

令和元年6月18日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06845

研究課題名(和文) 熱分解を起点とするセルロース迅速変換化学の開拓

研究課題名(英文) Methods and Processes Starting from Pyrolysis for Fast Conversion of Cellulose to Valuable Chemicals

研究代表者

工藤 真二 (Kudo, Shinji)

九州大学・先導物質化学研究所・准教授

研究者番号：70588889

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：再生可能資源であるバイオマス由来のセルロースあるいは製紙産業で大量に発生する古紙を原料として有用な化合物を製造するための熱分解を起点とする新たなハイスループット反応系を提案し、反応器や触媒の開発を通じて鍵となる複数の反応の性能を向上させるとともに、セルロースから製造し得る化合物を多様化し、化学品原料としてのセルロースおよび変換手法としての熱分解のポテンシャルを実験的に示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来のセルロースの化学資源化におけるボトルネックのひとつは糖化の遅速性である。迅速な熱分解及び後段反応から成る提案スキームは、この課題を解決し得る新規なものであり、糖の安価供給技術として有望であるのみならず、セルロースから製造し得る化合物を多様化する。これを実験的に示した本研究の成果はバイオリファイナリー分野の研究に新たな知見を供し、その発展に貢献することが期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, a novel scheme starting from pyrolysis has been proposed for fast conversion of cellulose from renewable lignocellulosic biomass or waste papers into valuable chemicals and experimentally investigated. The studies involved pyrolytic conversion of the feedstock into anhydrosugars and the conversion of anhydrosugars into glucose, levoglucosenone, and further to their derivatives. The employment of updraft fixed bed reactor was effective to produce anhydrosugars with a relatively high yield. The anhydrosugars conversion was basically in water with solid acid catalyst, a clean reaction system, while fast and selective.

研究分野：化学工学、反応工学、資源化学、触媒工学

キーワード：バイオマス セルロース 熱分解 触媒 バイオオイル バイオリファイナリー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

非可食性リグノセルロース系バイオマスの主要構成成分であるセルロースは、グルコースの高分子であり、構成炭素が高度に官能基化されているため、有用化合物合成の出発原料になる。我が国において製紙パルプとして生産されるセルロースは 2,500 万トン/年以上である。多くが破棄あるいは輸出される古紙・パルプスラッジに限っても年間発生量は 900 万トンにおよび、さらに廃棄物系未利用木質バイオマスが別途に発生している。これらの量は、化成品原料であるナフサや改質生成油の消費量 (2,000 ~ 3,000 万トン) に匹敵する。すなわち、資源量と供給量を担保できるセルロースから多様な化成品をつくる技術を確立できれば、早期に社会実装することが可能と考えられる。

セルロースの化学変換は単糖を経るのが一般的である。そのため、単糖であるグルコースを基幹物質として化合物あるいは化学品をつくる技術がこれまで多く提案されてきたが、セルロース変換の技術的なボトルネックは糖化である。なかでも酵素糖化法はコア技術と目されてきたが、反応速度が時間 (h) あるいは日単位であり、石油化学の生産速度からかけ離れて遅い。したがって、バイオマス (セルロース) 化学を実現するためには、糖化が律速するスキームから脱却するブレイクスルー技術の開発が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、セルロース変換の手法として熱分解に着目した。従来の糖化手法に対し、熱分解は、1) ミリ秒オーダーの迅速な反応である、2) 触媒や溶剤の必要がない、3) 流通式反応器の適用・常圧での反応操作が可能、などの点で優れる。しかしながら、グルコースなどの糖類を生成する従来の糖化法と異なり、熱分解は無水糖を生成するため、セルロースの化学変換法として着目されることは圧倒的に少ない。これに対し、実施者らは以前の科研費研究 (No. 24760631、26820345) において、熱分解を利用してセルロースから有機合成や創薬のプラットフォーム原料として有用なレボグルコセノン (LGO) を製造できることを示していた。その成果から発展し、原料としてのセルロースおよび迅速分解手法としての熱分解のポテンシャルを最大限に引き出す新たな変換スキームを着想するに至り、これを実証することを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

提案するセルロースの変換スキームを図 1 に示す。各要素反応 () の実験的実証を通じてセルロースの迅速熱化学変換に関する基盤技術の開発を目指した。原料としては、試薬のセルロースあるいは主にセルロースから成る古紙を用いた。熱分解 () により、セルロースから生成する無水糖が基幹物質となる。したがって、目的物質を高収率で与えるには無水糖を高収率で製造する熱分解および原料事前処理等の技術開発が重要となる。無水糖にはレボグルコサン (LGA) やそのオリゴマーが含まれるが、目的物質の直接の原料となる LGA の高収率製造を主に目的とした。生成した無水糖は 気相でそのまま接触改質、あるいは 液生成物として回収した後レボグルコセノン (LGO) へと変換することを検討した。LGO からは様々な有用化合物を製造することが期待され、本研究では水を溶媒とするクリーンな反応系での合成経路を複数開発した ()。無水糖は水和・加水分解によりグルコースへと変換され ()、従来の糖化学により有用化合物へと変換される。すなわち、提案スキームにより製造可能な化合物が多様化し (従来の化合物群 B に LGO に由来する化合物群 A が加わる)、しかも熱分解を起点とすることで迅速にそれらに至る可能性を有する。

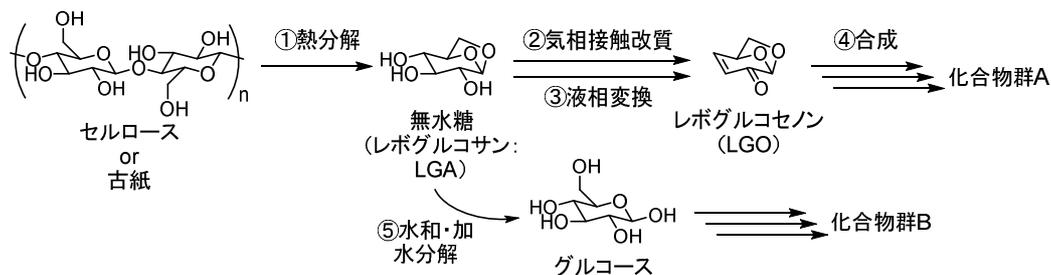


図 1. 検討したセルロース変換スキーム

4. 研究成果

セルロースを熱分解して無水糖を作り () さらに生成する無水糖を含む揮発性生成物を気相で in-situ 接触改質するための実験装置の概略を図 2 に示す。セルロース熱分解における無水糖の収率は様々な要因に左右されるが、とりわけ生成する揮発性生成物と固体 (熱分解中のセルロースあるいはチャー) の相互作用は大きな影響を及ぼす。例えば、セルロースを単純に充填して熱分解した場合には LGA の収率は高々 13 % - C 程度 (表 1、Entry 9) であったが、相互作用を極限まで抑制することで無水糖収率が 90% 以上になった報告もある。後者のような高収率 LGA 製造の報告は相互作用の排除を実現するマイクロスケールの反応器を用いたものが大半である。本研究では、固定床アップドラフト型の反応器の適用により LGA 収率の向上を試みた。操作条件の最適化を経て得た最大収率は 38.8% であった (図 3 左端)。これはセルロースを連続供給す

るスケールの大きな熱分解としては比較的高い収率である。セルロースの落下中あるいは固定床上で生成する揮発性生成物は希薄な固体（セルロース）のみとしか接触しないことが高収率の原因と考えられるが、反応器中の滞留時間が長い間その間に無水糖が二次的気相反応により劣化し、ミリグラムスケール反応器ほどの収率には至らなかった。

古紙の例として段ボールを原料とした実験も行った(表1)。固定床式反応器を用いた試験においてセルロースと比較したとき(Entry 8と9) 段ボールからのLGA収率ははるかに低かった。段ボールにはセルロースのほかに僅かなヘミセルロースやリグニンの他、多くの灰分が含まれる(10.2 wt%)。灰分の一部がLGAの生成を阻害するものと考え、塩酸水溶液による洗浄処理を検討した。同処理は鉱物(カオリナイト)には殆ど影響しなかったものの炭酸カルシウムの除去に効果的であり、その結果、段ボールからもセルロース(12.7%-C)と同等の収率(10.9~14.2%-C)でLGAを製造することに成功した。この結果は、古紙も適切な事前処理を施せばセルロース化学の原料になり得ることを示す。

実施者は、小型反応器を用いてセルロース熱分解揮発性生成物がある種のイオン液体を担持した固定層触媒で改質することで、31.6%-Cの収率でLGOを製造することに成功した。LGOを気相で水素化することでグリーン溶剤として注目されるジヒドロレボグルコセノンの製造も可能であった。これを図2の連続式試験で試みた結果を図3に示す。活性炭をリン酸や硫酸で処理した触媒(P/AC、S/AC)は、セルロースをこれらと混合して熱分解する、いわゆる触媒熱分解ではLGOの生成に効果的であるという報告があったが、本反応系では即座に失活するため適用が困難であった。それに対し、イオン液体(1-butyl-2,3-dimethylimidazolium triflate)を含浸した触媒(IL/AC、IL/Al₂O₃、IL/SiO₂)は30minの試験でLGAをLGOに変換し続け最大16%-Cの収率が得られた。しかしながら、触媒上へのコーク析出は顕著であり、改質反応管の閉塞が懸念された為上記時間にて運転を停止せざるを得なかった。熱分解で生成するLGAと改質後のLGOの収支を鑑みると、LGAの一部はコークになったことが明らかであり、触媒や反応器の面からの改善が必要である。

無水糖をプラットフォームとしたセルロース変換化学を前提に、揮発性生成物の in-situ 改質ではなく、液生成物(タール)として回収したLGAを原料とするLGO製造も試みた。バッチ式反応器にてLGA(試薬)の変換試験を行った結果を表2に示す。溶剤や触

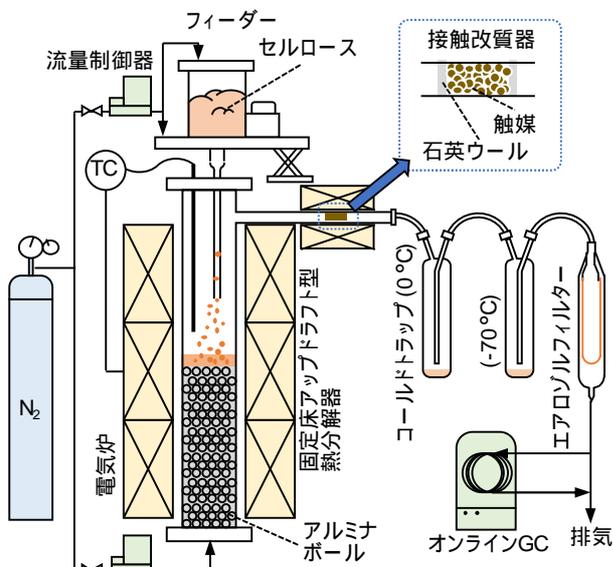


図2. 固定床アップドラフト型熱分解反応器および揮発性生物改質器

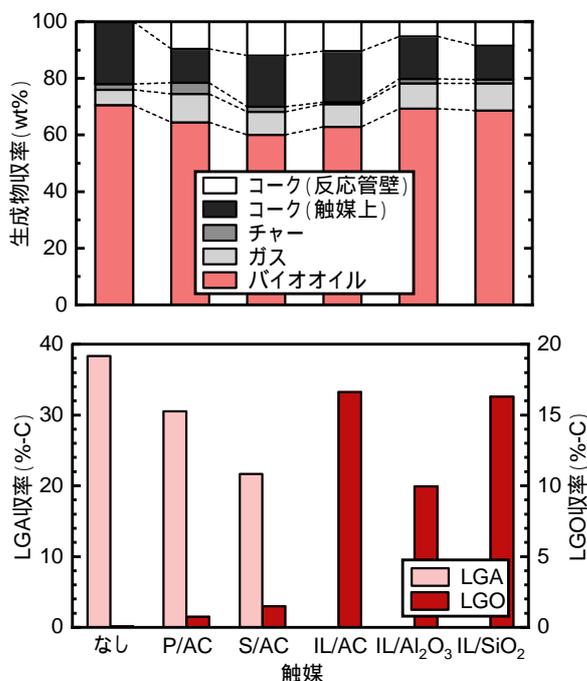


図3. 熱分解(500)及び揮発性生物改質(350)試験結果。セルロース供給0.15 g/min、30 min。

表1. 段ボール熱分解における事前酸処理の効果

Entry	前処理 HCl濃度 (M)	生成物収率 (wt%)			LGA収率 (%-C)
		チャー	タール	CO/CO ₂	
1	3.0	31.7	56.6	1.0/2.9	1.6
2	1.0	28.3	63.7	1.2/1.7	9.1
3	0.5	28.3	60.0	1.1/2.9	11.5
4	0.3	29.7	57.6	1.1/3.0	14.2
5	0.1	27.3	63.2	1.7/2.4	10.9
6	0.01	28.7	59.2	1.6/4.3	14.0
7	0	32.3	60.2	1.3/1.0	7.7
8	なし	30.7	58.1	1.4/6.6	4.4
9	なし ^{a)}	18.0	67.8	0.7/2.9	12.7

^{a)} 微結晶性セルロース

*熱分解実験条件: 試料0.8g, 昇温速度5°C/min, 到達温度380°C, 保持時間10 min, N₂ 200mL/min

も試みた。バッチ式反応器にてLGA(試薬)の変換試験を行った結果を表2に示す。溶剤や触

媒(固体酸触媒)の種類により生成物組成は全く異なり、DMSO 中で強酸性イオン交換樹脂である Amberlyst 70 を触媒として用いたときに LGO 選択率が最も高くなった。LGA から LGO の生成は水 2 分子の脱水反応であり酸触媒はこれを促すが、水の存在下では1-6位炭素間エーテル結合の開裂によりグルコースが先に生じるため LGO は生成せず、有機溶剤の種類によっては過剰なプロトンの移動により重質物(フミン)を形成する。現状での LGO 収率は 30 %-C 程度にとどまっているが、適切な溶剤や触媒の選定により向上を図れるものと考える。

上記したように、水中固体酸触媒上で LGA を処理するとグルコースが選択的に生成する。LGA の水和によるグルコースの生成については報告が多数存在するが、その多くが硫酸等を用いた均相系での反応である。これに対し、水と固体酸触媒を用いる方法は排水処理の必要がない極めてクリーンな反応系であり、熱分解を起点とするセルロース糖化の健全性を支持する。図 4 に示す通り、120~180 の範囲内では LGA からのグルコース収率は 100%に近く、同プロトン量の硫酸を触媒として用いた場合に比べて反応速度は同等であり、かつ選択性は固体酸触媒 (Amberlyst 70) を用いたときの方が僅かに高かった。LGA 濃度を 0.1 M から比較的高濃度の 0.5 M (約 8 wt%) に上げた場合でも反応速度とグルコース選択性は変わらず、一次反応で表すことができた。同様の試験を、セロピオースを原料として行ったときにもグルコースの生成が確認され (LGA と比べて反応速度は遅い) したがって、無水糖オリゴマーのグリコシド結合の開裂にも作用があることが明らかになった。得られた結果に基づき、セルロース熱分解で生成するタールを原料として実験を行った結果、タール中に含まれる LGA より多いモル数のグルコースが生じ、無水糖のオリゴマーもグルコースの原料になることが確認された。

LGO を原料とする化合物製造の研究では、ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) に着目した。HMF はバイオマス化学の基幹化合物として注目されており、商用の大型プロセスが既に稼働している。既往の研究を含め、従来の HMF 合成はグルコースあるいはフルクトースを原料としてきたが、本研究では LGO も原料となり得ること、さらには水と固体酸触媒のみを用いたクリーンかつシンプルな反応系での HMF 合成を示すことに成功した。LGO からは HMF を経て逐次的にレプリン酸 (LA) とギ酸 (FA) が生成する (図 5) が、LA も HMF と同様に基幹化合物とみなされる有用な物質である。各種固体酸触媒を本反応に適用した結果、用いたものの中ではゼオライト (ZSM-5) と Amberlyst 70 が最も性能が高く、HMF の最大収率は 56 %-C であった (ZSM-5)。図 6 は異なる反応温度での試験結果を速度解析して得られた速度パラメータから算出した 180 における反応の生成物分布で

表 2. 各種溶剤および触媒中での LGA 変換試験結果

溶媒	触媒	反応時間 (h)	LGA反応率 (%)	選択率 (%)	
				LGO	グルコース
水	Amberlyst 70	0.9	90.1	-	99.8
ジオキサン	Amberlyst 70	1	49.4	13.3	3.0
DME	Amberlyst 70	1	95.6	8.2	0.4
THF	Amberlyst 70	1	90.6	8.9	1.0
アセトン	Amberlyst 70	1	71.8	3.5	14.5
MeCN	Amberlyst 70	4	37.6	2.0	2.7
DMF	Amberlyst 70	12	26.0	4.3	9.8
スルホラン	Amberlyst 70	1	90.0	4.1	12.1
DMSO	Amberlyst 70	12	84.5	35.8	4.1
DMSO	Nafion NR50	12	85.5	24.6	4.1
DMSO	Sulfonated carbon	12	66.0	10.1	13.0
DMSO	Mordenite*	12	31.8	6.0	20.3
DMSO	B*	12	16.1	10.2	32.2
DMSO	ZSM-5*	12	2.3	5.6	44.5
DMSO	Y*	12	0.4	-	-

*ゼオライト
**DME ジメトキシエタン, THF テトラヒドロフラン, MeCN アセトニトリル, DMF ジメチルホルムアミド, DMSO ジメチルスルホキシド
***実験条件: 溶剤 5 mL, 140°C, LGA 0.1 M, 触媒/原料 = 1/1 w/w

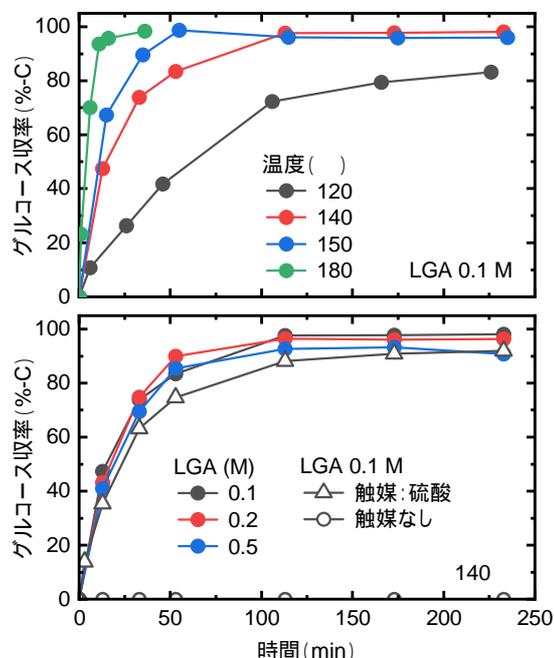


図 4. LGA の水和によるグルコース製造: 水 5 mL, Amberlyst 70/LGA = 1 w/w

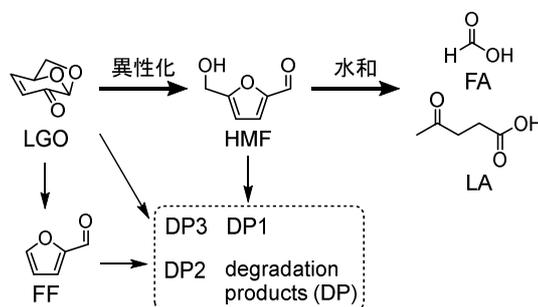


図 5. 水中固体酸触媒上での LGO 変換経路

各種固体酸触媒を本反応に適用した結果、用いたものの中ではゼオライト (ZSM-5) と Amberlyst 70 が最も性能が高く、HMF の最大収率は 56 %-C であった (ZSM-5)。図 6 は異なる反応温度での試験結果を速度解析して得られた速度パラメータから算出した 180 における反応の生成物分布で

ある。Amberlyst 70 はブレンステッド酸が主な触媒として機能するためフルフラール (FF) が殆ど生成せず、反応選択性が 70% 以上であった。ZSM-5 はルイス酸による触媒作用も有し、Amberlyst 70 と比べて反応速度は圧倒的に速かった (同触媒量で比較した場合) もの、選択性の点では劣った。

一方、図 6 の解析結果は、LGO から直接生成する LC や GC 等で検出困難な分解物あるいは重合物が反応選択性を低下せしめる原因であることも示す (図 5 の DP3)。この反応は活性化エネルギーが低く低温でも顕著であり、言い換えると、LGO を水および触媒と混合後に速やかに昇温して目的反応を進行させることで選択性を向上できることを示唆した。これを実現するため、図 7 に示す装置を用いた LGO 変換試験を行った。シリンジポンプで供給した LGO を高濃度の硫酸 (触媒) と混合した後、マイクロチューブ中で迅速に昇温して反応させた。60~90 の温度範囲内で実験を行った結果、僅か 2 min 程度の反応で HMF 収率は 61.5 %C に達し、反応選択性は 80% 以上であった。同じ濃度の硫酸を用いてバッチ反応器で実験をした場合の HMF 収率最大値は 30 %C 程度であったことから、コンセプトの妥当性が示された。なお、グルコースやフルクトースを原料として同様の試験を行っても HMF 収率は高々 15 %C 程度 (6 min) であり、このことは HMF の低温迅速合成における原料としての LGO の優位性を示す。実験結果を速度解析し、得られた速度パラメータから計算した HMF 収率の反応温度・時間依存性を図 8 に示す。実験による実証は行っていないものの、高温 (>100) 短時間 (<1 min) の反応により 80 %C 以上の収率での HMF 合成が可能であることが示唆された。

LGO の有用化合物への変換は、JSPS 二国間交流事業に基づいた研究においても行った (Kim et al., *Eur. J. Org. Chem.* 2018, 2028–2038)。キラルアミンは数多くの医薬品に見られる重要な化合物である。本研究では、LGO の構造的な特性を活かし、水を溶媒とする触媒や配位子などを用いないクリーンな反応系でのマイケル付加により、選択的に多様なキラルアミンを合成することに成功した。なお、実験には図 2 に示す装置等を用いてセルロースから実際に製造した LGO を用いた。

以上、本研究で得られた成果の概略を記した。図 1 に示したスキームに基づく各反応経路の実証により、無水糖をプラットフォームとする新たなセルロース変換化学の可能性を示唆できたものと考え。LGO を原料とする化合物の合成や、LGA からのグルコース合成は水を溶媒とする収率の高い有意な反応である。しかしながら、セルロース変換の起点である熱分解における LGA の収率は満足なレベルになく、これは他の報告をみても現状は同様である。LGA 収率の改善には、セルロース熱分解の反応メカニズムを緻密に明らかにしたうえで、それに基づく反応操作法の開発が今後必要不可欠である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

Xin Huang, Shinji Kudo, Jonathan Sperry, Jun-ichiro Hayashi. Clean Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid by Aqueous Phase Conversion of Levoglucosenone over

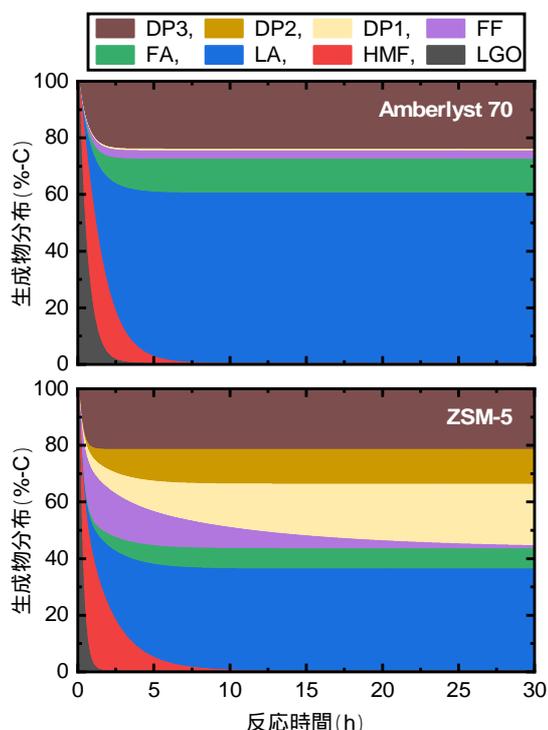


図 6. 水中固体酸触媒上での LGO 変換試験結果 (計算値)。LGO 50 mg、水 5 mL、LGO/触媒 = 1 w/w、180

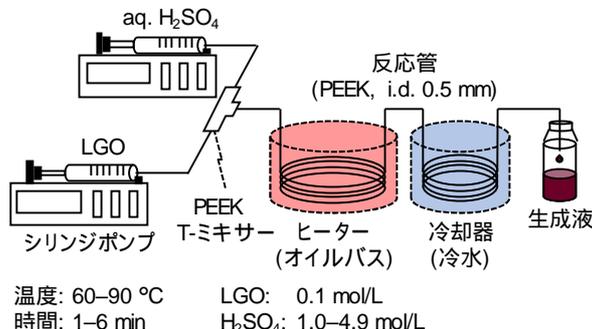


図 7. 高濃度硫酸およびマイクロチューブを用いた LGO 変換試験の装置概略

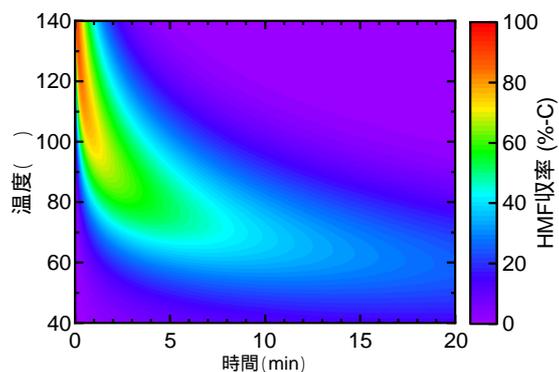


図 8. 速度パラメータから算出した HMF 収率マップ: H₂SO₄ 4.9 M、LGO 0.1 M

Solid Acid Catalysts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7 (6), 2019, 5892-5899, 査読有
Xin Huang, Shinji Kudo, Jun-ichiro Hayashi. Two-step conversion of cellulose to levoglucosenone using updraft fixed bed pyrolyzer and catalytic reformer. *Fuel Processing Technology* 191, 2019, 29-35, 査読有

Shinji Kudo. Methods and Processes Starting from Pyrolysis for Conversion of Cellulose to Valuable Chemicals. *Cellulose Communications* 24 (1), 2017, 3-7, 査読無

Shinji Kudo, Nozomi Goto, Jonathan Sperry, Koyo Norinaga, Jun-ichiro Hayashi. Production of Levoglucosenone and Dihydrolevoglucosenone by Catalytic Reforming of Volatiles from Cellulose Pyrolysis Using Supported Ionic Liquid Phase. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5 (1), 2017, 1132-1140, 査読有

[学会発表] (計 11 件)

Xin Huang, Shinji Kudo, Jun-ichiro Hayashi. Production of Levoglucosenone by Catalytic Reforming of Volatiles from Fast Pyrolysis of Cellulose in an Updraft Fixed Bed Reactor. The 14th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry, 2018.

Xin Huang, Shinji Kudo, Jun-ichiro Hayashi. Clean Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from cellulose-derived levoglucosenone. The 16th Korea-China-Japan, Joint Symposium on Carbon Saves the Earth, Ulanqab, 2018.

工藤真二, 光山大貴, ファンシン, 林潤一郎. 希硫酸を用いたレボグルコセノンの低温異性化. 化学工学会第 83 年会, 大阪, 2018.

Xin Huang, Shinji Kudo, Jun-ichiro Hayashi. Clean synthesis of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid by aqueous phase conversion of levoglucosenone over solid acid catalysts. *Green Chemistry New Zealand, Auckland*, 2017.

Shinji Kudo, Nozomi Goto, Koyo Norinaga, Jun-ichiro Hayashi. Pyrolytic Conversion of Cardboard to a Valuable Chemical: Effect of Acid Pretreatment. 10th World Congress of Chemical Engineering, Barcelona, 2017.

工藤真二, ファンシン, 林潤一郎. レボグルコセノン为原料とする HMF クリーン合成. 化学工学会第 49 回秋季大会, 名古屋, 2017.

Shinji Kudo, Xin Huang, Jun-ichiro Hayashi. An Alternative Approach for the Conversion of Cellulose to Platform Chemicals. The 15th Korea-China-Japan, Joint Symposium on Carbon Saves the Earth, Gwangju, 2017.

工藤真二. 反応速度とともに考えるバイオマス熱化学変換. 第 67 回木材学会大会バイオマス変換研究会, 福岡, 2017.

工藤真二, 後藤希, 則永行庸, 林潤一郎. 古紙の熱分解による有用化合物製造. 化学工学会第 82 年会, 東京, 2017.

Nozomi Goto, Shinji Kudo, Koyo Norinaga, Jun-ichiro Hayashi. Continuous production of levoglucosenone by catalytic reforming of anhydrosugar formed in-situ from the pyrolysis of cellulosic material. The 29th International Symposium on Chemical Engineering, Miyazaki, 2016.

Shinji Kudo, Nozomi Goto, Koyo Norinaga, Jun-ichiro Hayashi. Fast conversion of cellulose into valuable chemicals via pyrolysis. The 14th Japan-China-Korea Joint Symposium on Carbon Saves the Earth, Miyazaki, 2016.

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：林 潤一郎

ローマ字氏名：Jun-ichiro Hayashi

研究協力者氏名：シン ファン

ローマ字氏名：Xin Huang

研究協力者氏名：後藤 希

ローマ字氏名：Nozomi Goto

研究協力者氏名：光山 大貴

ローマ字氏名：Daiki Mitsuyama

研究協力者氏名：藤木 暁唯

ローマ字氏名：Kyoui Fujiki

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。