

機関番号：17501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21710089

研究課題名(和文) 石油依存からの脱却：強酸イオン液体が主導するセルロースのエネルギー変換

研究課題名(英文) Conversion of Cellulose into Bio-fuels by Acidic Ionic Liquids

研究代表者

北岡 賢 (KITAOKA SATOSHI)

大分大学・工学部・研究員

研究者番号：50457602

研究成果の概要(和文)：本課題では酸性イオン液体を用いて、セルロースからバイオ燃料を得るグリーンな手法を開発した。最初に、 $[C_4mim][Cl]$ にセルロースを溶解し、 $[C_4C_4-SAim][CF_3SO_3]$ を酸触媒として用いた均一系反応によりグルコース生成反応を行った。この反応ではグルコースが得られたが、時間経過に伴い分解物が増加することが分かった。そこで、 $[C_1Him][Cl]$ にセルロースを溶解した状態で塩酸を触媒として混合し、1,2-ジクロロエタン(抽出溶媒)と二相系でセルロース分解を行った。 $[C_1Him][Cl]$ ：濃塩酸=3：1混合溶媒で反応を行うと、5-(クロロメチル)フルフラール(1)が生成した(33%)。1はエタノールと迅速に反応し、エネルギー化合物5-(エトキシメチル)フルフラールが得られた(93%)。また、使用したイオン液体は回収、再利用することで、3回繰り返し反応することに成功した。

研究成果の概要(英文)：When cellulose is heated in hydrochloric acid, 5-(chloromethyl)furfural which is easily converted to the biofuel is obtained. We report the conversion of cellulose into 5-(chloromethyl)furfural utilizing acidic ionic liquids. Microcrystalline cellulose was added to $[Hmim][Cl]-HCl(1:1)$ solution to give a homogeneous mixture, which was introduced into a flask containing 1,2-dichloroethane. The solvent was kept at 65 °C with continuous stirring and extracted for 42 h. 5-(chloromethyl)furfural(33%) was isolated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
総計	2,100,000	630,000	2,730,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：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

1. 研究開始当初の背景

(1) 世界規模での必要性 石油の底が見え、レジームチェンジ(新燃料開発、エネルギー源分散)が望まれている。その一つとしてバイオ燃料が注目される。現在はトウモロコシなど食料を発酵して製造されているが、食料をエネルギーとする手法は不適切である。木材、紙

ゴミなどの廃材中のセルロースから効率よくバイオ燃料を得る手法こそ必要とされる。

(2) 国内外での研究動向 セルロースからエタノールを得る手法としては硫酸や高压熱水を用いた加水分解により単糖に切断し、酵素発酵経た方法が一般的である。しかし、この方法は加水分解、酵素発酵ともに時間が

かかり、効率が悪い。また、最近では、酵素発酵を必要としない方法も報告されてきた。この手法は塩酸によりセルロースを燃料物質であるフラン化合物に直接変換できる。しかし、この化合物は塩酸からの分離効率が低く、抽出率を向上させる為に、塩化リチウムを塩酸中に溶解する必要がある。また、揮発性の塩酸を用いるので、安全性も低く、更なる工夫が必要である。

(3) **着想に至った経緯** 筆者は以前、強酸イオン液体を用いた二相系反応によりグリーンなポルフィリン合成を実現した。この場合、酸触媒であるイオン液体が反応媒体から相分離する事で、酸触媒性の向上と生成物と触媒の効率的分離を実現した。特に、強酸イオン液体は失活する事無く、10回再利用可能であった。この強酸イオン液体はセルロースを溶解する可能性があり、また、pKa-2と酸性度が非常に高く、不揮発性である。また、様々な有機溶媒と相分離する。従って、筆者はこの強酸イオン液体をセルロースのバイオ燃料変換に適応すれば、短時間に、酸触媒をロスせずに、何度もフラン化合物の変換に使用する事が出来ると考えた。図1に示す二相反応により一段階で効率よく、安全にバイオ燃料を得る手法を開発する。



図1 強酸イオン液体を用いた二相系反応によるセルロースのエネルギー物質変換

2. 研究の目的

(1) **最適な反応条件の確立** フラン化合物は濃塩酸中、30時間の高温条件で生成する。本研究で用いる強酸イオン液体はpKa-2と非常に酸性度が高く、更にイオン液体である為セルロースを溶解する可能性があり、反応温度を低く抑える事ができる。そこで、より効率よく、エネルギーを使わずにフラン化合物を生成する反応条件を確立する。

(2) **生成物の有機溶媒への抽出条件の確立** この媒体は塩濃度が非常に高く(イオン媒体)、従来法より優れた抽出が期待される。更なる抽出率向上にはフラン化合物のイオン液体への溶解性を減らす必要がある。具体的にはイオン液体構造から極限まで炭化水素を減らし、最適な抽出条件を示すイオン液体構造を明らかにする。

(3) **二相反応器の連続使用法の確立** 酸触媒に用いる強酸イオン液体は不揮発性で、再利用効率が非常に高い。何度反応に用いても触媒活性は保持される。そこで、反応終了後に新しいセルロースと有機溶媒を加え、連続使用法を検討、確立する。

3. 研究の方法

(1) 均一系反応によるセルロース分解反応

イオン液体のうちクロライドをアニオンとするイオン液体はセルロースを溶解しやすい。実際に、[C₄mim][Cl]は10wt%と高濃度でセルロースを溶解する。そこで、この[C₄mim][Cl]にセルロースを溶解した状態で強酸イオン液体を触媒として加えて、セルロースの分解実験を行った。

(2) 二相系反応によるセルロース分解反応

セルロースを加水分解して生じた生成物は酸により分解しやすい。そこで、二相系で反応を行うことで、反応と抽出を同時に行った。強酸イオン液体を反応媒体とし、生成したフラン化合物をジクロロエタンなどの有機溶媒で抽出した。

4. 研究成果

(1) 均一系反応によるセルロース分解反応

[bmin][Cl]2.00gを100℃まで加熱し、Avicel PH-101(微結晶セルロース、平均重合度220)0.15gを加え、2時間攪拌し均一溶液を得た。そこに、[C₄-SAC₄im][CF₃SO₃]0.05gを加え80℃で攪拌し、加水分解反応を行った。反応後、反応溶液にメタノール100mlを加えると、沈殿が生じたのでろ取した。メタノールに溶解した物質はセルロースの過分解物(B)およびイオン液体であると考えられる。ろ取した固体にRO水を加えたところ、また沈殿が生じたのでろ別し、ろ液を減圧留去することで水に溶解する成分Dを得た。これはグルコース、オリゴマーおよびHMFと考えられる。一方、ろ別した固体は水およびエタノールに不溶な成分(C)であり、セルロースであると考えられる。各成分の反応時間に伴う生成量の変化を図2に示した。反応時間が増加するにつれて、セルロース(C)

が減少していることから、加水分解が進行していると考えられる。しかし、グルコース(D)については、120分後で10wt%程度しか得られなかった。50分後からグルコース分解物(B)が増加していることから、酸触媒能が高すぎるためにグルコースが生成してもすぐに分解していると考えられる。

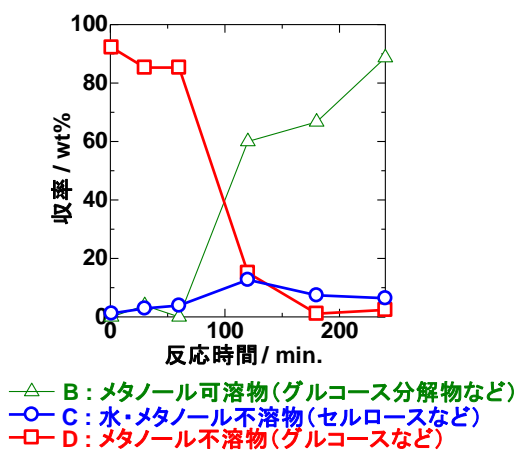


図2 均一反応におけるセルロース加水分解反応に伴う各種成分の時間変化

(2) 二相系反応によるセルロース分解反応

セルロース溶解性を示す $[C_1Him][Cl]$ にセルロースを溶解し、酸触媒を加えた媒体を反応溶媒とし、ジクロロエタンを抽出溶媒とした二相系反応により、フラン化合物を生成しようと考えた。最初に、酸の添加効果を調査した。酸触媒として濃塩酸と $[C_1C_4-SAim][OTf]$ の添加を試みた。 $[C_1Him][Cl]$ にセルロースを溶解し、酸を添加して1,2-ジクロロエタンを加え、65℃で42時間攪拌した(表1)。4 M $[C_1C_4-SAim][OTf]$ を用いると、分解物が生成してフラン化合物は得られなかった。2 M、3 M に濃度を下げると、微量ではあるが、5-(クロロメチル)フルフラールが得られた。また、3 M 塩酸を用いると、26%と比較的高い収率でフラン化合物を単離することができた。

表1 二相系反応によるセルロース分解に対する酸触媒の影響

acid	yield / %
3 M HCl	26
4 M $[C_1C_4-SAim][OTf]$	0
3 M $[C_1C_4-SAim][OTf]$	4.7
2 M $[C_1C_4-SAim][OTf]$	5

そこで、添加する濃塩酸の最適量を検討した。 $[C_1Him][Cl]$ にセルロースを溶解し、各種濃度の濃塩酸を添加して1,2-ジクロロエタンを加え、65℃で42時間攪拌した。いずれの体積比においてもフラン化合物は生成した。塩酸の混合体積比が0.25のとき、5-(クロロメチル)フルフラールは26%の収率で得られ、十分に反応することがわかった。塩酸の混合体積比が0.75のとき、収率が22%となり体積比0.25のときよりも若干低下した。これは、 $[C_1Him][Cl]$ にセルロースを溶解して濃塩酸を加えたとき、セルロースが析出したためと考えられる。

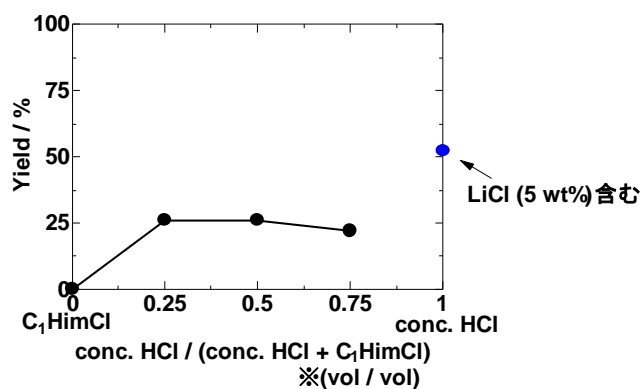
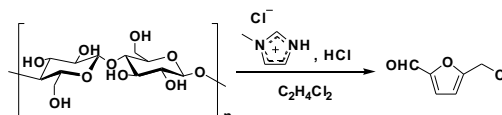
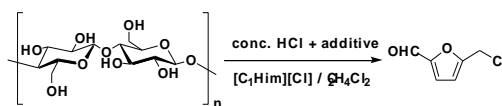


図3 $[C_1Him][Cl]$ と濃塩酸の混合体積比と

更なる収率の向上を目指し、添加剤の効果を調査した(表2)。添加剤としては塩化リチウムと塩化クロム(III)を選択した。塩化クロム(III)は、グルコースを開環してフルクトースを形成する反応を促進すると考えられる。また、塩化リチウムに関しては、塩化物イオンが、フラン環を求核的もしくは塩基的に攻撃することで反応を促進すると考えられる。塩

表2 二相系反応によるセルロース分解に対する添加剤の効果



additive	yield / %
none	26
1.6 M LiCl	31
22 mM $CrCl_3$	13

化クロム(III)を用いた場合、不純物が生成し、収率は塩化クロム(III)を添加しない反応よりも低下した。一方、塩化リチウムを添加した場合、添加しない反応よりも収率が増加した。塩化リチウムの塩化物イオンが反応を促進したことが要因と考えられる。また、塩化リチウムの添加により塩濃度が増加し、1, 2-ジクロロエタン相への 5-(クロロメチル)フルフラールの抽出能が上昇したことも要因と考えられる。

最後に、イオン液体のグリーン特性を調査するため、最適化した反応条件で[C₁Him][Cl]の再利用性を調査した(表 3)。セルロースを[C₁Him][Cl]に溶解し、混合体積比 0.25 の濃塩酸を添加し、抽出溶媒 1, 2-ジクロロエタンとの二相系で反応した。反応後、1, 2-ジクロロエタン相を抜き取り、5-(クロロメチル)フルフラールを得た。反応器に残ったイオン液体/塩酸混合溶媒相を回収し、ジクロロメタンで洗浄した。水相を活性炭処理した後、水を減圧留去して真空乾燥し、[C₁Him][Cl]を再生した。再生した[C₁Him][Cl]に混合体積比 0.25 の濃塩酸を添加し、再び次のセルロースの加水分解反応を行った(表 2)。収率が低下することなく、回収した[C₁Him][Cl]を用いて、3 回繰り返し反応が可能であることがわかった。

表 3 二相系反応によるセルロース分解の繰り返し反応



cycle	yield / %
1	26
2	26
3	23

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)

- S. Kitaoka, K. Nobuoka, N. Yoshiwa, T. Harran, Y. Ishikawa, "Preparation and Properties of Low Viscous Triazolotriazine Based Ionic Liquids Containing two Cyano Groups" *Chem. Lett.*, Vol. 39, No. 11, p. 1142-1143, (2010), 査読あり.
- 北岡 賢, 信岡 かつおる, 石川 雄一, 「スルホン酸型イオン液体のポルフィ

リン合成への展開とイオン液体のカチオン-アニオン相互作用制御」、有機合成化学協会誌、86 巻、8 号、p. 833-842, (2009), 査読あり.

- 石川 雄一、信岡 かつおる、北岡 賢、市瀬孝道、定金香里、吉田成一、伊波英克、長谷部建美、長谷部知秀、古川治彦、原豊喜、大田一郎、「ユズ果皮が持つ抗アレルギー能-大分地区の産学連携事業-」、*果樹試験研究推進協議会会報誌*, 12 巻, p. 9-14, (2009), 査読あり.

[学会発表] (計 60 件)

- 中野貴士、北岡賢、信岡かつおる、石川雄一、イオン液体を用いたセルロースのエネルギー物質変換、日本化学会第 92 春季年会、1PA-072、ポスター、慶応大学、2012 年 3 月.
- 吉岩直輝、北岡賢、信岡かつおる、石川雄一、アゾール型イオン液体の物性に与える置換基導入効果、日本化学会第 92 春季年会、2J3-32、口頭、慶応大学、2012 年 3 月.
- 中村あゆみ、信岡かつおる、北岡賢、石川雄一、イオン液体中における DNA-非水溶性ポルフィリン複合体の開発、日本化学会第 92 春季年会、1PA-061、ポスター、慶応大学、2012 年 3 月.
- 徳丸正樹、信岡かつおる、北岡賢、大賀恭、石川雄一、イオン液体中における溶媒和挙動に対する電荷非局在化アニオン効果の解明、日本化学会第 92 春季年会、1PA-062、ポスター、慶応大学、2012 年 3 月.
- S. Kitaoka, K. Nobuoka, T. Matsufuji, Y. Ishikawa, "Porphyrin Preparation in the Acidic Ionic Liquids", Poster, 8th Liquid Matter Conference Conference, P1. 18. (2011), 査読有り.
- K. Nobuoka, S. Kitaoka, Y. Ishikawa, "Proline based chiral ionic liquids for chiral synthesis, Poster, 8th Liquid Matter Conference Conference, P1. 28. (2011), 査読有り.
- 牧祐輔、信岡かつおる、北岡賢、石川雄一、電荷非局在化アニオンを有するイオン液体の溶媒-溶質相互作用の調査、第 41 回複素環化学討論会、1P-049、ポスター、熊本、2011 年 10 月.
- 幸洋輔、北岡賢、信岡かつおる、大賀恭、石川雄一、シアノ基置換クロメン誘導体の熱閉環反応に及ぼすイオン液体の溶媒効果、1P-120、ポスター、第 41 回複素環化学討論会、熊本、2011 年 10 月.
- 徳丸正樹、信岡かつおる、北岡賢、大賀恭、石川雄一、イオン液体中における溶媒和挙動に対する アニオン効果の解明、第

- 41 回復素環化学討論会、1P-121、ポスター、熊本、2011年10月。
- 10 吉岩直輝、**北岡賢**、信岡かおる、石川雄一、シアノ基導入がアゾール型イオン液体の物性に及ぼす効果、第48回化学関連支部合同九州大会、5_5.009、ポスター、北九州、2011年7月9日。
- 11 幸 洋輔、**北岡賢**、信岡かおる、石川雄一、クロメン誘導体の熱閉環反応に及ぼすイオン液体の溶媒効果 -クロメンへのシアノ基導入の影響-、第48回化学関連支部合同九州大会、5_5.016、ポスター、北九州、2011年7月9日。
- 12 徳丸正樹、信岡かおる、**北岡賢**、大賀恭、石川雄一、イオン液体中における溶媒和挙動へのアニオン効果の解明、第48回化学関連支部合同九州大会、5_5.023、ポスター、北九州、2011年7月9日。
- 13 永本康祥、**北岡賢**、信岡かおる、石川雄一、CO₂の有用物質変換を目的としたDBN型イオン液体の開発、第48回化学関連支部合同九州大会、5_5.025、ポスター、北九州、2011年7月9日。
- 14 牧祐輔、信岡かおる、**北岡賢**、石川雄一、電荷非局在化アニオンを有するイオン液体における相互作用の解明、第48回化学関連支部合同九州大会、5_5.08、ポスター、北九州、2011年7月9日。
- 15 松藤友哉、**北岡賢**、信岡かおる、石川雄一、酸性イオン液体中におけるポルフィリン生成反応、第48回化学関連支部合同九州大会、3_6.077、ポスター、北九州、2011年7月9日。
- 16 中村あゆみ、信岡かおる、**北岡賢**、石川雄一、イオン液体中におけるDNAと非水溶性ポルフィリンの相互作用の解明、第60回高分子学会年次大会、2Pb-144、ポスター、大阪、2011年5月25-27日。
- 17 松藤友哉、**北岡賢**、信岡かおる、石川雄一、酸性イオン液体を溶媒としたポルフィリン合成法の開発、第60回高分子学会年次大会、2Pa141、ポスター、大阪、2011年5月25-27日。
- 18 吉岩直輝、**北岡賢**、信岡かおる、石川雄一、シアノ基導入がアゾール型イオン液体の粘性に及ぼす影響、日本化学会第91春季年会、2B3-36、口頭、神奈川大、2011年3月。
- 19 牧祐輔、信岡かおる、**北岡賢**、石川雄一、電荷非局在化アニオンを有するイオン液体の溶媒-溶質相互作用の解明、日本化学会第91春季年会、2B3-37、口頭、神奈川大、2011年3月。
- 20 幸洋輔、**北岡賢**、信岡かおる、大賀恭、石川雄一、シアノ基置換クロメン誘導体の熱閉環反応に及ぼすイオン液体の溶媒効果、日本化学会第91春季年会、3PC-056、ポスター、神奈川大、2011年3月。
- 21 徳丸正樹、信岡かおる、**北岡賢**、大賀恭、石川雄一、イオン液体-分子性溶媒混合系における会合特性と溶媒和挙動の解明、日本化学会第91春季年会、3PC-072、ポスター、神奈川大、2011年3月。
- 22 吉岩直樹、**北岡賢**、信岡かおる、石川雄一、アゾールアニオンへのシアノ基導入によるイオン液体の低粘性化、2010日本化学会西日本大会、1N-09、口頭、熊本大、11月6-7日。
- 23 中村あゆみ、信岡かおる、**北岡賢**、角憲祐、佐藤健太、石川雄一、イオン液体中におけるDNAとポルフィリン誘導体の相互作用の解明、2010日本化学会西日本大会、1N-10、口頭、熊本大、11月6-7日。
- 24 牧祐輔、信岡かおる、**北岡賢**、石川雄一、電荷非局在化アニオンを有するイオン液体の溶媒-溶質相互作用の調査、2010日本化学会西日本大会、2P-100、ポスター、熊本大、11月6-7日。
- 25 永本泰祥、**北岡賢**、信岡かおる、石川雄一、CO₂の有用物質変換を目的としたDBN型イオン液体の開発、2010日本化学会西日本大会、1P-73、ポスター、熊本大、11月6-7日。
- 26 伊達みゆき、**北岡賢**、信岡かおる、石川雄一、酸性イオン液体を用いたセルロースのエネルギー物質変換、2010日本化学会西日本大会、1P-63、ポスター、熊本大、11月6-7日。
- 27 有間友美、**北岡賢**、信岡かおる、石川雄一、電子求引性基導入によるイオン液体の低粘性化、2010日本化学会西日本大会、2P-104、ポスター、熊本大、11月6-7日。
- 28 鶴田一平、信岡かおる、**北岡賢**、川野祐樹、石川雄一、新規プロリン型イオン液体の開発及び不斉マイケル付加反応への応用、2010日本化学会西日本大会、2P-86、ポスター、熊本大、11月6-7日。
- 29 **Satoshi Kitaoka**, Kaoru Nobuoka, Tomomi Arima, Naoki Yoshiiwa, Yuichi Ishikawa, "Low-viscous Ionic Liquids Including Electron-Withdrawing Group", *Green Solvent for Synthesis*, Poster, Berchtesgarden (Germany), October 10-13, 2010, 査読あり。
- 30 Kaoru Nobuoka, **Satoshi Kitaoka**, Ayumi Nakamura, Kensuke Sumi, Yuichi Ishikawa, "Ionic Liquids for Chiral Application of DNA", *Green Solvent for Synthesis*, Poster, Berchtesgarden (Germany), October 10-13, 2010, 査読あり。
- 31 角憲祐、信岡かおる、**北岡賢**、石川雄一、

- イオン液体における DNA-カチオン性ポルフィリン複合体の挙動、日本化学会第 90 春季年会、3G2-28、口頭、近大、2010 年 3 月.
- 32 中村あゆみ、信岡かおる、**北岡賢**、石川雄一、イオン液体中における DNA とポルフィリン誘導体の相互作用、日本化学会第 90 春季年会、3G2-29、口頭、近大、2010 年 3 月.
- 33 鶴田一平、信岡かおる、**北岡賢**、川野祐樹、石川雄一、エナンチオ選択的合成を目指したプロリン型キラルイオン液体の開発、日本化学会第 90 春季年会、3G2-30、口頭、近大、2010 年 3 月.
- 34 吉岩直輝、**北岡賢**、信岡かおる、石川雄一、トリアゾールアニオンへのシアノ基導入によるイオン液体の低粘性化、日本化学会第 90 春季年会、3G2-45、口頭、近大、2010 年 3 月.
- 35 有間友美、藤田尊主、**北岡賢**、信岡かおる、村田和彦、水田圭一郎、笠原泰祐、石川雄一、電子求引性基導入によるイオン液体の低粘性化、日本化学会第 90 春季年会、3G2-46、口頭、近大、2010 年 3 月.
- 36 伊達みゆき、**北岡賢**、信岡かおる、石川雄一、酸性イオン液体を用いたセルロースのエネルギー物質変換、日本化学会第 90 春季年会、2PB-116、ポスター、近大、2010 年 3 月.
- 37 牧佑輔、信岡かおる、**北岡賢**、石川雄一、イミダゾリウム型イオン液体におけるアニオン構造の効果、日本化学会第 90 春季年会、2PB-117、ポスター、近大、2010 年 3 月.
- 38 角憲祐、信岡かおる、**北岡賢**、石川雄一、イオン液体中における DNA-ポルフィリン複合体の相互作用、2009 日本化学会西日本大会、1I11、口頭、愛媛大、2009 年 11 月 7-8 日.
- 39 矢野遼太、信岡かおる、**北岡賢**、吉田成一、市瀬孝道、石川雄一、アレルギー低減能を示すユズ果皮抽出物の有効成分の同定、2009 日本化学会西日本大会、1P059、ポスター、愛媛大、2009 年 11 月 7-8 日.
- 40 三浦純司、**北岡賢**、信岡かおる、大賀恭、石川雄一、クロメン誘導体の熱閉環反応に及ぼすイオン液体のアニオン構造の影響、第 20 回基礎有機化学討論会、1P76、ポスター、群馬大、2009 年 9 月 28-30 日.
- 41 川野祐樹、信岡かおる、**北岡賢**、石川雄一、プロリン型キラルイオン液体を触媒とした高効率的不斉反応、第 20 回基礎有機化学討論会、1P77、ポスター、群馬大、2009 年 9 月 28-30 日.

- 42 **Satoshi Kitaoka**, Kaoru Nobuoka, Yuichi Ishikawa, "Acidic Ionic Liquids for Tetraphenylporphyrin Preparation", 31st International Conference on Solution Chemistry, P-216, poster, Innsbruck, August 21-25, 2009, 査読あり.
- 43 Kaoru Nobuoka, Akihiro Wakisaka, **Satoshi Kitaoka**, Yuichi Ishikawa, "Anion Structure Effects on Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interaction in Imidazolium Ionic Liquids", 31st International Conference on Solution Chemistry, P-200, poster, Innsbruck, August 21-25, 2009, 査読あり.

他 17 件

○取得状況 (計 1 件)

名称：イオン性化合物および電解液材料
 発明者：村田 和彦, 水田 圭一郎, 笠原泰祐, **北岡 賢**, 信岡 かおる, 石川 雄一

権利者：株式会社日本触媒、国立大学法人大分大学

種類：特許

番号：特開 2009-107990

取得年月日：2009 年 5 月 21 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.appc.oita-u.ac.jp/orgchem/is-hichem/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北岡 賢 (KITAOKA SATOSHI)

大分大学・工学部・研究員

研究者番号：50457602

(2) 研究協力者

信岡 かおる (NOBUOKA KAORU)

大分大学・工学部・技術職員

研究者番号：10398258

石川 雄一 (ISHIKAWA YUICHI)

大分大学・工学部・教授

研究者番号：30184500