

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25292149

研究課題名(和文) 加圧熱水法によるセルロース分離とリグニン残渣利用技術のモジュール化

研究課題名(英文) Modularization technology for separating cellulose by the hot compressed water treatment and utilizing lignin residue

研究代表者

東城 清秀 (TOJO, Seishu)

東京農工大学・(連合) 農学研究科(研究院)・教授

研究者番号：40155495

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ヒマワリ茎や稲わらなどの作物残渣バイオマスから糖化性の高いセルロースだけを分離して利用するために、加圧熱水法による解繊処理について検討した。初期圧力や加熱温度などの条件が処理後に残留する固形分の組成成分に及ぼす影響、固形分のペレット成形性に及ぼす影響を調べて、セルロース分離と成形に最適な加圧熱水条件を明らかにすることを目的とした。その結果、バイオマスの粉碎程度がグルコースの収率に及ぼす影響が大きいこと、高温高圧の加圧熱水条件では有機酸にまで過分解しやすくなること、固形分のペレット成形では、成形時の加熱温度がペレットの破壊強度や耐水性に大きな影響を及ぼすことが分かった。

研究成果の概要(英文)：The hot compressed water treatment was investigated to separate and abstract cellulose fraction from the crop residue biomass such as sunflower stem and rice straw because cellulose can be saccharified enzymatically for the bioethanol feed stock. Aims of this research were to clarify the optimum operation conditions of the hot compressed water treatment such as initial pressure and temperature of the reactor through discussing the effects of these conditions on the component and pellet forming characteristics of the residual solid via the treatment. As results, the followings were obtained experimentally. The particle size of ground biomass affected the yield of glucose significantly. High pressure and high temperature of the hot compressed water treatment resulted over degradation of the biomass to organic acids beyond the cellulose level. The heating temperature of the pelletizer dice influenced much breaking strength and the water resistance of the formed pellet.

研究分野：農業環境工学

キーワード：バイオマス 再生可能エネルギー 作物残渣 加圧熱水処理 セルロース リグニン ペレット モジュール化

1. 研究開始当初の背景

ヒマワリやトウモロコシは子実を収穫して利用する作物であり、一般にその茎葉部は残渣として、農地にすき込まれて、後作の養分となる。本研究で対象とするヒマワリでは、茎葉部の質量は子実質量の1.5~1.8倍あり、熱量ではほぼ同量となっている。茎葉部には窒素、リン、カリなどの作物養分が蓄積されており、後作を考慮すると茎葉部残渣をその圃場にすき込むことが適切でないことも多い。つまり、ヒマワリの子実の収穫に合わせて茎葉部を収穫して、その一部をエタノール等の原料として利用し、その残渣や養分を別の圃場で利用することが、農地管理の観点から合理的であることも多い。

作物茎葉部を収集して、エタノール原料として貯蔵する時、その貯留形態によっては大きく目減りする。これは、茎葉部の呼吸に伴う目減りや付着微生物等によるバイオマス分解が原因である。本研究では、原料をペレットに成形することで、目減りの抑制と微生物の殺菌による分解抑制できることに着目した。作物茎葉部はセルロース、ヘミセルロース、リグニンが主たる成分である。ヘミセルロースが分解されると5炭糖が得られるが、5炭糖があるとエタノール発酵が進まずエタノール収率は大きく低下する。組替体を使った5炭糖と6炭糖の同時発酵も研究されているが、実用化技術とはなっていない。

本研究では、利用しにくいヘミセルロース、リグニンは窒素等の作物養分とともに農地に戻し、糖化性の高いセルロースだけを分離して利用するエタノール製造技術の確立を目指している。ヒマワリは、茎葉部の組成がセルロース41%、ヘミセルロース29%、リグニン20%であり、セルロースだけを抽出してエタノールを製造することで、エタノール生産効率を格段に高められる。

2. 研究の目的

(1) 加圧熱水法によるセルロース分離と糖化

作物残渣バイオマスはセルロース、ヘミセルロース、リグニンを主成分とするが、この中でエタノール原料として有用なセルロースだけを分離抽出するため、加圧熱水処理を検討する。水は、臨界点22.1MPa、374以下で加圧・加熱すると液体の状態を保つので、高温の水を作用させてバイオマスを分解することができる。本研究では、バイオマスをバッチ処理で分解する方式をとり、加える圧力と温度と保持時間がリグニンとヘミセルロースの分解・溶出に及ぼす影響を明らかにして、セルロース分離に最適な加圧熱水処理条件を明らかにする。また、加圧熱水処理条件が分離セルロースの酵素糖化特性に及ぼす影響を明らかにする。

(2) 原料・加工バイオマスのペレット化

収穫したヒマワリ茎葉部バイオマスや加圧熱水処理したバイオマスの成形条件について検討する。収穫期のヒマワリ茎葉部の含

水率は、日ごとに変化する。また、ペレット成形では、加圧力を大きくして高密度化することで、貯蔵スペースを小さくし、かつ原料の目減りを抑制することができる。一方、あまり高密度のペレット成形には大きな圧縮力とエネルギーを要し、経済性の懸念がある。本研究では、ペレット成形におけるバイオマス成分、圧縮力が成形されたペレットの破壊特性に及ぼす影響を明らかにする。また、成形したペレットの貯蔵性を検討するため、水に対する耐性について明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 加圧熱水処理におけるバイオマス粒径とセルロース分離と糖化に関する実験

供試材料

バイオマスは栽培条件によって大きく変化するため、本研究では東京農工大学附属農場で栽培したヒマワリ(品種:ハイブリッドサンフラワー)を供試することとした。栽植密度を2.8、3.6、4.8、7.1、14.2本/m²(条間70cm、株間10cm~50cm)の5段階に変えて、形質的に異なるヒマワリ茎を採取した。子実収穫期(播種後100日)に収穫したヒマワリの茎部を用いた。採取後、茎部は室温にて約2ヶ月間風乾した。

試料を3cm程度にカットし、粉碎機を用いて粉碎後、0.5、1、2および4mmの篩に順次かけ、<0.5、0.5-1、1-2および2-4mmの4分画を本実験の対象とした。

加圧熱水処理

反応器(Parr 4766, Parr社)に50mlの蒸留水と5gの試料を入れた。密閉した後、窒素でパージし、初期の反応器内圧力を2MPaとした。設定温度は220とした。加熱を開始し、220で5分間保持した。その後、すぐに水浴し室温まで下げた。冷却後、反応生成物を回収し乾燥質量既知のガラスろ過器(GP16)で濾過し処理液と残渣に分けた。

酵素糖化

40ml容のネジロビンに1gの残渣、40mlの酢酸緩衝液および酵素を入れ、インキュベータを用いて初期pH4.8、50、200rpm、72時間で震盪攪拌した。酵素量はメイセラゼを15FPU/残渣g添加した。

分析方法

処理液は糖分析用HPLC(カラムShim-pack ISA-07/S2504、検出器RF-10AXL)で糖成分を分析した。固形分残渣中のグルコース量は硫酸加水分解を行い、その分解液の糖成分を分析して求めた。酵素糖化率(%)は糖化液中のグルコース(g)/固形分残渣中のグルコース(g)×100で表した。

(2) 加圧熱水処理における温度・圧力条件とセルロース分離と酵素糖化に関する実験

加圧熱水条件

加圧熱水法の温度条件は180、190および200、圧力条件は0.5および1.0MPaとし

た。供試材料及びその他の方法は 3.1 の実験と同様である。処理液中の有機酸について、有機酸分析用 HPLC により定量した。糖分析は前述の通り。

(3) 加圧熱水処理と固形分残渣の組成成分に関する実験

加圧熱水処理条件

供試材料として、附属農場で栽培したヒマワリの茎部及び稲わら、市販のスギチップを使用した。材料は、小型粉碎機で粉碎した後、篩を用いて粒径を 0.5mm 未満に調整した。反応容器内の初期圧力 2.0MPa、処理温度 130 および 180、温度保持時間 40 分とした。定法による成分分析により、試料に含まれる有機溶媒抽出物 (E)、セルロース (C)、ヘミセルロース (HC)、クラースンリグニン (KL)、灰分 (ash) を算出した。

ペレット成形特性試験

試供材料は乾燥させた後、密閉容器内で試料に加水して水分 12% に調整した。ペレット成形試験では長さ 30mm、直径 8mm のシリンダに試料を 0.3 ~ 0.5g 充填後、設定温度 80 で加熱し、材料試験機 (UTM-4L, 東洋測器) を用いて圧縮成形した。圧縮は 100mm/min の速度でピストンを押し下し、設定した応力に到達後、その位置で約 1 分保持した。成形圧力は 7 ~ 50MPa の範囲で設定し、反復数 12 とした。試料への荷重はロードセル (LUK-A-10kN, KYOWA) で計測し、ブリッジユニット (DBU-120A, KYOWA) を介してデータをパソコンに取り込んだ。また、成形物の粒子間結合の強さを評価するために強度試験機 (SVZ-50NA-50, 今田製作所) を用いてペレットの破壊強度を算出した。ペレットの直径方向から平板で載荷し、ペレットに亀裂が生じた荷重をペレット長さで除して、破壊強度と定義した。

(4) 成形ペレットの耐水性に関する実験

ペレット成形方法

供試材料はヒマワリ茎部と市販のスギチップとした。試料は小型粉碎機で破碎し、目開き 0.5mm の篩を通過したものを乾燥機により 105 で乾燥させた。試料を密閉容器に移し、加水して約 1 週間、時折攪拌しながら水分を 12% に調整した。

内径 8mm の鋼製シリンダ内に試料 0.5g を充填し、シリンダ全体をマントルヒータで加熱し、材料温度を設定温度に制御した。材料温度が一定に調整された後、材料試験機を用いて、圧縮成形した。

表 2: ペレット成形条件

成形条件項目	条件
材料	ヒマワリ、スギ
材料温度	50、100
初期圧縮応力	500N、1000N、2000N

ペレットの耐水性評価方法

成形ペレットを蒸留水で満たしたシャーレに入れ、徐々に膨潤化していくペレットの様子をビデオカメラで撮影した。撮影した動画を 2 秒間隔で静止画像として切り出し、解析した。耐水性の指標として、徐々に崩壊していくペレットの投影面積を算出し、面積比 R を求めた。 $R = St/S_0$ (S_0 はペレットを水に浸けた直後の投影面積、 St は水に浸けたあと t 時間後の投影面積) また、ペレットを浸水後から完全に膨潤するまでの時間と浸水後から 1 分後までの膨潤速度を求めた。

4. 研究成果

(1) バイオマス粒径がセルロース分離と糖化に及ぼす影響

粒径の大きいバイオマスで速い昇温速度を確認した。いずれの条件でも処理液から糖は検出されなかった。溶出した糖は有機酸等に過分解したと考えられた。固形分残渣およびグルコース回収率は共に粒径が大きくなるほど増加した (表 1)。粒径が大きいほど均一に温度および圧力がかからないため、粒子内部に存在するセルロースは加水分解されなかったと考えられる。グルコース回収率は 2-4 mm 分画で最も高く 79.2% であった。ヘミセルロース分解率は分画間でほぼ差異がなかったため、2-4 mm 分画が最も酵素糖化に適した成分割合であることが示めされた。酵素糖化率は 0.5 未満の分画で最も高かった (図 1)。酵素接触可能表面積が高いためであると考えられる。また、0.5 ~ 4 mm の粒径では変わらなかった。

本実験条件では、ヒマワリ試料から最も多くグルコースが得られたのは 0.5 mm 未満の分画であり、5 g のヒマワリ試料 (含水率 9.4%、内グルコース 1.87 g) から 0.53 g のグルコースが得られた。

表 1: 分画ごとの前処理成績

分画	残渣回収率 (%)	グルコース回収率 (%)
<0.5	42.40	56.51
0.5-1	50.13	69.05
1-2	54.33	69.14
2-4	55.87	79.25

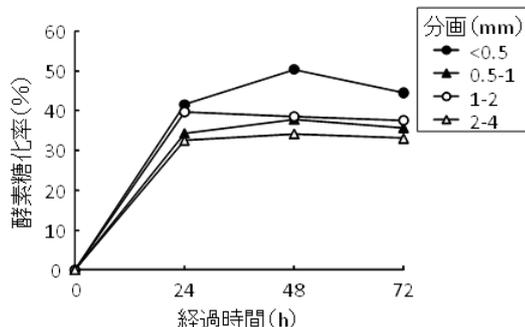


図 1: 分画ごとの酵素糖化率

(2) 加圧熱水条件が糖収量に及ぼす影響

各条件の酵素糖化液と処理液の糖収量を

図 2 に示す。糖収量は各条件区の試料 100g 中における酵素糖化液と処理液のグルコース量およびキシロース量の和として定義した。180 °0.5MPa 条件で得られた糖収量が最大であった。

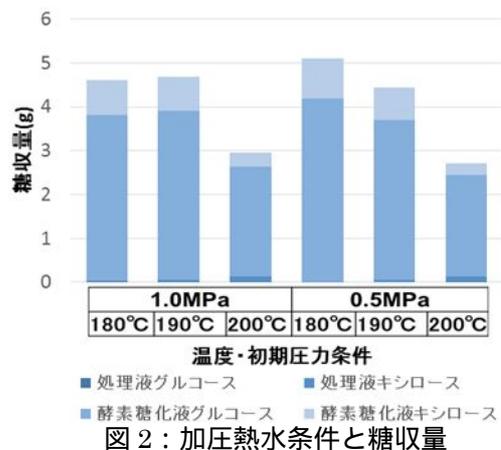


図 2：加圧熱水条件と糖収量

図 3 に処理液中のギ酸および酢酸濃度を示す。各圧力で高温になる程、ギ酸と酢酸濃度が高くなる傾向を示した。高温条件ほど、試料中のセルロースの過分解が促進されたものと考えられる。

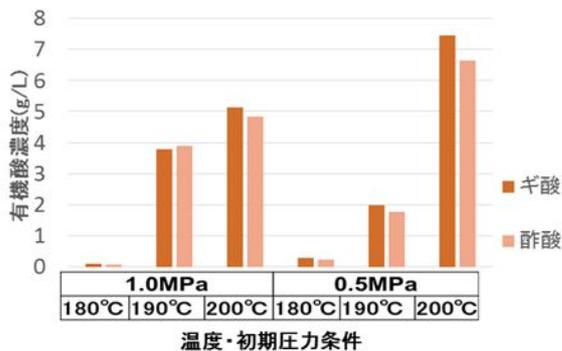


図 3：加圧熱水条件と処理液中の有機酸

(3) 加圧熱水処理が固形分残渣の組成成分とペレット成形性に及ぼす影響
組成成分への影響

材料のヒマワリ茎部 (S), 稲わら (R), スギ (C) と加圧熱水処理条件の処理しない試料を raw, 温度条件により 130, 180 として表記した (図 4)。加圧熱水処理によってヘミセルロースが減少し, 有機溶媒抽出物, セルロース, リグニンの割合が増加した。ヘミセルロースや未定量成分は分解されやすく, セルロースやリグニンは分解されにくいことが影響している。有機溶媒抽出物には加圧熱水処理で分解されたヘミセルロースやセルロースが含まれている可能性がある。加圧熱水処理により, 灰分はヒマワリでは減少し, 稲わらでは増加した。灰分を構成する金属成分

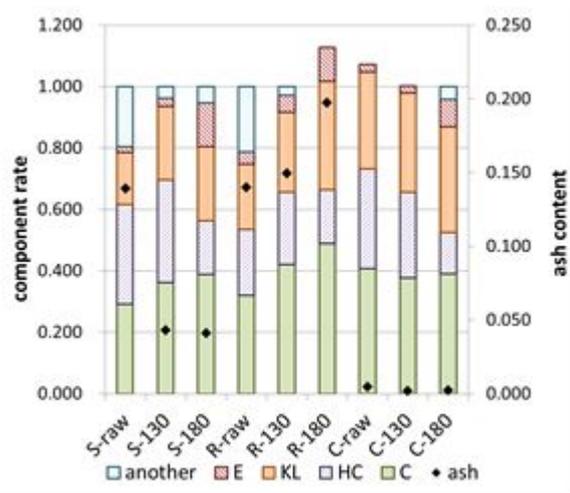
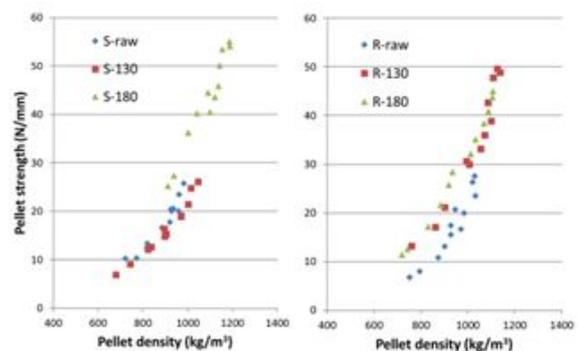


図 4：加圧熱水処理による組成成分の変化

ペレット成形性への影響

ペレット密度と破壊強度に関して, 稲わらは 130 および 180 処理区で密度と強度が増加したが, ヒマワリとスギは 180 処理区で増加した。ヒマワリとイネのペレット密度と破壊強度の関係を図 5 に示す。ペレット成形において粒子中のバインダ成分が圧縮によって押し出され, 粒子表面に出ることで架橋を形成することが報告されている。ヒマワリとスギが 180 処理区で密度と強度が向上するのは, 発達した木化組織が加圧熱水処理によって軟化し, 圧縮性が増大するとともに組織中のバインダ成分が流動しやすくなって強固な架橋を形成するためと考えられた。稲わら R-raw に関しては, 試料とシリンダ壁面との摩擦によって試料の上下方向に圧力勾配が生じて, 試料下部の圧縮が十分ではなかったと考えられた。130 および 180 処理区では見られないことから, 摩擦力を生じさせていた高い粘着性の成分が加圧熱水処理により材料から分離されたものと推察さ



れた。

図 5：加圧熱水条件とペレットの破壊強度

(4) ペレット成形条件が耐水性に及ぼす影響

ペレットの成形条件とペレット密度の関係を図6に示す。ヒマワリとスギの両方に関して、加熱温度と成形圧力を高めるにつれて密度も高くなる傾向にあった。

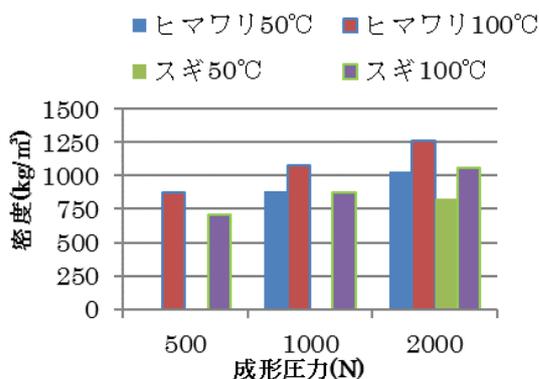


図6：ペレット成形条件と密度の関係
(欠損データはペレットが成形できなかったことを示す)

ペレット成形条件と1分後までの初期膨潤速度については、材料温度50では成形圧力を高めることで膨潤速度が速くなる傾向にあったが、材料温度100では逆に低下する傾向であった。

ペレット成形条件と完全膨潤時間の関係を図7に示す。ヒマワリに関しては、加熱温度と成形圧力を高めるにつれて耐水性も高くなる傾向があった。スギに関しては加熱温度によって耐水性は高まったが、成形圧力による大きな差は見られなかった。

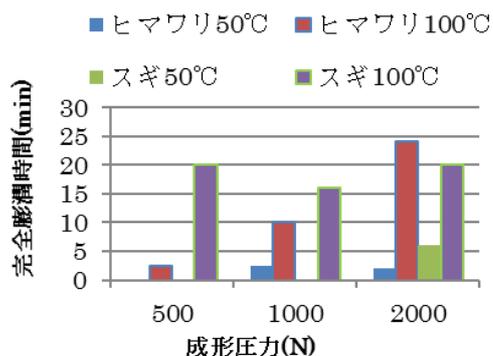


図7：ペレット成形条件と完全膨潤時間

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)

[学会発表](計6件)

Tojo, S. Framework on utilization system of rice straw in Japan. Agriculture Residue Management from Environmental and Industrial Perspective Workshop. Academy of Scientific Research & Technology. Egypt. November 30, 2015.

鈴木 渉、小林将啓、村井 亮太、帖佐直、東城清秀. 加圧熱水処理におけるバイオマス固形成分の変化. 農業環境工学会関連5学会2015年合同大会. 2015年9月17日. 岩手大学

鈴木 渉、東城清秀、帖佐直. ヒマワリ茎部の燃焼利用に向けた基礎データ. 2014年度農業施設学会大会. 2014年8月28日. 神戸大学

東城清秀、小林将啓、村井亮太、渡邊 匠、帖佐直. 加圧熱水法によるヒマワリ茎部のリグニン除去. 2014年度農業施設学会大会. 2014年8月28日. 神戸大学

松村昭治、脇田慎平、内田泰代、蜷木明子、後藤逸男. 緑肥作物によるセシウム汚染土壌の里メディエーション-ヒマワリとソルガムの組合せ-. 日本土壌肥料学会2013年度名古屋大会. 2013年9月13日. 名古屋大学

濱田龍馬、東城清秀、帖佐直、村井亮太. 加圧熱水処理によるヒマワリ茎部の糖化性の検討. 第72回農業食料工学会年次大会. 2013年9月11日. 帯広畜産大学

[図書](計1件)

Tojo, S. & Hirasawa, T. (Edt). Research Approaches to Sustainable Biomass Systems. Academic Press (Elsevier). 2013年9月

6. 研究組織

(1)研究代表者

東城清秀 (TOJO, Seishu)

東京農工大学・大学院農学研究院・教授
研究者番号：40155495

(2)研究分担者

帖佐直 (CHOSA, Tadashi)

東京農工大学・大学院農学研究院・准教授
研究者番号：10355597

松村昭治 (MATSUMURA, Shoji)

東京農工大学・農学部・准教授
研究者番号：20107171