

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00648

研究課題名(和文)新規ヘミセルロース変換プロセス開発によるバイオマスカスケード利用モデルの構築

研究課題名(英文) Development of new furfural production from xylose and hemicellulose for the effective use of lignocellulosic biomass.

研究代表者

佐藤 修 (SATOU, OSAMU)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：20357148

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ヘミセルロースの構成糖であるキシロースは、種々の触媒存在下、170～200℃の水溶液中で処理することでフルフラールに変換できることが知られているが、バイオマス中のヘミセルロース部位の有用物質変換だけでなく、セルロース部位およびリグニン部位を利用する変換プロセスとの両立まで考えた場合、セルロースおよびリグニン部の変性を抑える意味でも、ヘミセルロース変換反応はできるだけ低温条件で行うことが望ましい。本研究では、環境調和型の新規変換プロセスの開発を目的とした固体酸と水-二酸化炭素二相反応系を組み合わせたフルフラール合成反応の検討を行い、キシロースから収率55%でフルフラールを得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Furfural is the dehydration product of xylose and it is commercially important for the production of various organic chemicals. The traditional processes for the production of furfural from xylose, which can be obtained from hemicellulose, are carried out by homogeneous acid such as sulfuric acid, hydrochloric acid in aqueous solution. However, conventional processes are not economically and environmentally feasible in many cases.

In this work, we studied the dehydration of xylose to furfural using various solid acids in water and simultaneous extraction with supercritical carbon dioxide, for the development of new green process. The furfural yield was increased by using semi-batch reactor system with continuous carbon dioxide flow. The furfural yield from xylose reached 55% at 443K, 20MPa using Amberlyst70 with the carbon dioxide flow rate of 0.94g/min.

研究分野：環境科学、超臨界流体技術

キーワード：バイオマス利用 超臨界二酸化炭素 環境調和型プロセス フルフラール合成 固体触媒 キシロース

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化、石油枯渇といった世界規模での環境・資源問題への対応として、食糧や飼料と競合しない、非食糧資源であるセルロース系バイオマス利用が世界中で検討されている。

我が国においても、農作物非食用部や林地残材といった未利用のセルロース系バイオマスの賦存量は、乾燥重量でも年間約 1,500 万トンが見込まれることから (バイオマス・ニッポン総合戦略(平成 18 年 3 月閣議決定))、これらのバイオマス資源からの燃料製造、更には化学工業用原料への変換反応に関する研究が行われている。

これらの変換反応の多くは、セルロース系バイオマスの主構成成分のうちセルロース部を糖化、生成したグルコースを、発酵あるいは化学反応させることによりエタノール、糖アルコール、有機酸、フラン類を得るものである (ソルビトール: Fukuoka ら、*Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 5161; 5-ヒドロキシメチルフルフラール: Ebitani ら、*Chem. Commun.* **41** (2009) 6276)。

ところがバイオマス中のセルロースは、ヘミセルロースやリグニンに取り囲まれた複雑な構造状態をとっており、反応効率を改善するためには、酵素等の触媒や反応基質とセルロースの接触を容易にする、ヘミセルロース成分あるいはリグニン成分を分解除去し、セルロース表面積を増大させる、前処理操作が不可欠となっている。

申請者らは、これまで使用済ポリマーや未利用バイオマスを水または二酸化炭素溶媒中で有用化学物質に変換利用する研究を行っており、ケミカルリサイクルを目的とした、高温水によるポリエステル類の加水分解では、反応系内に二酸化炭素を共存させることで生成する炭酸により、ポリエステルの分解処理温度を 250 °C まで低下できることを明らかにした (O.Sato et al., *Chem. Lett.*, **38** (2009) 268、特許第 5234976 号「ポリブチレンテレフタレートの高温水による分解法」)。

本手法を実バイオマスの前処理に適用、高温水と二酸化炭素にてヘミセルロース部のみを加水分解、更に生成するキシロース等の単糖類をフルフラール等のフラン類に変換できれば、(超臨界)二酸化炭素の抽出効果で過分解反応が抑制され、高収率での回収が可能となる。同時に糖化発酵の障害物であるフラン類のバイオマスセルからの除去が可能となることで、セルロース利用のための前処理プロセスとしても利用できる、環境負荷の小さい、効率ヘミセルロース変換プロセスになりうると考えた。

これまでのバイオマスを用いた事前の検討で、200 °C 以下でもヘミセルロースの加水分解は十分に進行するが、フルフラールへの変換が律速となっている。なお、200 °C 以上でリグニン成分の溶出、更に 230 °C 以上ではセルロースの加水分解も進行するため、でき

るだけ低温条件下でフルフラール変換を促進させる、固体酸触媒選定も重要な研究課題となってくる。

2. 研究の目的

水 超臨界二酸化炭素の二相反応系内で実バイオマスを固体酸触媒で処理する、環境調和型のヘミセルロースフルフラール変換プロセスの開発を行う。温度・圧力等の反応条件とヘミセルロース変換率、反応生成物収率、および二酸化炭素抽出効率との相関関係を明らかにするとともに、セルロース含有率が高まった反応残渣に対する種々のセルロース変換反応を試み、セルロース利用のための前処理プロセスとしての最適化を同時に図る。得られた知見を基に、効率的な新規バイオマスカスケード利用法を提案する。

3. 研究の方法

(1) キシロースフルフラール変換反応用触媒の選定

攪拌機付きの高圧反応器 (内容積 100ml、SUS316 製) に、キシロース、触媒をそれぞれ 400 mg、水 40 ml (水-トルエン系では更にトルエン 20 ml) を入れ、内部の空気を窒素または二酸化炭素で置換した後、150 °C で、所定の時間保持した。反応後、回収した水層および二酸化炭素抽出物は HPLC および TOC、トルエン層は GC-FID を用いて定量分析を行い、フルフラール収率および選択率の両面で優れている触媒を探索した。検討した触媒は、スルホン酸基を有する強酸型のイオン交換樹脂 (Amberlyst 70)、疎水性テフロン骨格にスルホン酸基が結合した側鎖から構成されるパーフルオロカーボン (Nafion SAC-13)、Na⁺ 型合成モルデナイトを H⁺ 型にした JRC-Z-H20 (細孔径 7 μm、シリカ/アルミナ比約 20)、シリカ/アルミナ比の異なる各種 H-ZSM-5: 細孔径 6 μm (30~300) 等、いずれも市販されているものである。

(2) 高温水-超臨界二酸化炭素二相系反応システムの構築

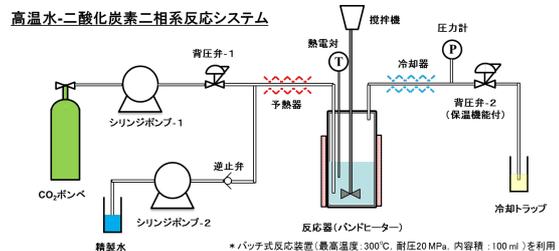


図 1. 高温水-二酸化炭素二相系実験装置

上記の攪拌機付きの高圧反応器入口にシリンジポンプを接続、二酸化炭素を 0.94 ~ 3.72 g/min (約 5 × 10⁻⁴ Nm³/min) で系内に導入可能とした。また、出口に背圧弁を接続することで、系内圧力を 5 ~ 20 MPa に保持できるようにした。更に背圧弁の減圧側には冷

却トラップを取り付けることで、二酸化炭素抽出物を回収した。反応後、回収した水層および二酸化炭素抽出物は HPLC および TOC を用いて定量分析を行い、キシロースおよびフルフラール収率を求めた。

4. 研究成果

(1) キシロース フルフラール変換反应用触媒の選定

前項3.(1)に従い、温度 150 における高温水中での固体酸添加による反応促進効果を検討した。

表 1. Effect of solid acid catalyst on furfural formation at 150

Reaction time	Catalyst	Recovery of xylose (%)	Yield of furfural (%)	Selectivity of furfural (%)
8 h	None	58.6	18.6	44.9
16 h		35.9	36.1	56.2
8 h	Amberlyst 70	56.5	23.1	53.2
16 h		28.2	28.8	40.1
8 h	Nafion SAC-13	62.6	18.4	49.2
16 h		48.7	31.0	60.5
8 h	JRC-Z-M 20	47.5	25.4	48.4
16 h		12.4	44.2	50.4
8 h	H-ZSM-5(=30)	42.3	19.9	34.4
16 h		17.5	34.1	41.3
8 h	H-ZSM-5(=80)	46.6	15.7	29.3
8 h		H-ZSM-5(=175)	51.7	8.3
8 h	H-ZSM-5(=300)		37.3	8.5

反応時間 8 時間では、イオン交換樹脂の Amberlyst 70 ゼオライト触媒 JRC-Z-H20 で無触媒の場合に比べフルフラール収率が増加した。しかし、反応時間 16 時間では、無触媒条件でフルフラール収率は約 2 倍の 36% に増加するのに対し、Amberlyst 70 を添加した場合は、フルフラール収率が 29% に止まった。JRC-Z-H20 の場合、フルフラール収率 44% に増加するものの、キシロース回収率が低く、フルフラール選択率は無触媒に比べて低い結果となった。これは、固体酸添加が、キシロース-フルフラール変換反応だけでなく、生成したフルフラールの二次分解反応等を同時に促進しているためと考えられる。このことは次の項で述べる、生成したフルフラールを水層からトルエン層へ移動させる二層反応系、あるいは超臨界二酸化炭素により系外に抽出する水-超臨界二酸化炭素二相系反応で改善する結果からも支持される。

表 2. Effect of zeolite catalyst on furfural formation at 150

Reaction time	Catalyst	Recovery of xylose (%)	Yield of furfural (%)	Selectivity of furfural (%)	
16 h	HSZ-320OH(H)	0.2	26.0	26.0	
8 h		1.1	28.3	28.6	
4 h		21.4	23.6	30.0	
2 h		32.6	17.3	25.7	
8 h	HSZ-331HSA	0.6	31.7	31.9	
4 h		3.2	29.0	30.0	
2 h		39.0	16.4	26.9	
8 h		10.5	28.7	32.1	
4 h	JRZ-HY5.3	15.8	26.9	31.9	
2 h		54.5	14.7	32.3	
8 h		CHA(H型)	66.3	25.3	75.1
16 h			43.5	31.1	55.0
8 h	None	58.6	18.6	44.9	
16 h		35.9	36.1	56.2	

更に結晶構造の異なるゼオライト触媒について検討を行ったところ、細孔径の小さいCHA型ゼオライトが高活性を示した。これはP.L.Dhepeらのヘミセルロースの変換反応の検討結果 (*Green Chem.*, 2010, 12, 2153; Y型 (Si/Al=15) > ベータ型 (Si/Al=19) > モルデナイト (Si/Al=10) と、細孔径の大きなゼオライトほど高活性)とは異なる知見であった。

以上の結果を踏まえて、高温水-超臨界二酸化炭素二相系反応の検討には、取扱いが容易なイオン交換樹脂の Amberlyst 70 を使用するとともに、新規の実バイオマス処理用の固体触媒としてCHA型ゼオライト利用を検討した。

(2) 高温水-二酸化炭素二相系でのキシロース-フルフラール変換反応

前項3.(2)で自作した水-二酸化炭素二相系実験装置を用いて以下の検討を行った。

水-二酸化炭素二相反応系の有意性

表3に示すように、これまでに報告されている水/トルエン二層系利用によるフルフラール収率、選択率の改善効果 (例えば Lei Hu et al., *RSC Adv.*, 2 (2012)11184)を確認できたので、二酸化炭素をトルエン代替としてバッチ状態で充填したところ、この圧力範囲 (~20 MPa) では効果は確認できなかった。各条件におけるフルフラールの分配状態を計算してみると、トルエン系では水層には13%のフルフラールしか存在していないのに対し、二酸化炭素系では51%も存在していた。分配比の差を補うため、流通システムに変更したところ、0.94g/minの二酸化炭素導入量でトルエン系を上回るフルフラール収率に改善することができた。

表 3. Effect of additional Toluene and CO2 on furfural formation at 150, 16 h

condition	catalyst	Conversion of xylose (%)	Yield of furfural (%)	Selectivity of furfural (%)
water	-	63.8	36.5	57.1
water	AMBERLYST 70	71.5	29.1	40.7
toluene	AMBERLYST 70	65.2	40.9	62.7
CO ₂ (batch; 5 MPa)	AMBERLYST 70	81.3	23.8	29.3
CO ₂ (batch; 10 MPa)	AMBERLYST 70	79.7	24.3	30.5
CO ₂ (batch; 20 MPa)	AMBERLYST 70	87.3	31.7	36.3
CO ₂ (flow; 20 MPa)	AMBERLYST 70	91.4	50.5	55.3

(biphasic systems 2:1 v/v water/ toluene, CO₂ flow systems CO₂ flow rate 0.94g/ min.)

水-二酸化炭素流通式系における温度・圧力の影響

処理温度の影響を検討すべく、水層、水/トルエン系、水-二酸化炭素流通式系での、キシロース水溶液の経時変化を調べた。

150 の水層反応では、無触媒・Amberlyst 70 添加した場合とも、時間とともにキシロースが減少、フルフラールは増加するものの、触媒による有意性は減少し、16 時間の段階では無触媒の方が良好な結果を示した。一方、水/トルエン系、水-二酸化炭素流通系では16

時間の段階でも Amberlyst 70 の添加効果が見られ、水-二酸化炭素流通系での最終収率は 51% を記録した(図 2 . 上)。

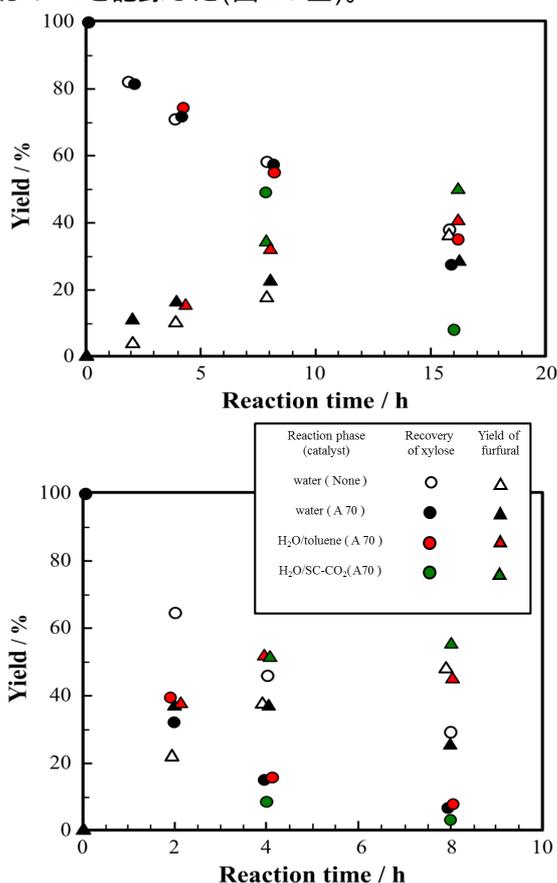


図 2 . Xylose degradation and furfural production at 150 °C (上), 170 °C (下)

温度 170 °C として反応速度を上げて、水-二酸化炭素流通系での A70 添加効果は維持され、8 時間処理でのフルフラール収率は 55% にまで達した(図 2 . 下)。

更に、水-二酸化炭素流通系での圧力効果を確かめると、やはり高圧条件ほどフルフラール収率は大きくなった(図 3)。

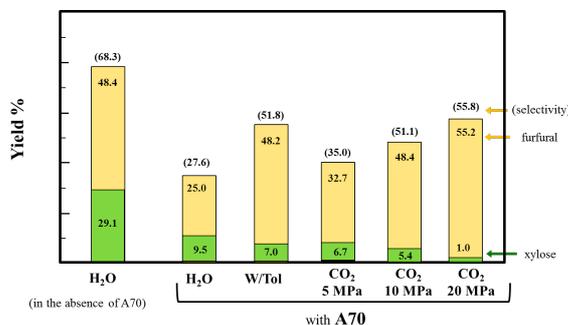


図 3 . Effect of CO₂ extraction on furfural formation at 170 °C (8 h)

(3) 実バイオマスの変換反応

水-二酸化炭素流通系反応によるヘミセルロースからのフルフラール合成

これまでのキシロース変換反応で検討結果を基に、170 °C、20MPa の水-二酸化炭素流

通条件で、ヘミセルロース(キシラン:500 mg) を 4 時間処理したところ、フルフラール収率 47%(同条件でのキシロースからフルフラール収率 49%)、キシロース収率 17% で得ることができた。

CHA 型ゼオライトによる竹粉からのフルフラール合成

ゼオライト転換法によって耐熱性 CHA 型ゼオライトを調製し、竹粉からのフルフラールの水/トルエン二層反応系での直接合成を行った。竹粉にボールミル処理を施すなどの検討を重ねた結果、含有五炭糖に対して 150 24 時間処理で収率 63%、170 °C 10 時間処理では同 66% のフルフラールを得ることに成功した。

水熱処理済の竹粉に対する水熱処理

170 °C で 6 時間水熱処理した竹粉に対して、Pt/BP2000 (2%Pt/C 0.2 g) を用いた水溶液媒中での水素化反応を行ったところ、山口らの報告(Yamaguchi et al., *Catal. Commun.*, 54 (2014) 22) にある 190 °C、水素圧 5MPa より、低温・低水素圧条件の 170 °C、水素圧 1 MPa にてセルロース成分からと考えられるソルビトール生成反応が進行するとともに、ヘミセルロース由来のキシリトールの生成は見られなかった。

これらの結果は、170 °C 前後のバイオマスの水熱処理がセルロース利用のための前処理プロセスとして、セルロースの反応性向上とヘミセルロース由来副生糖の分離工程の簡略化につながる可能性を示すものと考えられる。

今後、本研究成果を基にした連続処理実験を行った上で、効率的な新規バイオマスカスケード利用法の提案を行う予定である。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Kurumi Yoshida, Hidetaka Nanao, Yoshimichi Kiyozumi, Koichi Sato, Osamu Sato, Aritomo Yamaguchi, Masayuki Shirai, “Furfural production from xylose and bamboo powder over chabazite-type zeolite prepared by interzeolite conversion method”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 査読あり, Vol.79, 2017, pp.55–59, DOI (デジタルオブジェクト識別子)コード: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.05.035>

Yoshio Masuda, Osamu Sato, Daisuke Tomida, Chiaki Yokoyama, “Convection patterns and temperature fields of ammonothermal GaN bulk crystal growth process”, *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 査読あり, Vol.55, 2016, pp.1–3, DOI (デジタルオブジェクト識別子)コード: <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.55.05FC03>

Osamu Sato, Aritomo Yamaguchi, Yuka

Murakami, Masayuki Shirai, “Depolymerization of Poly(butylene terephthalate) into Terephthalic Acid and Tetrahydrofuran in High-temperature Liquid Water”, *CHEMISTRY LETTERS*, 査読あり, Vol.44, 2015, pp.1312–1314, DOI(デジタルオブジェクト識別子)コード : <http://www.journal.csj.jp/doi/10.1246/cl.150549>

〔学会発表〕(計 9 件)

本郷秀一郎、七尾英孝、佐藤修、山口有朋、白井誠之、“竹からのソルビトール合成：竹の粉碎及び熱水前処理効果”、第 47 回石油・石油化学討論会、2017 年

佐藤修、増田善雄、三村直樹、白井誠之、山口有朋、“水 二酸化炭素溶媒を用いたキシロースからのフルフラール合成”、120 回触媒討論会、2017 年

佐藤修、山口有朋、三村直樹、白井誠之、“水 二酸化炭素溶媒中でのキシロース変換反応の検討(第 2 報)”、第 46 回石油・石油化学討論会、2016 年

佐藤修、増田善雄、三村直樹、白井誠之、山口有朋、“強酸性陽イオン交換樹脂を用いた水 二酸化炭素二層溶媒系でのキシロースからのフルフラール生成”、118 回触媒討論会、2016 年

吉田くる実、七尾英孝、佐藤剛一、清住嘉道、佐藤修、山口有朋、白井誠之、“チャバサイト型ゼオライトの構造とバイオマス変換触媒利用”、118 回触媒討論会、2016 年

Osamu Sato, Aritomo Yamaguchi, Yoshio Masuda, Yoshimichi Kiyozumi, Naoki Mimura, Eri Kato, Masayuki Shirai, “Catalytic conversion of xylose to furfural in water and simultaneous extraction with supercritical carbon dioxide” The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), 2015 年

Kurumi Yoshida, Hidetaka Nanao, Osamu Sato, Yoshimichi Kiyozumi, Aritomo Yamaguchi, Masayuki Shirai, “Furfural synthesis from bamboo powder with CHA-type zeolite and water solvent” The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), 2015 年

佐藤修、山口有朋、三村直樹、増田善雄、白井誠之、“高温水中での固体酸によるキシロース変換反応の検討”、第 45 回石油・石油化学討論会、2015 年

Osamu Sato, Aritomo Yamaguchi, Naoki Mimura, Eri Kato, Masayuki Shirai, “Catalytic conversion of xylose in high-temperature liquid water and simultaneous extraction with supercritical carbon dioxide”, 平成 27 年度化学系学協会東北大会, 2015 年

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 修 (SATOU OSAMU)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・
材料・化学領域・主任研究員
研究者番号：20357148

(2)研究分担者

増田 善雄 (MASUDA YOSHIO)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・
材料・化学領域・研究部門付
研究者番号：10358004

(3)連携研究者

白井 誠之 (SHIRAI MASAYUKI)

岩手大学・理工学部・教授
研究者番号：70250850

(4)連携研究者

日吉 範人 (HIYOSHI NORIHITO)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・
材料・化学領域・研究部門付
研究者番号：50415733