木質バイオマスの総合的有効利用法の検討

徳島大学大学院社会産業理工学研究部

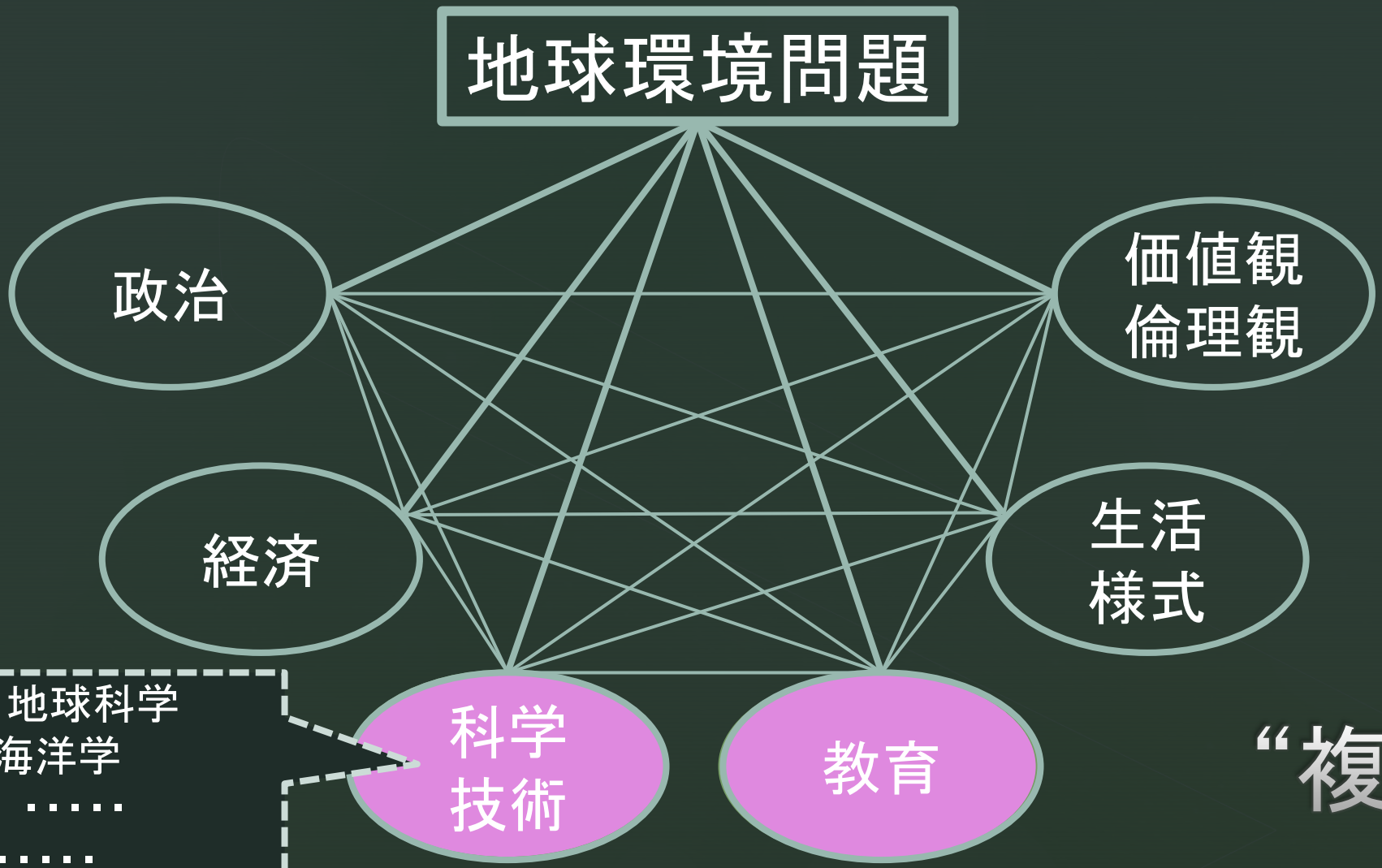
応用生命コース

浅田元子

プログラム

- 環境問題について
- バイオマス（生物資源）の利用について
- 研究紹介
- バイオマス利用のための検討項目

環境問題



生命科学　地球科学
生態学　海洋学
進化生物学　・・・・・
遺伝学　・・・・・
気象学

“複合体”

環境問題が大切な理由

細胞の更新速度

脳　　:早い細胞は1ヶ月で約40%、遅い細胞は約1年
胃の粘膜　:約3日
腸の微絨毛:約1日
肝臓　　:早い細胞は1ヶ月で約96%、遅い細胞は約1年
腎臓　　:早い細胞は1ヶ月で約90%、遅い細胞は約1年
筋肉　　:早い細胞は1ヶ月で約60%、遅い細胞は約200日
皮膚　　:約1ヶ月
血液　　:4.5～5.0リットルの血液は100～120日間
骨　　:幼児期は約1年半、成長期は約2年未満、
成人は約2年半、70歳以上は約3年
肌　　:10歳代で約 20日周期、
20歳代で約 28日周期、
30歳代で約 40日周期、
40歳代で約 55日周期、
50歳代で約 75日周期、
60歳代で約100日周期

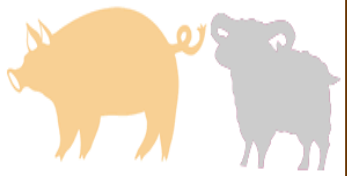
生涯更新されない細胞:神経細胞，心筋細胞，セルトリ細胞など

バイオマスとは

廃棄物系バイオマス

食品資源（加工残さなど）

畜産資源（家畜排せつ物など）



産業資源（パルプ廃液など）

下水汚泥

林産資源（製材工場残材・建築廃材等）

未利用バイオマス

草資源（野草・ススキ・葦など）

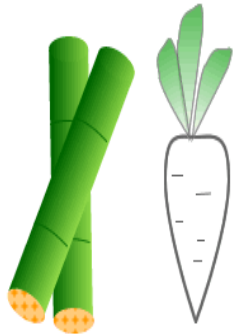
林産資源（林地残材）

農産資源（稲わら・麦わら・もみがらなど）

資源作物

農産資源（米、いも類、とうもろこしなど）

油脂資源（菜種、大豆、落花生など）

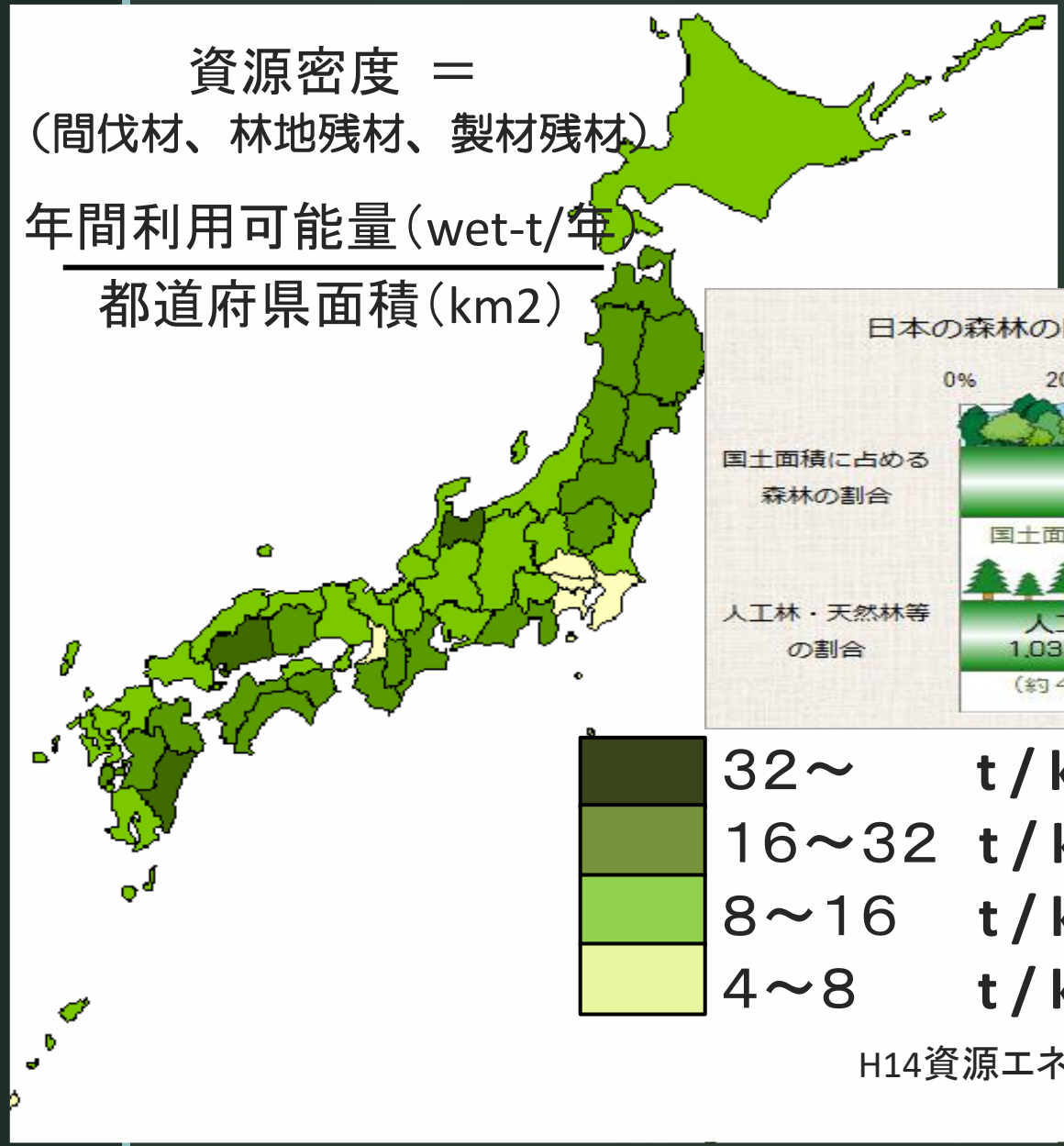


糖質資源（さとうきび・てんさい）

日本の木質バイオマス

資源密度 ＝
（間伐材、林地残材、製材残材）

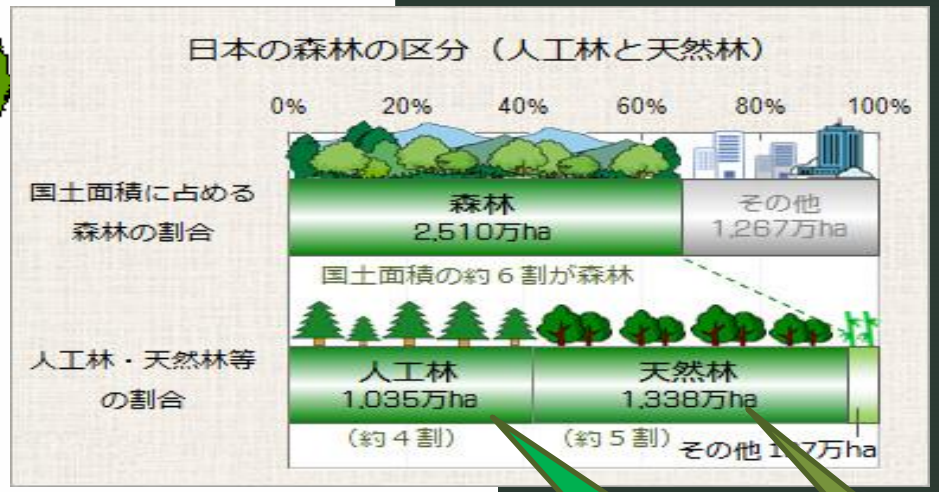
年間利用可能量（wet-t/年）
―――――――――――――
都道府県面積（km2）



H14資源エネルギー庁

FIT買取価格2022年（最低kwh買取価格）

間伐材由来木質バイオマス	40円
陸上風力	15円
太陽光	10円
建設資材廃棄バイオマス	13円
地熱	19円

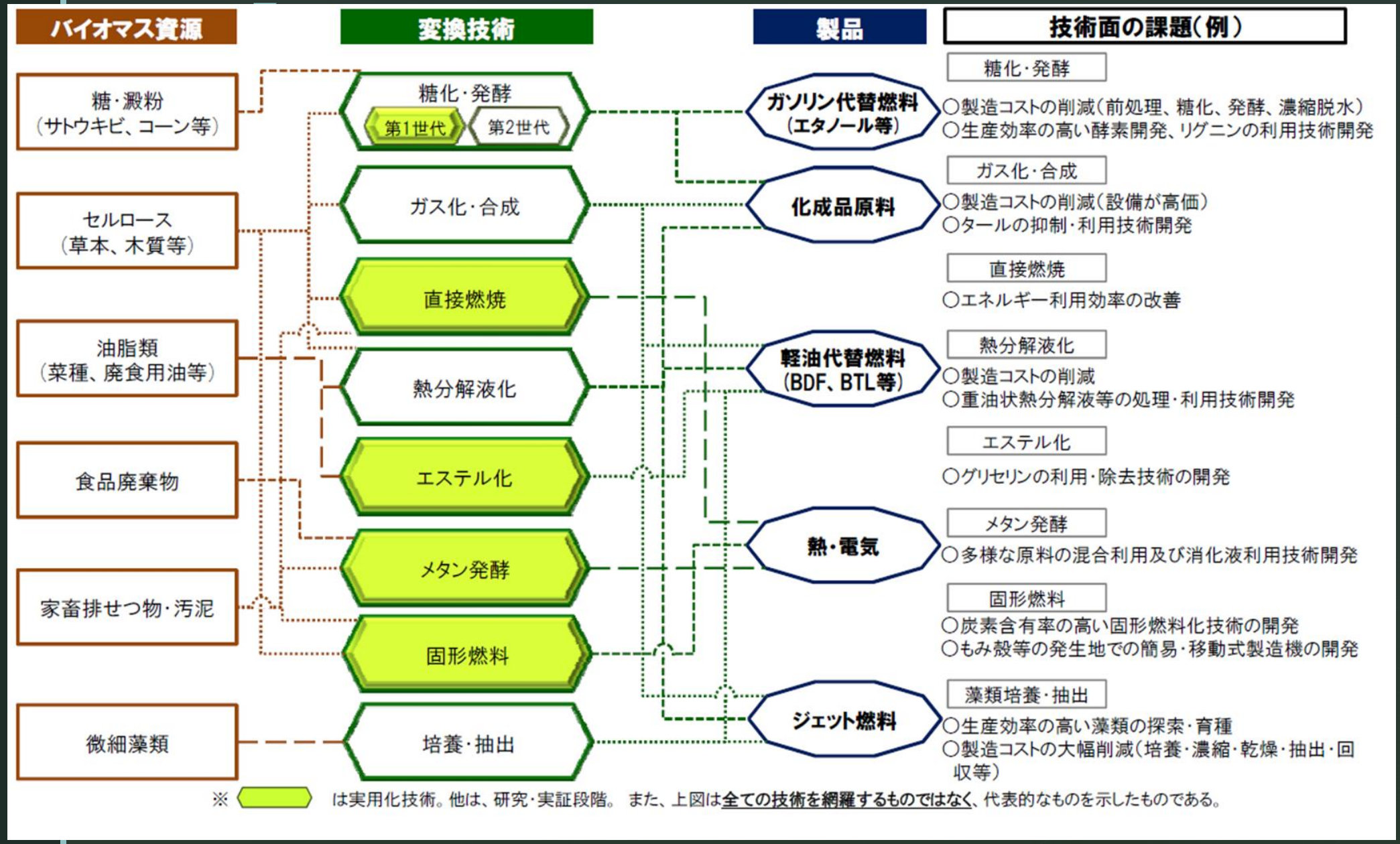


針葉樹
収穫期

広葉樹

林野庁「林野2014　No.82」

バイオマス利用の現状


バイオマス資源
変換技術
製品
技術面の課題(例)
糖・澱粉
(サトウキビ、コーン等)
セルロース
(草本、木質等)
油脂類
(菜種、廃食用油等)
食品廃棄物
家畜排せつ物・汚泥
微細藻類
糖化・発酵
第1世代
第2世代
ガス化・合成
直接燃焼
熱分解液化
エステル化
メタン発酵
固形燃料
培養・抽出
ガソリン代替燃料
(エタノール等)
化成品原料
軽油代替燃料
(BDF、BTL等)
熱・電気
ジェット燃料
糖化・発酵
○製造コストの削減(前処理、糖化、発酵、濃縮脱水)
○生産効率の高い酵素開発、リグニンの利用技術開発
ガス化・合成
○製造コストの削減(設備が高価)
○タールの抑制・利用技術開発
直接燃焼
○エネルギー利用効率の改善
熱分解液化
○製造コストの削減
○重油状熱分解液等の処理・利用技術開発
エステル化
○グリセリンの利用・除去技術の開発
メタン発酵
○多様な原料の混合利用及び消化液利用技術開発
固形燃料
○炭素含有率の高い固形燃料化技術の開発
○もみ殻等の発生地での簡易・移動式製造機の開発
藻類培養・抽出
○生産効率の高い藻類の探索・育種
○製造コストの大幅削減(培養・濃縮・乾燥・抽出・回収等)
※ は実用化技術。他は、研究・実証段階。 また、上図は全ての技術を網羅するものではなく、代表的なものを示したものである。

リグニンネットワーク破壊のための前処理

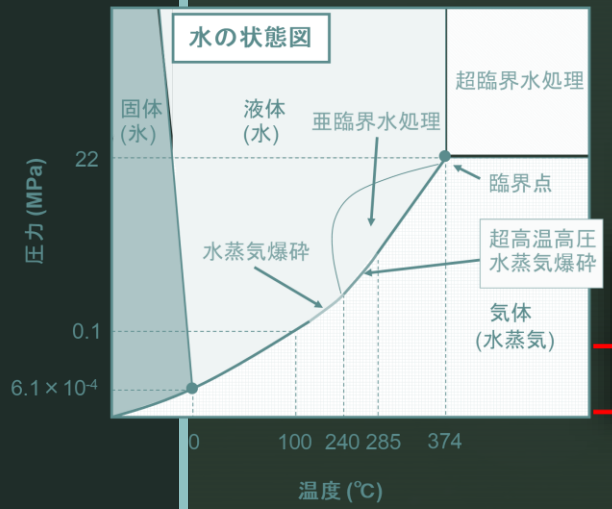
物理的処理	粉砕（ボールミル）
化学的処理	酸（濃硫酸、希硫酸、希塩酸、リン酸）
	アルカリ（水酸化ナトリウム、アンモニア）
	過酸化水素
	有機溶媒（多価アルコール、フェノール、ｼﾞﾒﾁﾙｽﾙﾎｷｻｲﾄﾞ）
熱化学的処理	超・亜臨界水
	蒸煮
生物的処理	腐朽（白色腐朽菌）

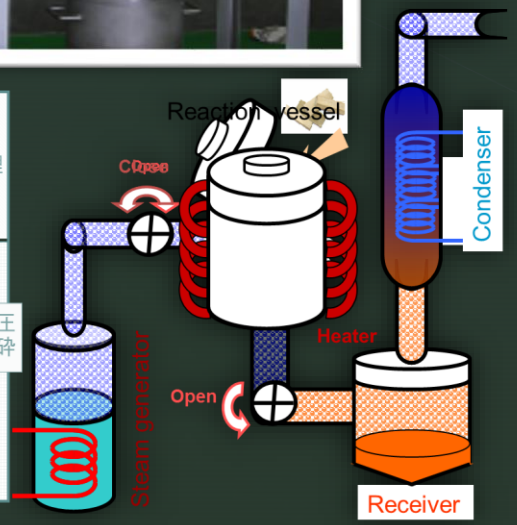
深共晶溶媒

水蒸気爆砕

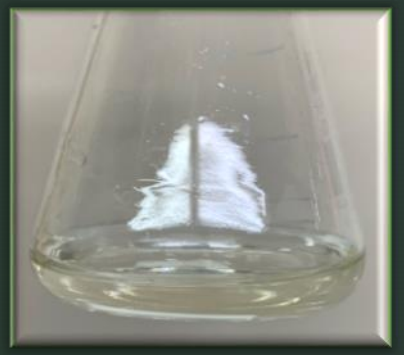
水蒸気爆砕処理

超高温高圧水蒸気爆砕装置
（NKK, NK-2L型）
最高使用温度 285℃, 最高使用圧力 7 MPa





イオン液体処理
→深共晶溶媒処理
(DES：Deep Eutectic Solvents)

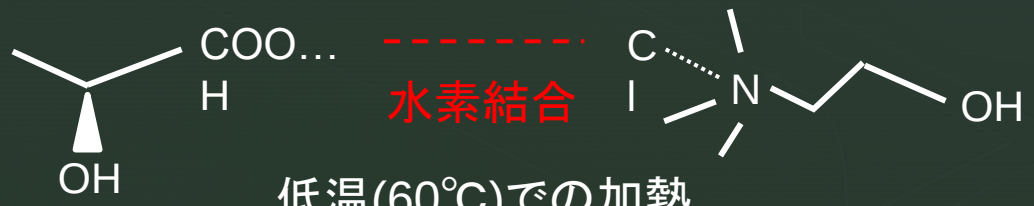


水素結合供与体

L 型 乳酸
→乳酸発酵でバイオマス
からの生産が可能

水素結合授与体

塩化コリン
→生体適合性が高く
試料添加材にも使用



低温(60℃)での加熱

水蒸気爆砕前処理結果

圧力[atm]	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
温度[℃]	183	200	213	224	234	243	250	258	264	271	276	282	287

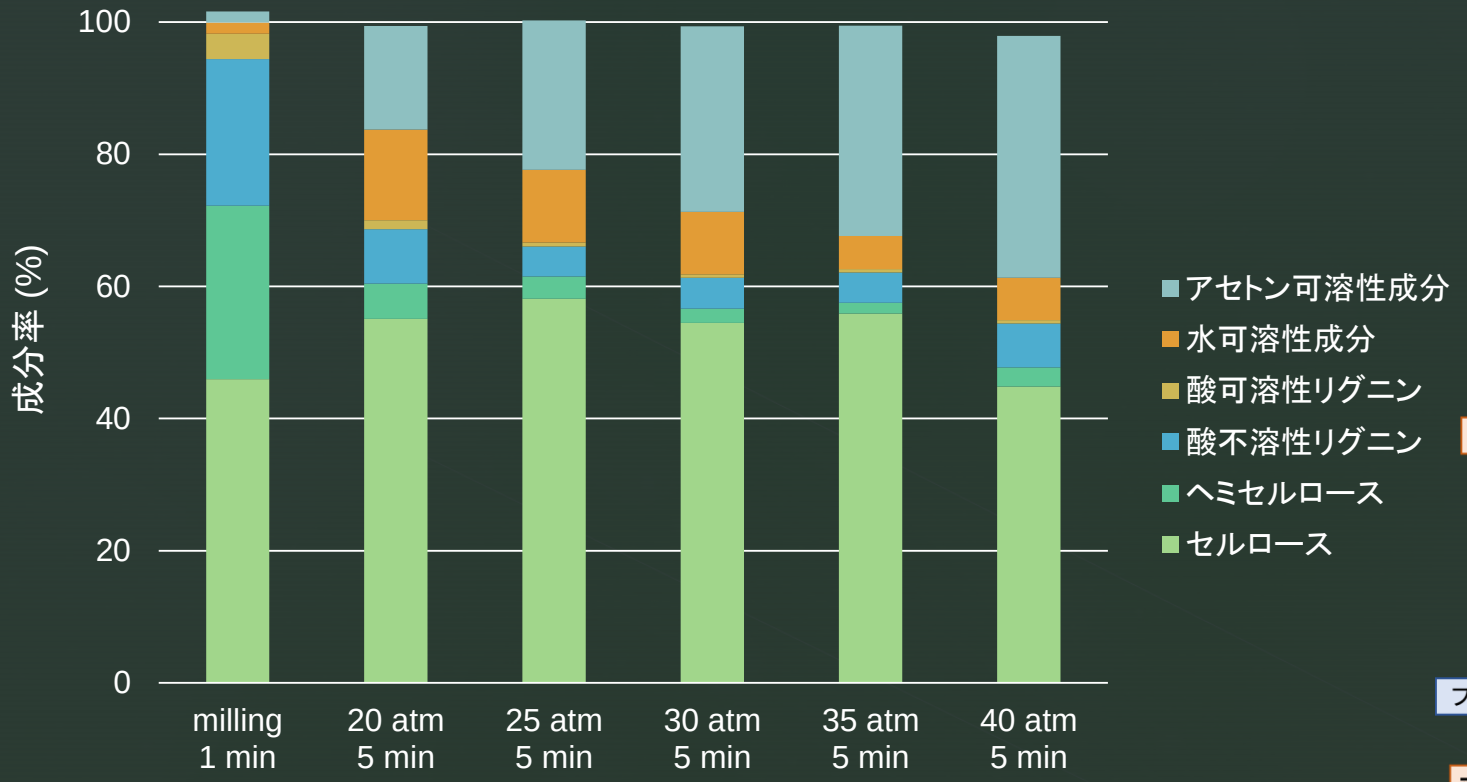
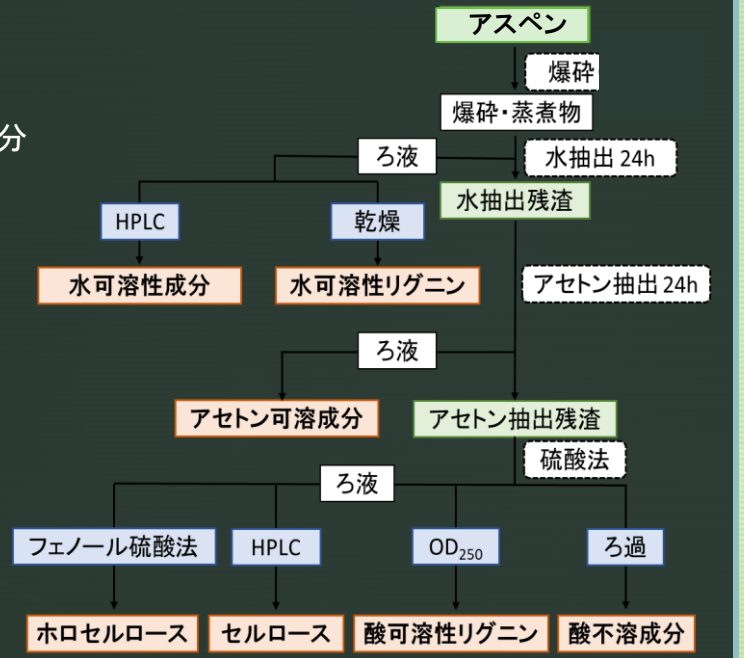
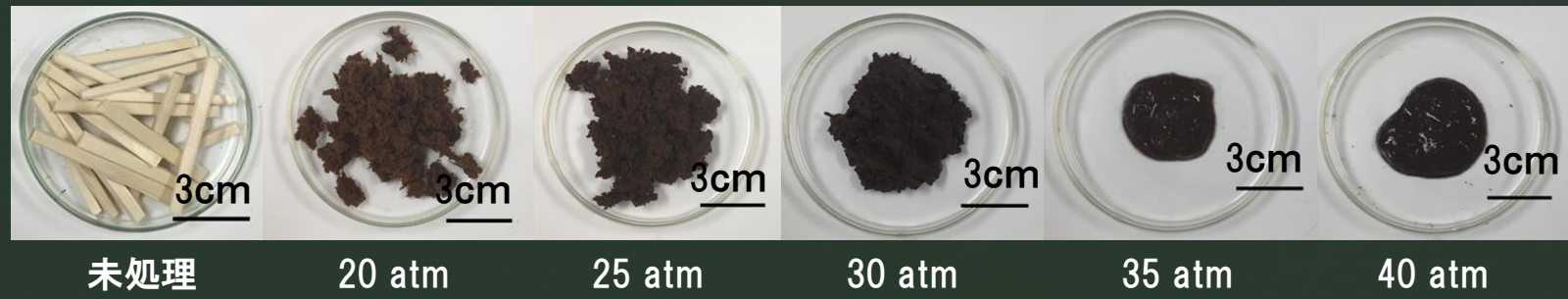


図1　水蒸気爆砕条件別処理物含有成分率

成分分析方法





水蒸気爆砕物酵素糖化

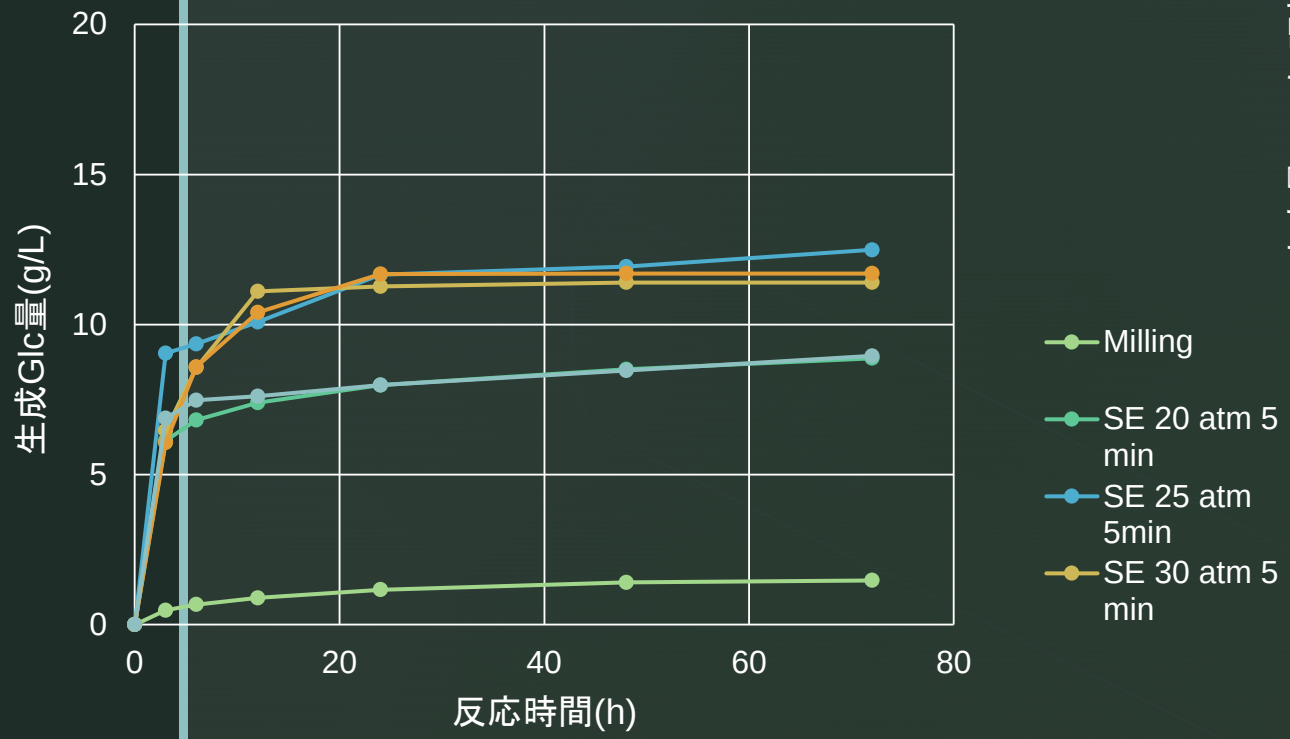


図2　水蒸気爆砕条件別グルコース生産量

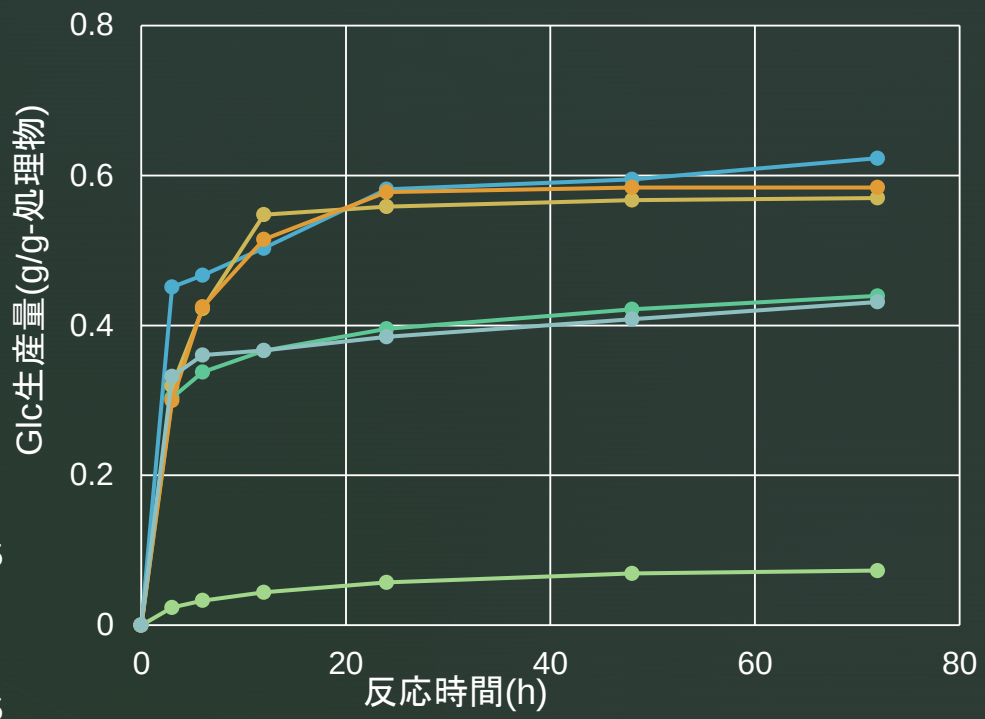


図3　水蒸気爆砕条件別グルコース生産量
前処理前サンプル（g）当たりの生産量

酵素糖化条件

W.V.　20 mL
振盪数　回転式振盪160 rpm
温度　50°C
基質濃度　50 g/L
酵素　メイセラーゼ
（*Tricoderma Viride*由来、明治製菓株式会社）
酵素濃度　20 mg-proten/g-slurry
バッファー　0.02 M酢酸-酢酸ナトリウム(pH 5.0)

水蒸気爆砕物のエタノール生産（同時糖化発酵）

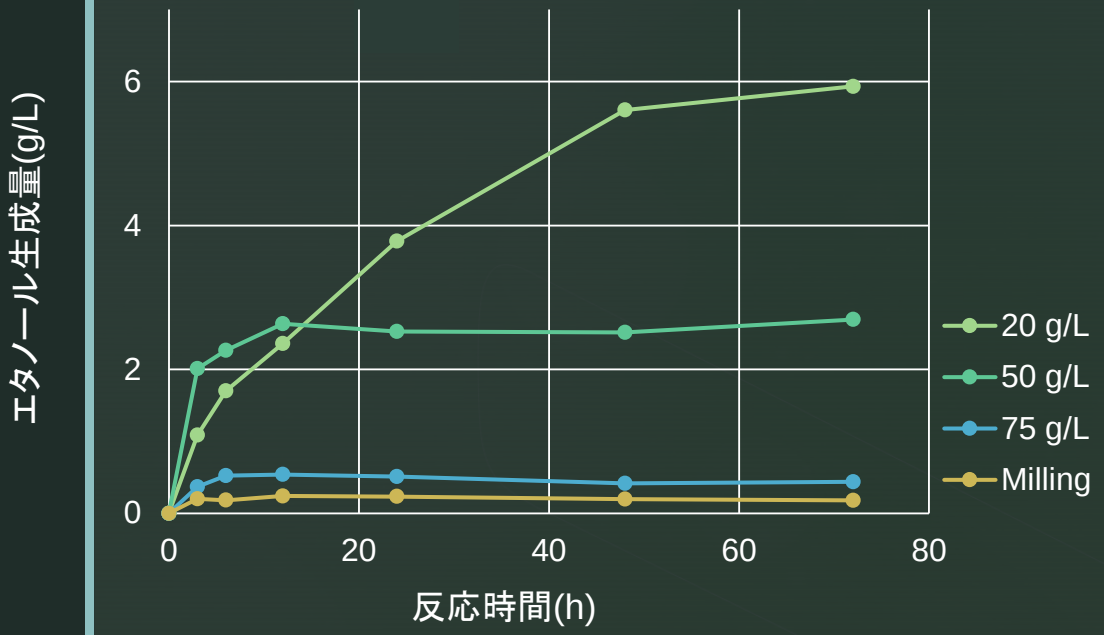


図4　水蒸気爆砕処理物濃度別エタノール生産量

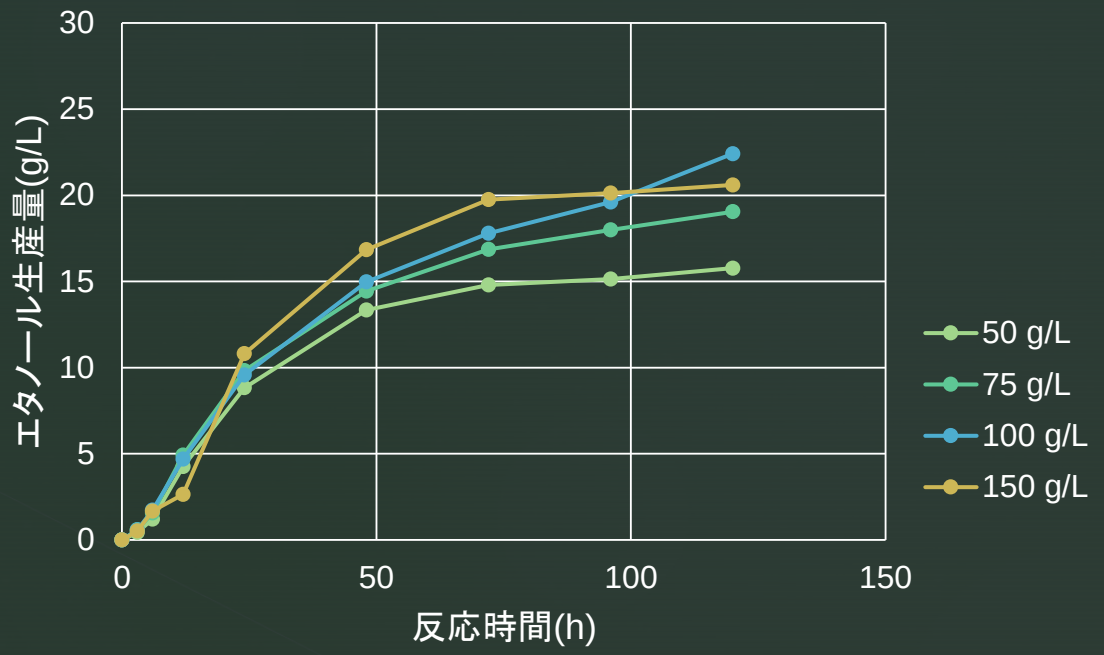


図5　水蒸気爆砕処理物水抽出後物
濃度別エタノール生産量

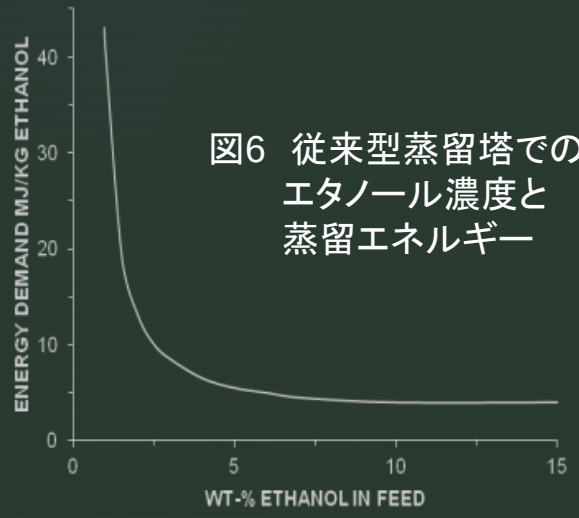


図6　従来型蒸留塔での
エタノール濃度と
蒸留エネルギー

培養条件

W.V. 30 mL
培養温度 40°C
初期菌体濃度 0.25 g/L
培地　YPD
酵素濃度　20 mg-proten/g-slurry
バッファー　0.02 M酢酸-酢酸Na(pH 5.0)
振盪数 回転式振盪100 rpm
酵母　*S. Cerevisiae* BA11
酵素　メイセラーゼ
（Tricoderma Viride由来、明治製菓株式会社）

水蒸気爆砕処理物の水抽出成分と水抽出が酵素糖化に与える影響

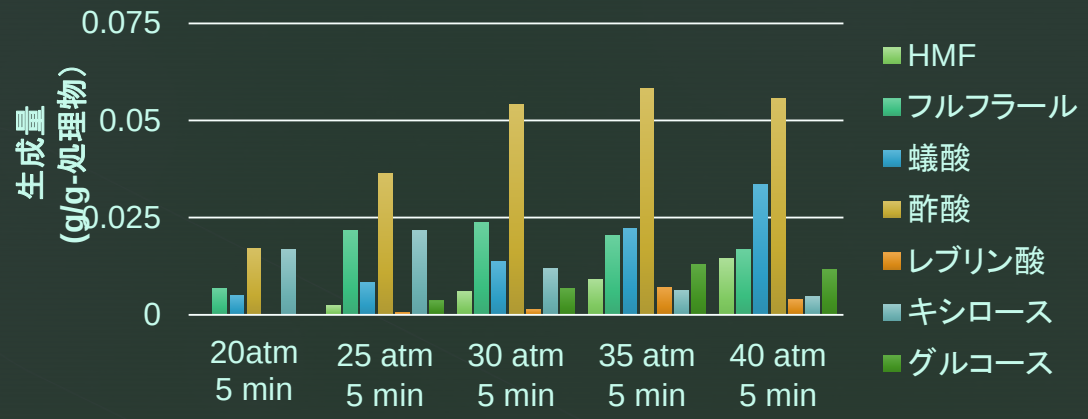


図7　水蒸気爆砕条件別水成分

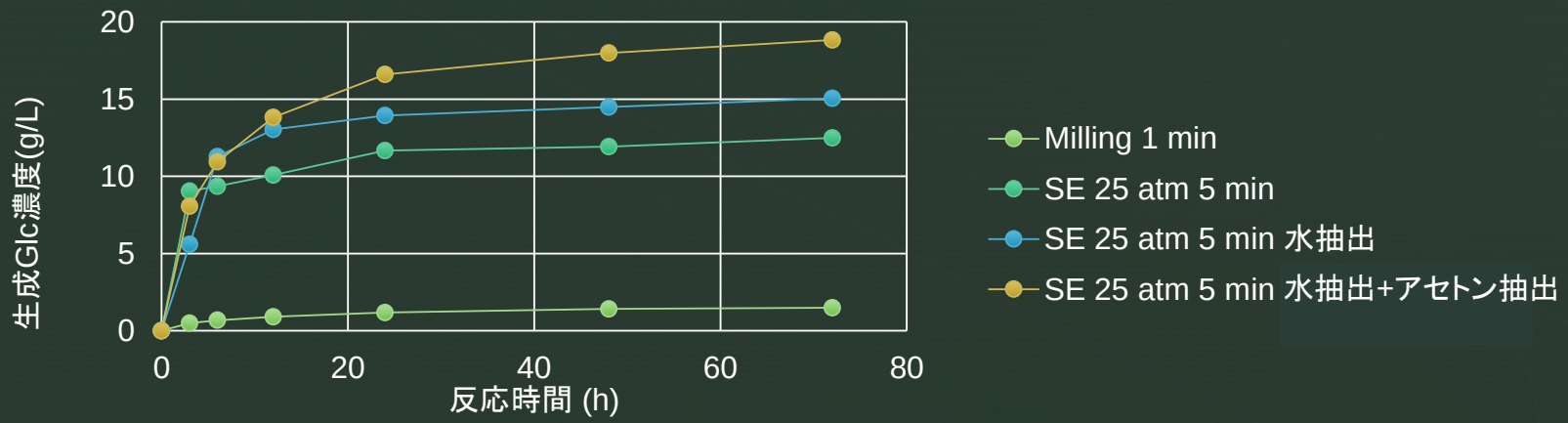
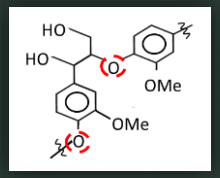
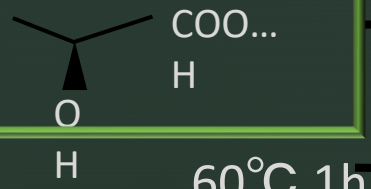


図8　水蒸気爆砕後抽出条件別グルコース生産量

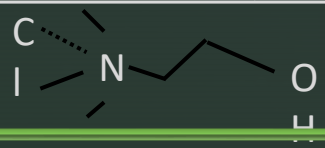
深共晶溶媒(DES)処理



水素結合供与体



水素結合授与体



スギ

ミル処理(60s)

60℃,1h

深共晶溶媒(DES)

DES処理

加熱攪拌
(油浴・MW)

蒸留
60℃ , 2h

H_2O , 遠心分離

H_2O , EtOH , 遠心分離

上清

凍結乾燥

真空乾燥

セルロース画分

リグニン画分GPC

深共晶溶媒処理による脱リグニン効果

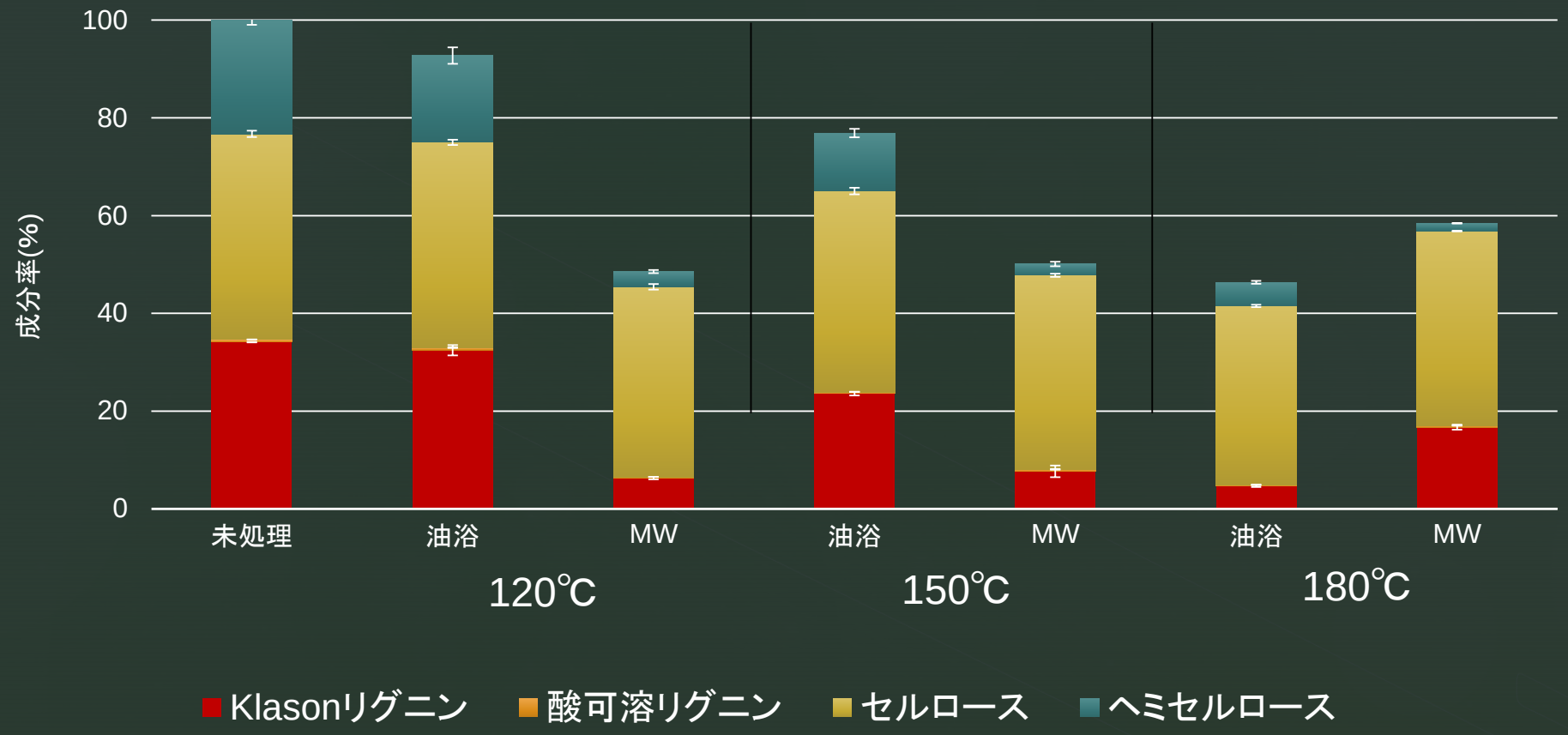


図9　加熱方式と温度条件別（1h）セルロース画分の成分割合

再利用が及ぼす深共晶溶媒処理効果の変化

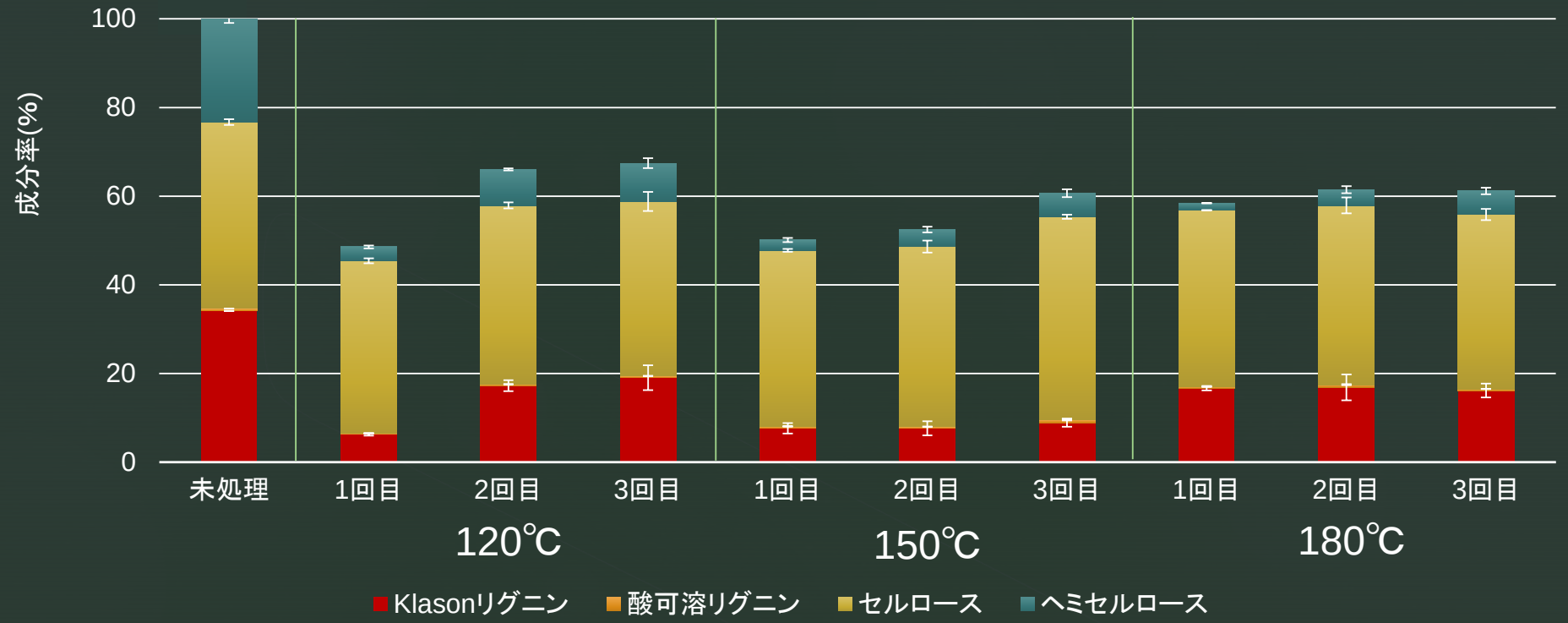
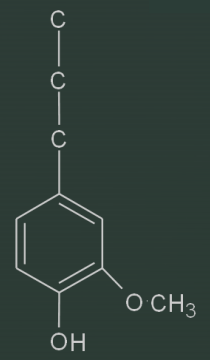


図10　温度条件別（1h）再利用におけるセルロース画分の成分割合

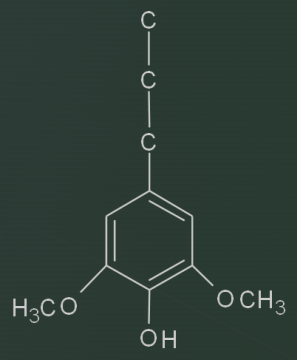
表1　温度条件別（1h）再利用におけるリグニン分子量と、水蒸気爆砕により得られたリグニン分子量

	120℃			150℃			180℃			水蒸気爆砕（25atm,5min）
	1 回目	2回目	3回目	1 回目	2回目	3回目	1 回目	2回目	3回目	
Mw	2509	1994	2429	2291	2594	2639	2226	2081	2536	2840
Mw/Mn	2.73	2.50	2.56	2.86	2.93	2.95	2.89	2.89	2.78	3.44

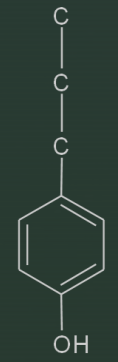
リグニン利用



グアイアシルプロパン構造



シリンギルプロパン構造

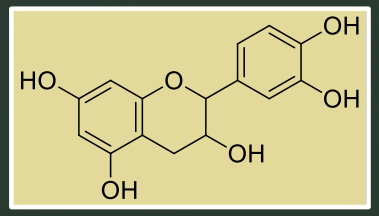


4-ヒドロキシプロパン構造

針葉樹（スギ、ヒノキ）

広葉樹（ユーカリ、ブナ、アスペン）

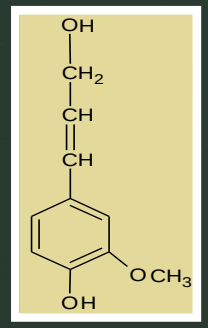
草本類（ワラ、バガス、タケ）



参考：茶カテキン

Catechin（3,3’,4’,5,7-flavanpentol）

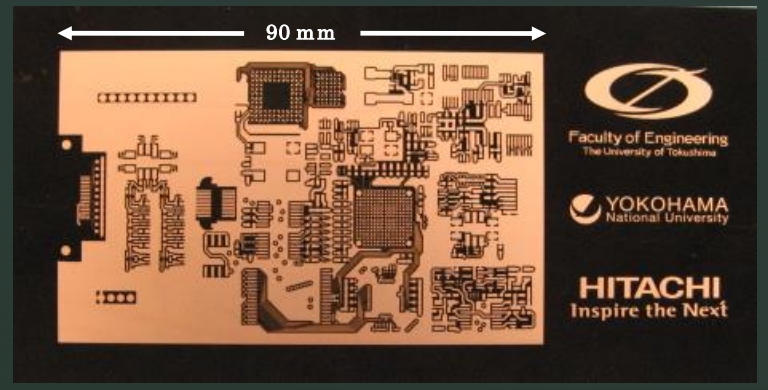
分子量　290



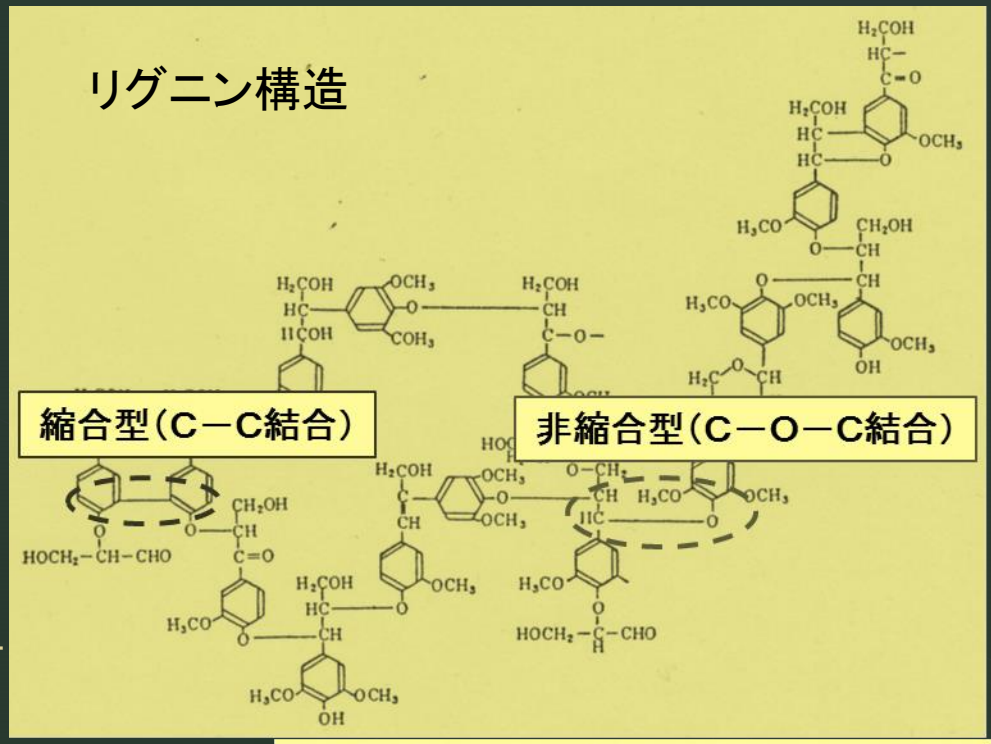
スギリグニンモデル化合物

Coniferyl alcohol（4-(3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol）

リグニンモノマー　分子量　180



林野庁森林資源活用型ニュービジネス創造対策事業
「高付加価値型製造システム：水蒸気爆砕法樹脂製造タイプ」
（徳島大学、横浜国立大学、日立製作所）として実施



Nimz, H., *Angew. Chem.*, **13**, 313-321 (1974).

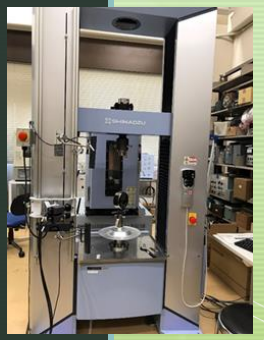
バイオマス由来リグニンの使用部分と樹種による特性評価

表2　さまざまな条件で効果された硬化エポキシ樹脂の熱的、機械的特性

Epoxy resin	Curing agent	Td_5 [°C][1)]	Td_{10} [°C][1)]	Char yield [%][2)]	Flexural strength [MPa]	Biomass content [%]
EP828（石油由来）	TD2131（石油由来）	361	378	23.7	120.1	0
EP828（石油由来）	Lignin (Cedar)	326	363	24.2	—	34.2
	Lignin (Eucalyptus)	319	349	25.2	—	39.5
	Lignin (Bamboo)	315	351	24.5	—	35.4
Epoxidized lignin (Cedar)	TD2131（石油由来）	293	336	44.1	—	63.3
Epoxidized lignin (Eucalyptus)		275	311	40.3	—	62.8
Epoxidized lignin (Bamboo)		266	313	36.6	—	64.7
Epoxidized lignin (Cedar)	Lignin (Cedar)	296	329	44.1	79.3	88.2
Epoxidized lignin (Eucalyptus)	Lignin (Eucalyptus)	274	307	41.3	77.7	86.1
Epoxidized lignin (Bamboo)	Lignin (Bamboo)	259	298	32.8	79.1	87.3
Epoxidized coniferyl alcohol	Coniferyl alcohol	301	332	20.5	—	0
Epoxidized catechin	Lignin (Eucalyptus)	302	340	40.0	63.0	84.0

Heat-stability property for solder-dip resistance (>250°C)

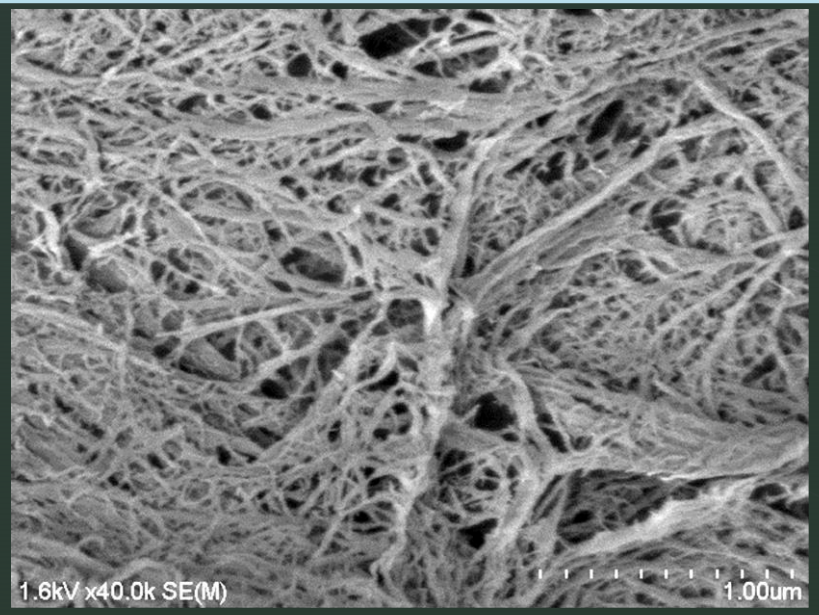
Strength of conventional cured epoxy resin (59-120 MPa)



1) decomposition temperature at 5% weight loss (Td_5) and 10% weight loss (Td_{10}) by TG/DTA (heating rate: 10°C/min, under N_2 atmospheric), 2) at 600°C

ホロセルロースの利用

スギ由来セルロースナノファイバー
CNF-SEC



1 μm
(1.6 kV, ×40 k)

Fig. 13 Cellulose nanofiber from residue after water and methanol extractions, and bleaching with chlorous acid of steam-exploded cedar, CNF-SEC (243°C (3.5 MPa), 5 min).

DP（グルコース重合度）= 234

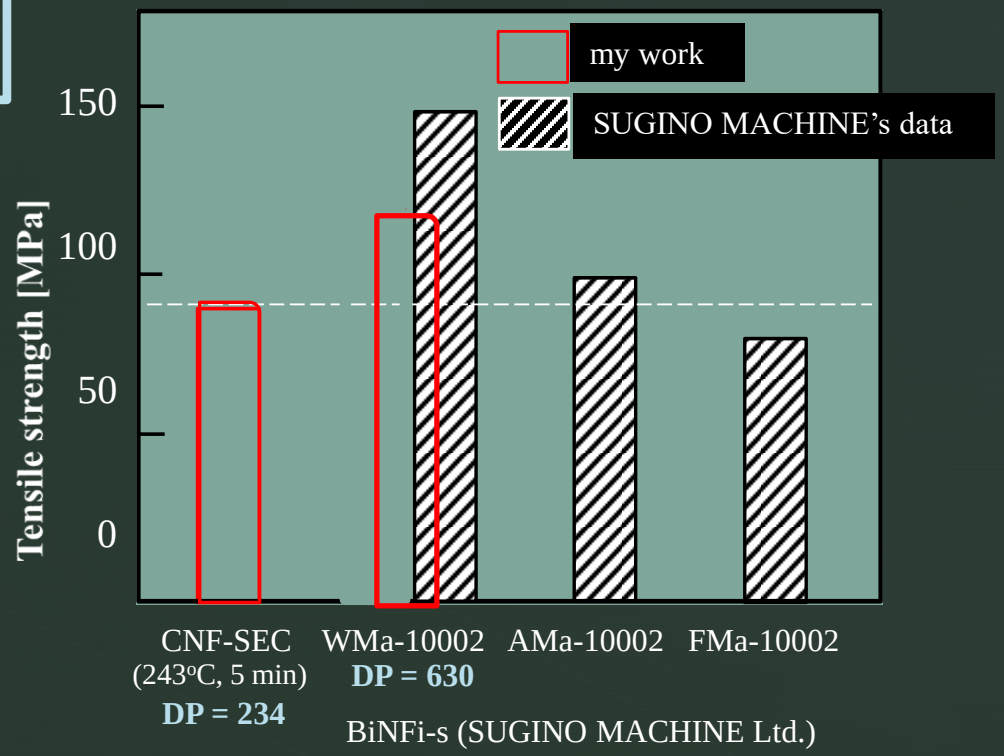
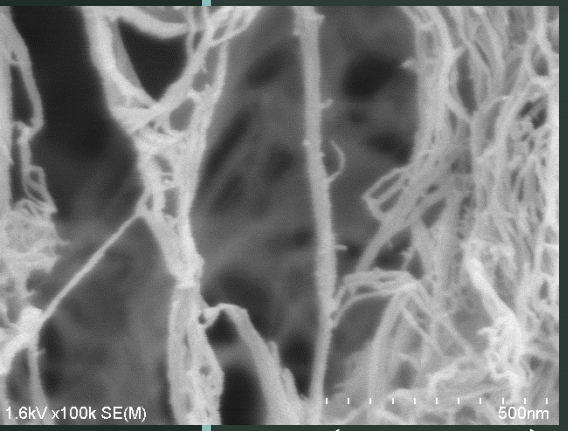


Fig. 14 Tensile strength of film made of CNF.

Super Masscolloider MKCA6-2
MASUKO SANGYO CO., LTD.（two pass）

CNFとポリ乳酸とのコンポジットによる強度向上



500 nm
(1.6 kV, x100 k)

アスペン由来セルロースナノファイバー　CNF-SEA

Fig. 15　Cellulose nanofiber from (c),
i.e. residue after water and acetone extractions, and bleaching with chlorous acid of steam-exploded aspen,
CNF-SEA (224°C (2.5 MPa), 5 min). DP = 500

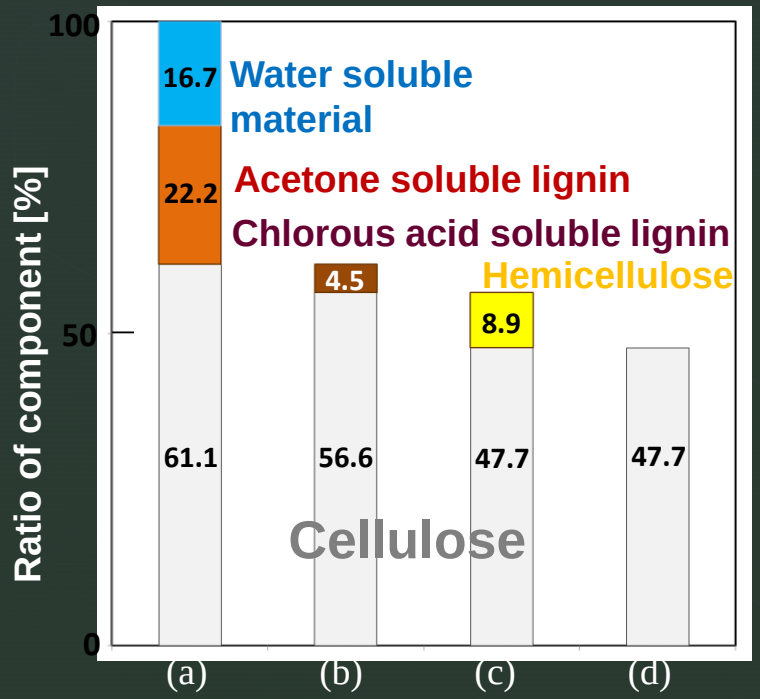


Fig.16　Ratio of component to dry weight of steam-exploded aspen.
(a) steam-exploded aspen (224°C (2.5 MPa), 5 min)
(b) residue after water and acetone extractions of (a)
(c) residue after bleaching of (b)
(d) residue after sodium hydroxide treatment of (c)

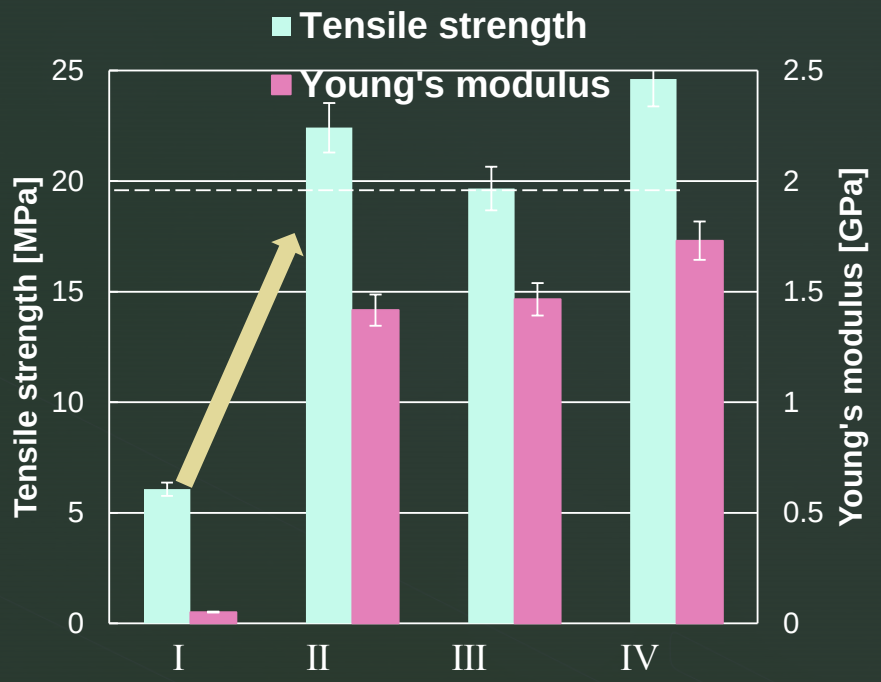


Fig.17　Mechanical characteristics of various composites.
I: Polylactic acid (PLA),
II: PLA+5%CNF from (c),
III: PLA+5%CNF from (d),
IV: PLA+5%CNF (BiNFi-s,WMa-10002, SUGINO MACHINE Ltd.) (control).

バイオマス有効利用のための検討項目

（1）原料（セルロース系バイオマス）・供給可能量・価格・成分組成・かさ密度

針葉樹・・・・・スギ, ヒノキ
広葉樹・・・・・ユーカリ（8.2-45.2 t ha^{-1} $year^{-1}$）*, ブナ, アスペン, ポプラ
草本類・・・・・スイッチグラス（7-35 t ha^{-1} $year^{-1}$）**, エリアサンス（40-60 t ha^{-1} $year^{-1}$）**,
ネピアグラス（23-93 t ha^{-1} $year^{-1}$）**, ワラ, バガス, コーンストーバー, コーンコブ,
タケ（42.98-241.7 t ha^{-1} $year^{-1}$）*

農業残渣物

（2）製造場所・方法

日本 or 海外
小規模分散型 or 大規模集中型

*He *et al.*, *Carbohydr. Polm.*, **111**, 645-654 (2014).
Hattori *et al.*, *Plant Prod. Sci.*, **13, 221-234 (2010).

（3）目的製造品・製造方法・用途・生産量

燃料（エタノール, メタン, 直接燃焼）or 化成品（非可食性植物度）, エネルギー or マテリアル
前処理（脱リグニン）法, 分離法, 分解・低分子化法（酸, 酵素, 金属触媒）, 合成法（発酵, 化学反応）
製造品の目標性状・性能
製造品の目標収率・生産量・販売価格

（4）実用化のポイント

① EPR (Energy profit ratio)・・・・・・・・・・・・・・・EPR（産出エネルギー/入力エネルギー） → 大
② BCR (Benefit cost ratio)・・・・・・・・・・・・・・・BCR（利益/費用） → 大
③ LCA (Life cycle assessment)・・・・・・・・・・・・原料の採取から製品製造, 使用, 廃棄などの全ての段階における環境影響を定量的に評価 → 環境負荷低減
④ EHS (Environmental health and safety)・・・労働環境における従事者の健康・安全への配慮 → 森林路網整備, 高性能林業機械の導入, 安全装備支給

ご清聴ありがとうございました