

短報

固体酸触媒とイオン液体を組み合わせたバイオマスのエネルギー資源化技術の開発

渡邊久典
(調査研究部)

重点基礎研究 [平成 20 年度]

1 目的

地球温暖化を軽減するためには代替エネルギーが不可欠であり、この代替エネルギーに関する研究が近年活発に行われている。ここで代替エネルギーとしてカーボンニュートラル等の観点から木質系バイオマスが注目されているが、セルロース変換における高効率な前処理手法の開発が求められている。一方、水や有機溶媒に代わる溶媒としてイオン液体¹⁾が近年注目されており、セルロース可溶性を有する²⁾ものも知られていることから、このような機能を化学反応に利用することができれば、セルロース変換における前処理の効率化が期待される。しかし、イオン液体中での化学反応に関する知見は不足している。よって本研究では、木質系バイオマスに対してイオン液体と固体酸触媒を組み合わせた処理を行い、反応条件及び反応生成物について検討した。

2 方法

2.1 反応方法

容量 10mL の硬質ガラス製共栓遠心沈殿管にイオン液体を 2g 採取し、ブロックヒーターで 15 分間、80 °C にて加熱する。次に、セルロース試薬又は木粉 (杉) 100mg を共栓遠心沈殿管に入れて 1 時間、100 °C にて加熱し、セルロースを溶解させる。その後、固体酸触媒 (DOWEX 50Wx8) 100mg を共栓遠心沈殿管に入れて所定の反応温度で加熱し、セルロース分解反応を進行させた。反応終了後、放冷し脱イオン水 9mL 122122 を共栓遠心沈殿管に入れて未反応のセルロースを析出させたうえで、遠心分離し上澄みを脱塩して分析に供した。

2.2 分析方法

反応液中の可溶性糖濃度をフェノール硫酸法で、グルコース及びエタノール濃度を F-キット (ロシュ・ダイアグノスティクス社製) で分析し、生成率を算出した。

3 結果と考察

3.1 イオン液体の種類による違い

11 種類のイオン液体を用いて、反応温度 120 °C、反応時間 3 時間で可溶化・糖化反応試験を行ったときのグルコース及びエタノール生成率を表に示す。これより、グルコース生成率については、セルロース試薬、木粉 (杉) とともに、塩化 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムを用いたときに最大となることが分かった。また、エタノール生成率についても同様に、セルロース試薬、木粉 (杉) とともに塩化 1-ブチル-3-メチル

表 イオン液体の種類によるグルコース及びエタノール生成率の違い

イオン液体の種類	グルコース生成率 (%)		エタノール生成率 (%)	
	セルロース	木粉 (杉)	セルロース	木粉 (杉)
塩化 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム	9.4	2.7	1.9	<0.5
塩化 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム	17.2	11.5	4.2	7.7
塩化 1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム	0.9	1.1	0.6	<0.5
臭化 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム	0.5	5.2	<0.5	0.6
臭化 1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム	0.9	<0.5	<0.5	<0.5
臭化 1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
臭化 1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム	<0.5	3.2	1.0	6.3
臭化 1-ヘキシル-2,3-ジメチルイミダゾリウム	0.5	2.9	0.6	0.6
L-乳酸 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム	<0.5	1.0	<0.5	<0.5
L-乳酸 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

イミダゾリウムを用いたときに最大となることが分かった。

3. 2 反応温度の影響

塩化 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムを用いて反応時間 3 時間で試験したときの反応温度によるグルコース生成率の違いを図 1 に示す。これより、セルロース試薬、木粉 (杉) の双方とも 120 °C においてグルコース生成率が最大となることが分かった。

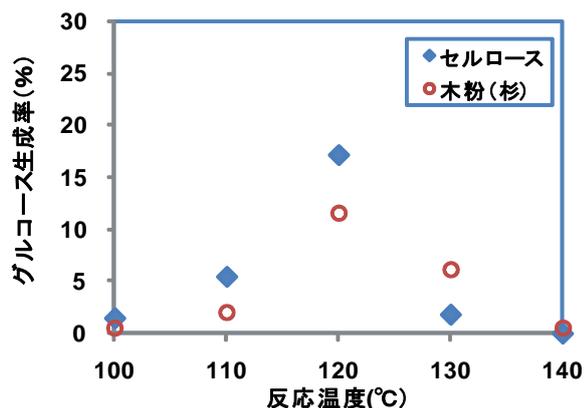


図 1 反応温度によるグルコース生成率の違い

3. 3 反応時間の影響

塩化 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムを用いて反応温度 120 °C で試験したときの、グルコース生成率の経時変化を図 2 に示す。これより、セルロース試薬では 2.5 時間、木粉 (杉) では 3 時間のときにグルコース生成率が最大となることが分かった。

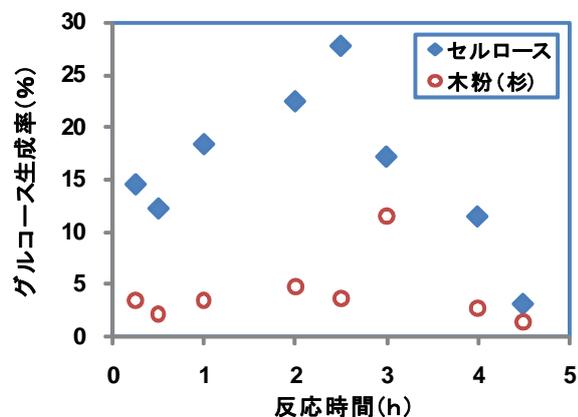


図 2 グルコース生成率の経時変化

ここで、木粉 (杉) においてグルコース生成量が最大となる反応時間が遅くなった理由としては、木粉中のセルロースがリグニンに一部被覆されており、セルロースと固体酸との接触が妨げられたことによると推測された。

また、同様な試験条件での可溶性糖生成率の経時変化を図 3 に示す。これより、セルロース試薬では 0.5 時間、木粉 (杉) では 3 時間のときに可溶性糖生成率が最大となることが分かった。

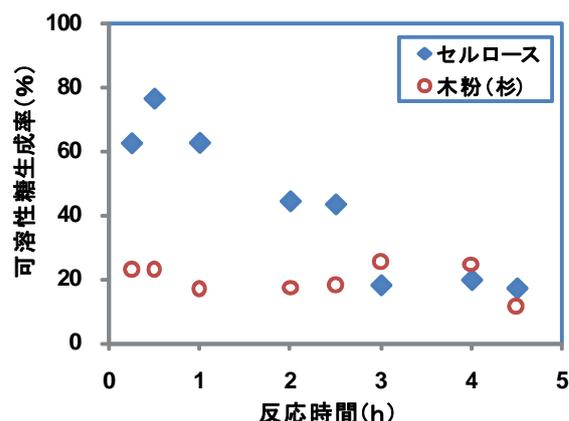


図 3 可溶性糖生成率の経時変化

4 まとめ

イオン液体と固体酸触媒を組み合わせることにより、木質系バイオマスから可溶性糖及びグルコースを生成可能であることが分かり、また主たる反応因子である、イオン液体の種類、反応温度及び反応時間の反応生成物に与える影響を明らかにした。

参考文献

- 1) R. D. Rogers *et al.*, *Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry*, Oxford Univ. Press (2002).
- 2) R. P. Swatloski, *et al.*, *J. Am. chem. Soc.*, 124, 4974 (2002)

(発表・特許等)

平成 21 年 2 月 18 日特許出願
 特願 2009-35888
 名称「アルコールの製造方法」
 第 20 回廃棄物資源循環学会研究発表会 (2009)