

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 5月18日現在

機関番号：82105

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22658055

研究課題名（和文） セルロース系バイオマスからのバイオレブリンートの直接製造

研究課題名（英文） DIRECT PREPARATION OF BIO-LEVULINATE FROM CELLULOSIC BIOMASS

研究代表者

山田 竜彦 (YAMADA TATSUHIKO)

独立行政法人森林総合研究所・バイオマス化学研究領域・チーム長

研究者番号：90353903

研究成果の概要（和文）：木質バイオマスの主成分であるセルロースからのバイオエタノール製造の試みは盛んであるが、ディーゼル燃料に相当する液体燃料の直接製造の例はない。当研究ではディーゼル燃料相当油となり得るセルロース由来化合物「バイオレブリンート」を見いだした。ブタノールを溶媒とした試み（ブチルレブリンートの調製試験）において、セルロースから一段の簡易な常圧下の処理のみで理論収率の約60%以上を達成している。

研究成果の概要（英文）：A simple method of producing bio-levulinates, which were expected to be useful alternative liquid diesel fuel, was studied. Butyl levulinate (4-oxo-pentanoic acid butyl ester, a typical bio-levulinate) was produced by a simple acid catalyzed solvolysis of cellulose powder. High amount of butyl levulinate about 60% on the theoretical yield was detected in this system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	0	1,800,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	390,000	3,490,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：木質バイオマス、バイオレブリンート

1. 研究開始当初の背景

植物系バイオマスの主成分である「セルロース」は地上で最大量蓄積されている有機化合物として知られ、その利用法開発が低炭素社会構築のキーポイントの一つとされている。セルロースからのバイオエタノール等の液体燃料化の試みは盛んであるが、石油化学で言うところの「ケロシン」や軽油分に相当するような画分の製造は容易ではない。ケロシンは沸点 150～280℃で、ガソリン（沸点

30～150℃）より重く、軽油（沸点 240～370℃）よりは軽い石油留分である。ケロシンはジェット燃料や灯油等の主成分として供給されている。

本研究は、植物体の主成分であるセルロースから直接にケロシンや軽油分相当の液体燃料を調製することを目的とした、これまでにない萌芽的挑戦である。言うまでもなくセルロースは林地残材、農産廃棄物等の未利用バイオマスの主成分でもあり、資源量として

のポテンシャルはバイオディーゼル等の原料である植物油に比べ、圧倒的に高い。

当該研究でターゲットとする物質は「バイオレプリネート」である。バイオレプリネートは糖の酸加水分解物により得られる有機酸である「レプリン酸」と、アルコール類がエステル結合したレプリン酸エステル（レプリネート）骨格を持った化合物である。レプリン酸が有用化合物として期待され、現状では食品や化粧品の添加剤、安定化剤として利用されているものの、レプリネートとしての需要はなく、工業的製造はなされていない。しかしながら、レプリネートの燃料としてのパラメータ（沸点や引火点）は、石油化学でいうケロシンから軽油に相当し、有用性は高い。加えて大量生産できる単一化合物である点を考慮すると、液体燃料で最高性能が要求されるジェット燃料の主成分もしくは添加剤として期待される。

当該研究におけるレプリネート合成には「加溶媒分解」という化学処理を応用する。我々はセルロース系バイオマスからポリマー原料を調製するのに加溶媒分解処理を検討してきた。その検討の中で、高沸点アルコール中でセルロース含有バイオマスを酸処理すると、直接レプリネート骨格を持つ生成物が遊離してくることを発見している（図1）。このような背景の中で、高収率でバイオレプリネートを目的化合物として製造する当該研究計画の発想に至っている。

2. 研究の目的

石油留分というケロシンや軽油分に相当するようなバイオ液体燃料は、植物の油分から製造されており、植物体の主成分であるセルロースから直接製造する技術は存在しない。本研究では、ジェット燃料やディーゼル燃料として展開できる「バイオレプリネート」なる化合物に着眼し、これを高収率でセルロースから1段の反応で直接調製するための基本技術を開発する。

3. 研究の方法

セルロース系バイオマス試料としてセルロースパウダー（ADVANTEC製）もしくは、アルコール・ベンゼン抽出処理により脱脂したスギ木粉を使用した。反応管に、セルロース系バイオマス、1-ブタノール、硫酸を所定量仕込み、常圧下で所定時間加熱（ブタノール沸点 117℃）環流した。反応後、ガラスフィルターで残渣率を測定した。濾液中のブチルレプリネートの濃度をガスクロマトグラフで分析し評価した。

4. 研究成果

試料としてセルロースパウダーを用いた場合、反応時間の進行とともに残渣量は減少

し、長時間の反応では残渣はほとんど存在しなかった（図2-a）。一方で、レプリン酸ブチルの生成率は、理論収率の約60%程度に達した（図2-b）。よって、ブタノール硫酸混液中にてセルロースパウダーを加熱処理することにより、セルロースパウダーが分解され、この分解に伴って、比較的高収率でレプリン酸ブチルが生成されることが明らかとなった。レプリン酸を1段階の反応のみで調製する場合、単糖であるグルコースを用いても収率は約40%に留まることを考慮すると、多糖であるセルロースから、1段階の常圧下の処理のみでレプリン酸ブチルが約60%も得られたことは特筆すべき事と考えられる。また、これまでの我々の加溶媒分解の研究では、試薬として環状カーボネート類を使用した。セルロースへのアクセシビリティが高いと考えられる環状カーボネート類を加えると、セルロースが効率良く分解されることが見出されたが、副反応の制御が難しく、レプリン酸エステルの生成率は低いままであった。一方、今回セルロースへのアクセシビリティが大きい1-ブタノールを用いることで、セルロースの解重合速度は低下するものの、レプリン酸エステルの生成率は向上することが確認された。以上のことから、レプリン酸エステルの生成率の向上には、セルロースの解重合速度と、反応中間体の縮合の制御を考慮した反応条件設定が重要と考えられる。

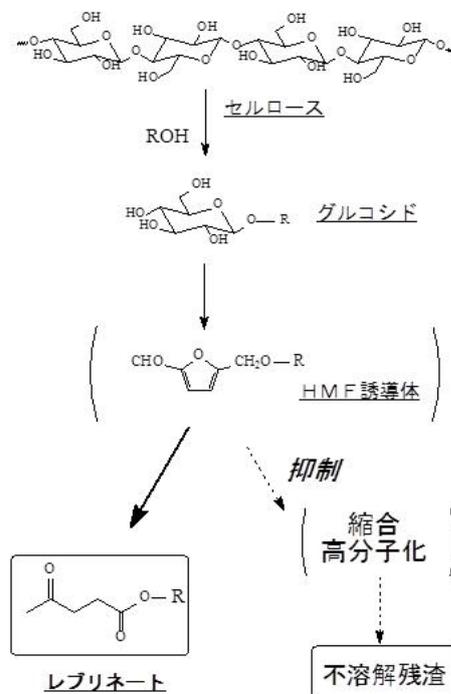


図1 セルロースの加溶媒分解によるレプリネートの生成機構

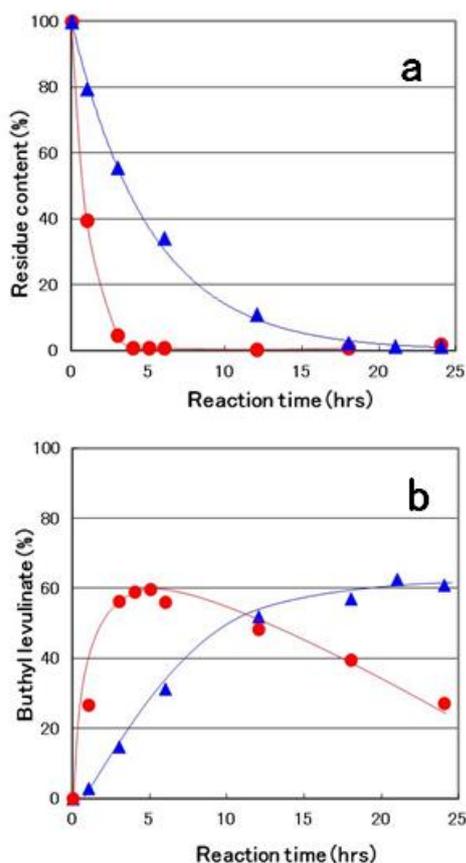


図2 反応の進行に伴う残渣率(a)とブチルレブリン酸生成量(b)の経時変化

試料としてスギ木粉を用いた場合、残渣率は約20%~35%で推移した。一方、生成されたブチルレブリン酸の量は、反応時間が3~6時間の場合に多くなり、最大量で、スギ木粉量1gに対して約0.23gであった。この値は、木粉に含まれるヘキソース量の約45%がブチルレブリン酸に変換されたことを示唆するものである。これまでの我々の実験では、同じ条件下にてセルロースパウダーに酸加溶媒分解処理を施した場合、最大量で、セルロースパウダー量1gの約60%に相当する0.6gのブチルレブリン酸が得られた。よって、今回の結果は、木粉を使用した場合、セルロースと異なる反応条件の検討が必要であることを示唆しており、収率向上のためには、ヘミセルロースの反応条件も考慮する必要があると考えられる。当検討では、セルロースをモデルとして使用した際と比較してブチルレブリン酸量は少ないものの、一段階の常圧下の工程のみで、スギ木粉から相当量のブチルレブリン酸が生成されたこ

とは、レブリン酸を一段の加水分解反応で製造した場合、グルコースを用いても収率は40%程度に留まることを考慮すると、特筆すべき事と考えている。

セルロースからレブリン酸骨格の化合物を生じせしめるためには、各種の反応中間体を経るので反応は単純ではないが、キープポイントとなる中間物質として、グルコシドとヒドロキシメチルフルフラール誘導体(HMF誘導体)があげられる(図1)。それぞれの生成反応の最適条件が異なるので、この種の高分子の分解と分解物の構造変化を伴う反応系において単一の化合物を高収率で得るためには、何段かの反応行程を設定することが必須となる。例えば、米国のバイオファイン社がセルロースから酸加水分解法でレブリン酸を70%収率での製造に成功したパイロットプラントでは、2段の連続リアクターが用いられている。このプロセスのキープポイントはセルロースの解重合による単糖化と単糖からのHMFの生成、HMFからギ酸を放出してレブリン酸を生成する行程を分離して反応条件を設計し、連続リアクターを設計した点にあった。70%という高収率は、装置工学の技術を駆使して得られた収率であり、実験室では再現することは難しい。例えば、単糖であるグルコースを使用した酸加水分解実験においても、レブリン酸収率は40%程度に留まる。

一方、当該反応は、酸加溶媒分解反応であり、簡易な一段の常圧下であることを特徴としている。水を主媒体として用いないことで、アクセシビリティの制御とHMF誘導体の副反応の制御を同時に行える条件設定を行っている。

当該研究においては、一段の反応のみで、50~70%レベルの高収率なレブリン酸の生成が確認された。この値は、前述したような加水分解反応においては、装置工学を駆使した多段リアクターで初めて達成できるレベルであり、ラボ実験における一段の酸加水分解反応では、グルコースを用いても40%程度のレブリン酸収率となる事を考慮しても、特筆すべき高収率と考えられる。

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0件)

〔学会発表〕(計3件)

- ①菱川裕香子、山口真美、久保智史、山田竜彦、スギ木粉からのバイオレブリン酸の直接調製、第62回日本木材学会大会、2012年3月16日、北海道大学農学部(札幌市)

②菱川裕香子、山口真美、久保智史、山田竜彦、セルロースからのレブリン酸ブチルの調製、セルロー学会第 18 回年次大会、2011 年 7 月 15 日、信州大学工学部（長野市）

③山田竜彦、菱川裕香子、山口真美、久保智史、木質バイオマスからのバイオレプリネートの調製、第 61 回日本木材学会大会、2011 年 3 月 20 日、京都大学（京都市）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 竜彦 (YAMADA TATSUHIKO)

独立行政法人森林総合研究所・バイオマス

化学研究領域・チーム長

研究者番号：90353903

(2) 研究分担者

久保 智史 (KUBO SATOSHI)

独立行政法人森林総合研究所・バイオマス

化学研究領域・主任研究員

研究者番号：50399375