
チュラロンコーン大学（タイ） 研修報告書

多層カーボンナノチューブを用いたグルコースの水熱処理によるレブリン酸生成

工学研究科 機械物理工学専攻 橋本 壮侍

1. はじめに

2017年8月15日から同年9月12日の間、タイ王国（以下、タイと示す）のチュラロンコーン大学、タイ国立ナノテクノロジー研究センター（通称：NANOTEC）にて研究を行った。以下はその報告である。

2. 共同研究課題の決定

本研究室では、各種バイオマスおよびそのモデル物質の水熱処理に関する研究を行っている。タイのチュラロンコーン大学、NANOTECでは金属酸化物やカーボンナノチューブなどの合成、応用を専門としてナノテクノロジーに関する研究を行っている。これまでの研究成果からカーボンナノチューブには水熱条件での反応を促進する効果が確認されている。そこで今回の共同研究ではカーボンナノチューブを触媒として用い、グルコースの水熱処理におけるレブリン酸の生成収率に及ぼす影響をカーボンナノチューブの特性評価と合わせて確認した。

3. 共同研究スケジュール

8月15日 出国

8月18日～9月11日 研究、プレゼンテーション

9月12日 帰国

4. 共同研究派遣先の概要

派遣先：Chulalongkorn University, National Nanotechnology Center (Thailand)

所在地：(Chulalongkorn Univ.)タイ王国 バンコク (Nanotec)タイ王国 パトゥムターニー

指導教員：Dr. Tawatchai Charinpanitkul, Dr. Sanchai Kuboon

5. 共同研究内容

5.1. 概要

タイではホテイアオイなどの成長速度が速い水草の過剰繁殖が船舶の運行や河川の魚に悪影響を及ぼしている。近年、このホテイアオイなどのリグノセルロース系バイオマスを資源として有効利用することが期待されている。一方で、レブリン酸は種々の化学物質の合成に使用する基幹物質として需要度の高い化合物である。これまで、リグノセルロース系バイオマスをレブリン酸に変換する処理として水熱処理が用いられているが、硫酸や塩酸などの強酸触媒が用いられてきた。しかし、これら酸触媒は均一触媒（液体）かつ強酸であるために繰り返し利用や廃液の処理にコストを要する。そこで、不均一触媒（固体触媒）の利用が提案されており、既往の研究で水熱処理での触媒効果があると示されたカーボンナノチューブ（以下、CNTと示す）および酸処理カーボンナノチューブを本研究に用いる触媒として選定し、リグノセルロース系バイオマスの主成分セルロースのモデル物質であるグルコースからレブリン酸を生成する反応におけるその影響を確認することを本研究の目的とした。既往の研究においてはCNTを酸処理するために硝酸や硫酸が用いられてきたが、強酸を用いるよりも弱酸を用いた方が廃液処理工程でのコスト削減が期待できるため、本研究では酢酸を用いた。さらに本研究では、量産性に優れて熱的、化学的安定性の高いことから不均一触媒としての利用価値（繰り返し利用しやすい、使用コストが安い）が高いと考えられる多層カーボンナノチューブ（以下、MWCNTと示す）を使用した。

5.2. 実験

グルコースの水熱処理には Fig. 1 に示す回分式反応器を使用した。実験条件は Table 1 に示す。使用した MWCNT は Bayer 製 BAYTUBES C 70 P である。MWCNT の酸処理まず MWCNT を 2 g 秤り取り、秤量した MWCNT と酢酸 40 mL をテフロン容器に入れ、蓋をし、金属製の容器に入れて密閉した。これを 200 °C に設定したオーブンに入れた。8 時間後、氷水浴に浸けて反応を停止させた。十分に冷却させたら、脱イオン水により MWCNT 表面に付着している酢酸を洗い流した。pH 試験紙により廃液が中性になったことを確認して洗浄完了とし、その後、90 °C に保ったオーブン内に 24 時間入れ乾燥させた。乾燥後の MWCNT を酸処理 MWCNT (A-MWCNT) として実験に使用した。実験の手順に関しては以下の通りである。まず、調製したグルコース水溶液とスターラー攪拌子 (MWCNT を使用する場合は MWCNT も) をテフロン容器内部に入れ、このテフロン容器を反応器内部に入れ、密閉した。その後、反応器内部の圧力を窒素ガスを封入することで 2 MPa (室温下) まで上昇させた。ホットスターラー、ヒータージャケットを所定の温度に設定し、反応器底部、側面部より攪拌しながら加熱した。溶液の温度は熱電対により測定し、加熱速度は 10 °C /min に設定した。溶液温度が所定の温度に達したら、バルブをゆっくり開放し、液体サンプルを回収した。同様に、2 時間後、4 時間後とサンプルを回収した。回収した液体サンプルは全有機体炭素 (TOC) 分析計により炭素収支を確認、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により化合物の定性・定量分析を行った。既往の研究より、グルコースは Fig. 2 に示す反応経路を辿り、レブリン酸が生成されることが知られている。したがって、HPLC で分析では標準物質としてこれらの化合物を用いて分析を行った。

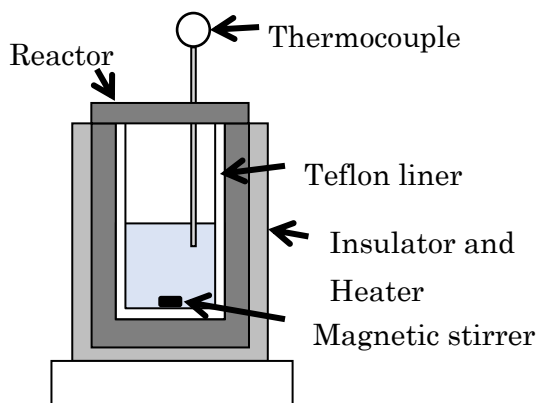


Fig. 1 Experimental apparatus

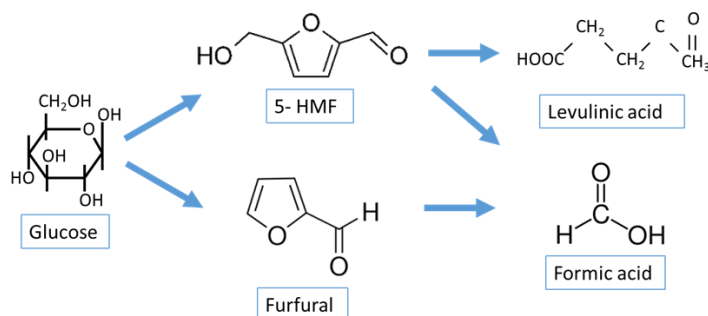


Fig.2 Reaction pathway of glucose

Table 1 Experimental condition

Feedstock	Glucose 0.2 mol/dm ³
Temperature	140, 150, 160, 200 °C
Pressure	2 MPa
Sampling time	0, 2, 4, 6 h
Catalyst	Non, Pristine MWCNT, Acid treated MWCNT (A-MWCNT)
Catalyst amount	0.24 g

5.3. 結果と考察

Fig. 4, Fig. 5 に液体生成物中における残存グルコース収率, レブリン酸収率を示す. 図から 140 °C から 160 °C では触媒を添加をしてもグルコースの分解反応が進行しなかったことがわかる. 200 °C においては分解は進行したが, レブリン酸は触媒を変えた場合で違いは見られず, いずれも低収率であった. この結果をもとに, 酸処理 MWCNT と未処理の MWCNT に違いがあるか実験使用前の MWCNT の構造特性を分析することで議論する. まず, 比表面積分析装置で BET 法による比表面積を分析したところ, Table2 に示すように酸処理したことにより比表面積がやや減少したことが確認できた. また, ラマン分光光度計により G/D 比を確認したところ, G/D 比においても若干の低下が確認された (Table3). これらの結果から, 酸処理により CNT 構造の破壊され, 欠陥やアモルファスの生成が考えられた. 一方, FT-IR の結果から, 酸処理によりカルボキシル基特有のピーク (3300-2500, 1720-1000-850 cm^{-1}) が確認されなかった. 加えて, 酸-塩基滴定により酸点密度を定量したところ, Table4 のような結果となり, 酸点は確認されなかった. 既往の研究において, 単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を硫酸で同様の処理をした時, 酸点のはっきりと確認され, 未処理の CNT を使用した場合と比較して反応が促進されたという報告がある. 従って本研究では, 酢酸処理による MWCNT 表面のカルボキシル基導入は成功しなかったと考えられる.

5.4. 結言

本研究では酢酸により MWCNT を酸処理し, 触媒なし, 未処理の MWCNT と比較することで水熱処理の触媒としての効果を確認した. その結果, 酸点や FT-IR のはっきりとした結果は確認されず, レブリン酸の収率にも顕著な変化は見られなかった. 酢酸は安定な弱酸であり, MWCNT 自身も熱的, 化学的に安定であることから, MWCNT にカルボキシル基を添加するには使用する酸を変更するか処理方法の再検討が必要であると考えられる.

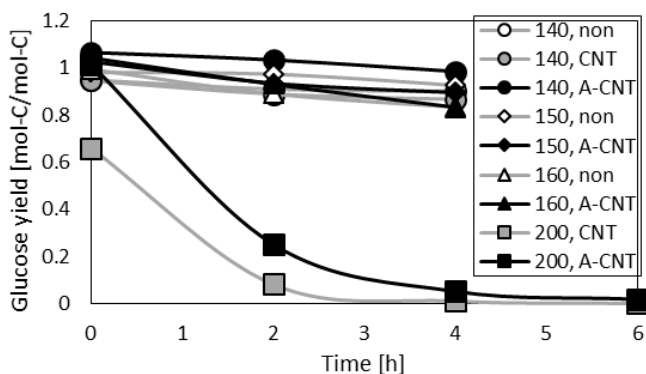


Fig. 3 Remaining glucose yield

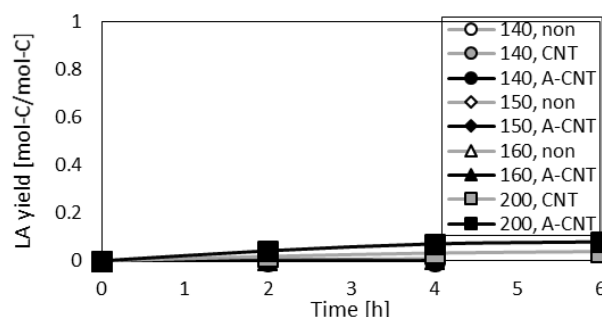


Fig. 4 Levulinic acid yield

Table 2 Specific surface area result

CNT type	BET specific surface area
Pristine MWCNT	139.037 m^2/g
A-MWCNT	124.301 m^2/g

Table 3 Raman spectrum result

CNT type	G band [-]	D band [-]	G/D ratio [-]
Pristine MWCNT	960.000	1008.866	0.952
A-MWCNT	1027.33	1108.66	0.927

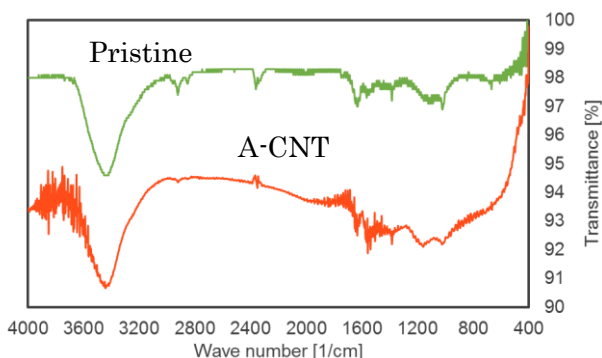


Fig. 5 FT-IR result

Table 4 Acid site density result

CNT type	Acid site density
Pristine MWCNT	0.4845 mol/g _{cat}
A-MWCNT (2017/9/8)	0.0167 mol/g _{cat}
A-MWCNT (2017/9/10)	-0.2167 mol/g _{cat}

*マイナスは酸点でなく塩基点を示す.

6. まとめ

本研究は主にタイ国立ナノテクノロジー研究センターで行われました。国立研究所の研究者やチュラロンコーン大学の博士課程の学生が研究しているという環境の中、研究を行ったことで彼ら、彼女たちから学ぶことが非常に多くありました。また、タイは主言語がタイ語であることから、日本人とタイ人の間でも発音に違いもあり、相手の英語が聞き取れ無いこと、あるいは自分の英語が伝わらないという経験、苦労が多々ありました。しかしながら、そのような状況の中、自分の伝えたいことをしっかりと伝え切る努力をすること、伝えようとする気持ちが大事であることを直に感じました。本プログラムを通して学んだことを忘れず、今後の研究に励みます。

7. 謝辞

本研究において、松村幸彦教授、チュラロンコーン大学の Charinpanitkul Tawatchai 准教授、ナノテクノロジー研究センターの Kuboon Sanchai 博士にはご指導していただき大変感謝しております。また、現地にて様々なサポートをしてくださったチュラロンコーン大学の学生、ナノテクノロジー研究センターの研究者の方々、派遣前後に様々な準備、手配をしてくださった実行委員の先生方、学生支援グループ国際事業担当の職員の方々には大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。