

平成 25 年度  
環境研究総合推進費補助金 研究事業  
総合研究報告書

固体酸触媒を用いた様々な草木質系バイオマス  
廃棄物  
に対応できる糖化システムの構築  
(3K113006)

平成 26 年 3 月

東京農工大学 銭 衛華

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 23 年度～平成 25 年度）  
所管 環境省  
国庫補助金 49,806,000 円  
研究課題名 固体酸触媒を用いた様々な草木質系バイオマス廃棄物に対応できる  
糖化システムの構築  
研究期間 平成 23 年 4 月 1 日～平成 26 年 3 月 31 日  
研究代表者名 銭 衛華（東京農工大学）  
研究分担者 細見正明（東京農工大学）

## 目 次

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要 .....	3
1. 研究背景と目的 .....	10
1. 1. 草木質系バイオマスの分類、賦存量及び構造 .....	10
1. 2. 草木質系バイオマスの糖化技術 .....	12
1. 3. 本研究の目的 .....	13
2. 研究方法 .....	14
2. 1. 固体酸触媒の調製 .....	14
2. 2. 触媒のキャラクタリゼーション .....	16
2. 3. 草木質系バイオマス原料 .....	16
2. 4. 固体酸水熱糖化装置と反応条件 .....	17
2. 5. バイオマス試料の組成分析 .....	18
2. 6. 単糖類及び有機酸の分析 .....	18
2. 7. 示差熱重量分析法 .....	19
3. 結果と考察 .....	19
3. 1. 新規固体酸触媒の開発 .....	19
3. 1. 1. 新規高表面積固体酸触媒 MC の調製 .....	19
3. 1. 2. 新規固体酸触媒の水熱糖化活性 .....	22
3. 2. バイオマスの固体酸水熱糖化反応性 .....	35
3. 2. 1. TG・DTGを用いたバイオマスの熱分解性の解析 .....	35
3. 2. 2. 各種のバイオマスの固体酸水熱糖化反応性 .....	40
3. 3. 各種の草木質バイオマスの2段階固体酸糖化法の開発 .....	44
3. 3. 1. ユーカリの水熱糖化 .....	44
3. 3. 2. 稲わらの水熱糖化 .....	52
3. 3. 3. 赤松の水熱糖化 .....	58
3. 4. 各種の草木質バイオマスの固体酸水熱糖化における前処理の影響の検討 .....	59
3. 4. 1. バイオマス原料粒径の影響 .....	59
3. 4. 2. マイクロ波処理の影響 .....	62
3. 5. ベンチスケール反応装置を用いた稲わらの固体酸水熱糖化反応 .....	62
3. 5. 1. 1段目の水熱糖化触媒及び反応条件の探索 .....	63
3. 5. 2. 2段目の水熱糖化触媒及び反応条件の探索 .....	68
3. 6. 固体酸水熱糖化法の経済性評価 .....	70
4. 結論 .....	73
5. 参考文献 .....	74
6. 研究発表 .....	76
7. 知的財産権の取得状況 .....	77
8. 研究概要図 .....	78
9. 英文概要 .....	79

## 環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

研究課題名：固体酸触媒を用いた様々な草木質系バイオマス廃棄物に対応できる糖化システムの構築

研究番号：3K113006

国庫補助金清算所要額：49,806,000 円

研究期間：平成 23 年 4 月 1 日～平成 26 年 3 月 31 日

研究代表者名： 銭 衛華（東京農工大学）

研究分担者： 細見正明（東京農工大学）

### 研究目的

建築廃材や剪定枝、稲わら等の様々な草木質系バイオマス廃棄物をバイオエタノールへ変換することは、豊富で安価な燃料を提供するだけでなく、循環型社会の形成にも寄与できる。一方、草木質系バイオマス廃棄物からのバイオエタノール製造法の実用には、様々な草木質系バイオマス廃棄物に対応できる革新的な糖化技術の開発が必要である。そこで、本研究では、固体酸触媒による草木質系バイオマス廃棄物の水熱糖化特性を解明し、それぞれのバイオマス廃棄物に応じた水熱糖化法を開発し、酸特性を制御した固体酸触媒による水熱糖化技術をコアとする、様々な草木質系バイオマス廃棄物に柔軟に対応できる水熱糖化システムの構築を行う。

### 研究方法

草木質系バイオマス廃棄物からのバイオエタノールの製造法の実用化には、季節によらず、安定したバイオマス廃棄物の供給が欠かせない。一方、バイオマス廃棄物の形態が複雑で、様々な種類があり、異なる糖化反応性を持つため、多様なバイオマス廃棄物に柔軟に対応できる新規糖化システムの開発が要求されている。そこで、本研究では、草木質バイオマス由来キシロース等の C5 糖及びグルコース等の C6 糖等の単糖収率の最大化のために、図 1 のような草木質バイオマス中のヘミセルロースを水熱糖化する第 1 段処理と、セルロースを水熱糖化する第 2 段処理を連続で行う 2 段階固体酸水熱糖化法を開発する。

具体的には、まずこの方法のコアとなる固体酸触媒の合成法を検討し、触媒の解析結果と合わせて異なる酸量・酸強度をもつ触媒の調製法を確立する。そして、これらの触媒を用いた多様なバイオマス中のヘミセルロース及びセルロースの水熱糖化反応を行い、反応前後生成物を HPLC で分析し、各種のバイオマスの水熱反応性を解明する。さらに、様々な草木質系バイオマスを用いて、各段での最適な固体酸触媒の開発及び最適な水熱糖化条件の探索を行い、固体酸触媒水熱糖化のみでの固体酸水熱糖化法を開発する。また、微粉碎やマイクロ波照射等より、草木質系バイオマスの前

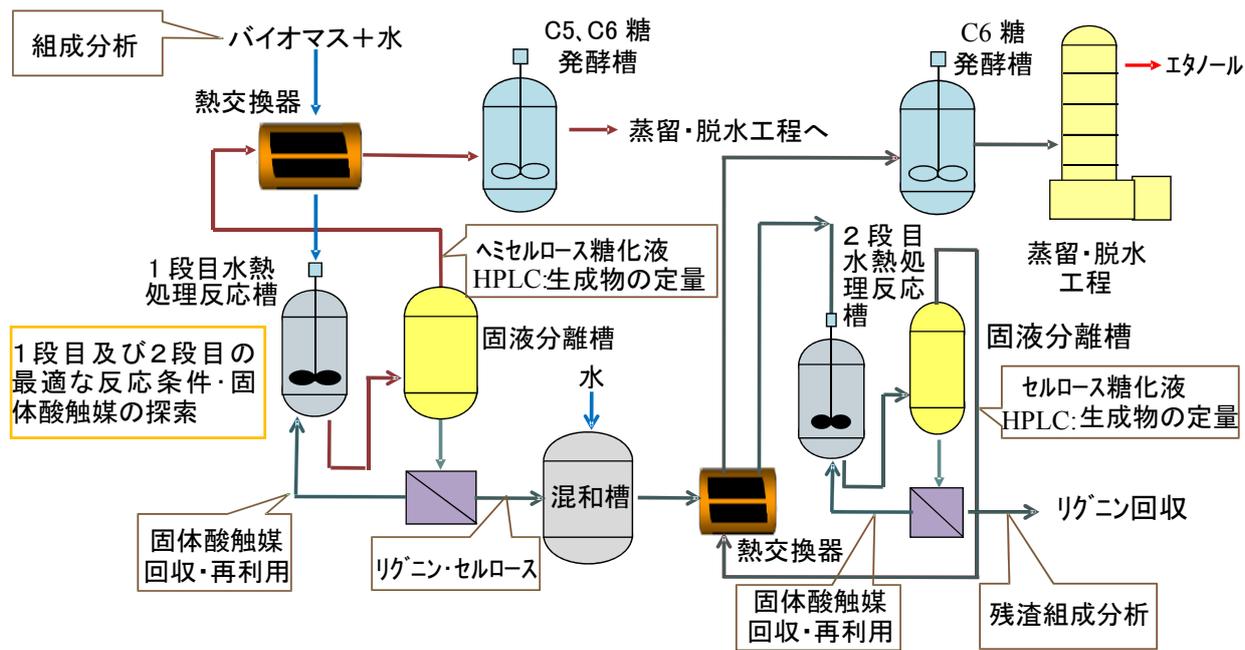


図1 草木質系バイオマスの2段階固体酸水熱糖化法

処理後、固体酸水熱糖化を行う組み合わせ糖化法を検討し、多様な草木質系バイオマス廃棄物に対応できる水熱糖化システムを開発する。

平成23年度では、硫酸根を遷移金属酸化物に導入したルイス酸型触媒及び多孔質シリカ担体の表面にスルホ基を導入したブレンステッド酸型触媒を調製する。また、これらの触媒のBET表面積や細孔分布の測定、NH<sub>3</sub>吸着法及び滴定法より酸量・酸強度分布の測定を行う。解析結果に基づいて、異なる酸特性をもつ固体酸触媒の調製法を確立する。また、様々なバイオマス廃棄物、例えば針葉樹、広葉樹、稲わら等を用いて、異なる分子量分布をもつセルロース及びリグニンを調製し、120℃～220℃の温度下、これらのセルロースの固体酸水熱糖化反応を行う。反応後生成物中の単糖や多糖類、有機酸類をそれぞれHPLC・GPC・LC-MASS等で定性・定量し、固体酸によるセルロースの水熱糖化機構を解明し、セルロースの水熱糖化に及ぼす固体酸の影響を解明する。同様に、針葉樹、広葉樹、稲わらの固体酸水熱糖化反応を行い、各種のバイオマス中に存在するヘミセルロースやリグニンの水熱分解挙動を解明し、ヘミセルロースやリグニンの水熱糖化に及ぼす固体酸の影響を解明する。

平成24年度では、草木質バイオマス由来キシロース等のC5糖及びグルコース等のC6糖等の単糖収率の最大化のために、草木質バイオマス中のヘミセルロースを水熱糖化する第1段階処理と、セルロースを水熱糖化する第2段階処理を連続で行う2段階固体酸水熱糖化法を開発する。赤松や稲わら等を用い、まず140℃～190℃の温度下、異なる酸特性をもつ固体酸による一段目の水熱糖化反応を行う。その後、未反応のバイオマス固形物を分離・回収し、180℃～240℃の温度下、異なる酸特性をもつ固体酸による二段目の水熱糖化反応を行う。反応後、単糖類や有機酸等の定性・定量を行い、それぞれのバイオマスに対する各段階の固体酸触媒の種類や反応条件の探索を行う。

次に、草木質系バイオマスの単糖収率をさらに向上するため、ユーカリや赤松を微粉砕法を用いて前処理し、120℃～240℃の温度下、異なる酸特性をもつ固体酸による水熱糖化反応を行い、木質系バイオマスの固体酸水熱糖化への前処理の影響を検討し、前処理と固体酸水熱糖化との組み合わせ法を開発する。

平成 25 年度では、平成 23 及び 24 年度で得られた知見に基づいて、様々な草木質系バイオマス廃棄物をそれぞれ用いて、120℃～240℃までの温度下、2 段階固体酸水熱糖化法及びメカノケミカル前処理法と固体酸触媒による水熱糖化法との 2 段組み合わせ糖化法の適応性を検討し、それぞれのバイオマス廃棄物に適應する糖化方法を選定する。また、それぞれのバイオマス廃棄物に対して、2 段階固体酸水熱糖化法での各段の固体酸触媒の種類や反応条件の探索と、2 段組み合わせ糖化法での前処理条件と固体酸種類や水熱糖化条件の探索を行う。さらに実用化に向けて、ベンチスケール回分式反応装置（容積：1.5 L）を試作・運転し、ユーカリ及び稲わら等の水熱糖化反応を行い、それぞれの草木質系バイオマスに対して、触媒の調製法及びスケールアップに関する様々な草木質系バイオマス廃棄物の糖化基礎データの収集と糖化システムの評価を行う。これらの結果を踏まえ、最終的に、固体酸触媒を用いた水熱糖化技術をコアとした様々な草木質系バイオマス廃棄物の糖化特性に応じた最適な水熱糖化法を構築する。

## 結果と考察

### (1) 新規固体酸触媒の調製法の開発

高表面積の担体であるメソポーラスシリカの表面に炭化物を導入し、さらにスルホ基を導入した MC 系列固体酸触媒を調製し、それぞれの触媒の細孔特性及び酸量を測定した。触媒の調製条件（炭化物の導入量、炭化温度、スルホ基の導入条件等）はこれらの触媒の表面積や酸量に影響を与えることが分かった。また、XRD 及び FT-IR 吸収スペクトルの測定結果より、いずれの触媒においても、高表面積の担体であるメソポーラスシリカの構造が維持され、スルホ基の特有吸収バンドが観察された。すなわち、100～480m<sup>2</sup>/g 以上の高表面積かつ表面にスルホ基をもつ炭素系ブレンステッド酸型固体酸触媒ができた。また、遷移金属酸化物に硫酸根を導入した SA 系列触媒（表面積：約 50m<sup>2</sup>/g）と、高表面積の担体表面に遷移金属酸化物を導入し、さらに硫酸化した新規 SK 系列及び ST 系列触媒を調製し、高表面積（約 160～200m<sup>2</sup>/g）をもつ SK 系列及び ST 系列触媒の調製ができた。また、オートクレーブ(100ml)を用いて、市販微結晶性セルロースの水熱糖化反応を 180℃、3h で行い、MC 系列固体酸触媒の糖化活性を評価した。炭化温度が 500℃、硫酸還流温度が 250℃で調製した触媒 D 及び触媒 G は高い水熱糖化活性を示した。また、触媒 D 及び触媒 G では、副生成物である 5-ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)の生成量も少なかった。さらに、触媒 D は触媒 G より表面積が高く、調製する際硫酸還流時間も短いことを考慮し、触媒 D を最適な MC 触媒であると決定した。

次に、触媒 D を用いて、草木質バイオマスのモデル化合物であるキシランやセルロースの水熱糖化反応を 150～190℃で行なった。キシランの水熱反応性は高く、いずれの温度でも、転化率がすべて 100%であるのに対して、セルロースの水熱反応性は低く、190℃でも約 60%の転化率がしかなかった。また、キシランの場合、170℃で最大の単糖（C5 糖）収量が得られるのに対して、セルロースの場合、C6 糖の収量が反応温度の増加に伴い増加し、すべてのセルロースを C6 糖に転化するため 190℃以上の高い温度が必要であることを示唆した。さらに、飼料稲わら及び脱リグニンにより飼料

稲わらから調製したホロセルロースの水熱糖化を行った。両者の液化率はほぼ同じであるが、稲わらの場合、単糖収量がホロセルロースの場合より高かった。つまり飼料稲わらはホロセルロースのより水熱反応性が高かった。これは、飼料稲わらに含まれる少量のデンプンや単糖類は水熱反応で容易に単糖類に転化されるが、ホロセルロースの場合、脱リグニンの際これらの一部が溶失流出したため、水熱糖化反応では見かけの単糖生成量が少なくなったと考えられる。

SA 系列及び ST 系列触媒についても、広葉樹であるユーカリの水熱糖化反応を用いて水熱糖化活性を評価した。ST 系列触媒において、ST-30-SBA-15 触媒は最も高い水熱糖化活性を示した。反応時間の増加に伴い、糖収量は一旦増加し、その後減少するが、過分解物質であるフルフラールや有機酸類等の副生成物の収量が一方的に増加した。また、SA-J1 触媒を用いた水熱糖化反応では反応時間 30 分のときに C5 糖収量が最大となり、その時、C5 糖:87.4g/kg、C6 糖:16.2g/kg、オリゴ糖:46.1g/kg であった。各触媒の水熱耐久性を確認するため、触媒 D、触媒 ST-30-SBA-15 及び SA-J1 触媒を用いて、それぞれ約 5 回の繰り返し利用を行ったが、いずれの場合でも、顕著な失活が見られなかった。

## (2) 各種の草木質系バイオマスの水熱分解特性の解明

様々なバイオマス廃棄物の固体酸水熱糖化特性を解明するため、赤松、ユーカリ、稲わら、ススキを用いて、固体酸触媒 MC-MPS1 の存在下、160~210℃、5~30 分で水熱分解反応を行なった。また、NREL 分析法を用いて、各種のバイオマスの組成分析を行った。ユーカリに含まれる水熱糖化可能なキシランとグルカンの含有量が最も少なく、酸不溶及び可溶性リグニンの含有量が最も多かった。各種のバイオマスの水熱糖化反応における C5 糖及び C6 糖の収率を比較した結果、木質系と草本系バイオマスの水熱糖化反応性がそれぞれ異なることが確認された。ユーカリ及び赤松は、C5 糖の生成が 180℃付近で最大になり、その後減少するが、C6 糖の生成は 190℃を境に上昇する傾向が見られた。このことより木質系バイオマスの構造は非常に強固なため加水分解には高温が必要であることが示唆された。これに対して、稲わらやススキの場合、C5 糖及び C6 糖の生成が同時に起こっていることが確認された。これらのバイオマスの水熱糖化反応性の差はそれぞれのバイオマスに含まれたリグニンの量によるものと推測できる。また、反応温度が低い時、リグニン量が多い原料（木質系バイオマス）からはほとんど C6 糖が生成されていないことが分かる。一方、210℃では、ユーカリの場合、C6 糖収率は 40%以上にも達した。これはリグニンの含有量が多い木質系バイオマスでは 210℃のような高温で、一部のリグニン構造が破壊され、セルロースが反応しやすくなったと考えられる。

赤松、ユーカリ、稲わら等を用いて、異なる分子量分布をもつセルロース等を調製し、これらの固体酸水熱分解反応を行い、木質バイオマスと草本系バイオマスの固体酸水熱糖化反応性が異なることが分かった。いずれの場合でも、ヘミセルロース成分が分解しやすく、セルロース成分が分解しにくいことが分かった。

## (3) 2 段階固体酸水熱糖化法の開発

草木質バイオマスからの単糖収率の最大化のために、ヘミセルロースを水熱糖化する第 1 段処理と、セルロースを水熱糖化する第 2 段処理を連続で行う 2 段階固体酸水熱糖化法の開発を行った。まず、広葉樹であるユーカリの 1 段目水熱糖化反応における、固体酸触媒種類（6 種類）、反応温度

(160~190℃)、反応時間(5~60分)の影響をそれぞれ検討し、最適な固体酸触媒及び水熱糖化反応条件を、SA-K2-15触媒、170℃、30minに決定した。その際、C5糖の収量は73.6g/kg、C6糖の収量は14.0g/kg、オリゴ糖の収量は47.2g/kgであった。そして、1段目の糖化反応後、未反応のユーカリ固形物を分離・回収し、2段目の水熱糖化反応における、固体酸触媒(3種類)、反応温度(200~220℃)、反応時間(5~30分)の影響をそれぞれ検討し、最適な固体酸触媒及び水熱糖化反応条件を、MC触媒、210℃、5minに決定した。その際、C6糖の収量は158.7g/kgで、オリゴ糖の収量は25.1g/kgであった。また、各段反応後未反応の残渣の組成分析を行い、1段目の反応結果と2段目の反応結果と合わせて、2段階固体酸水熱糖化反応より、ユーカリからの単糖収率が約60.5%に達した。さらに、二段階反応より、ユーカリ中のヘミセルロースのほぼ全部、セルロースの一部(25.0%から10.8%に)、そしてリグニンのわずか(38.3%から35.6%に減少)が分解することがわかった。次に、ユーカリに1段目に使用するSA-K2-15触媒及び2段目に使用するMC触媒の再利用性を検討した。各段の反応後、触媒と未反応の残渣と分離し、洗浄した後、次の水熱糖化に使用した。5回までの繰り返し実験において、SA-K2-15触媒の場合、約90%、MC触媒の場合、80~90%の水熱糖化活性が維持されることが分かった。

稲わらの場合、同様に各段の固体酸触媒及び水熱糖化反応条件を検討し、1段目で、AM5D触媒、150℃、10min、2段目でMC触媒、210℃、15minに決定した。1段目で、C5糖の収量は95.0g/kg、C6糖の収量は212g/kg、オリゴ糖の収量は37.5g/kgであった。2段目で、C5糖の収量は5.3g/kg、C6糖の収量は82.7g/kgで、オリゴ糖の収量は23.5g/kgであった。また、各段反応後未反応の残渣の組成分析を行い、1段目の反応結果と2段目の反応結果と合わせて、2段階固体酸水熱糖化反応より、稲わらからの単糖収率が約61.7%に達した。

一方、針葉樹である赤松の固体酸水熱糖化反応を行ったが、1段目で、SA-K2-15触媒、170℃、15minで、C5糖の収量は9.3g/kg、C6糖の収量は22.4g/kg、オリゴ糖の収量は156g/kgであった。この際、オリゴ糖が高い収量で得られるが、単糖類の収量は低かった。赤松に対応できる固体酸触媒や反応条件等の再検討が必要であった。

#### (4) 木質系バイオマスの固体酸水熱糖化への前処理の影響の検討

草本系バイオマスである稲わらやススキをカッターミルで粉砕したもの(14mesh以下)及びさらにボールミルを用いて24hで粉砕したもの(微粉砕、100mesh以下)の2種類の原料をそれぞれ調製し、固体酸触媒SA-J1、160~210℃まで、5minで水熱糖化反応を行ない、草本系バイオマスの固体酸水熱糖化反応に及ぼす微粉砕の影響を検討した。2種類のバイオマス原料ともに、微粉砕によるC5糖の収率が向上し、C5糖の生成に最も効果がある水熱糖化温度は190℃であった。一方、C6糖の生成に微粉砕の影響がほとんど観察されなかった。また、ボールミルを用いて粉砕した3種類の粒径をもつ木質系バイオマスである赤松を用い、固体酸触媒SA-K2-15、170℃で、30minで水熱糖化反応の場合、赤松の粒径が大きくなるにつれ、オリゴ糖の収量が減少したが、C5糖やC6糖の収量にどのように影響する明確な傾向性が観察されなかった。

#### (5) ベンチスケール反応装置での2段階水熱糖化反応

実用化に向けて、ベンチスケール回分式反応装置（容積：1.5L）を試作・運転し、ベンチスケール装置用触媒の調製法の確立及び反応原料固形物の濃度や各段の水熱糖化触媒・最適な反応条件及び触媒の耐久性の検討を行なった。スケールアップしても、触媒の調製法や触媒性能に大きな影響が見られなかった。一方、大きな回分式装置では、反応温度までに達する加熱時間や反応器内の温度分布が水熱糖化反応にある程度の影響を与えることが見られ、これからの課題が見出された。

#### （6）固体酸水熱糖化法の経済性評価

固体酸水熱糖化法を用いた稲わらからバイオエタノールの生産の経済性評価を行った。現段階では、水熱糖化反応装置 AC1500 での触媒の繰り返し利用が 3～4 回であるため、試算した稲わらからバイオエタノールのコストは、約 90～100 円/L であった。

### 環境政策への貢献

草本質系バイオマス廃棄物をバイオエタノールへの変換に欠かせない革新的な糖化技術の開発が必要である。現在研究・開発中のいずれの糖化方法もコストが高い。固体酸触媒を用いた草本質系バイオマス廃棄物の水熱糖化技術は革新的な日本発糖化技術と考えられる。固体酸水熱糖化法の特徴として、触媒の酸量・酸強度を制御することで、反応速度が高く、かつ選択性も高い。また、糖化後触媒が分離・回収でき、再利用も可能である。そこで、本研究では、図 1 に示すように、各種のバイオマスの水熱反応性に合わせて、それぞれの原料中のヘミセルロースを水熱糖化する第 1 段と、セルロースを水熱糖化する第 2 段という固体酸水熱糖化法を開発する。すでにより大きな細孔径を持ち、かつ酸量を制御した高表面積の新規固体酸触媒調製法を開発している。また、単糖収率の向上のため、これらのバイオマス中のヘミセルロースを水熱糖化する第 1 段と、セルロースを水熱糖化する第 2 段という 2 段階固体酸水熱糖化法を開発した。現段階では、2 段階固体酸水熱糖化で、ユーカリでは約 64%、稲わらでは約 70%の単糖収率が得られた。そして、触媒の繰り返し利用が 3～4 回であるため、試算した稲わらからバイオエタノールの生産コストは、約 90～110 円/L であった。現段階では、糖化コストに改善の余地がまだあるが、これから、固体酸触媒の活性や耐久性（数 10 回利用）の改良によって、単糖収率の向上（80%以上）や触媒コストの低下、そしてその他の技術の革新（エタノール発酵、膜分離によるアルコール回収等）によって、将来的にセルロース系バイオエタノールの生産コストを 40 円/L 以下に抑えることが可能と見込められ、この技術による廃材や稲わら等の廃棄物をバイオエタノールへの変換法の実用化可能性が十分にあると期待できる。将来的にこの技術を実用化させることは、食料と競合せず、草本質系バイオマス廃棄物から安価な液体燃料であるバイオエタノールを提供できるだけでなく、循環型社会の形成にも寄与できるものと期待される。

### 研究成果の実現可能性

実用化に向けて、H25 年度ベンチスケール回分式反応装置を試作・運転し、ベンチスケール装置用触媒の調製法の確立及び反応後の固形物からの触媒の分離・回収法や触媒の耐久性の検討を行なった。スケールアップしても、触媒の調製法や触媒性能に大きな影響が見られなかった。一方、大きな回分式装置では、反応温度までに達する加熱時間が長く、反応器内の温度分布による水熱糖化反

応の正味反応時間の制御が難しくなるため、水熱糖化反応にある程度の影響が見られた。また、現段階では、触媒の繰り返し利用が3~4回であるため、試算した稲わらからバイオエタノールのコストは、約90~100円/Lであった。ただし、これから固体酸触媒の活性や耐久性(数10回利用)の改良によって、単糖収率の向上(80%以上)や触媒コストの低下、そしてその他の技術の革新(エタノール発酵、膜分離によるアルコール回収等)によって、将来的にセルロース系バイオエタノールの生産コストを40円/L以下に抑えることも可能と見込まれることから、パイロットプラント反応装置の検討やさらなる高耐久性触媒の開発の必要性が高まった。

## 結論

(1) 高表面積のメソポーラスシリカの表面に遷移金属酸化物を導入し、さらに遷移金属酸化物を硫酸化した50~200m<sup>2</sup>/gの表面積をもつルイス酸型触媒と、メソポーラスシリカの表面に炭化物を導入し、さらにスルホ基を導入した100~477m<sup>2</sup>/gの高表面積をもつブレンステッド酸型触媒を調製した。また、セルロースの水熱糖化反応を行い、これらの触媒の水熱糖化活性を評価し、最適な触媒調製条件を決定した。これらの結果より、繰り返し利用ができる高耐久性の固体酸触媒を開発した。(2) 草木質バイオマスのモデル化合物であるキシランや稲わらの脱リグニンより調製したホロセルロース及び様々なバイオマス廃棄物(赤松、ユーカリ、稲わら等)を用いて、固体酸水熱分解反応を行い、各種のバイオマスの水熱分解特性に及ぼす反応温度・時間(130-210°C、5分~6時間)、固体酸触媒の種類の影響を解明した。また、これらのバイオマスの組成分析を行い、それぞれの反応性と組成と関係を検討した。(3) 2段階水熱糖化プロセスにおける各段に使用する触媒及び水熱糖化条件を探索した。この2段階糖化プロセスより、稲わら中の糖化可能なホロセルロースの約70%を、ユーカリの場合では約62%を単糖に転化することが成功した。一方、針葉樹である赤松の固体酸水熱糖化反応性が低く、対応できる固体酸触媒や反応条件等の再検討が必要であった。(4) 実用化に向けて、ベンチスケール回分式反応装置を試作・運転し、ベンチスケール装置用触媒の調製法を検討し、スケールアップしても触媒の調製法や触媒性能に大きな影響が見られなかった。また、稲わらの水熱糖化における1段目及び2段目それぞれの触媒及び反応条件を見出した。(5) 固体酸水熱糖化法を用いた稲わらからのバイオエタノール生産の経済性評価を行い、現段階では、水熱糖化反応装置AC1500での触媒の繰り返し利用が3~4回であるため、試算した稲わらからバイオエタノールのコストは、約90~100円/Lであった。

## 1. 研究背景と目的

### 1. 1. 草木質系バイオマスの分類、賦存量及び構造

「バイオマス」というのは、本来、生態学で使われる用語であり、「生物現存量」または単純に「生物量」と訳される。つまり、生体活動に伴って生成する動物または植物、微生物体を物量換算した有機物を意味している(1)。廃材、生ごみ、家畜の糞尿などの有機系廃棄物は、この領域からはやや外れるが、一般的に、ある一定量集積した動植物を起源とする有機性資源を指すことが多く、農作物・木材・海草などの従来型の農林水産資源のみならず、パルプスラッジ・黒液・アルコール発酵残渣などの有機性産業廃棄物、厨芥や紙くずなどの一般都市ゴミ・下水汚泥など、多種多様にわたっている。バイオマスの炭素含量は約 45%、世界のバイオマスの賦存量は合計換算量約 8,400 億トンで、石油、石炭、天然ガスの確認埋蔵量に相当するといわれて、世界の年間エネルギー消費量の 80 倍に相当する。バイオマス資源の分類を Fig. 1 に示した(2)。

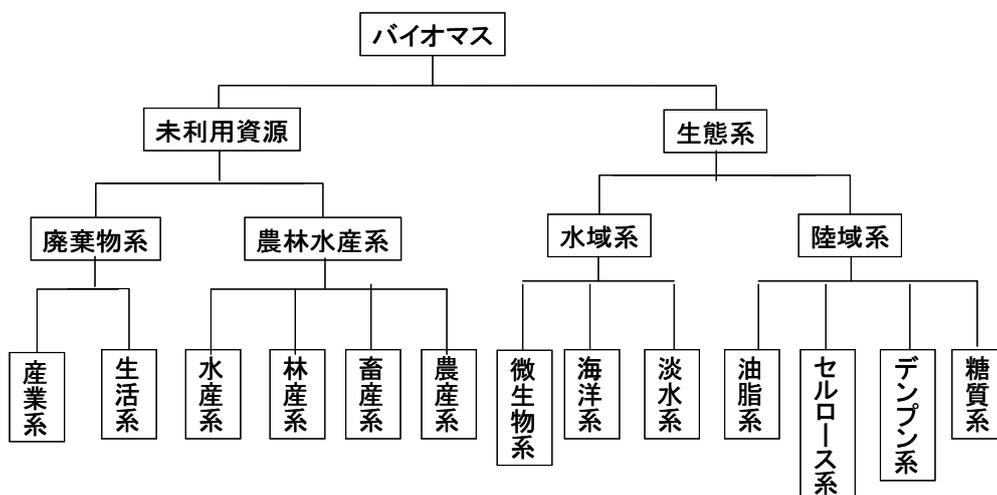


Fig. 1 Classification of biomass resource

バイオマスは多種多様であり、その組成成分も多様であるが、最も豊富で、ポテンシャルが高いのは、セルロース・ヘミセルロースを含む草木質系バイオマスである。地球上の草木質系バイオマスの年間生産量は約  $200 \times 10^9$  トンであり、3%程度が製紙及びパルプ工業に使われている(1, 3-5)。次に草木質系バイオマスの構造と特徴について簡単に解説する。

草木質系バイオマスの主な組成成分としては、セルロース、ヘミセルロース、リグニン、デンプン、タンパク質が挙げられる。樹木は主にセルロース、ヘミセルロース、リグニンより構成され、成分組成比はかわるものの草本も同じである。セルロースなどを主とする草木質系バイオマスが存在量も多く、ポテンシャルが高い。これらの組成成分は、化学構造が異なるため、反応性も異なる。様々な草木質バイオマスの細胞壁は、外形や性質が異なり、複雑な構造が形成され、それぞれ生物的または化学的分解性が著しく異なる。また、バイオマスは高分子有機化合物であるが、微量成分として無機物を含む。主な金属元素は、Ca、K、P、Mg、Si であり、種類原料により含有元素と含有量が異なる。従って、バイオマスの有効利用のためには、そのバイオマスの特性を理解することが必要である。

セルロースは、Fig. 2 に示したように、 $\beta$ -グルコース分子( $C_6H_{12}O_6$ )がグリコシド結合により直鎖に重合した高分子である(1)。その重合度は植物の種類に依存し、木材の場合約 10,000 で、綿の場合約 15,000 である。また、隣同士の間には、水素結合及び Van der Waals 相互作用をもつ結晶体である。したがってセルロースは水に不溶で酸やアルカリに対する非常に強い抵抗性を持っている。そのため、セルロースの分解には高温、高圧、長時間、高酸度といった厳しい反応条件下で反応を行う必要がある。セルロースの加水分解では、グルコースやフルクトースなどの炭素数 6 の単糖の生成が見られる。

Fig. 2 に示したように、ヘミセルロースがセルロース繊維と、リグニンで形成するマイクロフィブリルをつなぎ、マイクロフィブリルを構成する。ヘミセルロースはランダム的なアモルファス構造で、マンノース、アラビノースなどの 6 単糖や、キシロースなどの 5 単糖を構成成分とし、多様な結合

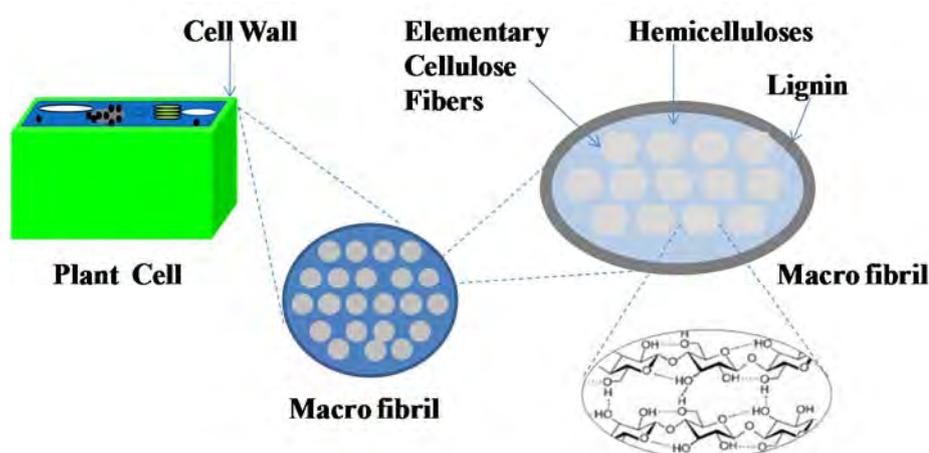


Fig. 2 Structure of a lignocellulosic biomass containing cellulose, hemicelluloses and lignin.

様式からなるヘテロポリマーである。その重合度は、50~200 と低く、セルロースに比べると小さく、セルロースより分解しやすいという特性を持っている。ヘミセルロースの加水分解生成物には、炭素数 5 のキシロースだけでなく、グルコースなどの生成も見られる(6)。

リグニンはセルロースに次ぎ、二番目多く自然に存在し、セルロースと共存するマクロ分子構造をもつものである。Fig. 2 に示したように、植物細胞壁に存在する。リグニンは疎水性、セルロースが親水性で、ヘミセルロースの疎水性と親水性の官能基によってそれぞれをつなげている。ヘミセルロースはリグニンとの間の共有性結合と、セルロースとの間の非共有性相互作用で、草木質系バイオマスの加水分解等に影響を与えていると考えられる。また、リグニンとの共有性結合は少なくとも二種類が確認されている：ジフェルル酸架橋結合及びエステル結合(7)。

リグニンはフェニルプロパノイドが 3 次元網目状に結合した物質であり、芳香環をもつ基本構造からの重合体である。植物の種類によって、それぞれの前駆体や官能基の数量が変わるため、リグニンの最終構造も変わる。リグニンの構造にある数多くの安定な結合のため、リグニンの反応性は非常に低い。

## 1. 2. 草木質系バイオマスの糖化技術

草木質系バイオマスの構造や由来に合わせた様々な利活用法が開発されているが、バイオマスを燃料用エタノールに転換するには、まずバイオマス中のセルロース及びヘミセルロースを C5 糖や C6 糖の単糖類に加水分解し、つぎに、発酵によりバイオエタノールを製造する必要がある。草木質系バイオマスを単糖に加水分解する「糖化」プロセスは、欠くことのできなく、非常に重要であるため、数多くの研究が為されている。ここで、草木質系バイオマスの半分以上を占めているセルロースやヘミセルロースに注目し、これらから重要な中間体である単糖類の製造技術に紹介する。

草木質系バイオマスの主要 3 成分は、セルロース、ヘミセルロース、リグニンであり、これらの成分が複雑に絡み合っている。セルロースはグルコースが  $\beta$ -1, 4 結合した直鎖状ポリマーである。ヘミセルロースはマンノース、アラビノースなどの C6 単糖や、キシロースなどの C5 単糖を構成成分とし、多様な結合様式からなるヘテロポリマーである(1)。セルロース、ヘミセルロースは糖を構成単位とする多糖なので、加水分解して糖にすることができる。一方リグニンは、フェニルプロパンを基本単位とする芳香族性高分子なので、分解しても糖にはならない。リグニンはヘミセルロースと共存しながらセルロースと複雑に絡み合い、セルロースの糖化においてしばしば障害となる。このような成分組成の違いや、構造の違いが、糖化効率に影響を及ぼすことが既往の研究により明らかになっている(8-11)。

デンプンのように、セルロースやヘミセルロースの加水分解より生成する C5 糖や C6 糖は、もちろん発酵させて、容易に液体燃料であるエタノールや生分解性プラスチック—ポリ乳酸の原料である乳酸に変換できるが、同時に様々な化成品の重要な中間体、例えば、スルビトール、各種の有機酸、HMF、キシリトール、フェノール類等にも変換できる(1)。しかし、セルロースは結晶構造の物質であり、同じグルコースのポリマーであるでんぷんと比較して分解が難しい。また、セルロース系バイオマス中のセルロースはリグニン、ヘミセルロースによって保護されており、さらに分解されにくい。現在、開発・実用化されている糖化法を大きく分けると、化学変換法（酸分解糖化法）と生物分解変換法（酵素分解糖化法）がある(8-10)。草木質系バイオマスは結晶性の高いセルロースが束になったマイクロフィブリルと、その回りにヘミセルロースやリグニンが複雑に絡み合っているため、セルロースのマイクロフィブリルを覆い隠すような構造であるため、酸分解法、酵素分解法のいずれの場合も、バイオマス原料にそのまま適応しても糖の収率は低い。そこで、酸分解法でも酵素分解法でも何らかの前処理を行っている。特に、酵素分解法では、酵素を反応しやすくするための前処理が不可欠である。化学変換法は、濃硫酸や希硫酸による強酸性により木材等の分解が促進され、反応速度も速くなるといった利点があるが、反応選択性が低く、酸の中和・回収や耐酸性装置によるコスト高等の欠点がある。一方、生物分解法では、トウモロコシの茎・芯等への酵素の基質特異性が良く、高い糖類収率を得るといった利点があるが、反応速度が遅く、高価な酵素の使用等の欠点がある。前者の硫酸を用いた化学法の代表的なプロセスは、アメリカのアルケノール社 (Arkenol) や日本のバイオエタノール・ジャパンによって開発・実用化された。後者の生物法の代表的な例としてはカナダのアイオーゲン社 (Iogen) が採用している酸 (弱酸) 処理による前処理を行い、その後酵素分解プロセスを用いるという方法がある(11-13)。

それぞれの糖化方法にメリットとデメリットがある。酵素コストが高いことから、酸分解法のほうが現実的な選択と考えられ、現在稼働中のパイロットプラントにはこの方法を利用したものが多

い(11)。しかし、前述の酸分解法の問題が強酸を使用する以上、必ず生じる問題で、今後のコストを大幅に低減することも難しいと思われるので、将来的に酵素コストの低減を期待して、研究開発においては酵素法の適用が主流になっている(12)。次に主に酵素を利用するエタノール生産について、研究開発動向をまとめる。

酸分解糖化法と比べると、酵素分解糖化法の場合、糖化率や糖化速度の向上のためには、草木質系バイオマスの前処理がより重要になっている。前処理には、物理・化学・生物学的な方法など、いろいろな方法がある(13-15)。また、使用する原料（硬い木材、柔らかい木材、農作物廃棄物等）によって、ある種の前処理法の効果が変わってくる。前処理方法としては、化学的方法には酸処理、アルカリ処理、アンモニア凍結爆砕、有機溶媒抽出、超臨界ガス抽出、酸化剤による酸化などが検討されている(15)。また、物理的方法としては微粉碎、蒸煮爆砕、マイクロウェーブ照射、電子線照射、 $\gamma$ 線照射などが報告されている(15)。その他リグニン分解酵素生産菌のような微生物処理方法もある(15)。

蒸煮爆砕法では高温処理が必要となり、そのために副反応による収率低下が避けられないという理由から、また技術的にも完成の域に達しており、これから取り組む研究の対象としては魅力に乏しい。一方、最近の開発動向として超臨界水、超高压水を用いた糖化法も検討されているが、酸などを利用した加水分解と同様に、単糖の収率を最大にする制御が難しく、また設備のコストが大きいという難点がある(13, 14)。強酸を用いる技術などこれらの技術は、最近問われている環境への負荷の少ない、いわゆるグリーンケミストリーに沿う方法とは言い難い。環境への負荷の少ない方法として酵素法による糖化技術の開発は重要である。今日では酵素の価格が下がるため、糖化後の廃液の後処理を含めた全体のコストを考えると酸糖化法と酵素糖化法は同レベルの製造コストでできるようになっている(16)。酸糖化法は酵素糖化法に比べて技術的な完成度が高く、逆に酵素法は最近の分子生物学的手法によって生産性を向上させ、コストを下げる余地がまだ残されている(17)。

現状では、研究・開発しているいずれの糖化方法もコストが高いという問題に直面している。そこで、我々は、硫酸や硝酸等の液体酸と同様またその以上の酸性をもつ固体酸触媒の分離回収の簡単かつ再利用可能の特徴に着目し、固体酸を用いた草木質バイオマスの低コスト糖化法の開発について、研究を重ねてきた。まず、弱酸前処理・酵素分解において、回収困難である液体酸の代わりに、固体酸を用い、河原雑草や稲わらを単糖類に転換する研究を行ってきた(8, 13, 14)。数種類の固体酸を用い、120°C/6時間の水熱処理後、二日間酵素分解では雑草ススキ中の全セルロースがほぼ糖へ転換することがわかった(18)。一方、酵素分解反応が遅く、全体の生産効率が非常に低いことがわかった。そこで、選択性の高めた化学変換法として、酸量・酸強度を制御した固体酸を用いる水熱分解のみによる草木質バイオマスの糖化方法を開発してきた(8, 13, 14)。すでに多孔担体シリカ材にスルホン酸基を導入した固体酸を調製し、180°Cでの水熱分解のみでヨシ(葦)由来パルプの最大約40%の糖化率が得られた(19)。これらの結果を踏まえ、固体酸による稲わらの直接水熱糖化法の開発を行ってきた。

### 1. 3 本研究の目的

前述のように、食糧と競合しない草木質系バイオマス廃棄物を利用して、バイオエタノールの製造法の開発のため、低コスト糖化技術は不可欠である。我々は、すでに高い糖化速度かつ高い単糖収率を有する固体酸触媒による稲わらの直接水熱糖化法を開発してきた。しかし、草木質系バイオ

収率を有する固体酸触媒による稲わらの直接水熱糖化法を開発してきた。しかし、草木質系バイオマス廃棄物からのバイオエタノール製造法の実用には、季節によらず、安定したバイオマスの供給のため、水熱糖化反応性が異なる様々なバイオマス廃棄物を使わなければならない。そこで、本研究では、異なる酸特性をもつ固体酸触媒の調製法を確立し、固体酸による様々な草木質系バイオマス廃棄物の水熱糖化特性を解明する。また、草木質系バイオマス廃棄物の種類に応じて、2段階固体酸水熱糖化法、または草木質系バイオマスのある種の前処理を行った後、固体酸水熱糖化を行うという組み合わせ糖化法をそれぞれ開発する。つまり、固体酸触媒による水熱糖化技術をコアとする様々な草木質系バイオマス廃棄物に柔軟的に対応できる水熱糖化システムの構築を行う。

## 2. 研究方法

### 2. 1 固体酸触媒の調製

固体酸触媒としては、硫酸根をジルコニア等の遷移金属酸化物に導入したルイス酸型触媒及び多孔質担体の表面にスルホ基を導入したブレンステッド酸型触媒の2種類を調製した。

まず、市販ジルコニアに硫酸根を導入した硫酸化ジルコニア触媒 SA-J 系列を調製した。そして、メソポーラス担体にジルコニアを導入し、さらに硫酸根を導入した触媒 SA-K 系列を調製した。また、メソポーラス担体にスルホン酸基を導入した MC-MPS1 及び MC 系列触媒を調製した。

Fig. 3 にジルコニアに硫酸根を導入した硫酸化ジルコニア触媒の調製手順を示した。100ml のビーカーに 1.0mol/L の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を 50ml 加えた。そこにジルコニアを 10g 加え、15 分静置した。その後、吸引ろ過により十分ろ過した。次にマッフル炉を用いて  $60^\circ\text{C}$  で 15 時間の乾燥を行った後、 $650^\circ\text{C}$  で 3 時間焼成した。

Fig. 4 にメソポーラス担体にジルコニアに硫酸根を導入し、さらに硫酸化したジルコニア触媒の調製手順を示した。まず、 $60^\circ\text{C}$  で攪拌しながら塩化ジルコニル八水和物 (Zirconyl chloride octahydrate) を 200ml のエタノールに溶かした。完全に溶かしてから、メソ孔を持つ担体を 10g 加えて、 $60^\circ\text{C}$ 、常圧で攪拌しながらエタノールが完全になくなるまで含浸させた。次に、 $80^\circ\text{C}$  で 2 時間乾燥させ

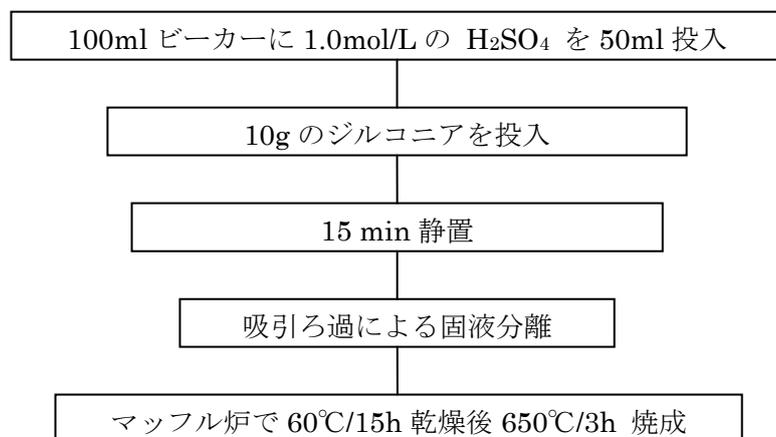


Fig. 3 Preparation flowchart of sulfated  $\text{ZrO}_2$  solid acid catalysts (SA-J Series).

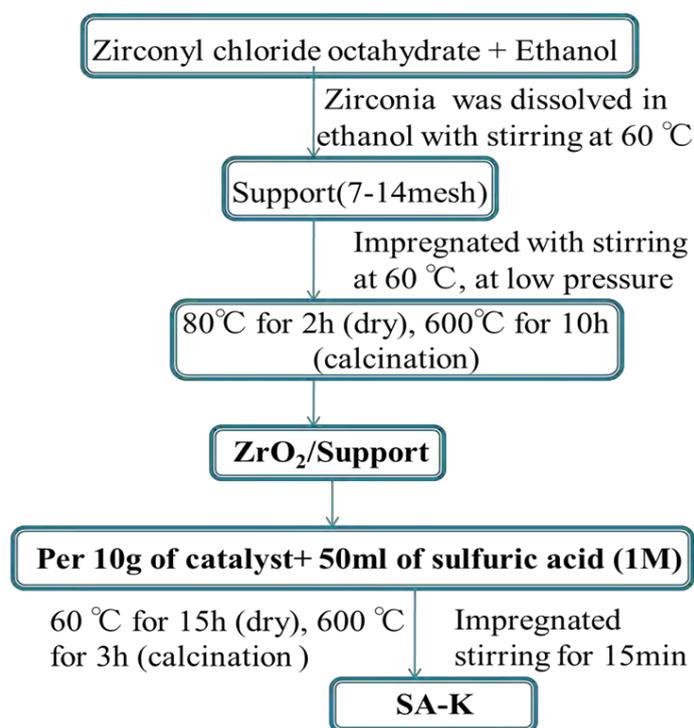
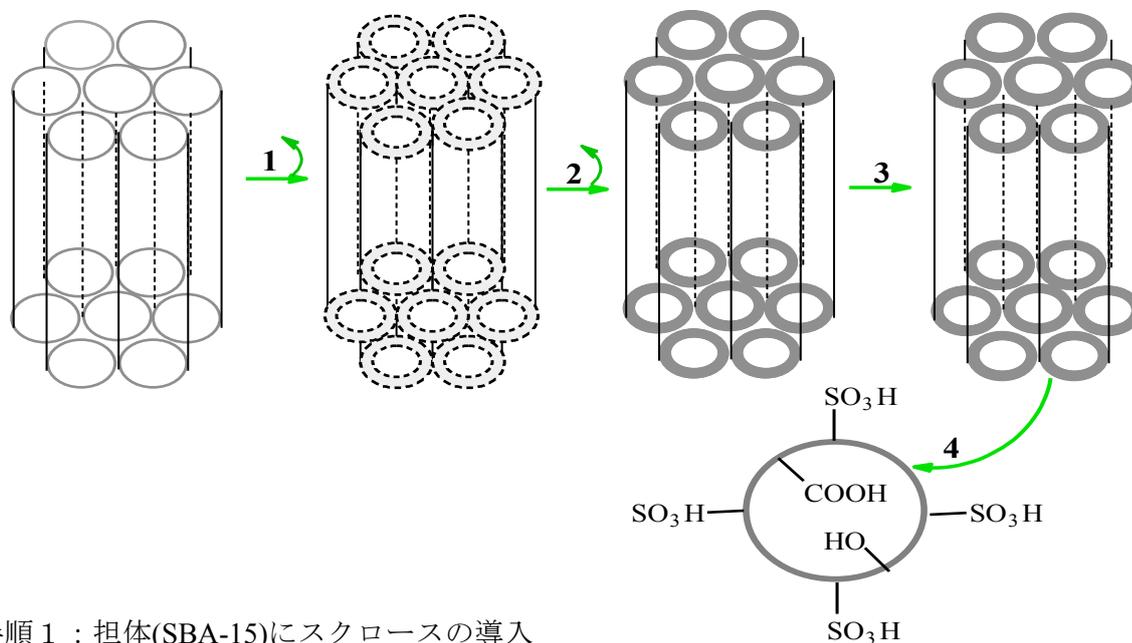


Fig. 4 Preparation flowchart of sulfated ZrO<sub>2</sub> solid acid catalysts with mesopore (SA-K Series).



- 手順 1 : 担体(SBA-15)にスクロースの導入
- 手順 2 : 乾燥
- 手順 3 : 窒素雰囲気下炭化
- 手順 4 : 濃硫酸で還流

Fig. 5 Preparation flowchart of sulfonated mesoporous silica/carbon solid acid catalysts.

15分静置した。その後、吸引ろ過により十分ろ過した。次に、マッフル炉を用いて、60°Cで15時間の乾燥を行った後650°Cで3時間焼成した。最後に、7~14メッシュの大きさに成形した。

Fig. 5にMC触媒の調製手順を示した。メソポーラス担体に炭化物を導入し、さらにスルホ基を導入したメソポーラスシリカ-カーボン触媒MCを調製した。

## 2. 2 触媒のキャラクタリゼーション

### 2. 2. 1 BET比表面積・触媒細孔分布測定

使用した固体酸触媒のBET表面積ならびに細孔分布を、BELPREP—vac IIで前処理をした後、BELSORP mini(日本ベル)で測定した。分析に際して、前処理として、N<sub>2</sub>を20ml/min程度の流量で流しながら、50°Cステップ10minで昇温し、350°C、3時間、脱気前処理を行った。その後、触媒を0.1g程度採取し、BET装置でさらに200°Cで1時間、減圧脱気前処理を行った後、測定を行った。なお、実験結果に示す細孔分布は、脱着等温線を使用した。

### 2. 2. 2 滴定法による酸量測定

固体酸触媒の酸量を次の酸-塩基滴定法により測定した。使用した薬品は2M NaCl溶液及び0.1M NaOH溶液であった。測定手順は次のようになる。

- ① 2MのNaCl溶液20gに測定する固体酸触媒を0.1g加えた。
- ② 固体酸触媒を混合した溶液を24時間室温で攪拌した。
- ③ そして、0.1MのNaOH溶液を滴定により滴定曲線を作成し、その滴定量から触媒1gあたりの酸量H<sup>+</sup>[mmol/g]を算出した。

### 2. 2. 3 X線回折分析(粉末法)(XRD)

粉末X線回折装置(理学電機(株)製RAD-II C)により調製した固体酸の結晶構造を測定した。測定条件は30KV-40mAであった。

## 2. 3 草木質系バイオマス原料

本研究で用いるバイオマス原料は、木質系バイオマスに分類されるユーカリ及び赤松、そして草本系バイオマスに分類される農作物廃棄物である稲わら(リーフスター)及び河川敷によく見られる雑草類であるススキを用いた。原料は以下の手順で調製した。

- 1) 収穫した原料を十分に天日干しした後保存した。
- 2) 2cm程度に粗粉砕した。
- 3) ワンダーブレンダーを用いて粉砕した。
- 4) 14 meshの篩で篩い分けをした。
- 5) 14 meshを通過した試料をJIS P8202法に基づいて乾燥機(Iuchi DRYING OVEN DO-300)を用いて105°Cで絶乾し、ポリ瓶内で保存した。
- 6) Fig. 5に粉砕・乾燥したユーカリ(左)及び赤松(右)サンプルを示した。また、固体酸水熱糖化反応への微粉砕した草木質系バイオマス粒径の影響を検討する実験には、さらに稲わら、ススキ及び赤松をボールミルで粉砕し、ふるいで粒径ごとに分けた。試験に供する前に、すべての試料は105°Cで恒量となるまで乾燥した。また、モデルバイオマス試料として、市販セルロース(微結晶)、キシラン、グルカンをそのまま使用した。

さらに、木質の分析法(20)に準拠して、稲わら及びユーカリを脱脂処理した後、その主成分であるホロセルロース、 $\alpha$ -セルロース及びリグニンを調製した。具体的な調製方法は次のようになる。

#### 1)脱脂処理

乾燥した試料を円筒ろ紙にとり、ソックスレー抽出器に入れてエタノールとベンゼン(容量比 1:2)の混合溶剤を加えて 6h 以上(抽出溶液の緑色が消えるまで)煮沸還流して有機溶媒可溶分を取り除いた。風乾した後、105°Cの乾燥機で乾燥処理 3h 以上、その後デシケータ内で放冷し、脱脂した試料を作成した。

#### 2)ホロセルロースの調製

脱脂試料を三角フラスコに取り、イオン交換水、亜硫酸ナトリウム及び酢酸を加え、75±5°Cの油浴中で内容物を振りながら加熱する。この操作を 1h 毎に計 4 回行って内容物が白くなったのを確認してから、残渣を吸引ろ過して、105°Cの乾燥器で乾燥処理 3h 以上、その後デシケータ内で放冷し、ホロセルロースを調製した。

#### 3) $\alpha$ -セルロースの調製

脱脂試料を三角フラスコに入れ、0.3%塩素水 100ml を加え室温で塩素化する。内容物を吸引ろ別し、イオン交換水、3%亜硫酸水、ついでイオン交換水で順次洗浄した。ろ別した残渣をビーカーに取り、2%亜硫酸ナトリウム水溶液を加えて沸騰水浴中で 30min 加熱する。内容物を吸引ろ別し、熱水ついで冷水で洗浄する。この操作を繰り返し、残渣がかなり白くなったら 0.1%過マンガン酸カリウム水溶液を加えて脱色して漂白した。3%亜硫酸水で脱色して吸引ろ別した。ついで、熱水及びエタノールで洗浄後、105°Cの乾燥機で乾燥処理 3h 以上、その後デシケータ内で放冷し、全セルロースを得た。

この全セルロースをビーカーに取り、17.5%カセイソーダ水溶液を加え、30min かけて室温で試料にカセイソーダ水溶液を均一に吸収させる。ついでイオン交換水を加え攪拌して放置した後、吸引ろ別した。ろ取物をイオン交換水で洗浄してから 10%酢酸水溶液を注いで吸引し、煮沸水で洗浄後、105°Cの乾燥機で乾燥処理 3h 以上、その後デシケータ内で放冷し、 $\alpha$ -セルロースを調製した。

#### 4)リグニンの調製

脱脂試料をビーカーに取り、72%硫酸を加え、ガラス棒で十分に攪拌して室温で 4 時間静置する。その後、ビーカーの内容物を蒸留水でフラスコに定量的に移す(硫酸濃度 3%溶液)。フラスコにリービヒ冷却管を付け、ホットプレートで加熱し、4 時間還流させ炭水化物を加水分解する。内容物を吸引ろ過し、熱水、及び冷水で洗浄後、105°Cの乾燥機で乾燥処理、3h 以上、その後デシケータ内で放冷し、リグニンを調製した。

## 2. 4 固体酸水熱糖化装置と反応条件

水熱糖化反応に次の 4 種類の反応装置を用いて、反応温度 120~220°C、反応時間 5~60 分で行った。(1) AC100: マグネチックスターラー攪拌式ステンレス製オートクレーブ (耐圧硝子(株)製 100ml)。(2) AC120: 内部羽根攪拌式ステンレス製オートクレーブ(耐圧硝子(株)製 120ml)。(3) AC300: 内部羽根攪拌式ステンレス製オートクレーブ (耐圧硝子(株)製 300ml)。(4) AC1500: 内部加熱ヒーター・冷却コイル付内部羽根攪拌式ステンレス製オートクレーブ反応装置 (耐圧硝子(株)製 1500ml)。

草本質バイオマス由来キシロース等の C5 糖及びグルコース等の C6 糖等の単糖収率の最大化のため

草木質バイオマス由来キシロース等の C5 糖及びグルコース等の C6 糖等の単糖収率の最大化のために、Fig. 6 に示すように、赤松や稲わら等を用い、140℃～230℃の温度下、異なる酸特性をもつ固体酸による一段目の水熱糖化反応 (Stage 1) を行い、その後、未反応のバイオマス固形物を分離・回収し、120℃～240℃の温度下、異なる酸特性をもつ固体酸による 2 段目の水熱糖化反応 (Stage 2) を行った。反応後、生成液中の単糖類や有機酸等の定性・定量を行い、それぞれのバイオマスに対する各段の固体酸触媒の種類や反応条件の探索を行う。また、反応後の残留固形物の組成を NREL 分析法や DTG 分析法で分析した。

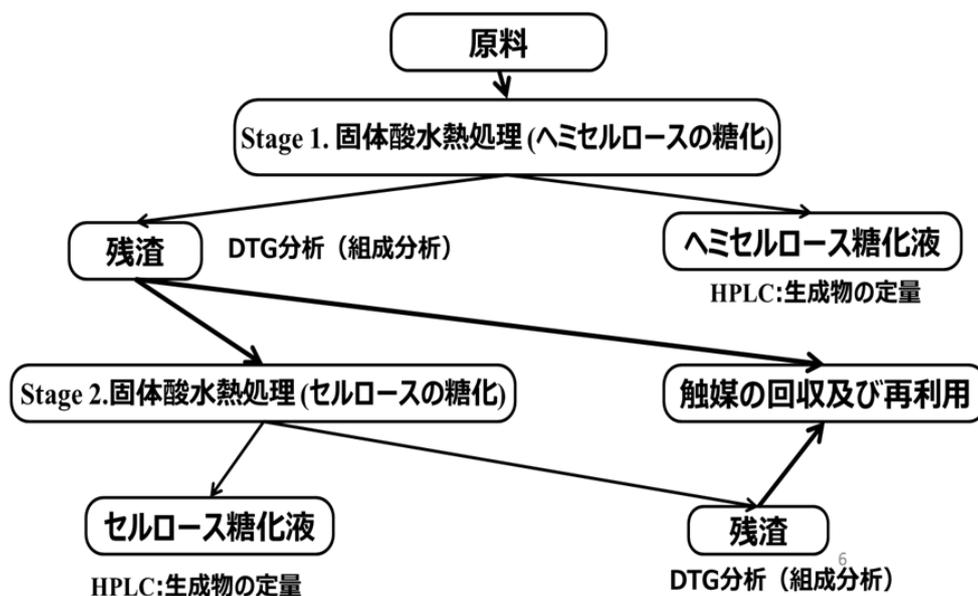


Fig. 6 Procedure of two-stage saccharification of lignocellulosic biomass

## 2. 5 バイオマス試料の組成分析

NREL 分析法及び開発した DTG 迅速分析法を用いて、バイオマス原料及び糖化反応後未反応固形物の組成分析を行った(7, 8)。

## 2. 6 単糖類及び有機酸の分析

固体酸触媒を用いた水熱糖化反応後、それぞれ採集した液体生成物中の単糖、多糖類フルフラール及び HMF を HPLC (東ソー (株)、検出器: RI)、カラム: Shodex 0806M (昭和電工 (株)、キャリアー流量: 0.5 ml/min、カラム温度: 80℃、キャリアー: 水) を用いて測定した。液体生成物中の有機酸について、HPLC (SHIMADZU、検出器 CDD-10A)、カラム: TOSOH TSK-GEL OApak-A (東ソー (株)、キャリアー流量: 0.7ml/min、カラム温度: 40℃、キャリアー: 10μmol 硫酸水溶液) を用いて測定した。そして、仕込み量と反応によって得られた生成単糖濃度から、原料重量に対する単糖生成率を以下の式 (1) により計算した。

$$\text{単糖生成率}[\%] = \frac{(\text{C5糖}[\text{wt}\%] \times 132.11 / 150.13 + \text{C6糖}[\text{wt}\%] \times 162.14 / 180.16) \times \text{溶液重量}[\text{g}]}{\text{原料重量}[\text{g}]} \quad (1)$$

(C5 糖：キシロース、C6 糖：フルクトース、グルコース)

また、反応後の溶液を、0.2 $\mu$ m メンブレンフィルタを用いて固液分離を行い、残った固形物を回収し、液化率を計算した。液化率の定義を以下に示した。

$$\text{液化率} [\%] = \frac{(\text{投入原料量} - \text{回収原料量}) [\text{g}]}{\text{投入原料量} [\text{g}]} \times 100 \quad (2)$$

仕込み量と反応によって得られた生成酸濃度から酸収率を次式により計算した。

$$\text{酸収率} = \frac{\text{酸の濃度} \times \text{溶液重量} [\text{g}]}{\text{原料重量} [\text{g}] \times (1 - \text{灰分率})} \quad (3)$$

## 2. 7 示差熱重量分析法

分析には、示差熱重量分析装置 (TG・DTG) を用いた。そして、原料はセルロース系バイオマスとしてユーカリ、稲わら、赤松等を用いた。また、モデル物質として市販のキシラン、グルカン、リグニンを用いた。さらに前述の方法によりユーカリ等から抽出した、ホロセルロース(セルロースとヘミセルロースの総称)、 $\alpha$ -セルロース、リグニンも試料として用いた。試料量は約 10 mg で、窒素流量 10 ml/min、100°C から 1000°C まで、昇温速度 5~15°C/min であった。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 新規固体酸触媒の開発

#### 3. 1. 1 新規高表面積固体酸触媒 MC の調製

##### 3. 1. 1. 1 新規高表面積炭化物固体酸触媒 MC の調製

新規高表面積かつメソ孔をもつメソポーラスシリカ担体 SBA-15 の表面に炭化物を導入し、さらにスルホ基を導入した MC 系固体酸触媒を調製し、触媒の調製条件 (炭化物の導入量、炭化温度、スルホ基の導入条件等) の影響を検討した。

Table 1 に高表面積の担体であるメソポーラスシリカの表面に炭化物を導入し、さらにスルホ基を導入した MC 系固体酸触媒の細孔特性及び酸量を示した。触媒の調製条件 (炭化物の導入量、炭化温度、スルホ基の導入条件等) はこれらの触媒の表面積や酸量に影響を与えることが分かった。また、様々な条件下で調製した触媒と SBA-15 担体の XRD 及び FT-IR 吸収スペクトルの測定を行い、その結果 Fig. 7 及び Fig. 8 に示した。Fig. 7 より、いずれの MC 触媒でも、担体である SBA-15 の特徴的なピークが観察され、MC 触媒に高表面積担体 SBA-15 のメソポーラスシリカの構造が維持されていることが分かった。また、Fig. 8 より、O=S=O や SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> の特有吸収バンドが観察された。すなわち、高表面積かつ表面にスルホ基をもつ炭素系固体酸触媒の調製ができた。

##### 3. 1. 1. 2 硫酸化金属酸化物固体酸触媒 SA の調製

はじめに、硫酸化ジルコニア触媒 (SA 系) の調製条件 (濃硫酸使用量、硫酸化時間、焼成時間・温度) を検討した。調製した触媒の表面積等の測定結果を Table 2 にまとめた。いずれの触媒でも、触媒の表面積は低く、約 40~48 m<sup>2</sup>/g であった。

Table 1 BET Surface Area and Porous Volume and Amount of Acid of MC Series Catalysts

Catalyst	Surface Area [m <sup>2</sup> /g]	Pore Volume [ml/g]	Acid Amount [mmol/g]	Average Diameter [nm]
SBA-15	989	1.10	0.08	4.3
A	382	0.28	0.7	ND
B	447	0.81	0.9	ND
C	477	0.82	0.9	ND
D	169	0.86	1.8	1.6
E	99	0.58	1.2	ND
F	211	0.59	0.7	2.0
G	105	0.39	2.0	1.2

(A)MC-400-1-160-15h; (B) MC-500-1-160-15h; (C) MC-600-1-160-15; (D) MC-500-1-250-15h; (E) MC-500-1-338-15h; (F) MC-500-1-250-6h; (G) MC-500-1-250-24h

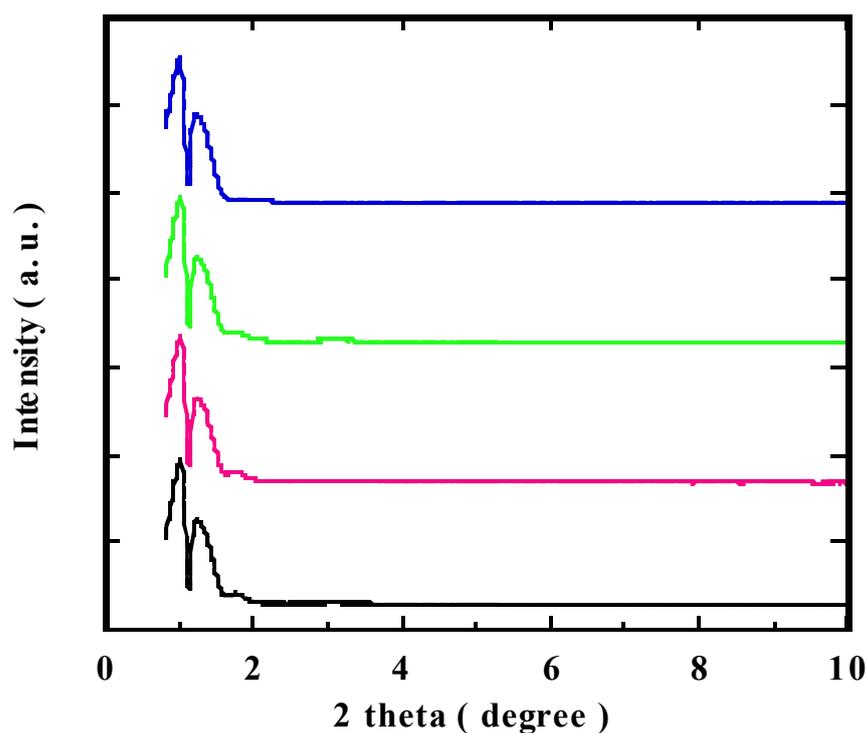


Fig. 7 XRD patterns of prepared catalysts. (a) SBA-15 support; (b) MC500-1-250-6; (c) MC500-1-250-15; (d) MC500-1-250-24

次に、高表面積の担体 SBA-15 の表面に遷移金属酸化物チタニアを導入し、さらに硫酸化した新規 ST 系触媒を調製した。Table 3 に SBA-15 に異なる TiO<sub>2</sub> の量を導入した ST 系触媒の BET 表面積の

測定結果を示した。いずれの触媒でも SBA-15 と類似な細孔を持ち、 $162 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の高い表面積をもつことが分かった。

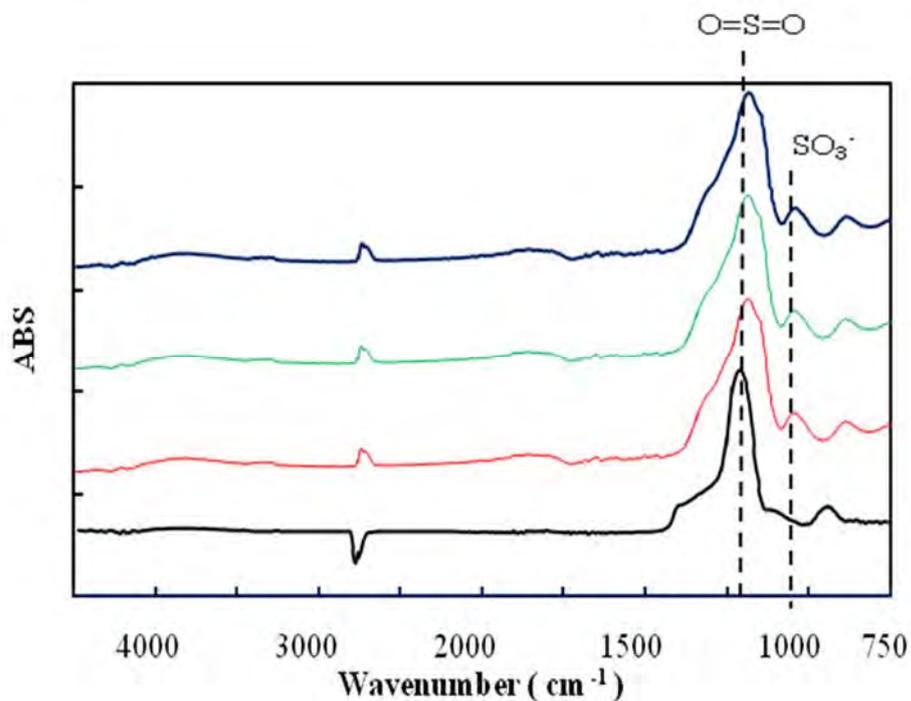


Fig. 8 IR Spectra of prepared catalysts. (a) SBA-15 support; (b) MC500-1-250-6; (c) MC500-1-250-15; (d) MC500-1-250-24

Table 2 BET Surface Areas and Porous Volumes of SA Catalysts Prepared under Various Conditions

Amount of Sulfuric Acid [ml]	Concentration [mol/l]	Calcination Temperature [°C]	Surface Area [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Pore Diameter [nm]
50	1.0	600	47.9	18.9
100			45.3	19.3
150			40.1	18.5
200			41.3	18.7
50	0.5	600	48.8	19.6
	1.0		47.9	18.9
	2.0		41.8	18.1
50	1.0	550	48.0	19.2
		600	47.9	18.9
50	1.0	650	41.2	18.4

Table 3 BET Surface Areas and Porous Volumes of Various TiO<sub>2</sub>-Coating SBA-15 Catalysts

Catalyst	Surface Area [m <sup>2</sup> /g]	Average diameter [nm]
ST-10-SBA15	198	1.98
ST-30-SBA15	188	1.83
ST-50-SBA15	162	1.69

### 3. 1. 2 新規固体酸触媒の水熱糖化活性

#### 3. 1. 2. 1 MC系固体酸触媒

調製した MC 系固体酸触媒を用いて、市販セルロース（微結晶）の水熱糖化反応を行い、触媒の水熱糖化活性を評価した。反応温度は 180℃、反応時間は 20 分～6 時間であった。反応後生成物中のグルコースやオリゴ糖、HMF 及び有機酸類をそれぞれ HPLC で定性・定量した。その際、セルロースの液化率（転化率）、グルコース及びオリゴ糖の収量を算出した。Fig. 9 に SBA-15 の表面に炭素を導入する際の炭化温度の影響を示した。400℃～600℃に変化させた場合、400℃から 500℃に炭化温度を高くすると糖収量が増加したが、さらに炭化温度を高くすると糖収量・液化率ともに減少した。また、Table 4 に示したように、いずれの触媒でもごく少量の HMF や有機酸類が生成した。

次に炭化温度 500℃で触媒の還流温度を 160℃～338℃に変化させて触媒の活性比較を行った。その結果を Fig. 10 及び Table 4 に示した。触媒の還流温度を 160℃～338℃に変化させたところ、還流温度を高くすると液化率は低くなり、還流温度 250℃の時糖収量が最大となった。また、いずれの触媒でも、ごく少量の HMF や有機酸類が生成した。

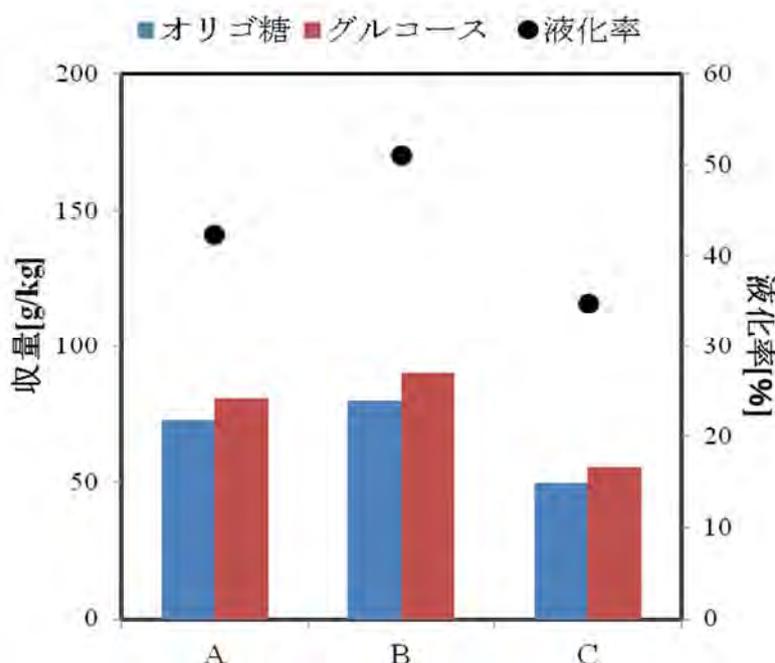


Fig. 9 Saccharification of cellulose using different prepared catalysts. (A) MC-400-1-160-15h; (B) MC-500-1-160-15h; (C) MC-600-1-160-15

Table 4 Byproducts in Saccharification of Cellulose Using MC Series catalysts

Catalyst	Yield (g/kg)							
	5-HMF	グリオキシ ル酸	クエン 酸	グリコール酸	乳酸	蟻酸	酢酸	レブリン酸
A	0.96	0.12	0.18	1.17	0.27	5.13	0.75	1.32
B	2.01	0.27	0.12	3.06	1.95	7.98	1.11	4.26
C	2.28	0.42	0.24	2.88	0.75	3.72	1.89	0.75
D	0.3	0.18	0.09	1.89	0.12	6.06	0.57	3.27
E	0.33	0.24	0.06	3.78	1.8	11.19	1.23	5.88
F	0.18	0.09	0.06	1.71	0.03	7.41	0	6.69
G	0.24	0.18	0.09	1.86	0.03	13.89	1.47	5.67

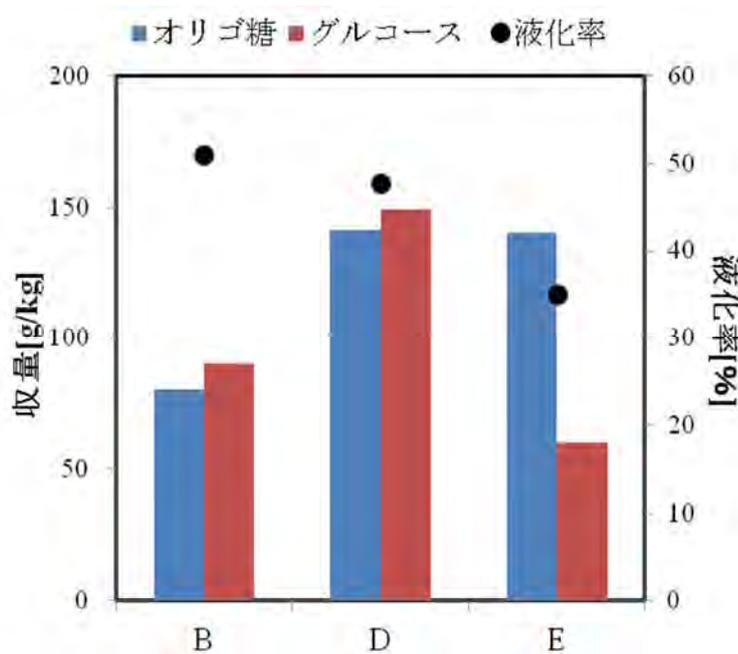


Fig. 10 Saccharification of cellulose using different prepared catalysts.  
(B) MC-500-1-160-15h; (D) MC-500-1-250-15h; (E) MC-500-1-338-15h

次に、炭化温度 500°C、還流温度 250°C で触媒の還流時間を 6h~24h に変化させて触媒活性を比較した。その結果を Fig. 11 及び Table 4 に示した。還流時間を 6h から 15h に長くすると糖収量は増加した。さらに 24h にすると、糖収量が僅かに増加した。

Table 4 に示したように、触媒 D 及び触媒 G では、副生成物である 5-HMF の生成量も少なかった。さらに、Table 1 より、触媒 D は触媒 G より表面積が大きく、調製する際硫酸還流時間も短いことを考慮し、触媒 D (MC-500-1-250-15h) を最適な MC 触媒であると決定した。

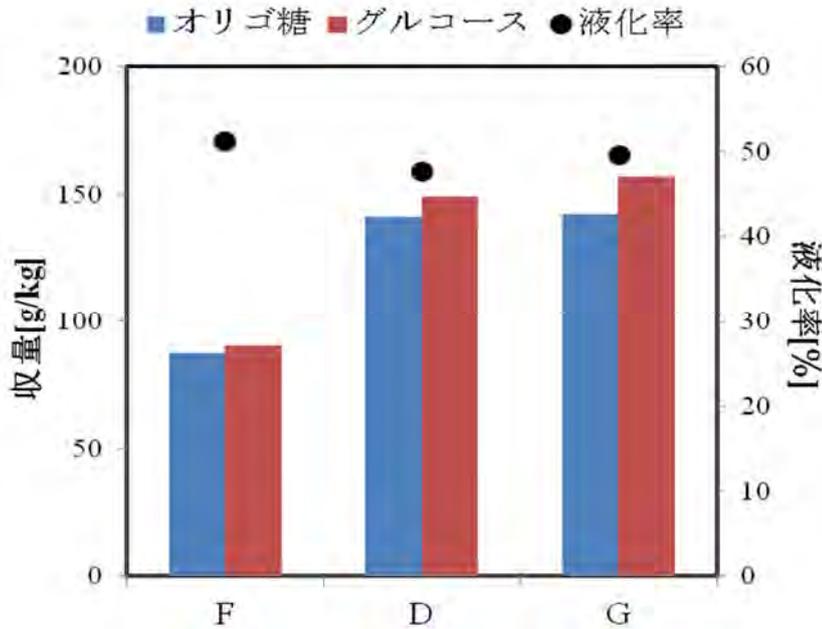


Fig. 11 Saccharification of cellulose using different prepared catalysts.  
 (F) MC-500-1-250-6h; (D) MC-500-1-250-15h; (G) MC-500-1-250-24h

ここで、MC-D 触媒を用いて、稲わらの水熱糖化を 150~190°C、0.5~2 h で行った結果を Fig. 12 及び Fig. 14 に示した。また、稲わら糖化反応後、未反応残渣中の各成分を NREL 法で分析し、その結果を Fig. 13 及び Fig. 15 に示した。稲の糖化においては低温で、比較的高い糖収量が得られた。これは、稲わら中に含まれる分解されやすいデンプンが、150°Cの低温でも解されたため、高い C6 糖収量が得られたものと推測される。

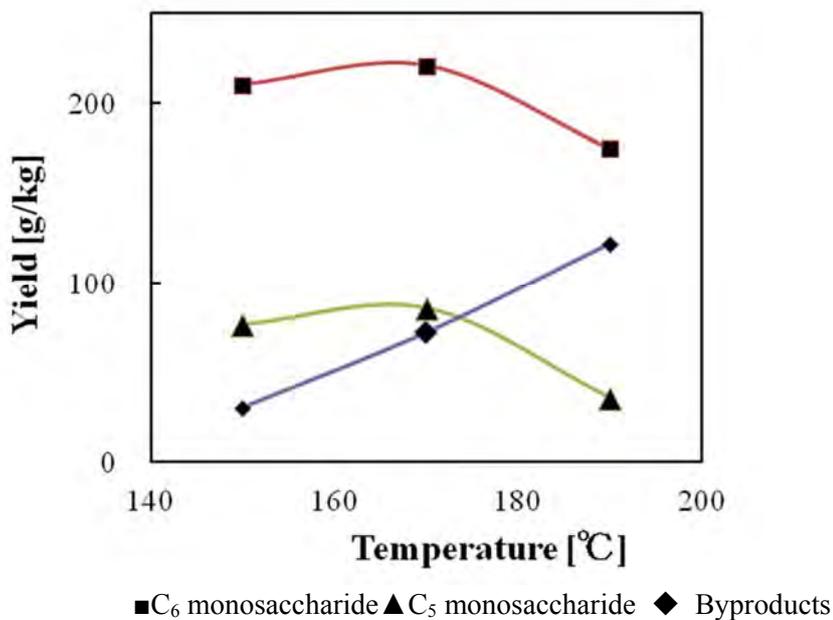


Fig. 12 Effect of reaction temperature on saccharification of rice straw using MC-D (MC-500-1-250-15h) catalyst.

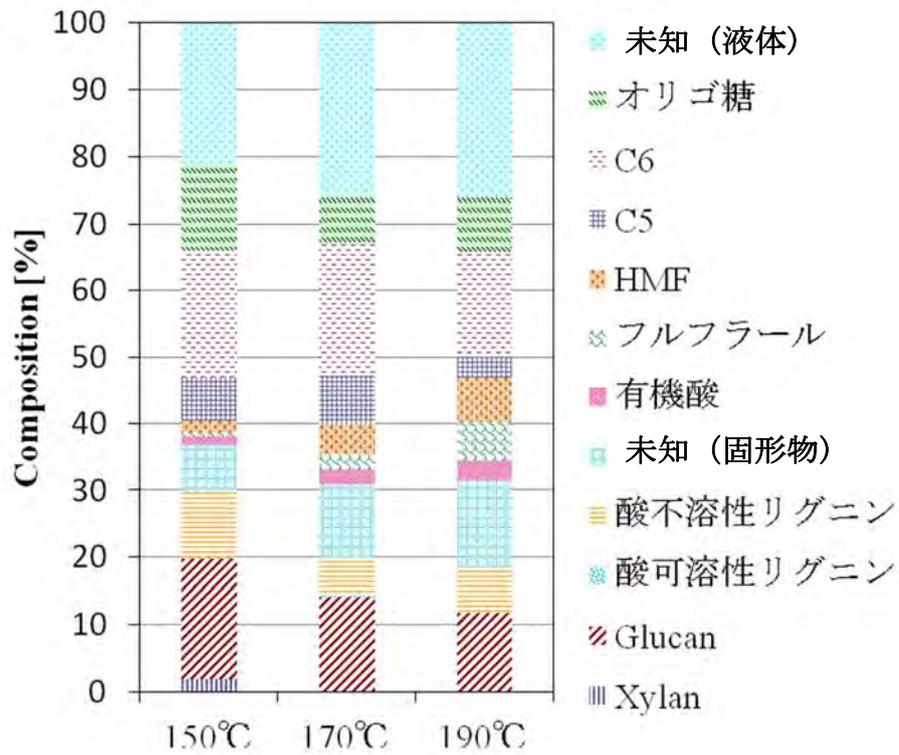


Fig. 13 Change in Composition of reacted rice straw.

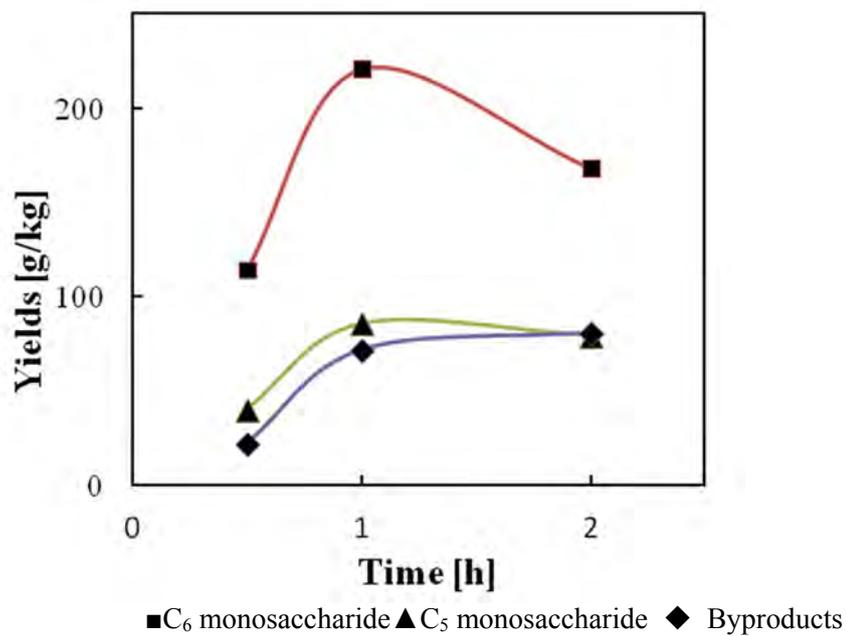


Fig. 14 Effect of reaction time on saccharification of rice straw using MC-D (MC-500-1-250-15h) catalyst.

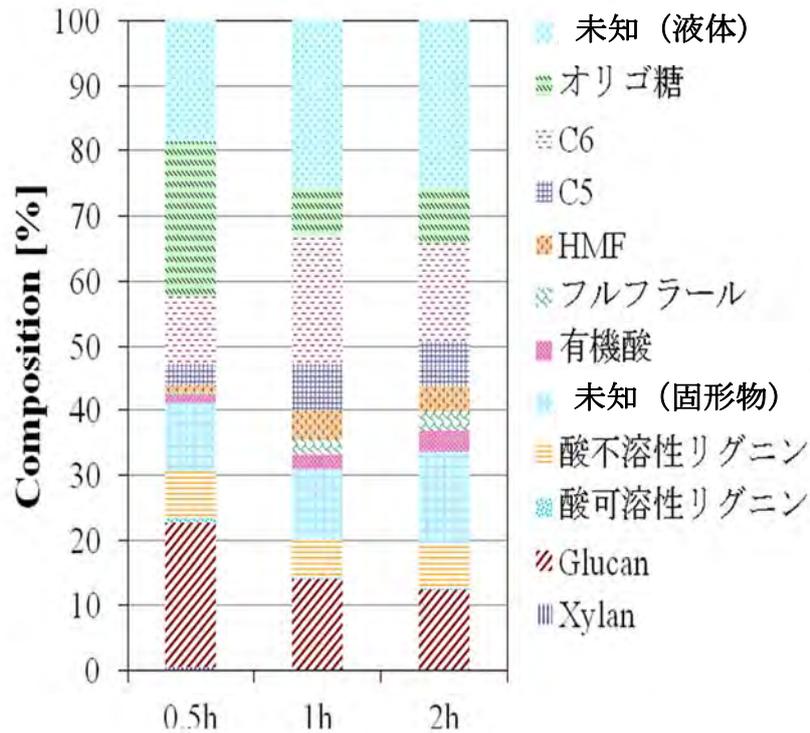
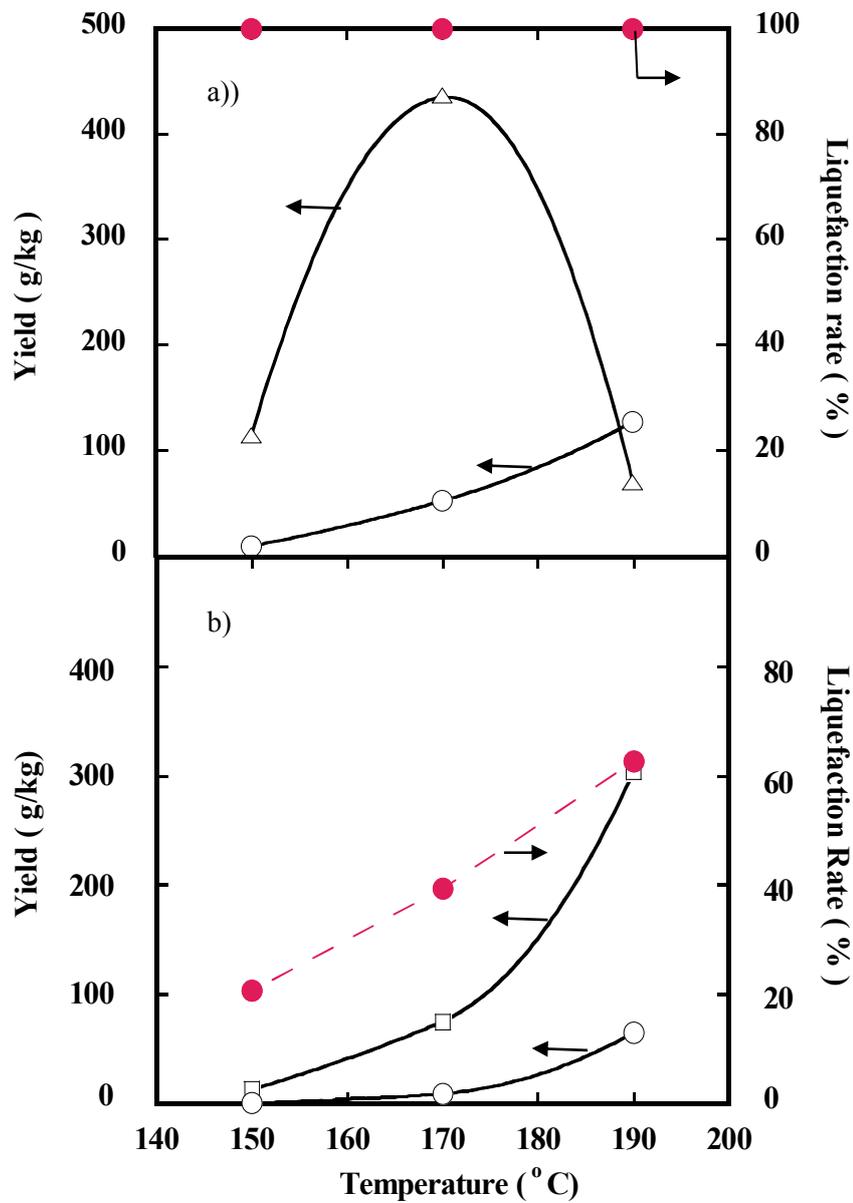


Fig. 15 Change in Composition of reacted rice straw.

また、稲わら糖化反応後の未反応残渣分析結果より、170℃の時に最大の糖収量が得られ、この時稲わら中のキシランがすべて分解されていることがわかった。さらに温度を高くし、190℃で糖化反応を行うと、糖化反応後の残渣にまだ糖化できるグルカンが約 10%含まれているものの、糖収量は 170℃の時と比べて減少していることがわかった。これは、生成した単糖の過分解が促進されたために、糖収量が減少したと考えられる。過分解を抑え、稲わらを効率よく糖化するためには、まず穏やかな条件で稲わら中に含まれるデンプン及びヘミセルロースを糖化する。次に残渣と糖化液を分離し、分離された残渣をより厳しい条件で分解するという段階的な糖化プロセスが必要となる。

副生成物では、モデル化合物のキシラン及びセルロースの糖化では検出されなかったクエン酸が検出された。このことより、クエン酸は稲わら中のキシラン・セルロース以外の成分(リグニン・デンプン等)由来の分解物質と考えられる。

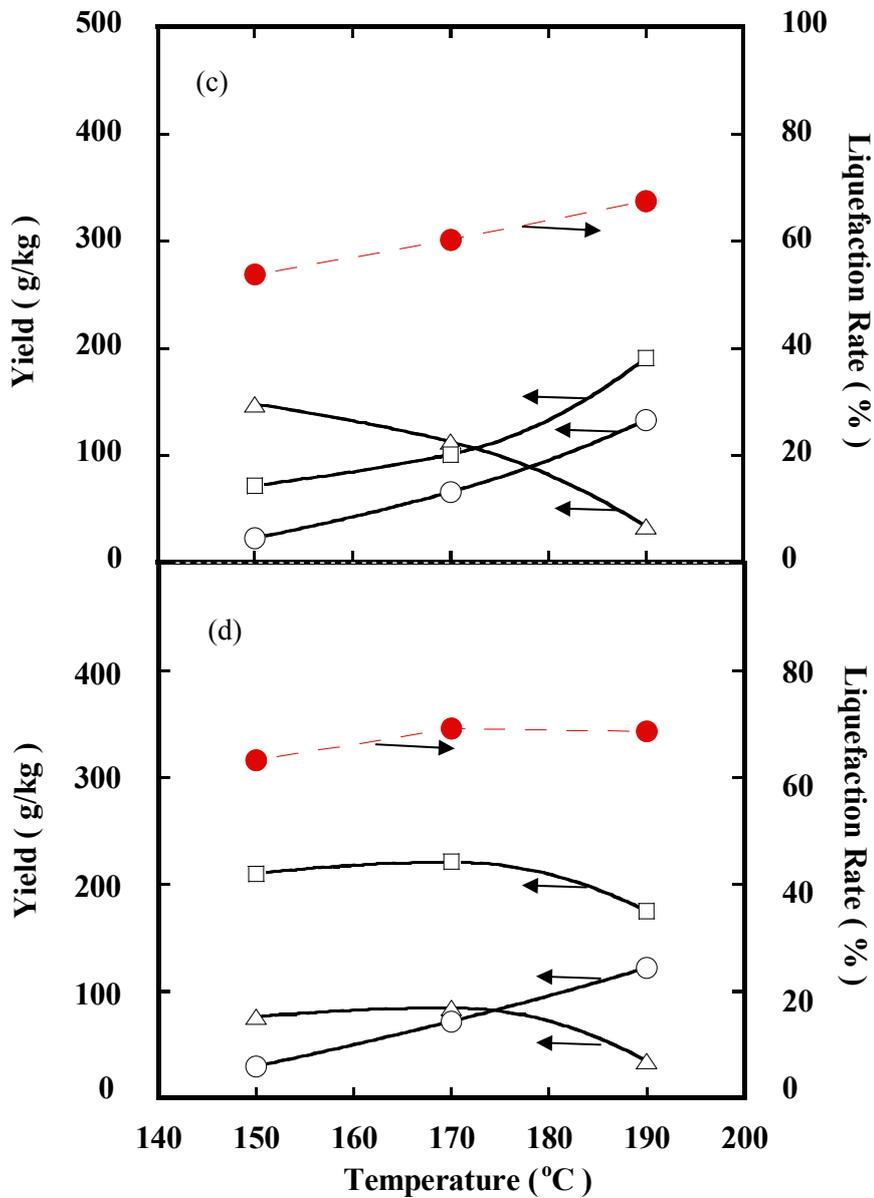
次に草本質バイオマスのモデル化合物であるキシランやセルロースの水熱糖化反応を触媒 MC-D を用いて 150~190℃で行った。その結果を Fig. 16 に示した。キシランの水熱反応性が高く、いずれの温度でも、転化率がすべて 100%であるのに対して、セルロースの水熱反応性は低く、190℃でも約 60%の転化率がしかなかった。また、キシランの場合、170℃で最大の単糖 (C5 糖) 収量が得られるのに対して、セルロースの場合、C6 糖の収量が反応温度の増加に伴い増加し、すべてのセルロースを C6 糖に転化するためには 190℃以上の高い温度が必要であることが示唆された。さらに、飼料稲わら及び脱リグニンより飼料稲わらから調製したホロセルロースの水熱糖化結果を Fig. 17 に示



●Liquefaction Rate □ C6 monosaccharide △ C5 monosaccharide ○ Byproducts

Fig. 16 Effect of reaction temperature on saccharification of (a) xylan, and (b) cellulose

した。両者の液化率はほぼ同じであるが、稲わらの場合、単糖収量がホロセルロースの場合より高かった。つまり飼料稲わらはホロセルロースより水熱反応性が高かった。これは、飼料稲わらに含まれる少量のデンプンや単糖類は水熱反応で容易に単糖類に転化されるが、ホロセルロースの場合、



●Liquefaction Rate □ C6 monosaccharide Δ C5 monosaccharide ○ Byproducts

Fig. 17 Effect of reaction temperature on saccharification of (c) holocellulose, (d) rice straw.

脱リグニンの際にこれらの一部が溶出したため、水熱糖化反応では見かけの単糖生成量が少なくなったと考えられる。

また、モデル化合物であるキシロースやグルコースを用いて、同様な固体酸水熱糖化反応を行った。これらの結果より、稲わらの固体酸水熱糖化反応において、単糖類や副生成物の生成経路を Fig. 18 に提案した。

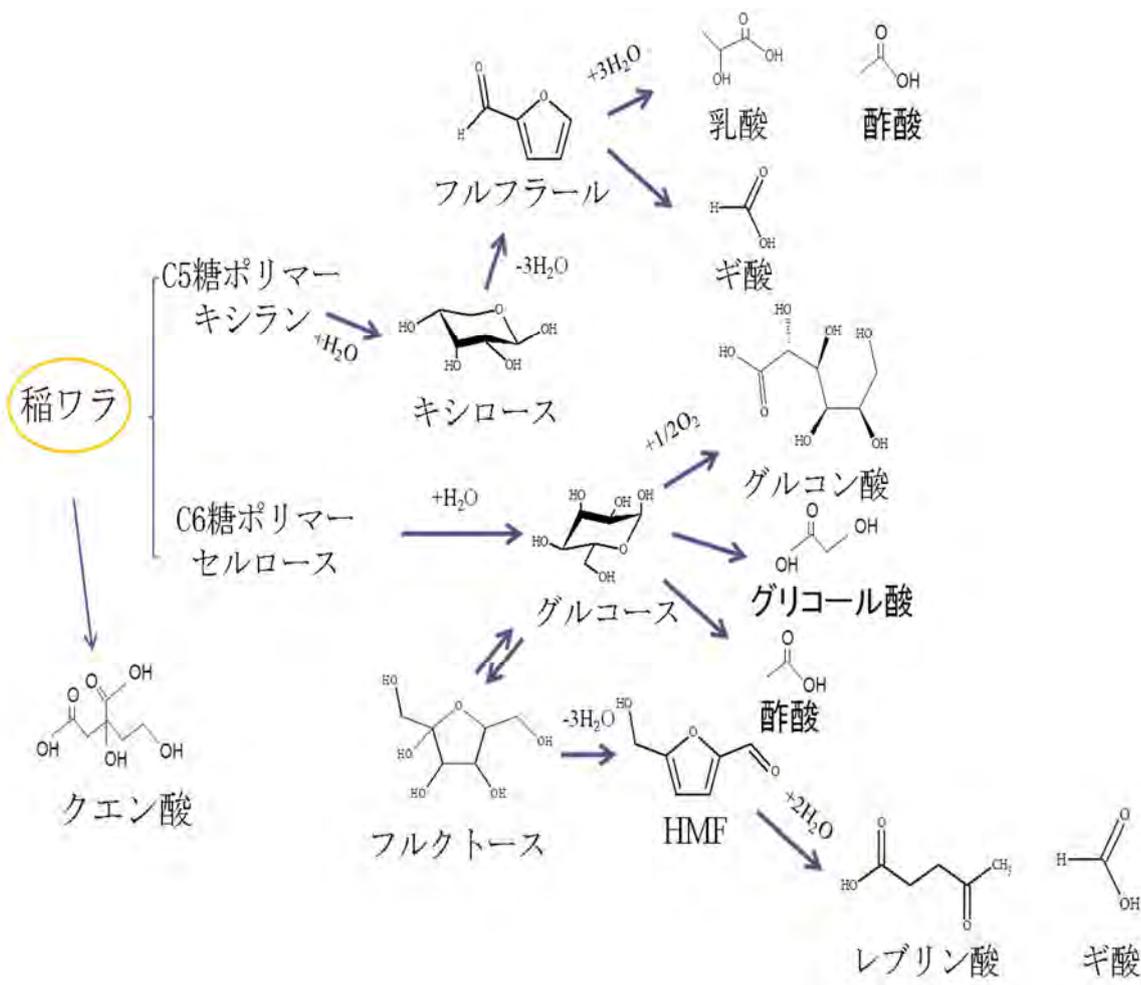


Fig. 18 Mechanism of saccharification of rice straw using solid acid catalyst

### 3. 1. 2. 2 硫酸化遷移金属酸化物触媒

SA 系列触媒及び ST 系列触媒についても、広葉樹であるユーカリの水熱糖化反応を用いて触媒の水熱糖化活性を評価した。その結果に基づいて、それぞれの最適な触媒調製条件を確定した。130°C、7 時間の条件でユーカリの水熱糖化反応における各生成物の収量に及ぼすジルコニア/硫酸比の影響を Fig. 19 に示した。この結果から、ジルコニア/硫酸比が小さいほど、水熱糖化活性が高くなることがわかった。Fig. 20 に硫酸濃度を変えたときの生成物の収量を示した。これより、1 mol/l の硫酸を使用した SA-J1 が最も高活性であったことがわかった。Fig. 21 に焼成温度の影響を示した。650°C で焼成した触媒が良い活性を示した。バイオマスの固体酸水熱糖化反応において、触媒の表面積は非常に重要なパラメーターであると考えられる。しかし、Table 2 より、今回の結果では、最も活性の良かった条件で調製された触媒の表面積が一番大きいという結果ではなかった。焼成により、

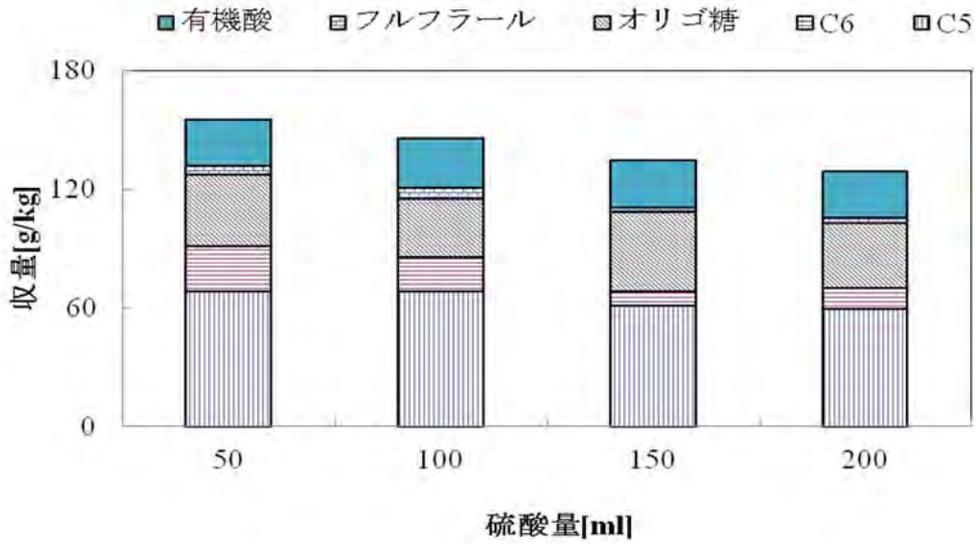


Fig. 19 Effect of amount of sulfuric acid on saccharification of cellulose

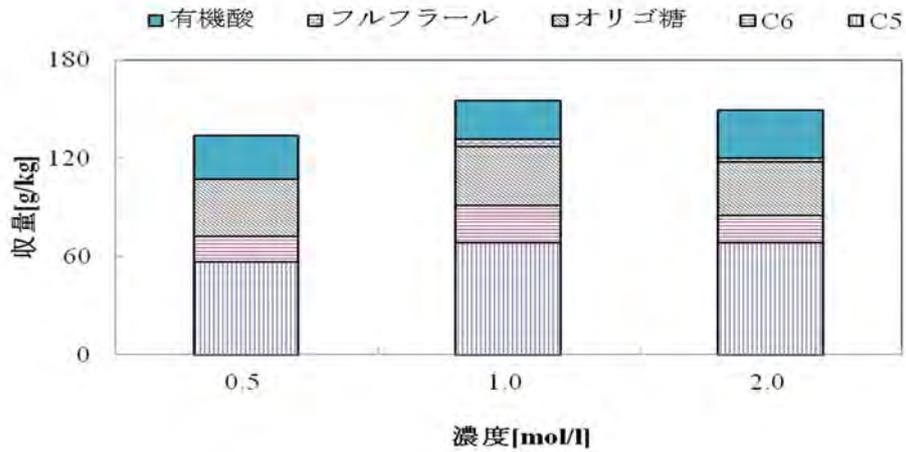


Fig. 20 Effect of concentration of sulfuric acid on saccharification of cellulose

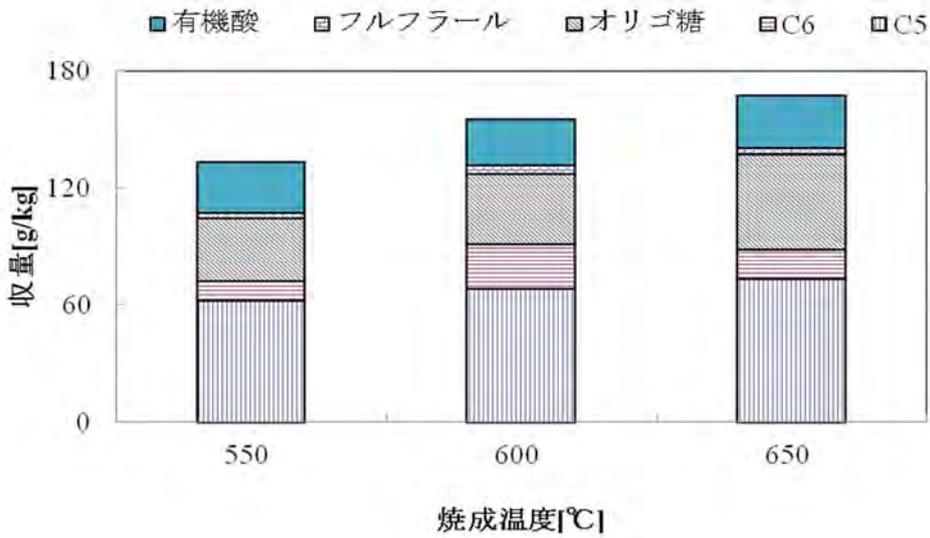


Fig. 21 Effect of calcination temperature on saccharification of cellulose

ジルコニアの結晶形態が変化(450°Cで単斜晶系、600°C以上で正方晶系)することが知られており、水熱糖化反応には正方晶系のものが良い活性を示すと考えられる。このことから焼成による結晶状態の変化や硫酸根の量も水熱糖化反応に関係があることが予測された。

以上の結果より、最適な調製条件はジルコニア 10g/ 1 M 硫酸 50ml、15min 含浸、650°C、3 時間焼成になることが示された。

Fig. 22 に SA 系列触媒に最も活性の高い SA-J1 触媒を用いて、170°C、5~60 分で行ったユーカリの水熱糖化反応結果を示した。反応時間の増加に伴い、糖収量は一旦増加し、その後減少するが、過分解物質であるフルフラールや有機酸類等の副生成物の収量が一方的に増加した。また、SA-J1 触媒を用いた水熱糖化反応では反応時間 30 分のときに C5 糖収量が最大となり、その時、C5 糖:87.4g/kg、C6 糖:16.2g/kg、オリゴ糖:46.1g/kg であった。

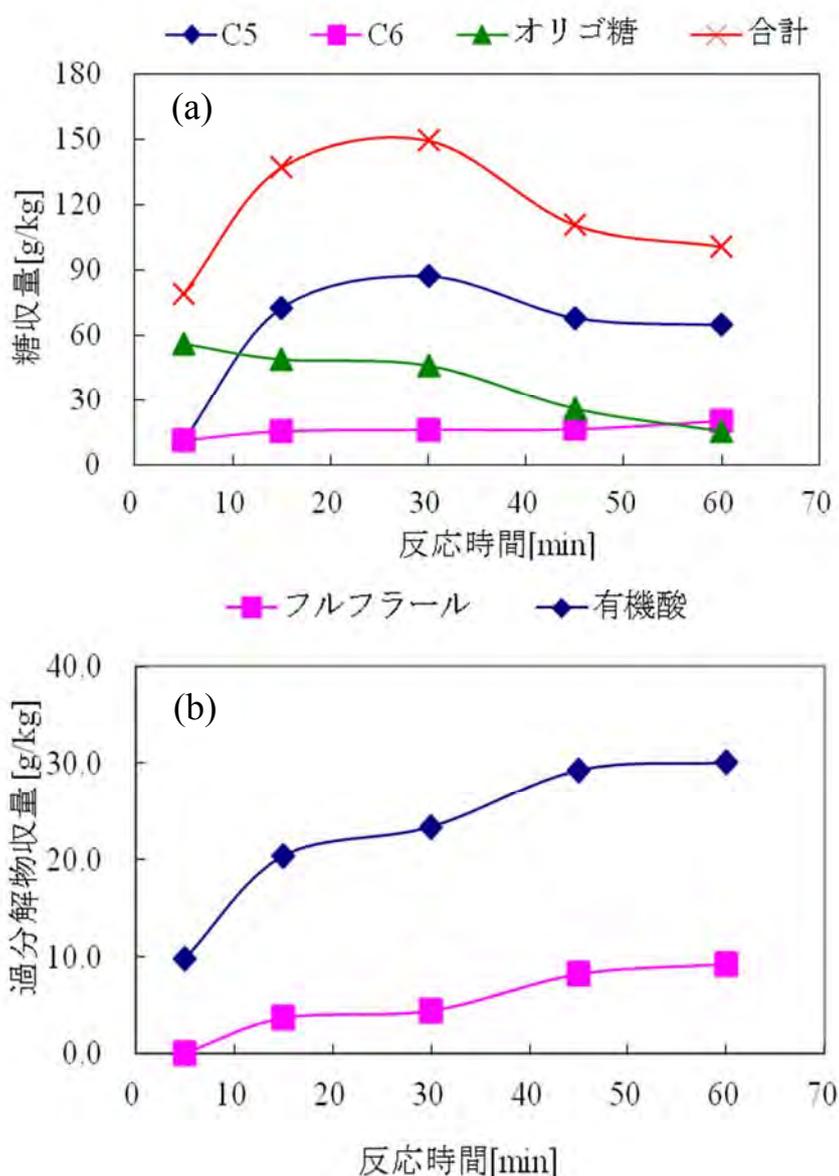


Fig. 22 Changes in Yields of Various Products in Saccharification of Eucalyptus Using SA-J1 Catalyst: (a) Monosaccharides and oligosaccharides, and (b) Byproducts

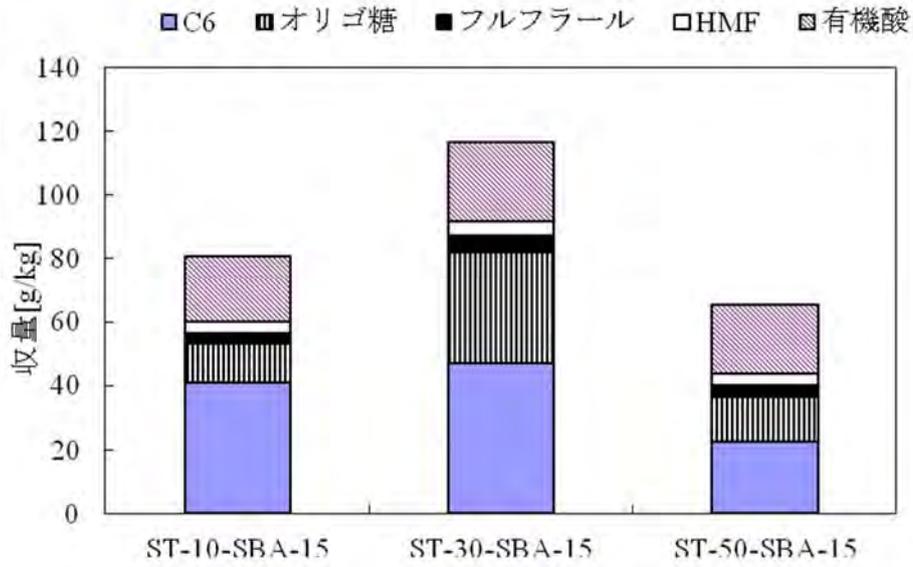


Fig. 23 Changes in Yields of Various Products in Saccharification of Eucalyptus Using ST Series Catalysts

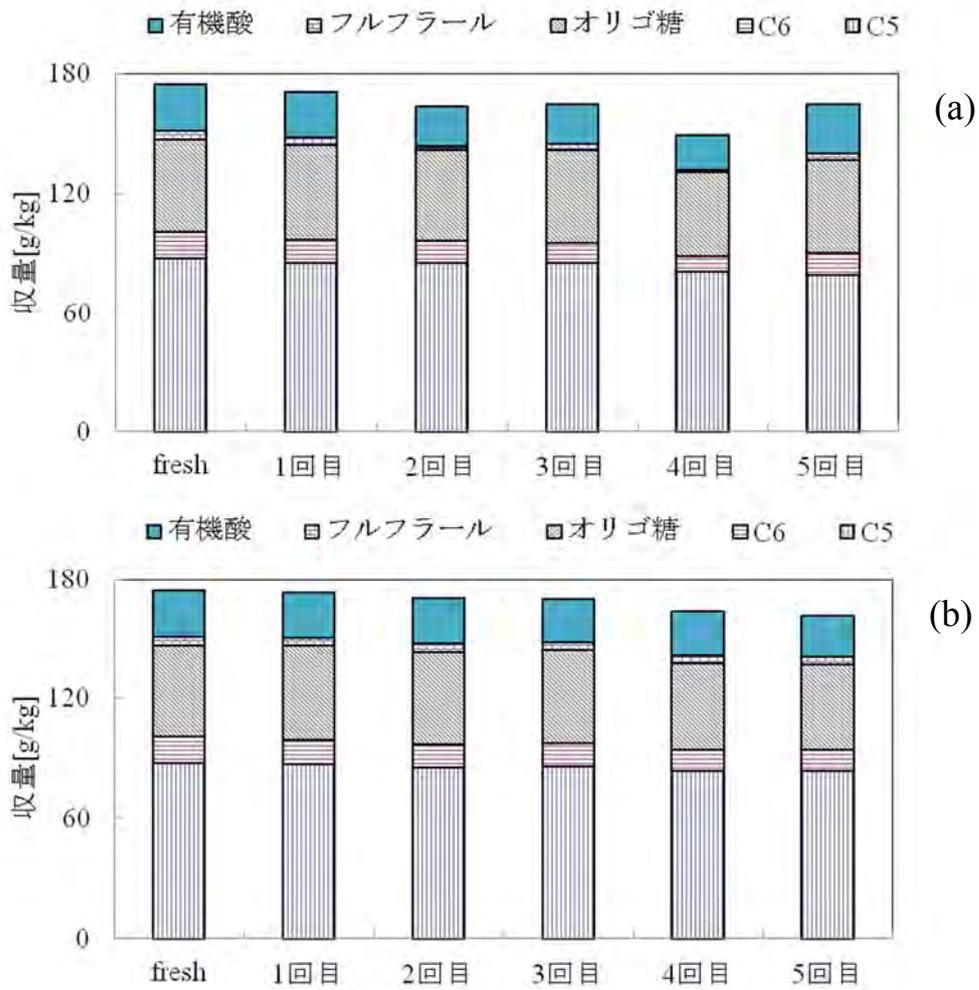


Fig. 24 Changes in Yields of Various Products in Reuse of SA-J1 catalyst:

(a) Washing and drying, (b) Calcined at 650°C

Fig. 23 に ST 系列触媒を用いて予備処理したユーカリ（脱ヘミセルロース）の水熱糖化反応における C6 糖、オリゴ糖、フルフラール、5-HMF 及び有機酸類の収量を示した。反応条件は、190℃、30 分で、AC300 オートクレーブを用いた。

図より、TiO<sub>2</sub> 量を変化させたとき、30wt%の ST-30-SBA-15 が最も良い活性を示した。この際、C6 糖:47.3g/kg、オリゴ糖:34.9g/kg であった。一方、50wt%の ST-SBA-15 触媒に活性点が多く、糖収量は増加すると期待したが、そのような結果は得られなかった。この原因として 2 つのことが考えられる。まずは、十分に硫酸根が導入されなかったことである。今回の硫酸根の導入は全て同じ条件で行った。しかし TiO<sub>2</sub> の量が増えれば、それだけ導入できる硫酸根の量も増えるためそれに適した条件が必要となる。2 つ目は TiO<sub>2</sub> の導入量が過剰であったことである。TiO<sub>2</sub> 導入量が増えれば、触媒の細孔構造は変化する可能性がある。例えば、真空乾燥の過程で水分の除去速度が速すぎると構造が壊れることも考えられる。さらに、吸着させる過程においても吸着時間が不十分であったことも考えられる。

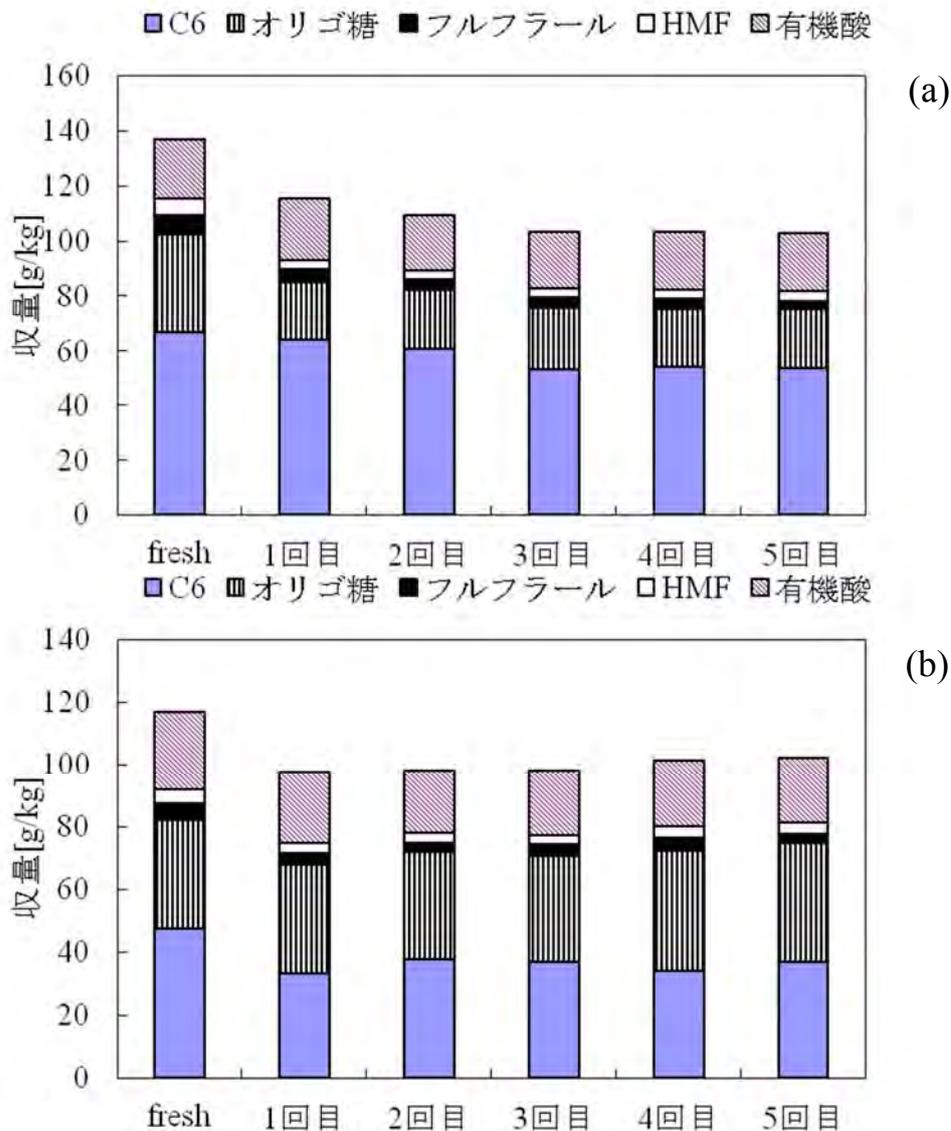


Fig. 25 Changes in Yields of Various Products in Reuse of SA-J1 catalyst: (a) MC-D, (b) ST-30-SBA-15

### 3. 1. 2. 3 固体酸触媒の再利用

まず、SA-J1 の再利用実験を行った。反応後の固形物の 10 倍量（体積）の蒸留水を用いて、固形物を 3 回洗浄した後、60°C で真空乾燥した。次に篩い分けにより残渣と触媒を分離・回収した。触媒の回収率はほぼ 100% であった。洗浄後、乾燥のみもしくはさらに 650°C で焼成を行った SA-J1 を用いて 5 回反応を行った。その結果を Fig. 24 に示した。この結果より、洗浄・乾燥のみの場合、フレッシュの触媒（1 回目）と比べると、5 回目の実験で糖収量は 150.0g/kg から 136.8g/kg に、フルフラールは 4.4g/kg から 3.2g/kg、そして有機酸は 23.4g/kg から 24.6g/kg に変化した。一方、洗浄・乾燥・焼成の場合、フレッシュの触媒（1 回目）と比べると、5 回目の実験で糖収量は 150.0g/kg から 137.3g/kg に、フルフラールは 4.4g/kg から 3.9g/kg、そして有機酸は 23.4g/kg から 21.0g/kg に変化した。以上のことから焼成の有無に関わらず 5 回までの利用ならば触媒活性が維持されることがわかった。

次に MC 系及び ST-SBA-15 系触媒でも 5 回繰り返し利用することで再利用性を確認した。反応は 190°C、30 分 AC300 で行い、反応後 SA-J1 触媒と同様に触媒を洗浄・乾燥し、再利用実験を行った。再利用実験の結果を Fig. 25 に示した。MC-D と ST-30-SBA-15 触媒については、反応後、触媒の形状は維持されたままで分離を容易に行うことができ、ほぼ 100% 回収できた。そして、フレッシュ触

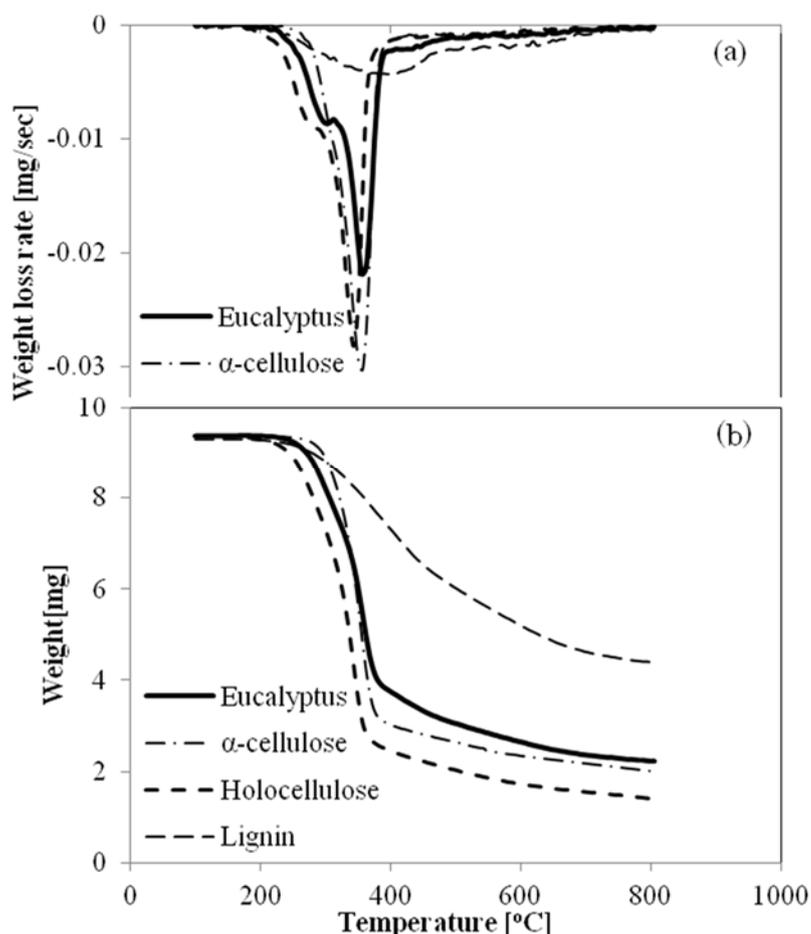


Fig. 26 TG (a) and DTG (b) curves of eucalyptus and extractive compositions of eucalyptus

媒（1回目）と比べて、若干活性は低下するものの80~90%程度の活性を5回の再利用実験において維持することができた。

### 3. 2 バイオマスの固体酸水熱糖化反応性

#### 3. 2. 1 TG・DTGを用いたバイオマスの熱分解性の解析

前述のように草本質系バイオマス廃棄物からのバイオエタノール製造の実用化には、季節によらず安定したバイオマスの供給が必要なため、水熱糖化反応性が異なる様々なバイオマス廃棄物を使わなければならない。したがって、様々なバイオマスに対応する為には迅速にバイオマスの組成分析を行う必要がある。また、各種のバイオマスからの単糖収率の最大化のため、水熱糖化反応前後のバイオマス中の各成分の変化を迅速に把握する必要もある。一方、既往の組成分析法(NREL法等)は、大量の化学薬品を使用し、時間もかかる。そこで、我々は、熱重量変化(DTG)を用いた短時間かつ化学薬品を用いない組成分析法の開発を試み、さらにこの方法を用いて、バイオマスの熱分解特性の解析を試みた。

まずは、未処理のユーカリ及びユーカリから抽出した各成分であるホロセルロース、 $\alpha$ -セルロース、リグニンを昇温速度 15 °C/min で分析した。その結果を Fig. 26 に示した。Fig. 26 から、ユーカリの DTG チャートには 301.9 °C、357.9 °C にシャープなピークが 2 つと 200~600 °C に渡る幅広いピークが 1 つ確認された。そして、ユーカリから調製したリグニンの DTG チャートと比べると、幅広いピークはリグニン由来の分解ピークであると考えられる。また、ユーカリから調製した  $\alpha$ -セルロースの DTG チャートと比較すると 357.9 °C にあるユーカリのシャープなピークは、C6 糖のポリマーである  $\alpha$ -セルロース（グルカンの一部）由来と推測できる。また、低温側と高温側と合わせたパターンは、ユーカリから調製したホロセルロースの分解パターンに類似しており、低温側のピークは、ヘミセルロース中の C5 糖のポリマーであるキシランの分解ピークと考えられる。さらにモデル化合物として市販キシランやグルカンの DTG 分解パターンを確認した。

次に市販ソフト Origin Software を用いて、ユーカリの DTG チャートの波形処理を行い、各ピークの面積を算出した。Fig. 27(a)にユーカリの DTG チャートの波形処理結果を示した。そして、市販のモデル物質を標準物質として用いて DTG 分析用検量線を作成した。従来の NREL 法の分析結果と

Table 5 The compositions of each biomass by NREL methods

Biomass	Glucan (wt %)	Xylan (wt %)	Lignin (wt %)	Extractives (wt %)
Eucalyptus	35.4	9.90	40.8	9.91
Red pine	54.0	12.7	31.3	5.08
Rice straw	49.7	11.2	18.4	3.46

Table 6 The compositions obtained DTG analysis

Biomass	Glucan (wt %)	Xylan (wt %)	Lignin (wt %)
Eucalyptus	41.7	9.53	43.7
Red pine	58.8	16.6	31.4
Rice straw	41.7	16.3	22.4

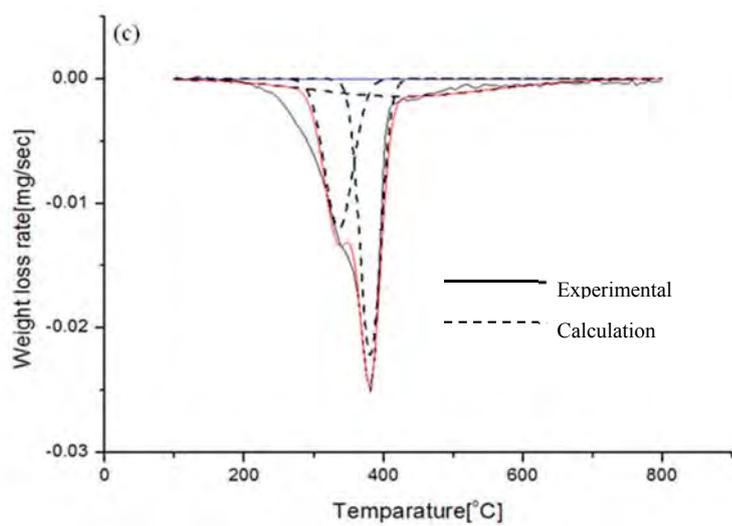
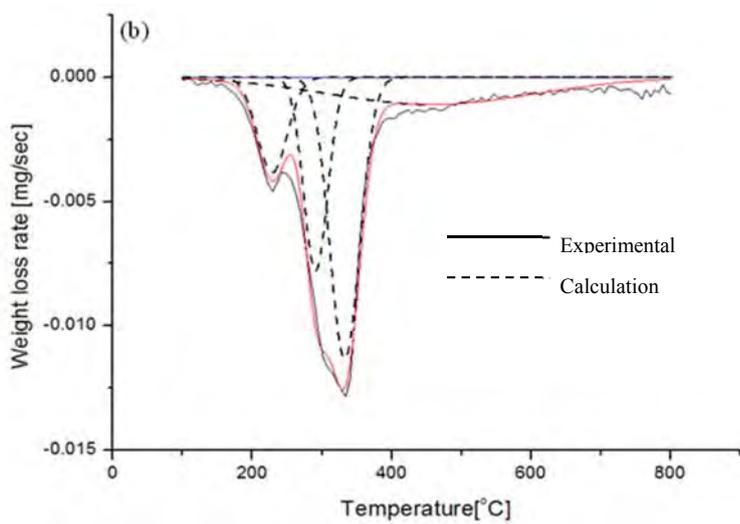
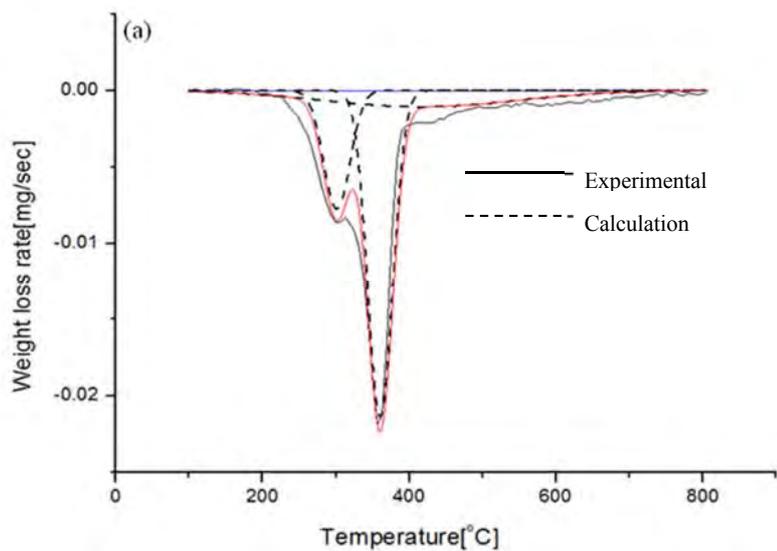


Fig. 27 Deconvolution computation of DTG curves from Origin software:  
(a) eucalyptus (b) rice straw (c) red pine

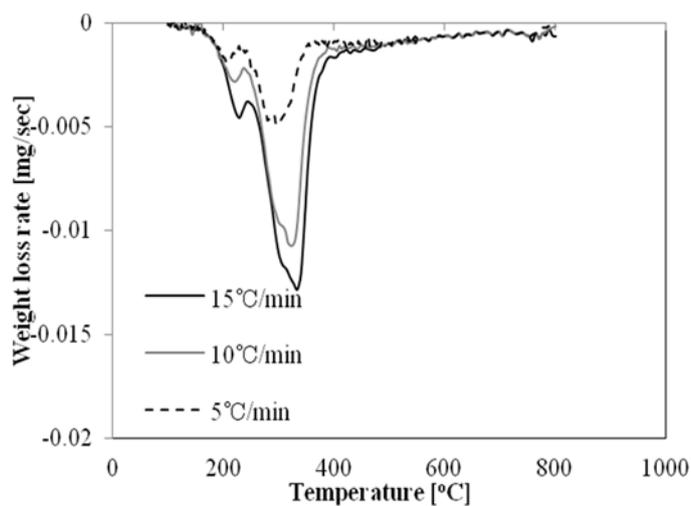
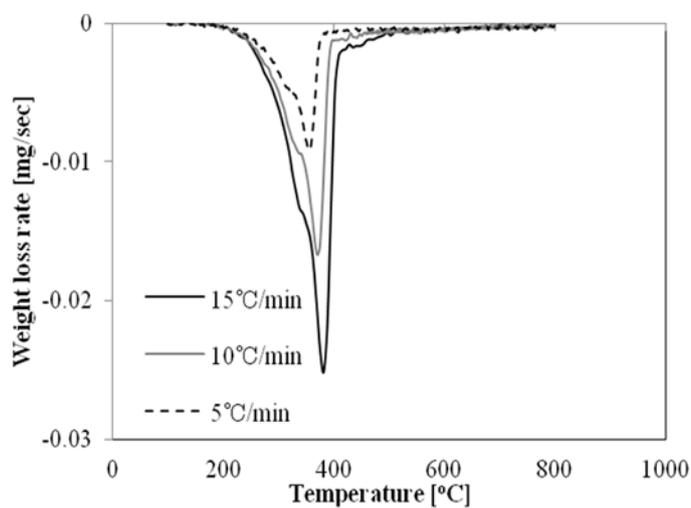
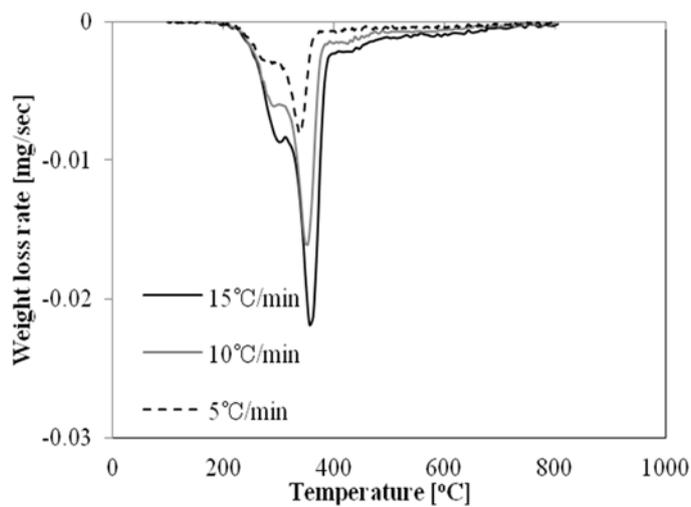


Fig. 28 TG and DTG curves of each biomass at different heating rate:  
 (a) eucalyptus (b) red pine (c) rice straw

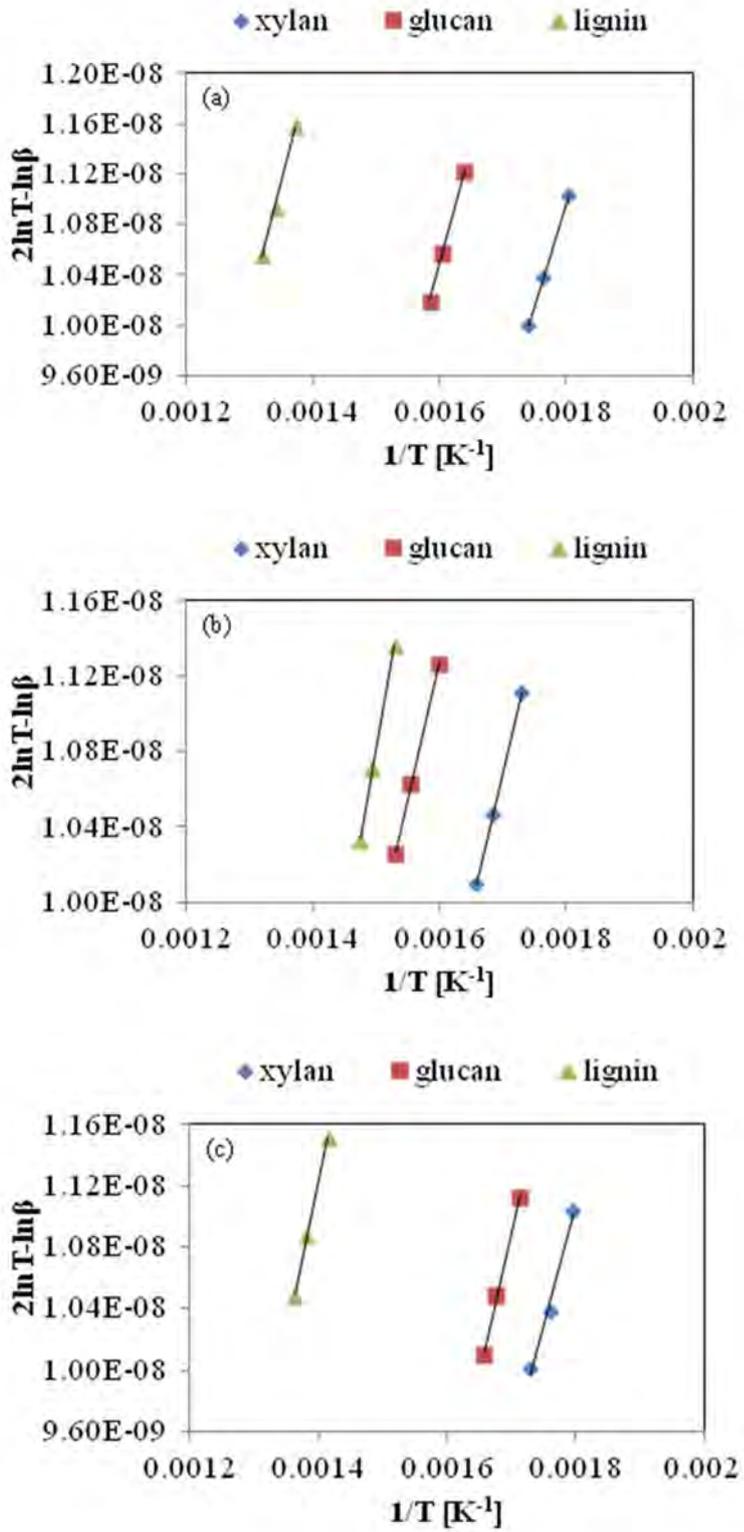


Fig. 29 Kissinger plot: (a) eucalyptus (b) red pine (c) rice straw

DTG 定量分析の結果をそれぞれ Table 5 と 6 に示した。また、稲わら及び赤松についても、同様な DTG 分析を行い、その結果を Fig. 24(b), (c)及び Table 5 と 6 に示した。NREL 分析法と最大 8%程度の誤差となったことから、本研究ではバイオマスの組成を迅速に分析できる短時間かつ化学薬品不使用の DTG 分析法を確立したと言える。

Table 7 The result of kinetic analysis

Biomass	Composition	$\beta$ [K/min]	$T_P$ [K]	$R^2$	$E_A$ [kJ/mol]
	Xylan	5	554.5	1.000	133
		10	567.3		
		15	575.1		
Eucalyptus	Glucan	5	610.3	0.9987	158
		10	623.9		
		15	631.1		
	Lignin	5	729.1	0.9989	161
		10	746.5		
		15	758.4		
	Xylan	5	557.2	0.9985	131
		10	568.8		
		15	578.2		
Rice straw	Glucan	5	583.9	0.9972	154
		10	596.9		
		15	603.3		
	Lignin	5	706.8	0.9997	164
		10	723.8		
		15	733.5		
	Xylan	5	578.2	1.000	116
		10	593.9		
		15	603.4		
Red pine	Glucan	5	625.2	0.9974	121
		10	643.9		
		15	653.4		
	Lignin	5	654.2	0.9932	156
		10	669.9		
		15	678.4		

続いて、DTG 分析の際、昇温速度を 5°C/min、10°C/min 及び 15°C/min に変化し、ユーカリ、赤松、稲わらの DTG 分析を行い、その結果を Fig. 28 に示した。また、それぞれの DTG チャートの波形処理を行い、次の式 (4) のような動力学解析を行い、各種のバイオマス中の各成分の熱分解反応性の解析を検討した。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left[\frac{n(1-y_m)^{n-1}AR}{E_A}\right] - \frac{E_A}{RT_p} = \text{constant} - \frac{E_A}{RT_p} \quad (4)$$

ここで、 $\beta$  : 昇温速度、 $T_p$  : 波形処理で得られたバイオマス中の各成分の DTG 分解ピークの温度、 $E_A$  : 各成分の熱分解活性化エネルギー、 $y$  : 熱分解度、 $R$  : 気体定数、 $A$  : 指数因子

波形処理の結果より、異なる昇温速度で得られた  $T_p$  を用いて、 $\ln[\beta/T_p^2]$  及び  $T_p^{-1}$  を算出し、Fig. 29 にプロットした。それぞれの傾きから各種のバイオマス中の各成分の熱分解活性化エネルギー  $E_A$  を算出し、Table 7 にまとめた(21)。

Table 7 より、いずれのバイオマスにおいても、各成分の熱分解活性化エネルギーはキシラン<グルカン<リグニンの順に減少した。すなわち、キシランは最も分解しやすく、リグニンが最も分解し難いことがわかった。また、他の 2 つのバイオマスと比べると、赤松がやや分解しやすいことも分かった。

### 3. 2. 2 各種のバイオマスの固体酸水熱糖化反応性

様々なバイオマス廃棄物の固体酸水熱糖化特性を解明するため、赤松、ユーカリ、稲わら、ススキを用いて、固体酸触媒 MC-MPS1 の存在下、160~210°C、5~30 分で水熱分解反応を行なった。Table 8 に NREL 分析法を用いて、各種のバイオマスの組成分析の結果を示した。ユーカリに含まれる水熱糖化可能なキシランとグルカンの含有量が最も少なく、酸不溶及び可溶性リグニンの含有量が最も多かった。

Fig. 30 に各種のバイオマスの水熱糖化反応における C5 糖及び C6 糖の収率の温度依存性を示した。木質系と草本系バイオマスでは、それぞれの水熱糖化反応性が異なることがわかった。ユーカリ及

Table 8 Compositions in Various Lignocellulosic Biomass by NREL Method

	キシラン	グルカン	酸不溶 リグニン	酸可溶 リグニン	灰分	有機溶媒 可溶分
ユーカリ	9.5	30.3	34.2	8.3	0.43	9.9
アカマツ	6.4	48.1	26.2	2.3	0.2	10.7
イネ	10.7	46.7	11.7	1.7	13.2	3.5
ススキ	18.1	38.2	27.1	1.5	6.5	-

び赤松の場合、C5 糖の収率が一旦増加し、180°C付近で最大になり（約 80%）、その後減少した。一方、C6 糖の収率は 190°Cを境に上昇する傾向が見られた。これに対して、稲やススキの場合、いずれの C5 糖の収率も木質系バイオマスより低く、反応温度の上昇に伴い、増大した。一方、稲わらの C6 糖の収率は低温側で高いが、ススキと同様に、210°Cまであまり変化しなかった。同様に反応時間を 30min にして行った実験結果を Fig. 31 に示した。この場合も、木質系と草本系バイオマスは異なる水熱糖化反応性を示した。ユーカリ及び赤松の場合、C5 糖の収率が 170°C付近で最大になり、その後急激に減少し、C6 糖の収率も 210°Cで逆に減少した。稲やススキの場合も、190°Cまで C5 糖も C6 糖も収率が增加するが、その後減少した。一方、ススキの場合、最も反応性が低く、最大の C6 糖収率はわずかに約 10%であった。

これらのバイオマスの水熱糖化反応性の差はそれぞれのバイオマスに含まれている各組成（ヘミセルロース、セルロース及びリグニン）の量や反応性によるものと推測できる。すでに知られているが、ヘミセルロースがキシランとグルカンの一部より構成され、残りのグルカンはセルロースを構成する。キシランが加水分解すると C5 糖（キシロース）が生成され、グルカンが加水分解すると C6 糖が生成される。つまり、ヘミセルロースが分解すると、C5 糖と C6 糖の両方を生成するが、セルロースが分解すると C6 糖のみを生成する。

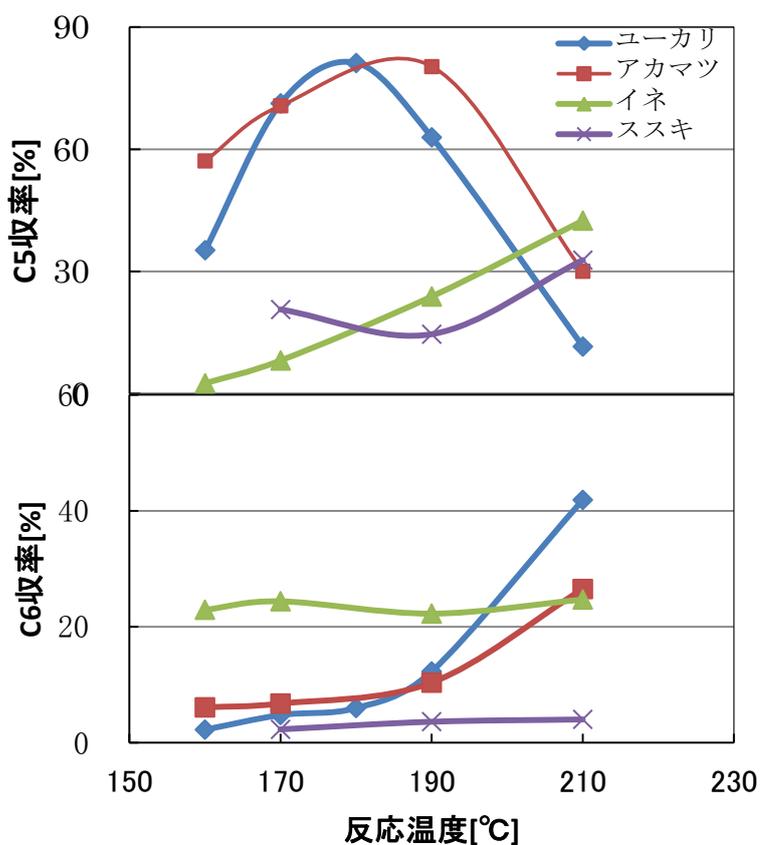


Fig. 30 Yields of C5 and C6 monosaccharides in saccharification of various lignocellulosic biomass using solid acid catalyst MC-MPS1 (Reaction time: 5 min)

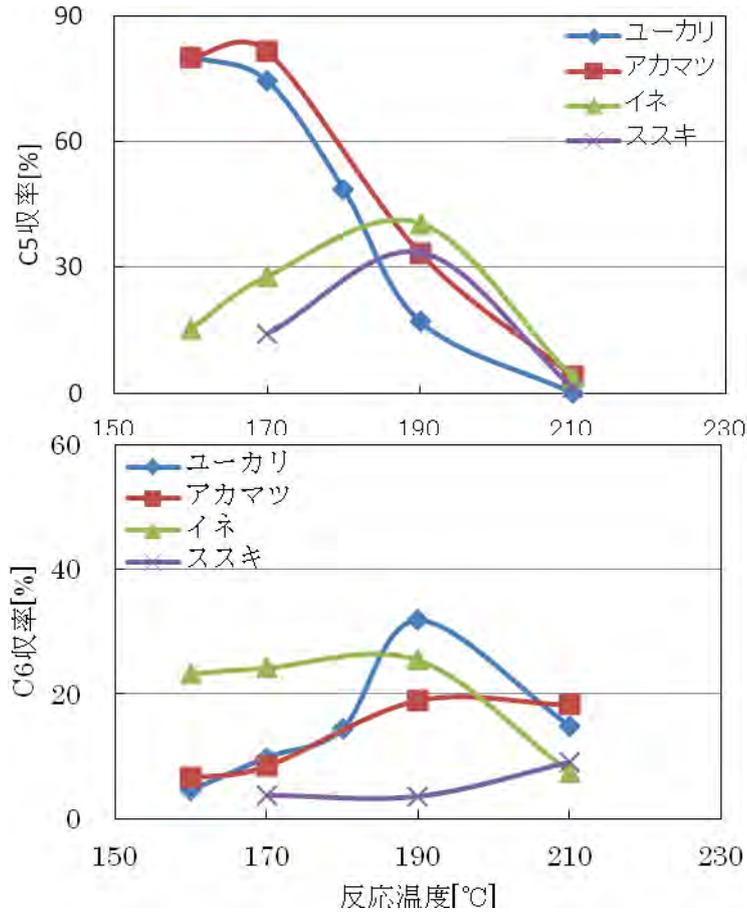


Fig. 31 Yields of C5 and C6 monosaccharides in saccharification of various lignocellulosic biomass using solid acid catalyst MC-MPS1 (Reaction time: 30 min)

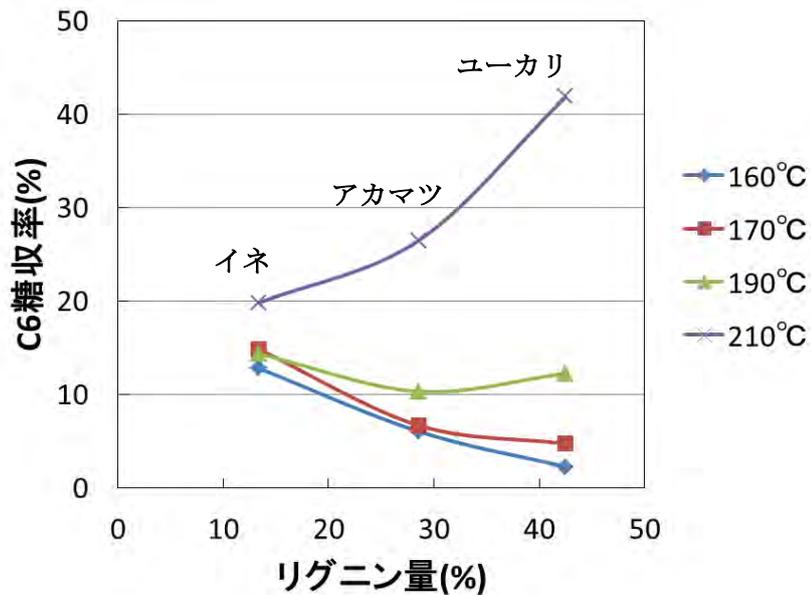


Fig. 32 Relationship between yield of C6 monosaccharide and content of lignin in various biomass

次に、草本質バイオマスの反応性の差異を考察する。まず、それぞれのバイオマス中のリグニンの量との関連性を考察した。Fig. 32 に示したように、反応温度が低い時、リグニン量が多い原料（木質系バイオマス）からはほとんど C6 糖が生成されていないことが分かる。一方、210℃では、ユーカリの場合、C6 糖収率は 40%以上にも達した。これはリグニンの含有量が多い木質系バイオマスでは 210℃のような高温で、一部のリグニン構造が破壊され、セルロースが露出し、反応しやすくなったと考えられる。ただし、低温での結果は、両者の間の関係がはっきりしなかった。これは、セルロースの反応性がヘミセルロースより低く、より高温が必要であると考えられる。また、Fig. 2 に示したように、リグニンと同様にヘミセルロースもセルロースを囲み、ヘミセルロースが分解すると、セルロースが露出し、反応しやすくなると考えられる。そこで、反応時間 5min での水熱糖化反応前後ユーカリの組成を分析した。その結果を Table 9 及び Fig. 33 に示した。170℃では、キシランの含有量はわずかに 0.6%がしかなく、ほとんど分解した。このことから、170℃以上では、ヘミセルロースはほとんど分解したと推測できる。これより、ヘミセルロース中のキシラン由来 C5 の収率が最

Table 9 Compositions of eucalyptus before and after saccharification

	Xylan	Glucan	Lignin			Liquefaction Ratio
			Acid-insoluble	Acid-soluble	Total	
Feed	9.5	30.3	34.2	8.3	42.5	
Sample after reaction						
160℃, 5min	1.7	23.0	31.3	4.3	35.6	33.6
170℃, 5min	0.6	24.8	30.4	3.1	33.5	34.3
190℃, 5min	0	19.5	29.0	2.5	31.5	42.9
210℃, 5min	0	12.6	27.0	2.6	29.6	52.9

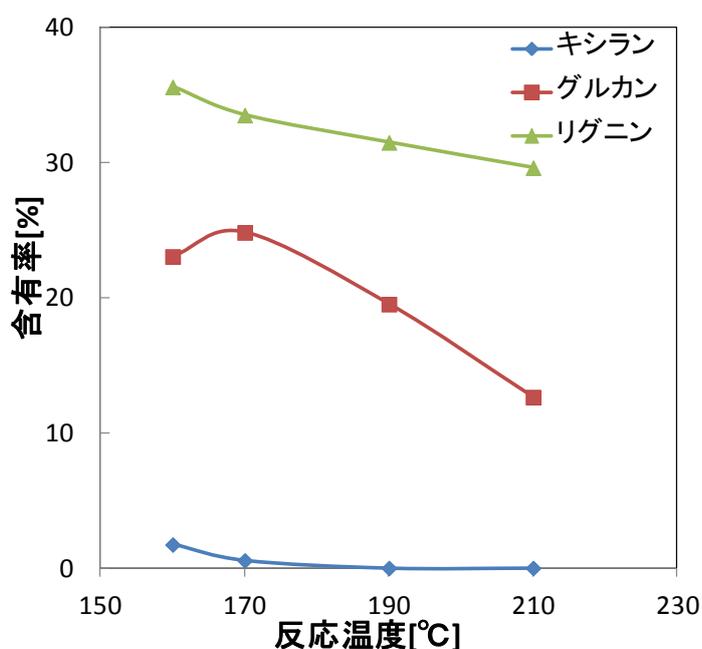


Fig. 33 Changes in various compositions in eucalyptus after saccharification at several temperatures

大に達し、その後、過分解より C5 糖が有機酸類やフルフラールに転化され、減少した。このとき、生成した少量の C6 糖はヘミセルロース由来のグルカンと考えられる。一方、ユーカリのセルロース含有量は約 23.4%であり、また 170°C 反応後の残渣中のグルカン含有量は 24.8%であったため、170°C まではセルロース成分はほとんど分解しないと考えられる。その後、反応温度がさらに高くなると、ヘミセルロースがすべて分解し、さらにリグニンの一部も分解し始めたため、セルロースも分解するようになった。Table 9 に示したように、セルロース由来のグルカンの含有量が 210°C で 12.6% まで減少した。このとき、セルロース由来の C6 糖の生成が顕著になり、その収率が高くなった。

稲わらにはヘミセルロースやセルロースに加え、デンプンも含まれている。デンプンは分解しやすく、低温でも簡単に C6 糖に変換できる。そのため、Fig. 31 に示したように、低い C5 糖収率、つまりヘミセルロースがあまり分解していないことにもかかわらず、木質系バイオマスより高い C6 糖収率が得られた。一方、ススキも同じ草本系バイオマスであるが、デンプンを含んでいないため、C5 糖も C6 糖もあまり生成されなかった。

以上のことから、ヘミセルロースの分解性は、ユーカリ > アカマツ > イネ > ススキ の順で分解し難しくなることが分かった。

### 3. 3 各種の草木質バイオマスの 2 段階固体酸糖化法の開発

#### 3. 3. 1 ユーカリの水熱糖化

##### 3. 3. 1. 1 ユーカリの 1 段階目水熱糖化

広葉樹であるユーカリの 1 段階目の水熱糖化反応における固体酸触媒や糖化の最適条件の探索を行った。最初に固体酸触媒の種類の影響を検討した。反応温度は 170°C、反応時間は 30 分であった。反応後生成物中のキシロース、グルコース、オリゴ糖、フルフラール、5-HMF、及び有機酸類をそれぞれ HPLC で定性・定量した。その際、C5 糖、C6 糖（グルコースと少量のフルクトース）、オリゴ糖、フルフラール、5-HMF 及び有機酸類の収量（原料ユーカリ 1kg 当たりの生成量）をそれぞれ算出した。4 種類の固体酸触媒（SA-J1、SA-J2、SA-K1、SA-K2）を用いた結果を Fig. 34 に示した。

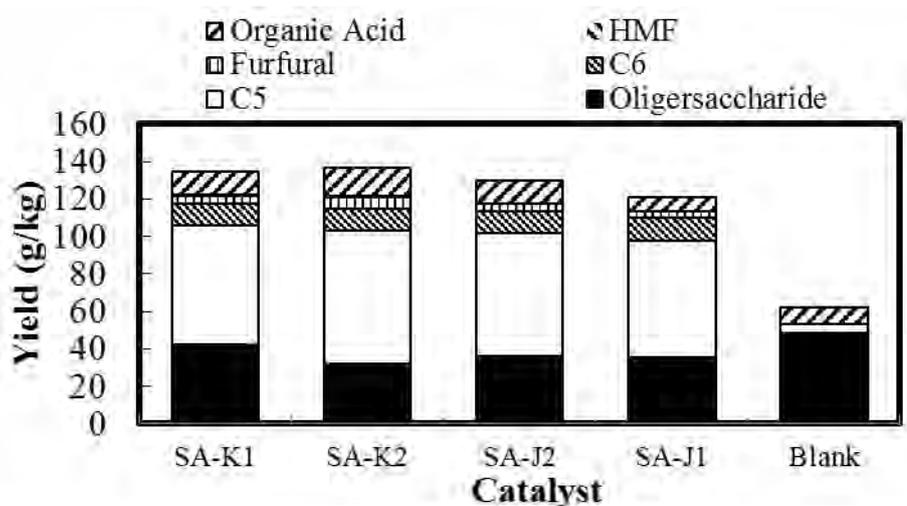


Fig. 34 Changes in yields of various products in first stage saccharification of eucalyptus using several solid acid catalysts

また、比較のため、無触媒（ブランク実験、Blank）の結果も示した。SA-K2-5 触媒では最も高い C5 糖収量を得たが、4 つの触媒の間に大きな差が見られなかった。すでに報告されているように(8, 9)、固体酸水熱糖化反応は 3 段階式反応メカニズムで進行すると考えられる。特に第 1 段階目での固体酸水熱糖化反応においては、固体酸触媒の細孔内の酸サイトを十分に固体バイオマス原料と接触させる必要があるため、細孔のサイズが大きく、かつ大きな表面積をもつ固体酸触媒が有利であることから触媒の細孔構造は重要であると考えられる。Table 10 に各触媒の BET 表面積や細孔分布から算出した平均細孔径等の測定結果を示した。SA-K 及び SA-J の 4 つの触媒の中で、SA-K2-5 触媒は大きな表面積と大きな細孔径を持ち、そして水熱糖化反応でもオリゴ糖の収量がやや低く、C5 糖の収量が高かった。このことから、ユーカリの 1 段階目の水熱糖化反応に SA-K2 系列触媒が適していると考え、さらにこの系列の触媒を検討した。

SA-K2 系列について、ジルコニア量を変化させ、異なる酸量を持つ触媒を調製した。Table 10 にはこの系列触媒の表面積や細孔径等の測定結果も併せて示した。この系列はいずれの触媒も 250m<sup>2</sup>/g 以上の高い表面積を持ち、かつ 12nm 以上の大きな平均細孔径を持つことが分かった。そして、これらの触媒を用いた水熱糖化結果を Fig. 35 に示した。図からジルコニアの量が大きいほど水熱糖化反応における活性が高く、単糖類の全収量が増加することがわかる。以上より、ジルコニア担持量が一番多い SA-K2-15 触媒を一段目水熱糖化に使用することを決定した。

ユーカリの最適な 1 段階目水熱糖化反応条件の探索のために、SA-K2-15 触媒を用いて、反応時間を 30min に一定にし、水熱糖化温度を 160～190℃に変化させ、水熱糖化温度の影響を検討した。Fig. 36 に示したように、温度の増加に伴い、C6 糖の収量が増加し、C5 糖の収量は一旦増加し、その後減少したが、オリゴ糖の生成量や過分解物質であるフルフラールや有機酸類等の副生成物の収量が一方的に増加した。

次に反応温度を 170℃に一定し、反応時間の影響を調べた結果を Fig. 37 に示した。30 分で C5 単糖及びオリゴ糖の収量等は最大となり、それぞれの値は、C5 糖: 73.6g/kg、C6 糖: 14.0g/kg、オリゴ糖: 47.2g/kg であった。一方、反応時間がさらに長くなると、糖収量は減少し、過分解物質の生成量が増加した。この結果より 30 分の反応時間が最適といえる。

以上の結果よりユーカリの最適な 1 段階目水熱糖化条件を SA-K2-15 触媒、170℃、30 分に決定した。

Table 10 Surface area and average porous diameters of several solid acid catalysts

Catalyst	Surface area [m <sup>2</sup> /g]	Average pore diameter	Pore volume
		[nm]	[ml/g]
SA-K1	652.8	3.9	ND
SA-K2-5	262.9	14.6	ND
SA-J1	49.2	16.8	0.20
SA-J2	39.8	18.7	ND
SA-K2-10	283.5	12.9	ND
SA-K2-15	256.0	12.2	ND
MC	169	16.6	0.86

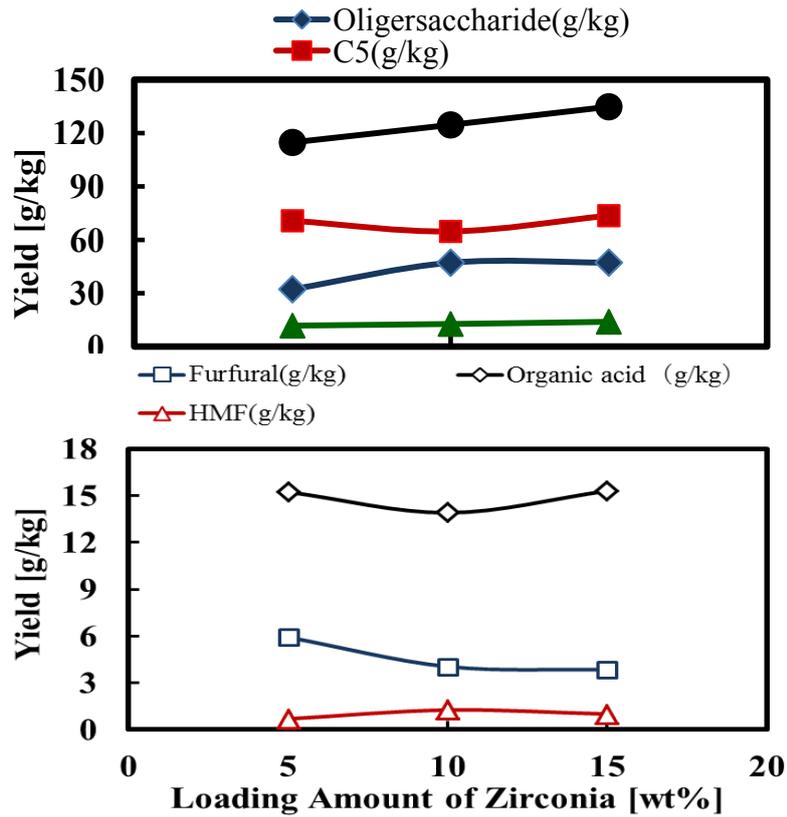


Fig. 35 Effect of loadings of zirconia on SA-K2 series catalysts on yields of various products in first-stage saccharification of eucalyptus (170°C, 30min)

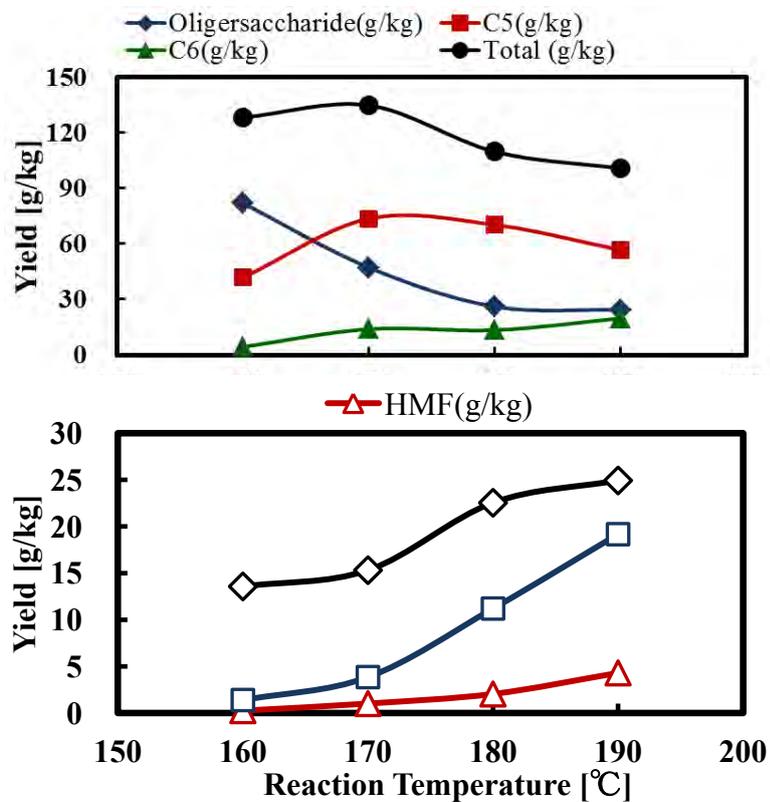


Fig. 36 Effect of reaction temperature on yields of various products in first-stage saccharification of eucalyptus using SA-K2-15 catalyst (Reaction time: 30min)

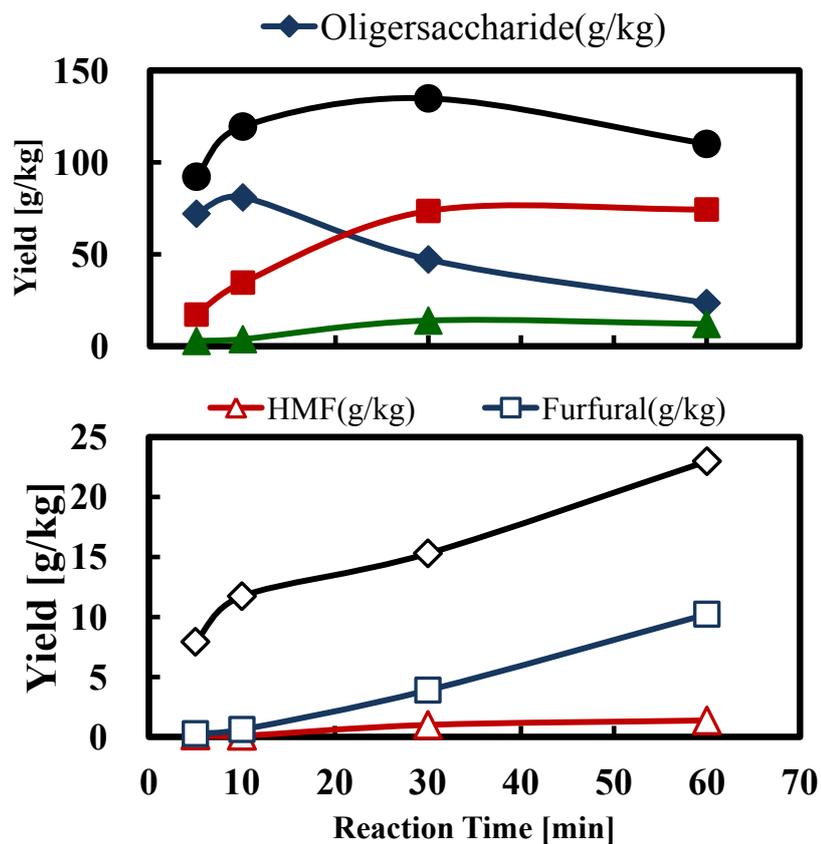


Fig. 37 Effect of reaction time on yields of various products in first-stage saccharification of eucalyptus using SA-K2-15 catalyst (Reaction temperature: 170°C)

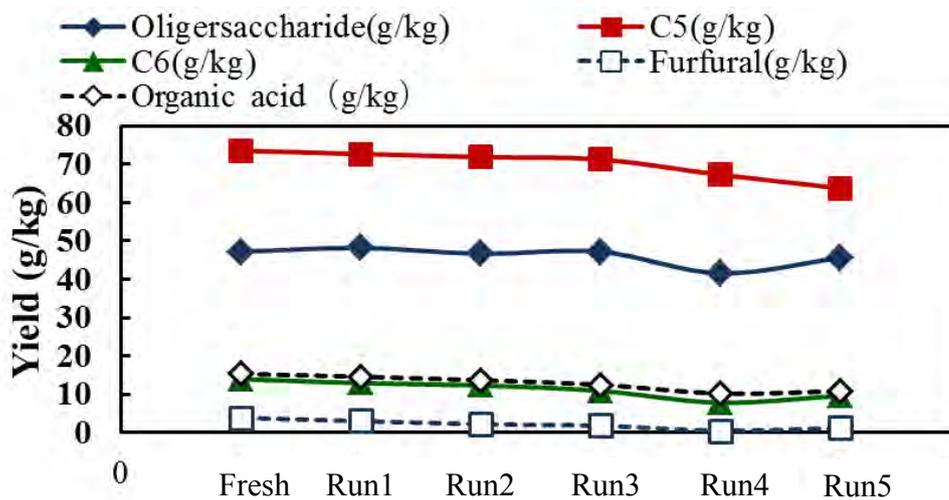


Fig. 38 Changes in yields of various products in first-step saccharification of eucalyptus in reuse of SA-K2-15 catalyst

170°C、30分でSA-K2-15触媒の再利用実験も行った。反応後、固形物の10倍量(体積)の蒸留水によりの洗浄を3回行った。固形物を真空乾燥(60°C)し、篩を用いて残渣と触媒を分離し、触媒を回収した。触媒の回収率はほぼ100%であった。回収触媒を用いて5回水熱糖化反応を行った。その結果をFig. 38に示した。図より、5回の実験で糖収量は134.8(g/kg)から119(g/kg)に、フルフラールは4.06(g/kg)から1.2(g/kg)、そして有機酸は15.31(g/kg)から10.81(g/kg)に変化した。このことから、本触媒は5回の繰り返し利用しても初期活性の約90%を維持することが明らかになった。

次に170°C、30分で反応後の残渣の組成分析を行った。30分反応後の残渣にはヘミセルロース由来キシランはほとんど検出されなかった。またこの反応においてユーカリの液化率もユーカリ中の

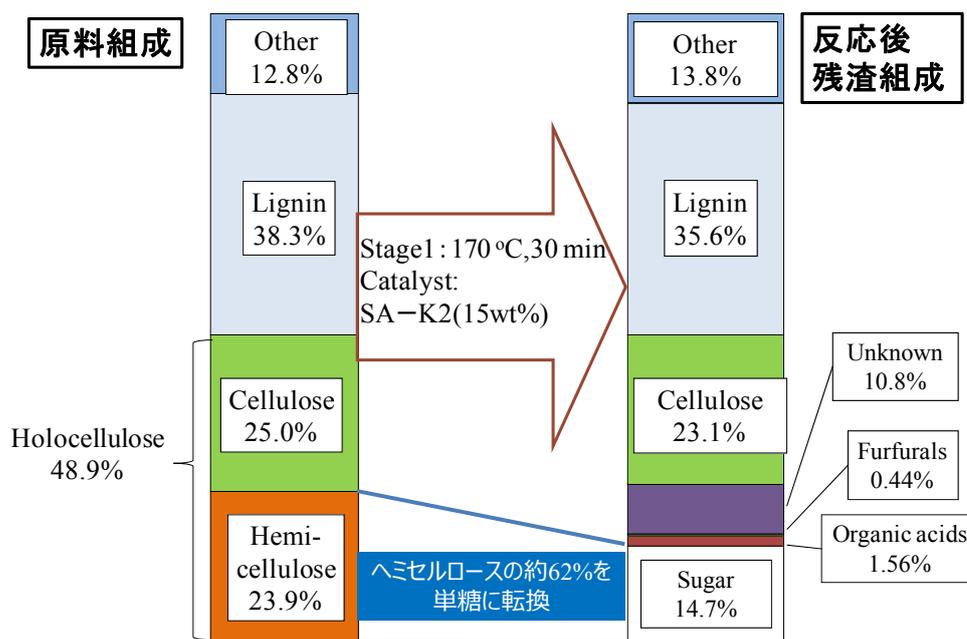


Fig. 39 Changes in compositions of eucalyptus in first-stage saccharification

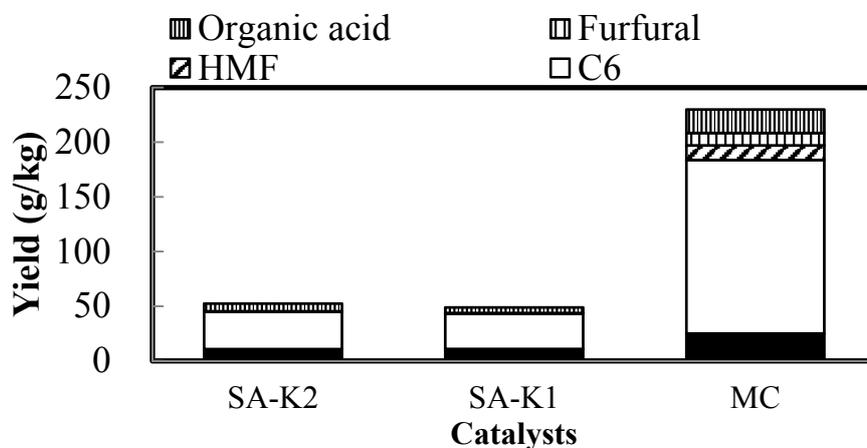


Fig. 40 Changes in yields of various products in second stage saccharification of eucalyptus using several solid acid catalysts

ヘミセルロースの含有量を上回った。すなわち、この水熱糖化条件でヘミセルロースは完全に分解されたものと考えられる。

以上の実験結果から、SA-K2-15 触媒の 1 段目の水熱糖化反応前後のユーカリ原料と反応後残渣中の組成変化は、Fig. 39 のようにまとめられる。1 段目の反応により、ユーカリ中のセルロースとリグニンの含有量がわずかに減少し、ほとんど分解されていないことが確認された。また、ヘミセルロースはほぼすべて分解し、約 62%が単糖類に転換されたことが分かった。

### 3. 3. 1. 2 ユーカリの 2 段目水熱糖化

続いて、2 段目の水熱糖化反応を検討した。2 段目の水熱等反応では、未処理のユーカリ原料を前述のように AC300 オートクレーブを用いて、SA-K2-15 触媒、170°C、30 分で反応させた後、触媒と分離した残渣を洗浄、乾燥したものを 2 段目の反応原料として使用した。まず 2 段目に最適な触媒の探索のために、210°C、5 分の反応条件で SA-K2-5、SA-K1 及び MC を用いて糖化反応を行い、各生成物の収量を調べた (Fig. 40)。しかし、1 段目の水熱糖化反応で高活性を示したルイス酸型触媒である SA-K2-5 及び SA-K1 触媒の活性は低かった。これに対して、初年度に開発したブレンステッド酸型触媒である MC 触媒は、高い活性を示した。このことから、2 段目の水熱糖化では最も加

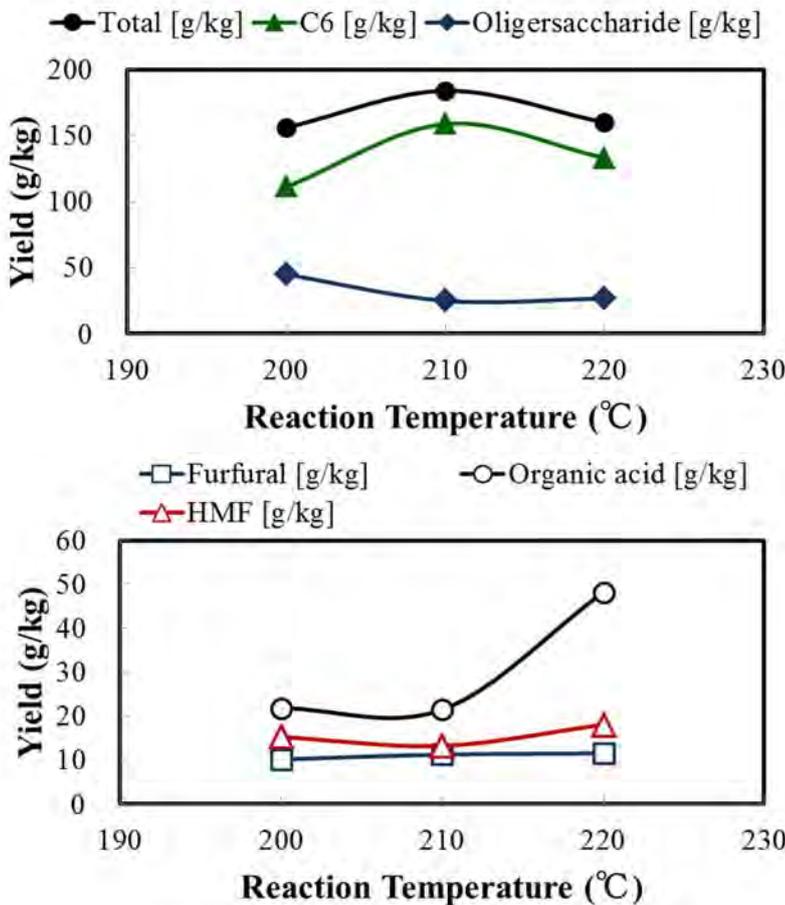


Fig. 41 Effect of reaction temperature on yields of various products in second stage saccharification of eucalyptus using MC solid acid catalyst (Reaction time: 5 min)

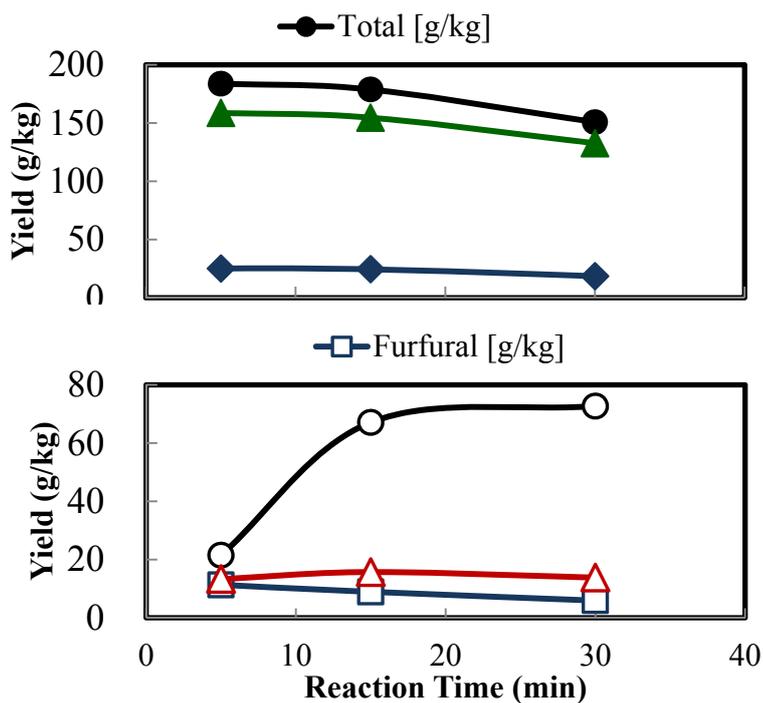


Fig. 42 Effect of reaction time on yields of various products in second stage saccharification of eucalyptus using MC solid acid catalyst (Reaction temperature: 210°C)

水分解性の低いセルロースを分解するには、より酸性の強い固体酸触媒が必要であることが示唆された。

そこで MC 触媒を用いて最適な 2 段目の水熱糖化反応条件を探索した(Fig. 41, Fig. 42)。まずは、反応時間 5 分における 1 段目水熱糖化反応の結果から、190°C 以上でセルロースの分解が起こりやすくなると考えられたので、200°C~220°C まで変化させたときの各生成物の収量を調べた(Fig. 41)。い

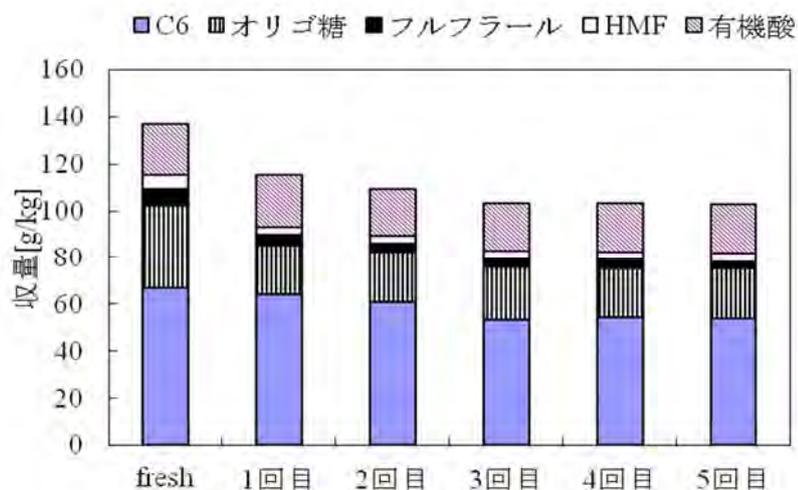


Fig. 43 Changes in yields of various products in second stage saccharification of eucalyptus in reuse of MC catalyst (190°C, 30 min)

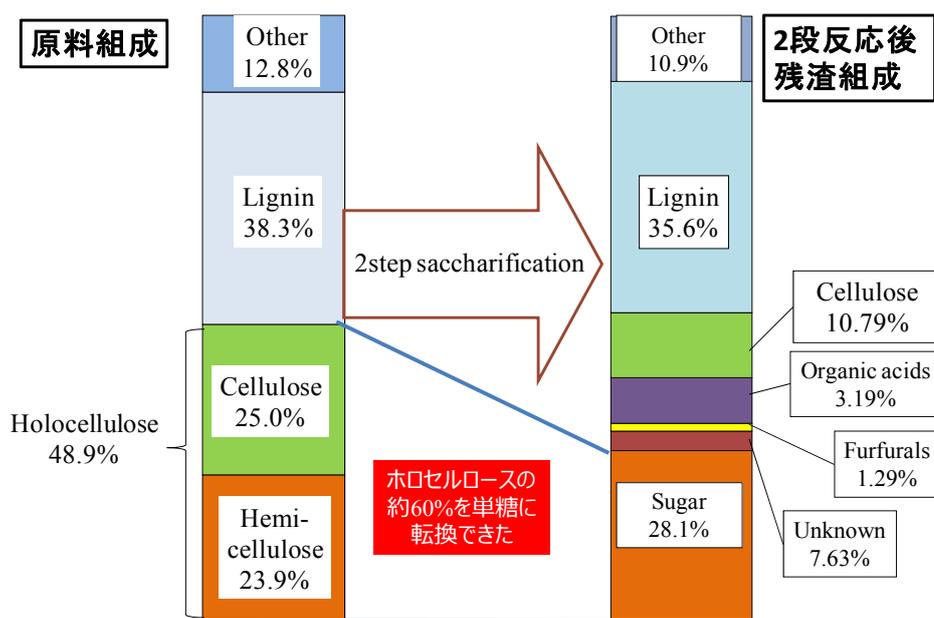


Fig. 44 Changes in compositions of eucalyptus in two-stage saccharification

ずれの温度でも C5 糖が検出されず、C6 糖のみが検出された。これは 1 段目の水熱糖化反応でヘミセルロースがすべて分解されたためである。また、C6 糖の収量が 210°C で最大に達した。一方、オリゴ糖の生成量は少なく、糖化反応温度の上昇に伴い減少した。さらに、反応温度 220°C のとき有機酸の生成量が大きく増えたが、フルフラール及び HMF の生成量はほぼ横ばいになった。これは、グルコースから HMF やフルフラールといったアルデヒド類へ分解する反応と同時に、アルデヒド類から有機酸へ分解する反応も起こっていたためと考えられる。これらの結果より、210°C の条件がセルロースの分解に適した温度であると考えられた。

次に、水熱糖化温度を 210°C に固定し、反応時間の影響を検討した (Fig. 42)。反応時間が長くなると、C6 糖、オリゴ糖の収量ともに減少し、過分解生成物である HMF 及び有機酸類が急増した。210°C、5 分で、C6 糖の収量が最大に達し、その収量が 158.7g/kg、オリゴ糖の収量が 25.1 g/kg となった。以上の結果より、ユーカリの最適な 2 段階水熱糖化条件を MC 触媒、210°C、5 分に決定した。

1 段目に選定触媒と同様に 2 段階の水熱糖化反応においても触媒の再利用性を確認した。水熱糖化反応は 190°C、30 分で、AC300 オートクレーブを用いて行なった。反応後固形物の 10 倍量(体積)の蒸留水により固形物を 3 回洗浄し、真空乾燥(60°C)後、篩を用いて残渣と MC 触媒を分離し、5 回繰り返し実験を行なった。再利用実験の結果を Fig. 43 に示した。反応後、触媒の形状は維持されたままで分離を容易に行うことができ、ほぼ 100% 回収できた。また、フレッシュ触媒 (1 回目) と比べて、若干活性は低下するものの 80~90% 程度の活性を 5 回の再利用実験において維持することができた。

最後に、SA-K2-15 触媒、170°C、30 分での 1 段階水熱糖化と、MC 触媒、210°C、5 分での 2 段階水熱糖化で得られた単糖やフルフラール類の収量をそれぞれ合計し、さらに 2 段階水熱糖化の反応

後回収した未反応の残渣の組成分析結果と合わせて、Fig. 44 にまとめた。2 段水熱糖化反応より、リグニンはほとんど反応せず、ヘミセルロースがすべて分解し、セルロースの一部が分解したことが分かった。2 段水熱反応を経て、ユーカリ中のホロセルロースの約 60.5%が単糖類に転換されたことが分かった。また、2 段反応後でも、ユーカリ原料中のセルロースの約 10.8%がまだ残ったまま、分解しなかったことから、2 段目の水熱反応でセルロースの分解率を向上すれば、全体の単糖収率をさらに向上する可能性があると考えられた。

### 3. 3. 2 稲わらの水熱糖化

#### 3. 3. 2. 1 稲わらの 1 段目水熱糖化

まず、一段目水熱糖化触媒を検討した。AC120 (容積 120 ml) 反応装置を用いて、稲わら : 触媒 : 蒸留水 = 15:5:150、150°C/30min で、ルイス酸・ブレンステッド酸型の各触媒における稲わらの水熱糖化反応を行なった。その結果を Fig. 45 に示した。ルイス酸型触媒(触媒 A~D)の場合、表面積・

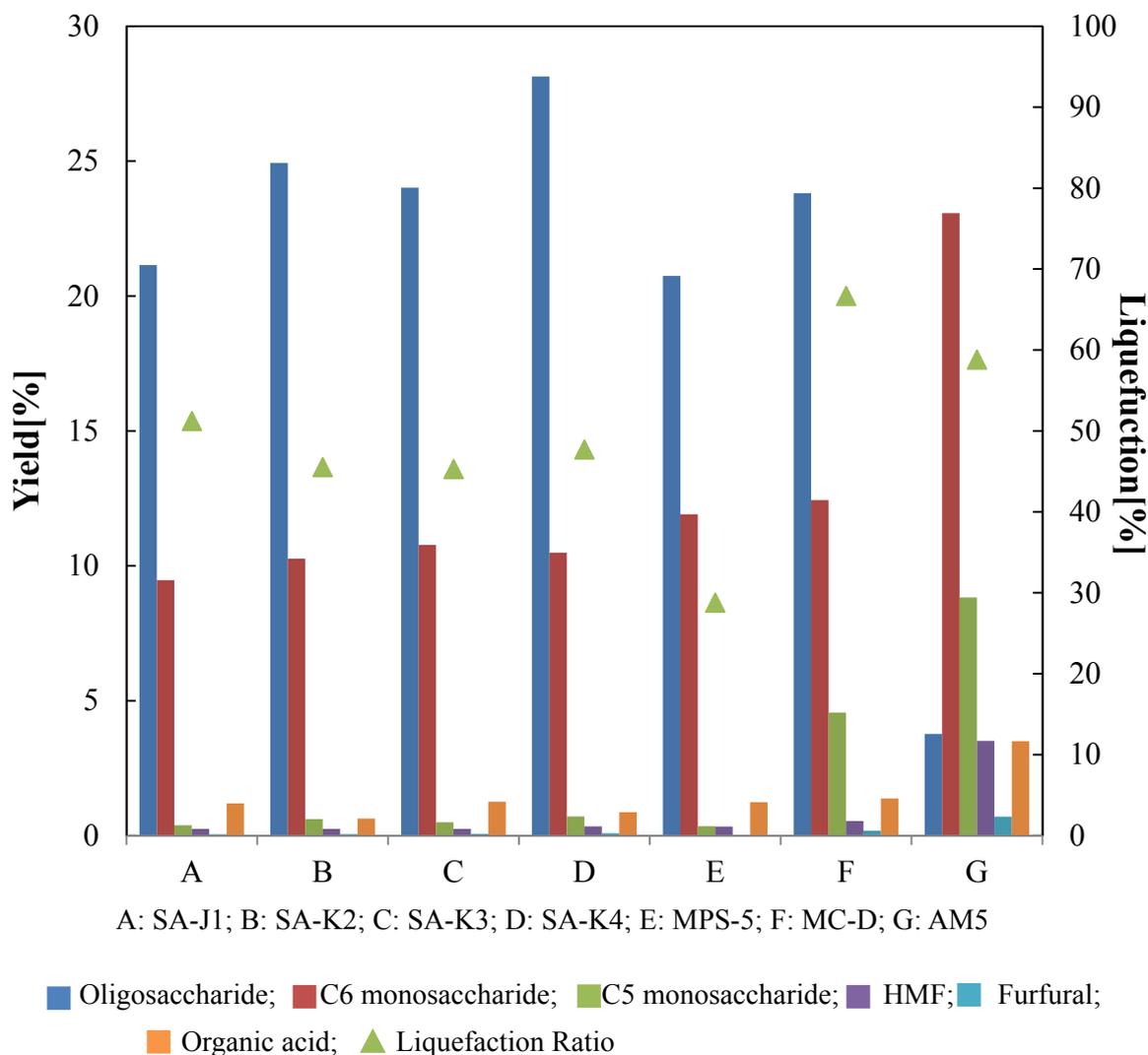


Fig. 45 Yields of monosaccharide and byproducts in saccharification of rice straw in presence of different catalysts (150°C/30min).

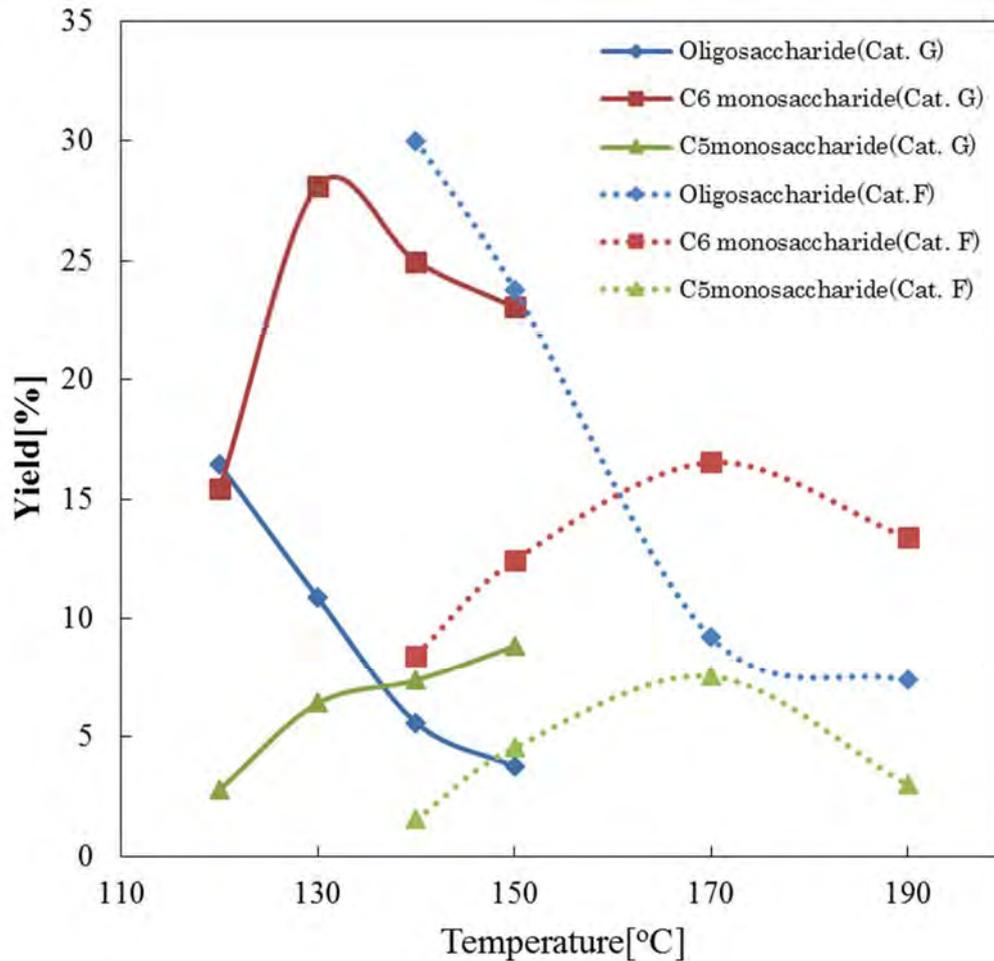


Fig. 46 Effect of reaction temperature on saccharification of rice straw using MC-D catalyst (F) and AM5D catalyst (G) (150°C/30min)

酸量が増加するに従って、単糖収量が緩やかに増加していることが分かる。一方で、ブレンステッド酸型触媒(触媒 E~G)の場合、触媒の酸量が増加するに従って、単糖収量が増加しているのに対し、表面積と単糖収量に関連性は見られなかった。このことから、稲わら固体酸水熱糖化反応において、触媒の酸量が活性に重要な役割を果たすと考えられる。また、触媒 AM5 及び MC-D 触媒の場合、単糖収率は高かった。さらに、触媒 AM5 は、MC 触媒よりも水熱糖化活性が高く、最も高い C5 及び C6 単糖収率が得られることがわかった。

次に、MC-D 触媒及び AM5 触媒を用いて、稲わらの 1 段目水熱糖化反応 (120~190°C、反応時間 5~45min) を行い、反応温度や反応時間の最適化を行った (Fig. 46)。図より、AM5D 触媒を用いた場合、130°C の時最大の C6 糖収率(28%)が得られ、C5 糖収率は 150°C の時最大で 8.9% が得られた。一方、MC 触媒を用いた場合、C5 糖・C6 糖ともに 170°C の時に最大となり、それぞれ C6 糖は 17%、C5 糖は 7.5% が得られた。AM5D 触媒は、MC-D 触媒より表面積が小さいものの、高い酸量及び大きな平均細孔径を持つため、比較的低温でも分子サイズの大きなオリゴ糖分子でも細孔内に引き入れることができるので細孔内の酸性サイトを効率的に活用することができ、低温でも高い単糖収量を得ることができたと考えられる。一方で、MC-D 触媒は細孔径が小さく酸量も低いいため、ある程度高

い温度にならないとオリゴ糖が細孔の中に入り込めず、150℃～170℃と高い温度範囲で反応が進んだと考えられる。

これらの結果より、C5糖の最大収率が得られたAM5D触媒を1段階目反応における最適な触媒に、そして150℃を最適な反応温度に決めた。

次にAM5D触媒を用いて、反応温度を150℃に固定し、反応時間を変化させ、その影響を検討した。その結果をFig. 47に示した。反応時間の増加に伴い、オリゴ糖の生成量が減少した。これは水熱分解反応が進み、ヘミセルロースが分解し、オリゴ糖に転化されるが、オリゴ糖がさらに容易に単糖類に転換されたものと考えられる。一方、液化率が10min以降ほぼ変わらず一定であった。そして、C5糖やC6の生成量が10minまで増加し、その後減少した。また、過分解生成物質は、反応時間が高くなるにつれて増加した。過分解生成物質うち、HMFの生成量がフルフラールより高かった。Fig. 18に示したようにフルフラールは主にキシロースの脱水により生成し、HMFはグルコースが異性化し、フルクトースになった後脱水反応で生成すると考えられる。

水熱糖化反応後未反応の残渣を回収し、NREL法を用いて分析し、反応後残渣中にどの程度グルカン及びキシランが残っているかを調べた。Fig. 48に稲わら中の糖化可能部の反応前後の組成の変化を示す。原料組成と比べると、反応時間10min以降では、反応残渣中のグルカンやキシラン含有

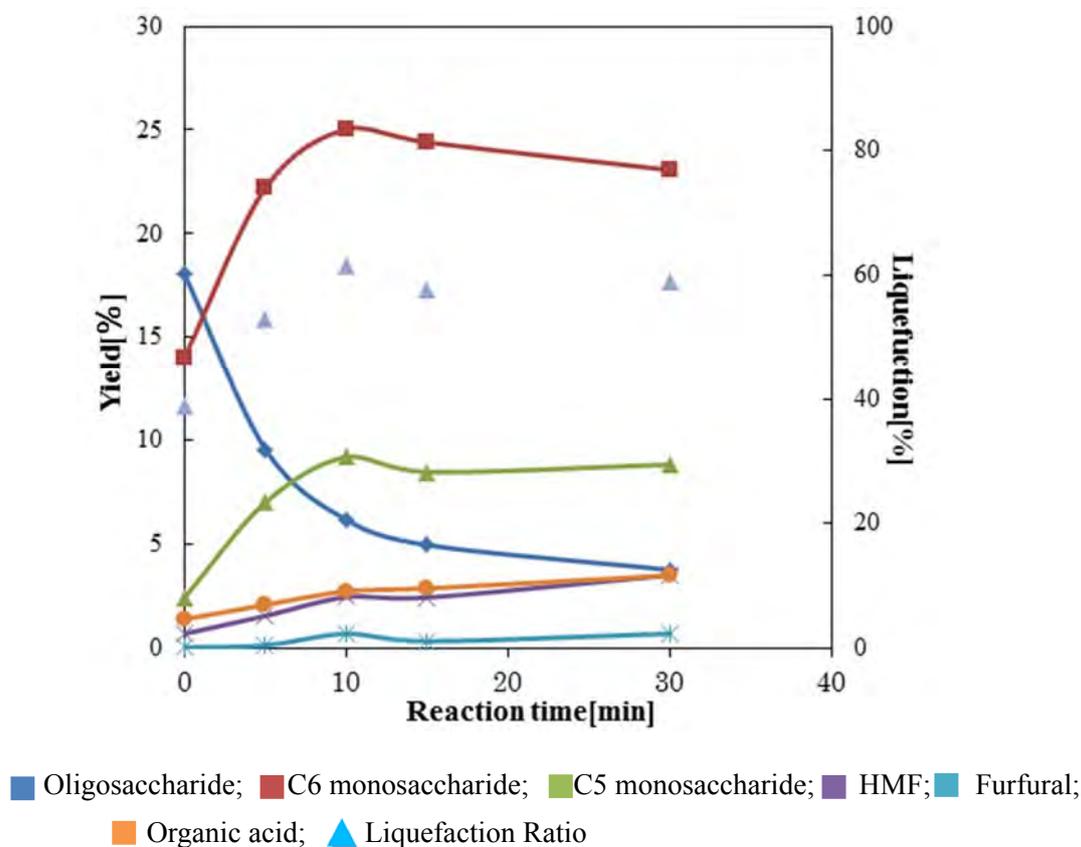


Fig. 47 Effect of reaction time on saccharification of rice straw using AM5D catalyst (Reaction temperature 150°C).

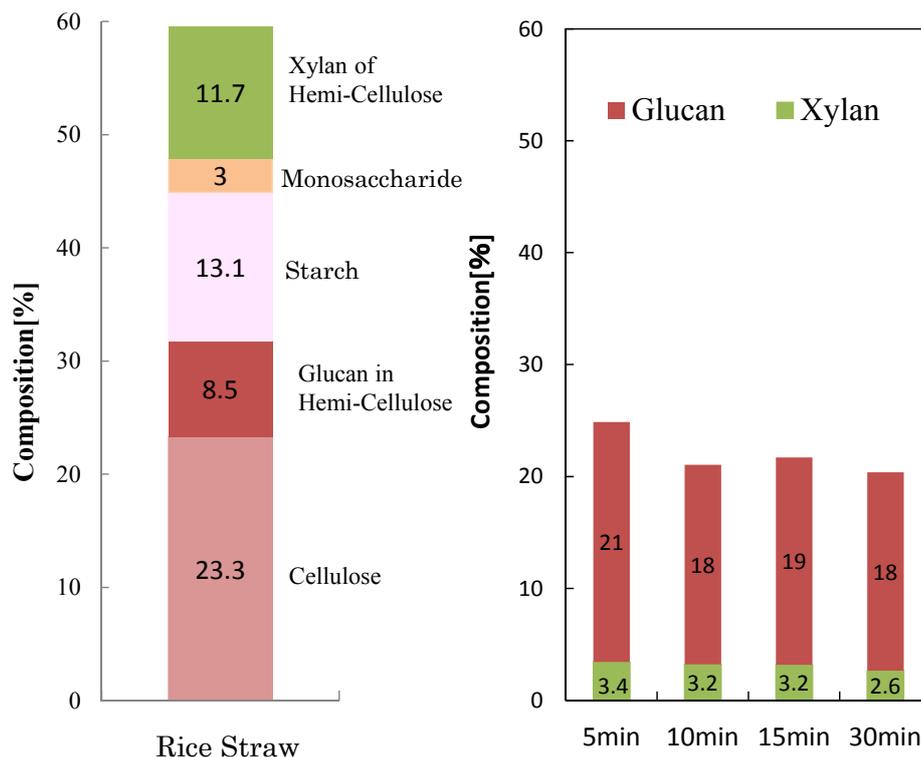


Fig. 48 Change in Composition of rice straw before and after saccharification

Table 11 Conversion of Glucan and Xylan in saccharification of rice straw for different reaction time

Reaction time	Conversion	
	Xylan	Glucan
0min	20.8	29.3
5min	59.8	46.3
10min	78.4	52.2
15min	72.3	50.9
30min	75.3	48.1

量にほぼ変化がないことが分かる。また、Fig. 47 に示したように、稲わらの液化率も 10min 以降ほぼ一定であることから、150°Cの反応においては、ヘミセルロースの液化が 10min ですでにほとんど終了し、その以降ではほとんど進行していないと考えられる。つまり、10min 以降では糖化反応よりも単糖類の過分解が進み、単糖収量が減少したと考えられる。なお、30min の反応でも約 18%のグルカンが残っていた。また稲わらには約 23.3%のセルロースが含まれているため、150°Cの反応においては、セルロースがほとんど分解しないことが示唆された。以上の結果から、150°Cでは、セルロースの水熱分解がほとんど進行せず、グルコースは主に稲わら原料中のデンプンやヘミセルロース由来と考えられる。一方、キシロースは稲わら原料中のヘミセルロースにのみ存在するため、その生成量が少なくなると予想できる。

以上の結果より、稲わらの 1 段目水熱糖化条件は、AM5D 触媒、150°C/10min に決定した。この条

件でキシランの 78%、グルカンの 52%が単糖に転換された (Table 11)。

### 3. 3. 2. 2 稲わらの 2 段目水熱糖化

次に稲わらの 2 段水熱糖化プロセスにおける最適な触媒及び反応条件を検討した。最適条件で稲わらの 1 段目水熱糖化を行った後の残渣を洗浄し、触媒との分離・回収した未反応物を 2 段目の水熱糖化反応の原料とした。

まず、SA-K2-15 触媒を用いて、反応時間を 5min に固定し、セルロースの分解に必要なより高い温度範囲 (190~230℃) で 1 段水熱糖化反応温度の影響を検討した。Fig. 49 に示したように温度の増加に伴い、オリゴ糖の生成量が減少し、210℃以上で C6 糖収量が一定になることがわかった。また、いずれの温度でも少量の C5 糖が検出された。これは 1 段目の水熱反応において、ヘミセルロースが完全に分解されず、2 段目の水熱反応で分解され、キシロースが生成されると考えられる。一方、過分解物質の生成量が温度の上昇に伴って増加した。次に、反応温度を 210℃に固定し、反応時間の影響を検討した。Fig. 50 に示したように、反応時間が長くなると、オリゴ糖の収量が減少し、

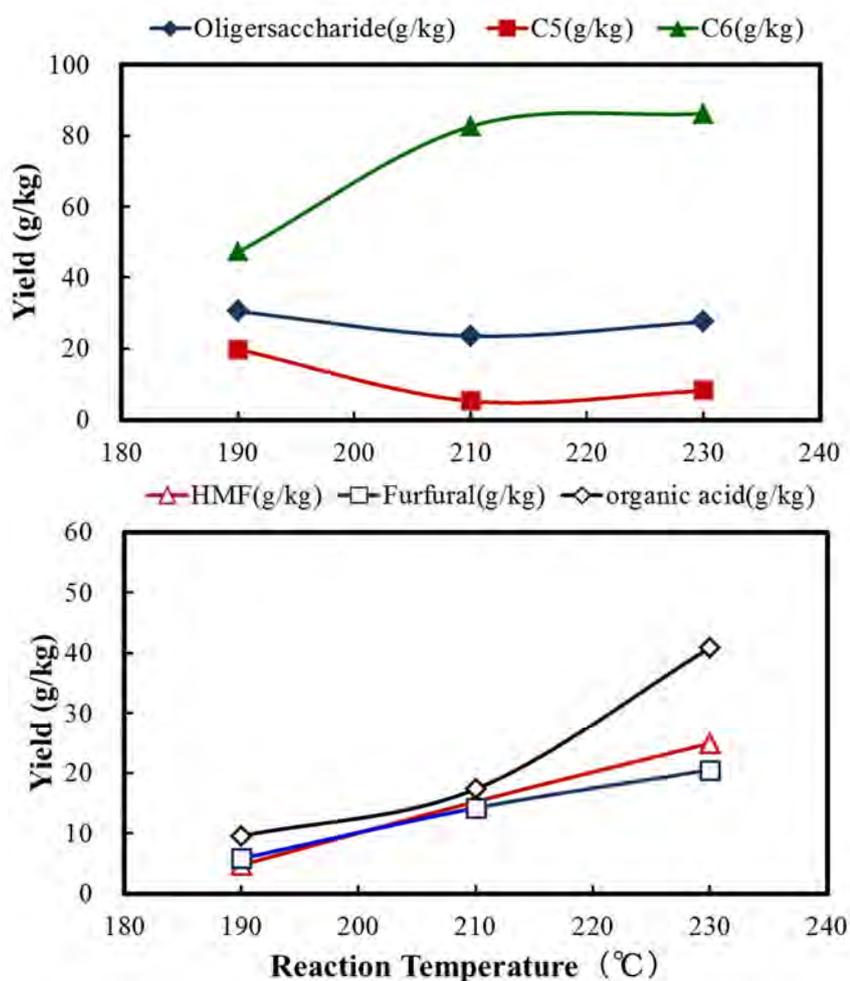


Fig. 49 Effect of reaction temperature on yields of various products in second stage saccharification of rice straw using SA-K2-15 solid acid catalyst

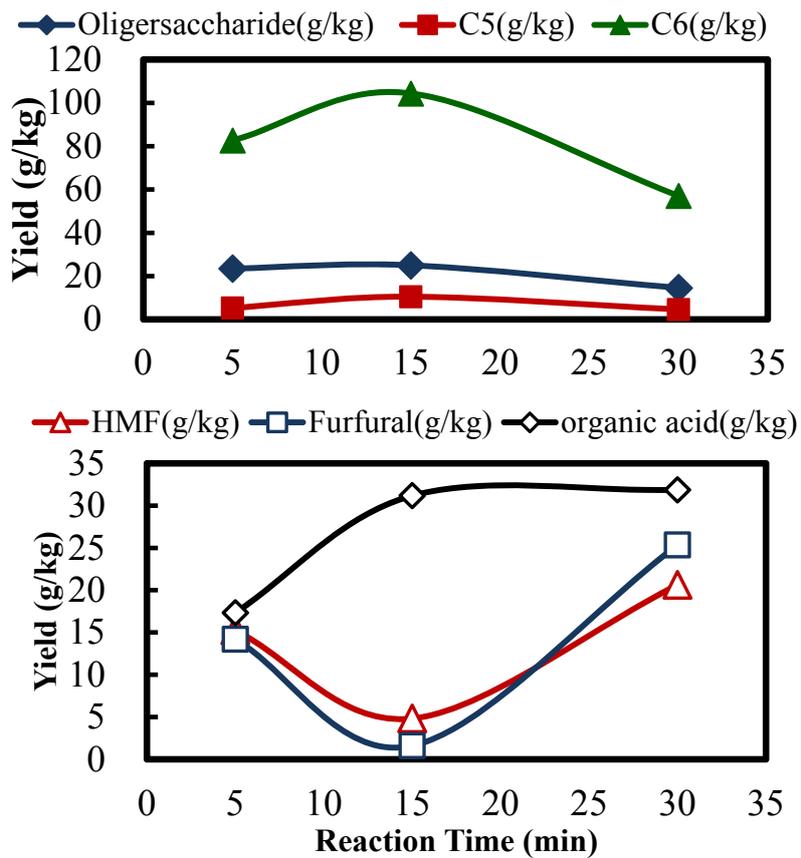


Fig. 50 Effect of reaction time on yields of various products in second stage saccharification of rice straw using SA-K2-15 solid acid catalyst

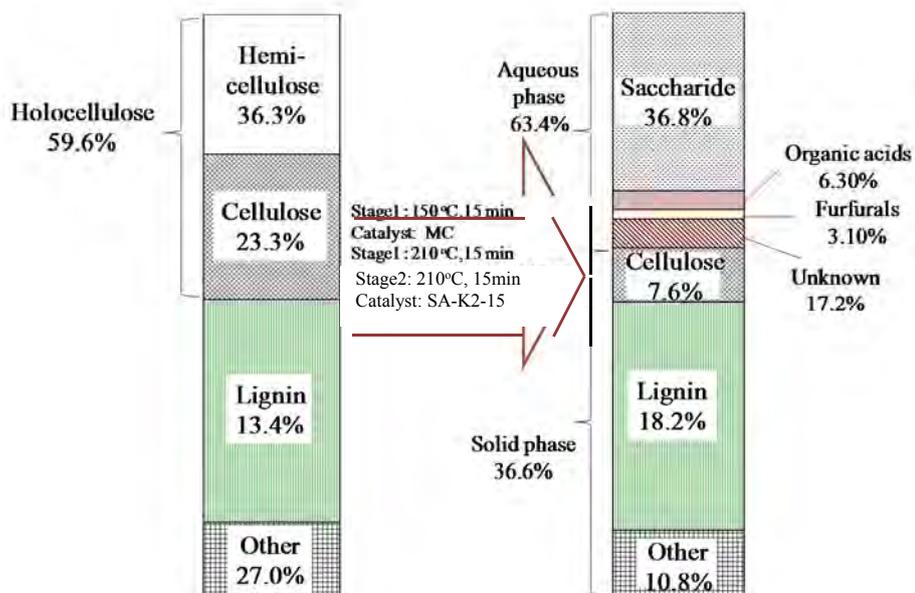


Fig. 51 Changes in compositions of rice straw in two-stage saccharification

C5糖とC6糖の収量が15分で最大になった。この時C5糖の収量は5.31 g/kg、C6糖の収量は82.7g/kg、オリゴ糖の収量は23.5 g/kgであった。以上の結果より、稲らの最適な2段階水熱糖化条件をSA-K2-15触媒、210℃、15分に決定した。

最後に各段での水熱糖化後の未反応残渣の組成分析結果と、各段の反応で生成した単糖やフルフラール類の収量を合わせて、Fig. 51にまとめた。すなわち、1段階目（MC触媒、150℃/15min）及び2段階目（SA-K2-15触媒、210/15min）の2段階水熱糖化反応によって、稲わら中のホロセルロースの単糖収率は約61.7%に達した。

### 3. 3. 3 赤松の水熱糖化

針葉樹である赤松の2段階水熱糖化反応における固体酸触媒や糖化の最適条件の探索を行った。ユーカリと同様に固体酸触媒SA-K2-15を用いて、1段階目の水熱糖化反応条件の探索を行った。Fig. 52には反応時間を30分に固定して反応温度の影響を、Fig. 53には反応温度を180℃に固定して反応時間の影響を調べた結果を示した。いずれの場合においても、オリゴ糖の収量が高く、単糖類の収量が低かった。全糖類の収量は傾向性として、ユーカリの反応結果と類似しているが、全体的に赤松の水熱糖化反応におけるC5糖やC6糖の収量が低かった。現段階では、1段階目（SA-K2-15触媒、170℃/15min）でC5糖の収量は9.3g/kg、C6糖の収量は22.4g/kg、オリゴ糖の収量は156g/kgであった。この時、オリゴ糖が高い収量で得られるが、C5糖やC6糖収量がわずかであった。この原因について、針葉樹である赤松は、広葉樹であるユーカリより、水熱反応性が低いと考えられる。

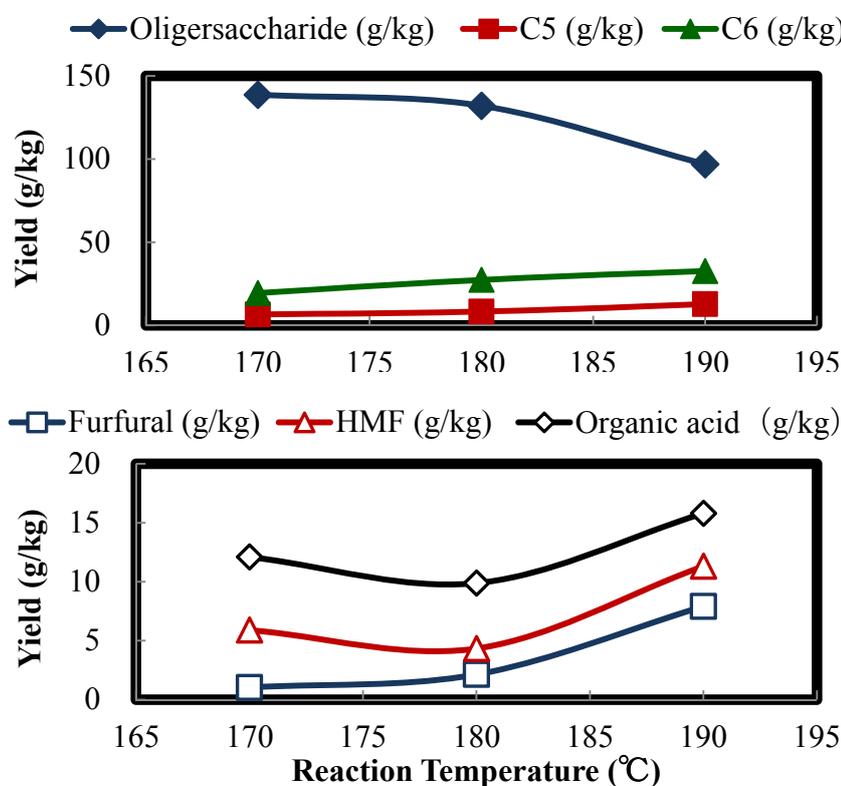


Fig. 52 Effect of reaction temperature on yields of various products in first stage saccharification of red pine using SA-K2-15 solid acid catalyst

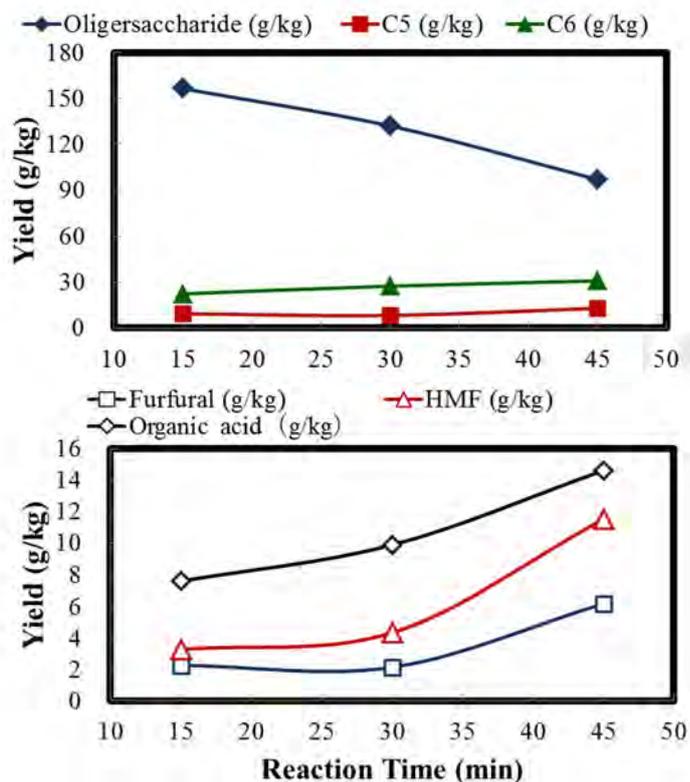


Fig. 53 Effect of reaction time on yields of various products in first stage saccharification of red pine using SA-K2-15 solid acid catalyst

### 3. 4 各種の草木質バイオマスの固体酸水熱糖化における前処理の影響の検討

草木質系バイオマは様々な形状や大きさを有していることから水熱糖化の原料にするには一定の大きさ以下に細かくする等の前処理が必要である。その場合環境への影響をなるべく避けるため、薬品等を使用しないことが望ましい。一般的に粉碎という方法がある。その場合、消費されるエネルギーを考えると粉碎後粒径の大きなものが望ましい。そこで粉碎後の稲わらや赤松を用いて、固体酸水熱糖化におけるバイオマスの粒径の影響を検討した。また、近年報告されているマイクロ波を用いた前処理法も検討した。

#### 3. 4. 1 バイオマス原料粒径の影響

草本系バイオマスである稲わら及び河川敷で採集したススキを、カッターミルで粉碎したもの（14mesh 以下）及びさらにボールミルを用いて 24h で粉碎したもの（微粉碎、100 mesh 以下）の 2 種類の原料をそれぞれ調製した。これらを用いて、固体酸触媒 SA-J1、160~210℃の範囲で、5min の水熱糖化反応を行なった。Fig. 54 に C5 糖及び C6 糖の収率を示した。2 種類のバイオマス原料ともに微粉碎による C5 糖の収率が向上した。また、C5 糖の生成に最も効果がある水熱糖化温度は 190℃であった。一方、C6 糖の生成には微粉碎の効果はほとんど観察されなかった。これは、バイオマスの種類に対する固体酸触媒の対応性に問題があるかと考えている。

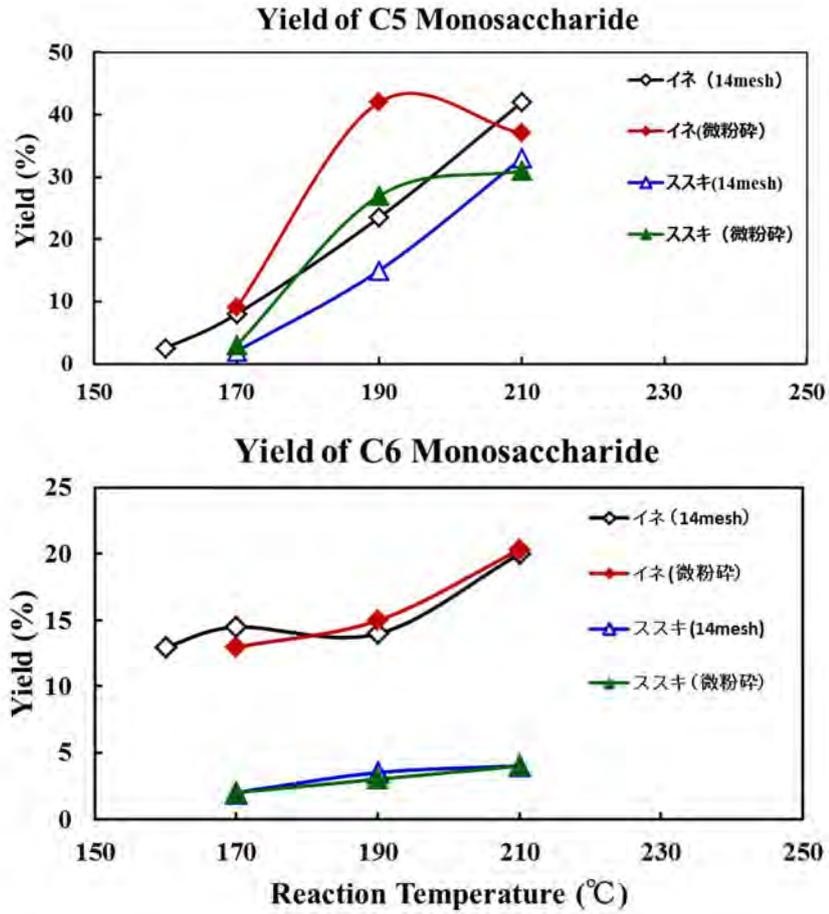


Fig. 54 Effect of particle sizes of rice straw and grass (susuki) on yields of C5 and C6 monosaccharides in first stage saccharification using MC solid acid catalyst

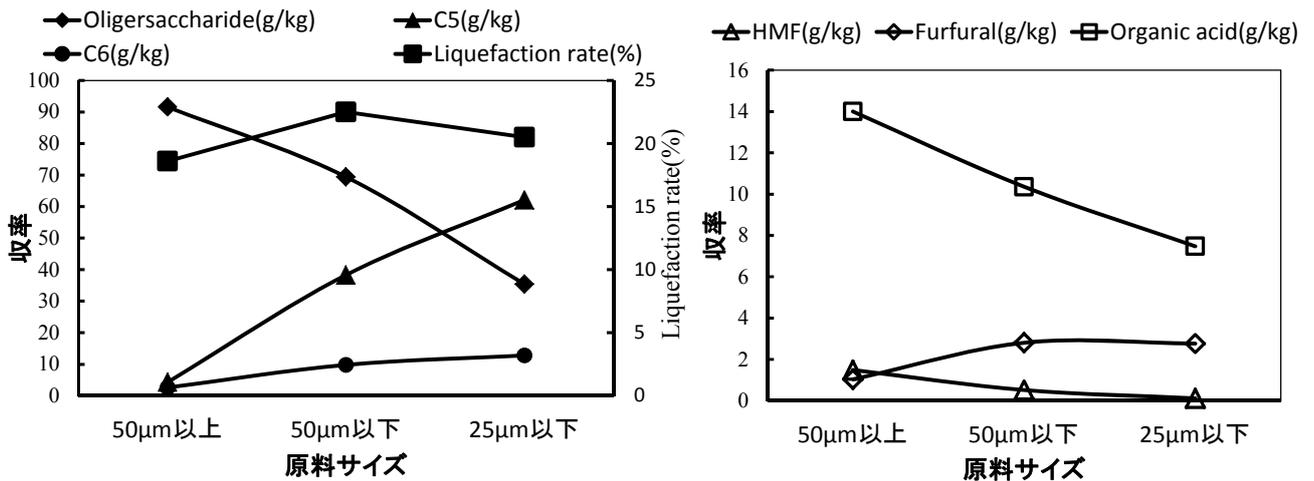


Fig. 55 Effect of particle size of eucalyptus on products yield

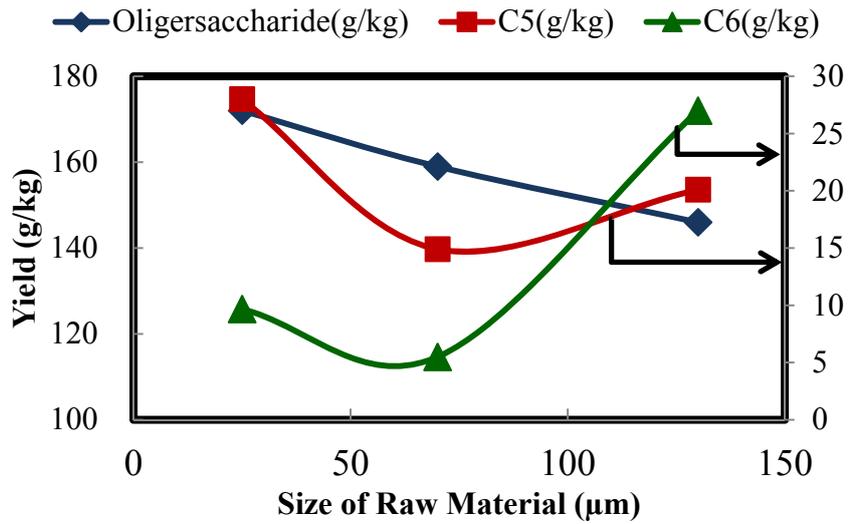


Fig. 56 Effect of particle sizes of red pine on yields of C5 and C6 monosaccharides in first stage saccharification using SA-K2-15 solid acid catalyst

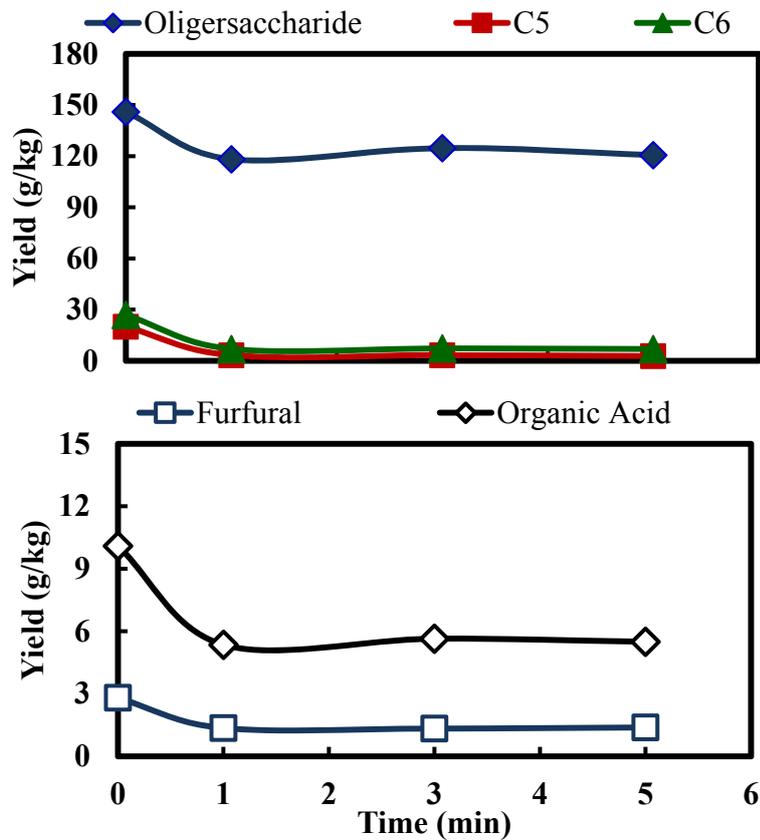


Fig. 57 Effect of irradiation time of microwave for red pine on yields of various products in first stage saccharification using SA-K2-15 solid acid catalyst

次に、粒径の異なる木質系バイオマスであるユーカリのボールミル粉碎物（3種類）を固体酸触媒 SA-K2-15 を用い、170℃、30min で水熱糖化反応を行った。各種の糖類収量を Fig. 56 に示した。図より粒径が小さくなるにしたがってオリゴ糖収量は減少するが、C5 や C6 糖収量は増加することが示された。

### 3. 4. 2 マイクロ波処理の影響

近年、酵素糖化法においては、マイクロ波照射による草木質系バイオマスの前処理によって単糖収率が向上することが報告されている。そこでここでは、マイクロ波で照射処理を行った赤松の固体酸水熱糖化反応を行ない、固体酸水熱糖化反応への影響を検討した。マイクロ波照射条件は、パワー：150W、照射時間：1～5min とした。水熱糖化反応条件は、SA-K2-15 触媒、170℃、30min であった。その結果を Fig. 57 に示した。マイクロ波の照射時間が短かったためと思われるが、照射後の水熱糖化反応における各生成物の収量への影響がほとんど観察されなかった。さらに、マイクロ波照射の有無にかかわらず、オリゴ糖を除き、すべての水熱糖化反応の生成物の収量が低かった。以上のことから短時間のマイクロ波照射では赤松の水熱糖化性が低く、前処理効果を正確に評価できないことがわかった。

### 3. 5 ベンチスケール反応装置を用いた稲わらの固体酸水熱糖化反応

実用化に向けて、ベンチスケール回分式反応装置（1.5 L）を試作・運転し、ベンチスケール装置

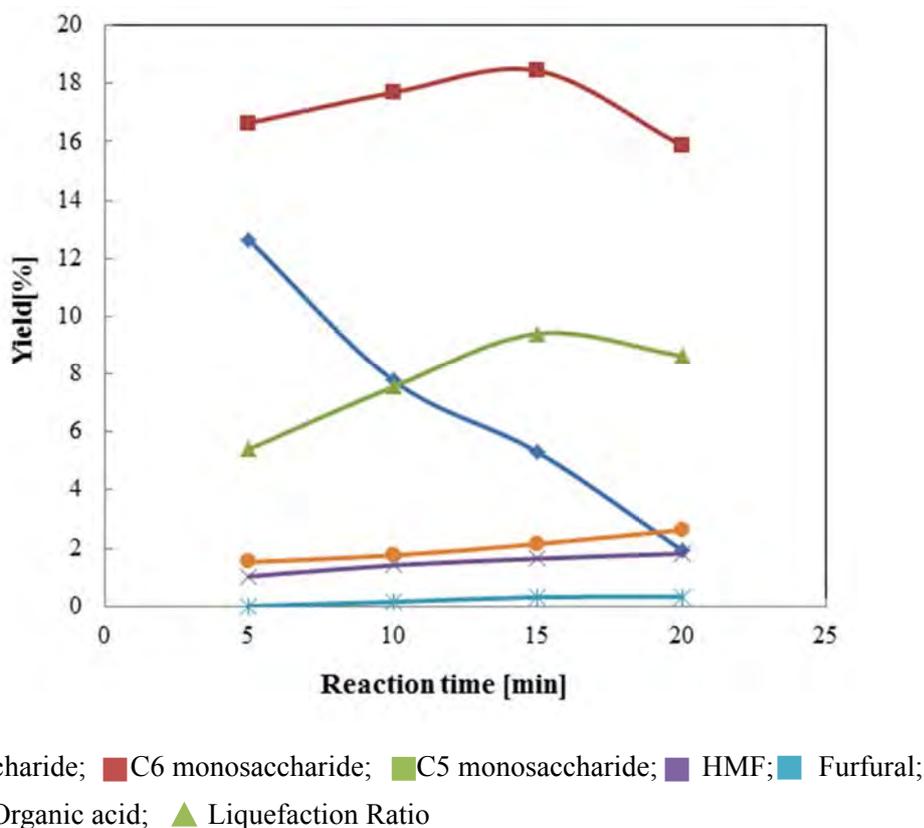


Fig. 58 Effect of reaction time on saccharification of rice straw using AC300 reactor

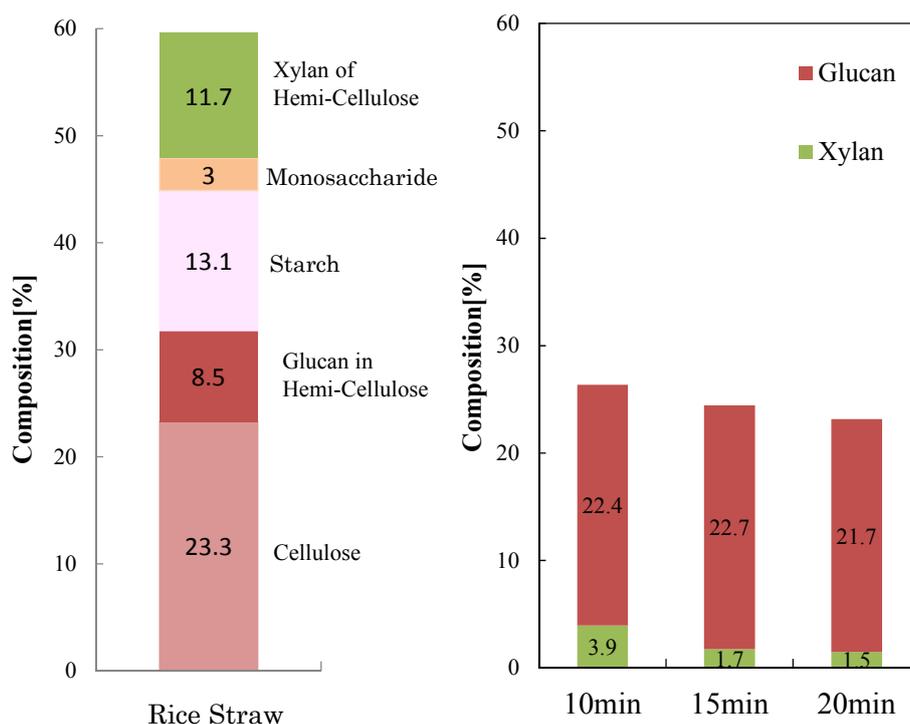


Fig. 59 Change in Composition of rice straw before and after saccharification using AC300 reactor

Table 12 Conversion of Glucan and Xylan in saccharification of rice straw for different reaction time

Reaction time	Conversion	
	Xylan	Glucan
0min	46.1	34.7
5min	64.5	36.9
10min	80.3	38.5
15min	73.7	33.1
30min	46.1	34.7

用触媒の調製法の確立及びスケールアップした装置での稲わらの2段階固体酸水熱糖化反応の検討を行った。具体的には、1段階及び2段階の水熱反応用触媒及びそれぞれの最適な反応条件の選定、及び生産性を向上するための反応器に仕込む固形物濃度の検討を行った。

### 3. 5. 1 1段階の水熱糖化触媒及び反応条件の探索

前述のように、稲わらの1段階水熱糖化触媒がAM5D、反応条件150°C/10minに決定したが、スケールアップの場合、加熱速度や反応器内の温度分布の影響があることが予想される。そこでまずAC300(容積300ml)反応装置を用いて、5倍にスケールアップして反応時間を変化させ、稲わらの水熱糖化反応を150°C/5~20min(稲わら:触媒:蒸留水=15:5:150)で行ない、最適反応時間を求めた。結果をFig.58に示した。主ねAC120反応装置を用いた場合と同じ傾向であったが、C5糖とC6糖

の最大収率はともに 15min で得られ、5min の遅れが生じた。これは反応装置が大きくなることによって反応器内の温度分布等の影響が生じたものと考えられる。

同様に水熱糖化反応後未反応の残渣を回収し、NREL 法を用いて反応後残渣中にどの程度グルカン及びキシランが残っているかを調べた。Fig. 59 に稲中の糖化可能部の反応前後の組成の変化を示す。原料組成と比べると、反応時間 15min 以降では、ほぼ反応残渣中のグルカン含有量に変化がないことが分かった。

Table 12 より、AC300 反応器を用いた場合、150°C/15min で最大の転化率が得られ、この時、稲わら中の Xylan の 80.3%、Glucan の 38.5%が単糖に転換されることがわかった。

以上の結果より、ヘミセルロースを分解することができた 150°C/15min の反応条件を 1 段目の最適条件と決定した。

次に、スケールをさらにアップして、AC1500 (容積 1.5L) 水熱反応装置を試作し、30 倍にスケールアップして、ルイス酸・ブレンステッド酸型の各触媒における稲わらの水熱糖化反応を行った。バイオエタノールをバイオマスから作る際には、通常、なるべく糖化液の濃度を高くし、その後の発酵アルコール濃度を高くする必要がある。そうすることによって、エタノールの蒸留・濃縮の際エネルギーを節約することができる。したがって、生産性の向上や蒸留エネルギーの削減のため、反応器に仕込む固形物 (稲わら) の濃度をできるだけ高くする必要がある。そこで、稲わらと触媒の比を 90g : 30g に固定し、水の量を 600~900ml の範囲に変えることによって、原料固形物 (稲わら) の濃度を 10、12、15%に変化させ、触媒 AM5、150°C/15min で、水熱糖化反応を行った。その

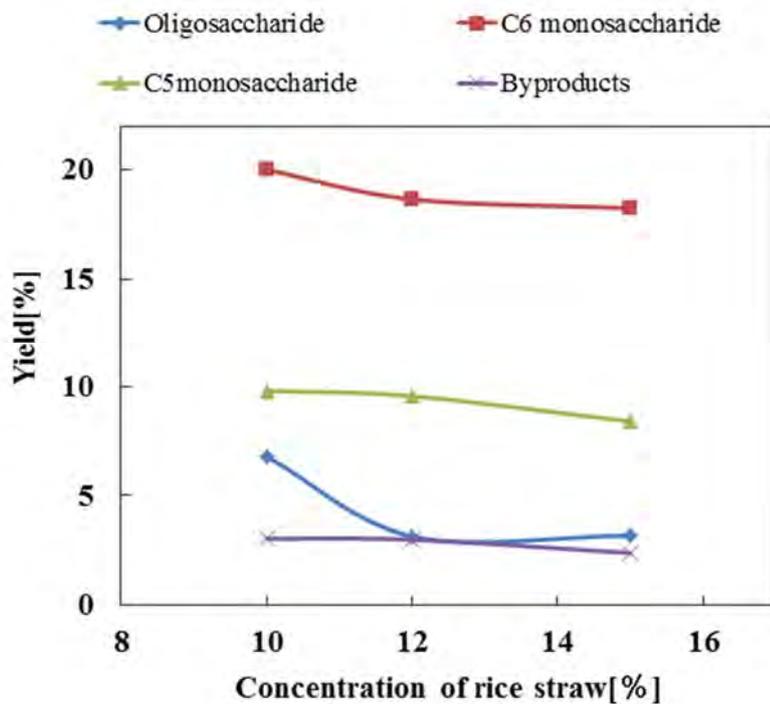


Fig. 60 Influence of the concentration of rice straw on yield using AC1500 reactor (150°C/15min)

Table 13 Influence of the concentration of rice straw on Glucan and Xylan conversion using AC1500 reactor

	Concentration of rice straw		
	10%	12%	15%
Glucan	41.7	38.9	38.1
Xylan	83.8	81.7	71.8

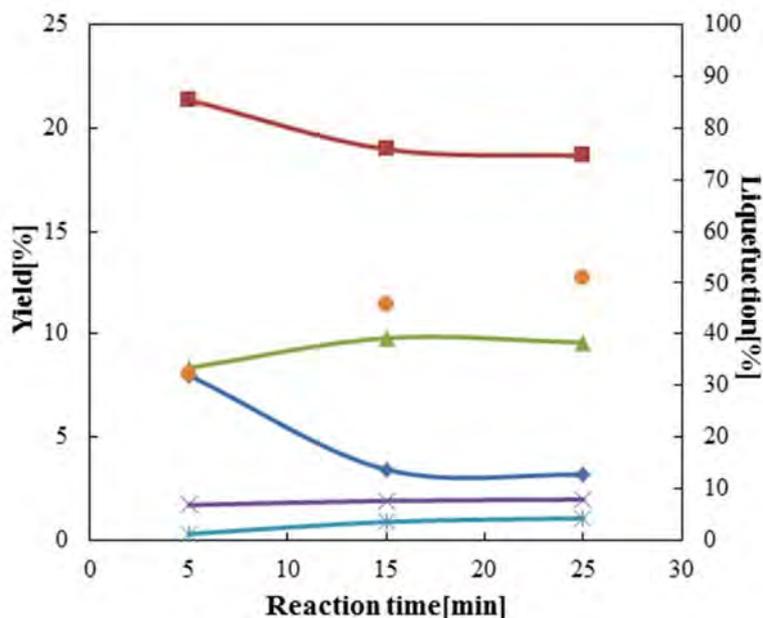


Fig. 61 Effect of reaction time on saccharification of rice straw using AC1500 reactor (Reaction temperature 150°C).

Table 14 Conversion of Glucan and Xylan in saccharification of rice straw using AC1500 reactor for different reaction time

Conversion		
Reaction Time	Xylan	Glucan
5min	71.2	44.6
15min	83.5	39.6
25min	81.7	38.9

結果を Fig. 60 に示すが、固形物分濃度増えると糖収率は減少した。これらの結果より、固形物濃度がある程度高く、80%以上の Xylan 転化率が得られた 12%の固形物濃度を用いて、反応時間の探索を行った (Fig. 61)。図より、C6 糖は 150°C/5min で最大となり、この時 21.3%の糖収率が得られた。一方で、C5 糖は 150°C/15min で糖収量が最大となり、この時 9.8%の C5 糖収率が得られた。C6 糖

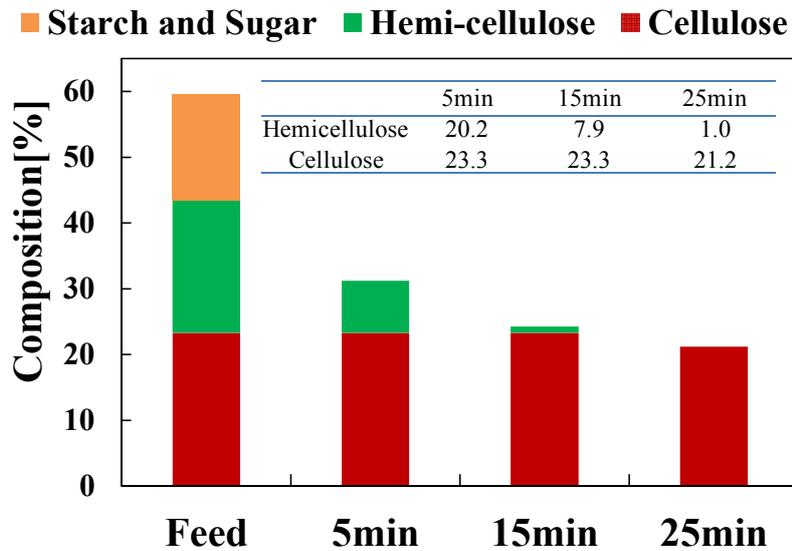


Fig. 62 Change in Composition of holocellulose of rice straw before and after saccharification (AC1500 reactor)

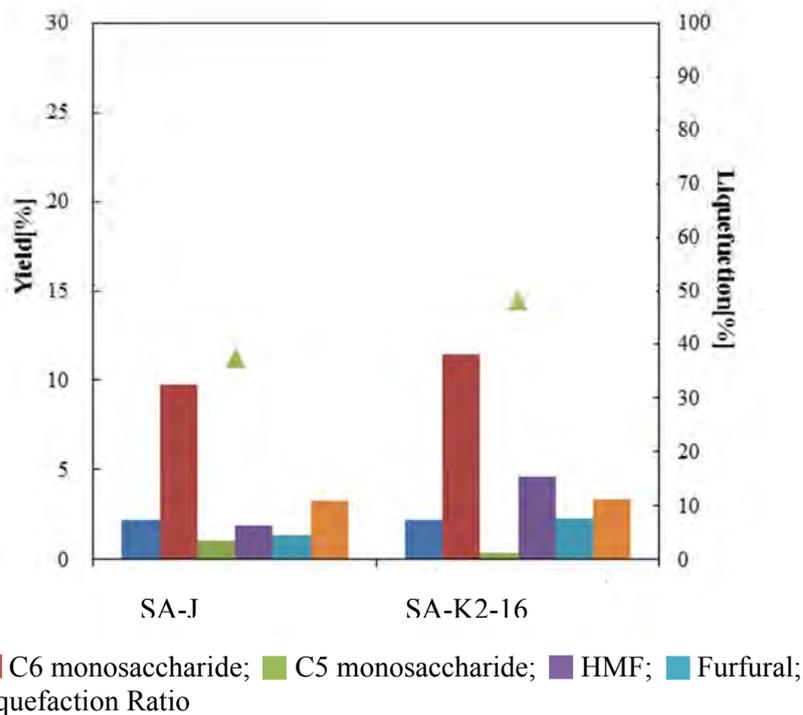
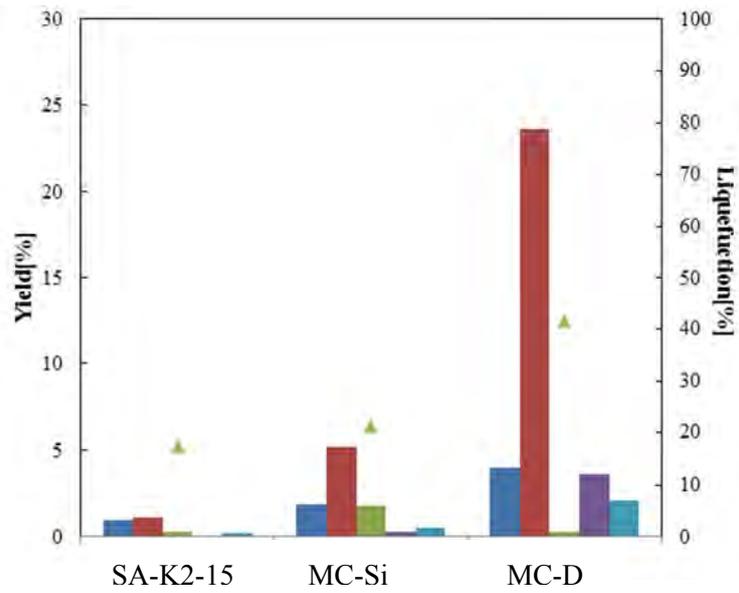


Fig. 63 Effect of surface area of  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  on saccharification of rice straw ( $230^\circ C$ )

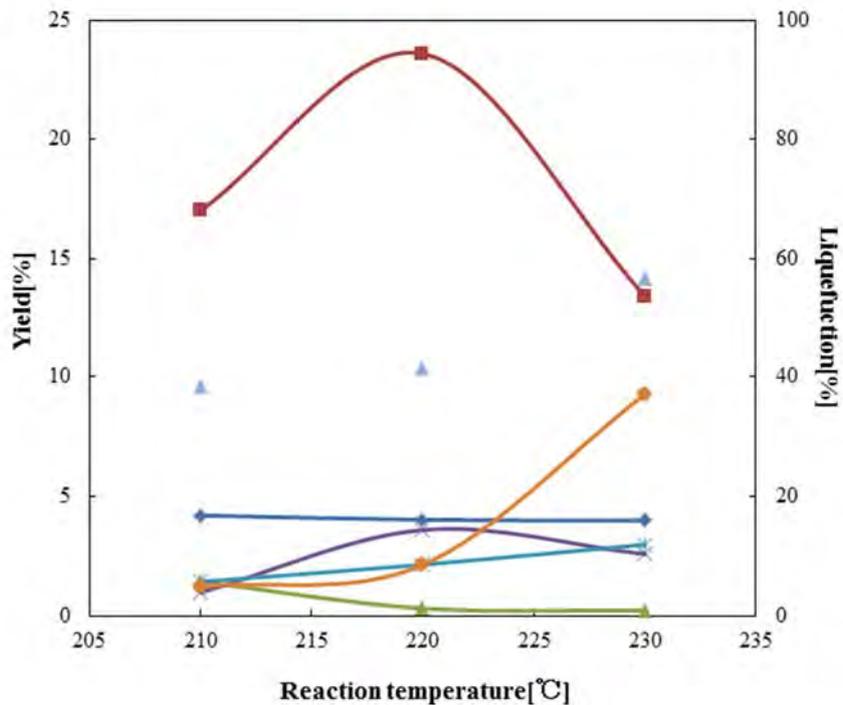
が C5 糖と比べて、早い段階から高い単糖収率が得られた原因として、稲わら中に含まれるデンプンが影響しているものと考えられる。

また、Fig. 62 に示した反応後残渣分析結果を見ると、 $150^\circ C/5min$  では、グルカンが 28.8%、キシランが 2.4%残っている。このことから、原料中にセルロース (23.3%) が完全に残っていると仮定



■ Oligosaccharide; ■ C6 monosaccharide; ■ C5 monosaccharide; ■ HMF; ■ Furfural;  
■ Organic acid; ▲ Liquefaction Ratio

Fig. 64 Yield of monosaccharide and byproducts in saccharification of rice straw in presence of different catalysts (220°C/0 min)



◆ Oligosaccharide ; ■ C6 monosaccharide; ▲ C5 monosaccharide; × HMF; × Furfural;  
● Organic acid; ▲ Liquefaction

Fig. 65 Effect of reaction temperature on saccharification of rice straw using MC Catalyst

(Reaction time: 0 min)

すると、150°C/5min の時、残渣中にヘミセルロースは約 7.9%存在していると推算できる。このことより、5min の反応時間ではヘミセルロースはまだ十分に分解されていないと考えられる。一方、反応時間が 15min になると、残渣中のグルカン含有率は 23.8%となっている。このグルカン含有率は反応前稲わら原料のセルロース含有率とほぼ等しいこと、さらには 15min 反応後残渣中のキシランがほぼ分解されていることから、150°C/15min では稲わら中のヘミセルロースはほぼ分解されたものと推察される。なおこのとき、Table 14 に示したようにキシランの 83.5%、グルカンの 39.6%(原料中に含まれるセルロース以外の C6 糖への糖化可能部の 77%)が単糖に転換された。以上の結果より、AC1500 反応器を使った場合、150°C/15min を 1 段目の最適な反応条件と結論づけた。この条件は、AC300 反応装置 (300ml) とほぼ同じになり、120ml の反応装置 AC120 と比べて、約 5min 程反応時間が長くなった。これは反応装置の容量が大きくなったため、反応器内部温度分布や昇温速度等の影響が出てきたものと思われる。

### 3. 5. 2 2 段目の水熱糖化触媒及び反応条件の探索

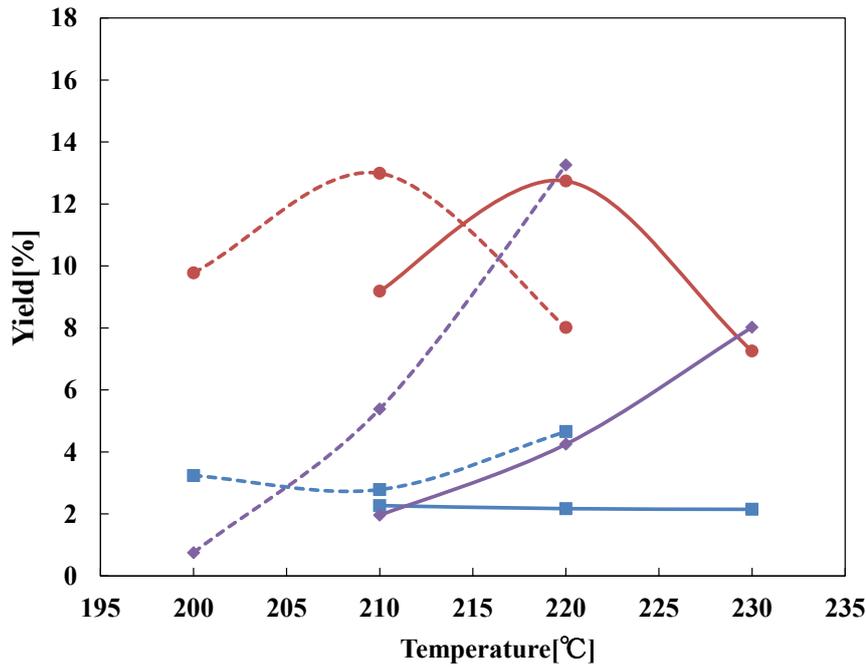
2 段目の反応は 1 段目の反応後残渣中に残っているセルロースの分解が目的である。したがって、一段目と比べると、使用する固体酸触媒により高い水熱安定性が必要となる。そこで ZrO<sub>2</sub> や TiO<sub>2</sub> を導入したメソポーラスシリカ担体 (SBA-15) にさらに硫酸化した SA-K2-16 や SA-K2-15 等のルイス型固体酸触媒と、炭素を導入した同じ担体にさらにスルホ基を導入した MC-D や MC-Si 等のブレンステッド酸型触媒を調製した。

まず AC120 (120CC) の反応装置を用いて、未反応残渣の水熱糖化反応を 210°C~230°C/0min(稲わら：触媒：蒸留水=3:1:30)で 2 段目の最適な触媒の探索を行った。なお、回分式反応器内の温度が所定反応温度までに達した時点を反応時間 0min と指定した。表面積の異なる硫酸化ジルコニアを用いて 230°C/0min で反応を行い、反応後生成物の収量を比較したものを Fig. 63 に示した。この結果から、1 段目と同様に酸量及び表面積の大きな硫酸化ジルコニア触媒の活性が高くなった。

次に、スルホン化したブレンステッド触媒 MC-D、表面積の異なる MC-Si 触媒、ルイス型固体酸触媒 SA-K2-15 を用いて、220°C/0min(稲わら：触媒：蒸留水=3:1:30)での活性を比較した (Fig. 64)。図より触媒の活性は、MC-D>MC-Si>SA-K2-15 となった。

以上の結果より AC1500 装置での 2 段目反応の最適な触媒として MC-D 触媒を選定した。

次に MC-D 触媒を用いて、残渣の 2 段目水熱糖化反応における反応温度、反応時間の最適化を検討した。その結果を Fig. 65 に示した。図よりいずれの反応時間でも 210°C~220°Cにかけて単糖収量が増加し、その後減少することがわかる。これは、反応温度が 230°Cになると過分解生成物量が急激に増加する一方で生成した単糖の過分解が促進されるため、単糖収量が減少したのと考えられる。すなわち MC-D 触媒を用いた水熱糖化反応においては、230°Cでは過分解が促進されるため 2 段目の反応には反応温度が高すぎると考えられる。そこで、230°Cより低温域で反応時間を変えて、最適な糖化条件の探索を行った。200°C~220°C/5min 及び、210°C~230°C/0min で反応させた場合の各生成分の収量を Fig. 66 示す。図より反応時間 0min の場合は 220°Cで最大の C6 糖収量 23.6%が得られ、反応時間 5min の場合は 210°Cで最大の C6 糖収量 24.0%が得られた。また、220°C/0min と 210°C/5min の過分解生成物量を比べた場合、220°C/0min がより少なかった。したがって、この条件を 2 段目の最適反応条件とした。



■ Oligosaccharide ; ● C6 monosaccharide; ◆ Byproduct; Solid line: 0 min; Dotted line: 5min  
 Fig. 66 Effect of reaction temperature and time on saccharification of rice straw at each reaction time

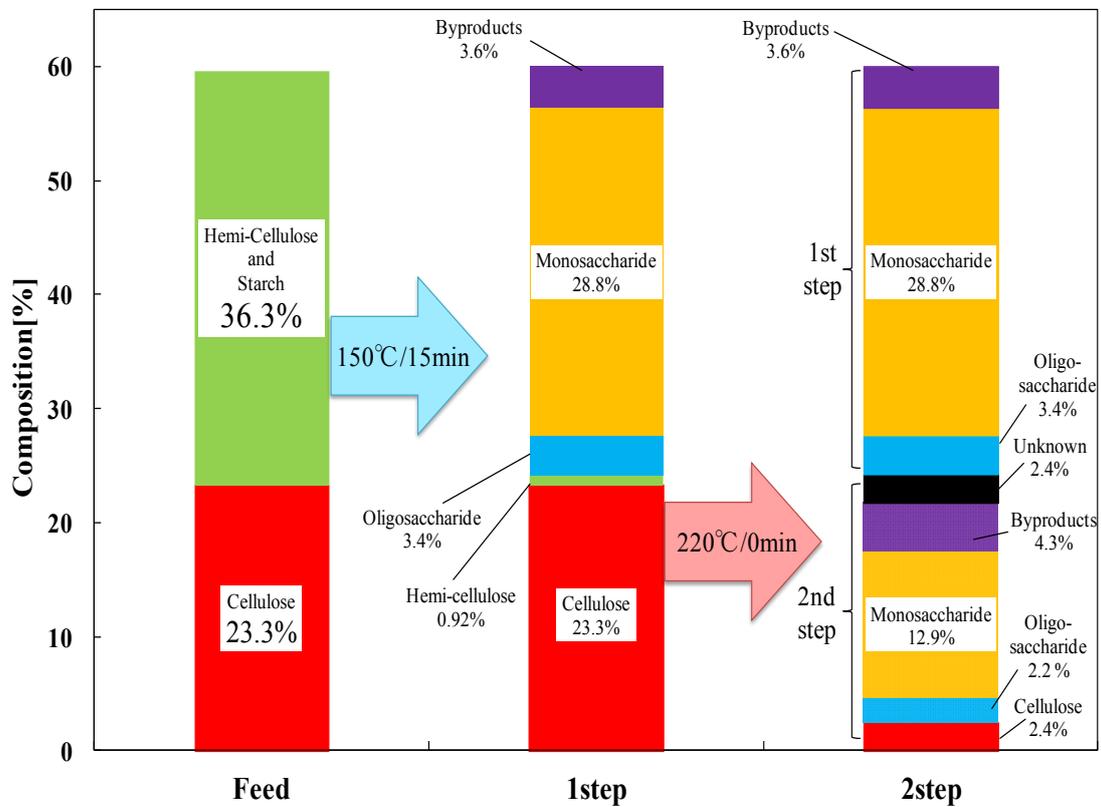


Fig. 67 Changes in compositions of holocellulose of rice straw during two-step treatment

また、これらの結果より、2段階糖化プロセス全体では、稲原料中 Xylan の 83%、Glucan の 66% が単糖に転換された(ホロセルロース(稲わらに含まれる糖化可能部)の 69.8%を単糖に転換)。次に稲わらを用いて、2段階糖化プロセスにおける各段での最適な触媒及び反応温度時間を探索した。その結果、1段目は AM5D 触媒を用いて 150°C/15min、2段目では MC 触媒を用いて 220°C/0min が最適な反応条件となった。ここで、「0min」は、試料等を AC1500 反応装置に仕込んでから、昇温し、所定反応温度に達した直後(約 15min)、直ちに加熱を止め、素早く内部冷却コイルに冷却水を流すと同時に反応器全体を氷水に入れて冷却し、水熱糖化反応を終了するという操作を指す。各段での稲わら中の糖化可能部の組成の変化をまとめたものを、Fig. 67 に示す。図より、1段目の反応を 150°C/15min で行うことにより、28.8%の単糖が得られた。これは、稲わら中に含まれるヘミセルロースの 77%を単糖に糖化したことを示している。一方、2段目では 12.9%の単糖収率が得られている。これは、稲わら原料中に含まれるセルロース分(23.3%)のうち、約 55%を単糖に糖化したことを示している。これらの結果より、1段目 150°C/15min、2段目 220°C/0min の反応を行うことにより、2段階プロセス合計で稲わら中に含まれるホロセルロースの約 70%を単糖に転換した。

### 3. 6 固体酸水熱糖化法の経済性評価

世界のエタノール生産量(燃料用以外も含む)は 2006 年で約 5000 万キロリットル (kL) と前年比で約 400 万 kL 増加しているが、米国とブラジル 2 国で約 7 割を占めている(22)。この 2 国とは桁が違うが、世界第 3 位が中国(約 400 万 kL)、第 4 位がインド(約 200 万 kL)である。現在では、ほとんどコーンやサトウキビから製造されている。これらに限界があると指摘されている。エタノー

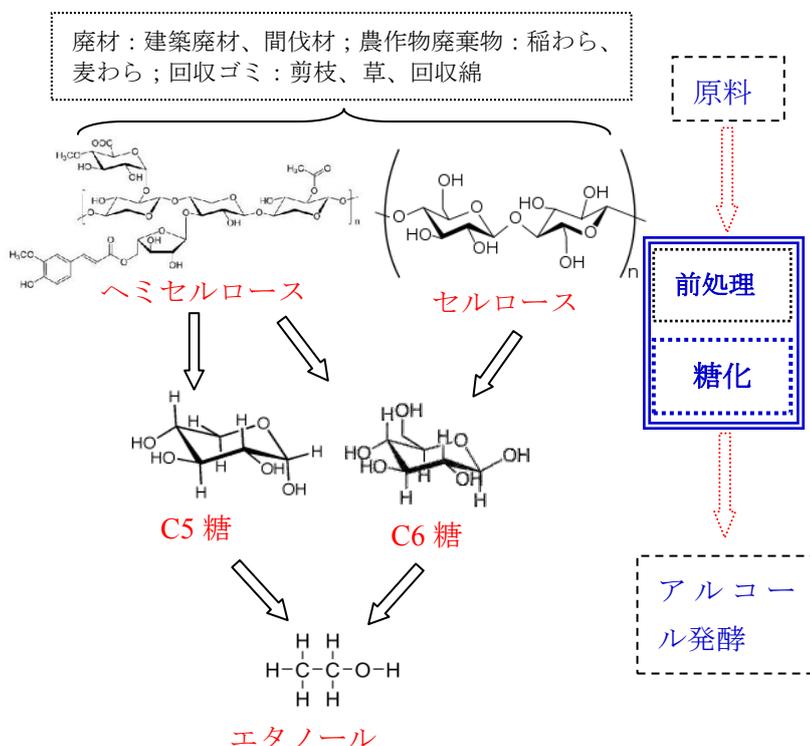


Fig. 68 Production of bioethanol from lignocellulosic biomass waste

ル原料として食料と競合しない木質、農産廃棄物などの利用が期待されている。これらは資源量も多く、廃棄物を使用すれば原料コストも抑えられる。しかし、これらの原料からのエタノール生産には、まだいくつかの技術課題が残っている。

日本では、木質系バイオマスの資源量が多いことから、木質を原料とするエタノール生産の研究開発が活発であり、NEDO の委託研究または補助金の利用により、濃硫酸糖化、希硫酸糖化、酵素糖化の異なる方式でのパイロットプラントによる生産研究が行われてきた(13-17)。国レベルの動きでは、2005 年末時点の日本のバイオ燃料の年間生産量は、ガソリン代替であるバイオエタノールが 30kL、軽油代替のバイオディーゼルが 4000-5000kL 程度と実証段階に過ぎないが、目標値は 2010 年までにエタノール 76 万 kL/year を掲げている(23)。また、2007 年 2 月にバイオマス・ニッポン総合戦略推進会議から「国産バイオ燃料の生産拡大工程表」が発表され、2030 年ごろまでに草本質系バイオマスや資源作物からの高効率製造技術を開発して 600 万 kl/year 程度のエタノールを生産する目標が示された。さらに 11 月には「バイオ燃料技術革新協議会」が設立され、草本質系バイオマスからバイオ燃料等を効率的に生産するための「バイオ燃料技術革新計画」が 2008 年 3 月に発表された。2010 年エネルギー基本計画では、2020 年に全国のガソリンの 3%相当以上のバイオエタノール（約 180 万 kl/year）を大規模に生産するという目標とした(23)。一方、現状（2014 年）では、約 21 万 kl が流通し、その内の約 19 万 kl がブラジル産で、国内の生産量がわずかの 2.2 万 kl であった(23, 24)。その主な原因はやはりバイオエタノールの製造コストが高いである。セルロース系バイオエタノール生産コスト 40 円/L の水準になれば、現在流通している第 1 世代バイオエタノール（トウモロコシ由来）と十分競合できる。

以上の背景から、各国では、セルロース系バイオエタノールへの商業化に大いに取り組んでいる。しかし、セルロース系エタノール生産が大幅に伸びるためには、糖化・発酵技術・原料調達コスト、エネルギー作物の作付け技術に関する研究の飛躍的な進展が不可欠である。セルロース系バイオエタノールの商業化へのキーポイントの一つはセルロースを糖に変えることである。

草本質系バイオマスからエタノールの製造法では(Fig. 68)、まずバイオマス中の糖化できるヘミセルロースやセルロースを前処理及び加水分解糖化を経て、C5 糖や C6 糖の単糖類に分解し、つぎに、酒造りと同様にアルコール発酵によりバイオエタノールを製造する。これらのプロセス中、前処理・糖化はバイオエタノールの製造コストの大きな割合を占めると考えられる。

様々な糖化技術が研究・開発されているが、既存糖化技術中で、もっと有望といわれているバイオマスを前処理した後、酵素分解という糖化法でも、バイオエタノールの生産コストは高く、150～200 円/リットルとなっている。そのコストの 3 割以上が糖化に使用した酵素、約 2 割が糖化後の廃水処理、そして 3 割が原料のコストと見積もられている(25)。したがって、草本質系バイオマス廃棄物を原料として用いることに加えて、革新的な糖化技術の開発ができれば、草本質系バイオマス廃棄物からバイオエタノールの製造は可能である。次に本研究で開発した固体酸水熱糖化法を用いた稲わらからバイオエタノールの生産コストを試算した。

セルロース系バイオマスからエタノールの商用生産はまだ行われていないため、数多くの経済性評価が行われているにもかかわらず、その評価結果は非常に限定的なものである。例えば、一部の評価結果を見ても、エタノール 1 L 当たりのコストは 13 円～81 円（1 ドル=100 円換算）で、大き

く異なっている。その主な理由としては、それぞれの評価に所要プロセスの違いや技術・経済性の評価のための異なる仮定の使用等が挙げられる。しかし、原料のコストやプラントの規模がエタノール製造の最終コストに大きく影響することに間違いがない(25)。

日本では、セルロース系バイオエタノールの原料としては廃材・間伐材等の木質バイオマス、及び稲わら等の農作物の廃棄物が現実的に挙げられる。特に、日本では畜産業の輸入飼料の削減や休耕地の有効利用のため作られている飼料稲は、日本での持続生産可能なエネルギー作物の将来性のある候補作物の一つとして考えられているそこで、稲わらからのバイオエタノール生産コストを試算し、経済性評価を行った。

まず、稲わらを用いた酸分解糖化法によるバイオエタノール生産コストを原料費用、設備費用、人件費、運転費、そして保守費の5つの費用項目に分けて試算した。原料費用について、朝野らの研究結果(26)より環境的・経済的に最適な輸送距離を半径50kmとし、稲わらの年間利用可能な量と原料費用(資源コスト、収集コスト、輸送コストの合算)は、それぞれ約11.3万トン(乾燥ベース)と3635円/トンになっている。これらの稲わらに含まれているセルロースとヘミセルロースの量が約60%として、またそのすべて糖化して、アルコールに変換されると、年間最大約4.4万kLのエタノールの生産が可能である。糖化効率及びアルコール発酵効率を考慮し、約50%のアルコール収率を仮定すると、年間1.5-2.5万kLのエタノールの生産規模と予想できる。現状では、これからの計算では、年間2万kLのエタノールの生産規模で検討する。この場合では、エタノール生産1Lあたりの原料費は20.5円となる。

次に、設備費は、山田らの研究(27)より年産2万kLのエタノール生産プランの設備費用が38億円で、このエタノールプラントの耐用年数は通常の公共事業と同様に15年間、金利4%として、エタノール1L生産あたりの設備費用は22.8円となる。また、朝野らの研究結果より、2万kLのエタノール生産1Lあたりの人件費と運転費を算出し、それぞれ5.5円、12.9円(計18.4円)となる。そして保守費を建設費の3%として、エタノール生産1Lあたりの保守費が0.7円となる。したがって、日本における現状ではバイオエタノール1Lあたりの生産コストは62.4円となる。

一方、現状では、廃材(2000円/トン)を用いた硫酸法でのエタノールの製造コストが約140-150円/Lとなっており、木材の糖化率とアルコール発酵率がかなり低く、アルコール収率がかなり低いいため、原料費が高くなったと考えられる(27)。これを考えると、稲わらからのバイオエタノール1L当たりのコストが同じく100-150円と推測できる。

ところで、酵素分解糖化法では、トウモロコシ由来セルロース系バイオマスからバイオエタノールの製造について、現状では、バイオエタノール1Lあたりの生産コストは約100-110円である。その内訳をみると、原料費(35.5% : 35.5円)、酵素(16% : 12.3円)、設備投資(19.4% : 15円)、人件費や運転費用等(29.1% : 22.5円)(28)になっている。コーンの芯等の価格が約6400円/トン<sup>5)</sup>であることを考慮し、同様に酵素分解糖化法を用いて、稲わらからのバイオエタノール1L当たりのコストが55-65円程度となる。この結果から稲わらのようなソフトバイオマスの原料については、酵素分解糖化法が酸分解糖化法より有利であることが示唆された。

本研究で開発した2段階固体酸水熱糖化法においては、前処理と酵素分解糖化の代わりに水熱糖化反応のみによって稲わらの糖化を行う。この方法では、従来の酵素分解糖化法より、設備投資や運転費用等の削減及び反応時間の短縮によって生産性の向上につながり、最終的にアルコールコス

トが低下することが期待される。現在、固体酸による稲わらの水熱糖化において、稲わら 1kg（乾燥ベース）あたりの最大単糖収量が約 420g（約 70%）で、アルコール発酵効率が 90%と考えると原料費が役 16.3 円/L になる。また、酵素の代わりに繰り返し利用できる固体酸触媒を利用すること、反応時間の大幅な短縮による生産性の向上、後段のアルコール発酵に糖化液の中和等が不要等の利点を考慮し、人件費や運転費用の削減ができ、将来的に稲わらからのバイオエタノール 1 L 当たりのコストが 50 円程度と試算した。一方、現在、触媒の耐久性について、AC1500 の反応装置では触媒の繰り返し利用がまだ 4 回程度で、試算したバイオエタノール 1 L 当たりのコストが約 90~100 円/L であった。これから、固体酸触媒の活性や耐久性を向上させ、単糖収率の向上（80%以上）や触媒コストの低下、そしてその他の技術の革新（エタノール発酵、膜分離によるアルコール回収等）によって、将来的にセルロース系バイオエタノールの生産コストを 40 円/L 以下に達することが期待できる。

#### 4. 結論

(1) 遷移金属酸化物に導入した高表面積の担体表面に、さらに硫酸化するルイス酸型触媒（表面積：50~200m<sup>2</sup>/g）と、炭化物を導入した同様な担体の表面にさらにスルホ基化をしたブレンステッド酸型触媒（表面積：100~477m<sup>2</sup>/g）を開発した。また、セルロースの水熱糖化反応を行い、これらの触媒の水熱糖化活性を評価し、最適な触媒調製条件を決定した。これらの結果より、繰り返し利用できる高耐久性の固体酸触媒を開発した。

(2) 草木質バイオマスのモデル化合物であるキシランや稲わらの脱リグニンより調製したホロセルロース及び様々なバイオマス廃棄物（赤松、ユーカリ、稲わら等）を用いて、固体酸水熱分解反応を行い、各種のバイオマスの水熱分解特性に及ぼす反応温度・時間（130-210℃、5 分~6 時間）、固体酸触媒の種類の影響を解明した。また、これらのバイオマスの組成分析を行い、それぞれの反応性と組成と関係を検討した。さらに、熱重量分析（TG-DTG）を用いた新規バイオマス組成分析及び熱分解特性解析法を開発を行い、バイオマス組成の迅速分析法を確立し、バイオマス中の各成分の熱分解活性化エネルギーを算出した。

(3) ユーカリや稲わら等を用い、120℃~200℃の温度下、各種の固体酸による一段目の水熱糖化反応を行い、その後、未反応のバイオマス固形物を分離・回収し、150℃~240℃の温度下、2段階水熱糖化プロセスにおける各段に使用する触媒及び水熱糖化条件を探索した。この2段階糖化プロセスより、稲わら中の糖化可能なホロセルロースの約 70%を、ユーカリの場合では約 62%を単糖に転化することに成功した。一方、針葉樹である赤松の固体酸水熱糖化反応性が低く、対応できる固体酸触媒や反応条件等の再検討が必要となった。

(4) 2段階水熱糖化プロセスにおける各段に使用する触媒及び水熱糖化条件を探索した。この2段階糖化プロセスより、稲わら中の糖化可能なホロセルロースの約 70%を、ユーカリの場合では約 62%を単糖に転化することに成功した。一方、針葉樹である赤松の固体酸水熱糖化反応性が低く、対応できる固体酸触媒や反応条件等の再検討が必要であった。

(5) 実用化に向けて、ベンチスケール回分式反応装置を試作・運転し、ベンチスケール装置用触媒の調製法の確立及び反応後の固形物からの触媒の分離・回収法や触媒の耐久性の検討を行なった。

30倍スケールアップしても、触媒の調製法や触媒性能に大きな影響が見られなかった。また、稲わらの水熱糖化における1段目及び2段目それぞれの触媒及び反応条件を見出した。

(6) 固体酸水熱糖化法を用いた稲わらからバイオエタノール生産の経済性評価を行い、現段階では、AC1500の反応装置での触媒の繰り返し利用が3~4回であるため、試算した稲わらからバイオエタノールのコストは、約90~100円/Lであった。

## 5. 参考文献

- (1) バイオマテリアル製造法及び触媒の開発、銭 衛華、日本エネルギー学会誌、Vol. 90、No. 6、518-525 (2011).
- (2) 新エネルギー財団編、バイオマス技術ハンドブッカー導入と事業化のノウハウ、p5、オーム社(東京) (2008)
- (3) Reddy, N., Yang Y., Trends Biotechnol., 23:22-27 (2005).
- (4) Zhang Y.H.P., Lynd, L. R., Biotechnol. Bioeng., 88:797-824 (2004)
- (5) Kamm, B., Kamm, M., Appl. Microbiol. Biotechnol., 64:137(2004).
- (6) Zhang, Y. H. P., J Ind. Microbiol. Biotech., 35, 367 (2008).
- (7) de Vries, R.P., Visser, J., Microbiol. Mol. Biol. Rev., 65:497-522 (2001)
- (8) Sen Li, E. W. Qian, J. Jpn. Inst. Ener. , Vol 90, No 11, 1065-1071 (2011).
- (9) Valdes, G., Planes, L. R., Revista. De. Ciencias. Quimicas., 14, 11(1983)
- (11) Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Blander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M., Ladisch, M., Bioreso. Technol., 96, 673 (2005).
- ((12) Wyman, C.E., Decker, S.R., Himmel, M.E., Brady, J.W., Skopec, C.E., Polysaccharides (2<sup>nd</sup> ed.), New York, (2005)
- (13) Li, S., Qian, E. W., Hosomi, M., Fukunaga, T., J. Chem. Eng. Jpn., Vol. 45, No. 7, 1-9 (2012).
- (14) Li, S., Qian, E. W., Shibata, T., Hosomi, M., J. Jpn Petro. Ins., Vol. 55, No. 4, 250-260 (2012).
- (15) Qian, E.W., Pretreatment and Saccharification of Lignocellulosic Biomass (ed., Tojo, S., and Hirasawa, T.), p181, Elsevier (2014).
- (16) Kaneda, D., Cellulose Commun., 113, 2, 49-52 (2006).
- (17) 上牧 修、化学工学論文集、22、4、801-806 (1996).
- (18) 銭 衛華、細見正明、セルロース系バイオマスの糖化方法、特開 2009-254283 (2009)
- (19) 銭 衛華、細見正明、セルロース系バイオマスの液化方法、特開 2009-296919 (2009)
- (20) 日本木材学会、木質科学マニュアル、文永堂出版、92-97
- (21) Qian, E. W., Horio, T., Sutrisna, I. P., *Energy Fuels*, 23(3), 1583-1590 (2009).
- (22) Licht, F. O., "World Ethanol & Bio-fuels Report" (2011)
- (23) 坂志朗 バイオマス・エネルギー・環境 アイピーシー (株) 第1,2章 (2001)
- (24) 坂西欣也 バイオマスからの液体燃料の製造と利用に関する研究動向 産業技術総合研究所・バイオマス研究センター
- (25) Galbe, M., Sassner, P., Wingren, A., Zacchi, G., *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 108 (Biofuels), 303 (2007).

- (26) 朝野賢司、美濃輪智朗、日本エネルギー学会誌、86、957 (2007)
- (27) 山田富明他、第1回日本エネルギー学会バイオマス科学会議発表論文集、28 (2006)
- (28) 小島浩司、食品と容器、49(1)、22 (2008)
- (29) Huang, H.-J., Ramaswamy, S., Al-Dajani, W., Tschirner, U., Cairncross, R. A., Biomass and Bioenergy, 33 (2), 234 (2009).

## 6. 研究発表

### 6. 1. 研究発表

- (1) Preparation of sulfo group bearing mesoporous silica-based solid acid catalysts and its application in direct saccharification, Sen Li, Eika W. Qian, Hosomi Masaaki , Tetsuya Fukunaga, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 45, No. 7, 1-9 (2012).
- (2) Catalytic hydrothermal saccharification of rice straw using mesoporous silica-based solid acid catalysts, Sen Li, Eika W. Qian, Tomohiro Shibata, Masaaki Hosomi, Journal of the Japan Petroleum Institute, Vol. 55, No. 4, 250-260 (2012).
- (3) Direct saccharification of rice straw using a solid acid catalyst, Sen Li, Eika W. Qian, J. Jpn. Inst. Ener. , Vol 90, No 11, 1065-1071 (2011).
- (4) ゼオライト触媒を用いたジ-t-ブチルポリスルフィドの合成、銭 衛華、ペテロテック、Vol. 34、No. 9、613-617 (2011).
- (5) バイオマテリアル製造法及び触媒の開発、銭 衛華、日本エネルギー学会誌、Vol. 90、No. 6、518-525 (2011).

### 6. 2. 学会発表

- (6) リグノセルロース系バイオマスの構造解析、太田公平、銭 衛華、B12、石油学会、第 60 回研究発表会、平成 23 年 5 月 18 日、東京
- (7) 固体酸触媒を用いたセルロース系バイオマス廃棄物の直接水熱糖化、宮崎雄矢、兵藤 佳保里、李 森、銭 衛華、H3-14-2、第 20 回日本エネルギー学会大会、平成 23 年 8 月 9 日ー 10 日、大阪
- (8) 稲わらの酵素分解糖化における前処理法の開発、兵藤 佳保里、李 森、銭 衛華、H3-14-4、第 20 回日本エネルギー学会大会、平成 23 年 8 月 9 日ー 10 日、大阪
- (9) 固体酸触媒によるセルロース系バイオマスの 2 段階糖化反応、太田公平、銭 衛華、1B12、石油学会山口大会、平成 23 年 11 月 10 日ー 11 日、山口市
- (10) 固体酸を用いた様々なリグノセルロース系バイオマスの糖化反応性の解明、市来大貴、白井 久一、太田公平、銭 衛華、細見正明、B07、石油学会、第 61 回研究発表会、平成 24 年 5 月 25 日、東京
- (11) 木質系バイオマスの固体酸水熱糖化、Kaisaier Kelimu、白井 久一、銭 衛華、P302、化学工学会 第 78 年会、平成 25 年 3 月 19 日、大阪

7. 知的財産権の取得状況

1. セルロース系バイオマスの糖化方法、銭 衛華、細見正明、(特願 2008-107154、04/16/2008)、特開 2009-254283 (2009/11/5) .
2. セルロース系バイオマスの液化方法、銭 衛華、細見正明、(特願 2008-153765、06/12/2008)、特開 2009-296919 (2009/12/24) .
3. バイオマス液化燃料の製造方法、銭 衛華、細見正明、特開 2011-089000 (特願 2009-242890,10/21/2009)、2011/05/06.

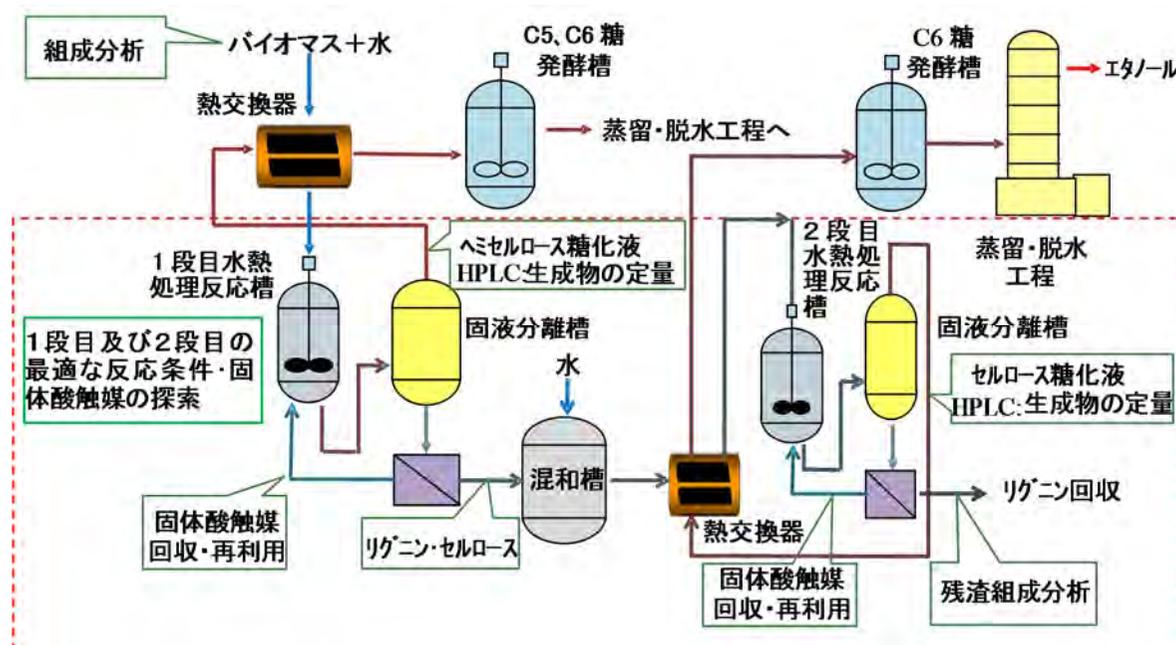
## 8. 研究概要図

現在バイオエタノールの製造が注目されている。特に地球上に豊富に存在する草木質系バイオマスからエタノールの製造が注目されている。一方、日本では、毎年建築廃材や剪定枝、河川敷からの雑草類等の草木質系バイオマス廃棄物が大量に発生している。したがって、これらのバイオマス廃棄物をエタノールへ変換することは、豊富で安価な燃料を提供するだけでなく循環型社会の形成に寄与できる。我々は、酵素を使用せず、高い糖化速度かつ高い単糖収率を有する固体酸触媒を用いた稲わらの直接水熱糖化法を開発してきた。この固体酸水熱糖化法の特徴として、触媒の酸量・酸強度を制御することで、反応性・反応速度が高く、かつ選択性も高い。また、糖化後液体からの固体触媒の分離が簡単で、中和工程が不要、廃液が発生しなく、環境に優しい。しかし、草木質系バイオマス廃棄物からのバイオエタノールの製造法の実用には、季節によらず、安定したバイオマス廃棄物の供給が必要である。一方、バイオマス廃棄物に様々な種類があり、それぞれの水熱糖化反応性が異なるため、様々なバイオマス廃棄物に柔軟に対応できる新規糖化法の開発が要求されている。

そこで、本事業では、右図のように、様々な草木質系バイオマス廃棄物から連続的にバイオエタノールの製造プロセスにおいて、固体酸触媒による水熱糖化技術をコアとする新規糖化法（破線部）を開発する。本課題の開発目標は、単糖収率80%以上で、ソフトバイオマス（雑草や稲わら等）でもハードバイオマス（建築廃材や

剪定枝等）でも対応できる固体酸水熱糖化システムを開発する。具体的な研究計画として、H23 及び H24 年度で、まず回分式反応器で様々な草木質系バイオマス廃棄物の水熱糖化特性を把握し、それぞれに対応する固体酸触媒の調製、そしてそれぞれの最適な水熱糖化条件を探索する。そして、H25 年度、ベンチスケールの連続式固体酸水熱糖化システムを設計・試作し、廃材や河川敷～収集した雑草等を用いた固体酸水熱糖化を行い、連続式草木質系バイオマス廃棄物の固体酸水熱糖化装置の設計に必要な基礎データを収集する。

注：固体酸：硫酸根やプロトン等を固体触媒に導入したもの



## 9. 英文概要

### Overview of Investigation Results

#### **Name of Project**

Development of Saccharification Process of Various Lignocellulosic Biomass Wastes Using Novel Solid Acid Catalysts

#### **Name of the Principal Investigator**

Eika W. Qian, Department of Chemical Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology

#### **Name of the Co-Investigator**

Masaaki Hosomi, Department of Chemical Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology

#### **Abstract**

Environmental problems such as global warming and fossil fuel crisis are becoming increasingly important worldwide. Utilization of lignocellulosic biomass has great potential for the renewable production of chemicals to decrease net carbon dioxide accumulation in the atmosphere. Extensive research has been carried out on the conversion of lignocellulosic biomass to bio-ethanol, based on two stages: saccharification of lignocellulosic biomass to monosaccharide, and fermentation of monosaccharide to bio-ethanol. Since the first stage is more difficult and costly, development of economical hydrolysis technology will be key in the production of bio-ethanol. Several hydrolysis technologies, including the use of inorganic acids, enzymes and high temperature compressed water have been widely studied, with each method having advantages and disadvantages. Recently, we have developed a hydrolysis technology of lignocellulosic biomass using solid acid catalysts. Rice straw was used as feedstock in the saccharification. A stable supply of lignocellulosic biomass is another problem to commercialize the technology because the growth of various biomass is seasonal. One of solutions is to use various lignocellulosic biomass because there are a lot of lignocellulosic biomass wastes such as construction woody waste, and agricultural residue etc. in the world. However, it is clear that the different type of biomass has different composition and different reactivity in the hydrolysis. Therefore, it is a challenge to produce bioethanol from various different types of lignocellulosic biomass wastes. The purpose of this study is to develop a novel process to effectively transfer various lignocellulosic biomass wastes such as rice straw, woody wastes etc to valuable monosaccharide.

In the present study, we develop several solid acid catalysts including Lewis type and Bronsted type acid catalysts which has high surface area and controlled acidic properties. The behaviors of various components present in lignocellulosic biomass, i.e., hemicellulose, cellulose, and lignin are investigated in the hydrolysis using a solid acid catalyst. Further, a two stage saccharification process

is suggested in which the hydrolysis of hemicellulose precedes in the first stage, and the hydrolysis of cellulose component is decomposed in the second stage to maximize the yield of monosaccharides including xylose and glucose.

In 2011 fiscal year, the effects of synthesis conditions of a solid acidic catalyst on the BET surface area and microporous structure, acidic properties and catalytic activity in saccharification were investigated. Several solid acid catalysts including Lewis type of a high surface area of 50-200 m<sup>2</sup>/g, and Bronsted type of a high surface area of 100-480 m<sup>2</sup>/g were prepared. Then, the saccharifications of rice straw, eucalyptus and model compounds such as cellulose and xylan, lignin were carried out in a batch reactor. It was found that the reactivity of various components present in the biomass decreased in the order of hemicellulose > cellulose > lignin.

In 2012 fiscal year, the hydrolysis of various lignocellulosic biomass such as rice straw, eucalyptus and red pine etc in the presence of a solid acid catalyst were carried out at 120 to 240 °C, for 5 to 60 min. The optimum solid acid catalysts and hydrolysis conditions for the first and second stages were investigated. The best yield of monosaccharides of ca. 62% for eucalyptus was obtained under the conditions: sulfated zirconia, 170°C, 30min in First stage; sulfated titania coated mesoporous silica-SBA-15, 210°C, 5min in Second stage. Similarly, the best yield of monosaccharides of ca. 62% for rice straw was obtained under the conditions: AM3D catalyst, 150°C, 15min in First stage; MC catalyst which is sulfonated carbon coated mesoporous silica-SBA-15, 220°C, 0min in Second stage.

In 2013 fiscal year, scale-up of reactor was conducted. A reactor with 1.5 L in which an internal heater and cooling coil were set was designed and made. The saccharification experiments of various lignocellulosic biomass were carried out using the reactor to investigate the effect of scale-up on the performance of the catalysts and yield of monosaccharides. The optimum catalysts and hydrolysis conditions in two stages for various lignocellulosic biomass were fixed. No significant effect of scale-up was observed. In addition, a feasibility and economic evaluation for production of bio-ethanol from rice straw using the solid acid saccharification process was conducted. The production cost of bio-ethanol was 90-100 Yen/L because the stability of the solid acid catalyst (only for 4 recycle) and its hydrolysis activity (Yield of monosaccharides of 70%) are needed to be improved. In the near future, the cost could be decreased into ca. 50 Yen/L.

### **Keywords**

Saccharification, Solid Acid Catalyst, Two Stage Process, Mesoporous Silica, Lignocellulosic Biomass, Rice Straw, Eucalyptus