

研究報告書

「木質バイオマスの全炭素成分有効利用を目指した触媒化学変換技術の開拓」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 25 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究者: 山口 有朋

1. 研究のねらい

二酸化炭素排出量削減や化石資源の枯渇・価格の高騰に対応した循環型社会構築のために、再生可能資源から有用物質の製造が世界的に求められている。特にバイオマスは炭素資源であり、現在化石資源から作られているプラスチックの代替化学品を製造可能なことからバイオマスの利活用技術の開発が求められている。また、食物との競合を避けるために非可食性バイオマスであるリグノセルロース(木質バイオマス)から有用物質に変換する技術開発が重要である。リグノセルロースは、セルロース・ヘミセルロース・リグニンから成り立ち、それぞれを全く変性させずに分離することは困難である。本研究では、木質バイオマスを反応物として利用し、セルロース・ヘミセルロース・リグニンのすべての炭素成分からプラスチックや医薬品の原料を製造する触媒化学変換技術の確立を目指した。木質バイオマスの全炭素成分をバイオプラスチック原料へと変換可能になり、植物が成長の際取り込んだすべての二酸化炭素を資源化することが可能となる。

セルロース・ヘミセルロースは、多糖類であり、加水分解(糖化)による糖を経由した有用化学物質への変換反応が報告されている。一方、リグニンは芳香族化合物がランダムに重合した高分子であるが、分解による有用化合物製造は現状では非常に難度が高い。本研究では木質バイオマスの成分を分離する前処理過程を省き、固体触媒を用い木質バイオマスを反応物として反応条件を逐次的に変えて変換反応を行い、すべての炭素成分を有用物質へ変換することを目指した。セルロース・ヘミセルロースから糖アルコール、さらにリグニンから芳香族化合物への変換反応を多段階の反応条件で行い、木質バイオマスを有用物質へ変換する触媒反応技術の開発を検討した。さらにリグニン分解反応後には、固体触媒のみを固体として回収し、触媒の再利用を検討した。

2. 研究成果

(1) 概要

木質バイオマスを反応物として、まず木質バイオマスに含まれるセルロースおよびヘミセルロースを糖アルコールに変換することを検討した。スギに炭素担持白金触媒(Pt/C)と水素を加え、反応温度 190 °Cで反応させることにより、ソルビトールやキシリトールなどの糖アルコールに変換可能であることを明らかにした(論文1)。固体残渣として、担持金属触媒とリグニンが残存した。本反応系は、ユーカリやバガスにも適用できることを見出した(論文3)。得られたソルビトールやマンニトールは、高温にすることにより、酸を添加せずに、機能性高分子原料となるイソソルビドやイソマンニドへ変換可能であることを明らかにした(論文2、論文4)。

リグニンのモデル化合物としてジフェニルエーテルやベンジルフェニルエーテルを利用して、

担持金属触媒を用い 400 °Cで反応させることによりエーテル結合の水素化分解反応による切断が可能であることを見出した。

スギに含まれるセルロースおよびヘミセルロースを糖アルコールに変換後の固体残渣(主に担持金属触媒とリグニン)を 400 °Cで処理することにより、リグニンの分解反応が進行し、ベンゼン、フェノール、トルエン、エチルベンゼンなどが得られた(特許1)。固体として担持金属触媒のみが残存し、この触媒は、再び木質バイオマスの変換反応に同等の活性を示し、再利用可能であることが分かった。

以上の結果をまとめると、担持金属触媒を利用し、木質バイオマスに含まれるセルロース・ヘミセルロースは糖アルコールに変換し、リグニンは芳香族化合物に変換可能であることを見出した。

(2) 詳細

・テーマ A 「セルロース・ヘミセルロースの水素化分解反応」

本研究の最終目標である、木質バイオマスそのものを反応物としてセルロース・ヘミセルロース・リグニンのすべてを逐次的に有用化学物質に変換する(図 1)ために、まず、テーマ A として多糖類であるセルロース・ヘミセルロースの水素化分解反応による糖アルコール生成を検討した(図 1 Step 1)。

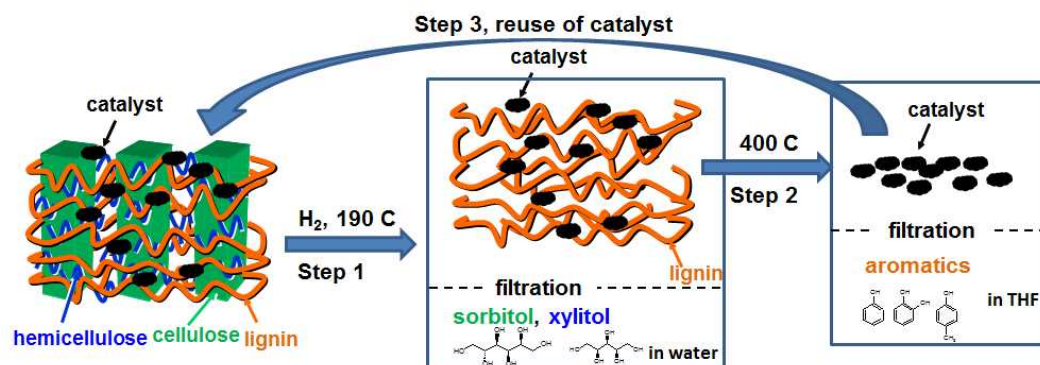


図1 木質バイオマスの全炭素成分有効利用

従来、セルロースを反応物として、水素化分解反応によるソルビトール生成が報告されているが、本研究では、スギ(針葉樹)を反応物として、スギに含まれるセルロースおよびヘミセルロースを糖アルコールに変換することを検討した。反応温度 190 °Cで炭素担持白金触媒(Pt/C)と水素を用いることにより、収率62%でソルビトールやキシリトールなどの糖アルコールに変換可能であることを明らかにした(収率は元のバイオマスに含まれている糖を基準に計算)(論文1)。ユーカリ(広葉樹)、バガス(草本)を反応物としても、同様に糖アルコールへの変換反応が可能であることを明らかにした(論文3)。本反応後の固体残渣には、担持金属触媒とリグニンが残存することを見出した。

また、得られた糖アルコールをより高付加価値な有用化学物質へ変換するために、ソルビトールやマンニトールの糖アルコールの脱水反応を行った。糖アルコールの水溶液を 250 °C程度的高温にすることにより、酸を添加せずに、機能性高分子原料となるイソソルビドやイソマ

ンニドへ変換可能であることを明らかにした(論文2、論文4)。

・テーマ B 「リグニンの分解反応」

リグニンは、芳香族化合物がランダムに重合した高分子である。リグニンの分解反応を実現するために、ジフェニルエーテルやベンジルフェニルエーテルをリグニンのモデル化合物として選定し、その分解反応を検討した。最終目標である木質バイオマスの全炭素成分有効利用を実現するために、リグニン分解反応の触媒として、セルロース・ヘミセルロースの水素化分解反応にも活性を示す Pt/C などの担持金属触媒を用いた。水を反応溶媒として、ジフェニルエーテル、担持金属触媒を 400 °C で処理すると、水素ガスを添加していないにもかかわらず、エーテル結合で水素化分解反応が起こり、フェノールとベンゼンの生成が進行することを見出した。水素ガスを利用して、均一系触媒あるいは不均一系触媒でリグニンモデル化合物中のエーテル結合の水素化分解反応による切断は報告されているが、本研究では水素ガスを導入しない水素化分解反応であり応用面でも興味深い。用いる担持金属触媒の金属種により生成物の分布が異なることが分かり、リグニン分解反応へ応用できる可能性を提示した。

・テーマ C 「木質バイオマスの全炭素成分変換反応」

スギを反応物として、スギに含まれるセルロースおよびヘミセルロースを糖アルコールに変換(テーマ A、図 1 Step 1)した後の固体残渣として、担持金属触媒とリグニンが残存する。また、テーマ B においてリグニンモデル化合物と担持金属触媒を用いて、リグニンモデル化合物の分解が進行する反応条件を見出した。そこで、テーマ A の固体残渣(担持金属触媒とリグニンを)、テーマ B で見出した反応条件(400 °C)で処理することにより、リグニンの分解反応を検討した(図 1 Step 2)。反応後の反応容器内物を有機溶媒で回収・ろ過すると、固体として担持金属触媒のみが残存することが分かった。つまり、リグニンの分解反応が進行し、有機溶媒にほぼすべて溶解した。有機溶媒中のリグニンからの生成物として、ベンゼン、フェノール、トルエン、エチルベンゼンなどが得られた(特許1)。スギに含まれるセルロース・ヘミセルロースは糖アルコールに変換し、リグニンは芳香族化合物に変換可能であることを見出した。

リグニン分解反応後に回収した担持金属触媒が再利用可能であるか検討した(図 1 Step 3)。回収した担持金属触媒に新たにスギを導入して、再び 190 °C でセルロース・ヘミセルロースの水素化分解反応を行い、触媒が再利用可能であることが分かった。

3. 今後の展開

本研究により、担持金属触媒を用いて、木質バイオマスのセルロース・ヘミセルロースから糖アルコール、さらにリグニンから芳香族化合物への変換反応を多段階で実現できることを見出した。さらに担持金属触媒は再利用可能であることが分かった。本研究で実施した実験室レベルの反応系では非常に興味深い結果が得られたが、非常に小スケール(グラム単位)で実施したものである。本技術を社会実装に結び付けるためには、生成物の単価と製造コストを考慮した上で、どのようなプロセスでスケールアップが可能であることを明確にする必要がある。また、本研究では、木質バイオマスの前処理としてボールミルを使用した。より低コストで大量のバイオマスの前処理が実現できる手法の開発も必須である。

汎用基礎化学品より高付加価値な機能性高分子原料が製造可能となれば、バイオマスを利用した新化学産業創出の実現が近づく。高分子合成の専門家と連携して、木質バイオマスから製造可能な化学物質を選定し、その化学物質製造の選択性・収率向上へ向けた取り組みが必要である。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

木質バイオマスの全炭素成分を有用化学物質に変換することを目的に研究を開始し、本研究では、セルロース・ヘミセルロースから糖アルコール、さらにリグニンから芳香族化合物への変換反応を逐次的に実施できることを明らかにした。さらに触媒の再利用も可能であり、当初の目的はおおむね達成したと考えている。セルロース・ヘミセルロースの水素化分解反応においては、様々なバイオマスで収率 70%を超える糖アルコールの生成に成功した。リグニンの分解反応においては、リグニンのモデル化合物を用いた分解反応を実施し、水素を添加していないにもかかわらず、水素化分解反応が進行するという科学的にも興味深い現象を見出し、リグニン分解反応に最適な条件を明らかにした。木質バイオマスの全炭素成分変換反応においては、木質バイオマスに含まれるセルロース・ヘミセルロースは糖アルコールに変換し、その残渣中のリグニンは芳香族化合物に変換可能であることを見出し、特許出願を行った。木質バイオマスから、よりフェノール類を選択的に製造する方法も見出し、民間企業との共同研究を開始するに至った。研究レベルでは非常に意義のある結果が得られたと考えるが、今後この研究を実用的な技術として磨く必要がある。

研究実施体制は、学生がいない研究環境の中、研究補助員の雇用により実験がスムーズに進行し、予算がきわめて効率的に利用できた。本さがけ予算で購入した装置は、研究進捗に大いに役に立った。

JST さきがけ SciFoS (Science For Society) 活動に参加する機会をいただき、複数の企業に訪問を行い、自身の研究の社会的な価値を見直すいい機会となった。

本さがけ研究を実施する中で、民間企業との共同研究に至った。新たな木質バイオマスの全炭素成分変換の技術を開発するとともに、社会実装へ向けて全体のプロセス設計を遂行していきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

山口氏は、固体触媒を用いた化学変換により、木質バイオマスの全炭素成分をプラスチック原料などの有用化学物質へと変換する技術の開発を目指して、研究を進めた。その結果、セルロース、ヘミセルロース、リグニンのすべてを2段階の触媒反応プロセスで有用化合物に変換する新しい触媒と反応技術を開発したことは、評価できる。今後は、省エネルギー化、低コスト化に関する開発研究を企業とともに進め、LCAを考慮しても成り立つ合理的な技術としてゆくことを期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. A. Yamaguchi, O. Sato, N. Mimura, Y. Hirotsuki, H. Kobayashi, A. Fukuoka, M. Shirai, Direct Production of Sugar Alcohols from Wood Chips using Supported Platinum Catalysts in Water, *Catalysis Communications*, 2014, 54, 22–26.
2. A. Yamaguchi, O. Sato, N. Mimura, M. Shirai, Intramolecular Dehydration of Mannitol in High-Temperature Liquid Water without Acid Catalysts, *RSC Advances*, 2014, 4, 45575–45578.
3. A. Yamaguchi, O. Sato, N. Mimura, M. Shirai, Catalytic production of sugar alcohols from lignocellulosic biomass, *Catalysis Today*, 2016, 265, 199–202.
4. A. Yamaguchi, N. Muramatsu, N. Mimura, M. Shirai and O. Sato, Intramolecular dehydration of biomass-derived sugar alcohols in high-temperature water, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19, 2714–2722.
5. A. Yamaguchi, N. Mimura, M. Shirai and O. Sato, Bond Cleavage of Lignin Model Compounds into Aromatic Monomers in Supercritical Water using Supported Metal Catalysts, *Scientific Reports*(受理済)

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

1.

発 明 者: 山口有朋、三村直樹、白井誠之、佐藤 修

発明の名称: 芳香族化合物の製造方法

出 願 人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所

出 願 日: 2015/9/8

出 願 番 号: 特願 2015-177078

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主要な招待講演】

山口有朋、木粉から機能性化学品原料を合成する触媒反応、第 4 回 CSJ 化学フェスタ(東京都江戸川区)、2014 年 10 月 15 日

山口有朋、植物から有用化学物質への変換反応、触媒学会若手会第 26 回フレッシュマンゼミナール(東京都新宿区)、2015 年 5 月 9 日

A. Yamaguchi, Synthesis of Valuable Chemicals from Nonedible Plant, Summer Catalysis Symposia (Toronto, Canada)、2015 年 6 月 22 日

山口有朋、超臨界水および高温高圧水と触媒の利用による植物から有用化学物質への変換、触媒学会宇都宮地区講演会(栃木県宇都宮市)、2016 年 1 月 22 日

A.Yamaguchi、Production of valuable chemicals from cellulose, hemicellulose, and lignin in biomass、JPI-KSIEC Joint Symposium in the meeting of Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry (Yeosu, Korea)、2016 年 5 月 3 日

【主要な学会発表】

山口有朋、三村直樹、佐藤 修、日吉範人、白井誠之、高温水反応場と担持金属触媒を利用した木粉の有用化学物質への変換、第 43 回石油・石油化学討論会(福岡県北九州市)、2013 年 11 月 15 日

A. Yamaguchi, O. Sato, N. Mimura, M. Shirai、Production of valuable chemicals from wood chips in high-temperature liquid water、248th ACS National Meeting (San Francisco, USA)、2014 年 8 月 12 日

A. Yamaguchi, O. Sato, N. Mimura, M. Shirai、Production of Valuable Chemicals from Wood Chips in High-Temperature Liquid Water using Supported Metal Catalysts、24th North American Catalysis Society Meeting (Pittsburgh, USA)、2015 年 6 月 19 日

山口有朋、三村直樹、白井誠之、佐藤修、木質バイオマスの全成分有効利用、石油学会第 65 回研究発表会(東京都江戸川区)、2016 年 5 月 24 日

A. Yamaguchi, N. Mimura, M. Shirai, O. Sato、Catalytic conversion of nonedible biomass into valuable chemicals using supported metal catalysts、16th International Congress on Catalysis (ICC 16) (Beijing, China)、2016 年 7 月 4 日

【受賞】

山口有朋、2016 新化学技術研究奨励賞ステップアップ賞(公益社団法人新化学技術推進協会)、2016 年 5 月 27 日

【解説・総説】

山口有朋、植物バイオマスの有用化学物質への変換反応、触媒、2016, 58, 242-245.

【その他】

石油学会における発表が、注目発表に選出される。

山口有朋、三村直樹、白井誠之、佐藤修、木質バイオマスの全成分有効利用、石油学会第 65 回研究発表会(東京都江戸川区)、2016 年 5 月 24 日

触媒学会誌において優秀論文に選出される。

山口有朋、植物バイオマスの有用化学物質への変換反応、触媒、2016, 58, 242-245.

植物バイオマスから芳香族化合物合成の研究テーマにおいて、民間企業との共同研究を開始する。(2016 年 7 月から)

掲載論文が、Inside Back Cover に選出される。

A. Yamaguchi, N. Muramatsu, N. Mimura, M. Shirai and O. Sato, Intramolecular dehydration of biomass-derived sugar alcohols in high-temperature water, Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19, 2714–2722.