

令和元年6月10日現在

機関番号：24302

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04958

研究課題名(和文) イオン液体による木質バイオマスからの有用フラン化合物生成プロセスの構築

研究課題名(英文) Study on process for producing useful furan compounds from woody biomass as treated with ionic liquids

研究代表者

宮藤 久士 (Miyafuji, Hisashi)

京都府立大学・生命環境科学研究科・教授

研究者番号：00293928

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：スギのイミダゾリウム系イオン液体処理により、主にセルロースから5-ヒドロキシメチルフルフラールが、主にヘミセルロースからフルフラールが得られた。5-ヒドロキシメチルフルフラールの生成挙動について検討を行った結果、反応温度が高くなるにつれて、最大収率に達する時間は短くなった。また、このイオン液体反応系に、減圧水蒸気蒸留法を組み合わせることで、生成したフラン化合物を抽出することが可能であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

5-ヒドロキシメチルフルフラールやフルフラールなどのフラン化合物は、自動車用燃料や樹脂などの原料物質と利用することができるため、次世代を担う基幹的の化学物質として期待が寄せられている重要な化合物である。本研究は、現在化石資源から製造されている燃料や樹脂原料を、再生産可能かつ非可食性の木質バイオマスから製造するための基盤的研究であり、低炭素化社会や持続可能な社会の実現に直接寄与できるものである。

研究成果の概要(英文)：The imidazolium-based ionic liquid treatment of Japanese cedar yielded 5-hydroxymethylfurfural mainly from cellulose and furfural mainly from hemicellulose. The investigation on the production of 5-hydroxymethylfurfural revealed that the reaction time to reach the maximum yield became shorter as the reaction temperature became higher. It is found that the furan compounds produced in this ionic liquid treatment can be extracted with the vacuum steam distillation.

研究分野：バイオマス化学

キーワード：イオン液体 木質バイオマス フラン化合物 化学変換

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

木質バイオマス(木材)を利活用するための様々な化学変換法が研究されてきているが、高効率な変換技術は、未だ十分に確立されているとは言い難い状況である。そこで、申請者はイオン液体を用いた新規な化学変換方法を提案し、鋭意研究を行ってきた。イオン液体は常温溶融塩とも呼ばれ、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こと、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。国内外における木質バイオマスとイオン液体に関連した研究では、木質バイオマスの主成分であるセルロースの溶解に関するものが特に多い。具体的には、イオン液体の化学構造の違いによるセルロース溶解性への影響、セルロース溶解状態におけるセルロースとイオン液体の分子間相互作用、イオン液体中におけるセルロース誘導体の調製などがある。また、木質バイオマスそのものに関しては、イオン液体の木質バイオマス液化能力に関する研究について多くの報告がなされている。しかしながら、溶液中での反応機構を明らかにしながら低分子化合物の生成を目指した化学変換に関連する報告は少ない。

申請者の研究グループでは、上記のような研究とは異なった視点から、イオン液体を用いた木質バイオマスからの低分子化合物の生成を目指した研究を進めている。その中で、各種イオン液体を用いた木質バイオマス処理における液化反応機構について検討を行い、以下のことを明らかにした。

木質バイオマスはイオン液体により液化される。セルロース、ヘミセルロース、リグニン、いずれの木材成分もイオン液体中で、分解され各種低分子化合物を生成する。セルロースの低分子化では、グルコースや5-ヒドロキシメチルフルフラールなどが生じる。広葉樹より針葉樹の方が細胞壁の破壊が容易に生じる。

これらの知見は新規なイオン液体を用いた化学変換技術の構築のために極めて重要であり、これらの結果から導かれる合理的な化学変換プロセスの一つとして、木質バイオマスからの5-ヒドロキシメチルフルフラールなどのフラン化合物への変換を着想した。その理由として、以下のようなことがあげられる。(1)セルロースは分子量が大きい際には、各種オリゴマー、二糖、単糖などの様々な化合物へ変換されるが、生成したそれらの化合物は最終的には5-HMFへと変換されるため、5-ヒドロキシメチルフルフラールは高収率での回収が見込める。(2)グルコースはイオン液体との親和性が極めて高く、イオン液体からの抽出が困難であるが、5-ヒドロキシメチルフルフラールは有機溶媒を用いた抽出が可能であることが分かっている。(3)5-ヒドロキシメチルフルフラールは、これを出発原料としてジメチルフランのようなバイオ燃料や、フランジカルボン酸のようなポリマー原料などが調製可能で、次世代を担うプラットフォームケミカルズとして期待が寄せられている重要な化合物である。

2. 研究の目的

そこで本研究では、イオン液体を用いた木質バイオマスの化学変換法の確立を目指し、フラン化合物をターゲット物質として焦点を絞り、未だ解明されていない木質バイオマスのフラン化合物への変換における基礎的な反応機構の解明を行いながら、その知見をベースとしたフラン化合物の高収率生成プロセスの構築を研究目的とした。

その中で、第一に木材多糖のフラン化合物へ低分子化反応機構について、どのような反応条件でフラン化合物が得られるのか、また、その収量の経時的変化を明らかにしながら分子レベルでの生成反応機構を解明していく。第二に、イオン液体中に生成したフラン化合物を効率的に抽出する方法について明らかにするための化学工学的な検討を行う。蒸気圧が極めて低い、すなわち加熱しても蒸発しないというのがイオン液体の最大の特徴であり、一般の有機溶媒と大きく異なる点である。この特徴を生かすフラン化合物の抽出方法について検討する。分子レベルでの化学成分の変化に関する検討結果と、効果的な抽出方法とを統合しながら、イオン液体による木質バイオマスからの高収率なフラン化合物生成プロセスの構築に結び付けていく。

3. 研究の方法

各種イオン液体中での木材からのフラン化合物生成反応挙動に関して、温度、時間などの反応条件の違いがフラン化合物の生成に及ぼす影響について明らかにする。次に、イオン液体中における木材高分子の会合状態とフラン化合物の生成量について検討を行い、木材高分子のイオン液体中での存在状態がフラン生成反応に及ぼす影響を明らかにする。木材成分であるセルロース、ヘミセルロースそれぞれからのフラン化合物の生成反応を明らかにするとともに、リグニンの分解によって生成するリグニンモノマーがフラン化合物生成反応に及ぼす影響についても明らかにする。さらに、生成したフラン化合物のイオン液体中からの抽出、単離方法について検討を行う。最終的に全ての知見を統合することで、1反応で木材からフラン化合物を効率的に生産可能なイオン液体反応プロセスを構築する。

4. 研究成果

(1)各種イオン液体中での木材からのフラン化合物生成反応挙動の解明およびイオン液体中における木材高分子の溶解状態と低分子化反応挙動の解明に関する検討を行い、下記のような研究成果が得られた。

イオン液体としてイミダゾリウム系イオン液体処理によるスギからフラン化合物である 5-ヒドロキシメチルフルフラールの生成挙動について検討を行った。120 から 140 °C での反応を行った結果、140 °C、4 時間の反応条件で、最大 27wt% の収率が得られた。反応温度が高くなるにつれて、最大収率に達する時間は短くなった。また、反応温度は最大収率後の 5-HMF の減少速度にも影響し、反応温度が高いほど 5-ヒドロキシメチルフルフラールの減少速度が大きくなることが分かった。

(2)イオン液体中におけるセルロースおよびヘミセルロースからのフラン化合物生成メカニズムの解明およびリグニン由来化合物のフラン生成反応への影響に関する検討を行い、下記のような研究成果が得られた。

イミダゾリウム系イオン液体を用いた処理により、5-ヒドロキシメチルフルフラールは主にセルロースから、フルフラールは主にヘミセルロースから得られることが明らかとなった。さらに、セルロースを試料とした反応系からのフラン化合物収率と、木材を試料とした反応系からのフラン化合物収率を比較した場合、セルロースを試料とした場合の方がフラン化合物収率が若干高いことが分かった。したがって、リグニンが存在することにより、フラン化合物の収率が低下したと考えられた。

(3)イオン液体中に生成したフラン化合物の蒸留法による抽出に関する検討とイオン液体中でのフラン化合物生成反応におけるリグニンの反応挙動や残渣として得られるリグニンの性状に関する検討を行い、下記のような研究成果が得られた。

上述のように 5-ヒドロキシメチルフルフラールやフルフラールなどのフラン化合物を木質バイオマスから得るためには、イミダゾリウム系イオン液体が適していることを明らかにしたが、このイオン液体反応系に、減圧水蒸気蒸留法を組み合わせることで、イオン液体中に生成したフラン化合物を抽出することが可能であることを明らかにした。減圧度や水蒸気量を変化させることで、抽出されるフラン化合物の量も変化することも明らかにした。この反応系において、リグニンの一部は分解を受け、イオン液体に可溶化したが、大部分は残渣として回収された。この残渣リグニンを分析したところ、イオン液体と部分的に反応していること、原料木材中のリグニンにはない官能基が含まれていること、さらにニトロベンゼン酸化分解で得られるバニリン類の収率も原料木材とは大きく異なるなど、原料木材中のリグニンとは異なる性状を示すことが分かった。したがって、本研究で用いたイミダゾリウム系イオン液体は、セルロース、ヘミセルロースからフラン化合物を生成するだけでなく、リグニンを変性しうることも見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Kota Enomoto, Takashi Hosoya, Hisashi Miyafuji (2018) High-yield production of 5-hydroxymethylfurfural from d-fructose, d-glucose, and cellulose by its in situ removal from the reaction system, *Cellulose*, 25, 2249-2257. 査読有
<https://doi.org/10.1007/s10570-018-1717-3>

Koichi Yoshioka, Tatsuhiko Yamada, Hiroyuki Ohno, Hisashi Miyafuji, (2018) Production of furan compounds from *Cryptomeria japonica* using pyridinium chloride under various conditions, *BioResources*, 13, 208-219. 査読有
DOI: 10.15376/biores.13.1.208-219

巽 大輔, 環境材料 - バイオマス利用と成型加工の接点 2 -, 成形加工, vol.28, 2016, 283-287, 査読無

〔学会発表〕(計 15 件)

榎本 光太, 細谷 隆史, 宮藤 久土, イオン液体 1-メチルイミダゾリウム硫酸水素塩中におけるセルロースの溶解および溶解挙動, 第 69 回日本木材学会大会, 2019 年

川原 弘暉, 吉岡 康一, 宮藤 久土, イオン液体処理と減圧水蒸気蒸留法の組み合わせによるスギからのフラン化合物生成と残渣の解析, 第 69 回日本木材学会大会, 2019 年

巽 大輔, セルロースの GPC-MALS 分析とその特性との相関, 東ソー分析センター第 13 回分析技術セミナー, 2018 年

石原 健, 巽 大輔, 近藤 哲夫, セルロース/酢酸セルロースブレンドフィルム第三成分による機能化, セルロース学会第 25 回年次大会, 2018 年

宮寄 未彩, 巽 大輔, 近藤 哲夫, マーセル化プロセスにより誘発される folding-like 周期構造の可能性, 平成 30 年度繊維学会年次大会, 2018 年

吉岡 康一, 宝角 春香, 宮藤 久土, 福嶋潤, 青柳博樹, 島村寛人, 堀哲也, 松本淳, 森

井茂樹, モウソウチクの 1-メチルイミダゾリウム硫酸水素塩処理によるフラン化合物生成・回収法の大型化, 第 9 回イオン液体討論会, 2018 年

榎本 光太, 宮藤 久士, カチオンの異なるイオン液体のフラン化合物生成能の比較, 第 68 回日本木材学会大会, 2018 年

吉岡 康一, 宮藤 久士, 宝角 春香, イオン液体処理によるモウソウチクからのフラン化合物のワンポット生成・回収法のスケールアップ, 第 68 回日本木材学会大会, 2018 年

Takeru Ishihara, Daisuke Tatsumi, Tetsuo Kondo, Characterization of cellulose/cellulose acetate films prepared by coagulation method of blended ionic liquid solution. 4th International Cellulose Conference 2017

榎本 光太, 細谷 隆史, 宮藤 久士, イオン液体のセルロース溶解性がフラン化合物生成に及ぼす影響, 第 8 回イオン液体討論会, 2017 年

石原 健, 巽 大輔, 近藤 哲夫, イオン液体系混合溶媒から調製したセルロース / 作戦セルロースブレンドフィルムの特性評価, 第 67 回日本木材学会大会, 2017 年

横山 和沙, 宮藤 久士, イオン液体処理によるフラン系バイオ燃料の創製, 第 67 回日本木材学会大会, 2017 年

古田 翔, 吉岡 康一, 宮藤 久士, 大野 弘幸, 山田 竜彦, スギからのフラン化合物生産における高収率を指向した前処理法の検討, 第 67 回日本木材学会大会, 2017 年

吉岡 康一, 宮藤 久士, 大野 弘幸, 山田 竜彦, ピリジニウム系イオン液体を用いたスギからの 2-ヒドロキシアセチルフランの生成と回収, 第 7 回イオン液体討論会, 2016 年

横山 和沙, 宮藤 久士, リグノセルロースからのフラン化合物生産, 第 7 回イオン液体討論会, 2016 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等
http://www2.kpu.ac.jp/life_environment/for_res_cir_sys/

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：巽 大輔

ローマ字氏名：(TATSUMI, daisuke)

所属研究機関名：九州大学

部局名：大学院農学研究院

職名：准教授

研究者番号 (8 桁) : 60293908

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。