

<講演1 宮藤久士氏 >

「木材利用の未来を切り拓くイオン液体を用いたバイオリファイナリー技術」

10年以上取り組んでいるイオン液体の研究についてご紹介します。研究スタンスとしては、基本は木材を使うというところを課題に設定しています。利用の方法は様々あるが、その中でイオン液体を用いた利用法の研究を行っています。

バイオマス定義を簡単に表現しますと「生き物（いきもの）」となります。植物、動物、微生物あらゆる生き物はすべて「バイオマス」ということとなります。私が思うバイオマスと、みなさんが思うバイオマスは、だいぶ違うイメージとなることが、よくあります。

その中で、私が対象としているのは木材です。木材や森林はどのように成り立っているのかというと、二酸化炭素、水が光合成により、その樹体をどんどんと大きくします。森林は二酸化炭素を吸収した塊であるという所以です。



通常、人間活動をする中で、木材を何かに使い、使い終わると廃棄します。廃棄し、燃焼や腐敗が進みますと、二酸化炭素と水に戻るというサイクルが、何度も循環しています。5年のサイクルか、30年のサイクルか、期間はさておき、二酸化炭素は出ます。しかし、そもそも大気中の二酸化炭素ですので、二酸化炭素の新たな排出にはカウントしませんという考え方が、「カーボンニュートラル」ということとなります。石油資源とは違い、バイオマスの木材を使うことより、地球温暖化には影響を与えず、二酸化炭素排出削減につながるとされています。

もう一つの側面として、きちんと植えて育て、使って、廃棄する。また植えて、育てて使う、これを行えば、持続可能な社会が構築できるということで、持続可能な社会構築に向けての基盤となる資源と言えます。

バイオマスには様々な種類があります。森林資源を一例に挙げれば、針葉樹、広葉樹の樹木があります。これが生産系から廃棄に回ると、林産系であれば、現場の木屑などの建築廃材や、製材工場の端材やオガ屑や間伐材などが生じます。

ありとあらゆる分野において、植物や動物等々、バイオマス利用にあたり何を対象にするのかは大事なことです。

私は「木材」に注目してお話をしますが、後にお話しされる乾先生は、微生物を活用した技術開発という異なる方法と対象物に注目されておられます。

こうしたバイオマスの対象や対応方法を整理のうえ、特化した取組みを進める必要があり、バイオマスの技術は「^{じっぽひとからげ}十把一絡げ」にして考えることはできません。

バイオマスの利用方法には、大きく3つあります。一つは材料として用いる「マテリアルユース」であり、物理的な形状は変化しますが、基本的にはそのまま使用します。例とすれば、丸太を材木に加工して使用するというものです。もう一つは“熱”的な利用という「サーマルユース」です。燃やした燃焼熱を取り出し、その熱を基にして発電するというような技術です。「バイオマス発電」と言われる分野に



該当します。もう一つが“化学的”な利用方法である「ケミカルユース」です。バイオマスの中にある化学的な成分を、何かしら使うこととなります。この利用法は直感的には、わかりにくいかもしれません。代表例としては“紙”があります。紙は、木材の中のセルロース成分をシート状にしているものです。化学的な成分活用の研究を15年も続けていますが、化学的成分を実用例として、バイオエタノールがあります。これは世界的にも有名ですが、“可食性”という“食べ物”由来のバイオマスも含まれています。たとえばサトウキビやトウモロコシ。トウモロコシの場合は、その中に含まれるデンプン、サトウキビの場合は糖분을原料に用いて、発酵処理をしてバイオエタノールにします。これは、化学的には“エタノール”です。これを自動車用の燃料に使用したりしています。ここで「食べ物を自動車用の燃料に使うのか？」という疑問や心配など、みなさんも含めて様々な思いがあります。今は、“非可食性のバイオマス”という、食べ物ではないバイオマスを活用する研究にシフトしています。一例としてリグノセルロースと稲わらや木材に含まれる成分から、同じようにエタノールが作れないかと期待されています。

糖を発酵してお酒を造るのは、何千年も前から人間は行っています。技術的には様々な蓄積もあります。バイオマス利用は歴史も古くないため、何らかの研究開発が必要です。非可食のモノをいかに上手く使うのかに、焦点が当てられています。

「木材」の成分を大学生に質問すると、まず知りません。10円玉の成分は何かと聞くと「銅」と答え、一円玉は「アルミ」と答えます。しかし木材はどうかと聞くと、「知りません」となります。これは当然のことです。こうしたことも教育することになりますが、木材の成分は、「セルロース」、「ヘミセルロース」、「リグニン」と、3つの成分から出来上がっています。

セルロースは、かろうじて耳にしたことがある可能性があります。“紙”や肌着にも用いられる“綿”もセルロースです。セルロースの定義は「Dグルコピラノースが、 β 1,4グリコシド結合したホモ多糖類」と、少々難しい言葉になります。これを化学構造式でも表現すると、グルコースというデンプンにも含まれる成分であり、糖にもなります。

グルコースは、化学的な呼び名であり、別の言い方ではブドウ糖です。ブドウ糖が連なって鎖状に接合し、塊になっているものがセルロースです。木材の重量の50%ほどです。このセルロース成分を取り出して活用する一例が“紙”です。

ヘミセルロースは、今回は細かく説明しませんが、キシロースやガラクトース、マンノースという別の糖が複雑に連なっている構造をしています。

リグニンも複雑な構造をしており、元々の構成要素は、G（グアイアシル）、S（シリンギル）、H（Pヒドロキシフェニル）が様々なつながり方をして、大きな分子になっています。これを活用するのは一筋縄ではいきません。研究者としては化学式で表現をしたくなり、イメージとしては $A+B=C$ のような表現です。

しかし木材の場合は、元々が画一的にきちんと決まっていません。表現が複雑であり、難しくなります。これは、どのバイオマスでも大体同ような傾向であり、これを使いこなしていく技術やテクニックが大切になります。

何かしら化学式で表現できるということは、何か化学品ができる可能性があるとも言えます。

バイオマスから化学品製造の事業化に向けた動向については、糖やセルロースなどの出発物質を原料として、化学変換を経て化学品が製造されます。セルロースを例にすれば、化学品としてセルロースナノファイバーが作られ、現在、日本では非常に活発に研究開発が進められています。また、ヘミセルロースを使い、化合物のフルフラールが、リグニンからはバニリンができます。これらは実用化が図られているものもあります。フルフラールは中国やインドで製造され、バニリンはノルウェーのボレガード社がリグニンから製造している。バニリンは、“バニラエッセンス”の香りがする化学物質であり、香料の原料になります。現在、バニリンは石油化学製品として主に製造されており、木材から製造されることは少ない状況ですが、バイオマス由来で製造されているものもあります。



化学品名	化学式	製造企業	事業化動向
糖	乳糖、スクラール、コハク糖、イソマルト糖、約糖エタールなど多数	東洋、カネサ、ブラザー、東洋、アフラの各社など多数	糖はバイオマス由来の原料から、主に糖質系バイオマス由来の原料から、糖質系バイオマス由来の原料から製造されている。
糖	糖類 + 糖類由来の糖類	エネム(イスイス)	糖類系バイオマス由来の原料から、糖類系バイオマス由来の原料から製造されている。
フルフラール	フルフラール	中国、インド、韓国など	フルフラールは中国やインドで製造されている。
セルロース	セルロース	日本、中国、インド、韓国など	セルロースはバイオマス由来の原料から、セルロース由来の原料から製造されている。
ヘミセルロース	フルフラール	中国、インド、韓国など	ヘミセルロースはフルフラールから製造されている。
リグニン	バニリン	ボレガード(ノルウェー)	リグニンから、バニリンが製造されている。

今後、バイオマス由来の化学品の市場規模は、どんどんと拡大し、2020年頃には60兆円規模に拡大すると、世界規模の予想がされています。これを実現するには非可食性のバイオマスを、いかに使いこなすかということが重要になります。

世界において様々な支援が行われています。EUでは“Horizon2020”にて1千億円超、米国ではDOE(エネルギー省)が主導して、様々な支援が行われています。日本では、非可食性の植物由来のバイオマスから化学製品を作るため、NEDOが70億円規模で様々な研究開発を行っています。地域のリグニン資源を用いたバイオマス利用システムの技術革新、略称「SIPリグニン」は、後に講演をされる山田さんが研究代表のプログラムです。これも16億円規模で取り組まれており、文科省系のJSTによる「先端的低炭素化技術開発(ALCA)」も15億円ほど支援をしています。

欧州や米国における様々な支援の中で、それぞれが何をターゲットに取り組むのかを定めて、個別のプロジェクトが活動し、それに対して支援が行われている状況です。

技術的な内容に移ると、バイオマスを使う時に、大きくは「生物学的な変換」、「熱化学的な変換」の二つがあります。

生物学的変換は、発酵や酵素を使うものがあります。熱化学は熱をかけるとか、酸や薬品を使うという技術があります。酸加水分解はバイオマス処理の有名な方法ですが、様々なプロジェクトが立ち上がっては消えるという状況でした。こうした中で、何か新しい技術はないかと考えていた時に、イオン液体の利用に思い至りました。

「なぜ、イオン液体なのか」との質問を良く受けます。これの答えは「未知の分野に向かって『やってみて』」というところです。古い技術に今の新しいテクノロジーを加えて、更なるブラッシュアップを図り、実用化に結び付けるというアプローチもあります。しかし、大学という組織でもありますので、海のモノとも山のモノともわからないモノをやってみるといふ、チャレンジをしてみたのです。

イオン液体も様々な研究開発が進められており、ある程度は認知されています。しかし、まだまだあまり知られていない部分もあります。

イオン液体は室温近くに融点をもつ液体です。簡単に言えば“塩(えん)”ということになります。

一番有名な塩は、 NaCl の食塩です。これは常温では固体で融点が 800°C くらいです。イオン液体は、“塩”ですが、融点が 100°C 以下や 150°C 以下で液体になる塩のことをイオン液体と呼びます。

構成はイオンのみで、 NaCl が液体になった場合は、 Na がプラス、 Cl がマイナスという、プラスとマイナスのイオンの組合せになります。

代表的な“プラス”イオンとして、イミタゾリウムやピリジニウムが全体としてプラスとなります。マイナスのイオンとしては Cl マイナスや Br マイナス、 I マイナスが一例ですが、プラスとマイナスの組合せにより、物質が構成されます。

このような組み合わせにより、多彩な分子の設計が可能となり、物性をコントロールできます。一例としてイミダゾリウムと塩素のマイナスイオンを組み合わせると、1エチル3メチルイミダゾリウムクロリドができ、融点が約 88°C のイオン液体ができます。

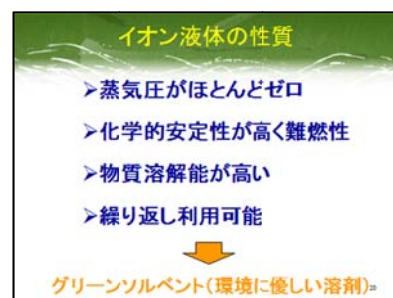
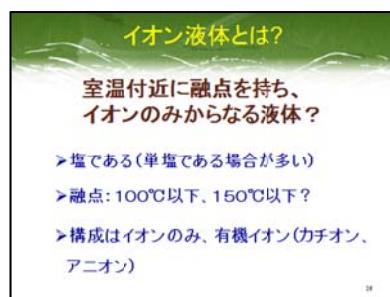
バイオマス利用においてイオン液体が注目されたのは、セルロースを溶解するという性質からです。セルロースの溶剤には様々ありますが、新たな溶剤として、にわかに注目されるようになりました。液体の有機溶媒は、すぐに揮発します。消毒などに用いるエタノールは、すぐに蒸発して消えてしまいます。イオン液体は塩ですので、蒸気圧がゼロであり、すぐには消えません。化学的にも安定しており、難燃性を有し、モノを溶解する能力が高いという性質があります。また繰り返しの利用が可能であり、有機溶剤に比べ、グリーンな溶剤として使用できるということで、様々な利用が進んでいます。

私の研究の目的の一つは、イオン液体中において木材を反応させると、何がどうなるかを解明して、さらに何とか成分を利用したいというものです。また、最終的には、有用な化学物質に木材を変換したいというのが研究を始めた動機の一つです。

フラスコの中の透明なイオン液体に木材を投入し、攪拌してしばらくしますと、真っ黒になります。間違いなく何かができていることがわかります。これに対して様々な分析を行います。

針葉樹のベイ杉と広葉樹のブナの試料 100g の反応推移の分析結果をお示ししますと、全体の木材量はイオン液体に溶けることで、徐々に減少します。成分別では、セルロースやヘミセルロースはほとんど溶けますが、リグニンの溶け方は緩やかです。反応を進めて行くと、残るのはリグニンとなります。言い換えれば、リグニンは単一での回収が可能と言えます。ブナは少し異なり、リグニンも一緒に溶けていき、ほとんど全て溶けます。

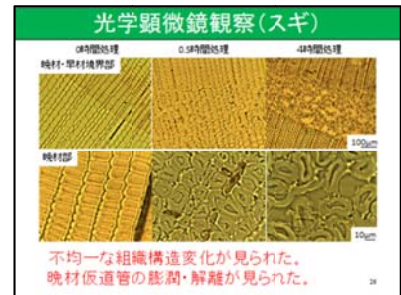
バイオマスには、様々な種類があり、樹木といえども、針葉樹と広葉樹で反応が異なるということがお分かりいただけるかと思えます。



木材の中には、高分子の物が含まれています。溶けたものがどのような分子量なのかを分析した結果を見ますと、反応時間が長いほど、分子量の低いものが多くなります。最初、木材に含まれる分子量の大きなものが、溶けた後に分子の連鎖が切れて、何かしら小さな成分になっていることがわかります。

これは、ブナもスギも同じ傾向を示しています。何が溶けているのかをしっかりと分析しますと、グルコースやマンノースという糖類や、レボグルコサン、レボマンノサン、5ヒドロキシメチルフフラートルという低分子量のものが取れることがわかります。

化学的にはこれで良いのですが、木材的にはどのような反応が生じているかを、年輪の際の部分^{ねんりんかい}を顕微鏡観察してみました。年輪界という、年輪の端部では、細胞の形が崩れながら、どんどんと反応が進んでいきます。これから分かるのは、木材の中では、極めて不均一に化学的な反応が進むということです。化学的な反応の多くは、溶ければ均一な反応に移行することが多いのですが、木材では、こちらでは反応が進むが、こちらはまだというように、不均一に反応が進むことがわかります。



写真では、細胞と細胞の境目の部分のセルロースやヘミセルロースが減少していますが、リグニンは残っている様子が示されています。

セルロースの化学変換の様子と、グルコースやセロビオースなどの各物質の収率を見ますと、どれも、ある時に出来て、ある時に無くなります。低分子化の動きを模式図すると、セルロースから、大きく2つの反応の経路を経て、最終的に5ヒドロキシメチルフフラートルになることが分かりました。

このことから、使い手の我々が、「何の物質を欲しているのか」により反応を制御し、様々な物質を取り出すことができます。また、健康食品にも使われることが多いグルコースから、様々な二糖類を取り出すことができます。

この反応経路からは、いかなる経路でも最終的には5ヒドロキシメチルフフラートル（5 HMF）になります。これを還元すれば、ジメチルフランという、燃料にもなる物質になります。また、酸化させてカルボン酸の一種に変換しますと、合成樹脂の原料になります。

これを積極的に製造することを目指して20～30種類のイオン液体を試して、これが良いという結論に至り、木材やセルロースを原料に反応条件を変化させますと5 HMFが、かなりできます。この反応において、木材からセルロースを取り出し、セルロースをグルコースに変換し、グルコースを5 HMFに変える反応を、一つの反応系の中で実現できる、「ワン・ポットでできますよ」というのが、アドバンテージのある部分と考えています。

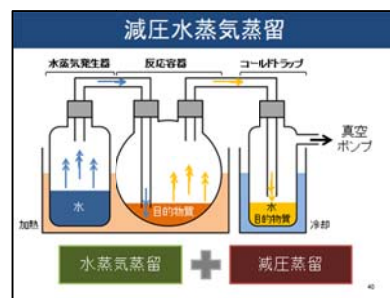


これはNEDOのエネルギー環境新技術先導プログラムに採択され、京都府大と長瀬産業㈱や日本乳化剤㈱の3者で5 HMFを作る研究を進めています。

また、減圧水蒸気蒸留という仕組みを使い、イオン液体に水蒸気を当て、さらに反応系を減圧することにより、効率を高めて水蒸気と共に5 HMFを回収する技術の開発をしています。これは、イオン液体を用いたバイオマス技術として、極めて特徴的な方法と考えています。

有機溶媒ですと減圧するとなくなってしまう。しかし、イオン液体はなくならないので、目的の物質ができたところから、どんどん回収するシステムと組み合わせると、高い収率でフラン化合物を回収

できるということが、実験データでも得られています。現在このシステムの実用化開発をしています。



リグニンの研究も進めており、SIPリグニンという研究グループの中で取り組んでいます。ここではリグニンからバニリンを作ることを目指しています。現在、バニリンのほとんどは石油化学の製品です。それをバイオマスから製造することを目指しています。

様々なイオン液体を用いて試行錯誤し、現在は、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド30水和物という、高い塩基性をもつ、常温で液体の化合物を使い、バニリンがかなり採れることが分かってきており、注目しています。このイオン液体に水酸化ナトリウムを加えると、バニリンの高い収率が見込めます。よく知られた方法であるニトロベンゼン酸化に匹敵する分解効率でバニリン類を作れることを実験で示すことができました。

イオン液体は、セルロースやヘミセルロース、リグニンをすべて溶かして液化します。液化後に、多糖類もリグニンも、低分子化され、多糖は5 HMFに、リグニンの場合はバニリンに変換できます。従来の技術と比較しますと、触媒を使わず、比較的低温で、作業の安全性や装置の簡便性も合わせ持ちながら、液化と低分子化できる技術になります。

従来法との比較	
イオン液体法	従来法 (酸加水分解、熱分解)
<ul style="list-style-type: none"> ・比較的低温で反応が進行(200℃程度以下) ・無触媒 ・反応溶媒が揮発しない(作業の安全性が高い) ・反応装置が簡便 ・蒸留により生成物の回収が容易 	<ul style="list-style-type: none"> ・処理に高温高压が必要(200℃程度以上) ・触媒が必要 ・溶媒が揮発する(作業に注意を要する) ・反応装置が複雑 ・生成物の回収が難しい

◎質疑

Q. 多くのイオン液体を検討したとのことだが、リグニンではどのようなイオン液体が、セルロースでは、この液体というような傾向はあったのでしょうか？

A. あります。イオン液体自体にも酸性やアルカリ性があるが、リグニンでは、アルカリ性の方が反応性は高い。セルロース、ヘミセルロースでは、酸性の方が比較的反応性が高い。化学構造式的にはイミダゾリウムやピリジニウムの方が、反応性は高いことが分かってきている。

Q. イオン液体の価格は高価だと思うが、何度も使いまわしをする必要があると思う。生成物を取り除く方法は、非常に良い方法と思うが、特にイオン液体は、何度使っても効果は低下しないのでしょうか？

A. よく受ける質問です。リサイクル性は、現在NEDOの技術開発の中で研究も行き、ほぼ収率の低下も見られず、使うことができるということです。ただし、1万回の検証をした訳ではなく、できる範囲の中での検証では劣化は見られませんでした。しかし、工業化を図る場合は、リサイクルについて、より一層しっかりとやらないと、コストや製品純度に影響しますので、別の側面も踏まえた研究開発が必要と思っています。