

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：24302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25450246

研究課題名(和文)イオン液体による木質バイオマスの液化機構の解明

研究課題名(英文)Study on the liquefaction of woody biomass 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(系)・教授

研究者番号：00293928

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体は木質バイオマスに対して、無触媒の液化反応媒体として機能し、木質バイオマスの主要構成成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンのいずれも液化可能であることが明らかとなった。また、それらの成分の液化反応中に低分子化反応も併せて生じることも分かった。さらに液化や低分子化反応は、木質バイオマスの化学成分的な観点からも組織構造的な観点からも、不均一な反応であることが、本研究課題の遂行により明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：It revealed that ionic liquids are effective reagents for the liquefaction of woody biomass without catalyst. They can liquefy all components of woody biomass such as cellulose hemicellulose and lignin. During liquefaction of woody biomass, depolymerization of them also occur. It is also found that these liquefaction and depolymerization of woody biomass with ionic liquids are not homogeneous, both from chemical and morphological viewpoints.

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 液化 化学変換

1. 研究開始当初の背景

地球規模でのエネルギー・環境問題が取りざたされる中、カーボンニュートラルで環境負荷が小さく、持続可能な資源としてバイオマスが注目されている。中でも地球上に最も大量に存在する木材(木質バイオマス)は重要なバイオマス資源の一つであり、その利用を促進することで化石燃料の削減を図り、低炭素社会を構築していくことは極めて重要な課題である。これまでに、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、我々の研究グループで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性に優れ、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。また、近年ある種のイオン液体は、セルロースを溶解することが明らかとなってきた。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に関するものが多い。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。

しかしながら、我々の研究グループでは、これらの研究とは異なった視点で研究を進めている。その中で、セルロース溶解性を有するイオン液体を用いた木質バイオマス処理に関する検討を行い、以下のことを明らかにした。

セルロース、ヘミセルロース、リグニンはいずれもイオン液体により液化される。

これらの木材成分はイオン液体中で、グルコースあるいはそれ以下の分子量を持つ低分子化合物まで分解される。

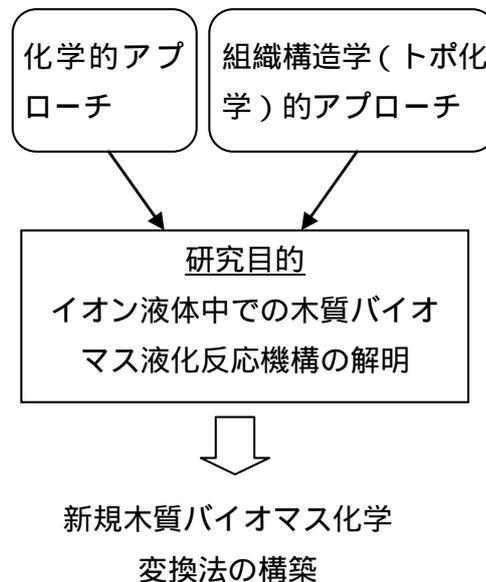
しかしながら、どのような反応で低分子化が進み、どのような低分子化合物が得られているか、詳細な反応機構については未だ明らかになっていない。さらに、このような化学的な成分変化に加えて、イオン液体がどの木材組織と反応しやすく、その反応により木材の組織構造をどのように変化させるのかといった、組織構造レベルでの変化について、晩材部で著しい細胞の解離が生じることも見出しているが、液化反応機構の全体像の解明には至っていない。

2. 研究の目的

そこで本研究では、従来とは全く異なる新規な方法である、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、未だ解明されていない木質バイオマスのイオン

液体中での液化反応機構を明らかにすることを研究目的とした。

その中で、第一に木材成分の低分子化反応機構について、どのような分解生成物が得られるのか、また、それらの収量の経時的变化を明らかにしながら分子レベルでの化学反応機構を解明していく。第二に、イオン液体が木材中でどの組織と反応しやすいか、また、細胞レベルでは分解反応により、どのような変化が生じるのかなどについて、光学顕微鏡や電子顕微鏡を用いた観察により、イオン液体の木材に対する反応についてトポ化学的な検討を行う。分子レベルでの化学成分の変化に関する検討結果と、よりマクロなレベルである各木材細胞および組織における分解反応に関する結果とを結びつけながら、イオン液体による木質バイオマスの液化反応の全容を明らかにしていく(下図参照)。



3. 研究の方法

まず、各種イオン液体処理における反応条件の違いが、木材の液化へ及ぼす影響について検討した。その中で、イオン液体のセルロース溶解性という特性が、木材液化に及ぼす影響についても考察しながら、液化に優れたイオン液体を見出していく。次に、セルロース、ヘミセルロース、リグニン、それぞれをイオン液体中で処理した時の低分子化挙動について検討した。分解生成物の同定、定量を行いながら、低分子化メカニズムの解明を試みた。さらに、イオン液体処理における木材の組織構造変化のリアルタイム観察により、各細胞、組織のイオン液体に対する反応性の違いを明らかにしながら、イオン液体の木材に対する反応に関して、トポ化学的な検討を行った。上記の化学成分変化に関する検討と組織構造変化に関する検討結果を総括しながら、イオン液体中での木材の液化反応のメカニズムについて、その全容を明らかにしていくことを試みた。

4. 研究成果

(1)各種イオン液体中での木材液化反応における化学成分変化の解明および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の低分子化に関する検討を行い、下記のような研究成果が得られた。

イオン液体としてピリジニウム系イオン液体処理によるスギおよびブナの液化挙動について検討を行った結果、木材の主要成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンはいずれも液化されたが、特にヘミセルロースおよびリグニンが優先的に液化されることが明らかとなった。また、イミダゾリウム系イオン液体を用いた場合は、セルロース、ヘミセルロースの液化が優先的に生じており、用いるイオン液体により液化挙動が大きく異なることが判明した。

これらのイオン液体を用いた液化反応の際には、木材成分が低分子化し、セルロースやヘミセルロースからセロピオース、グルコース、マンノース、キシロースなどの木材構成糖や、セロピオサン、レボグルコサン、5-ヒドロキシメチルフルフラールなどの糖分解物も生成することが明らかとなった。

(2)イオン液体中におけるリグニンの低分子化メカニズムの解明およびイオン液体中での木材液化反応における組織構造変化の解明を行い、下記のような研究成果が得られた。

スギおよびブナから単離した摩砕リグニンを試料として、イミダゾリウム系イオン液体を用いて処理を行った結果、どちらの試料もイオン液体に速やかに可溶化した。可溶化したリグニン試料は、反応時間の経過とともに分子量の低下が見られたが、フェニルプロパン単位の化合物を多量に生成するような著しい変化ではないことが明らかとなった。しかしながら、収率は高くないものの、分解物としてバニリンやコニフェリルアルデヒドなどの低分子化合物の生成も見られたことから、リグニン試料の一部が分解を受けていることが判明した。

組織構造変化に関する検討から、スギでは早材部は目立った構造変化は見られなかったが、晩材部において細胞同士の解離が見られた。また、ブナでは早材部、晩材部とも木部繊維において著しい膨潤が見られた。また、細胞表面の溶解、道管放射組織間壁孔における壁孔膜の破壊、木部繊維や柔細胞における二次壁と複合細胞間層の解離が観察された。これらのことから、イオン液体の反応性は、樹種や細胞の種類に大きく依存することが明らかとなった。

(3)イオン液体中での木材組織の液化反応におけるトポ化学的な解明を行い、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てスギを処理し、ラマン顕微鏡分析を行った結果、

リグニンは細胞間層およびセルコーナーに多く分布し、72時間処理後も多くが残存していた。一方で二次壁に多く分布しているセルロースおよびヘミセルロースは、72時間処理後までに細胞壁全体で大きく減少した。イミダゾリウム系イオン液体はリグニンおよびセルロース、ヘミセルロースを可溶化するが、細胞壁中においてセルロースおよびヘミセルロースとは均一に反応し、リグニンとは不均一に反応することが明らかとなった。この結果は上述の(1)および(2)での結果を裏付けるものであった。

(4)研究期間全体を通じて実施した研究成果として、イオン液体は木材に対して、無触媒の液化反応媒体として機能し、木材成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンのいずれも液化することが可能であることが明らかとなった。さらに、その液化反応は木材の化学成分的な観点からも組織構造的な観点からも、不均一であることが本研究課題の遂行により明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 14 件)

Emiko Ohno, Hisashi Miyafuji, Reaction behavior of cellulose in an ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride, Journal of Wood Science, vol.59(3), 2013, 221-228, 査読有
DOI: 10.1007/s10086-013-1322-x

Toru Kanbayashi, Hisashi Miyafuji, Comparative study of morphological changes in hardwoods treated with the ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride, Journal of Wood Science, Vol.60(2), 2014, 152-159, 査読有
DOI: 10.1007/s10086-014-1389-z

Emiko Ohno, Hisashi Miyafuji, Decomposition of cellulose in an ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride, Journal of Wood Science, Vol.60(6), 2014, 428-437, 査読有
DOI: 10.1007/s10086-014-1421-3

Ayako Miyata, Hisashi Miyafuji, Reaction behavior of cellulose in various pyridinium based ionic liquids, Journal of Wood Science, vol.60(6), 2014, 438-445, 査読有
DOI: 10.1007/s10086-014-1420-4 4

Toru Kanbayashi, Hisashi Miyafuji, Topochemical and morphological characterization of wood cell wall treated with the ionic liquid, 1-ethylpyridinium

bromide, *Planta*, vol.242(3), 2015, 509-518, 査読有
DOI: 10.1007/s00425-014-2235-7

Shintaro Ogawa, Hisashi Miyafuji,
Reaction behavior of milled wood lignin in
an ionic liquid,
1-ethyl-3-methylimidazolium chloride,
Journal of Wood Science, vol.61(3), 2015,
285-291, 査読有
DOI: 10.1007/s10086-015-1461-3

Koichi Yoshioka, Tatsuhiko Yamada,
Hiroyuki Ohno, Hisashi Miyafuji,
Production of 2-hydroxyacetyl furan from
lignocellulosics treated with ionic
liquid-water mixtures, *RSC Advances*,
vol.5, 2015, 72405-72409, 査読有
DOI: 10.1039/C5RA14205A

宮田綾子, 宮藤久土, イオン液体 (1 - エチルピリジニウムブロミド) 反応系におけるセルロースからのレボグルコサン収率の向上に向けた前処理およびマイクロ波加熱の効果, *日本エネルギー学会誌*, vol.94, 2015, 1343-1349, 査読有
DOI: 10.3775/jie.94.1343

Toru Kanbayashi, Hisashi Miyafuji,
Anatomical and topochemical aspects of
Japanese beech (*Fagus crenata*) cell walls
after treatment with the ionic liquid,
1-ethylpyridinium bromide, *Microscopy and
Microanalysis*, vol.21(6), 2015, 1562-1572,
査読有 DOI:10.1017/S1431927615015275

Toru Kanbayashi, Hisashi Miyafuji,
Raman microscopic study of Japanese beech
(*Fagus crenata*) as treated with the ionic
liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium
chloride, *Journal of Wood Chemistry and
Technology*, vol.36, 2016, 224-234, 査読有
DOI: 10.1080/02773813.2015.1112404

〔学会発表〕(計 37 件)

大野恵実子, 宮藤久土, 木材多糖の 1-エチル-3-メチル-イミダゾリウムクロリド中における反応挙動, 第 4 回イオン液体討論会, 2013 年 11 月 20 日-21 日, 「慶應義塾大学日吉キャンパス独立館 (神奈川県横浜市)」

横尾光秋, 宮藤久土, 1-エチルピリジニウムブロミド処理における木材の液化挙動, 第 4 回イオン液体討論会 2013 年 11 月 20 日-21 日, 「慶應義塾大学日吉キャンパス独立館 (神奈川県横浜市)」

宮田綾子, 宮藤久土, ピリジニウム系イオン液体処理におけるセルロースの反

応挙動, 第 4 回イオン液体討論会, 2013 年 11 月 20 日-21 日, 「慶應義塾大学日吉キャンパス独立館 (神奈川県横浜市)」

川瀬智絵, 宮藤久土, イオン液体中の木材多糖類の反応挙動, 第 64 回日本木材学会大会, 2014 年 3 月 13 日-15 日, 「愛媛大学城北キャンパス (愛媛県松山市)」

宮藤久土, バイオフィナリーにおけるイオン液体導入の可能性, 第 64 回日本木材学会大会, 2014 年 3 月 13 日-15 日, 「愛媛大学城北キャンパス (愛媛県松山市)」

小川清太郎, 宮藤久土 (2014) 異なる加熱方法によるイオン液体中でのリグニンの反応挙動, 2014 年 10 月 28 日-29 日, 第 5 回イオン液体討論会, 「横浜シンポジウム (神奈川県横浜市)」

武田美緒, 宮藤久土, 大野弘幸, 山田竜彦
テトラブチルアンモニウムヒドロキシド 30
水和物処理における木材の反応挙動, 2015 年
3 月 15 日-18 日, 第 65 回日本木材学会大会,
「タワーホール船堀 (東京都江戸川区)」

小川清太郎, 宮藤久土, イオン液体を用いた磨砕リグニンの分解, 2015 年 3 月 15 日-18 日, 第 65 回日本木材学会大会, 「タワーホール船堀 (東京都江戸川区)」

大野恵実子, 宮藤久土, イオン液体処理におけるセルロースの分解反応挙動, 2015 年 7 月 8 日-9 日, セルロース学会第 22 回年次大会, 「北海道大学学術交流会館 (北海道札幌市)」

小川清太郎, 山本康平, 溝口晃平, 吉岡康一, 宮藤久土, 大野弘幸, 山田竜彦, イオン液体処理における MWL の分解挙動の解析, 2015 年 11 月 5 日, 第 60 回リグニン討論会, 「筑波大学学生会館 (茨城県つくば市)」

〔図書〕(計 1 件)

Hisashi Miyafuji, In Tech, Liquefaction of wood by ionic liquid treatment. In: *Ionic liquids -New Aspects for the Future*, 2013, 299-314

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔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：0029392

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし