

## 短報

### 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  
(調査研究部)

プロジェクト研究 [平成 22 年度]

#### 1 目的

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、化石資源代替の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。また本県においては、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。

主としてバイオマス変換より得られる 5-ヒドロキシメチルフurfural (以下「5-HMF」という。) 及びフルfurfural は、エネルギー密度が高いバイオ燃料となる可能性や、フラン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 及びフル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、取扱容易な溶媒の使用や反応の高効率化などが求められている。

近年、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、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、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。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、従来の溶媒より反応速度が高まるなどの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、イオン液体に関する研究の歴史が浅いので、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。

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furfural の生成の可能性を探ることを目的として実施した。

#### 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 °C、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 °C、1 時間加熱する。その後、固体酸触媒 (DOWE X 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 °C、100 °C、110 °C、120 °C、130 °C、140 °C 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。

##### 2. 2 分析方法

反応液中の 5-HMF 及びフルfurfural 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 (カラム : Shim-pack SCR-101C、移動相 : 純水、流量 : 1ml/min、検出器波長 : 280nm) で分析を行った。

#### 3 結果と考察

##### 3. 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furfural の生成率と反応時間の関係を図 1 及び図 2 に示す。これより全体的な傾向として、グルコースを用いた場合には、5-HMF が多く生成し、フルfurfural は概ね 1/3 程度であることが明らか

となった。また、反応温度 100 °C、反応時間 3 時間において 5-HMF の生成率が最大 (14.5 %) となる事が明らかとなった。

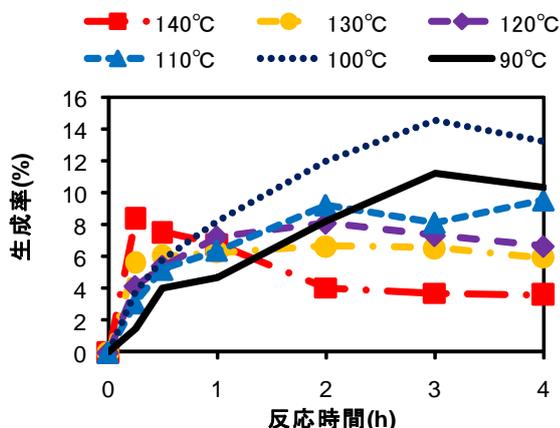


図1 グルコースを用いたときの5-HMF 生成率と反応時間の関係

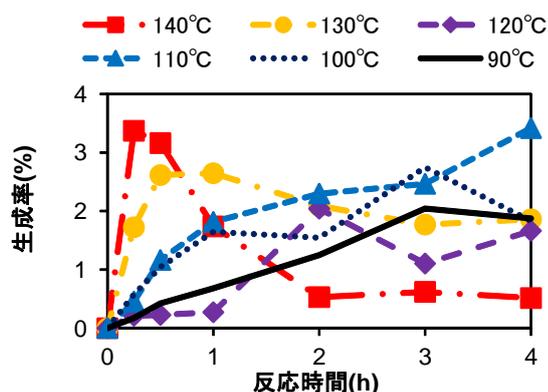


図2 グルコースを用いたときのフルフラール 生成率と反応時間の関係

### 3. 2 キシロースを用いた場合

反応温度を変えたときの、フルフラールの生成率と反応時間の関係を図3に示す。これより反応温度 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 %) となる事が明らかとなった。比較例として、従来のキシロースからのフルフラール製造方法では、190 °C において生成率 24%との報告があるが、この製造法と比較して、より温和な条件で生成可能であることが分かった。なお、5-HMF に関しては生成率が最大で 0.47%と、フルフラールと比較して大幅に少ない事が分かった。

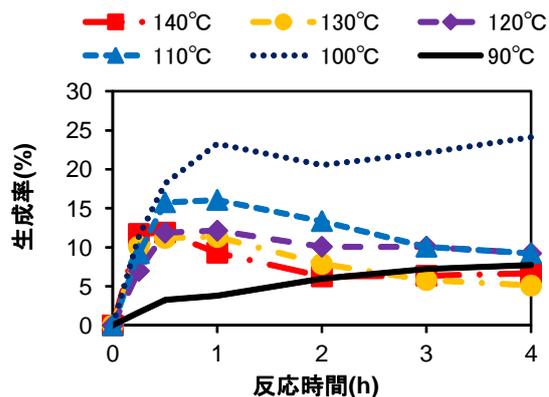


図3 キシロースを用いたときのフルフラール 生成率と反応時間の関係

### 3. 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図5及び図6に示す。これより、全体的な傾向として、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が分かった。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。比較例として、従来のセルロースからの 5HMF 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。

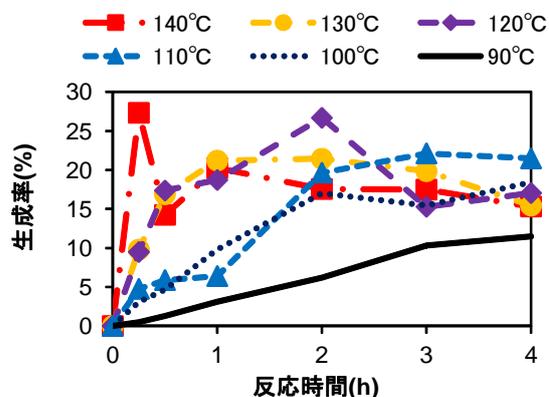


図4 微結晶セルロースを用いたときの 5-HMF生成率と反応時間の関係

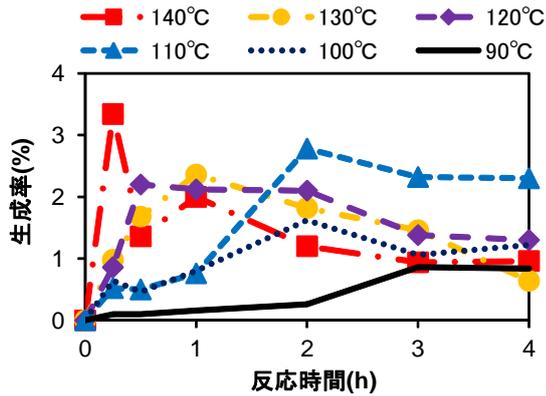


図5 微結晶セルロースを用いたときのフルフラール生成率と反応時間の関係

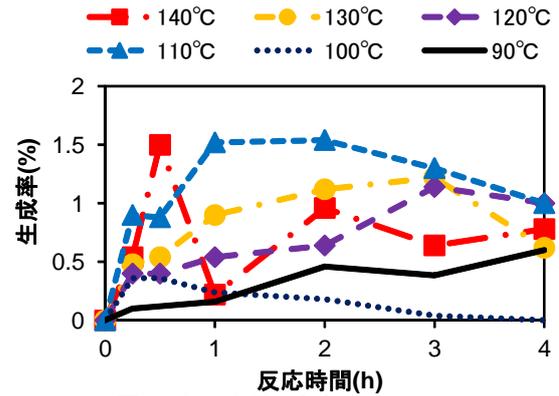


図7 木材を用いたときのフルフラール生成率と反応時間の関係

### 3. 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図7及び図8に示す。これより、全体的な傾向として、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が分かった。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。

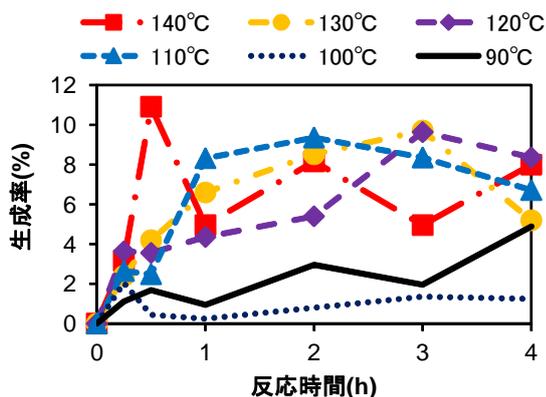


図6 木材を用いたときの5-HMF生成率と反応時間の関係

### 4 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9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。

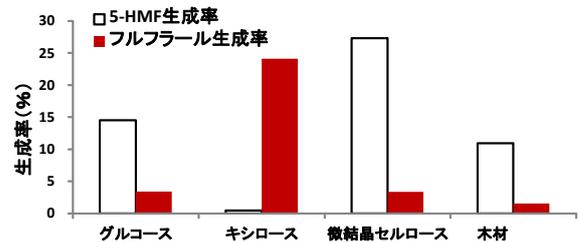


図8 バイオマス原料による5HMF及びフルフラールの生成率の違い

### 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%生成できることが分かった。これらより、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。

(発表・特許等)

第35回環境・公害研究合同発表会(2011)