

古紙から調製した炭素固体酸の加水分解活性と熱安定性

化学技術部 新エネルギーチーム 松 本 佳 久
新エネルギーチーム 高 橋 亮
環境安全チーム 高 見 和 清
バイオ技術チーム 廣 川 隆 彦

非食用のセルロース系バイオマスの糖化反応触媒として、副産物による環境負荷増大が懸念される硫酸に替えて固体酸を用いた研究開発が行われている。筆者らは、固体酸のうち炭素固体酸に着目し、都市部で余剰状態が続く古紙を触媒原料として用い、安価な炭素固体酸触媒の調製を試みるとともに、セルロース微結晶粉末の水熱加水分解活性や水熱反応で求められる熱安定性について検討を行った。

キーワード：古紙，炭素固体酸，触媒，セルロース，加水分解，硫酸

1 はじめに

再生可能資源である木材などの非食用のセルロース系バイオマスの利活用の促進が求められている。セルロースを加水分解するには、古くから硫酸を触媒に用いた方法が知られているが、装置腐食や廃液が問題となっている。古くからある他の硫酸触媒プロセスの一部で既に固体酸触媒への転換がはかられており、セルロースの加水分解においても、炭素固体酸触媒が高い活性を示すことが報告¹⁾⁵⁾され注目されている。しかし、主生成物となる単糖の収率は低く、同様に固体どうしの接触により触媒として働く酵素に対する優位性が得られていないのが現状である。酵素法では、消費する酵素コストが大きな課題となっていることから、長期耐久性があり、循環利用が可能な安価な炭素固体酸触媒を調製できれば、酵素法に優る低コストプロセスの構築が期待できる。本報告では、未利用古紙など都市部で余剰状態が続く古紙を触媒原料として用い、安価な炭素固体酸触媒の調製を試み、その触媒性能について調べた結果について述べる。

2 実験

2.1 炭素固体酸触媒の調製

既報^{1), 2)}に従い、試薬セルロース微結晶粉末（和光純薬製）あるいは古紙（新聞紙またはシュレッダー済みコピー用紙）を 500mL フラスコ中に入れ、100mL/min の窒素ガス流通下、450℃で 5 時間加熱処理し、予備炭化物を得た。この炭化物へ 15%発煙硫酸 300mL を加え、30mL/min の窒素ガス流通下、80℃で 10 時間加熱処理し、予備炭化物をスルホン化した。スルホン化後の発煙硫酸溶液を 1000mL

ビーカーに移し、氷浴で十分に冷却した状態で約 500mL の蒸留水を用いて希釈し、これをろ過して黒色粉末を回収した。得られた黒色粉末を沸騰水で洗浄、吸引ろ過し、ろ液中の硫酸イオン濃度をイオンクロマトグラフ分析計（東ソー(株)製、IC2001）により分析し、1ppm 未満になるまで洗浄操作を繰り返した。洗浄後回収した黒色粉末を 80℃で乾燥し、出発原料の異なる三種類の炭素固体酸触媒を得た。原料の初期重量に対する乾燥触媒の回収量の割合を炭素固体酸回収率とした。

2.2 炭素固体酸触媒の硫黄含有率の測定

調製した炭素固体酸触媒を燃焼管により酸化分解し、イオンクロマトグラフ分析により吸収液中の硫酸イオン量を求め、調製した触媒の重量当たりの硫黄含有率を求めた。

2.3 炭素固体酸触媒の比表面積の測定

比表面積測定装置（Quantachrome ChemBET3000）を用いて Brunauer-Emmett-Teller (BET) 一点法により、調製した炭素固体酸触媒の比表面積を求めた。なお、試料は吸湿性が高いため、測定用ガラスセルに試料を導入後、150℃の乾燥器中で 24 時間加熱処理した後に比表面積測定を行った。

2.4 炭素固体酸触媒の灰分含有率の測定

熱重量分析装置（TG=TA instruments, Hi-ResTGA2950）を用い、乾燥空気気流中、600℃における残渣重量%として、調製した炭素固体酸触媒およびそれら原料の灰分含有率を求めた。

2. 5 炭素固体酸触媒を用いたセルロース加水分解

テフロン内筒入りオートクレーブ内に、図1に示すように反応物および触媒を仕込んだ複数のフッ素樹脂反応管を挿入・密閉し、水熱合成反応装置（(株)ヒロ製）を用い、恒温槽内でオートクレーブごと垂直方向に回転撹拌（15rpm）しながら、160℃で16hの触媒水熱反応によりセルロースの加水分解を行った⁴⁾。反応後、室温に冷却してから触媒をろ過分離した。得られたろ液を糖分析計（東亜ディーケーケー(株)製、SU-300）あるいは液体クロマトグラフ分析計（日本ダイオネクス(株)製、DX-500）によりグルコース収率（炭素基準）を求めた。

反応物と触媒の仕込み比

セルロース：100mg／水：4mL／触媒：100mg

（イオン交換樹脂触媒は、200mg）

2. 6 炭素固体酸触媒の熱安定性評価

熱重量分析装置（TG=TA instruments, Hi-ResTGA2950）に質量分析計（MS=Pfeiffer vacuum, Thermo Star）を接続した熱重量測定-質量分析装置（TG/MS）により、調製した炭素固体酸触媒の熱安定性評価を行った。

TG 測定条件 試料重量：約5mg

室温～10℃/分～600℃

アルゴン 100mL/分

MS 測定条件 インターフェース温度：160℃

真空度：0.2mPa

3 結果及び考察

3. 1 回収率、硫黄含有率および比表面積の比較

セルロース微結晶粉末あるいは古紙30gを出発原料に炭素固体酸を得ることができた。繰り返し洗浄し、乾燥した後の重量基準の回収率、硫黄含有率、比表面積および灰分含有率を表1に示す。表1には文献⁶⁾に従い推算した原料中のセルロース含有率についてもあわせて記した。古紙のセルロース含有率は低いものの、セルロース微結晶粉末原料の場合と同等の回収率で触媒を得ることができた。但し、古紙原料由来の炭素固体酸触媒には、相当量の灰分が含まれ、活性点となる硫黄の含有率が低下してしまうことがわかった。コピー用紙には填料として炭酸カルシウムが添加されているため原料中の灰分含有率が高いが、調製した触媒では新聞紙と逆転する結果となった。これは、触媒調製時に用いる熱濃硫酸により炭酸カルシウムが溶出したことによると考えられる。また、古紙を原料にした触媒では、比表面積が増加していることがわかった。硫黄含有率の低下が示すように表面酸点の密度が相対的に低いため強く束縛された結合水が低減され、間隙が増化したことにより比

表面積が増加したと考えられる。

3. 2 加水分解活性の比較

市販の強酸性イオン交換樹脂（Amberlyst 15）を参照触媒として、グルコース収率を比較した結果を表2に示す。表2には表1で示した含有硫黄が全て表面スルホ基に由来するものと仮定し、表面スルホ基あたりの生成グルコース量を比活性として示した。参照触媒は、スルホ基密度が非常に高く、固体酸触媒として高い性能を持つが、反応速度増大を目的にした加熱条件では著しく活性が低下してしまうことがわかった。一方、炭素固体酸触媒では熱水条件でも比較的高い活性が維持されることがわかった。古紙由来の炭素固体酸は、セルロース微結晶粉末由来の触媒に比べて比活性が約3割低下しているが、これは触媒中の硫黄含有率の低下割合（4～5割）に比べると小さく、活性の発現が、スルホ基量のみには依存するものではないことを示す結果が得られた。

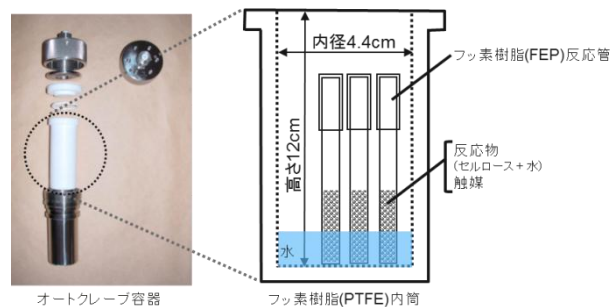


図1 触媒水熱反応容器

表1 調製した炭素固体酸の性状

触媒原料	セルロース含有率%	炭素固体酸回収率%	硫黄含有率%	比表面積m ² /g	灰分含有率%(原料値)
セルロース微結晶粉末	100	39	5.7	1～2	1.0(0.1)
新聞紙	66	45	2.9	11	19.4(12.0)
シュレッダー済みコピー用紙	46	40	3.7	6	8.0(26.0)

表2 調製した炭素固体酸のセルロース加水分解活性

触媒	D-グルコース(G)収率%	比活性G収量/表面S量mol/mol	表面-SO ₃ H基(S)密度mmol・g ⁻¹
炭素固体酸			
セルロース微結晶粉末	24	0.75	1.78
新聞紙	8	0.51	0.91
シュレッダー済みコピー用紙	11	0.55	1.16
強酸性イオン交換樹脂"Amberlyst15"	1	0.01	4.9

炭素固体酸表面には活性点と考えられるスルホ基の他にカルボキシル基や水酸基も存在するが、高密度なスルホ基どうして形成される水素結合が液体硫酸に匹敵する強酸性発現の原因と考えられている^{7), 8)}。古紙由来の炭素固体酸では、スルホ基密度は小さいものの、こうした強酸性スルホ基の割合が多いことが、硫黄含有量の低下に対して比活

性の低下割合が小さい理由と推測している。

3. 3 TG/MS による熱安定性の比較

古紙由来の炭素固体酸の表面に固定化されたスルホ基の状態を把握するとともに、水熱加水分解反応において懸念される固定化スルホ基の脱離温度を調べるため、TG/MS 分析による二酸化硫黄の昇温脱離温度の比較を行った。図 2 に、原料の異なる 3 つの炭素固体酸触媒の結果を重ね書きして示す。横軸を温度に、昇温時の減量速度 ($-\%/min$) と脱離ガス中の二酸化硫黄の電子イオン化で生じる質量数電荷比 $m/z=64$ の信号強度の変化を示す。

室温~150℃までの間にある大きな減量は、 $m/z=18$ の信号強度変化とよく一致しており、付着水分の昇温脱離によることを確認している。

セルロース微結晶粉末から調製した触媒では、水分の脱離に続いて 150℃付近から二酸化硫黄の脱離がはじまり、200℃を超えたあたりでピークとなり、その後も徐々に脱離する二酸化硫黄が存在することがわかる。古紙由来の触媒では、二酸化硫黄の脱離が高温側へシフトし、より高温まで脱離が継続する幅広いピークとなることがわかった。

160℃、16 時間という水熱反応条件において、特にセルロース微結晶粉末から調製した炭素固体酸触媒では、固定化された表面スルホ基が脱離し、硫酸として作用している可能性があることを示す結果となった。古紙由来触媒についても同様の可能性があるが、同反応条件下での脱離量は相対的に小さく、炭素表面に固定化された状態で機能しているものと考えられる。

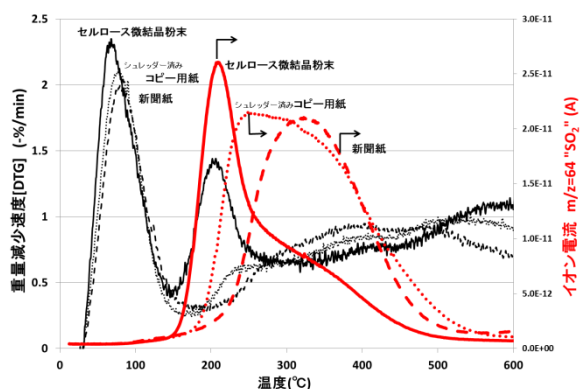


図 2 調製した炭素固体酸の熱安定性

二酸化硫黄の脱離温度と表面酸強度との関係は不明であるが、スルホ基どうしの水素結合による束縛が大きいほど酸性が強く、脱離温度が高温側へシフトすると仮定すれば、古紙由来の炭素固体酸触媒では、相対的に強酸性スルホ基の割合が多いとする 3. 2 で述べた推測と一致する。

4 まとめ

古紙は、再び紙製品へと効率よく循環利用されているが、回収率に比べ利用率が伸び悩んでおり、古紙余りの状況が続いており、ここ数年、古紙輸出量も増大している⁹⁾。こうした状況から、再生紙原料に代わる古紙用途の開拓が積極的に行われているが、有効な解決策が見出されていないのが現状である。著者らは古紙を原料としたエタノール変換と農業利用に関する研究¹⁰⁾の一環として、酵素反応の前処理と位置づけ、常温付近でもセルロースを低分子化できる炭素固体酸の利用を検討しているが、触媒利用によるコスト増を最小限にとどめることが課題となっている。そこで試薬セルロース粉末を原料にした触媒調製法を古紙原料に適用し、新聞紙やシュレッダー済みコピー紙からも耐熱性に優れた安価な炭素固体酸触媒の調製が可能なことを明らかにした。

余剰古紙から調製した安価な触媒を用い、古紙中のセルロース資源を低分子化して得られる水溶性多糖を経由した新たな資源循環システムの構築を目指している。

5 参考文献

- 1) 原 亨和,中島 清隆;触媒調製ハンドブック, 634-635 (2011) .
- 2) 堂免 一成, 原 亨和;特許 4041409 (2008) .
- 3) M Hara;Top Catal,53,805-810(2010).
- 4) 恩田歩武;触媒調製ハンドブック,636-637 (2011) .
- 5) 小林,福岡;日本エネルギー学会誌, 90,512-517(2011).
- 6) 藤井,望月,小林,迫田;廃棄物資源循環学会誌,Vol22,No.5,293-297(2011)
- 7) S.Suganuma, K.Nakajima, M.Kitano, D.Yamaguchi, H.Kato, S.Hayashi, M.Hara, J.Am.Chem.Soc.,130,12787-12793(2008)
- 8) M.Hara,Topics in Catalysis.,53,805(2010)
- 9) “Paper recycling in Japan”, Paper Recycling Promotion Center, September(2014)
- 10) 松本, 古紙の新用途開拓の取組 ～神奈川県製薬協会、神奈川県化粧品工業協会、くすりと化粧(2015)