

イオン性液体を用いたバイオリファイナリーの構築

研究代表者 京都大学大学院エネルギー科学研究科 助教 宮藤 久士

1. 緒言

地球規模でのエネルギー・環境問題が取りざたされる中、環境負荷が小さくかつ持続可能な資源としてバイオマスが注目されている。京都議定書の発効により'90年比で6%のCO₂排出量削減の義務を負うわが国において、カーボンニュートラルで環境負荷の小さいバイオマスの利用促進は極めて重要な課題である。中でも地球上に大量に存在する木材は重要なバイオマス資源の一つである。エネルギー・環境問題解決を目指した木材の利用に関する研究はこれまでも多く行われてきているが、木材成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンを分離して、それぞれの特徴をいかながら利用を試みるバイオリファイナリーは、エネルギーや材料など様々な利用展開が可能なことから有望視されている。木材の約75%を占めるセルロースおよびヘミセルロースはグルコースをはじめとする種々の糖類を構成要素とする多糖であり、グルコースは様々な工業製品の出発原料として用いることが可能で、現在の石油製品の90%以上はグルコースからも生産可能であると言われている。また、グルコースの発酵により得られるエタノールは自動車等の燃料としての利用が期待されており、石油代替としてのポテンシャルを十分有していると考えられる。一方でリグニンは、フェニルプロパンを構成要素とする芳香族高分子であり、さまざまな有用ケミカルスへの変換が提案されている。これまでも酸加水分解法、加圧熱水法など様々な検討がなされているが、高温高压下、あるいは高濃度の強酸(硫酸など)を多量に使うなど、環境負荷の大きい処理が必要であり、また、それぞれの成分の化学反応性が大きくな異なるために、高収率でそれらを分離する技術は十分確立されているとは言いがたい状況である。

そこで、本研究では従来とは全く異なる新規な方法として、イオン性液体(以下ではイオン液体と表記する)を用いたバイオリファイナリーシステム技術を提案する。イオン液体は常温熔融塩とも呼ばれ、塩であるにも関わらず常温付近で液体であり溶解力に優れ、揮発性が極めて低いため加熱下においても有害なガスを発生しないことから、グリーンケミストリーの観点から好ましく、様々な反応溶媒としてその利用に期待が寄せられている¹⁻³⁾。また、近年ある種のイオン性液体は木材の主要構成成分であるセルロースを溶解することが明らかとなってきた⁴⁻⁷⁾。しかしながら木材そのものに対するイオン液体の反応についてはほとんど知見がない。そこで本研究では、イオン液体を用いて100℃程度の比較的低温での木材に対

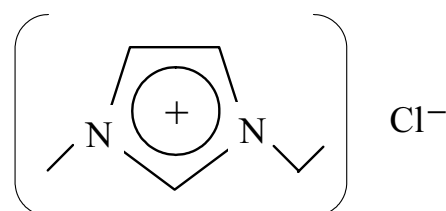


図1 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライドの化学構造式

する基礎的な反応挙動を明らかにし、イオン液体のバイオリファイナリーへの応用への可能性について検討を行った。

2. 実験

2.1 イオン液体による木材処理

イオン液体として、図1に示すような構造を持つ 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド ([emim][Cl])を用いた。木材サンプルとしてブナ (*Fagus crenata*) 木粉を用い、アルコール/ベンゼン=1/2 (v/v) にて抽出を行った後、実験に供した。[emim][Cl]を 90~120°Cの間の所定温度で加熱し融解させた後、木粉を投入し撈拌した。

2.2 分析

所定時間後、イオン液体に可溶化した成分は蒸留水で希釈後、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により分析を行った。イオン液体に不溶な残渣は、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) および蒸留水にて洗浄後、乾燥し残渣量を求め、その残渣量をもとに仕込み木粉に対する残渣率を算出した。また、残渣中のクラースリゲニン量の測定も行った。さらに光学顕微鏡観察および X 線回折も行った。以上の実験の手順は、図2にまとめて示している。

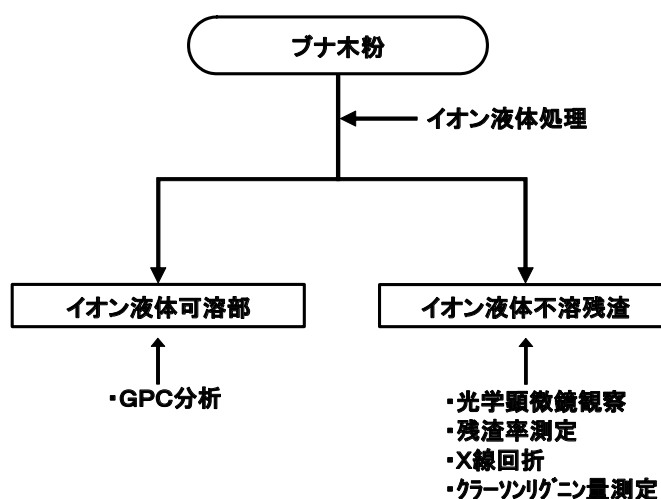


図2 実験のフローチャート

3. 結果および考察

3.1 イオン液体不溶残渣

3.1.1 光学顕微鏡観察

図3には、120°Cで処理を行った時の各処理時間における残渣の顕微鏡写真(明視野)を示している。また、クロスニコル下(暗視野)での観察結果も合わせて示している。いずれの処理時間においても 24 時間までのイオン液体処理では、組織構造が保持されているものがあることが分かる。0 時間の暗視野では、サンプル全体が白く光っておりセルロースの結晶構造に由来する複屈折が観察された。しかしながら、処理時間とともにこの複屈折を示さない部分が見え始め、24 時間後においては、サンプル全体で複屈折は観察されなくなった。このことから、イオン液体処理により、木材中のセルロースが非晶化している、またはイオン液体中に溶解していることが示唆される。

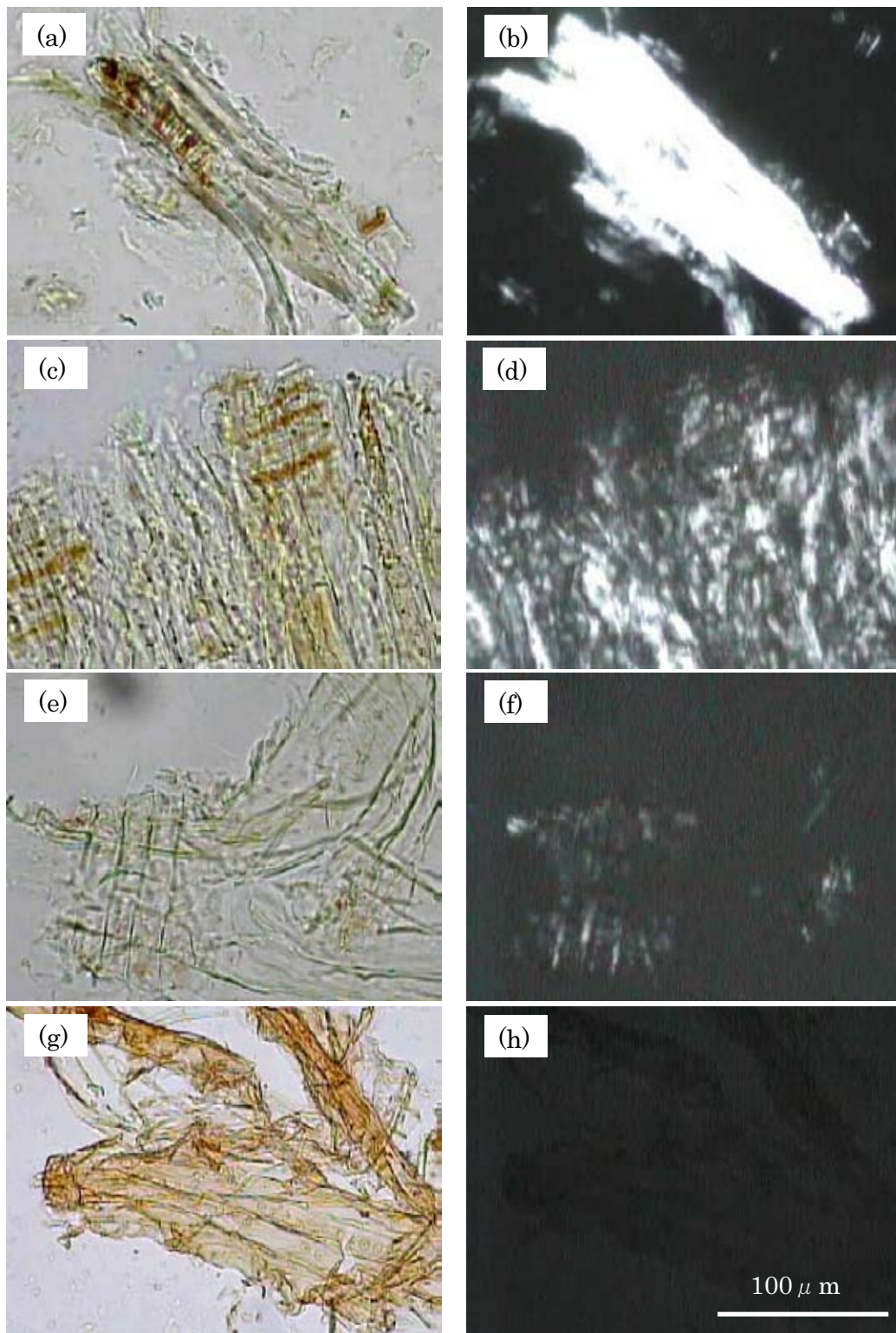


図3 残渣の光学顕微鏡写真

(a)0 時間処理、(b)(a)の暗視野、(c)3 時間処理、(d)(c)の暗視野、
 (e)8 時間処理、(f)(e)の暗視野、(g)24 時間処理、(h)(g)の暗視野

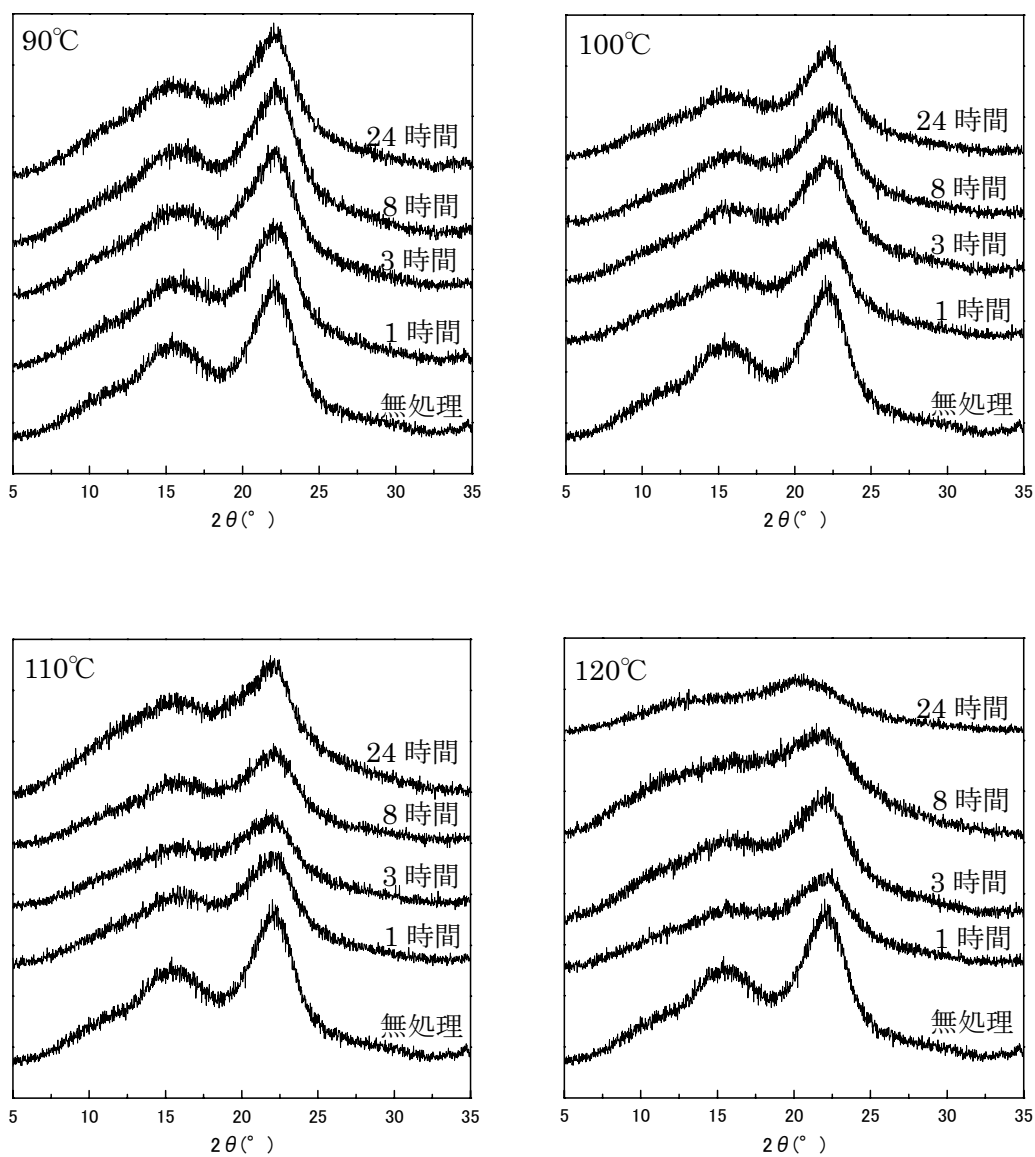


図4 各処理条件により得られた残渣の X 線回折パターン

3. 1. 2 X 線回折

図4には、各温度で所定時間処理を行って得られた残渣のX線回折の結果を示している。比較として、無処理バナ木粉の結果も合わせて示す。90°C、100°Cの処理では、いずれの処理時間においても無処理と同様にセルロースの結晶に由来するX線回折パターンが得られており、残渣中にセルロースが結晶のまま存在していることが分かる。110°Cの24時間処理後においてもブロードになってはいるがピークは見られた。120°Cでは処理時間と共にピークが小さくなっており、24時間後にはピークはほとんどなくなっており、結晶が消失していることが分か

る。これは図2で得られた顕微鏡観察の結果とよく一致するものである。

3. 1. 3 残渣率

図5には、各処理温度での処理時間と残渣率の関係を示している。どの温度においても処理時間が長くなると残渣率は減少していることが分かる。しかしながら、90℃では24時間処理においても残渣率が85%程度となっている。処理温度が高くなると残渣率は低くなり、110℃、24時間処理で17%程度まで、120℃、24時間処理では5%程度まで低下することが分かった。処理温度、処理時間を変化させることで残渣率をコントロールすることが可能であると言える。

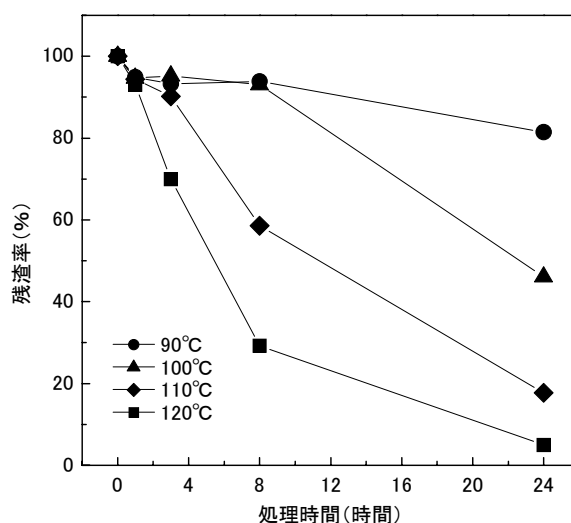


図5 各処理温度における処理時間と残渣率の関係

3. 1. 4 残渣中のクラースンリグニン

表1に、110℃処理で得られた残渣中のクラースンリグニンの割合を示している。残渣率も合わせて示している。反応時間が進むにつれて残渣率が減少するが、クラースンリグニンの割合は増加していることが分かる。これは、木材から多糖類であるセルロースおよびヘミセルロースが消失したため、相対的にリグニンの割合が増えたものと考えられる。

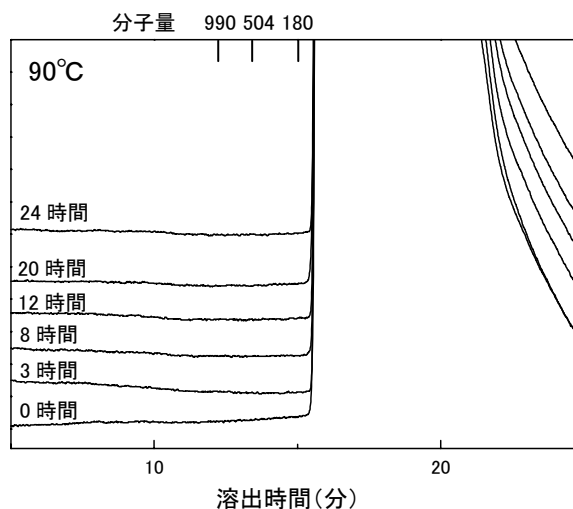
表1 110℃処理における残渣中のクラースンリグニンの割合

反応時間(時間)	残渣率(%)	残渣中のクラースンリグニンの割合(%)
0	100	20.0
1	94.4	17.3
3	90.2	19.1
8	58.6	30.9
24	17.7	42.4

3. 2 イオン液体可溶部

図6には、90℃および120℃処理で得られたイオン液体可溶部を蒸留水で希釈したサンプルについてGPC分析を行った結果を示している。120℃処理では、処理時間の経過と共にピ

ークが高分子量側から低分子量側へシフトしており、20 時間および 24 時間後には分子量 180 付近に明瞭なピークも確認できる。グルコースの分子量は 180 であり、この結果からイオン液体は木材多糖を溶解するだけでなく単糖程度にまで低分子化しうるものと考えられる。一方、90°Cの反応ではいずれの処理時間においても明確なピークは確認できなかった。90°Cでは、多糖の溶解や分解反応はそれほど進行していないと考えられる。



4. 結論

セルロース溶解性を有するイオン液体(1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド)を用いて木材を処理した際の反応挙動について検討を行った。反応条件をコントロールすることで、多糖類であるヘミセルロースおよびセルロースをイオン液体に可溶化させ、芳香族化合物であるリグニンを不溶残渣として分離しうる、足がかりとなる結果が得られた。また、この反応は 100°C 付近の比較的低温であり、また、触媒も必要としないため従来の酸触媒を必要とする反応や高温高压下での反応に比べて環境負荷の小さい処理であると考えられる。しかしながら、一方で反応条件によっては、ヘミセルロース、セルロースおよびリグニンは低分子化して、いずれの成分もイオン液体に可溶化してしまうことも示唆された。

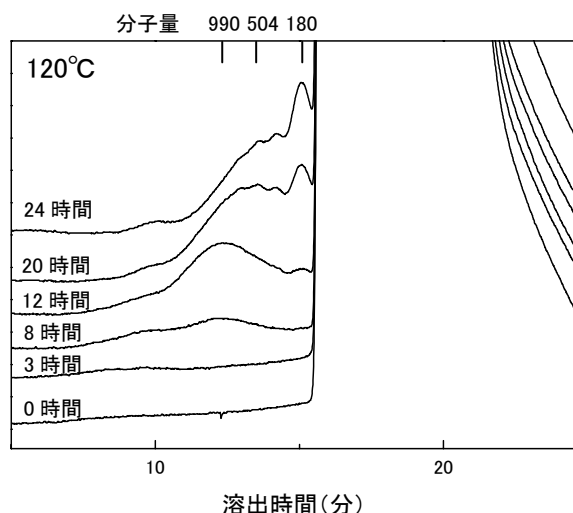


図7 各処理条件におけるイオン液体可溶部の GPC クロマトグラム

参考文献

- 1) 北爪智哉ほか, イオン液体, コロナ社 (2005)
- 2) 北爪智哉ほか, イオン液体の不思議, 工業調査会 (2007)
- 3) 大野弘幸ほか, イオン液体 II, シーエムシー出版 (2006)

- 4) R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4974 (2002)
- 5) H. Zhang, J. Wu, J. Zhang J. He, *Macromolecules*, **38**, 8272 (2005)
- 6) T. Heinze, K. Schwikal, S. Barthel, *Macromol. Biosci.*, **5**, 520 (2005)
- 7) S. Barthel, T. Heinze, *Green Chem.*, **8**, 301 (2006)