

循環型社会形成推進科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

- ・ 研究課題名＝新規固体酸触媒を用いた草木質バイオマス廃棄物である稲わらの直接糖化法の開発
- ・ 研究番号＝K 2 1 2 4, K 2 2 0 8 4

- ・ 国庫補助金精算所要額（円）＝22,163,000

- ・ 研究期間（西暦）＝2009～2011

- ・ 研究年度（西暦）＝2010

- ・ 代表研究者＝錢 衛華（東京農工大学）

- ・ 共同研究者名＝細見正明（東京農工大学）

- ・ 研究目的（400字）＝ 固体担体にプロトン酸基を導入したブレンステッド型酸触媒、遷移金属酸化物に硫酸根や硝酸根を導入したルイス型酸触媒の合成法および酸量・酸強度の制御法を検討し、固体酸の構造・酸量・酸強度に及ぼす合成方法の影響を解明する。200℃以下の温度で稲わらの固体酸直接水熱糖化を行い、水熱糖化における生成物の同定・分析を行い、稲わらの水熱糖化に及ぼす固体酸の酸量・酸強度の影響を明らかにし、高活性かつ高耐久性のある固体酸触媒の開発を行う。また、固体酸触媒の繰り返し利用や耐久性について、固体酸触媒の成型方法を検討し、稲わらの水熱糖化特性への影響を検討する。さらに開発した固体酸触媒を用いて様々な品種の稲わらや稲わらの異なる部位（葉、茎等）の水熱糖化を行い、稲わら品種や部位の糖化特性を検討し、様々な稲わらの最適な固体酸水熱糖化触媒及びプロセスを開発する。

- ・ 研究方法（800字）＝ ブレンステッド型・ルイス型固体酸及びシリカ材質均一で規則的な直径 2-50 nm の細孔をもつ多孔材担体であるメソポーラスシリカ材の表面にスルホ基を導入する新規固体酸を合成し、これらの固体酸による稲わらの水熱糖化を行う。また、反応生成物の同定・分析を行い、稲わらの固体酸水熱糖化機構を解明する。さらに、固体酸触媒による様々な品種の稲わらの水熱糖化性能を評価し、200℃以下で高活性かつ高耐久性の固体酸触媒の開発を行い、固体酸による稲わらの直接水熱糖化プロセスを開発する。

(1) 新規固体酸触媒の合成法の開発

ブレンステッド酸型触媒やルイス酸型触媒およびメソポーラスシリカ担体の表面にスルホ基を導入した触媒を調製する。これらの触媒の BET 表面積や細孔分布の測定や酸量・酸強度分布の測定を行い、多孔質シリカ材等にプロトン酸基を導入した固体酸等の細孔構造への合成条件（メソポーラスシリカの鑄型の種類、pH、エージング時間・温度、焼成温度等）の影響、固体酸触媒の酸量・酸強度分布へのプロトン酸基の導入方法（合成手順、酸化剤種類等）の影響を検討する。また、合成した固体酸触媒の成型方法を検討し、固体酸触媒の回収性および耐久性の向上を試みる。

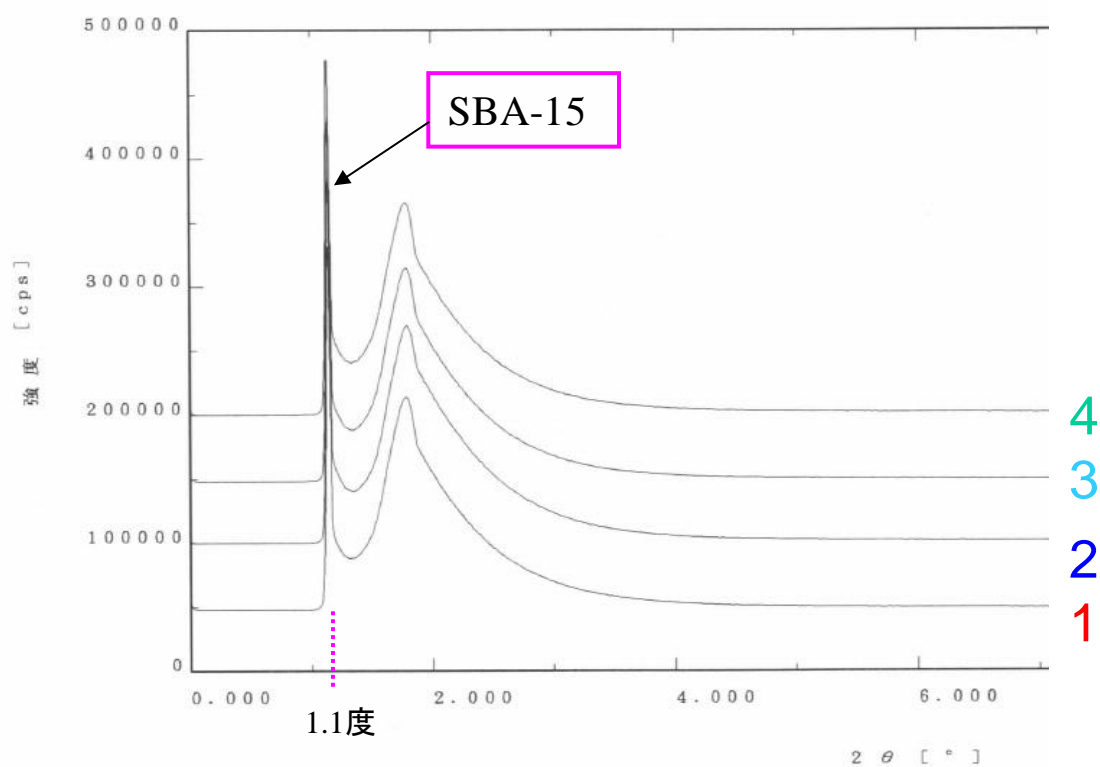
(2) 稲わらの固体酸水熱糖化法の開発

セルロースおよび稲わらの固体酸水熱糖化反応を行い、反応後生成物中の単糖や多糖類及び有機酸類をそれぞれ HPLC・GC-MASS 等で定性・定量し、固体酸による稲わらの水熱糖化機構を解明し、稲わらの固体酸水熱糖化法を確立する。また、固体酸を用いて 120 - 220℃、10 分 - 12 時間で稲わらの品種や部位の水熱糖化反応を行い、それぞれの水熱糖化特性を検討する。これらの結果を踏まえ、固体酸の細孔構造や酸量・酸強度の制御法を検討し、高活性かつ高耐久性の固体酸触媒を合成し、これらの固体酸触媒を用いた稲わらの糖化特性に応じた最適な水熱糖化条件の探索を行う。

・結果と考察（400 字）＝表 1 及び図 1 に異なるエージング温度と時間で合成した触媒の細孔構造、酸量測定及び XRD 分析結果を示す。図 2 および 3 にセルロースの水熱糖化における単糖の収率および有機酸生成率を示す。エージング温度 100℃と 90℃と比べると、100℃での表面積や細孔体積そして酸量が小さく、触媒活性も低かった。一方、90℃で、エージング時間が長くなると、細孔体積、表面積及び酸量はすべて増加し、触媒活性も高くなった。図 4 にバインダーの有無で成型した触媒の活性と反応後の触媒回収率を示した。MPS-N4-350-S5 触媒での回収率も活性も高かった。様々な固体酸の酸量に対して水熱糖化活性を図 5 にプロットして、非常に良い相関性が得られた。SA-1 触媒を用いて、稲わらの水熱糖化結果を図 6 および 7 に示す。180℃/30 分で最も高い 25.7%の単糖収率を得た。図 8 に触媒 Cat. E を用いて、飼料稲わらの水熱糖化反応における単糖収率に及ぼす反応温度および時間の影響を示した。200℃/10 分で最も高い 34.7%の単糖収率を得た。図 9 に異なる品種の稲わらの固体酸水熱糖化反応における単糖収率を示した。図 10 に様々な稲わらの単糖収率とリグニン含有量との関係を示す。触媒 Cat. F を用いて、150℃/60 分で最も高い 54.6%の単糖収率を得た（図 11）。また、稲わら中のキシランの 76.7%、グルカンの 50.2%が単糖に転化した（図 12）。

表 1 触媒 Cat-A~Cat-D の表面積、細孔体積および酸量

Catalyst	Surface Area [m ² /g]	Pore volume [ml/g]	Acid Amount [mmol/g]
Cat-A (100°C/24h)	673	0.32	1.9
Cat-B (90°C/12h)	652	0.26	1.3
Cat-C (90°C/24h)	680	0.58	2.2
Cat-D (90°C/36h)	713	0.65	2.8



- | | |
|----------|------------------------|
| 4 | Cat-D 90°C/36hr Aging |
| 3 | Cat-C 90°C/24hr Aging |
| 2 | Cat-B 90°C/12hr Aging |
| 1 | Cat-A 100°C/24hr Aging |

図 1 触媒 Cat-A~Cat-D の XRD 測定結果

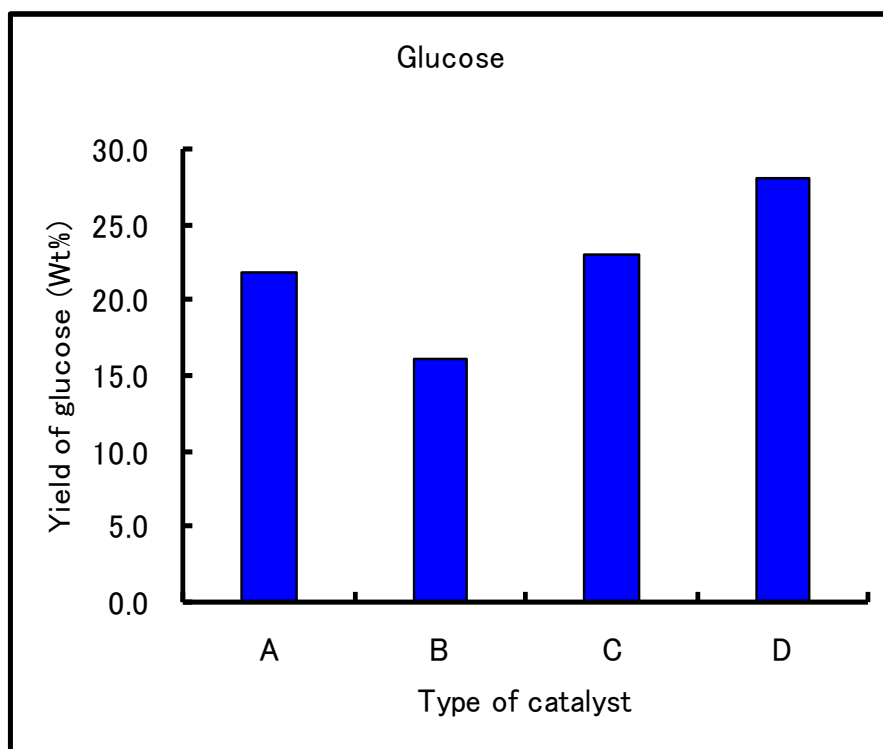


図2 各触媒のセルロース水熱糖化活性の比較 (180°C、3h)

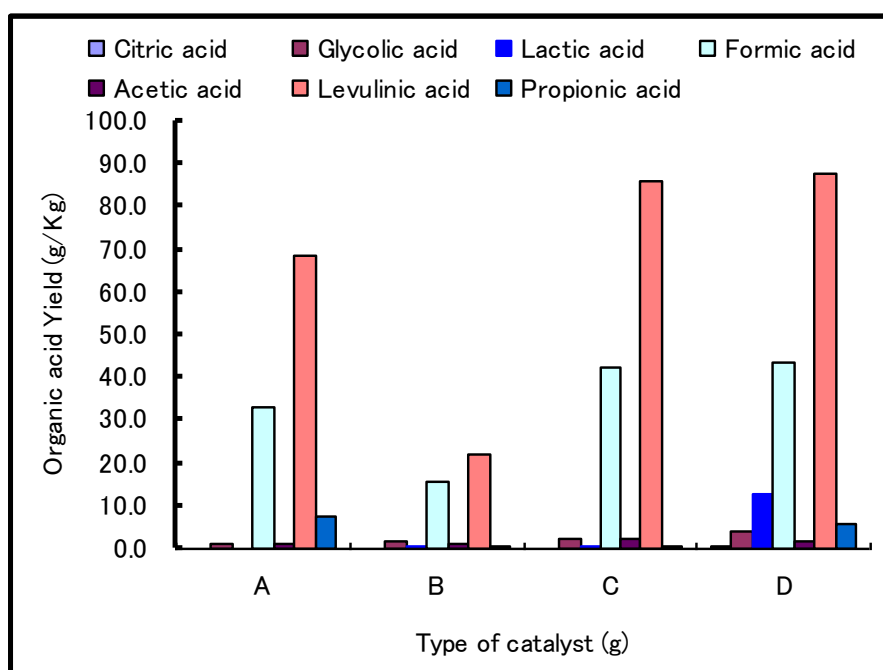


図3 各触媒のセルロース水熱糖化反応における有機酸等の生成量の比較 (180°C、3h)

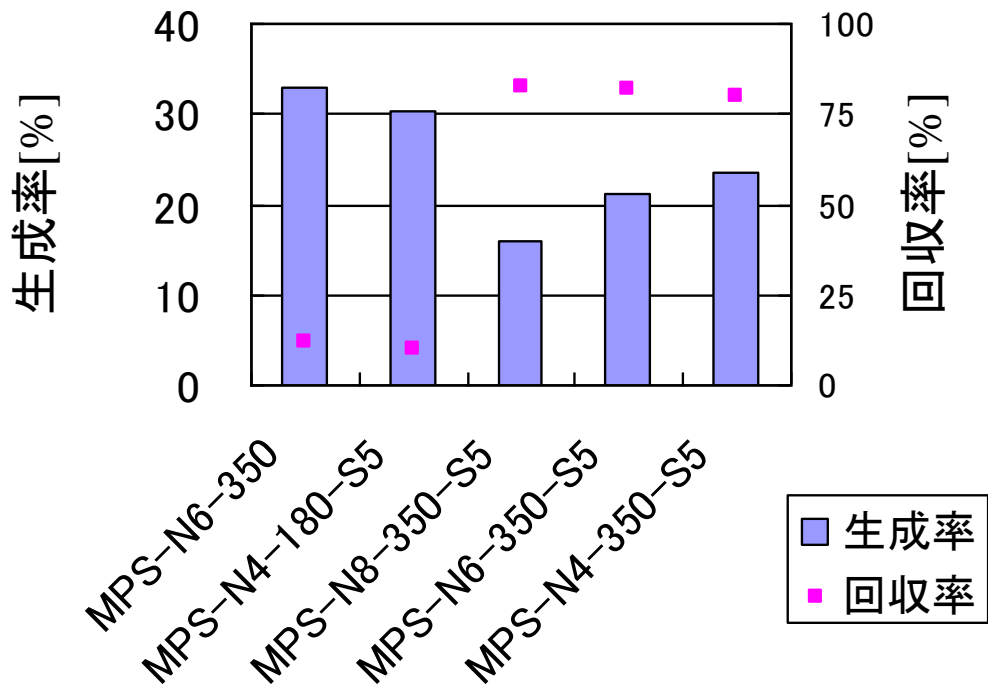


図4 バインダー添加の有無による成型した触媒を用いたセルロースからのグルコースの生成率および触媒の回収率の比較

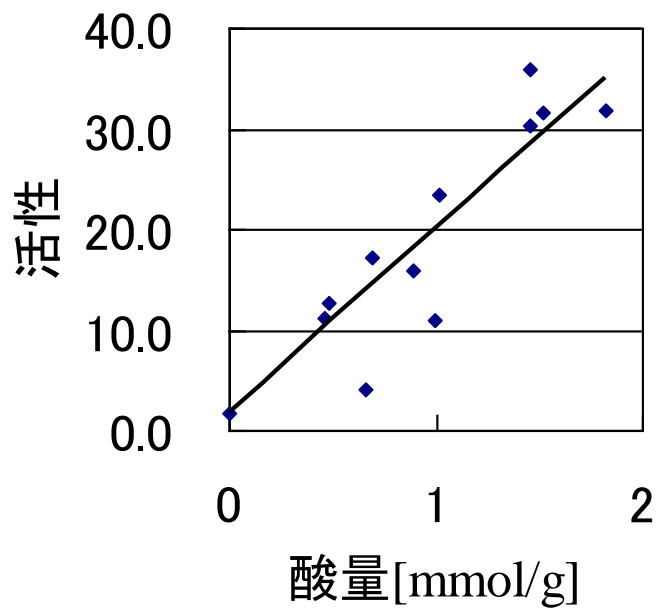


図5 様々な固体酸触媒の酸量とセルロース水熱糖化活性との関係

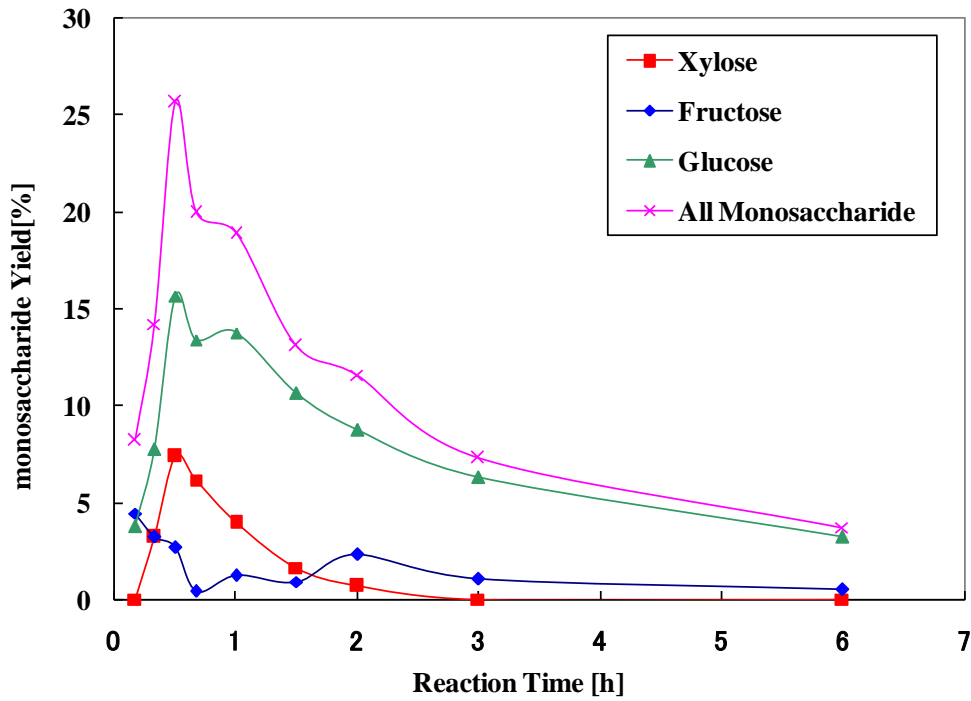


図6 稲わらの水熱糖化反応における単糖収率への反応時間の影響(触媒 SA-1、180°C)

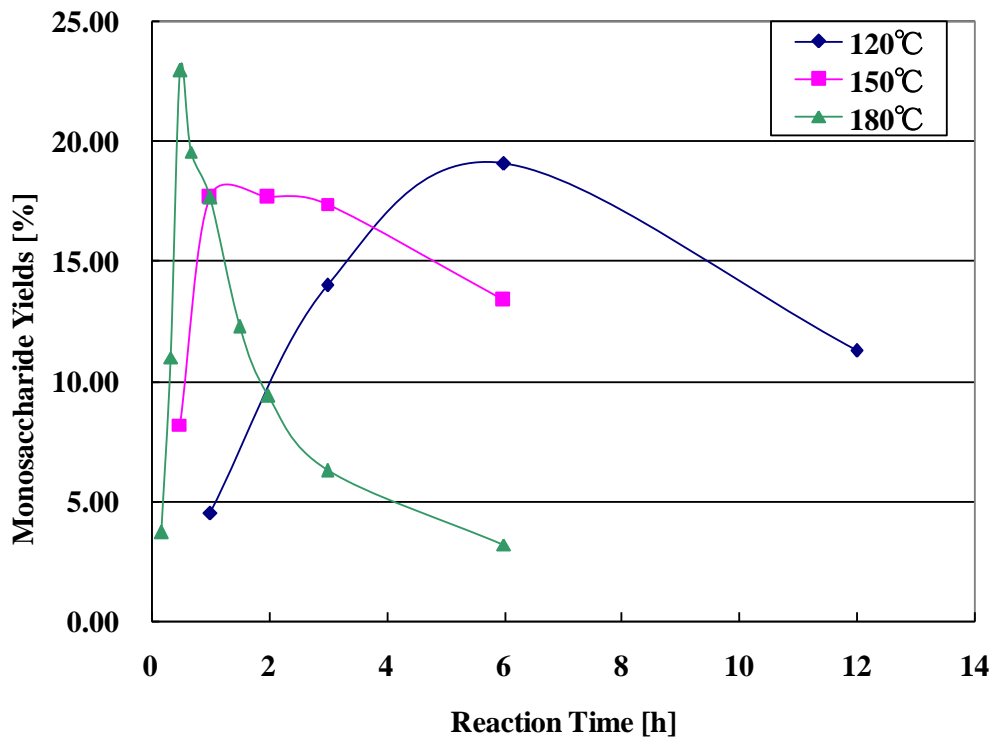


図7 稲わらの水熱糖化反応における単糖収率への反応温度の影響(触媒 SA-1)

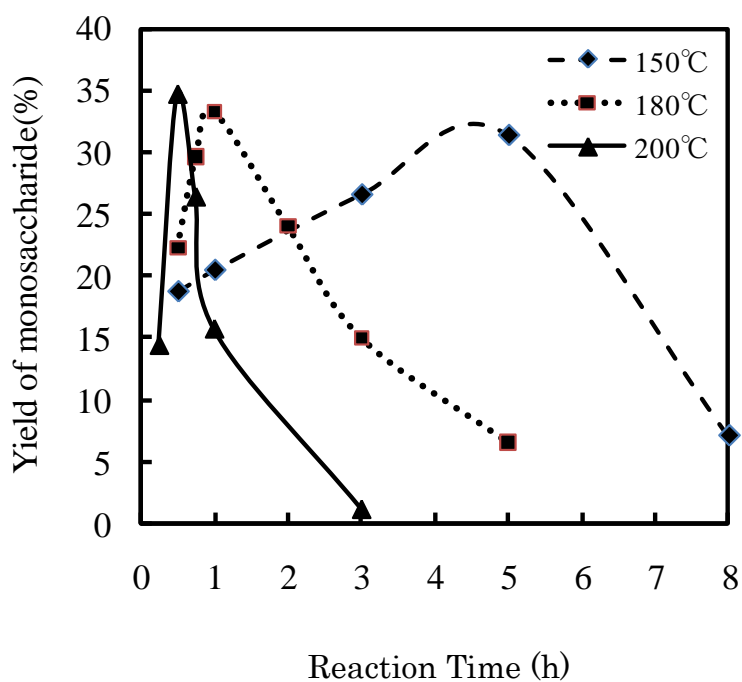


図8 飼料稲わらの固体酸水熱糖化反応における単糖収率に及ぼす反応温度および時間の影響 (Cat. E)

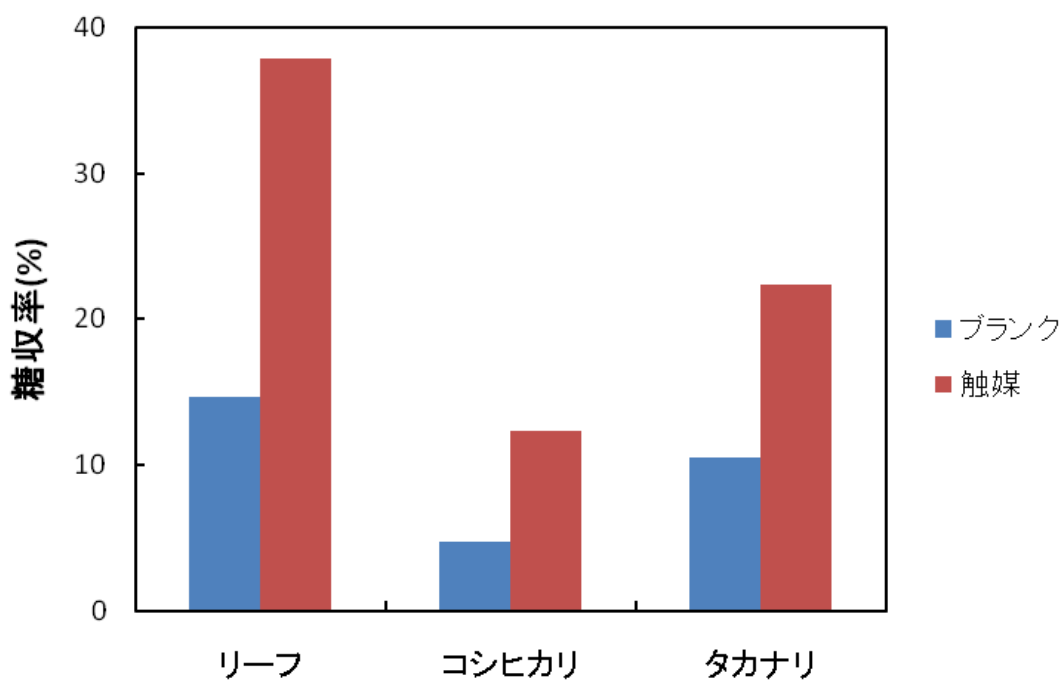


図9 異なる稲わらの固体酸水熱糖化反応における単糖収率の比較 (Cat. E、180°C、1h)

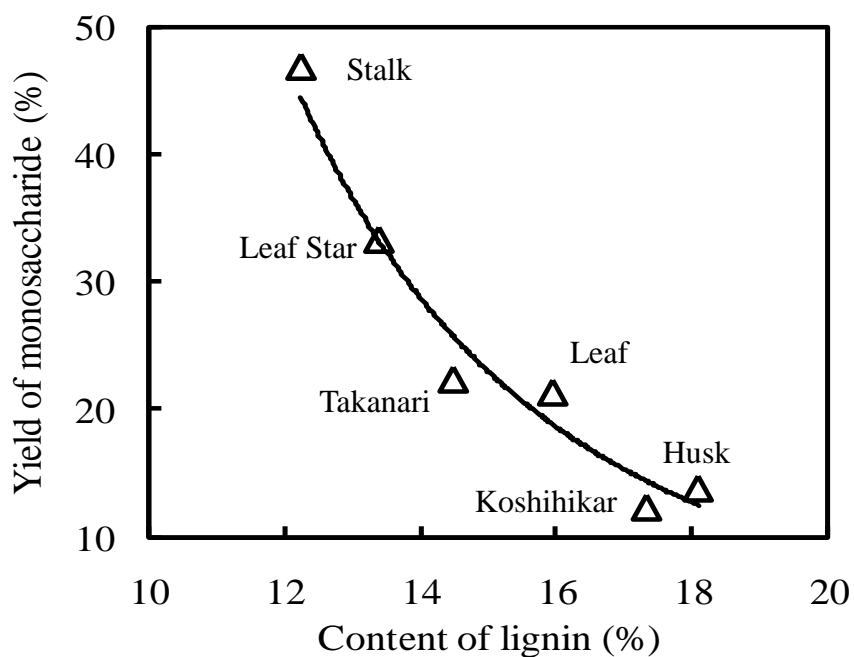


図 10 様々な品種の稲わらおよび部位中のリグニン含有量と固体酸水熱糖化における単糖収率との関係 (Cat. E、180°C、1h)

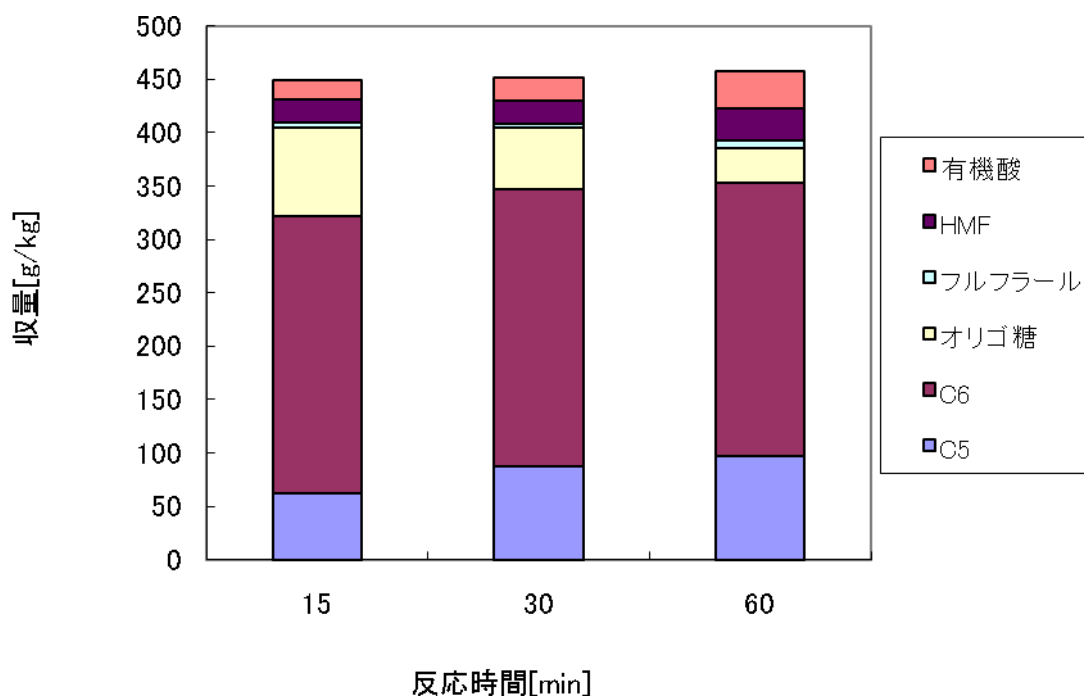


図 11 稲わらの固体酸水熱糖化における各生成物の収量に及ぼす反応時間の影響 (Cat. F、150°C)

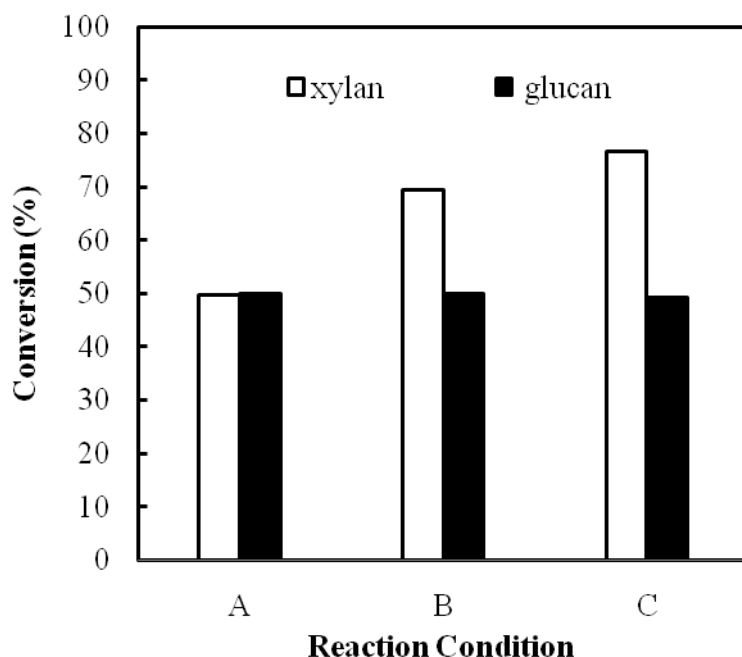


図 1 2 飼料稲わらの固体酸水熱糖化における稲わら中のグルカンやキシランから単糖への転化率に及ぼす反応時間の影響 (Cat. F、150°C)

・結論 (400 字) =メソポラスシリカの表面にスルホ基を導入した固体酸の細孔構造への合成条件の影響を検討した。その結果、エージング時間を長くなるほど、触媒の表面積と細孔体積と酸量ともに大きくなるが、エージング温度を高くなると、表面積や酸量が小さくなった。また、90°C/36h でエージングした固体酸触媒では最も高い単糖収率が得られた。さらに窒素雰囲気下焼成で鑄型を除去し、低コストの固体酸触媒合成法の開発ができた。また、バインダーを用いて、固体触媒の成型を試み、触媒の回収性や耐久性を向上した。

異なる品種の稲わらおよび部位の水熱糖化を行った。その結果、稲の茎、葉、穂の順番で単糖収率が減少し、茎の単糖収率が一番高く、約 46.9%になった。また、各種の稲わらの単糖収率がリーフスター、タカナリ、コシヒカリの順番で減少し、リーフスターの単糖収率が一番高く、約 33.3%になった。さらに、触媒 Cat. F を用いて 150°C/60min で行った稲わらの水熱糖化を行い、最大単糖収量 353g/kg 稲わらが得られ、54.6%の大単糖収率が得られた。

英語概要

・研究課題名 = 「Development of Direct Saccharification of Lignocellulosic Biomass Waste-Rice Straw Using Novel Solid Acidic Catalysts」

・研究代表者名及び所属 = Eika W. Qian, Department of Chemical Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology

・共同研究者名及び所属 = Masaaki Hosomi, Department of Chemical Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology

・要旨 (200 語以内) = The purpose of this study is to develop a novel process to effectively transfer biomass waste - rice straw to valuable monosaccharide. A direct saccharification process of rice straw using solid acidic catalysts that can be recycled and reused has been developed in our laboratory. We investigated 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. The saccharifications of rice straw and cellulose crystalline were carried out in a batch reactor. The higher aging temperature results in lower BET surface area, acidic amount and hydrolysis activity. In contrast, the longer aging time enhances the hydrolysis activity, BET surface area, and acidic amount. A catalyst obtained via calcinations under nitrogen atmosphere shows the same activity in saccharification of cellulose as that obtained via ethanol reflux to remove the template in synthesis. Further, the recovery and durability of the catalyst were improved by shaping with a binder. Three kinds of rice straw and various parts of a rice straw were used in saccharification; and the hydrolysis features of them were investigated. The monosaccharide yield decreased in the order of stalk, leaf and husk of rice straw. The stalk of rice straw shows the largest monosaccharide yield at 180°C for 1 h was 46.9%. Further, the monosaccharide yield for three kinds of rice straw decreased in the order of leaf star, Takanari, and Koshihikari. The leaf star shows the largest monosaccharide yield at 180°C for 1 h was 33.3%. Moreover, 54.6% of a monosaccharide yield at 150°C for 60 min was obtained in the saccharification of leaf star using Cat. B catalyst, where production yield of monosaccharide was 353g/ kg of rice straw.

・キーワード (5 語以内) = Rice Straw, Saccharification, Solid Acid, Lignocelluloses, Mesoporus Silica