

令和 3 年 5 月 19 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H01919

研究課題名(和文) バイオマスへのフェノール担持・弱酸加水分解による高度成分分離プロセスの確立

研究課題名(英文) Advanced fractionation of biomass by phenol coating and the following dilute acid hydrolysis

研究代表者

野中 寛 (NONAKA, HIROSHI)

三重大学・生物資源学研究所・教授

研究者番号：90422881

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：p-クレゾールや2,4-ジメチルフェノールを木材原料に含浸し、水熱～希酸の弱酸前加水分解を適用することにより、ヘミセルロースは構成糖やフルフラール類へ変換された。得られる前加水分解木材は、セルロースとリグニンからなり、アルカリ処理により、熱可塑性・溶媒可溶性を有するリグニンを高収率で得ることに成功した。50 程度の低温のアルカリ抽出を適用すれば、セルロースも高収率で回収可能であった。本プロセスで得られるマテリアルを原料として、グラインダー処理による解繊でリグニン含有セルロースナノファイバーを誘導できることを見出し、またリグニンはリグニンエポキシ樹脂硬化剤としての利用できる見通しがたった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バイオマス変換プロセスの成功には、セルロース、ヘミセルロース由来ケミカルのほか、有用リグニンを高収率で得ることが不可欠である。本研究では、ヘミセルロース構成単糖、熱可塑性・溶媒可溶性のリグニン、リグニン含量の少ないセルロースを高収率で得ることができており画期的である。製紙パルプ産業には、木材の酸加水分解後、クラフト法で脱リグニンを行い、高純度セルロースを得るDKP(Dissolving Kraft Pulp)プロセスがあり、このプロセスに本研究成果を適用し、モノフェノール類を担持した木材チップを投入すれば、早期に大規模実用化が見通せる点においても社会的意義が大きい。

研究成果の概要(英文)：p-Cresol or 2,4-dimethylphenol was impregnated to wood meal or chip. Hemicellulose was converted to constituent sugars and furfurals by hydrothermal or weak acid prehydrolysis. The obtained pre-hydrolyzed wood consists of cellulose and lignin, and we succeeded in obtaining lignin with thermoplasticity and solvent solubility in high yield by alkaline treatment. Cellulose could also be recovered in high yield by applying low-temperature alkaline extraction at about 50 degree C. Lignin-containing cellulose nanofibers was produced by defibrillation using grinder from the materials obtained in this process. It was suggested that lignin could be used as a lignin epoxy resin curing agent.

研究分野：バイオマス科学

キーワード：木材 バイオマス 成分分離 リグニン ヘミセルロース セルロース フェノール セルロースナノファイバー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) バイオマスの主要構成成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンを化学的に分離する取り組みは、濃酸法、希酸法に基づく木材加水分解工業に始まり、1970年代後半より、酸の代わりに蒸気を使う蒸煮や蒸気爆砕法(農林水産技術会議バイオマス変換計画研究報告,1986)の研究、1980年代には有機溶媒を使うオルガノソルブ法(カナダ・Alcell,ドイツ・Organocellプロセスなど)の研究が盛んになった。2000年代以降、木材を含むセルロース系バイオマスを原料とした第二世代バイオエタノール研究が世界的ブームとなったが、燃料用エタノール販売のみでは経済的に自立困難で、改めてリグニン分離・利用の重要性が認識されている。

(2) 近年のNEDO「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発」プロジェクト(平成25年度～平成31年度)において、ソーダ蒸解、酸素アルカリ蒸解、水熱処理、アセトン水処理など各種前処理を経て得られるリグニンをういた「フェノール系熱硬化樹脂」、「高性能エポキシ樹脂」、「重水素化学品」、「芳香族由来樹脂」の技術開発が進められている。しかし、現状でそのまま利用できるものはなく(NEDO公開事業原簿に記載の評価結果)、付加価値の高いリグニンを獲得することは未だ難しい課題である。リグニン分子構造には周辺環境に鋭敏な箇所があり、その部位を起点に変性し分子構造が多様化するため、成分分離過程における構造制御が重要である。

2. 研究の目的

(1) バイオマス変換プロセスの成功には、有用リグニンを高収率で得ることが不可欠である。さらに近年のセルロースナノファイバー(CNF)の研究進展を鑑みれば、バイオマスの価値最大化と変換プロセスの普及には、「セルロースと高利用率リグニンを両取りできるプロセス」の開発を行うことを目的とする。

(2) (1)を実現するため、本研究ではフェノール類を原料バイオマスに担持(含浸)し、水熱～希酸の弱酸加水分解を適用する工夫を行う。その際、担持モノフェノールの効果によりリグニンの分子間縮合が抑制され、セルロースは出来るだけ加水分解を受けず、ヘミセルロースは構成糖やフルフラール等へ変換される革新的反応条件を見出すことを目的とする。さらには、得られるマテリアルから、リグニン含有セルロースナノファイバー(CNF)や、リグニンエポキシ樹脂硬化剤を得る見通しをたてる。

3. 研究の方法

(1) フェノール類担持木粉の弱酸加水分解、成分分離

本研究では、バイオマス原料として、日本の林業生産で大きな割合を占めるスギやヒノキを主に用いた。リグニン芳香核のモル数と同mol数～9mol倍量のフェノール類(*p*-クレゾール、2,6-ジメチルフェノールなど)を木粉への浸透性が良好な溶媒であるアセトンに溶解し、木粉に注いだ。木粉内にアセトン溶液が浸漬するのを待ち、アセトンを風乾または気流乾燥させ、モノフェノール類を木粉内外に残留させた(木粉への担持)。得られた木粉に対して、希硫酸、希酢酸、または、水を用いて、所定温度・時間の弱酸加水分解を実施した。得られた加水分解液中に含まれるヘミセルロース由来化合物を分析するとともに、加水分解残渣はアルカリ蒸解を行い、リグニンを回収した。その際、モノフェノール類の非担持、担持間で成分分離特性を比較した。得られたリグニンについては熱特性、有機溶媒可溶性を中心に分析を行った。

(2) フェノール類担持木材チップの弱酸加水分解、成分分離

大半の実験を木粉で実施し、およそ最適化された条件を、スギ木材チップに適用して実験を行った。400gのスギ木材チップに対して、リグニン芳香核に2,4-ジメチルフェノールを含浸し、4L容の王研式オートクレーブを用いて、180℃で弱酸加水分解を行った。得られた弱酸加水分解残渣(パルプ状)を、異なる温度でNaOHによるアルカリ抽出を行い、リグニンを溶出・回収するとともに、セルロース系残渣を回収した。

(3) フェノール類担持・弱酸加水分解残渣からのセルロースナノファイバー調製

(2)で得られた弱酸加水分解残渣(パルプ状)、これをアセトン抽出した残渣(パルプ状)について、固形分1～1.25%に希釈した後、高速ブレンダーを用いて30,000rpm、30秒間の粗解繊後、グラインダーを用いて約60～90分間の解繊処理に供した。さらにはアルカリ過酸化水素処理(Alkaline peroxide treatment: AP処理)もそれぞれ行った。

(4) フェノール類担持・弱酸加水分解残渣から得られるリグニンの用途開発

(2)で得られた弱酸加水分解残渣(パルプ状)をアセトン抽出した抽出液には、リグニンが含

まれている。エポキシ樹脂硬化物は、樹脂と硬化剤の混合物であり、リグニンは、そのまま硬化剤としての利用可能性があるため、リグニンエポキシ樹脂硬化剤としての特性を評価した。リグニンのアセトン溶液に対し、FT-IR 測定や電位差滴定法による水酸基当量測定を行った。得られた水酸基当量値を用いて、エポキシ樹脂硬化用混合物を作成した。

4. 研究成果

(1) *p*-クレゾールを含浸したヒノキ木粉を、1.1%硫酸で、180℃、60分間前加水分解を行った。加水分解液中には、グルコース、レブリン酸、ギ酸が多く認められた。この条件では、ヘミセルロースの加水分解や単糖の脱水反応が過度に進行し、構成糖やフルフラールを得ることが難しかった。代わりに、セルロースの加水分解により生成するグルコース、グルコースの脱水により生じる 5-HMF がさらに分解したレブリン酸、ギ酸が主要生成物となった。前加水分解残渣から THF を用いてリグニンを抽出したところ、*p*-クレゾール非担持では 17%、*p*-クレゾール担持では 67%が可溶化したことから、担持した *p*-クレゾールが前加水分解中のリグニンの縮合反応を抑制することが明らかとなった (Hata and Nonaka, 2018)。

(2) *p*-クレゾールや 2,6-キシレノールを含浸したスギ、カバ木粉を、1.1%硫酸で、130℃、180分間前加水分解を行った。加水分解液中には、針葉樹のスギではマンノース、広葉樹のカバではキシロースが最も多く認められ、ヘミセルロースの加水分解がほどよく進行し、セルロースはあまり加水分解されない条件を見出すことができた。なおフェノール類担持により得られる単糖類の収率が大きく低下することはなかった。前加水分解残渣を 0.5 N NaOH を用いて 150℃で蒸解したところ、広葉樹のカバでは収率 20%ながら、リグニン含有率が極めて少ないセルロース系残渣を得ることができた。一方、針葉樹のスギでは、リグニン含有率が 30%台のセルロース系残渣が得られた。カバ、スギ双方においてモノフェノール類の担持は、リグニンの回収率増加に大きく寄与し、(1)より弱い前加水分解条件においても、担持したモノフェノール類が前加水分解中のリグニンの縮合反応を抑制することが明らかとなった。また回収されたリグニンは有機溶媒にほぼ全量可溶で、熱機械分析 (TMA) で熱流動性が確認された。*p*-クレゾールや 2,6-キシレノールでは、後者の方が効果は大きいことが示唆された (Hata and Nonaka, 2019)。

(3) 2,4-キシレノールを含浸したスギ木材チップを、3%酢酸で、180℃、120分間前加水分解した。前加水分解残渣 (パルプ状) の酸不溶性リグニン率は 41%だった。これを 0.5 N NaOH を用いて 150℃で蒸解したところ、リグニン含有率がわずかに 3%のセルロース系残渣を得ることができた。担持した 2,4-キシレノールが効果的にリグニンを縮合抑制したとともに、リグニンの低分子化が進んだことも予想された。一方、セルロース系残渣の収率は 36% (前加水分解残渣あたり) であり、前加水分解過程でセルロースの低分子化が進行し、蒸解によりリグニンとともに溶出し、相当割合ロスしたことが推定された。そこで、150℃での蒸解に代わり、50、75、100、125℃でアルカリ抽出を行ったところ、50℃では収率 62%でセルロース系残渣 (リグニン含有率 9.7%) が得られ、黒液の酸性化により 32%ものリグニンが回収できた。前加水分解中にセルロースが加水分解により低分子化していても、後段のアルカリ抽出の工夫により、セルロースの回収率を向上できることを明らかにした。(岡村、野中; 第 71 回日本木材学会大会, 2021.3)

(4) 2,4-キシレノールを含浸したスギ木材チップを、3%酢酸で、180℃、120分間前加水分解して得られた前加水分解残渣 (パルプ状, (a)), それをアセトン抽出した後の残渣 (b), それぞれを AP 処理したもの (c) (d) のリグニンを定量した結果、AP 処理の脱リグニン効果は異なっており、初期リグニン量の多い残渣 (a) に対する AP 処理の脱リグニンが大きかった (data not shown)。要因として、残渣 (a) が未乾燥試料であるのに対し、残渣 (b) では一部低分子化したリグニンが溶出するものの、乾燥工程において繊維に残存リグニンが強固に吸着もしくは化学的に結合したためと考えられた。残渣 (a) の解繊試料は、部分的にナノ化したものの、繊維上に不定形状物質が固着しており、解繊不良の要因と考えられる。一方で、残渣 (a) の AP 処理 (c) の解繊処理試料は、幅数 nm ~ 10 nm、長さ 0.5 ~ 2 mm 程度の CNF を無数に確認されると共に、球状の不定形物質の付着も確認された。残渣 (b) およびその AP 処理 (d) の解繊処理試料は、いずれも粗大繊維が確認され、解繊不良の箇所が多く、均質なナノ化が困難であった。以上より、前加水分解残渣に対して、AP 処理を行う事で、微量のリグニンが付着したリグノ CNF 調製の可能性が示された。(秀野、岡村、野中; 第 16 回バイオマス科学会議, 2021.1)

(5) 2,4-キシレノールを含浸したスギ木材チップを、3%酢酸で、180℃、120分間前加水分解して得られた前加水分解残渣のアセトン抽出液について、3 度の水洗浄によりリグニン純度を高めた結果、水酸基当量は約 150 (g/eq.) となり、一般的なエポキシ樹脂硬化剤であるフェノールノボラック以上の値であったため、エポキシ樹脂硬化剤としての有用性が示唆された。エポキシ樹脂硬化用混合物を作成し DSC 測定を行った結果、168℃付近に硬化反応に伴う発熱ピークが見られ、硬化反応を確認することができた。他のリグニンと比べて低温での硬化反応が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hata Tomoyuki, Nonaka Hiroshi	4. 巻 8
2. 論文標題 Dilute acid hydrolysis of p-cresol-impregnated wood meal	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Biomass Conversion and Biorefinery	6. 最初と最後の頁 339 ~ 343
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s13399-017-0282-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hata Tomoyuki, Nonaka Hiroshi	4. 巻 5
2. 論文標題 Fractionation of woody biomass with impregnation of monophenol by prehydrolysis and the subsequent soda cooking	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bioresource Technology Reports	6. 最初と最後の頁 178 ~ 184
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.biiteb.2019.01.012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 秀野晃大, 野中 寛
2. 発表標題 前加水分解針葉樹クラフトパルプからのセルロースナノファイバーの調製と評価
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会 (福岡大学)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Okamura, H. Nonaka
2. 発表標題 Autohydrolysis of monophenols-impregnated wood
3. 学会等名 化学工学会第2回東海若手合宿 (ホテルウェルネス鈴鹿路)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Okamura, H. Nonaka
2. 発表標題 Acetic acid prehydrolysis of p-cresol-impregnated softwood
3. 学会等名 The 7th Asian Biomass Science Conference (Koriyama) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秀野晃大, 岡村 翔, 野中 寛
2. 発表標題 機能性リグノセルロースナノファイバー調製に向けた検討
3. 学会等名 第15回バイオマス科学会議(郡山)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡村 翔, 野中 寛
2. 発表標題 p-クレゾール含浸木粉の前加水分解ソーダ法により得られたリグニンの特性の評価
3. 学会等名 第70回日本木材学会大会(鳥取)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡村 翔, 畠 智之, 野中 寛
2. 発表標題 前加水分解処理したセルロースのソーダ蒸解特性
3. 学会等名 セルロース学会第25回年次大会(京都大学・宇治キャンパス)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野中 寛
2. 発表標題 木質系バイオマスの全成分を利用するための取組
3. 学会等名 みえバイオリファイナリー研究会公開セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Nonaka, T. Hata
2. 発表標題 Production of cellulose, hemi-derived sugars and functional lignin by dilute acid hydrolysis of wood meal with monophenol
3. 学会等名 2nd International Conference on Bioresource Technology for Bioenergy, Bioproducts & Environmental Sustainability (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nonaka, Hiroshi; Okamura, Tsubasa; Hata, Tomoyuki
2. 発表標題 Wood fractionation and lignin valorization by prehydrolysis-alkaline cooking with phenols
3. 学会等名 8th Nordic Wood Biorefinery Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡村 翔, 野中 寛
2. 発表標題 p-クレゾール含浸木材の自動加水分解
3. 学会等名 第14回バイオマス科学会議(東広島)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡村 翔, 野中 寛
2. 発表標題 モノフェノール含浸木粉の自動加水分解
3. 学会等名 第69回日本木材学会大会(函館アリーナ)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Tomoyuki, H. Nonaka
2. 発表標題 Wood component separation by dilute acid prehydrolysis with p-cresol
3. 学会等名 253rd American Chemical Society (ACS) National Meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 畠 智之, 野中 寛
2. 発表標題 モノフェノールを担持した木粉の希硫酸加水分解
3. 学会等名 第26回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 野中 寛
2. 発表標題 木質系バイオマスの真の利活用に向けたポイントと研究推進
3. 学会等名 ケナフ協議会2017年度年会(招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 畠 智之, 野中 寛
2. 発表標題 クレゾール含浸木粉の希硫酸前加水分解プロセスにおける木材成分分離挙動
3. 学会等名 第13回バイオマス科学会議
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野中 寛
2. 発表標題 木質系バイオマスの全成分を生かす研究開発
3. 学会等名 JACI (新化学技術推進協会) エネルギー・資源技術部会 バイオマス分科会講演 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 畠 智之, 野中 寛
2. 発表標題 モノフェノール含浸木粉を用いた前加水分解プロセスによる高機能性リグニンの取得
3. 学会等名 第68回日本木材学会大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	浅田 元子 (ASADA CHIKAKO) (10580954)	徳島大学・大学院社会産業理工学研究部 (生物資源産業学域)・准教授 (16101)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	秀野 晃大 (HIDENO AKIHIRO) (30535711)	愛媛大学・紙産業イノベーションセンター・講師 (16301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関