



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	オルガノソルブ法によるバイオマス廃棄物の高度利用に関する研究 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	石丸, 裕也
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15410号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89459
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	ISHIMARU_Hiroya_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 石丸 裕也

学位論文題名

オルガノソルブ法によるバイオマス廃棄物の高度利用に関する研究

原油（石油）資源は、量的不安定性、価格変動性、地域制約性が問題視されている。これに対し、カーボンニュートラルが成立するバイオマス資源を原料に用いて、石油基幹化合物やエネルギーを供給する新しい生産体系である「バイオマスリファイナリー」が注目されている。バイオマス資源のうち、人間の食糧資源と重複しない「廃棄物系バイオマス」と「未利用バイオマス」のうち、現状、利用率が最も低い資源が「未利用バイオマス」である。「未利用系バイオマス」は、農作物非食用部や林地残材、未利用系海藻があげられるが、林地残材の代表例として、我が国に多く自生する木質・草本系バイオマスがその一つである。

木質・草本系バイオマスの有効利用を考えるうえで、構成成分の不都合な変性を伴わずに成分分画することは、廃棄物を最大限に抑制でき、サーキュラーエコノミーの観点から望まれている。これに対し、水/1-ブタノール混合液を用いた2相系オルガノソルブ法は、ヘミセルロースとリグニンを加水分解・可溶化し、固形セルロースを得ることができる。単離されたリグニンは、他法で単離されたもの比べて変性が少なく、高度利用に対して高いポテンシャルを有する。

一方、未利用系海藻類もまた二酸化炭素吸収を日々行っており、有機物内に固定された炭素はブルーカーボンとも呼称され、近年注目されている。海藻類は、木質・草本系バイオマスと同様にセルロースやヘミセルロースを含むが、リグニンはほとんど含まれない。その一方で、特有の多糖であるアルギン酸やフコイダンが存在し、貯蔵多糖のラミナランも存在が確認されている。それら多糖類とタンパク質や糖アルコールから構成され、その構造は木質・草本系バイオマスよりも複雑であり、いまだに有効な成分分画の手法が報告されていない。

そこで本研究では、利用率の少ない「未利用系バイオマス」の全量資源化プロセスの開発を目的に、「2相系オルガノソルブ法を用いる木質・草本系バイオマスを構成するリグニンに対する高度利用法の開発」と、「様々な炭素源に対する2相系オルガノソルブ処理の適用と新規な成分分画プロセスの開発」の検討を実施した。本論文は以下の5章により構成される。

第1章では、研究対象分野について概説した。第一に、本論文で取り上げた木質・草本系バイオマスや海藻類に対して、化学的な特徴や、現在の利用状況とその問題点を示した。問題点を踏まえ、バイオマスリファイナリーのボトルネックである「成分分画プロセス」と「リグニンの利用」に対して、これまでに報告されてきた2相系オルガノソルブ法とリグニンのリファイナリー技術を紹介し、それらの特徴を論じた。さらに本学位論文の研究目的を述べた。

第1部では、2相系オルガノソルブ法で得られるリグニン成分の利用用途について検討した。回収したリグニン成分は変性が少ない特徴を有するため、触媒反応により石油基幹化合物（第2章）や、リグニンの構造を活かした化合物の生産（第3章）が可能であると考えた。第2章では、2相系オルガノソルブ法により回収されたリグニン可溶化液から石油基幹化合物であるフェノールを製造することを目的に、酸化鉄系触媒を用いた接触分解反応を検討した。これまで酸化鉄系触媒である ZrO_2-FeO_x や、 TiO_2-FeO_x が開発されたが、リグニン可溶化液に対する反応機構は不明であった。これに対し、 Fe_2O_3 中に複合化された ZrO_2 や TiO_2 が、リグニン可溶化液の酸化分解および酸塩基特性に及ぼす影響を検討した。 ZrO_2-FeO_x を用いた場合、オリゴマーへのクラッキング能が最も高いことが分かった。格子酸素の反応性を水素を用いた昇温還元法で評価したところ、反応性の向上が確認された。このように、 ZrO_2-FeO_x はリグニンのオリゴマーへの酸化分解を促進したことが明らかになった。一方、リグニンモデル化合物である2-メトキシフェノールの分解を検討し、 TiO_2-FeO_x と ZrO_2-FeO_x は Fe_2O_3 よりも5~6倍程度高いフェノール収率を示した。計算科学的手法であるマリケン電荷密度評価を行ったところ、Fe-O間の電荷密度差は Fe_2O_3 と比較して TiO_2-FeO_x と ZrO_2-FeO_x で約12%程度増加した。この結果は、 TiO_2 と ZrO_2 の添加によって、触媒の酸塩基特性が向上し、2-メトキシフェノールの脱メトキシ化が促進されたことが示唆された。このように、 ZrO_2-FeO_x は格子酸素

を利用して酸化分解を促進し、オリゴマーを生成させ、その後、脱メトキシ化によりフェノールを生成することが確認された。第3章では、リグニンの構造を活かした化合物の生産を検討し、芳香族ポリマーの原料でフェノール類よりも高価である芳香族アルデヒド・カルボン酸の製造を検討した。生産に対し、アルカリ条件下での酸化分解を検討し、水酸化銅触媒の共存下で、サルファイトリグニンから4%程度のバニリンやバニリン酸を製造した。2相系オルガノソルブ法で得られるリグニンを原料に用いた酸化分解では、変性の程度が少ないため、サルファイトリグニンよりも高い活性を示した。また最大限に変性の程度を抑えるために、1-ブタノール相に溶解しているリグニンを液液抽出法で回収し、酸化分解に供した検討も実施した。その結果、ヤナギのオルガノソルブ処理で得られた可溶化リグニンを原料にした時、14 C-mol%程度の収率で目的化合物を得た。

第2部(第4章)では、ブルーカーボンとして注目されている海洋資源系バイオマスのうち、海藻類を用いた成分分画、その利用を検討した。2相系オルガノソルブ法は、海藻類の多くを占める褐藻類に対して適用でき、木質・草本系バイオマスと同様に、水熱処理と比較して高い可溶化率を得た。一方、セルロースは残渣成分として回収することに成功した。得られたセルロースは高純度であるため、その高度利用が可能であることが推測された。また得られた水溶性の抽出成分は、ペプシン消化率が高い傾向にあり、畜産飼料への展開が強く望まれた。

第3部(第5章)では、バイオマスから単離されるセルロースの応用材料の展開を目指し、竹由来セルロースコンポジットの創製を検討した。2相系オルガノソルブ法で竹を処理することで、残渣成分としてセルロースを回収することができ、さらにその繊維配列は維持されていた。また処理した竹の走査型電子顕微鏡像と窒素吸着等温線より、維管束ならびに柔細胞への空隙が認められた。次にポリマーとして汎用性の高いメタクリル酸メチルとヒドロキシエチルメタクリレートを加圧法にて竹セルロースへ導入し、コンポジットを得た。単離処理で生じたメソ孔と維管束に樹脂を含浸させることで、含浸率が34%と大幅に向上した。以上のように、竹の構造的特徴を有する新素材の樹脂コンポジットの創製に成功した。

また本研究で得られた成果を総括し、今後の展望を第6章に記載した。