

戦略的創造研究推進事業(ALCA)
技術領域(プロジェクト名)「バイオマスの化成品化
およびポリマー化のための高効率生産プロセスの
開発」
課題名「天然多環芳香族からの単環芳香族
の単離・製造技術開発」

終了報告書

研究開発期間 平成 24年 10月～令和 2年 3月

研究開発代表者:増田隆夫
(北海道大学大学院工学研究院、教授)

○報告書要約（和文）

研究開発代表研究者：北海道大学 教授 増田 隆夫

研究開発課題名：天然多環芳香族からの単環芳香族の単離・製造技術開発

1.研究開発の目的

木質系・草本系バイオマスを構成するセルロース、ヘミセルロース、リグニンを成分分離し、リグニンを中心に各成分を、石油化学品を含む有用化学物質に転換する技術を開発する。成分分離と各成分の用途開発を両輪で取組むことにより、合理的なバイオマス全量資源化システムを提案する。

2.研究開発の概要

(1)内容:

木質系・草本系バイオマスの水／1-ブタノール混合溶媒を用いたオルガノソルブ処理により、1-ブタノール可溶性リグニン、水可溶化ヘミセルロース由来糖、固体セルロースへの精密な成分分離を行った。

可溶性機構の解析、処理条件最適化のため、可溶性リグニンの平均分子構造の解析法を確立した。得られた可溶性リグニンは、幅広い分子量分布を示すため、分子量の観点から軽質、中質、重質成分に分画し、各分画成分に適した用途を開発した。軽質リグニンは、オリゴマー成分を多く含むため、触媒反応によるフェノール類の回収を検討し、中質リグニンについては、樹脂添加剤等として利用した。水相中に回収されるヘミセルロース由来糖は、濃縮操作の後、付加価値の高いア릴化合物、ジオール類等への物質変換を行った。固体セルロースについては、その糖化性を確認した。

(2)成果:

脱リグニン過程に関し、未反応核モデルを構築し、反応速度解析を行った。セルロース層内での可溶性リグニンの拡散が、可溶性速度の支配的因子であることを見出した(北大 G)。

可溶性リグニンの3級、4級芳香族炭素のNMR化学シフトから側鎖の置換パターンを推定し、候補となる骨格の組み合わせを推定する芳香環骨格解析支援プログラムを作成した(産総研 G)。

水熱処理→水／BuOH処理の2段処理を開発した。水熱処理時にヘミセルロースが可溶性単糖を含む水溶液として回収されるため、水／BuOH処理で得られるBuOH相へのヘミセルロース由来成分の混入が抑制され、より高度な成分分離を達成した(北大・出光 G)。

可溶性リグニンの分画操作の連続化に向けて、途中での固体ハンドリングのない、簡素化されたプロセスを開発した。従来の溶剤分画法と同様に分子量に応じた分画が成された(出光 G)。

可溶性リグニンの接触分解において、酸化鉄系触媒とゼオライト触媒の物理混合物を用いることで、各々を単独で用いるより、フェノール類収率が大きく増加した(北大 G)。

ヘミセルロース由来糖から誘導可能なポリオールを用い、固体触媒を用いた脱水反応、水素化脱酸素反応により、付加価値の高いア릴化合物、ジオール類をそれぞれ得た(東工大 G)。

成分分離処理をベンチスケールで実施し、ラボスケールでの試験と同等の結果が得られた。また、得られた固体セルロースの酵素糖化試験を行い、90%を超える糖化率を確認した(出光 G)。

(3)今後の展開:

本研究を通じて、バイオマス全量利用を指向した成分分離、各成分の物質変換と利用法に関する基盤技術を確認した。さらに、脱リグニン過程をエンジニアリング的に明らかにし、スケールアップ試験を実証した。

市場動向に柔軟に対応できるよう、各成分から得られる製品の高付加価値化に継続して取組み、プロセス全体の経済性を高めるとともに、バイオマス各成分のユーザー、バイオプロセスとの連携を進める。

○Report summary (English)

Principal investigator: Hokkaido University, Professor Takao Masuda

R & D title: Development of technique for production of mono-aromatic chemicals from poly-aromatics in nature

1. Purpose of R & D

Separation technique of woody and herbaceous biomass into cellulose, hemicellulose and lignin, and conversion method of each component with a focus on lignin into useful chemicals including petrochemicals is developed. Reasonable system of total biomass utilization is proposed based on researching both biomass separation and each component utilization.

2. Outline of R & D

(1) Contents:

Woody and herbaceous biomass was precisely separated into dissolved lignin in 1-butanol phase, hemicellulose-derived sugars in water phase and solid cellulose through organosolv treatment using water/1-butanol solution.

Analytical method of average molecular structure of dissolved lignin was established for investigation and optimization of the organosolv. Dissolved lignin was fractionated into light, medium and heavy fractions based on its molecular weight, and utilization of each fraction was developed. Catalytic reaction of light fraction was conducted for recovering phenols, and medium one was used for polymer additives and so on. Hemicellulose derived sugars in water phase were converted into value-added ally compounds and diols after concentrating sugars content. Solid cellulose was converted into glucose, and its saccharification efficiency was confirmed.

(2) Achievements:

- Unreacted-core model was built up for analysis of reaction kinetics of delignification. The result revealed that the dominant factor of delignification rate was diffusion of dissolved lignin within cellulose layer. (Hokudai Gr.)
- Support program for analysis of aromatic ring framework of dissolved lignin was developed, in which substitution patterns of side chain structure were estimated by NMR chemical shift of tertiary and quaternary aromatic carbon of dissolved lignin, and the candidates of framework combination could be assumed. (AIST Gr.)
- Two-step treatment was developed, in which water/BuOH treatment was followed by hydrothermal treatment. Because contamination of hemicellulose-derived compounds into BuOH phase during water/BuOH treatment was suppressed due to hydrothermal one, two-step process achieved more advanced biomass separation than one-step by water/BuOH. (Hokudai and Idemitsu Gr.)
- A simplified process for fractionation of dissolved lignin without handling solid component was developed for continuous operation. (Idemitsu Gr.)
- Catalytic reaction of dissolved lignin over mixed catalysts of $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ and zeolite greatly improved the yield of phenols as compared with the reaction using each catalyst alone. (Hokudai Gr.)
- Polyols, which were able to be induced from hemicellulose-derived sugars, were converted into the value-added allyl compounds and diols through dehydration and hydrodeoxygenation reactions using solid catalysts, respectively. (Tokyo Tech Gr.)
- Separation technique was applied to a bench-scale test. Equivalent result to lab scale study was attained. Enzymatic saccharification of solid product was conducted and over 90% of saccharification rate was obtained. (Idemitsu Gr.)

(3) Future developments:

Base technology for biomass separation and conversion and utilization of each component was established with aiming for its total utilization. Delignification mechanism was also revealed from the view point of reaction engineering, and the scale-up test was successfully demonstrated.

We will continuously investigate the enhancement of each component value to be able to deal with market trend flexibly, which leading to develop economic efficiency of whole process. In addition, collaboration with user companies of each component and bio-process needs to be proceeded.