

バイオマス資源としての木綿廃棄物の化学リサイクル法の開発

研究代表者 広島修道大学 教授 川村 邦男

共同研究者 広島修道大学 教授 緒方 知徳

共同研究者 Mahidol University Assistant Professor Narin Boontanon

1. 研究背景および目的

衣類などの繊維類は世界中で 8,000 万トン以上生産される。この内訳は、合成繊維が約 4 分の 3 を占め、ポリエステルが生産量が最も多く、繊維全体の約半分である。天然繊維では木綿が最大で、2,500 万トン程度が世界で生産され、繊維全体の約 4 分の 1 を占める。ポリエステル類は使い捨て用の飲料用ボトル (PET ボトル) に使われていることもあり、そのリサイクルの研究は比較的好く行われている。実際、ポリエステル繊維製品からテレフタル酸を回収し原料として再生するリサイクルシステムが日本で実用化された[1]。

一方、木綿は生物資源ではあるが、これを生産するためには多くの労働力、農地、水、農薬、化学肥料、遺伝子組換え綿花などを投入しなければならない。従って、生物に由来する半人工物と位置づけることも可能であろう。しかし、例えば日本では衣類などに使用された木綿廃棄物の約 80%は焼却廃棄され、リサイクル・リユースは限られている。環境保護あるいは省エネルギー・省資源の観点から見ると、焼却過程で熱エネルギーを回収するという考え方もできる。しかし、木綿が高度に複雑な工程と様々な材料を使って生産された物資であるという視点から、より有効な使用法を考えるべきである。実際、熱回収による省エネルギー・省資源効果の定量的な見積もも不十分であり、木綿のライフサイクルにおいて熱回収が環境に良いという根拠は明確ではない。

木綿は 90%以上がセルロースで構成され、残りのほとんどは水分で少量のミネラルなどを含む。このためほぼ純粋なセルロース資源とすることができる。一方で、セルロースやグルコースを含む生物資源あるいは廃棄物は、バイオ燃料の原料として注目されてきた。すなわち、セルロースを酵素加水分解してグルコースを生産し、さらにアルコール発酵させることでエタノールを製造する。実際いくつかの国々で、トウモロコシなどを原料とするバイオエタノールが製造されている。このため、日本でもバイオエタノールの生産について 10 年ほど前までに良く研究された。しかし、バイオエタノールの製造工程では最終的に脱水が必要であり、この過程には大きなエネルギーを必要とする。従って原料が農産物の場合にはもちろん、また間伐材などの廃棄物であっても、燃料として利用できる高純度エタノールを製造するために必要なエネルギーとコストを、バイオエタノール製品で回収できる見込みは低い。一方、上述のように合成繊維の場合には、廃棄物から原料を再生すれば化学的なリサイクルが可能である。しかし、天然繊維においては製品を原料に戻すというリサイクルの概念は成り立たない。従

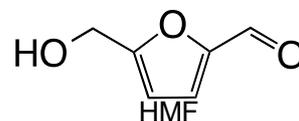
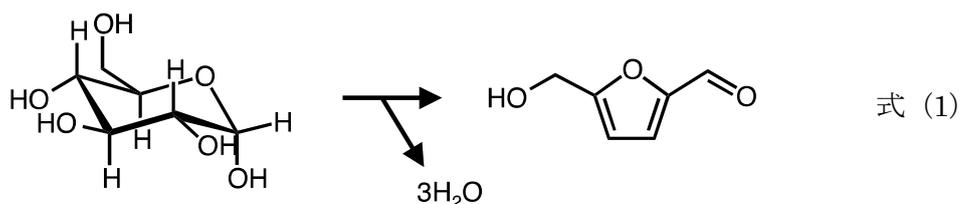


図 1 HMF

って、セルロースあるいはグルコースなどの糖類を含む廃棄物の用途として、有用な化学原料を製造する研究が行われてきた[2]。

この代表的なものは、グルコースを高温水や硫酸などで処理して 5-(ヒドロキシメチル)-2-フルフラール (HMF, 図 1) を製造するプロセスである。HMF は、例えばヒドロキシ基とカルボニル基をカルボキシ基に変換すると、テレフタル酸の代替品でありポリエステル原料となる[3]。また、種々の医薬品を製造する出発物質としても期待されている



る。セルロースなどの糖を含むバイオマスは地球上に大量に存在し、これらの廃棄物も極めて多い。言い換えると、HMF は現在の石油や石炭をベースとする有機合成化学工程の一部を置き換え、環境負荷の比較的小さい新たな化学プラットホームとなり得る物質である。このため、HMF を製造する技術開発が古くから行われてきた。ここで HMF はグルコースの脱水によって生成する (式 (1))。セルロースを含む原料から HMF を製造する場合には、セルロースからグルコースへの加水分解過程が加わる。セルロースを酵素で加水分解することも可能であるが、加水分解と脱水を連続的、あるいは、同じ装置で行う方がプロセスとしては単純である。このような方法として、熱水、強酸を用いて含セルロースバイオマス処理するプロセスが研究されてきた。単糖を原料とすると HMF の生成率として 50%以上を生成する手法もあるが、それらは高温硫酸中あるいは 300°C以上の熱水などを用いなければならない[4,5]。実際に大量のセルロース系のバイオマス廃棄物処理することを想定すると、これらの技術シーズから安全かつ低コストのプロセスを構築することは難しいことが直ちに推察される。従って、熱水を用いる場合には処理温度をいかにして下げるか、また、酸触媒を用いる場合にはより弱い酸や固体酸などを使うことが望ましい。この点は、含セルロースバイオマスからの HMF 生成プロセスが実用化されていない第 1 の理由である。我々のグループではこの難点を解消するために、触媒開発用の研究ツールを作った[6]。また、クエン酸を用いる熱水処理法を用いて処理温度を従来法と比べて大幅に下げること成功した[7]。

HMF の生成法については、我々のグループより以前に多くの研究が行われたが、HMF 生成法としては実用化に至っていない。この第 2 の理由は、環境負荷の少ない方法・材料を用いて、かつ、妥当なコストで HMF を含む処理物から HMF を回収する方法が確立されていないことにある。従ってこれを実現し、さらに HMF の用途とそこに至る化学合成プロセスを構築すれば、バイオマスを原料とし HMF をその中心に置く新しい化学合成プラットホームを確立できる (図 2)。これは、現在の石油・石炭をベースとする化学合成プラットホームを補完あるいは代替する、バイオマスをベースとする新しい化学合成経路の

中核となり得るかも知れない。そこで本研究では、安全・低コストで環境負荷の少ない手法を用い、セルロースなどのバイオマス処理物から HMF を回収する方法を構築することを目的と

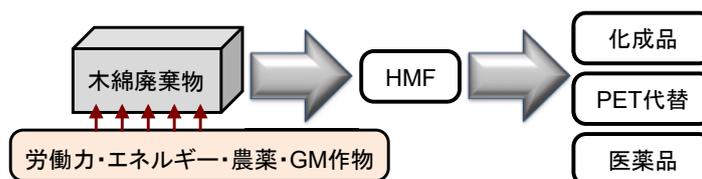


図2 本研究における木綿廃棄物の有効利用

した。本研究でめざすシステムのフローチャートを図3に示す。セルロースを含むバイオマスとして、木綿繊維を含む廃棄物を想定する。これを粉碎または酵素処理して、熱水フローリアクターに導入する。熱水フローリアクターによって、加水分解と脱水を経て HMF が生成する (式 (1))。本研究では HMF を含む処理溶液から純度の高い HMF を回収するシステムを確立する。

今回はこれまでの予備研究に基づいて以下を検討する。第1に陰イオン交換樹脂による脱色プロセスの最適化を行う。第2に脱色した試料を活性炭を用いて HMF を選択的に吸着し、有機溶媒を用いて回収するプロセスを最適化する。第3に、これらのプロセスを結合し HMF 回収の標準的な操作法を確立する。さらに、これらのプロセスをフロー系で行うことができるシステムを構築し、連続的あるいは半自動的に HMF を回収するシステムを確立することをめざす。

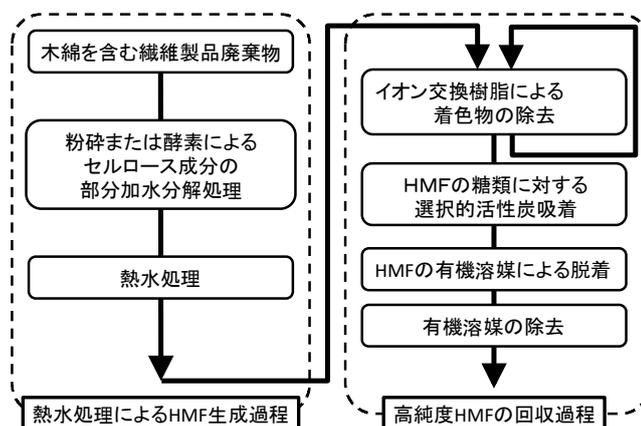


図3 木綿廃棄物のからの HMF 生成と回収

2. 実験方法

2.1. 試薬および装置

グルコース、クエン酸、イオン交換樹脂、活性炭、ラボアッセイ™ グルコース、およびその他の試薬類は富士フィルム和光純薬 (株) から購入した。吸収スペクトルの測定には、ACell (Helic Biomedical Accessories, Inc.社製)に Capillary Tube (Quartz) (光路長 0.5 mm) をつけて用い、分光光度計 (日本分光製 V-630) で 200–400 nm の吸収スペクトルを測定した。高温反応器は三愛科学製の 25 mL 用の高圧用反応分解容器 (HUS-25) にカーボン繊維含有 PTFE 製試料容器 (内容器) をつけて用いた。高温での反応はヤマト社製 (DKM300) の強制対流型オープンを用いた。試料からの溶媒除去には EYELA 製ロータリーエバポレーター (N-1300E-W) に 50 mL ナス型フラスコとつけて用いた。試料のろ過には DISMIC ディスパーザブルメンブレンフィルターユニット (0.45 μ m) を用いた。試料の調製、イオン交換樹脂による脱色、活性炭を用いる吸着・回収には、1.5 mL のプラ

スチック製バイアルを用いた。

2.2. HMF を含むグルコース処理試料の調製

1%グルコースおよび1%クエン酸を含む水溶液を調製し、20 mLの試料を高圧用反応分解容器に封入したものを8本準備し、オーブンを用いて225°Cで30 min または60 min 反応させた。反応後に試料を合わせ、吸収スペクトルの測定結果から60 minの加熱で得た試料をHMFを含むモデル試料（以下グルコース処理物とよぶ）として用いることとした。イオン交換樹脂による脱色および活性炭を用いる吸脱着実験では、0.45 μ mのフィルターでろ過して用いた。

2.3. イオン交換樹脂による脱色法

基本的なイオン交換樹脂による脱着実験は、1.5 mLのプラスチック製バイアルに20~500 mgのイオン交換樹脂をとり、グルコース処理物または0.1%HMFを含む1%クエン酸溶液500 μ L加え所定時間放置する。特に断らない限り、500 μ Lの試料に対して100 mgの樹脂を用いた。この際に、必要に応じて振とうした。所定時間後に遠心分離機でイオン交換樹脂を沈降させ、上澄みの吸収スペクトルを測定した。

2.4. 活性炭による HMF 吸着および脱着

基本的な活性炭による吸着および脱着（回収）実験は、1.5 mLのプラスチック製バイアルに、とくに断らない限り100 mgの活性炭をとり、グルコース処理物またはHMFを含むクエン酸溶液500 μ L加え所定時間放置する。この際に、必要に応じて振とうした。所定時間後に遠心分離機で活性炭を沈降させ、上澄みの吸収スペクトルを測定した。さらに上澄みを除去した後に、活性炭からHMFを回収するためにエタノールまたはメタノールを500 μ L加え、所定時間放置したのちに遠心分離機で活性炭を沈降させ、上澄みの吸収スペクトルを測定した。この際に、必要に応じて振とうした。

2.5. HMF およびグルコースの定量

HMF濃度は、200~400 nmの吸収スペクトルを測定し282 nmの極大吸収の吸光度から定量した。グルコース濃度は、ラボアッセイ™グルコースを用いて試料溶液中のグルコースと反応させ、505 nmの吸光度から測定した。

2.6. HMF の回収濃縮および HPLC による生成物の分析

2.2.の方法で調製したHMFを含むグルコース処理試料を50 mL用い、最適操作に従って、イオン交換樹脂処理および活性炭処理を行い、エタノール溶媒にHMFを回収した。この際に、1.5 mLで行った試料の最適条件を70倍にスケールアップして行った。この操作で回収した試料35 mLをロータリーエバポレータを用いて濃縮し、約200 μ Lとした。

これを希釈して HPLC 用の分析試料とした。HPLC 分析は, CAPCELL PAK C18, UG120 (φ2 mm×100 mm) にガードカラムをつけて行った。HPLC 分析は 220 nm および 280 nm の吸光度測定によってクロマトグラムを得た。このクロマトグラムから回収した HMF の純度を計算した。

3. 結果および考察

3.1. HMF を含むモデル試料 (グルコース処理物) の調製

我々のグループでは, クエン酸を用いることによって木綿廃棄物から HMF を生成する条件を見いだした。本研究ではこの技術で得られる HMF を回収することを想定し, あらかじめモデル試料を調製した。今回は, 1%グルコースを 1%クエン酸水溶液中で 225°C の熱水処理したものをモデル試料とした (図 4)。20 mL のグルコース溶液を 25 mL 用の高圧用反応分解容器に入れオーブンで 30 min または 60 min 加熱処理した。この結果, HMF の収率は加熱時間が 60 min のときは 12.1%, 30 min のときは 1.8%であった。以降, 60 min 処理したものをモデル試料として用いた。

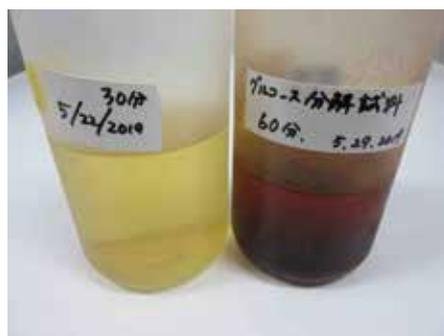


図 4 グルコースの熱水処理後の試料外観: 左 30 min, 右 60 min

3.2. 強塩基性イオン交換樹脂による脱色法の検討

グルコース, セルロース, あるいは木綿を熱水で処理すると HMF を生成するが, 同時に溶液は褐色化する (図 4)。予備研究によって, グルコースのクエン酸溶液中での熱水処理物の組成は, グルコース, HMF, 微量のグルコース以外の糖類, および溶液を褐色化させる未知成分であることが分かった。従って, 褐色成分, グルコースに対して HMF を選択的に分離する条件があれば HMF を単離できる。予備研究によって, 強塩基性陰イオン交換樹脂を用いるとこの褐色化した成分を比較的良好に脱色できることを見いだした。また, 活性炭を用いると HMF を選択的に吸着し有機溶媒で回収できることを見いだした。

ここでは, 種々の強塩基性陰イオン交換樹脂を用いて褐色成分を HMF に対して選択的に除去 (脱色) する最適な種類をスクリーニングした。このために HMF を含むグルコース処理物または HMF を含むクエン酸溶液について, 7 種類の強塩基性陰イオン交換樹脂に対する脱色挙動を検討した。この際に, 褐色成分に相当する 200 nm の吸光度と HMF の極大吸収波長である 282 nm の経時変化に基づいて, 選択性および脱色性能を評価した。3 種類の市販の HMF あるいはグルコース処理物 1.5 mL に対して 100 mg のイオン交換樹脂で 10 min 処理した時の吸収スペクトル変化を図 5a および 5b に示す。これらのイオン交換樹脂の基材は全てスチレンジビニルベンゼン系であるが, 製造元によって吸着挙動が異なることが分かった。また, 褐色成分を HMF に対して選択的に吸着する種類のイオン

交換樹脂が市販されていることを確認できた。経時変化からは、褐色成分および HMF とともに 10 min 程度までの間に吸着し、その後はあまり変化が見られなかった。しかし、強塩基

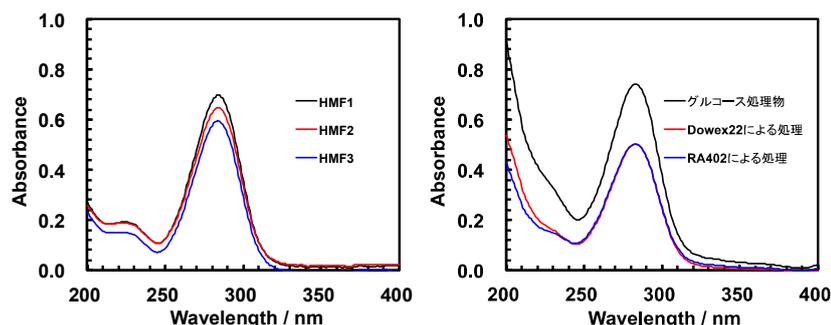


図 5a, 5b HMF の吸収スペクトル: a (左) 市販の 3 種の HMF, b (右) 強塩基性陰イオン交換樹脂による脱色処理の効果

性陰イオン交換樹脂では、当初に想定していたよりも褐色成分の吸着とともに HMF もかなり吸着される。従って、実用性を考慮するとより選択的に褐色成分を除去できることが望ましい。また、予備研究によって、イオン交換樹脂を増やせば褐色成分の除去量は増えるが、同時に HMF の吸着量が増えるため本プロセスで想定される HMF 生成量に対しては、500 μ L の HMF を含む溶液に対して 100 mg 程度の樹脂を投入することが最適である。

一方で、これらの陰イオン交換樹脂の内、Dowex22 および Amberlite IRA402BL では褐色成分の脱色率は 40~50% に対して、HMF の吸着率は 20~30% と比較的良好な性能を示した。そこで、0.1% の HMF を含む 1% クエン酸溶液を用いて、HMF の吸着挙動を調べた。Dowex22 を用いた場合の吸着挙動の経時変化の例を図 5c に示す。この結果、HMF は 10 min 程度の間陰イオン交換樹脂には少し吸着し、その後吸着されなくなる。

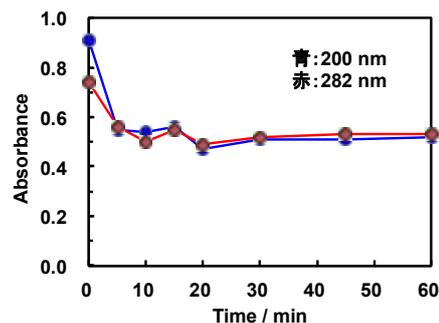


図 5c Dowex 22 による処理

3.3. 弱塩基性陰イオン交換樹脂の影響

上述のように、強塩基性陰イオン交換樹脂を用いると褐色成分を HMF に対して比較的高い選択性をもって脱色できることを確認した。また経時変化からは、樹脂を入れ替えて多段で吸着を行えば脱色成分は減少することが期待される。しかしこの操作は 1 回の操作における褐色成分の脱色と HMF の吸着の選択性に依存する。そこで、陽イオン交換樹脂および弱塩基性陰イオン交換樹脂を含め、より広範囲の種類イオン交換樹脂を探索することとした。この結果、偶然にも弱塩基性陰イオン交換樹脂では強塩基性陰イオン交換樹脂よりもより選択的に褐色成分を脱色できる可能性を見いだした。そこで、7 種類の弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いて、強塩基性陰イオン交換樹脂の場合と同様にして、試料 1.5 mL に対して 100 mg のイオン交換樹脂を用いて吸着挙動を検討した。

弱塩基性陰イオン交換樹脂で 10 min 処理した時の吸収スペクトル変化を図 6a, 吸着量と吸着時間との関係を図 6b および 6c に示す。強塩基性陰イオン交換樹脂を用いた場合よ

りも、弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いた場合にはその種類によらずに全体的に褐色成分の除去が選択的に行える傾向がある。また、強塩基性陰イオン交換樹脂では褐色成分および HMF の吸着は樹脂の種類によらずに 10~20 min 以降はあまり変化しなかった。また、吸着時に振とうした場合 (図 5c) では振とうしない場合 (図 6b) と吸着速度は少し増加し、10 min 程度で褐色成分および HMF の吸着量はだいたい一定となった。一方で弱塩基性陰イオン交換樹脂では 10 min までに吸着がほぼ完了する場合と、60 min までにゆっくりと吸着が進む場合があった。単独の HMF の吸着挙動においても同様の傾向が見られた。これは、脱色過

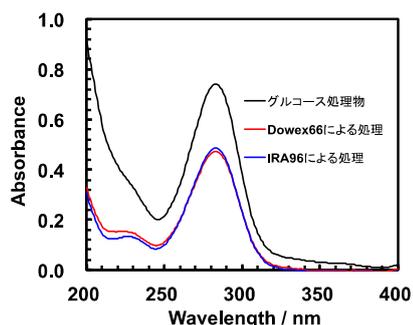


図 6a 弱塩基性陰イオン交換樹脂による脱色処理の効果

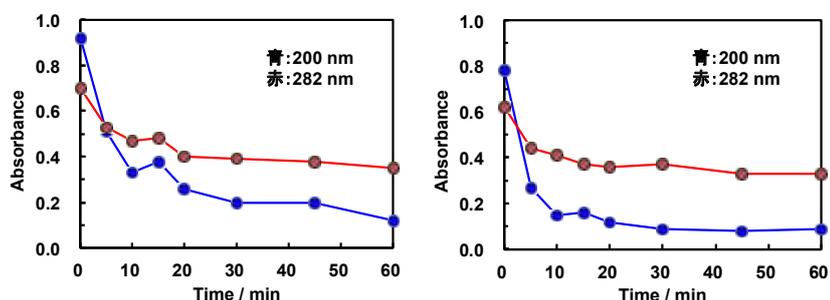


図 6b, 6c 弱塩基性陰イオン交換樹脂 (Dowex 66) による脱色処理の効果: b (左) 振とうなし, c (右) 振とうあり

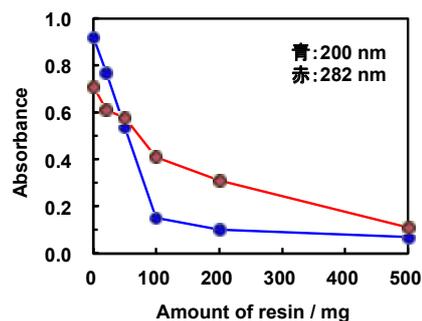
程には陰イオン交換樹脂上に速やかに褐色成分を吸着するサイトと、ゆっくりと吸着するサイトが存在することを示唆している。また、それらのサイトの分布はイオン交換樹脂の種類によっても異なると推定される。また、後述するイオン交換サイトのない合成樹脂担体を用いて、褐色成分と HMF の吸着挙動を調べた実験によると、この種の合成担体の場合にも 10 min 以内に褐色成分と HMF が吸着するケースがあった。これらへの吸着はイオン交換サイトは関係しない。従って、弱塩基性陰イオン交換樹脂へにおいても、イオン交換サイトが直接は寄与しない疎水的な吸着過程が存在するものと推定される。

以上の検討から、褐色成分の除去率が高いこと、HMF の吸着率が低いこと、比較的短時間で吸着が進まなくなることなどを考慮して、Dowex 66 および Amberlite IRA-96 を候補として、詳しく吸着挙動を検討することとした。

3.4. 弱塩基性陰イオン交換樹脂量の影響

上述したとおり、強塩基性陰イオン交換樹脂を用いる場合では、樹脂量を増やすと HMF の吸着量が多くなるため、500 μ L の試料溶液に対して 100 mg 程度の樹脂が適していた。同様にして Dowex 66 を用いてグルコース処理物と HMF 標準液を用いて、樹脂量の影響を検討した。グルコース処理物の吸着に対する樹脂量の影響を図 7 に示す。弱塩基性陰イオン交換樹脂では褐色成分の脱色は HMF の樹脂への吸着よりも選択的ではある。また、1.5 mL の試料に対して樹脂量は 100 mg が適しており、脅威塩基性陰イオン交換樹脂と同

様である。樹脂量を増やすと HMF に対応する 282 nm の吸光度も減少し、500 mg の樹脂を用いるとほぼ HMF も大半が吸着する。従って、樹脂量を変えて褐色成分を脱色する場合にはこの点を考慮しなければならない。



3.5. 脱色の繰り返しによる効果

Dowex 66 および Amberlite IRA-96 では褐色成分は 10~20 min までに急速に吸着する。従って、この時間での吸着を繰り返し行えば、HMF の吸着を抑えつつ褐色成分を除去できる可能性がある。そこで、10 min 間の弱塩基性陰イオン交換樹脂による脱色操作を 5 回繰り返す実験を行った。褐色成分に対応する 200 nm の吸光度は 2 回繰り返すまでは直線的に減少したが、3 回以上で脱色操作の効果は低下し、Amberlite IRA-96 では 4 回以上では褐色成分に相当する 200 nm の吸光度は増加した。この理由は不明である。結論として、褐色成分の脱色はイオン交換樹脂による処理を 2 回まで増やした場合には効果があるが、それ以上はない。しかし、HMF の吸収に対応する 282 nm の吸光度は操作回数に対して直線的に減少した。これらの結果からは、褐色成分は複数の成分の混合物であるので、2 回目程度までの操作で吸着しやすい物質が吸着し、それ以降は成分の構成が変わるために吸着挙動が変化したことが推定される。

図 7 弱塩基性陰イオン交換樹脂による脱色処理. 樹脂量の影響 (処理時間 10 min)

3.6. グルコースの吸着挙動

一方で、グルコース、セルロース、あるいは木綿などのクエン酸処理物中にはグルコースが残存する。このため、グルコースに対する選択性を考慮しなければならない。そこで、Dowex 66 や Amberlite IRA-96 に対するグルコースの吸着挙動を調べた。グルコースの分析には上述したグルコース分析キットを用いた。この結果を表 1 に示す。これらの樹脂にグルコースは少し吸着する傾向が見られ、予備研究における強塩基性陰イオン交換樹脂へのグルコースの吸着と同様の結果が得られた。

表 1 グルコースの弱塩基性陰イオン交換樹脂に対する吸着率

	グルコースの吸着率			
	Dowex 66		Amberlite IRA-96	
	処理時間			
グルコース濃度 (%)	30 min	60 min	30 min	60 min
0.1	0.08	0.08	0.08	0.08
0.2	0.10	0.04	0.06	0.08
0.5	0.03	0.01	0.07	0.10
1.0	0.06	0.04	0.04	0.00

3.7. イオン交換樹脂による脱色操作のまとめ

以上の結果として、Dowex 66 および Amberlite IRA-96 などの弱塩基性陰イオン交換樹脂は、褐色成分を HMF に対して選択的に除去するのに適した媒体であると言える。また、Amberlite IRA-67 もこれらに近い効果を示した。Amberlite IRA-67 のイオン交換樹脂の骨格構造はアクリル樹脂系であり、Dowex 66 や Amberlite IRA-96 などがスチレンジビニルベンゼン系であるものと異なる。しかし、褐色成分と HMF の吸着挙動はよく似ている。単独の HMF は処理溶液であるクエン酸溶液中でもあまり吸着しないことを確認できた。さらに、グルコースは基本的にイオン交換樹脂には吸着しないことを確認した。

4. 活性炭による HMF 吸脱着

4.1. 合成吸着担体による脱色の試み

本研究では、Dowex 66 および Amberlite IRA-96 などの弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いると、HMF に対して褐色成分をかなり選択的に吸着することを明らかにした。また、予備研究によって活性炭を用いると褐色成分および HMF の両者を非常に強く吸着することが分かった。一方で、予備研究の結果に基づくとグルコースはほとんど吸着しなかった。従って、これらの特性を組み合わせると、褐色な未知成分とグルコースに対して HMF を選択的に回収できるものと期待される。本研究では実際に、これらの陰イオン交換樹脂を用いると、30 min の 1 回の吸着操作、あるいは 10 min の吸着操作を 2 回行うとかなり褐色成分を脱色できた。ここでは、形状および粉状の酸性度が異なる種々の活性炭を用い、また環境負荷の少ない脱着溶媒としてメタノールおよびエタノールを用いて、吸着・脱着挙動を調べた。ただし、予備研究では活性炭は壊れやすくフローシステムを組む場合には適当なフィルターを用いる必要性があり、より操作性の良い吸着担体が望ましい。そこで、4 種類の合成吸着担体を活性炭の代わりになり得る性能を持つかどうかを調べた。これらは、いずれも活性炭に代わる合成担体として市販されているスチレンジビニルベンゼン系、メタクリル酸エステル系、アクリルエステル系の樹脂である。

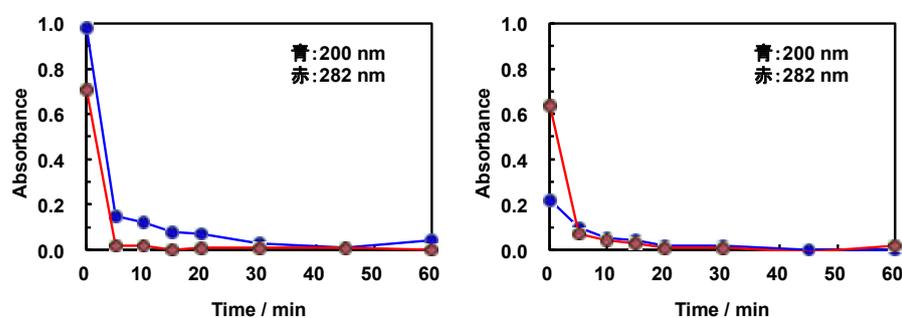
グルコースのクエン酸処理物に対する、褐色成分と HMF の吸着挙動を調べた。これらの吸着担体では褐色成分に相当する 200 nm の吸光度と HMF の極大吸収波長の 282 nm の吸光度は 10 min 程度で急速に下がり、吸着されたことを示す。予備研究で確認された活性炭ほどの性能はないが、合成吸着担体は褐色成分を吸着する性能を持つ。しかし、HMF に対する選択性は乏しかった。また、HMF の吸着率は典型的には 50%程度であった。従って今回検討した合成吸着担体は本研究で用いる HMF に対する吸着担体としては不十分な性能である。従って、今回は予備研究で候補とした活性炭を HMF の吸着・脱着担体として、詳しく検討することとした。

4.2. 活性炭に対する褐色成分及び HMF の吸着挙動

活性炭には褐色成分及び HMF の両者ともが良く吸着することが予備研究で示唆された。本研究では HMF を含む木綿処理物からフロー系を用いて半連続的に HMF を回収することをめざす。従って、実際に活性炭を使う場合には、活性炭の形状はフロー系を構築しやすいかどうかに影響を与える。そこで、種々の活性炭がどの程度の吸着性能をもつか情報収集する必要がある。本研究では、形状あるいは活性炭の酸性度が異なる 6 種類の市販の活性炭を用いて、褐色成分と HMF の吸着能を検討した。

これらの活性炭を用いるとその形状や酸性度によらずに、おおむね 5~10 min で褐色成分と HMF をほぼ 100%吸着した。顆粒状の活性炭を用いた場合のグルコース処理物および HMF 単独の吸着挙動を図 8a および 8b に示す。破碎状あるいは棒状の活性炭でも同様の結果が得られ

たが、10 min 以上放置すると 200 nm の吸光度が大きくなる、あるいは、完全にはなくならな



かった。また、図 8a, 8b 活性炭による吸着：a (左) グルコース処理物, b (右) 標準 HMF

これらの活性炭はフロー系では扱い易いと考えられるが、表面だけが HMF の吸着に用いられるためにキャパシティーが小さいものと推測される。そこで、HMF 単独でのキャパシティーを検討するため、活性炭量を変えたときの吸着量を検討した。この結果を図 8c に示す。この結果、活性炭量が少ないと吸着量は少なくなることを確認できた。活性炭吸着量の経時変化を調べた実験 (図 8a および 8b) では 100 mg の活性炭を 500 μ L に対して加えたので、十分のキャパシティーがある。一方、酸性度の異なる粉状の活性炭ではその 10 分の 1 の活性炭量でも十分に HMF を吸着できることを知った。

また、本研究ではクエン酸処理物を対象としているため、脱色処理した試料は酸性である。従って、酸性度の異なる粉末状活性炭 (塩基性, 中性, および酸性度の標記がない普通の活性炭：以下それぞれ塩基性粉末活性炭, 中性粉末活性炭, 粉末活性炭とよぶ) が影響を与えるかどうかを検討した。この結果、HMF の吸着能については活性炭の酸性度はあまり影響しないことが分かった。

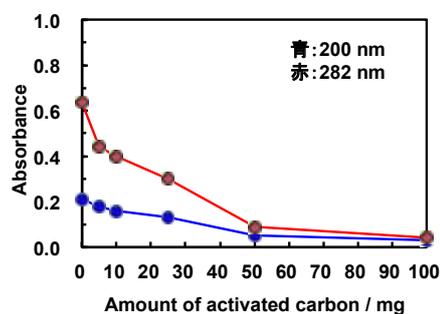


図 8c 粉末活性炭による吸着：活性炭量の影響

以上の結果から、処理量や再生能を考慮して市販の活性炭を用いれば、弱塩基性陰イオン交換樹脂で褐色成分をほぼ除去した HMF を含む木綿処理物に対して、HMF を吸着できることが確認された。

4.3. グルコースの吸着挙動

一方で、木綿のクエン酸処理物中にはグルコースが含まれる。グルコースに対しても HMF だけが選択的に活性炭に吸着することが必要である。酸性度の異なる粉末状の活性炭を用いてグルコースの吸着挙動を調べた結果、中性粉末活性炭と粉末活性炭ではグルコースはあまり吸着しなかった。吸着率を表 2 に示す。グルコースに対してはかなり選択的に HMF を吸着することを確認できた。

表 2 粉末状の活性炭に対するグルコースの吸着挙動

グルコース濃度 (%)	グルコースの吸着量		
	塩基性粉末活性炭	中性粉末活性炭	粉末活性炭
0.1	0.23	0.08	0.04
0.2	0.22	0.06	0.08
0.5	0.17	0.06	0.07
1.0	0.09	0.07	0.01

4.4. 活性炭からの脱着挙動

活性炭に吸着した HMF を回収すれば、純度の高い HMF を単離できる。そこで、HMF 単独で活性炭に吸着させた後に、メタノールあるいはエタノールで回収する実験を行った。使用した活性炭は上記の 6 種類で、これらに HMF をクエン酸共存下で吸着させた後に、回収を行った。脱着の経時変化を 60 min まで調べた結果、脱着はおおむね 5 min で完了した。粉末活性炭を用いた例を図 9a および 9b に示す。回収率は、粉末活性炭、中性粉末活性炭、塩基性粉末活性炭 > 棒状活性炭、破碎状活性炭、顆粒状活性炭であった。粉末活性炭を用いて吸着した標準 HMF 溶液からの、エタノールでの回収率 (図 9b) はメタノール (図 9a) より少し高く、吸着量に対して最大 50% 程度の HMF を回収できた。環境へのこれらの有機溶媒の漏出の可能性を考えるならば、エタノールは環境負荷が小さいのでメタノールよりも適している。これは、エタノールの方が回収率が高かった原因は、エタノールの方がメタノールよりも疎水的であり、疎水的な HMF はエタノールに分配しやすい

ことを反映している。また、脱着を繰り返し行うことでより HMF を多く回収できるかどうかを検討した。この結果、回数を多くすると回収量

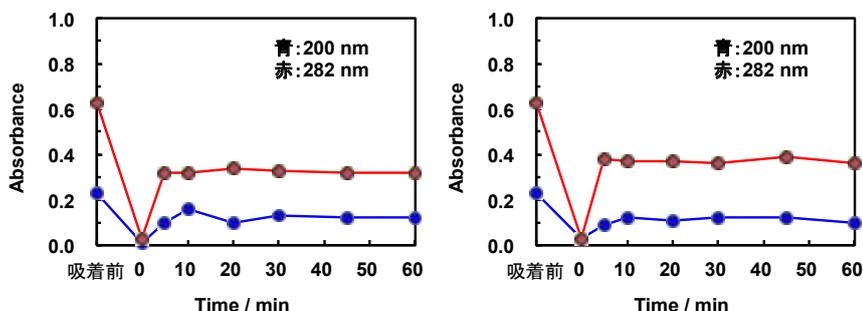


図 9a, 9b 有機溶媒による活性炭からの HMF 脱着 : a (左) メタノール, b (右) エタノールによる脱着

は減少した。

以上、木綿をクエン酸熱水溶液で処理して得られる HMF を含む試料に対して、HMF を回収する最適な陰イオン交換樹脂と活性炭を用いる際の基本的条件を明らかにした。

5. グルコース処理物からの HMF の回収

5.1. イオン交換樹脂及び活性炭吸脱着の連続操作による HMF の回収

以上の結果から、弱塩基性陰イオン交換樹脂による脱色、活性炭を用いる吸着、およびエタノールによる脱着を組合せ、一連の操作として HMF を単離する実験を行った。陰イオン交換樹脂は、Dowex 66 および Amberlite IRA-96 の 2 種類を用い、活性炭は酸性度の異なる 3 種類の粉末状活性炭と顆粒状活性炭を用いた。また、陰イオン交換樹脂による脱色は 30 min および 60 min の 2 種類の時間で振とうを行った。また、60 min では振とうせずに静置したものでも実験した。活性炭による HMF 吸着は 30 min とし、エタノールによる回収は 10 min とした。これらの HMF の回収率の例を表 3 に示す。

表 3 イオン交換樹脂及び活性炭吸脱着による HMF の回収率

	振とう 30 min	振とう 60 min	静置 60 min
Dowex 66			
顆粒状活性炭	0.09	0.14	0.12
粉末活性炭	0.23	0.22	0.13
Amberlite IRA-96			
顆粒状活性炭	0.20	0.13	0.10
粉末活性炭	0.29	0.28	0.16

最終的に得られた HMF の純度に対して陰イオン交換樹脂の種類、および、その処理時間の影響は顕著ではなかった。一連の操作によって HMF を回収できることを確認できた。また、条件によっては褐色成分に相当する 200 nm の吸光度が小さく HMF を純度良く回収できたことが分かった。顆粒状活性炭は操作しやすいが回収率は粉末状より低い。また、振とうした方が静置するよりもイオン交換樹脂による処理効率が高いため、回収率も高くなったと考えられる。ただし、最初のクエン酸処理物中にある HMF に対して最大 30% であり、木綿をクエン酸で処理して得られる HMF の生成率が 20% 程度であることを考えると、さらに回収率を向上させることが必要であろう。

5.2. スケールアップ実験による HMF の回収と HPLC による純度の分析

これまでに得られた最適の条件下で、スケールを 70 倍にして回収実験を行った。スケールアップに伴いグルコース処理物は 35 mL とした。さらに、HMF を含むエタノール溶液を溶媒除去し濃縮した。陰イオン交換樹脂は Dowex 66 を用い処理時間は 60 min とした。また、

活性炭は3種類の粉末状活性炭を用い、吸着時間は30 min で脱着時間は10 min とした。

最終的に得られた35 mLのHMFを含むエタノール溶液をロータリーエバポレーターで除去し、HMFを濃縮した。ただし、HMFは通常は市販品でも結晶化されたものではなく、かなり粘度の高い半固体状のものもある。また、全体的に黄色味を帯びた市販品もあり、市販品の吸収スペクトル(図5a参照)では280 nm付近には吸収をもつ。そこで、およそ最終的に120~240 μ L回収できた。また、これらの過程について吸光光度計で吸収スペクトルを測定した。

この操作によって回収したHMFをHPLCで分析し、不純物の有無を検討した。HPLC分析は逆相カラム(Shiseido CAPCELL PAK C18 UG120)を用い、0.1 Mの NaH_2PO_4 (pH=7.0)水溶液98%とエタノール2%の割合で混合した溶媒で分析した。サンプルはHMFの吸収帯に相当する280 nmで測定するとともに、褐色成分に相当する短波長(220 nm)で測定した。ただし、HPLCでは褐色成分を200 nmを指標として観測したが、HPLCでは200 nmでは測定が安定に行われなため220 nmとした。Dowex 66と粉末状活性炭を用いて生成したHPLCによる分析結果の例を示す。図10aの上段は本操作で生成したHMFであり、下段は市販のHMFである。また、この試料の吸収スペクトルを図10bに示す。

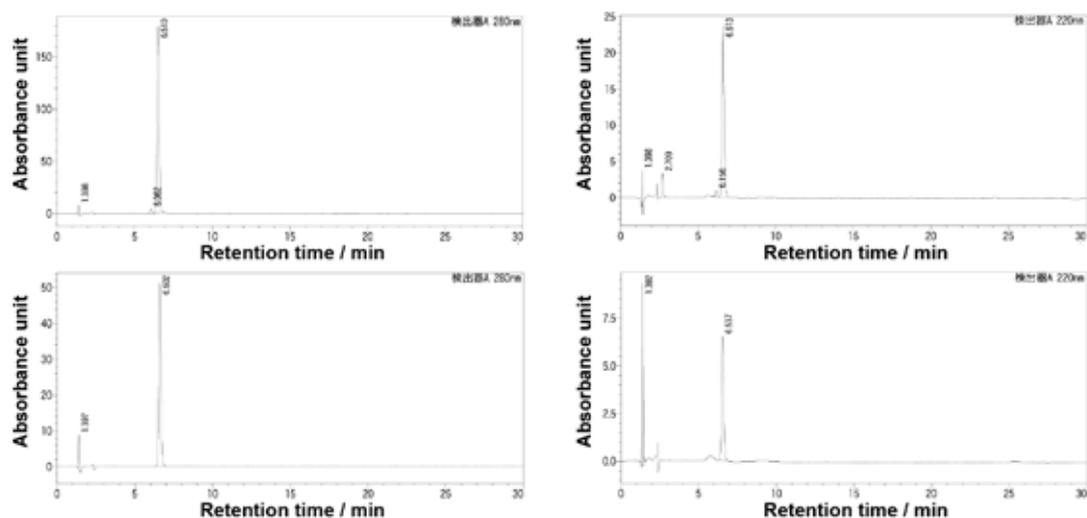


図10a イオン交換樹脂と活性炭による連続処理で得たHMFのHPLC分析(上段: グルコース処理試料から回収したHMF, 下段: 市販のHMF. それぞれ左: 220 nm, 右 280 nm)

HPLC 分析では、グルコース溶媒フロントに近いところ (1.39 min) に溶出し、HMF は 6.5~6.6 min に溶出した。グルコース処理物を分析したところ 220 nm では様々な不純物が認められるがそれらはほとんどなくなった。また本法で回収した HMF の方が市販品よりも、1.39 min のピークの大きさは小さく、むしろ不純物が少ない。グルコースをクエン酸で熱水処理した原料の HPLC では、以上の結果から回収率には改善の余地があるが、高純度の HMF を回収できたことを示している。

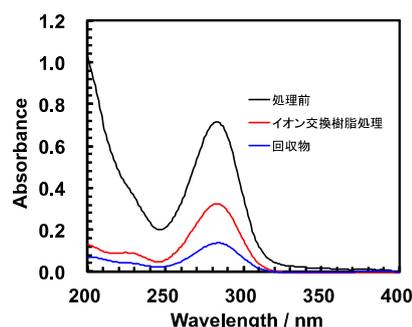


図 10b 連続操作によって得た HMF の吸収スペクトル

6. まとめ

本研究では、木綿廃棄物を熱水処理して得られる処理物に含まれる HMF を環境負荷の少ない手法で回収することを目的とした。第 1 に、陰イオン交換樹脂によって処理物に見られる褐色な未知成分の脱色法を検討したところ、弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いると効率良く脱色できることを見いだした。第 2 に、活性炭を用いて HMF を選択的に吸着しエタノールで脱着できることを見いだした。本研究では、これらのプロセスの効率に対する陰イオン交換樹脂と活性炭の種類や形状などに関する情報を整理することができた。一連の操作によって回収した HMF は市販品と比べても十分に高純度であることを知った。本研究によって、フロー系で連続的に回収するシステムの構築に対して、大きな指針を与える情報が得られた。

7. 謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成の支援を受けて行われました。ここに謝意を表します。

8. 文献

- [1] Patagonia, Teijin Launch Complete Recycling of Polyester Garments, Japan for Sustainability, December 15, 2005, https://www.japanfs.org/en/news/archives/news_id026153.html
- [2] W. Deng, Q. Zhang, Y. Wang, Catalytic transformations of cellulose and its derived carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and lactic acid, Science China, 58, 29-46, 2015.
- [3] D. Zhang, M.-J. Dumont, Advances in polymer precursors and bio-based polymers synthesized from 5-hydroxymethylfurfural, J. Polymer Sci., 55, 1478-1492, 2017.

- [4] G. Ucar, M. Balaban, Hydrolysis of polysaccharides with 77% sulfuric acid for quantitative saccharification, *Tur. J. Agric. For.* 27, 361-365, 2003.
- [5] S. Yin, Y. Pan, Z. Tan, Hydrothermal conversion of cellulose to 5- hydroxymethyl furfural, *Int. J. Green Energy*, 8, 234-247, 2011.
- [6] K. Kawamura, T. Yasuda, T. Hatanaka, K. Hamahiga, N. Matsuda, M. Ueshima, K. Nakai, In situ UV-VIS spectrophotometry within the second time scale as a research tool for solid-state catalyst and liquid-phase reactions at high temperatures: Its application to the formation of HMF from glucose and cellulose, *Chemical Engineering Journal*, 307, 1066-1075, 2017.
- [7] セルロースの熱水処理方法, 出願人: 特定非営利活動法人広島循環型社会推進機構, 発明者: 川村邦男・緒方知徳・迫勝善・田邊和男, 特願 2014-048918, 特開 2015-172020.