

# 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 ～各種バイオマスを利用した炭素系固体酸触媒の調製とバイオマスの分解～

食品・バイオ応用室 大垣 佳寛

## Extraction and Conversion into Valuable Materials from Biomass of Chiba Prefecture ～ Preparation of Carbon Solid acid Catalysts from Various Biomass Feedstocks Produced in Chiba Prefecture and Decomposition of Biomass Feedstocks～

Yoshihiro OGAKI

前報に引き続き、各種バイオマス（スギ、マテバシイ、タケ、イナワラ）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、バイオマス（タケ、トウモロコシ穂軸）の分解に適用した。これらの触媒は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微量のアラビノースを生成した。さらに、これらの触媒はバイオマスから容易に分離することができ複数回の使用が可能であった。これらの固体酸触媒はバイオマスの分解において希硫酸等の鉱酸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や化学原料の生産に適用できると考えられる。しかし、160℃の複数回の使用で、活性が徐々に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、触媒の特性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。千葉県は、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、本県は平成15年度に「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。硫酸等の強酸、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、様々な炭水化物やバイオマスの分解の研究に用いられてきた。

これらの中でも、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<sup>8)</sup>、または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、より簡便な調製法を用いることが望ましいと思われる。

今回は、前報<sup>18)</sup>に引き続き、県内で多く産出するバイオマス（スギ、マテバシイ、タケ、イナワラ）及びスギから抽出したリグニンをを用いて炭素系固体酸触媒を調製し、これらの触媒を用いて、モデルバイオマスとしてタケバイオマスの分解お

表1 バイオマスの組成 (乾燥重量%)

成分	スギ	マテバシイ	タケ	イナワラ
セルロース	45.6%	43.4%	43.5%	38.2%
ヘミセルロース	18.3%	25.0%	26.6%	27.5%
リグニン	33.3%	27.0%	26.4%	12.6%
抽出物	2.2%	3.6%	0.9%	7.9%
灰分	0.6%	1.0%	2.6%	13.9%

よび食品由来のバイオマスとして、トウモロコシの穂軸からのアラビノースの回収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

バイオマス (スギ, マテバシイ, タケ, イナワラ) 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。これらを遠心粉砕機 (ZM-1, レッチェ製) で 250  $\mu$ m メッシュのスクリーンを用いて粉砕し, 105°C で 3 時間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。

トウモロコシ穂軸については, 千葉県内の小売店で入手したトウモロコシ(千葉県産)について, 穂軸の部分を含む状態で裁断(粒径3mm程度)して風乾した後, 上記のバイオマスと同様に粉砕・乾燥後, トウモロコシ穂軸に元々含まれる水溶性の糖類やデンプンを除くため, 前述で得られたトウモロコシ穂軸(2.0g)を沸騰水(100mL)中3時間煮沸し, グラスフィルター(2G100)で処理したバイオマスを回収し, 105°C で 3 時間乾燥したものを用いた。

### 2.2 触媒の調製

#### 2.2.1 スギ, マテバシイ, タケ由来の固体酸触媒 (SC, SO, SB) の調製

各種バイオマス(1.0g)をケルダール分解チューブ(アクタック, 内径 40 mm, 長さ 295 mm)に入れ, 10mL 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°C で 4 時間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 pH5 以上になるまで沸騰直後の熱水 (80°C 以上)

を通して洗浄した (>1000mL)。その後 105°C で約 3 時間乾燥させ, 200°C で 3 時間加熱した。最後に, 生成した粒子をふるい (目開き 0.7mm) を通した後, ふるいの上に残った粒子を触媒とした。

#### 2.2.2 イナワラ由来の固体酸触媒 (SR) の調製

イナワラ由来の固体酸触媒の調製では, 上述のとおりイナワラを濃硫酸中で加熱処理を行ったのち, アスピレーターで反応後の硫酸を除去後, 105°C で約 3 時間乾燥を行い, その後上述のとおり熱水を通して洗浄した。その後再度 105°C で約 3 時間乾燥させ, 200°C で 3 時間加熱し, 上述のふるいを通し, ふるいの上に残った粒子を触媒とした。

#### 2.2.3 スギリグニン由来の固体酸触媒 (SL)

スギバイオマス (約 3g) を硫酸法<sup>16)</sup>で処理し, 得られたスギリグニン 1.0g を上述のスギ, マテバシイ, タケ由来バイオマスと同様に処理した。

### 2.3 触媒特性の評価

触媒の形状は, デジタルマイクロスコープ(キーエンス VHX-1000/1100)と, 走査型電子顕微鏡(日本電子 JSM5310LV, JED2110)で観察した。

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 0.2g 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 0.1g に 0.1mol/L 塩化ナトリウム水溶液を 10mL 加え, 3 時間攪拌した後, 溶液 5mL を分取し, フェノールフタレイン指示薬を加えた後, 0.1mol/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。

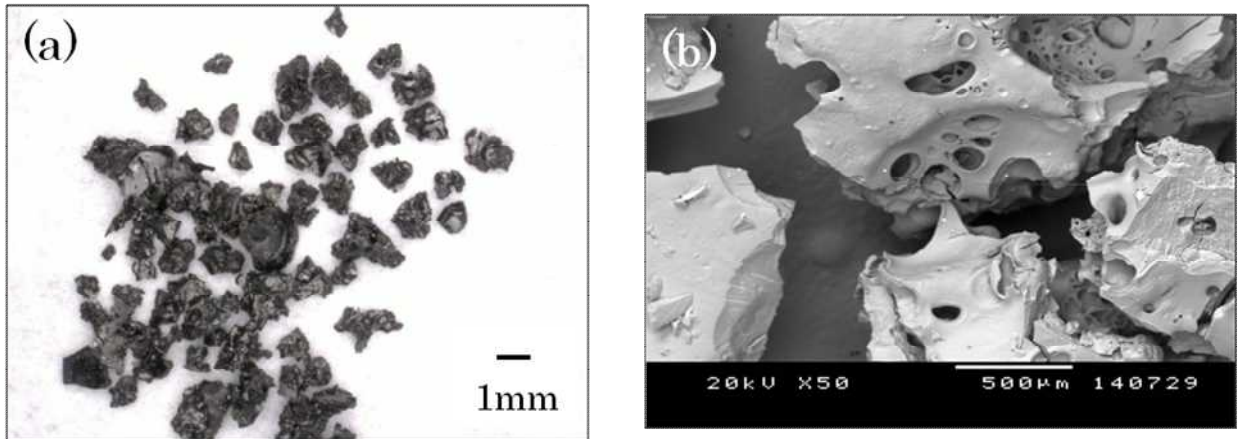


図1 スギ由来の固体酸触媒のデジタルマイクロスコープ写真 (a) 及び走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真 (b)

## 2. 4 固体酸触媒を用いたタケバイオマスの分解

触媒 (0.05-0.10g) , タケバイオマス (0.1g) , 水 (2.0-5.0mL) を耐圧ガラスチューブ (容量 20mL) に入れ, スクリューキャップを閉め, オイルバス中, 所定の温度で所定時間加熱した。触媒の粉砕を避けるため攪拌は行わなかった。1時間ごとにガラス反応容器を室温付近まで冷却した後, 200  $\mu$ L ずつサンプリングし, 遠心分離 (8000rpm, 10分) した後希釈して分析試料とした。

触媒の再使用実験では, 反応終了後, バイオマスの粉末のみを溶液とともにパストゥールピペットで吸いだし, さらに容器に水を加えて吸い出すことを繰り返して触媒からバイオマスをほぼ完全に除去した後, 0.1mol/L 硫酸を加えて一晩 (14時間以上) 放置後, 水を加えて中性になるまで洗浄し, アセトンで脱水後乾燥 (105 $^{\circ}$ C) し, 再度バイオマスを加えて実験を行った。

## 2. 5 固体酸触媒を用いたトウモロコシ穂軸の分解

触媒 (0.05g) , トウモロコシ穂軸 (0.1g) , 水 (5.0mL) を耐圧ガラスチューブ (容量20mL) に入れ, 前述のタケバイオマスと同様な実験装置で反応を行った。トウモロコシ穂軸からアラビノースを多く含む画分とキシロースを多く含む画分を得るため, 反応温度100 $^{\circ}$ Cで24時間反応を行い, その後溶液を回収して, 再度水を入れて160 $^{\circ}$ Cで6時間反応を行った。

## 2. 6 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) を用いて行った。カラム: Shodex KS-801+KS-802 (8 $\times$ 300mm $\times$ 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: 0.7mL/min, カラム温度: 80 $^{\circ}$ C, 注入量: 10  $\mu$ L

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 バイオマス由来の固体酸触媒の調製

前報<sup>18)</sup>ではスギを原料にして固体酸触媒を調製したが, 本報告ではスギに加えマテバシイ, タケ, イナワラを原料にした。硫酸中, 200 $^{\circ}$ C, 4時間の加熱でこれらのバイオマスは黒色の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, 加熱して黒い樹脂状物質を得た。なお, イナワラを原料にした触媒の調製では, 熱水洗浄の際ガラスフィルターが目詰まりを起こしたので, 硫酸除去後, 予め乾燥する工程を加えた。

また, 前報では, 200 $^{\circ}$ Cで3時間加熱までの生成物を触媒として反応に用いたが, 今回は, 固形物である固体酸触媒を同様に固形物であるバイオマスから回収して再利用を図る目的で, 上記で生成した樹脂状物質をふるい (目開き 0.7mm) に通した後, ふるいの上に残った粒子を触媒として用いた。図1にスギ由来の固体酸触媒のデジタルマイクロスコープ像と SEM 像を示す。

表2 今回用いた触媒の比表面積及び表面酸濃度

触媒の略称	原材料	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	表面酸密度 (mmol/g)
SC	スギ	2	0.56
SO	マテバシイ	<1	0.60
SB	タケ	3	0.66
SR	イナワラ	44	0.47
SL	スグリグニン	4	0.66

表2に触媒の比表面積と表面酸濃度を示す。触媒の比表面積はイナワラを原料にした触媒（SR）以外、すべて数m<sup>2</sup>/gであり、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(2m<sup>2</sup>/g)となった<sup>9)10)</sup>。一方表面酸濃度は0.47-0.66mmol/gとなり、原らの触媒の1.54mmol/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必要がある。イナワラを原料にした触媒（SR）が比較的大きい比表面積となった理由としてはイナワラにはシリカが多く含まれていることが影響したと考えられる。

### 3. 2 スギ由来の固体酸触媒（SC）を用いたタケバイオマスの分解

図2に、スギ由来の固体酸触媒（SC）を用い、反応温度を120-160℃に変えて6時間反応したときの、タケバイオマスの分解によるキシロースの生成の経時変化を示す。前報では150℃で6時間反応を行い、スギ由来の固体酸触媒によってタケバイオマスの分解が可能であることを示したが、今回は反応温度を120-160℃に変化させ、反応速度の変化を観察した。なお、触媒が粉砕されて、触媒の回収に支障をきたすことを防止するため、本報告の実験ではスターラーによる溶液の攪拌は行わなかった。

反応では、主にキシロースが生成し、反応温度が高くなるほど反応速度が増加した。150℃で6時間の反応では、キシロースの生成量は8.0mgであった。

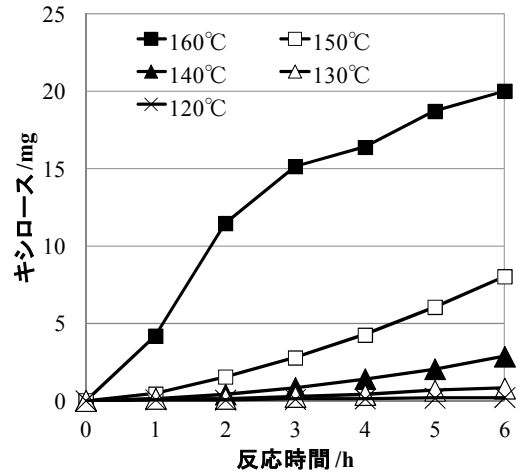


図2 スギ由来の固体酸触媒（SC）によるタケバイオマスの分解（反応温度：120-160℃）  
（反応条件）触媒 0.05g, タケバイオマス 0.1g, 溶媒（水）5mL

この反応では0.1gのタケバイオマスを反応させ、この中の26.6%がヘミセルロースであり、竹のヘミセルロースの大部分はキシランの形態をもつことを考慮すると、約30%のヘミセルロースが加水分解したと考えられる。反応温度を160℃に上げるとキシロースの生成量は20.0mgまで上昇した。このことから竹中のヘミセルロースの約75%が分解したと推定される。また、アラビノースもわずかながら生成した。しかし、グルコースの生成量は、160℃で6時間反応後でも0.7mgであり、バイオマス中のセルロースの1.5%に過ぎなかった。従って、これらの反応条件ではセルロースはほとんどグルコースに分解しなかったと考えられる。

### 3. 3 固体酸触媒（SC）を用いたタケバイオマスからのアラビノースの生成

図3に、スギ由来の固体酸触媒（SC）を用い、反応温度を120-150℃に変えて6時間反応したときの、タケバイオマスの分解によるキシロースとアラビノースの生成量を示す。前述のとおり、本反応ではキシロースが生成するが、アラビノースも生成しその量は0.7mg程度であった。また、アラビノースの収量は120℃でも150℃でもほとんど変わらないことが示された。これは、アラビノースはアラビノース残基としてキシランの主鎖に結合しているため、キシランの主鎖よりも容易に加水分解を受けてアラビノースとして遊離されやすいからであると推定される。

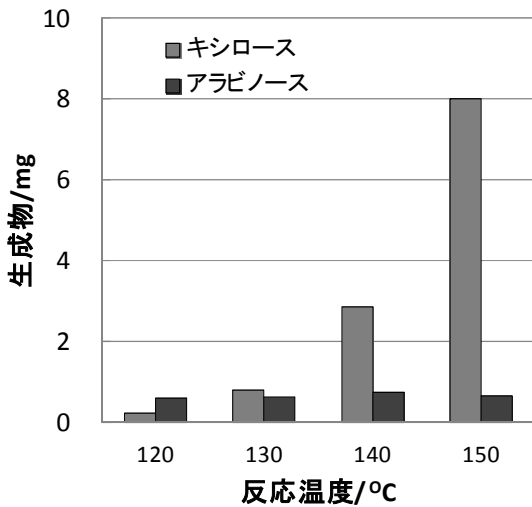


図3 スギ由来の固体酸触媒 (SC) によるタケバイオマスの分解によるキシロースとアラビノースの生成 (反応温度: 120-150 °C)  
(反応条件) 触媒 0.05g, タケバイオマス 0.1g, 溶媒 (水) 5mL, 反応時間 6h

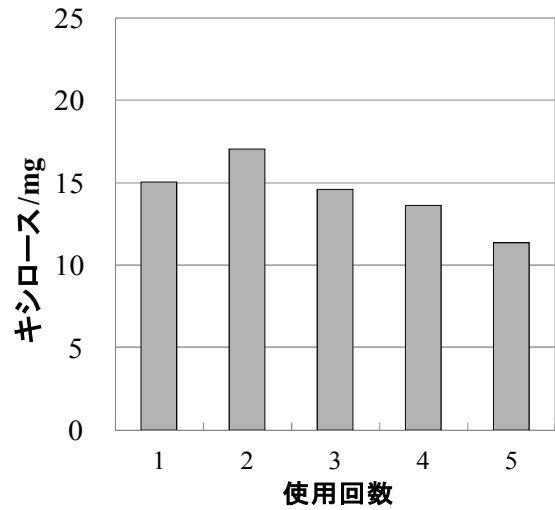


図4 スギ由来の固体酸触媒 (SC) を再利用したときのタケバイオマスの分解 (反応条件) 触媒 0.1g, タケバイオマス 0.1mg, 溶媒 (水) 2 mL, 反応温度 160°C, 反応時間 3h

### 3. 4 バイオマス由来の固体酸触媒の再利用

図4に、スギ由来の固体酸触媒 (SC) を5回まで繰り返して使用した場合の竹バイオマスの分解におけるキシロースの生成量を示す。使用回数が増えるにつれ、キシロースの生成量は徐々に減少し、4回目の再使用では、生成量は触媒の75%となった。なお、この実験では0.1gの触媒、0.1gのタケバイオマス、及び2.0mLの水を使用し、3時間反応後、バイオマスの残渣を溶液とともにパスツールピペットで吸引して除去し、容器に水を加えて、容器の底に残った触媒を水洗した。触媒にはバイオマス由来の陽イオンがイオン交換していると考えられたため、0.1mol/L硫酸を加えて触媒を再生した。

触媒の再利用で、徐々に活性が低下した理由として、反応後の溶液中に $6.7 \mu\text{mol}$ の硫酸イオンが検出され、これは触媒上のスルホ基の11.9%に相当することから、触媒表面上のスルホ基が脱離したことが影響したと考えられる。熱水中の加水分解反応に本触媒を使用するためには、スルホ基の脱離を抑制する必要があると考えられる。

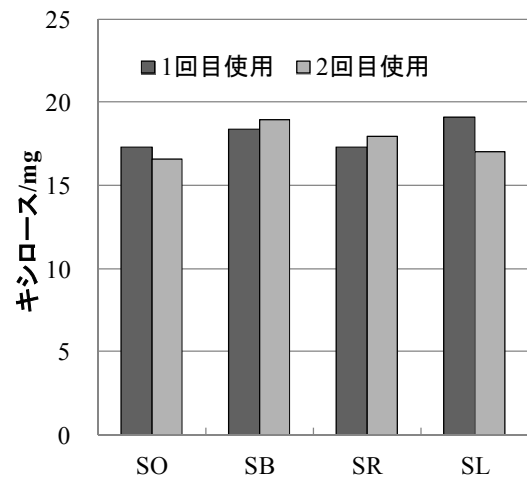


図5 種々のバイオマス由来固体酸触媒によるタケバイオマスの分解  
S0: マテバシイ  
SB: タケ  
SR: イナワラ  
SL: スギリゲニン  
(反応条件) 触媒 0.1g, タケバイオマス 0.1g, 水 2mL, 反応温度 160 °C, 反応時間 3h

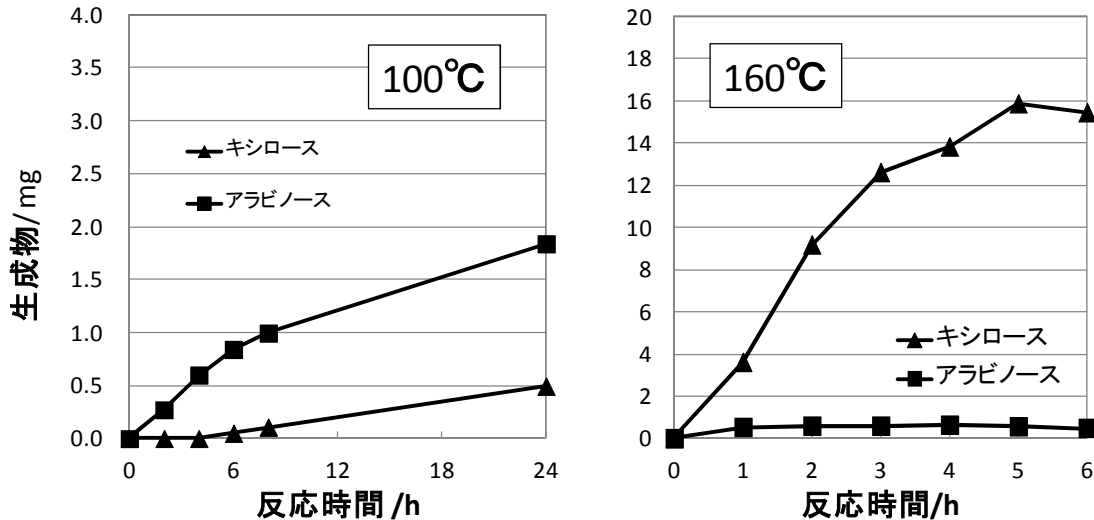


図6 2段階（100°C, 24h→160°C, 6h）反応によるトウモロコシ穂軸からのアラビノース画分とキシロース画分の分離

（反応条件） 触媒 (SC) 0.05g, トウモロコシ穂軸 0.1g, 水 5mL

### 3. 5 種々の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5にマテバシイ (S0), 竹 (SB), 稲わら (SR), スギ由来のリグニン (SL) 由来の固体酸触媒を用いて, タケバイオマスを160°Cで6時間反応させたときのキシロース生成量を示す。また, それぞれの触媒を再利用したときのキシロース生成量も示す。これらのバイオマスから調製された触媒はスギ由来の固体酸触媒 (SC) と同様に, 竹中のヘミセルロースを分解してキシロースを生成した。これらの結果から, 様々な植物バイオマス原料から固体酸触媒を調製することができ, 再利用も可能であることがわかった。

### 3. 6 スギ由来の固体酸触媒を用いたトウモロコシバイオマスの分解

前章 (3. 3) で, 固体酸触媒でタケバイオマスを分解すると, キシロースの他にアラビノースが微量生成することが示された。このことから, アラビノースを多く含むバイオマスについて, 反応温度を2段階にすることにより, アラビノースを多く含む画分とキシロースを多く含む画分を分離してバイオマスから回収できる可能性が示された。そこで, 本触媒の応用例の一つとして, アラビノースを多く含む食品由来のバイオマスとして, トウモロコシの穂軸について固体酸触媒による分解を試みた。

図6に, スギ由来の固体酸触媒 (SC) を用い, 最初に100°Cで24時間反応をさせ溶液を回収し, その後160°Cで6時間反応したときの, トウモロコシ穂軸の分解によるキシロースとアラビノースの生成の経時変化を示す。最初の100°Cの反応ではアラビノースを多く含む画分が得られ, その後の160°Cの反応ではキシロースを多く含む画分を得ることができた。

アラビノースはヘミセルロースに含まれる五単糖の一種で, 食品, 医薬品, 化粧品等幅広い製品で利用されている。アラビノースは工業的にはトウモロコシ外皮等種々のバイオマスを酸<sup>19)</sup>または酵素<sup>20)</sup>で加水分解して製造することができる。アラビノースの製造工程において固体酸触媒を用いることができれば, 酸や酵素の除去工程を省略することができるため, 工業的に大変興味深いと考えられる。

## 4. まとめ

硫酸中で様々なバイオマスを加熱して, 炭化及びスルホ化を同時に行うことにより, 固体酸触媒を調製しタケバイオマスの分解に適用した。これらの触媒は, タケバイオマス中のヘミセルロースを加水分解した。また, これらの触媒は, 容易にバイオマスから分離することができた。また, トウモロコシ穂軸について温度を二段階で処理することによりアラビノースを多く含む画分とキシロ

ースを多く含む画分を分離することができた。

本触媒は硫酸のような鉱酸を用いた酸加水分解における代替品として使用でき、バイオマスからの有用物質の回収や有用な化学原料への変換に使用可能であると考えられる。しかし、本触媒は再使用を繰り返すと活性が徐々に低下する難点があり、その原因の一つとして反応中におけるスルホ基の脱離が考えられた。高温高压水中における使用に際しては触媒の特性の更なる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。

### 参考文献

- 1) P. Kumar, D. M. Barrett, M. J. Delwiche and P. Stroeve, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 3713–3729(2009).
- 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, vol. 108, pp. 95–120(2007).
- 3) M. Sasaki, B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda, T. Adschiri, and K. Arai, *J. Supercrit. Fluid*, **13**, 261–268 (1998).
- 4) R. Rinaldi and F. Schuth, *Energy Environ. Sci.*, **2**, 610–626(2009).
- 5) M. Hara, *Energy Environ. Sci.*, **3**, 601–607 (2010).
- 6) F. Guo, Z. Fang, C. C. Xu and R. L. Smith Jr., *Prog. Energ. Combust.*, **38**, 672–690 (2012).
- 7) P. L. Dhepe, M. Ohashi, S. Inagaki, M. Ichikawa and A. Fukuoka, *Catal. Lett.*, **102**, 163–169(2005).
- 8) A. Onda, T. Ochi and K. Yanagisawa, *Green Chem.*, **10**, 1033–1037 (2008).
- 9) S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi and M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12787–12793(2008).
- 10) M. Kitano, D. Yamaguchi, S. Suganuma, K. Nakajima, H. Kato, S. Hayashi and M. Hara, *Langmuir*, **25**, 5068–5075(2009).
- 11) M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J.N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen and M. Hara, *Nature*, **438**, 178(2005).
- 12) A. Takagaki, C. Tagusagawa and K. Domen, *Chem. Commun.*, 5363–5365(2008).
- 13) J. A. Bootsma and B. H. Shanks, *Applied Catalysis A:General*, **327**, 44–51 (2007).
- 14) K. Shimizu, H. Furukawa, N. Kobayashi, Y. Itaya and A. Satsuma, *Green Chem.*, **11**, 1627–1632(2009).
- 15) Y. Ogaki, Y. Shinozuka, M. Hatakeyama, T. Hara, N. Ichikuni and S. Shimazu, *Chem. Lett.*, **38**, 1176–1177(2009).
- 16) 日本木材学会編, *木材化学実験書II化学編*, 1985, 151–160.
- 17) 北野政明, *KAST 平成19年度研究概要*, 49–51 (2008).
- 18) 大垣佳寛, 堀中洗太, *千葉県産業支援技術研究所研究報告*, **12**, 3–7(2014).
- 19) 特許公報 3834152.
- 20) 公開特許公報 2001–286294.