

## マイクロ波加熱法によるヌカ液状化条件の検討

下古谷博司<sup>\*1</sup>, 加藤大樹<sup>1</sup>, 国枝義彦<sup>1</sup>, 高木康之<sup>2</sup>, 林征雄<sup>2</sup>, 鈴木郁功<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科 (〒510-0294 三重県鈴鹿市白子町官有地)

\*hshimo@mse.suzuka-ct.ac.jp

<sup>2</sup> 鈴鹿医療科学大学保健衛生学部医療栄養学科 (〒510-0293 三重県鈴鹿市岸岡町 1001)

## Liquefaction conditions of Rice Bran by Microwave Heating

Hiroshi SHIMOFURUYA, Daiki KATO, Yoshihiko KUNIEDA,  
Yasuyuki TAKAGI, Ikuo HAYASHI and Ikukatsu SUZUKI

Department of Materials Science and Engineering, Suzuka National College of Technology,  
Shiroko-cho, Suzuka-shi, Mie 5100294, Japan

Department of Clinical Nutrition, Faculty of Health Science, Suzuka University of Medical Science,  
Kishioka-cho, Suzuka-shi, Mie 5100293, Japan

(Received July 22, 2010; Accepted August 27, 2010)

### Abstract

Recently, there has been growing interest in applying microwave heating to rapid thermal degradation. In this study, the liquefaction of rice bran under microwave irradiation is investigated by considering the reaction time, the concentration of sulfuric acid, and the ratio of rice bran and polyethylene glycol 400 as the basic parameters. As a result, the optimum liquefaction condition was obtained at 60 min of reaction time and 7 % of sulfuric acid concentration and with a ratio of rice bran to PEG400 of 1:5. Under optimum conditions, microwave heating had a conversion ratio of 95 %, and the liquefied rice bran was dark-brown. On the other hand, when rice bran was liquefied under conditions identical to those with conventional heating, the conversion ratio was about 70 %. Consequently, microwave heating is more effective than conventional heating.

**Key Word:** Microwave heating, Liquefaction, Rice bran

### 1. 緒言

ヌカは、精米時に生じる副産物であり、年間 100 万トン程度発生しており、その 1/3 は米油の製造に使用されている [1]。また、米油の他に、きのこの培地、飼料、漬物、肥料等にも利用されているが約 40 万トンは廃棄処分されている [2]。このヌカの有効利用法としてポリウレタン材料への変換を考えた。ヌカを液状化することにより、多価

イソシアナート化合物と均一に混合反応させることができ容易にポリウレタン材料へ変換することができる。まず、第一段目として固形物であるヌカの液状化条件について調べることにした。白石らは廃材等の廃棄系バイオマスを液状化した後、多価イソシアナート化合物と反応させポリウレタン樹脂へ変換することに成功している [3, 4]。しかし、白石らは、液状化する時の加熱方法に従来法である外

部加熱法を使用していた。そこで、グリーンケミストリーの観点から内部加熱法であるマイクロ波加熱法を用いて液状化条件について検討することとした。このマイクロ波加熱法は、反応効率が低い（原料を無駄にしない）、省エネである、環境に優しい等の利点があり、また、化学分野での特徴は急速加熱が可能、反応時間を短縮できる、選択性が向上するなどがあげられる [5, 6]。マイクロ波反応装置は現在高価なものであるが、IDX 社から販売されているグリーンモチーフ I (Fig. 1) は比較的安価に購入でき使い方も容易である。本研究ではマイクロ波反応装置としてこのグリーンモチーフ I を使用しヌカの液状化条件について検討したので報告する。

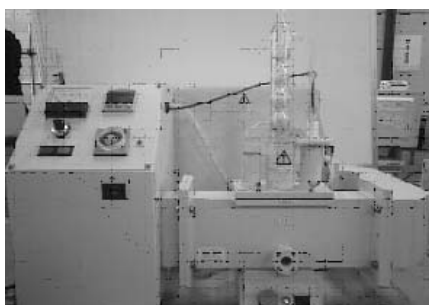


Fig. 1 マイクロ波加熱装置（グリーンモチーフ I）

## 2. 実験方法

### 2.1 ヌカ

ヌカは鈴鹿市の精米所から頂いたものを使用した。

### 2.2 試薬

ポリエチレングリコール 400 (PEG400) は和光純薬工業 (株) 製の 1 級を使用し、硫酸及びジオキサンは和光純薬工業 (株) 製の特級を用いた。

### 2.3 ヌカ液状化条件の検討

50ml の三口フラスコに必要な量の PEG400 を入れ、酸分解するために触媒として硫酸を PEG400 量に対し任意量 (%、全ての%は重量%を示す) 添加し、マグネチックスターラーで攪拌混合した後、ヌカを加え全体が均一になるように攪拌混合した。この三口フラスコをマイクロ波反応装置であ

るグリーンモチーフ I (Fig. 1) にセットし、温度制御用熱伝対を挿入した後、マグネチックスターラーで攪拌しながら 150℃の温度で一定時間加熱しヌカを液状化した。得られた液状化物に 5 倍量のジオキサン溶液 (ジオキサン : 蒸留水 = 4 : 1) を加え希釈し吸引ろ過した。その後、残渣が残っているろ紙を 120℃の乾燥器内で 2 時間乾燥させた後デシケーターに移し室温になるまで冷却した。電子天秤を用いてろ紙の重量を測定し、ろ紙上に残留する固形分量を求めた。また、ヌカの液状化率は次式により計算した。

$$\text{液状化率 (\%)} = (A - B) / A$$

A : ヌカ使用量 (g), B : ろ紙上の固形分量 (g)

## 3. 結果と考察

ヌカの液状化条件を検討するにあたり、まず、加熱時間と液状化率の関係について調べた。Fig. 2 は触媒である硫酸濃度を 5%、反応温度を 150℃とし PEG400 の使用量をヌカの 5 倍量使用した時の加熱時間に対する液状化率の変化を示している。

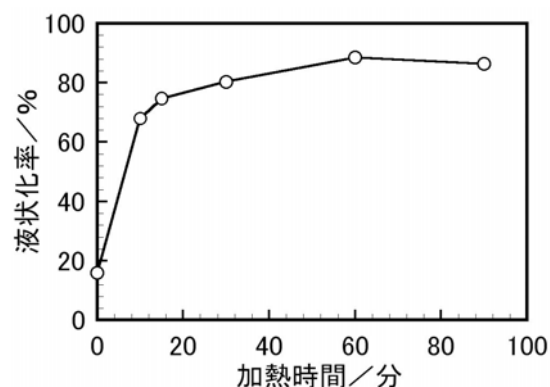


Fig. 2 加熱時間と液状化率の関係

硫酸濃度 : 5%, PEG400 使用量 : ヌカの 5 倍,

反応温度 : 150℃

Fig. 2 から明らかなように、ヌカの液状化率は加熱時間 20 分程度までは急激に上昇したが、その後は緩やかに増加し頭打ち状態となった。そのため、最適加熱時間として 60 分を選択した。

次に、加熱時間を 60 分、ヌカと PEG400 の使用量を 1:5、

反応温度 150°C という条件下で、触媒である硫酸濃度が液状化率に及ぼす影響について調べた (Fig. 3)。その結果、硫酸濃度の上昇とともに液状化率も高くなり、硫酸濃度 7% 時に 95% という高い液状化率が得られたが、それ以後はほぼ一定値を示した。硫酸は劇薬であるためその使用量はできるだけ少ない方が良い。従って、触媒である硫酸の最適濃度は 7% とした。

Fig. 4 は、加熱時間 60 分、硫酸濃度 7%、反応温度 150°C という条件下で、ヌカと PEG400 の使用量 (比率) を 1:3, 1:5, 1:7 と変化させた時の液状化率に及ぼす影響を示している。

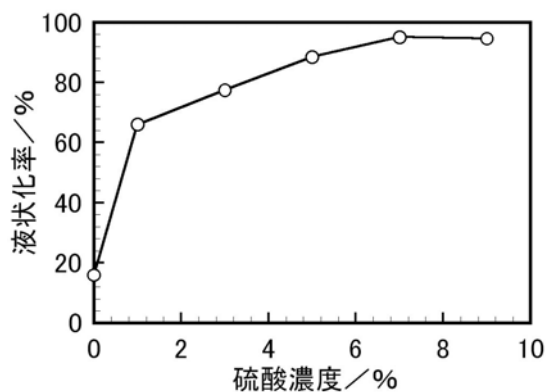


Fig. 3 硫酸濃度と液状化率の関係

加熱時間 : 60 分, PEG400 使用量 : ヌカの 5 倍,  
反応温度 : 150°C

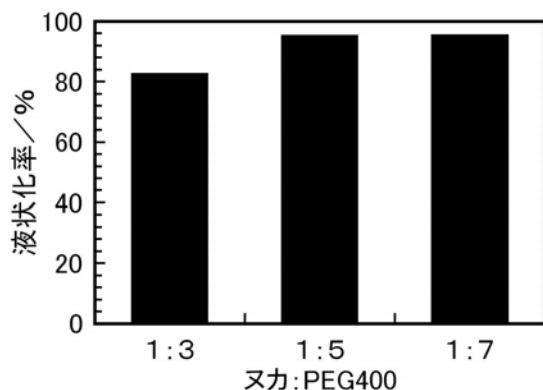


Fig. 4 PEG400 使用量がヌカ液状化率に及ぼす影響  
加熱時間 : 60 分, 硫酸濃度 : 7%, 反応温度 : 150°C

Fig. 4 から分かるように、ヌカと PEG400 の使用量が 1:3

の時は他の条件より低い液状化率を示したが、1:5 および 1:7 ではほぼ同じ値が得られた。従って、PEG400 の使用量はヌカの 5 倍量が最適であると判断した。PEG400 の使用量が 3 倍程度では混合物中に占めるヌカの割合が大きくなり、その結果、混合物の粘性が高く、攪拌困難な状況となりヌカが炭化する傾向が強くなった。そのため、PEG400 の使用量が少ない環境下ではヌカの液状化率が低下したものと考えられた。

以上の結果を整理すると、マイクロ波加熱法を用いてヌカを液状化する場合の最適液状化条件は Table1 に示すとおりとなった。

Table1 ヌカの最適液状化条件

加熱時間	60 分
硫酸濃度	7%
ヌカ : PEG400	1:5

次に、得られた最適液状化条件において、マイクロ波加熱法と従来から用いられている外部加熱法である油浴加熱法の両法の違いによりヌカの液状化率に及ぼす影響について比較した。その結果を Fig. 5 に示す。

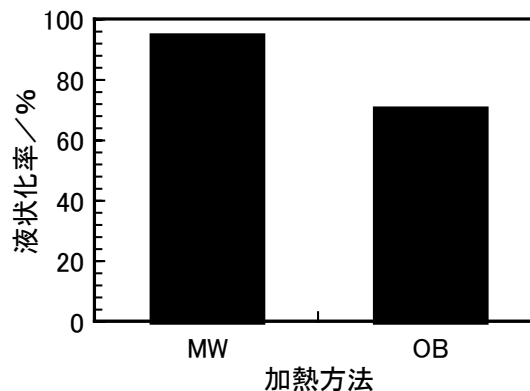


Fig. 5 加熱方法と液状化率の関係

MW: マイクロ波加熱法, OB: 油浴加熱法

Fig. 5 から明らかなようにマイクロ波加熱法では液状化率が 95% 程度を示したのに対し油浴加熱法では 70% 程度の液状化率しか得られなかった。このことから、マイクロ波加熱法は従来法である油浴加熱法よりヌカの液状化

反応を迅速に進行させるが明らかとなった。これは、マイクロ波加熱法が従来法である油浴加熱法より効率良くヌカの液状化反応を進行させたことを示しておりマイクロ波加熱法のもつ特徴の一つである高効率性が反映した結果であると考えられる [3]。また、本実験で使用したマイクロ波反応装置であるグリーンモチーフ I は運転時の出力を制御することにより反応温度を一定に保つ仕組みになっているため、ヌカの液状化反応時の出力は 60W 程度であった。このグリーンモチーフ I に出力一定で反応温度を制御できる機能が装備されていれば、常時 300W で運転可能となり反応時間はもっと短縮されたものと思われる。

一方、Fig. 6 は液状化前のヌカと得られたヌカの液状化物を示している。固形物であったヌカを、Table 1 に示した最適液状化条件下で液状化すると濃いこげ茶色の液状化物が得られた。これは、ヌカに含まれる炭水化物等が硫酸触媒により分解され低分子化すると同時に、競争反応である炭化反応（主として糖質）も進行し液状化物がこげ茶色になったと考えられる。

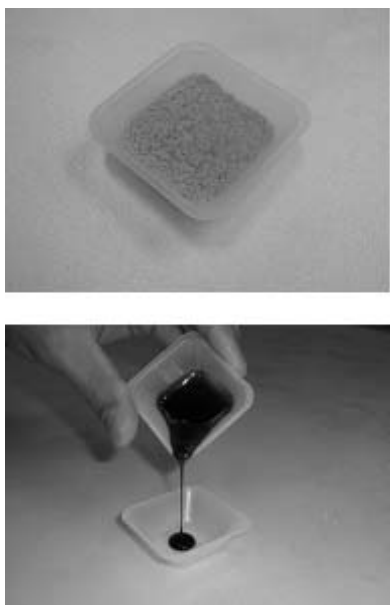


Fig. 6 得られたヌカの液状化物  
上: 液状化前のヌカ, 下: ヌカの液状化物

#### 4. まとめ

マイクロ波加熱法により固体であるヌカを液状化するときの最適液状化条件は加熱時間 60 分、硫酸濃度 7%、ヌカと PEG400 の比率は 1:5 であった (Table 1)。また、同条件で油浴加熱法によりヌカを液状化すると 70%程度しか液状化できなかった。このことから、マイクロ波加熱法を採用することで従来法である油浴加熱法より短時間で効率良くヌカを液状化することができ、その結果、得られたヌカの液状化物とミリオネート MR-100 (日本ポリウレタン工業株式会社) のような多価イソシアネート化合物を均一に混合することができ、容易にウレタン化反応を行えるようになる。

一方、グリーンケミストリーの見地からも、グリーンモチーフ I のようなマイクロ波反応装置を利用することで化学反応を短時間で終了でき、電気消費量も抑制することができる。本研究で使用したグリーンモチーフ I は安価であり、取扱いも容易であるためマイクロ波を利用した化学反応を検討している研究者が使用する入門用反応装置として最適なものの一つであろう。今後、マイクロ波加熱法を利用した環境に優しい技術が益々普及していくものと思われる。

#### 5. 参考文献

- 1) 高橋美奈子, こめ油の機能と応用, FOOD Style 21, Vol. 3, No. 9, pp. 50-53 (1999)
- 2) 中島化成株式会社ホームページ,  
<http://www.nakajima-kasei.co.jp/>
- 3) 白石信夫, 植物資源からの高分子材料の開発, バイオサイエンスとインダストリー, Vol. 56, No. 9, pp. 605-608 (1998)
- 4) 白石信夫, 植物由来の生分解性プラスチック材料, 高分子, 50 巻, 6 号, p. 394 (2001)
- 4) 柳田祥三, 和田雄二, 山本哲士, マイクロ波化学の応用, 化学工業, 10 号, pp. 1-5 (2002)
- 5) 小島秀子, 有機合成におけるマイクロ波の利用, 化学工業, 10 号, pp. 58-63 (2002)