

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760631

研究課題名(和文) イオン液体含浸法によるバイオマス熱分解の高度制御技術の開発

研究課題名(英文) Development of a method to control biomass pyrolysis using ionic liquid

研究代表者

工藤 真二 (Kudo, Shinji)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号：70588889

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：スルホン酸系のイオン液体を混合してセルロースを熱分解すると、昇温過程においてセルロースの脱水が促進され、高付加価値化合物であるレボグルコセノンを選択的に得られることが判明した。原料をグルコースやそのオリゴマー、ポリマーに変えても同様の結果が得られたが、セルロースを原料にした時に最も高い収率となった。実験結果を踏まえ、イオン液体の触媒的な作用に着目した新たなレボグルコセノン製造法の提案を行った。

研究成果の概要(英文)：Sulfonate ionic liquids promoted dehydration of cellulose when their mixture was heated under inert gas stream, which resulted in a selective production of levoglucosenone that is a high-value added chemical. Similar results were obtained even when glucose and its oligomer and polymer were used as the source of levoglucosenone, although cellulose was the most promising starting material. On the basis of knowledge obtained in the experiment, a new and more efficient method for levoglucosenone production was proposed for the study in future.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス・化学工学、反応工学・プロセスシステム

キーワード：バイオマス セルロース 熱分解 イオン液体

1. 研究開始当初の背景

資源、エネルギー、環境制約の中で持続可能な社会を築いていくための技術開発がもとめられている。再生可能資源であるバイオマスの利用は、これらの制約を満たす重要な技術開発課題のひとつである。バイオマスは多様性に富んだ有機構造からなるため、化石資源を原料に現在製造されている様々な化成品の新たな原料となり得ることが期待されている。バイオマスを分解して化成品を得るための技術として、バイオエタノール製造でみられるような生物学的手法が近年盛んに取り上げられているが、対する熱化学的手法、中でも熱分解は、最も簡便、かつ迅速な手法である。しかしながら、バイオマス熱分解の生成物は一般的に多種有機物の混合物であるため、下流の分離プロセスを簡略化する高効率なプロセスを構築するためには、選択的に目的生成物を製造する熱分解技術の開発が必須である。

バイオマスの主要構成成分であるセルロースは、グリコシド結合によるグルコース高分子の集合体であり、単糖（グルコース）に由来する高付加価値化合物の魅力的な原料である。しかし、単純な熱分解では、昇温過程において、および分解と並行して生じる、セルロース分子間・分子内水素結合のランダムな架橋形成に起因して、生成物はやはり多種有機物の混合物になる。したがって、選択的な化合物製造という目的を達成するためには、熱的な分解が生じる前、および分解中のセルロースの化学的な構造変化を制御する必要がある。

2. 研究の目的

セルロース熱分解に関する上記問題、すなわち、熱分解の制御という課題に対し、本研究ではイオン液体の利用を提案した。イオン液体は、塩の特徴をもち室温付近（100℃以下）で液体である物質で、他の溶剤には見られない物理化学的特徴を示すことから、近年幅広い化学分野における利用が検討されている。塩であるため、比較的熱的に安定であり、さらにカチオンとアニオンの組み合わせおよび種類で性質が異なる。そこで、本研究では、イオン液体を混合してセルロースを熱分解し、選択的に特定の化合物を製造することを試みた。様々な種類のイオン液体を使用し、それらの化学的性質と生成物の関係を精査した。さらに、実験結果に基づき新たなイオン液体の利用法を提案した。

3. 研究の方法

図1に示す13種類のイオン液体(市販品、事前処理なし)を主に使用した。同図にはカチオンの略称も示す。以降、イオン液体の総称をILと記す。セルロースには市販の微結晶セルロースを用いた。セルロースとILを質量比1:1で、室温にて(室温で固体のILについては加熱して)十分に混合した。セル

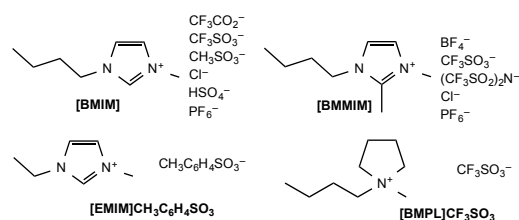


図1 使用したイオン液体

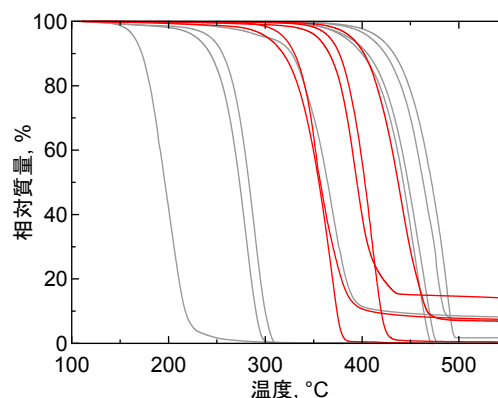


図2 ILのTGA (N₂気流下、5℃/min) : 赤線はスルホン酸系IL, 灰線はそれ以外のIL

ロース/ILの混合物を窒素気流下で350℃までの温度(熱分解温度と記載する)に昇温して熱分解し、生成した揮発性成分中の凝縮性成分を冷却の後、メタノールで溶解して回収した。回収液中の成分はGC-MSおよびHPLCで定量した。熱分解残渣中には、ILが残留しているため、溶剤で固体残渣(チャー)と分離後、溶剤を蒸発、除去して、ILを回収、秤量してILの回収率をもとめた。

4. 研究成果

4.1 熱重量分析(TGA)

ILの熱的安定性をTGAにより調べた結果を図2に示す。図中では、スルホン酸アニオンを有するIL(以降、スルホン酸系ILと記載)を赤線で区別する。300℃以下でほぼ完全に揮発したILは、[BMIM]Cl, [BMMIM]Cl, [BMIM]CF₃CO₂であった。それ以外のILは300℃以上でも熱的にある程度安定である。同図からは、さらに、ILの熱的安定性はアニオンの種類に大きく依存すること、スルホン酸系ILは比較的安定であること、カチオンの種類も熱的安定性に影響し、[BMIM]より[BMMIM]を有するILのほうが安定であることが判明した。ILをセルロースの熱分解で使用するためには、セルロースの大きな質量減少が生じる350℃付近まで安定であることが求められる。いくつかのILは、この要件を満たす。

ILと混合したセルロース(質量比1:1)の熱分解について、TGAで分析した結果を図3に示す。ILの種類により質量減少曲線が大きく異なることがわかる。これは、ILがセルロース熱分解に対して化学的あるいは物理

的に作用したことを明確に示す。中でも、スルホン酸系 IL を混合した場合は、質量減少が2段階に別れて生じたことがわかる。それ以外の IL の場合では、不明瞭な2段階質量減少、あるいは単調な質量減少であった。図中には、セルロース (IL 混合なし) 熱分解の結果も示すが、[BMMIM](CF₃SO₃)N を除く IL を混合することで質量減少開始温度が低くなっていることがわかる。

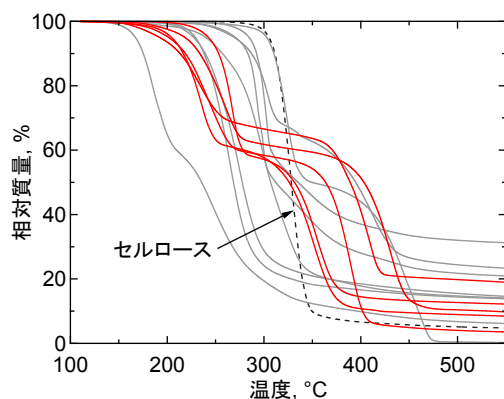


図3 IL と混合したセルロースの TGA (N₂ 気流下, 5 °C/min): 赤線はスルホン酸系 IL, 灰線はそれ以外の IL

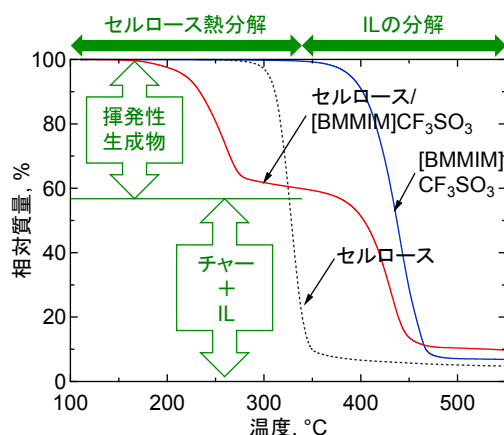


図4 2段階質量減少の説明

[BMMIM]CF₃SO₃ を例に取り、2段階で生じた質量減少を図4で説明する。高温(350°C以上)で生じた質量減少は、[BMMIM]CF₃SO₃の分解温度域と一致しているため、混合物の場合でもILの分解に由来する。したがって、低温側の質量減少はセルロースの熱分解に由来する。セルロースとILは化学的あるいは物理的に相互作用したにも関わらずILの分解温度が変わらなかったことは、ILがセルロース熱分解に対して触媒的な作用を示す、すなわちIL自体は作用の前後で物理化学的に変化しないことを示す。セルロース熱分解の開始温度はILと混合することで100°C以上低温化していることは、ILが触媒として働いたことを裏付ける。一方、セルロース熱分解とILの分解温度が明確に分かれていることは、熱分解を例えば350°Cで終了することで、分

解生成物を得ると同時に、固体残渣からILを回収、再利用可能であることを示唆する。なお、本研究で用いたILの中では、[BMMIM]CF₃SO₃を使ったときに1段階目と2段階目の質量減少が生じる温度に最も大きな差があった。これはILの再利用がより容易であることを示す。

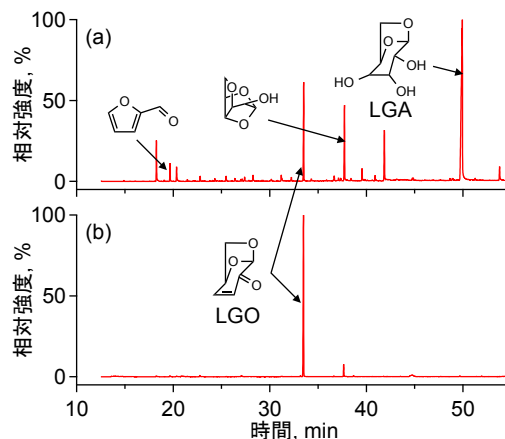


図5 熱分解タールの GC-MS クロマトグラム: (a) セルロース熱分解, 350°C, 5 °C/min, (b) [BMMIM]CF₃SO₃ を混合したセルロース熱分解, 300°C, 5°C/min

4.2 IL を混合したセルロースの熱分解生成物

次に、分解生成物の組成および収率等を分析した結果を示す。図5は凝縮性揮発性成分(タール)のGC-MSクロマトグラムである。セルロース単身の熱分解で生成するタールには、クロマトグラムで数多くのピークが見られるように、多種の有機物が含まれる。GC-MS分析で検出された化合物の中では、レボグルコサン(LGA)が最も多く含まれていた。検出された化合物の他に、脱水糖のオリゴマー、ポリマーも多く含まれていることが知られている。他方、[BMMIM]CF₃SO₃を混合して熱分解した場合は、レボグルコセノン(LGO)が選択的に生じたことが明らかである。LGAは全く検出されず、フラン類や他の化合物のピークは、図5(a)と比べて明らかに低い、あるいは検出されなかった。同様のクロマトグラムが、スルホン酸系ILを使用した時すべてにみられた。ただし、熱分解温度次第では、ILの分解物が検出された。その他のILの場合では、ILの種類によって検出される化合物は明確に異なった。例えば、[BMMIM](CF₃SO₃)Nの場合では、セルロース単身を熱分解したときとほとんど変わらないタール組成となった。すなわち、セルロース熱分解に対して[BMMIM](CF₃SO₃)Nは不活性であった。しかしながら、その他のILの場合では、スルホン酸系ILで生成したLGOのように選択的に特定の化合物が生成することはなかった。この結果より、提案する手法で選択的に得られる化合物は、LGOのみと結論され、以降はLGOの収率を向上すること、あ

るいはより簡便にLGOを製造することに焦点をあてた研究を行った。

LGOは、2つの不斉炭素を有し、かつすべての炭素が異なった形で官能基化した構造であるため、高光学純度の化合物を効率的に合成するためのプラットフォーム化合物になることが期待される高付加価値化合物である。糖類の熱分解でマイナー化合物として生成することが知られているが、その収率は極めて低い。LGOを選択的に製造する手法として、例えば鉍酸をセルロースに含浸して熱分解する方法等が、これまで提案されてきた。

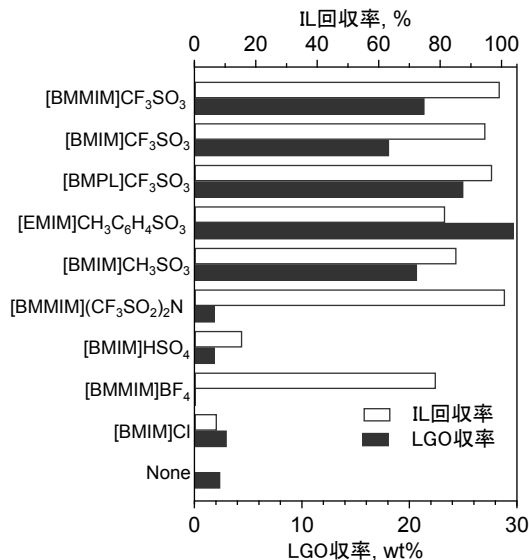


図6 LGO収率とIL回収率(熱分解温度300°C, 昇温速度5°C/min, ただしNoneと[BMMIM](CF₃SO₂)₂Nは熱分解温度350°C)

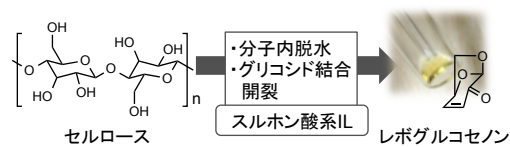


図7 スルホン酸系ILのセルロースに対する化学的作用

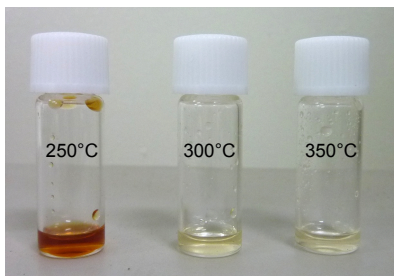


図8 回収した[BMMIM]CF₃SO₃: 熱分解温度の影響

図6にLGOの収率をまとめた。スルホン酸系ILを使ったときには明らかにLGO収率が高く、18.1~29.7wt%となった。これは、セルロースの炭素基準の収率では、23.3~38.2%に相当する。他のILを混合した時に

はこのような高い収率になっていないことから、スルホン酸系ILがLGOの選択的製造に有効であることが確認できた。なお、LGOの次に多く検出された成分は、1,4:3,6-dianhydro- α -glucopyranose (DGP)であった(図5で37分付近にピークを示した成分)が、その収率は極めて低かった。

ここで、スルホン酸系ILのセルロース熱分解に対する作用を調査するため、熱分解昇温過程におけるセルロースの化学的構造の変化をFT-IR等で分析した。その結果、スルホン酸系ILはセルロースの脱水やグリコシド結合の開裂に触媒的に作用し、LGOの生成を促進することが明らかになった(図7)。分子内脱水は、セルロース高分子鎖中のグルコースユニット、末端グルコースユニット、LGA、3種の脱水経路で生じ、特に前者2経路が主要であると推定された。分子内脱水は、セルロースの分解が生じる前にその化学的構造がILによって改質されたことを意味する。したがって、セルロース分解が生じる前の低温域でのセルロースとILの接触時間を長くすることで、より広範な改質が生じると考えられる。そこで、[BMMIM]CF₃SO₃を使ったセルロース熱分解に関して、熱分解の昇温速度を5°C/minから1°C/minに変更して実験を行ったところ、LGOの収率が21.4wt%から30.2wt%に増加した。これは上記説明を裏付ける結果であり、すなわち、LGOの生成には適切なセルロースの脱水が必須であることを示す。なお、スルホン酸系ILは分子内脱水と同時に分子間脱水も促進するため、チャー収率はセルロース単味の熱分解時と比べて高くなった。

上述したように、これまでに提案されてきたLGOの製造法は、鉍酸を使った手法による。そこで、5種類の酸(H₃PO₄, HCl, H₂SO₄, CH₃SO₃H, CF₃SO₃H)をそれぞれ3wt%含浸したセルロースを熱分解してLGOの収率を調べたところ、最大値はH₃PO₄を使った時の8.9wt%であった。これは本研究で得られた収率よりもはるかに低く、したがって、本研究で提案する手法は既往のものに比べて効率的なLGO製造法であることが示唆された。

図6にはILの回収率も示した。なお、ILの回収率はTGAの結果からもある程度予想することができた。熱分解温度300°Cにおけるスルホン酸系ILの回収率は、いずれにおいても80%以上であった。上述したように、スルホン酸系ILの中でも、[BMMIM]CF₃SO₃を使った時にセルロース熱分解とIL分解の開始温度に開きがあり、そのため[BMMIM]CF₃SO₃の回収率が最も高く、ほぼ全量の回収が可能であった。[BMMIM]CF₃SO₃を使ったセルロース熱分解に関して、熱分解温度を変更して実験を行った時の回収したILの写真を図8に示す。350°CではILが一部分解して回収率が下がったが、250°Cと300°Cではほぼ全量を回収できた。しかしながら、250°Cではセルロース由来のタールがIL中に不純物として残存

した。さらに 250℃では 300℃と比べて LGO 収率がやや低くなった。以上の結果から、LGO の収率と IL の回収率の観点からの最適セルロース熱分解温度は、300℃付近であると結論した。

スルホン酸系 IL が特異的にこのような化学的作用（触媒作用）を示す原因について、IL の化学的性質の観点から議論した。IL のセルロース熱分解に対する化学的作用は、カチオンよりもアニオンの種類に影響された。スルホン酸系 IL のアニオンの共役酸であるスルホン酸、特に $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ は、よく知られる超強酸である。したがって、アニオンの共役酸の酸性度が、IL の触媒作用と結び付けられるのではないかとまず考えられた。しかしながら、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ はより強い酸であるにも関わらず、 $[\text{BMMIM}](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ はセルロース熱分解に対してほぼ不活性であったことから、単純にアニオンの共役酸の酸性度と関連するわけではなかった。IL の物性値の中で、本研究におけるその触媒作用と最も関連が高いと思われたものは、Kamlet-Taft parameter における hydrogen bond basicity (β 値)である。文献により確認した $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 、 $[\text{BMMIM}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ 、 $[\text{BMMIM}]\text{BF}_4$ 、 $[\text{BMMIM}](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、それぞれの β 値は、0.83-0.87, 0.464, 0.376, 0.243 であった。 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ は、セルロースを溶解する溶媒として知られており、セルロース中の水酸基と化学的に強く相互作用して錯体を形成する。これは β 値が高いことに由来する。その結果、セルロースの化学的構造が過剰に変化するため、LGO の生成にはつながらない。他方、 β 値が低い場合は、 $[\text{BMMIM}](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ にみられるように、セルロース熱分解に対して不活性である。つまり、その間の β 値をもつスルホン酸系 IL は、適度にセルロースと化学的に作用して、加熱に伴いこれを脱水し、LGO の選択的な生成を促したものと考えられる。

4.3 セルロース以外の糖への応用

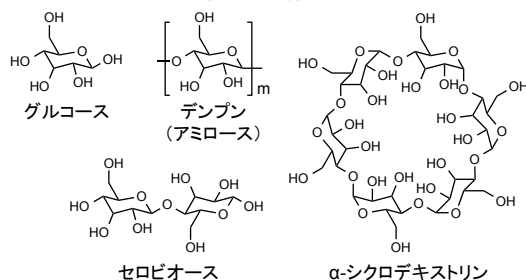


図9 実験に使用したセルロース以外の糖

スルホン酸系 IL の触媒作用メカニズムから判断すると、原料をセルロースからグルコースを構造に含む他の糖類に変更した場合でも、LGO が選択的に生成すると考えられる。そこで、図 9 に示す 4 種類の糖の熱分解について、 $[\text{BMMIM}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ 混合が分解生成物に与える影響を調査した。 $[\text{BMMIM}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ 混合の有無が熱分解に与える影響を TGA で分析した結果

を図 10 に、LGO 収率に与える影響を調べた結果を図 11 に示す。図 10 からは、セルロース以外の糖を用いた場合でも、 $[\text{BMMIM}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ により熱分解温度が低下すること、 $[\text{BMMIM}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ の分解温度は影響を受けないことが確認できる。図 11 からは、 $[\text{BMMIM}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ を混合することで LGO の収率が増加したことがわかる。図示していないが、いずれにおいても反応後の残渣から、 $[\text{BMMIM}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ を 94% 以上回収することができた。しかしながら、LGO の収率はセルロースを原料にした時と比べてはるかに低い。主な原因として、これらの糖類は加熱による架橋形成（脱水による）がセルロースとくらべてより高度に進行することが挙げられる。したがって、セルロースとくらべて他の糖のチャー収率や LGO 以外の分解物の収率が高くなった。4 種の糖で共通して多く生成した他の分解物は、セルロースのときと同様に DGP, 加えて furfural であった。

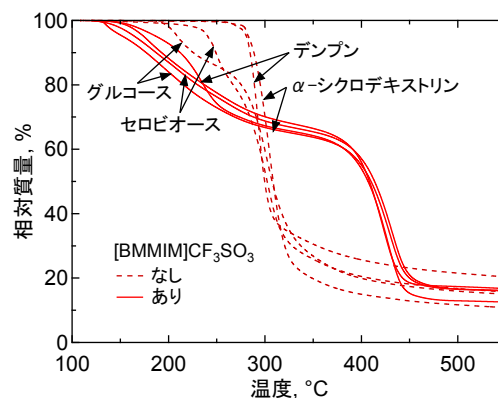


図 10 グルコース、デンプン、セロビオース、 α -シクロデキストリンの TGA (N_2 気流下, 5 °C/min) : $[\text{BMMIM}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ 混合 (質量比 1 : 1) の影響

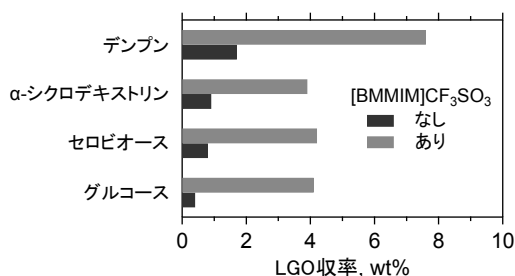


図 11 グルコース、デンプン、セロビオース、 α -シクロデキストリンの熱分解における LGO 収率 (5 °C/min, 熱分解温度 300°C ($[\text{BMMIM}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ あり), 350°C ($[\text{BMMIM}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ なし)) : $[\text{BMMIM}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ 混合 (質量比 1 : 1) の影響

4.4 新たな LGO 製造法の提案

最後に、以上の研究結果から得られた知見を応用して、別途に新たな LGO 製造法を提案する。IL は熱的に安定であるため、多孔質固体に塗布（担持）することで、低温での気固触媒反応の触媒として利用できる可能性が

ある。そこで、多孔質炭素担体に、その細孔容積と同程度の[BMMIM]CF₃SO₃を含有した触媒(IL/C)を調製し、バイオマス(スギ)熱分解タールの改質試験を試みた。改質有無によるタール組成の相違をGC-MSクロマトグラムとして図12に示す。リグニン由来の化合物の組成は、改質による影響をほぼ受けなかったことがわかる。一方、改質なしではセルロース由来のLGAが検出されたのに対し、改質ありでは検出されず、代わりにLGOが検出された。この結果は、IL/Cが選択的にLGAをLGOに改質する触媒として利用可能であることを示す。IL/Cによる改質に影響されたその他の主な成分としては、2-furanmethanolが挙げられる。IL/Cによる改質ありでは、2-furanmethanolの代わりに6-Oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-3-oneが検出されたため、IL/CはLGA以外の特定の物質に対しても触媒的な作用(脱水を主とする)を示すことが示唆された。

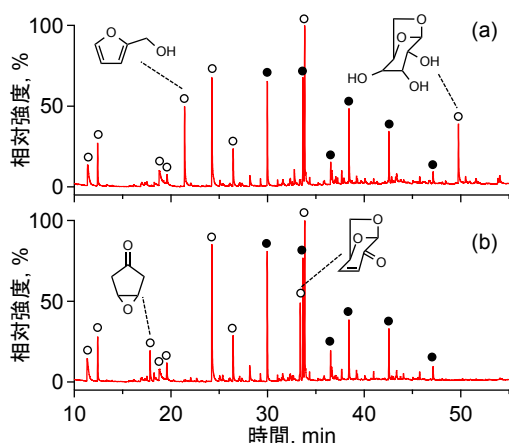


図12 スギ熱分解タール(熱分解温度400°C)のGC-MSクロマトグラム(a)タール改質なし、(b)IL/Cによるタール改質(275°C)あり；○はセルロースおよびヘミセルロース由来成分、●はリグニン由来成分を示す

本研究で主として研究したセルロースをILと混合して熱分解する手法は、選択的かつ高収率でLGOを製造するものであるが、遅速昇温の熱分解のほうがより高いLGO収率を与える。昇温速度が過剰、例えば300°Cの炉の中にセルロース/IL混合物を投入して急激に昇温するような場合では、セルロースから揮発成分が一気に放出することに伴いILが飛散する。さらに、セルロースが十分に脱水されないため、LGOの収率は低くなる。したがって、同法においては低昇温速度での熱分解とならざるをえないが、これは製造プロセスとしては生産性が低いことを意味する。既往の手法である鉍酸を使ったLGO製造においても、生産性の低下につながる処理、例えば、セルロースへの酸の含浸や熱処理など、を踏まえる必要があった。一方、熱分解タールの改質によりLGOを製造できるのであれば、セルロース熱分解は例えば400°Cでは数秒程度

で完結する迅速な反応であるため、LGOの生産速度はセルロースの供給速度と同一である。ここで試験的に行った実験の結果は、そのような効率的LGO製造プロセスが実現できる可能性を示唆するものである。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

① S. Kudo, Z. Zhou, K. Yamasaki, K. Norinaga, J.-i. Hayashi, "Sulfonate Ionic Liquid as a Stable and Active Catalyst for Levoglucosenone Production from Saccharides via Catalytic Pyrolysis", *Catalysts*, 3 (2013) 757-773.

DOI: 10.3390/catal3040757

(査読有)

② S. Kudo, K. Norinaga, J.-i. Hayashi, "Applications of Catalysis in the Selective Conversion of Lignocellulosic Biomass by Pyrolysis", *Journal of Novel Carbon Resource Sciences*, 6 (2012) 1-8.

http://ncrs.cm.kyushu-u.ac.jp/assets/files/JNCRS/JNCRS_Vol16_01-08.pdf

(査読有)

[学会発表] (計3件)

① S. Kudo, K. Yamasaki, Z. Zhou, K. Norinaga, J.-i. Hayashi, "Catalysis of ionic liquid for selective formation of levoglucosenone from pyrolysis of cellulose", 2nd International Symposium on Green Chemistry, La Rochelle, France, 2013. 5. 21-24, 792

② K. Yamasaki, Z. Zhou, S. Kudo, K. Norinaga, J.-i. Hayashi, "Intra-monomer-unit dehydration of cellulose under catalysis of ionic liquid toward selective production of levoglucosenone", The 25th International Symposium on Chemical Engineering, Okiwana, Japan, 2012. 12. 14-15, PC-25

③ 周振巍, 工藤真二, 則永行庸, 林潤一郎「セルロース熱分解に対するイオン液体の触媒作用」化学工学会第44回秋季大会, 仙台, 2012. 9. 19-21, S316

6. 研究組織

(1) 研究代表者

工藤 真二 (KUDO, Shinji)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号: 70588889