

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 4 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009 年度～2011 年度

課題番号：21380198

研究課題名（和文） バイオリファイナリー構築による環境負荷の低減

研究課題名（英文） Mitigation of Environmental Loading by Establishment of Biorefinery

研究代表者

坂 志朗 (Saka Shiro)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：50205697

研究成果の概要（和文）：超（亜）臨界流体のもつ特異性に注目し、固体バイオマスをフェノール類と超（亜）臨界状態で反応させることで、新規な有用化学物質やバイオ燃料の創製を試みた。また、液体バイオマスである油脂類を原料に、酢酸メチルや炭酸ジメチルなどと超臨界状態で反応させることでバイオディーゼル（脂肪酸メチルエステル）の副産物として有用な化学物質（トリアセチン、グリセロールカーボネート及びシトラマル酸など）を獲得することを試み、超臨界流体技術がバイオリファイナリー構築の一翼を担うことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：With sub/supercritical fluid characteristics, solid biomass was treated with phenols in sub/supercritical conditions to achieve biochemicals and biofuels. In addition, plant oils as liquid biomass were treated with methyl acetate and dimethyl carbonate in their supercritical state to obtain useful biochemicals such as triacetine, glycerol carbonate and citramalic acid as by-products of biodiesel (fatty acid methyl esters). Consequently, it was clarified that supercritical fluid technology can be a useful tool for biorefinery.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
2010 年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2011 年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：境界農学・環境農学

キーワード：バイオリファイナリー、超（亜）臨界流体技術、フェノール類、酢酸メチル、炭酸ジメチル、バイオマス、バイオケミカルス、バイオ燃料

1. 研究開始当初の背景

種々の有機溶媒の中で、プロトン性溶媒であるアルコール類は、その超臨界状態で水と同様、化学反応場の重要なパラメータである誘電率やイオン積を温度、圧力によって大幅に制御できる。この中に固体のバイオマスを投入すると、イオン積が増大した超臨界アル

コールによって効果的にアルコリス反応が進行し、バイオマス構成成分は効果的に低分子化して液化することが、当研究室のこれまでの研究で明らかになっている。

この知見をもとに、石油や天然ガス由来ではなく、バイオマス由来のアルコールやフェノールを用いて固体のバイオマスを可溶化

し、100%バイオマスベースの液化物から有用なバイオ化学物質を取り出す点に本研究の特色がある。すでに、炭素数の小さなアルコールよりも、炭素数の大きなアルコールの方が可溶化しやすく、たとえば、1-オクタノール系では 350°C/19MPa/3 分で木質バイオマスの大部分の可溶化が実現することを明らかにしており、わずかなエネルギーの投入により高い液化を実現する反応系を見い出している。また、フェノール類にも類似の効果が期待でき、特にフェノリシスによるリグニンの液化が超（亜）臨界状態で実現する。

さらに、このような液化物には、下図に示す如く、原油などの化石資源に含まれる有用な化学物質のみならず、多くの有用なバイオ化学物質、液体バイオ燃料のもととなる化合物、高付加価値の有用化学物質、さらには有用なバイオポリマーやバイオ材料へと変換可能な高分子化合物が見い出せる。したがって、得られるバイオ液化物は、ペトロリファイナリーに替わるバイオリファイナリーの構築に極めて有益な物質を与えるものと期待できる。さらに、これによって環境負荷の低減を図り、地球の温暖化抑制に資することが可能となり、学術的意義、社会的意義は極めて高いものがある。

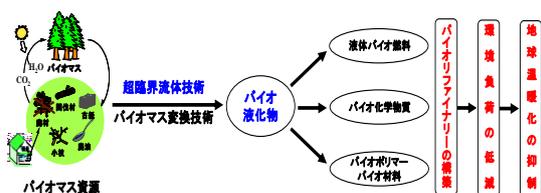


図 1 超（亜）臨界流体技術によるバイオマス資源からのバイオリファイナリー構築による環境負荷の低減・地球温暖化の抑制

2. 研究の目的

バイオマス資源は石油や天然ガス等と比較してかさ高く、輸送や貯蔵等の取り扱いには不便である。このため、林地残材や廃木材などの多くが未利用のまま廃棄されており、これらの有効利用が望まれる。

一方、超臨界流体は新たな化学反応場として注目を集めている。物質は温度と圧力条件により、気体、液体、固体で存在するが、臨界点を超えると超臨界状態となり、気体分子と同等の大きな分子運動エネルギーと液体に匹敵する高い密度を兼ね備えた高活性な流体となる。また、超臨界流体では化学反応の重要なパラメータであるイオン積や誘電率を温度、圧力によって大幅に制御できる。そこで本研究では、超（亜）臨界流体のもつ特異性を活用して、バイオマス資源をフェノール類などの液体有機溶媒と超（亜）臨界状態で反応させることで、新規な有用化学物質や有用バイオ材料、さらにはバイオ燃料など

を創製するバイオリファイナリー化技術の開発を試みる。すなわち、フェノール、カテコール、2,4-ジメチルフェノール、アニソール及び *m*-クレゾールなどのフェノール類とバイオマスとを化学反応させることで、バイオマス起源の有用化学物質やバイオ燃料の創製が可能となり、これによってかさ高く取り扱にくい固体バイオマスを、取り扱いやすくして貯蔵しやすい、有用な液化物に変換することが可能となる。この液化物には、バイオ燃料、バイオポリマー、バイオ材料などへの変換が可能な有用化学物質が含まれており、バイオリファイナリー構築に向けて極めて重要な対象物となる。また、液体バイオマスである油脂類は超臨界流体で処理することでバイオディーゼルの副産物として有用な化学物質が生産され、バイオリファイナリー構築の一翼を担うことが可能となる。

3. 研究の方法

本研究の目的は、固体のバイオマス（液体の油脂類を含む）を超（亜）臨界流体による加溶媒分解で効果的に溶媒に可溶化し、得られた液化物から有用な化学物質、バイオ燃料、バイオポリマー、バイオ材料などのバイオリファイナリー構築に有用な物質を得、化石資源に替わるバイオ起源の種々の有用な材料を創製することである。また、木質バイオマスなどの高効率液化機構の解明を通して、バイオリファイナリーに向けての超（亜）臨界流体技術の確立を図った。

研究計画遂行のための研究体制と役割分担

研究代表者（坂）はバイオマス化学を専門とし、バイオマスの超臨界流体技術に関する多くの新しい技術を開拓してきており、これらの技術をベースに、バイオマス資源の超臨界流体による加溶媒分解の研究を推進すると同時に、本提案研究の企画、立案および実験の推進を行った。

研究分担者である宮藤はバイオマス資源の生物化学的変換を専門とし、バイオマスの超臨界流体技術による液化物の生物化学的変換に関する実験を担当した。しかし平成 21 年度末をもって京都大学より転出したため実質、研究室の他の構成メンバーでこれらの研究をカバーした。

一方、研究分担者である河本は、バイオマスに関する有機化学の専門家であり、超臨界流体技術によるバイオマスの液化物中の有用な化学物質の解析・同定を担当した。その中でバイオマス由来の有用化学物質、有用バイオポリマーの抽出も行き、バイオリファイナリー構築のための有機化学的な基礎知見の収集に努めた。

上記 3 名の役割分担を図式化すると図 2 のようになり、各人の持つ異なった専門性がう

まく融合した共同研究体制となっている。

さらに、当該研究グループには、バイオマス資源の豊かな東南アジアから超臨界流体技術の取得のために留学してきた9名の留学生（タイ、マレーシア、インド、中国、マダガスカル）が参画し、種々のバイオマス資源に対してバイオリファイナリーの構築に向けての研究を推進することができた。また、東南アジアを中心とした海外共同研究者との深い交流もあり、実用化へのアプローチの一環として企業の研究者との協力体制も研究代表者（坂）のこれまでの交流をもとに押し進めてきた。

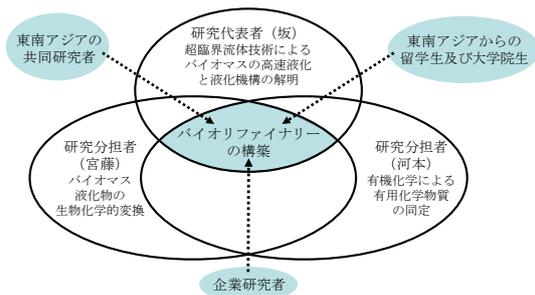


図2 研究グループの役割分担によるバイオリファイナリーの構築

4. 研究成果

エネルギー問題、地球環境問題が深刻になるに伴い、再生可能、莫大な賦存量、カーボンニュートラル等の特長を持つバイオマスが、環境調和型の資源として期待されている。しかし、固体バイオマスはかさ高く輸送が困難であり、これが燃料やその他の有用材料としての利用の普及を妨げる一因となっている。本研究では、フェノール類の持つ特異性を活用して、広葉樹ブナ木材を亜臨界フェノール類を用いて液化し、その液化機構を明らかにした。得られた主な成果は以下の通りである。

- (1) パッチ型装置を用いて、広葉樹ブナ木粉の亜臨界フェノール処理を検討し、フェノールへの液化率と処理条件との相関関係を明らかにした。その結果、 $270^{\circ}\text{C}/1.8\text{MPa}/3\text{min}$ の亜臨界処理がリグニンの選択的な液化に効果的であり、ヘミセルロースの一部が液化するものの、セルロースはほとんど液化しないことが明らかとなった。一方、 $330^{\circ}\text{C}/3.6\text{MPa}/10\text{min}$ の処理でほとんどすべての木粉がフェノールに液化することを見出した。
- (2) 広葉樹ブナ木粉の亜臨界フェノール処理での液化機構をより詳細に明らかにするために、 $160\text{--}350^{\circ}\text{C}/0.9\text{--}4.2\text{MPa}/3\text{--}30\text{min}$ の条件にて処理した結果、低温域でリグニンのエーテル結合及び非晶ヘミセルロースのエーテル結合が解裂し、液化が進行する一方、結晶性セルロース及び縮合

型結合に富むリグニンは 330°C 以上の高温域で液化が顕著に進行することを明らかにした。

- (3) リグニンが選択的に液化する $270^{\circ}\text{C}/1.8\text{MPa}/3\text{min}$ の亜臨界フェノール処理可溶部に種々の有機溶媒を添加した結果、ジエチルエーテルが貧溶媒として最も優れており、リグニン由来の沈殿物が効果的に回収されることを明らかにした。一方、フェノール不溶残渣はセルロースに富み、これを $330^{\circ}\text{C}/3.6\text{MPa}/10\text{min}$ にて処理することでセルロース由来の沈殿物を回収することが可能となった。また、得られたこれらの沈殿物は、それぞれフェノール化が進行しており、このことが木材の構成成分の効果的な液化につながったものと考察した。
- (4) 以上のフェノールを用いた亜臨界処理でのブナ木材の液化機構をより理解するため、フェノール類として、カテコール、2,4-ジメチルフェノール、アニソール、*m*-クレゾールを選び、フェノールでの液化機構との比較を行なった。その結果、 $270^{\circ}\text{C}/0.8\text{--}1.2\text{MPa}$ 亜臨界処理条件でカテコールが最も効果的にリグニン及びヘミセルロースを液化し得ることを明らかにした。

これら一連の研究結果から、ブナ木材及びその主要構成成分のフェノール類による熱化学的液化に関する反応挙動が明らかになった。

一方、液体バイオマスである油脂類について、高品位バイオディーゼル燃料の製造を目指した研究が盛んに行われている。そこで、本研究では油脂資源からのメタノールによるバイオディーゼル製造での副産物“グリセリン”に替わる新たな高付加価値の化合物を求めて研究を行った。その結果、中性エステルのひとつ炭酸ジメチルおよびカルボン酸エステルを用いた超臨界状態でのバイオディーゼルの製造において、

- (1) 副産物としてグリセロールカーボネートが得られることを明らかにした。この化合物は無色の液体で、その誘導体とともに、塗料、染料、接着剤、その他高分子材料等の溶剤として注目されている。またシトラマル酸についても、高純度に精製することにより医薬品の原料等としての利用が期待でき、グリセリンよりも付加価値の高い化学物質として回収できることが明らかとなった。このように超臨界炭酸ジメチルを用いたバイオディーゼル製造プロセスでは、本来の目的であるバイオディーゼルを製造することが可能であると同時に、有用なケミカルも生産し得ることが判明した。
- (2) 中性エステルとして炭酸ジメチル以外の

炭酸ジアルキルエステルについても検討し、バイオディーゼルの副産物としてグリセロールカーボネートに加えグリオキサザル酸、エタン酸、プロピオン酸及び酪酸などの化合物が得られることを明らかにした。

- (3) カルボン酸エステルとして酢酸メチルを用いた場合、グリセリンに替わってトリアセチンが副産した。トリアセチンは酸化安定性に豊み、脂肪酸メチルエステルと相溶することから、これらの混合物をバイオディーゼル燃料として評価した。その結果、燃料特性に優れており、バイオ燃料として利用が可能であることが明らかとなった。

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 71 件)

- (1) Zul Ilham, Shiro Saka (2012. 3. 16) Conversion of glycerol as by-product from biodiesel production to value-added glycerol carbonate, “Zero-Carbon Energy Kyoto 2011: Special Edition of Jointed Symposium of Kyoto University Global COE “Energy Science in the Age of Global Warming” and Ajou University BK21 (Green Energy and Technology)”, Takeshi Yao ed., Springer Japan, Tokyo, pp.127-133. (査読有) DOI:10.1007/978-4-431-54067-0_13
- (2) Gaurav Mishra, Shiro Saka (2012. 3. 16) Effects of various solvent on precipitation of phenolated products from Japanese beech as treated by subcritical phenol, “Zero-Carbon Energy Kyoto 2011: Special Edition of Jointed Symposium of Kyoto University Global COE “Energy Science in the Age of Global Warming” and Ajou University BK21 (Green Energy and Technology)”, Takeshi Yao ed., Springer Japan, Tokyo, pp.153-158. (査読有) DOI: 10.1007/978-4-431-54067-0_17
- (3) 坂 志朗 (2012. 1. 5) 超臨界流体技術によるバイオディーゼル (Biodiesel production by supercritical fluid technologies)、Jasco Report 超臨界最新技術特集第11号 実用化技術特集、pp. 5-10. (査読無)
- (4) Gaurav Mishra, Shiro Saka (2011. 12) Kinetic behavior of liquefaction of Japanese beech in subcritical phenol, *Bioresource Technology* 102(23), pp. 10946-10950. (査読有) DOI:10.1016/j.biortech.2011.08.126
- (5) 坂 志朗 (2011. 6) 第三世代液体バイオエネルギーの現状と展望、*ケミカルエンジニアリング* 56(6)、pp. 423-431. (pp. 15-23.) (査読無)
- (6) 坂 志朗 (2011. 6) 廃油脂及び未利用油脂を用いたバイオディーゼル燃料化技術—混相状態での製造課題克服に向けた超臨界流体の魅力— (Biodiesel production technology with waste and unused oils - Supercritical fluid to overcome multiphase flow production problems -)、*混相流* 25(2)、pp. 125-134. (査読無)
- (7) Zul Ilham, Shiro Saka (2011. 2) Glycerol to value-added glycerol carbonate in the two-step non-catalytic supercritical dimethyl carbonate method, “Zero-Carbon Energy Kyoto 2010: Proceedings of the Second International Symposium of Global COE Program “Energy Science in the Age of Global Warming -Toward CO2 Zero-emission Energy System” Green Energy and Technology”, Takeshi Yao ed., Springer Japan, Tokyo, pp. 153-158. (査読有) DOI:10.1007/978-4-431-53910-0_20
- (8) Gaurav Mishra, Shiro Saka (2011. 2) Liquefaction behaviors of Japanese beech as treated in subcritical phenol, “Zero-Carbon Energy Kyoto 2010: Proceedings of the Second International Symposium of Global COE Program “Energy Science in the Age of Global Warming -Toward CO2 Zero-emission Energy System” Green Energy and Technology”, Takeshi Yao ed., Springer Japan, Tokyo, pp. 147-152. (査読有) DOI:10.1007/978-4-431-53910-0_19
- (9) 坂 志朗 (2011. 2) 木質バイオマス資源からのバイオエタノール生産の課題と展望、*木科学情報* 18(1)、pp. 2-7. (査読無)
- (10) Zul Ilham, Shiro Saka (2011. 1) Production of biodiesel with glycerol carbonate by non-catalytic supercritical dimethyl carbonate, *Lipid Technology* 23(1), pp. 10-13. (査読有) DOI:10.1002/lite.201100076
- (11) 坂 志朗 (2011. 1) 超 (亜) 臨界水技術によるセルロース系バイオマス変換 (Cellulosic biomass conversion by

- supercritical/subcritical water technology)、日本エネルギー学会誌 90(1)、pp.17-23。(査読無)
- (12) 坂 志朗 (2010.10) バイオ燃料で持続可能な社会は実現できるか (Sustainability Can Be Realistic with Biofuels?)、環境技術 39(10)、pp.9-15。(pp.585-591.) (査読無)
- (13) 坂 志朗、服部 亮、村上 洋司 (2010.9) 超臨界流体技術によるバイオディーゼル燃料の創製 (Biodiesel production by supercritical fluid technologies)、エネルギー・資源 31(5) 通巻 183 号、pp.1-4。(pp.236-239.) (査読無)
- (14) 坂 志朗 (2010.7) ポスト化石時代の幕明け バイオマスの利活用：期待と課題、THE TRC News No.111、pp.1-14。(査読無)
- (15) Shiro Saka, Yohei Isayama, Zul Ilham, Jiayu Xin (2010.7) New process for catalyst-free biodiesel production using subcritical acetic acid and supercritical methanol, Fuel 89(7), pp.1442-1446。(査読有)
DOI:10.1016/j.fuel.2009.10.018
- (16) Shiro Saka (2009.8) Recent progress of biofuels in Japan, IEA Task 39 Newsletter 23, pp.2-10。(査読無)
- (17) Shiro Saka, Yohei Isayama (2009.7) A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate, Fuel 88(7), pp.1307-1313。(査読有)
DOI:10.1016/j.fuel.2008.12.028
- (18) 坂 志朗 (2009.6) バイオエネルギー創製のための環境に優しい新技術、Biophilia 5(2)、pp.45-49。(査読無)
- (19) 坂 志朗 (2009.5) 超臨界流体によるバイオ燃料の先駆的研究 (Pioneering research on biofuels by supercritical fluid science and technology)、日本エネルギー学会誌 88(5)、pp.362-368。(査読無)
- [学会発表] (計 175 件)
- (1) 坂 志朗 (依頼講演)「超臨界流体技術によるバイオリファイナリーの構築」第 62 回日本木材学会大会 (2012.3.15-17 札幌 北海道大学農学部) 研究発表要旨集 Z17-08-0900、p.102。(査読無)
- (2) Shiro Saka (Invited) “Biorefinery from lignocellulosics as progressed by supercritical fluid science and technology”, The 2011 International Symposium on Provide Energy Potential of Biomass, The Experimental Forest, National Taiwan University, Nantou, Taiwan, July 8-10, 2011, pp.19-37.
- (3) 坂 志朗 (招待講演)「超臨界流体によるリグノセルロースの化学変換ーバイオエタノール、バイオディーゼル、バイオケミカスなどの生産ー」、第 10 回静岡大学グローバル・サステイナブル・テクノロジー研究会超臨界流体技術グループミーティング (2011.3.11 京都)
- (4) 坂 志朗 (招待講演)「超臨界流体によるバイオマスの化学変換ーバイオエタノール、バイオディーゼル、バイオプラスチック、バイオケミカスなどの生産ー」(財)バイオインダストリー協会 (JBA) 主催、“未来へのバイオ技術” 勉強会 月例会 新しい溶媒 (イオン液体/超臨界流体) で生体分子を扱う (2010.11.25 東京)
- (5) Shiro Saka (Keynote) “Recent progress in biorefinery from lignocellulosics by supercritical fluid science and technology”, The 9th Symposium on Development of Supercritical Fluid Technology and Application (October 15-16, 2010, Taipei, Taiwan), pp.9-10, 14.
- (6) Shiro Saka (Keynote) “Recent progress in biorefinery from lignocellulosics by supercritical fluid science and technology”, The 3rd AUN/SEED-Net Regional Conference on New & Renewable Energy (RCNRE 3/2010) (October 13-14, 2010, Vistana Hotel, Penang, Malaysia)
- (7) Shiro Saka (Keynote) “Recent progress in biorefinery from lignocellulosics as introduced by supercritical fluid science and technology”, BIT’ s 3rd World Congress of Industrial Biotechnology-2010 (ibio-2010) (July 25-27, 2010, Dalian, China), p.85
- (8) 坂 志朗 (招待講演)「木質バイオマスの水熱反応によるバイオリファイナリーの構築」NPO 法人近畿バイオインダストリー振興会議 第 13 回バイオマス研究会 (2010.5.10 大阪)
- (9) Shiro Saka (Invited Lecture) “Recent progress in biorefineries from lignocellulosics as introduced by supercritical fluid technologies”, SNU Global Research Frontiership The 3rd Forum -Biofuel and Biorefinery from

Lignocellulosics- (November 13, 2009, Seoul National University, Korea), pp. 35-58.

〔図書〕(計 32 件)

- (1) Gaurav Mishra, Shiro Saka (2012. 3. 16) Effects of various solvent on precipitation of phenolated products from Japanese beech as treated by subcritical phenol, “Zero-Carbon Energy Kyoto 2011: Special Edition of Jointed Symposium of Kyoto University Global COE “Energy Science in the Age of Global Warming” and Ajou University BK21 (Green Energy and Technology)”, Takeshi Yao ed., Springer Japan, Tokyo, pp.153-158. (査読有) doi: 10.1007/978-4-431-54067-0_17
- (2) 坂 志朗 (2011. 8. 31) 8 リグニンの化学変換技術とケミカルス合成、“バイオマスリファイナリー触媒技術の新展開 (New Development of Biomass-refinery Catalytic Technology)”, 市川 勝 監修、シーエムシー出版、東京、pp. 243-248.
- (3) 坂 志朗 (2011. 8. 31) 2 超臨界流体を用いたバイオマスの処理技術と応用展開、“バイオマスリファイナリー触媒技術の新展開 (New Development of Biomass-refinery Catalytic Technology)”, 市川 勝 監修、シーエムシー出版、東京、pp. 54-61.
- (4) 坂 志朗 (2010. 6. 18) 超臨界流体による細胞壁成分の分離技術、“木質系有機資源の有効利用技術 (Effective Technology of Woody Organic Resources)”普及版、船岡 正光 監修、シーエムシー出版、東京、pp. 55-67.
- (5) 坂 志朗 (2010. 5. 20) バイオマスエネルギーの技術革新、“エネルギー・環境・社会 現代技術社会論 第 2 版〈京大人気講義シリーズ〉”、丸善、東京、pp. 2-15.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 3 件)

名称：脂肪酸アルキルエステルの製造方法および油脂類の処理方法

発明者：坂 志朗、ビン ズルキフリー ルベス ズル イルハム

権利者：坂 志朗、豊田通商(株)

種類：特許

番号：特願 2011-015869

出願年月日：2011 年 1 月 28 日

国内外の別：国内

名称：嫌気性微生物を用いた酢酸の製造方法及びバイオエタノールの製造方法

発明者：坂 志朗、宮藤 久士、小原 嘉仁、河本 晴雄

権利者：坂 志朗

種類：特許

番号：特願 2010-193142

出願年月日：2010 年 8 月 31 日

国内外の別：国内

名称：有機酸発酵および直接水素化分解によるアルコール類の製造方法

発明者：坂 志朗、河本 晴雄、宮藤 久士、山内 一慶、増田 昇三、中村 陽輔、ナッタノン パイブーンシルパ、世良 豊、富山 茂男、中森 研一

権利者：坂 志朗、日立造船(株)

種類：特許

番号：特願 2009-093607

出願年月日：2009 年 4 月 8 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ecs.energy.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂 志朗 (Saka Shiro)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：50205697

(2) 研究分担者

河本 晴雄 (Kawamoto Haruo)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：80224864

宮藤 久士 (Hisashi Miyafuji)

京都大学・エネルギー科学研究科・助教

研究者番号：0029392

(平成 21 年度のみ)

(3) 研究協力者

山内 一慶 (Kazuchika Yamauchi)

京都大学・エネルギー科学研究科・GCOE 特

定助教

研究者番号：20467335