

1. 研究成果の概要

1. 1 研究成果の和文要約

本研究では化学変換法の高い反応速度かつ高い糖化選択率を有する固体酸を用いた稲わらの直接水熱糖化技術の開発を目的とし、多孔質メソポーラスシリカ等に酸基等を導入し、酸量・酸強度を制御する固体酸触媒の調製法の開発、稲わらの水熱糖化特性の解明及び水熱糖化条件の探索を行った。

平成 21 年度では、(1) 多孔質シリカ材である SBA-15 にプロトン酸基を導入した固体酸の細孔構造への合成条件（エージング温度・エージング時間・焼成温度）の影響を検討した。触媒の合成パラメーターは触媒の細孔構造及び酸量に影響を与え、セルロースや稲わらの水熱糖化活性にも影響を与えることがわかった。

(2) 稲わらの固体酸水熱糖化法の開発を行った。市販または調製した固体酸を用いて、120-180°C、反応時間 10min-12h、稲わらの水熱糖化を行った。固体酸触媒 SA-1 を用いて 180°C、30min の条件で最も高い 25.7%の単糖収率を得た（使用した稲わらの理論上の最大単糖収率：53.4%）。また、異なる固体酸触媒を用いた際も、反応温度、反応時間を制御することにより、いずれの糖化反応でも 20%を超える単糖収率を得た。さらに固体酸による稲わらの水熱糖化反応機構や有機酸の生成機構を提案した。

平成 22 年度では、(1) 新規固体酸触媒の合成法の開発：H 2 1 年度開発した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の合成法において、エタノール還流で鑄型を除去する方法の代わりに短時間・低コストの焼成除去法を検討し、従来法で調製した固体酸触媒と同程度の活性を持つものの合成ができた。また、固体酸触媒の回収性および耐久性を向上するため、バインダーを用いた触媒の成型法を検討した。これらの固体酸触媒の構造や酸特性の解析結果と、セルロースや稲わらの水熱糖化活性と合わせて、触媒合成条件の影響を明らかにした。

(2) 稲わらの固体酸水熱糖化法の開発：H 2 1 年度確立した稲わらの固体酸水熱糖化法を用いて、150~220°C、10 分~8 時間で稲わらの固体酸水熱糖化を行い、反応後生

成物中の単糖や多糖類及び有機酸類を 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の解明を試みた。また、3 種類の稲わらおよび異なる稲わら部位の固体酸水熱糖化反応を行い、稲わらの水熱糖化特性を解明した。その結果、飼料稲において、茎、葉、穂の順番で単糖収率は減少し、茎の単糖収率が一番高く、約 46.9% になり、各種の稲わらにおいて、単糖収率はリーフスター、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 37.8% になった。また、稲わらの固体酸水熱糖化率はそれぞれの稲わら中のリグニン量に依存することが分かった。さらに、固体酸触媒 Cat. B を用いて、150°C/60min で行った稲わらの固体酸水熱糖化では、1 kg の稲わらから 353g の最大単糖収量および 54.6% の最大単糖収率が得られた。

1. 2 研究成果の英文要約 Overview of Investigation Results

Development of Direct Saccharification of Lignocellulosic Biomass Waste-Rice Straw Using Novel Solid Acidic Catalysts

Researcher

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

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

Abstract

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.

In 2009 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. 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. Further, the effect of kinds of solid acidic catalysts, and reaction temperature etc. on the monosaccharide yield was investigated. SA-1 catalyst showed the best performance in the saccharification. The largest monosaccharide yield at 180°C for 30 min was 25.7%, indicating that 48.2% of total cellulose and hemicelluloses present in the rice straw was converted to monosaccharide. Moreover, there is an optimal reaction condition for different catalyst in the saccharification of rice straw, respectively. The saccharification mechanism of cellulose and the formation paths of organic acid in hydrolysis of rice straw in the presence of solid acidic catalyst were suggested.

In 2010 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. 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 the production yield of monosaccharide was 353g/ kg of rice straw.