Original Paper

Kinetic Study of Glucose Production from Cellobiose through Hydrolysis with Solid Acid Catalyst

Makoto KITANO^{*1}, Kenji SATO^{*1}, Kentaro NARIAI^{*1}, Norimitsu KANEKO^{*1}, and Michikazu HARA^{*2*3}

(Received January 23, 2012)

カーボン系固体酸触媒反応によるセロビオースからのグルコース加水分解反応の速度論研究

北野 誠^{*1}, 佐藤健治^{*1}, 成相健太郎^{*1}, 金子典充^{*1}, 原 亨和^{*2*3}

Kinetic study of glucose production from cellobiose through hydrolysis has been performed to compare reaction characteristics by using reaction models with β -glucosidase (*Trichoderma reesei*) and with graphene-based amorphous solid acid catalyst (SAC). The decrease of cellobiose concentration through hydrolysis with β -glucosidase is inhibited by present glucose as reported, resulting in unreacted cellobiose remained for a long time. In contrast cellobiose concentration decreased with SAC obeying 1st reaction rate model, showing relatively rapid reaction rate without such inhibition observed in hydrolysis with β -glucosidase. By using the plug flow reactor with a SAC packing column, an attempt of catalytic aging experiment was carried out about over 4,000 h, succeeding in construction of the 1st order reaction rate model.

Key Words

Kinetics, Graphene-based amorphous solid acid catalyst, Hydrolysis, Glucose, Cellobiose

1. 緒 言

リグノセルロースからグルコースを生成する糖化反応プロセスは、加水分解反応による複数の低分子化反応から構成されており、処理方法として熱水や酸・アルカリ、および酵素を用いた加水分解方法などが提示されている。この糖化反応プロセスの主要な反応の一つとして、セロビオース (G2) からグルコース (G1) を生成するセロビオース糖化反応があり、この反応を担う酵素加水分解反応は、生体触媒である酵素 β -グルコシダーゼ (BGL) によって行われる。BGL による加水分解反応は、セロビオースや短い鎖 (セロオリゴ糖) の末端からグルコースを生成するエキソ型の反応である。リグノセルロースの加水分解には BGL 以外にも、多種類の酵素 (セルラーゼ) を必要とし、例えば糸状菌 *Trichoderma reesei* では総計18種類存在して糖化反応プロセスを協働して加水分解をし

ていることが分かっている¹⁾。現在、市販セルラーゼ剤の中で最もバイオマスの糖化効率が高いのはこの *Trichoderma reesei* 由来のセルラーゼであるため、活性向上の観点から、この BGL 活性についても改善研究が行われている^{2) 3)}。

一方、北野ら⁴⁾ は化学触媒であるカーボン系固体酸触媒 (SAC) を用いて、セロオリゴ糖の加水分解反応を行い、反応活性を示す触媒になる可能性を示した。さらに、SACがOH基やCOOH基によって強酸点である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ことを明らかにした⁵⁾。北野ら⁶⁾ は、固体酸触媒を用いたセロビオースからのグルコース生成反応速度モデルを提示することで、エンジニアリング利用方法を示した。成相ら⁷⁾ は、ろ紙の270℃水熱処理液を原料として固体酸触媒処理を行い、グルコースの生成とオリゴ糖からグルコース回

* 1 IHI Corporation
Shin-Nakahara 1, Isogo-ku, Yokohama-shi, Kanagawa
235-8501, Japan

* 2 Kanagawa Academy of Science and Technology
3-1-2 Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa
213-0012, Japan

* 3 Materials & Structures Laboratory,
Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa
229-8503, Japan

* 1 (株)IHI
〒235-8501 神奈川県横浜市磯子区新中原 1

* 2 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 3-1-2

* 3 東京工業大学
〒229-8503 神奈川県横浜市緑区長津田 4259

収が可能であることを示した。このようにSACを用いることで酵素BGLに代替できるセロビオース加水分解機能があることが分かり、化学触媒であることから生体触媒（BGL）の有する欠点を解消する可能性があるため、その実用化に期待が集まっている。

本論文では、セロビオースからグルコースを生成するセロビオース加水分解反応速度について、反応速度モデルを用いてBGLとSACによる比較を行い、SACによる加水分解反応の特徴を示すことを目的とした。さらにSACを用いた流通式固体触媒反応の約4,000 hにわたる経時性能試験を行い触媒性能の有効性を実証すること、および種々の反応条件下における試験結果と比較することでセロビース糖化触媒としてのSAC反応速度モデルを試験検証することも目的とした。

2. 実験

2.1 カーボン系固体酸触媒（SAC）

この試験に用いたSACの製造方法は北野⁴⁾らの方法と同じで、この研究機関より入手した。その物性は、元素組成 $\text{CH}_{0.64}\text{O}_{0.49}\text{S}_{0.03}$ で、酸密度:1.5 mmol/g、最大酸性度:-8~-11Ho、比表面積:2 m²/gであった。このSACはFig. 1に示すとおり数 μm から約200 μm の粒子径分布を示し、そのメディアン径は67 μm であった。

2.2 カーボン系固体酸触媒（SAC）反応試験

カーボン系固体酸触媒（SAC）バッチ試験容器は100 mL容の円筒形ガラス製容器で、試験容器内部に搅拌用パドルを挿入し400 rpmで連続搅拌しながら、試験容器内部温度を最高100℃に維持するためオイルバスに浸漬することで外部加温してバッチ処理を行った。試験容器上部に蒸気をドレン化して試験装置に還流するコイル冷却装置を用いて、蒸気漏れを防止しながら実験を実施した。種々の濃度のセロビオース水溶液20 mLとSACを混合して規定濃度のSAC濃度50 g/Lになるようにした。この試験装置を用いたSAC反応時間直後、1, 2, 3, 4, 5, 6 h後にサンプリングした。

カーボン系固体酸触媒（SAC）の連続供給条件下でグルコースに加水分解する長期触媒活性を試験するために、円筒形の反応管（ステンレス製、充填容量11 mL、内径7.5 mm×充填長25 mm）に、固定層として粉末状のSACを5.3 g充填した。この反応管をHPLC用オープン中に配置して反応管温度を

100℃に維持した。この反応管に10 g/L濃度のセロビオース溶液を流量0.1 mL/min（水理学的滞留時間:HRT = 1.83 h）で送液した。実験開始後、セロビオースがグルコースに加水分解する状況をモニターするため、数時間毎にSAC流通式反応試験装置入口と出口において液サンプリングを行った。セロビオースとグルコースの分析はHPLCによって行った。この状態で連続のSAC流通式反応試験を開始し、以降はSACの交換と補充を行うことなく、期間中の液分析を元にSACによる加水分解反応の状況を約4000 hに渡りモニターした。

ペレット形状（円柱断面直径1 mm×高さ4 mm）に成型したSACを使って流通式反応モデルを検証するため、スケールアップ円筒形の反応管（ステンレス製、充填容量200 mL：内径30 mm×充填長300 mm）に、固定層としてSACを100 g充填した。この装置図をFig. 2に示す。この反応管を外部電気ヒータで加熱して反応管温度を50, 70, 90℃に維持した。この反応管に、セロビオース溶液濃度50, 100, 120 g/Lの各濃度（HRTを設定して）で送液した。Table 1にSAC流通反応器の全反応試験条件を記す。

グルコース、セロビオースの分析は、液体クロマトグラフ装置（LC-2000Plus, Jasco）にイオン交換カラム（Amenex HPX-87H, Bio-Rad）を用いた装置を用いた。

Fig. 2 Process flow diagram of SAC plug flow reactor

Fig.1 Profile of SAC particle diameter

Table 1 Experimental conditions of PFR-SAC reaction with cellobiose

PFR experimental conditions			
Temperature	Flow rate	θ : HRT	C_{C0}
℃	mL/min	h	g/L
50	30.9	1	50
50	15.5	2	100
70	15.5	2	120
70	7.7	4	50
90	15.5	2	50
	7.7	4	100

C_{C0} : Inlet cellobiose concentration

HRT: Hydraulic retention time

SAC packing: 100 g in the column (0.20 L: $\phi 30 \times 300$ mm)

3. 結果と考察

3.1 セロビオースからのグルコース生成の加水分解反応速度モデル

セロビオースからグルコースに加水分解を行う β -グルコシダーゼ (BGL) 反応速度モデルは, Philippidis ら⁸⁾ によるバッチ同時糖化発酵試験からの結果を用いた。彼らは *Trichoderma reesei* 由来の BGL 活性を調べ, BGL 添加量 25 IU/g-cellobiose において反応速度式中の $\mu_{max} = 14.22$ g/L/h を求め, 10 g/L のセロビオースに対して BGL を 25 IU/g-cellobiose 添加した試験によってミカリエス定数: $K_m = 10.56$ g/L と, さらにグルコース濃度を 0 から 20 g/L に変えることで阻害定数: $K_{2G} = 0.62$ g/L を決定した。彼らの研究によればセロビオース濃度を 2 から 70 g/L に変えて反応初期の加水分解速度を調べた試験において反応速度式上のセロビオース濃度阻害を確認できなかったと報告している。そのため, 本研究ではセロビオース濃度阻害項: C_C/K_{2C} に 0 を代入した下記のセロビオース加水分解反応速度の計算式を用いた。

$$\mu = \mu_{max} \frac{C_C}{K_m \left(1 + \frac{C_G}{K_{2G}}\right) + C_C \left(1 + \frac{C_C}{K_{2C}}\right)} \quad (1)$$

一方, カーボン系固体酸触媒 (SAC) において北野ら⁶⁾ は, セロビオースからグルコースの生成反応と消失反応が同時に起こる次の反応経路をもとに, バッチ反応試験結果に基づいて速度モデルを検討した。ここでは各反応の速度定数を k_{Gp} と k_{Gd} としている。

北野らの報告⁶⁾ では SAC 反応 (100℃) での k_{Gp}^* 値 (反応速度定数 k_{Gp} を固体酸触媒濃度 A で割ったもの) として, その平均値が 2.6×10^{-3} L/(g·h) であったのに対してグルコース分解速度定数の平均値 k_{Gd}^* が 7.7×10^{-7} L/(g·h) であったため, グルコース分解の反応速度は実質無視できるとした。そのためグルコース生成の反応速度が式 (3) のようにセロビオース濃度 C_C に対して一次反応式で記述して反応消失した 1 モルのセロビオース (分子量 342.3) から 2 モルのグルコース (分子量 180.1) が生成するとして, 反応時間 t におけるグルコース濃

度 C_G は式 (4) のように初期セロビオース濃度 C_{C0} とグルコース生成反応速度定数 k_{Gp} を用いて記述できる。

$$\frac{dC_G}{dt} = \frac{2 \times 180.1}{242.3} k_{Gp} C_C = \frac{2 \times 180.1}{242.3} k_{Gp} \left(C_{C0} - \frac{242.3}{2 \times 180.1} C_G \right) \\ = 1.053 k_{Gp} (C_{C0} - 0.95 C_G) \quad (3)$$

$$C_G = 1.053 C_{C0} \{1 - \exp(-k_{Gp} t)\} \quad (4)$$

反応速度定数 k_{Gp} は SAC の濃度に依存することが考えられるため, SAC 濃度 A が一次に反応速度に影響を与えるとして k_{Gp} を A で割ったものを k_{Gp}^* とすれば SAC 濃度とは独立して扱うことができる。 k_{Gp}^* を用いれば式 (4) は式 (5) の表現となり, 数値を代入すれば式 (6) となる。

$$C_G = 1.053 C_{C0} \{1 - \exp(-k_{Gp}^* A t)\} \quad (5)$$

$$C_G = 1.053 C_{C0} \{1 - \exp(-2.6 \times 10^{-3} A t)\} \quad (6)$$

3.2 バッチ処理における β -グルコシダーゼ (BGL) とカーボン系固体酸触媒 (SAC) の加水分解反応速度

セロビオース初期濃度 50 g/L のバッチ処理条件で, BGL と SAC によって糖化する加水分解反応の計算を上記の反応速度モデルを用いて行なった。BGL の場合に Philippidis ら⁸⁾ が得た速度定数と BGL を 25 と 40 IU/g-cellobiose 添加した試験による最高加水分解速度を元にして, それぞれのセロビオースの減少とグルコースの生成の時間経過シミュレーション計算結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 には, Philippidis らの試験で検証されていないが 100 IU/g-cellobiose での加水分解反応結果も併せて示す。100 IU/g-cellobiose を添加した場合でも BGL ではセロビオース 2 g/L 以下 (96% 分解) まで加水分解するのに約 40 h を要したことが分かる。

同じくセロビオース初期濃度 50 g/L のバッチ処理条件において, SAC の場合の反応温度 100℃, SAC 濃度 150 g/L にお

Fig. 3 Calculation result of hydrolysis from cellobiose (G2) to glucose (G1) at three β -glucosidase (BGL) concentrations of 25, 40 and 100 IU/g

ける結果を Fig. 4 に示すが、試験結果と計算値がほぼ一致していることが分かる。その計算値において、加水分解反応時間 20 h においてセロビオース 0.1 g/L 以下 (99% 分解) まで加水分解できた。SAC によるセロビオース加水分解パターンは、BGL の場合と比較すると BGL 添加量で 100 IU/g-cellobiose での状況に相当することが理解できる。

両触媒 (BGL と SAC) のセロビオース初期濃度 10 g/L 条件での反応速度比較を Fig. 5 に示す。両触媒とも反応速度は時

Fig. 4 Glucose (G1) production from cellobiose (G2) with SAC

Initial cellobiose concentration, 10g/L
SAC concentration, 150 g/L; Reaction temperature, 100°C;
BGL: 25 IU/g-cellobiose; $\mu_{\max}$, 14.22 g/L; K_m , 10.56 g/L; K_{2G} , 0.62 g/L
: 40 IU/g-cellobiose; $\mu_{\max}$, 14.22 g/L; K_m , 10.56 g/L; K_{2G} , 0.62 g/L

Fig. 5 Comparison of hydrolysis reaction rate between SAC and β -glucosidase (BGL)

間経過に伴い低下しているが、その機構は大きく異なる。つまり BGL は反応開始直後にグルコース濃度増加によって反応速度は急激に低下し、5 h 後には初期活性の 1/10 以下にまで反応速度が低下した。この評価に用いた *Trichoderma reesei* 由来 BGL の反応速度式 (1) 中の阻害定数: $K_{2G} = 0.62$ g/L が示すように、セロビオース加水分解反応速度の向上には *Trichoderma reesei* 由来 BGL のグルコース濃度阻害の緩和が課題であることが理解できる。

一方 SAC はセロビオース濃度の低下に伴い反応速度は低下し、セロビオースの消失によって反応速度はゼロに漸近して加水分解は完結する。SAC の加水分解反応速度向上のためには、高い反応温度で加水分解をおこなうことと、反応液中に存在させる SAC 濃度を向上させることが挙げられる。北野ら⁶⁾は、60 から 100°C の SAC による反応モデルの k_{Gp}^* に与える温度影響としてアレーニウス式の関係を得ることで大気圧下では 100°C が SAC 反応速度の最大値を与える温度であるとし、SAC 濃度: 100, 150, 200 g-SAC/L での反応速度モデル計算値が試験結果と一致していることを示している。

3.3 カーボン系固体酸触媒 (SAC) による加水分解過程

SAC 粒子周りの境膜中の移動速度式は、粒子単位外表面積当たりの質量流束 W_A 、単位体積当たりの SAC 外表面積を a で表すと次式となる。

$$aW_A = ak_L C_c \quad (7)$$

代入する数値として境膜物質移動係数 k_L が 10^{-4} m/s のオーダーであり、たとえば 50 g/L のセロビオースが境膜外部に存在する場合には、直径 1 mm の SAC 粒子が 150 g/L の濃度で浮遊する単位体積 (1 m^3) 当たりの SAC 粒子の外表面積が約 $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ となるため、 $a = 100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 、 $k_L = 10^{-4} \text{ m/s} = 0.36 \text{ m/h}$ 、 $CC = 50 \text{ g/L}$ を代入すると、 $aW_A = 500 \text{ g}/(\text{m}^3 \text{ s}) = 1800 \text{ g}/(\text{L/h})$ となる。今回の試験で用いた SAC 粒子の粒子径分布は平均メディアン径 $67 \mu\text{m}$ で最大粒子径が約 $200 \mu\text{m}$ であったため、セロビオース濃度が 50 g/L である場合の反応速度の観測値が約 13 g/L/h であったことと対比して SAC 粒子廻りの境膜物質移動は律速段階ではないと推察できるため、この過程は除いて考えて良い。また、データを示していないが、結果的に粒子径が異なった (メディアン径が数十から百 μm) SAC 粒子を用いた反応速度の測定試験において本反応速度定数が粒子径に関係なくほぼ一定の値であったと判断できたことから、細孔内拡散速度が影響していない状況で得られた定数と推察した。

さて、SAC 粒子のサイズが大きくなりすぎると SAC 粒子の細孔内拡散速度支配がおり、粒子内濃度分布が発生し 1 個の触媒粒子の反応速度は減少するためグルコース収率の低下に帰結する。触媒外表面から内部までセロビオース濃度が一定である最大反応速度に対して、粒子内に濃度分布が発生して反応速度が低下した場合の反応速度比は、触媒有効係数 η で表される。 k_{Gp}^* が粒子内物質移動の影響のない条件下の値であれば、一次反応における Thiele 数 ϕ は次式によって算出される⁹⁾。

$$\phi = \frac{1}{6} d_p \sqrt{\frac{k_{GP}^* \rho}{d_{eA}}} \quad (8)$$

ここで式(8)において D_{eA} は有効拡散係数で、セロビースの水中での拡散係数 $D = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ を元に、SACの空隙率 ε として0.5と細孔屈曲係数 τ を2として、 $D_{eA} = (\varepsilon / \tau) \times D$ の関係から D_{eA} を算出する。反応による消失項 $k_{GP}^* \rho$ はSAC触媒の反応器設計値である $k_{GP}^* = 2.6 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{g} \cdot \text{h})$ と、水中におけるSAC触媒1個が占める空間の見かけ密度 $\rho = 1200 \text{ g/L}$ を掛け合わせて算出する。以上の値から ϕ を導出するが、 ϕ が0.2より小さい場合には η がほぼ1で全プロセスは反応速度で支配されているとしてよいと、 ϕ を0.2とすることで反応速度が支配できる最大限界粒子径(直径): d_{pmax} は0.645 mmと求まる。例えば拡散速度が反応速度と同様に加水分解全過程に関与している領域の一例として η が0.4である場合には d_p は約6.45 mmと求まる。上述の方法を用いて、反応速度と物質移動速度の観点からSAC粒子の最適粒子径の設計を行うことができる。

3.4 流通反応器を用いたカーボン系固体酸触媒(SAC)触媒の長期性能検証

BGLが生体触媒の特長を有することとは異なり、SACは化学反応速度で表現できる加水分解特性を示すことが分かった。3.2項で記述したようにSACの加水分解反応速度向上のためには、反応液中に存在させるSAC濃度を向上させることが必要となる。完全混合槽で混合する上で、攪拌混合性から決まる上限SAC濃度である約200 g-SAC/Lを超えて反応リアクターを設計するためにはSACを固定層で使用する必要がある。そこでSACを流通反応器固定層に充填し、高密度(485 g-SAC/L)充填してSACによるセロビース加水分解触媒性能を試験検証した。セロビースからグルコース生成反応のSAC触媒性能を経時グルコース濃度で表した結果をFig. 6に示す。SACの触媒性能は4000 hの経過時間にわたり、本試験条件である入口セロビース濃度 $C_{C0} = 10 \text{ g/L}$ およびSAC触

媒充填部の水理学的滞留時間(以下、HRT) $\theta = 1.83 \text{ h}$ において、グルコース収率 $Y_G = 30\%$ 以上を維持した⁶⁾。

この期間でグルコース収率が徐々に低下するのはSAC触媒性能の失活が原因であると考えられ、この影響をSACの失活項(定数)として k_{DA} を用いて反応速度式を表現したのが式(9)(10)である。

$$C_G = 1.053 C_{C0} [1 - \exp(-k_{GP} \theta \eta_0)] \quad (9)$$

$$k_{GP} = k_{GP}^* A \exp(-k_{DA} t) \quad (10)$$

$$Y_G = \frac{C_G}{C_{C0}} \quad (11)$$

ここではSAC流通反応器のグルコース生成反応速度係数を同じく k_{GP}^* として $2.6 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 、SAC失活速度係数 k_{DA} として $1.4 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ 、フィッティング係数を η_0 として試験結果からフィッティングして決まる η_0 として0.29を代入する。3.3項の検討から、今回の触媒有効係数 η は1となるはずであるが、結果的にこれに相当する η_0 が η と異なって0.29の値を示した理由を本研究では確定できなかったが、想定として、SAC充填体積が有効に利用されず固定層内流路がショートスルーしていたか、触媒カラムの中の偏流や原料セロビース液を事前に昇温していないため触媒カラムの入口付近で反応水溶液温度が低下していたことが挙げられる。 η_0 を0.29と設定した場合に4000 hの経過時間 t にわたり計算値と実測値はよく整合していることから、上述の課題含みであるがモデルの有用性を検証できたといえる。さらに本試験運転の初期段階は、機械的トラブルで供給流量が急変動し、その結果 θ が影響を受けてグルコース収率が急激に変動したが、この場合においても計算値と試験値が一致していたことが分かる。

3.5 流通反応器でのカーボン系固体酸触媒反応モデルの検証

実用のSAC流通反応器を設計する場合、3.4項で用いた粉末状の触媒粒子では充填層を実現することが難しいため、ペレット(円柱)形状などに成型する必要がある。ここでは、円

Inlet cellobiose concentration, 10 g/L
SAC concentration, 485 g/L; SAC pellet, 1.0 mm $\Phi \times 4$ mm;
Reaction temperature, 100 °C; k_{GP}^* , $2.6 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{g} \cdot \text{h})$; k_{DA} , $1.4 \times 10^{-4} / \text{h}$; η , 0.29

Fig. 6 Plug flow experimental result of glucose yield by SAC reaction at 100°C

Fig. 7 Validation of the calculation values for experimental data

断面直径 1 mm × 高さ 4 mm の円柱の SAC 触媒を使用して反応モデルの検証を行った。円柱状 (直径 b × 高さ h) 触媒の球状触媒相当直径 d_p は、側面のみに触媒活性があるとすれば $b = (2/3) d_p$ となるため、 ϕ が 0.3 となり η は 0.9 程度になることからほぼ反応速度支配であるといえる。

実際のエンジニアリングにおいて反応モデル式 (9) が広い範囲で適用できるかの性能検証を必要とする。この反応モデルは、変数として流量変化にともなう HRT (θ) の変化と、入口である原料セロビオース濃度 C_{C0} を変動要素として含んでいる。これら両変動要素が SAC 触媒反応速度にも影響を与える結果、出口グルコース濃度 C_G が結果として変動することになる。入口セロビオース濃度 C_{C0} が 50 から 120 g/L と高濃度でさらに HRT が 1 から 4 h のように設定した理由は、セロビオース濃度の 1 次式が成立するかを検証するため、セロビオースからグルコースへの収率が 100% にならない高い負荷条件を選定したためである。その結果 (Fig. 7) 出口グルコース濃度の試験値と計算値がほぼ一致していたことから、これらの反応条件下においても流通反応器での SAC 反応速度モデルを検証でき、その適用性を確認した。

4. 結 言

セロビオースからグルコースを生成するセロビオース糖化反応について、反応速度モデルを用いて生体触媒である酵素 β -グルコシダーゼ (BGL) と化学触媒であるカーボン系固体触媒 (SAC) による比較を行った。それぞれの加水分解反応速度の特徴から、反応速度向上のためには BGL では既往の研究で指摘されている通り、生成するグルコース濃度阻害の軽減が必要である。SAC の場合は一次反応速度式で表現できることが分かったが、充填層用の SAC 触媒設計において有効係数の決定に解決課題を残した。SAC を用いた流通式固体触媒酸反応の約 4000 h にわたる経時性能試験確認を行い、セロビオースからの高濃度 SAC 反応による加水分解速度モデルの検証を行った。その結果触媒性能は徐々に低下するが長期にわ

たり一定の触媒活性を維持した。SAC は固定槽流通反応器で使用することで流出の心配はなくなる。また、化学触媒の特性から、BGL とは異なり生成グルコースの濃度阻害を受けない特徴を有することが理解できた。この成果が化学触媒を用いた糖化技術の一つの進歩として、SAC 実用化の一助になれば幸いである。

Nomenclature

A	SAC concentration [g/L]
a	SAC surface area per unit volume [m^2/m^3]
b	SAC pellet diameter [m]
C_C	cellobiose concentration [g/L]
C_G	glucose concentration [g/L]
C_{C0}	initial cellobiose concentration [g/L]
D	diffusion coefficient [m^2/h]
D_{eA}	effective diffusion coefficient [m^2/h]
d_p	spherical diameter of SAC [m]
g	gravitation acceleration [m/s^2]
h	pellet height [m]
k_L	mass transfer constant of liquid film [m/h]
K_m	Michaelis constant of BGL-hydrolysis reaction [g/L]
K_{2G}, K_{2C}	inhibition constant of BGL by glucose and cellobiose, respectively [g/L]
k_{Gp}	reaction rate constant of glucose production [1/h]
k_{Gp}^*	reaction rate constant of glucose production per SAC concentration [L/g/h]
k_{DA}	reaction rate constant of SAC deactivation [1/h]
t	reaction time [h]
W_A	flux of cellobiose per particle outer surface area [g/ m^2h]
Y_G	glucose yield [%]

<Greek symbol>

ε	porosity [-]
η	SAC effectiveness factor [-]
η_o	fitting parameter [-]
θ	hydraulic retention time [h]
μ	specific BGL-hydrolysis reaction rate [g/L/h]
μ_{max}	maximum specific BGL-hydrolysis reaction rate [g/L/h]
ρ	apparent density of SAC particle in water [g/L]
τ	tortuosity factor [-]
ϕ	Thiele module [-]

文 献 : References

- Cherry, J. R., FENG X., 高木忍, バイオサイエンスとインダストリー, **63**(7), 451 (2005) : Cherry, J. R., Feng X., Takagi, S., *Bioscience and bioengineering*, **63**(7), 451 (2005)
- Rahman, Z., Shida, Y., Frukawa, T., Suzuki, Y., Okada, H., Ogasawara, W., Morikawa, Y., *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **73**(5), 1083 (2009)

- 3) 小林良則, *BIO INDUSTRY*, **27**(11), 13(2010) : Kobayashi, Y., *BIO INDUSTRY*, **27**(11), 13(2010)
 - 4) Kitano, M., Tamaguchi, D., Suganuma, S., Nakajima, K., Kato, H., Hayashi, S., Hara, M., *Langmuir*, **26**(9), 5068(2009)
 - 5) Suganuma, S., Nakajima, K., Kitano, M., Yamaguchi, D., Kato, H., Hayashi, S., Hara, M., *Solid State Science*, **12**, 1029(2010)
 - 6) Kitano, M., Sato, K., Nariai, K., Kaneko, N., Hara, M., *Jornal of Chemical Engeering of Japan*, Submitted
 - 7) 成相健太郎, 金子典充, 佐藤建治, 北野誠, 原亨和, 第7回バイオマス科学会議 発表講演集, 18(2012) : Nariai, K., Kaneko, N., Sato, K., Kitano, M., Hara, M., 7th Biomass Kagaku-Kaiki of Japan, 18(2012)
 - 8) Philippidis, G. P., Smith T. K., Whyman, *Biotechnology and bioengineering*, **41**, 864(1993)
 - 9) 橋本健治, 反応工学, (培風館) : Hashimoto, K., Chemical Reaction Engineering, (Baifukan)
-