



Study on wood cooking methods as processes of bioenergy production from softwood

著者	高橋 史帆
内容記述	Thesis (Ph. D. in Agricultural Science)--University of Tsukuba, (A), no. 5376, 2010.3.25 Includes bibliographical references
発行年	2010
URL	http://hdl.handle.net/2241/106201

氏名(本籍)	高橋史帆(千葉県)		
学位の種類	博士(農学)		
学位記番号	博甲第5376号		
学位授与年月日	平成22年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	生命環境科学研究科		
学位論文題目	Study on Wood Cooking Methods as Processes of Bioenergy Production from Softwood (針葉樹材のバイオエネルギー生産プロセスとしてのパルプ製造法に関する研究)		
主査	筑波大学教授	農学博士	大井洋
副査	筑波大学教授	農学博士	土居修一
副査	筑波大学准教授	工学博士	梶山幹夫
副査	筑波大学講師	博士(農学)	吉田滋樹
副査	東京大学教授	農学博士	松本雄二
副査	(独) 森林総合研究所研究コーディネータ(東京大学連携併任教授)		大原誠資

論文の内容の要旨

木材蒸解法に着目し、この方法を木質バイオマスからのバイオエネルギー製造プロセスとして評価することに関する検討を行った。

第一に、パルプ工場で生産可能な黒液からのバイオエネルギー量を評価するために、連続操業を行っている工場で国産針葉樹材パルプ収率を化学的に評価する方法について検討した。同一カップー価およびH-ファクターにおいて、カラマツ (*Larix leptolepis*) 辺材のクラフト蒸解、クラフト-アントラキノン (AQ) 蒸解およびポリサルファイド (PS)-AQ 蒸解で得られたパルプでは、収率とパルプのマンノース/グルコース比 (M/G 比) との間に高い相関があった。パルプ収率と M/G 比の関係からパルプ収率評価のための検量線を作成し、工場パルプの M/G 比からカップー価 25 のパルプ収率を評価した。クラフト蒸解に AQ を添加することで収率が 1.3% 増加することが示された。

また、カラマツ辺材のクラフト、クラフト-AQ、PS-AQ 蒸解のなかで、PS-AQ 蒸解により得られたパルプ中の HexA 量が最も高いことがわかった。カップー価 25 および H-ファクター 1200 において AQ およびイオウ (S) の添加は、カラマツ辺材パルプの HexA 量を増加させる影響があることが示された。この原因のひとつとして蒸解助剤を添加することにより、同一カップー価を得るために必要な白液の水酸化物イオン濃度が減少できたことが挙げられる。アカシア (*Acacia mearnsii*) 材の場合、AQ および S を添加することにより同一カップー価を得るために必要な水酸化物イオン濃度が減少した。しかし、AQ および S を添加しても同一カップー価のパルプの HexA 量には大差がなかった。カラマツ辺材とアカシア材では、AQ および S が HexA 量に与える影響が異なることが示された。

この理由を明らかにするために、グルクロノキシランモデルを用いて HexA の生成および分解の挙動を調べた。水酸化物イオン濃度 1 mol/l および 2 mol/l でグルクロノキシランモデルの蒸解を行った。その結果、

1 mol/l より 2 mol/l の場合に生成する HexA の最大値が高く、一方で HexA の分解速度が速いことが明らかとなった。H-ファクター 450 付近に 1 mol/l および 2 mol/l における HexA 生成・分解曲線の交点が存在した。アカシア材の蒸解の H-ファクターは 291 であり、アカシア材の蒸解のような低い H-ファクターでは水酸化物イオン濃度の違いによる影響が小さいことが示唆された。

第三に、針葉樹材および広葉樹材の蒸解で生成可能な黒液からのバイオエネルギー量、および酸性サルファイト廃液 (SSL) からのバイオエタノール製造の可能性について評価を行った。国産針葉樹材パルプを製造している工場において、生産可能なバイオエネルギー量を黒液の炭素含有率を用いて評価した。その結果 1 kg の木材原料に対して 12.3 MJ のバイオエネルギーが生成可能であることが示された。この値は植林木広葉樹材パルプを製造する場合よりも約 3 MJ 高かった。カラマツ辺材を用いて低い pH で長時間の酸性サルファイト蒸解を行ったとき、パルプ中のセルロースも分解して溶出し、SSL 中に 7.2% のグルコースが得られた。

第四に、カラマツ辺材を用いて、アルカリ蒸解法と酸性サルファイト蒸解法のバイオエタノール生産における酵素糖化前処理としての可能性を検討した。カラマツ辺材の酸性サルファイト蒸解の蒸解性は、アルカリ蒸解の場合よりも良好であった。パルプの酵素糖化を行った結果、カップー価 65 にもかかわらず、カラマツ辺材の酸性サルファイトパルプのパルプ可溶化率 (酵素糖化率) はアルカリパルプより高かった。また酸性サルファイトパルプの可溶化率はカップー価に依存しなかった。酸性サルファイト蒸解では、他のアルカリ蒸解法 (クラフトおよびソーダ-AQ) と比較してパルプおよび廃液から高収率でグルコースを得ることが可能であり、針葉樹材からのエタノール製造前処理に適した蒸解法であることが明らかとなった。

さらに酸性サルファイト蒸解の前処理としての優位性を明らかにするために、ソーダ-AQ パルプと比較して、著しくリグニン含有量の高い酸性サルファイトパルプのパルプ可溶化率を調べた。リグニン含有量が約 6 倍高いにもかかわらず、酸性サルファイトパルプの可溶化率はソーダ-AQ パルプとほぼ同じ挙動を示した。酵素糖化処理したパルプ中のリグニン量を評価した結果、酵素処理が進行するにつれて、ソーダ-AQ パルプではリグニンがパルプ中に濃縮されることがわかった。酸性サルファイトパルプの場合、酵素処理の進行に伴ってパルプ中のリグニン量が増加するが、リグニンの溶出も起きる。酵素処理終期において酸性サルファイトパルプでは、ソーダ-AQ パルプと比較して酵素のリグニンへの吸着の程度は小さく、効率的にセルロースの加水分解が起きている可能性が示唆された。

審査の結果の要旨

本研究では、針葉樹材のアルカリ蒸解は、黒液によるバイオエネルギー生産を行うプロセスとして有効な方法であり、一方、酸性サルファイト蒸解は、廃液とパルプから効率的に単糖を得ることができるため、バイオエタノール生産を行うプロセスとして特に有望な方法であることが明らかにされた。

生物材料化学と食料・バイオマス科学分野の研究において、バイオエネルギーに関する研究の発展が期待されている。本研究では独創性の高い知見が得られた。この基礎的知見の内容が、さらに応用的な研究へと発展することが期待できる。

よって、著者は博士 (農学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。