九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

気液界面放電によるイオン液体に溶解したセルロー スの分解

古川, 翔一朗 九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻修士課程

井上, 信洋 九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻博士課程:半導体エネルギー研究所

石岡,寿雄 九州大学大学院総合理工学研究院エネルギー物質科学部門

古屋, 謙治 九州大学大学院総合理工学研究院エネルギー物質科学部門

他

https://doi.org/10.15017/18540

出版情報:九州大学大学院総合理工学報告. 32(3), pp.1-4, 2010-11. 九州大学大学院総合理工学府 バージョン: 権利関係:

気液界面放電によるイオン液体に溶解したセルロースの分解

古川 翔一朗*1,[†]•井上 信洋*2•石岡 寿雄*3 古屋 謙治*3•原田 明*3

(平成22年10月31日 受理)

Decomposition of cellulose dissolved in ionic liquid using gas-liquid interface discharge

Shoichiro FURUKAWA, Nobuhiro INOUE, Toshio ISHIOKA, Kenji FURUYA, and Akira HARATA

[†]E-mail of corresponding author: *hr-s-furukawa@mms.kyushu-u.ac.jp*

Cellulose has attracted attention as a nonfood feedstock of ethanol. However the decomposition of cellulose is hard because of the strong hydrogen bonding network and the complicated cellulose microfibril structure. 3wt% cellulose was dissolved in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride together with 2wt% water, and then gas-liquid interface discharge was carried out for 150 seconds. As a result, the amount of decomposed cellulose reached 6.1%. Total reducing sugar of 4.1% was also produced. The ionic liquid was stable against the discharge.

Key words: cellulose, ionic liquid, 1-allyl-3-methylimidazolium chloride, gas-liquid interface, discharge

1. 緒 言

地球上で使われているエネルギーの約 85%は石油、 石炭、天然ガスなどの化石燃料に由来する。しかし、 二酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物の発生による地 球温暖化、酸性雨、公害が大きな環境問題となってい る。さらにこれらの化石燃料には埋蔵量に限界がある ため、化石燃料に替わる再生可能でクリーンなエネル ギーを開発することが必要とされている。

そこで石油代替エネルギーの一つとして、バイオエ タノールが挙げられる。このエネルギーは元をたどる と植物の光合成によって取りこまれた太陽エネルギー によるものであり、再生可能なエネルギーであると言 える。バイオエタノールも石油などの化石燃料と同じ ように燃焼させることで二酸化炭素が排出される。し かし、バイオエタノールの原料は成長過程で二酸化炭 素を吸収しているため、エネルギーを得るためにバイ オエタノールを燃やしても大気中の二酸化炭素濃度の 増加にはつながらない。現在、サトウキビに含まれる ショ糖、トウモロコシ、小麦などの穀物に含まれるデ

*1物質理工学専攻修士課程 *2物質理工学専攻博士後期課程 (現在 半導体エネルギー研究所) *3エネルギー物質科学部門 ンプンなどが原料として使われているが ¹⁾、今後エタ ノール需要の拡大が予想されるため、これらの原料で は資源量が足りず、食糧との競合が問題となる。した がって、バイオエタノールを大規模に生産するために は、食糧との競合が問題にならず、地球上で最も多く 存在する高分子化合物であるセルロースを原料として 利用する必要があると考えられている。

しかしながら、セルロースはリグニンやヘミセルロ ースと複雑な結合をしており、さらに、セルロース分 子鎖間で水素結合を形成して結晶となり、ミクロフィ ブリルを形成している。このため、水や一般的な有機 溶媒には溶けず、分解は困難である。セルロースの分 解方法として、酸による分解反応²⁰や、セルラーゼな どの酵素による分解反応³⁰があげられるが、前者は環 境への負荷や過分解生成物が問題であり、後者は反応 速度が遅いことが問題となっている。このような現状 から,迅速かつ簡便にセルロースを分解する方法の開 発が求められている。

現在セルロースの溶媒としてイオン液体が注目され ている^{4,5)}。イオン液体は常温常圧で液体の塩であり、 特徴として不揮発性、熱安定性、高イオン伝導性、不 燃性などがあげられ ^{6,7)}、これまでの有機溶媒に不足し ていた物性を有している。

そこで我々は、イオン液体にセルロースを溶かし、 気液界面放電を用いてセルロースの迅速かつ簡便な分 解方法の開発を試みた。本研究では特に、放電による イオン液体とセルロースの変化について検討した。

気液界面放電法とは、液体自体を電極とし、液体と 液面上部に設置した電極の間にグロー放電を起こすこ とで分解反応を起こる方法である。放電により、気相 中に生成した陽イオンが加速されて溶液表面に衝突す る。それによって発生した活性種によって反応が起こ る⁸⁾。この方法は通常の電気分解とは本質的に異なっ た反応性を示し、化学的な効果は、ファラデーの法則 で予測される量をはるかに超える。

イオン液体は不揮発性かつ導電性であるため気液界 面放電法に適した溶媒である。その中でセルロースの 溶解に適したイオン液体は、Cl⁻, Br⁻, SCN⁻, BF₄⁻な どをアニオンに持ち、1-alkyl-3-methylimidazolium をカチオンに持つもの⁶⁰である。今回の実験では100[°] で 12wt%のセルロースを溶解することができ、比較的 容易に合成できる 1-allyl-3-methylimidazolium chloride([Amim]Cl)⁹⁰を用いた。

2. 実験

2.1 溶液の調製

Fig. 1 に[Amim]Cl の構造を示す。[Amim]Cl はそれ ぞれ精製した塩化アリルと 1-メチルイミダゾールを常



Fig. 1 Chemical structure of [Amim]Cl.

温で 24 時間反応させて合成した ^{10,11)}。合成した
 [Amim]Cl を ¹H-NMR により同定した。得られた
 NMR のピーク位置は以下の通りである。

[Amim]Cl: 3.37ppm (3H, s, N-C<u>H₃</u>), 4.39ppm (2H, d, N-C<u>H₂</u>-CH=CH₂), 4.71ppm (2H, m, N-CH₂-CH= =C<u>H₂</u>), 5.05ppm (1H, m, N-CH₂-C<u>H</u>=CH₂), 7.01ppm (2H, dd, N-CH-CH-N), 9.29ppm (1H, s, N-C<u>H</u>-N)

これらは文献値¹²⁾と良く一致しており、AmimClが 生成していることが確認できた。



Fig. 2 Schematic view of experimental setup.

[Amim]Cl、3wt%セルロース/[Amim]Cl 溶液、3wt% セルロース/2wt%水/[Amim]Cl 溶液の3 種類の溶液を 調製し、放電実験を行った。

2.2 実験装置と実験方法

気液界面放電に用いた実験装置を Fig. 2 に示す。電 極として直径 3 cmのステンレスの円板を、容器として ガラス部分の高さが 7 cm、底が直径 4.5 cmのものを自 作して用いた。電源はマクセレック社 HV α -10K50P/DPM/100(10kV, 50mA)を、真空ポンプは Alcatel 社 T2015(300 L/min)を、真空計は Setra 社 Pressure Transducer 205-2 を用いた。

電流値 40 mA、容器内の圧力を1kPa以下、放電時 間は50秒毎に切入を繰り返し、全体で最長150秒間、 放電を行った。

まず、イオン液体の放電安定性を調査するために、 放電前後での[Amim]Cl の紫外可視吸収スペクトルと ¹HNMR スペクトルを測定し、それぞれ比較を行った。 一方、放電によるセルロースの変化を測定するため に、放電前後のセルロース/[Amim]Cl 溶液、セルロー



Fig. 3 UV-visible absorption spectra of [AmimCl] (a) before discharge and (b) after 100sec, 40 mA discharge.

Гable 1	Ratio of 1H-NMF	l intensity/Peak	position.

Number of proton Shown in Fig. 1	H1,H2	H3(standard)	H4	Н5	H6	H7,H8
Before discharge	2.84/7.01	1/9.29	4.55/3.37	3.07/4.39	1.62/5.50	3.41/4.71
After discharge	2.75/7.07	1/9.34	4.65/3.39	3.08/4.41	1.54/5.49	3.25/4.71

ス/水/[Amim]Cl 溶液をセルロースとセルロース分解 物を分離し測定した。分離方法は、アセトニトリルに よってセルロースを再生させた後、ろ過により [Amim]Cl/アセトニトリル溶液を取り除き、さらに純 水で洗うことで、水溶性のセルロース分解物を水に溶 解し、ろ過により分離した¹³⁾。分離により得られた再 生セルロース量を計りとり、[Amim]Cl に始めに溶解 したセルロース量と比較することでセルロースの分解 量を算出した。一方、セルロース分解物水溶液から、 ジニトロサリチル酸法(DNS法)^{14,15)}を用いて、溶液中 の還元糖の量を求めた。紫外可視吸収スペクトル測定 には Shimadzu UV-2550、¹H-NMR スペクトル測定に は JEOLJNM-ECA600 を用いた。

3. 結果と考察

3.1 イオン液体の放電安定性

Fig.3に放電前後でのAmimClの紫外可視吸収スペクトルを示す。放電により600 nm以下の短波長領域で吸光度が増加した。100秒放電による温度上昇は高々140℃であった。[Amim]Clは273℃までは熱分解しないことが示差走査熱量測定により示されている¹⁶⁾。ゆえに、放電による分解反応が起こっていると考えられる。

Fig.4に放電前後での¹HNMRスペクトルを示す。また、これにより得られた、プロトン強度比、ピーク位置をTable1に示す。ここで、水素の位置はFig.1に示した構造式中の数字に対応させており、プロトン強度はH3を基準とした。¹H-NMR測定では、ピーク位置や



(a) before discharge and (b) with 100 sec, 40 mA discharge.

プロトン強度に大きな変化は見られなかった。

これらの結果から、放電によって[Amim]Clは着色し、 分解反応は起こるものの、原因は[Amim]Clの構造の変 化によるものではなく、微量の着色性有機化合物の生 成によるものであると考えられる。

3.2 放電によるセルロースの変化

セルロース/水/AmimCl 溶液に放電実験を行った場 合のセルロース分解率の放電時間依存性を Fig.5 に示 す。また、セルロースの還元糖への転換率の放電時間 依存性を Fig.6 に示す。セルロースの分解率、セルロ ースの還元糖への転換率はそれぞれ以下の式に従って 求められた。

$$(Decomposition rate) = \frac{Amount of decomposition}{Amount of dissolution}$$
(1)

 $(Transformation rate) = \frac{Amount of transformation}{Amount of dissolution}$ (2)



Fig. 5 Discharge-time dependence of decomposition ratio of cellulose.



Fig. 6 Discharge-time dependence of transformation ratio from cellulose to reducing sugar.

³

放電を行った溶液中のセルロース分解率は、放電時間が長くなるにつれて明らかに増加し、最大で 6.1% に達した。セルロースの還元糖への転換率も放電時間が長くなるにつれて増加し、最大で 4.1%転換した。

150 秒放電後の溶液の温度は最も温度が上昇した液 体表面において 131℃であった。セルロースは 200℃ を超えるあたりから熱分解による重量低下が始まるこ とや ¹⁷⁾、セルロース/水/AmimCl 溶液を 140℃まで加 熱してもセルロースの分解は観察されなかったことか ら、今回の実験で観察されたセルロースの分解は放電 によって引き起こされた化学反応に由来すると結論で きる。なお、水を加えていないセルロース/AmimCl 溶液に放電を行っても、セルロースの重量減少は観測 されなかった。

以上の結果から、この反応は、放電により水から H⁺、 OH⁻、H ラジカルや OH ラジカルなどの活性種が生成 し、それらがセルロースのグリコシド結合に作用し、 分解反応を引き起こしたと考えられる。

4.結 言

本研究では、セルロースの簡便な分解方法の開発を 目的として、セルロースのイオン液体溶液を用いた気 液界面放電における、イオン液体の放電安定性とセル ロースの放電による変化について検討を行った。 [Amim]Cl は放電により着色が観測されたが、 'H-NMRスペクトルに大きな変化は観測されなかった ことから、AmimCl の構造は変化しておらず、安定で あることを確認した。また、セルロースは水を加えて 放電すると、放電時間に伴ってセルロースの分解量が 増加し、還元糖が生成することを見出した。以上のよ うに本研究で示したセルロース分解法は迅速かつ簡便 であり、今後の発展が期待できる。

参考文献

- B. Hahn-Hagerdal, M. Galbe, M.F. Gorwa-Grauslund, G. Lidén, G. Zacchi, *Trends in Biotechnology*, 24, 549 (2006).
- 2) D. B. Wilson, Cellulose, 16, 723 (2009).
- A. S. Amarasekara, O. S. Owereh, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 10152 (2009).
- P. Bonhôte, A. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 35, 1168 (1996).
- R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, J. Am. Chem. Soc., 124, 4974 (2002).
- た野 弘幸, イオン液体Ⅱ,シーエムシー出版, (2006) p.127.
- J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *The Royal Society of Chemistry*, 3, 156 (2001).
- A. Hicking, M. D. Ingram, Modern Aspects of Electrochemistry, 6, 329 (1971).
- Y. Fukaya, A. Sugimoto, H. Ohno, *Biomacromolecules*, 7, 3295 (2006).
- H. Rika, I. Yasuhiko, J. Fluorine. Chem., 105, 221 (2000).
- J. E. Martyn, M. G. Charles, V. P. Natalia, K. R. Seddon, W. Thomas, *Anal. Chem.*, 79, 758 (2007).
- 12) Y. Deng, T. Long, D. Zhang, J. Chen, S. Gan, J. Chem. Eng. Data, 54, 2470(2009).
- H. Zhao, C. L. Jones, G. A. Baker, S. Xia, O. Olubajo,
 V. N. Person, *Journal of Biotechnology*, 139, 47 (2009).
- 14) W. Schwald, M. Chart, C. Breuil, J. N. Saddler, Appl. Microbiol. Biotechnol., 28, 398 (1988).
- 15) S. Sengupta, M. L. Jana, D. Sengupta, A. K. Naskar, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 53, 732 (2000).
- 16) Y. Hao, J. Peng, S. Hu, J. Li, M. Zhai, *Thermo. Chimica. Acta.*, 501, 78 (2010).
- 17) 磯貝 明, セルロースの科学, 朝倉書店 (2007) p.66.