木質バイオマスからモノマー、ポリマー原料への選択的熱化学変換法の開発

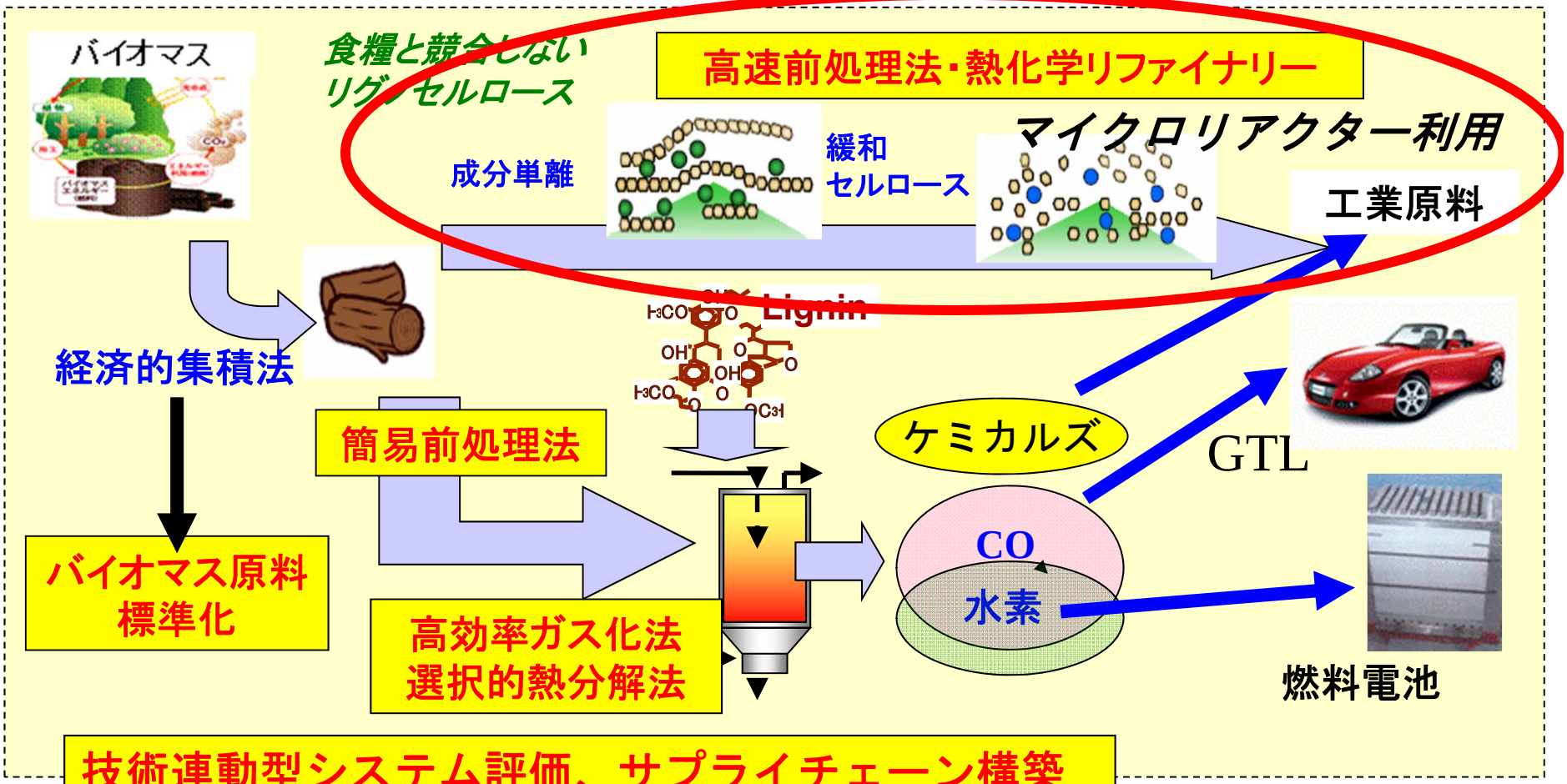
京都大学工学研究科化学工学専攻

前　一廣

当研究室で進めているバイオマス総合利用のための研究

京都大学工学研究科　　化学工学専攻　　前　一廣

エネルギー／液体燃料／化学製品のトリプルプロダクション

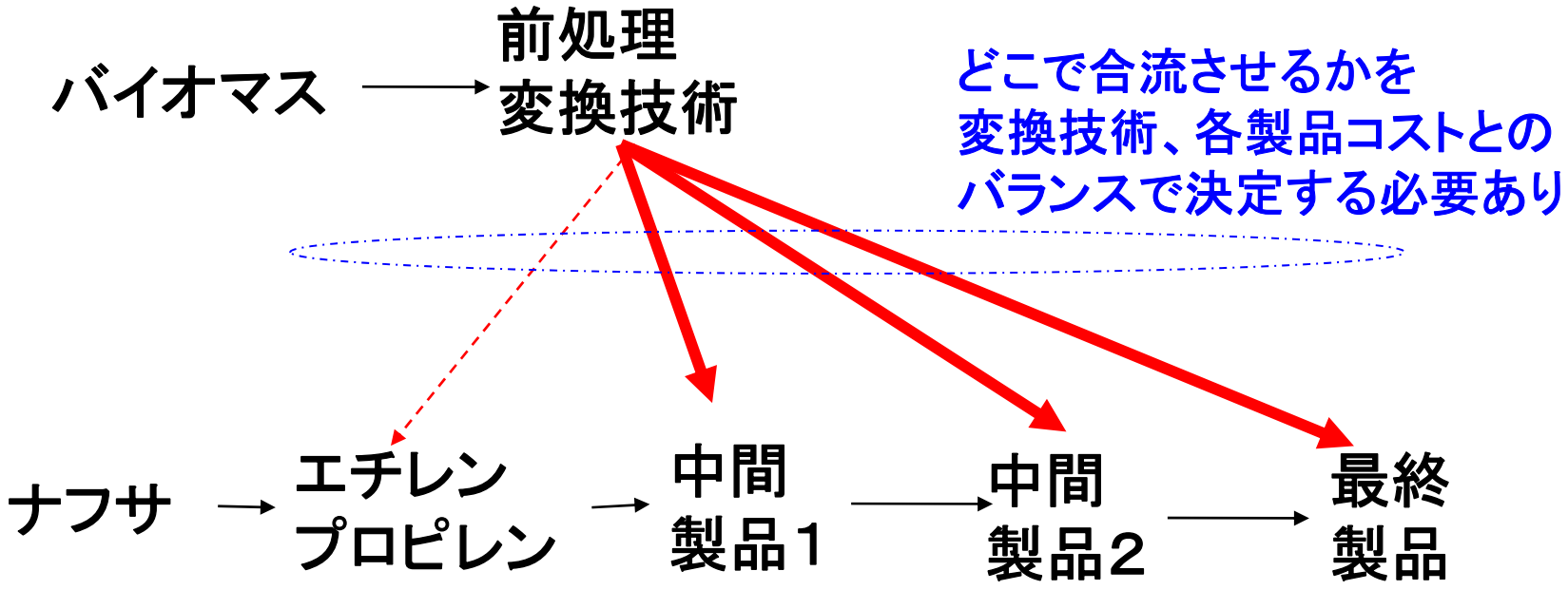


バイオマス成分を全て高効率でエネルギー、化学物質に変換していく技術をベースに、バイオマスを環境調和型地域分散型社会の構築へ

バイオマスリファイナリーの意義

京都大学工学研究科　　化学工学専攻　　前　一廣

バイオマスのリファイナリー：量的バランス、製品価格から合理的手段



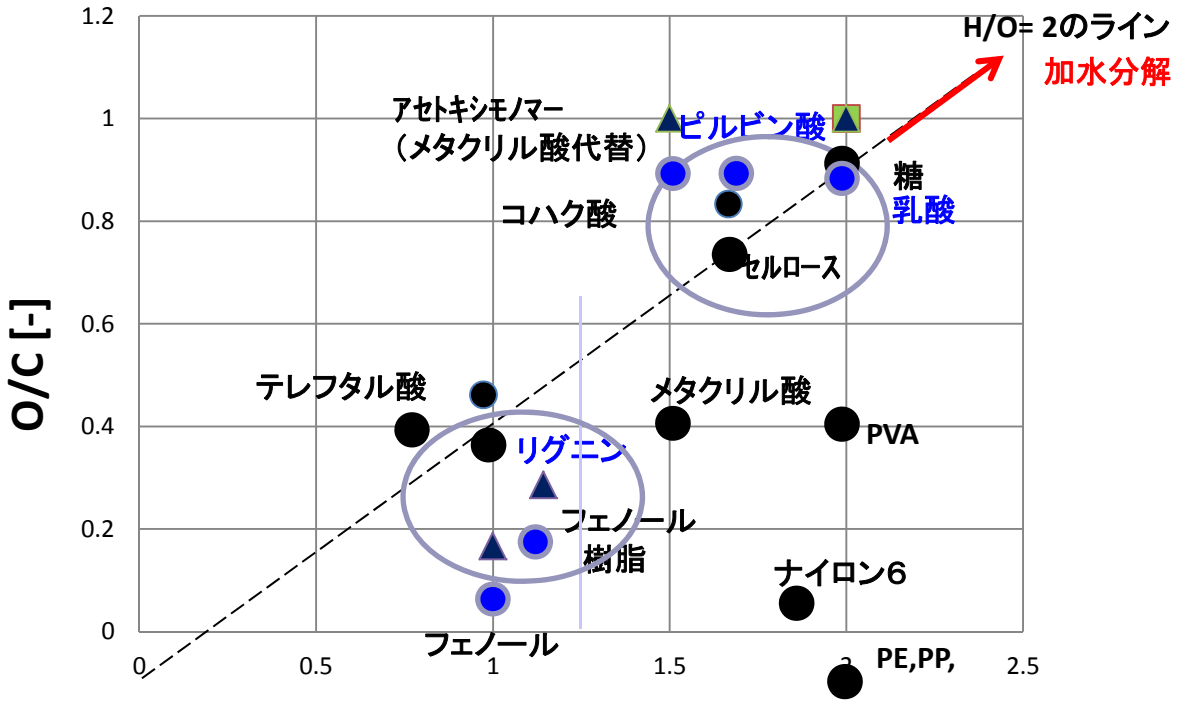
有機酸などからダイレクトにポリマーを設計する技術必須

医薬品、化粧品などの高付加価値製品への展開も必要

これまでの官能基を付加していく合成化学⇒官能基をはずしていく合成化学へ
亜臨界、超臨界水を利用した反応場の設計とその高速反応制御技術

どのようなモノマー、ポリマーをターゲットにするか（組成的考察）

京都大学工学研究科　　化学工学専攻　　前　一廣



戦略

1）H/C、O/C。基本骨格からセルロース、リグニンに近い構造ベースのモノマー、ポリマー
　（過度に脱酸素するのはエネルギー効率悪く、カーボンニュートラルの意義薄れる）

2）バイオマス原料の供給量を考えて、適度な生産量のポリマー

3）付加価値が少しでも高いポリマー

しかし、どの製品をターゲットにする場合でもバイオマスの成分分離は必須

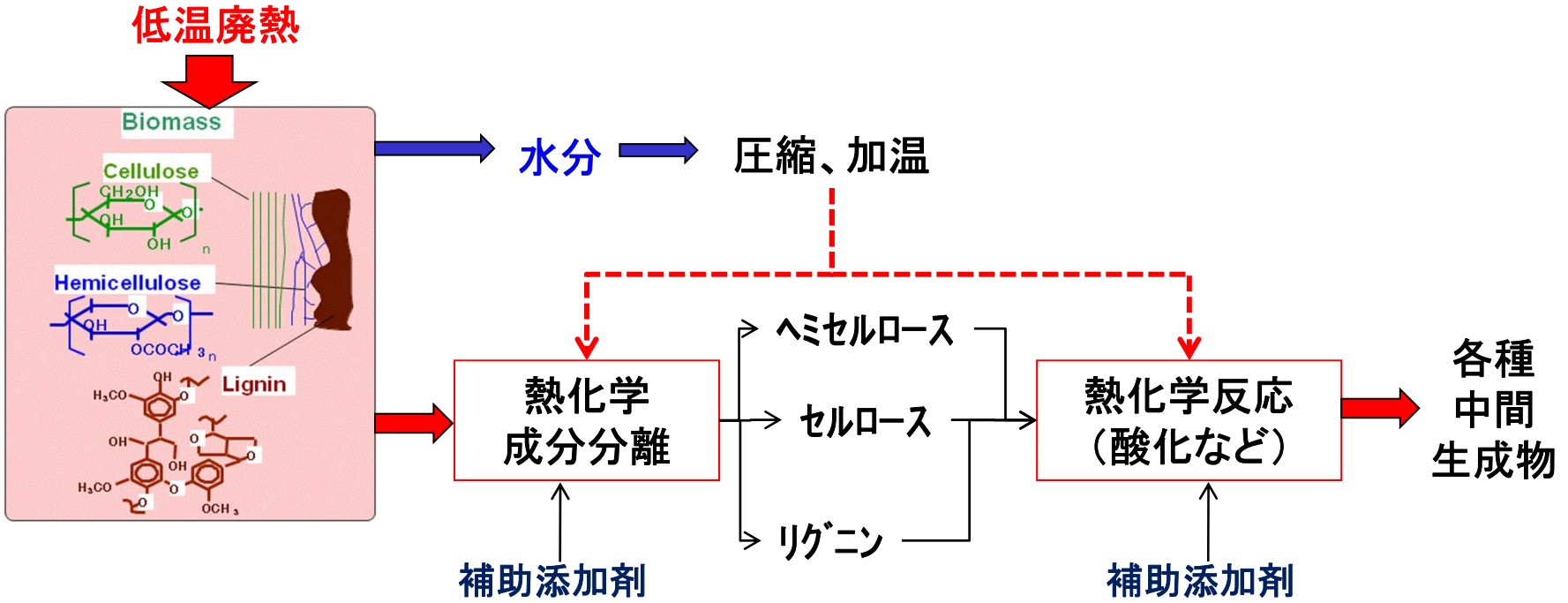
バイオマスリファイナリー構築のための基本コンセプト

京都大学工学研究科　　化学工学専攻　　前　一廣

まず「バイオマス＋水」という発想が重要

◆水分除去はバイオマス利用の弊害（エネルギーコスト大）
⇒廃熱（100～150℃）利用して除去した水分を250℃までの温度（圧縮エネルギー小、高圧装置の負担減）での液体熱水に加熱して反応剤として利用。

◆構造の異なる成分
⇒上記の水を利用して、熱化学的に成分分離、中間化学製品を製造
このとき、選択性を高める反応スキームが重要（分離コストの低減）



京都大学工学研究科　　化学工学専攻　　前　一廣

熱化学成分分離法

ヘミセルロース、セルロース、リグニンの単離

①常圧H_2O_2液相酸化法

②加圧加温アセトン／水処理法

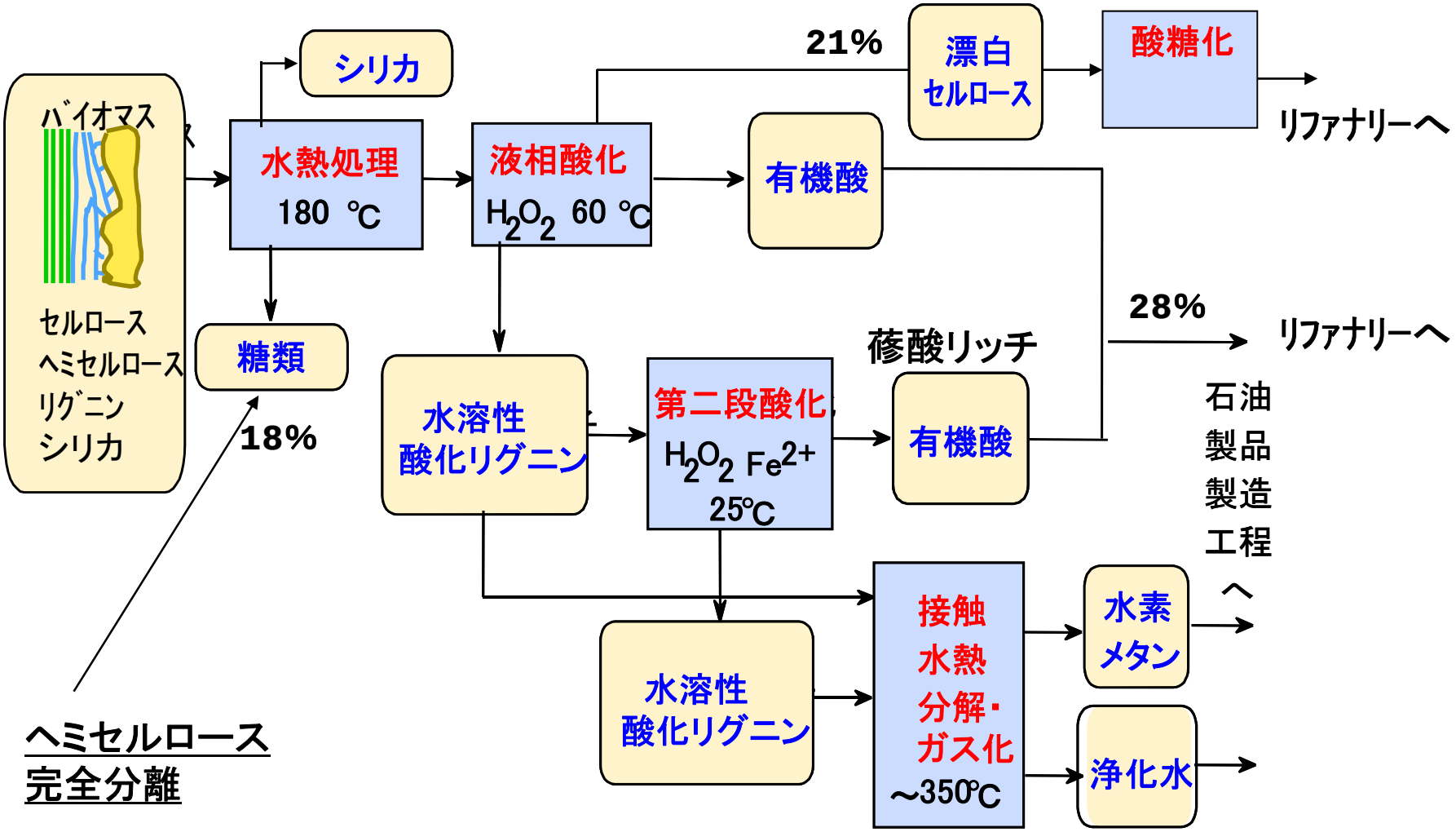
生成物を回収しながら成分分離

③直接酸糖化法

④前処理／熱分解法

①常圧H_2O_2液相酸化法

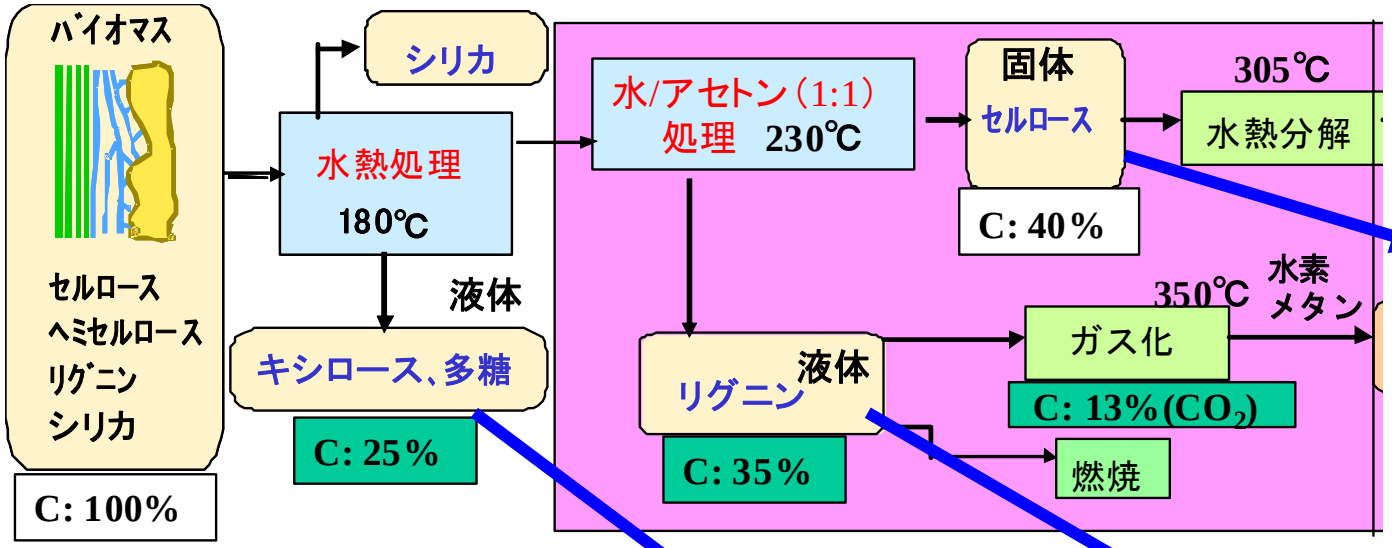
京都大学工学研究科　化学工学専攻　前　一廣



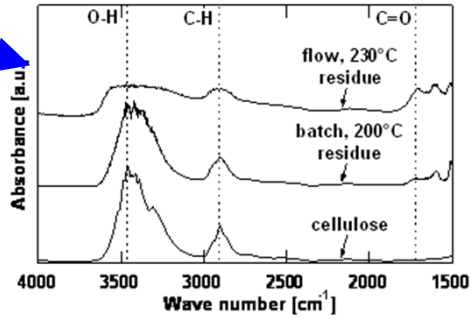
K. Mae, I. Hasegawa, N. Sakai, K. Miura
Energy & Fuels, **14, 1212–1218 (2000).**

②高温高圧アセトン／水処理法

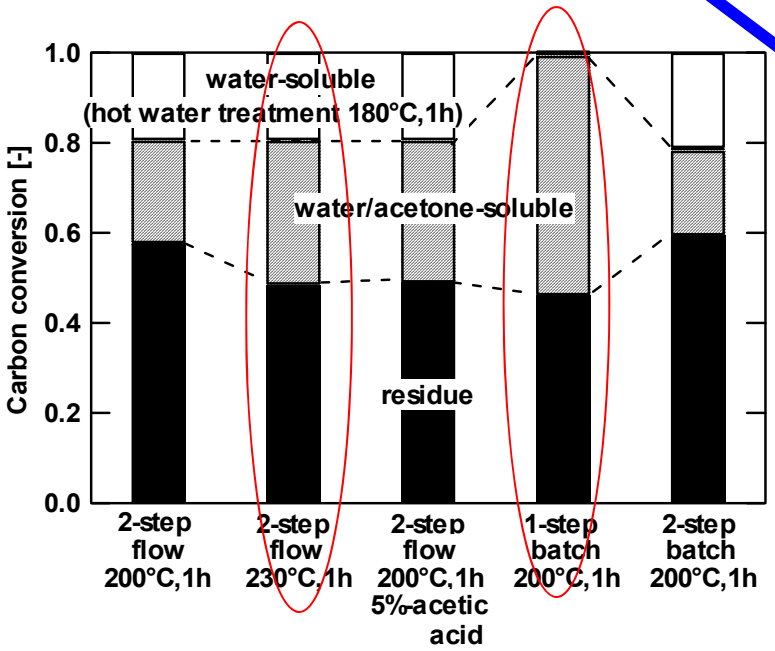
京都大学工学研究科　化学工学専攻　前　一廣



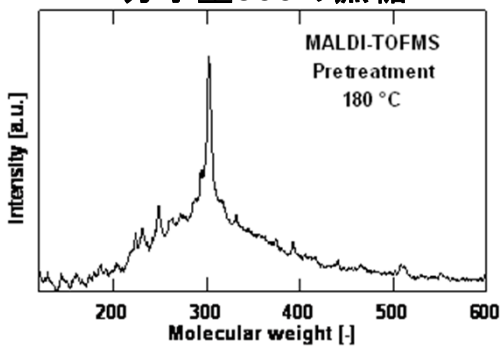
FTIRから
固体はセルロースのみ

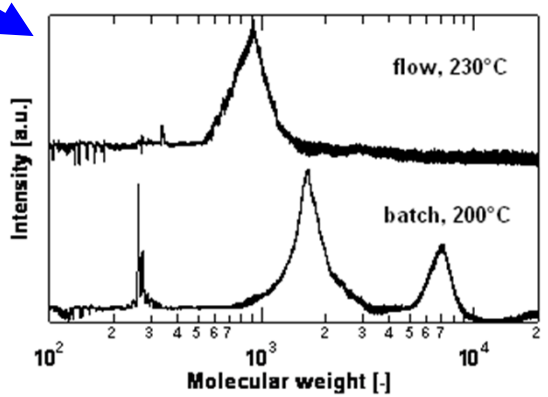


リグニン低分子化、分子量制御可能



分子量300の蔗糖

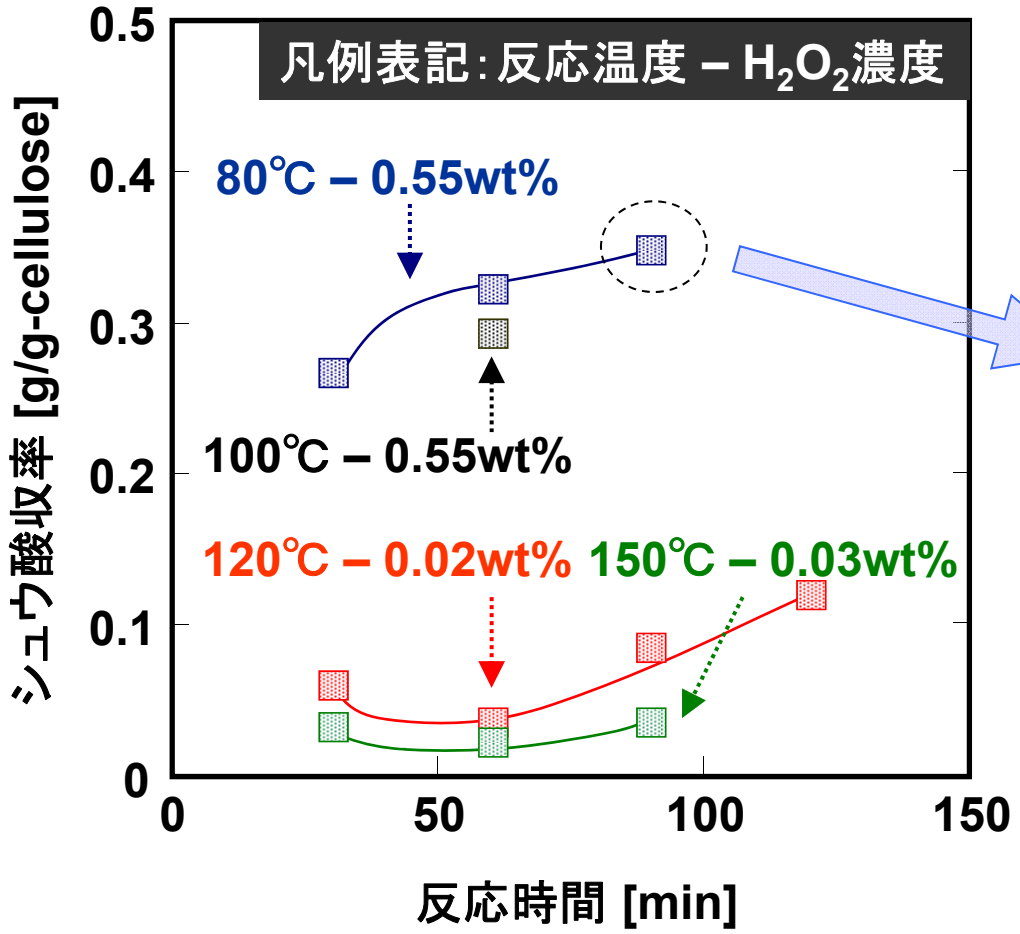




230℃までの廃熱利用で成分単離可能

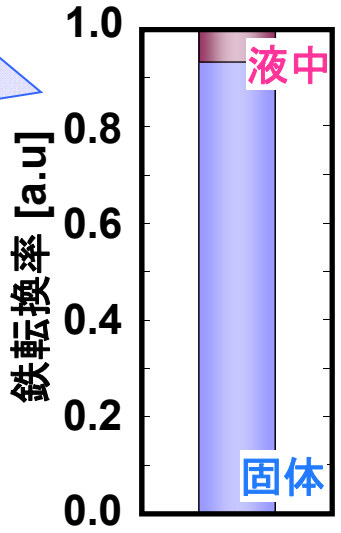
回収セルロースの酸化分解（フェントン法）

京都大学工学研究科　　化学工学専攻　　前　一廣



シュウ酸収率に与える影響

反応温度 ＜ H_2O_2濃度



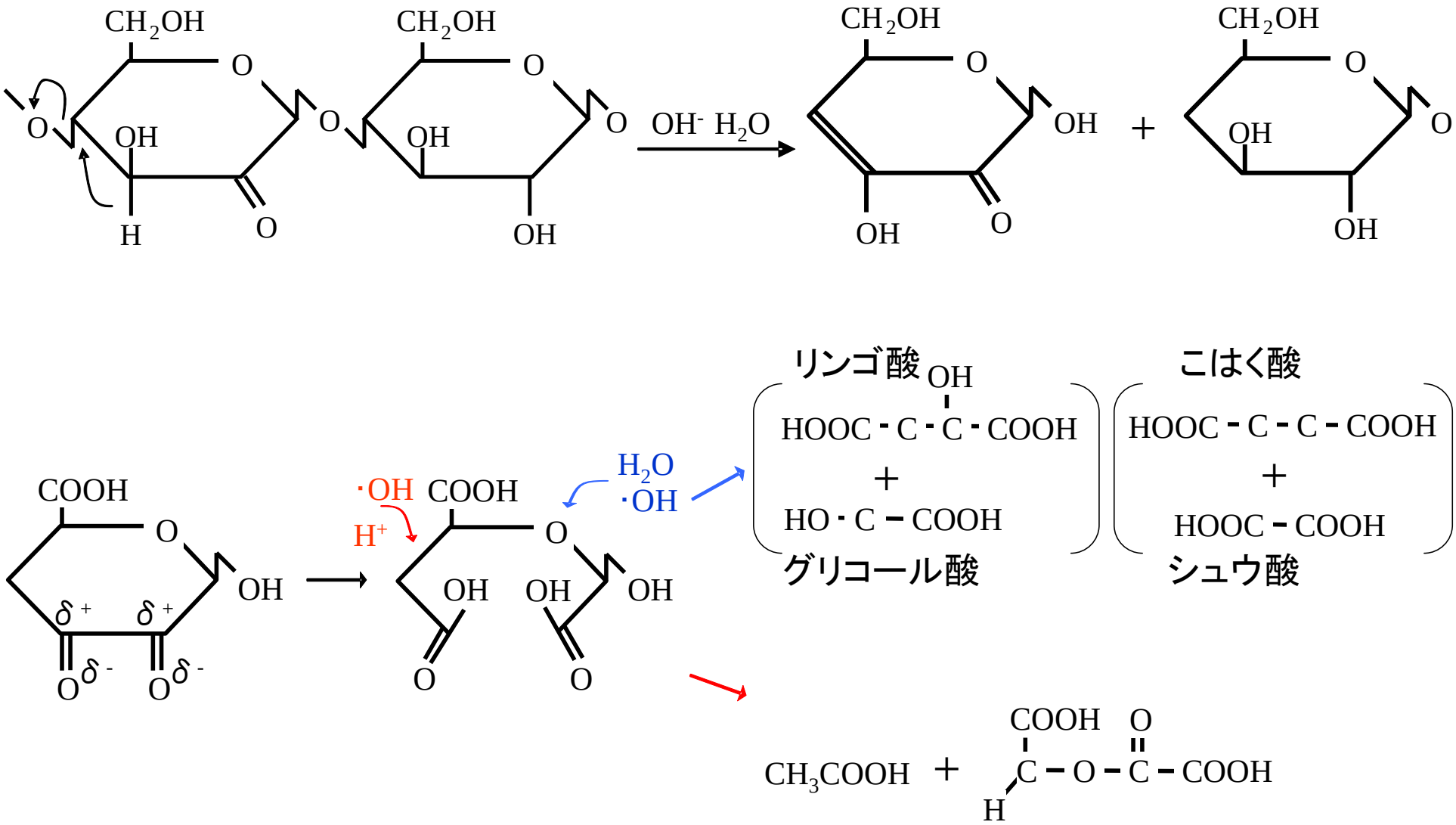
Feはシュウ酸鉄として析出

Feの分離が容易

セルロースから40%弱のシュウ酸が選択的に回収可能

セルロース酸化反応機構

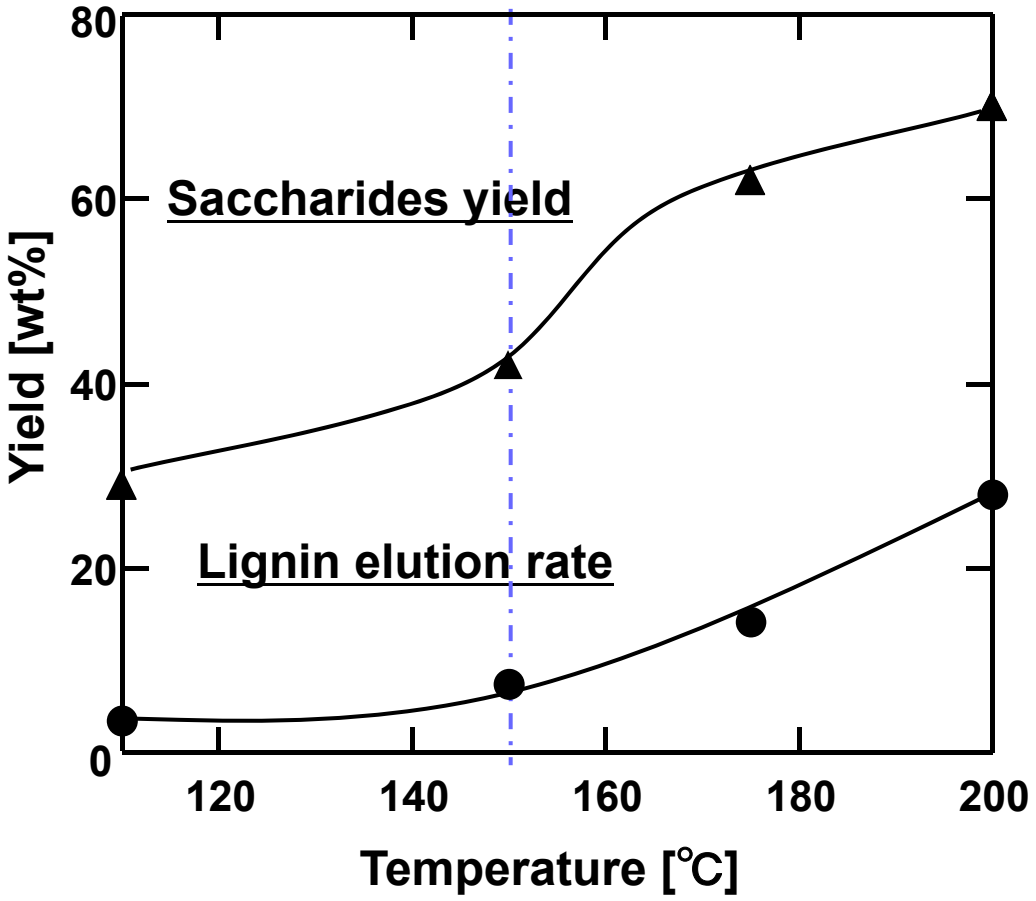
京都大学工学研究科　　化学工学専攻　前　一廣



③直接酸糖化法

京都大学工学研究科　　化学工学専攻　　前　一廣

25 vol. %,蟻酸水溶液のもと、ひのきを直接高温高圧で処理



糖化：120～170℃で進行

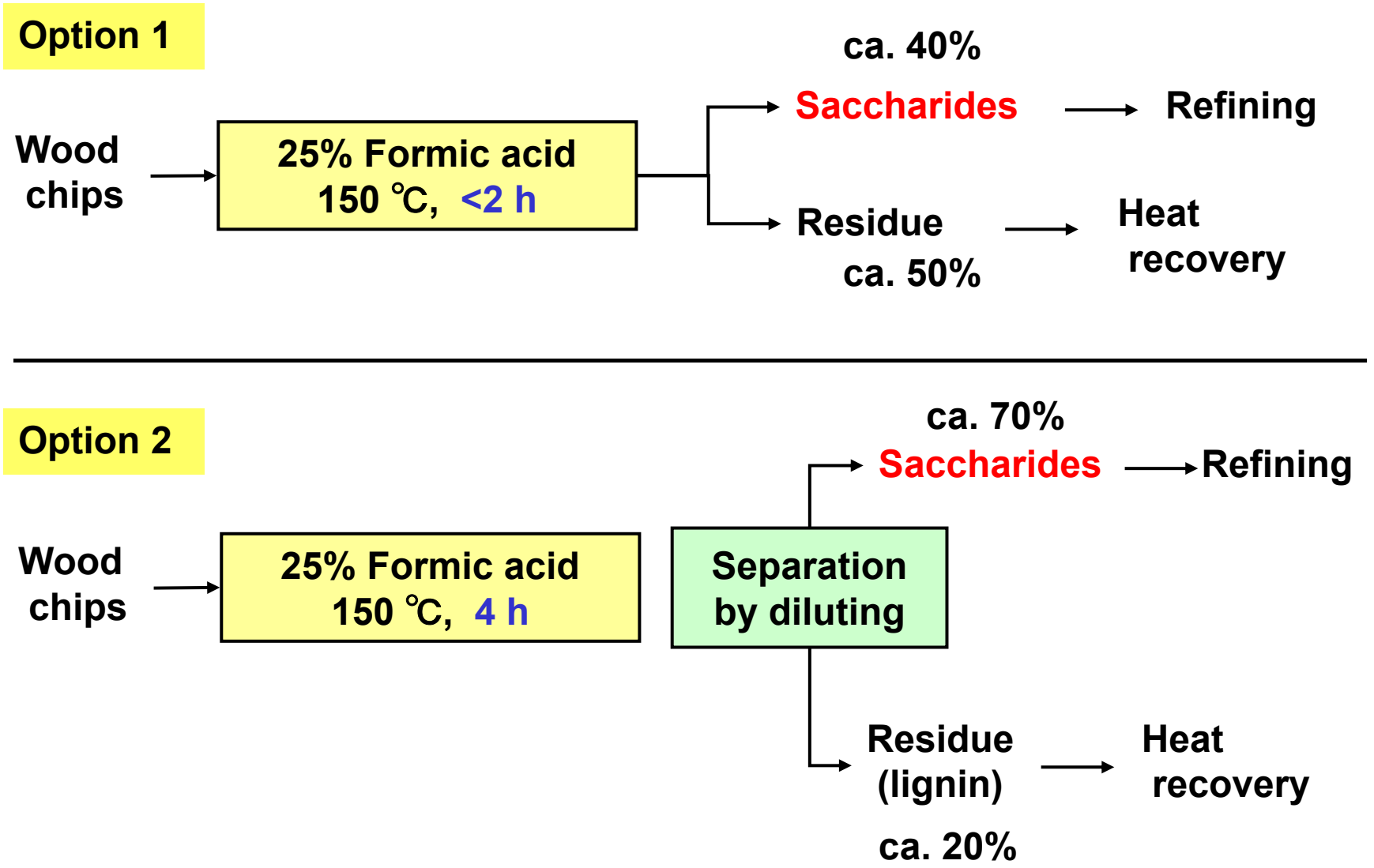
リグニン抽出：150℃以上で進行

150 ℃：
リグニンを木材側に残して、50～60%のセルロースからオリゴ糖を製造

木材バイオマス構造の緩和前処理を施すことで収率増加

熱化学変換に基づく直接酸糖化プロセスの提案

京都大学工学研究科　　化学工学専攻　　前　一廣



空気酸化、急速熱分解による化学原料、燃料併産

京都大学工学研究科　化学工学専攻　前　一廣

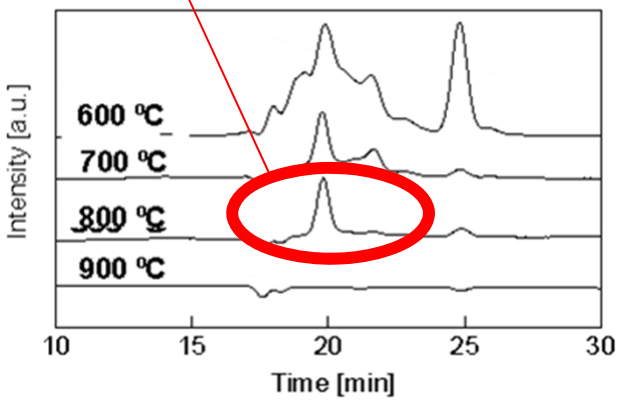
木質バイオマス → 空気酸化(300℃)

タール → チャー触媒クラッキング(800℃) → H_2,CO

セルビオサン

空気酸化(300℃) → 迅速熱分解(800℃)

タール発生ゼロ
高カロリーチャー



有価物の選択的回収と成分分離を同時に実施

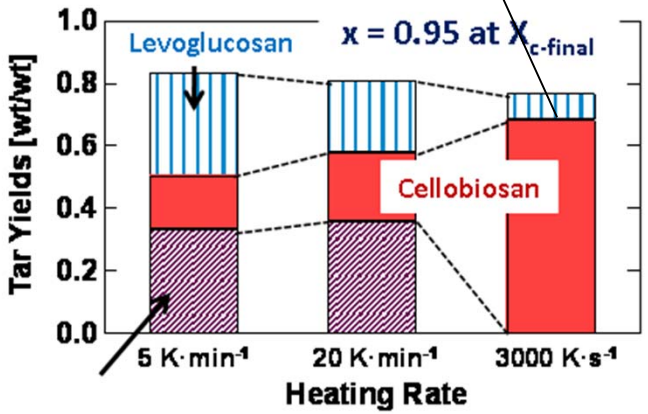
迅速熱分解(450℃)
3000K/s

リグニンチャー → 熱分解(800℃) → 燃料チャー
芳香族タール

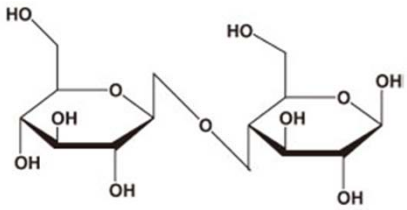
ヘミセルロース、セルロース分のみ熱分解

セルビオサン

燃焼による熱回収



300～400℃でのセルロース由来の前駆体構造を制御することで、選択的に有価原料を回収できる



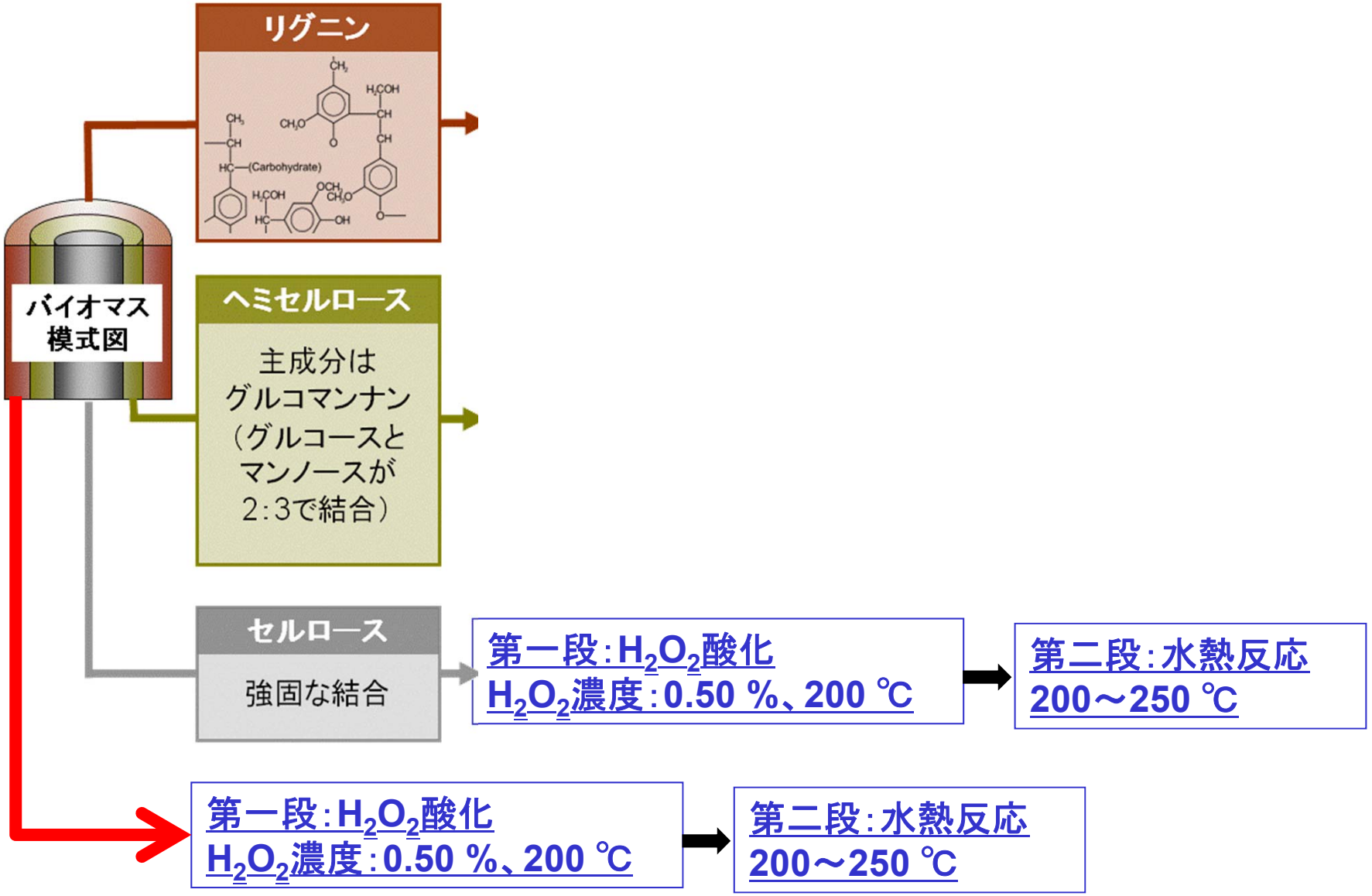
京都大学工学研究科　　化学工学専攻　　前　一廣

高温高圧酸化改質を利用した セルロースのリファイナリースキームの検討

成分分離したヘミセルロース、セルロースから各種化学原料の
熱化学変換による製造法の検討

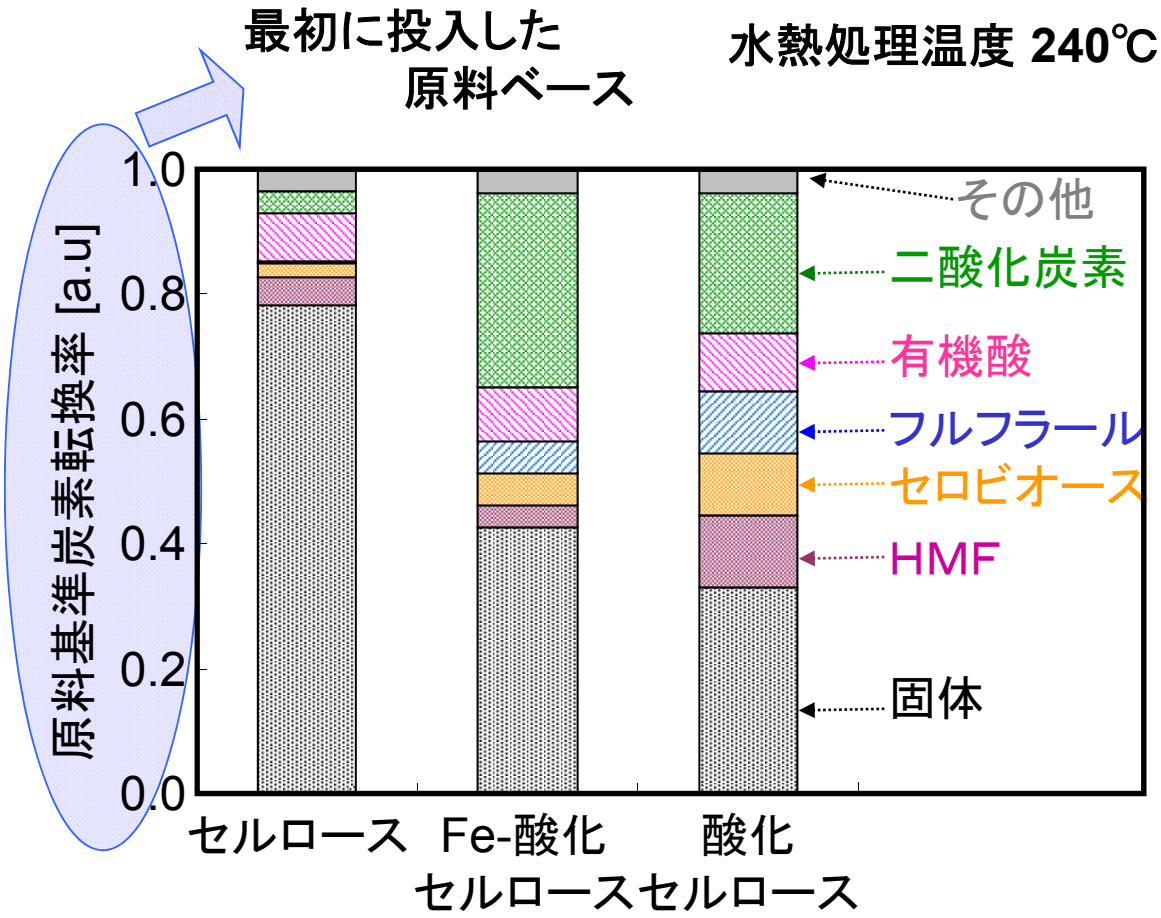
提案する酸化／熱水糖化法

京都大学工学研究科　　化学工学専攻　　前　一廣

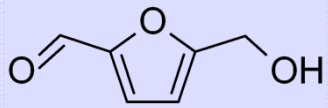


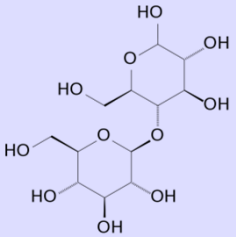
セルロースの酸化／熱水糖化法

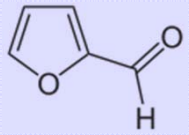
京都大学工学研究科　化学工学専攻　前　一廣



酸化によって

HMF 

セロビオース 

フルフラール 

の収量増加

セルロース → セロビオース → グルコース → HMF → フルフラール

無触媒酸化セルロースの水熱糖化でセルロースから、数種類の化学原料化可能（特に付加価値の高いHMFへの変換は注目）

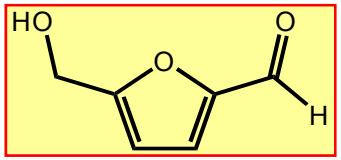
バイオマスの酸化／熱水糖化法

京都大学工学研究科　化学工学専攻　前　一廣

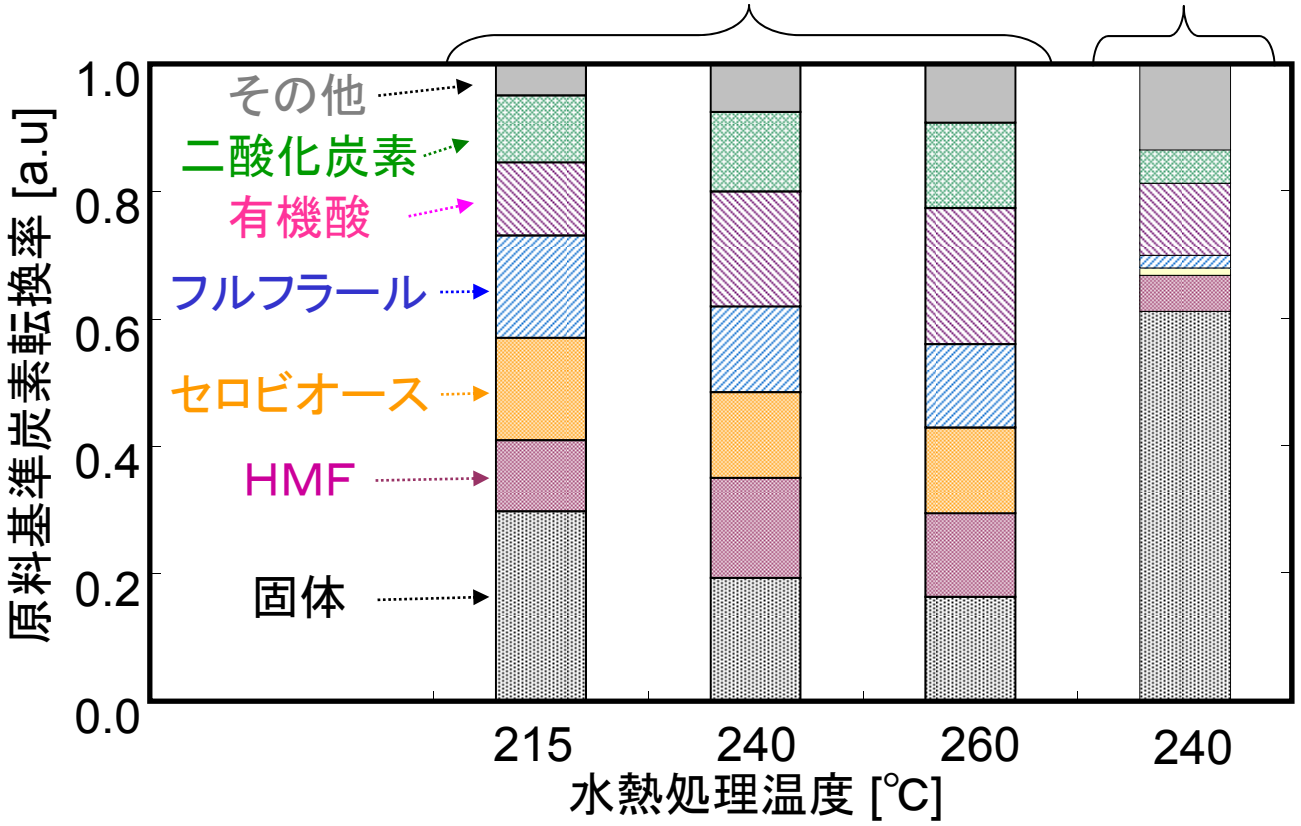
第一段酸化処理
反応温度 200℃
反応時間 60 min
H_2O_2濃度 0.5 wt%

→ 固体セルロース
水熱処理

【ヒドロキシメチルフルフラール（HMF）】



製造方法未定
価格が高い
（230万円/kg）



血液抗凝固作用、抗血栓作用
鎌形赤血球病の特効薬
（2007年米国FDA認定）など

酸化スギ

反応の様子が
セルロースに酷似

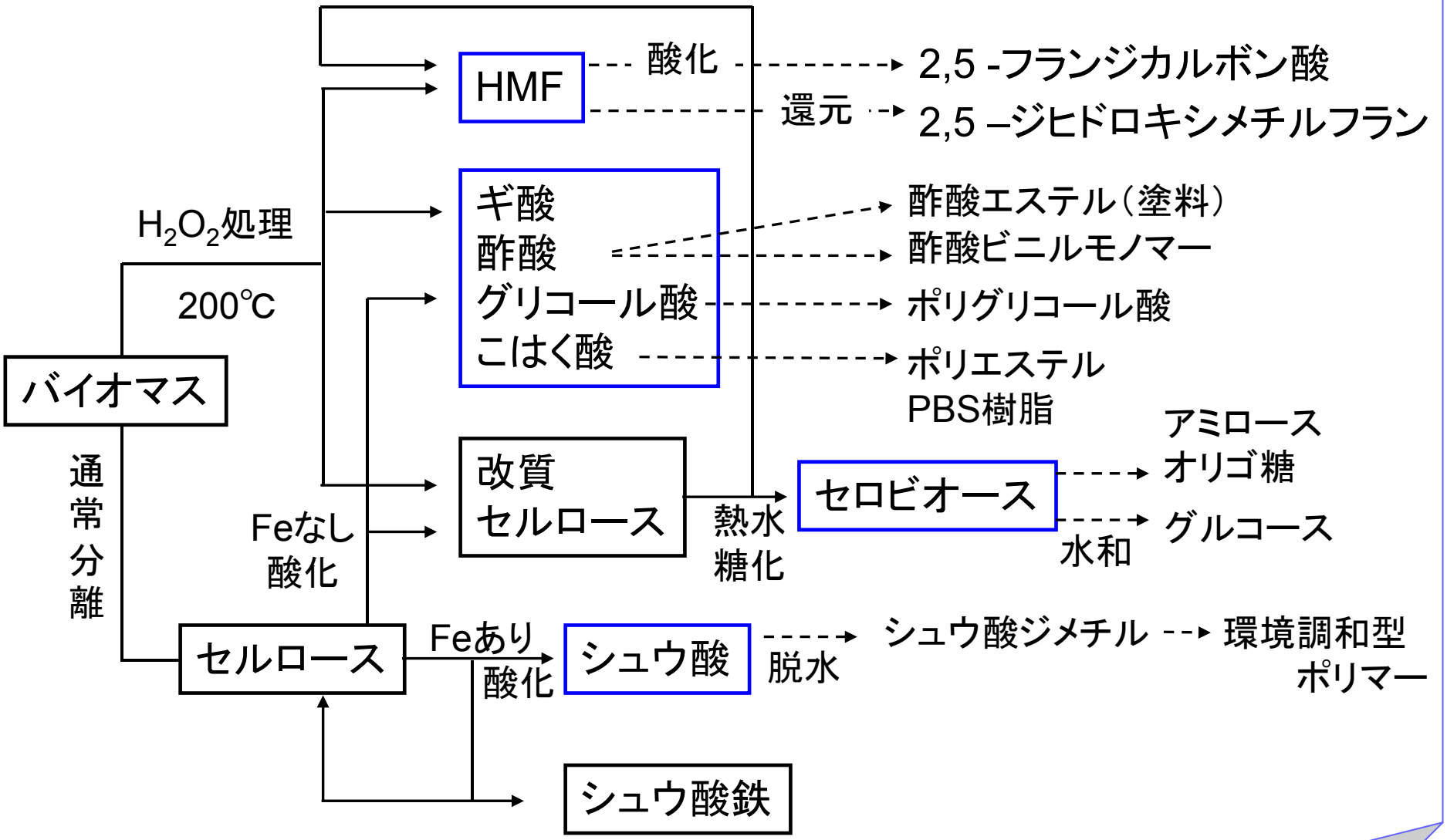
固体はセルロース

H_2O_2処理によって
HMF収量が約三倍

バイオマスそのものからでも、提案法により数種類の化学原料を選択的に製造可能（HMF収率は20%弱回収可能）

新規リファイナリースキームの検討

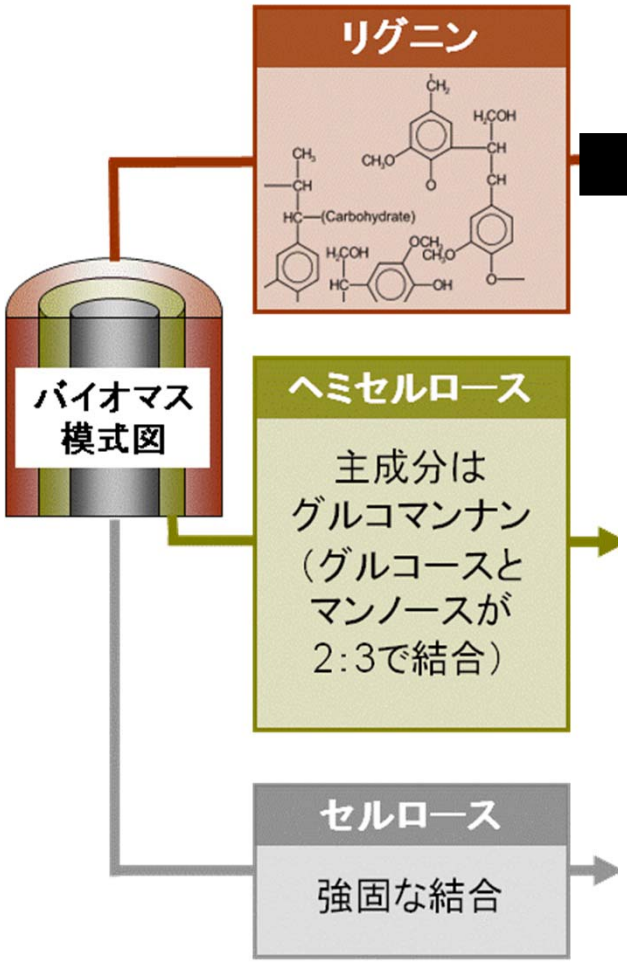
京都大学工学研究科　　化学工学専攻　　前　一廣



低過酸化水素濃度(0.50 wt%)，低い反応温度(200 - 240 ℃)

京都大学工学研究科　　化学工学専攻　　前　一廣

リグニンの加圧熱水中での酸化分解による有機酸の回収

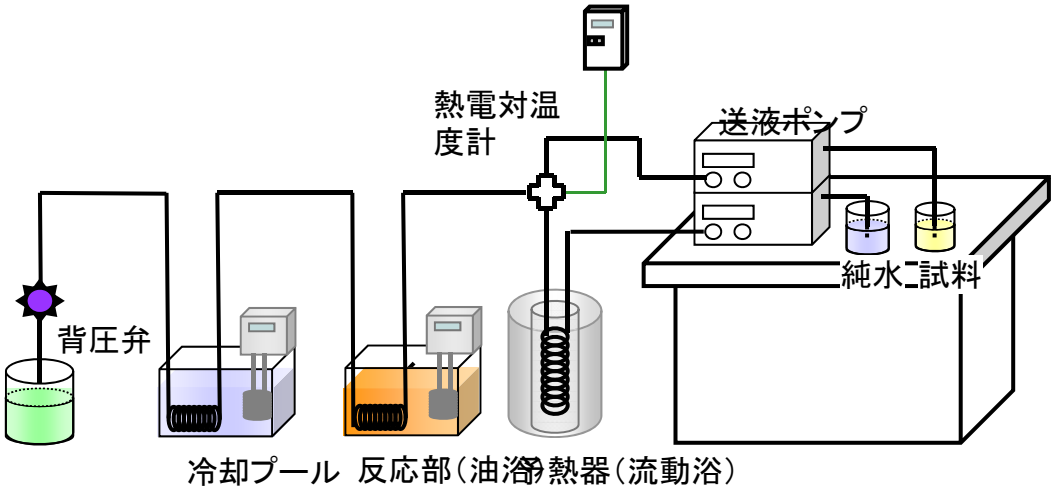


成分分離した低分子化したリグニン水溶液に対して、その構造を活かした選択的有用物質製造法の検討

酸化剤はセルロースに対して分解力の低いH_2O_2を使用

リグニンの高圧酸化処理法

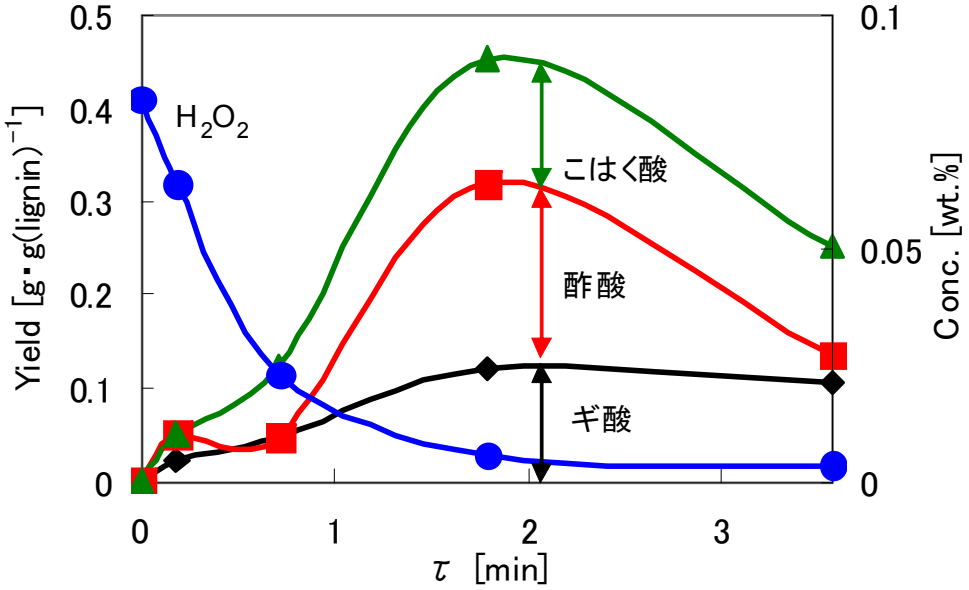
京都大学工学研究科　　化学工学専攻　　前　一廣



反応器　0.5～10m
反応温度　20～200℃
圧力　約200atm

黒液

H_2O_2 0.08wt%添加 - 200℃



faの分析結果から
明らかに芳香族開環

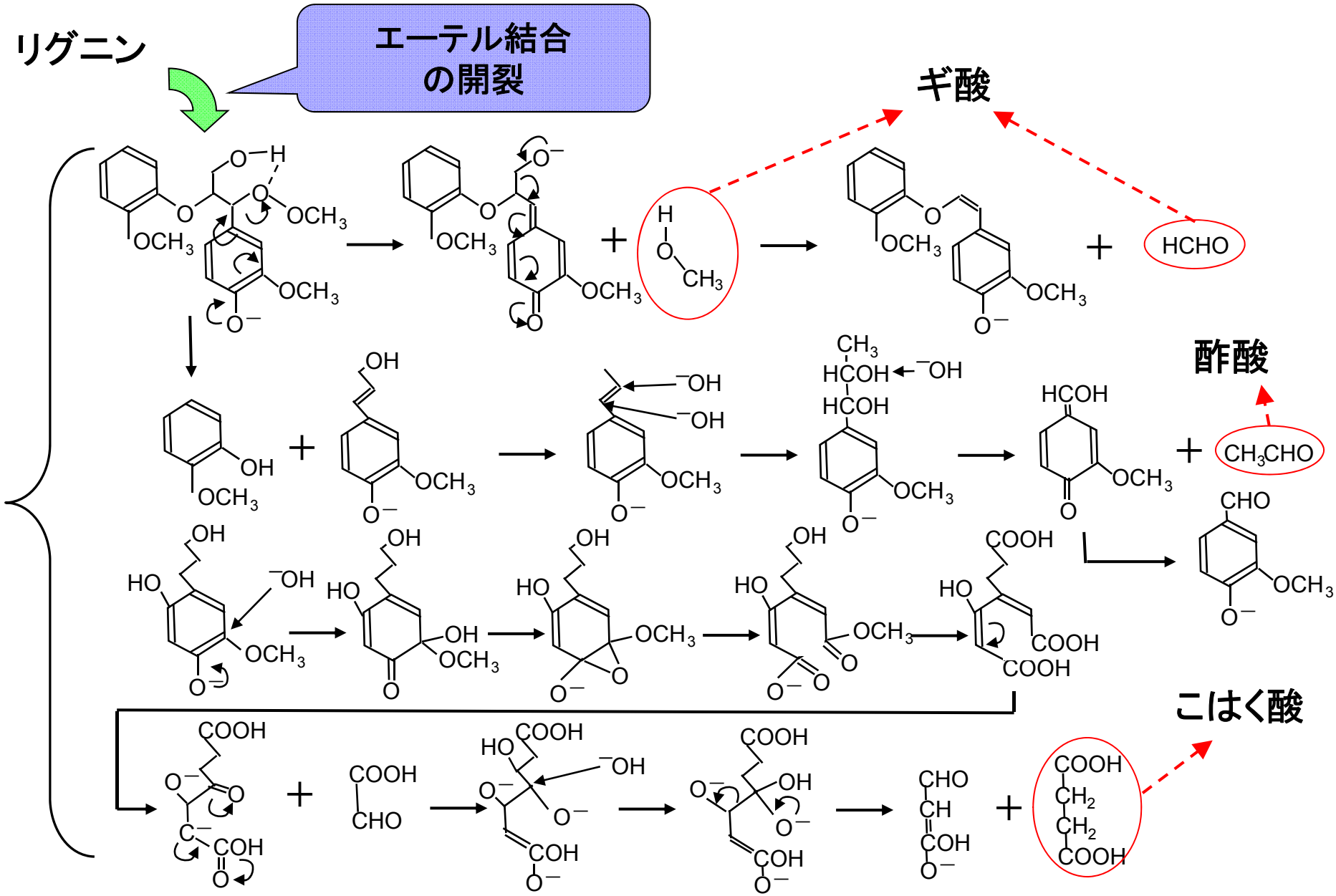
3種類の有機酸が
選択的に高収率生成
（リグニン1kgから
450gの有機酸）

残るリグニン成分の低分子化

オルガノリグニンでも確認済み

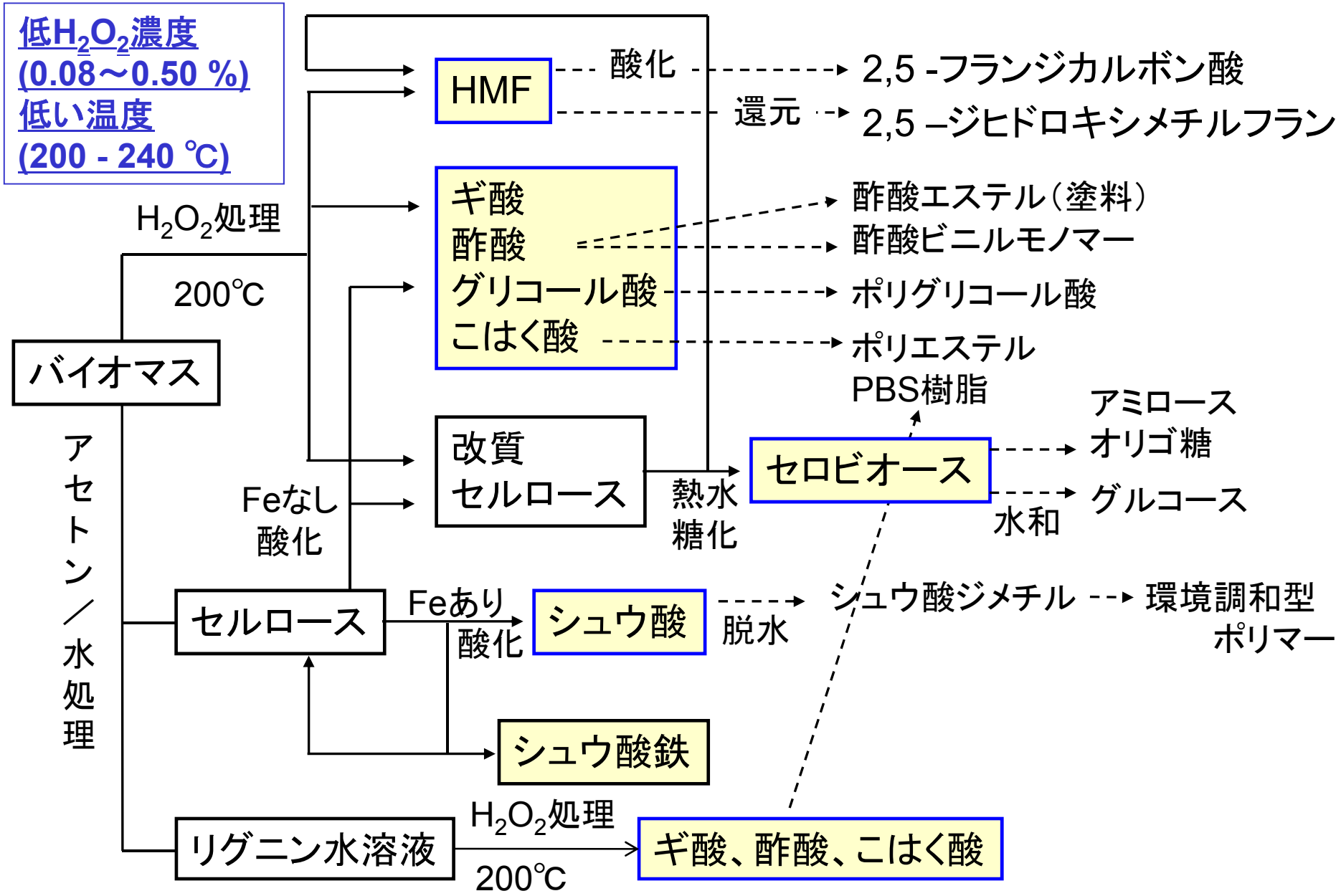
酸化分解の様子

京都大学工学研究科　　化学工学専攻　　前　一廣



提案法によるバイオマスリファイナリースキーム（2）

京都大学工学研究科　　化学工学専攻　　前　一廣



まとめと課題

京都大学工学研究科　　化学工学専攻　　前　一廣

◆熱化学変換でも触媒、酸の利用で水熱反応ベースで
　選択的な製品回収は十分可能
◆バイオマス由来の中間生成物は、石油由来にないポリマー等の製造の
　可能性を有している（厳密速度制御可能なマイクロリアクターのセットで）
◆バイオプロセスに適さない原料系でも熱化学変換を介することで
　バイオプロセスに原料供給可能
◆バイオ変換法と組み合わせていけば、バイオマスをベースとした
　素材、部材へのリファイナリーコンビナートを構築できる可能性大

しかし、成立させるには、バイオマスの低コスト安定供給が必要不可避な条件

変換技術ありきではなく、バイオマス原料のサプライチェーンを最適化し、
そのチェーンの中で最適の転換技術を選択すべき