

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H00803

研究課題名(和文) バイオマスの全構成成分有効利用を目指した化成品原料への逐次的変換

研究課題名(英文) Catalytic conversion of all components of biomass into valuable chemicals

研究代表者

山口 有朋 (YAMAGUCHI, Aritomo)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究グループ長

研究者番号：90339119

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 26,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、非可食性バイオマスであるリグノセルロース(木質バイオマス)のセルロース・ヘミセルロース・リグニンをすべて有用化学物質に変換する技術開発を行った。具体的には、木質バイオマスを反応物として担持金属触媒を用い、低い反応温度でセルロース・ヘミセルロースの水素化分解による糖アルコールへの変換、続いて、より高い反応温度でリグニンの分解反応による芳香族化合物への変換を行った。リグニン分解反応後には、担持金属触媒のみを固体として回収し、触媒を再利用可能であった。本研究により、両反応に高い活性を示す新規触媒の開発を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

循環型社会構築のために、枯渇性資源ではなく再生可能な資源を化学品原料として利用する必要がある。木質バイオマスは、セルロース・ヘミセルロース・リグニンから成り立ち、それぞれを変性させずに分離することは困難であり、木質バイオマスを反応物としてそのセルロース・ヘミセルロース・リグニンをすべて使用する研究は、あまり進められていない。本研究では、木質バイオマスを反応物としてそのセルロース・ヘミセルロース・リグニンをすべて有用化学物質へと変換する技術を確立した。学術的なインパクトのみならず、社会的にも非常に意義のある研究である。

研究成果の概要(英文)：Efficient utilization of all three components of lignocellulose-cellulose, hemicellulose, and lignin-impels efficient utilization of carbon dioxide and photosynthetically active radiation via production of plant biomass. Conversion of all three of these polymeric components of lignocellulosic biomass into the corresponding monomeric chemicals was investigated using reusable solid catalysts in water without organic solvents, acids, or bases. Cellulose and hemicellulose were first converted into sugar alcohols such as sorbitol and xylitol using a carbon-supported platinum catalyst (Pt/C), H<sub>2</sub>, and bagasse as a reactant at 463 K for 16 h. The solid residue from this process, which was mainly lignin and Pt/C, was recovered by simple filtration. Lignin in the solid residue was then converted into aromatic products at 673 K. After this process, only Pt/C catalyst was recovered as a solid residue, and it retained its activity.

研究分野：触媒化学

キーワード：バイオマス利活用

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

循環型社会構築のために、枯渇性資源ではなく再生可能な資源を化学品原料として利用する必要がある。特に、食物との競合を避けるために非可食性バイオマスであるリグノセルロース(木質バイオマス)から有用物質に変換する反応が求められる。リグノセルロースは、セルロース・ヘミセルロース・リグニンから成り立ち、それぞれを変性させずに分離することは困難であるが、セルロースやヘミセルロースの変換反応、あるいは、リグニンの変換反応について個別に研究が主に進められている。木質バイオマスを反応物としてそのセルロース・ヘミセルロース・リグニンをすべて使用する研究は、あまり進められていない。従って、リグノセルロースのセルロース・ヘミセルロース・リグニンをすべて有用化学物質に変換する新規なバイオマスリファイナリシステムを確立する必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、非可食性バイオマスであるリグノセルロース(木質バイオマス)のセルロース・ヘミセルロース・リグニンをすべて有用化学物質に変換する技術開発を行う。具体的には、木質バイオマスを反応物として担持金属触媒を用い、低い反応温度でセルロース・ヘミセルロースの水素化分解による糖アルコールへの変換、続いて、より高い反応温度でリグニンの分解反応による芳香族化合物への変換を行う(図1)。リグニン分解反応後には、担持金属触媒のみを固体として回収し、触媒を再利用する。本研究では、両反応に高い活性を示す新規触媒の開発と全体のプロセス設計を行う。本研究の実現により、木質バイオマスの全成分を効率的に化学品原料へと変換可能となり、炭素循環社会の実現に貢献できる。

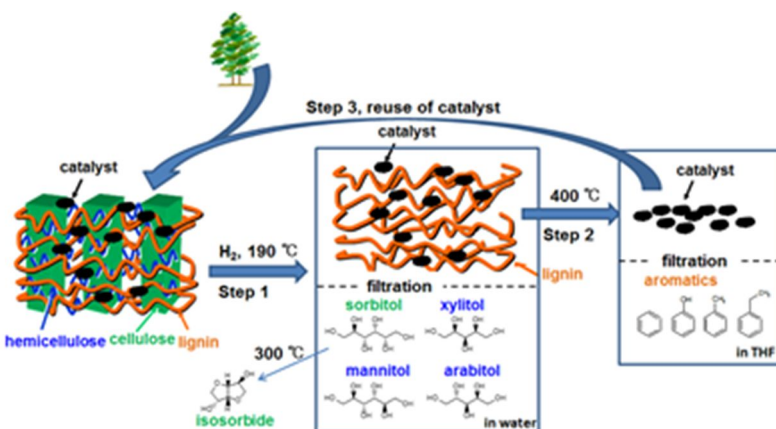


図1 バイオマスの有用化学物質への変換技術の概略図

### 3. 研究の方法

#### 3 - 1. セルロース、ヘミセルロースから糖アルコール製造

触媒は、ジニトロジアミン白金(白金担持量として4 wt%)をカーボンブラックに含浸担持、乾燥、673 Kで水素還元することにより調製した(4%Pt/C)。植物バイオマス(スギ、ユーカリ、バガス)は、カッターミル等で2 mm以下のサイズにし、さらにボールミル処理を行ったものを反応物として用いた。バイオマスのセルロース・ヘミセルロース変換反応は、バイオマス0.32 g、触媒0.3 g、水40 cm<sup>3</sup>、水素5 MPaを高圧反応器(100 cm<sup>3</sup>)に入れ、463 Kにて行った。ろ過により固体残渣と水溶液を分離し、水溶液中の生成物は、HPLCを用いて分析した。糖アルコールの合計の収率(%)は、反応物のバイオマスに含まれる総糖量を基準として計算した。

#### 3 - 2. リグニンから芳香族化合物製造

セルロース・ヘミセルロース変換反応後に残った固体残渣の変換反応(リグニンの変換反応)は、固体残渣と水を反応器(6 cm<sup>3</sup>)に入れ、673 Kにて行った。反応生成物は、テトラヒドロフラン(THF)を用いて回収し、GC-FID、GC-MS、GPCを用いて分析した。

### 4. 研究成果

#### 4 - 1. セルロース、ヘミセルロースから糖アルコール製造

バイオマスに多く含まれる成分であるセルロースから有用物質に変換する反応は多く報告されているが、セルロースの水素化分解(加水分解水素化反応)によるソルビトール合成に注目した。その理由として、ソルビトールは脱水反応により機能性高分子原料となるイソソルビドへと変換可能である点と、セルロースの水素化分解反応に活性を示す担持金属触媒がリグニンの分解反応にも活性を示すことが期待されるからである。まず、カーボンブラック担持白金触媒(Pt/C)

を触媒として、バガス粉末を反応物として、水溶媒、水素を添加し、バガスの構成成分として含まれるセルロース・ヘミセルロースの水素化分解反応を行った(図1のStep 1)。Pt/C触媒を使用し、水素存在下、反応温度463 K、反応時間16時間で、バガス乾燥1 gあたりソルビトールやキシリトールなどの糖アルコールが0.43 g(スギに含まれる糖を基準とした収率で64%)得られた。セルロース・ヘミセルロース部分は、反応により、ほぼすべて可溶化していたが、リグニンおよびPt/C触媒が固体として残存していた。ユーカリ(広葉樹)、スギ(針葉樹)を反応物としても、同様に糖アルコールへの変換反応が可能であることを明らかにした。

また、得られた糖アルコールをより高付加価値な有用化学物質へ変換するために、ソルビトールやマンニトールの糖アルコールの脱水反応を行った。糖アルコールの水溶液を523 K程度の高温にすることにより、酸を添加せずに、機能性高分子原料となるイソソルビドやイソマンニドへ変換可能であることを明らかにした。

#### 4-2. リグニンから芳香族化合物製造

この固体残渣(主にPt/C触媒とリグニン)を、673 Kの超臨界水となる条件で処理すると、反応物に含まれるリグニン中の芳香環の数を基準として収率合計約40%で、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンなどのモノマー状の芳香族化合物が得られた(図1のStep 2)。リグニンの分解反応では、芳香族化合物が得られるため、有機溶媒で生成物を回収しており、モノマーとして同定可能な収率が40%であり、他の未同定の部分は、GPC測定の結果から芳香環が2個以上繋がった分子が有機溶媒に溶解していると推測している。リグニン分解反応後には、ほぼPt/C触媒のみが固体として得られる。この回収したPt/C触媒の再利用を検討した(図1のStep 3)。新たなバガスを加えて、2回目の反応を行うと、水素化分解反応(図1のStep 1)では、1回目と同様の糖アルコール収率(64%)が得られた。その残渣を再び673 Kの超臨界水となる条件で処理すると(図1のStep 2)、同様に収率合計約40%で芳香族化合物が得られた。このように、固体触媒は繰り返し使用可能であり、バイオマスのセルロース・ヘミセルロース部分は糖アルコールに変換し、リグニン部分は芳香族化合物に変換できることを明らかにした。

リグニンは、芳香族化合物がランダムに重合した高分子である。リグニンの分解反応を実現するために、ジフェニルエーテルやベンジルフェニルエーテルをリグニンのモデル化合物として選定し、その分解反応を検討した。最終目標である木質バイオマスの全炭素成分有効利用を実現するために、リグニン分解反応の触媒として、セルロース・ヘミセルロースの水素化分解反応にも活性を示すPt/Cなどの担持金属触媒を用いた。水を反応溶媒として、ジフェニルエーテル、担持金属触媒を673 Kで処理すると、水素ガスを添加していないにもかかわらず、エーテル結合で水素化分解反応が起こり、フェノールとベンゼンの生成が進行することを見出した。水素ガスを利用して、均一系触媒あるいは不均一系触媒でリグニンモデル化合物中のエーテル結合の水素化分解反応による切断は報告されているが、本研究では水素ガスを導入しない水素化分解反応であり応用面でも興味深い。用いる担持金属触媒の金属種により生成物の分布が異なることが分かり、リグニン分解反応へ応用できる可能性を提示した。

バイオマスを反応物、水を反応場として反応温度を制御することにより、その構成成分であるセルロース・ヘミセルロース・リグニンを逐次的に糖アルコールおよび芳香族化合物へ変換可能であることを示した。さらに生成物として得られる糖アルコールも、高温水を反応場とした変換反応でイソソルビドなどの有用化学物質へ変換可能であることを見出した。バイオマスを効率的に有用化学物質に変換する技術として、さらに進展させ、スケールアップの技術を確立する。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Aritomo Yamaguchi, Naoki Mimura, Masayuki Shirai, and Osamu Sato	4. 巻 11
2. 論文標題 Effect of Metal Catalysts on Bond Cleavage Reactions of Lignin Model Compounds in Supercritical Water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Waste and Biomass Valorization	6. 最初と最後の頁 669 ~ 674
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s12649-019-00647-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamaguchi Aritomo, Mimura Naoki, Shirai Masayuki, Sato Osamu	4. 巻 7
2. 論文標題 Cascade Utilization of Biomass: Strategy for Conversion of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin into Useful Chemicals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 10445 ~ 10451
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.9b00786	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 YAMAGUCHI Aritomo, MIMURA Naoki, SHIRAI Masayuki, SATO Osamu	4. 巻 62
2. 論文標題 Aromatic Monomer Production from Lignin Depolymerization Predicted from Bond Cleavage Data for Lignin Model Compounds	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 228 ~ 233
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1627/jpi.62.228	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yamaguchi Aritomo, Watanabe Tatsuya, Saito Kyota, Kuwano Satoko, Murakami Yuka, Mimura Naoki, Sato Osamu	4. 巻 477
2. 論文標題 Direct conversion of lignocellulosic biomass into aromatic monomers over supported metal catalysts in supercritical water	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecular Catalysis	6. 最初と最後の頁 110557 ~ 110557
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2019.110557	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Aritomo, Mimura Naoki, Shirai Masayuki, Sato Osamu	4. 巻 487
2. 論文標題 Kinetic analyses of intramolecular dehydration of hexitols in high-temperature water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Carbohydrate Research	6. 最初と最後の頁 107880 ~ 107880
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carres.2019.107880	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 YAMAGUCHI Aritomo, MIMURA Naoki, SEGAWA Atsushi, MAZAKI Hitoshi, SATO Osamu	4. 巻 63
2. 論文標題 Lignin Depolymerization into Aromatic Monomers Using Supported Metal Catalysts in Supercritical Water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 221 ~ 227
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1627/jpi.63.221	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Wattanapaphawong Panya, Sato Osamu, Sato Koichi, Mimura Naoki, Reubroycharoen Prasert, Yamaguchi Aritomo	4. 巻 7
2. 論文標題 Conversion of Cellulose to Lactic Acid by Using ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Catalysts	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 221 ~ 221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal7070221	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Kun asa Kodchakon, Reubroycharoen Prasert, Yamazaki Kiyoyuki, Mimura Naoki, Sato Osamu, Yamaguchi Aritomo	4. 巻 10
2. 論文標題 Magnesium Oxide Catalyzed Conversion of Chitin to Lactic Acid	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemistryOpen	6. 最初と最後の頁 308 ~ 315
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/open.202000303	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Yamazaki Kiyoyuki, Sasaki Ryuto, Watanabe Tatsuya, Kuwano Satoko, Murakami Yuka, Mimura Naoki, Sato Osamu, Yamaguchi Aritomo	4. 巻 in press.
2. 論文標題 Effect of Catalyst Support on Aromatic Monomer Production from Lignocellulosic Biomass Over Pt-Based Catalysts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Waste and Biomass Valorization	6. 最初と最後の頁 in press.
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s12649-021-01423-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Aritomo, Murakami Yuka, Imura Tomohiro, Wakita Kazuaki	4. 巻 in press.
2. 論文標題 Hydrogenolysis of Furfuryl Alcohol to 1,2 Pentanediol Over Supported Ruthenium Catalysts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemistryOpen	6. 最初と最後の頁 in press.
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/open.202100058	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計21件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 山口有朋、渡邊竜也、齋藤杏汰、桑野聡子、佐藤 修、三村直樹
2. 発表標題 リグノセルロース系バイオマスから芳香族化合物への直接変換
3. 学会等名 石油学会第68回研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Yamaguchi, N. Mimura, M. Shirai and O. Sato
2. 発表標題 Cascade Utilization of Biomass: Conversion of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin into Chemicals
3. 学会等名 26th meeting of the North American Catalysis Society (NAM26) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Yamaguchi
2. 発表標題 Conversion of lignin into aromatic compounds using supported metal catalysts
3. 学会等名 8th Asia-Pacific Congress in Catalysis (APCAT-8) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口有朋、三村直樹、佐藤 修
2. 発表標題 リグニン解重合反応による芳香族モノマー製造
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Yamaguchi, N. Mimura and O. Sato
2. 発表標題 Effect of supported metal catalysts on lignin depolymerization into aromatic monomer in supercritical water
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCHE 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口有朋、三村直樹、白井誠之、佐藤 修
2. 発表標題 バイオマスに含まれるリグニンの有用化学物質への変換
3. 学会等名 第49回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口有朋、佐々木隆仁、渡邊竜也、三村直樹、佐藤 修、桑野聡子
2. 発表標題 木質バイオマスから芳香族化合物を製造する担持金属触媒
3. 学会等名 令和元年度日本表面真空学会東北・北海道支部講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山口有朋、三村直樹、白井誠之、瀬川敦司、佐藤 修
2. 発表標題 バイオマスに含まれるリグニンの有用化学物質への変換
3. 学会等名 第7回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Yamaguchi, N. Mimura, M. Shirai and O. Sato
2. 発表標題 Valorisation of cellulose, hemicellulose, and lignin using supported metal catalysts
3. 学会等名 7th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation (WasteEng2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Yamaguchi, N. Mimura, M. Shirai and O. Sato
2. 発表標題 Catalytic conversion of biomass to valuable chemicals using supported metal catalysts in high-temperature water
3. 学会等名 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 A. Yamaguchi, N. Mimura and O. Sato
2. 発表標題 Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into valuable chemicals using supported metal catalysts
3. 学会等名 8th International IUPAC Conference on Green Chemistry (ICGC-8) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口有朋、齋藤杏汰、渡邊竜也、桑野聡子、三村直樹、佐藤 修
2. 発表標題 木質バイオマスから化学品原料への直接変換
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口有朋、三村直樹、白井誠之、佐藤 修
2. 発表標題 リグニンの有効利用を指向したモデル化合物の分解挙動の解明
3. 学会等名 第48回石油・石油化学討論会 (創立60周年記念東京大会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Yamaguchi
2. 発表標題 Recyclable solid catalysts for conversion of lignocellulosic biomass into valuable chemicals
3. 学会等名 3rd International Conference on Emerging Advanced Materials (ICEAN2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口有朋
2. 発表標題 固体触媒を用いた植物バイオマスの有用化学物質への変換技術
3. 学会等名 第9回岩澤コンファレンス - サステイナブル社会のための最先端触媒化学・表面科学 - (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Aritomo Yamaguchi
2. 発表標題 Production of valuable chemicals from lignocellulosic biomass using supported metal catalysts
3. 学会等名 Indo-Japan Conference on New Insights into Multifunctional Catalysis for Biomass Transformation (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口有朋
2. 発表標題 バイオマスのセルロース・ヘミセルロース・リグニンすべてを化学原料に変換する
3. 学会等名 石油学会東北支部講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口有朋、三村直樹、白井誠之、佐藤 修
2. 発表標題 バイオマスに含まれるセルロース・ヘミセルロース・リグニンの化成品原料への変換
3. 学会等名 第118回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口有朋、佐々木隆仁、渡邊竜也、桑野聡子、山崎清行、三村直樹、佐藤 修
2. 発表標題 担持金属触媒を用いた水溶媒中での木質バイオマスから芳香族化合物への変換技術
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kun-asa Kodchakon、山崎清行、三村直樹、佐藤 修、Reubroycharoen Prasert、山口有朋
2. 発表標題 触媒を用いたキチンから有用化学物質製造
3. 学会等名 化学工学会 第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山口有朋、K. Kun-asa、P. Reubroycharoen、山崎清行、三村直樹、佐藤 修
2. 発表標題 固体触媒によるキチンから乳酸への変換技術
3. 学会等名 第50回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 山口有朋	4. 発行年 2019年
2. 出版社 株式会社エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 343
3. 書名 海洋プラスチック汚染問題の解決を目指す生分解性プラスチックの素材・技術最前線	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐藤 修  (SATO Osamu)  (20357148)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員    (82626)	
研究分担者	三村 直樹  (MIMURA Naoki)  (50358115)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員    (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関