

成果報告書[概要版]

1 事業の概要

1-1 事業の背景と目的

森林資源活用型ニュービジネス創造対策事業（小規模分散型製造システム：相分離変換によるリグノフェノール活用タイプ）は、地域で発生する林地残材等を原料として活用し、効率よく製品を製造する小規模な製造システムの構築を目的としており、木材から石油由来製品の代替となる新素材や新エネルギー源を製造することにより、農山漁村に新産業を創出するものである。

1-2 事業の概要

本事業は、平成21年度に課題が採択され、当初は5年間の予定で事業計画を策定した。平成21年度に隠岐の島町に実証施設を設置し、平成22年度から本格的な技術実証を開始したが、事業を前倒して成果を出すため、実証課題の重点化を図り4年間の事業期間に変更した。

- (1) 事業実施期間 平成21年度～平成24年度（4年間）
- (2) 事業受託者 旭有機材工業株式会社
- (3) 実証施設設置場所 島根県隠岐の島町

2 実施体制

2-1 実施体制及び事業運営体制

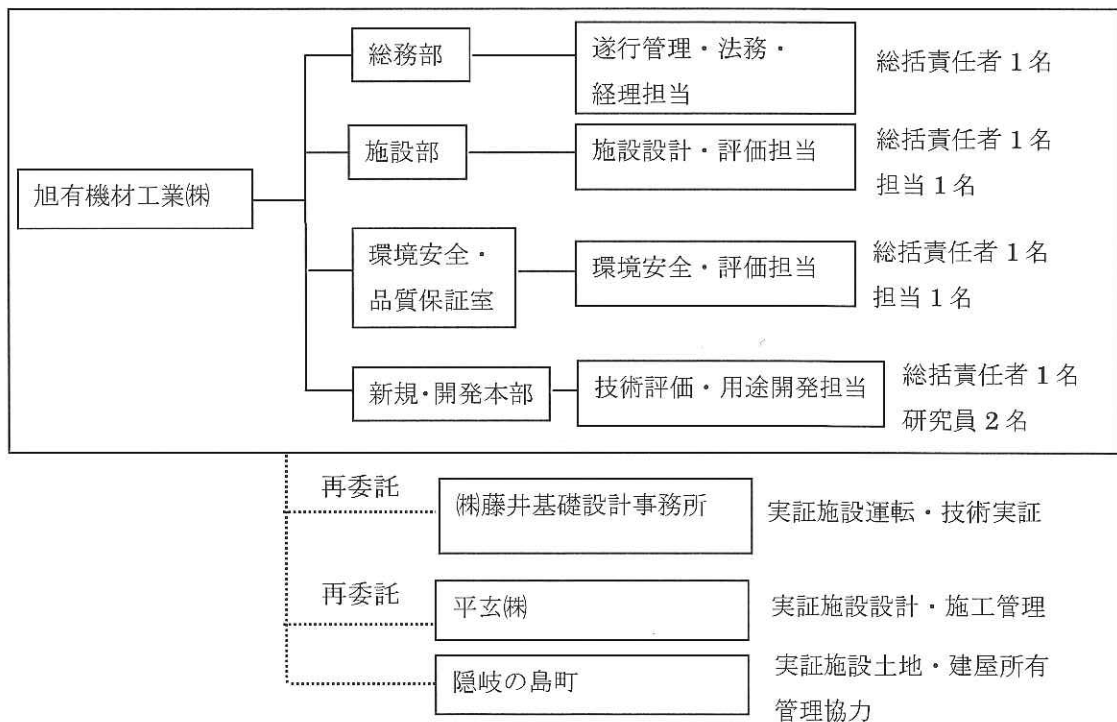


図1 実施体制及び事業運営体制

2-2 技術評価委員会

委員会の機能

事業計画の推進及び事業成果と今後の実証計画等について助言等を得るため、外部有識者からなる委員により構成される委員会を平成21年度2回、平成22年度2回、平成23年度2回、平成24年度1回開催した。

技術評価委員： 左右田健次先生(京都大学名誉教授)

栗原正章先生(京都大学名誉教授)

藤田正憲先生(大阪大学名誉教授)高知高等工業専門学校校長

澤 嘉弘先生(島根大学教授)

栗本康司先生(秋田県立大学教授)

3 実証プラント (平成21年度～平成24年度)

・リグノフェノール製造実証プラント

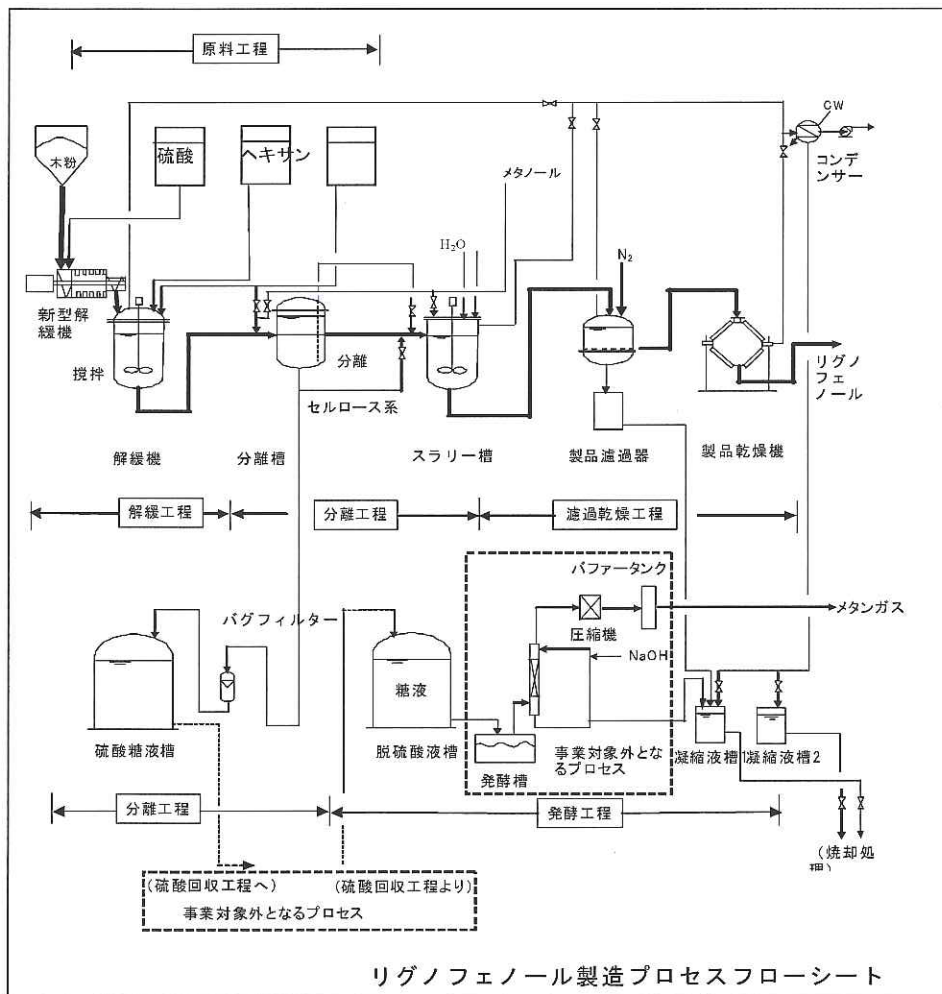


図2 LP製造プロセスシート



写真1 プラント設置場所全体



写真2 LP製造プラント各設備

4 実証内容（平成21年度～平成24年度）

本実証に対する課題とその解決方法、達成目標及び達成度を表1に示す。リグノフェノールの収率やプラントの連続運転などは概ね目標を達成したが、事業期間を前倒して4年間に短縮化し、実証課題の重点化を図ったことなどにより一部の課題については実証を途中で終了した。

5 実証の目標と達成度、構築した製造システム

表1 技術実証課題及び実証の目標と達成度

課題項目	解決方法	達成目標	達成度
1 製造収率の向上	・解緩反応機の混練条件の実証試験結果を検証し、装置の改良により、せん断力をかけて混練する能力の向上を図る。	収率の向上（50%⇒90%）	収率 120%（実験室、H23年度） 収率 100%～110%達成（実証施設、H24年度）
2-ア 抽出分離工程の改善	・混練時、n-ヘキサン添加により分離時間を短縮する。 n-ヘキサンの添加量等の最適化を図る。	抽出分離工程の滞留時間の減少（48時間⇒数分）	滞留時間 30分以内達成（実験室データ、H23年度） 滞留時間 3時間に短縮（実証施設、H24年度）
2-イ 硫酸回収技術の確立	・樹脂クロマト塔に加え電気透析機による硫酸除去を実施することにより、硫酸回収率及び回収する硫酸の濃度向上を図る。	硫酸回収工程の回収率99%以上 回収硫酸濃度 50%以上	回収率 99.5%。 （実験室データ、H22年度）課題重点化のため実証施設の実証中止（H23年度）
2-ウ メタン発酵工程の最適化	・糖液における菌の活性化を検証し、耐酸性の強い菌の選定を行う。	・耐酸性菌の開発により発光効率の向上 85%以上	メタン収率 35%以上（実験室データ、H22年度）

	・メタンガスの組成分析を行い、製造条件の最適化を図る。		既存の知見利用 事業終了(H22)
3 プラントの連続運転	・各ユニット工程を繋いでプラントを総合的に連続運転し、トラブルの対策と改善を実施し、安定的な運転ノウハウを確立	3～6ヶ月間の安定的な運転ノウハウを確立	安定運転ノウハウ確立(H21) 新型連続攪拌機設置等により新たな運転ノウハウ確立(H24)
4-ア 製品化の検証	リグノフェノールの製品の成形条件の最適化等を検証し、製品の強度向上を図る。低分子量の熱硬化フェノール樹脂代替材料の開発を図る。	リグノフェノール製品の成形条件の最適化 アピトン材と同等以上の強度達成	成形条件の最適化(H24年度) フェノール樹脂を添加した場合の強度1.5倍(H24年度)
4-イ 副産物の処理・高度利用	・蒸留塔の残渣物中のセスキテルペン類→香料化。マスキング剤、抽出剤、n-ヘキサン ・製品濾過器の残渣物 ヘミセルロースの利用可能性	セキステルペン類及びヘミセルロースをあわせ90%収率で有価物化。 蒸留残渣とともに廃棄物10%以下に削減	利用方法の検証(H22年度) 課題重点化のため実証中止(H23年度)
5 硫酸耐性材質の選定	・より安価で入手が容易なガラスライニング製品や塩化ビニル管の使用を検討し、各工程で必要な強度や圧力試験を行い、実用施設の設計データを収集する。	解緩反応系及び硫酸回収系の建設コストを50%削減	配管系統(塩ビ管等)、解緩反応機、分離槽(ガラスライニング)、硫酸ライン(ハスロイC)で装置設置(H21年度) 運転データ取得(H22～H24年度)

【事業実施により期待される効果】

- ・リグノフェノール製造プロセスやノウハウを蓄積し、比較的汎用性の高い設備を用いて安定的にリグノフェノールを製造できた(写真3)。
- ・製品の特徴：収率：100～110%、重量平均分子量：約3,000、pH 5
熱流動点：約170～180℃付近
- ・製造効率を向上させた(1週間で1バッチ、3kgの木材から約1kg製造可能)。
- ・使用薬剤の最適化を実証した。
(主の使用薬剤：クレゾール 3 mol/C₉、硫酸8 kg/木粉-kg、ヘキサン13 kg/木粉-kg)
- ・製品化検証において、リグノフェノールを樹脂化した成形体の曲げ強度・ひずみは、従来のフェノール樹脂のそれと比較して、高い値を示した。



写真3 濾過回収したリグノフェノール

【構築した製造システム】

リグノフェノール製造プロセスを改善した結果、造効率や製造物の収率・品質の向上及び薬剤の削減が達成できた。製品化の検証においては、リグノフェノール成形体はトラックの敷板、及び家具の代替になりうるということが考えられる。特に、樹脂化（レゾール化）したリグノフェノールは、フェノール樹脂の代替になりうる。以下に本事業で構築した製造システムを示す。

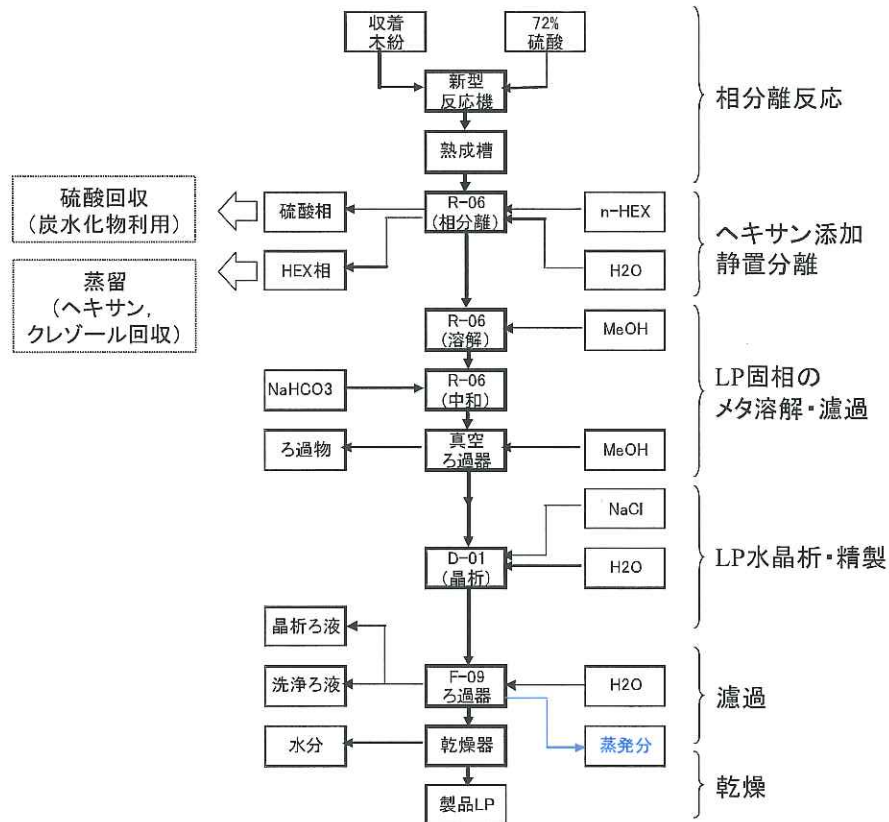


図 3 製造システム

6 まとめ

本事業は、リグノフェノール製造における処理規模の拡大化・効率化が可能な実用生産プロセスを確立した。しかしながら、このシステムを工業化させるためには、硫酸相中の炭水化物の利用及び硫酸回収、そして晶析濾液中のリグノフェノールやクレゾールの回収が必要である。また、商品化においては、さらに製造コストを低減や高付加価値な商品化が重要となる。

■ 実証課題と達成状況 小規模分散型製造システム:相分離変換によるリグノフェノール活用タイプ (リグノフェノール樹脂)

計画内容(仕様書)			H21 (達成状況)	H22 (達成状況)	H23 (達成状況)	H24 (達成状況)	
課題項目	解決方法	達成目標					
①製造効率の向上	・解緩反応機の混練条件の実証試験結果を検証し、装置の改良により、せん断応力をかけて混練する能力の向上を図る。	・リグノフェノール収率の向上(50%→90%)	原料:木粉からオガ屑程度まで達成(実験室データ) リグノフェノール収率予備実験結果から、90%を目標とする	収率109%を達成(実証施設) 実験室での予備実験硫酸、p-クレゾール使用量を1/3~1/5に削減(実験室データ) 分子重量制御のためのデータ収集	収率120%(実験室データ) 硫酸、p-クレゾール使用量を1/3~1/5に削減(実験室データ) 分子重量制御のためのデータ収集	リグノフェノール収率(実証施設) 100%~110%達成 硫酸使用量1/2削減 p-クレゾール1/4削減 重量平均分子量:約3,000 熱流動点:170度~180度(針葉樹)	
②ーア抽出分離工程の改善	・混練時、n-ヘキサンを添加することにより分離に係る時間を短縮する。 ・n-ヘキサンの添加量等の最適化を図る。	・抽出分離工程の滞留時間の減少(48時間→数分)	予備実験:解緩反応時間30分以内まで滞留時間の短縮が可能かことに目途 ・分離した軽層に微量の硫酸の残留を確認 精製工程におけるn-ヘキサン添加量とリグノフェノール収率の関係を検証	R-06解緩反応機での実証一時設置 30分以内抽出分離達成(実験室) 新型連続攪拌装置設置による時間短縮	30分以内抽出分離達成(実験室) 新型連続攪拌装置設置による時間短縮	実証プラントでの抽出分離時間短縮:48時間→3時間 ヘキサンのクレゾール抽出曲線作成(13.4kg/kg-木粉) マスバランス分析:リグノフェノールの喪失分や溶剤回収の課題確認	
②ーイ硫酸回収技術の確立	・樹脂クロマト塔に加え、電気透析機による硫酸除去を実施することにより、硫酸回収率及び回収する硫酸の濃度向上を図る。	・硫酸回収工程の回収率(99%以上) ・回収硫酸濃度(50%以上)	硫酸濃度を0.5%まで低下達成 ・透析初期での溶液及び膜等の劣化はなし	小型硫酸回収装置の導入中止	硫酸回収実験室データとりまとめ	硫酸回収率理論値99.5%(実験室データ) コスト試算結果 目標製造単価 980円/kg(対し 950円/kg)	
②ーウメタン発酵工程の最適化 ※H23より課題項目から削除	・糖液における菌の活性化を検証し、耐酸性の強い菌の選定を行う。 ・メタンガスの組成分析を行い製造条件の最適化を図る。	・耐酸性菌の開発により発酵効率の向上(85%以上)	嫌気性の菌により発酵することを確認 ・C4の酪酸、C6のカプロン酸を使ってメタンガスを発生	発酵系を中和することでメタン収率が向上 メタン収率35%以上を確認 ・既存の知見を利用することし成果を取りまとめ22年度終了		想定販売価格 (アピトン材代替) 1,350円/kg程度	
③プラントの連続運転	・各ユニット工程を繋いでプラントを総合的に連続運転し、トラブルの対策と改善を実施し、安定的な運転ノウハウを確立する。	・3~6か月間の安定的な連続運転の確立	実証施設整備 実証期間内でバッチ操作での安定的な製造運転を達成				
④ーア製品化の検証	・少量のリグノフェノール樹脂をコーティングする技術を活用し、リグノフェノール製品の成型条件の最適化等を検証し、製品の強度向上を図る。 ・低分子リグノフェノールの製品化を検証。	・リグノフェノール製品の成型条件の最適化 ・現状製品(アピトン材)と同等以上の強度達成	製品分析 ・従来品と比較して分子量が低く、融点高い傾向 ・トルソール増加で高分子化、融点低下 ・マスティング剤の再検討 ・商品化実験(製品化検証) ・低分子グレード(接着剤【半導体用途、強化木用途】、殺菌剤・殺虫剤) ・高分子グレード(物流梱包材【トラック荷台敷板、積荷パレット】、強化木)	LP樹脂性評価 LP樹脂のみ、曲げ強度達成(10.4GPa) LP樹脂+フェノール樹脂 1.5倍の強度達成 サンプル提供(接着剤、木材へ含浸等)			
④ーイ副産物の処理、高度利用	・蒸留塔の残渣物中のセスキベン類→香料化、マスティング剤、抽出剤、n-ヘキサン→強い虫防除効果、製品濾過機の残渣物中のセルロース→混合樹脂の利用可能性	・廃棄物量の抑制(10%以下) ・セスキベン類及びヘミセルロースをあわせて90%収率で有用物化	・ヘミセルロースは混合樹脂よりもメタン発酵原料とする ほうが得策であることを確認			蒸留塔残渣のフェノール原料化検討は、H23評価結果により、これまでのとりまとめのみ実施することとなったため実施せず	
⑤硫酸耐性材質の選定	・より安価で入手が容易なガラスライニング製品や塩化ビニル管の使用を検討し、各工程に必要な強度や圧力試験を行い、実用施設的设计データを収集する。	・解緩反応系及び硫酸回収系建設コストの削減(50%)	配管系統はPP又は塩ビ管に統一 解緩反応槽及び抽出塔FRP又はSS/ガラスライニングを選定	運転のデータ取得		実証プラントの耐久効果の確認	

林地残材等を原料としたリグノフェノール生産事業モデルの確立

図4 実証課題と達成状況