

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 25 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22246100

研究課題名（和文）バイオリファイナリー構築のための新規熱化学変換法の開発

研究課題名（英文）Development of new thermochemical conversion method for biorefinery

研究代表者

前 一 廣（MAE KAZUHIRO）

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：70192325

研究成果の概要（和文）：バイオマス構成成分から有用化学物質を製造する新規変換法の開発を進め、リファイナリースキームの基盤を構築することを目指し、以下の成果を得た。過酸化水素を 1.5wt% 添加、200℃、2 分程度の熱水でリグニンから 3 種類のみ有機酸を合計 45% の収率で得た。乳酸の純酸素酸化を試み、80℃ 数分で選択率 100%、収率 80% 以上のピルビン酸を得た。酸化前処理したセルロースの 240℃ 水熱分解により、HMF や有機酸への収率を倍増させる転換法を見出した。

研究成果の概要（英文）：Lignin was oxidized for 2 min at 200 °C, the total yield of organic acids was as large as 0.45 g/g-lignin. And an efficient production of pyruvate by the oxidative dehydrogenation of lactate was achieved using a micro flow system based on gas liquid slug flow. Finally, the two-step oxidation process in which valuable chemicals (HMF, organic acids) were recovered with the total yield of as much as 60% was developed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	17,200,000	5,160,000	22,360,000
2011年度	10,700,000	3,210,000	13,910,000
2012年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
年度			
年度			
総計	36,300,000	10,890,000	47,190,000

研究分野：バイオマス転換工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、反応工学・プロセスシステム

キーワード：バイオマス、バイオリファイナリー、高温高圧処理、酸化反応、ポリマー原料

1. 研究開始当初の背景

脱化石資源社会への転換に向けて、バイオマス資源が一つの解決策となる可能性をもち、近年注目を集めている。バイオマスはその燃焼などによって発生する CO₂ の量が、生物の生長過程で光合成により大気中から吸収・固定化した CO₂ の量に等しく、持続的な使用をおこなえば大気中の CO₂ の増加を招かない、カーボンニュートラルな資源である。そのためバイオマスの利活用を図る

ことは化石資源由来のエネルギーや製品の代替につながり、化石資源由来の CO₂ の発生を抑制できることから地球温暖化の防止に役立つことになり、その推進が重要となっている。また、近代社会のスパンから見ると化石燃料が一方通行的な使い捨て資源であるのに対して、バイオマスは水や太陽などの自然の恵みによって持続的に再生可能であり、循環型社会形成に向けて重要な役割を担う資源である。これまでの有限な資源を大量に

消費し廃棄する社会形態を改め、廃棄物の発生をできる限り抑制し資源を有効活用する環境調和型社会へ移行していくことが強く求められている。

バイオマスの利用として、直接燃焼、熱分解やガス化などの熱化学的変換によるエネルギー利用が考えられるが、直接燃焼は特に小規模施設では発電効率が低く、エタノール発酵などの生物化学的変換は糖分やでんぷん質などの一部のバイオマスでしか利用できない。ガス化の前段階である熱分解の際、セルロース部分の多くがタールとして脱揮発するため、ガス化に利用できる固体残渣の収率が小さい、および生成したタールが装置の閉塞を引き起こすなどの問題があり、これらを克服する必要がある。また、バイオマスは広く分布していること、水分含有量が多いことなどから、集積に必要なエネルギー・コストが膨大であること、熱回収が困難などの問題があり、そのエネルギー利用はそれほど進んでいないのが現状である。

一方、高機能ポリマーをターゲットにした化成品原料に着目すると、量的にもコスト面でも成立する可能性があると考えられる。木質バイオマスを既存製品の代替原料として用いる場合、木材等から取れるセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンなどそれぞれ特徴の異なる物質を目的に応じて選出する必要がある。米国ではクリントン大統領が1999年に「バイオ製品とバイオエネルギーに関する開発と促進」を大統領令として定め、今後の化学製品製造に際し、消費増加分は化石資源ではなくバイオマス由来のものでまかなうという目標が立てられた。これを実現すると、化学製品に占めるバイオマス由来製品の割合は2020年に10%、2050年には50%になると試算されている。これに伴いDepartment of Energyではバイオマス原料から作るべき12種類の低分子基礎化学物質を選定し、研究開発を進めている。ここで選定された化学物質は、種々の機能化学物質の中間体への変換が比較的容易な分子構造であるため、米国のみならず、世界中の研究機関において効率的に生産し、既存の機能化学物質へ展開する技術が研究されている。

そこで本研究ではポリマー原料のための化成品への熱化学的変換に着目し、バイオマスからのリファイナリースキームを作成するため、バイオマス各成分あるいは木質バイオマスから有用化学物質などの高付加価値な物質を高選択率で製造する手法の開発を目指した。

2. 研究の目的

木質バイオマスの成分の中で燃焼によるエネルギー回収しかしていないリグニン、糖類由来を想定した乳酸、最も豊富なセルロー

スの3つを対象に、以下のような目的を設定した。

(1) リグニンは木質バイオマスの主要成分の一つであり、その構造はフェニルプロパンと誘導体をユニットとした三次元的に結合した高分子で、複雑な化学構造ゆえに完全には解明されていない。このため、他の構成成分であるセルロースからの糖類への転換についての研究は盛んであるが、リグニンについてはバイオマスから脱リグニンした後、エネルギー回収する程度しか考えられていない。経済的に自立したバイオマス転換を成立させるには、湿潤状態のリグニンから付加価値の高い有用物質を回収する方法の開発が鍵になる。そこで本項目では、リグニンからの有用物質の回収を目的に、湿潤系でもエネルギーロスが少ない高温高压水中での液相酸化を試みた。具体的には、各反応条件における生成物を分析することで、反応メカニズムを追跡し、本法の有効性を検討した。

(2) 近年ピルビン酸およびその誘導体は、香料、食品添加剤、電子材料等の多くの化学品を製造する際にその中間体として用いられている。また生体内物質代謝経路における中間体であることから、各種の生理活性物質を製造する際の原料としても注目されている。このピルビン酸類の合成法としては、乳酸およびそのエステルを原料とした気相接触酸化反応や、同様に乳酸類を原料とし触媒とした貴金属触媒存在下での液相中の酸化反応が知られており、それぞれの手法において触媒特性を生かした反応形式が採用されている。本項目では更なる改良手法を提案すべく、安価なバナジウム系触媒を用いて比較的低温で乳酸類の酸化反応を行い、その反応の優位性を確認した。また予想される反応機構、条件変更に伴う反応結果から、より適した反応形式を提案する。

(3) バイオマスの反応の中で酸化反応は、発熱量の低いバイオマスのより一層の燃焼熱低下を招くためエネルギー利用には適さないが、物質回収のための酸化分解にとっては、バイオマス固体構造に存在する含酸素官能基が活性点として機能するので欠点とはならない。そこで本項目ではセルロースおよびバイオマスの酸化分解物の回収を目的とし、過酸化水素を用いて酸化反応を適用することで新規なリファイナリースキームの可能性を探った。

3. 研究の方法

(1) 試料として、亜硫酸処理による脱リグニンで得られた市販のリグニンスルホン酸塩を用いた。流通式では、試料を1wt.%になるように水溶液にし、これにH₂O₂添加したものの(混合濃度は0~1.5wt.%)を0.2 mL/minの流量で加圧し流通させ、あらかじめ砂浴で加

熱し加圧させた 2.0 mL/min の流量の純水との衝突・混合により迅速昇温し、所定温度の油浴中で反応を行った(反応器内径は 1mm、長さは 0.5~10m)。背圧弁出口より排出される反応液を TOC による炭素転化率分析、GPC による分子量分布と、HPLC(CDD 検出器)による有機酸分析を行った。一部の反応条件では、反応液を蒸発・乾固させ、析出した固体を TG による熱分解特性、IR による官能基の分析と、元素分析を行った。

比較のため、回分式でも実施した。約 0.5 g の試料を反応器に充填し、純水を加えて溶解後 200°C で 1h 反応させた。また、約 2.0 g の試料に重量比約 3 倍の 30% H₂O₂ を加えて 60°C でフラスコ中 24 h 反応させた。これらの反応液について、流通式と同様の成分分析を行った。以下、実験条件の凡例表記は反応器形式- H₂O₂ 濃度-反応時間-温度である。

(2) 触媒として用いるバナジウムは市販のオキシ三塩化バナジウム (VOCl₃) とした。また反応溶媒としては脱水処理をしたアセトニトリルを用いて、乳酸およびそのエステルの酸化反応を行った。酸化剤には有機過酸化物、Air、純酸素等を用いた。基礎となるバッチ反応は 50mL の三角フラスコを用い、マグネティックスターラーで攪拌しながら室温で反応を行った。

(3) 高温、高圧条件下で回分反応器(BR)を用いてセルロース、あるいはスギに酸化反応を施した(第一段酸化)。酸化剤に過酸化水素を用い、反応は油浴内で行なった。比較のため触媒(フェントン法;Fe 触媒の添加)を使用した場合の実験も行った。反応を終えた反応器は油浴から出し、冷水にて冷却した後、生成液は全量が 50 ml になるよう希釈した。孔径 0.1 μm のフィルターを用いて吸引濾過を行い、濾液は TOC、イオンクロマト、GPC による分析を施した。濾紙上に残った固体は一日真空乾燥した後、重量測定、元素分析、IR 分析を行なった後、再度 BR 内に純水と共に仕込み、所定の温度(200-300°C)に設定した油浴内にて 1h 反応させた(水熱分解)。反応を終えた反応器は上述と同様の操作、分析を行った。

4. 研究成果

(1) リグニンの酸化分解法の検討

回分式反応器(BR)と流通式反応器(FR)による反応液中成分の分子量分布を図 1 に示す。BR-0%-1h-200°C では縮合により、分子量が一部増大した。よって、迅速に昇温・冷却し反応時間を精密に制御できる FR が望ましく、熱水のみ加水分解では有機酸などの有用物質回収は困難と考えられる。そこで、H₂O₂ を用いて BR-23%-24h-60°C の条件で液相酸化したが、部分的に低分子化するだけであった。一方、FR-0.08%-1.8min-200°C では分子量 3

万から 1 万程度に大きく低分子化した。このとき、生成液中には原料リグニンの 8 割の炭素が残存していた。これより、CO₂ への過分解を極力避け、効率的に低分子成分を得るには、H₂O₂ を少量添加した高温高压水条件で比較的短時間で酸化する方法がよいと判断された。以下ではそれらの条件での、H₂O₂ 濃度変化と有機酸に着目して調べた。

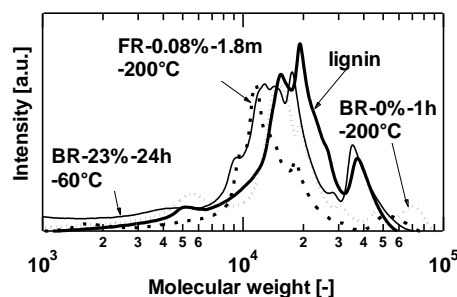


図 1 反応液中成分の分子量分布

反応温度が 100°C 以下では H₂O₂ はあまり反応しないが、200°C であれば 2min 程度でほぼ全ての H₂O₂ が消費された。また初期 H₂O₂ 濃度の増大とともに有機酸収率も増加した。しかしながら、流通式での H₂O₂ 最大濃度 0.14 wt.% ではリグニン炭素の 4 割強が CO₂ に転化した。以上から、H₂O₂ 濃度 0.08 wt.%, 200°C における反応時間による各有機酸の収率と H₂O₂ の濃度変化を図 2 に示す。有機酸はギ酸、酢酸、こはく酸以外にほぼ検出されなかった。約 2min までは H₂O₂ の減少に伴って有機酸が生成(計 0.45g/g)しているが 2min をピークに酢酸のみ減少した。2 次的分解の影響と考えられるので、有機酸を最大限回収するには反応時間 2min で十分であることがわかった。このとき、反応液を蒸発させて得た固体には IR 測定からエステル基の生成が認められた。また、その固体および反応後リグニン(固体から有機酸を差し引いて計算)の元素分析値の結果から、酸化反応により全体の酸素含有率は増加しているが、有機酸を除いたリグニン反応固体は酸素含有率が小さくなり芳香族性が大きくなっていることがわかった。よって、リグニンの脂肪族側鎖が酸化され有機酸などに分解されて芳香環が残っていると判断される。

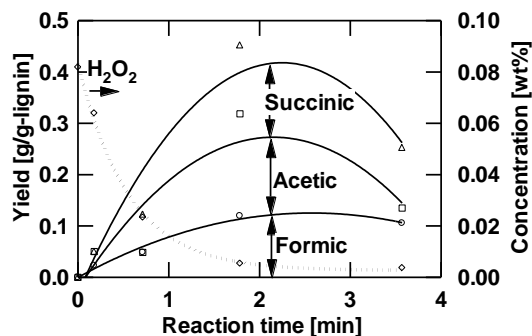


図 2 有機酸収率と H₂O₂ 濃度変化

(2) 乳酸類の酸化によるピルビン酸類の合成

出発物質として乳酸を用い、触媒濃度を変更して、バッチ反応を行った(図3)。バナジウムを触媒として用いる液相中での酸化反応において提案されている反応機構(図4)では主に、アルコールのバナジウム種への配位(pass 1)、水素の引き抜きを伴うバナジウム種の解離(pass 2)および酸化剤によるバナジウムの再酸化(pass 3)が考えられており、本反応においてもこの反応機構が妥当と考える。先に示した実験では、室温においてもその反応時間が比較的短いことから、気液界面からの酸素の吸収速度が反応速度に大きく影響を与えているものと推察する。そこで、本反応における生産性の更なる効率化を達成するために、流通系への適用を試みた。

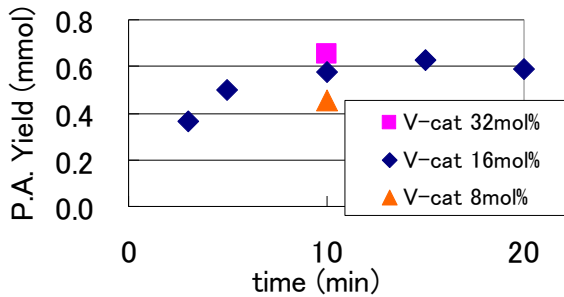


図3 ピルビン酸収率の経時変化

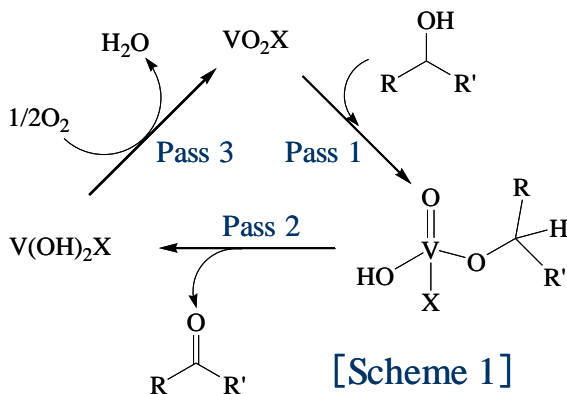


図4 想定される反応メカニズム

本反応において出発物質はカルボン酸およびそのエステルいずれの場合においても対応するピルビン酸誘導体を得られる。本反応系をスラグ流を利用した流通反応に適用した結果、同等の反応成績を維持したまま反応時間の短縮効果が得られた。

(3) セルロース第一段酸化生成物の比較

触媒を用いず 200°Cで酸化した場合、液体成分にギ酸、酢酸、こはく酸、グリコール酸を生成した。反応温度を 150°Cに下げると過酸化水素を消費しきれず、酸化が進行しないため反応温度は 200°Cとした。過酸化水素濃

度 0.41 wt%の際の反応結果を図5に示す。この結果より二酸化炭素は反応時間の短いところから生成しており、その後は微増の傾向をとる。比べて有機酸は反応時間が短いところではほとんど生成しないが、40 minを越えたあたりから生成量を増大させ、最大 26 wt%の収率を得た。

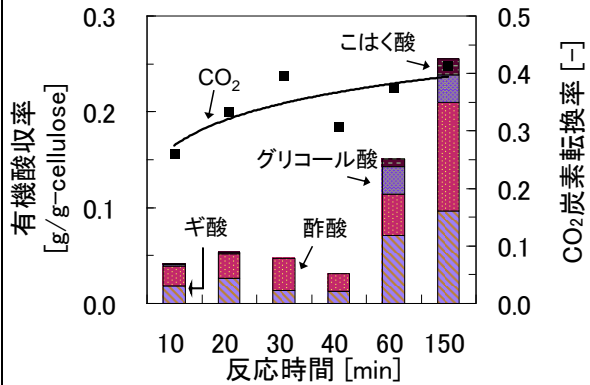


図5 反応時間による生成物収率の変化

一方、Fe 触媒を用いたフェントン法による酸化では効率よくヒドロキシラジカルを生成できるため反応温度を大幅に下げることができ、主要生成物のシュウ酸は 150°C以下でも生成が認められた。反応温度 80 °C、反応時間 90 min、過酸化水素濃度 0.55 wt%の条件下でシュウ酸の収率は 34.7 wt%まで達する。固体収率は Fe 触媒無添加の場合は総じて 15-30 %前後だったのに対し、Fe 触媒添加では 75-88 %と高くなっており、シュウ酸の選択率の高さが窺える。また Fe 触媒無添加では固体残渣の酸素分率が 1-6 %上昇しているのに対し Fe 触媒添加では元素組成にほとんど変化が見られないことからフェントン法によって過酸化水素がすばやく消費され、一気に表面だけ酸化されたといえる。

フェントン法にて反応時間 5min、過酸化水素濃度 0.03 wt%、反応温度 200 °Cに設定したとき有機酸の収量はゼロであったが二酸化炭素は生成していた。2 割ほどのセルロースが水溶化し低分子化していた。反応時間が短いところからセルロースの解重合が起こっている様子がわかり、この解重合には加水分解反応と以下のβケトエステル脱離反応が考えられる。ヒドロキシラジカルによる酸化がセルロースの 2、3 位に施された場合、α水素の脱離によりグリコシド結合が開裂する。ある程度の低分子化が起こった後、有機酸生成に過酸化水素が消費される。5minの結果を含む今回行った全ての Fe 添加実験において GPC 分析でグルコースのピークを確認することはできなかったため単糖まで分解される間にカルボニル基の酸化が起こっているといえる。

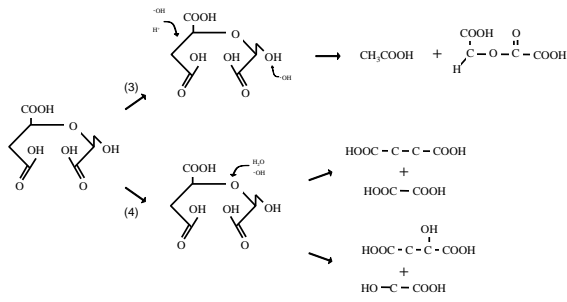


図 6 有機酸への分解メカニズム

ケト=エノール互変異性により C3 位はケトン基に変化する。同時に C1 位のカルボキシル基への酸化が起こる。C2 位と C3 位のケトン基は共に正電荷を帯びているため容易に攻撃を受け、カルボキシル基へと開裂する。加水分解により脱離した場合も同様の酸化を受ける。C1 位は $\delta+$ の電荷を持っているため、加水分解で分解した場合は C1 位に OH 基がつく場合が多いためである。同様に C4 には H が付加する。続いて C3-C4 の開裂もしくはエーテル結合の開裂が起こる(図 6)。生成したリンゴ酸は更に酸化を受け、酢酸+グリコール酸及びシュウ酸へと変化する。リンゴ酸の収量が非常に小さかったため C3-C4 の開裂が支配的であると思われる。ここで生成するシュウ酸 1-(2-オキソ-2-ヒドロキシエチル)は反応温度が低い時、及び反応時間が短い時には最後まで残るが、ヒドロキシラジカルの攻撃を受けて更に分解する。

第一段酸化後の固体残渣(以下酸化セルロースと称す。触媒添加の場合は Fe-と表記)の XRD 分析結果から酸化セルロースでは 35% ほど、Fe-酸化セルロースでは 15% ほど結晶度が下がった。Fe-酸化セルロースでは表面だけ一気に酸化されているため結晶度の低下は緩やかだった。酸化セルロースを 240℃ の熱水で分解すると 5 割ほどが可溶化し、セロビオースと HMF を原料ベースでそれぞれ 10.7wt%、9.0wt% 生成した。グルコースは生成しなかったため、一気に HMF へと変化していることがわかる。Fe-酸化セルロースを 240℃ の熱水で処理すると 4 割ほどしか可溶化せず、またセロビオース、HMF の収量も 5.4wt%、2.6wt% と低かった。シュウ酸を選択的に取るには Fe 触媒の利用は有利だが、固体から HMF を取るには Fe 触媒無添加の方が有利であることがわかった。比較実験として濾紙セルロースを同様に熱水で処理した結果、6 割可溶化させ、酸化セルロースと同等の HMF 収率(8.0wt%)を得るには 280℃ まで加熱する必要がある、図 7 に示すように過酸化水素による処理は有効であることが確認された。

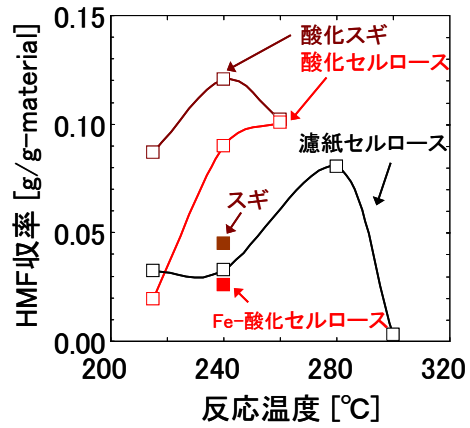


図 7 各処理による HMF 収率の変化

次にバイオマスとしてスギを使用した。スギを反応温度 200℃、反応時間 60 min、過酸化水素濃度 0.51 wt% の条件で酸化させると重量が 48% になり、固体の元素分析、IR 分析結果がセルロースに酷似していることからセルロースが残ったといえる。液体成分には HMF、ギ酸、酢酸、こはく酸が生成した。リグニンからは有機酸が、ヘミセルロースからは糖類の加水分解による HMF の生成が起こった。スギの場合でも第一段酸化において固体収率、結晶度共に Fe 触媒添加の方が高い。セルロースの場合と同様に Fe 触媒無添加の方が高温高圧水処理によって多くの HMF を得られると推測されたため Fe 無添加の固体のみ水熱分解を行ったところ 240℃ で 7 割ほど可溶化し、HMF を 12.1 wt% 得た。これは先ほど示したセルロースの結果と似ており、このことから残った固体はセルロースであることがわかる。比較実験としてスギを 240℃ の熱水で処理した結果を図 7 に併記する。過酸化水素で処理すると HMF 収量が約 3 倍に増加している。以上からリグニンとヘミセルロースを第一段酸化で取り除くと同時にセルロースを酸化改質し、高い収率で HMF を得ることができた。

以上、木質バイオマスやセルロースに対して過酸化水素を用いた処理により、図 8 に示すような新たなリファイナリールートを見出すことができ、今回得た物質は最終製品へと結びつく中間生成物としての利用が期待される。

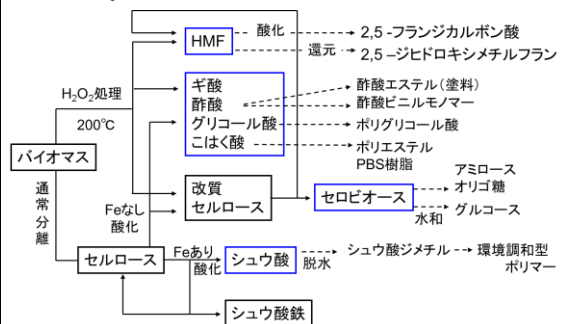


図 8 提案したリファイナリースキーム

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 4 件)

- ① Isao Hasegawa, Teng Hong Khoo, Kazuhiro Mae、Direct saccharification of lignocellulosic biomass by hydrolysis with formic acid solution、Green Processing and Synthesis、査読有、2013、2、143-149、DOI: 10.1515/gps-2012-0090
- ② T. Yasukawa, W. Ninomiya, K. Ooyachi, N. Aoki, K. Mae、Industrial and Engineering Chemistry Research、査読有、2011、50、3858-3863、DOI: 10.1021/ie102043a
- ③ Isao Hasegawa, Yusuke Inoue, Yosuke Muranaka, Toshiya Yasukawa, Kazuhiro Mae、Selective Production of Organic Acids and Depolymerization of Lignin by Hydrothermal Oxidation with Diluted Hydrogen Peroxide、Energy & Fuels、査読有、2011、25、791-796、DOI: 10.1021/ef101477d
- ④ Kenji Hashimoto, Isao Hasegawa, Junichi Hayashi, Kazuhiro Mae、Correlations of kinetic parameters in biomass pyrolysis with solid residue yield and lignin content、Fuel、査読有、2011、90、104-112、DOI: 10.1016/j.fuel.2010.08.023

[学会発表] (計 6 件)

- ① 村中 陽介、長谷川 功、前 一廣、セルロースの多段処理によるレブリン酸の製造、化学工学会 第44回秋季大会、2012年09月19日、仙台 東北大学
- ② Yosuke Muranaka, Akira Iwai, Isao Hasegawa, Kazuhiro Mae、244th American chemical society national meeting、Selective production of oxalic acid and hydroxymethylfurfural by hydrothermal oxidation with diluted hydrogen peroxide、2012年08月19日、米国フィラデルフィア
- ③ 村中 陽介、長谷川 功、前 一廣、セルロースの多段処理による有用化学物質への分解、化学工学会第77年会、2012年03月15日、新宿区工学院大学
- ④ 長谷川 功、谷口 幸助、前 一廣、バイオマスの多段熱分解による生成物の選択的回収の検討、化学工学会第76回年会、2011年3月22日、小金井市東京農工大学
- ⑤ 長谷川 功、岩井 顕、前 一廣、高温高压酸化改質を利用したリグノセルロースのリファイナリースキームの検討、第6回バイオマス科学会議、2011年1月12日、吹田

市大阪大学

- ⑥ 橋本 健治、長谷川 功、前 一廣、林順一、バイオマス熱分解反応の速度パラメータの相関、化学工学会第42回秋季大会、2010年9月8日、京都市同志社大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/8koza/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前 一廣 (MAE KAZUHIRO)
京都大学・工学研究科・教授
研究者番号：70192325

(2) 研究分担者

長谷川 功 (HASEGAWA ISAO)
京都大学・工学研究科・助教
研究者番号：20346092