

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：82105

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24380097

研究課題名(和文)セルロース系バイオマスからの新液体燃料バイオレプリネートの開発

研究課題名(英文)Production of Bio-levulinate from Cellulosic Biomass as a Liquid Fuel

研究代表者

山田 竜彦 (Yamada, Tatsuhiko)

独立行政法人森林総合研究所・バイオマス化学研究領域・室長

研究者番号：90353903

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,100,000円

研究成果の概要(和文)：セルロースから誘導可能なディーゼル油相当液体燃料としてのポテンシャルを持つ有用化合物として「バイオレプリネート」なる物質を見だし、検討を進めた。バイオレプリネートとは、糖の酸加水分解物により得られる有機酸である「レブリン酸」とアルコール類がエステル結合したレブリン酸エステル骨格を持った化合物である。種々の製紙スラッジやスギ木材を原料に用いたバイオレプリネートの製造を1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノールを用いて検討し、理論生成量の60～80%という高収率を達成した。

研究成果の概要(英文)：A simple method of producing bio-levulinates, which were expected to be useful alternative liquid bio-fuel or fuel additives, was studied. Bio-levulinates are ester compounds derived from alcohols and levulinic acid that is prepared from cellulosic biomass. Reactions were performed by refluxing alcohols such as 1-butanol, 1-pentanol, and 1-hexanol at their boiling points of 117, 138, and 157 °C, respectively, with sulfuric acid under atmospheric pressure. Although the process involved simple treatment under atmospheric pressure, the alkyl levulinate yield was quite high: 60-80% based on the hexose content of the cellulosic biomass.

研究分野：バイオマス変換化学

キーワード：バイオレプリネート バイオマス変換 セルロース 液体燃料

1. 研究開始当初の背景

本研究は、石油のケロシン留分に相当する液体燃料を、地上で最大量のバイオマスであるセルロースから一段の化学変換のみで直接製造する新規技術を提供するものである。我々は「バイオレプリネート」なるディーゼル燃料相当の化合物を、セルロースから直接高収率で製造する画期的新技術を検討している。バイオレプリネートはケロシン代替としてジェット燃料やディーゼル燃料等の液体燃料として展開できるだけでなく、MTBE (メタ-シラ-ブ 非E-テル) 等に替わる燃料添加剤としても利用できる可能性がある。バイオレプリネートはヘキソースの酸加水分解等で生成するレプリン酸とアルコールがエステル結合した化合物である。我々は、アルコール中の酸加溶媒分解という反応を応用すれば、セルロースのような多糖類からダイレクトにレプリン酸エステルが製造できる事を確認している。また、そのプロセスも、沸点の比較的高いアルコールを導入すれば、常圧下での簡易な1段の反応で達成できると考え、検討を進めている。本課題では、これを実用的な技術とするための手始めとして、製造方法に関する反応条件がバイオレプリネート製造に影響する要因やセルロースの分解反応について精査した。

2. 研究の目的

バイオレプリネートを間伐材や製紙スラッジ等の未利用セルロース系バイオマスから高収率で大量製造するための基盤技術を確立する。

3. 研究の方法

原料のセルロース系バイオマスとして、針葉樹クラフトパルプ、広葉樹クラフトパルプ、7社の製紙会社から提供された製紙スラッジ、アドバンテック製のセルロースパウダーを用いた。原料の化学組成分析においては、無機物については蛍光X線により元素分析を行い、有機物については、フェノール硫酸法による全糖分析及び、アルジトールアセテート法による構成糖分析を行った。

セルロース系バイオマスの加溶媒分解については、簡易な反応システムとして、常圧下での酸加溶媒分解を行った。反応媒体としてのアルコールは1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノールを使用した。

リフラックスコンデンサーを装着したフラスコに、セルロース系バイオマス、1-ブタノール等の反応媒体、硫酸を所定量仕込み、常圧下で加熱して沸騰させ、そのまま所定時間環流して保持した。反応後、ガラスフィルターで分離秤量し、仕込み量に対する残渣率を測定した。濾液中のブチルレプリネートの濃度をガスクロマトグラフで分析し評価した。

加えて、ブチルレプリネート製造においては、減圧濾過法で蒸留して精製する試験も試

行した。

4. 研究成果

(1) 原料の組成

図1に原料のセルロース系バイオマスのアルジトールアセテート法による構成糖分析の結果を示す。各製紙スラッジの糖以外の成分(「その他」として分類)のほとんどは、無機物で、A及びDについてはカルシウムの比率が大きく(Ca, A:72%, D62%)、B, C, E, F, Gについてはケイ素の比率が大きかった(Si, B:73%, C 64%, E:65%, F:53%, G:50%)。

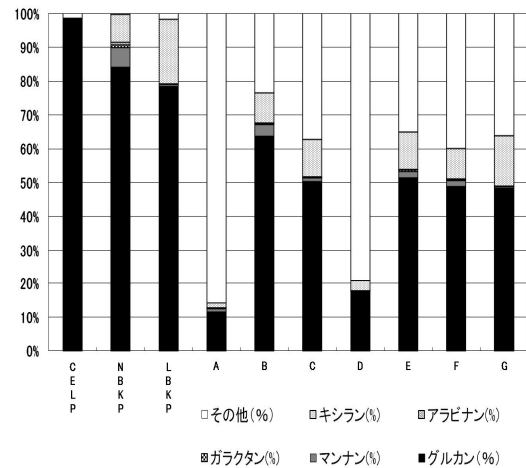


図1 各種製紙スラッジ (A ~ G社) と、N材及びL材クラフトパルプ (NBKP, LBKP) 及びセルロースパウダー (CELP) の構成糖分析結果

(2) ブチルレプリネートに関する試行

ここに記載するブタノール中の加溶媒分解とは、1-ブタノールに硫酸を加えたのみの反応媒体に、各種セルロース系バイオマスを加え、ブタノールの沸点(117)で環流したのみの処理である。セルロースパウダーを用いたモデル試験の場合、反応時間の増加に従い、徐々にブタノールへ溶解する物質に分解されて、残渣率を測定するとほとんど0となる。様々な反応条件を検討して、セルロースのブタノールによる加溶媒分解の条件は、20%硫酸下の3時間反応と見出した。

一方、リグニンや無機成分を含む各種セルロース系バイオマスにおいては、反応混合物を濾過した際に不溶残渣が生じる。図2に使用した各種セルロース系バイオマスの上記条件下の加溶媒分解の残渣率を示す。セルロースパウダーやクラフトパルプにおいては、ほとんど残渣が生じなかった。製紙スラッジからは残渣が生じたが、このほとんどは無機物で、カルシウムの割合が多いスラッジA及びDの残渣のほとんどは硫酸カルシウムであった。これは触媒として使用した硫酸によりスラッジ中の炭酸カルシウムが変化したものと考えられる。

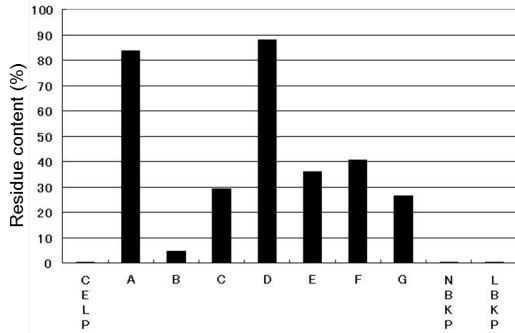


図2 各種製紙スラッジ(A~G社)と、N材及びL材クラフトパルプ(NBKP, LBKP)及びセルロースパウダー(CELP)のBuOH加溶媒分解の残渣率

図3にアルジトールアセテート法で糖分析したヘキソース量をベースとしたブチルレプリネートの生成率を示す。どのサンプルにおいても、一段の反応のみで、50~70%レベルの高収率なレプリネートの生成が確認された。この値は、前述したような加水分解反応においては、装置工学を駆使した多段リアクターで初めて達成できるレベルであり、ラボ実験における一段の酸加水分解反応では、グルコースを用いても40%程度のレプリン酸収率となる事を考慮しても、特筆すべき高収率と考えられる。

クラフトパルプにおいては、NBKPの方が高収率であったが、これは構成糖の差、すなわちヘキソース量の差に起因すると考えられる。なお、製紙スラッジAの収率が格段に向上したように見えるが、分析精度の問題(Aのスラッジ中には無機物が極端に多く、糖系成分の割合が極端に少ないため、収率が分析の精度に大きく左右される)と考えている。

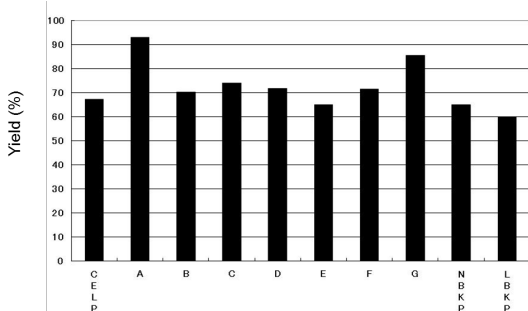


図3 原料中のヘキソース量をベースとした各種製紙スラッジ(A~G社)と、N材及びL材クラフトパルプ(NBKP, LBKP)及びセルロースパウダー(CELP)からのブチルレプリネートの生成率

(3) ブチルレプリネートの蒸留試験

セルロース系バイオマスを上記の方法で加溶媒分解した反応混合物から蒸留法によ

り実際にレプリネートを取り出す試験を行った。反応混合物には多量の未反応ブタノールと硫酸が含まれるが、水添加で水相とブタノール相に分離することを利用し、大部分の硫酸を水洗浄で除去した。ブタノール相から未反応のブタノール分等をロータリーエヴァポレーターを用いて除去した後、図4(A)の減圧分留装置を用いて試験を行った。ロータリーエヴァポレーターの処理においては、ブタノールと共に、ブタノール2分子がエーテル結合した副生成物であるジブチルエーテルの大部分も取り除かれるが、最初の留分として残留ジブチルエーテルが流出した(留分)。その後、安定的にブチルレプリネート留分が留出した(留分&)。これにより、セルロースから常圧1段の反応のみでブチルレプリネートをダイレクトに合成し、かつ、単純な分留処理で分離精製できる事が初めて実証された。

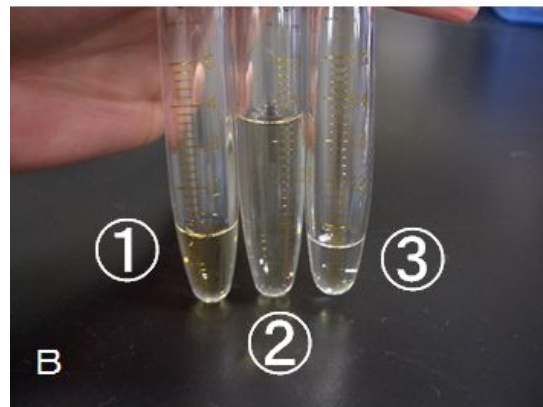


図4 ブチルレプリネートの分留試験(A)と留分(B) & ブチルレプリネート留分、ジブチルエーテル留分

(4) ペンチルレプリネート及びヘキシルレプリネートの調製試験

1 - ブタノールのかわりに、1 - ペンタノールもしくは1 - ヘキサノールを用いたセルロースパウダーの加溶媒分解試験を行った。当システムにおいては媒体の沸点で環流する事を特徴としており、反応温度は、1 - ペンタノールにおいては、138、1 - ヘキ

サノールにおいては 157 における環流処理とした。1 - ブタノールの場合と反応温度が異なるため、最適な硫酸添加量が異なり、1 - ペンタノール、1 - ヘキサノールの場合とも、20%の硫酸添加が経時的に良好な収率を示した。図5にその硫酸量 20%添加時における各アルコール媒体下での各レプリネートの生成率を示す。ブチルレプリネートの場合は前の段にも示すように、最適値は 30%で、20%の硫酸添加量は少ないため、その収率は緩やかに増加している段階である。一方、ペンチルレプリネートにおいては、経時的に収率が向上し、70%近辺を推移した。またヘキシルレプリネートにおいては短時間で収率向上したがその後低下した。これらの挙動は、当システムが媒体の沸点温度における常圧下環流処理であるためであり、反応温度の差が大きく影響している。現在の所、ペンチルレプリネートの生成に適する条件は硫酸 20%添加で反応時間 3 時間、ヘキシルレプリネートの場合は硫酸 20%添加で反応時間 1 時間と設定している。そして、これらの最適条件下における各種セルロース系バイオマスの加溶媒分解試験を行った。その結果、収率の傾向は、図3と図5に類似し、ペンチルレプリネートにおいては理論収率の 80%に達する高収率も達成した。

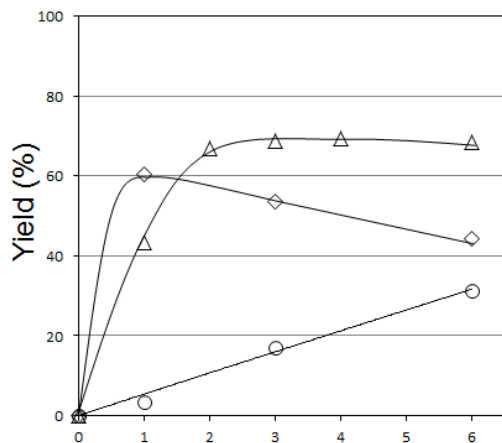


図5 同量の硫酸触媒添加下におけるブチルレプリネート(○)、ペンチルレプリネート(△)、ヘキシルレプリネート(◇)の生成挙動

(5) セルロース系バイオマスからのバイオレプリネート生成の反応メカニズム

アルコール系媒体中のセルロースの酸加溶媒分解は、セルロースの酸加水分解と類似したメカニズムと考えられている。レプリン酸骨格まで変換されるためには、まずセルロースの解重合と単糖の生成、そして脱水を伴う構造変化による 5 - ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) の生成とそれの開裂とギ酸の放出によるレプリン際の生成である。モノアルコール下での加溶媒分解の場合は、アルキルグルコシドと HMF 誘導体の生成

を経てモノアルコールのレプリン酸エステル (アルキルレプリネート) を産する。当課題内ではこれをバイオレプリネートと称し検討を進めている (図6)。

セルロースからレプリネートを誘導する最初の関門は、いかにセルロースを解重合し、単糖骨格まで分解するかにある。セオリーではセルロースを良く膨潤させ、セルロースの結晶構造を消失せしめ、効率よく β -グルコシド結合を分解することが重要となる。しかし、セルロースの解重合に焦点を絞った反応系は、解重合した糖の多くの副反応を誘発し、結果的にレプリネート収率の低下を引き起こす。そこで当技術では、後半の反応 (単糖ルフル系化合物 → レプリネート) に重点をおいたシンプルな変換技術の開発を行った。当課題で検討する加溶媒分解技術は、一段の簡易の反応を特徴としており、あえて親和性が高くない薬液の導入で高収率化を図った。すなわち、当研究では、ブタノール以上の高沸点のモノアルコール、またそれらの混合物を用いたセルロース系バイオマスの酸加溶媒分解反応を検討した。

加溶媒分解は反応媒体の種類を組み替える事で反応を制御する事ができるので、ブレンド等も考慮にいと更に微妙な反応条件のコントロールが可能になる。今回、極めて高い収率でのレプリネートを生産を実証した事はバイオマス変換利用における加溶媒分解反応の高いポテンシャルを強く示すものと考えている。

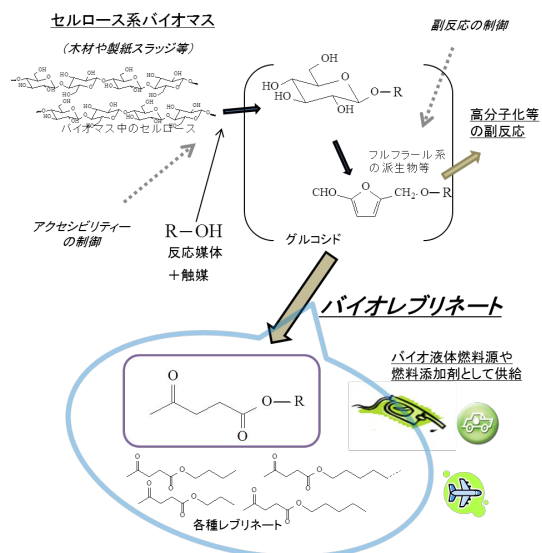


図6 セルロース系バイオマスからのバイオレプリネートの生成反応

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

Tatsuhiko Yamada, Mami Yamaguchi, Satoshi Kubo, Yukako Hishikawa, Direct Production of Alkyl Levulinates from

Cellulosic Biomass by a Single-Step Acidic Solvolysis System Under Atmospheric Pressure, Bioresources, 査読有、投稿中

Yukako Hishikawa、Mami Yamaguchi、Satoshi Kubo、Tatsuhiko Yamada、Direct preparation of butyl levulinate by a single solvolysis process of cellulose. Journal of Wood Science、査読有、59 巻、2013、179-182
DOI:10.1007/s10086-013-1324-8

山田竜彦、菱川裕香子、久保智史、山口真美、製紙スラッジの酸加溶媒分解によるバイオレプリネートの直接製造、第 79 回紙パルプ研究発表会、査読なし、66 巻、2012、1198-1200

〔学会発表〕(計 9 件)

Yukako Hishikawa、Mami Yamaguchi、Satoshi Kubo、Tatsuhiko Yamada、Preparation of butyl levulinate through the acid catalysed solvolysis of cellulose using a single reaction process、Abstracts of American Chemical Society: Division of Cellulose & Renewable Materials (2015)、2015.3.22-26、Denver、USA

Yukako Hishikawa、Mami Yamaguchi、Satoshi Kubo、Tatsuhiko Yamada、Preparation of butyl levulinate by a single solvolysis process of cellulosic biomass、International Symposium on Wood Science and Technology 2015、2015.3.15-17、東京

Yukako Hishikawa、Tatsuhiko Yamada、Satoshi Kubo、Mami Yamaguchi、Preparation of butyl levulinate through the acid catalysed alcoholysis of cellulosic biomass using a single reaction process、Abstracts of American Chemical Society: Division of Cellulose & Renewable Materials、2014.3.16-20、Dallas、USA

Mami Yamaguchi、Yukako Hishikawa、Satoshi Kubo、Tatsuhiko Yamada、Production of Bio-levulinate from Papermaking Sludge - Direct Production by Acid Catalyzed Solvolysis -、高機能素材活用産業創出フォーラム 2013、2013.9.13、紙産業技術センター、四国中央市

山田竜彦、セルロース系バイオマス由来の有用化合物と機能性リグニン材料の開発、筑波大学/生物材料グリーンプロセッシング研究グループ 第 1 回シンポジウム、2013.9.12、つくば

Tatsuhiko Yamada、Yukako Hishikawa、

Satoshi Kubo、Mami Yamaguchi、Direct Production of Bio-levulinate by Acid Catalyzed Solvolysis of Cellulose and Papermaking Sludge、The 17th International Symposium on Wood, Fibre and Pulp Chemistry、2013.6.12-14、Vancouver、Canada

Yukako Hishikawa、Mami Yamaguchi、Satoshi Kubo、Tatsuhiko Yamada、Preparation of butyl levulinate through the acid-catalyzed solvolysis of cellulosic biomass using a facile reaction process. the 3rd International Cellulose Conference(ICC2012)、2012.10.10-12、札幌

菱川裕香子、山口真美、久保智史、山田竜彦、セルロース系バイオマスからのレプリン酸ブチルの調製、セルロース学会第 19 回年次大会、2012.7.12-13、名古屋

山田竜彦、菱川裕香子、久保智史、山口真美、製紙スラッジの酸加溶媒分解によるバイオレプリネートの直接製造、第 79 回紙パルプ研究発表会、2012.6.19-20、東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 竜彦 (YAMADA, Tatsuhiko)
森林総合研究所・バイオマス化学研究領域・室長
研究者番号：9 0 3 5 3 9 0 3

(2) 研究分担者

菱川 裕香子 (HISHIKAWA, Yukako)
森林総合研究所・バイオマス化学研究領域・主任研究員
研究者番号：8 0 3 4 3 7 9 7

久保 智史 (KUBO, Satoshi)
森林総合研究所・バイオマス化学研究領域・主任研究員
研究者番号：5 0 3 9 9 3 7 5

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

山口 真美 (YAMAGUCHI, Mami)
愛媛県産業技術研究所紙産業技術センター・主任研究員