

P-19 高温高圧酸化改質を利用したリグノセルロースのリファイナリースキームの検討

(京都大・工) ○長谷川 功、岩井 顕、前 一廣

Thermochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass by Hydrothermal Oxidation

○Isao HASEGAWA, Akira IWAI, Kazuhiro MAE (Kyoto University)

SYNOPSIS

A new oxidative degradation method was presented. The method consists of the first-stage oxidation with H_2O_2 and the subsequent hydrolysis under hydrothermal condition. It was clarified that structural change through the oxidation brought about the increase in the yield of hydroxyl-methyl-furfural (HMF) during hydrolysis. Thus this proposed method is expected to be one of the biorefinery schemes.

1. 緒言

近年、バイオマスは化石資源の枯渇および二酸化炭素の排出抑制に対する再生可能な新エネルギー資源として注目を集めているが、その利用可能性が小さいことからエネルギー利用としては限界があることは明らかである。よって、有用化学物質の製造や環境負荷の低い先端材料のためのバイオマス転換法も考えていかなければならない。バイオマスの反応の中で酸化反応は、発熱量の低いバイオマスのより一層の燃焼熱低下を招くためエネルギー利用には適さないが、物質回収のための酸化分解にとっては、バイオマス固体構造に存在する含酸素官能基が活性点として機能するので欠点とはならない。そこで本研究ではバイオマスの酸化分解物の回収を目的とし、過酸化水素を用いて酸化反応を適用することで新規なリファイナリースキームの可能性を探った。

2. 実験

高温、高圧条件下で回分反応器(BR)を用いてセルロース、あるいはスギに酸化反応を施した(第一段酸化)。酸化剤に過酸化水素を用い、反応は油浴内で行なった。比較のため触媒(フェントン法; Fe 触媒の添加)を使用した場合の実験も行った。反応を終えた反応器は油浴から出し、冷水にて冷却した後、生成液は全量が 50 ml になるよう希釈した。孔径 0.1 μm のフィルターを用いて吸引濾過を行い、濾液は TOC、イオンクロマト、GPC による分析を施した。濾紙上に残った固体は一日真空乾燥した後、重量測定、元素分析、IR 分析を行なった後、再度 BR 内に純水と共に仕込み、所定の温度(200–300°C)に設定した油浴内にて 1h 反応させた(水熱分解)。反応を終えた反応器は上述と同様の操作、分析を行った。

3. 実験結果と考察

3. 1 セルロース第一段酸化生成物の比較

触媒を用いず 200°C で酸化した場合、液体成分にギ酸、

酢酸、こはく酸、グリコール酸を生成した。反応温度を 150°C に下げると過酸化水素を消費しきれず、酸化が進行しないため反応温度は 200°C とした。過酸化水素濃度 0.41 wt% の際の反応結果を図 1 に示す。この結果より二酸化炭素は反応時間の短いところから生成しており、その後は微増の傾向をとる。比べて有機酸は反応時間が短いところではほとんど生成しないが、40 min を越えたあたりか

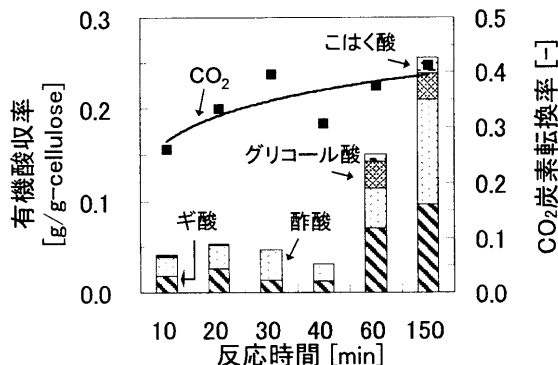


図 1 反応時間による生成物収率の変化

ら生成量を増大させ、最大 26 wt% の収率を得た。

一方、Fe 触媒を用いたフェントン法による酸化では効率よくヒドロキシラジカルを生成できるため反応温度を大幅に下げることができ、主要生成物のシュウ酸は 150°C 以下でも生成が認められた。反応温度 80 °C、反応時間 90 min、過酸化水素濃度 0.55 wt% の条件下でシュウ酸の収率は 34.7 wt% まで達する。固体収率は Fe 触媒無添加の場合は総じて 15–30 % 前後だったのに対し、Fe 触媒添加では 75–88 % と高くなっており、シュウ酸の選択率の高さが窺える。また Fe 触媒無添加では固体残渣の酸素分率が 1–6 % 上昇しているのに対し Fe 触媒添加では元素組成にほとんど変化が見られないことからフェントン法によって過酸化水素がすばやく消費され、一気に表面だけ酸化されたといえる。

3. 2 酸化反応機構の推定

フェントン法にて反応時間 5min, 過酸化水素濃度 0.03 wt%, 反応温度 200 °C に設定したとき有機酸の収量はゼロであったが二酸化炭素は生成していた。2 割ほどのセルロースが水溶化し低分子化していた。反応時間が短いところからセルロースの解重合が起こっている様子がわかり、この解重合には加水分解反応と以下の β ケトエステル脱離反応が考えられる。ヒドロキシラジカルによる酸化がセルロースの 2, 3 位に施された場合, α 水素の脱離によりグリコシド結合が開裂する。ある程度の低分子化が起こった後, 有機酸生成に過酸化水素が消費される。5min の結果を含む今回行った全ての Fe 添加実験において GPC 分析でグルコースのピークを確認することはできなかったため単糖まで分解される間にカルボニル基の酸化が起こっているといえる。

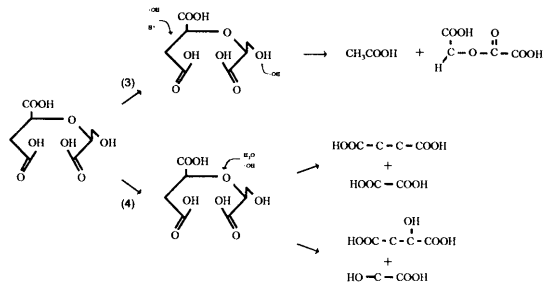


図 2 有機酸への分解メカニズム

ケト=エノール互変異性により C3 位はケトン基に変化する。同時に C1 位のカルボキシル基への酸化が起こる。C2 位と C3 位のケトン基は共に正電荷を帯びているため容易に攻撃を受け、カルボキシル基へと開裂する。加水分解により脱離した場合も同様の酸化を受ける。C1 位は $\delta +$ の電荷を持っているため、加水分解で分解した場合は C1 位に OH 基がつく場合が多いためである。同様に C4 には H が付加する。続いて C3-C4 の開裂もしくはエーテル結合の開裂が起こる(図 2)。生成したリンゴ酸は更に酸化を受け、酢酸+グリコール酸及びシュウ酸へと変化する。リンゴ酸の収量が非常に小さかったため C3-C4 の開裂が支配的であると思われる。ここで生成するシュウ酸 1-(2-オキソ-2-ヒドロキシアセチル)は反応温度が低い時、及び反応時間が短い時には最後まで残るが、ヒドロキシラジカルの攻撃を受けて更に分解する。

3. 3 酸化反応固体残渣の水熱分解

第一段酸化後の固体残渣(以下酸化セルロースと称す。触媒添加の場合は Fe-と表記)の XRD 分析結果から酸化セルロースでは 35%ほど, Fe-酸化セルロースでは 15%ほど結晶度が下がった。Fe-酸化セルロースでは表面だけ一気に酸化されているため結晶度の低下は緩やかだった。酸化セルロースを 240°C の熱水で分解すると 5 割ほどが可溶化し、セロビオースと HMF を原料ベースでそれぞれ 10.7wt%, 9.0wt% 生成した。グルコースは生成しなかったため、一気に HMF へと変化していることがわかる。Fe-酸

化セルロースを 240°C の熱水で処理すると 4 割ほどしか可溶化せず、またセロビオース、HMF の収量も 5.4wt%, 2.6wt% と低かった。シュウ酸を選択的に取るには Fe 触媒

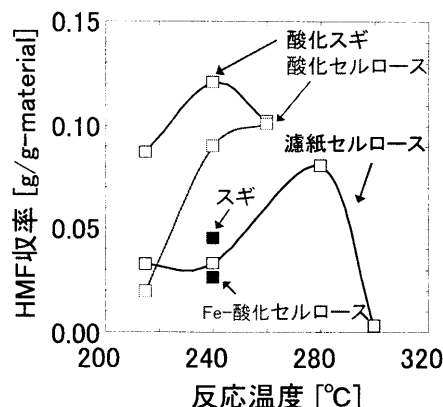


図 3 各処理による HMF 収率の変化

の利用は有利だが、固体から HMF を取るには Fe 触媒無添加の方が有利であることがわかった。比較実験として濾紙セルロースを同様に熱水で処理した結果、6 割可溶化させ、酸化セルロースと同等の HMF 収率(8.0wt%)を得るには 280°C まで加熱する必要があります。図 3 に示すように過酸化水素による処理は有効であることが確認された。

次にバイオマスとしてスギを使用した。スギを反応温度 200 °C, 反応時間 60 min, 過酸化水素濃度 0.51 wt% の条件で酸化させると重量が 48% になり、固体の元素分析, IR 分析結果がセルロースに酷似していることからセルロースが残ったといえる。液体成分には HMF, ギ酸, 酢酸, こはく酸が生成した。リグニンからは有機酸が、ヘミセルロースからは糖類の加水分解による HMF の生成が起こった。スギの場合でも第一段酸化において固体収率, 結晶度共に Fe 触媒添加の方が高い。セルロースの場合と同様に Fe 触媒無添加の方が高温高圧水処理によって多くの HMF を得られると推測されたため Fe 無添加の固体のみ水熱分解を行ったところ 240°C で 7 割ほど可溶化し, HMF を 12.1 wt% 得た。これは先ほど示したセルロースの結果と似ており、このことから残った固体はセルロースであるとわかる。比較実験としてスギを 240°C の熱水で処理した結果を図 3 に併記する。過酸化水素で処理すると HMF 収量が約 3 倍に増加している。以上からリグニンとヘミセルロースを第一段酸化で取り除くと同時にセルロースを酸化改質し、高い収率で HMF を得ることができた。

4. 結言

過酸化水素による処理により下に示すような新たなリファイナリールートを見出すことができ、今回得た物質は最終製品へと結びつく中間生成物としての利用が期待される。

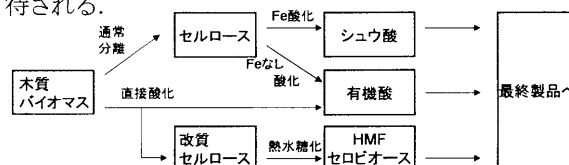


図 4 提案したリファイナリースキーム