

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 1 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21310056

研究課題名（和文） バイオマス資源から化学原料を製造するバイオファクトリー反応技術の研究

研究課題名（英文） Investigation on bio-factory reaction technology for manufacturing fundamental chemicals from biomass resources

研究代表者

筒井 俊雄（TSUTSUI TOSHIO）

鹿児島大学・理工学研究科・教授

研究者番号：60133097

研究成果の概要（和文）：バイオマスの化学原料化プロセス技術を確立するため、廃糖蜜やバガスを原料として、前処理工程の水熱反応とその生成物をゼオライト触媒で改質する工程の触媒反応に関する研究を行った。バイオマスの前処理として、水のみおよび酸を加えた条件でバガスや廃糖蜜の水熱反応を行い、最適な反応条件、生成物収率、酸の影響などを明らかにした。また、前処理工程で得られる含酸素化合物によって、次の触媒反応工程における最終生成物の種類や収率が受ける影響について検討した。その結果、水熱処理においてレブリン酸まで分解すると BTX 収率が最大となるが、5-ヒドロキシメチルフルフラールやグリコールアルデヒドなどでは単環芳香族とナフタレン環芳香族が得られ、単糖類だとナフタレン環芳香族とコークの生成が増大することがわかった。BTX 収率の増大やコークの抑制にはゼオライトの細孔内への原料分子の拡散が重要であり、非定常反応操作などが有効であることを示した。

研究成果の概要（英文）：In order to establish a conversion process from biomass into basic chemicals, the hydrothermal conversion of bagasse or molasses in the pre-treating step and the catalytic conversion of the pre-treating products with zeolite catalyst in the second step were investigated. As the pre-treating of the biomass, hydrothermal reaction of the bagasse or molasses using only water or acid-added water was carried out, and the suitable conditions, product yields and the effect of using acid were clarified. The effect of intermediate species obtained in the pre-treating step on the species and yields of the product in the catalytic conversion step was also investigated. As a results, it was concluded that BTX was mainly obtained from levulinic acid, mixture of mono- and di-aromatic chemicals from 5-hydroxymethylfurfural or glycolaldehyde, and mainly di-aromatic chemicals and coke from mono-saccharides. For enhancing BTX yields and reducing coke formation, it was found that the diffusion of the intermediates into zeolite pores was important and the unsteady-state reaction operation was an effective reaction method.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	10,600,000	3,180,000	13,780,000
2010 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2011 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：省資源技術、再生可能資源活用

1. 研究開始当初の背景

再生可能な資源としてのバイオマス利用において、食糧生産と競合せず、集積度の高いバイオマスとして、サトウキビから砂糖を生産するときの副産物であるバガスと廃糖蜜に注目した。バイオマスから化学原料を製造する方法として、高温でガス化してから合成するのではなく、温和な条件で直接化学原料に転化できる反応技術の開発が望まれた。

2. 研究の目的

再生可能資源であるバイオマスの化学原料化プロセス技術（バイオファクトリー反応技術）を確立するため、利用性の高い農業廃棄物である廃糖蜜やバガスを原料として、水熱処理により水溶性含酸素分解物に転化し、それらをゼオライト触媒で炭化水素に改質する、炭素利用効率が高く、エネルギー消費の少ない統合プロセス技術の研究を行った。

3. 研究の方法

本研究目的のプロセスを確立するために、要素反応技術の研究と、プロセス技術研究とを並行して進めた。

(1) 要素反応技術研究

バガスおよび廃糖蜜の前処理として、主として酸共存水熱反応の研究を行った。前処理で酸を用いることにより、種々の形態の含酸素化合物に転化することができるが、それらの収率や副反応などについて調べるとともに、次の工程であるゼオライト反応との最適な組み合わせについて検討した。また、廃糖蜜の前処理法として酸発酵法についても検討した。

触媒転化反応では、上記の種々の含酸素化合物を用いて化学原料への転化を行い、目的とする化学原料の収率を高めるための前処理条件などを明らかにした。

(2) プロセス技術研究

プロセス技術研究では、前処理工程で生成した含酸素化合物の効率的な分離回収法として吸着法などによる検討や、触媒反応工程でコーク生成を低減する反応方式として非定常反応法の適用などについて検討した。

4. 研究成果

主な研究成果を以下に記す。

(1) バガス、廃糖蜜の水熱処理

Figs 1, 2 に廃糖蜜の水熱処理による生成物とその収率を示す。

水のみを用いた場合、200℃で原料中のスクロースは加水分解して単糖に、さらに逆ア

ルドール生成物のグリセルアルデヒド、ジヒドロキシアセトン、グリコールアルデヒドに転化した。

一方、酸を添加した場合（1mol/L HCl）、250℃で 5-ヒドロキシメチルフルフラール（5-HMF）やレブリン酸が主成分となった。これは酸触媒により、糖の脱水生成物に添加したことを示している。

Fig. 3 にバガスの 200℃での水熱処理（水のみ）による生成物を示す。当初生成するキ

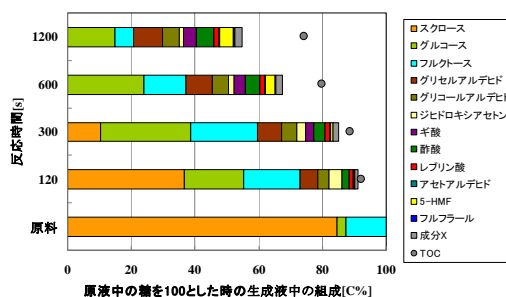


Fig.1 希釈廃糖蜜の水熱処理による生成物収率（20倍希釈、水のみ、反応温度 200℃）

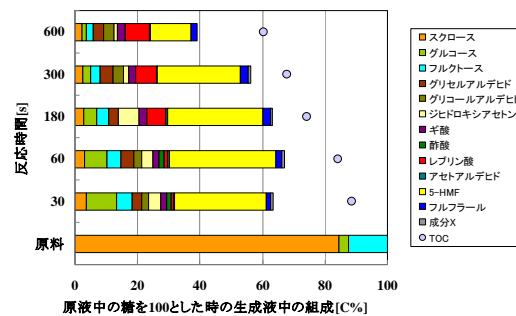


Fig.2 希釈廃糖蜜の水熱処理による生成物収率（20倍希釈、0.1mol/L HCl、反応温度 250℃）

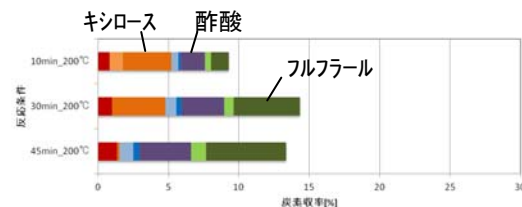


Fig.3 バガスの水熱処理による生成物収率（水のみ、反応温度 200℃）

シロースが時間の経過とともにフルフラール

ルに転化し、酢酸とともに主要生成物となっており、約 25w t %含まれているヘミセルロースから生成していると考えられた。

(2) 触媒転化反応

バガス、廃糖蜜の水熱処理では、反応条件や触媒としての酸の使用の有無によって、生成する含酸素化合物の種類や収率が変化する。これらの含酸素化合物は、後段の触媒転化において反応性が異なり、得られる化学原料化合物の種類や収率にも影響を与える。このため、前処理で得られるさまざまな中間生成物を用いて、ゼオライトによる添加反応を行った。

Figs 4, 5 に、種々の含酸素化合物を触媒転化反応の原料に用いたときの生成物と収率を示す（触媒：ZSM-5、反応温度 450°C）。レブリン酸を用いたときが、BTX を主成分とする単環芳香族の収率が最も高かった。単環：ナフタレン環比は約 2 程度であった。5-ヒドロキシメチルフルフラールやグリコールアルデヒドなどでは、芳香族収率は減少し、単環：ナフ

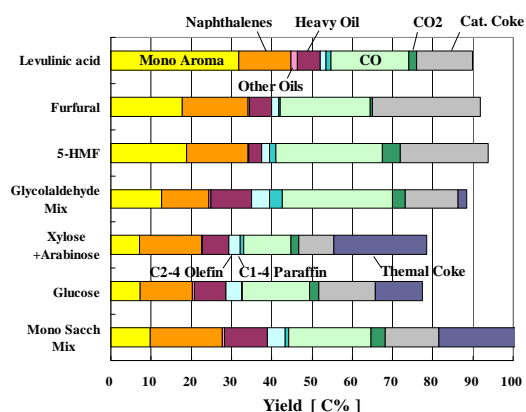


Fig.4 種々の含酸素化合物を触媒転化反応の原料に用いたときの生成物と収率 (ZSM-5、反応温度 450°C)

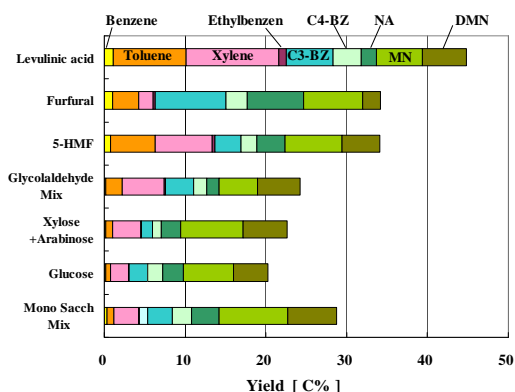


Fig.5 種々の含酸素化合物を触媒転化反応の原料に用いたときの芳香族生成物と収率 (ZSM-5、反応温度 450°C)

タレン環比は 1 程度となった。また、単糖類の場合は、芳香族収率はさらに減少し、単環：ナフタレン環比は 0.5 程度となった。また、糖を用いるとコークの生成が増大することがわかった。

Fig. 6 にフルフラールの転化反応におけるゼオライト種の影響を示す。Y、モルデナイト、ベータに比べ ZSM-5 は活性が高く含酸素化合物の芳香族への転化に有効なゼオライト種であることがわかった。また、ZSM-5 の中では Si/Al 比が大きいものほど芳香族中の軽質分の収率が増大した。

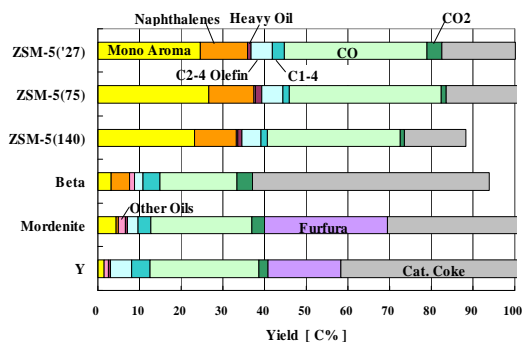


Fig.6 フルフラールの転化反応に対するゼオライト種の影響

(3) レブリン酸のゼオライトによる吸着分離

プロセス技術研究として、水熱処理で生成する水溶性含酸素化合物の吸着分離について検討した。

Fig. 7 に ZSM-5 ペレットを吸着剤として用いたときのレブリン酸水溶液から吸着等温線を示す。吸着剤の細孔容積に相当する量のレブリン酸が吸着していることがわかる。また温度を高めると吸着量は減少するものの、100°C程度の温度でも分離が不可能ではないことが推測される。これを利用すれば、200°C程度の水熱反応装置と吸着装置の間で含酸素化合物を含む生成液を循環し、適切に熱交

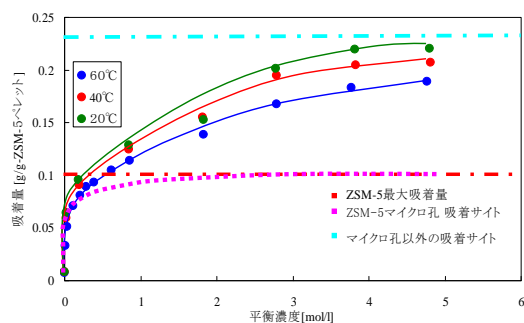


Fig.7 ZSM-5 を吸着剤として用いたときのレブリン酸吸着の等温線

換することにより、水熱反応と分離の工程の省エネルギー化を図ることができることが示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

①Tsutsui, T., S. Mitsuyoshi, I. Endo, K. Mizuta, “Conversion of Ethylmethylketone and Levulinic Acid into Petrochemicals over ZSM-5 as a Biorefinery Technology,” International Journal of Biomass and Renewables, in press, 2012, 査読有

〔学会発表〕(計10件)

①Tsutsui, T., S. Mitsuyoshi, A. Mouri, T. Azuma, K. Mizuta, Y. Uemura, “Conversion of Oxygen-containing Intermediates Derived from Biomass into Petrichemicals over Zeolites as a Biorefinery Technology,” 243rd American Chemical Society National Meeting & Exposition, Fuel Chemistry Division, No. 325, San Diego, USA (2012. 3. 25-29)

②西川雄大, 筒井俊雄, 伊地知和也, 水田敬, “バイオマスの化学原料化のための水熱反応に関する研究,” 第22回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会, 2011.7.22, ホテル霧島キャッスル

③川原直也, 筒井俊雄, 伊地知和也, 水田敬, 満吉修二, “バガスの化学原料化のための水熱反応課程の検討,” 第22回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会, 2011.7.22, ホテル霧島キャッスル

④東達弥, 筒井俊雄, 伊地知和也, 水田敬, 満吉修二, “バイオマスの化学原料化プロセスに関する研究,” 第22回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会, 2011.7.22, ホテル霧島キャッスル

⑤東達弥, 筒井俊雄, 伊地知和也, 水田敬, 満吉修二, “バイオマスの化学原料化に関する研究,” 第48回化学関連支部合同九州大会, 2011.7.9, 北九州国際会議場,

⑥藤村邦昌, 伊地知和也, 筒井俊雄, 水田敬, 満吉修二, 坂木 剛, “リグノセルロース系バイオマスの水熱転化に関する研究,” 化学工学会第76年会, G305, 東京農工大学小金井キャンパス, 2011.3.24

⑦藤村邦昌, 筒井俊雄, 伊地知和也, 水田敬, “水熱反応を用いたセルロース系バイオマスの利用,” 第21回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会, 熊本大学, 2010.7.17

⑧井上和也, 筒井俊雄, 伊地知和也, 水田敬, “糖質バイオマス水熱反応生成物の化学原料化に関する研究,” 第21回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会, 熊本大学, 2010.7.17

⑨西川雄大, 筒井俊雄, 伊地知和也, 水田敬, “バイオマスからの水熱反応生成物の分離法の研究,” 第21回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会, 熊本大学, 2010.7.17

⑩東達弥, 筒井俊雄, 伊地知和也, 水田敬, “BDF製造時に副生する廃グリセリンのガス化の研究,” 第21回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会, 熊本大学, 2010.7.17

〔その他〕

ホームページ等

<http://ace.cen.kagoshima-u.ac.jp/~tansou/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

筒井 俊雄 (TSUTSUI TOSHIO)
鹿児島大学・理工学研究科・教授
研究者番号：60133097

(2) 研究分担者

伊地知 和也 (IJICHI KAZUYA)
鹿児島大学・理工学研究科・教授
研究者番号：60041555

(3) 連携研究者

坂木 剛 (SAKAKI TSUYOSHI)
産業技術総合研究所・主任研究員
研究者番号：80357087