

# 水熱反応と固体触媒の組み合わせ によるバイオマス変換

高知大学理学部附属水熱化学実験所  
恩田歩武

aonda@kochi-u.ac.jp

1

## 本日の内容

1. 自己紹介
  - ・高知大学理学部附属水熱化学実験所
  - ・恩田の研究
2. セルロース加水分解に対する触媒水熱法
3. 海藻バイオマスに対する水熱法、触媒水熱法の応用
  - ・カラギーナン(キリンサイの細胞間多糖)の単糖化
  - ・ウルバン(アオサ類の細胞間多糖)の単糖化
4. 謝辞

2

## 1. 自己紹介

### 水熱化学実験所の主な研究実績

#### 材料合成

- ・単結晶育成(水晶、カルサイトなど)
- ・ケイ酸系化合物粒子
- ・リン酸系化合物微粒子(アパタイトなど)
- ・金属酸化物微粒子(希土類、ペロブスカイト型など)
- ・粘土鉱物(多孔体、層状化合物)
- ・ガラスの発砲体



#### 有機物質の処理・処分・変換

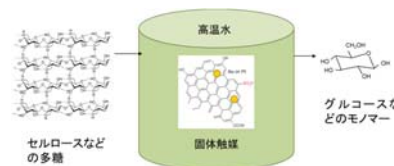
- ・難分解性有機化合物の分解  
(ダイオキシン、芳香族、フロン)
- ・バイオマスの湿式酸化



## 1. 自己紹介

### 1) 多糖の選択的触媒変換

#### ○酸性官能基を有する炭素担体の修飾による多糖からモノマーへの選択変換



・基質や目的生成物にあわせて、反応温度、雰囲気ガスとともに、固体触媒の酸性官能基、複合化させる金属の種類を変えることにより、触媒性能を向上。

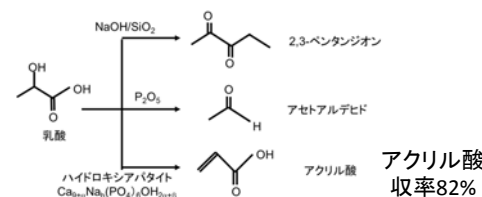
基質:セルロース、ヘミセルロース、海藻固有多糖(カラギーナン、ウルバン)

Green Chem., 10, 1033 (2008)  
Biores. Tech., 144 (2013)  
Catal. Commun., 12, 421 (2011)

### 2) バイオマス基幹化合物からの化学品合成反応

#### ○エタノールからの選択的ブタノール合成

#### ○乳酸からの高収率アクリル酸合成



・アパタイト化合物触媒で、既報より優れた成果を達成。  
・アパタイト化合物の構成元素と組成比により酸塩基性質を制御し、反応の活性・選択性を向上。

Catal. Today, 226, 192 (2014)  
Catal. Commun., 48, 5 (2014)  
J. Catal., 296, 24 (2012)

2. セルロース加水分解に対する触媒水熱法

# セルロース加水分解

## Cellulose hydrolysis into glucose

5

### Starch vs Cellulose

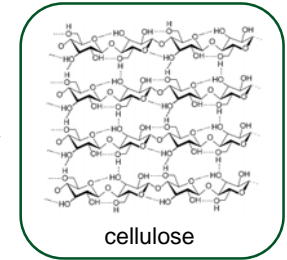
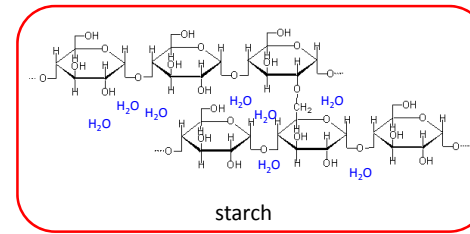
水熱の利用: 料理(炊飯器、圧力鍋)

お米: 主成分はデンプン

デンプン: 多糖類

$\alpha$ グルコースが脱水縮合した高分子化合物  
( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub>

性質: 冷水には溶けにくい、熱水には溶ける

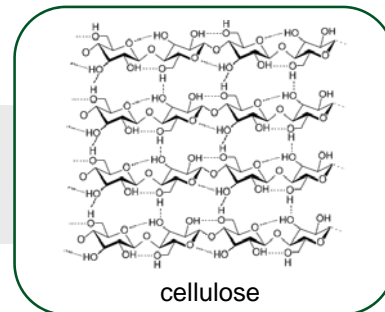


100°C程度の水熱条件で、  
デンプンの中に水分子が入り込む → ご飯になる

### Cellulose to glucose

#### ▷ セルロース

- = 自然界に大量に存在している
- = 食料と競合しにくい
- = 加水分解によってグルコースに変換できる

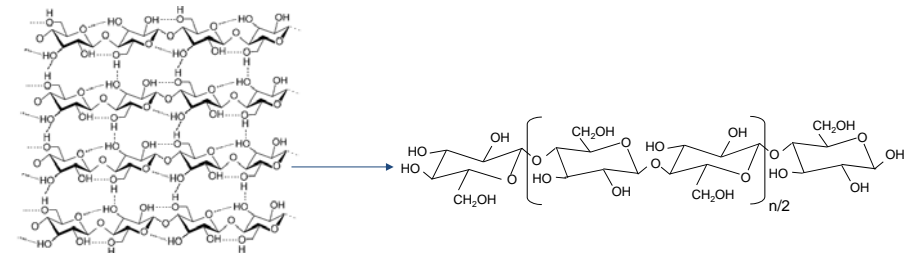


\*しかし、分子鎖内および分子鎖間に  
「水素結合」を多く持ち、水に不要な剛直な構造である。

⇒ 高結晶性・緻密な繊維構造が加水分解の妨げになっている

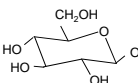
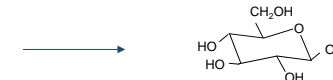
7

### Cellulose to glucose



結晶性セルロース

非晶質セルロース



8

## Cellulose to glucose

### セルロースの超臨界水反応<sup>[4]</sup>

反応時間をすごく短くして、セルロースから生成したオリゴ糖やグルコースの逐次的な過分解を抑制

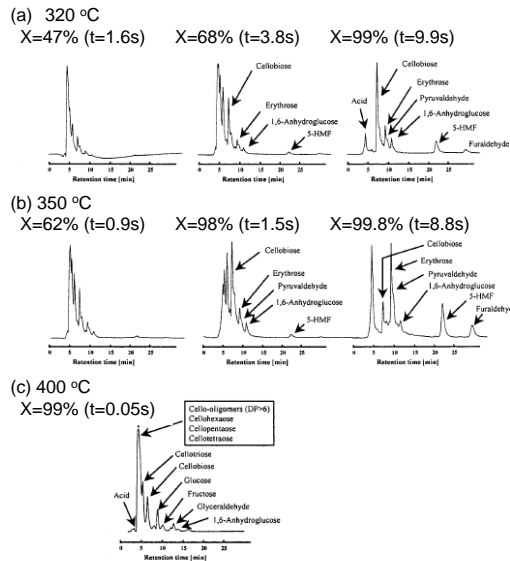


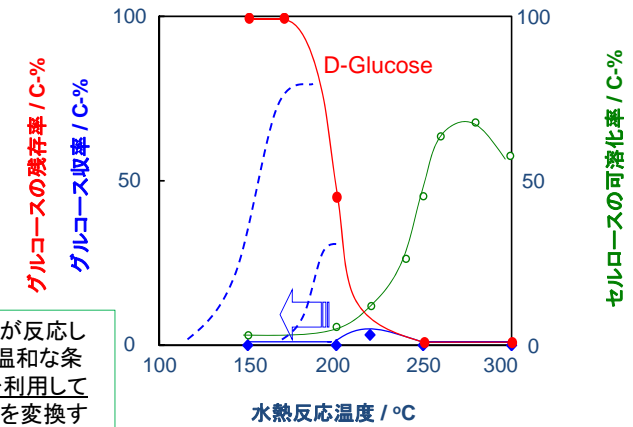
Figure 3. HPLC chromatograms of recovered liquid samples: (a) 320 °C; (b) 350 °C; (c) 400 °C.

[4] M. Sasaki, Z. Feng, Y. Fukushima, T. Adshiri, K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 2883 (2000).

9

## Cellulose to glucose

### セルロースとグルコースの水熱反応



グルコースが反応しないような温和な条件で触媒を利用してセルロースを変換する

【反応条件】未処理セルロース 90 mg, 蒸留水 10 mL, ハステロイCオートクレーブ, 昇温時間 75°C/min, 反応時間30分、攪拌あり

10

## Cellulose to glucose

水熱反応によるセルロース変換(触媒による反応促進)

1. 固体触媒を用いた触媒水熱法
2. 水蒸気法

水熱実験の装置: オープンとオートクレーブ



電気炉



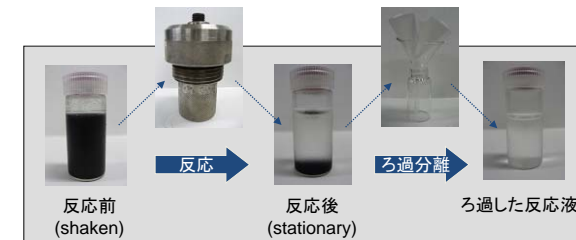
オートクレーブ  
反応容器

11

## Cellulose to glucose

### 触媒水熱反応

1. セルロースなどのバイオマス試料と固体触媒と水をテフロン内張りのオートクレーブの中に入れて密閉する。
2. 所定の温度(150°C)に昇温し、その温度で反応を行う。
3. 反応後、室温に冷やし、ろ過する。
4. 得られた水溶液を分析する: クロマトグラフィ(HPLC, IC), 全有機炭素計(TOC)

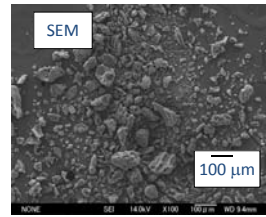


12

## Cellulose to glucose

### スルホン化活性炭触媒の特徴

- ・水熱中で比較的安定である
- ・加水分解を促進するスルホ基をもつ
- ・多糖類が吸着しやすい活性炭担体
- ・固体触媒なので、生成物と分離しやすい



### 調製法<sup>[5, 6]</sup>

#### 活性炭粉末 (AC)

##### スルホン化

In concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 150 °C for 16 h under Ar,  
Washed repeatedly with hot water (80 °C, 3L)

##### 水熱前処理

At 200 °C for 3 h  
Washed and dried

スルホン化活性炭 AC-SO<sub>3</sub>H

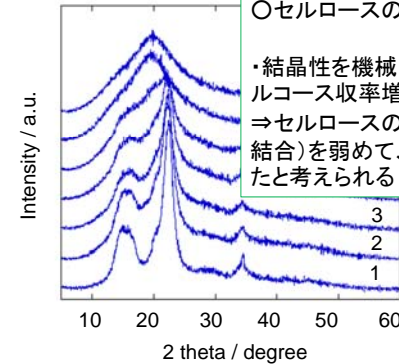
スルホ基 [mmol/g]	酸性官能基 [mmol/g]	比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	粒子径 [μm]
0.4	1.6	806	10-100

13

## Cellulose to glucose

### セルロースの触媒水熱反応 :セルロースのボールミル前処理の効果<sup>[7]</sup>

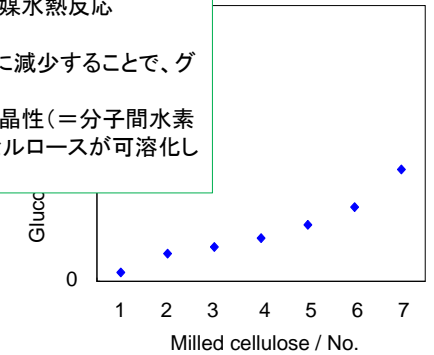
#### 処理後のセルロースのXRDパターン



#### ○セルロースの触媒水熱反応

- ・結晶性を機械的に減少することで、グルコース収率増
- ⇒セルロースの結晶性(=分子間水素結合)を弱めて、セルロースが可溶化したと考えられる

#### 触媒水熱反応後のグルコース収率



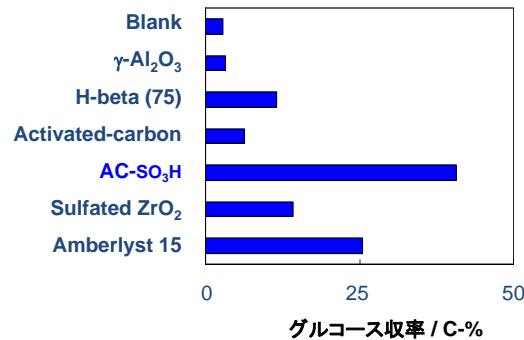
Microcrystalline cellulose: Avicel (PH-101).  
Ball milling treatment: 0 - 48 h.

Reaction conditions: AC-SO<sub>3</sub>H 50 mg,  
cellulose 45 mg, water 5 mL, 150°C, 24 h.

14

## Cellulose to glucose

### セルロースからのグルコース生成:触媒水熱反応<sup>[6]</sup>



触媒	酸の種類
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Lewis acid
H-zeolite	: -SiO <sub>2</sub> -AlO <sub>2</sub> (H)-SiO <sub>2</sub> -
Activated-carbon	: -COOH etc.
AC-SO <sub>3</sub> H	: -SO <sub>3</sub> H
Sulfated ZrO <sub>2</sub>	: -OSO <sub>3</sub> H
Amberlyst 15	: -SO <sub>3</sub> H

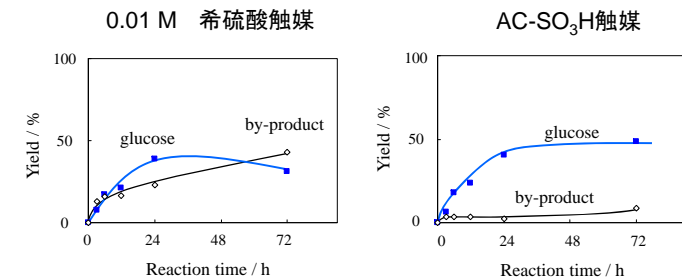
The reactions were carried out at 150 °C and 0.5 MPa (vapor pressure of water) for 24 h.

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Activated-carbon (AC) < H-zeolite < Sulfated ZrO<sub>2</sub> < AC-SO<sub>3</sub>H

15

## 考察: AC-SO<sub>3</sub>Hの触媒特性

### セルロースの反応: 固体触媒と硫酸触媒の比較<sup>[6]</sup>



#### ○スルホン化活性炭触媒の特徴:

- ・グルコース選択性が高い
- ・グルコースの逐次反応が起こりにくい

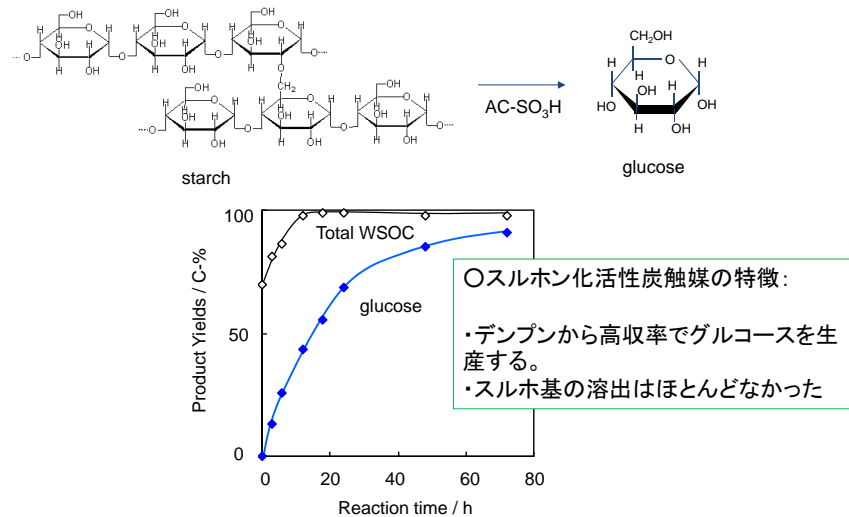
⇒硫酸触媒とは触媒特性が異なる ⇒ なぜか?

Changes in prod  
0.01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (C  
Reaction condit  
acid) 5mL, agit

16

## 考察: AC-SO<sub>3</sub>Hの触媒特性

### 比較のためのデンプンからグルコースへの加水分解反応<sup>[6]</sup>

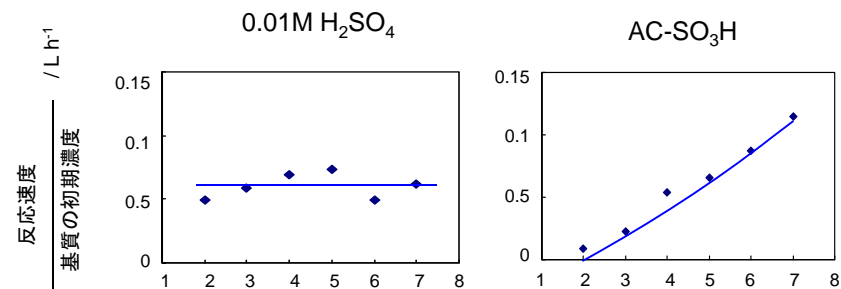


Reaction conditions: AC-SO<sub>3</sub>H 50 mg, starch 45 mg, water 5 mL, 120°C.

17

## 考察: AC-SO<sub>3</sub>Hの触媒特性

### オリゴ糖の重合度と反応性における希硫酸触媒との比較



○スルホン化活性炭触媒の特徴:

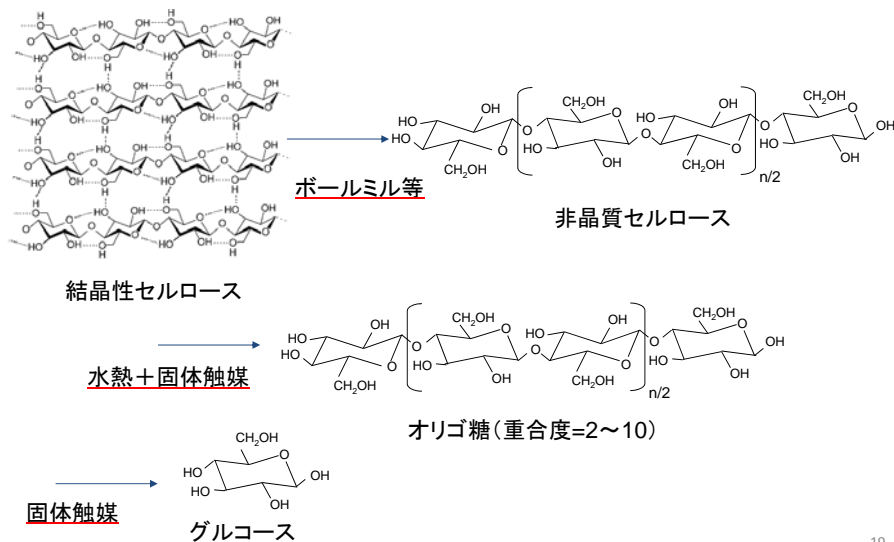
- ・希硫酸触媒では、グルコース生成速度(糖のモル濃度あたり)がほぼ一定  
⇒ オリゴ糖の重合度による差があまりない
- ・スルホン化活性炭触媒では、生成速度がオリゴ糖の重合度に比例  
⇒ オリゴ糖の基質依存性がある

18

## Cellulose to glucose

☆

### セルロースからグルコースへの触媒水熱反応



19

## Cellulose to glucose

### まとめ

セルロースを前処理し、触媒水熱法で処理することにより、選択的にグルコースを得た

- ・セルロースを非晶質化すれば、160°C程度までの温和な水熱条件下で、単糖を選択性良く生成できる。
- ・触媒として、スルホン酸基を有する固体酸触媒が有効。ただし、高い水熱安定性が必要。
- ・特に、疎水性のグラファイト質の炭素が母体(担体)の触媒が有効。

実バイオマスのセルロースを固体触媒法でまともに加水分解することは現状では難しい

20



特別経費プロジェクト(H27年度~)  
-「海洋性藻類を中心とした地域バイオマスリファイナリーの実現に向けた新技術の創出」-



○H28年度プロジェクトメンバー

バイオマス育成部門 [藻類育成・環境・生産プロセス]

- ・足立真佐雄 (農海洋・海洋生物生産)
- ・岡村慶 (農海洋・海洋コア)
- ・平岡雅規 (総研セ・海洋生物)
- ・藤原拓 (農海洋・流域科学)
- ・藤原滋樹 (理・生命)
- ・米村俊明 (理・化学)

応用バイオマス部門 [藻類リファイナリー、加工、機能評価]

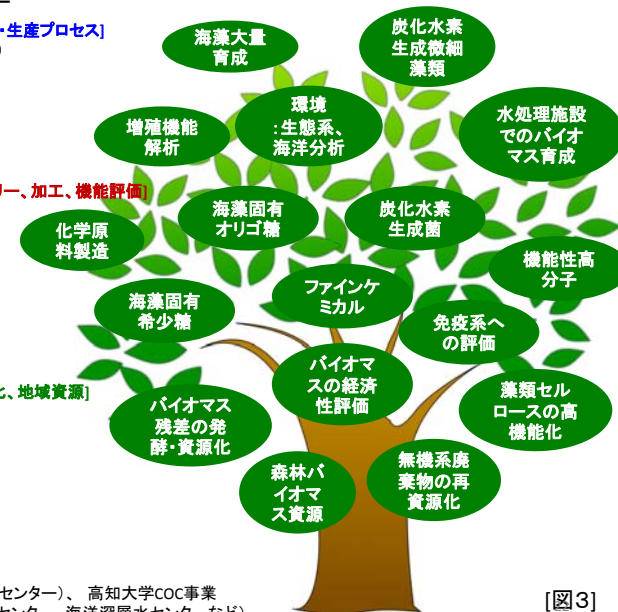
- ・上田忠治 (農海洋・海底資源)
- ・大西浩平 (総研セ・遺伝子)
- ・恩田歩武 (理・水熱化学実験所)
- ・小槻日吉三 (総研セ・化学)
- ・田中秀則 (総研セ・化学)
- ・富永明 (医・黒潮圏)
- ・寺本真紀 (農海洋・海洋生命)
- ・渡辺茂 (理・化学)

地域バイオマス部門 [廃棄物再資源化、地域資源]

- ・市浦英明 (農海洋・森林)
- ・後藤純一 (農海洋・森林)
- ・新保輝幸 (人文・黒潮圏)
- ・永田信治 (農海洋・農芸化学)
- ・深田陽久 (農海洋・海洋生物生産)
- ・村松久司 (農海洋・農芸化学)
- ・柳澤和道 (理・水熱化学実験所)

連携・アドバイザー

- ・受田浩之 (地域協働学部、地域推進センター)、高知大学COC事業
- ・高知県(森林振興・環境部、環境研究センター、海洋深層水センターなど)



[図3]

3. 海藻バイオマスに対する水熱法、触媒水熱法の応用
- ・カラギーナン(キリンサイの細胞間多糖)の単糖化
  - ・ウルバン(アオサ類の細胞間多糖)の単糖化

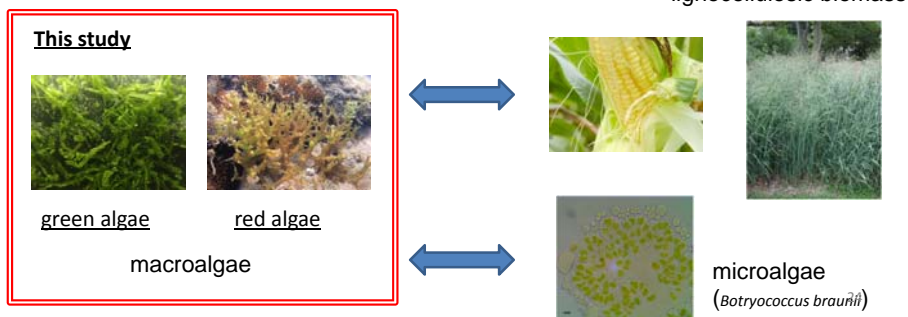
## 海藻多糖の加水分解

### Catalytic hydrolysis of polysaccharides derived from macroalgae

## Macroalgae to sugars

### 海藻のバイオマス資源としての利点

1. Higher growth-rate and production per unit area than terrestrial lignocellulosic biomass and microalgae biomass
2. Less competition against food production and fresh water resource
3. Not hard structure, because of no lignin
4. The polysaccharides composed by unique sugars (rare sugars)



## Macroalgae to sugars

### 熱帯キリンサイのバイオマス利用

Production of *Eucheuma* cultivation

熱帯海域の年間生産量(カラギナン原料)

Total production of the world: 170,000 ton

Philippines: 110,400 ton (dry)

Indonesia: 30,000 ton (dry)

China: 3,000 ton (dry)

Vietnam and Cambodia: no data



高知大学名誉教授  
大野正夫先生



Long line cultivation in Vietnam

Photo by Nang



25

## アオサ類のバイオマス利用: グリーンタイド(緑潮) = 海藻の大発生

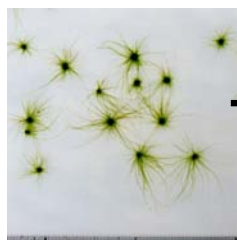


中国黄海沿岸で大発生するアオノリ

高知大学准教授 平岡雅規先生より

## 効率的な海藻養殖法の開発: “孢子集塊化法” [2]

- ・浮遊式で高密度養殖を実現 (= 単位面積当たりの収量が多い)
- ・高速培養: 約3倍成長/day
- ・比較的均質の試料(研究用  
グレードの海藻)が得られる



[2] Hiraoka et al., 特許第3828359号  
; J. Jpn. Inst. Energy, 91, 1154 (2012).

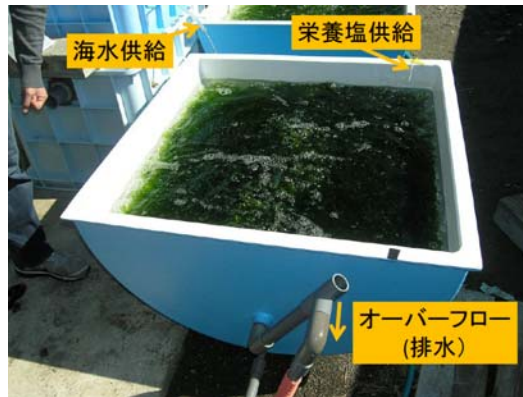
高知大学准教授 平岡雅規先生より

## 深層水アオノリ養殖施設(高知県室戸)



高知大学准教授 平岡雅規先生より



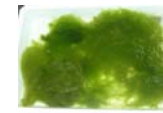


	スジアオノリ	ミナミアオノリ
相対生長率	0.8	1.45
日間生長倍率	2.2倍	4.3倍

高知大学准教授 平岡雅規先生より

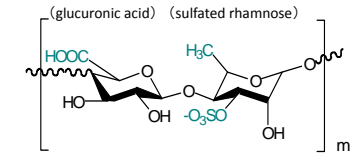
## Macroalgae to sugars

### ミナミアオノリ



**Ulva meridionalis**;  
Marine Biological Institute,  
Kochi University, JAPAN

Component (wt% <sub>dry</sub> ) <sup>[1]</sup>	
polysaccharides	57%
cellulose	9%
starch	8%
<b>ulvan</b>	<b>40%</b>
proteins	25%
lips	7%
minerals	9%



**ulvan** [2]

[2] M. Lahaye, et al., Biomacromolecules 8, 1765, (2007)

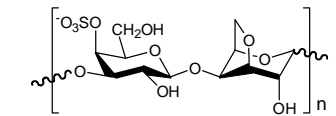
[1] S. Tsubaki, M. Hiraoka, A. Onda et al. Green. Chem. 16, 2227 (2014)

### キリンサイ



**Kappaphycus alvarezii**  
Uranuchi-wan, Kochi, JAPAN.

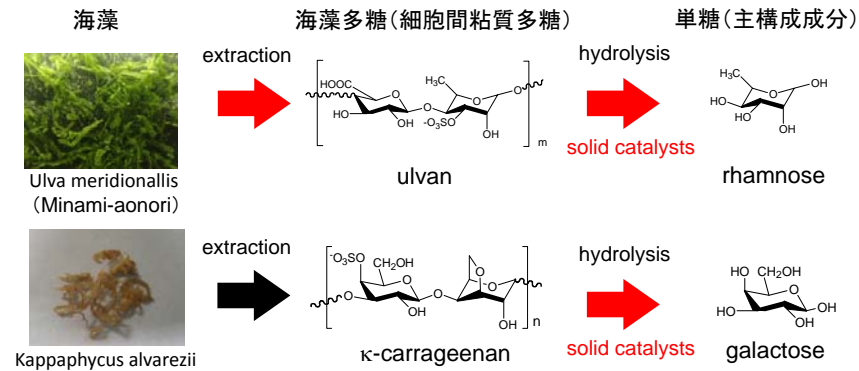
Component (C-%) <sup>[3]</sup>	
<b>carrageenan</b>	<b>55%</b>
cellulose	20%
others	25%



**κ-carrageenan**

[3] A. Onda, M. Hiraoka, et al. Proceeding of ISHA2010

## Macroalgae to sugars



## Macroalgae to sugars

### ウルバンの抽出方法



Average 37 ± 5 wt% yield (from algae)

### ウルバンの分析方法

- Component saccharides
  - ① Colorimetry
    - Neutral sugar
    - Acidic sugar
  - ② Acid hydrolysis
    - HPLC (RI and UV)
    - IC (pulsed unperometry)
    - GC-MS (after acetylation)
  - ③ Enzyme hydrolysis
    - Amylase Kit
- Molecular weights
  - SEC
- Elemental analysis
  - CHNS
  - ICP



## Macroalgae to sugars

### カラギーナンとデンプン

Carrageenan (Aldrich) and starch (Wako) were supplied.

### 触媒反応

- 5-40 mg of polysaccharide (10 mg)
- distilled water 2 mL
- solid catalyst 10-40 mg (20 mg)

batch glass reactor (8 mL)  
microwave oven (Initiator<sup>+</sup>, Biotage)  
100 – 180 °C (130 °C)  
1-240 min (10 min) .

[Product analysis]

- HPLC (RI and UV)
- SEC (RI)
- TOC
- IC
- GC-MS



### 用いた固体触媒

- Zeolites, activated carbon, and Amberlyst catalysts were supplied.
- Sulfonated activated carbon (AC-SO<sub>3</sub>H)
  - the conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> treatments of activated carbon at 150°C
  - hydrothermal treatments at 200°C.

### 固体酸触媒の酸密度

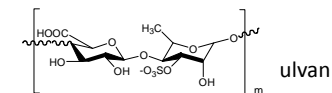
	(NaOH) total acid [mmol/g]	(NaCl) sulfo groups [mmol/g]
Amberlyst 70	2.7	2.3
AC-SO <sub>3</sub> H	2.2	0.4



33

## Macroalgae to sugars

### ウルバンの触媒水熱反応



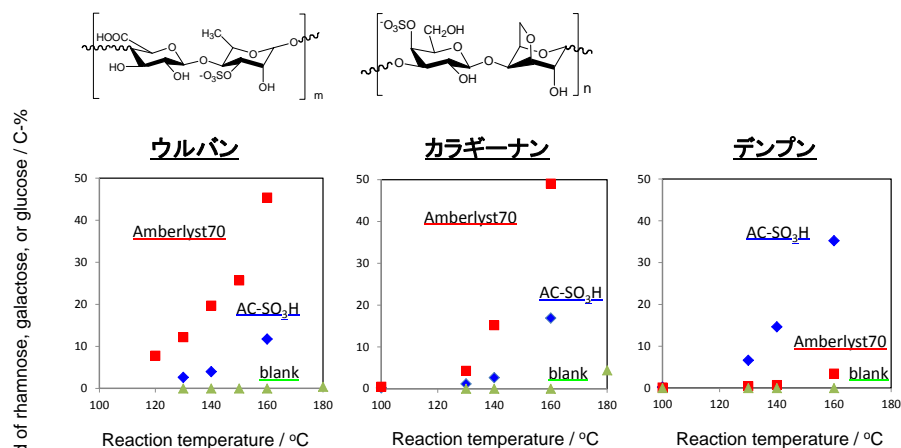
固体触媒	(S) mmol/L	glucose C%	xylose C%	rhamnose C%	TOC in water C%
Blank	0	0.0%	0.0%	0.0%	101%
0.01M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	0.8%	4%	10%	102%
0.03M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30	5%	16%	29%	100%
0.10M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	8%	24%	37%	100%
HY zeolite	-	0.0%	0.0%	2%	89%
H-USY (15) zeolite	-	0.0%	0.0%	4%	92%
H-beta zeolite	-	0.0%	0.0%	2%	89%
Activated carbon (AC)	-	0.0%	0.0%	1%	71%
AC_SO <sub>3</sub> H	4*	0.3%	0.5%	4%	64%
Amberlyst 15	40*	2%	8%	20%	92%
Amberlyst 31	25*	2%	10%	21%	92%
Amberlyst 70	23*	1%	8%	19%	97%

Reaction conditions: 130°C, 30 min, 0.5 wt% ulvan aq. 2 mL, solid catalysts 20 mg

34

## Macroalgae to sugars ○ウルバンとカラギーナンとデンプンの反応性の比較

○Amberlyst触媒とAC-SO<sub>3</sub>H (スルホン化活性炭) 触媒の比較

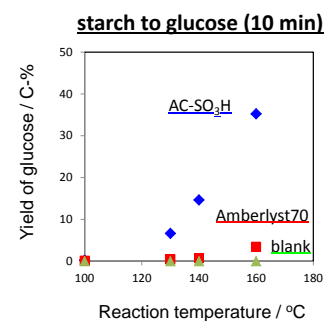


35

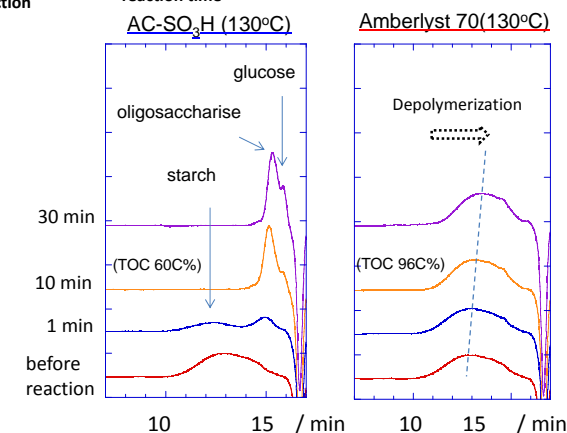
## Macroalgae to sugars ○Amberlyst触媒とAC-SO<sub>3</sub>H (スルホン化活性炭) 触媒の比較

### デンプンの反応

Glucose yields determined by HPLC (column, Shodex Sugar SH-1821) : Effects of reaction temperature



Size exclusion chromatograms (SEC; column, Shodex OH pak, SB-804HQ) of hydrolysates of starch: Effects of reaction time



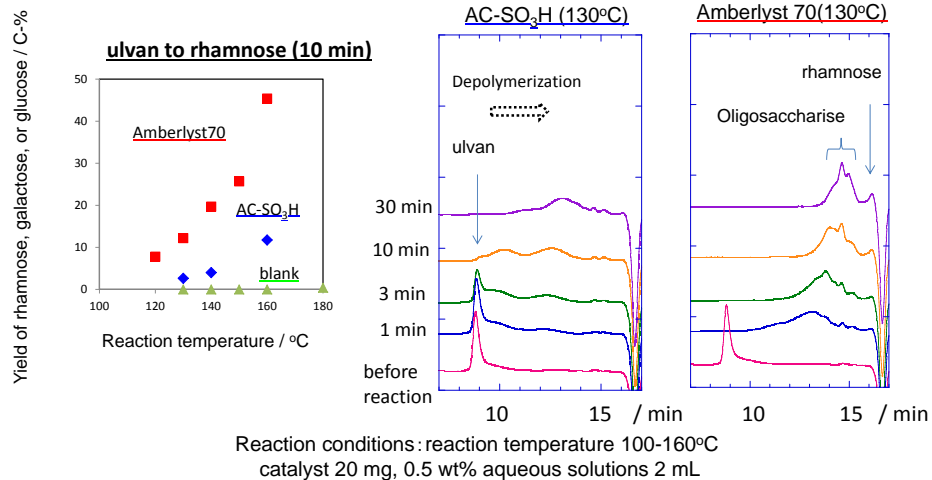
Reaction conditions: catalyst 20 mg, 0.5 wt% aqueous solutions 2 mL

36

## Macroalgae to sugars

○Amberlyst触媒とAC-SO<sub>3</sub>H触媒の比較

### ウルバンの反応



37

## Macroalgae to sugars

### まとめ

1. アンバーリスト触媒を用いて、ウルバンからラムノースを約40%収率で、カラギーナンからガラクトースを約50%収率で得た。それらの収率は、それぞれの海藻多糖の構成成分比と同程度だった。また、触媒は繰り返し使用可能であった。
2. スルホン化活性炭触媒は、デンプン加水分解に対しては、Amberlyst触媒よりも高活性であったが、ウルバンやカラギーナンの加水分解に対しては、Amberlyst触媒よりも低活性であった。
3. 今後の研究において、触媒活性サイトや反応機構を明らかにする。
4. また、海藻の他の成分も含めた全利用をめざす。

38

## 4. 謝辞

柳澤和道 高知大学教授(理学部附属水熱化学実験所長)  
平岡雅規 高知大学准教授(海洋生物研究教育施設)  
大野正夫 高知大学名誉教授  
樫俊太郎 東京工業大学助教

研究室の学生(高知大学)  
小河脩平(現早稲田大学助教)、他

- \* 科研費
- \* 高知大学運営費交付金
- \* 企業の共同研究経費



水熱化学実験所



海洋生物研究教育施設



39