

令和 3 年 6 月 19 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15887

研究課題名（和文）石ケン含有グリセリンを用いた針葉樹の脱リグニンによるバイオマスリファイナリー

研究課題名（英文）Biomass refinery of softwood by delignification using glycerol including soap as by-product from biodiesel

研究代表者

戸高 昌俊（Todaka, Masatoshi）

九州大学・鉄鋼リサーチセンター・特任助教

研究者番号：60807832

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：バイオエタノール製造の前処理にバイオディーゼル製造で副生するグリセリンを利用することでバイオディーゼルとバイオエタノールの並行製造プロセスにより廃棄物のない製造方法の検討を行った。石ケン含有率を約20%含有するバイオディーゼルの副生グリセリンを用い、250℃、1hの加熱処理で針葉樹中のリグニンを37%から10%まで低下できた。このことにより、処理された針葉樹はバイオエタノール発酵の前段階である酵素糖化が容易にされることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の結果より、脂肪酸ナトリウム塩が予め混入しているバイオディーゼル副生グリセリンが針葉樹の脱リグニンに有効であることがわかった。さらに回収した処理後のグリセリンは、リグニンが溶解した液体が得られる。この液体は発熱量の高い燃料として利用可能である。これにより、高発熱グリセリン燃料の製造に加え、セルロースが糖資源となるため、バイオディーゼルの製造コストが結果的に下がることとなり、「バイオディーゼル」、「グリセリン燃料」、「バイオエタノール燃料」全てのバイオ燃料普及拡大に寄与できる。以上のように、廃棄物が出ない環境負荷の低いシステムが構築可能になる。

研究成果の概要（英文）：The aim of the study was to develop the co-production of biodiesel and bioethanol using crude glycerol as by-product of biodiesel for pretreatment of bioethanol production from woody biomass. Delignification of soft wood was carried out at 250℃ for 1hr using glycerol including soap. Lignin content of softwood was decreased to about 10 wt.% from 37 wt.% of raw material. The process of delignification with the glycerol and sodium soap mixture also promoted the enzymatic saccharification of the cellulosic residue. Moreover, the glycerol fraction showed increased higher heating value and lower heating value after delignification owing to increased lignin content. From these experiments, a waste-free delignification method for biodiesel and bioethanol production has been proposed.

研究分野：化学プロセス

キーワード：脱リグニン 副生グリセリン バイオディーゼル 針葉樹 バイオエタノール

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、エネルギー政策として再生可能エネルギーが注目されてきたが、バイオマスを用いたバイオ燃料は製造コストが高くなる傾向がある。これを打開するには、より低コストな前処理方法や製造方法を開発する必要がある。例えば、リグノセルロースを原料としたバイオエタノールの製造のためには、リグニン除去などの前処理、セルロースのグルコースへの酵素糖化、グルコース発酵によるエタノール製造の工程が必要となる。この工程において、酸やアルカリなどの薬品を用いたリグニンの除去が主流であり、またはこの工程を行うには使用した薬品を除去しなければならない。本研究では、バイオエタノール製造の前処理にバイオディーゼル製造で副生するグリセリンを利用することでバイオディーゼルとバイオエタノールの並行的な製造プロセスを検討する。

2. 研究の目的

本研究の目的の概要を図1に示す。石ケンを含むグリセリンで木材資源を加熱することで、脱リグニンされた木材およびリグニン含有したグリセリンが得られる。前者はバイオエタノールの原料とすることが可能となり、後者はリグニンがグリセリン中に溶解することで炭素リッチな液体となり、燃料や炭素材料原料となりうるということが考えられる。これまでの研究で、石ケンを含むグリセリンにスギ木粉を混合し加熱することによって、木粉からリグニンが除去できることまでは明らかにしている。しかしながら、この反応機構や、除去されたリグニンの構造や物性は不明のままである。より効率的に、バイオディーゼル副生グリセリンと未利用木材を無駄なく利用するために、反応機構などの仕組みを理解し制御することのための基盤を明確にすることを目的とする。

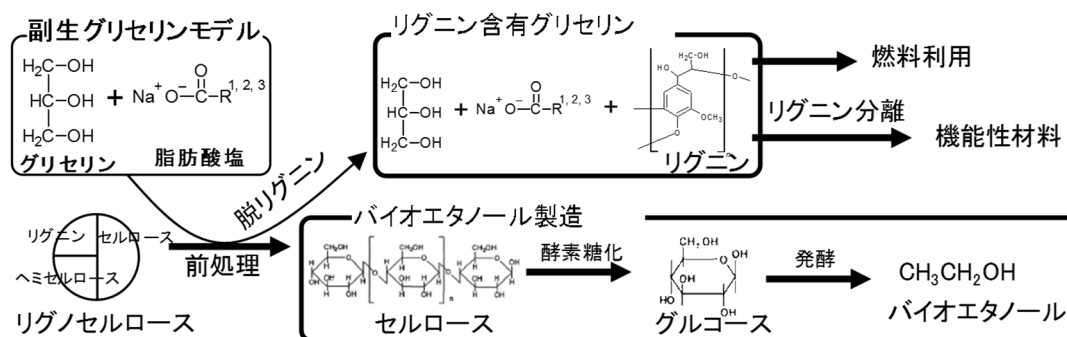


図1 本研究の概略図

3. 研究の方法

(1) グリセリン画分の調製

バイオディーゼルの副生グリセリンには約20wt%の石けん分が含有しているため、試薬のグリセリンに対して20wt%の脂肪酸ナトリウム塩を混合した副生グリセリンのモデルを使用した。

表1に本研究で使用した脂肪酸ナトリウム塩を示す。一般的にバイオディーゼルの原料となる植物油に含まれる脂肪酸の鎖長は12~18程度であるが、より広く脱リグニンの挙動を検討するため低級脂肪酸ナトリウム塩も選定した。

また、菜種油からバイオディーゼルをアルカリ触媒法にて実際に製造し、その際に副生したグリセリンを回収して、脱リグニンに用いた。

(2) スギの脱リグニン処理方法

上記のグリセリン 100g にスギ木粉 (177~350 μm) を 10g 投入し、大気圧下で 250 °C に加熱し 1 時間攪拌した。冷却後、固液分離を行い脱リグニンされたスギ木粉をイオン交換水で洗浄し、105 °C で乾燥させた。得られた固形残留物中のリグニン量は、72wt%硫酸での不溶物とするクラークソン法により定量した。

(3) 酵素糖化

pH4.5 のクエン酸緩衝液 90ml と基質 25g/L、セルラーゼ(HBI 社製 AC40)を

表 1 脱リグニンに用いた脂肪酸塩の種類

Fatty acid sodium salt	Abbreviation
Sodium acetate	C ₂ Na
Sodium propionate	C ₃ Na
Sodium butyrate	C ₄ Na
Sodium hexanoate	C ₆ Na
Sodium octanoate	C ₈ Na
Sodium decanoate	C ₁₀ Na
Sodium laurate	C ₁₂ Na
Sodium myristate	C ₁₄ Na
Sodium oleate	C _{18:1} Na

10g/L 混合し、45 °C の恒温槽内で攪拌を行いながら酵素糖化を行った。経時的にグルコースアナライザー (HORIBA 製) により生成したグルコース量を測定した。

4. 研究成果

(1) 石ケン含有グリセリンによる脱リグニンの効果

脂肪酸の鎖長の違いによる脱リグニン挙動

図2に種々の脂肪酸ナトリウムで処理して得られたスギ残渣中のリグニンの含有率を示す。スギ原料のリグニン含有率は約36%であるが、鎖長4からを境にリグニン含有率が半分以下に低下した。一方で、鎖長2である酢酸ナトリウムでは全く効果がなかった。また、鎖長3では、鎖長2と4の中間の脱リグニン率を示した。バイオディーゼルの副生グリセリンに存在するC₁₂~C_{18:1}の脂肪酸塩は脱リグニンに効果があり、C₄までの低鎖長側のナトリウム塩まで効果があることが明らかとなった。

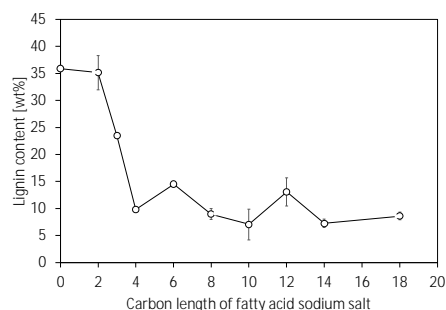


図2 異なる脂肪酸塩でのスギの脱リグニン挙動

実際の副生グリセリンでの脱リグニン

菜種油からアルカリ触媒法によりバイオディーゼルを製造した際に得られた副生グリセリンの組成は、石けん約20%、油分等が含まれるエーテル可溶分が16.7%であった。製造時に、バイオディーゼルの分離が不十分であったことが考えられる。そこで、油分すなわちバイオディーゼルの残留具合がスギの脱リグニンに与える影響を検討するため、n-ヘキサンによる残留油分の除去を行ったところ3回の洗浄で石油エーテル可溶分が約2%まで油分が低下した。

まず、油分を含まないオレイン酸ナトリウムをグリセリンに混合したモデルグリセリンでの処理では、スギのリグニン含有量は約10wt%まで低下した。実際の副生グリセリンを用いた場合、グリセリン中の残留油分量の減少とともに処理後のリグニン含有率は減少し、モデルグリセリンによる結果に近づいた。このことから、脱リグニン反応において油分の除去が有効かつ不可欠であることが明らかとなった。

(2) 酵素糖化

副生グリセリンモデルで脱リグニンしたスギの酵素糖化

図3にC₈ Na, C₁₄ Na, およびC_{18:1} Na 20wt%含有グリセリンで脱リグニン処理したスギ残渣からの酵素糖化によるグルコース生成量を示す。脱リグニン処理後のスギ残渣中のリグニン含有量はどれも8wt%と同程度であったにもかかわらず、酵素糖化の挙動に差が見られた。C₈ Naで処理したスギの酵素糖化はセルロースパウダーに比較的近い値を示したが、C₁₄ Naで処理した場合のグルコース収率は低かった。脱リグニン処理に用いた脂肪酸塩が影響を与えたと考えられたため、セルロースパウダーを基質としてC_{18:1} Naを添加した糖化実験を行った。C_{18:1} Na共存下でのセルロースの酵素糖化による生成グルコースを定量した。1%のC_{18:1} Na共存では酵素糖化に阻害作用が見られたが、5%以上の共存ではむしろ促進作用がみられた。このように、脂肪酸塩は脱リグニンに効果があるだけでなく、酵素糖化の促進にも寄与する可能性が見出された。

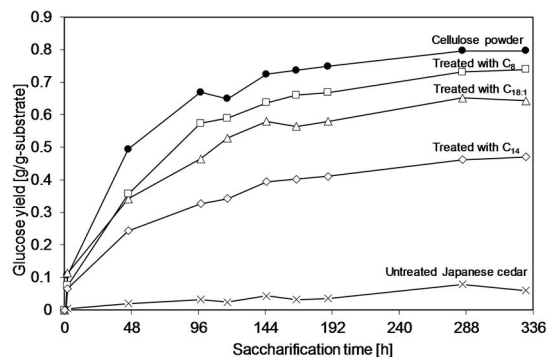


図3 モデルグリセリンで前処理したスギの酵素糖化によるグルコース収率

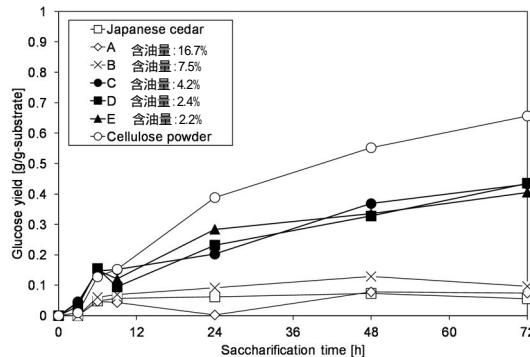


図4 実際製造したの異なる含油量の副生グリセリンで前処理したスギに酵素糖化によるグルコース収率

実際の副生グリセリンで脱リグニンしたスギの酵素糖化

図4に前処理を施したスギ木粉から酵素糖化によって生成したグルコース量の経時変化を示す。リグニン含有量が20wt%以下まで低下したC~Eの試料では、72hで約40wt%が糖化された。酵素糖化を行うにはリグニンを完全に除く必要はないが約20%以下にする必要があり、このためには油分を4%程度まで低下させておくことが必要である。

このように、リグニン含有率を約20wt.%まで低下させるとスギでも十分に酵素糖化できていることから、リグニンを完全に除去しなくてもバイオエタノール原料として適用可能となることが分かった。

(3) グリセリン画分の利用

図5に脱リグニン反応の反復処理におけるリグニン可溶グリセリン燃料の発熱量および40における粘度を示す。まず、オレイン酸ナトリウムが混合していることで発熱量は高くなり、加えて、処理回数が増加するにつれ、発熱量は高くなった。これは可溶化したリグニンのグリセリンへの蓄積量が高くなったことに起因していることが考えられる。

粘度は処理回数が増加するほど急激に上昇し、3回目処理のグリセリン燃料はこの測定条件では流動性が確認できなかった。また、1回目、2回目処理のグリセリン燃料は力をかけると流動しやすくなるチキソトロピー性を示した。

モデル実験で行った炭素数2から18の脂肪酸塩で処理した後のグリセリンも同様に発熱量測定を行った。鎖長が18程度の方が発熱量が高くなる傾向にあり、グリセリン画分を燃料に想定した場合もバイオディーゼルの副生グリセリンは効果的であった。

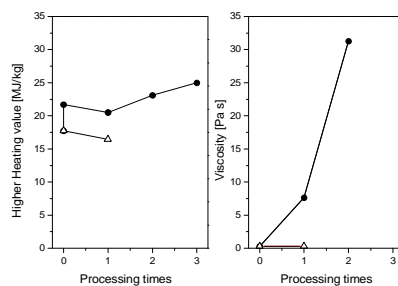


図5 反復脱リグニン処理したグリセリン画分の発熱量と粘度

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Todaka Masatoshi, Kowhakul Wasana, Masamoto Hiroshi, Shigematsu Mikiji	4. 巻 65, Article number: 49
2. 論文標題 Delignification of softwood by glycerol from biodiesel by-product I: model reaction using glycerol and fatty acid sodium soap mixture for pretreatment on bioethanol production	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Wood Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1186/s10086-019-1829-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 戸高昌俊、貞兼涼太、コウハクル ワサナ、正本博士、重松幹二
2. 発表標題 バイオディーゼルの製造により副生グリセリンを用いたスギ木粉の酵素糖化前処理
3. 学会等名 第28回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 戸高昌俊、立花泉、コウハクルワサナ、重松幹二
2. 発表標題 鎖長の異なる脂肪酸ナトリウムを用いたスギの脱リグニン処理および酵素糖化への効果
3. 学会等名 第29回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------