

担持金属触媒を用いた草本系バイオマスからの糖アルコールの製造

山越 幸康, 北口 敏弘, 上出 光志, 小林 広和*, 福岡 淳*

Production of Sugar Alcohols from Herb Series Biomass by Supported Metal Catalysts

Yukiyasu YAMAKOSHI, Toshihiro KITAGUCHI, Mitsushi KAMIDE
Hirokazu KOBAYASHI*, Atsushi FUKUOKA*

抄 録

白金／カーボンブラック触媒 (Pt/C), ルテニウム／活性炭触媒 (Ru/AC)を用いた草本系バイオマスからの糖アルコール製造について検討を行った。原料の様々な前処理について検討を行った結果、草本系バイオマス原料としてスキを用い、前処理としてアルカリ水溶液への浸漬と蒸煮爆砕処理を施した場合、触媒反応のみでキシランをキシリトールへ70mol%の高収率で変換することができた。前処理でのキシラン残存率は80%で、前処理と触媒反応を通して56mol%の高収率でキシランをキシリトールに変換することができており、Pt/C及びRu/AC触媒は、草本系バイオマスからの糖アルコール製造に有効な触媒であることがわかった。

キーワード：草本系バイオマス, 担持金属触媒, キシリトール, 糖アルコール

Abstract

Sugar alcohols were produced from herb series biomasses by catalysts of Pt/carbon black (Pt/C) and Ru/Active carbon (Ru/AC). High xylitol yield of 70mol% for the catalytic reaction by Pt/C was obtained for a silver grass with both immersion of alkali aqueous solution and steam explosion treatments. Since 80mol% of xylan for the original silver grass was kept after the pretreatments, conversion ratio of xylan of the silver grass to xylitol was 56mol% for a series of the pretreatments and the catalytic reaction process. It was found that Pt/C and Ru/AC were available catalysts for direct production of xylitol from herb series biomasses.

KEY-WORDS : Herb series biomass, Supported metal catalyst, Xylitol, Sugar alcohol

1. はじめに

食料と競合しない非可食部のバイオマスを原料とした化学製品製造に関する検討が盛んに行われている。特に、木質や草本系のバイオマスは国内に豊富に存在しており、それらの中に多量に含まれるセルロースやヘミセルロースは、素材そのままでは活用の範囲は限定的であるため、有用化学物質への分解・変換が期待されている。これまでも酵素や硫酸などを用いたバイオマスの分解・変換が検討されてきたが、酵素法は高コスト、低反応速度、生成物分離の点で問題があり、

硫酸法では装置腐食性や反応後の硫酸の中和除去が障害となっている。近年、それらの課題を克服するため、固体触媒を利用したバイオマス変換に関する研究が検討されており^{1,2)}、担持金属触媒を用いて糖アルコールを製造する技術が開発されている¹⁾。その技術により、試薬セルロースでは高収率で糖アルコールに変換することができているが、実バイオマスでの詳細な検討はなされていない。本研究では、担持金属触媒を用いた実バイオマスからの糖アルコールの製造を目指し、前処理及び触媒反応条件等を検討した。

事業名：経常研究

課題名：触媒を用いたバイオマスからの化学原料製造プロセスに関する研究（平成22～24年度）

* 北海道大学

* Hokkaido University

2. 実験方法

2.1 供試試薬及びバイオマス

供試試薬としては、セルロース（メルク-アビセル）、キシロオリゴ糖（和光純薬工業㈱）を使用した。

供試バイオマスは、稲わら（岩見沢市）、ススキ（中標津町）、麦わら（芽室町）、オギ（中標津町）、ヨシ（中標津町）を使用した。

供試の試薬及びバイオマス等について、グルカン、キシラン、ガラクトサン、アラビナン、マンナン及びリグニン含有量をNREL/TP510-42618³⁾で定量した。また、NREL/TP-510-42621⁴⁾で固形物含有量を測定し、それぞれの無水ベースの含有率を求めた。

さらにススキについては、JIS M8812⁵⁾に準拠して灰分を測定するとともに蛍光X線分析装置（㈱リガク、ZSX Primus II）を用いて、ファンダメンタルパラメータ法で灰化物中の無機成分の含有量を測定し、ススキ中の無機成分の含有量を求めた。

2.2 前処理

供試バイオマスは、カッターミル（㈱ホーライ、MAC-0.75 kW、スクリーン3 mm）で粉碎後、20-80mesh（177-850 μm）に篩い分けしたサンプルに表1に示す前処理を施した。

2.3 触媒の調製

触媒には、カーボンブラック（BP2000）担持白金触媒（1.3 wt%Pt, Pt/C）及び活性炭（Norit）担持ルテニウム触媒（2 wt%Ru, Ru/AC）を使用した。調製方法は既報のとおりとした^{6), 7)}。また、比較用としてスポンジニッケル触媒（日揮触媒化成、N152D）を使用した。

表1 バイオマスに施した前処理

前処理名	前処理条件
微粉碎	振動ミル、振動数18.3Hz、振幅14mmで5分間粉碎 ※いくつかのサンプルについては微粉碎後、0.1N塩酸で洗浄処理
蒸煮爆砕	190℃2分間加熱後、瞬時に大気解放
アルカリ	1.4%水酸化ナトリウム水溶液に所定温度(25℃,60℃)で所定時間(6h,96h)浸漬 ※触媒反応前に0.1N硫酸水溶液中で中和

2.4 糖アルコール製造試験

所定量の触媒、蒸留水、供試試薬もしくはバイオマスをオートクレーブ（オーエムラボテック-MMJ100）に入れ、室温で5 MPaの水素を封入し、キシロオリゴ糖の場合170℃1.5時間、そのほかの場合は190℃24時間攪拌することで試験を行った。

2.5 触媒反応での糖アルコール収率及び転化率

前処理後のバイオマスについて、グルカン、キシラン及び

リグニン含有量をNREL/TP510-42618で定量し、それぞれの物質量を求め、初期値とした。また、反応後の溶液中のソルビトール、キシリトール含有量を液体クロマトグラフで測定し、その値から溶液中の物質量を算出し、初期値で除することで、物質ベースの糖アルコール収率を求めた（式(1)、分母の物質量はグルカンの場合は、C₆H₁₀O₅ベース、キシランの場合はC₅H₈O₄ベースで算出した）。

$$\text{糖アルコール収率(\%)} = \frac{\text{生成した糖アルコールの物質質量}}{\text{仕込みバイオマス中の単糖の物質質量}} \times 100 \quad (1)$$

なお、反応後の溶液中の未知物質については、液体クロマトグラフ質量分析計（サーモフィッシャーサイエンティフィック、LCQ Fleet）を用いて、質量数を確認することで推定した。

3. 結果と考察

3.1 セルロースでのソルビトール製造試験

実バイオマスでの試験に先だって、試薬セルロースを用いて、糖アルコール製造収率向上の阻害要因について検討した。

表2にセルロースにいくつかの無機成分を入れた場合の触媒分解反応の結果を示す。無機成分の存在により収率は大幅に減少している。特にNaHCO₃、CaCO₃などの弱酸と強塩基

表2 セルロースからのソルビトール製造に及ぼす無機成分の影響

サンプル名	ソルビトール収率(mol%)
セルロース	33.9
セルロース+CaCO ₃	0.1
セルロース+CaSO ₄	23.8
セルロース+NaHCO ₃	1.0
セルロース+Na ₂ SO ₄	15.9
セルロース+K ₂ SO ₄	10.0

※反応条件190℃24時間、水素5MPa、Pt/C触媒:200mg、セルロース320 mg、蒸留水40g、無機成分：Ca,Na,Kベースで0.34mmol

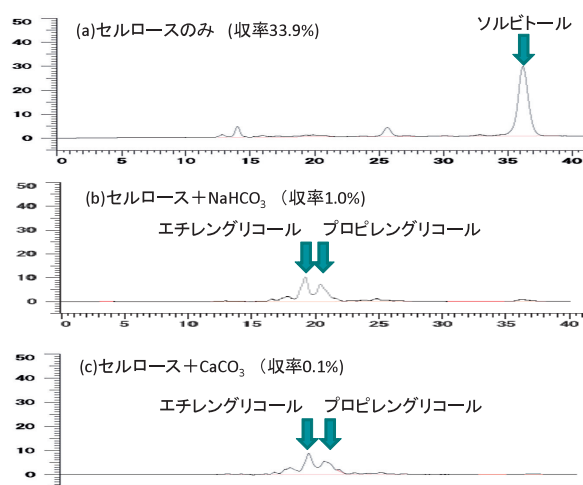


図1 無機成分による液体クロマトグラフの変化

の塩を入れた場合は、ソルビトールはほとんど生成していない。

図1に液体クロマトグラフのチャートを示す。弱酸と強塩基の塩の場合、エチレングリコール、プロピレングリコールなどの過分解物が多量に生成しており、その塩が過分解反応の進行を助長しているものと示唆された。実バイオマスには、これらの無機成分が相当量含有している場合があり、糖アルコール製造収率を向上させるためには、これらの除去が必要であることがわかった。

また、福岡ら⁸⁾は、ボールミルによる微粉砕がセルロースのソルビトール収率を著しく向上させることを報告している。本研究がターゲットとしている反応は固体触媒と固体のバイオマスの反応であるため、反応領域はそれらが会合することのできる限られた領域でのみ起こるものと想定され、粒径も大きなファクターと考えられる。さらに、実バイオマスの場合、一般的な酵素反応や酸による分解の場合でもいわれているようにリグニンの含有量も大きな因子と考えられる⁹⁾。

3.2 実バイオマスでのキシリトール製造試験

国内での糖アルコールの価格及び市場性は表3のとおりである¹⁰⁾。ソルビトールの市場規模は大きく、魅力的な化学製品ではあるが、本研究では、より高価格のキシリトールをターゲットとして検討を行った。

供試草本系バイオマスのキシラン含有量の分析結果を図2に示す。図には、従来キシリトール製造用原料として使用されている白樺の値を参考値として示した。ススキ、ヨシ、オ

表3 糖アルコールの価格と市場性¹⁰⁾

種類	形状	需要量 (t, 2011年)	平均価格 (円/kg)	用途
ソルビトール	液状	120,000	150	甘味料、医薬品、化学物質合成原料 (ビタミンC、界面活性剤等)
	粉末	7,500	300-500	
エリスリトール		8,000	700-1000	甘味料、低カロリー食品
マンニトール		2,000	1000	医薬品 (錠剤用賦形剤、血圧降下剤)、食品添加物、界面活性剤原料
キシリトール		8,400	600-800	甘味料、化粧品、医薬品

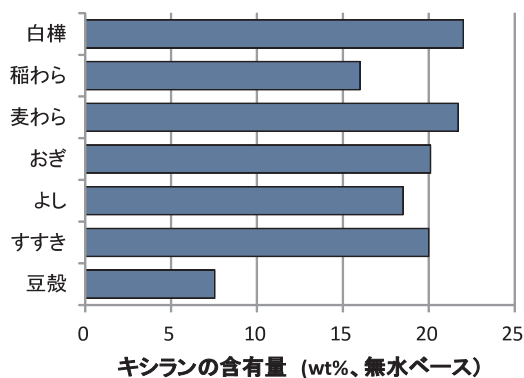


図2 いくつかのバイオマスのキシラン含有量

ギ、麦わらのキシロース含有量は20%程度と高い値であり、キシリトール製造用原料として使用できる可能性があることがわかった。

まず、実バイオマスに含まれるリグニンなどの影響を除外して触媒反応に関する検討を行うため、キシロオリゴ糖を用いてキシリトールの製造試験を行った。試験結果を表4に示す。Pt/C, Ru/ACでは、それぞれ50.7%, 48.2%の高収率でキシリトールを製造することができている。表には参考のため、市販の糖アルコール製造触媒であるスポンジニッケル触媒の結果も示したが、Pt/C, Ru/ACに比べて多量の触媒(金属原子数ベースで概ね1000倍)を加えているにもかかわらず、収率は22.8%にとどまっている。

キシロオリゴ糖からのキシリトールの製造は、加水分解によるキシロースの生成とその水素化の二段階で進んでいるものと推定される。スポンジニッケル触媒での反応生成物の液体クロマトグラフ質量分析計のマスマスペクトルでは、炭素数2から9のキシロオリゴ糖アルコールの存在を示すピークが現れており、糖の水素化は十分に進行するものの、糖の分解反応はあまり進まず、結果としてオリゴ糖のアルコール物が多量に生成することが示唆された。このことから、本研究で用いたPt/C, Ru/AC触媒は、スポンジニッケル触媒に比べて多糖類の加水分解能が高いことがわかった。

表5にススキを原料として、様々な前処理を施した際のキシリトール収率を示す。Pt/C触媒では、前処理なしでは、収率は3.2%であったが、振動ミルで微粉砕処理すると収率は向上し、17.0%となり、さらに酸での洗浄処理を加えることで32.0%まで向上した。供試のススキには、カリウムが0.3%, カルシウムが0.2%程度含まれており、それらは前項で記述したように、糖アルコールの収率を低下させる効果がある。そのため、振動ミル処理サンプルでの酸洗浄による収率

表4 キシロオリゴ糖でのキシリトール製造試験結果

触媒種	キシリトール収率 (mol%)
Pt/C	50.7
Ru/AC	48.2
スポンジニッケル	22.8

※スポンジニッケル触媒は、アルカリ分除去のため酢酸水溶液で洗浄。キシロオリゴ糖300mg, 水40g, 170°C, 1.5時間, 水素5MPa

表5 いくつかの前処理でのキシリトール収率

前処理	キシリトール収率 (mol%)
前処理なし	3.2
微粉砕	17.0
微粉砕+酸洗浄	32.0
蒸煮爆砕	7.4
アルカリ	8.2
アルカリ+蒸煮爆砕	56.6

※バイオマス320mg (ススキ, 乾物ベース), 水40g, Pt/C触媒100mg, 反応条件: 190°C 24時間, 水素5MPa

の向上は、それらのアルカリ分の除去に起因しているものと思われる。

また、表5に示したように蒸煮爆砕処理やアルカリ処理を施しても、収率は、それぞれ7.4%、8.2%と低かったが、2つの処理を組み合わせることで収率は大幅に改善され、56.6%となった。一般的にアルカリ処理は、リグニンを溶解することでその含有量を低下させて、糖化を起こしやすくする効果があるといわれている。本研究でもアルカリ+蒸煮爆砕処理により、ススキ中のリグニンの含有量は21%（未処理）から12%（アルカリ+蒸煮爆砕後）へ著しく低下しており、それによる分解反応の促進効果は大きいものと思われる。さらに、図3に示すように、アルカリ+蒸煮爆砕後の粒径は、元原料（177-850 μm）よりかなり細かくなっており、それも高収率化の一因と考えられる。

本研究の反応は、固体触媒と固体のバイオマスの反応であるため、それらの会合の頻度を増加させるためにバイオマスに対する触媒の量は非常に重要なファクターである。ススキに対する触媒量を増加させていくとキシリトール収率は、向上する傾向があり、Pt/C触媒の量を表5の試験の2倍にすることで、ススキの場合、アルカリ+蒸煮爆砕処理では70%、振動ミル処理では58%と高収率となった。

表6にいくつかのバイオマスでの試験結果を示す。Pt/C触媒では、すべてのサンプルで50%以上の高収率となった。ススキについては、Pt/C触媒とRu/AC触媒の両方で試験を実施している。Ru/ACはPt/Cには及ばないものの50%程度

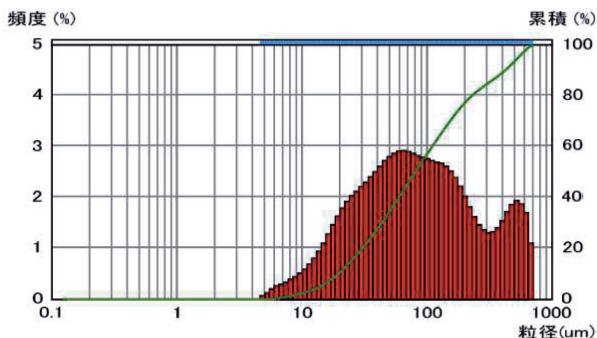


図3 アルカリ+蒸煮爆砕処理後サンプルの粒度分布

表6 いくつかのバイオマスでのキシリトール製造試験

バイオマス (触媒)	キシリトール収率 (mol%)
ススキ (Pt/C)	69.9
麦わら (Pt/C)	58.5
オギ (Pt/C)	53.4
ヨシ (Pt/C)	64.2
ススキ (Ru/AC)	48.7

※バイオマス：アルカリ+蒸煮爆砕処理物320mg（乾物ベース）、水40g、Pt/C触媒200mg（Ru/AC触媒70mg）、反応条件：190℃24時間、水素5MPa

の高収率となった。実用化を考えた際にRuはPtに比べて1/50程度の価格であり、より実用性は高い触媒と想定され、今後高収率化に向けてさらなる検討が必要と思われる。

3.3 キシリトール製造時のマテリアルバランス

実用化のためには、触媒反応のみならず、製造工程全体での収率を高めることが重要である。

図4にススキを原料として用いて、アルカリ+蒸煮爆砕処理及び分解反応を行った際のキシランのマテリアルバランスを示す。前処理と触媒反応工程を合わせた収率は56%であった。従来法でのキシリトール収率は、50%程度といわれており、特許実施例では、40%程度の事例もある¹⁰。本研究では、精製工程の検討を行っていないため、従来法との厳密な比較はできないが、精製工程でのロスを勘案しても、実用的に有望なプロセスであるものと想定される。また、前処理時のキシラン減少は20%程度であるが、その大部分は搾汁液中への溶出（14%）であり、液の利用によりさらなる高収率化を達成できる可能性があることがわかった。

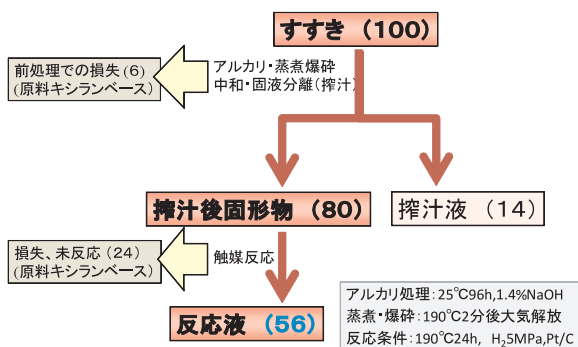


図4 キシリトール製造時のマテリアルバランス

3.4 実用化に向けた展望と課題

本研究では、ヘミセルロースを水素化分解して、キシリトールを製造したが、生成物を精査するとそのほかに図5に示すような化学物質も製造できる可能性があることが判明した。

また、本研究では、キシリトールに重点を置いたが、本研究の変換技術は前処理や反応条件を変えることで、ソルビトール

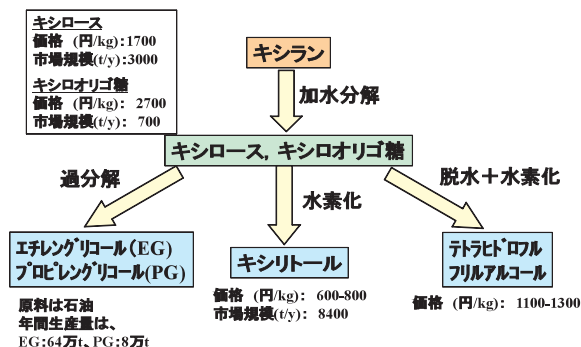


図5 本プロセスで製造可能な化学製品

ル、マンニトール、アラビトールなどの他の糖アルコールに
応用可能である。

なお、実用化のためには、触媒と反応残渣の分離に課題が
残っている。これまでの研究で用いた触媒は数十 μm の粉末
状であるため、固形物残渣が生じた場合に分離が難しい。触
媒は貴金属を使用しているため、コスト低減のためには複数
回の使用が必要である。また、反応残渣についても、未反応
のセルロースが高含有率で残存しており、反応残渣からのソ
ルビトール等の製造によるカスケード的な利用の検討が必要
不可欠であると考えられる。

4. まとめ

白金/カーボンブラック触媒 (Pt/C)、ルテニウム/活性
炭触媒 (Ru/AC) を用いた草本系バイオマスからの糖アル
コール製造について検討を行った。原料の様々な前処理につ
いて検討を行った結果、草本系バイオマス原料としてスキ
を用い、前処理としてアルカリ水溶液への浸漬と蒸煮爆砕処
理を施した場合、Pt/Cでは触媒反応のみでキシランをキシ
リトールへ70mol%の高収率で変換することができた。また、
その際の前処理でのキシラン残存率は80%で、前処理と触
媒反応を通して56mol%の高収率でキシランをキシリトール
に変換することができた。さらに、Ru/AC触媒についても同
様の前処理を施すことにより、50mol%程度の触媒反応率で
キシリトールを製造することができており、Pt/C及びRu/AC
触媒は、草本系バイオマスからの糖アルコール製造に有効な
触媒であることがわかった。

本研究の方法は、担持金属触媒を使用することで、高温で
硫酸を使用せずにより温和な条件で製造可能な方法であり、
従来法と比べて、その優位性は大きいものと思われる。また、
工程についても、本研究で使用する担持金属触媒は、バイ
オマスの分解・水素添加反応の両反応に対して活性を有するた
め、両方の反応を同時に進行させることができ、製造工程の
簡略化が期待される。

今後は、前処理と反応条件を精査し、より高収率化を図る
とともに実用化に向けた課題の解決に取り組む予定である。

謝辞

本研究を進めるにあたり、日揮触媒化成株式会社様からは
スポンジニッケル触媒を、旭化成ケミカルズ株式会社様から
は微結晶セルロースを、丸善製薬株式会社様からはキシロ
ビオースをご提供いただきました。心より感謝申し上げます。

引用文献

1) A. Fukuoka and P. L. Dhepe, *Angew. Chem. Int.*

Ed. 45, pp.5161-5163, (2006)

- 2) S. Suganuma, K. Nakayama, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hatashi and M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, pp.12787-12793, (2008)
- 3) A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, and D. Crocker, *Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass*, NREL/TP-510-42618, National Renewable Energy Laboratory (2008)
- 4) A. Sluiter, B. Hames, D. Hyman, C. Payne, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton and J. Wolfe, *Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Sample*, NREL/TP-510-42621, National Renewable Energy Laboratory (2008)
- 5) JIS M8812:2004, 石炭類及びコークス類—工業分析方法
- 6) H. Kobayashi, Y. Ito, T. Komanoya, Y. Hosaka, P. L. Dhepe, K. Kasai, K. Hara, A. Fukuoka, *Green Chem.* 13, pp.326-333, (2011)
- 7) H. Kobayashi, H. Matsushashi, T. Komanoya, K. Hara and A. Fukuoka, *Chem. Commun.*, 47, pp.2366-2368, (2011)
- 8) JP WO2007/100052 セルロースの加水分解および/または加水分解物の還元用触媒およびセルロースから糖アルコールの製造方法
- 9) 田中三男, セルロース資源の再利用, 酵素工学, 第58巻, 第3号, pp.145-155, (1980)
- 10) シュガーレス・低カロリー食品と素材の市場動向, 食品と開発, Vol.47, No.4, pp.59-64, (2012)
- 11) 特許第4223579号, キシロース及びキシリトールの製造方法