

平成 30 年 5 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18285

研究課題名(和文) アルカリ処理を軸とした木質バイオマス各成分からの有価物製造リファイナリー技術開発

研究課題名(英文) Valuable chemicals production from each lignocellulosic biomass component via alkaline treatment

研究代表者

村中 陽介 (Muranaka, Yosuke)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：40756243

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：アルカリ処理を軸とし、木質バイオマス中の各種成分を構造を活かした有価物へと転換するリファイナリー技術の開発を検討した。ヘミセルロース回収に向けた水熱処理の検討により、ヘミセルロースを全量溶解しながら強固なリグニン構造を緩和可能なことを見出した。溶解糖類をマイクロリアクタを用いてフラン類化合物へと転換した。リグニン、セルロースはアルカリ処理の場合、穏和な条件でリグニンの選択的溶解を試みるよりも、高温アルカリ処理によりセルロースを乳酸へと転換すると同時にリグニンを低分化し、回収した低分子リグニンを樹脂原料へと展開することが有効であると判断された。

研究成果の概要(英文)：The refinery process of each lignocellulosic component into valuable chemicals via alkaline treatment was developed. The complete hemicellulose solubilization was achieved by hydrothermal treatment, while softening the rigid structure of lignin. Solubilized saccharides were converted into valuable furanic compounds utilizing a microreactor. In the case of alkaline treatment, the high temperature treatment for the simultaneous conversion of cellulose into lactic acid and depolymerization of lignin was favourable as the next fractionation step, rather than the mild selective lignin solubilization. Thus solubilized depolymerized lignin was examined via thermal analysis, which was clarified to be a promising material for resin production.

研究分野：化学工学

キーワード：木質バイオマス アルカリ処理 成分分離 ヒドロキシメチルフルフラール 乳酸 リグニン樹脂 マ
イクロリアクタ

1. 研究開始当初の背景

現代における大量生産、大量消費という社会体系に起因して、化石資源の枯渇化が表面化されるに伴い、原油の代替資源としてのバイオマスへの関心の高まりが年々増加している。特に資源確保を諸外国からの輸入に頼る日本にとっては、木質バイオマスのように自給可能な資源の有効的な利活用法の考案は、資源自給率の向上とそれに伴う国際社会での競争力、加えて環境への配慮という点において大きな利益をもたらすと考えられる。

アメリカ、ブラジルなどの広い国土を有する国々では、資源作物を栽培しバイオオイルを製造する動きが活発化している。しかし同時に、これらの資源作物には食糧としての需要も存在し、人口増加に伴う食糧不足が深刻化している現代社会においては批判的な意見も多い。日本においては資源作物栽培のための土地の確保も困難である。日本は国土の三分の二が森林であるため、林業廃棄物、すなわち木質バイオマスを資源として利用可能にすることが大きな効果をもたらすと考えられる。木質バイオマスが有効的に利活用されれば、農林業の活性化を通しての地域社会の活性化にも期待がもてる。

木質バイオマスを資源とした場合、消費により排出される二酸化炭素が本来大気中から植物が吸収した二酸化炭素であるため、大気中の二酸化炭素量を増加しない(カーボンニュートラルである)という考え方が、近年メディアなどを通して社会に浸透し始めている。しかしその点では各種化石資源も本来は大気中の二酸化炭素を吸収した植物に端を発しており、相違点は資源として使用されるまでの年月である。つまり重要な点は「資源成長速度と消費速度のマッチング」であり、木質バイオマスといえど燃料利用などにより即座に二酸化炭素に転換しては大気中の二酸化炭素を増加させることに変わりはない。よって、本研究では木質バイオマスからの化成品の製造を検討する。化成品に転換し長期にわたり使用することで「資源成長速度と消費速度のマッチング」を図る。

木質バイオマスの有価物への変換技術は熱化学的技術と生物学的技術に大別され、それぞれの技術が相反して生産性、選択性を利点、欠点として有する。本研究では原油由来のリファイナリーと競合させる上で最も重要なファクターである生産性に重きをおいた熱化学的変換技術の開発を検討する。

2. 研究の目的

木質バイオマスを利用する上で現状最も採算の取れている利活用法は製紙プロセスであり、本研究では製紙プロセスで適用されるアルカリ処理を軸とした総合有効利活用法の検討を行う。現状の製紙プロセスにおいては木質バイオマス中の主成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンよりパルプ(セルロース+ヘミセルロース)を得るため、

硫黄を添加したアルカリ処理を施すクラフト法が採用されている。この方法では、硫黄の添加による悪臭の発生、リグニンの不活性化が問題点として挙げられ、特に後者のリグニンの不活性化はバイオマスの総合有効利用という観点からは致命的な問題といえる。そのため本研究では、硫黄を用いないアルカリ処理プロセスを軸とした木質バイオマスの総合有効利活用を目指し、各種要素技術の開発を検討する。以下に提案プロセスフローの内容及び概略(Fig.1)を示す。

～提案する木質バイオマスからの有価物製造一貫プロセス～

(1) 木質バイオマスの熱水処理によるヘミセルロース溶解

ヘミセルロースは木質バイオマス主成分の中では最も分解されやすく、既に水・廃熱のみの利用による効率の良い溶解手法が考案されている。しかし既往の報告はいずれもヘミセルロースの回収あるいは除去を目的とするもので、溶解処理が他2種の主要成分の以降の利用に与える影響を検討したものは少ない。

(2) 糖類からの微小流路によるフルフラール、5-hydroxymethylfurfural (HMF) の製造

バイオマス由来糖を原料に、微小流路を用いた有価物製造を検討する。単糖類を弱酸の存在下で処理するとフルフラール、HMFが得られることが知られている。環境負荷を考慮し、加圧下におけるCO₂/糖液系での反応により弱酸条件を実現し、各種有価物の製造を試みる。マイクロリアクターを導入し、CO₂/糖液のスラグ流を利用することで効率的なCO₂溶解を図る。マイクロリアクターの導入により高圧操作の安全性の向上や流通式操作による生産性の向上、バイオマスの地域分散性の解消も期待できる。

(3) リグニン・セルロース混合残渣の酸素雰囲気下アルカリ処理でのリグニンの溶解・活性化

リグニン・セルロース混合残渣のアルカリ処理を酸素雰囲気下で実施し、リグニンの選択的溶解を図る。通常はアルカリ処理により、低温ではリグニンの溶解不足、高温ではセルロースの溶解が起こり、リグニンの選択的溶解は困難である。本研究では酸素を用いることでリグニンへの活性酸素の導入に伴う水溶性の向上を図り、極力穏和な反応条件を検討することでアルカリ処理に起因するセルロースの溶出(ピーリング反応)を抑制する。

(4) セルロースからのアルカリ処理による有機酸(乳酸)製造

セルロースはアルカリの存在により還元末端より徐々に糖化が進行することが知られている。工程(3)より過酷な条件でセルロースをアルカリ処理することで、アルカリ糖化と高温による加水分解を掛け合わせ、迅速な糖化を経ての乳酸の製造を検討する。

(5) 溶解リグニンの樹脂原料化

アルカリ処理により溶解したリグニンの

樹脂原料化を検討する。アルカリ処理時に得られた溶解リグニンの性状調査を実施し、樹脂原料として適合するか否かを様々な分析手法を通じて判別する。

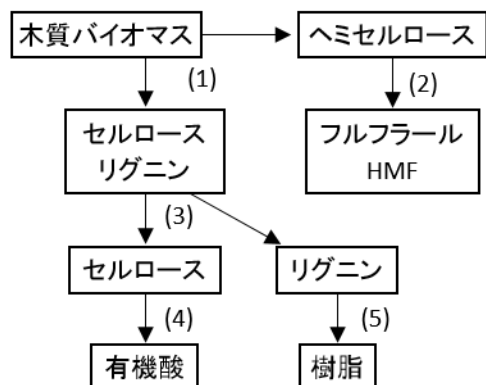


Fig. 1 提案プロセスフロー

3. 研究の方法

(1) 木質バイオマス種としては、日本に多く生息し製紙用原料としても利用されるスギを選定した。500 μm 以下に粉碎したスギ 2 g と純水 18 g をステンレス製の回分反応器に密閉し、予め 150~200°C に加熱した油浴中に投入し反応を開始した。1 h 経過後反応器を油浴から取り出し、水道水により冷却した。反応器内容物を吸引濾過により固液分離した後、水溶性成分は HPLC を用いて定量し、固体成分は一昼夜真空乾燥後、各種分析を行った。

(2) 1wt% グルコースまたはフルクトース水溶液を調製し、ステンレス製のチューブとユニオンティーを用いて CO_2 と衝突させ、スラグ流を形成させた。衝突後流体が通るチューブの一部を 160~210°C に予熱した油浴中に浸し、反応部とした。反応部を通過した流体は冷却部として設置した氷水中に浸した流路を通過し、後に反応液として回収した。沸騰を防ぐため、あるいは CO_2 を超臨界状態とするため、流路全体を 2~8 MPa に加圧した。管長、管径、流量を変更することで反応時間を調節した。

(3) 工程(1)により得られた水熱処理後スギ 1 g と 0.75~1.25 mol/L に調製した水酸化ナトリウム水溶液 10 mL をステンレス製の回分容器に入れ、反応管頭部に接続したステンレス管から 0.2~0.8 MPa の圧力で酸素を封入した。密閉反応器を、予め 170°C に加熱した油浴に投入し反応を開始した。1~24 h 経過後反応器を油浴から取り出し、水道水により冷却した。反応器内容物を吸引濾過により固液分離した後、水溶性成分は HPLC を用いて定量し、固体成分は一昼夜真空乾燥後、重量測定、元素分析を行った。

工程(1)により得られた水熱処理後スギ 0.5 g と 0.01~7.5 mol/L に調製した水酸化ナトリウム水溶液 5 mL をフッ素樹脂製の回分容器に密閉し、予め 30~90°C に加熱した温

浴に投入し反応を開始した。1~24 h 経過後反応器を温浴から取り出し、水道水により冷却した。反応器内容物を吸引濾過により固液分離した後、水溶性成分は HPLC を用いて定量し、固体成分は一昼夜真空乾燥後、重量測定、元素分析を行った。

(4) グルコース、キシロース、マンノース、これらを構成糖とした二糖、セルロース、スギ、または工程(1)により得られた水熱処理後スギ 0.7 g と 1.0 or 4.5 mol/L に調製した水酸化ナトリウム水溶液 7 g をステンレス製の回分容器に密閉し、予め 50~300°C に加熱した油浴に投入し反応を開始した。10 min ~24 h 経過後反応器を油浴から取り出し、水道水により冷却した。反応器内容物を吸引濾過により固液分離した後、水溶性成分は HPLC を用いて定量し、固体成分は一昼夜真空乾燥後、重量測定、元素分析を行った。

(5) 工程(3)及び(4)で得られた溶液を、硫酸を用いて酸性にすることで溶解リグニンを固体として析出させて回収した。回収したリグニンに硬化剤としてリグニン重量の 1/10 のヘキサメチレンテトラミンを添加し、示差走査熱量計を用いて昇温時における発熱量を測定した。樹脂の硬化反応は発熱反応であるため、昇温時の発熱量の大きさが樹脂化反応性の目安となる。分析は窒素雰囲気下で行い、昇温速度は 30°C/min、到達温度は 300°C とした。

4. 研究成果

(1) スギ中のヘミセルロース含有率は約 24% とされており、水熱処理後の溶解率は 150, 170, 180, 190, 200°C それぞれ 9.4, 19.3, 23.0, 26.5, 28.0% であった。溶解率のみ考慮すると、ヘミセルロースを選択的に溶解するには 180, 190°C が適していると判断できる。各温度での処理後に得られた残渣中のリグニン含有量やリグニンの分子量分布などを検討した結果、原料スギに含まれているものから大きな変化がないことが判明した。一般に針葉樹に含まれるリグニンは強固であるとされており、180°C 程度の水熱処理では分解・変性を起こさないことが分かった。一方で、200°C で処理した場合はセルロースの一部が難分解性の不活性な重合物を形成した。これより、リグニンの構造緩和が望める温度域ではセルロースの変性が避けられないと判断できる。以上より、セルロース、リグニンの構造緩和は見られなかったが、これらを不活性化することなくヘミセルロースを選択的に溶解するには 180°C の処理が適していると判断した。

(2) 各処理により得られた HMF の収率を Fig. 2 に示す。いずれの場合にも反応時間は 40 min で概ね最大値を示したため、Fig. 2 には 40 min の結果のみを示す。8 MPa において CO_2 は超臨界状態である。回分反応ではフルクトース由来糖であるイヌリンを原料として 4 MPa- CO_2 、180°C、60 min の反応で 20% 程度の

収率が報告されている^[1]。イヌリンは容易にフルクトースへと分解するため、本反応での 2 MPa-CO₂、180°C、40 min でフルクトースの 25.6%が HMF へと転換された点で、マイクロリアクターを使用することの優位性が窺える。超臨界条件においては更に収率が向上し、フルクトースからは 200°C、40 min の処理で 48.8%、グルコースからは 210°C、60 min の処理で 32.9%の HMF 収率を達成した。これは加圧による CO₂ の溶容量が増大した効果に加え、超臨界 CO₂ が抽出剤として機能し HMF を安定化させたためと考えられる。

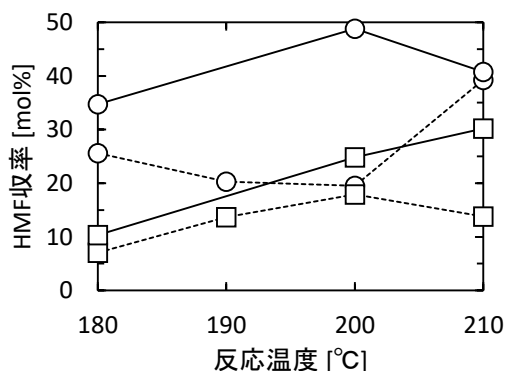


Fig. 2 CO₂/糖液処理での HMF 収率 (40 min)
○：フルクトース、□：グルコース
実線：8 MPa (超臨界)、破線：2 MPa

(3) Fig. 3 に酸素を封入せずに 170°C で処理した際の脱リグニン率およびセルロース溶解率を示す。アルカリ濃度の増加により脱リグニンが大幅に促進されるが、同様にセルロース溶解率も増加すると判断できる。一方で、封入酸素圧を変更した際は脱リグニン率、セルロース溶解率の変化は全く見られず、期待したリグニンへの活性酸素の導入に伴う水溶性の向上やアルカリ処理に起因するセルロースの溶出抑制は達成できなかった。さらに、水熱処理を施さずに直接スギに対してアルカリ処理をした場合も脱リグニン率に変化は見られなかった。30~90°C の低温アルカリ処理では、検討した NaOH 濃度、反応時間において概ね 20%程度の脱リグニン率を示した。しかし、高温アルカリ処理とは異なり工程(1)での水熱処理を経由せずにスギに直接低温アルカリ処理を施した場合、脱リグニン率はほぼ 0%を示し、スギの構造が緩和されていることが示唆された。以上より、スギ中に含有されるリグニンのように強固な構造を有するリグニンはアルカリを用いての選択的な溶解は容易ではなく、分離時のリグニンの変性やある程度のセルロースの溶出を完全抑制しながら分離することは困難であると考えられる。一方で、水熱処理によりスギの構造を緩和することは可能であり、触媒添加やアルカリ処理以外での手法などによる分離技術の発展が期待される。

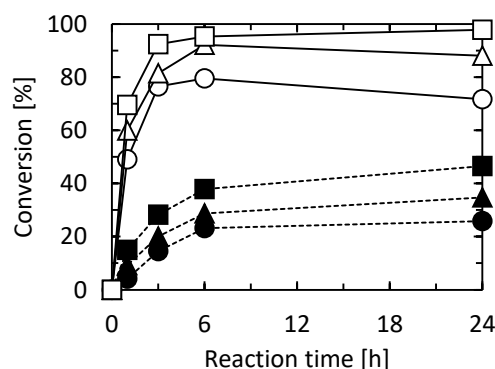


Fig. 3 水熱処理後スギの NaOH 処理による脱リグニン率とセルロース溶解率 (170°C)
NaOH 濃度 [mol/L] - ○：0.75、△：1.0、□：1.25、実線：脱リグニン率、破線：セルロース溶解率

(4) 各種糖由来成分のアルカリ処理により、有機酸として乳酸、酢酸、グリコール酸、ギ酸が得られた。乳酸以外の有機酸は全般的に五炭糖で構成された糖からより多く得られた。五炭糖はグリコールアルデヒド(C2)とグリセルアルデヒド(C3)を経由しギ酸、グリコール酸、酢酸、乳酸を生成する一方で、六炭糖はグリセルアルデヒドに分解し酢酸、乳酸を生成し、生成乳酸がさらに分解してギ酸、グリコール酸を生成したためであると考えられる。乳酸の分解に関して乳酸の高温アルカリ処理を検討し、より高温でグリコール酸とギ酸に分解すること、アルカリ濃度の増加によりこの分解が抑制されることを明らかにした。様々な条件による処理を検討し、セルロースを原料として 1.0 mol/L NaOH により 250°C で 1 h 処理することで乳酸、酢酸、グリコール酸、ギ酸がそれぞれ 25.0, 2.5, 3.9, 14.5%の収率で得られることを明らかにした。

一方、工程(3)において酸素添加アルカリ処理によるリグニン完全分離が困難であったため、水熱処理後残渣に直接高温アルカリ処理を施し有機酸を製造し、かつ溶解リグニンがどの程度変性するかを検討した。1.0 mol/L NaOH で処理した際の原料基準での各有機酸収率及び残渣収率を Fig. 4 に、各種処理条件を Table1 に示す。200°C から 250°C に温度上昇することで残渣がなくなりリグニンを含めたほぼ全ての成分が溶解したことが分かる。さらに、反応時間を長くすることで溶解成分の分解が進み有機酸収率が増加した。結果、水熱処理後スギの 1.0 mol/L NaOH、250°C、60 min 処理により 13.3%の乳酸を含む合計 27.2%の有機酸が得られた。前処理を施さない場合は試料中にヘミセルロースが残存しており、ヘミセルロース由来の有機酸も得られる。しかし合計有機酸収率は 35.6%に止まり、原料ヘミセルロース含有率が 24%であることを考慮すると前処理により試料が緩和されセルロース由来の有機酸収率が向上したと判断できる。前処理温度が 180°C

と 200℃の場合では得られる有機酸に大差はなく、前処理時での残渣量の差がそのまま反映される結果であった。なお、前処理を 250℃で実施した場合は 200℃、30 min のアルカリ処理後残渣は 60%を上回り、過度に高温な前処理を施すことで難分解性の成分が生成することが確認された。溶解したリグニンについて分子量分布を測定したところ、重量平均分子量が 1,200 程度を示し、従来の硫黄を使用したアルカリ溶解リグニン（クラフトリグニン）の 1,800 程度と比較して低分子化が確認された。このリグニンについての利用可否を工程 (5) で検討した。

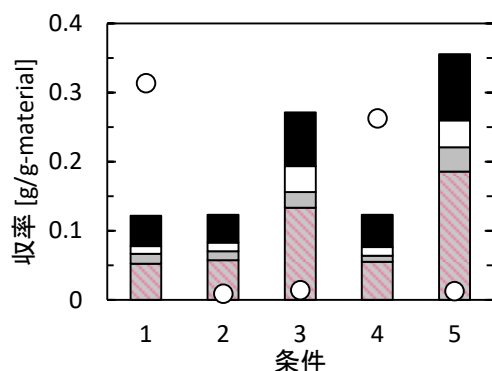


Fig. 4 スギの 1.0 mol/L NaOH 処理による有機酸及び残渣収率 (条件は Table1 参照)
黒：乙酸、白：グリコール酸、グレー：酢酸、斜線：乳酸、○：残渣

Table1 スギの前処理及びアルカリ処理条件

条件	水熱処理		アルカリ処理	
	温度 [°C]	時間 [min]	温度 [°C]	時間 [min]
1	180	60	200	30
2	180	60	250	30
3	180	60	250	60
4	200	60	200	30
5	前処理なし		250	60

(5) 工程 (3) により回収されたリグニンを示差走査熱量計により分析したところ、発熱はほぼ確認されず、そのまま樹脂の原料として使用することは困難であると判断された。この試料に関しては、樹脂原料として利用可能な有機溶媒抽出リグニン（オルガノソルブリグニン）との混合による利用可能性を検討した。結果、オルガノソルブリグニンに対して重量比で約 20%まで混合しても製品性能を満たす樹脂原料として利用可能であることを明らかにした。一方で、工程 (4) で 250℃の高温アルカリ処理にて溶解したリグニンは発熱を示し、樹脂原料としての利用可能性が示された。

以上の各種検討により、アルカリ処理を軸として木質バイオマスの全成分を有効利用するには (1)180℃の水熱処理によるヘミセルロースの溶解、(2)溶解ヘミセルロースの

フラン類有価物への転換、(3)セルロース・リグニン残渣の 250℃程度の高温アルカリ処理による乳酸製造とリグニン溶解、(4)回収リグニンの樹脂利用が有効なプロセス例として提示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

- (1) Yosuke Muranaka, Hiroyuki Nakagawa, Rie Masaki, Taisuke Maki, Kazuhiro Mae, Continuous 5-Hydroxymethylfurfural Production from Monosaccharides in a Microreactor, Industrial & Engineering Chemistry Research, 査読有、2017、56 (39)、10998-11005、DOI: 10.1021/acs.iecr.7b02017

〔学会発表〕 (計 4 件)

- (1) Yosuke Muranaka, Isao Hasegawa, Taisuke Maki, Yudai Fujii, Kazuhiro Mae, Lactic acid production from lignocellulosic biomass by alkali treatment, 23rd Regional Symposium on Chemical Engineering, 査読有、2016 年 10 月 27 日、Vung Tau City ベトナム
- (2) 水野耀介、村中陽介、牧泰輔、前一廣、高圧フロー反応器を利用した糖類からの HMF の合成、第 19 回化学工学会学生発表会、2017 年 03 月 04 日、豊中市、大阪大学
- (3) 浅岡史哉、村中陽介、牧泰輔、前一廣、リグノセルロース系バイオマスのアルカリ処理によるマイルド成分分離、化学工学会 第 49 回秋季大会、2017 年 09 月 22 日、名古屋市、名古屋大学
- (4) Yosuke Muranaka, Rie Masaki, Taisuke Maki, Hiroyuki Nakagawa, Kazuhiro Mae, Effective production of 5-hydroxymethylfurfural from saccharide by biphasic reaction system using a microreactor, 10th World Congress on Chemical Engineering, 査読有、2017 年 10 月 05 日、Barcelona スペイン

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/8koza/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村中 陽介 (MURANAKA YOSUKE)
京都大学・工学研究科・助教
研究者番号：40756243