

# 超臨界アルコールを用いたセルロースの液化と利用法の検討

山田和男\*

## Study of the Method for Liquefying Cellulose in Supercritical Alcohol, and Utilization of the Product in the Microbial Culture.

Kazuo Yamada

固体である木質系セルロースを炭素源としてより扱い易い液体に変換する事を目的として、超臨界アルコールを用いた液化技術について検討した。その結果、超臨界メタノール中、カルボン酸の金属塩を触媒として用いる事でセルロースを効果的に液化できる事がわかった。また超臨界メタノールで液化したセルロースは微生物培養時の炭素源として利用可能であった。

### 1. 緒言

以前の研究により、廃棄物処理が困難であった FRP (繊維強化プラスチック) が、超臨界メタノール中・有機触媒存在下で容易に可溶化されて原料モノマー、リンカーポリマー、ガラス繊維等の無機成分に分解・分離できる事を見出した<sup>1,2)</sup>。この結果は、炭素-ヘテロ元素(酸素や窒素)に由来する高分子は、この方法を用いて結合開裂に必要なエネルギーを加温等により持ち込んでやれば、ポリマー主鎖が選択的に結合開裂され、必要とするモノマー等に変換できる可能性を示している。そこで、この技術の木質系セルロースに応用し、超臨界アルコール処理により、本来固体であるセルロースを炭素原料としてより扱い易い液体へと変換する技術について検討を行った。加えて生成した液化物を微生物培養時の炭素源として利用する可能性についても検討したので、これらの結果を報告する。

### 2. 実験方法

#### 2・1 セルロース液化実験

実験に用いた超臨界装置は耐圧硝子工業株式会社製の T-02208 型である(図 1)。圧力容器の材質はインコネルで容器側面に人工サファイア窓を備える。また内容積は 96ml で、最高使用温度 400℃、最高使用圧力 40MPa となっている。

圧力容器に 1g のセルロースと触媒並びに溶媒 40ml (メタノールまたは水) を入れ密閉した後、容器内の空気を窒素ガスで置換した。その後室温から徐々に昇温して 275℃ (水の場合は 380℃) まで加熱し、圧力容器内を超臨界状態に保つ

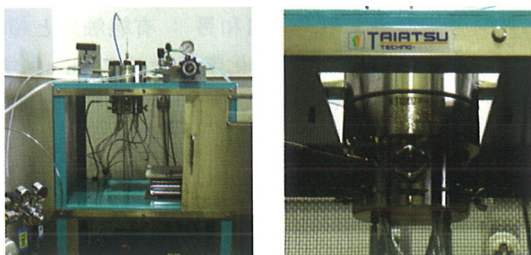


図 1 超臨界装置

たまま 6 時間液化処理を行なった。なお反応圧力は仕込んだ溶媒の種類と量に依存する(メタノール:約 12MPa, 水:約 25MPa)。所定時間経過後、容器を室温まで冷却してから内容物を回収し、不溶分をグラスフィルターでろ別して残渣量を定量した。また回収した溶液の溶媒を留去してセルロース液化物を得た。

#### 2・2 微生物育成試験

液化物が唯一の炭素源となる様に調整した基礎培地 40ml と無機塩類 100ml をイオン交換水で 200ml に希釈した後、0.1N HCl を添加して pH を 5.0 にした。容量 100ml の三角フラスコに調合した本液 10ml を分注し、炭素源となるセルロース液化物(または対照物)100mg を加えた後、121℃ で 20 分間オートクレーブ処理を行なった。処理後、各菌株を一白金耳程度接種し、30℃ で 2 週間静置培養を行なった。培養後に内容物をシャーレに移して顕微鏡観察を行ない、微生物の育成状況を確認した。

### 3. 結果と考察

#### 3・1 セルロース液化実験結果

まず市販の結晶性セルロースとメタノールのみを使って液化処理を試みた。その結果、不溶残渣の回収率は 56wt% となり、超臨界メタノールだけではセルロースの液化は困難であると判明した(図 2)。



(アルコールのみ) (触媒併用時)

図 2 回収不溶残渣

次に触媒としてカルボン酸及びその塩を添加して検討したところ、酢酸の金属塩で液化が進行し易くなる効果が確認された。またこの効果は、酢酸ナトリウムの時に最も良い結果を示した(表 1)。

続けて酢酸以外のカルボン酸ナトリウム塩について触媒効果の確認をしたところ、今回検討したカルボン酸塩全てで液化を促進する効果が認められた(表 2)。

\*企業支援部環境技術グループ

表1 セルロース液化実験結果(1)

セルロース(g)	触媒名	触媒添加量(g)	不溶残渣(wt%)
1.0006	-	-	55.9
1.0003	酢酸	0.41	62.4
1.0005	酢酸Li	0.45	1.1
1.0027	酢酸Na	0.51	0.5
1.0001	酢酸K	0.67	2.8
1.0005	酢酸Cs	1.31	3.0

表2 セルロース液化実験結果(2)

セルロース(g)	触媒名	触媒添加量(g)	不溶残渣(wt%)
1.0004	ギ酸Na	0.42	0.3
1.0019	プロピオン酸Na	0.61	2.1
1.0042	グリコール酸Na	0.61	0.3
1.0026	炭酸Na	0.66	2.0
1.0024	クエン酸Na・2水和物	1.82	2.4

以上の結果から、超臨界メタノール中、カルボン酸塩を触媒に用いることで、市販の結晶性セルロースを効果的に液化できる事がわかった。一方で、表1に示した様に、酢酸そのものを触媒として使った場合には不溶残渣の回収率が約60wt%と大きく、液化は十分には進まなかった。これらの事から、酢酸などの弱酸をそのまま作用させてもセルロース液化には効果がないが、カルボン酸塩の場合は系中で生成するはずのカルボキシラートアニオンの存在がセルロース液化に効果的な働きをしているのではないかと考えられた。

なお、生成した液化物にどのような成分が含まれるのかについて定性分析を試みたが、回収後の分離・精製操作がうまく行かず、成分を特定する為の決定的な機器分析が実施できなかった。

### 3・2 微生物育成試験結果

続いて、セルロース液化物を炭素源とした微生物育成試験を試みた。今回は、セルロースとして市販品及び杉のおが屑を用い、表3に示す条件で液化処理を行ない、回収した液化物並びに対照としてグルコースを試験に使用した。

表3 育成試験用セルロース液化処理条件

	セルロース	溶媒名	温度(°C)	時間(h)
(a)	市販品	メタノール	275	6
(b)	杉おが屑	メタノール	275	6
(c)	市販品	水	380	6

また、微生物には「セロビオース発酵酵母」*Trichoderma reesei*及び「カワラタケ」を選択した。育成試験の状況

を図3に、育成試験後に実施した顕微鏡観察による微生物確認結果を図4に示した。

市販品を用いた(a)、杉のおが屑を用いた(b)ともメタノール処理した液化物で微生物の増殖が確認できた。このことから、本法で液化したセルロース液は微生物培養時の炭素源として利用できる可能性があるかと確認できた。

一方で超臨界水処理した(c)の液化物では微生物の増殖がほとんど見られなかった。これは液化条件である超臨界水の反応性が高過ぎて、糖等液化で生じた成分が過剰に分解してしまったためだと考えられた。この結果から、過剰な条件での液化処理は生成物の利用上好ましくないことが確認できた。

そして最も微生物が増殖したのは陽性対照のグルコースを用いたものであった。これは、今回の液化物中にはセルロースに由来する糖以外の夾雑成分が多く含まれており、これらの中に生育阻害的に作用する物質があったのではないかと推測した。

## 4. 結論

超臨界メタノール中、カルボン酸塩を触媒として用いる事で市販の結晶性セルロースを効果的に液化できる事がわかった。

超臨界メタノール中で液化したセルロースは微生物培養時の炭素源として利用できたが、夾雑物のせいで培養速度はグルコースほど高くなかった。

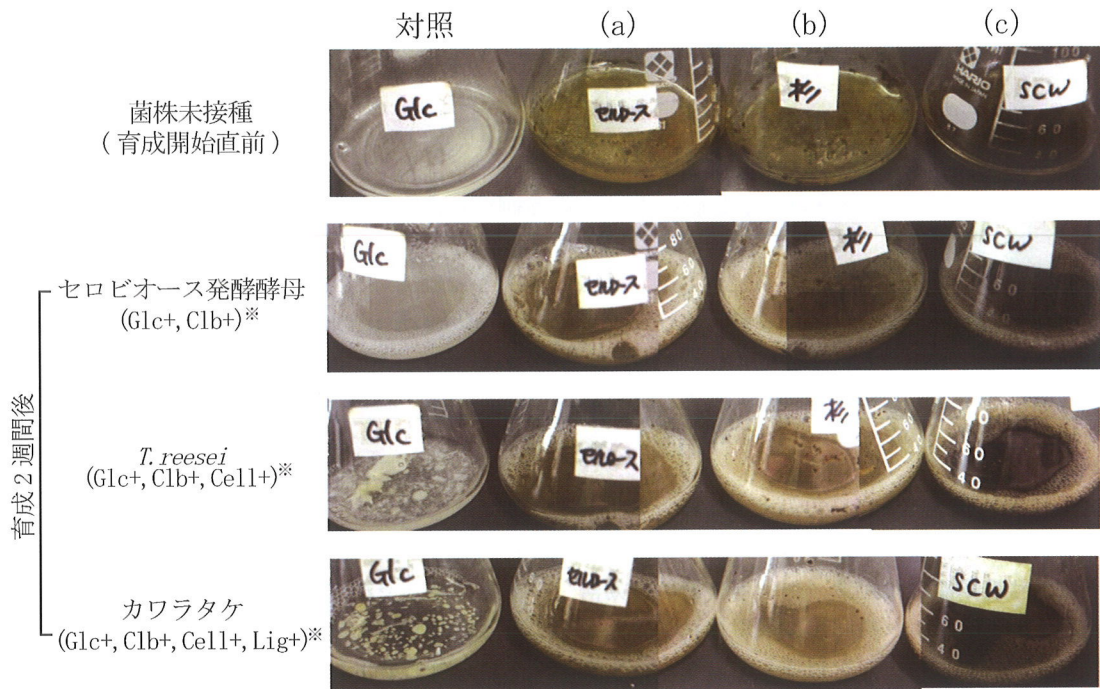
## 謝辞

液化に関わる研究を遂行するにあたりご協力を頂いた山口大学大学院医学系研究科応用分子生命化学専攻・上村明男教授に感謝します。また一緒に研究をして下さった同研究室所属学生研修生・伊藤剛孝さん、松谷一樹さんに感謝します。

微生物培養試験についてご協力を頂きました山口大学農学部生物機能科学科・藤井克彦准教授に感謝します。

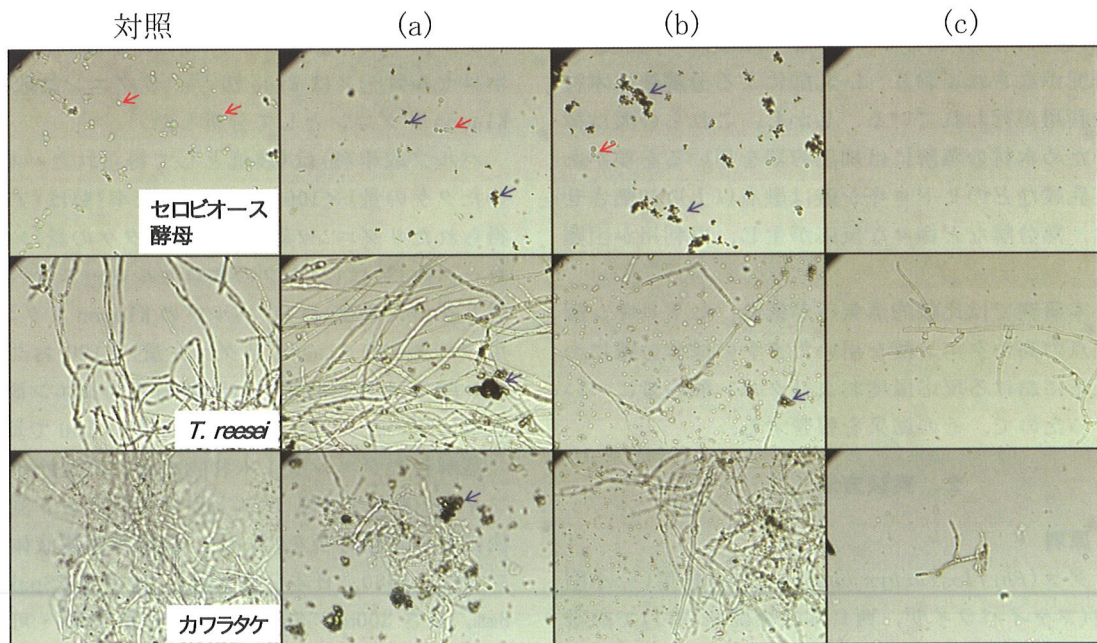
## 参考文献

- 1) Akio Kamimura, Kazuo Yamada, Tomohiro Kuratani, Yusuke Oishi, Takeru Watanabe, Takayuki Yoshida, Fumiaki Tomonaga: DMAP as an Effective Catalyst To Accelerate the Solubilization of Waste Fibre-Reinforced Plastics, *ChemSus Chem*, 1(10), pp. 845-850 (2008).
- 2) 上村明男, 友永文昭, 山田和男: 有機触媒と超臨界アルコールを用いた FRP の化学リサイクル, *化学工業*, 79(7), pp. 72-80 (2008).



※記号は微生物が有する炭素資源化能を表す  
 【Glc+: グルコース, Clb+: セロピース, Cell+: セルロース, Lig+: リグニン】

図3 育成試験前後の状況



◀ 酵母細胞の例      ◀ 非生物（基質粒子等）の例

対照    グルコース  
 (a)    市販セルロース[超臨界メタノール処理]  
 (b)    杉のおが屑[超臨界メタノール処理]  
 (c)    市販セルロース[超臨界水処理]

図4 微生物観察結果