

## 論文の内容の要旨

論文題目 Production of value-added lignin-derived chemicals from rice straw and their adsorptive separation using zeolites  
(稲わらからのリグニン由来付加価値物質の生産とゼオライトを用いた吸着分離)

氏 名 チャン ゴック リン

著者の母国であるベトナムでは多量の稲わらが排出されるが、近年、生活スタイルの変化から、廃稲わらの野焼きの割合が著しく増加しており、ベンゾピレン、PM等による環境、健康被害が懸念されている。一方で、南部のメコンデルタでは稲わらが高密度で排出されるため、膨大な量の稲わらが輸送費込でも極めて安価に収集可能である。このことから、稲わらを未利用資源と見なし、有効かつ高度に利用することがベトナムでは今後重要になると考えられる。

以上のことから、本研究では稲わら中のリグノセルロースの高度利用を実現するプロセスの開発を主たる目的とする。具体的には、セルロース、ヘミセルロースからのバイオエタノールの生産と、リグニンからの高付加価値芳香族化合物(具体的には、クマル酸(PCA)、フェルラ酸(FA))の生産を効果的に融合したプロセスを構築する。その概念図をFig. 1に示す。バイオエタノールの生産については、ライム処理からの糖化・発酵、蒸留等、従来の単位操作をそのまま利用することを想定している。一方で、

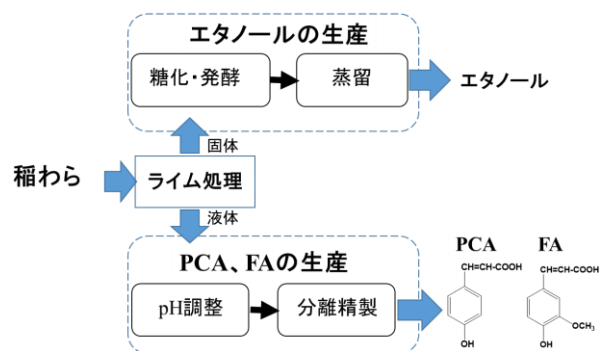


Fig. 1 提案プロセスの概念図

PCA、FAの生産については、ライム処理による稲わらからの溶出を想定している。したがって、ライム処理は、糖化の前処理とPCA、FAの生産を兼ねた単位操作となり、プロセスの効率化、合理化を図ることができる。しかしながら、PCA、FAの単離については、プロセスが確立されていない。

以上から、本プロセスの構築のためには、特に

(1)糖化の前処理とPCA、FAの溶出が共に成立する温和な反応条件の確定

(2)PCA、FAの分離精製プロセスの開発

が必要となり、これらは第2章および第3章～第5章の主たる研究課題となっている。

各章の記述内容は以下の通りである。

第1章では、本研究の背景や研究方針について述べた。特に、提案プロセスの構築の意義について述べ、その構築に必要な要素技術を明確化した。

第2章では、温和なアルカリ処理で溶出可能なエステル結合由来のPCA、FAに着目し、稲わらからの溶出速度データを取得した。また、糖化の前処理とPCA、FAの溶出が共に成立する温和な反応条件を確立した。また、PCA、FAの溶出率とリグニンの溶出率には極めて良い相関があることから、PCA、FAと性質が類似したリグニン由来芳香族が共存物として溶出することがメカニズム上避けられないことを明らかにした。このことから、新たな分離精製プロセスの開発が必要であるとの結論に至った。

第3章では、分離精製プロセスの開発にあたり、疎水性ゼオライト(silicalite-1、zeolite beta)を用いた吸着プロセスを提案した。従来、これらの吸着剤への吸着特性は気相吸着について多くの研究が存在するが、液相における吸着特性、特にPCA、FAなどの芳香族の吸着特性については知見が極めて少ない。そこで、分離精製プロセス開発の第一歩として、PCA、FAなどのリグニン由来芳香族モノマーの吸着特性(サイズ排除特性、吸着平衡、吸着速度)を体系的に整理した。

まず、サイズ排除特性について検討した。リグニン由来芳香族モノマーは、主に4-ヒドロキシフェニル(H)型、グアイアシル(G)型、シリンギル(S)型に分類できると考えられる (Fig. 2)。実験の結果、silicalite-1には、PCAを含めたH型のみが吸着されることがわかった。一方で

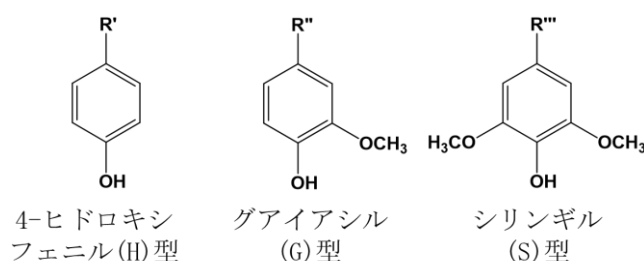


Fig. 2 リグニン由来芳香族モノマー

zeolite betaにはH型、FAを含めたG型は吸着されるが、S型は殆ど吸着されないことがわ

かった。以上のことから、silicalite-1とzeolite betaのサイズ排除特性を組み合わせることにより、大まかにH型、G型、S型の芳香族を分離可能であることを見出した。

Silicalite-1について吸着平衡挙動を検討したところ、ベンゼン環についている官能基の種類に応じて異なる型の吸着等温線(I型、疑似IV型、疑似V型)が現れることを見出した(Fig. 3)。このような官能基に固有な平衡吸着挙動は、本研究で初めて見出したものである。特に、カルボキシル基やアルデヒド基を有する芳香族は、低濃度ではほとんど吸着が起こらないが、ある一定の濃度(臨界濃度)で吸着量が急激に飽和吸着量まで増加するといった、特異な平衡吸着挙動(疑似V型)が見られた。吸着質、吸着条件ごとに吸着等温線の結果を整理したところ、臨界濃度はpHに顕著に依存し、その依存性も吸着質ごとに異なることを見出した。pH値を適切に設定することで、目的成分を選択的に吸着できることから、この様な特異な吸着挙動を利用した新たな平衡分離を提案した。一方で、zeolite betaについては、全てI型の吸着等温線しか生じず、官能基に応じて異なる平衡吸着挙動は見られなかった。

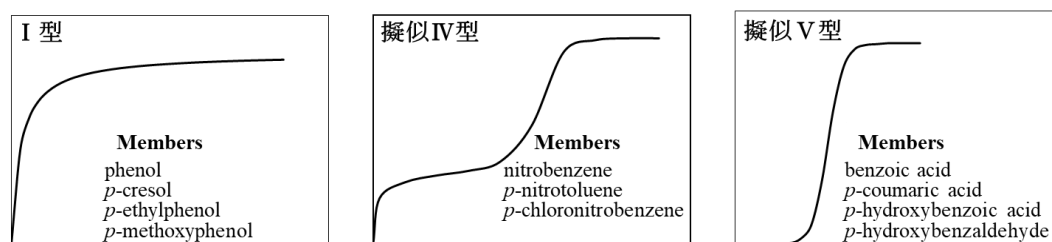


Fig. 3 Silicalite-1 への吸着等温線のタイプ

H型芳香族モノマーについて、液相におけるsilicalite-1への吸着速度を体系的に整理した。従来、気相吸着において、吸着質分子のcritical diameterは、結晶内拡散係数に大きな影響を与える支配因子であることが知られている。しかしながら、本研究では、critical diameterがほぼ等しいと考えられる複数のH型芳香族モノマーについて、顕著な結晶内拡散係数の差(4桁以上)が生じることを見出した。このため、critical diameter以外の支配因子を検討したところ、結晶内拡散係数は吸着質の融点に顕著に依存することを見出した。このことから、吸着質間相互作用力が細孔内での吸着質の運動性を大きく制限することが示唆された。以上のことから、H型芳香族モノマーについて、顕著な速度差を利用した分離が期待できることがわかった。一方でzeolite betaについては、G型、H型芳香族モノマーの吸着速度を実験的に検討したが、結晶内拡散係数の差は最大でも1桁程度であり、顕著な差は得られなかった。

以上のことから、silicalite-1についてはサイズ排除特性、平衡吸着挙動、拡散速度差を適切に組み合わせることで、PCAを選択的に吸着できる可能性を示した。FAについてもサイズ排除効果を用いることにより、ある程度zeolite betaに選択的に吸着可能である。

第4章では、吸着されたPCAの有機溶媒(エタノール、メタノール、アセトン)やアルカリ溶媒(pH10程度)による脱着・濃縮を検討した。この結果、silicalite-1の場合、いずれの脱着溶媒でも、高い回収率、濃縮率が得られたが、吸着剤の再利用の際に必要な溶媒の分離操作や分離エネルギーを検討した結果、これらをほとんど必要としないアルカリ溶媒が最適であると判断した。吸着剤に接触させる脱着溶媒の比率を物理的限界値まで下げること、脱着溶媒中のPCAの濃度を初期溶液の300倍程度まで濃縮可能なことを示した。しかしながら、この状態では、脱着溶媒の効率的な回収が難しい。そこで多段脱着操作(4段)の採用を検討し、回収率をほぼ100%、200倍程度の濃縮率を達成可能なことを計算により明らかにした。脱着溶液中に高度に濃縮されたPCAは、最終的にはpH調整で晶析させることにより、固体として回収することができた。

第5章では、第3～4章で開発した分離法を応用し、稲わらのアルカリ反応液からのPCA、FAの分離・回収を試みた。

PCAについては、99%以上の純度で固体として回収可能であることを実験的に示した。第4章で検討した多段脱着操作については実験的に検討していないが、これを利用することで高回収率での回収が期待できる。また、本プロセスでは複数回のpHスウィングが必要であるが、用いる薬剤(主に酸、アルカリ)のコスト試算を行った結果、製品価値と比較すると微小であり、製品の収益を損なうものではないことを確認した。更にPCAとバイオエタノールを同時に生産するプロセスの製造コストの試算を行うことによって、提案プロセスの経済性が十分に成り立つことを明らかにした。

一方でFAについては、40%程度までしか純度を上げることができなかった。この原因として、今回用いたzeolite betaの特性に問題があったことが考えられる。本研究で用いたzeolite betaはアルカリ溶媒で合成されたものと考えられ、結晶欠陥が多く存在する。第3、4章の結果から、結晶欠陥は吸着プロセス、脱着プロセスいずれにおいても大きな影響を与えると推察される。このため、結晶欠陥の少ないzeolite betaを用いるなど、FAの分離精製については材料選択、もしくは合成法からの見直しが必要であることがわかった。

第6章では、本論文の総括を行い、今後の展望を述べた。本論文では、稲わらからのバイオエタノールの生産とPCA、FAの生産を合理的かつ効果的に融合したプロセスの開発を行い、その大まかな枠組みを決定することに成功した。その重要な要素技術となる分離精製プロセスは、リグニン由来芳香族モノマーの回収全般に応用できる可能性があり、大きな波及効果を期待できる。FAの分離精製については更なる純度の改善が必要であるが、これには材料や合成法について更に詳細な検討を今後行う必要がある。これにより、吸着剤に求められる要件等、設計指針を示すことができ、プロセスをより完成に近づけることが可能と考えられる。