

チュラーロンコーン大学（タイ） 研修報告書

水熱前処理におけるカーボンナノチューブ触媒の影響

工学研究科 機械物理工学専攻 古株 拓弥

1. はじめに

2015年8月6日から同年9月3日の間、タイのチュラーロンコーン大学およびタイランド・サイエンスパーク NANOTECH において研究を行った。以下に得られた成果を報告する。

2. 共同研究テーマの概要

近年、木質系バイオマスが再生可能な資源として注目されている。木質系バイオマスを利用するためには、その構造を分解し、セルロースを経て単糖であるグルコースにする必要がある。この方法の一つに酵素加水分解がある。酵素加水分解では、水熱前処理によって木質系バイオマスの構造を分解し、酵素を用いてセルロースをグルコースへと変換する。しかし、木質系バイオマスの強固な構造およびセルロース同士が形成する結晶構造のために水熱前処理では効率よく分解が進まない。そのため、水熱前処理中に固体酸触媒を加えて分解を促進させようという研究が行われてきた。共同研究では、タイバイオマスの一つであるユーカリを試料に用いて、ナノ材料であるカーボンナノチューブに酸化処理、酸処理を行って四種類の触媒を用意し、水熱前処理におけるその影響を調べた。

3. 共同研究スケジュール

- ・ 2015年3月~7月 テレビ電話を用いた事前ミーティング
- ・ 2015年8月6日~9月3日 研究期間（8月21日：中間発表，8月28日：最終発表）
- ・ 2015年9月4日 帰国
- ・ 2015年10月中 日本における追加実験

4. 共同研究派遣先の概要

派遣先 : Chulalongkorn University

National Science and Technology Development Agency, National Nanotechnology Center

所在地 : Bangkok, Thailand

指導教員 : Tawatchai CHARIPANITKUL

専攻分野 : 化学工学, 粉体工学

研究内容 : カーボンナノ粒子の合成および応用, 金属化合物粒子の合成および応用 など

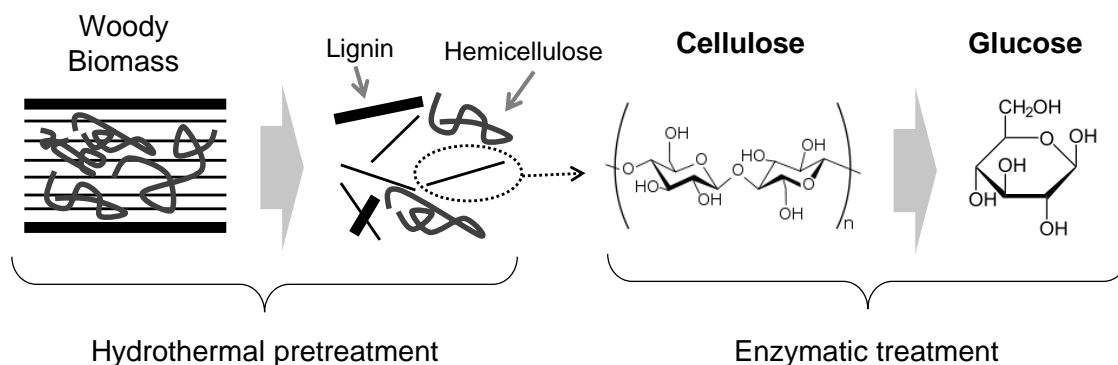


Fig. 1 Process flow of enzymatic hydrolysis.

5. 共同研究内容

5. 1 研究背景・目的

熱帯気候であり、農業を主とするタイではバイオマスが重要なエネルギー源となっている。タイのバイオマスの一つに挙げられるユーカリはタイ全土に分布しており、生長速度が速く、また劣悪な環境においても育つといった特徴から様々な用途で利用されている。近年、地球温暖化や石油資源の枯渇といった問題から世界的に再生可能エネルギーであるバイオエタノールへの関心が高まっており、特に原料に木質系バイオマスを用いて生成されるバイオエタノールに注目が集まっている。そのため、タイにおいても木質系バイオマスの代表であるユーカリをバイオエタノール生産の原料として利用しようという試みが進められている。

この木質系バイオマスから得られるバイオエタノールは第二世代バイオエタノールと言われており、トウモロコシやサトウキビなどの第一世代バイオエタノールと異なり、食料と競合しない。この第二世代バイオエタノールは、

- ① 木質系バイオマスの成分の一つであるセルロースをグルコースに分解
- ② グルコースを発酵処理でエタノールへと変換

以上の二つの過程を経て生成される。この①の過程に用いられる方法の一つに酵素加水分解が挙げられる。この方法では酵素を用いてセルロースをグルコースへと分解する。木質系バイオマスはその主成分であるセルロース、リグニン、ヘミセルロースの三つが複雑に絡み合った強固な構造を有しており、加えてセルロース同士が結晶構造を形成しているため、酵素がセルロースに作用してグルコースを生成するためにはこれらの構造を壊す必要がある。この手法としてよく用いられるのが、高温高圧水を用いて木質系バイオマスの構造を破壊する水熱前処理である。この処理を行うことで酵素がセルロースに作用しやすくなり、グルコースの収率を向上させることができる^[1]。本研究でもこの水熱前処理を用いた酵素加水分解の研究が進められているが、分解効率が悪いという問題がある。

この問題を解決する方法に固体酸触媒を用いる方法がある。固体酸触媒とは固体に酸処理を施して酸基を付加したものである。近年、この触媒材料として注目されているのが 1990 年代に発見されたカーボンナノチューブ (CNT) である^[2, 3]。CNT は従来の触媒材料に比べて、比表面積が大きい、熱的に安定である、そして表面の機能化が容易であるといった特徴を持っているため高機能な固体酸触媒になると期待されている^[4]。しかし、CNT を固体酸触媒として用いた研究は少なく、また本研究で用いる水熱前処理においても CNT 触媒を用いた報告はなされていない。

本研究では CNT に酸処理、酸化処理を施して酸基であるスルホ基を付加して四種類の触媒を作製し、試料にユーカリを用いて水熱前処理を行い、CNT 触媒の効果を調べることを目的とした。

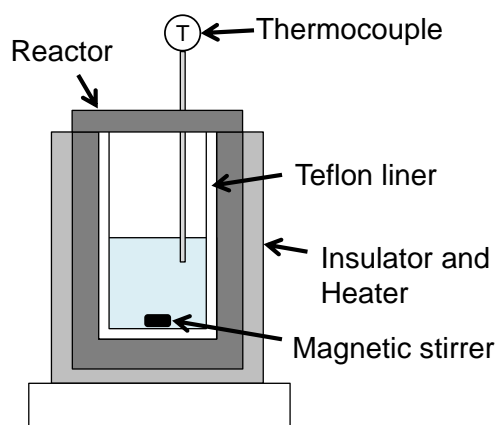


Fig. 2 Schematics of batch reactor.

Table 1 Experimental condition.

Material	Eucalyptus	Cellulose
Feedstock weight	1.0 g	0.6 g
Particle size	45 – 90 μm	20 μm
Catalyst weight		0.10 g
Total weight		30 g
Temperature		200 $^{\circ}\text{C}$
Holding time		0 s

Table 2 Acid site density of each catalyst.

	Acid site density [mmol/g _{cat}]
SW	-0.72
O-SW	-2.19
A-SW	1.44
OA-SW	0.62

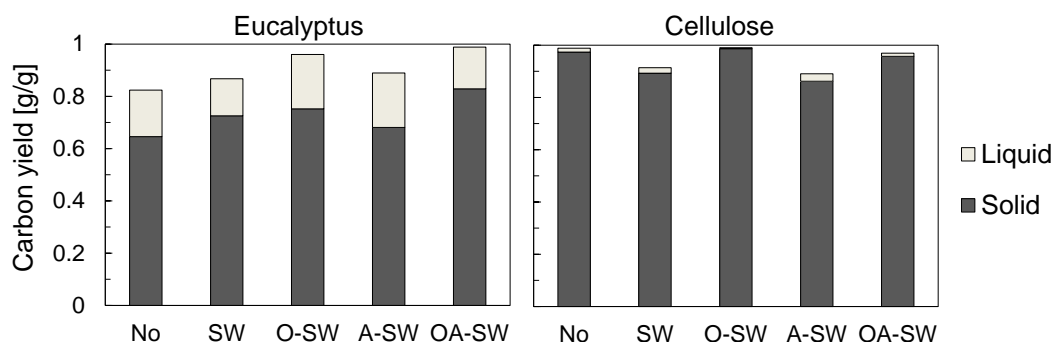


Fig. 3 Carbon yield after hydrothermal pretreatment (Left: Eucalyptus, Right: Cellulose).

5. 2 実験・分析

本研究では以下に示す4種類のCNT触媒を用意した。CNTは名城ナノカーボン株式会社から購入したMEIJO eDIPS EC2.0を用いた。

- [1] 処理をしないCNT（以下，SW）
- [2] 酸化処理を行ったCNT（以下，O-SW）
- [3] 酸処理を行ったCNT（以下，A-SW）
- [4] 酸処理および酸化処理の両方を行ったCNT（以下，OA-SW）

酸化処理は触媒表面の表面積を大きくすることで付加される酸基の数の増加を期待して行った。酸処理は触媒表面にスルホ基を付加するために行った。作製した触媒を評価するために、イオン中和滴定を用いて触媒の酸濃度を測定した。図2に水熱前処理で用いたバッチ式反応器の概略図、表1に実験条件をそれぞれ示す。試料はユーカリに加えて、モデル物質であるセルロースも使用した。ユーカリに含まれるセルロースの割合が約60%であったため、セルロースの投入量を0.6gに決定した。試料と触媒を反応器に投入し、約4 K/minの昇温速度で200 °Cまで加熱したのち、氷水を用いて反応器を急速冷却させた。また、対照実験として触媒を用いない水熱前処理も行った（以下，No）。処理後のサンプルをすべて回収したのち、遠心分離機を用いて固体と液体に分離した。処理後の炭素収支を計算するために、固体サンプルの組成比をCHN分析器、液体サンプルの全有機炭素量をTOC分析器で調べた。また、液体サンプル中の成分を調べるためにHPLC（高速液体クロマトグラフィー）を用いて分析を行った。

5. 3 結果・考察

表2に各触媒の酸濃度を示している。ここで、負の値は塩基濃度を示している。SW触媒が塩基濃度を示していることから、CNTは元々塩基濃度をもっていることがわかる。酸化処理のみを行ったO-SWはSWに比べて塩基濃度が高くなっている。この処理は表面積を増やすために行ったが、意図せず塩基濃度を増加させることになった。一方、酸処理を行ったA-SWとOA-SW触

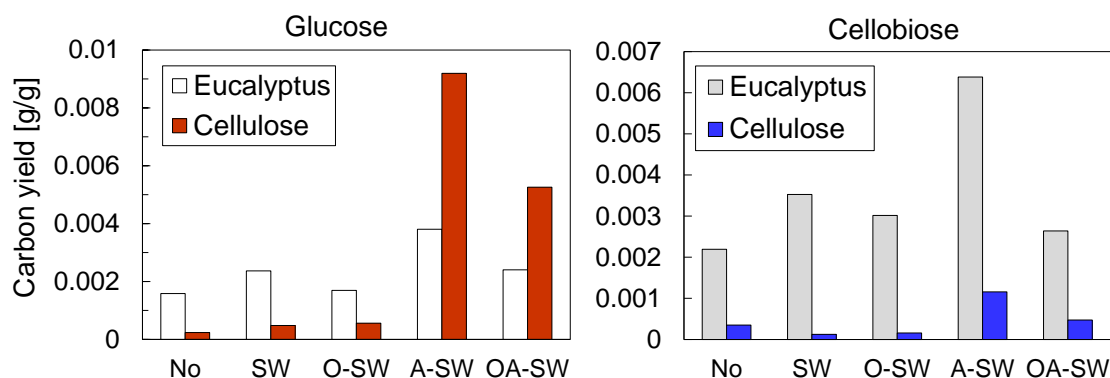


Fig. 4 Yield of glucose (Left) and cellobiose (Right).

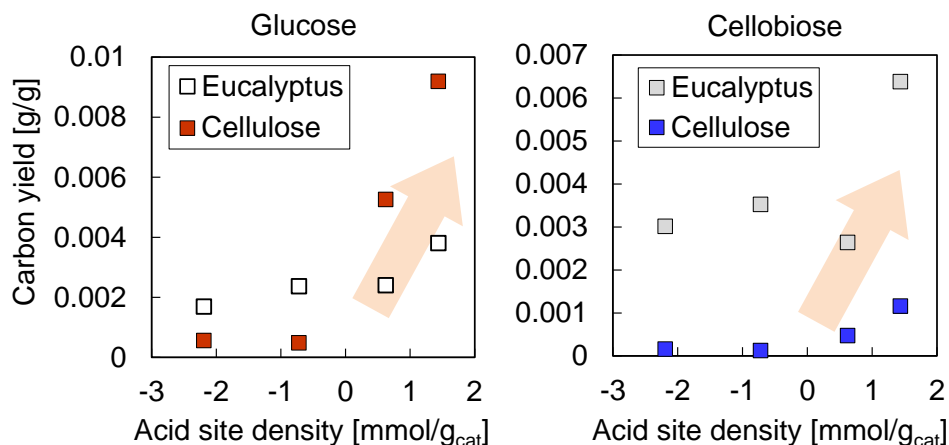


Fig. 5 Relation between product yield and acid site density.

媒は酸濃度をもっており、CNT 表面にスルホ基を付加することに成功したと考えられる。OA-SW の酸濃度が A-SW に比べて低くなっているのは、さきほどの SW と O-SW 触媒の結果と同様に酸化処理によるものであると考えられる。以上の結果から、CNT は本来塩基濃度をもっており、酸濃度をもたせるためには酸処理が必要であることが明らかとなった。

図 3 には各実験における炭素収支を示している。炭素収支は処理後のサンプルに含まれる炭素量を投入前の試料に含まれる炭素量で除した値である。今回実験で用いたバッチ式反応器では、すべてのサンプルを回収するのが難しいに関わらず、炭素収支がすべての実験で 80 % を超えており、議論をする上では十分な値である。ユーカリを用いた実験では液体の割合が高くなっている。この原因はセルロースと比較して水中に容易に溶解するリグニンとヘミセルロースであると考えられ、この結果からユーカリの構造が破壊されたことが確認できた。

水熱前処理後の液体に含まれる成分を調べ、その中でグルコースとセロビオースに注目した。セロビオースはグルコース二分子が 1,4 β -グルコシド結合したもので、水熱前処理におけるグルコースの前段階の物質である。これらの物質が水熱前処理後の液体に含まれているということはセルロースの結晶構造が破壊されたことを示している。以上をふまえ、各触媒を用いた水熱前処理後の液体に含まれるグルコースとセロビオースのそれぞれの収率を示したグラフを図 4 に示す。この図中で用いた収率は、液体中に含まれるグルコース（セロビオース）の生成量を、試料に含まれるセルロースがすべて分解したときに理想的に得られるグルコース（セロビオース）の生成量で除したものである。酸処理のみを行った A-SW において、グルコース、セロビオースともに最大の収率を示した。また酸濃度を持っていた A-SW、OA-SW は触媒を用いなかった実験に比べて高い収率を示している。この結果から酸濃度を持つ CNT 触媒は水熱前処理において有効であることが確認された。

A-SW 触媒はもっとも高い酸濃度をもっていただけということ結果から、触媒の酸濃度とこれらの物質の生成量に関係があると考え、横軸に酸濃度、縦軸に物質の生成量を取り、これらの関係を調べた。そのグラフを図 5 に示す。この結果から、グルコースとセロビオースの生成量は触媒の酸濃度が増えると、それにともない増加する傾向を示した。一方で、生成量は塩基濃度に依存しないことも示された。以上から水熱前処理において、CNT 触媒上の酸濃度が水熱前処理において重要な役割をもつことが明らかとなった。

6. まとめ

酸処理および酸化処理を CNT に行い、四種類の CNT 酸触媒を作製した。各触媒の酸濃度を調べた結果、CNT 自身は塩基濃度を持ち、酸処理をした触媒のみが酸濃度を示したため、CNT に酸濃度をもたせるためには酸処理が必要であることが明らかとなった。水熱前処理後の液体に含まれるグルコースとセロビオースの収率を調べた。触媒を加えなかった結果と比べて、酸濃度を

もつ触媒を用いたときに高いグルコースおよびセロビオースの収率が得られ、酸濃度をもつCNTは水熱前処理において有効であることが示された。また、これらの収率と酸濃度の関係を調べたところ、酸濃度は水熱前処理に影響を与える一方で、収率は塩基濃度に依存しないことが明らかとなった。

本研究では酵素加水分解の第一段階である水熱前処理におけるCNT触媒の有効性を確認したにすぎない。酵素加水分解における有効性を確認するためには、触媒を用いて水熱前処理した固体に酵素処理を行い、得られるグルコースの収率を調べる必要がある。実際に、水熱前処理した固体をCNT触媒とともに酵素処理したが、全くグルコースを得ることができなかった。これはCNTが酵素処理に悪影響を及ぼしていることを示唆しており、酵素処理の際にはCNTを除去する必要がある。以上の点を踏まえて今後の研究に取り組んでいく。

7. 謝辞

海外共同研究を無事終えることができたのは多くの方にご協力していただいたおかげです。海外インターンシップ教育事業WG委員の鈴木先生、山本先生には説明会から最終報告会まで熱心に指導して頂きました。本研究を進めるにあたって松村先生、Tawathchai先生から多くのアドバイスをいただき、研究に打ち込むことができました。国際事業担当の藤原様には書類や手続きなどを支援していただきました。また、現地ではNANOTECHのスタッフ、チュラーロンコーン大学の学生、その他数えきれないたくさんの方に研究だけでなく生活も支えていただきました。協力してくださった皆様へ感謝の気持ちを伝えたく、謝辞にかえさせていただきます。

8. 参考文献

- [1] Sabiha-Hanim, S; Noor, A. M.; Rosma, A.: *Bioresource Technol.*, 102, 1234-1239 (2011).
 - [2] Iijima, S.: *Nature*, 354, 56-58 (1991).
 - [3] Iijima, S.; Ichihashi, T.: *Nature*, 363, 603-605 (1993).
 - [4] Yu, H.; Jin, Y.; Li, Z.; Peng, F.; Wang, H.: *J. Solid State Chem.*, 181, 432-438 (2008).
-