

リグニンからグリーン樹脂製造を目指した新規バイオマス処理法

村田 隆一

キーワード： バイオリファイナリー、リグニン、高温高压加水分解、フェノール樹脂、二酸化炭素削減

1. 緒言

近年、再生可能資源として食物と非競合の木質、草本系バイオマスの活用が検討されている。しかしバイオマスの主要成分の1つであるリグニンは、フェニルプロパン誘導体を骨格とし三次元的に複雑に結合した化学構造ゆえに特定有用物質への選択的な転換が困難であり、エネルギー回収程度しかおこなわれぬ。低炭素社会での経済的に成立する資源としてバイオマスを普及するには、利用用途の無かったリグニンのフェノール類構造を上手に利用して、付加価値の高い樹脂原料を高い収率で回収することが鍵になる。さて、樹脂原料としては低軟化点と樹脂化反応の活性点を持つことが求められる。そこで本研究では各種バイオマス原料から抽出したリグニンを樹脂原料へ高収率で転換することを目的に、高温高压加水分解による低分子化法を提案した。各反応条件の抽出リグニン成分の分子量分析、樹脂硬化実験をおこない、本法の有効性を検討した。

2. 実験方法

(2-1) リグニン抽出実験（第一処理）

バイオマス原料にはスギ、稲わら、ブナを使用し、粒径を 150 μm 未満に粉砕した。回分反応器に原料 2.0 g を投入し、混合溶媒（水+Acetone (1:1)）を 18 g 加え、原料濃度を 10% に調製した。容器の攪拌後、220 $^{\circ}\text{C}$ の油浴で 1 h 反応させた。反応後、冷却し、吸引ろ過で固液分離をおこなった。得られた反応物を固体残渣、アセトン可溶分（試料名：1actn_soluble）、水可溶分に分離し、元素分析をおこなった。

(2-2) 高温高压加水分解実験（第二処理）

第一処理後に回収したろ液を混合溶媒（水+Acetone (4:6)）で 20 mL \cdot (g-biomass) $^{-1}$ の濃度に希釈し、300 $^{\circ}\text{C}$ 、20 MPa の流通式反応器で 8.3 min 反応させたのち、アセトン可溶分（試料名：2actn_soluble）、水可溶分に分離し、分子量分布と軟化点を測定した。

(2-3) 熱硬化性樹脂の作製

2-1,2 で得られたアセトン可溶分にヘキサミン硬化剤を 10 phr 添加した。またそれらの試料の硬化反応に伴う吸発熱挙動を DSC 測定から評価した。

(2-4) CO₂ 排出量の計算

LCA ソフト MiLCA を用いてフェノール樹脂現行製造法とリグニン樹脂製造の CO₂ 排出量を計算した。

3. 実験結果、及び考察

各原料の第一処理アセトン可溶分の元素分析結果（表-1）から、全ての原料において、リグニン成分が第一処理によりアセトン可溶分として抽出できることが判った。続いて第二処理後アセトン可溶分は第一処理後と比べ、低分子化されているとわかった。

表-1 アセトン可溶分の元素分析結果

Sample	C	H	N	O
Cedar_1actn_soluble	68.0	5.24	0.33	26.5
Rice straw_1actn_soluble	67.6	5.89	0.61	25.9
Beech_1actn_soluble	65.8	5.40	0.18	28.6
Organosolv Lignin	68.0	5.80	0.00	26.2
Cellulose	44.4	6.22	0.00	49.3

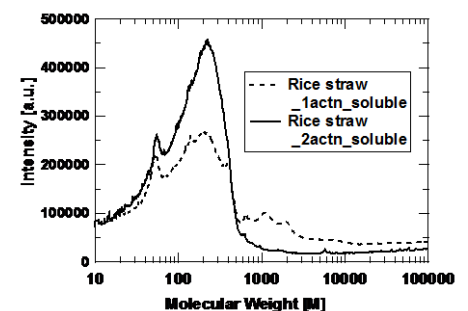


図-1 稲わらの各アセトン可溶分の分子量分布

（図-1）。このように作成した各原料を樹脂化したところ、全ての原料で軟化点を低下できること、硬化反応の発熱量（表-2）にも表れているように、均一に樹脂が製造できることを確認した。以上のリグニン樹脂新製法による CO₂ 排出量を算出した結果、表-3 に示すように、本提案法によって化石資源由来のフェノール樹脂製造法と比べ大幅に排出量を削減できることが示された。

表-2 硬化反応に伴う DSC 測定結果

Sample + Hexamine (10 phr)	Peak temp. in DSC curve [$^{\circ}\text{C}$]	Calorific value [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]
Cedar_1actn_soluble	154.6	37.6
Cedar_2actn_soluble	161.9	76.5

表-3 CO₂ 排出量削減効果予測

Phenolic resin (conventional method)	All	From mining resources to producing raw materials			Process of producing resin	Combustion
		Hexamine	Phenol	Formaldehyde		
CO ₂ (originating from fossil fuel) kg \cdot (kg-Resin) $^{-1}$	6.672	0.325	2.050	0.139	0.736	3.422
Lignin resin (new method)	All	From mining resources to producing raw materials			Process of producing resin	Combustion
		Hexamine	Lignin	Formaldehyde		
CO ₂ (originating from fossil fuel) kg \cdot (kg-Resin) $^{-1}$	2.149	0.345	0.708	0.000	0.736	0.360

4. 結言

220 $^{\circ}\text{C}$ アセトン水処理抽出/高温高压加水分解 (300 $^{\circ}\text{C}$ 、20 MPa) というリグニン樹脂原料製造法を確立し、100% リグニンからフェノール代替樹脂を製造する方法を開発した。これによって、従来の樹脂から大幅に CO₂ 発生量を削減できるグリーン樹脂を製造できるとともに、バイオマスの利用を促進できることが示唆された。