

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05684

研究課題名（和文）自己触媒加水分解によるバイオマスからの糖製造技術の開発

研究課題名（英文）Glucose production from biomass by autocatalytic hydrothermal hydrolysis

研究代表者

藤本 真司（Fujimoto, Shinji）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：40415740

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：エタノールや化学品の原料となるグルコース等の糖の製造について、製造コスト削減の観点から、従来の動力負荷、触媒、薬品、酵素を用いる技術の延長とは異なったアプローチとして、酸化としては比較的低温での空気酸化によりバイオマス内部の酸性官能基量を増加させ、その酸性官能基を自己触媒として機能させてセルロースの加水分解を促進させる新規な方法の開発を目指した。200℃程度の空気酸化ではセルロースの大部分を保持しつつ、酸性官能基量を増加することができ、後段の水熱処理においてセルロースの加水分解が促進されることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グルコースのような糖はエタノールや化学品の原料となることから、バイオマスからのグルコース製造プロセスは低炭素社会を実現する有用な技術の一つであるが、従来の手法では、粉碎動力、薬品、触媒、酵素にコストがかかることから実用化に至っていなかった。本研究では、それらの要因を除いた新規な手法の開発を目指したもので、社会的意義が大きい。また、従来よりも低い温度の200℃程度での空気酸化におけるバイオマス中の酸性官能基の挙動を明らかにしたことは学術的にも意味がある。

研究成果の概要（英文）：From the viewpoint of cost reduction in the sugar production from biomass, develop a new method as an approach different from the conventional technology. In the method, air oxidation at a relatively low temperature increases the amount of acidic functional groups on the biomass, and the acidic functional groups function as autocatalytic hydrothermal hydrolysis of cellulose. It was confirmed that the amount of acidic functional groups could increase by air oxidation at about 200 °C without significant loss of cellulose, and that the hydrolysis of cellulose was promoted in the subsequent hydrothermal treatment.

研究分野：化学工学

キーワード：バイオマス セルロース グルコース 水熱処理 自己触媒

1. 研究開始当初の背景

グルコースはエタノールや化学品の原料になることから、バイオマスからのグルコース製造プロセスは低炭素社会を実現する有用な技術として、長年研究開発が行われている。バイオマスは、主たる構成成分のセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンが強固に結合した構造となっており、セルロースを糖化してグルコースを得るためには、まずその安定構造を壊して糖化を進行しやすくする必要がある。この目的で、物理的・化学的な前処理と、その後の酵素糖化を組み合わせたプロセスについて、多くの研究が進められてきている。しかしながら、粉碎等の物理的な前処理では、粉碎動力等が必要となり、その分エネルギーコストが増大する。また、化学的な前処理では使用される酸やアルカリの薬品、除去・回収・再利用プロセス等が必要となり、やはり付加的なコストがかかる。さらに、後段の酵素糖化においても、酵素自体が高価という大きな問題がある。

一方で、セルロースは酸により直接的に加水分解することもできる。活性炭等の炭素材料は、空気酸化することで表面上に酸性官能基量が増加することが知られており、この酸化処理活性炭を固体触媒として利用し、水熱処理することでセルロースの加水分解が進行することが既に報告されている(A. Shrotri et al., 2016)。しかしながら、この方法ではセルロースと固体触媒の接触性が重要となり、粉碎混合等の付加的なプロセスが必要となる。

このような問題から、酵素や触媒を用いるバイオマスの糖化法の製造コストは未だ実用化レベルに至っていない状況であった。製造コスト削減の観点から、従来のように動力負荷、触媒、薬品、酵素を用いる技術の延長とは異なったアプローチとして、その要因を除いた全く新規なプロセスを構築する必要があると考えた。

2. 研究の目的

セルロースが酸により加水分解されること、炭素材料は酸化により酸性官能基量が増加すること、およびバイオマスの構成成分の分解温度に違いがあることの3点に着目して、セルロースの熱分解温度(240~340℃ (バイオマスハンドブック 2002))より低い200℃程度の酸化としては比較的低温で空気酸化させることにより、セルロース成分を保持しつつバイオマス内部の酸性官能基量を増加させ、後段の水熱処理でその酸性官能基を自己触媒として機能させて、セルロースの加水分解を促進させるという新規でシンプルなバイオマスからのグルコース製造方法を着想した。

しかしながら、本法での空気酸化温度は、従来の活性炭等の酸化温度が400~500℃ (A. Shrotri et al., 2016))であることと比べると非常に低く、これまでに200℃程度での空気酸化によるバイオマス中の酸性官能基量の変化や、それにより強化される自己触媒機能について、系統的に研究された例はほとんどない状況であった。

そこで本研究では、比較的低温での空気酸化によるバイオマス内部の酸性官能基生成と、生成した酸性官能基の水熱処理におけるグルコースの加水分解触媒としての機能を確認することを目的とした。また、異なる樹種への適応、農業残渣や食品残渣等の木質以外のバイオマス種への適応についても検討することを目的とした。

3. 研究の方法

・低温での空気酸化による構成成分の変化

本法では、空気酸化を施してもバイオマス中のセルロースが保持されるかが重要となる。そこで、バイオマスの主な構成成分である、セルロース、ヘミセルロース、リグニンおよび実バイオマスをそれぞれ空気酸化して、その重量変化から損失量を見積もった。また、実バイオマスについては72%硫酸法を行い、サンプル中の構成成分の変化についても分析した。

・酸性官能基量の生成挙動

サンプル中の酸性官能基量を Boehm 滴定法により測定して、酸性官能基の増減について分析した。

・水熱加水分解の可能性

空気酸化したサンプルおよび、比較として未処理のサンプルに対して、水熱処理を行い、生成物の性状を分析することでセルロースの加水分解の促進について検討した。

4. 研究成果

(1) 構成成分の空気酸化挙動の把握

試薬のセルロース、ヘミセルロース、リグニンの空気酸化特性を調べた。ヘミセルロースとしてキシラン、リグニンとしてアルカリリグニンをを用いた。図1に示すように、180~200℃、2時間の空気酸化での重量減少はヘミセルロースが最も大きく、次いでリグニンであった。セルロー

スではほとんど重量減少は見られなかった。この温度域では主に、ヘミセルロースとリグニンにおいて一部の構造変化が生じている可能性が示された。

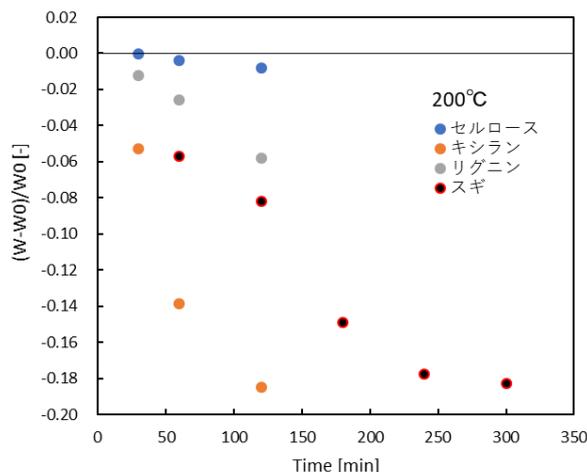


図1 空気酸化によるサンプルの重量変化

次に酸性官能基であるヒドロキシ基、ラクトン基、カルボキシ基を対象として Boehm 滴定法で定量した。図2に示すように、セルロース中の酸性官能基はヒドロキシ基が主で約94%であり、ラクトン基やカルボキシ基はほとんど含まれないことを確認した。また、セルロース中の酸性官能基量は200°Cの空気酸化によりカルボキシ基が生成された。一方、未処理のヘミセルロースではヒドロキシ基が90%程度であった。このヘミセルロースを200°Cで空気酸化すると酸性官能基量は3倍以上に増加した。特にカルボキシ基の増加が顕著であり全酸性官能基の約50%を占めた。

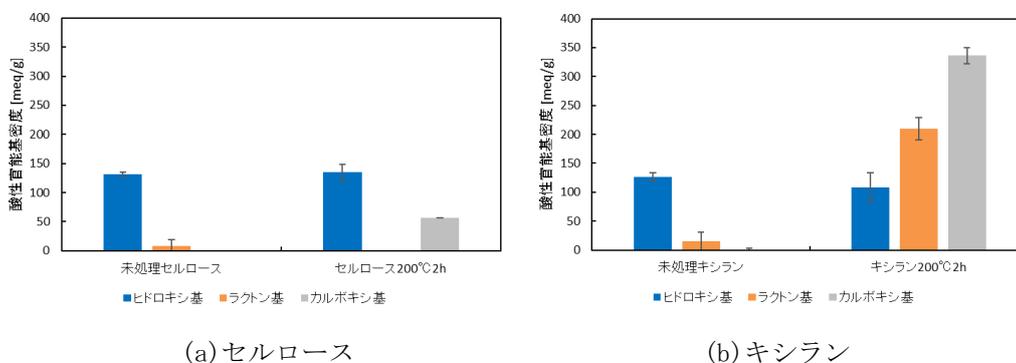


図2 セルロースとキシラン中の酸性官能基量

以上のことから、試薬を用いた200°C程度の空気酸化では、セルロースの大部分が保持されることがわかった。また、水熱処理においてセルロースの加水分解触媒としての機能が期待される酸性官能基は、セルロース以外のヘミセルロース、リグニンにおいて増加しているものと推測される。

(2) 樹種の違いの検討

樹種違いを検討するため、針葉樹のスギと広葉樹のユーカリを用いて、低温空気酸化、水熱処理の一連の実験を実施した。まず、180~200°Cの温度で空気酸化を行い、構成成分の変化量を分析した。その結果、スギとユーカリはいずれもヘミセルロースが選択的に分解され、セルロースの大部分が保持されることを確認した。

次に、Boehm 滴定法で酸性官能基量を定量した。その結果、スギとユーカリのいずれも空気酸化時間の増加に伴い、全体的に酸性官能基が増加した。特に、カルボキシ基の増加が顕著であった。また、ユーカリでは空気酸化時間の増加に伴い、酸性官能基の全量が増加するものの、4時間以降では減少することを確認した。このピークはスギでは確認されなかった。本結果より、酸性官能基量を最大化する最適な処理温度と時間が存在することが示唆された。

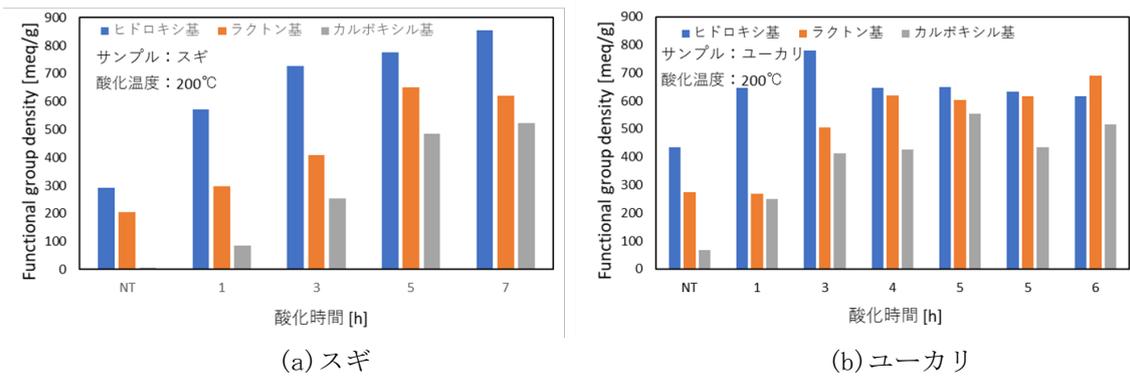


図3 スギとユーカリ中の酸性官能基量

次に、空気酸化処理したサンプルを処理温度と時間を変えて水熱処理実験を実施した。図4に72%硫酸法で分析した水熱処理後の固相中の残存セルロース量を示す。本図の横軸はSeverityであり、次式により求められる。

$$Severity = \int_0^t \exp\left(\frac{T - 373.15}{14.75}\right) dt$$

未処理のサンプルでも水熱処理におけるSeverityの増加に伴い、残存セルロース量が減少していることがわかるが、空気酸化したサンプルでは減少速度が大幅に増加していることが確認できた。このことから、内部の酸性官能基が増加した空気酸化サンプルでは、水熱処理でのセルロースの加水分解を促進することが示唆された。また、本手法が針葉樹のスギと広葉樹のユーカリのいずれにも適応できることが示された。

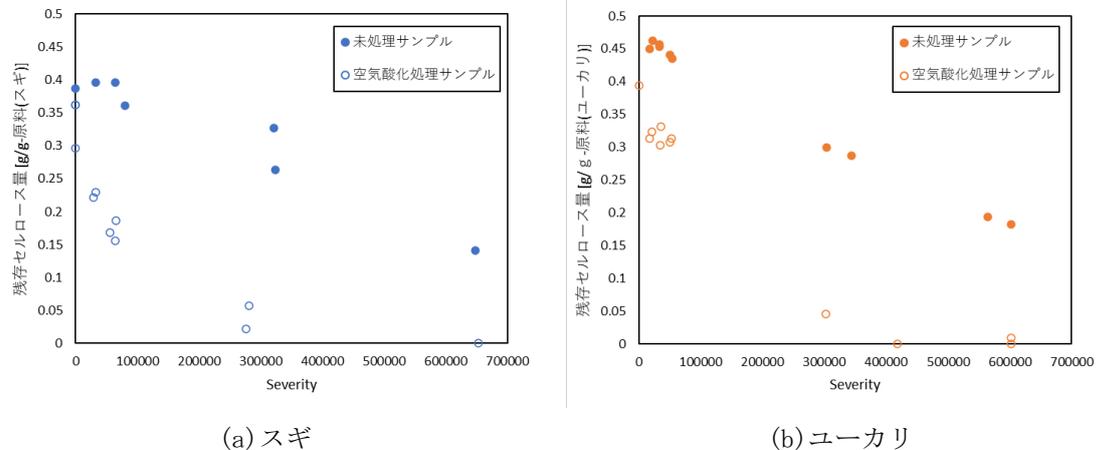


図4 水熱処理後の固相中の残存セルロース量

(3) 木質以外のバイオマス種への適応の検討

コーヒー粕をサンプルとして用いて、本手法への適応性を検討した。なお、コーヒー粕は一般的にはコーヒーを抽出した後に残る残渣で、大部分は産業廃棄物として処理されており、その有効利用が求められている有望な未利用バイオマスの一つである。まず、コーヒー粕中の構成糖を調べた。その結果、グルコースは109mg/g-コーヒー粕と木質の約500mg/g-木質バイオマスと比べて1/5程度しか存在しないことが確認された。一方、マンノースは261mg/g-コーヒー粕と木質よりも多いことがわかった。

次に、スギとユーカリで最適な実験条件であった200℃、3時間で空気酸化を行い、サンプルの重量変化を測定した。その結果、約15%の重量減少を確認した。

その後、Boehm 滴定法で酸性官能基量を定量した。その結果、200℃、3時間の空気酸化により、ヒドロキシ基量は未処理の405meq/gから823meq/g、ラクトン基量は261meq/gから354meq/gと増加したが、カルボキシ基量は245meq/gから207meq/gに減少した。全酸性官能基量は未処理のコーヒー粕の913meq/gから、空気酸化サンプルが1386meq/gに増加することを確認した。コーヒー粕自体に含まれるセルロース量は木質バイオマスと比べると小さいが、空気酸化により酸

性官能基量が増加したことから、触媒機能は有していると考えられる。

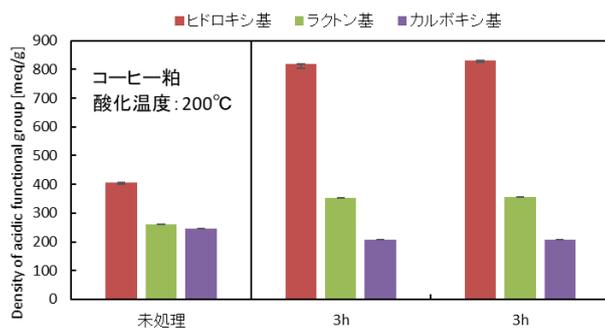


図5 コーヒー粕中の酸性官能基量

参考文献

A. Shrotri et al., ChemSusChem 9(2016)1299-1303.

日本エネルギー学会編, バイオマスハンドブック(2002)オーム社

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------