



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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k14016
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/80653
Type	doctoral thesis
File Information	Yuki_KAWAMATA.pdf



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

Biphasic Organosolv Technique for Total Utilization
of Woody and Herbaceous Biomass as Alternative Resources

2019 年度
北海道大学大学院総合化学院
総合化学専攻
川又 勇来

目次

第1章 序論	1
1.1. 世界におけるエネルギー資源消費の動向	1
1.2. 炭素資源としての化石資源の現状	3
1.2.1. 低級オレフィンの供給と需要動向	3
1.2.2. 芳香族化合物(BTX など)供給不足の懸念	7
1.3. 炭素資源としてのバイオマス	9
1.3.1. バイオマスの種類	9
1.3.2. 油脂系バイオマス	9
1.3.3. 糖質・デンプン系バイオマス	10
1.3.4. 木質・草本系バイオマス	12
1.4. 木質・草本バイオマスの組成と構造	15
1.4.1. セルロース	15
1.4.2. ヘミセルロース	17
1.4.3. リグニン	18
1.5. 木質・草本バイオマスの利用技術	20
1.5.1. 木質・草本バイオマス前処理としての成分分画技術	21
1.5.2. セルロースの利用技術	25
1.5.3. ヘミセルロースの利用技術	27
1.5.4. リグニンの利用技術	28
1.6. 2段階プロセスによるリグニンからのフェノール類製造	30
1.6.1. 水/1-ブタノール溶媒によるリグニンの可溶化反応	30
1.6.2. 酸化鉄系触媒による可溶化リグニンの接触分解反応	32
1.6.3. 可溶化リグニンの溶剤分画	32
1.7. 本研究の目的	34
1.8. 参考文献	35
第1部 木質・草本バイオマスの成分分画プロセスの開発	41

第2章 2相系オルガノソルブ法による木質・草本バイオマスの成分分画	42
2.1. 緒言	42
2.2. 実験方法	42
2.2.1. 2相系オルガノソルブ法 (H ₂ O/BuOH 法)	42
2.2.2. 液生成物の分析方法	44
2.2.3. 固形生成物の分析方法	46
2.3. 結果と考察	47
2.3.1. 反応温度/時間の影響	47
2.3.2. 反応圧力の影響	57
2.3.3. 同位体効果の影響	59
2.3.4. 溶媒組成の影響	61
2.3.5. H ₂ O/エタノール (EtOH) 系との比較	64
2.3.6. 多種バイオマスへの適用	66
2.4. 結言	68
2.5. 参考文献	69
第3章 2相系オルガノソルブ法によるリグニン可溶化反応の反応工学的解析	71
3.1. 緒言	71
3.2. 実験方法	71
3.2.1. 2相系オルガノソルブ法 (H ₂ O/BuOH 法)	71
3.2.2. 固形生成物の分析方法	72
3.2.3. 全域反応モデル	73
3.2.4. 未反応核モデル	74
3.3. 結果と考察	79
3.3.1. 反応時間に対するリグニン可溶化率	79
3.3.2. スギチップサイズの影響	79
3.3.3. 細胞壁におけるリグニン分布	80
3.3.4. 未反応核モデルによる解析	81
3.3.5. 脱リグニン前後のセルロース層細孔構造と可溶化リグニン分子径	83
3.4. 結言	86
3.5. 参考文献	86
第4章 水熱法/2相系オルガノソルブ法の2段法による	89

木質・草本バイオマスの高度成分分画

4.1. 緒言	89
4.2. 実験方法	89
4.2.1. 水熱法（1 段目）によるヘミセルロースの可溶化	89
4.2.2. H ₂ O/BuOH 法（2 段目）によるリグニンの可溶化	90
4.2.3. 生成物の分析方法	91
4.3. 結果と考察	91
4.3.1. 水熱法（1 段目）によるヘミセルロースの可溶化	91
4.3.2. H ₂ O/BuOH 法（2 段目）によるリグニンの可溶化	95
4.4. 結言	101
4.5. 参考文献	102
第5章 水熱法/2 相系オルガノソルブ法の2 段法における	103
ヘミセルロースおよびリグニン可溶化反応の反応工学的解析	
5.1. 緒言	103
5.2. 実験方法	104
5.2.1. 水熱法（1 段目）によるヘミセルロースの可溶化	104
5.2.2. H ₂ O/BuOH 法（2 段目）によるリグニンの可溶化	105
5.2.3. 全域反応モデル	105
5.2.4. 未反応核反応モデル	105
5.3. 結果と考察	106
5.3.1. 水熱法（1 段目）によるヘミセルロースの可溶化	106
5.3.2. H ₂ O/BuOH（2 段目）法によるリグニンの可溶化	112
5.4. 結言	113
5.5. 参考文献	114
第2部 リグニン利用用途の開発	115
第6章 酸化鉄系触媒を用いた接触分解によるリグニンからのフェノール類製造	116
6.1. 緒言	116
6.2. 実験方法	117
6.2.1. 触媒の調製と特性評価	117

6.2.2. グアイアコールの接触分解反応	118
6.2.3. ビベンジルの接触分解反応	119
6.2.4. 接触分解に用いる溶媒の選定	120
6.2.5. 可溶化リグニン, 軽質リグニンの接触分解反応	121
6.3. 結果と考察	123
6.3.1. グアイアコールの接触分解反応	123
6.3.2. ビベンジルの接触分解反応	129
6.3.3. 接触分解に用いる溶媒の選定	130
6.3.4. 可溶化リグニン, 軽質リグニンの接触分解反応	132
6.4. 結言	136
6.5. 参考文献	137
 第7章 リグニンの木材防腐剤としての用途探索	 139
7.1. 緒言	139
7.2. 実験方法	140
7.2.1. スギおよびバガス由来可溶化リグニンの調製とその溶剤分画	140
7.2.2. 各リグニンサンプルの抗菌活性試験	141
7.3. 結果と考察	142
7.3.1. スギおよびバガス由来リグニンの抗菌活性	142
7.3.2. スギ由来軽質リグニンの抗菌活性成分の検討	143
7.4. 結言	147
7.5. 参考文献	147
 第8章 総括と今後の展望	 149
8.1. 本研究の総括	149
8.2. 今後の展望	151
8.2.1. 木質・草本バイオマスの成分分画	151
8.2.2. リグニン利用用途の開発	151
8.3. 参考文献	152
 謝辞	 153
 研究業績	 155

第1章

序論

1.1. 世界におけるエネルギー資源消費の動向

我々の生活にとって必要不可欠な資源として化石資源がある。産業革命以降、人類は石炭、石油、天然ガスなどの化石資源をエネルギー、炭素資源として利用することで経済活動を活発化させてきた。特に現在、石油は我々の生活、経済の根幹をなしており、燃料や化学製品の基礎原料として多量に利用、消費されている。Fig. 1-1 に世界の一次エネルギー消費の推移を地域別に示す[1]。なお、一次エネルギーとは自然界から得られる未変換のエネルギーを指す。例えば石炭や石油、天然ガスから太陽光や水力や風力といったものまでも含む。一方、電気などは一次エネルギーから変換された形態であることから二次エネルギーとして区分、区別される。

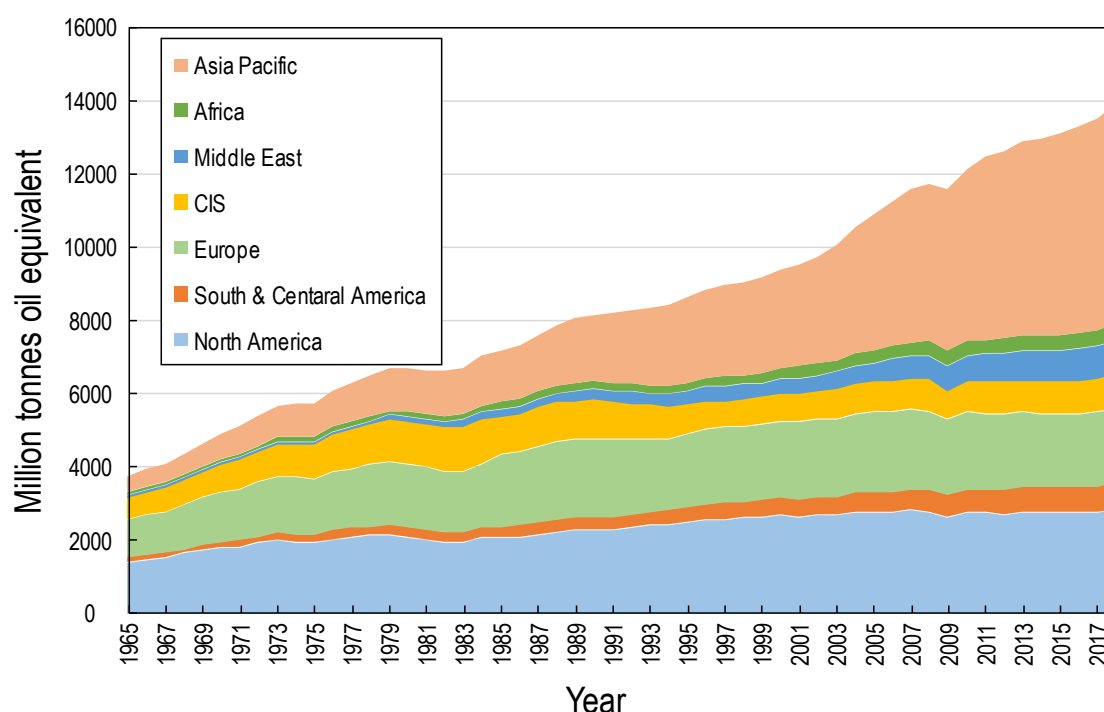


Fig. 1-1 地域別世界の一次エネルギー消費量の推移 [1]

Fig. 1-1 からわかるように、全世界の一次エネルギー消費はこの 50 年間ほどで 3 倍以上に増加している。これは第二次世界大戦の終戦後、アジア圏を中心に経済活動が活発化したためであり、それに伴って増加の一途を辿ってきていることは明白である。これらの傾向は途上国や新興国を中心とした人口増加と経済発展を機軸として、今後も継続していくと考えられる。次に Fig. 1-2 に、世界の一次エネルギー消費の推移を資源別に示す[1]。

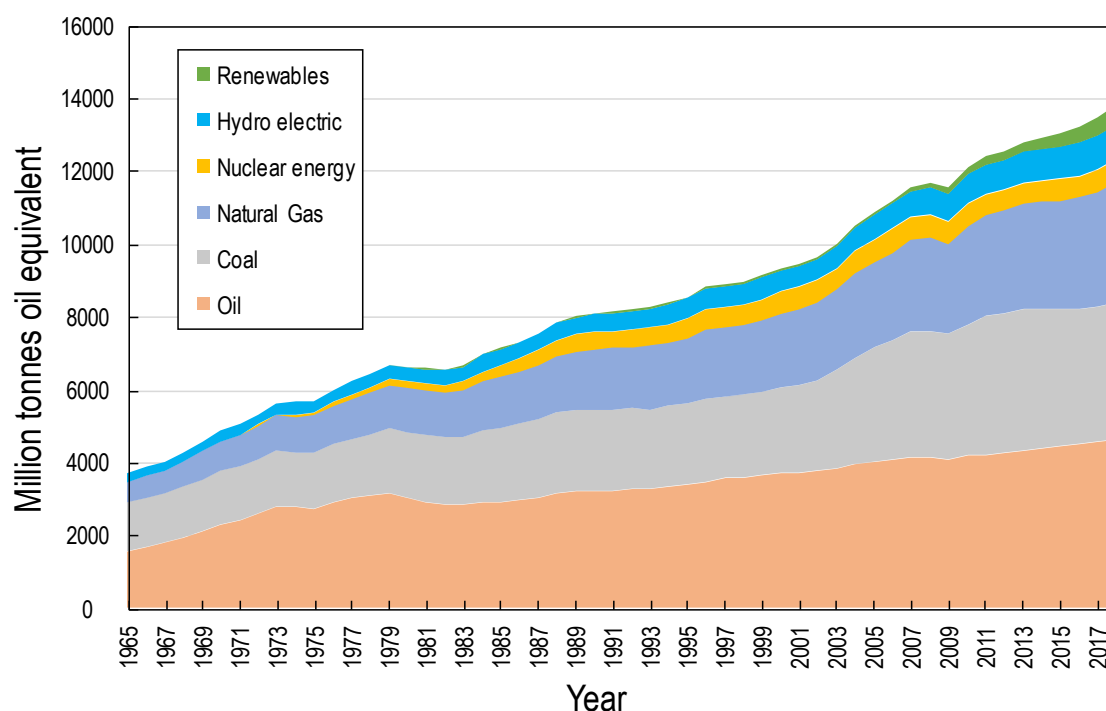


Fig. 1-2 資源別世界の一次エネルギー消費量の推移 [1]

先に述べたとおり、一次エネルギーの消費は年々増加を続けているが、その一方でそれら一次エネルギー資源の 8 割以上を化石資源（天然ガス、石炭、石油）が占めていることが Fig. 1-2 からわかる。この割合はこの 50 年間で大きな変化がない。したがって、原子力や水力、再生可能エネルギー（太陽光、風力、地熱、バイオマス発電など）の全体に占める割合は年々、徐々に増加しているものの、大規模な技術革新が起こらない限りは今後もしばらくは化石資源を代替することは難しいであろう。特に日本においては、2011 年時点で日本全体の消費電力のうちおよそ 30%前後が原子力発電によって賄われていたが、同年東北地方での東日本大震災を発端とした、福島第一原子力発電所事故を背景に原子力発電の在り方が変化している。IAEA/PRIS によると、2018 年時点で日本国内の原子力発電のシェアは 6.2%となった[2]。このように地震の多発する日本においては原子力を利用した大規模な発電は未だ世論的な側面も含めて厳しいのが現状といえる。今後、資源の供給チェーン上のリスク分散のため、日本でも発電様式の多様化を図っていくことは確実であるが、経済産業省の資源エネルギー庁が発表した電力調査統計によると 2018 年度においても全発電電力量のうち、石炭火力発電が 32.2%、LNG 火力発電が 42.0%、石油火力発電が 2.4%となり、日

本国内における発電はおおよそ 8 割が化石資源に頼っているという現状である[3]。これらのことから、我々の生活に必要とされるエネルギーは現状、化石資源に頼らざるを得ないといえる。

一方で世界に目を向けると、2019 年 4 月に国際通貨基金(IMF)が発表した”World Economic Outlook[4]”が示すように、先進国 (G7; カナダ, フランス, ドイツ, イタリア, 日本, イギリス, アメリカ) の 2017 年実質 GDP は前年比で平均+2.2%となった。途上国や新興国 (155 カ国)の経済成長は同平均+3.5%と、2013 年の前年比平均+4.0%と比較して鈍化しているものの、先進国と比較して未だ高い経済成長率を維持している。また中国では 2017 年で同+6.8%, インドは同+7.2%であった。2008 年に発生したリーマン・ショックと呼ばれる世界規模の金融危機の打撃から、上述のように世界全体の経済成長率が緩やかに回復傾向にある観点からも、長期的にみて石油に代表される化石資源の一次エネルギーとしての消費は今後も世界的に増加していくと予想される。

1.2. 炭素資源としての化石資源の現状

ー1.2.1. 低級オレフィンの供給と需要動向ー

これまでは世界における一次エネルギー消費の推移と動向を簡単に俯瞰してきた。そこで次にエネルギー以外における炭素資源消費についてクローズアップする。我々の日常で消費される汎用樹脂 (ポリエチレン, プロピレン, PET, ポリ塩化ビニルなど) や合成繊維, 合成ゴムといった化成品の多くはエチレンやプロピレン, ブタジエンなどの低級オレフィンと BTX (ベンゼン, トルエン, キシレン) などの芳香族化合物から製造される。Fig. 1-3 に低級オレフィン (エチレン, プロピレン) および BTX の需要動向 (2017 年までは実績, それ以降は予想) を示す[6]。前節で述べた一次エネルギー資源同様、世界経済の回復・成長に伴って、化成品の基幹原料としての低級オレフィン, BTX 需要は増加していくことは明白である。その傾向は Fig.1-3 に示す世界における低級オレフィン, BTX 需要動向からもわかる。エチレンやプロピレンといった低級オレフィンの需要は年々増加し続けており、同様に BTX などの芳香族化合物の需要も増加し続けていくといえる。

低級オレフィンの主要な製法は Table 1-1 に示すように、“ナフサ・スチームクラッキング”, “エタン・クラッキング”, “プロパン脱水素法 (PDH)”, “MTO 法 (Methanol to Olefins)”, “MTP 法 (Methanol to Propylene)”[5], また“オレフィンメタセシス”が例として挙げられる。これらの製法は国や地域によって採用されているものが違う。日本を初め、アジア地域やヨーロッパ地域ではナフサ・スチームクラッキングが主流であるが、一方で中国はナフサ・スチームクラッキングから MTO/MTP 法にシフトしてきている。アメリカではシェールガス革命によってナフサ・スチームクラッキングからエタン・クラッキングに大きくシフトした。この他にも各国では低級オレフィンの不足分を重質油の流動接触分解プロセス (FCC: Fluid Catalytic Cracking) やナフサ・リフォーミングのサテライトプロセスとして併設されるオレフィンメタセシスなどで補っている。以下に各製法についてまとめる。

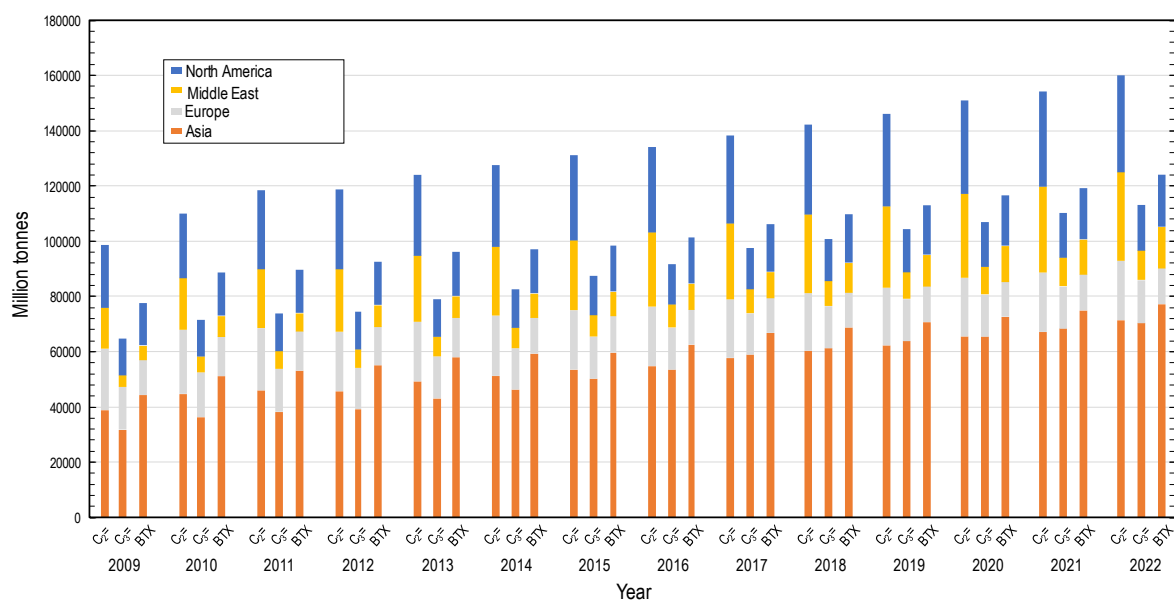


Fig. 1-3 世界のエチレン，プロピレン，BTX の需要動向 [6]

Table 1-1 世界の主な低級オレフィン製造法 [5]

製法	原料	製品	地域
ナフサ・スチームクラッキング	軽質ナフサ	エチレン/プロピレン/ブタジエン/ BTX(ベンゼン, トルエン, キシレン) etc.	日本/アジア/ヨーロッパ
エタン・クラッキング	シェールガス/天然ガス由来エタン	エチレン	アメリカ/中東
プロパン脱水素法	天然ガス由来プロパン	プロピレン	アメリカ/中国/中東/アセアン
MTO法	石炭由来メタノール	エチレン/プロピレン	中国
MTP法	石炭由来メタノール	プロピレン	中国
オレフィンメタセシス	ナフサ・スチームクラッキング or FCC由来C ₄ /C ₅ オレフィン留分	プロピレン/エチレン	—

【ナフサ・スチームクラッキング】

ナフサ・スチームクラッキングでは軽質ナフサが主な供給原料として使用され、原油からおよそ 5-10%の得率で得られる。ナフサ・スチームクラッキングでは主にエチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、BTX（ベンゼン、トルエン、キシレン）などが生成するが、生成物選択率は熱力学平衡によって規制されるため軽質ナフサの素性に大きく依存し、またこれ以上のプロセス改善による低級オレフィン選択率の向上は困難といえる[7, 8]。またこのプロセスは 850°C以上の高温下かつ大量の水蒸気雰囲気下で運転されるため、石油化学工業全体の約 40%を占めるエネルギーを消費するプロセスとなっている。

【エタン・クラッキング】

エタン・クラッキングは天然ガス/シェールガス由来エタンを原料される。中東では主に原油採掘時に随伴する天然ガス中のエタンを原料とする。一方アメリカでは、シェールガス中のエタンを原料として行われ、現在多くのエタン・クラッカーが増設・稼動している。特にシェールガスを低コストで生産する技術が開発されたことを機に起こったシェールガス革命で、アメリカではナフサ・スチームクラッキングからエタン・クラッキングへと急激なシフトが進んでいる。シェールガス由来エチレンの生産は非常に低コストであるため、2014 年における原油価格下落（100 ドル/バレル→40-60 ドル/バレル）においてもコスト優位は変わらなかった[5]。しかしながらナフサ・スチームクラッキングとは大きく異なり、原料の天然ガスやシェールガス中のエタンを原料とするため、当然ではあるがエタン・クラッキングで得られる低級オレフィンはエチレンとなる[9]。そのためプロピレンやブタジエン、また BTX が副産品として得られない。したがって、エタン・クラッキングではその他の低級オレフィン（プロピレンやブタジエン）や BTX の需要には対応できない。

【プロパン脱水素法(PDH : Propane De-Hydrogenation)】

プロパン脱水素法は、上記エタン・クラッキングでは副産品として得られないプロピレンの需要に対応するために開発されたプロセスである。天然ガスやシェールガスにはわずかながらあるがプロパンも含まれる。そのため安価な天然ガス/シェールガス由来のプロパンを脱水素することでプロピレンを得るプロセスが PDH であり、需給バランス上、プロピレンの供給が不足すると予想されるために世界中で PDH プラントが建設されている。このプロセスも熱力学的平衡によって規制されるため、転化率と選択率がトレードオフの関係となる、すなわち反応温度が高くなると転化率が向上するが副反応によって選択率が減少し、反応温度を低くすると転化率が減少するが選択率が向上する[10]。そのためこのプロセスの欠点としては高選択率でプロセスを運転するために未反応原料のリサイクルが必要となる点が挙げられる。

【MTO/MTP 法】

MTO/MTP 法はメタノール（あるいはジメチルエーテル）からオレフィンを製造するプロセスのことを指す[11-12]. 本プロセスは 85-90%という高選択率でエチレン+プロピレンが得られる[13]. MTO/MTP 法は中国において採用されており、大規模に低級オレフィンを生産している. 中国では安価に石炭が掘削されるため、石炭から合成ガスを経由して得られるメタノールを原料として MTO/MTP プロセスで低級オレフィンが生産されている. 特にこのプロセスを石炭から合成することを強調するため CTO (Coal to Olefins) という場合もある. メタノールは石炭のみならず、天然ガスやバイオマス資源からも合成可能である点で汎用性の高い低級オレフィン製法と考えられる. しかしその一方で、石炭やバイオマスから合成ガスを製造する際には水素が不足するため、メタノールまでの合成過程には水性ガスシフト反応が必要となり、炭素効率や CO₂ 排出の観点からは不利となる[14]一方で、天然ガスや購入メタノールを出発原料とするよりも石炭から MTO/MTP までの一貫プロセスである CTO の方がコスト的にはるかに安く、国際的競争力が高いと試算されている[15].

【オレフィンメタセシス】

“メタセシス”はギリシャ語における“位置を交換する”の意を指す言葉である. したがってその名のとおりオレフィンメタセシスとは“2 種類のオレフィン間で結合の組換えが起こる触媒反応”のことを指す. このプロセスではプロピレンリッチな低級オレフィンを製造することができる. 原料はナフサの分解プロセスあるいは FCC プロセスから併産される C₄/C₅ オレフィン留分である. したがって本反応系はそれらプロセスに併設されるサテライトプロセスとなる. 主に ZSM-5 などのゼオライト触媒が使用され、例えば旭化成によって 2006 年に商業運転が開始された OMEGATM プロセスでは、最大で 46 wt%のプロピレンを得ることが出来ると報告されている[16].

【注目される C1 化学】

C1 化学とはメタノールや一酸化炭素といった炭素が 1 つの化合物から低級オレフィンを製造する化学のことを指す. したがって、MTO/MTP もこれに分類されるが、もう一つ注目されている C1 化学として Fischer-Tropsch 合成、いわゆる FT 合成がある. これはメタンの改質から得られる合成ガスから直接炭化水素、燃料油を合成する反応のことを指し、原料は天然ガス、石炭、バイオマスなど多岐に渡る炭素資源がその対象となりうる. 大きく分類するとその反応条件は 2 つのモードがある. 1 つは低温条件でのモードとなり、その場合は高分子量のワックス分（潤滑剤などの用途）が多く得られ、2 つ目は高温条件でのモードとなり、得られる成分は低級オレフィンが多くなる[17]. 後者の反応が低級オレフィンの合成法として注目されているが、本手法の大きな課題がその選択性にある[18, 19].

以上、低級オレフィンの主要な製法について概観してきた。上述のように低級オレフィンの製法は原料（原油、天然ガス、石炭）の点で多様性を帯びてきた[20]。それとは対照的に、BTX 等の芳香族化合物は未だ原油由来の原料から製造される、すなわちナフサ・スチームクラッキング、ナフサ・リフォーミング、重油 FCC プロセスが主流である。シェールガス革命によってスチームクラッキング原料の軽質化（ナフサ→エタンへのシフト）が進むこともまた明白であるため、原油由来のナフサなどから製造される低級オレフィンには国際的な競争力を失いつつある。そのためナフサ・スチームクラッキングによる低級オレフィン生産は縮小されていくと予想されている。したがって需給バランス上、相対的に BTX などの芳香族化合物は供給不足となることが懸念されている。

ー1.2.2. 芳香族化合物(BTX など)供給不足の懸念ー

前節で述べたとおりシェールガス革命の煽りを受け、ナフサ・スチームクラッキングや MTO/MTP 法で生産されるエチレンやプロピレンは競争力が弱くなっていくため需給バランスが崩れ、ナフサ・スチームクラッキングなどで併産されていた BTX 等の芳香族化合物は相対的に不足する。その不足分はナフサ・リフォーミングや FCC プロセスで補うことが考えられるが、その一方で近年、可採原油埋蔵地域が偏在することで起こっている地政学の問題などによって、ナフサや原油の価格は Fig. 1-4 に示すように不安定化している[21]。このことから、ナフサ及び原油への依存は大きな懸念・不安事項となっていると共に原油依存型社会からの脱却が喫緊の課題として各国では取り上げられている。さらに地球温暖化をはじめとする環境問題、化石資源の枯渇なども大きな問題としてよく取り上げられている。以上のような経緯から、化石資源以外の原料から芳香族化合物を製造するプロセスの開発が望まれている。

これら諸問題の解決策として、バイオマス資源の利活用が一例として注目されている。バイオマス資源はカーボンニュートラルであることから、CO₂ 排出量の低減が可能である点、また再生可能である点から持続可能な炭素資源といわれている。当該資源のうち、木材や草本といったバイオマス資源を出発原料として様々な低級オレフィンや芳香族化合物、特に含酸素化合物等の基幹物質を製造する技術、反応プロセスが多く研究されており、種々の Review Paper でも取り上げられている[22-25]。特に BTX 等をはじめとした芳香族化合物の供給不足が懸念される現在、バイオマス資源から芳香族化合物を製造する技術は非常に魅力的である。

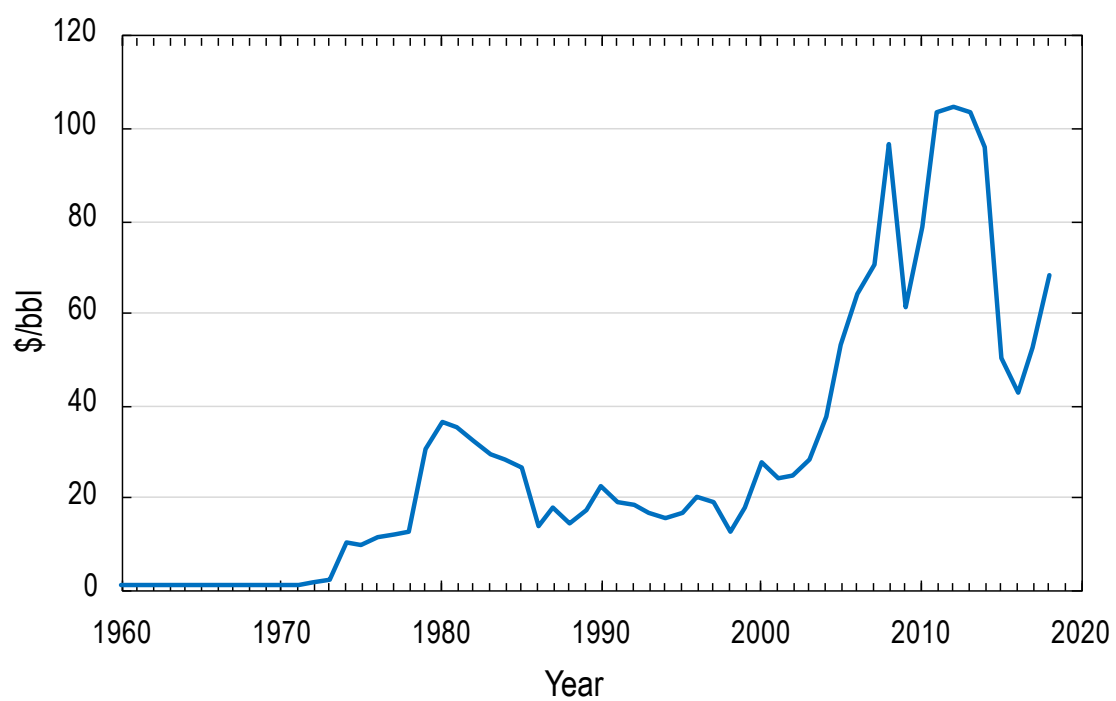


Fig. 1-4 Crude Oil の単位バレル当たりの平均価格の推移 [21]

1.3. 炭素資源としてのバイオマス

ー1.3.1. バイオマス資源の種類ー

わが国において2010年策定、2016年9月16日に変更が閣議決定された「バイオマス活用推進基本計画」によると、バイオマス資源とは「動植物に由来する有機物である、化石資源を除いた資源」と定義されている[26]。生産過程からみた場合、バイオマス資源は“1. 廃棄物系バイオマス”，“2. 資源作物”，“3. 未利用バイオマス”に大別される。具体的には農業作物や木材，農業残渣，家畜排泄物，下水汚泥，建設廃材，食品加工廃棄物など多岐に渡る[27]。一方で起源となる生物種に注目すると陸生植物系バイオマス資源がある。その中でもさらに“油脂系バイオマス”，“糖質・デンプン系バイオマス”，“木質・草本系バイオマス”と大まかに分類できるであろう。以下，この3つについて少し詳しく述べる。

ー1.3.2. 油脂系バイオマスー

この場合の油脂とはつまり植物油のことを指す。植物油の原料のうち，最も重要なものは油糧種子である。主要なものとしては大豆，菜種，パームなどが挙げられ，2016/17年の植物油の世界における総生産量は1億9068万トン，そのうちパーム油が6614万トン，菜種油が2510万トン，大豆油が5345万トンであると報告されている[28]。植物油の製造方法は2通りあり，油分が少ない種子の場合はヘキサンなどの溶剤で抽出する方法，油分の多い種子の場合は圧搾し油を搾り出す。これら植物油の主な用途は食用である。一方でバイオマス資源としてエネルギー利用する場合は，もっぱらバイオディーゼル燃料用途である。この用途も需要量としては非常に膨大であり，2017年における世界のバイオディーゼル燃料の総生産量は3595万トンにも上り，ヨーロッパで盛んに製造されている。また食用に利用されて廃棄された油脂(廃食用油)の再利用も行われている。諸外国において規格化がなされているディーゼル燃料は長鎖脂肪酸メチルエステルではあるが，明確な化学的定義はなく，ディーゼルエンジンに使用できる形態にするために油脂に化学的改質を施したものを指す。例えば，パーム油などの油脂をメタノール等のアルコールと共に触媒存在下でエステル交換することで合成される[29]。一般的な反応式をFig. 1-5に示す[30]。

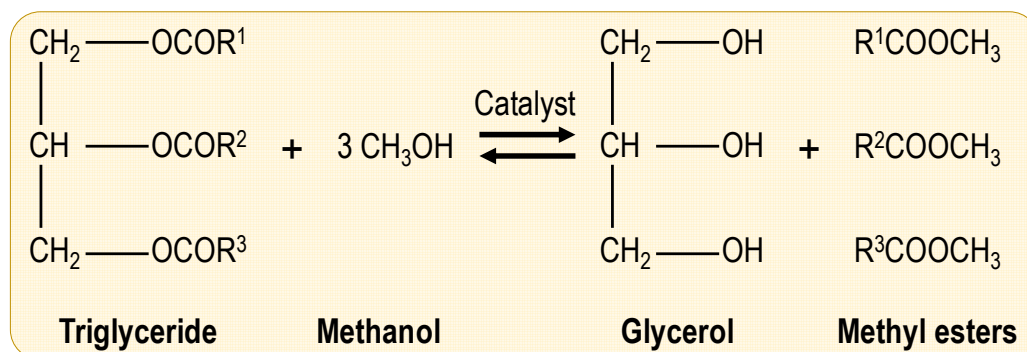


Fig. 1-5 油脂エステル交換反応の一般式 [30]

本反応はバイオディーゼルの主要製造プロセスとなっており、ヨーロッパやアメリカで多くの研究や特許が出されている[31-35]。この際、グリセリン（グリセロール）が副生するが、反応後の触媒や脂肪酸、未反応油脂、水が不純物として含まれてしまうため利用が難しい。そのため量的バランスの観点からもこの副生グリセリンの用途開発は重要である。グリセリンの利用についても多くの検討がなされており、触媒反応によってアリルアルコールやプロピレン[36-39]、アクリル酸、プロピレングリコールなどのジオール類、エポキシド、ジヒドロキシアセトン、グリセロールカーボネイト、合成ガスなどといった多様な製品が誘導できることが報告されている[40-42]。以上のように、グリセリンからの化学品誘導体化は、昨今のバイオディーゼル燃料利用における一つの大きな課題であるだろう。

ー1.3.3. 糖質・デンプン系バイオマスー

糖質・デンプン系バイオマスとは、バイオエタノール原料となるグルコースを含むバイオマス資源のうち、いわゆる第一世代バイオ燃料の原料である食物系の作物（可食バイオマス）を指す。例えばトウモロコシやサトウキビが挙げられ、食品廃棄物中の糖なども広義には含まれる。バイオエタノール生産主要国であるアメリカではトウモロコシ、ブラジルではサトウキビといった農作物を原料として、大規模にバイオエタノールを生産している。Fig. 1-6に両国のバイオエタノール生産量の推移を示す[43, 44]。2000年から2010年まではアメリカを中心に生産が増加することが伺えるが、それ以降は増加率が停滞している。これは可食バイオマス（トウモロコシ）が食糧と競合した結果、国際トウモロコシ市場価格の高騰を招いたことがその一因であると考えられる[45]。FAO(Food and Agriculture Organization of the United Nations: 国際連合食糧農業機関)が2008年に発行した“The State of Food and Agriculture”では、食糧価格の高騰は農業従業者（世界の貧困層の75%は農業従業者）に対して収入が増加する結果を生んだことからポジティブな影響もある一方で、貧困層は収入の半分以上を食糧に費やすためにネガティブな影響も大きいと指摘している[46]。これらの実状から、糖質・デンプン系バイオマスから生産されるエタノールを燃料や化学品原料として大規模に利用することは好ましくないといえる。

糖質・デンプン系バイオマスからエタノールを生産する工程を Fig. 1-7 に示す[47, 48]。サトウキビが原料の場合は、洗浄・粉碎後にミルで糖蜜（Cane Juice）を搾り取る。糖蜜の濃度および pH を調整してから酵母で発酵させ、分離・精製によってエタノールを得る。一方でトウモロコシが原料の場合は、Wet milling process と Dry grind process の二通りがある。トウモロコシに繊維や胚などが残っている場合は Wet milling process となり、それらを除去する工程が前処理として必要となる。その後洗浄・粉碎し、水熱処理によってデンプン（アミロースやアミロペクチン）を可溶化させる。そのデンプン可溶化液を酵素と酵母を使って糖化・発酵を同時に行い、分離・精製した後にエタノールを得る。一方で不純物を含まないトウモロコシ(果実)が原料となる場合は、そのまま洗浄工程から始まる。

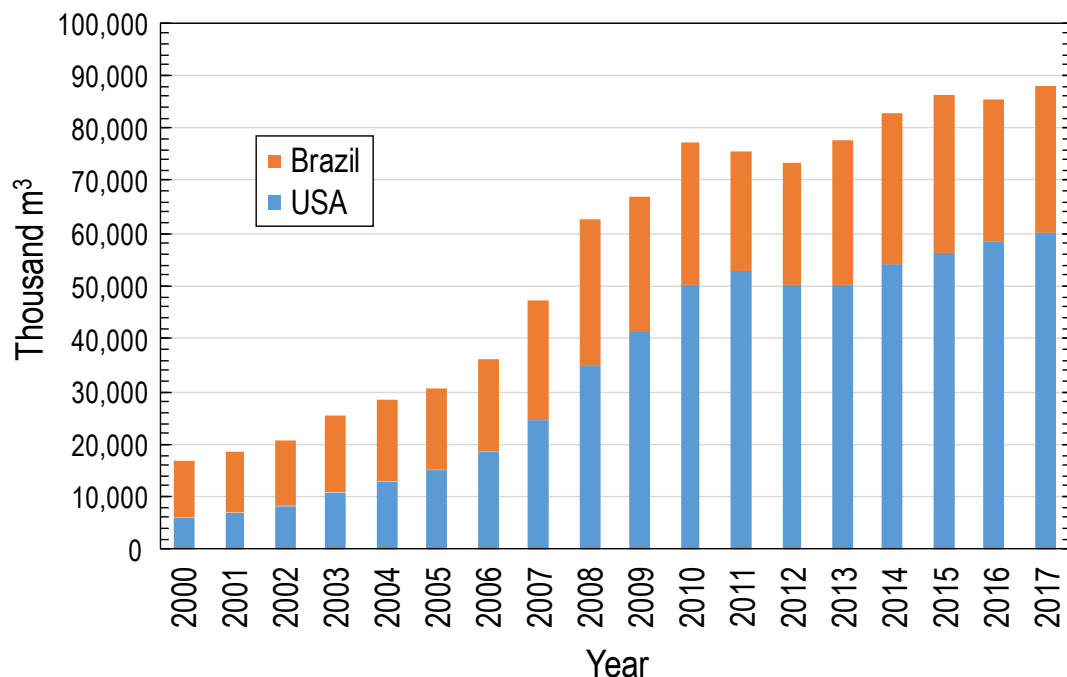


Fig. 1-6 アメリカおよびブラジルにおけるバイオエタノール生産量の推移 [43, 44]

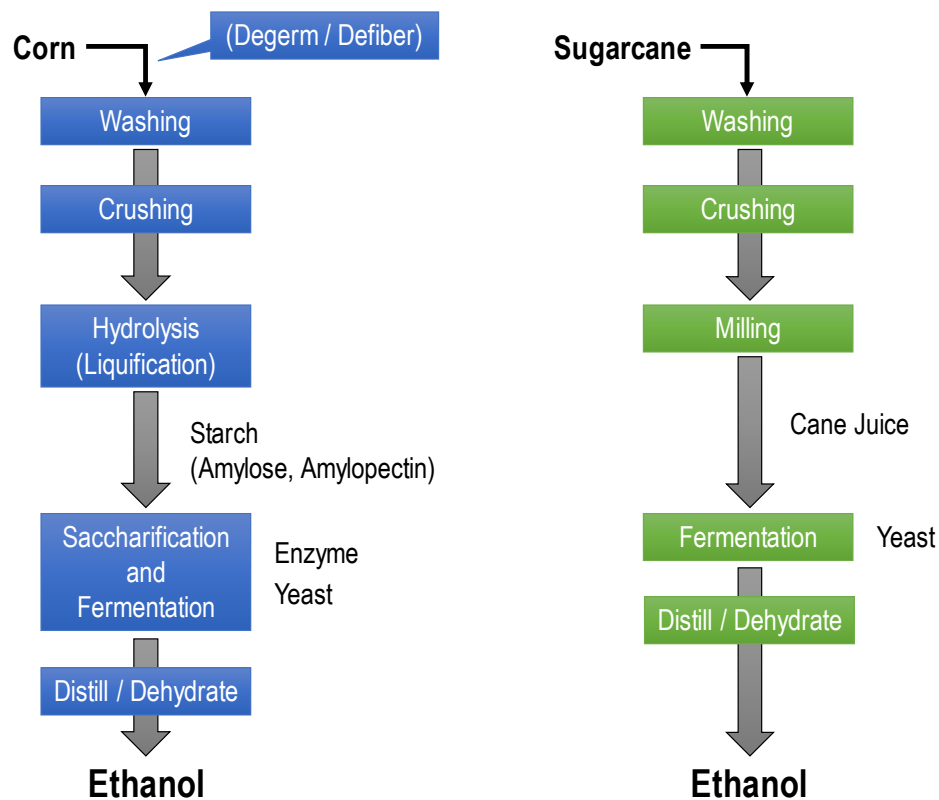


Fig. 1-7 トウモロコシおよびサトウキビを原料とした場合の
バイオエタノール生産プロセス[47, 48]

上述のようなプロセスでバイオエタノールを生産する際には廃棄物が必ず副生する。例としてサトウキビの組成を Fig. 1-8 に示す[49]。サトウキビのおよそ 10-16%は繊維質の房であり，糖蜜を搾り取ったあとにはその搾りかすである繊維質，すなわちバガス（Sugarcane Bagasse）が大量に副生する。バガスはプロセス熱源や家畜飼料として利用されるが，有用な高度利用用途が確立されていない。一方でトウモロコシについても，皮（Corn Husk）や軸や茎（Corn Cob, Corn Stalk）が大量に廃棄される。アメリカやブラジルを中心として，食用やバイオエタノールの原料としてサトウキビやトウモロコシは毎年，数多く生産されているためこれらの廃棄物（未利用バイオマス）の有効利用技術の開発が望まれている。

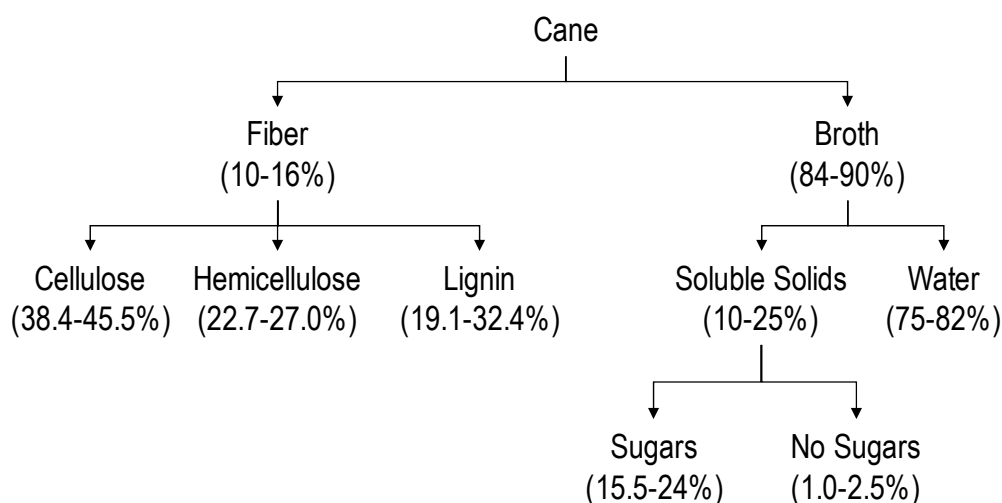


Fig. 1-8 サトウキビの構成[49]

—1.3.4. 木質・草本系バイオマス—

木質・草本系バイオマスとは，いわゆるリグノセルロースまたはセルロース系バイオマスのことである。木質・草本系バイオマスは大きく分類して 3 つに分けられる。木質系バイオマスは“針葉樹”と“広葉樹”に分けられ，その他が草本系バイオマスに分類される。例えば先述のバガス（sugarcane bagasse）やトウモロコシ茎（corn stalk），稲わら（rice straw），麦わら（wheat straw）などに代表される農業残渣などが草本系バイオマスとされる。またパーム油圧搾後の残渣として副生するパーム空房（EFB; Empty Fruit Bunch）も草本バイオマスの一種である。



Fig.1-9 広葉樹(左), 針葉樹(中), 草本(右)

これら木質・草本バイオマスは多糖類であるセルロースとヘミセルロース、多環芳香族であるリグニンで主に構成される。木質・草本バイオマスの種類および部位などによりその組成比は異なるが、おおよそセルロース：ヘミセルロース：リグニン＝50%：20-30%：20-30%(w/w/w)といわれている[50]。上記で言及した油脂系や糖質・デンプン系バイオマスは植物中にエネルギーなどとして貯えられている貯蔵成分であるのに対して、木質・草本バイオマスというのは植物そのものを形づくる細胞壁の構成成分全体(セルロース+ヘミセルロース+リグニン+ etc.)のことを指す。Fig. 1-10 に細胞壁の存在状態の模式図を示す。このように、セルロースミクロフィブリルあるいはその束、集合体の周りをヘミセルロースとリグニンが埋めているような構造をもつ [51]。この様相はよく鉄筋コンクリートに例えられ、セルロースは鉄筋部分、ヘミセルロースが鉄筋を架橋する針金部分、リグニンがコンクリート部分として説明される。

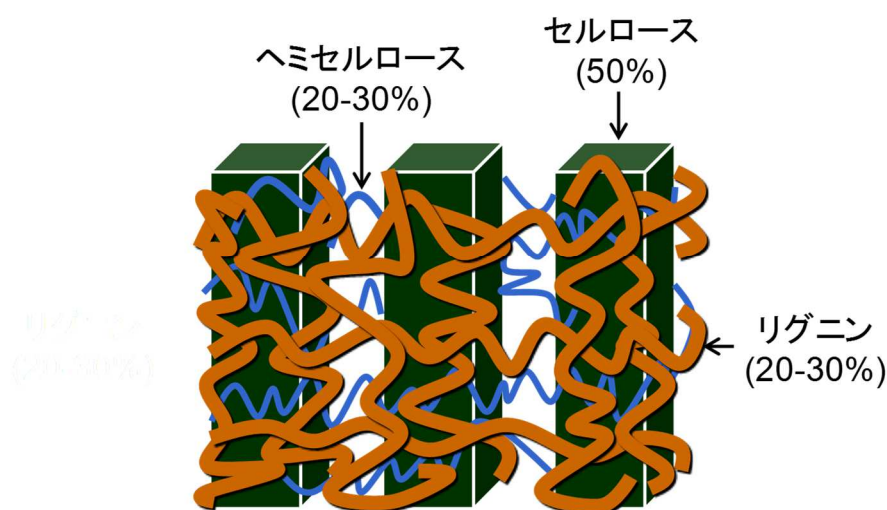


Fig.1-10 木質・草本バイオマス中の細胞壁存在状態の模式図

木質バイオマスに焦点を絞ると、その利活用についての歴史は古い。利用形態の観点から、木質バイオマスの利用は“全体利用”と“成分利用”に大別できる。“全体利用”として挙げられる例は建築・土木用資材や燃料であり、広く世界で利用されている。特に昨今では燃料用途として、木質ペレット化してストーブや発電の熱源としての利用用途を積極的に推進する国や地方自治体も増えてきている。発電様式としては Table 1-2 にまとめるように 3 種類が主としてある[52]。1 つ目は“木質バイオマス熱分解ガス化発電”といわれ、熱分解ガスから得られる水性ガスからガスエンジン等の内燃機関を用いて発電する手法となる。高効率だが、生成するタールの更なる低減が必要となるため研究段階の技術といえる。2 つ目は“木質バイオマス燃焼発電”であり、木質を直接燃焼して回収される燃焼熱を用いて蒸気タービンを回して発電する手法である。大規模な発電様式としては適するが、大量の原料の低コスト収集方法や設備投資の観点から利用される地域は必然的に制限される。3 つ目は“石炭-木質バイオマス混焼発電”であり、火力発電における石炭燃料の一部を木質バイオマスに代替

する手法になる。混焼率は 1～10%程度となるが、大規模な発電となるので“木質バイオマス燃焼発電”と同様に相当量の木質を収集する点が課題となる。日本国内においては、農林水産省が推進するバイオマスタウン構想の技術例としても木質バイオマス発電が考えられている。いずれにせよ、日本国内について特筆するなら「広く、薄く」存在している木質バイオマスの収集・輸送をいかに効率化するかが重要なポイントとなる。

Table 1-2 木質バイオマス発電様式 [52]

方式	特徴
木質バイオマス熱分解ガス化発電	・小規模(500kW未満 or 2 t/h未満)でも高効率だが、研究段階 ・ガス化の際のタール成分低減が課題
木質バイオマス燃焼発電	・大規模(5 t～10 t/h以上)に適する ・大量な原料収集にコストが低く、大規模設備が投入できる場合に有用
石炭-木質バイオマス混焼発電	・火力発電とほぼ同等の発電効率を維持可能 ・バイオマス混焼率は1～10%程度で、相当量のバイオマス収集が課題

木質バイオマスの“成分利用”においてもその歴史は古く、針葉樹や広葉樹といった木材中のセルロースは古くから紙の原料として利用されてきた。製紙の製造はいわゆるパルプ化（パルピング）というプロセスが中心となる。一般的には“木材を薬液によって熱処理することでヘミセルロースとリグニンを分解・可溶化し、固形セルロースを回収する蒸解工程”と“回収セルロースを過酸化水素やオゾンなどで漂白して残存リグニンを分解することで純度を向上する漂白工程”のプロセスを経てパルプは製造される[50, 53]。パルプとは植物繊維のことを指すが、これはつまりセルロースのことであるため、製紙の原料は木材に限らない。例えば黄麻などに代表される草本バイオマスからも一部、製紙は製造されている[54]。パルプは用途によって未漂白状態で利用される（未晒パルプ）ことも多く、茶褐色であるものの強度が高いため穀物袋やセメント袋として利用される。しかしながら、黒液として回収されるヘミセルロースとリグニンは過分解や変性が著しいこと、また薬液成分との分離が一部困難であることなどが原因となり、有効な高度利用用途がなく、プロセス内における熱源としての利用に留まっている。したがってパルプ化プロセスでは、木質・草本バイオマスの一部分（セルロース）しか成分利用できないといえる。

近年、盛んに研究されている“成分利用”技術として、セルロースをバイオエタノール原料とする技術が非常に注目されている。それは上述のように、糖質・デンプン系バイオマスは食料と競合する一方で、木質・草本バイオマスは基本的に未利用資源として豊富に残存する非可食バイオマスなためである。これがいわゆる第二世代バイオ燃料である。これまで世界中で、非可食である木質・草本バイオマスからバイオエタノールを製造する技術・プロセスの開発が盛んに行われてきたが、それらはセルロースをエタノール原料として利用することのみを念頭においた研究・技術が多いのが実状であった。これは糖質・デンプン系バイオマ

スの糖化・発酵技術が先に発達していたことに発端があるといえよう。

以上に記したとおり，“油脂系バイオマス”，“糖質・デンプン系バイオマス”，“木質・草本系バイオマス”について簡単にその概要，利用形態や利用方法について説明した．前節でも述べたように，バイオマスはカーボンニュートラルであることから，地球温暖化の原因とされている炭酸ガス排出抑制にも繋がり，かつ生成に長い年月を要する化石資源に対して，短期間で再生が可能な資源であるといわれている．その中でも最後に言及した“木質・草本バイオマス”は有力なバイオマス資源の候補である．それは残存量が豊富であることに加えて非可食である点が重要なためである．しかしただ単にセルロースをバイオエタノール原料として利用するにはコストが高いため，木質・草本バイオマスの“全量利用”に注目が集まっている．つまりセルロースはバイオエタノールや高機能マテリアル，化学品として変換・利用するとともに，同時回収されうるヘミセルロースやリグニンについても同様に燃料や化学品へと変換することでコスト競争力を補う．このようにバイオマスから燃料，化学品を製造する総合的プロセスをバイオマスリファイナリーといい，世界各国で開発に力を入れている[55]．例えば，EU では Horizon 2020 というプログラム名で木質・草本バイオマスからの化学品製造技術の開発に 2014-2020 年で約 1170 億円と大規模な公的資金が当てられている．アメリカでは，エネルギー省（DOE）のバイオエネルギー技術局（BETO）などが同様に技術開発と実証事業に支援を行っており，BETO 全体で約 250 億円/年の予算を当てている．一方で日本国内においても，上記と比較すると小規模ではあるが同様の公的支援を行っており，NEDO では 2013-2019 年度で約 71 億円，ALCA では 2015-2019 年度で約 15 億円の支援を行っている．このように木質・草本バイオマスは世界的にも注目される資源である．そこでさらに“木質・草本バイオマス”について詳しく述べていく．以下では簡単のため“木質・草本バイオマス”を“バイオマス”と表記する．

1.4. 木質・草本系バイオマスの組成と構造

バイオマスは種類や出生地域，成長度合いによりその組成も異なるが，すでに述べたように，概算で 50%のセルロース，20～30%のヘミセルロースおよび 20～30%のリグニンから構成される，非常に複雑な天然ポリマー複合体である．以下に各成分についてその構造，性質などをまとめる．

ー1.4.1. セルロースー

セルロースは分子式が $(C_6H_{10}O_5)_n$ で表現される，グルコースが β -1,4-結合を介して直鎖状に伸びた構造をもつ多糖類である．植物細胞壁の主成分であり，地球上で最も多く存在する炭水化物である．セルロース鎖は，グルコースが2つ結合したユニット（セロビオース）毎に 180° 回転して重合した構造を持つ．そのためセルロースのユニットはグルコースではなくセロビオースであると説明する研究者もいる[56]．これらグルコースユニットに存在する

水酸基はセルロースの性質に大きな影響を与えており、セルロース分子内、分子間の水素結合を形成することで特徴的な性質を付与している。Fig. 1-11 に示すように、セルロースのグルコースユニットの 3 位と 5 位の位置の水酸基部分の水素結合がセルロース鎖が剛直な直鎖ポリマーとして安定することに寄与しており、さらに 3 位と 6 位の水酸基による分子間水素結合によってセルロース鎖は相互に強く結合することで結晶性を示す[57, 58]。セルロース鎖は反応工程によって結晶構造が変化することも知られている。例えばアルカリ処理により、Ⅰ型からより熱力学的に安定なⅡ型へと変形する（マーセル化）が、これは商業的に生産されているセルロース繊維である。溶解したパルプから繊維として再生されるため、再生セルロース繊維などといった呼ばれ方もするが、いわゆるビスコースレーヨンなどを指す[59]。セルロース鎖の配向状態はⅠ型で parallel, Ⅱ型では antiparallel[60]となり、完全に結晶性を失うとアモルファスとなる。またセルロース繊維には高い結晶性を示す結晶領域とアモルファスである非結晶領域が混在するため、この非結晶領域から分解がはじまる。高等植物におけるセルロース繊維の基本ユニットは、セルロース鎖が 36 本ほど集合したミクロフィブリルであるといわれており、幅は 3-4 nm 程度とされる[61, 62]。このミクロフィブリルが束になることでマクロフィブリルとなり、Fig. 1-10 のような細胞壁を構成する。しかし以上に述べたようなセルロースのミクロあるいはマクロの化学的構造というのは、バイオマスからセルロースを分離する際の変性にも左右されうる一部の分析結果から類推されたことに過ぎず、必ずしもバイオマス中のネイティブなセルロースの実態を、完全に把握できているとは言い難いところに留意したい。

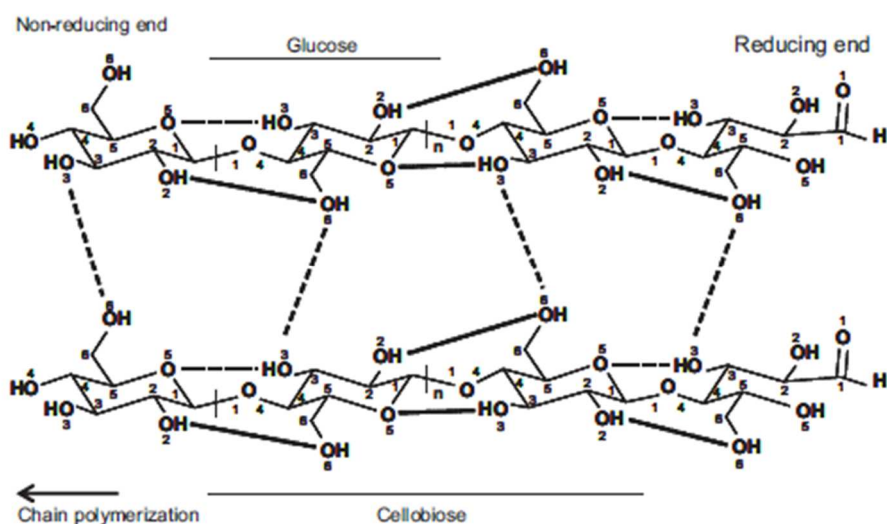


Fig.1-11 セルロースにおける典型的な分子内/分子間水素結合の模式図
([57]より引用)

ー1.4.2. ヘミセルロースー

ヘミセルロースとは細胞壁多糖類のうち、セルロースとペクチンを除く、アルカリ可溶性の多糖の総称であり、植物の種類により成分が異なる複合多糖類である。構成糖としてはキシロースやアラビノースといった C5 糖や、グルコースやマンノース、ガラクトース、ラムノースといった C6 糖、そして 4-*O*-メチルグルクロン酸などが挙げられる[63]。針葉樹におけるヘミセルロースは、主にアラビノグルクロノキシラン（ユニット：アラビノース、4-*O*-メチルグルクロン酸、キシロース）とガラクトグルコマンナン（ユニット：ガラクトース、グルコース、マンノース）で構成される。一方で広葉樹では、ヘミセルロースのうち 80-90% はグルクロノキシラン（ユニット：4-*O*-メチルグルクロン酸、キシロース）で構成されるといわれ、残りはグルコマンナンである[64]。その他にも自然界にはアラビノキシラン、グルコマンナン、キシログルカン、グルカンがある。ヘミセルロースは結晶性を有するセルロースに対して、非結晶性かつ低い重合度を持ち、水熱処理等で比較的容易に加水分解/可溶化することがわかっている[65-67]。以下に広葉樹ヘミセルロースの主成分であるグルクロノキシラン、針葉樹あるいは草本ヘミセルロースの主成分であるアラビノグルクロノキシラン、針葉樹ヘミセルロース主成分のガラクトグルコマンナンについて簡潔にまとめる。

【グルクロノキシラン】

グルクロノキシランは広葉樹ヘミセルロースの主成分である。主鎖はキシロース残基で構成され、各ユニットは β -1,4 グリコシド結合で直鎖状に形成される。平均重合度は 100-200 程度[68]といわれ、キシロース残基 10 個あたり 1 個の割合で 4-*O*-メチルグルクロン酸が結合しているが、その分布はランダムである。またキシロースの C2 と C3 位の官能基がアセチル基で 8-17% 程度置換されており、これは 10 個のキシロース残基に対して 3.5-7 のアセチル基が存在することとなる[64]。また少量、ラムノース、ガラクトン酸が含まれる。

【アラビノグルクロノキシラン】

アラビノグルクロノキシランは針葉樹あるいは草本ヘミセルロースの主成分であり、上記のグルクロノキシランにアラビノフラノースが結合した多糖である。広葉樹と比較すると 4-*O*-メチルグルクロン酸の含有量が高く、キシロース残基 5-6 個あたりに 1 個の割合となっている。おおよそ比率としてはアラビノース：グルクロン酸：キシロース = 1 : 2 : 8 とされている[63]。重合度は 50-185 とされ、グルクロノキシランと比較すると全体的にやや小さい[68]。

【ガラクトグルコマンナン】

ガラクトグルコマンナンは針葉樹ヘミセルロースの主成分である。主鎖はグルコマンナンとなっており、グルコース残基とマンノース残基がランダムに β -1,4-グリコシド結合した直鎖状の多糖である。一般的にはグルコース：マンノースは 1 : 2-3 となる。上記のキシ

ラン類と同様に C2 と C3 位官能基の一部がランダムにアセチル基で置換されている。ガラクトグルコマンナンでは、アセチル基が 6%程度の割合で置換されており、これは 3-4 個のヘキソース (C6 糖ユニット) 当たりに 1 個の比率となる。またグルコースあるいはマンノース残基に対して α -1, 6 結合でガラクトースが一部結合している。比率はガラクトース : グルコース : マンノース = 0.1-1 : 1 : 3 程度となっている。マンナン類としては、ガラクトグルコマンナンとグルコマンナンが分類上では存在する。ちなみにグルコマンナンは広葉樹の二次壁に含まれるヘミセルロース成分で、先述したグルクロノキシランについて広葉樹に多いヘミセルロース成分である。これらの違いはガラクトースの含有量あるいはその有無である。ガラクトグルコマンナンは水溶性部分と水不溶性部分があり、ガラクトースの含有量が多い部分は水溶性、少ない部分は水不溶性を呈する[69]。通常、前者をガラクトグルコマンナン、後者をグルコマンナンと呼ぶ。重合度は 40-100 程度とされる[68]。

以上のように、ヘミセルロースとはあくまでも総称であり、一口にいてもその組成、構造、性質は様々である。これがヘミセルロースが複合多糖類、ヘテロポリマーとして扱われる所以である。またこれまで培われてきた上記の性質についてもヘミセルロースの抽出方法や分析方法に依るところも大きく、これもまたバイオマス中のネイティブな状態を正確に表しているとは言い難いところに注意すべきである。

—1.4.3. リグニン—

リグニンはバイオマス資源として、セルロースに次いで多量に地球上に存在しているといわれている。リグニンはすでに言及したセルロース、ヘミセルロースとは化学的構造が大きく異なり、プロピルフェノールをユニットした芳香族ポリマーである。しかしその結合部位やユニットは複数存在し、複数の結合様式により複雑な重集合体を形成する。基本的な構成ユニットとしてはグアイアシルプロパン (G 核)、シリングルプロパン (S 核)、*p*-ヒドロキシフェニルプロパン (H 核) の 3 つが存在する[70]。各基本ユニットを Fig. 1-12 に示す。一般的に針葉樹は G 核のみ、広葉樹は G 核と S 核、草本は G 核と S 核、H 核を有する。その割合はバイオマス種によって大きく異なる。またリグニンに含まれる結合様式を Fig. 1-13 に示す[71, 72]。Fig. 1-13 に示すように、様々な結合様式が存在するが、その 50%程はエーテル結合、特に β -O-4 結合が占める。そのため、バイオマスからリグニンを分解・可溶化する際には当該結合の分解が重要な反応となる。一方で、50%は縮合型と呼ばれる C-C 結合であり、こちらに関しては一般的に分解が困難とされている。成分分離の過程でリグニン分子は多大に化学的な修飾/影響を受けるため、リグニンの分子量も分離手法によって大きく異なり、ネイティブな状態はわかっていない。針葉樹に含まれるリグニンの構造例を Fig. 1-14 に示す。一般的な認識においては、リグニンは複雑な 3 次元構造を有する重縮合体であり、難反応性であるという説明がなされることが多いが、その認識は間違いである。木材化学的立場としては、リグニンはむしろ分岐鎖を含むリニア型のポリマー[73]だという

認識が強く、反応性も高いといわれている。しかしながらその反応性、環境応答性の高さ故に、分離工程において大きく変性・縮合して複雑な3次元構造のポリマーとなるため、結果として不活性化するというのが正しい認識であろう。

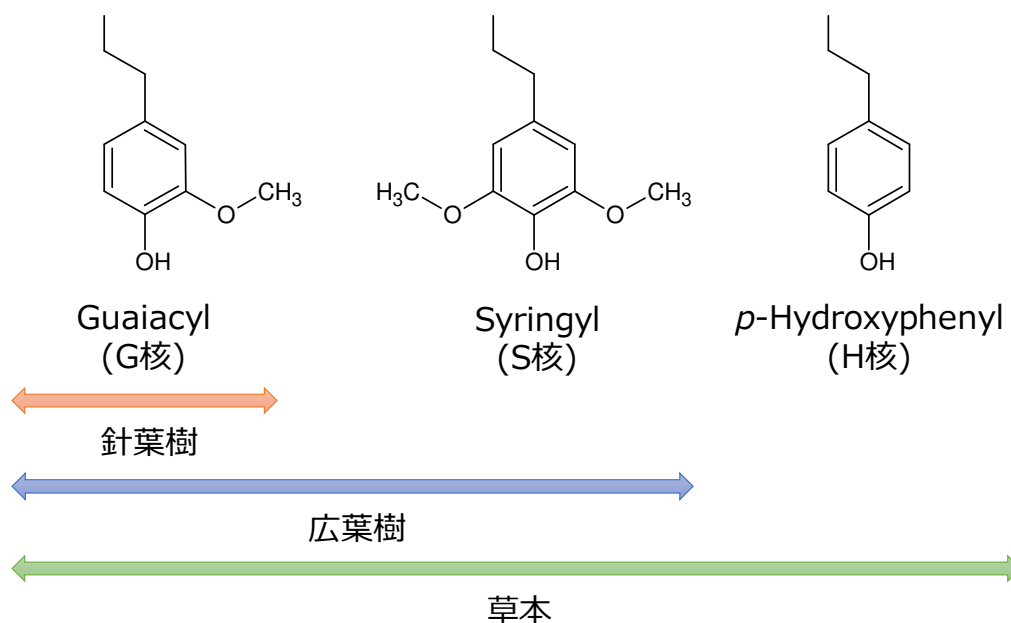
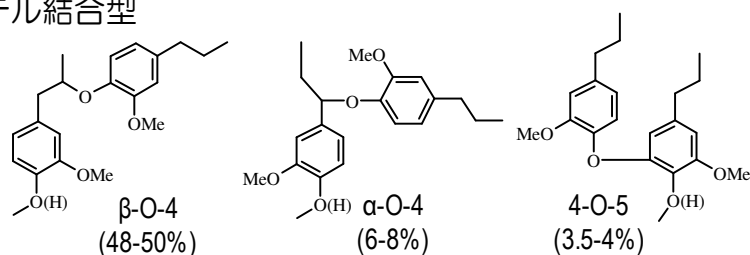


Fig.1-12 リグニンの基本ユニット[70]

リグニンに含まれる結合種

・エーテル結合型



・縮合型(非エーテル型)

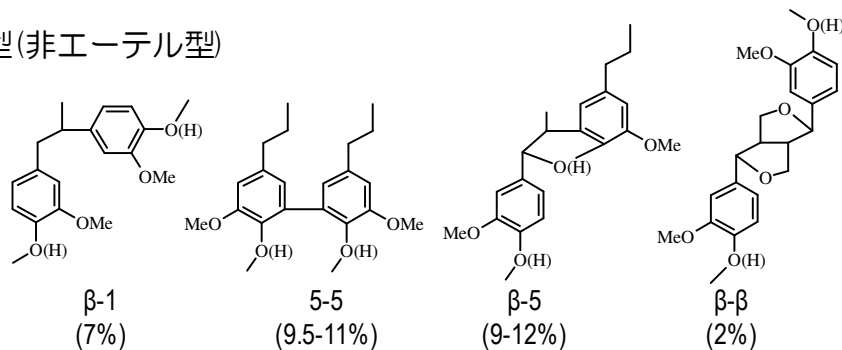


Fig.1-13 リグニンの結合様式[71, 72]

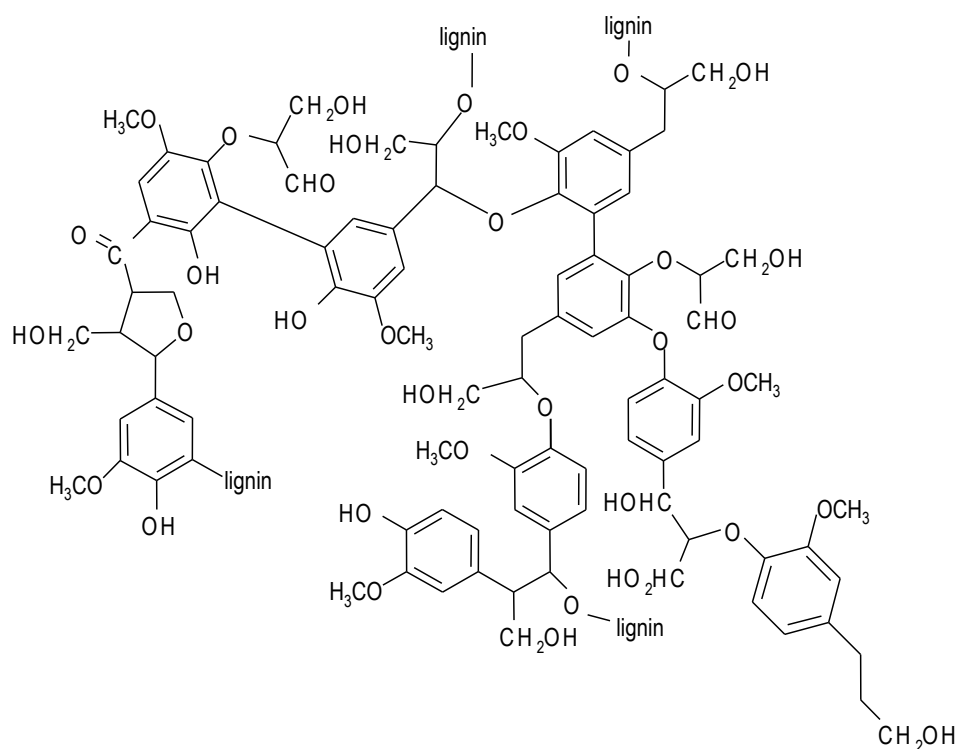


Fig.1-14 針葉樹リグニンの構造例

すでに提示したように、リグニンは非常に複雑な構造・性質を有するためその反応制御が困難である。一方でセルロースに次ぐ賦存量があるため、モノマーまで分解することでフェノールをはじめとした基礎化学品の資源として期待されているが、未だ確立された変換技術がなく、その開発が強く望まれている。

1.5. 木質・草本系バイオマスの利用技術

バイオマスの利用法として上記ですでに述べた木質ペレット化がある。これは木質をそのまま固形燃料として利用する方法（全体利用）であるが、発熱量が少ないためヨーロッパの一部では実用されているものの、国からの助成の上でしか成り立たず、経済性の観点から高度な利用方法とはいえない。一方でバイオマスの高度利用として、各成分を分離したのち、各成分の物理化学特性を活かして利用をする“成分利用”がある。バイオマスの高度利用プロセスでは、“省エネルギーかつ環境に温和な条件下で、各成分を不都合な変質なしにそれぞれ分離すること”，そして“各成分の特性を生かしてそれぞれを付加価値の高い化学品へ転換すること”の2点が望まれる。そこで本節では“バイオマスの成分分離技術”と“各成分の利用技術”について触れていく。

—1.5.1. 木質・草本バイオマス前処理としての成分分離技術—

今までに多くのバイオマス成分分離技術が提案されている。そもそも成分分離が必要であるとされた経緯は、セルロースをバイオエタノールの原料とすることを考えた結果である。未処理のバイオマスは、“ヘミセルロースやリグニンの存在”，そして“セルロースの結晶性の高さ”が要因となり酵素のアクセス，吸着が阻害されるため酵素糖化が難しい。したがって，成分分離技術の初期における開発動機は，セルロースの酵素糖化率の向上にある。そのような背景を踏まえ，代表的あるいは特徴的な成分分離技術を Table 1-3 にまとめて示す [74]。以下では，Table 1-3 に示した手法のうちでも特に代表的であろう Kraft 法，水蒸気爆砕法，酸加水分解法，アルカリ処理法，オルガノソルブ法について言及する。

Table 1-3 木質・草本バイオマスの成分分離技術 [74]

成分分離技術	概要
Kraft法	一般的なパルプ生産法，NaOH/Na ₂ S水溶液を利用。
水蒸気爆砕法	水蒸気で加熱/加圧した後に一気に脱圧して細胞壁を破壊。
水熱処理法	熱水で処理して多糖類を加水分解・可溶化。
酸加水分解法	酸水溶液で多糖類を加水分解・可溶化。
アンモニア凍結爆砕法	アンモニア溶液を高圧で浸漬後，脱圧して細胞壁を破壊
アルカリ処理法	アルカリ水溶液でヘミセルロース/リグニンを加水分解・可溶化。
オルガノソルブ法	水/有機溶媒でヘミセルロース/リグニンを加水分解・可溶化。
イオン液体処理法	イオン液体でバイオマス全体あるいは一部を溶解。

【Kraft 法】

セルロースをパルプ化して製紙を製造する技術は古くから研究され，確立されつつあるプロセスである。その現行プロセスの主流が Kraft 法であり，木材パルプ生産国ではおよそパルプ生産法の 70-80% を占める。本手法の標準的プロセスを Fig. 1-15 に示す [75]。Kraft 法では，原料に対して 25-30% のアルカリ無機試薬 (NaOH, Na₂S) を含む水溶液によって，木材チップを 170℃ 程度で 1-2 h 程度加熱することで行われている [76]。この際，ヘミセルロース，リグニンは分解・可溶化して黒液として除去される。黒液は燃料としての利用法はなく，また用いる試薬の観点から環境には高負荷なプロセスとなっている。しかし試薬のリサイクル，黒液からの熱源の回収等の点では非常に完成されたプロセスとなっている。黒液中のクリグニン（いわゆるクラフトリグニン）は pH を酸性にすることで沈殿し，無機試薬やヘミセルロースと分離・回収が可能であるが，硫黄元素が不純物あるいはリグニン骨格の一部として混入するなどの問題がある。一方で水溶性であるヘミセルロースおよびその分解物，変性物は多量の無機塩と混在するため，単離精製するには技術的あるいは経済的にも難しい。したがって Kraft 法ではリグニンおよびヘミセルロースを含む黒液はプロセス内の熱源回収にみに利用される。以上のように，Kraft 法はセルロース成分の高度利用のみを念頭においた成分分離技術といえる。

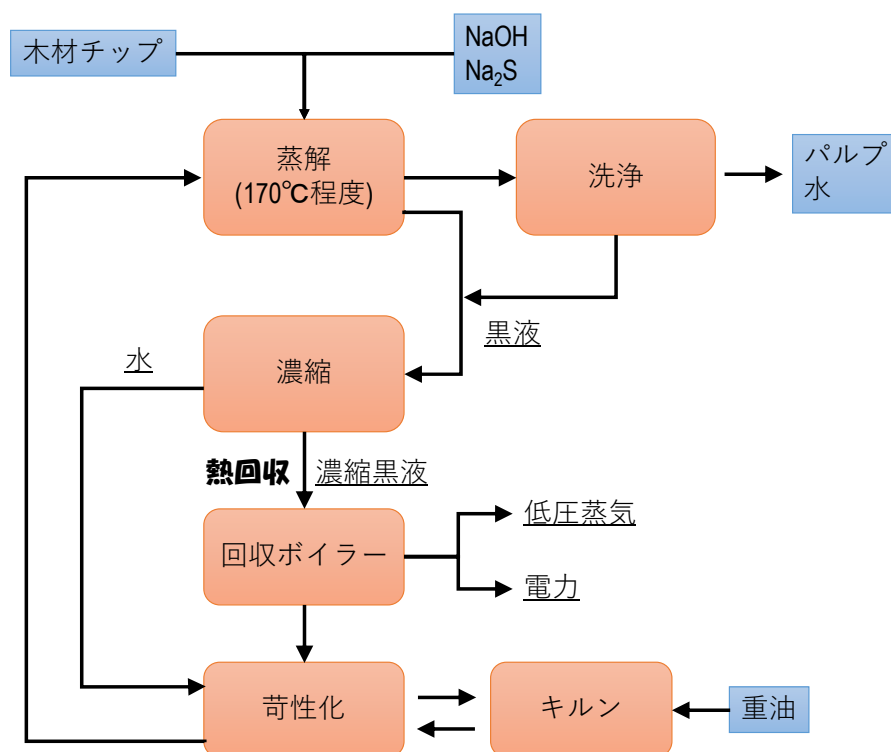


Fig.1-15 標準的な Kraft 法のプロセス概要[75]

【水蒸気爆砕法】

水蒸気爆砕法は興味深い成分分離技術のひとつといえる。これはバイオマスを水蒸気雰囲気下で 160-240°C, 0.7-4.8 MPa という高压高温条件で数秒から数分維持することで、ヘミセルロースの加水分解を促進させ、その後一気に脱圧する。この際に、ヘミセルロースの側鎖から生成する酢酸が酸触媒として機能することで分解が進行することから Autocatalysis と呼ばれる。脱圧の際には、バイオマスの仮道管や細胞壁内に拡散した水蒸気が開放されることで細胞壁を破壊し、それと同時にリグニンも分解する。回収されるセルロースは結晶性が若干向上することが知られているが、これはセルロース鎖中の非晶域が分解し水素結合が少し緩和された結果、セルロース鎖の再配列が起こるためと考察されている[77, 78]。ヘミセルロースは水可溶分として回収され、一方で残渣をメタノールや 1, 4-ジオキサンなどで洗浄することで、低分子化リグニンは有機溶媒可溶分として回収される。反応条件（温度、圧力、時間）を厳しくすると、ヘミセルロースの分解は進行しやすくなるため、キシロースなどの収率が向上するが、同様に過分解も進行してしまう[74]。これはセルロースの糖化発酵などを考えた場合、阻害物質となるので好ましくないため、反応温度を下げて時間を延長するような条件の方が良いとされる。一方、リグニンも反応条件を厳しくすると低分子化が進行する。反応機構は β -O-4 結合のホモリティックな開裂反応といわれている。実際にラジカル捕捉剤（スカベンジャー）を加えることラジカル的な重合が抑制されるため、リグニンの抽出率、分解率が向上することが報告されている[79]。水蒸気爆砕法で欠点とされ

るのは反応性の制御である。特にリグニン-糖類の複合体 (Lignin-Carbohydrate Complex) の分解・除去が温和条件では困難であるため、各成分の精密な分解や糖化発酵に支障をきたす場合もある。また反応圧力も高いため装置への負担が大きい点もデメリットとして挙げられる。

【酸加水分解法】

この手法は、セルロースの酵素糖化（セルロース→グルコース）の代替技術として発案されたものである。バイオマス中のセルロースはヘミセルロースやリグニンといった成分の存在、その自身の結晶性によって酵素がアクセスしにくく、また吸着が阻害されるといった理由から、酵素糖化によってバイオマスからダイレクトにグルコースを生産するのは困難であった。そのため、酸処理によってヘミセルロース、セルロースを単糖あるいはオリゴ糖へ加水分解することで酵素による糖化効率を向上した[80]。使用される酸としては塩酸、リン酸、硫酸、硝酸などが挙げられる。一般的には希硫酸が用いられる[81]。広く用いられる酸濃度としては 0.5-2% 程度であり、またプロセスは 2 ステップにすることでヘミセルロースを先に加水分解・可溶化して分離することも可能である[82, 83]。ヘミセルロースは最終的にフルフラールなどとして回収できる。最終的な残渣としてリグニンは回収されるが、酸処理を経るため重縮合が著しい。したがって、バイオエタノールを得るプロセスとしては単純かつ効率が良いが、酸の使用による装置への負担や回収リグニンの高度利用の困難さが課題として考えられる。

【アルカリ処理法[84]】

アルカリ処理では NaOH や $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 石灰 (Lime) の水溶液を用いてバイオマスを処理することでリグニンとヘミセルロースを取り除く。NaOH による処理後のバイオマス残渣（セルロースリッチ画分）は糖化効率が向上することが報告されている。これもまた空隙率の向上などが要因で、酵素のセルロースへのアクセスが容易になったためと考えられている。アルカリ剤としては安価な石灰、すなわち $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液を用いるのが経済性、安全性の観点から良いとされ、研究が進んでいる。特にこれを Lime Pretreatment (Lime 前処理) と呼ぶ。反応温度は 25-130°C と幅広く、低温では数日から数週間の反応時間が必要となるが、120°C 程度の高温では 2 h 程度で Switchgrass 中のキシラン 26% とリグニン 29-33% を分解・可溶化できることが報告されている。さらに酸素などの酸化剤を高圧 (14 atm など) で共存させることで、それぞれの反応速度を向上させることができるため、ポプラなどのリグニンリッチなバイオマスにも適用が可能であるとされている。しかしながら酸化剤を共存させると反応の選択性が低くなり、セルロースの分解も生じる恐れがある。したがって Lime 処理は他のアルカリ処理と比べると、コストが低い点、安全性が高い点、中和に二酸化炭素を利用できる点などで有利である。一方で他のアルカリ処理よりも反応速度が遅いことが欠点となる。さらにセルロース（およびヘミセルロース）の有効利用を踏まえると、酸化剤

を使用した場合に多糖類のロスが生じるため、Lime 処理を含めたアルカリ処理はリグニンを多く含むバイオマスには適さないといえる。

【オルガノソルブ法】

オルガノソルブ法では、水/有機溶媒の二元系溶媒によって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・可溶化して固形セルロースを回収する手法である (Fig. 1-16)。現行の Kraft 法と比較してアルカリ無機試薬を使用せず、またそれらの回収も不要であることから省エネルギーで環境負荷の少ない手法として注目されている。有機溶媒としては幅広く研究がなされており、Table 1-4 に示すように、低沸点溶媒と高沸点溶媒で分類することができる[85-87]。種類としてはアルコールからケトン類、有機酸などと幅広い。また反応系によって無機酸（塩酸、硫酸など）、有機酸（酢酸など）を触媒量添加することで反応性を向上することができる。反応温度は 100-250°C 程度で、数時間の反応時間を要する。そして高温のため、溶媒によっては高圧条件となる。例えば 1985 年にパイロット操業されたカナダのアルセル法では、195°C・3.4 MPa の 50% エタノールを用いて、1 h 蒸解釜（バッチリアクター）で処理することでアスペンとカエデの成分分離を実施していた[88]。

オルガノソルブプロセスにおける溶媒選定の際、重要となるのは溶媒の蒸気圧である。有機溶媒を用いる以上、溶媒のリサイクルが必須となるが、蒸気圧が低い場合（高沸点）はリサイクル時にコストがかかる。一方で蒸気圧が高い場合（低沸点）は回収が容易となる。しかしながら、蒸気圧が高い場合は反応圧力が高くなるという欠点があり、同様に蒸気圧が低い場合は反応圧力を低くすることができる。またもう一つ、バイオマスリファイナリーの観点で重要となるのが溶媒の生産方法である。バイオマスリファイナリーの最終目標は化石資源の代替であろうことから、バイオマスから生産可能な溶媒でなければ持続可能性が担保されない。その点で注目されている溶媒としては、アセトンやブタノール、エタノール、 γ -バレロラクトンが候補として考えられる。アセトンやブタノール、エタノールといった化合物（ABE と総称される）はグルコースの糖発酵によって生産可能であることわかっている[89, 90]。一方で γ -バレロラクトンは、キシロースやグルコースから誘導されるレブリン酸やレブリン酸エチルから、水素添加反応によって合成される[91]。例えば、Ruなどを SiO_2 および TiO_2 にそれぞれ担持した金属触媒を用いて、2 ステップ反応を経ることでレブリン酸から 90% 以上の選択率および 90% 程度の収率で γ -バレロラクトンが合成可能である[92]。

オルガノソルブ法の重要なメリットとして挙げられるのが、回収されるリグニン（オルガノソルブリグニン）が他の成分分離法と比較して、変性・重縮合が少ない点、Kraft 法のように硫黄などの有毒元素の混入がない点、そして低分子量で得られる点である。これらの点において本手法はリグニンの高度利用に対して可能性を秘めているといえ、注目を集めている。

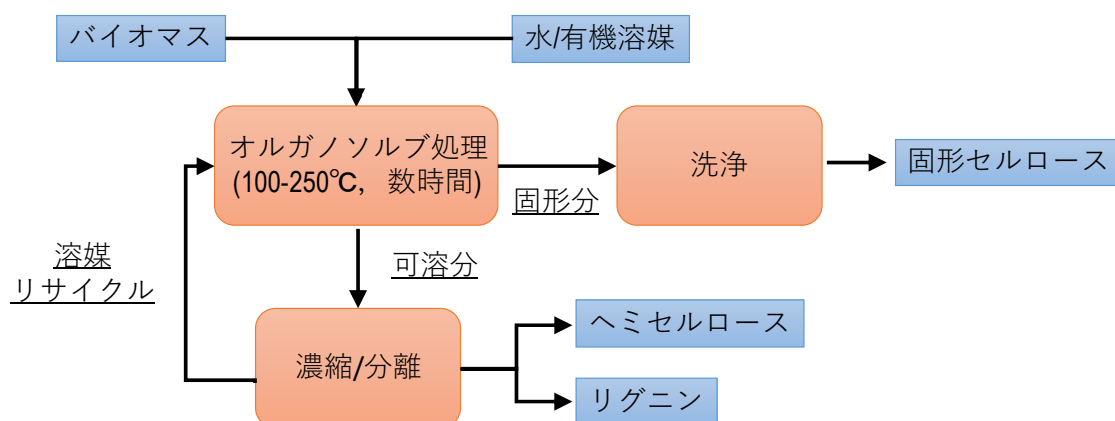


Fig.1-16 標準的なオルガノソルブ法のプロセス概要

Table 1-4 オルガノソルブ法に用いられる有機溶媒の例[85-87]

低沸点溶媒	高沸点溶媒
エタノール, メタノール, イソプロパノール, <i>n</i> -プロパノール, アセトン	酢酸, クレゾール, フェノール, ジオキサン, エチレングリコール, ジメチルスルホキシド, テトラヒドロフルフリルアルコール, 1-ブタノール, γ-バレロラクトン

ー1.5.2. セルロースの利用技術ー

前述したように、セルロースは“パルプ”、“再生セルロース繊維”として利用されてきた。セルロース利用は大きく分けると“糖としての利用”と“ポリマーとしてのマテリアル応用”が挙げられる。前者はさらに“1.グルコースまで分解する糖化工程”、“2.グルコースからの有用化学物質への転換”と分けられる。後者はバイオマスから回収したセルロースを機械的/化学的処理することでポリマー/マテリアルとして特異な性質を引き出す技術といえる。そこで本節では上記でまだ言及できていない、セルロース利用技術について紹介する。

【セルロースからの有用化学品の製造[93]】

セルロース利用の一案として、グルコースなどへ分解してから有用化学品へ転換する方法が考えられる。グルコースからは様々な有用化学品が誘導できることが知られており、実際にいくつかはグルコースから商業的に生産されているが、そのグルコースはデンプンが

原料である。Fig. 1-17 に示すようにグルコースから誘導される有用化学品としては、例えば酵母発酵によって燃料用途などのエタノール、またエタノールの脱水反応からはエチレンが生産できる。エチレンは汎用樹脂のポリエチレン原料である。またバイオプラスチックのモノマーとして注目される乳酸、医薬品として利用されるイソソルビドなども生産可能である。また注目すべき誘導体の一つとして、ジメチルフランを経由して合成できる *p*-キシレンがある。これは PET の原料となる化学品で、芳香族化合物の供給不足が予想されている現在、グルコースから製造可能という点で非常に期待される生産ルートである。

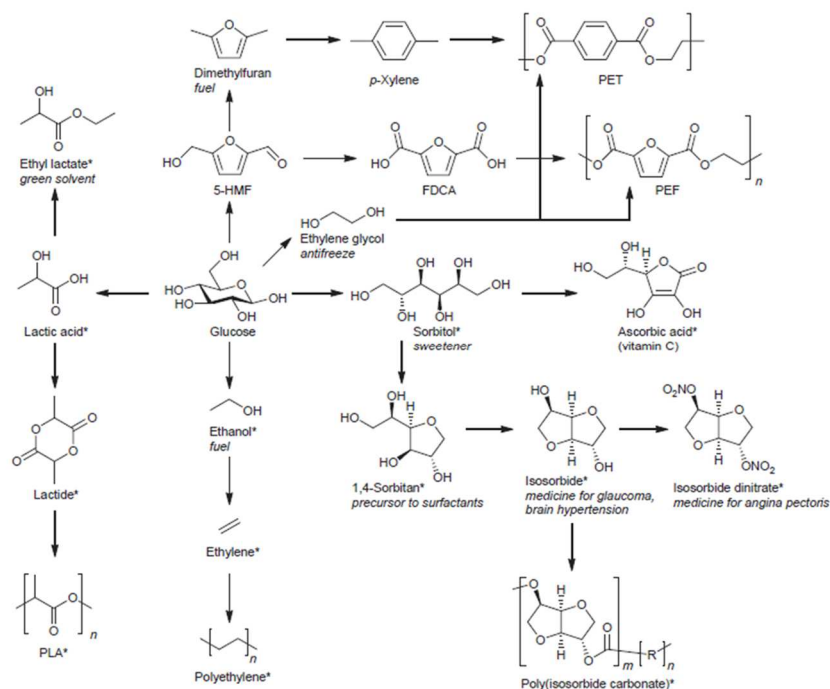


Fig.1-17 グルコースからの有用化学品の生産ルート
([93]より引用)

セルロースを分解してグルコースを生産する主な手法としては、上記でも触れた酸処理による加水分解、そしてリグニンやヘミセルロースを取り除く前処理の後に酵素糖化を施すことが一般的に知られている。一方でもう一つ特筆すべき技術として、固体触媒を用いた固-固触媒反応による糖化技術がある。小林らは、アルカリ賦活の活性炭をセルロースとボールミルで混合した後に、0.012% HCl という弱酸条件下で 453 K, 20 min 加水分解させることでセルロースからグルコースを 88% の収率で合成できることを報告している[94]。これは活性炭の弱酸点がセルロースの加水分解に有効であること、そしてボールミルでセルロースと触媒を混合することで固-固の接触面積を増大させ、かつセルロースの結晶性を低減したことでセルロースの転化率を大きく向上できることを見出した点が重要である。これまで酸処理のような比較的環境負荷の高い条件や、酵素糖化のように高価な酵素を使用し

たものと比べて、安価な触媒や短い反応時間を達成している点で特筆すべき反応例といえる。

【セルロースナノファイバー】

セルロースのマテリアルとしての利用では、古くからパルプ（製紙）や繊維があることはすでに述べた。これらは厳密な表現をするとセルロースマイクロフィブリル（の束）をセルロース繊維として活用している。それに対して近年注目されるのが、セルロースナノファイバーとしての利用である。これはバイオマスから分画した純粋なセルロースマイクロフィブリル（の束）を機械的に解繊することで製造できる。ナノファイバー化することで従来のセルロース繊維と比較して高表面積化するため、高い親水性に加えて化学的修飾が可能な表面も増える。したがって様々なマテリアルとの複合化が可能となる[95]。例えばシート状に成形したものを薄いポリカーボネートで挟んで成形することで透明なシートを製造することができる[96]。さらにセルロースナノファイバーはポリ乳酸に対して分散性が良好で、複合化によって機械強度が向上することが報告されている[97]。研究としてはまだ歴史が浅く、製造プロセスにおけるエネルギー消費も大きいため、実用化までの課題は多いものの今後も期待されるセルロース応用分野である。

ー1.5.3. ヘミセルロースの利用技術[98-100]ー

セルロースと比較して、ヘミセルロースのマテリアル利用は未だ研究段階を脱していない。その理由はヘミセルロースを純粋にバイオマスから抽出するのが困難であることが挙げられる。ヘミセルロース抽出時にはリグニンが混入してしまうため、ヘミセルロースの化学的特性を十分に生かした応用例はあまりない。一方でヘミセルロースのうち、キシランを分解して得られるキシロオリゴ糖は腸内環境を整える食品添加物として市販されている。また単糖であるキシロースも食品添加物として広く利用されている。さらにキシロースは Ranney Ni 触媒を用いた水素還元反応によってキシリトールへ変換される。この反応は工業化されており、キシリトールはショ糖と同程度の甘味がある一方で血糖値の上昇がないため、食品用途や口腔衛生用品に利用される。

一方でバイオマスリファイナリーの観点からは、キシロースから製造可能なフルフラールがプラットフォーム化合物として注目されている。フルフラールから合成されうる化合物をまとめたものを Fig. 1-18 に示す。このようにフルフラールからは高発熱量のバイオ燃料として期待される化合物などを生産可能なため、基幹物質として期待される。また Fig. 1-17 に示す以外にも、フルフラールから誘導される γ -バレロラクトンもプラットフォーム化合物として期待されている。

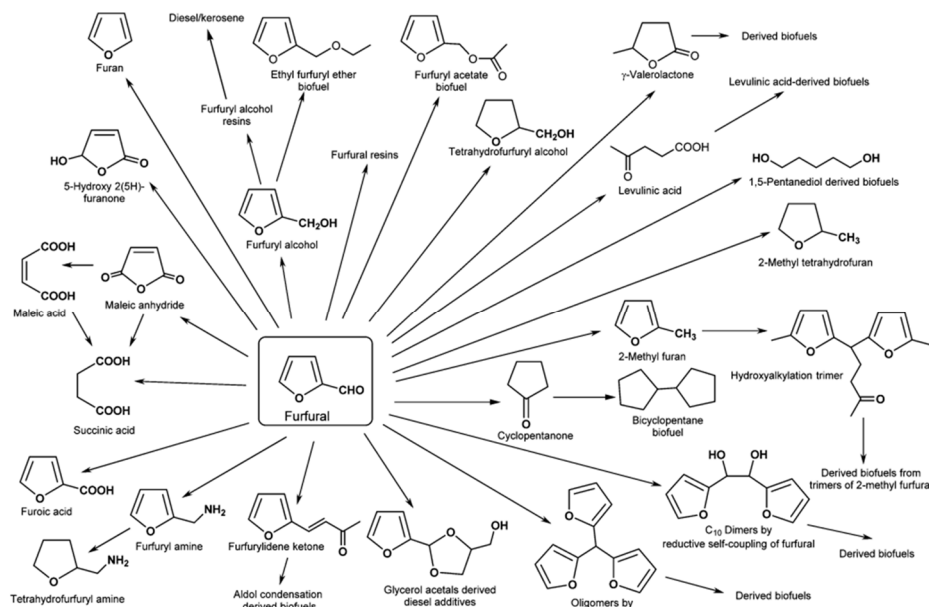


Fig.1-18 フルフラールからの有用化学品の生産ルート
([100]より引用)

ー1.5.4. リグニンの利用技術ー

芳香族性が判明した 1950 年代より、芳香族原料への転換する技術の開発が行われてきた。しかしながら複雑な化学構造を持つため反応制御が困難であり、現在においても直接燃焼によるエネルギー回収が一般的である。したがって上述のように、非可食バイオマス資源の全量利用が必要であると訴えられている現在、リグニンの高度有効利用法の確立は 1 つの大きな課題となっている。このようなリグニン高度利用の重要性は、Pacific Northwest National Laboratory が発行する Top Value-Added Chemicals from Biomass Volume II[101]においても強調されており、持続可能な低炭素化社会の構築には、リグニンの高度有効利用技術の開発が不可欠である。Table 1-5 にリグニンから誘導される製品とその生産技術について簡単にまとめる[101, 102]。なお、ここで示す Current Technology Status とは実用化に足る技術レベルであるかどうかを表している。Table 1-5 に示したように、熱分解による合成ガス製造以外の技術は、未だ実用化に十分なレベルに達していない。ただその一方で、熱分解プロセスはエネルギー多消費型プロセスになってしまう点で、非可食バイオマスを原料とした場合にリグニンを単離する工程が必要となる分、既存の合成ガス製造プロセスと比較して不利である。BTX 製造やフェノール製造等においては、広葉樹からモノマー収率 50-60 wt%と高収率で回収できることを報告する研究もあるが、貴金属触媒を使用する反応で、なおかつ水素を利用する点、また選択率が低いという点で経済性の観点から実用

化は困難と考えられる。いずれにせよ、バイオマスから分離されるリグニンは“分子量分布が広い”，“高分子量体も含むため反応制御が非常に困難”といった根本的課題があるため，得られる製品の収率，選択率あるいは機能性が低く，その高度利用については研究段階を脱していない。

Table 1-5 リグニンから誘導される製品とその生産技術[101, 102]

Products	Conversion Techniques	Current Technology Status[101]
Chemicals		
Syngas	Catalytic Fast Pyrolysis	High
Benzene, Toluene, Xylene	Catalytic Fast Pyrolysis Hydrodeoxygenation	Low – Moderate
Phenol Substituted Phenols	Catalytic Fast Pyrolysis Solvolytic Depolymerization Base/Acid-Catalyzed Depolymerization Oxidative Depolymerization Hydrocracking	Low – Moderate
Macromolecules		
Polymer Arroys / Additives	- / Chemical Modification	Low – Moderate
Carbon Fiber	- / Chemical Modification	Low – Moderate
Polymer	Chemical Modification	Low

以上に述べてきたように，セルロースやヘミセルロースからは高収率・高選択率で有用化学品を合成する反応や，高機能性材料を製造する技術が数多く報告されている。しかしそれとは対照的に，リグニンからの有用化学品の合成，あるいは高機能性材料を製造する技術レベルは未だに不十分である。これはそもそも単離されるリグニンの構造自体がその単離方法に大きく依存しているため，体系的な取り組みがなされにくいことが主な原因の一つとして考えられる。したがって，バイオマス全量利用のボトルネックとなっているのがリグニン利用技術といえ，これを解決するためには“バイオマス成分分画技術”とそれから“回収・単離されるリグニンの構造・性質に則した利用技術”の開発の双方を同時に，そして体系的に取り組むことが不可欠である。

1.6. 可溶化・接触分解プロセスによるリグニンからのフェノール類製造

バイオマスから単離したリグニンはその手法に性質は依存するものの、概して難分解性の重縮合体であり、リグニンからモノマーを製造するには水素添加をするといった過酷な条件でしか高い収率が得られない。そこで当研究室では、Fig. 1-19 に示す 2 段階プロセスでリグニンからフェノール類を製造する技術を提案している[103, 104]。同プロセスはリグニンを低分子化する“可溶化ステップ”と可溶化リグニンを接触分解によってモノマーまで分解する“単一化ステップ”で構成される。本節では、同プロセスの各ステップについて述べ、最後に 1 段目で回収される可溶化リグニンの分子量分画技術について述べていく。

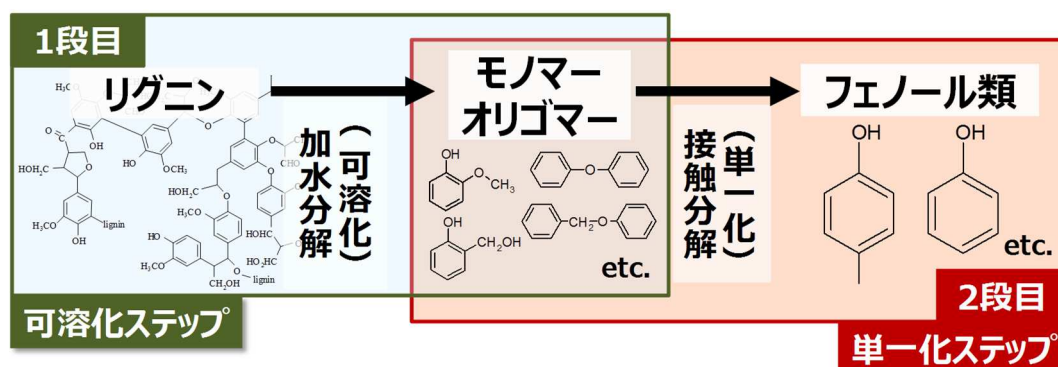


Fig.1-19 リグニンからフェノール類を製造するための 2 段階プロセス

ー1.6.1. 水/1-ブタノール溶媒によるリグニンの可溶化[103]ー

1 段目の可溶化ステップでは、リグニンの分解とともに進行する再重合反応を抑制する必要がある。そこで加水分解中に生成したリグニン分解物が逐次的に抽出されるような水/有機溶媒の二元系溶媒を検討した。回分式反応器を用いて、各種溶媒により 300°C、2 h、H₂O/有機溶媒 = 4 mol 比、Silica-Alumina 触媒下でリグニンの可溶化反応を実施した。その結果、2 相系溶媒である H₂O/1-Butanol (BuOH) 溶媒中で、固体酸触媒を用いてリグニンを加水分解することで、高収率でリグニンが可溶化できることを見出した。一方で H₂O/Ethanol (EtOH) 溶媒や H₂O/Benzene 溶媒ではリグニン可溶化率が低くなることもわかった (Fig. 1-20)。これは Fig. 1-21 に示すように、リグニン分解物の再重合反応を抑制するためには逐次的に分解物を有機相へと抽出させる必要があるためだと考えられる。抽出溶媒として必須な条件としては“水相と相分離する”かつ“リグニン分解物の溶解性を持つ”ことが考えられる。この点で EtOH は H₂O と完全に混和するため、再重合反応が抑制されなかったと考えられ、一方で Benzene は H₂O と相分離するものの疎水性が強く、リグニン分解物が溶解（抽出）できなかったと考えられる。以上のことから、リグニンの再重合を抑制しながら、高収率で可溶化（低分子化）するのに適した有機溶媒は、1-ブタノールのようなほどよい疎水性と親水性を併せ持つ溶媒系だということがわかった。

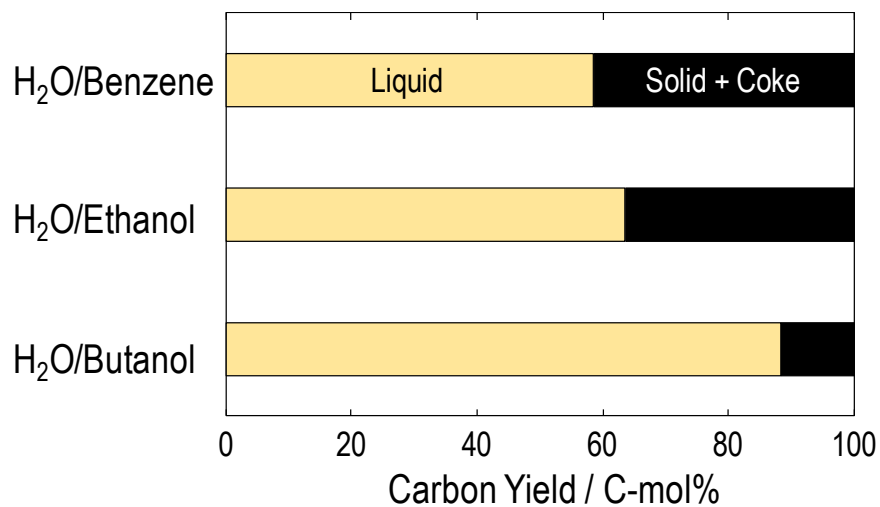


Fig.1-20 リグニン可溶化率に対する各水/有機溶媒の影響[103]

(原料：オルガノソルブリグニンプロピオネート，300°C，2 h，水/有機溶媒=4 mol 比，シリカアルミナ触媒)

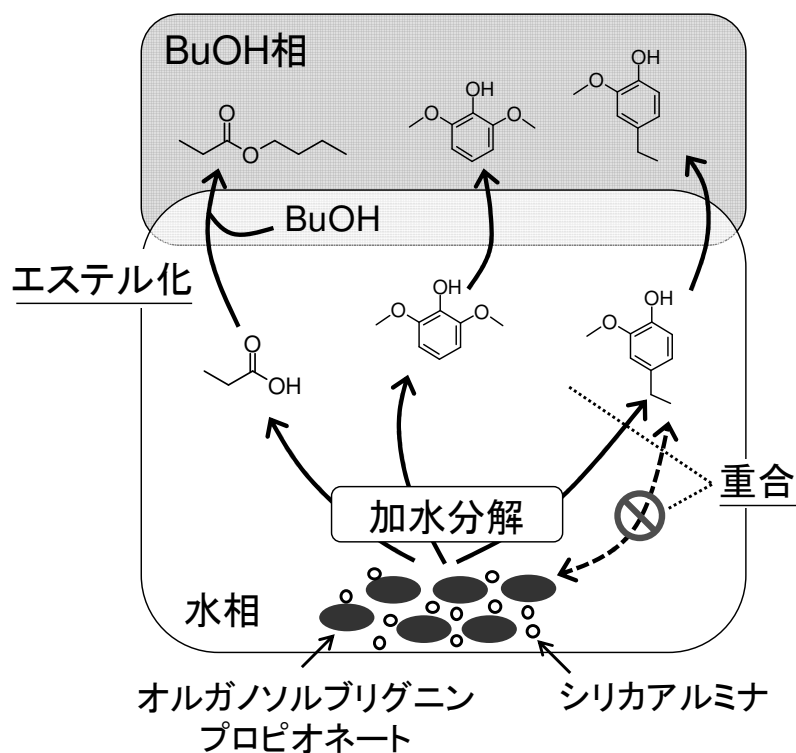


Fig.1-21 リグニン可溶化挙動のイメージ[103]

ー1.6.2. 酸化鉄系触媒による可溶化リグニンの接触分解[103, 104, 105]ー

2 段目の単一化ステップでは、前節で解説したリグニンの可溶化反応で得られるリグニン可溶化液(可溶化リグニン: BuOH 相)を当研究室で開発した酸化鉄系触媒で接触分解することで単一化し、フェノール類を製造する。当研究室では、最大でサルファイトリグニン(Sulfite パルプ化法により単離されたリグニン) からフェノール類を約 17%の収率で製造することに成功している。本反応系では高圧固定床流通式反応器を用いており、水素は使用せずに水を水素源として用いていることが特徴的である。開発した酸化鉄系触媒は、格子酸素を消費して有機物の酸化分解を促進するが、水を併給することで格子酸素が補給され、活性が維持されることがわかっている。また酸化鉄触媒をベースに CeO_2 や ZrO_2 を添加することで、水の分解(活性水素種の生成)と格子酸素の補給を促進し (Fig. 1-22), Al_2O_3 を添加することで酸化鉄の結晶子を小さくして高表面積化を図っている (Fig. 1-23)。

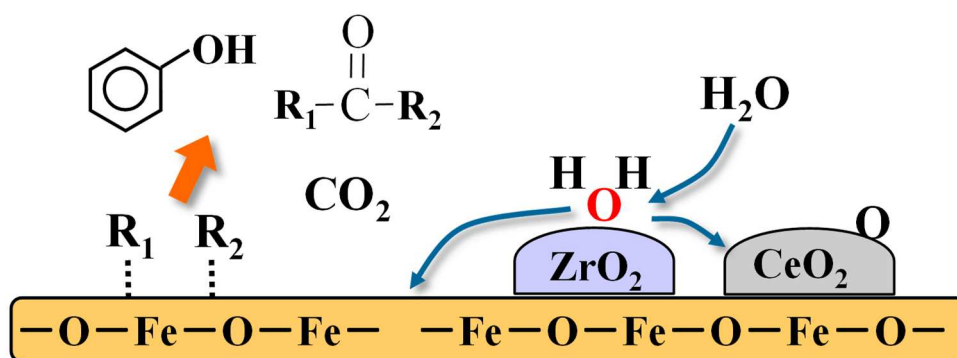


Fig.1-22 酸化鉄触媒における CeO_2 , ZrO_2 の添加効果のイメージ[105]

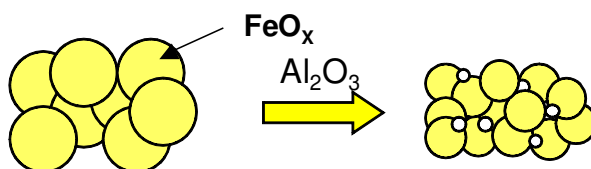


Fig.1-23 酸化鉄触媒における Al_2O_3 の添加効果のイメージ[105]

ー1.6.3. 可溶化リグニンの溶剤分画[106]ー

リグニン利用の大きなハードルとして、先述のように分子量分布が広いことが挙げられる。本節ではこれまで、2 段階プロセスでリグニンからフェノール類を製造する技術について述べてきたが、やはり可溶化リグニンは分子量が広く、特に重質分も含むため、2 段階の接触分解時に触媒上コークの析出は免れなかった。そのため本 2 段階プロセスは実質的には可溶化リグニンの全体を利用できておらず、一部の軽質分をフェノール類へ転換しているに過ぎなかったといえる。そこで可溶化リグニンを分子量ごとに分画することができれば、可溶化リグニン全体を効率よく、利用可能であると考えた。それに対して当研究室は、可溶化リグニンを溶剤によって分画する技術を開発した。具体的な手順を Fig. 1-24 に示す。

まず1段目の可溶化反応において可溶化リグニンを回収し、BuOH 溶媒を除去する。得られた固形リグニンを Water/Tetrahydrofuran (THF) 溶媒に溶解させ、Water/THF 可溶分と不溶分に分画する。続いて同様に、酢酸エチル可溶分と不溶分に分画し、最後にヘキサン可溶分と不溶分に分画する。最終的には Water/THF 不溶分、酢酸エチル不溶分、酢酸エチル可溶分、ヘキサン可溶分に分画することができる。サルファイトリグニンを原料として可溶化反応（回分式反応器、350°C、2 h、水/BuOH=4 mol 比）を実施した場合、BuOH 溶媒除去後の固形リグニンの平均分子量 (M_w) は GPC 分析により >7000 以上と推定された。また固形リグニンを基準とすると、酢酸エチル不溶分：酢酸エチル可溶分：ヘキサン可溶分 = 47 wt% : 25 wt% : 18 wt% の収率となった。一方で酢酸エチル可溶分、ヘキサン可溶分の平均分子量 (M_n) はそれぞれ 920 と 282 となった。

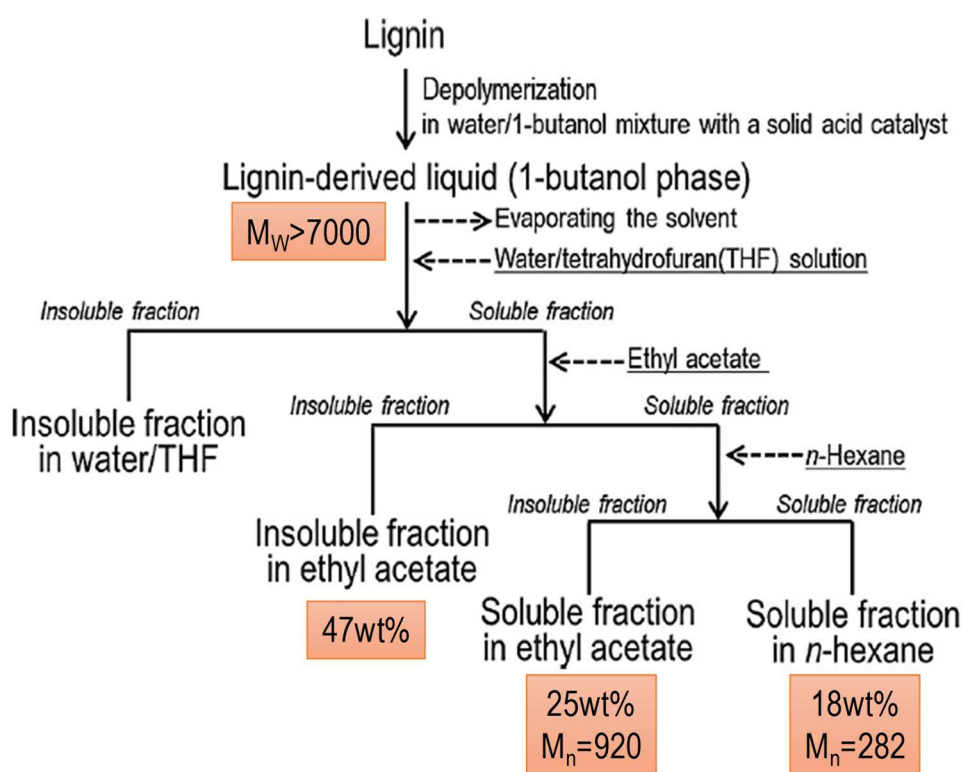


Fig.1-24 可溶化リグニンの溶剤分画手順と各フラクションの収率、平均分子量[105]

分画後の軽質分（ヘキサン可溶分）を原料として酸化鉄系触媒により接触分解したところ、軽質分基準で約 18 C-mol%のフェノール類を回収することに成功した。さらに反応後の固形分（反応器堆積分=残渣+触媒上コーク）は、分画をしない場合と比較して 1/10 以下に低減することがわかった。以上から、溶剤分画によって重質分を除くことは、接触分解後の残渣とコーク析出を大幅に抑制できる点で非常に有効であることがわかった。

1.7. 本研究の目的

本論文では、先で述べたリグニン転換プロセスで見出した H_2O / BuOH 溶媒をオルガノソルブ法に適用することによって、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た。具体的には、“2 相系オルガノソルブ処理による木質・草本バイオマスの成分分画技術”および“リグニン利用技術”を検討した。本論文は本章（第 1 章）の序論に始まり、第 1 部および第 2 部の全 6 章で構成される。

第 1 部（第 2, 3, 4, 5 章）では、2 相系オルガノソルブ法によるヘミセルロース、リグニン、セルロースの成分分画について述べた。第 2 章では、回分式反応器を用い、スギに含まれる各成分の可溶化率等に対して、反応温度・時間・圧力・溶媒組成などが与える影響について検討した。また他のバイオマスについても適用を検討した。第 3 章では、スギに含まれるリグニンの可溶化反応について、未反応核モデルを適用することで反応工学的解析を実施し、その可溶化挙動の解明を実施した。第 4 章では、木質・草本バイオマスの高度成分分画法として、水熱法および 2 相系オルガノソルブ法を組み合わせた 2 段法を新たに提案し、反応温度などがスギに含まれる各成分の可溶化率等に与える影響について検討した。また、スギ以外のバイオマスについても、その適用を検討した。第 5 章では、上記の 2 段法に対して反応工学的解析を実施した。水熱法におけるヘミセルロースの可溶化反応について、全域反応モデルおよび未反応核モデルを適用することで反応工学的解析を行い、その可溶化挙動の解明を試みた。また、2 相系オルガノソルブ法ではリグニンの可溶化反応に対して、第 3 章と同様の手法で反応工学的解析を実施した。

第 2 部（第 6, 7 章）では、リグニンの利用用途の開発を目的とし、“接触分解によるリグニンからのフェノール類製造”と“リグニンの木材防腐剤への応用”について述べた。第 6 章では、リグニンに含まれるメトキシ基の分解に対して高い活性をもつ $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ 触媒を見出した。さらに、触媒反応温度においても不活性かつリグニンを溶解させることが可能なキノリン溶媒を選定した。また、炭素-炭素結合のクラッキング能に優れる MFI 型ゼオライトを上記触媒と物理混合して用いることで、リグニンからのフェノール類製造に対する生成物選択性および活性の向上を目指した。第 7 章では、スギおよびバガス由来のリグニンをを用いて、木材腐朽菌である白色腐朽菌（カワラタケ）に対する抗菌活性を調べた。またリグニンの分子量、構造内の水酸基が抗菌活性に与える影響を検討した。

1.8. 参考文献

- [1] BP: “BP Statistical Review of World Energy” (2019).
- [2] International Atomic Energy Agency: “Nuclear Power Reactors in the World 2019 Edition”, (2019).
- [3] 経済産業省：『電力調査統計 結果概要【2018年度分】』(2019).
- [4] International Monetary Fund: “World Economic Outlook Database 2019”, (2019).
- [5] 府川 伊三郎, 『ARC レポート: 「石油化学」から「天然資源化学」へ』, (2016).
- [6] 経済産業省：『世界の石油化学製品の今後の需給動向(2018年10月)』, (2018).
- [7] J. S. Jung, J. W. Park, G. Seo, Catalytic cracking of *n*-octane over alkali-treated MFI zeolites, *Appl. Catal. A Gen.*, 288 (2005)149-157.
- [8] J. S. Plotkin, The changing dynamic of olefin supply/demand, *Catal. Today*, 160 (2005) 10-14.
- [9] A. S. Bodke, D. A. Olschki, L. D. Schmidt, E. Ranzi, High Selectivities to Ethylene by Partial Oxidation of Ethane, *Science*, 285 (1999) 712-715.
- [10] D. Sanfilippo, I. Miracca, Dehydrogenation of paraffins: synergies between catalyst design and reactor engineering, *Catal. today*, 111 (2006) 133-139.
- [11] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud, Conversion of Methanol to Hydrocarbons: How Zeolite Cavity and Pore Size Controls Product Selectivity, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 51 (2012) 5810-5831.
- [12] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu, Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization, *ACS Catal.*, 15 (2015) 1922-1938.
- [13] J. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle, Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process, *Catal. Today*, 160 (2005) 103-107.
- [14] M. E. Dry, High quality diesel via the Fischer-Tropsch process – a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77, (2002) 43-50.
- [15] 府川 伊三郎, 『ARC レポート: 天然ガス化学, 石油化学, 石炭化学』, (2017).
- [16] T. Tsunoda, M. Sekiguchi, The Omega Process for Propylene Production by Olefin Interconversion, *Catal. Surv. Asia*, 12 (2008) 1-5.
- [17] M. E. Dry, “The Fischer-Tropsch process: 1950-2000”, *Catal. Today*, 71 (2002) 227-241.
- [18] H. M. T. Galvis, J. H. Bitter, C. B. Khare, M. Ruitenbeek, A. I. Dugulan, K. P. de Jong, Supported Iron Nanoparticles as Catalysts for Sustainable Production of Lower Olefins, 335 (2012) 835-838.
- [19] H. M. T. Galvis, K. P. de Jong, Catalysts for Production of Lower Olefins from Synthesis Gas: A Review, *ACS Catal.*, 3 (2013) 2130-2149.
- [20] I. Amghizar, L. A. Vandewalle, K. M. V. Geem, G. B. Marin, New Trends in Olefin Production, *Engineering*, 3 (2017) 171-178.
- [21] The World Bank: “World Bank Commodity Price Data”, (2019).
- [22] A. L. Marshall, P. J. Alaimo, Useful Products from Complex Starting Materials: Common Chemicals

from Biomass Feedstocks, *Chem. Eur. J.*, 16 (2010) 4970-4980.

[23] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 2411-2502.

[24] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering, *Chem. Rev.*, 106 (2006) 4044-4098.

[25] J. S. Luterbacher, D. M. Alonso, J. A. Dumesic, Targeted chemical upgrading of lignocellulosic biomass to platform molecules, *Green Chem.*, 16 (2014) 4816-4838.

[26] 農林水産省：『バイオマス活用推進基本計画』, (2016).

[27] 社団法人 日本エネルギー学会：『バイオマス用語辞典』, 株式会社オーム社, *viii-x*, (2006).

[28] 一般社団法人 日本植物油協会：http://www.oil.or.jp/kiso/seisan/seisan02_01.html

[29] A. Srivastava, R. Prasad, Triglycerides-based diesel fuels, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 4 (2000) 111-133.

[30] L. C. Meher, D. V. Sagar, S. N. Naik, Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 10 (2006) 248-268.

[31] G. B. Bradshaw, W. C. Meuly, Preparation of detergents, *US Patent*, 2360844 (1944).

[32] B. Freedman, E. H. Pryde, T. L. Mounts, Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61 (1984) 1638-1643.

[33] B. Freedman, R. O. Butterfield, E. H. Pryde, Transesterification kinetics of soybean oil 1, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63 (1986) 1375-1380.

[34] F. Ma, L. D. Clements, M. A. Hanna, Biodiesel Fuel from Animal Fat. Ancillary Studies on Transesterification of Beef Tallow, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 3768-3771.

[35] A. W. Schwab, M. O. Bagby, B. Freedman, Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils, *Fuel*, 66 (1987) 1372-1378.

[36] A. Konaka, T. Tago, T. Yoshikawa, A. Nakamura, T. Masuda, Conversion of glycerol into allyl alcohol over potassium-supported zirconia-iron oxide catalyst, *Appl. Catal. B-Environ.*, 143 (2014) 267-273.

[37] A. Konaka, T. Tago, T. Yoshikawa, H. Shitara, Y. Nakasaka, T. Masuda, Conversion of Biodiesel-Derived Crude Glycerol into Useful Chemicals over a Zirconia-Iron Oxide Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 15509-15515.

[38] T. Yoshikawa, T. Tago, A. Nakamura, A. Konaka, M. Mukaida, T. Masuda, Investigation of reaction routes for direct conversion of glycerol over zirconia-iron oxide catalyst, *Res. Chem. Intermed.*, 37 (2011) 1247-1256.

[39] T. Tago, Y. Nakasaka, T. Masuda, Conversion of Glycerol into Useful Chemicals over Iron Oxide-based Catalyst, *J. Jpn. Pet. Inst.*, 57 (2014) 197-207.

[40] C. H. Zhou, J. N. Beltrami, Y. X. Fan, G. Q. Lu, Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 527-549.

[41] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. D. Pina, From Glycerol to Value-Added Products,

Angew. Chem.-Int. Edit., 46 (2007) 4434-4440.

[42] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, Improved utilization of renewable resources: New important derivatives of glycerol, *Green Chem.*, 10 (2008) 13-30.

[43] Renewable Fuel Association: “Ethanol Production ad Blending Set New Records in 2017”, (2018).

[44] UNICA Brazilian Sugarcane Industry Association: <http://www.unicadata.com.br/?idioma=2>

[45] 小泉達治：『バイオ燃料と国際食料需給 -エネルギーと食料の「競合」を超えて-』, 財団法人 農林統計協会, 177-182, (2009).

[46] Food and Agriculture Organization of the United Nations: “The State of Food and Agriculture”, (2008).

[47] J. A. Quintero, M. I. Montoya, O. J. Sánchez, O. H. Giraldo, C. A. Cardona, Fuel ethanol production from sugarcane and corn: Comparative analysis for a Colombian case, *Energy*, 33 (2008) 385-399.

[48] R. J. Bothast, M. A. Schlicher, Biotechnological processes for conversion of corn into ethanol, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 67 (2005) 19-25.

[49] L. Canilha, A. K. Chandel, T. S. dos S. Milessi, F. A. F. Antunes, W. L. da C. Freitas, M. das G. A. Felipe, S. S. da Silva, Bioconversion of Sugarcane Biomass into Ethanol: An Overview about Composition, Pretreatment Methods, Detoxification of Hydrolysates, Enzymatic Saccharification, and Ethanol Fermentation, *J. Biomed. Biotechnol.*, Article ID: 989572, (2012).

[50] 飯塚堯介：『ウッドケミカルの技術』（普及版），シーエムシー出版，（2007）6-7.

[51] N. Terashima, K. Kitano, M. Kojima, M. Yoshida, H. Yamamoto, U. Westermark, Nanostructural assembly of cellulose, hemicellulose, and lignin in the middle layer of secondary wall of ginkgo tracheid, *J. Wood Sci.*, 55 (2009), 409-416.

[52] 社団法人 地域資源循環技術センター：『バイオマス技術入門』, 地域資源循環技術センター, 41-43, (2009).

[53] 王子ホールディングス株式会社, クラフトパルプの製造方法, 日本国特許, P5217540 (2013).

[54] J. C. del Río, J. Rencoret, G. Marques, J. Li, G. Gellerstedt, J. Jiménez-Barbero, Á. T. Martínez, A. Gutiérrez, Structural Characterization of the Lignin from Jute (*Corchorus capsularis*) Fibers, *J. Agric. Food Chem.*, 57 (2009) 10271-10281.

[55] 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 技術戦略研究センター(TSC), 『技術戦略研究センターレポート TSC Foresight Vol. 22』, (2017).

[56] D. P. Delmer, Y. Amor, Cellulose Biosynthesis, *The Plant Cell.*, 7 (1995) 987-1000.

[57] R. A. Festucci-Buselli, W. C. Otoni, C. P. Joshi, Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants, *Braz. J. Plant Physiol.*, 19 (2007) 1-13.

[58] P. Langan, Y. Nishiyama, H. Chanzy, X-ray Structure of Mercerized Cellulose II at 1 Å Resolution, *Biomacromolecules*, 2 (2001) 410-416.

[59] H. Li, S. Legere, Z. He, H. Zhang, J. Li, B. Yang, S. Zhang, L. Zhang, L. Zheng, Y. Ni, Methods to increase the reactivity of dissolving pulp in the viscose rayon production process: a review, *Cellulose*,

25 (2018) 3733-3753.

[60] S. H. Kim, C. M. Lee, K. Kafle, Characterization of crystalline cellulose in biomass: Basic principles, applications, and limitations of XRD, NMR, IR, Raman, and SFG, *Korean J. Chem. Eng.*, 30 (2013) 2127-2141.

[61] M. Jarvis, Cellulose stacks up, *Nature*, 426 (2003) 611-612.

[62] S. Y. Ding, M. E. Himmel, The Maize Primary Cell Wall Microfibril: A New Model Derived from Direct Visualization, *J. Agric. Food Chem.*, 54 (2006) 597-606.

[63] F. M. GiRio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L. C. Duarte, S. Marques, R. Bogel-Lukasik, Hemicelluloses for fuel ethanol: A review, *Bioresour. Technol.*, 101 (2010) 4775-4800.

[64] 日本木材学会：『木質の化学』，文永堂出版，(2010)，123-127.

[65] G. Garrote, H. Domínguez, J. C. Parajó, Mild autohydrolysis: an environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from wood, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74 (1999) 1101-1109.

[66] G. Garrote, H. Domínguez, J. C. Parajó, Hydrothermal processing of lignocellulosic materials, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 57 (1999) 191-202.

[67] L. Xin, S. Saka, Hydrolysis of Japanese beech by batch and semi-flow water under subcritical temperatures and pressures, *Biomass and Bioenergy*, 34 (2010) 1089-1097.

[68] H. Pereira, J. Graça, J. C. Rodrigues, Wood chemistry in relation to quality. In: J. R. Bamett, G. Jeronimidis (Eds), *Wood Quality and Its Biological Basis*, Blackwell Publishing, Oxford, (2003) 53-86.

[69] T. E. Timell, N. Y. Syracuse, Recent Progress in the Chemistry of Wood Hemicelluloses, *Wood Sci. Technol.*, 1 (1967) 45-70.

[70] 福島和彦，船田良，杉山淳司，高部圭司，梅澤俊明，山本浩之（編集），『木質の形成 バイオマス科学への招待』第二版，海青社，(2011)，307-320.

[71] E. Adler, Lignin Chemistry – Past, Present and Future, *Wood Sci. Technol.*, 11 (1977) 169-218.

[72] H. Nimz, Beech Lignin – Proposal of a Constitutional Scheme, *Angew. Chem. internat. Edit.*, 13 (1974) 313-321.

[73] D. A. I. Goring, The Lignin Paradigm, *ACS Symposium Series; American Chemical Society*, Washington, DC, 1989.

[74] V. B. Agbor, N. Cicek, R. Sparling, A. Berlin, D. B. Levin, Biomass pretreatment: Fundamentals toward application, *Biotechnol. Adv.*, 29 (2011) 675-685.

[75] 佐田栄三，浅岡宏，リグニンの有効利用，紙パ技協誌，43 (1989) 751-767.

[76] J. Gierer, Chemical Aspects of Kraft Pulping, *Wood Sci. Technol.*, 14 (1980) 241-266.

[77] K. Wang, J. X. Jiang, F. Xu, R. C. Sun, Influence of steaming pressure on steam explosion pretreatment of *Lespedeza atalks* (*Lespedeza crytobotrya*): Part 1. Characteristics of degraded cellulose, *Polym. Degrad. Stabil.*, 94 (2009) 1379-1388.

[78] K. Wang, J. X. Jiang, F. Xu, R. C. Sun, Influence of steaming explosion time on the physic-chemical properties of cellulose from *Lespedeza stalks* (*Lespedeza crytobotrya*), *Bioresour. Technol.*, 100 (2009)

5288-5294.

- [79] J. Li, G. Henriksson, G. Gellerstedt, Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion, *Bioresour. Technol.*, 98 (2007) 3061-3068.
- [80] Q. A. Nguyen, M. P. Tucker, F. A. Keller, F. P. Eddy, Two-Stage Dilute-Acid Pretreatment of Softwoods, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 84-6 (2000) 561-576.
- [81] N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Y. Lee, M. Holtzapple, M. Ladisch, Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.*, 96 (2005) 673-686.
- [82] R. Torget, P. Werdene, M. Himmel, K. Grohmann, Dilute Acid Pretreatment of Short Rotation Woody and Herbaceous Crops, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 24-25 (1990) 115-126.
- [83] R. Torget, P. Werdene, M. Himmel, K. Grohmann, Dilute Acid Pretreatment of Corn Residues and Short-Rotation Woody Crops, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 28-29 (1991) 75-86.
- [84] K. Karimi (Ed.), Lignocellulose-Based Bioproducts, Biofuel and Biorefinery Technologies 1, Springer, Netherlands, (2015) 129-138.
- [85] 飯塚堯介：『ウッドケミカルの技術』（普及版），シーエムシー出版，（2007）12-13.
- [86] A. Johansson, O. Aaltonen, P. Ylinen, Organosolv Pulping – Methods and Pulp Properties, *Biomass*, 13 (1987) 45-65.
- [87] W. Fang, H. Sixta, Advanced Biorefinery based on the Fractionation of Biomass in γ -Valerolactone and Water, *ChemSusChem*, 8 (2015) 73-76.
- [88] 飯塚堯介：『ウッドケミカルの技術』（普及版），シーエムシー出版，（2007）16-20.
- [89] S. Nanda, A. K. Dalai, J. A. Kozinski, Butanol and ethanol production from lignocellulosic feedstock: biomass pretreatment and bioconversion, *Energy Sci. Eng.*, 2 (2014) 138-148.
- [90] T. C. Ezeji, N. Qureshi, H. P. Blaschek, Aceton butanol ethanol (ABE) production from concentrated substrate: reduction in substrate inhibition by fed-batch technique and product inhibition by gas stripping, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 63 (2004) 653-658.
- [91] D. M. Alonso, S. G. Wettstein, J. A. Dumesic, Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass, *Green Chem.*, 15 (2013) 584-595.
- [92] L. Deng, Y. Zhao, J. Li, Y. Fu, B. Liao, Q. X. Guo, Conversion of Levulinic Acid and Formic Acid into γ -Valerolactone over Heterogeneous Catalysts, *ChemSusChem*, 3 (2010) 1172-1175.
- [93] H. Kobayashi, A. Fukuoka, Development of Solid Catalyst-Solid Substrate Reactions for Efficient Utilization of Biomass, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 91 (2018) 29-43.
- [94] H. Kobayashi, M. Yabushita, T. Komanoya, K. Hara, I. Fujita, A. Fukuoka, High-Yielding One-Pot Synthesis of Glucose from Cellulose Using Simple Activated Carbons and Trace Hydrochloric Acid, *ACS Catal.*, 3 (2013) 581-587.
- [95] K. Karimi (Ed.), Lignocellulose-Based Bioproducts, Biofuel and Biorefinery Technologies 1, Springer, Netherlands, (2015) 6-7.
- [96] M. Nogi, S. Iwamoto, A. N. Nakagaito, H. Yano, Optically Transparent Nanofiber Paper, *Adv. Mater.*,

21 (2009) 1595-1598.

[97] A. Iwatake, M. Nogi, H. Yano, Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid, *Compos. Sci. Technol.*, 68 (2008) 2103-2106.

[98] K. Karimi (Ed.), Lignocellulose-Based Bioproducts, Biofuel and Biorefinery Technologies 1, Springer, Netherlands, (2015) 8-9.

[99] 日本木材学会：『木質の化学』，文永堂出版，(2010)，149-153.

[100] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. L. Granados, Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels, *Energy Environ. Sci.*, 9 (2016) 1144-1189.

[101] Pacific Northwest National Laboratory: "Top Value-Added Chemicals from Biomass Volume II – Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin", (2007).

[102] W. Schutyser, T. Renders, S. V. den Bosch, S. -F. Koelewijn, G. T. Beckham, B. F. Sels, Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerization, and upgrading, *Chem. Soc. Rev.*, 47 (2018) 852-908.

[103] T. Yoshikawa, T. Yagi, S. Shinohara, T. Fukunaga, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking, *Fuel Process. Technol.*, 108 (2013) 69-75.

[104] T. Yoshikawa, S. Shinohara, T. Yagi, N. Ryumon, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, Production of phenols from lignin-derived slurry liquid using iron oxide catalyst, *Appl. Catal. B-Environ.*, 146 (2014) 289-297.

[105] 吉川琢也：『植物由来バイオマス廃棄物からの有用化学物質製造プロセスの開発』，北海道大学大学院総合化学院博士論文（2013）.

[106] Y. Nakasaka, T. Yoshikawa, Y. Kawamata, T. Tago, S. Sato, T. Takanohashi, Y. Koyama, T. Masuda, Fractionation of Degraded Lignin by Using a Water/1-Butanol Mixture with a Solid-Acid Catalyst: A Potential Source of Phenolic Compounds, *ChemCatChem*, 9 (2017) 2875-2880.

第1部

木質・草本バイオマスの
成分分画プロセスの開発

第2章

2相系オルガノソルブ法による 木質・草本バイオマスの成分分画

2.1. 緒言

バイオマスの全量利用プロセスの開発が望まれている。バイオマス利用時には、まずヘミセルロース、リグニン、セルロースの成分分画が必須となるが、全量利用を指向した場合、各成分に対して不都合な変性を伴わないように成分分画する必要がある。しかしながらパルプ生産で利用されている現行法（Kraft 法）では、特にリグニンの変性が起こりやすい。現行法ではリグニンの分解と同時に再重合反応などの副反応も著しく進行するため、単離されたリグニンは難分解性を示し、高度利用が困難という問題がある。これに対して近年、成分分画法としてオルガノソルブ法が注目されている。本法で単離されるリグニンは変性が少なく、再重合の度合いも小さいため、リグニンの高度利用に関して高いポテンシャルを有する成分分画法である。オルガノソルブ法では、一般的に水/Ethanol 系のような 1 相系溶媒が用いられることが多い[1-3]。一方でヘミセルロースとリグニンを同時に可溶化させるため、それらの分離工程が別途、必要となる。また反応場が均一相であるため、各成分間での副反応も懸念される。そこで反応場の設計として、相分離（2 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。さらに当研究室では、 $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 系という 2 相系溶媒がリグニンの可溶化反応に対して高い収率を示すことを見出している[4, 5]。

そこで本章では、2 相系溶媒である $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 系をオルガノソルブ法に適用すること（2 相系オルガノソルブ法： $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 法）で、バイオマス中のヘミセルロース、リグニンを可溶分、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。

2.2. 実験方法

ー2.2.1. 2相系オルガノソルブ法（ $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 法）ー

反応は回分式反応器（Fig. 2-1）を用いて、原料には針葉樹であるスギ、ヒノキ、広葉樹であるポプラ（産総研殿よりご提供）、ヤナギ、草本類であるバガス（出光興産株式会社殿よ

りご提供)を用いた。その他の反応温度・時間・圧力・溶媒組成などは以下にそれぞれ示す (Table 2-1)。また圧力を操作するため、適宜、反応前に Ar で加圧した。またスギは一部、アセトンにより 48 h、ソックスレー洗浄したものを用いた (脱脂)。

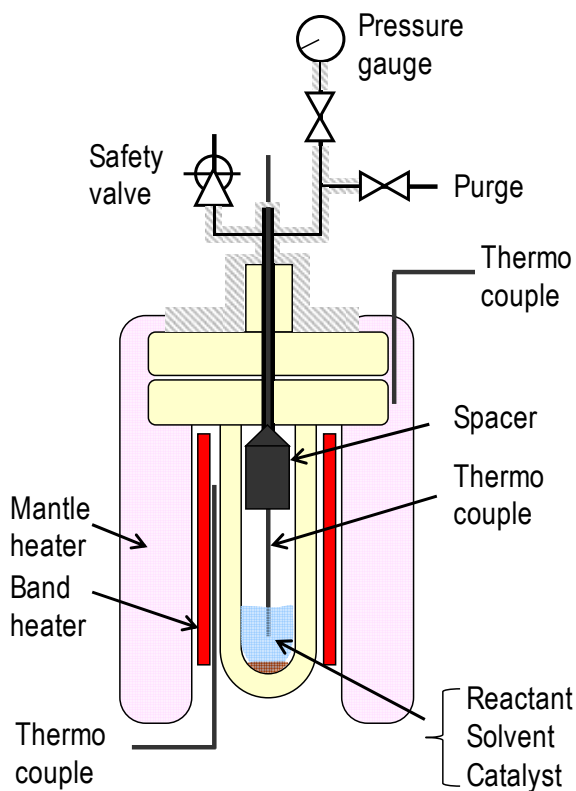


Fig. 2-1 回分式反応器の概略図

Table 2-1 反応条件

原料	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	反応圧力 (MPa)	原料/溶媒比 (w/w)	H ₂ O/BuOH比 (mol/mol)	H ₂ O/EtOH比 (mol/mol)
反応温度/時間の影響						
スギ	130-250	0-24	0.1-5.0	1/30	4	—
反応圧力の影響						
スギ	200	2	1.1-2.3	1/30	1, 4	—
同位体効果の影響						
Guaiacylglycerol-β-Guaiacyl Ether, スギ	200	2	—	1/30	4 (D ₂ O/BuOD)	—
溶媒組成の影響						
スギ	200	2	2.0-2.9	1/30	1-49	—
H ₂ O/エタノール系との比較						
スギ	200	2	2.3, 3.0	1/30	4	1
多種バイオマス種への適用						
スギ, ヒノキ, ポプラ, ヤナギ, バガス	200	2	1.9	1/30	4	—

反応後、生成物は濾過により固液分離した。可溶化液は、分相しているものについてはピペットを用いて水相と BuOH 相に分けた。また固形分はアセトンで 15 min ほど攪拌洗浄した後に、一晩室温で放置した。その後、60℃で 3 h、真空乾燥した。

【溶媒相状態の観察】

反応条件下での溶媒の相状態を確認するため、窓付き耐圧容器（容量 11 ml）に $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}=4$ （mol/mol）として溶媒のみをいれ、室温から 300℃まで昇温し、50℃ごとに CCD カメラで撮影した。また同時に容器内部の圧力も記録した。測定装置の概略図を Fig. 2-2 に示す。なお、測定は産業技術研究所殿に委託した。

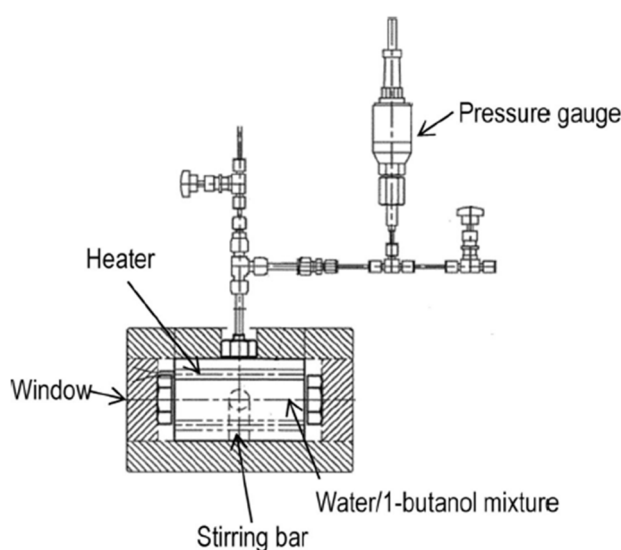


Fig. 2-2 窓付き耐圧容器の概略図

—2.2.2. 液生成物の分析方法—

【分子量分布】

水相および BuOH 相は液体クロマトグラフィーにより GPC 分析した。装置概要は以下の通りである。

・日本分光製HPLC

ポンプ：PU-2080型 インテリジェントHPLCポンプ

検出器：UV-2070/2075型インテリジェントUV検出器

オーブン：CO-2065型インテリジェントカラムオーブン

カラム：SHODEX製；KF-G, KF-806L×2

移動相：1-Methyl-2-Pyrrolidone：LiBr=99：1（重量比）とした

また分子量換算には標準 Polystyrene (Varian Inc.:分子量 162, 1530, 3790, 7210, 19640) を用いた。

【糖類分析】

水相に含まれる単糖、2糖類を液体クロマトグラフィーにより分析した。装置概要は以下の通りである。

・島津製作所製HPLC

ポンプ：LC-20AD，検出器：RID-20A示差屈折計，オーブン：CTO-20A

カラム：SHODEX製；SP-G 6B，SP0810，移動相：蒸留水

また標準物質として，Xylobiose，Xylose，Arabinose，Mannose，Galactose を用いた。

【Furfural および Hydroxy-Methyl-Furfural (HMF)】

液生成物（水相および BuOH 相）に含まれる糖過分解物（Furfural および HMF）を GC-FID（GC-2014；島津製作所，カラム：DB-WAX；Agilent）により定量した。内部標準物質として，1-Propanol を用いた。

【元素分析】

水相および BuOH 相可溶分をそれぞれエバポレーターにより溶媒を除去したのち，濃縮物を回収した。それらを元素分析計（ECS 4010; Costech Instruments or JM10; J-Science Lab Co., Ltd. or CE440; Exter Analytical）を用いて分析し，炭素量を算出した。なお，水可溶分の収率は，濃縮後水可溶分+Furfural+HMF 収率とした。

【リグニンの平均分子構造解析および 2D-NMR】

回収したリグニン（BuOH 相可溶分濃縮物）の構造解析を実施した。解析の詳細は[6, 7]に譲るが，簡略な手順を以下に述べる。まず元素分析により C, H, N, S, O 量を決定した。DMSO- d_6 を溶媒として ^1H -NMR, ^{13}C -NMR（DEPT 法，QUAT 法，inversed gated decoupling(NNE)）で水素および炭素のタイプを同定，定量した。また ^1H と ^{13}C の 2D-NMR（HMQC）を測定した。さらに FT-IR によりカルボニルの定量，Trifluoroacetic anhydride によるアセチル化した後に ^{19}F -NMR により水酸基のタイプを同定，定量した。GPC で数平均分子量を決定した。最後に上記の定量値に対して，矛盾が生じないようにデータベース化したリグニン単環類の構造を組み上げ，平均構造を決定した。分析は産業技術総合研究所殿，出光興産株式会社殿に委託した。

【Py-GC/MS】

GC/MS (GC-17A GCMS-QP5050; 島津製作所) のインジェクター部分に μ -リアクター (PY-2020D; Frontier Lab) を設置し，熱分解炉として使用した (Fig. 2-3)。熱分解温度は 600°C とした。またカラムは DB-5 MS (Agilent) を用いた。分析手順としては，まず上記で回収した各濃縮物をサンプルカップに秤量し， μ -リアクターに設置した。その後，サンプルカップを熱分解炉に引き下げ，3 min 熱分解させた。このとき，インジェクター側のカラムを

液体窒素に浸漬して冷やしながら行った。熱分解が終わったら、サンプルカップを引き上げ 1 min 待った。最後に液体窒素からカラムを出し、分析を開始した。

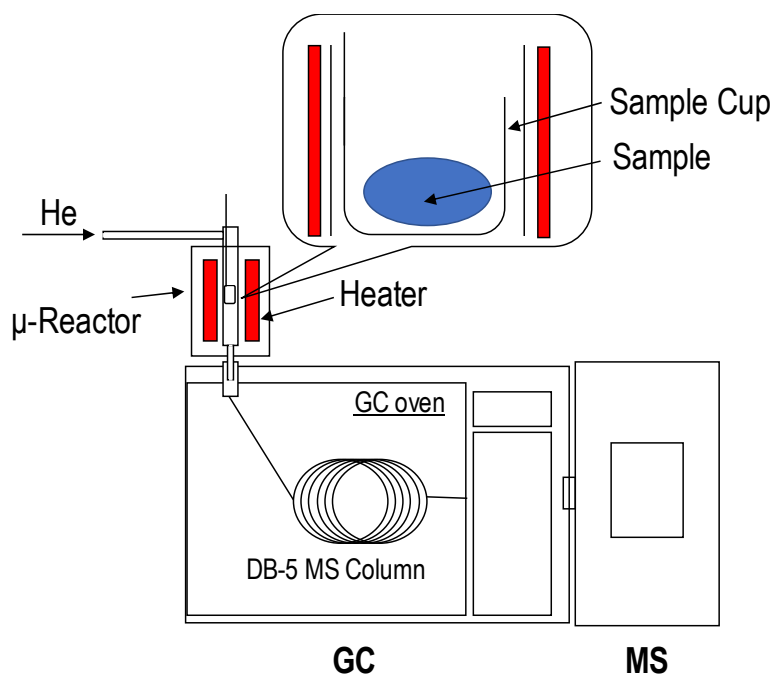


Fig. 2-3 Py-GC/MS の概略図

—2.2.3. 固形生成物の分析方法—

【元素分析】

固形分は元素分析計（ECS 4010; Costech Instruments or JM10; J-Science Lab Co., Ltd. or CE440; Exter Analytical）により、炭素量を算出した。

【各可溶化率の算出】

原料の可溶化率および各成分の可溶化率は、原料に含まれる炭素量あるいは原料中の当該成分の炭素量をベースとし、反応前後の固形分の炭素量の差あるいは固形分に含まれる当該成分の炭素量の差を可溶化した炭素量として算出した。使用した式を以下に示す。なお、各成分の炭素量の算出の仕方は以下に示す、バイオマスの組成分析法により定量した。

$$\text{可溶化率}[\text{C-mol}\%] = \frac{\text{原料の炭素量}[\text{C-mol}] - \text{固形分の炭素量}[\text{C-mol}]}{\text{原料の炭素量}[\text{C-mol}]} \times 100$$

$$\text{各成分可溶化率}[\text{C-mol}\%] = \frac{\text{原料中の各成分炭素量}[\text{C-mol}] - \text{固形分中の各成分炭素量}[\text{C-mol}]}{\text{原料の各成分炭素量}[\text{C-mol}]} \times 100$$

【バイオマス組成分析（NREL 法）】

バイオマス中のヘミセルロース、リグニン、セルロースの含有量は NREL 法[8]を参考に、Fig. 2-4 に示す手順で定量した。まず、バイオマスサンプルを 72%硫酸 aq. で 1 h、ビーカーで攪拌しながら、室温で加水分解をさせた。このとき、ヘミセルロースおよびセルロースは膨潤、溶解する。その後、蒸留水で 4%硫酸 aq. となるように希釈し、回分式反応器に内容物を移した。その後、120℃に昇温し、設定温度に達してから 1 h、加水分解反応をさせ、可溶化した多糖類を単糖にまで分解した。反応終了後、すぐに反応器を氷冷した。冷えたら、内容物を濾過により固液分離し、液生成物は BaCO₃ で中和した。その後、

HPLC で糖類を定量した。残渣（いわゆる Klason リグニン）は回収後、60℃で 3 h、真空乾燥し、元素分析計（JM10; J-Science Lab Co., Ltd. or CE440; Exter Analytical）によって炭素量を算出した。なお、糖類は Glucose, Xylose, Arabinose, Mannose, Galactose を定量した。ただし、本研究では定義を簡単にするため、Glucose は全てセルロース由来、その他の糖類をヘミセルロース由来として計算している。

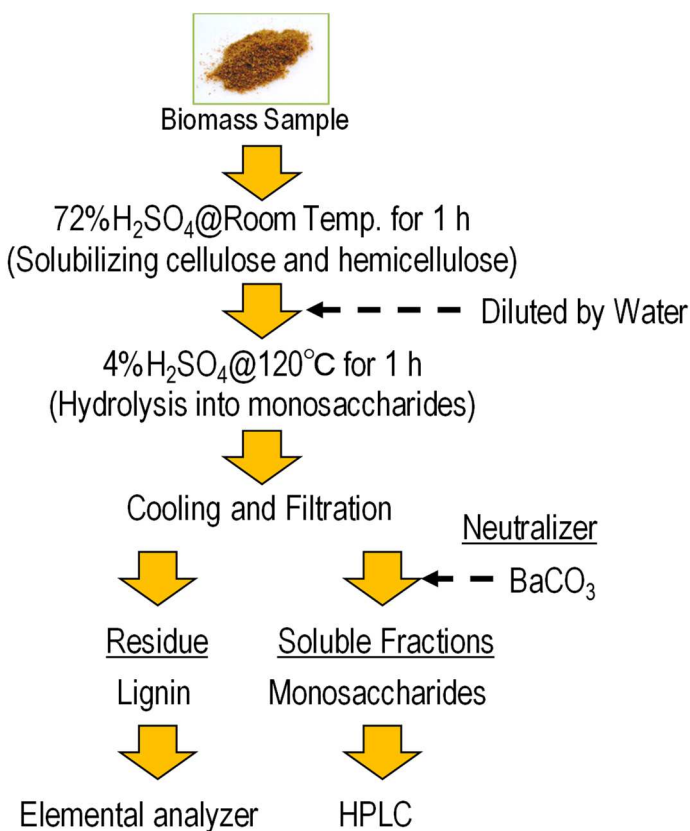


Fig. 2-4 Py-GC/MS の概略図

2.3. 結果と考察

—2.3.1. 反応温度/時間の影響—

【反応温度の影響】

溶媒の相状態を確認するため、H₂O/BuOH = 4 (mol/mol) として、室温から 300℃まで昇温し、50℃ごとに溶媒の相状態を観察した。各写真を Fig. 2-5 にそれぞれ示す。H₂O/BuOH は室温において 2 相に分相している。その後、150℃付近から水相の体積が減少していくのが観察された。そして 250℃程度までは分相状態が保たれ、300℃では均一相となることがわかった。これは BuOH の臨界点は 288.2℃、4.2 MPa であるためだと考えられる。したがって、着想どおりの反応場を得るには 250℃以下で実施する必要があることがわかった。

そこでスギを原料とし、反応温度を 150-250°C、反応時間を 2 h、H₂O/BuOH 比 (H/B 比) =4 (mol/mol)、原料/溶媒=1/30 (w/w) としたときの、各反応温度における固形分、可溶分収率を、スギの組成と併せて Fig. 2-6 に示す。Fig. 2-6 より、反応温度の上昇に伴い、可溶分収率が向上していくことがわかる。一般的に、ヘミセルロースの分解が始まるのが最も早く、セルロースの分解が最も遅いことが知られており、セルロースの加水分解は 230°C 程度から開始することが報告されている[9]。一方で、スギに含まれるヘミセルロースおよびリグニンの含有量と可溶分収率を比較すると、250°Cではセルロースも分解・可溶化してしまっていることが推測される。したがって、可溶分収率の観点から、ヘミセルロースおよびリグニンを選択的に可溶化するには 200-230°C程度が適することが示唆された。

BuOH 相の分子量分布を Fig. 2-7 に示す。Fig. 2-7 をみると、反応温度が高いほど、BuOH 可溶分は低分子化されていくことがわかる。GPC 分析では、UV 検出器を使用しており、一般的に糖類は UV 吸収がないため検出されないが、リグニンは芳香族化合物であるため UV 吸収がある。そこでさらにピークの位置を確認すると、およそスギリグニン(針葉樹)の単位ユニットである、コニフェリルアルコール (MW: 180.2; Fig. 2-8) の分子量に対して倍数の位置にピークがある。また Fig. 2-9 には、200°Cおよび 230°Cにおける水相、BuOH 相の GPC クロマトグラム(横軸は分子量に換算)を示す。水相と BuOH 相のピーク面積比を考慮すると、UV 吸収のある成分はほとんどが BuOH 相に存在することが示唆される。以上より、リグニン由来分解物が BuOH 相へ選択的に可溶化していることが示唆された。

そこで次に、200°Cおよび 230°Cにおける固形分中の組成を調べた。結果を Fig. 2-10 に示す。またスギの組成も併せて示す。Fig. 2-10 から、200°Cと 230°Cどちらにおいても、選択的にヘミセルロースとリグニンが可溶化し、セルロースが固形分として残っていることがわかる。このとき、ヘミセルロース可溶化率はそれぞれ 46.3 C-mol%, 84.0 C-mol%, リグニン可溶化率はそれぞれ 54.3 C-mol%, 68.1 C-mol%であり、高温でより多くのヘミセルロース、リグニンが可溶化することが明らかとなった。

その一方で、単糖類は高温などの過酷な条件下で反応させると脱水反応による過分解を生じ、有機酸やフラン化合物を生成する。特にフラン化合物である Furfural や HMF は、プラットフォーム化合物となりうるため利用価値がある[10]。しかしこれらは重合しやすく、また重合物は BuOH 相へ抽出されてしまいやすくなることが予想され、ヘミセルロース回収率およびリグニン純度の低下の原因となる。したがって、なるべくフラン類の重合が生じない反応温度が好ましい。そこで、Fig. 2-11 に 200°Cおよび 230°Cにおけるヘミセルロース由来単糖、Xylobiose および糖過分解物である Furfural (C5 糖分解物) と HMF (C6 糖分解物) の収率をそれぞれスギ基準で示す。なお、糖類は水相中に検出されたもの、Furfural および HMF は水相、BuOH 相のそれぞれで検出されたものの合計値を示している。Fig. 2-11 からわかるように、230°Cでは単糖類の収率が低下している。さらに、Fig. 2-12 には水相を HPLC で分析した際のクロマトグラフをそれぞれ示す。200°Cでは同定ができていない成分ではあるが、2 糖類以上のオリゴ糖と推測されるピークが多数、見受けられるのに対して、

230℃ではほとんど存在しないことがわかる。したがってこれらの結果から、200℃から230℃に反応温度を上げると、糖の過分解が加速されてしまうことがわかった。一方で、200℃では Furfural や HMF の収率も 230℃に対して高い。また 200℃におけるこれらフラン化合物の 92.4%は水相に分配されている。したがって、230℃では生成したフランが重合物となってしまったと考えられる。以上の結果を踏まえると、最適な反応温度は 200℃付近であると考えられる。

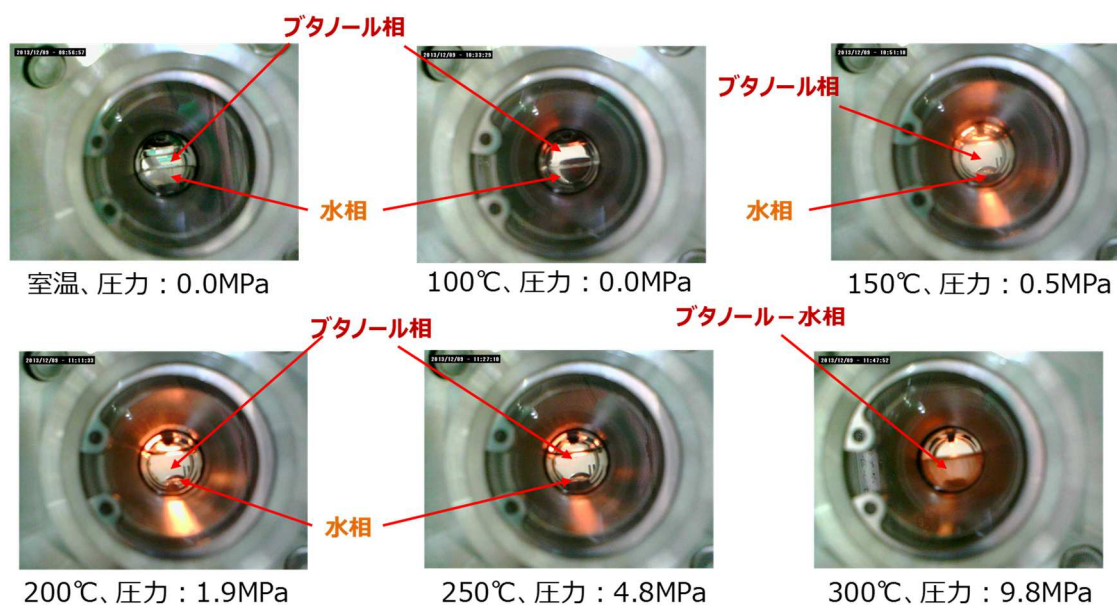


Fig. 2-5 H₂O/BuOH 溶媒相状態の観察

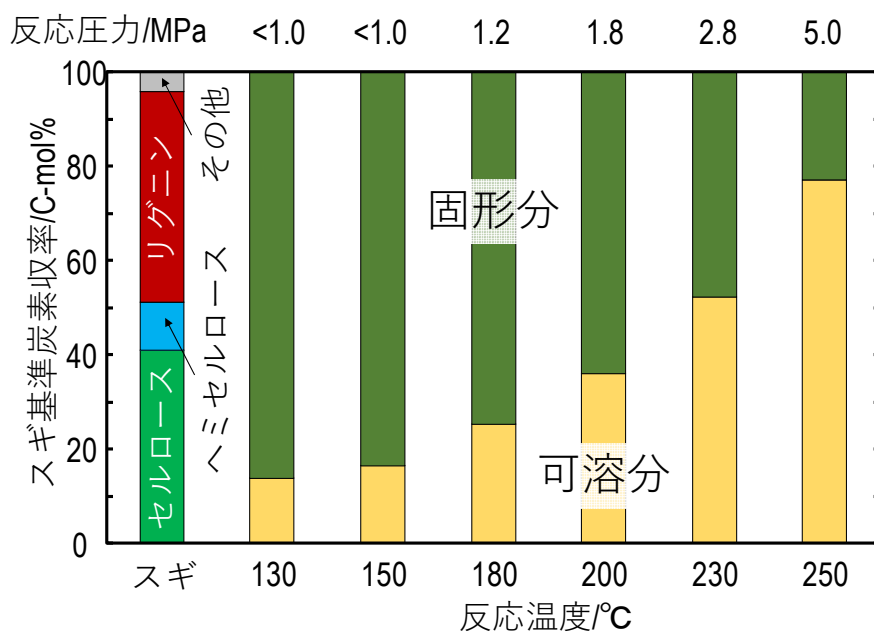


Fig. 2-6 スギ組成および各反応温度における固形分、可溶分収率

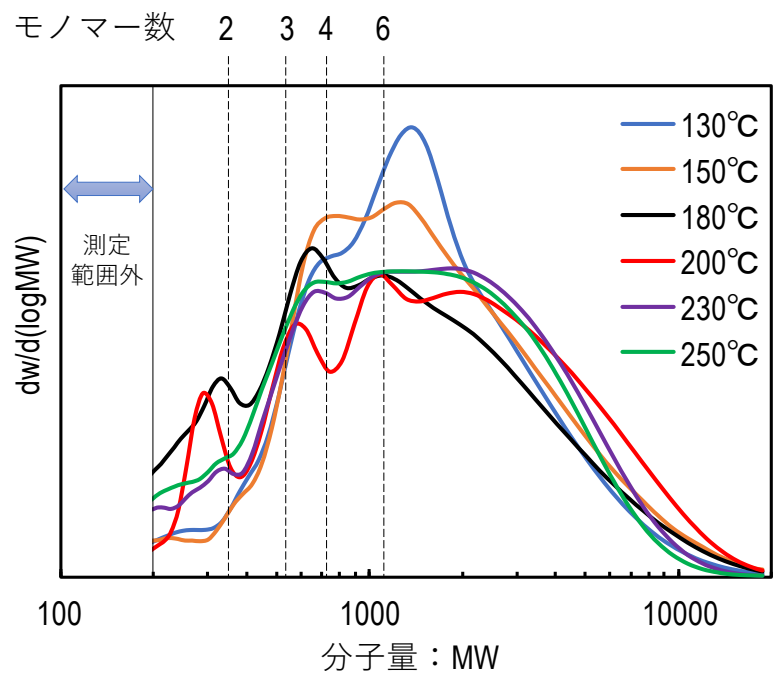


Fig. 2-7 各反応温度における BuOH 相の分子量分布

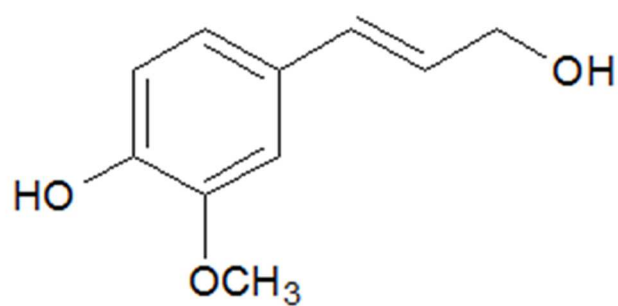


Fig. 2-8 針葉樹リグニン基本ユニットである
コニフェリルアルコールの構造式 (MW : 180.2)

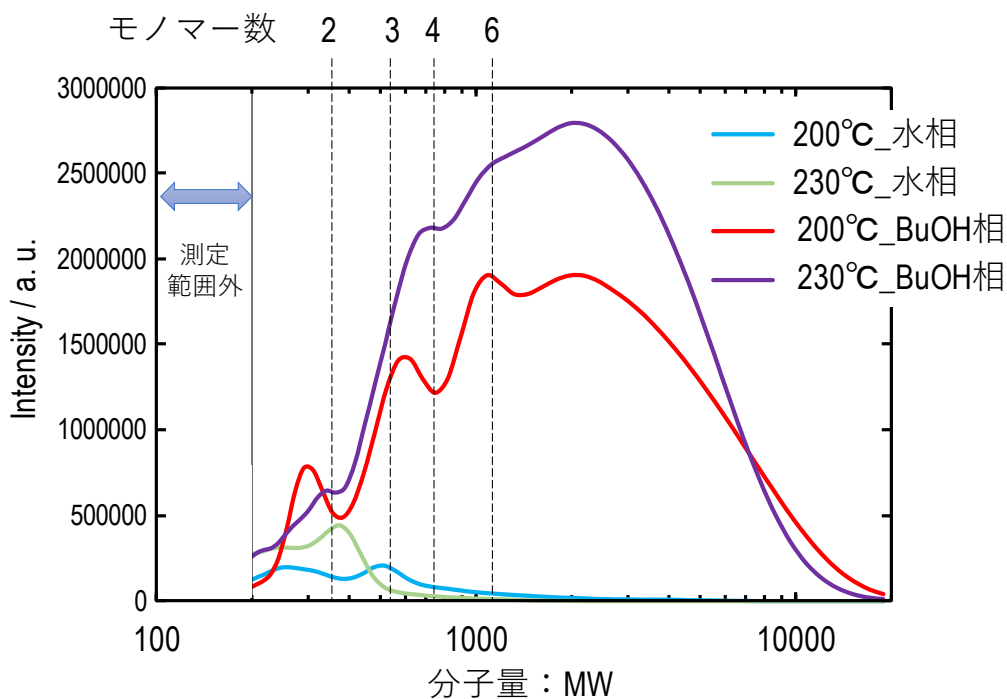


Fig. 2-9 200°Cおよび230°Cにおける水相，BuOH相のGPCクロマトグラム
(横軸は分子量に換算)

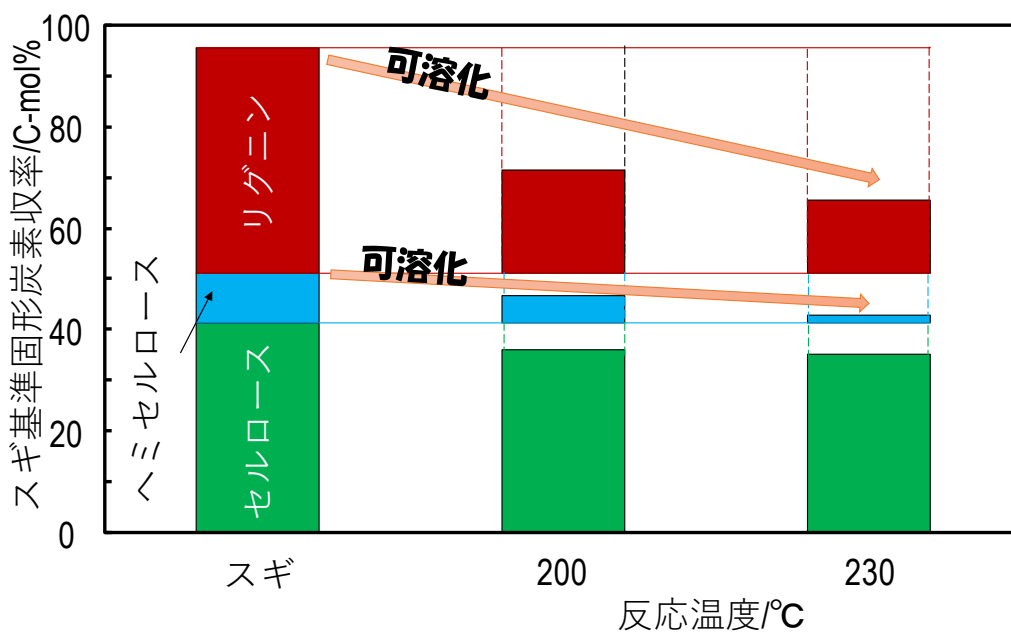


Fig. 2-10 スギ組成および200°C，230°Cにおける固形分中の各成分収率

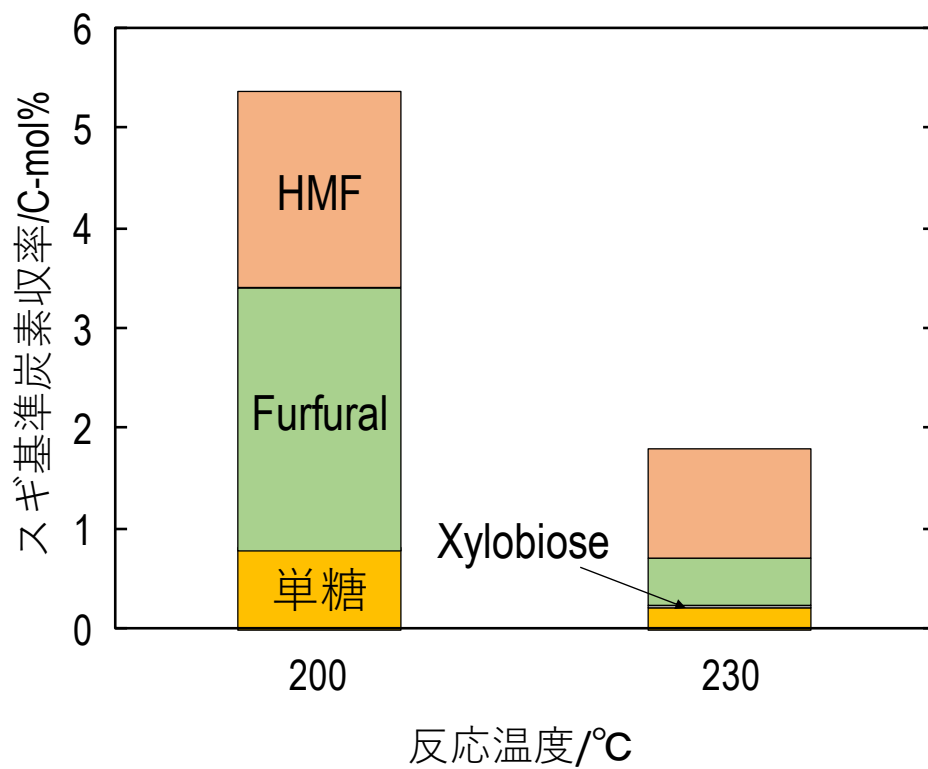


Fig. 2-11 200°Cおよび230°Cにおけるヘミセルロース由来単糖, Xylobiose, Furfural, HMF 収率

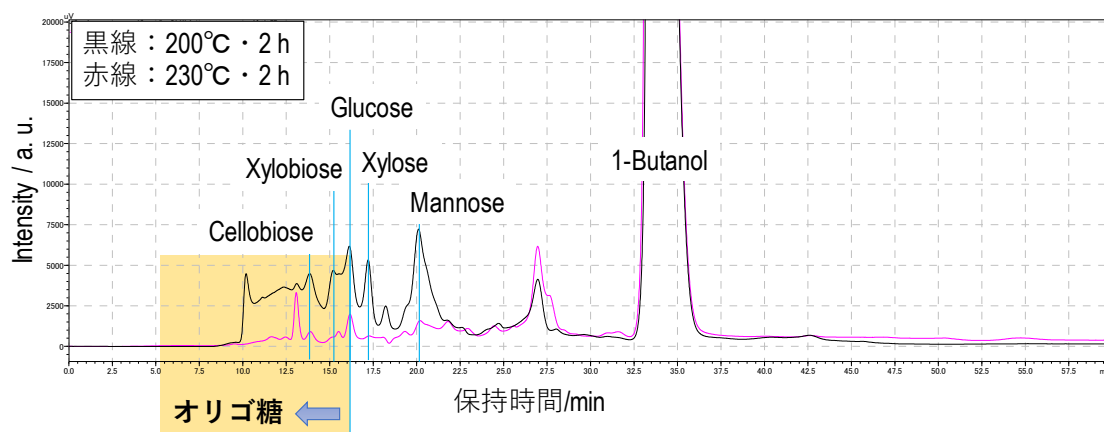


Fig. 2-12 200°Cおよび230°Cにおける水相の HPLC クロマトグラム

最適な反応温度が 200°C 程度であることがわかった。そこで次に、水相可溶分および BuOH 相可溶分に含まれる成分を詳細に分析するため、各相の溶媒を除去して得られた各濃縮物を Py-GC/MS を用いて分析した。各 Py-GC/MS クロマトグラムを Fig. 2-13 に示す。また同定された化合物のうち、代表的なものの構造式も併せて示す。Fig. 2-13 より、BuOH 相に存在するほとんどの化合物はリグニン由来、水相に存在するほとんどの化合物は糖類（ヘミセルロース）由来であることが明らかとなった。さらに Table 2-2 には Py-GC/MS より算出した、各相にて同定されたリグニン由来化合物と糖（ヘミセルロース）由来化合物の Area 比を百分率でそれぞれ示す。BuOH 相ではリグニン由来化合物が 99.9% と、ほぼリグニン由来化合物であることが示唆された。一方で、水相では糖由来化合物が 90.7% と、そのほとんどが糖由来であることが示唆された。以上から、本来の着想どおりにリグニンを BuOH 相、ヘミセルロースを水相へそれぞれ選択的に可溶化できることが立証された。

Fig. 2-14 に、原料に脱脂したスギを用いて、反応温度 200°C、反応時間 2 h としたときの生成物収率を原料組成とともに示す。リグニンは 21.9 C-mol% 可溶化したのに対して、BuOH 相可溶分の収率は 32.5 C-mol% であり、ヘミセルロースは 9.0 C-mol% 可溶化したのに対して、水相可溶分は 8.1 C-mol% であった。このことから、おおよそではあるが、定量的にリグニンとヘミセルロースをそれぞれ BuOH 相可溶分と水相可溶分として回収できることが示された。しかしながら Fig. 2-15 に示すリグニンの平均構造（BuOH 相可溶分）からは、フラン環、五員環骨格が検出されたため、BuOH 相（リグニン）に対して若干のヘミセルロース等（グルコースも含む）の混入も示唆される。

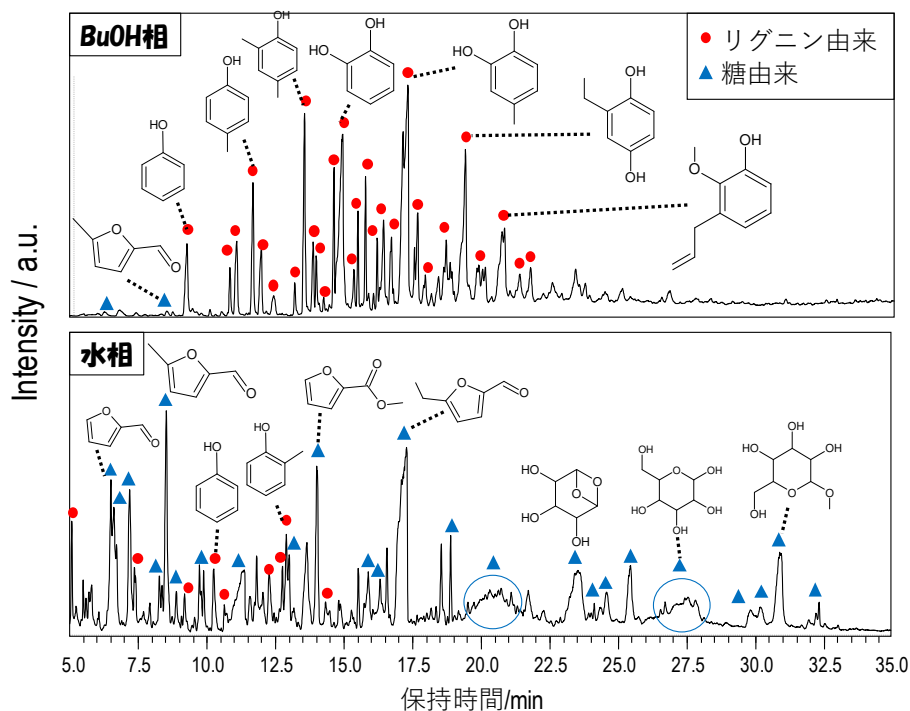


Fig. 2-13 200°Cにおける水相および BuOH 相可溶分の Py-GC/MS クロマトグラム

Table 2-2 Py-GC/MS 同定化合物から算出した水相および BuOH 相可溶分中の
リグニン由来/糖由来化合物の比率

フラクション	リグニン由来/%	糖由来/%
BuOH相可溶分	99.9	0.1
水相可溶分	9.3	90.7

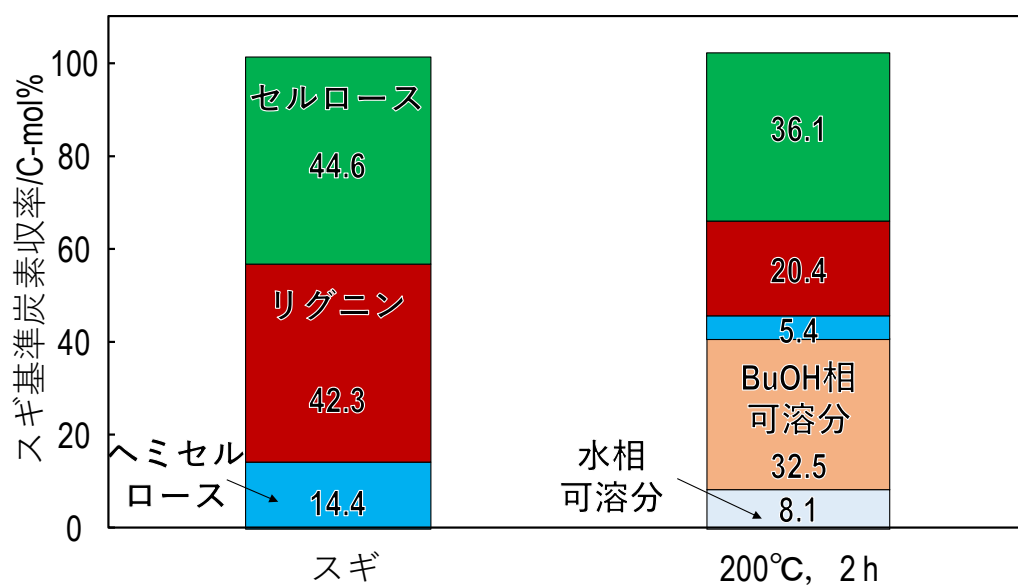


Fig. 2-14 脱脂スギ組成および 200°C・2 h における生成物収率

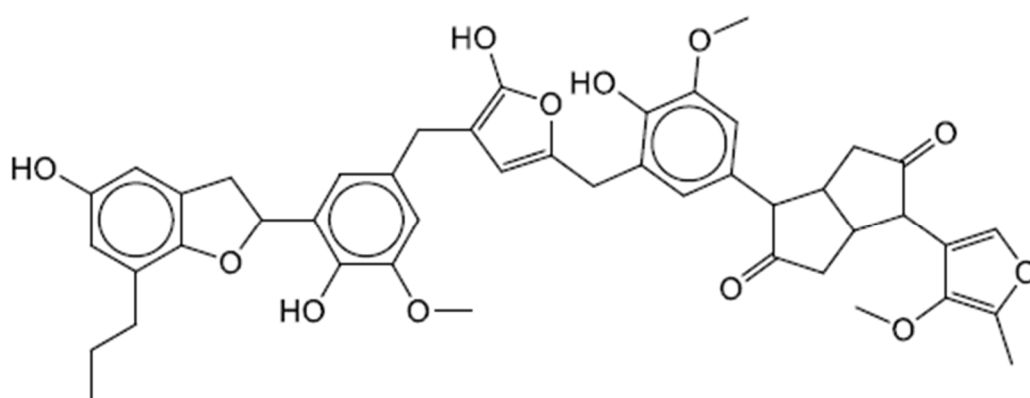


Fig. 2-15 H₂O/BuOH 法により回収されたリグニンの平均分子構造

【反応時間の影響】

反応温度を 200°C として、反応時間 0-24 h のときの固形分中の各成分収率を Fig. 2-16 に示す。なお、反応時間が 0 h とは、反応器内部の温度が目的の反応温度に達したときに反応を終了させた場合を指す。また併せて、リグニンの可溶化率もそれぞれ示す。Fig. 2-16 より、リグニンおよびヘミセルロースは反応時間の経過に伴い、可溶化が進行することがわかる。その一方で、セルロースはほぼ可溶化せずに、一定の収率となった。さらに Fig. 2-17 には、ヘミセルロース由来単糖および Furfural, HMF (C6 糖分解物) の収率をそれぞれ示す。なお、ここでは Furfural と HMF は水相/BuOH 相で分けて記載している。これより、反応時間の経過に伴い、単糖収率は減少し、過分解物の収率が増加する。一方でこれらのフラン化合物はほぼ水相へ抽出される。また Fig. 2-18 には水相の HPLC クロマトグラムを示す。これより、反応時間の経過に伴い、オリゴ糖が単糖へ分解し、さらに単糖が過分解していくことが示唆される。以上より、ヘミセルロースはそのほとんどが Furfural および HMF として水相に回収できることがわかった。このことから、速度論の観点から、リグニンとヘミセルロースは固形セルロースと分離できることが示された。

次に Fig. 2-16 中のリグニン可溶化率に着目すると、反応時間 8 h と 24 h でそれぞれ 69.7 C-mo%, 69.9 C-mol% となり、8 h 以降はほとんどリグニンの可溶化が進行しないことがわかる。この要因としては以下の 2 点が推測できる。①2 相系オルガノソルブでは分解が困難な炭素-炭素結合(縮合型結合)をもつリグニンの割合がスギリグニンでは 30% あり、②可溶化反応の進行と同時にリグニンの再重合反応も開始し、反応速度的に平衡状態(すなわち平衡転化率)となるのがリグニン可溶化率 70 C-mol% 付近である。この点を考察するため、針葉樹の構造について説明を述べる。スギのような針葉樹は、Fig. 2-19 のように、断面がハニカム形をした仮道管と呼ばれる水分が通る管で構成されている[11]。仮道管の壁部分がいわゆる細胞壁となっており、細胞壁はいくつかの層で構成されている(Fig. 2-19 では単一層として表現)。細胞壁の厚さは早材で 1-3 μm 、晩材で 3-7 μm 程度といわれている。さらに細胞壁と細胞壁の間には細胞間層と呼ばれる層が存在する。細胞壁と細胞間層ではリグニンの堆積の仕方、分布が異なることが知られており、細胞間層ではリグニンの濃度が高く、また縮合型(炭素-炭素結合)リグニンの割合が多い。しかし細胞壁の方が細胞間層よりも厚いため、針葉樹に含まれるリグニンの割合としては、細胞壁:細胞間層=70-80%:30-20%と報告されている[12]。したがって、可溶化率が 70 C-mol% 程度で頭打ちとなる理由は①であると考えられる。さらに再重合反応では C-C 結合が形成されることから、2 相系オルガノソルブ法では再重合反応は抑制されていることが示唆される。以上より、2 相系オルガノソルブ法において無触媒の場合は、非縮合型リグニンを効率的に分解・可溶化できることが示唆された。

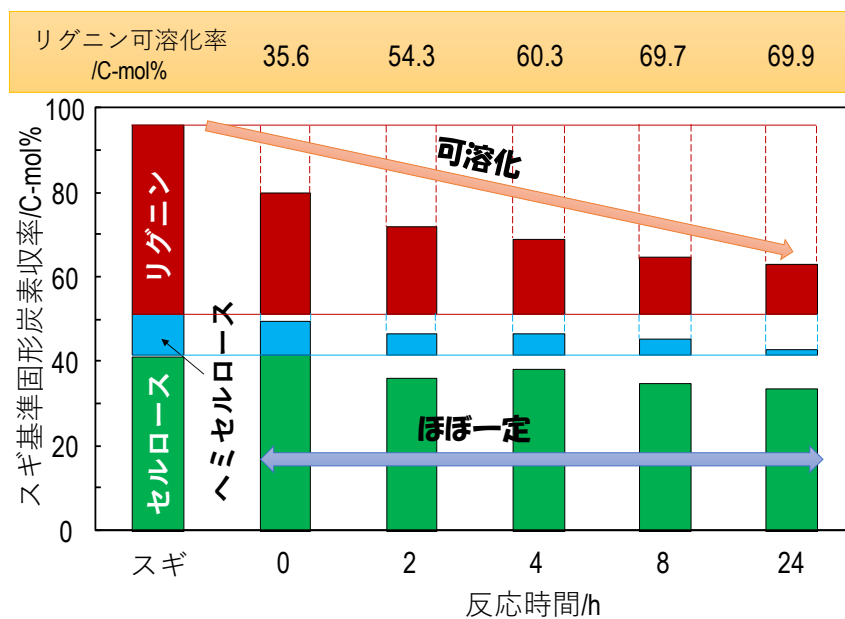


Fig. 2-16 反応温度 200°Cとしたときの固形分中の各成分収率に対する反応時間の影響

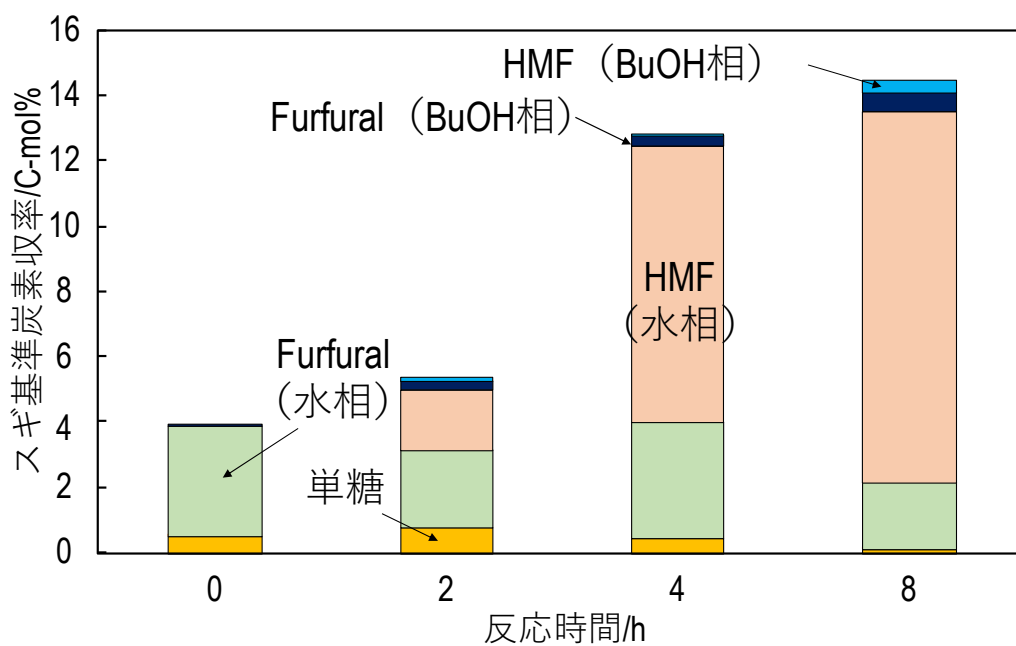


Fig. 2-17 各反応時間における単糖（ヘミセルロース由来）、Furfural および HMF 収率

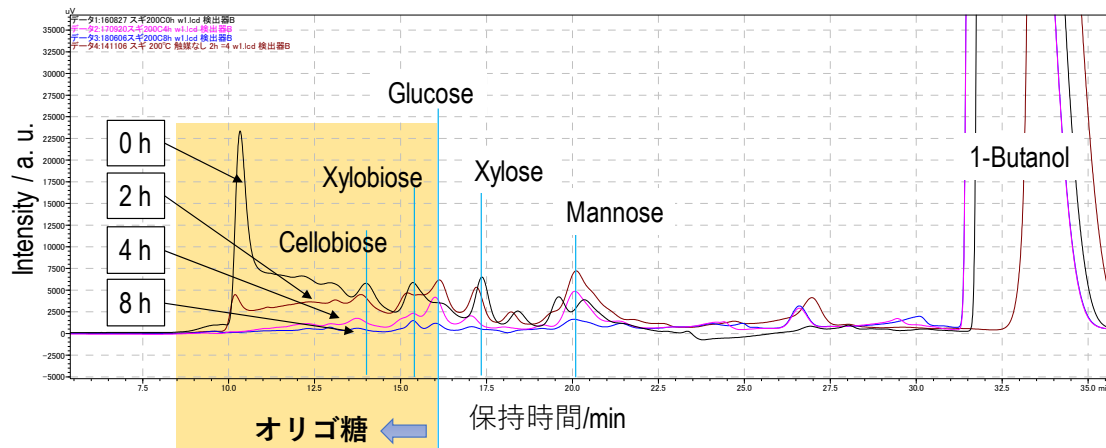


Fig. 2-18 各反応時間における水相の HPLC クロマトグラム

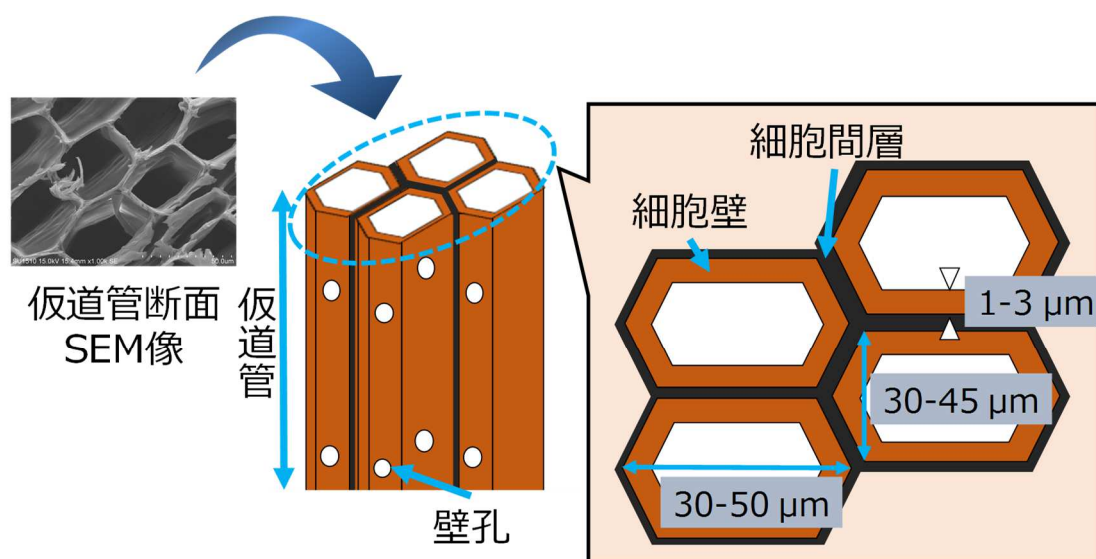


Fig. 2-19 針葉樹の構造の模式図

ー2.3.2. 反応圧力の影響ー

反応温度 200°C, 反応時間 2 h, H/B=1 or 4 (mol/mol) として, 反応圧力の影響を検討した. まず, Fig. 2-20 に 200°Cにおける H₂O/BuOH 系の相図を示す. なお, 相図はプロセスシミュレーター (PROII ; Schneider Electric Software, LLC.) を用いて算出した. Fig. 2-20 上に示したプロットが実施した実験条件である. またオレンジの領域は液相が分相, すなわち 2 相に分かれる溶媒組成である. さらに Fig. 2-21 には, このときに得られたリグニ

ンおよびヘミセルロースの可溶化率を、それぞれの溶媒の相状態に対してプロットしたグラフを示す。まず、Fig. 2-20 からわかるように、本検討の条件下では溶媒は“気相状態”、“気相+液相状態”、“液相状態”の 3 形態を示すと考えられる。そこで Fig. 2-21 をみると、 $H/B=1$ のときは、溶媒の相状態に依らず、双方ともにあまり大きな可溶化率の変化はない。リグニン可溶化率に大きな変化がないのは、 $H/B=1$ (mol/mol) は液相が 1 相系であるため、生成したリグニン分解物が同じ相に留まった結果、固形リグニンへの再重合反応を抑制できないからだと考えられる。一方で、ヘミセルロース可溶化率に変化がない理由としては、そもそも H_2O 濃度が低いことに加え、リグニンとヘミセルロースが部分的に共有結合をもつことの影響も考えられる[13]。すなわち、リグニンの分解・可溶化率が低いため、ヘミセルロースの分解・可溶化も制限されてしまったと考えられる。これらとは対照的に $H/B=4$ (mol/mol) では、液相が生成するとリグニンおよびヘミセルロースの可溶化率が向上することが明らかとなった。リグニンの可溶化率が向上した要因には次の 3 点が考えられる。溶媒に液相が生成することで、①加水分解速度が向上した、②溶媒の溶解性が向上した（気相ではリグニン分解物がバルク相への拡散/溶解過程が制限されやすい）、③2 相系ではリグニン分解物が逐次的に BuOH 相へと抽出され、再重合反応が抑制されたことの 3 点が考えられる。液相状態で 1 相系 ($H/B=1$) と比較したとき、2 相系ではリグニン可溶化率が向上することから、③は妥当といえる。一方でヘミセルロースの可溶化率が向上した要因としては、上記①に加え、④リグニンの可溶化率が向上したことも考えられる。後者はヘミセルロースとリグニンに部分的に共有結合があることから、妥当と考えられる。そこで、①、②についてさらに議論するため、次に同位体効果を調べた。

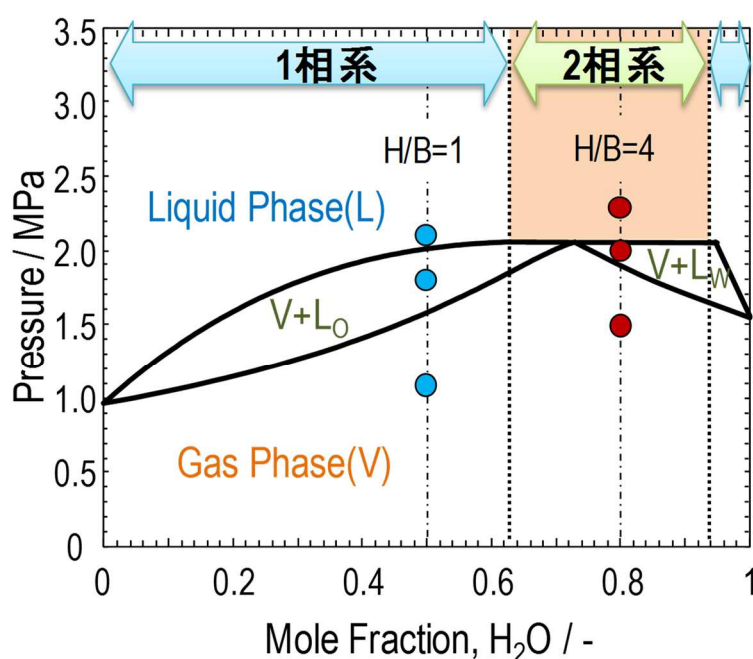


Fig. 2-20 $200^\circ C$ における $H_2O/BuOH$ 系の相図 (PROII により算出)

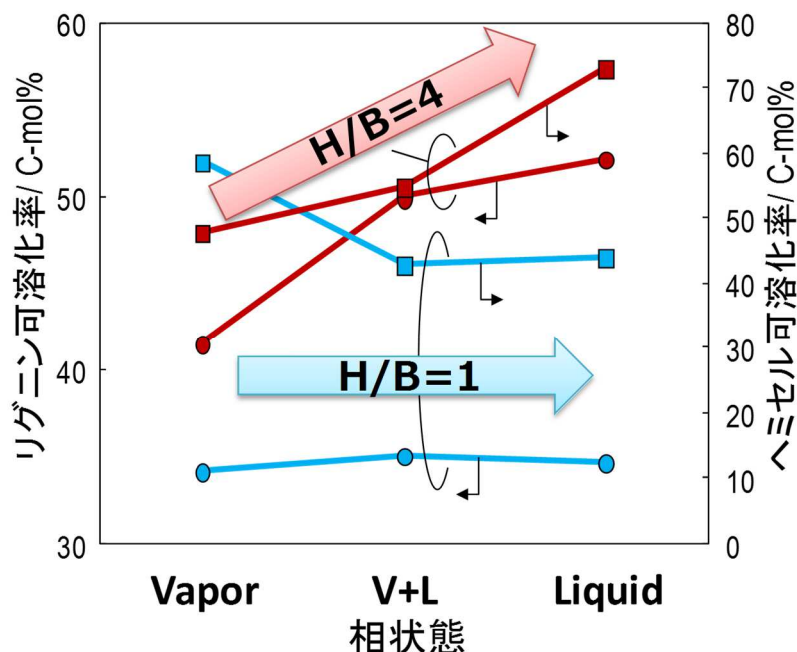


Fig. 2-21 H/B=1 および 4 (mol/mol) のときの各相状態におけるリグニン、ヘミセルロース可溶化率

—2.3.3. 同位体効果の影響—

スギを $200^{\circ}\text{C} \cdot 2\text{h} \cdot \text{H/B}=4$ (mol/mol) で得られたリグニン (BuOH 可溶分) の 2D-NMR を Fig. 2-22 に示す (反応圧力 1.8 MPa 程度). スペクトルをみると, β -O-4 結合に帰属されるピークがほぼ検出されなかった (帰属は[14]を参照). よって, $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 法によるリグニンの分解は, β -O-4 結合 (リグニンに含まれる結合種のうちおよそ 50% を占める) の加水分解が主であると考えた. オルガノソルブ法では, リグニンの β -O-4 結合の加水分解は Fig. 2-23 に示すような加水分解反応で進行すると考えられる[15]. そこでリグニン二量体モデル物質として, Guaiacylglycerol- β -Guaiacyl Ether (G- β -G) を用いて, $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 溶媒あるいは $\text{D}_2\text{O}/\text{BuOD}$ 溶媒により反応をさせた. G- β -G は加水分解によりグアイアコールを生じるため, その収率をみることで加水分解の度合いがわかる. Fig. 2-24 にグアイアコール収率を示す. これより, 重水素化溶媒ではグアイアコール収率が減少することがわかった. したがって, β -O-4 結合の加水分解では同位体効果が観測されることが示唆された. そこで次に, スギに対して同様の反応を実施し, 固形分中の各成分収率を確かめた. 結果を Fig. 2-25 に示す. これより, リグニンの可溶化率には大きな変化はなく, 同位体効果は観測されなかった. 一方で, ヘミセルロースの可溶化率は若干減少し, 同位体効果が観測された. これはグルコースおよびマンノースの可溶化率が減少したことが原因であったことから, 針葉樹ヘミセルロースの主成分の 1 つである, ガラクトグルコマンナンに対して同位体効果が観測されたといえる. またキシロースの可溶化率に大きな差がなかったため, アラビノグルクロノキシランには同位体効果が観測されないこともわかった. 以上より, リグニンおよびアラビノグルクロノキシランは反応律速ではないこと, そしてガラクトグル

コマンナンは反応律速であることが示唆された。

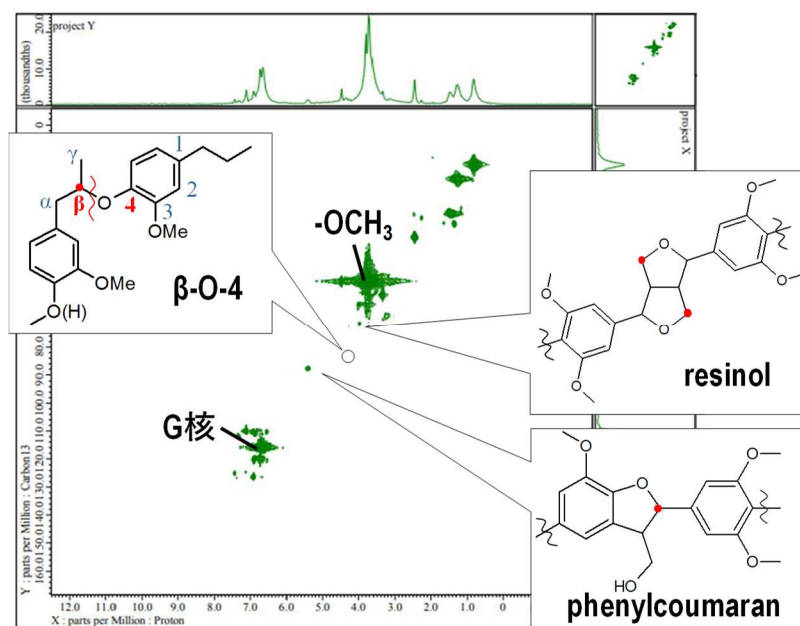


Fig. 2-22 可溶化スグリグニン (200°C・2 h, H/B=4 (mol/mol)) の 2D-NMR スペクトル

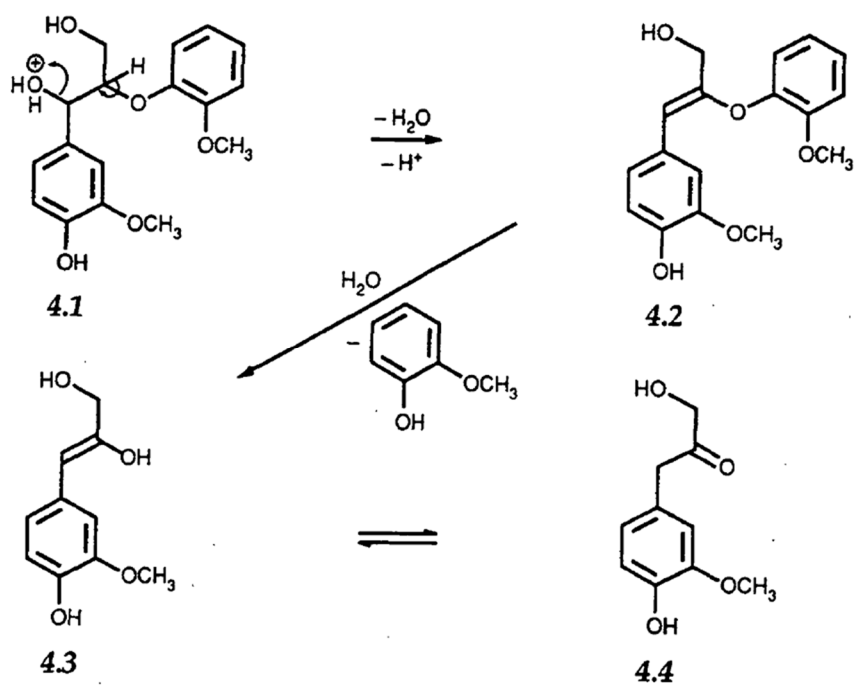


Fig. 2-23 オルガノソルブにおける β -O-4 結合の加水分解反応 ([15]より引用)

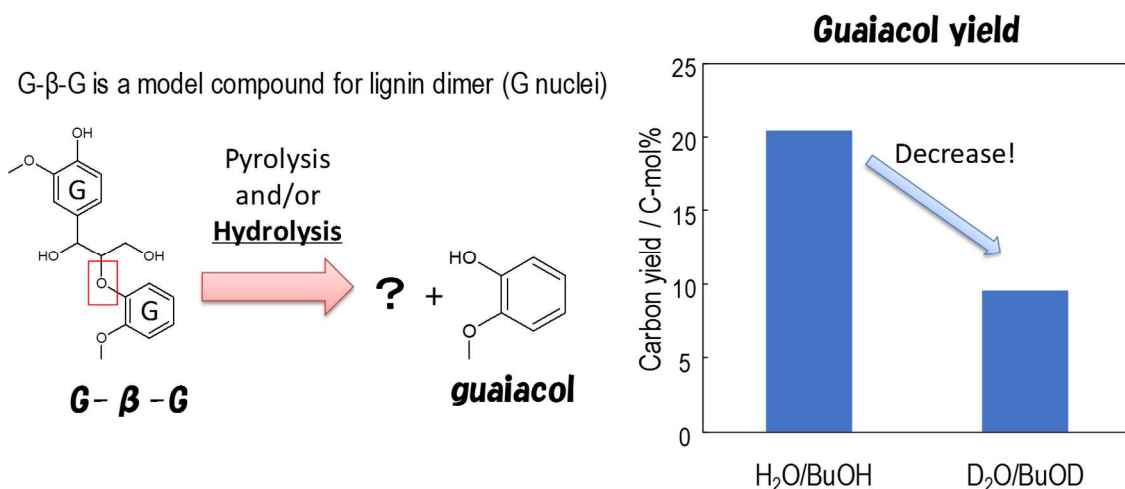


Fig. 2-24 G-β-G を原料としたときのグアイアコール収率への同位体効果

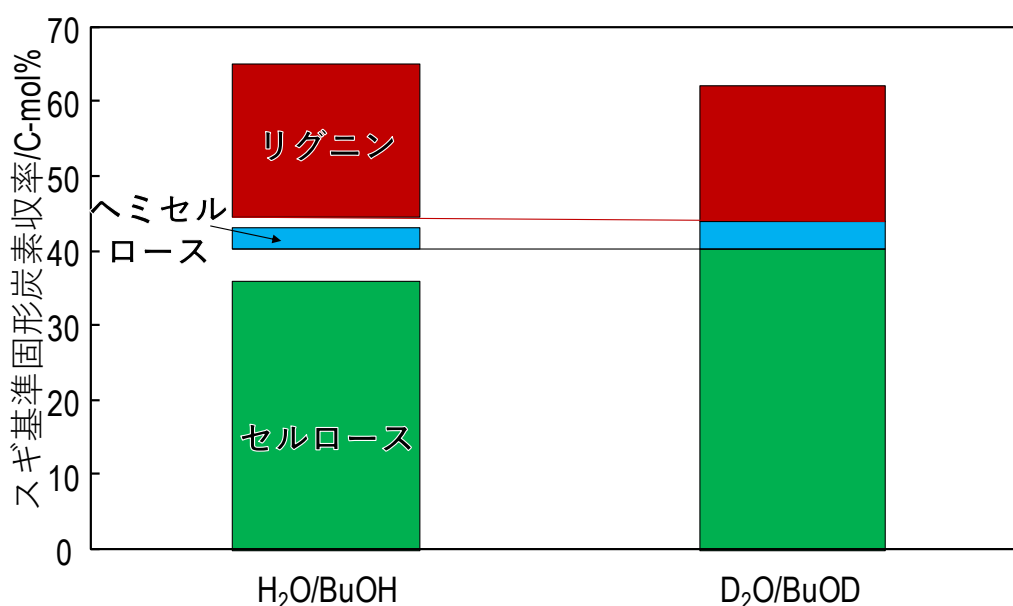


Fig. 2-25 スギを原料としたときの固形分中の各成分収率への同位体効果

—2.3.4. 溶媒組成の影響—

2.3.2 では、溶媒の相状態および液相の数が異なるとき、リグニンとヘミセルロースの可溶化挙動が異なることが明らかとなり、さらに前節では、リグニンおよびヘミセルロースの一部（アラビノグルクロノキシラン）は反応律速ではないことが示唆された。したがって、2.3.2 で述べたように、液相が生成することでリグニンの可溶化率が向上するのは、①加水分解速度が向上することではなく、②溶媒の溶解性が向上することに起因すると考えられる。また上記で述べたように液相状態の1相系と2相系を比較したとき、2相系でリグニン

の可溶化率が向上するのは②溶媒の溶解性の向上と③リグニンの再重合の抑制の双方が効いていると考えられる。そこで液相における相状態（1 相系，2 相系）の影響をさらに詳細に検討するため，液相条件下で溶媒組成を変化させ，その影響を調べた。Fig. 2-26 に 200°C における H₂O/BuOH 系の相図を，実施した実験条件（★印が新たに検討したプロット）とともに示す。さらに各溶媒組成における Hildebrand 溶解度パラメーター（SP 値）を算出した。SP 値とは，単位モル体積あたりの蒸発に必要なエネルギーをその分子の分子間力として考え，その程度が同程度であれば混合しやすいというコンセプトの指標であり[16]，SP 値が近い物質ほどよく混ざり合う。SP 値は，式 2-1 で定義される。E は分子の凝集エネルギー，V は分子のモル体積である。さらに，SP 値を分散項（ δ_d ），水素結合項（ δ_h ），分極項（ δ_p ）という 3 次元空間に拡張したのが Hansen 溶解度パラメーター（HSP 値）である[17]。こちらは実験的にも求めうるパラメーターであり，[17]に各物質について HSP 値が記載されている。また SP 値と HSP 値は式 2-2 の関係にある。そこで本検討では，HSP 値から各水相，BuOH 相の SP 値を算出した。なお，各水相，BuOH 相の組成は，プロセスシミュレーター（PROII）で算出された値（平衡組成）を用いた。25°C における SP 値をそれぞれ Table 2-3 に示す。また併せてリグニンおよびスクロース（二糖類）の SP 値も示す[17, 18]。J. Quesada らは，脱ヘミセルロースをした Almond Shell に対して，H₂O/EtOH や H₂O/Acetone といった 1 相系溶媒によるオルガノソルブ法を適用した際，リグニンの SP 値と近い SP 値を示す溶媒組成がリグニンの可溶化に最適であることを見出している[18]。したがって，リグニンの SP 値に近い溶媒組成のとき，リグニン可溶化率は最大となるはずである。そこで Table 2-2 をみると，H₂O/BuOH 溶媒が 2 相系のときは，異なる SP 値を持つ溶媒が共存できることがわかる。特に，BuOH 相は 28.4 MPa^{1/2}，水相は 41.7 MPa^{1/2} となり，それぞれリグニンとスクロースの SP 値（30.8 MPa^{1/2}，36.3 MPa^{1/2}）と近い値を示す。一方で，1 相系となる溶媒組成では，それぞれ 26.6 MPa^{1/2}（H/B=1），45.1 MPa^{1/2}（H/B=49）となり，リグニンの SP 値（=30.8 MPa^{1/2}）とは異なる。したがって以上の検討から，2 相系（分相）となる溶媒組成では，リグニンとヘミセルロースを同時に可溶化しつつ，リグニンは BuOH 相，ヘミセルロースは水相へと回収できることが推測される。一方で，1 相系となる溶媒組成のときは片方，あるいは双方を効率よく可溶化できないことが推測される。そこで Fig. 2-27 に，各溶媒組成のときのリグニンおよびヘミセルロースの可溶化率をそれぞれ示す。これより，推測したように 2 相系ではリグニンの可溶化率が向上することが明らかとなった。また H/B=1 のときは SP 値はリグニンに少し近い値をとるが，再重合の抑制が難しいことから可溶化率は低い。H/B=49 のときは，SP 値がリグニンと異なること，そして再重合も抑制できないことから本検討範囲内では，最も低い可溶化率となった。その一方で，ヘミセルロースは H₂O 濃度が増えるほど可溶化率が向上することが明らかとなった。したがって，以上の検討から，最適な溶媒組成は，リグニンとヘミセルロースを双方，可溶化できる 2 相系状態を保つ H/B=4（mol/mol）程度であることが明らかとなった。

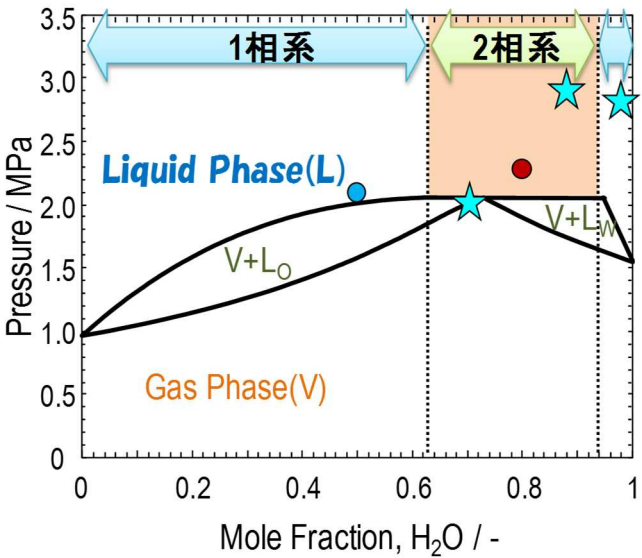


Fig. 2-26 200℃における H₂O/BuOH 系の相図 (PROII により算出)

SP値=(E/V)^{1/2}・・・式2-1

SP値=($\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$)^{1/2}・・・式2-2

Table 2-3 25℃における各組成における H₂O/BuOH 系の Hildebrand 溶解度パラメーター

	Water/1-Butanol比 [mol/mol]	δ [MPa ^{1/2}]	
		1-Butanol 相	水相
1相系	0 (1-Butanol)	23.2	-
	1	26.6	-
2相系	2.3	28.4	41.7
	4	28.4	41.7
	7.3	28.4	41.7
	49	-	45.1
	∞ (Water)	-	45.7
	Lignin	30.8	
	Sucrose	36.3	

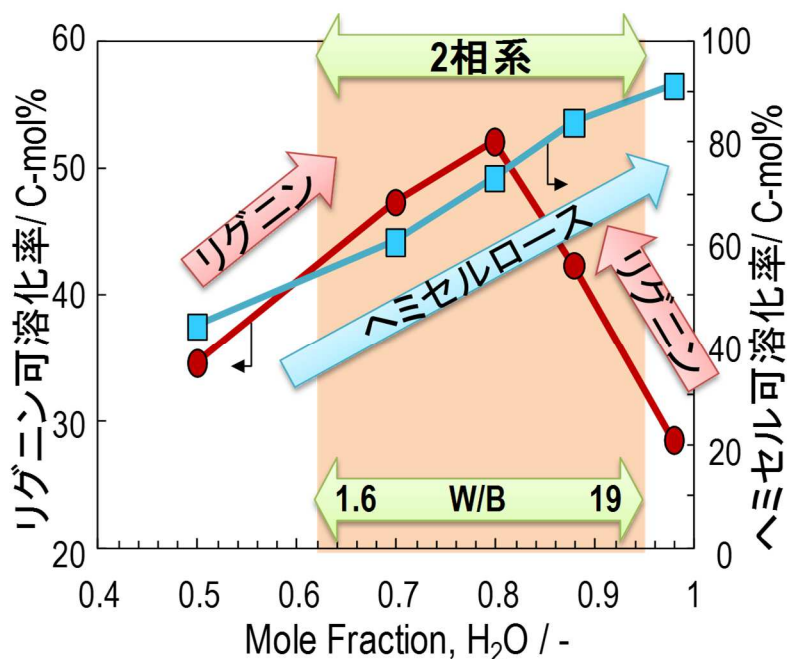


Fig. 2-27 各溶媒組成のときのリグニン，へミセルロース可溶化率

ー2.3.5. H₂O/エタノール (EtOH) 系との比較ー

これまでの検討で，H₂O/BuOH 系溶媒は，着想どおりの 2 相系反応場を設計することで水相にへミセルロース，BuOH 相にリグニンをそれぞれ可溶化・回収し，固形セルロースを得られることを示した．ここでは，従来のオルガノソルブ溶媒である H₂O/EtOH 系についても検討し，2 相系溶媒である H₂O/BuOH 系との比較を行った．溶媒組成は H₂O/EtOH = 1 (mol/mol) とした[18]．Fig. 2-28 には，反応温度 200°C，反応時間 2 h における H₂O/EtOH 系の相図を示す．なお，プロットは本検討における実験条件である．また Fig. 2-29 には，液相状態におけるへミセルロースおよびリグニンの可溶化率および溶媒の SP 値を，H₂O/BuOH 系 (H/B=4 (mol/mol)) の結果と併せてそれぞれ示す．Fig. 2-28 より，本検討の条件下では溶媒は液相状態であることがわかる．それを踏まえて Fig. 2-29 をみると，溶媒の SP 値は H₂O/EtOH 系 (=4 (mol/mol)) と H₂O/BuOH 系の BuOH 相で，リグニンの SP 値と同程度になることがわかる．それにも関わらず，H₂O/BuOH 系 (=4 (mol/mol)) の方がリグニンの可溶化率が高くなることが明らかとなった．これは，液相が 1 相系と 2 相系で異なることが原因と考えられ，2.3.4 でも述べたように 2 相系ではリグニンの再重合が抑制されるためだと考えられる．一方で，へミセルロースの可溶化率は H₂O/EtOH 系で 20 C-mol%程度であったが，H₂O/BuOH 系では 73 C-mol%と高くなることが明らかとなった．これは，リグニンの SP 値に合わせて溶媒組成を決定してしまうと，へミセルロースの分解に対しては H₂O 濃度が低くなりすぎてしまうためだと考えられる．以上より，Fig. 2-30 に示すように，1 相系ではリグニンとへミセルロースを効率よく，同時に可溶化することが困

難であるといえるが、2相系では双方を効率よく同時に可溶化できることがわかった。以上より、1相系に対して2相系の方がリグニンとヘミセルロースの同時可溶化・回収という点で優位であることが示された。

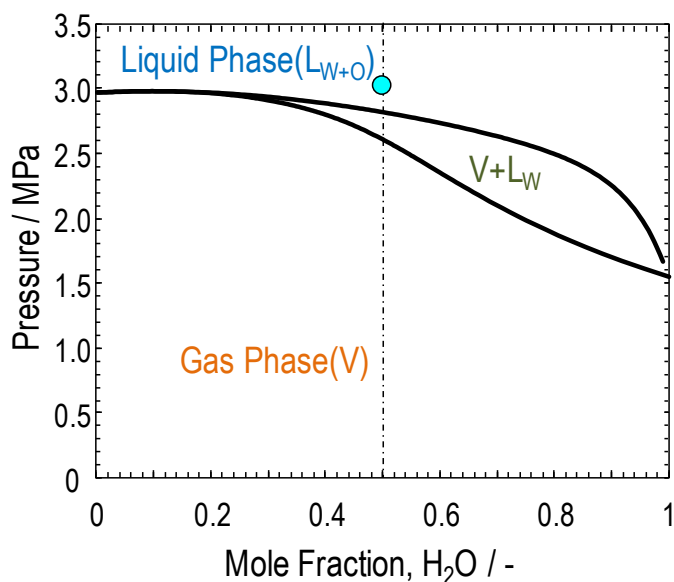


Fig. 2-28 200°Cにおける H₂O/EtOH 系の相図 (PROII により算出)

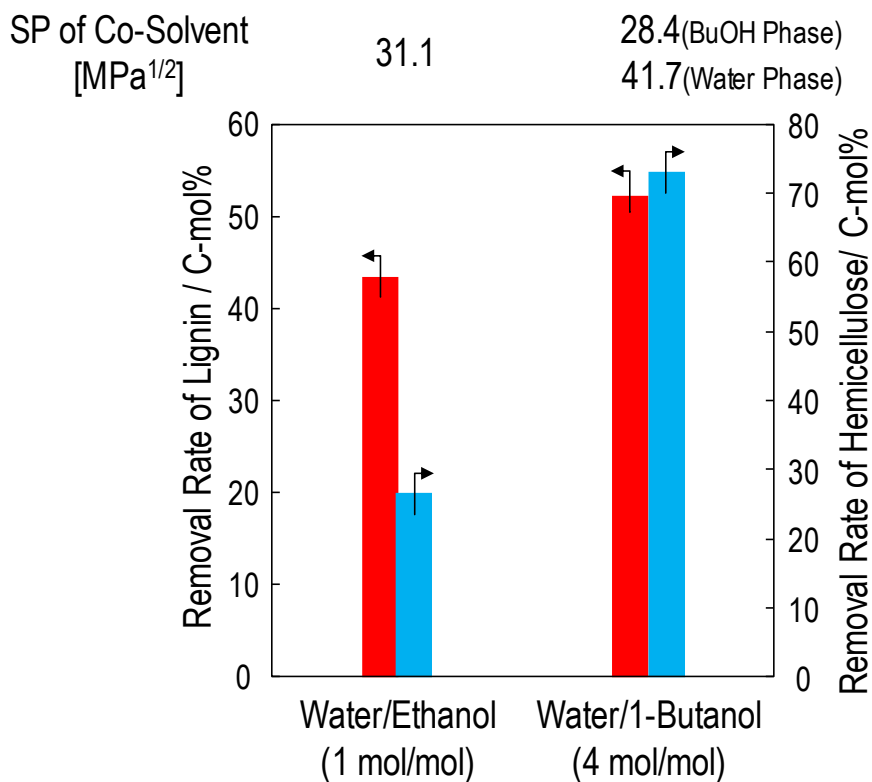


Fig. 2-29 H₂O/EtOH 系および H₂O/BuOH 系における
リグニン、ヘミセルロース可溶化率

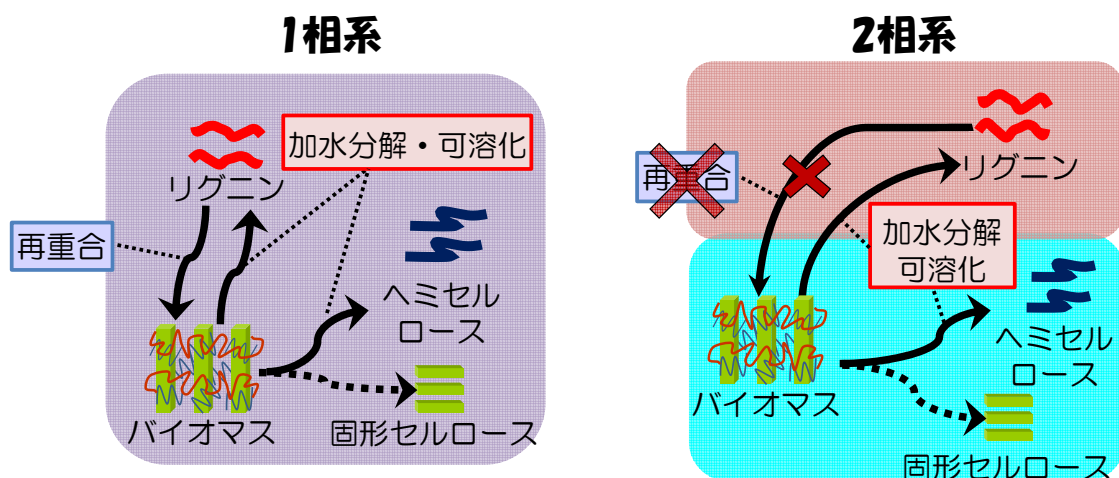


Fig. 2-30 1相系, 2相系オルガノソルブ法の違い

—2.3.6. 多種バイオマスへの適用—

これまでの検討から、 $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 系を用いるオルガノソルブ法により、ヘミセルロース、リグニン、セルロースの同時分離が可能であることが見出された。そこで、スギ以外のバイオマス種に対しても適用可能かどうかを検討した。反応温度は 200°C 、反応時間 2 h、 $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}=4$ (mol/mol) とした。原料にはスギの他にヒノキ、ポプラ、ヤナギ、バガスを用いた。Fig. 2-31 に各バイオマスに対する反応前後での固形分中における各成分収率をそれぞれ示す。なお、その他とは不明分（抽出物など）のことを指す。これより、リグニン、ヘミセルロースの可溶化率の容易さは、広葉樹、草本>針葉樹であることがわかった。これは一般的にリグニンの含有量と構造の違いに起因するといわれている。またヘミセルロースについても、同様に重合度などの構造の違いが要因であると考えられる。一方で、水相中のヘミセルロース由来単糖と Xylobiose, Furfural, HMF 収率（可溶化セルロース+ヘミセルロース基準）を Fig. 2-32 に示す。これより、可溶化した多糖類（主にヘミセルロース）はスギ、バガスでは 40-46%、ポプラでは 80%、ヒノキ、ヤナギではほぼ 100%の収率で、Furfural と HMF として水相に回収できることが明らかとなった。スギ、バガスで Furfural, HMF 収率が低いのは、オリゴ糖としても一部、糖が回収されるためだと考えられる。以上より、どのバイオマス種に対してもリグニン、ヘミセルロースを同時に可溶化することが可能であることが明らかとなった。また Fig. 2-33 には反応前後における固形セルロースの XRD パターンを示す。これより、反応前後でセルロースの結晶構造に変化はなく、また結晶性も試薬セルロースと比較して低い。その結果を踏まえて、反応前後でのバガスあるいはバガス由来固形セルロースに対して酵素による糖化試験を実施したところ、反応前と比較して 3 倍以上の糖化率が得られた。この結果より、 $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 溶媒による 2 相系オルガノソルブ法は、酵素糖化の前処理としても有効であることが明らかとなった。

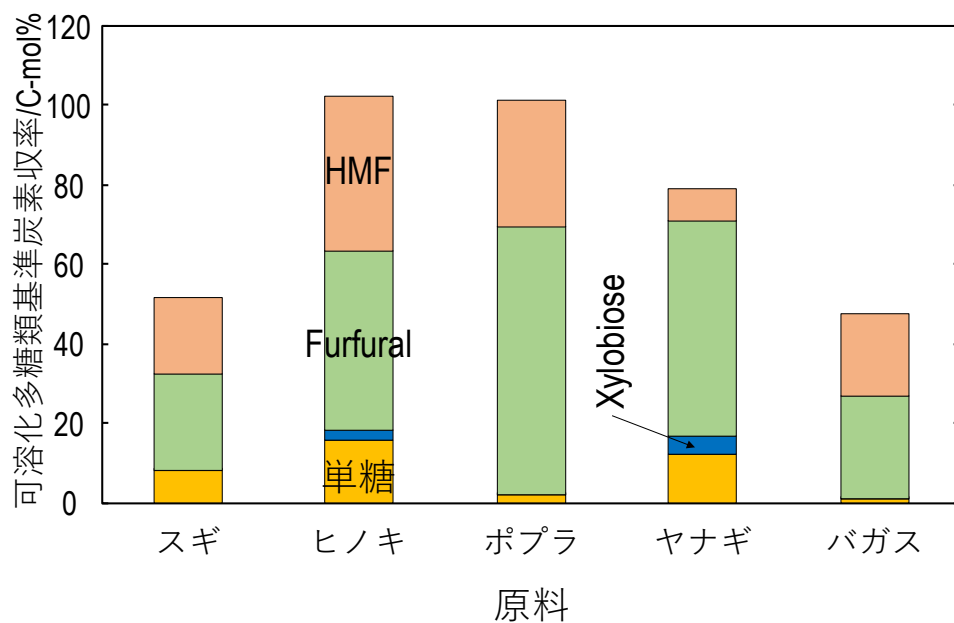
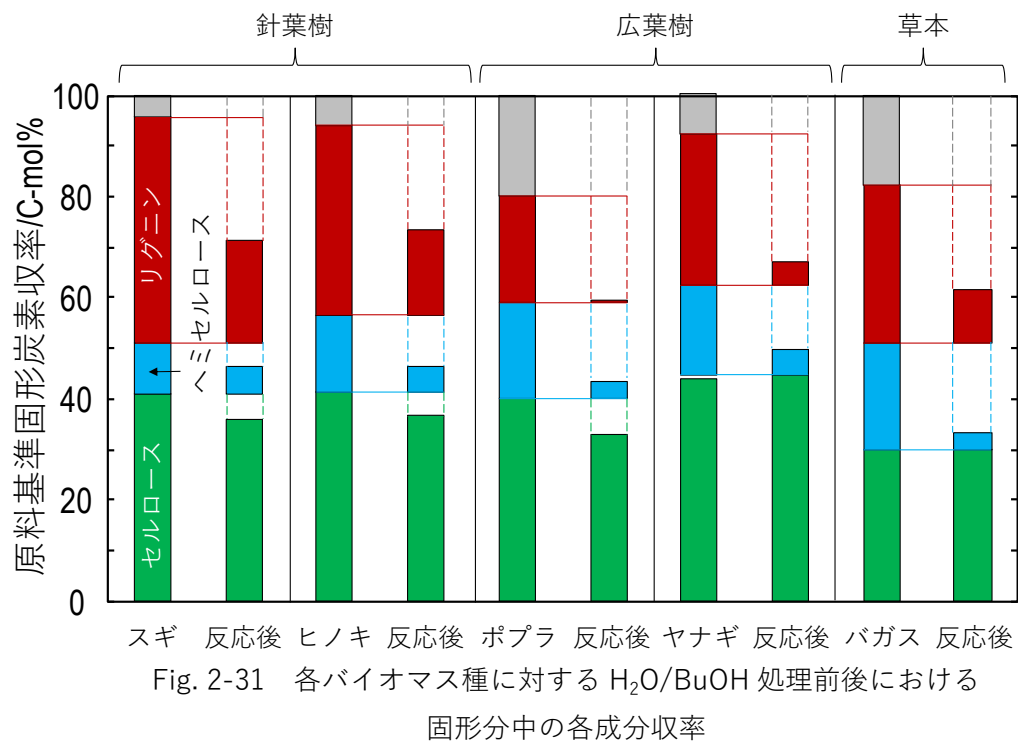


Fig. 2-32 各バイオマス種に対する水相中のヘミセルロース由来単糖, Xylobiose, Furfural, HMF 収率

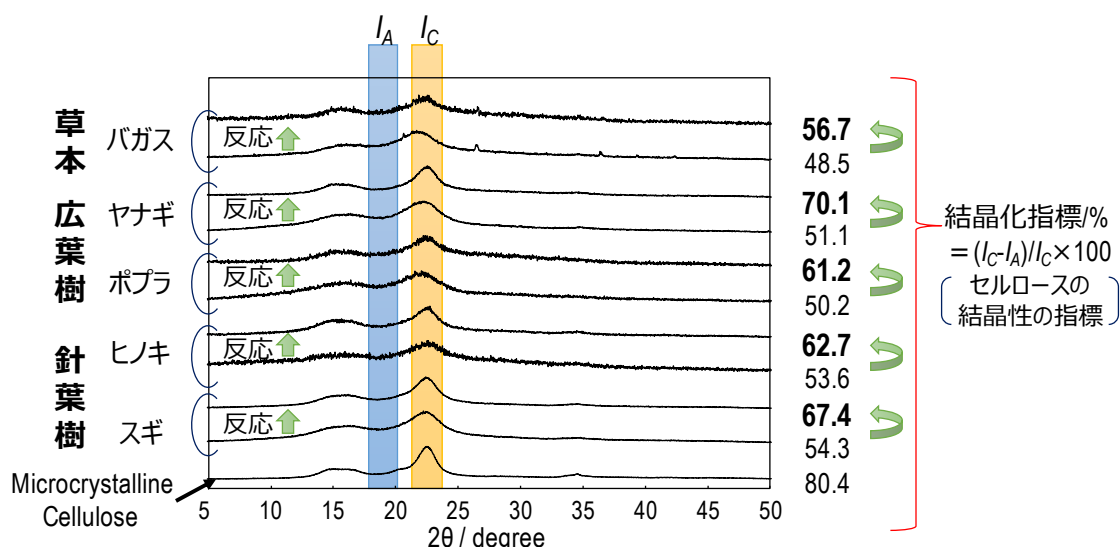


Fig. 2-33 各反応前後での固形セルロースの XRD パターンと結晶化指標

2.4. 結言

本章では、はじめにスギを原料として“反応温度”、“反応時間”、“反応圧力（溶媒の相状態）”、“同位体効果”、“溶媒組成”、“H₂O/EtOH 系との比較”の検討を実施し、スギに含まれるリグニン、ヘミセルロース、セルロースの可溶化率や回収、またリグニンへの構造などを与える影響を検討した。また最後に、“スギ以外のバイオマス種”を原料として H₂O/BuOH 法を適用した。これらについて得られた知見を以下に総括する。

- ・ 反応温度は 200℃程度が最適であった。それ以下の反応温度では、リグニン、ヘミセルロースの可溶化が進行せず、一方で 230℃以上になるとセルロースの可溶化が進行すること、またヘミセルロース由来糖の過分解物（Furfural, HMF）の重合などにより、ヘミセルロースの回収率が低下することが懸念された。
- ・ H₂O/BuOH 溶媒によるオルガノソルブ法では、スギに含まれるリグニンのうち 70%程度までが、可溶化できることが明らかとなった。
- ・ 反応温度を 200℃で行うことで、リグニンを BuOH 相可溶分、ヘミセルロースを水相可溶分、セルロースを固形分として、おおよそ定量的に分離・回収が可能であることが明らかとなった。
- ・ リグニンの平均分子構造解析より、BuOH 相へのヘミセルロース由来骨格（フラン骨格）の混入が示唆された。
- ・ リグニンおよび針葉樹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の可溶化には、同位体効果が観測されなかった。このことから、これらの可溶化反応は反応律速ではないことが示唆された。
- ・ 針葉樹ヘミセルロースの主成分であるガラクトグルコマンナンの可溶化には同位体効果が観測されたことから、反応律速であることが示唆された。

- ・ H₂O/BuOH 溶媒が 1 相系となる H/B=1, 49 (mol/mol) では, リグニンとヘミセルロースを同時に高収率で可溶化するのは困難であることが明らかとなった.
- ・ 2 相系となる溶媒組成では, リグニンとヘミセルロースを同時に高収率で可溶化できることが明らかとなり, 最適な溶媒組成は H/B=4 (mol/mol) 程度であることがわかった.
- ・ H₂O/BuOH 溶媒による 2 相系オルガノソルブ法を, スギ以外のバイオマス種 (ヒノキ, ポプラ, ヤナギ, バガス) に対して実施したところ, いずれのバイオマス種に対しても適用可能であることが示された.
- ・ リグニン, ヘミセルロース可溶化の容易さは, 広葉樹・草本>針葉樹であった.
- ・ バイオマス種により収率は異なるが, 可溶化した多糖類 (主にヘミセルロース) は, 水相に Furfural, HMF として回収されることが明らかとなった.
- ・ バガス由来固形セルロースに対して酵素糖化を実施したところ, 未処理と比較して 3 倍以上の糖化率が得られることから, H₂O/BuOH 法は酵素糖化の前処理としても有効であることが明らかとなった.

2.5. 参考文献

- [1] 飯塚堯介:『ウッドケミカルの技術』(普及版), シーエムシー出版, (2007) 12-13.
- [2] A. Johansson, O. Aaltonen, P. Ylinen, Organosolv Pulping – Methods and Pulp Properties, *Biomass*, 13 (1987) 45-65.
- [3] W. Fang, H. Sixta, Advanced Biorefinery based on the Fractionation of Biomass in γ -Valerolactone and Water, *ChemSusChem*, 8 (2015) 73-76.
- [4] T. Yoshikawa, T. Yagi, S. Shinohara, T. Fukunaga, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking, *Fuel Process. Technol.*, 108 (2013) 69-75.
- [5] T. Yoshikawa, S. Shinohara, T. Yagi, N. Ryumon, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, Production of phenols from lignin-derived slurry liquid using iron oxide catalyst, *Appl. Catal. B-Environ.*, 146 (2014) 289-297.
- [6] Y. Nakasaka, T. Yoshikawa, Y. Kawamata, T. Tago, S. Sato, T. Takanohashi, Y. Koyama, T. Masuda, Fractionation of Degraded Lignin by Using a Water/1-Butanol Mixture with a Solid-Acid Catalyst: A Potential Source of Phenolic Compounds, *ChemCatChem*, 9 (2017) 2875-2880.
- [7] B. Avid, S. Sato, T. Takanohashi, I. Saito, Characterization of asphaltenes from Brazilian vacuum residue using heptane toluene mixture, *Energy&Fuels*, 18 (2004) 1792-1797.
- [8] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, D. Crocker, Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass, NREL/TP-510-42618, Natural Renewable Energy Laboratory, Golden, 2008.
- [9] L. Xin, S. Saka, Hydrolysis of Japanese beech by batch and semi-flow water under subcritical temperatures and pressures, *Biomass and Bioenergy*, 34 (2010) 1089-1097.
- [10] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. L. Granados, Furfural: a renewable and

versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels, *Energy Environ. Sci.*, 9 (2016) 1144-1189.

[11] 福島和彦ら（編集）：『木質の形成 バイオマス科学への招待』，第2版，海青社（2011）307-314.

[12] B. J. Fergus, A. R. Procter, J. A. N. Scott, D. A. I. Goring, The Distribution of Lignin in Sprucewood as Determined by Ultraviolet Microscopy, *Wood Sci. Technol.*, 3 (1969) 117-138.

[13] X. Du, M. Pérez-Boada, C. Fernández, J. Rencoret, J. C. del Río, J. Jiménez-Barbero, J. Li, A. Gutiérrez, A. T. Martínez, Analysis of lignin-carbohydrate and lignin-lignin linkages after hydrolase treatment of xylan-lignin, glucomannan-lignin and glucan-lignin complexes from spruce wood, *Planta*, 239 (2014) 1079-1090.

[14] J. L. Wen, B. L. Xue, F. Xu, R. C. Sun, A. Pinkert, Unmasking the structural features and property of lignin from bamboo, *Ind. Crops Prod.*, 42 (2013) 332-343.

[15] T. J. McDonough, The Chemistry of Organosolv Delignification, *TAPPI Solvent Pulping Seminar, Boston, Massachusetts*, (1992).

[16] J. H. Hildebrand, R. L. Scott: The Solubility of Nonelectrolytes, third ed., Rheinhold, New York, (1950).

[17] C. M. Hansen (Ed.): Hansen Solubility Parameters Auser's Handbook, Second Ed., Taylor & Francus Group, LLC, (2007)

[18] J. Quesada-Medina, F. J. López-Cremades, P. Olivares-Carrillo, Organosolv extraction of lignin from hydrolyzed almond shells and application of the δ -value theory, *Bioresour. Technol.*, 101 (2010) 8252-8260.

第3章

2相系オルガノソルブ法による リグニン可溶化反応の反応工学的解析

3.1. 緒言

前章において、 $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 溶媒を用いるオルガノソルブ法は、バイオマスの成分分画に有効であることが示された。これまでオルガノソルブ法をはじめとして、その成分分画時におけるリグニン分解反応 (Delignification)、リグニン分解反応機構というものは数多く報告されてきた[1-3]。一方で、リグニンの可溶化反応速度というのはしばしば擬一次反応として解析されてきた[4-6]。その理由としては、リグニンに含まれるエーテル結合解離エネルギーが擬一次反応で得られる活性化エネルギーと同程度であることから、反応律速であると捉えられていたためである。しかしながら、溶媒分子や触媒分子 (酸やアルカリといったイオン分子など)、可溶化リグニン分子の細胞壁における物質移動などの影響も指摘されてきた[7, 8]。擬一次反応として取り扱う場合、上記のような物質移動、拡散現象は無視されている。このような背景がありながらも、オルガノソルブ法における脱リグニン反応 (可溶化反応) に対して、物質移動も考慮した反応工学的解析はほぼなされていない。そこで本章では、2相系オルガノソルブ法 ($\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 法) におけるリグニン可溶化反応 (脱リグニン反応) の速度解析を反応工学的視点から解析することで、リグニンの可溶化挙動の解明を試みた。なお、原料にはスギを用いた。

3.2. 実験方法

ー3.2.1. 2相系オルガノソルブ法 ($\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 法) ー

反応手順は 2.2.1 に順ずる。また反応条件を、Table 3-1 に示す。

Table 3-1 反応条件

原料	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	反応圧力 (MPa)	原料/溶媒比 (w/w)	$\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 比 (mol/mol)	チップサイズ
反応時間に対するリグニン可溶化率						
スギ	200	0-8	1.8程度	1/30	4	<300 μm
スギチップサイズの影響						
スギ	200	2	1.8程度	1/10	4	<300 μm 1×1×1 cm^3 1.5×1.5×1.5 cm^3

反応後、生成物は濾過により固液分離した。水相と BuOH 相はそれぞれピペットにより、分取した。固形分は、洗浄、乾燥工程は以下の 2 パターンを必要に応じて実施した。

①粉末の固形分はアセトンにより室温で 15 min、攪拌洗浄した。それを 3 回繰り返した後、一晩風乾した。ブロック状の固形分は、室温で 1 h、アセトンに浸漬→アセトンを交換する、の手順をアセトンに色が付かなくなるまで繰り返し行った。その後、一晩風乾した。翌日、各サンプルを 60°C で 3 h、真空乾燥した。

②固形分を蒸留水/アセトン (50 : 50 (v/v)) 溶液で上記と同様に攪拌洗浄した後、遠沈管に移して蒸留水を加えて振った。遠心分離してから上澄みを捨て、再度同様に蒸留水を加えて振った。この操作を蒸留水→エタノール→t-ブチルアルコールでそれぞれ 5 回実施した。その後、冷蔵庫で t-ブチルアルコールを凍結させ、凍結乾燥した。

—3.2.2. 生成物の分析方法—

【元素分析】

上記①処理後、固形分は元素分析計 (JM10; J-Science Lab Co., Ltd. or CE440; Exter Analytical) により、炭素量を算出した。

【スギ可溶化率およびリグニン可溶化率の算出】

2.2.3 に順ずる。ただし、速度解析に使用したリグニンの可溶化率 X_L は、反応時間 0 h (昇温完了時) における固形リグニンの炭素量 L_{0h} をベースとし、所定の反応時間 t h における固形リグニンの炭素量 L_{th} との差分を可溶化リグニンの炭素量として算出した。使用した式を以下に示す。なお、各固形リグニンの炭素量は 2.2.3 のバイオマス組成分析法に順ずる。ただし、木片サンプルの場合はあらかじめ Willey Mill (IKA® MF10 basic microfine grinder : IKA®-Werke GmbH & CO. KG) で粉砕してから組成分析に供した。

$$X_L = \frac{L_{0h} [\text{C} - \text{mol}] - L_{th} [\text{C} - \text{mol}]}{L_{0h} [\text{C} - \text{mol}]}$$

【細胞壁におけるリグニン分布の測定】

細胞壁におけるリグニン分布の測定は、顕微ラマン分光光度計 (NRS-5100 : Jasco Corp.) を用いて行った。測定に用いたサンプルは、反応前後での $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ 木片 (①処理後) を瞬間接着剤 (アロンアルファ®No.1 プロ用 : 東亜合成株式会社) により表面を固定化してから、ミクロトーム (Microm HM330 : GMI Inc.) で $5 \text{ } \mu\text{m}$ 薄片を切り出して調製した。その後、アセトンで瞬間接着剤を洗い流して測定に供した。またサンプルの薄片は SEM (SU1510 : Hitachi, Ltd.) によって観察した。ラマン測定は Fig. 3-1 に示したように、細胞壁を垂直に横切るよう (X 点から Z 点まで) に、 $0.85 \text{ } \mu\text{m}$ ステップで線分析を実施した。

各測定点では積算回数を 10 回, 露光時間は 5 s とし, 1500 cm^{-1} から 3300 cm^{-1} までの波数範囲を測定した. これを異なる 5 箇所を実施し, 各スペクトルは Savitsky-Golay 法によってスムージングをした. $1586\text{--}1607\text{ cm}^{-1}$ の範囲は, リグニンの芳香環由来とされるため [9], その範囲の Area をリグニン量とした. 各測定点におけるリグニン量は最も大きいピーク高さで規格化し, 分布を得た. 最終的には 5 箇所の分布の平均を算出して, 再度規格化したものをリグニン分布とした.

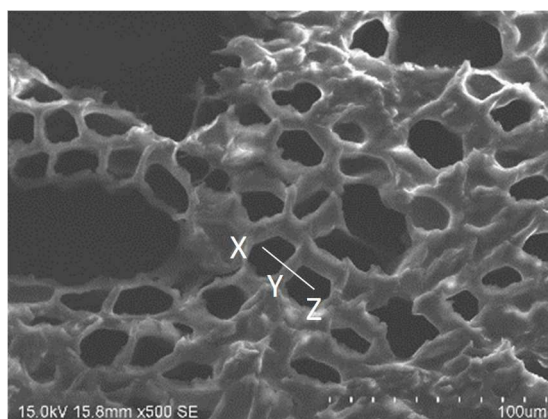


Fig. 3-1 スギ薄片の SEM 像

【窒素吸着：セルロース層の細孔径分布測定】

反応前後に得られる粉末の固形分について, 上記②処理後に窒素吸着測定 (Belsorp II - mini: Microtrac BEL Corp.) を実施した. 得られた吸着等温線は INNES 法により解析した.

【動的光散乱法：可溶化リグニン分子径分布測定】

反応時間 2 h で得られた BuOH 相を, 動的光散乱法 (Nanotrac Wave II : Microtrac BEL Corp.) によって分析し, 可溶化リグニン分子径分布を測定した.

一3.2.3. 全域反応モデル

全域反応モデルとは, 気固反応の解析によく用いられるモデルで, 固体粒子の全域で一様に反応が進行する場合に使われる (Fig. 3-2). 例えば, 反応が一次反応で進行する場合は転化率を X とすると以下の式で表せる.

$$kt = -\ln(1 - X)$$

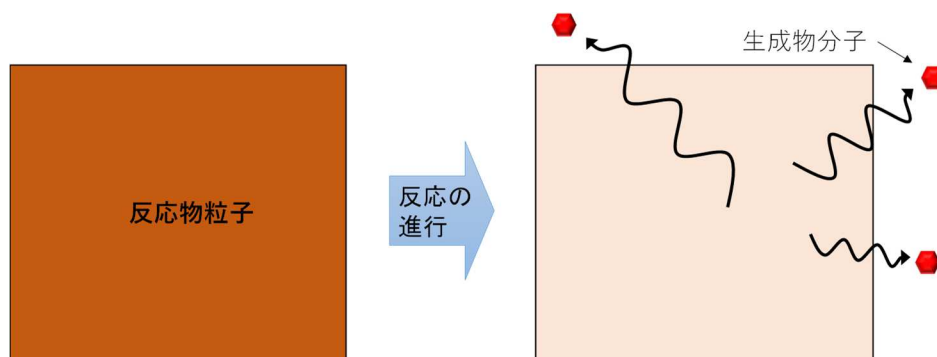


Fig. 3-2 全域反応モデルのイメージ

—3.2.4. 未反応核モデル—

未反応核モデルは気固、固液反応の解析に用いられ、簡単なモデルで反応を表現できることから反応工学的に有意なモデルのひとつである[10]. 本モデルは Fig. 3-3 に示す様に、反応物分子の“①境膜での拡散”, “②生成物層での拡散”, “③未反応核表面での反応”の3ステップを考える. また反応の進行に伴い、反応面は中心へと縮退していく. 本章では、同モデルをリグニン可溶化反応の速度解析へと適用した. しかし、物質移動抵抗の程度を考慮すると、拡散を律速するのは加水分解に消費される H_2O 分子ではなく、生成したリグニン分解物であると考えた. すなわち、Fig. 3-3 に示すように、現状の未反応核モデルでは反応物分子の挙動をモデリングしているため本反応の解析にはそぐわない. そこで、Fig. 3-4 に示すように生成物分子の視点から、未反応核モデルをあらためて導出した. つまり、“①未反応核表面での反応”, “②生成物層での拡散”, “③境膜での拡散”の順で3ステップを考える.

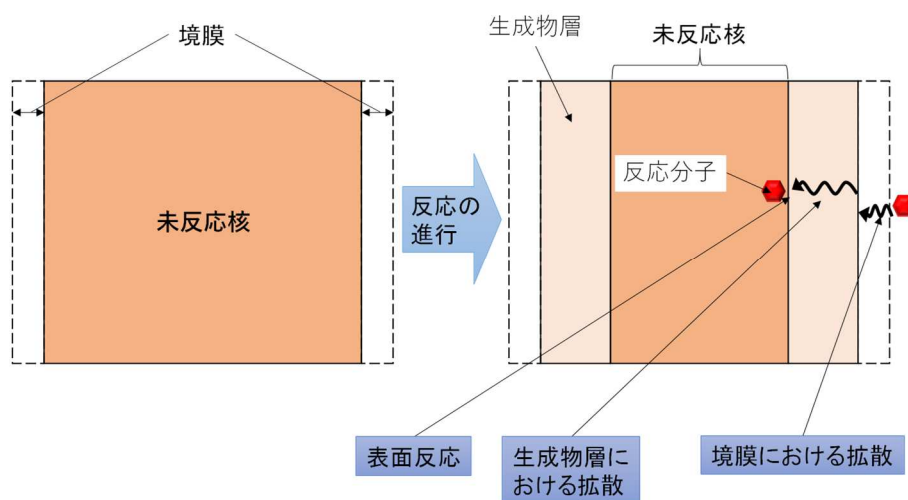


Fig. 3-3 未反応核モデルのイメージ

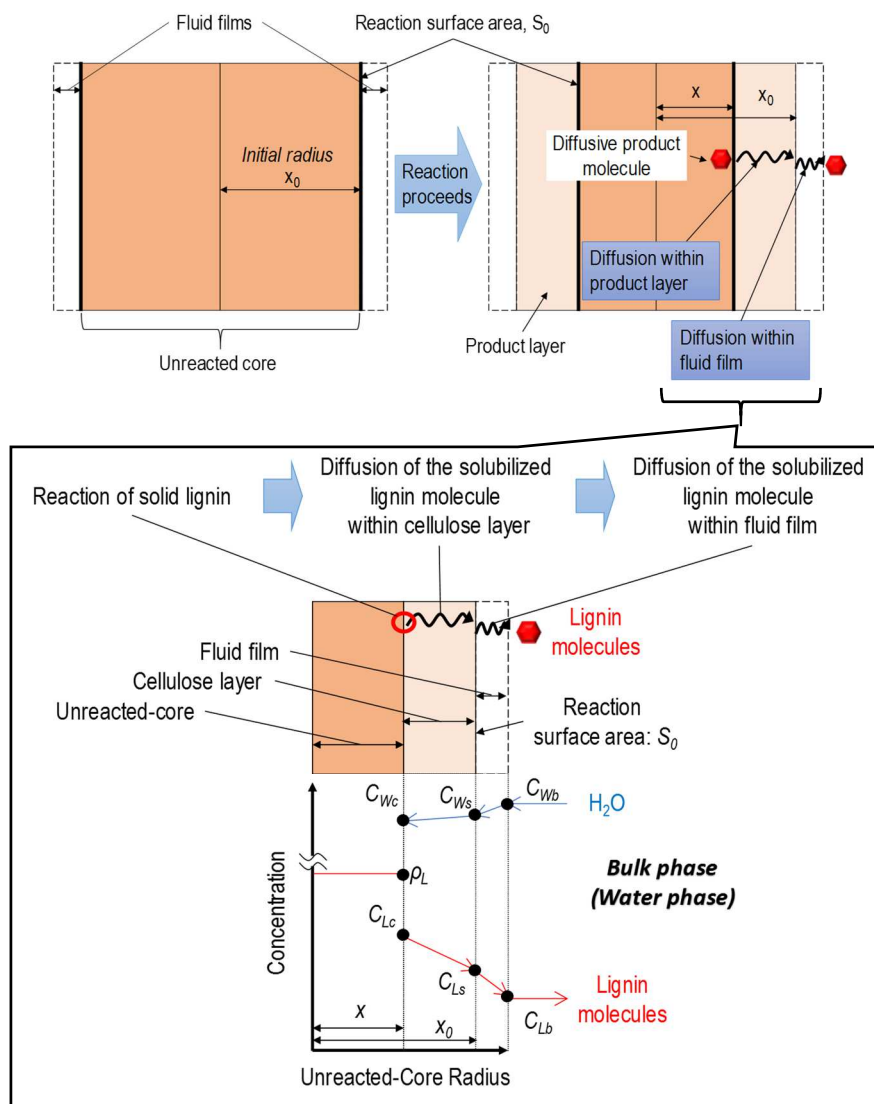
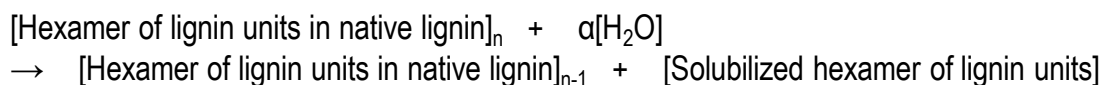


Fig. 3-4 リグニン可溶化反応への未反応核モデルの適用イメージ

【未反応核モデル：平板モデルの導出】

バイオマスの一次粒子を平板と仮定し、未反応核モデルを生成物分子（リグニン分解物）の視点から導出した。なお、単純化のためヘミセルロースの影響はないものとした。

まず、反応時間 2 h のとき、可溶化リグニンの数平均分子量は GPC 測定から、 $M_n=990$ であった。したがって、スギリグニンのユニットはコニフェリルアルコールで分子量が 180.2 であることから、反応式は以下のように表すこととした。



すなわち、スギに含まれるリグニンをリグニンユニットの 6 量体の集合体と考え、 α 個の

H₂O 分子と反応（加水分解）してエーテル結合が開裂することで、1 分子のリグニンユニット 6 量体が生成するとした。ここで、未反応核モデルの仮定上、リグニンは外表面から順に分解が始まると考えるため、必然的に $\alpha = 1$ が最も妥当といえる。

表面反応を考え、この反応速度を R_1 とする。いま、表面反応を H₂O と Native Lignin（スギ中の固形リグニン）に対してそれぞれ一次反応とみなす場合、Native Lignin の濃度は細胞壁における分布がないと仮定することで一定（つまり、スギ中のリグニンモル密度）とみなせることから、擬一次反応とできるため、以下の式 3-1 のように表せる。

$$R_1 = S_0 k'' \rho_L C_{Wc} = S_0 k C_{Wc} = \frac{S_0 C_{Wc}}{\frac{1}{k}} \cdot \cdot \cdot \text{式3-1}$$

ここで S_0 は未反応核の初期表面積[m²]で、反応の進行に関係なく一定とする。また k は反応速度定数[m/s¹]、 ρ_L はスギ中のリグニンモル密度[mol/m³]、 C_{Wc} は未反応核表面での H₂O 濃度[mol/m³]である。

次に生成物層（セルロース層）でのリグニン分子の拡散速度 R_2 は以下の式 3-2 で表せる。

$$R_2 = S_0 D_e \frac{dC_L}{dx} \approx S_0 D_e \frac{C_{Lc} - C_{Ls}}{x_0 - x} = \frac{S_0 (C_{Lc} - C_{Ls})}{\frac{1}{D_e} (x_0 - x)} \cdot \cdot \cdot \text{式3-2}$$

ここで D_e はリグニン分子のセルロース層内における有効拡散係数[m²/s]、 C_{Lc} と C_{Ls} はそれぞれ未反応核表面および生成物層（セルロース層）の外表面におけるリグニン分子濃度[mol/m³]、 x_0 は未反応核の初期半径[m]、 x は t [s] の反応後の未反応核半径である。

最後に境膜におけるリグニン分子の拡散速度を R_3 とすると、以下の式 3-3 で表せる。

$$R_2 = S_0 k_f (C_{Lc} - C_{Lb}) = \frac{S_0 (C_{Ls} - C_{Lb})}{\frac{1}{k_f}} \cdot \cdot \cdot \text{式3-3}$$

ここで k_f はリグニン分子の境膜物質移動係数[m/s]、 C_{Lb} はバルク相でのリグニン分子濃度[mol/m³]である。

擬定常状態近似を適用すると、総括反応速度、すなわちリグニン可溶化反応速度 R は以下の式 3-4 となる。

$$R = \frac{S_0 C_{Wc}}{\frac{1}{k}} = \frac{S_0 (C_{Lc} - C_{Ls})}{\frac{1}{D_e} (x_0 - x)} = \frac{S_0 (C_{Ls} - C_{Lb})}{\frac{1}{k_f}} = \frac{S_0 (C_{Wc} + C_{Lc} - C_{Lb})}{\frac{1}{k} + \frac{1}{D_e} (x_0 - x) + \frac{1}{k_f}} \quad \text{式3-4}$$

さらに、バルク相（水相）まで拡散したリグニン分子は速やかに BuOH 相へ抽出されると仮定した場合、 C_{Lb} は無視小とできる。一方で、 H_2O 分子がバルク相から境膜、セルロース層を経由して未反応核表面まで拡散する速度がリグニン分子が拡散する速度よりも十分に速いと仮定すると、 C_{Wc} はほぼ C_{Wb} と等しいと置いて、式 3-4 は、

$$R \approx \frac{S_0 (C_{Wb} + C_{Lc})}{\frac{1}{k} + \frac{1}{D_e} (x_0 - x) + \frac{1}{k_f}} \quad \text{式3-5}$$

と書き直すことができる。

一方で、リグニン可溶化反応速度はリグニンの重量変化を考えると、

$$R = -\frac{d}{dt} (S_0 x \rho_L) \quad \text{式3-6}$$

とも表現できる。そこで式 3-5 および式 3-6 を組み合わせ、 $t=0$, $x=x_0$ から $t=t$, $x=x$ までを積分すると以下の式 3-7 を得る。

$$\left(1 - \frac{x}{x_0}\right) \left\{ \frac{1}{k} + \frac{x_0}{2D_e} \left(1 - \frac{x}{x_0}\right) + \frac{1}{k_f} \right\} = \frac{(C_{Wb} + C_{Lc})}{\rho_L x_0} t \quad \text{式3-7}$$

固形リグニンの転化率、すなわちリグニン可溶化率 X_L は、未反応核の体積減少率と同義とみなせることから、式 3-8 を得た。

$$1 - X_L = \frac{S_0 x \rho_L}{S_0 x_0 \rho_L} = \frac{x}{x_0} \quad \text{式3-8}$$

式 3-8 を式 3-7 に代入して，式 3-9 と式 3-10 を得た．

$$\frac{X_L \left(\frac{1}{k} + \frac{x_0}{2D_e} X_L + \frac{1}{k_f} \right)}{\frac{1}{k} + \frac{x_0}{2D_e} + \frac{1}{k_f}} = k' t \cdots \text{式3-9}$$

$$k' = \frac{C_{Wb} + C_{Lc}}{\rho_L x_0 \left(\frac{1}{k} + \frac{x_0}{2D_e} + \frac{1}{k_f} \right)} \cdots \text{式3-10}$$

表面反応が律速の場合， $\frac{1}{k} \gg \frac{x_0}{2D_e}, \frac{1}{k_f}$ となるので，式 3-9 は以下の式 3-11，式 3-12 となる．

$$X_L = k_1 t \cdots \text{式3-11}$$

$$k_1 = \frac{k(C_{Wb} + C_{Lc})}{\rho_L x_0} \cdots \text{式3-12}$$

生成物層の拡散が律速の場合， $\frac{x_0}{2D_e} \gg \frac{1}{k}, \frac{1}{k_f}$ となるので，式 3-13，式 3-14 となる．

$$X_L = k_2 t^2 \cdots \text{式3-13}$$

$$k_2 = \frac{2D_e(C_{Wb} + C_{Lc})}{\rho_L x_0^2} \cdots \text{式3-14}$$

境膜での拡散が律速の場合， $\frac{1}{k_f} \gg \frac{1}{k}, \frac{x_0}{2D_e}$ となるので，式 3-15，式 3-16 となる．

$$X_L = k_3 t \cdots \text{式3-15}$$

$$k_3 = \frac{k_f(C_{Wb} + C_{Lc})}{\rho_L x_0} \cdots \text{式3-16}$$

本章の反応工学的解析では，式 3-11，式 3-13，式 3-15 を用いてリグニン可溶化率をプロットし，そのフィッティング性を確かめることで律速段階を推測した．

3.3. 結果と考察

ー3.3.1. 反応時間に対するリグニン可溶化率ー

Fig. 3-5 に反応時間に対するリグニン可溶化率（原料に含まれるリグニン基準）を示す。ただし、各反応は2回行い、その平均値を結果として示した。これより、反応時間の経過に伴い、リグニンの可溶化率は向上することがわかる。しかし前章で明らかとしたように、同位体効果がみられないことから、リグニンの可溶化反応は反応律速ではないと考えられる。そこで次に原料のチップサイズを変化させ、リグニン可溶化反応の一次粒子を調べた。

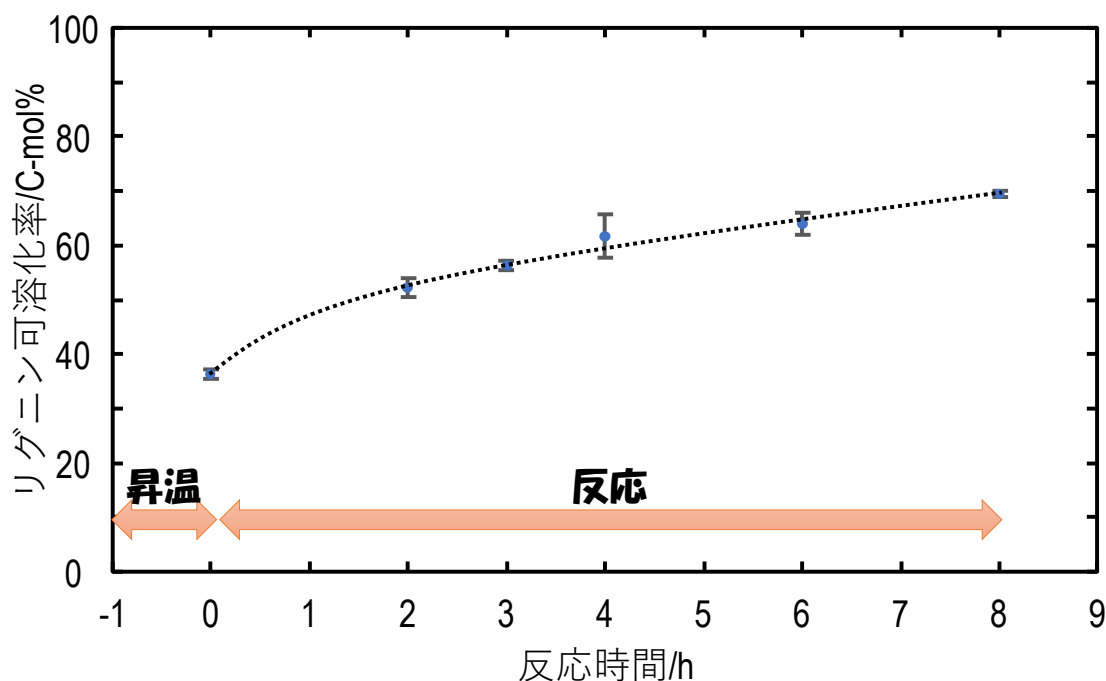


Fig. 3-5 各反応時間におけるリグニン可溶化率

ー3.3.2. スギチップサイズの影響ー

これまでの検討により、リグニンの可溶化は反応律速ではないことが示唆されている。そこで一次粒子を見極めるため、反応温度 200°C、反応時間 2 h、原料のチップサイズを <300 μm , $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$, $1.5 \times 1.5 \times 1.5 \text{ cm}^3$ として、生成物収率と各成分の可溶化率に与える影響を検討した。Fig. 3-6 には生成物収率、Fig. 3-7 には固形分中の各成分収率をそれぞれ示す。これより、チップサイズに寄らず、可溶分収率、またリグニン可溶化率は同等であることがわかった。したがって、リグニン可溶化の一次粒子は見かけのチップサイズではなく、仮道管、細胞壁そのものであることが示唆された。

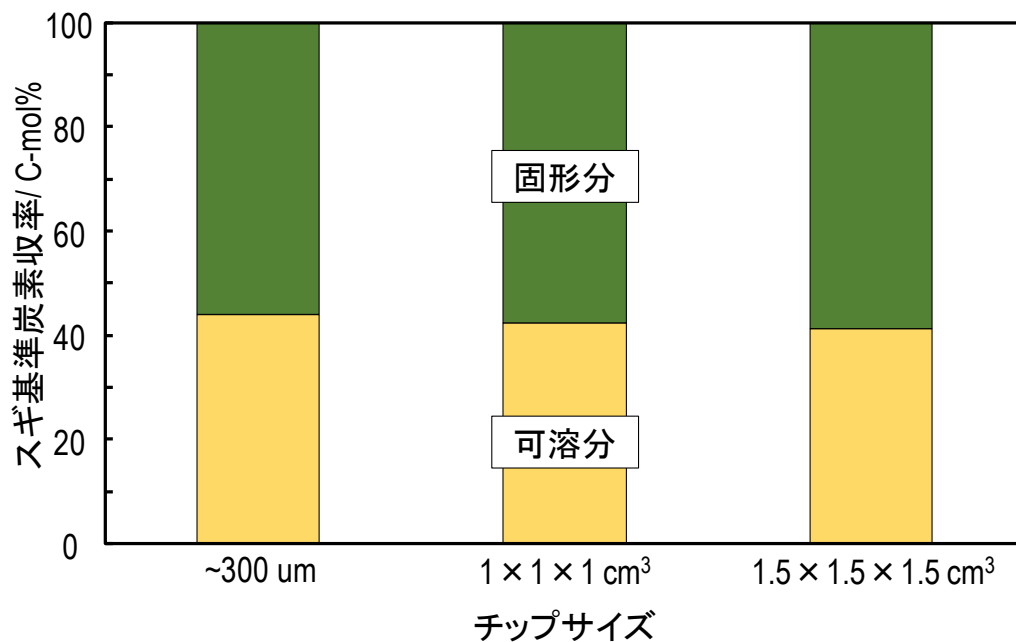


Fig. 3-6 各チップサイズにおける生成物収率

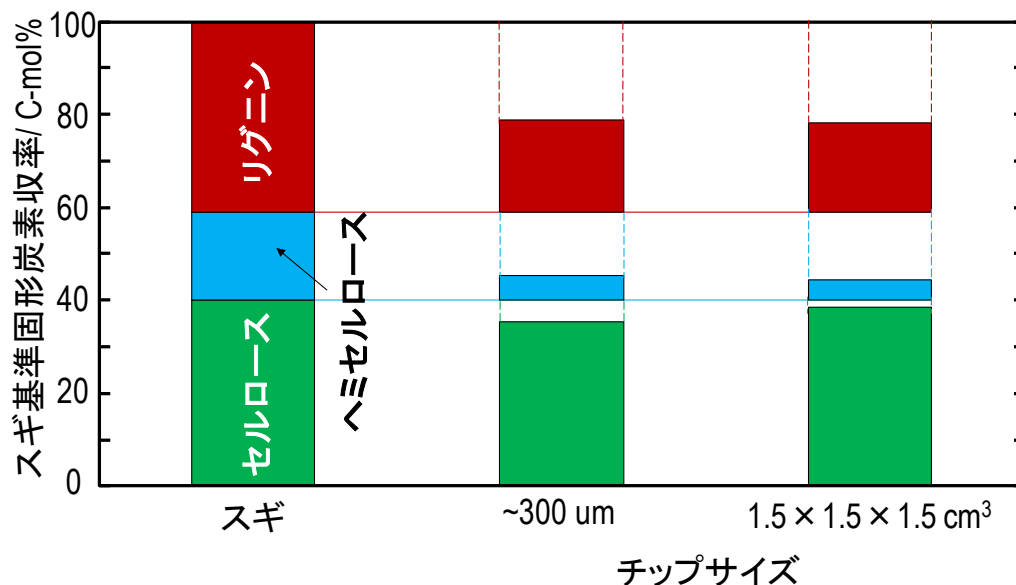


Fig. 3-7 各チップサイズにおける固形分中の各成分収率

ー3.3.3. 細胞壁におけるリグニン分布ー

前章の検討から、一次粒子は細胞壁そのものであるということが示唆された。そこで顕微ラマン分光光度計を用いて、細胞壁のリグニン分布を測定した。反応前および反応時間 2 h, 8 h 後の細胞壁の分析を行った。結果を Fig. 3-8 に示す。これより、反応前の分布をみると、リグニンは細胞間層を中心とした正規分布のような形で分布していることがわかる。一方で反応時間の経過に伴い、その分布はシャープになっていくことが明らかとなった。このことから、リグニンの可溶化反応は、細胞壁の外側（仮道管の穴側：ルーメン側）から、内側（細胞間層：ミドルラメラ）へと、トポケミカル的に進行することが示唆された (Fig. 3-7)。

以上の検討から、細胞壁を未反応核として、未反応核モデルをリグニン可溶化反応の解析に適用することとした。

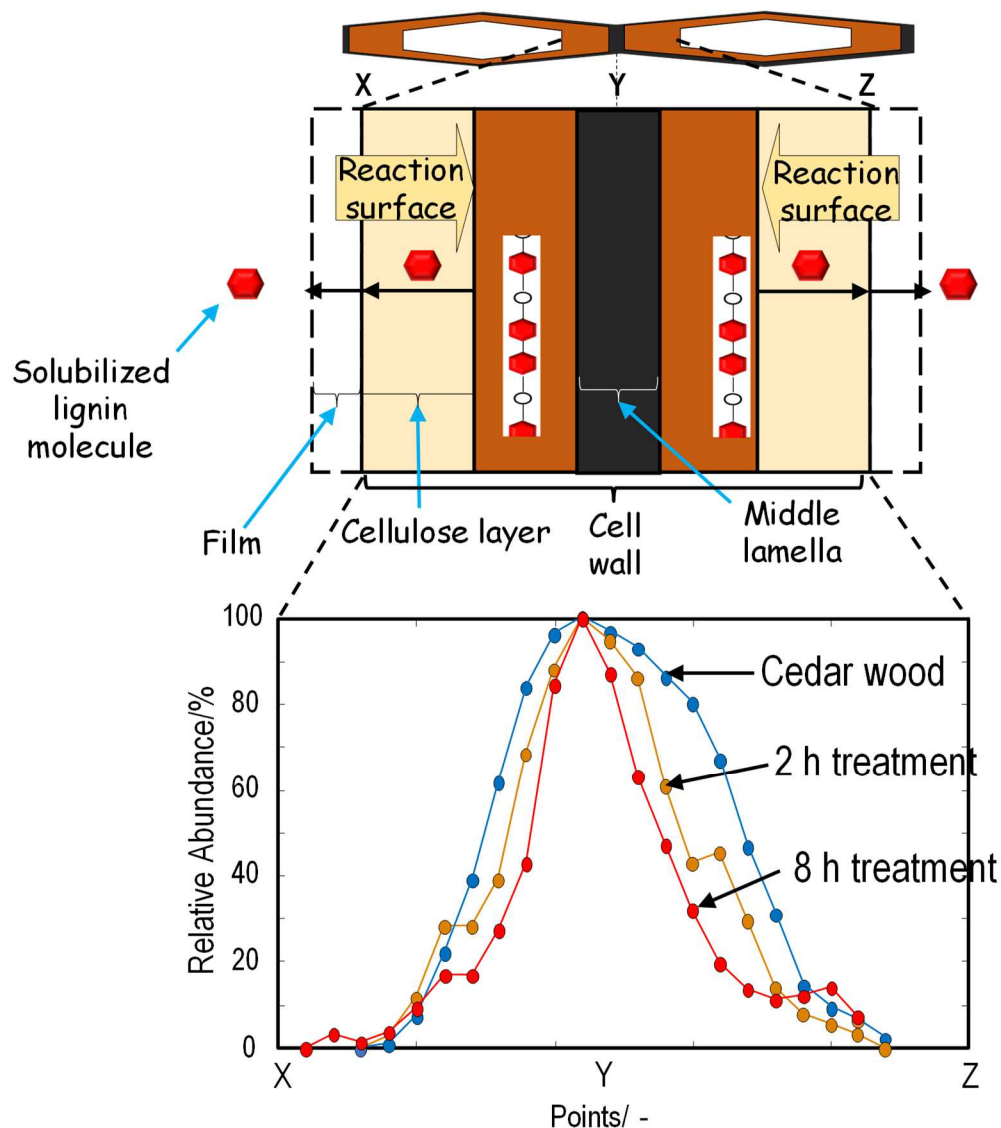


Fig. 3-8 細胞壁におけるリグニン分布の経時変化

—3.3.4. 未反応核モデルによる解析—

以上の検討から、リグニンの可溶化は反応律速ではなく、かつ細胞壁を未反応核としてトポケミカル的に反応が進行していることが明らかとなっている。また、チップサイズの影響もないことから、境膜での拡散が律速ではないことも推測される。そこで全域反応モデルおよび未反応核モデルを実際に適用し、律速段階を推測することを試みた。Fig. 3-9に各モデルによるプロットをそれぞれ示す。また最小二乗法により算出された相関係数 R^2 も併せて示す。なお、リグニン可溶化率は0 hの可溶化率を基準として算出した。これより、最も良い

フィッティングを与えたのは未反応核モデルのうち，“生成物層（セルロース層）での拡散律速モデル”であった。これは上述したように，“反応律速ではない”，“境膜での拡散律速ではない”という予想と一致した。ここで見かけの反応速度定数 $k_2=0.0348 \text{ h}^{-1}$ と求まった。そこで次に式 3-14 を用いて，可溶化リグニン分子のセルロース層における有効拡散係数を見積もった。まず，SEM 像より初期未反応核半径 x_0 （細胞壁厚さの 1/2）は $2.72 \text{ } \mu\text{m}$ と求まった。また，プロセスシミュレーター（PROII）を用いて， $200^\circ\text{C} \cdot 2.1 \text{ MPa}$ における水相の H_2O 濃度を計算したところ， $C_{wb}=4.35 \times 10^4 \text{ mol m}^{-3}$ となった。スギにおけるリグニンのモル密度は，スギの真密度を $1.5 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ [11] とし，さらにリグニン含有量 35.15 wt% とすると $\rho_L=488 \text{ mol m}^{-3}$ が得られた。したがって， $C_{wb} \gg \rho_L > C_{Lc}$ は明白であるため， $D_e=4.01 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積もられた。なお，計算に用いた各パラメーターは Table 3-2 にまとめた。さらに，G. Watanabe らは，液相反応による 2-メチルナフタレンのゼオライト細孔内におけるシーレ数を算出している [12]。この拡散は，細孔径と分子径が同程度であることから形状拡散と呼ばれる，非常に遅い拡散となる。そしてしばしば形状拡散は，反応の際に律速になりうるほど無視できないことがある。そこで 2-メチルナフタレンのシーレ数から，ゼオライト細孔内での 2-メチルナフタレンの有効拡散係数 D_{eM} を算出すると， $D_{eM}=1.18 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ となり，可溶化リグニン分子のセルロース層における有効拡散係数と同じオーダーを持つことがわかった。以上より，律速段階になりうるほど可溶化リグニン分子の有効拡散係数は小さいことが明らかとなった。

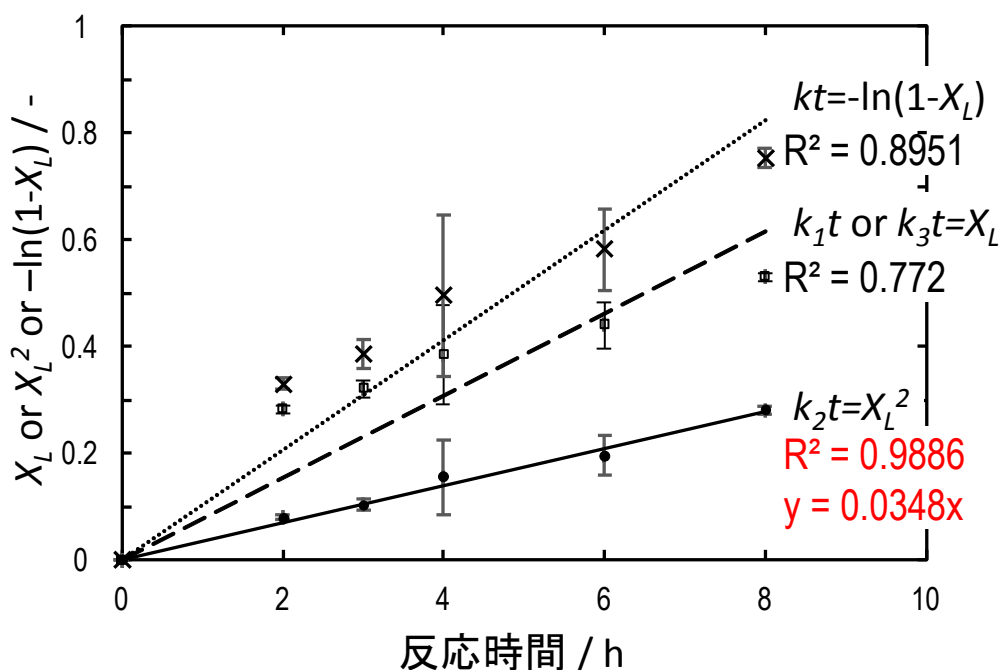


Fig. 3-9 各モデルによる解析プロット

Table 3-2 各パラメーター

パラメーター	値
バルク相でのH ₂ O濃度, C_{wb}	$4.35 \times 10^4 \text{ mol m}^{-3}$
スギ中のリグニンのモル密度, ρ_L	488 mol m^{-3}
未反応核の初期半径, x_0	$2.72 \times 10^{-6} \text{ m}$
見かけの反応速度定数, k_2	$9.67 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
可溶化リグニン分子のセルロース層における有効拡散係数, D_e	$4.01 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
MTW型ゼオライト内での2-メチルナフタレンの有効拡散係数, D_{eM}	$1.18 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

ー3.3.5. 反応前後のセルロース層細孔構造と可溶化リグニン分子径ー

前節の解析結果から、リグニンの可溶化反応はリグニン分子がセルロース層を拡散するステップが律速であることが強く示唆された。そこで本節では、セルロース層の細孔構造と可溶化したリグニン分子径との関係を調べた。まず Fig. 3-10 には、反応前のスギおよび反応時間 2 h, 8 h 後の固形分（固形セルロース）の窒素吸着等温線をそれぞれ示す。吸着等温線はいずれも IV 型を示すことがわかった[13]。これより、セルロース層はメソ孔を有することが示唆された。さらにヒステリシスループは H3 型を示すことから、メソ孔はスリット型であることも示唆された[13]。これは N. Terashima らが報告するように、セルロースミクロフィブリルは平行に並んでいることから妥当といえる[14]。そこでこれらの吸着等温線を、スリット型メソ孔の解析法である INNES 法を用いて解析した。得られたメソ細孔径分布を Fig. 3-11 にそれぞれ示す。2-3 nm 付近に大きなピークが観測されるが、これは窒素のキャビテーションに由来するので、セルロースの細孔構造とは無関係である。反応前のスギにはほとんどメソ孔が存在しないのに対して、反応後では 3-10 nm 程度のメソ孔が発達していることがわかる。これはリグニンの可溶化に伴い、発達したものと考えられる。N. Terashima らは、セルロースミクロフィブリル間の隙間はおおよそ 6-8 nm と見積もっていることから[14]、観測されたメソ孔はリグニンが脱離した後のセルロースミクロフィブリル間の隙間であることが示唆される。

Fig. 3-12 には、動的光散乱法（DLS）により測定した可溶化リグニンの分子径分布を示す（反応時間 2 h）。これより、おおよそ 3.8 nm 付近にピークトップを持つ分布が得られた。リグニンの平均分子量は 990 であるので、おおよそリグニンユニットが 6 個であると考えられる。ベンゼンとプロパンの分子径がおおよそ 0.58 nm, 0.43 nm[15]であることから、リグニンユニットの分子径を 1.01 nm とした場合、6 量体は 6.06 nm 程度となる。したが

って、DLS により求めた分子径と同程度と考えられることから、可溶化リグニンはリニア状のオリゴマーであることも推測できる。

以上より、セルロース層の細孔径とリグニン分子径が同程度であることから、リグニン分子の拡散は非常に遅いことが推測できる。またセルロースおよびセルロース表面に吸着した H_2O 分子の水酸基による相互作用の影響も非常に強いと考えられる。Y. Nakasaka らは、シクロヘキサン溶媒中でのメソポーラスシリカ細孔内におけるベンゼンの拡散は、表面のシラノール基と表面に吸着したシクロヘキサン溶媒分子によって強く相互作用を受けるため、拡散が非常に遅くなることを報告している[16]。したがって、セルロース層におけるリグニン分子の拡散は、可溶化反応を律速するほど遅くなる可能性が高く、前節における未反応核モデルの解析結果を強く支持する結果が得られた。

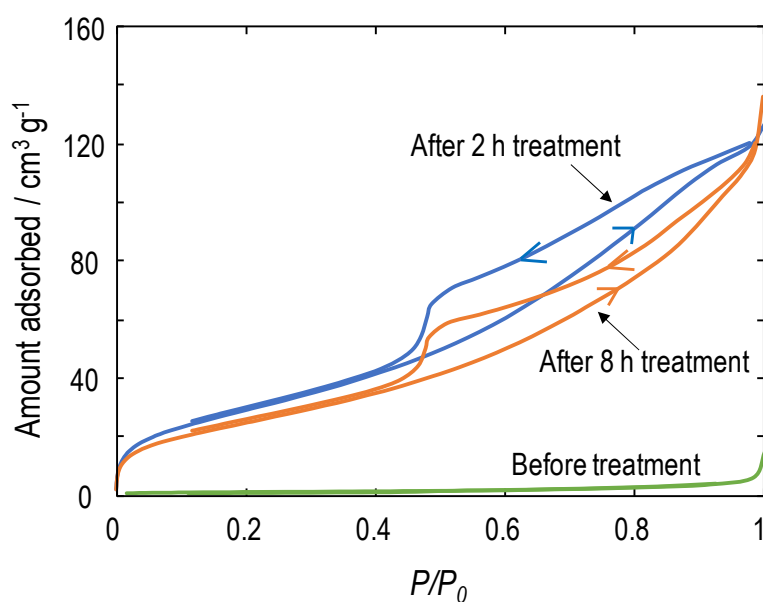


Fig. 3-10 反応前後でのスギの窒素吸着等温線

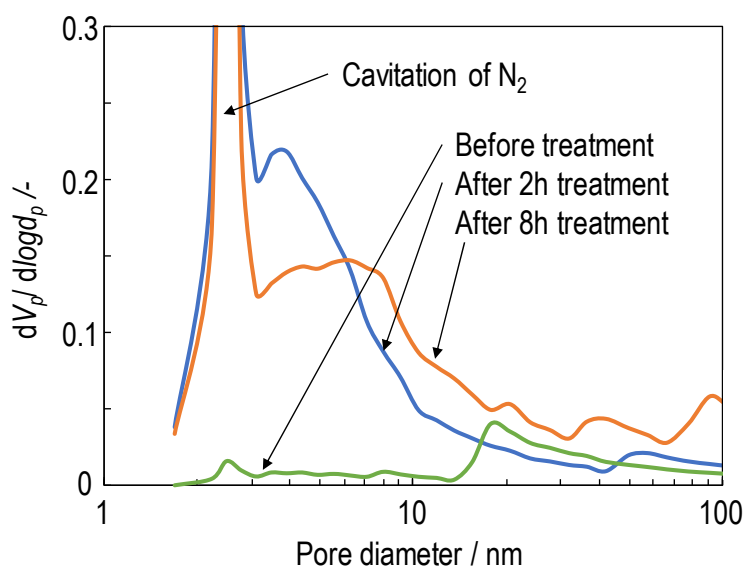


Fig. 3-11 INNES 法により求めた反応前後でのスギのメソ細孔径分布

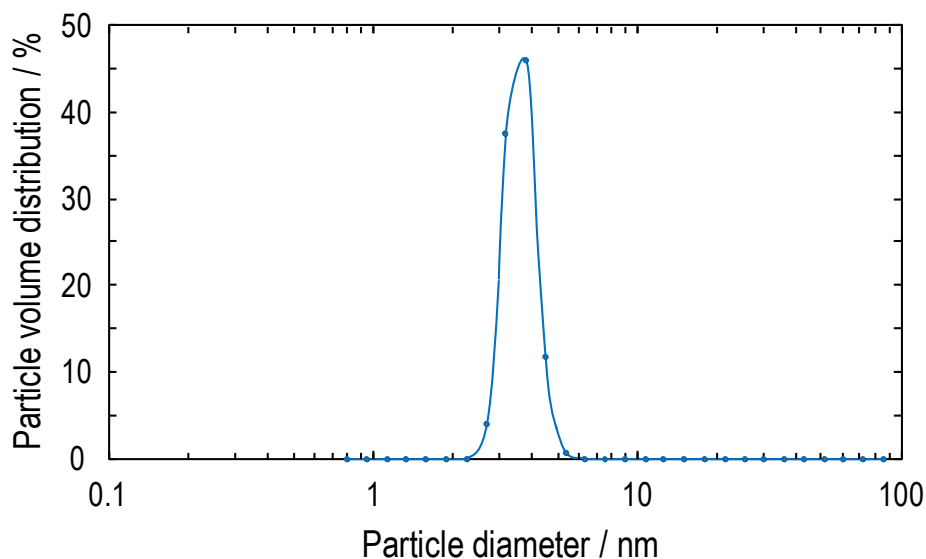


Fig. 3-12 可溶化リグニン分子径分布（反応時間 2 h）

これまでの検討から得られた知見より、リグニンの可溶化挙動は以下のように進行すると考えられる (Fig. 3-13).

- ① H_2O 分子が未反応核表面まで拡散し、加水分解が起こる
- ② 生成したリグニン分子（平均は 6 量体程度：3.8 nm）が、セルロース層のメソ孔内（3-10 nm）を拡散する
- ③ 境膜内を拡散しバルク相（水相）へと溶出したリグニン分子は、逐次的に BuOH 相へと抽出されることで、バルク相での濃度を低く保ちながら、固形リグニンへの再重合反応を抑制する

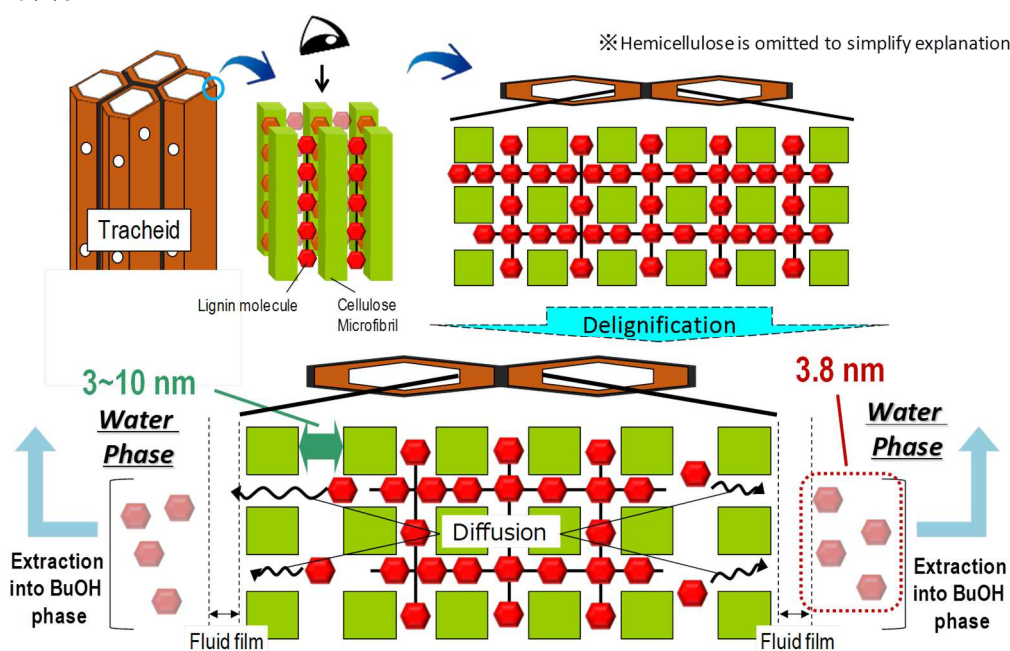


Fig. 3-13 リグニンの可溶化挙動

3.4. 結言

本章ではスギを原料として、リグニン可溶化反応の反応工学的解析を実施した。以下に得られた知見を総括する。

- ・スギのチップサイズに依らず、リグニンの可溶化率は一定であった。このことから一次粒子は見かけのチップサイズではないことがわかった。
- ・細胞壁におけるリグニン分布の経時変化を測定したところ、分布は細胞間層を中心とした正規分布の形状を示した。また脱リグニン反応の進行に伴いシャープな形状となることから、リグニンの可溶化は細胞壁の外側から内側へとトポケミカル的に進行することが明らかとなった。
- ・全域反応モデルおよび未反応核モデルによって解析した結果、セルロース層をリグニン分子が拡散するステップが律速段階であることが示唆された。
- ・算出されたリグニン分子のセルロース層内における有効拡散係数は、 $D_e=4.01 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積もられた。これは MTW 型ゼオライト内での 2-メチルナフタレンの有効拡散係数と同じオーダーであった。MTW 型ゼオライト内における 2-メチルナフタレンの拡散は形状拡散であることから、リグニン分子の有効拡散係数は反応速度を律速するほどに小さい値であることがわかった。
- ・セルロース層の細孔はスリット型で 3-10 nm 程度の細孔径であり、可溶化リグニン分子の分子径は約 3.8 nm 程度であった。これらは同程度の大きさであることから、セルロース層内でのリグニン分子の拡散は非常に遅いことが推測でき、未反応核モデルによる解析結果を裏付けた。

3.5. 参考文献

- [1] J. Gierer, Chemical Aspects of Kraft Pulping, *Wood Sci. Technol.*, 14 (1980) 241-266.
- [2] R. B. Santos, P. W. Hart, H. Jameel, Hou-min Chang, Wood Based Lignin Reactions Important to the Biorefinery and Pulp and Paper Industries, *BioResources*, 8 (2013) 1456-1477.
- [3] T. J. McDonough, The Chemistry of Organosolv Delignification, *TAPPI Solvent Pulping Seminar, Boston, Massachusetts*, (1992).
- [4] S. Tirtowidjojo, K.V. Sarkanen, F. Pla, J.L. McCarthy, Kinetics of organosolv delignification in batch- and flow-through reactors, *Holzforschung*, 42 (1988) 177-183.
- [5] X. Zhao, D. Liu, Kinetic Modeling and Mechanisms of Acid-Catalyzed Delignification of Sugarcane Bagasse by Aqueous Acetic Acid, *Bioenerg. Res.*, 6 (2013) 436-447.
- [6] M. V. Galkin, J. S. M. Samec, Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery, *ChemSusChem*, 9 (2016) 1544-1558.
- [7] C. Mattsson, M. Hasani, B. Dang, M. Mayzel, H. Theliander, About structural changes of lignin during kraft cooking and the kinetics of delignification, *Holzforschung*, 71 (2017) 545-553.

- [8] J. Li, A. Phoenix, J. M. Macleod, Diffusion of Lignin Macromolecules Within the Fibre Walls of Kraft Pulp. Part I: Determination of the Diffusion Coefficient Under Alkaline Conditions, *Can. J. Chem. Eng.*, 75 (1997) 16-22.
- [9] T. Kanbayashi, H. Miyafuji, Raman microscopic analysis of wood after treatment with the ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride, *Holzforschung*, 69 (2015) 273-279.
- [10] H. Scott Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering, fourth ed., Pearson Education, London, (2005), 792-800.
- [11] M. Zauer, A. Pfriem, A. Wagenfuhr, Toward improved understanding of the cell wall density and porosity of wood determined by gas pycnometry, *Wood Sci. Technol.*, 47 (2013) 1197-1211.
- [12] G. Watanabe, Y. Nakasaka, T. Taniguchi, T. Yoshikawa, T. Tago, T. Masuda, Kinetic studies on high-pressure methylation of 2-methylnaphthalene over MTW-type zeolite with different crystal sizes, *Chem. Eng. J.*, 312 (2017) 288-295.
- [13] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas/solid systems, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603-619.
- [14] N. Terashima, K. Kitano, M. Kojima, M. Yoshida, H. Yamamoto, U. Westermark, Nanostructural assembly of cellulose, hemicellulose, and lignin in the middle layer of secondary wall of ginkgo tracheid, *J. Wood Sci.*, 55 (2009) 409-416.
- [15] S. M. Csicsery, Shape-selective catalysis in zeolite, *Zeolite*, 4 (1984) 202-213.
- [16] Y. Nakasaka, T. Tago, K. Yano, T. Masuda, Liquid-phase diffusivity of benzene within mesoporous materials measured by a laser Raman technique, *Chem. Eng. Sci.*, 65 (2010) 226-231.

第4章

水熱法/2相系オルガノソルブ法の2段法による

木質・草本バイオマスの高度成分分画

4.1. 緒言

第2章において、 $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 法にて回収されるリグニンの平均分子構造には一部、フラン骨格が存在し、ヘミセルロース糖由来分子の混入が疑われた。この原因は、ヘミセルロース由来糖であるキシロースやマンノースなどが過分解により、フラン化合物となって BuOH 相へ混入してしまうこと、そして一部はリグニン骨格に結合してしまうことだと考えられる。また $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 法では、ヘミセルロースは Furfural や Hydroxymethylfurfural (HMF) として主に水相に回収される。これらはプラットフォーム化合物として有望である[1]が、一方で多糖類を単糖そのものとして回収できる場合は用途をより拡大することもできる。したがって、 $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 法（1段法）では、“リグニン純度が低いこと”、“ヘミセルロースが単糖として回収されにくい”という欠点がある。これはヘミセルロースが3成分の中で最も容易に加水分解しやすいことが原因と考えられる[2]。そこで、水熱法によりバイオマスからヘミセルロースのみを可溶化・分離する1段目と、 $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 法によって1段目で回収される“固形セルロース+固形リグニン”から、リグニンのみを BuOH 相に可溶化・分離する2段目で構成される、2段法によるバイオマスの高度成分分画法を提案する。このプロセスにより、ヘミセルロースの単糖としての回収率とリグニン純度の向上を図る。

4.2. 実験方法

—4.2.1. 水熱法（1段目）によるヘミセルロースの可溶化—

反応は回分式反応器 (Fig. 4-1) を用いて、原料には針葉樹であるスギ（ロットが第2, 3章と一部、異なる）、ヒノキ、広葉樹であるポプラ（産総研殿よりご提供）、ヤナギ、草本類であるバガス（出光興産株式会社殿よりご提供）、トウモロコシ茎を用いた。また一部では、スギをアセトンにより48 h、ソックスレー洗浄したものを原料に用いた（脱脂）。その他の反応温度・時間・攪拌速度などは以下にそれぞれ示す (Table 4-1)。反応後、生成物は濾過により固液分離した。固形分は蒸留水により室温で15 min、攪拌洗浄をした。それを3回繰り返した後、一晚以上風乾してから 60°C で3 h、真空乾燥した。

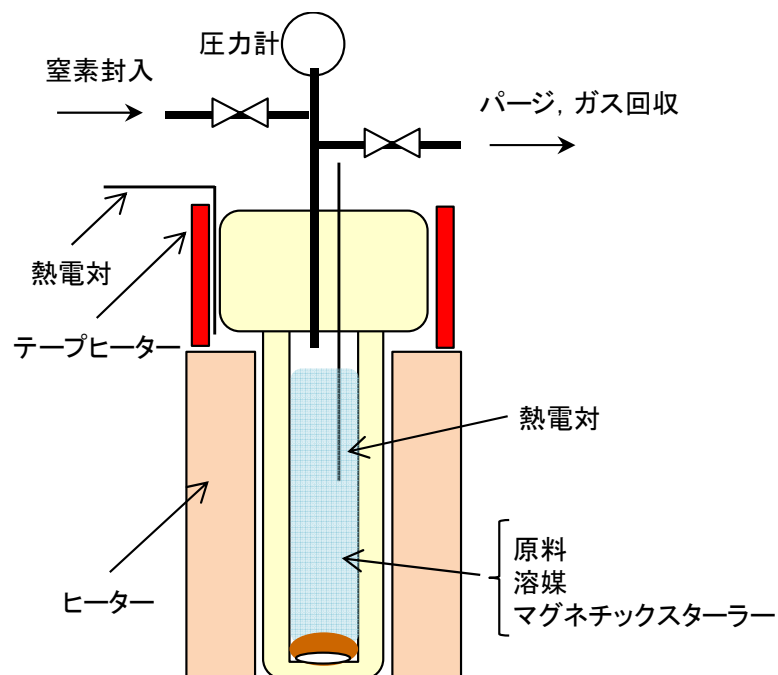


Fig. 4-1 回分式反応器の概略図

Table 4-1 水熱法の反応条件

原料	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	反応圧力 (MPa)	原料/溶媒比 (w/w)	攪拌速度 (rpm)
反応温度/時間の影響					
スギ	130-180	0-8	0.22-0.95	1/30	400
多種バイオマスへの適用					
スギ, ヒノキ ポプラ, ヤナギ バガス, トウモロコシ茎	165	2	0.70程度	1/30	400

ー4.2.2. H₂O/BuOH 法（2 段目）によるリグニンの可溶化ー

反応手順は 2.2.1 に順ずる。また反応条件を、Table 4-2 に示す。反応後、生成物は濾過により固液分離した。水相と BuOH 相はそれぞれピペットにより、分取した。固形分は、アセトンにより室温で 15 min、攪拌洗浄した。これを 3 回繰り返す、一晩風乾した。その後、60°C で 3 h、真空乾燥した。

Table 4-2 H₂O/BuOH 法の反応条件

原料	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	反応圧力 (MPa)	原料/溶媒比 (w/w)	H ₂ O/BuOH比 (mol/mol)
反応温度/時間の影響					
水熱後スギ	180-250	0-24	>0.1-4.5	1/30	4
多種バイオマスへの適用					
水熱後スギ, 水熱後ヒノキ 水熱後ポプラ, 水熱後ヤナギ 水熱後バガス, 水熱後トウモロコシ茎	200	2	1.8程度	1/30	4

—4.2.3. 生成物の分析方法—

各生成物の分析は、以下を除き 2.2.2 の糖類分析および 2.2.3 に順ずる。

【固形分中のセルロース結晶化指標の算出】

セルロースは、結晶域と非晶域をもつポリマーであることが知られている。この結晶性の指標として用いられるパラメーターとして、結晶化指標 (Cr. I.; Crystallinity Index) がある[3]。本章では以下に述べる手順によって、Cr. I.を算出した。回収した固形分の XRD 測定 (Ultima IV : Rigaku corporation) をした。得られた XRD パターンのうち、 $2\theta = 22.6^\circ$ のピーク強度 I_{002} (結晶域由来) と、 $2\theta = 19^\circ$ のピーク強度 I_{am} (非晶域由来) を用いて、式 4-1 より Cr. I.を算出した。

$$Cr. I. (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \cdots \text{式4-1}$$

4.3. 結果と考察

—4.3.1. 水熱法 (1 段目) によるヘミセルロースの可溶化—

【反応温度/時間の影響】

ヘミセルロースのみを可溶化するのに適する反応条件の探索を行った。スギを原料に用いて反応時間 2 h とし、反応温度の検討を 130-180°C で実施した。Fig. 4-2 には、固形分中の各成分収率をそれぞれ示す。併せてスギの組成も示す。また、Fig. 4-3 には水可溶分中のヘミセルロース由来糖収率をそれぞれ示す。Fig. 4-2 より、反応温度の上昇に伴い、リグニンは緩やかに可溶化することがわかる。一方で、ヘミセルロースは 165°C 程度から急激に可溶化が進行することが明らかとなった。また、セルロースはどの反応温度においても大きな可溶化の進行は確認されない。Fig. 4-3 をみると、ヘミセルロース由来糖収率も反応温度の上昇に伴い向上し、165°C 程度から急激に単糖収率が向上することがわかる。これらを可溶化したヘミセルロース基準に換算すると 165°C で 46.6%, 180°C で 66.4% となった。以上

の検討から、水熱法によってヘミセルロースを単糖（+キシロピオース）として半分程度は単離・回収できることが明らかとなった。1 段法（H₂O/BuOH 法のみ）では、スギに含まれるヘミセルロースはおおよそ半分程度が Furfural と HMF として回収されていたことから、2 段法の優位性が示された。なお、リグニンの熱履歴による変質などを考慮すると、反応温度はなるべく低いほうが好ましいと考えられる。したがって、本検討では最適な反応温度を 165℃とした。

そこで次に反応温度 165℃として、反応時間の検討を行なった。Fig. 4-4 に、各反応時間に対する固形分中の各成分収率をそれぞれ示す。また併せて、スギの組成も示す。これより、リグニンは反応時間にあまり依存せず、若干、可溶化することがわかる。一方で、セルロースはほとんど可溶化しない。これらとは異なり、ヘミセルロースは反応時間の経過とともに、可溶化が進行していき、6 h ほどで頭打ちになることがわかった。このときのヘミセルロースの可溶化率は、77.1 C-mol%である。完全に可溶化し切れない原因としては、ヘミセルロースの一部がリグニンと共有結合を持つためであると考えられる。さらに、Fig. 4-5 にヘミセルロース由来単糖および Xylobiose 収率をそれぞれ示す。なお、スギに含まれるヘミセルロース量を基準として算出した。これより、反応時間の経過に伴い単糖収率は向上し、6 h で最大 32.9 C-mol%（Xylobiose と合わせると 36.7 C-mol%）となった。これは可溶化したヘミセルロースのうちの 42.7 C-mol%（Xylobiose と合わせると 47.5 C-mol%）に相当する。一方で 1 段法の場合は、ヘミセルロース由来単糖は最大でも 7.9 C-mol%（スギに含まれるヘミセルロース基準）であった。したがって水熱法では、ヘミセルロース由来単糖の収率が 1 段法と比較して 4 倍以上であることが確認された。

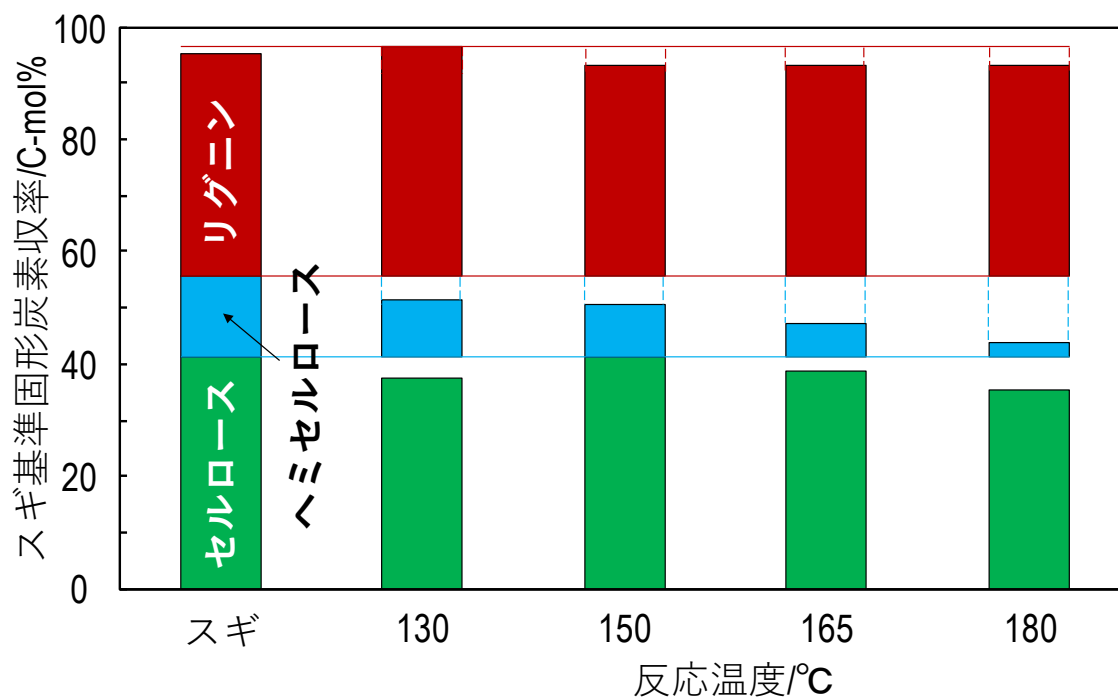


Fig. 4-2 各反応温度における固形分中の各成分収率

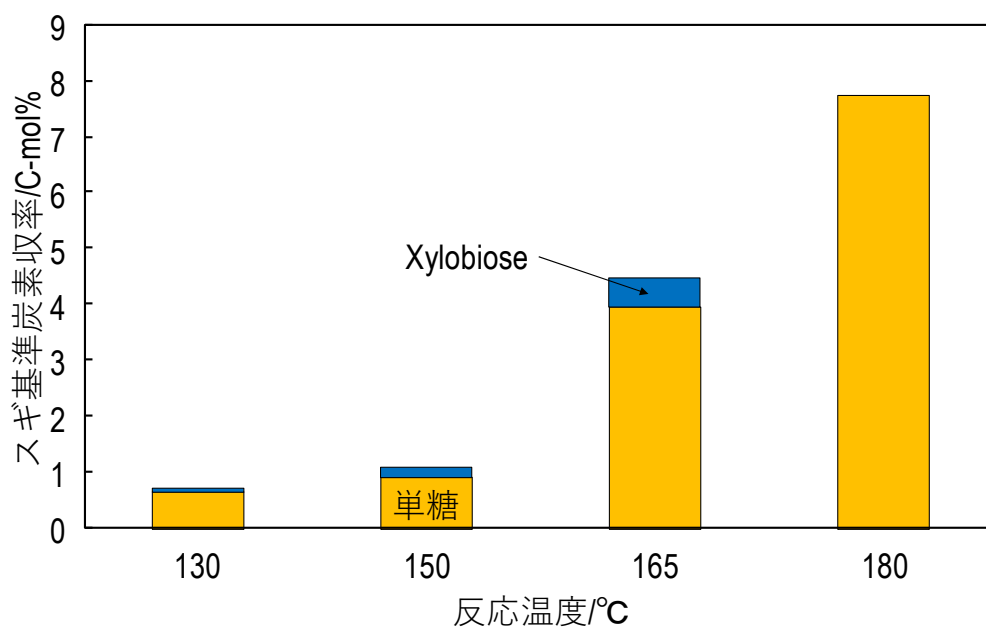


Fig. 4-3 各反応温度におけるヘミセルロース由来単糖および Xylobiose 収率

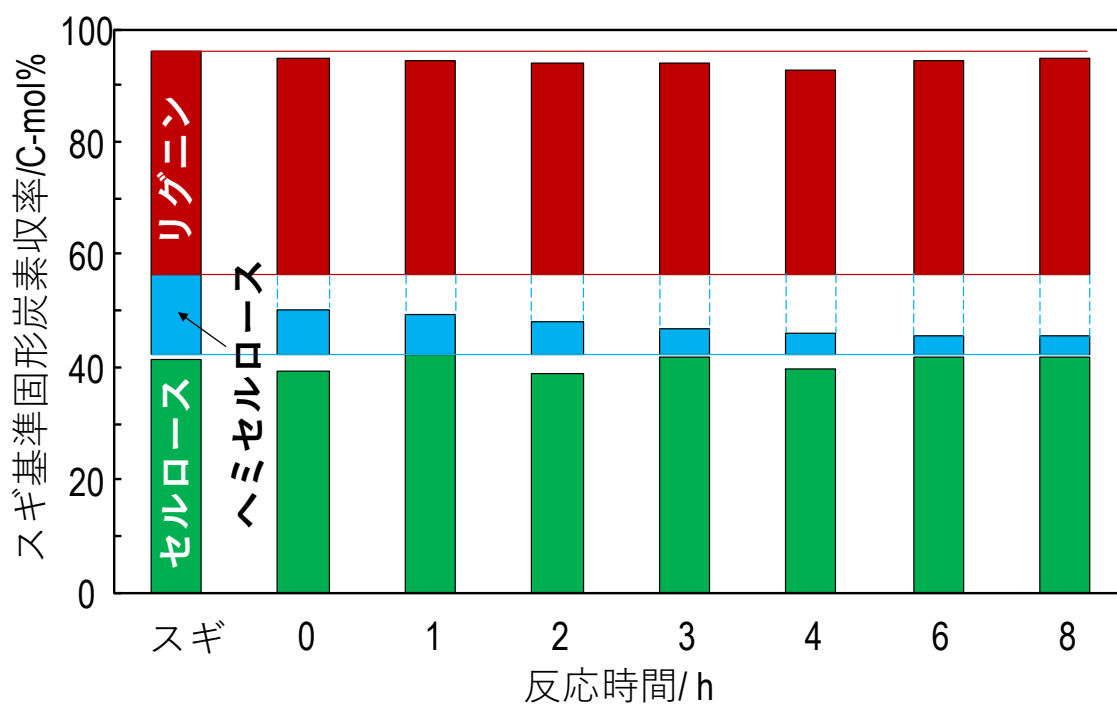


Fig. 4-4 反応温度 165°Cとしたときの
各反応時間における固形分中の各成分収率

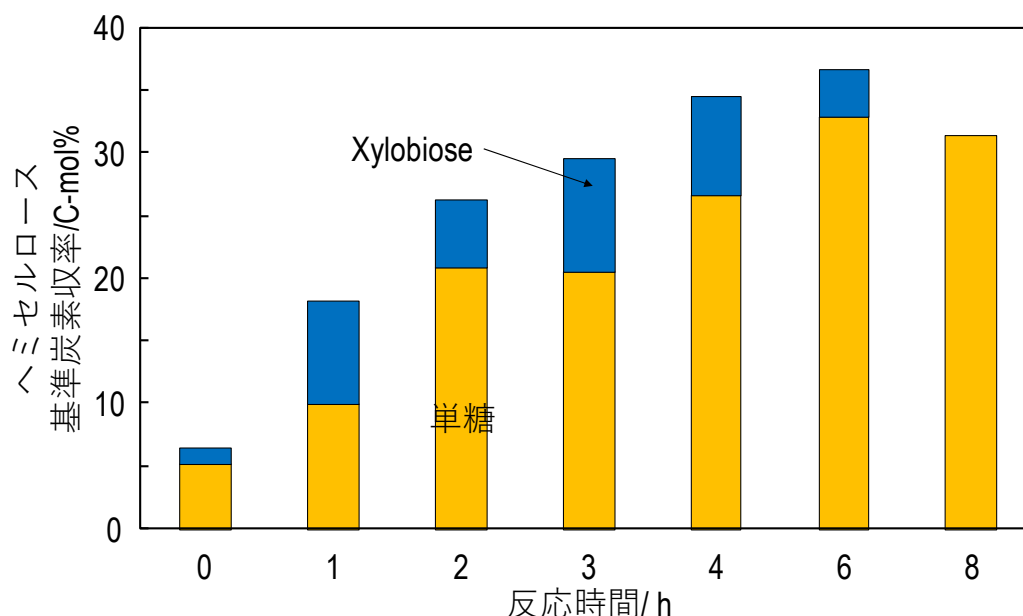


Fig. 4-5 反応温度 165°Cとしたときの各反応時間における
ヘミセルロース由来単糖および Xylobiose 収率

【多種バイオマスへの適用】

前節で水熱法により、スギからヘミセルロースを単糖として最大 32.9 C-mol% (可溶化ヘミセルロースのうち 42.7%) で単離・回収できることがわかった。そこで反応温度 165°C, 反応時間 2 h として、ヒノキ、ポプラ、ヤナギ、バガス、トウモロコシ茎を原料に用いて水熱法の適用可能性を検討した。Fig. 4-6 に、各バイオマス種の反応前後における固形分中の各成分収率をそれぞれ示す。どのバイオマス種に対しても、おおそリグニン、セルロースは固形分として、ヘミセルロースは可溶分としてそれぞれ分離・回収できることがわかった。さらにスギ、ヒノキ、ポプラ、ヤナギ、バガス、トウモロコシ茎におけるヘミセルロース可溶化率はそれぞれ、59.9, 69.9, 66.5, 67.1, 78.5, 66.5 C-mol% となった。ヘミセルロースの回収の容易さは、草本>針葉樹・広葉樹となった。さらに Fig.4-7 には、各バイオマスに対するヘミセルロース由来単糖および Xylobiose 収率 (可溶化ヘミセルロース基準) をそれぞれ示す。これより、スギ、ヒノキ、ポプラ、ヤナギ、バガス、トウモロコシ茎では可溶化したヘミセルロースに対して、46.6, 30.2, 15.7, 26.8, 28.7, 41.7 C-mol% の収率でそれぞれ単糖が回収できることがわかった。これは 1 段法と比較すると、どのバイオマス種に対しても高い収率で単糖が回収されている (Fig. 2-32 参照)。以上より、水熱法はどのバイオマス種へも適用可能であった。

第4章 水熱法/2相系オルガノソルブ法の2段法による
木質・草本バイオマスの高度成分分画

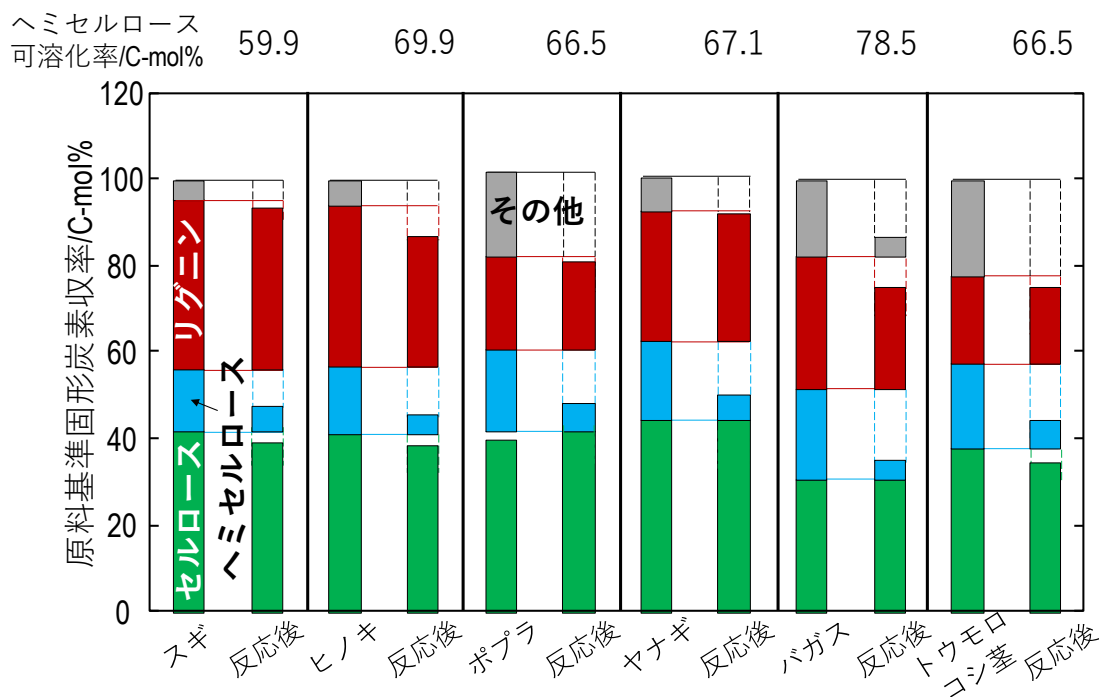


Fig. 4-6 各バイオマス種に対する水熱法前後での固形分中の各成分収率
(反応温度・時間：165°C・2 h)

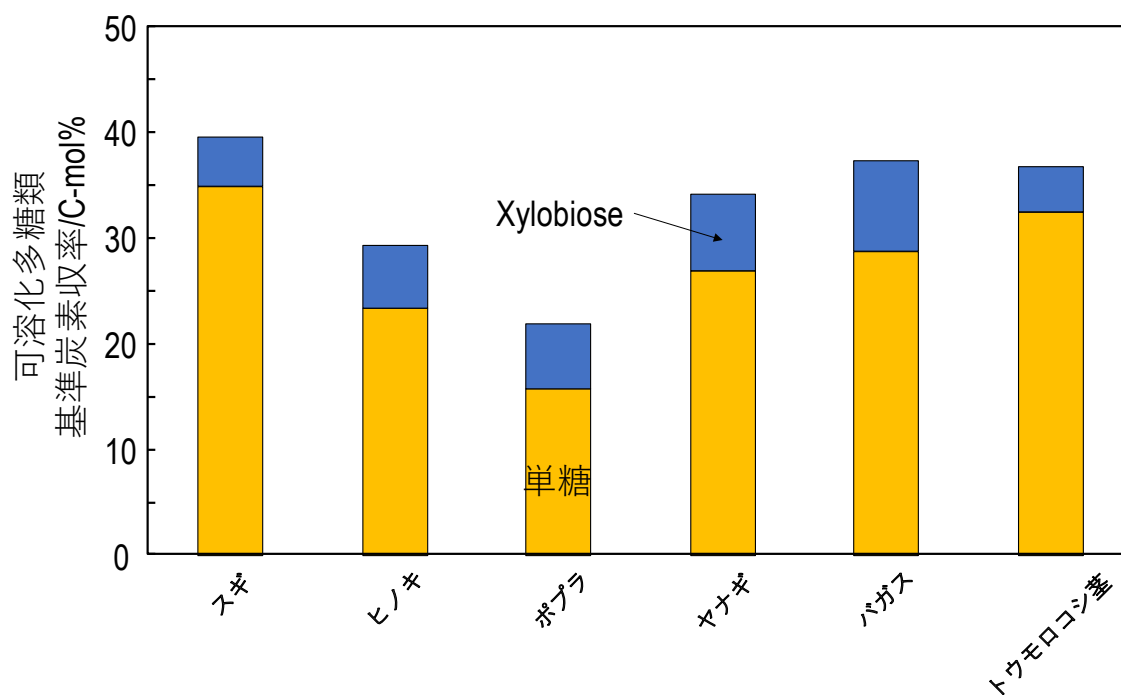


Fig. 4-7 各バイオマス種に対するヘミセルロース由来単糖および Xylobiose 収率
(反応温度・時間：165°C・2 h)

ー4.3.2. H₂O/BuOH 法（2 段目）によるリグニンの可溶化ー

【反応温度/時間の影響】

1 段法と同様に、反応温度、反応時間の影響を検討した。まずは、原料に水熱後スギ（反応温度・時間：165°C・2 h）を用い、反応時間 2 h、反応温度を 150-250°Cとして検討した。そのときの固形分中の各成分収率を Fig. 4-8 にそれぞれ示す。またスギおよび水熱後スギ（反応温度・時間：165°C・2 h）のものも併せて示す。これより、リグニンは反応温度の上昇の伴い可溶化が進行し、230-250°C程度で頭打ちとなった。このとき、リグニン可溶化率は、最大 64.2 C-mol%であった。同様にヘミセルロースも、反応温度の上昇に伴って可溶化が進行し、250°Cでは完全に分解・可溶化した。一方で、セルロースは 200°C程度まではほぼ可溶化が進行しなかったが、230°C以上では顕著に可溶化が進行し始めた。比較のため、Fig. 4-8 に、1 段法（H₂O/BuOH 法のみ）のときの各成分収率を示す。1 段法および 2 段法を比較すると、2 段法ではセルロース（およびヘミセルロース）の可溶化が進行しやすくなっていることが伺える。これは、水熱法ステップでセルロースの加水分解が可溶化しない程度に進み、低分子化したことで結晶域が減少したためと推測される。そこでスギから 1 段法および 2 段法（反応温度 230°C）によって回収した固形分の、XRD パターンと Cr.I.をそれぞれ Fig. 4-9 に示す。これより、2 段法で回収されるセルロースの方が若干、結晶性が低いことが示唆された。このことから、水熱法によってセルロースはいくらか加水分解を受けたと考えられる。つまり、加水分解によって可溶化しない程度に低分子化することでセルロース鎖が緩みやすくなったため、H₂O/BuOH 法（2 段目）による反応中に結晶域は非晶域になりやすく、H₂O 分子の拡散が容易になった結果、加水分解が進行しやすくなったと考えられる。次に Fig. 4-10 に、回収された BuOH 相の分子量分布をそれぞれ示す。これより、どの反応温度においても、リグニンに由来するであろうピークが確認されることから、BuOH 相にリグニンが可溶化していることが示唆される。一方で、反応温度 250°Cでは急激にピークがブロードになることがわかる。これはセルロースの可溶化が進行したことで、BuOH 相に糖由来分解物が混入したためと考えられる。以上より、最適な反応温度は 200°C程度であることが明らかとなった。

Table 4-3 に、反応温度 200°Cのときの Py-GC/MS より算出した BuOH 濃縮物と水相濃縮物中のリグニン由来化合物と糖由来化合物の Area 比%をそれぞれ示す。BuOH 相ではリグニン由来化合物が 92.9%、水相では糖由来化合物が 98.3%となり、2 段法の H₂O/BuOH 法ステップにおいてもリグニン分解物は主に BuOH 相へ、糖由来化合物は主に水相へそれぞれ可溶化・分離されることがわかった。また、1 段法と 2 段法における生成物収率の比較を行った。脱脂したスギを原料として、水熱法では反応温度 165°C、反応時間 2 h とし、H₂O/BuOH 法では反応温度 200°C、反応時間 2 h としたときの生成物収率をそれぞれ Fig. 4-11 に示す。2 段法では、リグニンは 17.1 C-mol%が、ヘミセルロースは 11.5 C-mol%、そしてセルロース（正確にはグルコース）は 7.9 C-mol%が可溶化した。一方で、水熱可溶分+水相可溶分は 18.3 C-mol%、BuOH 相可溶分は 18.6 C-mol%の収率で回収された。した

がって、物質収支の観点から1段法と比較した場合、2段法の方がBuOH相へ混入する糖由来成分が低減されたことが示唆される。さらにリグニン（BuOH相可溶分）の平均分子構造を1段法、2段法についてそれぞれFig. 4-12に示す。これより、2段法にすることでフラン骨格が消失することがわかった。これは、ヘミセルロース由来糖分解物のリグニン骨格への混入が低減された結果だと考えられる。以上より、2段法では1段法よりも高純度のリグニンが得られることが明らかとなった。

最後に反応温度を200℃として、反応時間の検討を実施した。Fig. 4-13には、各反応時間で得られた固形分中の各成分収率をそれぞれ示す。リグニンの可溶化は、反応時間の経過とともに進行することがわかる。反応時間24 hにおいて、最大で可溶化率が55.6 C-mol%となった。一方で、セルロースの可溶化はほとんど生じないことから、1段法と同様にリグニンとセルロースを分離できることがわかった。

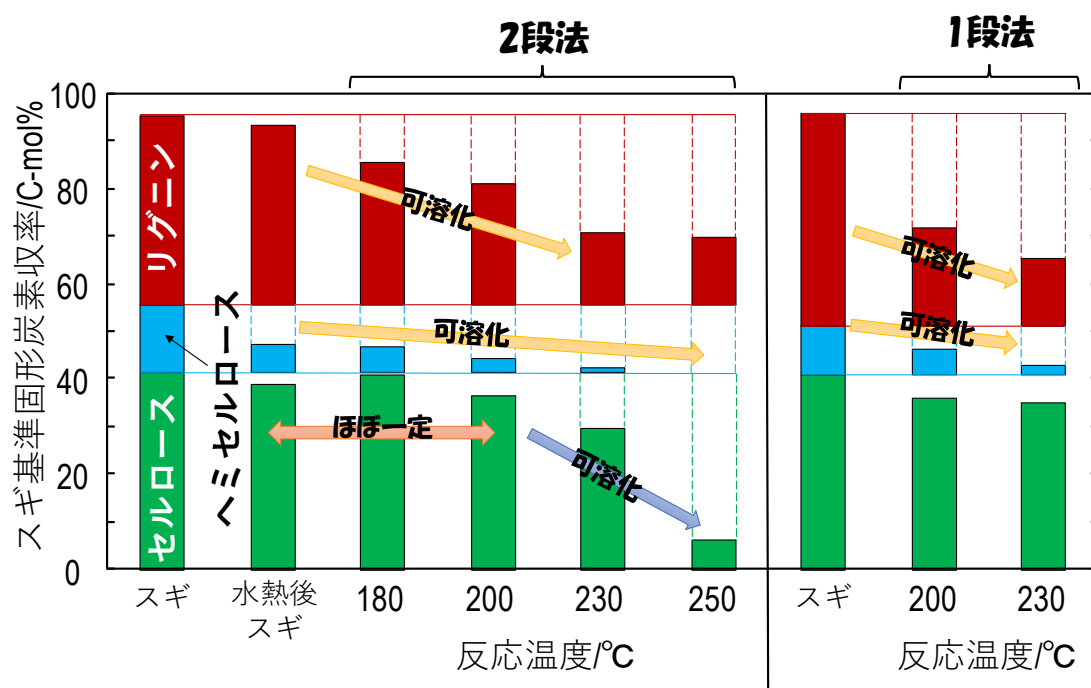


Fig. 4-8 1段法および2段法における各反応温度に対する固形分中の各成分収率
(水熱条件：165℃・2 h)

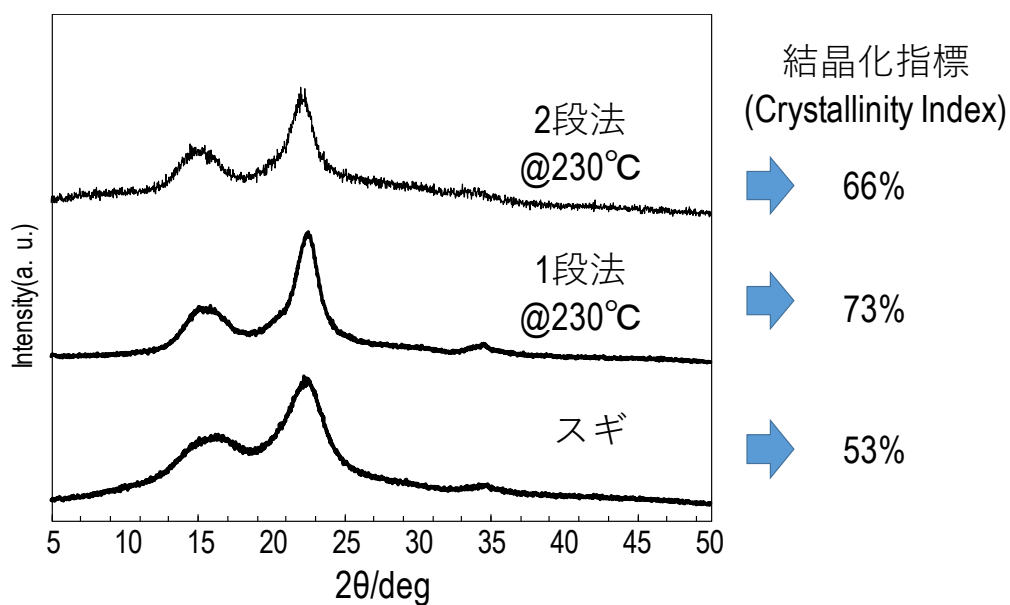


Fig. 4-9 反応温度 230°Cとした場合の1 段法および2 段法における固形分の XRD パターンとセルロースの結晶化指標

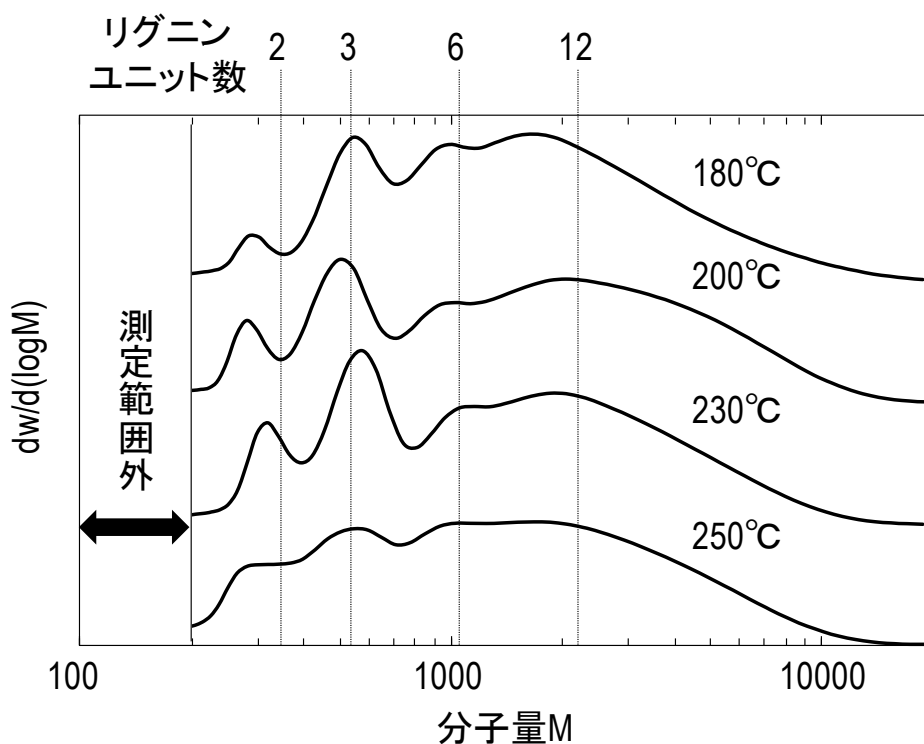


Fig. 4-10 各反応温度における BuOH 相の分子量分布

Table 4-3 Py-GC/MS 同定化合物から算出した水相および BuOH 相可溶分中の
リグニン由来/糖由来化合物の比率

フラクション	リグニン由来/%	糖由来/%
BuOH相可溶分	92.9	7.1
水相可溶分	1.7	98.3

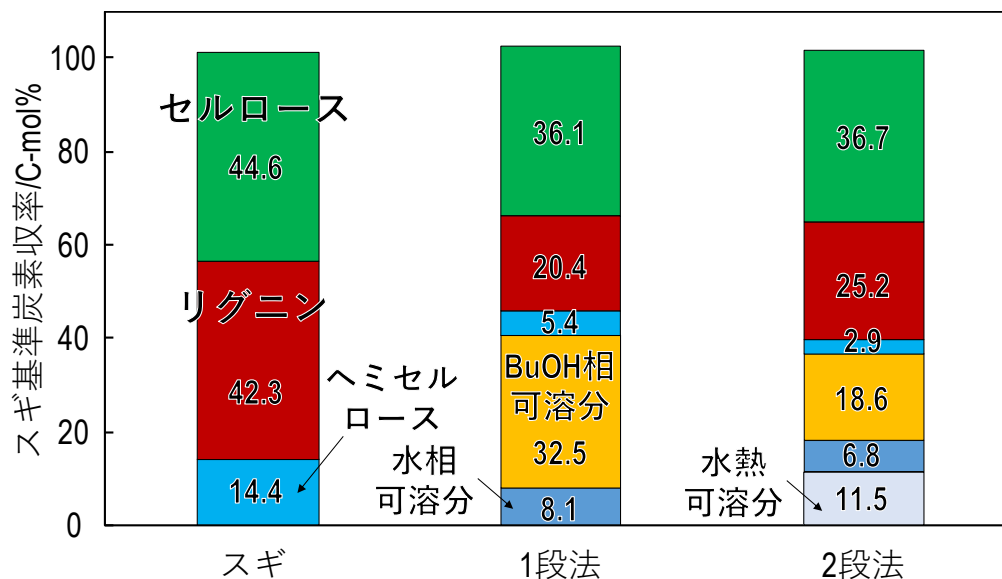
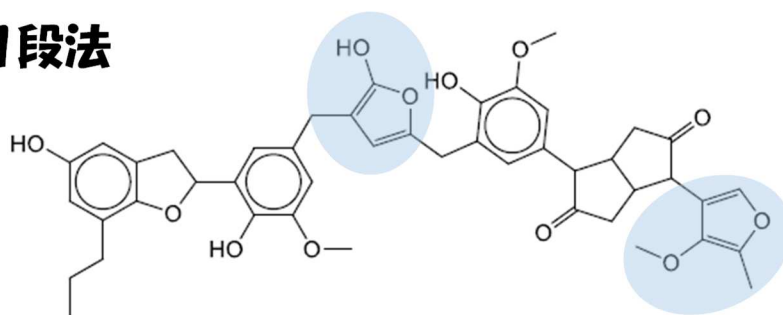


Fig. 4-11 反応温度 200°Cにおける 1 段法および 2 段法の生成物収率

1 段法



2 段法

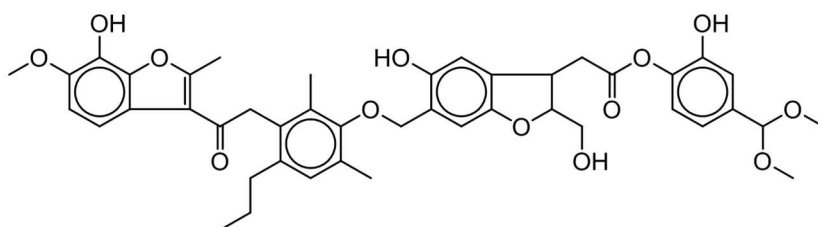


Fig. 4-12 1 段法および 2 段法により回収されるリグニンの平均分子構造の違い

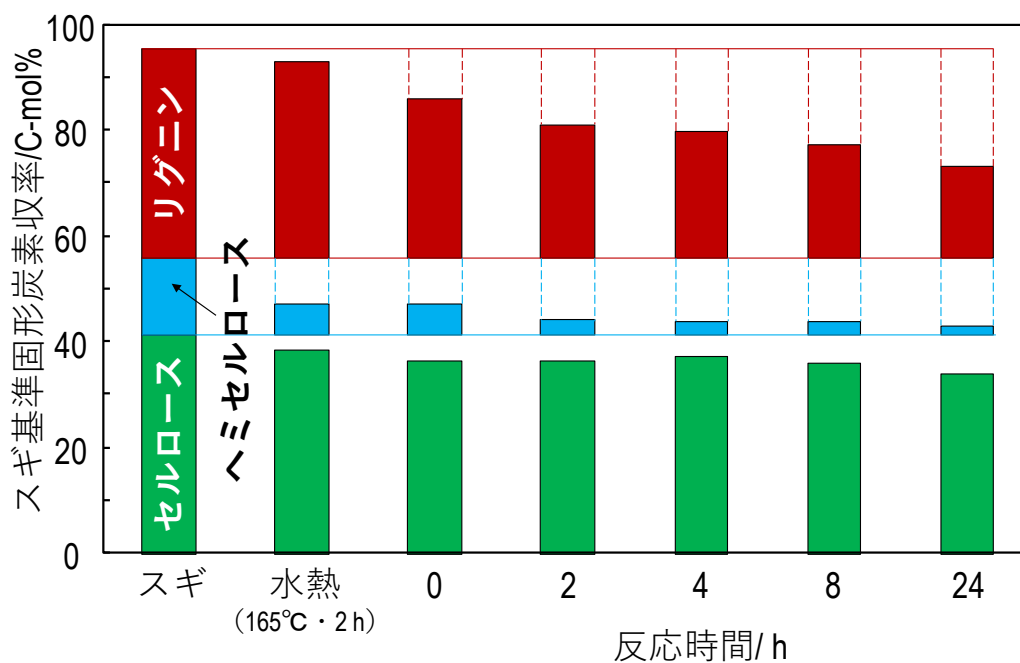


Fig. 4-13 反応温度 200°Cにおける固形分中の各成分収率に与える反応時間の影響

【多種バイオマスへの適用】

これまではスギ(針葉樹)を原料として検討を実施してきた。そこで他のバイオマス種(ヒノキ、ポプラ、ヤナギ、バガス)への適用を試みた。水熱法の反応条件は165°C, 2hとし、H₂O/BuOH法の反応条件は200°C, 2hとした。Fig. 4-14に、各バイオマスに対する反応前、水熱法ステップ後(1段目)、H₂O/BuOH法ステップ後(2段目)における固形分中の各成分収率をそれぞれ示す。これより、どのバイオマス種に対しても水熱法ステップではヘミセルロースのみ、H₂O/BuOH法ステップではリグニンのみをそれぞれ選択的に可溶化できることが見出された。ただし、1段法と比較して全体的にリグニンの可溶化率が低く、可溶化速度が減少する傾向があった。特に、針葉樹>広葉樹>草本の順で減少率が大きかった。これはそれぞれのリグニンの構造に由来すると考えられ、水熱法ステップにおける熱履歴により、リグニンの重縮合が生じた可能性が考えられる。したがって、針葉樹において1段法と同等程度のリグニン回収率が必要な場合、2段法では反応に長時間を要するといえる。

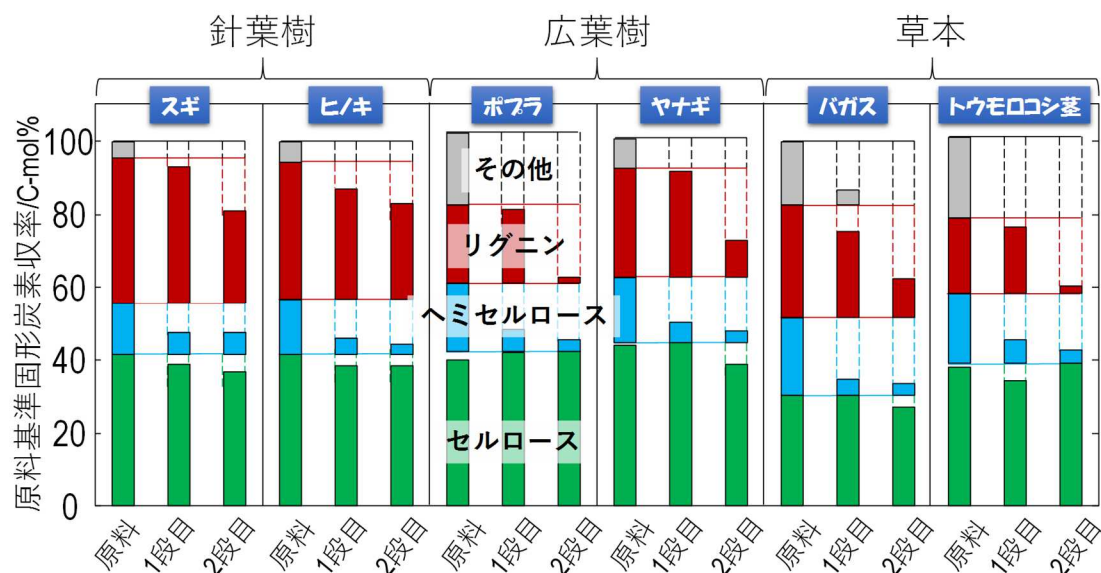


Fig. 4-14 各バイオマス種に2段法を適用した場合の
各段階における固形分中の各成分収率

4.4. 結言

本章では、スギを中心として、バイオマスに対して水熱法およびH₂O/BuOH法により構成される2段法を適用することで、①ヘミセルロース由来糖の収率の向上、②リグニン純度の向上を試みた。以下に得られた知見を総括する。

- ・水熱法ステップでは、バイオマスから選択的にヘミセルロースのみを可溶化・単離できることを見出した。またスギを用いた検討より、最適な反応温度は165°Cとなり、6h反応においてヘミセルロース由来単糖が最大32.9 C-mol% (ヘミセルロース基準)の収率で得

- られ、これは 1 段法における収率の 4 倍以上であった。
- ・ どのバイオマス種に対しても水熱法は適用可能であることが明らかとなった。
 - ・ $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 法ステップでは、水熱後のバイオマスから選択的にリグニンを BuOH 相へ可溶化できることが見出された。
 - ・ 2 段法における $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 法ステップでは、セルロースの分解・可溶化が 1 段法と比較して容易であることがわかった。
 - ・ リグニンの平均分子構造を比較した場合、1 段法に対して 2 段法ではより高純度なリグニンが得られることが明らかとなった。
 - ・ 2 段法では、1 段法と比較してリグニンの可溶化速度が小さくなる傾向にあり、特に針葉樹でその傾向が強かった。

4.5. 参考文献

- [1] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. L. Granados, Fufural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels, *Energy Environ. Sci.*, 9 (2016) 1144-1189.
- [2] L. Xin, S. Saka, Hydrolysis of Japanese beech by batch and semi-flow water under subcritical temperatures and pressures, *Biomass and Bioenergy*, 34 (2010) 1089-1097.
- [3] P. L. Granja, L. Pouységu, M. Pétraud, B. de Jéso, C. Baquey, M. A. Barbosa, Cellulose Phosphates as Biomaterials. I. Synthesis and Characterization of Highly Phosphorylated Cellulose Gels, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82 (2001) 3341-3353.

第5章

水熱法/2相系オルガノソルブ法の2段階における

ヘミセルロース、リグニン可溶化反応の反応工学的解析

5.1. 緒言

第4章において、水熱法と $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 法で構成される2段階によってバイオマスを高度に成分分画できることが明らかとなった。そこで本章ではスギを原料に用いて、水熱法ステップ（1段階目）におけるヘミセルロース可溶化反応、 $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 法ステップ（2段階目）におけるリグニン可溶化反応をそれぞれ反応工学的視点から解析し、それらの可溶化挙動を説明することを試みた。

ヘミセルロースは、複合多糖類の総称であるため、実のところは様々な多糖類のことを指す。この組成、構造はバイオマス種によって大きく異なることが知られている[1]。本章で取り扱う、針葉樹のスギに含まれるヘミセルロースは大きく分けて2種類ある。1つはキシロースをメインユニットとするアラビノグルクロノキシラン（AGX）、もう1つはマンノース（+グルコース）をメインユニットとするガラクトグルコマンナン（GGM）である（Fig. 5-1）。これらは細胞壁への分布の仕方が異なることが知られている[2]。そこで本章では、その存在分布と可溶化挙動がどのような関係があるか、反応工学的解析を通して考察・説明することを試みた。

一方で、2相系オルガノソルブ法（ $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 法）におけるリグニンの可溶化は、セルロース層を拡散するステップが律速段階であることが、第3章での未反応核モデルによる解析結果などから明らかとしている。そこで本章においても、同様に2段階の $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 法ステップに対して未反応核モデルを適用することとし、可溶化挙動の説明を試みた。

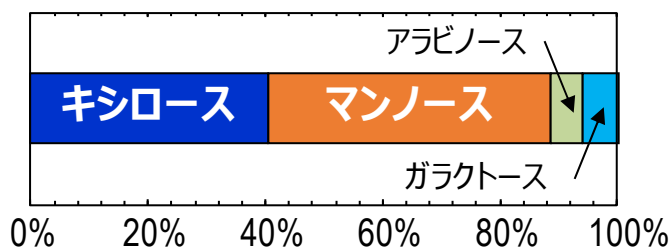


Fig. 5-1 スギに含まれるヘミセルロースの構成糖組成（グルコースを除く）

5.2. 実験方法

ー5.2.1. 水熱法（1 段目）によるヘミセルロースの可溶化ー

原料にはスギを用いた。反応および生成物の分析手順は、2.2.3 および 4.2.1 に順ずる。反応条件は Table 5-1 に示す。

Table 5-1 水熱法の反応条件

原料	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	反応圧力 (MPa)	原料/溶媒比 (w/w)	攪拌速度 (rpm)	チップサイズ
反応時間に対するヘミセルロース可溶化率						
スギ	165	0-8	0.70程度	1/30	400	<300 μm
スギチップサイズの影響						
スギ	165	2	0.70程度	1/30	400	<300 μm 0.5×0.5×0.5 cm ³ 1.5×1.5×1.5 cm ³
攪拌速度の影響						
スギ	165	2	0.70程度	1/30	0 400 800 1000	<300 μm
同位体効果の影響						
スギ	165	2	0.70程度	1/10	400	<300 μm

【ヘミセルロース可溶化率の算出】

ヘミセルロース可溶化率（転化率） X_H は、スギに含まれるヘミセルロース量 H_0 と、水熱法ステップの t h 反応後の固形分に含まれるヘミセルロース量 H_{th} を用いて算出した。また AGX 可溶化率（転化率） X_A および GGM 可溶化率（転化率） X_G はそれぞれ、スギに含まれるキシロース量 X_{y0} とマンノース量 M_0 と、 t h 反応後の固形分に含まれるキシロース量 X_{yth} とマンノース量 M_{th} を用いて算出した。使用した式をそれぞれ以下に示す。

$$X_H = \frac{H_0 [\text{C} - \text{mol}] - H_{th} [\text{C} - \text{mol}]}{H_0 [\text{C} - \text{mol}]}$$

$$X_A = \frac{X_{y0} [\text{C} - \text{mol}] - X_{yth} [\text{C} - \text{mol}]}{X_{y0} [\text{C} - \text{mol}]}$$

$$X_G = \frac{M_0 [\text{C} - \text{mol}] - M_{th} [\text{C} - \text{mol}]}{M_0 [\text{C} - \text{mol}]}$$

—5.2.2. H₂O/BuOH 法（2 段階）によるリグニンの可溶化—

反応および生成物の分析手順は 2.2.1, 2.2.3 に順ずる。また反応条件を Table 5-2 に示す。

Table 5-2 H₂O/BuOH 法の反応条件

原料	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	反応圧力 (MPa)	原料/溶媒比 (w/w)	H ₂ O/BuOH比 (mol/mol)
反応時間に対するリグニン可溶化率					
水熱後スギ (165°C, 2 h)	200	0-24	1.8程度	1/30	4

【リグニン可溶化率の算出】

速度解析に用いたリグニンの可溶化率（転化率） X_L は、水熱後スギ（165°C・2 h）に含まれるリグニン量 L_H を基準として、t h 反応後の固形分に含まれるリグニン量 L_{th2} を用いて、以下の式により算出した。

$$X_L = \frac{L_H [\text{C} - \text{mol}] - L_{th2} [\text{C} - \text{mol}]}{L_H [\text{C} - \text{mol}]}$$

—5.2.3. 全域反応モデル—

解析に用いた全域反応モデルは、3.2.3 で言及した以下の式を使用した。

$$kt = -\ln(1 - X)$$

—5.2.4. 未反応核モデル—

解析に用いた未反応核モデルは、3.2.4 で導出した以下の式 3-11（反応律速モデル）、式 3-13（生成物層拡散律速モデル）、式 3-15（境界膜拡散律速モデル）をそれぞれヘミセルロース可溶化率に書き換えて用いた。

$$X_L = k_1 t \cdots \text{式3-11}$$

$$X_L = k_2 t^2 \cdots \text{式3-13}$$

$$X_L = k_3 t \cdots \text{式3-15}$$

また新たに、反応と生成物層拡散の混合律速モデルを導出して用いた。導出過程を以下に示す。

総括可溶化反応速度は、3.2.4 で導出した式 3-9、式 3-10 で表現される。なお、ここではリグニン可溶化率に対して表現されている。

$$\frac{X_L \left(\frac{1}{k} + \frac{x_0}{2D_e} X_L + \frac{1}{k_f} \right)}{\frac{1}{k} + \frac{x_0}{2D_e} + \frac{1}{k_f}} = k't \cdots \text{式3-9}$$

$$k' = \frac{C_{Wb} + C_{Lc}}{\rho_L x_0 \left(\frac{1}{k} + \frac{x_0}{2D_e} + \frac{1}{k_f} \right)} \cdots \text{式3-10}$$

ここで、反応と生成物層拡散の混合律速の場合、 $\frac{1}{k}, \frac{x_0}{2D_e} \gg \frac{1}{k_f}$ となるので、式 3-9 は以下のように書き換えられる。

$$\left(\frac{\frac{1}{k}}{\frac{1}{k} + \frac{x_0}{2D_e}} \right) X_L + \left(\frac{\frac{x_0}{2D_e}}{\frac{1}{k} + \frac{x_0}{2D_e}} \right) X_L^2 = \left(\frac{1}{1+F} \right) X_L + \left(\frac{F}{1+F} \right) X_L^2 = k't \cdots \text{式5-1}$$

$$F = \frac{k}{D_e} x_0 \cdots \text{式5-2}$$

式 5-1 の F の値を任意に決め、最も良いフィッティングを示す値かつ混合律速として矛盾のない値を採用した。なお、 F は反応速度定数 k と有効拡散係数 D_e の比であるので、オーダーに差がある場合 ($F=10$ や 100 , $1/10$ や $1/100$ など) は不適と判断した。ヘミセルロース可溶化の解析では、上記の式 5-1 を AGX および GGM 可溶化率に書き換えて用いた。

5.3. 結果と考察

—5.3.1. 水熱法（1 段階目）によるヘミセルロースの可溶化—

【反応時間に対するヘミセルロース可溶化率】

スギを原料として、反応温度 165°C で反応時間の検討を行った。各反応時間における AGX 可溶化率および GGM 可溶化率を Fig. 5-2 にそれぞれ示した。なお、実験は 2 回実施し、その平均値を示した。これより、AGX と GGM は双方とも、反応時間の経過とともに可溶化率が向上することがわかる。一方で、これらは可溶化挙動が異なることもわかる。AGX 可溶化率は反応時間 6 h 程度で頭打ちになるが、GGM は反応時間 4 h 程度で頭打ちになることから、GGM の方が可溶化反応速度が速いことがわかる。

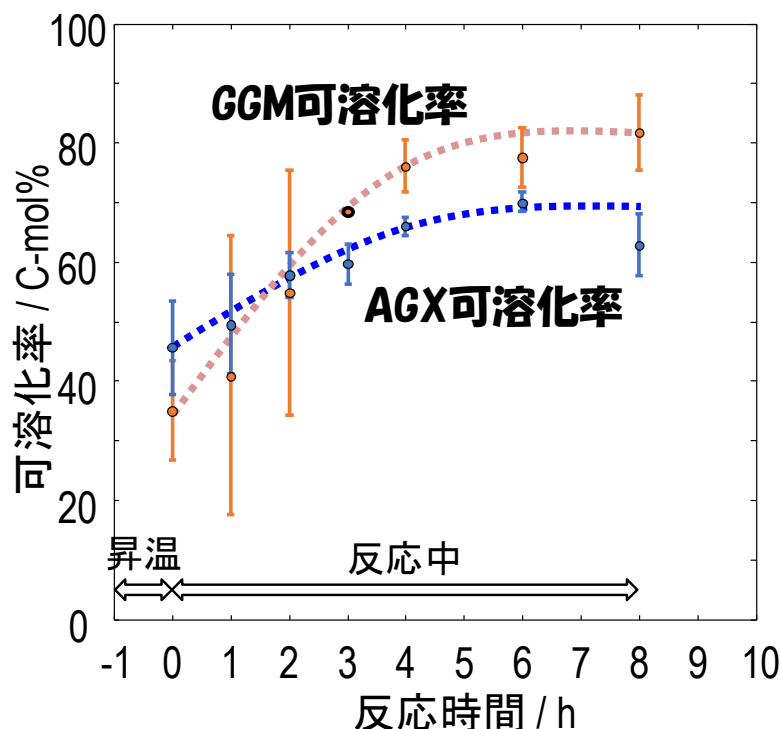


Fig. 5-2 各反応時間における AGX および GGM 可溶化率

【AGX および GGM の細胞壁における分布の仕方】

上記において、AGX および GGM はそれぞれ可溶化挙動が異なることが明らかとなった。そこでこれらの細胞壁における分布を調べた。まず、仮道管を構成する細胞壁は Fig. 5-3 に示すように、細胞間層 (Middle Lamella ; ML) を中心として一次壁 (Primary Cell Wall ; P)、そして数層で構成される二次壁 (Secondary Cell Wall ; S_1 , S_2 , S_3) といった、複数の層で形成される[3]。これらの各層における糖組成は、スギに対して Fig. 5-4 のようになっていることが報告されている[4]。これより、GGM は二次壁の外側 (S_3) に多く分布することが示唆されている。一方で、AGX は二次壁の内側 (S_1) に多く分布していることが報告されている。したがって AGX は二次壁の中間層に多いので、リグニンのようにセルロース層での拡散の抵抗が大きいこと、それに対して GGM は細胞壁の表面に多いので、境膜拡散あるいは表面での反応が律速となりやすいことが推測できる。

【スギチップサイズの影響】

ヘミセルロース可溶化反応における一次粒子 (見かけのチップ or 細胞壁) を判断するため、チップサイズの影響を検討した。反応温度・時間を $165^{\circ}\text{C} \cdot 2\text{h}$ とし、チップサイズを $<300\ \mu\text{m}$, $0.5 \times 0.5 \times 0.5\text{ cm}^3$, $1.5 \times 1.5 \times 1.5\text{ cm}^3$ と変化させて、ヘミセルロース、AGX, GGM 可溶化率への影響をみた。Table 5-3 に結果を示す。これより、チップサイズに依らず、各可溶化率はほぼ一定であることが明らかとなった。このことから、一次粒子は細胞壁

であることが示唆された。

【攪拌速度の影響】

反応が境膜拡散律速の場合，攪拌速度に影響を受けるはずである．そこで，反応温度 $165^{\circ}\text{C} \cdot 2\text{h}$ において攪拌速度を 0, 400, 800, 1000 rpm として検討した．Table 5-4 に結果を示す．これより，AGX および GGM 可溶化率に対しては，明らかに攪拌速度の影響はないことがわかる．したがって，各可溶化反応はともに境膜における拡散が律速ではないことが示唆される．

【同位体効果の影響】

次に反応温度・時間を $165^{\circ}\text{C} \cdot 2\text{h}$ とし，重水を溶媒に用いて同位体効果が観測されるかどうかを検討した．得られた結果を Table 5-5 に示す．これより，AGX に対してはほぼ同位体効果が観測されなかった．一方で，GGM に対しては明らかに同位体効果が観測された．これまでの結果を鑑みると，推測したように AGX は生成物層における拡散が律速であり，GGM は反応律速（全域反応モデル or 未反応核モデル）であることが強く示唆される．すなわち，これは上記で言及したように AGX および GGM の細胞壁における分布の仕方に関連がある可能性が強い．そこで全域反応モデルおよび未反応核モデルによる解析を実施した．

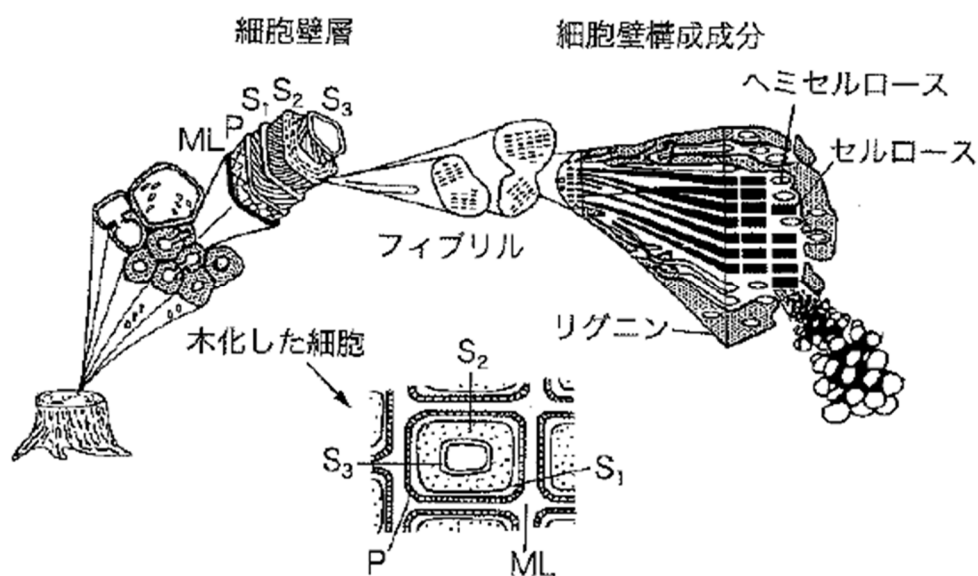


Fig. 5-3 木材の細胞壁構造の模式図 ([3]より引用)

第5章 水熱法/2相系オルガノソルブ法の2段法における
ヘミセルロース、リグニン可溶化反応の反応工学的解析

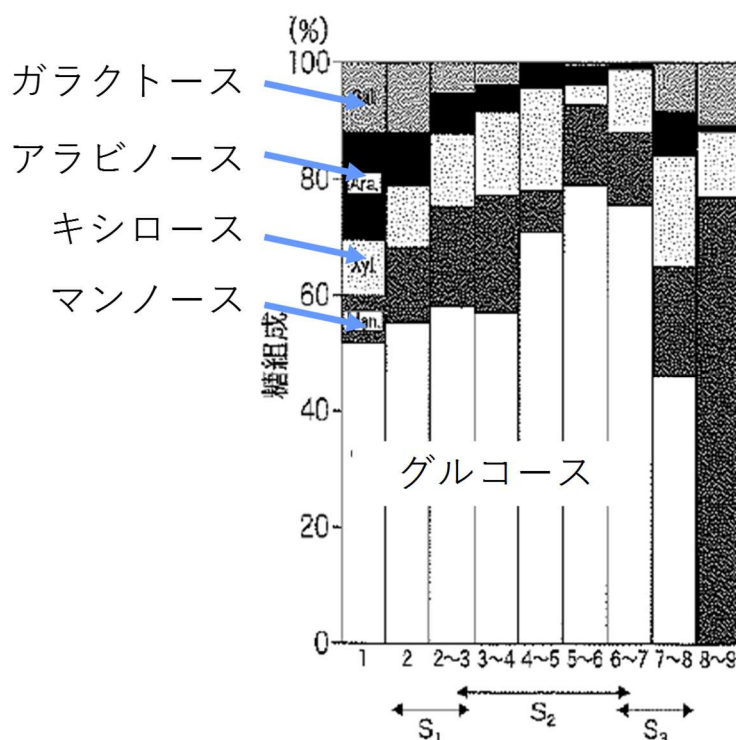


Fig. 5-4 スギ仮道管の各細胞壁における中性糖組成 ([4]より引用)

Table 5-2 各ヘミセルロース可溶化率に対するチップサイズの影響

チップサイズ	ヘミセル可溶化率 /C-mol%	AGX可溶化率 /C-mol%	GGM可溶化率 /C-mol%
300μm以下	85.1	59.8	90.9
0.5 cm×0.5 cm×0.5 cm	80.7	56.3	84.3
1.5 cm×1.5 cm×1.5 cm	82.5	60.2	85.9

Table 5-3 各ヘミセルロース可溶化率に対する攪拌速度の影響

攪拌速度 /rpm	ヘミセル可溶化率 /C-mol%	AGX可溶化率 /C-mol%	GGM可溶化率 /C-mol%
0	67.7	58.8	67.3
400	59.9	57.9	54.9
800	64.4	55.2	63.5
1000	65.2	58.3	62.6

Table 5-4 各ヘミセルロース可溶化率に対する同位体効果の影響

溶媒	ヘミセル可溶化率 /C-mol%	AGX可溶化率 /C-mol%	GGM可溶化率 /C-mol%
H ₂ O	69.6	55.5	74.1
D ₂ O	55.9	52.5	48.1

【全域反応モデルおよび未反応核モデルによる反応工学的解析】

Fig. 5-5 に、GGM 可溶化率に対する各プロットをそれぞれ示す。これより、全域反応モデルが最も良いフィッティングを与えた。これは上記で述べたように、細胞壁の外側 (S₃) 付近に GGM が多く分布するので、生成物層 (セルロース+リグニン) における拡散の抵抗は小さいためだと考えられ、またこれは同位体効果が観測されたことから妥当であるといえる。したがって、GGM は Fig. 5-6 に示すように、スギチップの全域で均一に可溶化反応が進むことが明らかとなった。

Fig. 5-7 には、AGX 可溶化率に対する各プロットをそれぞれ示す。これより、混合律速モデル (反応+生成物層拡散) が最も良いフィッティングを与えた。またこのとき $F=4$ とした。すなわち、生成物層内の拡散速度に対して、反応速度が 4 倍大きいことを意味する。この結果から、生成物層内における拡散の抵抗が大きいことが示唆され、これは上述した AGX の細胞壁における分布に関係があると考えられる。したがって、Fig. 5-7 に示すように AGX の可溶化が進むことが明らかとなった。

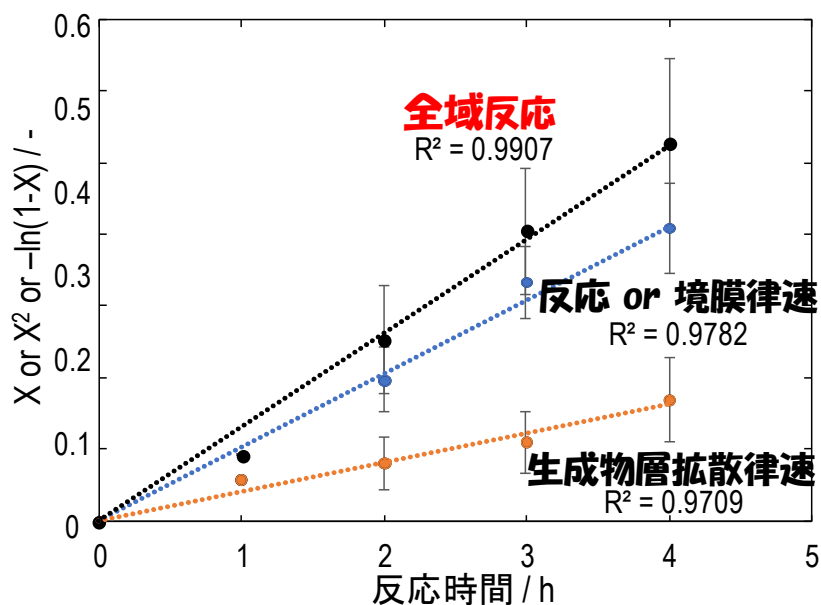


Fig. 5-5 GGM 可溶化率に対する各プロット

第5章 水熱法/2相系オルガノソルブ法の2段階における
ヘミセルロース、リグニン可溶化反応の反応工学的解析

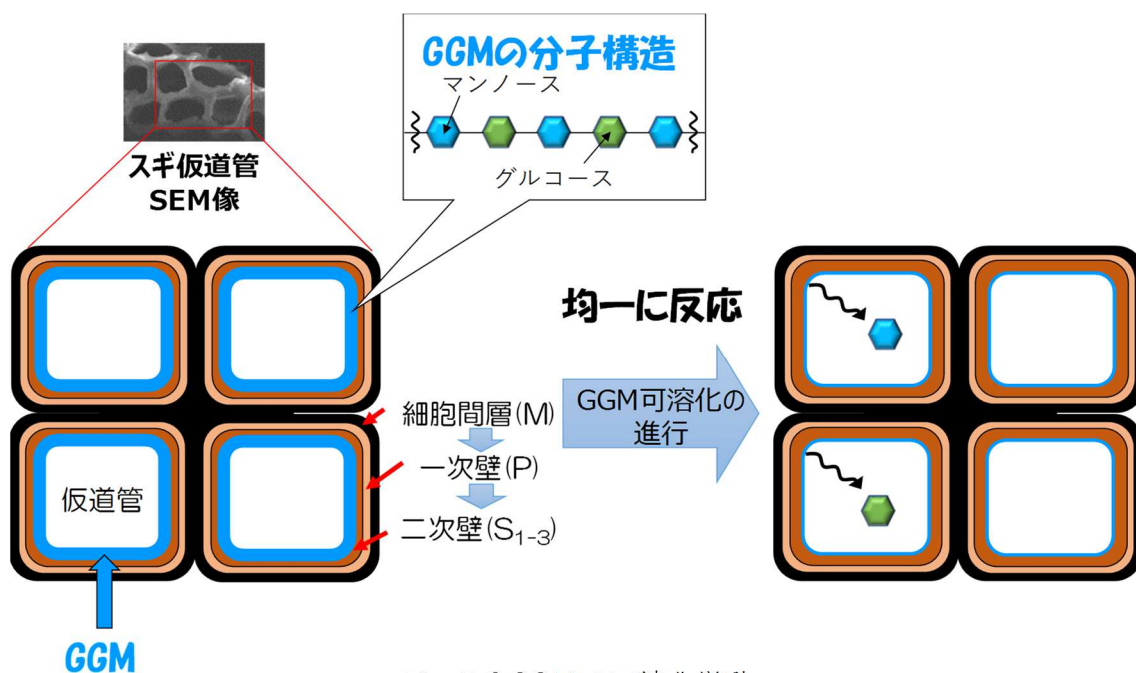


Fig. 5-6 GGM の可溶化挙動

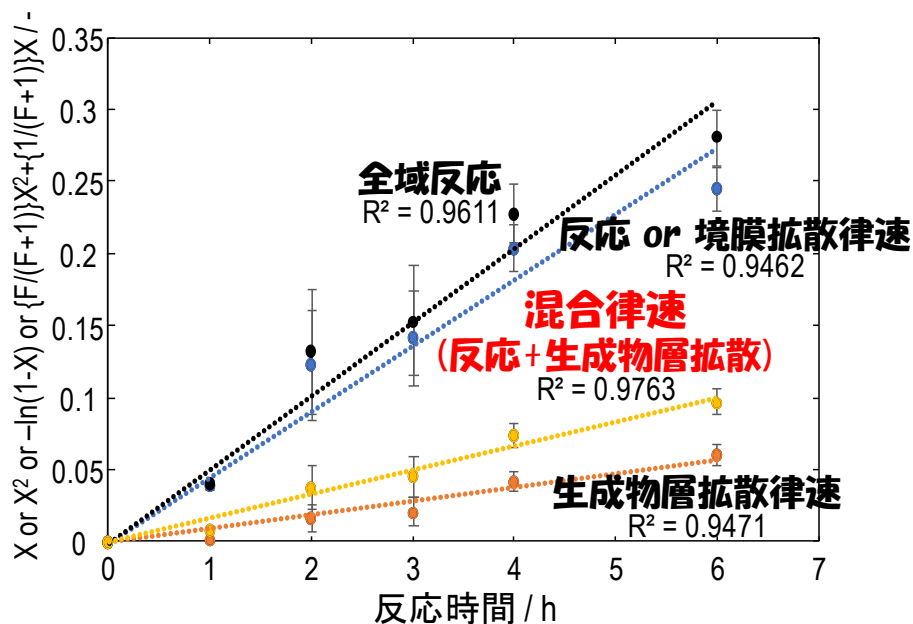


Fig. 5-7 AGX 可溶化率に対する各プロット

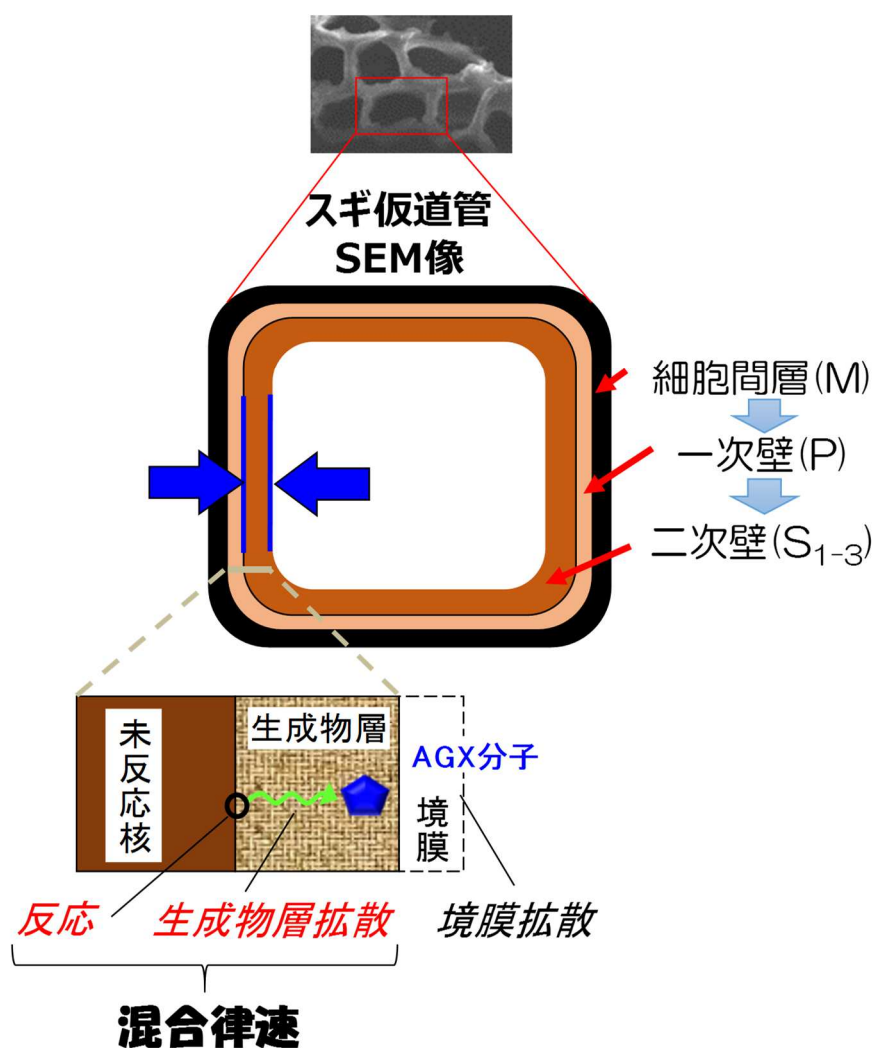


Fig. 5-8 AGX の可溶化挙動

一5.3.2. H₂O/BuOH 法（2 段階）によるリグニンの可溶化一

第3章において、1 段階におけるスグリグニンの可溶化反応では、可溶化したリグニン分子が、セルロース層を拡散するステップが律速段階であることを未反応核モデルによる解析によって明らかとした。そこで、2 段階においても同様にリグニンの可溶化が進行すると考え、未反応核モデルによる解析を実施した。比較として、全域反応モデルによる解析も実施した。H₂O/BuOH 法の反応原料には、水熱後スギ（反応温度・時間：165℃・2 h）を用いた。まず、反応温度 200℃のときの、各反応時間に対するリグニンの可溶化率を Fig. 5-9 に示す。なお、結果は 2 回の実験値の平均値を示している。反応時間の経過に伴い、リグニンの可溶化率は向上することがわかる。そこでこの可溶化率を 0 h 基準に換算して、各モデルによる解析を実施した。その結果を Fig. 5-10 にそれぞれ示す。これより、生成物層拡散律速モデルが最も良いフィッティングを与えた。したがって、1 段階と同様にセルロース層内における可溶化リグニン分子の拡散が、リグニン可溶化反応の律速段階であることが示唆された。

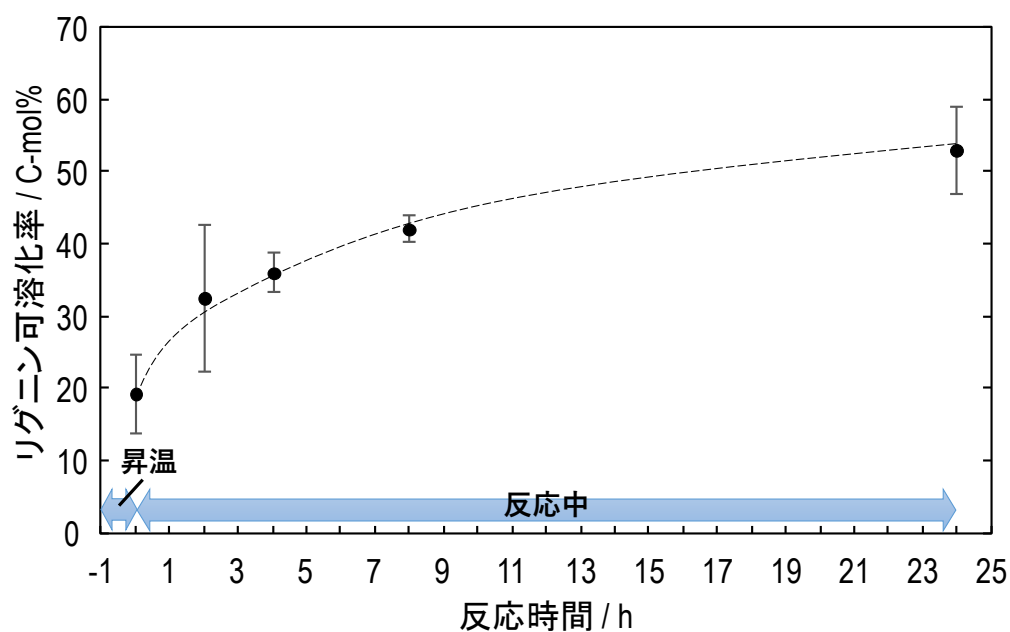


Fig. 5-9 反応温度 200°Cのときの各反応時間におけるリグニン可溶化率（水熱後スギ基準）

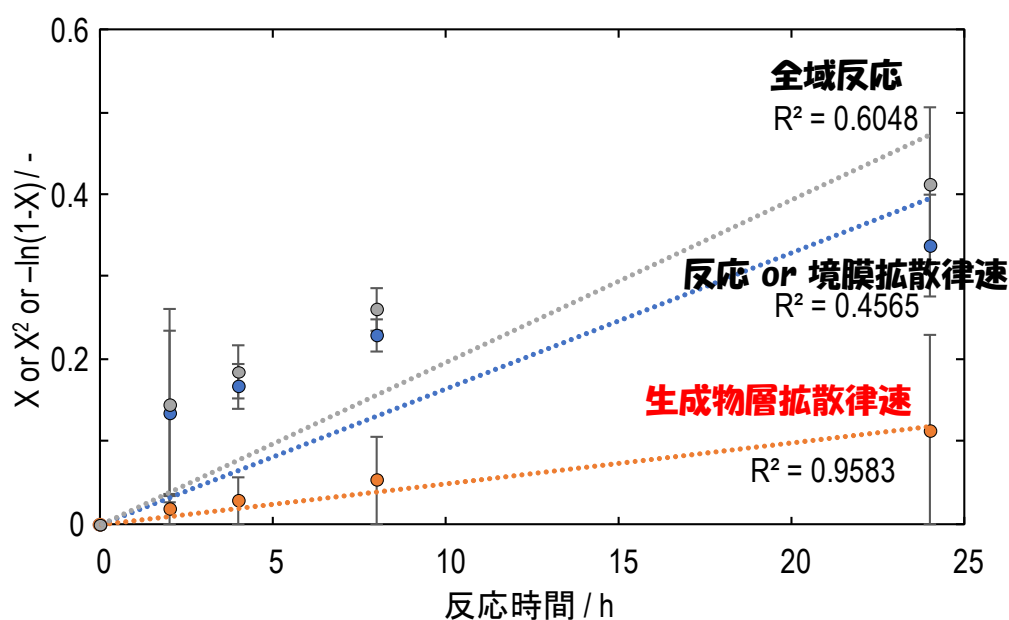


Fig. 5-10 リグニン可溶化率に対するプロット

5.4. 結言

本章では、スギを原料として、2 段法におけるヘミセルロース、リグニンの可溶化反応の反応工学的解析を通して、これらの可溶化挙動を解明することを試みた。以下に本章で得られた知見を総括する。

- ・水熱法によるヘミセルロースの可溶化では、ヘミセルロースの主要成分である AGX と GGM で可溶化挙動が異なることが明らかとなった。
- ・GGM は細胞壁の外側 (S_3) に多く分布することから、その可溶化挙動は反応律速となり、可溶化反応速度は全域反応モデルで表現されることが示された。
- ・AGX は細胞壁の二次壁の内側 (S_1) に多く分布することから、生成物層（セルロース+リグニン）における可溶化 AGX 分子の拡散の抵抗が大きく、また未反応核モデルによる解析から反応と生成物層拡散の混合律速であることが示された。
- ・ $H_2O/BuOH$ 法によるリグニンの可溶化挙動は、1 段法と同様に未反応核モデルによる解析から、セルロース層における可溶化リグニン分子の拡散ステップが律速段階であることが明らかとなった。

5.5. 参考文献

- [1] 福島和彦, 船田良, 杉山淳司, 高部圭司, 梅澤俊明, 山本浩之 (編集), 『木質の形成 バイオマス科学への招待』第二版, 海青社, (2011), 229-245.
- [2] F. M. Girio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L. C. Duarte, S. Marques, R. Bogel-Lukasik, Hemicellulose for fuel ethanol: A review, *Bioresour. Technol.*, 101 (2010) 4775-4800.
- [3] 日本木材学会 (編集), 『木質の化学』初版, 文永堂出版, (2010), 169-170.
- [4] 日本木材学会 (編集), 『木質構造』初版, 文永堂出版, (2011), 168.

第2部

リグニン利用用途の開発

第6章

酸化鉄系触媒を用いた接触分解による リグニンからのフェノール類製造

6.1. 緒言

第1部では、2相系オルガノソルブ法を用いることで、バイオマスからセルロース、ヘミセルロース、そしてリグニンを高度に分離できることを立証した。そこで第2部では、その中でも高度利用法の確立が困難であるリグニンに着目し、その利用用途の開発を検討した。本章では、固体触媒を用いて可溶化リグニンをさらに低分子化し、芳香族化合物であるフェノール類を合成することを目的とした。

これまで当研究室では、酸化鉄系触媒を用いる接触分解によって、 $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 法で回収される可溶化リグニンからフェノール類を合成することに成功している[1-4]。本反応系では水素ガスではなく、 H_2O を活性水素種の供給源として利用する点が特色である。特に、当研究室で開発した四成分系酸化鉄触媒 ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$) などの活性が高く、またリグニンに多く含まれるメトキシ基の分解に高い活性を持つことを報告している[5]。モデル物質としてグアイアコールを用いた反応実験では、メトキシ基の分解はカテコールを経由してフェノールまで分解することを見出している (Fig. 6-1) [1-3]。

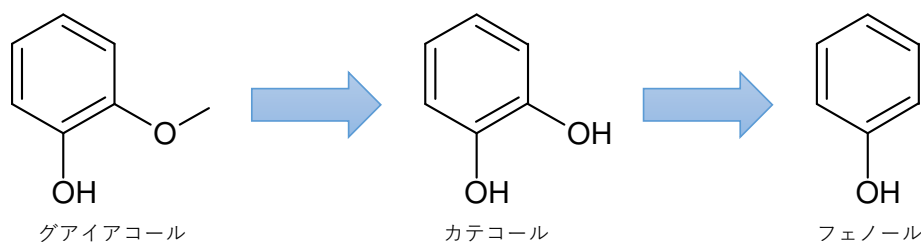


Fig. 6-1 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ によるグアイアコールの推定分解経路

本検討では、フェノール類収率および選択率の向上を目的とし、以下の3項目について検討した。

①酸化鉄系触媒に TiO_2 成分を添加した新規 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ 触媒の利用を検討した。 TiO_2 は、熱励起によって生じるホールによって H_2O 分子を分解し、活性の高いラジカル種を生成することが報告されている[6, 7]ことから、酸化鉄触媒の H_2O 分子分解能を補助することが期待できる。

②接触分解の反応条件は過酷であることから、溶媒による副反応が懸念される。特に、可溶化リグニンは BuOH 可溶分として回収されるが、1-Butanol は $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ 触媒によって分解反応が生じ、結果として生成するフェノール類にアルキル基として付加してしまう。そこで、フェノール（+クレゾール）選択率の向上を目的として、可溶化リグニンの溶解性および上記触媒に対して不活性である溶媒の探索を実施した。

③上記 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ 触媒に MFI 型ゼオライトを物理混合した混合触媒の適用を検討した。リグニンに含まれる結合種として、およそ 50% がエーテル結合（ $\beta\text{-O-4}$ 結合が主）、残りの 50% が C-C 結合（縮合型結合）である。これまでの検討において、2 相系オルガノソルブ法によって、 $\beta\text{-O-4}$ 結合の解離が示唆されている。したがって、可溶化リグニンから高収率、選択率でフェノール類を合成するには、(i) メトキシ基の分解、(ii) C-C 結合の分解（ユニット間および側鎖）が重要となる。(i) に関しては、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ 触媒が有効である。そこで (ii) に関して、C-C 結合のクラッキング能がある MFI 型ゼオライトを併用することを検討した。

6.2. 実験方法

—6.2.1. 触媒の調製と特性評価—

【 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$, $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$, Fe_2O_3 , TiO_2 触媒】

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$, $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$, Fe_2O_3 , TiO_2 は共沈法によって調製した。以下で使用した試薬は全て Wako Pure Chemical Industries から購入した。任意の濃度の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 30 wt% aq. $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の溶液を調製し、10 wt% NH_3 aq. を用いて $\text{pH}=7.0$ に調整した。得られた沈殿物を濾過により回収し、 110°C で一晩乾燥した。その後、 600°C で 2 h、空気焼成を行って各触媒を得た。反応前に錠剤成形器でプレス（2 ton, 20 min）し、篩にかけて粒径を 300～850 μm に揃えてから用いた。

【MFI 型ゼオライト（H-ZSM-5）触媒】

MFI 型ゼオライトは、触媒学会より提供された参照触媒（JRC-Z5-90H）を用いた。また $\text{Si}/\text{Al}=42$ である。

【特性評価】

特性評価は以下の通りである.

結晶構造・・・XRD (Ultima IV : Rigaku Corporation)

元素分析・・・XRF (JSX-3100R II : Jeol Ltd.)

酸・塩基評価・・・NH₃-TPD, CO₂-TPD (BEL-mass: BEL Japan, Inc.)

ピリジン吸着 FT-IR 測定 (FT/IR-4100 : Jasco Corporation Co., Ltd.)

細孔特性・・・窒素吸着測定 (BEL-sorpmini: BEL Japan, Inc.)

元素分析の結果, CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x は 5.6wt% の CeO₂, 6.0 wt% の ZrO₂, 4.4 wt% の Al₂O₃, 84 wt% の FeO_x を含有することがわかった. また TiO₂-FeO_x は 27.4 wt% の TiO₂ と 72.6 wt% の FeO_x を含有することがわかった. NH₃-TPD, CO₂-TPD, 窒素吸着測定では前処理として, 400°C で一晚, 真空焼成してから測定に供した.

ピリジン吸着 FT-IR 測定は以下の手順で実施した.

- 1) CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x あるいは TiO₂-FeO_x を KBr で 20 wt% に希釈し, 錠剤成型器により減圧下で 2 ton, 20 min プレスすることで KBr 錠剤を調製した.
- 2) in-situ FT-IR 測定用閉鎖型循環装置 (CLS070-MA-IR-H30E : 幕張理化学硝子製作所) に KBr 錠剤サンプルを設置し, 真空引きした.
- 3) その状態で前処理として, 350°C で 30 min, 450°C で 1 h, 真空焼成した.
- 4) 測定温度 (50°C) まで降温し, FT-IR のバックグラウンド測定を実施した.
- 5) ピリジン蒸気 (蒸気圧) をサンプル部に導入し, 10 min 吸着させた.
- 6) その後, 10 min 真空引きした.
- 7) FT-IR 測定を実施した.

ー6.2.2. グアイアコールの接触分解反応ー

モデル物質として, 水酸基 (OH) とメトキシ基 (OCH₃) をもつグアイアコールを選定した. 反応には高圧固定床流通式反応器 (Fig. 6-2) を用いた. 原料にはグアイアコールを BuOH あるいは Benzene によって 5 wt% に希釈した溶液を使用した. 反応は無触媒あるいは上記で調製した CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x, TiO₂-FeO_x, Fe₂O₃, TiO₂ を用いて, 反応温度 400°C, 反応時間 2 h, 反応圧力 15.0 MPa, タイムファクター; $W/F=0-0.5$ h とした. ここで W [g] は触媒重量, F [g/h] は原料の供給速度である. また反応には蒸留水を $F_{H_2O}/F=2.5$ として供給した. ここで F_{H_2O} [g/h] は蒸留水の供給速度である. 液生成物はアイストラップを用いて回収した. 液生成物の分析は, GC-FID (GC-2014 : 島津製作所, カラム : DB-5 ; Agilent) および GC/MS (GC-17A, GCMS-QP5050 : 島津製作所, カラム : DB-5MS ; Agilent) を用いて定性・定量した. 反応後の触媒上コークは元素分析計により測定した (JM10; J-Science Lab Co., Ltd. or CE440; Exter Analytical).

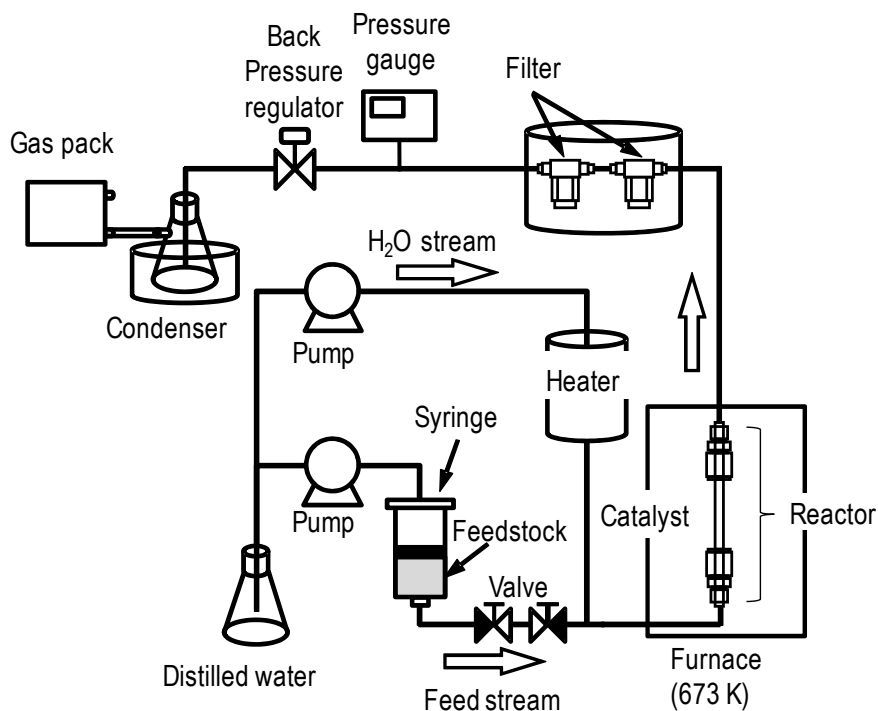


Fig. 6-2 高圧固定床流通式反応器の概略図

—6.2.3. ビベンジルの接触分解反応—

リグニンユニット間の C-C 結合モデル物質として、ビベンジル (Fig. 6-3) を選定した。原料であるビベンジルを Benzene によって 5 wt% 溶液となるように希釈して用いた。反応には常圧固定床流通式反応器 (Fig. 6-4) を用い、無触媒あるいは $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$, MFI 型ゼオライトを触媒とした。反応温度 400°C , 反応時間 2 h, $W/F=0.5 \text{ h}$ とし, また 6.2.2 と同様に蒸留水を併給した。分析手順については 6.2.2 に順ずる。

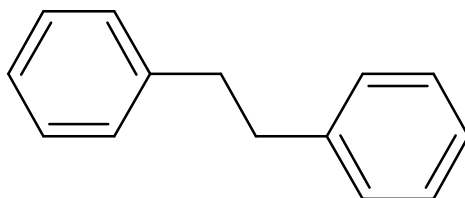


Fig. 6-3 ビベンジルの構造式

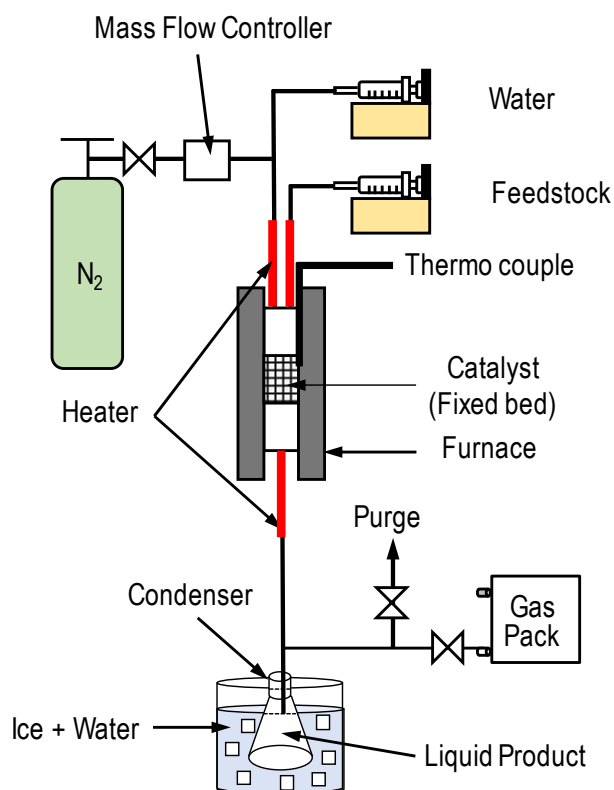


Fig. 6-4 常圧固定床流通式反応器の概略図

—6.2.4. 接触分解に用いる溶媒の選定—

【Hansen 溶解度パラメーター (HSP)】

HSP は“似たもの同士は混ざり合う”という概念の基に Hansen により導入されたパラメーターである[8]. HSP は物質が溶媒に溶解するか否かを推測するのに用いられる指標であり, HSP 値が近い物質ほどよく混ざりあう. 本検討では, 接触分解に用いる溶媒を選定するために, 可溶化リグニンの溶解性を分散力, 双極子モーメント力, 水素結合力の各 HSP 寄与率 (f_d , f_p , f_h) から推測した. HSP 値は, 分散力項 (δ_d), 双極子モーメント力項 (δ_p), 水素結合力項 (δ_h) で構成され, それらの値は[8]より引用した. また各寄与率は以下の式を用いて算出し, 各溶媒, 可溶化リグニンの値を三角図にプロットして評価に用いた. なお, 可溶化リグニンは[8]に記述のある MWL (Milled Wood Lignin) の値を引用した.

$$f_d = \frac{\delta_d}{\delta_d + \delta_p + \delta_h} \quad f_p = \frac{\delta_p}{\delta_d + \delta_p + \delta_h} \quad f_h = \frac{\delta_h}{\delta_d + \delta_p + \delta_h}$$

【溶媒の反応性試験】

各溶媒 (BuOH, γ -Butyrolactone, 1,4-Dioxane, Tetrahydropyran, Quinoline) について, Py-GC/MS 分析 (2.2.2 を参照) によって $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$, MFI 型ゼオライトに対する反応性を試験した. μ -リアクター内に各触媒 (0.1 g) を充填し, 反応炉を 400°C として各溶媒 0.5 μl と蒸留水 0.5 μl をシリンジで同時に供給することで MS 分析により生成物を確認した.

ー6.2.5. 可溶化リグニン, 軽質リグニンの接触分解反応ー

【Sulfite リグニン (SL) 由来可溶化リグニンの調製】

試薬として市販されている SL の Lignin (dealkaline) を原料として, SL 由来可溶化リグニンを調製した. 回分式反応器を用いて, 反応温度 350°C , 反応時間 2 h, $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}=4$ (mol/mol) として反応を実施した. 触媒には, Silica-Alumina (Si/Al=2: 日揮触媒化成製) を用いた. 反応・分析の詳細な手順は[1, 2]に順ずる. 回収した BuOH 相はエバポレーターにより BuOH を除去し, SL 由来可溶化リグニンを得た. 接触分解には, BuOH あるいは Quinoline によって 3.3 wt% 溶液となるように溶解, 希釈した SL 由来可溶化リグニン溶液を用いた.

【スギ由来軽質リグニンの調製】

スギ (脱脂済) を原料として, 2 段法によりスギ由来可溶化リグニンを調製した. 反応, 分析は 4.2 に順ずるが, 水熱法ステップでは反応温度・時間は 165°C , 2 h とし, $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 法ステップでは反応温度・時間は 200°C ・2 h, $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}=4$ (mol/mol) とした. 回収した BuOH 相はエバポレーターにより BuOH を除去し, スギ由来可溶化リグニンを得た. その後, 1.6.3 に示した手順により, スギ由来可溶化リグニンの溶剤分画を実施した[3]. そのうち, 最も分子量が小さい, 軽質なものをスギ由来軽質リグニンとした. 接触分解には, Quinoline によって 3.3 wt% となるように溶解, 希釈したスギ由来軽質リグニン溶液を用いた.

【SL 由来可溶化リグニン, スギ由来軽質リグニンの接触分解】

反応には, 常圧固定床流通式反応器 (Fig. 6-4) を用いて, 無触媒あるいは $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$, MFI 型ゼオライトを単独, または物理混合した触媒 (Mixed 触媒: $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ /MFI 型ゼオライト = 50/50 (wt/wt)) を使用した. 反応温度は 400°C , 反応時間は 2 h, $W/F=0\text{-}0.5$ h とした. また 6.2.2 と同様に蒸留水を併給した. 原料には上記で調製した SL 由来可溶化リグニン溶液およびスギ由来軽質リグニン溶液を用いた. 分析手順については 6.2.2 に順ずる. ただし, 生成液の GPC 分析を別途実施したが, 手順は 2.2.2 に記載の通りである.

【収率の算出方法】

接触分解後に得られる単環フェノール類の収率 Y_{Mph} は、平均構造解析 (2.2.2 参照) によって得られる各可溶化リグニン (軽質リグニン) の平均分子構造を基に算出した。例として、SL 由来可溶化リグニンの平均分子構造を Fig. 6-5 に示す[3]。これより、SL 由来可溶化リグニンは、芳香環 1 つ当たりの分子量が 192.11 であることがわかる。したがって SL 由来可溶化リグニンを用いた場合は、以下に示す式によって単環フェノール類収率 Y_{Mph} を算出した。一方でスギ由来軽質リグニンを用いた場合は、Fig. 6-6 に示す平均分子構造を基に、同様の手順で単環フェノール類収率 Y_{Mph} を算出した。

$$A_L [\text{mol}] = \frac{\text{接触分解に使用したSL由来可溶化リグニンの重量[g]}}{192.11}$$

$$Y_{Mph} = \frac{\text{反応後に得られる単環フェノール類 [mol]}}{A_L [\text{mol}]}$$

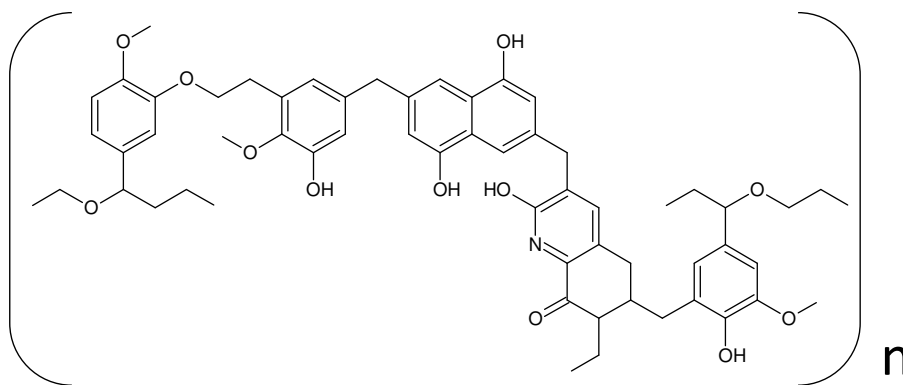


Fig. 6-5 SL 由来可溶化リグニンの平均分子構造 ([3]より引用)

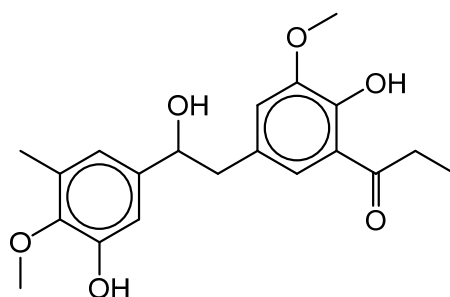


Fig. 6-6 スギ(脱脂)由来軽質リグニンの平均分子構造
(2 段法 : 165°C · 2 h ⇒ 200°C · 2 h)

6.3. 結果と考察

—6.3.1. グアイアコールの接触分解反応—

【CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x と TiO₂-FeO_x の比較】

CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x あるいは TiO₂-FeO_x を用いて、グアイアコールの接触分解反応を実施した。比較として無触媒も実施した。また溶媒には BuOH を用い、 $W/F=0.5$ h とした。各転化率および GC 同定分生成物収率を Fig. 6-7 に示す。これより、無触媒では転化率が 10.0%, GC 同定分生成物収率が 4.3 C-mol% であるのに対して、CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x ではそれぞれ 32.9%, 19.1 C-mol%, TiO₂-FeO_x ではそれぞれ 95.7%, 42.6 C-mol% であった。特にフェノール（+ブチルフェノール類）収率が多いことから、TiO₂-FeO_x は CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x よりもグアイアコールのメトキシ基に対する分解活性が高いことが明らかとなった。これは TiO₂ がメトキシ基の分解を促進しているためだと考えられる。しかしながら、Fig. 6-8 に示す NH₃-TPD プロファイルから得られた酸量は、CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x で 0.187 mmol/g, TiO₂-FeO_x で 0.141 mmol/g であったことから、酸量に大きな違いはなく、また酸強度にも大きな差異は認められない。したがって、活性の違いは単純に酸量、酸強度に起因しているわけではないといえる。そこで生成物に注目すると、CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x ではカテコールが主生成物であるのに対して、TiO₂-FeO_x ではフェノールとメタノール、ブチルフェノールであったことから、CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x による分解経路 (Fig. 6-1) とは異なることが示唆され、活性の違いは反応経路の違いに起因すると考えられる。

次に TiO₂-FeO_x の XRD パターンを TiO₂ と Fe₂O₃ とともに Fig. 6-9 に示す。これより、調製した TiO₂ と Fe₂O₃ はそれぞれ Anatase 型および Hematite 型の構造を有することがわかる。また、TiO₂-FeO_x 中の FeO_x は Hematite 型構造を有することが明らかとなった。CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x 中の FeO_x は Hematite 型構造を有している [2] ので、CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x と TiO₂-FeO_x の反応経路の違いは、主成分である FeO_x の構造の違いに起因するものでもない。Fig. 6-10 には、CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x および TiO₂-FeO_x のピリジン吸着 FT-IR スペクトルを示す。これより、双方の触媒で 1445 cm⁻¹ 付近にルイス酸点由来のピークが観測された。一方で、1540 cm⁻¹ 付近のブレンステッド酸点に由来するピークは双方ともにほとんど観測されなかった。したがって、CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x と TiO₂-FeO_x はともに有する酸点のほとんどがルイス酸点であることが明らかとなり、反応経路の違いは酸特性の違いに起因するものでもないことがわかった。

そこで、CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x および TiO₂-FeO_x の塩基特性を CO₂-TPD により分析した。各 CO₂-TPD プロファイルを Fig. 6-11 にそれぞれ示す。これより、TiO₂-FeO_x では CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x には存在しない、高温の位置にピークが確認された。したがって CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x と比較して、TiO₂-FeO_x では強塩基点が存在することが明らかとなり、反応経路の違いは塩基特性の違いに起因することが示唆された。V. N. Bui らは、CoMo/ZrO₂ 触媒による、グアイアコールの直接的脱メトキシ化を報告している [9]。彼らによると、これは ZrO₂ の担体効果により、グアイアコールの表面への吸着状態が他の CoMo 系触媒と異

なるためだとしている。したがって、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ では酸点および強塩基点が両方存在することで、グアイアコールのメトキシ基が $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ 表面へ吸着する際の状態が $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ と異なるため、反応経路が異なるものになったと考えられる。さらに、Nair と Vinu は TiO_2 が H_2O 分子を分解して、高活性なラジカル種を生成することを提案している [10]。これらのことから、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ はグアイアコールの直接的脱メトキシ化に対して高活性であったと考えられる。

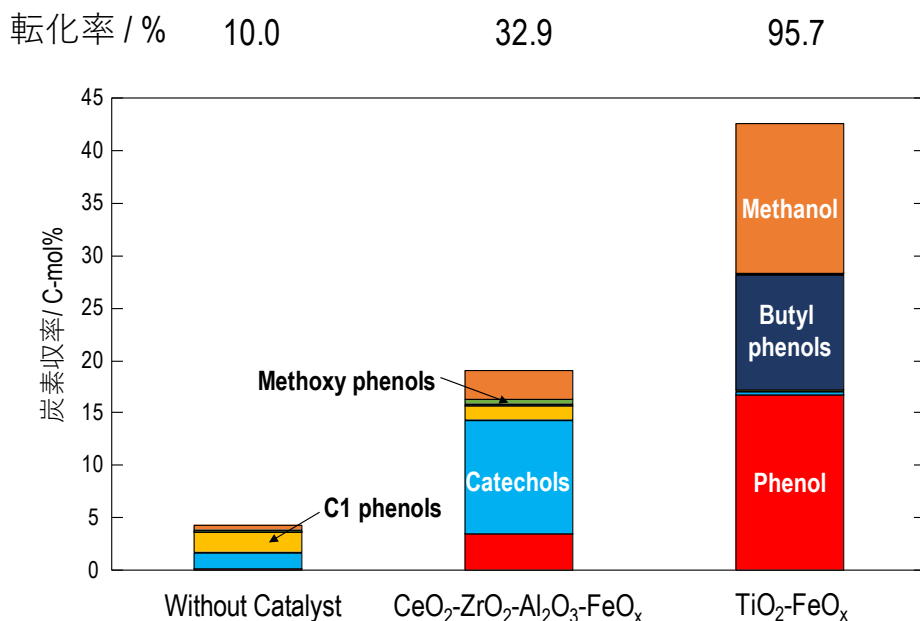


Fig. 6-7 BuOH 溶媒を用いたときの各触媒によるグアイアコール接触分解反応の転化率および GC 同定分生成物収率

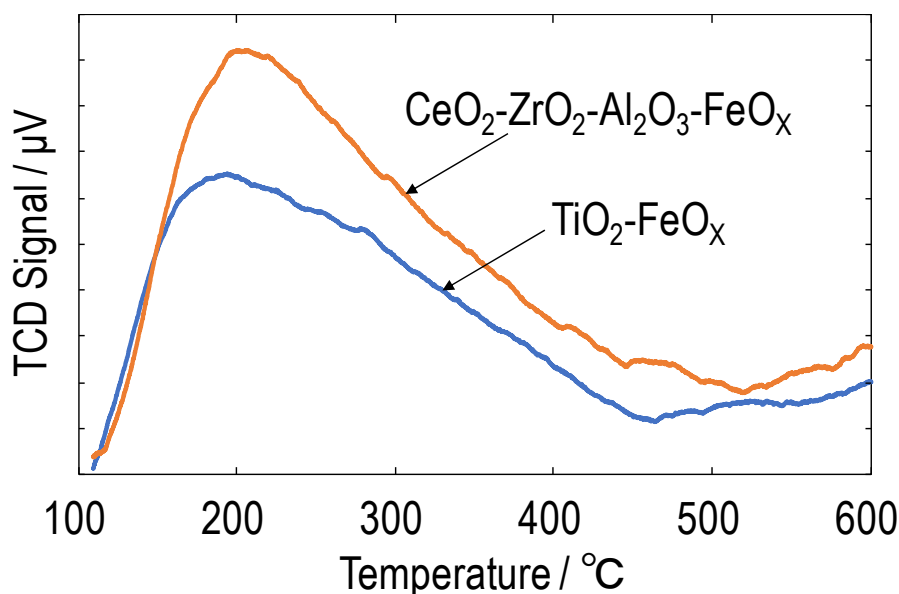


Fig. 6-8 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ および $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ の $\text{NH}_3\text{-TPD}$ プロファイル

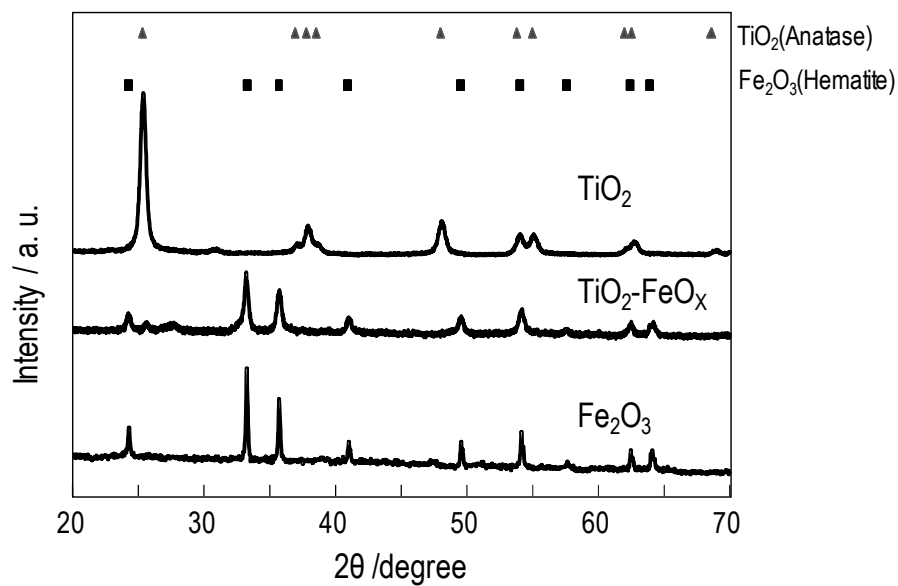


Fig. 6-9 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$, TiO_2 , Fe_2O_3 の XRD パターン

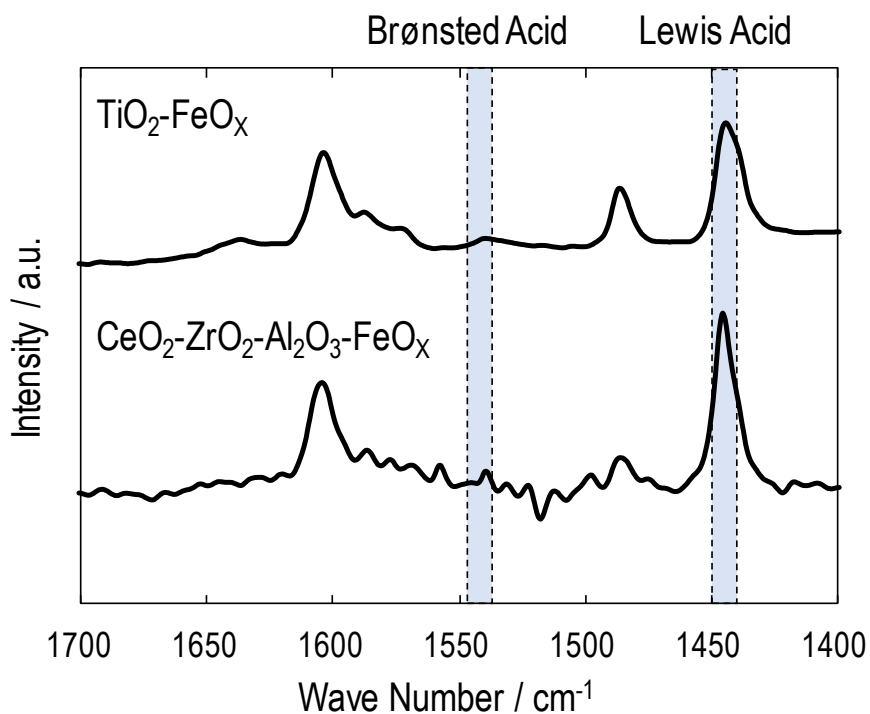


Fig. 6-10 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ および $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ の
ピリジン吸着 FT-IR スペクトル

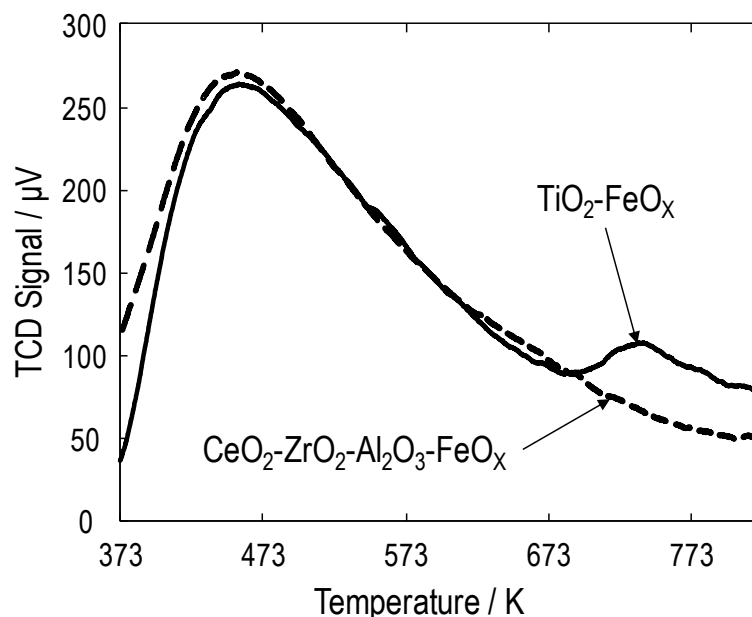


Fig. 6-11 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ および $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ の CO_2 -TPD プロファイル

【 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_2$ による分解経路の検討】

上記で述べたように、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ ではカテコールを経由しない経路でメトキシ基の分解（脱メトキシ化）が進行すると考えられる。しかし、生成物にブチルフェノールが存在することから、溶媒である BuOH の副反応も同時に進行していることが推測される。そこで $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ の反応経路を明確にするため、不活性である Benzene を溶媒として用い、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ によるグアイアコールの接触分解反応を再度、実施した。 $W/F=0.5$ h とした。得られた生成物収率を Fig. 6-12 に示す。比較として、BuOH 溶媒を用いたときの結果も併せて示す。これより、BuOH 溶媒では多く存在していた GC 検出不可である不明分が、不活性溶媒の Benzene を使用することで大幅に低減することができた。また同様に Benzene 溶媒を用いることで、ブチルフェノールの生成がなくなり、フェノールの収率が向上した。したがって、主生成物はフェノールとメタノールであることが明確となり、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ によるグアイアコールの分解は、直接的にメトキシ基がメタノールとして脱離することで進行することがわかった。また副反応抑制の観点から、BuOH 溶媒の使用は好ましくないということもわかった。

しかしながら可能性として、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ ではカテコールの分解速度（脱水酸基）が非常に大きいことも考えられる（経路②；Fig. 6-13）。そこで $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ を触媒として、 W/F を 0.5 h から 0.05 h と 1/10 に小さくすることで、カテコールの生成が確認されるか検討した。生成物収率を Fig. 6-14 にそれぞれ示す。これより、 W/F の増加に伴って転化率、フェノール収率、メタノール収率が向上することがわかり、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ はグアイアコールの脱メトキシ化に有効であることが確認された。また一方で $W/F=0.05$ においてもカテコールの生成は

ほとんど確認されなかった。以上の検討から、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ によるグアイアコールの脱メトキシ化は Fig. 6-13 に示す，経路①で進行することが明らかとなった。

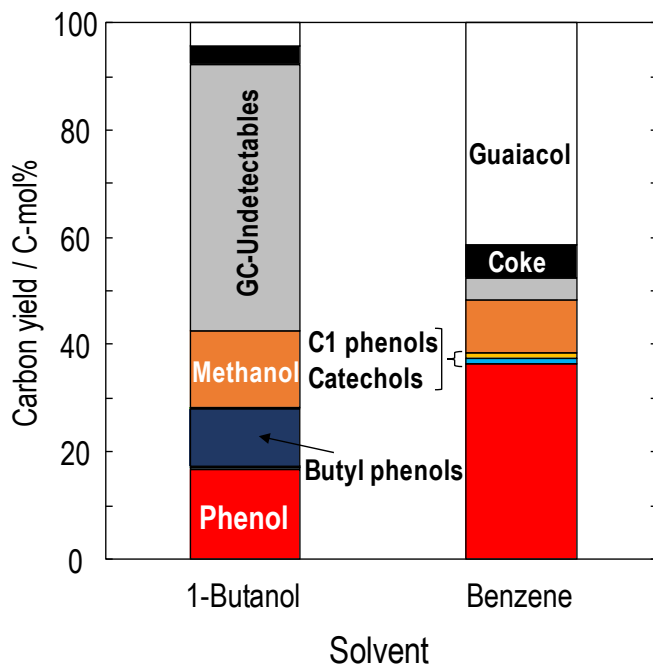


Fig. 6-12 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ のグアイアコール接触分解における溶媒が生成物収率に与える影響

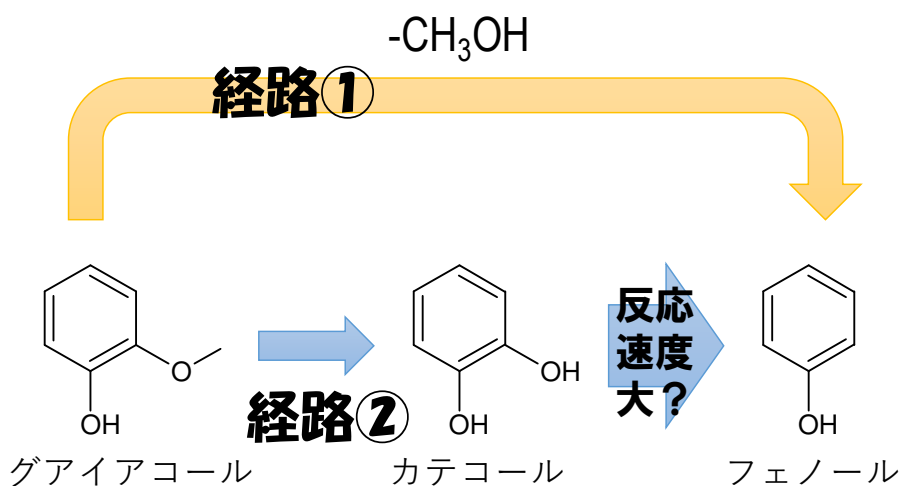


Fig. 6-13 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ によるグアイアコールの推定分解経路

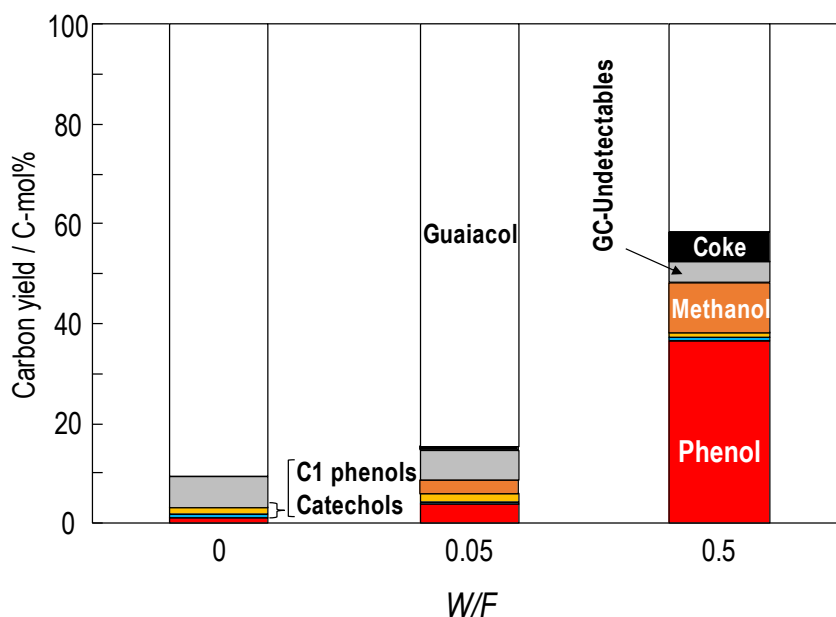


Fig. 6-14 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ によるグアイアコール接触分解の
生成物収率に与える W/F の影響

【 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_2$, Fe_2O_3 , TiO_2 の比較】

$\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ では、グアイアコールの直接的脱メトキシ化が進行することが明らかとなった。そこで Fe_2O_3 および TiO_2 との比較を行い、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ における脱メトキシ化反応の主要な活性種を検討した。溶媒には Benzene を使用し、 $W/F=0.5$ h とした。各触媒により得られた転化率および触媒上コーク量、そして GC 同定分の選択率をそれぞれ Fig. 6-15 に示す。転化率は $\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2\text{-FeO}_x < \text{TiO}_2$ の順に大きくなった。また触媒上のコーク量も同様の順序で増加した。一方で、選択率をみると Fe_2O_3 では $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ と同様にカテコールが主生成物として得られた。一方で TiO_2 では、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ と同様にフェノールとメタノールが主生成物であることがわかった。このことから、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ における主要な活性種は TiO_2 成分であることが示唆された。一方で TiO_2 と比較して、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ はコークを低減しつつフェノール選択率が高いことから、グアイアコール分解触媒として優れていることが示唆された。

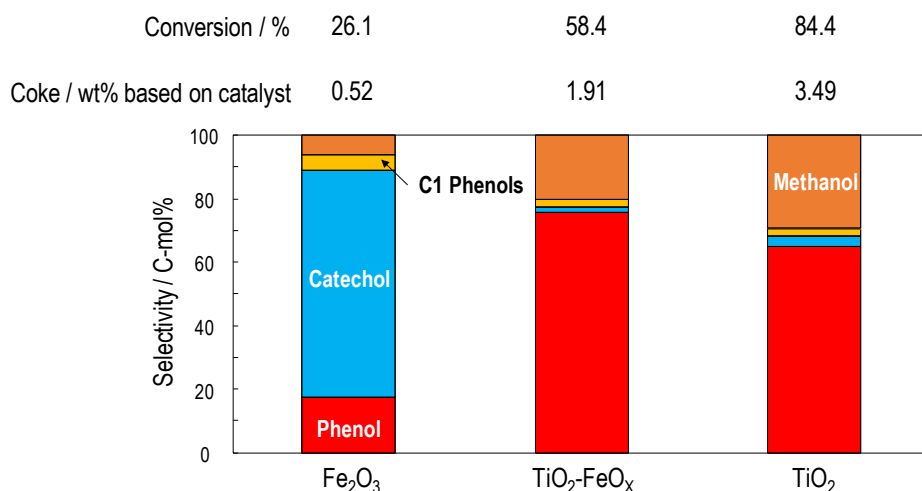


Fig. 6-15 TiO₂-FeO_x, Fe₂O₃, TiO₂を用いたグアイアコール接触分解の
転化率, 触媒上コーク量および GC 同定分生成物選択率

ー6.3.2. ビベンジルの接触分解反応ー

C-C 結合を有するビベンジルをリグニンのモデル物質として選定し, TiO₂-FeO_x および MFI 型ゼオライトを用いて接触分解を実施した. また比較として無触媒反応も実施した. 得られた GC 同定分生成物収率を Table 6-1 に示す. これより, 無触媒および TiO₂-FeO_x ではほとんど生成物が確認されなかった. 一方で MFI 型ゼオライトを用いた場合, クラッキングによって生成するスチレンが確認された (Fig. 6-16). またスチレンの生成が確認されたことから, クラッキングは C_{Aryl}-C 結合で起こることが示唆された. 以上より, MFI 型ゼオライトはリグニンユニット間の C-C 結合の分解に, 僅かに活性を示すことが明らかとなった. また Verboekend らは, 水蒸気雰囲気下における *p*-プロピルフェノールとエチルフェノールの脱アルキル化には MFI 型ゼオライトが有効であることを報告している[11]. このことから, MFI 型ゼオライトは TiO₂-FeO_x では分解が困難であるような C-C 結合 (リグニンユニット間および側鎖) の分解に有効であることが示唆された.

Table 6-1 TiO₂-FeO_x および MFI 型ゼオライトによるビベンジルの
接触分解における GC 同定分生成物収率

Product	Without Catalyst	TiO ₂ -FeO _x	MFI-type Zeolite
Toluene	1.03	0	0.28
<i>p</i> -Xylene	0	0	1.22
Styrene	0	0	11.25
Propylbenzene	0	0	0.75
1-Methyl-2-propenylbenzene	0	0	6.75
Total	1.03	0	20.24

*mmol/mol-Bibenzyl

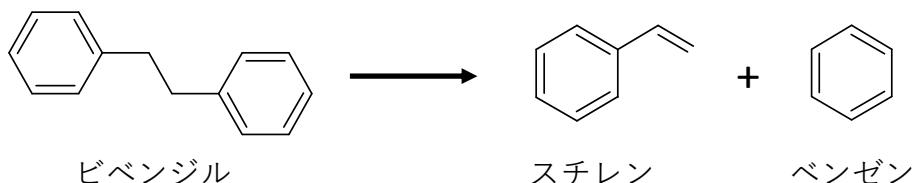


Fig. 6-16 MFI 型ゼオライトによるビベンジルのクラッキング推定経路

—6.3.3. 接触分解に用いる溶媒の選定—

【HSP による溶媒の選定】

可溶化リグニン（軽質リグニン）の接触分解におけるフェノール類収率および選択率の向上には、リグニンへの高い溶解性を有すること、そして触媒に対して不活性であることを併せ持つ溶媒の選定が重要である。そこでリグニンに対する溶解性を有する溶媒の選定に HSP を用いた。Fig. 6-17 に検討した溶媒名および各溶媒の HSP 寄与率をプロットした三角図を示す。またリグニン（MWL のもの）も併せてプロットを示す。これより、リグニンのプロットに対して近い位置に存在する BuOH, γ -Butyrolactone, Tetrahydropyran, Quinoline, 1, 4-Dioxane が、リグニンに対して溶解性を持つことが示唆された。一方で、Toluene, Benzene, n -Hexane は溶解性を持たないことが示唆された。さらに実際に可溶化リグニンを溶解させたところ、良溶媒として推測された溶媒は可溶化リグニンを溶解できること、そして貧溶媒として推測された溶媒は可溶化リグニンを溶解できないことが明らかとなった (Fig. 6-17)。

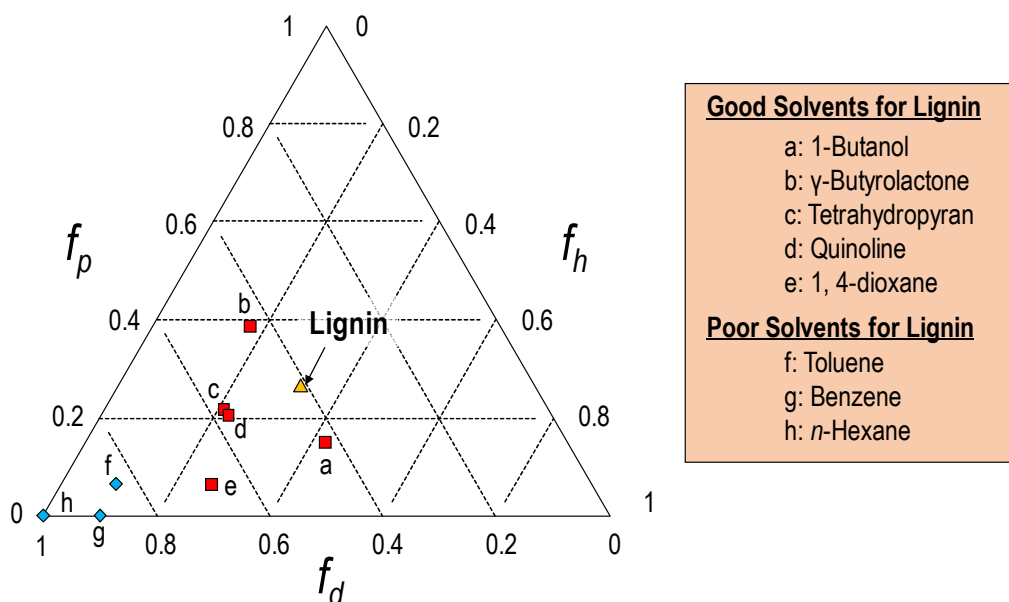


Fig. 6-17 各溶媒とリグニンの HSP 寄与率の三角図

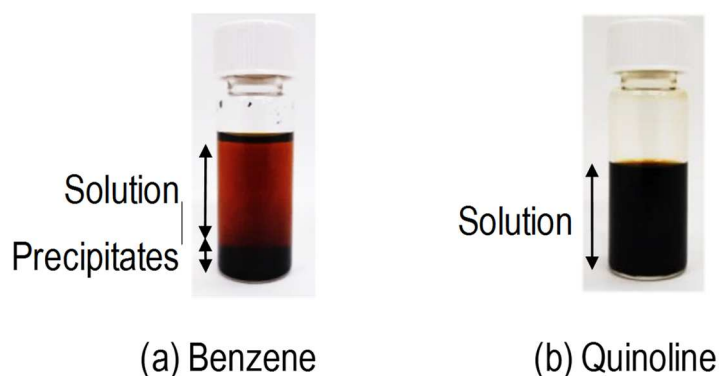


Fig. 6-18 実際に可溶化リグニンを溶解させた様子, (a) Benzene, (b) Quinoline

【溶媒の反応性試験】

上記の HSP による選定により, BuOH, γ -Butyrolactone, Tetrahydropyran, Quinoline, 1, 4-Dioxane が可溶化リグニンの良溶媒として選定された. そこで上記溶媒の各触媒 (TiO_2 - FeO_x および MFI 型ゼオライト) に対する反応性を, μ -リアクターを用いて試験した. このときに得られた各溶媒の GC/MS クロマトグラムをそれぞれ Fig. 6-19 に示す. これより, TiO_2 - FeO_x を用いた場合, BuOH では脱水反応により, 主に 2-Butene が生成した. また Tetrahydropyran では 1, 3-Pentadiene, γ -Butyrolactone では 2-Propanol, 1, 4-Dioxane では Ethylene が分解によってそれぞれ生成することが明らかとなった. 一方で, Quinoline は分解物が確認されなかった. MFI 型ゼオライトを用いた場合, BuOH は様々な分解物がクラッキング反応により生成することが確認されたが, Quinoline では確認されなかった. 以上より, 触媒に対して Quinoline は不活性であることが示された. 以上の検討から, 可溶化リグニン (軽質リグニン) の接触分解では Quinoline を溶媒として用いることとした.

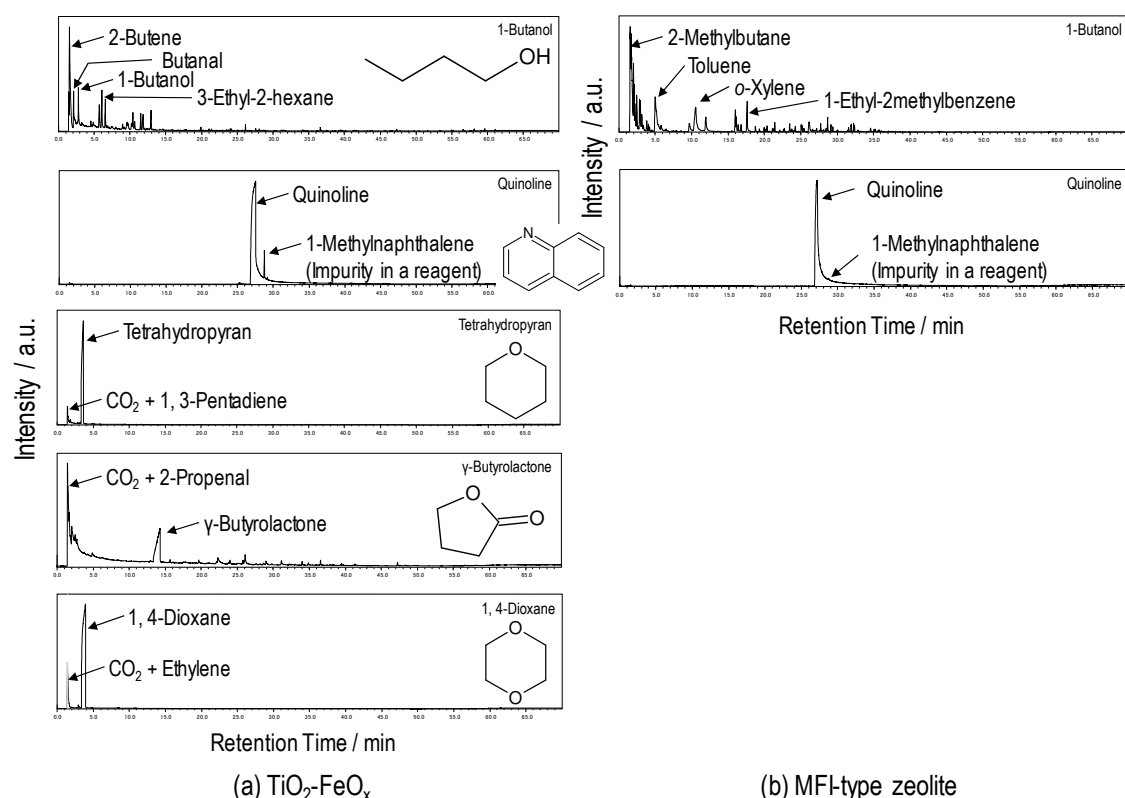


Fig. 6-19 各溶媒の接触分解反応における GC/MS クロマトグラム
(a) $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$, (b) MFI 型ゼオライト

—6.3.4. 可溶化リグニン、軽質リグニンの接触分解反応— 【SL 由来可溶化リグニンの接触分解】

これまでのモデル物質の接触分解反応の結果から $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ と MFI 型ゼオライトがリグニンの分解・低分子化に対して有効であること、そして Quinoline 溶媒が可溶化リグニン（軽質リグニン）の接触分解に适当であることを明らかにしてきた。そこで本節では、SL 由来可溶化リグニンを原料に接触分解を実施した。まず、溶媒に BuOH または Quinoline を用いて、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ による接触分解反応を実施した。得られた各単環フェノール類収率と選択率、触媒上コーク収率をそれぞれ Fig. 6-20 に示す。BuOH 溶媒では単環フェノール類収率が 9.1 mol% であるのに対して、Quinoline 溶媒では 7.7 mol% と若干減少してしまった。これは Quinoline が塩基性であるため、触媒上の酸点を若干、被覆してしまった影響が考えられる。しかし一方で、フェノールの選択率は BuOH 溶媒において 29.9% であるが、Quinoline 溶媒では 43.4% と大きく向上している。これは溶媒の副反応が Quinoline 溶媒で抑制されたためだと考えられる。BuOH 溶媒ではブチルフェノールの生成が確認されたことから、BuOH 溶媒では副反応が生じることがわかる。さらにコーク収率は、BuOH 溶媒で 30.8 C-mol%（原料基準）であるのに対して、Quinoline 溶媒では 25.5 C-mol%（原料基準）と低減されることが明らかとなった。以上の結果から、Quinoline 溶媒を用いることで

副反応が抑制され、SL 由来可溶化リグニンから高い選択率でフェノールを合成できることが示された。また同様にコーク量も低減されることが明らかとなった。

そこで次に溶媒に Quinoline を用いて、無触媒、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ 、MFI 型ゼオライトおよび Mixed 触媒 ($\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ +MFI 型ゼオライト) による SL 由来可溶化リグニンの接触分解反応を実施した。得られた単環フェノール類収率、フェノール選択率およびフェノール+クレゾール選択率をそれぞれ Fig. 6-21 に示す。これより、Mixed 触媒を用いた場合で 11.5 mol% という最も高い単環フェノール類収率を得た。またこのとき、フェノール選択率が 55.0%、フェノール+クレゾール選択率は 90.3%と、高選択率で合成されることが明らかとなった。一方で無触媒のとき、単環フェノール類収率は 2.7 mol%と低く、生成物も主にメトキシフェノールであった。 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ を用いた場合は 2 番目に単環フェノール類収率が高く (5.8 mol%)、またフェノール選択率およびフェノール+クレゾール選択率がそれぞれ 41.1%、96.0%と高かった。これらに対して、MFI 型ゼオライトを用いた場合は、最も単環フェノール類収率が低く、0.9 mol%となった。またフェノール選択率も 16.5%と低く、無触媒と同様にメトキシフェノールが主に生成していた。この要因としては、反応の初期段階ですでにゼオライトの細孔がコークによって閉塞したからだと考えられる。これは Fig. 6-22 に示す、反応前後における MFI 型ゼオライトの窒素吸着等温線から、ミクロ孔容積が減少していることから伺える。さらに Fig. 6-23 には、原料と生成液の分子量分布をそれぞれ示す。これより、MFI 型ゼオライトは大きなリグニン分子を分解できないことがわかる。一方で、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ および Mixed 触媒では大きな分子量のものが存在しないことがわかる。したがって、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ が最初に嵩高いリグニン分子を分解・低分子化していることが示唆される。また $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ と比較すると、Mixed 触媒ではさらに低分子化が進行していることも伺える。したがって、Mixed 触媒の反応挙動としては、① $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ により、メトキシ基および残存するエーテル結合が分解し、嵩高いリグニン分子の低分子化が進行、②さらに MFI 型ゼオライトで C-C 結合を分解し、さらにリグニン分子の低分子化が進行していると考えられる。この結果として、Mixed 触媒では最も高い単環フェノール類収率、高いフェノール選択率を示したと考えられる。以上より、Mixed 触媒を用いることで、SL 由来可溶化リグニンから単環フェノール類を 11.5 mol%の収率で得られ、さらに高い選択率でフェノールあるいはフェノール+クレゾールを合成できることが明らかとなった。

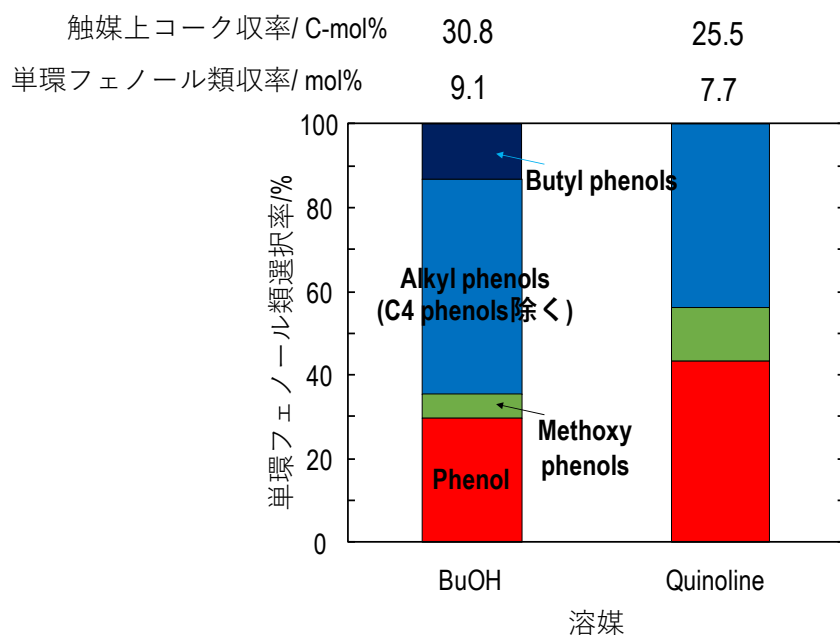


Fig. 6-20 各溶媒を用いた $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ による SL 由来可溶化リグニンの接触分解反応における単環フェノール類収率，選択率およびコーク収率

Total Yield / mol%	2.7	5.8	0.9	11.5
Phenol Selectivity / %	13.1	41.1	16.5	55.0
Phenol+Cresol Selectivity / %	21.8	96.0	44.8	90.3

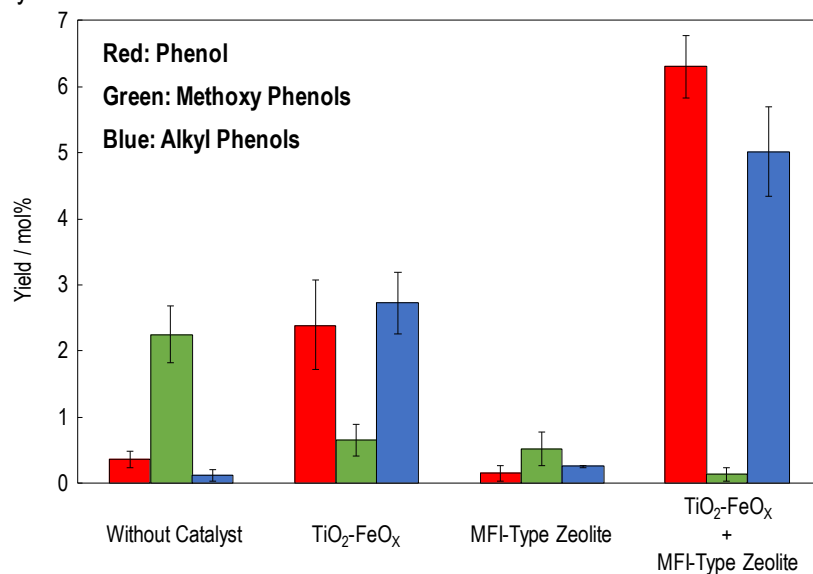


Fig. 6-21 各触媒を用いた SL 由来可溶化リグニンの接触分解反応における単環フェノール類収率および各選択率

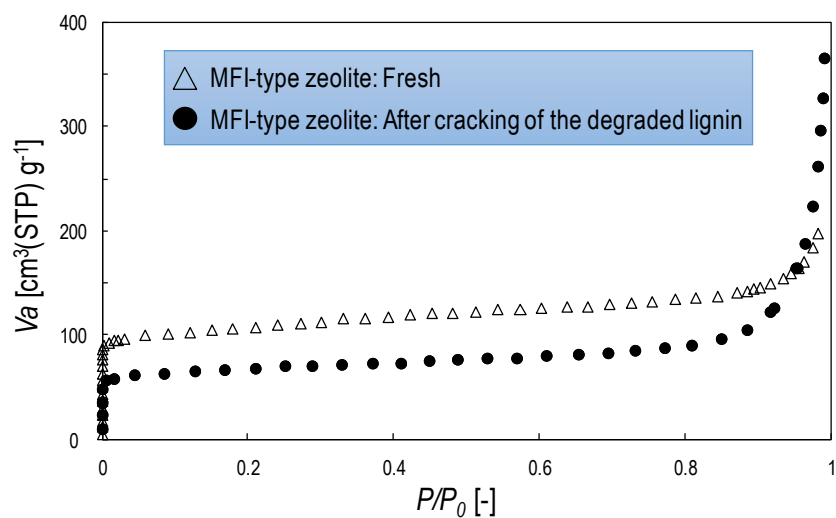


Fig. 6-22 反応前後における MFI 型ゼオライトの窒素吸着等温線

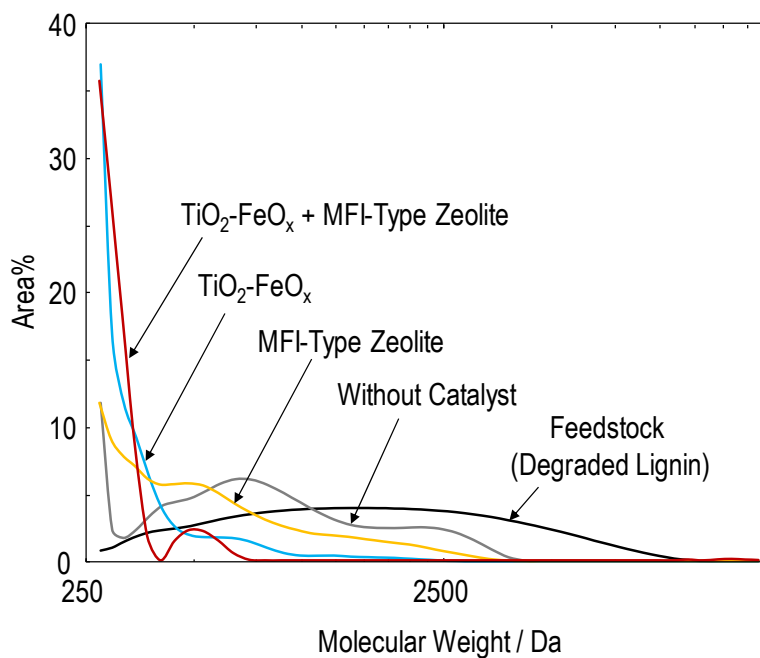


Fig. 6-23 各触媒を用いた反応前後における生成液の分子量分布

【スギ由来軽質リグニンの接触分解】

これまでの検討により、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ と MFI 型ゼオライトに対して不活性である Quinoline を溶媒に用いて、上記 2 種を物理混合した Mixed 触媒により接触分解することで、SL 由来可溶化リグニンから高選択率でフェノール（+クレゾール）を合成できることを見出した。本節では実バイオマスであるスギ由来の軽質リグニンに対して、上記反応系を適用することでフェノール類を合成することを検討した。得られた単環フェノール類収率を Fig. 6-24 に示す。単環フェノール類収率は 19.9 mol% となった。さらにフェノール選択率は 20.6% と低かったが、フェノール+クレゾール選択率は 77.5% と非常に高かった。以上の結果から、実バイオマス由来のリグニンからフェノール+クレゾールを高選択率で合成することに成功した。

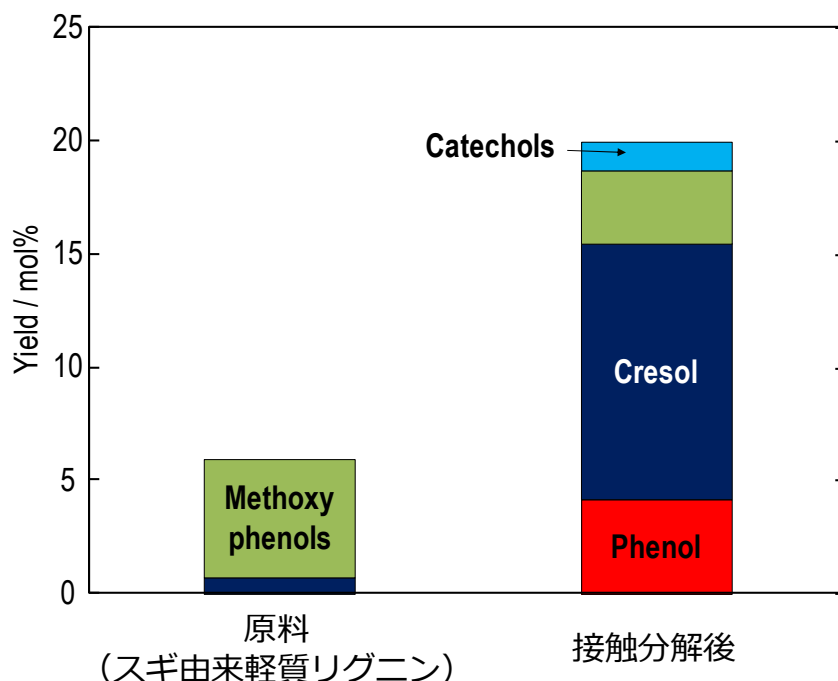


Fig. 6-24 スギ由来軽質リグニンの接触分解における単環フェノール類収率

6.4. 結言

本章では、バイオマスの主要成分であるリグニンから、芳香族化合物であるフェノール類を合成する接触分解反応について検討した。得られた知見を以下に総括する。

・ $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ は、グアイアコールの脱メトキシ化反応に高い活性を示すが、その反応経路は従来の酸化鉄系触媒にみられたような、カテコールを経由してフェノールを生成する経路ではなく、メトキシ基がメタノールとして直接脱離する反応経路であることが明らかとなった。

・ $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ の酸・塩基特性を従来の酸化鉄系触媒である $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ と比較したところ、酸量や酸強度、酸点の種類（ルイス酸点）に大きな差は認められなかった。一方で $\text{CO}_2\text{-TPD}$ の結果から、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ では $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ に存在しない強塩基点が存在することが明らかとなり、これがグアイアコールの触媒表面への吸着状態に関与することで、従来の反応経路とは異なる経路で脱メトキシ化が進行したと考えられる。

・ BuOH を溶媒に用いた場合、副反応として溶媒の分解反応が進行することがわかり、これが生成物の選択性を低下させる要因となっていた。

・ ビベンジルの接触分解反応では、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ は全く活性がなかった。一方で、MFI 型ゼオライトが活性を示したことから、リグニンに含まれる C-C 結合の分解に有効であることが示唆された。

・ HSP 寄与率を用いて可溶化リグニンを溶解できる溶媒の探索をしたところ、BuOH, γ -Butyrolactone, Tetrahydropyran, Quinoline, 1, 4-Dioxane が高い溶解性をもつことが明らかとなった。

・ $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ および MFI 型ゼオライトに対する、上記溶媒の反応性を確認したところ、Quinoline のみが分解生成物が生じなかったことから、上記触媒に対して不活性であることがわかった。

・ Quinoline 溶媒を用いて、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ による SL 由来可溶化リグニンの接触分解を実施したところ、高選択率でフェノールおよびクレゾールが合成できることが明らかとなった。

・ $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ と MFI 型ゼオライトを物理混合した Mixed 触媒が、SL 由来可溶化リグニンおよびスギ由来軽質リグニンの接触分解反応に対して高い活性を示すことが明らかとなった。スギ由来軽質リグニンを原料とした場合、単環フェノール類収率が 16.7 mol%, そのうちフェノール+クレゾール選択率が 77.5% と非常に高かった。

6.5. 参考文献

- [1] T. Yoshikawa, T. Yagi, S. Shinohara, T. Fukunaga, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking, *Fuel Process. Technol.*, 108 (2013) 69-75.
- [2] T. Yoshikawa, S. Shinohara, T. Yagi, N. Ryumon, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, Production of phenols from lignin-derived slurry liquid using iron oxide catalyst, *Appl. Catal. B-Environ.*, 146 (2014) 289-297.
- [3] Y. Nakasaka, T. Yoshikawa, Y. Kawamata, T. Tago, S. Sato, T. Takanohashi, Y. Koyama, T. Masuda, Fractionation of Degraded Lignin by Using a Water/1-Butanol Mixture with a Solid-Acid Catalyst: A Potential Source of Phenolic Compounds, *ChemCatChem*, 9 (2017) 2875-2880.
- [4] Y. Kawamata, T. Yoshikawa, Y. Nakasaka, Y. Koyama, E. Fumoto, S. Sato, T. Tago, T. Masuda, Organosolv Treatment Using 1-Butanol and Degradation of Extracted Lignin Fractions into Phenolic Compounds over Iron Oxide Catalyst, *J. Jpn. Pet. Inst.*, 62 (2019) 37-44.

- [5] 吉川琢也：『植物由来バイオマス廃棄物からの有用化学物質製造プロセスの開発』, 北海道大学大学院総合化学院博士論文 (2013).
- [6] J. Mizuguchi, T. Shinbara, Disposal of used optical disks utilizing thermally-excited holes in titanium dioxide at high temperatures: a complete decomposition of polycarbonate, *J. Appl. Phys.*, 96 (2004) 3514-3519.
- [7] J. Mizuguchi, Y. Tsukada, H. Takahashi, Recovery and characterization of reinforcing fibers from fiber reinforced plastics by thermal activation of oxide semiconductors, *Mater. Trans.*, 54 (2013) 384-391.
- [8] C. M. Hansen (Ed.): Hansen Solubility Parameters Auser's Handbook, Second Ed., Taylor & Francus Group, LLC, (2007)
- [9] V. N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, C. Geantet, Hydrodeoxygenation of guaiacol part II: support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity, *Appl. Catal. B-Environ.*, 101 (2011) 246-255.
- [10] V. Nair, R. Vinu, Production of guaiacols via catalytic fast pyrolysis of alkali lignin using titania, zirconia and ceria, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 119 (2016) 31-39.
- [11] D. Verboekend, Y. Liao, W. Schutyser, B. F. Sels, Alkylphenols to phenol and olefins by zeolite catalysis: a pathway to valorize raw and fossilized lignocellulose, *Green Chem.*, 18 (2016) 297-306.

第7章

リグニンの木材防腐剤としての用途探索

7.1. 緒言

前章で検討したリグニンの利用用途は、リグニンを分解・低分子化することで基礎化学原料であるフェノール（類）へと落とし込むプロセス（単一化）であり、分離精製の観点から選択率が非常に重要な意味を持った。それとは対照的に、本章では可溶化リグニンそのものが持つ化学構造、性質を利用する用途として、木材防腐剤として応用することを試みた。

木材の腐朽は、自然界における物質循環の側面において、生態系の成立に対して非常に大きな役割を担っているわけであるが、我々の生活の中ではしばしば不都合を生じさせるものである。例えば、家屋などに用いられる建材に関しては、耐久性の面から腐朽を抑制する必要がある。防腐性能を向上するために、木材腐朽菌の働きを阻害する木材防腐剤（木材保存剤）が多く開発され、現在では一般的に用いられている。Table 7-1 に代表的な木材防腐剤を示す[1, 2]。

Table 7-1 代表的な防腐剤[1, 2]

区分	種類
水溶性防腐剤	クロム・銅・ヒ素化合物系（CCA） 第四級アンモニウム化合物系（AAC） 銅・第四級アンモニウム化合物系（ACQ） 銅・アゾール化合物系（CUAZ） ホウ素・第四級アンモニウム化合物系（BAAC） アゾール・第四級アンモニウム・非エステルピレスロイド化合物系（AZAAC） アゾール・第四級アンモニウム・ネオニコチノイド化合物系（AZNA）
乳化性防腐剤	脂肪酸金属塩系（NCU-E, NZN-E, VZN-E）
油溶性防腐剤	ナフテン酸金属塩系（NCU-O, NZN-O） アゾール・ネオニコチノイド化合物系（AZN）
油性防腐剤	クレオソート油（A）

水溶性防腐剤のうち、CCA は世界的にも広く普及している。しかし、薬剤の毒性が強いことや使用済処理材の環境への負荷が大きいとされ、各国で使用が規制されている。現在では AAC や ACQ などにとって代わられた。木材防腐剤に要求される性能として、防腐力はもちろんのこと、①毒性が低いこと、②耐候性が高いこと、③環境への負荷が小さいこと、④性能の高寿命（不揮発性など）などが挙げられる。

木材防腐剤の効力発現機構には，“細胞膜の破壊”，“酵素阻害”，“エルゴステロール合成阻害”などがあるが，フェノール類に関しては“細胞膜の破壊”によって効力を発揮するといわれている[2]．そこで本章では，可溶化リグニンに関しても同様に防腐性能があると考え，その抗菌活性を調べた．

7.2. 実験方法

ー7.2.1. スギおよびバガス由来可溶化リグニンの調製とその溶剤分画ー

【スギおよびバガス由来可溶化リグニンの調製】

Fig. 7-1 に示す攪拌翼付き回分式反応器を用いて，スギ（一部は脱脂のもの，脱脂方法は後述する）およびバガスを原料として 1 段法（反応温度 200°C，反応時間 2 h， $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}=4$ mol/mol，原料/溶媒=1/30（w/w），攪拌速度 200 rpm）あるいは 2 段法（水熱法：反応温度 165°C，反応時間 2 h，原料/溶媒=1/30（w/w），200rpm， $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 法：1 段法に同じ）によって反応を実施した．反応後は 2.2.1 の手順に従って BuOH 相を得た．さらに BuOH 相はエバポレーターによって BuOH を除去し，各可溶化リグニン（BuOH 相濃縮物）を得た．

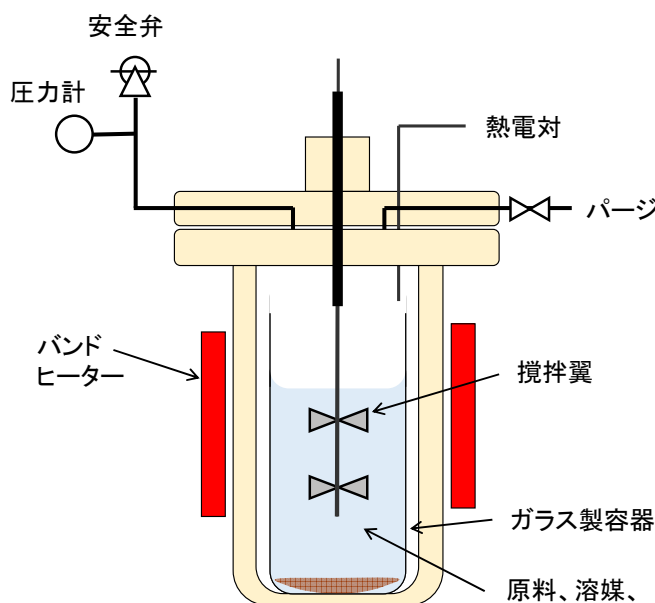


Fig. 7-1 回分式反応器

【スギおよびバガス由来可溶化リグニンの溶剤分画】

上記で回収したスギおよびバガス由来可溶化リグニンを，1.6.3 に示した手順によって溶剤分画をした[3]．平均分子量が小さい順に，軽質リグニン，中質リグニン，重質リグニンとした．

【スギの脱脂方法】

スギを *n*-ヘキサンで 24 h, ソックスレー洗浄を実施した。その後, 残渣を乾燥させ, さらにメタノールで 48 h, ソックスレー洗浄した後に乾燥した。

【スギ由来リグニンの GC/MS 分析と GPC 分析および水酸基の定量】

2.2.2 および 6.2.2 に順ずる。なお, 水酸基の定量は未脱脂スギを原料として調製したリグニンサンプルを出光興産株式会社殿に分析委託した。

【1 段法スギ（脱脂）由来軽質リグニンに含まれる水酸基のマスキング】

1 段法によって調製したスギ（脱脂）由来軽質リグニンに含まれる水酸基のマスキングには, トリフルオロ無水酢酸（東京化成工業製）によるトリフルオロアセチル化（TFAc 化）反応を利用した。手順は以下に示す[4]

- ①上記軽質リグニンを 10 mg/ml となるようにアセトンに溶解させた。
- ②トリフルオロ無水酢酸を上記溶液に対して 25 mg/mL となるように加えた。
- ③25°Cで 30 min 間, 静置・反応させた。
- ④エバポレーターおよび減圧乾燥装置で溶媒を除去し, TFAc 化軽質リグニンを得た。これを抗菌活性試験（後述）に供した。

ー7.2.2. 各リグニンサンプルの抗菌活性試験ー**【サンプル滴下用ディスクの調製】**

抗菌活性試験に用いるディスクは, セルロース製ディスク（Whatman 製）を用いた。しかしこのディスクは白色であるため, 後述する抗菌活性試験における結果の判別が難しい。そこで天然色素であるアナトー色素（Fig.7-2）を用いて, ディスクを染色した。アナトー色素の 5 wt%懸濁水溶液を調製し, ディスク表面積に対して色素が 5.3 mg/cm² となるように懸濁水溶液を滴下した。その後, 110°Cで一晩, 乾燥させた（Fig. 7-3）。

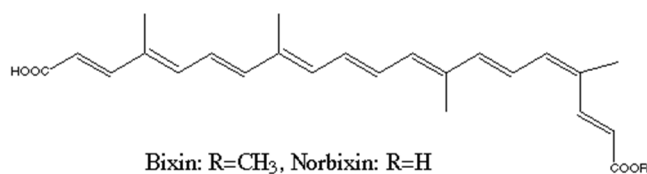


Fig. 7-2 アナトー色素の構造式

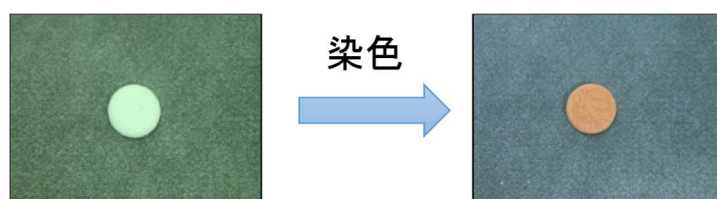


Fig. 7-3 染色前後のディスク

【培地の調製】

JIS 規格に従い、寒天培地を調製した[5]。D(+)-グルコース、ペプトン、麦芽抽出物をそれぞれ 4.0 wt%, 0.3 wt%, 1.5 wt%の滅菌水溶液（培養液）を調製し、この培養液を 121°C で 30 min, オートクレーブで滅菌した。その後、シャーレに塗布して寒天培地とした。滅菌水は、蒸留水を上記同様の条件で滅菌したものを使用した。

【抗菌活性試験】

各リグニンサンプルをアセトン/H₂O 混合溶媒（=9（w/w））に対して、10 wt%となるように溶解させ、サンプル溶液とした。なお、アセトンには抗菌活性がないことを確認している。評価に用いた菌は白色腐朽菌（リグニンを分解する）として一般的なカワラタケ（*Trametes versicolor*; 独立行政法人 製品評価技術基盤機構より購入; NBRC No. 30340）を用いた。試験は以下の手順で実施した（Fig. 7-4）。

- ① 予めカワラタケを培養し、それを滅菌水に懸濁した。このとき、吸光光度計を用いて濃度を一定とした。
- ② 上記の菌懸濁液を寒天培地上に塗布した。
- ③ 調製したセルロース製ディスク（直径 6 mm）上に、サンプル溶液を 4.3 mg/cm² となるように滴下した。
- ④ サンプル溶液を滴下したディスクを、菌が塗布された寒天培地上に置いた。
- ⑤ インキュベーターにより、上記の培地を 26°C で 21 days 培養した。なお、一緒に滅菌水を置くことで加湿した。
- ⑥ 培養後、ディスク上に菌糸が存在するものを抗菌活性なし、存在しないものを抗菌活性ありとした。

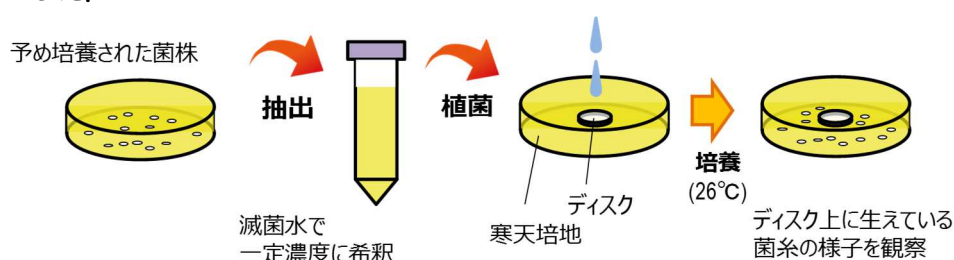


Fig. 7-4 抗菌活性試験の手順

7.3. 結果と考察

ー7.3.1. スギおよびバガス由来リグニンの抗菌活性ー

スギ（末脱脂）およびバガスから調製した 1 段法および 2 段法における可溶性リグニン、軽質リグニン、中質リグニン、重質リグニンの抗菌活性試験を実施し、防腐性能を確かめた。培養後の各サンプルの写真を Fig. 7-5 にまとめる。これより、バガス由来可溶性リグニンお

よび各軽質リグニンには、ディスク上に菌糸が生えないことが明らかとなった。一方で、スギ由来可溶性リグニンおよび各中質、重質リグニンのディスク上には菌糸が生えていることから、抗菌活性がないことがわかった。以上の結果から、1 段法および2 段法により調製したスギおよびバガス由来軽質リグニンは、共通して抗菌活性を示すことが明らかとなり、木材防腐剤として利用できる可能性が示唆された。

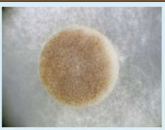
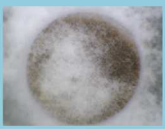
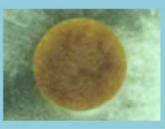
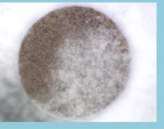
原料	成分分画	可溶性リグニン (溶剤分画前)	軽質リグニン	中質リグニン	重質リグニン
スギ	1 段法				
	2 段法				
バガス	1 段法				
	2 段法	No data			

Fig. 7-5 各リグニンサンプルの抗菌活性試験結果

ー7.3.2. スギ由来軽質リグニンの抗菌活性成分の検討ー

【スギ（脱脂）由来軽質リグニンの抗菌活性】

上記の検討により、各軽質リグニンサンプルには抗菌活性があることが示された。しかしながら、スギなどの木材に少量含まれる抽出成分（テルペン類など）は、抗菌活性を示すことが知られている[6]。そこで、抽出成分を取り除いたスギ（脱脂）から1 段法によって調製した軽質リグニン（脱脂）の抗菌活性を調べ、リグニン由来成分が抗菌活性を示すか検討した。まず、各スギ由来軽質リグニン（未脱脂 or 脱脂）のGC/MS スペクトルを Fig. 7-6 にそれぞれ示す。また検出された化合物を Table 7-2 にまとめる。これより、未脱脂スギから調製した軽質リグニン中には、リグニン由来の化合物としてバニリンなどのメトキシフェノール類が多く検出された。また糖由来化合物としては HMF が検出され、一方で抽出成分も多く検出された。テルペン類である No.4（サンダラコブマリノール）と No.5（フェルギノール）は、白色腐朽菌に対して強い抗菌活性を示すことが報告されている[7]。これに対して、脱脂したスギから調製した軽質リグニンでは、抽出成分が存在しないことが示唆さ

れた。したがって、脱脂操作によって、抽出成分を十分、除去できたことが示された。そこで次に、スギ（脱脂）由来軽質リグニンに対する抗菌活性試験の結果を Fig. 7-7 に示す。これより、菌糸がディスク上に生えていないことから、リグニン由来成分が抗菌活性を示すことが明らかとなった。

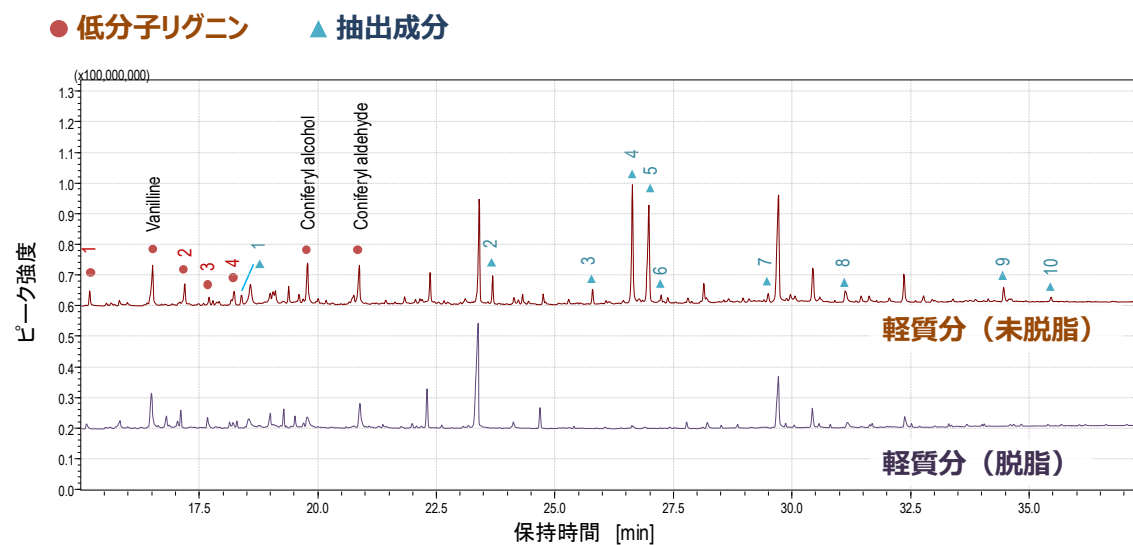


Fig. 7-6 1 段法によるスギ（未脱脂 or 脱脂）由来軽質リグニンの GC/MS クロマトグラム

Table 7-2 1 段法によるスギ（未脱脂 or 脱脂）由来軽質リグニンの GC/MS 分析で検出された化合物一覧

リグニン由来		糖由来 or 不明		抽出成分	
• Guaiacol • Coniferyl alcohol • Coniferyl aldehyde		• HMF		1	6
1		1		2	7
2		2		3	8
3		3		4	9
4		4		5	10
↑単環フェノール類		↑酸素含有5員環を含む		↑それ以外	

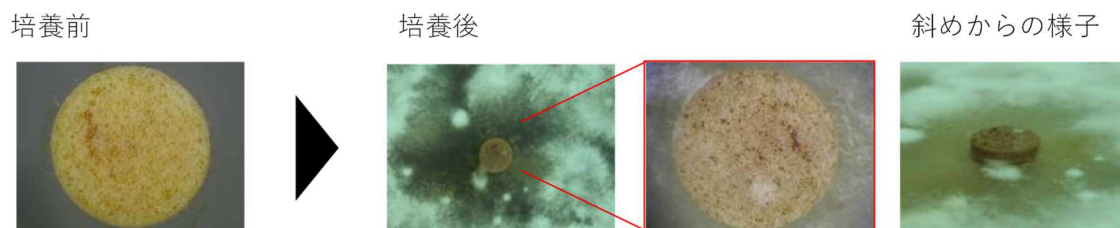


Fig. 7-7 1 段法によるスギ（脱脂）由来軽質リグニンの抗菌活性試験結果

【TFAc 化スギ（脱脂）由来軽質リグニンの抗菌活性】

前節では、1 段法スギ由来軽質リグニンが抗菌活性を示すことを明らかとした。一方で、中質、重質リグニンには抗菌活性がない。そこで本節ではこの差異の要因を検討した。まず、GPC 分析から求めた各平均分子量、分散度および水酸基定量結果をそれぞれ、Table 7-3 に示す。ただし、水酸基の定量結果は未脱脂のスギから調製したリグニンサンプルのものである。これより平均分子量は、軽質<中質<重質の順に小さいこと、一方でフェノール性水酸基は、軽質>中質>重質の順に多く含有されることが明らかとなった。このことから、低分子量のものほど、 $H_2O/BuOH$ 法の反応中により加水分解を受けていると考えられるため、水酸基が多く導入されていると考えることができる。さらに、M. M. Cowan は含酸素官能基を持つ成分において、フェノール性水酸基の量に比例して抗細菌活性が高くなるとしている[8]。したがって、軽質リグニンに含まれるフェノール性水酸基が抗菌活性に寄与していると考えた。そこで TFAc 化により水酸基をマスキングしたスギ（脱脂）由来軽質リグニンの抗菌活性を調べることで、その可能性について検討した。まず、TFAc 化反応前後の重量変化によって、Fig. 7-8 に示すスギ（未脱脂）由来軽質リグニンの平均分子構造を基に、以下の式によって TFAc 基の導入率 R_{TFAc} を算出した。その結果、水酸基の 88.4%は TFAc 化されていることが示唆され、おおむね水酸基の TFAc 化に成功していることがわかった。そこで TFAc 化スギ(脱脂)由来軽質リグニンに対して抗菌活性試験を実施した。結果を Fig. 7-9 に示す。これより、TFAc 化により水酸基をマスキングすることで、抗菌活性が消失することが確認された。以上より、加水分解によってリグニンに導入されたフェノール性水酸基が、スギ由来軽質リグニンの抗菌活性に寄与していることが明らかとなった。

$$R_{TFAc} = \left[1 - \frac{(TFAc \text{ 化されたときの理論重量}) - (\text{実際の} TFAc \text{ 化後の重量})}{TFAc \text{ 化前の重量}} \right] \times 100$$

Table 7-3 1 段法によるスギ由来軽質リグニンサンプルの各平均分子量と水酸基定量結果

フラクション	M _n	M _w	M _w /M _n	フェノール性水酸基 ¹ / mmol g ⁻¹	アルコール性水酸基 ¹ / mmol g ⁻¹
可溶化リグニン (分画前)	830	1919	2.31	3.82	1.86
軽質リグニン	640	943	1.47	4.55	1.07
中質リグニン	1282	2468	1.97	3.98	1.70
重質リグニン	3694	7490	2.03	2.86	1.89

※1 未脱脂のスギより調製した別ロットのリグニンサンプル

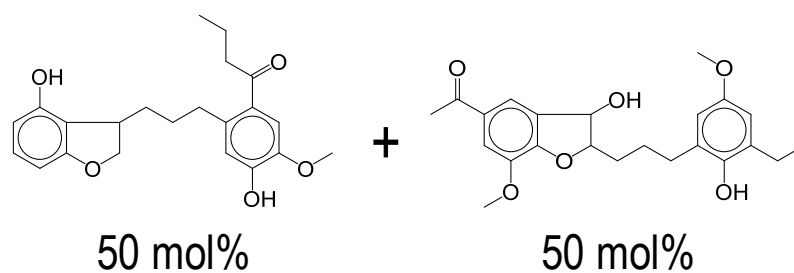


Fig. 7-8 1 段法によるスギ（未脱脂）由来軽質リグニンの平均分子構造

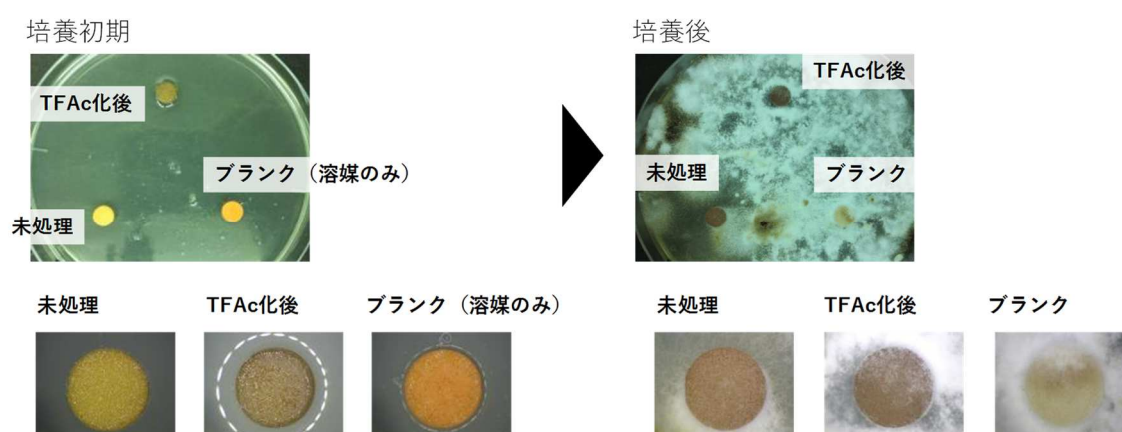


Fig. 7-9 TFAc 化スギ（脱脂）由来軽質リグニンの抗菌活性試験の結果

7.4. 結言

本章では、1 段法および 2 段法により回収したスギ、バガス由来リグニンの木材防腐剤としての適用可能性を検討した。本章で得られた知見を以下に総括する。

- ・スギおよびバガスから 1 段法、2 段法により調製した軽質リグニンは、それぞれ白色腐朽菌（カワラタケ）に対して抗菌活性を示すことが明らかとなり、木材防腐剤として応用できる可能性が示された。
- ・スギに少量含まれる抽出成分（テルペン類など）は抗菌活性を示すことが知られるが、それらを除去したスギから調製した軽質リグニンも同様に白色腐朽菌に対して抗菌活性を示すことがわかった。
- ・スギ由来リグニンに含まれるフェノール性水酸基の量は、軽質＞中質＞重質の順で多くなることがわかった。
- ・水酸基を TFAc 化によりマスキング（導入率：88.4%程度）したスギ（脱脂）由来軽質リグニンは抗菌活性を示さないことから、フェノール性水酸基が抗菌活性に寄与していることが明らかとなった。

7.5. 参考文献

- [1] JIS K 1570: 2010：木材保存剤。
- [2] 屋我嗣良，河内進策，今村裕嗣（編集）：『木材科学講座 12 保存・耐久性』，海青社，(1997) 116-119.
- [3] Y. Nakasaka, T. Yoshikawa, Y. Kawamata, T. Tago, S. Sato, T. Takanohashi, Y. Koyama, T. Masuda, Fracturation of Degraded Lignin by Using a Water/1-Butanol Mixture with a Solid-Acid Catalyst: A Potential Source of Phenolic Compounds, *ChemCatChem*, 9 (2017) 2875-2880.
- [4] 東京化成工業株式会社：『GC 前処理試薬』，<https://www.tcichemicals.com/ja/jp/support-download/brochure/A1104.pdf>.
- [5] JIS K1571: 2010：木材保存剤-性能基準及びその試験方法
- [6] 岡村大悟，鮫島正浩，谷田貝光克，樹木の精油成分とその抗菌活性，*木材保存*, 28(6), (2002), 224-235.
- [7] Y. Matsushita, Y. H. Hwang, K. Sugamoto, T. Matsui, Antimicrobial activity of heartwood components of sugi (*Cryptomeria japonica*) against several fungi and bacteria, *J. Wood Sci.*, 52 (2006) 552-556.
- [8] M. M. Cowan, Plant Products as Antimicrobial Agents, *Clin. Microbiol. Rev.*, 12 (4), (1999) 564-582.

第8章

総括と今後の展望

8.1. 本研究の総括

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°C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を明らかとした。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。以上のことから一相系に対して、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。

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。またそれらの結果から、セルロース層内における可溶化リグニン分子の有効拡散係数を算出したところ、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°C 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。

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 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ 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ケースが多いが、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$ 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リ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。

さらに本論文では詳細について触れていないが、本技術によって回収される固形セルロ

ース（バガス由来）は、未処理のバイオマスと比較して3倍以上の酵素糖化収率が得られることがわかっている。また2段法の場合は、収率が90%を超える。したがって、酵素糖化の前処理としても本成分分画技術は有望である。一方で、ヘミセルロース由来キシロースからも、触媒反応によってキシリトールを合成できることを確認している。

以上のことから、2相系オルガノソルブ法を用いる成分分画技術は、リグニンも含めてバイオマスの全量を資源化できる技術として期待できることが示された。

8.2. 今後の展望

ー8.2.1. 木質・草本バイオマスの成分分画ー

本論文では、水熱法および $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$ 法を適用した際のスギ（針葉樹）におけるヘミセルロース、リグニンの可溶化挙動を、反応工学的視点から速度解析することで明らかとした。この際に得られた可溶化反応速度モデル式は、実用化を踏まえた場合にスケールアップなどのエンジニアリングの観点からも必要とされる情報である。しかし、広葉樹、草本に含まれるヘミセルロース、リグニンは、針葉樹の場合と構造や細胞壁における分布が異なるため、可溶化反応速度も異なると予想される。特に“リグニン構造の違いならびにS核/G核の比率”、“細胞壁におけるリグニン分布（S核、G核）”、“リグニンの含有量”、“ヘミセルロースの種類と含有量”、“セルロースの結晶性（あるいは膨潤の容易さ）”といった種々のパラメーターが影響因子となりうる。したがって、本論文で適用したスギに対する解析手法を基に、それらについても体系的に解析・データベース化することで、バイオマス種に関わらず、各可溶化反応速度を予測可能になると考えられる。

これらの成分分画技術は、トウモロコシ茎に対しても適用可能であることがわかっている。トウモロコシは世界中で消費される穀物であるが、中国においても大量に生産されている。中国ではトウモロコシを収穫後、残渣として廃棄されるトウモロコシ茎等の“野焼き”による大気汚染が大きな問題となっている。そこでそれら農業残渣の有効利用技術として、本技術の適用が期待できる。

ー8.2.2. リグニン利用用途の開発ー

本技術で回収される可溶性リグニンについて、第6章では酸化鉄系触媒を用いる分解反応によってフェノール類を合成した。しかし同反応系ではコークが触媒上に多く析出するため、触媒の劣化原因となりうる。そこで反応系を高圧化することで、コーク析出の抑制ならびフェノール類収率の向上が期待できる[1]。また、リグニンに含まれるC-C結合の分解はまだ不十分であると考えられる。そこで現在、検討中ではあるが、アルカリなどを用いた酸化分解反応によって、可溶性リグニンをあらかじめ分解する前処理工程の導入が有効であると考えられる。C-C結合が分解された低分子リグニンが原料であれば、 $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x\text{+MFI}$ 型ゼオライト触媒による接触分解によってフェノール（およびフェノール類）収率の大幅な向上が見込まれる。

現段階では、バイオマスリファイナリーにおいてリグニンを高付加価値化できなければ、経済性の観点からプロセスは成立しないと考えられている。しかしながら、近年のシェールガス革命を背景に相対的に芳香族化合物不足が予想されている現在、このようにバイオマスから芳香族化合物を合成するプロセスの開発は重要となってくると考えられる。

第 7 章では木材防腐剤としての応用について検討した。今後は実際の木材サンプルに対して、使用するリグニンの濃度や量といった条件を最適化することで、木材防腐剤としての利用が期待できる。また、褐色腐朽菌はもちろんのこと、カビなどといった本論文では取り上げていない菌に対する抗菌活性も検討することで、木材防腐剤だけではない用途の拡充が期待される。さらに核交換反応[2]によって、フェノールなどを新たに軽質リグニンなどに導入し、フェノール性水酸基を増やすことで抗菌活性ならびに不揮発性の向上が期待できる。

8.3. 参考文献

- [1] T. Yoshikawa, S. Shinohara, T. Yagi, N. Ryumon, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, Production of phenols from lignin-derived slurry liquid using iron oxide catalyst, *Appl. Catal. B-Environ.*, 146 (2014) 289-297.
- [2] S. Y. Lin, C. W. Dence (Eds), 中野準三, 飯塚堯介 (翻訳・監修):『リグニン化学研究法』, ユニ出版, (1992) 268-277.

謝辞

本研究は2014年に、北海道大学大学院総合化学院 化学システム工学研究室に配属されてから、6年間に渡り行われたものです。

本研究を進めるにあたり、御多忙にも関わらず長年、熱心に御指導をいただきました、増田隆夫教授に深く感謝申し上げます。本研究に対し数多くの御教示をいただき、また研究を進める上で多岐に渡りお気遣いいただきました、東京工業大学・多湖輝興教授に深く感謝申し上げます。本研究のみならず、日頃より学生の生活・研究環境に多大な御配慮を下さった、中坂佑太准教授に厚く感謝申し上げます。日々の研究の中で実験環境を整え、適切な御助言を与えていただき、また論文を投稿する上で沢山の御指導、御助言をいただきました、吉川琢也助教に深く感謝申し上げます。そして、研究に関わらず、研究室生活を送る上で、日々励ましの御言葉、御配慮をいただきました、小田美樹事務官に深く感謝いたします。

北海道大学大学院工学研究院 材料化学工学研究室 向井紳教授には主査として、同研究院 界面電子科学研究室 幅崎浩樹教授、同大学 触媒化学研究センター 物質変換化学研究部門 福岡淳教授には副査として、本論文をまとめるにあたり数多くの御助言をいただきました、ここに厚く御礼申し上げます。

本研究や実験を進める上で様々なアドバイスをいただき、また水酸基の定量測定も御協力していただきました、出光興産株式会社の小山啓人氏に心より感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり、非常に重要なデータとなっております、リグニンの平均分子構造解析ならびに2D-NMR測定をしていただいた、産業総合技術研究所の佐藤信也氏、麓恵里氏に深く感謝申し上げます。

本研究に際して、ヘミセルロース由来糖の化学変換反応など、様々な御協力いただきました、東京工業大学・藤埴大裕氏に感謝申し上げます。

研究に取り組むにあたり、分析手法、機器分析についての御助言、また研究に対する良い刺激を与えていただきました、大槻暁氏に深く感謝申し上げます。一緒に本研究についての議論はもちろん、お酒を飲みながらお話しさせていただいた日々は非常に得るものも多く、良い思い出となっています。

研究補助員として、多大な御協力をいただきました、青木裕美氏に感謝申し上げます。本論文の第一部は、青木さんがいなければ完成できなかったと思います、心より感謝申し上げます。

本研究に取り組むにあたり、実験方法のご指導いただきました、リグニンチームの小西亮太氏に心より感謝申し上げます。また同様に同じチームとして、梅沢高寛氏、山口寛太氏、石丸裕也氏に感謝申し上げます。特に、本論文の第2部を執筆にあたり非常に御尽力いただきました、心より感謝申し上げます。そして松本美涼氏も加えたリグニンチームの方々のおかげで、楽しい学生生活を送ることができました、ありがとうございます。

研究を行う上で素晴らしい環境を提供していただきました、Zhang Yaqi 氏、谷口太一氏、近藤永樹氏、渡部岳氏、現修士2年、現学部4年の皆様に深く御礼申し上げます。また同期の斉藤睦仁氏、長谷川夏未氏、古田龍太氏、中岡尚太氏、村本健太氏、崔智慧氏をはじめ、これまで関わってくださった先輩方、後輩方に心より感謝申し上げます。研究室に配属されてからこれまでの間、研究室生活を楽しく送るうえで、日々お世話になりました。

日々の生活から全てにおいて御迷惑、そして御心配をおかけしました、両親、姉、義兄、甥たちにも心から感謝申し上げます。就職を機に、遠方の土地へ行くことになると思いますが、これからもよろしくお願い申し上げます。

本研究は、上記で言及できなかった方々も含め、多くの人に支えられてここまで進めることができました。本研究、そして私の北海道大学での生活の中で関わってくださった皆様方に心より感謝申し上げます。本当にありがとうございました。

川又 勇来

研究業績

1. 論文（学位論文関係）

（1）Yuta Nakasaka, Takuya Yoshikawa, Yuki Kawamata, Teruoki Tago, Shinya Sato, Toshimasa Takanohashi, Yoshihito Koyama, Takao Masuda: Fractionation of Degraded Lignin by Using a Water/1-Butanol Mixture with a Solid-Acid Catalyst: A Potential Source of Phenolic Compounds, *ChemCatChem*, Vol. 9, No. 14, pp. 2875-2880 (2017).

（2）Yuki Kawamata, Takuya Yoshikawa, Yuta Nakasaka, Yoshihito Koyama, Eri Fumoto, Shinya Sato, Teruoki Tago, Takao Masuda: Organosolv Treatment Using 1-Butanol and Degradation of Extracted Lignin Fractions into Phenolic Compounds over Iron Oxide Catalyst, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, Vol. 62, No. 1, pp. 37-44, (2019).

（3）Yuki Kawamata, Takuya Yoshikawa, Hiromi Aoki, Yoshihito Koyama, Yuta Nakasaka, Masayuki Yoshida, Takao Masuda: Kinetic analysis of delignification of cedar wood during organosolv treatment with a two-phase solvent using the unreacted-core model, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 368, pp. 71-78, (2019).

（4）Yuki Kawamata, Hiroya Ishimaru, Kanta Yamaguchi, Takuya Yoshikawa, Yoshihito Koyama, Yuta Nakasaka, Shinya Sato, Takao Masuda: Catalytic cracking of lignin model compounds and degraded lignin dissolved in inert solvent over mixed catalyst of iron oxide and MFI zeolite for phenol recovery, *Fuel Processing Technology*, Vol. 197, pp. 106190-106198, (2019).

2. 講演（学位論文関係）

【国際学会】

（1）Yuta Nakasaka, Ryota Konishi, Yuki Kawamata, Takuya Yoshikawa, Yoshihito Koyama, Teruoki Tago, Takao Masuda: Production of phenolic compounds from lignin by two step process, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Honolulu, USA, Dec. 2015)

（2）Takuya Yoshikawa, Shinya Sato, Toshimasa Takanohashi, Yoshihito Koyama, Yuki Kawamata, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda: Lignin depolymerization using water/1butanol mixed-solution under different phase conditions, international Symposium on Catalytic Conversions of Biomass (Taipei, Taiwan, Jun. 2016)

(3) Takuya Yoshikawa, Yuki Kawamata, Kanta Yamaguchi, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Shinya Sato, Yoshihito Koyama, K. C.-W. Wu, Takao Masuda: Extraction of Lignin from Raw Biomass via Organosolv Treatment and Its Conversion to Phenols over Iron-oxide Based Catalyst, 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis (Sapporo, Japan, May 2017)

(4) Yuki Kawamata, Kanta, Yamaguchi, Takuya Yoshikawa, Yuta Nakasaka, Yoshihito Koyama, Shinya Sato, Eri Fumoto, Teruoki Tago, Takao Masuda: Recovering lignin fractions from cedar wood using a water/1-butanol mixture, The 8th Asian-Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium (Shanghai, China, Nov. 2017)

(5) Takuya Yoshikawa, Yuki Kawamata, Yuta Nakasaka, Yoshihito Koyama, Shinya Sato, Eri Fumoto, Teruoki Tago, Takao Masuda: Recovering lignin from raw biomass via organosolv treatment using water/1-butanol mixture, The 11th International Conference on Multifunctional Materials and Applications (Hefei, China, Nov. 2017)

(6) Yuki Kawamata, Hiromi Aoki, Yoshihito Koyama, Takuya Yoshikawa, Yuta Nakasaka, Takao Masuda: Kinetic Analysis of Delignification of Cedar Wood during Organosolv Using 1-Butanol, The 25th International Symposium on Chemical Reaction Engineering (Florence, Italy, May 2018)

(7) Takuya Yoshikawa, Yuki Kawamata, Yuta Nakasaka, Yoshihito Koyama, Shinya Sato, Eri Fumoto, Teruoki Tago, Takao Masuda: Recovering lignin from raw biomass via organosolv treatment using water/1-butanol mixture, The 11th International Conference on Multifunctional Materials and Applications (Hefei, China, Nov. 2017)

(8) Takuya Yoshikawa, Kanta Yamaguchi, Yuki Kawamata, Yuta Nakasaka, Yoshihito Koyama, Eri Fumoto, Shinya Sato, Teruoki Tago, Takao Masuda: Effect of solvents on reactions of lignin-related compounds over iron-oxide based catalyst for selective production of phenol, The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (Yokohama, Japan, Aug. 2018)

(9) Yuki Kawamata, Hiroya Ishimaru, Hiromi Aoki, Takuya Yoshikawa, Yoshihito Koyama, Yuta Nakasaka, Takao Masuda: Effect of liquid phase state on organosolv using water/1-butanol co-solvent for cedar wood, 17th International Conference on Chemistry and the Environment (Thessaloniki, Greece, Jun. 2019)

(1 0) Yuki Kawamata, Hiroya Ishimaru, Hiromi Aoki, Takuya Yoshikawa, Yoshihito Koyama, Yuta Nakasaka, Takao Masuda: Applying unreacted-core model analysis for delignification during a water/1-butanol co-solvent treatment, 5th Edition of Global Conference on Catalysis, Chemical Engineering and Technology (London, UK, Sep. 2019)

(1 1) Yuki Kawamata, Takuya Yoshikawa, Yoshihito Koyama, Shinya Sato, Eri

Fumoto, Takao Masuda: Organosolv Technique for Separating Biomass to Each Lignocellulose Component and Application of Recovered Lignin as Useful Chemicals, 1st International Lignin Symposium (Sapporo, Japan, Sep. 2019)

(1 2) Yoshihito Koyama, Yuki Kawamata, Takuya Yoshikawa, Yuta Nakasaka, Takao Masuda: Utilization of all components in lignocellulosic biomass by means of Multi-Phase Separation, 1st International Lignin Symposium (Sapporo, Japan, Sep. 2019)

(1 3) Takao Masuda, Yuki Kawamata, Takuya Yoshikawa, Yuta Nakasaka, Yoshihito Koyama: De-lignification mechanism of woody biomass by organosolv using 1-butanol/water mixture, 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (Sapporo, Japan, Sep. 2019)

(1 4) Hiroya Ishimaru, Yuki Kawamata, Takuya Yoshikawa, Yuta Nakasaka, Yoshihito Koyama, Shinya Sato, Eri Fumoto, Teruoki Tago, Takao Masuda: Recovery of Phenols from Degraded Lignin over Mixed Catalyst of TiO₂-FeO_x and Zeolite, 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (Sapporo, Japan, Sep. 2019)

【国内学会】

(1) 小西亮太, 川又勇来, 篠原悟志, 八木太一, 小山啓人, 中坂佑太, 多湖輝興, 増田隆夫:「リグニンからフェノール類を製造する可溶化・接触分解反応プロセスの開発」, 第24回化学工学会・粉体工学研究発表会(2015年1月, 北見市)

(2) 小西亮太, 川又勇来, 篠原悟志, 八木太一, 小山啓人, 中坂佑太, 多湖輝興, 増田隆夫:「酸化鉄系触媒を用いた接触分解反応によるリグニン可溶化液からのフェノール類製造」, 化学工学会第80年会(2015年3月, 東京都)

(3) 川又勇来, 小西亮太, 中坂佑太, 小山啓人, 佐藤信也, 鷹觜利公, 多湖輝興, 増田隆夫:「スギからのリグニン成分の単離・低分子化反応」, 第45回石油・石油化学討論会(2015年11月, 名古屋市)

(4) 山口寛太, 川又勇来, 小西亮太, 吉川琢也, 中坂佑太, 小山啓人, 佐藤信也, 鷹觜利公, 多湖輝興, 増田隆夫:「TiO₂-FeO_x 触媒を用いたリグニン可溶化液からのフェノール類製造」, 第46回石油・石油化学討論会(2016年11月, 京都市)

(5) 川又勇来, 山口寛太, 小西亮太, 吉川琢也, 中坂佑太, 小山啓人, 佐藤信也, 鷹觜利公, 多湖輝興, 増田隆夫:「水／1-ブタノール混合溶媒を用いたスギからのリグニン成分の抽出」, 第46回石油・石油化学討論会(2016年11月, 京都市)

(6) 吉川琢也, 川又勇来, 山口寛太, 青木裕美, 大槻暁, 中坂佑太, 小山啓人, 佐藤信也, 多湖輝興, 増田隆夫:「水／有機溶媒を用いたバイオマス成分分離と可溶化リグニンからの有用化学物質合成」, 化学工学会第82回年会(2017年3月, 東京都)

(7) 山口寛太, 川又勇来, 小西亮太, 吉川琢也, 中坂佑太, 小山啓人, 佐藤信也, 鷹觜

利公，多湖輝興，増田隆夫：「 $\text{TiO}_2 - \text{FeO}_x$ 触媒を用いたリグニン可溶化液からのフェノール回収」，第 57 回オーロラセミナー（2017 年 7 月，上川郡）

（8）山口寛太，川又勇来，吉川琢也，中坂佑太，小山啓人，佐藤信也，麓恵里，多湖輝興，増田隆夫：「低反応性溶媒を用いたリグニン可溶化液からのフェノール回収」，第 27 回化学工学・粉体工学研究発表会（2018 年 1 月，函館市）

（9）川又勇来，青木裕美，吉川琢也，小山啓人，中坂佑太，増田隆夫：「1-ブタノールを用いたオルガノソルブによるスギの脱リグニン反応の未反応核モデルによる解析」，化学工学会第 50 回秋季 大会（2018 年 9 月，鹿児島市）

（10）石丸裕也，山口寛太，川又勇来，吉川琢也，小山啓人，佐藤信也，麓恵里，多湖輝興，増田隆夫：「金属酸化物触媒を用いたリグニン可溶化液からのフェノール製造及びその反応機構解析」，第 48 回石油・石油化学討論会（2018 年 10 月，東京）

（11）麓恵里，佐藤信也，川又勇来，小山啓人，吉川琢也，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：「赤外分光法による可溶化リグニンのカルボニル基の定量」，第 48 回石油・石油化学討論会（2018 年 10 月，東京）

（12）石丸裕也，川又勇来，吉川琢也，中坂佑太，小山啓人，佐藤信也，麓恵里，多湖輝興，増田隆夫：「 $\text{FeO}_x\text{-TiO}_2$ 触媒とゼオライトの混合触媒による低分子リグニンからのフェノール類回収」，第 59 回オーロラセミナー（2019 年 7 月，栗山町）

（12）川又勇来，石丸裕也，青木裕美，吉川琢也，小山啓人，中坂佑太，増田隆夫：「水／1-ブタノール溶媒を用いたスギ木材の成分分離に及ぼす溶媒相状態の影響」，第 49 回石油・石油化学討論会（2019 年 11 月，山形市）

（13）麓恵里，佐藤信也，川又勇来，小山啓人，吉川琢也，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：「リグニン可溶化液の詳細構造解析」，第 49 回石油・石油化学討論会（2019 年 11 月，山形市）

（14）小山啓人，川又勇来，吉川琢也，中坂佑太，増田隆夫：「オルガノソルブリグニンの精製およびフェノール樹脂組成物への適用検討」，第 69 回ネットワークポリマー講演討論会（2019 年 10 月，神奈川）

