

## 短報

### イオン液体を用いたバイオマスからのエタノール製造に関する研究

渡邊久典  
(調査研究部)

重点基礎研究 [平成 21 年度]

#### 1 目的

近年、大気中の二酸化炭素濃度が増大し、これにより地球温暖化が深刻な状況となっている。この状況を改善するためには、化石燃料依存を改める必要があり、代替エネルギーの研究が活発に行われている。ここで、代替エネルギーの一つとしてバイオマスが有力視されているが、特に食料非競合や再生力の観点から草本系バイオマスが注目されている。しかし、バイオマスはセルロース等の難分解性物質で構成されているため利便性に劣ることから、バイオマスの高効率な前処理手法の開発が求められている。

一方、水や有機溶媒に代わる「第三の溶媒」として、イオン液体に関する研究が近年活発に行われている<sup>1)</sup>。このイオン液体は、①蒸気圧が殆ど無い、②再利用可能、③耐熱性が高い、といった多くの利点を有しており、またセルロースを可溶化させるものも知られている<sup>2)</sup>。よってこのようなイオン液体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、セルロースを単糖等に変換する前処理の高効率化が期待される。しかし、イオン液体中での化学反応については、反応生成物などの知見が不足しているのが現状である。

そこで本研究は、草本系バイオマスとして稲藁及び籾殻を用いて、イオン液体中で化学反応を行い、反応生成物としてエタノールなどを得ることを目的として実験を実施した。

#### 2 方法

##### 2.1 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、稲藁又は籾殻 100mg を共栓遠心沈殿管に入れて 1 時間 100℃にて加熱し、バイオマス中のセルロースを溶解させる。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 (100℃, 110℃, 120℃, 130℃, 140℃のいずれかの温度) で加熱し、セルロース分解反応を進行させた。反応終了後、放冷し脱イオン水 9mL を共栓遠心沈殿管に入れて未反応のセルロースを析出させたうえで、遠心分離し上澄みを脱塩して分析に供した。

##### 2.2 分析方法

反応液中の可溶性糖生成量をフェノール硫酸法で分析した。またグルコース及びエタノール生成量を HPLC-RI で分析した。

##### 2.3 生成率算出法

エタノール、可溶性糖及びグルコースの生成率を次式で算出した。

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

#### 3 結果と考察

##### 3.1 稲藁の場合

稲藁を用いたときのエタノール、可溶性糖及びグルコース生成率と反応時間との関係を図 1 ~ 3 に示す。これより、稲藁については、反応温度 140℃及び反応時間 1 時間の時に最大のエタノール生成率 (4.5%)、反応温度 120℃及び反応時間 0.25 時間において最大の可溶性糖生成率 (39.4%)、反応温度 130℃及び反応時間 1 時間で最大のグルコース生成率 (11.2%) を示すことが明らかとなった。

ここで、可溶性糖生成率においては、反応温度 120℃以上になると、反応時間が長くなるに従って生成率が低下する傾向が見られたが、反応温度の上昇や反応時間の長時間化に伴い、反応容器底部にタール状物質の蓄積が認められたことを勘案すれば、生成した可溶性糖の不溶化によると推測された。また、グルコース生成率においては、反応温度 120℃以上において、反応時間が長くなると生成率が低下する傾向が観察されたが、これは生成したグルコースが更に別の物質に化学変化したことによると推測された。

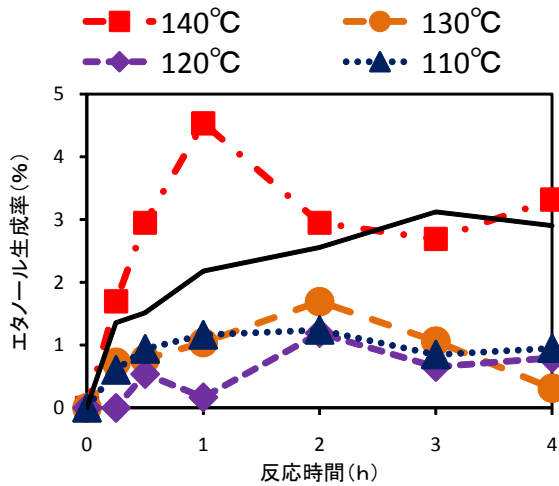


図1 稲藁におけるエタノール生成率と反応時間の関係

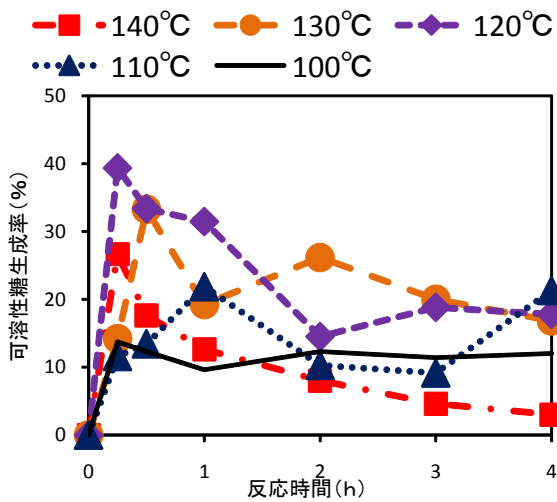


図2 稲藁における可溶性糖生成率と反応時間の関係

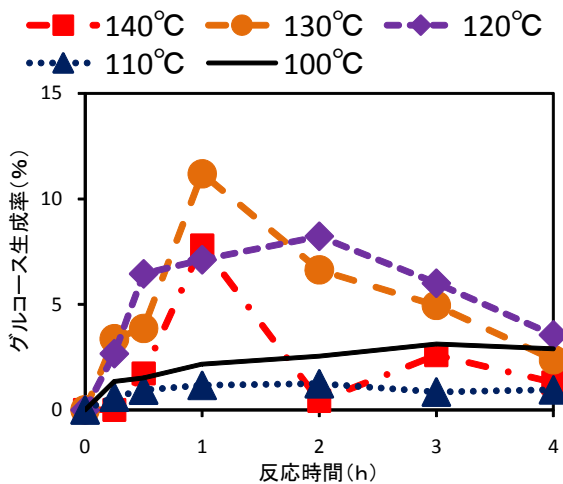


図3 稲藁におけるグルコース生成率と反応時間の関係

### 3. 2 粃殻の場合

粃殻を用いたときのエタノール、可溶性糖及びグルコース生成率と反応時間との関係を図4～6に示す。これより、粃殻については、反応温度100℃及び反応時間0.5時間のときに最大のエタノール生成率(2.7%)、反応温度130℃及び反応時間0.5時間において最大の可溶性糖生成率(23.6%)、反応温度120℃及び反応時間2時間で最大のグルコース生成率(7.6%)を示すことが明らかとなった。

ここで、可溶性糖生成率においては、反応温度110℃以上になると、反応時間が長くなるに従って生成率が低下する傾向が見られたが、これは稲藁の時と同様に、反応容器底部にタール状物質の蓄積が認められたことを勘案して、生成した可溶性糖の不溶化によると推測された。また、グルコース生成率においては、一般的に反応時間が長くなると生成率が低下する傾向が観察されたが、これも稲藁の時と同様に、生成したグルコースが更に別の物質に化学変化したことによると推測された。

なお、稲藁と比較して粃殻でのエタノール、可溶性糖及びグルコース生成率の最大値は小さくなったが、これについては、粃殻に含有される灰分(SiO<sub>2</sub>等)などを勘案すると、粃殻中のセルロースへの固体酸触媒の接触が妨げられたことなどによると推測された。

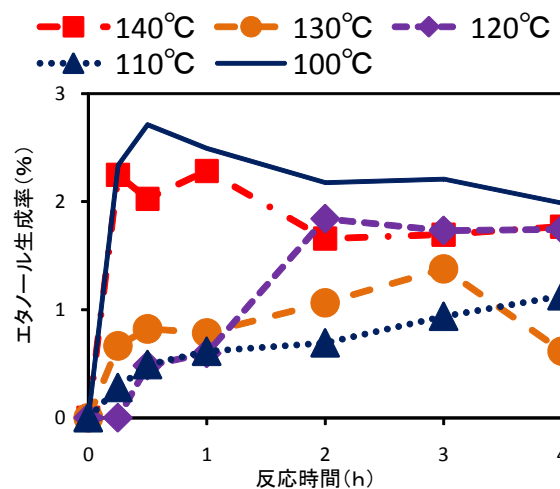


図4 粃殻におけるエタノール生成率と反応時間の関係

## 参考文献

- 1) R. D. Rogers et al., *Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry*, Oxford Univ. Press (2002).
- 2) R. P. Swatloski, et al., *J. Am. chem. Soc.*, 124, 4974 (2002)

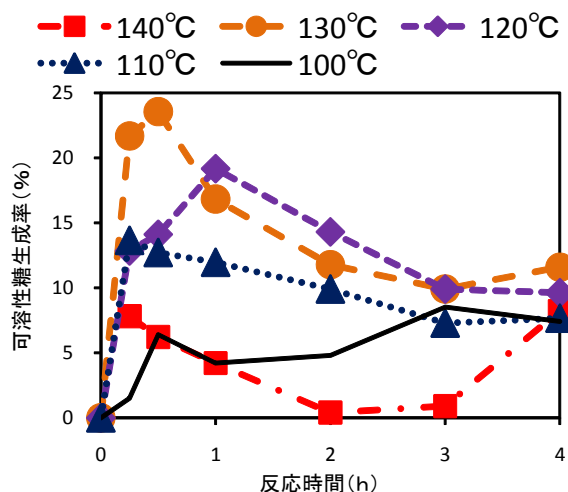


図5 粃殻における可溶性糖生成率と反応時間の関係

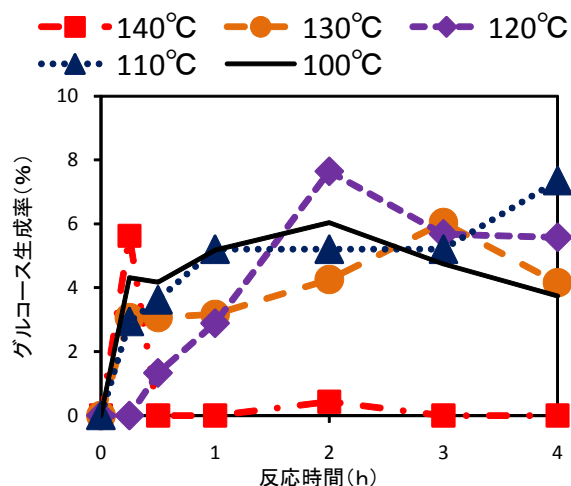


図6 粃殻におけるグルコース生成率と反応時間の関係

## 4 まとめ

イオン液体中で化学反応を行うことにより、稲藁からエタノールを最大 4.5%、粃殻から最大 2.7%生成することが分かったが、今回の条件では収率が不十分であることが明らかとなった。

また副生物として、稲藁から可溶性糖を最大 39.4%、グルコースを最大 11.2%、粃殻から可溶性糖を最大 23.6%、グルコースを最大 7.6%、それぞれ生成可能であることが分かり、これらを生産する手法として見た場合には本手法の有効性について、今後の検討の余地もあると考えられた。