

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510128

研究課題名(和文)木質系バイオマス成分のアルコール変換技術と超微細構造膜によるアルコール濃縮

研究課題名(英文)Production of ethanol by biomass conversion technology and ultra-fine-structure membranes

研究代表者

浅野 雅春 (ASANO, Masaharu)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・囑託

研究者番号：50370341

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：木粉を用い亜臨界条件下での加圧熱水処理により、効率よくグルコースまで変換できた。次に、放射線を用いた低温条件下における懸濁分散重合技術により、酵母の失活がなく、効率的に微粒子表面および内部に酵母を固定化することができた。この酵母固定化微粒子によりグルコースを高効率でエタノールに変換させることができた。

研究成果の概要(英文)：The glucose was efficiently prepared from wood powder under the conditions of sub-critical of water, and the yeast was successfully immobilized to the surface and internal of the particles without any loss of activity by the suspension dispersion polymerization under the radiation at low temperature. It was confirmed that the glucose was efficiently converted into ethanol by the yeast-immobilized particles.

研究分野：複合新領域

キーワード：バイオマス変換技術

1. 研究開始当初の背景

わが国のエネルギーは依然として石油に大部分を依存しているが、石油は有限な資源であり、その供給は世界情勢に左右され、常に不安定である。一方、木質系バイオマスは地球上に最も多量に存在しているにもかかわらず、林産廃棄物や産業廃棄物として未利用のまま廃棄されている。この木質系バイオマスをアルコールに変換できれば、社会生活に不可欠な液体燃料の安定供給が確保できる。ところが、木質系バイオマスからエタノール変換までには何段階の工程を経る必要があり、その工程にかかる時間の短縮や効率の向上などが要求されていた。

2. 研究の目的

従来、木質系バイオマスからアルコールを得る方法としては、硫酸などを用いた酸加水分解法、熱分解法、生物分解法などの多くの変換処理で行われていたが、近年、無触媒で環境負荷の小さい処理方法として、超臨界水法が注目されてきている。水は 374 以上、22.1 MPa 以上の条件下では超臨界水となり特異な性質を示し、種々の高分子を効率よく分解する。しかしながら、超臨界水状態では、強い酸化力のため、高価で特殊な反応容器が必要であり、高圧・高温状態を保持する為にシステムの的に高価で大掛かりなものになる。そこで、あらかじめ木質系バイオマスに放射線を照射することにより、分解を誘発し(粗分解)セルロース成分をリグニンから分離し易くさせ、より緩和な亜臨界条件下での加圧熱水処理により、効率よくグルコースまで変換させる(グルコース変換行程)。次に、放射線を用いた低温条件下における懸濁分散重合技術により、酵母の失活がなく、効率的に微粒子表面に酵母が取り込まれ、グルコースを高効率でエタノールに変換させる(アルコール変換行程)。さらに、イオン穿孔技術により作製した疎水性グラフト鎖を付与したイ

オン穿孔膜とナノポーラス構造を持つイオン穿孔膜を用いることにより、全膜分離濃縮法が提案でき、エタノールを高純度に濃縮することができる(アルコール濃縮行程)。

このような一連の行程を経ることにより、木質系バイオマスからエタノールを高効率で生産することができ、さらに高純度での濃縮が期待できる。

3. 研究の方法

試料の木質系バイオマスはボールミルで粉砕した 270 メッシュ(53 μm)を通過し 325 メッシュ(44 μm)にトラップされたスギ木粉を用いた。この 44 μm ~ 53 μm の大きさのスギ木粉をガラスアンプルに入れ、最高 500kGy まで照射した。照射は空气中雰囲気や湿潤状態において室温下で照射した。得られたスギ木粉を超純水とともにステンレス製のバッチ型反応器に充填し、所定温度(100 ~ 350)、所定時間(1 ~ 10 分)で高温乾燥器に入れ、亜臨界水処理をおこなった。グルコースをアルコールに変換する酵母発酵工程は、-78 の低温懸濁分散重合により、微粒子表面およびその内部に *Saccharomyces cerevisiae*, type という酵母を固定化した。エチルプロピオネート/2G (20/80%)系に 5wt-%酵母を分散させ-79 の温度下で 15kGy 照射して得た酵母固定化微粒子(0.85 μm)を用いて、30 におけるアルコール発酵を検討した。時間の経過とともにサンプリングを行い、生成したアルコール、および原料グルコース濃度を HPLC で測定した。また、アルコール変換実験では、酵母固定化微粒子の繰り返し使用をこころみ、その安定性を調べた。さらに、得られたアルコールを濃縮する工程では、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリフッ化ビニリデン(PVDF)などの薄膜に Xe イオンや Pb イオン、U イオンなどの重イオンを照射後、線照射や加熱処理を施し、アルカリ溶液などでエッチングすることに

よりナノポーラス構造を持つイオン穿孔膜を作製した。孔径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による膜表面の観察から求めた。また、コンダクトメトリーにおいては、薄膜を専用セルで挟み、両側からエッチングを行いながらこれを介したエッチング溶液のイオンコンダクタンスをその場測定した。

4. 研究成果

(1) 亜臨界水処理

スギ木粉の亜臨界水処理によるグルコース生成プロセスを図1に示す。亜臨界水処理する前に前処理としてスギ木粉を線照射

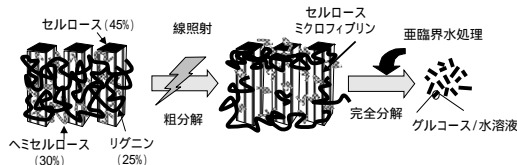


図1 線前処理したスギ木粉の亜臨界水処理によるグルコース生成プロセス

した。すなわち、ボールミルで粉砕した 53 μm ~ 44 μm の大きさのスギ木粉をガラスアンブルに入れ、線を照射した。照射線量は 50、100、250、500kGy で、それぞれ乾燥状態と湿潤状態の二つの雰囲気中で照射した。湿潤状態で照射したサンプルは、水分をろ紙などで吸い取った後、乾燥器で乾燥し、実験に供した。乾燥重量を秤量後、所定量の超純水とともにステンレス製のバッチ型反応器に充填した。この反応器を 100 ~ 350 の温度に設定された乾燥器に入れ、亜臨界水処理をおこなった。図2に木粉の亜臨界水処理による全糖収率に及ぼす処理温度の影響を示した。処理温度の高いほど糖の生成は早くなるが、収率はしきい値があることが分かった。すなわち 250 の処理温度で最も高い全糖収率を示した。次に、木粉の亜臨界水処理による全糖収率に及ぼす前照射線量の効果について検討した。その結果を図3に示す。全糖収率のピークは 200 ~ 250 の範囲にあるが、

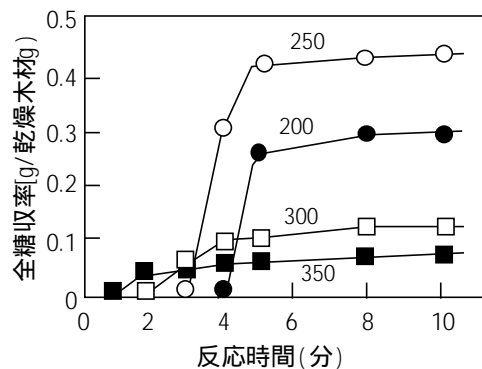


図2 木粉の亜臨界水処理による全糖収率に及ぼす処理温度の影響

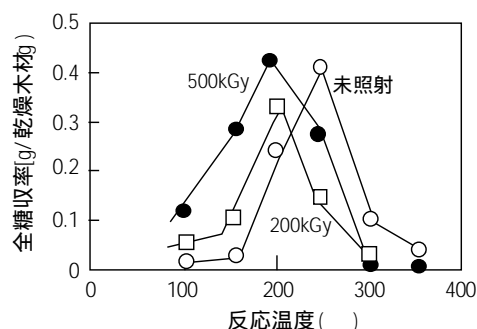


図3 木粉の亜臨界水処理による全糖収率に及ぼす前照射線量の効果

前照射線量が高いほど低温側にシフトすることが分かった。これは、放射線照射により木粉成分のセルロース、ヘミセルロース、リグニンが分解され易くなったと考えた。また、250 以上の高温では生成したグルコースが分解するために全糖収率の低下が起こると思われる。さらに、図では示していないが、湿潤状態で照射した木粉の場合、さらに低温側に全糖収率のピークがシフトする傾向があることも明らかになった。

(2) 酵母固定化

低温懸濁分散重合法による酵母固定化粒子の作製プロセスを図4に示す。具体的には、酵母/エチルプロピオネート/モノマーの混合液中で放射線重合させることにより固定化酵母微粒子を作製した。モノマーとしてはエチレングリコールジメタクリレート (1G)、ジエチレングリコールジメタクリレート (2G)、トリエチレングリコールジメタクリ

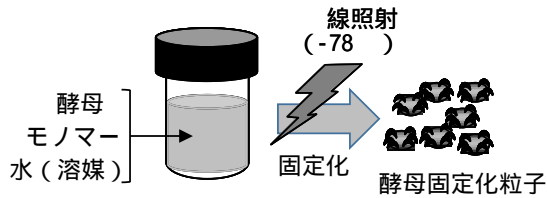


図4 低温懸濁分散重合法による酵母固定化粒子の作製プロセス

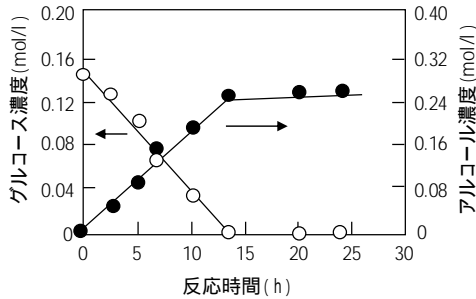


図5 固定化酵母を用いたグルコースのアルコール変換

レート(3G)、ポリエチレングリコール #200ジメタクリレート(4G))を用いた。粒子形成はモノマーの種類や組成、照射線量などにより変化した。たとえば、エチルプロピオネート/2G(20/80%)系における粒子サイズは $0.8\mu\text{m}$ になった。この混合溶媒中の2G組成量が多くなるほど粒子サイズは大きくなった。また、照射線量も高くなるほど粒子サイズが大きくなった。この知見を基に、酵母として *Saccharomyces cerevisiae*, type を選び、エチルプロピオネート/モノマーの混合液中で放射線重合させることにより酵母固定化微粒子を作製した。すなわち、エチルプロピオネート/2G(20/80%)系に5wt-%酵母を分散させ-79の温度下で15kGy照射して酵母固定化微粒子を作製した。得られた酵母固定化微粒子は平均 $0.85\mu\text{m}$ 径の大きさだった。この酵母固定化微粒子を用いて亜臨界水処理で得られたグルコース水溶液のアルコール発酵を検討した。アルコール発酵は30で行い、時間の経過とともにサンプリングし、生成したアルコール、および原料グルコース濃度をHPLCで測定した。その結果を図5に

示す。反応開始から14時間後にグルコース濃度はゼロになり、すべてアルコールに変換されたことが分かった。

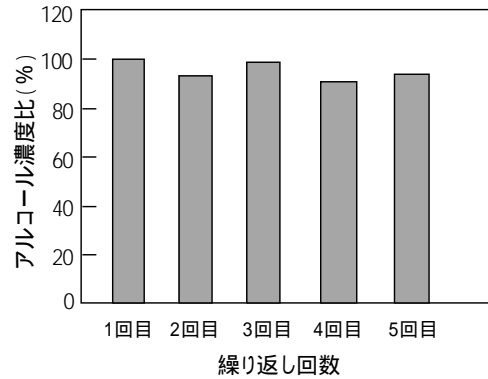


図6 固定化酵母の繰り返し効果
(反応15時間後のアルコール濃度)

また、酵母固定化微粒子を繰り返し使用することにより、その安定性を検討した。その結果を図6に示す。1回目の生成アルコール濃度100%に対して5回目は97%であり、ほぼ同程度のアルコールを生成する効力を維持していることが分かった。

(3) ナノスケール孔径をもつイオン穿孔膜
イオン穿孔技術による分離・濃縮膜の作製プロセスを図7に示す。イオンビームを有機高分子の薄膜に照射すると、イオン個々の通過により局所的に高いエネルギーが付与されるので潜在飛跡と呼ばれる円柱状の損傷領域が多数形成される。イオン穿孔膜はこの潜在飛跡を化学エッチングで選択的に溶解させて得られるが、本研究ではエッチング前

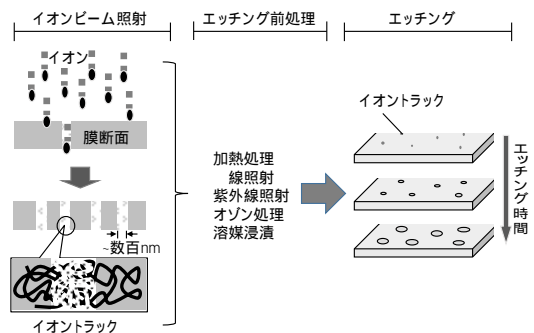


図7 イオン穿孔技術による分離・濃縮膜の作製プロセス

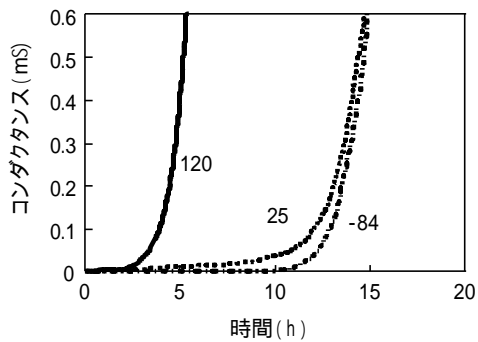


図8 コンダクタンスに及ぼすイオン照射後の処理温度の効果

に線照射や加熱処理などを施すことにより、損傷領域を溶解させ易くする工夫を取り入れた。厚さ 25 μm の PVDF 膜に対し Xe イオンを照射後、25 (室温)、-84 (冷凍庫内)、120 (電気オープン) で 30 日間保存した。この PVDF 薄膜におけるコンダクタメトリーの結果を図 8 に示す。この図は、膜表面から潜在飛跡がエッチングされ孔が貫通した時点において、イオン透過による電流が観測され、その後孔径の増大とともに上昇する様子を表している。この図から明らかのように、貫通した時間は -84、25、120 でそれぞれ 11.8 時間、7.9 時間、1.9 時間となり、高温で処理するほど短くなるのが分かった。したがって、このコンダクタンスが測定できる直後、すなわち穿孔が貫通する直後にエッチングを止めることにより、ナノスケール孔径をもつイオン穿孔膜の作製が可能になる。この時点での膜の SEM 観察を試みたが、孔径を確認することができなかった。このようなエッチング前処理効果はイオン照射後の PET 薄膜に対して、線照射をすることでも観察された。本期間中に、これらのイオン穿孔膜を使ったエタノールの分離・濃縮まではたどり着けなかったが、この機能に要求される 0.5nm 前後の孔径をもつイオン穿孔膜の作製は可能と思われた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 10 件)

高エネルギー重イオンビームによる燃料電池用ナノ構造制御電解質膜の開発 - アニオン交換膜の作製と特性 -

八巻徹也、ヌリヤンティ ヌヌン、喜多村茜、越川 博、吉村公男、澤田真一、浅野雅春、前川康成、鈴木晶大、寺井隆幸

膜シンポジウム 2014、2014 年 11 月 26 日～27 日 神戸大六甲台第 2 キャンパス (兵庫県・神戸市)

ポリフッ化ビニリデンのイオンビーム照射効果 - in site 分析とエッチング前処理法の探索 -

八巻徹也、Nunung Nuryanthi、澤田真一、越川 博、浅野雅春、喜多村 茜、

Kay-Obbe Voss、Daniel Severin、Tim Seidl、Christina Trautmann

第 9 回高崎量子応用研究シンポジウム、2014 年 10 月 9 日～10 日 高崎シティギャラリー (群馬県・高崎市)

イオンビームグラフト重合反応の速度論的解析

八巻徹也、関根敏彦、澤田真一、越川 博、鈴木晶大、寺井隆行、浅野雅春、前川康成

日本膜学会第 36 年会、2014 年 5 月 12 日～13 日 早稲田大学西早稲田キャンパス (東京都・新宿区)

高エネルギー重イオンビームによる燃料電池用ナノ構造制御電解質膜の開発

八巻徹也、関根敏彦、澤田真一、越川 博、鈴木昌人、寺井隆幸、浅野雅春

膜シンポジウム 2013、2013 年 11 月 7 日～8 日、京都府立医科大学付属図書館ホール (京都府・京都市)

高エネルギー重イオンビームによる燃料

電池用ナノ構造制御電解質膜の開発

八巻徹也、関根敏彦、澤田真一、越川 博、鈴木昌人、寺井隆幸、浅野雅春

日本膜学会第 35 年会、2013 年 5 月 20 日～21 日、早稲田大学西早稲田キャンパス（東京都・新宿区）

高エネルギー重イオンビームによる燃料電池用ナノ構造制御電解質膜の開発：寸法安定性の照射イオン依存性

八巻徹也、関根敏彦、澤田真一、越川 博、浅野雅春、鈴木昌人、寺井隆幸、前川康成

日本膜学会第 34 年会、2012 年 5 月 8 日～9 日、早稲田大学西早稲田キャンパス（東京都・新宿区）

ポリフッ化ビニリデン膜の重イオンビーム照射効果：潜在飛跡の化学構造と反応性

八巻徹也、越川 博、浅野雅春、前川康成、Daniel Severin、Tim Seidl、Christina Trauymann

日本膜学会第 34 年会、2012 年 5 月 8 日～9 日、早稲田大学西早稲田キャンパス（東京都・新宿区）

6．研究組織

(1)研究代表者

浅野雅春（ASANO NASAHARU）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・
原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・囑託

研究者番号：50370341

(2)研究分担者

八巻徹也（YAMAKI TETSUYA）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・
原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号：10354937

陳 進華（CHEN JINHUA）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・
原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号：30370430