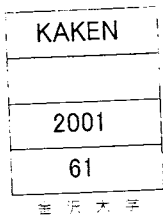


Construction of functional oligosaccharide production system from biomass using various enzyme and physical treatment

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-12-14 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Hayashi, Yoshishige メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00049352

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.





バイオマス資化性酵素を用いた機能性オリゴ糖生産プロセス

(課題番号 12650765)

平成 12 年度～平成 13 年度科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))研究成果報告書

平成 14 年 3 月

研究代表者 林 良 茂

(金沢大学工学部物質化学工学科)

金沢大学附属図書館



8011-05303-5

KAKEN
2001
61

バイオマス資化性酵素を用いた機能性オリゴ糖生産プロセス

(課題番号 12650765)

平成 12 年度～平成 13 年度科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))研究成果報告書

平成 14 年 3 月

研究代表者 林 良 茂

(金沢大学工学部物質化学工学科)

著 者 寄 贈

はしがき

この報告書は、平成 12 年度および平成 13 年度文部省（現文部科学省）科学
研究費補助金：基盤研究(C)(2)（課題番号 12650765）により、「バイオマス資化
性酵素を用いた機能性オリゴ糖生産プロセス」を行った成果をまとめたもので
ある。なお、本研究課題の組織、研究経費および現在に至るまでの研究発表は
以下の通りである。

研究組織

研究代表者：	林 良茂	（金沢大学工学部物質化学工学科 教授）
研究分担者：	清水宣明	（金沢大学工学部物質化学工学科 教授）
研究分担者：	川西琢也	（金沢大学工学部物質化学工学科 助教授）
研究分担者：	荻野千秋	（金沢大学工学部物質化学工学科 助手）

交付決定額（配分額）

	直接経費	
平成 12 年度：	2 4 0 0	千円
平成 13 年度：	1 1 0 0	千円
計：	3 5 0 0	千円

研究発表（学会誌等）

無し

研究発表（学会発表等）

- (1) 春日貴史、林良茂、清水宣明、川西琢也、荻野千秋：産業廃棄物である
おがくずからの生分解性成形発泡体の創製

第 1 章 研究背景

1-1. ゼロエミッション

18 世紀後半の産業革命から 20 世紀に至る数百年、人類は近代科学技術の発展を背景に、物的豊かさを徹底的に追及してきた。この物的豊かさを追求するための究極の経済システムこそ「大量生産、大量消費、大量廃棄」による一方通行型経済システムに他ならなかった。この経済システムは、人々に物的豊かさをもたらした半面、地球環境を極端に破壊し、天然資源を枯渇させる原因となった。そのため、現在では地球環境への関心の高まりと共に、様々な環境問題が議論されるようになってきた。そして、工業化に伴うエネルギー大量消費型の生活様式、特に化石資源を大量に消費し、森林の伐採、荒廃が進んでいるという問題が意識され、ゼロエミッションという概念が生まれてきた。ゼロエミッションとは、1994 年に国連大学が提唱した理念であり、文字通りに訳せば「廃棄物ゼロ」という意味であるが、実際には廃棄物を出さない経済社会、地域社会、企業活動などを表すより広い意味のキーワードである。単に廃棄物をゼロにするということだけではなく、ものを大切に使う、製品を作る場合には長持ちする製品を作る、使い終わった製品はリサイクルさせて何度も使うなど、有限な地球を前提とした新しい時代の文明創造を目指す言葉である。

本研究ではゼロエミッションの概念に基づき、廃棄木材の有効利用を目指し、おがくず、かんなくず等の産業廃棄物からの生分解性発泡体の成型、木材の主成分であるセルロースの糖類への変換という二つの方向からアプローチする。

1-2. バイオマス資源の現状

再生可能な資源として、バイオマスが注目を集めている。地球表面（バイオマスフェア）では緑色植物により太陽光をエネルギー源として CO_2 と水から有機物と酸素が生産され、 CO_2 固定、有機物生産が非常に効率よく行われている。その主体として、陸上の森林資源、海洋での珊瑚礁及びスピルリナなどの微細藻類があげられるが、太陽光エネルギーそれ自体も含めて、それらを燃料や有機材料に効率よく変換する技術が開発されれば、いわゆる物質循環系の技術開発ということになり、一つの理想的問題解決となる。

その原料としての木材、及び木材中に約 50% 存在するセルロースを考えた場合、その生産の場である森林のおかれている状況について考慮する必要がある。実際に、毎年 1700 万 ha（日本の国土面積の約半分）の森林が消失しており、森林の保全、再生

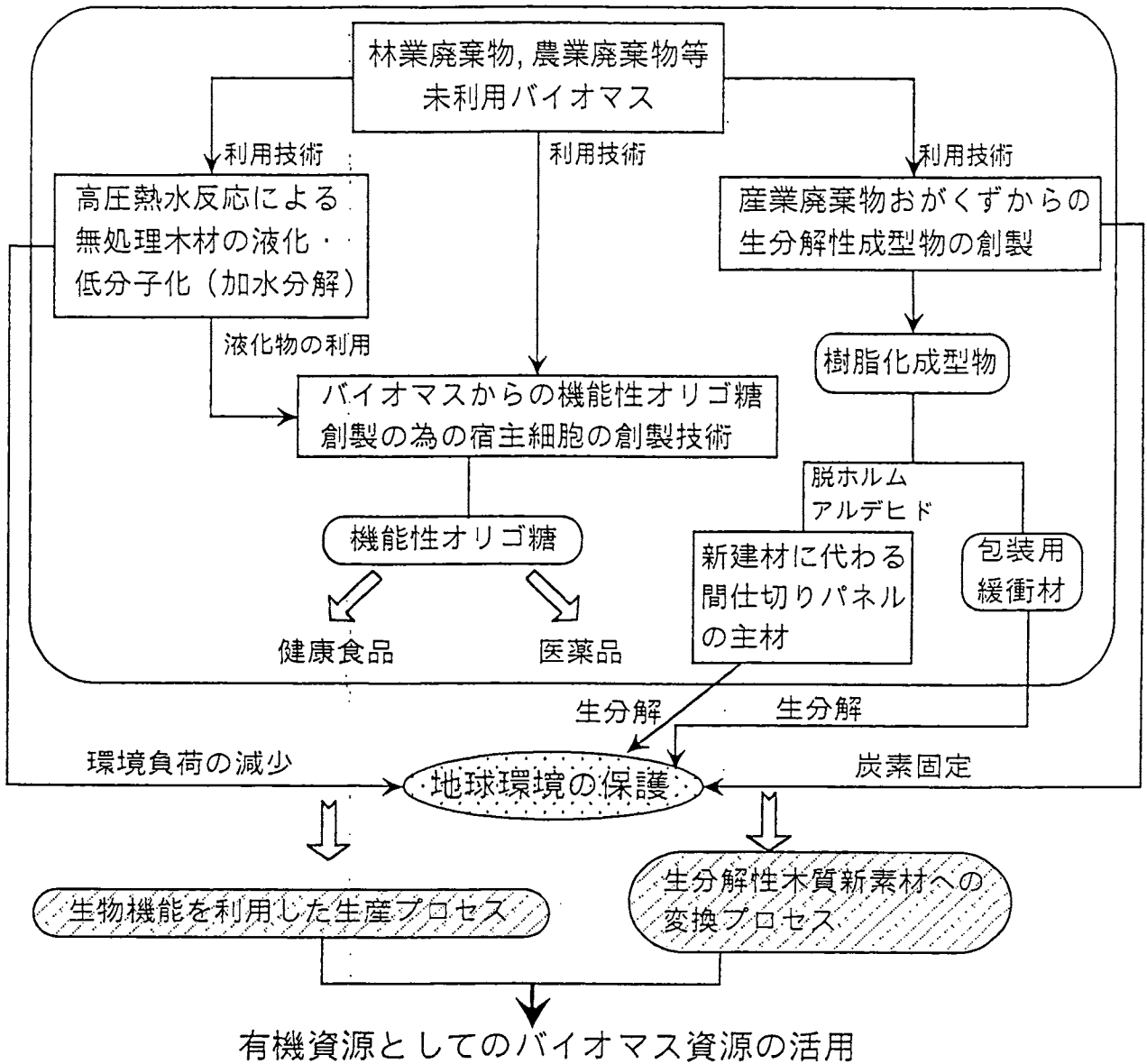
を図らなければならないといわれている。しかし、その一方で使用されずに廃棄されている木材が大量に存在しているのも事実である。林地で捨てられている残廃材、木材工場やパルプ工場から出るおがくずや樹皮、その他の廃材などである。それらの量は、我が国の場合、年間 2700 万 m³ にも達し、日本人が 1 年間に消費する木材量の約 4 分の 1 にも相当するといわれている。世界的に見てもこの種の未利用バイオマスの例は多く、その量は膨大なものとなる。こういった残廃材が放置、焼却によって廃棄されている現状に目を向けると、これらの未利用バイオマスを有機材料へ変換するための技術開発はゼロエミッション構築の前に必要不可欠となる。

1-3.研究の目的

未利用バイオマスを資源として用いた、ゼロエミッションの概念図を Fig.1-1 に示す。本研究では、未利用バイオマスの利用技術として、産業廃棄物である、おがくず、かんなくずを原料とした発泡成型物の創製と、高圧熱水反応による木材の主成分(セルロース)の低分子化に関する技術開発のための基礎的研究を行う。

産業廃棄物として処理されている未利用バイオマスからの発泡体の成型は、石油化学製品と違い生分解性が期待でき、環境負荷の軽減につながり、また炭素固定の面から見ても有用な方法として期待できる。また高圧熱水による木材の低分子化はバイオマス資源を生物機能を利用した生産プロセスを構築するための基礎技術として期待できる。高圧熱水を用いたセルロースからの糖類への変換は、その前処理として重要な課題である。

ゼロエミッション
 [省資源・省エネルギー・リサイクル]



環境調和型循環産業システムの変革を目指して

Fig.1-1 Conceptual diagram of Zero Emission Recycle Initiative.

第2章 発泡体の成形

2-1 ポリウレタン

ポリウレタンはウレタン結合を含むポリマーの総称であり、今日ではフォーム、プラスチック、弾性繊維、エラストマー、合成皮革、塗料、接着剤、医用材料として多方面に使用され、重要な高分子材料のひとつとなっている。このように多方面で利用される理由は、ポリウレタンの構造及び物性を出発原料であるポリオール、イソシアネート及び架橋剤あるいは鎖延長剤の構造と配合比を種々変化させることにより比較的容易にかつ広範囲に規制できるためである。

2-2 木材を用いた発泡体

おがくず（リグノセルロース物質）より発泡体を製造する技術については、化学修飾木材を有機溶媒に溶解し発泡する方法、水酸基の一部もしくは全部にアセチル基などの置換基を導入した化学修飾木材を、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱可塑性合成高分子と混練して発泡体を作ることが報告されている。しかしこの場合にはリグノセルロースをあらかじめ化学的に修飾することが必要であり、製造コストも高くつくという問題点を含んでおり、改良の余地が残されている。

次に、リグノセルロース物質を無水マレイン酸などの存在下で、200～300℃の高温高圧下で有機溶媒に溶解して発泡体を得る方法や、リグノセルロース物質を高分子化可能な活性基を有する有機化合物に200～300℃の高温高圧下で液化し、さらに発泡適性向上のために、木材溶液中の水酸基に置換基を導入して発泡する方法が報告されている。これらの方法は前処理としての化学修飾が必要ではなく、1歩前進した方法である。しかし、いずれの方法も液化する際に高温高圧が必要であり、さらに発泡度合いを向上させるために後処理や配合上の問題があり、工業化するためには設備、作業性、コストなどを含めて未だ十分とは言えない。

2-3 本研究で用いた木材の液化方法

木材の液化に関して炭酸ナトリウムや水素を触媒として用い、高温高圧下で液化する方法(Piroska Szabo et al.,1998)(Ricardo Badilla-Ohlbaum et al.,1986)や高温高圧処理により液化する方法(D.Beckman et al.,1983)など様々な方法が研究されてきたが、工業化、実用化という面で非常に難しいと思われる。

そこで、本研究では、ポリカプロラクトンポリオール（以下PCL）がポリスチレン、

ポリエチレンに比べ生分解されやすいことに注目し、おがくずを PCL の存在下、酸触媒を添加し、150°C という比較的低温かつ常圧下で加熱するという方法で木材を液化し発泡体を成形する。

本研究で用いた液化方法では、産業廃棄物として捨てられているおがくずを比較的低温でしかも常圧下で液化でき、得られた液化物はポリオールの水酸基を複数個含むという点で反応性の高い化合物であり、特にイソシアネートとの反応が容易であることによりウレタン発泡に最適であり、従来のウレタン発泡方法の適用により各種性能を有する発泡体を成形する可能性を有する。この場合の発泡剤は水となる。

2-4 発泡体成形方法

実験工程図を Fig.2-1 に示す。

- (1) おがくず乾燥物を、予めその全量に対し 3 重量%量の硫酸を均一に混合した PCL300g と共に還流コンデンサーを備えた 500ml 容なす型フラスコに投入し、150°C の湯浴中に静置し、120 分間攪拌下に反応させた。この反応により液化物が得られる。おがくず量は 40g, 60g, 80g, とした。
- (2) 次に先ほどの液化物 30g を 200ml ビーカーにとり、中和剤として 48%NaOH 0.6g, 触媒としてトリエチレンジアミン 0.3g, 整泡剤としてシリコンオイル 0.6g をそれぞれ加え混合した後、多価イソシアネート化合物 30g 加えて 7200rpm で 10 秒間攪拌混合し、発泡させた。
- (3) 得られた発泡体を圧縮し、圧縮強度を測定することにより、発泡体の評価方法とした。また、走査型顕微鏡を用いて発泡体の断面の写真を撮り内部の状態を調べた。

2-5 発泡成型物

得られた発泡成型物の断面の写真を Fig.2-2 に示す。断面を観察すると、適度に空気を含んで発泡していることがわかる。Fig.2-3 は PCL300g に対しおがくず 60g を溶解し発泡させたものを走査型電子顕微鏡で撮影したものである。発泡する際の温度が 130°C のものと 105°C のものを比較すると、130°C のものには細かい空隙が多く見られ均一に発泡していることがわかる。105°C のものは大きな空隙があり均一に発泡しているとは言い難い。このことから、発泡の際の温度の制御が非常に重要であるといえる。

2-6 発泡成型物の強度

発泡体の強度を評価する指標として圧縮応力を測定した。発泡成型物を 1/6 に圧縮した時の応力を測定した。おがくずの量を 40g, 60g, 80g と変え、発泡の際の温度を変化させた時の圧縮応力を Fig.2-4 に示す。同量の PCL(300g)に対して溶解させるおがくずの量が多いほど応力が大きく、また発泡させる際の温度が高いほど高い応力を示すという傾向が見られる。これは先に示した走査型電子顕微鏡写真で明らかとなった発泡の度合いに起因すると考えられる。

2-7 まとめ

本研究で用いた方法で木材を液化し、生分解性発泡成型物を得ることができた。得られた発泡成型物は強度の面では十分であるといえる。しかし、可燃性のものであり断熱材として用いるには不十分である。そこで今後、難燃性を持たせる方法(APPENDIX 参照)を検討する必要がある。

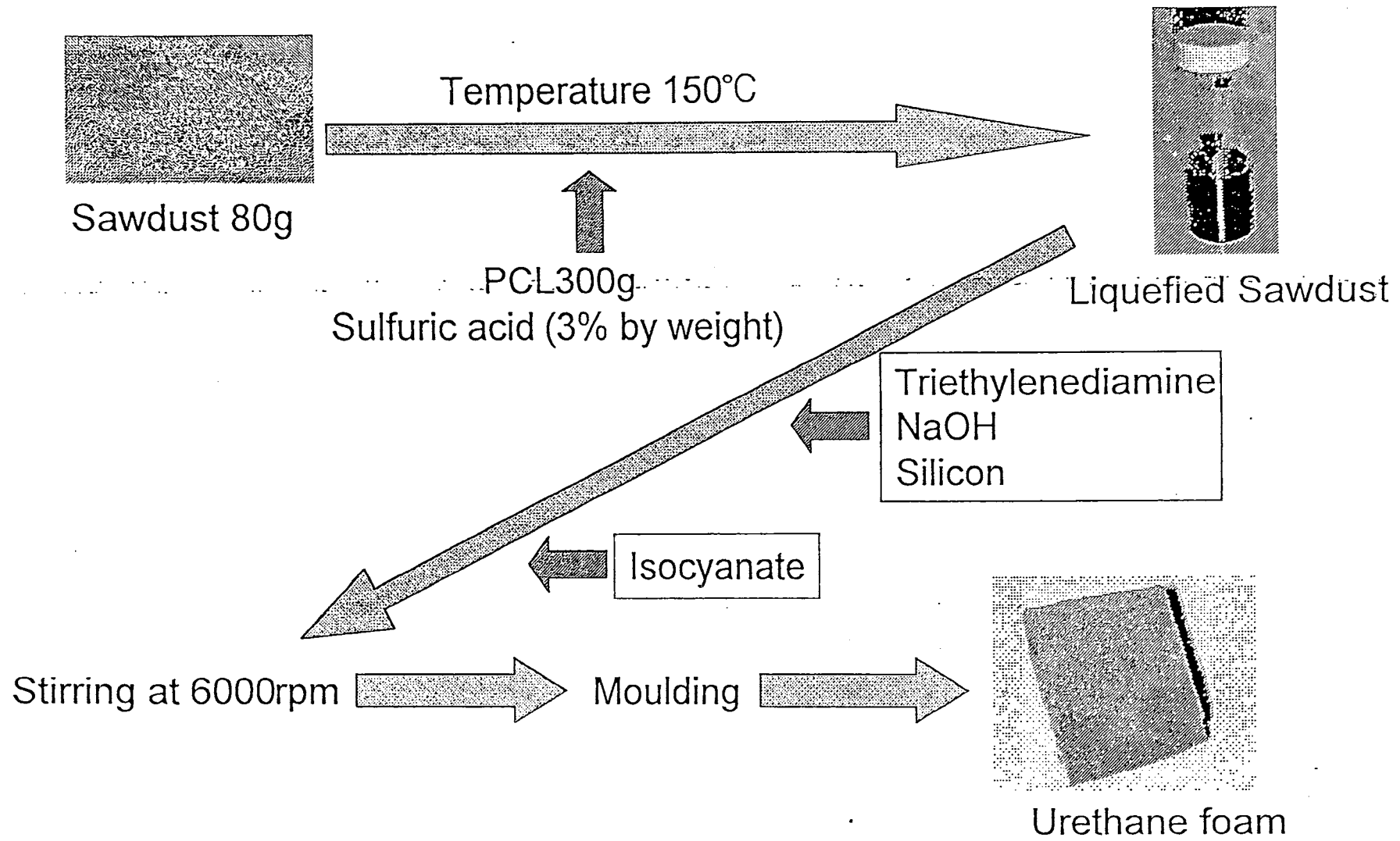
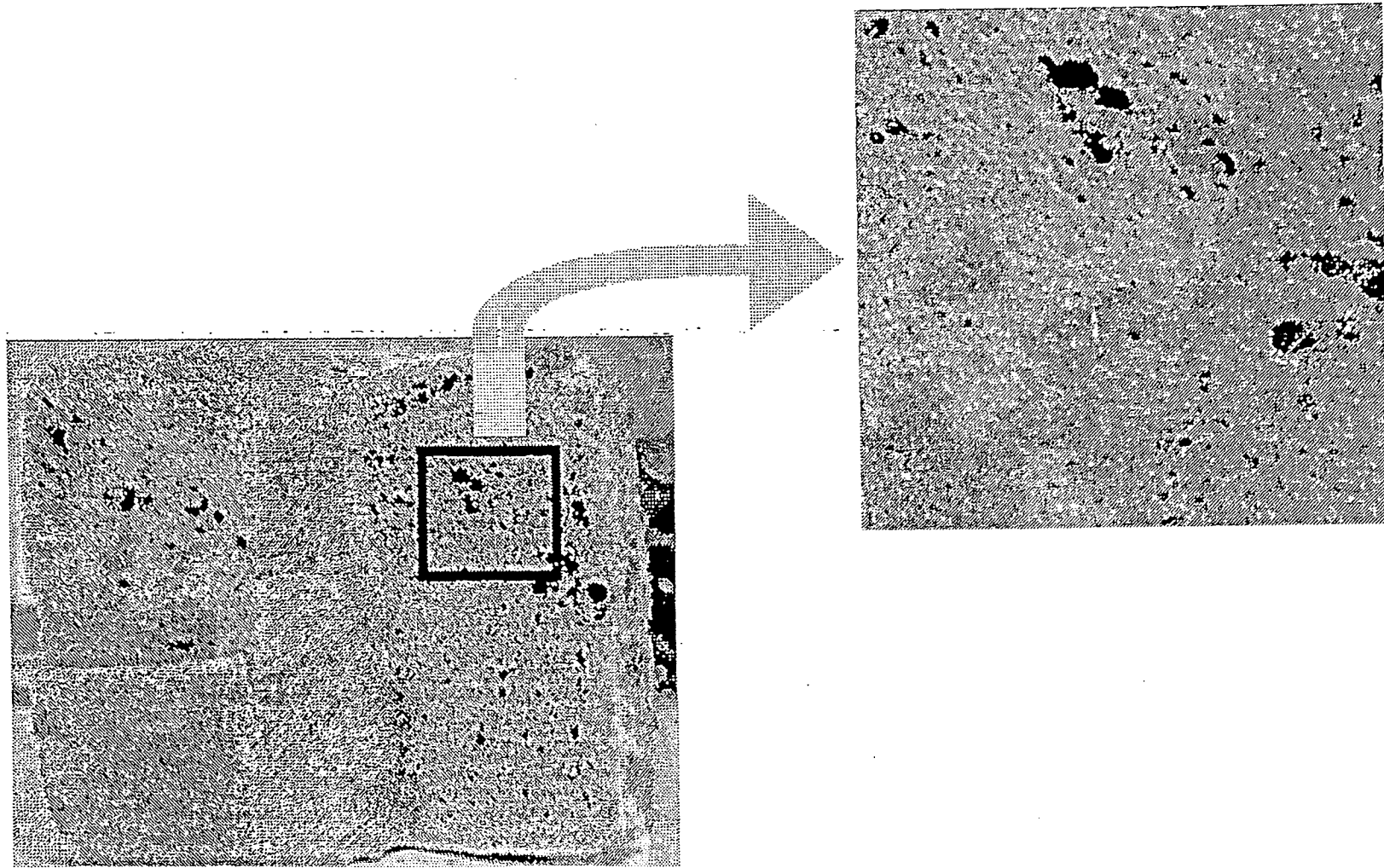
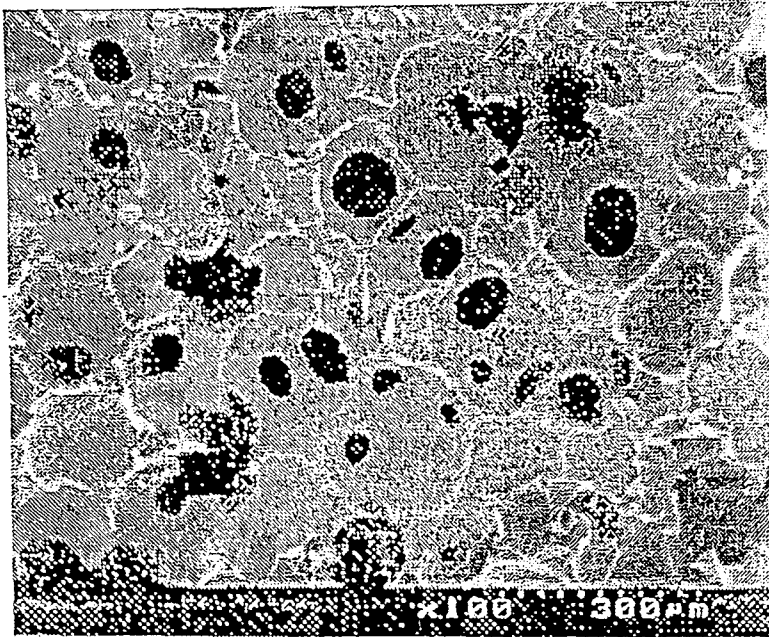


Fig.2-1 Progress of liquefaction.



Urethane foam

Fig2-2. A cross section of our farm.



130°C



105°C

Fig.2-3 Pictures of our farms taken by an electron microscope.

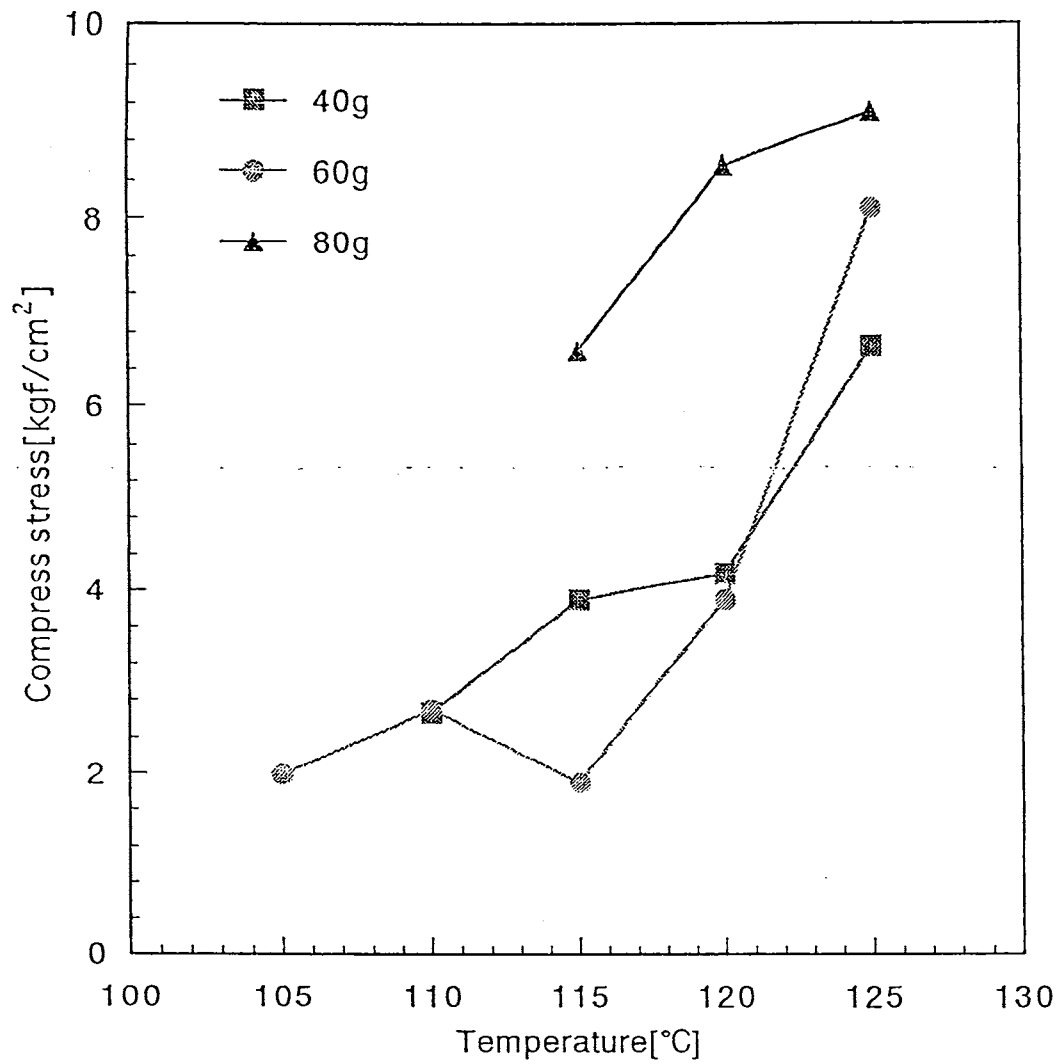


Fig.2-4 Effect of temperature on compress stress.

第3章 高温高压水によるセルロースの分解

3-1. 高温高压水

近年、無毒、しかも安価で入手が容易であり、溶媒としてきわめて魅力的であるということから超臨界水や亜臨界水といった高温高压水が注目を集めている。

3-1-1. 超臨界流体

水を密閉容器に入れ、容器の温度を上昇させると 100°Cでは 1 気圧であるが、それ以上の温度では沸騰せずに圧力が増加していく。374°C近辺では溶液の表面は消失して容器内部は均質の液体とも気体ともつかない状態になる。この状態の水を超臨界水という。臨界温度以上では流体の密度は圧力あるいは温度によって連続的に変化する。すなわち、流体の分子間距離を分子間相互作用が無視できる理想気体の状態から分子間相互作用の顕著な液体状態まで連続的に変化させることが出来る。このような、臨界点を越えた領域、すなわち超臨界流体相での状態変化を種々の物理化学的操作に利用することにより、従来、気相あるいは液相では実現困難であった分子間相互作用の連続した調整が可能となり、それらの現象を支配する種々の物理化学的物性を合目的に制御しうる事が期待できる。

液体は、分子間相互作用に基づく凝集力によって、分子同士は互いに近接距離に束縛されているが、熱運動に基づく拡散力により分子の移動は比較的自由的な状態である。そのため、液体中に多くの異種分子が溶媒分子との分子間相互作用に応じて選択的に溶解する。一方、気体は拡散力が支配的であるために、凝集力の束縛を逃れ、分子は自由的な空間位置を占める。このような気体中での異種分子の存在はそれ自身の拡散力に基づくもので、気体はいわゆる溶解能力を有しない。

一方、気体を圧縮し分子同士を接近させて凝集力を発現させようとする、ある温度範囲においては安定な相として液相が出現し、高密度の気体は存在しない。しかし有限な凝集力に対して拡散力は温度に比例して大きくなるために、気相から液相への相変化には高温の限界が存在する。これを気液臨界点と称し、凝集力の大きさに応じた物質固有の値となる。

超臨界流体とはこの臨界温度以上で高密度に圧縮された流体で、拡散力が支配的である点では気体的であるが、凝集力が無視できないという点では液体的で、種々の物質を溶解する。しかも、凝集力の大きさを温度や圧力によって理想気体の状態から液体に匹敵する大きさまで連続的に調整することができる。特に臨界点近傍ではわずか

な圧力、温度変化で凝集力に基づく種々の機能を大幅に調整することが可能な溶媒と見なせる。水の臨界点を Fig.3-1 に示す。

3-1-2.超臨界流体の利用

水に限らず超臨界流体は様々な分野で注目を集めている。例えば超臨界二酸化炭素や超臨界メタノールである。超臨界二酸化炭素を用いたバラの種からのオイルの抽出(E.Reverchon et al.,2000)やアロマティックハーブのエキスの抽出(Gaspar F et al.,2000)、また超臨界メタノールを用いて菜種油からの燃料の生産(S.Saka et al.,2001)や、脂肪酸のメチルエステル化(Shiro saka et al.,2001)、フェノール樹脂のリサイクル(Jun-ichi Ozaki et al.,2000)などの研究がなされている。また Maciej radosz らによる超臨界プロパン中でのポリマーの相変化(Maciej Radosz et al.,2000)の研究報告もあり、水以外にも超臨界流体の特性を利用した研究が盛んに行われている。

3-1-3.超臨界水の利用

近年、難分解性有機物質の分解、無機化を目的とした技術として超臨界水のような高温高圧の水を用いた処理が注目を集めている。(Oe et al.,2000)(Hatakeda et al.,1999)(Saka et al.,1997).臨界点(374°C,22MPa)以上の状態にある超臨界水は、低極性有機化合物や酸化剤となる酸素とよく混合することに加え、水自身が高い反応性を示すことから、有機化学物質の酸化、無機化に適している。また温度が高く熱分解的な反応が起きやすいことを利用したポリエチレンや加硫ゴムなどプラスチック系高分子の油化に関する研究(Osora et al.,2000)(Tennoh et al.,1999)も盛んに行われている。

3-1-4.亜臨界水

臨界点以下の状態にある亜臨界水はイオン積が高く水自身が酸触媒的な効果を持つため、加水分解の反応場または有機合成の反応場として利用できることが知られている。(Ikushima et al.,1999)(Sato et al.,1998)(An et al.,1997)古くから水熱化学の分野では、この亜臨界水の利用した無機化合物の合成や有機物質の反応について研究が行われており、塩素系化合物の加水分解、脱塩素化に関する詳細な報告(Yamasaki et al.,1997)がなされている。本研究においてセルロースに対して高温高圧水を適用した場合、超臨界条件下では分解によって低分子化が可能と考えられる。しかし、高温高圧水を反応溶媒として、セルロースから工業的に有用である化合物を生成するような資源化技術としての可能性を検討するためには、亜臨界水のような条件が適していると考えられる。(Sato et al.,2001)

3-2. セルロース

セルロースは燃料、用材、紙（約 1.5 億トン/年）、綿織物（約 1300 万トン/年）、レーヨン、フィルム、コーティング材料など、多くの形態をとって利用されている。セルロースは D-グルコースが β -1,4-グルコシド結合した鎖状高分子で地球上に存在する有機物のうちでは最も豊富に存在する天然高分子であり、毎年数十億トンが光合成によって生産されている。セルロースは高等植物の細胞膜を構成する主成分であり、木材のセルロース含有量は 40~50% で、ほかに 20~30% のリグニン及び 10~30% のヘミセルロースと緊密に会合している。

3-2-1. 木材繊維

木材を構成する細胞のうち、針葉樹では仮道管、広葉樹では木繊維が大部分を占める。従来、仮道管は細胞壁の物理的構造を知るためによく研究されているので仮道管を例として述べる。

この繊維細胞は Fig.3-2、に示すように 1 次壁と二次壁から成り、さらに二次壁は外層 (S_1)、中層 (S_2) 及び内層 (S_3) に区分される。各層のうちで S_2 層が最も厚い。

木材の主要成分であるセルロース、ヘミセルロース及びリグニンのうち、セルロースは S_2 、 S_3 層に多く、リグニン濃度は中間壁及び一次壁中で高い。

3-2-2. セルロースの化学構造

フランスの A. Payen が最初に (1839 年) セルロースを分離し、これを化学物質と認知して以来、130 年余が経過した。セルロースの化学構造は 1930 年代の初期に確立され、現在に至っている。セルロースの元素組成は C=44.2%、H=6.3%、O=49.5% でその分子式は $(C_6H_{10}O_5)_n$ で示される。構造式は Fig.3-3 に示す。一つの D-グルコース残基が次のグルコース残基の 4 位の炭素原子と β -グルコシド結合した鎖状高分子である。

3-2-3. セルロースの溶解

この 10 年余、非水系セルロース溶剤が数多く見いだされ、活発な研究がなされてきた。それに関して多くの総説が出されている。

例えば、現在までに見いだされた非水系溶剤としては水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、N-メチルモルホリン-N-オキシドなど、セルロースが酸として働く塩基性有機溶剤、メチルアミンのジメチルするオキシド溶液など有機錯体を形成して溶解するもの、及び SO_2 -アミン、 N_2O_4 -DMSO、パラホルムアルデヒド-DMSO 溶液など不安

定なセルロース誘導体を生成して溶解するものがある。それらの中で、N-メチルモルホリン-N-オキシドや N-メチルピペリジン-N-オキシドなど各種アミノオキシドと少量の水とから成る系が特に有効ということである。

他方、特別なセルロース溶剤を用いなくても非結晶性のセルロースは 10%苛性ソーダに溶解することが明らかとなった。この場合、非結晶化度が 92~94%と同等でも、天然セルロースの溶解率は 0.58 で約半量しか溶解しないのに対し、再生セルロースのそれは 1.0 で完溶を示している。この結果は、再生セルロースの方が結晶性が低く、一般的に反応性が高いこと、及びセルロース内の規則的な水素結合の解消がセルロースの溶解性を著しく高めることのあらわれである。

近年、さらに天然セルロースでも爆砕などの適当な処理によって分子内水素結合を破壊すれば、同様に低温でアルカリ水溶液にほとんど 100%溶解することが報告されている。このようにセルロースがアルカリ水溶液に溶解しうるものとなったことから、デンプンとの均一混合が可能となった。その混合溶液から再生することにより得られるセルロース・でんぷん混合物は水やオイルなどの保持能力が個々のものに比べ高くなることが知られ、食品添加物としての利用が拡大してきている。本研究では高温高压水を用いた天然セルロースの液化を検討する。

3-2-4.セルロース分解経路

セルロースの加水分解の研究はいくつか行われている。Harris や Antal Jr らによって報告されている酸触媒を用いた方法(Harris.,1949)(Antal Jr et al.,2992)、CO₂を用いて前処理を施す方法(Yizhou Zheng et al.,1998)、Minowa らによって触媒を使用せずに、高压水を用いて分解する方法(Minowa et al.,1997) (Minowa et al.,1998)などの報告がされている。高温高压処理は触媒を用いないという点で他の方法よりも有用であると考えられる。

Arai ら(Arai et al.,1998)の提唱するセルロースのモデル物質であるセロビオースの超臨界水中での分解経路を Fig.3-4 に示す。セルロースの分解経路もほぼ同様であると考えられる。セルロースの加水分解反応により、グルコース(ブドウ糖)、フルクトース(果糖)といった糖類を得ることができ、さらに熱分解反応が進むとアルデヒドや酸が現れる。

3-3.糖類

糖類は $C_m(H_2O)_n$ で表すことができ、天然物としてあらわれる単糖類では $m=n$ である。最も普通に存在するものは $n=6$ に相当するヘキソース、六炭糖(hexose)であり、分

分子式は $C_6H_{12}O_6$ である。この単糖類は化学構造的に見た場合には、多水酸基性アルデヒドあるいはケトンであり、その分子内にカルボニル基であるアルデヒド-CHO,あるいはケトン-CO-の官能基をもっている。ヘキソースでは前者にはグルコース、後者にはフルクトースがある。グルコース、フルクトースの構造式を Fig.3-5 に示す。

3-3-1. グルコース分解経路

超臨界水、亜臨界水中でのグルコースの分解経路は 1999 年の Adschiri ら(Adschiri et al.,1999)により Fig.3-6 のようであると報告されている。本研究ではセルロースを始点として分解を行うが、セルロースの分解生成物であるグルコースの分解経路はほぼ同様であると考えられる。グルコース、フルクトースの分解によりアルデヒドや酸が生じると予想される。Fig.3-6 中の物質 Glyceraldehyde, Erythrose, Pyruvaldehyde, 1-6,anhydroglucose, Dihydroxyacetone の構造式を Fig.3-7 に示す。

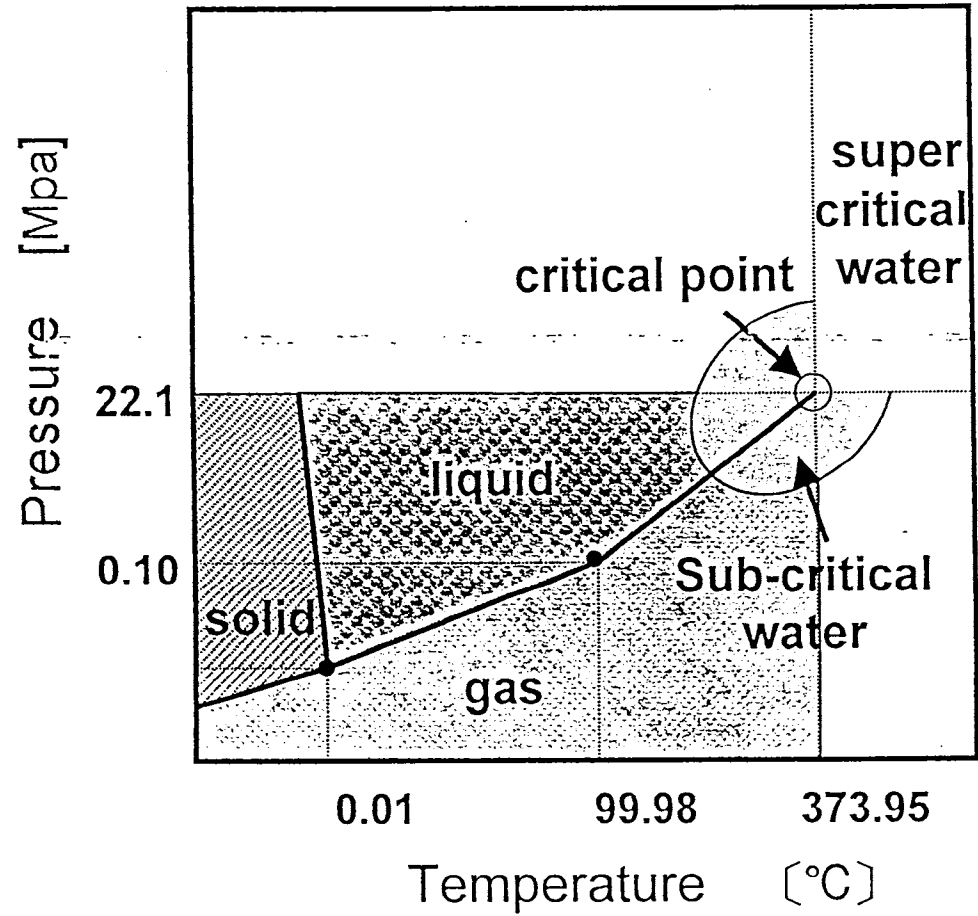


Fig.3-1 Critical point of water.

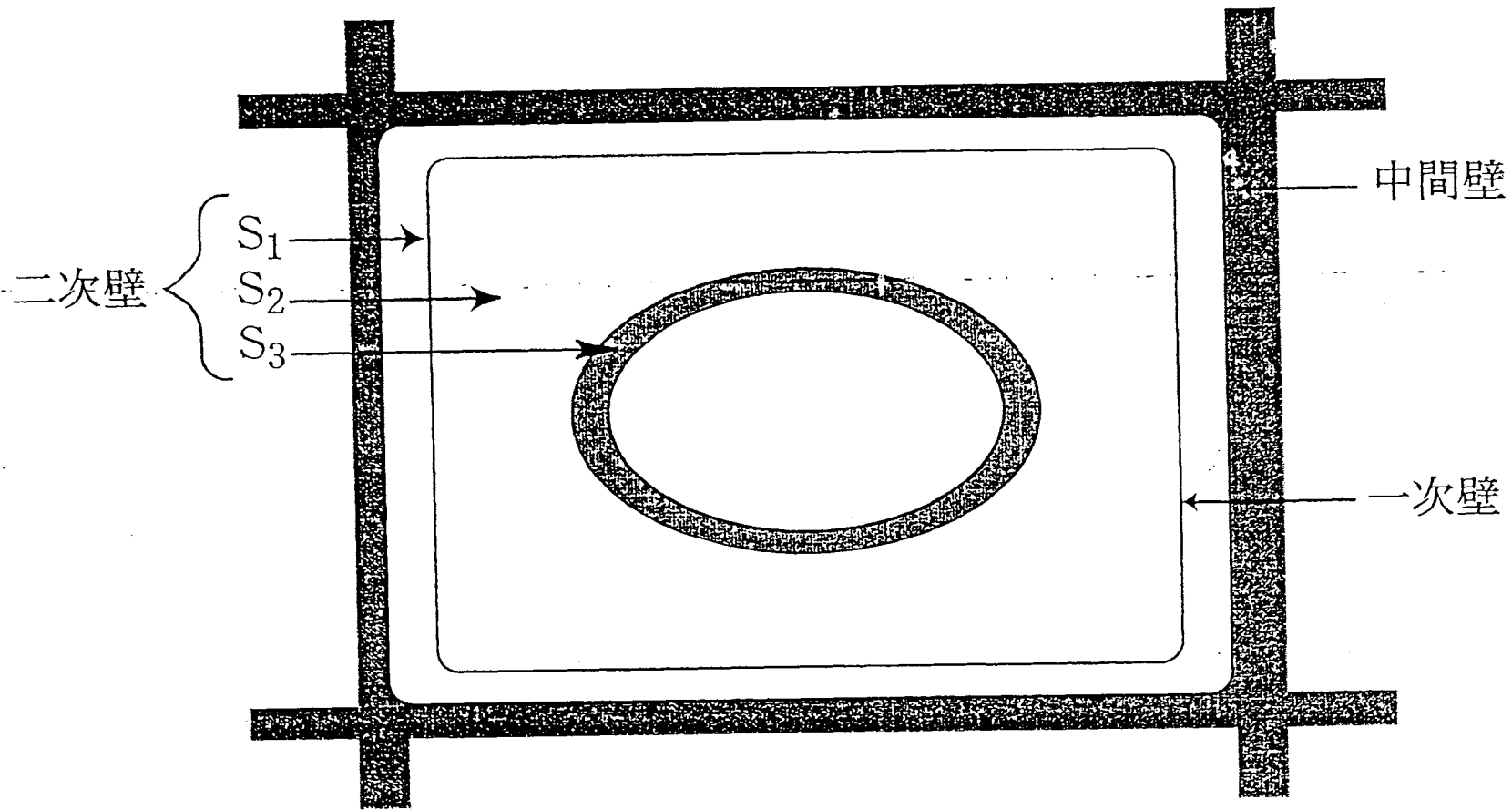


Fig.3-2 Across section of trachea plant.

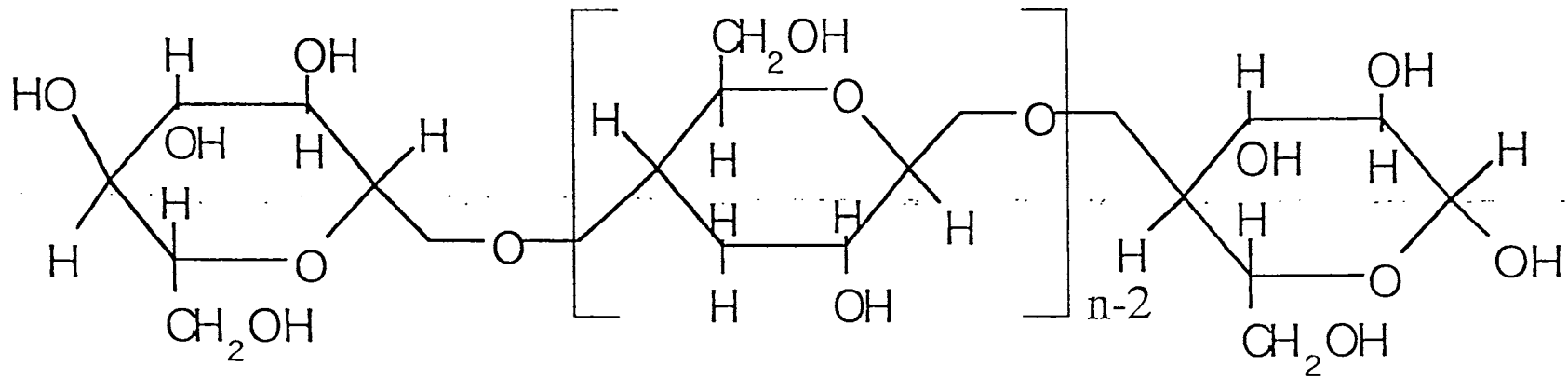


Fig.3-3 Structure of cellulose.

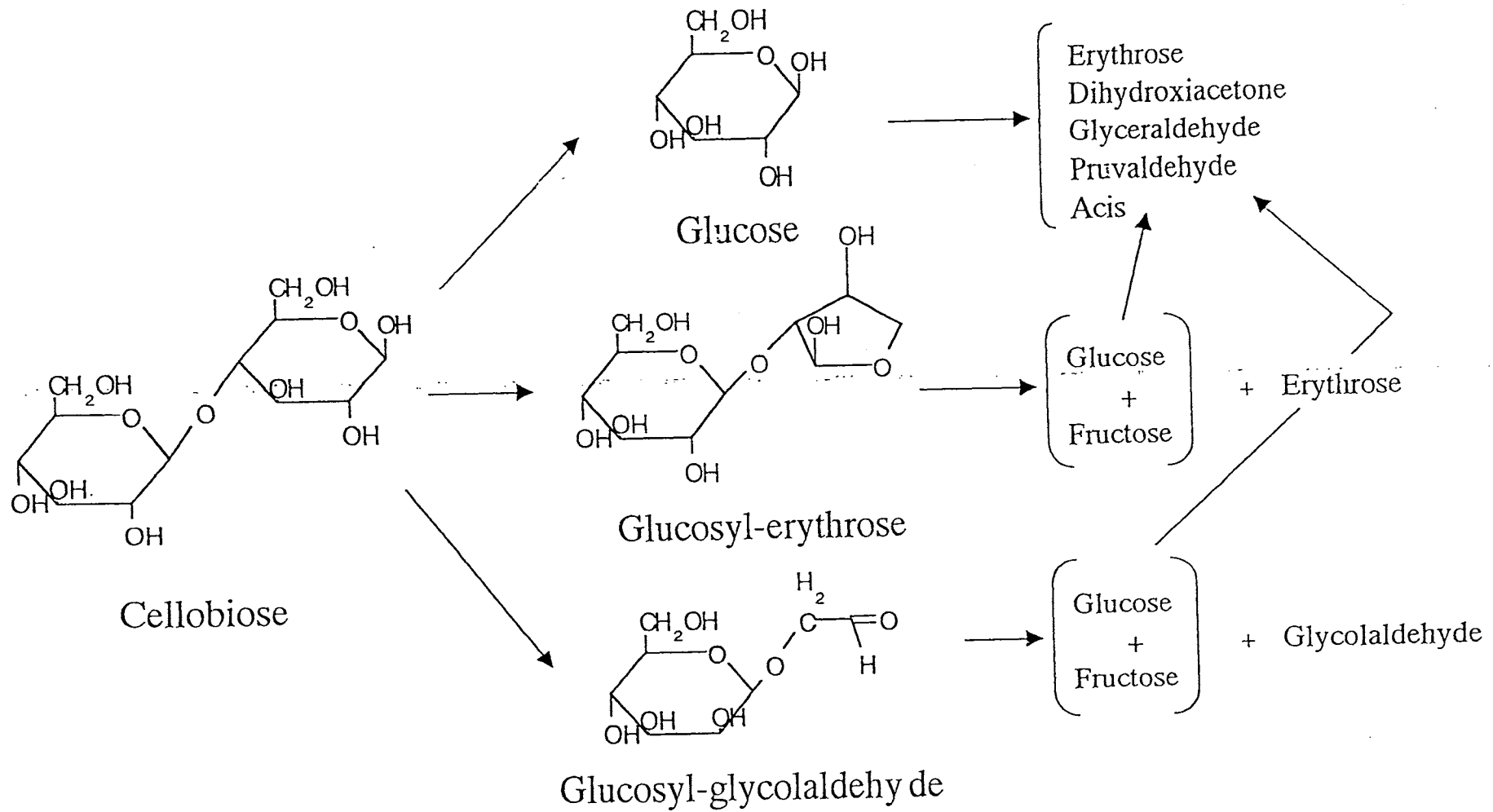
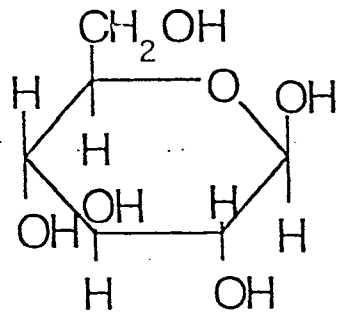
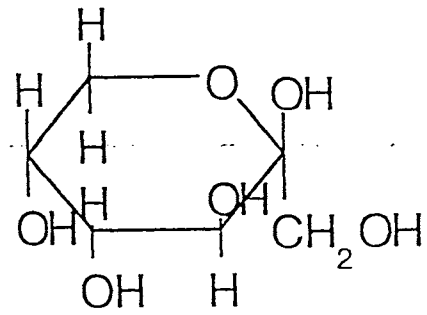


Fig.3-4 Reaction pathway for cellobiose in supercritical water.



glucose



fructose

Fig.3-5 Structures of glucose and fructose.

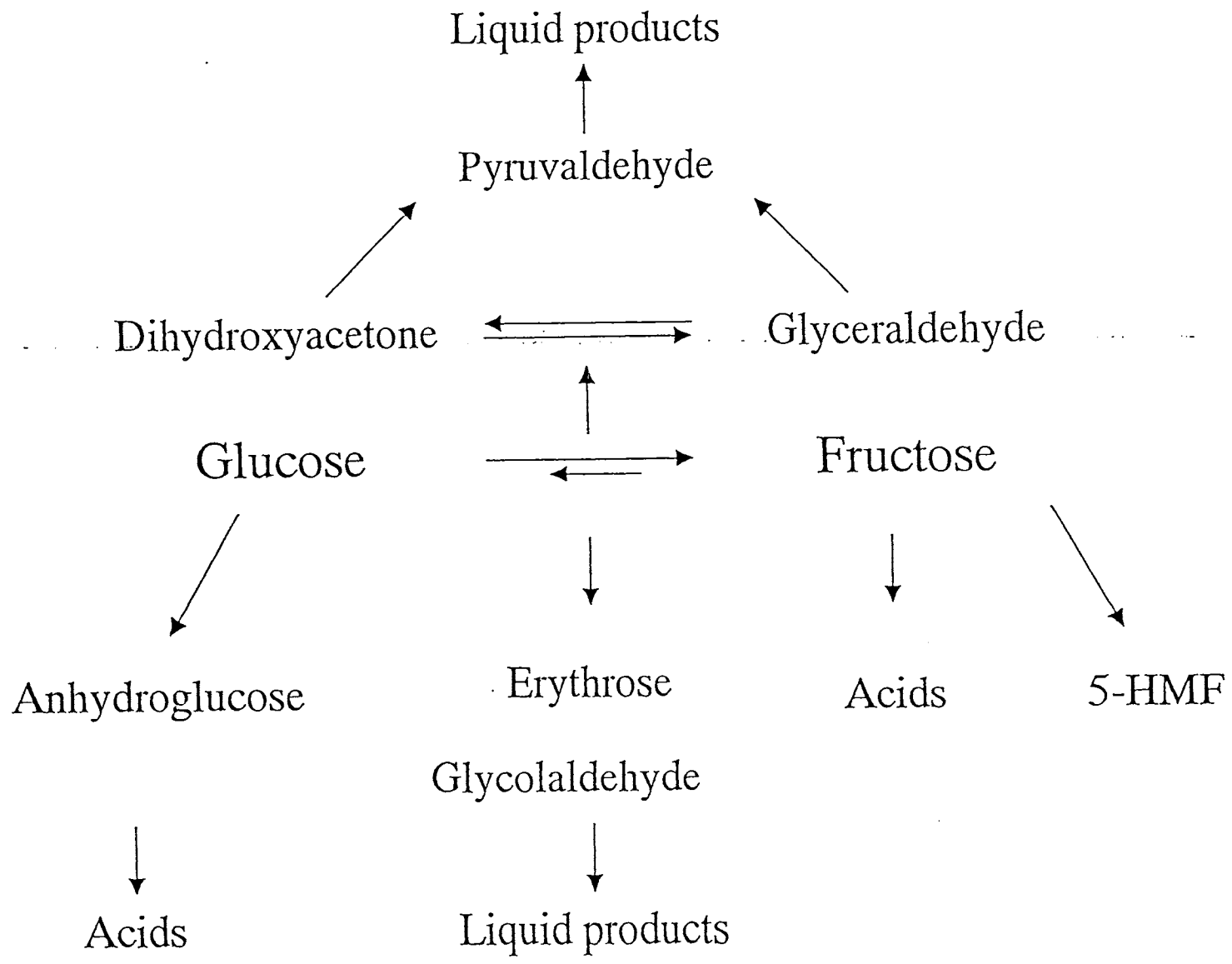
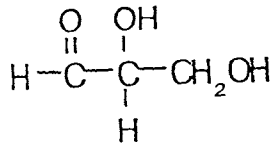
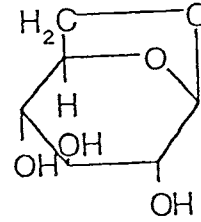


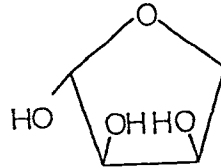
Fig.3-6 Reaction pathway for glucose in supercritical water.



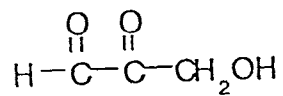
glyceraldehyde



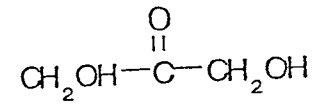
1,6-anhydroglucose



erythrose



pyruvaldehyde



dihydroxyacetone

Fig.3-7 Structure of other products.

第4章 実験方法

4-1. 試料

反応の始点となるセルロースに、セルロース粉末(cellulose powder, nacalai tesque, 平均分子量 100,000 平均重合度 630)を用いた。反応後に生成すると予想される物質として、Glucose (nacalai tesque)、Fructose (nacalai tesque)、Erythrose (nacalai tesque)、1-6 anhydroglucose (Wako)、dihydroxyacetone (Wako)、pyruvaldehyde (Wako) を取り上げ検量線を作製した。

4-2. 実験装置

実験装置の概略図を Fig.4-1 に示す。装置は耐圧硝子株式会社製で反応器、冷却器、気液分離器から成る。反応器には攪拌機があり 500rpm で攪拌することができ、ヒーターは最高 600°Cまで温度を上げることができる。反応器の容積は 130ml であり、最高使用圧力 30MPa、最高使用温度 450°Cまで温度、圧力を上げることが可能である。

内部の温度上昇に伴って反応器内圧力が上昇する。設定温度、圧力で終了後、反応器のバルブを開けることによって反応器中の流体を冷却器を経由で、気液分離器に入れる。そして分離器下部のバルブから液体生成物を、上部のバルブから気体生成物を取り出すことができる。

4-2-1. 反応器内の温度と圧力の関係

本研究で用いた反応器は温度のみを制御できるものである。容積が 130ml であり一定であるので、圧力は温度の上昇に伴って上昇する。蒸留水のみを反応器に入れ温度と圧力の関係を調べた結果を Fig.4-2 に示す。またセルロース 10g と蒸留水を反応器に入れた場合の温度と圧力の関係を Fig.4-3 に示す。200°C以上になると圧力が急激に上昇する。

4-3. 実験方法

容積 130ml の反応器にセルロース 10g(1.0×10^{-4} mol)、超純水 80ml を入れ密閉する。攪拌機によって 500rpm で攪拌し、5 分後に加熱を開始する。(ヒーターの設定温度は反応器の設定温度より 20°C高く設定する。)

加熱中の反応器内温度、圧力を記録し反応器が設定温度に達した時間を 0 として反応保持時間に達するまで、その温度を保ち、その後ヒーターを止める。

反応後、反応器内の生成物を取り出し分析する。

本研究では、反応器が密閉されているため温度の上昇にともなって圧力も上昇する。

4-4. 分析方法

4-4-1. 分解生成物の定量

グルコース、フルクトース、アルデヒドの定量は、液体クロマトグラフィーで行った。Arai らのセルロースの超臨界水中における加水分解の報告(Arai et al.,2000)を参考にし、検出器には RI デテクター、カラムには KS-802(Shodex)を用い、溶離液には脱気した超純水を用いた。カラム温度を 60°Cとし、カラム流量を 0.75ml/min とした。

4-4-1-1. 検量線の作成

標準試料として Glucose,Fructose,Erythrose,1-6-anhydroglucose,Glyceraldehyde,Dihydroxyacetone,Pyruvaldehyde を用いた。これらの標準試料を用いて、それぞれ 10mg/ml,5mg/ml,1mg/ml,500 μ g/ml,100 μ g/ml の濃度別に溶液をつくり、検量線を作成し、生成物中の濃度を算出した。作成した検量線を Fig.4-4~4-10 に示す。Fig4-4 より生成物中のグルコース濃度は次式から求めることができる。

$$y = 2.02E + 06x \quad (1)$$

y: area

x: concentration[mg/ml]

同様に、Fructose は Fig4-5 より

$$y = 1.98E + 06x \quad (2)$$

その他の Erythrose,1-6-anhydroglucose,Glyceraldehyde,Dihydroxyacetone,Pyruvaldehyde について Fig.4-6~4-10 から求めた計算式を Table1 に示す。

Table1 Standard curve of other products

Erythrose	$y = 1.03E + 06x$
1-6,anhydroglucose	$y = 2.04E + 06x$
Glyceraldehyde	$y = 2.31E + 06x$
Dihydroxyacetone	$y = 1.77E + 06x$
Pyruvaldehyde	$y = 1.09E + 06x$

y: area

x: concentration[mg/ml]

これらの式よりそれぞれの濃度を求め、生成物量を算出した。

4-4-2.分子量分布

分解生成物の分子量分布を調べるために液体クロマトグラフィーを用いた。カラムは Shodex の SB-806HQ、溶離液は H₂O を用い、カラム温度 30°C、カラム流量 0.75ml/min とした。

分子量分布を見るための標準試料にはエチレングリコール(Wako)とポリエチレングリコール(Wako)以下 PEG,平均分子量 200,400,600,1000,4000,6000,500000 を使い検量線を作成した。作成した検量線を Fig.4-11 に示す。次式より生成物の分子量を求めることができる。

$$y = 6E + 12e^{-1.6384x} \quad (3)$$

x:retension time[min]

y:molecular weight

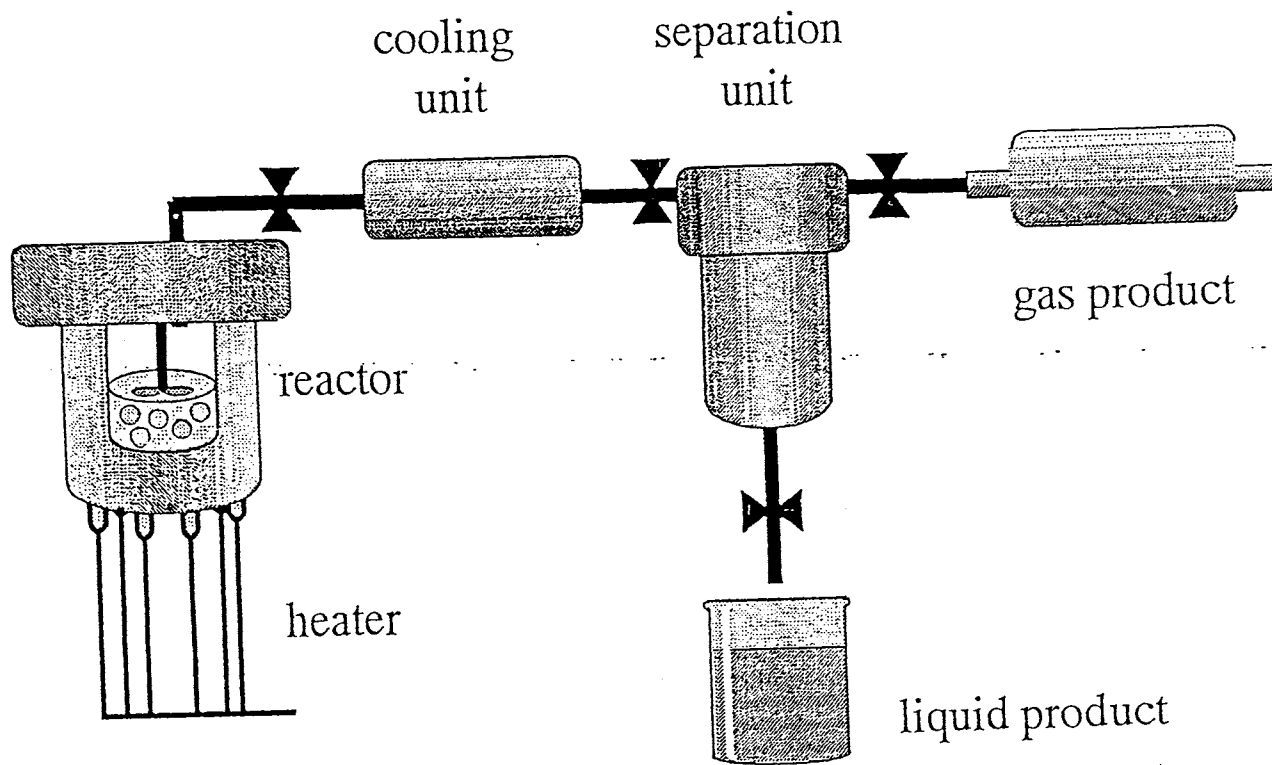


Fig.4-1 Experimental set up.

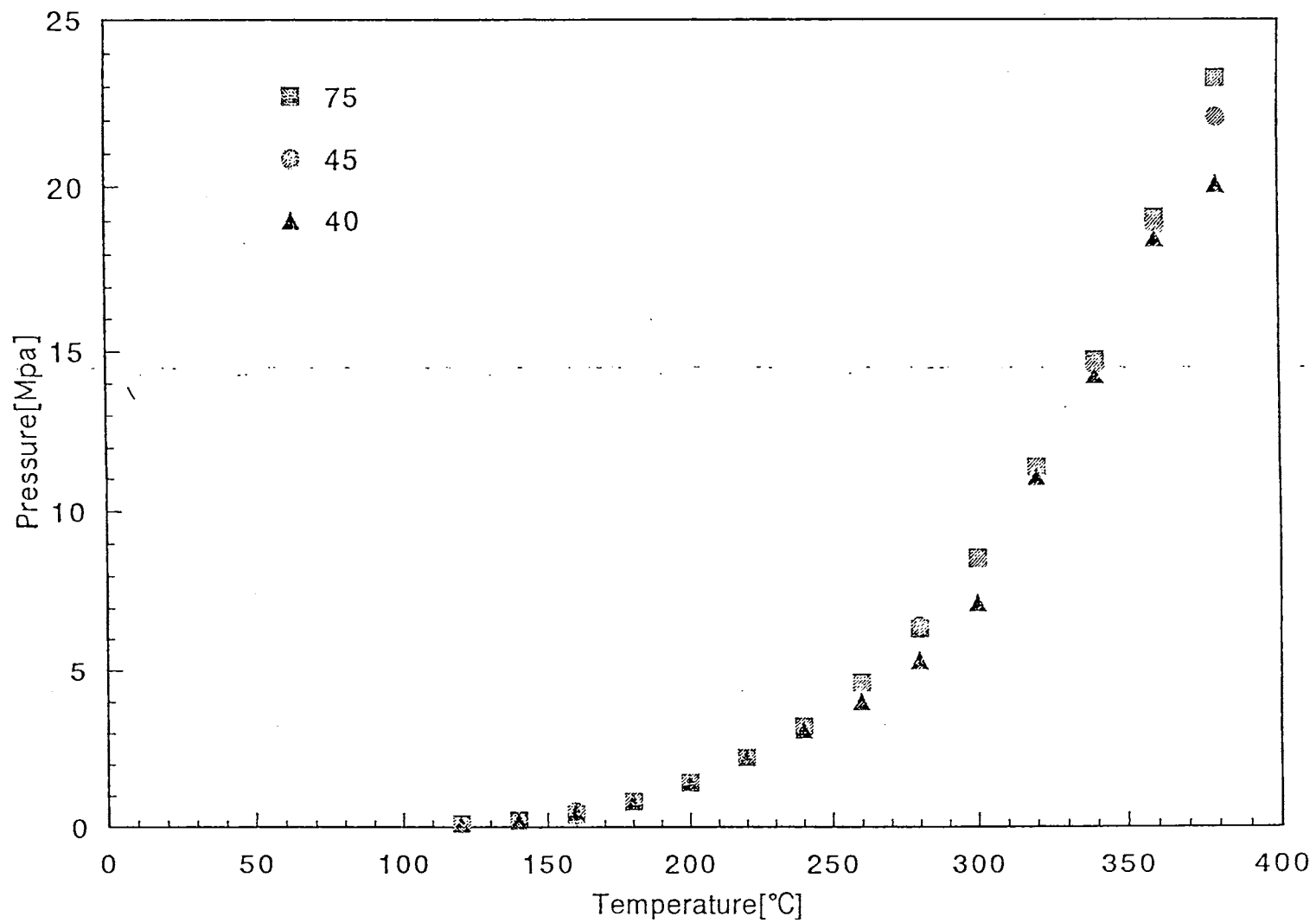


Fig.4-2 The relationship between temperature and pressure using pure water.

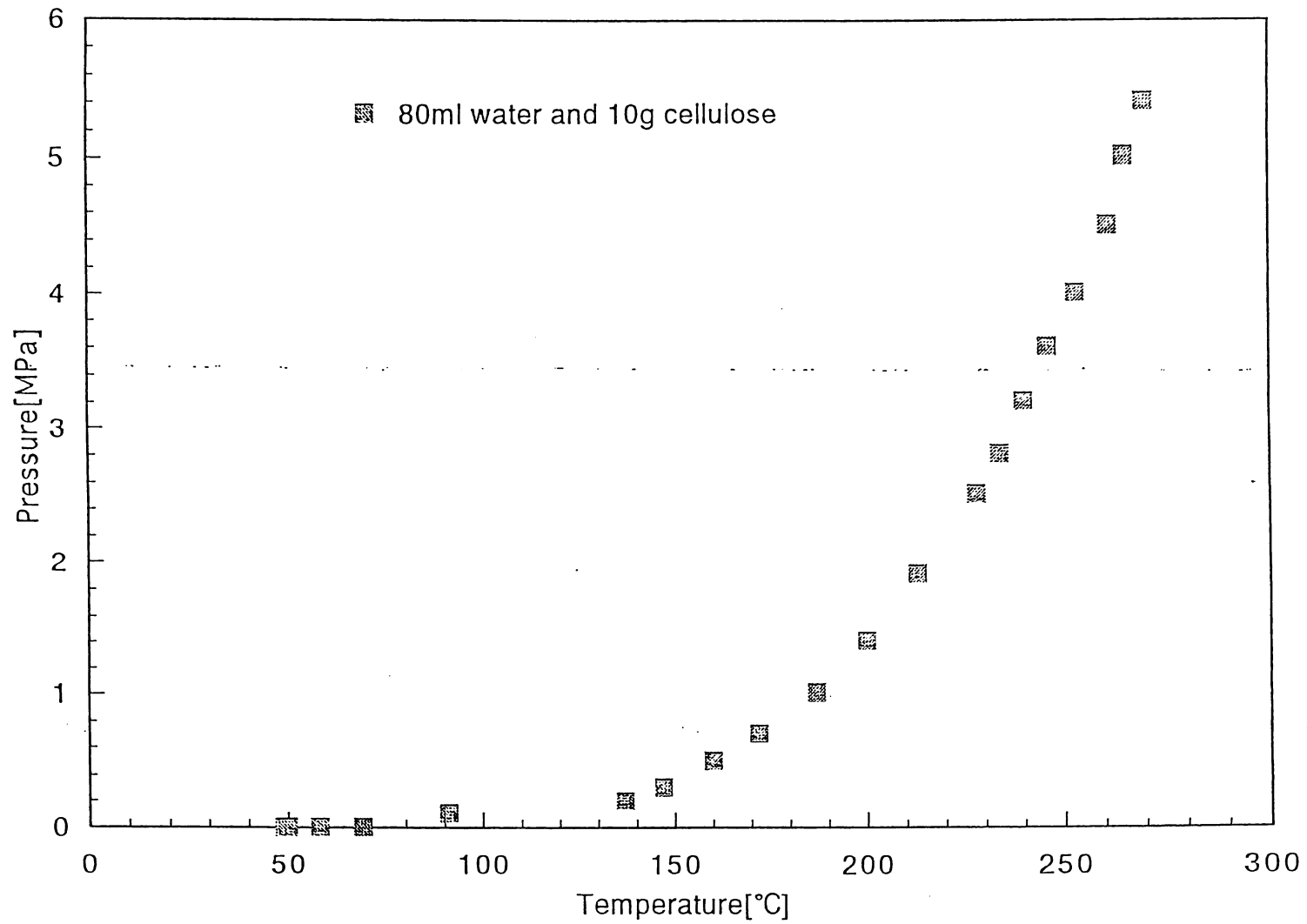


Fig.4-3 The relationship between temperature and pressure using cellulose and water.

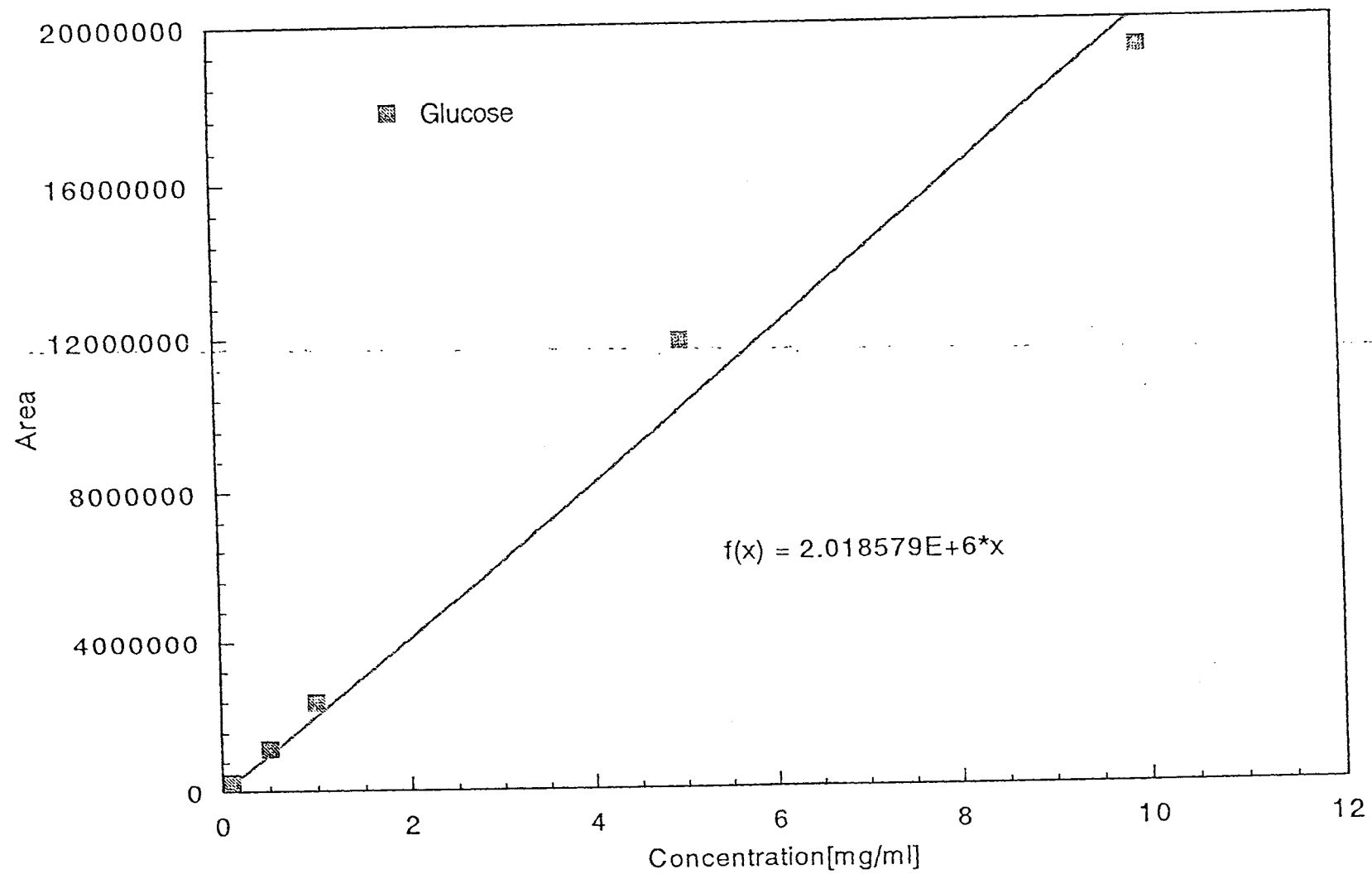


Fig.4-4 Standard curve of glucose.

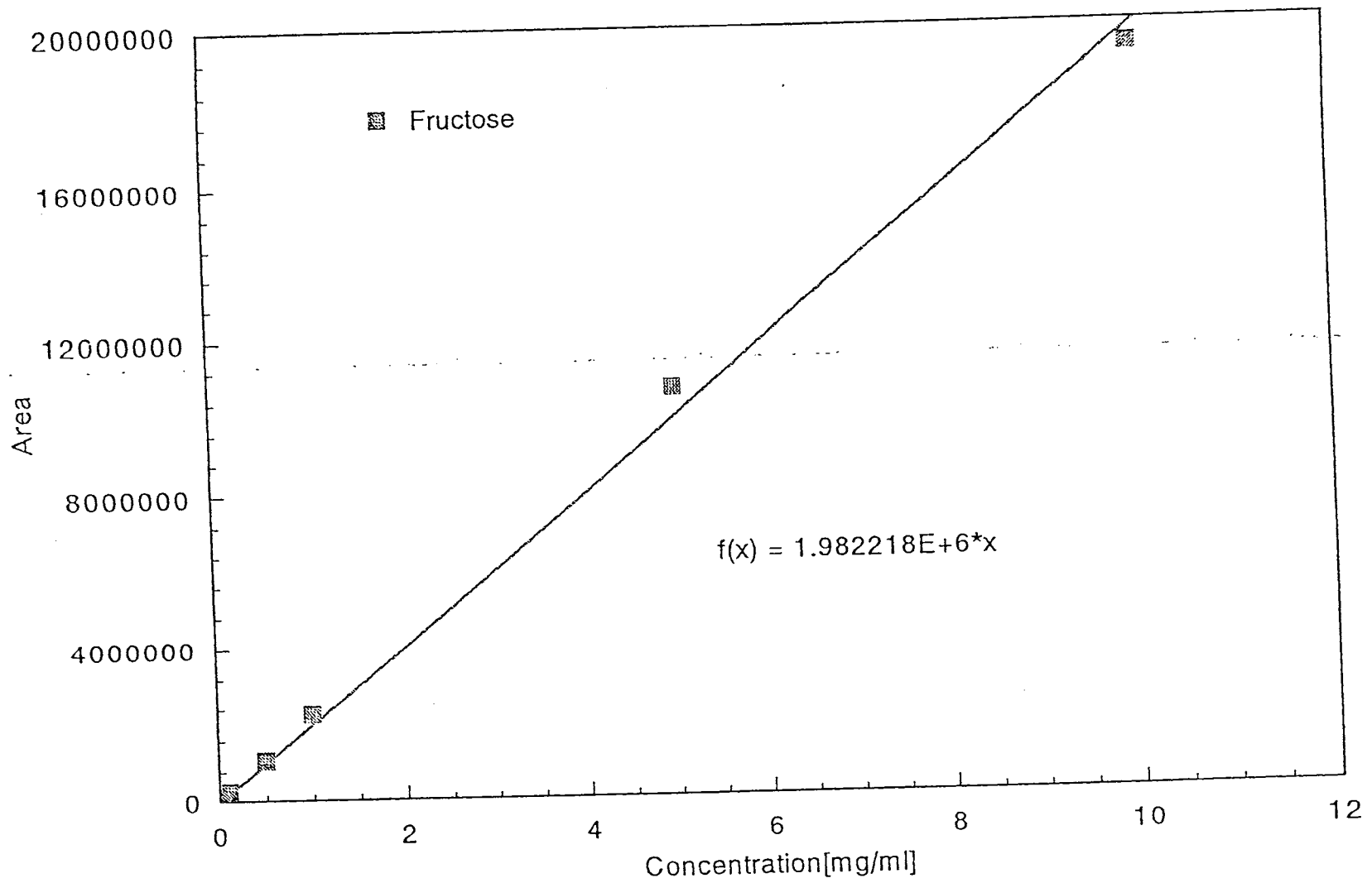


Fig.4-5 Standard curve of fructose.

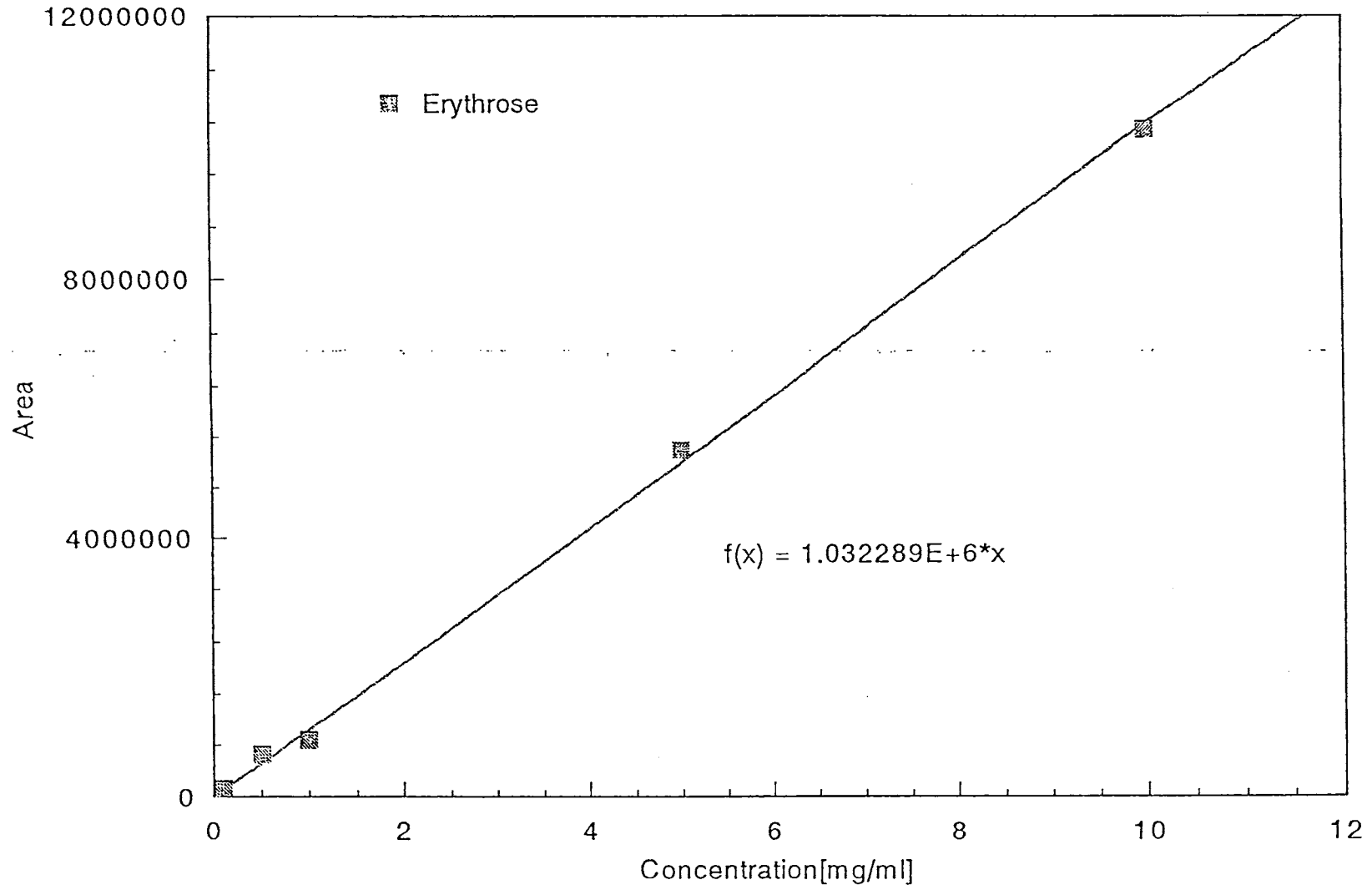


Fig.4-6 Standard curve of erythrose.

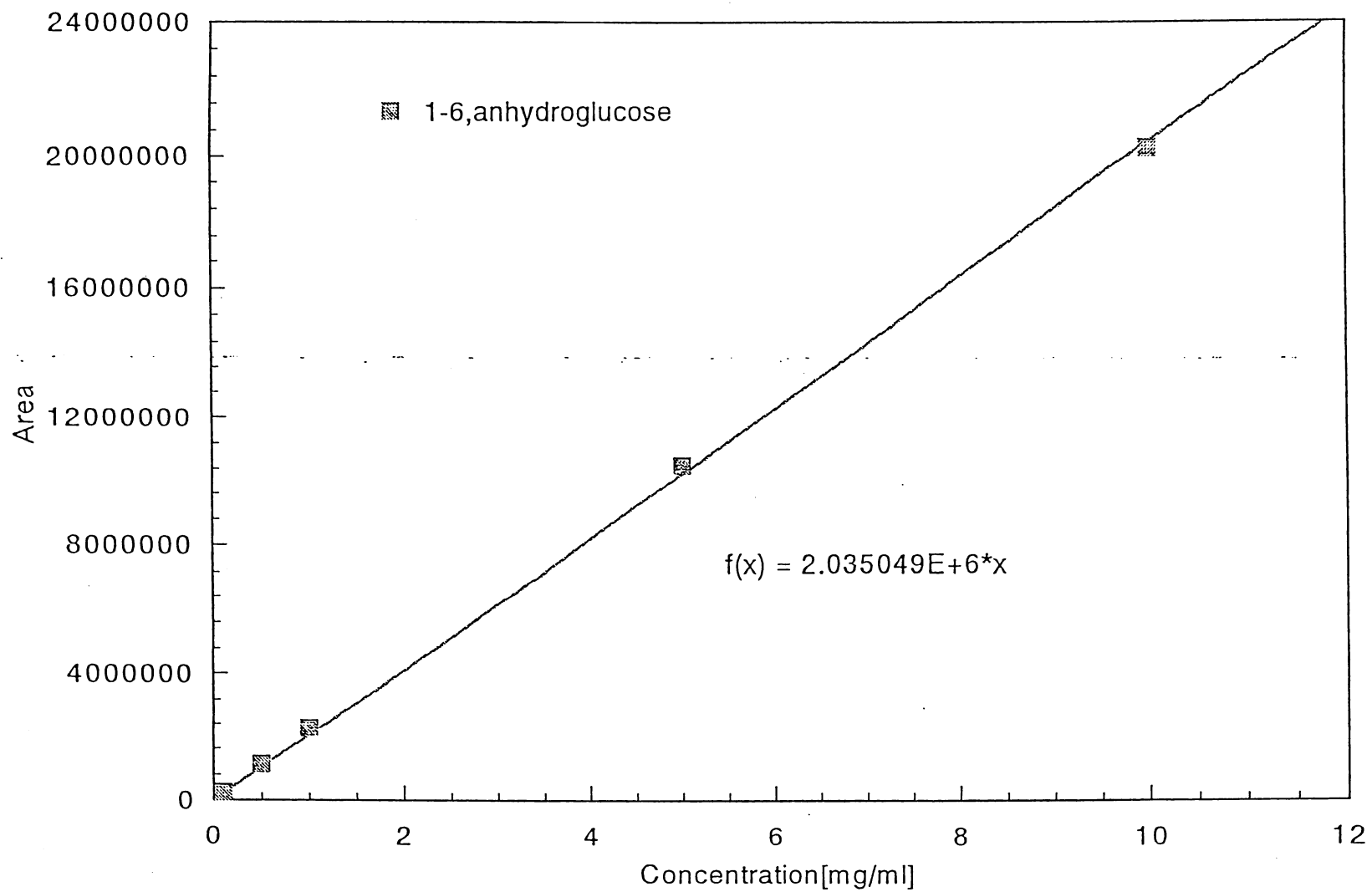


Fig.4-7 Standard curve of 1-6,anhydroglucose.

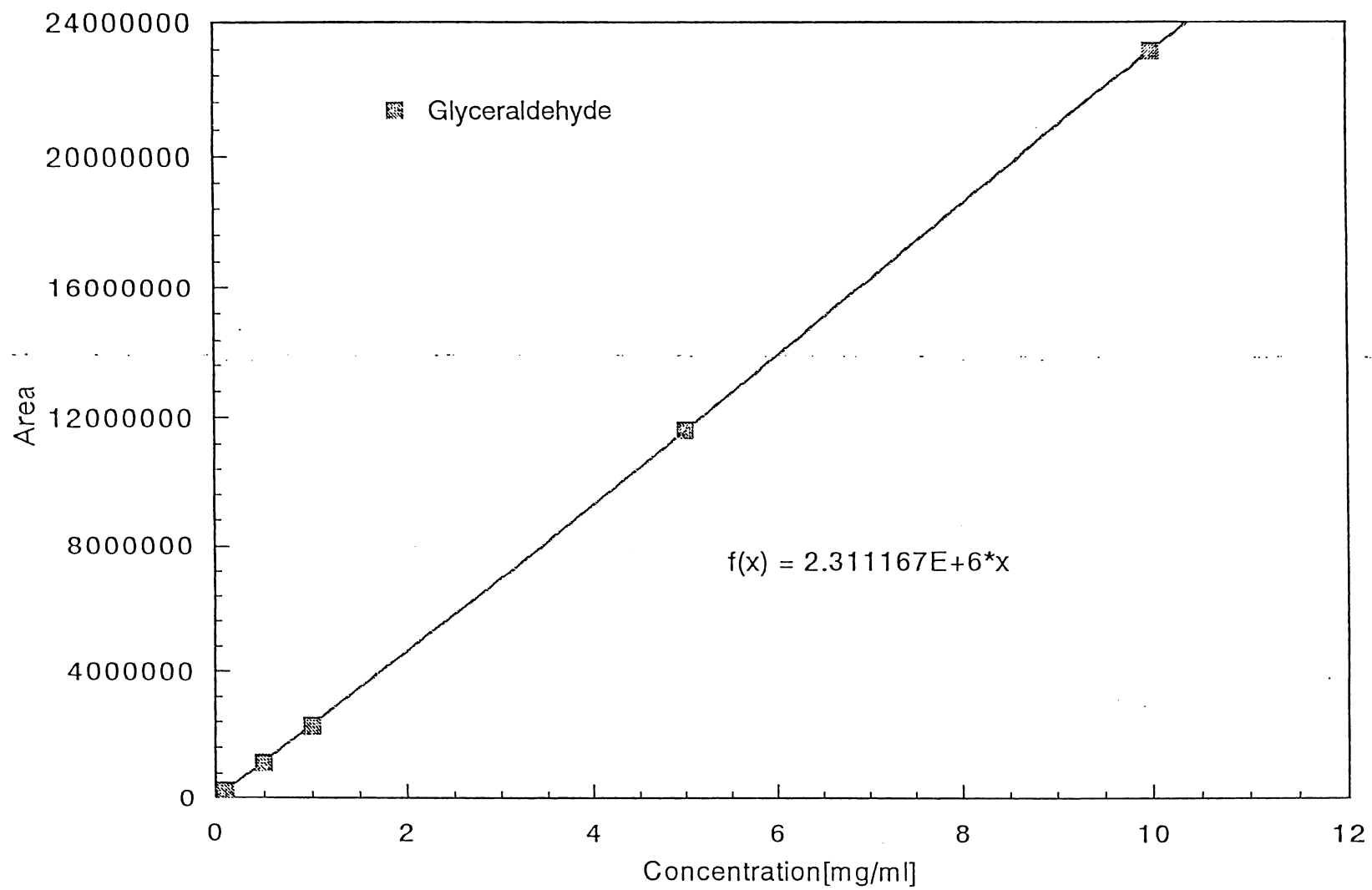


Fig.4-8 Standard curve of glyceraldehyde.

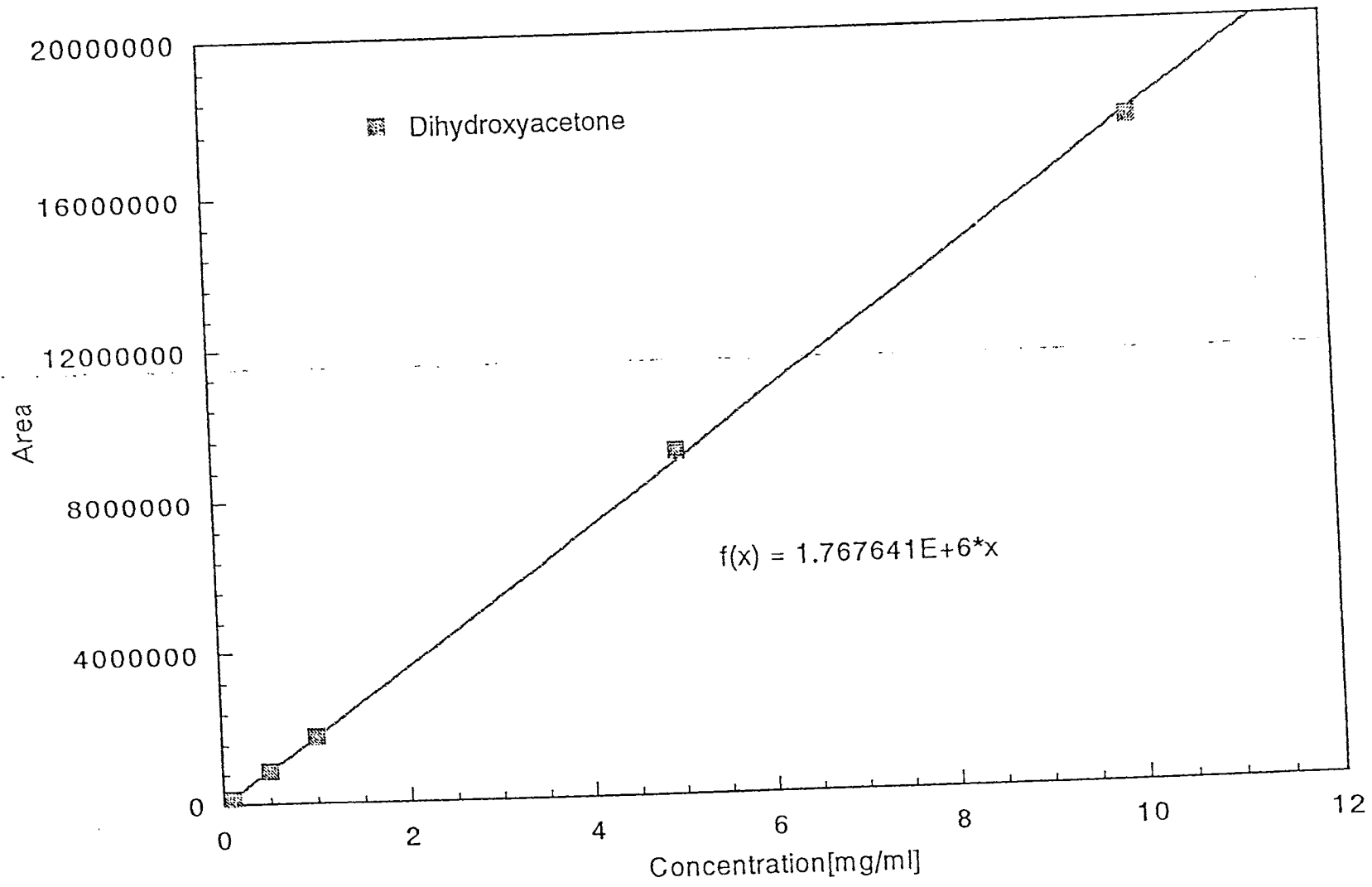


Fig.4-9 Standard curve of dihydroxyacetone.

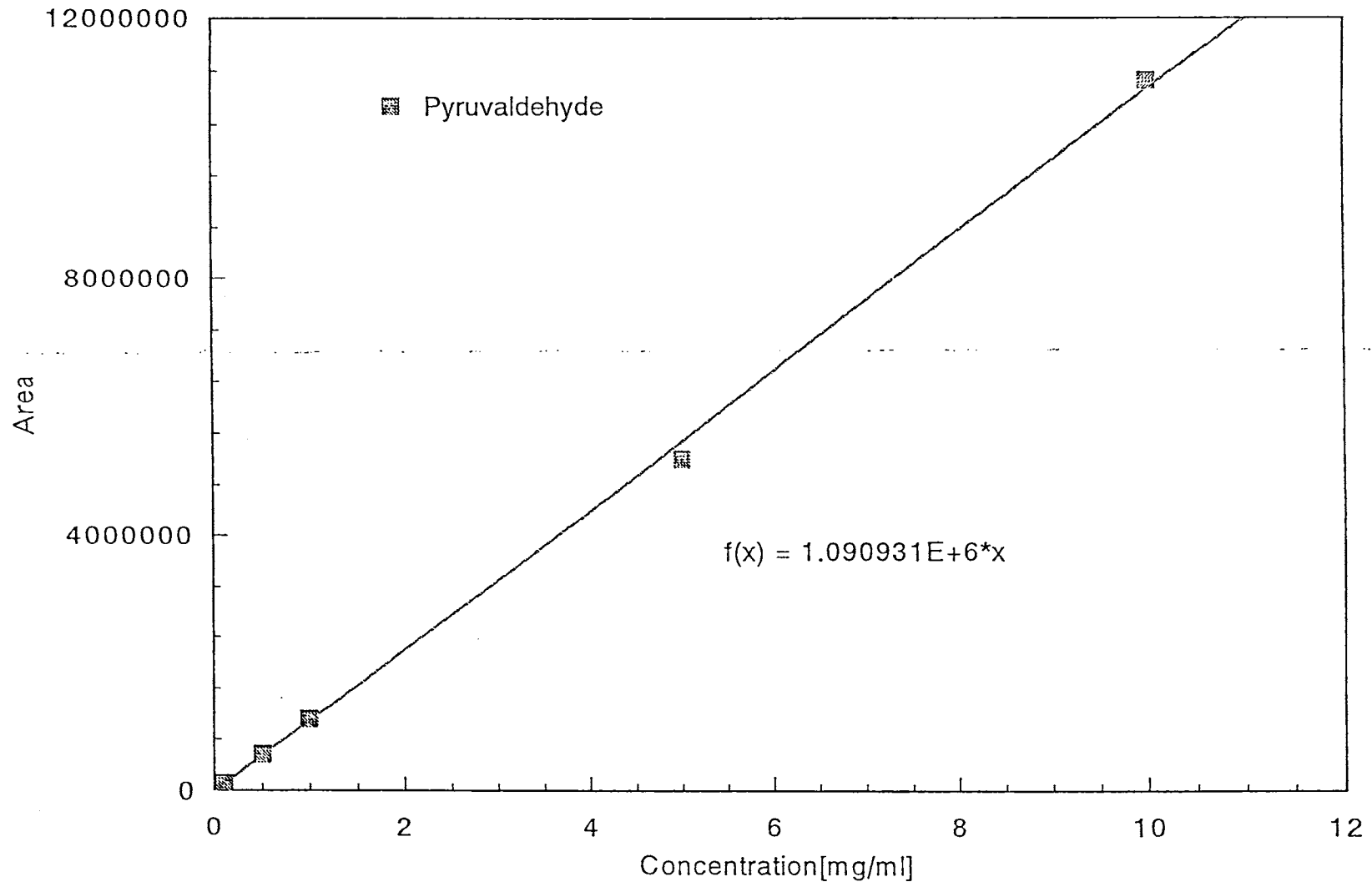


Fig.4-10 Standard curve of pyruvaldehyde.

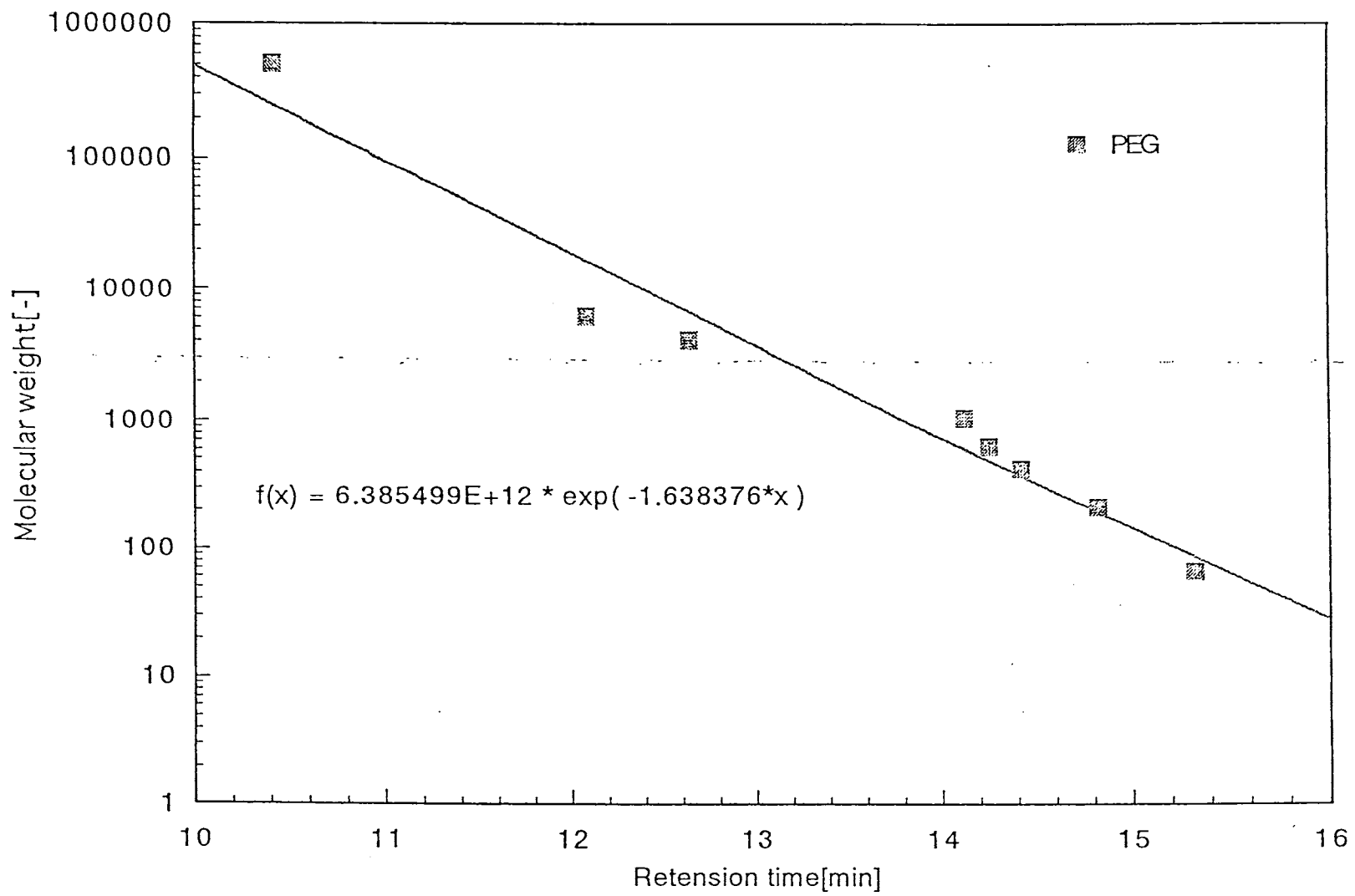


Fig.4-11 Standard curve of PEG.

第5章 実験結果と考察

セルロース分解生成物の中で、特に糖類を効率よく得るための条件を模索した。実験条件の中で、反応温度、反応時間などを変化させ、グルコースを得るための最適条件を検討した。

5-1. Release immediately

反応温度に到達後、すぐに反応器内部と気液分離器の圧力差を利用して内部の流体を取り出して生成物中のセルロース分解物を定量した。

5-1-1. 実験条件

反応器に 10g のセルロースと 80ml の超純水を仕込み、温度を上げる。反応温度を、230°C、250°C、260°C、270°C と変化させ、反応温度に到達後 Fig.4-1 に示した反応器横のバルブを一気に解放し、気液分離器と反応器内の圧力差を使って気液成分を取り出し生成物を分析した。反応器の温度が下がった後、反応器内には固体が残っている。その中の間隙水中にもグルコースが含まれていると考えられるので、固体成分 3g に 80ml の水を加え攪拌し、その成分と液成分中の生成物濃度を液クロマトグラフィーによって求め、それぞれの物質量を算出した。

5-1-2. 生成物の物質質量

Fig.5-1~Fig.5-8 にグルコース、フルクトース、Total ヘキソース、エリトロース、1-6, アンヒドログルコース、グリセルアルデヒド、ジヒドロキシアセトン、ピルバルデヒドの生成量を示す。グルコースは 230°C から 270°C まで、すべて確認できたが 10g のセルロースから最大でわずかに 2.0×10^{-3} mol (約 358mg) であり 3% という低い収率であった。これは、反応時間が短いこと、また反応器から取り出す際にロスが生じたことが原因であると考えられ、実験後直ちに反応器から生成物を取り出さず、反応温度に到達後 10 分間保持しその後反応器の温度を下げて後に反応器内の物質をすべて取り出す方法に変えた。

5-1-3 Post treatment による変化

Table2 は反応流体を反応温度に到達後直ちに反応器から取り出した場合と、10 分間保持した後に反応器の温度を下げて取り出した場合のヘキソース量を示したものであ

る。表から明らかなように反応器内に保持する方が反応温度に到達後直ちに反応器から取り出した場合に比べ約2倍のヘキソースが得られる。

5-2. 反応温度による生成物質の変化

加水分解、熱分解の反応機構に最も影響を及ぼす因子は温度であると考えられる。そこで、反応温度がセルロースの分解に及ぼす影響を調べた。

5-2-1. 実験条件

反応温度による生成物への変化を調べるために実験条件を次のようにした。反応器には10gのセルロースと80mlの超純水を入れる。5分間の攪拌後、温度を上げる。Minowaら(Minowa et al.,1997)は、セルロースの分解は200°C付近で始まり240°Cから糖類の分解が開始すると報告している。本研究においては反応温度を170°Cから290°Cまで10°C間隔で変化させた。反応温度に到達した後、反応保持時間として10分間その状態を保持し、その後ヒーターを止め反応器の温度が常温まで下がった後に反応器内の物質を取り出し、液クロマトグラフィーにより生成物の濃度を求めた。

5-2-2. 生成物の物質量

生成物の物質量を以下に示す。液クロマトグラフィーによって求めた濃度から生成物質の物質量を算出した。

5-2-2-1. グルコース

Fig.5-9 は反応温度を変えたときの分解生成物中にあるグルコースの重量の測定結果を示したものである。グルコースはセルロースの加水分解によって生成する。グルコースは170°Cの時検出されず、180°C以降で検出されているので、セルロースの加水分解は170°Cまでは起こらず、その温度を超えると加水分解が起こっていることがわかる。しかし210°Cまではグルコースは、わずかしか検出されていない。これは5-2-2-2で述べるフルクトースへの反応が早い速度で進むためであると考えられる。また250°C以上になるとグルコース量は急激に減少し250°C以降はグルコースの分解速度が急に速くなることが示唆され、グルコースを得るためには240°Cが最適であるといえる。240°Cの時のグルコース重量は $5.39 \times 10^{-3} \text{mol}$ であり収率8.6%であった。

5-2-2-2. フルクトース

Fig.5-10 は反応温度170°Cから290°Cの間にセルロースの分解により生成したフルク

トース量を示したものである。180°Cから 240°Cまでフルクトースを確認することができる。フルクトースは Fig.3-6 に示したとおり、グルコースから生じるものである。従ってセルロースの加水分解生成物であるグルコースのフルクトースへの変換は、180°Cから、200°Cの間で非常に速いことがわかる。210°C以上になるとグルコースからフルクトースへの反応は遅くなり、220°C以降は、ほとんどがグルコースとして残っている。グルコースとフルクトース、これらヘキソースの合計量を Fig.5-11 に示す。フルクトースを得るためには 200°Cが、ヘキソースを得るには 240°Cが最適であるといえる。

5-2-2-3. エリトロース

エリトロースはアルデヒド基をもつ炭素数 4 個のアルドース(アルデヒド基を持つ単糖類の総称)であり、天然からは産出せず、ペントースやヘキソースから合成される。本研究の反応過程においてはグルコース、フルクトースの逆アルドール縮合によって生じるグルコースの熱分解生成物である。Fig5-12 に示した実験結果に基づくと、エリトロースの合成は 220°Cから起こっていることがわかる。

5-2-2-4.1-6, アンヒドログルコース

1-6,アンヒドログルコースはグルコース内の 2 個のヒドロキシル基の間で脱水反応が起こり、酸素を含む複素環が形成されたものである。1-6,アンヒドログルコースはグルコースから生成されるので Fig.5-13 にグルコースと 1-6,アンヒドログルコース量を同時にプロットした。少量ではあるがグルコース量の増加に伴って 1-6,アンヒドログルコース量も増加し、グルコースの減少と共に 1-6,アンヒドログルコースも減少している。

5-2-2-5. グリセルアルデヒド

$C_3H_6O_3$ 、分子量 90.08 の最も簡単な光学活性アルドースで、炭水化物の立体構造の基準とされている物質であり炭水化物、糖類の熱分解によって生じることが予想される。Fig.5-14 に本研究で得られたグリセルアルデヒドとグルコース量の反応温度による変化を示した。図から明らかなように糖類のグリセルアルデヒドへの熱分解は 190°C から始まっている。また 230°Cからグリセルアルデヒド量が急に増加しており、この結果からグルコースのグリセルアルデヒドへの分解は 230°Cから進行すると考えられる。

5-2-2-6.ジヒドロキシアセトン

ジヒドロキシアセトンも、糖類の熱分解により生じると予想される。しかし Fig5-15 に示したように実際には、ごく少量しか検出できなかったが、245°C以降グルコース、グリセルアルデヒドの減少に伴いジヒドロキシアセトンが生成されている。

5-2-2-7.ピルバルデヒド

ピルバルデヒドの生成量を Fig.5-16 に示す。ピルバルデヒドを生成する反応経路は多岐にわたっており非常に複雑なため、反応温度によるはっきりとした傾向を確認するには至らなかった。ピルバルデヒドは水に溶解しないため、データにばらつきがでたことも一因となっている。

5-2-2-8.高分子量生成物(中間生成物)について

セルロースの加水分解生成物としてセルロースのグルコシド結合が切れた、高分子量の生成物(多糖類)が考えられる。実験で用いたセルロースの平均分子量は 100,000 でありグルコースの分子量は 180 である。この間の糖類についての情報を得るため、GPC カラムを用いて分析を行った。詳しい方法は 4-2-2 で述べたとおりである。

生成物の分子量分布は PEG を試料として求めた検量線から推定した。生成物の分子量分布を Table2 に示す。170°Cで分子量約 40,000 のものが検出され、200°Cまでは分子量 10,000 以上の生成物が存在する。210°Cから 250°Cまでは分子量 1000 程度の 5~6 糖類が得られており、270°C以降は多糖類はほとんど存在しない。

5-2-3.反応温度による変化

5-2-2-1,5-2-2-2 よりヘキソースを得る最適な反応温度は 240°Cであることが明らかとなった。セルロースの加水分解は 170°C以降から始まり、加水分解によってヘキソースが生成される。210°Cまではグルコースがフルクトースに変換されるが、それ以降はグルコースのみが得られる。グルコースの分解速度は 240°C以降急激に速くなり、その他のグルコース分解物質が現れる。

5-3.反応保持時間による生成物質の変化

以上の結果より、グルコースを得るための最適温度は 240°Cであるといえる。次に、処理時間によって生成物がどのように変化するかを調べるために、反応保持時間を変えて実験を行った。

5-3-1.実験条件

反応保持時間による生成物への変化を調べるため、反応温度は 5-1 で明らかとなった最も多くのグルコースが得られる 240°C に設定した。反応器には 10g のセルロースと 80ml の超純水を入れ、5 分間の攪拌後、昇温させた。反応温度である 240°C に到達した時間を 0 とし、その温度を保つ時間（保持時間）を変化させた。そして保持時間を 0min, 10min, 20min, 30min と変えたときの反応生成物の量を調べた。

5-3-2.生成物の物質質量

生成物の物質質量を以下に示す。5-2 と同様に、液クロマトグラフィーによって求めた濃度から生成物の物質質量を算出した。

5-3-2-1.グルコース

Fig.5-17 は 240°C の条件下で反応保持時間を変化させた時の、グルコース生成量を示したものである。保持時間が長くなるとグルコース量が減少していることがわかる。0min の時が最も多く、 $6.26 \times 10^{-3} \text{mol}$ (1126.1mg) のグルコースを得ることができた。収率は 9.9% であった。このことから 240°C 以降はグルコースの分解速度が生成速度よりも速いことがわかる。この分解速度は(4)式表示される。

$$-r = dc/dt \quad (4)$$

Fig.5-17 に示した結果から求めた 240°C におけるグルコース分解速度は $0.2 \times 10^{-3} \text{mol/min}$ であった。

5-3-2-2.フルクトース

Fig.5-18 に示すように、フルクトースは保持時間を変えてもほとんど検出されない。5-2-2-2 で明らかとなったように、220°C 以上の温度ではグルコースからフルクトースへの変換はほとんど起こらなかった事実から当然の結果といえる。

5-3-2-3.エリトロース

Fig.5-19 から明らかのように、エリトロースは保持時間が長くなると増加している。生成速度は $4.0 \times 10^{-3} \text{mol/min}$ であった。エリトロースはグルコースの熱分解により生じる物質であり、エリトロースの合成は 5-3-2-1 で述べたグルコースの減少の理由の一つであると考えられる。

5-3-2-4. 1-6, アンヒドログルコース

1-6, アンヒドログルコース量の反応保持時間による変化を Fig.5-20 に示す。10min までは 1-6, アンヒドログルコースが増加し、10min 以降は 2.0×10^{-3} mol/min の速度で減少している。この結果はグルコースの分解により 1-6, アンヒドログルコースが増加し、その後、1-6, アンヒドログルコースの分解量の方がグルコースから生じる 1-6, アンヒドログルコース量より多くなったことを示している。

5-3-2-5. グリセルアルデヒド

Fig.5-21 は保持時間とグリセルアルデヒド量の関係を示したものである。グリセルアルデヒドはグルコースの熱分解によって生じるため、グルコースの減少に伴い増加している。生成速度は 2.0×10^{-3} mol/min であった。

5-3-2-6. ジヒドロキシアセトン

この物質は Fig.5-13 に示したように 240°C では検出できなかったものであり、反応保持時間を変化させても (Fig.5-22)、ジヒドロキシアセトンは 240°C では生成しないことが判る。

5-3-2-7. ピルバルデヒド

ピルバルデヒドの生成量を Fig.5-23 に示す。グルコースとピルバルデヒドの変化の傾向から両者の関連性を見いだすことは難しい。これは、ピルバルデヒドが水に溶解しないことにより、LC での分析結果から明確な傾向を把握することができなかったものと考えられる。

5-3-3. 保持時間による変化

前述のごとくグルコースの収率が最もよい加水分解温度は 240°C であった。この温度で保持時間を変化させると 0min が最も多くのグルコースを得ることができ、保持時間が長いほどグルコースが減少した。従って 240°C でグルコースの分解は始まっており、それより温度が高くなるとグルコース生成速度よりもグルコース分解速度が速くなることが判った。グルコースはアンヒドログルコース、エリスロース、グリセルアルデヒドに分解、アンヒドログルコースはさらに別の低分子量物質へと分解が進むことが判った。

5-4.触媒の添加

触媒を添加することにより、高いグルコース収率が得られるかどうかを調べた。添加した触媒は、 H_2O_2 (Wako), NaHCO_3 (Wako), H_2SO_4 (nacalai tesque)である。触媒を添加した時の物質量的変化を以下に示す。前述のごとく 240°C 、反応保持時間 0min という条件がグルコースを得るのに最適な条件であるので、実験はこの条件下で行い、セルロース、水と共に触媒を反応器に入れ温度を上昇させた。

5-4-1.触媒添加によるグルコース量の変化

H_2O_2 , NaHCO_3 , H_2SO_4 の濃度によるグルコース量の変化を Fig.5-24 に示す。 H_2O_2 の添加に関しては水のみを用いた場合と比べほとんど変化がなかった。 NaHCO_3 , H_2SO_4 については添加することでグルコースの収率がかえって悪くなるという結果が得られた、3種類の触媒の添加によるグルコース量の増加は見られなかった。この事実から、これらの触媒を添加することによりグルコースの分解速度が速くなると推測できる。

5-5.水、エタノール混合溶液

水を反応溶媒として用いた場合、温度を 300°C 以上にすると原料のセルロースが焦げてしまうため、反応温度に限界がある。そのため温度上昇に伴う圧力の上昇に限界があり、水の臨界圧力での実験を行うことができなかつた。臨界圧近傍でのセルロース分解反応について調べるために、水とエタノールの混合物を反応溶媒として用いた。Table3 に水-エタノール混合溶液の臨界圧力を計算した結果を示す。二成分系の臨界圧 $(Pc)_{12}$ は純成分の値 $(Pc)_1$, $(Pc)_2$ とモル分率 x_1 , x_2 を用いて(4)式で表現できる。

$$(Pc)_{12}^2 = x_1^2 (Pc)_1 + x_2^2 (Pc)_2 + x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2] \quad (4)$$

$$A: 3.91 \times 10^{-3}$$

$$B: -0.811 \times 10^{-3}$$

$$C: 10.790 \times 10^{-4} \quad (\text{物性定数 5集より})$$

$200 \sim 300^\circ\text{C}$ の低温でより臨界圧力に近づけるため、溶媒 80ml 中、水 20%、エタノール 80% とし、 200°C , 230°C , 270°C で実験を行った。セルロースは 10g とし、反応後すぐに気液成分を反応器から取り出した。

4-4 で述べた方法により分析を行った。しかし、どの温度条件においてもグルコース、フルクトースは検出できず、エタノールの添加によるグルコース収率の増加は認められなかった。

5-6.まとめ

以上のことから、本研究で行ったセルロース分解経路は Fig.5-25 によろであると推測できる。セルロースの加水分解が起こり、単糖類が得られるがそれらの単糖類はさらにアルデヒドや脂肪酸などの低分子に分解される。170°C以上でヘキソースを得ることができ、240°C以降はヘキソースの分解速度が速く、低分子量の物質へと反応が進む。グルコースを得るための最適な条件は水を反応溶媒にし、反応温度 240°C、反応保持時間 0min の時であった。また、触媒やエタノールの添加はグルコース収率を上げるのに有効ではなく、むしろグルコースの低分子物質への分解を速めることが明らかとなった。

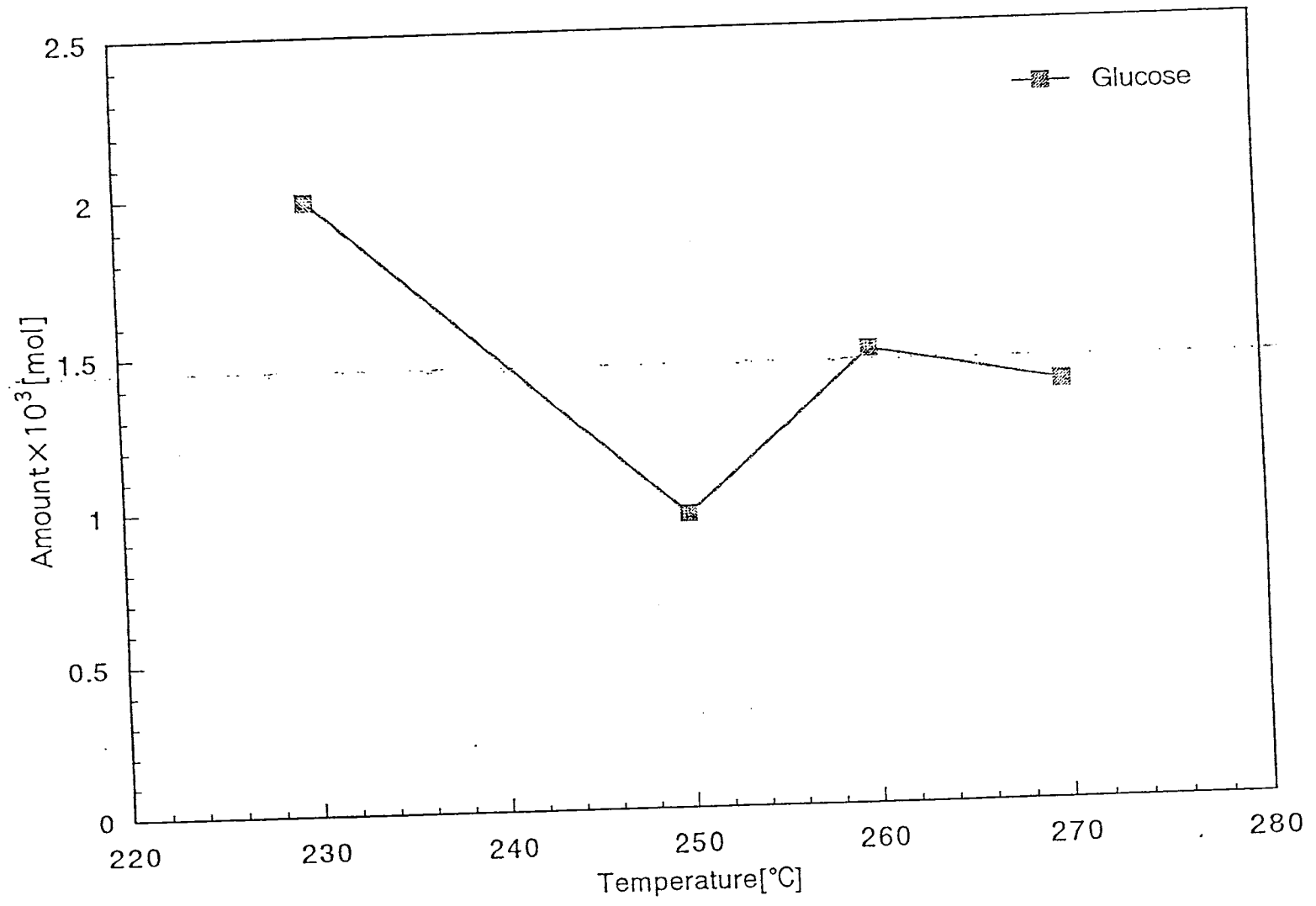


Fig.5-1 Effect of temperature on glucose amount.

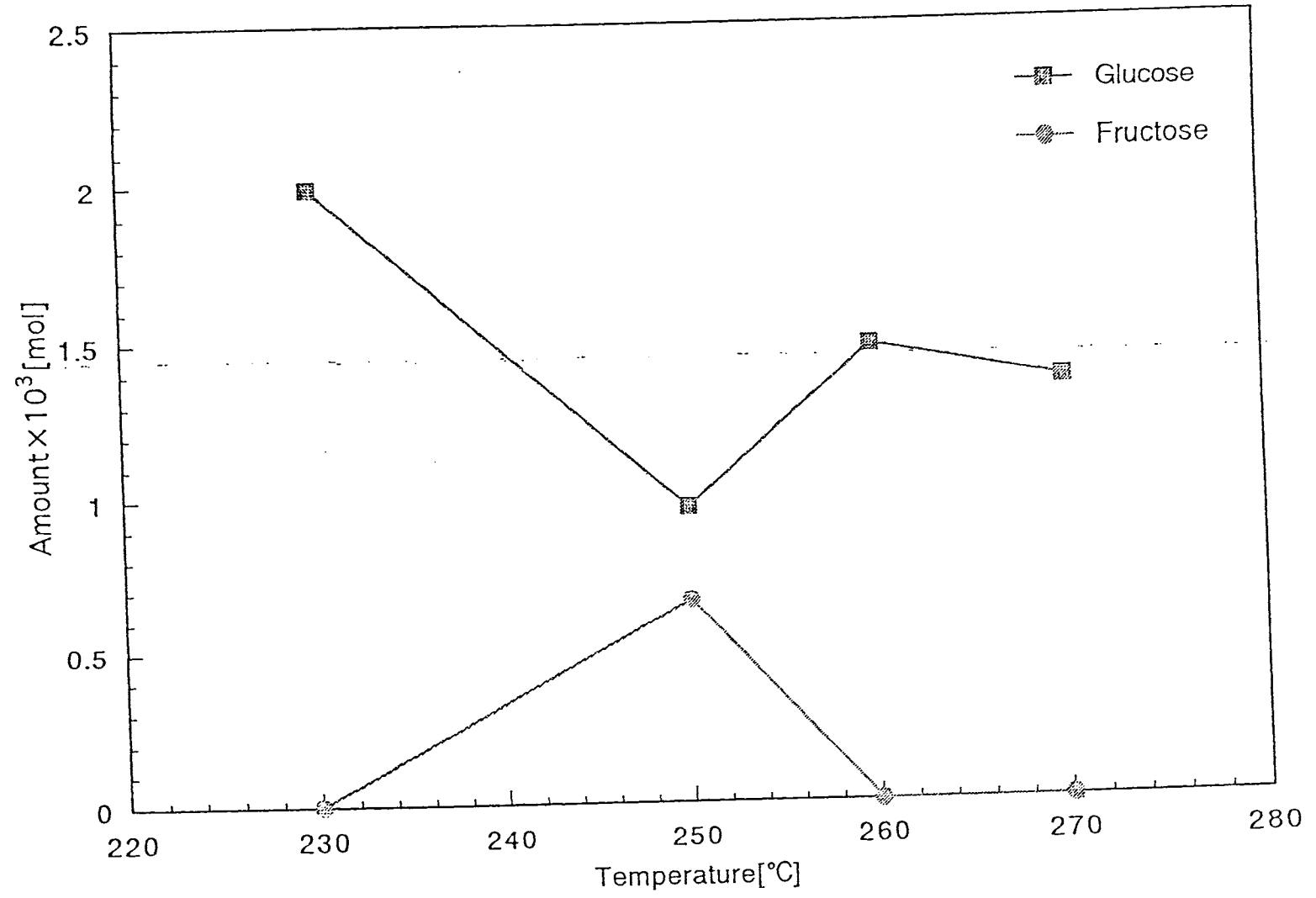


Fig.5-2 Effect of temperature on fructose amount.

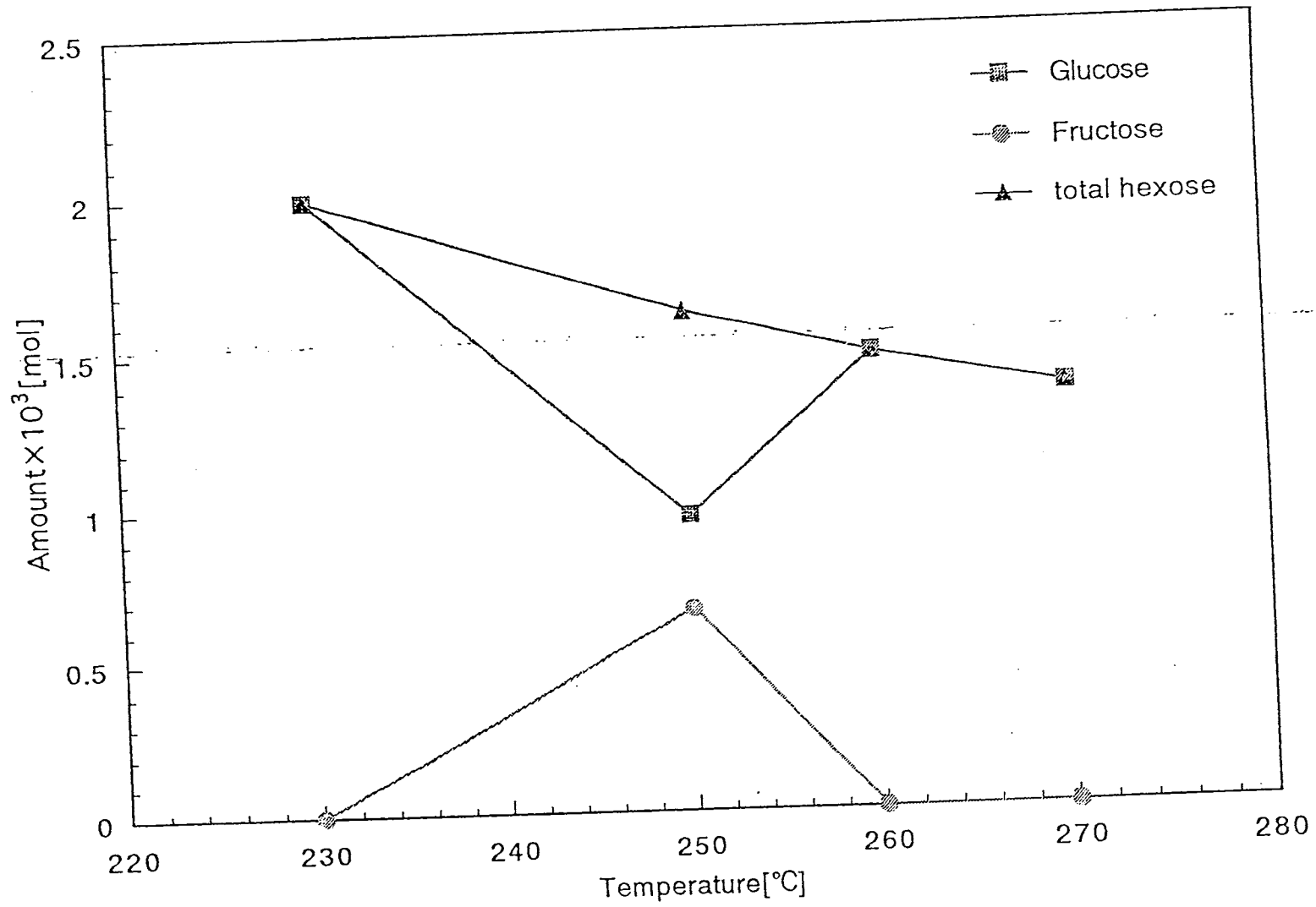


Fig.5-3 Effect of temperature on total hexose.

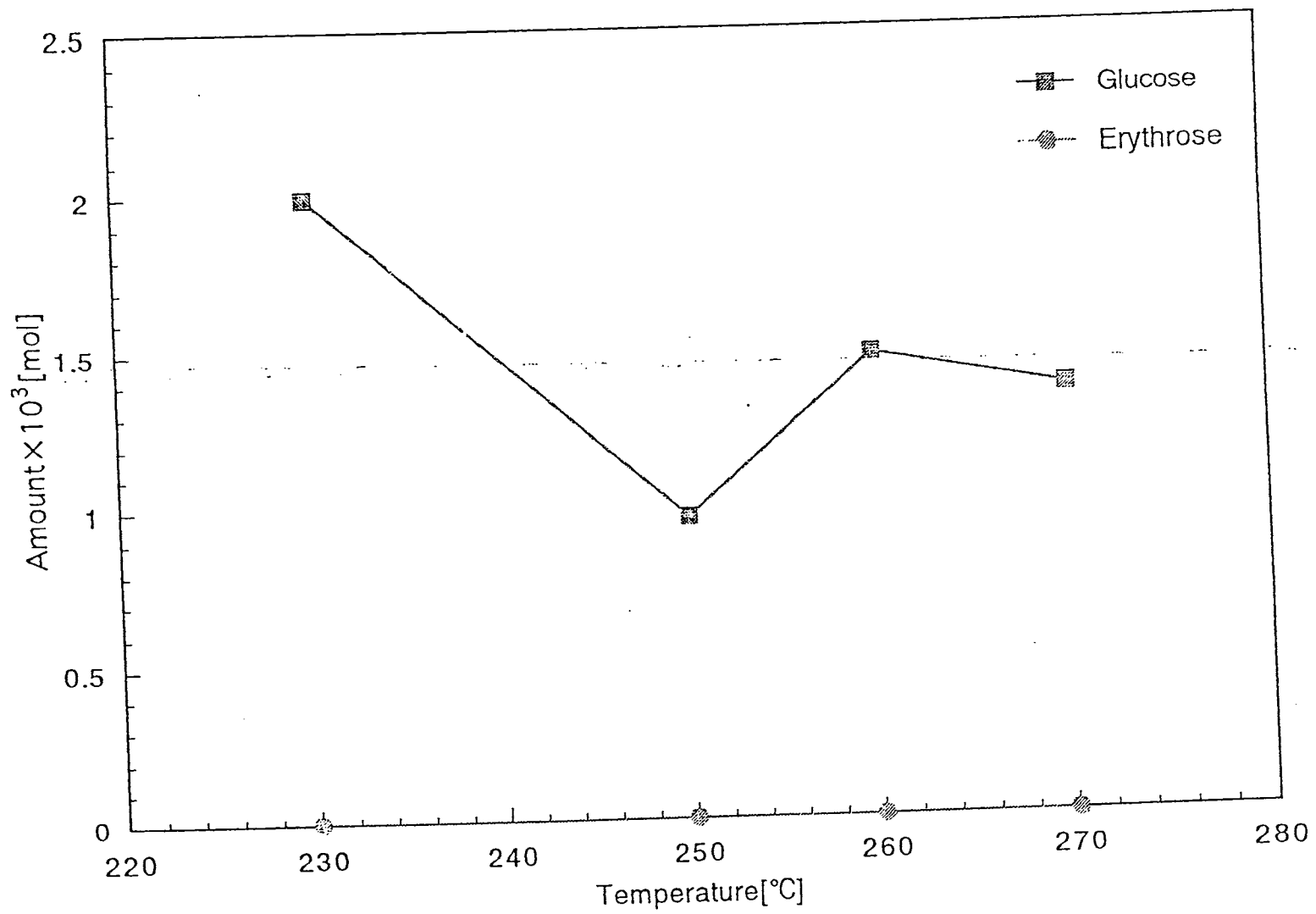


Fig.5-4 Effect of temperature on erythrose amount.

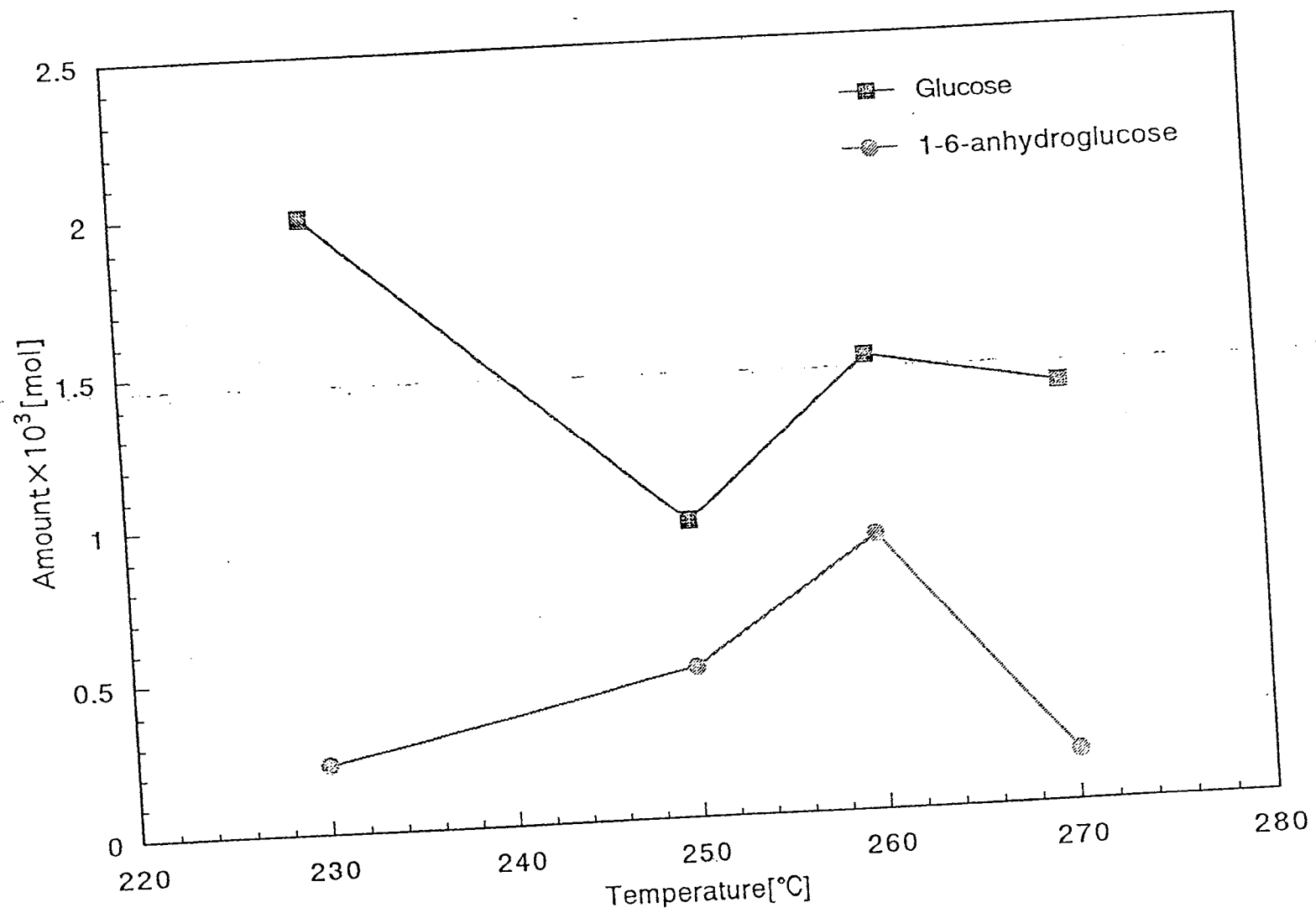


Fig.5-5 Effect of temperature on 1-6,anhydroglucose amount.

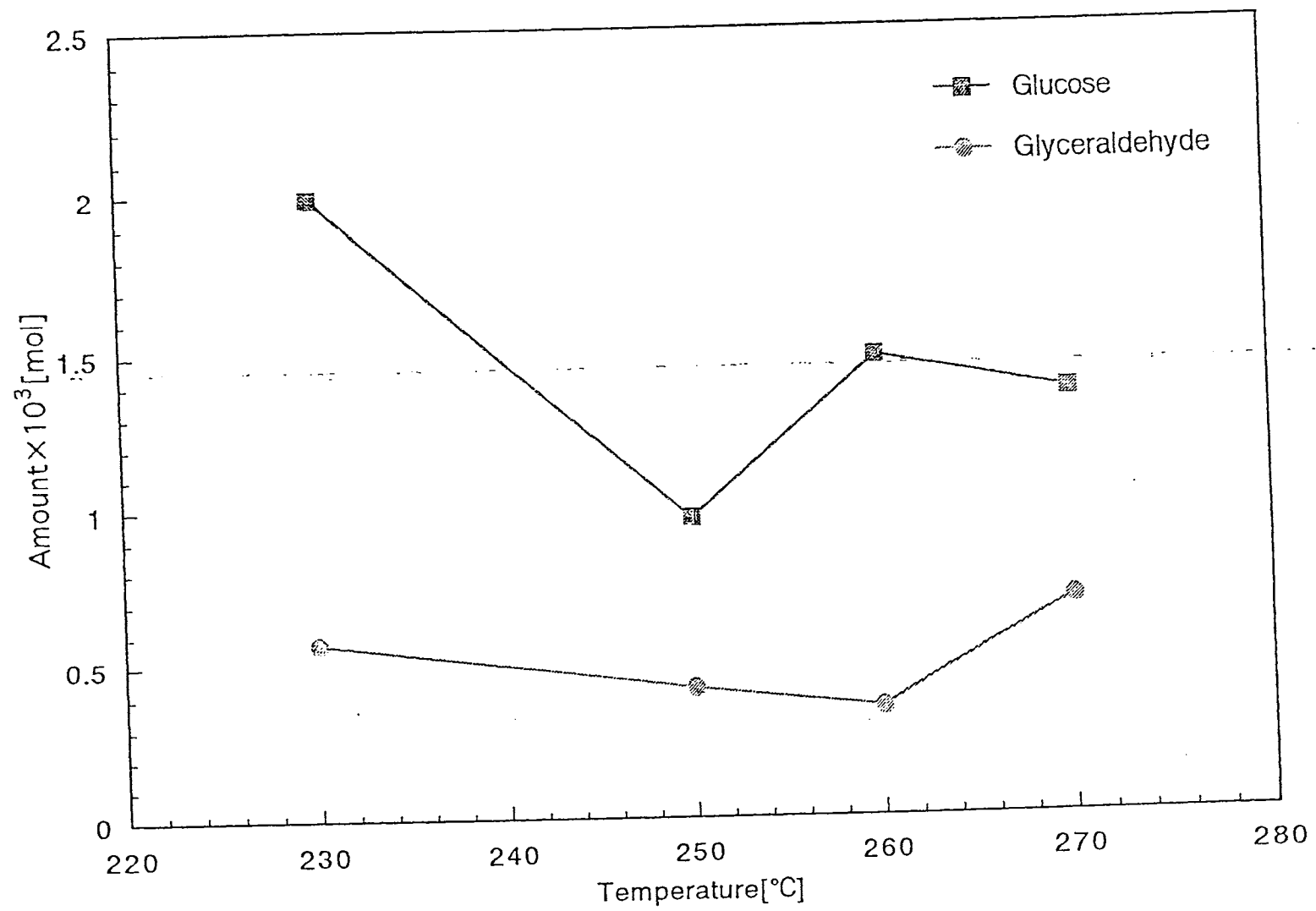


Fig.5-6 Effect of temperature on glyceraldehyde amount.

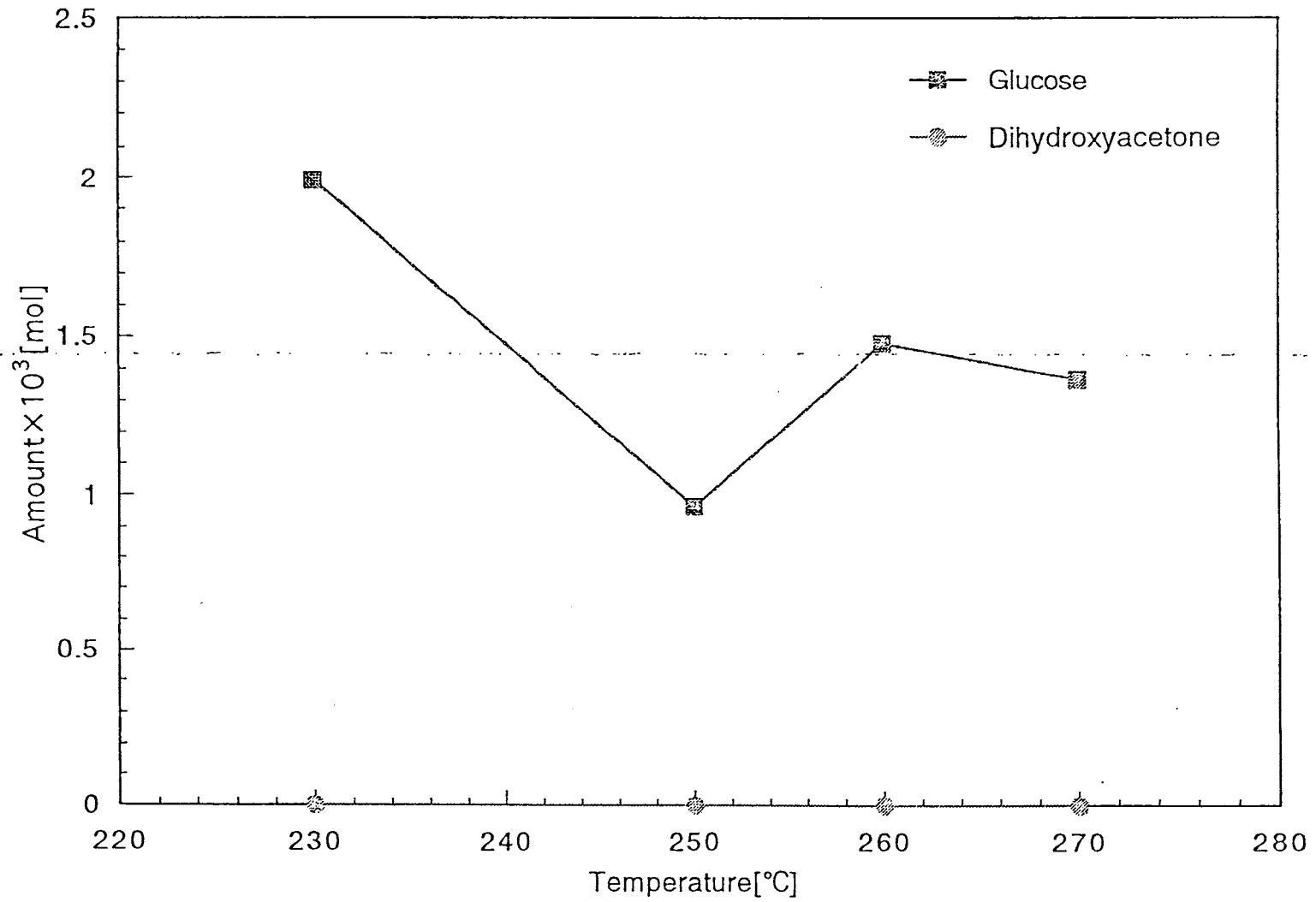


Fig.5-7 Effect of temperature on dihydroxyacetone amount.

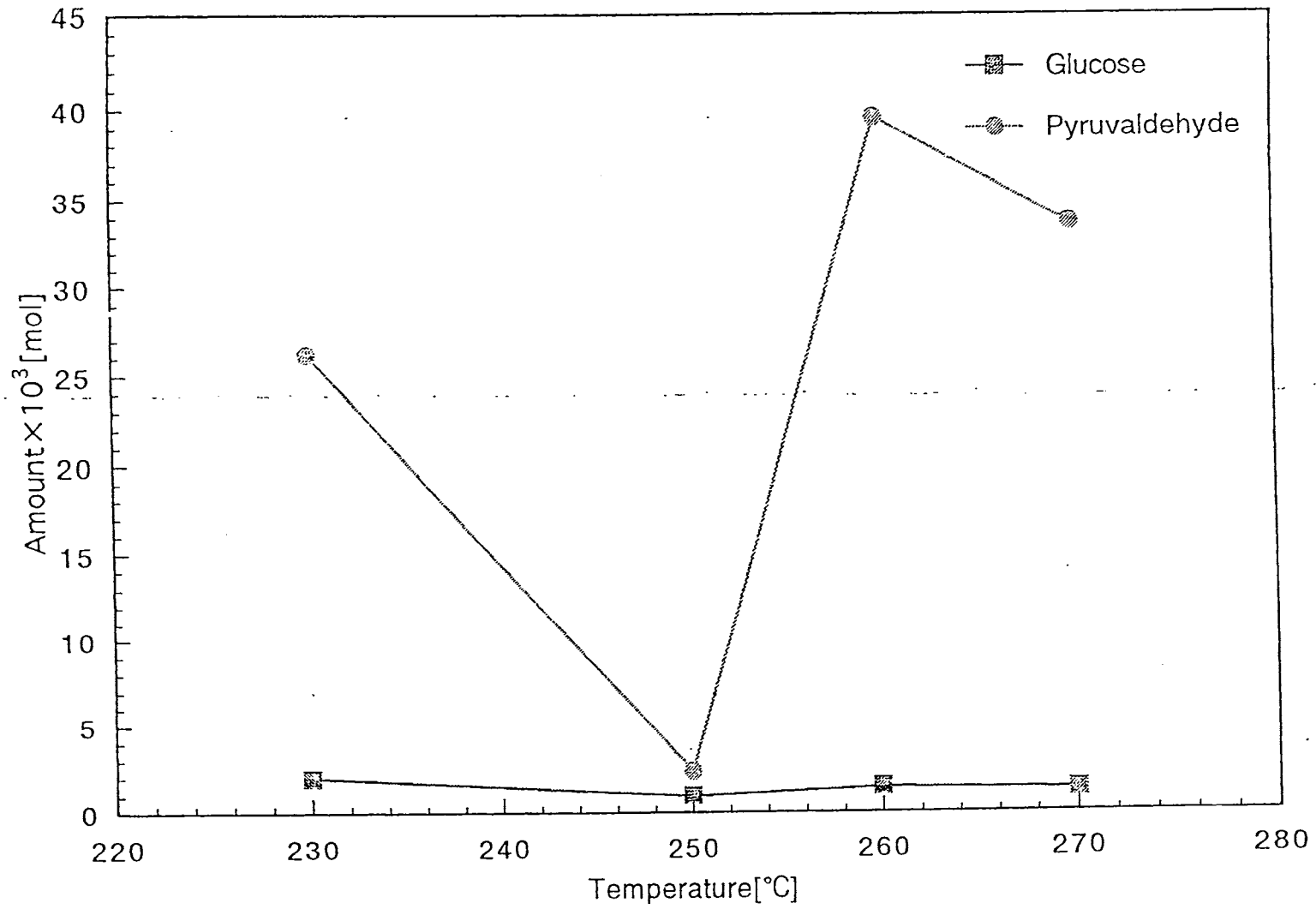


Fig.5-8 Effect of temperature on pyruvaldehyde amount.

Table 2 Amount of Hexose depend on post treatment

	release immediately $\times 10^3[\text{mol}]$	keep in reactor 10min $\times 10^3[\text{mol}]$
Glucose	2.00	4.79
Fructose	0	0.06
Total hexose	2.00	4.86

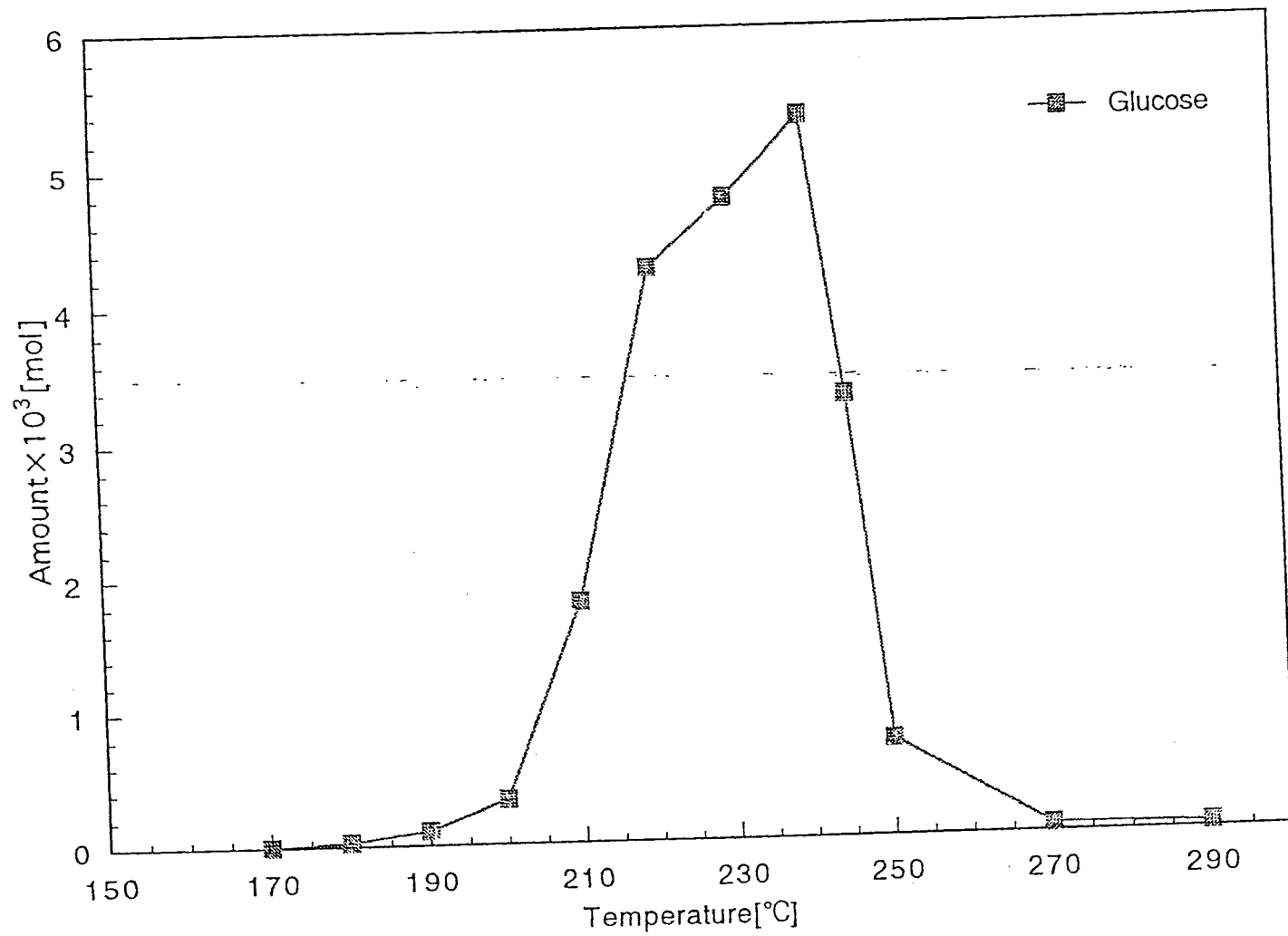


Fig.5-9 Effect of temperature on glucose amount.

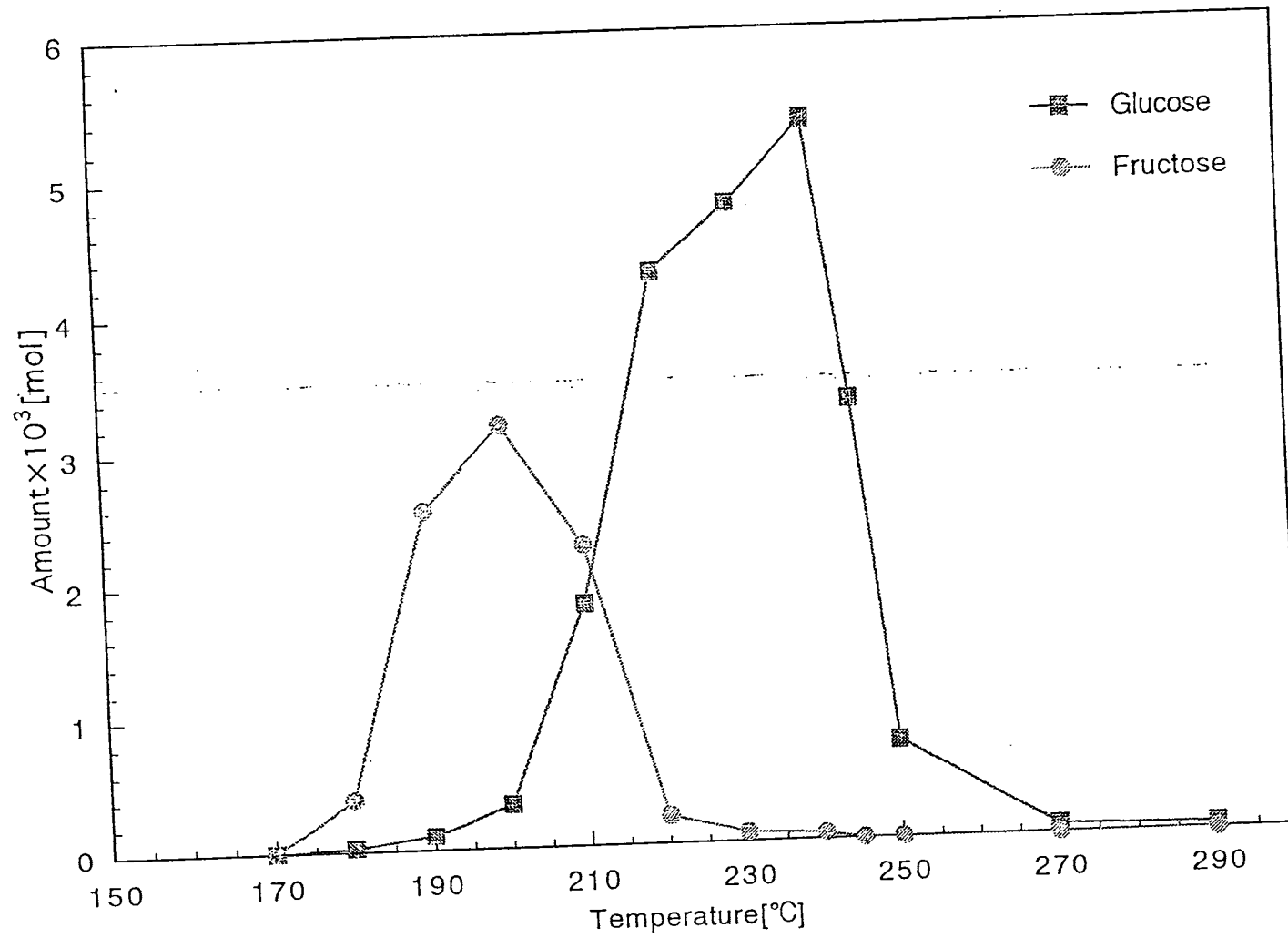


Fig.5-10 Effect of temperature on fructose amount.

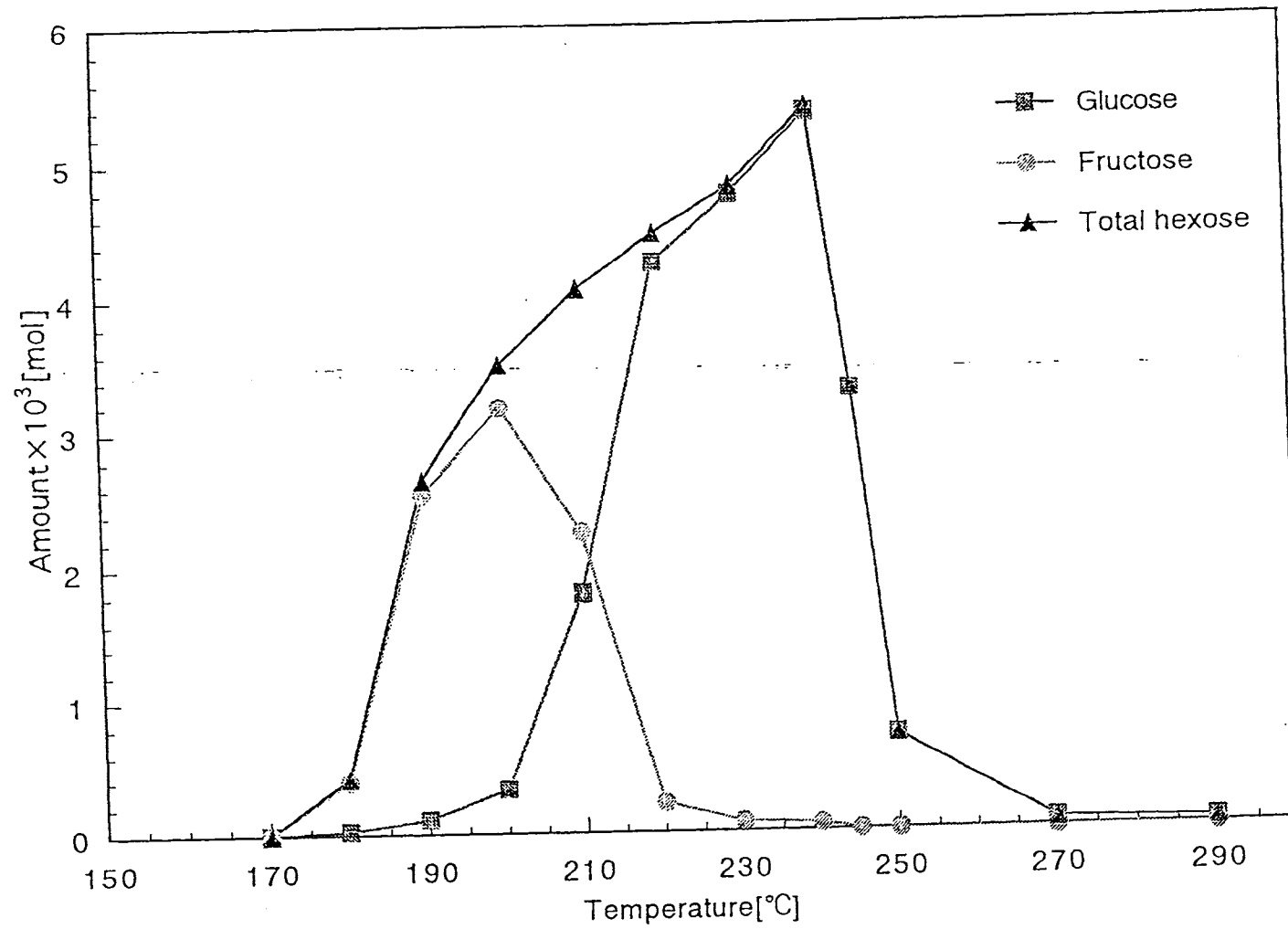


Fig.5-11 Effect of temperature on total hexose amount.

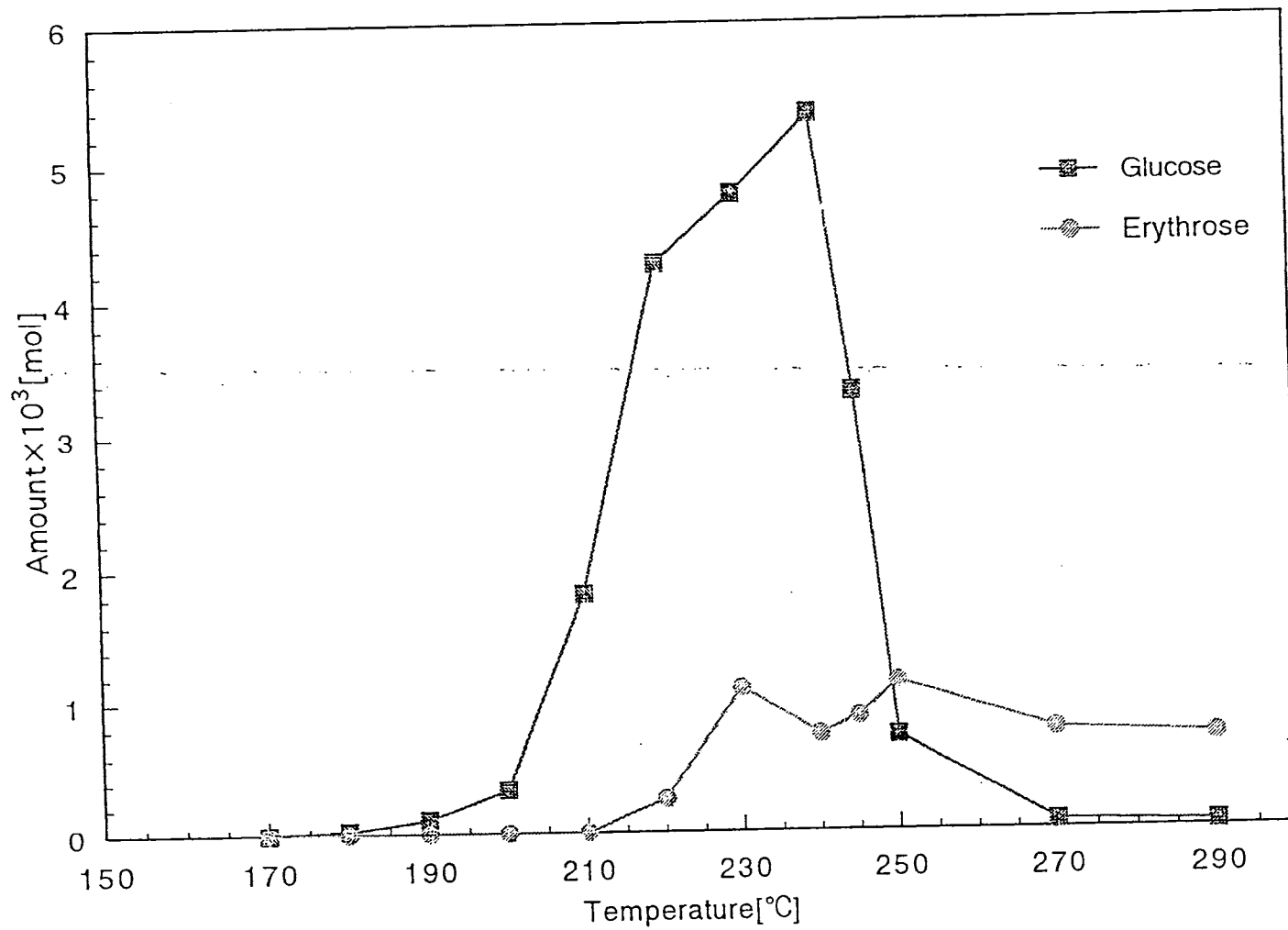


Fig.5-12 Effect of temperature on Erythrose amount.

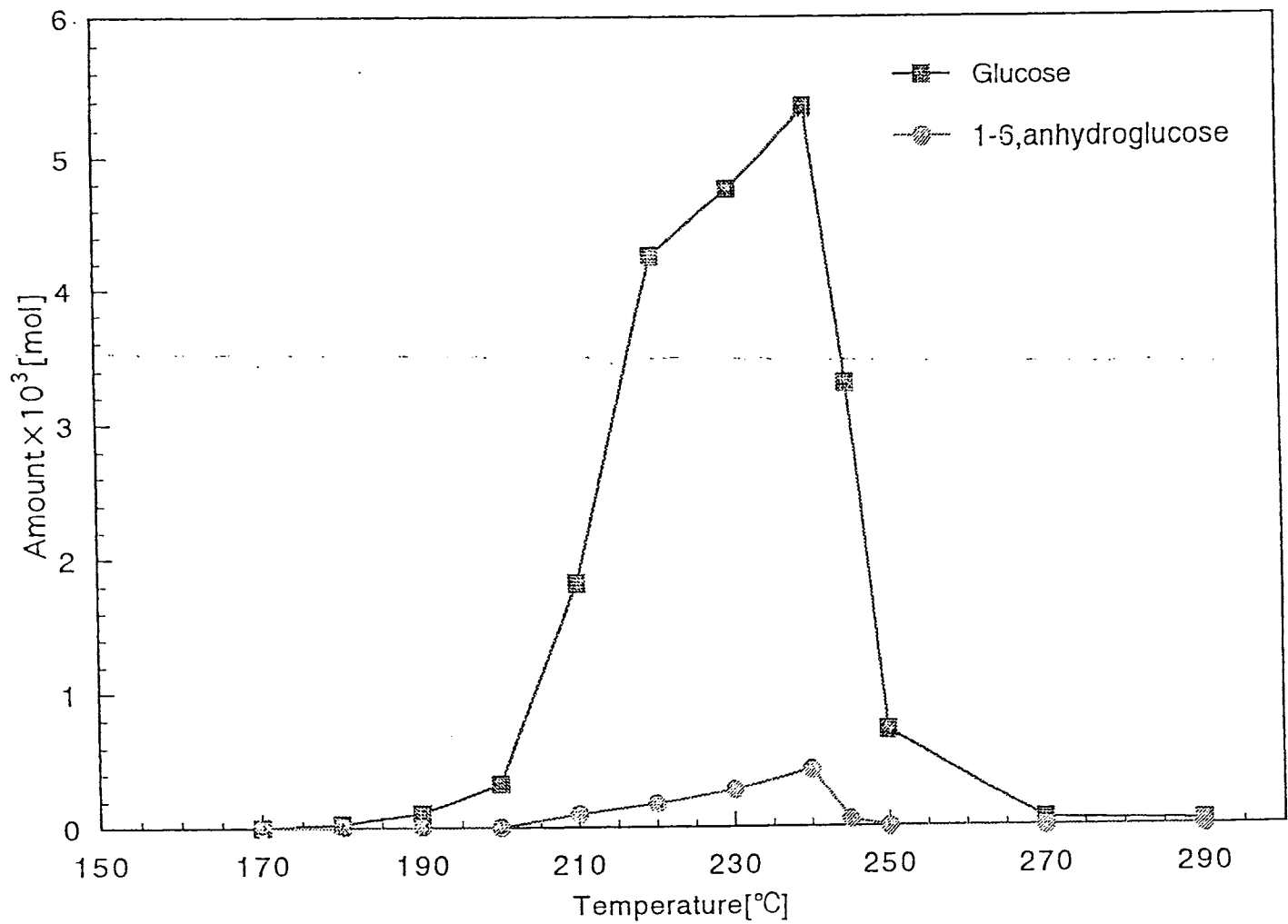


Fig.5-13 Effect of temperature on 1-6, anhydroglucose amount.

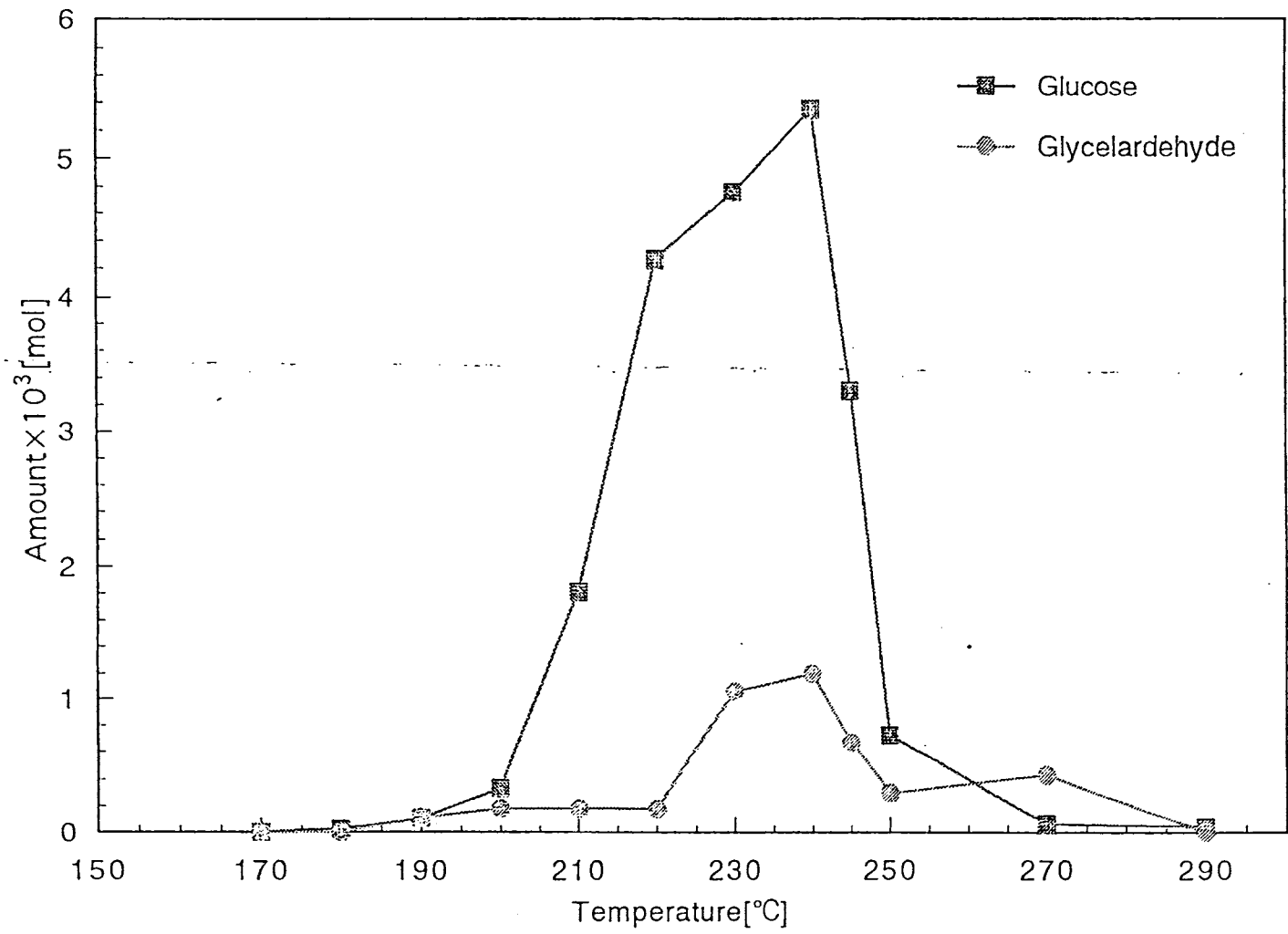


Fig.5-14 Effect of temperature on glyceraldehyde amount.

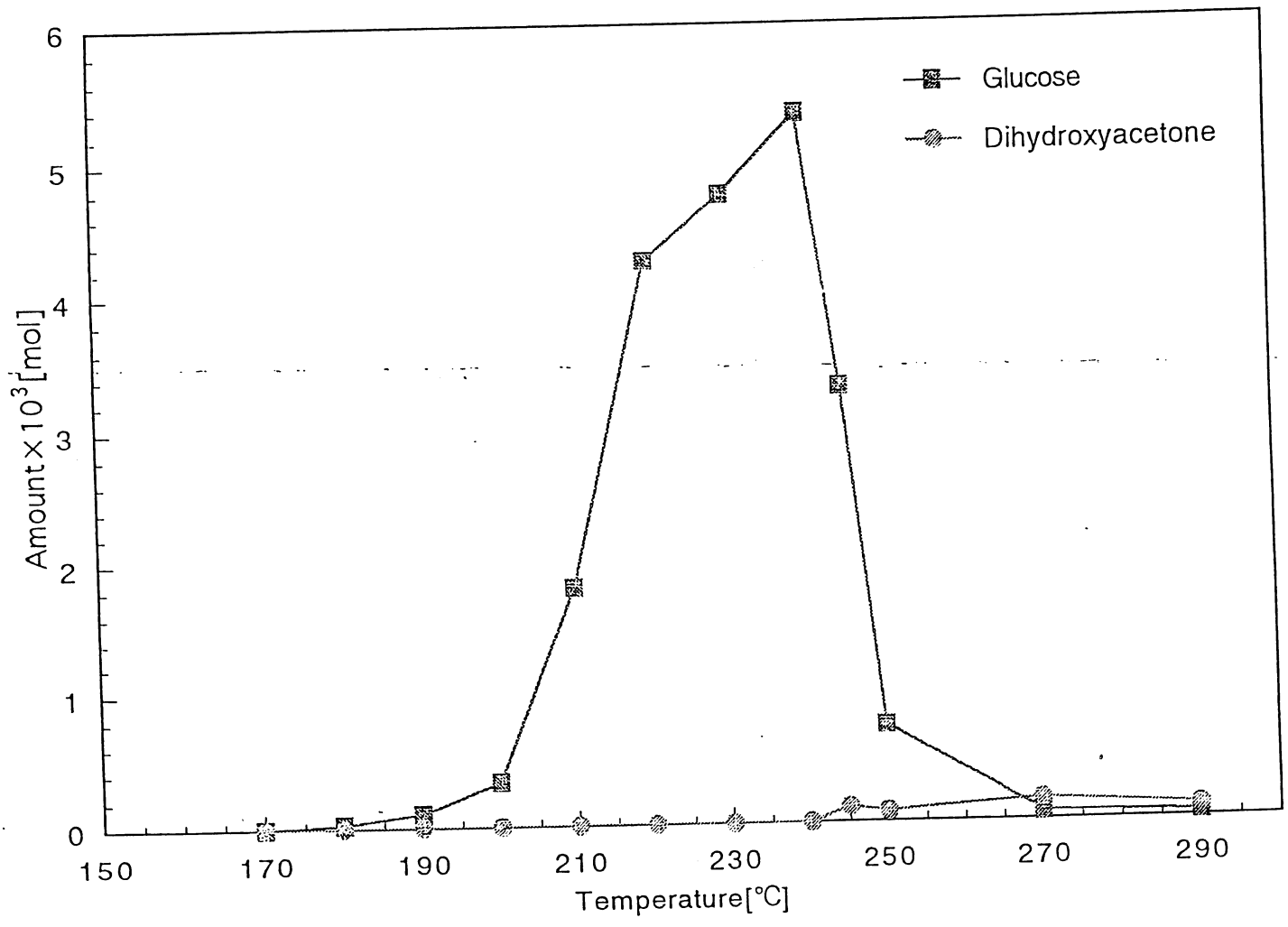


Fig.5-15 Effect of temperature on dihydroxyacetone amount.

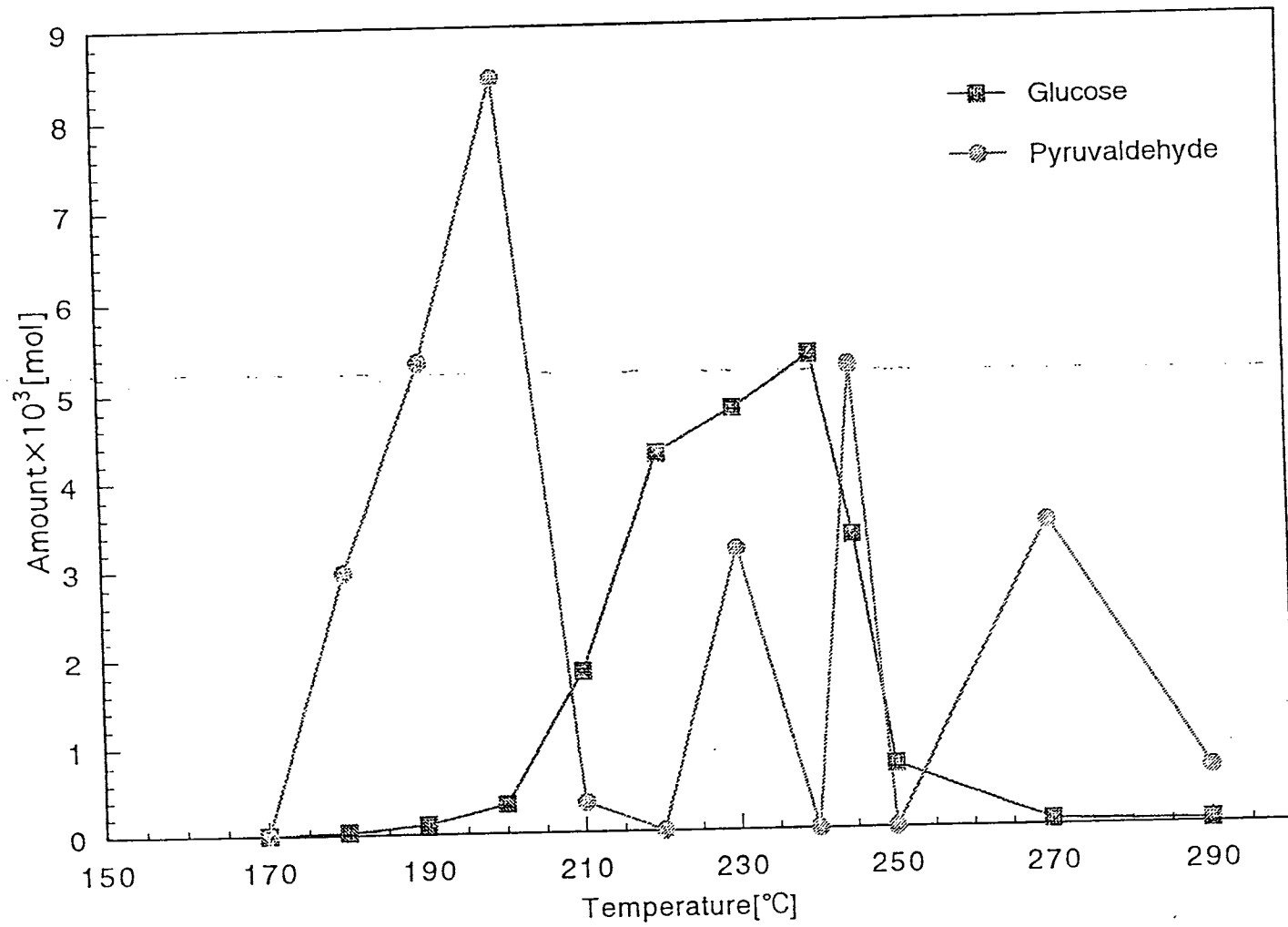


Fig.5-16 Effect of temperature on pyruvaldehyde amount.

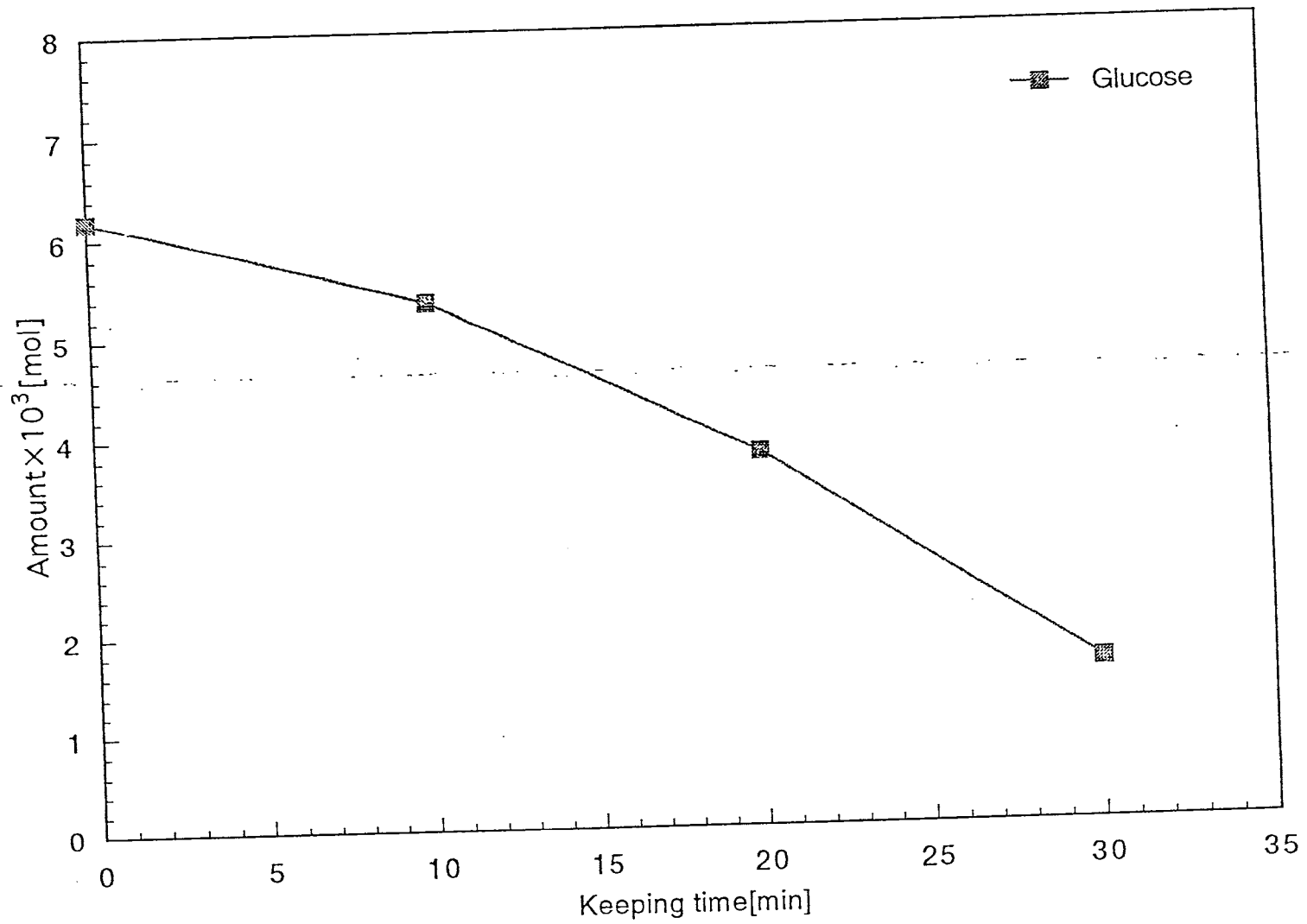


Fig.5-17 Effect of keeping time on glucose amount.

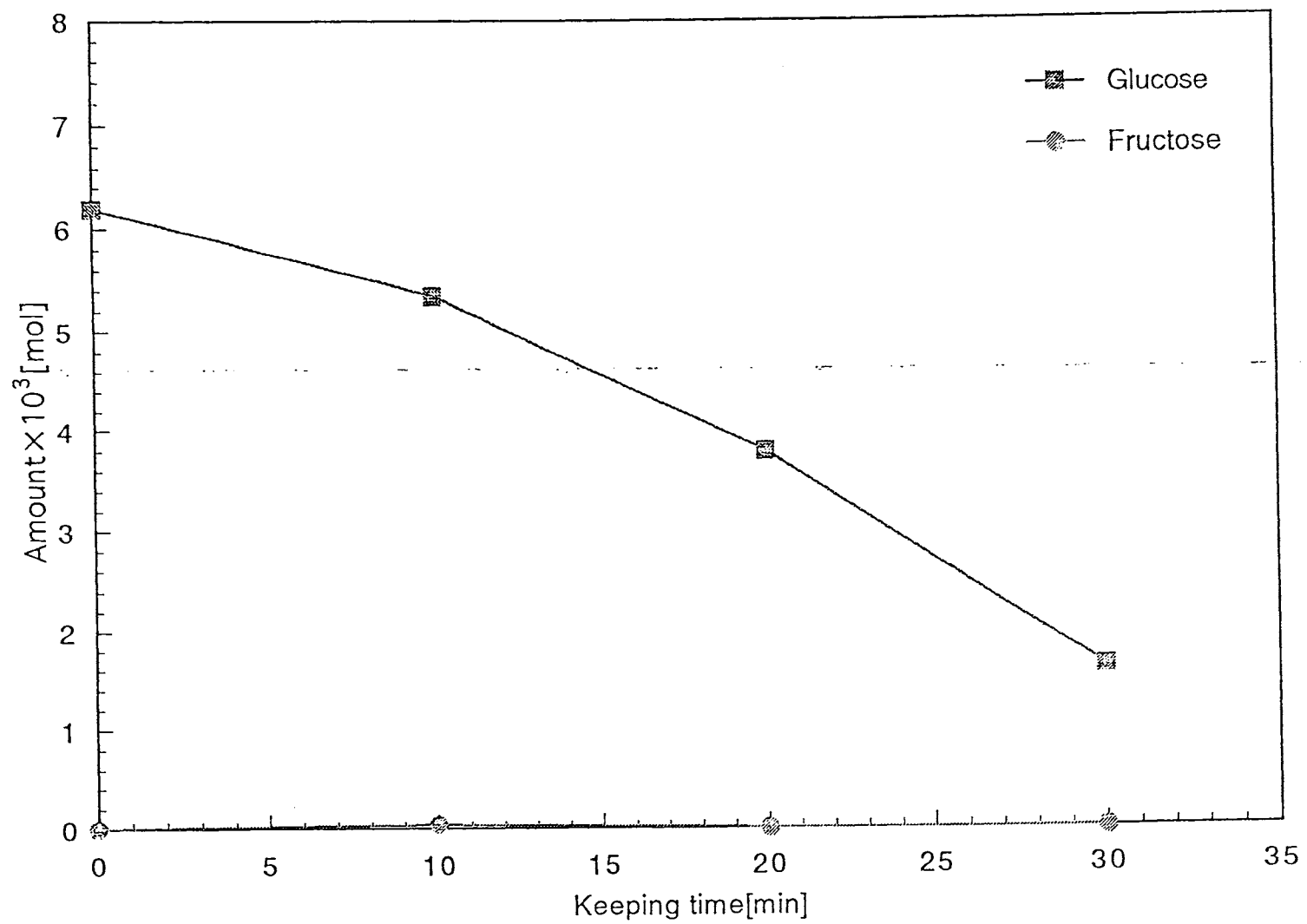


Fig.5-18 Effect of keeping time on fructose amount.

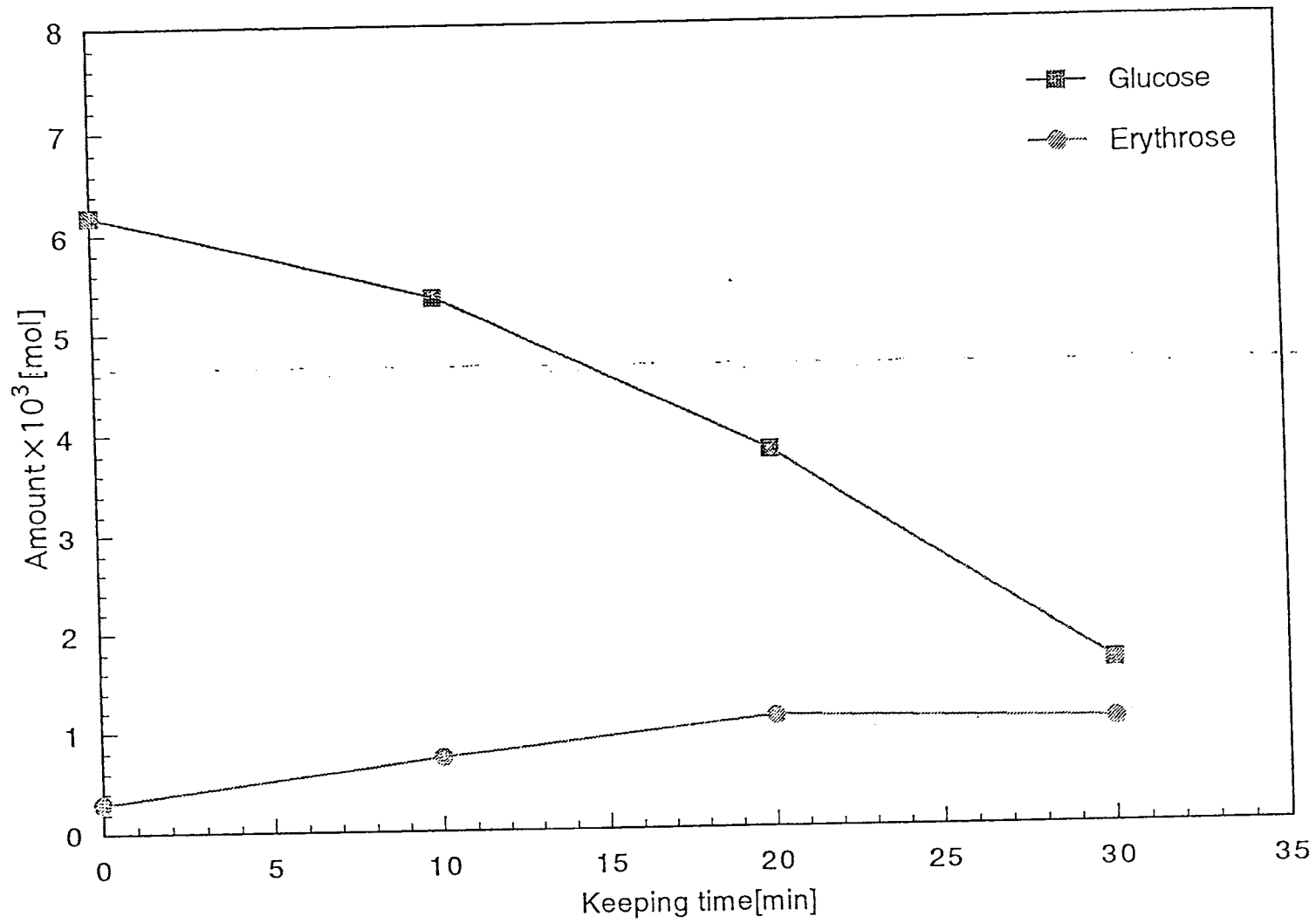


Fig.5-19 Effect of keeping time on erythrose amount.

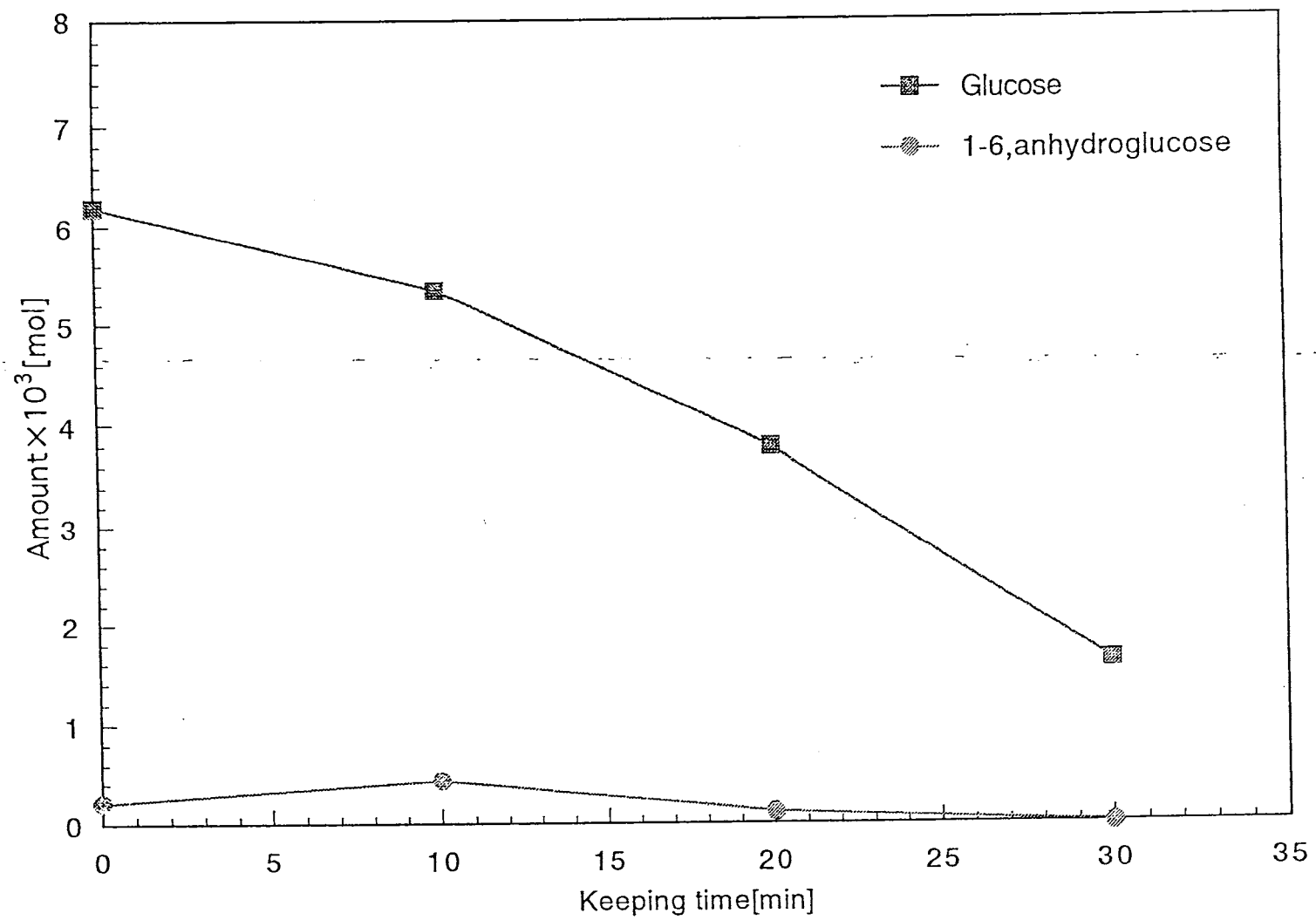


Fig.5-20 Effect of keeping time on 1-6,anhydroglucose amount.

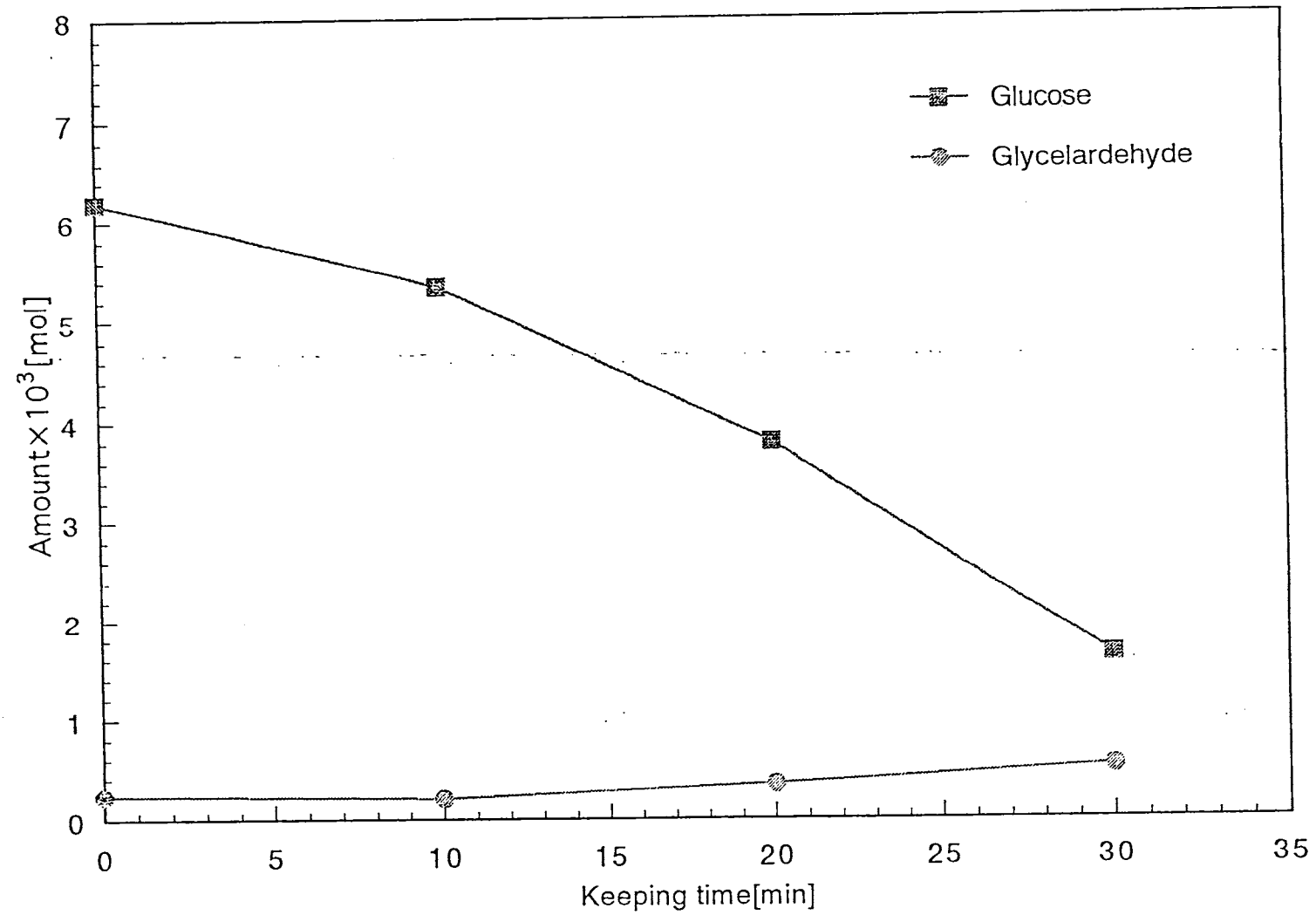


Fig.5-21 Effect of keeping time on glyceraldehyde amount.

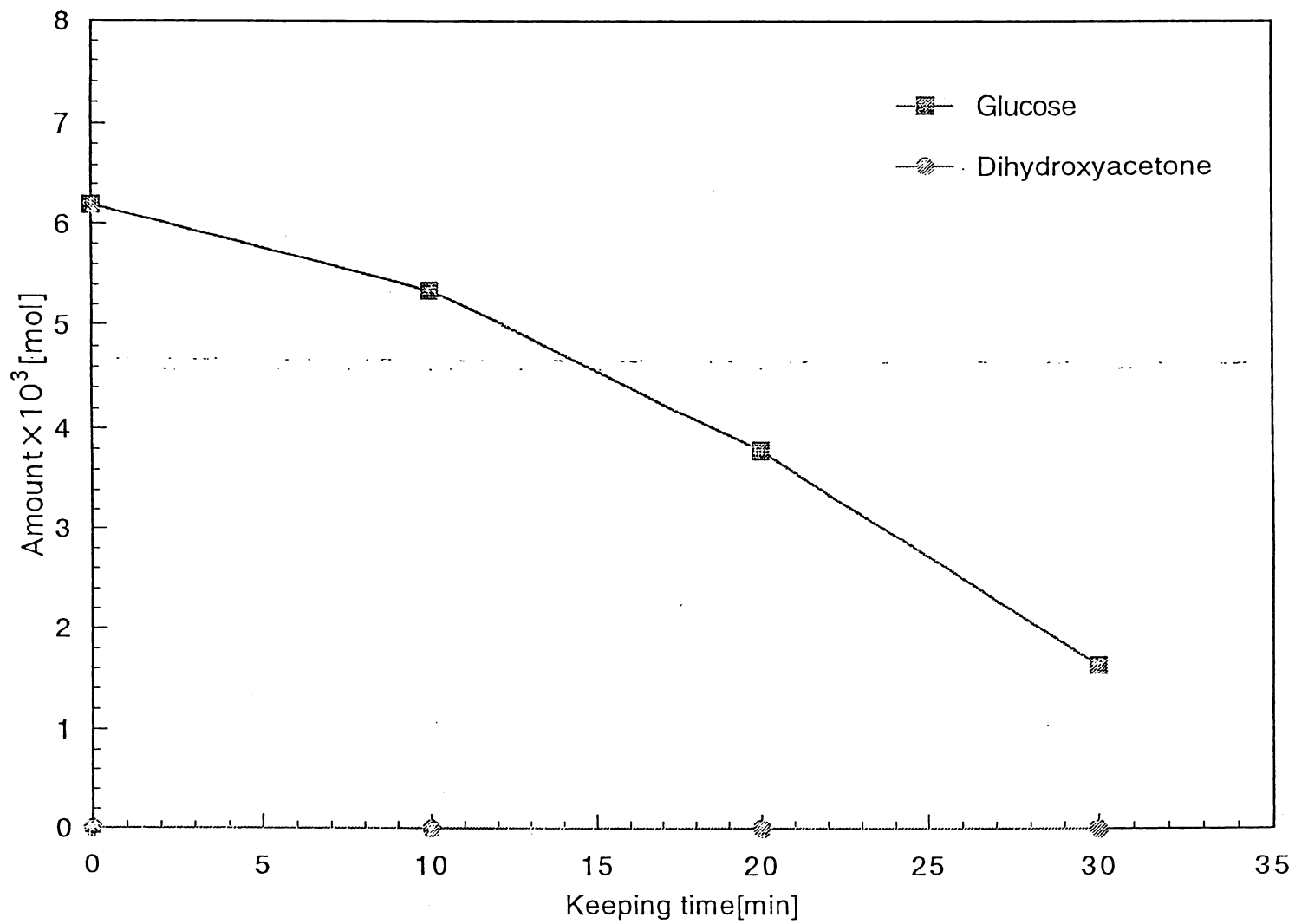


Fig.5-22 Effect of keeping time on dihydroxyacetone amount.

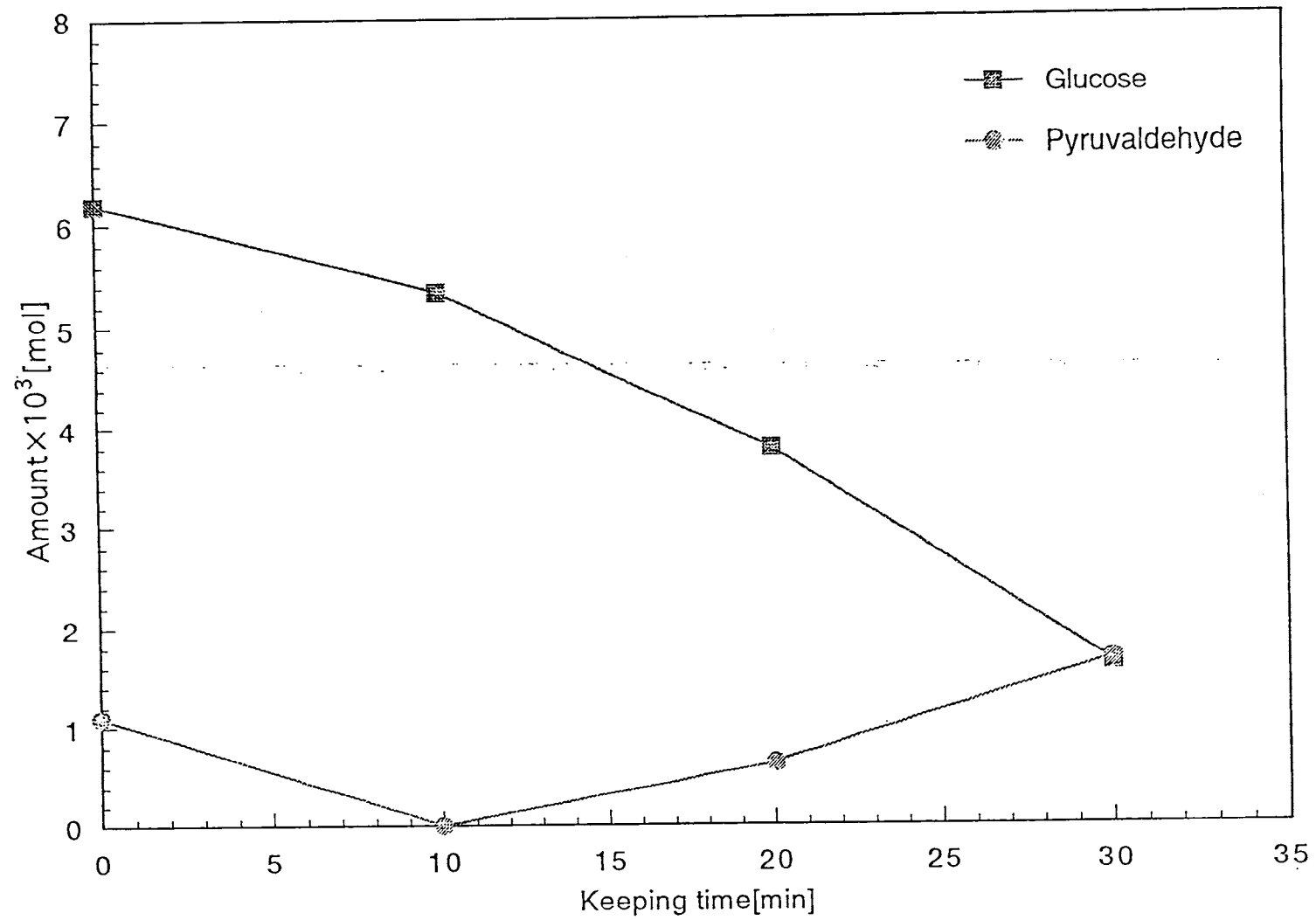


Fig.5-23 Effect of keeping time on pyruvaldehyde amount.

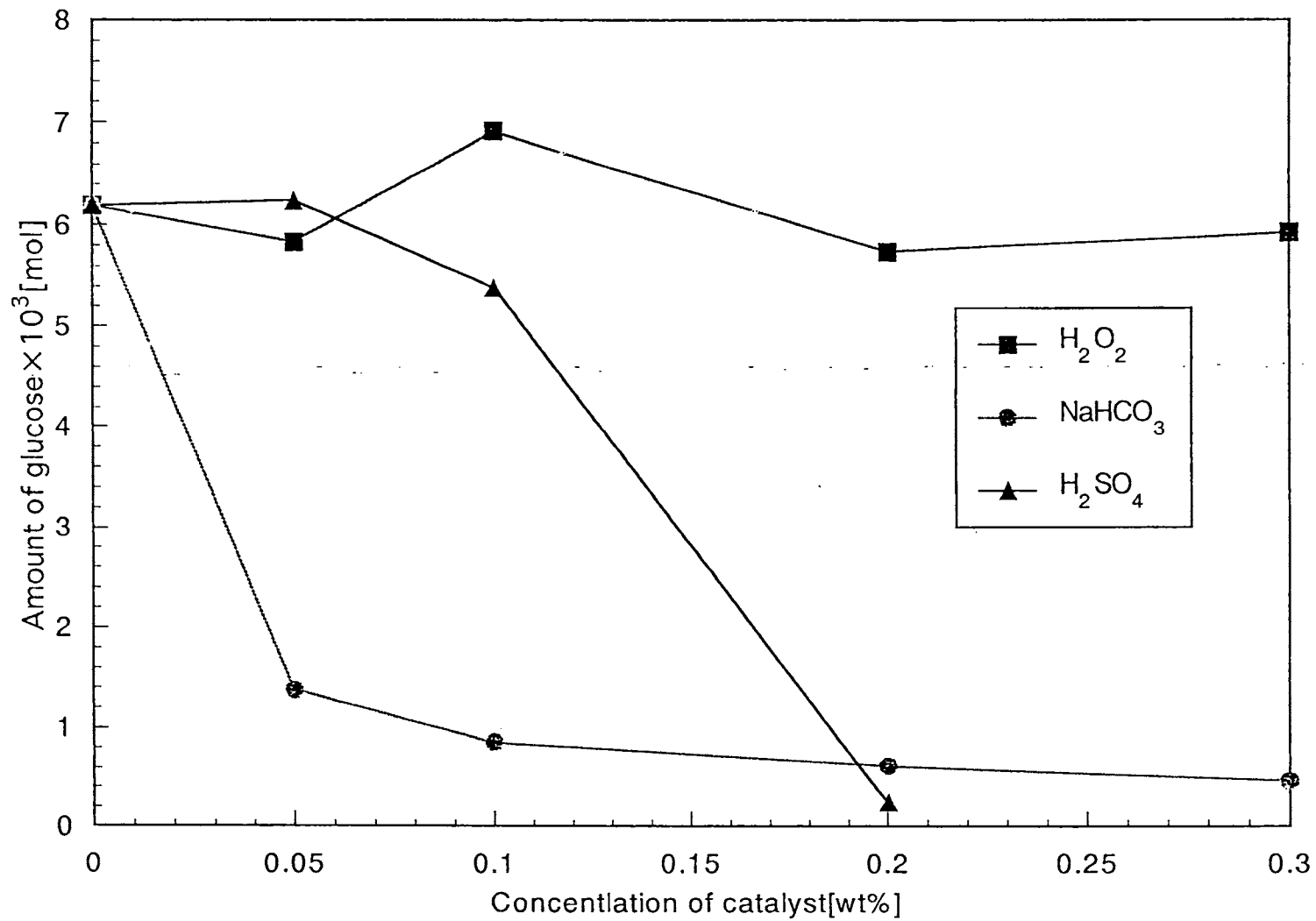


Fig.5-24 Effect of Catalyst concentration on glucose amount.

Table 4 Critical pressure of mixture solution

Moler fraction		Critical pressure[MPa]
EtOH	Water	
0.0	1.0	22.1
0.1	0.9	19.8
0.2	0.8	17.9
0.3	0.7	16.2
0.4	0.6	14.8
0.5	0.5	13.5
0.6	0.4	12.2
0.7	0.3	10.8
0.8	0.2	9.37
0.9	0.1	7.86
1.0	0.0	6.38

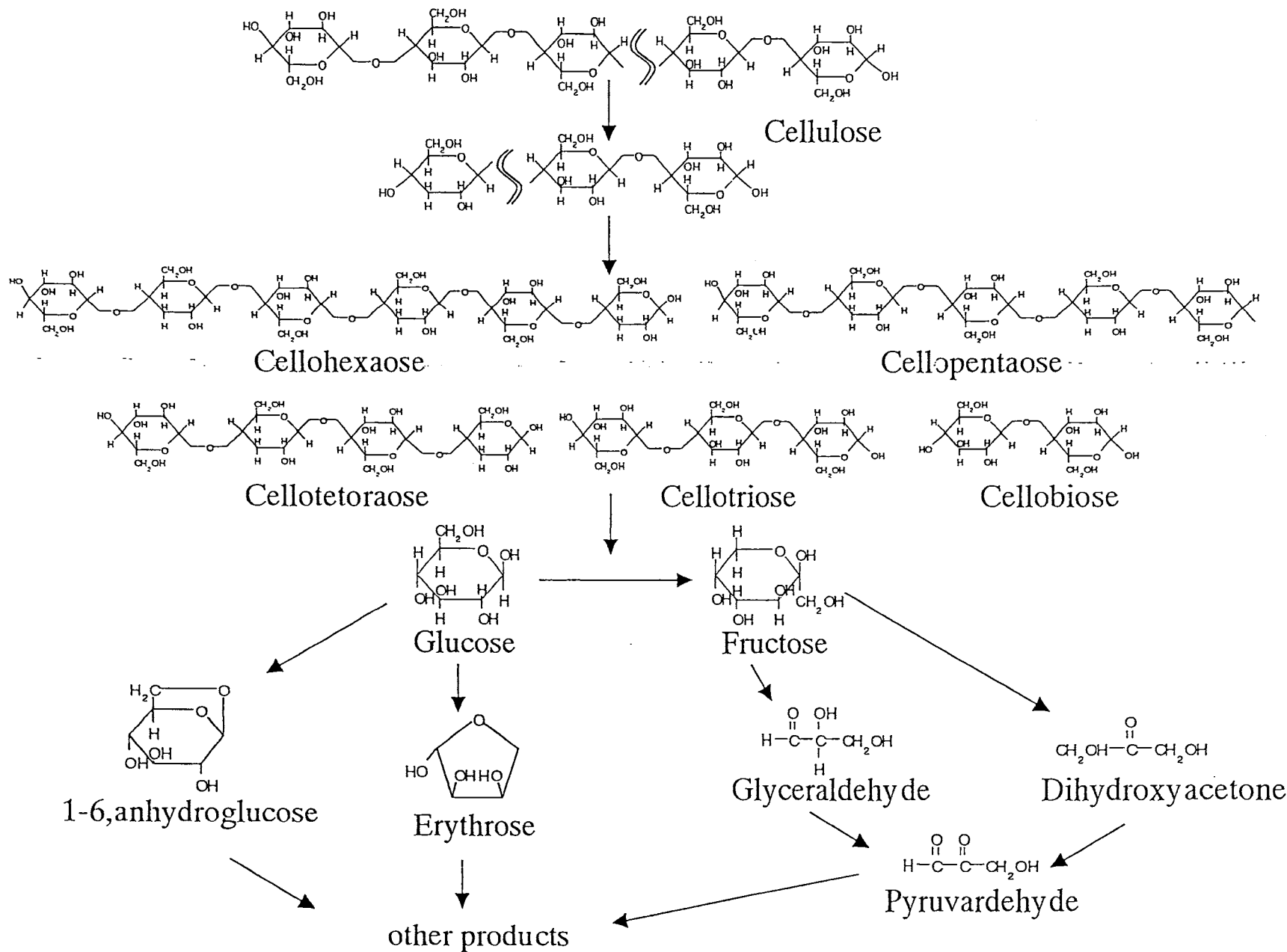


Fig.5-25 Reaction pathway for cellulose

結言

未利用木材の有効な方法として発泡体の成型と高温高圧水によるセルロースの分解という二つの方向からアプローチし以下の知見を得た。

(1) 発泡体成型について

(1)本研究で用いた液化方法によりポリオールに木材を溶解し、ウレタン発泡の原理により発泡成型物を得ることができる。

(2)液化に際しポリオール中に溶かすおがくずの量が多いほど圧縮応力が高い発泡成型物ができる。

(3)発泡させる際の温度が高いほど圧縮応力が高い発泡成型物になる。

(2) セルロースの分解について

(1)セルロースの加水分解は 170°C以上で起こる。

(2)セルロース加水分解生成物である糖類は温度、時間によりグルコースの熱分解生成物であるアルデヒド等の低分子量物質に分解される。

(3)セルロースの加水分解生成物であるグルコースを得るための最適な条件は 240°C反応保持時間 0min である。それ以上の温度や保持時間にするとグルコースの熱分解が起こりグルコースの収率が下がる。

(4)触媒の添加はセルロースの加水分解だけでなくグルコースの熱分解も促進する。

APPENDIX

生分解性発泡体の難燃性

本研究で成型した生分解性発泡体は強度を持たせることはできたが、これを断熱材として用いるには、まだ欠点がある。それはこの発泡体が燃焼しやすいことである。そこで本研究で成型した生分解性発泡体に難燃性を持たせる必要がある。

プラスチック等の難燃化は防災対策の観点から様々な方法が開発されているがその主体となるのは難燃剤である。臭素系、リン系、無機・複合系の難燃剤が様々な熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などにそれぞれの特徴に合わせて選択され、難燃性のプラスチックが製造されている。本研究で成型した発泡体はアルコールの水酸基とイソシアネートとの反応によるものでその原理はポリウレタンの製造と同じである。生分解性発泡体は環境負荷の軽減を目的として成型を行っているので、難燃剤にも環境に負荷を与えないものを選択する必要がある。フェノールを含む臭素系の難燃剤は適していない。日本難燃剤協会によると、ポリウレタンに適した難燃剤はリン系である。

今後、本研究の生分解性発泡体製造過程の中でリン系の難燃剤を加え、難燃性を持たせることを検討する必要がある。

Literature cited

Piroska Szabo, Tomoaki Minowa and Tomoko Ogi ;"Liquefaction of Cellulose in Hot Compressed Water Using Sodium Carbonate.Part2:Thermogravimetric-Mass Spectrometric Study of the Solid Residues" ,Journal of Chemical Engineering of Japan, 1998, Vol.31, No.4, Pp571-576

PAULO E.ARAYA, SERGIO E. DROGUETT, HEINZ J.NEUBERG and RICALDO BADILLA-OHLBAUM ;"Catalytic Wood Liquefaction Using a Hydrogen Donor Solvent" , THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, Vol.64,OCTOER 1986

D.Beckman and D.G.Boocock ;"Liquefaction of Wood by Rapid Hydrolysis" ,THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, 1983, Vol.61, FEBRUARY, Pp.80-85

E.Reverchon, A.Kaziunas, C.Marrone ;"Supercritical CO₂ extraction of hiprose seed oil:experiments and mathematical modelling" ,Chemical Engineering Science, 2000, Vol.55, Pp2195-2201

Gaspar.F, Santos R and King MB ;"Extraction of Essential Oils and Cuticular Waxes with Compressd CO₂:Effct of Matrix Pre-treatment"

S.Saka, D.kusdiana ;"Biodeisel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol" ,Fuel, 2000, Vol.80, Pp225-231

D.Kusdiana, Shiro saka ;"Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol" ,Fuel, 2000, Vol.80, Pp693-698

Jun-ichi Ozaki, Subagijo Kastria Ingwang Djaja, and Asao Oya ;"Chemical Recycling of Phenol Resin by Supercritical Methanol" ,Ind. Eng. Chem. Res. 2000, Vol.39, Pp245-249

Ka Chun Chan, Hertanto Adidharma, and Maciej Radosz ;"Fluid-Liquid and Fluid-solid Transitions of Poly(ethylene-co-octene-1) in Sub- and Supercritical Propane" , Ind. Eng. Chem.

Res. 2000, Vol.39 Pp.3069-3075

Oe, T.,A.Suzuki, H, Suzugaki and S.Kawasaki ;"Comercialization of the First Supercritical Water oxidation Facility for Semiconductor Manufacturing Wastes" , Proc. Semicond. Pure Water Chem.Conf, 1998, Pp.399-407

Hatakeda,K.,Y,Ikushima, O.Sato, T.Aizawa and N.Saito : "Supercritical Water Oxidation of Polychlorinate Biphenyls using Hydrogen Peroxide" , Chem. Eng. Sci. 1999, Vol.54, Pp3079-3084

DADAN KUSDIANA and SHIRO SAKA ; "Methyl Esterification of Free Fatty Acids of Rapeseed Oil as Treated in Supercritical Methanol" Journal of Chemical Engineering of Japan, 2000, Vol.34, No.3, Pp.383-387

Osora,,H.,S.Tachibana, T.Imai and T. Moriya ; "Reaction Mechanism of Polyethylene Decomposition in Supercritical Water" , Kagaku Kougaku Ronbunshu, 2000, Vol.26, Pp381-386

Tennoh, T ; "Tyorinkaisui niyoru Gomu no Kemikarurisaikuru" , Kougaku Souchi, 1999, Vol.41, Pp.63-67

Ikushima Y.,K.Hatakeda, O.Sato, T.Yokoyama and M.Arai ; "Noncatalytic Organic Synthesis using Supercritical Water: The Peculiarity Near the Critical Point" , Angew. Chem. Int. Ed. 1999, Vol.38, Pp2910-2914

Sato,O., Y.Ikushima, and T.Yokoyama ; "Noncatalytic Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone-Oxim in Supercritical Water" , J. Org. Chem.,1998, Vol.63, Pp.9100-9102

An,J., L.Bagnell, T.Cablewski, C.R.Strauss and R.W.Trainor ; "Application of High-Temperarure Aqueous Media for Synthetic Organic Reactions" , J. Org. Chem.,1997, Vol.62, Pp.2505-2511

Yamasaki,N.,and Y.Yamasaki ; "Suinetsu Purosesu no Kanousei to Tenbou" , Jasco Rep.Tyourinkai Saishin Gijitsu, 1997, Vol.2, Pp.10-17

Bernard M.Kabyemela, Tadafumi Adschiri, Roberto M.Malaluan, and Kunio Arai : "Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics", Ind. Eng. Chem. Res. 1999, Vol.38, Pp2888-2895

Tomoaki Minowa, Fang Zhen and Tomoko Ogi : "LIQUEFACTION OF CELLULOSE IN HOT COMPRESSED WATER USING SODIUM CARBONATE: PRODUCTS DISTRIBUTION AT DIFFERENT REACTION TEMPERATURES", JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN, 2000, VOL.30, NO.1 PP186-190

B.M.Kabyemela, M.Takigawa, T.Adschiri, R.M.Malaluan, and K.Arai ; "Mechanism and Kinetics of Cellobiose Decomposition in Sub- and Supercritical Water", Ind. Eng. Chem. Res. 1998, Vol.37, Pp.357-361

Mitsuru Sasaki, Zhen Fang, Yoshiko Fukushima, Tadafumi Adschiri, and Kunio Arai ; "Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water", Ind. Eng. Chem. Res. 2000, Vol.39, Pp.2883-2890