2. 研究成果

#### 2. 1 研究目的

#### 2. 1. 1 バイオマス利用について

エネルギー、特に燃料油需要の急速な増加、化石燃料の使用による大気への二酸化炭素排出量の増加、化石燃料の枯渇等の問題に加え、各国のエネルギー供給セキュリティ保障、農業の経済発展等の戦略は持続的なエネルギーの供給及び再生可能な資源の開発のドライビングフォースとなっている。環境と調和しながら、持続的に人類文明の発展をもたらすのは科学者、技術者及び政治家、そして地域社会から国際社会までのグロバール的な挑戦である。

人類文明の発展にともない、エネルギーの消費量が増えてきた。20世紀に人類の人口が 4 倍に増え、世界の一次エネルギーの消費量が 16 倍に増加した。2050 年までに、人口が 60 億から 80~110 億に増加し、一次エネルギー消費量が 13 TW から 27~42TW に増加すると予想されている。現在、化石燃料なしには世界経済が成り立たないという現状である。一方、約 82%の温室効果ガス排出が化石燃料の燃焼によるもので、およそ 70億トン(炭素ベース)/毎年である。産業革命以来、約 2700 億トンの炭素が化石燃料の燃焼によって、大気へ排出され、大気中の二酸化炭素の濃度が 275ppm から 380ppm まで増加した。その結果、20 世紀に大気気温が  $0.6\pm0.2$ ℃上昇した。特別のアクションをとらない限り、2050 年には大気中の二酸化炭素の濃度が 550ppm まで増加し、大気気温が 2~6 ℃上昇すると予想されている。

石油、石炭と天然ガス等の化石資源は現在世界のエネルギー消費の約四分の三を占めており、特に石油はエネルギーだけではなく、様々な化成品の原料でもある。しかしながら、化石燃料は有限な消費性資源であり、その埋蔵量は限られている。たとえば、現在石油の確認埋蔵量は1兆100億バレルで、新しい探鉱技術や既存油田の産油率の向上等を見込んだ埋蔵量は2兆トンとされている。現在年間約30億トンの石油の消費量を考えると、石油の可採年数は35~70年となる。その故、化石燃料の代替として再生可能な

エネルギーの開発は人類の生存に関わる緊急な課題である。

再生可能なエネルギー資源であるバイオマスは、太陽熱(光)や風力等と比べると、エネルギーだけではなく、石油の代わりに様々な化成品の原料ともなりうる。Fig.1にバイオマスから燃料、電力、化成品・中間体等を作り出すバイオリファイナリの概念図を示した。様々なバイオマスから、生物的または化学的な変換技術を利用し、環境に調和しながら持続的に、エネルギー、化成品、材料、食品、医薬等の製造を行っている。バイオリファイナリが成り立つには、高付加価値化成品の製造が欠かせない。従来の石油リファイナリが成り立つには、高付加価値化成品の製造が欠かせない。従来の石油リファイナリの成功は、石油精製の様々な変換プロセス・基礎的な化学反応メカニズムを深く理解したうえ、全体プロセスのエネルギー効率を向上し、それぞれの特性に合わせて各留分を高度的に利用した結果である。同様に、将来のバイオリファイナリの成功には、バイオマス由来物質(基質)のそれぞれの特性に合う様々な変換プロセス・化学反応に対する基礎的な理解が必要である。

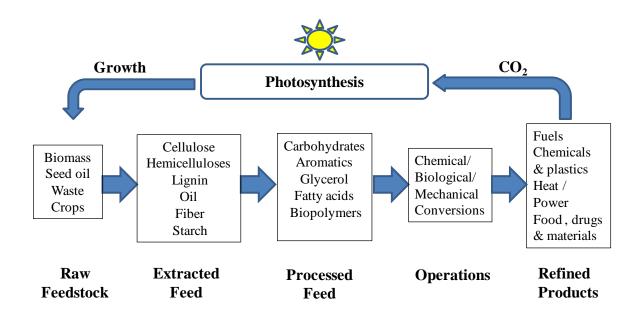


Fig. 1 Concept of a Sustainable Biorefinery to Manufacture Refined Products from Raw Biomass.

#### 2.1.2 リグノセルロース系バイオマスの構造

「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。廃材、生ごみ、家畜の糞尿などの有機系廃棄物は、この範疇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が約45%、世界のバイオマスの賦蔵量は合計換算量約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リグノセルロース系バイオマスである。地球上のリグノセルロース系バイオマスの年間生産量は約 200×10<sup>9</sup> トンであり、3%程度が製紙及びパルプ工業のみ使われている。次にリグノセルロース系バイオマスの構造と特徴について簡単に解説する。

植物細胞壁の主な組成はセルロース、ヘミセルロース及びリグニンであり、これらの成分が複雑に絡み合っている(Fig. 2)。様々な植物の細胞壁の外形や性質が異なり、複雑な構造が形成され、それぞれの生物的または化学的分解性が著しく異なる。セルロースはグルコースがβ-1,4 結合した直鎖状高分子であり(Fig. 2)、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、水素結合および Van der Waals 相互作用をもつ結晶体である。セルロースは水に不溶で酸やアルカリに対する抵抗性を持っている。そのため、セルロースの分解には厳しい条件下で反応を行う必要がある。

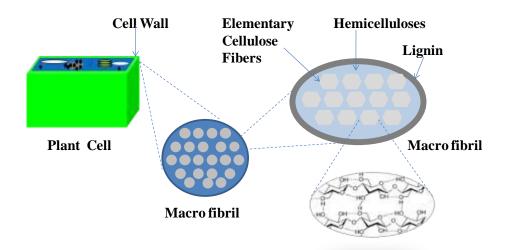


Fig. 2 Structure of a Lignocellulosic Biomass Containing Cellulose, Hemicelluloses and Lignin.

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ミクロフィブリル壁をつなぎ、ミ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。

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、リグノセルロース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。

リグニンは Fig. 3 に示したような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

OH

$$R^{1}$$

$$R^{2}$$
(a)  $R^{1} = R^{2} = H$ 
(b)  $R^{1} = OMe$   $R^{2} = H$ 
(c)  $R^{1} = R^{2} = OMe$ 

Fig. 3 Primary Precursors of Lignin: (a) Trans-p-coumaryl Alcohol, (b) Trans-coniferyl Alcohol, and (c) Trans-sinapyl Alcohol

Fig. 4 Structure of Lgnin from Beech as Proposed by Nimtz. Exmples of the least stable  $\alpha$ -aAryl ether bonds are identified by the dotted circles.

変わる。Fig. 4 にリグニン構造の一例を示した。リグニンにフェニル間の C-C 結合、芳

香環内の C-C 結合、アルキルと芳香環の間の C-C 結合及び加水分解しにくいエーテル結合があるため、非常に安定である。唯一の弱く、加水分解可能な結合は、α-アリルエーテル結合である(Fig. 4 に点線で囲んだエーテル結合。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。

- 2.1.3 リグノセルロース系バイオマスの様々な変換法
- 2.1.3.1.セルロース及びへミセルロースの変換法

セルロースの酸化はセルロース利用の重要な反応のひとつである。パルプ工業では、 過酸化水素水や過塩素酸水を用いて含セルロース材料の漂白が行われて、この過程は遷 移金属イオン触媒の影響を受ける。他の金属と比べると、毒性がより低く、環境により 優しいため、鉄及びマンガン触媒が最も研究されている。近年、過酸化水素水を用いて、 EDTA や EDTA のナトリウム塩の存在下、Fe<sup>2+</sup>や Cu<sup>2+</sup>イオンの錯体が生成され、ヒドロ キシラジカルの生成が促進されると報告された。また、様々な生分解ポリマーの中間体 となるセルロース誘導体の製造には、セルロース誘導体溶液の最終粘度は非常に重要で ある。これを制御するため、セルロースチェーンの分子量の減少を制御しなければなら ない。Co<sup>2+</sup>イオンの添加が有効であると報告された。

セルロースやへミセルロースを加水分解して、セルロース及びへミセルロース由来炭水化合物、つまり単糖及び多糖類が得られる。単糖または多糖類からさらに様々な化成品の中間体が得られる(Fig. 5、Fig. 6)。無機酸の存在下、糖類の脱水反応より、フルフラールや HMF 等のフラン化合物が生成される。フラン化合物はアルドール縮合反応、水溶液中の脱水・水素化反応によって溶剤、バイオポリマー、燃料油等へ変換できる。脱水反応には 370~470K で、有機酸、有機触媒、金属塩、イオン交換樹脂やゼオライト等の固体酸も使用可能である。同様にグリセロールを脱水して、ポリエステル製造のためのモノマーであるアクロレインに変換できる。アルドール縮合反応では、C-C 結合の形

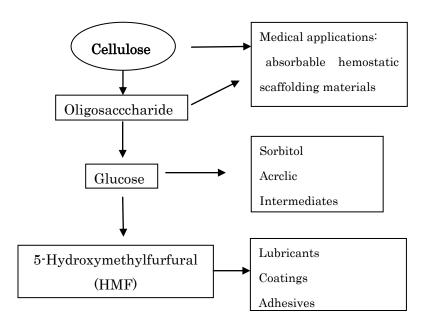


Fig. 5 A Cellulose Utilization Tree

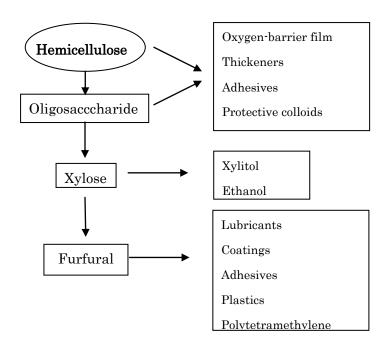


Fig. 6 A Hemicellulose Utilization Tree.

成によって大分子化合物が生成される。一般的に、温和な温度(300-370K)で塩基あるいは酸触媒の存在下行われる。フルフラールや HMF 等のカルボニル化合物が水溶液または有機溶液中で縮合され、C7~C15 の大分子へ変換される。水素化反応では、10~30Barの水素圧下、370-420Kで、Pd、Pt、Ni、Ru 等の金属触媒の存在下 C=C、C=O、C-O-C 等の結合を水素化する。水素化反応より、縮合されたフラン類化合物が高品質なディーゼル燃料油へ変換される。そして、フルフラールや HMF 中の C=O 結合を選択的に水素化すると、ポリマー等の原料であるフルフラールアルコール等へ変換できる。水素化反応における選択性は溶媒、水素分圧、触媒等に大きく影響される。

酸素の存在下の選択的な酸化反応も、水素の存在下の水素化分解反応も化成品中間体を製造する有用な方法である。330~420Kで、2~10Barの酸素圧力下、担持した Pt、Pd、Au 等の金属触媒および金属酸化物触媒を用いた HMF の選択酸化より、薬品の中間体または新規ポリマーの単体であるジフォルミルフラン(DFF)が生成される。14~300Barの水素圧下、400~500Kで、ポリオール中の C-C 結合や C-O 結合を選択的に水素化分解し、高付加価値のポリオール類やジオール類を製造する。担持した Ru、Pt、Pd、Ni、等の金属触媒が使われ、エチレングリコールや 1,2一プロパンジオール等が生成された。植物油からのBDF製造の際副生するグリセロールの水素化分解反応も最近注目されている。

#### 2. 1. 3. 2. リグニンの変換法

リグニンの構造(Fig. 4)からわかるようにリグニンは再生可能な芳香族化合物製造のための潜在的な原料である。リグニンを利用するには、まずリグノセルロース系バイオマスからリグニンを分離しなければならない。前述のようにリグニンが立体的なクロースリンク構造をもつため、最も有効な方法は酸化である。金属塩及び金属錯体が酸化触媒として使われている。MnO<sub>2</sub>及び蓚酸を用いて麦わらのリグニン成分の酸化が行われた。

その際、セルロースやヘミセルロース成分はほとんど反応せず、リグニン成分のみが改性された。最近、金属錯体触媒であるメチルトリオキソルテニウムを用いた過酸化水素水によるリグニンの酸化分解反応が報告された。

リグノセルロース系バイオマス中のリグニンの芳香族特性から、酸化または還元分解より様々な芳香族化合物及びフェノール類化合物が生成される(Fig. 7)。バニリンがソフト木材リグニンから生成されるのに対して、ハード木材由来リグニンの酸化より、シリングアルデヒドと少量のバニリンとの混合物が生成される。この際、触媒として固体触媒 TiO2 の存在下、酢酸—過酸化水素水が酸化系として使用された。芳香族アルデヒド化合物は薬品、食品、香料等の有用な原料である。例えば、バニリンからパパベリン、フチバジド及び L-DOPA 等が製造できる。また、シリングアルデヒドからトリメテョプリム、バクトリム及び他の薬品が製造できる。

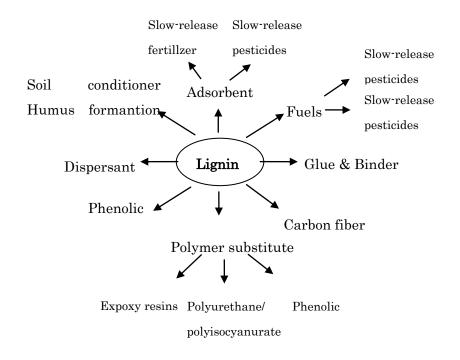


Fig. 7 A Lignin Utilization Tree.

前述のようにリグノセルロース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、ここで、リグノセルロース系バイオマスの半分以上を占めているセルロースやへ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、そしてバイオエタノールの製造技術に紹介する。

#### 2.1.4 バイオエタノールの需要及び生産技術

近年アジア諸国の経済発展に伴い、急速に悪化する地球環境問題や、原油価格の高騰に象徴されるエネルギー問題を解決する手段として、循環型産業社会構築への社会的要請は高まっている。その中でもバイオエタノールは、これらの問題の解決策の1つとして注目されている。世界のエタノール生産量(燃料用)は2008年で約6500万キロリットル(kL)と前年比で約1500万kL増加しているが、米国とブラジル2国で8割以上を占めている。この2国とは桁が違うが、世界第3位がEU(約500万kL)、第4位が中国(約400万kL)である。

バイオエタノールは、単糖を微生物を用いて発酵することで製造できる。Fig. 8 に示したように、バイオエタノールの製造は、①前処理、②糖化、③発酵、④精製から成り、その工程は原料によって異なる。サトウキビ等の糖質系バイオマスの場合には、単糖を

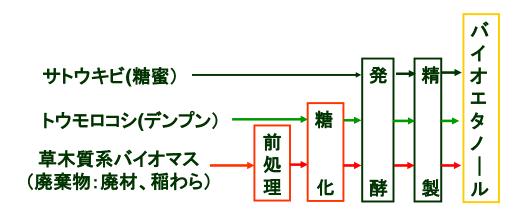


Fig. 8 Various Production Style of Bioethanol

直接得ることができるため、③発酵と④精製の工程により、エタノールが製造できる。 また、トウモロコシ等のデンプン系バイオマスでは、アミラーゼ処理を施してデンプン を単糖へと変換した後、先と同様の発酵・精製工程を経る。一方、木材や草木等のリグ ノセルロース系バイオマスは、構造が強固であるため、粉砕した後、高温高圧の条件下 で行う物理化学的処理により糖化を行う必要がある。

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。食料と競合しない木質、農産廃棄物などのエタノール原料としての利 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。

アメリカでは、2005年のエネルギー法では 2013年以降、毎年少なくとも 95万kLのリグノセルロース系エタノールの利用が求めている。注目されているリグノセルロース系エタノールの生産については、現在、植物の葉や茎、木材チップなどリグノセルロース系素材を原料としたバイオ燃料生産技術の研究開発が進展中である。2006年7月にエネルギー省は、今後 15年間で研究・実証・システム化を実現するリグノセルロース系エタノールの製造のロードマップを公表したが、一層の加速が必要な状況である。2017年にはガソリン消費の 15%をバイオマス由来で置き換えるという目標を発表しており、草木質系エタノールのコスト削減と商業化を支援している。具体的な動きとして、エネルギー省は、6カ所のリグノセルロース系エタノール生産プラントのプロジェクトに、4年間で 3億8500万ドルの資金援助を行うと発表している。その後、高効率エタノール変換微生物の開発に 2300万ドル、国立研究所、大学等から構成される 3 つのバイオエネルギー研究センターに 3億7500万ドル、小規模バイオリファイナリーに 1億1400万ドルなど、次々と予算措置がとられている。NRELはバイオマス燃料及びバイオ原料の製造プロセスの検証のためすでに 900kg/day 規模のパイロットプラントを立ち上げた。カナダ

の Iogen 社は現在麦わらや大麦わら等の農作物の廃棄物を用いた実証プラント (40m³原料/day、設計上年間3万kLエタノール生産可能)を運転している。しかし、これらは直近には商業化が実現しないと見られている。最も実現が早いと目されるのはアイオワ州でのトウモロコシの繊維、芯や茎を活用した技術といわれるが、これも2011年頃の稼働といわれている。

ヨーロッパでは、同様な動きがとられている。New Improvement for Ligno-cellulosic Ethanol (NILE)というプロジェクトが、EU の第 6 次フレームワーク計画の中で、2005 年 10 月から開始されており、2009年9月までの期間に、EU 内の大学、企業等が協力してリグノセルロース系エタノール生産に係る7つの技術分野についての研究開発がされており、2009年9月までの期間に、EU 内の大学、企業等が協力してリグノセルロース系エタノール生産に係る7つの技術分野についての研究開発が行われる。スウェーデンのオルンショルガースビークに木質を中心としたバイオマスからのパイロット生産プラント(1000kg/day)が設置されており、当初は希硫酸糖化法を用いていたが、2006年末より酵素糖化法の適応が開始されている。これ以外に、デンマークでは MaxiFuelsというプロジェクトが始まっており、2006年9月にデンマーク工科大学の敷地内にパイロットプラントが完成した。麦わらが主要な原料であるが、ここでは C5 糖発酵に 70℃で生育する好熱性細菌を用い、発酵残渣からメタンを生産するなど、ユニークなシステムを採用している。オランダの Royal Nedalco 社も、リグノセルロース系エタノールの商業プラントを建設する計画を発表しており、これにはデルフト工科大学で開発された C5 糖発酵できる酵母が使用される見込みである。

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。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。また、2007 年 2 月 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 年ごろまでに草木 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、草木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協議会」が設立 が 2008 年 3 月に発表された。

以上の背景から、各国では、リグノ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、リグノ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。リグノ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。

#### 2.1.5 リグノセルロース系バイオマスの糖化技術

デンプンのように、セルロースやへ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ーポリ乳酸の原料である乳酸に変換できるが、同時に前述のように様々な化成品の重要な中間体にも変換できる。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、リグノセルロース系バイオマス中のセルロースはリグニン、へ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・実用化し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。化学変換法では濃硫酸や希硫酸を用いて、硫酸の強酸性により、木材等の分解が促進され反応速度も速いといった

利点があるが、反応選択性が低く、酸の中和・回収や耐酸性装置の高コスト等の欠点がある。一方、生物分解法では、トウモロコシの茎・芯等への酵素の生物特異性が良く、高い糖類収率という利点があるが、反応速度が遅く、高価な酵素の使用等の欠点がある。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。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。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。ここで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。

酸分解糖化法よりも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、前処理がより重要になっている。前処理には、物理・化学・生物学的方法など、いろいろな方法がある。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法、アルカリ処理法、アンモニア凍結爆砕法、有機溶媒抽出、超臨界ガス抽出、酸化剤による酸化法などが検討されている。また、物理的方法は微粉砕、蒸煮爆砕法、マイクロウエーブ照射、電子線照射、γ線照射などが報告されている。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がある。

希酸による加水分解や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、最近の技術として超臨界水、超高圧水を用いた糖化法も検討されているが、酸などの触媒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。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わゆるグリーンケミストリーに添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り/後処理まで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。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。

### 2.1.6 稲わらの糖化技術

稲においては、米はデンプン系バイオマスに、残りの稲わらはリグノセルロース系バイオマスに当たる。リグノセルロース系バイオマスの主要 3 成分は、セルロース、へミセルロース、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β-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。特に稲わらのヘミセルロースでは、キシロースの占める割合がほとんどである。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。

したがって、リグノセルロース系バイオマスからエタノールの製造法では、まずバイオマスを C5 糖や C6 糖の単糖類に分解し、つぎに、発酵によりバイオエタノールを製造する。ここで欠かせないプロセスは糖化である。現在、開発・実用化している糖化法を大きく分けると、化学変換法と生物分解変換法がある。リグノセルロース系バイオマスは結晶性の高いセルロースが東になったミクロフィブリルと、その回りにセルロース

やリグニンが複雑に絡み合ってセルロースのミ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実際の糖の収率は低い。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。前処理はする前に、酵素を反応しやすくするための前処理が不可欠である。化学変換法では濃硫酸や希硫酸を用いて、硫酸の強酸性により、木材等の分解が促進され反応速度も速いといった利点があるが、反応選択性が低く、酸の中和・回収や耐酸性装置の高コスト等の欠点がある。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、高い糖類収率という利点があるが、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に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・ジャパンが開発・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。

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。数種類の固体酸を用い、120℃/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化することがわかった(特許公開 2009-254283)。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。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℃での水熱分解のみでアシ(葦)由来パルプの最大約 40%

の糖化率が得られた(特許公開 2009-296919)。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。

そこで、本研究では、より高活性の固体酸触媒の合成法の開発及び固体酸水熱分解による稲わらの糖化法の開発を目的として、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。また、固体酸触媒合成法の低コスト化や、固体酸触媒の回収性や耐久性を向上するための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等を検討した。さらに、200℃以下の温度で稲わらの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った。また、固体酸による稲わらの直接水熱糖化技術の実用化に向けて、様々な稲わらの品種および部位の固体酸水熱糖化を行い、糖化収率に及ぼす稲品種や部位の影響を検討した。

#### 2. 2 研究方法

#### 2. 2. 1 固体酸触媒

#### (1) ルイス酸型固体酸触媒

酸化ジルコニア(粒径32~50メッシュ)を使用した。その後、ビーカに上記酸化ジルコニアを2g採取し、0.5 モル/リットルの硫酸水溶液中に入れ、分散させ1時間放置後、10分程度吸引ろ過し、硫酸化ジルコニアを得た。さらに、上記操作により得られた硫酸化ジルコニアを30℃にて、24時間乾燥し、その後るつぼを用いて、600℃にて3時間、空気中にて焼成し、ルイス酸型固体酸触媒を調製した。

#### (2) ブレンステッド酸型固体酸触媒

メソポーラスシリカ担体にスルホ基を導入したブレンステッド型固体酸触媒を Fig. 9 に示した手順に従い、合成した。

まず、 $16.0 \, \mathrm{g}$  の樹脂(P123)に  $1.9 \, \mathrm{M}$  の塩酸  $500 \, \mathrm{g}$  を加え、撹拌・溶解させ、テトラエチルオルソシリケート(TEOS)を  $27.3 \, \mathrm{g}$  加え、 $3 \, \mathrm{H}$  間撹拌した。次に、 $3 \, \mathrm{J}$  ルカプトプロピルトリメトキシシラン(MPTMS)を  $6.4 \, \mathrm{g}$  加えて、30% 過酸化水素を  $33.3 \, \mathrm{g}$  加え、40% の条件下で  $20 \, \mathrm{H}$  間撹拌し、白色の沈殿が生じた。この沈殿物を 100%、 $24 \, \mathrm{H}$  間、静置エージングを行い、結晶を成長させた。ろ過後、沈殿物を一晩空気中乾燥させた。このろ過物を、ソックスレーを用いてエタノールで抽出を行い、界面活性剤の除去を行った。最後に、水とエタノールで、このろ過物を洗浄して、60% の真空条件下で乾燥させてスルホ基を導入したブレンステッド酸型固体酸触媒を調製した。

また、前述の合成方法において、メルカプタン基の酸化条件や触媒のエージング温度・時間、そして界面活性剤の除去方法等を変化させ、合成した触媒の細孔構造や酸特性に及ぼす影響を調べた。

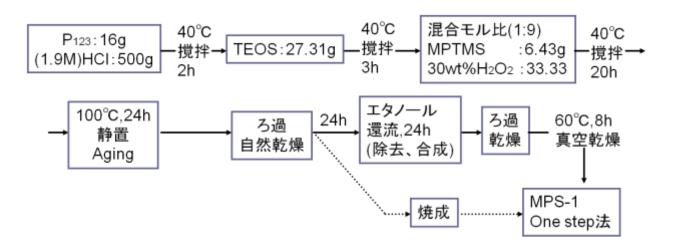


Fig. 9 Preparation Procedure of Mesoporous Silica Catalyst

さらに、固体酸触媒合成法の低コスト化や、固体酸触媒の回収性や耐久性を向上する ための固体酸触媒の成型方法を検討した。まず、前述の触媒の合成法において、エタノ ール還流で鋳型除去の代わりに短時間・低コストの焼成法(Fig. 9 の点線部)を検討した。 また、固体酸触媒の回収性および耐久性を向上するため、アルミナゾルやシリカゾルを バインダーとして用いて触媒の成型法を検討した。

#### (3) その他の固体酸触媒

合成した固体酸触媒に加え、数種類の市販ブレンステッド型固体酸を使用した。ここで実験に使用した一部の固体酸触媒を Table 1 に示した。

Table 1 Properties of Several Commercial Solid Acidic Catalysts

Catalyst	Cat-1	Cat-2	Cat-3
Acidity [eqmmol/kg]	2.55	5	4.7
Surface Area [m <sup>2</sup> /g]	36	50	53
Porous Diameter [nm]	22	30	30

# 2. 2. 2 触媒のキャラクタリゼーション

#### (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、ベックマンコールターSA3100で測定した。分析に際して、前処理として、 $N_2$  を 20ml/min 程度の流量で流しながら、5°C/min 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) 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 0.1MNaOH 溶液であった。測定手順は次のようになる。

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時間室温で撹拌した。
- 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  $H^{+}[mmol/g]$ を算出した。

# (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-IIC)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 40KV-40mA であった。

### (4) TGA 及び DTG 分析

微分式熱天秤を用いて、触媒に導入したスルホ基やアルキル基の安定性を検討した。 測定条件は窒素流量  $10 \, \text{ml/min}$ 、 $100 \, \text{℃}$ から  $1000 \, \text{℃}$ まで、昇温速度  $15 \, \text{℃/min}$  であった。

#### 2. 2. 3 バイオマス試料

原料として、3 種類の稲わら(リーフスター、コシヒカリ及びタカナリ)を用いた。また、稲わらリーフスターの各部位(葉、茎、穂)を用いた。すべての試料は $5\sim8\,\mathrm{mm}$  に切断したもの( $5-8\,\mathrm{mm}$ )、さらにミクサーで6 秒間を粉砕し、14 メッシュアンダーのものを、乾燥器( $105\,^\circ$ 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)をそのまま使用した。

#### 2. 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 3 種類の反応装置を用いて、反応温度 120~220℃、反応時間 10min ~12 時間で行った。(1)振動式恒温器に設置したステンレス製チューブリアクター(容量 100ml)である。(2) オイルバスにより加熱方式の撹拌付ステンレス製オートクレーブ(耐圧硝子(株)製 100ml)である。(3) 撹拌付ステンレス製オートクレーブ(耐圧硝子(株)製 300ml)である。

# 2. 2. 5 バイオマス試料の組成分析

バイオマス原料である稲わらについて、まず、木質の分析法に準拠して稲わらの組成分析を行った。分析手順は Fig. 10 に示した。測定結果を Table 2 に示した。

また、NREL 分析法に準拠して稲わら原料および糖化反応後未反応固形分の組成分析を行った。分析手順は次のようになる。

### 2. 2. 5. 1 灰分の定量

るつぼの重量を測定しておき、るつぼに稲ワラを 0.5g 入れフタを少し開けた状態でる

主項目	副項目	組成、wt%
ホロセルロース	αーセルロース	35. 9
	ヘミセルロース	20. 1
リグニン	酸不溶性リグニン	10.8
	酸可溶性リグニン	0.6
エタノール・トルエン可溶分		4.0
灰分		17.8
その他		10.8
合計(乾燥基準)		100.0
水分		7.0

Table 2 Composition of rice straw

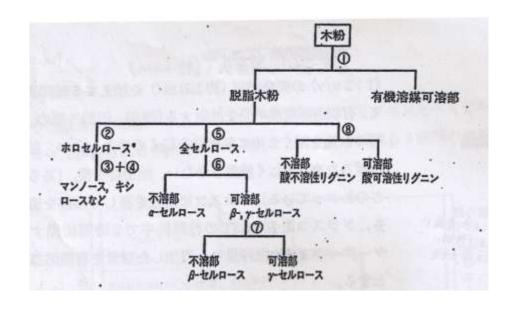


Fig. 10 Analysis Procedure for Biomass Compositions

つぼをマッフル炉に入れて、105℃で 12 分保持し、その後 10℃/min の昇温速度で 250℃ まで昇温し、30 分保持した後、20℃/min の昇温速度で、575℃まで昇温し、3 時間保持した。その後フタをしてデシケーター内で放冷した後、重量を測定した。この時、るつぼ内に残った物質の重量を灰分量とした。

# 2. 2. 5. 2 リグニン定量

- ①スターラーの入った耐圧ガラス容器に恒量した稲ワラ 0.3g 入れて、72wt%硫酸を 3ml 加える。
- ②①の耐圧ガラス容器を30℃の水浴で1時間撹拌する。
- ③蒸留水 84ml を耐圧ガラス容器に加えて、120℃のオイルバスで1時間撹拌する。
- ④あらかじめ重量を測定しておいたガラスろ過器(1GP16)を用いて吸引ろ過する。この時、 ろ液をとっておく。ろ液の一部を下記の⑧へ酸溶性リグニンの測定に使用する。ろ液の もう一部を下記のキシラン・グルカンの測定に使用する。
- ⑤ろ過した沈殿物はガラスろ過器ごと105℃乾燥機中で恒量となるまで乾燥させる。
- ⑥乾燥後、ガラスろ過器の重量を測定する。あらかじめ測定しておいたるつぼに残渣を 移してマッフル炉で灰分測定時と同様のプログラムで焼成する。
- ⑦焼成後るつぼの重量を測定する。

⑧③の操作で得られたろ液の紫外部の吸光度が 0.7~1.0 の範囲になるように、4wt%硫酸で薄め、320.0nm での最大吸光度を測定する。次式で、酸溶性リグニンを計算した。

酸溶性リグニン= 溶液体積(ml)×希釈率×吸光度差値 吸光度係数×稲ワラ量(g)×10

# 2. 2. 5. 3 キシラン・グルカンの定量

- ①リグニンの測定手順④で得られたろ液に粉末状の CaCO3 を入り、溶液を中和する。
- ②上澄みをとり、サンプル液を HPLC で単糖類を分析する。

### 2. 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:  $80^{\circ}$ C、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: 0.7 ml/min、カラム温度:  $40^{\circ}$ C、キャリアー:  $10\mu$ mol 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。

(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、0.2μm メンブレンフィルタを用いて固液分離を行い、残った 固形分を回収し、液化率を計算した。また、液化率の定義を以下に示した。

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

そして、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。

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

### 2. 3 研究結果

平成21年度において、行った研究内容は主に次の2つである:

# (1) 固体酸触媒の構造・酸特性・活性に及ぼす合成パラメーターの影響の解明

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にプロトン酸基を導入するブレンステッド酸タイプの固体酸合成を行い、固体酸合成におけるエージング時間・温度、そしてポリマーの鋳型の除去方法等のパラメーターの触媒構造や酸特性への影響を検討した。合成した固体酸触媒のBET表面積・細孔体積測定、XRD分析及び滴定法等による酸量測定等を行った。また、撹拌付オートークレーブを用いて、合成した触媒によるセルロースおよび稲ワラの水熱糖化活性評価を行った。生成した単糖類をHPLC及びGPCで分析した。これらの結果より固体酸の合成条件が固体酸の構造や酸特性及び水熱糖化活性に及ぼす影響を検討した。

#### (2) 稲わらの糖化特性および稲わらの糖化反応条件の最適化

振動式チューブ型反応器及び撹拌付オートークレーブを用いて、市販及び合成した固体酸触媒による稲わらの直接水熱糖化を行った。反応温度は120~180℃、反応時間は10分~12時間であった。反応後生成物中の単糖や多糖類、アルコール類及び有機酸類をそれぞれHPLC・GC-MASS等で定性・定量した。また、NREL法、CHN計、TOC計を用いて反応前後の試料を分析した。さらに稲わらの糖化反応に及ぼす固体酸触媒の種類や反応温度等の反応条件影響を検討し、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った。

平成22年度において、行った研究内容は主に次の2つである:

### (1) 新規固体酸触媒の合成法の開発

H21 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、エタノール還流で鋳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。合成した固体酸触媒のBET表面積・細孔体積測定、XRD分析及び滴定法等による酸量測定等を行った。また、撹拌付オートクレーブを用いて、合成した触媒によるセルロースおよび稲ワラの水熱糖化活性評価を行った。これらの結果より固体酸の合成条件が固体酸の構造や酸特性及び水熱糖化活性に及ぼす影響を検討した。

# (2) 稲わらの固体酸水熱糖化法の開発

H21 年度確立した稲わらの固体酸水熱糖化法を用いて、振動式チューブ型反応器及び 撹拌付オートクレーブを用いて、150~220℃、10 分~8 時間で市販及び合成した固体酸 触媒による稲わらの直接水熱糖化を行い、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の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。さらに固体酸触媒の繰返し利用を行い、固 体酸の耐久性を検討した。これらの結果を踏まえ、高活性かつ高耐久性の固体酸触媒の 合成法を確立し、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 化条件の探索を行った。 2. 3. 1 固体酸触媒の構造・酸特性・活性に及ぼす合成パラメーターの影響

#### 2. 3. 1. 1 エージングの影響

触媒合成の際、エージング時間を 12~36h に、エージング温度を 90~100℃にして、触媒合成を行った。Fig. 11 に合成した触媒の XRD スペクトルを示した。いずれの触媒でも、1.16°のところにメソポーラスシリカである SBA-15 の特徴的なピークが観察された。また、各触媒の XPS スペクトルを測定した結果、いずれの触媒にも、SH 基がほとんどなく、スルホ基が観察されたことがわかった。これらの結果、すべての合成した触媒は SBA-15 の表面にスルホ基を導入したものであることがわかった。さらに、合成した触媒の BET 表面積及び細孔体積の測定を行い、それぞれの BET 表面積と細孔体積を Table 3 に示した。エージング温度 90℃、エージング時間が 12、24、36h で、それぞれの BET 表面積と細孔体積は、652 と 0.26、680 と 0.58 及びと 713m²/g と 0.65ml/g であった。エージング時間 24h で、エージング温度が 90 と 100℃で、それぞれの BET 表面積と細孔体積は、680 と 0.26 及び 673m²/g と 0.32ml/g であった。これらの結果、エージング時間が長くなるほど、表面積と細孔体積ともに大きくなるが、エージング温度が高くなると、細孔体積が大きくなる一方、表面積が小さくなることがわかった。また、滴定法によって、各触媒の全酸量を測定し、Table 3 にまとめた。エージング条件は触媒の酸量にも影響を与えることがわかった。

次に、これらの触媒を用いて、モデル化合物であるセルロース及び稲わらの直接固体酸水熱糖化反応を行った。Fig. 12 と Fig. 13 にセルロース、Fig. 14 と Fig. 15 に稲わらの水熱糖化における単糖の収率および有機酸生成率をそれぞれ示した。セルロースを用いた場合、触媒 A、B、C 及び D の単糖収量はそれぞれ 57.1、112、121 及び 84.2 g/kg であった。また、90°C/24h でエージングした固体酸触媒では最も高い単糖収量と有機酸収量が得られることがわかった。エージング温度 100°C と 90°C と比べると、100°C 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、同じ 90°C で、エージング

Table 3 Characterization results of Cat-A to Cat-D Catalysts

Catalyst	Surface Area [m²/g]	Pore volume [ml/g]	Acid Amount [mmol/g]
	[III /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

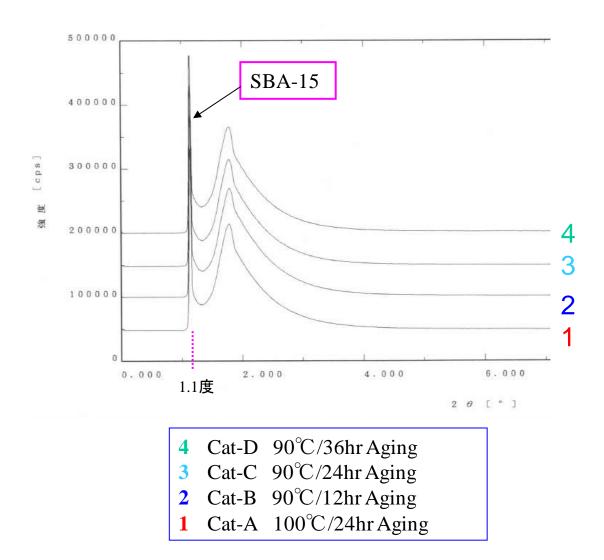


Fig. 11 XRD Patterns of Several Synthesized Mesoporous Silica-based Solid Acidic Catalysts.

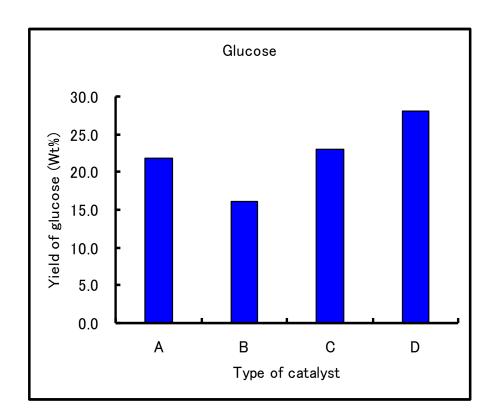


Fig. 12 Monosaccharide Yields in Hydrolysis of Cellulose at 180°C for 3h.

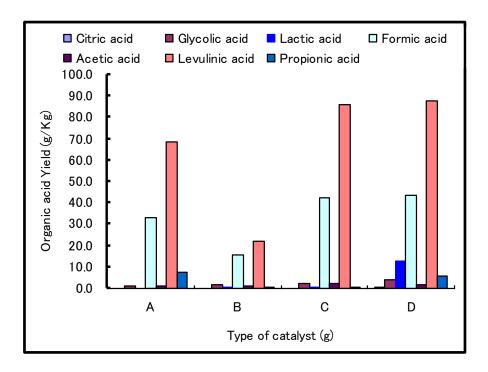


Fig. 13 Organic Acid Yields in Hydrolysis of Cellulose at 180°C for 3h.

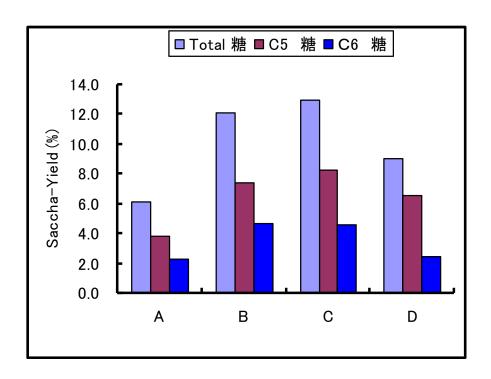


Fig. 14 Monosaccharide Yields in Hydrolysis of Rice Straw at 180°C for 1h.

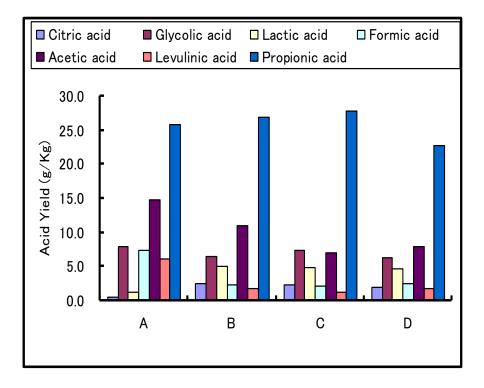


Fig. 15 Organic Acid Yields in Hydrolysis of Rice Straw at 180°C for 1h.

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。 稲わらの場合でも、セルロースを用いた場合と同様な結果が得られる。いずれの場合で も、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、水熱糖化活性に も影響を与えることがわかった。

### 2. 3. 1. 2 酸化条件の影響

触媒合成の際、MPTMS をスルホ基に酸化するための過酸化水素水の使用量の影響を調べるため、MPTMS: $H_2O_2$ のモル比を  $1:9\sim 1:16$  に変化し、100%/24h でエージングした触媒合成を行った。Fig. 16 に合成した触媒の XRD スペクトルを示した。いずれの触媒でも、1.16%のところにメソポラースシリカである SBA-15 の特徴的なピークが観察された。これらの結果、過酸化水素水の量は触媒の構造に大きな影響を与えないことがわかった。また、いずれの触媒も、SBA-15 の表面にスルホ基を導入したものであることがわかった。さらに、合成した BET 表面積及び細孔体積の測定を行い、それぞれの BET 表面積と細孔体積を Table 4 に示した。過酸化水素水の量が多くなると、触媒の細孔体積と酸量はともに小さくなったが、MPTMS: $H_2O_2$ のモル比が 1:13 の場合、表面積は最も大きかった。

Table 4 Characterization of Synthesized Catalysts

Catalyst	Surface Area [m²/g]	Pore volume [ml/g]	Acid Amount [mmol/g]
Cat. A(MPTMS10%)	673	1.9	0.32
Cat. E(MPTMS8.33%)	769	1.8	0.27
Cat. F(MPTMS6.86%)	660	1.6	0.22

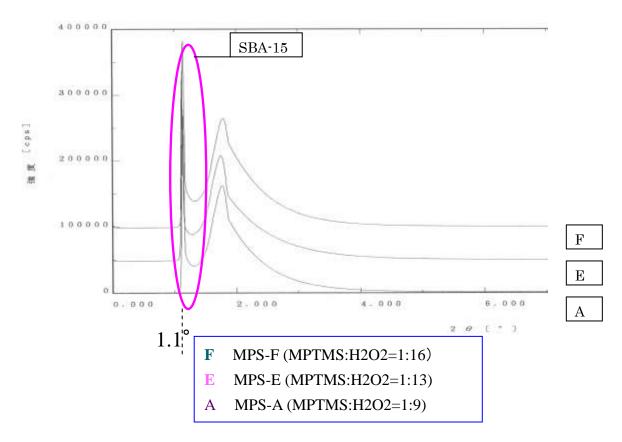


Fig. 16 XRD Patterns of Several Synthesized Mesoporous Silica-based Solid Acidic Catalysts.

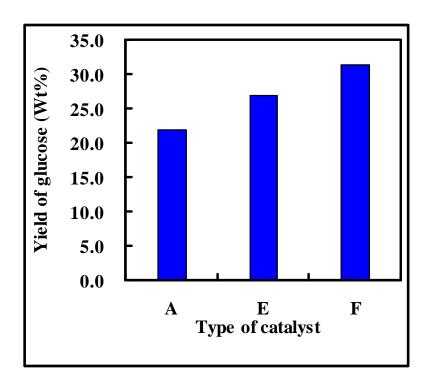


Fig. 17 Monosaccharide Yields in Hydrolysis of Cellulose at 180°C for 3h.

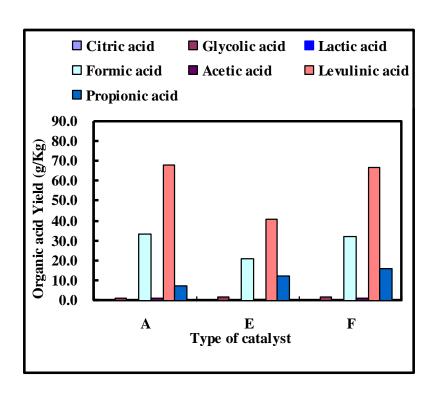


Fig. 18 Organic Acid Yields in Hydrolysis of Cellulose at 180°C for 3h.

同様に、これらの固体酸触媒を用いて、モデル化合物であるセルロースの直接水熱糖化反応を行った。Fig. 17 と Fig. 18 に単糖グルコースの収率および有機酸収量をそれぞれ示した。触媒 A、E 及び F の順で単糖収量は増加した。生成された有機酸は主にレブリン酸、蟻酸及びプロピオン酸であった。また、MPTMS:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のモル比が 1:16 で合成した固体酸触媒では最も高い単糖収量と有機酸収量が得られることがわかった。

## 2. 3. 1. 3 焼成条件の影響

触媒の実用化のため、触媒の再利用が欠かせない。稲わらの水熱糖化反応において、 未反応のセルロースやリグニン等が固体酸触媒に付着・凝集し、触媒上の酸サイトを覆 うため、触媒の再利用前に、触媒を焼成することが有用であると考えられる。そこで100℃ /24 時間でエージングした触媒に残留した鋳型である表面活性化剤をエタノール還流分 解による除去するのではなく、直接高温で焼成することによって除去した。550℃で3時 間焼成した触媒 G を用いてセルロースの糖化反応 (180℃/1h) を行った。触媒 C と比べると、焼成後の触媒 G の表面積と細孔体積が小さく、酸点もほとんど残っていないため、触媒の糖化活性も低くなったことがわかった。

エタノール還流で鋳型を除去する方法の代わりに短時間・低温での焼成除去法を検討するため、Fig. 9 に示した触媒調製法において、空気や窒素雰囲気中焼成することによって、エージング後の触媒前駆体中の鋳型を除去することを詳細に検討した。

まず、焼成時間を6時間で一定にし、焼成温度を350℃及び450℃にして、エージング後の触媒前駆体の焼成を行った。その結果、いずれの触媒でも、従来法で合成した触媒より、セルロースの水熱糖化活性が低く、また、焼成温度が高いほど糖収率が低いことが分かった。これは、メソポーラスシリカの表面にスルホ基とつないでいる炭素鎖(以下炭素鎖)の一部が焼失され、一部のスルホ基がなくなったためであると考えられる。これを確かめるために、TGAを用いて、MPS触媒の熱分解特性を測定した。Fig. 19に示したように、還流も焼成もせず、エージング後の触媒前駆体(鋳型除去前)の熱分解ピーク

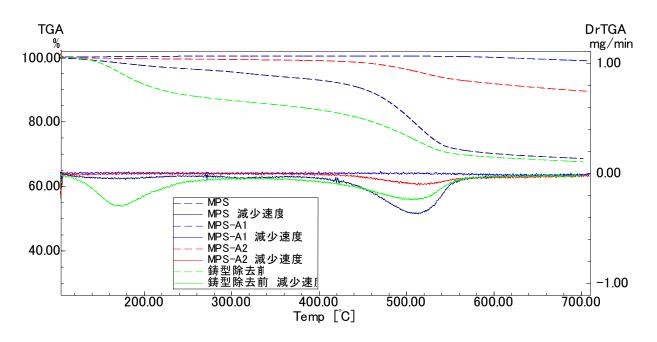


Fig. 19 Charts of TGA and DTG of MPS, MPS-A1 and MPS-A2 Catalysts, and a Precursor of MPS Catalyst Containing Template.

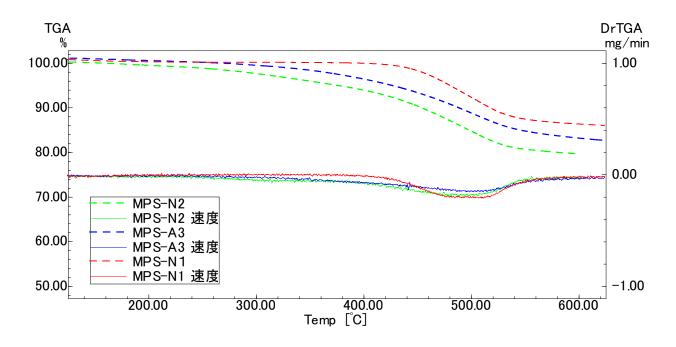


Fig. 20 Charts of TGA and DTG of Several MPS Catalysts Obtained under Various Calcination Conditions.

が 180℃付近と 500℃付近に 2 つ出ていることが分かる。180℃付近のピークが合成の際に使用した鋳型である P123 の分解ピークで、500℃付近のピークがスルホ基の分解ピークであると考えられる。また、エタノール還流で P123 を除去した MPS 触媒、及び異なる温度で焼成した MPS-A1、MPS-A2 触媒では、180℃付近に重量減少ピークが見られないことから、これらの触媒のいずれも、P123 が除去されていると考えられる。さらに500℃付近のスルホ基の分解ピークが 360℃付近から出始めていることから、360℃よりも低い温度で焼成すれば、スルホ基を維持しながら、P123 が除去できると考えられる。 Fig. 20 に様々な焼成条件下で調製した固体酸触媒 MPS の TGA 及び DTG チャートを示した。いずれの触媒でも、180℃付近の低温領域での鋳型由来の分解ピークが見られなく、鋳型が除去された。また、500℃付近の高温領域でのスルホ基由来の分解ピークが小さく、スルホ基の大部分が残っていることが推測できる。

様々な焼成条件下で調製した触媒を用いて、セルロースの水熱糖化反応を行った。Table

5 にこれらの触媒の酸量及び水熱糖化反応におけるグルコースの生成率を示した。空気及び窒素雰囲気下で焼成した 3 つの固体酸触媒(MPS-A3, MPS-N1、MPS-N2)は従来法より調製した触媒(MPS)と同程度の活性を持っていることがわかった。

# 2. 3. 1. 4 成型方法の影響

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

Table 5 Acidic Amounts and Monosaccharide Yields of Various MPS Catalysts

	酸量	糖生成率
	[mmol/g]	[%]
MPS	1.76	29
MPS-A1	0.66	2.7
MPS-A2	1.31	17
MPS-A3	1.80	31
MPS-N1	1.55	32
MPS-N2	1.63	31

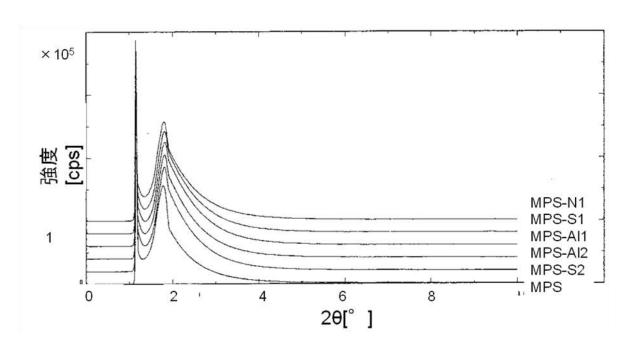


Fig. 21 XRD Spectra of Several MPS Catalysts.

Table 6 Relative Strength of Peaks for Mesoporous Silica Obtained by XRD

触媒条件	2θ [°]	強度[cps]	対MPS比
MPS	1.16	287726	1
MPS-N1	1.15	286982	1.00
MPS-S1	1.15	285736	0.99
MPS-S2	1.15	284217	0.99
MPS-Al1	1.15	284466	0.99
MPS-Al2	1.15	282654	0.98

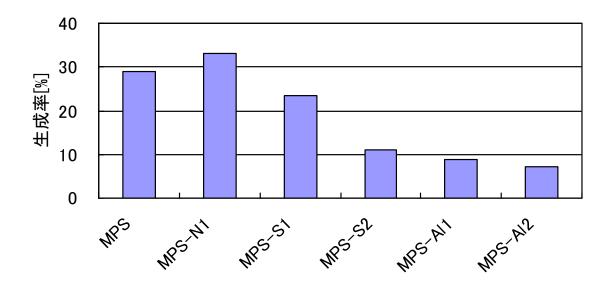


Fig. 22 Monosaccharide Yields in Hydrolysis of Cellulose on Several Solid Acid Catalysts  $(180^{\circ}\text{C}, 3\text{h})$ 

を検討した。触媒にアルミナゾルやシリカゾルなどのバインダーを添加し、押し出し成型法より触媒をペレット (1/16 インチ) に成型し、これらの触媒の水熱糖化活性を検討した。

バインダー添加及び焼成条件による触媒構造への影響を検討するため、各触媒の XRD 測定を行い、その結果は Fig. 21 及び Table 6 に示す。いずれの触媒にも、メソポラースシリカ SBA-15 の特徴ピーク( $2\theta$ =1.16°)が見られた。また、従来法で調製した MPS の

強度に対して、焼成したり、バインダーを加えても、各触媒の強度はほとんど減少しないことが分かった。このことから、いずれの触媒にも SBA-15 の構造が維持されていると考えられる。

バインダーを加えた各触媒を用いてセルロースの水熱糖化におけるグルコースの収率を Fig. 22 にまとめた。成型触媒(MPS-S2、MPS-Al1, MPS-Al2)は、どちらも糖化実験後の触媒回収率は 90%以上であるが、水熱糖化活性(グルコース生成率)が未成型触媒 MPSの 30%以下になることが分かった。これに対して、成型した MPS-S1 触媒の回収率は約80%で、未成型触媒 MPSの約80%の活性を維持した。これは、バインダーがメソポーラスシリカ担体のメソ孔の一部を塞いで、触媒の表面積が減少し、有効酸点が減ったためであると考えられる。これを確かめるために、BET表面積測定を行った。Fig. 23より、MPS-S1の表面積は MPS-N1の約80%になっていることが分かる。これは、単糖生成率の減少率と一致している。これにより、シリカゾルがメソ孔の一部を塞いでいるため、有効酸点が減少すると考えられる。

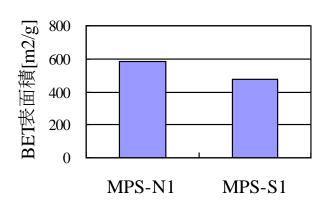


Fig. 23 BET Surface Area of MPS-N1 and MPS-S1 Catalysts.

次に、成型した MPS-S1 触媒について、焼成温度及び時間の影響を検討し、セルロースの水熱糖化反応における触媒の回収率およびグルコースの生成率を Fig. 24 に示す。 180℃で焼成した MPS-S5 での単糖生成率は MPS-N1 とほぼ同じであるが、回収率もほと

んど同じで約 5%であった。これは、焼成温度が低く、バインダーであるシリカゾルの脱水が進まずバインダーとしての役割を果たせなかったためであると考えられる。焼成温度が高温であればあるほど、脱水が進みバインダーとしての役割をしっかりと果たすと考えられるが、DTG 分析の結果から、360℃以上で焼成すると触媒内の炭素鎖も焼失され、固体酸触媒の水熱糖化活性が下がることから焼成温度は 350℃が適切であると考えられる。

次に、焼成温度は350℃で焼成時間を4~8時間と変化させた。その結果、いずれの触媒の水熱糖化反応後の回収率が高く、約80%であった。また、焼成時間が4時間のとき得られた固体酸触媒 MPS-S4の水熱糖化活性は最も高く、未成型触媒 MPS-N1の約70%の活性が維持されたことがわかった。

## 2. 3. 1. 5 触媒酸量と水熱糖化活性との関係

固体酸触媒の水熱糖化活性に及ぼす触媒の酸量の影響を検討するため、異なる条件で

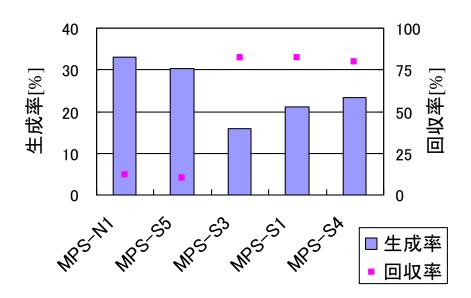


Fig. 24 Comparison of Glucose Yields in Hydrolysis of Cellulose and Recovery Ratio of Catalysts with or without Binders

合成した固体酸触媒の酸量に対してセルロースの水熱糖化活性を Fig. 25 にプロットした。 両者の間に非常に良い直線関係が得られた。この結果は、固体酸触媒の酸量と水熱糖化 活性の間には密接な関係があると考えられる。

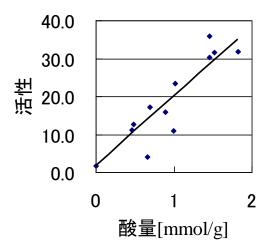


Fig. 25 Relationship between Acid Amounts of Various Solid Acidic Catalysts and Catalytic Activities in Hydrolysis of Cellulose.

- 2. 3. 2 稲わらの糖化特性および稲わらの糖化反応条件の最適化
- 2. 3. 2. 1 稲わらの水熱糖化反応における固体酸触媒の添加効果

振動式チューブ型反応器を用いて、固体酸触媒 SA-1 および SA-3 による稲わらの直接 水熱糖化を行った。反応温度は 180℃、反応時間は 20 分~6 時間であった。また、同様 な条件下で、固体酸触媒を添加しない系をも用いて水熱糖化反応を行った。また、反応 後生成物中の単糖や多糖類、アルコール類及び有機酸類をそれぞれ HPLC・GC-MASS 等で定性・定量した。Fig. 26 に各々の水熱糖化反応における反応後の単糖収率の経時変 化を示した。触媒なしの場合と比べると、固体酸触媒有りの場合、単糖収率は顕著に向上することが分かった。この結果より、稲わらの水熱糖化反応における固体酸触媒の添加効果が確認された。

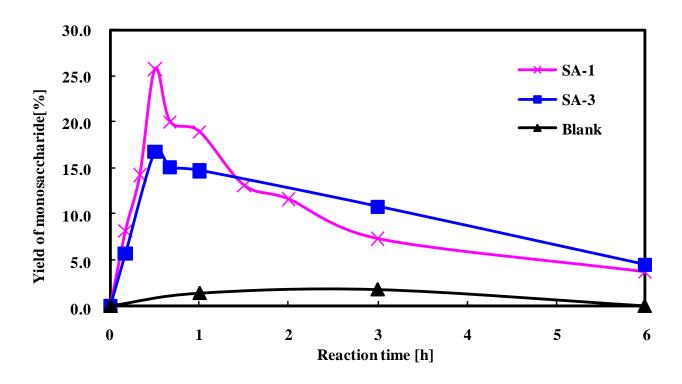


Fig 26 Monosaccharide Yield in Hydrolysis of Rice Straw Saccharification Using Solid Acidic Catalysts.

振動式チューブ型反応器を用いて、固体酸触媒 Cat. A による稲わらの直接水熱糖化を行った。反応温度は 180℃、反応時間は 0.5~5 時間であった。水熱糖化反応後、液体生成物の HPLC 分析を行い、それぞれの生成物を定性・定量した。液体生成物中の単糖類および有機酸類の HPLC チャートおよび同定結果をそれぞれ Fig. 27 および Fig. 28 に示した。また、各反応条件下での単糖類および有機酸類の分析結果を Table 7 にまとめた。反応時間が 1 時間まで、単糖収率が反応時間の増加に伴い増加し、33.1%まで増加し、その後、減少した。これに対して、反応時間の増加に伴い、オリゴ糖の収量が単調的に減少し、有機酸の収量が単調的に増加した。稲わらの固体酸水熱糖化反応において、まず稲わら中のへミセルロースやセルロースがオリゴ糖類に加水分解され、そして単糖類に分解される。しかし、単糖類から有機酸類への副反応も同時に起こるため、反応時間があまり長くなると、逆に単糖類の収量が減少し、有機酸類の収量が高くなる。

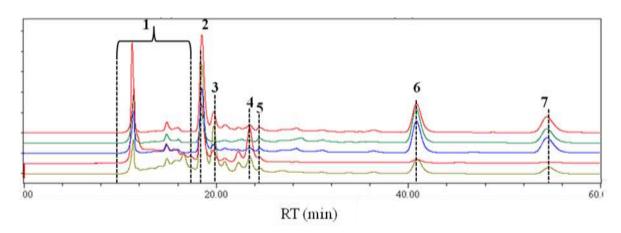


Fig. 27 Charts of Oligosaccharide, Monosaccharides Furfural and HMF by HPLC Analysis.

1-Oligosaccharide, 2-Glucose, 3-Xylose, 4-Mannose, 5-Fructose, 6-HMF, 7- Furfural

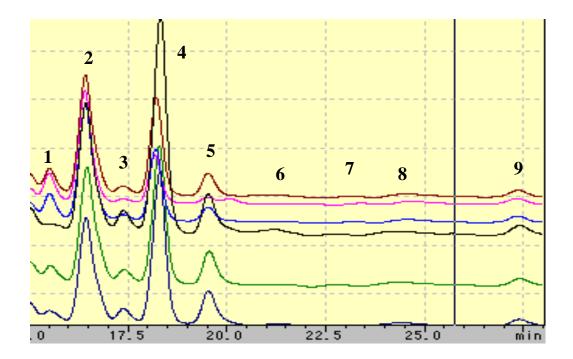


Fig. 28 Organic Acids chart of HPLC Analysis. 1- Gluconic acid, 2- Glyoxylic acid, 3- Citric acid, 4- Glycolic acid, 5- Lactic acid, 6- Formic acid, 7- Acetic acid, 8- Levulinic acid, 9-Propionic acid.

Table 7 Yields of Various Products in Hydrolysis Using MPS Catalyst at 180°C

反応時間	糖収率	C5 糖収率	C6 糖収率	オリゴ糖	有機酸収量	糖収量
4.	(0/)	(キシラン	(グルカン	( N )	( / /l	( / // )
(h)	(h) (%) 基準) 基準)	(g/kg)	(g/kg)	(g/kg)		
0.5	22.1	13.4	24.1	271.6	17.1	141.5
0.75	29.5	43.0	26.3	216.5	41.2	189.0
1	33.1	46.7	30.0	140.5	74.6	212.2
2	23.9	20.2	24.7	64.6	139.9	152.9
3	14.9	8.5	16.4	56.6	145.7	95.4
5	6.5	2.4	7.4	63.5	145.2	41.4

## 2. 3. 2. 2 稲わらの水熱糖化における反応温度の影響

稲わらの構造・組成及びその水熱糖化過程は非常に複雑である。様々な反応パラメーター、例えば、稲わらのサイズ、触媒量、固体酸触媒の種類及び酸特性、反応温度及び 反応時間等は、水熱糖化反応での単糖収率及び副生成物収量に大きな影響を与えると考えられる。

ここで、まず始めに固体酸水熱糖化反応における温度の影響を検討した。ブレンステッド型強酸性 SA-2 を用いて、反応温度を 110,135 及び 150 $^{\circ}$ として、稲わらの水熱糖化を 3 時間行った。Table 8 及び Fig. 29 に示したように、反応温度の上昇に伴い、単糖収率、液化率及び有機酸収量がともに増加した。また、C5 糖であるキシロースがグルコースより多く、酢酸がレブリン酸より多く生成された。一方、Table 2 に示したように、稲わらにセルロースの含有量 (34.9%) はヘミセルロース (20.1%) よりずっと多い。この結果、

150℃までの水熱糖化では、ごく少量のセルロースがしか分解されていないことを示唆した。キシロースもグルコースもほとんどへミセルロースの加水分解によって生成されると考えられる。

次に、水熱糖化反応前後の稲わらの成分分析を行い、その分析結果をTable 9に示した。 水熱糖化反応温度の上昇に伴い、反応後残された固形分中のセルロースの含有量がわず かに減少するに対し、ヘミセルロースの含有量が著しく減少し、150℃ではゼロになった。

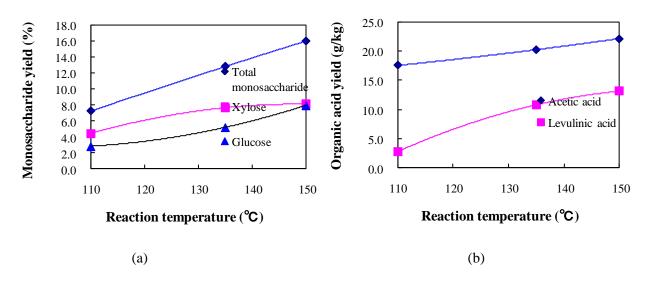


Fig. 29 Yields of monosaccharide (a) and organic acid (b) in rice straw saccharification at different reaction temperature.

Table 8 Reaction condition and reacted data of rice straw saccharification (14mesh)

Distilled	SA-2	Rice straw	Reaction	Liquefaction	Total	Total yield of
water	(g)	(g)	condition	yield (Wt%)	acid yield	monosaccharide
(g)					(g/kg)	(g/kg)
30	1	3	110°C/3h	26.33	20.29	66.98
30	1	3	135°C/3h	37.12	31.01	114.36
30	1	3	150°C/3h	39.27	35.26	148.66

Table 9 Chemical compositions of untreated and reacted rice straw (<14mesh)

Content (wt%)	Untreated rice	Reacted rice	Reacted rice	Reacted rice
	straw	straw	straw	straw
		(110°C/3h)	(135°C/3h)	(150°C/3h)
Hemicelluloses	14.52	9.45	5.28	0
Cellulose	34.92	32.33	32.07	30.64
Lignin A <sup>1)</sup>	14.43	22.90	22.08	26.46
Lignin B <sup>2)</sup>	1.56	0.79	0.66	0.21
Ash	19.42	17.93	20.29	20.74

<sup>1)</sup> Acid insoluble lignin, 2) Acid soluble lignin

一方、単糖類の過分解より、有機酸が生成されると考えられ、多くの酢酸の生成は多く 生成されたキシロースの過分解由来によるものと考えられる。

次に稲わらの部位や品種の糖化特性の違いを検証する際、どのような反応条件で行うかを決めるために反応条件の選定を行った。反応温度を150℃、180℃、200℃、220℃の4点とし、それぞれの温度において反応時間を10 min~8 h の範囲で固体酸水熱糖化反応を行った。その結果を Fig. 30 に示した。いずれの反応温度においても、180℃の場合と同様に反応時間の増加に伴い、単糖収率が一旦上昇するが、その後減少した。 Table 10 に各温度で得られた最大単糖収率を示した。反応温度が150℃のとき反応時間5時間で最大単糖収率は31.1%で、反応温度が220℃のとき反応時間0.25hで最大単糖収率は35.6%であった。つまり反応温度を高くすると最大糖収率に達するまでの時間が短くなり、水熱糖化反応が促進されていることがわかる。一方、反応温度を高くすると反応は促進されて単糖が生成されるが、それとともに単糖の過分解も生じていると考えられる。

Fig. 31 に、各温度での飼料稲わらの固体酸水熱糖化反応における有機酸、フルフラールおよび HMF の収量に及ぼす反応時間の影響を示した。いずれの温度でも、主な過分解

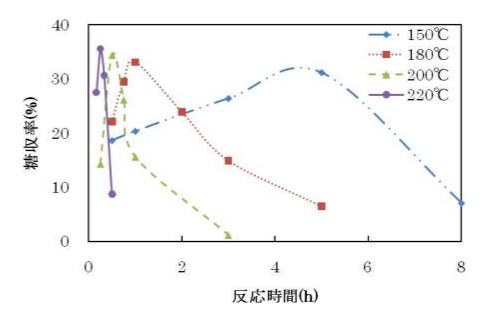


Fig. 30 Effect of Reaction Temperature and Time on Yields of Monosaccharides in Hydrolysis Using Solid Acid Catalyst Cat. A

Table 10 Maximum Yield of Monosaccharides at Different Hydrolysis Temperatures

反応温度	反応時間	糖収率	C5 糖収率	C6 糖収率
$(^{\circ}\mathbb{C})$	(h)	(%)	(%)	(%)
150°C	5	31.1	47.1	27.5
180℃	1	33.1	46.7	30.0
200°C	0.5	34.4	52.3	30.3
220°C	0.25	35.6	49.9	32.3

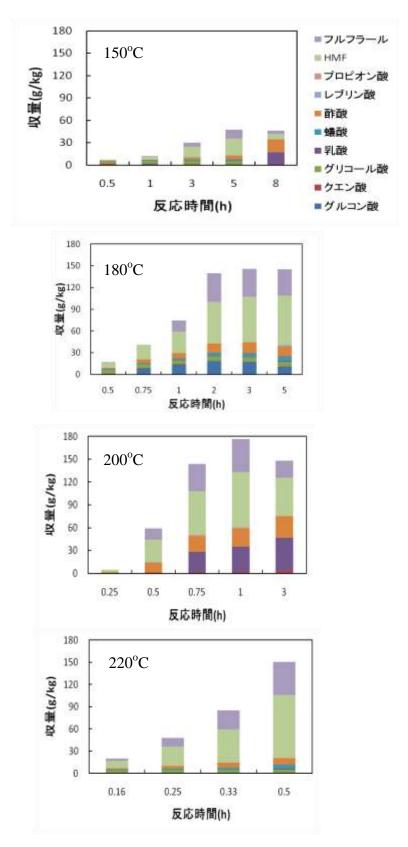


Fig. 31 Effect of Reaction Time on Yields of Furfural, HMF, and Organic Acids in Hydrolysis Using Solid Acid Catalyst Cat. A.

生成物はフルフタール、HMF、蟻酸、酢酸および乳酸であることがわかる。また、反応時間が長くなると、有機酸類や HMF 等の収量が増大することがわかる。また、それぞれの温度で最大単糖収率が得られた後、有機酸等の収率が顕著に増加する傾向があった。

# 2. 3. 2. 3 稲わらの水熱糖化における反応時間の影響

次に水熱糖化反応温度を 150℃に一定し、反応時間を 1-3h 変化させ、稲わらの水熱糖化反応を行った。糖転化率に与える影響を検討した。Fig. 32 及び Table 11 に固体酸 SA-2を使用した結果を示した。反応時間の増加に伴い、稲わらの液化率及び有機酸収量が増加することに対し、全単糖収率が一旦増加するが、その後逆に減少した。また、C5 糖収率が全単糖収率の変化傾向と一致するが、C6 糖収率、酢酸収量及びレブリン酸収量が単調に増加した。この結果、150℃、3h までの水熱糖化反応では、ヘミセルロースの加水分解によるキシロースの生成速度は、キシロースの過分解による酢酸への生成速度より高いが、3h 以上では、この二つの生成速度は逆転したため、キシロースの収率は逆に減少した。一方、反応時間が長くなると、セルロースの結晶構造が緩められ、一部のセル

Table 11 Reaction conditions and reacted results in rice straw saccharificaion (<14mesh)

Distilled	SA-2	Rice	Reaction	Liquefaction	Total	Total yield of
water	(g)	straw	condition	yield (%)	acid yield	monosaccharide
(g)		(g)			(g/kg)	(g/kg)
30	1	3	150°C/1h	22.61	16.03	138.04
30	1	3	150°C/3h	39.27	35.26	148.66
30	1	3	150°C/6h	42.27	43.22	109.76

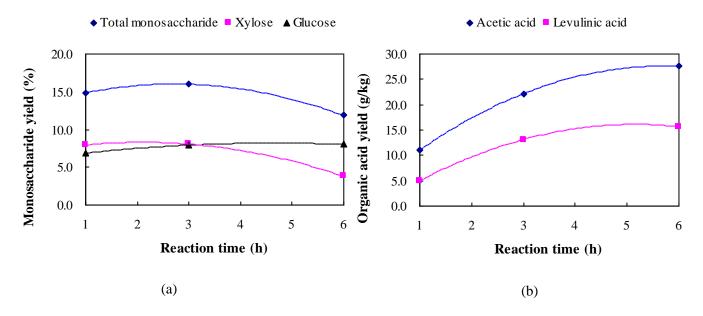


Fig. 32 Yields of Monosaccharide (a) and Organic acid (b) of Saccharification of Rice Straw at 150°C for Different Reaction Time (SA-2 Catalyst).

ロースもグルコースに加水分解されるため、グルコース収率とグルコースの過分解由来 のレブリン酸の収量はともに増加したと考えられる。

次に150℃~180℃での水熱糖化反応における反応時間による単糖類、オリゴ糖類および有機酸類やHMF等の過分解生成物に与える影響を検討した。Fig. 33 に固体酸 Cat. Aを使用した結果を示した。反応時間の増加に伴い、稲わらの有機酸収量が増加することに対し、全単糖類及びオリゴ糖類の収量が一旦増加するが、その後逆に減少した。この結果、各成分の収量ピークの順番がオリゴ糖、生成糖量、過分解物であることが分かる。すなわち、稲わら中のヘミセルロース及びセルロースが分解されて反応中間体であるオリゴ糖になり、そして単糖であるキシロースやグルコースになり、最終的に有機酸やHMF等になっていることが確認できた。また、反応温度が高くなるとオリゴ糖から過分解にいたるまでの反応が短い時間で起こっていることが分かる。

以上の結果、200℃、220℃等の高温の場合、エネルギーの消費が高く、単糖類生成と ともに過分解生成物も増加するのが早いため、稲わらの水熱糖化反応条件として適切で

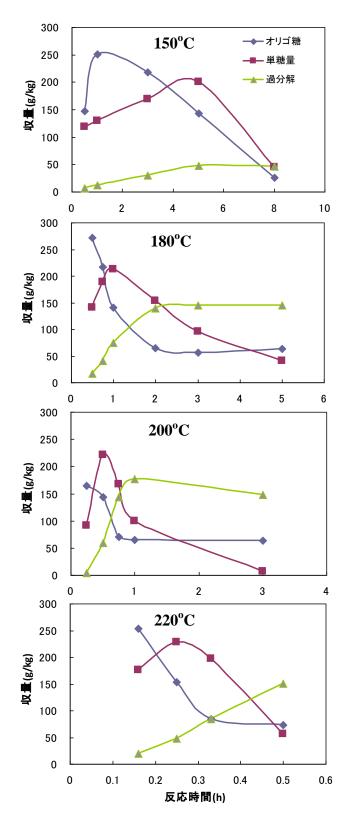


Fig. 33 Effect of Reaction Time on Yields of Monosaccharides, Oligosaccharides, and Other Byproducts in Hydrolysis Using Solid Acid Catalyst Cat. A.

はないと考えた。一方、150℃での反応は遅く、セルロースの分解があまり起こらないため、180℃という反応温度を稲わらの各部位や異なる稲わら種類の水熱糖化性の評価に選定した。

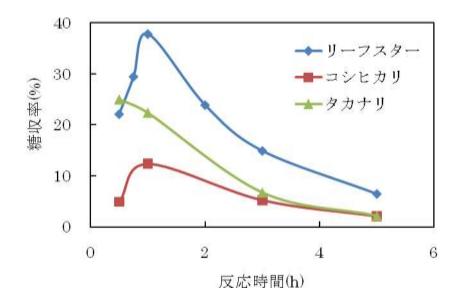


Fig. 34 Changes in Yields of Monosaccharides in Hydrolysis of Several Rice Straws Using Solid Acid Catalyst with Reaction Time (Cat. A).

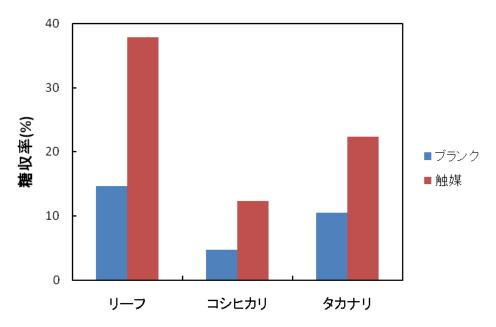


Fig. 35 Comparison of Monosaccharides Yields in Hydrolysis of Several Rice Straws (Cat. A, 180°C, 1h).

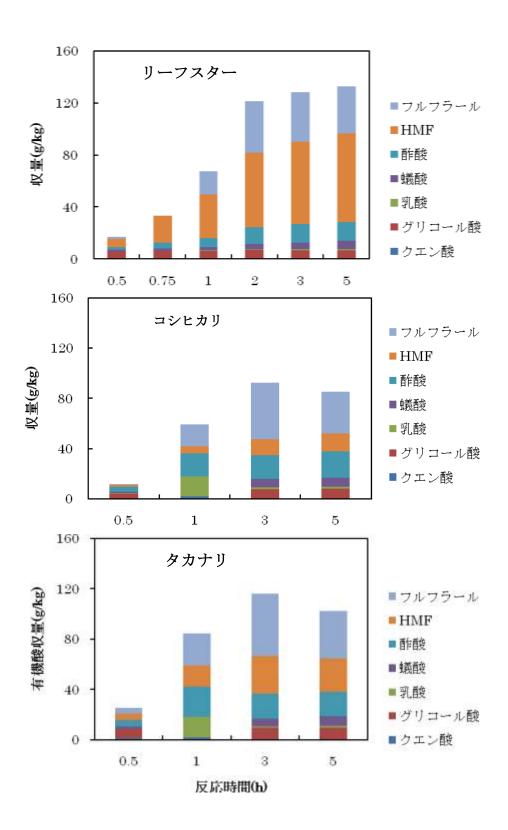


Fig. 36 Yields of Furfural, HMF and Organic Acids

# 2. 3. 2. 4 異なる品種の稲わらの固体酸水熱糖化

固体酸 Cat. A を用いて、180℃、0.5~5 時間、3 種類の稲わら(リーフスター、コシヒカリ及びタカナリ)の水熱糖化を行い、それぞれの糖化収率を Fig. 34 に示した。反応温度 180℃ではどの品種も反応時間 0.5~1 時間で最大糖収率に達している。また、リーフスターの場合、最大単糖収率が 37.8%であったのに対して、コシヒカリの場合、12.4%と低くなった。これらの結果、品種の違いにより稲わらの水熱糖化反応特性が顕著に変化するということを示した。

次に、3 種類の稲わらの最大単糖収率を得た条件下、固体酸触媒の有り無しで得られた単糖収率を Fig. 35 に比較した。ここで、ブランクとして触媒無しでの結果も示した。いずれの稲わらの場合でも、触媒有の場合、単糖収率が大きく向上したことがわかった。それぞれの単糖収率はリーススター>タカナリ>コシヒカリの順で減少した。それぞれ

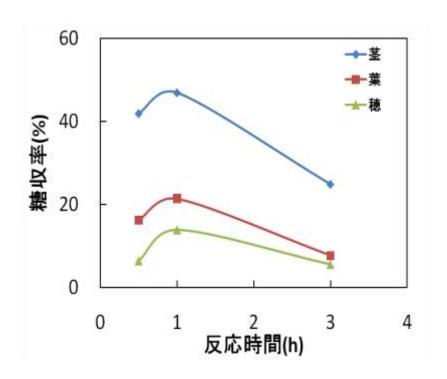


Fig. 37 Comparison of Monosaccharides Yields in Hydrolysis of Stalk, Leaf, and Spike of Rice Straw (Cat. A, 180°C).

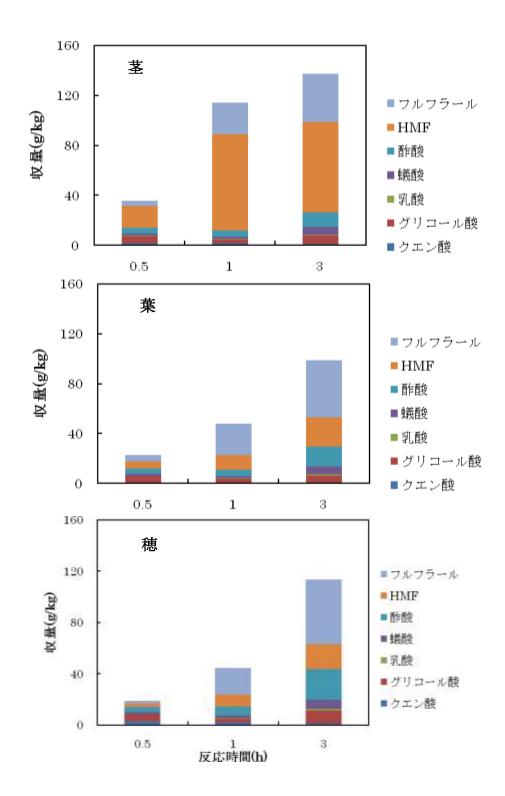


Fig. 38 Comparison of Yields of Byproducts in Hydrolysis of Stalk, Leaf, and Spike of Rice Straw (Cat. A, 180°Ch).

の品種を用いた水熱糖化反応後、過分解生成物の収量をも Fig. 36 に示した。いずれの場合でも、過分解生成物収量の半分以上をフルフラールと HMF が占めている。HMF や有機酸類の収量は、リーフスターの場合、最も多く、コシヒカリとタカナリはほぼ同じ傾向であった。HMF はセルロースの分解によって生成されるため、リーフスターの糖化反応ではセルロースが多く分解されていると考えられる。3種類の稲わらにおいて、リーフスターが水熱分解しやすく、反応性が最も高いことが示唆された。

#### 2. 3. 2. 5 稲わらの異なる部位の固体酸水熱糖化

固体酸 Cat. A を用いて、180°C、0.5~5 時間、稲わらの各部位(葉、茎、穂)の水熱糖化を行い、それぞれの糖化収率を Fig. 37 に示した。3 部位ともに最大糖収率は反応時間 1 時間で達しており、最も高い茎が 46.9% となり、もっとも低い穂が 13.9% と部位の違いにより大きく糖化反応特性が異なっていることが分かった。

各部位における過分解生成物収量を Fig. 38 に示した。異なる品種の稲わらの糖化実験 と同様に、どの部位においても過分解生成物収量の半分以上をフルフラールと HMF が占

Table 12 Chemical Components of Different Lignocellulosic Biomass

Content (Wt%)	Leaf Star	Koshihikari	Takanari	Akamatsu
Xylan	11.2	13.8	12.6	9.9
Glucan	46.7	34.6	35.1	31.4
Acid insoluble lignin	12.9	18.0	13.1	35.8
Acid soluble lignin	1.8	1.8	1.7	9.1
Ash	13.2	18.9	14.3	0.5
Extractives	3.4	3.3	3.5	9.9
Others	11.7	9.5	17.7	3.5

Table 13 Chemical Components of Different Parts of Rice Straw

Content (Wt%)	Leaf	Stalk	Husk
Xylan	13.3	9.8	18.8
Glucan	32.6	51.0	37.1
Acid insoluble lignin	15.8	11.5	18.2
Acid soluble lignin	2.1	1.8	1.7
Ash	19.8	13.7	13.8
Extractives	ND	ND	ND

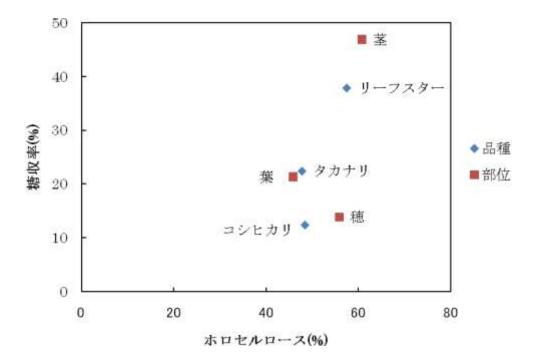


Fig. 39 Relationship between Monosaccharides Yields and Amounts of Holocellulose in Several Rice Straws (Cat. A, 180°C, 1h).

めている。また糖収率の高いリーフスターの茎は他の部位に比べて HMF 収量が多いことが分かる。 リーフスターの茎に最も水熱分解しやすいセルロースが多く含まれていると考えられる。

#### 2. 3. 2. 6 固体酸水熱糖化特性と稲わらの組成との関係

固体酸触媒を用いた糖化反応における稲わらの反応性の解明のため、使用した異なる品種及び部位の組成分析を NREL 法を用いて行った。その結果を Table 12 及び Table 13 に示した。主な稲ワラ中の成分としてホロセルロース(へミセルロース及びセルロースの総称:キシラン+グルカン)、灰分及びリグニンがある。ここで、反応温度  $180^{\circ}$  C、反応時間 1 時間で行った様々な稲わら試料の固体酸水熱糖化反応における得られた単糖収率をそれぞれ試料の組成に対してプロットしたものを Figs. 39-41 に示した。

まず、ホロセルロースの割合が多いと、単糖になりうる部分が多いため、単糖収率は

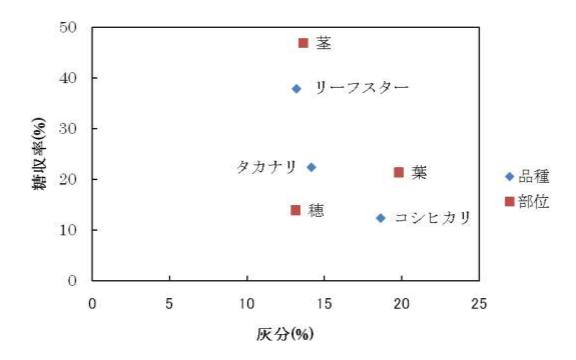


Fig. 40 Relationship between Monosaccharides Yields and Amounts of Ash in Several Rice Straws (Cat. A, 180°C, 1h).

高くなるのではないかと考えられる。各部位や品種におけるホロセルロース含有量との関係を示した Fig. 39 を見ると、確かに、部位で最も高い糖収率だった茎も品種で最も高い糖収率だったリーフスターも他の部位、品種に比べてホロセルロースの割合が大きい傾向が見られた。しかし、葉と穂の場合、葉の方が単糖収率が高いにもかかわらず、ホロセルロースの含有量は低くなっている。同様のことがタカナリ、コシヒカリの場合にも見られた。よってホロセルロースの含有量が大きいほど単糖収率が高くなるとは言えないことが示唆された。

次に、稲わら中の灰分は触媒に付着することで触媒の活性を低下させるため、灰分の量が少ない方が糖化に適していると考えられる。各部位や品種における灰分含有量と単糖収率との関係を示した Fig. 40 を見ると、確かに単糖収率の高かった茎、リーフスターともに灰分含有量は比較的小さいことが分かる。しかし、葉と穂の場合において、葉の

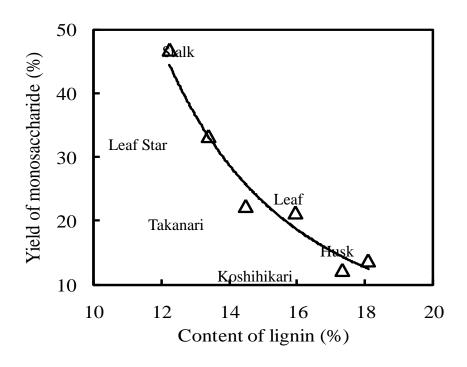


Fig. 41 Relationship between Monosaccharides Yields and Amounts of Lignin in Several Rice Straws (Cat. A, 180°C, 1h)

灰分含有量が大きいにもかかわらず単糖収率は高くなっている。よって灰分含有量が大きいほど単糖収率が低くなるとは言えないことが示唆された。

リグニンはへミセルロースと複雑に絡み合い、セルロースを覆っているような構造をとっているためにリグニンは糖化の障害となっていると考えられる。各部位や品種におけるリグニン含有量と単糖収率との関係を示した Fig. 41 を見ると、単糖収率の高かった茎、リーフスターは他に比べてリグニン含有量が少ないことが分かる。一方、単糖収率の低かった穂、コシヒカリは他に比べてリグニン含有量が多いことが分かる。図のようにリグニン含有量と単糖収率との間にはホロセルロースと灰分の場合には見られなかった相関性が得られた。

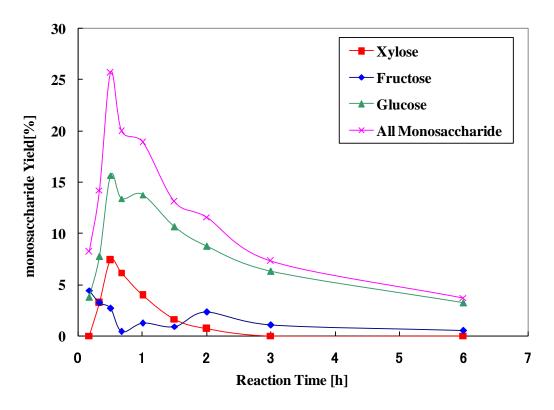


Fig. 42 Monosaccharide Yields in Hydrolysis of Rice Straw at 180°C for Different Reaction Time (SA-1 Catalyst).

#### 2. 3. 2. 7 固体酸触媒を用いた稲わらの直接糖化条件の最適化

次に、各々の固体酸触媒を用いて、稲わらの糖化反応に及ぼす固体酸触媒の種類や反応温度等の反応条件影響を検討し、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った。各々の触媒を用いた稲わらの水熱糖化結果を Fig. 42~Fig. 45 に示す。

Fig. 42 に SA-1 触媒を用いて、180℃での稲わらの糖化反応における生成した単糖類の全収率及びキシロース、フルクトース及びグルコースそれぞれの収率の経時変化を示した。180℃/30 分で最も高い 25.7%の単糖収率を得た。この反応に使用した稲ワラ中のへミセルロースとセルロースがすべて単糖に変換される際理論上の最大単糖収率は 53.4%であると考えると、180℃/30 分での糖化反応では、使用した稲わら中の灰分やリグニンを除いて、すべて糖化可能なセルロースとへミセルロースの約 48.2%が単糖類に転換されることがわかった。

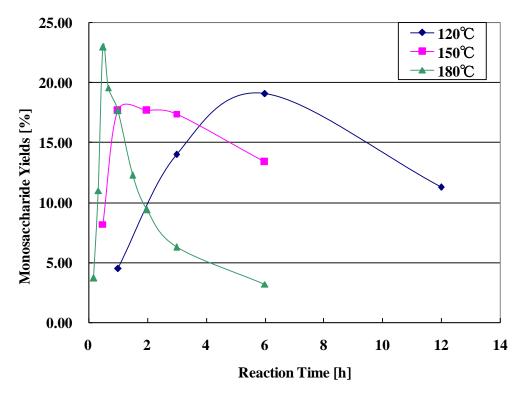


Fig. 43 Monosaccharide Yields in Hydrolysis of Rice Straw at Different Reaction Temperatures (SA-1 Catalyst).

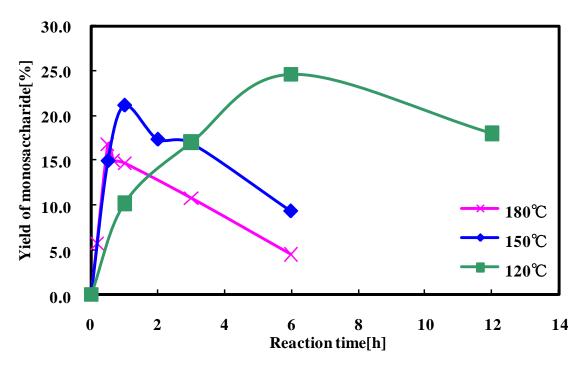


Fig. 44 Monosaccharide Yields in Hydrolysis of Rice Straw at Different Reaction Temperatures (SA-3 Catalyst).

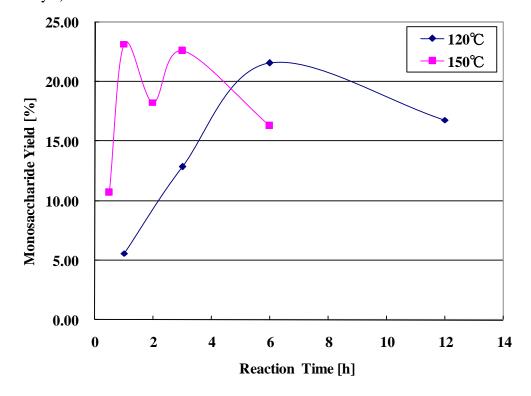


Fig. 45 Monosaccharide Yields in Hydrolysis of Rice Straw at Different Reaction Temperatures (SA-4 Catalyst).

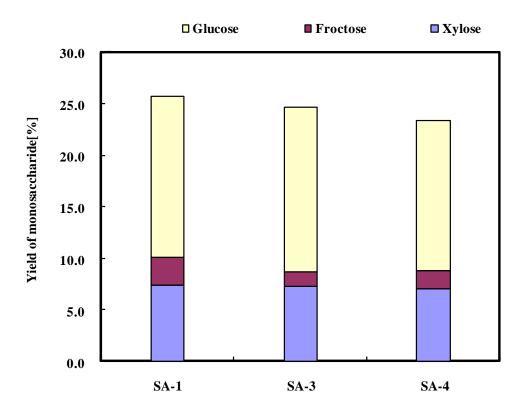


Fig. 46 Monosaccharide Yield in Hydrolysis of Rice Straw Using Different Solid Acidic Catalyst.

Table 14 Reaction Conditions and Results

Catalyst	Rice	Distillated	Reactor	Reaction	Liquefaction yield
(1g)	straw(g)	water(g)		condition	(%)
SA-1	3	30	TU	180°C/30min	37.2%
SA-3	3	30	TU	120°C/6h	46.0%
SA-4	3	30	TU	120°C/6h	43.0%

れた。 さらに、 固体酸触媒 SA-4 の場合、 反応温度 120% 6 時間、150% 1 時間及び 180% 30 分でそれぞれの温度での最大の単糖収率が得られた。

それぞれの触媒での最適な稲わらの水熱糖化反応条件を Table 14 に示した。そして、その際生成したキシロース、フルクトース及びグルコースの収率及び全単糖収率を Fig. 46 に示した。いずれの触媒でも、最適な反応温度及び反応時間で行った稲わらの水熱糖化における最大単糖収率がすべて 20%を超えた。

次に、より強力な撹拌付の 300cc オートクレーブを用いて、原料:蒸留水: Cat. B 触媒 =6:60:1、撹拌速度:400rpm、150℃での稲わらリーフスターの糖化反応を行った。Fig. 47 に C5 糖、C6 糖、HMF 等の各生成物の収量の経時変化を示した。稲わら中の糖化可能なキシラン及びグルカンをベースにすると、150℃/60 分で最も高い 54.6%の単糖収率を得た。その際、1kg 稲わらから約 353g の最大単糖収量が得られた。また、稲わら中のキシ

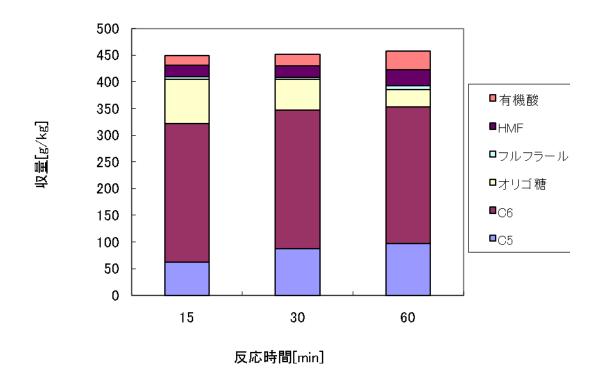


Fig. 47 Effect of Reaction Time on Yields of Various Products in Hydrolysis of Rice Straw Using Cat. B Catalyst at 150°C.

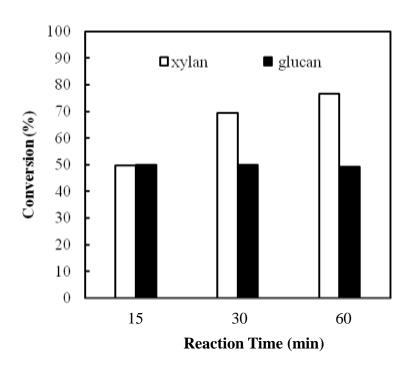


Fig. 48 Effect of Reaction Time on Conversions of Xylan and Glucan Present in Rice Straw in Hydrolysis Using Cat. B Catalyst at 150°C.

ランやグルカンの転化率をそれぞれ算出し、Fig. 48 に示した。反応時間の増加に伴い、キシランの転化率が増加し、60 分で 76.7%に達し、グルカンの転化率に反応時間の影響が少なく、いずれも約 50.0%であった。

次に、振動式チューブ反応器を用いて、稲わらの糖化反応に及ぼす固体酸触媒の種類や反応温度等の反応条件影響を検討し、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った。各々の触媒を用いた稲わらの水熱糖化結果を Table 15 に示す。

## 2. 3. 2. 8 稲わらの水熱糖化における固体酸触媒の繰り返し利用

前述のように固体酸触媒を用いた稲わらの糖化反応の利点の一つは触媒の繰り返し利用である。固体酸を水熱糖化反応後に回収して、再度回収した触媒を用いたバイオマスの糖化反応を行った。反応温度 180℃、反応時間 3 時間、原料葦パルプ(アルカリより

Table 15 Results Obtained in Hydrolysis of Rice Straw Using Several Solid Acid Catalysts

Catalyst	Reaction	Yield of C5	Yield of C6	Yield of
	Conditions	Sugur (%)	Sugur (%)	Monosaccharide (g/kg)
MPS-1 <sup>a)</sup>	200°C/0.5h	47.7	29.4	214.1
Cat. C <sup>a)</sup>	150°C/3h	43.7	22.4	143.5
Cat. B a)	120°/6h	61.2	36.4	268.1
Cat. D <sup>a)</sup>	180°/0.5h	62.7	38.2	278.9
Cat. B b)	150°/1h	76.7	54.6	353.0

Note: The yield of C5 and C6 is calculated on the basis of xylan and glucan in rice straw, respectively, and the yield of total monosaccharide is calculated on the basis of rice straw.

# a) Shake-type tube reactor; b) 300mL autoclave

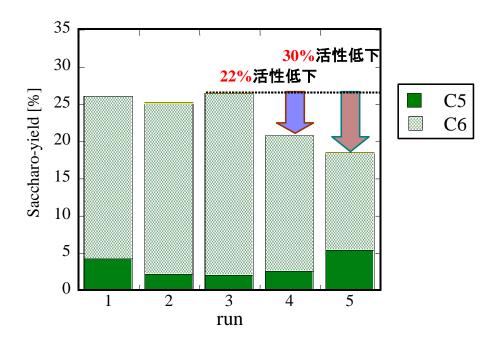


Fig. 49 Recycling of Solid acid catalyst SA-5 in hydrolysis of pulp at 180°C.

葦を脱リグニンしたもの)、そして固体酸触媒には固体酸 SA-5 を使用して行った。反応により生成した単糖類収率と反応回数の関係を Fig. 49 に示した。この結果、この固体酸触媒は繰り返し実験 3 回まで初期活性(単糖収率)を維持することがわかった。また、4、5 回目の反応においては単糖類全体の収率は減少しているが、生成物の C5 糖の生成量の増加が見られた。これは C5 糖の方が穏やかな反応状態でも進むという結果より、繰り返

Table 16 Reaction Condition and Data of Rice Straw Saccharification (14mesh)

Distilled water (g)	SA-2 (g)	Rice straw (g)	Reaction condition	Liquefaction yield (%)	Total acid (g/Kg)	Total monosaccharide (g/Kg)
30	1(run 1)	3	150°C/3h	39.27	35.26	148.66
30	1(run 2)	3	150°C/3h	30.67	16.56	119.81
30	1(run 3)	3	150°C/3h	26.13	15.42	101.22
30	1(run 4)	3	150°C/3h	22.87	13.50	35.68
30	blank	3	150°C/3h	21.31	18.76	33.93

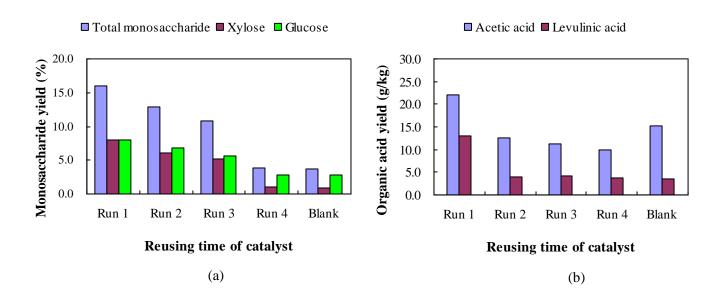


Fig. 49 Yields of Monosaccharide (a) and Organic Acid (b) in Rice Straw Saccharification for Reusing of SA-2.

し使用実験に使用するにつれて触媒の酸量が減少していることが考えられる。しかし、 現状の固体酸触媒でも活性の若干の低下が見られたため、数回の繰り返し使用には耐久 性が見出され、これからの新しい固体酸触媒調製法の可能性が示唆された。

次に、150℃/3時間での稲わらの水熱糖化反応における触媒の繰り返し使用の結果をTable 16及びFig. 49に示した。また、触媒がなし(Blank)の結果も示した。前述の葦パルプの場合より、稲わらの場合では、固体酸触媒の失活速度が速いことが分かった。これは、触媒から溶液への酸基の損失(溶出)と、葦パルプと比べると稲わらに大量に存在するアッシュによるものと考えられる。Table 2に示したように、約18%アッシュの量を含む稲わらにいろんな無機物質が含まれており、これらの化合物または未反応のリグニン類が固体酸触媒表面への凝集・付着により、触媒上の酸点が覆われるため、触媒が失

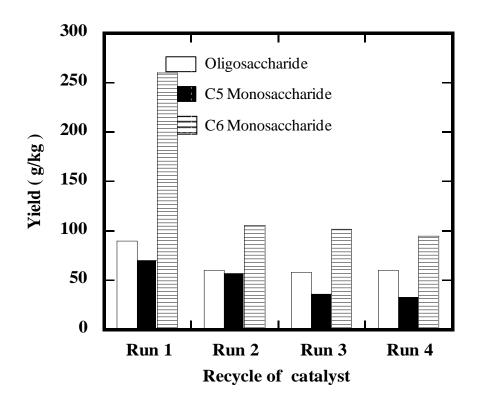


Fig. 50 Monosaccharides Yields in Hydrolysis of Rice Straw Using Cat. B Catalyst.

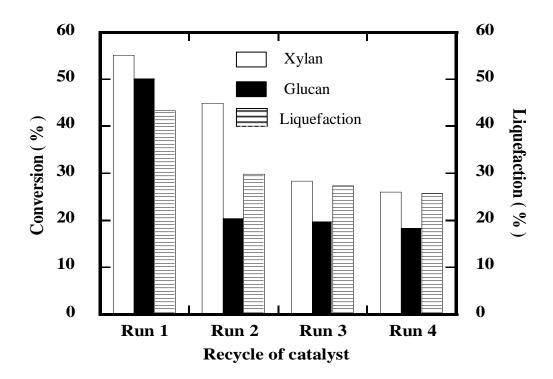


Fig. 51 Conversion of Xylan and Glucan, and Liquefaction Ratios in Hydrolysis of Rice Straw Using Cat. B catalyst.

活したと考えられる。撹拌速度の向上等で、触媒活性の再生方法を検討する必要があり、高い耐久性をもつ固体酸触媒の開発がこれからの課題である。

次に、固体酸触媒を水熱糖化反応後に回収して、再度稲わらの水熱糖化反応を行った。 反応器は振動式チューブ反応器で、反応条件は150℃、1時間、固体酸触媒は Cat. B であった。反応により生成した C5 糖、C6 糖およびオリゴ糖の収率と反応回数との関係を Fig. 50 に示した。また、それぞれの反応において、稲わらの液化率およびキシランとグルカンの転化率を Fig. 51 に示した。 Fig. 50 及び Fig. 51 に示したように、固体酸触媒 Cat. B の初期活性が高く、2 回目ではかなり失活し、約半分まで低下することが分かった。 一方、2 回目以降、繰り返し利用しても、ほとんど失活しなく、一定の活性が維持されることがわかった。これらの結果より、1 回目の水熱糖化反応において、固体酸触媒中の不安定なスルホ基が水溶液へ溶出し、触媒の酸量が減少するが、半分以上のスルホ基が

水熱糖化反応後も安定的に触媒に留まっていることが考えられる。これから、より高い 耐久性をもつ固体酸触媒の開発が必要であることがわかった。

#### 2. 4 考察

前述のように、固体酸触媒 SA-1 による稲わらの水熱糖化反応では、180℃/30 分で最も高い 25.7%の単糖収率を得た(使用した稲ワラの理論上の最大糖収率は 53.4%)。しかしながら、約 50%のヘミセルロースやセルロースがどうなっているかについてまだ不明である。つまり、約 50%のヘミセルロースやセルロースは十分に糖化されなく、未反応のままか、あるいは糖がさらに過分解して他の副生成物になってしまったかについて、更なる検討が必要である。前述のように、一部の反応条件下で、単糖類の以外、いくつかの有機酸が検出されたが、ここで、反応後の液体中の有機炭素量分析を行い、反応前後の試料の炭素収支を検討した。さらに、これらの結果に基づいて、固体酸による稲わらの水熱分解機構の解明を試みた。

#### 2. 4. 1 稲わらの水熱糖化反応における炭素収支

180℃で固体酸触媒 SA-3 を用いた稲わらの水熱糖化反応における稲わらの液化率の変化を Table 17 に示した。反応時間の増加に伴い、稲わらの液化率が約 20%から約 51%まで増大することがわかった。また、その際、生成した有機酸の収量を Fig. 52 に示した。主な有機酸はレブリン酸、酢酸及び蟻酸で、少量のグリコール酸、蓚酸及び乳酸も検出された。反応時間 30 分まですべての有機酸の生成量が低く、その後、有機酸、特にレブリン酸及び酢酸の生成量が反応時間の増加に伴い、顕著に増加した。この結果と Fig. 43 に示した全単糖収率の経時変化と比べると、反応時間 30 分まで、反応した稲わらは主に単糖類に転換され、その後反応時間の増加に伴い、単糖類から有機酸への変換反応速度が大きくなり、単糖収率が逆に減少することが分かった。

Table 17 Reaction Conditions and Results

Catalyst	Rice straw	Distillated water	Reactor	Reaction	Liquefaction yield
(1g)	(g)	(g)		condition	(%)
SA-3	3	30	TU	180°C/10min	20.00
SA-3	3	30	TU	180°C/30min	40.67
SA-3	3	30	TU	180°C/40min	41.67
SA-3	3	30	TU	180°C/1h	41.33
SA-3	3	30	TU	180°C/3h	45.33
SA-3	3	30	TU	180°C/6h	51.33

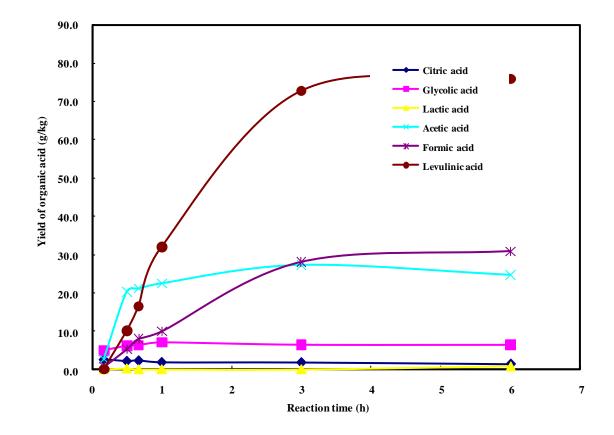


Fig. 52 Organic Acid Yields in Hydrolysis of Rice Straw Using SA-3 Catalyst.

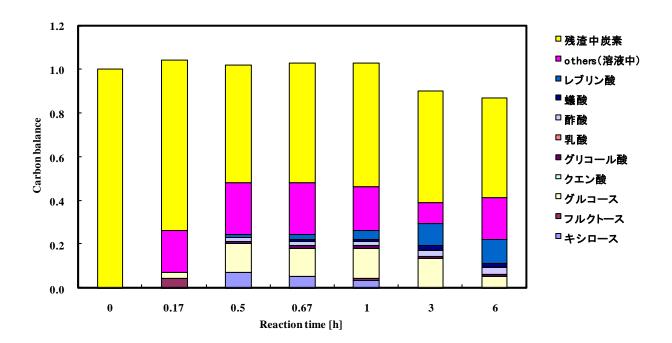


Fig. 53 Carbon Balance in Hydrolysis of Rice Straw Using SA-3 Catalyst.

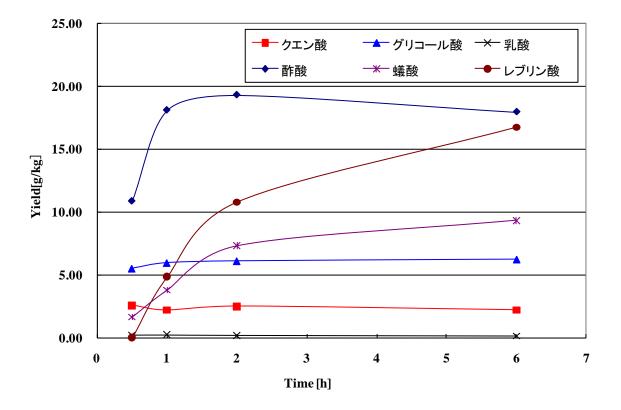


Fig. 54 Organic Acid Yields in Hydrolysis of Rice Straw Using SA-4 Catalyst.

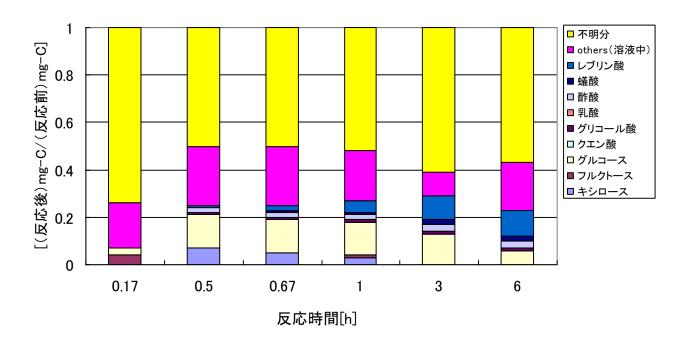


Fig. 55 Carbon Balance in Hydrolysis of Rice Straw Using SA-4 Catalyst.

Table 18 Reaction Conditions and Results

Catalyst	Rice straw	Distillated	Reactor	Reaction	Liquefaction yield
(1g)	(g)	water (g)		condition	(%)
SA-1	3	30	TU	180°C/10min	17.00
SA-1	3	30	TU	180°C/20min	30.67
SA-1	3	30	TU	180°C/30min	37.21
SA-1	3	30	TU	180°C/40min	41.67
SA-1	3	30	TU	180°C/1h	42.67
SA-1	3	30	TU	180°C/1.5h	43.67
SA-1	3	30	TU	180°C/2h	44.85
SA-1	3	30	TU	180°C/3h	44.99
SA-1	3	30	TU	180°C/6h	46.86

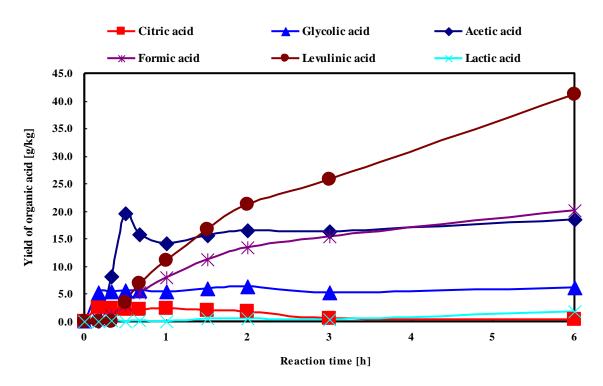


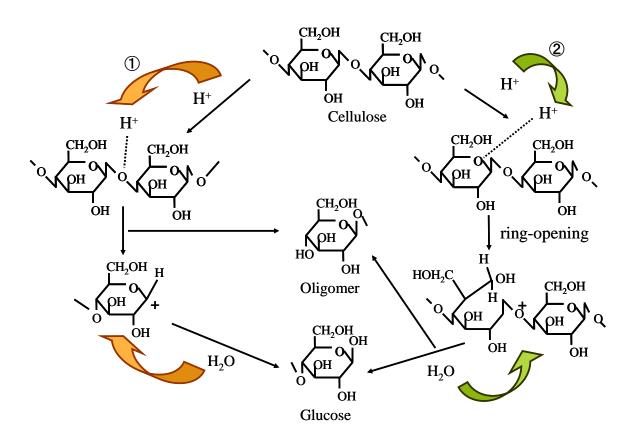
Fig. 56 Organic Acid Yieldx in Hydrolysis of Rice Straw Using SA-1 Catalyst.

同様に固体酸触媒 SA-1 及び SA-4 を用いた稲わらの水熱糖化反応における有機酸の収量および炭素収支の経時変化を Table 18 及び Fig. 54~Fig. 56 に示した。これらの固体酸触媒について、同様な傾向が得られた。

#### 2. 4. 2 稲わらの糖化反応機構

プロトンの存在下、セルロースの加水分解、つまりセルロース中の C-O-C 結合を解離することは、Scheme 1 に示したように二つのルートがある。プロトンが二つのグルコースユニットの間の酸素(ルート①)を、またはグルコースの環の酸素(ルート②)をそれぞれ攻撃できる。この反応は速い反応と考えられ、その次の水の添加反応は遅い反応と報告されている。この反応は不均一系反応であり、プロトンが歪んでいるセルロースのところまで、拡散し、初期的な素早い重合度減少を引き起こす。この重合度はセルロースサンプルの種類に依存し、約2-5%といわれている。一方、酸化処理等の前処理で

は、その初期重合度に影響を与える。本研究では、ブレンステッド型の酸が使用された場合、基本的に、固体酸触媒上のスルホ基から溶液にプロトンを放出し、Scheme 1 に示したような反応機構で、稲わら中のセルロースやヘミセルロースの加水分解反応は進行しているのではないかと思われる。



Scheme 1 Mechanism of Hydrolysis of Cellulose

次に、固体酸による稲わらの水熱糖化における有機酸の生成反応について考察する。 一般的に、単糖類の過分解より、有機酸が生成されると考えられる。ここで、C5 糖、C6 糖が分解後、どの様な酸に変化するのかを知るために、キシロース及びグルコースの標 準試料をそれぞれ用いて、固体酸水熱処理における生成する有機酸を調べた。Fig. 57 に グルコースを用いた場合、水熱分解による生成物及び溶存した有機炭素量を示した。こ の結果より、グルコースは主にレブリン酸及び蟻酸に転換され、反応時間の増加に伴い、少量の酢酸や乳酸も生成されることがわかった。Fig. 58 にキシロースを用いた場合、水熱分解による生成物及び溶存した有機炭素量を示した。キシロース由来の有機酸が主に酢酸、蟻酸、レブリン酸であった。また、反応後の溶液に不溶化分の生成も多かった。また、反応時間の増加に伴い、グルコース、キシロースは減少し、レブリン酸などの有機酸の増加、溶存有機炭素の減少の傾向が見られた。この結果は、稲ワラの固体酸水熱糖化の結果と一致した。その結果、Scheme 2 に示したような固体酸触媒による稲わらの水熱糖化における有機酸の生成機構を提案した。ヘミセルロースが加水分解による生成したキシロースは過分解して酢酸及び蟻酸になり、セルロースが加水分解による生成したグルコースは過分解してレブリン酸及び蟻酸になる。また、糖化反応がさらに進むと、プロピオン酸、グリコール酸プロピオン酸等も生成される。

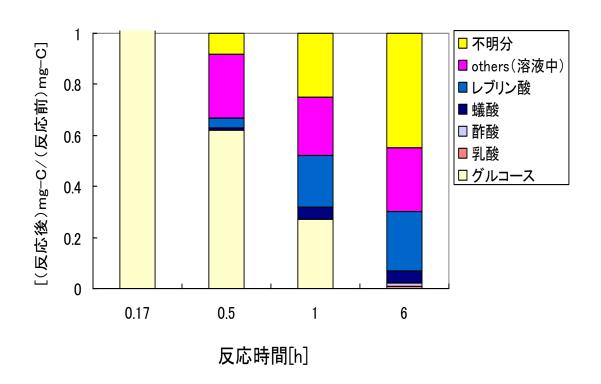


Fig. 57 Carbon Balance in Hydrolysis of Glucose Using SA-4 Catalyst.

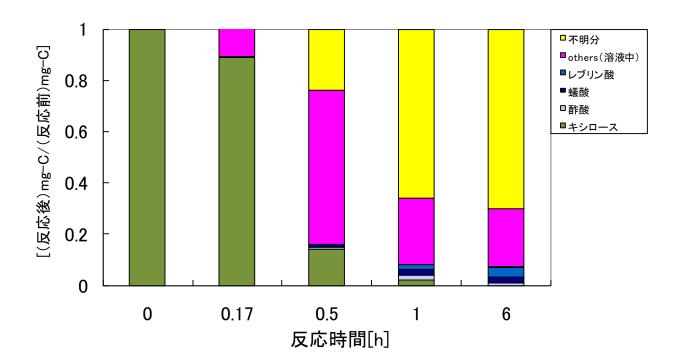
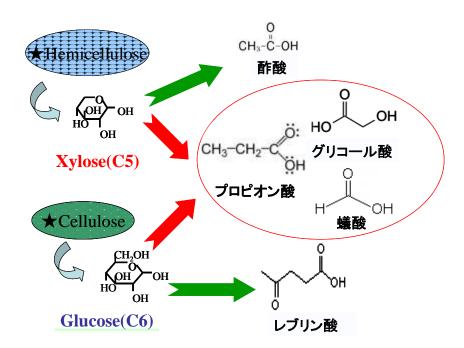


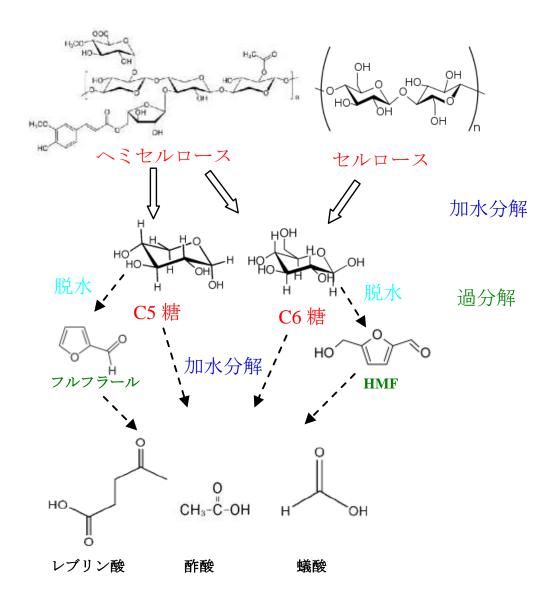
Fig. 58 Carbon Balance in Hydrolysis of Xylose Using SA-4 Catalyst.



Scheme 2 Mechanism of Hydrolysis of Rice Straw Using Solid Acidic Catalyst

これより、さらなる高収率を得るためには、糖化による糖生成を促進し、過分解による糖の減少は抑制する高い選択性固体酸触媒が必要であることが示唆された。

前述のように、本研究では、ブレンステッド型の固体酸が使用された場合、基本的に、 固体酸触媒上のスルホ基から水溶液にプロトンを放出し、無機酸触媒を用いた場合と同様にプロトンより、稲わら中のセルロースやヘミセルロースの加水分解反応は進行していると考えられる。一方、Scheme 3 に示したように、ヘミセルロースやセルロースからの加水分解生成物であるキシロースやグルコースの一部が酸触媒の存在下脱水反応より



Scheme 3 Mechanism of Hydrolysis of Rice Straw Using Solid Acid Catalyst.

フルフラールや HMF に転換される。さらに加水分解反応より、有機酸類に転換される。また、セルロースよりへミセルロースが加水分解しやすく、C6 糖より C5 糖のほうが分解しやすい。また、Fig. 30 及び Table 7 に示したように、反応温度が高く、反応時間が長く、つまり反応条件が厳しくなると、稲わらの液化率、つまり全体の転化率が増加するが、単糖収率があまり変わらなく、Fig. 31 に示したように HMF や有機酸類が増加した。これらの結果は、一段の固体酸加水分解反応では、加水分解しやすいへミセルロースと加水分解しにくいセルロースの糖化を同時に最大化することが非常に難しいことを示唆した。

### 2.5 結論

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。その結果、エージング時間が長くなるほど、触媒の表面積と細孔体積と酸量ともに大きくなるが、エージング温度が高くなると、表面積や酸量が小さくなることがわかった。また、セルロースの水熱分解において、90℃/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。また、120-180℃、10分-12時間での各々の固体酸を用いた稲わらの直接水熱糖化を行った。その結果、固体酸 SA-1 を用いた 180℃、30分の条件下で、最も高い 25.7%の単糖収率を得た。

(2) 市販または調製した固体酸を用いて、120-180℃、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℃、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) 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、エタノール還流で鋳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、セルロースの水熱糖化活性と合わせて、固体酸触媒の水熱糖化活性は固体酸触媒の酸量に大きく依存することがわかった。

(2) 150~220℃、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℃/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。