

## 加圧熱水を用いた木質バイオマスの分解挙動

化学部\* 安藤 浩毅, 古川 郁子, 神野 好孝, 坂木 剛\*\*, 上村 芳三\*\*\*, 幡手 泰雄\*\*\*

## Decomposition Behavior of Plant Biomass Using Hot-Compressed-Water

Hiroki ANDO, Ikuko FURUKAWA, Yoshitaka KAMINO, Tsuyoshi SAKAKI, Yoshimitsu UEMURA and Yasuo HATATE

木質バイオマスの成分を総合的に利用するための成分分離技術として、加圧熱水を木質バイオマスに接触させて分解抽出する方法を検討した。その結果、加圧熱水の温度を段階的に升温させて木質バイオマスに接触させると、ヘミセルロース、セルロースが順次分解抽出され、それぞれの構成糖から成るオリゴ糖（リグニンの一部を含む）として成分分離されることが示唆された。

## 1. 緒言

木質バイオマス（以下、バイオマスとする）を構成する主要成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンのすべてを完全に且つ有効に利用するためには、成分分離という操作が非常に重要となってくる。一般的な成分分離法には、アルカリや有機溶媒による抽出と希酸による加水分解などの組み合わせにより行われる。しかしながら、酸による反応器の腐食といった問題が生じたり、中和など処理工程が多く操作的にも煩雑である。そのような理由から、加圧熱水<sup>1-6)</sup>（HCW: Hot-compressed-water）、蒸煮・爆砕<sup>7)</sup>、あるいは超臨界水<sup>8)</sup>のような、触媒（希酸）を用いず水のみを用いたハイドロサーマルプロセスに関する研究が行われている。水は、密閉容器の中で加熱すると図1のような飽和蒸気圧曲線（Saturated vapor P-T curve of pure water）に従って圧力が上昇し、最終的に臨界点（374.15℃, 22.12MPa）に達する<sup>9)</sup>。

本研究では、飽和蒸気圧に少しだけ圧力を加えた100～300程度の液体状態の熱水、すなわち加圧熱水を利用した。加圧熱水は、蒸発潜熱を必要としないため比較的升温速度が速く、また加水分解能を有することなどの特徴がある。加水分解能の指標としてイオン積があるが、水のイオン積（ $K_w = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$ ）は温度に依存し、温度上昇と共に $K_w$ も大きくなる（図2）。 $K_w$ は250付近で最大値 $6.34 \times 10^{-12}$ に達し、その後は徐々に減少し、臨界点では、 $1.86 \times 10^{-16}$ まで減少する<sup>10)</sup>。それ故、酸やアルカリなどの触媒を加えなくても水だけでの加水分解が可能になる。また、前述の3種類のハイドロサーマルプロセスの中では、気相状態を持たない加圧熱水が $K_w$ の最大値を持ち、加水分解プロセスに最も適していると考えられる。更に、加圧熱水による無触媒ハイドロサーマルプロセスは、水を媒体と

して加水分解を行うので、元来水を多く含むバイオマスに対して、脱水をする必要がないなど、非常に有効な手法であると考えられる。

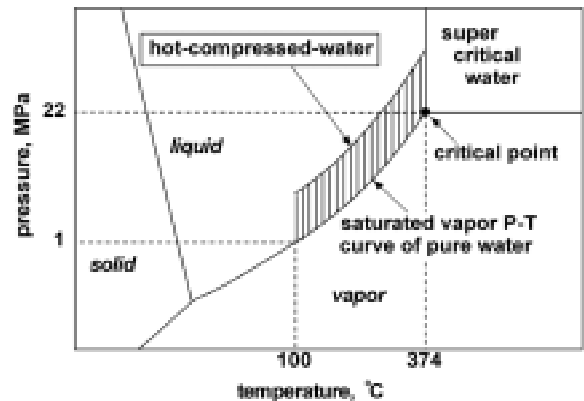
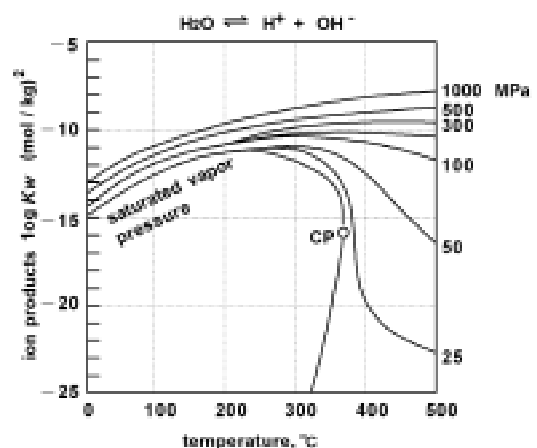


図1 水の状態図

図2 水のイオン積 ( $K_w$ ) と温度との関数

この分野の先駆者であるBobleterら<sup>2,3)</sup>は、セルロースの酵素加水分解を行うための前処理技術として、加圧熱水によるハイドロサーマルプロセスを開発した。その後、Mokら<sup>4)</sup>は、チューブ式のパーコレータ型反応器を用いて、加圧熱水中にリグニンと共にヘミセルロースのほとんどを可

\*化学・環境部, \*\*産業技術総合研究所

\*\*\*鹿児島大学工学部

溶化させることに成功している。一方、坂木ら<sup>5,6)</sup>はバッチ式の反応器を用いてセルロースの分解特性を調べ、更にアルコール生産のために、セルロース分解物の発酵試験を行っている。

しかしながら、加圧熱水をバイオマスの前処理技術として利用するためには、バイオマスを構成する主要成分がどのような分解特性を示すか明らかにする必要がある。そこで、本研究では加圧熱水処理で得られた分解生成物を詳細に調べることにより、加圧熱水を用いたバイオマス主要構成成分の分解挙動を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 供試材料および成分分析

本研究ではバイオマスサンプルとして、針葉樹(スギ: *Cryptomeria japonica* D. Don), 広葉樹(イタジイ: *Castanopsis sieboldii* Hatsushima) および竹(モウソウチク: *Phyllostachys pubescens* Mazel)を用いた。それぞれの材を室内で乾燥した後粉碎し、177~250 μm (60~80メッシュ)に篩い分けした。バイオマスを構成する成分組成の分析は所定分析法<sup>11)</sup>に従い、リグニンは72%硫酸法を用い、セルロースおよびヘミセルロースは過酢酸法によりホロセルロース量を測定した後、17.5%NaOH不溶分をセルロースとし、ホロセルロースからセルロースの差し引いた分をヘミセルロースとした。

2.2 実験装置

図3に示すように、反応器は両端をガスケットフィルター(平均孔径: 5 μm, Swagelok NI-8-VCR-2-GR-5M)でキャップした流通式パーコレータ型反応器(SUS316, 10.2mm i.d. x 46.7mm length, 3.6ml, Swagelok SS-8-VCR-6-DM, SS-4-VCR-3-75LG)を用いた。加圧熱水処理装置の外観を写真1に示す。また、装置モデル図を図4に示す。本装置の構成は、反応器(図3)、塩浴(亜硝酸ナトリウム:硝酸カリウム:硝酸ナトリウム=4:5:1)、反応器および反応器とヒーティングコイルとを接続しているパイプの加温ヒーター(保温用)、高圧ポンプ(2台)、保圧弁、圧力センサ(2本)、温度センサ(1本)、加圧熱水の圧力と温度をモニターする記録計および窒素ボンベからなる。温度センサは、反応器入り口にセットされ、反応器および反応器とヒーティングコイルと連結しているパイプは断熱し、更に塩浴中の温度と反応器入り口の温度差が10 以内になるように温度制御されている。

2.3 実験操作

まず、あらかじめ約1gの試料を仕込んだ反応器を本処理装着し、続いて配管内の空気を窒素で置換後、保圧弁を9.8MPaに設定した。なお、この時、通水中に蒸留水が100以上で蒸気にならないように、あらかじめ配管内を少量

の窒素で加圧した。ここでは、その加圧を2.5MPaとした(その後は、ポンプによる加圧)。続いて、ポンプ(HP-1)を用いて蒸留水を塩浴中のヒーティングコイルに通すことにより加熱と同時に加圧され、その加圧熱水を反応器に供給した。なお、その時のポンプ(HP-1)の通水速度は10ml/minとした。

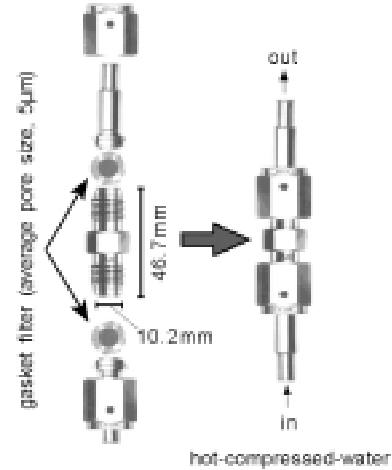


図3 反応器の部分

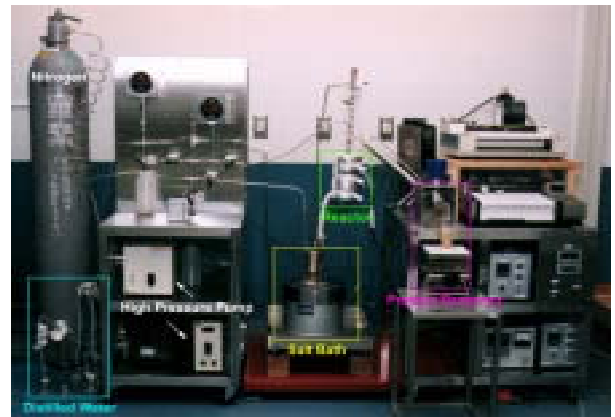
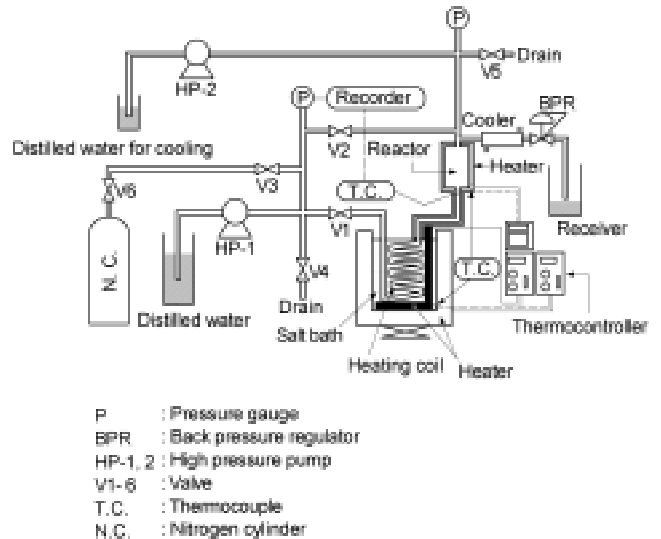


写真1 加圧熱水処理装置の外観



- P : Pressure gauge
- BPR : Back pressure regulator
- HP-1, 2 : High pressure pump
- V1-6 : Valve
- T.C. : Thermocouple
- N.C. : Nitrogen cylinder

図4 加圧熱水処理装置のモデル図

また、反応器の入り口温度が100 に達した時、別のポンプ (HP-2) を用いて、流速2.5ml/minで反応器出口に冷却水 (蒸留水) を供給した。これは、生成物の2次分解を抑制するためのものである。保圧弁を通して出てきた流出液は、5分間隔でその全量を回収した (1フラクション当たりの流出量: 約62ml)。

#### 2.4 加圧熱水の温度条件 (反応条件)

反応器入り口の加圧熱水温度は、初めに180 で20分間保持し、続いて約285 まで5 /minの速度で昇温後、更に285 で7分間保持した。加圧熱水の温度は、塩浴温度を制御することにより目的とする温度に調整した。ここで、反応器内の軸方向への温度差は非常に小さいと考えられるので、本研究では反応器入り口の加圧熱水温度を反応温度に置き換えた。また、反応器入り口温度と通水時間の関係は、通水開始から流出開始までに数十秒のタイムラグが生じる (通水開始後30秒以内に100 に達し、その30秒後に流出が開始される) が、便宜上、流出開始時間を通水開始時間とした。

#### 2.5 分析方法

回収した流出液は、まずpHを測定し、流出液の一部を用いて糖、有機酸および紫外線吸収スペクトルを測定した。糖は陰イオン交換カラム (DIONEX, CarboPac PA-1) を装備した糖分析装置 (DIONEX, DX500) により測定した。糖分析の分析条件は、流速1.0ml/min, カラム温度30 , 溶離液は水、水酸化ナトリウム水溶液および酢酸ナトリウム水溶液である。なお、溶離液のグラジェントについては、柴沼ら<sup>12)</sup>の方法を表1のように一部改変した。有機酸は、カラム (Shodex, IonpacKC-811) を3本連結した有機酸分析装置 (Shodex DG1) を用いて測定した。分析条件は、カラム温度60 , 溶離液は3mM過塩素酸、指示薬はBTB混合指示薬 (Shodex, Shodex ST-3R) を用いた。溶離液の過塩素酸および指示薬の流速は、それぞれ1.0ml/min, 0.7ml/minとした。UV吸収スペクトルは、紫外・可視分光光度計

表1 糖分析における溶離液のグラジェント条件

time (min)	water (vol%)	0.1 mol%-NaOH aq. solution (vol%)	0.1 mol%-NaOH /0.1 mol%-AcONa aq. solution (vol%)
0	90	10	0
15	0	95	5
40	0	90	10
50	0	0	100
65	0	100	0
95	90	10	0
105	90	10	0

(Shimadzu, UV-2500PC) を用いて測定した。反応器内の残渣は、105 で乾燥した後、フーリエ変換赤外分光光度計 (PERKIN ELMER, FT-IR Spectroscopy Spectrum One) を用いて、KBr法による赤外吸収スペクトルを測定した。

生成物収率は、各フラクションの水分を凍結乾燥により除去した後、乾燥バイオマスの仕込み量基準で計算を行った。すなわち、生成物収率 = (凍結乾燥後の生成物量 / 乾燥バイオマスサンプルの仕込量) × 100 [wt%] とした。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 成分組成

モウソウチク、イタジイおよびスギの各成分組成を表1に示す。

表2 木質バイオマスの成分組成 (wt%)

sample	EBA <sup>a</sup>	hemicellulose	cellulose	lignin
Mōsō-chiku	7	25	47	21
Itajii	4	20	46	30
Sugi	8	24	35	33

EBA<sup>a</sup>; Extracts by ethylalcohol and benzene(1:2)

#### 3.2 実験結果

Mokらは190~230 の加圧熱水を用いて、バイオマスからリグニンおよびヘミセルロースのほとんどを分離した。本実験では、リグニンとヘミセルロース間の反応性の違いを調べるために、バイオマス成分の抽出をよりマイルドな条件 (180 ) で行った。その後、水可溶性生成物としてセルロースを回収するために285 付近まで加圧熱水の昇温を行った。分解生成物収率の結果を表3に示す。

#### 3.3 物質収支

図5は、3種類のバイオマスサンプルに対してそれぞれ実験を行い、通水時間に対する生成物の累積収率および加圧熱水の温度変化を示す。モウソウチク、イタジイおよびスギのフラクション1における生成物収率は、それぞれ10.1wt%, 15.7wt%, 5.1wt%であり、モウソウチクおよびイタジイの95wt%以上は60分の加圧熱水通水で分解・抽出された。また、モウソウチク、イタジイおよびスギの反応器残渣は、それぞれ2.9wt%, 2.7wt%, 12.4wt%であり (表3), スギの反応器残渣の量が他より多かったのは、針葉樹材の構造が化学的に最も複雑な構造をしているからであると考えられる<sup>3)</sup>。また、蒸煮・爆砕処理においても、スギなどの針葉樹材は広葉樹材に比べて分解されにくいとされている<sup>8)</sup>。このようにサンプル間の違いとしては、180

まで加熱する間に得られた生成物 (フラクション1) および残渣量に明確な差が見られた。また、モウソウチク、イタジイおよびスギの加圧熱水処理においてガス化した成

表3 加圧熱水による分解生成物の収率(PY)

Fraction No.	Môsô-chiku	Itajii	Sugi
1	10.1	15.7	5.1
2	15.5	14.5	11.3
3	9.9	8.1	10.0
4	4.1	4.5	3.6
5	2.9	1.9	1.8
6	3.0	2.4	2.0
7	4.1	3.8	3.1
8	5.2	5.1	5.1
9	8.8	7.2	9.1
10	18.7	14.4	15.8
11	12.0	15.4	12.5
12	1.3	4.0	2.6
HU	0.7	0.3	0.4
residue	2.9	2.7	12.4
G/L	0.8	-0.1	5.3

All data in % on dry weight basis  
 PY; products yield = (amount of products after freeze-drying/amount of charged dry sample)x100  
 HU; products yield (hold up in the reactor which remained after stop heating)  
 residue; residue which remained in the reactor after the run  
 G/L; gas and/or loss = 100-(final accumulated yield of products + hold up + residue)

分あるいはロスとされるものはそれぞれ0.8wt%、-0.1wt%、5.3wt%であり(表3)、このことから本実験条件によるガス発生によるロスは少ないことがわかった。なお、図6に示したモウソウチクの例でも明らかであるように、加圧熱水の温度変化で抽出される生成物の収率は、比較的再現性の高いデータであることが確認されている。

3.4 pHの変化

図7は、3種類のバイオマスから各分画された流出液のpHの変化を示す。この結果から、フラクシオン1にサンプル間の明白な差が見られ、フラクシオン4以降はいずれのサンプルもpH4~4.5の値を示した。ここで、pHの変化は有機酸に依存していると考えられたので、各フラクシオンの有機酸を測定した。その結果、モウソウチクでは、フラクシオン1にクエン酸(16ppm)、リンゴ酸(6ppm)および酢酸(3ppm)が検出され、特にクエン酸濃度が高いことがわかった。また、クエン酸およびリンゴ酸は、フラクシオン2以降の画分(2~12)では検出されなくなり、それらに代わって酢酸およびギ酸が主な有機酸となっていた。一方、イタジイおよびスギに関しては、フラクシオン2以降の画分(2~12)にモウソウチクと同様の酢酸およびギ酸

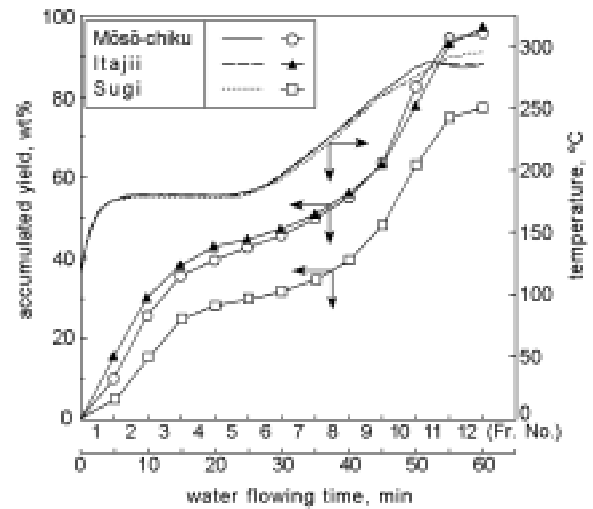


図5 通水時間に対する生成物収率(累積収率)の経時変化

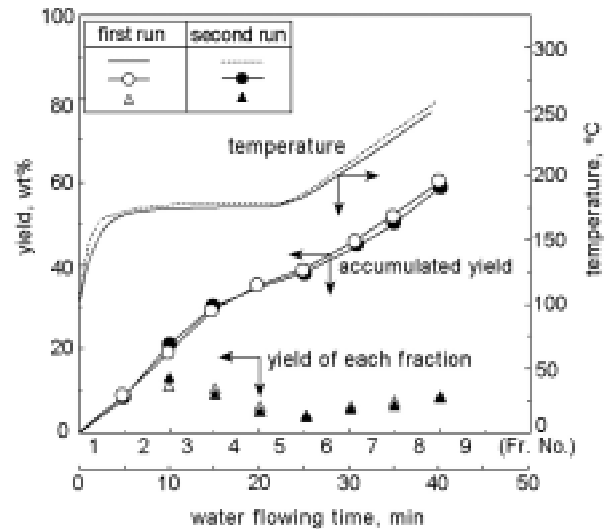


図6 実験の再現性(モウソウチク)

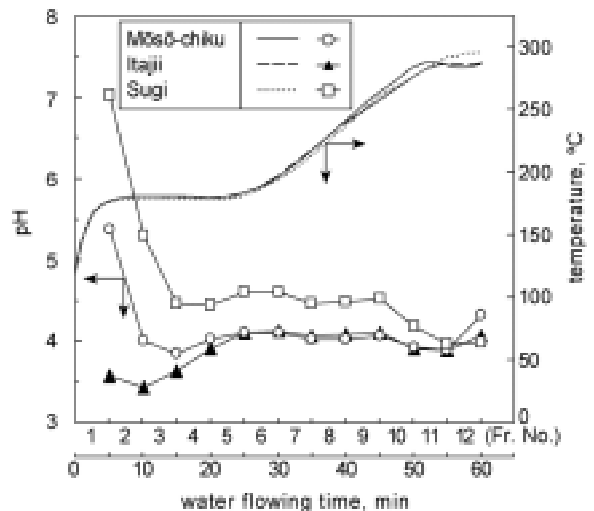


図7 pHの変化

が検出されていた。この結果から、加圧熱水により加水分解が始まるとpHは酢酸やギ酸の生成によって流出液のpHが4~4.5程度に下がる傾向が示された。しかし、フラ

クション1に関しては、細胞内に元来含まれる遊離の有機酸あるいはそれ以外の抽出成分がpHに關与しているものと考えられる。

3.5 糖質成分の分解挙動

図8は、それぞれモウソウチク、イタジイおよびスギの糖分析結果を示す。この結果から、5分毎に回収された各流出液の糖質成分は、バイオマスの分解の過程で段階的に変化する傾向を示した。図8-(A)は、モウソウチクの各フラクションに対する糖質成分のクロマトグラムの変化を示す。フラクション1には、アラビノース、ガラクトース、グルコースおよびフルクトースの単糖、それからシュクロース(二糖)が含まれていた。このような糖類は、おそらく元来細胞内に含まれる遊離の糖ではないかと考えられる<sup>13,14)</sup>。フラクション2~7には、アラビノース、キシロースおよびキシロオリゴ糖が含まれていた。これらは、ヘミセルロースであるアラビノキシランの分解生成物であると考えられる<sup>15)</sup>。フラクション8~12には、グルコースおよび2から7個程度のグルコースが1-4結合でつながったセロオリゴ糖が含まれていた。従って、フラクション8~9は、セルロース由来の分解生成物であることがわかった。

図8-(B)は、イタジイの結果を示す。イタジイのフラクション1には、未知のピークと共に、アラビノース、グルコースおよびガラクトースが含まれていた。これらの単糖は、遊離の糖であると思われる。フラクション2~7には、アラビノース、キシロースおよびキシロオリゴ糖が含

まれていた。これらの糖は、広葉樹ヘミセルロースの一種である0-アセチル(4-メチルグルクノ)キシランの分解生成物であると考えられる<sup>15)</sup>。フラクション8~12には、モウソウチクの分解フラクションから検出された成分と同様、グルコースおよびセロオリゴ糖が含まれていた。

図8-(C)は、スギの結果を示す。スギのフラクション1には、アラビノースのみ検出された。フラクション2~7では、十分に分離されていないピークが多数検出されたが、アラビノース、グルコース、キシロース、マンノースなどの単糖およびそれらを骨格とする複合糖が含まれているようであった。おそらく、2~7のフラクションはヘミセルロース由来の分解物である可能性が高いと考えられる。フラクション8~12には、モウソウチクやイタジイと同様にグルコース、セロオリゴ糖が含まれていた。

以上の結果をまとめると、3種のバイオマスサンプルに対していくつかの共通点が見られた。すなわち、フラクション1には主に遊離の糖などの細胞内含有成分などが含まれ、フラクション2~7にはヘミセルロース由来の糖、最後のフラクション8~12にはセルロース由来の糖が含まれていた。また、加圧熱水温度が常温から180に達する間(反応器が温まるまで)を含めた5分間に細胞内に含まれる糖類が流出し、180の加圧熱水では、既にヘミセルロースの加水分解が始まっていると考えられた。一方、セルロースは230辺り、あるいはそれ以上の温度で加圧熱水により加水分解されて流出してくることがわかった。

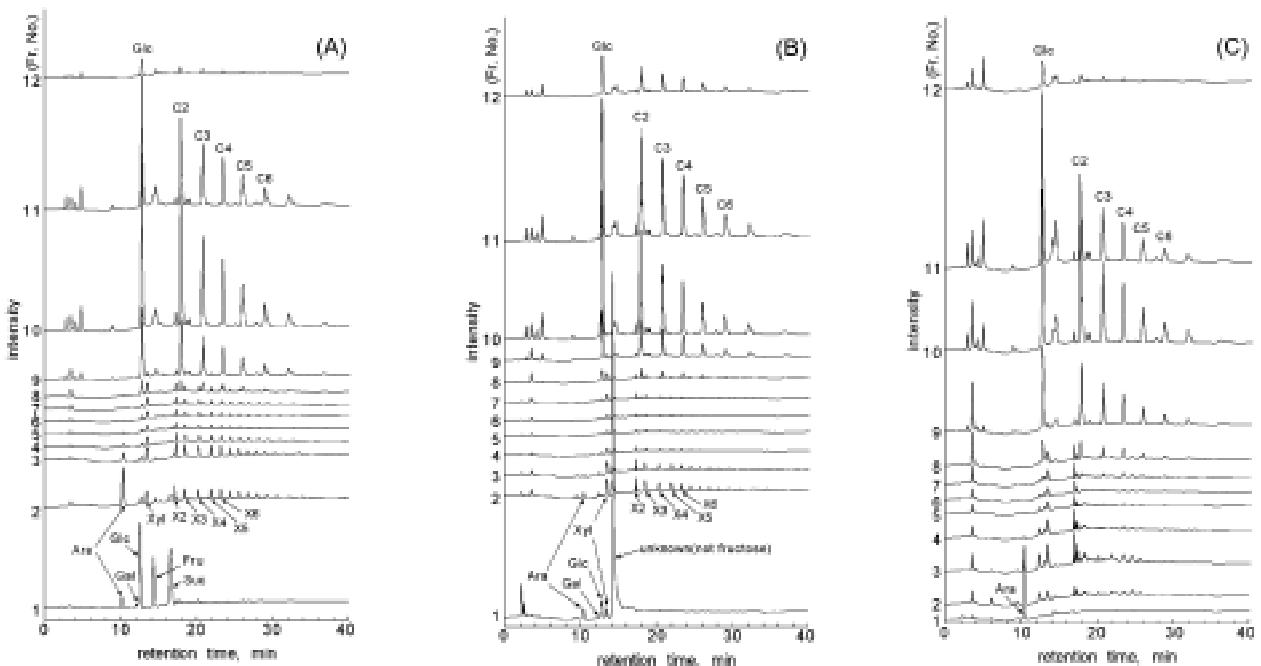


図8 糖分析における各種バイオマスのクロマトグラムの経時変化(A:モウソウチク, B:イタジイ, C:スギ, Ara:アラビノース, Gal:ガラクトース, Glc:グルコース, Fru:フルクトース, Suc:スクロース, Xyl:キシロース, X2~5:キシロオリゴ糖, C2~6:セロオリゴ糖)

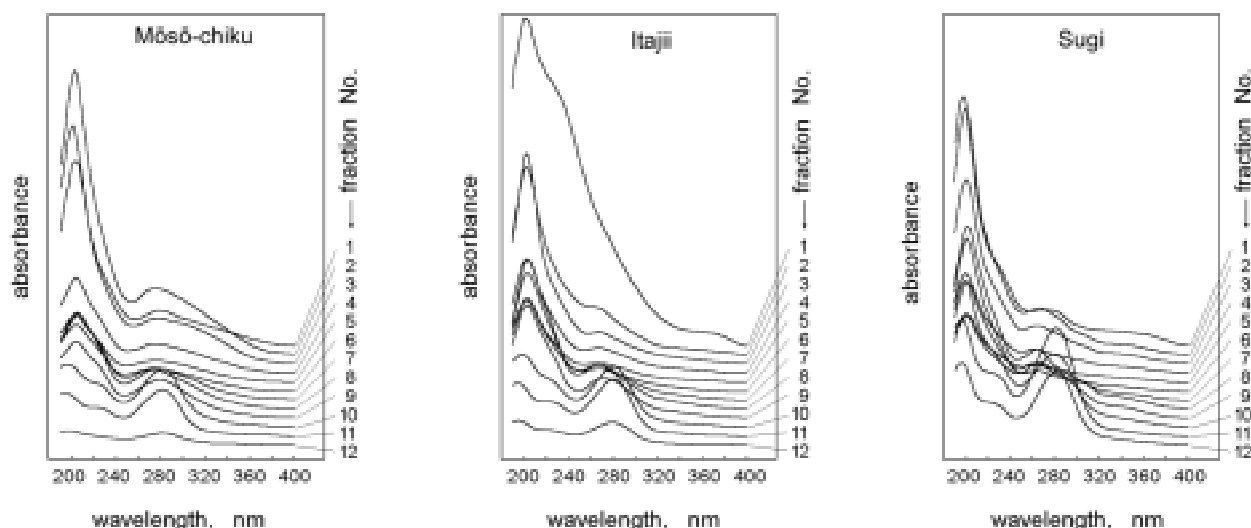


図9 UV吸収スペクトルの経時変化

### 3.6 リグニンの分解挙動

図9および図10は、各流出液のUV吸収スペクトルおよび反応器残渣のIR吸収スペクトルを示す。

図9に示されるように、すべてのフラクションに205nmおよび280nmの比較的吸収の強い波長が検出された。この2つの極大吸収波長は、リグニンに特有のものである<sup>16)</sup>。205nmの吸収波長は、フラクション1からフラクション6にかけてその強度はに徐々に減少し、それに対して280nmの吸収は、フラクション5近辺から後半にかけて次第にその強度が増加していく傾向を示した。この208nmの強度の変化からリグニンの中でも水に溶けやすい酸可溶性リグニンが、比較的反応の早い段階（加圧熱水の通水開始後）から溶出が始まっているのではないかと推察される。しかし、色素成分などのフェノール化合物（抽出成分の一部）の影響も考えられるため、そのような成分を除いた状態での検討も必要であると思われる。

一方、各種反応器残渣のIR吸収スペクトルは、それぞれのバイオマスを硫酸分解して得られる硫酸リグニンのスペクトル形状とよく似ていることから、反応器残渣は可溶化せずに残ったリグニンの可能性が高いことが示された。そこで、反応器残渣を更に72%硫酸で加水分解を行ない、反応器残渣のリグニン量を調べた。その結果、反応器残渣の90wt%以上は硫酸により分解されなかったことから、反応器残渣の主な成分はリグニン由来のものであることが確認された。

次に、物質収支からリグニンの分解挙動を考察すると、モウソウチクおよびイタジイのリグニン含量はそれぞれ21wt%、30wt%であり（表2）、それぞれに対する反応器残渣は、2.9wt%および2.7wt%であることから、モウソウチクおよびイタジイのリグニン成分は、加圧熱水により比較的容易に分解・抽出されることがわかった。しかし、スギ

の場合は、リグニン含量33wt%に対して、反応器残渣が12.4wt%であることから、スギリグニンの可溶化は比較的難しいことが示された。

以上の結果から、モウソウチク、イタジイおよびスギのリグニン成分に関しては、180℃の一定温度の状態および180℃から285℃まで昇温状態の過程にリグニン特有の明白な分解温度の存在は認められなかったが、バイオマスの種類によりリグニンの分解の難易性に明白な違いが認められた。また、酸可溶性リグニンについては、色素などのフェノール化合物（抽出成分）も含めてそのほとんどは、180℃程度の比較的低い温度で抽出される傾向を示した。

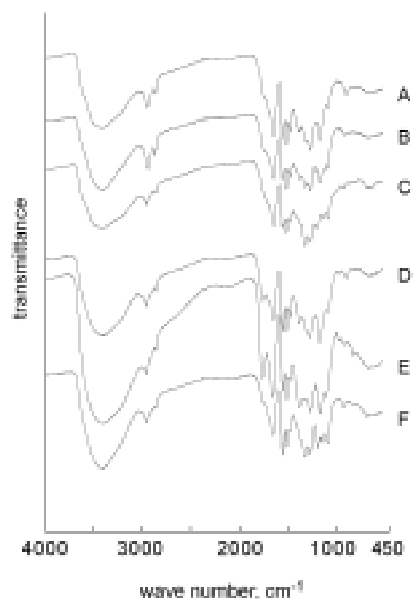


図10 硫酸リグニンと反応器残渣のIRスペクトルの比較  
A~C: 残渣 (A:モウソウチク, B:イタジイ, C:スギ)  
D~F: 硫酸リグニン (D:モウソウチク, E:イタジイ, F:スギ)

## 4. 結 言

加圧熱水の加水分解能を利用して、バイオマスを加水分解しながら主要成分を分離するための基礎実験として、樹種の異なる3種のバイオマス、すなわちモウソウチク(竹)、イタジイ(広葉樹)およびスギ(針葉樹)を用いて、それぞれの分解挙動を詳細に調べた。本研究では、特にパーコレータ型反応器(容量:3.6ml)で加水分解され流出してくる生成物の性状を詳細に調べ、その流出物と熱水温度との相関から加圧熱水によるバイオマスの分解挙動を次のようにまとめた。

- (1) 120~140 程度の加圧熱水では、リグニン系芳香族成分を含む細胞内含有成分が分解抽出された。
- (2) ヘミセルロースは140~150 を越えた時点で分解が始まり、モウソウチクやイタジイの場合、主にヘミセルロース由来のキシロースおよびキシロオリゴ糖などであり、スギではアラビノース、グルコース、キシロース、マンノースなどの単糖およびその複合オリゴ糖などであった。
- (3) セルロースは加圧熱水温度が230~240 を越えるとその分解が始まり、その分解物は3種のバイオマスに共通して主にグルコースおよびセロオリゴ糖などであった。
- (4) 色素などのフェノール化合物(抽出成分)を含めて水溶性の酸可溶性リグニンのほとんどは、180 程度の比較的低い温度で抽出される傾向を示し、ヘミセルロースの分解生成物と共に流出していた。
- (5) 針葉樹であるスギの場合、285 以上の加圧熱水でも分解されない成分が多かった。

以上の結果から、植物を構成する成分は、各成分の反応性に従って順番に分解流出し、加圧熱水のみによる成分分離の可能性が期待できるとも考えられる。

## 参 考 文 献

- 1)坂木剛: BIO INDUSTRY, 15, 28 (1998)
- 2)O.Bobleter, R.Niesner and M.Rohr: J. Appl. Polym. Sci., 20, 2083 (1976)
- 3)O.Bobleter: Prog. Polym. Sci., 19, 797 (1994)
- 4)W.S.-L.Mok, and M.Antal Jr.: Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1157 (1992)
- 5)T.Sakaki, M.Shibata, T.Miki, H.Hirosue and N.Hayashi: Energy & Fuels, 10, 684 (1996)
- 6)T.Sakaki, M.Shibata, T.Miki, H.Hirosue and N.Hayashi: Bioresource Technology, 58, 197 (1996)
- 7)K.Shimizu, K.Sudo and S.Nagasawa and M.Ishihara: Mokuzai Gakkaishi, 29, 428 (1983)
- 8)M.Goto, T.Noda, A.Ogata, A.Komada and T.Hirose: The 4<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids, Japan, May; Vol.A, 91 (1997)
- 9)水野孝之: 材料と環境, 47, 298 (1998)
- 10)W.L.Marshall, and E.U.Frank: J. Phys. Chem. Ref. Data, 10, 295 (1981)
- 11)右田伸彦 他: "木材化学" 下巻, 共立出版(株) (1968) p1
- 12)K.Shibanuma, K.Takamine, S.Maseda, S.Osaki, J.Abe and S.Hizukuri: J. Appl. Glycosci., 46, 249 (1999)
- 13)善本知孝, 森田慎一: 東京大学農学部付属演習林刊, 74, 9 (1985)
- 14)森田慎一: Bamboo Journal, 77 (1985)
- 15)前川英一, 北尾弘一郎: 木材研究, 37, 6 (1966)
- 16)中野準三: "リグニンの化学" ユニ出版(株) (1990) p169

