溶性・分解反応に、亜（超）臨界水中では 250℃以上を要す。その温度でグルコースは不安定であり、過分解や重合などの副反応が生じて、生成物はオリゴ糖やフラン類などの混合物となる。現在は、セルロース系バイオマスの加水分解として、酵素法および希硫酸法の実用化プロジェクトが実施されてい

るが、低反応性、酵素のコスト、容器の腐食、反応後の触媒の分離などの本質的な問題がある。触媒が分離されずに残存すると、得られたグルコースの変換反応における障害がおこる。

これまでの研究で、固体触媒によるグルコースからの乳酸生成や、スルホン化活性炭触媒による水熱条件下でのセルロースからの高選択的グルコース生成等を報告した。しかし現状では、多くの研究者も取り組んでいるが、固体触媒法は触媒活性は十分ではない。我々は、その研究の過程で、結晶性セルロース (Avicel 型) の加水分解を無触媒で行った場合に、亜臨界水中 (100-300°C) ではグルコース収率は最高 5%程度である対し、高温高压の水蒸気中 (200°C程度) では顕著に高い (最高収率 25%) ことを見いだした。このグルコース収率は、酵素や鉱酸を用いない報告例 (亜臨界水・超臨界水法: *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 8, 2000 他多数) と比べて既に高いレベルである。

なお、バイオマスガス化や植物廃棄物処理プロセスに対する水蒸気処理の研究例はあるが、主に水素生成や酵素反応への促進効果と報告されており (例えば、*石川島播磨技報* 44, 338 (2004-9))、セルロースの水蒸気反応で直接的に高いグルコース収率を得た報告例はない。

2. 研究の目的

本研究では、セルロースの加水分解反応に対する水蒸気の効果を解明し、更にその水蒸気反応における気体分子の触媒作用を検討することにより、新たなセルロース糖化法の開発を目的とした。気体の極性分子により、①セルロース結晶内の水素結合の緩和、②加水分解反応に対する触媒作用、③セルロースや生成する糖などとの容易な分離 (反応温度を利用した分留) が期待される。セルロース糖化に対する、導入する気体の極性分子および水蒸気分子の作用機構を解明する。

3. 研究の方法

1. 添加する極性分子の種類の検討

：水蒸気雰囲気下のセルロースに、反応温度 (120-200°C) での気体蒸気もしくは超臨界流体である極性分子を導入する。

1-1 加水分解を促進する分子の検討：沸点が低く、容易に糖と蒸留分離できる酸性分子を検討する。1-2 水素結合緩和を促す分子の検討：セルロース結晶の膨潤に対する効果を検討する。

2. 反応・生成物分析の方法の検討

2-1. セルロースの水蒸気反応：図 1 に装置の 1 例を示す。市販の微結晶セルロース (Avicel) をオートクレーブ内の台に置き、所定の温度で反応を実施する。水および添加

する極性分子は、気体または液体で導入する。空気酸化を避けるために、空気は窒素で置換除去する。

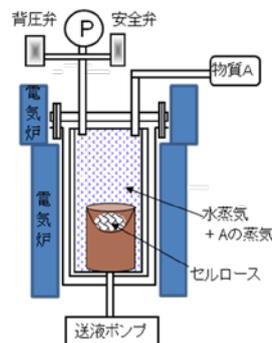


Fig. 1 reactor 1

2-2. 生成物分析：主に HPLC (糖およびフラン類は RI、有機酸は UV-vis) により行う。予想される副生成物の種類は多く、HPLC の他に、全有機炭素計、NMR, GC-MS、LC-MS、TOF-MS などを用いて多角的に行い、副生成物および反応におけるマスバランスを確実に把握する。

4. 研究成果

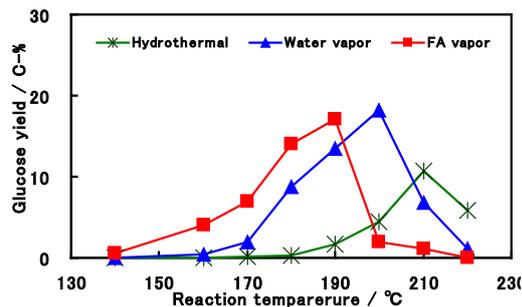


Fig. 2 Glucose yields by hydrothermal method (X), water vapor method (▲), and water vapor method with formic acid (■).

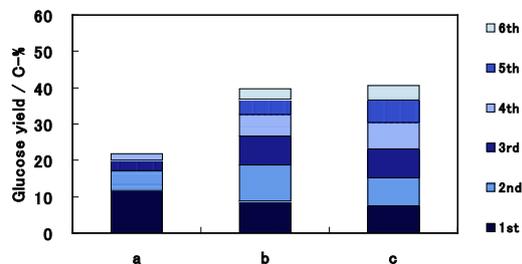


Fig. 3 Total glucose yields by hydrothermal method at 210 °C (a), water vapor method at 180 °C (b), and water vapor method with formic acid at 170 °C (c)

水蒸気反応法によるセルロースの加水分解を、水熱反応法と比較した。セルロースの加水分解における水熱反応の結果を Fig. 2 に示す。水熱反応において、グルコースの生成は 190 °C から始まり、最大収率は 210 °C 時の 11 C-%であった。一方、水蒸気反応ではより低温の 170 °C からグルコースが生成し始め、最大収率は 200 °C 時の 18 C-%と向上した。

また、反応基質の検討を行い、結晶性のものほど水熱反応と水蒸気反応で差が大きくなることを見出した。そのことから、水蒸気中では水分子が個々に動くことで、セルロース固体内にアクセスしやすくなったために加水分解が促進したと考えられる。また、最適な反応温度が低くなったためにグルコースの過分解反応が抑制されたことも、グルコース収率の向上に寄与したと考えられる。

次に、気体触媒としてさまざまな物質の蒸気を検討した。ギ酸の蒸気を水蒸気に混ぜて導入したセルロース加水分解の結果を Fig. 2 に示す。[ギ酸-水] 混合蒸気反応では、グルコースの生成はさらに低温の 160 °C から始まり、ギ酸蒸気による触媒効果が見られた。しかしグルコースの最大収率は 190 °C 時の 17 C-%であり、ギ酸無しの場合と比べて大きな違いが見られなかった。それはギ酸がセルロースの加水分解だけではなく、グルコースの過分解にも触媒作用を示したためと考えられる。一方で、酢酸やメタノールなどには反応阻害効果が見られ、分子のサイズ及び極性が触媒活性に影響を与えていることが示唆された。

セルロースの加水分解におけるグルコースの生成速度は、水熱法で $k = 8.82 \times 10^{-8}$ であったのに対し、水蒸気法では $k = 3.55 \times 10^{-7}$ と大きくなり、ギ酸を添加した水蒸気法では $k = 1.19 \times 10^{-6}$ とさらに大きくなった。つまりセルロースの加水分解は水蒸気によって促進され、ギ酸の添加によってさらに促進されることが示唆された。また、様々な多糖およびオリゴ糖の加水分解の結果から、ギ酸は特にグリコシド結合の切断に作用していることが示唆された。

また、各反応でグルコースの選択率が最も高かった条件で、反応後の残渣を再び同条件で加水分解し、それを繰り返した結果を Fig. 3 に示す。210 °C の水熱反応では 22 C-%のグルコースが得られたのに対し、180 °C の水蒸気反応では 40 C-%と大幅に増加した。より低温での反応が脱水反応などの副反応を抑制したためと考えられる。また [ギ酸-水] 混合蒸気反応においては、さらに低温の 170 °C で 41 C-%の収率でグルコースが得られた。こ

の収率は、硫酸法、イオン液体法、酵素法以外の低環境負荷型プロセスの中ではとても高い値である。本研究により、本プロセスは非食用バイオマス資源の利用が期待される将来の持続型社会の実現に大きく貢献する可能性を示した。

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 A. Onda, "Selective Hydrolysis of Cellulose and Polysaccharides into Sugars by Catalytic Hydrothermal Method Using Sulfonated Activated-carbon", J. Jpn. Petroleum Inst., 55, 73-86 (2012).
- ② Zhang, C., Yanagisawa, K., Tao, H., Onda, A., Shou, T., Kamiya, S., Solvothermal One-Step Synthesis and Effect of Carbon on Properties of Ruthenium Sulfide Catalysts, Catal. Lett., 査読有, 141, 1311-1315 (2011)
- ③ Kozawa, T., Onda, A., Yanagisawa, K., Kishi, A., Masuda, Y., Effect of water vapor on the thermal decomposition process of zinc hydroxide chloride and crystal growth of zinc oxide, J. Solid State Chem., 査読有, 184, 589-596 (2011)
- ④ Ogo, S., Onda, A., Yanagisawa, K., Selective synthesis of 1-butanol from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts, Appl. Catal. A, 査読有, 102, 188-195 (2011)

[学会発表] (計 40 件)

- ① 飯田祐己, 恩田歩武, 柳澤和道, 水蒸気法によるセルロースからグルコースへの選択的加水分解, 第 108 回触媒討論会, 北見 (2011/9/20-22)
- ② 恩田歩武, 触媒による多糖類バイオマスの分解反応, 第 8 回バイオマス変換触媒セミナー, 高知 (2011/07/01)
- ③ 飯田祐己, 恩田歩武, 木下晶太, 柳澤和道, セルロースからグルコースへの加水分解に対する水蒸気の効果, 2P09, 第 106 回触媒討論会, 甲府, (2010/9/15-18)

[図書] (計 2 件)

- ① 恩田歩武, 炭素固体酸: スルホン化活性炭, 触媒調製ハンドブック (岩本正和 監修), エヌ・ティー・エス, p. 636-637 (2011).

[産業財産権]

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

恩田 歩武 (ONDA AYUMU)
高知大学・教育研究部総合科学系・助教
研究者番号：80335918

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし