

イオン液体を用いたバイオマスからの 直接的エタノール製造に関する研究

調査研究部 渡邊久典

地球温暖化の抑制策の一つとして、バイオマスの利活用が注目されていますが、主たる利活用用途であるバイオエタノールにおいては、従来の製造方法は複雑・煩雑でした。環境科学センターでは、木質系バイオマスに対してイオン液体と固体酸触媒を組み合わせ合わせた処理について鋭意検討を重ねたところ、一段階でエタノールを生成することを見出したため、これを発明とする特許出願を行いました。

1 はじめに

現在、世界のエネルギー消費は約9割が石油等の化石燃料に依存しており、エネルギー枯渇が危惧されております。また、近年の炭酸ガス濃度の上昇による地球温暖化等のグローバルな環境問題が注目されており、世界各国で化石燃料に代わる新たな再生可能エネルギーの開発が進められています。このような状況の下、バイオエタノールをはじめとするバイオ燃料の開発導入に係る動きがブラジル、米国を中心に各国で活発化するなど、バイオ燃料への期待が高まっています¹⁾。しかしながら、これらの大半は、サトウキビやトウモロコシ等の食用や飼料作物を原料として生産されているため、現在、農家の転作等による余波が穀物市場の高騰を連鎖的に招いています。したがって、中長期的には、食用や飼料作物と競合しないバイオマスを原料とするバイオ燃料の実用化を目指して、廃木材等の活用が世界規模で重要視されており、持続的成長を考慮したバイオ燃料導入ガイドラインの策定も各国で進んでいます²⁾。

しかしながら、従来の木質系等のバイオマスからのアルコールの製造では、バイオマス主要成分であるセルロースやヘミセルロー



図1 従来の反応工程

スを加水分解して糖を生成（糖化）する工程と、生成した糖を酵母や細菌により発酵させてアルコールを生成する工程、の2工程が必要でした（図1）。よって、木質系バイオマスからのアルコール製造工程全体では、製造装置等が複雑化・煩雑化し、コストや反応時間がかかるという問題がありました。

一方、水や有機溶媒に代わる溶媒としてイオン液体³⁾が近年注目されており、セルロース可溶能を有するものも知られていることから、このような機能を化学反応に利用することができれば、セルロース変換における前処理の効率化が期待されます。しかし、イオン液体中での化学反応に関する知見は不足しています。これを受けて、木質系バイオマスに対してイオン液体と固体酸触媒を組み合わせた処理について、鋭意検討を重ねたところ、一段階でエタノールを生成することを見出したため、これを発明とする特許出願を行いました⁴⁾。

すなわち、この発明を用いれば、イオン液体と、酸触媒、セルロースを含む材料とを混合した状態で加熱して一段階でエタノールを生成することができることとなります（図2）。本発表では、この発明に関する研究成果を発表いたします。

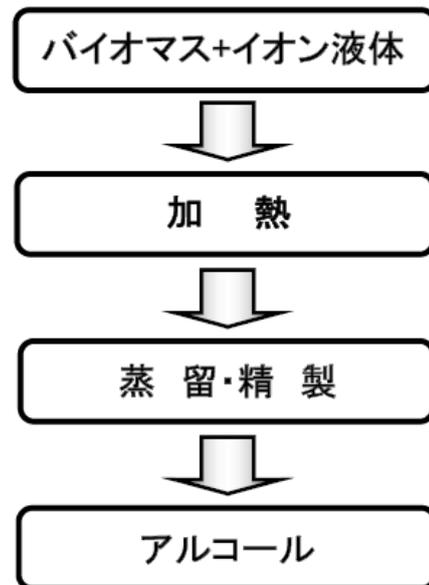


図2 本発明の反応工程

2 目的

木質系バイオマスに対してイオン液体と固体酸触媒を組み合わせた処理を行い、エタノール等の反応生成物について分析を行いました。

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を 2g 採取し、ブロックヒーターで 15 分間、80℃にて加熱します。次に、セルロース試薬又は木粉（杉）100mg を共栓遠心沈殿管に入れて 1 時間 100℃にて加熱し、セルロースを溶解させます。その後、固体酸触媒（ダウエックス 50WX8）100mg を共栓遠心沈殿管に入れて 120℃で所定時間加熱し、セルロース分解反応を進行させました。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いえで、遠心分離し上澄みを脱塩して分析に供しました。

3.2 分析方法

反応液中のエタノール及びグルコース濃度を F-キット（ロシュ・ダイアグノスティクス社製）で分析し、生成率を算出しました。

4 実験結果及び考察

4.1 イオン液体の種類による違い

イミダゾリウム系イオン液体（塩化 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムその他 10 種類）と脂肪族系イオン液体（N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド）を用いて、反応時間 3 時間で実験を行った際のエタノール及びグルコース生成率の分析結果を下表に示します。これより、エタノール生成率については、セルロース試薬、木粉（杉）ともに、塩化 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムを用いたときに最大となることが分かりました。また、グルコース生成率についても同様に、セルロース試薬、木粉（杉）ともに塩化 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムを用いたときに最大となることが分かりました。なお、L-乳酸をアニオンとするイオン液体（L-乳酸 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、L-乳酸 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム）と脂肪族系イオン液体についてはエタノールの生成が確認されませんでした。

表 1 イオン液体の種類によるグルコース及びエタノール生成率の違い

| イオン液体の種類 | グルコース生成率 (%) | | エタノール生成率 (%) | |
|--|--------------|--------|--------------|--------|
| | セルロース試薬 | 木粉 (杉) | セルロース試薬 | 木粉 (杉) |
| 塩化 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム | 9.4 | 2.7 | 1.9 | <0.5 |
| 塩化 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム | 17.2 | 11.5 | 4.2 | 7.7 |
| 塩化 1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム | 0.9 | 1.1 | 0.6 | <0.5 |
| 臭化 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム | 0.5 | 5.2 | <0.5 | 0.6 |
| 臭化 1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム | 0.9 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| 臭化 1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| 臭化 1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム | <0.5 | 3.2 | 1.0 | 6.3 |
| 臭化 1-ヘキシル-2,3-ジメチルイミダゾリウム | 0.5 | 2.9 | 0.6 | 0.6 |
| L-乳酸 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム | <0.5 | 1.0 | <0.5 | <0.5 |
| L-乳酸 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |

4.2 反応時間での違い

塩化 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムを用いて反応時間 15 分、30 分、1 時間、2 時間、3 時間、4.5 時間と変えて反応させたときの反応液の写真を図 3、4 に示します。これより、セルロース試薬、木粉（杉）共に、反応時間が長くなると反応液が茶褐色に呈色していく様子が窺えますが、セルロース試薬を用いた場合と比較して、木粉では呈色により反応時間がかかる傾向が窺えました。これについては、木粉中にはセルロース以外にリグニン等も存在しているため、セルロース試薬と比較して反応・過分解が緩やかに進行しているものと推測されます。



図3 セルロース試薬での反応の様子



図4 木粉(杉)での反応の様子

5 まとめ

イオン液体と固体酸触媒を組み合わせることにより、木質系バイオマスからエタノール及びグルコースを生成可能であることが分かりました。

6 今後の予定

今回の研究から見いだされた発明を、稲わらや籾がらに対して適用することにより、当該発明の広範囲なバイオマスに対する適応性を調査し、また反応条件の最適化を目指します。

引用文献・特許出願

- 1) (社)日本エネルギー学会 (2002) バイオマスハンドブック, オーム社
- 2) 経済産業省: バイオ燃料持続可能性基準の策定に向けて
<http://www.meti.go.jp/press/20090414004/20090414004-1.pdf>
- 3) イオン液体 -常識を覆す不思議な塩- (2005) 北爪智哉, コロナ社
- 4) 平成 21 年 2 月 18 日 特願 2009-35888 名称「アルコールの製造方法」