Fri. Nov 13, 2020

Room E

Utilization of biomass

[2E06-09] Utilization of biomass 1

Chair:Akimitsu Miyaji(Tokyo Institute of Technology)
1:15 PM - 2:15 PM Room E (3F/Conf. Room E1-2)

[2E06] Conversion of chitin to lactic acid using solid catalysts

○Aritomo Yamaguchi[1], Kodchakon Kun-asa[1,2], Prasert Reubroycharoen[2], Kiyoyuki Yamazaki[1], Naoki Mimura[1], Osamu Sato[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Chulalongkorn University）

1:15 PM - 1:30 PM

[2E07] Solvolysis reaction of biomass model component in high-temperature aqueous methanol solution under high-pressure carbon dioxide

○Kenkichi Taniguchi[1], Hidetaka Nanao[1], Osamu Sato[2], Aritomo Yamaguchi[2], Masayuki Shirai[1,2] （1. Graduate School of Arts and Sciences, Iwate University, 2. Research Institute for Chemical Process Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)）

1:30 PM - 1:45 PM

[2E08] Effect of coexistence of iron ore on woody biomass gasification

Junya Hirota[1], ○Masatoshi Todaka[1], Tatsuya Kon[1], Hitoshi Saima[1], Yasuhiro Mogi[2] （1. Kyushu University , 2. JFE Steel Corp.）

1:45 PM - 2:00 PM

[2E09] Hydrogenation of proline catalyzed by noble metal-based composite

○Chinami Kaku[1], Satoshi Suganuma[1], Etsushi Tsuji[1], Naonobu Katada[1] （1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University）

2:00 PM - 2:15 PM

Utilization of biomass

[2E10-11] Utilization of biomass 2

Chair:Toshiaki Kamachi(Tokyo Institute of Technology)
2:30 PM - 3:30 PM Room E (3F/Conf. Room E1-2)

[2E10] Saccharification of waste biomass using heat lytic fungus and ethanol fermentation

○Daisuke Sugimori[1] （1. Fukushima University）

2:30 PM - 3:15 PM

[2E11] One-pot conversion of glucose to lactic acid over Y_2O_3 catalysts and the reaction pathway

○DAICHI HATA[1], TAKESHI AIHARA[1], HIROKI MIURA[1,2,4], TETSUYA SHISHIDO[1,2,3,4] （1. Tokyo Metropolitan University Faculty &Graduate School of Urban Environmental Sciences, 2. ReHES, 3. Gold Science &Green Chemistry, 4. ESICB）

3:15 PM - 3:30 PM

Utilization of biomass

[2E12-14] Utilization of biomass 3

Chair:Makoto Toba(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)
3:45 PM - 5:00 PM Room E (3F/Conf. Room E1-2)

[2E12] Development of algal bioenergy systems for green and sustainable ASEAN region

○Armando T. Quitain[1], Suttichai Assabumrungrat[2], Siti Zullaikah[3], Raymond Tan[4], Joseph Auresenia[4], Tetsuya Kida[5] （1. Center for International Education, Headquarters for Admissions and Education, Kumamoto University, 2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, 3. Department of Chemical Engineering, Sepuluh Nopember Institute of Technology, 4. Department of Chemical Engineering, Gokongwei College of Engineering, De La Salle University, 5. Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University）

3:45 PM - 4:30 PM

[2E13] Effect of electron carriers on methane/methanol conversion using photosystem II reconstituted membrane containing methane monooxygenase under light irradiation

○Ryota Sekido[1], Wataru Sugimoto[1], Hidehiro Ito[1], Toshiaki Kamachi[1] （1. Tokyo Institute of Technology, Department of Life Science and Technology）

4:30 PM - 4:45 PM

[2E14] Growth-promoting effect of vitamine B_{12} on *Methylosinus trichosporium* OB3b

○Akimitsu Miyaji[1], Daiki Furuya[1], Izumi Orita[2], Toshihide Baba[1] （1. Tokyo Institute of Technology, School of Materials and Chemical Technology, 2. Tokyo Institute of Technology, School of Life Science and Technology）

4:45 PM - 5:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

Utilization of biomass

[2E06-09] Utilization of biomass 1

Chair:Akimitsu Miyaji(Tokyo Institute of Technology)

Fri. Nov 13, 2020 1:15 PM - 2:15 PM Room E (3F/Conf. Room E1-2)

[2E06] Conversion of chitin to lactic acid using solid catalysts

○Aritomo Yamaguchi[1], Kodchakon Kun-asa[1,2], Prasert Reubroycharoen[2], Kiyoyuki Yamazaki[1], Naoki Mimura[1], Osamu Sato[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Chulalongkorn University）

1:15 PM - 1:30 PM

[2E07] Solvolysis reaction of biomass model component in high-temperature aqueous methanol solution under high-pressure carbon dioxide

○Kenkichi Taniguchi[1], Hidetaka Nanao[1], Osamu Sato[2], Aritomo Yamaguchi[2], Masayuki Shirai[1,2] （1. Graduate School of Arts and Sciences, Iwate University, 2. Research Institute for Chemical Process Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)）

1:30 PM - 1:45 PM

[2E08] Effect of coexistence of iron ore on woody biomass gasification

Junya Hirota[1], ○Masatoshi Todaka[1], Tatsuya Kon[1], Hitoshi Saima[1], Yasuhiro Mogi[2] （1. Kyushu University , 2. JFE Steel Corp.）

1:45 PM - 2:00 PM

[2E09] Hydrogenation of proline catalyzed by noble metal-based composite

○Chinami Kaku[1], Satoshi Suganuma[1], Etsushi Tsuji[1], Naonobu Katada[1] （1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University）

2:00 PM - 2:15 PM

©The Japan Petroleum Institute

固体触媒によるキチンから乳酸への変換技術

(産総研*・チュラロンコン大学**)
○山口 有朋*・Kun-asa Kodchakon*,**・Reubroycharoen Prasert**・
山崎 清行*・三村 直樹*・佐藤 修*

1. 緒言

現在石油から作られているプラスチックの代替化成品を製造可能なことから、バイオマスから化成品原料への変換技術開発が進められている。カニなどの甲殻類の外殻に多く含まれるキチンは、自然界で多量に生成するものの、ほとんど有効利用されておらず、キチンを有用化学物質に変換する技術開発が求められている。

生分解性プラスチックの原料となる乳酸は、現在トウモロコシやサトウキビの発酵により製造されているが、生成物である乳酸自体が菌体の活性を低下させる問題がある。また、木質系バイオマスに多く含まれるセルロースから、固体触媒を利用して乳酸に変換する技術は報告されている[1]。しかし、現在有効利用されていないキチンから触媒を用いた乳酸への変換技術は報告されていない。そこで本研究では、様々な固体触媒を用いてキチンから乳酸を製造する技術開発を行った。

2. 実験

触媒として、MgO、Al_2O_3、ZrO_2、CeO_2、ZnO、TiO_2、および SiO_2 を用いた。キチンの変換反応は、内容積 100 cm^3 の回分式反応器を用いて行った。反応器内にキチン 0.5 g、水 50 g、触媒 0.5 g を導入し、反応器内を窒素ガスで置換した。反応温度（533 K）で 6 時間反応させ、冷却後にろ過により固液分離を行った。液体中に含まれる成分を HPLC により定量した。また、溶液中の全有機炭素（TOC）を全有機炭素計により測定した。生成物の収率および TOC は、キチンに含まれる炭素モル数を基準として計算した。反応後の触媒を、XRD および TG-DTA を用いて分析した。

3. 結果および考察

キチンを反応物として 533 K にて様々な固体触媒を用いて反応させた結果を Table 1 に示す。触媒を添加しない反応でも酢酸が生成した。キチンは N-アセチルグルコサミンを構成成分とする多糖であり、N-アセチル基の脱アセチル反応により酢酸が生成したと考えられる。乳酸の収率は、触媒を使用しないとき 1.5%であったが、MgO、Al_2O_3、ZrO_2、および ZnO を加えたとき収率が向上した。特に MgO を触媒として用いたときに最も高い乳酸収率（10.8%）が得られた。この反応に MgO の塩基性が有効であると考えられる。XRD および TG-DTA 測定から、反応後に回収した固体残渣は $Mg(OH)_2$ であることが分かった。つまり、触媒として用いた MgO は、反応中に $Mg(OH)_2$ に変化していることが明らかとなった。触媒の再利用性を検討したところ、乳酸収率が低下することなく、繰り返し使用可能であることが分かった。

MgO 触媒を用いてキチンから乳酸への変換反応が可能であることが示された。

Table 1 Yield of products and total organic carbon in the liquid fraction from conversion of chitin with various metal oxide catalysts (chitin 0.5 g, catalyst 0.5 g, water 50 g, 533 K, 6 h)

Catalyst	TOC / %	Yield / %	
		Acetic acid	Lactic acid
MgO	57.4	13.5	10.8
Al_2O_3	51.9	14.5	6.2
ZrO_2	53.1	14.3	3.9
ZnO	50.5	13.9	3.4
CeO_2	53.2	14.1	0.7
TiO_2	46.4	13.1	0.4
SiO_2	47.6	13.1	1.4
No	49.5	14.6	1.5

1) Wattanapaphawong, P., Reubroycharoen, P., Yamaguchi, A., *RSC Adv.*, **7**, 18561 (2017).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

高圧二酸化炭素下における高温メタノール水溶液中でのバイオマスモデル部位の加溶媒分解反応

(岩手大[*1]・産総研[*2]) ○谷口 賢吉[*1]・七尾 英孝[*1]・佐藤 修[*2]・山口 有朋[*2]・白井 誠之[*1,*2]

1. 緒 言

多くの化成品原料が化石資源である石油資源から生産されている。持続可能な物質生産プロセスの構築のために、木質バイオマスを用いた化成品原料合成の研究が広く行われている。木質バイオマスはセルロース、ヘミセルロース、リグニンの 3 成分で主に構成されている。リグニンは、芳香環がエーテル結合や炭素-炭素結合など、様々な結合様式でランダムに結合した構造をしており、リグニンの部分分解により芳香族化合物が得られる[1]。構造的には、リグニンのエーテル結合部位を低級アルコールにより加溶媒分解させることで、エーテルへの低分子化が期待できる。リグニン中のエーテル結合のひとつにα-O-4 結合がある。本研究では、リグニンのα-O-4 結合部位モデル化合物として、ベンジルフェニルエーテルを用いて、高温メタノール水溶液中での加溶媒分解反応について検討した。

2. 実 験

加溶媒分解反応は、バッチ式ステンレス製反応管 (6 cm^3) を用いて行った。反応管内にベンジルフェニルエーテル 0.1 mmol、メタノール 0.0 -3.0 mL および水 0.0 -3.0 mL を加えた。管内を窒素置換し、サンドバスを用いて反応管を所定の温度に昇温し、所定の時間処理した。二酸化炭素を導入した反応は、窒素置換したのちに反応管内に二酸化炭素を導入 (導入温度 323 K) し、サンドバスで所定の時間処理した。反応管を水冷・減圧し反応を終了させ、反応溶液を回収し、回収液をガスクロマトグラフ (GC-FID) にて分析した。

3. 結果と考察

反応温度 573 K で 30 分、ベンジルフェニルエーテルをメタノール水溶液中で処理した結果を図 1 に示す。水溶媒（メタノールモル分率 0）では、ベンジルアルコールとフェノールが得られ、加水分解反応が進行した。メタノール溶媒中では、フェノールとトルエンが生成し、熱分解反応が進行した。メタノリシス反応は進行しなかった。メタノール水溶液中では、ベンジルアルコールとフェノール、トルエンに加え、ベンジルメチルエーテルが生成した。水 2.0 mL とメタノール 1.0 mL を混合した際に単環芳香族化合物が 43.0±4.3%、ベンジルメチルエーテルの収率として 5.8±0.7%得られ最大になった。

ベンジルフェニルエーテルとメタノールの反応であるメタノリシス反応は、メタノールのみでは進行せず、水とメタノールが共存するメタノール水溶液中で進行することが示された。

系内に二酸化炭素を添加し、加溶媒分解反応に及ぼす添加効果について調べた。水（2.0 mL）とメタノール（1.0 mL）と共に 323 K で 10 MPa の二酸化炭素を添加し、反応温度 573 K、反応時間 30 分でベンジルフェニルエーテルを処理すると単環芳香族化合物が 65.1±2.3%、ベンジルメチルエーテルの収率が 14.8±0.7%へ向上した。導入した二酸化炭素と水により炭酸が生成し、炭酸由来のプロトン生成により系内のプロトン量が増加し、加溶媒分解反応が促進されたと考えている。

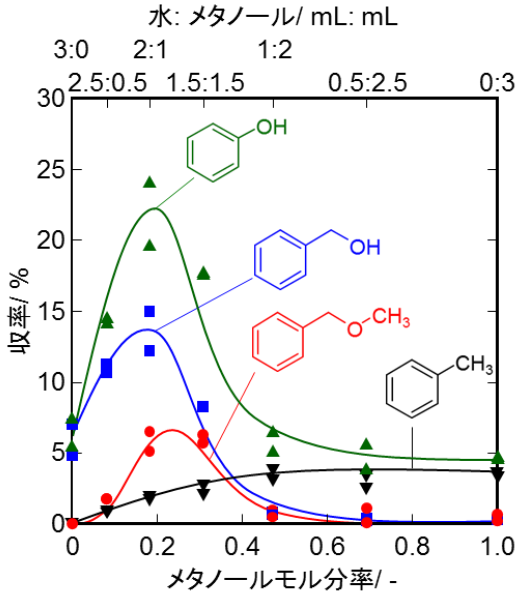


図 1. ベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解反応における水/メタノール混合比の影響
ベンジルメチルエーテル（●）、ベンジルアルコール（■）、フェノール（▲）、トルエン（▼）
反応温度 573 K、反応時間 30 分、水：メタノール = 3.0：0.0 - 0.0：3.0 (mL：mL)（0.17: 0.0– 0.0: 0.07 (mol: mol)）

4. 参考文献

[1] A. Yamaguchi, N. Mimura, M. Shirai and O. Sato, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2019, **62**, 228-233.

本研究は JSPS 科研費 18H03421 の助成を受けたものです。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

木質バイオマスの熱分解ガス化に対する鉄鉱石共存の効果

（九州大学*，JFE スチール**）廣田順哉*，○戸髙昌俊*，昆竜也*，斉間等*，茂木康弘**

１．緒言

地球温暖化防止の観点からバイオマスエネルギーが注目されている。木質バイオマスは、熱分解により可燃性ガスを得られることが知られている[1-2]。一方で、ハンドリング等の観点から副生するタールを低減させることが必要である。

本研究では、様々なガス雰囲気下で木質バイオマス単独あるいは鉄鉱石の共存下で熱分解ガス化[3-4]を行い、ガス生成物等への影響を検討した。

２．実験方法

木質バイオマスとして 1mm 以下のスギ木粉を、110℃で 1hr 加熱し水分を除去し使用した。鉄鉱石はローブリバー鉱石を 500℃で 2 時間処理して結晶水を除去して使用した。スギ単独、あるいはスギと鉄鉱石の等重量混合物を成型し、熱分解ガス化反応に用いた。

熱分解は内径 26mmφの石英管を 900℃に加熱し、N_2 あるいは CO_2 流通下で試料を均熱帯に投入した。30 分間生成したガスを回収し、GC にて分析した。

タールは重量を測定後、炭素量を測定した。残渣（チャーと鉄鉱石の混合物）は、重量を測定後、炭素量測定および XRD 解析を行った。

３．結果および考察

Fig.1, Fig.2 に木質バイオマス単独でのガスの生成量および炭素収支に対するガス雰囲気の影響を示した。CO_2 雰囲気ではチャーが減少し、CO が増加していることが判る。添加 CO_2 量（22mmol/g）に比べ、排出されている CO_2 量（13mmol/g）が少なく、ネガティブ・エミッションが達成されている。

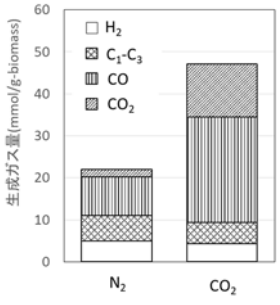


Fig.1 ガス生成物

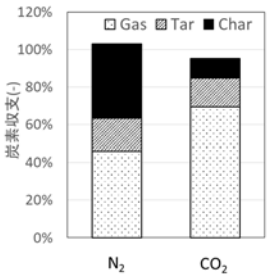


Fig.2 炭素収支

Fig.3, Fig.4 に窒素雰囲気における鉄鉱石の共存効果を示した。鉄鉱石により CO_2 以外のガス生成物に影響はないが、タールやチャーが減少している。熱分解後の鉄鉱石は XRD 測定から金属鉄とウスタイトの混合物であることが判明した。残渣重量，炭素量等から金属鉄割合を推定した。N_2 雰囲気では 97%が金属鉄であったが、CO_2 雰囲気では 40%であった。

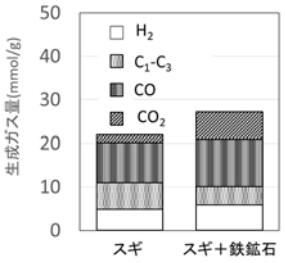


Fig.3 ガス生成物

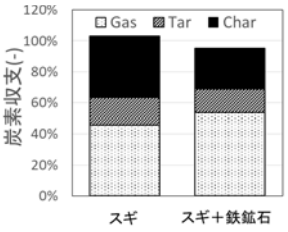


Fig.4 炭素収支

熱分解によって得られたガスは 12～22MJ/m3 の低位発熱量を有しており、燃料ガスとして利用可能である。一方、鉄鉱石を含む残渣は、そのまま製鉄所の焼結工程等で利用可能である。そこで燃料ガスおよび熱分解残渣（炭素分，鉄還元分）のエネルギー評価を行った。いずれのガス雰囲気でも、鉄鉱石の共存により総エネルギー量が増加した。これは鉄鉱石共存によりガス熱量およびチャーが減少するが、鉄鉱石の還元による化学エネルギー蓄積が、これを相殺して余りあることによる。

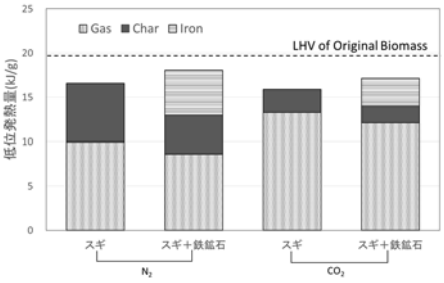


Fig.4 炭素収支

４．参考文献

1) S.Kudo et al.,Fuel 103(2013),64
2) 佐藤，日本エネルギー学会誌 87(2008),1031
3) 特開 2020-56065 号
4) 廣田ら，日本エネルギー学会誌 99(2020),165

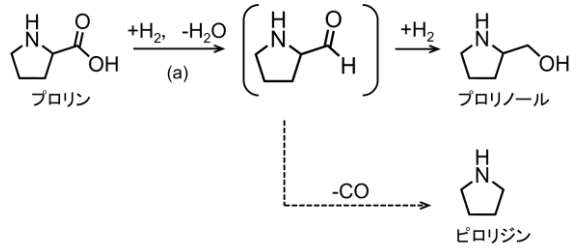
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

貴金属系複合触媒によるプロリンの水素化

かくちなみ　すがぬまさとし　つじえつし　かただなおのぶ
（鳥取大）○加来知奈実・菅沼学史・辻悦司・片田直伸

1．緒言

化成品，医薬品の原料として利用される含窒素化合物は石油化学原料にアンモニアを導入して合成されている．しかし，アンモニア製造も導入反応も高温高圧条件で行われるためエネルギー消費量が大きい．植物資源から製造可能なアミノ酸を利用できれば，アンモニア導入反応が不要で枯渇資源への依存度を低減できる．プロリンはカルボキシ基の水素化で有機触媒や医薬品化合物などに利用されるプロリノールへ変換可能であるが，既知の変換法では水素化アルミニウムリチウムを消費するためコストが高く廃棄物も生成する．そこで繰り返し使用可能で廃棄物を生まない固体触媒が望まれるが，高活性かつピロリジン骨格を分解しない選択性が求められる．MoO_x修飾Rh触媒は酸性条件下で一級アミンをもつアミノ酸の水素化に触媒活性を示す[1]．酸性条件ではアミノ酸のカルボキシ基のイオン化が抑制されるため水素化されやすくなると推測される．本研究ではこの原理を環状二級アミンであるプロリンに展開し，担持貴金属にMoO_xを添加した触媒を用いてリン酸を加えた条件でのL-プロリンの水素化を行った(スキーム1).



スキーム1　プロリンの水素化

2．実験

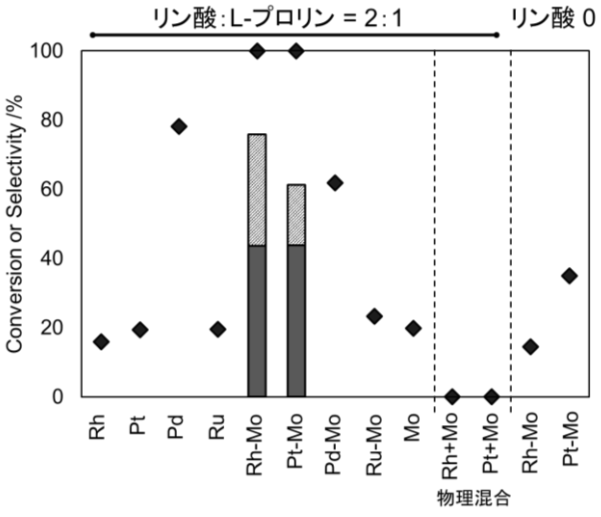
Rh/Al_2O_3，Pt/Al_2O_3，Pd/Al_2O_3，Ru/Al_2O_3 (担持量5 wt%，以後Rh，Pt，Pd，Ruと表記) に0.625 wt%のMoに相当する$(NH_4)_6Mo_7O_{24}・4H_2O$を水溶液中で含浸担持させた後，110˚Cで一晩以上乾燥，500˚Cで3 h焼成，400˚Cで3 h水素還元を行った (Rh-Mo，Pt-Mo，Pd-Mo，Ru-Moと表記)．比較のためにMoO_x/Al_2O_3 (Moと表記) も調製した．金属粒子をTEMで観察した．300˚Cで還元した後，50˚CでCO化学吸着量を測定し，吸着CO/Metalモル比を算出した．反応は0.1 mol L^{-1}のL-プロリン水溶液2 gに触媒0.02 g，リン酸を添加する場合には0.4 mmolを加え，水素2 MPa中110˚Cで1.5 h攪拌して行った．生成物はFID-GCで分析した．

3．結果および考察

表1に金属平均粒子径と吸着CO/Metalモル比を示す．いずれの触媒もMoO_x添加後も小さい粒子径を維持していた．Rh，PtではMoO_x添加によって吸着CO/Metalモル比は変化しなかったが，Pd，Ruでは減少した．図1にL-プロリン水素化におけるMoO_x添加の影響を示す．リン酸共存下，MoO_xなしの触媒ではプロリノールやピロリジンといった水素化生成物は見られなかった．Rh-Mo, Pt-Moでは転化率が100%でプロリノール選択率は44%だった．ピロリジンも副生した．他方，Pd-Mo，Ru-Moではプロリノールが生成しなかった．Moのみ，およびRhとMo，PtとMoで物理混合した場合は反応が進行しなかった．リン酸を添加しないときにはRh-Mo, Pt-Mo上でも転化率は低く，プロリノールも生成しなかった．リン酸の添加は溶液中の酸性を維持しプロリンのカルボキシ基のイオン化を抑制するため，ヒドリド種の求核攻撃を受けやすくなり水素化が進行しやすくなったと考えられる．触媒上に吸着させた酢酸 (カルボン酸のモデル) の水素化過程を観測した*in-situ* IR解析は，MoO_xがプロリン中のカルボキシ基の水素化 (スキーム1, (a)) を促進するので，Rh-Mo，Pt-Moはプロリノールを生成したことを示唆している．

表1　金属粒子径と吸着CO/Metalモル比

	平均粒子径 / nm		吸着CO/Metal モル比	
	Mo無	Mo有	Mo無	Mo有
Pt	3.0	2.4	0.23	0.20
Rh	2.8	2.9	0.43	0.47
Pd	3.1	2.5	0.44	0.11
Ru	3.5	3.4	0.14	0.02



◆：転化率，■：プロリノール選択率，▨：ピロリジン選択率

図1　L-プロリン水素化 (110˚C，H_2 2 MPa，1.5 h)

謝辞　本研究の一部はJSPS科研費18K14261の助成を受けた．

1) Tamura, M., Tamura, R., Takeda, Y., Nakagawa, Y., Tomishige, K., *Chem. Eur. J.*, **21**, 3097 (2015)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

Utilization of biomass

[2E10-11] Utilization of biomass 2

Chair:Toshiaki Kamachi(Tokyo Institute of Technology)

Fri. Nov 13, 2020 2:30 PM - 3:30 PM Room E (3F/Conf. Room E1-2)

[2E10] Saccharification of waste biomass using heat lytic fungus and ethanol fermentation

○Daisuke Sugimori[1] （1. Fukushima University）

2:30 PM - 3:15 PM

[2E11] One-pot conversion of glucose to lactic acid over Y_2O_3 catalysts and the reaction pathway

○DAICHI HATA[1], TAKESHI AIHARA[1], HIROKI MIURA[1,2,4], TETSUYA SHISHIDO[1,2,3,4] （1. Tokyo Metropolitan University Faculty &Graduate School of Urban Environmental Sciences, 2. ReHES, 3. Gold Science &Green Chemistry, 4. ESICB）

3:15 PM - 3:30 PM

©The Japan Petroleum Institute

熱溶菌糸状菌を用いた廃棄バイオマスの糖化およびエタノール発酵

（福島大・共生システム理工）○杉森（すぎもり） 大助（だいすけ）

１．緒言

世界規模で導入の必要性が高まっている再生可能エネルギーの１つとして，セルロース系バイオエタノール(BE)発電があるが，未だ経済性を解決できていない。しかし近年，低濃度 BE を用いた発電システムの開発[1)]が進んでおり，セルロース系 BE を実用化できる可能性がでてきている。

福島県では果樹栽培が盛んであり，廃棄果実や果汁生産工場からの搾汁残渣が多量に発生する。また，県内にはゴルフ場が多数あり，多量の刈り芝が廃棄される。さらに，避難区域や耕作放棄地では資源作物であるスウィートソルガムの栽培が計画されている。そこで本研究では，これら未利用バイオマスを低コストで効率的に糖化およびアルコール発酵させ，低濃度アルコール発酵液を直接用いた燃料電池発電について検討した。

２．実験

２−１．廃棄果実の発酵試験

廃棄果実および果汁搾汁残渣（以下，果実廃棄物と略す）を直接アルコール発酵させるために，果実廃棄物を滅菌せず添加する水量について直接発酵試験を行った。直接発酵試験には製品評価技術基盤機構バイオテクノロジーセンターから購入したアルコール発酵用酵母 *Saccharomyces cerevisiae* NBRC110703 を使用した。果実廃棄物にアルコール発酵用酵母 *Saccharomyces cerevisiae* NBRC110703 前培養液を 1 vol.%植菌し，20℃で静置培養した。グルコース(Glc)濃度は（富士フイルム和光純薬(株)，グルコース CII-テストワコー）とエタノール(EtOH)濃度は（F-キット エタノール，Roche/R-Biopharm 社）を用いて測定した。さらに，発酵液を遠心分離し，その上清を用いて市販燃料電池キット（Horizon, Ethanol Fuel Cell Science Kit）を用いて発電試験を行った。

２−２．セルロース系バイオマスの糖化，発酵

未利用廃棄バイオマスの糖化には，熱溶菌糸状菌 *Fusarium* sp. 72-1 株（共同研究者，立命館大生命科学部生物工学科・久保教授提供）を用いた。まず，雑草を含む多種多様なバイオマスについて増殖試験を行った。次に，量的に安定確保できる廃棄バイオマスとして芝生や茶殻の糖化・発酵試験を行った。茶殻（伊藤園提供）と刈り芝（福島カントリークラブ提供）を用いて 72-1 株を 15-mL 滅菌ファルコンチューブ内(シリコ栓)で静置培養後，加温処理(55℃，1 h)による 72-1 株の自己溶菌（自己消化酵素による糖化）を利用して Glc を遊離させた。この糖化液に *S. cerevisiae* NBRC110703 を植菌し，キャップ密栓し 28℃にて静置発酵を行った（実験１）。次に，糖化効率向上を目的として家庭用電子レンジ（シャープ，RE-T2, 2450 MHz，700 W)を用いて茶殻をマイクロ波処理した後，糖化および発酵させた（実験２）。さらに，発酵効率向上を目的として，振とう培養条件を検討した。20 g/L Glc 水溶液に酵母 NBRC110703 株を植菌し，静置発酵と振とう＆静置発酵で EtOH 生産量を比較した（実験３）。また，72-1 株が五炭糖発酵能を有していたため酵母と 72-1 株の共発酵を検討した（実験４）。茶殻に対して実験２〜４を統合した実験５を行った。さらに，スケールアップ実験として図１に示すように大型シャーレを用い，周囲に水を張った簡易密閉状態として茶殻マイクロ波処理後（実験２），糖化・発酵試験を行った（実験６）。



図１．発酵槽の断面図

３．結果および考察

３−１．廃棄果実の発酵

果実廃棄物の発酵時における水分添加量について検討した結果，添加水量は 0 か 1:1 (w/w) が良いことがわかった。そこで，添加水無しで発酵させた結果，リンゴおよびモモ搾汁残渣から 6.4〜6.9 vol.% EtOH，スウィートソルガム搾汁液からは 6.5 vol.% EtOH を得ることができた。廃棄リンゴ，廃棄モモ，廃棄弁当から各々6.4，6.9，5.3 vol.% EtOH が得られた。また，廃棄果実発酵液を用いて燃料電池の稼働，発電を確認した。その際に得られた最大電圧は 1.1 V，電流値は 28.1

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

mA であった。また，発電に用いた発酵液は３回繰り返し燃料電池を稼働させることが可能であった。

３−２．セルロース系バイオマスの糖化，発酵

72-1 株は，芝生，茶殻，イタドリなど，良好に増殖することができるバイオマスと，ヨモギなどのように増殖しないバイオマスがあることがわかった。

実験１では，72-1 株によるバイオマス糖化により茶殻から平均 9.36 mg/g-dry，刈り芝から平均 3.93 mg/g-dry の Glc を回収できた。また、茶殻から 0.055±0.012 vol.％（発酵率 40%），刈り芝から 0.020±0.015 vol.％（発酵率 39%）の BE が得られた。実験２では，実験１と比べ Glc 濃度（[Glc]）は同程度だったが，茶殻から 0.15±0.024 vol.％ BE が得られた。実験 2 における発酵率が 100%を超えたことから，マイクロ波処理によって酵母が利用可能な Glc 以外の糖が生成されことにより EtOH 生成量が増加したと考えられる。実験３では，発酵開始から 2 d の振とう処理によって静置発酵と比べ EtOH 生産量が約 2 倍になった。実験４では，酵母単独発酵に比べ，共発酵により EtOH 生成量が 2/5 に低下した。一方，実験５では共発酵により発酵日数 5 d の[EtOH]が 1.3 倍上昇した（図２）。この[EtOH]の上昇は，実験 5 の発酵液中に存在した茶殻が酵母と 72-1 株の共生に良い影響を与えたためと考えられる。実験６の結果，茶殻１ g-dry から最大 175 mg-Glc/g-dry が得られ，生成 BE は 0.5 vol.％ EtOH まで向上させることができた。これは，図１に示す発酵槽を用いることにより，発酵過程における嫌気度が良好に保たれたためと考えられる。

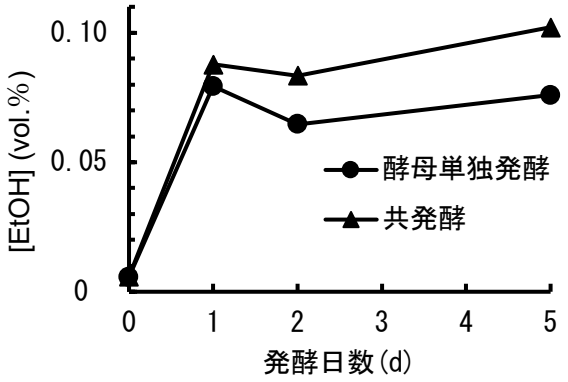


図２．酵母単独発酵と 72-1 株と酵母の共発酵における EtOH 生産量の比較

発酵食品製造過程において発酵槽などとの固液界面に酵母など複数の微生物からなる微生物フローラ（複合バイオフィルム)形成が発酵を安定化させるという報告がある[2)]。この効果を参考にし，竹串チップを微生物担体として用いた発酵では，担体なしと比較して EtOH 生産量が約 2 倍に向上した。

参考文献

１．島田敦史，白川雄三，石川敬郎，低炭素地域社会を実現するバイオエタノールの革新的利用技術,イノベイティブ R&D レポート,Vol. 98, No. 07-08, 520-521 (2016).
２．古川壮一，平山悟，深瀬栄，荻原博和，森永康，酵母，乳酸菌および酢酸菌の複合バイオフィルム形成とその利用，生物工学会誌，第 89 巻，第 8 号，478-481 (2011).

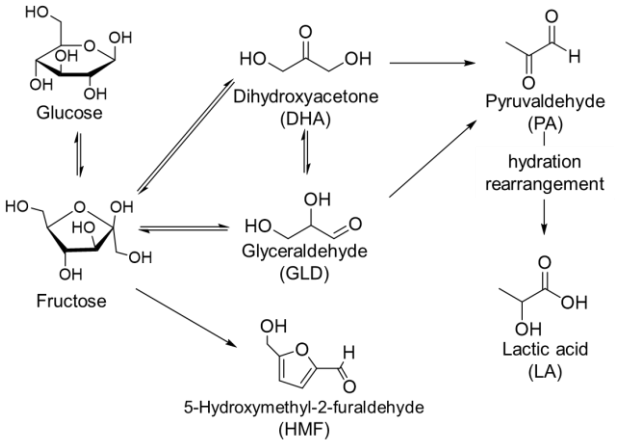
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

Y_2O_3 触媒によるグルコースからの乳酸一段合成とその反応経路

（都立大院都市環境*・都立大水素社会構築セ**・都立大金の化学セ***・京大ESICB ****）
○畑　大地(はた だいち)*・相原　健司(あいはら たけし)*・三浦　大樹(みうら ひろき)*,**,****・宍戸　哲也(ししど てつや)*,**,***,****

1. 緒言

乳酸(LA: Lactic acid)は生分解性プラスティックを含む様々な化成品の重要な合成原料である．現在 LA は、単糖類の発酵あるいはアルデヒドとシアン酸より乳酸ニトリル、乳酸メチルエステルを経る合成法により工業的に製造されている [1]．しかし、工程が多段階であることや高温・高圧下での反応であることなどの課題がある．よりグリーンかつ高効率・低コストな製造法として固体触媒による一段合成法が検討されている．しかし、Glucose から LA を一段で得るためには、異性化、レトロアルドール反応、脱水、水和を含む反応を効率的・選択的に進行させる必要がある(Scheme 1)[2]．本研究では、Glucose から LA への一段での選択的変換について、種々の金属酸化物や水酸化物を用いて検討を行なったところ Y_2O_3 が比較的穏和な条件で高い収率で LA を与えること、Y_2O_3 を SiO_2 に担持させることによって乳酸収率が向上することを見出した．



Scheme 1 Possible reaction path from glucose to LA

2. 実験

Y_2O_3 触媒は、$Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ から沈殿法により調製した．担持 Y_2O_3 触媒は、$Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ を Y_2O_3 源、SiO_2(JRC-SIO-13)を担体として含浸法により調製した．反応は、50 mL オートクレーブに触媒、基質、蒸留水を加え所定の温度で行なった．

3. 結果と考察

Y_2O_3 には幅広い強度分布を持つ塩基点が存在する．また SiO_2 に Y_2O_3 を担持すると、ルイス酸点が新たに発現した [3]．Table.1 に酸化物と 10wt% Y_2O_3/SiO_2 触媒による反応結果を示す．塩基性を示す Y_2O_3 や MgO が比較的高い収率で DHA と LA を与えた．一方、酸点を有する Nb_2O_5 の場合、Fructose から脱水反応を経て HMF が多く生成した．DHA 転換反応について Y_2O_3 や MgO では Fructose が生成した．これは、塩基点によってアルドール縮合が進行したことを示している．一方で、酸触媒である Nb_2O_5 では、DHA から PA への脱水反応が進行した．PA 転換反応では、Y_2O_3 および MgO が高い収率で LA を与えた．これらの結果から、DHA から PA への脱水、PA から LA への水和の過程に対して酸塩基性質の適切な制御が鍵となっていると考えられる．

Y_2O_3/SiO_2 触媒は最適化された反応条件において、最も高収率で LA を与えた(45%)．これは、Y_2O_3 の塩基点による PA からの水和及び、発現した酸点による DHA の脱水がより進行したためであると考えられる．

Table.1 Catalytic conversion of glucose, DHA, PA

Substrate	Catalyst	Yield (%)				
		LA	PA	DHA	Fructose	HMF
Glucose[a)]	Y_2O_3/SiO_2[c), d)]	45	0	9	3	3
	Y_2O_3	12	3	21	2	3
	MgO	9	4	23	6	3
	TiO_2	<1	<1	<1	6	1
	Nb_2O_5	<1 (2)[c)]	1 (0)[c)]	0	9 (7)[c)]	5 (32)[c)]
	ZrO_2	1	1	1	15	1
	SiO_2	0	0	0	2	0
DHA[b)]	Y_2O_3/SiO_2[d)]	2	1	—	17	0
	Y_2O_3	4	1	—	15	0
	MgO	9	2	—	20	0
	TiO_2	5	6	—	2	0
	Nb_2O_5	3	28	—	2	0
	ZrO_2	0	5	—	9	0
	SiO_2	0	<1	—	0	0
PA[b)]	Y_2O_3/SiO_2[d)]	54	—	0	0	0
	Y_2O_3	84	—	0	0	0
	MgO	68	—	0	0	0
	TiO_2	10	—	0	0	0
	Nb_2O_5	6	—	0	0	0
	ZrO_2	13	—	0	0	0
	SiO_2	3	—	0	0	0

Conditions: Catalyst 50 mg, Substrate 1 mmol, H_2O 10mL, 30 min, Under 1 MPa Ar, a) 423 K, b) 363 K, c) 473 K, d) 200 mg,

1) R. De Clercq, M. Dusselier, B. F. Sels, *Green Chem.*, **19**, 5012 (2017)
2) M. Dusselier et al., *Energy Environ. Sci.,* **6**, 1415 (2013)
3) 畑、三浦、宍戸、第 124 回触媒討論会 1I15、長崎

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

Utilization of biomass

[2E12-14] Utilization of biomass 3

Chair:Makoto Toba(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)
Fri. Nov 13, 2020 3:45 PM - 5:00 PM Room E (3F/Conf. Room E1-2)

[2E12] Development of algal bioenergy systems for green and sustainable ASEAN region

○Armando T. Quitain[1], Suttichai Assabumrungrat[2], Siti Zullaikah[3], Raymond Tan[4], Joseph Auresenia[4], Tetsuya Kida[5] （1. Center for International Education, Headquarters for Admissions and Education, Kumamoto University, 2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, 3. Department of Chemical Engineering, Sepuluh Nopember Institute of Technology, 4. Department of Chemical Engineering, Gokongwei College of Engineering, De La Salle University, 5. Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University）

3:45 PM - 4:30 PM

[2E13] Effect of electron carriers on methane/methanol conversion using photosystem II reconstituted membrane containing methane monooxygenase under light irradiation

○Ryota Sekido[1], Wataru Sugimoto[1], Hidehiro Ito[1], Toshiaki Kamachi[1] （1. Tokyo Institute of Technology, Department of Life Science and Technology）

4:30 PM - 4:45 PM

[2E14] Growth-promoting effect of vitamine B_{12} on *Methylosinus trichosporium* OB3b

○Akimitsu Miyaji[1], Daiki Furuya[1], Izumi Orita[2], Toshihide Baba[1] （1. Tokyo Institute of Technology, School of Materials and Chemical Technology, 2. Tokyo Institute of Technology, School of Life Science and Technology）

4:45 PM - 5:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

Development of algal bioenergy systems for green and sustainable ASEAN region

(Kumamoto U* ・Chula U** ・ITS*** ・De La Salle U****)
○A. T. Quitain*, S. Assubumrungrat**, S. Zullaikah***, R. Tan****, J. Auresenia****, T. Kida*

1. Introduction

The Greater Mekong Subregion (GMS), that includes ASEAN-member countries, is a natural economic hub bound together by the Mekong River, and surrounded by bodies of seawater, covering 2.6 million square kilometers and a combined population of approximately 326 million. In the GMS, increasing demand for biofuels could help support the agricultural sector to provide alternative sources of energy. However, experience from the subregion and elsewhere has shown that if not properly deployed, biofuel development can be associated with numerous risks, particularly in terms of food security, impacts on soil and water quality, and biodiversity. This will in turn have negative consequences on regional sustainability. An emphasis on non-food crops like algae to produce third-generation biofuels, could pave ways for sustainable utilization of biomass, and development of a new concept of bioenergy-based economy in the region [1].

This proposed multilateral joint research project aims to tackle these regional issues related to biofuel deployment in the GMS by exploring alternative non-food feedstocks – the "algal biomass" as shown in **Fig. 1**. This collaboration focuses on the conversion of these biomass into third-generation biofuels (bioethanol, biodiesel and bio-oil) by applying non-conventional "green" technologies such as ultrasonic, microwave, hydrothermal and supercritical fluid coupled with novel bifunctional catalysts. The integration of such technologies into biomass processing networks will then be optimized using process systems engineering (PSE) models.

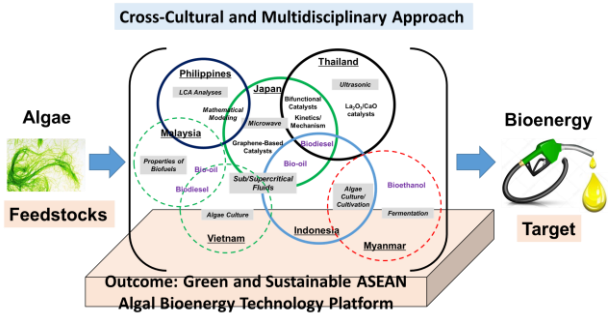


Fig. 1 Proposed research outline and role of each team

2. Experimental

We first worked on the in-situ transesterification process using microwave by employing direct conversion of the microalgal biomass into biodiesel as shown in **Fig. 2**. This approach will eliminate energy intensive and costly lipid extraction step in the conventional approach. The use of microwave in combination with carbon-based catalyst will also make the process more energy efficient, and will require lesser time for the reaction as compared to the conventional process.

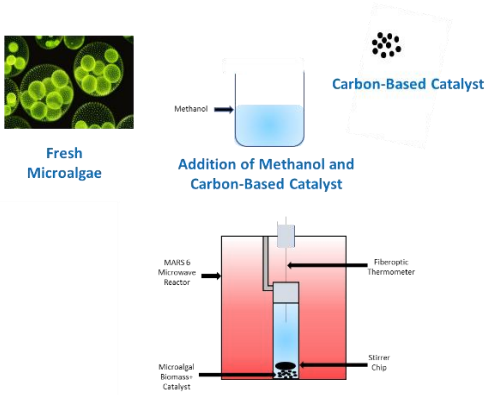


Fig. 2 In-situ conversion of microalgae to biodiesel.

3. Results and Discussion

The effects of different types of catalysts on the reaction were first investigated. It was observed that graphene oxide (GO) prepared using Tour's Method has the highest catalytic performance for the biodiesel

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

production with FAME yield of 39.5 %. It was also observed that GO obtained by the Hummer's method has lower catalytic performance compared, due most likely to the lower surface acidity. Besides, the results also showed that the addition of Si-aerogel and GO-impregnated Si-aerogel did not have significant effect on the reaction in any conditions under reflux or under high-temperature and high-pressure conditions.

The effect of microwave irradiation power on the reaction under reflux condition was also investigated. It was observed that further increase in microwave power beyond 80W does not significantly enhance the reaction rate. Besides, it was also observed that the FAME yield was higher when pulsed irradiation of microwave was used instead of continuous irradiation. The highest FAME yield obtained so far was 95.2 % with pulsed microwave irradiation of 10% duty at 600 W. These results show that reactions under high microwave power with short irradiation duration are more energy efficient.

The use of a more stable reduced GO, which may contain both the basic and acidic sites required for simultaneous transesterification and esterification reactions will be the subject of our next investigation [2,3]. The use of other GO-based bifunctional catalysts in combination with cheaper clay-derived catalyst as shown in **Fig. 3** under microwave irradiation will also be explored. Our previous work on these types of catalyst showed that the presence of GO on NaOH-bentonite, increased the overall acid strength of the composite catalyst by providing more Brønsted acidic sites. The acidic-basic nature of GO-NaOH-bentonite improved the accessibility of methanol to oil and free fatty acids with the increased pore size of the composite catalyst.

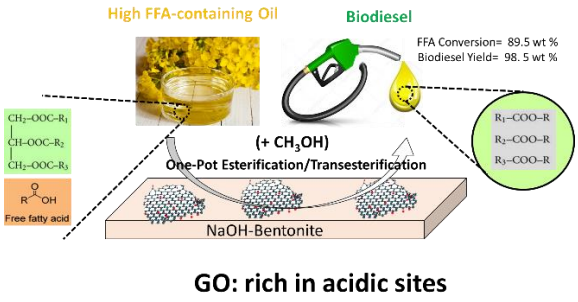


Fig. 3 GO-NaOH-Bentonite bifunctional catalyst for simultaneous esterification and transesterification of oil containing high-free fatty acids [4]

The use of these types of catalysts is also expected to give higher yield especially for micoalgal oil containing high free-fatty acid contents.

Future investigation will also cover the application of the EtOH-H_2O-CO_2 synergy for a more green and sustainable approach to biofuel production.

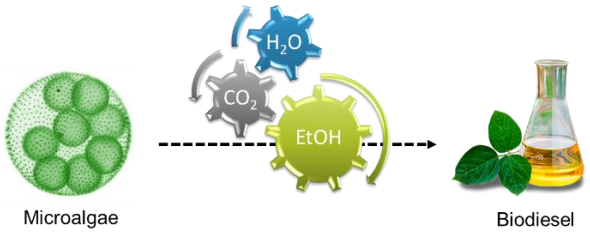


Fig. 4 Application of EtOH-H2O-CO2 synergy for a more green and sustainable approach to biofuel production.

1. P. Tharakan, N. Chrisna, J. Romero, D. Morgado, *"Southeast Asia Working Paper Series No. 8"*, Asian Development Bank (2012)
2. A. T. Quitain et al. *ACS Energy & Fuels*, Energy & Fuels 32 (2018)
3. EG Mission, AT Quitain, et al., *Catalysis Science & Technology* 8 (2018)
4. B. Ali, AT Quitain, et al. *Energy Conversion and Management* 171 (2018)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

光化学系 II 再構成膜を用いたメタンモノオキシゲナーゼによる光駆動メタン/メタノール変換への電子伝達体添加効果

（東工大生命理工学院*）○関戸崚太*、杉本航、伊藤栄紘*、蒲池利章*

1. 緒言

天然ガスの主成分であるメタンの有効利用に向けて、メタン資化細菌由来メタンモノオキシゲナーゼ(MMO)を用いた研究が盛んに行われている。先行研究では、MMO と好熱性シアノバクテリア由来光化学系 II(PSII)を用いて、「光駆動型酸化反応系(Fig. 1)」の構築に成功した[1]。しかし、メタン酸化に関して十分な条件の最適化は行われていない。そこで本研究では PSII から MMO への電子伝達向上を目指し、電子伝達体であるキノンの添加効果を検討した。

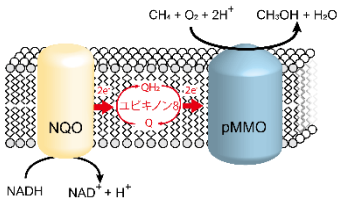


Fig. 1 Schematic representation of photoinduced methane/methanol conversion in the PSII reconstituted OB3b membrane fraction.

2. 実験

膜結合型 MMO を含むメタン資化細菌 *Methylosinus trichosporium* OB3b 膜画分と好熱性シアノバクテリア *Thermosynechococcus elongatus* BP-1 由来 PSII を利用した光駆動型酸化反応系は先行研究[1]に従って作成した。酵素反応溶液として、所定濃度の各種キノン(8.36, 16.7, 33.4, 50 μM)と 2.0 mg-protein/mL OB3b 膜画分、30 μg-Chl/mL PSII を含む 25 mM MOPS -KOH buffer(pH 7.0)全量 300 μL を 3 mL スクリューキャップバイアル内に調製し、セプタム付きキャップで密栓した。反応溶液は 30 °C の恒温槽中で攪拌し、250 W メタルハライド光源を用いてロングパスフィルター(R66, 660 nm:35.2%T)を通した 20 μE/m^2･s の強度の光を照射した。基質のプロピレン 300 μL を気相に注入して、反応を開始した。一定時間毎に反応溶液を 6 μL ずつ採取し、5 μL をガスクロマトグラフで分析、定量した。

3. 実験結果および考察

光駆動型酸化反応系に様々な濃度のデシルプラストキノン、デシルユビキノン、ユビキノン 10 を添加することで、キノンの最適な種類と濃度の検討を行った。その結果、光駆動型酸化反応系に添加したキノンの中で最も活性が向上したのはデシルプラストキノンであり、終濃度 16.7 μM で反応生成物であるプロピレンオキシドは約 70 μM 生成した（Fig. 2）。また、16.7 μM 以上の濃度のデシルプラストキノンを添加してもプロピレンオキシド生成量は増加しなかった。この結果から、デシルプラストキノンとシアノバクテリアが持つプラストキノンが同様のキノン構造のため、OB3b 膜画分中に存在するユビキノン 8 よりも PSII から電子を受け取りやすく、デシルプラストキノンが PSII とユビキノン 8 あるいは直接 pMMO への電子移動を促進したたことが考えられる。

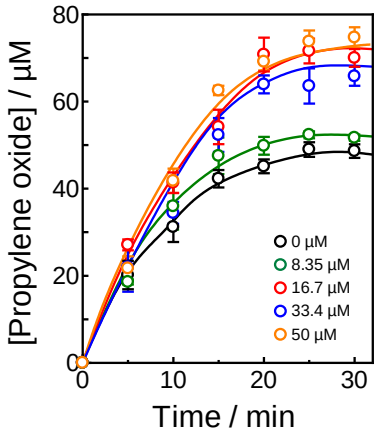


Fig. 2 Propylene oxidation by PSII reconsitituted OB3b membrane fraction containing 0, 8.35, 16.7, 33.4, 50 μM decylplastquinone, 30 μg-Chl/mL PSII, 2.0 mg-protein/mL membrane fraction from *Ms,trichosporium* OB3b and 300 μL propylene with 20 μE/m^2･s light irradiation.

1)Ito, H. *et al.*, *ChemBioChem,* **2018,** Oct 18; 19(20):2152-2155

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ビタミンB_{12}によるメタン資化性菌 *Methylosinus trichosporium* OB3b の増殖促進

（東工大物質理工*・東工大生命理工**）
○宮地 輝光*・古谷 大稀*・折田 和泉**・馬場 俊秀*

１．緒言

近年、メタンの高い温室効果が環境変動に及ぼす影響への懸念が高まっている。一方で、メタンは天然ガスやシェールガス、バイオガスに含まれる豊富なエネルギー・炭素源でもある。そのため、エネルギー効率が高く、且つ高選択的にメタンを液体燃料や化成品原料に変換するプロセスの確立が望まれている。

この要求を満たすプロセスの一つとして、メタン資化性菌を生体触媒として利用した常温常条件でのメタンからのメタノール合成プロセスが挙げられる。メタン資化性菌の代謝系では、銅含有メタンモノオキシゲナーゼ（pMMO）がメタンを選択的にメタノールに変換する。これまで、メタン資化性菌 *Methylosinus trichosporium* OB3b によるメタンからのメタノール合成法が研究されているものの、実用化にはより高いメタノール生産性を示す生体触媒が必要である[1)]。

生体触媒のメタノール生産性を高める手段の一つに、メタン資化性菌細胞内に高密度で pMMO を発現させる方法がある。これには、銅イオン濃度が 50 μM 程度の培養環境が必要である。しかし、銅イオンはメタン資化性菌増殖に毒性を示すため、細菌細胞の調製に長時間を要する。

銅イオンが示す毒性の一因には、酸素との酸化還元反応に起因するメタン資化性菌への酸化ストレスが考えられる。そこで本研究では、銅イオン濃度が 50 μM の培養環境においてメタン資化性菌の増殖を促進することをめざし、抗酸化物質ビタミン B_{12} 共存下でメタン資化性菌の培養を行い、その増殖促進効果を検討した。

２．実験

M. trichosporium OB3b は、50 μM $CuSO_4$ および 100 μM ビタミン B_{12} を溶解した硝酸無機塩（NMS）培地で培養した。培養器にはバッフル付き三角フラスコ（100 mL）を用いた。フラスコ内の気相圧力を 0.02MPa（ゲージ圧）まで減圧し、炭素源としてメタンガスを導入した後、回転振とう培養器内で 30℃、225 rpm で培養した。培養液の濁度測定および顕微鏡による細胞数測定により細胞密度を決定した。

３．結果と考察

Figure 1 に、ビタミン B_{12} 存在下および非存在下での *M. trichosporium* OB3b の増殖曲線を示す。ビタミン B_{12} 存在下では、菌体培養開始から 70 時間まで指数関数的に増加していた。この期間の比増殖速度は 2.3×10^{-2} h^{-1} であった。その後には増殖速度は減少し、300 時間後における培養液の細胞密度は 1.40×10^{9} cells L^{-1} に達した。一方、ビタミン B_{12} を添加しない場合、培養開始から 100 時間まで細胞はほとんど増殖しなかった（停滞期）。停滞期以降は、細胞密度は指数関数的に増加した。その後、細胞は指数関数的に増殖し、ビタミン B_{12} 共存下と同程度の細胞密度に達した。これらの結果から、ビタミン B_{12} は 50 μM の銅イオン存在下で *M. trichosporium* OB3b の培養初期において成長促進効果を示すことがわかった[2)]。

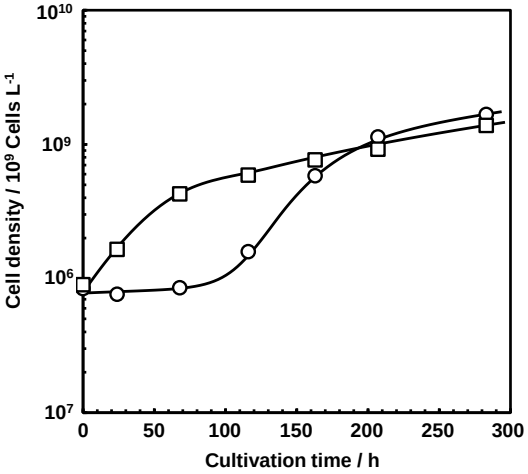


Figure 1 Growth of *M. trichosporium* OB3b in the medium containing 50 μM Cu^{2+} with (□) and without (○) vitamin B_{12}.

50 μM 銅イオンを含む培地での増殖における長時間の停滞期は、*M. trichosporium* OB3b が培養液中銅イオンの毒性への適応に時間を要することを示している。この停滞期における細胞増殖をビタミン B_{12} が促進し、培養時間を大幅に短縮することができる。したがって、pMMO が高発現した *M. trichosporium* OB3b の短時間調製に、ビタミン B_{12} の利用は有効である。

1) Baba, T., Miyaji, A., *Catalysis and the Mechanism of Methane Conversion to Chemicals,* Springer, Singapore (2020).
2) Miyaji, A., Furuya, D., Orita, I., Baba, T., *Biores. Technol. Rep.* 11, 100473 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.