

## 学位論文題名

植物由来バイオマス廃棄物からの有用化学物質製造  
プロセスの開発

## 学位論文内容の要旨

現代社会において、石油はエネルギー資源としてだけでなく、身の回りの化学製品の原料としても重要な役割を担っている。しかしながら、近年の原油価格の乱高下により原油供給が不安定化したことに加え、石油は有限な化石資源であるため、石油への依存度の低減と社会システムの低炭素化が望まれている。そこで、安定した炭素資源を供給するため、賦存量が多く再生可能なバイオマスからエネルギーや化学製品の原料を製造するバイオマスリファインリーの構築が注目されている。本研究では、植物由来のバイオマス廃棄物としてバイオ燃料の製造時に副生するグリセリン廃液と残さリグニンに着目し、その化学構造を活かして有用化学物質へ変換するプロセスの開発を目的とした。

第1章は序論であり、バイオマスについて概観するとともに、バイオディーゼル由来粗製グリセリンと残さリグニンについて、その排出状況とこれまでの利用技術について述べた。アルキルフェノールの重縮合体であるリグニンは、複雑な構造をもつ天然ポリマーであるため、本研究では、リグニンの低分子化(以降、可溶化)と得られた可溶化液の接触分解からなる2段階の反応プロセスを考案した。グリセリン廃液とリグニン可溶化液の分解による有用化学物質への転換には、安価な水蒸気を酸素源とする水蒸気分解が適していると考え、その触媒として、高温の水蒸気雰囲気下で安定な活性を示し、バイオマスに含まれるアルカリ金属に耐性を有するジルコニアと酸化鉄の複合触媒( $ZrO_2-FeO_x$ )を選択した。本触媒は、 $FeO_x$ の格子酸素がバイオマス由来有機物の酸化分解に寄与し、 $ZrO_2$ を介して水分子から生成した酸素活性種により消費された格子酸素の補充を行うことで反応が進行する。また、同触媒に $Al_2O_3$ を添加することで表面積が増加すること、 $CeO_2$ を添加することで酸化分解活性が向上することを示した。

第1部(第2章)では、バイオディーゼルの製造時に大量に排出される粗製グリセリンからの基礎化学原料の製造について検討した。まず、試薬グリセリン水溶液に対し、 $ZrO_2-FeO_x$ を適用することで、基礎化学原料(アリアルアルコール、プロピレン、カルボン酸、ケトン)が得られた。 $FeO_x$ に $ZrO_2$ を添加することで、触媒の活性と安定性が向上し、7-27 wt%の $ZrO_2$ 含有量において、基礎化学原料が50 C-mol%を超える収率で得られた。 $W/F$ (触媒充填量/グリセリン供給速度)値の検討、およびモデル物質を用いた反応結果から、 $ZrO_2-FeO_x$ によるグリセリン転換反応は、アリアルアルコールとプロピレンが逐次的に生成する反応と、カルボン酸とケトンが逐次的に生成する2つの反応経路からなることが推測された。そして、実廃液であるバイオディーゼル由来粗製グリセリン水溶液の直接転換を検討したところ、試薬グリセリンの場合と同様の基礎化学原料を得ることに成功した。

第2部(第3、4、5章)では、セルロース系バイオエタノールや化学パルプの製造時に大量に排出されるリグニンから樹脂原料芳香族を製造可能な2段階プロセスの開発を行った。第3章がリグニン転換プロセスの1段目に、第4、5章がその2段目にそれぞれ該当する。

第3章では、リグニン転換プロセスにおける1段目のリグニン可溶化反応を開発した。可溶化に用いる溶媒種と溶媒組成について検討を行ったところ、シリカアルミナ存在下、 $H_2O/BuOH$ 溶媒を用いた場合、高い可溶化率を得ることに成功した。GC同定成分の水相・ $BuOH$ 相への分配結果をもとに、 $H_2O/BuOH$ 溶媒の機能は、生成したフェノール類を含む芳香族成分および重合因子となりうるカルボン酸はエステルとして $BuOH$ 相へ抽出することにより、リグニンの可溶化を効率よく進行させることであると考察した。他の $H_2O/有機溶媒系$ と $H_2O/BuOH$ 溶媒の可溶化結果の比較により、可溶化に用いる溶媒は、水と $BuOH$ のような比較的疎水的なアルコールの混合溶液が適していることがわかった。また、可溶化率、フェノール類収率、可溶化液の軽質化の観点から、反応温度300-350℃、反応時間2-4hが最適であることがわかった。本可溶化反応をモデル物質を用いた反応により検討したところ、リグニンの可溶化は、リグニン構成単位間の結合様式として最も多いアリアルエーテル結合の加水分解によって進行していることが示唆された。

第4章では、リグニン転換プロセスの2段目の触媒として用いる酸化鉄触媒の反応特性を、リグニンの構造をもとに選定したモデル物質の反応により評価した。リグニン2量体モデル物質を用いた反

応結果から、リグニン構成単位間の結合のうち、フェニルエーテル結合や縮合型の C-C 結合は分解されにくいことがわかった。一方、結合様式として最も多いアリールエーテル結合は、容易に熱分解し、酸化鉄触媒を用いた場合、熱分解で生成したラジカル種による再重合反応を抑制し、単環芳香族まで分解できることがわかった。リグニン構成単位中に含まれる官能基に対する反応性を検討したところ、本触媒は、メトキシ基、カルボニル基、メトキシ基の熱分解により生成する 2 価のフェノール性水酸基の分解に対し、有効であることがわかった。これより本触媒は、リグニン転換プロセスにおいて、2 段階の可溶化液からのフェノール類合成に用いる触媒として適用可能であることが示唆された。

第 5 章では、リグニン転換プロセスの 2 段階目の反応として、酸化鉄触媒によるリグニン可溶化液の接触分解を検討した。まず、常圧流通条件で可溶化液の反応を行ったところ、フェノールとクレゾールが選択的に生成し、本触媒がリグニン可溶化液の接触分解に有効であることが示された。また、接触分解反応を高圧の過熱水蒸気雰囲気で行うと、フェノール類回収率（芳香環基準）が常圧流通条件と比べ約 2 % 増加したことに加え、副生する固体成分の収率が、常圧条件下の 39 C-mol% から 23 MPa において 25 C-mol% へ減少した。これは、可溶化液中の重質成分が高分散化されることで、重質成分の重合反応が抑制されたためであると考えられる。また、 $F_{H_2O}/F$ （水蒸気供給速度/可溶化液供給速度）値の増加により、フェノール類回収率が向上した。これは、触媒の構造解析結果から、高い  $F_{H_2O}/F$  値 (>5) の条件では、触媒が反応前のヘマタイト構造を維持しており、触媒構造の安定性が向上したためであることがわかった。接触分解後のフェノール類に着目すると、メトキシフェノールとカテコール類が減少し、フェノール、クレゾール、その他のアルキルフェノールが増加した。これは、第 4 章におけるリグニン関連モデル物質を用いた反応結果と一致することが明らかとなった。単環芳香族を含めたフェノール類回収率は、 $F_{H_2O}/F=5$ 、2-4 h の条件において最大で 17 % に達した。

第 6 章では、本研究の結論と今後の展望を示した。本研究では、 $ZrO_2-FeO_x$  を用いたバイオディーゼル由来粗製グリセリンの直接転換により、基礎化学原料を高収率で合成することに成功した。本触媒の改良により、基礎化学原料の選択性の向上が期待される。また、可溶化と接触分解からなる 2 段階の反応プロセスにより、リグニンからフェノール類を製造できることを示した。本プロセスの実バイオマス（化学パルプ廃液（黒液）、バイオエタノール由来残さリグニン、パームオイル由来空果房（EFB））への応用が期待される。上記プロセスの確立により、炭素資源のリスク分散と低炭素社会の実現につながると考えられる。

# 学位論文審査の要旨

主査	教授	荒井	正彦
副査	教授	福岡	淳
副査	教授	向井	紳
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

### 植物由来バイオマス廃棄物からの有用化学物質製造 プロセスの開発

石油はエネルギー資源と化学品原料として重要な役割を担っているが、有限な化石資源であるため、石油への依存度の低減と社会システムの低炭素化が望まれている。そこで、安定した炭素資源を供給するため、賦存量が多く再生可能なバイオマスからエネルギーや化学製品の原料を製造するバイオマスリファイナリーの構築が望まれている。

本学位論文は、植物由来のバイオマス廃棄物として木質系バイオマス由来の残さリグニンと、バイオ燃料製造時に副生するグリセリン廃液に着目し、それらの化学構造を活かして有用化学物質へ変換する触媒プロセスの要素技術開発を行った成果をまとめている。

第1章は序論であり、バイオマスについて概観するとともに、収集が容易な粗製グリセリンと残さリグニンについて、その排出状況とこれまでの利用技術について述べている。これら含水廃棄物を有用化学物質に転換するには、安価な水蒸気を酸素源とした Zr-FeO<sub>x</sub> 触媒による水蒸気分解が適していると考えた。この触媒中の FeO<sub>x</sub> の格子酸素がバイオマス由来有機物の酸化分解に寄与する。消費した格子酸素は、触媒中のジルコニア上で水分子が分解して生成した酸素活性種により消費した格子酸素が補充される。また、リグニンは固形のアルキルフェノールの重縮合体であるため、リグニンについては低分子可溶化と、可溶化液を Zr-FeO<sub>x</sub> 触媒の接触分解からなる新規の2段階プロセスを提案している。

第1部(第2章)では、バイオディーゼル製造の副生成物である粗製グリセリンからの基礎化学原料の製造に関する研究をまとめている。まず、Zr-FeO<sub>x</sub> 触媒を用いることで、試薬グリセリン水溶液から基礎化学原料(アリルアルコール、プロピレン、カルボン酸、ケトン)

を 50 C-mol% を超える収率で得ることに成功している。また、本反応はアリルアルコール→プロピレンが逐次的に生成する反応と、カルボン酸→ケトンが逐次的に生成する反応の 2 つの経路からなることを見だしている。さらに、実粗製グリセリン水溶液を原料として、試薬グリセリンの場合と同様の基礎化学原料を得ることに成功している。

第 2 部 (第 3、4、5 章) では、化学パルプの製造時等で大量に排出されるリグニンからフェノールに代表される樹脂原料芳香族を製造する 2 段階プロセスの開発を行っている。第 3 章にリグニン転換プロセスの 1 段目の可溶化反応工程の研究結果を、第 4、5 章に 2 段目の可溶液の接触分解工程の研究結果をそれぞれまとめている。

第 3 章では、リグニン転換プロセスにおける 1 段目のリグニン可溶化工程を開発した。水熱条件下でリグニンを加水分解すると、分解物が再重合して固形残渣を生成する。そこで、水と分相する有機溶媒を加えることで、分解物を水相から抽出して再重合を抑制する方法を考案している。そして、シリカアルミナを添加した水/ブタノール混合溶媒を用いた場合、90% 以上の可溶化率を達成することに成功している。また、予想通り、生成したフェノール類を含む芳香族成分と重合因子であるカルボン酸はエステルとしてブタノール相へ抽出されていた。また、リグニンの可溶化は、リグニン構成単位間の結合様式として最も多いアリールエーテル結合の加水分解によって進行していることを明らかにした。

第 4 章では、リグニン転換プロセスの 2 段目の接触分解工程に用いる Zr-FeO<sub>x</sub> 触媒の反応特性を、リグニンの構造をもとに選定したモデル物質の反応により評価している。その結果、リグニン構成単位間の結合のうち、アリールエーテル結合は容易に分解して単環芳香族まで分解できることを明らかにした。また、リグニン構成単位中の官能基に対する反応性では、メトキシ基、カルボニル基と、2 価のフェノール性水酸基の分解が容易であることを見いだした。

第 5 章では、リグニン転換プロセスの 2 段目の Zr-FeO<sub>x</sub> 触媒を用いた接触分解工程について、リグニン可溶化液を用いた研究成果をまとめている。接触分解反応を高圧の過熱水蒸気雰囲気、重質成分が分散、希釈化することでフェノール類回収率 (芳香環基準) が副生固形残渣収率を 39 C-mol% (常圧) から 25 C-mol% (23MPa) に減少させることに成功している。また、(水供給速度/可溶化液供給速度) 比の増加とともにフェノール類回収率が向上し、速度比が 5 のときに 17 % の回収率を達成した。

第 6 章では、本研究の結論と今後の展望をまとめている。提案プロセスを化学パルプ廃液 (黒液)、パームオイル由来空果房 (EFB) など他のバイオマス廃棄物への応用の可能性が述べられている。

これを要するに、著者は未利用の複雑系バイオマス廃棄物の化学資源化について水共存下で有用化学物質製造の新規触媒プロセスの新知見を得たものであり、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。