

(様式第9 別紙2：公開版)

## 養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名：江原克信

2. 養成カリキュラム名： 木質系バイオマス資源の超臨界水処理による  
石油代替エネルギーの獲得

3. 養成カリキュラムの達成状況

本年度までに、木質系バイオマスの超臨界水処理で得られる処理物の分離と評価を完了した。その結果から、超臨界水処理は、木質系バイオマスからのエタノール生産の前処理として有望であることが示された。また、超臨界水処理条件を制御し、目的物質の収率を向上させることもできた。さらに、超臨界水処理によって分解された木質系バイオマス中のリグニンの構造解析も進み、その利用用途開発のための重要な知見も得られた。これらの成果から、現在までのところ養成カリキュラムに遅れをとることなく成果が得られていると考えられる。

4. 成果

### 【目的】

これまで私たちの生活を支えてきた石油資源は、将来枯渇する危険性を有している。また、その燃焼で排出される二酸化炭素は、地球温暖化を引き起す。したがって、カーボンニュートラルな資源であるバイオマス資源から石油代替エネルギーを得る研究が注目されている。

バイオマス資源の中でセルロース資源は、他のバイオマス資源と比較して大量に存在する。また、そのほとんどがリグニンとの複合体であるリグノセルロース資源として存在している。したがって、リグノセルロース資源を総体的に変換処理し、石油代替エネルギーを獲得することは重要な課題である。

バイオマス資源から石油代替エネルギーを獲得するためには、適切な変換処理が必要であり、これまで、熱分解、酸分解、生物分解など多くの変換処理が検討されてきた。これら以外に、近年、超臨界水によってバイオマス資源が、短時間でかつ効率的に有用物質に変換されることが明らかとなってきた。

以上の背景から、本研究開発では、木質系バイオマス資源を超臨界水で処理し、セルロース系資源からはエタノールを、また、リグニンからは液体燃料のオクタン価向上に寄与する芳香族系炭化水素を獲得することを目的としている。

- (1) 超臨界水および亜臨界水処理によるセルロース分解挙動の解析と両者を組み合わせた複合処理の検討
- (2) 超臨界水で処理したセルロースからのエタノール生産
- (3) セルロースの超臨界水処理で得られる有機酸の同定
- (4) 広葉樹材の超臨界水処理で得られる低分子アルキルフェノール類の同定

## 【結果および考察】

### (1) 超臨界水および亜臨界水処理によるセルロース分解挙動の解析と両者を組み合わせた複合処理の検討

超臨界水および亜臨界水中でセルロースは、主に加水分解、脱水および断片化によって変換されていくことが明らかとなっている。しかしながら、処理圧力を一定とした場合の超臨界水処理と亜臨界水処理では、次のような点でセルロースの分解挙動が異なっていた。すなわち、超臨界水処理では、亜臨界水処理よりもセルロース結晶の内部からのグルコシド結合の開裂が起こりやすかった。また、加水分解で得られた糖類の過分解は、超臨界水処理では断片化反応で、逆に亜臨界水処理では脱水反応で進行しやすかった。これらの結果を基に、糖類の収率向上を試みるため、ごく短時間の超臨界水処理の後に亜臨界水処理を後続させるという複合処理を試みた。その結果、複合処理は、超臨界水もしくは亜臨界水処理単独の場合よりも、糖類の収率を向上させることができた。

### (2) 超臨界水で処理したセルロースからのエタノール生産

流通型装置によって、微結晶セルロースを 380 °C、40 MPa の超臨界水条件で 0.12、もしくは 0.24 秒間処理した。その後、得られた生成物に対して希硫酸による加水分解を施しグルコース等の単糖を得た。さらに、得られた単糖は、酵母を用いたアルコール発酵を行いエタノールに変換した。この検討の結果、超臨界水で処理したセルロースは、未処理のセルロースよりも容易かつ定量的にエタノールへ変換されることが確認された。

しかしながら、超臨界水処理では目的物質が過分解してしまうため、セルロースからのエタノール生産収率は満足できるものではなかった。したがって、今後は、目的物質を選択的にえるために超臨界水処理条件を最適化する必要がある。

### (3) セルロースの超臨界水処理で得られる有機酸の同定

流通型装置によって、セルロースを 380 °C、40 MPa の条件で 0.12 から 0.48 秒間超臨界水処理し、得られた水可溶部をキャピラリー電気泳動で分析した。

有機酸のようなイオン性物質の分析に適しているキャピラリー電気泳動によって、水可溶部中にはピルビン酸、グリコール酸、乳酸、ギ酸および酢酸が存在することが明らかとなった。有機酸の収率は、処理時間が 0.12 秒の時には 2.4%であったが、0.48 秒の時には 12.1%となり、処理時間が長くなるにしたがって増加していた。したがって、セルロースは超臨界水中で有機酸にまで分解されることが確認された。本成果は、超臨界水中でのセルロースの分解機構を解明する上で重要な知見となり得る。また、今回の検討で検出された有機酸は、有用物質（ポリ乳酸の原料など）として利用できるだけでなく、嫌気性発酵の良基質となり容易にメタンに変換することができる。したがって、超臨界水処理はリグノセルロースからのメタン生成のための前処理として期待できる。

### (4) 広葉樹材の超臨界水処理で得られる低分子アルキルフェノール類の同定

バッチ型装置によって、スギおよびブナ木粉を 380 °C、40 MPa の条件で 8 秒間処理し、得られたメタノール可溶部をGPCとGC-MSで分析した。

ポリスチレン標品とリグニンモデル化合物から作成した検量線を基に、スギおよびブナのメタノール可溶部の分子量分布を算出したところ、両者の数平均分子量( $M_n$ )、重量平均分子量( $M_w$ )および分散度 ( $M_w/M_n$ ) は、それぞれ 330、600 および 1.9 程度であった。この結果から、メタノール可溶部中には、単量体から数量体程度のフェニルプロパン単位が存在していると推察された。

また、スギのメタノール可溶部の GC-MS 分析によってグアイアシル骨格を有する 19 種の単量体をすでに同定されているが、これらに加えて本研究では、ブナのメタノール可溶部に存在する 11 種のグアイアシル骨格を有する物質と、15 種のシリングル骨格を有する物質が同定された。この結果から、針葉樹だけでなく広葉樹由来のメタノール可溶部にも、多数の有用物質が存在することが確認された。本成果は、リグニン由来物質をオクタン価向上剤として利用するために重要な知見となり得る。

## 5 . 成果の対外的発表等

### ( 1 ) 論文発表 ( 論文掲載済、または査読済を対象。 )

- 1 ) Daishi Takada, Katsunobu Ehara and Shiro Saka, Gas chromatographic and mass spectrometric (GC-MS) analysis of lignin-derived products from *Cryptomeria japonica* as treated in supercritical water, J Wood Sci. in press (2004)
- 2 ) Katsunobu Ehara and Shiro Saka, Recent progress in transformation of lignocellulosics to fuels and chemicals by supercritical water technology, ACS Symposium Series, Lignocellulose Biodegradation, in press (2004)
- 3 ) Katsunobu Ehara and Shiro Saka, Decomposition behavior of cellulose as treated in supercritical water, subcritical water and their combined treatments, J Wood Sci. in press
- 4 ) 吉田敬、江原克信、坂志朗、超臨界水分解、キチン・キトサンの開発と応用、平野茂博編、シーエムシー、東京、51-61 (2004)

### ( 2 ) 口頭発表 ( 発表済を対象。 )

- 1 ) 江原克信、坂 志朗、流通型装置を用いたスギ木粉からの超臨界水処理物のキャラクタリゼーション、第 53 回日本木材学会大会 ( 福岡 ) pp. 481 (2003)
- 2 ) 高田大士、江原克信、坂 志朗、超臨界処理で得たスギ木粉からのリグニン由来物質、第 53 回日本木材学会大会 ( 福岡 ) pp. 482 (2003)
- 3 ) 仲田俊樹、宮藤久士、江原克信、坂 志朗、超臨界水処理によるセルロースからのバイオエタノールの生産、第 12 回日本エネルギー学会大会 ( 北海道 ) pp. 174-175 (2003)
- 4 ) 江原克信、高田大士、坂 志朗、スギおよびブナの超臨界水処理により得られるリグニン由来物質の GC - MS 分析、第 4 8 回リグニン討論会 ( 福井 ) pp. 194-197.
- 5 ) Katsunobu Ehara, Shiro Saka, Decomposition of cellulose by super- or subcritical water and their combined treatments , Kyoto University 21COE 2nd symposium on Bioenergy, (Kyoto) pp.59-68
- 6 ) Hisashi Miyafuji, Toshiki Nakata, Katsunobu Ehara, Shiro Saka, Bioethanol production from supercritically-treated cellulose, Kyoto University 21COE 2nd Symposium on Bioenergy, (Kyoto) pp.69-77

### ( 3 ) 特許等の出願件数

なし