

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22333

研究課題名（和文）オンサイト触媒によるセルロース系バイオマスのケミカルリサイクリングへの挑戦

研究課題名（英文）Chemical recycling of cellulosic biomass by using on-site catalysts

研究代表者

河本 晴雄（Kawamoto, Haruo）

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：80224864

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：化石資源に頼らない持続可能な社会を実現するためには、地球上で唯一の再生可能な炭素資源であるバイオマスから材料・ケミカルスを製造する技術を今から確立しておくことは極めて重要である。本研究課題では、バイオマスの構成成分と結合した際のみ触媒機能を発揮するオンサイト触媒について検討し、スルホランを溶媒兼オンサイト触媒として利用することで、木質バイオマスの効率的な低分子ケミカルスへの変換の可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

プラスチックなどの材料、ケミカルスは現在石油に大きく依存している。石油が枯渇していく将来、これらの供給源としてバイオマスの利用が期待されている。また、大気中CO₂の上昇に起因する地球温暖化の問題を解決する上でもこのような取り組みは極めて重要である。熱分解やガス化などの熱化学変換は、バイオマスを変換する技術として極めて高い可能性を秘めているが、残念ながらまだ実用化には至っていない。本研究成果は、熱化学変換技術に新たな方法論（考え方）を提案する意味で学術的に重要である。

研究成果の概要（英文）：In order to realize a sustainable society that does not rely on fossil resources, it is extremely important to establish the technology to produce materials and chemicals from biomass, which is the only renewable carbon resource on the earth. In this research project, we investigated an on-site catalyst that exerts a catalytic function only when it is combined with a constituent of biomass. The use of sulfolane as a solvent, which can act as an on-site catalyst, has been proposed as an efficient way to convert woody biomass into low-molecular-weight useful chemicals.

研究分野：木材化学、バイオマス科学

キーワード：バイオマス セルロース リファイナリー オンサイト触媒 熱分解反応制御 無水糖生産 酸性触媒作用

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

木質バイオマスはセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンを主要構成成分として含んでおり、地球上に存在しているバイオマス資源の大部分を占める。したがって、再生可能な資源として極めて重要な位置づけにある。一方、木質バイオマスからの有用ケミカル生産については実用化されておらず、バイオエタノール、バイオプラスチックなどのバイオ燃料、バイオケミカルの製造は、資源量が少なく食糧と競合するデンプンや糖質に依存しているのが現状である。木質バイオマスを利用できるシステムを構築しない限り、デンプンや糖質では限界があり、木質バイオマスの利用技術の革新的な進展が求められている。

急速熱分解などの熱化学変換技術は、木質バイオマスからのケミカル生産において特に高い可能性を持つ変換方法として注目されている。しかしながら、主に化学工学の分野で研究開発が進められていることから、木質バイオマスの熱分解分子機構に着目した研究は極めて少ない。このような背景において、研究代表者は、20年に渡り木質バイオマスの分子レベルでの熱分解分子機構解明を進めてきた。その結果、現在、これらの分子機構を基盤とした応用研究が実施できる準備が整ってきたといえる。そこで本研究では、木質バイオマスの熱分解の新たな制御技術を提案することとした。

2. 研究の目的

研究代表者らの研究により、木質バイオマスを構成する成分の熱分解において、ラジカル開裂機構に先んじて非ラジカル(イオン)機構が重要な役割を果たしていることを明らかにしてきた。そこで着想したのが、非ラジカル機構を簡便な手法を用いて制御することができないかというアイデアである。例えば、酸性あるいは塩基性の触媒を用いることが考えられるが、熱分解が200-400の高温でなされることから、作用が強すぎるのが問題であった。そこで着想したのが、通常は中性であり、反応する時のみ触媒作用を示すような系が可能ではないかというアイデアである。具体的

には、図1に示すように、スルホランは中性の分子であるが、木質バイオマスの構成成分中の水酸基と反応してエステルを形成することで、亜硫酸のような構造が生成し、酸性触媒として機能するのではないかと考えた。そこで、本研究では、実験と理論の双方からこの可能性を実証することを目的とした。

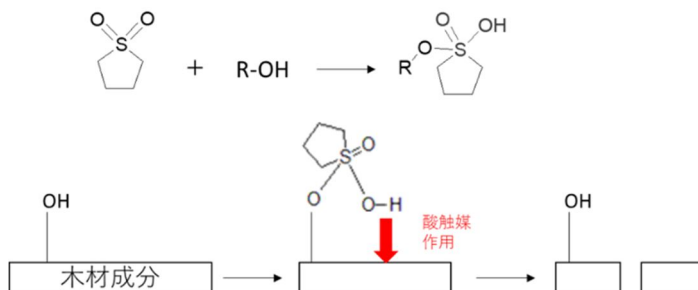


図1 スルホランに期待される、オンサイト触媒作用

3. 研究の方法

木質バイオマスとして、我が国で多量に植林されているスギ(針葉樹)を用いた。また、リグニンの反応性を検討するモデル化合物として、フェノール性および非フェノール性のエーテル型2量体モデル化合物を化学合成し、用いた。これらのモデル化合物の熱分解におけるスルホランの影響については、キューリーポイントインジェクター(日本分析工業社製 JCI-22)を用いた熱分解-ガスクロマトグラフ-質量分析計(Py-GC/MS)による評価と、窒素雰囲気下でのスルホラン中での熱分解と熱分解生成物の核磁気共鳴(NMR)スペクトル分析、GC/MS分析等を用いた化学構造解析により検討した。

また、スギ木粉(脱脂済)をスルホラン中で処理し、スルホラン可溶部と不溶部に分画し、それぞれの画分に含まれる成分を解析することで、スギの構成成分の分解・可溶化過程について検討した。また、赤外線イメージ炉を用いた残渣の急速熱分解を行い、無水糖の生成挙動について検討した。

4. 研究成果

(1) リグニンモデル化合物の反応性に及ぼすスルホランの影響

リグニン中に最も多く含まれるエーテル結合を含む2量体モデル化合物の熱分解における、スルホランの添加効果について検討した。エーテル構造は針葉樹では全ての結合様式の半分近くを占めており、開裂によりリグニン高分子鎖の低分子化が期待できる構造である。フェノール性2量体モデル化合物は、リグニンの末端構造のモデルであり、非フェノール性2量体モデル化合物は、エーテル結合で結合しているリグニン高分子鎖の中間ユニットのモデルである。

非フェノール性2量体モデル化合物を用いた検討では、環状GroB反応がスルホランの添加に

より促進されることが判明した。スルホランを用いない条件では、プロパン側鎖に存在する2つの水酸基間の水素結合から進行することが知られているが、スルホラン中でこの反応が促進される機構として、スルホランがエステルを形成することで環状 Grob 反応が促進される機構が提案された。また、スルホランを添加した場合のみ、エーテルの開裂生成物として 2-propen-1-one 誘導体を与えたが、その生成機構として、プロピル側鎖にスルホランがエステル結合した後に酸触媒が形成され、エーテルの開裂が起こる機構が提案された。

一方、スルホランを用いない窒素中での熱分解では 250 程度の比較的低温域から分解するフェノール性の 2 量体モデル化合物が、スルホラン中ではより高温の 300 においても安定に存在していることも判明した。したがって、ドライ条件の窒素中と比べて、スルホラン中ではリグニンの熱分解反応性が大きく変化していることが明らかになった。

(2) スルホラン中でのスギ木粉の熱分解

次に、スルホラン中でのスギ木粉の熱分解について検討した。目的は成分分離である。その結果、ドライ条件、窒素中での熱分解と比べて低温側の 330 で、スギ木粉が比較的短時間で熱分解することがわかった。330 で 5 分間熱分解することで得られたスルホラン可溶部と不溶部の化学構造を解析した結果、スギ木粉中のリグニンのほぼ全てがスルホラン可溶の生成物へと変換されていることがわかった。また、残渣 (収率 38 wt%) を加水分解して得られる糖はグルコースのみであり、ヘミセルロースであるグルコマンナンとキシランも除去されていることが判明した。このように、スルホランを用いることで、スギ木材をセルロース (残渣) とヘミセルロースおよびリグニン由来物 (可溶部) へと容易に分画できることが明らかになった。なお、スルホラン可溶部にリグニン由来のモノマー類およびヘミセルロース由来の無水糖類 (レボグルコサンとレボマンノサン) が含まれていることも明らかになった。

(3) スルホラン中でのスギ木粉熱分解残渣の急速熱分解

セルロースの急速熱分解により、グルコースの 1,6-無水物であるレボグルコサンが比較的多量に生成することが知られている。レボグルコサンは、光学活性なケミカル合成原料として利用できるとともに、加水分解を経て糖液を生成し、発酵などに用いることが可能である。そこで、スルホラン中でのスギの熱分解 (330 /5 分) で得られた残渣を赤外線イメージ炉を用いて急速熱分解したところ、収率よくレボグルコサンを与えることが明らかになった。

(4) 理論計算

スルホランと水とのコンプレックス形成反応について、Gaussian09 ソフトウェアを用いて検討した。その結果、その反応の活性化エネルギーは、35.9 kcal/mol と比較的高い値を示すことが判明した。これは、スギ木粉を用いた検討において、330 程度の温度域で熱分解が顕著に起こるようになった結果とよく一致する。すなわち、木材構成成分の水酸基とスルホランが反応してエステルを形成するためには、330 程度の比較的高温を要するものと考えられた。

また、スルホランと水との反応物に対して脱プロトン化のエネルギーを求めたところ、その値が酢酸とモノフルオロ酢酸との中間の値を示しており、スルホランと水のコンプレックスが酢酸より強く、モノフルオロ酢酸よりは弱い酸として働くことが示唆された。

これらの結果より、比較的高温域を要するが、スルホランが木材構成成分の水酸基とエステル結合を形成し、そのエステルが酸性触媒を示すことで、木材構成成分の熱分解・開裂が促進されることが実証された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Wang Jiawei, Minami Eiji, Asmadi Mohd, Kawamoto Haruo	4. 巻 67
2. 論文標題 Thermal degradation of hemicellulose and cellulose in ball-milled cedar and beech wood	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Wood Science	6. 最初と最後の頁 32
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1186/s10086-021-01962-y	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 Nomura Takashi, Mizuno Hinano, Minami Eiji, Kawamoto Haruo	4. 巻 14
2. 論文標題 Fast Pyrolysis of Cellulose by Infrared Heating	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Energies	6. 最初と最後の頁 1842 ~ 1842
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/en14071842	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6件（うち招待講演 3件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 丸一 泰子、南 英治、河本 晴雄
2. 発表標題 セルロースの急速熱分解糖化と糖化物の乳酸発酵性
3. 学会等名 第30回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野村 高志、南 英治、河本 晴雄
2. 発表標題 赤外線照射下でのセルロースの急速熱分解によるレボグルコサン生成
3. 学会等名 第30回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河本 晴雄
2. 発表標題 分子機構から改変する木質バイオマスの熱分解 ~新たな利用技術の創生を目指して~
3. 学会等名 京大テックフォーラム「2050年カーボンニュートラルに向けた新たな木質バイオマス戦略」(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Haruo Kawamoto
2. 発表標題 Fundamental characteristics of biomass pyrolysis to improve pyrolysisbased technologies
3. 学会等名 The 11th International Symposium of Advanced Energy Science -Research Activities on Zero-Emission Energy during the COVID-19 Peril- (第11回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム)(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Haruo Kawamoto
2. 発表標題 Molecular-based mechanism for developing thermochemical biomass conversion technology
3. 学会等名 The 4th Kyoto-Bordeaux International Symposium 2021, Energy Science, Topics on Materials Design for Sustainable Energy and Environment (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野村 高志、南 英治、河本 晴雄
2. 発表標題 赤外線加熱におけるセルロースの熱分解特性 (Thermal degradation characteristics of cellulose by infrared irradiation)
3. 学会等名 第71回日本木材学会大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------