

## 研究成果報告書

| 研 究 題 目   |    | 酸性イオン液体による次世代エネルギー創出のブレイクスルー | 実 施 年 度 |
|-----------|----|------------------------------|---------|
|           |    |                              | 25・26年度 |
| 代 表 研 究 者 | 所属 | 近畿大学工学部                      |         |
|           | 氏名 | 北岡 賢                         |         |

### 1. 研究の目的・背景

現在、次世代燃料として、バイオエタノールが注目されている。バイオエタノールは、セルロースを硫酸により加水分解し、得られた糖を酵素発酵することで得られる（二段階反応）。しかし、この方法は生産効率が悪く、生成するエタノールのエネルギー密度も高くない。近年、塩酸によりセルロースを一段階でガソリン並みのエネルギー密度を持つフラン化合物に変換する方法が報告された。しかし、塩酸からの分離効率が低いこと、塩酸を用いるために安全性が低いこと、セルロースが溶解した状態での反応ではない為、反応効率も低いことなど課題がある。そこで、本研究では強酸イオン液体を用いてセルロースのフラン化合物への変換を行う。セルロースは強力な分子内水素結合が働くため、ほとんどの溶媒に溶解し難いが、イオン液体は会合する糖鎖を解き、反応を促進することによりセルロースを高濃度に溶解する。更に、強酸イオン液体を用いることで、セルロース溶解性だけでなく、強力な酸触媒性も併せ持ち、次世代エネルギーの効率的生産に繋がる。

本研究では、強酸イオン液体を用いて、廃材に含まれるセルロースから次世代エネルギーとして注目されるフラン化合物を効果的に得る手法の開発を目的とした。その基本戦略を図1に示した。この研究で使用する強酸イオン液体はセル

ロースを高濃度に溶解する可能性があり、また、酸性度が  $pK_a=2$  と非常に高く、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、申請者はこの強酸イオン液体をセルロースのフラン化合物への変換に適応すれば、短時間に、ロスなく酸触媒を何度もフラン化合物の変換に使用する事ができると考えた。

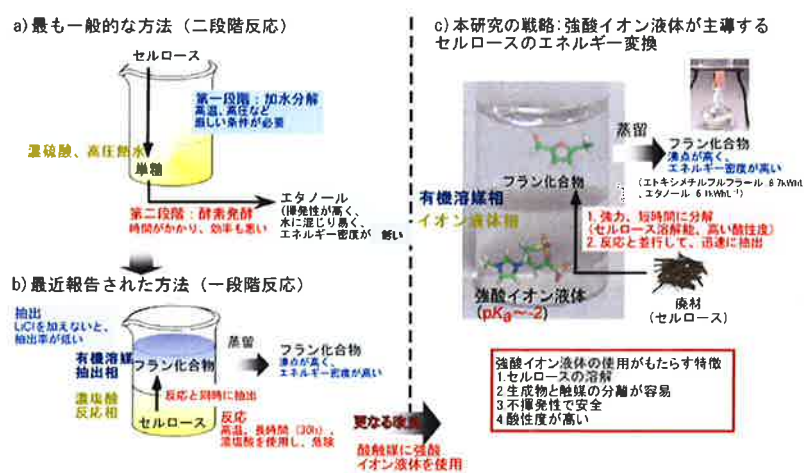


図1 本研究の基本戦略

## 2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

セルロースを溶解する強酸イオン液体の合成を試みた。スルホン酸型で、アニオンがクロライドのイオン液体を合成したが、セルロース溶解能が無いことが分かった。従って、高いセルロース溶解能を有する、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド [C<sub>4</sub>mim][Cl] や 1-メチルイミダゾリウムクロリド [HC<sub>1</sub>im][Cl] に強酸性イオン液体もしくは塩酸を溶解し、セルロースの分解実験を行うこととした。

[C<sub>1</sub>Him][Cl] にセルロースを溶解し、酸触媒を加え、フラン化合物への変換実験を行った。酸触媒として濃塩酸と [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>-SAim][OTf] の添加を試みた。[C<sub>1</sub>Him][Cl] にセルロースを溶解し、酸を添加して、抽出溶媒として 1, 2-ジクロロエタンを加え、65 °C で 42 時間攪拌した。4 M [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>-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。[C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>-SAim][OTf] の濃度を低く (2M、3M) すると 5-(クロロメチル)フルフラールが得られることがわかった。[C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>-SAim][OTf] は酸性が高く、濃度が高いと生成物が分解すると考えられた。また、3 M 塩酸を用いると最も高い収率 (26%) で、フラン化合物に変換できることが明らかとなった。

次に、イオン液体を回収、再利用することで、フラン化合物の連続生産実験をおこなった。セルロースを [C<sub>1</sub>Him][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、再び次のセルロースの加水分解反応へ使い、計 3 回の連続生産実験を行った (表 1)。その結果、[C<sub>1</sub>Him][Cl] を 3 回再利用しても、フラン化合物の収率はほとんど低下しないことが明らかとなった。

表 1 フラン化合物の連続生産実験



| Cycle    | 1  | 2  | 3  |
|----------|----|----|----|
| Yields % | 26 | 26 | 23 |

本研究では、イオン液体を用いてもフラン化合物 (5-(クロロメチル)フルフラール) が得られることが分かった。また、廃材を利用したバイオ燃料生産においては、効果的な方法が見つからなかったが、フラン化合物の連続生産実験においては、イオン液体の分離操作性の容易さ故に、効率的に実験を行うことができた。2 年間の助成期間で全体構想の 80% は達成できたと思われる。

### 3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

設備備品として、リフラックス用冷水循環装置を購入した。申請時には計上していなかったが、セルロースの分解実験には時間がかかり、オーバーナイトでの加熱が必要であることがわかってきたため、購入した。消耗品としては、1,000,000 円計上していたが、1,067,750 円使用させていただいた。当初の計画通り、一般試薬や、ガラス器具、HPLC 用カラムなどを購入した。また、計画では旅費を 260,000 円計上していたが、実際には使用しなかった。これは、当初計上していなかった設備備品の購入が必要となったためと、予定していた学会へは別経費でまかなえることとなったため、旅費としての使用はしなかった。その他としては、一般管理費として、140,000 円を計上していたが、実際には 171,600 円使用した。これは、実験に不可欠なロータリーエバポレーター用コンデンサの修理代として、15,750 円、また、研究費を納入業者に支払いにかかる振り込み手数料（10 件分）として 7,650 円使用したためである。借料損料、資料費、印刷費、謝礼金に関しては申請時に計画しておらず、使用実績も無かった。

### 4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

セルロースから得られるバイオ燃料としては、バイオエタノールが代表的であるが、本研究ではフラン化合物をターゲットとした。フラン化合物はエタノールと比較し、エネルギー密度の高く、また、効率の悪い発酵過程を必要としない強みがある。本研究の実施により、イオン液体を反応媒体とした二層系反応によりフラン化合物である 5-(クロロメチル)フルフラールを生産できることが明らかとなった。本手法は、バイオエタノール生産時に必要な、硫酸の大量消費を必要としない。従って、本手法が実用化されれば、現在問題となっている、硫酸の回収、成分分離、耐腐食性プラント材料が必要などの技術課題が全て解消されることになる。また、本助成研究において、酸を含んだイオン液体の回収再利用効率の高さが示され、フラン化合物の連続生産が可能であることが示された。従って、本手法が実用化された場合、コスト面、安全面、環境面から現在より大幅に効果的なバイオ燃料供給が可能になると予測される。本助成期間内に、残念ながら、廃材を用いたバイオ燃料生産実験において、効果的な反応条件を絞り込むことができなかった。実際に廃材を原料として用い、効果的なフラン化合物への変換反応および連続生産実験が成功すれば、実用化されることはもちろん、現在は研究開発段階にあるフラン化合物が、バイオエタノールに取って代わり、バイオ燃料の主流となり、大規模に製造されるようになると推測される。本研究はまだまだ発展途上であるが、本助成によりこのような将来性のある研究に発展させることができた。この場を借りて感謝申し上げます。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

- 1) Stereoselectivity of Diels–Alder Reaction in Ionic Liquids with Cyano Moiety: Effect of Charge Delocalization of Anion on the Relation of Solvent-Solvent and Solute-Solvent Interaction, K. Nobuoka, S. Kitaoka, A. Yanagisako, Y. Maki, T. Harrana .Y. Ishikawa, RSC Adv., Vol.3, 19632–19638, (2013).
- 2) Porphyrin preparation in acidic ionic liquids, S. Kitaoka, K. Nobuoka, R. Hirakawa, K. Ihara, Y. Ishikawa Chem. Lett., Vol.42 No.11, p.1397–1399, (2013).
- 3) A Simple Method for Efficient Synthesis of Tetrapyridyl-porphyrin Using Adler Method in Acidic Ionic Liquids, Satoshi Kitaoka, Kaoru Nobuoka, Keita Ihara, Yuichi Ishikawa, RSC Adv., Vol.4, p.26777–26782, (2014).
- 4) Proline Based Chiral Ionic Liquids for Enantioselective Michel Reaction, K. Nobuoka, S. Kitoaka, T. Kojima, Y. Kawano, K. Hirano, M. Tange, S. Obata, Y. Yamamoto, T. Harran, Y. Ishikawa, Organic Chemistry International, Vol.2014, ArticleID 836126, 9 pages.
- 5) “Conversion of Cellulose to Furan Compounds using Ionic Liquids”, Satoshi Kitaoka, Kaoru Nobuoka, Yuki Fukunaga, preparation for publication.