

炭化物及び木酢油を用いた木質バイオマスからのリグニン分離技術の開発

小川友樹*

Development of the Lignin Separation Technology from Woody Biomass Using Charcoal and Mokusaku Oil
Tomoki Ogawa

環境に優しい木質バイオマスからのリグニン分離技術の開発を目的として、オガクズ(スギ)の炭化物をスルホン化することにより得られる固体酸触媒の開発および木酢油のリグニン溶媒としての利用可能性について検討を行った。結果、炭化物のスルホン化は炭化温度が低いほど生じ易く、300℃の炭化物では酸性基量 5.2 mmol/g のスルホン化物が得られた。また、木酢油を用いたオガクズ(スギ)からのリグニン分離技術の検討において、触媒として硫酸を用いた場合、オガクズ 1 g に対し硫酸量 10 mmol で低リグニンの残渣が得られることが分かった。また、触媒として炭化物のスルホン化物を用いた場合、スルホン化物の酸性基量および比表面積が影響していることが分かった。

1. 緒言

化石燃料代替として木質バイオマス利用に関する研究開発が行われている中で、特にバイオエタノール製造が注目されているが、ほとんど実用化には至っていない。実用化に至らない要因の1つとして、木質バイオマスからのリグニン分離が挙げられる。リグニンは芳香族高分子であり、セルロース間のバインダーとして存在し、セルロースの糖化を行うためにはリグニンを除去する必要があるが、リグニンの除去には水酸化ナトリウム、濃硫酸等を用いるため、取扱の危険性、排水処理、触媒の再利用等の問題がある。

一方、プロセスの簡略化、排水処理の軽減および再利用等を目的として固体酸触媒の利用が期待され、特に有機物の炭化およびスルホン化により得られるカーボン系固体酸触媒が注目されており、加水分解、エステル化などの反応に応用されている。¹⁾

また、木酢油は木質バイオマスを熱分解させて生成した木タールを蒸留して得られる疎水性物質であり、フェノール類等を含有するためリグニン溶媒として用いることが可能と考えられる。

そこで、本研究では環境に優しい木質バイオマスからのリグニン分離技術の開発を目的として、オガクズ(スギ)の炭化物をスルホン化することにより得られる固体酸触媒の開発および木酢油のリグニン溶媒としての利用可能性について検討を行った。本報告では、炭化物のスルホン化に及ぼす炭化温度の影響および木酢油を用いた反応について得られた結果の報告を行う。

2. 実験方法

2・1 原料

木質バイオマスはオガクズ(スギ)を用い、1 mm 未満に分級したものを使用した。木酢油は共同産業(株)から提供されたものを用いた。木酢油は蒸留圧力 4 kPa、ガス温度 75℃から 150℃で木タールを減圧蒸留したものである。硫酸は 95+% (和光純薬工業(株))のものを使用した。

2・2 オガクズ(スギ)の成分分析

含水率の測定は JIS P 8203 に準じて行った。灰分は 600℃で恒量になるまで灰化させて測定した。アセトン可溶分は JIS P 8224 に準じて行った。クラウンリグニンは硫酸法により測定した。ホロセルロースはワイズ法により測定した。α-セルロースはホロセルロースを 17.5%の水酸化ナトリウムに添加し、不溶解残渣として測定した。

2・3 木酢油の成分分析

図 1 に木酢油のエーテル抽出工程図を示す。エーテル抽出により、木酢油はフェノール類、カルボン酸、中性油分および水溶性分に分画される。また、ガスクロマトグラフ(GC)を用いて分析を行い、主成分の同定および定量分析を行った。成分の同定は標準物質との比較により行い、定量分析は絶対検量線法により行った。GC の分析条件は表 1 の通りである。

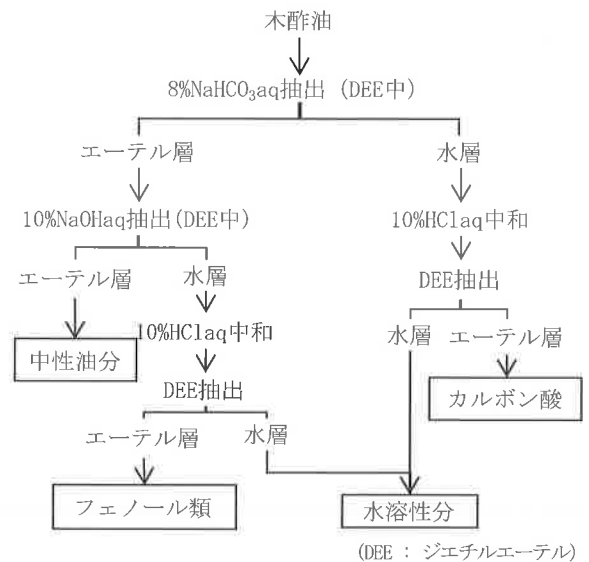


図 1 木酢油のエーテル抽出工程図

表 1 GC 分析条件

装置	GC-2010 Plus (shimadzu)
カラム	UACW (内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm, 長さ 30 m)
カラム温度	50℃-3℃/min-250℃
キャリアー	窒素 1 ml/min
ガス流量	
試料投入方法	スプリット比: 10 (全圧 100 kPa)
inj	200℃
det	250℃
試料投入量	1 μl (オートサンプラー)
試料前処理	各留分 0.1 g をジエチルエーテルで 20 ml にした (200 倍に希釈)

* 環境技術グループ

2・4 固体酸触媒の作製

2・4・1 炭化物の作製

炭化物の作製はオガクズ（スギ）をセラミックス電気環状炉（ARF-50M, (株)アサヒ理化製作所）に充填し、空気または窒素をパージさせながら行った。炭化温度は300℃、500℃および900℃とした。炭化温度が300℃の場合は、空気を150 ml/min 流しながら1時間かけて300℃まで昇温し1時間保持した。その後放冷し、室温になった時点で炭化物を取り出した。その他の炭化温度の場合は、空気を150 ml/min 流しながら1時間かけて400℃まで昇温し1時間保持させ、その後、窒素に切り替え、窒素を150 ml/min を流しながら30分間かけて所定の温度まで昇温し1時間保持した。その後放冷し、室温になった時点で炭化物を取り出した。

2・4・2 炭化物のスルホン化

炭化物のスルホン化は炭化物1 g に対し硫酸20 ml を用い、反応温度150℃、反応時間24時間で行った。反応後、大量の水で洗浄し、真空乾燥（200℃、18時間）を行った。

2・4・3 炭化物およびスルホン化物の酸性基量および比表面積測定

酸性基量測定は中和滴定により行った。試料1 g を0.1 N NaOH 10 ml に添加し、ポルテックスミキサーで20分間攪拌した。その後濾過し、5 ml 採取した濾液にブラウンスティック試薬を1滴添加し、0.05 N HCl で中和滴定を行うことにより酸性基量を算出した。ブラウンスティック試薬はメチルレッド0.2 g、メチレンブルー0.1 g をエタノール300 ml に溶解させたものを用いた。

比表面積は1点BET法により測定した。試料の前処理は200℃、15時間の真空乾燥を行い、ガス吸着装置（Autosorb-1, Quantachrome）により測定した。

2・5 木酢油を用いたリグニン分離実験

オガクズ1 g に対し木酢油20 ml（固体酸触媒の場合は40 ml）を用い、硫酸もしくは固体酸触媒を所定量添加し反応温度120℃、スターラー回転数200 rpm および反応時間3時間で行った。反応後、吸引濾過し、残渣をアセトンで洗浄した。

各試験体の化学構造はフーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）（JIR6500, 日本分光（株））を用いて測定した。測定方法はKBr法である。

3. 結果及び考察

3・1 オガクズ（スギ）の成分分析結果

表2にオガクズ（スギ）の成分分析結果を示す。また含水率は9.3%であった。得られたクラフソンリグニン量および α -セルロース量を参考文献²⁾と比較すると、ほぼ同じ組成であることが分かった。ホロセルロースは若干多めに測定されたが、これはリグニンを除去しきれなかったためと考えられる。なお、ホロセルロース中の α -セルロース以外の成分はヘミセルロースであり、オガクズ（スギ）中に27%程度存在していることが分かった。

表2 オガクズ（スギ）の成分分析結果[w%]

灰分	アセトン可溶分	クラフソンリグニン	ホロセルロース	α -セルロース
1.9	2.4	34.4	74.6	47.3

3・2 木酢油の成分分析結果

表3に木酢油のエーテル抽出による各成分の割合を示す。フェノール類は最も多く57.6%であり、次いで中性油分および水溶性分は18%程度であり、カルボン酸は最も少なく6.2%であった。松井らによるスギのタール分の分析結果³⁾によると、フェノール類としてはグアヤコール、フェノール、中性油分としてはフルフラール、フルフリルアルコール等のフラン類、水溶性分としては水分の他にアセトール、カルボン酸としては酢酸およびプロピオン酸が検出されており、共同産業（株）製の木酢油中にも同様な成分が含まれると考えられる。

図2に木酢油の全体、図3に主成分付近のGCクロマトグラムを示す。また表4に主な成分の同定・定量結果を示す。エーテル抽出による分画の結果から、主なピークはフェノール類であり、グアヤコール、フェノール、クレゾールとして同定された。また、定量分析によりこれら6成分で木酢油全体の30%を占めていることが分かった。

表3 木酢油中の成分の割合[w%]

フェノール類	中性油分	カルボン酸	水溶性分
57.6	18.1	6.2	18.2

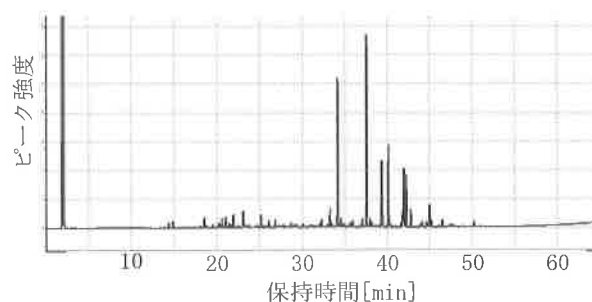


図2 木酢油のGCクロマトグラム

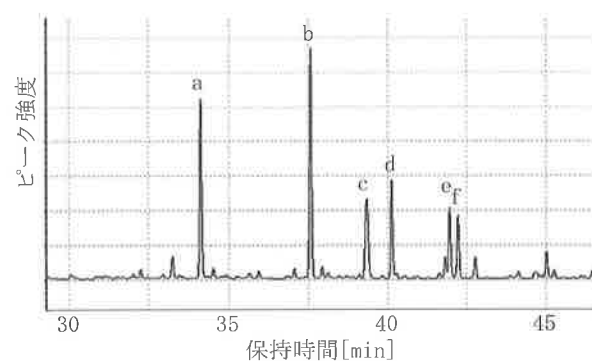


図3 図2の拡大図（主なピーク付近）

表4 図3のピークの同定結果及び含有率

ピーク	物質名	含有率[w%]
a	グアヤコール	7.9
b	4-メチルグアヤコール	8.4
c	フェノール(<i>o</i> -クレゾール)*	4.3
d	4-エチルグアヤコール	4.5
e	<i>p</i> -クレゾール	2.3
f	<i>m</i> -クレゾール	2.3

*フェノールと *o*-クレゾールのピークは重なった。

3・3 固体酸触媒の作製結果

3・3・1 炭化物およびスルホン化物のFT-IR 測定結果

図4に各炭化温度でのFT-IRのスペクトルを示す。300°Cでは、3400 cm⁻¹(-OH伸縮)、2900 cm⁻¹(-CH伸縮)、1500 cm⁻¹付近(C=C伸縮)等のピークが観察され、これらはリグニン由来のピークと考えられる。炭化温度が高くなるに従ってこれらのピークは減少し、900°Cではほとんど消失した。500°Cではリグニン由来の物質が依然として残っており、炭化物表面にはフェノール基などが存在していると考えられる。

図5に300°Cで生成された炭化物およびスルホン化物のFT-IRスペクトルを示す。スルホン化物は1030 cm⁻¹に新たなピークが生じ、これはスルホ基のSO₂伸縮振動由来のピークと考えられるため¹⁾、炭化物にスルホ基が導入されていることが確認された。

3・3・2 炭化物およびスルホン化物の酸性基量および比表面積測定結果

表5に各温度における炭化物およびスルホン化物の酸性基量および比表面積を示す。炭化温度が高くなるに従って、炭化物の酸性基量およびスルホン化による酸性基量の増加は少なくなるが、比表面積はいったん増加し、500°Cで最大となり、900°Cで再度減少した。900°Cでは炭化物およびスルホン化物の酸性基量はほとんど同じであることから、スルホン化はフェノール基などが存在した方が生じ易いと考えられる。スルホン化物の比表面積は300°C、500°Cでは炭化物より減少しており、逆に900°Cでは増加しているが、これは硫酸による脱水反応(炭化)および攪拌による粉砕等が原因と考えられる。

以上より、固体酸触媒としては、スルホン化により酸性基量が増加した300°Cおよび500°Cの炭化物のスルホン化物を用いた。

3・4 木酢油を用いたリグニン分離実験結果

3・4・1 触媒として硫酸を用いた場合

図6に触媒として硫酸を用いた場合の反応後の残渣率を示す。硫酸量が増加するに従って残渣率が低下し、10 mmolで50%程度になった。また、残渣率は硫酸量5 mmolから緩やかな減少を示しており、10 mmol以上に増加させてもほとんど変化しないと考えられる。

図7に得られた残渣の組成を示す。硫酸無添加の場合はオガクズ(スギ)の組成と同じであり、反応は進まないことが分かった。硫酸量1 mmolの場合、ホロセルロースおよびα-セルロースは急激に減少し、クラフソンリグニンは急激に増加した。さらに硫酸量を増加させると、クラフソンリグニンは減少したが、ホロセルロースは増加し、5 mmolから緩やかな増加になった。また、α-セルロースは硫酸量1 mmolから10 mmolではほぼ一定であった。

図8に硫酸無添加および硫酸量1 mmolの残渣のクラフソンリグニンのFT-IRのスペクトルを示す。硫酸無添加のスペクトルと比較し硫酸量1 mmolのスペクトルは全体的にブロードになっており、また、1700 cm⁻¹付近に新たなピークが生じている。このピークはC=O伸縮由来のピークと考えられ、木酢油中もしくはヘミセルロースの分解から生じるカルボン酸またはフルフラールなどのフラン系物質がリグニンと反応したと考えられる。小野らのシラカンパのフェノールおよび硫酸を用いた液化⁵⁾によると、液化初期でリグニン、次いでヘミセルロースが分解し、残渣はセルロースであると報告している。本研究での残渣は、50%程度で一定になりオガクズ(スギ)中のα-セルロース量とほぼ一致するため、α-セルロースと考えられるが、残渣中のα-セルロースは20%程度しかない。これは硫酸によるα-セルロ

ースの結晶性の崩壊が生じているためと考えられる。

以上から、木酢油および硫酸を用いたオガクズ(スギ)からのリグニン分離反応はリグニンおよびヘミセルロースの溶解が生じ、残渣として低リグニンの残渣が得られるが、リグニンの変性および重量増加が生じ、α-セルロースの結晶性の崩壊が生じると考えられる。また、反応に用いる硫酸の量はオガクズ(スギ)1 gに対し、10 mmolあれば十分であり、それ以上増加させても反応はほとんど変化しないことが分かった。

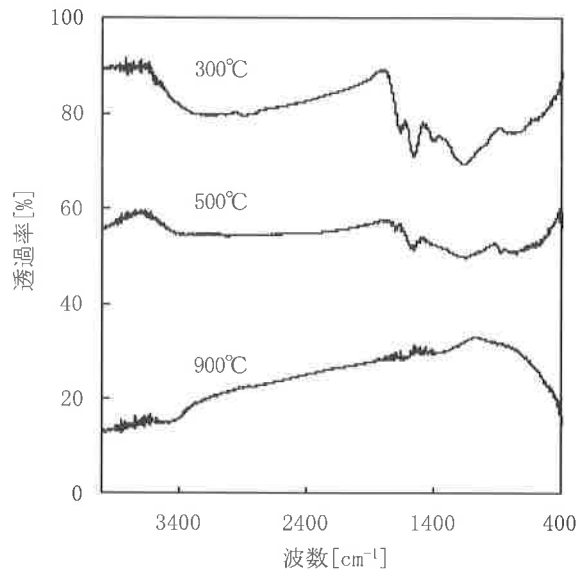


図4 各温度で生成された炭化物のFT-IR スペクトル

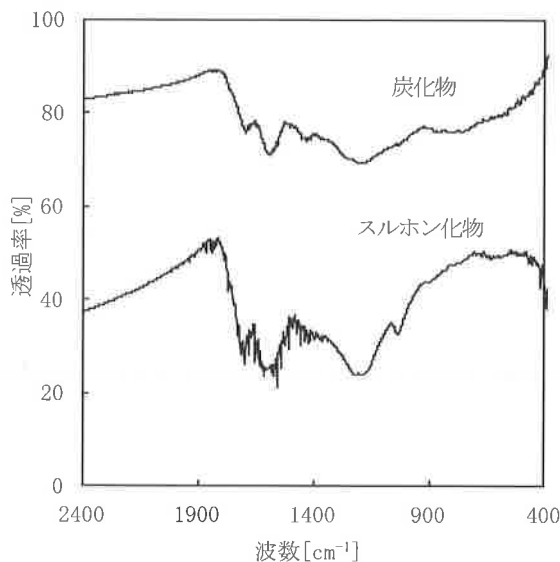


図5 300°Cで生成された炭化物およびスルホン化物のFT-IR スペクトル

表5 炭化物およびスルホン化物の酸性基量および比表面積

炭化温度 [°C]	酸性基量[mmol/g]		比表面積[m ² /g]	
	炭化物	スルホン化物	炭化物	スルホン化物
300	0.7	5.2	96.4	56.1
500	0.3	1.3	373.1	310.4
900	0.2	0.3	126.5	142.7

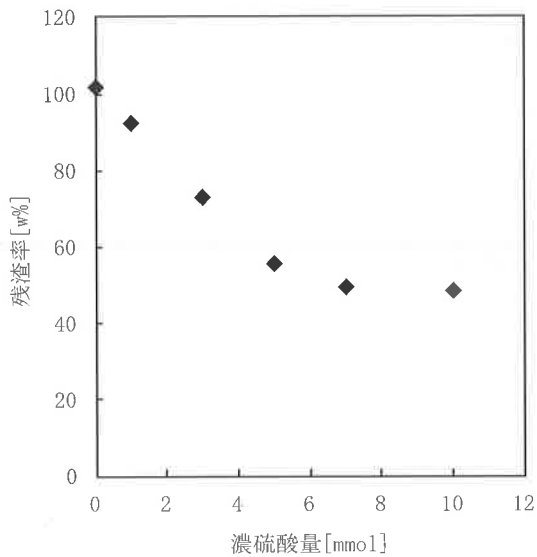


図6 反応後の残渣率(オガクズ(スギ)は1 g 使用)

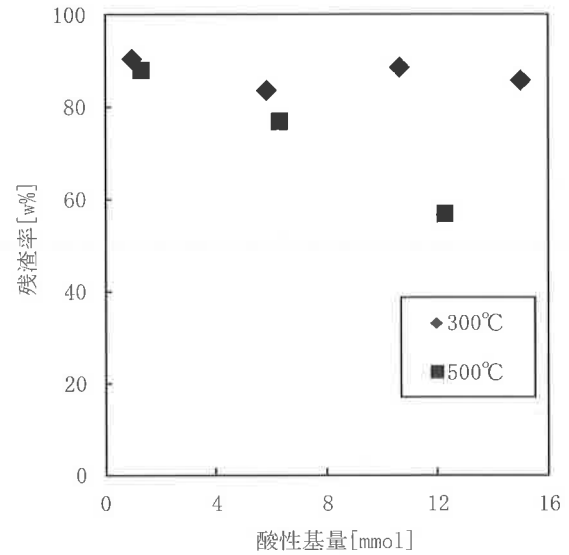


図9 固体酸触媒を用いたオガクズ(スギ)のリグニン分離に及ぼす酸性基量の影響 (オガクズ(スギ)は1 g 使用)

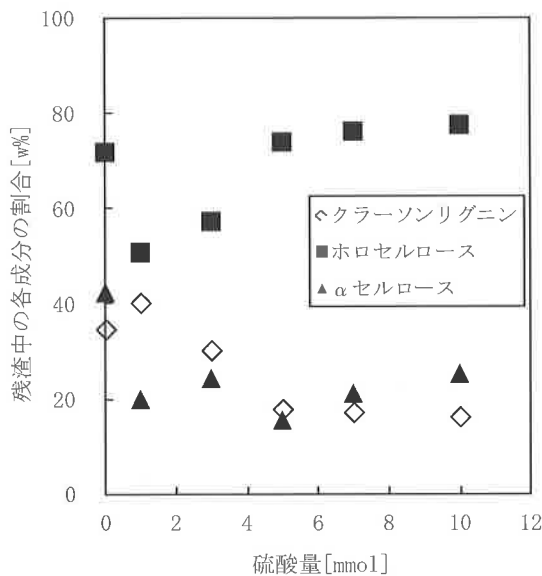


図7 残渣中の各成分の割合

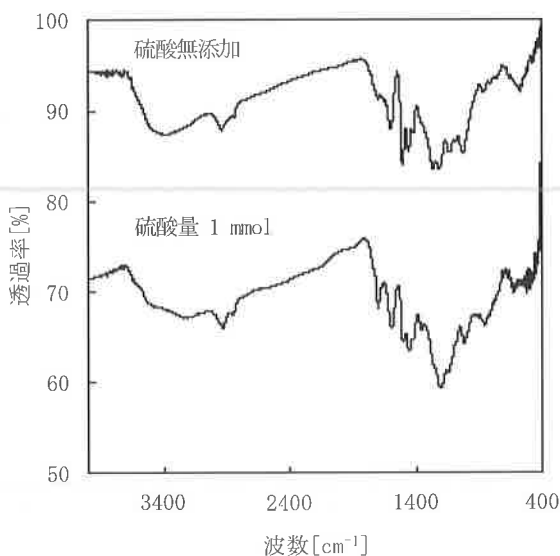


図8 クラークソンリグニンのFT-IR スペクトル

3・4・2 固体酸触媒を用いた場合

図9に固体酸触媒を用いた反応におけるオガクズ(スギ)1 g に対する固体酸触媒の酸性基量の影響を示す。ただし、固体酸触媒および木酢油のみで反応させた場合、固体酸触媒が5%程度重量増加したため、オガクズ(スギ)の残渣率は固体酸触媒の重量増加分を補正して算出したものである。結果、300°Cの炭化物のスルホン化物を用いた場合、酸性基量にかかわらず、残渣率はほぼ90%であり、ほとんど反応が生じていないことが分かった。500°Cの炭化物のスルホン化物を用いた場合、酸性基量が増加するに従って残渣率が減少し、12 mmolの場合、残渣率は57%まで減少した。

北野による酢酸エチル(酢酸 + エタノール：親水性)およびベンジルトルエン(トルエン + ベンジルクロライド：疎水性)の生成反応に及ぼす木粉から作製した固体酸触媒の比表面積および炭化温度の影響⁹⁾によると、親水性の物質を用いた反応における触媒活性は比表面積に影響せず、酸性基量のみ依存しており、また、疎水性の物質を用いた反応における触媒活性は比表面積および酸性基量の両方が影響を及ぼすと報告している。本研究における反応は木酢油によるリグニンの溶解反応であり、木酢油およびリグニンはどちらも疎水性であるため、300°Cの炭化物のスルホン化物は比表面積が小さいため活性を示さなかったと考えられる。また、500°Cの炭化物のスルホン化物は300°Cのものよりも比表面積が大きいため活性を示し残渣率は低下したが、触媒量はオガクズ(スギ)の10倍以上用いる必要があり、より比表面積を大きくするなどの検討を行い、触媒量を減少させる必要がある。

4. 結論

環境に優しい木質バイオマスからのリグニン分離技術の開発を目的として、オガクズ(スギ)の炭化物をスルホン化することにより得られる固体酸触媒の開発および木酢油の利用可能性について検討を行った。結果、炭化温度が低いほどスルホン化が生じやすく酸性基量の多い炭化物が得られ、300°Cの炭化物で酸性基量5.2 mmol/gのスルホン化物が得られた。また、木酢油を用いたオガクズ(スギ)のリ

グニン分離において、触媒として硫酸を用いた場合、オガクズ(スギ)1 g に対し、硫酸量 10 mmol で十分反応が進行し、リグニン量を低下させた残渣が得られた。固体酸触媒を用いた場合、反応は 300℃ の炭化物のスルホン化物ではほとんど進行しなかった。これは比表面積の小ささが要因の 1 つとして示唆された。500℃ の炭化物のスルホン化物では反応が進み、酸性基量 12 mmol で残渣率が 57% になったが、触媒量はオガクズ(スギ)の 10 倍以上必要であり、より比表面積を大きくするなどの検討を行い、触媒量を減少させる必要があることが分かった。今後は引き続き検討を行い、環境に優しい木質バイオマスからのリグニン分離技術について検討を行っていく予定である。

本研究の遂行にあたり、木酢油を提供して頂いた共同産業(株)山路様に深く感謝致します。

参考文献

- 1) 原 亨和：原「エコ固体酸触媒」—カーボン系固体酸触媒の官能基制御と触媒反応の開拓, KAST 平成 20 年度研究概要, p. 1-15 (2009)
- 2) 新版 木材ハンドブック, 農林省林業試験場, 丸善株式会社, p. 240 (1976)
- 3) 松井隆尚, 松下洋一, 菅本和寛, 角石衛：木質系バイオマスの炭化生成物の調製と分析—スギ樹皮およびスギ葉の酢液・タールの分析, 宮崎大学工学部紀要, 第 37 号, p. 57-64 (2008)
- 4) 角野健史：原「エコ固体酸触媒」—カーボン系固体酸触媒の官能基制御と触媒反応の開拓, KAST 平成 21 年度研究概要, p. 3-5 (2010)
- 5) 小野拓邦, 竹村章夫, 堀成人, 有馬 孝禮, 磯貝明, 岡部敏弘, 伏谷賢美, 山田竜彦：山本忠道：青森県内産農林廃棄物の有効利用によるウッドセラミックスの創製, 平成 12 年度～平成 14 年度科学研究費補助金(地域連携研究推進費(2))研究成果報告書(2003)
- 6) 北野政明：原「エコ固体酸触媒」—高表面積カーボン系固体酸触媒の調製, KAST 平成 20 年度研究概要, p. 11-13 (2009)

1) 原 亨和：原「エコ固体酸触媒」—カーボン系固体酸触媒の官能