



Title	二相系オルガノソルブ法による木質・草本バイオマスの全量資源化に関する研究 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	川又, 勇来
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第14016号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/78377">http://hdl.handle.net/2115/78377</a> ; <a href="http://hdl.handle.net/2115/80653">http://hdl.handle.net/2115/80653</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Yuki_KAWAMATA_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

# 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 川又 勇来

審査担当者	主査	教授	向井 紳
	副査	教授	福岡 淳
	副査	教授	増田 隆夫
	副査	教授	幅崎 浩樹

## 学位論文題名

二相系オルガノソルブ法による木質・草本バイオマスの全量資源化に関する研究

木質・草本バイオマスは、セルロース、ヘミセルロースとリグニンで構成され、再生可能資源として化石資源の代替として注目されている。しかし、セルロースを対象とした製紙プロセスの様に特定の成分のみを単離する技術は実用化されているだけである。変性をともなわない分離技術としてオルガノソルブ法があるが、水/エタノール系などの均一溶媒が使用されるため、全ての成分の分解生成物が溶媒に溶解して利活用が困難である。

本学位論文は、水相と油相の二相を形成する水/1-ブタノール混合溶媒をオルガノソルブ法に用いることにより、木質・草本バイオマスの全量資源化プロセスを開発することを目的とし、“木質・草本バイオマスの成分分画技術”と“リグニン利用技術”の検討を行った結果をまとめたものである。

本論文は序論の1章と、それに続く2部構成の2章から8章より構成されている。

第1部は2章から5章より成り、二相系オルガノソルブ法（水/1-ブタノール法）の有用性と工学的観点からの機構解析の結果をまとめている。

第2章では、二相系溶媒である水/1-ブタノール（BuOH）を用いることで、反応温度 200 °C程度で、スギを原料として、ヘミセルロースは糖として水相、リグニンは低分子化リグニンとして BuOH 相に可溶化すると同時に、セルロースを固形分として分離することに成功している。そして、溶媒の分相によって異なる溶解特性を持つ溶媒（水相、BuOH 相）が共存する反応場が適していることを明らかにしている。さらに、提案法により得た固形セルロースは 90% 以上の酵素糖化が可能であり、セルロース酵素糖化の前処理としても有効であることを実証している。

第3章では、水/BuOH 法を用いた際のリグニンの可溶化反応の速度解析で得られた成果をまとめている。研究には可溶化が難しい木質系のスギを用いている。リグニンの可溶化は、スギ細胞壁の外側から内側に向かってトポケミカル的に進行することを見だし、細胞壁を未反応核とした未反応核モデルを適用した。その結果、可溶化して生成した低分子リグニンの分子がセルロース層を拡散する段階が可溶化反応を律速することを明らかにしている。

第4章では、ヘミセルロース由来の糖と可溶化リグニンの純度の向上のために、水熱法と水/BuOH 法を逐次的に行う高度な成分分画プロセス（2 段法）を提案している。同プロセスでは、最初に 165 °Cで水熱法によりヘミセルロースを除去し、リグニンとセルロースを含む固形物を得る。ついで、この固形物を 200 °C程度で水/BuOH 法によりリグニンを可溶化することで、高純度の低分子リグニンと固形セルロースを得ることに成功している。

第5章では、提案した2段法の水熱法工程におけるヘミセルロースの可溶化反応を未反応核モデルによって解析した成果をまとめている。ヘミセルロースは主にアラビノグルクロノキシラン（AGX）、ガラクトグルコマンナン（GGM）から構成されている。そして、AGX の可溶化反応は、加水分解反応とセルロース層内の生成物の拡散との混合律速であり、GGM は反応律速であることを明らかにしている。そして、これらの違いは、細胞壁内の分布の違いによると結論している。さらに、水/BuOH 法工程のリグニンの可溶化反応は、1 段法と同様にセルロース層内の低分子リグニン分子の拡散が律速であることを確認している。

第2部は6章と7章より成り、第1部でその有用性を実証した1段法および2段法から得られるリグニンの用途開発を行った結果をまとめている。

第6章では、化学原料に用いられるフェノール類への転換反応を実施した成果をまとめている。リグニンに含まれるメトキシ基の分解に有効である鉄-チタニア触媒と、炭素-炭素結合の分解活性を

有する MFI 型ゼオライトを物理混合して反応を実施した結果、スギ由来リグニンの軽質成分を原料として、フェノール類収率 16.7 mol%、フェノール + クレゾール選択率 77.5% を得ることに成功している。

第 7 章では、スギおよびバガス由来リグニンを木材防腐剤として応用した結果をまとめている。水酸基を多くもつ軽質リグニン成分のみが、リグニンやセルロースを分解する菌であるカワラタケ菌に対して菌糸の成長を阻害することを見いだしている。

そして、第 8 章では、本研究で得られた成果を総括し、今後の展望をまとめている。

これを要するに、著者は水相と油相の二相を形成する水/1-ブタノールをオルガノソルブ法に適用することで、バイオマスを構成する各成分を変性すること無く、分離を可能とする反応-分離同時プロセスを開発したものであり、木質・草本バイオマスの全量資源化プロセスの開発に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。