

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820345

研究課題名(和文) 分子内脱水・均質化と接触分解を組み合わせた高効率バイオオイルその場改質法の開発

研究課題名(英文) Combination of intramolecular dehydration and catalytic reforming as a method for conversion of bio-oil from cellulose to value-added compounds

研究代表者

工藤 真二 (KUDO, SHINJI)

九州大学・先端物質化学研究所・助教

研究者番号：70588889

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：セルロース由来の高付加価値化合物であるレボグルコセノンの新たな製造法として、セルロース熱分解の揮発性生成物を接触改質する方法を提案し、触媒の開発等を経てこれを実験的に示した。これは連続かつ高収率でレボグルコセノンを製造できる効率的な方法である。さらに、生成したレボグルコセノンを貴金属触媒を用いて水素化すると、次世代グリーン溶剤として期待されるジヒドロレボグルコセノンも製造できることも示した。これらの実験に付随して、ある種のイオン液体を混合したセルロースを熱分解すると、比較的低温でも高比表面積、高細孔容積をもつ炭化物が得られることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this research, we proposed a new method to produce high-value added cellulose derivative compound, levoglucosenone. The method was catalytic reforming of volatiles from cellulose pyrolysis using supported ionic liquid phase. Through development of the catalyst, we succeeded in the continuous and efficient production of levoglucosenone. Moreover, with further catalytic reforming of the produced levoglucosenone, it was possible to produce dihydrolevoglucosenone that was expected to be used as a new solvent. As an additional result, we found that the ionic liquid of this study can be used as a type of activation agent for the preparation of porous char from cellulose at low temperatures.

研究分野：化学工学、反応工学、触媒化学

キーワード：バイオマス セルロース 熱分解 イオン液体 触媒

1. 研究開始当初の背景

熱分解は、化石資源代替原料として期待されるバイオマスを最も簡便に分解する方法である。迅速な熱分解および生成物の急速な冷却は、熱分解中の架橋形成、生成物の重合、二次的分解といった気体・固体の生成につながる副次的な現象を抑制し、70~80%以上の収率でのバイオオイルと呼ばれる液生成物の製造を可能とする。バイオオイルは多種有機物の混合物であり液体燃料としての用途が主に期待されているが、液体燃料としては極めて低品位であり、その使用には大幅な改質が必要とされる。

他方、バイオマスの主要構成成分であるセルロースは、グリコシド結合によるグルコース高分子の集合体であり、単糖(グルコース)由来の高付加価値化合物に変換できる魅力的な物質である。セルロース迅速熱分解の主要生成物は、レボグルコサン(LGA)等の単糖およびオリゴ糖無水物の混合物(無水糖と総称する)であり、燃料にはならず、化成品原料としても有意性が低い。しかしながら、無水糖全体として高い収率を迅速熱分解が与えることを利用して、それらを選択的に有用化合物に変換することができれば、生産性の高い効率的なセルロース変換プロセスになる。

2. 研究の目的

本研究者は、以前の科研費研究(課題番号:24760631, 2012~2013)において、セルロースの熱分解に対するイオン液体(IL)の触媒作用に着目した研究を行った。スルホン酸系のILを含浸したセルロースを熱分解すると、LGAがさらに分子内脱水されたレボグルコセノン(LGO)が選択的に生成すること、それは熱分解の過程でILがセルロース中水酸基の分子内脱水およびグリコシド結合の開裂に触媒として働いたためであることを見出した(図1)。ILは熱的・化学的に安定であるため、残渣から完全に回収、再利用することが可能であった。しかしながら、この手法は急激にセルロースが揮発する迅速熱分解には適用できず、生産性の低い遅速熱分解でのみ効果的であった。

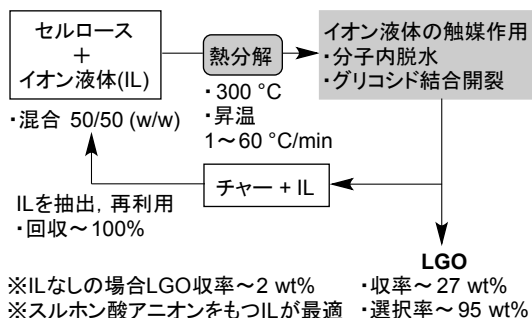


図1. イオン液体を含浸したセルロースの熱分解

本研究では、上の研究成果に着想を得て提案するセルロースから有用化合物を新たに製造する新手法(図2)を実験的に示すことを目標とする。提案手法では、グリコシド結合開裂と分子内脱水に対する触媒作用を有するILを担持した液-固触媒(SILP: supported ionic liquid phase)を固定層触媒として使用し、セルロース熱分解で生成する揮発性生成物に主成分として含まれる無水糖をLGOに変換、均質化する。第一の目標は連続的かつ高収率でLGOを生産する手法の確立である。LGOは特徴的な構造をもつ有機合成の出発原料として使用される化合物であるが、効率的な製造方法が存在せず、現状では極めて高価である。さらに、生成したLGOを別の固体触媒で改質し、他の有用化合物へ変換する。この場合、熱分解、無水糖からなる揮発性生成物の接触改質、LGOの接触改質の3段階の変換プロセスとなる。

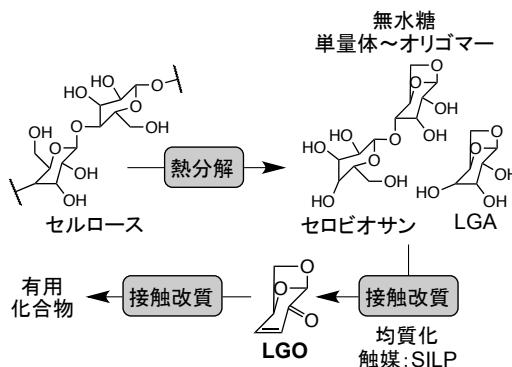


図2. セルロースの有用化合物への高効率変換 提案手法

3. 研究の方法

セルロース原料としては市販の微結晶性セルロースを用いた。SILPに用いるILには、図3(a)に示す[BMMIM]CF₃SO₃を使用した。さらに、触媒調製の際には比較として[BMMIM](CF₃SO₂)₂Nおよび[BMIM]Clも使用した。使用したILはすべて市販品であり、特別に前処理することなくそのまま実験に用いた。

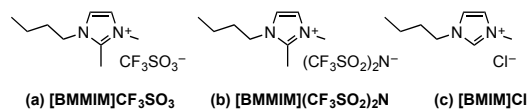


図3. 使用したイオン液体

SILPは図1に示す方法に従って調製した。“チャー+IL”がSILPに該当する。ただし、セルロースとILの混合比は図示ものに限らず、熱分解の最高温度、昇温速度、最高温度における保持時間はそれぞれ350 °C、5 °C/min、20 minとした。比較用触媒として、市販の活性炭(AC)とゼオライト(HZSM-5)を用いた。LGOの接触改質で使用したPd/Al₂O₃とPt/Al₂O₃は含浸法により調製した。

熱分解揮発性生成物の気相接触改質には、セルロース熱分解の昇温速度により異なる 2 つの反応装置を用いた。遅速昇温モード (Slow mode) では、0.5 g のセルロースを昇温速度 2 °C/min で 380 °C まで熱分解し、生成する揮発性生成物を 200 mL/min の N₂ で触媒層へ搬送した。迅速昇温モード (Fast mode) では、380 °C に保温した反応管内にセルロースを 40 mg/min で連続的に供給し、シリカウールでチャーと分離した揮発性生物を同様に搬送ガスで触媒層へ供給した。セルロースの供給時間は 30 min とした。揮発性生成物の接触改質は、SILP 0.3 g あるいは AC, HZSM-5 0.5 g を充填した触媒層で行った。LGO の接触改質は、SILP 触媒層の後段に設置した Pd/Al₂O₃ あるいは Pt/Al₂O₃ の触媒層 (0.5 g) で行った。この際の搬送ガスは 20% の H₂ を含む N₂ とした。接触改質の温度はいずれの場合でも 275 °C とした。

4. 研究成果

SILP は多孔質固体に IL を担持したものであり、一般的には触媒として金属錯体などを溶解した IL を用いるが、本研究では IL の触媒活性を利用するため、IL のみを担持した液-固触媒とした。SILP は、IL を溶剤に溶解、担体の存在下で溶剤を除去するのみでも単純に調製できる。本研究で、前節に示した特殊な調製法を用いた理由は、IL と混合したセルロースを熱分解すると、IL を保持した多孔質チャーが形成することが判明したためであり、これはそのまま SILP として使用することができる。

表 1 に、図 3 に示す IL (a)~(c) をセルロースに等質量混合、熱分解して調製したチャー (IL 除去後の固体残渣) の比表面積を示す。IL (a) および (b) を用いた時、高比表面積のチャーが得られた。IL の非存在下では同条件下でセルロースを熱分解しても多孔質チャーは得られない。この IL の効果は、熱的安定性で主に説明することができる。IL (a) と (b) は 350 °C 近くまで熱的に安定であるため、セルロースが熱分解し、チャーの構造が形成する際にソフトテンプレートとして働いたものと考えられる。IL (c) は熱的安定性がこれらに比べてはるかに低い。IL (a) は図 1 に示すような化学的な作用もおよぼすため、テンプレートとしての役割に加え、化学的賦活のような形でも多孔質チャーの形成に寄与したものと考えられる。

表 1. IL (a)~(c) を混合したセルロースの熱分解で得られたチャーの BET 表面積

IL	(a)	(b)	(c)
S_{BET} (m ² /g)	787	586	< 1

図 4 に、IL (a) の混合率を変えて調製したチャーの比表面積および細孔容積を示す。IL 混合率の増大に伴い、メソ孔 (S_{BJH} , V_{BJH}) およびマイクロ孔~マクロ孔 (S_{BET} , V_{total}) が増加し

たことがわかる。マイクロ孔 (S_{CO_2} , V_{CO_2}) も IL 混合率 9 wt% 程度までは増大した。これらの結果は、IL (a) が多孔質チャーの形成に寄与すること、およびテンプレートとして働くことを如実に示す。さらに、IL 混合率が大きい場合、マイクロ孔からマクロ孔まで備える階層的な細孔構造となっており、これは十分量の IL を担持するのに適した構造であるといえる。

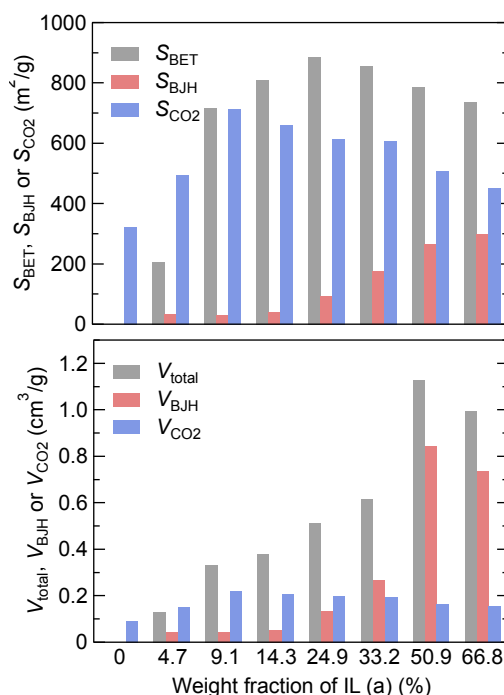


図 4. IL の混合率がチャーの細孔構造に及ぼす影響 (IL (a))

表 2. 接触改質試験に用いた SILP

SILP	SILP-(a)-1	SILP-(a)-2	SILP-(b)
IL	(a)	(a)	(b)
IL/cellulose mixing ratio (-, w/w)	0.33/0.67	0.5/0.5	0.5/0.5
IL/char ratio (-, w/w)	0.76/0.24	0.48/0.52	0.84/0.16
S_{BET} (m ² /g)	886	787	586
V_{total} (cm ³ /g)	0.51	1.12	0.48
S_{CO_2} (m ² /g)	616	576	502
V_{CO_2} (cm ³ /g)	0.20	0.19	0.16
IL/ V_{total} volume ratio (-, vol/vol)	0.58/0.42	0.68/0.32	0.89/0.11

表 2 に、熱分解揮発性生成物の接触改質に用いた SILP の組成を示す。極めて高い IL 含有量であるが、細孔容積が大きいため、粉体のように扱うことができる触媒である。なお、触媒調製時には最高温度での保持時間を 20 min としたが、15 時間程度まで延長した場合でも細孔構造に殆ど変化は無かった。

図 5 は IL (a) の熱的安定性を熱重量分析計 (TGA) で測定した結果である。IL (a) は比較的熱的安定性が高い IL であるが、それでも 300 °C を超える高温域では揮発あるいは分解が進行する。本研究の接触改質温度である 275 °C では進行の程度は低い、10 h 後には

3.5%の質量減少量となった。この傾向は雰囲気ガスとの接触面積がより広い SILP の場合ではより顕著になる。しかしながら、本研究では接触改質の試験時間が短いため、IL の揮発あるいは分解が試験結果に与える影響は無視小であるとした。なお、IL-(b)の熱的安定性は(a)よりも高い。

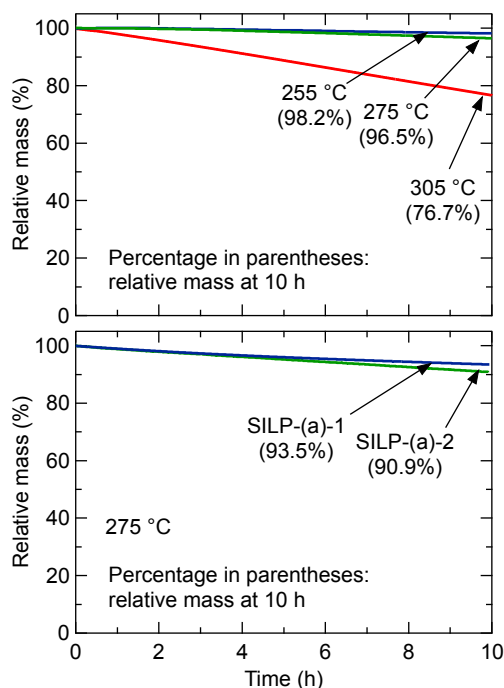


図 5. IL (a), SILP-(a)-1 および SILP-(a)-2 の TG 分析結果

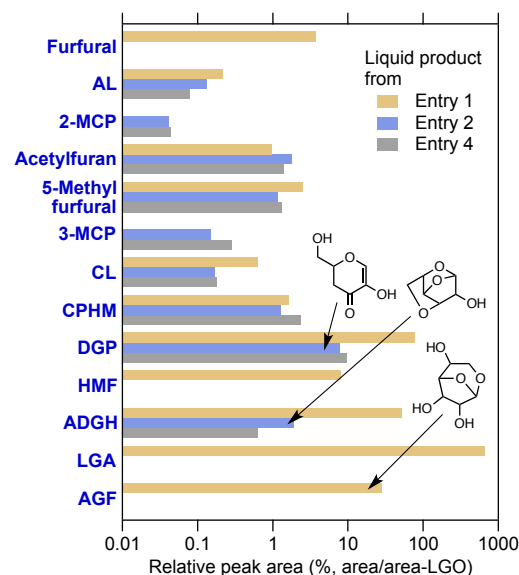
表 3. 熱分解揮発性生物の接触改質における LGA 収率および LGO 収率

Entry	Pyrolysis mode	Catalyst	Yield (%-C)	
			LGA	LGO
1	Slow	None	12.7	3.0
2	Slow	SILP-(a)-1	0	21.4
3 ^{a)}	Slow	SILP-(a)-1	0	19.0
4 ^{b)}	Slow	SILP-(a)-2	0	17.4
5 ^{c)}	Slow	SILP-(a)-2	0	20.2
6 ^{d)}	Slow	SILP-(a)-2	0	21.4
7 ^{e)}	Slow	SILP-(a)-2	3.9	18.6
8	Slow	SILP-(b)	0.9	4.4
9	Slow	AC	4.2	1.9
10	Slow	HZSM-5	2.2	2.9
11	Fast	SILP-(a)-1	22.6	1.0
12	Fast	SILP-(a)-1	0	31.6

^{a)} reforming at 300 °C and catalyst loading ^{b)} 0.4 g, ^{c)} 0.2 g, ^{d)} 0.15 g, ^{e)} 0.08 g.

表 3 に熱分解揮発性生成物の接触改質試験結果を示す。遅速昇温モード、迅速昇温モード、いずれにおいても触媒を使用しない場合の LGO 収率は極めて低く、主生成物は LGA であった。一方、SILP-(a)により改質した場合、期待した通りの生成物組成となり、LGO が主生成物であった。触媒中の IL 担持量、触媒量、反応温度などの条件を変更した試験も行った（表には一部のみを記した）が収率に

大きな影響はなかった。したがって、本試験で用いた改質条件は、揮発性生物中の LGO の前駆体となりうる成分全てを LGO へ変換するのに十分であったと考えられる。LGO 収率の最大値は迅速昇温モードの時に得られ、31.6 %-C であった。これは、図 1 に示す方法での LGO 製造に匹敵する収率であり、それが連続的な製造、すなわち効率的なプロセスにより得られたことになる。迅速昇温熱分解では、昇温過程における架橋形成が抑制されるため揮発性生成物収率が高くなり、したがって LGA 収率、ひいては LGO 収率が必然的に高くなったものと考えられる。



* (AL) α -angelicalactone, (2-MCP) 2-cyclopenten-1-one, 2-methyl-, (3-MCP) 2-cyclopenten-1-one, 3-methyl-, (CL) γ -crotonolactone, (CPHM) 2-cyclopentene-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-, (DGP) 1,4;3,6-dianhydro- α -D-glucopyranose, (HMF) hydroxymethylfurfural, (ADGH) 1,5-anhydro-4-deoxy-D-glycero-hex-1-en-3-ulose, (AGF) 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose

図 6. 液生成物の GC/MS 分析 : LGO のピーク面積に対する各成分ピーク面積の相対値

接触改質なしの試験における LGA と LGO の収率合計値は遅速昇温モードで 15.7 %-C であった。SILP-(a)による改質における LGO 収率は約 20 %-C であり、それと比べて高くなった。この差分は LGA 以外の LGO 前駆体となりうる成分に由来するものであるが、前駆体の候補としては、他の無水糖単量体と無水糖オリゴマーが挙げられる。図 6 は、液生成物の GC/MS 分析結果から得られた各成分のピーク面積の LGO のそれに対する相対値を示したものである。このうち無水糖単量体は DGP, ADGH, LGA, AGF が該当する。前者 2 つは改質後も残存しており、LGO の前駆体ではなかったことを示唆する。加えて、AGF は分子構造から鑑みて、LGO に変換することは容易ではない。つまり、LGA 以外の無水糖単量体は LGO の前駆体とはならないものと考えられる。したがって、無水糖オリゴマーがグリコシド結合の開裂を経て LGO に変換されたことが予想される。ただし、本

研究ではオリゴマーの分析を行っていないため、明確な証拠は示せていない。

本研究で試みた他の触媒は LGO の生成にほとんど寄与しなかった。IL (b)は、IL (a)と同様に疎水性を示す IL であるが、SILP-(b)による改質の LGO 収率は低く、これは IL の化学的性質、すなわち触媒的作用が重要であることを示す。AC や HZSM-5 などの固体触媒では、活性点上にコークが析出し、触媒活性が失われる。SILP でも同様にコークが析出する（反応試験後の質量増加から明らかであった）が、この場合の活性点は IL 相であり、コークは担体上に析出するため、触媒の活性は実質的に損なわれない。これは、このような反応系に SILP を用いることの利点のひとつである。

次に、接触改質で生成した LGO をさらに改質して他の有用物質に変換する試験を試みた。ここでは搬送ガスとして、20%の H₂ を含む N₂ を用いた。二段目の改質に Pd/Al₂O₃ を用いた試験における液生成物の GC/MS クロマトグラムを図 7 に示す。SILP-(a)-1 のみを用いた場合、H₂ 存在下の改質でも LGO が主成分となり、収率も表 3 に示すものと同等であった。一方、Pd/Al₂O₃ の改質を経た場合の主要ピークは LGO と異なる位置に現れ、NIST 08 MS Library では同定できない化合物であった。MS スペクトルの最大値が m/z = 128 であったことから、LGO (分子量 126) の二重結合が水素化された化合物ではないかと予想された。文献調査で該当する化合物が判明し、生成物の ¹³C NMR 分析を行ったところ、スペクトルが一致した(図 8)。これは、dihydrolevulugocosenone (dihydro-LGO) という、豪州 Circa 社が Cyrene という名前で最近商品化した化合物である。

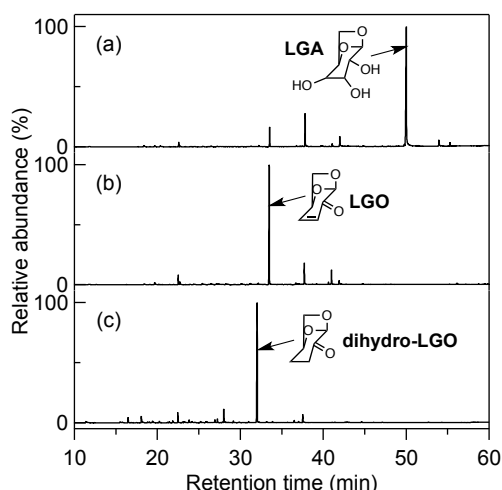


図 7. 液生成物の GC/MS クロマトグラム：接触改質 (a) なし、(b) SILP-(a)-1、(c) SILP-(a) + Pd/Al₂O₃

同社を含む研究グループの報告 (Sherwood et al. *Chem. Commun.* **50** (2014) 9650) によると、dihydro-LGO は極性非プロトン性溶剤として、

NMP, DMF, スルホランなどと同等の性能を示す。さらに、窒素や硫黄原子を含まず、変異原性を持たない。環境問題の観点から汎用の極性非プロトン性溶剤の利用が難しくなりつつ有る昨今において、dihydro-LGO はバイオマス由来のグリーン溶剤として利用できる可能性がある。Circa 社は最近、トン/年スケールの dihydro-LGO 製造プロセスの商用運転を開始した。同プロセスでは、鉍酸を含有したスルホランを含浸したおがくずの熱分解で LGO を製造し、これを水素化して dihydro-LGO に変換する。一方、本研究で提案する手法は、溶剤や酸を使用する必要がなく、単一プロセスで dihydro-LGO まで変換できるため、現状では極めて高価な本化合物の低コスト化を実現できる可能性がある。

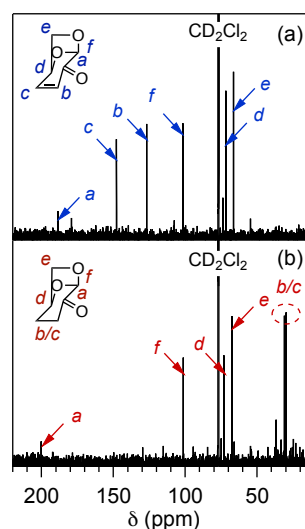


図 8. 液生成物の ¹³C NMR スペクトル (CD₂Cl₂ 抽出物)：接触改質 (a) SILP-(a)-1、(b) SILP-(a)-1 + Pd/Al₂O₃

表 4. 熱分解揮発性生成物の二段階接触改質における LGA, LGO, dihydro-LGO の収率

Entry	Catalyst	Yield (%-C)		
		LGA	LGO	Dihydro-LGO ^{a)}
13	SILP-(a)-1	0	19.0	0
14	SILP-(a)-1 + Pd/Al ₂ O ₃	0	0	10.2
15	SILP-(a)-1 + Pt/Al ₂ O ₃	0	0	5.1

^{a)} semi-quantitative analysis

表 4 に dihydro-LGO の収率を示す。ただし、研究実施当時では標準試料が入手困難であったため、LGO 標準試料の分析から得た検量線を用いて半定量値として収率を求めた。二段階目の接触改質なしの場合の LGO 収率と比べ、Pd/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ いずれの接触改質における dihydro-LGO の収率も低くなった。これは副反応により LGO が過分解したことを示唆する。実際に、GC/MS 分析においてテトラヒドロピラン類や有機酸が検出された。これらは二段階目の接触改質なしのときには検出されなかった、あるいは無視小であった。他の貴金属を含浸した触媒を用いた試験も

行ったが、本研究の範囲内では、Pd/Al₂O₃が最も良い性能を示した。改質温度を低温化すると収率が向上する可能性があるが、LGOの沸点を考慮して、本研究では275℃での試験しか実施していない。

以上、本研究では、セルロース熱分解の揮発性生成物のSILPを用いた接触改質によりLGOを、さらに貴金属担持触媒を用いた接触改質による水添でdihydro-LGOを製造可能であることを示した。本手法は、溶剤や酸などを必要とせず、かつ連続的にそれらを製造できる点で優れる。一方、本研究ではLGOの収率50%-Cを目標としていたが、達成することはできなかった。熱分解で生成するLGOの前駆体となるLGAなどの無水糖の収率が低かったことが原因である。したがって、LGO収率の向上を目指すためには熱分解の反応操作を改善することが先決であり、加えて生成物を劣質なしに触媒層へ供給する反応器の設計も必要となる。これらをクリアすれば、極めて効率的なLGOおよびその派生物の製造プロセスを構築できるものと考えられる。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計6件)

- ① 工藤 真二 「熱分解ではじまるセルロースの変換化学」セルロース学会西部支部セミナー, 九州国立博物館 (福岡県, 太宰府市) 2015. 11. 20
- ② 工藤 真二, 後藤 希, 則永 行庸, 林 潤一郎 「セルロース熱分解揮発性生成物の二段階接触改質によるグリーン溶剤製造」芝浦工業大学 豊洲キャンパス (東京都, 江東区), 2015. 3. 19-3. 21
- ③ Shinji Kudo, Taro Yokoyama, Nozomi Goto, Koyo Norinaga, Jun-ichiro Hayashi. “Catalytic reforming of volatiles from cellulose pyrolysis using supported ionic liquid phase catalyst for productions of levoglucosenone and its derivative”, 3rd International Symposium on Green Chemistry, La Rochelle (France), 2015. 5. 3-7
- ④ Shinji Kudo, Kento Yamasaki, Koyo Norinaga, Jun-ichiro Hayashi. “Preparation of porous char from cellulose through chemical activation using ionic liquid”, The 3rd Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology, Kanchanaburi (Thailand), 2014. 12. 21-23
- ⑤ 工藤 真二 「イオン液体を使ったセルロースの触媒的熱分解とその展開」化学工学会 エネルギー部会炭素系資源利用分科会 第

1 回炭素系資源の利用に関する勉強会, 九州大学 筑紫キャンパス (福岡県, 福岡市), 2014. 9. 16

- ⑥ 工藤 真二, 横山 太郎, 則永 行庸, 林 潤一郎 「セルロース熱分解揮発性生成物の接触改質によるレボグルコセノン製造」第23 回日本エネルギー学会大会, 九州大学 箱崎キャンパス (福岡県, 福岡市), 2014. 7. 19-20

6. 研究組織

(1) 研究代表者

工藤 真二 (KUDO, SHINJI)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号: 70588889