

サリチル酸の併用による活性炭触媒の表面アルカリ処理の代替検証

古林 由貴 近藤 さくら

1 研究目的

近年、環境に優しい発電方法としてバイオマス発電が注目を集めている。しかし、バイオマス発電に使われる燃料であるバイオエタノールは、主にトウモロコシやサトウキビなどの可食性バイオマスを分解したグルコースから生成されている。気候変動や食料問題が心配される社会情勢を鑑みると、可食性バイオマスを食料ではなく原料として消費している現状は適材適所でないように感じる。そこで私たちは、植物の細胞壁や紙などの繊維の主成分であるセルロースをグルコースに分解する方法を探究することで、現在のバイオエタノール原料の代替として非可食性バイオマスを使用できるようにしたいと考えた。

本研究では、酸によってセルロースを加水分解するにあたり、活性炭触媒を用いた分解の促進、及び手法の簡易化について検討を行った。先行研究より(*1)、表面にアルカリ処理を施した活性炭触媒、活性炭 K26 を用いて加水分解を行ったところ、活性炭表面のカルボキシ基とフェノール基のはたらきにより大幅な分解促進効果がみられている。これと同様の官能基配置を持つサリチル酸を活性炭と併用することで、アルカリ処理を行わずとも同程度の触媒効果が得られるかを検証した。仮説として、溶液中で活性炭が細孔にサリチル酸を吸着することで疑似的な担持が起り、活性炭とサリチル酸をそれぞれ単体で使用した場合に比べて高い触媒効果を得ることができるのではないかと予測を立て実験を行った。

アルカリ処理の代替となるような触媒条件を研究し、手法の簡易化と高い触媒効果を両立させることを最終目標とする。

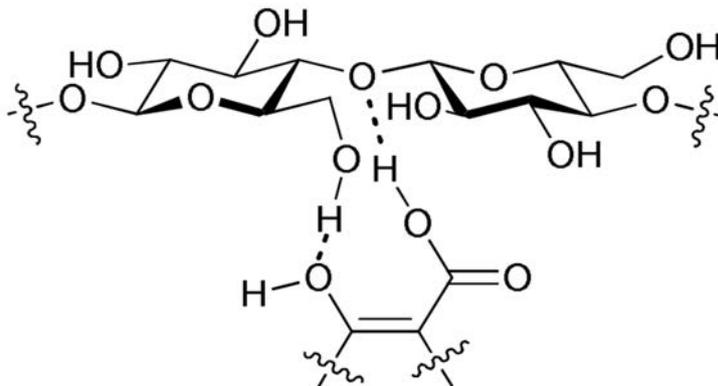


図1.活性炭 K26 の化学構造

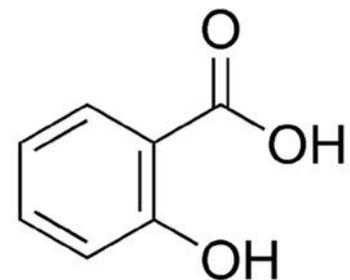


図2.サリチル酸の構造式

2 研究方法

2-1 検量線の作成

本実験において溶液の吸光度によってグルコース濃度を測定するため、溶液の吸光度と対応したグルコース濃度の検量線を作成した。この際、フェノール硫酸法を用いて水溶液中の糖の着色を行っている。

【フェノール硫酸法】

文献(*3)より手順を参照。

始めに試料水溶液を 1.0mL 用意し、5%の濃度のフェノール水溶液を 1.0mL 滴下する。次に濃硫酸 5.0mL を速やかに滴下する。発熱するので 10 分間放置し、その後常温の水浴中で 10 分以上冷やす。十分に冷えたら、分光光度計で波長を 490nm に設定して試料水溶液の吸光度を測定する。

グルコース水溶液を標準試料に用いた場合、濃度 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ までは良好に測定できる。

- ①100mL メスフラスコの中にグルコースを 0.50g 入れ、標線まで 2.3mol/L 希硫酸を入れる。(グルコース濃度 5g/L 溶液を作る)
- ②この溶液を 1.0, 2.0, 3.0, 4.0mL とったものを別々の 100mL メスフラスコに入れ、それぞれ 2.3mol/L 希硫酸を標線まで入れる。これによりグルコース濃度が 50mg/L, 100mg/L, 150mg/L, 200mg/L の溶液が出来る。
- ③試料の容器をそれぞれ 1.0mL ずつピペットで取り、別々の試験管に入れる。この時、純粋な 2.3mol/L 希硫酸を 1.0mL 取り、5 本目の試験管に入れる。
- ④5 本の試験管にそれぞれ 5%フェノール水溶液を 1.0mL ずつ加え、その後濃硫酸 5.0mL を滴下する。(フェノール硫酸法)
- ⑤10 分放置する。その後、常温の水で 10 分間冷やす。
- ⑥褐色に発色した溶液について、490nm での吸光度を測定する。
- ⑦測定した数値をもとに検量線を作成する。

2-2 本実験

粒状活性炭、粉状活性炭、サリチル酸、サリチル酸と粒状活性炭、サリチル酸と粉状活性炭の 5 パターン用意し、5 つの条件の間で加水分解効率に違いがでるかどうかなの実験を行った。

表 1.使用する触媒の組み合わせ

	①	②	③	④	⑤
粒状活性炭	○			○	
粉状活性炭		○			○
サリチル酸			○	○	○

- ①ミキサーでコットン状にした紙 0.10g と固形触媒（触媒を入れない溶液の場合は省く）を、それぞれ別々のビーカーに入れる。活性炭は 0.50g、サリチル酸は 0.050g 投入した。その後、2.3mol/L 希硫酸を 50.0mL 入れる。
- ②ガスバーナーを使い、温度を測りながら 90℃ 付近で 15 分加熱する。
- ③加熱後の溶液を 1.0mL ずつ取り、別々の試験管に入れる。その後、検量線作成の④で実施したフェノール硫酸法を行う。
- ④ 10 分放置する。その後、常温の水で 10 分間冷やす。
- ⑤ 分光光度計に発色した検査液を入れ、吸光度を測定する。測定値をもとに、検量線を参照してグルコース濃度を測る。
- ⑥分子量をもとに加水分解された割合を算出し、触媒無しの溶液と差を比較する。

3 結果

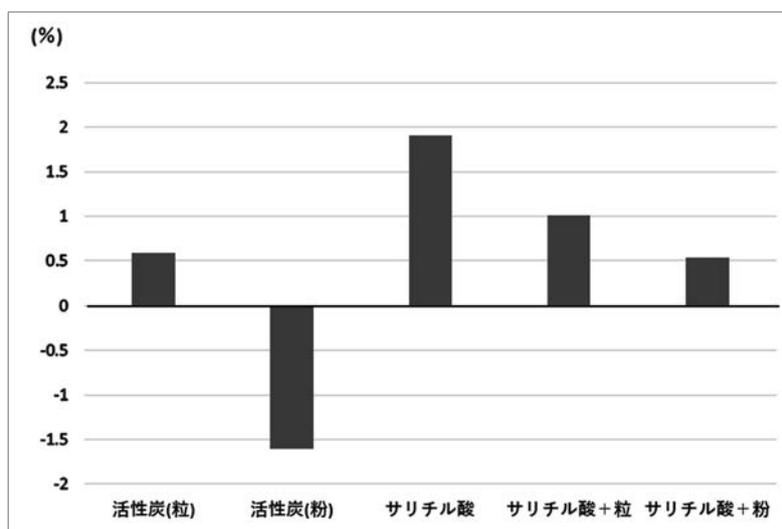


図 3.各条件の溶液と触媒なし溶液とのセルロース分解割合の差

サリチル酸単体を触媒とした場合の方が、サリチル酸と活性炭を組み合わせた場合よりも加水分解効率が高くなった。この際、投入したサリチル酸は全て同じ量のため、実験結果の差は活性炭によるものだと考えられる。

4 考察

実験結果にて、サリチル酸のみを触媒とした場合より、サリチル酸と活性炭を同時に触媒とした場合の方がセルロースの分解割合が低くなっていることから、サリチル酸と活性炭を組み合わせた場合において高い触媒効果を得られるとした仮説に反していた。

また、活性炭によってサリチル酸の触媒効果が阻害されているのではないかと考えられる。結果より、サリチル酸を粒状活性炭と組み合わせた場合よりも、粉状活性炭と組み合わせた場合でより分解割合が低くなっていることから、表面積が大きいほど阻害の程度が大きくなると捉えられる。これにより、サリチル酸の触媒効果が低下した要因は活性炭表面にあるのではないかと考察した。

上記のことを踏まえてサリチル酸の触媒効果が低下したメカニズムを検討した結果、サリチル酸が活性炭の細孔に吸着される際、官能基部分を細孔内の壁側に向けた状態で吸着され、官能基部分がセルロースと接触できずに触媒としての効果が失われたのではないかと新たな仮説を立てた。

表面積の大きい粉状活性炭を組み合わせた場合でより分解割合が低くなっているため、結果上からはサリチル酸が活性炭に付着していると推察できる。しかし、実際にサリチル酸が活性炭に付着しているかを確かめるために、加熱前後の溶液中のサリチル酸濃度を比較する実験が必要だと考えているため、今後実施していきたい。正確性向上のため実験回数の増加も望まれる。

また、今回の研究を進めるにあたっては、2~3時間という1回の実験時間の長さが大きな障害であった。今後の課題として実験手順の効率化も併せて検討していきたい。

5 結論

未処理の活性炭触媒とサリチル酸を併用すると、それぞれを単体で使用した場合に比べて触媒効果が増加するという仮説の元で実験を行ったが、結果として2つを併用した場合にはサリチル酸を単体で使用した場合に比べて触媒効果が減少した。このことから、少なくとも1つの溶液中に同時に投入したのみの場合においては、活性炭とサリチル酸が触媒効果を高めあうことはないと分かった。

むしろ、活性炭とサリチル酸を併用したことにより触媒効果が減少している可能性が高く、その要因としては、サリチル酸が活性炭の細孔に吸着される際に官能基部分が壁側に来るか否かが関係していると現時点では考えられる。

本研究では期待通りの結果を得ることは出来なかったが、触媒の改良について模索する上でこれも1つの知見になったと考えている。元よりセルロースはグルコースへの分解が難しく、現在も様々なアプローチで分解の効率化が目指されている。試行錯誤を重ね、分解方法や触媒の改善に向けて地道に研究を続けていくことが、可食性バイオマスを使わないバイオエタノール原料の普及に繋がるのではないだろうか。持続可能な社会のため、継続的な研究体制が望まれる。

6 参考文献

- *1 福岡淳(2012). 「触媒による非食料バイオマスからの燃料・化学品合成 研究成果報告書」
<https://kaken.nii.ac.jp/file/KAKENHI-PROJECT-20226016/20226016seika.pdf>
- *2 阿久津浩(2018). 「セルロースの加水分解反応の検討」. 『宇都宮大学教育学部実践紀要』第5号
https://uuair.repo.nii.ac.jp/record/11706/files/24333506-5-1-137_141.pdf
- *3 北村進一・中居慎(2012). 「糖の定量法」. 『生物工程』第90巻,第12号,p790~793
https://www.sbj.or.jp/wp-content/uploads/file/sbj/9012/9012_yomoyama_2.pdf