

令和元年6月21日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02414

研究課題名(和文) 木質バイオマス各成分の分解過程での構造制御による化成品製造法の開発

研究課題名(英文) Production of Chemicals by Structural Control Degradation of Woody Biomass Components

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,000,000円

研究成果の概要(和文)：バイオマスの総合的な有効利用に向け、リグニンのマイルド溶解法、リグニン樹脂原料評価法、グルコースからの有価物製造法の開発を行った。疎水性を有するリグニンに低濃度のエタノール水と触媒を添加し、リグニンの膨潤、分解点への触媒の作用・防護を通し、マイルドで構造を傷めない分解手法の開発に成功した。さらに種々の熱分析を利用してリグニンの樹脂としての性能を的確に評価する手法を開発した。グルコースからの有価物製造ではHMFを目的物とし、マイクロリアクターを利用した反応・分離同時操作による簡易なシステムによる高空時収率製造を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バイオマスの有効利用において必要な各種成分の高付加価値利用法の開発および低エネルギー投入での変換手法の開発を行った。これらは現在地球規模で取り組まれている今後の低炭素排出社会に向け非常に重要であり、その社会的意義は大きい。さらに、マイクロリアクターを利用し、安全かつ簡便な装置・操作法により高温高圧の下反応分離を同時進行するシステムを構築した点は、学術的にも非常に大きな意義を有する。

研究成果の概要(英文)：As efficient biomass utilization methods, a mild lignin solubilization method, an evaluation method of lignin-resin material, and a valuable chemical production from glucose were examined. The hydrophobic polymer of lignin was impregnated with dilute ethanol which contained the catalyst, so that the catalyst easily could access to the active sites. Thus infused catalyst promoted the depolymerization and prevented the re-condensation, and lignin was successfully depolymerized under the mild condition. The evaluation method of lignin as high performance resin material was also developed through some kinds of thermal analyses. Glucose was converted into HMF, which is one of the very valuable chemicals. A significantly high space time yield was achieved under an easy simultaneous reaction-extraction system which was realized using a microreactor.

研究分野：反応工学

キーワード：バイオマス リグニン マイクロリアクター HMF

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

非可食の木質バイオマス利活用は温暖化対策、地域活性化の主要な柱として掲げられ鋭意推進が試みられているが、その実用化には種々の課題が顕在化している。これまでのバイオマス利用の主たるベクトルは、発電、熱利用、バイオエタノール製造と最も付加価値の小さなエネルギー製造に向けられているが、バイオマス収集、変換コスト、量的バランス等からあまり合理的とは言えない。また、真にバイオマスを再生可能循環型資源として考える場合には、燃焼等によって一瞬にエネルギーにしてしまうのは全くナンセンスで、木質バイオマス成長速度に見合うように、10年程度固体製品として利用したのち、燃焼してエネルギーを得るというシーケンシャルユースを考える必要がある。この観点から、今後のバイオマスの利用での重要な視点の一つは、これまでの外国依存の石油から国内資源にシフトした（原料費を第一次産業へ支払える）付加価値の高い製品を生み出す化学産業を創出する点にあると考える。この観点から木質バイオマスを眺めると、主成分のセルロース、ヘミセルロース、リグニンのかかなり規則正しい構造（石油や石炭に比べると非常に均質な構造）を生かした含酸素化学品を製造する資源として非常に魅力的である。ただし、高効率で付加価値化していくには、C3~C6の化成品（ポリマーなど）の基本化合物群を選択的に製造するプラットフォームを構築することが必要となる。さて、これまで、木質バイオマスからの基本的なコアケミカルズとして、グルコース、レブリン酸、乳酸、ソビトール、コハク酸などがターゲットとなり、生物化学的方法での変換が推進されているが、未だごく一部の高機能製品を除いてコストの壁から実用化に至っていない。バイオマスベースの化学工業を樹立するには、生物化学的変換に加えて適材適所で触媒利用も含めた熱化学変換技術を創出していく必要がある。現状の変換方法が抱える主要な課題を整理すると、以下ようになる。

- (1) 高効率成分分離法：アルカリ蒸解法に代表される既存の成分分離法では、変換中にリグニンが変質してリグニンの化成品利用が困難（現在、リグニンは専ら燃料利用）
- (2) リグニンの化成品利用：リグニンの変質からモノマー化成品製造が困難
- (3) 酵素糖化、グルコースの変換：セルロースの酵素糖化で終盤反応停止、グルコースから化成品への熱化学変換収率の限界（フミン生成&平衡関係）による高収率化が困難

これらの課題を解決するためのポイントを以下のように整理する。

- 1) 成分分離時にリグニンの $\beta$ -o-4切断・重合を制御しリグニンの変質を抑制する
- 2) リグニンの構造に立脚した化成品を製造する
- 3) セルロース酵素糖化反応の速度論を確立することで糖化加速化のための操作パラメータを明確にする。また、グルコース変換時の平衡関係の壁を突破する接触反応操作法を開発する

### 2. 研究の目的

前項で示したポイントを基に、本課題では以下の3項目の主要要素技術の開発を推進する。

#### (1) 溶剤添加接触成分分離法の開発

触媒の添加によりリグニンの溶解促進と縮合活性サイトの防護を期待し、高脱リグニン率と非縮合リグニン（低分子リグニン）回収の同時達成を試みる。さらに、回収低分子リグニンからの高付加価値成分製造を検討する。

#### (2) リグニンの樹脂原料利用に向けた評価手法の開発

リグニンの基本構成単位であるフェノール構造を利用し、リグニンの樹脂原料利用に向けた評価法を開発する。

#### (3) グルコースからの平衡論を考慮した有価物製造

熱化学処理によるグルコースからの高付加価値化成品の平衡論を考慮した高収率・高選択率製造を試みる。本項目では触媒を用いたレブリン酸メチル（ML）合成とマイクロリアクタを用いた反応分離法による5-ヒドロキシメチルフルフラール（HMF）の製造の2つを検討する。

上記項目の達成により、これまでの成分分離法とは全く異なる、リグニンの変質を抑制したバイオマス各成分の化成品原料利用が可能となる。これは過去100年近い木材学の歴史の中で永遠の課題であったリグニン構造を生かしたままの脱リグニン手法を、物理化学、化学の観点から提案している点、得られたリグニンを有用原料に選択的に利用可能とするという点では世界で初めての独創的なものである。これによって、リグニン化成品利用の展開に大きく寄与できる。また、マイクロリアクタの有する厳密な反応制御性を駆使して、これまで平衡の壁で低収率に留まっていた化成品モノマーを高収率で得る方法は世界に類を見ない画期的なアプローチである。以上により、バイオマスのほとんどを有用化成品に変換する新技術と反応工学の学理を構築する。

さらに、上記のような特長を有する研究に一定の成果が得ることができれば、木質バイオマスを基軸とした化成品利用スキームの提示、地域の一次二次産業が一体化したバイオマスオリエンティッドな新産業体系への布石となり、持続型循環社会、分散型地域社会への展開を支える新しい技術基盤が創出される。加えて学術的には、バイオマスという異なる構成物質からなる有機物質に対して、物理化学と反応を巧みに組み合わせるといふ、分離と反応を同時に制御する新反応工学の基礎を定量的に明らかにできる等、新しい反応工学の世界を提示できる点で非常に大きな意義を有する。

### 3. 研究の方法

#### <溶剤添加接触成分分離法の開発>

2 g のスギ粉末、10 g のエタノール、10 g の純水を回分反応器に仕込み、160~220 °C に予熱した油浴に投入し、反応を開始した。触媒添加時はスギ粉末に対し 10~100 wt% の  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  粉末を加えた。1 h 経過後反応器を油浴から取り出し、水道水により冷却した。冷却後内容物を吸引濾過により回収した。濾過の際は 50 wt% エタノールを用いて残渣を十分に洗浄した。回収後の残渣は 60 °C の真空乾燥機中で一昼夜乾燥した。続いて乾燥後残渣を試料とし、重量比で 10 倍の 15 wt% NaOH 水溶液とともに回分反応器に仕込み、60~100 °C に予熱した油浴中で 1 h 反応した。反応後、反応器を油浴から取り出し水道水により冷却した。冷却後内容物を吸引濾過により回収した。濾過の際は純水を用いて残渣を十分に洗浄した。回収後の残渣は 60 °C の真空乾燥機中で一昼夜乾燥した。得られた乾燥残渣にニトロベンゼン酸化法を施し、バニリン生成の有無を確認した。

#### <リグニンの樹脂原料利用に向けた評価手法の開発>

異なる重量平均分子量を有する種々のリグニンを硬化剤と共に加熱し樹脂化した。樹脂化反応時の挙動確認のため、示差走査熱量計を用いてリグニンと硬化剤を密閉した試料を昇温速度 10 °C/min にて 300 °C まで上昇し、発熱量を測定した。一方で、別途 150 °C で 2 h 加熱し樹脂化を完了した試料を作製し、それらの性能確認のため熱機械分析計を用いて 10 °C/min にて 300 °C まで昇温し、軟化点を測定した。

#### <グルコースからの接触処理による ML 製造>

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比の異なるゼオライト HS-320、341、500、690 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比 - Cation type は順に 6 -  $\text{NH}_4^+$ 、7 -  $\text{H}^+$ 、5.5 -  $\text{K}^+$ 、200 -  $\text{H}^+$ ) をそれぞれ空气中で 550 °C、6 h で焼成し、触媒として用いた。グルコース 0.2 g、メタノール 10 mL、触媒 0.1~1.0 g を回分反応器に一定量仕込み、120~170 °C で予熱した油浴に投入した。0.5~4 h の反応を行い、反応後は冷水中で反応器ごと冷却した。反応液を吸引ろ過し、得られた液を分析することで内容物の同定・定量を行った。濾別された触媒は空气中で 550 °C、6 h で焼成することで再生した。触媒回収後の反応液に対しては 80 °C、120 °C と段階的に蒸留操作を施し、目的生成物の精製及び触媒と溶媒の回収・再利用を試みた。

#### <マイクロリアクタを利用した反応・分離同時操作による HMF 合成>

マイクロリアクタを利用することにより、2 種類以上の混合しない溶媒が規則的に交互に流れるスラグ流を実現することが出来る。グルコースから HMF の製造においては HMF の過分解防止のため、HMF の油相への高い親和性を利用し、生成後即時抽出回収する二相系反応が提案されている。この両者を組み合わせた簡便な手法での HMF 合成を検討した。反応系の概念図を Fig. 1 に示す。反応相（水相）にはグルコースまたはフルクトースの濃度が 1 wt% となるよう調製したリン酸緩衝液（PB）を用い、抽出相（油相）には 2-sec butylphenol（SBP）を用いた。それぞれを T-mixer で衝突し、油浴に浸した内径 1 mm、長さ 9 m の SUS 管に送液し反応を行った。管内圧力は背圧弁により 2 MPa に調節し、液体流量（反応時間）・反応温度・PB の pH・油相/水相比（O/A）を変更して実験を行った。

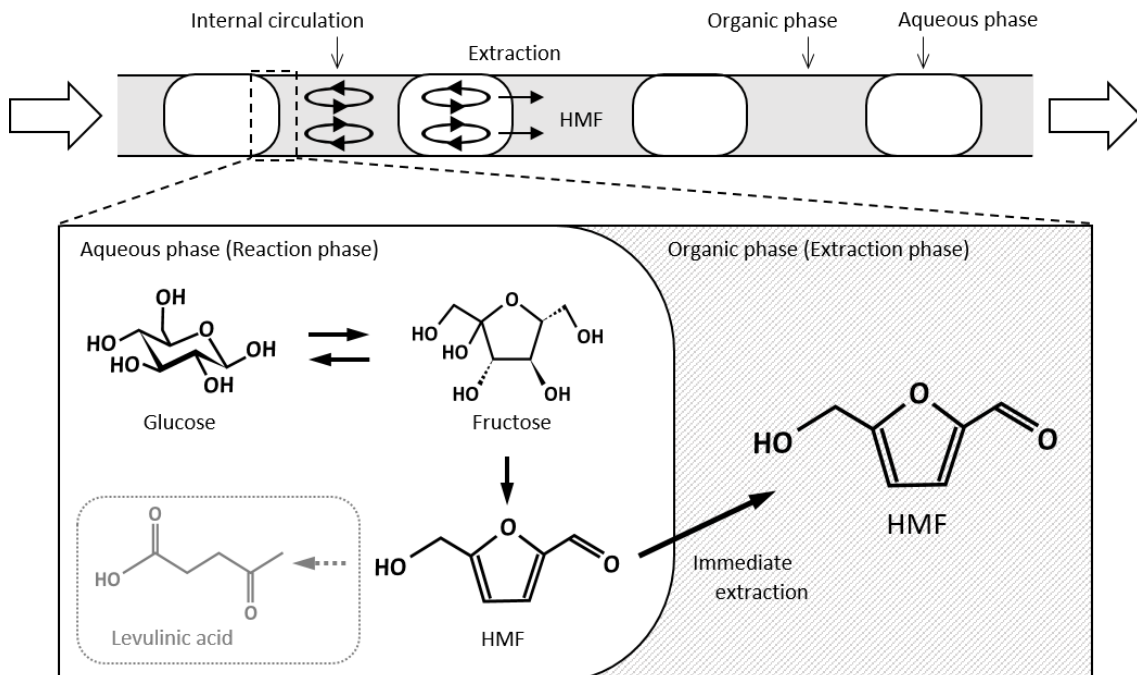


Fig. 1 マイクロリアクタを利用した二相系反応概念図

#### 4. 研究成果

##### <溶剤添加接触成分分離法の開発>

リグニンのアルカリによる溶解と縮合防止の同時達成を目標とし、 $\text{AlCl}_3$  をルイス酸触媒として添加することにより溶解促進と縮合活性サイトの防護を期待した。触媒含有溶液による原料の含浸・加熱処理を試みたが、原料中のリグニンは水との親和性が低いため、有機溶媒/水混合液を使用して試料を膨潤し触媒の活性サイトへのアクセス向上を図った。原料に対して重量比で 10% の触媒を添加し 160°C または 180°C で前処理することにより、続く 15% NaOH 処理では通常リグニンの溶解が起こらない 100°C という低温でそれぞれ 53%、86% のリグニンを回収することに成功した。しかし、180°C 前処理を施した場合は縮合が進行した。一方で 160°C 前処理を経て得られたリグニンからは縮合リグニンからは得られない有価物であるバニリンの製造が可能であり、触媒量を原料の 20% とした際に回収リグニン率 67%、未処理のスギから得られるバニリン量基準でのバニリン収率 11% を達成した。以上より、適切な触媒量と温度の設定により縮合を防止したリグニン溶解の可能性を見出した。

##### <リグニンの樹脂原料利用に向けた評価手法の開発>

リグニンを樹脂の原料として利用するに当たり、十分な性能を有する樹脂製品となるために原料リグニンが満たすべき性能を、熱分析、分子量分析から判断するための手法を開発した。一般的に製品樹脂として求められる性能はその軟化点が 150°C 以下であるとされる。Fig. 2 にオルガノソルブリグニンの重量平均分子量に対する製品樹脂の軟化点及び樹脂化反応時の発熱量を示す。重量平均分子量が小さい程、樹脂化時の発熱量が大きくなることを見て取れる。これは重量平均分子量が小さい程単位重量当たりのリグニンが有する架橋活性点の数が多いことを意味する。この結果を裏付けるように、重量平均分子量が小さい程製品樹脂の軟化点が低くなること示されている。加えて、重量平均分子量と軟化点の間には線形関係があることが明らかとなった。得られた結果に基づき、本来は樹脂原料として不適切とされるアルカリリグニンの樹脂原料化を試みた。アルカリ処理後変性リグニンの重量平均分子量の小さい部分のみを抽出するため有機溶媒により可溶成分を分画し、回収した成分の重量平均分子量と作製樹脂の軟化点を測定した。結果、重量平均分子量 1,105 の成分を抽出し原料として利用することで、軟化点 112°C の製品樹脂が得られることを明らかにした。さらに、熱分析による結果を詳細に解析することで、樹脂原料の反応性と、樹脂製造時の温度、時間に関する必要条件の予測を可能とした。

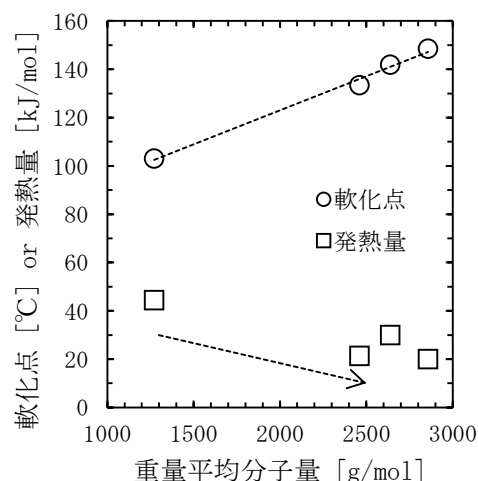


Fig. 2 オルガノソルブリグニンの重量平均分子量と樹脂化時発熱量、樹脂軟化点の関係

##### <グルコースからの接触処理による ML 製造>

触媒種、触媒量、反応温度を変化させてグルコースの接触反応を実施した結果、120 °C で HS-320 (0.1 g) を使用した場合、反応率 54 mol%、収率 42 mol% でフルクトースへの異性化反応が進行した。これはグルコース→フルクトースの平衡収率に近く、HS-320 は異性化性能に優れた触媒であることが判明した。異性化反応にはルイス酸が作用し、ゼオライトのルイス酸点は Si-Al 結合の切断によって発現することから、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比が小さいほどルイス酸性能が高くなると考えられ、結果と合致した。160 °C で HS-341 (0.5 g) を使用した場合、収率 47 mol% で ML が生成した。HS-341 について反応温度、反応時間をより広範囲にて変化し反応を実施した結果、160 °C で 4 h 反応させたとき、ML 収率が最大の 55 mol% を示した。

ML 収率のさらなる向上を目的に複数のゼオライトを混合使用して、糖の分解を試みた。異性化を促進させ ML を効率的に合成することを目的とし、1st Step として HS-320 (0.1 g, 120 °C, 1 h) を使用して反応を行った後、2nd Step として触媒を HS-341 (0.5 g) と交換し 160 °C、0.5~4 h 反応させた 2 段階使用の結果 (A) 及び HS-320 0.1 g と HS-341 0.4 g を混合使用して 160 °C、0.5~4 h の条件で反応を行った結果 (B) を Fig. 3 に併せて示す。交換使用 (A) では 1st step で原料損失分の影響により HS-341 単体を使用した場合の収

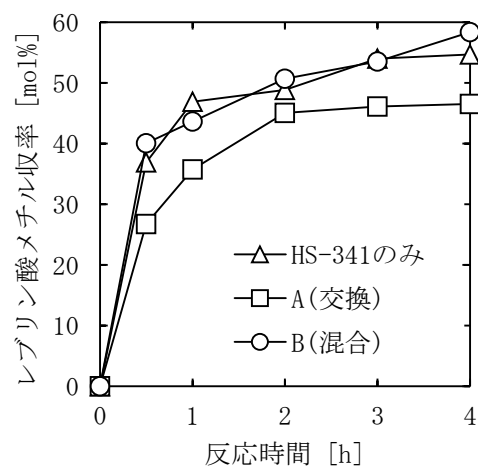


Fig. 3 レブリン酸メチル収率 (160 °C)

率を下回ったと考えられる。混合使用(B)の際の最高収率は 58 mol%(4 h)であり、単体での使用に比べて収率が增大することを確認できた。

使用前は白色であった HS-341 は 160 °C、3 h の反応を行った後は薄茶色に変化した。これは反応により生成したフミン質が吸着したためであると考えられる。変色した HS-341 は空気中で焼成することにより白色に戻った。焼成により再生した触媒を使用してグルコースを反応させた結果、ML 収率は初回の 54 mol%から 45, 41, 34 mol%と再利用ごとに低下し、触媒の劣化が確認されたが、数回程度であれば再利用に耐えうることを確認できた。触媒を除去した反応液 (ML 濃度 1 wt%) から 80 °C、120 °C で無色透明な液体 (凝縮液 1、2 とする) を回収できた。このとき ML は濃度 33 wt%程度まで濃縮された。また、メタノールの代わりに凝縮液 1 を 10 mL 使用して HS-341 0.5 g、グルコース 0.2 g、160 °C、3 h の条件で分解実験を行ったところ、メタノールを使用した場合の収率(54 mol%)に比べ、若干低下した(51 mol%)。これは糖の分解反応により生成した水分が凝縮液 1 中に混入しているためであると考えられるが、想定される実プロセス中の蒸留では水分も分離するため、問題なく再利用できると考えられる。

以上より、反応系の各反応 step において有効に作用する触媒の組み合わせを考慮し、目的生成物の濃縮、溶媒の再利用までを考慮したグルコースからの ML の高効率一貫製造プロセスを提示した。

#### <マイクロリアクタを利用した反応・分離同時操作による HMF 合成>

反応相単相での実験では HMF の過分解によるレブリン酸の生成がみられたが、二相系ではレブリン酸は生成しなかった。HMF を油相へ抽出することで、HMF の水和を抑制できたと判断できる。一方で、HMF の水和によりレブリン酸と等量生成するギ酸が微量に確認された。この事実は、グルコースからギ酸への分解において、従来考慮されていなかった HMF を経由しない経路が存在することを示唆している。HMF 収率に関しては、単相系と比較して二相系の方が高く、特にグルコースを原料として用いた際の HMF 収率は単相系と二相系での差が大きかった。加えて、単相系の際に確認された固体残差の生成が二相系では見られなかった。以上より、グルコースはフルクトース以上に HMF との重合体を形成し易く、それを抑制したことで HMF 収率がより大幅に向上したと考えられる。二相系では HMF 収率最大値を得た後の収率の減少量が非常に小さく、抽出された HMF は安定で過分解しないと判断できる。この HMF の安定性については SBP に HMF を溶解させ、昇温することで確認した。

PB の pH を 1.5~3.0 に変更した場合、pH が低いほど HMF 収率は向上したが、pH 1.5 と 2.0 ではほぼ差異はなく、pH 1.5 の反応液のみ緑に着色しており反応管の腐食が示唆された。これより、pH は 2.0 が望ましいと決定した。反応温度は高いほど HMF への反応速度は速かったが、最大収率は 180 °C と 190 °C で同等であった。収率が最大に達した後は、180 °C ではほぼ減少せず、190 °C では減少した。190 °C 以上の反応温度では生成した HMF が分解することが示唆され、本反応は 180 °C 以下で行うのが望ましいと判断した。

次に O/A による HMF 収率への影響を検討した。反応温度 180 °C、PB の pH を 2.0 として反応を実施した際の HMF 収率に与える O/A の影響を Fig. 4 に示す。O/A を増やすと HMF 収率は向上した。油相量の増加により HMF を抽出できる量が増えたためと考えられる。pH 2.0 の PB を用いて調製した 1 wt% HMF と SBP を O/A = 1 or 3 で常温 or 180 °C で流したところ、温度や滞留時間に関わらず O/A = 1 で HMF が油相 : 水相 = 4:1 で存在していたのに対し、O/A = 3 ではほぼ 100 %油相に存在していた。つまり、完全に HMF を抽出するには O/A = 1 では油相量が不足することが明らかになった。O/A = 3 と 4 での収率は同程度であり、本系においては O/A = 3 が適すると決定した。

以上より、迅速な HMF の抽出を可能にする油相-水相のスラグ流を利用した二相系での反応により、HMF 分解反応のみでなく副生成物の生成が抑制できることを明らかにした。pH 2.0、O/A = 3、180 °C の条件でフルクトースから 81 mol% (滞留時間 12 min)、グルコースから 76 mol% (滞留時間 47 min) と、高収率での HMF 製造を達成した。加えて、レブリン酸が生成しない状況にて微量に副生したギ酸の確認により、従来考慮されていなかった変換経路を見出し、今後の収率向上に向けた指針を示した。

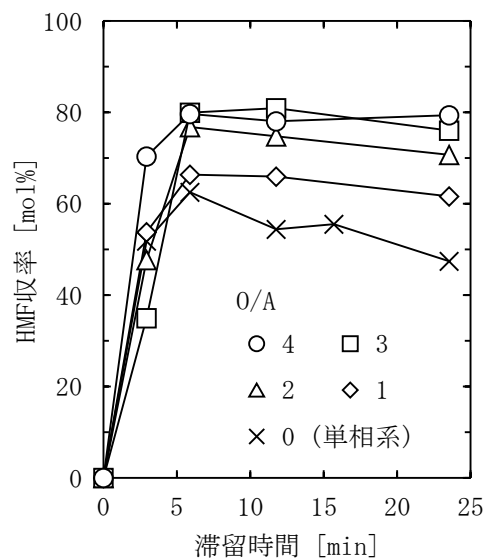


Fig. 4 O/A による HMF 収率の変化 (フルクトース、180 °C、pH 2.0)

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① Yosuke Muranaka, Hiroyuki Nakagawa, Rie Masaki, Taisuke Maki, Kazuhiro Mae, Continuous 5-Hydroxymethylfurfural Production from Monosaccharides in a Microreactor, Industrial & Engineering Chemistry Research, 査読有, 56(39), 2017, 10998-11005

[学会発表] (計7件)

- ① Yosuke Muranaka, Kenta Matsubara, Taisuke Maki, Hiroyuki Nakagawa, Kazuhiro Mae, Efficient 5-Hydroxymethylfurfural production from glucose using microreactor and microextraction system, IMRET 2018, 査読有, 2018年10月22日, Karlsruhe, Germany
- ② 松原 健太、村中 陽介、牧 泰輔、浅野 周作、前 一廣、二相系反応・分離によるグルコースからの HMF 製造プロセス、化学工学会 第 50 回秋季大会、2018 年 9 月 20 日、鹿児島大学、鹿児島
- ③ 松本 拓夢、村中 陽介、牧 泰輔、前 一廣、熱分析を用いたリグニンの樹脂化反応評価、化学工学会 第 83 年会、2018 年 3 月 15 日、関西大学、大阪
- ④ Yosuke Muranaka, Rie Masaki, Taisuke Maki, Hiroyuki Nakagawa, Kazuhiro Mae, Effective production of 5-hydroxymethylfurfural from saccharide by biphasic reaction system using a microreactor, 10th World Congress on Chemical Engineering, 査読有, 2017 年 10 月 5 日, Barcelona, Spain
- ⑤ 村中 陽介、正木 理恵、牧 泰輔、前 一廣、マイクロリアクタを利用した液液抽出による糖類からの高効率 HMF 製造、化学工学会 第 82 年会、2017 年 03 月 06 日、芝浦工業大学、東京
- ⑥ Yosuke Muranaka, Yusuke Nobuta, Isao Hasegawa, Taisuke Maki, Kazuhiro Mae, Synthesis of Methyl Levulinate from Glucose Using Solid Acid Catalyst, 2016 AIChE Annual Meeting, 査読有, 2016 年 11 月 17 日, San Francisco, USA
- ⑦ 正木 理恵、村中 陽介、牧 泰輔、前 一廣、マイクロリアクタを用いた糖類からの HMF の製造、化学工学会 第 48 回秋季大会、2016 年 9 月 8 日、徳島大学、徳島

[その他]

ホームページ等

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

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：村中 陽介

ローマ字氏名：(MURANAKA, Yosuke)

所属研究機関名：京都大学

部局名：大学院工学研究科

職名：助教

研究者番号 (8 桁)：40756243