

バイオマスエタノール製造プロセスへの適用を指向した単糖／硫酸分離膜の開発

代表研究者 東京大学大学院工学系研究科 教授 中尾 真一

1. 緒言

持続可能な社会に向けて、バイオマス利用は大変注目を集めている。なかでも安価で豊富な木質バイオマスの有効利用に寄せられる期待は大きい。木質バイオマスの酸糖化法としては主に希硫酸法と濃硫酸法という 2 つの方法が提案されている。希硫酸法は酸使用量が少ないためランニングコストを低く抑えることができるという利点があるが、バイオマスを硫酸により加水分解してグルコースを得るため、エタノール発酵プロセスの前に硫酸の分離が必要となる。現状では加水分解槽に石灰を投入し、石膏の形で沈殿させ硫酸を除去する人が多い。または擬似移動層式クロマト分離装置の利用のいずれかが研究されているだけである。しかしこの産業廃棄物のフロックが発生するプロセスは大量溶液処理には向かず、連続的に単糖と硫酸を分離可能なプロセスが望まれている。膜による分離プロセスはこれに替わる最有力候補であるが研究例はない。さらに分離回収された硫酸を再びバイオマス糖化用にリサイクルすることも可能となり、よりクリーンなシステムとなりうる。

本研究では、単糖と硫酸を分離するためのナノフィルトレーション膜の開発を行った。単糖と硫酸を分離する膜開発のポイントは、荷電と細孔径であると考えた。荷電によるチャージ反撥を利用して硫酸を阻止し、しかも単糖が透過できる程度の細孔径を維持した膜を開発することができれば、目的を達成するプロセスに供することができる。本研究では、細孔径制御と荷電付与を実現するため、市販の 50-80nm 程度の細孔を有する膜にプラズマグラフト重合処理を行い、グラフト鎖を細孔壁から生長させ、同時にグラフトポリマーをスルホン化することを試みた。これにより単糖の透過に十分な細孔を維持しつつ、硫酸の透過を阻止するに十分な荷電を付与できる。

2. 実験方法

2.1. プラズマグラフト重合法によるナノフィルトレーション膜の開発

2.1.1. 無機市販膜基材をベースとした場合

無機市販膜基材として SPG(Shirasu Porous Glass)膜(細孔径 50 nm, 膜厚 350 μ m, 外径 10 mm)を用いた。SPG 膜は主成分をシリカとした、細孔径分布の非常にシャープな膜である。製膜スキームを図 1 に示す。プラズマグラフト重合法^[1]は、プラズマ処理により有機物を活性化し(水素を引抜き)、この活性点を足がかりにビニル基をもつモノマーを重合する手法である。よってまず SPG 膜の表面に有機物を導入する^[2]ため、SPG 膜に 2 mol/l の硝酸処理を行いシラノール基を形成させ、ここにシランカップリング剤と

してトリメチルクロロシラン 5wt%のトルエン溶液を加えた。カップリング反応条件は 308 K, 20 時間とした。この有機物導入 SPG 膜を, Ar 10 Pa 雰囲気下でプラズマ照射を行い, 直ちに凍結脱気を繰り返した 3~5 %グリシジルメタクリレート(GMA)水溶液を添加し, グラフト反応を進行させた。プラズマ照射条件は 30 W, 60 秒である。この膜を洗浄・乾燥後, 亜硫酸ナトリウム溶液(Na_2SO_3 /2-propanol/water = 10/15/75 wt%)に 353 K で1時間浸漬し, GMA グラフト膜中のエポキシ基の一部をスルホン酸基へ変化させた^[3-5]。その後 0.5 mol/l 硫酸に 353 K で2時間浸漬し, 未反応のエポキシ基をジオール基へ変化させた。重量変化分析, FT-IR 分析, 元素分析を行い, 膜のキャラクタリゼーションとした。

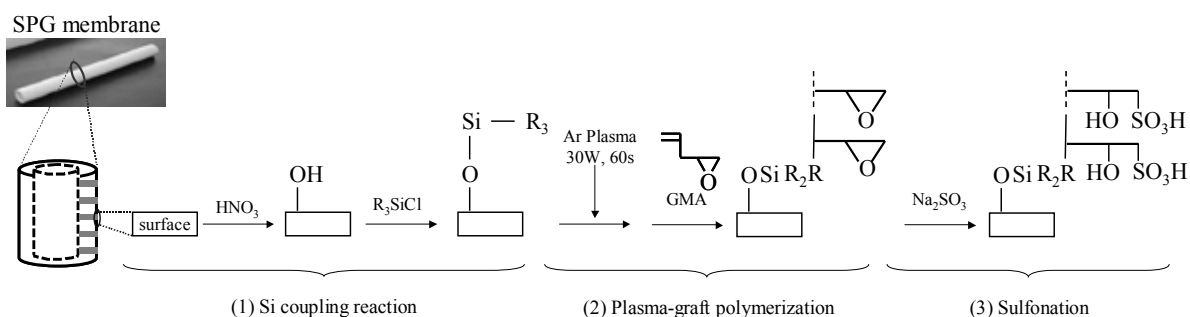


図 1. 単糖／硫酸分離ナノフィルトレーション膜の製膜スキーム

2.1.2. 有機市販膜基材をベースとした場合

有機市販膜基材としてポリエチレン膜(60~80nm、孔隙率 40%、膜厚 17 μ m)を用いた。ポリエチレン膜基材の場合は, カップリング処理を行わなくとも, 直接プラズマ照射を行うことで, ポリエチレン主鎖の水素が引き抜かれ重合反応が進行する。すなわち製膜は, 図 1 の(2)Plasma-graft Polymerization から行った。実験条件, キャラクタリゼーション法も 2.1.1. で述べたとおりである。

2.2. 透過試験

流通型のセルに膜をセットし, 純水, 1~100 mmol/l 硫酸ナトリウム水溶液, 190 g/l グルコース水溶液, および硫酸ナトリウムとグルコースの混合水溶液の透過試験を行った。定常状態でのフラックス, および硫酸ナトリウムとグルコースの見かけの阻止率 R_{obs} を評価した。透過液中の硫酸ナトリウムおよびグルコースの濃度は, それぞれ電気伝導度計, TOC(全有機炭素分析装置)にて測定した。尚, 見かけの阻止率は次式で与えられる。

$$R_{obs} = \left(1 - \frac{C_p}{C_{feed}} \right) \times 100$$

ここで, C_{feed} は原液濃度, C_p は透過液濃度である。

3. 結果および考察

3.1. 製膜結果

SPG 基材, ポリエチレン基材ともに, プラズマグラフト重合時間の増加に従い, グラフト GMA 量が増加する様子が認められた. 一例としてポリエチレン基材に GMA をグラフトした場合の重合時間と重合量の関係を図 2 に示す. ここで重合量は, 重合 GMA 量を膜外表面積で割った値として定義した. モノマー濃度が高いほど, さらに重合温度が高いほど, グラフト GMA 量の増加率が大きく, これは SPG 基材にも共通の傾向であった.

GMA をグラフトした膜にスルホン化処理を行うことで, SPG 膜, ポリエチレン膜ともに, 元素分析により S の存在が認められ, GMA のスルホン化に成功した. 元素分析結果より, スルホン酸基密度を算出したところ, スルホン化反応時間が長いほどスルホン酸基密度を上昇させることが可能であることが分かった.

しかしながら SPG 基材を用いた場合は, GMA のグラフト反応が比較的難しく, 以降の分離実験にはポリエチレン基材をベースに作製した膜で評価した. 表 1 に検討した膜についてまとめた. 細孔径は重合量より計算した.

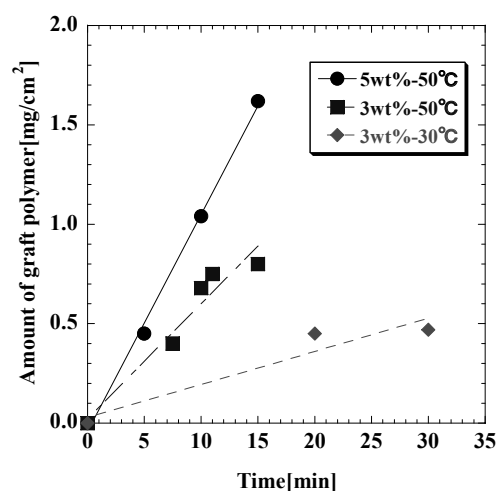


図 2. プラズマグラフト重合時間と GMA 重合量の関係

表 1. 分離実験に用いた膜の重合量とスルホン酸基導入量

	重合量[mg/cm^2]	細孔径[nm]	SO_3H 密度[mol/m^3]
ポリエチレン基材	-	60~80	-
膜-①	0.40	47	-
膜-②	0.47	42	2.1×10^3
膜-③	0.61	29	5.0×10^2

3.2. 純水透過試験

表 1 に示した, ポリエチレン基材と 3 種類の膜の純水透過試験結果を図 3 に示す. いずれの膜を用いた場合も, 透過圧力と透過フラックスは比例関係を示した. またグラフト反応を行っていない基材と比較して, GMA がグラフトされた膜はいずれも透過フラックスが減少し, グラフト重合量が多い膜ほどフラックス減少の程度は大きかった. すなわちこれは, GMA が膜細孔中にグラフト固定されることで, 細孔径が減少したためであると考えられる.

3.3. 硫酸ナトリウムの阻止性能

膜-②を用いて 1 mmol/l 硫酸ナトリウム水溶液の透過試験を行ったときの阻止率を図 4 に示す。スルホン酸基導入量は $2.1 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ と比較的高い値を示しているが、阻止率は非常に低かった。

一方で、膜-③を用いて 1 mmol/l および 100 mmol/l 硫酸ナトリウム水溶液の透過試験を行ったときの阻止率を図 5 に示す。膜-③のスルホン酸基導入量は $5.0 \times 10^2 \text{ mol/m}^3$ であり膜-②と比較して小さい値であるが、1 mmol/l 硫酸ナトリウム水溶液の場合の阻止率は、膜-②と比較して高い値を示し、最高で 71% を記録した。また透過圧力の上昇とともに、硫酸ナトリウムの阻止率も上昇した。さらに、100 mmol/l という比較的高濃度の硫酸ナトリウム水溶液を用いた場合でも、阻止性能を発現することが明らかとなった。

膜-②はスルホン酸基密度は高いものの、細孔径が約 42nm と見積もられている。これに対し膜-③はスルホン酸基密度は低いものの、細孔径が約 29nm と、膜-②に比べて小さい。すなわち、硫酸ナトリウムの阻止性能を向上させるためには、スルホン酸基の荷電密度を向上させるだけでは不十分であり、荷電効果を細孔全体に行き渡らせるために細孔径をある程度まで減少させることが必要である、と言える。

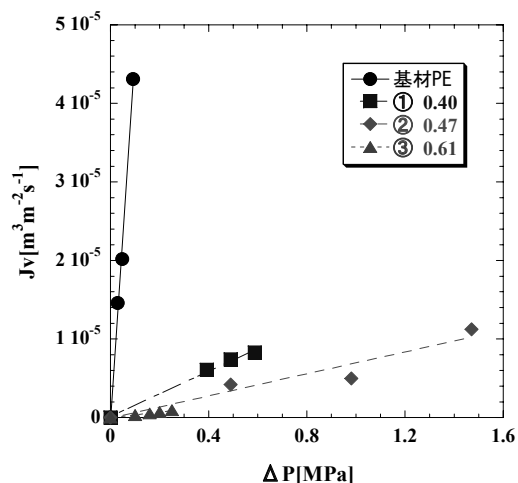


図 3. 透過圧力と純水フラックスの関係

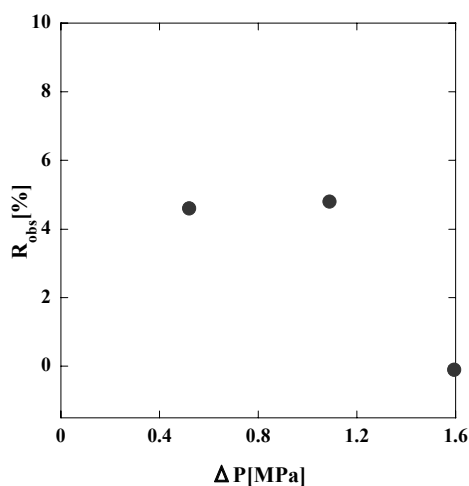


図 4. 透過圧力と硫酸ナトリウムの阻止率の関係(膜-②)

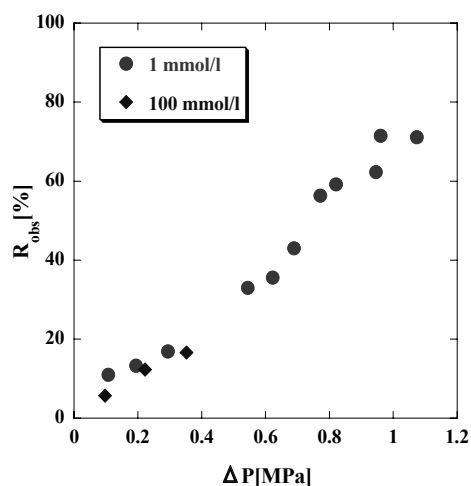


図 5. 透過圧力と硫酸ナトリウムの阻止率の関係(膜-③)

3.4. グルコースの阻止性能

膜-③を用いて 190 g/l グルコース水溶液の透過試験を行ったときの阻止率を図 6 に示す。この濃度は糖化処理後の糖液組成の、単糖成分の合計に相当する^[6]。いずれの透過圧力条件下でも、グルコースの阻止率は 10%以下と非常に小さかった。これは膜-③程度の大きい細孔径を有した状態であれば、グラフトポリマーの長さやスルホン酸基の荷電状態が、グルコースの阻止に与える影響は非常に小さいことを意味する。

実際、ポア・フローモデルを用いてグルコースの阻止性能を予測すると、細孔径が 5.1nm のときにグルコースの阻止率は 10%以下に抑えることができ、また細孔径が 18nm のときにグルコースの阻止率は 1%以下に抑えることができる。

3.5. 硫酸ナトリウム／グルコース混合系の阻止性能

膜-③を用いて 1 mmol/l 硫酸ナトリウム／190 g/l グルコース混合水溶液の透過試験を行ったときの阻止率を図 7 に示す。硫酸ナトリウムの阻止率は 40-50%程度と比較的高いのにに対し、グルコースの阻止率は 10%以下と低い値を示した。

このように阻止率に差が生じるため、これは分離が可能であることを意味する。

4. まとめ

「グラフトポリマー鎖の長さを制御することで細孔径を制御し、グラフトポリマー中にスルホン酸基を導入することで荷電密度を制御し、ニュートラルな単糖を透過させると同時にチャージを有する硫酸を阻止する」というコンセプトに基づいて、単糖と硫酸を分離するためのナノフィルトレーション膜を、プラズマグラフト重合法を用いて開発した。開発した膜は、擬似糖液濃度程度のグルコースの阻止率を 10%以下に抑えながら、硫酸ナトリウムの透過を阻止することが可能であることを明らかにした。

実用化に向けた今後の課題としては、更なる精緻な細孔径制御と荷電導入制御、および低 pH 条件下での分離性能の検討が挙げられる。

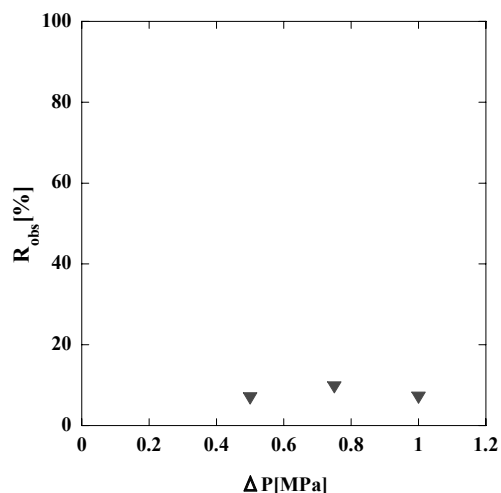


図 6. 透過圧力とグルコース阻止率の関係(膜-③)

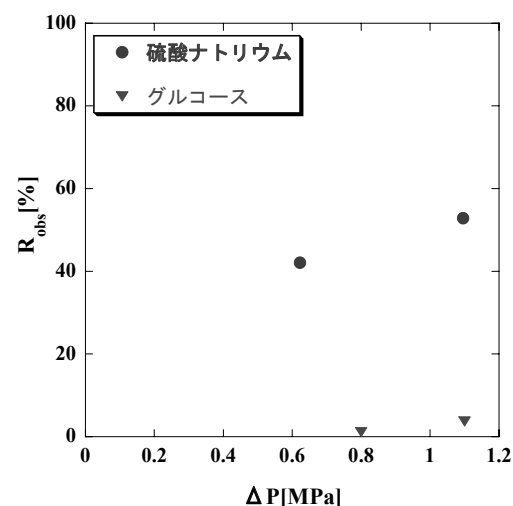


図 7. 硫酸ナトリウム／グルコース混合液の阻止率 (膜-③)

5. 謝辞

本研究は、財団法人 JFE21 世紀財団の技術研究助成を受けて実施しました。

6. 引用文献

- [1] T. Yamaguchi, S. Nakao, S. Kimura, “Plasma-Graft Filling Polymerization: Preparation of a New Type of Pervaporation Membrane for organic liquid Mixtures”, *Macromolecules* **24**, 5522 (1991)
- [2] T. Kai, T. Yamaguchi, S. Nakao, “Preparation of organic/inorganic composite membranes by plasma-graft filling polymerization technique for organic-liquid separation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 3284 (2000)
- [3] N. Sasagawa, K. Saito, K. Sugita, S. Kunori, T. Sugo, “Ionic crosslinking of SO₃H-group-containing graft chains helps to capture lysozyme in a permeation mode”, *J. Chromatogr. A*, **848**, 161 (1999)
- [4] S. Tsuneda, H. Shinano, K. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, “Binding of lysozyme onto a cation-exchange microporous membrane containing tentacle-type grafted polymer branches”, *Biotechnol. Prog.*, **10**, 76 (1994)
- [5] 岡村大祐, 斎藤恭一, 杉田和之, 玉田正男, 須郷高信, “放射線グラフト重合法におけるグリシジルメタクリレートモノマーのアルコール溶媒がカチオン交換多孔性膜の性能に及ぼす効果”, *膜*, **27**, 196 (2002)
- [6] Q. A. Nguyen, M. P. Tucker, F. A. Keller, D. A. Beaty, K. M. Connors, F. P. Eddy, “Dilute acid hydrolysis of softwoods”, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **77**, 133 (1999)