

加熱粉碎と固体酸触媒による バイオマスの糖化反応

高野 一史
Kazufumi Kohno
山本 泰三
Taizo Yamamoto

神谷 斉
Hitoshi Kamiya
上坊寺 亨
Toru Joboji

概要

微結晶セルロースおよびサトウキビバガスを加熱式遊星回転ボールミルで粉碎することにより、水溶化することを見出した。さらに、各可溶化液を固体酸触媒で加水分解することにより、高収率で単糖が得られることが分かった。

1. はじめに

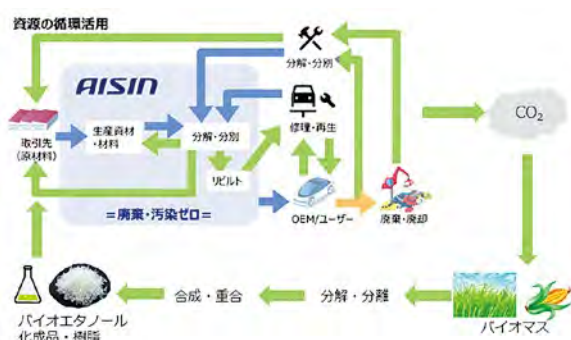


図1 Utilization of biomass in resource circulation¹⁾.

二酸化炭素（以下、CO₂）の排出は、製造事業活動だけではなく、アイシンが掲げる「資源の循環活用」活動においても起こる。一方、バイオマスは空気中のCO₂を取り込み光合成によって固定する唯一の有機物からなる再生可能資源である。したがって、バイオマスを効率的に分解・分離処理し、化学変換が達成できれば、排出したCO₂を回収再利用でき、かつ化石資源から合成される化学品・プラスチックの代替や、より高機能の物質の創出が可能となり、カーボンニュートラルに貢献できる。さらに、バイオマスから合成した化学品・プラスチックを「資源の循環活用」し続けることによって実質的にCO₂を固定化できカーボンネガティブを達成できる（図1）。

バイオマス資源活用において、地球上で最も大量にある有機化合物であるセルロースを活用することは必然である。しかしながら、セルロースは分子内・分子間水素結合によって剛直な結晶構造を有し、一般的な溶媒に不溶であるため、そのまま加水分解することが難しい²⁾。

一方、ボールミルなどの機械的処理によってセルロースを非結晶化することにより、セロオリゴ糖やグルコースまで分解できることが報告されている^{2, 3)}。

我々は微結晶セルロースの加熱粉碎によって無触媒でセルロースを水溶化させ、固体酸触媒によって加水分解することにより、高収率で単糖が得られることを見出した⁴⁾。さらに、一般的に廃棄・焼却処分される非可食系バイオマスであるサトウキビバガスにおいても、加熱粉碎によって無触媒で構成する有機物を水溶化することができ、さらにその可溶化液に含まれるセロ及びキシロオリゴ糖から単糖変換できることを見出したので報告する（図2）。

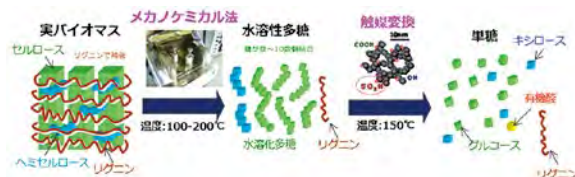


図2 Hydrolysis process of biomass by heat ball milling and solid acid catalyst.

2. 実験

微結晶セルロース(Merck)あるいはサトウキビバガス0.3 gをφ5 mm ZrO₂製ボール 75 gとともに容積45mL ZrO₂製容器に入れ、加熱式遊星回転ボールミル(LP-M2H:伊藤製作所)にて所定温度で粉碎した(回転数300 rpm)。得られた粉末に純水 20 mlを添加し水溶成分を抽出後、0.25 μm PVDFフィルターで不溶分をろ過した。可溶化成分を全有機体炭素計(TOC: Total Organic Carbon, 島津製作所製TOC-L CPH)により定量した。

各種可溶化水溶液（0.3 wt%, 5 ml）と固体酸触媒としてスルホン化活性炭（フタムラ化学製ZP、スルホン酸量：0.8 mmol/g）15 mgをオートクレーブ（オーエムラボテック製MR28）に入れ、150℃で所定の時間加熱した。得られた混合物を0.25 μ m PVDFフィルターを通して固体触媒をろ別し水溶成分を高速液体クロマトグラフ（HPLC：High Performance Liquid Chromatography, 島津製作所製LC-20）で糖成分を定量した。

サトウキビバガスの糖構成は、硫酸分解により得られた単糖をHPLCにより定量分析した（図3）。さらに、硫酸分解によって得られたリグニンは、酸不溶性成分を残渣重量から算出し、酸可溶性成分を分光光度計にて定量した。また、水分および灰分はサトウキビバガスの熱重量減少にて定量した。

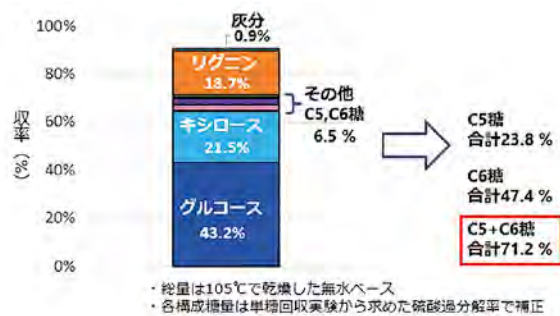


図3 Composition of bagasse.

3. 結果と考察

3.1 加熱式遊星回転ボールミルによるバイオマスの可溶化

3.1.1 微結晶セルロース

加熱式遊星回転ボールミルを用いた微結晶セルロースの可溶化における粉碎温度及び処理時間の影響について検討した（図4）。セルロースは室温では全く可溶化しなかったのに対して、150℃では時間を追うごとに可溶化が進行し12時間で100%可溶化することが分かった。また、200℃では1時間程度で90%以上可溶化することが分かった。したがって、セルロースに対して粉碎エネルギーとともに熱エネルギーを加えることでセルロースの分解が促進され水溶性オリゴ糖になったと考えられる。

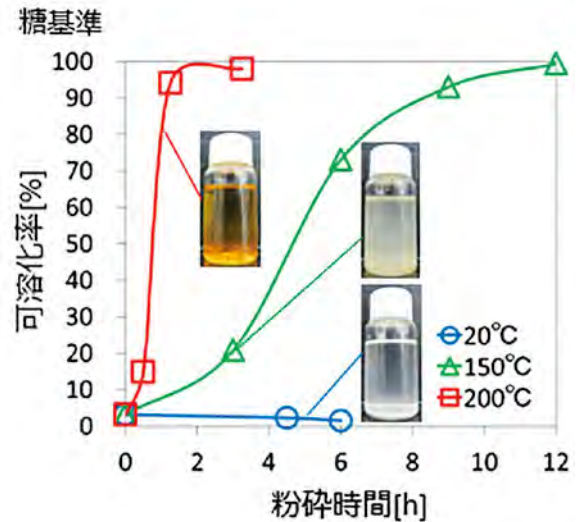


図4 Solubilization of cellulose by heat ball milling. Reaction conditions: cellulose (0.3 g), ϕ 5 mm ZrO_2 ball (75 g), 300 rpm.

3.1.2 サトウキビバガス

加熱式遊星回転ボールミルを用いたサトウキビバガスの可溶化における粉碎温度及び処理時間の影響について検討した（図5）。セルロースでの検討結果をもとに加熱温度を200℃として粉碎したところ、3時間で30%が最大となり、その後可溶化率は低下し不溶化反応が進行することが分かった。そこで加熱温度を検討したところ、160℃で糖基準130%以上、サトウキビバガス全有機物基準95%の可溶化率が得られることが分かった。このことから、セルロースのみの場合、多くの熱エネルギーを加えても、粉碎時間を最適化することで不溶化反応を抑制することができるが、サトウキビバガスのような実バイオマスの場合、主成分であるセルロースに加え、ヘミセルロースおよびリグニンが含まれ、各成分のメカノケミカル分解反応および不溶化反応の反応性が異なるため、不溶化反応が起こりにくい比較的低い粉碎温度が最も高い可溶化率を示したと考えられる。

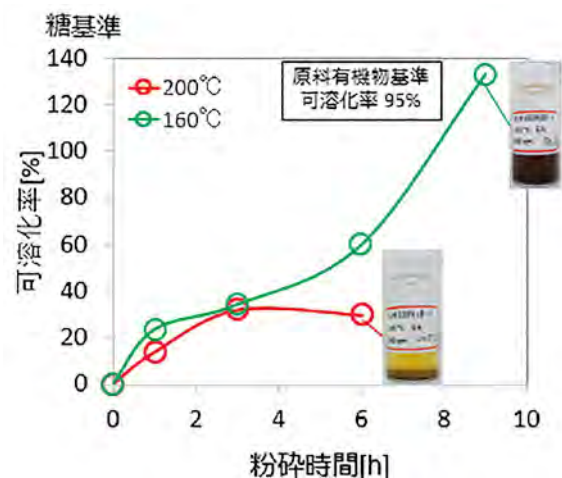


図5 Solubilization of bagasse by heat ball milling. Reaction conditions: bagasse (0.3 g), ϕ 5 mm ZrO_2 ball (75 g), 300 rpm.

3.2 固体酸触媒による糖化反応

3.2.1 微結晶セルロース

セルロースの糖化反応に用いる触媒として、まず思い浮かべるのは硫酸であるが、1) 液体強酸で危険である(腐食、やけどなど)、2) 装置腐食性がある(耐腐食装置コスト増)、3) 回収再利用ができない(高コスト)、4) 中和が必要である、5) 硫酸塩が発生する(廃棄物発生)、ということから、安全性が低く環境負荷が大きい。したがって、腐食性がなく分離回収が容易であり、中和工程も必要なく、廃棄物が発生しない固体触媒を選択することはサステナブルな化学プロセスにおいて必然である。

セルロースの糖化反応において、数多くの固体触媒が開発されている中で⁵⁾、カーボン系固体触媒はセルロースとの親和性が高く、高効率で糖化反応が進行することが報告されている⁶⁾。そこで今回、カーボン系固体触媒の中で酸性度が高いスルホン酸基を持つスルホン化活性炭を用いることとした。

固体酸触媒であるスルホン化活性炭を用いてセルロースの糖化反応を行った(図6)。加熱粉碎していない微結晶セルロースをそのまま用いた場合、6時間反応させても糖収率17%であったのに対して、200℃で3時間粉碎して得られたセルロース可溶液を用いた場合、1時間で糖収率48%と加熱粉碎していないセルロースでの糖収率を大きく超えることが分かった。さらに、6時間で糖収率89%となり、可溶化することで水溶性オリゴ糖と固体触媒との接触効率が飛躍的に高まり、効率よく糖化反応が進行することが示唆された。

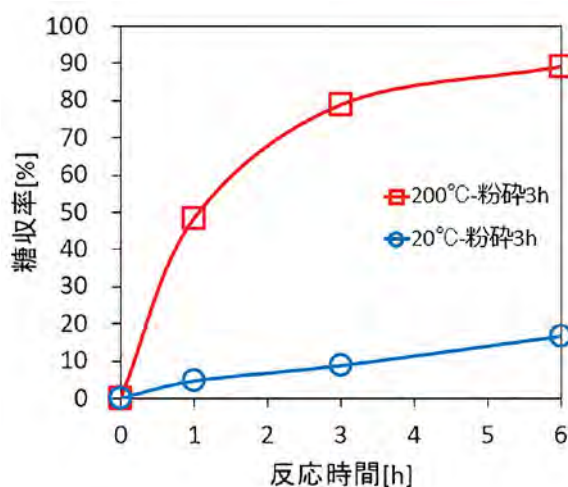


図6 Yields of sugars from cellulose using solid acid catalyst. Reaction conditions: milled cellulose (0.015 g), catalyst(0.015 g), 150 °C, H₂O(5 ml).

3.2.2 サトウキビバガス

スルホン化活性炭を用いてサトウキビバガスの糖化反応を行った。160 °Cで粉碎して得られた可溶化液は、セルロース可溶化液と同様に、効率よく糖化反応が進行し、グルコース50%、キシロース31%と単糖が合計81%で得られることが分かった(図7)。一方、室温粉碎したサトウキビバガスからは、グルコース6%、キシロース27%と単糖は33%しか得られなかった(図8)。また、室温粉碎した可溶化液の糖化反応において、サトウキビバガスはセルロースよりもグルコース収率が低いことが分かった。これは実バイオマスを構成するリグニンがセルロースの周りを覆うように結合しているため、固体酸触媒がセルロースに接近できないことが影響していると考えられる。したがって、加熱粉碎は、実バイオマスの構造を分解することでリグニン、セルロース及びキシランの水溶化及び低分子量化に対して大きく寄与し、特にセルロースの固体触媒との反応性を大きく向上させることが分かった。

糖基準

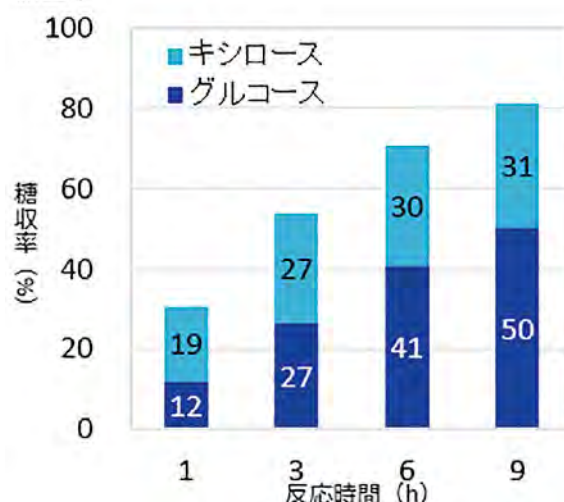


図7 Yields of sugars from water-soluble products using solid acid catalyst. Reaction conditions: heat milled bagasse (0.015 g), catalyst(0.015 g), 150 °C, H₂O(5 ml).

糖基準

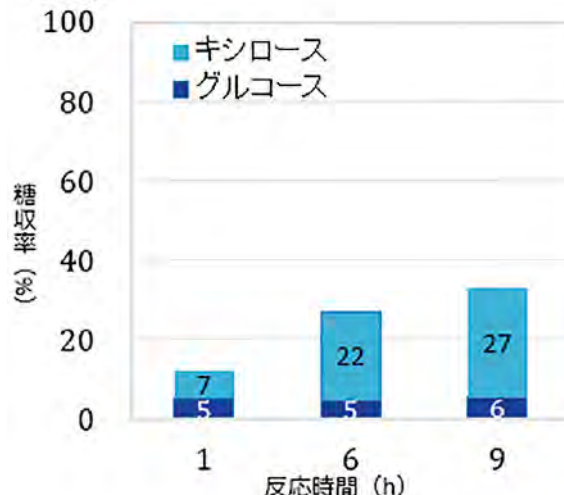


図8 Yields of sugars from bagasse using solid acid catalyst. Reaction conditions: milled bagasse (0.015 g), catalyst(0.015 g), 150 °C, H₂O(5 ml).

4. おわりに

非可食系バイオマスを再生可能資源として活用するためには、実バイオマスの組成構造を構成するセルロース、キシランおよびリグニンの単位分子構造を維持したまま分解する必要がある。本稿では粉碎に熱エネルギーを加えることで触媒なしにメカノケミカル反応によりセルロースおよびキシランの分解が進行し、リグニンを含めて実バイオマスを可溶化することを見出した。加熱粉碎によって得られたオリゴ糖可溶化液は、室温粉碎溶液と比較して固体酸触媒との反応性が飛躍的に向上することを提示することができた。

今後は、サトウキビバガス以外の実バイオマスへの適用、可溶化したリグニンの活用、化石資源代替物質製造法を見出し、カーボンニュートラル、さらにはカーボンネガティブを目指した実バイオマスの資源活用によって循環型社会の構築に貢献していきたい。

最後に本研究遂行にあたり、北海道大学 触媒科学研究所 物質変換研究部門 福岡 淳教授（兼アイシン-北大R&Dラボ 研究総括）、シュロトリ アビジット助教、パライヤヤティ ナレシュ博士研究員、東京大学大学院 総合文化研究科 先進科学研究機構 小林 広和准教授に多大なるご協力を頂いた。ここに篤くお礼申し上げます。

なお本稿は、一般社団法人触媒学会 第132回触媒討論会での講演「加熱粉碎と固体酸触媒によるバイオマスの糖化反応」をもとに執筆したものです⁷⁾。

参考文献

- 1) [サステナビリティ説明会 2022, カーボンニュートラル資料] より
P9「資源の循環活用」引用一部改変
- 2) A.Fukuoka, D. L. Dhepe, Angew. Chem. Int. Ed., 45, 5161(2006).
- 3) H.Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, ChemSusChem, 3, 440 (2010); H. Kobayashi, M. Yabushita, T. Komanoya, K. Hara, I. Fujita, A. Fukuoka, ACS Catal., 3, 581 (2013).
- 4) 上坊寺, 白石, 高田, 第114回触媒討論会 A, 1103 (2014)
- 5) Y-B. Huang, Y. Fu, Green Chem., 15, 1095 (2013); M. Zeng, X. Pan, Catal. Rev. 64, 445 (2022).
- 6) S. Sugauma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, J. Am. Chem. Soc., 130, 12787 (2008); A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, Green Chem., 10, 1033 (2008); 小林, SHROTRI, 福岡, 触媒, 65, 1 (2023).
- 7) 高野, 神谷, 上坊寺, 第132回触媒討論会 A, 1120 (2023).

筆者



高野 一史

先進開発部 グリーンエネルギー開発室
バイオマス資源化グループに従事
北海道大学にて、アイシン-北大R&Dラ
ボでバイオマス化学変換開発に従事



神谷 斉

先進開発部 グリーンエネルギー開発室
バイオマス資源化グループに従事
メカノケミカルによるバイオマス活用に
従事



山本 泰三

先進開発部 グリーンエネルギー開発室
バイオマス資源化グループに従事
北海道大学にて、アイシン-北大R&Dラ
ボで糖化反応触媒開発に従事



上坊寺 亨

先進開発部 グリーンエネルギー開発室
バイオマス資源化グループリーダー