

# 千葉県産食品バイオマスからの有用物質の抽出・転換についての研究 ～スギバイオマスを利用した炭素系固体酸触媒の調製～

食品・バイオ応用室 大垣 佳寛, 堀中 洸太

## Extraction and Conversion into Valuable Materials from Various Biomass Feedstocks of Chiba Prefecture ～ Preparation of Carbon Solid Acid Catalysts from Japanese Cedar Biomass ～

Yoshihiro OGAKI and Kota HORINAKA

スギバイオマス及びスギから回収したリグニンを濃硫酸と加熱することにより固体酸触媒を調製し、セロビオース及び竹バイオマスの分解に適用した。これらの触媒は、セロビオースをグルコースに加水分解し、竹バイオマス中のヘミセルロースを加水分解してキシロースとアラビノースを生成した。これらの固体酸触媒は、従来用いられてきた硫酸などの鉱酸や、触媒用イオン交換樹脂などと代替可能であり、バイオマスからの有用な糖類への生産や化学原料への転換などに幅広く適用できることが期待される。しかし、150℃、6.0hの再使用では、活性が少しずつ低下していく難点が見いだされた。高温高压水中における使用に際しては、触媒の強度や反応方法の改善が必要であると考えられる。

### 1. はじめに

近年、地球温暖化やエネルギー問題が、より一層喫緊の課題となり、持続可能な社会の構築のためにバイオマスの利用、特に食用とならないリグノセルロース系バイオマスの利用が強く求められている。本県においても、全国有数の農林水産業・食品製造業の生産力を持ち、様々な種類のバイオマスが排出されていることから、平成15年度に本県は「バイオマス立県ちば」推進方針を策定し、バイオマス利用先進県を目指している。

バイオマス中に含まれるセルロース等の炭水化物の加水分解は、エタノールや様々な化学品を製造する上での重要なプロセスである。硫酸などの強酸、セルラーゼ等の酵素、亜臨界水によるバイオマスの加水分解が試みられている<sup>1,2,3)</sup>が、これらのプロセスにはそれぞれ、腐食性の強い酸の使用、長い反応時間、高温高压水の反応制御の難しさ等の短所が指摘されている。

一方、近年、バイオマスの分解方法の1つとして固体酸触媒を用いる研究が盛んに行われている。固体酸触媒を用いたバイオマスの分解方法は、硫酸等の腐食性の強い液体の酸を用いないことや、酵素に比べて触媒の回収が容易である等の利点がある<sup>4,5,6)</sup>。これまでも、陽イオ

ン交換樹脂<sup>7,8)</sup>、ゼオライト<sup>7,8)</sup>、層状遷移金属酸化物<sup>12)</sup>、メソポーラスシリカ<sup>7,13)</sup>、スルホ化した炭素<sup>8-11,17)</sup>、ヘテロポリ酸<sup>14)</sup>、粘土鉱物<sup>15)</sup>等の固体酸触媒が、様々な糖類やバイオマスの分解の研究に用いられてきた。

これらのなかでも、特に炭素系の固体酸触媒は、バイオマスを触媒の原料として利用でき、環境負荷が小さく、低コストであると考えられることはもとより、セルロースを100℃という比較的低温で加水分解できるほど活性が高い<sup>9,10,17)</sup>ことから様々な研究がなされている。これらの固体酸触媒は、活性炭を濃硫酸中で加熱してスルホ化したり<sup>8)</sup>、セルロースを加熱して得た炭素を、発煙硫酸中で加熱してスルホ化して調製されている<sup>9,10,17)</sup>が、実用化に際しては、炭素源として林地残材等の未利用資源を用い、より簡便な調整法を用いることが望ましい。

今回、我々は、未利用資源としてスギバイオマスおよびスギバイオマスから抽出したリグニンをを用いて、これらを原料とする炭素系固体酸触媒を調製した。これらの触媒を用いて、モデル炭水化物としてセロビオースの加水分解、及び実際のバイオマスとしてタケバイオマスの分解に適用したのでここに報告する。

## 2. 実験方法

### 2. 1 バイオマス

スギ及びタケバイオマスは、それぞれ千葉県内の製材メーカーから粒径 3 mm 程度のチップの状態で購入した。これらを遠心粉碎器 ( ZM-1, レッチェ製 ) で 250  $\mu\text{m}$  のスクリーンを用いて粉碎し、105  $^{\circ}\text{C}$  で 3.0 h 乾燥したものを用いた。各バイオマスの組成は表 1 のとおりである。

### 2. 2 試薬

触媒の調製に用いた硫酸は和光純薬の特級を用いた。参照触媒として用いた Amberlyst 15 dry はシグマアルドリッチ社製の試薬を用いた。反応物、および生成物の分析に用いたセロビオース、グルコース、キシロースは和光純薬の試薬を用い、アラビノースはメルク社の試薬を用いた。

### 2. 3 触媒の調製

#### 2. 3. 1 スギバイオマス由来の固体酸触媒 ( SC )

スギバイオマス ( 1.0 g ) をケルダール分解チューブ ( アクタク, 内径 40 mm, 長さ 295 mm ) に入れ、10 mL の硫酸を加え、ガラス棒でよく硫酸を含浸させたのち、チューブ内を窒素ガス置換し 200  $^{\circ}\text{C}$  で 4.0 h ヒートブロックで加熱した。冷却後、生成物をガラスフィルター ( 2G100 ) に入れ、アスピレーターで硫酸を除去後、pH 試験紙で濾液が pH 5 以上になるまで沸騰直後の熱水 ( 80  $^{\circ}\text{C}$  以上 ) を通して洗浄した ( >1000 mL )。その後 105  $^{\circ}\text{C}$  で生成物を十分に ( 約 3 h ) 乾燥させ、200  $^{\circ}\text{C}$  で 3.0 h 加熱したものを触媒とした。

#### 2. 3. 2 スグリグニン由来の固体酸触媒 ( SL )

スギバイオマス ( 約 3 g ) を硫酸法<sup>16)</sup>で処理し、得られたスグリグニン 1.0 g を上述のスギバイオマスと同様に処理した。

### 2. 4 触媒のキャラクタリゼーション

触媒の比表面積は、BET ( Brunauer Emmett Teller ) 比表面積測定装置 ( 日本ベル, BELSORP-max ) を用い、約 0.2 g の試料を用い、加熱脱気前処理を行わずに測定した。触媒の表面酸濃度は、触媒 0.1 g に 0.1 mol / L 塩化ナトリウム水溶液を 10 mL 加え、3.0 h 攪拌した後、溶液 5 mL を分取し、フェノールフタレイン指示薬を加え

た後、0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で滴定して測定した。これらのデータを表 2 に示す。

### 2. 5 固体酸触媒を用いたセロビオースの分解

触媒 ( 0.05 g ) , セロビオース ( 0.05 g ) , 水 ( 5.0 mL ) 及びスターラーを耐圧ガラスチューブ ( 容量 20 mL ) に入れ、スクリュウキャップを閉め、オイルバス中、150  $^{\circ}\text{C}$  で 6.0 h 攪拌した。1 h ごとにガラス反応容器を室温付近まで冷却した後、200  $\mu\text{L}$  ずつサンプリングし、遠心分離 ( 8000 rpm, 10 min ) した後希釈して分析試料とした。また、触媒の再使用実験では、反応実験後の溶液を遠心分離 ( 12000 rpm, 5 min ) して上澄みを除き、遠心チューブの底に沈殿した触媒を元の反応容器に戻して再度実験を行った。

### 2. 6 固体酸触媒を用いたタケバイオマスの分解

触媒 ( 0.05 g ) , タケバイオマス ( 0.1 g ) , 水 ( 5.0 mL ) 及びスターラーを耐圧ガラスチューブ ( 容量 20 mL ) に入れ、スクリュウキャップを閉め、オイルバス中、攪拌しながら 150  $^{\circ}\text{C}$  で 6.0 h 攪拌した。1 h ごとにガラス反応容器を室温付近まで冷却した後、200  $\mu\text{L}$  ずつサンプリングし、遠心分離 ( 8000 rpm, 10 min ) した後希釈して分析試料とした。

### 2. 7 生成物の分析

分解生成物中の糖の分析は、示差屈折計 ( RI ) を備えた高速液体クロマトグラフィー ( HPLC ) を用いて以下の分析条件で行った。カラム : Shodex KS-801+KS-802 ( 8 $\times$ 300 mm $\times$  2 本連続 ) , 検出器 : L-3300, ポンプ : L-6000, カラムオープン : L-5030, オートサンプラー : AS-2000 ( いずれも日立製作所製 ) , 溶離液 : 純水, 溶離液流速 : 0.7 ml/min, カラム温度 : 80  $^{\circ}\text{C}$  , 注入量 : 10  $\mu\text{L}$ 。

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 スギバイオマス由来の固体酸触媒の調製

炭素系固体酸触媒は、多くの場合、活性炭や、セルロースなどの炭水化物を炭化して、その後濃硫酸や発煙硫酸を加え加熱してスルホ化して調製されている。本報告では、スギバイオマスにそのまま濃硫酸を含浸して加熱する方法を取った。200  $^{\circ}\text{C}$  , 4.0 h の加熱でスギバイオマスは黒色の

表1 バイオマスの組成 (乾燥重量%)

成分	スギ	タケ
セルロース	43.0%	43.5%
ヘミセルロース	20.3%	26.6%
リグニン	33.6%	26.4%
抽出物	2.5%	0.9%
灰分	0.7%	2.6%

表2 各固体酸触媒の比表面積と表面酸濃度

原料	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	表面酸濃度 (mmol/g)
スギ(SC)	2	0.80
スギリグニン(SL)	4	0.66

ゲル状物質となった。未反応の硫酸を除去して回収後、熱水で洗浄し、乾燥、加熱して樹脂状物質を得た。

また、触媒の比表面積と表面酸濃度を表2に示す。触媒の比表面積はSCで2 m<sup>2</sup>/g, SLで4 m<sup>2</sup>/gを示した。この値は、原らが、炭化した微結晶セルロースを発煙硫酸で処理して調製した触媒に近い値(2 m<sup>2</sup>/g)となった<sup>9,10)</sup>。一方表面酸濃度は、SCで0.80 mmol/g, SLで0.66 mmol/gとなり、原らの触媒の1.54 mmol/g<sup>17)</sup>に比べて低い値となった。80℃以上でスルホ化を行った炭素系固体酸では、表面のスルホ基の量が減少することが報告されている<sup>17)</sup>。今回の触媒の調製では、濃硫酸から三酸化硫黄を十分に発煙させるため、200℃に加熱したことがスルホ基の量に影響したと考えられ、調製時の温度を最適化することが検討課題である。

### 3.2 スギバイオマス由来の固体酸触媒を用いたセロビオースの分解

図1に、触媒としてスギ由来の固体酸触媒(SC)を用い、反応基質としてセロビオースを用い、150℃で6.0h加熱した結果を示す。時間の経過と共にセロビオースからグルコースへの反応が進行した。各時間におけるグルコース収率とセロビオースの残存率を足すとほぼ100%になったことから、この反応では、ほぼセロビオ

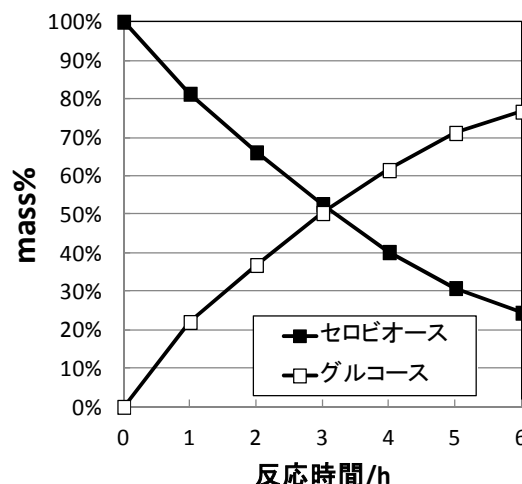


図1 スギバイオマスを用いた固体酸触媒(SC)によるセロビオースの加水分解 (触媒, 0.05 g; セロビオース, 0.05 g; 水, 5.0 mL, 150℃)

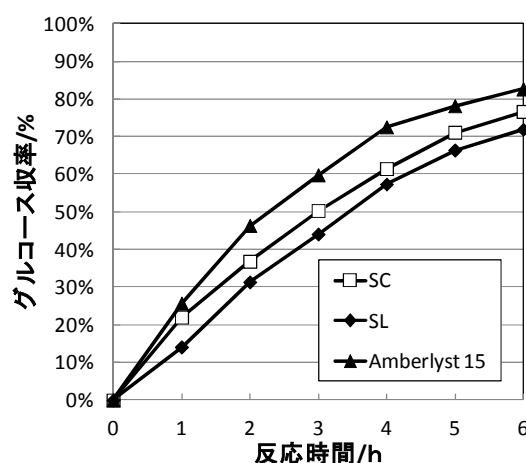


図2 各種固体酸触媒によるセロビオースの加水分解によるグルコースの生成 (触媒, 0.05 g; セロビオース, 0.05 g; 水, 5.0 mL, 150℃)

ースからグルコースへの加水分解のみが生じており、他の分解反応はほとんど生じていないと考えられる。

さらに、図2にSCとともに、スギから調製したリグニン由来の固体酸触媒(SL)及び、比較のため市販のスチレンージビニルベンゼン系の触媒用イオン交換樹脂 (Amberlyst 15DRY: AL)を用い、反応基質としてセロビオースを用い、150℃で6.0h加熱した結果を示す。全ての触媒で、時間の経過と共にセロビオースからグルコースへの反応が進行し、収率は、ALを用いた場

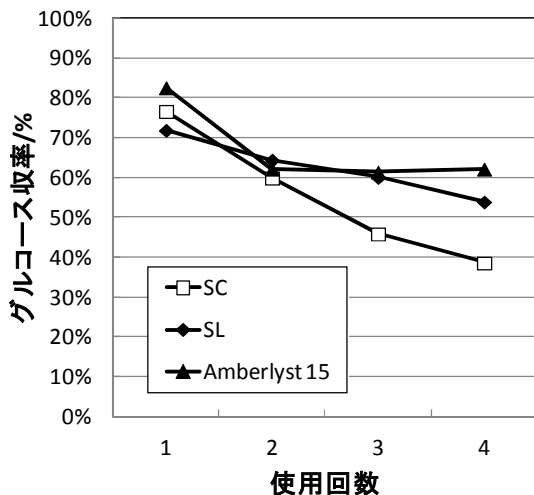


図3 各種固体酸触媒の再利用 (150 °C, 6.0 h) による, セロビオースの加水分解によるグルコースの生成 (触媒, 0.05 g; セロビオース, 0.05 g; 水, 5.0 mL)

合が最も大きく、次いで SC, SL の順となった。また, SL, AL においても, 各時間におけるグルコース収率とセロビオースの残存率を足すとほぼ100 % になった。

図3に, SC, SL, AL について, 触媒を1~3回まで再利用して, 上記と同じ条件で反応を行った結果を示す。SC, SL とも, 再使用回数が増えるとともに, グルコース収率が減少するが, SCの方が減少の割合が大きい。AL については, 1回目の再使用で大きくグルコース収率が減少するが, その後はほとんど減少しなかった。

1回目の反応で SL が低い収率になったのは, SCと比較して表面酸濃度がやや小さいためと考えられる(表2)。一方, 複数回の再使用に対しては, SLの方が活性の低下が小さかった。SCにはスギ中のセルロースやヘミセルロース等の炭水化物が硫酸により炭化してできた無定形炭素が多く含まれており, 硫酸により縮合したリグニンとの混合物になっていると考えられる。従って, 反応中の攪拌により, SCが崩壊して微細化され, 無定形炭素が触媒粒子から流出し, コロイド状になって溶液中に漂い, 遠心分離をしても触媒が完全に回収できなくなるため, 複数回の再使用で著しく触媒活性が低下したと考察された。対して SLは, 既に硫酸により縮合したリグニンをスルホン化して調製しているため, ALのようなイオン交換樹脂状の構造を持

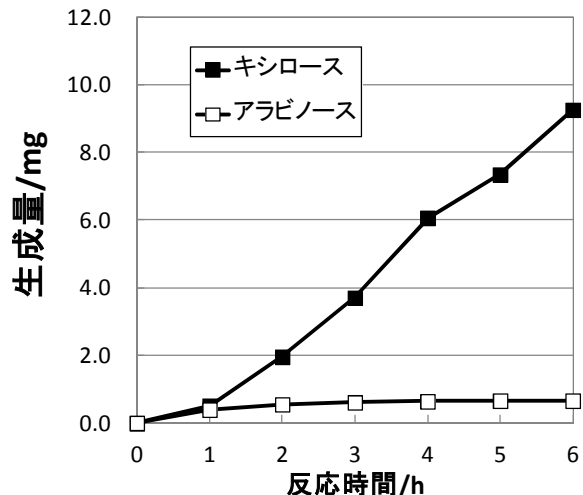


図4 固体酸触媒 (SC) による, タケバイオマスの分解 (触媒, 0.05 g; タケバイオマス, 0.1 g; 水, 5.0 mL)

つと考えられる。従って, SCに比べて攪拌により触媒が崩壊しにくく, そのために活性の低下が小さかったのではないかと推定された。高温高压水中の反応に関しては, 強度に優れた触媒の開発や, 触媒を破損しない攪拌法等, 反応方法の改善が必要であると考えられる。

### 3.3 スギバイオマス由来の固体酸触媒を用いたタケバイオマスの分解

図4に, 触媒としてスギ由来の固体酸触媒(SC)を用い, 反応基質としてタケバイオマス粉末を用い, 150 °Cで6.0 h加熱した結果を示す。なお, 縦軸にはキシロースとアラビノースの生成量を示している。時間の経過とともに反応溶液中のキシロースとアラビノースの量が増大しており, バイオマス中のヘミセルロースが分解していることが示されている。なお, グルコースは検出されなかった。150 °C, 6.0 h反応後のキシロースの生成量は9.3 mgであった。試料0.1 g中のヘミセルロースは表1より26.6 mgとなることから, 約40%のヘミセルロースが分解してキシロースを生じたと考えられる。

## 4. まとめ

スギバイオマスおよびスギバイオマスから調製したリグニンを濃硫酸と加熱することにより固体酸触媒を調製し, セロビオース及び竹バイオマス

の分解に適用した。これらの触媒は、セロビオースをグルコースに加水分解し、竹バイオマス中のヘミセルロースをキシロースとアラビノースに加水分解した。これらのバイオマス由来の固体酸触媒は、従前から用いられてきた硫酸などの鉱酸や、イオン交換樹脂などの固体酸触媒の代替として用いることができ、バイオマスからの有用な糖類への生産や、化学原料への転換等適用できることが期待される。

しかしながら、150 °C、6.0 h の再使用で活性が徐々に低下したことから、高温高圧水中の反応に関しては、触媒の強度や反応方法の改善が必要であると考えられる。

なお、本研究の実施に際しては、千葉大学工学部共生応用化学科の五十嵐晃平様には比表面積測定を行って頂き深く謝意を示します。

## 5. 文献

1. P. Kumar, D. M. Barrett, M. J. Delwiche and P. Stroeve, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 3713–3729.
2. S. T. Merino and J. Cherry, in *Biofuels Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, Progress and Challenges in Enzyme Development for Biomass Utilization*, ed O. Lisbeth, Springer Berlin Heidelberg, 2007, vol. 108, pp. 95–120.
3. M. Sasaki, B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda, T. Adschiri, and K. Arai, *J. Supercrit. Fluid*, 1998, **13**, 261–268
4. R. Rinaldi and F. Schuth, *Energy Environ. Sci.*, 2009, **2**, 610–626.
5. M. Hara, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 601–607.
6. F. Guo, Z. Fang, C. C. Xu and R. L. Smith Jr., *Prog. Energ. Combust.*, 2012, **38**, 672–690.
7. P. L. Dhepe, M. Ohashi, S. Inagaki, M. Ichikawa and A. Fukuoka, *Catal. Lett.* 2005, **102**, 163–169.
8. A. Onda, T. Ochi and K. Yanagisawa, *Green Chem.*, 2008, **10**, 1033–1037.
9. S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi and M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12787–12793.
10. M. Kitano, D. Yamaguchi, S. Suganuma, K. Nakajima, H. Kato, S. Hayashi and M. Hara, *Langmuir*, 2009, **25**, 5068–5075.
11. M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J.N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen and M. Hara, *Nature*, 2005, **438**, 178.
12. A. Takagaki, C. Tagusagawa and K. Domen, *Chem. Commun.*, 2008, 5363–5365.
13. J. A. Bootsma and B. H. Shanks, *Applied Catalysis A: General*, 2007, **327**, 44–51.
14. K. Shimizu, H. Furukawa, N. Kobayashi, Y. Itaya and A. Satsuma, *Green Chem.*, 2009, **11**, 1627–1632.
15. Y. Ogaki, Y. Shinozuka, M. Hatakeyama, T. Hara, N. Ichikuni and S. Shimazu, *Chem. Lett.* 2009, **38**, 1176–1177.
16. 日本木材学会編, *木材化学実験書II 化学編*, 1985, pp.154.
17. 北野政明, *KAST 平成19年度研究概要* 2008, 49–51.