

平成21年 6月 1日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19510090

研究課題名（和文） 化学原料を製造するバイオリファイナリー反応技術の研究

研究課題名（英文） Investigation on Biorefinery Reactions for manufacturing Chemicals

研究代表者

筒井 俊雄（TSUTSUI TOSHIO）

鹿児島大学・工学部・准教授

研究者番号：60133097

研究成果の概要：

バイオマスから化学原料を直接製造する反応技術を開拓するため、糖質バイオマスを原料として、酸共存下の水熱反応、酸発酵、それらにより生成する含酸素化合物のゼオライトによる触媒転化反応の研究を行った。その結果、高収率に糖質バイオマスから有機酸を生成させることができ、またその有機酸を高収率に芳香族や低級オレフィンなどの化学原料に転換できることを見出した。また、これらの生成物の高効率な分離法も明らかにした。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2004年度			
2005年度			
2006年度			
2007年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：環境化学プロセス工学

科研費の分科・細目：環境学 環境技術・環境材料

キーワード：再生可能資源、バイオマス、水熱反応、触媒反応、ゼオライト、化学原料

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会に向けて、石油などに代わる再生可能なエネルギー・物質資源の活用が強く求められるようになった。人類が必要としているエネルギーや物質資源を供給するには、風力、太陽光、バイオマスなど様々な再生可能資源の合理的な活用を図る必要がある。その中でバイオマスは、唯一、物質資源としての役割を担うことのできる再生可能資源である。

バイオマスの利用技術としては、発酵法に

よるエタノールの生産やバイオディーゼルの製造など液体燃料化が開始されてはいるが、バイオマスの特質を考えれば、燃料としてだけではなく石油に代わる物質資源すなわち化学原料として、より高度な付加価値の高い利用を図る必要がある。欧米においても、2010年以降に向けたバイオマス利用目標に向けて、第2世代の新規バイオリファイナリー技術の開拓が強く求められている。

2. 研究の目的

このような背景から、本研究では、バイオマスあるいはバイオマス由来の中間体を、高価値の化学原料・化学品に直接転化する反応技術の開拓を行う。バイオマス類の基本構造であるグルコースなどの糖類を、水熱反応や微生物反応により、有機酸やアルデヒド、ケトン類に転化し、さらに、これらの含酸素中間体を化学原料や化学品に誘導することで、従来の石油化学工業に直結したバイオリファイナリー技術体系を構築することを目的とする。

また、このような含酸素化合物の炭化水素への転化技術を活用することで、多くの含酸素系化学品廃棄物の再利用や燃料化を行うことも可能となる。

すなわち、バイオマスを付加価値の高い化学原料に転化し、また廃棄される化学品をリサイクルあるいはエネルギー資源として活用することで、バイオマスのカスケード型利用が可能となるものと期待される。

3. 研究の方法

本提案者がこれまで行ってきた水熱反応、触媒反応の知見を発展させて、

- 1) 酸共存下の水熱反応により、糖質バイオマスをレブリン酸などの含酸素化合物に転化させるとともに、最適な反応条件や酸触媒について明らかにし、生成物の収率および選択性向上を図る
- 2) 酸発酵法により、糖質バイオマスを酢酸、乳酸、酪酸などの有機酸に転化させるとともに、その最適な反応条件などを明らかにし、生成物の収率および選択性向上を図る
- 3) 上記の方法で生成する含酸素化合物を、ゼオライト触媒を用いて芳香族およびオレフィンに転化するとともに、反応機構や最適反応条件などを明らかにする
- 4) 上記のバイオマス転化で得られる生成物を高効率かつ低エネルギー消費で分離する方法を開発する

などの研究を行い、高い炭素効率で糖質バイオマスから化学原料を直接製造する、新規のバイオリファイナリー反応技術の構築を図る。

また、生成する芳香族化合物の選択性を高めるために、ゼオライト触媒の酸点分布構造の制御と、連続反応プロセス化のための反応装置研究を同時に実施する。

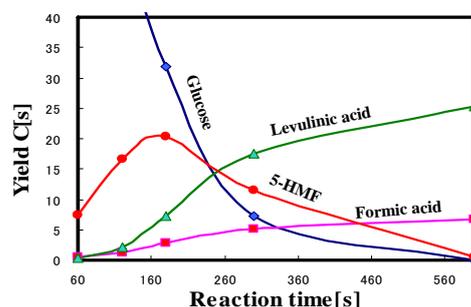
4. 研究成果

(1)糖質バイオマスの水熱反応

糖液の水熱反応の基礎検討は、原料としてグルコース、フルクトースを用いて回分反応装置を用いて行った。反応管の容積は10mL程度で、糖液に種々の酸触媒を加え、反応器を所定の温度のサンドバスに浸して、所定時間反応させた後、反応管を冷却して生成物を回収した。反応温度は180~300°Cで行った。

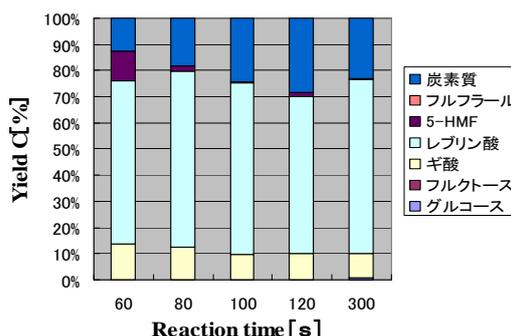
1)反応スキーム

図に、グルコース水溶液を原料に用い、グルコース濃度0.01mol/L、塩酸濃度0.01mol/L、250°Cでの生成物収率の経時変化を示す。収率は炭素収率で表した。5-HMF（ヒドロキシメチルフルフラール）を経てレブリン酸とギ酸が生成する逐次反応パターンであることがわかる。



グルコースの水熱反応生成物

そこで、5-HMF を原料に用いて塩酸を加えて反応させた結果を次図に示す。前記の実験と同様に、レブリン酸とギ酸が生成し、その炭素収率は約5:1であった。このことから、グルコースから5-HMFが生成し、次いでレブリン酸とギ酸に転化するといえる。



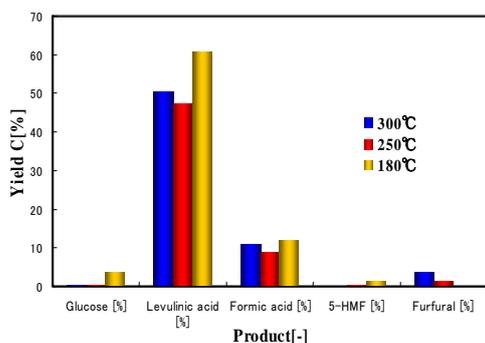
5-HMFの水熱反応生成物

2)反応温度の影響

レブリン酸への転化反応は反応温度が高いほど速くなり、一定温度では時間経過とともに進行し、レブリン酸の収率はその温度での最大収率に漸近していく。

次図に、塩酸濃度0.1mol/L、グルコース濃度1.8wt% (0.1mol/L)でのレブリン酸の最

大収率（炭素収率）に対する反応温度の影響を示す。250℃、300℃では反応は速かったが、炭素質の生成があり、最大収率は50%程度であった。温度を180℃にすると、炭素質の生成はかなり抑制され、レブリン酸収率は60%以上に増大した。ただし、最大収率に達するのに40分ほどの反応時間が必要であった。グルコースからのレブリン酸の理論収率は83%程度であるが、180℃では理論収率に対し75%の収率が得られたことになる。

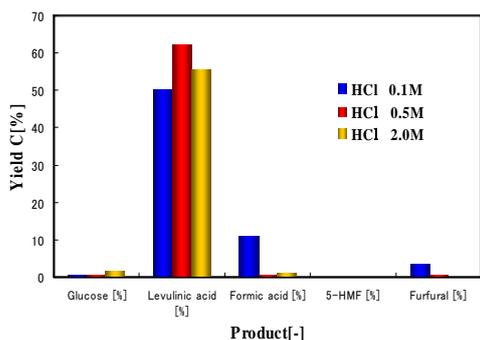


反応温度の影響

3)酸濃度の影響

グルコース濃度1.8wt%、300℃で、塩酸の濃度を変えて反応を行った結果を図に示す。塩酸濃度は0.1~2mol/Lで実験したが、0.5mol/Lのときに最も収率が高く、62%程度となった。

また、0.5、2mol/Lの高濃度で反応したとき、ギ酸の生成は0.1mol/Lに比べて大きく減少した。このときギ酸はCO₂と水素に分解したものと思われる。



酸の濃度の影響

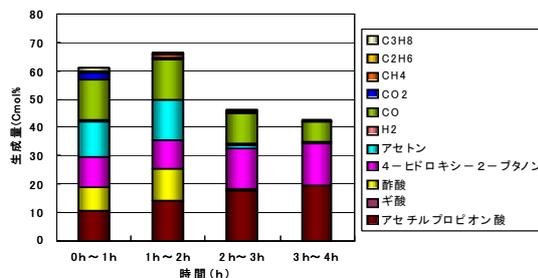
(2)レブリン酸の接触転化反応

1)レブリン酸からの1次生成物

レブリン酸からの接触転化はゼオライト触媒を充填した固定層反応装置を用い、気相接触反応を行った。

図にゼオライトとしてZSM-5を用い、キャリアーガスを窒素として450℃で反応させ

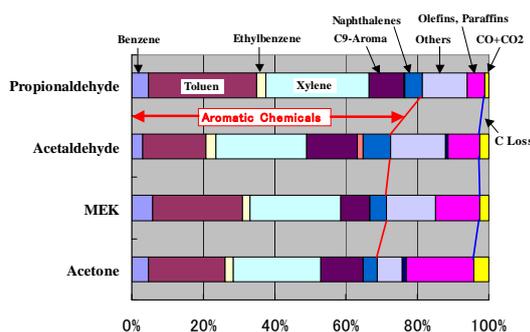
たときの生成物収率（炭素収率）を示す。時間の経過とともに触媒の劣化が認められるが、劣化前の主な生成物は、アセトン、酢酸、4-ヒドロキシ-2-ブタノン（ヒドロキシエチルメチルケトン：HEMK）、COであった。本実験での主生成物とCOの炭素収率比が3:1~4:1であるので、レブリン酸からのCO脱離によるHEMKの生成がこの反応経路の中心にあるように思われる。



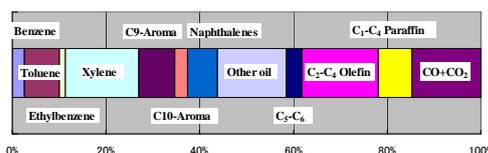
レブリン酸の接触転化

2)アセトン、酢酸などの転化

レブリン酸の転化で得られるアセトンや酢酸は、ZSM-5を用いた反応でさらに炭化水素に転化することがわかった。図はアセトン、エチルメチルケトン（MEK）を含む種々のケトン、アルデヒドの転化結果である。また、その次の図は、酢酸の転化結果である。アセトンや酢酸から、高収率でトルエン、キシレンなどの芳香族やオレフィン、パラフィン炭化水素が生成することがわかる。とくに注目すべきは、この反応ステップでCO₂やCOの生成がほとんどないことである。一部副生する、その他成分は、バイオオイルとして燃料に使用することができる。



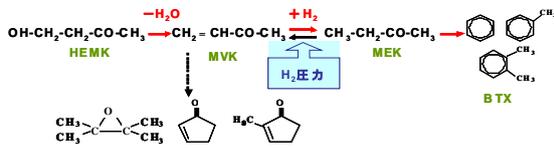
種々の含酸素化合物の接触転化



酢酸の接触転化

3) ヒドロキシエチルメチルケトンの転化

ヒドロキシエチルメチルケトン (HEMK) は、修飾した ZSM-5 を用いることで、エチルメチルケトンを経て、芳香族やオレフィンに転化した。反応の経路を図に示す。

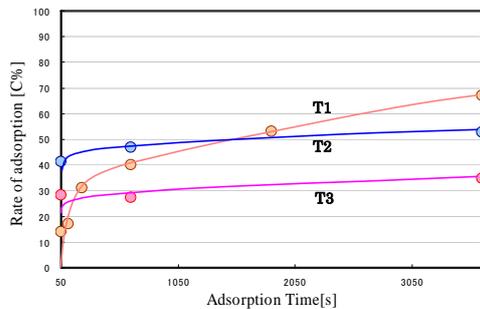


ヒドロキシエチルメチルケトンの転化

(3) 水熱反応生成物の分離法

水熱反応の生成物は反応媒体である多量の水中に溶解しているため、生成物の分離方法が重要となる。レブリン酸は沸点が 250℃ 程度あるため、蒸留法では膨大な量の水を蒸発させる必要があり、そのエネルギー投入量は過大なものとなる。

このため、本技術ではエネルギー消費をミニマムとするため、レブリン酸などの生成物の吸着分離を検討した。吸着剤 X を用いた場合、図に示すように、レブリン酸の吸着分離が可能となった。また、吸着性能は温度によって変化し、低温 T1 では吸着容量は大きい吸着速度は遅く、また T1 よりも高温の T2、T3 では吸着速度は速いが吸着容量は T1 より低下することがわかった。吸着速度と吸着容量の両面から、T2 が最適温度となることが示されている。

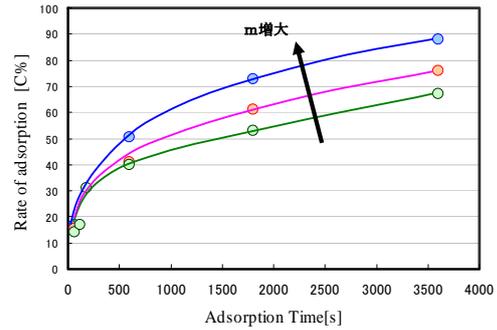


レブリン酸の吸着特性に対する温度の影響

また、図に示すように、吸着剤の吸着容積と水溶液中のレブリン酸量の比 (m [g/mL]) を変えると、m が大きくなると吸着容量は増大した。すなわち、吸着剤の使用量により、90~100% 近い吸着が可能であることがわかった。

この吸着剤は、グルコースなどの原料成分は吸着せず、レブリン酸とともに生成するギ酸も吸着することも明らかになった。

以上の結果から、本技術では水熱反応によ



レブリン酸の吸着特性に対する吸着剤量の影響

(m=吸着剤の細孔容積/水溶液中のレブリン酸量、吸着剤 X)

る生成物は蒸留法のようなエネルギー消費の大きい分離法によらず、吸着により効率的に分離回収可能であることがわかった。この吸着技術を用いることで、水熱反応によるバイオマス転化物の分離に投入するエネルギー量が大幅に削減できることが示された。

(4) レブリン酸の接触転化生成物の分離法

すでに記載されたように、レブリン酸の接触転化反応では水が脱離生成する。また、転化原料のレブリン酸は、少量の水を同伴した状態で吸着分離するため、接触転化反応器にも同伴水が供給される。このため、接触転化反応の生成物は水との分離が必要となる。本技術では接触反応の生成物はベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素やプロピレン、ブテンなどの気体炭化水素である。このため、生成物と水との分離は気液 2 層分離や、水相と油相の重力分離により行うことができる。油相中の各成分の分離精製は、通常の石油化学で用いられている方法で行うことができる。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 3 件)

① 筒井俊雄, 遠藤勇, 毛利雅裕美, 伊地知和也, “バイオマスから誘導される含酸素化合物のゼオライトによる化学原料化,” 化学工学会沖縄大会, 那覇市 (2008.8)

② Tsutsui, T., Endo, I., Ijichi, K., “A New Route for the Conversion of Biomass-Derived Intermediates into Petrochemicals for Biorefinery,” Chemical Reactor Engineering XI, Bilbao, Spain (2007.8)

③ Tsutsui, T., Ijichi, K., Endo, I., “Conversion of biomass derived intermediates into petrochemicals as a novel technology for

biorefinery,” 15th European Biomass
Conference & Exhibition, Berlin, Germany
(2007.5)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2件)

①名称： レブリン酸の製造装置、レブリン
酸の分離装置およびレブリン酸
から炭化水素を製造する装置

発明者： 筒井俊雄

権利者： 国立大学法人鹿児島大学

種類： 特許権

番号： 特願 2009-048421

出願年月日：2009年3月2日

国内外の別：国内

②名称： 芳香族炭化水素又はケトン化合物
を製造する装置

発明者： 筒井俊雄

権利者： 国立大学法人鹿児島大学

種類： 特許権

番号： 特願 2009-048439

出願年月日：2009年3月2日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

筒井 俊雄 (TSUTSUI TOSHIO)

鹿児島大学・工学部・准教授

研究者番号：60133097

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

伊地知 和也 (IJICHI KAZUYA)

鹿児島大学・工学部・教授

研究者番号：60041555