

バイオ燃料合成を意図した超音波照射の有効利用によるセルロースの高効率糖化手法に関する研究

プロジェクト代表者：関口 和彦（大学院理工学研究科・助教）

1. はじめに

セルロース系バイオマスの糖化は、非食糧資源からバイオ燃料（エタノール）を生産するための原料確保の観点から大変重要視されており、枯渇性資源である石油に取って代わる新たな化学工業プロセスである。セルロース系バイオマスは、リグニンとヘミセルロースによりセルロースが保護された構造をしており、バイオエタノール製造のためにはこの保護を外し、セルロース等をグルコースに分解しなければならない。既存の糖化技術である硫酸糖化は、反応条件が厳しく廃硫酸の回収・処理が問題であり、酵素糖化は、反応時間が長く経済性の問題がある。

そこで本研究では、セルロース系バイオマスの糖化反応において、回収・再利用が可能な固体酸触媒および超音波照射を併用した系について固体酸の最適条件の検討を行った。また、既存の濃硫酸法と比較することで、本手法の有用性ならびに糖化効率に与える諸因子の影響についても調査した。

2. 実験装置および方法

本研究で使用した超音波照射を可能とした糖化反応装置の概略図を Fig. 1 に示す。反応器上部よりホーン型超音波振動子(Digital Sonifier Model 450D、BRANSON、20kHz)を挿入し、反応溶液に直接超音波を照射する。まず、糖化効率を比較するにあたり、基本となる硫酸糖化について基礎的な検討を行った。実験条件は、微結晶性セルロース 1.7 g (MERCK、粒径 > 50 μm 、初期基質濃度 10 g/L)、30-80 %硫酸 170 mL、反応温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 、反応時間 3 時間である。所定時間にて反応溶液の上澄みから得られたサンプルは、反応の進行を防ぐために直ちに分析を行った。セルロースからの糖の生成量評価としては、全糖濃度を測定するフェノール硫酸法を用いた。

次に、固体酸触媒および超音波の直接照射によるセルロースの糖化反応を行った。超音波照射は、溶液内を 80 $^{\circ}\text{C}$ に温度制御するため、パルス超音波照射(0.5 sec, Amplitude = 50 %)により行った。実験条件は微結晶性セルロース 1.7 g、固体酸触媒 5.1 g、水 170 mL、反応温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 、反応時間 3 時間である。使用した固体酸触媒はニオブ酸(Nb_2O_5)、リンタングステン酸($\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、Nafion NR50、Amberlyst-15 である。ニオブ酸およびリンタングステン酸は酸触媒反応における代表的な無機固体ブレステッド酸であり、Nafion NR50 および Amberlyst-15 は SO_3H 基の密度が高く、様々な反応において高活性を示す高分子化合物の固体酸である。分析方法は上記と同様であり、得られたサンプルは 5 分間、4000 rpm の条件にて遠心分離を行い、上澄み液を分析した。また、反応終了後のサンプル中の残渣に対して、電子顕微鏡(SEM)による表面観察を行った。

3. 結果と考察

3.1 硫酸糖化

80 %硫酸を用いた場合、最終的な全糖濃度は約 4 g/L となり、30 %硫酸の場合は約 1 g/L となった。初期セルロース濃度が 10 g/L であるため、80 %、30 %硫酸の全糖濃度の収率はそれぞれ約 40、10 %であり、全糖濃度は硫酸濃度に依存する結果を得た。

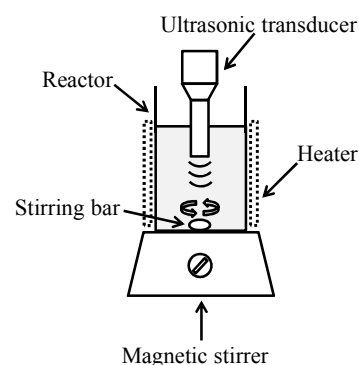


Fig. 1. Schematic of the saccharification

3.2 固体酸糖化

まず、超音波照射無しの条件にて糖化実験を行ったが、セルロースからの糖生成は全く確認されなかった。次に、超音波の直接照射を併用して固体酸糖化を行った際の実験条件を Table 1 に、全糖濃度の経時変化の結果を Fig. 2 にそれぞれ示す。

ニオブ酸を使用した場合、最終的な全糖濃度は約 4 g/L となり、80 % の高濃度硫酸と同等の収率(40 %)を得ることができた。また、Nafion NR50 の場合は、約 2.5 g/L となり収率は 25 % 程度であった。一方、リンタンングステン酸および Amberlyst-15 を使用した場合は、顕著な糖生成を確認することはできなかった。これより、ニオブ酸は 80 % 硫酸と同程度の触媒能を示し、Nafion NR50 は中程度の触媒能を示したと言える。

Table 1 に示した酸強度 (H_0)によると、濃硫酸の H_0

は-11、ニオブ酸の H_0 は-5.6、Nafion NR50 の H_0 は-11 ~ -13、Amberlyst-15 の H_0 は-2.2 である。これより、 H_0 の低い固体酸の使用が本系では重要であると言える。また、80 %硫酸と同程度の触媒能を示したニオブ酸の粒径は約 1 μm であり、Nafion NR50 の粒径は約 2 mm である。ニオブ酸は Nafion NR50 よりも H_0 が大きい、粒径が小さいためにセルロースと効率よく接触でき、高い糖生成率が得られたものと推察された。

3.3 固体酸糖化における SEM 観察

固体酸触媒の酸強度と粒径の効果を確認するために、サンプル中の残渣の SEM 観察を行った。その結果を Fig. 3 に示す。(a)は未処理のセルロースであり、比較的大きい繊維構造を示している。(b)はニオブ酸における実験残渣であり、セルロースの繊維構造が破壊されて均一となり、粒径の小さいニオブ酸が構造内部に入り込んでいるのが分かる。(c)はリンタンングステン酸の実験残渣であり、ニオブ酸ほどではないがセルロースが細かく切断されている様子が確認できる。以上より、粒径のより小さい固体酸を使用することで、より効果的にセルロース分子を微細化、糖化できる可能性が示唆された。

4. まとめ

セルロースの糖化プロセスにおいて超音波と固体酸触媒の併用効果が示されたことから、今後、超音波の周波数や照射条件を最適化することで、本手法のセルロース系実バイオマスへの応用が期待できる。

【講演】

Y. Tahara, K. Sekiguchi, Q. Wang, Fundamental study on a biomass saccharification process using an ultrasonic wave and a solid acid catalyst,

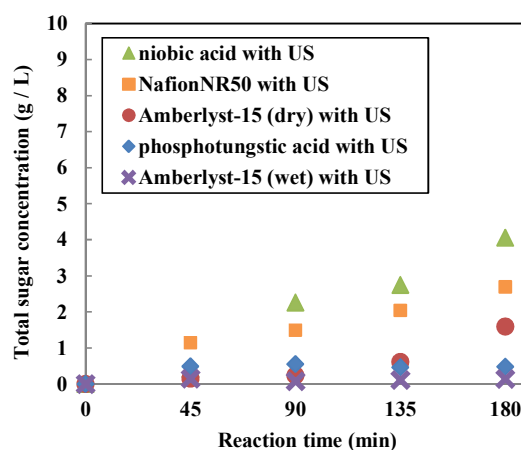


Fig. 2. Time courses of total sugar concentration in acid saccharification reaction of cellulose with various solid acid catalysts using ultrasonic irradiation

Table 1 Experimental conditions^a

solid acid catalyst	particle size	maximum acidity $H_0^{4,5)}$	US
niobic acid	2 μm	-5.6	direct
phosphotungstic acid	15 μm	-13.2	direct / -
Amberlyst-15 (wet)	1 mm	-2.2	direct / -
Amberlyst-15 (dry)	1 mm	-2.2	direct / -
Nafion NR50	3 mm	-11 to -13	direct / -
niobic acid (milled)	1 μm	-5.6	direct
phosphotungstic acid (milled)	1 μm	-13.2	direct

^a Catalyst, 5.1 g; cellulose, 1.7 g (starting substrate concentration = 10 g / L); distilled water, 170 ml; reaction temperature, 80 °C; reaction time, 3 h.

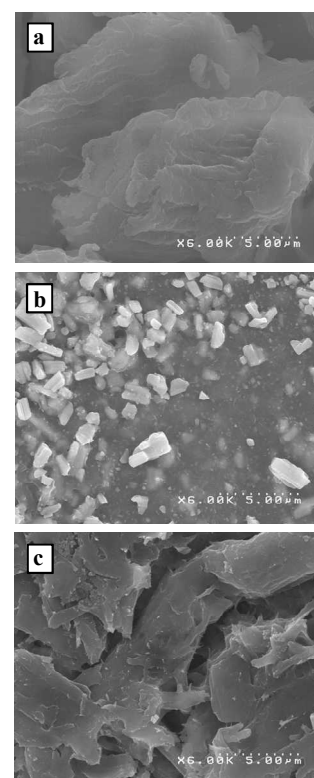


Fig. 3. SEM images of samples.

