

氏名	周 舟 宇
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 地球工学専攻
学位論文題目	水熱反応制御による植物バイオマス廃棄物から酢酸への転換率の向上に関する研究
指導教官	東北大学教授 榎本 兵治
論文審査委員	主査 東北大学教授 榎本 兵治 東北大学教授 千田 侑 東北大学教授 山崎 仲道 東北大学講師 金 放鳴

論文内容要旨

高温高压の熱水を反応溶媒として利用するプロセスは地球環境への負荷が低いため、21 世紀の技術として期待されている。このため、学術・技術的観点から関心が高く、近年国内外で、植物バイオマス廃棄物の水熱反応による資源化に関する研究が多くみられるようになった。これらの研究の中では、特に植物廃棄物から糖類への転換に関する研究に関心が高かったが、植物バイオマスの水熱処理による有用物質への転換に関する研究において HMF、2-FA および乳酸が生成物として得られるなどが報告され、またバイオマス廃棄物の水熱処理により水素ガスを生成させる研究が新たに開始されるなどの広がりをみせている。

他方、高温熱水中での酸素酸化反応である湿式酸化反応については、これまでの研究のほとんどは完全酸化分解処理を目的としたものであった。しかし、これからの廃棄物処理技術としては資源化が重要な目標になるとみられており、湿式酸化、特に無触媒の湿式酸化により、植物バイオマス廃棄物から酢酸のような有用物質を選択的に生成させる方法に関する研究は重要と考えられる。

東北大学大学院工学研究科地球工学専攻エネルギー資源工学研究室では、生ごみの超臨界水湿式酸化により酢酸を生成する研究を行ってきた。この研究においては、実用技術としての発展の可能性を広げるために反応条件を緩和し、水の亜臨界温度域の 300℃付近を対象とし、宮城県の代表的植物バイオマス廃棄物である籾殻・稲わらを取り上げ、籾殻・稲わらの湿式酸化による酢酸の生成に関する研究を行ってきた。その結果、超臨界水湿式酸化と(亜臨界)湿式酸化のどちらにおいても、反応条件の制御により、これらの植物バイオマス廃棄物から酢酸を選択的に生成させ得ることがわかった。しかし、これまでの研究は小型回分式反応装置を用いた基礎研究に止まっており、実用技術として発展させることの適否に関する評価が実施されていない。このためには、大型の連続式反応装置での研究が必要と考えられるが、これまでの研究では基礎研究としての意義が中心で、実用化を目指す視点からの研究としての位置付けが不足していた。したがって、小型回分式反応装置を用いた基礎研究としても、実用化を目指した研究としては、必要なデータが不足している状況にある。

さらに、これまで研究されてきた単純な湿式酸化法では、炭素換算で 11~13 % の酢酸収率が得られているが、これ以上の酢酸収率を得るには限界があると考えられる。しかし、酢酸収率の

向上の可能性については十分に検討されてはいない。実用化の観点からは、より高収率・高純度で酢酸に転換可能な方法が望ましい。

これらの背景のもとに、本研究は、水熱反応により、植物バイオマス廃棄物を酢酸に選択的に転換させる技術を実用技術として発展させるための基礎的研究として実施した。

このような目的で行った研究をまとめた本論文は、以下の 6 章から構成されており、各章の内容は以下のとおりである。

第 1 章は緒論であり、本研究の背景ならびに本研究の位置付け、目的と構成について述べたものである。

第 2 章では、植物廃棄物の湿式酸化処理により酢酸を選択的に生成させ得るというこれまでの研究成果を受けて、これを実用技術として発展させるための基礎データを得ることを目的とした。

そのため、対象となる廃棄物について、これまで主体的に検討されてきた生ごみと籾殻・稲藁のほかに、林業廃棄物としておがくず(木粉)も用いることにし、酢酸を選択的に生成させるために適切な湿式酸化反応条件について詳細に検討した。これは、実用化を目的とすると、温度・圧力条件を緩和することによって反応装置は安価に製作可能となるが、逆に、温度の低下により処理能力が低下することなどが考えられるからである。

そこで、まず、選択した代表的な植物バイオマス廃棄物について、小型回分式反応容器を用い、反応温度、反応時間、酸素供給率、試料濃度等の工学的パラメーターが酢酸収率に及ぼす影響について検討した。反応圧力については、水の充填率で調整したが、ほとんどの実験は飽和水蒸気圧下で行った。これまでの研究は水充填率を 30 % 程度として実施されているが、実用技術としては連続式反応装置で、飽和水蒸気圧よりわずかに高い圧力で運転されることが想定されるので、水充填率を 60 % とし、気相部分がほとんど存在しないようにした。また、食物廃棄物の主要成分である炭水化物として馬鈴薯澱粉も用い、セルロース系廃棄物の主要成分としてセルロースも用いた。

これらの実験結果については、主として酢酸収率の観点から好ましい反応条件について検討したが、酢酸純度およびその他の生成物についても考察した。その結果から、植物バイオマスの混合廃棄物でも処理が可能であるが、最大酢酸収率は 11~13 % であること等を明らかにした。さらに、セルロースとリグニンをそれぞれ単一成分試料とした実験での酢酸収率は、混合成分試料である籾殻や木粉を試料とした場合の酢酸収率に比較して低く、これらに明らかな相違があることについて考察した。これは、リグニンが共存すると、リグニンの抗酸化作用により酸化反応速度が抑制され、その結果同時に起こりうる酸化反応以外の反応が相対的に進行して酢酸が生成しやすい中間生成物が生じ、それらが酸化されてより多くの酢酸が生成されるためと推測した。これは、バイオマスの水熱反応化学におけるリグニンの役割として重要な知見と考えられる。また、水熱反応条件下では、酸触媒反応およびアルカリ触媒反応として知られる反応が同時に進行していることを明示した。

第 3 章では、植物バイオマス廃棄物の湿式酸化により酢酸を生産する技術を実用の技術として発展させるための評価を可能とする、比較的大規模の連続式反応装置を用いて実験を行うため、第 2 章での結果をもとに、有機物の処理能力が 1 kg/h の連続式反応装置を製作し、装置性能の確認、問題点の抽出、技術評価のための基礎データの取得を行った。

まず、実験試料として澱粉を用い、回分式反応装置で最大酢酸収率が得られた反応条件下で、本章で開発した大型連続式反応装置を運転し、その基本性能を評価した。その結果、バイオマスの湿式酸化による酢酸の生成について、本連続式反応装置は基本的な機能・性能および処理能力を有していることを確認した。

次に、籾殻を用い、湿式酸化の基本的な工学パラメーターである反応温度、反応時間、圧力、酸素供給率の、連続式反応装置における酢酸収率への影響について調べた。さらに、この大規模連続式反応装置により得られた結果と第 2 章で得られた小型回分式装置による結果の比較から、問題点の抽出および検討を行った。その結果、植物バイオマスを単純に湿式酸化させるプロセスでは、さらなる酢酸収率の向上は期待できないことを明らかにした。また、本章で得られた結果から、本装置の反応室内では酸素と有機物の混合・接触が不十分であったと考えられ、反応をより進行させるための工夫が重要であることが分かった。本章での成果は、第 5 章での研究の基礎となっている。

第 4 章では、第 2 章および第 3 章で述べたように、従来の湿式酸化法、すなわち単純な酸化法における反応条件の制御ではある程度の酢酸収率の向上は図れるものの酢酸の生成量に限界があることから、より高収率で目的生成物に転換可能な方法を調べるために、酸化反応のみにこだわることなく広く水熱反応を利用することにより、新たな反応経路を発現させる、あるいはその選択性を高め、植物バイオマス廃棄物からの酢酸転換率を向上させるための方法について検討した。

まず、単純な非酸素酸化水熱反応による生成物について、その利用の可能性を検討した。すなわち、第 2 章で得られた結果から、酸化反応以外の反応中間生成物としてフルフラール類と乳酸を取り上げ、これらを経由する反応による酢酸の生成について検討し、その結果、前段反応 (第 1 段階反応) と後段反応 (第 2 段階反応) の 2 段階に制御する新たなプロセスの可能性を指摘した。

次に、より高収率に酢酸を得るために、前段反応と後段反応における目的物質の生成に及ぼす反応条件の影響について検討し、酸素を添加せずに水熱反応によって酢酸を生成しやすい中間生成物に転換させる前段反応と、その後これらを酸化して酢酸を生成させる後段反応からなる新しい二段反応プロセスを提案した。また、前段反応と後段反応における目的生成物への転換率に及ぼす反応条件の影響について明らかにし、酢酸収率が従来の直接酸化法の 2 倍に向上するとともに、酢酸の純度も約 60 % にまで改善されることを明らかにした。さらに、このプロセスにおける 2 つの主要な反応経路について、それぞれの反応径路の酢酸生成への貢献度について考察した。その結果、フルフラール類を経由する反応による酢酸の生成と乳酸を経由する酢酸の生成の比率は概算で 2:1 であり、これらの反応経路以外の経路による酢酸の生成は、熱分解反応によると推察されるアセトールを経由する経路による数%の酢酸生成以外は、ほとんどないものと考察した。

第 5 章では、第 4 章で提案した植物バイオマス廃棄物から二段反応により高収率かつ高純度で酢酸を生成する方法について、大規模装置による検証と、これを実用技術として発展させるための基礎データを得ることを目的とした。

このため、まず、第 3 章で開発した連続式反応装置を、二段反応プロセス用に改造した。次に、この大規模連続式反応装置を用いて、第 4 章で得られた結果を基にこの二段反応プロセスについて検証し、本プロセスの有用性を確認した。さらに、それぞれ前段反応と後段反応における主要パラメーターを変化させる実験を実施し、目的中間生成物と酢酸の収率への影響を検討することにより、実規模装置としての問題点を抽出し、実規模連続式反応装置の製作のための検討を行った。湿式酸化反応を促進させるため、実用規模の装置では、特に酸素と有機物を十分に接触させる工夫について、充填層による攪拌・混合の促進のほか、多量の希薄な過酸化水素水の使用と酸素供給量の微少増加、ならびに反応時間のわずかの延長が有効であることを明らかにした。このような反応を促進させ得る条件下で実験を行った結果、第 4 章の研究において小型装置で得られた結果と同様の、従来法による酢酸収率の 2 倍の酢酸収率および酢酸純度が得られた。

第 6 章は結論で、第 2 章から第 5 章までの成果をまとめたものである。

論文審査結果の要旨

バイオマス廃棄物の有効利用に関する研究・開発の動向は、近年極めて多様になってきている。そのなかで、本研究の基盤となる水熱反応の利用は、高温・高圧水の反応溶媒としての特異機能を活用するもので、有機溶媒を用いるシステムと比較して環境に優しく、21世紀の技術としてその発展が期待される。本研究は、水熱反応を利用して植物バイオマス廃棄物を酢酸に選択的に転換させる技術開発において、反応条件や反応経路の制御により酢酸への転換率の向上を図り、実用化に資するための基礎研究である。全文6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景、既往の研究および本研究の目的を述べている。

題2章は、これまでの研究で中心的に検討されてきた生ごみ、籾殻・稲藁に加え、林業廃棄物としての木粉も試料とし、小型回分式実験装置を用いて、実用化を目的とした反応条件下で検討し、各種植物バイオマスの混合廃棄物でも処理が可能であること、最大酢酸収率は11~13%であること等を明らかにしている。また、水熱反応条件下では、酸触媒反応およびアルカリ触媒反応として知られる反応が同時に進行していることを明らかにしている。これは、水熱科学の基礎現象解明の進展にとって重要な成果である。

第3章では、第2章の研究結果を基に、有機物の処理能力が1 kg/hの連続式反応装置を製作し、その基本的な機能・性能および処理能力の確認実験を行っている。また、装置・技術上の問題点の抽出を行うとともに、技術評価のための基礎データの取得を行い、従来の単純湿式酸化法ではこれ以上の収率の向上は困難であることを述べている。

第4章では、酢酸収率の向上を目的として、従来技術である植物バイオマス廃棄物の単純な酸化法ではなく、まず酸素を添加せずに水熱反応によって、酢酸を生成しやすい中間生成物に転換させる前段反応と、その後これらを酸化して酢酸を生成させる後段反応からなる新しい二段反応プロセスを提案している。また、このプロセスによる酢酸収率が従来の直接酸化法の2倍に向上するとともに、酢酸の純度も改善されることを明らかにしている。これは、水熱法の応用技術として新たなプロセスを提案したもので、水熱科学の利用技術開発への貢献は高く評価できる。

第5章では、まず、第3章で開発した連続式反応装置を二段反応プロセス用に改造し、次に、この大規模連続式反応装置を用いて、第4章で得られた結果を基にこの二段反応プロセスについて検証し、本プロセスの有用性を確認している。さらに、それぞれ前段反応と後段反応における主要パラメータを変化させる実験を実施し、目的中間生成物と酢酸収率への影響を検討することにより、実規模装置としての問題点を抽出し、実規模連続式反応装置製作のための検討を行っている。

第6章は結論で、第2章から第5章までの成果をまとめたものである。

以上要するに本論文は、水熱法により植物バイオマスから酢酸を選択的に生成させる新しいプロセスを開発し、バイオマスの水熱反応機構および水熱反応における水の反応溶媒としての機能について検討したものであり、バイオマス廃棄物の資源化システムの構築および水熱科学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。