Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-07-15

Studies on hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass using zero-valent iron

Miyata, Yoshinori

(Degree)
博士（工学）

(Date of Degree)
2019-09-25

(Date of Publication)
2020-09-01

(Resource Type)
doctoral thesis

(Report Number)
甲第7608号

(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007608

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。

（別紙様式３）

論文内容の要旨

氏　　名　宮田　佳典

専　　攻　応用化学専攻

論文題目（外国語の場合は，その和訳を併記すること。）

Studies on hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass using zero-valent iron

（0 価鉄を用いたリグノセルロース系バイオマスの水熱液化反応に関する研究）

指導教員　荻野　千秋

（注）2，000字～4，000字でまとめること。

急速熱分解や水熱液化反応などの熱化学反応は、カーボンニュートラルな資源であるバイオマスを燃料や化学品原料へと変換する有効な方法として注目されており、幅広く研究が行われている。特に水熱液化反応は急速熱分解と比較して穏やかな温度（280～370℃）で運転可能であることや、水を含むバイオマスを乾燥することなく利用することができることなど多くの利点を有するため、有望な技術である。一方、水熱液化反応で得られる液化生成物は、バイオマス由来の酸素を多く含有し、燃料、化学品原料としての品質は低い。生成物の品質を改善するためには、水素加圧下、金属触媒を用いて行う水素化脱酸素が有効であるが、実プロセスにおいては、高圧水素を使用するために専用の製造設備を使用する必要があり、高コストとなる問題があった。本研究では、高圧水素の代わりに安価かつ取扱いに優れ、再生可能な還元剤である０価鉄を水熱液化反応の添加剤に用いることで、バイオマスの分解と生成物の改質を一挙に行う新規なプロセスを開発することを目標とし、研究を行った。

第１章では、バイオマスの水熱液化反応における０価鉄添加剤の収率改善効果、及び品質改善効果の確認、および鉄の再生工程を含めたプロセス全体の実現性に関する検証について記述した。未利用バイオマスであるパーム空果房（EFB）を原料に用い、オートクレーブ中、300℃で水熱分解反応を行い、反応生成物として水溶性液化物（WS 画分）、アセトン可溶な非水溶性液化物（WI 画分）、固体残渣（チャー）、及びガス成分を得た。金属鉄微粉末の添加の有無による各生成物の比率を比較したところ、鉄を加えることで、チャーの生成が大きく抑制され、WS 画分、及び WI 画分の収率が向上することが分かった。WS 画分は鉄を添加することによって収率が増加するとともに、その成分も変化し、特にヒドロキシケトン類を中心とする低分子化合物の含有量が顕著に多くなることも明らかとなった。これらの低分子分解物は水熱条件で低分子化されたバイオマスが、鉄によって還元された結果生じたものであると考えられる。ヒドロキシケトン類は水熱条件下で安定な化合物であるため、反応中再縮合が抑制され、チャーの生成が減少したと推察される。

WS 画分を原料として固体酸触媒（HZSM-5）によるクラッキング反応を行い、化学品原料として利用可能な不飽和炭化水素類の取得を試みたところ、鉄添加系から得られた WS 画分は、より効率的に C2-C4 オレフィン類や、ベンゼン、トルエン、キシレン（BTX）へと変換された。この結果から、鉄添加水熱液化反応によって得られる WS 画分は化学品原料として優れていることが明らかになった。

水熱液化工程で酸化された鉄に、副生成物であるチャーと EFB を混合して加熱することで金属鉄が還元・再生することを検証した。さらに、再生した金属鉄を用いて EFB の水熱液化反応、及び WS 画分のクラッキング反応を繰り返し実施し、鉄が再利用可能な還元剤として機能することを確認した。

以上の結果から、本プロセスがカーボンニュートラルな化学品製造プロセスとなる可能性が示

された。

第2章では、前例の少ないWS画分の分析に取り組み、その組成の定量手法について開発を試みた結果を記述した。上記のとおり、金属鉄を用いる水熱液化反応によりバイオマスから高品質なWS画分が得られることが分かったが、その反応条件の改善や、クラッキング反応における炭化水素生成物収率の最大化、鉄の作用機構解明のためには、複雑な組成物であるWS画分をより詳細に分析し、鉄の添加効果を明確にする必要があった。WS画分中の軽沸成分をガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）、ガスクロマトグラフ水素炎イオン化検出器（GC-FID）により同定、定量した。GC-FID分析では、測定対象化合物のFID相対感度比を求めるにあたり、標準化合物サンプルを用いて測定する方法に加え、構造から経験則的に推測する方法を組み合わせた。これにより、GCによって検出可能な化合物の大部分を同定、定量することに成功した。一方、GCにより検出できない重質成分は凍結乾燥により水分及び揮発性成分を除いた上で、元素分析（CHN）、フーリエ変換赤外分光分析（FT-IR）、ゲル濾過クロマトグラフィー（GPC）により分析し、その素性を明らかにした。

上記の手法を用いて、EFBの水熱液化反応について鉄添加の有無による生成WS画分の違いを定量的に比較したところ、鉄添加系では特に軽沸成分が大きく増加していることが明らかになった。また、鉄添加水熱液化反応によって得られたWS画分は、元素組成も改善されていることが確認された。さらに、凍結乾燥工程で分離された軽沸WS画分を用いてクラッキング反応を行ったところ、良好な収率でオレフィン類が生成した。以上の結果から、鉄を用いる水熱液化反応では、WS画分中の低分子量成分の含有量が増加するとともに元素組成が改善し、クラッキング収率増加に寄与することが明らかとなった。

第3章では鉄を用いるバイオマス水熱分解反応の機構、及び反応経路を解明するための検討について記述した。バイオマス水熱液化反応への金属鉄の添加によるWS画分の増大、および組成の改質機構を明らかにするため、バイオマスの主要成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンを反応させ、その反応性を調査した。セルロース、ヘミセルロースは市販試薬を使用した一方で、未変性なものが入手困難なリグニンについては、バイオマスから糖化酵素を用いて糖成分を可溶化除去することによって分離したリグニン（酵素分離リグニン）を使用した。

検討の結果、セルロース、ヘミセルロースは水熱条件で単糖類へ加水分解した後、レトロアルドール反応を経て低分子アルデヒドへと変換され、最終的にヒドロキシケトン類をはじめとするアルコール類へと還元されることで、その大部分がWS画分となることが示唆された。鉄はレトロアルドール過程、及び還元過程において段階的に作用し、効果的にアルコール生成物を増加させると考えられる。中間体として生成する単糖成分やアルデヒドは縮合しやすく、WS画分の収率低下や重質WS増加の原因となるが、鉄の存在によって安定なアルコールへの変換が促進されることで縮合が回避され、WS収率を向上させたと考えられる。一方で、リグニンの分解に対する鉄の効果は小さく、リグニンから変換されるWS画分の量もごく一部に限られていることが明らかとなった。

第4章では、鉄を用いたセルロースの水熱分解反応における、水素化触媒の添加効果について記述した。上記のとおり、鉄を添加することによって、WS画分が増加し、品質も改善することが明らかになったが、WS画分の分析結果から、クラッキング収率向上のためには、よりWS画分の改質度を向上させる必要があることが示唆された。鉄添加水熱液化反応では、副生生物として水素ガスが発生するが、気相の水素は反応には関与しないため、鉄由来の還元力が十分に利用できていなかった。そこで、新たな添加剤として担持金属触媒を使用しセルロースの水熱液化反応を検討した。金属担持触媒を利用することで、WI画分の生成性を抑制し、WS画分が選択的に得られた。また、生成物のプロファイルも変化し、ジオール類などのより水素化された化合物が多く検出された。さらに、クラッキング評価においても、水素化触媒を使用した鉄添加水熱液化反応のWSは良好な成績を示した。これらの効果は、水素化触媒が不安定反応中間体の水素化を促進することで現れると考えられるが、その過程には系中の鉄が相乗的に作用していることも示唆された。

以上のように、鉄を再生可能な還元剤として用いる新たなバイオマス分解システムを構築し、基礎化学品原料である不飽和炭化水素類製造の可能性を提示した。本研究の実用化は、化学産業の低炭素化に寄与し、持続可能な社会の実現につながると期待される。

（別紙１）　　論文審査の結果の要旨

氏名	宮田　佳典
論文題目	Studies on hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass using zero-valent iron ０価鉄を用いたリグノセルロース系バイオマスの水熱液化反応に関する研究

審査委員	区　分	職　名	氏　　名
	主　査	教授	荻野　千秋
	副　査	教授	西山　覚
	副　査	教授	森　敦紀
	副　査		
	副　査		印

要　　旨

本研究では、化石資源由来かつ高コストとなる高圧水素の代わりに、安価かつ取扱いに優れ、再生可能な還元剤である０価鉄を還元剤として水熱液化反応に用いることで、バイオマスの分解と生成物の改質（水素化脱酸素）を一挙に行う新規なプロセスが検討されている。

本報告書では，「0 価鉄を用いたリグノセルロース系バイオマスの水熱液化反応」について，得られた知見を本論文の各章ごとに要約して示す．

序論では、本研究の背景として、急速熱分解や水熱液化反応などの熱化学反応が、カーボンニュートラルな資源であるバイオマスを燃料や化学品原料へと変換する有効な方法として注目されていることを示し、特に、水熱液化反応は穏やかな温度（280～370℃）で運転可能であることや、水を含むバイオマスを乾燥することなく利用することができることなど多くの利点を有するため、有望な技術であるとしている。一方、得られる液化生成物は、バイオマス由来の酸素を多く含有し、燃料、化学品原料としての品質が低く、品質改善のためには、水素加圧下、金属触媒を用いて行う水素化脱酸素を行う必要があり、高コストとなるという問題点も指摘されている。

以下，本論文の主要な章について詳述する．

第１章では、バイオマスの水熱液化反応における０価鉄添加剤の収率改善効果、及び品質改善効果の確認、および鉄の再生工程を含めたプロセス全体の実現性が検証されている。未利用バイオマスであるパーム空果房（EFB）を原料に用い、オートクレーブ中、300℃で水熱分解反応を行い、反応生成物として水溶性液化物（WS 画分）、アセトン可溶な非水溶性液化物（WI 画分）、固体残渣（チャー）、及びガス成分を得ている。鉄を加えることで、チャーの生成が大きく抑制され、WS 画分、及び WI 画分の収率が向上することが示されている。さらに、WS 画分の成分も変化し、特にヒドロキシケトン類を中心とする低分子化合物の含有量が顕著に多くなることも明らかにされている。これらの低分子分解物は鉄によって還元されて、水熱条件下でも安定な化合物となることで、再縮合が抑制され、チャーの生成が減少したと推察されている。
また、鉄添加系から得られた WS 画分を原料として固体酸触媒によるクラッキング反応を行い、C2-C4 オレフィン類や、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの化学品原料へと効率的に変換されることも示されている。水熱液化工程で酸化された鉄に、副生成物であるチャーと EFB を混合して加熱することで金属鉄が還元・再生されること、さらに、再生した金属鉄を用いて EFB の水熱液化反応、及び WS 画分のクラッキング反応を繰り返し実施し、鉄が再利用可能な還元剤として機能することも確認されている。

下記の通り、第１章の内容は ACS Sustainable Chemistry & Engineering 誌に論文が掲載されている。

MIYATA Yoshinori, SAGATA Kunimasa, HIROSE Mina, YAMAZAKI Yoshiko, NISHIMURA Aki, OKUDA Norimasa, ARITA Yoshitaka, HIRANO Yoshiaki, KITA Yuichi,Fe-Assisted Hydrothermal Liquefaction of Lignocellulosic Biomass for Producing High-Grade Bio-Oil, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(4), 3562–3569

氏名	宮田　佳典

第２章では、前例の少ない WS 画分の分析に取り組み、その組成の定量手法を確立し、鉄の効果が考察されている。WS 画分中の軽沸成分をガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）、ガスクロマトグラフ水素炎イオン化検出器（GC-FID）により同定、定量されている。GC-FID 分析では、構造から経験則的に推測する方法を導入して、対象化合物の FID 相対感度比を求めることによって、軽沸成分の大部分を同定、定量することに成功している。一方、GC により検出できない重質成分は、凍結乾燥により水分及び揮発性成分を除いた上で、元素分析（CHN）、フーリエ変換赤外分光分析（FT-IR）、ゲル濾過クロマトグラフィー（GPC）により分析し、その素性が明らかにされている。これらの手法を用いて、EFB の水熱液化反応について鉄添加の有無による生成 WS 画分の違いを定量的に比較し、鉄は WS 画分中の低分子量成分の含有量を増加させると共に元素組成を改善し、クラッキング収率増加に寄与すると考察されている。

下記の通り、第２章の内容は Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 誌に論文が掲載されている。

MIYATA Yoshinori, YAMAZAKI Yoshiko, HIRANO Yoshiaki, KITA Yuichi, Quantitative analysis of the aqueous fraction from the Fe-assisted hydrothermal liquefaction of oil palm empty fruit bunches, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 132, 72-81

第３章では、鉄を用いるバイオマス水熱分解反応の機構、及び反応経路を解明するため、主要成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンの反応性が検討されている。バイオマスから糖化酵素を用いて糖成分を可溶化除去することによって調整した未変性リグニン（酵素分離リグニン）が使用されている。
検討の結果、セルロース、ヘミセルロースは水熱条件で単糖類へ加水分解した後、レトロアルドール反応を経て低分子アルデヒドへと変換され、鉄がレトロアルドール過程以降に段階的に作用し、ヒドロキシケトン類をはじめとする安定なアルコール類へと還元されることで、中間体の単糖成分やアルデヒドの縮合が回避され、WS 画分が増加すると考察されている。一方で、リグニンの分解に対する鉄の効果は小さく、リグニンから変換される WS 画分の量もごく一部に限られていることも明らかにされている。

下記の通り、第３章の内容は Industrial & Engineering Chemistry Research 誌に論文が掲載されている。

MIYATA Yoshinori, YAMAZAKI Yoshiko, SAGATA Kunimasa, TERAMURA Hiroshi, HIRANO Yoshiaki, OGINO Chiaki, KITA Yuichi, Mechanism of the Fe-Assisted Hydrothermal Liquefaction of Lignocellulosic Biomass, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57 (44), 14870–14877

第４章では、鉄を用いたセルロースの水熱分解反応における、水素化触媒としての金属の添加効果について検討されている。鉄を添加した水熱液化反応では水素ガスが副生するが、気相の水素は反応には関与しないため、鉄由来の還元力が十分に利用できていなかった。そこで、新たな添加剤として金属触媒を利用することで、WI 画分の生成を抑制し、WS 画分が選択的に得られることが見出されている。また、ジオール類などのより水素化された化合物が多く検出された。さらに、クラッキング評価においても良好な成績を示した。これらの効果は、水素化触媒が副生水素を活性化することで、不安定な反応中間体の水素化を相乗的に促進することで現れると考えられている。

下記の通り、第４章の内容は Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 誌から査読結果が返却され、修正対応中である。

HIRANO Yoshiaki, MIYATA Yoshinori, TANIGUCHI Makiko, FUNAKOSHI Nami, YAMAZAKI Yoshiko, OGINO Chiaki, KITA Yuichi, Fe-assisted hydrothermal liquefaction of cellulose: Effects of hydrogenation catalyst addition on properties of water-soluble fraction, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (submitted in May 6, 2019)

このように，本研究は，鉄を再生可能な還元剤として用いる新たなバイオマス分解システムを構築し、基礎化学品原料である不飽和炭化水素類製造の可能性が提示されている。本研究は、化学産業の低炭素化に寄与し、持続可能な社会の実現に貢献できる，独創的かつイノベーティブな化学品製造技術に関する重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める．提出された論文は工学研究科学位論文評価基準を満たしており，学位申請者の宮田佳典は，博士（工学）の学位を得る資格があると認める。