

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25年 4月 1日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560754

研究課題名（和文） 発酵生産されるバイオベースプラスチック原料のイオン液体を用いた新規分離

研究課題名（英文） Novel separation of raw materials of bio-based plastics using ionic liquids

研究代表者

松本 道明（MATSUMOTO MICHIAKI）

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：10157381

研究成果の概要（和文）：

高分子膜中に近年環境調和型液体として注目されているイオン液体を含む系を生分解性プラスチックの原料として注目されている乳酸およびバイオ燃料として注目されているブタノールの分離に応用した。乳酸分離に関しては安定でイオン液体を含む高分子溶媒膜により、回収相を塩酸水溶液とすることで脱塩工程を省くことのできる簡便な分離系を確立することができた。一方ブタノール分離に関しては浸透気化法を用いた新しい分離法を確立した。

研究成果の概要（英文）：

A ionic liquid membrane, which is a porous solid structure impregnated with an ionic liquid, was studied for applying the separation and recovery of lactic acid, which is the raw material of biodegradable polylactic acid, butanol recovery, which is one of the biofuel. In lactate separation, we developed polymer inclusion membrane using Aliquat 336 as an ionic liquid and hydrochloric acid solution as the recovery solution to reduce a desalination process. In butanol separation, we developed the supported ionic liquid membrane for pervaporation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：膜分離

1. 研究開始当初の背景

持続可能な発展のために化石燃料ベースのプラスチックから再生可能資源に基づくプラスチック製造への転換が求められている。これらの原料となる乳酸、イソプロパノールなどはバイオバイオマスを原料とする発酵生産により行われている。これらの発酵

技術の進展は著しいが、これらのプロセスの問題点は発酵そのものよりも、希薄で複雑な組成を持つ発酵液からの経済的な分離精製が行われていない点にある。たとえば、発酵生産された乳酸の精製法は古くはカルシウムに塩による沈殿法、現在は電気透析を中心にした方法で行われており、全コストの50%

以上を分離精製段階が占めるといわれている。そこで本研究ではこれまでにない新しい観点からイオン液体を用いた発酵生産物の分離精製技術の確立を提案する。

イオン液体を用いた研究は近年飛躍的に増大しており、蒸気圧が極めて低いことから環境調和型材料あるいは溶媒として脚光を浴びている。イオン液体の分離場として用いる研究は、主として従来の揮発性有機物による抽出溶媒の代替物質としての利用について行われており、希土類金属の抽出などにおいて特異な金属選択性などを示すことが報告されている。研究代表者もイオン液体を用いて有機酸の抽出あるいは乳酸菌へのイオン液体の毒性の検討など、イオン液体を抽出剤として使用できるかどうかの研究を行ってきた。また研究代表者は従来から糖や有機酸などの生体関連物質の溶媒抽出に関する研究を行い、その抽出機構の解明等を行ってきた。われわれの結果やこれまでの研究報告から、イオン液体を溶媒抽出の溶媒あるいは抽出剤そのものとして用いることは可能で、選択性など興味深い結果も得られているが、実際に分離プロセスに応用するためには、そのコストが現状ではあまりにも高い。したがって学術的意義は大いに認められるが、現実の適用には問題があるのが現状である。そこでこのような興味深い結果を応用でき、使用量を飛躍的に削減できるイオン液体を含む膜法に着目した。これまでイオン液体を用いた液膜に関する研究も若干ではあるが行われているが、脂肪族アミンなどの限られた物質の分離にとどまっている。研究代表者らはすでにイオン液体含浸膜が芳香族、含硫黄および含窒素有機化合物の分離場としての新しい可能性を見出している。しかしイオン液体含浸膜を用いる水溶性化合物の分離に関してはイオン液体逆ミセルなどの生成により選択的な分離が行われていなかったが、著者らはイオン液体含浸膜を用いて抗生物質の一種であるペニシリン G の上り坂輸送に初めて成功した。

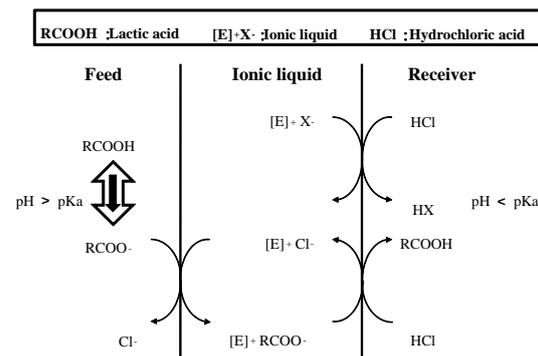
2. 研究の目的

前述のように発酵生産されるアルコール、有機酸といったバイオベースプラスチック原料の分離へイオン液体を用いる膜の応用を検討することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

今回対象とする物質は、主に乳酸とブタノールおよびイソプロパノールである。乳酸の分離法は数多く提案されているが、そのほとんどが乳酸塩として回収されている。この方法ではさらに脱塩操作が必要であるため、下記のような機構により1段階で発酵液から未解離乳酸を得るイオン液体を含む膜分離法

を用いて研究を行った。



またブタノールなどのアルコールについてはイオン液体膜を用いた浸透気化法を用いて研究を行った。

4. 研究成果

(1) イオン液体含浸液膜 (SILM) による乳酸分離

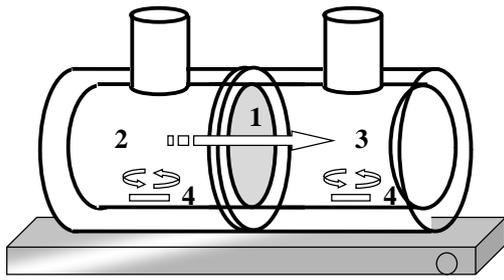
これまで SILM による分離は主としてガスを対象に行われてきた。親水性の高い物質のイオン液体膜の透過に関しては、ほとんど報告がなかった。そこで著者らは生分解性ポリマーの原料として注目されている発酵液からの乳酸の脱塩操作を伴わない分離について検討した。

ここで用いた支持担体は、親水性 PVDF (Millipore, 125 μ m, pore size 0.45 μ m) であり、イオン液体中にこの支持担体を浸漬することによって簡単にイオン液体含浸膜を調製することができる。PVDF 膜は平膜であり Fig. 1.(a) に示した装置で乳酸の透過実験を行い、結果の一例を Fig. 2 に示した。用いるイオン液体、回収相のストリッピング剤などを検討し、イオン液体として 4 級アンモニウム塩の一種である Aliquat 336, 回収相として塩酸水溶液を用いることとした。さらに回収相の塩酸が供給相へ輸送されるために、供給相の pH が時間とともに減少した。そのため水酸化ナトリウム水溶液を添加することにより透過実験中 pH を一定に保った。図からわかるように供給相の乳酸濃度は減少し、回収相乳酸濃度は増加し、物質収支が取れていることが確認でき膜内には乳酸は蓄積していないことがわかる。また実験開始 24 時間後には、回収相乳酸濃度が供給相乳酸濃度を上回り、上り坂輸送が行われた。

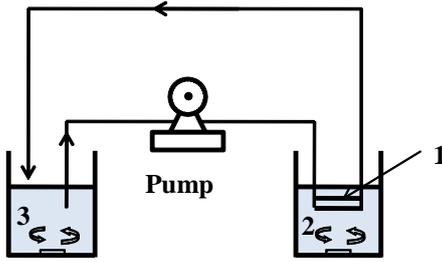
これをもとに、より比表面積の大きな Fig. 1.(b) に示す中空糸型の装置を用いて回分透過実験を行った。結果を Fig. 3 に示した。

回収率は 10 時間後に 87% に達し、平膜の結果から予想されるよりも高かった。しかしながら中空糸型の装置を用いることで膜透過速度は速くなったものの、膜に含浸したイオン液体は膜内外の圧力差を適切に設定しなければ漏れ出すことがあった。このため、次

にイオン液体含有高分子溶媒膜(PIM)による乳酸分離を検討した。



(a) Flat sheet membrane



(b) Hollow fiber membrane

Fig. 1. Experimental apparatus: (1) supported ionic liquid membrane; (2) feed solution; (3) stripping solution; (4) stirring bar.

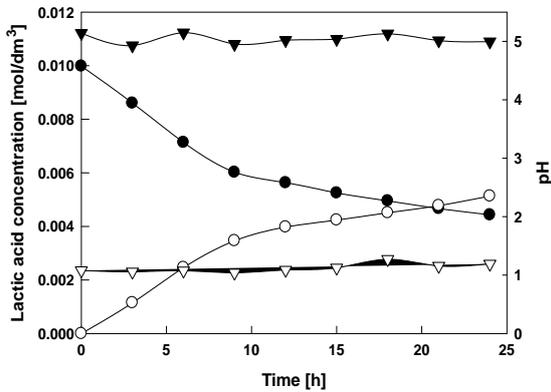


Fig. 2. Time courses of lactic acid concentration in feed (●) and stripping (○), and pH of feed (▼) and stripping (▽) phases with Aliquat 336 and 0.1 mol/dm³ hydrochloric acid as membrane and stripping solutions, respectively.

(2) イオン液体含有高分子溶媒膜(PIM)による乳酸分離

分離のための PIM は, Aliquat 336 とベースポリマーである PVC を THF に溶解し, キャスト法にて製膜した. 膜厚は 60~600 μm で調節可能である. 膜厚 235 μm における結果を Fig. 4 に示した. 図では実験中供給相 pH を一定に保ってないが, 供給相 pH の著しい低下は見られなかった. また膜厚は SILM の 2 倍

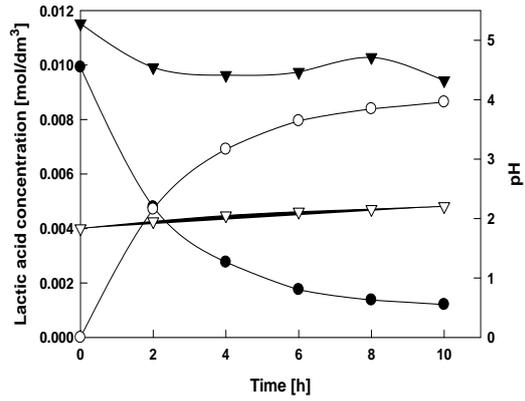


Fig. 3. Time courses of lactic acid concentration in feed (●) and stripping (○), and pH of feed (▼) and stripping (▽) phases using Aliquat 336 impregnated hollow fiber membranes, 0.01 mol/dm³ lactic acid and 0.02 mol/dm³ hydrochloric acid as membrane, feed and stripping solutions, respectively.

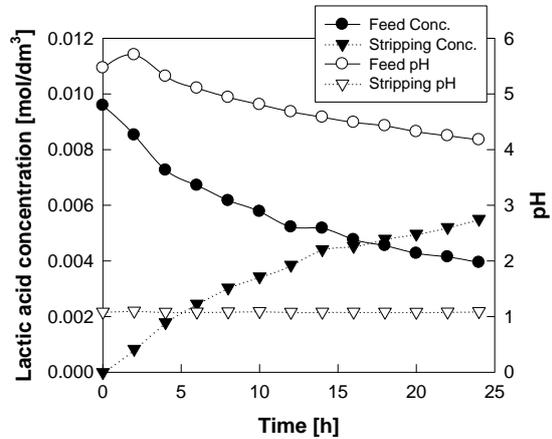


Fig. 4. Time-courses of concentrations of lactic acid and pH in feed and stripping phases with PIM containing Aliquat 336

程度厚いにもかかわらず, 透過率は Fig. 2 で得られた結果とほぼ同等であった.

PIM は SILM に比べて膜も厚いにもかかわらず, 塩酸の透過性は低く, 乳酸の透過性は同程度であった. そこで SILM と PIM の安定性を比較した結果を Fig.5 に示した. 図は同じ実験を繰り返し行った 24 時間後の相対透過率を示している. SILM では繰り返し回数が増加するに従い, 透過率は減少したが, PIM ではほぼ一定に保たれ, 膜として安定であることが示された.

(3) ブタノール分離

Clostridium 属により発酵生産されるバイオブタノールは高いエネルギー効率から自動車燃料などへの利用が期待されているが, その生産には全所要エネルギーの 40% を占める分離精製過程の省エネ化が課題である. そこでバイオブタノールの有力な省エネ分離法として浸透気化法(PV 法)に注目した. ここではグリーン溶媒として注目されているイ

オン液体を高分子に固定化し作成した膜を用いて PV 法による 1-ブタノールの回収およびイソプロパノールとの選択性を検討した。用いた実験装置を Fig. 6 に示した。

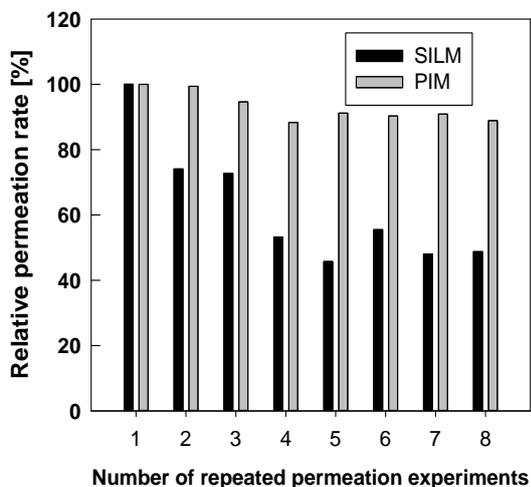


Fig.5. Comparison of stability of SILM and PIM including Aliquat 336 as an ionic liquid

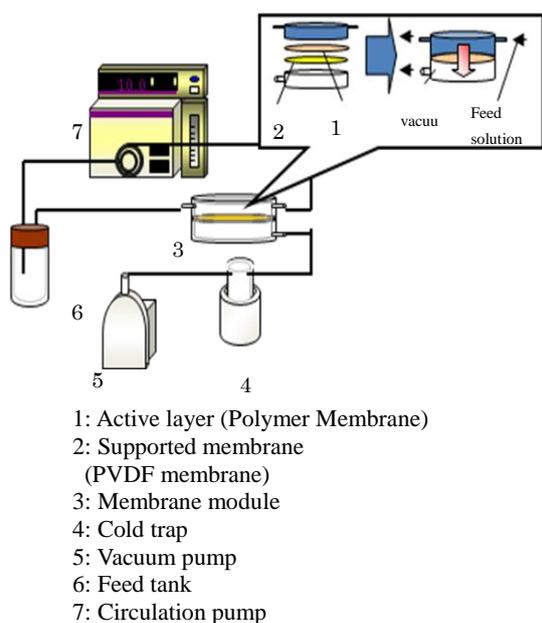


Fig. 6 Schematic diagram of the pervaporation apparatus

高分子膜の膜材料として使用するイオン液体の影響及びイオン液体と PVC の混合割合の影響を調べた結果を Fig.7 に示す。[Bmim]⁺[PF₆]⁻を用いた場合、膜が白色固体化し PV 実験を行えなかった。Fig.7 より、各イオン液体を用いた場合で選択性に明確な差がなかったため、透過流束が最も大きい Aliquat336 を膜材料として今後の実験に用いた。また、イオン液体:PVC の割合が 70:30 の

割合で混合したときに透過流束が最も高いことがわかった。

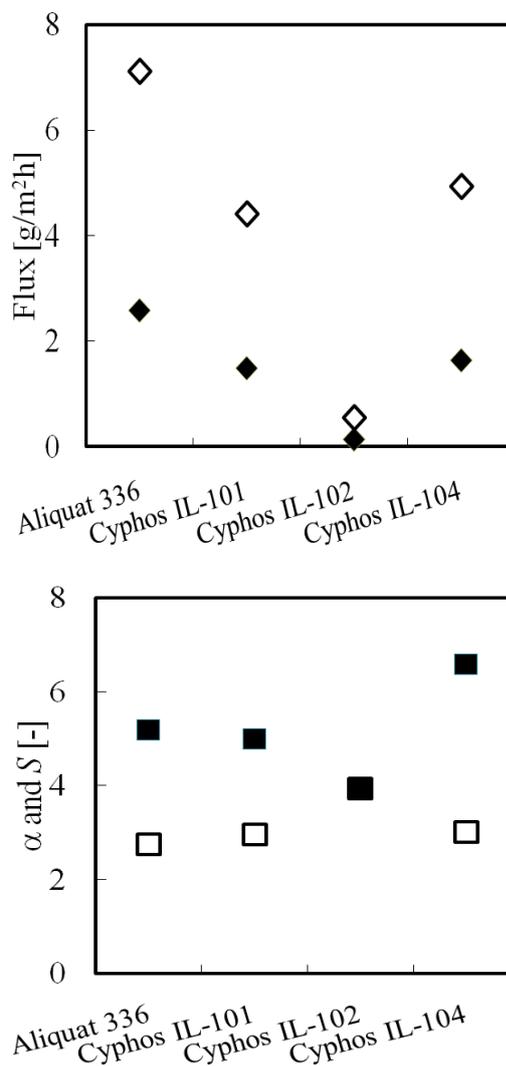


Fig. 7 Effect of the ionic liquid on the pervaporation characteristics. Feed IPA and 1-butanol concentrations were 5 g/l. IL/PVC = 70/30, and the average membrane thickness 230 μm, ◇: 1-Butanol flux, ◆: IPA flux, ■: Separation factor, □: Selectivity.

(4) 得られた成果の位置づけと今後の展望

イオン液体を含む高分子膜は、近年ガス分離を中心に研究がなされているが、液体分離系で上り坂輸送を実現した系はほとんどなく、学問的にも実用的にも大きな進展があった。

今後膜の比表面積を大きくした PIM の作成など、より実用化に向けた取り組みが必要である。

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)

〔雑誌論文〕 (計 17 件)

- ① “Use of Bacterial Cellulose from *Nata de Coco* as Base Polymer for Liquid Membranes Containing Ionic Liquids”, M. Matsumoto, M. Yamamoto, K. Kondo, *Aust. J. Chem.*, **65**, 1497-1501 (2012) 査読有 DOI:10.1071/CH12307
- ② “Effects of ionic liquids and supports on the permeation of organic nitrogen compounds through supported ionic liquids membranes”, M. Matsumoto, R. Onaka, K. Kondo, *Solv. Extr. Res. Develop., Japan*, **19**, 147-152 (2012) 査読有 <http://www.solventextraction.gr.jp/serdj/jurnalpdf/vol19/pp147-152.pdf>
- ③ “Separation of lactic acid through polymer inclusion membranes containing ionic liquids”, M. Matsumoto, Y. Murakami, Y. Minamidate, K. Kondo, *Separ. Sci. Technol.*, **47**, 354-359 (2012) 査読有 DOI: 10.1080/01496395.2011.620582
- ④ “イオン液体含有液膜の分離特性”, 松本道明, *日本海水学会誌*, **66**, 257-261 (2012) 査読無
- ⑤ “Effect of ammonium- and phosphonium-based ionic liquids on the separation of lactic acid by supported ionic liquid membranes (SILMs)”, M. Matsumoto, A. Panigrahi, Y. Murakami, K. Kondo, *Membranes*, **1**, 98-108 (2011) 査読有 DOI:10.3390/membranes1020098
- ⑥ “Separation of 1-butanol by pervaporation using polymer inclusion membranes containing ionic liquids”, M. Matsumoto, Y. Murakami, K. Kondo, *Solv. Extr. Res. Develop., Japan*, **18**, 75-83 (2011) 査読有 <http://www.solventextraction.gr.jp/serdj/jurnalpdf/vol18/pp75-83.pdf>
- ⑦ “Effect of carriers on the transport of saccharides by supported ionic liquid membranes”, M. Matsumoto, T. Nobuyasu, K. Kondo, *Solv. Extr. Res. Develop., Japan*, **17**, 249-253 (2010) 査読有 <http://www.solventextraction.gr.jp/serdj/jurnalpdf/vol17/pp249-253.pdf>
- ⑧ “Application of supported ionic liquid membranes using a flat sheet and hollow fibers to lactic acid recovery”, M. Matsumoto, W. Hasegawa, K. Kondo, T. Shimamura, M. Tsuji, *Desal. Water Treat.*, **14**, 37-46 (2010) 査読有 DOI:10.5004/dwt.2010.1009

〔学会発表〕 (計 46 件)

- ① 松本道明, 山本雅史, 河島大祐, 近藤和生, イオン液体膜の支持担体としてのバクテリアセルロース膜の利用, 第 31 回溶媒抽出討論会, 2012 年 11 月 17 日, 金沢
- ② M. Matsumoto, Y. Murakami, K. Kondo

Separation of 1-butanol by pervaporation through polymer inclusion membranes containing ionic liquids, 9th European Symposium on Biochemical Engineering Science, 2012年9月24日, イスタンブール (トルコ)

- ③ M. Matsumoto, N. Oku, K. Kondo, Permeation of saccharides through supported ionic liquid membranes containing calixarenes as carriers, The 10th International Conference on Membrane Separation Technology 2012, 2012年8月22日, バンコク (タイ)
- ④ 松本道明, イオン液体を用いた分離膜の現状と課題, 日本海水学会第 63 年会, 2012 年 6 月 7 日, 習志野
- ⑤ M. Matsumoto, Y. Murakami, Y. Minamidate, K. Kondo, Permeation of lactic acid through polymer inclusion membranes containing ionic liquids, 5th Australasian Symposium on Ionic Liquids, 2012 年 5 月 3 日, クレイトン (オーストラリア)
- ⑥ N. Oku, M. Matsumoto, K. Kondo, Separation of saccharides with supported liquid membranes containing calixarenes as a carrier, The 14th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, 2012 年 2 月 23 日, シンガポール
- ⑦ A. Panigrahi, M. Matsumoto, Y. Murakami, K. Kondo, Supported ionic liquid membrane separation of lactic acid using ammonium and phosphonium ionic liquids, 1st International Science Congress, 2011年12月25日, インドール (インド)
- ⑧ M. Matsumoto, K. Kondo, Extraction of penicillin G with supported ionic liquid membranes, 1st International Science Congress 2011 年 12 月 24 日, インドール (インド)
- ⑨ 松本道明, 村上友規, 南館正知, 近藤和生, イオン液体を含む高分子溶媒膜による乳酸の分離, 第 30 回溶媒抽出討論会, 2011 年 11 月 26 日, 宮崎
- ⑩ 億直輝, 松本道明, 近藤和生, カリックスアレーンを担体とするイオン液体含浸膜による糖の分離, 化学工学会第 43 回秋季大会 2011 年 9 月 14 日 (名古屋)
- ⑪ A. Panigrahi, M. Matsumoto, Y. Murakami, K. Kondo, Effect of ionic liquids on the separation of lactic acid by supported ionic liquid membranes (SILMs), 1st International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology 2011, 2011年9月5日, シッチェス (スペイン)
- ⑫ M. Matsumoto, A. Panigrahi, Y. Murakami, K. Kondo, Separation of lactic acid through supported ionic liquid membranes, The 8th Asia Pacific Conference on Sustainable Energy & Environmental Technology, 2011 年 7 月 12 日, アデレード (オーストラリア)
- ⑬ 松本道明, 近藤和生, イオン液体含浸膜を

用いた有機窒素化合物の分離, 第 29 回溶媒抽出討論会, 2010 年 11 月 27 日, 東広島

⑭ 松本道明, 近藤和生, 疎水性酸性イオン液体を用いた含浸膜による 1,3-プロパンジオールの分離, 第 3 回化学工学 3 支部合同徳島大会, 2010 年 10 月 23 日, 徳島

⑮ M. Matsumoto, Y. Murakami, K. Kondo, Separation of biobutanol by pervaporation using polymer inclusion membranes including ionic liquids, 14th International Biotechnology Symposium and Exhibition, 2010 年 9 月 17 日, リミニ (イタリア)

⑯ 村上友規, 松本道明, 近藤和生, イオン液体含浸膜を用いた浸透気化法によるブタノールの分離, 化学工学会第 42 回秋季大会, 2010 年 9 月 7 日, 京都

⑰ Y. Murakami, M. Matsumoto, K. Kondo, Separation of lactic acid through polymer inclusion membranes including ionic liquids, The 5th International Conference on Ion Exchange, 2010 年 7 月 19 日, メルボルン (オーストラリア)

[図書] (計 4 件)

① M. Matsumoto, CRC Press, Membrane Technology and Applications, 2012, 305-316

② M. Matsumoto, NOVA Science publishers Inc., Handbook of Ionic Liquids: Properties, Applications and Hazards, 2012, 479-492

③ M. Matsumoto, NOVA Science publishers Inc., Organic Solvents: Properties, Toxicity, and Industrial Effects, 2011, 105-114

④ 松本道明, 分離技術会, 液液抽出を考える, 2010, 11-40

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 道明 (MATSUMOTO MICHIAKI)
同志社大学・理工学部・教授
研究者番号: 10157381

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: