

学位論文題名

Recovery of Useful Chemicals from Oxygen-Containing
Tars Derived from Biomass

(バイオマス由来含酸素タールからの有用化学物質の回収)

学位論文内容の要旨

Concerns to the cogeneration of CO_2 in a stoichiometric ratio to carbon in fossil fuels, and the depletion of oil reserves have spurred considerable research into alternative fuels or technologies for environmentally sustainable energy, chemicals, and materials production. One alternative fuel is biomass. The use of biomass for chemicals production was studied in this paper.

This paper consisted of five chapters. Chapter 1 was introduction that explains about biomass degradation and the use of iron-based catalysts related to the objective of current research. Thermal degradation of biomass, such as pyrolysis and hydrothermal treatment, has been extensively studied. Pyrolysis is thermal degradation either in complete absence of oxidizing agent, or with such a limited supply that gasification does not occur to an appreciable extent. Meanwhile, during hydrothermal treatment, biomass is hydrolyzed with steam. Both of pyrolysis and hydrothermal treatment of biomass produce tar, gas, and residual char. The produced char and gas produced from pyrolysis are sources of syn-gas for energy production. On the other hand, the tar can be processed further to recover useful chemicals. In our previous study, iron-based catalysts (α -FeOOH) were used to recover useful chemicals from inedible biomass and waste. The iron catalyst particle sizes less than 850 μm are used to decompose biomass and produce useful chemicals. During catalytic reaction, α -FeOOH catalyst was treated with steam. This treatment increases in pore size and generates many surface active sites. The concept of treating iron-based catalysts with steam was used to generate enhanced iron oxide-based catalysts. Moreover, the addition of ZrO_2 to α -FeOOH catalyst was demonstrated to enhance catalytic activity and aid the decomposition of organic mixtures containing large amounts of water. Zirconia supported on iron oxide catalyst (a heterogenous catalyst) can be prepared by two principal methods: impregnation and co-precipitation. The co-precipitation is a better method for preparing zirconia-iron oxide catalysts because it provides a higher concentration of the ZrO_2 dispersion and thus higher activity.

Chapter 2 described the reactions of chemical model compounds to determine the reaction pathways. Since in this study, cedar woodchips and ethanol fermentation stillage were used as raw biomass, therefore, the chemicals correspond to the biomass and their tars contents were utilized as model compounds. Hydrothermal treatment of glutamine and proline, model compounds of protein in stillage, produced 2-pyrrolidinone and high molecular weight compounds, respectively. Moreover, the reaction of tar model compounds over $ZrO_2 - FeO_x$ catalyst proceeds as follows. Acetic acid and propionic acid are converted into acetone and 3-pentanone, respectively. However, acetone is inactive over the catalyst. Ketone formation of carboxylic acid over $ZrO_2 - FeO_x$ catalyst was influenced by the lattice energy of the catalyst. On oxides with high lattice energy (high metal-oxygen bond strength) such as ZrO_2 and $\alpha - Fe_2O_3$, ketone formation occurs on the surface. During selective oxidation on the surface, lattice oxygen is consumed and results in lattice oxygen deficiency. This deficiency is removed by active oxygen species generated by the decomposition of water on ZrO_2 . On the other hand, methanol, furfural, and phenol are also inactive over the catalyst, since little product was identified. The catalytic reaction of ethyl acetate and 2-pyrrolidinone as model compounds of tar derived from stillage was also carried out and resulted that ethyl acetate is converted into acetone, about 35 C mol% of the 2-pyrrolidinone is converted into high molecular weight compounds.

During pyrolysis and hydrothermal treatment, inorganic matter such as alkali and alkaline earth metals (potassium and magnesium) are released and dissolve in the tar. The effect of potassium on $ZrO_2 - FeO_x$ activity was investigated using acetic acid and ethanol as model compounds. The yield of acetone from acetic acid by ketonization increases as the amount of K impregnated into the catalyst increases, indicating that K on $ZrO_2 - FeO_x$ catalyst enhances the adsorption of acetic acid in the active sites, leading to an increase in acetone yield. This reaction does not consume lattice oxygen. On the other hand, when ethanol was used as feed, the presence of K at lower ZrO_2 content in the catalyst decreases catalytic activity as the K concentration increases because K consumes lattice oxygen during the oxidation of ethanol into acetic acid. At higher ZrO_2 content in the catalyst, K had little effect on catalytic activity due to the large surface area of the catalyst. Although K consumed lattice oxygen, the large amount of ZrO_2 generated sufficient lattice oxygen for the oxidation reaction to occur.

Chapter 3 clarified production of ketones from pyroligneous acid (liquid tar) derived from woody biomass pyrolysis over an iron oxide catalyst. Pyroligneous acid, by-product from slow pyrolysis of woody biomass, contained oxygenated chemicals such as hydroxyacetone, carboxylic acids (e.g. acetic and propionic acids), methanol, cyclic ethers, phenol and also metal impurities (e.g. K and Mg). The pyroligneous acid was converted into aliphatic ketones (acetone and 2-butanone) via a ketonization reaction over the $ZrO_2 - FeO_x$ catalyst. However, reaction inhibition by K and Mg was observed. Removal of the metal cations from the pyroligneous acid using a cation-exchange resin was effective, though, for maintaining catalytic activity for ketone production. The ketone yield increased up to approximately 30 C mol%, and the ketone fraction in the liquid product reached 55 C mol%.

Chapter 4 explained conversion of ethanol fermentation stillage into aliphatic ketones by two-step process of hydrothermal treatment and catalytic reaction. During hydrothermal treatment, the stillage was converted into oxygen-containing liquid tar that consisted of cyclic compounds containing nitrogen atoms, aromatics, ketones, ethers, esters, carboxylic acids, aldehydes, and some undetectable compounds. Catalytic reaction of the liquid tar over the catalyst, cyclic compounds containing nitrogen atoms were converted into heavy components because of polymerization reaction. Meanwhile, esters and carboxylic acids were converted into aliphatic ketones via hydrolysis, oxidation, and ketonization reactions. After catalytic reaction of the liquid tar, about 20% of aliphatic ketones were recovered.

Chapter 5 contained summary of this paper and outlook of useful chemicals production derived from cacao pod husk.

学位論文審査の要旨

主査	教授	向井	紳
副査	教授	荒井	正彦
副査	教授	福岡	淳
副査	教授	原	正治
副査	教授	増田	隆夫
副査	准教授	多湖	輝興

学位論文題名

Recovery of Useful Chemicals from Oxygen-Containing Tars Derived from Biomass

(バイオマス由来含酸素タールからの有用化学物質の回収)

地球温暖化ガス排出量の抑制と石油に代表される化石資源が有限であることから、再生可能資源であるバイオマスのエネルギーと化学物質原料としての利用技術が望まれている。本学位論文は化学物質原料としてバイオマスを利用する研究をまとめたものである。

本論文は5つの章から構成されており、第一章はバイオマスの分解法として多くの研究がされている熱分解や水熱処理についてまとめている。二つの方法のいずれも生成物としてタール、ガスそして残渣であるチャーが生成する。生成ガスとチャーは合成ガスとエネルギー利用に用いられる一方、タールは含酸素化合物が主成分であるため有用な化学物質生成の原料として用いることができると考えている。そして、水を含むタールの反応として水蒸気雰囲気下で活性を有する FeOx 系触媒を用いた反応プロセスの開発を本論文の目的とした。学位申請者の所属するグループでは、FeOx が水蒸気雰囲気下で炭化水素の分解反応に活性を示すことを見出している。FeOx 触媒の格子酸素が活性種として酸化分解を進める。さらに、ジルコニアを添加することで水分解を促進させて生成する活性酸素種が消費した格子酸素を補うことで分解活性の安定性を向上できる。そこで、FeOx にジルコニアを添加した Zr-FeOx 触媒を含水量の多い有機物の分解に適用することを着想している。

第二章はモデル化合物を用いた反応を実施して反応機構を求めている。本論文では非可食バイオマスである木片とエタノール発酵残渣の利活用を取り扱っている。これらバイオマスを熱処理により得られるタールには主に有機酸およびタンパク質由来の化合物が含まれる。そこで、まずタンパク質としての直鎖のグルタミンと環状のプロリンの水熱処理を行い、前

者は環状の 2-ピロリジノンが、後者は重合体に転換されることを見いだした。そこで、2-ピロリジノン、炭素数の異なる有機酸、エチルアセテート、ヒドロキシアセトン为原料として Zr-FeOx 触媒を行い、タンパク質は重質成分となるが、その他の成分からはケトンを生成することに成功している。また、触媒上の反応機構を提案している。

第三章は木チップの転換反応に関する研究成果をまとめている。まず、木チップをスクリュューフィーダー型熱分解装置を用いて 500 度で熱分解を行いタール（木酢液）を生成し、それを原料として Zr-FeOx 触媒を充填した固定層型反応器により 350 - 450 度で接触分解を行っている。原料中のカリウムとマグネシウムをイオン交換樹脂を用いて除去した試料と未処理の試料を用いた触媒活性の比較を行い、これら金属カチオンが触媒毒となることを見出している。これらイオン種は FeOx の格子酸素の脱離を阻害して触媒活性を低下させる劣化機構を提案している。実プロセスではプレカラムを反応器前に設置することでイオン種を除去できることを示唆している。

第四章はエタノール発酵残渣からの有用化合物生産に関する研究をまとめている。発酵残渣はタンパク質を 55 パーセント含むため、タンパク質の反応に主眼を置いている。まず、残渣の水熱処理温度を 350 度とすることで軽質収率が高くなることを見出している。ついで、触媒反応を 350 度で行うことで、ケトンを主成分とした有用化合物を 20 パーセントの高い収率で得ることに成功している。さらに、水熱処理とそれに続く触媒反応の過程について、残渣に含まれるタンパク質、炭水化物、脂質それぞれの反応経路を提案している。これらは異なるバイオマスからの有用化合物収率の予測に用いることができる。

第五章は結論と今後の展望についてまとめており、カカオ皮からも有用化学物質を 30 - 40 パーセントで得られる可能性を述べている。

これを要するに、著者は木質とエタノール発酵残渣の化学資源化について熱処理による低分子化と、それに続く有用化学物質製造の触媒プロセスの新知見を得たものであり、低品位バイオマス廃棄物を原料としたバイオマスフィフアイナリーに対して触媒とエンジニアリングの両面で貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。