

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21612010

研究課題名（和文） 水熱粉碎前処理によるリグノセルロースの糖化特性

研究課題名（英文） Saccharification Characteristic of Lingo-cellulose by Pulverization under Hydrothermal Condition.

研究代表者

美濃輪 智朗（MINOWA TOMOAKI）

独立行政法人産業技術総合研究所・バイオマス研究センター・研究チーム長

研究者番号：30358113

研究成果の概要(和文):リグノセルロースの糖化前処理として多くの研究開発が行われている。本研究では、その中で水熱前処理と粉碎処理に注目した。そこで、水熱前処理と粉碎処理を同時に行うことが出来る実験装置を設計、製作した。本実験装置を用いてバイオマススラリーの前処理実験を行った。得られた結果を、セルラーゼで分解できないセルロース、セルラーゼで分解できるセルロース、グルコース、グルコースの過分解物からなる一次反応モデルで整理した。

研究成果の概要(英文): There are many R&Ds for the pretreatment of lingo-cellulose before saccharification to produce ethanol fuel. We focused on the hydrothermal treatment and pulverization among them. At first, an experimental equipment, in which hydrothermal treatment and pulverization are conducted at same time, was designed and made. By using the equipment, biomass slurry was treated. From the obtained results, a kinetic model consisted of the cellulose which cannot be saccharized by enzyme, the cellulose which can, glucose, and decomposed materials of glucose was discussed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：バイオマスエネルギー

キーワード：水熱・リグノセルロース・前処理・粉碎・糖化・ボールミル

1. 研究開始当初の背景

エタノール生産による穀物価格の高騰に代表されるように、食料あるいは飼料に適用できる農産物からエタノールなどのバイオマスエネルギーを生産することには問題が多く含まれている。このため、食料と競合しないリグノセルロースからのエタノール生産が注目されている。リグノセルロースは、

主成分であるヘミセルロース、セルロース、リグニンから、特にセルロースをセルラーゼ酵素を用いて加水分解して糖化することによってエタノール生産の原料とすることができる。しかしながら、セルロースは強固な結晶構造を有する上、リグニンとヘミセルロースがその周囲を覆う構造となっているために、酵素処理によってその加水分解を進行

させることは容易ではない。このため、酵素糖化を進行させる前に適切な前処理を行うことが一般的なアプローチとなっている。表1に代表的な前処理を示すが、いずれも一長一短があり、現在にいたるまで十分な経済性を持って実用化した事例はない。本研究は、この事例中、水熱処理と粉碎処理に注目し、その相乗効果を得るための水熱粉碎処理の可能性を実験的に検討、さらにその結果に基づいてシステム構築の可能性を評価するものである。

水熱前処理の利点は酸などの化学薬品を用いることなく分解処理を行うことができる点であり、また、ヘミセルロースとリグニンを加圧熱水中に溶解させて除去する能力に優れるが、セルロースの結晶性低下には必ずしも有効ではない。一方、粉碎処理は衝撃によるセルロースの結晶性低下に有効であることが確認されているが、リグニンおよびヘミセルロースで強固に固められた構造を粉碎するのに動力が必要となっている。そこで、粉碎を行うミルを水熱条件仕様とし、水熱条件下で粉碎を行う水熱粉碎前処理を検討する。粉碎を行うことによって水熱反応特性を向上させることができる上、ヘミセルロースおよびリグニンを溶解しながら粉碎することによって少ない動力で粉碎を実現することが期待できる。現在、水熱前処理と粉碎処理を連続して別個に行う検討は行われているが、水熱条件中で粉碎を行う例はなく、本研究を通して、新規な高効率前処理技術としての水熱粉碎前処理の基礎的な知見を得、さらにこれに基づいたシステム構築の可能性を評価することが可能となる。

表1 代表的な前処理

処理技術	概要
濃硫酸処理	濃硫酸を用いて加水分解を進行させる。硫酸は回収再利用するが過分解が進行しやすい。
希硫酸処理	希硫酸を用いて加水分解を進行させる。硫酸は使い捨てのため、中和によって生成する石膏の廃棄コストが大きい。
爆砕処理	水蒸気の中で加熱し、一気に減圧することによって分解を進行させる。効率がきわめて低い。

水熱処理	高温高压の水中で処理することによってヘミセルロースを溶解させ、セルロースの結晶性を低下させる。収率が低い。
粉碎処理	粉碎を行う時の衝撃によりセルロースの結晶性を低下させる。多大な動力が必要となる。

2. 研究の目的

水熱粉碎前処理を行ったリグノセルロース試料の特性を、水熱前処理のみを行った試料、粉碎前処理のみを行った試料、また水熱前処理した後に粉碎前処理を行った試料の特性と比較して、水熱条件中で粉碎を行う効果を確認する。分析にあたっては、実際にセルラーゼを用いて後段の酵素加水分解を行い、その前後での糖濃度の測定をHPLCで行う。エタノール発酵は確立技術であるので、生成する糖の濃度から水熱粉碎前処理の有効性について議論を行う。さらに、得られた結果に基づいて、実機プロセスにおいて削減できる動力、生成物収率を計算し、実際に本プロセスを導入する効果と、最適なシステムを確認する。

3. 研究の方法

(1) 水熱粉碎はこれまでに行われていないプロセスであり、内容積1 dm³の実験装置(図1)を設計して製作する。粉碎装置の原形は構造の簡単なボールミルとし、これを加圧下で回転できるようにステンレスを用いて耐圧設計とする。水熱温度は150℃まで昇温できれば十分な効果が得られることが予想されているので、耐圧は1 MPaとし、加熱を行うためにヒータを容器周囲に設置する。また、熱を効率よく容器内部に伝えるためにさらにその周囲に断熱材カバーを設置する。

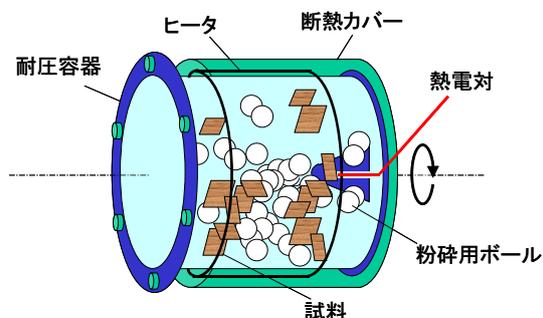


図1 実験装置の概要

(2) 水熱粉碎前処理は、内部に所定量の水、

試料、ボールを充填した後に容器を密閉し、回転とヒータへの通電を開始する。所定の温度で所定の時間粉碎を行った後に通電と回転を停止し、断熱材カバーから容器を取り出して冷却する。生成物は冷却後容器内から回収して粉碎用ボールから分離した後、液相は一部サンプリングを行って高速液体クロマトグラフ (HPLC) 分析を行ってグルコース濃度を決定する。また、固相も一部サンプリングを行ってリグニン、ヘミセルロース、セルロースの残量を分析して決定する。さらに、水熱粉碎前処理生成物をセルラーゼを加えて所定温度で 48 h 処理し、グルコースの生成量を確認する。容器内温度はサーモウェルに設置した熱電対で測定し、温度調節器で制御する。代表的な条件として粉碎を行いながら 130°C まで昇温の後、1 h 保持して、冷却する温度条件で実験を行う。なお、この時の圧力は設定温度に対応した水蒸気圧となる。

4. 研究成果

(1) 水熱粉碎実験装置の設計、製作

初年度に内容量 800mL の超臨界ボールミル実験装置を設計、制作した。内径 90 mm、臨界回転数 112 rpm である。回転数を変化させたとき、目標温度を変化させたときの温度変化を図 2 に示す。回転させない場合に昇温速度の遅れが見られたが、その他は再現ある昇温が可能であった。

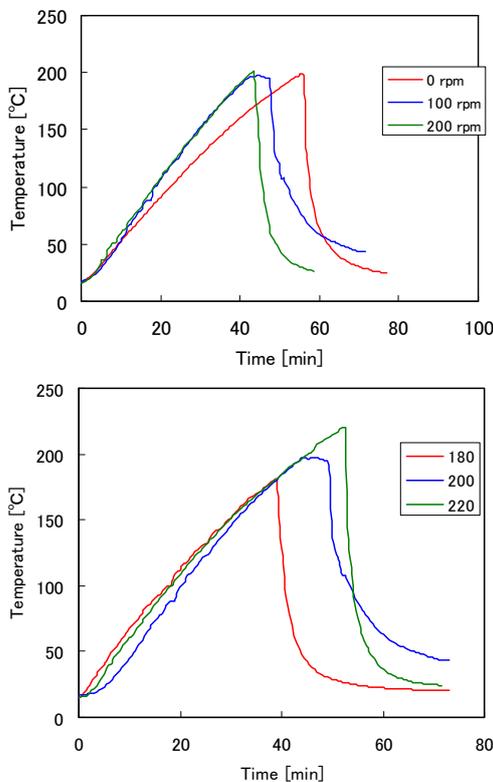


図 2 実験装置の温度変化

本実験装置を用いて、基本的な運転条件 (バイオマススラリー量 100g、バイオマス濃度 10wt%、回転数 0~200rpm、温度 180~220°C、ボールサイズ 3~10mm 径、ボール添加量 1kg) において運転を行い、水熱条件下でボールミル粉碎を行いながら前処理が行われることを確認した。引き続き、実際にセルラーゼを用いて後段の酵素加水分解処理を行い、生成物である糖 (グルコース) の定量を、高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いて行った。生成物の分析手順を確立した。

(2) 水熱粉碎前処理

ホテアオイあるいはユーカリを原料として、バイオマススラリー量 100g、バイオマス濃度 5~15wt%、回転数 0~300rpm、温度 160~230°C、ボールサイズ 3~10mm 径、ボール添加量 0~1kg において運転を行い、水熱条件下でボールミル粉碎を行いながら前処理が行ない、引き続き、セルラーゼを用いて後段の酵素加水分解処理を行い、生成物である糖 (グルコース) の定量を、高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いて行った。

得られた結果を、セルラーゼで分解できないセルロース、セルラーゼで分解できるセルロース、グルコース、グルコースの過分解物からなる一次反応モデル (図 3) で整理した。

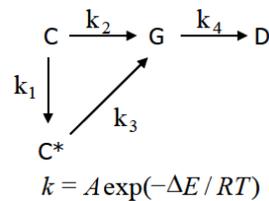


図 3 反応モデル

アレニウス式の頻度因子は回転数、質量濃度、ボール添加量、粉碎時間の影響を受けることが分かった。

それぞれの運転条件に関しては、次のような知見が得られた。ボールの荷重を 250~1000 g まで 250 g 刻みで変化させ実験を行った。ユーカリの場合、250~750 g まではグルコース収率等にさほど変化が見られなかったが、ボールの荷重が 1000 g になるとグルコース収率が上昇し、変化が見られた。この事から試料の量とそれに対するボールの量は重要な関係であると考えられる。ホテアオイを用いた場合の結果ではボールの荷重が 500 g の時に最も良いグルコース収率を得ている。これは試料の硬さによって最適なボールの荷重が存在することを示唆していると考える。回転数を 0~300 rpm まで 100 rpm 刻みで変化させて実験を行った。ユーカリの場合、100 rpm で最も良いグルコース収率を得る事ができ、200 rpm 以上ではグルコースの収率が減少していた。ホテアオイを用いた場合では 200 rpm で最も高いグルコース収率

を得た。試料の硬さによって最適な回転速度は変化すると考えられる。目標温度を 180～260 °Cまで 20 °C刻みで変化させて実験を行った。結果 180～220 °Cまではグルコースの収率が上昇していき 240 °Cでグルコースの収率が低下し過分解物質が急激に増加した。これはセルロースの熱分解温度が 240 °Cであると言われていることと一致している。このことからセルロースを大量に含む試料では水熱粉砕前処理は 240 °C以下ですることが望ましいと考える。試料濃度を 5, 10, 15 wt%と変化させて実験を行ったところ 10 wt%で最も良い結果を得られた。15 wt%ではグルコース収率が低下し、過分解物質が増加していた。この結果からボールの量に対する最適な試料の量が存在すると考えられる。

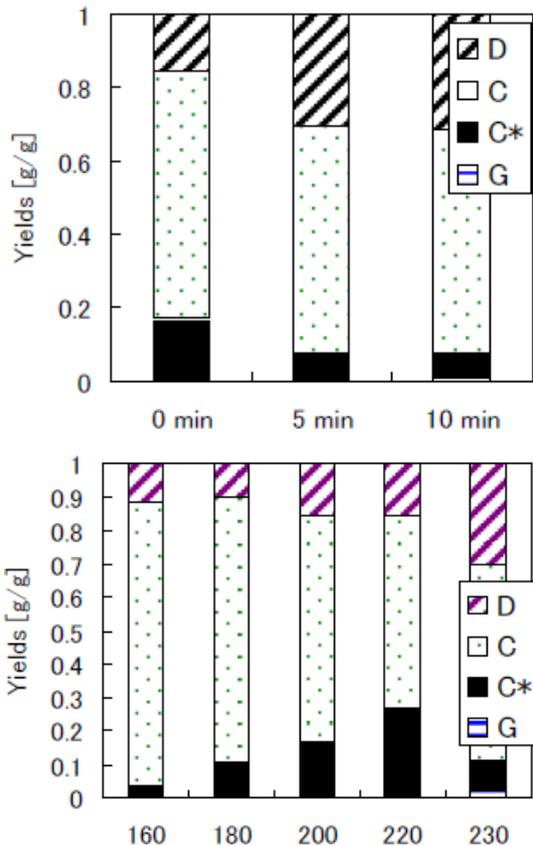


図4 得られた結果の一例（上、反応時間の影響。下、反応温度の影響）

(3) プロセス検討

リグノセルロースからエタノール生産を行うプロセスとして様々な提案がある。水熱処理と粉砕処理を採用しているものとして、産業技術総合研究所バイオマス研究センターが提案しているプロセスがある。このプロセスでは、原料木材チップをまず粗粉砕した後に水熱処理、微粉砕処理の順に前処理を行う。前処理後、酵素糖化、エタノール発酵を行い、発酵液を得る。発酵液を蒸留により分離して、粗エタノール燃料を生産する。この

プロセスでは水熱処理と粉砕処理を別々の装置で行うので、今回検討した水熱粉砕一体型の装置であれば1つの装置で水熱処理と粉砕処理を同時に行うことが可能となる。プロセスフローを図5に示す。

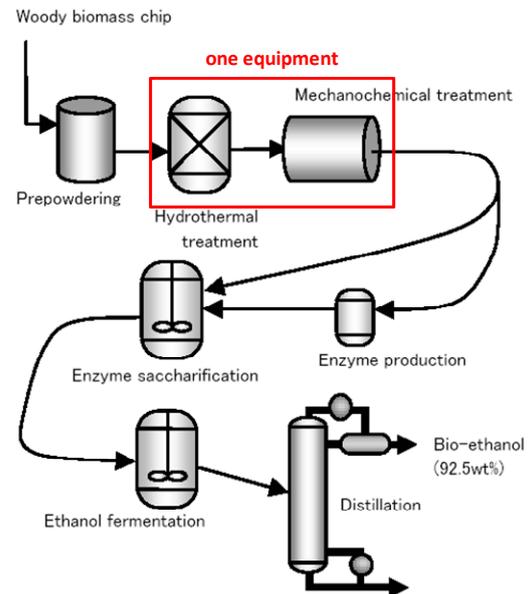


図5 プロセスフロー図

本研究ではボールミルタイプの粉砕方式を採用したが、これはラボで実験を行うためであり、実用的なものではない。実用的な装置を調査したところ、機械パルプ製造において、サーモメカニカルパルピング (TMP) 工程用の装置がある。TMPの概要を図6に示す。木材チップを粉砕する際に蒸気を導入することができる。さらにアルカリ等の薬品も導入することができるCTMP (ケミ・サーモメカニカルパルピング) 工程用の装置もある。このような装置を使うことで、本研究の知見を生かしたプロセスの構築が可能となると考えられる。

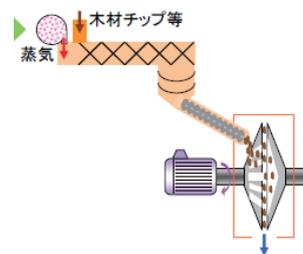


図6 TMPの概要

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計2件)

- ① 中嶋稔、吉田拓也、松村幸彦、美濃輪智朗、粉砕水熱前処理装置を用いたバイオ

マスの糖化の有効性、第6回バイオマス
科学会議、講演番号P-14、2011年1月
12-13日、大阪

- ② Minoru Nakashima, Yukihiko Matsumura,
Tomoaki Minowa, Pulverization of
biomass in a ball mill under
hydrothermal condition, The
International Chemical Congress of
Pacific Basin Societies (PACIFICHEM
2010), Area 10 Alternate Energy
Technology (ALTE), Bioconversion of
Lignocellulose to Fuel Ethanol,
Chemicals and Materials (#221), 184,
Dec. 15-20, 2010, Honolulu, USA.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

美濃輪 智朗 (MINOWA TOMOAKI)
独立行政法人産業技術総合研究所・バイオ
マス研究センター・研究チーム長
研究者番号：30358113

(2) 研究分担者

松村 幸彦 (MATSUMURA YUKIHIKO)
広島大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：80251370