

イオン液体を用いたバイオマス変換に関する研究

○渡邊久典（神奈川県環境科学センター）

地球温暖化問題等から、化石燃料代替となるバイオマス変換技術の開発が急務となっている。本研究では、イオン液体を用いたバイオマス変換技術の可能性を探ることを目的として実験を行った。この結果、木材からカーボンニュートラルなエネルギー源等として注目される5-ヒドロキシメチルフurfural (5-HMF)を最大10.9%生成できることを明らかにした。

1 はじめに

中国などの経済発展に伴い、化石資源消費量が近年急増しており、このことは、大気中の二酸化炭素濃度の増大を招き、地球温暖化を深刻化させている。ここで、化石資源の代替となるエネルギー源や化成品原料の開発において、カーボンニュートラルである木質系バイオマスを原料とする変換技術の開発は、持続可能な低炭素化社会の実現上、重要な役割を果たすと考えられている。また神奈川県においては、かながわ水源環境保全・再生施策大綱に基づく政策により、水源地域の森林整備に伴う間伐材の搬出促進・有効利用が求められている。

バイオマス変換より得られる5-HMF及びfurfuralは、エネルギー密度が高いバイオ燃料となる可能性や、furan樹脂等の化成品原料として需要があり、注目されている。しかしながら、従来の5-HMF及びfurfural製造手法においては、有機溶媒を必要とすることやセルロースからの生成率が低いなど多くの課題を有しており、不揮発性溶媒の使用や反応の高効率化などが求められている。

一方、水や有機溶媒に代わる反応溶媒として、イオン液体が近年注目されている。イオン液体とは、「イオンだけから構成される室温で液体の塩」とされているが、室温で液体状を示す塩を構成するカチオンとアニオンの組み合わせは、考えられるものだけでも数万種類あると言われている。現在、市販されているイオン液体は300種類ほどあり、カチオンの種類によって、イミダゾリウム系、ピリジニウム系及び脂肪族系の三種類に分類される。代表的なイオン液体としては、塩化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムがある（図1）。

このイオン液体の特徴としては、①不揮発性であること、②耐熱性が高く難分解性であること、③塩の構成要素であるカチオン及びアニオンの分子構造をデザインすることにより、溶質の溶解特性や他の溶媒との

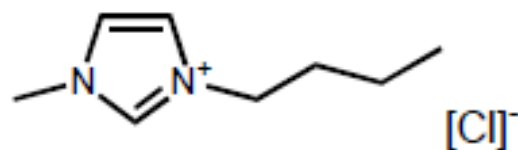


図1 塩化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムの分子構造

分配性、粘性、磁性、伝導性など様々な物性をオーダーメイドで調製できる可能性があること、④流動性を示すというマクロ的性質と相反して、分子レベルにおいては結晶構造に近いミクロ的秩序を有することにより、イオン液体中で化学反応を行った場合には、従来の溶媒とは異なる反応特性を発現することが期待されること、⑤木質系バイオマスの主要構成要素であるセルロースを可溶化できるものがあること、等が上げられ、特にこのセルロース溶解能を化学反応に利用することができれば、セルロースを5-HMFなどに変換する化学反応の高効率化が期待できる。しかし、イオン液体中での化学反応については、反応生成物や反応条件などの知見が不足しているのが現状である。

2 目的

本研究では、バイオマスモデル物質などを原料として、イオン液体を用いた加熱処理を実施し、5-HMF 及びフルフラールの生成の可能性を探ることを目的として実施した。

3 実験方法

3.1 反応方法

容量 10ml の硬質ガラス製共栓遠心沈殿管にイオン液体(塩化 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム)を2g採取し、ブロックヒーターで80℃、15分間加熱する。次に、グルコース、キシロース、微結晶セルロース (Avicel)、木材のいずれか 100mg を共栓遠心沈殿管に入れて 100℃、1 時間加熱する。その後、固体酸触媒 (DOWEX 50WX8 : ムロマチテクノス社製) 100mg (含水率 53.7%) を共栓遠心沈殿管に入れて、所定の温度 (90℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃の各温度) で加熱した。所定の反応時間 (0.25 時間、0.5 時間、1 時間、2 時間、3 時間、4 時間のいずれかの反応時間) 経過後、放冷し脱イオン水 9mL を共栓遠心沈殿管に入れたうえで、遠心分離し上澄みを脱塩して分析に供した。

3.2 分析方法

反応液中の 5-HMF 及びフルフラールの生成量を紫外外部吸収検出器付高速液体クロマトグラフで分析した。

3.3 生成率算出法

5-HMF 及びフルフラールの生成率を次式で算出した。

$$\text{生成率 (\%)} = \text{生成量 (mg)} / 100 \text{ (mg)} * 100$$

4 結果と考察

4.1 グルコースを用いた場合

反応温度を変えたときの、5-HMF 及びフルフラールの生成率と反応時間の関係を調べたところ、グルコースを用いた場合には、5-HMF が多く生成すること、また、反応温度 100℃、反応時間 3 時間において 5-HMF の生成率が最大 (14.5%) となることが明らかとなった。ここで 5-HMF の最も生成率の高かった反応温度

100°Cにおける、5-HMF 生成率と反応時間の関係を、希硫酸を用いた従来法との対比を織り交ぜて図 2 に示す。これより、従来法においては生成率の最大となる反応時間が 5 時間であるのに対し、本研究での方法では反応時間が 3 時間で生成率が最大となることが明らかとなった。また 5-HMF 生成率の最大値も従来法と比べて約 1.9 倍と大きくなることが明らかとなった (図 3)。

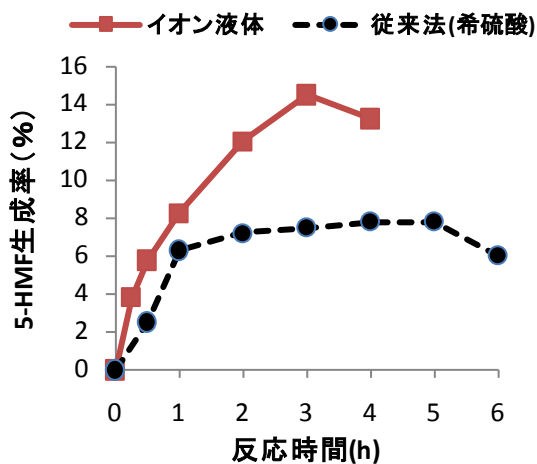


図2 5-HMF生成率と反応時間の関係

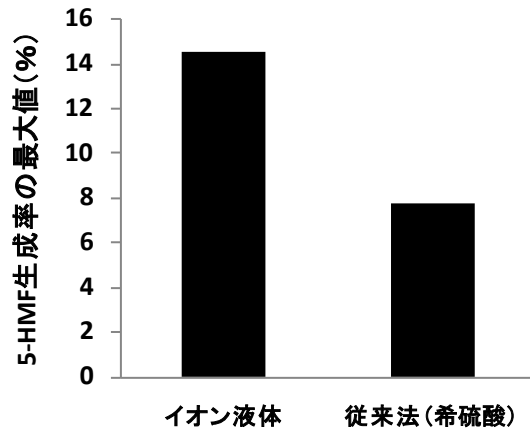


図3 イオン液体と従来法での5-HMF生成率の最大値の比較

4.2 キシロースを用いた場合

反応温度を変えたときの、5-HMF 及びフルフラールの生成率と反応時間の関係を調査したところ、キシロースを用いた場合には、5-HMF はほとんど生成せず、フルフラールの生成が大半であること、また、反応温度 100°C、反応時間 4 時間においてフルフラールの生成率が最大 (24.1%) となることが明らかとなった。

4.3 微結晶セルロース (Avicel) を用いた場合

反応温度を変えたときの、5-HMF 及びフルフラールの生成率と反応時間の関係を調査したところ、5-HMF の生成量がフルフラールと比較して大幅に多いこと、また、反応温度 140°C、反応時間 0.25 時間において 5-HMF の生成率が最大 (27.3%) となることが分かった。グルコースを用いた場合においては、反応温度 100°C 及び反応時間 3 時間の時に最大となる生成率を示したが、微結晶セルロースの場合においては、より高温の反応条件で生成率が高くなることが明らかとなった。この理由としては、微結晶セルロースを構成する糖鎖のエーテル結合を加水分解するための反応条件が影響したことによると推測された。比較例として、従来のセルロースからの 5-HMF 製造方法では、25MPa 及び 250°C において生成率 18.2%との報告があるが、この製造法と比較して、本研究での生成率は高く、またより温和な条件であり、生成物の分離においてもイオン液体の不揮発性が有利に働くため、総合的な投入エネルギーも少なくなり、既存の製造手法と比較して有利と考えられる。

4.4 木材を用いた場合

反応温度を変えたときの、5-HMF 及びフルフラールの生成率と反応時間の関

係を調査したところ、5-HMF の生成率がフルフラールと比較して大幅に大きいこと、また、反応温度 140℃、反応時間 0.5 時間において 5-HMF の生成率が最大 (10.9%) となることが分かった。グルコースを用いた場合においては、反応温度 100℃及び反応時間 3 時間の時に最大となる生成率を示したが、木材の場合においては、異なる生成挙動を示すことが明らかとなった。また、微結晶セルロースより生成率の最大値が小さくなった点については、5-HMF 生成の元となった、木材中に含まれるセルロース含有量が 40%程度であることが影響したと推測された。

4.5 バイオマス種類による 5-HMF 及びフルフラール生成率の違い

グルコース、キシロース、微結晶セルロース及び木材における、5-HMF、フルフラールそれぞれの生成率の最大値を図 4 及び図 5 に示す。これより、5-HMF は微結晶セルロースを用いたときに最大となること、またフルフラールはキシロースを用いたときに最大となることが明らかとなった。

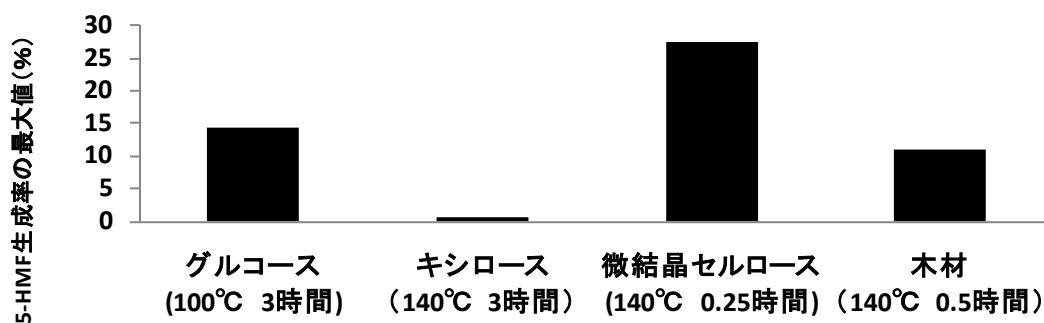


図 4 バイオマス原料による 5-HMF 生成率の違い

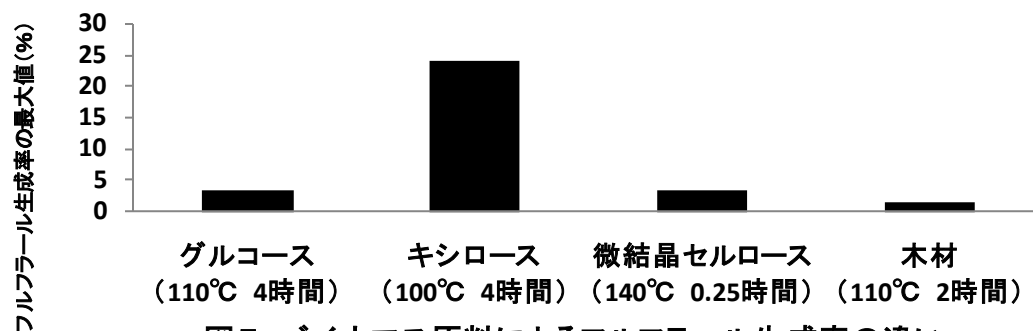


図 5 バイオマス原料によるフルフラール生成率の違い

5 まとめ

イオン液体を用いて各種バイオマスの分解反応を行うことにより、化成品原料等である 5-HMF 及びフルフラールを、従来法より効率的に生産する可能性のある手法を見出した。特に、5-HMF については、グルコースから最大 14.5%、微結晶セルロースから最大 27.3%、木材から最大 10.9%生成できること、また、フルフラールについては、キシロースから最大 24.1%生成できることを明らかにした。これらのことから、イオン液体を用いたバイオマス変換技術について、木質系バイオマスの有効利用のための手法の一つの可能性が確認できた。