

木質バイオマスの セルロース抽出技術 (九工大法)

国立大学法人 九州工業大学大学院
生命体工学研究科

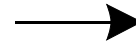
准教授 安藤 義人

プラスチックによる環境汚染と木質材料の利用

気候変動



環境汚染



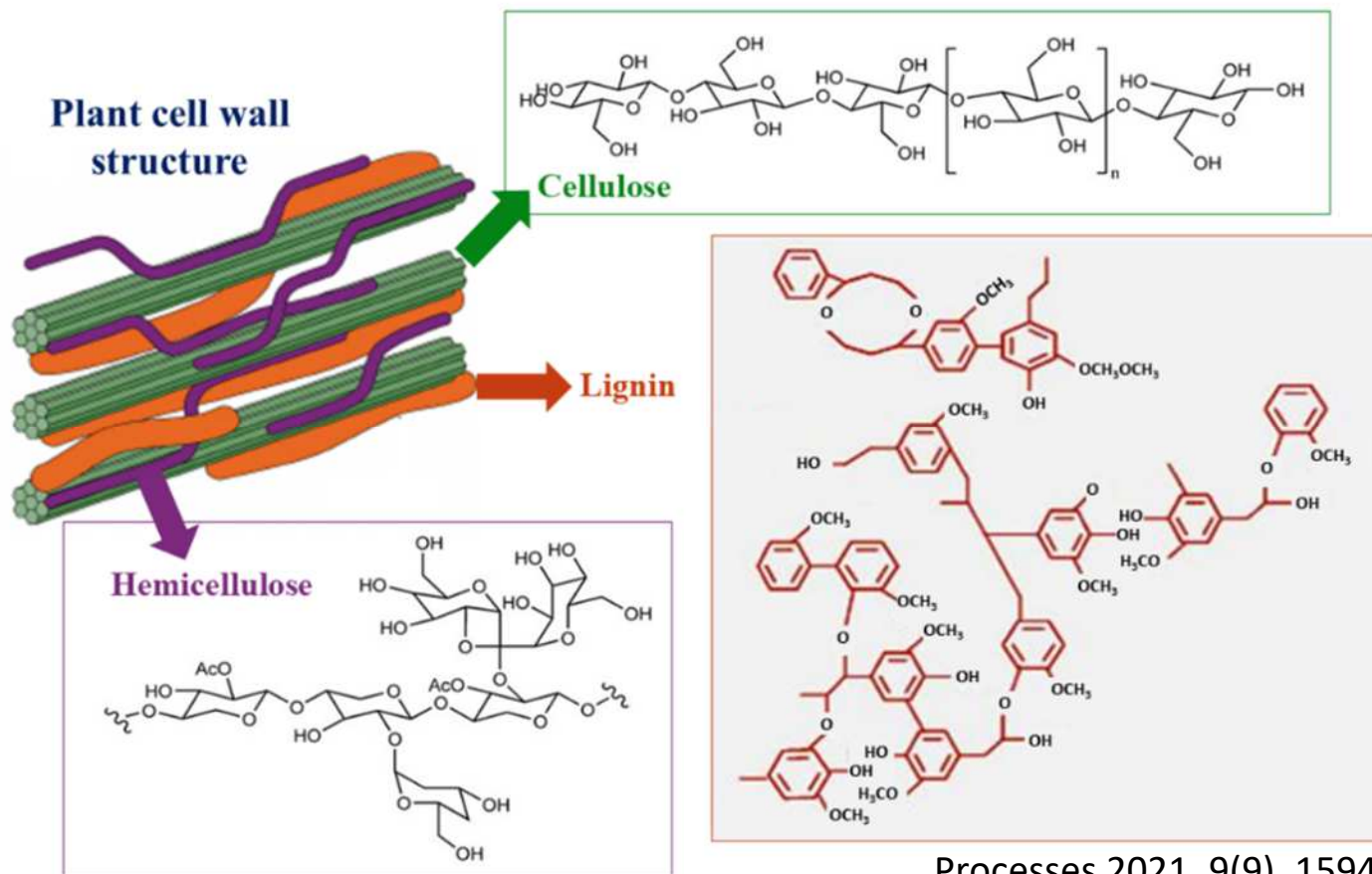
石油由来プラスチックからバイオマスベースプラスチックへの転換

低炭素社会、循環型社会の形成

1. 研究の課題
2. 本研究の着眼点
3. 本紹介技術の内容
4. 本技術を基盤とした将来像

多様に存在する木質バイオマスを資源元として利用するには？

リグニン、ヘミセルロース、セルロースの3成分が主な成分



Processes 2021, 9(9), 1594;
<https://doi.org/10.3390/pr9091594>

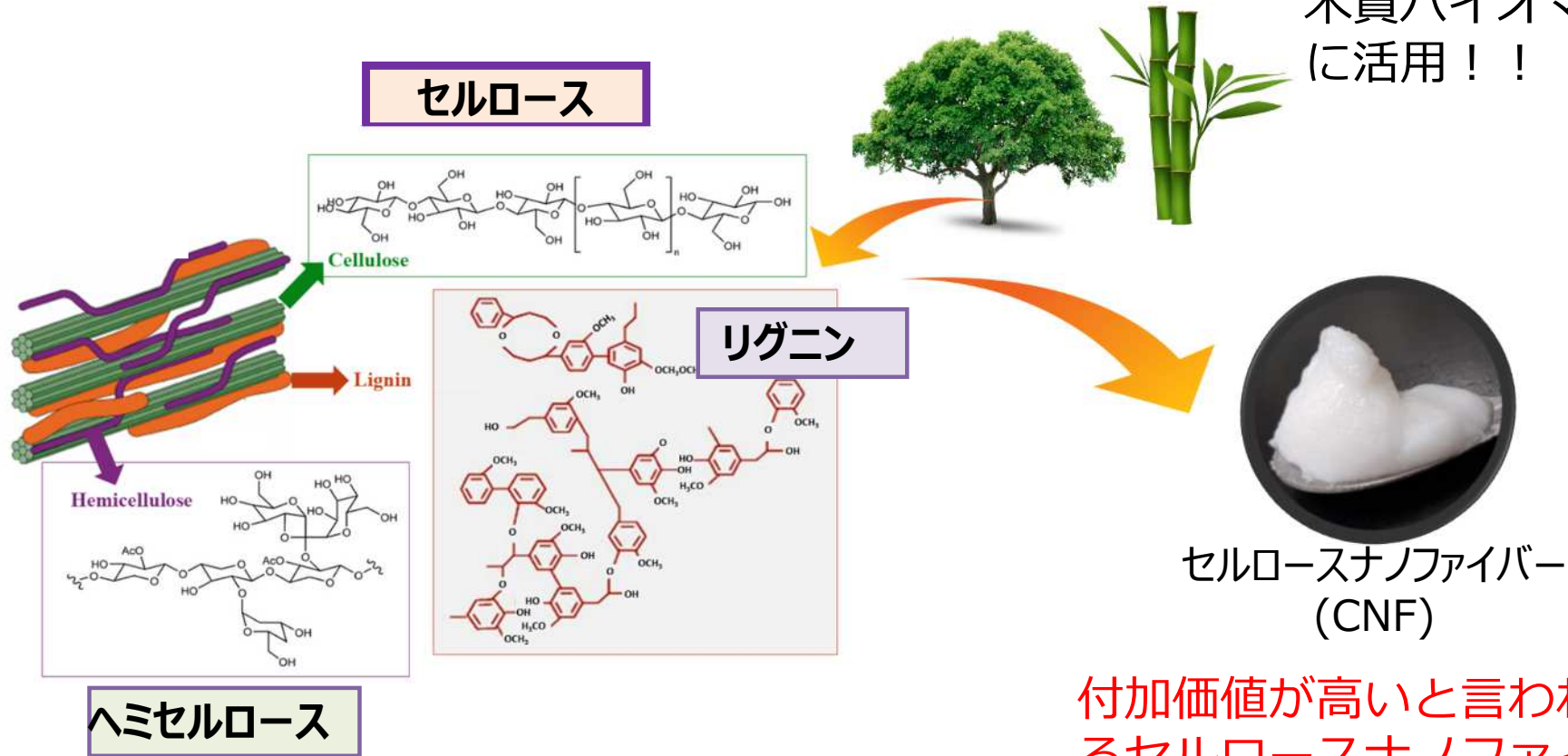
バイオマスの種類、成長の違いでも異なる。

サンプル	リグニン (wt%)	セルロース (wt%)	ヘミセルロース (wt%)
ココヤシ	32.5±0.54	32.2±0.65	35.3±0.65
棕櫚	38.3±0.63	30.7±0.28	31.0±0.28
サイザル麻	13.2±0.55	58.9±1.12	27.9±1.12
間伐材	22.34	51.80	24.34
竹	34.23	37.84	27.93
若竹 (4m育成)	28.61	25.37	46.02
たけのこ	37.79	33.92	28.29
たけのこ (皮)	31.14	22.60	46.26
たけのこ (可食部)	51.21	23.09	25.70

1. 研究の課題
2. 本研究の着眼点
3. 本紹介技術の内容
4. 本技術を基盤とした将来像

各成分を簡便に分離する技術は？

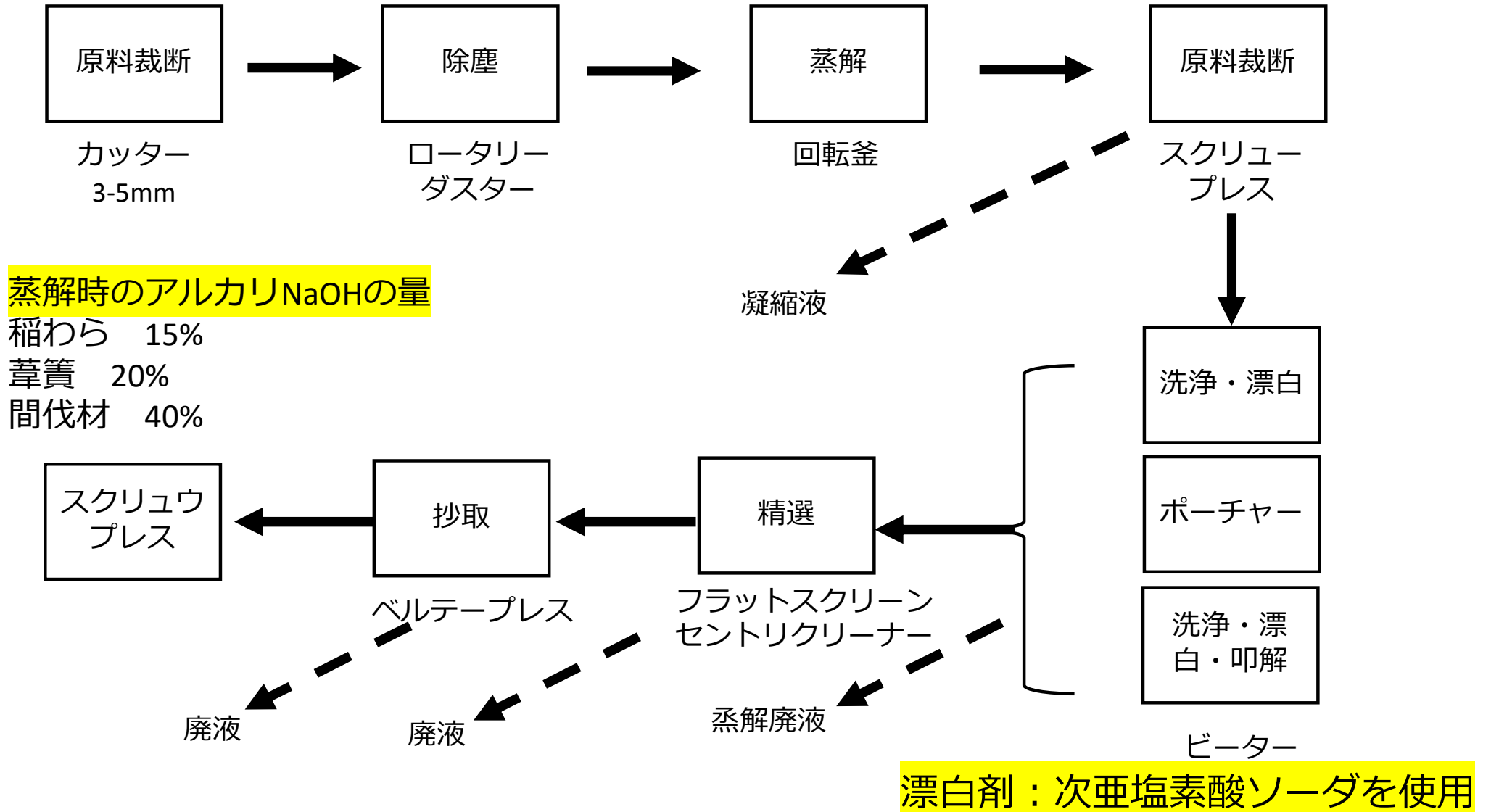
最も豊富な資源である
木質バイオマスを素材
に活用！！



付加価値が高いと言われているセルロースナノファイバーにも着目！

高付加価値

従来法による製造工程の概略図



蒸解
(地球釜)



水洗浄
→
次亜塩素酸
ソーダ(漂白)

ポーター



フラットスクリーン



サンプル700KGに対して
NaOH 100KG
収率30%

0.65MPa, 160°C 24h→蒸す
2日目 放置、3日目取り出し

リグノセルロースからのセルロースの抽出（パルプ化）の多くは1970年代から1980年代にかけて多くの特許が存在する。

その多くは、アルカリ蒸解法と呼ばれており、現在まで利用されている方法である。

例：特開昭55-163291、アルカリ性亜硫酸塩パルプ化法、王子製紙株式会社
特開昭59-125992、アルカリパルプ蒸解方法、三菱製紙株式会社
特開昭62-53497、パルプ化方法、パルプ アンド ペーパー リサーチ
インスティテュート オブ カナダ

その他のアプローチをしている特許

白色腐朽菌を用いてリグニン分解を促進し、低分子化したあとに、イオン液体を用いてセルロースを抽出する方法

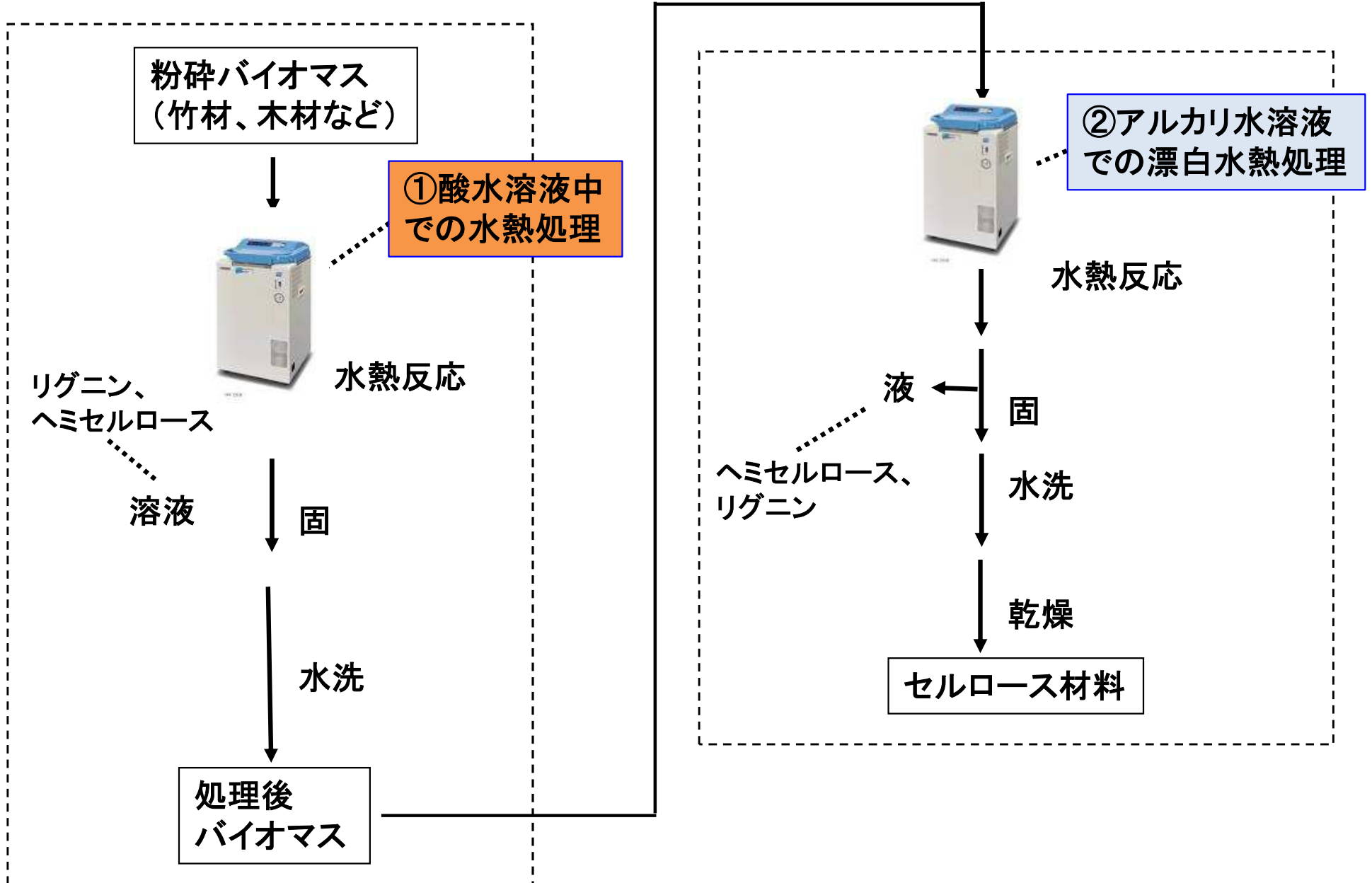
水蒸気爆砕法にてヘミセルロースの分解を促進し、低分子化したあとに、アルカノールアミンを用いて分別する方法

従来の方法では、アルカリ蒸解法が一般的になっており、長い間の技術革新は起こっていない。

植物バイオマスからのセルロース材料製造に複雑で時間のかかる手順が必要であった。

複数の特殊な装置の導入が必要であり、容易に色々なバイオマスを素材として活用する事ができない。

1. 研究の課題
2. 本研究の着眼点
3. 本紹介技術の内容
4. 本技術を基盤とした将来像



No	バイオマス	処理	条件	リグニン (wt%)	ヘミセル ロース (Wt%)	セルロース (wt%)
1	竹			34.23	27.93	37.84
2	竹	酸	オートクレーブ 132°C, 30min	10.52	6.25	83.23
3	竹	漂白	オートクレーブ 132°C, 30min	58.88	14.71	26.41
4	Sample 2	漂白	オートクレーブ 132°C, 30min	5.26	7.11	87.63
5	Sample 3	酸	オートクレーブ 132°C, 30min	14.89	10.97	74.14
6	竹	酸	オートクレーブ 132°C, 60min	2.06	6.40	91.55
7	Sample 6	漂白	オートクレーブ 132°C, 60min	1.23	6.55	92.22

時間と処理の組み合わせ

No	バイオマス	処理	条件	リグニン (wt%)	ヘミセル ロース (Wt%)	セルロース (wt%)
1	竹			34.23	27.93	37.84
8	竹	酸	圧力釜 130℃, 30min	12.3	7.41	80.29
9	Sample 8	漂白	圧力釜 130℃, 30min	2.44	9.21	88.35
10	竹	酸	圧力調理鍋 128℃, 30min	14.29	5.94	79.77

様々な圧力容器で可能

大型の圧力容器は国内外ともに規定が厳しい

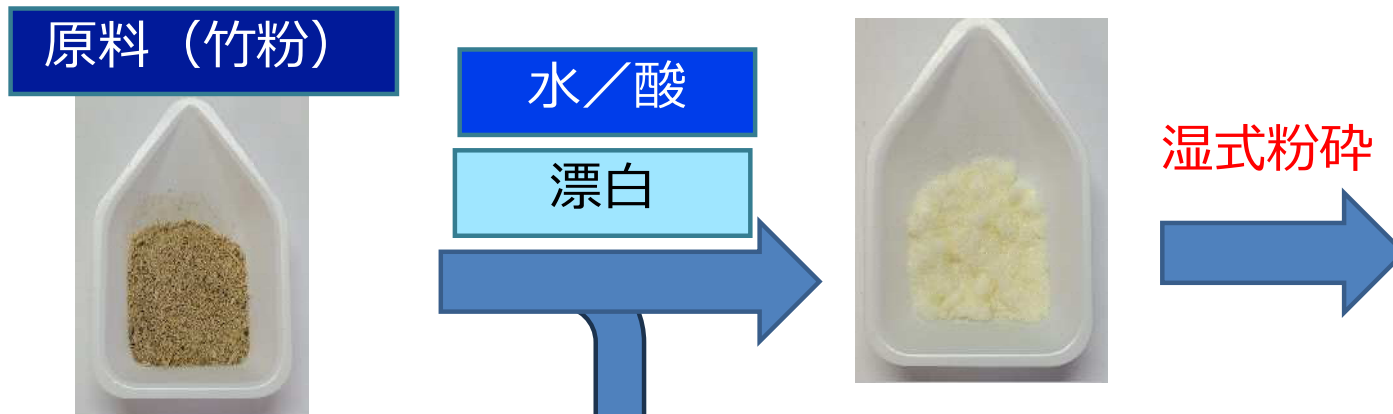
本発明は、簡単な設備導入で様々な組成を持つバイオマスから容易に成分を分離することができる。

- 反応時間、温度、薬品の濃度によって、反応をコントロールをすることができる
- リグニンやセルロースの量（組成）を制御できる
- セルロースの結晶型は維持される
- 色んな種類の木質バイオマスに適用できる
- 特殊な装置や電気設備へのコスト負担が少ない
- バイオマスが成長する多地点で小規模に運用できる

	本発明	競合技術 1	競合技術 2	競合技術 3
構成	オートクレーブ（圧力釜）、硝酸水溶液およびケイ素酸塩ナトリウム	地球釜、苛性ソーダ、次亜塩素酸ナトリウム	白色腐朽菌、イオン液体	水蒸気、爆砕法、アルカノールアミン
処理条件	低量の有機薬剤、短い処理時間（セルロース抽出まで 2 時間以内）	木質バイオマスにより大量の苛性ソーダを使用（15~40wt%）	菌の培養および腐朽に2週間以上、その後に120度でイオン液体に溶解	爆砕法を利用170度前後の温度が必要。水を主として利用。
得られるセルロースタイプ	セルロース I 型	セルロース I 型	セルロース II 型（セルロース I 型に比べ、結晶型が変化し、物理的強度が低下）	不明
その他	家庭用圧力鍋でも処理が可能	高圧処理のための耐圧容器が必要	木質材料に対して大量のイオン液体が必要 1 ~ 20 等量	水蒸気爆砕法のため、特殊装置が必要

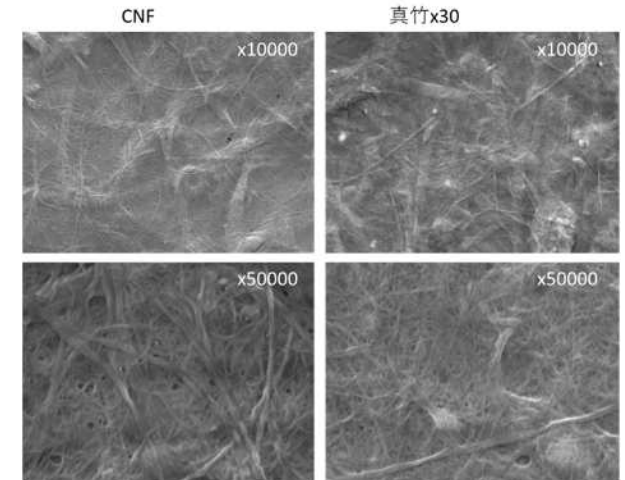
1. 研究の課題
2. 本研究の着眼点
3. 本紹介技術の内容
4. 本技術を基盤とした将来像

水を媒体にした水熱反応でセルロースを抽出
原料からセルロースまで2-3時間の処理



リグニン/
ヘミセルロース
分解物の回収

市販のCNF(左)と竹CNF (右)



セルロース利用

竹1tから約590KgのCO₂を抑制

竹全部を利用

竹1tから約1.8tのCO₂を抑制

- 竹由来ナノファイバー(bCNF)
- リグニンの活用
- CNF含有複合樹脂
- CNF分散材料

などの開発

【本願：特願2023-218916 セルロース材料の製造方法】を中心とする位置づけ

セルロース使用量

セルロース抽出

特願2023-218916
発明の名称：セルロース材料の製造方法

セルロースの抽出は他材料へ応用展開

特開2022-189624
(特願2021-98297)
発明の名称：植物バイオマスからのアルカリ可溶性セルロース材料の製造方法

セルロースの改質

特開2021-025055
(特願2020-134637)
発明の名称：表面改質ナノセルロース及びその製造方法

特開2023-027646
(特願2021-132895)
発明の名称：表面改質セルロースの製造方法

セルロースとの複合化

特開2021-161349
(特願2020-067026)
発明の名称：ウレタン樹脂組成物及びその製造方法

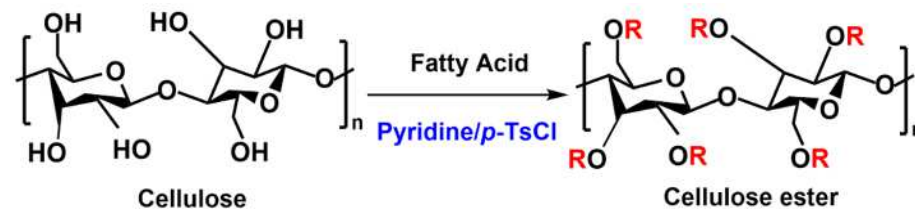
特開2020-128475
(特願2019-021226)
発明の名称：樹脂混合用ハイブリッドフィラー及びその製造方法

特開2023-012765
(特願2021-116429)
発明の名称：セルロースエステル組成物

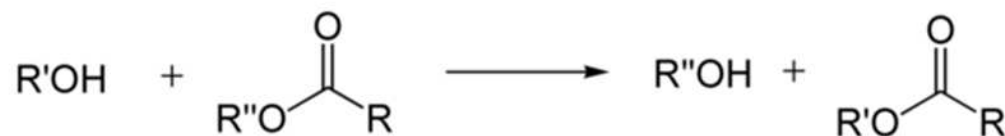
セルロースから熱可塑性樹脂

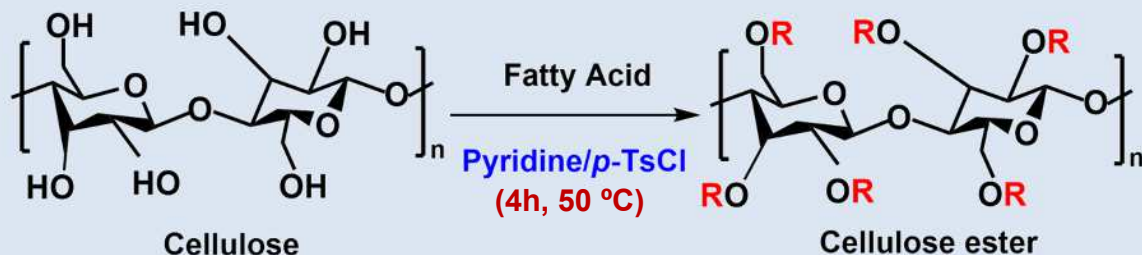
- 置換基の種類とサイズ
- 水酸基の残存率(DS)
- セルロースの種類

脱水縮合反応



エステル交換反応





- ✓ 活性化された水酸基
- ✓ 求核性を持つピリジンの利用
- ✓ 高いDSを持つセルロースエステル



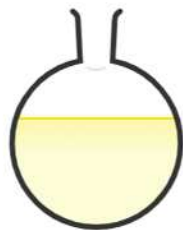
環境へ負荷が高い



腐食性

課題

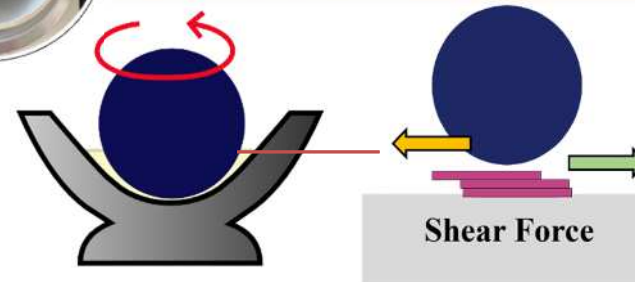
刺激臭



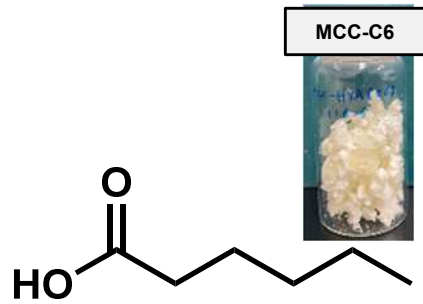
- ✓ 大量の化学物質が必要
- ✓ 大規模化が困難



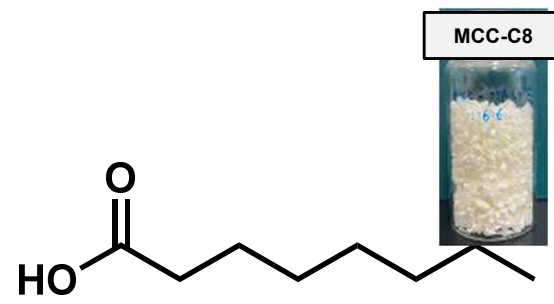
- ◆ 使用化学物質の削減
- ◆ 大規模化が可能



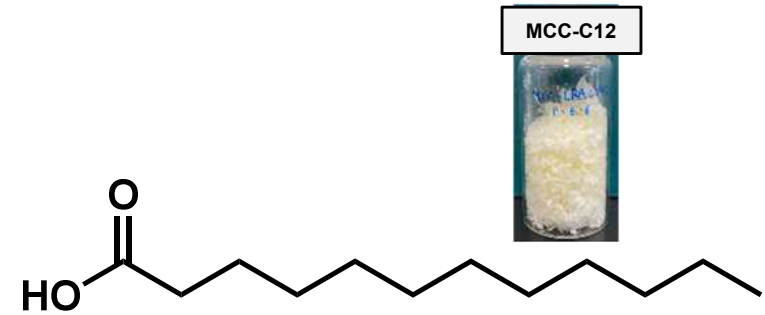
メカノケミカル法による合成



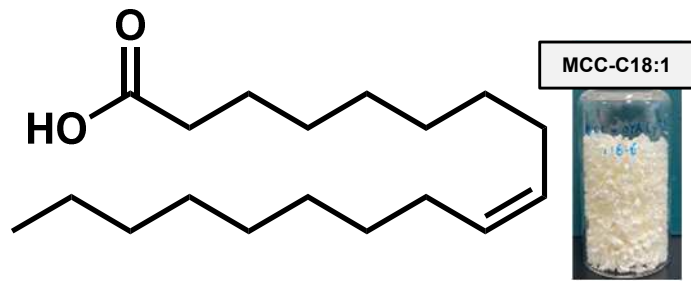
カプロン酸(C6)



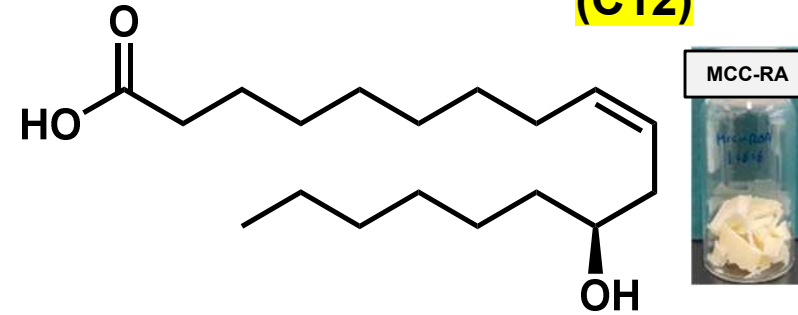
カプリル酸(C8)



ラウリン酸
(C12)



オレイン酸
(C18:1)



リシノール酸(RA)

Types of cellulose



IMa CNF
(長繊維)



WFo CNF
(標準品)

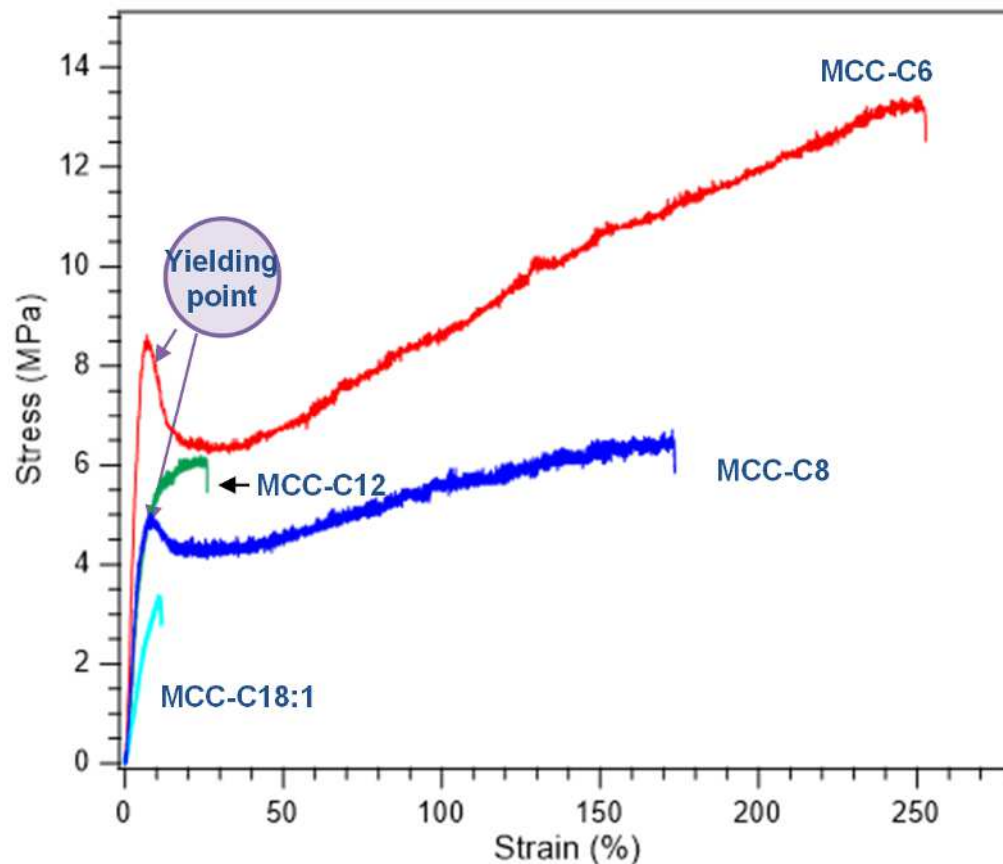
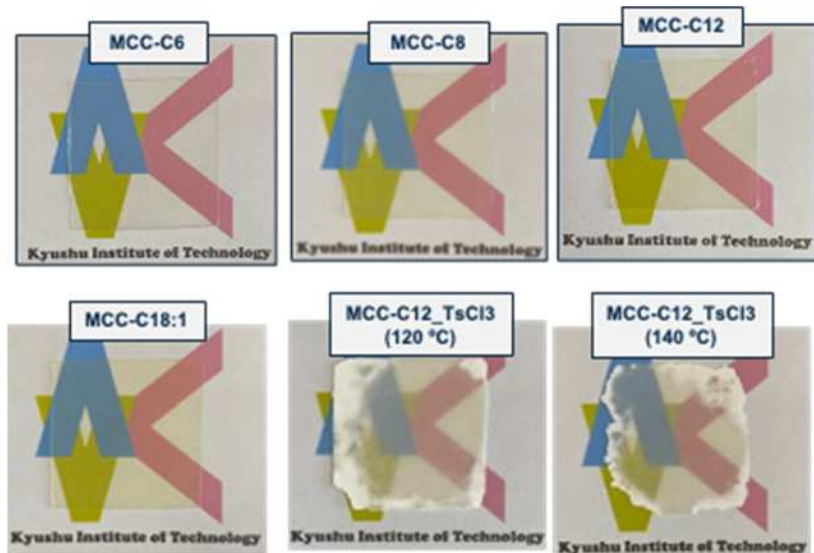


Sisal
(サイザル麻由来セルロース)



BW
(竹由来セルロース)

Stress-Strain curve

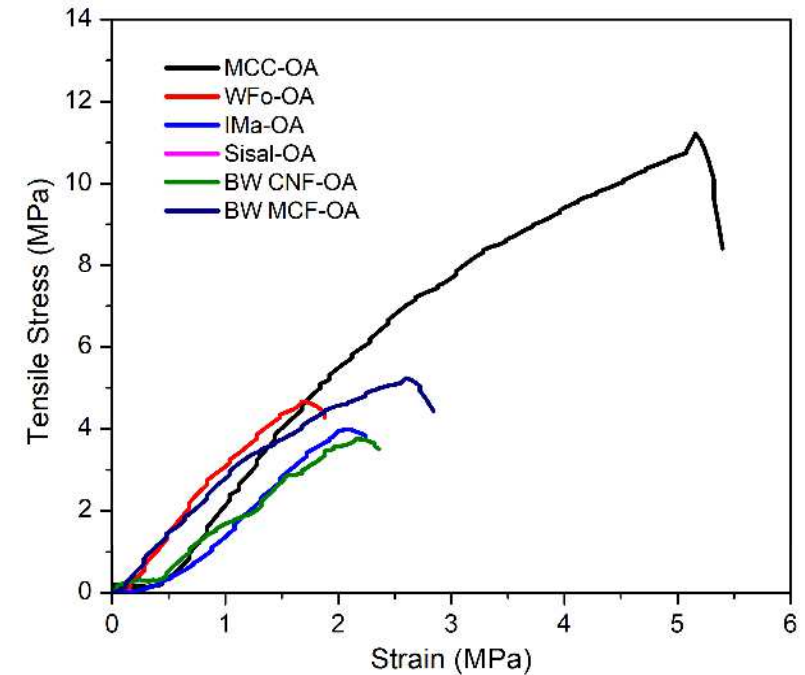


✓ 120°C、10 MPaでホットプレスによりフィルムを調整した

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young modulus (GPa)	Strain energy (J/m ³)
MCC-C6	13.18±0.30	240.65±13.96	0.58±0.02	23.08±1.04
MCC-C8	6.53±0.11	160.71±8.92	0.68±0.38	7.49±1.33
MCC-C12	6.15±0.12	26.82±0.98	0.43±0.20	1.31±0.07
MCC-C18:1	2.99±0.31	11.57±1.68	0.32±0.09	0.19±0.08

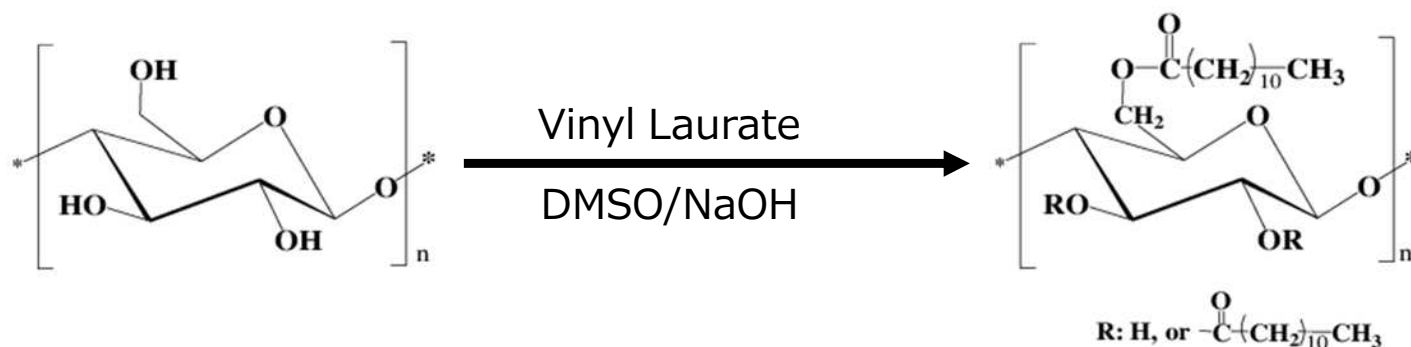


150 °C, 2min

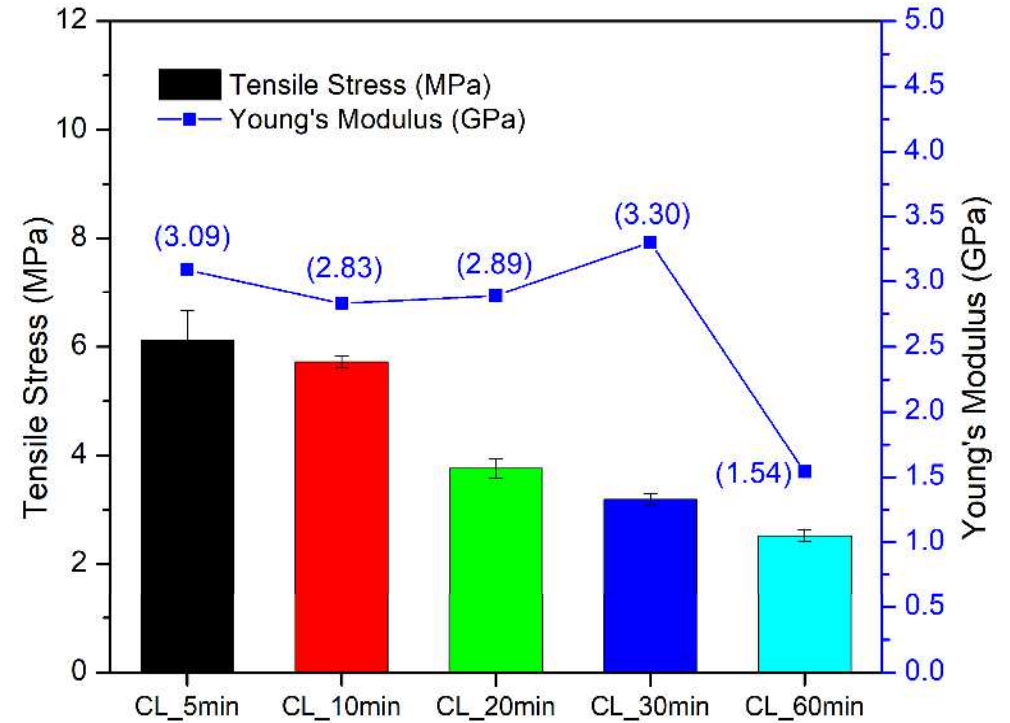
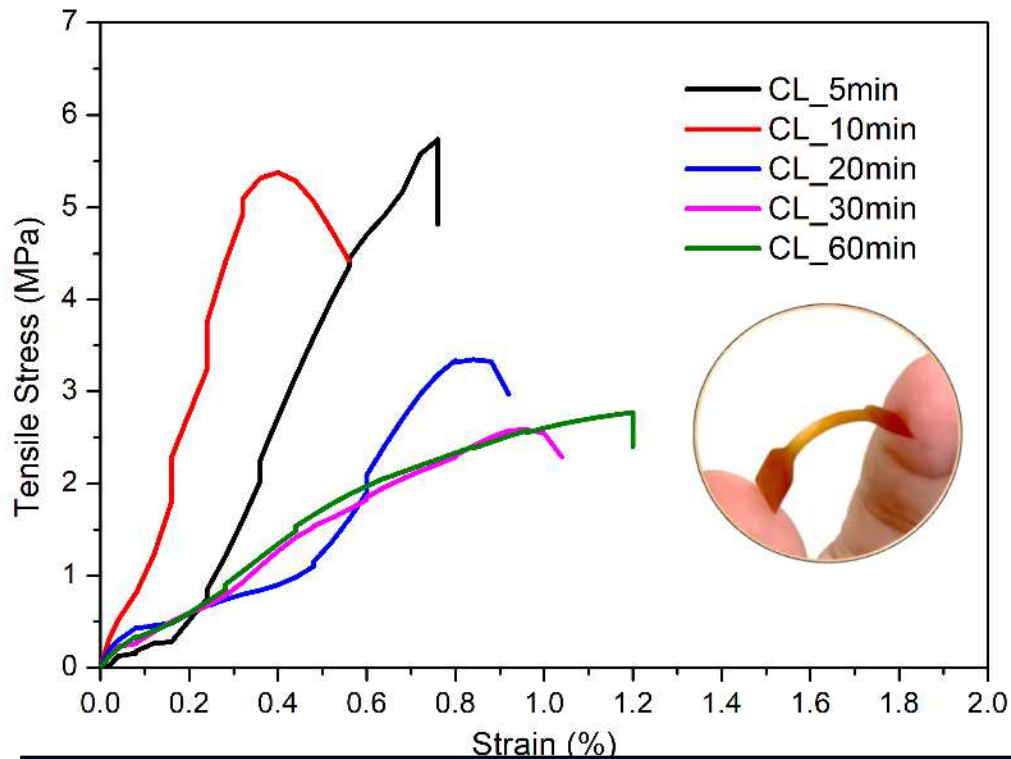


Sample	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (GPa)	Elongation at break (%)	DS
MCC-C18:1	11.09 ± 0.65	0.62 ± 0.09	3.87 ± 0.41	1.44
Wfo-C18:1	4.20 ± 1.79	0.54 ± 0.14	0.81 ± 0.53	1.93
IMa- C18:1	5.87 ± 1.42	0.62 ± 0.19	1.57 ± 1.15	1.93
Sisal-C18:1	4.55 ± 2.16	0.62 ± 0.18	1.24 ± 0.73	1.93
BW CNF-C18:1	4.50 ± 0.99	0.71 ± 0.63	2.97 ± 1.41	2.28
BW-C18:1	5.50 ± 0.11	0.55 ± 0.09	1.01 ± 0.14	1.79

- MCC-C18:1は、最高の引張強度 (11.09 MPa) および破断時伸び (3.87%) を示した。
- 残存しているヒドロキシル基が力に対する耐性を促進している。
- セルロースエステルの熱可塑性は改善されたが、フィルムは依然としてナノサイズのセルロースに対して不均一であることを示唆している。



Sample	MCC (g, mmol)	Vinyl Laurate (g, mmol)	[AGU]:[VL] (mmol:mmo l)	DMSO/NaO H (ml)	Time (min)	Temperatur e (°C)	Yield (g)	DS
Cellulose Laurate_5min (CL_5min)	0.81, 5	6.79, 30	1:6	20/2	5	100	1.72	0.51
Cellulose Laurate_10min (CL_10min)	0.81, 5	6.79, 30	1:6	20/2	10	100	1.74	0.74
Cellulose Laurate_20min (CL_20min)	0.81, 5	6.79, 30	1:6	20/2	20	100	1.88	1.56
Cellulose Laurate_30min (CL_30min)	0.81, 5	6.79, 30	1:6	20/2	30	100	1.79	1.91
Cellulose Laurate_60min (CL_60min)	0.81, 5	6.79, 30	1:6	20/2	60	100	1.91	2.38



Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young modulus (GPa)	DS
CL_5min	6.12±0.55	0.74±0.08	3.09±0.94	0.51
CL_10min	5.72±0.11	0.53±0.02	2.83±1.10	0.74
CL_20min	3.76±0.18	0.80±0.38	2.89±1.31	1.56
CL_30min	3.19±0.10	0.83±0.92	3.30±0.60	1.91
CL_60min	2.52±0.10	1.15±0.78	1.54±0.51	2.38

課題

まだ十分に深掘りできている技術とは言えないため、更なる効率化および反応の応用を進めていく予定である。

企業への期待

抽出物の用途展開や分解物の解明、特にヘミセルロースやリグニンの分解物の活用に興味のある企業との共同研究を希望する。

樹脂材料以外への応用に興味を持っている企業との連携にも期待したい。

産学連携の経歴

土木関連企業、樹脂関連企業、自動車関連メーカー、塗料メーカー、タイヤ関連メーカー、海外化学系企業、JST、JSPS 等

お問い合わせ先

九州工業大学
イノベーション本部 産学イノベーションセンター
知的財産・技術移転担当

藤井 崇男（フジイ タカオ）

e-mail : chizai@jimu.kyutech.ac.jp

tel : 093-884-3499