

バイオマスから有価物を製造する新規グリーンプロセス

粘土粉碎法による低分子化セルロースの製造方法の開発（令和4年度）、道産天然鉱物を用いた有機未利用資源のバイオリファイナリー（令和5年度）、粉碎法の検討（R6年度）等

新技術創生研究推進室 ○森 武士、小川 雄太、松嶋 景一郎
明和製紙原料㈱

1. はじめに

我々の身の回りにあるプラスチック製品や燃料等の化学製品の多くは、石油に由来する原料から製造されている。しかし、この製造プロセスは大量の二酸化炭素を排出するため、その削減が課題となっている。近年、この製造プロセスに替わる技術として、植物の成分から化学製品の原料となる物質を製造するバイオリファイナリーが注目されている。植物は空気中の二酸化炭素を原料として光合成により成長する。そのため、植物由来の物質から化学製品を製造できれば、製造過程における二酸化炭素の排出量を見かけ上ゼロにすることができる。こうしたコンセプトから、炭素循環型社会の実現を目的に、バイオリファイナリーの技術開発が行われている。

特に、植物の成分のうち、多糖類であるセルロースは、地球上で最も賦存量の大きいバイオマスであることから、バイオリファイナリーの原料として有望視されている。他都府県に比べ豊かな自然に恵まれている北海道には、バイオリファイナリーの原料となりうる有機未利用資源が大量に賦存していることから、当場ではその利活用技術を開発してきた。その一例として、本発表では、当場において最近取り組んでいる粉碎処理と高温高压水処理を組み合わせた「新規グリーンプロセス」を紹介する（図1）。

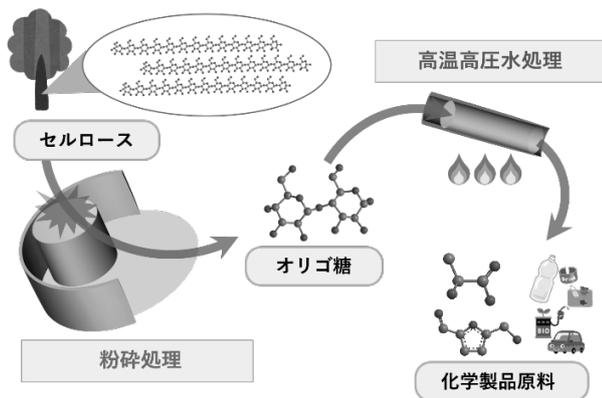


図1 粉碎処理と高温高压水処理を組み合わせた新規グリーンプロセス

2. 新規グリーンプロセスの概要

以下、セルロースを原料とした場合を例に、バイオリファイナリーによる化学製品原料の製造方法を述べ

る。まず、原料であるセルロースを硫酸等で分解し、水に可溶なオリゴ糖という物質に変換する。続いて、このオリゴ糖の水溶液を金属イオン等の触媒と混ぜて加熱し化学製品原料を製造する。最初のセルロースを分解する工程では、酸を含む廃液が発生するので環境負荷が大きいことが問題であった。硫酸ではなく酵素を用いた環境負荷の小さい手法も開発されているが、酵素が高価であることが課題となっている。これらがバイオリファイナリーの実装に向けた障壁の一つとなっている。これに替わる手法として、セルロースを安価な反応剤である粘土とともに粉碎するだけで分解できる新手法が報告されている。この手法は乾式プロセスであるため前記の廃液が発生しないうえ、安価に実施できるという特徴がある。当場では、粉碎を行う際に発生する力の種類に注目し、剪断力を加えられる振動ディスクミルという粉碎機を用いることで、セルロースの分解が効果的に進むことを発見した（図2）。

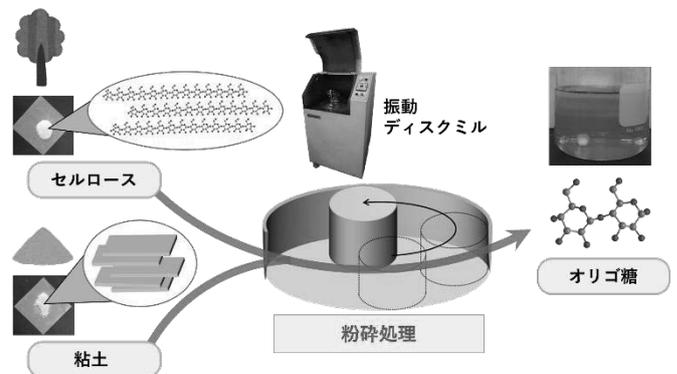


図2 粉碎処理を用いたセルロースの分解

さらに、後段のオリゴ糖から化学製品原料を製造する工程に、当場で長年取り組んでいる「高温高压水処

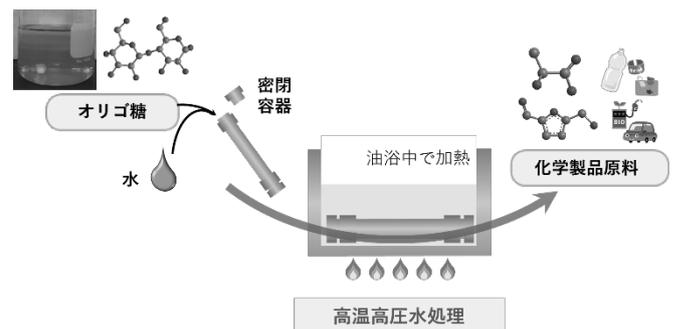


図3 高温高压水処理を用いた化学製品原料の製造

理」を適用した。この処理では、水をオリゴ糖とともに密閉容器に入れ、水の沸点以上に加熱する（図3）。このとき、水は超臨界や亜臨界といった高温・高圧状態になり、イオン積や誘電率等が著しく変化することで、反応性に富んだ物性を持つようになる。この水の性質を利用することで、従来必要であった金属イオン等の触媒を使わずに、オリゴ糖から付加価値の高い化学製品原料を効率良く製造できることが判明した。例えば、生分解性プラスチック原料として注目されている乳酸や、バイオ燃料の原料となる5-ヒドロキシメチルフラン（5-HMF）が得られている。

このように、当场で開発した粉碎処理と高温高圧水処理を組み合わせた新しいグリーンプロセスを活用することで、安価に入手できるセルロース、粘土、水を用いて、高付加価値な化学製品原料を製造することができる。

3. 樹木等の木質バイオマスへの展開

前節で原料として用いたセルロースは樹木の主成分の一つであるが、樹木にはその他にもキシランやリグニンといった物質も含まれている。キシランはセルロースと同様に多糖類で、これらを樹木から回収し利用するには、物性が異なるリグニンをアルカリ等の薬剤で溶解除去する前処理が必要であった。

一方、本技術ではこうした前処理を行うことなく、樹木からセルロースとキシラン由来の成分を分離し回収できる。樹木（シラカバ）と粘土を振動ディスクミルで粉碎すると、シラカバに含まれるセルロースとキシランは分解され水に可溶性オリゴ糖になるが、リグニンはほとんど分解されず水に不溶である。そのため、粉碎後の粉末を水に入れるとオリゴ糖だけが溶け、残ったリグニンと粘土をろ過で除去すると、セルロースとキシラン由来のオリゴ糖を回収することができる（図4）。

このように、本技術を用いると、樹木から化学製品原料に変換できるオリゴ糖を容易に分離回収できる。今回はシラカバへの適用例を紹介したが、ほかにもセルロースと同じ天然多糖類であるキチンを含む甲殻類の殻等、様々なバイオマスに適用できることを確認しており、本技術の汎用性の高さを実証している。

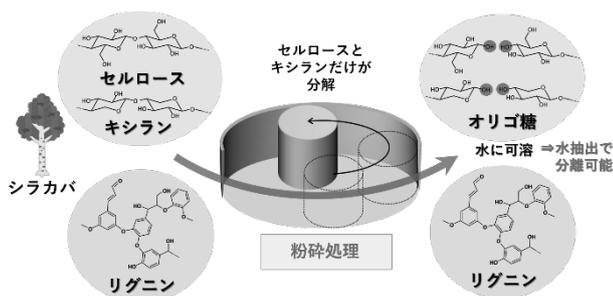


図4 シラカバからセルロースとキシラン由来のオリゴ糖を分離する粉碎処理

4. 廃棄物のアップサイクル技術への展開

こうした技術シーズを蓄積するなかで、本技術を廃棄物である古紙に適用できないかという技術相談を受けた。古紙は、使用済みの紙製品（新聞紙、包装紙等）であり、樹木と同様にセルロースとキシランが主成分であることから、本技術を適用できる可能性があると考え、古紙から化学製品原料を試作した。

まず、古紙を粘土とともに粉碎処理することで、古紙に含まれるセルロース、キシランの大部分をオリゴ糖に変換できた。さらに、このオリゴ糖を高温高圧水で処理し化学製品原料への変換を試みたところ、5-HMF と比べて乳酸が顕著に多く生成するという、従来の樹木等を原料とした場合には現れない特異な結果が得られた（図5）。つまり、古紙は乳酸の製造に適した原料であることが判明した。さらに検討を進めたところ、古紙に填料として含まれる炭酸カルシウムが前記の要因であることが判明した。すなわち、原料に含まれる糖質バイオマス以外の成分の種類によっては、所望の化学製品原料を無駄なく製造できる可能性があることがわかった。

このように、本技術は単にバイオリファイナリーにおける要素技術としてだけではなく、廃棄物のアップサイクルにおいても展開できる可能性が見いだされた。

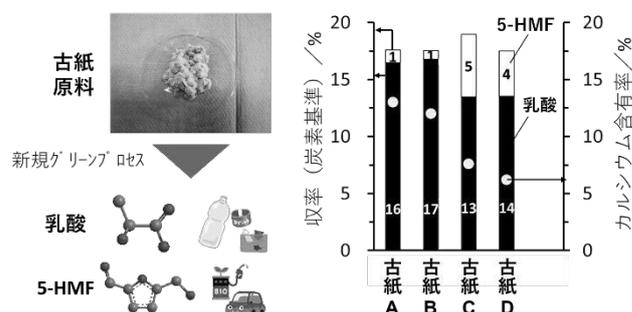


図5 新規グリーンプロセスを用いた古紙からの化学製品原料の試作

5. おわりに

本発表では、粉碎処理と高温高圧水処理を組み合わせた新しいグリーンプロセスを用い、セルロース等から化学製品原料を製造した事例を紹介した。北海道には天然資源が豊富に存在し、化学製品原料に変換できる未利用資源や、触媒として活用できる岩石が大量に賦存している。今後はこれらも活用した技術開発を進めるとともに、本プロセスのスケールアップに向けた検討も行い、バイオリファイナリーの実装・普及を進めていきたい。

謝辞

本研究は、公益財団法人 北海道科学技術総合振興センター 若手研究人材・ネットワーク育成補助金、江間忠研究助成 研究助成 (A) により実施しました。

(連絡先: mori-takeshi@hro.or.jp)