



HOKKAIDO UNIVERSITY

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
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14016号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78377
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yuki_KAWAMATA_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 川又 勇来

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・草本バイオマスは食料と競合しない非可食バイオマスであり、カーボンニュートラル、再生可能である点から原油の代替資源として注目されている。これらは多糖類であるセルロース、ヘミセルロースと、多環芳香族であるリグニンで構成され、高度利用には各成分の分画が必須である。多糖類はさまざまな有用化学物質や機能性材料の原料となる。また、リグニンはアルキルフェノールユニットを持つため、分解することで芳香族化合物の供給源として期待されている。しかしながら、各成分を不都合な変性を伴わずに成分分画する技術は確立されていない。特にリグニンは分解と同時に再重合反応も進行するため、成分分画工程での変性が著しく、難分解性を示す。従って、成分分画技術と同様に、リグニンの高度利用法の開発も強く望まれている。それに対して、オルガノソルブ法による成分分画が注目されている。本法では、水/有機溶媒を用いて木質・草本バイオマスを熱処理することで、ヘミセルロースとリグニンを加水分解・可溶化し、固形セルロースを得る。単離されたリグニンは、他法で単離されたものと比べて変性が少なく、再重合の度合いも小さいため、リグニンの高度利用に対して高いポテンシャルを有する。そこで本研究では、木質・草本バイオマスの全量資源化プロセスの開発を目的とし、“二相系オルガノソルブ法を用いる木質・草本バイオマスの成分分画技術”と“リグニン利用技術”の検討を実施した。

第1部では、二相系オルガノソルブ法（水/1-ブタノール法）について検討した。本来、オルガノソルブ法では水/エタノール系などの一相系溶媒が使用されるが、このとき可溶化したヘミセルロースとリグニンの分離工程が別途、必要となる。そこで反応場の設計として、相分離（二相系）を起こす水/有機溶媒系を選定することで、上記の問題を解決できると考えた。第2章では、二相系溶媒である水/1-ブタノール（BuOH）系を適用し、ヘミセルロースは水相、リグニンは BuOH 相へ逐次的に抽出・可溶化し、セルロースを固形分として同時分離することを検討した。スギを原料として回分式反応器を用い、反応温度、圧力、溶媒組成などが各成分の可溶化率などに与える影響を検討した。その結果、反応温度 200℃程度でおおよそ定量的にヘミセルロースを水可溶分、リグニンを BuOH 可溶分、セルロースを固形分として同時分離・回収できることを実証した。また溶媒の相状態が、リグニンとヘミセルロースの可溶化率に大きな影響を与えることが明らかとなった。特に液相が二相に分かれる溶媒組成（水/BuOH = 4 mol 比付近）がリグニン・ヘミセルロースの同時可溶化に適していた。これは液相状態によって溶解特性が変化することに起因し、分相によって異なる溶解特性を持つ溶媒（水相、BuOH 相）が共存できることが重要な要因であることがわかった。以上のことから、水/BuOH 溶媒による二相系オルガノソルブ法の優位性が示された。さらにバガス由来固形セルロースの酵素糖化を実施したところ、未処理の場合に対して3倍以上の糖化率が得られ、水/BuOH 法はセルロース酵素糖化の前処理として有効なことが示された。第3章では、未反応核モデルを用いて、リグニン可溶化反応の反応工学的解析を検討し、可溶化挙動の解明を試みた。リグニンの可溶化反応は、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がわかったため、細胞壁を未反応核として未反応核モデルを適用した。その結果、リグニン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が明らかとなった。さらに、反応後のセルロース層の細孔径とリグニン分子径が同程度となったことから、リグニンの拡散速度が非常に遅いことが示唆され、未反応核モデルによる解析結果を裏付けた。第4章では、水熱法と水/BuOH 法を組み合わせた高度成分分画プロセス（2段法）を提案した。同プロセスでは、水/BuOH 法の前段として水熱法を行うことでヘミセルロースを先に除去する。水熱法ステップでは、回分式反応器を用いて反応温度 165℃でスギを処理するこ

とで、ヘミセルロースのみを水に可溶化させ、セルロースとリグニンを固形分として回収できることを見出した。水/BuOH 法ステップでは、先の固形分 (セルロース, リグニン) を原料とし、反応温度 200 °C 程度でリグニンを BuOH 相へ可溶化させて、セルロースを固形分として回収できることを見出した。さらに 2 段法では、ヘミセルロースを単糖として多く回収できる点、リグニンの純度が高い点で 1 段法に対して優位性があることを実証した。一方、バガス由来固形セルロースの酵素糖化を実施したところ、1 段法と同様に高い糖化率が得られた。第 5 章では、提案した 2 段法の各ステップについて、スギを原料として反応工学的解析を実施し、各成分の可溶化挙動の解明を試みた。水熱法ステップにおけるヘミセルロースの可溶化反応は、ヘミセルロースの主要成分である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) で異なる挙動を示すことがわかり、それぞれに対して全域反応モデルおよび未反応核モデルによって解析を実施した。その結果、AGX の可溶化反応は、加水分解反応およびセルロース層における生成物の拡散との混合律速であることがわかった。一方で、GGM は反応律速であることが明らかとなった。これらの違いは、細胞壁における分布の仕方が異なることが要因と考えられる。さらに、水/BuOH 法ステップにおけるリグニンの可溶化反応は、1 段法と同様にセルロース層を拡散する段階が律速であることが明らかとなった。

第 2 部では、上記で検討した 1 段法および 2 段法から得られるリグニンの用途開発として、“接触分解によるフェノール類の合成 (第 6 章)” および “木材防腐剤としての応用 (第 7 章)” を検討した。第 6 章では、リグニンに含まれるメトキシ基の分解に有効である TiO_2FeO_x 触媒を見出した。さらに炭素-炭素結合のクラッキング能に優れる MFI 型ゼオライトを $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ 触媒に物理混合した触媒が、リグニンの分解活性を向上させることも見出した。スギ由来リグニンの軽質成分を原料とした場合は、フェノール類収率は 16.7 mol%, フェノール + クレゾール選択率は 77.5% となった。リグニンの固体触媒による分解反応では、多様なフェノール類が生成するが多いが、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ 触媒の高いメトキシ基分解能と、MFI 型ゼオライトの優れたクラッキング能の相乗効果によって、リグニンからフェノールおよびクレゾールを選択的に合成できることがわかった。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することを検討した。カワラタケ (リグニンを分解する菌) に対する抗菌活性試験を実施した結果、水酸基を多くもつ軽質なりグニン成分のみ菌糸の成長が阻害されることがわかった。これは水酸基をマスキングすると成長阻害効果が消失することから、成分分画の際に加水分解によって水酸基が導入されたため発現したと考えられる。以上より、リグニンは木材腐朽菌であるカワラタケに対して抗菌活性を示すことが明らかとなった。

また本研究で得られた成果を総括し、今後の展望を第 8 章に記載した。