

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6 月 5 日現在

機関番号：16101

研究種目：挑戦萌芽研究

研究期間：2011 ~ 2012

課題番号：23651071

研究課題名（和文）超高温高压水蒸気爆砕を用いた繊維廃棄物の分解と再利用化

研究課題名（英文）Decomposition and recycle of waste textile material using ultra-high temperature and pressure steam explosion

研究代表者

中村 嘉利 (NAKAMURA YOSHITOSHI)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号：20172455

研究成果の概要（和文）：セルロースを原料とする繊維廃棄物の有効利用のため、超高温高压水蒸気爆砕処理を用いてセルロースモデル物質(粉状の微結晶セルロース(MC)とセルロース繊維(BEMCOT))を用いて分解(糖化)の条件を検討した。MCでは、水蒸気圧力 62 atm、蒸煮時間 1 分の条件において 52.8%の水可溶性糖が得られ、BEMCOTでは水蒸気圧力 60 atm、蒸煮時間 1 分の条件において 67.7%の水可溶性糖が得られた。

研究成果の概要（英文）：Hydrolysis of cellulosic materials, i.e. microcrystalline cellulose powder (MC) and cuprammonium rayon fiber (BEMCOT), to glucose was carried out by steam explosion treatment with ultra-high temperature and pressure steam aiming at an effective usage of unutilized cellulosic materials. The maximum yield of water soluble sugars, 52.8%, was obtained at a steam pressure of 62 atm and a steaming time of 1 min for MC. Furthermore, the maximum yield of water soluble sugars, 67.7%, was obtained at a steam pressure of 60 atm and a steaming time of 1 min for BEMCOT.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：直接糖化、セルロース、超高温高压水蒸気爆砕

1. 研究開始当初の背景

セルロース系物質のエタノール変換では(1)低コストかつ高収率であることが望まれる。セルロースを直接(酵素フリー、すなわち、低コストで)グルコースに変換する方法としては硫酸を用いた蒸煮法が一般的であるが、それは(2)高価な耐酸容器(ハステロイ製容器)の使用や硫酸含有排水の処理等の問題があった。申請者らは水のみを用いる水蒸気爆砕や亜臨界水処理について報告してきたが、(3)水蒸気爆砕では直接グルコース変換は困難であり、(4)亜臨界水処理では試料が粉状でないと効果がないこと(ボールミル等で微細化するためのコストが必要)やセルロースの

過分解(フルフラールや5-HMF等への分解)によるグルコース生成量の低下、装置のスケールアップが困難等の欠点があった。

本研究では、既往技術の課題(1)~(4)を超高温高压水蒸気爆砕(従来の水蒸気爆砕よりもかなり高い240-285℃、4-7 MPaの温度・圧力での処理であり、セルロースの過分解が起らない急熱・急冷操作が可能)を用いてブレイクスルーし、繊維廃棄物を80%以上の収率でグルコースに変換するための爆砕条件の決定と400 g/kg-試料以上のエタノールを得るための発酵法の確立を行う。

2. 研究の目的

近年、バイオエタノールの生産が注目されているが、食料とエネルギーの競合が問題とされ、次世代技術としてセルロース系物質からエタノールを製造する技術開発が望まれている。本研究は、既往技術の問題点であった(1)環境汚染物発生の削減および(2)糖化段階における酵素フリー（高価なセルラーゼを使用しない）プロセスの開発という課題を解決するために超高温高压水蒸気爆砕を用いて繊維廃棄物（綿 100%のシャツや下着）を直接グルコースに変換するための最適条件の決定を目的とする。

3. 研究の方法

(1) 試料

試料は、旭化成せんい社製のクリーンワイパーである BEMCOT M-3 II、Alfa Aesar (A Jhonson Matthey 社)製の微結晶セルロース、MERCK 社製の微結晶セルロースの3種類を用いた。また、BEMCOT M-3 IIを水蒸気爆砕処理の際には、2cm角に切断して使用した。

(2) セルロース試料の超高温高压水蒸気爆砕処理

セルロース試料の超高温高压水蒸気爆砕処理には水蒸気爆砕処理(日本化学機械製造(株))を用いた。水蒸気爆砕処理では、セルロース試料 200 gを反応器に入れ、内部の空気を水蒸気に置換した後、所定圧力の飽和水蒸気を反応器内に導入し、所定時間蒸煮後、瞬時に大気圧まで減圧し、水蒸気爆砕処理バガスを得た。処理に用いた水蒸気圧力は 50, 55, 60 および 62 atm とし、蒸煮時間は 1 分を検討し、さらに蒸煮圧力 60 atm で蒸煮時間 0.5, 1, 3, 5 分を検討した。

(3) セルロース試料の粉末 X 線解析

本実験の粉末 X 線回折の測定は、X 線粉末線回折装置 試料水平型強力 X 線回折装置 RINT-TTR III 285 を用いた。測定条件はスキャンスピード $0.500^\circ / \text{min}$ 、サンプリング幅 0.0100° 、走査範囲 $5.0000 \sim 50.0000^\circ$ 、積算回数 1 とした。市販のセルロース物質の水不溶物はそのままで測定は行えるが、より正確な値を求めるために蒸留水で洗浄し、X 線回折を測定した。

(4) 成分分析

爆砕物を乾燥重量約 0.2g に対して 300ml の蒸留水で 24h 攪拌することで水洗浄し、水洗浄前と水洗浄後での重量の差を求めた。次に、爆砕物を 12000rpm で 5min 遠心分離した後に、上清をフィルターを過し、そのろ液について、HPLC を用いてグルコース、セロビオース濃度、フェノール硫酸法を用いて全糖濃度を測定し、爆砕物の含水率から爆砕

物当たりの糖濃度の割合を求めた。

4. 研究成果

(1) セルロース試料の粉末 X 線解析

Alfa Aesar 製微結晶セルロースについて、X 線回折の結果(図 1)から、回折角 $15, 16.5, 22.5^\circ$ 付近にピークを確認したため、セルロースの I 型と判断した。また、結晶化度については、segal 法(X 線強度の比によって結晶化度を求める方法)を用いて算出したところ、84.4%となった。MERCK 製微結晶セルロース(図 2)についても、回折角 $15, 16.5, 22.5^\circ$ 付近にピークを確認したため、セルロースの I 型と判断した。また、結晶化度については、segal 法を用いて算出したところ、87.2%となった。

また、BEMCOT は、X 線回折図から回折角 $12, 20, 22^\circ$ 付近のピークを確認したため、セルロースの II 型と判断した。結晶化度については、segal 法はセルロースの I 型で用いられる結晶化度の算出方法であるので、旭化成せんい社の測定値を用いた。

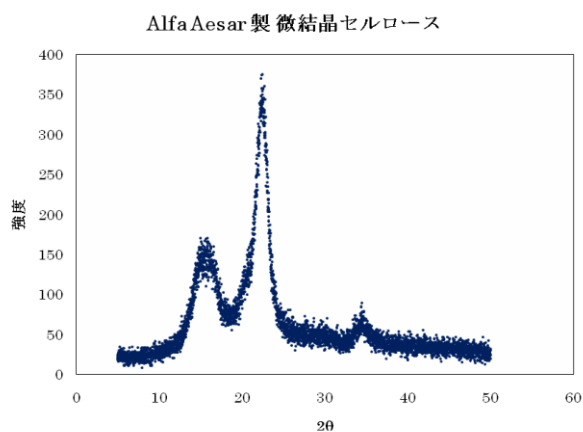


図 1 Alfa Aesar 製微結晶セルロースの X 線回折

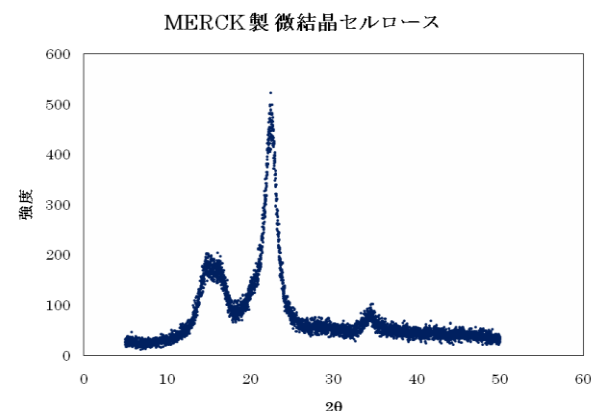


図 2 MERCK 製微結晶セルロースの X 線回折

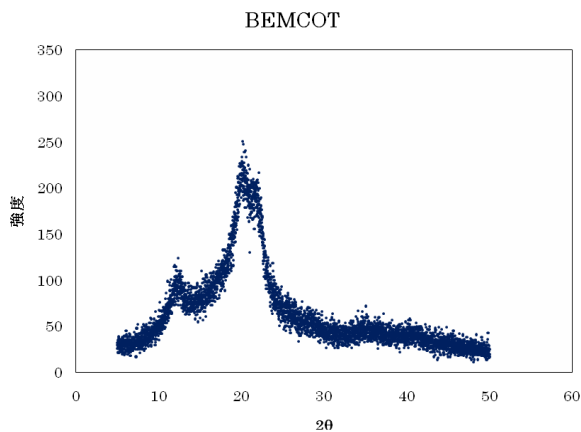


図 3 BEMCOT の X 線回折

(2) 超高温高压水蒸気爆砕処理によるセルロース試料の糖化 (蒸煮時間 1 分)

Alfa Aesar 製、MERCK 製の 2 種類の微結晶セルロースは、蒸気圧の上昇に伴って爆砕物中の水可溶性糖の含有率が増加しており、蒸気圧 62 atm の爆砕条件で水可溶性糖の含有率がそれぞれ 32.2%、52.8%と最大になった。BEMCOT については水可溶性糖の含水率が蒸気圧 60 atm の爆砕条件で 67.7%と最大となり、蒸気圧が 62 atm となると減少した。これは蒸気圧 (蒸気温度) が高くなったことによってよりグルコースの過分解が増加し、そのために水可溶性糖の含有率が低くなったと考えられる。

また、セルロースの性質と糖化結果を比較したが明確な相関性は見られなかった。蒸気圧 60, 62 atm のより高温高压の爆砕条件では、微結晶セルロースと比較して BEMCOT の爆砕物中の水可溶性の成分の含有率が著しく増加している。この結果から結晶化度が低く、または結晶形が II 型である方が糖化されやすいということも考えられるが、蒸気圧が 60 atm より低い爆砕条件では符合しないので言い切ることはできない。

他にも微結晶セルロース同士の糖化結果を比較すると、Alfa Aesar 製よりも MERCK 製のほうがどの爆砕条件においても爆砕物中の水可溶性糖の含有率は高かった。しかし、セルロース物質の性質はほとんど同じであるので、今回検討した性質の他により影響を与える性質があると考えられる。

糖化結果とセルロース物質の性質の相関性については、本実験とは違う爆砕条件やいろいろな性質のセルロース物質で行うなど、さらに多くの検討が必要であることがわかった。

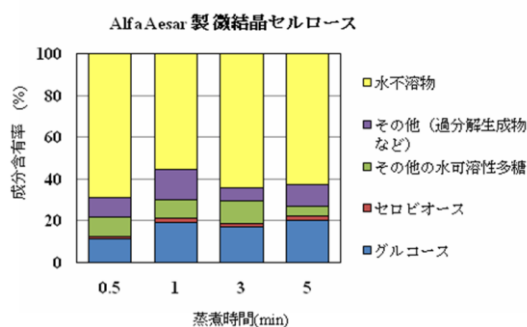


図 4 Alfa Aesar 製微結晶セルロースの成分変化における水蒸気圧力依存性

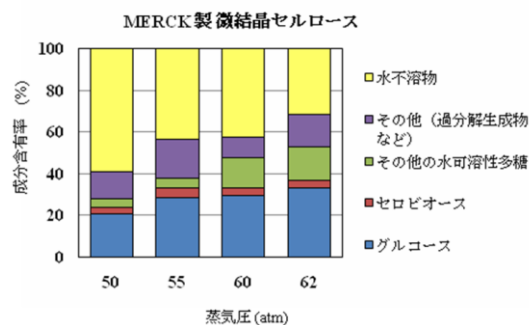


図 5 MERCK 製微結晶セルロースの成分変化における水蒸気圧力依存性

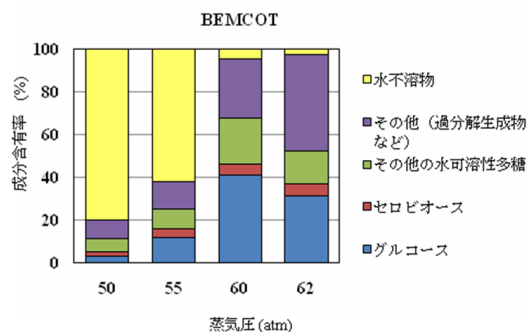


図 6 BEMCOT の成分変化における水蒸気圧力依存性

(3) 超高温高压水蒸気爆砕処理によるセルロース試料の糖化 (水蒸気圧力 60 atm)

3 種類のセルロース物質について、蒸気圧 60 atm、蒸煮時間 0.5, 1, 3, 5 min の爆砕条件では、どのセルロース物質も水可溶性糖の含有率は蒸煮時間 1 min で最大となり、その後蒸煮時間が長くなるに従って減少した (図なし)。また、水可溶性の成分の含有率についても同じような変化を示した。この結果について、次の 2 つの原因が考えられる。それは、蒸煮による結晶化度の増加と揮発性の過分解物の生成が増加したことによる糖収率の減少である。

そこで、その原因を調べるために爆砕物中の水不溶物 (セルロース) の X 線回折を測定し、結晶化度の変化を調べた。

(4) 超高温高圧水蒸気爆砕処理したセルロース試料の粉末 X 線解析

Alfa Aesar 製微結晶セルロース(図7)について、未処理の X 線回折の図では回折角 15, 16.5, 22.5° 付近にピークを確認したため、セルロースの I 型と判断した。また、爆砕の蒸煮時間が長くなっても、結晶形の変化は見られなかった。結晶化度については未処理、蒸煮時間 0.5 min, 1 min, 5 min の順にそれぞれ 84.4, 85.7, 76.6, 56.3% (segal 法により算出) となり、蒸煮時間が 0.5 min より長くなると結晶化度が減少した。次に、MERCK 製の微結晶セルロース(図8)について、結晶形は Alfa Aesar 製微結晶セルロースと同様に X 線回折のピーク位置からセルロースの I 型と判断した。また、爆砕による結晶形の変化も見られなかった。結晶化度は未処理、蒸煮時間 0.5 min, 1 min, 5 min の順にそれぞれ 87.2, 83.5, 78.6, 46.9% となり、MERCK 製微結晶セルロースでは蒸煮時間の増加に従って結晶化度は減少し、結晶化度の増加は見られなかった。続いて BEMCOT(図9)は、X 線回折図から回折角 12, 20, 22° 付近のピークを確認したため、セルロースの II 型と判断した。蒸煮時間 0.5 min では回折角 12°, 20° 付近のピークの X 線強度が減少し、回折角 15° 付近のピークが現れたため、セルロースの結晶形が II 型から IV 型への変態が進んでいることが推測できる。さらに蒸煮時間 1 min でもセルロース IV 型のピークパターンが見られたが、蒸煮時間 5 min ではピークがほとんど消滅した。結晶化度については、BEMCOT は segal 法を用いた結晶化度の算出ができないが X 線強度の増減から、結晶化度は蒸煮時

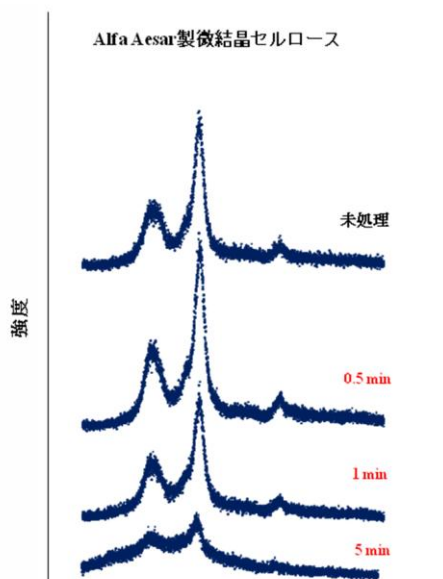


図7 水蒸気圧力 60 atm で処理した水不溶物質の X 線回折 (Alfa Aesar 製微結晶セルロース)

間 0.5 min では増加するが、その後減少し、蒸煮時間 5 min になるとセルロースはほとんど結晶化していないことがわかった。

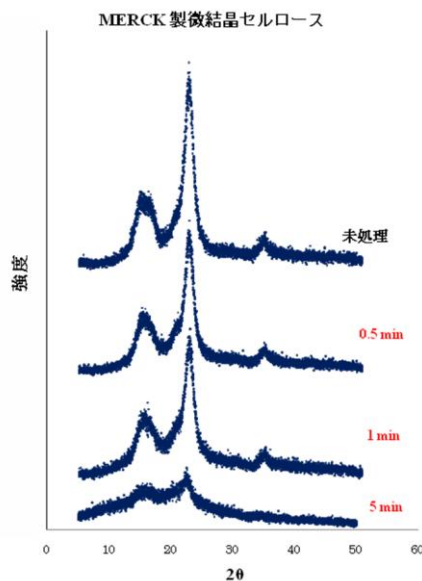


図8 水蒸気圧力 60 atm で処理した水不溶物質の X 線回折 (MERCK 製微結晶セルロース)

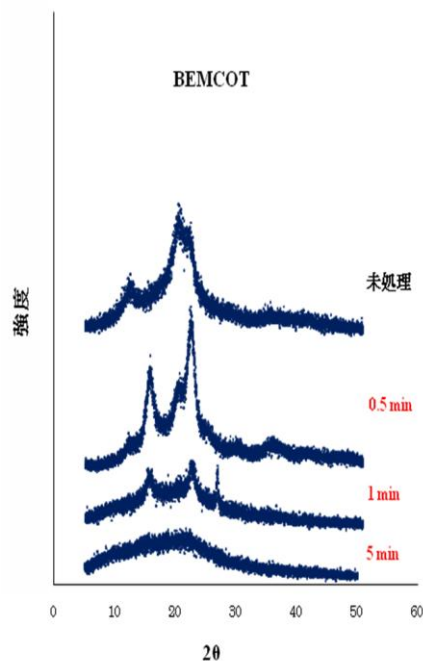


図9 水蒸気圧力 60 atm で処理した水不溶物質の X 線回折 (BEMCOT)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

① Chikako Asada, Chizuru Sasaki, Yoshihiro Uto, Jun Sakafuji, Yoshitoshi

Nakamura, Effect of steam explosion pretreatment with ultra-high temperature and pressure on effective utilization of softwood biomass, *Biochemical Engineering Journal*, 査読有, 60, 2012, 25-29
DOI: 10.1016/j.bej.2011.09.013

② Chizuru Sasaki, Keisuke Sumimoto, Chikako Asada, Yoshitoshi Nakamura, Direct hydrolysis of cellulose to glucose using ultra-high temperature and pressure steam explosion, *Carbohydrate Polymers*, 査読有, 89(1), 2012, 298-301
DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.02.040

③ Chizuru Sasaki, Saki Hashimoto, Chikako Asada and Yoshitoshi Nakamura, Evaluation of buckwheat and barely tea wastes as ethanol fermentation substrates, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 査読有, 14(3), 2012, 206-211
DOI: 10.1007/s10163-012-0059-8

④ Chizuru Sasaki, Ryosuke Okumura, Ai Asakawa, Chikako Asada and Yoshitoshi Nakamura, Effects of washing with water on enzymatic saccharification and D-lactic acid production from steam exploded sugarcane bagasse, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 査読有, 14(3), 2012, 234-240
DOI: 10.1007/s10163-012-0064-y

⑤ Chikako Asada, Azusa Kita, Chizuru Sasaki and Yoshitoshi Nakamura, Ethanol production from disposable aspen chopsticks using delignification pretreatments, *Carbohydrate Polymers*, 査読有, 85, 2011, 196-200
DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.02.020

⑥ 岡部義昭, 香川博之, 中村嘉利, 佐々木千鶴, バイオマス由来エポキシ樹脂組成物の成形材料への適用, ネットワークポリマー, 査読有, 32(3), 2011, 130-134

⑦ Chizuru Sasaki, Rie Takada, Takahito Watanabe, Yoichi Honda, Shuichi Karita, Yoshitoshi Nakamura and Takashi Watanabe, Surface carbohydrate analysis and bioethanol production of sugarcane bagasse pretreated with the white rot fungus, *Ceriporiopsis subvermispora* and microwave hydrothermolysis, *Bioresource Technology*, 査読有, 102(21), 2011, 9942-9946
DOI: 10.1016/j.biortech.2011.07.027

⑧ Chikako Asada, Ai Asakawa, Chizuru Sasaki and Yoshitoshi Nakamura, Characterization of the steam-exploded spent Shiitake mushroom medium and its efficient conversion to ethanol,

Bioresource Technology, 査読有, 102(21), 2011, 10052-10056
DOI: 10.1016/j.biortech.2011.08.020

[学会発表] (計 10 件)

① 榎木陽平, 佐々木千鶴, 浅田元子, 中村嘉利, 未利用デンプン質系バイオマスを用いたアセトン・ブタノール発酵, 第 64 回日本生物工学会, 2012.10.24, 神戸国際会議場(神戸市)

② 炭本慶介, 佐々木千鶴, 浅田元子, 中村嘉利, 超高温高圧水蒸気爆砕を用いたセルロース物質の接糖化, 第 64 回日本生物工学会, 2012.10.24, 神戸国際会議場(神戸市)

③ 西條貴至, 佐々木千鶴, 浅田元子, 中村嘉利, 針葉樹バイオマスの前処理と効率のエタノール生産, 第 64 回日本生物工学会, 2012.10.24, 神戸国際会議場(神戸市)

④ 香川博之, 岡部義昭, 中村嘉利, 佐々木千鶴, リグニン性状とリグニン硬化エポキシ樹脂特性の相関, 第 57 回リグニン討論会, 2012.10.17, アクロス福岡(福岡市)

⑤ 岡部義昭, 中村嘉利, 佐々木千鶴, 香川博之, リグニン硬化エポキシ成形材料の水蒸気爆砕条件依存性, 第 61 回高分子討論会, 2012.9.19, 名古屋工業大学(名古屋市)

⑥ 香川博之, 岡部義昭, 佐々木千鶴, 中村嘉利, 木質リグニン由来エポキシ樹脂の電気機器への応用展開, 第一回 JACI/GSC シンポジウム, 2012.6.12, ベルサール神田(東京)

⑦ 佐々木千鶴, 奥村亮祐, 浅川愛, 浅田元子, 中村嘉利, 農業系廃棄物からの D-乳酸の生産, 2011 年日本化学会西日本大会, 2011.11.10, 徳島大学(徳島市)

⑧ 岡部義昭, 中村嘉利, 佐々木千鶴, 香川博之, 杉リグニンの水蒸気爆砕条件依存性, 第 61 回ネットワークポリマー講演討論会, 2011.10.12, 関西大学(大阪市)

⑨ 青山直弘, 佐々木千鶴, 浅田元子, 中村嘉利, リグニンエポキシ樹脂合成に関する基礎的研究, 平成 23 年度繊維学会秋季研究発表会, 2011.9.4, 徳島文理大学(高松市)

⑩ 和中未魚, 佐々木千鶴, 浅田元子, 中村嘉利, 竹リグニンを原料として用いたエポキシ樹脂の合成, 平成 23 年度繊維学会秋季研究発表会, 2011.9.4, 徳島文理大学(高松市)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 水溶性糖類の製造方法

発明者: 中村嘉利

権利者: 徳島大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-151465

出願年月日: 2011 年 7 月 8 日

国内外の別：国内

名称：水溶性糖類の製造方法

発明者：中村嘉利

権利者：徳島大学

種類：特許

番号：PCT/JP2012/067130

出願年月日：2012年7月4日

国内外の別：国外

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 嘉利 (NAKAMURA YOSHITOSHI)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス

研究部・教授

研究者番号：20172455

(2) 研究分担者

佐々木 千鶴 (SASAKI CHIZURU)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス

研究部・助教

研究者番号：50452652

浅田 元子 (ASADA CHIKAKO)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス

研究部・学術研究員

研究者番号：10580954

(3) 連携研究者

()

研究者番号：