

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410055

研究課題名(和文) 光触媒水素発生反応を組み合わせた完全バイオマスリフォーミングの構築

研究課題名(英文) Biomass-reforming by photocatalytic hydrogen production

研究代表者

保田 昌秀 (Yasuda, Masahide)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：00174516

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：タケ、イナワラ、ススキ、イタリアンライグラス、ネピアグラスの同時糖化発酵によるバイオエタノールの副生産物であるキシロースは、白金担持酸化チタンによる光触媒反応(PR)によってエネルギー変換効率73～91%で水素に変換した。クロレラの酵素加水分解物のPRでは、乾燥クロレラ10g当たり579mgの水素が得た。植物油類とメタノールのエステル交換反応で合成されるバイオディーゼルの副生物であるグリセロールおよび未反応のメタノールはPRによって高効率で水素に変換した。犠牲剤に種々の構造の異なるアミン類を用いてPRを検討した結果、すべての炭素にアミノ基または水酸基が置換すると水素発生収率が高くなった。

研究成果の概要(英文)：Bioethanol, biodiesel, and biogas have gained much attention as sustainable energy alternatives to petroleum-based fuels. Bio-ethanol production from lignocelluloses is the most typical method to provide liquid fuel, since they are not directly in competition with food sources. However, ethanol concentration is usually too low to separate by distillation at a low-energy cost. Gaseous H₂ is spontaneously isolated without operation to separate. Therefore, H₂ production is an economical approach to biofuels. We dealt with the photocatalytic H₂ production (PR) using sacrificial water-soluble materials derived from lignocelluloses, lipids, and chlorella. Lignocellulosic Italian ryegrass (2.00 g) was turned into H₂ (78.7 mg) through alkali-treatment, hydrolysis, and PR processes. The PR process of glycerol (10.4 g) and methanol (11.3 g), which were by-products in biodiesel-synthesis, formed H₂ (3.10 g). Dried chlorella (10 g) was turned into H₂ (578 mg) by protease-hydrolysis and PR.

研究分野：光触媒化学

キーワード：リグノセルロース バイオディーゼル クロレラ アミン類 糖類

1. 研究開始当初の背景

バイオマスからの燃料合成（バイオマスリフォーミング）は、再生可能エネルギーの獲得の観点から重要となっている。宮崎大学では、5年間（2009-2014）文部科学省重点経費「特別経費 大学の特性を生かした多様な学術研究機能の充実」によって、食糧と競合しないリグノセルロースからのバイオエタノール生産を検討してきた。その結果、次の問題点および知見が明らかになっている。

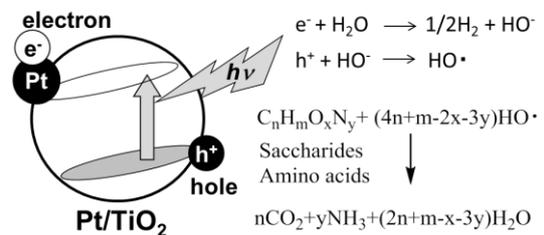
(1)リグノセルロースからのバイオエタノール生産では、エタノール濃度は最大でも4%程度であり、無水エタノールの製造には蒸留操作等の膨大なエネルギーを要する。リグノセルロースからのバイオエタノール生産は、価格的にガソリン等との化石燃料に打ち勝つことができない。そこで、セルロースをガス化して、蒸留操作なしで自発的に分離できることが望まれる。

(2)セルロースを熱反応でガス化するプロセスでは、6当量の水素しか発生できないが、光触媒を活用する方法では倍の12当量の水素に変換できる。そのために、光触媒技術の活用が有望である。

(3)我々は、糖のような水酸基が置換した炭素が連続する構造を持つ物質が光触媒によって二酸化炭素と水に完全分解し、水素発生電子源として優れていることを見出した。

2. 研究の目的

バイオマスからの燃料合成を効率的に行うために、難発酵性および難生分解性副生物の有効活用が不可欠である。そこで、白金担持酸化チタン(Pt/TiO₂)による光触媒水素発生のための犠牲剤（電子源、C_nH_mO_xN_y）として、これらの物質を有効活用し、その分解機構および効率化について検討する。得られた知見から、従来から行っている酵素による糖化と光触媒水素生産を組み合わせた完全バイオ水素プロセスを構築する。



3. 研究の方法

(1)リグノセルロースの前処理と加水分解酵素の検討：リグノセルロースからの水素発生は酵素糖化および光触媒水素生成プロセスで進行する。光触媒の光吸収を阻害するバイオマス中の着色物質の除去およびセルロース成分の糖化を促進するための前処理方法の検討および加水分解酵素の最適化によつ

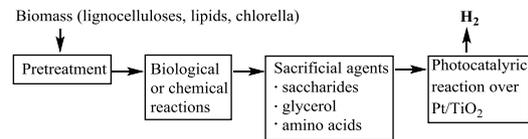
てプロセスの最適化を図る。

(2)糖化溶液およびバイオディーゼル合成時の副生物を犠牲剤とする水からの光触媒水素発生：リグノセルロースの糖化によって生成するグルコースおよびキシロースを犠牲剤として用いて、水からの光触媒水素発生反応を行い、糖化液中の阻害物質の影響、触媒寿命などを検討する。また、グリセロールは植物油類のメタノールとのエステル交換反応（バイオディーゼル合成）から副生物するものであり、これを犠牲剤に用いる白金担持酸化チタン光触媒水素発生反応を行い、バイオディーゼル合成副産物の光触媒リフォーミングを行う。

(3)「隣接酸素原子アシスト」の反応速度解析：我々は、「すべての炭素に水酸基が置換した場合に、水素発生量が理論量に近くなる」という隣接酸素原子アシストを見出している。本研究では、犠牲剤に種々のアルコールおよびアミンを用いて、単位時間当たりのガス発生量から犠牲剤分解反応の速度定数を求め、反応速度定数に及ぼす隣接酸素原子アシストについて検討する。

4. 研究成果

バイオマスとして、リグノセルロース、バイオディーゼル合成時の副産物であるグリセロール、およびクロレラを用いて、生化学的処理または化学処理によって生成する糖類、グリセロール、アミノ酸を犠牲剤に用いた光触媒水素発生反応による水素転換について検討を行った。

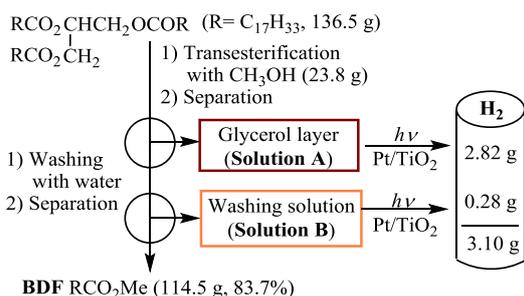


(1)リグノセルロースの前処理→同時糖化発酵(SSF)→キシロースの光触媒水素転換(PR)プロセスについて検討した。論文7において、リグノセルロースとして、タケ、イナワラ、ススキ、を用いた。糖化工程と光触媒反応の妨げとなるリグニンおよび着色物質を除くためにアルカリ前処理を行った。アルカリ処理物について、セルラーゼ(Acremozyme KM)およびキシラナーゼ(Sumizyme X)および酵母菌を用いて同時糖化発酵(SSF)を行い、エタノールとキシロースを得た。最も収率の高かったイナワラで、エタノールおよびキシロースの収率がそれぞれ86%および96%であった。次にキシロースを犠牲剤とする白金担持酸化チタン光触媒による水素発生(PR)を検討した。タケ、ススキ、イナワラのSSFで得たキシロースを犠牲剤とした場合、水素発生収率はそれぞれ74%,96%,97%であった。エネルギー変換効率を燃焼熱で比較すると、エタノールおよび水素の合計の燃焼熱は、タケ、ススキ、イナワラに含まれる糖質の燃焼熱を基準として、それぞれ73.4%,91.1%,

85.0%が回収されることが分かった。これによって、SSF→PR プロセスがバイオマスからのバイオ燃料合成として有用であることが示された。

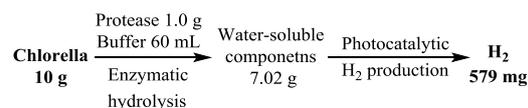
また、論文5において、リグノセルロースとしてイタリアンライグラスとネピアグラスを用いるSSF→PR プロセスについて検討した。イタリアンライグラスとネピアグラスからのエネルギー変換効率はそれぞれ82.7%および77.2%であることが分かった。これは論文4で発表した「イタリアンライグラスの同時糖化共発酵(SSCF)によるエタノール収率84.6%,エネルギー回収率82.7%」と同等であった。

(2)グリセロールおよびクロレラ加水分解物を犠牲剤とする水からの光触媒水素発生について検討した。グリセロールは植物油類のメタノールとのエステル交換反応(バイオディーゼル合成)から副産物するものであり、これを犠牲剤に用いる白金担持酸化チタン光触媒水素発生反応を行い、バイオディーゼル合成副産物の光触媒リフォーミングを行った。植物油(136.5 g, 0.154 mmol),メタノール(23.8g, 0.743 mmol)、NaOH(0.485 g, 0.012 mmol)の混合物を61°Cで1時間加熱した。その後分液によってグリセロール(溶液A)を収率73.3%で得た。また、バイオディーゼルの水洗浄によって、未反応メタノール(溶液B)を回収した。溶液Aおよび溶液Bを犠牲剤とする白金担持酸化チタン光触媒による水素発生によって、水素をそれぞれ2.82 gおよび0.28gを得た。これは燃焼熱で計算したエネルギー回収率ではほぼ100%に相当することが分かった。副産物のグリセロールと未反応のメタノールを同時に水素の変換できるシステムとして有用であると思われる。



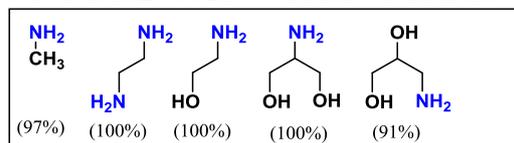
また、クロレラは淡水性単細胞緑藻類であり、細胞中にあるクロロフィルによって光合成が行われ、空気中の二酸化炭素、水、太陽光とごく少量の無機質があれば大量に増殖することができる。しかし、クロレラの成分は、蛋白質45%、脂質20%、糖質20%などであることが知られており、糖質が少ないためにバイオエタノールの原料としては不向きである。そこで、クロレラからの水素生成を、酵素による加水分解およびPt/TiO₂による水素生成反応で行った。論文2では、クロレラの酵素加水分解物を犠牲剤とする光触媒水

素生成反応では、乾燥クロレラ 10 g 当たり 579 mg の水素が得られることを明らかにした。

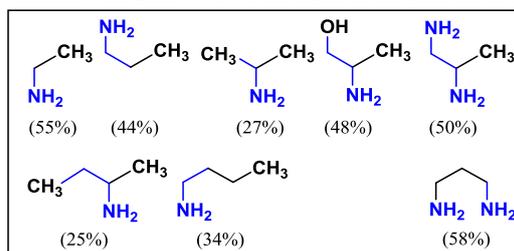


(3)我々は、アルコールを犠牲剤とする白金担持酸化チタン光触媒水素発生反応において、「すべての炭素に水酸基が置換した場合に、水素発生量が理論量に近くなる」という隣接酸素原子アシストを見出している。本研究では、犠牲剤に種々のアミンを用いて、水素発生収率を検討した(論文8)。その結果、アミノ基の置換した炭素の隣接する炭素上に酸素原子および窒素原子などのヘテロ原子が置換すると水素発生収率が高くなることが分かった。これによってアミンおよびアルコールの両方について「隣接ヘテロ原子アシスト効果」が確かめられた。

高収率で水素を発生する犠牲剤=すべての炭素にヘテロ原子が置換



水素の収率が低い犠牲剤=ヘテロ原子が置換していない炭素原子がある



また、論文3では、構造の異なる単糖を犠牲剤として用いる光触媒水素発生反応の限界量子収率(Φ^{∞})とヒドロキシラジカルの水素引き抜き反応速度定数(k_R)を求めた。その結果、グルコースで高い値となり、マンノースで小さい値となった。このことから、ヒドロキシラジカルによる水素引き抜きは、2位の水素から開始されることが予想された。

Table 1. 量子収率の比較

Saccharides	Φ^{∞}	k_R
Ascorbic acid	0.053	20.6
Xylitol	0.069	15.2
Sorbitol	0.044	11.3
Gluconic acid	0.029	8.6
Glucose	0.040	11.9
Galactose	0.064	6.1
Mannose	0.116	0.9
Sorbose	0.047	4.9
Fructose	0.044	3.8
Sucrose	0.026	2.6
Cellobiose	0.063	1.0

これらの1)から3)の成果をまとめて、総説(論文1)および図書として発表した。

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 7 件)

- ① Sacrificial hydrogen production over TiO₂-based photocatalysts: polyols, carboxylic acids, and saccharides, M. Yasuda, T. Matsumoto, T. Yamashita, *Renewable and Sustainable Energy Review* (査読有), in press (2017)
- ② Sacrificial hydrogen production from enzymatic hydrolyzed Chlorella over a Pt-loaded TiO₂ photocatalyst, M. Yasuda, S. Hirata, T. Matsumoto, *J. Japan Institute of Energy* (査読有), **95**, 599-604 (2016)
- ③ Quantum yields for sacrificial hydrogen generation from saccharides over a Pt-loaded TiO₂ photocatalyst, M. Yasuda, R. Kurogi, T. Matsumoto, *Research on Chemical Intermediates* (査読有), **8**, 1303-1309 (2015)
- ④ Fuelization of Italian ryegrass and Napier grass through a biological treatment and photo-catalytic reforming, M. Yasuda, Misriyani, Y. Takenouchi, R. Kurogi, S. Uehara, and T. Shiragami, *J. Sustainable Bioenergy Systems* (査読有) **5**, 1-9 (2015)
- ⑤ Italian ryegrass (*Lolium multiflorum* Lam) as High Potential Bio-ethanol Resource, M. Yasuda, Y. Takenouchi, Y. Nitta, Y. Ishii, and K. Ohta, *BioEnergy Research* (査読有), **8**, 1303-1309 (2015)
- ⑥ Hydrogen production from residual glycerol from biodiesel synthesis by photocatalytic reforming, M. Yasuda, R. Kurogi, T. Tomo, and T. Shiragami, *J. Japan Institute of Energy* (査読有), **93**, 710-715 (2014)
- ⑦ New approach to fuelization of herbaceous lignocelluloses through simultaneous saccharification and fermentation followed by photocatalytic reforming, M. Yasuda, R. Kurogi, H. Tsumagari, T. Shiragami, and T. Matsumoto, *Energies* (査読有), **7**, 4087-4097 (2014)
- ⑧ Neighboring Hetero-atom Assistance of Sacrificial Amines to Hydrogen Evolution Using Pt-loaded TiO₂-photocatalyst, M. Yasuda, T. Tomo, S. Hirata, T. Shiragami, and T. Matsumoto, *Catalysts* (査読有), **4**, 162-173 (2014)

[学会発表] (計 6 件)

- ① Photo-catalytic Reforming of Saccharides for Biomass-to-Energy Conversion M. Yasuda, The 11th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (KJFP 2015), (Oral, Invited lecture) June 26-28, 2015, Bareve Hotel (Jeju, Korea)
- ② 糖類を犠牲剤とする白金担持酸化チタ

ン光触媒水素発生における速度論的解析, 黒木 涼・白上 努・保田昌秀, 日本化学会第 95 春季年会、1PA035、平成 27 年 3 月 25-28 日 (日本大学船橋キャンパス)

- ③ Synthesis of Mn-loaded Ti_xSi_{1-x}O₄ composite acting as a visible- light driven photocatalyst, ミスリアニ、エコ スリ クナルチ、白上努、保田昌秀、固体・表面光化学討論会、平成 26 年 12 月 16 日、京都大学楽友会館
- ④ New Approach to Fuelization of Lignocellulosic Materials through Photocatalytic Reforming, M. Yasuda, The 10th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (KJFP 2014), (Oral, Invited lecture) June 21-23, 2014, 2014, Ewha Woman University (Seoul, Korea)
- ⑤ 酸化チタン光触媒を用いるバイオディーゼル合成副産物の水素転換、保田昌秀、黒木涼、塘貴幸、白上努、日本化学会第 94 春季年会、平成 26 年 3 月 27-30 日、名古屋大学東山キャンパス

[図書] (計 1 件)

- ① Photocatalytic reforming of lignocelluloses, glycerol, and Chlorella to hydrogen, M. Yasuda, *Frontiers in Bioenergy and Biofuels*, Eds by Eduardo Jacob-Lopes and Leila Queiroz Zepka, Chapter 19, 391-406 Intech (2017)

[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

保田 昌秀 (Masahide Yasuda)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：00174516

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

白上 努 (SHIRAGAMI, Tsutomu)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：60235744

鳶越 恒 (SHIMAKOSHI, Hisashi)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：00284539

松本 朋子 (MATSUMOTO, Tomoko)

宮崎大学・産学地域連携センター・助教

研究者番号：80641878

(4) 研究協力者
Wonyoung Choi (Postech, Korea)