

大気圧下・一段階の酸加溶媒分解法による セルロース系バイオマスからのアルキルレブリンートの直接調製

山田竜彦*¹ 山口真美 久保智史*¹ 菱川裕香子*¹

Direct production of alkyl levulinates from cellulosic biomass
by a single-step acidic solvolysis system at ambient atmospheric pressure
YAMADA Tatsuhiko, YAMAGUCHI Mami, KUBO Satoshi and HISHIKAWA Yukako
BioResources (10(3),4961-4969)

キーワード：アルキルレブリンート、加溶媒分解、セルロース系バイオマス、製紙スラッジ

近年、バイオマス由来の液体燃料は主要な代替燃料として広がりつつあり、地球上に最も豊富に存在するセルロースを利用する研究も盛んに行われている¹⁾。我々は、ディーゼル燃料と物理的性質が近く、バイオディーゼル燃料として展開可能なセルロース由来のアルキルレブリンートをバイオレブリンートと名付け、セルロースの大気圧下・一段階の酸加溶媒分解法によるセルロースからのブチルレブリンートの調製法について報告してきた²⁾。今回は、同様の方法でセルロース系バイオマスからアルキルレブリンートを高収率で調製することができたので紹介する。

実験方法

1. 試験に供したセルロース系バイオマス

市販のセルロースパウダー、針葉樹化学パルプ (NBKP)、広葉樹化学パルプ (LBKP) 及び7種類の製紙スラッジ (A~G) を用い、アルジトールアセテート糖分析法³⁾により各試料のヘキソース含有率を求めた。

2. 酸触媒による加溶媒分解

ガラスフラスコに入れた上記試料 0.28g に、アルキルアルコールと硫酸の混合液 (1-ブタノール/硫酸=70/30 (w/w)、1-ペンタノール/硫酸=80/20 (w/w)、1-ヘキサノール/硫酸=80/20 (w/w)) 28g を加え混合した後、マグネチックスターラーで攪拌しながらオイルバスを用いて沸騰状態で所定時間還流した。

3. 生成した各レブリンートの定量

ろ液に内部標準を添加して蒸留水で洗浄した後、*n*-ヘキサンを用いて抽出し、ガスクロマトグラフにより生成したアルキルレブリンートを定量した。

結果と考察

1. 各試料のヘキソース含有率

アルジトールアセテート糖分析法により求めたヘキソース (グルカン・マンナン・グルコース) 含有率は表1のとおりであった。

表1 セルロースパウダー (CELP)、NBKP、LBKP、製紙スラッジ (A~G) 中のヘキソース含有率 (wt%)

	CELP	NBKP	LBKP	A	B	C	D	E	F	G
ヘキソース含有率 (wt%)	98.6	90.7	79.1	12.6	67.3	51.6	17.8	53.8	50.8	48.9

2. アルキルレブリンートの生成率

前述のヘキソース含有率から計算した各試料のアルキルレブリンートの理論生成量と反応後にガスクロマトグラフにより分析した生成量から下記の式により求めた生成率を図1に示す。

* 1 独立行政法人森林総合研究所

この研究は、科学研究費助成事業「セルロース系バイオマスからの新液体燃料バイオレブリンートの開発」の予算で実施した。

$$\text{生成率 (\%)} = \frac{\text{生成量 (g)}}{\text{理論生成量 (g)}} \times 100$$

アルキルレブリンエートの生成率は60～80%であり、Gaevesの報告ではメタノール、エタノール及びプロパノールを用いた加圧下でのレブリンエート収率は10～45%である⁴⁾ことから、今回の結果が高収率であり、セルロース系バイオマスのレブリンエート形成プロセス制御に適していることが示された。

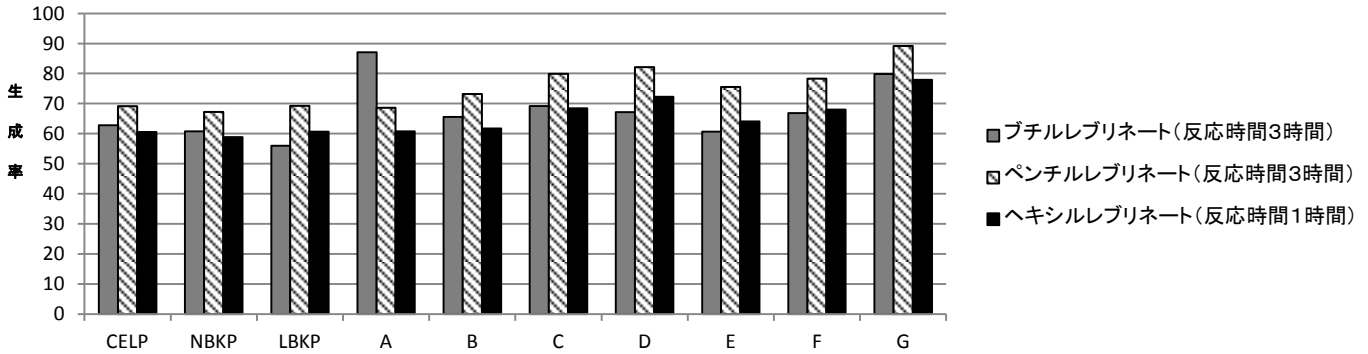


図1 アルキルレブリンエートの生成率

文 献

- 1) Chandrakant,P., and Bisaria,V.S.:Simultaneous bioconversion of cellulose and hemicellulose to ethanol,Critical Reviews in Biotechnology,**18(4)**,295-331(1998).
- 2) Hishikawa,Y.,Yamaguchi,M.,Kubo,S.,and Yamada,T.:Direct preparation of butyl levulinate by a single solvolysis process of cellulose,J.Wood Sci.,**59(2)**,179-182(2013).
- 3) Blakeney,A.B.,Harris,P.J.,Henry,R.J.,and Stone,B.A.:A simple and rapid preparation of alditol acetates for monosaccharide analysis,Carbohydrate Research,**113(2)**,291-299(1983).
- 4) Garves,K.:Acid-catalyzed degradation of cellulose in alcohols,J.Wood Chem.Tech.,**8(1)**,121-134(1988).