

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：16101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26701011

研究課題名(和文) 燃料電池用水素と機能性樹脂のコラボ創出を目指したバイオマス全成分利活用法の開発

研究課題名(英文) Development of utilization and conversion method using all component of biomass into hydrogen for fuel cell and epoxy resin

研究代表者

浅田 元子 (ASADA, CHIKAKO)

徳島大学・大学院生物資源産業学研究部・講師

研究者番号：10580954

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,800,000円

研究成果の概要(和文)：未利用木質バイオマスをエネルギーとマテリアル両面で利用するため、木材の全構成成分を燃料電池用水素の原料であるメタンと機能性樹脂であるエポキシ樹脂に変換する一連の工程を開発した。本研究で提案したシステムは、前処理としての水蒸気蒸煮、水とアセトンによる抽出分離、分離残渣を利用したメタン発酵、抽出物を利用したエポキシ樹脂製造の工程から成り、各工程を最適化した。バイオマス試料BODE材100gより、水蒸気蒸煮224℃、5minにおいてエポキシ樹脂原料を18.8g、メタン原料を72.3g得た。エポキシ樹脂は市販品同等の機能性を持つことが確認され、メタン発酵では理論収率の67%のメタンを得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Effective utilization process to convert all components of unused woody biomass into epoxy resin and methane, which is a raw material of hydrogen for fuel cell, was developed to use biomass not only for energy production but also for material synthesis in this study. This process consisted of steam steaming and milling as a pretreatment, extractions using water and acetone, methane fermentation from the extracted residue, and epoxy resin synthesis from the extract was optimized. 18.8 g of epoxy resin raw material and 72.3 g of methane raw material were obtained from 100 g of treated biomass sample, i.e. BODE, at a steaming temperature of 224 and a steaming time of 5min. The synthesized epoxy resin had an almost same functionality as a conventional material, and 67% of methane yield to the theoretical value was obtained in the methane fermentation of the residue after water and acetone extractions.

研究分野：生物化学工学

キーワード：リグノセルロース

1. 研究開始当初の背景

石油代替原料を求める声は石油危機以来高まりながら現在に至る。バイオマス燃料が注目されるのは第二次石油危機以来であり、30年を超えるがエネルギー利用効率的にも、CO₂削減効率的にも現実利用に適するだけの研究結果が得られているとは言い難い。特に、木材、竹、稲藁等のセルロース系バイオマスはその強固なリグニンネットワーク構造により前処理としての脱リグニンが困難である。また、セルロース系バイオマスからのエタノール生産に関しては国内外で多く研究されてきたが、セルロースの糖化(グルコース化)に必要な酵素(セルラーゼ)が高価であり、活性が非常に低いため、現状での製造コストは経産省の目標価格(40円/L)の数~数十倍である。

本研究ではセルロース系バイオマスのエネルギー変換についてはエタノール発酵ではなく、酵素を用いないメタン発酵を行う。近年、燃料電池は自動車、鉄道、軍事兵器まで多様な用途・規模をカバーするエネルギー源として期待されている。そのため、その燃料源となる水素の需要は拡大の一途にある。現在、水素製造は主に天然ガス中に含まれるメタンの水蒸気改質法により製造されているが、化石資源の枯渇や地球温暖化等の問題を解決するためにはバイオメタンガスの利用が望まれる。一方、セルロースやヘミセルロース由来物質はメタンに変換可能であるが、リグニン由来物質はその難分解性芳香族構造のためにメタン変換することが困難であると思われるので、リグニン由来物質(アセトンで抽出可能)については機能性エポキシ樹脂への変換を目指す。本研究の特色は、セルロース系バイオマスの構成成分の特徴を生かして効率よく目的物質を創り出す点にある。水蒸気蒸煮と粉砕処理後の処理物の抽出分離操作で分離された水抽出物(主にヘミセルロース由来物質)と水・アセトン抽出残渣物(主にセルロース由来物質)はメタン発酵の原料として利用する。なお、バイオエタノール生産においては水抽出物中にはフルフラール、5-HMFや有機酸などの阻害物が存在していたため、酵母によるアルコール変換前に除去する必要があったが、メタン発酵ではこれらの物質もメタンに変換可能と思われる。また、リグニン成分は付加価値を持つ機能性エポキシ樹脂(半導体封止材等の電子基盤材料として利用可能)に変換され、廃棄物や廃水の処理プロセスを削減できる新しいセルロース系バイオマス有効利用法が構築される。すなわち、本法は燃料電池時代に適合した環境低負荷エネルギー・非石油由来樹脂創出法といえる。

2. 研究の目的

本研究では、木質バイオマスを総合的に有効利用するために廃棄割箸(ベトナム産、BODE材)を原料として木材構成成分の効率

的分離回収と分離画分の特性に応じた有用製品(水素製造の前駆体と成り得るメタンガスと電子基板材料用リグニンエポキシ樹脂)への変換を行った。

3. 研究の方法

水蒸気のみを用いる環境保全型前処理である水蒸気蒸煮(180-260℃, 1-5 MPa, 1-30 min)+粉砕処理(0-1 min, 短時間のミル処理なので消費エネルギーは小さい)と分離操作(水とアセトンによる抽出分離)を用いて木質構成成分の分離回収を行う。分離回収操作によりセルロース系バイオマスから得たい画分は以下の通りである。

- (1) バイオ燃料の原料と成り得る低分子化合物を多く含む水抽出物
- (2) 分子量が低いほど樹脂原料としての成形性や反応率が高く、機能性が高いので、重量平均分子量 5,000 以下の低分子量リグニンを高収率で含むアセトン抽出物
- (3) バイオ燃料の原料と成り得る脱リグニンされたセルロースを多く含む水・アセトン抽出残渣物

4. 研究成果

本研究で用いるボデは主として東南アジアに生育する広葉樹であり、生育速度が速く、成木になるまでの期間は約 10 年である。廃棄割箸(ベトナム産、ボデ材)の水蒸気蒸煮(224℃, 2.55 MPa, 5 min)と粉砕処理(1 min, 短時間の処理なので消費エネルギーは比較的小さい)を行った。図1は廃棄割箸処理物を室温下で水とアセトンを用いて抽出分離した場合の分離画分の物質収支を示す。処理物 100 g から水抽出物、アセトン抽出物および水・アセトン抽出残渣物がそれぞれ 8.9、18.8 と 72.3 g 得られた。アセトン抽出物(低分子量リグニン、数平均分子量 Mn 1300、重量平均分子量 Mw 4300)についてはエポキシ樹脂の原料、水抽出物と水・アセトン抽出残渣物についてはメタン発酵の原料として利用した。

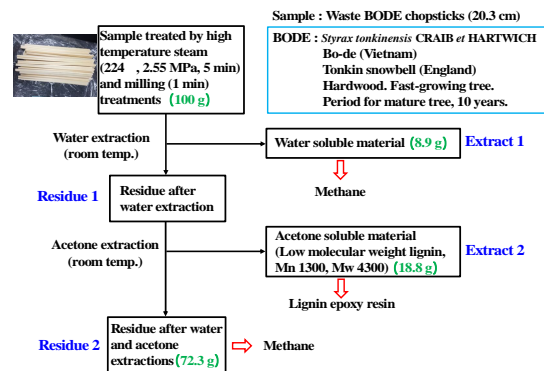


図1 廃棄割箸処理物の分離画分の物質収支

相間移動触媒 TMAC(テトラメチルアンモニウムクロライド)を用いたエポキシ化法に

より、図1に示した Extract 2 であるアセトン抽出物（低分子量リグニン）からエポキシ化リグニンを合成した。さらに、エポキシ化リグニンの硬化反応の硬化剤としてもアセトン抽出物を用いた。得られたリグニン硬化樹脂（リグニン含有量約90%であり高バイオマス度）の5, 10, 30%重量減少温度（ T_{d5} , T_{d10} , T_{d30} ）を熱重量分析計（窒素雰囲気下、昇温速度5 /min）で測定した結果、それぞれ262, 290, 369 であった（図2）。Benyahaら(*Ind. Crop. Prod.*, 53, 296-307, 2014)は緑茶カテキンを原料とした硬化樹脂の T_{d30} が299 であることを報告しているが、この値はリグニンの場合（369）よりも低く、リグニン硬化樹脂の方が熱分解特性に優れていることがわかった。また、同じ広葉樹であるアスペン材から合成されたリグニン硬化樹脂のデータと比較するとほぼ同等の熱分解特性が得られたが、800 におけるチャー収率はポデ材の方が大きかった。 T_{d5} が250 を越えたことから電子基板材料用エポキシ樹脂としての利用が唆された。

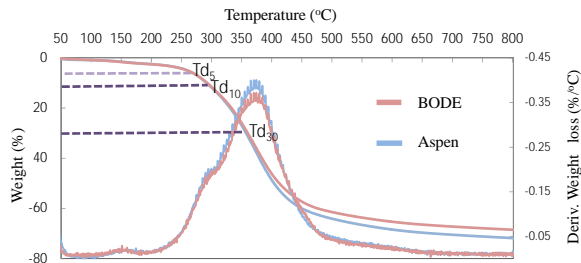


図2 リグニンエポキシ樹脂の熱分解特性

次に、水抽出物と水・アセトン抽出残渣物のメタン発酵を行った。図3はメタン発酵実験装置を示す。消化污泥（高松市東部下水処理場より供与）を用いて原料濃度2 g/L、消化污泥固形分濃度20 g/L、培養温度37 および培養日数10 dの条件下で行った。生成メタンガス量はガスクロマトグラフィー（島津製GC-8A）を用いて測定した。

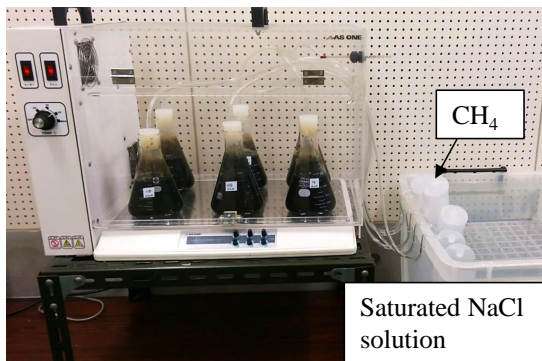


図3 メタン発酵実験装置

図4は水蒸気蒸煮+粉碎処理と分離操作（水とアセトンによる抽出分離）を用いてポ

デ材から分離された各画分を原料としたメタン発酵の実験結果を示す。Extract 2 であるアセトン抽出物（低分子量リグニン）を原料とした場合にはコントロール（消化污泥のみ）と同様に全くメタンが生成しなかった。これはリグニンがたとえ低分子量（ M_n 1300, M_w 4300）であっても消化污泥によって資化されないことを意味する。Extract 1（水抽出物）、Residue 1（水抽出残渣物）と Residue 2（水・アセトン抽出残渣物）は培養時間とともにメタンの生成が見られ、10 d でほぼ一定値に達した。Residue 1 でもメタンの生成が見られたことから低分子量リグニンはメタンに資化はされないが、メタン発酵の阻害もしないことがわかった。

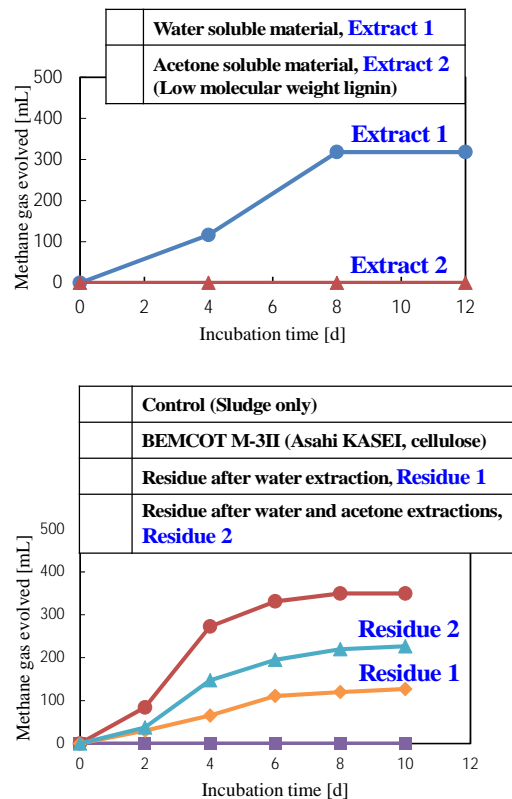


図4 各分離画分を原料としたメタン発酵

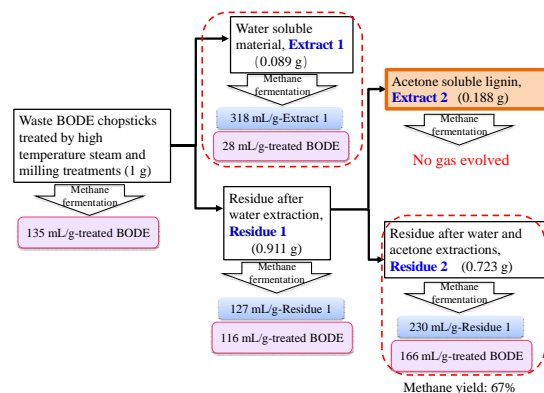


図5 廃棄割箸処理物を原料としたメタン発酵プロセスの物質収支

図5は廃棄ボデ割箸処理物から分離された各画分のメタン発酵プロセスにおける物質収支を示す。上述したように、アセトン抽出物からはメタン生成が見られないので、この画分はエポキシ樹脂としての利用が望まれる。また、単位廃棄割箸処理物当たりのメタン生成量は230 mL/gとなり、理論収率の67%のメタンが得られた。以上の結果、廃棄割箸を原料としたエネルギーとマテリアルの両方を製造できるプロセスを確立することができた。

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)

Ai Asakawa, Tomohiro Oka, Chizuru Sasaki, Chikako Asada, Yoshitoshi Nakamura, Cholinium ionic liquid/cosolvent pretreatment for enhancing enzymatic saccharification of sugarcane bagasse, *Industrial Crops and Products*, 査読有, 86, 113-119, 2016.

Chizuru Sasaki, Yusuke Yoshida, Chikako Asada, Yoshitoshi Nakamura, Total utilization of Japanese pear tree prunings: extraction of arbutin and production of bioethanol, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 査読有, 18, 385-392, 2016.

Ai Asakawa, Misato Kohara, Chizuru Sasaki, Chikako Asada, Yoshitoshi Nakamura, Comparison of choline acetate ionic liquid pretreatment with various pretreatments for enhancing the enzymatic saccharification of sugarcane bagasse, *Industrial Crops and Products*, 査読有, 71, 147-152, 2015.

Chikako Asada, Chizuru Sasaki, Takeshi Hirano, Yoshitoshi Nakamura, Chemical characteristics and enzymatic saccharification of lignocellulosic biomass treated using high-temperature saturated steam: Comparison of softwood and hardwood, *Bioresource Technology*, 査読有, 182, 245-250, 2015.

Sunita Basnet, Masaya Otsuka, Chizuru Sasaki, Chikako Asada, Yoshitoshi Nakamura, Functionalization of the active ingredients of Japanese green tea (*Camellia sinensis*) for the synthesis of bio-based epoxy resin, *Industrial Crops and Products*, 査読有, 73, 63-72, 2015.

Chikako Asada, Sunita Basnet, Masaya Otsuka, Chizuru Sasaki, Yoshitoshi Nakamura, Epoxy resin synthesis using low molecular weight lignin separated from various lignocellulosic materials, *International Journal of Biological Macromolecules*, 査読有, 74, 413-419, 2015.

Chikako Asada, Chizuru Sasaki, Tomoki Takamatsu, Yoshitoshi Nakamura, Conversion of steam-exploded cedar into ethanol using simultaneous saccharification, fermentation and detoxification process, *Bioresource Technology*,

査読有, 176, 203-209, 2015.

Chizuru Sasaki, Chikako Asada, Ryosuke Okumura, Yoshitoshi Nakamura, Steam explosion treatment for ethanol production from pear tree prunings by simultaneous saccharification and fermentation, *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 査読有, 78, 160-166, 2014.

[学会発表](計7件)

浅田元子, 木質構成成分の分離回収と有効利用, 化学工学会第82年会, 2017.3.7, 芝浦工業大学(東京都港区).

Chizuru Sasaki, Yusuke Yoshida, Chikako Asada, Yoshitoshi Nakamura, Extraction of polyphenol and production of bioethanol from unutilized pear tree prunings, International Symposium on Life Science & Biological Engineering (ISLSBE 2016), 2016.8.25, 池袋サンシャインシティ(東京都豊島区).

浅田元子, 木質バイオマスリファイナリシステムの構築, 日本農芸化学会中四国支部第45回講演会, 2016.6.11, 香川大学(香川県高松市).

Chikako Asada, Chizuru Sasaki, Akihiro Suzuki, Yoshitoshi Nakamura, Development of biorefinary process of lignocellulosic material using steam explosion, EcoBio2016, 2016.3.7, ロッテルダム(オランダ).

古谷卓也, 平野健, 浅田元子, 佐々木千鶴, 中村嘉利, 高活性水蒸気を用いたバイオマス前処理における蒸煮と破碎の効果, 第67回生物工学会, 2015.10.27, 城山観光ホテル(鹿児島県鹿児島市).

岡知寛, 佐々木千鶴, 浅田元子, 中村嘉利, イオン液体と有機溶媒を併用したバガス前処理と酵素糖化, 第67回生物工学会, 2015.10.27, 城山観光ホテル(鹿児島県鹿児島市).

Chikako Asada, Chizuru Sasaki, Akihiro Suzuki, Yoshitoshi Nakamura, Renewable resource-based resin synthesized from low-molecular weight lignin, International Conference and Exhibition on Biopolymers & Bioplastics, 2015.8.11, サンフランシスコ(アメリカ).

6. 研究組織

(1)研究代表者

浅田元子 (ASADA, Chikako)

徳島大学・大学院生物資源産業学研究所・講師

研究者番号: 10580954