

(論文内容の要旨)

本論文は、超臨界水処理による木材やキチンからの有機酸およびメタン生産に関してまとめたもので、序論、結論を含む全 6 章で構成されている。

第 1 章 (序論) では、世界での木材とキチン資源の現状および加圧熱水技術について概説し、本研究の背景、目的および意義を述べている。

第 2 章では、リグノセルロースからの超臨界水 (380°C/100MPa) による有機酸生成の挙動を明らかにするため、ブナ木粉とその構成成分、モデル化合物をバッチ型超臨界水装置により処理し、5 秒の処理でセルロースとヘミセルロースがギ酸、ピルビン酸、グリコール酸、酢酸および乳酸に変換されることを明らかにした。一方、リグニンからはほとんど有機酸は生成しないが、処理時間を 240 秒に延ばすと、リグニンのプロピル側鎖から有機酸が生成した。したがって、リグニンの有機酸への変換はセルロースやヘミセルロースに比べより長時間の処理が必要で、収率も低い、木材を構成する主要成分はすべて超臨界水処理で有機酸に変換されることが明らかになった。

第 3 章では、木材からの超臨界水処理による有機酸生成での圧力の効果を調べるため、バッチ型装置により 380°C/25~100MPa/60 秒の処理を行なった結果、有機酸収率は 30MPa で 35%に達した。一方、100MPa の高压条件では 19%と低く、25~40MPa の処理圧力が有機酸を得る上で適していることが判明した。また、糖類は断片化物と脱水化物に変換されるが、断片化物の方がより容易に有機酸に変換されることを明らかにした。

第 4 章では、ブナの超臨界水処理 (380°C/30~100MPa/7~240 秒) により得られた水可溶部を消化汚泥を用いて、50°Cで嫌気性発酵した結果、水可溶部に生成した有機酸、断片化物および脱水化物のうち、主に有機酸からメタンが生成し、断片化物、脱水化物からはほとんど生成しないことを明らかにした。メタン生成量についても、380°C/30MPa 処理からの水可溶部の方が 380°C/100MPa 処理に比べ高いことを明らかにした。これより、有機酸からのメタン生産には、高压条件よりも臨界点近傍の超臨界圧力の方が適当であるとの結論を得た。

第 5 章では、リグノセルロースに次いで自然界で最も多量に存在するキチンとその誘導体のキトサンの有効利用の一環として、超(亜)臨界水処理による分解挙動を検討し、有用物質への誘導を試みた。その結果、亜臨界水中での分解は、 α -キトサン > β -キチン > α -キチンの順に低下するが、超臨界水中ではその差が縮小されることを明らかにした。キチンおよびキトサンからは、リグノセルロースでの結果と同様に、脱水化物、断片化物および有機酸が得られるが、その中で酢酸の収率が最も高いことを見出した。これは、キチンのアセチル基のみならず主鎖のグルコサミンの分解による酢酸の生成の結果である可能性が高い。そこで、超臨界水処理により得たキチンからの水可溶部に対し嫌気性メタン発酵を試みたところ、速やかにメタンが生成することを見出した。

第 6 章 (結論) では、本研究で明らかになった超臨界水処理による木材およびキチ

ンの分解挙動と有機酸生成のための最適な処理条件についてまとめた。また、得られた有機酸を嫌気性メタン発酵することで効率的にメタンが生産できるとの結論を得た。

(論文審査の結果の要旨)

1) 木材からの超臨界水 (380°C/100MPa) による有機酸生成の挙動を明らかにするため、ブナ木粉とその構成成分、モデル化合物をバッチ型超臨界水装置により処理した結果、5秒の処理でセルロースとヘミセルロースから有機酸が生成したが、リグニンからはほとんど生成しなかった。しかし、240秒に処理時間を延ばすと、リグニンのプロピル側鎖から有機酸が生成した。これより、木材を構成する主要成分はすべて超臨界水処理で有機酸に変換されるが、リグニンはセルロースやヘミセルロースに比べ長時間の処理を要し、収率も低いことが明らかになった。

2) 木材からの超臨界水処理による有機酸生成での圧力の効果を明らかにするため、バッチ型装置により 380°C/25~100MPa/60秒の処理を行なった結果、30MPaで有機酸収率は最大の35%に達した。一方、100MPaの高圧条件では19%と低く、25~40MPaの処理圧力が有機酸を得る上で適切であることが判明した。また、糖類は断片化物と脱水化物に変換されるが、断片化物の方がより多くの有機酸を生成することを明らかにした。

3) ブナの超臨界水処理 (380°C/30~100MPa/7~240秒) により得られた水可溶部に対し、消化汚泥を用いて 50°Cにて嫌気性メタン発酵を検討した結果、主に有機酸からメタンが生成し、断片化物、脱水化物からはほとんどメタンを生成しないことを明らかにした。さらに、有機酸からのメタン生産には、高圧条件よりも臨界点近傍の超臨界圧力の方が適当であるとの結論を得た。

4) 木材などのリグノセルロースに次いで自然界で多量に存在するキチンとその誘導体のキトサンの有効利用の一環として、超(亜)臨界水処理によるそれらの分解挙動を検討し、有用物質への誘導を試みた。その結果、亜臨界水中での分解は、 α -キトサン > β -キチン > α -キチンの順に低下した。しかし、超臨界水中ではその差が縮小されることを見出した。キチンおよびキトサンからは、リグノセルロースでの結果と同様に、脱水化物、断片化物および有機酸が得られたが、その中で酢酸の収率が最も高い結果を得た。そこで、超臨界水処理によりキチンから水可溶部を得て、嫌気性条件下でメタン発酵を試みたところ、速やかにメタンが生成することが確認された。

本論文は、超臨界水処理による木材やキチンからの有機酸およびメタン生産に関してまとめたものであり、得られた成果は次の通りである。

以上のように、本研究では、超臨界水処理により木材やキチンから有機酸が生成し、それらの生成に最適な処理条件が存在することを明らかにした。また、得られた有機酸を嫌気性条件下にて発酵することで効率的にメタンが生産するとの結論を得た。これらは、木材やキチンなどの未利用資源の有効利用の可能性を示すものであり、学術上、實際上、寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成21年3月24日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。