

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06555

研究課題名(和文) 木材の熱分解と水熱脱水反応を組み合わせた糖脱水物への新転換ルート開拓

研究課題名(英文) Dehydrated sugars production by combining hydrothermal and thermal decomposition of wood

研究代表者

長谷川 功 (HASEGAWA, Isao)

関西大学・環境都市工学部・准教授

研究者番号：20346092

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：バイオマスは輸送などの困難さのため発生地での高密度化を考えていく必要があり、経済的に転換する手法の開発が必須である。このための技術の一つに熱分解が挙げられるが、多量の反応性の悪い重質タールを生成する欠点を持つため、本研究では、多糖類が分解する300 程度の低温度領域までの加熱にとどめ選択性を高めたうえで、添加物により糖脱水物の含有率を6割以上にできた。生成したタールの模擬物質としてレボグルコサンを水熱反応によりさらに有価性の高い糖脱水物の含有率を増加させることが可能であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Biomass is bulky and hard to transport. It is essential to convert biomass into more valuable chemicals on-site. One option is pyrolysis but it has demerit to produce inactive high molecular weight tar. We improved selectivity of sugar-derived tar by thermal decomposition of cedar tree under 300 degree Celsius. And addition of calcium compounds brought about 60% contents of dehydrated sugars in cellulose tar. Levoglucosan for standard pyrolyzate of cellulose was hydrolyzed under hydrothermal condition at 200 degree Celsius, more valuable dehydrated sugar HMF contents became higher than unreacted one.

研究分野：炭素資源転換

キーワード：熱分解

1. 研究開始当初の背景

バイオマスはカーボンニュートラルであり、またクリーンな資源であることから近年注目を集めている。しかしながら、バイオマスには、集積・輸送の困難さから収集場所での利用手段を考えていく必要がある。この場合、経済的に変換していくには、湿潤バイオマスを用いるとすれば高含水率、低発熱量を克服し、付加価値の高い出口生成物を製造していく装置の開発が必須となる。また、乾燥バイオマスでも、バイオマス組成変動に対応できメンテナンスがほとんど不要な技術が重要となる。ここで、一つの技術として熱分解が挙げられる。熱分解によって生成した揮発成分のうち低分子の有用物質は化学原料になり得る。水蒸気などの活性ガスが同伴されるとガス化も進行するがその反応速度は熱分解速度に比べ非常に遅いので、バイオマスの場合、熱分解が主として起こり、大きな吸熱反応で多量の反応性の悪い重質タール（主にリグニン由来）を生成する。これは化学原料化が困難で、エネルギー利用するにはさらに別条件のもとガス化する必要があるという状況にある。これらのタールトラブルに加えてエネルギー効率の低下を招いていることから、重質タールを抑制したうえで、高選択率で有用な低分子物質を得るとともに発熱量の高い固体として回収することが求められる。

2. 研究の目的

乾燥バイオマスを想定し、その構成成分の多糖類を選択的に分解する方法を検討する。本法のポイントは 350 前後までの熱分解によりバイオマス中のセルロースとヘミセルロースのみを分解・揮発させ、リグニンは固体として残す点にある。以上の処理において、温度条件とバイオマス構成成分の割合、それが多糖類由来タールの性状に及ぼす影響を定量的に考察し、リグニン由来タールが極力揮発しない条件を明らかにする。一方、揮発した多糖類タール中の有価物として糖脱水物が挙げられる。そこで、この糖脱水物の収率増加を目的とし、Ca 化合物を添加してセルロースの熱分解を試みた。

3. 研究の方法

微粉碎し乾燥させた杉約 0.5 g を石英試験管に入れて炭化炉で炭化させ、生成した炭化物およびタールを回収した。炭化は設定温度 300 ~ 370、保持時間 0 ~ 120 min、昇温速度 10 /min で行い、不活性ガスにはアルゴンガス(100 ml/min)を用いた。タールはアセトン、テトロヒドロフランを用いて溶解後、溶媒を蒸発させて回収した。また、750 での急速昇温で生成した重質タールを生成最大量として用いた。

回収したタール成分を高速液体クロマトグラフ(HPLC)にて PDA 検出器(SPD-M30 A)を用いてカラム温度 30、移動相テトラヒド

ロフラン、溶媒流量 0.8 ml/min の条件で分析した。その測定データより、タール成分における分子量分布を作成した。

一方で、多糖類としてセルロース約 250 mg に Ca 化合物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ を約 2.5mg 物理混合させた。電気炉で窒素流量 100 ml/min、室温から昇温速度 5 /min、最終温度 400、保持時間 30 分の条件で熱分解し、反応管より下流の配管及びビュース、トラップに凝縮した生成物をアセトンに溶解させた。その後、ヒーターで 60 で加温し、アセトンを留去し残存物をタールとした。

4. 研究成果

まず、杉とリグニンの各条件での炭化物およびタールの回収率を調べた。300 時点ではほとんど熱分解されずに炭化物として留まり、タールは生成されなかった。温度の上昇に伴って炭化物収率は落ち、タール収率は上がった。そこで、木材から生じる芳香族炭化水素は主としてリグニン由来のものが多くと考えられるため、芳香族スペクトルのピーク面積を用いて最大量と比較することで各タール内のリグニン由来成分を算出し、昇温に伴ってタールの生成量および重質性は高くなることが確認できた。続いて、昇温での熱分解では重質タールの生成量は抑えられないため、時間保持による熱分解を検討した。

最も重質タール量が少ない 300 における時間保持によるタール生成を行った結果、重質タール生成量は保持時間の増加に伴って増加するが、60 min を越えるとほとんど増加は見られなかった。しかし、タール全体の生成量が増えたため重質タールの割合が減少した。また、350 0 min 保持と 300 120 min 保持を比較するとタール収率はほぼ同値だが、重質タール割合は 13.8 % から 8.8 % と大きく差が出た。これらから、昇温、時間保持の条件ではリグニンの熱分解による重質タール生成の抑制はできないが、低温度の時間保持により重質タールの割合を減少させることが可能であり、相対的に重質タールの生成を抑制できる傾向にあると言える。

このときの分子量分布を Fig.1 に示す。保持時間が長いほど、相対的に低分子の割合が多くなっていることがわかる。

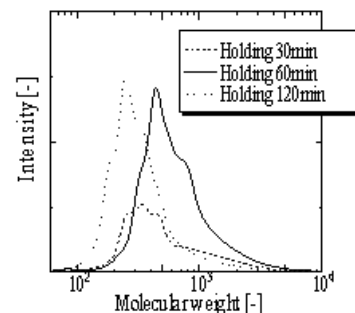


Fig. 1 タールの分子量分布 (保持の影響)

次に、多糖類のタール生成物中の糖脱水物増加を目指した。Fig.2 はセルロースにアルカリ土類金属の Ca 化合物を加えた際に生成するタールの分子量分布について示した。Fig. 2 より無添加のセルロースは分子量 350 程度のセロピオサンと考えられる位置にピークが大きく検出されていた。しかし、Ca 化合物を加えることでセロピオサンのピークが減少していた。これは Ca 化合物がアクティブセルロースへ至るグリコシド結合の開裂を促進したためと考えられる。

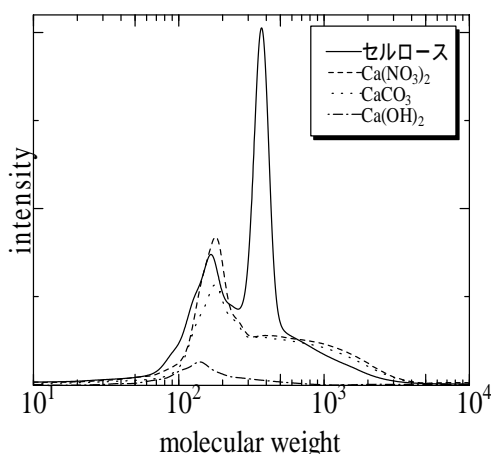


Fig.2 タールの分子量分布 (添加物の影響)

Table 1 はセルロースにアルカリ土類金属の Ca 化合物を加えて熱分解した際に生成する炭化物、タール、糖脱水物の試料に対する収率とタールに対する糖脱水物の含有率について示した。Table 1、Fig. 2 より Ca(OH)₂ を加えた際に無添加に比べてタール収率を減少させ、炭化物収率を増大させていた。その際に糖脱水物含有率を著しく減少させていた。しかし、Ca(NO₃)₂ を加えた際には、タール収率、炭化物収率は減少し、糖脱水物収率は増加した。これは、添加物が塩基性の Ca(OH)₂ の場合フラグメンテーション反応を促進する作用があり、アルデヒド、ケトンなどのガスやチャー化する反応経路が促進されたためチャーが増大したと考えられる。よって、競合する経路の揮発性生成物の糖脱水物収率が減少した。逆に、添加物が酸性の Ca(NO₃)₂ を添加した際に、フラグメンテーション反応ではなく競合する脱水反応を促進し、タール成分の脱水反応が進行したため糖脱水物収率が増大したと考えられる。

Table 1 Ca 化合物を加えた際の熱分解タールと糖脱水物含有率

	炭化物収率(%)	タール収率(%)	無水糖収率(%)	タール中の無水糖含有率(%)
無添加	14.08	32.87	17.70	53.85
Ca(NO ₃) ₂	13.67	28.94	19.11	66.03
CaCO ₃	14.84	27.97	17.49	62.53
Ca(OH) ₂	16.53	23.41	2.01	8.59

Table 2 Ca(NO₃)₂ の添加量を変えた際の熱分解タールと糖脱水物含有率

Ca(NO ₃) ₂	炭化物収率(%)	タール収率(%)	無水糖収率(%)	タール中の無水糖含有率(%)
無添加	14.08	32.87	17.70	53.85
1wt%	13.67	28.94	19.11	66.03
2wt%	13.09	28.38	19.64	69.20
3wt%	12.71	28.27	21.65	76.58
4wt%	12.43	27.89	19.75	70.81

Table 2 はセルロースに Ca(NO₃)₂ を加えて熱分解した際に、生成する炭化物、タール、糖脱水物の試料に対する収率とタールに対する無水糖の含有率について示した。Fig. 3 は Ca(NO₃)₂ の添加量を変えた時の分子量分布について示した。Table 2、Fig. 3 より、Ca(NO₃)₂ を 3wt% 加えた際に糖脱水物収率が最も収率が大きかった。これは添加量の増大により脱水反応が更に促進し、セロピオサンから、より糖脱水物を生成したため収率が大きくなったと考えられる。しかし、4 wt % の際の糖脱水物収率が小さい理由として、Ca(NO₃)₂ を増やしたことにより、セロピオサンやアクティブセルロースから生成された糖脱水物が脱水反応による低分子化が更に進み、過分解が起こり、収率が小さくなったと考えられる。

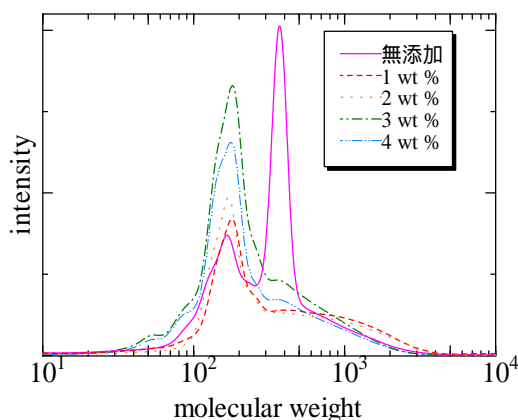


Fig. 3 タールの分子量分布 (添加量の影響)

最後に、糖脱水物としてレボグルコサンを原料に無触媒下で熱水中での糖類の変換における HMF 収率増加を試みた。比較として、グルコースを用いたが、グルコースとレボグルコサン共に、175 以下の温度条件下ではほとんど変換が起こっていないことがわかった。200 では原料がグルコースの場合で 28.2%、レボグルコサンの場合 20% の HMF 収率が得られた。200 の温度条件下ではグルコースの場合、異性化が起こってフルクトースができ、それが脱水反応により HMF になると考えられる。またレボグルコサンの場合は、水和反応によりフルクトースが生じ、同じく脱水反応によって HMF ができると推測できる。

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)

[学会発表](計3件)

長谷川 功 他、加溶媒分解による木質バイオマスの成分分離とリグニンの活用、化学工学会金沢大会、2017

Isao Hasegawa et. al., Utilization of lignin and fractionation of biomass components using acetone/water hydrothermal treatment, Chemeca conference, 2016

長谷川 功 他、炭化物を触媒として用いたセルロースの水熱分解、第18回化学工学会学生発表会、2016

6. 研究組織

(1)研究代表者

長谷川 功 (HASEGAWA, Isao)

関西大学・環境都市工学部・准教授

研究者番号：20346092