

J120

海藻由来アルギン酸の化学原料化を目的とした酸性糖の熱水分解

(東北大環) (学)山形 拓史, (東北大環) (正)相田 卓*, (東北大工) (正)渡邊 賢,
(産総研) (正)川波 肇, (東北大環) (正)Smith Richard

【緒言】化石資源依存社会の脱却に向け、循環型炭素資源であるバイオマスの利用が期待され、その中でも莫大な賦存量を有しかつ我が国の地の利を活かした海藻バイオマスが注目される。海藻由来の多糖アルギン酸は、熱水中で処理することで単糖を経てカルボン酸やフラン誘導体といった化学原料への変換が期待される¹⁾。ここでグルコースの知見より、熱水反応が高温下でアルカリ反応、低温下で酸反応が優位に起こると予想されることから²⁾、生成物質の選択的回収の可能性がある。しかし、熱水によるアルギン酸分解における知見は僅少であり、酸性糖の変換に関して十分な検討は為されていない。本研究では、流通式反応装置を用い高温短時間でアルギン酸の熱水分解を行い、生成物質の同定および反応温度や反応時間といった反応因子が生成物質収率に与える影響についての検討を行った。

【実験】実験は、急速昇温が可能な流通式反応装置を用いた³⁾。超純水およびアルギン酸 1wt% 水溶液をポンプにより流量比 2 : 1 で管型反応器 (内径 0.9 mm, インコネル 625 製) へと各々供給した。この際、超純水のみ予熱器により加熱した。反応溶液を急速に目的温度まで昇温することで反応開始とし、反応溶液を冷却器により急冷することで反応停止させた。反応条件は、反応温度 300 ~ 400 °C、反応圧力 40 MPa および反応時間 0.14 ~ 0.21 s (t_{low}), 0.52 ~ 0.78 s (t_{high}) とした。

回収液の分析は、全炭素回収率を TOC、生成物質の定性を GC-MS、定性および定量を HPLC により行った。GC-MS は、前処理として回収液を凍結乾燥により濃縮し TMS 化した。実験は 3 回を行い、Error bar を平均値からの標準偏差として算出した。

【結果と考察】TOC より、すべての実験条件において

炭素回収率は >95% であった。したがって、分解物のガス化は進行していないものとする。

図 1 にアルギン酸分子量分布を示す。図中に単糖の分子量を明示した。300 °C, 0.21 s の条件を除きアルギン酸はほぼ分解され、単糖および過分解物が生成したことを確認した。回収液の GC-MS 分析により、乳酸、グリコール酸およびグリセリンの生成を確認した。以降は化学原料として期待される乳酸およびグリコール酸収率に焦点を当てる。

図 2, 3 に各反応温度における乳酸およびグリコール酸収率の経時変化を示す。図 2 より、乳酸収率は反応温度および反応時間が長いほど増大した。これは乳酸が高温でも比較的安定に存在するためと考えられ、乳酸収率の向上には高温または長時間の反応が優位と考える。一方、図 3 よりグリコール酸収率は 400 °C, 0.14 s において最大となり、反応時間の増大に伴い減少した。これはグリコール酸の分解反応が進行したためであり、グリコール酸収率の向上には分解反応の制御に注視する必要がある。

以上より、反応条件を検討することで生成物質を選択的に回収する可能性が示唆された。今後は、アルギン酸を低温長時間の条件で反応を行い、酸性反応を優位に起こすことで反応因子が生成物質に与える影響をより詳細に検討するとともに、酸性単糖であるグルクロン酸を出発物質として反応を行い、生成物質の同定および反応経路に関して検討する予定である。

【文献】1) T. M. Aida et al., *Carbohydrate Polymers.*, in press (2010). 2) T. M. Aida et al., *Journal of Supercritical Fluids*, **42** (1), 110 (2007). 3) T. Nonaka et al., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **32**, 356 (2006).

* e-mail: aida@scf.che.tohoku.ac.jp

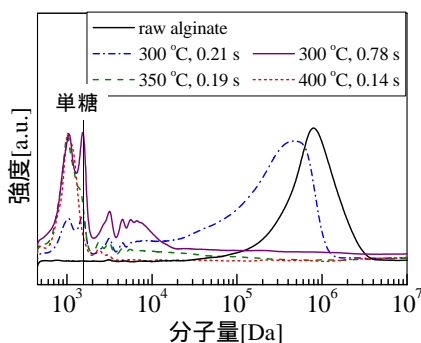


図 1 各回収液の分子量分布
(t_{low} : 0.14 ~ 0.21 s, t_{high} : 0.52 ~ 0.78 s)

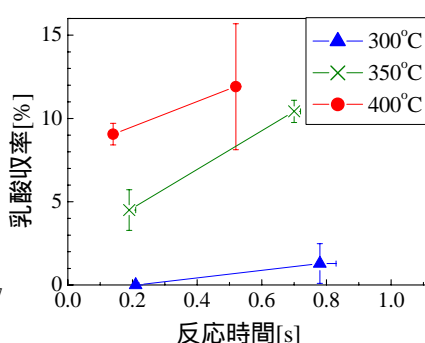


図 2 各反応温度における
乳酸収率の経時変化

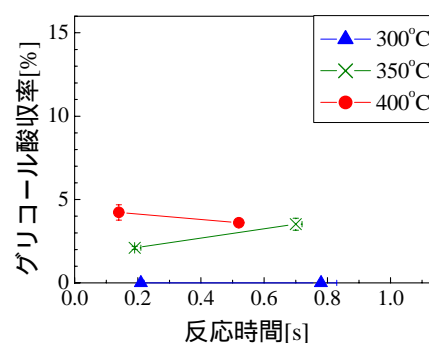


図 3 各反応温度における
グリコール酸収率の経時変化