

The Refining of Lignocellulosic Biomass using Ionic Liquids

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/41258

イオン液体を用いた里山バイオマスリファイナリー

仁宮一章^{1*}・高橋憲司²

2014年10月21日受理, Accepted 21 October 2014

The Refining of Lignocellulosic Biomass using Ionic Liquids

Kazuaki NINOMIYA^{1*} and Kenji TAKAHASHI²

Abstract

In the study discussed below, we developed an ionic liquid-assisted bio-refinery process, which converts lignocellulosic biomass into biofuel and bioplastics. Most notably, the ionic liquid was utilized as a solvent for biomass pretreatment before the enzymatic hydrolysis of polysaccharides, and was also utilized as a solvent and catalyst for the chemical reaction of lignin macromolecules.

Key Words: biorefinery, lignocellulosic biomass, ionic liquids

キーワード: バイオリファイナリー, 木質系バイオマス, イオン液体

I. はじめに

現在われわれは、燃料や化成品・樹脂など、日常のあらゆる製品を石油のケミカルリファイナリーを経て製造している。これらの製品は、最終的に燃焼・焼却され、二酸化炭素として環境中に排出され、地球温暖化の原因となる(図1)。これに対し、リグノセルロースを原料として生産された糖を、エタノール等のアルコールに変換後、燃料としての利用に加え、化成品・樹脂などへも化学変換するプロセス(リグノセルロースのバイオリファイナリー(図2))を経て製造された製品は、燃焼・焼却されてもネットの二酸化炭素排出量がゼロ(カーボンニュートラル)であることから、「化石資源依存からの脱却」や「温暖化ガスの削減」のための切り札といえる。環境省の

資料をもとに二酸化炭素削減量を計算すると、バイオエタノールを1年間に20万kL生産して混合ガソリンなどとして使用された場合、1年間に二酸化炭素30万トンの削減につながる。

リグノセルロースを原料としてエタノールを製造する際に今後克服すべき課題として、その製造コストの低減があげられる。リグノセルロースからのエタノール製造は大きく分けて、①糖化前処理、②糖化、③発酵の3つの単位プロセスに分けられる(図3)。この一連のプロセスにおいて、製造コスト低減のために優先的に改善すべき工程は、②糖化、③発酵よりもむしろ、プロセスの最も上流に位置し、従来からエネルギー効率および環境負荷の観点で課題が多く、下流のプロセス設計を大きく左右するといわれる①の糖化前処理プロセスであり、本研究開発では、

¹金沢大学環日本海域環境研究センター 自然計測領域エコテクノロジー研究部門 〒920-1192 石川県金沢市角間町 (Division of Eco-Technology, Department of Natural Science and Measurement, Institute of Nature and Environmental Technology, Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192 Japan)

²金沢大学理工研究域自然システム学系 〒920-1192 石川県金沢市角間町 (Faculty of Natural System, Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192 Japan)

*連絡著者 (Author for correspondence)

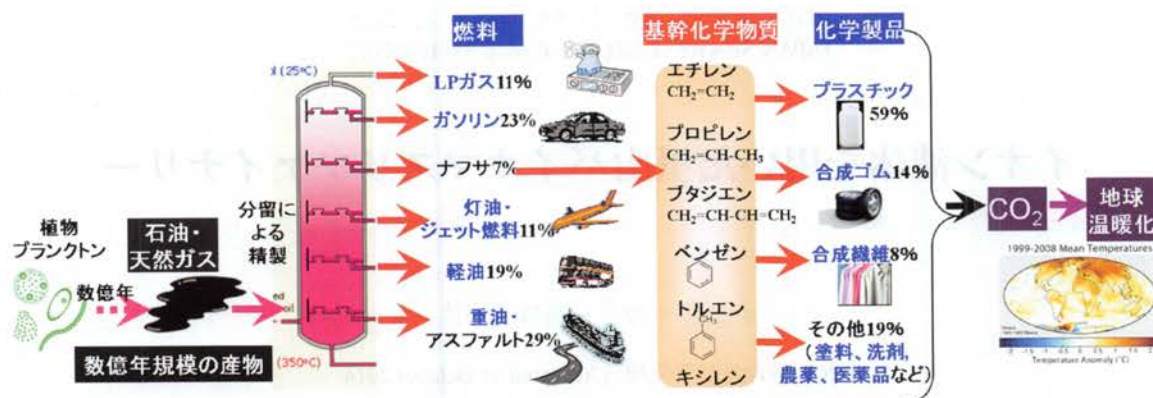


図1 石油化学工業（オイルリファインリー）の概念図。

Fig. 1 Conceptual diagram of oil refinery.

炭素循環型社会の実現！

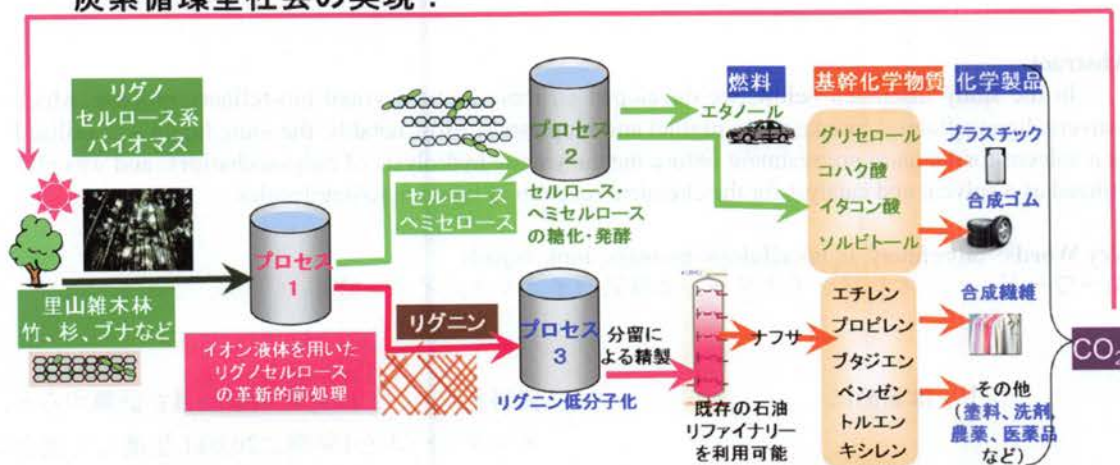


図2 木質系バイオマスのリファインリーの概念図。

Fig. 2 Conceptual diagram of biomass refinery.

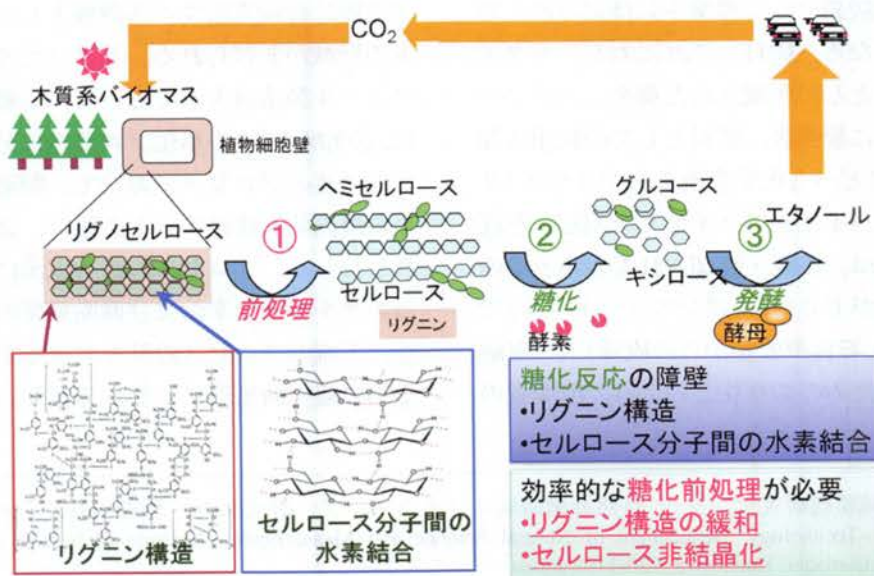


図3 木質系バイオマスの前処理・糖化・発酵の概念図。

Fig. 3 Scheme of pretreatment, saccharification, and fermentation of lignocellulosic biomass.

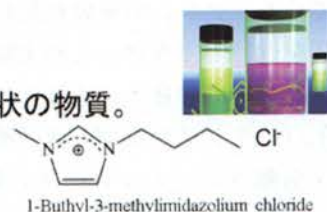
イオン液体という新規物質群(図4)を用いて、この課題の解決に取り組む。さらに、糖化後に残るリグニンの低分子化混合物を、フェノール系樹脂原料や原油代替資源として有効利用することは、プロセス

のコスト削減には極めて重要であり、この課題解決にも取り組んで行く。

イオン液体とは

一般的定義

陽イオンと陰イオンのみからなり、100℃以下でも液状の物質。
(常温溶融塩)

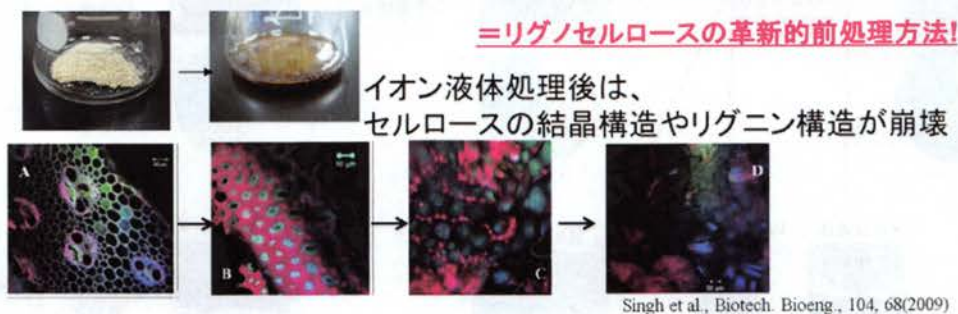


我々が着目する特徴

- ①熱安定性が高い&蒸気圧を持たない(蒸発しない)
(→再利用可能な環境にやさしい溶媒)
- ②陽イオンと陰イオンの組み合わせを設計できる
(→デサイナブル流体)
- ③常圧、100℃以下の温和な条件でさまざまな化合物を溶解できる
(極性、非極性、有機、無機、高分子化合物)
(→セルロースポリマー溶解への応用)

イオン液体にはセルロースだけでなくリグノセルロースを溶解できるものもある

(D. A Fort, et al, *Green Chemistry*, vol. 9, 2007, p. 63.)



従来のリグノセルロース前処理法との比較

前処理の方法	前処理溶媒の価格	前処理プラントの価格	前処理による糖の分解
希硫酸による前処理(従来法)	硫酸180円/kg リサイクル不可能	高温高压→ プラント価格と ランニングコスト高い	高温高压酸性→ フルフラール・ HMFの生成あり →糖ロスあり
イオン液体による前処理(本研究)	コリン酢酸340円/kg リサイクル200回程度可能 →1.7円/kg	100℃以下、常圧→ プラント価格 とランニングコスト高い	100℃以下常圧→ 糖の過分解、 ロスなし

図4 イオン液体の性質と木質系バイオマスの前処理への適用性。

Fig. 4 Property of ionic liquids and their availability to biomass pretreatment.

II. 研究成果の概要

地球上で最も量が多く食糧と競合しないリグノセルロースを原料として、イオン液体を用いた革新的酵素糖化前処理技術を確立し、また、本プロセスで生成してくるリグニンの有効利用技術の創出を目指して研究を遂行してきた。この実現のために以下の三つのプロセスに着目し、それぞれ研究を進めてきた(図5)。(1)リグノセルロースの前処理・分画、(2)前処理・分離されたセルロースの糖化・発酵、(3)前処理・分離されたリグニンの樹脂等への利用。イオン液体として、酵素反応や酵母発酵へ阻害作用が少なく、原料が安価なコリン酢酸を合成して用いた。上記3つのプロセスは、バイオマス処理の上流から下流プロセスへ対応する。

プロセス(1)では、イオン液体と超音波処理を併用することにより、極めて効率的にリグノセルロースを前処理可能であるという知見が得られた。また、プロセス(2)では、同時糖化発酵により、プロセス(1)で分離されたセルロースを用いることにより、熱処

理バイオマスよりも高効率でエタノール生成が可能であるという知見を得た。また、本プロセスでは3種類のリグニンが得られる事が分かった。つまり、(a)イオン液体処理後に分画されるリグニン、(b)糖化発酵後に出る残差中のリグニン、(c)イオン液体に溶け込んだ低分子リグニン。このうち、(a)の分画リグニンを用いることにより、炭素繊維に応用できる熱溶解性を持つリグニンを得ることができた。また、(b)の残渣リグニンをイオン液体中で反応させることにより、樹脂化が可能であるとの知見を得た。

1) イオン液体によるバイオマスの前処理

バイオマス(バガス:1mm以下)に対して、0-20倍重量のイオン液体(EmimOAcおよびChOAc)を用いて110℃180分間前処理を行った結果、1-3倍量のイオン液体さえあれば、80-90%の糖化率を示すまで前処理できることを見出した(図6)。このとき、セルロースの結晶構造は緩和されているのがXRD分析によっても確認できた。

バイオマス(バガス:1mm以下)に対して、倍重



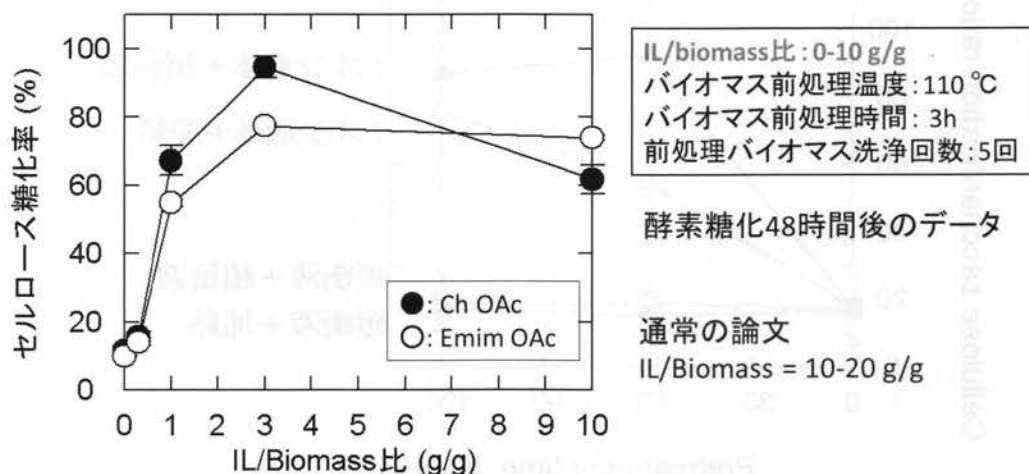
図5 イオン液体を用いたバイオマス前処理・糖化・発酵・リグニン利用での物質収支の結果。

Fig. 5 Mass balance of lignocellulosic biomass component during ionic liquid-assisted pretreatment, saccharification, and fermentation.

量のイオン液体 (EmimOAcおよびChOAc) を用いて超音波照射による前処理 (図7) を室温にて行った結果, 60分間の前処理時間で90%の糖化率を示すまで前処理できることを見出した (図8)。

未処理およびイオン液体 (ChOAc) による前処理を行ったリグノセルロース (竹およびバガス粉末: 1mm以下) について, SEM観察, XRD分析, FTIR分析により結晶構造および化学結合の状態を分析し

糖化酵素反応後のセルロース糖化率とIL/Biomass比との関係



バイオマス(1 mm以下)に対して3倍重量のイオン液体でも前処理できた

→ イオン液体使用量の削減につながる

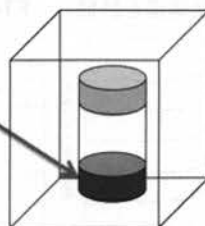
図6 イオン液体バイオマス前処理におけるイオン液体/バイオマス比と糖化率の関係。

Fig. 6 Saccharification efficiency of ionic liquid-pretreated biomass with different ionic liquid/biomass ratio.

イオン液体+加熱による前処理

バイオマス 5gと混練したイオン液体5g

110℃環境下で
0~2 h加温・攪拌
(緩衝液では90℃)

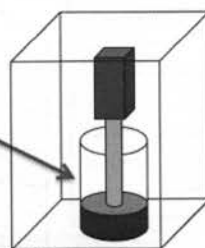


IL/バイオマス比: 1 g/g
バイオマス前処理: 110℃加熱
バイオマス前処理時間: 0-2h
前処理バイオマス洗浄回数: 5回

イオン液体+超音波による前処理

バイオマス 5gと混練したイオン液体5g

25℃環境下で
0~2 h超音波照射



装置出力 35 W、
周波数 24 kHz

IL/バイオマス比: 1 g/g
バイオマス前処理: 25℃下超音波
バイオマス前処理時間: 0-2h
前処理バイオマス洗浄回数: 5回

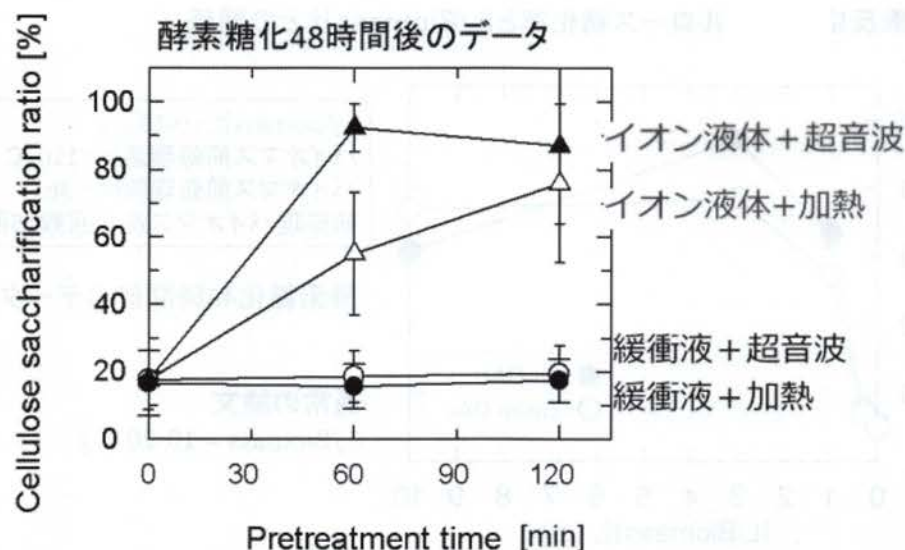
図7 イオン液体と超音波照射を組み合わせた室温前処理の作業図。

Fig. 7 Room temperature-pretreatment of lignocellulosic biomass using ionic liquid and ultrasound irradiation.

た。その結果、イオン液体によるセルロースの結晶構造の緩和に加えて超音波照射により発生する衝撃波等によるリグニン構造の緩和が見られた(図9, 10)。さらにラマンイメージングより、セルロースの膨潤と

リグニンの離脱も確認された(図11)。

イオン液体とバイオマスを混合し超音波を照射することで前処理し、そこへアセトン水溶液(セルロースに対する貧溶媒かつリグニンに対する溶媒)を加



イオン液体と超音波を組み合わせることにより、60分の前処理で後の酵素によるセルロース糖化率100%近い値を達成できた。

図8 イオン液体バイオマス前処理における前処理時間と糖化率の関係。

Fig. 8 Relationships of saccharification efficiency and pretreatment time.

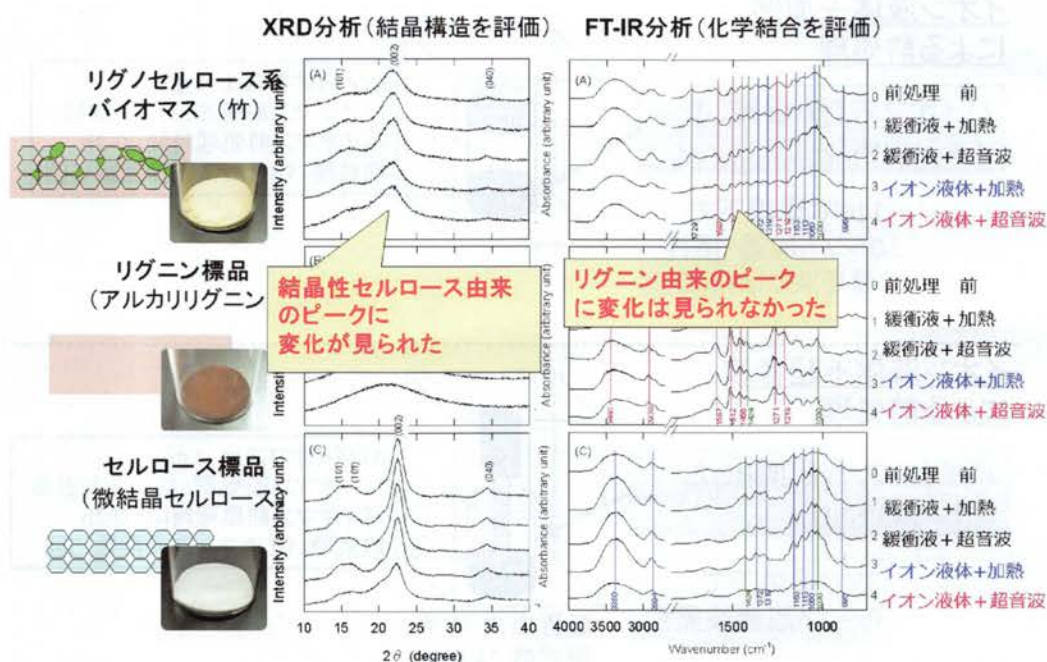


図9 イオン液体前処理後のバイオマスのXRD分析、FTIR分析結果。

Fig. 9 XRD and FTIR analyses of ionic liquid-pretreated biomass.

えることにより、ホロセルロースとリグニンを分画した（図12）。FTIRスペクトルからも分画されていること、セルロースが非結晶化していることが確認できた（図13）。分画セルロースは、モデルセルロースと同様に、約95%の糖化率を示した（ただし、す

べてのリグニンを分画することはできなかった）。

従来、バイオマスの前処理後に生じる希薄イオン液体水溶液からのイオン液体を回収するには、イオン液体の不揮発性に着目し、共存する水をエバポレートしていた。しかしこの方法では、イオン液体



図10 イオン液体前処理後のバイオマスのSEM画像.

Fig. 10 SEM images of ionic liquid-pretreated biomass.

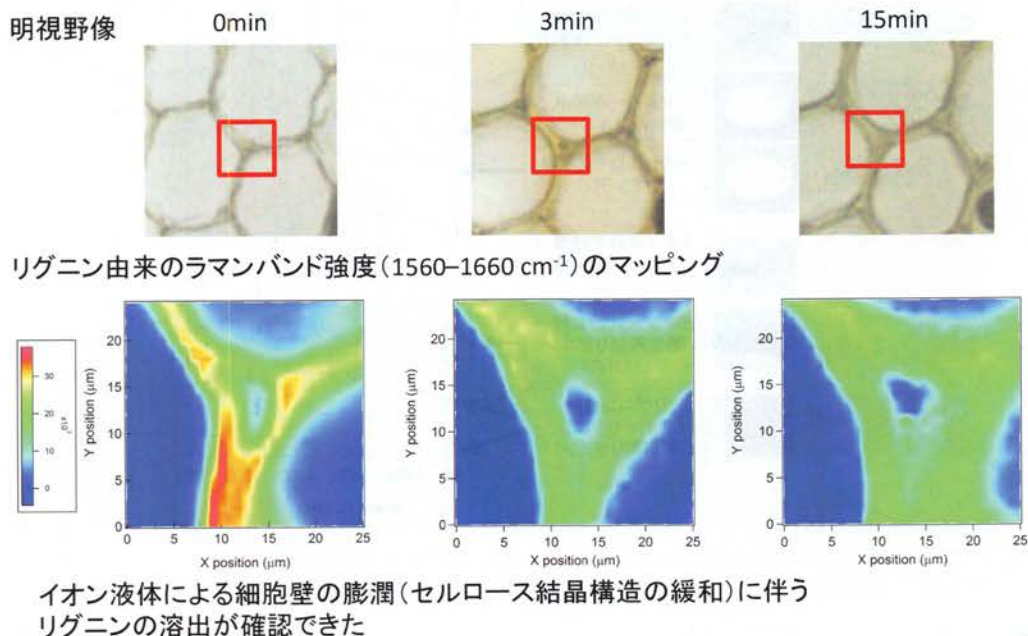


図11 イオン液体前処理後のバイオマスのラマンイメージング.

Fig. 11 Raman imaging of ionic liquid-pretreated biomass.

に溶解してしまったリグニン分解物等がイオン液体に残存し、前処理能力を低下させることが問題であった。今回、イオン交換膜を用いた電気透析法によりした結果、純度ほぼ100%のイオン液体を回収率

95%以上で回収できる事が分かった(図14)。回収したイオン液体のNMRスペクトルや前処理能力には問題なかった。

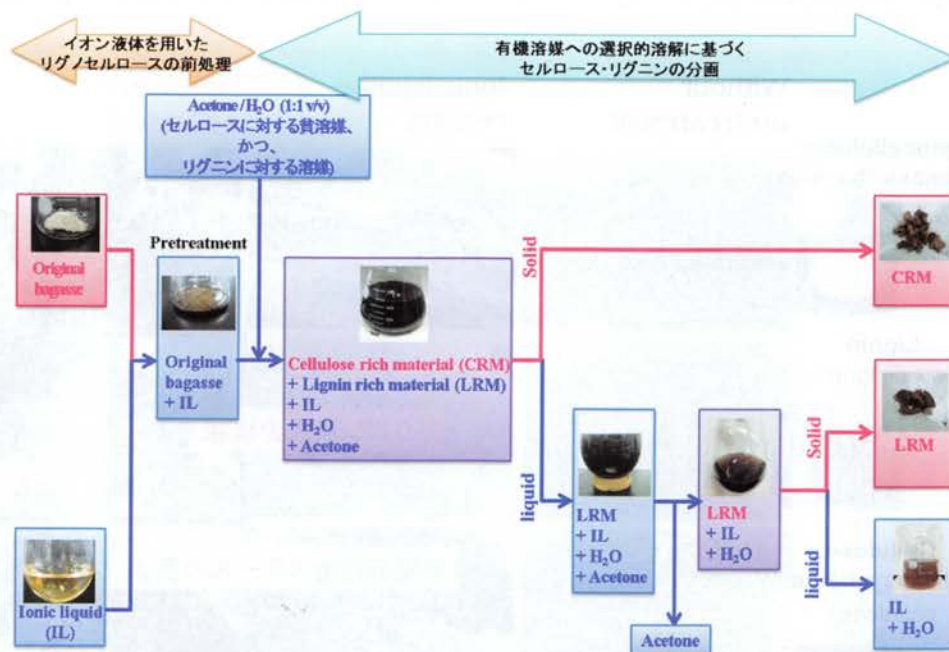
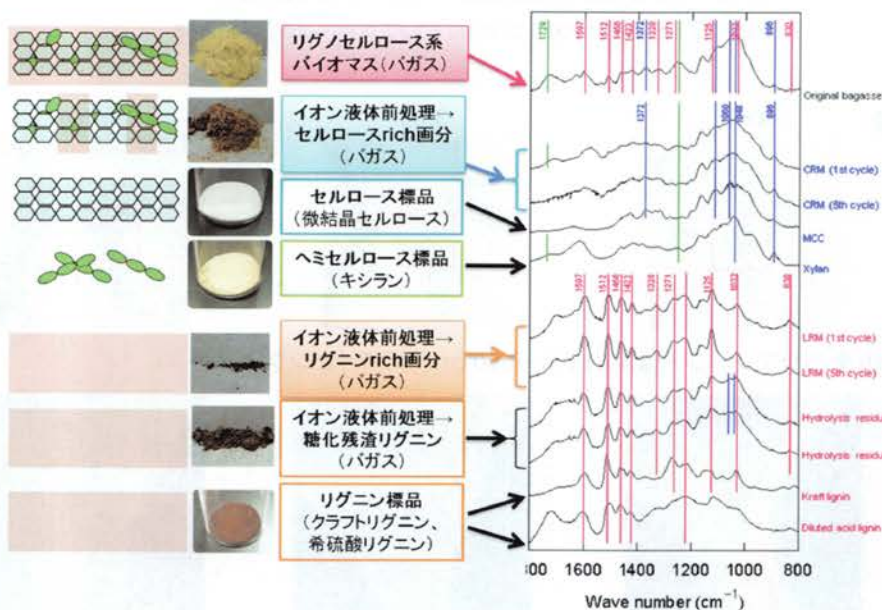


図12 イオン液体前処理時のセルロースとリグニンとの分画作業。

Fig. 12 Fractionation scheme of cellulose and lignin during ionic liquid pretreatment.



バガスのFTIRスペクトルに見られたホロセルロース、リグニンに固有なピークがセルロースrich画分ならびにリグニンrich画分それぞれへと分離されていることが確認できた。

図13 イオン液体前処理時に分画されたセルロースリッチ、リグニンリッチ画分のFTIR分析。

Fig. 13 FTIR analyses of cellulose rich and lignin rich fractions obtained during ionic liquid-assisted pretreatment and fractionation of biomass.

2) イオン液体で前処理されたバイオマスからの糖化・発酵

イオン液体・超音波を用いて前処理後、分画したセルロースrich画分を半固体状で酵素糖化し、高濃

度の糖液を調整した(図15)。セルロースrich画分中のセルロースおよびヘミセルロースの糖化率は、それぞれ96%および73%と高い値であり、膨潤処理モデルセルロースの酵素糖化の場合と比較しても同等

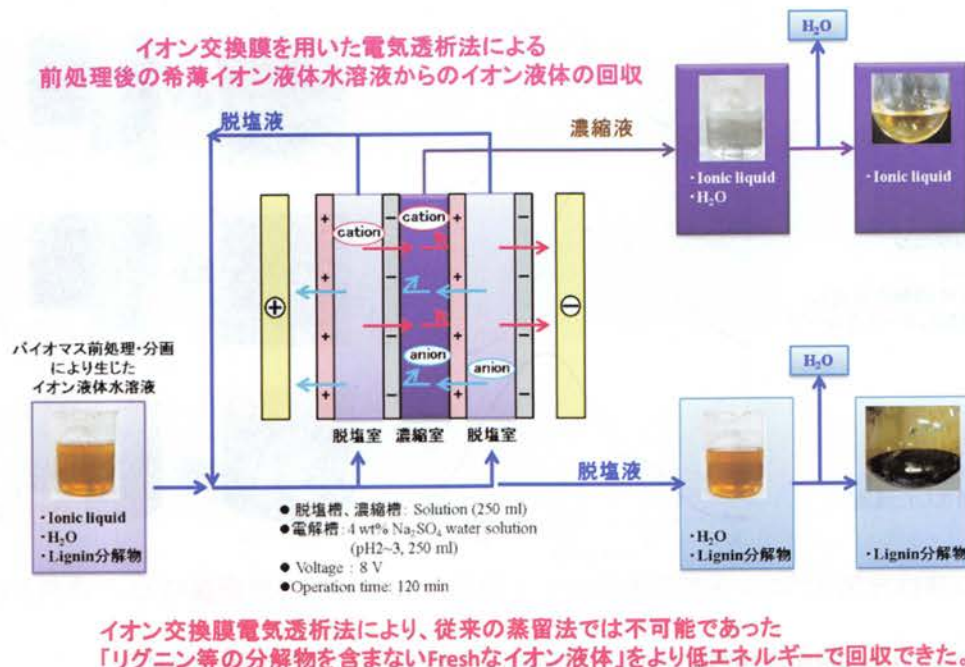


図14 バイオマス前処理後に得られるイオン液体希薄水溶液の電気透析による精製。

Fig. 14 Enrichment of ionic liquid from diluted ionic liquid aqueous solution obtained after ionic-assisted pretreatment of biomass.

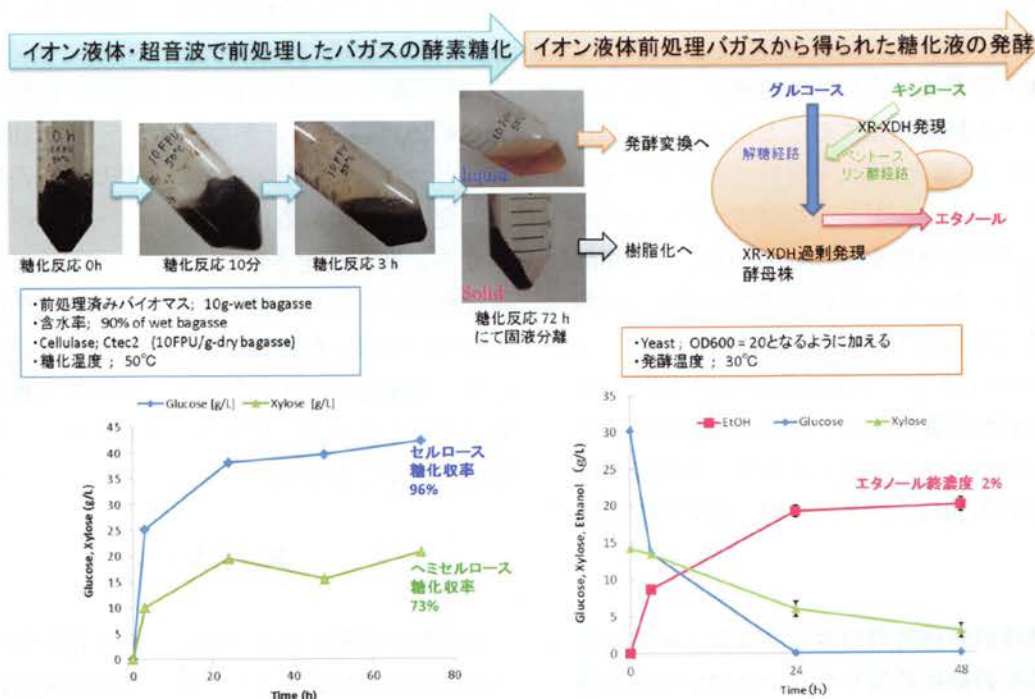
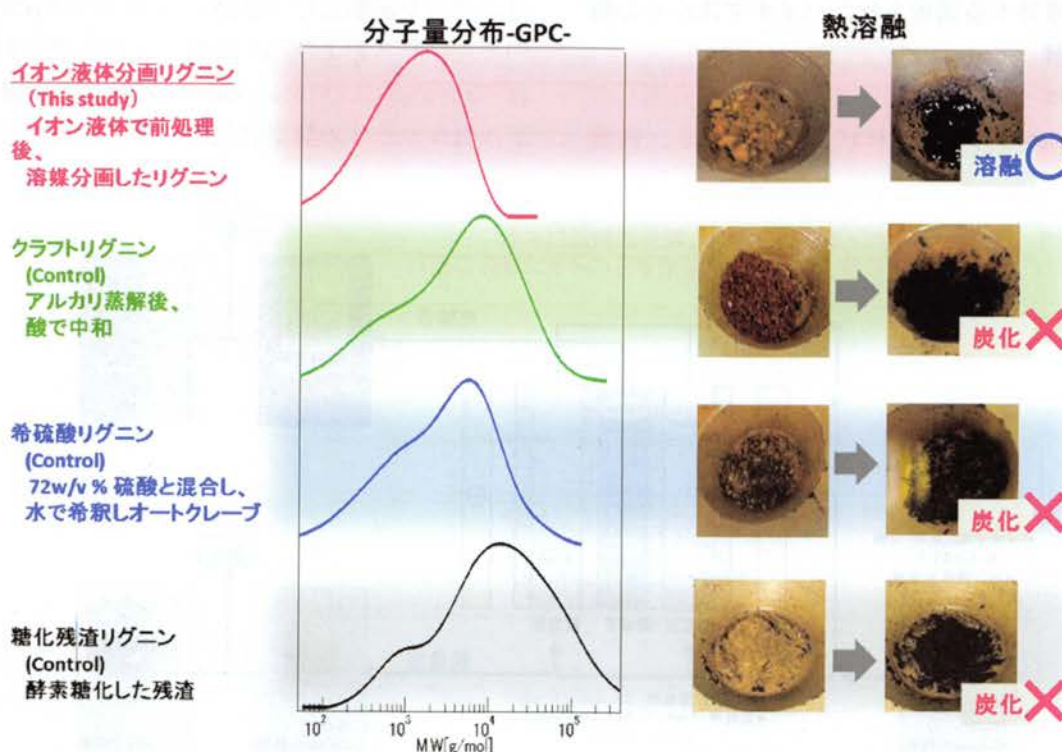


図15 イオン液体により前処理されたバイオマスの糖化と発酵。

Fig. 15 Saccharification and fermentation of ionic liquid-pretreated biomass.



イオン液体分画リグニン→熱溶融性あり→熱溶融・紡糸により炭素繊維として応用できる。

図16 イオン液体前処理時に分画されたリグニンの分子量分布および熱溶融試験。

Fig. 16 Molecular weight distribution and thermal fusion assay for lignin fractionated during ionic liquid-assisted pretreatment and fractionation of biomass.

の値と言える。また、その糖化速度も極めて早く、膨潤処理モデルセルロースと比較しても、遜色ないものであった。

イオン液体・超音波を用いて前処理後、分画したホロセルロースを酵素糖化することにより得られた糖液に、キシロース資化経路(キシロースリダクターゼならびにキシルトールデヒドロゲナーゼ)を付与した酵母株を添加し発酵を行った(図16)。この発酵過程においては、キシロース資化経路を付与した酵母株を用いることにより、培養48時間目までに、6単糖(グルコース)はすべて資化され、また5単糖(キシロース)も83%が資化されていることが確認できた。また得られたグルコース・キシロース混合糖液から理論収率の約90%でエタノールへの変換を達成した。

音波を用いて前処理後、バイオマスセルロースrich画分とリグニンrich画分とに分画した。このうち分画リグニンについては、一般的なクラフトリグニンは希硫酸リグニンと比べ分子量が一桁低く、分子量は約103弱であり、熱溶融性を示した(図16)。このことから、熱溶融・紡糸によりピッチ系炭素繊維へと変換可能である。

さらに非結晶化されたセルロースrich画分からは糖化残渣リグニンが得られた。この糖化残渣リグニンについては、酸触媒機能をもつイオン液体中において、解重合すると同時にクレゾールと重合反応を起こすことにより、リグニン含有フェノール樹脂が合成されることを見出した(図17)。

Ⅲ. おわりに

3) イオン液体前処理時の分画リグニン・イオン液体前処理後の糖化残渣リグニンについての樹脂への利用可能性

本研究で提案するプロセスでは、イオン液体・超

本研究で構築されたイオン液体を用いたバイオマス前処理法の特徴として、他の類似研究にはない以下の項目があげられる。(1)前処理操作温度が室温でよい。このため、消費エネルギーを格段に少なくす



図17 イオン液体前処理後の糖化残渣リグニンのイオン液体中での高分子反応。

Fig. 17 Polymer synthesis reaction in ionic liquid using enzymatic saccharification residue lignin.

ることができる。(2)前処理操作が穏和なため、糖化前処理後のバイオマスにヘミセルロースも残存している。(3)熱的操作と比較して、超音波処理により、リグニンとホロセルロースの分離が効果的に行われる。(4)リグノセルロースを糖化後に残るリグニンの有効利用まで含めたトータルのバイオリファイナリー実現を目指している。イオン液体を用いたバイオマス前処理研究として、我々の研究は世界でもトップクラスであり、他にはない優位性を保っている。

バイオマスリファイナリーを実用化するには、一般的に、下記のような点を考慮しなければならない。i) 現状ですでに社会実装可能なデンプン系バイオマスリファイナリーの場合と異なり、リグノセルロース系バイオマスリファイナリーの場合は、コスト削減のために、低エネルギーの前処理手法の開発が重要である。ii) バイオマスリファイナリーでは、燃料だけでなく樹脂、繊維を安価に製造する技術開発が必須である。iii) 現状のバイオマスリファイナリーのプロセスで単純に燃焼されているリグニン成分の高度利用が、リファイナリープロセス全体としての

コスト削減のために、重要である。これらに対して、本研究で提案した「イオン液体を利用した木質系バイオマスのトータルリファイナリーは、その要求を満たす技術と考えられる。

謝 辞：本研究の一部は、革新的イノベーション創出プログラム (COI)「革新材料による次世代インフラシステムの構築～安全・安心で地球と共存できる数世紀社会の実現～」, 戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発 (ALCA)「イオン液体とラジカルを利用したリグノセルロースリファイナリー」, 戦略的イノベーション創造プログラム (SIP)「植物由来の炭素繊維複合材料の開発」の支援を受けて行われたものです。

文 献

- 青森有香・仁宮一章・高橋憲司, 2013: イオン液体を用いたバイオマスリファイナリー. 化学工業, **64**, 45-51.
- 青森有香・大澤浩二・仁宮一章・高橋憲司, 2013: イオン液体とラジカルを用いたリグノセルロースリファイナ

- リー. 化学工業, **64**, 38-45.
- 浅野 真・植田典巳稚・仁宮一章・高橋憲司, 2012: ラジカル反応を利用したリグニン低分子化による有効利用. バイオインダストリー, **29**, 46-52.
- 仁宮一章・高橋憲司・清水宣明, 2011: イオン液体と超音波を組み合わせたリグノセルロースの糖化前処理. ケミカルエンジニアリング, **56**, 19-23.
- Ninomiya, K., Kamide, K., Takahashi, K. and Shimizu, N., 2012: Enhanced enzymatic saccharification of kenaf powder after ultrasonic pretreatment in ionic liquids at room temperature. *Bioresource Technology*, **103**, 259-265.
- Ninomiya, K., Soda, H., Ogino, C., Takahashi, K. and Shimizu, N., 2013: Effect of ionic liquid weight ratio on pretreatment of bamboo powder prior to enzymatic saccharification. *Bioresource Technology*, **128**, 188-192.
- Ninomiya, K., Yamauchi, T., Ogino, C., Shimizu, N. and Takahashi, K., 2014: Microwave pretreatment of lignocellulosic material in cholinium ionic liquid for efficient enzymatic saccharification. *Biochemical Engineering Journal*, **90**, 90-95.
- Ninomiya, K., Takamatsu, H., Ohnishi, A., Takahashi, K. and Shimizu, N., 2013: Sonocatalytic-Fenton reaction for enhanced OH radical generation and its application to lignin degradation. *Ultrasonic Sonochemistry*, **20**, 1092-1097.
- Ninomiya, K., Yamauchi, T., Kobayashi, M., Ogino, C., Shimizu, N. and Takahashi, K., 2013: Cholinium carboxylate ionic liquids for pretreatment of lignocellulosic materials to enhance subsequent enzymatic saccharification. *Biochemical Engineering Journal*, **71**, 25-29.
- Ninomiya, K., Ohta, A., Omote, S., Ogino, C., Takahashi, K. and Shimizu, N., 2013: Combined use of completely bio-derived cholinium ionic liquids and ultrasound irradiation for the pretreatment of lignocellulosic material to enhance enzymatic saccharification. *Chemical Engineering Journal*, **215-216**, 811-818.
- Ninomiya, K., Inoue, K., Aomori, Y., Ohnishi, A., Ogino, C., Shimizu, N. and Takahashi, K., 2015: Characterization of fractionated biomass component and recovered ionic liquid during cholinium ionic liquid-assisted pretreatment process with its recycle. *Chemical Engineering Journal*, **259**, 323-329.
- Ogura, K., Ninomiya, K., Takahashi, K., Ogino, C. and Kondo, A., 2014: Pretreatment of Japanese cedar by ionic liquid solutions in combination with acid and metal ion, and its application to high solid loading. *Biotechnology for Biofuels*, **7**, p.120.
- 高橋憲司・仁宮一章・萩野千秋・清水宣明, 2012: イオン液体と超音波を組み合わせたリグノセルロース前処理によるバイオマス・リファイナリー. バイオインダストリー, **29**, 38-45.