

令和 2 年 6 月 17 日現在

機関番号：16101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04717

研究課題名（和文）環境低負荷と高品質を併有するエコリファイナリーパルプ化システムの構築と評価

研究課題名（英文）Development and evaluation of eco-refinery pulp production system

研究代表者

浅田 元子 (ASADA, Chikako)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部（生物資源産業学域）・准教授

研究者番号：10580954

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 19,000,000 円

研究成果の概要（和文）：紙の原料であるパルプの主な製造方法はNaOHとNa₂S₂を用いたクラフトパルプ法であるが、黒液と呼ばれる硫黄含有リグニンがパルプを製造する分解・洗浄工程で発生し、薬品の使用により環境負荷が高く、高コストな処理プロセスとなっている。本研究では、高活性水蒸気処理と粉碎処理を組み合わせた環境保全型前処理により製造されたセルロースナノファイバーの引張強度、SEM評価、分子量を明らかにしただけでなく、セルロースナノファイバーとホロセルロース（環境保全型前処理法で製造されたパルプ）から新たな紙を作ることで、従来の紙、すなわちクラフトパルプと同等以上の強度を有する環境保全型紙の新規製造法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

製紙製造においての、ブレイクスルー型ケミカルフリーシステムを構築することにより、パルプと同時に生産する他成分を様々なマテリアルに変換し、石油由来化成品依存社会より脱却することが可能となる。本研究の3つの軸は、一般化学パルプ同等製品を、蒸解時の硫酸塩を全く使用しないこと、補強剤としてのセルロースナノファイバーをパルプより得ること、リグニンを黒液として排出せずその特性別に有用ポリマーとして活用することである。これにより環境低負荷パルプやエポキシ樹脂の製造が可能となる。また、この一部を種々のセルロースファイバーとし、最適条件にてパルプに付加すればその素材可能性は無量大となる。

研究成果の概要（英文）：This work investigated the production of eco-refinery pulp contained cellulose nanofiber (CNF) from moso bamboo using high-temperature and high-pressure steam treatment combined with the milling treatment. This pretreatment method can be considered as an environmentally friendly method because the treated product contains only wood-derived components and water that generally do not lead to significant corrosion problems and formation of neutralization sludge. The specific tensile strengths of CNF obtained in this work were almost the same values as that of a commercial CNF. Furthermore, an eco-refinery pulp was made of holocellulose and CNF those were obtained from moso bamboo by this pretreatment method and its mechanical strength was evaluated. By changing the steam treatment conditions, it is possible to produce eco-refinery pulp of various specific tensile strengths adapted to the application and purpose.

研究分野：生物化学工学

キーワード：エコリファイナリーパルプ

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

植物性バイオマス由来のセルロースナノファイバー（CNF）は、生産に無駄が少ない環境にやさしい素材、軽量素材、高強度ファイバーとして知られるアラミドファイバーなどの弾性率素材、素材・ガラスの特性と同じ温度変化膨張・収縮で、酸素などのガスバリア性に優れた特性に優れた材料である。現在、セルロースナノファイバーは、持続可能な資源と優れた特徴を持つことにより、次世代の強化ファイバーとして世界中で注目されている。日本は世界でも珍しい森林国であり、国土の約 70%が森林に覆われている。日本の森林資源を活用し、高性能素材を作り、海外に輸出することは、将来の新規産業の一つになると思われる。現在、紙の原料であるパルプの主な製造方法は NaOH と NaS₂ を用いたクラフトパルプ法であり、化学的にパルプ繊維を抽出する方法である。しかしながら、黒液と呼ばれる硫黄含有リグニンが木材からパルプを製造する前処理方法を含む分解・洗浄工程で発生し、薬品の使用により環境負荷が高く、高コストな処理プロセスとなっている。そこで本研究では、前処理として高活性水蒸気処理と粉碎処理を用いた新しい環境保全型方法でパルプを製造することを試みる。この方法はクラフトパルプ法よりも環境に優しいと思われる。

2. 研究の目的

本研究では、高活性水蒸気処理と粉碎処理を組み合わせた環境保全型前処理により製造されたセルロースナノファイバーの引張強度、SEM 評価、分子量を明らかにするだけでなく、セルロースナノファイバーとホロセルロース（環境保全型前処理法で製造されたパルプ）から新たな紙を作ることで、従来の紙、すなわちクラフトパルプと同等以上の強度を有する環境保全型紙の新規製造法を開発する。

3. 研究の方法

(1) サンプル

孟宗竹は徳島県の三好市で採れた新鮮なものである。葉と枝を取り除き、長さ 200 mm、幅 35 mm、厚さ 8 mm に切り、風乾した。一部の生の竹を粉碎して、成分分析用に 250 メッシュの粒子サイズの一部を得た。化学薬品はすべてナカライテスク株式会社から購入し、分析グレードのものを使用した。

(2) 高活性水蒸気処理と粉碎処理

CNF 用のセルロースの調製のために、蒸気処理とそれに続く粉碎処理が行われた。蒸気処理は、2L 反応器を備えたバッチシステムで行われた。約 150 g の孟宗竹片を反応器に導入し、1.0 MPa (183°C)、1.5 MPa (200°C)、2.0 MPa (213°C)、2.5 MPa (224°C) の圧力で飽和蒸気に曝した、3.0 MPa (234°C)、3.5 MPa (243°C)、および 4.0 MPa (250°C)、5 分の蒸煮をした。反応終了後、徐々に反応器のバルブを開けて蒸気を抜き、蒸した孟宗片を取り出した。蒸気処理した孟宗竹片を、クラッシャーミルを使用して、25,000 rpm で 10 s 粉碎した。

(3) 抽出と分離

孟宗竹に蒸気処理を施し、粉碎処理を行った後、試料乾燥重量の 60 倍の蒸留水を用いて室温で 24 h 抽出し、ろ紙を用いて水溶性物質と残渣に分離した。次に、残留物を室温で 24 h、サンプル乾燥重量の 30 倍のアセトンで抽出し、水およびアセトン抽出後に得られた残留物 (25g)、すなわちリグニンを含むホロセルロースを 1.5 L の蒸留水に懸濁し、以下の処理にかけた。残留物中の残留リグニンを除去するために、穏やかに混合した後、10 g の NaClO₂ を上記の懸濁溶液に直接添加し、続いて 2 mL の酢酸を添加した。懸濁した混合物を 80°C で 1 時間加熱した。10 g の NaClO₂ と 2 mL の酢酸の添加を 1 h おきに 4 回繰り返した。最後に、混合物をろ紙を使用して濾過し、固体画分を 100 mL の蒸留水で 5 回すすいだ。すすがれたサンプル、すなわち漂白処理後のサンプル（ホロセルロース）は、使用するまで 4°C で半湿潤状態に維持した。

(4) CNF シートの製造

漂白処理後のサンプル (10 g) を 1 L の蒸留水に懸濁し、グラインダーを 1500 rpm で 2 回通過させた。試料をグラインダー処理した後、乾燥重量が 1 g になるように懸濁液を調製した。CNF シートは、ガラスろ紙を使用した真空ろ過によって得られた。得られたシートは、最初にナイロンネットの間に挟み、次に 2 枚のろ紙の間に挟み込んだ。この状態で 6 min、300 kPa、室温の条件でプレスを行います。裏紙を新しいものに交換し 6 min、300 kPa、50°C の条件下でプレスした。

(5) エコリファイナリーパルプの製造

漂白処理した試料（ホロセルロース）とグラインダー処理した試料（CNF）の懸濁液は、乾燥重量が 1 g になるように調製した。5-50 wt% の CNF 懸濁液をホロセルロースに加え、エコリファイナリーパルプを製造した。

4. 研究成果

図1は、種々の蒸気圧、すなわち、(a) 1.0 MPa (b) 1.5 MPa (c) 2.0 MPa (d) 2.5 MPa (e) 3.0 MPa (f) 3.5 MPa (g) 4.0 MPa で処理した後のセルロースナノファイバーのFE-SEMを示している。SEM 観察では、試料に含まれる水分を t-ブチルアルコールに置換することで、繊維間に空気が入り、観察しやすくなった。未処理の孟宗竹のざらざらした表面が観察されたが、蒸気処理によって木材繊維は脱フィブリル化され、ファイバーサイズは 100 nm 幅未満になった。ただし、解繊の程度にはばらつきがあり、均一な厚さにフィブリル化されていない。蒸気圧の増加に伴い、繊維幅は大幅に減少した。ただし、今回の実験では凍結乾燥したために一部の繊維の縮合が見られた。さらに、3.0 MPa を超えると、繊維が過度に不明瞭になり、画像が不明確になった。市販の CNF の平均幅は 100 nm 未満であるため、グラインダー処理 (2 回) により、ファイバーがナノサイズ (30~70 nm) に解繊されることがわかった。

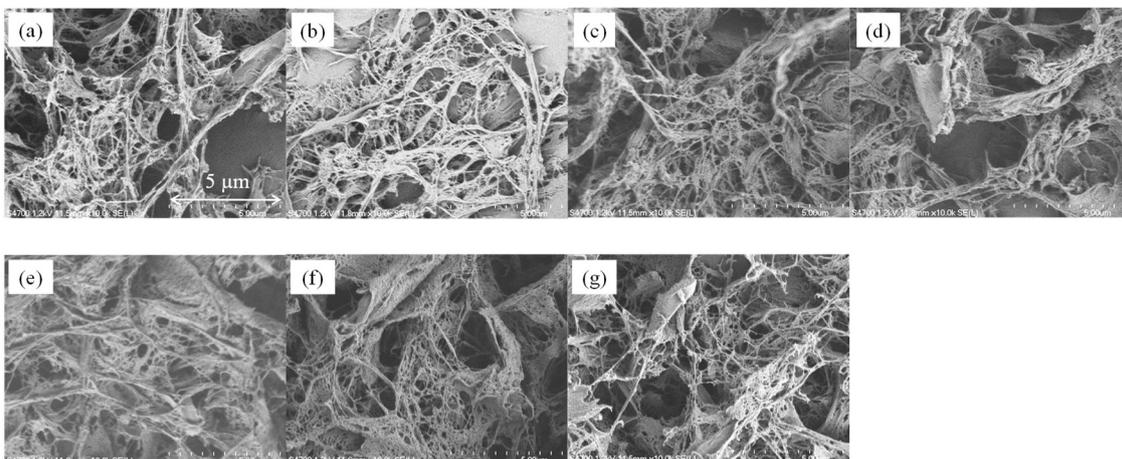


図1 セルロースナノファイバーのFE-SEM: (a) 1.0 MPa, (b) 1.5 MPa, (c) 2.0 MPa, (d) 2.5 MPa, (e) 3.0 MPa, (f) 3.5 MPa, (g) 4.0 MPa.

図2は、ホロセルロース (セルロースとヘミセルロース)、水溶性物質、アセトン可溶性物質、 NaClO_2 可溶性物質および揮発性物質の成分比を示す。ホロセルロースの量は、蒸気圧の増加とともに著しく減少した。孟宗竹に含まれるセルロースの比率は 0.597 であり、セルロースはヘミセルロースよりも分解性が高らかに低いため、ヘミセルロースは主に単糖とオリゴ糖だけでなく、フルフラール、レブリン酸にも分解される。これらの有機酸は加水分解を促進する触媒として機能し、一部は蒸気処理後に蒸発し、揮発性物質の比率は蒸気圧の増加とともに増加した。これは、揮発性物質がより低い蒸気圧下で処理された処理物中には水溶性物質として残ったが、より高い蒸気圧下で処理された処理物から蒸発したことを意味する。また、蒸気圧 1.5 MPa 以上の処理物に含まれるホロセルロースは、孟宗竹に含まれるセルロースの比率 0.597 よりも少ないため、ほぼセルロースであるといえる。蒸気圧の増加に伴い、アセトン可溶性物質の量が増加した。アセトンに可溶性物質は、水蒸気加水分解により高分子リグニンから生成した低分子量リグニンであり、エポキシ樹脂の原料候補となる。 NaClO_2 可溶性物質には主に高分子量リグニン由来物質だけでなく、一部ホロセルロース由来の物質も含まれていた。

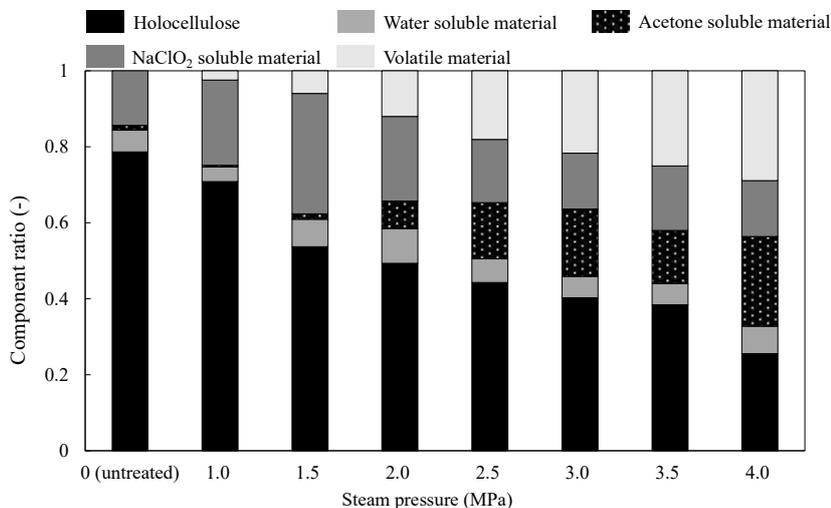


図2 孟宗竹処理物の抽出成分の比

図3は、種々の孟宗竹処理物から得られた CNF シートの比引張強度と重合度を示す。蒸気圧の増加に伴い、重合度は著しく低下した。セルロースの分子量は、重合度×162 で計算できる。したがって、蒸気圧 1.0 MPa で約 9.3×10^4 の最高分子量が得られ、蒸気圧 4.0 で約 1.4×10^4 の最低分子量が得られた。比引張強度は蒸気圧の増加とともに大幅に減少し、1.0、2.5、4.0 MPa の蒸気圧でそれぞれ 115、69、38 MPa/(g/cm³) となった。蒸気圧 1.5 MPa の比引張強度は、蒸気圧 1.0 MPa よりも少し高かった。この理由は、蒸気圧 1.5 MPa の CNF シートの原料であるホロセルロースが、前述のようにほとんどがセルロースであり、CNF シートに不純物がほとんどなかったためと考えられる。

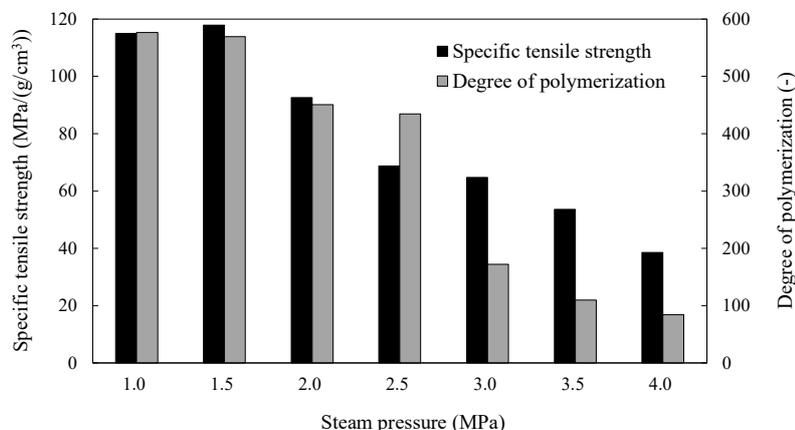


図3 孟宗竹処理物から得られた CNF シートの比引張強度と重合度

図4はエコリファイナリーパルプの比引張強度を示す。1.0 MPa の場合、CNF を含まないパルプの比引張強度は非常に低かった。この理由は、1.0 MPa でホロセルロースに含まれる残留リグニンがパルプの強度に悪影響を与えたためと思われる。エコリファイナリーパルプの比引張強度は、CNF のエコリファイナリーパルプに対する比率の増加に伴い増加し、CNF の比率を変えることにより種々の強度のパルプが得られた。市販パルプの比引張強度は 15-75 MPa/(g/cm³) であるので、本研究で作成したエコリファイナリーパルプの強度はほぼ同程度であることがわかった。環境にやさしい方法で CNF の比率を変えることにより、市販パルプや各種パルプとしての強度が得られる。市販のパルプは一般に NaOH と Na₂S₂ を使用したクラフト蒸解によって製造され、蒸解温度と蒸解時間はそれぞれ 165-180°C と 90-120 min であり、多くのエネルギーを消費し、硫黄を含む黒液を排出する（近年、黒液はサーマルリサイクルされ、薬剤は再利用されているが、新規利用法の開発が望まれている）。本研究で提案されたエコリファイナリーパルプの製造は、水蒸気のみを使用するため、環境にやさしいだけでなく、蒸気処理と粉碎処理が短時間なため、省エネルギープロセスと考えられる。さらに、このプロセスで得られた副産物である低分子量リグニンは、硫黄分（腐食性物質）を全く含まないため、高付加価値な電子基板材料用エポキシ樹脂の原料としても利用できる。それゆえ、本プロセスはエコリファイナリーパルプだけでなく、木質バイオマスからのエポキシ樹脂の製造にも非常に役立つ。今後の研究では、このプロセスのエネルギー消費量とライフサイクルアセスメント（LCA）の推算を行う予定である。

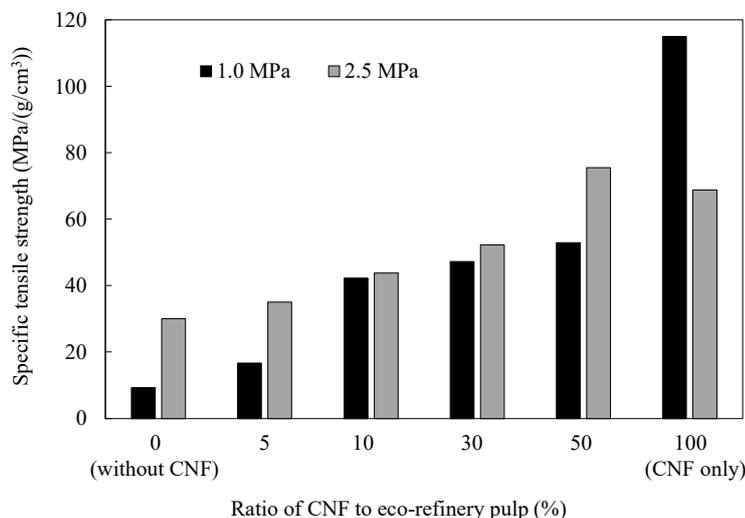


図4 エコリファイナリーパルプの比引張強度

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Akihiro Suzuki, Chizuru Sasaki, Chikako Asada, Yoshitoshi Nakamura	4. 巻 12
2. 論文標題 Characterization of cellulose nanofiber from steam exploded Japanese cedar	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 BioResources	6. 最初と最後の頁 7628-7641
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.15376/biores.12.4.7628-7641	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sasaki Chizuru, Kiyokawa Ami, Asada Chikako, Nakamura Yoshitoshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Glucose and Valuable Chemicals Production from Cotton Waste Using Hydrothermal Method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Waste and Biomass Valorization	6. 最初と最後の頁 599-607
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s12649-017-0084-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Asada Chikako, Sasaki Chizuru, Nakamura Yoshitoshi	4. 巻 10
2. 論文標題 High Concentration Ethanol Production from Mixed Softwood Sawdust Waste	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Waste and Biomass Valorization	6. 最初と最後の頁 433-439
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s12649-017-0073-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Asada C., Sasaki C., Suzuki A., Nakamura Y.	4. 巻 9
2. 論文標題 Total Biorefinery Process of Lignocellulosic Waste Using Steam Explosion Followed by Water and Acetone Extractions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Waste and Biomass Valorization	6. 最初と最後の頁 2423-2432
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s12649-017-0157-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Asada C., Sasaki Y.Y., Nakamura Y.	4. 巻 -
2. 論文標題 Production of Eco-Refinery Pulp from Moso Bamboo Using Steam Treatment Followed by Milling Treatment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Waste and Biomass Valorization	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) 10.1007/s12649-019-00847-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 浅田元子
2. 発表標題 木材構成成分の分離回収と有効利用
3. 学会等名 化学工学会第82年会 (芝浦工業大学豊洲キャンパス) (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 浅田元子
2. 発表標題 徳島県産間伐材を有効利用するための総合プロセス開発
3. 学会等名 日本生物工学会生物資源を活用した地域創生研究部会シンポジウム (大阪大学吹田キャンパス) (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takuya Yamamoto, Chikako Asada, Chizuru Sasaki, Yoshitoshi Nakamura
2. 発表標題 Organosolv lignin extracted from hydrolyzed residue of steam exploded hardwood: a potential candidate for epoxy resin
3. 学会等名 13th International Conference on Ecomaterials (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Akihiro Suzuki, Chikako Asada, Chizuru Sasaki, Yoshitoshi Nakamura
2. 発表標題 Synthesis of ecomaterial from plant biomass and its physical properties
3. 学会等名 13th International Conference on Ecomaterials (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Chikako Asada, Chizuru Sasaki, Yoshitoshi Nakamura
2. 発表標題 Extraction and Characterization of Cellulose Nanofiber and Low Molecular Weight Lignin from Un-Utilized Woody Waste
3. 学会等名 International Conference on Green and Smart Technology (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Chikako Asada, Yoshitoshi Nakamura
2. 発表標題 Production of Biofuel and Biomaterial from Woody Biomass by Environmentally Friendly Pretreatment Method
3. 学会等名 2nd Annual Congress on Plant Science and Biosecurity (国際学会)
4. 発表年 2019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