

戦略的創造研究推進事業(ALCA)
技術領域(プロジェクト名)
「バイオマスの化成品化およびポリマー化のための
高効率生産プロセスの開発」

課題名
「イオン液体を利用した
リグノセルロースリファイナリー」

終了報告書

研究開発期間 平成 23年 4月～平成31年 3月

研究開発代表者:高橋 憲司
(金沢大学理工研究域・教授)

○報告書要約（和文）

研究開発代表研究者：金沢大学 教授 高橋憲司

研究開発課題名：イオン液体を利用したリグノセルロースリファイナリー

1.研究開発の目的

本研究開発は、カーボンニュートラルな資源であるバイオマスのうち、地球上で最も量の多く、食糧と競合しないリグノセルロースを原料として、輸送用燃料・化成品原料を効率的に生産する技術の開発を念頭においた研究開発である。

本研究開発では、イオン液体を用いた新規なリグノセルロース系バイオマスの糖化前処理法の実用技術化を行った。そして、イオン液体前処理後の酵素糖化により生成する糖液だけでなく、糖化残渣リグニンの化成品・樹脂への有効利用にむけた特性評価も行った。従来のバイオマス前処理の場合では得られないが、イオン液体を用いた前処理と酵素糖化によってのみ得られる特徴的な「過分解物を含まない高濃度のグルコース・キシロース混合糖液」と「縮合変性が少なく水酸基リッチな糖化残渣リグニン」の製造について、本申請では実用化に向けて取り組んだ。また、プロセスのスケールアップについても検討を行った。

2.研究開発の概要

(1)内容:

バイオマス前処理に適したコリン系イオン液体を選抜した。バイオマスとイオン液体水溶液を混合・含浸させた後、加熱することで水を蒸発させつつ、さらに加熱することで、最小量のイオン液体による前処理を行った。前処理バイオマスは、酵素糖化を行い、混合糖液と糖化残渣に分離した。糖液は組換え公算を用いてエタノール共発酵試験を行った。糖化残渣リグニンは、アルカリ酸化分解によるリグニンモノマーの作製試験、溶媒分画によるリグニンオリゴマーの作製試験そして、水酸基のアセチル化による熱可塑性誘導体の作製試験を行った。試験結果は、イオン液体により前処理したバイオマスの場合と、他の従来法（希硫酸前処理、アルカリ前処理）により前処理したバイオマスの場合との比較を行った。最後に、バガスのイオン液体前処理を、実験室スケール 10 g の知見をもとにして、パイロットスケール 2 kg へとスケールアップした。

(2)成果:

コリン酢酸を前処理に適したイオン液体として選定した。110℃・大気圧、イオン液体/バイオマス重量比 1.5 g/g、前処理時間 21 時間でバガスを前処理できた。希硫酸前処理、アルカリ前処理と比較して、イオン液体前処理の場合、以下の知見を得た。前処理バイオマス中のヘミセルロースの残量が多かった。前処理バイオマスのセルロースやヘミセルロース糖化率やグルコースやキシロース濃度が顕著に高かった。リグニンモノマー（バニリンとシリングアルデヒド）の収率が顕著に高かった。リグニンオリゴマーの収率が高く、分子量が低く、水酸基当量が高かった。スケールアップした前処理では、糖化前処理に使用したコリン酢酸の 95%を回収することができた。前処理したバガスは、酵素糖化において、セルロースやヘミセルロース糖化率ともに 48 時間でほぼ 100%を示した。

(3)今後の展開:

今回選定した低毒性で安価なコリン酢酸を含め、イオン液体は、前処理性能は申し分なく、既存の前処理法（希硫酸やアルカリ法）を凌駕していた。しかしながら、たとえイオン液体を 99%回収・再利用できたとしても、ロスする1%分の価格が致命的に高価であった。そこで、現在コストをかけて処分している廃棄物からイオン液体と同様の前処理効果が得られるような“イオン液体様化合物”（クルードで夾雑物を含むもので構わない）を作製し、前処理に利用することが期待される。

○Report summary (English)

Principal investigator: Professor Kenji Takahashi, Kanazawa University

R & D title: Study on lignocellulose refinery using ionic liquid

1. Purpose of R & D

This research is aimed at developing technologies for biorefinery of lignocellulosic biomass into bio-fuels and bio-chemicals. In this study, a novel and practical method was developed on ionic liquid (IL)-assisted pretreatment for the saccharification of lignocellulosic biomass. The properties were characterized as for the saccharification residue lignin as well as the mixed sugar obtained after saccharification of IL-pretreated biomass, to evaluate their availability for subsequent microbial and chemical conversions. This research expected that the IL-assisted pretreatment and subsequent enzymatic saccharification could provide the “high concentration of fermentable mixed sugars without inhibitory byproduct” and “saccharification residue lignin with less-condensed structures” which cannot be obtained in the cases of the conventional pretreatment methods. The scaling up was also conducted as for this IL-assisted pretreatment the process.

2. Outline of R & D

(1) Contents:

The IL candidate was screened among the ILs with cholinium cation, which is suitable for biomass pretreatment, less toxic, and inexpensive were selected. Biomass pretreatment with the minimum IL amount was carried out by mixing and impregnating the biomass with the IL aqueous solution, then heating for 21 h along with the water evaporation. The pretreatment biomass was subjected to enzymatic saccharification and subsequent separated into a mixed sugar solution and a saccharification residue. The sugar solution was subjected to the ethanol co-fermentation test using a recombinant yeast. The saccharified residue lignin was subjected to the lignin monomer conversion test by alkaline nitrobenzene oxidation, the lignin oligomer fractionation test by solvent extraction, and the thermoplastic synthesis test by acetylation of hydroxyl groups. The obtained results were compared between the case using IL and the case using the conventional chemicals (dilute sulfuric acid or alkali). Finally, the IL-assisted pretreatment of bagasse was scaled up to a pilot scale of 2 kg from a laboratory scale of 10 g.

(2) Achievements:

Choline acetate was selected as less toxic and inexpensive ionic liquid suitable for pretreatment in this study. Bagasse could be pretreated within 21 h employing the IL/biomass weight ratio of 1.5 g/g at 110°C and atmospheric pressure. The following results were obtained in the case using IL, compared with the cases using the dilute sulfuric acid or the alkali. The less degradation of hemicellulose in the pretreated biomass; the remarkably higher values of cellulose/hemicellulose saccharification percentages and glucose/xylose concentrations; the higher yield of lignin monomer (vanillin and syringaldehyde); the lignin oligomer with the higher yield, the lower molecular weight and the higher hydroxyl equivalent. In the scaled-up test, 95% of the choline acetate could be recovered after the pretreatment. The pretreatment bagasse showed almost 100% enzymatic saccharification of cellulose and hemicellulose.

(3) Future developments:

Choline acetate, selected as a low-priced IL, had satisfactory capability of biomass pretreatment, surpassing existing methods with dilute sulfuric acid or alkali. However, even if 99% of choline acetate could be recovered & reused, the cost of 1% of the loss was not economically worth in bio-fuel and bio-chemical production. Therefore, it is expected that "ionic liquid-like compound" (allowing the crude mixtures containing impurities) will be produced from waste that is currently being disposed at a high cost, and that the compound can exhibit the same pretreatment effect as ionic liquids.