

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月10日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22310055

研究課題名（和文）イオン液体-イオン交換樹脂併用によるセルロース誘導
HMF 変換プロセス開発

研究課題名（英文）Development of cellulose-derived HMF production catalyzed
by ion exchange resin in ionic liquid

研究代表者

渡邊 賢 (Masaru Watanabe)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40312607

研究成果の概要（和文）：

イオン液体-イオン交換樹脂併用系において連続的にセルロースからヒドロキシメチルフルフラールを合成するプロセスを開発すべく、(1) セルロースのフィード、(2) セルロースの加水分解、(3) グルコースの異性化、(4) フルクトースの脱水、(5) HMF の分離精製、そして(6) 連続プロセス提案、それぞれを検討した。3カ年の研究を経て、1および2のプロセスでは水の役割が大きいこと、3から4では直接合成を可能とする固体触媒の開発が不可欠であること、そしてHMFの単離には有機溶媒による液液抽出と減圧蒸留を組み合わせるプロセスが適切と考える。

研究成果の概要（英文）：

To develop cellulose-derived HMF production process, which includes multi-step reaction (cellulose hydrolysis, glucose isomerization and fructose dehydration), heterogeneous catalysts such as ion exchange resin and ionic liquid were employed as catalysts and solvent, respectively. It was found that sequential water addition was effective for selective glucose production *via* cellulose hydrolysis. It was revealed that alkali catalyst, which is normally effective for glucose isomerization in aqueous solution, became inactive in ionic liquid. Probably, this can be explained by strong interactions between alkali (or alkaline-earth) metal ion in heterogeneous catalysts and Cl⁻ in ionic liquid (such as [Bmim][Cl]) such that active sites on the materials are poisoned. In addition, glucose isomerization into fructose is equilibrium reaction and fructose yield is limited at lower temperature because of the equilibrium constraint. To overcome these issues, direct production of HMF from glucose is effective and Lewis acid catalyst must be attempted. To accomplish energetically-favorable products separation and recycle of solvent, combination of liquid-liquid extraction with distillation would be appropriate and effective.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	7,700,000	2,310,000	10,010,000
2011年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2012年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：グリーンケミストリー、イオン液体、セルロース、HMF、イオン交換樹脂

1. 研究開始当初の背景

糖を化学原料にするためには、糖の構造変換および官能基脱離を選択的に進行させる必要がある。イオン液体を用いセルロースまたは糖から HMF に変換するプロセスは多く報告されているが、毒性が高く分離回収が難しい塩化クロムが触媒として用いている。またセルロースから一段で合成する手法の提案もされているが、収率が5割程度に留まるといった課題が残されている。

申請者らは、低コストかつ環境低負荷の連続プロセス構築を念頭に、セルロース溶解-加水分解、グルコースのフルクトースへの異性化、フルクトースからの HMF 合成、そして HMF の分離精製を直列的に実施するプロセスを想定し開発を進める予定である。

このプロセス開発について、申請者らはまず、フルクトースから HMF を合成する観点で数多くの固体酸触媒を試行した。その結果、イオン交換樹脂が高い活性を示すことを見出し、かつ室温付近でも反応が有意な速度で進行することを確認した。また申請者らは、バイオマス（特にセルロース）の高度利用のためのイオン液体溶液物性や分離精製プロセスにも取り組んでおり、セルロース溶解についての知見をすでに多く有している。残された検討課題として、セルロース加水分解およびグルコースを選択的にフルクトースに変換するための固体触媒選定と、生成物である HMF の分離精製プロセスの開発である。

残された課題の中でまず、セルロースからグルコースへの加水分解およびグルコースからフルクトースへの化学量論的な異性化反応にそれぞれ取り組む。加水分解および脱水反応が同様の固体酸触媒で進行するといった報告も見られるため、そうした知見でまず検討を行う。一方、異性化反応について、これまで水溶液中での検討が多くなされているが、塩基条件ほど進行し易い。また申請者らの研究でも明らかな通り、フルクトースからの HMF 合成はほぼ等量で得られる。従来のセルロース誘導 HMF 合成では槽型装置でのワンポット反応において、酸性触媒である塩化クロムなどが用いられてきた。その結果、HMF 収率は5割に留まっている。先の実験事実に基づけばグルコースからフルクトースへと異性化させることが出来ていれば、HMF 収率はさらに高くなり、誤解を恐れずに言えばフルクトースへの異性化効率により HMF 収率が決定されているとも言える。そこで当該申請において、イオン液体（まずは 1-butyl-3-methylimidazolium chloride: [bmin]Cl）を固定し塩基性イオン交換樹脂などを中心に不均一系塩基触媒の選定を行う。必要に応じてイオン液体のアニオンを塩化物からアセテートなどへ変更する。熱力学的

平衡を考慮し温度条件などを設定し、最終的にはグルコースからフルクトースへ8割以上異性化させることを目指す。

並行して、生成した HMF の分離精製を検討する。高圧流体環境を含めた異種溶媒を向流接触させるなどで抽出できるかを試みる。場合によっては HMF (1 mbar での沸点が 114-116 °C) を減圧蒸留などにより分離するプロセスも想定した検討を行う。目的として9割以上の HMF をイオン液体から分離精製するプロセスの開発を行う。

最終的に、基礎検討で明らかにした事項を全て考慮した連続プロセスを構築し、その有用性を確認する。

イオン液体によるセルロースの溶解や糖の化学変換について、現在各国の研究者が精力的に研究を実施している分野である。これまで申請者らが精力的に実施してきたフルクトースの HMF 変換についても数多くの実績があるが、中でも申請者らのデータは特に反応活性とともに選択率が高くイオン液体-イオン交換樹脂併用系が他の反応系よりも優れている可能性を示した。本併用系は申請者らの独創的な知見であり、さらに塩基性イオン交換樹脂などの適用事例は未だに例がない。さらに HMF 精製分離は本プロセス開発に必須であるものの知見が乏しい。こうした知見の蓄積によるプロセス提案はバイオマス高度利用を担う重要な技術になり得ると確認する。

2. 研究の目的

本研究ではセルロース加水分解、グルコースからフルクトースへの異性化、および HMF 分離精製の課題解決と連続プロセス提案を行う。まずセルロース加水分解およびグルコースからフルクトースへの異性化について、イオン液体-イオン交換樹脂併用系を中心に知見を蓄積する。触媒として使用するイオン交換樹脂の耐久性についても検討を行う。イオン液体との組み合わせも極めて重要であるため、アセテート系などのイオン液体にも対象を広げて検討を重ねる。同時に、HMF を精製・分離するための溶媒の選定や条件設定を行う。最終的にはこれまで検討していたプロセスを全て組み合わせる連続プロセス提案を行う。

3. 研究の方法

当該研究は3年間で行った。

本プロセス開発の検討課題は(1)セルロースのフィード、(2)セルロースの加水分解、(3)グルコースの異性化、(4)フルクトースの脱水、(5)HMFの分離精製、そして(6)連続プロセス提案である。初年度には

主にセルロース加水分解およびグルコースからの選択的フルクトース異性化それぞれの固体触媒選定について、イオン液体-イオン交換樹脂併用系で主に検討を行う。平成23年度は生成物であるHMFの分離精製プロセスの開発にも注力し、次年度以降にてそれぞれの課題の最終的な解決を試み、連続プロセスを構築し課題を抽出しながら新規プロセス提案を行う

より具体的には、各反応行程での有用な触媒選定や条件の最適化検討は回分装置で行った。典型的な実験操作について下記する。

イオン液体には純度98%、含水率0.8%以下の1-Butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim][Cl])を、試料には微結晶セルロースを用いた。また、固体酸触媒としてイオン交換樹脂の他、例えばゼオライトや炭素触媒を用いた。耐圧ガラス製反応器に所定量のセルロースおよび[Bmim][Cl]を仕込み、設定温度で所定時間加熱し溶解させた後、固体酸触媒および水を所定量加え、マイクロ波加熱装置にセットした。気相をN₂ガスで置換した後、設定温度で所定時間反応させ、急冷することで反応停止とした。このとき、段階的に水を添加する際は所定の時間に所定量の水を加えながら反応を行った。その後、水で生成物を回収し、減圧濾過により固液分離した。濾液中の成分はHPLCを用いて定量した。各生成物の収率は式(1)により、算出した。

$$\text{生成物収率}[\%] = \frac{\text{生成物中の炭素}[\text{mol}]}{\text{原料セルロース中のグルコース炭素}[\text{mol}]} \times 100 \quad (1)$$

4. 研究成果

(1) セルロース加水分解

表1に水を初めから全て加えた際と段階的に加えた際の各生成物の収率を示す。表1のRun1と4より、水を3段階で添加することで、一段階で添加した場合より約10%多い、75%のグルコース収率が得られた。また、Run2と3より、水を添加する時間により、グルコース収率に20%もの差が生じ、2minの時に水を添加した方が収率は高くなることが示唆されるものの、Run5と6より2minの際に加える水が多すぎても、最大収率は得られないことがわかる。これは、加水分解は水が存在している方が進行しやすいが、過剰の水が存在する条件下では、貧溶媒である水にセルロースが析出してしまふからであると考えられる。

図1に各固体酸触媒を用いた際の各生成物の収率を示す。Amberlyst-15やMordenite、CS03Hを用いた際に高いグルコース収率が得られたものの、ZSM-5やMCを用いた際は収率が非常に低くなった。Amberlyst-15はスルホ基を有するイオン交換樹脂であり、CS03HはMCを発煙硫酸で処理することによりスルホ

化したものであることから、スルホ基の強酸性がセルロースの加水分解に非常に重要な役割を果たすことがわかる。炭素触媒は安価で容易に合成でき、耐熱性を有し、反応条件により触媒特性を制御できることから、スルホ基を有する高活性炭素触媒の開発とそのセルロース加水分解反応への応用が期待される。

(2) グルコースの異性化反応

表1 段階的な水の添加による各生成物収率 (触媒: Amberlyst-15)

Run No.	含水率 [wt%]					各生成物収率 [%]		
	0 min	2 min	5 min	10min	20min	Glucose	Cellulobiose	5-HMF
1	25	25	25	25	25	64.5	3.7	11.3
2	5	5	25	25	25	31.4	0.0	11.9
3	5	25	25	25	25	58.4	1.7	9.3
4	5	25	25	35	35	75.0	6.1	5.6
5	5	30	30	35	35	70.1	3.4	7.0
6	5	35	35	40	40	68.9	6.2	4.9

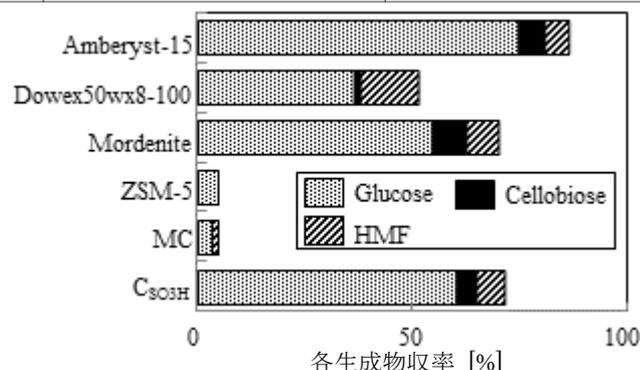


図1 各固体酸触媒による各生成物収率 (0 minの時5wt%、2minの時20wt%、10minの時10wt%の水を添加)

異性化について、まず有用な触媒を探索するため、検討事例が多い水中での反応について検討した。なお、触媒には均一系触媒(NaOH)の他、主にアルカリ土類の炭酸塩(CaCO₃、MgCO₃)や天然物(TalcやDolomite、Apatiteなど)を用いた。

Fig. 2にCaCO₃を触媒として用いた際の液体生成物の経時変化を示す。反応時間の経過にともないグルコース収率は減少し、フルクトースは一旦増加した後僅かに減少し、そしてその他生成物は増加し続けた。なお、いずれの触媒、いずれの温度でも同様の挙動を示した。Fig. 3に種々の触媒を用いた際の転化率と選択率の関係を示す。触媒を添加しない場合にはグルコース転化率2割程度においてフルクトース選択率が4割以下に急激に減少するのに対し、いずれの触媒下でもフルクトース選択率の向上が見られた。特に、MgCO₃、CaCO₃、そしてDolomiteでは6割以上の高いグルコース転化率でもフルクトース選択率4

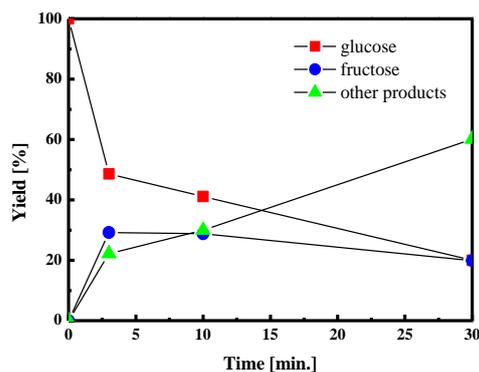


Fig. 2 Yield of the liquid products (2 wt% glucose in water 5 g, CaCO_3 0.1 g, $T=433$ K)

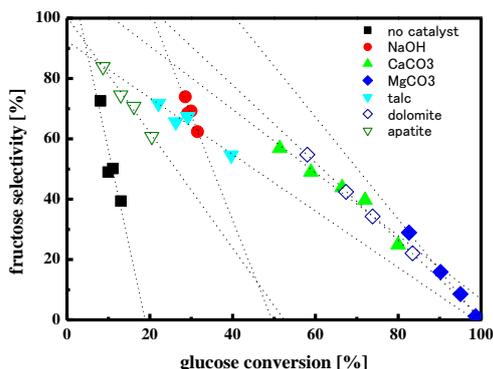


Fig. 3 Effect of catalyst on the isomerization of glucose (2 wt% glucose in water 5 g, CaCO_3 0.1 g, $T=433$ K, $t=3\sim 30$ min.)

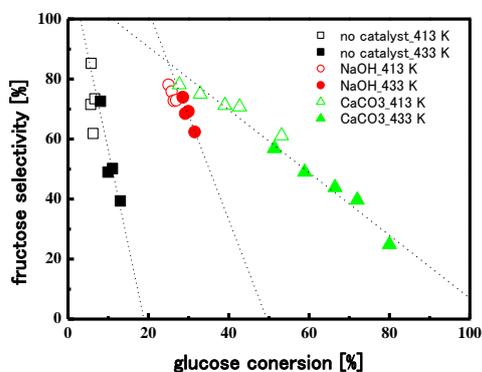


Fig. 4 Effect of temperature on the isomerization of glucose (2 wt% glucose in water 5 g, Catalyst 0.1 g, $t=3\sim 30$ min.)

割程度を維持した。Fig. 4 に、反応温度 413 K および 433 K において NaOH および CaCO_3 を添加した際のグルコース転化率とフルクトース選択率の関係を示す。比較のために同条件での無触媒の結果も示す。いずれの場合も反応温度が低下することで同転化率におけるフルクトース選択率は僅かに増加した。以上より CaCO_3 、 MgCO_3 、そして Dolomite などのアルカリ土類金属炭酸塩はフルクトースへの異性化に有効であり、適切な温度設定により高いグルコース転化率でも高選択率

(80%以上) が維持できる可能性が示された。続いて、この触媒に与えるイオン液体の影響を検討した。具体的には、アルカリ土類の炭酸塩とドロマイトについてイオン液体中で反応をさせた。また、水中での反応との比較をするため、35wt%水を加えた場合も検討した。結果を Fig. 4 に示す。

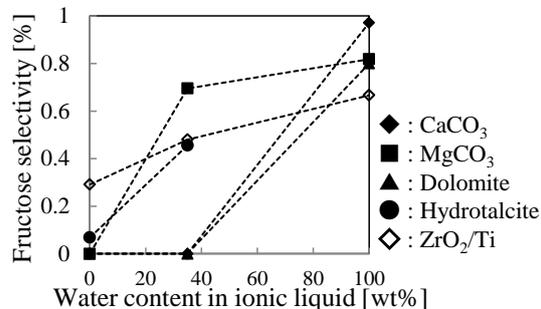


Figure 4 Influence of water content in IL on fructose selectivity (393 K, 20 min)

水を加えずに異性化反応を試みたところ、いずれの固体塩基触媒においてもほとんど反応が進行しなかった。続いて、この反応に与える水の影響を検討したところ、いくつかの触媒において高選択的にフルクトース生成が見られた。しかしながら、その収率は低く、平衡反応であるグルコースフルクトース異性化反応の収率を著しく高めることは困難であることが分かった。触媒活性の低下は、触媒中のアルカリ土類金属のイオンと、イオン液体中の塩化物イオンが強く相互作用したことにより招かれたと考える。これらの結果から、グルコースの異性化でフルクトースを生産し、その脱水により HMF を合成するのではなく、直接的にグルコースから HMF へと変換することが、平衡制約を受けることなく、高収率で HMF が合成できることが分かった。この反応はルイス酸を利用することで極めて選択的に進行することが知られており、チタニア系酸化物を中心として直接合成を行うことが有望と考える。

その他、セルロースのイオン液体溶液のフィードに対して粘度低下には水が有効であること、また HMF の単離について簡単な試算を試みたところ、有機溶媒による液液抽出と減圧蒸留を組み合わせるプロセスが適切と判断した。したがって、これらの知見を組み合わせることで、エネルギーおよび分離効率に有利な全体プロセスが構築できると考える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① Xinhua Qi, Masaru Watanabe, Taku M. Aida, Richard L. Smith Jr., Synergistic conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid-water mixtures, Bioresource Technology, 109 (2012) 224-228. (査読有り) 10.1016/j.biortech.2012.01.034
- ② Xinhua Qi, Masaru Watanabe, Taku M. Aida, Richard L. Smith Jr., Catalytic conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural in high yields via a two-step process, Cellulose, 18 (2011) 1327-1333. (査読有り) DOI 10.1007/s10570-011-9568-1
- ③ Xinhua Qi, Masaru Watanabe, Taku M. Aida, Richard L. Smith Jr., Fast Transformation of Glucose and Di/Polysaccharides into 5-Hydroxymethylfurfural by Microwave Heating in an Ionic Liquid/Catalyst System, Cellulose, 3, (2010) 1071-1077. (査読有り) DOI: 10.1002/cssc.201000124

[学会発表] (計4件)

- ① 松田 詩穂, 石田 華緒梨, Xinhua Qi, 渡邊 賢, 相田 卓, Smith Richard, 固体酸触媒を用いたイオン液体中でのセルロース加水分解による糖の選択的合成, 化学工学会第44回秋季大会 (2012.9) 仙台 (宮城).
- ② Kaori Ishida, Xinhua Qi, Masaru Watanabe, Taku M. Aida, Richard L. Smith Jr., High selective glucose production from cellulose hydrolysis catalyzed by solid acid in imidazolium-based ionic liquid, 3rd Asia-Oceania Conference on Green & Sustainable Chemistry (2011.12), Melbourne (Australia).
- ③ Masaru Watanabe, HMF formation from sugar (fructose and glucose) and their polymer in ionic liquids (ILs), 3rd Asia-Oceania Conference on Green & Sustainable Chemistry (2011.12), Melbourne (Australia).
- ④ 渡邊 賢, グリーン溶媒を用いた糖質からのHMF合成, 化学工学会東北支部主催 第16回 東北ジョイント夏期セミナー (2011.9), 大崎市 (宮城).

[図書] (計1件)

- ① Masaru Watanabe, Xinhua Qi, Taku M. Aida, Richard L. Smith Jr., Microwave

Apparatus for Kinetic Studies and in-situ Observations in Hydrothermal or High-Pressure Ionic Liquid System in "The Development and Application of Microwave Heating" InTech, pp.163-178 (2012).

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 賢 (Masaru Watanabe)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 40312607

(2) 研究分担者

スミスリチャード (Richard Lee Smith, Jr.)
東北大学・大学院環境科学研究科・教授
研究者番号: 60261583

相田 卓 (Taku M. Aida)
東北大学・大学院環境科学研究科・助教
研究者番号: 00466541

(3) 連携研究者

()

研究者番号: