

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2024年5月24日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 秋田大学

職名 講師

氏名 中村彩乃



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4版3枚以内):研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類:助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合:支払一覧表と支払部門担当者確認署名

(1) テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

深共晶溶媒を用いたバイオマスの溶媒抽出と反応メカニズムの検討

(2) 本研究の期間

(西暦) 2023年4月～2024年3月

(3) 本研究の目的

再生可能資源の一つとして期待されているバイオマスは、水分などの酸素含有量が多いことから発熱量が低く、燃料としての利用が難しいという課題がある。そのため、バイオマスの改質方法が検討されており、その一つに熱分解による溶媒抽出法がある。これは、不活性雰囲気中での熱分解では、分解過程で生成したラジカルが再結合するため、酸素を十分に除去する前に高分子化してしまうのに対し、無極性溶媒中で処理することでラジカルの再結合を抑制し、脱水、脱酸素、脱灰を行いながら低分子化し、炭素分を多く含む固体生成物の抽出が可能である。しかし、通常の溶媒抽出法では高温・高圧条件で行う事、得られる固体抽出物の炭素含有率は 70-80 wt%に留まることが課題であった。そこで、深共晶溶媒(Deep eutectic solvent: DES)に着目した。これは、水素結合アクセプター(HBA)と水素結合ドナー(HBD)を特定のモル比で混合したもので、より強い水素結合が形成されるため共晶融点降下により室温で液体となる化合物である。また、DES は低毒性、生分解性、低コストという特長があり、バイオマス中の酸素含有官能基に働きかけ、結合を切断することが報告されている。そこで、バイオマスの溶媒抽出に DES を加えることで、低温・低圧での温和な条件で改質処理を行い、炭素含有量 80-90 wt%の高収率固体燃料抽出物の生成を目指す。本研究では、HBA として塩化コリン、HBD として $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で調製した DES を用いてバイオマス(杉の木質チップ)の溶媒抽出を行い、生成物の収率や組成、構造に及ぼす影響を評価した。また、バイオマスの主要成分であるリグニン、セルロースの溶媒抽出を行い、バイオマスの分解反応メカニズムを検討する。

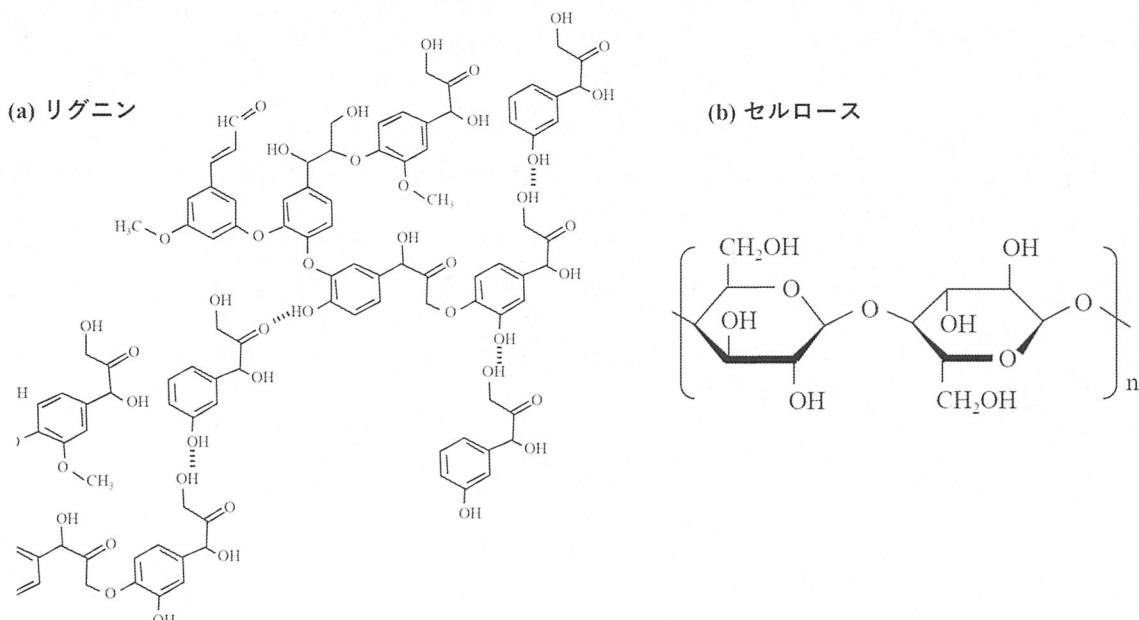


図1 リグニンとセルロースの化学構造

(4) 本研究の概要

本研究では、1-メチルナフタレンを溶媒として 300–350°C、0.2 MPa のオートクレーブ内で杉を主成分とする木質チップ、リグニン、セルロースの溶媒抽出を行い、得られた生成物の収率、組成、構造を調査した。また、塩化コリンと $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を混合して調製した深共晶溶媒(DES)を添加し、生成物に与える影響や反応メカニズムを検討した。

バイオマスとして木質チップを用い溶媒抽出した所、Soluble 収率および炭素含有率は、反応温度や DES 添加量の増加に伴い向上した。バイオマスの主成分であるセルロースとリグニンについて DES を用いて溶媒抽出を行うと、セルロース由来の Soluble 収率は増加した一方、リグニンでは減少した。しかし、どの試料においても DES を添加することで Soluble 中の炭素含有率が増加し、酸素含有率が減少した。生成した Soluble の構造分析を行った所、バイオマス試料と比較して脂肪族 C-H、C=O、C-O 結合に帰属されるピークが減少し、芳香族 C-H 結合に帰属されるピークが見られた。DES を添加すると上記の変化がより顕著に見られ、更にカルボン酸由来の C=O 結合が著しく減少することが分かった。また、Soluble の熱重量分析より、DES を添加することで熱分解温度が低下したことから低分子化が進んでいることが確認された。Soluble の CHN 分析より計算した H/C と O/C の関係から、溶媒抽出によって主に脱水、脱炭酸によってバイオマス中の酸素が除去されていることが示唆された。これらの結果から、バイオマスの溶媒抽出時に DES を添加することでバイオマス中の含酸素官能基中の酸素が脱水や脱炭酸によって除去され、低分子化しながら芳香族化することで炭素含有量の高い Soluble が得られると考えられる。なお、本研究で生成した Soluble は炭素含有量が約 90 wt%、発熱量約 40 MJ/kg であったことから、固体燃料としての利用が期待される。

(5) 本研究の内容及び成果

本研究では、表1の組成を持つバイオマスを用いての溶媒抽出を行った。図2に示すオートクレーブ内に無極性溶媒である1-メチルナフタレン100 mL、バイオマス試料5 g、DES 0-2 g加え、300-350°Cで90 min、攪拌しながら反応させた。生成物として溶媒に抽出された抽出物(Soluble)と抽出されなかつた残渣(Residue)、ガス生成物(H_2 、 CO_2 、CO)が得られた。

木質チップの溶媒抽出では、反応温度やDES添加量の増加に伴いSolubleやResidue収率が増加する傾向が見られた。得られたSolubleとResidueを6M塩酸に加えた所、Residueを添加した溶液は黄色に呈色した。この結果より、Residue中にDESが含まれていることが分かり、Residue収率の増加は主にDESの混入が要因である。一方、Solubleを加えた塩酸は無色透明であったことからDESは殆ど含まれていないと考えられる。木質チップから得られたSolubleの収率・炭素含有率は、350°CでDES無添加の場合、33 wt%・81 wt%であったのに対し、DES 1 gでは36 wt%・87 wt%、DES 2 gでは44 wt%・89 wt%とDESを加えることで収率だけでなく炭素含有率を90 wt%近くまで向上させることに成功した。

溶媒抽出(350°C)で得られたリグニン由来のSoluble収率や炭素含有率は、DES無添加の場合では54 wt%・79 wt%となつたが、DES 1 gを添加した条件では45 wt%・91 wt%となつた。Soluble収率は減少したが、炭素含有率は90 wt%を超える結果となつた。セルロースの溶媒抽出(350°C)で生成したSoluble収率や炭素含有率はDES無添加とDES 1 gの条件においてそれぞれ24 wt%・83 wt%、39 wt%・91 wt%となつた。

木質バイオマス(WC)、リグニン(LI)、セルロースより生成されたSoluble収率に対する炭素および酸素含有率の結果を図3に示す。図3より全てのバイオマス試料において溶媒抽出後の炭素含有量は著しく増加し、逆に酸素含有量は大幅に減少することが分かつた。木質チップやセルロース由来のSoluble収率が増加すると、Soluble中の炭素含有率が増加し、酸素含有率が減少する傾向が見られた。リグニンの場合、生成したSoluble収率は減少するが、炭素含有率が増加し、酸素含有率が減少していることから炭素含有量の高い生成物が得られた。

表1 バイオマスの元素分析値(wt%, dry ash free)

試料	C	H	N	O (diff.)
木質チップ(WC)	49.1	6.6	0.2	44.1
リグニン(LI)	65.7	5.9	0.08	28.3
セルロース(CE)	42.3	6.3	0.05	51.4

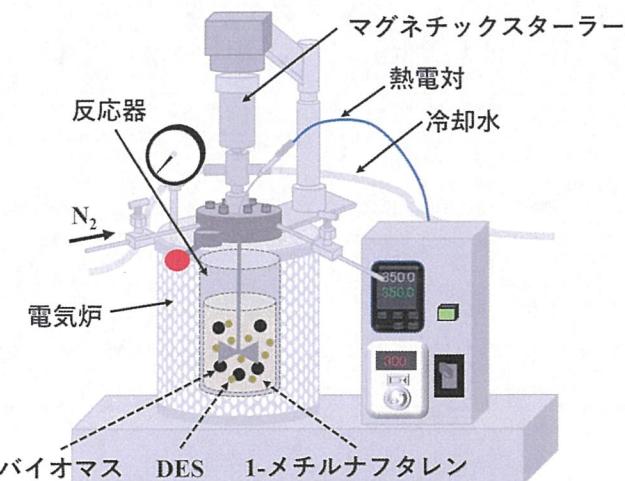


図2 溶媒抽出用オートクレーブ概略図

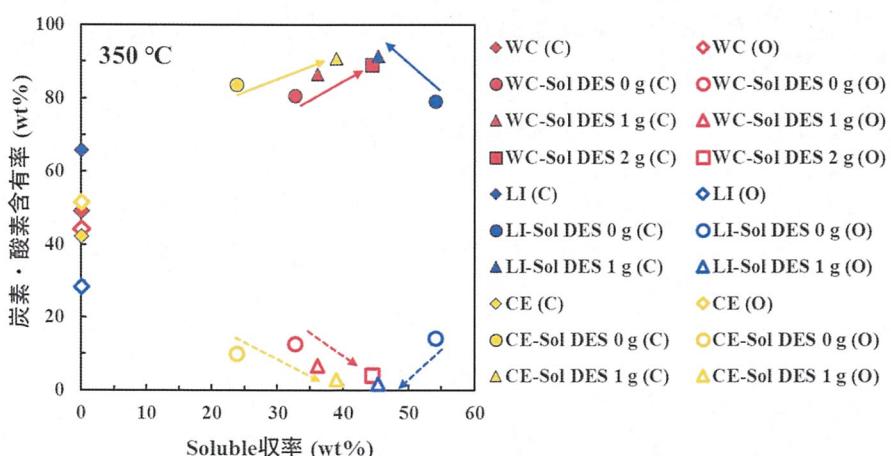


図3 Soluble収率に対する炭素・酸素含有率

(6) 本研究の考察

各バイオマス試料と溶媒抽出によって得られた Soluble の構造分析をフーリエ変換赤外分光(FT-IR)法、分子量の変化を窒素雰囲気下の熱重量分析(TG)、Soluble の組成を CHN 元素分析によって調査した。

図 4 に各試料の FT-IR スペクトルを示す。図 4(a)より木質チップでは $2930\text{--}2859\text{ cm}^{-1}$ に脂肪族由来の C-H 伸縮振動、 $1800\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ に C=O 伸縮振動、 $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ に C-O 伸縮振動に帰属するピークが見られた。木質チップ由来の Soluble では、上記のピークに加えて $3080\text{--}3020\text{ cm}^{-1}$ と $830\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ に芳香族 C-H 振動に帰属するピークが見られた。また、DES を添加して得られた Soluble では、脂肪族 C-H 結合や C-O 結合に帰属されるピークが小さくなつた。

図 4(b)に示すリグニンの FT-IR スペクトルから、木質チップと比較して C=O 伸縮振動や C-O 伸縮振動に帰属する強いピークが確認された。リグニン由来の Soluble では木質チップ同様、C=O や C-O に帰属されるピークが減少し、芳香族 C-H 由来のピークが増加した。DES を添加した場合では、上記の傾向が更に顕著に現れ、カルボン酸由来の C=O 伸縮振動に帰属される 1700 cm^{-1} 付近のピークが極めて小さくなつた。

図 4(c)に示すセルロースの FT-IR スペクトルから、C-O 伸縮振動に帰属する強いピークが見られたが、これは溶媒抽出することにより著しく減少した。一方、 1700 cm^{-1} 付近の C=O 伸縮に帰属されるピークは、DES 無添加の条件で溶媒抽出した場合には増加する傾向を示したが、DES を加えるとピークが減少することが分かつた。FT-IR スペクトルの結果より、全ての Soluble の生成において脱酸素反応が起こつており、DES を加えることで脱酸素反応の更なる促進と、芳香族化が進行していると考えられる。

TG 分析結果より、木質チップやセルロースから得られた Soluble の熱分解温度は、元のバイオマス試料よりも低下し、DES を加えることで更に低下した。一方、リグニンの熱分解温度は木質チップやリグニンよりも高い値を示したが、リグニン由来の Soluble は低温で熱分解し、DES 添加時の Soluble の熱分解温度は、木質チップやセルロース由来の Soluble よりも減少した。この結果から、生成された Soluble は DES を加えることで低分子化が促進されていると考えられる。

図 5 に元素分析値より計算した各試料の H/C と O/C の関係を示す。木質チップやセルロースの H/C や O/C は非常に高い値を示したが、得られた Soluble の水素や酸素含有量は極めて低いことが分かつた。また、バイオマスの種類に関わらず生成した Soluble の H/C は $0.7\text{--}1$ 、O/C は 0.2 未満まで低下した。中でも DES を添加して得られた Soluble は、H/C や O/C が最も低い値を示した。

上述した結果から、バイオマスの溶媒抽出では、主に脱水または脱炭酸反応によってバイオマス中の酸素が除去されていると考えられる。これは図 4 の FT-IR スペクトルからも分かるように Soluble はバイオマスと比較して脂肪族 C-H、C=O、C-O 結合に帰属されるピークが減少したため、含酸素官能基中の酸素が除

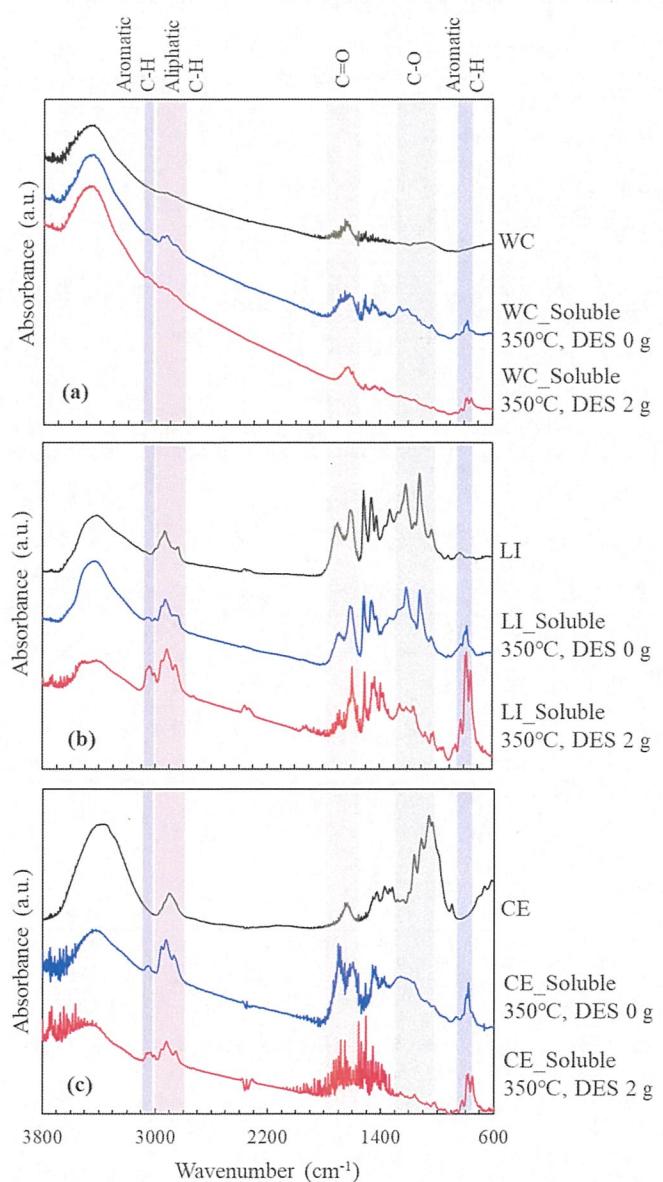


図4 バイオマス試料及びSolubleのFT-IRスペクトル
(a)木質チップ(WC), (b)リグニン(LI), (c)セルロース(CE)

去された。また、DES を添加した場合、上述したピークの減少が顕著になり、更に芳香族 C-H のピークが著しく高くなり、熱分解温度が低下した。従って、バイオマス中のセルロースやリグニンは、DES の添加により脱水、脱炭酸反応が促進され、低分子化しながら芳香族化することが分かった。また、DESを添加して得られた Soluble の炭素含有量は約 90 wt%と高く、高発熱量を計算すると 39-40 MJ/kg であることから固体燃料としての利用も期待される。

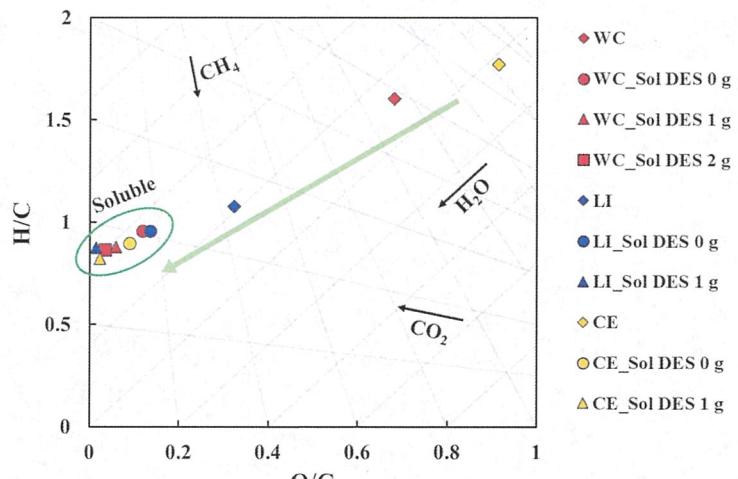


図5 バイオマス試料とSolubleのH/CとO/Cの関係

(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

・秋田大学大学院理工学研究科、教授、村上賢治

(8)本研究の成果の公表先

学会発表 2 件

1) Ayano Nakamura, Ryo Suzuki, Pedro Domingos Dause, Kenji Murakami, Examination of the role of deep eutectic solvent for degradative solvent extraction of biomass, 20th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE 2023) 2023.9.4-9, Manila in Philippine

2) 鈴木亮, 中村彩乃, 村上賢治, 深共晶溶媒を用いたバイオマス構成成分の溶媒抽出, エネルギー学会第 60 回石炭科学会議 2023 年 10 月 31-11 月 1 日, 京都

発表論文

なし (投稿準備中)

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。