

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

論題(和文)	カーボン系固体酸を用いたセロオリゴ糖の加水分解
Title(English)	
著者(和文)	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
Authors(English)	Masaaki Kitano, Daizo Yamaguchi, satoshi suganuma, KIYOTAKA NAKAJIMA, Hideki Kato, Shigenobu Hayashi, MICHIKAZU HARA
出典(和文)	触媒, Vol. 50, No. 6, pp. 468-470
Citation(English)	, Vol. 50, No. 6, pp. 468-470
発行日 / Pub. date	2008, 9

1 A 01

# カーボン系固体酸を用いたセロオリゴ糖の加水分解

北野政明<sup>\*1</sup>・山口大造<sup>\*1</sup>・菅沼学史<sup>\*2</sup>・中島清隆<sup>\*2</sup>・加藤英樹<sup>\*2</sup>・林繁信<sup>\*3</sup>・原亨和<sup>\*1,\*2</sup><sup>\*1</sup> 神奈川県科学技術アカデミー 〒213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1 KSP 東棟 309<sup>\*2</sup> 東京工業大学応用セラミックス研究所 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259<sup>\*3</sup> 産業技術総合研究所 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5

スルホ基を有するアモルファスカーボン（カーボン系固体酸）によるセルロース加水分解メカニズムを解明するため、カーボン系固体酸、およびプレンステッド酸点を有する既存の固体酸触媒を用いたセロオリゴ糖の加水分解反応の詳細を検討した。既存の固体酸触媒はセロビオースを加水分解できるが、セロヘキサオースを効率的に加水分解できない。一方、カーボン系固体酸は硫酸に匹敵する高い活性で双方のセロオリゴ糖を加水分解する安定な触媒として機能することがわかった。カーボン系固体酸触媒は強酸点である  $\text{SO}_3\text{H}$  基の近傍で  $\text{OH}$  基や  $\text{COOH}$  基によって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高い活性を示すことが予想される。

[主張したい事項](1)カーボン系固体酸と既存の固体酸との相違点, (2)カーボン系固体酸の安定性, (3)固体酸によるセロオリゴ糖の吸着特性と加水分解触媒能

## 1. 緒言

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、 $\text{CO}_2$  の循環の改善・地球温暖化防止の観点から、様々な角度で検討されている。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<sup>1)</sup>。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。しかし、デンプンのような  $\alpha$ -1,4 結合を有する多糖類の加水分解は容易であるが、 $\beta$ -1,4 結合を有するセルロースは糖鎖がそれぞれ水素結合により強固に会合しており、その加水分解は困難である<sup>2)</sup>。セルロースを効率よく加水分解する方法として高い触媒活性を有する硫酸等の鉱酸が使用されているが、生成物との分離、反応装置の腐食、廃酸処理に未だ大きな問題を抱えている。一方、反応後の回収が容易で、繰り返し使用できる固体酸触媒は、エネルギー消費を抑えた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、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、硫酸に匹敵する高い活性を有することがわかっている<sup>3-7)</sup>。さらに、カーボン系固体酸は水の存在下、セルロースをオリゴ糖、グルコースに加水分解する触媒として機能することが最近見出されている。しかし、その構造と触媒作用の相関は解明されていない。本研究では、カーボン系固体酸や既存の固体酸触媒を用いて、セルロースと同じ  $\beta$ -1,4 結合を有する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関係について調べた。

## 2. 実験

セルロースを 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することによってカーボン系固体酸を得た。これを熱水で繰り返し洗浄し、乾燥させたものを反応に用いた。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、 $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR、水蒸気吸脱着測定により調べた。

## 3. 結果と考察

### 3.1. セロオリゴ糖の加水分解

既存の固体酸触媒(Niobic acid, H-mordenite, Nafion NR50, Nafion SAC13, Amberlyst-15)とカーボン系固体酸触媒を用いて、セロビオースの加水分解反応を 363 K で行った。Table 1 に、セロビオースの加水分解反応における触媒活性と各固体酸の酸量、酸強度、比表面積を示す。カーボン系固体酸触媒は、同じ重量の既存の固体酸触媒と比べて遙かに高い活性を示すだけでなく、ターンオーバー頻度(TOF)に関しても、既存の固体酸触媒より優れていることがわかった。Amberlyst-15 は、同じ重量の Nafion NR50 や Nafion SAC13 よりもグルコース生成速度が速いが、TOF では、Nafion NR50 や Nafion SAC13 よりも遙かに小さい値を示した。これは、酸強度の違いによるものであり、セロビオースの加水分解反応では、酸強度の高い固体酸が有利であることを示している。

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 <sup>-1</sup> )	Maximum acidity (H <sub>0</sub> )	Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Rate of glucose formation (μmol h <sup>-1</sup> )	TOF (h <sup>-1</sup> )
Carbon-based solid acid	1.54	-8~-11	2	87.0	0.282
Nafion SAC13	0.12	-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	1.52	-5.6	360	0.6	0.002

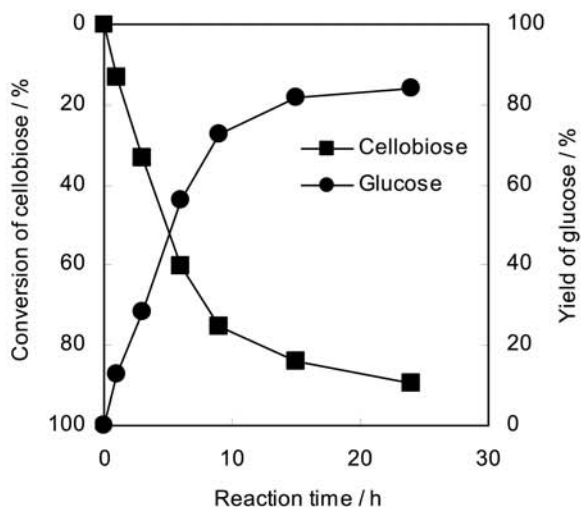


Fig. 1 Hydrolysis of cellobiose using carbon-based solid acid (catalyst, 0.10 g; cellobiose, 0.12 g; water, 0.70 g; 363 K).

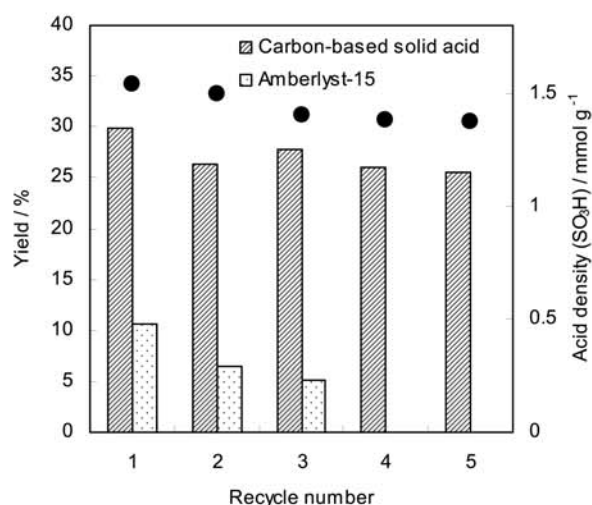


Fig. 2 Catalytic activity of reused Amberlyst-15 and carbon-based solid acid catalyst for hydrolysis of cellobiose to glucose and SO<sub>3</sub>H densities (closed circles) of carbon-based solid acid after catalyst reuse.

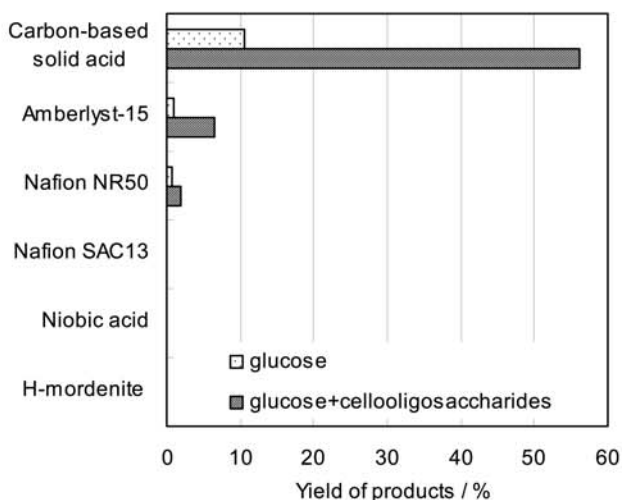


Fig. 3 Yields of hydrolysis products in hydrolysis of cellohexaose by various solid acid catalysts at 363 K for 1 h (catalyst, 0.30 g; cellobiose, 5.25 mg; water, 0.70 g).

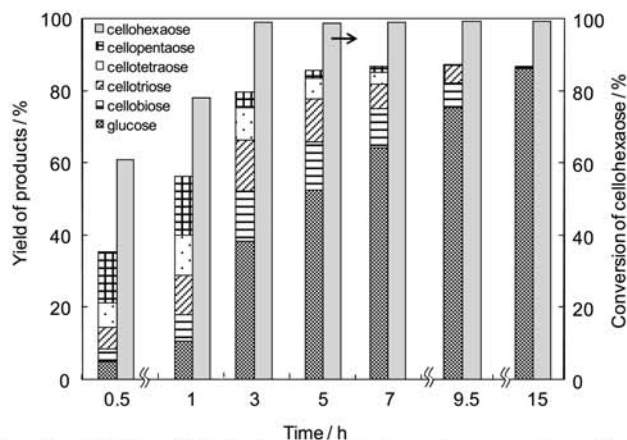


Fig. 4 Yields of hydrolysis products and conversion of cellohexaose (catalyst, 0.30 g; cellohexaose, 5.25 mg; water, 0.70 g; 363 K).

Fig. 1に、カーボン系固体酸触媒を用いたセロビオースの加水分解反応の経時変化を示す。9時間の反応でグルコースの収率は70%を超え、ターンオーバー数(TON)は1.6となった。また、反応後の液に5-ヒドロキシメチルフフル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。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 Fig. 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、繰り返し反応全体で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された。また、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、活性点であるSO<sub>3</sub>H基は、反応初期にやや減少するものの、その後の繰り返し反応では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SO<sub>3</sub>H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では、グラフェンにSO<sub>3</sub>H基だけでなく、電子吸引性官能基であるCOOH基も結合しており、これがSO<sub>3</sub>H基の安定化に寄与していると考えられる。

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。セロヘキサオースはセロビオースに比べて会合しやすく、水に溶けにくいセルロース糖化を考察する上でより好ましいリアクタントである。Fig. 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時間行った結果を示す。Niobic acid, H-mordenite, Nafion SAC13は、セロビ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が、カーボン系固体酸触媒ではグルコースおよびオリゴ糖生成量が、これらの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。この反応のTOFを正確に求めることは困難であるが、活性の違いからNafion NR50やAmberlyst-15のTOFは、それぞれカーボン系固体酸触媒のTOFの6%、3%程度と見積もられた。Fig. 4に、カーボン系固体酸触媒を用いたときのセロヘキサオース加水分解の経時変化を示す。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

とが予想される。さらに、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。これらの結果から、カーボン系固体酸触媒は、 $\beta$ -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明らかになったが、酸量、酸強度、比表面積からその触媒性能を十分に説明できない。

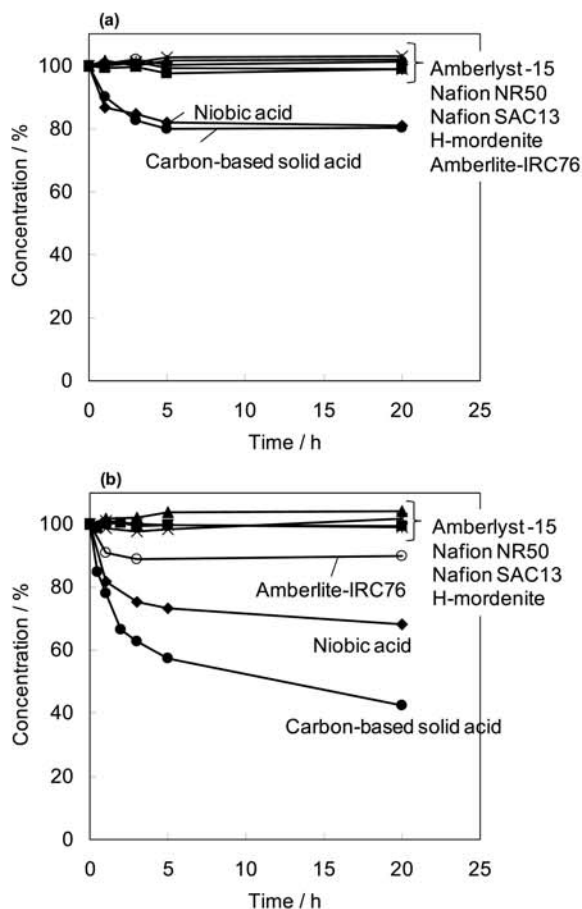


Fig. 5 Concentrations of (a) cellobiose and (b) cellohexaose in cellobiose and cellohexaose solutions in the presence of various solid acids.

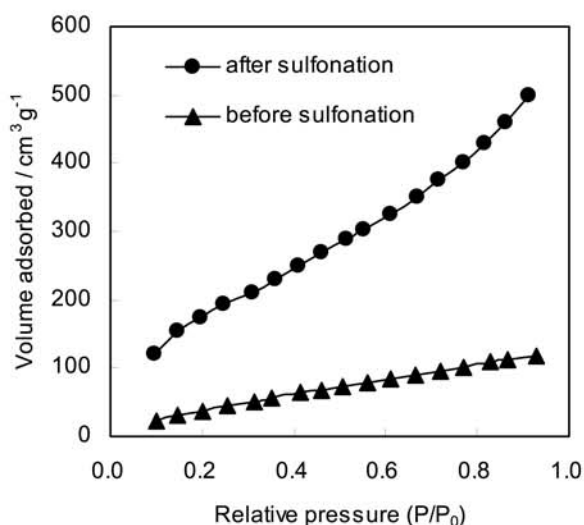


Fig. 6 Water vapor adsorption isotherms (293 K) for carbon material before and after sulfonation.

### 3.2. 固体酸によるセロオリゴ糖の吸着特性

各固体酸をセロオリゴ糖水溶液中に入れ、その濃度を調べることで、セロオリゴ糖に対する吸着特性を調べた。Fig. 5 に、各固体酸存在下でのセロピオースおよびセロヘキサオースの濃度変化を示す。H-mordenite や、 $\text{SO}_3\text{H}$  基のみを有する Amberlyst-15, Nafion NR50, Nafion SAC13 存在下では、セロピ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 基をもつ 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、セロオリゴ糖は反応することなく固体に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できることから、カーボン材料の 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予想される。これらの結果を考慮すると、 $\text{SO}_3\text{H}$  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その加水分解反応に酸点を有効利用することができないことが考えられる。なお、Niobic acid は、OH 基によってセロオリゴ糖を吸着できるが、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、 $\text{SO}_3\text{H}$  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。さらに、セロピオースの吸着量からカーボン系固体酸触媒の表面積は  $4.3 \text{ m}^2/\text{g}$  と見積もられ、カーボン系固体酸触媒の BET 比表面積 ( $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 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予想される。Fig. 6 にスルホ化前後のカーボン系固体酸触媒の水蒸気吸着等温線を示す。カーボン材料はスルホ化することによって水の吸着量が大幅に増大し、水の吸着量から求めたカーボン系固体酸触媒の表面積は  $580 \text{ m}^2/\text{g}$  に達することがわかった。このことはカーボン系固体酸触媒がバルク内部に水を大量に取り込み膨潤することを示している。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の酸点の近傍に吸着することによって効率的にセロオリゴ糖を加水分解していることが示唆された。

### 文 献

- 1) J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7164 (2007)
- 2) D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3358 (2005)
- 3) M. Hara, T. Yoshida, A. Takagaki, T. Takata, J. N. Kondo, K. Domen, S. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2955 (2004)
- 4) M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, *Nature*, **438**, 178 (2005)
- 5) M. Okamura, A. Takagaki, M. Toda, J. N. Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, M. Hara, S. Hayashi, *Chem. Mater.*, **18**, 3039 (2006)
- 6) A. Takagaki, M. Toda, M. Okamura, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, *Catal. Today*, **116**, 157 (2006)
- 7) K. Nakajima, M. Hara, S. Hayashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 3725 (2007)