

原「エコ固体酸触媒」プロジェクト

研究概要集

平成 23 年 2 月 23 日

プロジェクトリーダー 原 亨和
財団法人 神奈川科学技術アカデミー

目次

1. 基本構想	(1)
2. 全体計画と遂行方針	(2)
3. 研究体制及び組織	(2)
4. 研究成果の概要	(4)
4.1 CSA の高性能化・大量生産技術の確立と民間企業への業務移管	(4)
4.2 CSA を用いた高効率セルロースバイオマス糖化プロセスの構築	(5)
4.3 HMF 合成触媒の創生	(5)
4.4 チタン酸ナノチューブ触媒	(6)
5. 課題及び今後の展望	(6)
6. 業績	(6)

<研究報告>

カーボン固体酸によるセルロースの糖化反応	1
カーボン系固体酸触媒の開発とセルロース糖化に及ぼす吸着の影響	5
カーボン固体酸の構造評価と酸触媒活性	13
最適条件におけるカーボン系固体酸触媒によるセルロースの糖化	17
カーボン系固体酸触媒による実バイオマス（バガス・稲わら・杉）の糖化	23
カーボン系固体酸触媒を用いたセルロース糖化の実プロセス化の検討	27
塩化亜鉛賦活法を用いた高表面積カーボン系固体酸触媒の調製	31
固体酸触媒によるグルコースからのフルフラール合成	37
固体酸触媒としてのチタン酸ナノチューブの応用	41

総 括

1. 基本構想

硫酸は様々な化成品の原料、汎用薬品、医薬品の製造に必要不可欠な触媒である。しかし、硫酸は繰り返しリサイクルできる触媒ではなく、中和等の硫酸触媒と製品の分離、廃酸処理に多くのエネルギーと労力を要する。また、硫酸は毒性と腐食性が高いため、安全性の確保、プラントの維持に費やされる労力を無視できない。従って、硫酸のような液体酸に依存する酸触媒反応プロセスを低環境負荷の高効率プロセスに変換することは今後の化学産業にとって大きな課題である。固体酸は繰り返し使用することができ、分離・回収が容易で毒性が少ないため、この課題をクリアする一つのキーワードである。硫酸の代替となる固体酸触媒の開発は重要なテーマであり、無機酸化物固体酸、高分子固体酸、無機酸化物-有機スルホン酸ハイブリッド材料を中心に研究が進められてきた。無機酸化物固体酸は化学産業で重要な触媒であるが、そのブレンステッド酸点の密度は低く、ある種のヘテロポリ酸を除き水の存在下で強酸として機能しない。重要な酸触媒反応プロセスの多くは水が存在する条件で進むため、この材料群を硫酸代替として用いるのは困難である。ナフィオンやアンバーリストに代表される高分子固体酸、有機スルホン酸を無機酸化物に結合した無機酸化物-有機スルホン酸ハイブリッド材料は水の存在下でも強酸として機能するスルホン酸基を高密度に保持した材料である。しかし、これらの材料は硫酸に比べて触媒活性が劣るだけでなく、スルホン酸基が外れやすく、高価であるため、そのユーティリティは制限されている。

このような状況下、我々は独自の発想に基づいて革新的な固体強酸：CSA(carbon-based solid acid: CSA)の開発に成功した。CSAはスルホ基の結合したナノサイズのカーボンシートが積層したドメインが乱雑に凝集したアモルファスカーボンであり、ドメイン間の間隙が反応場として機能する。不完全に炭化した有機物のスルホン化によって簡単に得られるCSAの特長は以下の3つに集約される。

- (1) 硫酸と同等、あるいはそれを上回る酸触媒活性もつ。
- (2) 熱的・化学的に安定な材料であり、連続使用、繰り返し使用しても、酸触媒能がほとんど低下しない。
- (3) セルロース、デンプン、糖類、重油・タール等の安価で豊富な原料から単純な方法によって合成できる。

本プロジェクトではCSAの高性能化、大量生産法の確立、CSAを触媒とした高効率セルロースバイオマス糖化プロセスの構築・実用化が主たる目的である。さらに本プロジェクトでは全く新しいタイプの低環境負荷固体酸触媒を創生することも目的としている。本プロジェクトは創造展開プロジェクトであるため、最も大きい目標はCSAを触媒とした高効率セルロースバイオマス糖化プロセスの構築・実用化であるため当該目標の背景を以下に記す。

セルロースバイオマス(農産廃棄物・雑草・廃木材・製材残渣)、非可食でんぷん(非可食米・食品残渣・残飯等)等の非可食資源を低エネルギー消費かつ低コストで高付加価値な化学資源に変換することは1.5次と言うべき産業を興し、農業、林業、食品産業を含めた多くの事業者を豊かにするだけでなく、持続的社会的基盤となる。セルロースとデンプンから得られるグルコースは着色料を含めた食品・食品添加物の原料に、また食品・医薬品に不可欠なアミノ酸の原料になる。またグルコースの異性化・脱水によって生じる5-ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)は様々なポリマーや医薬・食料品の原料として高い付加価値をもつ。さらに、ヘミセルロースから得られるキシロース等の5単糖からはフランやフラン樹脂の原料となるフルフラールを製造することが工業的に可能となっている。これらの化成品は現代社会を支える必須化学資源であり、その製造は石油化学に依存している。今後予想される化石資源の高騰、枯渇はこれらの必須化学資源の欠乏につながり、化石資源に乏しい我が国の社会基盤を危うくする。したがって化石資源に依存しない上記HMF、フルフラールの生産は社会のリスクを低減し持続的社会的基盤を確立する上でも重要である。

上記の産業を実現するにはセルロースバイオマスと非可食でんぷんの糖化プロセスとグルコースからHMFを製造するプロセスが必要であり、両プロセスは低エネルギー消費・低コストで建設・稼働できることが必要十分条件となる。実用性の高いセルロースの糖化プロセスとしてはセルラーゼを用いた酵素糖化法と硫酸を触媒とした硫酸法の2つが挙げられるが、これらはでんぷんの糖化プロセスに比べ未成熟である。酵素糖化法は現在国内外で主流の研究開発プロセスであり、先進的な米国では真菌、あるいは真菌由来のセルラーゼの改良による高効率セルロースバイオマス糖化プロセスの大プロジェクトをエネルギー省が進めている。しかし、これらのプロセスにおけるセルラーゼは多種のセルロースバイオマスには対応しておらず、そのプロセスは単一のセルロースバイオマスを大量に集めることができる大規模農業国に適しているため、我が国でそのまま展開するのは困難である。日本でも高効率セルラーゼ、あるいはセルラーゼを効率的に発現する生物の研究開発は盛んであり、多種多様のセルロースバイオマスに対応した優れたセルラーゼ、あるいは生物が生み出されているが、実用プロセスに使用する段階には至っていない。酵素糖化法のブレイクスルーは糖化速度と多種のセルロースバイオマスの高効率糖化である。なお、セルラーゼに基づく糖化法ではでんぷんを糖化することはできない。戦前に端を発する硫酸法はでんぷん、様々なセルロースバイオマスを迅速に糖化するプロセスであるが、硫酸と糖の分離、プ

ラントの耐用年数に問題あるため、未だ大規模プロセスとして大規模な展開が実現していない。これは同時に硫酸と同等の触媒能を有する固体酸触媒を用いればでんぷんとセルロースバイオマスの双方を糖化する低環境負荷プロセスが構築することを意味している。すなわち、CSA を触媒として用いることでこれまで構築できなかったプロセスが可能になる。また、現時点ではグルコースから HMF を製造する実用的プロセスが存在しないため、これを実現する固体触媒を創出することができればセルロースバイオマス糖化プロセスと合わせて上述の 1.5 次産業を実現することが可能となる。

2. 全体計画と遂行方針

研究の基本的な遂行方針は CSA の高性能化、大量生産技術の確立と民間企業への業務移管、CSA を用いた高効率セルロースバイオマス糖化プロセスの構築、および新規低環境負荷固体酸触媒の創生である。まず、CSA の合成条件—構造—触媒活性の相関を明らかにすると共に触媒を最適化する。最適化した CSA を安定かつ大量に合成できる手法を確立することによって実験室レベルのプロセス開発に必要な触媒を確保し、CSA を用いた高効率セルロースバイオマス糖化プロセスを実験室レベルで構築する。さらに CSA の大量生産技術を民間企業に業務移管することにより、共同研究民間企業によるプロセスのベンチスケールテスト、パイロットプラントテスト、フィージビリティスタディに必要な触媒の供給体制を構築する。また、新規低環境負荷固体酸触媒の創生では水溶液中のグルコースを HMF に変換する触媒を開発する。

本プロジェクトは創造展開プロジェクトであり、2 年間の基礎研究の後、2 年間の実用化開発に従事するように定められている。したがって前半 2 年間はサイエンスとテクノロジーであり、後半 2 年間はテクノロジーのみのプロジェクトとなる。

3. 研究体制及び組織

実験室および居室は神奈川サイエンスパーク東棟 3 階、4 階に設営した。本プロジェクトは創造展開プロジェクトであり、2 年間の基礎研究の後、2 年間の実用化開発に従事するように定められている。したがってリーダーと同じ触媒化学がバックグラウンドである研究員の他に、機械工学やプロセスがバックグラウンドである研究員をメンバーとして迎え入れた。このことは本プロジェクトの研究を遂行する上で大きな力となった。また研究補助員、東京工業大学の学生が研究協力員として参画した。本プロジェクトの参画メンバーを以下に示す。

研究組織

〔氏名〕	〔役職〕	〔在籍期間〕
原 亨和	非常勤プロジェクトリーダー 東京工業大学応用セラミックス研究所 教授 兼任	平成 19 年 4 月～平成 23 年 3 月
北野 政明	常勤研究員 非常勤研究員 東京工業大学応用セラミックス研究所 特任助教	平成 19 年 4 月～平成 21 年 3 月 平成 21 年 5 月～平成 23 年 3 月
山口 大造	常勤研究員 非常勤研究員 津山工業高等専門学校 助教	平成 19 年 4 月～平成 22 年 3 月 平成 22 年 4 月～平成 23 年 3 月
角野 健史	常勤研究員	平成 20 年 5 月～平成 22 年 6 月
嘉藤 武夫	常勤準研究員	平成 22 年 7 月～平成 23 年 3 月
加藤 英樹	非常勤研究員 東京工業大学応用セラミックス研究所 特任講師	平成 19 年 5 月～平成 19 年 12 月
中島 清隆	非常勤研究員 東京工業大学応用セラミックス研究所 助教	平成 19 年 5 月～平成 23 年 3 月
金古 次雄	非常勤研究員（顧問） 東京工業大学産学連携推進本部 産学連携コーディネーター	平成 21 年 4 月～平成 23 年 3 月

櫻井 敏彦	研究補助員 (WDB 株式会社)	平成 19 年 6 月～平成 19 年 10 月
新井 圭介	研究補助員 (WDB 株式会社)	平成 19 年 9 月～平成 23 年 2 月
川口 貴子	研究補助員 (東京工業大学応用セラミックス研究所)	平成 19 年 6 月～平成 20 年 3 月
	研究協力員 (東京工業大学応用セラミックス研究所)	平成 20 年 4 月～平成 23 年 3 月
菅沼 学史	研究協力員 (東京工業大学大学院総合理工学研究科)	平成 19 年 8 月～平成 20 年 4 月
	研究補助員 (東京工業大学大学院総合理工学研究科)	平成 20 年 5 月～平成 22 年 3 月
	研究協力員 (東京工業大学大学院総合理工学研究科)	平成 22 年 10 月～平成 23 年 3 月
山下 信也	研究協力員 (東京工業大学大学院生命理工学部)	平成 19 年 8 月～平成 20 年 4 月
	研究補助員 (東京工業大学大学院総合理工学研究科)	平成 20 年 5 月～平成 22 年 3 月
辰巳 美紀	研究補助員	平成 20 年 3 月～平成 22 年 6 月
加藤 真知子	研究補助員	平成 21 年 2 月～平成 22 年 3 月
斎藤 廣満	研究補助員	平成 21 年 2 月～平成 23 年 3 月
渡邊 尚美	研究補助員	平成 21 年 4 月～平成 23 年 3 月
和田 江美子	研究補助員 (東京工業大学大学院総合理工学研究科)	平成 21 年 5 月～平成 23 年 3 月
佐野 江里華	研究補助員	平成 22 年 3 月～平成 23 年 3 月
福原紀一	研究補助員 (東京工業大学大学院総合理工学研究科)	平成 22 年 4 月～平成 23 年 3 月
秋元まどか	研究補助員	平成 22 年 7 月～平成 23 年 3 月
南保 雅之	研究協力員 (東京工業大学応用セラミックス研究所)	平成 20 年 5 月～平成 23 年 3 月
郝 思嘉(ハオ スヰア)	研究協力員 (東京工業大学大学院理工学研究科)	平成 21 年 7 月～平成 23 年 3 月
伊藤 良一	研究協力員 (東京工業大学大学院理工学研究科)	平成 21 年 7 月～平成 22 年 3 月
安達大吾	研究協力員 (東京工業大学大学院総合理工学研究科)	平成 22 年 10 月～平成 23 年 3 月
井上泰徳	研究協力員 (東京工業大学大学院総合理工学研究科)	平成 22 年 10 月～平成 23 年 3 月
大川沙季子	研究協力員 (東京工業大学大学院総合理工学研究科)	平成 22 年 10 月～平成 23 年 3 月
齋藤達也	研究協力員 (東京工業大学大学院総合理工学研究科)	平成 22 年 10 月～平成 23 年 3 月
馬場悠介	研究協力員 (東京工業大学大学院総合理工学研究科)	平成 22 年 10 月～平成 23 年 3 月
森琢磨	研究協力員 (東京工業大学大学院総合理工学研究科)	平成 22 年 10 月～平成 23 年 3 月
山崎遥平	研究協力員 (東京工業大学大学院総合理工学研究科)	平成 22 年 10 月～平成 23 年 3 月
菅野真代	研究協力員 (東京工業大学大学院総合理工学研究科)	平成 22 年 11 月～平成 23 年 3 月
菅沢史	事務補助	平成 19 年 4 月～平成 22 年 3 月
北嶋結城	事務補助	平成 22 年 4 月～平成 23 年 3 月

4. 研究成果の概要

4. 1 CSA の高性能化・大量生産技術の確立と民間企業への業務移管

CSA はスルホ基の結合したナノサイズのカーボンシートが積層したドメインが乱雑に凝集したアモルファスカーボンであり、ドメイン間の間隙が反応場として機能する。したがって CSA の性能はカーボンシートサイズ、ドメインサイズによって決定されるため、原料の炭化プロセスが活性の支配因子となる。そこで CSA の構造と触媒能の相関を明らかにしたうえで、最適な CSA を開発した。

・ CSA の構造と触媒能の相関

活性を評価するために、セルロース糖化のテストリアクションとして、セルロースと同じ β -1, 4-結合を有するセロピオース(2糖)の加水分解反応を行った。CSA は既存の固体酸と比べて3倍以上高い活性を示すことが明らかになり、さらに、反応後の液に5-ヒドロキシメチルフルフラールやレブリン酸のような過分解物質は検出されないことも確認された。反応後触媒を回収しセロピオースの加水分解反応を繰り返し使用した場合、反応初期に活性が少し低下するものの、2回目以降は触媒活性に大きな変化がなく、ほぼ一定であることが確認された。なお、触媒を5回繰り返し使用した後のターンオーバー数は3.1であり、触媒的に反応が進行していることが確認できた。さらに、各反応後の元素分析の結果から、活性点である SO_3H 基は、ほとんど外れていないことから、CSA は、加水分解反応に対して高活性で安定な触媒として機能することが明らかとなった。次に、セロオリゴ糖であるセロヘキサオースの加水分解反応について検討した。セロヘキサオースはセロピオースと比べて会合しやすく、水に溶けにくいいためセルロース糖化のテストリアクションとしてより好ましいと考えられる。既存の固体酸触媒はセロヘキサオースをほとんど加水分解できないが、CSA は、既存の固体酸と比べて10倍以上高い活性を示した。セロオリゴ糖の加水分解に対する CSA の高活性の原因は、酸量、酸強度そして表面積等では十分に説明できない。そこで、セロヘキサオースの各固体酸に対する吸着特性を調べた。 SO_3H 基のみを有する固体酸や、H-mordenite のように細孔構造をもつ固体酸は全くセロヘキサオースを吸着できないのに対し、OH 基を持つ含水ニオブ酸(niobic acid)や CSA はセロヘキサオースを吸着できることがわかった。また、スルホ化前のカーボンもセロヘキサオースを吸着できないことから、カーボン担体にはセロヘキサオースは吸着しないこともわかった。このことから、OH 基や COOH 基がセロヘキサオースの吸着に関与していることがわかった。つまり、 SO_3H 基のみを有する固体酸は、セロヘキサオースを吸着できないため酸点を有効利用することができない。また、含水ニオブ酸の水酸基はセロヘキサオースを吸着することはできるが、含水ニオブ酸は水存在下でも機能する強いブレンステッド酸点をもたないため、セロヘキサオースを加水分解できない。一方、CSA は OH 基や COOH 基によって、 SO_3H 基の近傍に反応基質を吸着できるため β -1, 4-グルカンの加水分解に非常に高い活性を示すと考えられる。さらに、セロヘキサオースの吸着量から、セロヘキサオースは触媒表面だけでなく触媒内部にも取り込まれていることがわかった。このことから、CSA に含まれるすべての酸点が効率よく使われていることが明らかとなった。これらの結果から、CSA はセルロース糖化に対して有効な固体酸であると考えられる。実際に、各固体酸を用いてセルロース糖化を行うと、既存の固体酸触媒では全く反応が進行しないのに対し、CSA はセルロースを効率よく加水分解できることが明らかとなった。このように、セルロース糖化に対する吸着能が固体酸触媒によるセルロース糖化の重要な因子であることを初めて見出した。

・ CSA 触媒の合成条件の最適化

上記の結果から得られた知見に基づいてセルロース糖化に対して最適な CSA 触媒の創生を試みた。セルロースを原料として、窒素気流下 300 °C~450 °C で加熱することで、アモルファスカーボンを作成し、15%発煙硫酸でスルホ化、洗浄することでカーボン固体酸を作成した。このように作成した CSA 触媒の活性をセロピオースの加水分解反応で評価したところ、400°Cで炭化した触媒が最も高い活性を示した。炭化温度が 400 °C以下になると、スルホ化時にカーボンの構造が壊れ、水に溶解するため、不溶性の固形物が得られない。一方、炭化温度を 400 °C以上に高くすると、導入される SO_3H 基、 COOH 基および OH 基の量が減少することが元素分析によって確認されており、この官能基の減少が活性低下の原因となる。次に、炭化温度を 400 °Cに固定し、スルホ化温度を 40 °Cから 150 °Cに変化させて作成した CSA によるセロピオースの加水分解の結果からスルホ化温度が高くなるにつれて活性は向上し、スルホ化温度が 120 °C付近で最も高い活性を示すことが明らかとなった。最適な CSA 触媒の構造解析を行ったところ、窒素吸着測定、XRD、SEM、Raman 分光法により、約 2 m²/g の比表面積を有した数十 μm の大きな粒子であり、約 1 nm のグラフェンシートからなるアモルファスカーボンであることがわかった。さらに、元素分析、中和滴定、XPS、¹³C CP/MAS NMR 分光法の結果から、触媒の組成は $\text{CH}_{0.64}\text{O}_{0.49}\text{S}_{0.032}$ であり、スルホ基(SO_3H 基 : 1.54 mmol/g)、カルボキシル基(COOH 基 : 0.98 mmol/g)、ヒドロキシル基(OH 基 : 5.42 mmol/g)がそれぞれグラフェンシートに官能基としてついていることが明らかとなった。この最適化された CSA の加水分解能は既存の CSA 触媒(3以降の検討に使用された神奈川科学技術アカデミーの規格生産品)の 1.2~1.4 に達する。

当該触媒は現在実験室レベルにおいて 500 g/day で合成することが可能になっている。なお、上記条件に基づく製造プロセスを株式会社フタムラ化学に業務移管しており、23年度中には 100 kg/day の生産が可能となる。

4. 2 CSA を用いた高効率セルロースバイオマス糖化プロセスの構築

・パフォーマンスマップによる最適化法の確立、および反応条件の最適化

当該反応は世界初の固体触媒による固体反応物（セルロース）の加水分解触媒反応であり、触媒量、水量、セルロース量、反応温度、攪拌速度をパラメータからなる複雑な反応である。したがって、反応に最適な条件を見出すには最小のデータ数で最適条件を予測する方法の確立が必要不可欠である。目的を達成するため、新規の手法が採用された。まず、応答曲面法により実験計画し、水量、セルロース量、攪拌速度の3つのパラメータを別個に変化させた時のセルロースの糖化速度（触媒量、反応温度は固定）をいくつか測定した。このデータを解析することで各パラメータの寄与の大きさを判別することが可能となる。また、上記取得データをアーティフィシアルニューラルネットワーク（Artificial Neural Network (ANN)）により処理し、各パラメータと反応速度の関係を示すパフォーマンスマップを作成することにより最適反応条件を予測し、その予測値が正しいかを検証した。触媒としては標準生産品（セルロースを400℃で1時間炭化後、15%発煙硫酸で60℃10時間スルホ化）を用いた。自作した攪拌装置付反応容器（90 ml）を用い、応答曲面法（Box-Behnken 計画）により作成した実験計画（Exp. No. 1-30 in Table 1）に従い実験を行った。実験因子はそれぞれ3水準であり、反応基質であるセルロース（高純度結晶性セルロース）量、水量および攪拌速度を採り上げた。これらの結果から、当該反応によるグルコースの生成は水量が多くても少なくても効率的には進まず、最適値が存在することが明らかになった。固体セルロースから水溶性オリゴ糖を得るには糖鎖間の水素結合と糖分子間のβ-1, 4グリコシド結合の双方の切断が必要であるため、高い酸強度、すなわち水量の少ない高濃度の硫酸が要求される。一方、セルロースの加水分解によって生成したオリゴ糖をβ-1, 4グリコシド結合の切断によって単糖までに分解するには加水分解平衡の観点から水量の多い、低濃度の硫酸が必要とされる。上記の手法によって得た最適条件においてCSA (3 g)と同じ酸量の硫酸 (2.00 mol l⁻¹) 2.5 mlを用いて比較試験を行った。条件は100℃、3 h、セルロース0.9 gで行った。固体酸触媒によるグルコース生成量は水量2.5 mlの条件において硫酸触媒を上回ったが、全体的な加水分解能は硫酸のほうが高かった。これは硫酸が液体であることに起因していると考えられる。

・CSAによる草本系セルロースバイオマスと木質系セルロースバイオマスの糖化

CSAによる草本系、木質系バイオマスの糖化を検討した。手法としては上述の応答曲面法、ANN法の併用によりパフォーマンスマップを作成し、最適条件を見出すことにより、最適条件下での反応性を検討した。高純度結晶性セルロースの加水分解と異なり、稲わらの加水分解において各単糖の最大収率は触媒2 gに対して水4 ml程度で得られている（高純度結晶性セルロースでは触媒2 gに対して水2.5 ml）。これは固体酸触媒を用いた天然のバイオマスの高効率加水分解には結晶性セルロースの倍程度の水量が必要であることを示している。稲わらの加水分解において、硫酸は固体酸に比べ若干多くのキシロースを生成するが、グルコース生成能は両者で同等であった。杉の加水分解において各単糖の最大収率は触媒2 gに対して水3 ml程度で得られており、高純度結晶性セルロースの最適加水分解条件とほぼ同じであった。以上結晶性高純度セルロース、稲わら、杉の加水分解の結果から、バイオマス加水分解の最適水量は個々で異なるが、触媒2 gに対し水3~4 mlでいずれのバイオマスも効率的に糖化できることがわかった。最適条件の固体酸触媒で加水分解した時と種々の濃度の硫酸で加水分解したときのグルコース生成の経時変化を測定した場合、硫酸の濃度が低いとグルコースがほとんど生成せず、硫酸濃度が高くなるにつれてグルコース生成は大きくなり、3%硫酸でグルコース生成は最大になる。さらに硫酸濃度を高くするとグルコース生成は低下し、72%硫酸ではグルコースがほとんど生成しない。一方、固体酸の場合、最適条件下では最適な硫酸と同等のグルコース生成活性を示すことが明らかになった。

4. 3 HMF 合成触媒の創生

上述のようにHMFは多用途で高付加価値をもつ化成品であるため、近年グルコースからのHMF生成の研究が注目されている。塩酸水溶液中でグルコースからHMFを合成し、HMFがレブリン酸やギ酸に分解する前にメチルイソブチルケトン等の有機溶媒で抽出する方法、イオン液体中で金属錯体を触媒としてグルコースからHMFを製造する方法が考案されているが、いずれも実用プロセスとして展開することが困難である。セルロースバイオマス、非可食でんぷんの加水分解ではグルコース水溶液が得られるため、グルコース水溶液を原料として高効率にHMFを製造するプロセスが必要となるがそれを実現する反応系はこれまで見だされていなかった。しかし本プロジェクトでは最近、チタン酸ナノチューブやNb₂O₅・nH₂Oといった溶媒に不溶な無機酸化物固体酸触媒が水中のグルコースを直接HMFに変換することを初めて見出した。これらの固体材料の表面に存在するMO₄(M:金属イオン)が反応活性点であり、これがグルコースを異性化しフルクトースとし、フルクトースが脱水してHMFが生成する反応に関与していることが解明されているが、反応の支配因子の同定には至っていない。これらの触媒は反応を繰り返していても活性の低下がなく、しかも反応後不溶性の触媒は沈殿やろ過によって反応溶液と簡単に分離できる。なお、材料表面をリン酸で処理し、表面の中性水酸基をリン酸エステルに交換するとHMFの収率は飛躍的に向上する。

4. 3 チタン酸ナノチューブ触媒

本プロジェクトの主目的とは異なった目的に利用できる新規高性能触媒が本プロジェクトで見出された。チタン酸ナノチューブは「歪が大きい表面では電荷分離が大きい」という新しい概念・科学に基づきごく最近開発した新しいタイプの固体触媒である。チタニアはルイス酸点と中性水酸基を有する酸化物であるが、その形態がナノチューブ構造になると中性水酸基がブレンステッド強酸点に変化し、ルイス酸点との協奏的效果により高い触媒活性を示す。アルキル化によるベンジルトルエンの生成反応（室温）で既存固体触媒はほとんど機能しないが、チタン酸ナノチューブは室温でも著しく高い活性を示し、既存触媒の使用温度域では数十倍～数百倍高い反応速度でプロダクトを生産できる。このように当該触媒は石油化学における芳香族炭化水素のアルキル化、骨格異性化、農薬・医薬品合成の中核反応に対して既存触媒を凌駕する触媒能を示す一方、チタニア粉末をアルカリ水溶液中で加熱するだけで簡単に合成できる。また、反応後この触媒も簡単にプロダクトから分離でき、繰り返し、あるいは連続的に使用しても触媒活性はほとんど低下しない。このすぐれた触媒能のため、当該触媒は論文発表時にマスコミ報道され、すでに多くの関心が寄せられている。

5. 課題及び今後の展望

CSAによるセルロースバイオマスの糖化プロセスは大学や公共の研究機関のサイエンス・テクノロジーをはるかに凌駕した民間企業のテクノロジーの段階に達しており、今後は成果を最大限に利用する枠組み、あるいはコストの販売価格の検討といった内容が重要な課題となる。今後もサイエンスの検討が必要な課題はHMF合成触媒である。この触媒がさらに高性能化した場合、化石資源の高騰、枯渇によっても持続的に必須化学資源を獲得することが可能になる。

6. 業績

【原著論文】

1. K. Nakajima, M. Hara, S. Hayashi, “Environmentally benign production of chemicals and energy using a carbon-based strong solid acid”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 3725-3734 (2007)
2. S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, “Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH and OH groups”, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 12787-12793(2008)
3. K. Nakajima, M. Kitano, T. Tatsumi, K. Domen, S. Hayashi, M. Hara, “Amorphous Carbon Bearing Sulfonic Acid Groups in Mesoporous Silica as a Selective Catalyst”, *Chem. Mater.*, 21, 186–193 (2009)
4. M. Kitano, D. Yamaguchi, S. Suganuma, K. Nakajima, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, “Adsorption-Enhanced Hydrolysis of β-1,4-Glucan on Graphene-Based Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH, and OH Groups”, *Langmuir*, 25,5068–5075 (2009)
5. D. Yamaguchi, M. Kitano, S. Suganuma, K. Nakajima, H. Kato, M. Hara, “Hydrolysis of cellulose by a solid acid under optimal conditions”, *J. Phys. Chem. C.*, 113, 3181 – 3188 (2009)
6. M. Kitano, K. Arai, A. Kodama, T. Kousaka, K. Nakajima, S. Hayashi, M. Hara, “Preparation of a sulfonated porous carbon catalyst with high specific surface area”, *Catal. Lett.* 131, 242–249 (2009)
7. A. Nakajima, K. Horie, M. Hara, M. Kitano, T. Isobe, Y. Kameshima, K. Okada, “Preparation of solid acid carbon coating on the surface of TiO₂ by photo-CVD of gaseous aromatic hydrocarbons”, *Catal. Commun.* 10, 1670–1673 (2009)
8. K. Nakajima, M. Okamura, J. N. Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, S. Hayashi, M. Hara, Amorphous Carbon Bearing Sulfonic Acid Groups in Mesoporous Silica as a Selective Catalyst”, *Chem. Mater.*, 21, 186-193(2009)
9. M. Hara, “Environmentally Benign Production of Biodiesel Using Heterogeneous Catalysts”, *ChemSusChem*, 2, 129-135 (2009).
10. M. Kitano, K. Nakajima, J. N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, “Protonated Titanate Nanotubes as Solid Acid Catalyst”, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 6622–6623 (2010)
11. K. Nakajima, T. Fukui, H. Kato, M. Kitano, J. N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, “Structure and Acid Catalysis of Mesoporous

Nb₂O₅•nH₂O”, Chem. Mater., 22, 3332–3339 (2010)

12. S. Suganuma, K. Nakajima, D. Yamaguchi, M. Kitano, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, “Synthesis and Acid Catalysis of Cellulose-Derived Carbon-Based Solid Acid”, Solid State Sci., 12, 1029-1034 (2010)
13. T. Enoki, S. Tsuge, S. Hao, K. Takai, K. Nakajima, M. Hara, F. Y. Kang, “Magnetism of nanographene network influenced by the interaction with acid species”, J. Phys. Chem. Solid. 71, 534–538 (2010)
14. M. Hara, “Biodiesel Production by Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH and Phenolic OH Groups, a Solid Bronsted Acid Catalyst”, Energy & Environmental Science, 3, 601-607 (2010)
15. M. Hara, “Biomass conversion by a solid acid catalyst”, Top. Catal., 53, 805-810 (2010)
16. A. Takagaki, K. Tagusagawa, S. Hayashi, M. Hara, K. Domen, “Nanosheets as highly active solid acid catalysts for green chemical syntheses”, Energy & Environmental Science, 3, 82-93 (2010)
17. D. Yamaguchi, M. Hara, “Starch saccharification by carbon-based solid acid catalyst”, Solid State Sci., 12, 1018–1023 (2010)
18. K. Takahara, S. Hao, H. Tanaka, T. Kadono, M. Hara, K. Takai, T. Enoki, “Mechanical compression induced short-range ordering of nanographene spins”, Phys. Rev. B, 82, 121417 (2010)

【総説・解説・書籍】

1. 北野政明, 山口大造, 菅沼学史, 中島清隆, 加藤英樹, 林繁信, 原亨和, 「カーボン系固体酸を用いたセロオリゴ糖の加水分解」、触媒、Vol. 50、No. 6、pp. 468–470、2008.
2. 原亨和、「夢の固体触媒を作る（総説）」日経サイエンス 2008年9月号、2008.
3. 角野健史、「セリアージルコニア触媒におけるキャラクターゼーションの発展（総説）」触媒, 50(8), 732、2008.
4. 原亨和、「ナノグラフェン固体酸触媒」、触媒、Vol. 51、No. 1、pp. 39–44、2009.
5. 原亨和、「木質系有機資源の新展開 II」、CMC 出版、2009.
6. 原亨和、「第二世代バイオ燃料の開発と応用展開」、CMC 出版、2009.
7. 北野政明・和田江美子・中島清隆・野村淳子・林繁信・原亨和「チタン酸ナノチューブの固体酸触媒特性」、触媒, 52(6), 366–368 (2010).

【口頭発表】

<招待講演(国外)>

1. M. Hara, "Hydrolysis of cellulose into glucose by using a carbon material", CRC International Symposium on Bio-interface and Biomass Conversion, Sapporo, JAPAN, October 29-31, (2008)
2. M. Hara, HYDROLYSIS OF CELLULOSE BY A SOLID ACID CATALYST, 2008 Asia-Pacific Economic Cooperation Clean Development Conference in Taiwan Conference, Taiwan, December 15 (2008)
3. M. Hara "Hydrolysis of Cellulose by a Solid Acid Catalyst" ICC 14 Pre-Symposium, Kyoto, July 8-12 (2008)
4. M. Hara "Conversion of cellulose into sugars by an insoluble catalyst" ICC 14, Korea, July 13-18 (2008)
5. Michikazu Hara, “Plenary Lecture: Hydrolysis of Cellulose by a Solid Catalyst. Acid Catalyzed Reaction at Solid-Solid Interface”, 6th World Congress on Catalysis by Acids and Bases, Genova, Italy, May 10-14, (2009).
6. Michikazu Hara, “Invited Lecture: Cellulose Saccharification by a Carbon-Based Solid Acid”, 1st Annual Chemical Sciences

and Society Symposium (CS3), Kloster Seeon, Germany, July 23-25, (2009).

7. Michikazu Hara, "Environmentally benign chemical production by a solid Brønsted acid?" 6th International Conference on Environmental Catalysis, Beijing, China, September 12-15 (2010).

<招待講演(国内)>

1. 原亨和、依頼講演「固体酸触媒によるセルロースの加水分解反応」第102回触媒討論会 9月24日名古屋大学、(2008)
2. 原亨和、「低環境負荷のバイオフェューエル製造」、第2回 統合研究院「環境プロジェクト・ワークショップ」、東京工業大学、10月8日、(2008)
3. 原亨和、「バイオフェューエルの基礎」日本化学会講演会「バイオマス変換の未来」、日本化学会館、10月16日、(2008)
4. 原亨和、「環境低負荷を目指した固体触媒による化学資源の生産」、平成20年度 後期(秋季)有機合成化学講習会、日本薬学会長井記念ホール、11月19日(水)~20日(木)、(2008)
5. 原亨和、「新しい多機能無機触媒によるセルロースバイオマスの化学資源化」、固体触媒とバイオリファイナリーの接点：現状と展望 触媒学会精密表面材料研究会・神戸大学統合バイオリファイナリーセンター共催、神戸大学、11月6日(木)、(2008)
6. 原亨和、「固体触媒を用いた環境低負荷セルロース糖化」、日本化学会第89回春季年会、日本大学、3月27~30日、(2009)
7. 原亨和、革新的触媒化学が拓くバイオマス資源活用の新展開、社団法人 未踏科学技術協会 特別講演会 東京、9月9日、(2009)
8. 原亨和、次世代エネルギーにおけるナノ粒子技術の役割/期待「ナノグラフェンで構成される固体触媒」、社団法人 未踏科学技術協会 ナノ粒子研究会 講演会 東京 10月23日、(2009)
9. 原亨和、新しい炭素材料の調製とその応用、「グラフェンをベースにした固体触媒」、触媒学会東日本地区 触媒学会横浜地区講演会 横浜(神奈川) 12月10日、(2009)
10. 原亨和、徹底仮説！バイオマス由来のエコ触媒~永久エネルギー・化学資源創出への挑戦~、株式会社エコネン 東京、1月19日、(2010)
11. 原亨和、第10回GSCシンポジウム、「固体酸触媒によるセルロースの加水分解」、GSCN 東京、3月4日、(2010)
12. 原亨和、蔵前工業会神奈川支部、平成21年度第2回土曜講演会「麦わら・廃材からのバイオ材料の創成」、蔵前工業会神奈川支部 川崎(神奈川)、3月6日、(2010)
13. 原亨和、第24回グリーンケミストリー研究会講演会、「ナノグラフェン固体酸触媒によるセルロースの分解」、高分子学会 グリーンケミストリー研究会 東京、3月10日、(2010)

<一般講演(国外)>

1. M. Hara, "Hydrolysis of Cellulose by a Solid Acid Catalyst", International Symposium on Creation and Control of Advanced Selective Catalysis (Pre-symposium of the 14th ICC), Kyoto, JAPAN, July 8-12, (2008)
2. M. Hara, S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, and S. Hayashi, "Conversion of Cellulose into Sugars by an Insoluble Catalysts", The 14th International Congress on Catalysis, Seoul, KOREA, July 13-18, (2008)

3. M. Kitano, D. Yamaguchi, S. Suganuma, K. Nakajima, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara "Adsorption-enhanced Catalytic Hydrolysis of β -1,4 Glucan by Carbon-based Solid Acid" International Post-symposium of ICC at OPU, Osaka, July 26 (2008)
4. M. Kitano, S. Suganuma, K. Nakajima, S. Hayashi, M. Hara "Hydrolysis of β -1, 4 glucan using carbon based solid acid catalysts" 2008 E-MRS fall meeting, Poland, September 15-19 (2008)
5. S. Suganuma, K. Ichikawa, M. Kitano, K. Nakajima, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara "Synthesis and Acid Catalysis of Cellulose-Derived Carbon-Based Solid Acid" 2008 E-MRS fall meeting, Poland, September 15-19 (2008)
6. D. Yamaguchi, M. Hara "Starch Saccharification by Carbon-Based Solid Acid Catalyst" The 2008 E-MRS Fall Meeting, Warsaw, September 17 (2008)
7. M. Kitano, K. Arai, K. Nakajima, S. Hayashi, M. Hara "Activated carbon materials as a solid catalyst" 2008 E-MRS Fall Meeting, Poland, September 15 (2008)
8. M. Kitano, S. Suganuma, K. Nakajima, S. Hayashi, and M. Hara, "Catalytic Hydrolysis of β -1,4 Glucan by Carbon-Based Solid Acid", 3rd International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-3), Yokohama, Japan, June 16, (2009)
9. S. Suganuma, K. Nakajima, D. Yamaguchi, M. Kitano, S. Hayashi, and M. Hara, "Hydrolysis of Cellulose by SO₃H-Bearing Carbon Catalyst" 3rd International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-3), Yokohama, Japan, June 16, (2009)
10. D. Yamaguchi, M. Hara, "Hydrolysis of cellulose by a solid acid catalyst under optimal reaction conditions" 6th world congress on Catalysis by Acids and Bases (ABC-6), Genova, Italy, May 10-14, (2009)
11. D. Yamaguchi, M. Hara, "Hydrolysis of cellulose by a solid acid catalyst under optimal reaction conditions" The 5th International Symposium on Machinery and Mechatronics for Agricultural and Biosystems Engineering, Fukuoka, Japan, April 5, (2010)
12. D. Yamaguchi, M. Hara, "Optimization of Hydrolysis of Cellulosic Materials by a Solid Acid Catalyst" International Conference on Engineering and Meta-Engineering: ICEME2010, Japan, April 6, (2010)
13. M. Kitano, E. Wada, K. Nakajima, J. N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, "Protonated Titanate Nanotubes as Strong Acid Catalyst", 16th International Zeolite Conference join with 7th International, Mesostructured Materials Symposium (IZC16 & IMMS7), Sorrento, Italy, July 8, (2010)
14. S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, A. Tamura, H. Kondo, S. Yanagawa, S. Hayashi, M. Hara, "SO₃H-Bearing Mesoporous Carbon with Highly Selective Catalysis" 16th International Zeolite Conference join with 7th International Mesostructured Materials Symposium (IZC16 & IMMS7), Sorrento, Italy, July 9, (2010)
15. M. Kitano, S. Suganuma, K. Nakajima, S. Hayashi, M. Hara, "Adsorption-Enhanced Catalytic Hydrolysis of β -1,4 Glucan by Carbon-based Solid Acid", TOCAT Pre conference (Recent Progress of Environment & Energy Related Catalysts), Tokyo, Japan, July 16, (2010)
16. K. Nakajima, S. Suganuma, M. Kitano, S. Hayashi, M. Hara, "SO₃H-Bearing Mesoporous Carbon with Highly Selective Catalysis", TOCAT Pre conference (Recent Progress of Environment & Energy Related Catalysts), Tokyo, Japan, July 16, (2010)

17. S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, S. Hayashi, M. Hara, "The Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO_3H , COOH , and OH groups", TOCAT Pre conference (Recent Progress of Environment & Energy Related Catalysts), Tokyo, Japan, July 16, (2010)
18. K. Fukuhara, K. Nakajima, M. Kitano, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, "Structural Characteristics and Catalytic Activities for Carbon Solid Acids Bearing SO_3H , COOH , and OH groups", TOCAT Pre conference (Recent Progress of Environment & Energy Related Catalysts), Tokyo, Japan, July 16, (2010)
19. S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, A. Tamura, H. Kondo, S. Yanagawa, S. Hayashi, M. Hara, "Synthesis and Acid Catalysis of Sulfonated Porous Carbon", The Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & The Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis (TOCAT6 & APCAT7), Sapporo, Japan, July 20, (2010)
20. M. Kitano, E. Wada, K. Nakajima, J. N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, "Preparation of Protonated Titanate Nanotubes and Its Application as Efficient Solid Acid Catalyst", The Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & The Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis (TOCAT6 & APCAT7), Sapporo, Japan, July 22, (2010)
21. K. Nakajima, S. Yamashita, M. Kitano, H. Kato, M. Hara, "Selective Production of HMF from D-glucose over Bare and H_3PO_4 -Treated $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as Solid Acid Catalysts", The Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & The Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis (TOCAT6 & APCAT7), Sapporo, Japan, July 22, (2010)
22. K. Fukuhara, M. Kitano, K. Nakajima, M. Hara, "Structural Characteristics and Catalytic Activities for Carbon Solid Acids Bearing SO_3H , COOH , and OH groups", Fourth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-4), Yokohama, Japan, June 22, (2010)
23. K. Fukuhara, K. Nakajima, M. Kitano, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, "Structural Characteristics and Catalytic Activities for Carbon Solid Acids Bearing SO_3H , COOH , and OH groups", The Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & The Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis (TOCAT6 & APCAT7), Sapporo, Japan, July 22, (2010)

<一般講演(国内)>

1. 原 亨和、「持続可能な社会のための資源・エネルギー生産」第2回東京四大学連合文化講演会, 12月4日、(2007)
2. 北野政明、山口大造、菅沼学史、市川景子、中島清隆、加藤英樹、林繁信、原亨和、「カーボン固体酸触媒を用いたオリゴ糖の加水分解」、日本化学会第88回春季年会, 3月27日、(2008)
3. 山口大造、菅沼学史、中島清隆、加藤英樹、北野政明、林繁信、原亨和、「カーボン系固体酸触媒によるセルロース糖化条件の最適化」、日本化学会第88回春季年会, 3月26日、(2008)
4. 北野政明、山口大造、菅沼学史、中島清隆、加藤英樹、林繁信、原亨和、「カーボン系固体酸を用いたセロオリゴ糖の加水分解」第102回触媒討論会、名古屋、9月23-26日 (B講演)(2008)
5. 菅沼学史、北野政明、山口大造、中島清隆、加藤英樹、林繁信、原亨和、「カーボン系固体酸触媒によるセルロースの加水分解反応の最適化」第102回第102回触媒討論会、名古屋、9月23-26日 (A講演)(2008)
6. 山下信也、中島清隆、加藤英樹、林繁信、原亨和、「含水ニオブ酸を用いたD-グルコース分解反応による5-ヒドロキシメチルフルフラールの合成」第102回触媒討論会、名古屋、9月23-26日 (A講演)(2008)
7. [優秀講演賞受賞]山下信也、中島清隆、加藤英樹、林繁信、原亨和、「固体酸触媒によるD-グルコースからの5-ヒド

ロキシメチルフルフラールの合成" 第2回関東支部大会 (日本化学会)、群馬、9月18-19日 (2008)

8. 北野政明、児玉淳史、高阪務、中島清隆、加藤英樹、林繁信、原亨和「塩化亜鉛賦活法を用いた高表面積カーボン系固体酸触媒の調製」日本化学会第89回春季年会、日本大学 船橋キャンパス、3月27日 (2009)
9. 山口大造、北野政明、菅沼学史、中島清隆、加藤英樹、原亨和「最適条件におけるカーボン系固体酸触媒によるセルロースの糖化」日本化学会第89回春季年会、日本大学 船橋キャンパス、3月27日 (2009)
10. 角野健史、北野政明、林繁信、原亨和「ナフタレン前駆体カーボン系固体酸触媒の合成とキャラクタリゼーション」日本化学会第89回春季年会、日本大学 船橋キャンパス、3月27日 (2009)
11. 山口大造、原亨和、「最適条件におけるカーボン系固体酸触媒によるセルロースの糖化」農業環境工学関連学会 東京大学 駒場Iキャンパス 9月17日 (2009)
12. 山下信也、中島清隆、北野政明、加藤英樹、原亨和、「ニオブ酸によるD-グルコースからのHMF合成」第104回触媒討論会、宮崎大学、9月29日、(2009)
13. 山口大造、北野政明、中島清隆、加藤英樹、原亨和、「カーボン系固体酸によるリグノセルロースの糖化」第104回触媒討論会、宮崎大学、9月29日、(2009)
14. 北野政明、中島清隆、野村淳子、林繁信、原亨和、「固体酸触媒としてのチタニアナノチューブ」第104回触媒討論会、宮崎大学、9月29日、(2009)
15. 福原紀一、北野政明、中島清隆、加藤英樹、林繁信、原亨和、「カーボン系固体酸のキャラクタリゼーション」第104回触媒討論会、宮崎大学、9月29日、(2009)
16. 角野健史、山口大造、北野政明、中島清隆、林繁信、原亨和、「官能基修飾したカーボン系固体酸の触媒能」第104回触媒討論会、宮崎大学、9月29日、(2009)
17. 菅沼学史、中島清隆、北野政明、加藤英樹、田村朝子、近藤秀怜、柳川真一郎、林繁信、原亨和「スルホン化した多孔質カーボン」第104回触媒討論会 宮崎大学、9月30日、(2009)
18. 中島清隆、福井剛史、加藤英樹、北野政明、野村淳子、原亨和、「メソポーラス含水ニオブ酸の合成と酸触媒特性」第25回ゼオライト研究発表会 西日本総合展示場、11月26日 (2009)
19. 山口大造、原亨和、「最適条件におけるカーボン系固体酸触媒によるセルロースの糖化」第6回反応装置・プロセスシンポジウム トルフィンホール 12月11日 (2009)
20. 中島清隆、山下信也、北野政明、加藤英樹、野村淳子、原亨和、「含水ニオブ酸によるD-グルコースからのHMF合成」日本化学会第90回春季年会 近畿大学 3月26日 (2010)
21. 北野政明、和田江美子、中島清隆、野村淳子、原亨和、「チタニアナノチューブの合成と固体酸触媒としての応用」日本化学会第90回春季年会、近畿大学 3月26日 (2010)
22. 和田江美子、北野政明、中島清隆、野村淳子、原亨和、「チタニアナノチューブの酸触媒特性におよぼす合成条件の影響」日本化学会第90回春季年会、近畿大学 3月26日 (2010)
23. 菅沼学史、中島清隆、北野政明、田村朝子、近藤秀怜、柳川真一郎、林繁信、原亨和、「高表面積を有するカーボン系固体酸の合成と酸触媒特性」日本化学会第90回春季年会、近畿大学 3月26日 (2010)
24. 角野健史、林繁信、原亨和、「カーボン系固体酸触媒の有機反応への応用」日本化学会第90回春季年会、近畿大学 3月26日 (2010)

25. 山口大造, 北野政明, 菅沼学史, 中島清隆, 原亨和, “カーボン系固体酸触媒によるリグノセルロースの糖化” 日本化学会第 90 回春季年会, 近畿大学 3 月 26 日 (2010)
26. 川口貴子, 中島清隆, 北野政明, 原亨和, “HPLC を用いたバイオマスの分析手法” 第 106 回触媒討論会, KAST, 7 月 2 日(2010)
27. 北野政明, 和田江美子, 中島清隆, 野村淳子, 林繁信, 原亨和, “チタニアナノチューブの合成とその酸触媒特性” 『ナノ環境機能触媒の開発』研究成果報告シンポジウム, コクヨホール, 7 月 17 日 (2010)
28. 北野政明, 和田江美子, 中島清隆, 野村淳子, 林繁信, 原亨和, “チタン酸ナノチューブの固体酸触媒特性” 第 106 回触媒討論会, ベルクラシック甲府, 9 月 15 日 (2010)
29. 庄将志, 北野政明, 中島清隆, 角野健史, 原亨和, 田中虔一, “PROX 反応における Pt/TiO₂ 触媒への鉄酸化物添加効果” 第 106 回触媒討論会, 山梨大学, 9 月 17 日 (2010)
30. 福原紀一, 北野政明, 中島清隆, 林繁信, 原亨和, “マイクロポーラスカーボンを原料としたカーボン固体酸触媒の合成とその酸触媒特性” 第 106 回触媒討論会, 山梨大学, 9 月 18 日 (2010)
31. 和田江美子, 北野政明, 中島清隆, 野村淳子, 林繁信, 原亨和, “ニオブを添加したチタン酸ナノチューブの固体酸触媒特性” 第 106 回触媒討論会, 山梨大学, 9 月 18 日 (2010)

【特許】

国内出願 13 件

外国出願 4 件

うち公開済み 2 件

1. 出願日：2009 年 2 月 6 日、出願番号：PCT/JP2008/052113

発明者：山口大造、原亨和

発明の名称：多糖類の加水分解方法及びそのための攪拌装置

2. 出願日：2009 年 9 月 24 日

発明者：北野政明、原亨和

発明の名称：ナノチューブ構造を有する固体酸触媒

【共同研究相手先件数】

8 件

【物質供与相手先件数】

20 件

【記者発表・取材】

1. 「省エネで化学資源を生産」、日本経済新聞、12 月 22 日 (2007)
2. 「完全カーボンニュートラル - 東工大がバイオ燃料用触媒 -」、日刊工業新聞、8 月 14 日 (2008)
3. 「稲わら・廃材からバイオ燃料 - 非食料でも安く製造 -」、日本経済新聞、8 月 25 日 (2008)

4. “This graphene-based catalyst speeds cellulose saccharification, without H₂SO₄ waste”, Chemical Engineering 誌 (米国), 2008 年 11 月号
5. 「世界を救う固体酸触媒 (仮題)」一世の中進歩堂 (TV 番組 BS ジャパン: 30 分中 22 分間) -2009 年 1 月 17 日放映
6. NHK 総合テレビ, 2009 年 4 月 21 日 23:00~23:30 放送, “永久エネルギー誕生”
7. NHK 総合テレビ, 2009 年 6 月 11 日放送, 「首都圏ネットワーク」シリーズ, 「環境が変わる~技術が変わる~」
8. 「常温下で機能する触媒発見 酸化チタンをナノチューブ状に収率が既存品の 3 倍」化学工業日報、2010 年 4 月 29 日
9. 「石化製品原料の合成-酸化チタン利用室温で 東工大がナノチューブ技術プラント加熱不要に」日経産業新聞、2010 年 5 月 12 日
10. 「殺菌・無菌化装置 1 年以内に事業化へ」化学工業日報、2010 年 9 月 9 日
11. 「植物由来のエコ触媒利用 KAST が新プロセスエネ収支 1.1 以上」化学工業日報、2010 年 9 月 15 日

研 究 報 告

カーボン固体酸によるセルロースの糖化反応

中島清隆, 菅沼学史

1. はじめに

糖類、および容易に糖類に転化できるデンプンは医薬品、ビタミンなどのファインケミカルだけでなく、飽和・不飽和炭化水素、フルフラール類、エタノール、乳酸を含めた種々の有機酸に転化できる。フルフラール類は容易に炭化水素やエンジニアプラスチックに変換できるため、単糖をフルフラール類に転化するルートは特に重要である。このように単糖を原料として様々な必須化学資源をできるため、糖類・でんぷんは現在の化石燃料と同等の役割を果たす多用途な資源だと言える。しかし、これらの食糧の生産には限界があるため、食糧を原料とした上記バルクケミカルの生産はエタノールを除いて大々的には行われていない。一方、糖類の高分子であるセルロース（グルコースが β -1,4グルコシド結合で結合した直鎖状高分子（ β -1,4グルカン）同士が強固な水素結合で凝集してできる水に不溶の固体）は豊富で安価な再生可能資源であるため、普段有効に活用されていない雑草、農産廃棄物、廃木材等の天然セルロースを低環境負荷で単糖に変換することができるなら、持続的に多種多様の必須バルクケミカルを獲得できる。

セルロースの加水分解による糖の製造（セルロース糖化）は既に半世紀以上も前から検討されており、大規模に展開できるセルロース糖化法として酵素法と硫酸法の2つが注目されてきた。硫酸を触媒としてセルロースを加水分解する硫酸法は様々な天然セルロースを迅速に単糖まで加水分解できるメリットをもつが、反応後の硫酸と糖類の分離、硫酸の回収に大きなエネルギーを必要とする。このように既存の手法はいずれも大きな問題を抱えているため、未だ大規模なセルロース糖化プロセスは実現していない。筆者らは固体ブレンステッド酸触媒でセルロースの加水分解が進むなら、環境低負荷なセルロース糖化法を実現できると考えた。反応後、固体触媒は糖水溶液から速やかに分離され、回収された触媒は繰り返し・連続的に使用できるため、触媒の分離・回収にエネルギーを必要としない。

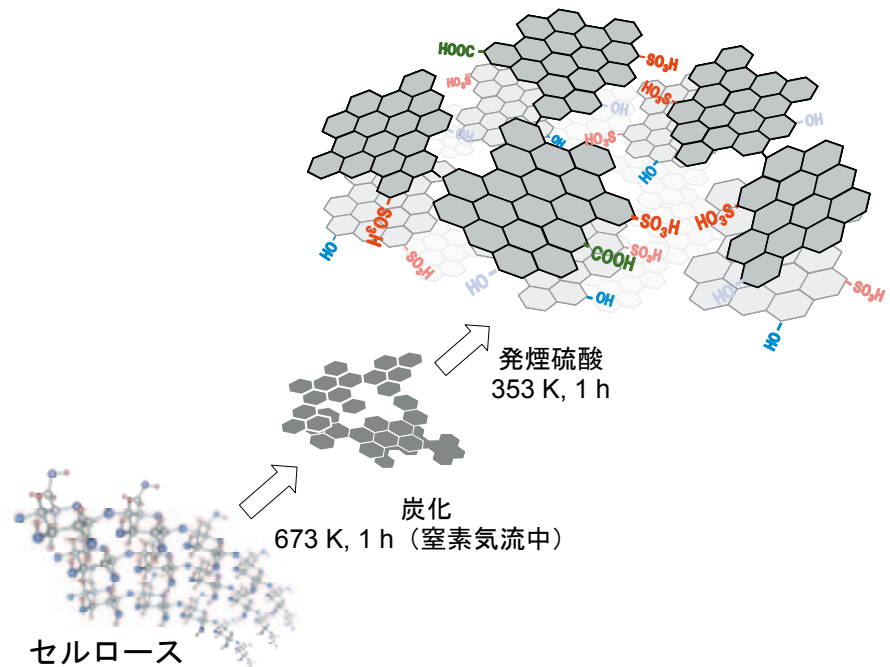


図1 カーボン系固体酸の合成

2. カーボン固体酸の合成・構造・機能

芳香族炭化水素は強酸性のスルホ基を容易に結合できる分子である。実際、ベンゼンスルホ酸、*p*-トルエンスルホ酸といった芳香族スルホ酸は比較的強い酸として機能するが、多くの溶媒に溶解するため、固体酸として使うことができない。一方、カーボン材料は熱的、化学的に安定な多環式芳香族炭化水素—ベンゼン環の集合体—と考えることができる。従って、高密度のスルホ基が結合したカーボン材料は不溶性の固体強酸として働く可能性がある。しかし、高密度にスルホ基を結合したカーボン材料は活性炭やカーボンブラック等の既存のカーボン材料をスルホ化しても得ることはできない。これらのカーボン材料は数 nm を越える大きなグラファイトのシート（グラフェン）で構成されている。スルホ基はグラフェンシートの外周炭素原子のみに結合するため、大きなグラフェンシートをスルホ化しても単位重量あたりのスルホ基量（スルホ基密度）が少ない。また、大きなグラフェンシートに結合したスルホ基は不安定であり、水の存在下で容易にはずれてしまう。

そこで、我々はこれまで機能性材料として使われることのなかった小さなグラフェンシートで構成されたカーボ

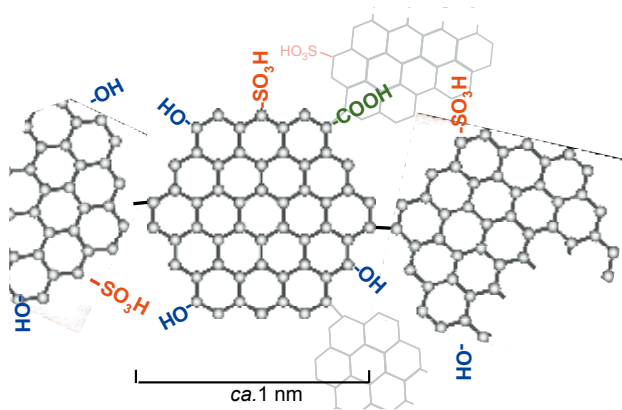


図2 カーボン系固体酸の構造模式図

ン材料、すなわち、有機化合物とアモルファスカーボンの中間状態なら安定なスルホ基を大量に保持する固体酸になると考えた¹⁾。実際、目的のカーボン材料は図1に示すように、砂糖、セルロース、でんぷん等の安価で豊富な天然有機物を低温で部分的に炭化し、スルホ化するだけで簡単に得ることができる^{2,4)}。この合成法では、573~773 Kでの部分炭化によりフェノール性水酸基が結合した小さなグラフェンからなるアモルファスカーボンが形成される。このカーボン材料を硫酸中で加熱するとグラフェンのスルホ化と一部のフェノール性水酸基の酸化が進み、高密度のスルホ基、水酸基、カルボキシル基の結合したアモルファスカーボンが生成する。後述のように、これら全ての官能基が反応で重要な役割を果たす。

様々な構造解析から予想される当該カーボン材料の構造模式図を図2に示す^{2,4)}。この材料が均一なグラフェンで構成されると仮定すると、それぞれのグラフェンには1つのスルホ基とカルボキシル基、および3つのフェノール

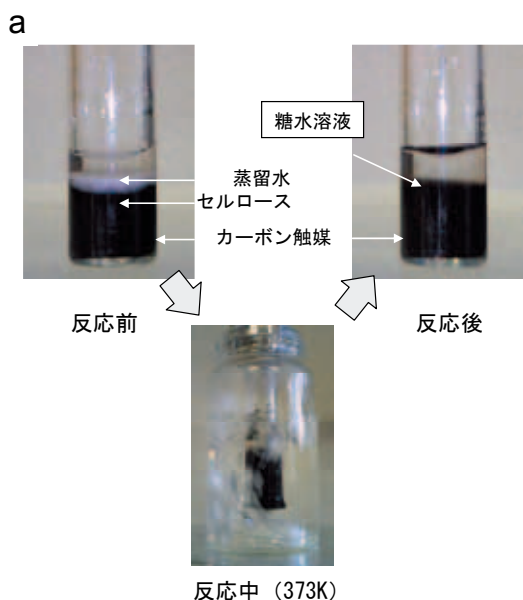
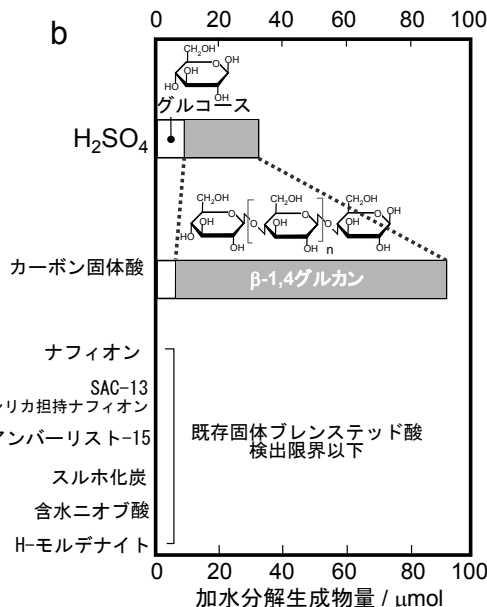


図3 プレンステッド酸触媒を用いた結晶性セルロース加水分解(373 K) カーボン系固体酸触媒を用いた場合での反応前、中、後の反応器の写真
プレステッド酸触媒存在下、373 Kで3時間反応した場合での加水分解生成物量
触媒: 0.3 g、水:0.7 g、結晶性セルロース: 0.025 g



このことから、カーボン系固体酸は鉍酸触媒と同様なメカニズム(①β-1,4 グルカン間の水素結合の切断とβ-1,4 グルカンの加水分解による水溶性β-1,4 グルカンの生成、②水溶性β-1,4 グルカンの加水分解による単糖の生成)でセルロースを加水分解していると考えられる。図3bはカーボン系固体酸がセルロースをグルコースと水溶性β-1,4 グルカンに加水分解し、その加水分解能は硫酸に匹敵することを示している。リアクタントの

性水酸基が結合しており、これらのグラフェンが sp^3 、 sp^2 で結合して10~40 nmの1つの粒子を形成していると考えられる。大量の親水性分子をバルク内に取り込めることもこの材料の特徴の一つとして挙げられる。これまでの研究からこの材料は水だけでなく、オリゴ糖などの高分子を含めた親水性分子を大量かつ迅速に取り込めることが明らかになっている。なお、この固体材料に結合したカルボキシル基はスルホ基の安定化に重要な役割を果たすことが明らかになりつつある。一般的に芳香環に結合したスルホ基は水の存在下で加水分解し、硫酸と芳香環に戻りやすい。しかし、芳香環にスルホ基とカルボキシル基等の電子吸引性基を結合させると芳香環炭素とスルホ基の硫黄間の電子密度が増加するため、炭素-硫黄結合が強固になる。当該材料が水の存在下での酸触媒反応に繰り返し使用してもスルホ基の溶出はほとんど起こらず、安定な触媒機能は、¹⁴⁾ グラフェンに結合した高密度のカルボキシル基に由来すると予想される。

3. カーボン固体酸によるセルロースの糖化反応

図3aに反応前後のリアクターの写真、5bには同一の反応条件(触媒量: 0.3 g、水:0.7 g、セルロース(結晶性セルロース Avicel): 0.025 g、反応温度:373 K、反応時間: 3時間)における種々のプレステッド酸触媒のセルロース加水分解能を示す。図3aはカーボン系固体酸を触媒とした場合、反応後に白色のセルロースが消失し、透明の溶液が得られることを示している。この溶液にはセルロースの加水分解生成物であるグルコースとβ-1,4 グルカン(4~12個のグルコースがβ-1,4 グルコシド結合で結合した直鎖状高分子)が溶解していることが確認された⁴⁾。

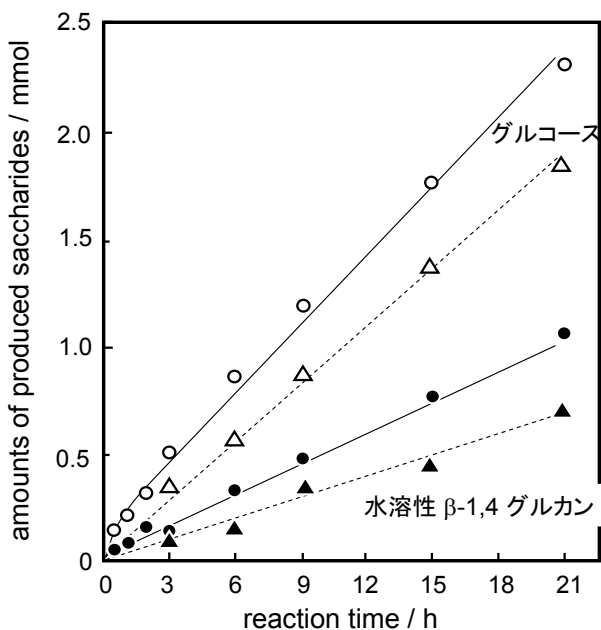


図 4 同じ反応条件でカーボン系固体酸触媒と硫酸を用いた場合での結晶性セルロース加水分解(373 K)
 カーボン系固体酸 ○: グルコース生成量 ●: 水溶性 β-1,4 グルカン生成量
 硫酸△: グルコース生成量 ▲: 水溶性 β-1,4 グルカン生成量
 触媒: 3.0 g, 水: 2.5 g, 結晶性セルロース: 3.0 g,

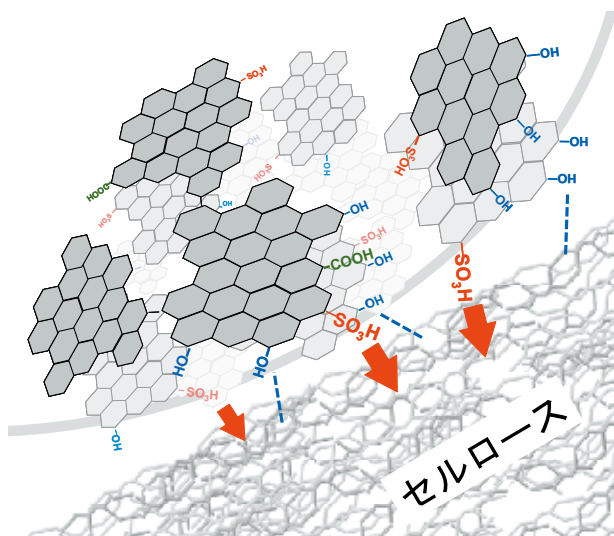


図 5 カーボン系固体酸触媒によるセルロース加水分解反応の模式図

結晶性セルロースは全て反応開始後 6 時間以内に水溶性の糖に加水分解され、系内から消失する。反応後、カーボン材料は沈殿により速やかに糖水溶液から分離する。分離したカーボン材料を洗浄・乾燥し、25 回以上反応を繰り返しても加水分解触媒能に変化はみられなかった⁴⁾。前述のようにグラフェンに結合したカルボキシル基がこの触媒能の安定性に大きく貢献している。このようにカーボン系固体酸が高い触媒能を示す一方、既存の無機酸化物およ

び高分子固体酸はセルロースを加水分解しない⁴⁾。図 3b の反応条件ではグルコース生成が水溶性 β-1,4 グルカンの生成を大きく下回ることから、この条件でカーボン系固体酸は β-1,4 グルカンの加水分解によるグルコース生成を効率的に進めることができないが、リアクタントのセルロース量を増やし、水の量を減少させるとセルロースの加水分解は飛躍的に促進される⁴⁾。図 4 には図 3a で示したリアクターと異なるリアクターでセルロースをカーボン系固体酸で加水分解した結果を示す。この条件ではグルコース生成が β-1,4 グルカンを上回り、グルコース生成速度は図 3 におけるその数十倍に達する。なお、図 4 と同じ反応条件における硫酸の触媒能はカーボン系固体酸の 8 割程度である。カーボン系固体酸は結晶性セルロースだけでなく、ユーカリや藁等の天然セルロース原料も硫酸と同等の触媒能で単糖類に加水分解できることが確認されている。

カーボン系固体酸によるセルロースの加水分解反応において、セルロースから水溶性 β-1,4 グルカンの生成は室温以上で、また、水溶性 β-1,4 グルカンからグルコースの生成は 323K 以上で進む。373 K 以下の温度で測定したグルコース生成の見かけの活性化エネルギーは 110 kJ mol⁻¹ であり、硫酸を触媒としたセルロースからのグルコースの生成における最適条件でのそれ (170 kJ mol⁻¹)^{5,6)} を下回る。グルコースの生成は 373 K を越えると温度の上昇と共にとも大きくなるが、373 K 以下で測定したアレニウスプロットから予測される速度を大きく下回る。これは前述のように、高い反応温度でのセルロース表面の変質による加水分解反応の阻害、および、生成した糖類の分解・脱水による副生物の増加に由来する。実際、濃硫酸を触媒としたセルロース糖化プロセスで最高反応温度を 373 K 以下に設定しているのは上記の理由のためである。なお、イオン交換樹脂を含めたスルホ基含有固体酸の多くが 423 K を越えた温度でセルロースをグルコースに加水分解し始めることが多くの研究者によって確認されているが、上述のように反応条件が苛酷であるだけでなく、その反応速度も同じ反応条件、あるいは最適条件の硫酸触媒に比べてかなり小さい。

カーボン系固体酸は親水的基質に疎水的強酸性スルホ基が結合しているため、水存在下の酸触媒反応で硫酸に匹敵する顕著な触媒性能を発揮するが、これだけではその効率的な固体-固体間の触媒作用を説明することはできない。最近、様々な実験からこの固体触媒の特異的な性質が明らかにされている。水中でのセルラーゼによるセルロースの加水分解反応はセルラーゼ (タンパク質) とセルロースの固体-固体間の触媒反応であり、セルロースにセルラーゼが吸着することによってはじめて反応が進む。すなわち、このような固体-固体間の触媒反応でも吸着が重要であることは一般的な触媒反応と変わらない。スルホ基を結合した高分子固体酸は水中で β-1,4 グルカン、および β-1,4 グルカンの凝集体であるセルロースを吸着できないが、カーボン系固体酸は迅速に両者を吸着することが実験によって確認されており⁴⁾、この吸着能がセルロース糖

化におけるカーボン系固体酸の高い触媒能の原因となっている。セルロースはグルコースの高分子である β -1,4 グルカン間の強固な水素結合によって凝集したものであり、この水素結合はグルコースモノマーの中性水酸基間で生じる。カーボン系固体酸も高密度のフェノール性水酸基を有しており、これがセルロースや β -1,4 グルカンの水酸基と水素結合をつくり、吸着すると考えられる。なお、無機酸化物固体酸の水酸基もある程度セルロースと結合することができるが、その密度が少ないこと、また水存在下での酸強度が低いいため、セルロースを加水分解できない。

以上の結果から予想されるカーボン系固体酸によるセルロース糖化反応の概要を図 5 に示す。高密度のスルホ基、フェノール性水酸基、カルボキシル基を結合したナノグラフェンからなるアモルファスカーボン水中でフェノール性水酸基を介してセルロースに吸着する。このため、グラフェンに結合した疎水的強酸性スルホ基はその能力を最大限に発揮して β -1,4 グルカン間の水素結合と β -1, 4 グルコシド結合を切断し、グルコースを生成する。グラフェンに結合したカルボキシル基はスルホ基を守る。この固体材料は「とりつく」、「切る」、「守る」といったいくつかの機能を利用してセルロースを分解することから、硫酸の触媒能を有し、しかも熱的・化学的に安定な無機の酵素と

見なせるかもしれない。

【参考文献】

1. M.Hara, T.Yoshida, A.Takagaki, T.Takata, J.N.Kondo, K.Domen, S.Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2955(2004).
2. M.Toda, A.Takagaki, M.Okamura, J.N.Kondo, K.Domen, S.Hatashi, M.Hara, *Nature*, **438**, 178(2005).
3. M.Okamura, A.Takagaki, M.Toda, J.N.Kondo, K.Domen, S.Hatashi, M.Hara, *Chemistry of Materials*, **18**, 3039 (2006).
4. S.Suganuma, K.Nakajima, M.Kitano, D.Yamaguchi, H.Kato, S.Hayashi, M.Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12787(2008).
5. R.Buzzoni, S.Bordiga, G.Ricchiardi, G. Spoto, G. A.Zecchina, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11937(1995).
6. B.Girisuta, L.Janssen, H.J.Heeres, *Ing. Eng. Chem. Res.*, **46**,1696(2007).

カーボン系固体酸触媒の開発とセルロース糖化に及ぼす

吸着の影響

北野 政明

1. はじめに

化石燃料の枯渇が叫ばれている現在、石油化学品をバイオマス由来品に代替することは、CO₂の循環を改善し、地球温暖化防止に寄与することから、様々な研究がおこなわれている。グルコースは、デンプンやセルロースのような多糖類を加水分解することによって得られ、合成繊維、生分解性ポリマー、バイオエタノールなどの工業的に重要な化学資源の原料となるため、化石燃料の代替として期待されている¹⁻³。特に、セルロース系バイオマスを糖化しグルコースを得ることは、廃木材、農村廃棄物、雑草等の有効利用の観点から非常に魅力的である⁴。一方、デンプンのような α -1,4、 α -1,6結合を有する多糖類の加水分解は、アミロースや酸触媒等によって容易に進行し、工業的なグルコースの大量合成は、この手法が用いられている^{4,5}。セルロースや β -1,4 グルカン、分子内及び分子間の強固な水素結合により会合しているため、その加水分解は α -グルカンよりも困難であることが知られている⁴⁻⁷。セルロースを効率よく加水分解する方法として硫酸のような均一系酸が使用されている⁸⁻¹⁰。これらの均一系酸触媒は、使用方法が容易であり、高い反応活性を有する反面、生成物との分離が困難であり、反応装置が腐食されることや、廃酸処理による廃棄物が大量に出る等の問題点を抱えている。一方、反応後の回収が容易であり、繰り返し使用することができる固体酸触媒は、環境にやさしい触媒として期待されている¹¹⁻¹⁷。近年我々は、スルホ基を有したアモルファスカーボン材料(カーボン系固体酸触媒)が、様々な酸触媒反応に対して高い活性を示し、硫酸と同等の活性を有することを見いだした¹⁸⁻²³。そこで、本研究では、カーボン系固体酸触媒や既存の様々な固体酸触媒を用いて、セロオリゴ糖の加水分解を行い、その触媒活性と触媒構造との相関関係を調べることで、セルロース糖化に最適な固体酸の探索を行った。さらに、そこで得られた知見に基づいて、セルロース糖化に最適な固体酸触媒の構築を試みた。

2. 実験方法

セルロース(Avicel)を673 K、1時間窒素気流下で炭化し、得られたアモルファスカーボンを15%発煙硫酸中、393 K、10時間加熱することでスルホ化した。これを熱水で繰り返し洗浄し、乾燥させることで、カーボン系固体酸触媒を得た。その他、既存の固体酸触媒として、niobic

acid(Nb₂O₅·nH₂O; HY-340, CBMM), H-mordenite(zeolite; JRC-Z-HM20, Tosoh), Nafion NR50 (perfluorosulfonated ionomer; Sigma-Aldrich), silica-supported Nafion (SAC-13; Sigma-Aldrich), Amberlyst-15 (polystyrene-based cation-exchangeable resin with SO₃H; Acros Organics)を用いた。セロオリゴ糖の加水分解反応は、2糖のセロビオースまたは、6糖のセロヘキサオースを触媒および水と共にガラスセルに入れ、363 Kに加熱して行った。生成物の定量および定性は液体クロマトグラフで行った。カーボン系固体酸触媒の構造は、SEM, XRD, XPS, Raman 分光法, 元素分析, 中和滴定, ¹³C CP/MAS NMR, 水蒸気吸脱着測定により調べた。

3. 結果及び考察

3.1 セロビオースの加水分解

グルコース2分子が β -1,4グリコシド結合でつながったセロビオースの加水分解反応を、様々な固体酸触媒を用

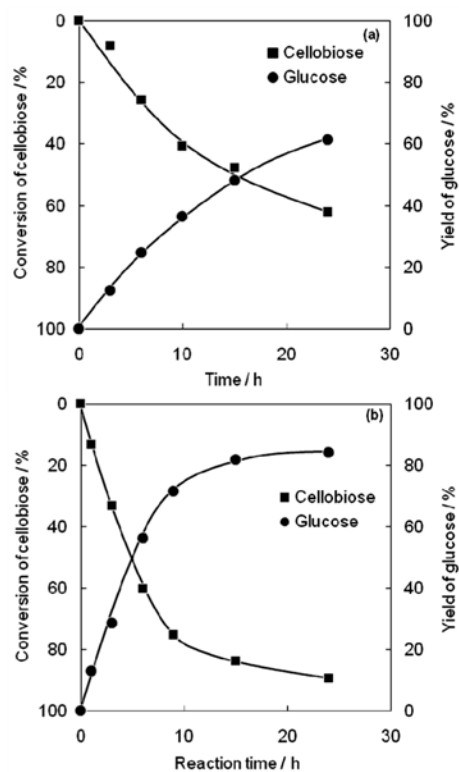


Figure 1. Hydrolysis of cellobiose using (a) Amberlyst-15 and (b) carbon-based solid acid (catalyst, 0.10 g; cellobiose, 0.12 g; water, 0.70 g; 363 K).

いて行った。niobic acidやH-mordeniteは、典型的な無機化合物のプレステッド酸触媒であり、様々な酸触媒反応で応用されている。一方、Nafion NR50, silica-supported Nafion, Amberlyst-15は、高密度にSO₃H基を有した樹脂系の固体酸触媒である²⁴⁻³¹。Figure 1(a)は、Amberlyst-15を固体酸として用いたときのセロビオースの加水分解の経時変化を示しています。セロビオースは反応時間の経過とともにグルコースに加水分解され、24時間後には60%の収率が得られた。触媒が存在しない条件では、セロビオースは、全く加水分解されないことも分かっている。Nafion NR50を用いた場合においても、Amberlyst-15とほぼ同等の性能を示し、その他の既存の固体酸触媒では、Amberlyst-15の20%以下の性能しか示さなかった(Table 1)。Figure 1(b)に、カーボン系固体酸触媒を用いたときのセロビオースの加水分解の経時変化を示す。カーボン系固体酸触媒は、既存のどの固体酸触媒よりも高い活性を示し、9時間の反応で70%のグルコース収率が得られた。また、9時間の反応でのターンオーバー数(TON)は1.6であり、グルコースの分解生成物である5-ヒドロキシメチルフルフラールやレブリン酸は、全く検出されなかった。Table 1にセロビオースの加水分解に対する活性、酸量、酸強度、表面積、ターンオーバー頻度(TOF)をまとめた。表に示したように、カーボン系固体酸触媒は、グルコース生成量およびTOF値が最も高いことが分かる。また、同重量の触媒を用いた時、Amberlyst-15は、Nafion NR50やsilica-supported Nafionよりもグルコース生成量が高いが、Amberlyst-15のTOF値は、Nafion NR50やsilica-supported NafionのTOF値よりもずっと小さいことが分かる。これは、Amberlyst-15の酸強度がNafion NR50やsilica-supported Nafionの酸強度よりも弱いためである。

Table 1. Hydrolysis of cellobiose by various solid acid catalysts at 363 K (catalyst, 0.10 g; cellobiose, 0.12 g; water, 0.70 g)

Catalyst	Acid density (mmol g ⁻¹)	Maximum acidity (H ₀)	Surface area (m ² g ⁻¹)	Rate of glucose formation (μmol h ⁻¹)	TOF ^a (h ⁻¹)
Carbon-based solid acid (CH _{0.64} O _{0.49} S _{0.032})	1.5	-8 ~ -11	2	87.0	0.282
Silica-supported Nafion	0.1	-11 ~ -13	344	4.7	0.196
Amberlyst-15	4.8	-2.2	50	27.5	0.029
Nafion NR50	0.9	-11 ~ -13	<1	25.9	0.144
Niobic acid	0.4	-5.6	128	5.1	0.064
H-mordenite	1.5	-5.6	360	0.6	0.002

^aTOF is estimated from glucose formation to avoid overestimation of TOF due to cellobiose adsorption on solid acids.

次に、固体酸触媒の安定性を調べるために、反応後の固体酸を洗浄、乾燥し、繰り返し反応に用いた結果をFigure 2に示す。Amberlyst-15では、繰り返し3回目の活性が、初期活性の半分以下に低下することがわかった。一方、カーボン系固体酸触媒では、反応初期に活性が少し低下するものの、2回目以降は触媒活性に大きな変化がなく、ほぼ

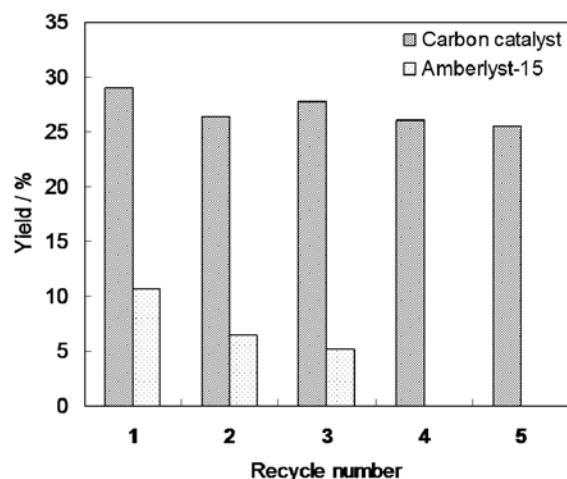


Figure 2. Glucose yields (3h) for the hydrolysis of cellobiose into glucose by reused Amberlyst-15 and carbon-based solid acid catalyst.

Table 2. Compositions and SO₃H densities of carbon-based solid acid after catalyst reuse

Recycle No.	H/C	O/C	S/C	SO ₃ H (mmol/g)
0	0.64	0.49	0.032	1.5
1	0.47	0.45	0.031	1.5
2	0.64	0.45	0.030	1.4
3	0.51	0.45	0.029	1.4
4	0.54	0.45	0.029	1.4
5	0.55	0.44	0.029	1.4

一定であることが確認された。さらに、5回の繰り返し反応で生成したグルコース量から、ターンオーバー数を見積もると3.0であり、触媒的に反応が進行していることが確認できた。さらに、それぞれの反応後のカーボン系固体酸触媒の組成を元素分析で調べた結果をTable 2に示す。活性点であるSO₃H基は、反応初期にやや減少するもののほとんど変化がなく、反応結果とよく一致することがわかった。一般的に、芳香族環に結合したSO₃H基は、水存在下で外れやすいことが知られている。しかし、カーボン系固体酸触媒は、SO₃H基だけでなく、電子吸引性官能基であるCOOH基が結合しているため、多環式芳香族環に結合したSO₃H基が安定化されていると考えられる³²。これらの結果から、カーボン系固体酸触媒は、加水分解反応に対して高活性で安定な触媒として機能することが明らかとなった。

3. 2 セロヘキサオースの加水分解

次に、6糖であるセロヘキサオースの加水分解反応について検討した。糖鎖が長いβ-1,4グルカンには、糖鎖が互いに水素結合によって会合しやすくなるため水への溶解性が低くなることが知られている³³。セロヘキサオースはセロビオースと比べて会合しやすく、水に溶けにくいいためセルロース糖化のテストリアクションとしてより好ましいと考えられる。Figure 3には各固体酸触媒を用いてセロヘキサオースの加水分解反応を363 Kで1時間行

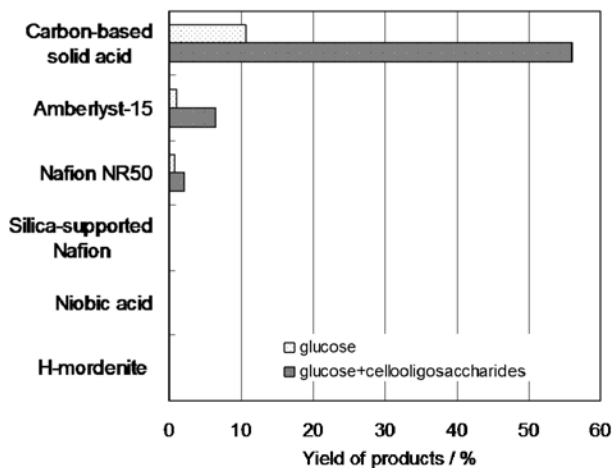


Figure 3. Yields of hydrolysis products in hydrolysis of cellohexaose by various solid acid catalysts at 363 K for 1 h (catalyst, 0.30 g; cellohexaose, 5.25 mg; water, 0.70 g).

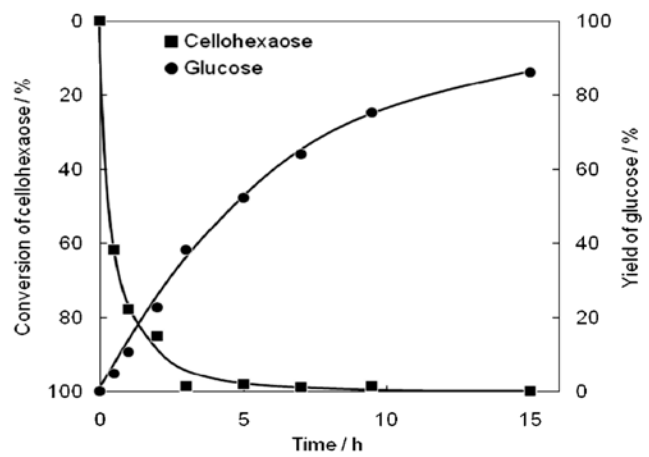


Figure 4. Hydrolysis of cellohexaose using carbon-based solid acid (catalyst, 0.30 g; cellohexaose, 5.25 mg; water, 0.70 g; 363 K).

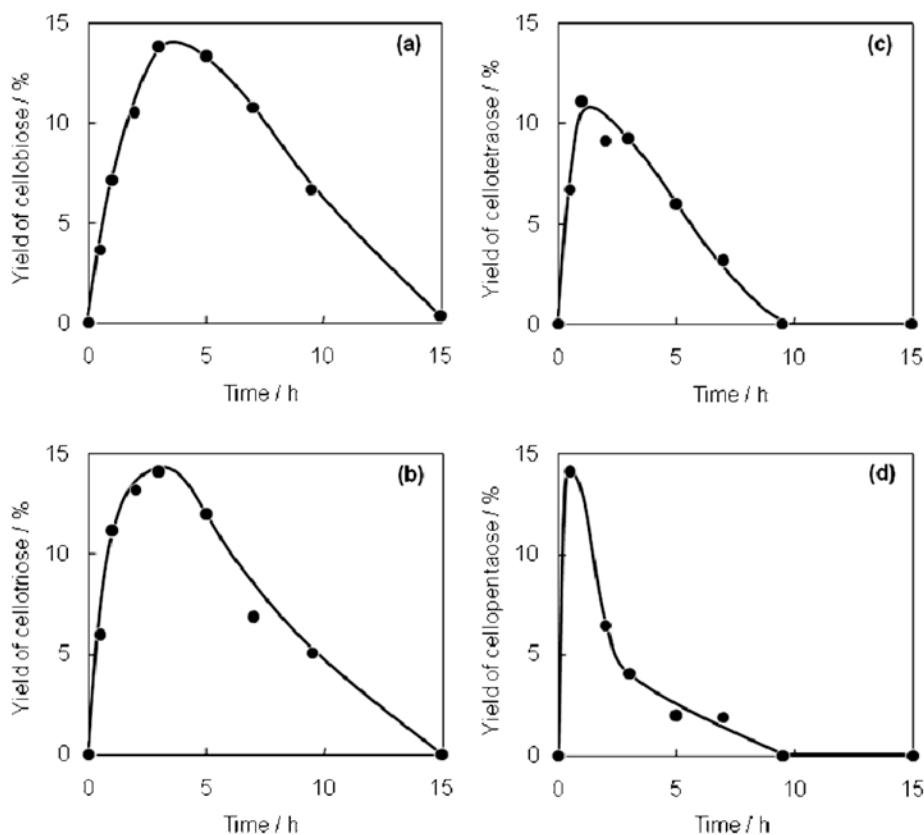


Figure 5. Yields of (a) cellobiose, (b) cellotriose, (c) cellotetraose, and (d) cellopentaose as products of cellohexaose hydrolysis catalyzed by carbon-based solid acid (catalyst, 0.30 g; cellohexaose, 5.25 mg; water, 0.70 g; 363 K).

った結果について示す。niobic acid、H-mordenite、Nafion SAC13 は、セロピオースをある程度加水分解できたにもかかわらず、セロヘキサオースをほとんど加水分解できないことがわかった。Nafion NR50 や Amberlyst-15 では、少量のグルコースおよびオリゴ糖の生成が確認できた。一方、カーボン系固体酸触媒は、グルコースおよびオリゴ糖生成量が、既存の固体酸と比べて約 10 倍高いことが明らかとなった。Figure 4 にセロヘキサオースの転化率及びグルコース収率の経時変化、Figure 5 にセロ

ヘキサオースの加水分解によって生じたセロピオース、セロトリオース、セロテトラオース、セロペンタオース収率の経時変化を示す。セロヘキサオースは、反応開始後すぐに減少し、3 時間後にはほぼ完全に分解された。5 糖以下のセロオリゴ糖類は、反応時間とともに増加し、5 時間以内に極大値に到達し、その後減少した。Figure 6 にセロヘキサオースの転化率及び加水分解生成物の収率の経時変化を示す。反応初期の段階から、グルコースおよび 2 糖から 5 糖全てのオリゴ糖の生成が確認できるこ

Table 3. Performance of carbon-based solid acid and sulfuric acid in the hydrolysis of cellobiose and cellohexaose

Catalyst	Hydrolysis of cellobiose	Hydrolysis of cellohexaose
	rate of glucose formation / $\mu\text{mol h}^{-1}$	rate of glucose formation / $\mu\text{mol h}^{-1}$
Carbon-based solid acid	87.0	1.12
H ₂ SO ₄	73.4	0.99

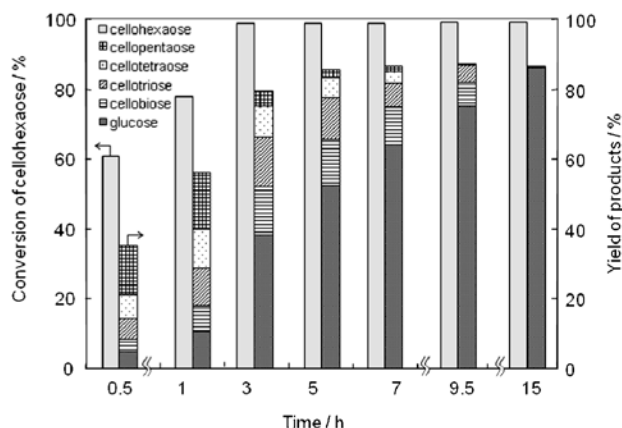


Figure 6. Yields of glucose and β -1,4 glucans as hydrolysis products and conversion of cellohexaose (catalyst, 0.30 g; cellohexaose, 5.25 mg; water, 0.70 g; 363 K).

とから、カーボン系固体酸触媒は、セロヘキサオースの糖鎖をランダムに切断していることがわかった。Table 3 にカーボン系固体酸触媒と同じ酸量の硫酸を用いてセロビオース及びセロヘキサオースを加水分解した結果を示す。いずれの加水分解反応に対しても、カーボン系固体酸触媒は、同じ酸量の硫酸とほぼ同等の活性を示した。セロビオースの加水分解反応に対する silica-supported Nafion、Nafion NR50、Amberlyst-15 の TOF 値はそれぞれカーボン系固体酸触媒の 70%, 50%, 10%程度であったが、セロヘキサオースの加水分解反応に対する Nafion NR50、Amberlyst-15 の TOF 値はそれぞれカーボン系固体酸触媒の 6%, 3%以下であった。また、silica-supported Nafion は、セロヘキサオースの加水分解反応に対して全く活性を示さなかった。niobic acid、H-mordenite は、セロビオースの加水分解に対してある程度活性を示したにもかかわらず、セロヘキサオースの加水分解反応に対して全く活性を示さなかった。このことから、既存の固体酸触媒では、プレンステッド酸点は、セロビオースの β -1,4 グリコシド結合を切断できるが、セロヘキサオースの β -1,4 グリコシド結合には、うまくアクセスできないことが分かる。つまり、分子内及び分子間の強固な水素結合によって会合した糖鎖の長い β -1,4 グルカン効率よく分解できないことが分かった。一方、カーボン系固体酸触媒は、硫酸と同様、 β -1,4 グルカンの水素結合も切断できることが分かった。

3. 3 セロオリゴ糖の加水分解に対する触媒活性

と触媒構造の相関関係

カーボン系固体酸触媒は、 β -1,4-結合を有するセロオリゴ糖の加水分解に対して高い触媒活性を示すことがわかったが、酸量、酸強度、比表面積ではその触媒性能を十分に説明できないことがわかる。これを解明するため、各固体酸触媒に対する β -1,4 グルカンの吸着特性を調べた結果を Figure 7 に示す。1.5 mmol/l の濃度のセロピオース及びセロヘキサオース水溶液中に触媒 0.1 g 分散させ、室温で所定の時間攪拌し、溶液中のセロオリゴ糖類の濃度変化を調べることで、触媒に対する吸着量を見積もった。また、COOH 基のみを有するイオン交換樹脂 (Amberlite-IRC76) を用いた結果についても示した。H-mordenite や、SO₃H 基のみを有する Amberlyst-15、Nafion NR50、silica-supported Nafion 存在下では、セ

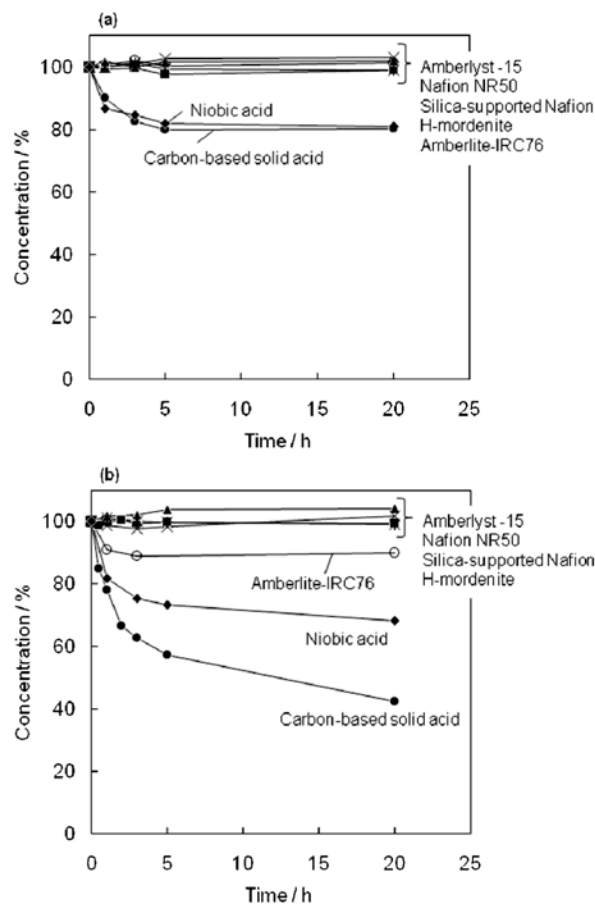


Figure 7. Concentrations of (a) cellobiose and (b) cellohexaose in cellobiose and cellohexaose solutions in the presence of various solid acids at room temperature (298 K).

Table 4. Temperature dependence of adsorption of cellobiose and cellohexaose on carbon-based solid acid

Temperature (K)	Cellobiose ^a			Cellohexaose ^b		
	Concentration (%)	Glucose as a hydrolysis product (%) ^c	Amount of adsorbed cellobiose (%)	Concentration (%)	Saccharides as hydrolysis products (%) ^d	Amount of adsorbed cellohexaose (%)
298	96.0	0.0	4.0	84.7	0	15.3
363	98.1	1.4	0.5	87.2	1.9	10.9

^aReaction conditions: catalyst (0.1 g), cellobiose aqueous solution (1.5 mmol/L, 2 mL), reaction time (30 min). ^bReaction conditions: catalyst (0.1 g), cellohexaose aqueous solution (1.5 mmol/L, 2 mL), reaction time (30 min). ^cConcentration of glucose (hydrolysis product of cellobiose) in the aqueous solution. ^dConcentration of glucose and celooligosaccharides (hydrolysis product of cellohexaose) in the aqueous solution.

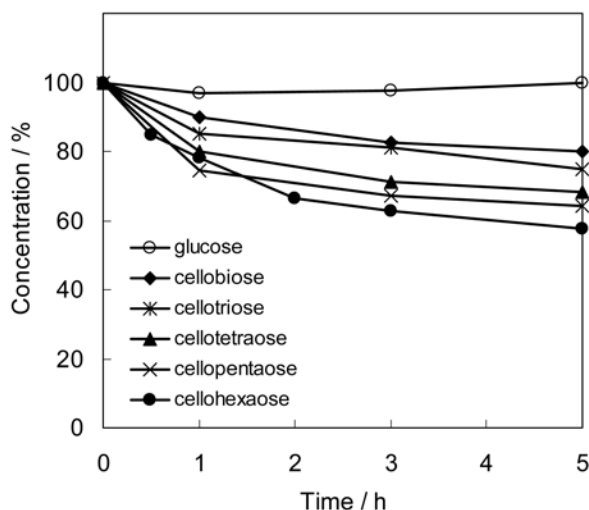


Figure 8. Concentration of β -1,4 glucan and glucose in each aqueous solutions in the presence of carbon-based solid acid at room temperature (298 K).

ロビオースおよびセロヘキサオースの濃度変化は見られなかったが、OH基を持つ niobic acid や、カーボン系固体酸触媒存在下では、濃度の減少が確認できた。それぞれの溶液に、分解生成物は全く見られないことから、セロオリゴ糖は吸着していると考えられる。また、COOH基のみを有する Amberlite-IRC76 もセロヘキサオースを吸着することがわかった。このことから、OH基やCOOH基がセロオリゴ糖の吸着に関与していることがわかる。

Table 4 にカーボン系固体酸触媒に対するセロビオース及びセロヘキサオースの吸着の温度依存性の結果を示す。この場合も、5-ヒドロキシメチルフルフラールやレブリン酸は、全く検出されず、 β -1,4 グルカンの減少量と生成した糖類の差から、カーボン系固体酸触媒に吸着した β -1,4 グルカンの量が見積もられた。反応温度の増加とともに溶液中の β -1,4 グルカンの濃度が増加したことから、 β -1,4 グルカンは、カーボン系固体酸触媒の表面に可逆的に吸着していることが分かった。298 K では、セロビオースの吸着量が4%であったのに対し、363 K では、0.5%であったことから298 K で吸着したセロビオースの大半は、363 K で脱離したことが分かる。しかし、セロヘキサオースは、363 K においても多くがカーボン系固体酸触媒に吸着していることが分かった。つまり、セロヘキサオ

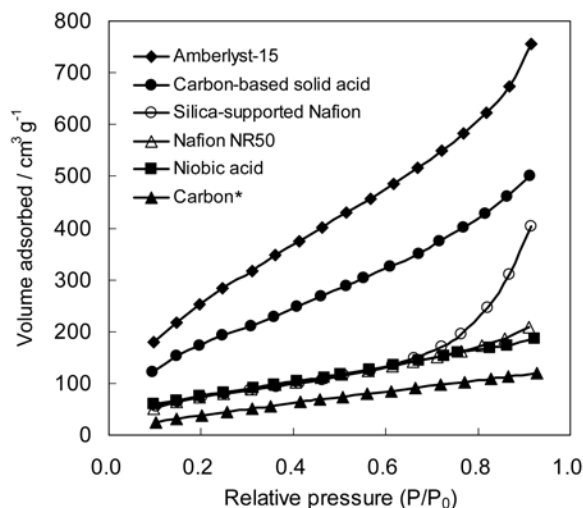


Figure 9. Water vapor adsorption isotherms (293 K) for various solid acid catalysts. *Carbon is partially carbonized cellulose (precursor for the present carbon-based material) before sulfonation.

ースの方が、セロビオースよりもカーボン系固体酸触媒に強く吸着していることが分かった。Figure 8 に室温で、セロビオース、セロトリオース、セロテトラオース、セロペンタオース、セロヘキサオース水溶液中で、カーボン系固体酸触媒を攪拌したときの各 β -1,4 グルカンの濃度変化を示す。グルコースはほとんど吸着しないが、 β -1,4 グルカンは、糖鎖が長くなるにつれより吸着されやすいことが分かった。これは、 β -1,4 グルカンのOH基が糖鎖が長くなるほど多くなり、カーボン系固体酸触媒と水素結合によって吸着されやすくなるためであると考えられる。したがって、セロヘキサオースの加水分解反応において、転化率と収率に差が生じたのは β -1,4 グルカンの触媒に吸着するためであることが明らかとなった。

これらの結果を考慮すると、SO₃H基のみを有する固体酸は、セロオリゴ糖を吸着できないため酸点を有効利用することができない。また、niobic acid は、OH基によりセロオリゴ糖を吸着することはできるが、酸強度が十分でないため、セロオリゴ糖を効率よく加水分解できない。一方、カーボン系固体酸は、OH基やCOOH基によって、SO₃H基の近傍にセロオリゴ糖を吸着できるためセロオリゴ糖の加水分解に非常に高い活性を示すと考えられる。この結果から、カーボン系固体酸触媒がセルロース糖化に対して多

の既存の固体酸触媒よりも高い活性を示す理由も同じであると考えられる。さらに、セロビオースおよびセロヘキサオースの吸着量からカーボン系固体酸触媒の表面積を求めると、それぞれ 4.3 m²/g、26.3 m²/g となり、カーボン系固体酸触媒の比表面積 (2 m²/g) より大きいことがわかった。このことから、セロオリゴ糖は触媒表面だけでなくバルク内部にも取り込まれていることがわかった。このように、カーボン系固体酸触媒がβ-1,4 グルカンバルク内部にとりこむことができるのは、水存在下で膨潤するためであると考えられる。Figure 9 に各固体酸触媒の水蒸気吸着等温線を示す。スルホ化前のカーボンはあまり水を吸着しないのに対し、スルホ化すると水の吸着量が著しく増大した。水の吸着量から見積もった各固体酸触媒の表面積を Table 5 に示す。水の吸着量から求めた niobic acid や silica-supported Nafion の表面積は、窒素吸着から求めた表面積と比べて大きな差は見られなかったが、カーボン系固体酸触媒、Amberlyst-15、Nafion NR50 では、水の吸着量から求めた表面積は、窒素吸着から求めた表面積と比べて遙かに大きな値を示した。このことから、カーボン系固体酸触媒は、Amberlyst-15、Nafion NR50 のような樹脂系の固体酸触媒と同様に、水存在下で膨潤することが明らかとなった。これは、カーボン系固体酸触媒が親水性官能基を数多く有しているためである。以上の結果から、カーボン系固体酸は水存在下で膨潤し、セロオリゴ糖をバルク内部に取り込み、酸点の近傍に吸着することによって効率よくセロオリゴ糖を加水分解できることが明らかとなった。

Table 5. The effective surface areas of various catalysts determined by water vapor adsorption (293K)

Catalyst	S_{H_2O} (m ² g ⁻¹)
Carbon-based solid acid	580
Silica-supported Nafion	250
Amberlyst-15	831
Nafion NR50	229
Niobic acid	220

3. 4 カーボン系固体酸触媒の合成条件の最適化

上記の結果から得られた知見に基づいてセルロース糖化に対して最適なカーボン系固体酸触媒の創生を試みた。セルロースを原料として、窒素気流下 300℃~450℃で加熱することで、アモルファスカーボンを作成し、15%発煙硫酸でスルホ化、洗浄することでカーボン固体酸を作成した。このように作成したカーボン系固体酸触媒の活性をセロビオースの加水分解反応で評価したところ、400℃で炭化した触媒が最も高い活性を示した。炭化温度が 400℃以下になると、スルホ化時にカーボンの構造が

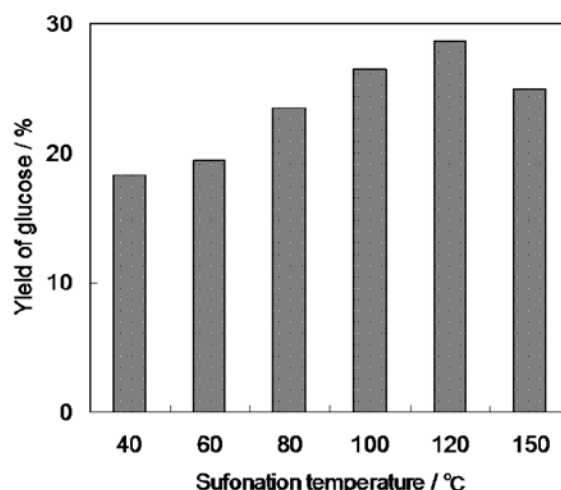


Figure 10 Yield of glucose in the hydrolysis of cellobiose by carbon-based solid acid carbonized at various temperatures.

壊れ、水に溶解するため、不溶性の固形物が得られない。一方、炭化温度を 400℃以上に高くすると、導入される SO₃H 基、COOH 基および OH 基の量が減少することが元素分析によって確認されており、この官能基の減少が活性低下の原因となる。次に、炭化温度を 400℃に固定し、スルホ化温度を 40℃から 150℃に変化させて作成したカーボン系固体酸によるセロビオースの加水分解の結果を Figure 10 に示す。スルホ化温度が高くなるにつれて活性は向上し、スルホ化温度が 120℃付近で最も高い活性を示すことが明らかとなった。Table 6 に示すように、SO₃H 基の量は大きな違いは見られないが、COOH 基および OH 基はスルホ化温度の上昇と共に増加することがわかった。最適なカーボン系固体酸触媒の構造解析を行ったところ、窒素吸着測定、XRD、SEM、Raman 分光法により、約 2 m²/g の比表面積を有した数十μm の大きな粒子であり、約 1 nm のグラフェンシートからなるアモルファスカーボンであることがわかった。さらに、元素分析、中和滴定、XPS、¹³C CP/MAS NMR 分光法の結果から、触媒の組成は CH_{0.64}O_{0.49}S_{0.032} であり、スルホ基 (SO₃H 基: 1.54 mmol/g)、カルボキシル基 (COOH 基: 0.98 mmol/g)、ヒドロキシル基 (OH 基: 5.42 mmol/g) がそれぞれグラフェンシートに官能基としてついていることが明らかとなった。上述の検討により本研究では、1 バッチ 100 g の最適化カーボン系固体酸触媒を合成することに成功した。現在、合成した触媒を民間企業、研究機関に配布している。

Table 6. Acid densities for the carbon based solid acid carbonized at various temperatures

Sulfonation temperature (°C)	Acid density (mmol/g)			Total
	SO ₃ H	COOH	OH	
40	1.40	0.66	4.52	6.58
60	1.66	0.73	4.43	6.81
80	1.66	0.78	4.99	7.43
100	1.60	0.87	5.41	7.88
120	1.54	0.98	5.42	7.94
150	1.42	1.22	5.17	7.81

3. 5 まとめ及び今後の展望

各固体酸を用いたセロオリゴ糖の加水分解の実験結果より、セルロースおよびセロオリゴ糖に対する吸着能が固体酸触媒によるセルロース加水分解を支配する因子であることを初めて見出し、この知見に基づいてセルロースを糖化できる唯一のカーボン系固体酸触媒を構築することに成功した。

今後の展望としては、セルロース糖化のより詳細な反応メカニズムの解析やセルロース糖化をさらに効率よく進行させる高機能固体酸触媒の構築を行う計画である。

【参考文献】

1. Ragauskas, A. J.; Williams, C. K.; Davison, B. H.; Britovsek, G.; Cairney, J.; Eckert, C. A.; Frederick, W. J.; Hallett, J. P.; Leak, D. J.; Liotta, C. L.; Mielenz, J. R.; Murphy, R.; Templer, R.; Tschaplinski, T. *Science* **2006**, *311*, 484.
2. Hahn-Haegerdal, B.; Galbe, M.; Gorwa-Grauslund, M. F.; Liden, G.; Zacchi, G. *Trends in Biotechnology* **2006**, *24*, 549.
3. Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411.
4. Chheda, J. N.; Huber, G. W.; Dumesic, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7164.
5. Nagamori, M.; Funazukuri, T. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2004**, *79*, 229.
6. Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H. P.; Bohn, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3358.
7. Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze U.; Wagenknecht, W. *Comprehensive Cellulose Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **1998**.
8. Sherrard, E. C.; Kressman, F. W. *Ind. Eng. Chem.* **1945**, *37*, 5.
9. Faith, W. L. *Ind. Eng. Chem.* **1945**, *37*, 9.
10. Harris, E. E.; Beglinger, E. *Ind. Eng. Chem.* **1946**, *38*, 890.
11. Harton, B. *Nature* **1999**, *400*, 797.
12. Misono, M. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Serie IIc: Chimie* **2000**, *3*, 471.
13. Anastas, P. T.; Kirchoff, M. M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686.
14. Clark, J. H. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 791.
15. Desimone, J. M. *Science* **2002**, *297*, 799.
16. Okuhara, T. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3641.
17. Smith, K.; El-Hiti, G. A.; Gamal A.; Jayne, A. J.; Butters, K. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1560.
18. Hara, M.; Yoshida, T.; Takagaki, A.; Takata, T.; Kondo, J. N.; Domen, K.; Hayashi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2955.
19. Toda, M.; Takagaki, A.; Okamura, M.; Kondo, J. N.; Hayashi, S.; Domen, K.; Hara, M. *Nature* **2005**, *438*, 178.
20. Okamura, M.; Takagaki, A.; Toda, M.; Kondo, J. N.; Domen, K.; Tatsumi, T.; Hara, M.; Hayashi, S. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3039.
21. Takagaki, A.; Toda, M.; Okamura, M.; Kondo, J. N.; Hayashi, S.; Domen, K.; Hara, M. *Catal. Today* **2006**, *116*, 157.
22. Nakajima, K.; Hayashi, S.; Hara, M. *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90*, 3725.
23. Suganuma, S.; Nakajima, K.; Kitano, M.; Yamaguchi, D.; Kato, H.; Hayashi, S.; Hara, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12787.
24. Fajula, F.; Ibarra, R.; Figueras, F.; Gueguen, C. *J. Catal.* **1984**, *89*, 60.
25. Moraes, M.; Pinto, W. de S. F.; Gonzalez, W. A.; Carmo, L. M. P. M.; Pastura, N. M. R.; Lachter, E. R. *Appl. Catal., A* **1996**, *138*, L7.
26. Nowak, I.; Ziolk, M. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3603.
27. Olah, G. A.; Lyer, P. S.; Prakasn, G. K. S. *Synthesis* **1986**, 513.
28. Chacrabati, A.; Sharma, M. M. *React. Polym.* **1993**, *1*.
29. Sharma, M. M. *React. Polym.* **1995**, *1*.
30. Harmer, M. A.; Farneth, W. E.; Sun, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7708.
31. Harmer, M. A.; Sun, Q. *Appl. Catal. A* **2001**, *221*, 45.
32. Siril, P. F.; Cross, H. E.; Brown, D. R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *279*, 63.
33. Umemura, M.; Yuguchi, Y.; Hirotsu, T. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7063.

カーボン固体酸の構造評価と酸触媒活性

中島清隆, 福原紀一

1. はじめに

セルロースを炭化・スルホ化して得られるカーボン固体酸 (Carbon Solid Acid: CSA) はスルホ基 (-SO₃H)、カルボン酸基 (-COOH)、フェノール性水酸基 (-OH) が結合したグラフェンシートによって構成されるアモルファスカーボンである。CSA は水溶液中でセルロースをオリゴ糖、グルコースへと加水分解できる固体触媒であり、セルロース粒子との固体粒子同士の接触によって反応が進行すると考えられている。セルロース糖化反応の他にも CSA はエステル化、加水分解、水和反応など親水性基質を対象とした酸触媒反応に対して硫酸に匹敵する高い触媒活性を示すが、カーボン構造と触媒活性の相関性についての見当は不十分である。

そこで、炭化温度を 300~700 °C の範囲で合成したアモルファスカーボンを前駆体とし、スルホ化条件を同一条件 (発煙硫酸、80 °C 10 時間) で合成した CSA を詳細に構造評価し、その触媒活性との相関性を検討した。合成した CSA の触媒活性は酢酸とエタノールのエステル化反応、およびセロビオースの加水分解反応によって評価した。

2. 実験

2. 1 カーボン固体酸の合成法

炭化条件は 400 °C、450 °C、500 °C、550 °C、600 °C、650 °C、750 °C で 5 時間とし、結晶性セルロースを窒素流通下で加熱処理してカーボン前駆体を得た。これらのカーボン前駆体を 15 vol.% の発煙硫酸に加え、80 °C で 10 時間の加熱処理によってカーボン骨格をスルホ化した。得られた黒色粉末は pH が中性になるまで多量の熱水で繰り返し洗浄した。以下、400 °C、450 °C、500 °C、550 °C、600 °C、650 °C、750 °C で合成したスルホ化カーボンは、それぞれ

CSA-673、CSA-723、CSA-773、CSA-823、CSA-873、CSA-923、CSA-1023 と表す。

2. 2 酸触媒活性の評価

カーボン固体酸の酸触媒活性は、酢酸とエタノールのエステル化反応とセロビオースの加水分解反応によって評価した。エステル化反応では、パイレックス製 2 口なす型フラスコにエタノール 1.0 molL、酢酸 0.1 molL、および触媒 0.2 g を導入し、その溶液を 343 K のオイルバス上で加熱攪拌した。サンプリングした試料はガスクロマトグラフによって分析した。加水分解反応では、パイレックス製 2 口なす型フラスコに水 10 mL、セロビオース 0.2 g、および触媒 0.2 g を導入し、その溶液を 373 K のオイルバス上で加熱攪拌した。サンプリングした試料はガスクロマトグラフによって分析した。サンプリングした反応溶液は HPLC によって分析した。

3. 結果と考察

合成したカーボン固体酸の基本的な骨格構造はラマン分光器、XRD、FT-IR、XPS、¹³C CP/MAS NMR、窒素ガス吸着測定により評価した。その結果、これらのサンプルの基本骨格構造はスルホ基が結合したグラフェンシートを含むアモルファスカーボンであり、グラフェンシートの平均サイズは 1.3~1.5 nm 程度であった。表 1 には合成した試料のスルホ基量、元素分析で求めた H/C 比、および酸触媒活性を比較した。試料の BET 表面積は炭化温度によらず約 5 m²·g⁻¹ となり、これらの試料は非多孔性バルク固体となった。スルホ基量を比較すると、450 °C 以下で合成した 2 サンプル (CSA-673、CSA-723) は約 1.8 mmol·g⁻¹ であるのに対し、500 °C 以上で合成したサンプル

表 1 合成したカーボン固体酸の物性値と触媒活性

	SO ₃ H content / mmol·g ⁻¹	H/C ratio ^a	Esterification ^b		Hydrolysis ^c	
			Conversion / %	TOF / min ⁻¹	Conversion / %	TOF / h ⁻¹
CSA-673	1.8	0.96	52.6	1.0	35	0.092
CSA-723	1.6	0.82	59.5	1.0	24	0.080
CSA-773	0.5	0.39	8.2	0.19	4.6	0.078
CSA-823	0.9	0.32	3.5	0.07	6.7	0.029
CSA-873	0.8	0.32	4.6	0.06	7.1	0.049
CSA-923	1.0	0.27	4.1	0.06	2.4	0.020
CSA-1023	0.8	0.25	8.3	0.10	3.8	0.028

^a estimated by CHNS elemental analysis, ^b reaction time: 6 h, ^c reaction time: 6 h

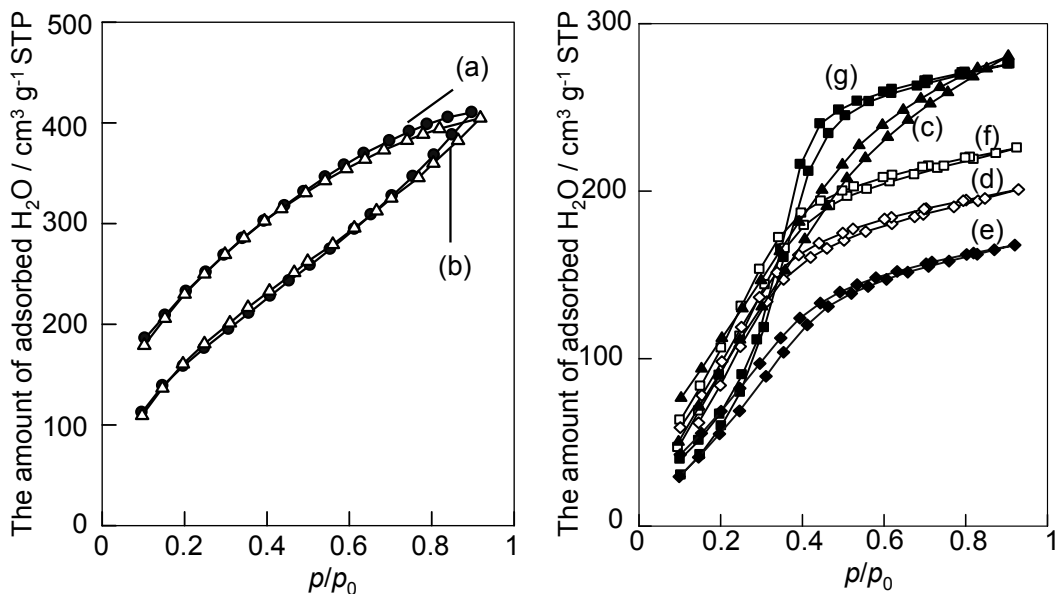


図1 カーボン固体酸の25℃における水蒸気吸着等温線

(a)CSA-673, (b)CSA-723, (c)CSA-773, (d)CSA-823, (e)CSA-873, (f)CSA-923, (g)CSA-1023

(CSA-773, CSA-823, CSA-873, CSA-923, CSA-1023)ではスルホ基量が $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下となった。スルホ基量の低下と同様、 500°C 以上で合成したサンプルでは炭化温度の上昇に伴って H/C 比が連続的に低下している。H/C 比の低下は、芳香族炭化水素（グラフェンシート）の形成が促進されて脱水素反応が起こったことを示している。この温度範囲でグラフェンシート自体の成長は見られないことから、 500°C 以上の炭化処理ではグラフェンシートの生成およびグラフェンシート同士の架橋構造の形成（シートどうしの sp^2 結合による連結）が進行したと考えられる。また、炭化温度の上昇に伴い試料の XRD パターンの (002) 面および (101) 面の回折ピークがより明瞭になっている。よって、炭化の進行によってグラフェンシートの積層化も同時に進行していることが示唆された。試料の触媒活性を比較すると、CSA-673 と CSA-723 はエステル化反応と加水分解反応の両方に高い活性を示したが、 500°C 以上で炭化した試料では生成物収率および TOF 値に明確な差が見られた。この触媒活性の差を検討するために、試料の水蒸気吸着量を測定した。

図1には各試料の 25°C における水蒸気吸着等温線を示す。各試料とも BET 表面積は約 $5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であるが、飽和水蒸気吸着量は $150\sim 400 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ となった。これは試料が水蒸気を粒子内部に取り込んでカーボン骨格が膨潤している直接証拠である。よって、合成したすべての試料は親水性基質を骨格内に取り込めることが示唆されており、触媒活性の差は単純なカーボン骨格の膨潤には由来しないと考えられる。CSA-673 と CSA-723 は他の試料よりも大きな飽和水蒸気吸着量を示し（約 $400 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ）、さらに脱離過程では明確なヒステリシスが見られた。スルホ基に吸着した水分子はプロトン化されてオキソニウムイオンとなるため、スルホ基と吸着水分子の間には静電的相互作用

が生じる。吸着水がスルホ基から脱離するにはより大きなエネルギーが必要となるため、脱離圧力が低圧側にシフトする。よって、ヒステリシスは吸着水がスルホ基と静電的相互作用が存在することを示している。一方、 500°C 以上で合成したサンプルの飽和水蒸気吸着量は $150\sim 250 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ となり、低温炭化した試料の半分程度となった。炭化温度の上昇とともにグラフェンシートどうしの結合形成が促進され、カーボン骨格の柔軟性は低下する。水蒸気吸着量の低下はカーボン骨格の柔軟性の低下に起因すると考えられる。もう一つの重要な知見として、 500°C 以上で合成したサンプルには明確なヒステリシスが見られなかった。これは吸着水とスルホ基の相互作用が弱いまたは無いことを示唆しており、高温炭化した試料における酸強度またはアクセス可能なスルホ基量の変化が示唆された。

試料の酸強度を評価するため、塩基性プローブ分子（トリメチルフォスフィンオキシド：TMPO）を用いた ^{31}P MAS NMR 測定を行った。塩基性分子である TMPO は酸点に吸着するとリン原子 (^{31}P) のピーク位置がシフトし、一般的には酸強度が高いほど低磁場シフトする傾向がある。図2には TMPO を吸着させた試料の ^{31}P MAS NMR スペクトルを示す。測定した試料には、スルホ基量の半分量の TMPO を導入した。CSA-673 および CSA-723 には強酸性のスルホ基に吸着した TMPO のシグナル、および弱酸性のカルボン酸基やフェノール性水酸基に吸着したブロードな TMPO のシグナルが 81 ppm および $50\sim 70 \text{ ppm}$ に現れた。一方、 500°C 以上で合成した4サンプルのスペクトルでは結晶性 TMPO に由来するシャープなシグナルのみが現れており、スルホ基など酸点に吸着した TMPO のシグナルは確認されなかった。よって、導入した TMPO はスルホ基とは相互作用せずカーボン骨格表面に析出し結晶性物質を形成したと考えられる。これらのサンプルには

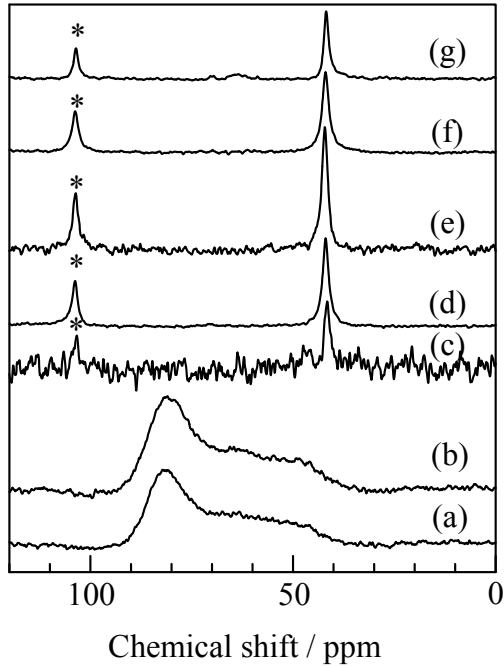


図2 TMPOを吸着させたカーボン固体酸の³¹P MAS NMR スペクトル
 (a) CSA-673, (b) CSA-723, (c) CSA-773, (d) CSA-823, (e) CSA-873, (f) CSA-923, (g) CSA-1023.
 * : スピニングサイドバンド

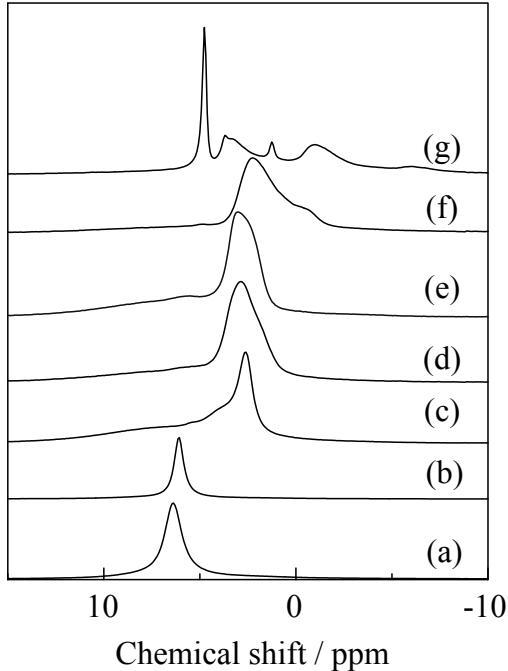


図3 水蒸気を吸着させたカーボン固体酸の¹H MAS NMR スペクトル
 (a) CSA-673, (b) CSA-723, (c) CSA-773, (d) CSA-823, (e) CSA-873, (f) CSA-923, (g) CSA-1023

十分な量のスルホ基が存在しており、かつ水分子をカーボン骨格内に取り込むことができる。しかし、TMPOが粒子内部に取り込まれたかどうかは確認することができない。

そこで、粒子内部のスルホ基と親水性分子の相互作用を更に検討するため、粒子内部に取り込むことができる水分子をプローブ分子に用いて、飽和水蒸気に暴露した試料の¹H MAS NMRを測定した。図3には水蒸気を吸着した試料の¹H MAS NMRスペクトルを示す。水分子のシグナルは約5.0 ppmに現れる。CSA-673およびCSA-723のスペクトルでは6.7 ppmにシャープなシグナルが現れており、プロトン化された水分子(H₃O⁺: オキシニウムイオン)に帰属される。よって、導入した水分子はスルホ基に吸着してプロトン化しており、骨格内部のスルホ基は酸触媒活性サイトとして機能することが確認された。一方、CSA-773、CSA-823 CSA-873、およびCSA-923のスペクトルでは2~4 ppmに吸着水に由来するシグナルが現れており、オキシニウムイオンに由来するシグナルは見られなかった。よって、骨格内に取り込まれた吸着水はスルホ基にアクセスせず物理吸着していると考えられる。バルクの水分子のシグナルよりも高磁場シフトした要因は、グラフェンシートの環電流によって遮蔽された空間に水分子が存在しているためである。さらに高温炭化した試料ではバルクの水分子に帰属されるシグナルが見られており、カーボン粒子内に取り込まれた水分子はカーボン骨格と相互作用せずバルクの水分子の状態で存在していることが明らかになった。このような水分子の吸着状態の差は、グラフェンシートを基本としたカーボン構造の違いによるものである。即ち、500℃以上で合成したサンプルはグラフェンシートどうしの結合形成と積層化が促進されたため、スルホ基の固定場となるシート末端は反応基質がアクセスできない空間構造になっていると考えられる。硫酸はシートの相間に挿入される特性を持つため複雑に入り組んだシート末端へ到達してスルホ化できるが、固定されたスルホ基は反応基質と相互作用できない場所にあるため活性サイトとして機能できず、結果として酸触媒として機能しないと考えられる。

4. 結論

カーボン固体酸の触媒活性は柔軟なアモルファスカーボン骨格に親水性基質が取り込まれて活性サイトであるスルホ基に効率よくアクセスできることに起因しており、カーボン骨格の炭化度に強く依存することが明らかになった。高温炭化したカーボン固体酸では、カーボン骨格の炭化が進行してグラフェンシートどうしの結合形成によってスルホ基が固定されているシート末端に反応基質がアクセスできない状態になる。そのため、有効なスルホ基量と反応基質を取り込む特性を有していても触媒活性は発現しない。炭化温度を検討した結果、最適な高条件は450℃であることが明らかになった。

最適条件におけるカーボン系固体酸触媒による

セルロースの糖化¹⁾

山口 大造

1. はじめに

当該反応は世界初の固体触媒による固体反応物(セルロース)の加水分解触媒反応である。カーボン材料によるセルロースの加水分解は、固体プレンステッド酸触媒を基にした新しいタイプの反応であるといことは証明されたが、反応条件の詳細については明らかになっていない。加水分解や水和反応といった多量の水存在下における酸触媒反応は、酸触媒において相反する反応である。多量の水は、反応速度論と平衡論において反応の進行に有利であるが、酸強度と酸触媒の触媒活性を低下させる。カーボン材料によるセルロースの触媒的加水分解反応は固体界面間の反応であるので、化学的現象のみならず粒子間の接触のようなメカニカルな反応が加わっていると期待される。多くのパラメータが結果的にセルロースの加水分解反応に影響を及ぼしていると考えられる。したがって、このような複雑な反応系を最適化することは難しい。本研究では、SO₃H基、COOH基、そしてOH基を有するカーボン材料を用いたセルロースの加水分解反応における反応速度といくつかのパラメータ(水量、セルロース量、攪拌速度、反応温度)の関係を人工ニューラルネットワーク(ANN)と応答曲面法(RSM)により検討した。ANNは多くの科学分野において広く用いられており、種々の応答を表現する機能を提供する。ANNは多くのパラメータが関与する複雑な反応系の最適化を促進する。ANNは現象を表現する強力な方法であるけれども、因子の相互作用やそれぞれの因子の重要性を明らかにできない。このことを明らかにするために、RSMは本研究で用いられた。RSMは統計学に基づいて確立された手法であり、因子の相互作用やそれぞれの因子の重要性を明らかにする。

2. 実験

2.1 セルロース糖化

SO₃H基、COOH基、そしてOH基を有するカーボン材料は部分的に炭化された結晶性セルロースから合成した。微結晶性セルロース(Avicel®; 粒径 20–100 μm; 結晶度, 80%; 重合度, 200–300)の加水分解反応は、テフロン製円筒形反応器(蓋にシリコン製 O リング付)を用いて、カーボン材料存在下で行った。蓋には O リング付テフロン製攪拌シールが装備されている。セルロースとカーボン材料と水の混合物の反応は、攪拌シール部を通るテフロンコーティングされた攪拌装置によって攪拌された。加水分解反

応は、反応器をオイルバスに浸し行った。反応器の蓋の上部(攪拌シール部)は 283 K に冷却されていることから、水は反応器中で還流する。反応後、直ちに遠心分離により上澄み液を得、Aminex® HPX-87H カラム(温度, 303 K; 溶離液, 5 mM 硫酸水溶液 (0.6 ml min⁻¹), Biorad Laboratories)を装備した高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により分析した。硫酸を用いた加水分解においては、含水炭酸バリウムの添加により沈殿した硫酸バリウムとして反応液から硫酸を取り除いた後、残りの上澄み液を HPLC により分析した。

セルロースの加水分解により生成される可溶性 β-1,4 グルカン(β-1,4 グリコシド結合のグルコースモノマーから構成される直鎖多糖類)は、希硫酸による可溶性 β-1,4 グルカンの加水分解によって生成するグルコース量から推定した。4 wt%に調整された硫酸水溶液、適量の硫酸水溶液をカーボン材料による水分解反応後に得た上澄み液に加え、394 K で一時間オリゴ糖からグルコースへの加水分解を行った。希硫酸による加水分解後のグルコース量は HPLC により推定した。セルロース変換率、グルコースおよび可溶性 β-1,4 グルカン収率は次式より得た。

$$\text{セルロース変換率 (\%)} = 100(B+C)/A$$

$$\text{グルコース収率 (\%)} = 100B/A$$

$$\text{総可溶性 } \beta\text{-1,4 グルカン (\%)} = 100C/A$$

A: セルロース中の総グルコースモノマー数 (mol)

B: 酸加水分解により生成されたグルコース量 (mol)

C: 酸加水分解により生成された可溶性 β-1,4 グルカン中の総グルコース量 (mol)

2.2 実験計画とパフォーマンス推定

カーボン系固体酸によるセルロースの加水分解は Box-Behnken 計画(SAS Institute Inc.)を用いて計画した。反応温度、反応時間、触媒量はそれぞれ 373 K、3 時間、3.0 g とした。カーボン系固体酸存在下でのセルロースからのグルコースおよび可溶性 β-1,4 グルカンの生成速度は、さまざまな攪拌速度、セルロース量および水量で測定した。可溶性糖類(グルコースおよび可溶性 β-1,4 グルカン)の生成速度とセルロース量、水量および攪拌速度の関係で表されるパフォーマンスマップ(3D マップ)を人工ニューラルネットワークモデルにより推定した。得られた実験結果は、また、応答曲面法により因子分析を行った。

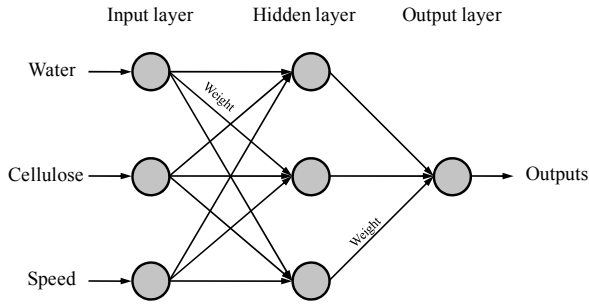


図1. 人工ニューラルネットワークの基本概念

2. 3 人工ニューラルネットワーク (ANN)

本研究に採用した ANN の基本概念を図 1 に示す。一般的に、ANN は 3 つの基礎となる層（入力層、中間層、出力層）から成る（図 1）。入力層は水量、セルロース量、回転速度から構成される。入力層の情報は中間層を通り出力層において出力ベクトルに変換される。本研究における出力はグルコースおよび可溶性 β -1,4 グルカン生成速度である。それぞれのノードは活性化関数を持ち、そして、前層中のノードからの信号を受け取ることができる。ANN を用いて現実世界の問題をモデリングすることは、ノードを結ぶニューロン間の結束力（荷重）を調整する「学習」と呼ばれるアルゴリズムを通して達成される。学習は、ニューロン間の「荷重」を更新するために、妥当な出力を任意のアルゴリズムを通して達成します。学習には、教師あり学習と教師なし学習の二つの大きな理論的枠組がある。これらは、それぞれ、教師あり、そして教師なしデータを基に処理される。

本研究では、次の手順で ANN によるモデリングを行った。1)データの収集、2)データの解析と前処理、3)ニューラルネットワークモデルの構築、4)このモデルの検証、5)ANN モデルの推定やシミュレーションへの利用。

教師なしフィードフォワードニューラルネットワークモデル (A one-hidden layer first-stage-logistic and second-stage-identity model) を本研究において採用した。式 1 で与えられるロジスティックシグモイド関数を活性化関数として用い、入力と出力は(0, 1)の範囲で正規化された。

$$S(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (1)$$

ここで、 x は変数である。中間層のノード (H_j) は次のように定義される。

$$H_j = S_H \left(c_j + \sum_{i=1}^{N_x} (a_{ij} X_i) \right) \quad (2)$$

ここで、 N_x は変数 x の数である。 $S_H(x)$ はロジスティック関数であり、 X_i は正規化入力変数である。出力変数 (\hat{Y}_k) は次の式により得られる。

$$\hat{Y}_k = S_Y \left(d_k + \sum_{j=1}^{N_H} (b_{jk} H_j) \right) \quad (3)$$

ここで、 N_H は中間層ノードの数、 $S_Y(x)$ は恒等関数、 \hat{Y}_k は正規化出力変数、係数 a 、 b 、 c そして d は推定値である。モデルの推定段階において、中間層では 3 ニューロンを用い（図 1）、オーバーフィティングを防ぐため weight-decay-stabilized Gauss-Newton method を用いた。ネットワークにより得られた結果を用いて、モデルの妥当性の比較を行うため統計的な方法を用いた。モデル推定と検証段階において、残差平方和 (SSE)、残差誤差の標準偏差の推定値 (RMSE)、決定係数 (R^2) を求めた。これらは次式で与えられる。

$$SSE = \sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (4)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{SSE}{DF_e}} \quad (5)$$

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (6)$$

ここで、 Y_i は実験値、 \hat{Y}_i は推定値、 N は実験数、 DF_e は誤差の自由度、 \bar{Y} は実験値の平均である。これらの値は実際の現象と構築した ANN モデルとのあてはまりの度合いを表わす。モデルの SSE と RMSE が最小であるモデルを選択した。

2. 4 応答曲面法 (RSM)

本研究では、15 回の実験を要する 3 水準 3 因子の Box-Behnken 計画を用いた。セルロースの加水分解におけるそれぞれの因子の寄与（回帰係数として表わされる）は、次の二次関数で与えられる因子分析によって推定した。

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{i < j=1}^3 \beta_{ij} x_i x_j \quad (7)$$

ここで、 y はセルロースの加水分解物としてのグルコースもしくは可溶性 β -1,4 グルカンの生成速度である。 β_0 、 β_i 、 β_{ii} および β_{ij} は定数、比例定数、二次および相互作用の係数である。 x_i と x_j は正規化独立変数（水量 (x_1)、セルロース量 (x_2)、攪拌速度 (x_3)、表 1 参照）。

$$x_n = \frac{2(X - \bar{X})}{X_{\max} - X_{\min}} \quad (8)$$

ここで、 X は任意の独立変数（因子）の絶対値であり、 \bar{X} 、 X_{\max} 、 X_{\min} は X の平均値、最大値および最小値である。それぞれの因子の寄与の程度は β （係数）として表わされるので、因子の値は β の絶対値の大きさを比較できるようにするため -1 から +1 の範囲に正規化し、物理的単位を取り除く必要がある。

実験結果に対する得られた回帰モデルのあてはまりは決定係数 (R^2) により検証した。推定されたモデルはまた、

分散分析 (ANOVA) により統計的に検証した。

表 1. Box-Behnken design 計画、実験結果

Exp. No.	Cellulose, g	Water, ml	Speed, rpm	Coded cellulose	Coded water	Coded speed	Oligosaccharide, mg	Glucose, mg
1	3.000	7.00	300	1	1	0	0.10	12.45
2	1.625	7.00	100	0	1	-1	7.10	8.75
3	3.000	4.00	100	1	0	-1	65.40	69.00
4	1.625	1.00	100	0	-1	-1	51.07	8.63
5	1.625	4.00	300	0	0	0	43.32	60.54
6	3.000	1.00	300	1	-1	0	92.55	17.72
7	0.250	1.00	300	-1	-1	0	15.52	4.22
8	0.250	4.00	100	-1	0	-1	4.77	6.37
9	0.250	4.00	500	-1	0	1	5.35	7.66 ^b
10	1.625	4.00	300	0	0	0	37.01	52.47
11	0.250	7.00	300	-1	1	0	1.62	1.98
12	3.000	4.00	500	1	0	1	52.08 ^a	69.08 ^{a,b}
13	1.625	1.00	500	0	-1	1	93.47	20.34
14	1.625	7.00	500	0	1	1	10.12	10.50
15	1.625	4.00	300	0	0	0	30.01	42.36
16	3.000	2.25	500	1	0	1	32.26	111.24
17	0.250	0.50	400	-1	-1	0	5.72	1.08
18	0.250	2.25	500	-1	0	1	16.24 ^c	22.09 ^c
19	1.625	2.25	400	0	0	0	96.78	90.82
20	3.000	2.25	300	1	0	-1	164.42	107.04
21	0.250	2.25	300	-1	0	-1	15.69	21.08
22	1.625	4.00	300	0	1	-1	13.16	21.24
23	1.625	2.25	400	0	0	0	102.07	80.36
24	3.000	4.00	400	1	1	0	27.47	33.26
25	1.625	0.50	500	0	-1	1	36.26	9.37
26	1.625	0.50	300	0	-1	-1	20.19	3.65
27	1.625	4.00	500	0	1	1	14.89	21.14
28	3.000	0.50	400	1	-1	0	33.02	5.60
29	1.625	2.25	400	0	0	0	95.02	77.06
30	0.250	4.00	400	-1	1	0	3.02	2.94
31	0.900	3.75	370				7.85	12.92
32	0.900	1.00	370				33.04	8.40
33	0.500	2.00	450				35.80	33.69
34	2.000	1.00	400				83.86	22.13
35	2.500	0.70	370				43.95	10.41
36	2.500	1.80	425				119.97	83.19
37	2.800	2.25	305				156.12	120.16

^a outlier in the modering by neural network

^b outlier in the analysis of wide range experimental design

^c outlier in the analysis of narrow range experimental design

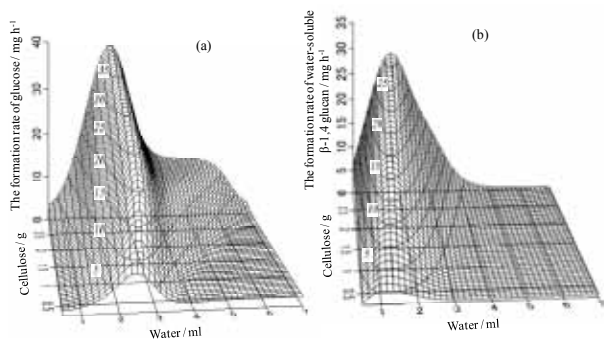


図2. グルコース(a)および可溶性β-1,4グルカン(b)の生成速度に関するパフォーマンスマップ

攪拌速度, 370 rpm; 触媒量, 3 g; 処理温度, 373 K; 処理時間, 3h

2. 結果と考察

2.1 ANNモデルによるパフォーマンスマップ

表1に Box-Behnken 計画 (カーボン系固体酸触媒 3.0 g; 温度 373 K) によるセルロースの加水分解の結果を示す。すべての実験において観測された生成物はグルコースと可溶性β-1,4 グルカンであった。グルコースと可溶性β-1,4 グルカンへのセルロース変換は、最適条件下 3 時間で約 10%に達した。キシロース量はセルロース中に含まれるすべての糖類の 0.1 mol%以下ではあるが、微結晶性セルロー

ス中に含まれる不純物であるキシロースが加水分解物として検出された。レボグルコサン、酢酸、蟻酸、およびレブリン酸が副生成物として得られた。しかしながら、それらの割合はすべての生成物量の 1-5 mol%以下であった。

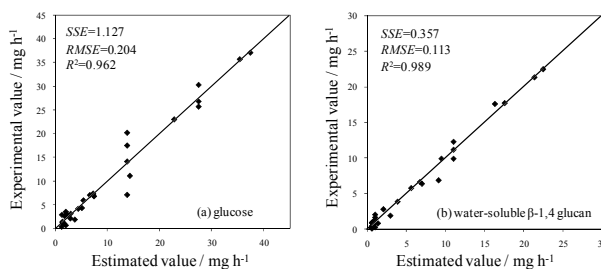


図3 ANN構築に用いた実験値と構築したANNにより推定された値の比較 (a) グルコース生成速度、(b) 可溶性β-1,4 グルカン生成速度 SSE, sum squared error; RMSE, root mean squared error; R^2 , coefficient of determination.

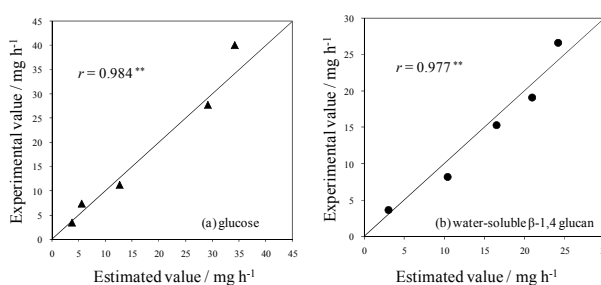


図4 ANN構築に用いていない実験値と構築したANNにより推定された値の比較 (a) グルコース生成速度、(b) 可溶性β-1,4 グルカン生成速度 r , correlation coefficient

グルコースおよび可溶性β-1,4 グルカンの生成速度のANNモデルは、表1に示す結果 (No. 1-32) を用いて構築された。攪拌速度 370 rpm の場合のパフォーマンスマップを図2に示す。構築したモデルが正確に実際の反応を記述しているか検証するため、残差平方和 (SSE)、残差誤差の標準偏差の推定値 (RMSE)、決定係数 (R^2) を求め、図3に示すように、ANNモデルによって推定されたグルコースおよび可溶性β-1,4 グルカンの生成速度と実験結果 (No. 1-32) を比較した。いずれのANNモデルにおいても、 R^2 が 0.96 以上であることから、構築したANNモデルが正確に実験結果を再現していることが確認された。さらに、構築したANNモデルによる推定値とANNモデルを構築する際に用いなかった実験結果 (No. 33-37, 表1) とも比較検証した。構築したANNモデルにより推定した値 (直線) と表1のNo. 33-37の反応条件 (水量、セルロース量、攪拌速度) 下で測定されたグルコース (▲) および可溶性β-1,4 グルカン (●) の生成速度の相関関係を図4に示す。グルコースと可溶性β-1,4 グルカンの生成速度の相関係数 (r) は、それぞれ 0.984 と 0.977 であった。この結果は、グルコースと可溶性β-1,4 グルカンの生成速度が構築したANNモデルによって推定した値と良く一致していることを表している。したがって、構築したANNモデルは実際の反応を再現している。図2において、グルコースと可

溶化 β -1,4 グルカンの生成速度は水量の上昇とともに増大し、約 2 mL で最大値に達する。反応系にさらに水を添加するとこれらの生成速度は減少する。これらの生成速度と水の関係は二次関数のようである。一方、グルコースと可溶化 β -1,4 グルカンの生成速度は、少ないセルロース量において、セルロース量に比例して増大する。

本研究においては、2 から 15 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ の範囲において、この反応が主としてカーボン材料の表面積に依存することは確認していない。本研究で用いたような方法で合成したカーボン材料の表面積は、2 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ であり、細かく粉砕した微結晶性セルロースから得たアモルファスカーボンをスルホ化することにより表面積 5~15 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ であるスルホ基を有するカーボン材料が得られる。しかしながら、これらのカーボン材料間に顕著な相違は無く、加水分解反応は 2 から 15 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ の範囲においてカーボン材料の表面積に影響を受けないことが示唆される。

表 2 推定したモデル関数の回帰係数および決定係数

Regression coefficient ¹⁾			Glucose	Water-soluble β -1,4 glucan
Linear	β_1	(Water)	0.139	-0.199 *
Linear	β_2	(Cellulose)	0.306	0.157
Linear	β_3	(Stirring rate)	0.178	0.073
Interaction	β_{12}	(Water \times Cellulose)	0.086	-0.070
Interaction	β_{13}	(Water \times Stirring rate)	-0.019	-0.045
Interaction	β_{23}	(Cellulose \times Stirring rate)	-0.191	-0.073
Quadratic	β_{11}	(Water \times Water)	-0.870 **	-0.865 ***
Quadratic	β_{22}	(Cellulose \times Cellulose)	-0.018	0.293 *
Quadratic	β_{33}	(Stirring rate \times Stirring rate)	0.021	0.323 *
Coefficient of determination R^2 of the model ¹⁾			0.941	0.993
P-value ²⁾			0.0372	0.0049

1) Response surface methodology

2) Obs

erved significance level of the test

Significance levels of 5% (*), 1%(**) and 0.1% (***) in two-side t test

2. 2 因子分析

図 2 のパフォーマンスマップに示すように、触媒活性とパラメータの関係は、異なるセルロース量と水量における触媒活性においてさえ複雑である。触媒活性は水量の二次関数で表現されると考えられ、一方、触媒活性は、少ないセルロース量において、セルロース量とともに増大する。それぞれのパラメーター（水量、セルロース量、攪拌速度）とパラメータ間の交互作用の有意性を明らかにするために、触媒活性とこれらのパラメータ間の関係について応答曲面法により分析した（表 1, No. 1-15）。表 2 に結果を示す。ここで、 β_{1-3} 、 β_{12-23} そして β_{11-33} は、加水分解反応におけるそれぞれのパラメータの寄与割合とこれらのパラメータ間の交互作用の影響を表し、応答曲面法による因子分析のための二次多項式（式 8）の係数である。構築した回帰モデルの実験結果に対するあてはまりの度合と有意性は決定係数（ R^2 ）と P 値により評価した。表 2 に示すように、決定係数はグルコース：0.941、可溶化 β -1,4 グルカン：0.993 であり、P 値（グルコース：0.0372、可溶化 β -1,4 グルカン：0.0049）より、構築した回帰モデルはそれぞれ 5% および 1% 有意であった。この結果から、それぞれの回帰モデルの有意性が確認できた。それぞれのパラメータ

の優位性は両側 t 検定により検証した。Table 2 におけるアスタリスク(*, ** および***)はそれぞれ有意水準 5%、1%、0.1%を意味する。 β_1 、 β_2 そして β_3 はそれぞれ、独立変数項である水量、セルロース量および攪拌速度に対応する比例定数項であり、 β_{12} 、 β_{13} そして β_{23} は交互作用項（water \times cellulose、water \times stirring rate、cellulose \times stirring rate）に対応する定数項である。二次項に対応する係数は β_{11} （water \times water）、 β_{22} （cellulose \times cellulose）および β_{33} （stirring rate \times stirring rate）で表される。

グルコースと可溶化 β -1,4 グルカンの生成速度いずれの場合においても β_{11} （water \times water）が有意因子であった。この結果は、加水分解物の生成速度は水量の二次関数となり、特定の水量で最大に達することを示している。これは図 2 に示す ANN モデルと一致する。生成速度は水量の増加とともに増大し、約 2 mL で最大に達し、そして 2 mL を超えてさらに水を加えると生成速度は減少する。これは、酸触媒加水分解反応の根本的な性質に起因する。速度論と加水分解の平衡論から、多い水量の場合は加水分解反応に有利である。他方、酸触媒の酸強度と加水分解力は、酸点の水和により水量の増大とともに顕著に減少する。したがって、生成速度は特定の水量で最大に達する。最適水量におけるグルコース生成速度のパフォーマンスマップは可溶化 β -1,4 グルカン生成速度のマップと一致しなかった。グルコース生成速度の最適水量（2.5-3.0 mL）は可溶化 β -1,4 グルカン生成速度の最適水量（1.0-1.5 mL）に比べて多少大きい。これは、可溶化 β -1,4 グルカンの生成に比べてグルコース生成の方がより水を必要とすることを示している。

注目すべき点は、表 2 において、反応が固体のセルロースと固体のカーボン材料であるにもかかわらず、グルコースと可溶化 β -1,4 グルカン生成速度の有意因子がそれぞれ 1% および 0.1% 有意の β_{11} （water \times water）であることである。攪拌速度の影響（ β_3 、 β_{23} および β_{33} ）は小さくないが、その有意性は β_{11} に比して小さい。この結果に対する説明のひとつの可能性として、セルロースや可溶化 β -1,4 グルカンへのカーボン材料の吸着能が考えられる。スルホ基、カルボキシル基、フェノール性水酸基を有するカーボン材料は、セルロースをさらにグルコースまで加水分解される可溶化 β -1,4 グルカンに加水分解できるが、無機酸化物固体酸（ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and H-mordenite (zeolite))、Nafion NR50 (perfluorosulfonated ionomer) のようなスルホ基を有する高分子固体酸、そして、Amberlyst-15 (polystyrene-based cation-exchangeable resin with SO_3H) を含む既存の固体強ブレンドステッドは、セルロースの加水分解について効率的な酸触媒として機能しない。無機酸化物固体酸中のブレンドステッド酸点（酸性の水酸基）は水中で強酸性を持たないのでそれらは反応を触媒しない。スルホ基を有する高分子固体酸は、水中においても強酸性を保持するスルホ基を高密度で有する。しかしながら、これらの固体は水中でセルロースに吸着もしくは付着できず、そして、それゆえ強酸点はセルロースと反応できないので、これらはセルロースを加水分解できない。これらの既存の固体酸とは対照的に、

高密度のスルホ基に加えて、フェノール性水酸基を有するカーボン材料は、カーボン材料の水酸基を介する水素結合によりセルロースに吸着できるので、セルロースの可溶性 β -1,4 グルカンとグルコースへの効率的な加水分解をもたらす。したがって、固体のセルロースへの吸着もしくは付着はセルロースの加水分解のために重要である。したがって、微粒子の固体酸が直ちにセルロースに付着するので、水量の影響と比較して、水とセルロースとカーボン材料の攪拌は反応に大きく依存しない。

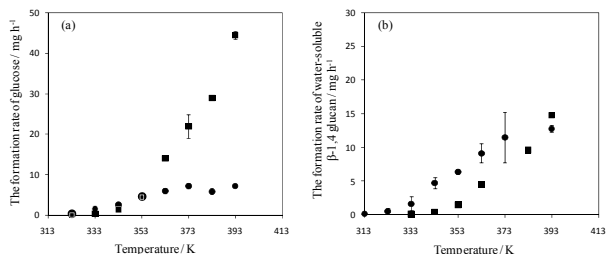


図5 グルコース(a)および可溶性 β -1,4 グルカン生成速度の温度依存性 2.5 mL (squares) and 1.6 mL (circles) of water.

Stirring rate, 370 rpm; catalyst, 3 g; cellulose, 0.9 g; reaction time, 3h

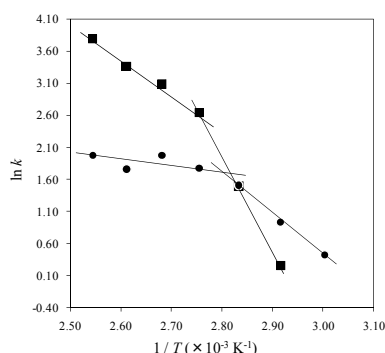


図6 グルコース生成速度に関するアーレニウスプロット

2.5 mL (squares) and 1.6 mL (circles) of water Stirring rate, 370 rpm; catalyst, 3 g; cellulose, 0.9 g; reaction time, 3h

2. 3 反応の温度依存性

図5はグルコースと可溶性 β -1,4 グルカンの生成速度と反応温度の関係を示している。グルコース生成に有利な条件(図2)である蒸留水 2.5 mL を含む反応系において、グルコース生成速度は反応温度とともに増大する。可溶性 β -1,4 グルカンの生成速度も反応温度とともに増大するが、生成速度はグルコース生成速度に比してとても小さい。この結果は、可溶性 β -1,4 グルカンのグルコースへの加水分解反応がこの反応条件において効率的に進展していることを示している。2.5 mL の水存在下におけるグルコース生成のアーレニウスプロットを図 1.3.6 に示す。アーレニウスプロットは、363 K ($1/T: 2.75 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) 以上と以下の温

度で、一つの傾きではなく二つ持っている。333-363 K と 363-393 K における見かけの活性化エネルギーは、硫酸を触媒として用いた場合の最適反応条件での活性化エネルギー (170 kJ mol^{-1}) よりも小さい、それぞれ、128 と 44 kJ mol^{-1} と推定される。水量 1.6 mL 存在下における加水分解反応の結果を図5と6に示す。363 K 以下で 2.5 と 1.6 mL の水を用いた反応間でのグルコース生成速度における活性の顕著な違いはなかった。しかしながら、1.6 mL の水によるグルコース生成速度は、363 K 以上で 2.5 mL でのグルコース生成速度に比べはるかに劣っている。2.5 mL の水での反応と同様に、1.6 mL の水でのアーレニウスプロット(図6)は、353-363 K 以上および以下で異なった二つの傾きを持つ。これらの結果は、グルコースへのセルロース変換は、363 K 以上の反応温度で、比例的に増加しないことを示している。レボグルコサンや酢酸、蟻酸、レブリン酸のような副生成物の量は 363 K 以上の温度においても急激に増加しないことが確認できる。結果として、脱水も生成したグルコースの分解のいずれも、この温度以上でのグルコース生成速度の低下を説明できない。ひとつの可能な説明としては、基質としてのセルロースの分解である。セルロースは、セルロース中の長鎖 β -1,4 グルカン分子の分子内や分子間脱水に起因して、硫酸のような温かい液体濃強酸中で変性させられることはよく知られている。変性したセルロースや複雑な高分子は酸による加水分解が難しい。したがって、変性やセルロースの加水分解は 363 K 以上でカーボン材料により進められると考えられる。

3. 結論

ニューラルネットワークと応答曲面法の併用により、カーボン系固体酸によるセルロースの加水分解反応は、濃硫酸法によるセルロースの加水分解と同様であること、水量が反応に大きく寄与していることが明らかになった。不均一系触媒反応のグルコースの収率は、用いたカーボン系固体酸触媒と同等の水量のとき最大値を示した。最適水量より少ない水量は、触媒の強酸性に起因して、セルロースから可溶性 β -1,4 グルカンを得るために β -1,4 グリコシド結合と水素結合の分解に好ましい。しかしながら、速度論と加水分解の平衡論の両方の観点から可溶性 β -1,4 グルカンからグルコースを得る加水分解反応においては不利である。反応効率も 363 K まで温度の上昇とともに増大し、363 K 以上では反応温度に比例して増大しなかった。このことは、酸触媒によるセルロース表面の分解がセルロースの効率的な加水分解を阻害することを示唆した。

【参考文献】

1) Yamaguchi, D., et al., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113 (8), 3181.

カーボン系固体酸触媒による 実バイオマス（バガス・稲わら・杉）の糖化

山口 大造

1. はじめに

本プロジェクトは、大量かつ安価な天然有機物から合成されるカーボン材料をベースに、バイオフェューエルと工業的に重要な化学資源の生産を革新する固体触媒・プロセスを創生しその実用化をはかることを目的としている。この実現のために、(1) 固体酸触媒によるセルロースの糖化プロセスの実現、(2) 高機能触媒の創生、(3) 固体酸触媒の製造プロセスの確立、以上を重点項目と定め研究開発を進めている。報告者は、(1)および(3)を担当し、これまでに高効率糖化反応リアクターの開発に成功し、従来のものに比して5倍以上の反応速度でセルロースの糖化を実現するプロセスを開発した。また、人工ニューラルネットワークと応答曲面法の併用により、微結晶性セルロースを用いた場合のプロセスの最適化を迅速かつ高い再現性を保証しながら実現する手法を確立した。⁽¹⁾ この最適条件は、酸加水分解反応の平衡論と速度論から論理的に説明できる。⁽¹⁾

この手法が、実バイオマスである、バガス、稲わら、杉についても適応可能であることを示し、最適化を行った結果を報告する。また、新たに開発した糖化装置についても報告する。

2. 実験と結果

2.1 カーボン系固体酸触媒

カーボン系固体酸触媒はセルロースを400℃で1h、N₂気流下で炭化し、得られた炭化物を硫酸と発煙硫酸中（混合重量比1:1、N₂気流下）、80℃で10時間スルホ化し、洗浄、乾燥することにより得た。カーボン系固体酸はBET比表面積2 m² g⁻¹の6–15 μmの大きな粒子からなる黒色粉末で、水を含めたほとんど全ての溶媒に不溶であり、溶媒中で速やかに沈殿する。粉末X線回折、¹³C-CP/MAS-NMR、ラマン分光から、カーボン系固体酸は大きさ2nm未満のグラフェンシートが乱雑に集合したアモルファスカーボンであり、そのグラフェンシートにはスルホン酸基の他、カルボン酸基、フェノール性水酸基が結合していることが明らかになっている⁽²⁾⁽³⁾。それぞれの密度は1.6, 0.8, 5.0 mol g⁻¹と見積もられている。

2.2 糖化反応試験

攪拌装置付反応容器（90ml）を用い、応答曲面法（Box-Behnken 計画⁽⁴⁾）により作成した実験計画（表1）

に従い実験を行った。実験因子は触媒量、水量、基質（バガス、稲わら、杉）量（それぞれ3水準）を採り上げた。これは微結晶性セルロース糖化試験結果より攪拌速度の影響がグルコース生成に影響を与えないことが明らかとなったこと、また基質であるバガスへの水吸着が今回の試験結果に影響を及ぼす可能性があるためである。その他の条件、攪拌速度（400 rpm）、温度（100℃）および時間（2h）は一定とした。糖化反応後、遠心分離により得た糖液を高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により分析しグルコース生成量を定量した。

用いたバイオマスの構成成分割合を求めるため、Klason法により酸不溶性リグニンの割合を求め、その過程で得られる糖液をHPLCにより分析し、ヘミセルロース（キシロース、ガラクトース、アラビノース、マンノースとして）およびセルロース（グルコースとして）の割合を求めた（表2）。グルコース収率は下記の式により定義した。

$$\frac{G}{B \times C} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 B ：基質量、 C ：基質中のセルロース割合（Table 2参照）、 G ：定量したグルコース生成量。また、基質の含水率はバガス：7.8、稲わら：7.6、杉：9.1% d.b.であった。実験は試料をを全乾せず、水分を含んだ状態で行った。

2.3 統計解析

・人工ニューラルネットワーク（ANN）⁽¹⁾

活性化関数としてロジスティック関数を用いた。モデルは教師なしモデルであるone-hidden layer first-stage-logistic, second-stage-identity model⁽⁵⁾を用いた。モデル推定の際にオーバーフィットを防ぐため、weight-decay-stabilized Gauss-Newton method⁽⁵⁾を採用した。

・応答曲面法（Box-Behnken 計画）⁽¹⁾

実験計画および因子解析に用いた。適用した二次モデル関数⁽⁴⁾を次に示す。

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^3 \sum_{j=1}^3 \beta_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

ここで、 y ：グルコース収率、オリゴ糖生成速度など、 x_i 、 x_j ：コード化された実験因子、 β_0 、 β_i 、 β_{ii} 、 β_{ij} ：それぞれ切片、一次項の回帰係数、二次項の回帰係数、交互作用項の係数である。コード化された実験条件を上式に当てはめること

により $\beta_0=0$ となり、実験因子の単位が除かれ、各実験因子 x_i, x_j の y に与える影響の度合いが相対的に議論できる。

表 1 Box-Behnken 計画による実験計画および実験結果

Exp. No. ^a	Water / ml	Japanese cedar / g	Catalyst / g	Coded water	Coded Sugi	Coded catalyst	Glucose / mg	Glucose / mg h ⁻¹	Glucose yield / %	Xylose / mg	Xylose / mg h ⁻¹	Xylose yield / %	Galactose / mg	Alabinose / mg	Mannose / mg
1	1.0	2.5	1.0	-1	0	-1	3.33	1.66	0.51	7.10	3.55	3.49	2.83	5.53	4.91
2	3.0	2.5	2.0	0	0	0	9.17	4.59	1.39	23.70	11.85	11.64	7.71	10.79	15.19
3	5.0	2.5	1.0	1	0	-1	0.84	0.42	0.13	6.45	3.23	3.17	4.41	29.93	-
4	5.0	4.0	2.0	1	1	0	9.71	4.85	0.92	39.50	19.75	12.13	15.24	22.05	20.67
5	3.0	1.0	1.0	0	-1	-1	1.12	0.56	0.42	12.70	6.35	15.62	4.87	17.19	-
6	5.0	1.0	2.0	1	-1	0	0.50	0.25	0.19	10.42	5.21	12.80	4.68	14.38	-
7	3.0	4.0	3.0	0	1	1	10.31	5.15	0.98	22.21	11.11	6.82	7.39	14.44	13.29
8	5.0	2.5	3.0	1	0	1	14.26	7.13	2.16	56.64	28.32	27.83	24.46	29.88	29.34
9	3.0	2.5	2.0	0	0	0	10.90	5.45	1.65	28.28	14.14	13.89	9.46	12.08	19.31
10	1.0	2.5	3.0	-1	0	1	0.87	0.43	0.13	1.53	0.77	0.75	0.96	0.68	0.63
11	3.0	2.5	2.0	0	0	0	19.63	9.82 ^b	2.98 ^b	57.06	28.53 ^b	28.03 ^b	24.96	21.37	34.57
12	3.0	1.0	3.0	0	-1	1	6.56	3.28	2.49	12.82	6.41	15.75	4.78	5.36	11.85
13	3.0	4.0	1.0	0	1	-1	5.76	2.88	0.55	21.23	10.61	6.52	7.50	14.36	13.32
14	1.0	1.0	2.0	-1	-1	0	0.81	0.40	0.31	1.76	0.88	2.16	1.16	-	-
15	1.0	4.0	2.0	-1	1	0	1.19	0.59	0.11	2.46	1.23	0.75	1.25	-	-

^a temperature, 373 K; reaction time, 2h; string rate, 400 rpm

^b outlier in the neural network modeling

表 2 バガス・稲わら・杉の組成成分割合

Component / wt%	Bagasse	Rice straw	Japanese cedar
Cellulose	30.5	27.0	28.8
Hemicellulose	42.7	25.8	32.5
Xylose	27.3	18.6	8.7
Galactose	3.2	2.4	4.3
Arabinose	6.8	3.2	6.1
Mannose	5.4	1.6	13.4
Lignin	22.1	26.5	34.4
Ash	10.7	17.3	2.1
Total	106.0	96.7	97.9

表 3 カーボン系固体酸触媒によるバガス・稲わら・杉の糖化における最適反応条件

	Water / ml	Bagasse / g	Catalyst / g	Stirring rate / rpm	Temperature / K	Time / h
Glucose / mg h ⁻¹	2.74	4.00	3.00			
Glucose yield / %	4.22	1.00	3.00	400	373	2
Xylose / mg h ⁻¹	5.00	3.71	3.00			
Xylose yield / %	5.00	1.00	1.00			

	Water / ml	Rice straw / g	Catalyst / g	Stirring rate / rpm	Temperature / K	Time / h
Glucose / mg h ⁻¹	4.70	4.00	2.85			
Glucose yield / %	4.60	1.00	3.00	400	373	2
Xylose / mg h ⁻¹	5.00	3.53	2.90			
Xylose yield / %	5.00	3.48	3.00			

	Water / ml	Japanese cedar / g	Catalyst / g	Stirring rate / rpm	Temperature / K	Time / h
Glucose / mg h ⁻¹	5.00	4.00	3.00			
Glucose yield / %	3.70	1.65	3.00	400	373	2
Xylose / mg h ⁻¹	5.00	4.00	3.00			
Xylose yield / %	4.67	1.00	3.00			

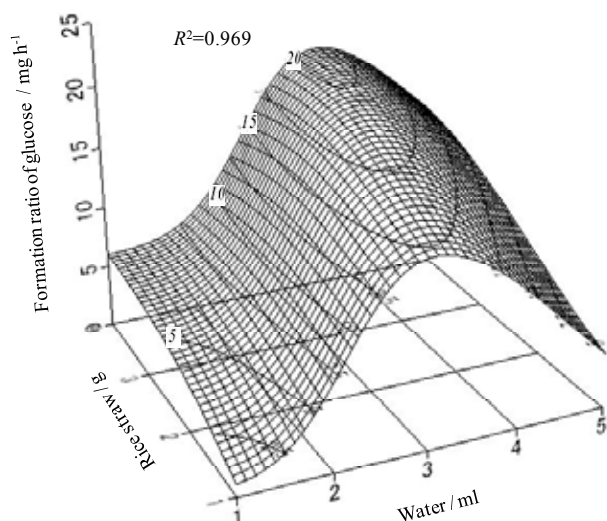


図 1 稲わら糖化におけるグルコース生成速度に関するパフォーマンスマップ 処理温度 373 K; 時間 2 h; 触媒量 3g; 攪拌速度 400 rpm

2. 4 結果および考察

表 1 に杉の糖化実験結果を示す。グルコースおよびキシロースが主な生成物として得られた。その他ガラクトース、アラビノース、マンノースについても生成が認められた。バガスおよび稲わらについても同様の結果が得られた。図 1 に ANN モデルにより得た、稲わらの糖化におけるグルコース生成速度に関するパフォーマンスマップを示す。この ANN モデルに関する統計的検証結果 ($R^2=0.969$) より、構築した ANN モデルは実験結果をほぼ正確に再現していることが確認された。生成速度は水量の増加とともに増大し、約 3.5 mL で最大に達し、そして 3.5 mL を超えてさらに水を加えると生成速度は減少する。これは、酸触媒加水分解反応の根本的な性質に起因する。速度論と加水分解の平衡論から、多い水量の場合は加水分解反応に有利である。他方、酸触媒の酸強度と加水分解力は、酸点の水和により水量の増大とともに顕著に減少する。したがって、生成速度は特定の水量で最大に達する。

構築した関数モデルから迅速に最適条件を推定することができる。表3にそれぞれの基質における、グルコースとキシロースの生成速度および収率の最適反応条件を示す。これらいずれも、稲わらのグルコース生成速度の場合と同様に ANN モデルより最適条件を推定した結果である。グルコース収率について、表2及び3より、灰分（主にシリカ）成分割合が少なくなるにつれて、単位基質量あたりに必要な水量が少なくなった。これは、基質の粉碎により剥き出しになったセルロースに水が吸着しやすくなることにより、固体-固体界面で進む触媒反応において、効率的に水が使われ加水分解反応が進められたことを表していると考えられる。

以上の結果より、微結晶性セルロースの糖化反応をモデル反応として構築した、プロセスの最適化を迅速かつ高い再現性を保証しながら実現する手法が、実バイオマスについても適応可能であることが明らかになった。

表4 杉糖化における因子解析結果

Regression coefficient		Glucose yield
Liner	β_1 (Water)	0.151
Liner	β_2 (Japanese cedar)	0.146
Liner	β_3 (Catalyst)	0.120
Interaction	β_{12} (Water \times Japanese cedar)	0.140
Interaction	β_{13} (Water \times Catalyst)	0.246 *
Interaction	β_{23} (Japanese cedar \times Catalyst)	-0.605 ***
Quadratic	β_{11} (Water \times Water)	-0.813 ***
Quadratic	β_{22} (Japanese cedar \times Japanese cedar)	-0.051
Quadratic	β_{33} (Catalyst \times Catalyst)	0.044
Coefficient of determination R^2 of the model		0.988
P -value		0.0018

Significance levels of 5% (*), 1%(**) and 0.1% (***) in two-side t -test for regression coefficient

表4に、杉糖化における応答曲面法による因子分析結果を示す。微結晶性セルロースの糖化と同様に水の寄与が大変高いことがわかる。注目すべき点は、水と触媒量の交互作用が5%有意であることである。これは、硫酸による加水分解反応と同様に、濃度、すなわち酸強度が反応の支配因子であり、これら二つの因子が互いに一点で最適値を持つことを示している。バイオマスの加水分解反応は大変複雑であるが、処理温度と時間、攪拌速度一定の条件下においては、採り上げた三つ因子で現象を支配していることが分かった。

図2に微結晶性セルロースと稲わらを同条件（最適条件）の固体酸と硫酸で加水分解したときの生成糖量を示す。稲わらの加水分解において、硫酸は固体酸に比べ若干多くのキシロースを生成するが、グルコース生成能は両者で同等であった。

2. 5 連続式糖化装置の設計開発

図3に設計・開発した連続式糖化装置の概要を示す。装置は駆動部、投入部、反応部、攪拌・搬送部から成り、自動粉体供給装置から投入された固体酸触媒と基質及び水

の混合物は、反応部で加水分解されながら、所定の反応時間ののち反応部端から排出、回収される。

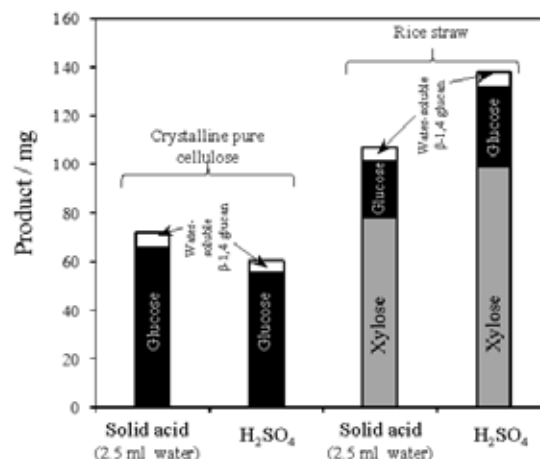


図2 結晶性セルロースと稲わらを同条件（最適条件）の固体酸と硫酸で加水分解したときの生成糖の量 反応温度 373 K; 時間 3 h; 触媒 3 g; 基質（微結晶性セルロース、稲わら）0.9 g

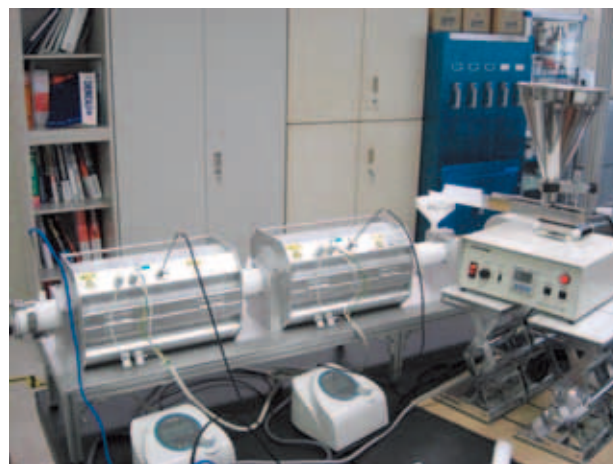


図3 設計開発した連続式糖化装置

【参考文献】

- (1) Yamaguchi, D., et al., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113 (8), 3181.
- (2) Suganuma, S., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12787.
- (3) Okamura, M., et al., *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 3039.
- (4) Box, G. E. P.; Behnken, D.W., *Technometrics*, **1960**, 2, 455.
- (5) SAS Institute Inc, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA, **2007**, 565.

カーボン系固体酸触媒を用いたセルロース糖化の 実プロセス化の検討

山口 大造

1. はじめに

本プロジェクトは、大量かつ安価な天然有機物から合成されるカーボン材料をベースに、バイオフェューエルと工業的に重要な化学資源の生産を革新する固体触媒・プロセスを創生しその実用化をはかることを目的としている。この実現のために、(1)固体酸触媒によるセルロースの糖化プロセスの実現、(2)高機能触媒の創生、(3)固体酸触媒の製造プロセスの確立、以上を重点項目と定め研究開発を進めている。報告者は、主に(1)を担当し、これまでに高効率糖化反応リアクターの開発に成功し、従来のものに比して5倍以上の反応速度でセルロースの糖化を実現するプロセスを開発した。また、人工ニューラルネットワークと応答曲面法の併用により、微結晶性セルロースを用いた場合のプロセスの最適化を迅速かつ高い再現性を保証しながら実現する手法を確立した。⁽¹⁾ この最適条件は、酸加水分解反応の平衡論と速度論から論理的に説明できる。また、実バイオマスであるバガス（サトウキビの搾りかす）、稲わら、杉についてもこの手法の適応が可能であることを示し、最適化を行った。そして、回分式のリアクターの構造を基にした連続式の糖化装置についても開発を行った。

平成21年度においては、革新的なカーボン固体酸セルロース加水分解プロセスの構築に成功し、このプロセスをセルロースバイオマス糖化実用プロセスとして開発する目処を付けた。当該プロセスはセルロースバイオマスの可溶化処理後、可溶化セルロースをカーボン系固体酸触媒で加水分解するものであり、セルロースバイオマスからのエタノール生産に利用した場合、そのプロセストータルのエネルギー収支は1.1より大きくなることが確認された。既存プロセスでこのエネルギー収支を越える高効率プロセスは存在しない。

2. 実験と結果

2.1 カーボン系固体酸触媒

カーボン系固体酸触媒はセルロースを400℃で1h、N₂気流下で炭化し、得られた炭化物を硫酸と発煙硫酸中（混合重量比1:1、N₂気流下）、80℃で10時間スルホ化し、洗浄、乾燥することにより得た。カーボン系固体酸はBET比表面積2m²g⁻¹の6-15μmの大きな粒子からなる黒色粉末で、水を含めたほとんど全ての溶媒に不溶であり、溶媒中で速やかに沈殿する。粉末X線回折、¹³C-CP/MAS-NMR、ラマン分光から、カーボン系固体酸は大きさ2nm未満の

グラフェンシートが乱雑に集合したアモルファスカーボンであり、そのグラフェンシートにはスルホン酸基の他、カルボン酸基、フェノール性水酸基が結合していることが明らかになっている。⁽²⁾⁽³⁾ それぞれの密度は1.6, 0.8, 5.0 mol g⁻¹と見積もられている。

2.2 新規糖化プロセスの検討および試験

実用化を図るためには、総反応時間を2時間程度とする必要がある。この目標を達成するためには、現在の反応速度をさらに高める必要がある。そのために、前処理として水熱反応に着目しセルロースの改質を行うことにより、固体酸触媒によるセルロースの加水分解の反応速度を高めることを検討した。この水熱反応による前処理は、基質に木質などのバイオマスを用いた場合、セルロースの糖化において反応阻害物質となるリグニンを、水のみで除去できるという利点がある。現在主流となっている酵素糖化法では、このような前処理が必須である。しかしながら、この前処理を行っても48時間以上の反応時間を要する。

図1に実験装置の概要を示す。基質はろ紙を用いた。ろ紙を水熱処理した後、糖液を取り出し、その糖液について、固体酸糖化処理することを行った。前処理条件は、処理温度:260℃および270℃、処理時間(リアクター滞留時間):それぞれ60分(4分)および24分(2分)、サンプリング間隔:10分および6分とした。糖化条件は、処理温度373K、処理時間2h、触媒量3g、糖液量20mL、攪拌速度400rpmとした。

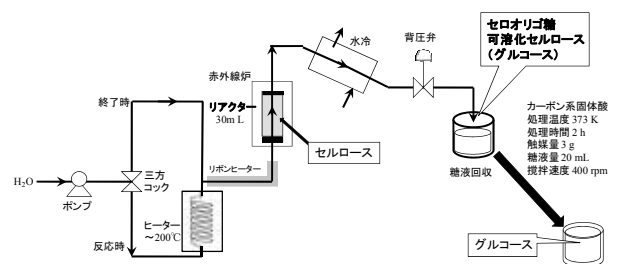


図1 実験装置の概略図

2.3 結果および考察

水熱前処理を行った糖液について、固体酸触媒によるセルロース糖化を行った結果を図2に示す。図中の①～⑥は260℃の条件で前処理をしたものの糖化結果であり、⑦～

⑩は270℃での結果である。番号はサンプリングの順番を示している。したがって②は260℃処理における6～12分に回収した糖液である。

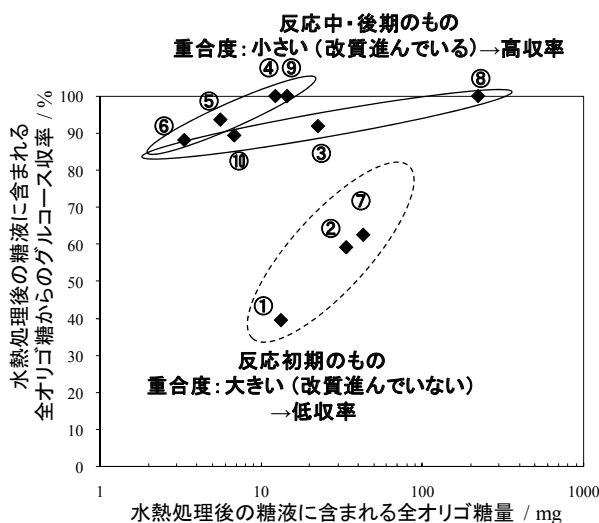


図2 固体酸によるろ紙の糖化における前処理効果
糖化条件：処理温度 373 K、処理時間 2 h、触媒量 3 g、糖液量 20 mL、攪拌速度 400 rpm、①～⑥：前処理温度 260℃、⑦～⑩：前処理温度 270℃

反応の初期である①および②、⑦の糖液中に存在する可溶性オリゴ糖は、収率が60%程度であり比較的前処理が十分に行えていないと考えられる。一方、反応中期・後期になると前処理の効果が十分得られ、固体酸触媒による糖化が素早く行われていることが分かる。この結果から、水熱による前処理を行えば、固体酸触媒によるセルロース糖化の実用化は可能であるということが分かった。

以上の結果をまとめる。水熱処理のみでは、100%のグルコースの生成は不可能であるが、できる限り多くのグルコースを生成しようとすると熱コストがかかりすぎ、実用化できない。したがって、高活性で、繰り返し使用できる、固体酸触媒の使用無しでは、高効率プロセスの実用化は、大変難しいと考えられる。したがって、小さいエネルギー消費でオリゴ糖の割合が多く、グルコースの割合が少ない糖液を生成する最適点を求める必要がある。今後は、この前処理条件について検討していきたい。

2. 4 エネルギー収支について

熱水流通式反応および固体酸触媒反応を利用したエタノール製造プロセスの熱収支を、前提条件付き試算をもとにしてプロセス成立性に関して検討した。

(1) 全体プロセス

原料の木質系バイオマスは熱水流通式反応装置に充填する。飽和蒸気圧以上に加圧した200℃以上の熱水を反応装置流通させ、バイオマス中のヘミセルロースやセルロースを低分子し、オリゴ糖を生成させる。装置の出口にはフィルターがあり、固体のバイオマスは流出せず、液体分(水、

可溶性したバイオマス)のみ流出する。生成したオリゴ糖溶液は、固体酸触媒反応装置へ供給する。固体酸触媒反応装置では、セロオリゴ糖溶液と固体酸触媒を反応させて、セロオリゴ糖からグルコースを生成する。固体酸触媒とグルコース溶液は沈殿槽などの固液分離装置で分離した後、固体酸触媒は反応装置へ返送し、グルコース溶液はエタノール発酵装置へ供給する。エタノール発酵装置では、微生物によりグルコースを発酵しエタノールを生成する。その後、エタノール溶液は、蒸留・濃縮を行った後、純度99wt%以上のエタノールとして回収する。

本検討では、原料の熱水流通反応からエタノール蒸留までに必要な熱量について、試算を行う。原料中のセルロースからのエタノール生産プロセスのみに着目し、ヘミセルロースからのエタノール発酵プロセス、排水処理プロセスについての熱収支は検討しない。

(2) 熱収支の試算条件

熱収支の試算条件・仮定について述べる。

(A) 原料：原料には、木質系バイオマス1kgを用いる。バイオマスの組成は、表5.3に示す通りとする。

(B) エタノールの生成量：木質系バイオマス1kgからのエタノール生成量の試算を行う。セルロースからのグルコース収率は40wt%を基準とする(試算では、20～80%で計算を行う)。熱水流通反応の反応初期および後期の低濃度の糖液は、ブロー水としてエタノール発酵前に排出する。グルコースの排出分を20wt%とする。グルコースからのエタノール収率は、40wt%とする(理論収率重量比約50wt%)。エタノールの基準生成量を、以下の式で算出する。

$$\text{原料量} \times \text{セルロース組成} \times \text{グルコース収率} \times \text{排出ロス} \times \text{エタノール収率} \\ = 1 \text{ kg} \times 55\% \times 40\% \times (100-20)\% \times 40\% = 0.0704 \text{ kg}$$

エタノール密度 0.789 kg L⁻¹より生成量が得られる。

$$0.0704 \text{ kg} \div 0.789 \text{ kg/L} = 0.089 \text{ L/kg 原料}$$

$$\text{重量} : 0.0704 \text{ [kg/1kg 原料]}, \text{体積} : 0.089 \text{ [L/1kg 原料]}$$

(3) 熱交換

加圧熱水を供給するため、2段階の熱交換を行い、原水の加温を行う。一つは原水と固体酸反応装置出口の熱交換器(HX1)、もう一つはHX1の出口と熱水流通式反応装置出口の熱交換器(HX2)である。熱交換器の水側出口の温度は、以下の式で計算する。

$$\text{低温側温度差} = (\text{高温側温度差}) \times \alpha$$

$$\alpha : \text{熱交換率とする。試算条件：} 0.6 \sim 1.0$$

(4) 加熱器

HX2 出口の原水を反応温度まで昇温するため、加熱器を用いる。熱水流通装置の反応温度は、250℃とする。

(5) 熱水流通式反応装置

熱水流通式反応装置は、以下の条件で運転を行うとする。

熱水流通時間：2～15分、熱水総流量：4～30L

反応器容積は、比重約0.5のバイオマスが充填される体積として2Lとする。熱水供給流量は、2L min⁻¹とする。これにより、HRT（滞留時間）は、1分である。熱水の流通時間は10分を基準として、2～15分の間で感度解析を行う。

(6) 固体酸反応装置

熱交換器HX2より、液の温度を100℃として、固体酸反応装置へ供給する。

(7) エタノール発酵装置

熱交換器HX1より、液の温度を30℃として、エタノール発酵装置へ供給する。固体酸反応装置出口の低濃度の糖溶液は、熱交換器HX1を行った後、ブロー水として排出する。ブロー水量は、熱水流通式反応装置への供給水量の0.5倍とする。

(8) 蒸留装置

エタノール発酵装置出口のエタノール溶液（30℃）を、加熱器を用いて蒸留温度100℃まで昇温する。ただし昇温に必要な比熱は、水と同等とする。エタノールの濃縮のため、2段階の蒸留を行う。1段目は、エタノール発酵装置出口のエタノール水を93%まで濃縮を行う。必要なエネルギーは、エタノール濃度差と蒸留に必要な熱量より、以下の式を用いて算出する。

$$E1 = 2.396 \times (\text{エタノール濃度差}) + 952.05 [\text{kcal mol}^{-1} \text{エタノール}]$$

2段目の蒸留では、1段目で得られた93%のエタノールを99.8%まで濃縮を行う。必要なエネルギーは、以下の一定値とする。

$$E2 = 1378 [\text{kcal mol}^{-1} \text{エタノール}]$$

(9) 熱の供給

プロセスに必要な熱は、原料バイオマス中のリグニンおよび生成したエタノールを燃料として利用する。リグニンの回収率は100%とする。また利用可能な熱量は、発熱量の70%とする。最終的に得られるエタノール量（Net生成エタノール量）は、以下の式で算出する。

$$\text{Net生成エタノール量[L]} = \text{生成エタノール量[L]} - \text{燃料として使用するエタノール量[L]}$$

(10) 試算パラメータ

以下のパラメータを用いて、感度解析を行った。グルコース収率の影響：20, 40, 60, 80%（基準：40%）、総液量の影響：4, 10, 20, 30L（基準：20L）、熱交換器（HX1）での熱交換率、0.6, 0.8, 1.0（基準：1.0）、熱交換器（HX2）での熱交換率、0.6, 0.8, 1.0（基準：1.0）。

(11) 物性値

計算に使用する物性値を以下に示す。

- ・エタノール発熱量[kJ mol⁻¹エタノール]：1366.91
[kcal L⁻¹エタノール]：5573.77
- ・水の蒸発潜熱[kcal kg⁻¹水]：539.8
- ・リグニン発熱量[MJ kg⁻¹リグニン]：25.1
[kcal kg⁻¹リグニン]：5976.19

2. 5 試算結果

図3にグルコース収率を変化させた場合の物質収支の試算結果を示す。グルコース収率の増加により、Netの生成エタノール量が増加する。一方、エタノール生成量の増加により、蒸留での必要熱量が増加するため、グルコース収率が増加すると、エタノール収率が低下する傾向を示す。

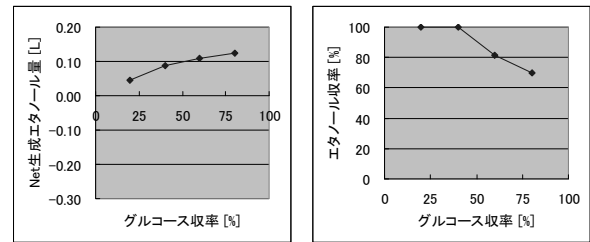


図3 グルコース収率の影響

図4に総液量の影響を示す。総液量が増加すると、水の加熱に必要な熱量が増加する。水の量が原料に対し、29倍以上（29L/kgバイオマス）になると、エタノールの回収率はほぼ0となる。プロセスとして成立（エタノール回収率0%以上）するためには、29倍以下の液量でバイオマスを可溶化する必要がある。

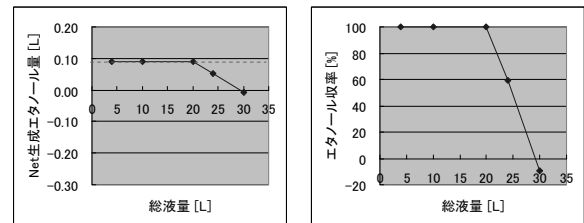


図4 総液量の影響

図5に熱交換器（HX1）の熱交換率の影響を示す。熱交換率が低下すると、加熱に必要な熱量が増加するため、エタノール生成量は大きく減少する。プロセスとして成立するためには、熱交換率を0.75以上にする必要がある。

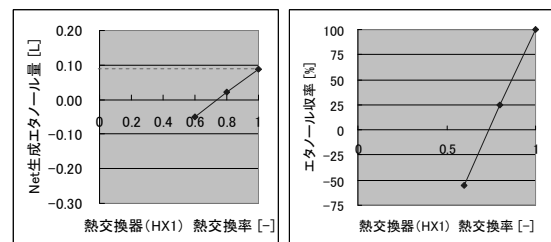


図5 熱交換器（HX1）出口水温の影響

図 6 に熱交換器 (HX2) の熱交換率の影響を示す。HX1 での検討と同様に熱交換率が低下すると、加熱に必要な熱量が増加するため、エタノール生成量は大きく減少する。プロセスとして成立するためには、熱交換率を 0.85 以上にする必要がある。HX2 では温度の勾配が大きいため、影響が大きい。

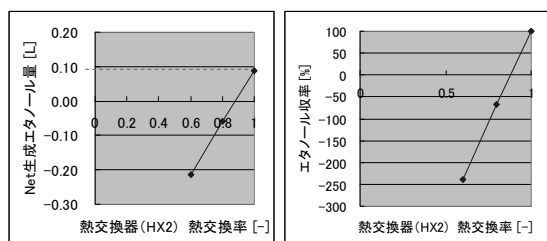


図 6 熱交換器 (HX2) 出口水温の影響

表 1 試算結果

グルコース収率 [%]	40	40	40	40
総液量 [L]	20	29	20	20
HX1 熱交換率 [-]:	1	1	0.75	1
HX2 熱交換率 [-]:	1	1	1	0.85
エタノール回収率 [%]	100	0	0	0

総液量や熱交換器出口水温の影響より、得られるエタノール量は大きく変化する。試算結果のまとめを表 1 に示す。プロセスとして成立 (エタノール回収率 0%以上) するためには、総液量を原料に対し 29 倍以下に削減すること、熱交換器の性能を高め、水の加熱に必要な熱量を削減することが必要である。基準の条件において、バイオマス中のリグニンの熱量のみでプロセスの運転は可能であり、生成エタノールは 100%回収可能である (0.089L/kg-原料)。今回は未検討だが、排水処理プロセスにおいて、メタン発酵を行い、エネルギー回収を行うことで、プロセスのエネルギー収支を向上させる可能性がある。また基準条件の場合、必要なエネルギーは約 1000 kcal であるのに対し、蒸留に必要なエネルギーは 200 kcal 以上必要である。蒸留に大部分のエネルギーを消費している。膜分離などよりエネルギーの少ないエタノール蒸留法を採用することにより、単位エタノールあたりのエネルギー消費量は大きく削減できる。当該システムで木質系バイオマスから糖を製造する場合、エネルギー収支は 1.5 を超えることが予想され、化石資源が無くなっても当該システムにより、石油化学製品のもととなる糖を持続的に生産できる。

【参考文献】

- (1) Yamaguchi, D., et al., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113 (8), 3181.
- (2) Suganuma, S., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12787.
- (3) Okamura, M., et al., *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 3039.

塩化亜鉛賦活法を用いた高表面積カーボン系

固体酸触媒の調製

北野 政明

1. はじめに

硫酸のような均一系酸触媒は、工業的に重要な化成品の製造のための有機化学反応においてよく使用されている。硫酸は、安価であり、高い反応活性を有する反面、生成物との分離が困難であり、反応装置が腐食されることや、廃酸処理による廃棄物が大量に出る等の問題点を抱えている。一方、反応後の回収が容易であり、繰り返し使用することができる固体酸触媒は、環境にやさしい触媒として期待されている。これまでの研究から、高密度に SO_3H 基を有するアモルファスカーボン材料は、様々な酸触媒反応に対して高い触媒活性を有することがわかっている。このカーボン材料は、親水性官能基を数多く有するため、バルク内部に大量の親水性分子を取り込むことができる。このような効果によって、カーボン固体酸中の SO_3H 基に反応基質が効率よく接触することができるため、表面積が小さい ($2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) にもかかわらず、高い触媒活性を示す。しかし、カーボン系固体酸の親水性官能基は、疎水性分子をバルク内部に侵入することを阻害するため、疎水的な酸触媒反応は触媒表面のみで進行し、結果として、疎水的な反応に対してほとんど活性を示さないことがわかっている。そのため、カーボン系固体酸触媒の表面積を増大させれば、疎水性分子を含む酸触媒反応に対しても高い活性を有すると考えられる。高表面積なカーボン材料として、活性炭があり、吸着剤や触媒担体として応用されている。活性炭は、一般的に、物理的または化学的な活性化処理を施すことで作成される。物理的活性化処理は、カーボン前駆体を 1073–1373 K の温度条件で、水蒸気や CO_2 を導入することで行われる。化学的活性化処理は、カーボンの前駆体に KOH や NaOH のようなアルカリ水溶液を含浸させたり、 ZnCl_2 , H_3PO_4 , HCl , H_2SO_4 のような酸性水溶液を含浸させて、573–973 K の温度条件で加熱することで行われる。化学的活性化処理は、物理的活性化処理と比べると、低い温度で、高収率で高表面積な活性炭が得られるという利点がある。活性炭を固体酸触媒として用いるためには、硫酸でスルホ化することが必要となるが、物理的活性化処理を施した活性炭では、カーボンのグラファイトかが進むためほとんどスルホ化されないという欠点がある。それゆえ、比較的低温で高表面積なカーボンが得られる化学的活性化処理が有用であると考えられる。

本研究では、スルホ基を有する高表面積なカーボン材料を、塩化亜鉛賦活処理によって得られたカーボンをスルホ

化することで合成し、その酸触媒性能について検討した。

2. 実験方法

触媒の合成は、木粉に 1.0 M HCl 水溶液に溶かした塩化亜鉛を含浸させ、523–873 K の温度で 1 時間炭化して得たカーボン材料を HCl 水溶液でよく洗浄し、さらに、蒸留水でよく洗浄乾燥させた。得られたカーボン材料を 15% 発煙硫酸中に入れ、窒素気流下 353 K で加熱することによりスルホ化し、100 度の蒸留水で繰り返し洗浄、乾燥することで、高表面積カーボン系固体酸触媒を合成した。

触媒活性は、酢酸とエタノールのエステル化反応、およびトルエンとベンジルクロライドのフリーデルクラフツアルキル化反応により評価した。エステル化反応では、酢酸 0.1 mol、エタノール 1.0 mol、アルキル化反応では、トルエン 0.1 mol、ベンジルクロライド 0.01 mol をそれぞれ反応容器に入れた。触媒は、0.2 g 反応容器に入れ、473 K 1 時間真空排気し、 Ar 雰囲気中で反応気質を加えた。反応中の溶媒は、ガスクロマトグラフィーにより分析した。キャラクタリゼーションは、XRD、元素分析、中和滴定、 ^{13}C CP/MAS NMR、窒素吸脱着測定により行った。

3. 結果及び考察

Figure 1 に様々な炭化温度で合成したスルホ化前後のカーボン材料の XRD パターンを示す。すべてのサンプルにおいて、ブロードなピークが観測されたことから、アモルファスカーボン材料であることがわかった。また、723 K 以上の温度で炭化したサンプルは、 $40^\circ \sim 50^\circ$ 付近に、(100) 面および(101)面に由来するピークが観測されグラフフェンシートが大きくなっていることがわかった。一方、スルホ化後 20° 付近のピークが若干シャープになるもののほとんど変化がないことがわかった。

Figure 2 に様々な炭化温度で合成したスルホ化前後のカーボン材料の ^{13}C CP/MAS NMR スペクトルを示す。Table 1 にスルホ化前後のカーボン材料の組成と、スルホ化後のサンプルの官能基量を示す。スルホ基量は、元素分析の S の量より見積もった。その他の官能基量は NaCl や NaOH を用いた酸塩基滴定によって見積もった。Figure 2 の結果から、スルホ化前のカーボンは、130 ppm 付近に多環式芳香族環、15 ppm 付近にメチレン基、150 ppm 付近にフェノール性水酸基に由来するピークがそれぞれ観測された。メチ

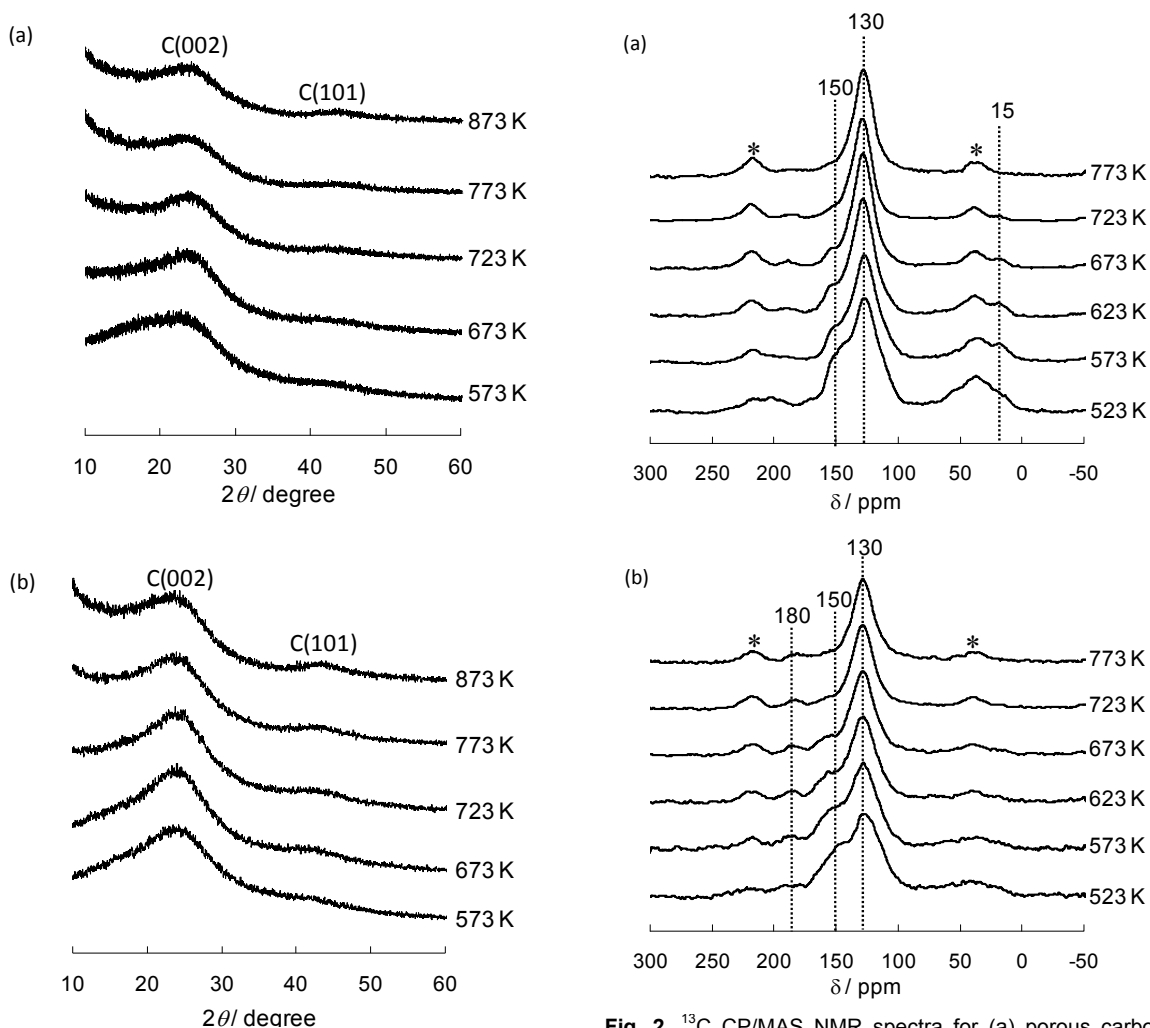


Fig. 1. XRD patterns for (a) porous carbon material and (b) corresponding sulfonated material prepared at various carbonization temperatures.

Fig. 2. ^{13}C CP/MAS NMR spectra for (a) porous carbon material and (b) corresponding sulfonated material prepared at various carbonization temperatures (asterisks denote spinning sidebands).

Table 1 Sample compositions for porous carbon material and corresponding sulfonated material prepared at various carbonization temperatures and acid densities for the sulfonated material.

Carbonization temperature (K)	Composition		Acid density (mmol/g)			
	porous carbon material	sulfonated carbon material	SO ₃ H	COOH	OH	Total
523	CH _{0.72} O _{0.35}	CH _{0.63} O _{0.53} S _{0.028}	1.33	0.86	7.79	9.98
573	CH _{0.64} O _{0.29}	CH _{0.60} O _{0.47} S _{0.025}	1.27	0.75	5.76	7.78
623	CH _{0.57} O _{0.25}	CH _{0.58} O _{0.45} S _{0.025}	1.27	0.76	5.23	7.26
673	CH _{0.55} O _{0.20}	CH _{0.56} O _{0.39} S _{0.025}	1.34	0.57	3.82	5.73
723	CH _{0.38} O _{0.12}	CH _{0.45} O _{0.28} S _{0.023}	1.27	0.23	2.54	4.04
773	CH _{0.30} O _{0.07}	CH _{0.37} O _{0.21} S _{0.017}	1.04	0.13	2.20	3.37
823	CH _{0.26} O _{0.07}	CH _{0.23} O _{0.17} S _{0.011}	0.70	0.07	2.10	2.87
873	CH _{0.23} O _{0.06}	CH _{0.19} O _{0.13} S _{0.007}	0.47	0.04	1.89	2.40

レン基およびフェノール性水酸基に由来するピーク強度は炭化温度の上昇とともに減少した。Table 1 に示したように、H や O の成分が、炭化温度の上昇とともに減少することから、脱水反応が進行し、炭化が促進されていること

が考えられる。スルホ化後、180 ppm 付近にカルボキシル基に由来するピークが新たに観測された。これは、カーボン材料がスルホ化反応中に酸化されたためであると考えられる。フェノール性水酸基はスルホ化後も残っており、

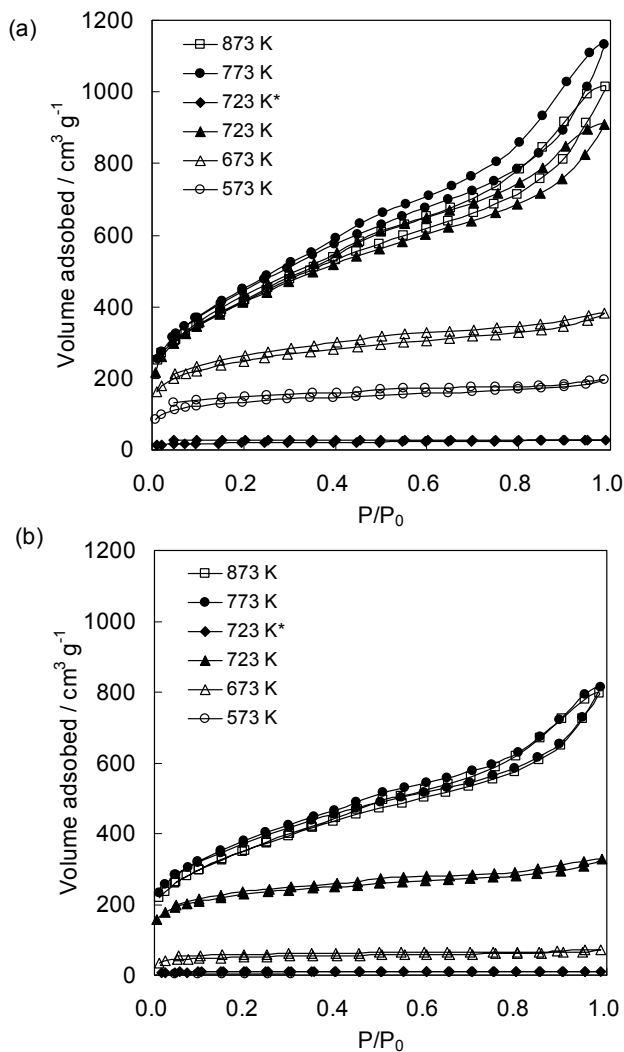


Fig. 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms for (a) porous carbon material and (b) corresponding sulfonated material prepared at various carbonization temperatures (asterisk denotes sample prepared without ZnCl_2 impregnation).

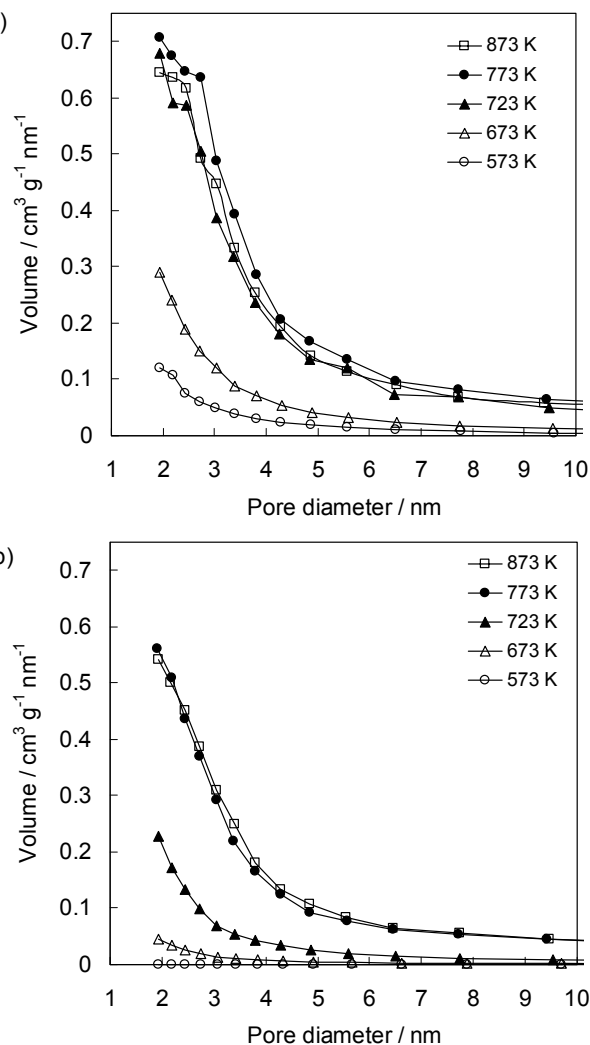


Fig. 4. BJH pore size distribution for (a) porous carbon material and (b) corresponding sulfonated material prepared at various carbonization temperatures.

Table 2 The specific surface areas and the total pore volumes for porous carbon material and corresponding sulfonated material.

Carbonization temperature (K)	Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)		Total pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	
	porous carbon material	sulfonated carbon material	porous carbon material	sulfonated carbon material
523	196	3	0.20	-
573	470	8	0.31	-
623	538	27	0.29	-
673	889	180	0.57	0.11
723	1460	805	1.55	0.46
773	1592	1302	1.86	1.26
823	1685	1560	1.90	1.67
873	1476	1233	1.60	1.23

メチレン基に由来するピークは消失した。これは、スルホ化反応中に、炭素-炭素の sp^3 結合が切断されたためであると考えられる。一方、130 ppm 付近に現れるスルホ基に由来するピークは、フェノール性水酸基に由来するピーク

と重なるため観測されなかった。しかし、XPS 測定によって、168 eV 付近にスルホ基の S 2p 起動に由来するピークが観測されたことから、この触媒はスルホ基を有していることがわかった。Table 1 の結果から、スルホ基量は、炭

化温度 523–723 K の試料では、ほとんど変化がなく、それ以上炭化温度が上昇するとスルホ基量は減少することがわかった。このことから、比較的高い温度で炭化した試料は、カーボンシート同士が凝集し、カーボン骨格の強度が増すためスルホ化されにくくなると考えられる。

Figure 3 に様々な炭化温度で合成したスルホ化前後のカーボン材料の窒素吸脱着等温線を示す。また、Figure 4 に窒素吸脱着等温線の結果から得られた細孔分布曲線を示す。Table 2 にスルホ化前後のカーボン材料の比表面積および細孔容積を示す。Figure 3 に示すように、塩化亜鉛賦活処理していないカーボンは、II型の吸着等温線を示していることから、マイクロ孔やメソ孔を有していないことがわかる。また、表面積は $30 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。一方、塩化亜鉛賦活処理したカーボンは、相対圧 0.1 以下の領域に窒素吸着量の鋭い立ち上がりが見られ、I型の吸着等温線を示していることから、マイクロ孔を有していることがわかった。また、723 K 以上の炭化温度で合成したカーボンは窒素吸着量が著しく多く、相対圧が高い領域で、吸着と脱着等温線にヒステリシスが見られた。このことから、これらの試料がメソ孔を有していることがわかる。Figure 4 に示したように、メソ孔は 2–7 nm 付近に分布していることがわかった。Table 2 に示したように、表面積は炭化温度の増加とともに増大し、823 K の炭化温度のときに最大と

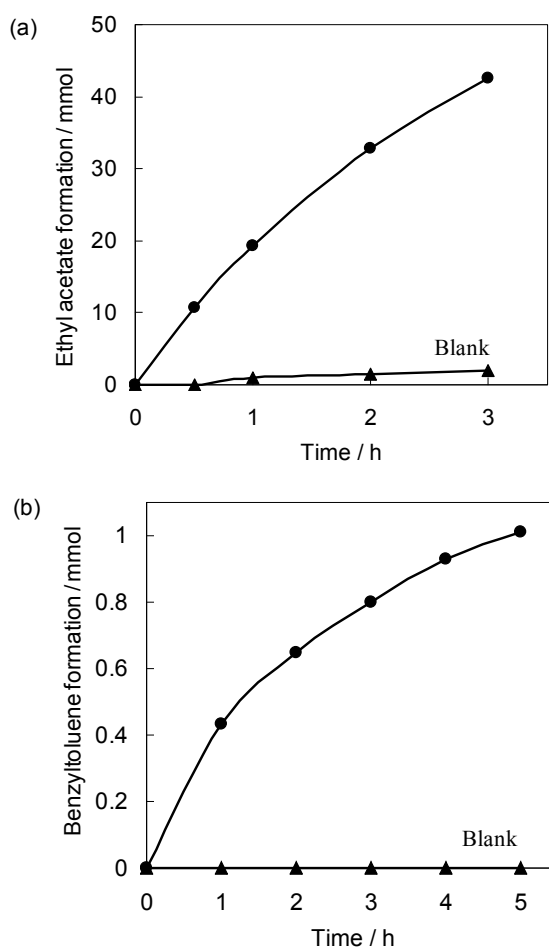


Fig. 5. Time courses of (a) ethyl acetate and (b) benzyltoluene formation using sulfonated porous carbon material carbonized at 723 K.

なった。このことから、塩化亜鉛は、特に 723–873 K の温度領域で活性化剤としてよく働くことが明らかとなった。

一方、Figure 3 や Table 2 に示したように、スルホ化したカーボンの窒素吸着量および表面積は、スルホ化前と比べて低下することがわかる。特に、炭化温度が 673 K 以下の試料は、大幅に表面積が低下している。Figure 4 の細孔分布曲線を見ても、炭化温度の低い試料は、細孔構造が壊れていることがわかる。これは、炭化温度の低い試料は、カーボン骨格の強度が弱く、スルホ化反応中に、酸化や炭化が起こり、細孔構造が破壊されるためであると考えられる。しかし、773 K 以上の試料は、カーボン骨格の強度が強くなり細孔構造の破壊があまり起こらないため、表面積を維持していると考えられる。

触媒活性は、酢酸とエタノールのエステル化反応、およびトルエンとベンジルクロライドのフリーデルクラフツアルキル化反応により評価した。Figure 5 に 723 K で塩化亜鉛賦活処理したカーボン系固体酸触媒を用いた時の、酢酸エチルの生成およびベンジルトルエンの生成の経時変化を示す。触媒存在下では、酢酸エチルもベンジルトルエンも反応時間とともに生成量が増加するが、触媒が無い場合、同じ条件では、どちらも生成しなかった。酢酸エチルの生成およびベンジルトルエンの生成のターンオーバー数 (TON) は、それぞれ 164 (3h)、3.9 (5h) であった。このことから、これらの反応は触媒的に進行していることが明らかとなった。

Figure 6 に、炭化温度の異なるカーボン系固体酸触媒を用いた時の、酢酸エチル、およびベンジルトルエンの生成速度の結果を示す。また、Table 3 に、触媒の酸量、表面積、各反応の生成物の生成速度、TOF 値をまとめた結果を示す。酢酸とエタノールのエステル化反応では、炭化温度 523–773 K の試料の触媒活性にほとんど差が無く、それ以上の炭化温度で作成した試料の触媒活性は低下した。Table 3 に明らかなように、触媒活性は表面積には全く依存せず、酸量のみ依存していることがわかった。この反応では、773 K 以下の温度で炭化した試料が最も高い活性を示し、セルロースを出発物質として合成した従来のカー

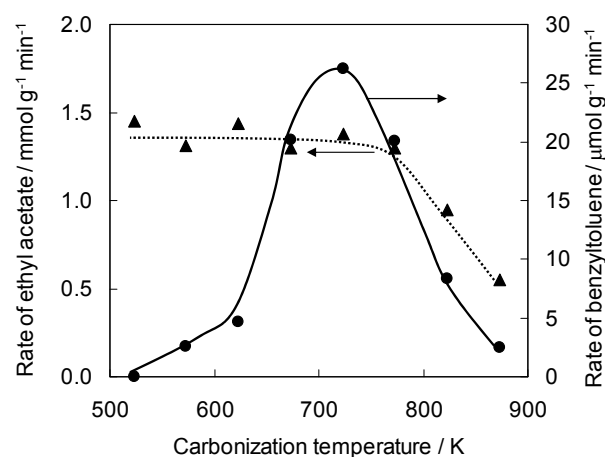


Fig. 6. Catalytic activity of sulfonated porous carbon material as a function of carbonization temperature for the esterification of acetic acid (broken line) and the benzylation of toluene (solid line).

Table 3 Catalytic activities of various catalysts for the esterification of acetic acid and the benzylation of toluene.

Catalyst	Carbonization temperature (K)	Acid density (mmol g ⁻¹)	Surface area (m ² g ⁻¹)	Catalytic activity			
				Rate of benzytoluene (μmol g ⁻¹ min ⁻¹)	TOF (h ⁻¹)	Rate of ethyl acetate (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)	TOF (min ⁻¹)
Sulfonated porous carbon catalyst	523	1.3	3	0	0.0	1.5	1.1
	573	1.3	8	2.6	0.1	1.3	1.0
	623	1.3	27	4.6	0.2	1.4	1.1
	673	1.3	180	20.2	0.9	1.2	0.9
	723	1.3	805	26.2	1.2	1.4	1.1
	723*	0.5	33	0.0	0.0	0.4	0.9
	773	1.0	1302	20.1	1.2	1.3	1.3
	823	0.7	1560	8.4	0.7	1.0	1.4
873	0.5	1233	2.5	0.3	0.6	1.2	
Cellulose-derived carbon catalyst		1.6	2	trace	trace	1.6	1.0

*The sample prepared without ZnCl₂.

ボン系固体酸触媒とほぼ同等の活性を示した。キャラクター化の結果からも、773 K以下の温度で炭化した試料は、従来のカーボン系固体酸触媒と同様、親水性の官能基を数多く有した構造であることがわかる。それゆえ、比較的炭化温度の低い試料は、エタノールのような親水性分子をバルク内部に取り込むことができ、酸点を有効利用できたため、表面積にかかわらず高い活性を示したと考えられる。

一方、トルエンとベンジルクロライドのフリーデルクラフツアルキル化反応では、炭化温度の増加とともに触媒活性は著しく増大し、723 Kの試料が最も高い活性を示した。Table 3に明らかのように、触媒活性は表面積および酸量に依存していることがわかった。つまり、同じ酸量では、表面積が高いほうが高い活性を示し、炭化温度が773 K以上の試料では、酸量が低下するため活性も低下したと考えられる。親水性官能基が、トルエンのような疎水性分子をバルク内部に侵入することを阻害するため、疎水的な酸触媒反応は触媒表面のみで進行する。それゆえ、炭化温度の低い試料や従来のカーボン系固体酸のように表面積の小さい試料はほとんど活性を示さなかったと考えられる。一方、炭化温度の高い試料は、細孔構造を有した高表面積な構造であり、トルエンのような疎水性分子でも細孔内部の酸点を有効利用でき、高い活性を示したと考えられる。

4. まとめ及び今後の展望

塩化亜鉛賦活法を用いることで、スルホ基を有する高表面積なカーボン系固体酸触媒を合成できた。この触媒は炭化温度の上昇とともに比表面積が増大し、773 Kの炭化温度で1560 m²/gの表面積になることがわかった。塩化亜鉛を含浸させずに炭化すると、細孔構造が発現せず表面積も30 m²/g程度であることがわかった。構造解析の結果から、723 K以上の温度で炭化するとマイクロ孔およびメソ孔が形成されていることがわかった。このようなカーボン系固体酸触媒は酢酸のエステル化反応において高い活性を示し、触媒活性は、酸量のみ依存することが明らかとなった。

一方、トルエンのアルキル化反応では、細孔を有さないカーボン系固体酸は、ほとんど全く活性を示さないのに対し、細孔を有する高表面積なカーボン系固体酸は、非常に高い活性を示した。この反応に対する触媒活性は、酸量と表面積の両方に依存することが明らかとなった。

今後の展望としては、高表面積なカーボン系固体酸を利用した疎水性分子の有機合成反応への応用展開を検討する。

【参考文献】

1. B. Harton, *Nature* 400 (1999) 797.
2. M. Misono, *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Serie IIc: Chimie* 3 (2000) 471.
3. P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 686.
4. J. H. Clark, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 791.
5. J. M. Desimone, *Science* 297 (2002) 799.
6. T. Okuhara, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3641.
7. K. Smith, G. A. El-Hiti, A. Gamal, A. J. Jayne, K. Butters, *Org. Biomol. Chem.* 1 (2003) 1560.
8. M. Hara, T. Yoshida, A. Takagaki, T. Takata, J. N. Kondo, K. Domen, S. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2955.
9. M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, *Nature* 438 (2005) 178.
10. M. Okamura, A. Takagaki, M. Toda, J. N. Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, M. Hara, S. Hayashi, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3039.
11. A. Takagaki, M. Toda, M. Okamura, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, *Catal. Today* 116 (2006) 157.
12. K. Nakajima, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 3725.
13. S. Sugauma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008)

12787.

14. N. K. Hamadi, X. D. Chen, M. M. Farid, M. G. Q. Lu, *Chem. Eng. J.* 84 (2001) 95.
15. C. Namasivayam, K. Kadirvelu, *Carbon* 37 (1999) 79.
16. D. Mohan, S. Chander, *Colloids Surf. A* 177 (2001) 183.
17. S. R. de Miguel, J. I. Vilella, E. L. Jablonski, O. A. Scelza, C. Salinas-Martínez, A. Linares-Solano, *Appl. Catal. A Gen.* 232 (2002) 237.
18. H. H. Tseng, M. Y. Wey, C. H. Fu, *Carbon* 41 (2003) 139.
19. N. Tancredi, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J. J. Rodríguez, *Fuel* 75 (1996) 1701.
20. C. A. Toles, W. E. Marshall, L. H. Wartelle, A. McAloon, *Bioresour. Technol.* 75 (2000) 197.
21. M. J. B. Evans, E. Halliop, J. A. F. MacDonald, *Carbon* 37 (1999) 269.
22. Z. Hu, E. F. Vansant, *J. Colloid Interface Sci.* 176 (1995) 422.
23. M. A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* 41 (2003) 267.

固体酸触媒によるグルコースからのフルフラール合成

中島清隆, 原亨和

1. 緒言

持続可能な循環型社会を確立するため、化石資源に代わる循環可能な“新たな化学資源”の獲得が重要な課題となっている。食料と競合しない木質系バイオマスは地域偏在性の少ない新たな化学資源として注目されており、その構成成分であるセルロース・ヘミセルロースから得た糖類は食品、医薬品の原料となるだけでなく、フルフラールや有機酸を経由し、エンジニアプラスチックなど高分子の原料を含めた様々な化成品に変換することができる。我々はこれまでの研究により、含水ニオブ酸が D-グルコースから多様な重要化学品の原料となる 5-ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) を選択的に合成できることを見出した。本研究では、HMF 合成反応に対する水和した含水ニオブ酸およびリン酸処理した含水ニオブ酸の表面酸性質を評価し、本反応における活性サイトを検討した。

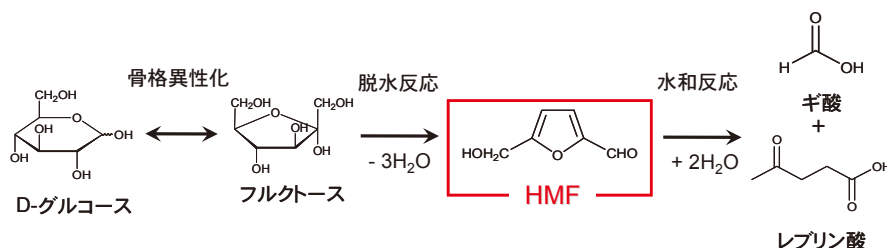


図1 酸触媒によるグルコースからの HMF 合成反応

2. 実験

2. 1 含水ニオブ酸のリン酸処理

含水ニオブ酸 5 g (CBMM, HY-340) をリン酸水溶液 (1M, 100 mL) に添加し、室温で 48 時間攪拌した。ろ過によって回収した白色粉末を蒸留水で濾液が中性になるまで繰り返し洗浄し、その後で 80°C で 12 時間乾燥させ固体試料を得た。

2. 2 HMF 合成反応

バキュームバイアルに触媒 0.2 g、D-グルコース 0.02 g、および蒸留水を 2.0 mL 入れて密封し、それを 120°C のオイルバス中で加熱攪拌した。得られた反応溶液の分析は高速液体クロマトグラフィーによって行った。

3. 結果と考察

HMF は酸触媒によってグルコースから合成することができ、その反応経路は図 1 に示したように①グルコースからフルクトースへの骨格異性化反応、②フルクトースから HMF への 3 分子脱水反応によって構成される。しかし、本反応の触媒として硫酸や塩酸など既存の酸触媒系を適用した場合、糖類からのアルドール縮合反応による高分子化合物の生成や、HMF の逐次的な水和反応によるギ酸・

レブリン酸の生成が併発して起こるため、水溶液中でグルコースやフルクトースから HMF を選択的に合成することは困難である。

まず初めに、既存の代表的な固体酸触媒および均一系触媒の本反応に対する触媒活性を評価した。図 1 には代表的な酸触媒のブレンステッド酸量、ルイス酸量、グルコース転化率、および生成物 (フルクトース、HMF、有機酸 (蟻酸、レブリン酸)、未同定成分) の選択率を示す。塩酸や硫酸を用いた場合、グルコース転化率は高いが主な生成物は HMF の水和生成物であるレブリン酸であった。これは生成した HMF が速やかに水和されて有機酸へと変換されたことを示しており、既報の結果と一致した。また未同定成分の選択性も高いため、フミンの生成など複雑な副反応が併発していると考えられる。スルホ基を有する典型的な強酸性陽イオン交換樹脂 (Amberlyst-15, Nafion NR-50) も均一系酸と同様の傾向を示し、グルコース転化率は高いが HMF を生成することはできない。結晶性マイクロポーラス材料のゼオライト (ZSM-5, Mordenite) はグルコース転化率が低く、本反応に対して有効な酸触媒ではない。この低活性はグルコースの分子サイズが大きいこと細孔内部が利用できず、反応が害表面のみで進行しているためであると考えられる。一方、酸性質を有するニオブ系酸化物固体触媒は本反応に対して高いグルコース転化率 (100%) を示し、水溶液中でも HMF を生成できる固体酸であることが明らかになった (選択率: 12%)。さらに、リン酸処理によって表面改質した含水ニオブ酸では HMF 選択率が大きく向上した (52%)。HMF 選択率の大幅な向上は未同定成分の選択率低下に由来しており、表面改質により副反応の進行が阻害されたことを示唆している。

これまでにグルコースの骨格異性化反応に対してイオン液体中でルイス酸触媒が有効であると報告されている。含水ニオブ酸はルイス酸、ブレンステッド酸を併せ持った固体酸であるが、一般的にルイス酸触媒サイトは水溶液中では水が配位して失活するため、水溶液内の反応ではブレ

表1 酸触媒によるグルコースからの HMF 合成反応

触媒	ブレンステッド酸 /mmol g ⁻¹	ルイス酸 /mmol g ⁻¹	グルコース 転化率 (%)	生成物選択率 (%)				
				フルクトース	HMF	蟻酸	レブリン酸	未同定成分
塩酸	9.9	-	100	-	-	5.7	27.1	72.9
硫酸	22.4	-	100	-	-	8.4	56.4	43.6
Amberlyst-15	4.8	-	89	-	-	42.3	42.3	57.6
Nafion NR50	0.9	-	65	-	-	9.8	35.4	64.6
H-mordenite (Si/Al=90)	1.1	0.26	12	35.2	-	-	-	64.8
H-ZSM-5 (Si/Al=90)	0.15	0.05	34	-	-	3.8	-	96.2
含水ニオブ酸	0.17 0.14	0.15 0.03	100	-	12.1	3.2	-	84.6
含水ニオブ酸 (Na ⁺ 交換体)	- -	0.17 0.03	100	0.5	12.4	2.5	-	84.6
リン酸処理 /含水ニオブ酸	0.04 0.04	0.11 0.02	92	0.8	52.1	2.6	1.2	43.3

Distilled water; 2.0 mL, D-glucose; 0.02 g (0.11 mmol), temperature; 393 K

^a0.2 g, ^bBronsted acid amount (mmol g⁻¹), ^cLewis acid amount (mmol g⁻¹), ^dyield conversion (%) for 3 h, ^efructose, ^fformic acid, ^glevulinic acid
^hdehydrated sample, ⁱwater-adsorbed sample.

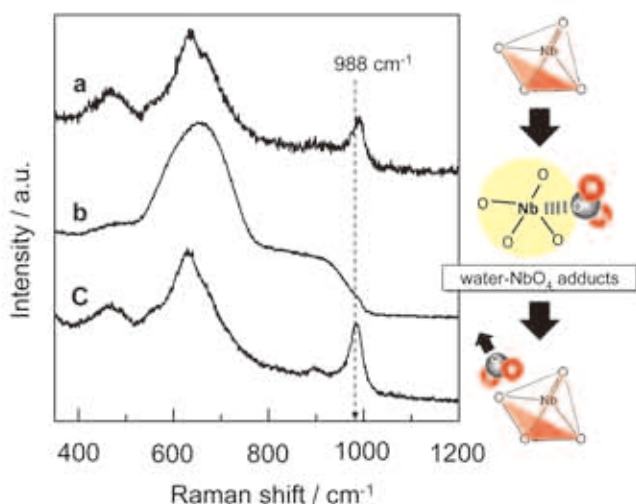


図2 含水ニオブ酸の Raman スペクトル

(a) 脱水処理した Nb₂O₅·nH₂O (423 K for 2 h) (b) 飽和水蒸気に暴露して水和させた試料 (300 K for 3 h) (c) 脱水処理した試料 (423 K for 2 h)

ンステッド酸が機能すると考えられている。しかし、含水ニオブ酸のブレンステッド酸サイトを Na カチオンでイオン交換してブレンステッド酸を失活させた場合も活性の低下は見られずプロトン型含水ニオブ酸と同等の活性を示した。さらに、これら2つの含水ニオブ酸 (H⁺型および

Na⁺型) は水溶液内におけるルイス酸触媒反応 (アルデヒドとテトラアルル錫によるアリル化反応) に対しても活性を示しており、水溶液内で機能するルイス酸触媒サイトの存在が示唆された。そこで、含水ニオブ酸の水中で機能する酸触媒活性サイトをラマン分光器および FT-IR によって評価した。

図2には含水ニオブ酸のラマンスペクトルを示す。脱水した試料のスペクトル (図2(a)) では Nb-O-Nb 結合に帰属されるシグナル (650 cm⁻¹) とルイス酸として機能する4配位ニオブ種に由来するシグナル (988 cm⁻¹) が確認された。この試料を飽和水蒸気に暴露して表面を十分に水和した試料のスペクトル (図2(b)) では、水分子が4配位ニオブ種に配位するため対応するシグナルはブロード化して低波数シフトするが、真空排気処理によって脱水処理することにより再び4配位ニオブ種のシグナルが現れた (図2(c))。よって4配位ニオブ種に配位した水分子は可逆的に配位・脱離を繰り返すことが確認された。

次に、弱塩基性プローブ分子である一酸化炭素 (CO) を用いて水和した含水ニオブ酸の表面酸性質を評価した。図3には含水ニオブ酸 (図3(a)) およびリン酸処理した含水ニオブ酸 (図3(b)) の CO 吸着後の FT-IR スペクトルを示す。どちらの試料も CO 導入量の増加とともにルイス酸に吸着した CO のシグナル (2175 cm⁻¹) とブレンステッド酸に吸着した CO (2175 cm⁻¹) のシグナルが確認され

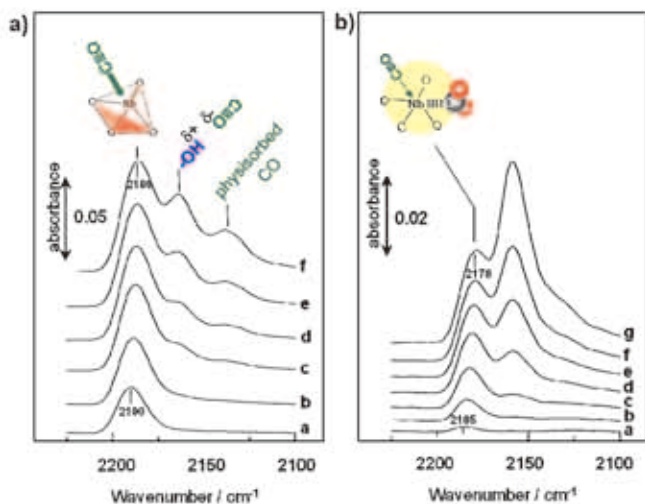


Figure 2. 水和した含水ニオブ酸 a) およびリン酸処理した含水ニオブ酸 b) の FT-IR スペクトル

a): (a) 7.1×10^{-3} , (b) 1.2×10^{-2} , (c) 2.2×10^{-2} , (d) 4.0×10^{-2} , (e) 6.6×10^{-2} , and (f) 1.4×10^1 kPa.

b): (a) 6.1×10^{-3} , (b) 9.3×10^{-3} , (c) 1.4×10^{-2} , (d) 2.6×10^{-2} , (e) 4.3×10^{-2} , (f) 6.8×10^{-2} , and (g) 1.4×10^1 kPa.

た。これらの試料には1.3層程度の吸着水が存在しており、

ルイス酸サイトは水分子が配位した状態にあると考えられる。よって、導入した CO 分子は水分子が配位したルイス酸に吸着したと考えられる。以上の結果より、含水ニオブ酸の高い HMF 合成活性は水中で機能するルイス酸触媒サイトが寄与していると考えられる。また、リン酸処理前後の含水ニオブ酸の表面酸性質を比較すると、弱ブレンステッド酸である末端結合型水酸基 (Nb-OH) がリン酸の導入により減少していることが確認された。よって、弱ブレンステッド酸が副反応の活性サイトと考えられ、リン酸処理により Nb-OH が減少したことにより HMF 選択性が向上したと考えられる。

4. まとめ

含水ニオブ酸は水中でも機能するルイス酸触媒サイトを有しており、グルコースからの HMF 合成反応に対して高い触媒活性を示した。含水ニオブ酸の水中機能ルイス酸はアリル化反応など水溶液内におけるルイス酸触媒反応に対しても活性を示しており、水溶液内での有機合成に対して応用が期待できる。

固体酸触媒としてのチタン酸ナノチューブの応用

北野 政明

1. はじめに

AlCl_3 や BF_3 などのルイス酸触媒は、工業的に重要な化学用品合成プロセスに必要不可欠であり、エチルベンゼン、直鎖アルキルベンゼン、クメン、芳香族ケトンなどの合成に用いられている。このようなルイス酸触媒は高い活性を示すが、装置の腐食、廃酸処理、および生成物との分離に多大なエネルギーを要することなど大きな問題点を抱えている。環境調和型化学プロセスの観点から、有害な副生成物を排出せず、繰り返し使用可能な固体酸触媒の利用が求められている¹。金属酸化物の多くは、酸塩基特性や酸化還元特性を有するため不均一系触媒として用いられている²。我々はその中でルイス酸点を持ち、地殻成分の遷移金属元素の中で 2 番目に多い元素であるチタンから構成されているチタン酸化物に着目した。チタン酸化物の中でユニークな物理化学特性を持ち、特殊な形状を有するチタン酸ナノチューブが近年注目されている³。このチタン酸ナノチューブは、簡便な方法で合成でき、二酸化チタンを濃アルカリ水溶液中で水熱合成処理し、酸性水溶液でプロトン交換するだけで得られる。合成スキームは様々な報告があるが、水熱合成中に層状チタン酸化物が生じ、それがチタン酸ナノシートとして剥がれ、スクロールすることでナノチューブ構造が形成されると報告されている。このチタン酸ナノチューブは、触媒、光触媒、色素増感太陽電池、センサー、リチウムイオンバッテリー等に応用する研究が盛んに行われている⁴。触媒としての研究に関しては、高表面積な材料であるため貴金属触媒の担体としての検討が主に行われている⁴。しかし、チタン酸ナノチューブそのものを酸触媒として詳細に研究した例はありません。本研究では、チタン酸ナノチューブを固体酸触媒として応用し、その構造と触媒作用について詳細に検討した。

2. 実験方法

2. 1 チタン酸ナノチューブの合成

二酸化チタン粉末(5.0 g)と 10 M の水酸化ナトリウム水溶液 (70 mL) を耐圧オートクレーブに入れ、423 K、20 時間加熱した。得られた粉末を濾過し、0.1 M 硝酸水溶液中で攪拌し、プロトン交換を行った。その後、ろ液が中性になるまで蒸留水で繰り返し洗浄し、乾燥させることでチタン酸ナノチューブを得た。

2. 2 層状チタン酸化物およびチタン酸ナノシートの合成

層状チタン酸化物である $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ は、 Na_2CO_3 と TiO_2 を 1.1:3 の比率で混ぜ、1073 K、18 時間焼成し、乳鉢で粉砕

した後再度 1073 K、20 時間焼成することによって得た。得られた $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を 1 M の塩酸水溶液中に入れ、60°C で 1 週間攪拌することによってプロトン交換し、その後蒸留水で繰り返し洗浄し乾燥することで $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を得た。

$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 層状チタン酸化物の層剥離は以下の手順で行う。 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ をメチルアミン水溶液 (40 wt%) と混ぜ、耐圧オートクレーブに入れ 333 K、6 日間加熱した。得られた粉末を濾過し、プロピルアミン水溶液 (50 vol%) と混ぜ、耐圧オートクレーブに入れ 333 K、6 日間加熱した。得られた懸濁液を遠心分離することで、チタン酸ナノシート分散液を得た。上澄みのチタン酸ナノシート分散液に 1.0 M 硝酸水溶液を加えると、シートに吸着しているプロピルアンモニウムイオンがプロトンと交換し、チタン酸ナノシート凝集体が得られた⁵。

2. 3 酸触媒反応

チタン酸ナノチューブの酸触媒活性はトルエンとベンジルククロライドのフリーデルクラフツアルキル化反応によって評価した。比較として、イオン交換樹脂 (Amberlyst-15, Nafion NR-50, Nafion SAC-13)、プロトン型ゼオライト (H-ZSM5; JRC-Z-5-90H, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$, H β ; JRC-Z-B25, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$)、硫酸化ジルコニア ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, JRC-SZ-1)、含水ニオブ酸 ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; HY-340, CBMM)、二酸化チタン (TiO_2 , ST-01, Ishihara Sangyo)、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 層状チタン酸化物、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ チタン酸ナノシートの触媒活性も評価した。ゼオライト以外の触媒は、423 K、1 時間の真空加熱処理によって吸着水を除去した。ゼオライトは、673 K、1 時間の真空加熱処理を行った。パイレックス製 2 ロなす型フラスコにトルエン (100 mmol)、ベンジルククロライド (10 または 20 mmol) と触媒 0.2 g を導入し、373 K または 300 K の加熱条件で攪拌した。サンプリングした試料はキャピラリーカラム (J&W scientific, DB-FFAP) を設置したガスクロマトグラフによって分析した。

2. 4 キャラクターゼーション

合成した試料の構造評価は走査電子顕微鏡 (SEM, Hitachi S-5200)、透過電子顕微鏡 (TEM, TOPCON EM002BF)、X 線回折分析 (Rigaku, Ultima IV)、窒素ガス吸着分析 (Quantachrome, NOVA 4200e)、固体 NMR 分析 (Bruker, ^{31}P NMR: ASX-400)、赤外分光分析 (Jasco, FT/IR-6100) によって評価した。

3. 結果及び考察

図1に合成した試料のSEMおよびTEM画像を示す。SEM画像からチタン酸ナノチューブの直径は10 nmから50 nm程度であり、数 μm の繊維状の構造が複雑に絡み合っていることがわかった。TEM画像から、合成した試料は外径が約10 nm、内径が約5 nm程度のナノチューブの束であることが明らかになった。さらに、約0.7 nmの間隔で重なった何層かのシートでチューブが形成されていることがわかった。この値は、過去の文献の値ともよく一致する⁶。図2に窒素吸脱着測定の結果を示す。チタン酸ナノチューブは、ヒステリシスが見られ、IV型の等温線であることがわかった。また、BJH細孔分布曲線からチタン酸ナノチューブは、2から10nmの分布を持った細孔を有していることがわかった。この細孔サイズは、TEM像で観察されたチューブの内径とよく一致した。これらの測定から、チタン酸ナノチューブの表面積は、400 m^2/g であり、出発物質の酸化チタン(300 m^2/g)よりも大きくなっていることが明らかとなった。

チタン酸ナノチューブの酸触媒活性は、トルエンとベンジクロライドのフリーデルクラフツアルキル化反応で評価した。図3に様々な固体酸触媒を用いてトルエンと塩化ベンジルのアルキル化反応を反応温度373 Kで行った結果について示す。生成物は、*o*-ベンジルトルエンと *p*-ベンジルトルエンが存在し、収率はその総量で示している。イオン交換樹脂では、反応開始1時間でのベンジルトルエンの収率がいずれも5%以下程度であるのに対し、チタン酸ナノチューブ、含水ニオブ酸、硫酸化ジルコニア、ゼオライトなどはイオン交換樹脂よりも遙かに高い活性を示した。一般的に、芳香族とハロゲン化アルキルとのフリーデルクラフツアルキル化反応は、ブレンステッド酸触媒よ

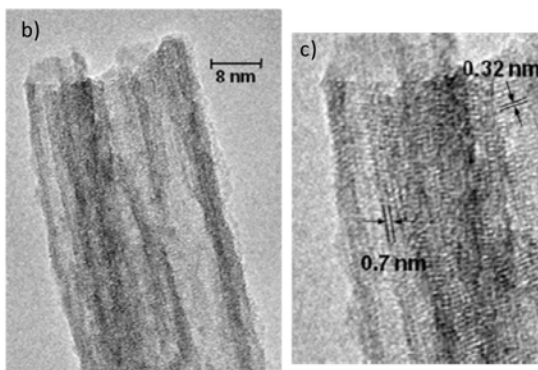
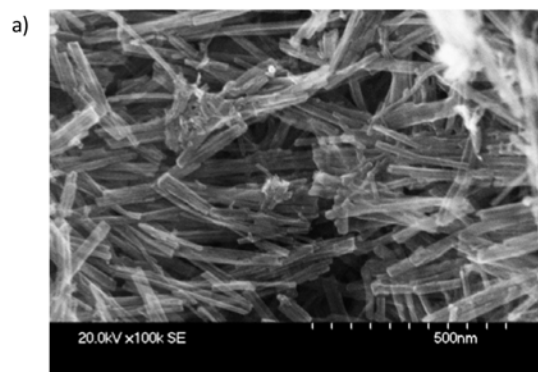


Figure 1. a) SEM and b) TEM images of the protonated titanate nanotubes. c) enlarged TEM picture of b).

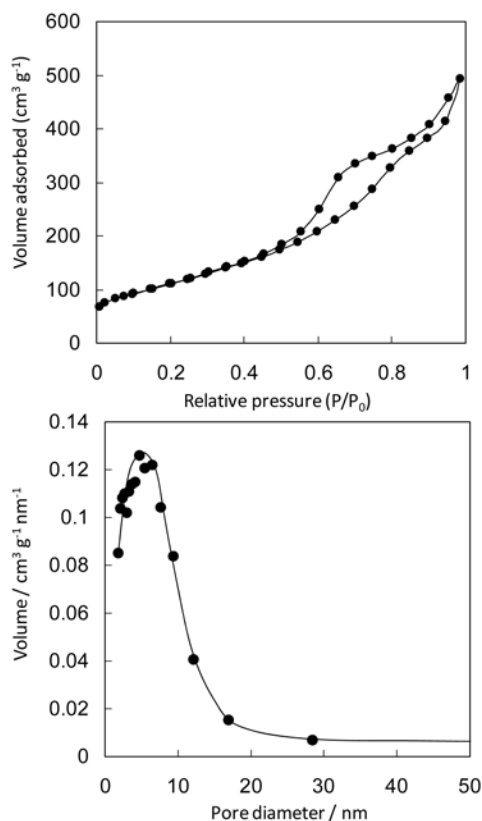


Figure 2. (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution for protonated titanate nanotubes.

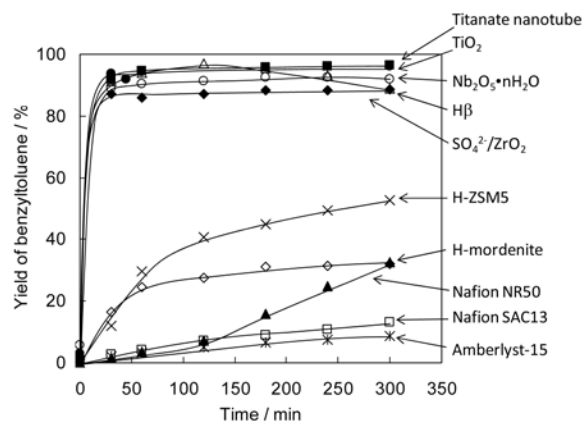


Figure 3. Time courses of benzyltoluene formation using various solid acid catalysts. Reaction conditions: catalyst (0.2 g), toluene (0.1 mol), benzylchloride (0.01 mol), reaction temperature 373 K.

りもルイス酸触媒の方が効率よく反応を進行させることが知られており、これらの無機系の固体酸触媒が、ルイス酸点を有していることが高い性能を示した原因であると考えられる⁷。図4に同様の反応を反応温度300 Kで行った結果について示す。反応温度300 Kでは、ほとんどの触媒は活性を示さなかった。H β ゼオライトや、固体超強酸として知られている硫酸化ジルコニアでさえ収率が30%未満であった。一方、チタン酸ナノチューブは、この反応に対して著しく高い活性を示し、生成物収率は3時間で90%を超え、副生成物はみられなかった。また、3時間の反応で、ターンオーバー数が約320であることから、この反応は触媒的に進行していることがわかった。さらに、反応後

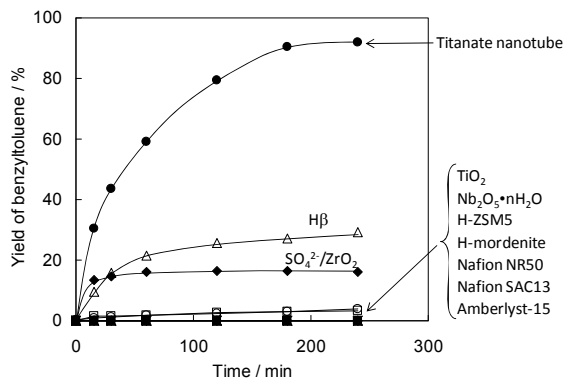


Figure 4. Time courses of benzyltoluene formation using various solid acid catalysts. Reaction conditions: catalyst (0.2 g), toluene (0.1 mol), benzylchloride (0.02 mol), reaction temperature 300 K.

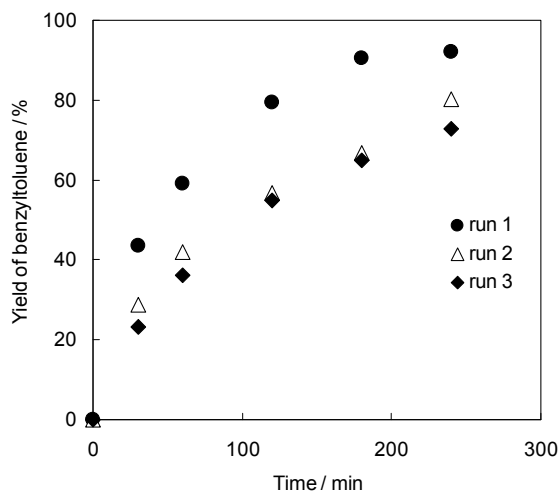


Figure 5. Catalytic activity of protonated titanate nanotubes for benzyltoluene formation with catalyst reuse. Reaction conditions: catalyst (0.2 g), toluene (0.1 mol), benzylchloride (0.02 mol), reaction temperature 300 K.

の固体酸を洗浄、乾燥し、繰り返し反応に用いた結果、触媒活性に大きな低下はみられなかった (図 5)。本反応では、ベンジルトルエンの他に塩酸が生成するが、塩酸や濃硫酸を触媒として用いて 300 K で本反応を行っても反応はほとんど進行しないことがわかっている。一方、 AlCl_3 を触媒として用いると、300 K でも速やかに反応が進行するが、ベンジルトルエンの収率は低く、過剰にアルキル化された副生成物が多く検出されることがわかった。

図 6 に二酸化チタンおよびチタン酸ナノチューブ表面に吸着させたピリジンの FT-IR スペクトルを示す。1440 cm^{-1} 付近に見られるピークは、ルイス酸点 (Ti^{4+} サイト) に配位したピリジンによる吸収であり⁸、酸化チタン及びチタン酸ナノチューブの両方でこのピークが観測された。一方、1540 cm^{-1} 付近に見られるピークは、ブレンステッド酸点上で生成したピリジニウムイオンに由来する吸収であり⁸、二酸化チタンでは現れず、チタン酸ナノチューブでのみ観測された。このことから、チタン酸ナノチューブは、ブレンステッド酸点とルイス酸点の両方を有しており、その酸量は、ピリジン吸着量からルイス酸約 0.25 mmol/g、ブレンステッド酸約 0.10 mmol/g であった。

これらの結果から、チタン酸ナノチューブが高活性を示

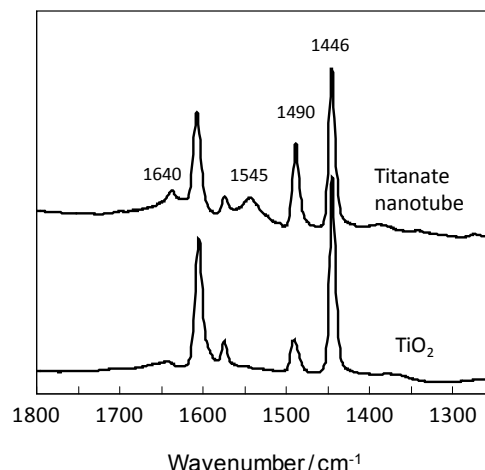


Figure 6. FT-IR spectra of pyridine adsorbed on titanate nanotube and TiO_2 at 298 K.

Table 1. Friedel-Crafts Alkylation over various nanostructured titanate materials^a

Catalyst	Yield of benzyltoluene [%]	
	373 K ^b	300 K ^b
Protonated titanate nanotube	97.2	92.0
Na^+ -exchanged titanate nanotube	95.0	0.8

[a] Reaction conditions: catalyst (0.2 g), toluene (0.1 mol), benzylchloride (0.02 mol); [b] Reaction temperature; .

す理由はルイス酸点だけでなくブレンステッド酸点の影響も考えられる。ルイス酸点とブレンステッド酸点の協奏効果を検討するために、水酸化ナトリウムでナトリウム交換したチタン酸ナノチューブの酸触媒活性を検討した。ナトリウム交換したチタン酸ナノチューブにピリジンを吸着させて FT-IR 分光分析を行った結果、1440 cm^{-1} 付近のルイス酸点に由来するピークは観測されるものの、1540 cm^{-1} 付近のブレンステッド酸点に由来するピークがほとんど観測されないことから、この試料はほとんどブレンステッド酸点を持っていないことがわかった。表 1 にナトリウム交換前後のチタン酸ナノチューブを用いたトルエンとベンジルクロライドのフリーデルクラフツアルキル化反応を行った結果について示す。反応温度 373 K では、ナトリウム交換したチタン酸ナノチューブでも効率よく反応が進行し、ほぼ 100% の収率が得られたのに対し、反応温度 300 K では、ほとんど反応が進行しなかった。この結果から反応温度 300 K では、ルイス酸点のみではアルキル化反応が進行せず、ブレンステッド酸点が共存している必要があることが明らかとなった。このようなルイス酸点とブレンステッド酸点の協奏効果は、骨格異性化、クラッキング、フリーデルクラフツアルキル化反応などの他の酸触媒反応でも報告されている⁹。多くの場合、このような協奏効果はカルボカチオンの生成を促進し、高い酸触媒活性につながる。チタン酸ナノチューブ上のブレンステッド酸点はカルボカチオンと HCl の生成を促進するため、高い酸触媒活性の原因と考えているが詳細は現在検討中である。

次に、チタン酸ナノチューブと同様の結晶構造を有する層状チタン化合物 ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) とそれを剥離、再凝集して得られるチタン酸ナノシートを比較として検討した。これらの

Table 2. Friedel-Crafts Alkylation over various nanostructured titanate materials^a

Catalyst	Surface area [m ² g ⁻¹]	V _p [cm ³ g ⁻¹] ^[b]	Yield [%] ^[c]
Titanate nanotube	400	0.74	92.0
Titanate nanosheet	106	0.31	7.6
Layered titanate (H ₂ Ti ₃ O ₇)	5	-	0.0

[a] Reaction conditions: catalyst (0.2 g), toluene (0.1 mol), benzylchloride (0.02 mol), reaction temperature 300 K; [b] Total pore volume; [c] Yield of benzyltoluene.

チタニア材料を用いてトルエンとベンジルクロライドのフリーデルクラフツアルキル化反応を 300 K で行った結果を表 2 に示す。層状チタン化合物は、全く活性を示さなかった。これは、層間に反応基質が入れないため反応が進行しないと考えられる。チタン酸ナノシートは表面積も大きく向上し、ある程度の活性が見られた。これは、シート表面にある活性点が露出するためであると考えられる。しかしながら、チタン酸ナノチューブと比較すると触媒活性は 10 分の 1 以下であり、チューブ構造を有することが触媒活性に大きな影響を与えていることが明らかとなった。多くの SiO₂ 材料の表面 Si-OH 基は中性であるが、FSM-16 や MCM-41 の様なメソポーラス材料表面の Si-OH 基が強いブレンステッド酸性を示すことが報告されている¹⁰。これは構造のひずみに起因しており、チタン酸ナノチューブもメソ孔を有した材料であり、シートをチューブにすることで構造に歪みが生じ表面 Ti-OH 基のブレンステッド酸性が向上していると考えられる。

4. まとめ及び今後の展望

チタン酸ナノチューブは、著しく高いルイス酸触媒活性を示し、室温条件下でもトルエンとベンジルクロライドのフリーデルクラフツアルキル化反応を効率よく進行させることがわかった。これは、高表面積を有することでルイス酸点を数多く有していること、またチタニアシートがスクロールしたことで構造に歪みが生じ、強いブレンステッド酸点が生じたことが活性向上の原因であると考えられる。今後、チタン酸ナノチューブの酸性質発現のメカニズムを明らかにすることで、さらなる高性能な固体酸触媒を開発できると考えている。

【参考文献】

- a) P. T. Anastas, M. M. Kirchoff, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686-694; b) J. H. Clark, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 791-797; c) K. Tanabe, W. F. Holderich, *Appl. Catal. A* **1999**, *181*, 399-434; d) A. Corma, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559-614; e) N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.* **1995**, *98*, 199-217.
- a) H. H. Kung, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *45*, 1-277; b) K. Tanabe, H. Hattori in *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 1* (Eds.: G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, pp. 404-412.
- T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* **1998**, *14*, 3160-3163; *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1307-1311; b)
- a) D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2807-2824; b) D. V. Bavykin, F. C. Walsh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 977-997.
- a) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Michiue, Y. Komatsu, F. Izumi, S. Takenouchi, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1001-1007; b) A. Takagaki, M. Sugisawa, D. Lu, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, S. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5479-5485; c) A. S. Dias, S. Lima, D. Carriazo, V. Rives, M. Pillinger, *J. Catal.* **2006**, *244*, 230-237.
- a) X. M. Sun, Y. D. Li, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2229-2238; b) D. V. Bavykin, A. A. Lapkin, P. K. Plucinski, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19422-19427.
- M. Bandini, A. Melloni, A. Umani-Ronchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 550-556.
- M. I. Zaki, M. A. Hasan, F. A. Al-Sagheer, L. Pasupulety, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *190*, 261-274.
- a) A. Corma, V. Fornes, F. Rey, *Appl. Catal.* **1990**, *59*, 267-274; b) S. H. Li, A. M. Zheng, Y. C. Su, H. L. Zhang, L. Chen, J. Yang, C. H. Ye, F. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11161-11171; c) S. Telalovic, J. F. Ng, R. Maheswari, A. Ramanathan, G. K. Chuah, U. Hanefeld, *Chem. Commun.* **2008**, 4631-4633.
- a) M. Hartmann, A. Poppl, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9906-9910; b) T. Yamamoto, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5830-5839; c) M. Iwamoto, Y. Tanaka, N. Sawamura, S. Namba, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13032-13033; d) T. Yamamoto, S. Mori, T. Shishido, J. Kawai, T. Tanaka, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 657-663.

原「エコ固体酸触媒」プロジェクト研究概要集

平成23年2月23日発行

発行 財団法人神奈川科学技術アカデミー

川崎市高津区坂戸3-2-1 / 〒213-0012

TEL. (044)819-2034

印刷 株式会社ポートサイド印刷

●無断転載・複製を禁じます。

