

氏名	陳 啓宇
博士の専攻分野の名称	博士 (工学)
学位記号番号	博理工甲第 953 号
学位授与年月日	平成 26 年 3 月 24 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	バイオマスの利活用に向けたイオン液体前処理の効果に関する研究 (Studies on the effect of the ionic liquid pretreatment process for the application of biomass)
論文審査委員	委員長 准教授 王 青躍 委員 教授 門野 博史 委員 准教授 藤野 毅 委員 連携准教授 三輪 誠

## 論文の内容の要旨

化石資源の枯渇や、その使用による地球環境への有害性が問題となっている。現在、化石資源に代わる新たな資源の開発が進められている。その一つとしてバイオマスが挙げられ、バイオマスからバイオ燃料や化学薬品を変換することができる。利用するバイオマスとしては、農業廃棄物などのリグノセルロース系バイオマスを対象としている。近年では、リグノセルロース系バイオマス変換に関する研究が多くなっており、主な研究はイオン液体に対するセルロースの溶解性についてである。また、イオン液体に関する研究は、応用を重視している。イオン液体前処理とは、目標物質（エネルギーや化学物質など）としてバイオマスを使う前に「使いやすいように」バイオマスを処理をすることである。イオン液体は、揮発性の有機溶剤に代替することが可能な "グリーン溶剤" として注目されている。セルロースが加熱条件により異なる溶解速度でイオン液体に溶解することができることを報告した。イオン液体が加熱下でセルロースを溶解することが報告されて以来、さまざまな展開が報告されるようになってきた。これらの先例は従来の処理系の欠点を補うことのできる画期的な手法としての可能性を有しているため、急速に関心が高まってきてきた。本研究の主旨は、イオン液体-水の混合溶媒として、前処理の段階でセルロースやバイオマス等を処理し、処理後バイオマスを酸分解や熱分解に応用した。イオン液体処理の効果を分析した。

バイオマスの前処理プロセスではバイオマス利用において非常に重要なステップであることが示唆された。例えば、イオン液体を用いて、酵素糖化の初期速度を高める可能性を示した。本研究には、異なる処理条件でモデル物質としてセルロースに与える影響を調査し、処理したセルロースを用いて酸分解へ応用を試みる、分解した生成物を分析した。結果的に、液化反応の研究における、サンプルを高い濃度のイオン液体で前処理することで、液化プロセスにおける残渣物を低減することができ、液化時間を短縮することができることが明らかになった。なお、表面構造を見ると、違う液化程度の残渣物構造を見ることができる。残渣物の分子量および液化した生成物の分子量である。いずれも反応最初の段階で、分子量の差が大きく、それは、前処理したの影響と考えられる。同じ液化条件の場合は、イオン液体で前処理したセルロースの方が残

渣物が低減されたため、前処理の効果を確認することができた。また、セルロースが部分的に前処理によって分解された場合、より多くのセルロースが水溶性成分に変換されることが示唆された。液化プロセスにおいて、分子量は結晶度より大きな影響を及ぼすことが示唆された。

さらに、イオン液体-水の混合溶媒に対して、水の添加量は実用化へ向かって、勝負根性因子である。そこで本章では、水の添加量による、イオン液体-水混合溶媒を用いてセルロースの結晶構造に与える影響を詳細に調査することを目的とした。この研究は固体酸触媒を用いたイオン液体溶媒と水の混合物を用いることにより前処理したセルロース中の結晶構造に関連した分子構造を目指していた。水の様々な量は主変数として行った。FT-IR は、前処理プロセスでの結晶構造の変換中に水素結合の変化に関連する重要な情報を分析した。XRD は、微結晶性セルロース結晶構造を特徴がある、セルロース結晶構造の変化処理を理解するために解析することができる。結晶構造は結晶及び熱安定性に影響がある。処理後のアプリケーションのために、前処理プロセスにおいてセルロースに対して、イオン液体-水混合物の物理化学的面を解析することができた。

イオン液体-水混合物は、バイオマス前処理プロセスでリグニンの除去に効果的であることが証明された。しかし、熱分解の研究分野に IL- 混合前処理されたバイオマスの利用は空白である。本研究室の研究から、イオン液体と水を組み合わせて前処理実験を行った。本研究では、イオン液体溶媒と水の混合物を用いることにより前処理したバイオマス熱分解プロセスにおける挙動を求めた。XRD は、微結晶性バイオマス結晶構造を特徴がある、バイオマス結晶構造の変化処理を理解するために解析することができる。処理後のアプリケーションのために、前処理プロセスにおいてバイオマスに対して、イオン液体-水混合物の物理化学的面を解析することができる。さらに、GC-TCD は熱分解プロセスにおける生成したガス ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ) を定量した。また、熱分解プロセスで生成したタールを測った。

以上の研究により、バイオマス前処理プロセスにおけるイオン液体-水混合物がリグニンを除去することができる。処理後の熱分解プロセスにおける、タールの生成量が減少し、有用性があるガスが増加した。さらに、セルロースにたいして、結晶構造の変化し、酸分解しやすいと見られる。この結果より、イオン液体-水混合物がバイオマスのエネルギーやマテリアル等応用と展開をもたらす可能性を秘めている。

## 論文の審査結果の要旨

当学位論文審査委員会は、当該論文の発表会を平成 26 年 2 月 6 日 (木) 10:00~11:30 の間に公開で開催し、約 45 分の発表の後、本論文に関する詳細な質疑を行い、論文内容を審査した。

本論文は、バイオマスの利活用に向けたイオン液体前処理の効果に関する基礎研究に主眼を置く。この研究では、イオン液体-水の混合溶媒を用いてセルロースやバイオマス等を前処理した後、酸分解や熱分解に利活用することでイオン液体の有用性について調査することである。

以下に論文内容を示し、学位論文審査の結果を要約する。

### 第一章 序論

現在、化石資源の枯渇やその利用に伴う地球環境への悪影響がグローバルな問題となっているため、代替可能な新たな資源の開発が進められている。その解決策の一つとして、循環性資源であるバイオマスが挙げられ、バイオ燃料や化学素材に転換することが期待されている。食料競合を避ける観点から、利用対象とするバイオマスとしては、農業廃棄物などのリグノセルロース系バイオマスが理想的である。そのため、近年では、バイオマスの転換技術に関する研究が盛んに行われている。特に、グリーン溶剤として従来の有機溶媒に代替することが可能な低融点のイオン液体に対するセルロースの溶解性について注目が集まっている。特に、イオン液体に関する研究としては主にその応用に注目されている。イオン液体を用いてバイオマスを前処理することで、目標物質（エネルギーや化学素材など）としてバイオマスの利用に向けて、「使いやすい」バイオマス原料へ転換することができる。この前処理方法の先行研究として、加熱条件を調整することでバイオマスのイオン液体に対する溶解速度を向上することができることが報告されてから、酵素糖化の初期速度の向上など多くの研究成果が挙げられてきている。これらの先例により、イオン液体の前処理は従来のバイオマスの処理方法の欠点を補うことのできる画期的な手法として、急速に関心が高まっている。本論文は、イオン液体処理したバイオマス、セルロースを用いて酸分解へ応用を試み、分解した生成物を分析した。さらに、処理したセルロースの結晶構造や熱分解挙動に与える影響について解析した。

### 第二章 イオン液体処理後のセルロースにおける酸触媒液化への応用

バイオマスのモデル物質としてセルロースを用いて前処理条件の検討を行い、さらに前処理したセルロースの酸分解への応用を試みるため、酸分解した生成物を分析した。結果として、高濃度のイオン液体で試料を前処理することで、バイオマス液化プロセス（酸分解）における残渣物を低減し、液化時間を短縮することができることが示唆された。また、表面構造を観察すると、前処理によって、残渣物の構造が明らかに異なり、残渣物の分子量および液化した生成物の分子量の変化が見られた。特に反応初期の段階で、分子量の差が大きく、これは効果的にイオン液体により効果的な前処理が行われたことを意味する。つまり、セルロースが部分的に前処理によって分解もしくは溶解された場合、より多くのセルロースが水溶性成分に転換されることが示唆された。また固体酸触媒を添加する場合は、セルロースの溶解性が強くなり、特に陰イオン Cl<sup>-</sup> を持つイオン液体は、その極性により、固体酸触媒の効果を高めることができた。また、前処理したセルロース結晶構造の XRD 解析では、結晶性を示す最高峰 (002) が減少し、セルロースの結晶構造が歪むことを明らかにされた。固体酸触媒の添加量が増加すると、セルロースの溶解量及び平均分子量が減少した。このことにより、セルロースの結晶構造の歪みに変化が見られた。また、イオン液体-水混合溶媒に関する研究では、水の添加量が増加する場合は、処理の効果が低下させ、一方、水の添加量を増加すると、

溶解度が減少し、結晶度が高くなったことも分かった。液化プロセスにおいてイオン液体前処理は、結晶度よりも液化物および残留物の成分に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

### 第三章 イオン液体 - 水混合溶媒による前処理したセルロースの結晶構造への影響

イオン液体前処理の実用化に向けて、イオン液体-水の混合溶媒に対する水の添加割合の影響を調査するため、セルロースの結晶構造に与える影響について詳細に調査した。前処理段階で固体酸触媒を併用し、セルロースの結晶構造の更なる変化を調査した。FT-IR の分析結果によると、前処理後の試料は結晶構造における水素結合が変化し、また XRD で解析したところ、微結晶性セルロース結晶構造変化に特徴がみられた。結晶構造の変化は、結晶性及び熱安定性に影響があり、前処理後に様々な転換技術へ応用するためにも、水の添加割合はイオン液体 - 水混合溶媒の物理化学的特性において重要な因子であると解明した。

### 第四章 イオン液体 - 水混合溶媒による前処理したバイオマスの熱分解挙動への影響

イオン液体-水混合溶媒を用いたバイオマス前処理は、リグニンの除去に効果的であることが証明されているが、熱分解の研究分野におけるこの前処理方法によるバイオマスの利用は行われていない。そこで、イオン液体溶媒と水の混合溶媒で前処理したバイオマス（廃棄竹材）の熱分解プロセスにおける挙動を解析し、その熱分解における熱分解生成物の挙動変化を調査した。XRD を用いて、微結晶性バイオマス結晶構造を解析し、混合溶媒で前処理したバイオマス結晶構造の変化を解析することができた。さらに、GC-TCD によりバイオマスの熱分解で生成したガス ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ) およびタールを測定したところ、その熱分解挙動が大きく変化したことから、イオン液体-水混合溶媒によるバイオマス前処理プロセスにおいて、バイオマス中のリグニンが除去されたことを明らかにされた。イオン液体を用いて前処理を行うことによって、バイオマスの熱分解におけるタルの生成量も低減させ、さらに有用な燃料ガス成分も増加させることができた。これらの結果は、イオン液体前処理によりセルロースの結晶構造を変化させたことで、熱分解が起こりやすくなったためと考えられる。

### 第五章 総括

本研究により、バイオマス前処理プロセスにおいて、イオン液体-水混合溶媒によってリグニンを除去することができ、その熱分解プロセスにおけるタルの生成量が減少させ、有用な燃料ガスが転換させることができた。また、バイオマス中のセルロースに結晶構造を変化させ、酸分解しやすいバイオマス素材を調製することができた。従って、本研究では、イオン液体-水混合溶媒を用いる前処理技術によって、循環性バイオマス資源の利活用に向けて、そのエネルギーや化学素材への転換等の利活用と技術的展開をもたらす可能性を秘めている。

本論文に関わる内容は国内外の学会や国際学術会議で口頭にて発表され、4 編の論文が国際学術誌 Biomass Journal of Applied Polymer Science (1 編、掲載済)、Materials Sciences and Applications (2 編、掲載済)、International Journal of Sustainable Development and Planning (1 編、掲載済)、並びに 1 編の論文が中国科学院・林業科学研究所の学術誌 Biomass Chemical Engineering (バイオマス化学工学、中国語、掲載済)に既に公表されている。これらの学術論文により、学位論文の構成内容がほぼ公表されることになっている。これらの成果から、本審査委員会は本学位論文が博士論文として十分な成果を得ているものとし、博士学位論文の審査に「合格」と判定した。