

## セルロース熱分解によるレボグルコセノン製造用液 状触媒と反応器の開発

皿海, 翔也  
九州大学大学院総合理工学府総合理工学専攻材料理工学メジャー

<https://hdl.handle.net/2324/6796206>

---

出版情報 : Kyushu University, 2022, 修士, 修士  
バージョン :  
権利関係 :



修士論文

セルロース熱分解によるレボグルコセノン製造用  
液状触媒と反応器の開発

九州大学大学院総合理工学府総合理工学専攻  
材料理工学メジャー

化学反応工学分野

修士課程2年 皿海 翔也

指導教員 林 潤一郎 印

受理日 2023年2月10日

# 目次

第 1 章.....	3
1.1 化石資源が抱える問題.....	4
1.2 バイオマスの利用と変換技術の重要性.....	5
1.3 バイオマス資源としてのセルロース.....	6
1.4 セルロースの熱分解.....	8
1.5 LGO 生産の現状と課題.....	9
1.6 深共晶溶媒 (DES : Deep Eutectic Solvent) .....	11
1.7 研究の内容と目的.....	14
第 2 章.....	15
2.1 概要.....	16
2.2 実験方法.....	16
2.2.1 使用した試薬.....	16
2.2.2 深共晶溶媒の調製.....	19
2.2.3 深共晶溶媒およびセルロース/深共晶溶媒混合物の熱重量分析.....	20
2.3 結果および考察.....	21
2.3.1 原料の種類と混合モル比が及ぼす影響.....	21
2.3.2 深共晶溶媒の熱安定性の評価.....	22
2.3.3 深共晶溶媒がセルロースの熱分解に及ぼす影響.....	26
第 3 章.....	28
3.1 概要.....	29
3.2 実験方法.....	29
3.2.1 実験装置図と熱分解試験の手法.....	29
3.2.2 熱分解生成物の回収.....	30
3.2.3 熱分解生成物の分析.....	31
3.2.4 マスバランスの算出.....	32
3.2.5 深共晶溶媒の回収.....	32
3.3 結果および考察.....	33
3.3.1 深共晶溶媒が生成物の組成に及ぼす影響.....	33
3.3.2 熱分解条件が LGO 収率と DES 回収率に及ぼす影響.....	35
3.3.3 触媒作用を示す DES 構成成分の検討.....	40
3.3.4 深共晶溶媒および固定床管型反応器を用いた LGO 生成プロセス.....	43

第 4 章.....	45
4.1 概要.....	46
4.2 実験方法.....	48
4.2.1 実験装置図と LGO 連続製造試験の手法.....	48
4.2.2 生成物の回収と分析.....	51
4.2.3 深共晶溶媒の回収.....	51
4.3 結果および考察.....	52
4.3.1 向流試験.....	52
4.3.2 並流試験.....	54
4.3.3 触媒濡壁反応器を用いた LGO 連続製造試験の課題と今後の展望.....	56
 第 5 章.....	 57
 参考文献.....	 59
 謝辞.....	 66
 成果発表.....	 70

# 第 1 章

## 緒言

## 1.1 化石資源が抱える問題

日常生活や社会活動を維持するためには、石油、石炭、天然ガスを始めとした「化石資源」の利用が必要不可欠である。化石資源は、火力発電の燃料やガソリンなどのエネルギーの他に、プラスチックやパラフィンなどのマテリアルとしての用途があり、私たちの生活は化石資源に支えられている。エネルギー利用の分野を例にとると、2018年時点で主要国のエネルギー消費の約85%は化石資源(石油: 37.6%、石炭: 25.1%、LNG: 22.9%)に依存している<sup>[1]</sup>。また、人口増加や工業の発展に伴い世界のエネルギー消費量は年々増加し続けており、今後も化石資源に対する依存度は高まり続けることが見込まれている<sup>[2]</sup>。これほどまでに一次エネルギーに占める化石資源の割合が高いのは、エネルギー密度が高い、コストが低い、輸送や貯蔵が容易であるといった点で化石資源が使用性に優れているためである。

一方で、化石資源には大きく2つのデメリットが存在する。1つ目は、化石資源の枯渇である。化石資源は、太古の動植物が堆積し、それらが地層の中で長い年月をかけて変化したものである。そのため、すぐには作り出すことができない有限な資源である。資源エネルギー庁によると、最も長いもので石炭が約132年後、最も短いもので石油と天然ガスが約50年後には枯渇すると言われている<sup>[3]</sup>。そのため、化石資源への依存を脱して、新たな資源へと転換することが求められている。2つ目は、化石資源の利用が環境問題を引き起こすという点である。化石資源のエネルギーやマテリアルへの転換は、二酸化炭素や窒素酸化物の排出を伴う。これらは、地球温暖化や酸性雨など様々な環境問題を引き起こすとして問題視されている。以上の理由から、有限な資源である化石資源への依存を減らすとともに、温室効果ガスの排出実質ゼロ(カーボンニュートラル)を目指す動きが世界中でトレンドとなっている。その中で、化石資源の代替として再生可能エネルギーの利用が期待されている。再生可能エネルギーは、有限な化石資源とは異なり、一度利用しても再生することができ、エネルギー源としての永続的な利用が可能である。具体的には、太陽光や風力、水力、地熱、バイオマスなどの自然由来のエネルギーが該当する。これらは、比較的短期間で生産、再生が可能であることから枯渇の心配がない。また、その利用過程において有害な温室効果ガスを発生しないカーボンニュートラルな資源である。世界のエネルギー消費量に占める再生可能エネルギーの割合は2018年時点で約10.8%しかなく、脱化石資源を進めるためにはこの割合を大きくする必要がある。IEA(国際エネルギー機関: International Energy Agency)の分析によると、現在の政策を続けた場合の二酸化炭素排出量とパリ協定で定められた持続可能な開発目標のギャップを埋めるには、エネルギー需要のうちの約32%が再生可能エネルギーによって供給される必要がある(図1.1)、さらなる再生可能エネルギーの利用技術の発展が求められている。

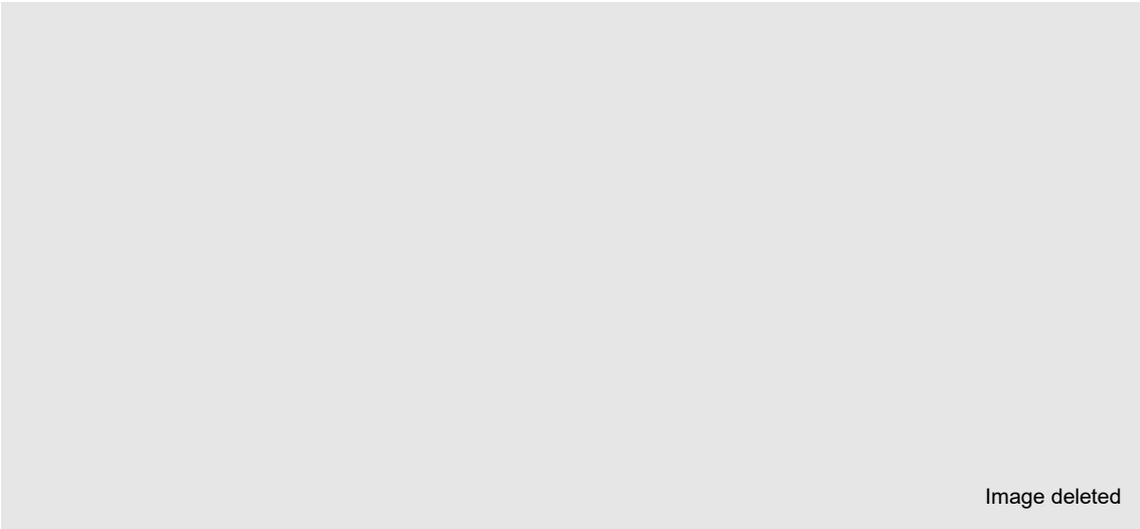


Image deleted

図 1.1 「公表政策シナリオ (Stated Policies Scenario)」と「持続可能な開発シナリオ (Sustainable development Scenario)」の間のギャップを埋めるために必要な取り組みとその貢献度<sup>[4]</sup>

(出典：World Energy Outlook 2019)

## 1.2 バイオマスの利用と変換技術の重要性

バイオマスは再生可能エネルギーの一種で、動植物から生まれた有機性の資源である。具体的には、農林水産資源、食品廃棄物、家畜排せつ物、木くずなどが該当し、地球上に豊富に存在する。バイオマスは再生可能エネルギーの中で唯一の炭素資源でありながら、温室効果ガスの排出実質ゼロ(カーボンニュートラル)が可能な低環境負荷な資源として有望である。カーボンニュートラルとは、植物や植物由来の資源の利用過程で二酸化炭素が発生しても、その植物が成長過程で吸収した二酸化炭素を考慮すると正味の二酸化炭素排出量は0になるという考えである。つまり、バイオマスの利用技術を拡大することで温室効果ガスの吸収量と排出量が均衡することを意味する。それ以外にも、エネルギーだけではなく有用な化学物質や材料など変換先候補の多さや、風力や太陽光のように天候に左右されない安定供給性、さらには貯蔵可能性の点で他の再生可能エネルギーよりも優れている。

バイオマスの変換技術は熱化学的変換と生物化学的変換に分類される<sup>15)</sup>。これまでは、微生物の作用を利用してバイオマスを変換する生物化学的変換が一般的であり、メタノール発酵やエタノール発酵などに焦点を当てた研究が活発であった。これらの反応は選択性が高く、比較的温和な条件下でも進行するが、反応速度がはるかに遅い手法であった。そのため反応プロセス全体に莫大な時間がかかるという課題がある<sup>16)</sup>。そのため、近年では熱化学的変換を用いたプロセスが主流になりつつある。熱化学的変換は、熱化学反応によってバイオマスを使用しやすい形態に変換する方法であり、高温ガス化、水熱処理、炭化などが該当する<sup>15)</sup>。後述するバイオマスの熱分解も代表的な熱化学的変換手法である。これらは簡易的な操作で、比較的短時間で反応が進行する場合が多いという点で生物化学的変換よりも優れている。しかし、バイオマスの熱化学的変換は、反応機構や生成物の制御方法が明らかとなっていないものが多く、このことがバイオマス利用拡大の課題となっている。

### 1.3 バイオマス資源としてのセルロース

バイオマスには図 1.2 に示すように多くの種類が存在し、木材や製材工場の端材などの木質系バイオマス、古紙や段ボールなどの製紙系バイオマス、家畜の糞尿などの家畜排せつ物、のようにバイオマスが得られる環境によって分類されている<sup>18)</sup>。種類によってバイオマスの構成成分や強度も全く異なるため、利用するバイオマスに適した加工法や用途が存在する。

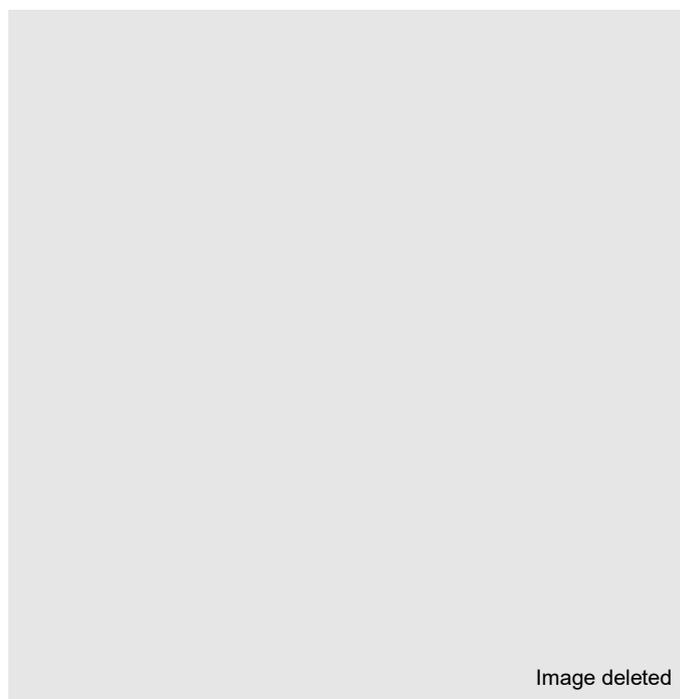


図 1.2 バイオマスの分類<sup>18)</sup>

もう一つの分類として、食品廃棄物に含まれるデンプンのような可食性バイオマスと、木質系バイオマスや製紙系バイオマスに含まれるセルロースのような人類の食料となり得ない非食性バイオマスが用いられる<sup>[7]</sup>。可食性バイオマスであるデンプンは、 $\alpha$ -グルコースがグリコシド結合で結びついたらせん状の高分子であり、人類の食糧となり得る。一般的に可食性バイオマスは、非食性バイオマスであるセルロースと比較して加工が容易なため、現状ではバイオマスの利用はデンプンなどの可食性バイオマスが中心となっている。しかし、世界の人口増加や生活水準の向上とともに食糧としての需要が高まっていることから、可食性バイオマスの利用が食糧問題を引起こすという可能性も否定できない。そのため、非食性バイオマスをエネルギーやマテリアルへ変換することは人類の食糧と競合しないという面で重要なことである

非食性バイオマスの中でも木質系バイオマスは地球上に豊富に存在する資源である。一般的に木質バイオマスは、糖質系の高分子であるセルロースおよびヘミセルロース、芳香族系の高分子であるリグニンが三次元的に絡み合ったリグノセルロースを骨格に持つ。リグノセルロースは強固な構造を持ち、植物が自然環境や外敵から身を守るのに重要な役割を果たしている。中でも、セルロースはリグノセルロースの構成成分の50%以上を占める膨大な資源である。図1.3のように、セルロースは無数のグルコース分子が $\beta$ -1,4-グリコシド結合で直線状に結合した高分子化合物であり、分子間および分子内の水素結合に起因した強固な結晶構造を有する非常に安定な高分子である<sup>[10]</sup>。セルロースをエネルギー資源や化学品原料として用いる場合、高分子鎖を破壊し、グルコース単位まで分解する必要があるが、その変換は容易ではない。セルロースの変換には技術的な課題が多く残るため、効率的にセルロースを分解する手法の開発を進める必要がある。

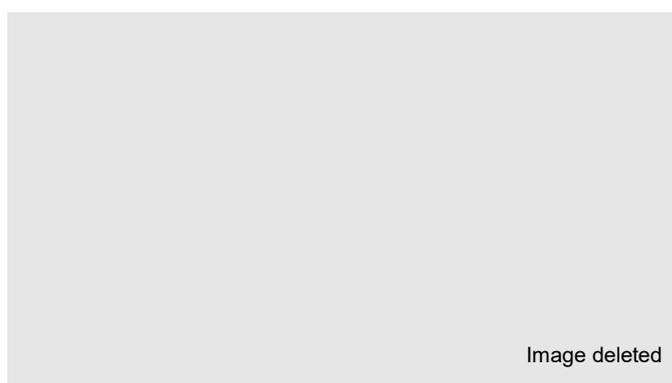


図 1.3 セルロースの構造<sup>[10]</sup>

## 1.4 セルロースの熱分解

代表的なセルロースの熱化学的変換の一つに熱分解が挙げられる。熱分解は有機化合物を無酸素状態の不活性ガス雰囲気化で加熱することにより行われる化学反応である。一般的に、セルロースの熱分解では前処理や溶剤を必要とせず、簡便かつコストパフォーマンスが優れた低環境負荷な変換手法である。セルロースを熱分解すると、セルロース分子が低分子化し、グルコースなどのモノマー単位に分解される。このモノマーはバイオマス由来の高付加価値化成品のプラットフォームとして機能する。セルロースから得られる多くのモノマーの内、図 1.4 に示す LGO (レボグルコセノン) が近年注目を集めている。LGO は、1 位と 5 位に 2 つの不斉炭素原子を有しており、6 つの炭素原子がすべて異なった形で官能基化されている。この化学構造上の特徴から、LGO をプラットフォームとして、図 1.5 に示すようなバイオマス由来の多様な化合物を合成できる可能性を秘めている<sup>[12]</sup>。例えば、創薬の原料<sup>[13-16]</sup>、天然化合物および希少糖<sup>[17]</sup>、石油化学製品<sup>[18-20]</sup>、およびポリマーやプラスチック<sup>[21-24]</sup>など LGO の用途は拡大している。さらに、最近の報告では、LGO からのみ合成可能な DLGO (ジヒドロレボグルコセノン) が、有望なバイオマス由来の化成品であるとして注目を集めている。DLGO は、LGO の水素添加により調製が可能である。DLGO は、現在様々な分野で利用される双極性非プロトン溶媒であるジメチルホルムアミド (DMF) や N-メチルピロリジノン (NMP) と似た極性を有している。そのため、これらに代わるバイオマス由来の全く新しい溶媒であると示されている<sup>[24-26]</sup>。ジメチルホルムアミド (DMF) や N-メチルピロリジノン (NMP) を始めとした石油系有機溶媒は、環境や人体へ悪影響を及ぼし、利用の継続が危惧されている。一方で、バイオマス由来の DLGO は低環境負荷で人体への安全性が高いとして利用の拡大が求められている。また、DLGO から得られる誘導体には、工業的用途が広い汎用化学物質である 1,6-ヘキサンジオールも挙げられる<sup>[27-28]</sup>。このように、LGO は多様なバルク・高付加価値化成品のプラットフォームとして機能する化合物であり、その用途も幅広い。そのため、セルロースから LGO を効率的に作り出す反応プロセスの研究開発が必要とされている。

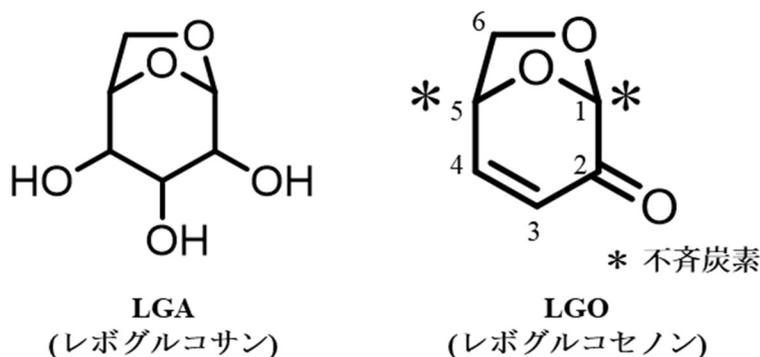


図 1.4 LGA および LGO の構造

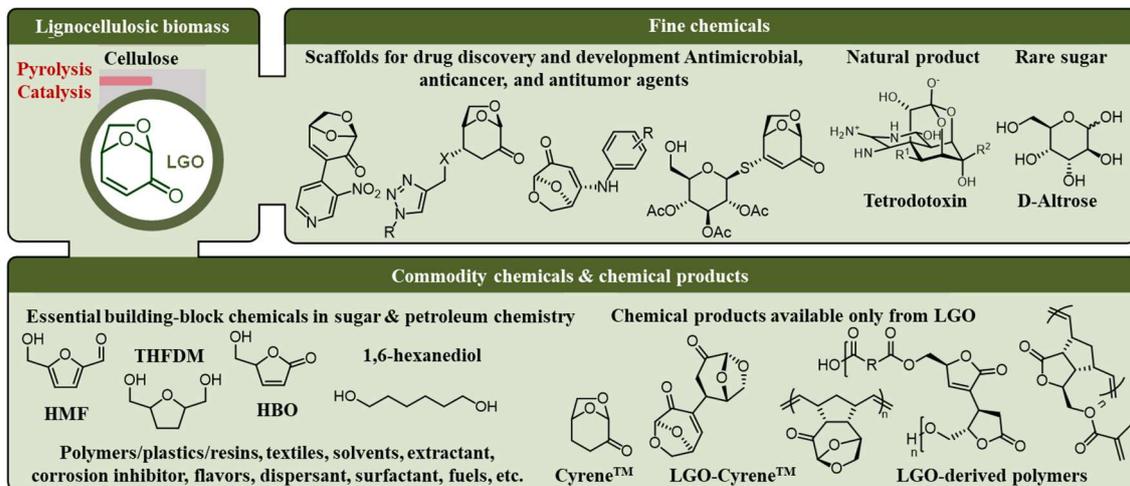


図 1.5 LGO をプラットフォームとして合成できる化学品. Reprinted (adapted) with permission from [12]. Copyright 2023 American Chemical Society.

## 1.5 LGO 生産の現状と課題

通常、セルロースを熱分解すると図 1.4 に示す LGA (レボグルコサン) と呼ばれる LGO 前駆体となり得る無水糖が主生成物として得られる。この時、副生成物として LGO も得られるが、その収量は高々 2-3wt% とごく僅かである。現在までに、触媒として鉍酸を含浸したセルロースを熱分解する手法<sup>[29-30]</sup>や ZSM-5 のような固体酸触媒を使用する手法<sup>[31]</sup>など、触媒や反応溶媒の種類によって様々な LGO 合成プロセスが報告されている。中でも、極性非プロトン溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) 中で硫酸を触媒したセルロースの熱分解反応では、LGO 収率が 51%-C とであったと報告されている<sup>[32-33]</sup>。これは、ラボスケールでは最大の LGO 収率である。このように、適切な触媒の採用によって、無触媒でセルロースを熱分解した場合と比較して LGO の収率が高くなることが示されている。しかし、いずれも触媒をセルロースに含浸するために前処理が必要な点や反応溶媒中での反応速度が小さい点からプロセスに時間がかかる。また、触媒のすべてを回収し、再利用することも困難であった。こうした課題がある中で、極性非プロトン溶媒として知られるスルホラン中でリン酸を触媒としたセルロースの熱分解が Furacell™ 法として商用化している<sup>[34]</sup>。この方法では、セルロースからの LGO 収率が 10 wt% 以下と低いが、プロセスコストと利便性の観点から最も効率的な LGO 製造手法であり、工業的に LGO を生産する唯一の方法である<sup>[32, 35]</sup>。製造プロセス確立の難しさが故に LGO 非常に高価であり、LGO を幅広い産業分野で利用するためには、グリーンかつコスト効率の高い新たなプロセスの開発が求められる。

過去の研究では、イオン液体(IL : Ionic Liquid)を触媒として含浸したセルロースを熱分解する手法が、新たな LGO 製造プロセスの確立に有効であると見出されている<sup>[36-37]</sup>。イオン液体は、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオンなどのカチオンと BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>などのアニオンから構成され、比較的低温(一般的には 100 °C以下と定義されている)で液体状態となる塩の総称である<sup>[38]</sup>。イオン液体を触媒とした LGO 合成プロセスを図 1.6 に示す<sup>[37]</sup>。この手法では、セルロースとイオン液体を物理的に混合し、セルロースにイオン液体を含浸させる。そうして調製されたセルロース/イオン液体混合物を熱分解することで、LGO を選択的に合成することが可能であった。中でも、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンサルホネート ([bmmim]OTf)は、セルロースの脱水・解重合および、セルロースの無触媒熱分解で生じる主生成物である LGA の生成抑制に作用した。この時、最大で 29.7wt%(炭素基準で 38.2%-C)の収率で LGO を得た<sup>[37,39]</sup>。また、一般的にイオン液体は熱安定性が高いため、熱分解残渣から元の構造を保ったまま[bmmim]OTfを抽出し、再利用することも可能であった。しかし、多くの研究で指摘されるように、イオン液体は合成経路の複雑さから非常に高価であり(>\$1,000/ton)、大規模プロセスへのイオン液体の導入が妨げられている<sup>[40-42]</sup>。

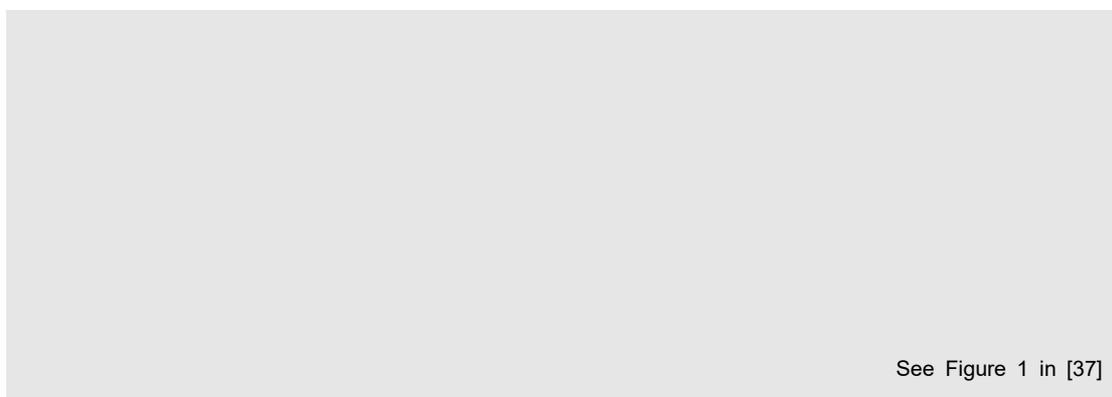


図 1.6 イオン液体を含浸したセルロースの熱分解による LGO 合成プロセス<sup>[37]</sup>

## 1.6 深共晶溶媒 (DES : Deep Eutectic Solvent)

深共晶溶媒 (DES : Deep Eutectic Solvent) はイオン液体と類似した特徴や性質を有することから、イオン液体に代わる新たなグリーン溶媒として近年研究開発が活発化している。DES は水素結合受容性を持つ水素結合アクセプター (HBA : Hydrogen Bond Acceptor) および、水素結合供与性を持つ水素結合ドナー (HBD : Hydrogen Bond Donor) となる化合物から構成される。代表的な HBA と HBD を図 1.7 および図 1.8 にそれぞれ示す<sup>[43-44]</sup>。HBA および HBD となる任意の 2 種類の化合物を混合すると、2 成分間に水素結合を形成し、共晶融点降下を引き起こす。そうすることで、HBA および HBD の各成分よりも低い温度に融点を持つようになり、室温付近で液状の混合物となる。つまり、精製などの後処理を必要としない簡単な調製が可能であり、合成経路が複雑なイオン液体と比較して安価である<sup>[43, 45-48]</sup>。一般的に、コストや調整の容易さ以外に、自然由来の原料を使用する点や、生分解性、低毒性などの点でイオン液体よりも優れていると言われている。また、DES は HBA と HBD の種類と組み合わせによって物理的・化学的特性を自在にデザインすることが可能であり、その汎用性の高さから今後もさらなる利用の拡大が見込まれている。

DES には様々な用途があり、バイオマス利用の分野においても活発に応用されている<sup>[47, 49]</sup>。例えば、バイオマスの可溶化や成分の抽出といったバイオマス処理の他、バイオマスやその誘導体を有用な化学物質に変換する触媒としての利用例も数多く報告されている。しかし、セルロースを LGO に変換するプロセスにおける DES の利用はこれまで検討されていない。セルロース熱分解による LGO 製造の触媒に適用可能な DES の選定条件は大きく 2 つある。1 つは、高い熱安定性である。この反応は LGO の沸点 (約 240 °C) 以上の温度で実施される。この温度に耐えるのに十分な熱安定性を有している DES であれば、熱分解残渣から DES を抽出し再利用することが可能である。2 つ目は、セルロースの熱分解に対する触媒作用である。DES がセルロースの脱水・解重合および LGO 前駆体の脱水に触媒作用を示すことで、セルロース熱分解の生成物が LGA から LGO へと変化することが期待される。

## 水素結合アクセプター (Hydrogen bond acceptor)

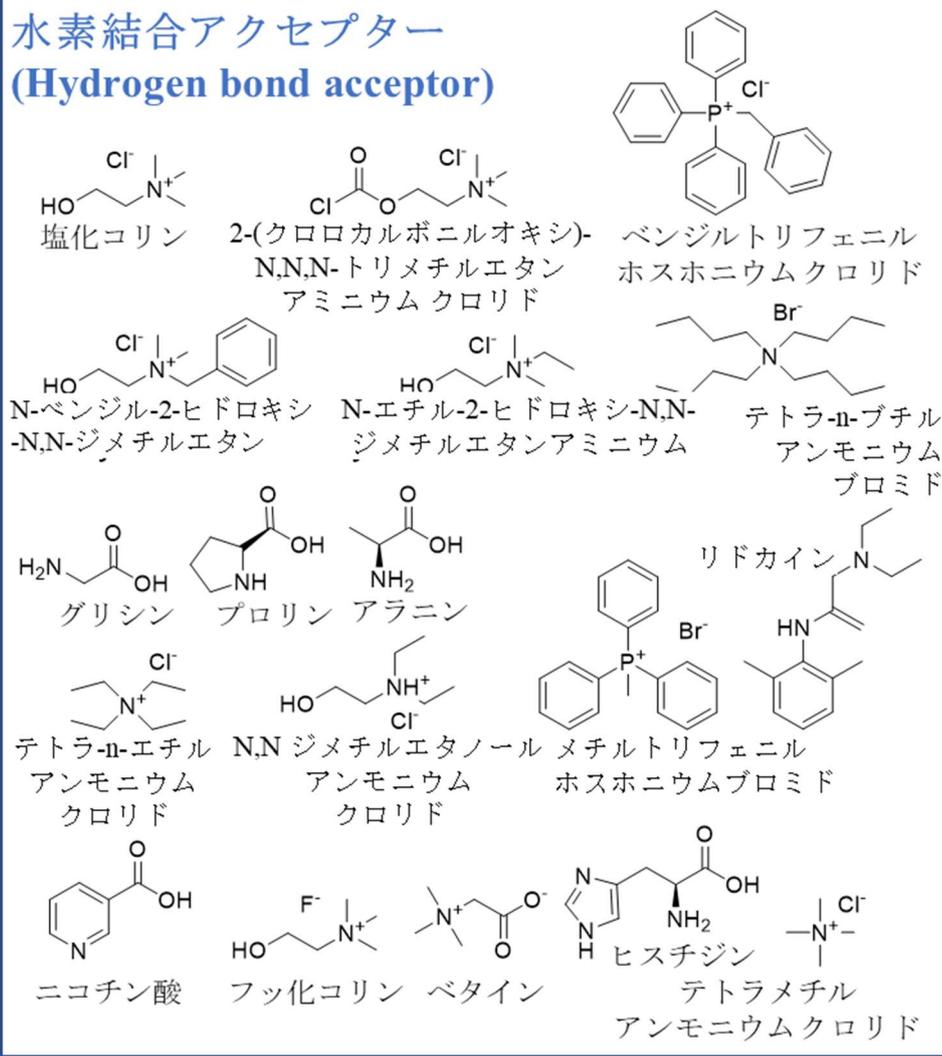


図 1.7 DES を構成する代表的な水素結合アクセプター<sup>[43-44]</sup>

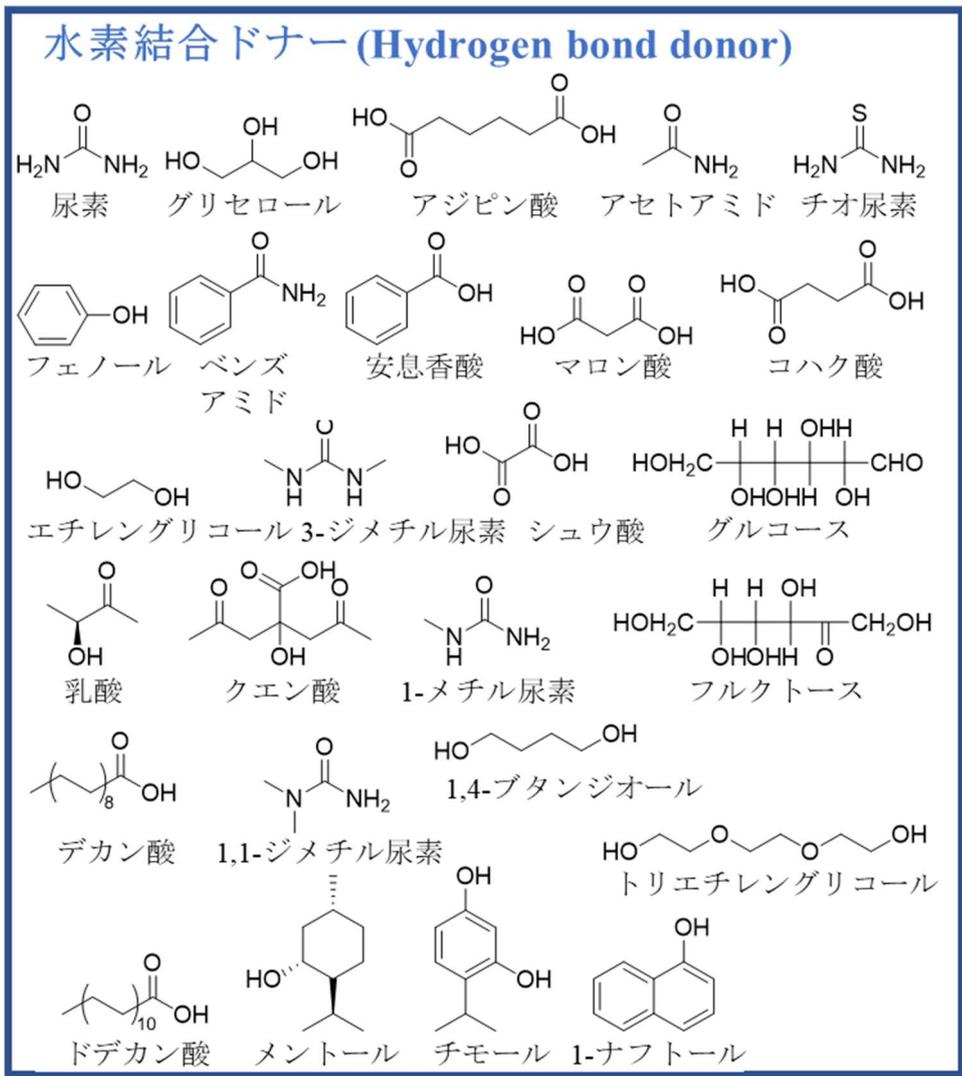


図 1.8 DES を構成する代表的な水素結合ドナー<sup>[43-44]</sup>

## 1.7 研究の内容と目的

LGO はバイオマス由来の多様な高付加価値化成品の原料として期待される化合物である。イオン液体を触媒としたセルロースの熱分解では、選択的に LGO を合成しつつ、イオン液体の大半を回収・再利用することが可能であるが、イオン液体は高コストであった。そのため、大規模プロセスへの導入が妨げられていることや安価かつ大量に LGO を合成できるプロセスは未だ実現していない。そこで、イオン液体に代わる安価な触媒として期待されている深共晶溶媒 (DES) に着目した。DES を用いた LGO 合成プロセスを新たに確立するため、本研究では次の 2 つを目的としている。1 つ目は、セルロースの熱分解による LGO 製造に適用可能な DES を見出し、反応条件や装置設計の最適化により LGO 収率および DES 回収率を高めることである。まずは、熱重量分析により DES のスクリーニングを行い、その熱安定性とセルロースの熱分解に与える影響を明らかにした。DES は既知の DES と本研究で設計した新規の DES の両方を含む全 18 種類の DES を採用した。スクリーニングによって得られた有望な DES はセルロースの熱分解試験の触媒として使用し、DES が生成物に及ぼす影響を考察した。そして、LGO 収率と DES 回収率から LGO 製造プロセスにおける DES の触媒としての利用可能性を考察した。2 つ目は、従来のバッチ式 LGO 製造プロセス課題を解決した連続式の LGO 製造用反応器を新たに開発することである。LGO 収率および DES 回収率を高めつつ、LGO の連続製造を可能とする新たな反応器を構築し、反応条件の検討や装置設計の最適化を行った。

# 第 2 章

## 深共晶溶媒の 特性評価と選定

## 2.1 概要

LGO 生産に有効な触媒は、セルロースの分子内脱水・解重合および LGO 前駆体の分子内脱水に触媒作用を示す必要がある。それに加えて、反応温度(LGO の沸点 240 °C以上)耐え、熱分解終了後に触媒の大部分を回収できるための高い熱安定性を有している必要がある。そこで、セルロースの熱分解への触媒作用と熱安定性の 2 つの観点から DES の特性評価と選定を行った。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 使用した試薬

- ・微結晶セルロース (microcrystalline, powder, 20  $\mu\text{m}$ , Sigma Aldrich 社)
- ・レボグルコセノン (LGO : CIRCA)
- ・レボグルコサン (LGA : CIRCA)
- ・メタノール (富士フィルム和光純薬株式会社)
- ・アセトン (富士フィルム和光純薬株式会社)
- ・円筒ろ紙 (ADVANTEC、ID20mm OD22mm L90mm)

### 【イオン液体(IL)】 (図 1.9)

- ・1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム トリフルオロメタンスルホナート ([bmmin]OTf : IoLiTec)
- ・1-エチル-3-メチルイミダゾリウム *p*-トルエンスルホナート ([Emim]PTS : Sigma Aldrich 社)

### 【水素結合アクセプター(HBA)】

- ・酢酸アンモニウム (AA : 富士フィルム和光純薬株式会社)
- ・チオシアン酸アンモニウム (TA : Sigma Aldrich 社)
- ・テトラエチルアンモニウム *p*-トルエンスルホナート (TEAPTS : 東京化成工業株式会社)
- ・塩化コリン (ChCl : nacalai tesque)
- ・ベタイン (Betaine : 富士フィルム和光純薬株式会社)
- ・テトラプロピルアンモニウム ブロミド (TPAB : 富士フィルム和光純薬株式会社)
- ・メチルトリフェニルホスホニウム ブロミド (MTPB : 東京化成工業株式会社)

### 【水素結合ドナー(HBD)】

- 乳酸(LAC：富士フィルム和光純薬株式会社)
- 尿素(Urea：富士フィルム和光純薬株式会社)
- グリセロール(Gly：富士フィルム和光純薬株式会社)
- マロン酸(MA：富士フィルム和光純薬株式会社)
- シュウ酸(OA：富士フィルム和光純薬株式会社)
- モノエチレングリコール(MEG：富士フィルム和光純薬株式会社)
- ポリエチレングリコール 400(PEG：富士フィルム和光純薬株式会社)
- *p*-トルエンスルホン酸-水和物(*p*-TSA：東京化成工業株式会社)

### 【その他】

- *p*-トルエンスルホン酸 ピリジニウム-水和物(Pyr-PTA：Sigma Aldrich 社)

## 水素結合アクセプター(HBA)

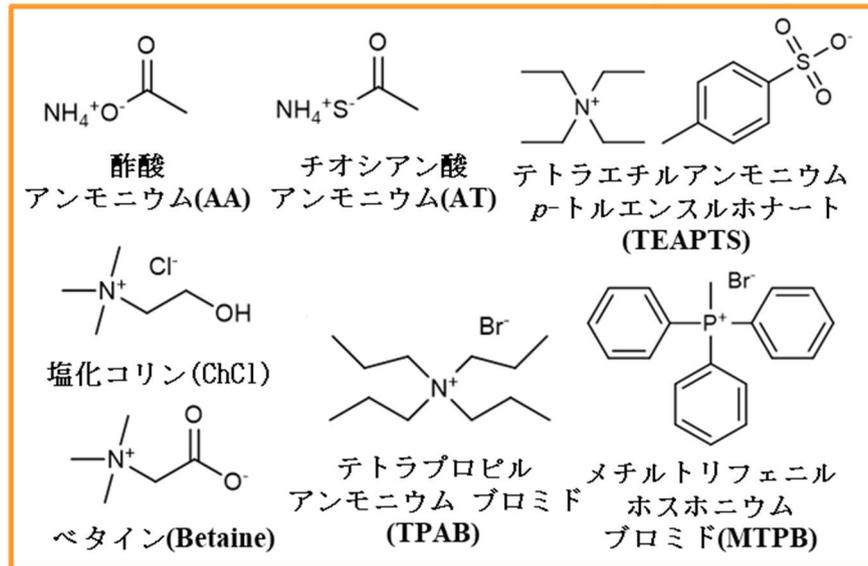


図 2.1 本研究で使用した HBA の構造

## 水素結合ドナー(HBD)

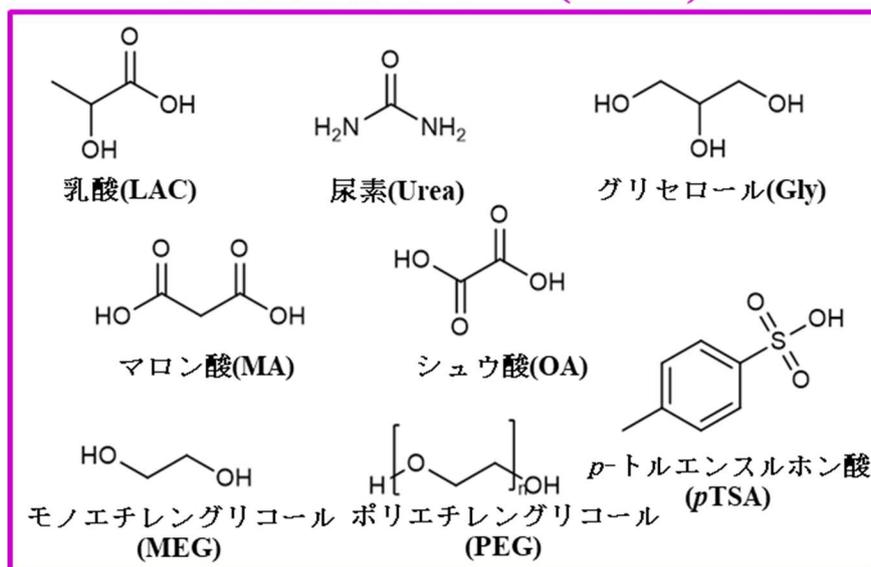


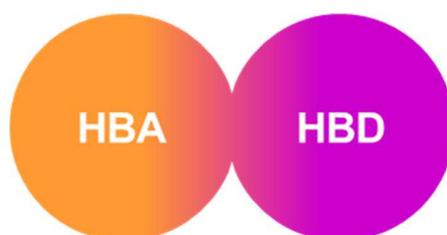
図 2.2 本研究で使用した HBD の構造

## 2.2.2 深共晶溶媒の調製

様々な文献から、HBA および HBD を選定した。DES としての使用例の多い化合物の他、HBA および HBD 単体で高い熱安定性を有する化合物、またはセルロースの熱分解に対する触媒作用が見込める化合物を予測して HBA および HBD を選定した。選定した HBA8 種類、HBD7 種類の組み合わせと混合モル比を変えて DES を調製した。DES を構成する各成分は、表 2.1 に示す比率で混合し、均一な液相を形成するまでホットプレート上で約 80 °C で加熱しながら攪拌子で攪拌した。文献にでの利用例のある汎用の DES10 種類(1-6, 8-9, 11-12)に加えて、文献での利用例のないオリジナルの DES8 種類(7, 10, 13-18)の全 18 種類の DES を本研究では調製した<sup>[50-62]</sup>。

表 2.1 本研究で使用した DES の組成

DES	HBA	HBD	モル比	DES	HBA	HBD	モル比
DES1	AA	LA	1:3	DES10	MTPB	PEG	1:6
DES2	AT	Urea	1:2	DES11	TEAPTS	Gly	1:4
DES3	Betain	LA	1:2	DES12	TEAPTS	MEG	1:4
DES4	ChCl	Gly	2:1	DES13	TEAPTS	OA	1:1
DES5	ChCl	Mal	1:2	DES14	TEAPTS	PEG	1:2
DES6	ChCl	OxA	1:1	DES15	TEAPTS	PEG	1:6
DES7	ChCl	<i>p</i> TSA	1:1	DES16	TEAPTS	<i>p</i> TSA	1:1
DES8	ChCl	Urea	1:2	DES17	TPAB	Gly	1:3
DES9	MTPB	Gly	1:4	DES18	TPAB	<i>p</i> TSA	1:1



### 2.2.3 深共晶溶媒およびセルロース/深共晶溶媒混合物の熱重量分析

DES の熱安定性および DES がセルロースの熱分解に及ぼす影響を調べるために、示差熱重量同時測定装置 (STA7200、日立ハイテクサイエンス) を用いた熱重量分析で DES をスクリーニングした。まずは、HBA、HBD、および DES の熱重量分析を行い、DES を構成する各成分の熱安定性と、それらを混合して調製した DES の熱安定性を比較した。続いて、セルロースと DES を常温条件下、重量比率 1:1 で物理的に混合し、セルロースに DES を含浸させた。セルロース/DES 混合物についても同様に熱重量分析を行い、DES がセルロースの熱分解に及ぼす影響を評価した。セルロースの熱分解に触媒作用を示す DES 成分の検討のために、セルロース/HBA 混合物および、セルロース/HBD 混合物も調製し、分析を行った。熱重量分析では、試料約 3 mg を白金るつぼに乗せて 200 mL/min の窒素雰囲気下で 600 °C まで 5 °C/min の昇温速度で加熱したのち、600 °C で 20 min 保持した。セルロースは真空乾燥機で一晩乾燥させた後に使用した。熱重量分析は、本研究で使用したすべての HBA、HBD、および DES について同様の分析条件で実施した。

## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 原料の種類と混合モル比が及ぼす影響

表 2.1 で示した DES 以外にも種々の試薬を用いて、合計 30 種類以上の DES 調製を試みた。DES16 の合成を例にとりて図 2.4 に示す。この DES は HBA として TEAPTS、HBD として *p*TSA を使用しており、両者は室温で白色の固体であった。これらを 1:1 のモル比で混合し、80 °C で加熱しながら攪拌することで図 2.4 のような透明な液体が得られた。DES 温度が室温まで下がっても DES は透明な液体のままであった。HBA と HBD の混合モル比を 2:1 および 1:2 に変えた場合でも、80 °C で加熱・混合している間、透明な液相を形成していた。しかし、DES が常温に戻ると白い固体が析出した。これは、融点が十分に下がらなかったためだと考えられる。DES が室温付近で均一な液相を形成するためには、HBA と HBD の組み合わせに応じた適切なモル比で混合される必要がある。なお、最適な混合モル比を解析する手法は現状存在せず、実験的に検討する必要がある。Gly、MEG、PEG を除くすべての HBA と HBD は常温で固体であったが、18 種類の DES はいずれも場合も室温で液体になり、混合時に融点が大きく降下することが確認された。使用する触媒が室温で液状であることで、セルロースと触媒を物理的に混合した際に触媒がセルロース繊維へ浸透し、触媒作用を発揮しやすくなる。そのため、DES が室温で液体として利用できることは本反応系において重要である。

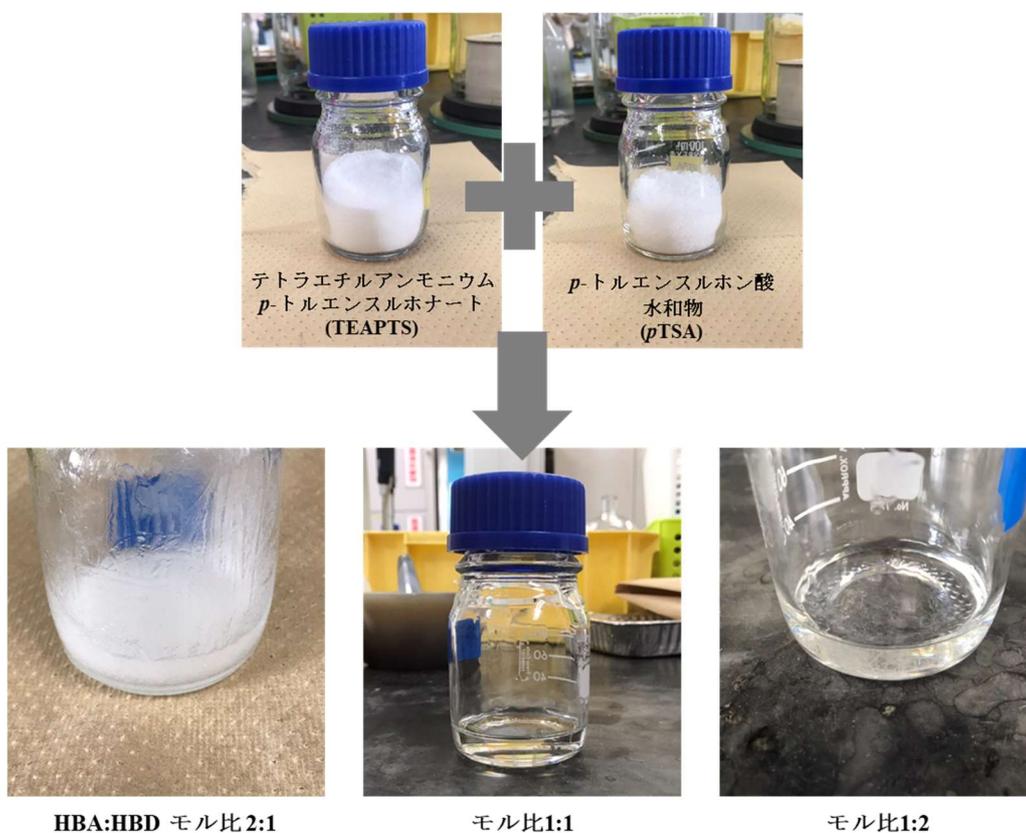


図 2.4 混合モル比による DES の物理的状態 (20 °C) の変化

### 2.3.2 深共晶溶媒の熱安定性の評価

熱重量分析は触媒の熱安定性とセルロースの熱分解に対する触媒の活性を評価するための有効なツールである。イオン液体を例に挙げると、セルロースの熱分解に対する触媒特性は、セルロース、イオン液体、およびセルロース/イオン液体混合物の TG 曲線を比較することで評価できる<sup>[37]</sup>。その結果を、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート ([bmmim]OTf) を用いて図 2.5 で説明する。グラフは、横軸を温度(°C)、縦軸を試料の相対質量(%)で表しており、曲線はそれぞれ、セルロースのみ(点線)、イオン液体のみ(赤色)、セルロース/イオン液体の等量混合物(青色)を示している。曲線は温度上昇とともに試料の相対質量がどのように変化するかを表している。例えば、セルロースは 300-350 °C で分解し [bmmim]OTf は 400-470 °C で分解することをグラフから読み取れる。セルロース/イオン液体混合物の TG 曲線を見ると 2 段階で質量が減少していることが分かる。2 段階目の質量減少は、イオン液体の質量減少と同じ温域帯で生じていることから、イオン液体の分解温度は変化していないことが分かる。つまり、1 段階目がセルロースの熱分解、2 段階目がイオン液体の揮発・分解による質量減少だと推測できる。この時着目したいのが、「セルロースの熱分解温度の低温化」と「イオン液体の高い熱安定性」である。1 段階目の質量減少は 220-280 °C 付近で生じており、セルロース単体の分解温度よりもはるかに低温である。セルロースの熱分解温度がイオン液体の存在下で低下していることから、イオン液体はセルロース分子の脱水・解重合に触媒作用を有していることが示唆された。さらに、イオン液体の熱安定性が高く、イオン液体の分解はセルロースよりもはるかに高温で生じるため、混合物中からのイオン液体の質量減少が生じるよりも低い温度で熱分解反応を行うことで、熱分解残渣からイオン液体の大部分を回収できる可能性を示唆している。つまり、熱分解残渣からイオン液体を回収するのに適した熱分解温度を TG 曲線から推定することが可能である。ここで示したイオン液体を用いて図 1.6 の手法で実施したセルロース熱分解試験では、29.7wt%の収率で LGO を合成しつつ、イオン液体の 97.9%を回収し再利用することが可能であった。このように、熱重量分析はセルロース熱分解による LGO 製造系への触媒の使用可能性を評価するのに有効である。

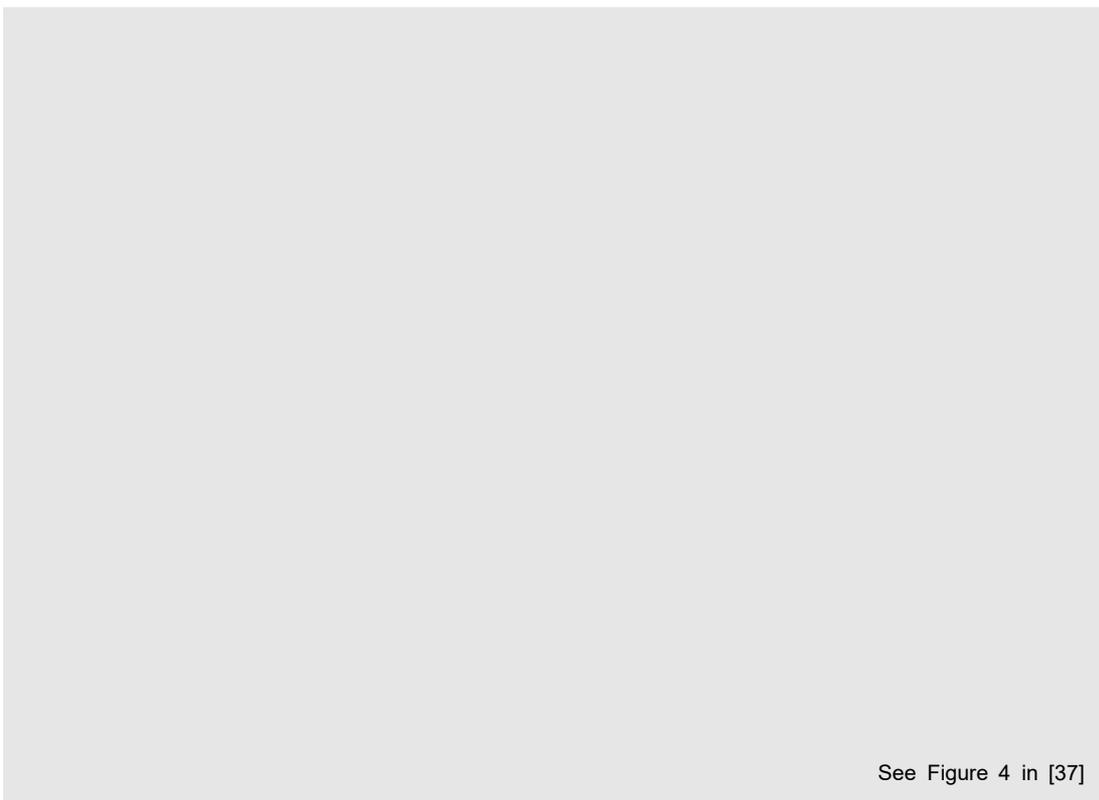
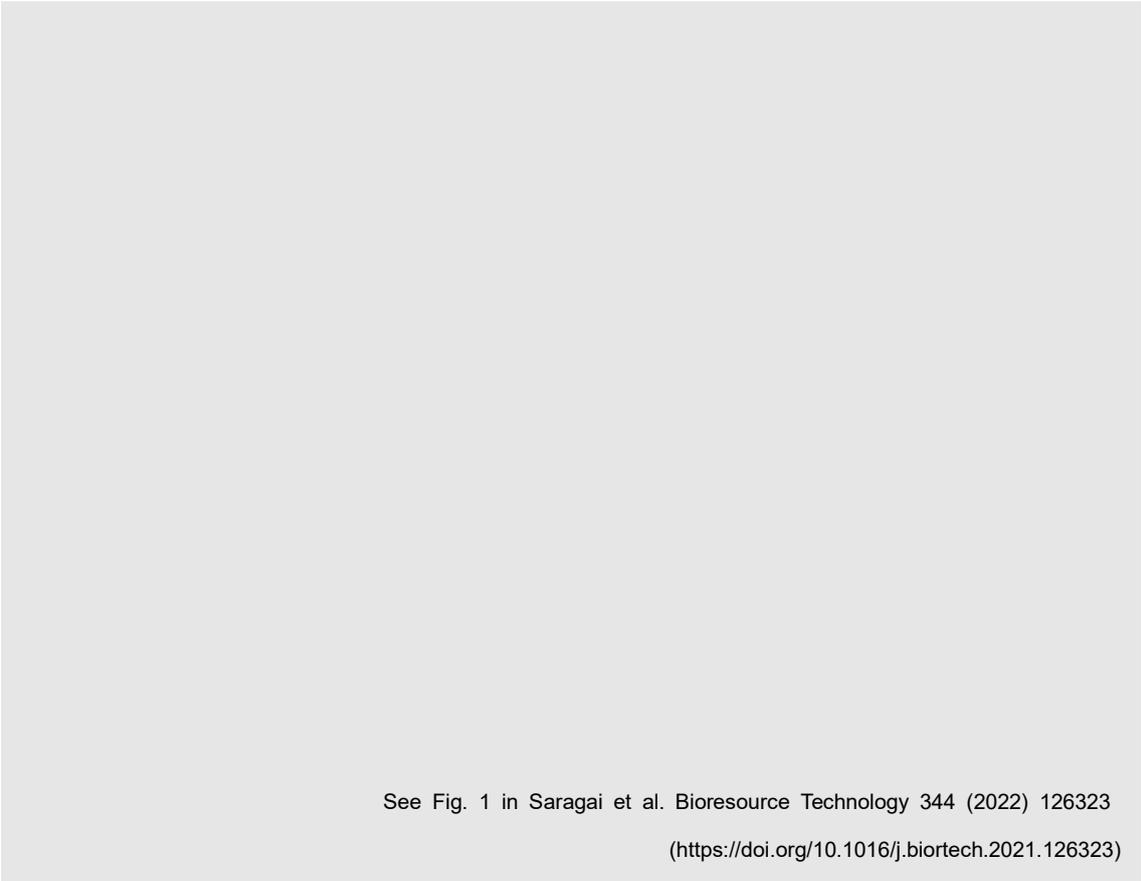


図 2.5 セルロース, イオン液体, およびそれらの混合物の熱重量分析<sup>[37]</sup>  
(イオン液体: 1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート)

同様の分析を 18 種類の DES についても行った。DES の熱安定性を評価するために実施した、DES と DES を構成する各成分の熱重量分析の結果を図 2.6 に示す。曲線はそれぞれ、HBA のみ(赤色)、HBD のみ(青色)、それらを表 2.1 のモル比で混合して調製した DES(灰色)を表している。グラフを見ると、HBA、HBD、DES は、温度とともに分解または揮発し、質量が減少した。一般的に、HBA は HBD よりも高い熱安定性を有し、それらを混合して DES とすることで HBA と HBD の TG 曲線の間で DES の TG 曲線が現れた。また、HBA と HBD の熱分解温度の差が大きい一部の DES (ChCl-MA, ChCl-Urea, MTPB-Gly, TEAPTS-Gly, TEAPTS-MEG, TEAPTS-OA) では、DES の質量は 2 段階で減少し、各領域は HBA と HBD にそれぞれ対応していた。このように、DES の熱安定性は HBA および HBD の熱安定性に依存していることが明らかとなった。これは、過去に報告されている DES の熱安定性についての研究と同様の傾向を示している<sup>156)</sup>。しかし、*p*TSA を有する DES については例外的な傾向が以下のように見出された。*p*TSA 単体の熱安定性は高くなく 220 °C 付近で質量が減少している。100 °C 以下で見られる小さな質量減少は、*p*TSA 水和物からの水の揮発によるものである。*p*TSA を HBA と混合することで、ChCl-*p*TSA, TEAPTS-*p*TSA, TPAB-*p*TSA の分解温度は、それぞれ 321 °C、322 °C、291 °C となり、HBA および HBD 単体と比較して高くなった。すなわち、*p*TSA を添加した DES は、融点降下だけでなく熱安定性の大幅な向上に寄与した。これは、HBA と *p*TSA 間の強固な水素結合の影響によるものと考えられる。中でも、TEAPTS-*p*TSA は *p*TSA ベースの 3 つの DES の中で最も高い熱安定性を示していた。これは、ChCl、TEAPTS、TPAB の内、TEAPTS が最も高い熱安定性を有していることに起因する。*p*TSA の採用により DES の熱安定性が大きく向上することから、MTPB や tetramethylammonium hexafluorophosphate (TMAPP<sub>6</sub>)などの熱安定性の高い HBA を用いた DES を調製したが、得られた DES はいずれも室温で液体ではなかった。



See Fig. 1 in Saragai et al. *Bioresource Technology* 344 (2022) 126323

(<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126323>)

図 2.6 HBA, HBD, およびそれらを混合した DES の熱重量分析 (TGA)

### 2.3.3 深共晶溶媒がセルロースの熱分解に及ぼす影響

次に DES がセルロースの熱分解温度に及ぼす影響について 2.3.2 と同様の視点から考察する。セルロース、DES、およびそれらの等量混合物の熱重量分析結果を図 2.7 に示す。曲線はそれぞれ、セルロースのみ(点線)、DES のみ(黒色)、混合物(緑色)を表している。セルロース/DES の混合は重量比率 1:1 に固定して解析した。イオン液体を例に前述したように、望ましい TG 曲線は、2 段階の質量減少である。本研究の場合、1 段目の質量減少と 2 段目の質量減少は、それぞれセルロースの熱分解と DES の損失に対応する。DES がセルロースの熱分解に対する触媒活性を有する場合、1 段目の質量減少はセルロース熱分解の温度より低い温度で起こるべきである。また、1 段目と 2 段目の質量減少が生じる温度差が大きいほど、DES の回収に有利である。さらに、混合物の 2 段目の質量減少と個々の DES の質量減少の温度領域が一致していることは DES の熱安定性が変化していないことを示す。図 2.7 を見ると、2 種類の DES (MTPB-PEG, TEAPTS-PEG) でセルロース/DES 混合物の質量が 1 段階で減少していた。この場合、セルロースと DES の分解温度差が小さいため、DES が損失するよりも低い温度で反応を進行させるのが困難となる。熱安定性が低い DES を用いた場合、セルロース/DES 混合物の質量が 3 段階で減少していた (Betain-LAC, ChCl-Gly, ChCl-MA, ChCl-OA, MTPB-Gly, TEAPTS-Gly, TEAPTS-MEG, TEAPTS-OA)。この場合も同様に、DES がセルロースの熱分解温度の低温化への触媒活性を有していても、DES の回収が不可能であるため再利用可能な触媒にはなり得ない。7 種類の DES (AA-LAC, AT-Urea, ChCl-*p*TSA, ChCl-Urea, TEAPTS-*p*TSA, TPAB-Gly, TPAB-*p*TSA) では、2 段階の質量減少が見られた。このうち、AA-LAC, AT-Urea, ChCl-Urea, TPAB-Gly は、2 段目の質量減少の温度範囲がセルロース単味とほぼ同じであったことから、セルロース熱分解に対する触媒作用を有していなかった。中でも、*p*TSA を HBD として用いた DES (ChCl-*p*TSA, TEAPTS-*p*TSA, TPAB-*p*TSA) のみが望ましい 2 段階の TG 曲線を示した。つまり、これら 3 種類の DES はセルロースの熱分解に触媒作用を有し、熱分解残差から DES の大部分を回収できる可能性がある。*p*TSA を有する 3 種類の内、TEAPTS-*p*TSA は最も熱安定性が高いことから、セルロース/DES 混合物の質量は 2 段階で減少する綺麗な曲線を描いており、セルロースと DES の質量減少温度の差も他の DES と比較して大きかった。つまり、熱重量分析の結果、TEAPTS-*p*TSA がセルロース合成の触媒として最も優れていると結論付けられる。

See Fig. 2 in Saragai et al. *Bioresource Technology* 344 (2022) 126323

(<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126323>)

図 2.7 セルロース, DES, およびそれらの混合物の熱重量分析(TGA)

## 第3章

# 深共晶溶媒を含ました セルロースの熱分解 によるレボグルコセノン の合成

### 3.1 概要

2章で調製したDESを用いてセルロース熱分解試験を行った。2.3で示したように、高い熱安定性とセルロースの熱分解に対して触媒作用を有していた *p*TSA を含む3種類のDES(ChCl-*p*TSA, TEAPTS-*p*TSA, TPAB-*p*TSA)を中心に、様々な反応条件でセルロース熱分解試験を行った。そして、LGO 収率およびDES回収率からDESの触媒としての使用可能性を評価した。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 実験装置図と熱分解試験の手法

熱分解装置の概略図を図3.1に示す。試験は、DESの種類、セルロースとDESの混合比、熱分解温度、圧力の4つの条件を変えて行った。DESは、*p*TSAを含む3種類(ChCl-*p*TSA, TEAPTS-*p*TSA, TPAB-*p*TSA)とTEAPTS-PEGを使用した。真空乾燥機で一晩乾燥させたセルロースとDESを1:3-3:1の重量比率、常温条件下で物理的に混合し、セルロースにDESを含浸させた。混合物1.0gを石英ボートに移し、固定床管型反応器に仕込んだ。固定床管型反応器はガラス製の直管である。加熱には、電気炉(ARF3-500-50KC、アサヒ理化製作所)と温度調節器(AMF-9P-III、アサヒ理化製作所)を用い、最終温度(230-375 °C)まで5 °C/minで昇温した後、20分間保持した。熱分解温度は、図2.7に示すセルロース/DES混合物のTG曲線における1段目と2段目の質量減少の間の温度に設定した。サンプル温度は、サンプルベッドに挿入した熱電対でモニターし、制御した。熱分解は、N<sub>2</sub>の一定流量(200 mL/min, STP)、大気圧(101 kPa)または減圧(3.1 kPa)下で行った。圧力はダイヤフラムポンプ(EYELA NVP2000)で調整した。反応器の水冷却部にはポンプを使用して冷水を流通させた。熱分解終了後は、冷風を当てて速やかに反応管を冷却した。触媒作用を示すDES成分の検討のためにセルロース/HBA混合物およびセルロース/HBD混合物を、イオン液体([bmmin]OTf、[Emim]PTS)とDESの比較のためセルロース/イオン液体混合物も調製し、同様の手順で熱分解試験を行った。

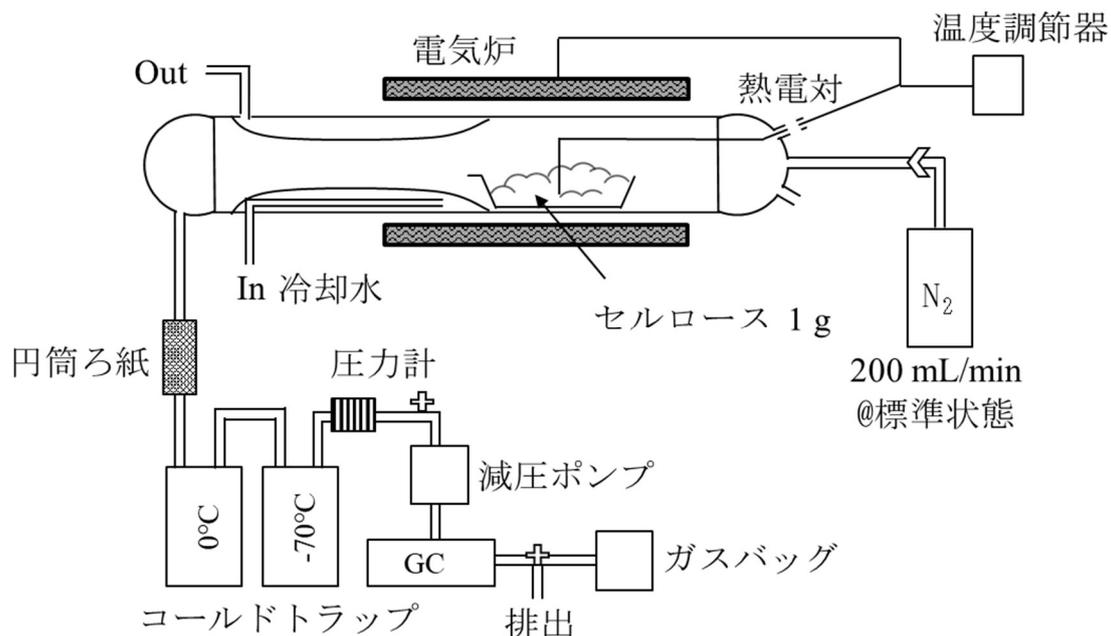


図 3.1 熱分解装置図

### 3.2.2 熱分解生成物の回収

熱分解による生成物は 200 mL/min の  $N_2$  ガスによって反応装置下流まで運搬した。反応器の水冷却部および、反応器出口に設置したコールドトラップ (-70 °C と -30 °C)、シリカファイバー製の円筒ろ紙からなる回収システムを用いて、熱分解時に発生する揮発性生成物を凝縮・回収した。水冷却部に付着した揮発性生成物はメタノールを流して洗浄することで回収した。反応管に付着した溶媒に不溶な成分は、ガスバーナーで加熱して揮発・除去した。コールドトラップにはガラスビーズを詰め、メタノールを冷媒として液体窒素により冷却した。熱電対で温度を計測し、-70 °C と -30 °C の 2 つのコールドトラップを用意した。円筒ろ紙は真空乾燥機で一晩乾燥させたのちに使用した。試験終了後、コールドトラップのガラスビーズをフラスコに移した。コールドトラップはメタノールで洗浄し、洗浄液をガラスビーズが入ったフラスコに加えた。円筒ろ紙はメタノールで拭き取ったハサミで小さく切断し、フラスコに移し、円筒ろ紙が完全に浸るまでメタノールを加えた。回収物が入ったフラスコは 30 分間超音波洗浄にかけて揮発性生成物をメタノールに溶解させ、PTFE メンブレンフィルターを用いた吸引ろ過によって分離した。この洗浄とろ過の操作を 3 回繰り返した。その後、揮発性生成物の定量のためにメタノールの重量を測定した。生成物は、反応器の水冷却部、コールドトラップ、円筒ろ紙ごとに別々で回収・分析し、分析後は冷暗所で保管した。熱分解で生成した  $CO_2$  や  $CO$  をはじめとした非凝縮性ガスは、ガスバッグに回収した。

### 3.2.3 熱分解生成物の分析

回収物はメタノールで希釈し、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS ; PerkinElmer Clarus680)を用いて化合物を同定した。キャピラリーカラムとして TC-1701(14% cyanopropylphenyl-86% dimethylpolysiloxane, 60m, 0.25mm i.d., 0.25  $\mu$ m d.f., GLサイエンス)を使用した。GC オープンは 40  $^{\circ}$ C で 5 分間保持した後、4  $^{\circ}$ C/min で 250  $^{\circ}$ C まで昇温し 20 分間保持した。サンプルの注入量は 1.0  $\mu$ L とした。その後、炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ(GC/FID ; Shimadzu Nexis GC-2030)を用いて LGA および LGO の定量を行った。オートサンプラーは AOC-20i Plus を使用し、サンプルの注入量は 1.0  $\mu$ L とした。カラムオープンは 40  $^{\circ}$ C で 1 分間保持した後、4  $^{\circ}$ C/min で 250  $^{\circ}$ C まで昇温し 20 分間保持した。なお、キャピラリーカラムは GC/MS と同様に TC-1701(14% cyanopropylphenyl-86% dimethylpolysiloxane, 60m, 0.25mm i.d., 0.25  $\mu$ m d.f., GLサイエンス)のものを使用した。LGA および LGO 濃度を決定するための検量線は、和光純薬から購入した標準試料を GC/FID で分析し、得られたものである。非凝縮性ガス H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub> は、熱伝導度検出器を備えた 490 micro GC (Agilent Technologies) を使用して定量した。スタンダードガス(N<sub>2</sub>:88.005%、H<sub>2</sub>:4.990%、CO:3.020%、CO<sub>2</sub>:0.994%、CH<sub>4</sub>:1.000%、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:0.995%、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:0.996%)のピーク面積とサンプルガスのピーク面積からサンプルガス成分の組成を求めた。ガスバッグで採集したガスの全量から CO および CO<sub>2</sub> の体積を求め、気体の状態方程式を使って CO および CO<sub>2</sub> の重量を算出した。ガスの全量は反応装置下流の N<sub>2</sub> ガス流量とガスを流した時間から求めた。しかし、熱分解生成物の収率に対する非凝縮性ガスの寄与は一般に小さいため、本分析は一部の試験で省略した。

### 3.2.4 マスバランスの算出

実験精度の指標としてマスバランスを求めた。熱分解前後の固定床管型反応器、コールドトラップ、円筒ろ紙、配管、石英ボートの重量を測定した。反応管の水冷部には水滴が残っているため、アセトンで洗浄し、ガスを流して乾燥させてから反応管の重量を測定した。これらの値と 3.2.3 で算出した CO および CO<sub>2</sub> の重量からマスバランスを計算した。本研究ではマスバランスが 85%以上のデータを採用した。なお、非凝縮性ガス重量のマスバランスへの寄与は小さかったため、一部マスバランスの計算に非凝縮性ガスの重量を含まないデータを採用している。

### 3.2.5 深共晶溶媒の回収

反応で使用した DES を回収し再利用できることは DES を触媒としたプロセス実用化のために必要である。そこで、DES の触媒としての使用可能性を確かめるために DES 回収率を求めた。熱分解残渣は、使用した DES を溶解するのに適した有機溶媒(アセトン, メタノール, エタノール)に懸濁し、DES を溶媒に抽出した。試料を載せていた石英ボートも同一の有機溶媒で洗浄した。懸濁液を 20 分間超音波処理し、PTFE メンブレンフィルターを用いた吸引ろ過で有機溶媒への可溶部と不溶部に分離した。この操作を 3 回繰り返した。可溶部は、ロータリーエバポレーターで 55 °C、10 kPa 以上で質量減少が無視できるレベルまで乾燥させた。残った液体成分を、本研究では回収 DES と定義し、DES 回収率を算出した。不溶部は真空乾燥機で一晩乾燥させ、残った固体成分をチャーと定義してチャー収率を算出した。

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 深共晶溶媒が生成物の組成に及ぼす影響

*p*TSA を含む DES3 種類(ChCl-*p*TSA, TEAPTS-*p*TSA, TPAB-*p*TSA)を使用して、セルロースの熱分解試験を行った。その結果を表 3.1 に示す。DES を使用した場合との比較対象として 375 °C、3.1 kPa の減圧条件下で無触媒のセルロース熱分解も行った(Entry1)。その結果、LGO と LGA(LGO の前駆体)の収率はそれぞれ 0 と 43.4wt%であった。簡単な熱分解システムにもかかわらず、LGA 収率は過去に報告されている中でも比較的高い収率を示している<sup>[63]</sup>。高い LGA 収率を達成するためには、熱分解で生成した LGA が試料中や気相中で起こる副反応に耐えることが必要である。本研究の熱分解装置は、減圧装置と水冷装置を備えており、熱分解後の LGA を含む揮発性生成物を速やかに系外へと放出し、急冷することができる。これにより、副反応を抑制することが可能となり、LGA 収率の向上に寄与した。

表 3.1 熱分解試験の結果

Entry	DES	温度 (°C)	圧力 (kPa)	Cel:触媒 (mass)	収率			触媒回収率 (%)
					LGO (wt%)	LGA (wt%)	Char (wt%)	
1	None	375	3.1	-	0	43.4	7.53	-
2	ChCl- <i>p</i> TSA	280	3.1	1:1	16.1 (20.7)	0	42.9	47.1
3	ChCl- <i>p</i> TSA	300	3.1	1:1	18.0 (25.8)	0.72	43.0	35.1
4	TEAPTS- <i>p</i> TSA	230	3.1	1:1	10.9 (14.4)	0	43.6	97.9
5	TEAPTS- <i>p</i> TSA	240	3.1	1:1	22.7 (29.2)	0.06	30.8	77.3
6	TEAPTS- <i>p</i> TSA	250	101	1:1	8.0 (10.2)	0	47.4	48.2
7	TEAPTS- <i>p</i> TSA	250	3.1	1:1	19.2 (24.6)	0	31.2	49.4
8	TEAPTS- <i>p</i> TSA	250	3.1	3:1	27.5 (35.3)	0	45.1	20.9
9	TEAPTS- <i>p</i> TSA	250	3.1	1.3	3.6 (4.6)	0	33.2	97.1
10	TEAPTS- <i>p</i> TSA	300	101	1:1	8.0 (10.3)	0	52.0	33.9
11	TEAPTS- <i>p</i> TSA	300	3.1	1:1	32.3 (41.5)	0	33.7	29.1
12 <sup>a)</sup>	TEAPTS- <i>p</i> TSA (re)	300	3.1	1:1	31.0 (40.0)	0	29.5	22.8
13	TPAB- <i>p</i> TSA	250	3.1	1:1	27.4 (35.2)	0	35.2	24.1
14	TPAB- <i>p</i> TSA	300	3.1	1:1	29.6 (38.1)	0	33.1	6.7
15	[Emim]PTS	300	23.2	0	23.2 (29.9)	0	18.0	81.3
16	[Bmmim]OTf	300	22.2	0	22.2 (28.6)	0	25.9	97.6

a) Ent.11で回収したDESを使用

*p*TSA を有する DES を添加すると、主生成物が LGA から LGO へと変化し、LGO 収率が大きく向上した (Entry2-14)。これは、*p*TSA 由来の DES がセルロースの熱分解で生成した LGA の脱水、または、セルロースの脱水および解重合に作用し、LGO が選択的に生成したためだと考えられる。図 3.4 には GC/MS による Entry1 および Entry4 の分析結果を示す。Entry1 の場合、LGA のピークが最も大きく現れていた。その他に、1,4:3,6-アンヒドロ- $\alpha$ -D-グルコピラノース (DGP)、5-ヒドロキシメチルフルフラール (HMF)、1.5-アンヒドロ-4-デオキシ-D-グリセロ-ヘキサ-1-エン-3-ウロースなど、セルロース由来する生成物も検出された。一方で、DES を含浸し、Entry4 の条件下でセルロースを熱分解することで生成物の組成は大きく変化した。その結果、LGO 以外のセルロース由来の生成物のピークはほとんど検出されなくなった。代わりに、トルエン、レブリン酸メチル、*p*-トルエンスルホン酸エチルといった DES 成分由来のピークが現れた。これは、DES 成分の分解・揮発に起因している。

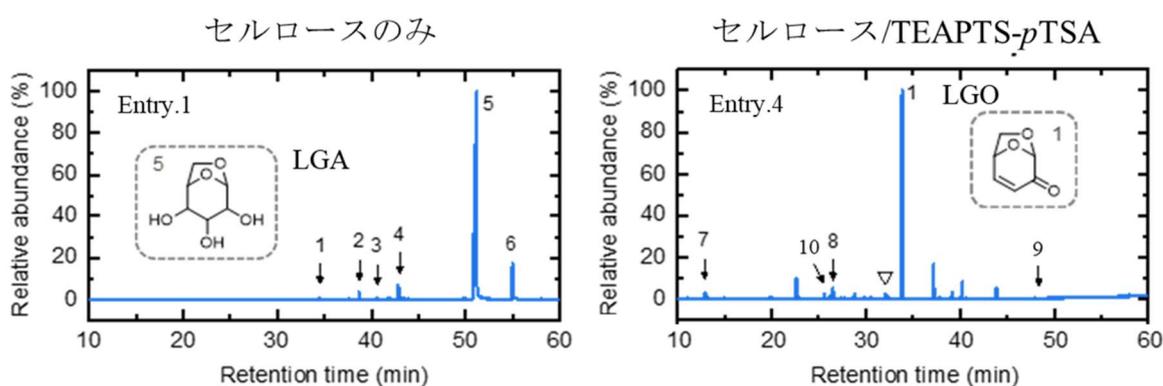


図 3.4 GC/MS による生成物の組成の比較

- 1) LGO, 2) 1,4:3,6-アンヒドロ- $\alpha$ -D-グルコピラノース (DGP), 3) 5-ヒドロキシメチルフルフラール (HMF), 4) 1.5-アンヒドロ-4-デオキシ-D-グリセロ-ヘキサ-1-エン-3-ウロース, 5) LGA, 6) 1,6-アンヒドロ- $\alpha$ -D-ガラクトフラノース (AGF), 7) トルエン, 8) レブリン酸メチル, 9) *p*-トルエンスルホン酸エチル, 10) 2-アセチルフラン

熱分解残渣から DES を抽出して残った固体成分をチャーと定義し、チャー収率も算出した。無触媒の熱分解と比較して DES の使用によってチャー収率は大きくなった。これは、熱分解温度が低いこと、DES の一部が不溶性物質へと変換されチャー内部に取り込まれたこと、DES によるセルロースの過剰な脱水、DES の作用による揮発性生成物の析出で説明が可能である。DES 成分がチャーに取り込まれたことは、Entry4, 7, 9, 13 のチャーの窒素含有率が 0.2-1.1wt%であり、窒素原子が TEAPTS 由来のものであったことから確認できた。熱分解温度とともに DES の不溶性物質への変換が促進され、窒素含有率は上昇した。大気圧下(101 kPa)では生成物が DES 相から速やかに排出されず、DES の作用による生成物の過剰な脱水を引き起こした。それによって、生成物が凝縮、炭化し、チャー収率が向上した。反対に、減圧条件下では生成物が速やかに系外に排出され、固相中での副反応を抑制したことでチャー収率は減少した。

### 3.2.2 熱分解条件が LGO 収率と DES 回収率に及ぼす影響

主に TEAPTS-*p*TSA に関して、熱分解温度、圧力、セルロース/DES 混合比の反応条件を変更して試験を行った(Entry4-12)。一般的な傾向として、温度上昇により LGO 収率は増加し、DES 回収率は減少した。これは、反応温度がセルロース分子内の水素結合およびグリコシド結合の切断に寄与した一方で、DES は反応温度に耐えることができず揮発・分解、炭化したためである。生成物を速やかに系外に排出するために行った減圧試験も LGO 収率の向上に有効であった。これは、減圧によって LGO(沸点 240℃)の揮発および気相中への放出が促進され、副反応を抑制したことで説明できる。DES 回収率に対して圧力はほとんど影響を及ぼしておらず、減圧は触媒損失を防ぎつつ LGO 収率を向上させるのに有効であると明らかとなった。また、セルロース/DES の質量比は LGO 収率および DES 回収率に影響を与えた。DES の質量分率が低いほど LGO 収率は高く、DES 回収率は低くなり(Entry8)、それとは対照的に、DES の質量分率が高いほど LGO 収率は低く、DES 回収率は高くなった。(Entry9)。DES の重量比率が低い場合に DES 回収率が低下した要因として、DES 相における過剰な揮発性生成物が化学的相互作用を引き起こし、DES の劣化を促進させた可能性が挙げられる。つまり、DES 相における揮発性生成物の濃度に起因していると考えられる。

本実験で得られた最も高い LGO 収率は熱分解温度 300 °C、3.1 kPa の減圧条件下 32.3wt% (41.5%-C)であった。これは、イオン液体を触媒として用いた同様の実験 (Entry15, 16)や、溶媒中での鉍酸を用いたセルロース熱分解で得られた 43.3%-C という記録的な高収率に匹敵するものであった<sup>163)</sup>。さらに、Entry11 で回収した DES を再利用した Entry12 の試験では、フレッシュな DES と同程度の収率で LGO を合成することも可能であった。また、これらの実験では、ほぼ同一の生成物分布が得られた。未使用 DES と回収した DES を <sup>1</sup>H NMR スペクトル (図 3.5) および熱重量分析 (図 3.6) で比較をしたところ、DES は完全な形で回収できており、試験の前後で DES の物理・化学的特性は変化していないことが確認された。



図 3.5 未使用 DES と再利用 DES の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルによる比較

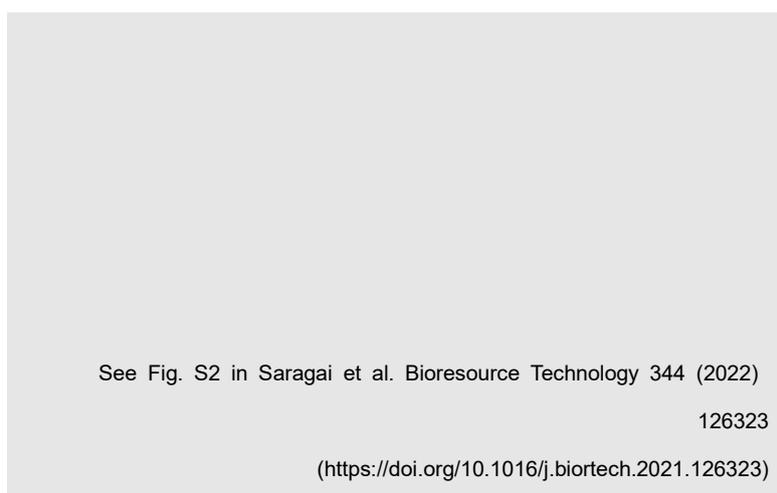


図 3.6 未使用 DES と再利用 DES の熱重量分析(TGA)による比較

本実験で得られた最も高い DES 回収率は、熱分解温度 230 °C、3.1 kPa の減圧条件下で、LGO 収率が 10.9 wt% (14.0%-C) に対して DES 回収率 97.9% であった (Entry4)。回収できなかった DES の一部はチャーに取り込まれていた。DES 回収率は熱分解温度を上げるとともに、また、混合物中の DES 分率を下げるとともに低下する傾向にあった。どの反応条件下においても、DES 回収率が 100% に達しなかった原因の 1 つは、上述した通り DES の一部が炭化してチャーに取り込まれたことである。これはチャーの元素分析により明らかにした。2 つ目の原因は、熱分解生成物とともに系外に排出されたことである。円筒ろ紙およびコールドトラップからなる回収部で収集した生成物を GC/MS で分析した結果、DES に由来するピークが含まれている (例: *p*-トルエンスルホン酸エチル) ことが確認できた (図 3.5)。熱分解によって DES が揮発して失われていた場合、反応装置下流の凝縮部分 (冷水部、コールドトラップ、円筒ろ紙) から DES そのままの形で回収することが可能である。しかし、今回のケースではそれが見受けられず、DES は DES 構成成分どうしで化学反応を起こし、揮発していた。DES 回収率が低い条件の時ほど、*p*-トルエンスルホン酸エチルのピークは大きくなっていた。このように、LGO 収率と DES 回収率は、熱分解条件の影響を受け、トレードオフの関係にあった。高い LGO 収率と完全な DES の回収を達成するためには、セルロースの熱分解に対する同様の触媒活性を有しつつ、より熱安定性の高い DES を DES 構成成分の種類や HBA/HBD の混合比の試行錯誤により見出すことや、熱分解条件の詳細なチューニングで高 LGO 収率と DES 回収率を同時に達成する必要がある。

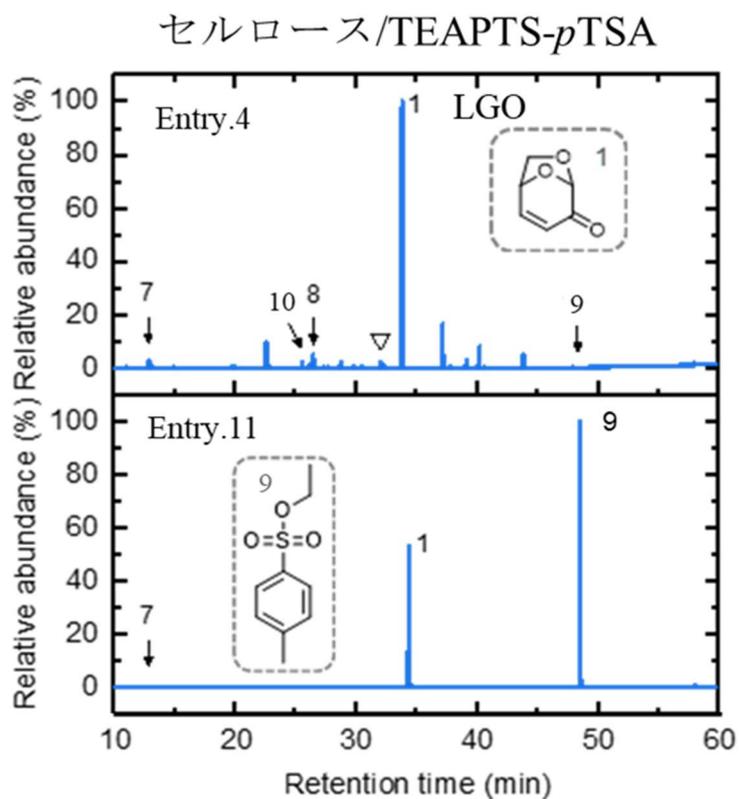


図 3.7 熱分解条件による生成物の組成の比較

- 1) LGO, 2) 1,4:3,6-アンヒドロ- $\alpha$ -D-グルコピラノース (DGP), 3) 5-ヒドロキシメチルフルフラール (HMF), 4) 1,5-アンヒドロ-4-デオキシ-D-グリセロ-ヘキサ-1-エン-3-ウロース, 5) LGA, 6) 1,6-アンヒドロ- $\alpha$ -D-ガラクトフラノース (AGF), 7) トルエン, 8) レブリン酸メチル, 9) *p*-トルエンスルホン酸エチル, 10) 2-アセチルフラン

### 3.3.3 触媒作用を示す DES 構成成分の検討

TEAPTS-*p*TSA の触媒特性をより深く理解するために、DES 構成成分 (TEAPTS と *p*TSA) を用いたセルロース熱分解を行った。熱重量分析と熱分解試験の結果を図 3.8 および表 3.2 にそれぞれ示す。TEAPTS 単体の熱安定性は本研究で使用した DES 構成成分の中で最も高かった。セルロース/TEAPTS 混合物の TG 曲線は、2 段階の質量減少を示した。この時、1 段目がセルロース、2 段目が TEAPTS の質量減少を表しており、TEAPTS はセルロースの熱分解温度を低温化する触媒作用も有していた。熱分解による生成物は LGO を含み、その収率は 15.3wt% であった。一方で *p*TSA の場合、混合物の TG 曲線は低温から徐々に減少していた。これは、リン酸や硫酸などの鉱酸を含浸させたセルロースの熱分解と同様の傾向であった<sup>137)</sup>。これらの酸は、脱水作用によりセルロースの熱分解で LGO を主生成物として合成するのに有効であると報告されている。しかし、*p*TSA を使用したセルロースの熱分解で LGO は生成していなかった。過去の研究でのリン酸および硫酸の添加量は、通常 10wt% 以下である。しかし本研究では、*p*TSA を混合物中に 50wt% と高い割合で添加した。これによって、*p*TSA がセルロースの過剰な脱水を引き起こし、チャー形成が促進された。LGO および、その前駆体はチャー中に取り込まれ揮発性生成物として気相に放出されなかったことがチャー収率向上に寄与したと考えられる。実際、*p*TSA を 1wt% および 3wt% 含浸したセルロースの熱分解では、LGO がそれぞれ 3.0wt% と 2.3wt% の収率で得られた。この結果は、TEAPTS が TEAPTS-*p*TSA の触媒活性を担っていることを示している。これは、触媒活性を有さない PEG (ポリエチレングリコール) を含んだ TEAPTS-PEG を用いたセルロース熱分解で、LGO 収率 12.0wt% (15.4%-C) と比較的高い収率で LGO を合成したことからも明らかである (Entry19)。しかし、TEAPTS を含まない DES (ChCl-*p*TSA や TPAB-*p*TSA) を用いた場合でも、LGO は生成していた。これは、*p*TSA を HBD またはアニオンとして使用することが重要であることを示唆している。例として、*p*TSA をアニオンとして有する 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム *p*-トルエンシルホネート ([Emim]PTS) や *p*-トルエンシルホン酸 ピリジニウム (Pyr-PTS) などの非 DES 塩を用いた場合に、LGO がそれぞれ 23.2wt% と 17.1wt% の収率で得られた (Entry15, 20) や Entry20)。

See Fig. 3 in Saragai et al. Bioresource Technology 344 (2022) 126323  
 (<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126323>)

図 3.8 未使用 DES と再利用 DES の熱重量分析(TGA)による比較

表 3.2 DES 構成成分を使用した熱分解試験の結果

Entry	DES	温度 (°C)	圧力 (kPa)	Cel:触媒 (mass)	収率			触媒回収率 (%)
					LGO (wt%)	LGA (wt%)	Char (wt%)	
17	TEAPTS	260	3.1	1:1	15.3 (19.7)	0	30.0	-
18	<i>p</i> TSA	250	3.1	1:1	0 (0)	0.3	74.0	-
19	TEAPTS-PEG	270	3.1	1:1	12.0 (15.4)	0.08	64.1	16.7
20	Pyr-PTS	250	3.1	1:1	17.1 (22.0)	0	64.1	-

TEAPTS、*p*TSA、Pyr-PTS の融点は約 110 °C であり、セルロースの熱分解が始まる温度以下であることに留意する必要がある。そのため、試料の調製時には、セルロースおよび TEAPTS、*p*TSA、Pyr-PTS の固体同士を十分に混合する必要がある。触媒のセルロース繊維への浸透性は触媒作用の発揮のために重要である。室温で液体の DES は、試料の調製時に十分にセルロース繊維に浸透させることができるという点で、触媒として大きな優位性を持っている。TEAPTS と *p*TSA はセルロースの熱分解後に回収が不可能であった (Entry 17, 18)。しかし、*p*TSA と混合して DES とすることで、*p*TSA との間に水素結合を形成し、DES が熱的に安定化した。それによって、熱分解残渣からの DES の回収が可能となった。なおかつ、DES の形成によって *p*TSA とセルロースとの化学的相互作用は、*p*TSA 単独よりもはるかに穏やかになった。つまり、DES として用いることで優れた触媒作用と DES の回収・再利用が可能になったと考えられる。

### 3.3.4 深共晶溶媒および固定床管型反応器を用いた LGO 生成プロセス

*p*TSA ベースの DES は高い熱安定性およびセルロース熱分解による LGO 合成に対する触媒として機能していた。TEAPTS-*p*TSA を用いた場合に、LGO を既報よりも高い収率で合成することが可能であった。この研究成果は、以下の 2 つの点で重要である。1 つ目は、DES (TEAPTS-*p*TSA) を合成するための主な原料であるアンモニウム、エタノール、*p*-キシレンは、再生可能な資源から入手可能であることである。再生可能な資源に由来する DES の使用によって、低環境負荷なプロセスの実現に貢献することが可能である。2 つ目は、DES (TEAPTS-*p*TSA) はイオン液体と比べてかなり安価ということである。表 3.2 に本研究で使用した DES およびイオン液体の価格を示している。本研究で使用したイオン液体、[Emim]PTS および[bmmim]OTf はそれぞれ 3,418 \$/kg と 12,509 \$/kg と高価であるものが多い。一方で、DES は比較的安価な原料を用いた簡便なプロセスで合成が可能である。故に、TEAPTS-*p*TSA の価格は 205 \$/kg と[bmmim]OTf と比較して 98%以上価格を抑えることが可能である。

このように、DES を用いることで、過去の研究に匹敵、もしくはそれ以上の収率で LGO を合成することに成功し、触媒の低コスト化も達成した。一方で、(1)触媒回収率の低さ、(2)熱分解残渣からの DES の抽出・精製、(3) バッチ式反応器の使用によるスケラビリティの制限、という点で課題がある。このプロセスをスケールアップし大規模な設備で実現するためには、DES を完全に回収してリサイクルする必要がある。また、DES の分離・精製を省略することはプロセス全体のコスト削減のために重要である。さらに、商用化のためには LGO の生産性や効率を上げることも必要である。そこで、DES 回収率の向上、熱分解残渣からの DES の抽出・精製プロセスの省略、バッチ式反応器の欠点の解決を達成しつつ、LGO の製造効率を向上させるために、LGO 連族製造プロセスの検討を 4 章で行う。

表 3.3 本研究で使した DES とイオン液体の価格

Reganet	Pack size (g)	Price (\$)		Reagent grade price (\$/kg)
<b>DESs</b>				
<i>p</i> -トルエンスルホン酸 水和物	500	25		
TEAPTS	500	180	→	<b>205 (TEAPTS-<i>p</i>TSA)</b>
ChCl	500	57	→	<b>82 (ChCl-<i>p</i>TSA)</b>
TPAB	500	161		<b>185 (TPAB-<i>p</i>TSA)</b>
<b>ILs</b>				
[Emim]PTS	50	171	→	<b>3,418</b>
[bmmim]OTf	25	313	→	<b>12,509</b>

The price information was obtained from website of Sigma-Aldrich for [Emim]PTS and Tokyo Chemical Industry for the other chemicals. Japanese yen was converted to US dollar at 110 yen/US\$. All the information was accessed on September 22, 2021.

# 第4章

## LGO 連続製造プロセス の検討

## 4.1 概要

LGO を迅速かつ消耗性の試薬の投入なしに大量製造する新たなプロセスとして触媒活性をもつ DES を用いた連続式反応器の利用を検討する。固定床管型反応器を用いた LGO 製造プロセスでは、高い反応温度(～300 °C)による DES の揮発・分解、熱分解残渣からの DES の抽出・精製の必要性、バッチ式反応器によるスケラビリティの制限という課題があった。これらの課題は、DES および原料を定常的に供給可能な、連続式反応器を採用することで解消できる。連続式反応器の利点として、DES 流通操作で熱分解温度に長時間晒されるのを避け、DES 回収率が向上すること、そして、副反応による析出物(コーク)を定常的に反応器から除去することでメンテナンスの手間を省略し、生産性を上げることが挙げられる。そこで、まずは反応器の比較と選定を行った。DES の供給方式と DES と LGO 前駆体の接触方式の観点から、スプレー塔、気泡塔、超音波噴霧、充填塔、回転式反応器、など様々な反応器を候補に挙げた。その中から、使用した DES は比較的高粘度であることや実験条件や操作の簡潔さを考慮し、触媒濡壁反応器(catalytic wetted wall reactor)を採用した。

セルロースから LGO を合成する経路は、図 4.2 に示す 2 つの経路に大きく分けられる。1 つ目は、セルロースから直接 LGO を合成する方法である。このプロセスでは、触媒がセルロースの分子内脱水および解重合に作用し、セルロースから直接 LGO を得ることが可能である。これは、3 章で示した DES を含浸したセルロースの熱分解による LGO 合成と同様の変換経路である。2 つ目は、前駆体を経由して LGO を合成する方法である。一般的に、セルロースの熱分解による揮発性生成物は LGA を主生成物としており、LGA の脱水によっても LGO が得られることが知られている<sup>[37, 39]</sup>。触媒濡壁反応器を用いた LGO 連続製造プロセスは、2 つ目の反応経路を想定したものである。

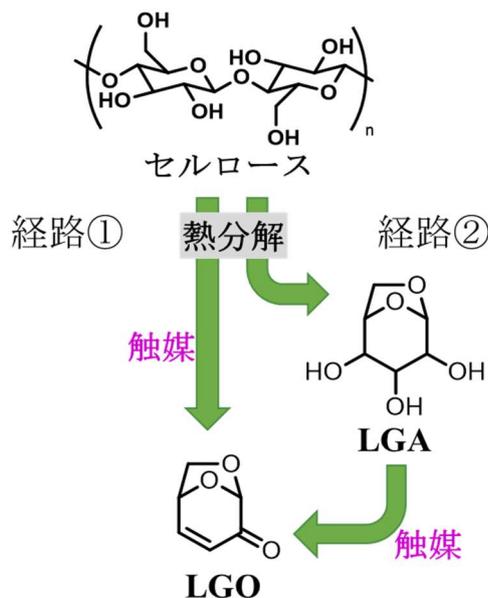


図 4.1 LGO 生成の反応スキーム

触媒濡壁反応器を用いた LGO 合成の概要を図 4.2 に示す。触媒濡壁反応器には DES を定常的に供給し、DES を反応管壁面に液膜を形成しながら流下させる。触媒濡壁反応器には、セルロースの熱分解による揮発性生成物を定常的に供給する。揮発性生成物の主成分である LGA と DES を触媒濡壁反応器内部で接触させ、LGA を LGO へと改質する。触媒濡壁反応器がもたらす効果として、DES 相の非等温流通操作による DES の揮発分解および触媒劣化の抑制、試料の調製時にセルロースと DES を混合しないことによる熱分解残渣からの DES の抽出・精製の省略、気-液接触操作によるコーク析出に起因する目詰まりの抑制が挙げられる。さらには、従来の固定床管型反応器と比較して熱交換を含む操作性が優れている。つまり、液状触媒の特徴を活かした新たな反応器は、セルロースの熱分解による揮発性生成物を気相改質して LGO を製造し、同反応におけるコークの析出および触媒劣化という課題を克服することが期待される。

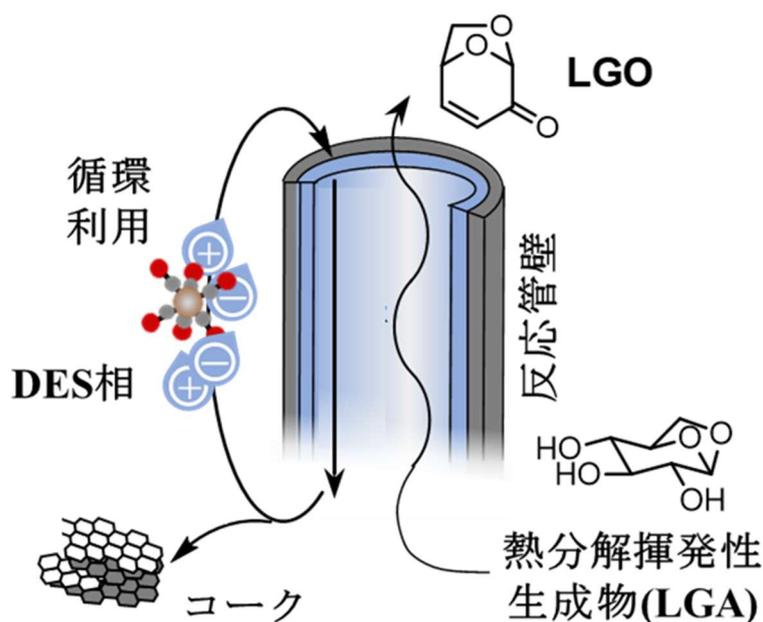


図 4.2 触媒濡壁反応器の概要

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 実験装置図と LGO 連続製造試験の手法

図 4.3、図 4.4 に触媒濡壁反応器を用いた LGO 連続製造プロセスの装置図を示す。装置は熱分解器および改質器の 2 つからなり、熱分解器には固定床管型反応器、改質器には触媒濡壁反応器を採用している。

#### 【熱分解器】

真空乾燥機で一晩乾燥させたセルロース 1.0 g を石英ボートに移し、固定床管型反応器に仕込んだ。固定床管型反応器の形状は 3 章とは異なり、図 4.5 に示す先細りの反応管 ( $\Phi 25 \times 400$  L) を使用した。これは、管径を小さくすることで、伝熱を良好にし、輸送部での炭素質の析出を抑制するためである。加熱には、リボンヒーター(アズワン)と温度調節器(E5AN-H、OMRON)を用い、最終温度(375 °C)まで 2-5 °C/min で昇温した後、20 分間保持した。リボンヒーターの上からは保温材を巻いた(図 4.5)。サンプル温度は、サンプルベッドに挿入した熱電対でモニターし、制御した。セルロースの熱分解は、N<sub>2</sub> の一定流量(200 mL/min, STP)、大気圧(101 kPa)または減圧条件下(90 mbar)で行った。圧力は真空ポンプ(IKA VACSTAR digital)と真空コントローラー(IKA VC10)で調整した。熱分解による生成物は触媒濡壁反応器へ供給した。

#### 【改質器】

固定床管型反応器の出口には触媒濡壁反応器を配置した。触媒濡壁反応器はパイレックス製の直管(径 8-9 mm)を使用し、縦に設置した。マントルヒーター(TYPE: P-23、No.22-08、東京硝子器械株式会社)と温度調節器(TR-KN、AXEL)を用いて 250-270 °C に加熱した。温度は熱電対でモニターし、制御した。触媒濡壁反応器の上部からは DES (TEAPTS-*p*TSA) をシリンジポンプ(11ELITE、Harvard Apparatus)を用いて、0.3-0.5 mL/min の流量で連続的に供給した。DES は触媒濡壁反応管の液溜めに入り、液溜めから溢れ出すことで、管壁面を伝って流下するよう設計した。触媒濡壁反応器出口でガス流は生成物回収部(コールドトラップと円筒ろ紙)へ、DES は用意した回収フラスコへと分離される。試験は DES 流と LGO 前駆体を含むガス流が異なる方向に流れる向流式(図 4.2)と、同じ方向に流れる並流式(図 4.3)で行った。固定床管型反応器から触媒濡壁反応器、触媒濡壁反応器からコールドトラップまでの接続部分は、リボンヒーター(アズワン)と温度調節器(TS-K、AXEL)を用いて 250-270 °C に加熱した。これは、接続部分への揮発性生成物の凝縮をよく抑制するためのものである。

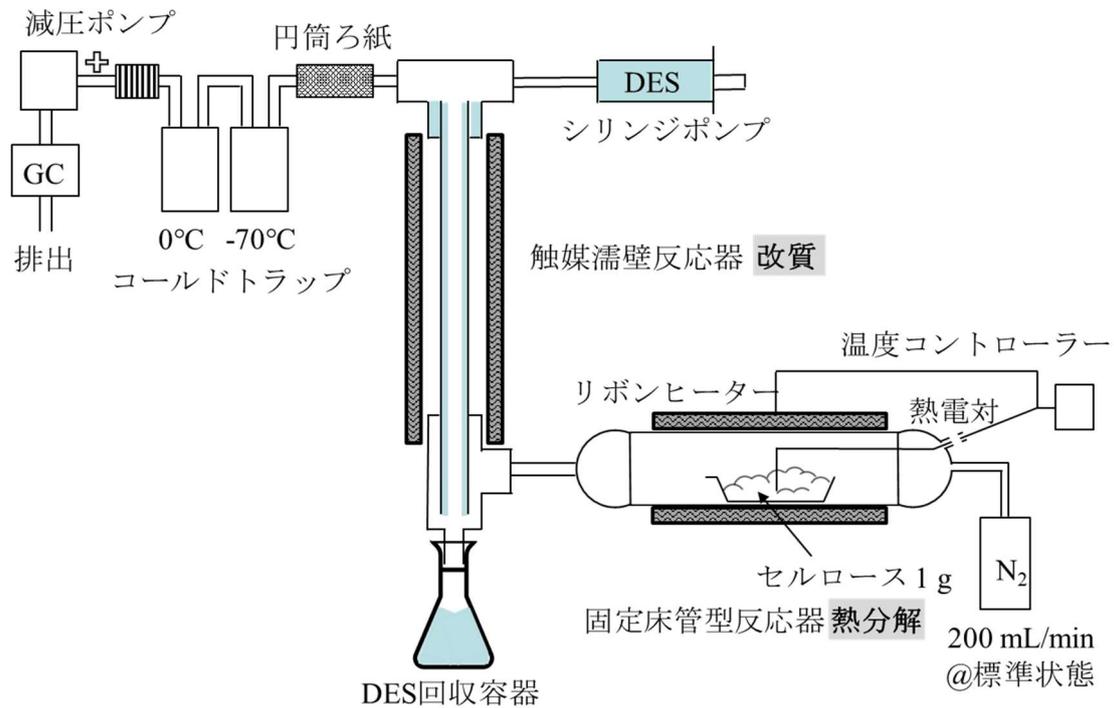


図 4.3 触媒濡壁反応器を用いた LGO 連続製造プロセス(向流式)

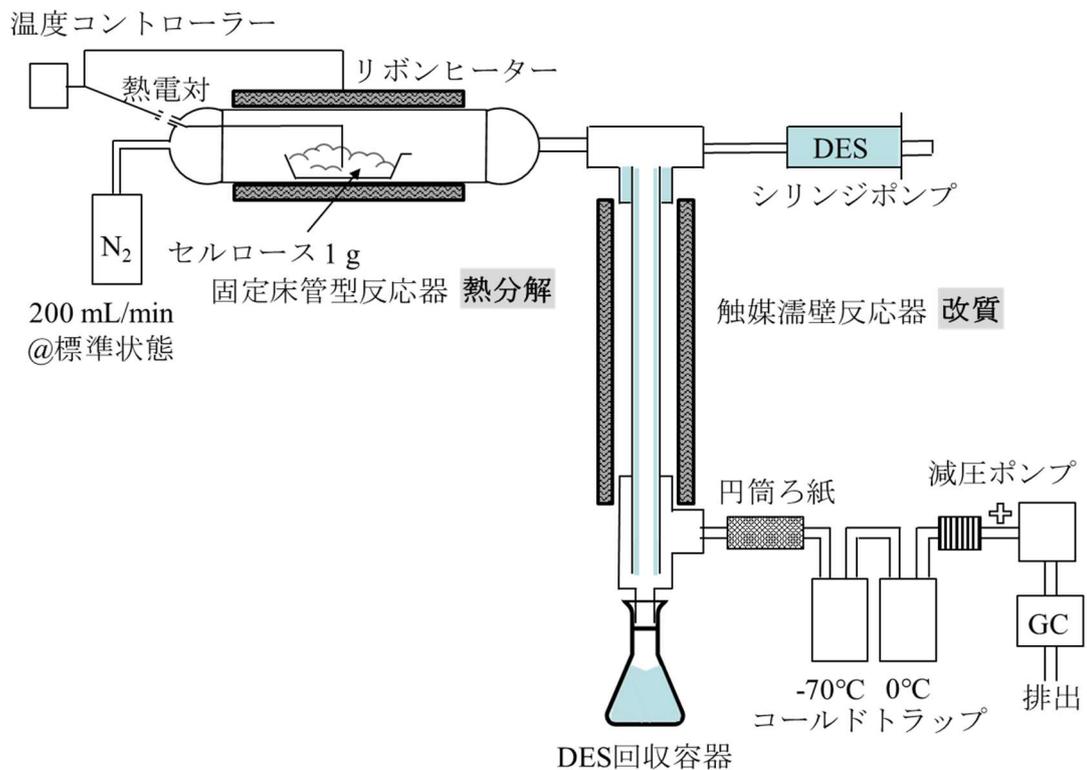


図 4.4 触媒濡壁反応器を用いた LGO 連続製造プロセス(並流式)



図 4.5 本研究で使した固定床管型反応器と保温方法

#### 4.2.2 生成物の回収と分析

熱分解による生成物は 200 mL/min の N<sub>2</sub>ガスによって反応装置下流まで運搬した。反応器の水冷部および、反応器出口に設置したコールドトラップ(-70 °Cと-30 °C)、シリカファイバー製の円筒ろ紙からなる回収システムを用いて、熱分解時に発生する揮発性生成物を凝縮・回収した。コールドトラップにはガラスビーズを詰め、メタノールを冷媒として液体窒素により冷却した。熱電対で温度を計測し、-70 °Cと-30 °Cの 2 つのコールドトラップを用意した。円筒ろ紙は真空乾燥機で一晩乾燥させたのちに使用した。試験終了後、コールドトラップのガラスビーズをフラスコに移した。コールドトラップはメタノールで洗浄し、洗浄液をガラスビーズが入ったフラスコに加えた。円筒ろ紙はメタノールで拭き取ったハサミで小さく切断し、フラスコに移し、円筒ろ紙が完全に浸るまでメタノールを加えた。回収物が入ったフラスコは 30 分間超音波洗浄にかけて揮発性生成物をメタノールに溶解させ、PTFE メンブレンフィルターを用いた吸引ろ過によって分離した。この洗浄とろ過の操作を 3 回繰り返した。その後、揮発性生成物の定量のためにメタノールの重量を測定した。回収物はメタノールに溶出し、GC/MS で生成物の定性、GC/FID で生成物の定量を行った。分析に用いたガスクロマトグラフや分析条件、カラム等は 3 章と同様のものを使用した。

#### 4.2.3 深共晶溶媒の回収

触媒濡壁反応器に付着した DES とフラスコに回収した DES はアセトンで洗い流し、攪拌した。その後、PTFE メンブレンフィルターを用いて真空ろ過し、可溶部と不溶部に分離した。可溶部は、ロータリーエバポレーターで 55 °C、10 kPa 以上で質量減少が無視できるレベルまで乾燥させた。乾燥させたフラスコ内に残った液体成分を回収 DES と定義し、回収フラスコに溜まった DES と合わせて DES 回収率を算出した。

## 4.3 結果および考察

### 4.3.1 向流試験

図 4.3 に示す向流式装置を用いて試験を行った。濡壁反応器に DES を流さずに大気圧条件下で試験を行った結果、LGO 収率 1.3wt%、LGA 収率 13.9wt%であった(Entry1)。触媒濡壁反応器の温度を 270 °Cに上げ反応系を 90 kPa に減圧したところ、LGO 収率 0.5wt%、LGA 収率 15.1wt%であった。DES を使用しない場合に LGA が主生成物として得られ、減圧によってその収率が大きくなることは、3 章で確認した傾向と相違なかった。触媒濡壁反応器に DES を流通させると、回収物から LGO と LGA とともに検出されなかった(Entry2-6)。この原因として、以下の 2 つが考えられる。1 つ目は、コールドトラップへの DES の流入である。本試験は、DES 流とガス流が向流で接触し、DES が触媒濡壁反応器出口のフラスコに定常的に流れ落ちることを想定していた。しかし、ローディングやフラッシングが生じ、DES の一部がガス流によって押し返されたことでコールドトラップへ流入した。これは、セルロースの熱分解による揮発性生成物が急激に増大したことによると考えられる。この根拠として、DES の逆流はセルロースの熱分解が進行する 300 °C以上の温度で生じていた。コールドトラップへ流入した DES は、生成物と接触し、LGO および LGA が分解されてしまった。触媒濡壁反応器の管径、DES の供給流量、熱分解の昇温速度の設定値を変更し、触媒濡壁反応器とその接続部分の構造の微調整を繰り返したが、コールドトラップへの DES の流入は改善しなかった。2 つ目は、生成物の DES への吸収・溶出である。使用した DES は透明であるが、反応後回収した DES は図 4.6 のように茶色くなっていた。これは、触媒濡壁反応器内部で、LGA もしくは、DES によって変換された LGO が DES に取り込まれて回収フラスコに流れ落ちたことを示唆している。これに対する改善策として、触媒濡壁反応器温度を上げ、DES への生成物の吸収を抑制するほか、回収した DES を再加熱して生成物を気相へ逃がすといった工夫が求められる。この際、加熱は DES 自体が揮発・分解されない温度に留めるよう注意する必要がある。さらに、液液抽出によって DES と生成物を分離できるのか検討する必要もある。触媒濡壁反応器の温度を上げるためには、より熱安定性の高い DES を開発が求められる。本研究で見出した DES の熱安定性を考慮すると、これ以上の温度上昇は DES の損失を促進する可能性がある。そのため、DES への生成物の吸収を抑制する温度での運転が可能な DES を新たに見出すことも有効である。

表 4.1 LGO 連続製造試験 (向流式) の結果

Ent.	触媒	触媒濡壁反応器			圧力 [kPa]	収率		DES回収率 [%]
		温度 [°C]	DES流量 [mL/min]	管径 [mm]		LGO [wt%]	LGA [wt%]	
1	None	250	-	8	101	1.3	13.9	-
2	None	270	-	8	90	0.5	15.1	-
3	DES	250	0.3	8	101	0	0	-
4	DES	250	0.5	8	101	0	0	-
5	DES	250	0.3	9.5	101	0	0	-
6	DES	270	0.3	8	101	0	0	68.5

※DESはTEAPTS-*p*TSAを使用



図 4.6 回収した DES (左) と未使用の DES (右)

### 4.3.2 並流試験

続いて、図 4.4 に示す並流式装置を用いて試験を行った。結果を表 4.2 に示す。並流式に切り替えたことでLGOおよびLGAを検出することができた。最大のLGO収率は、Entry7の条件下で4.7wt%であり、Entry1と比べてLGAの約40%をLGOへと変換することに成功した。しかし、触媒濡壁反応器の管径を大きくした場合、DESとLGAの接触効率が悪化したため、収率は低下した(Entry8)。DES流量を大きくすると、ガス流に乗ってDESがコールドトラップへ流入し、向流の場合と同様に生成物を検出することはできなかった(Entry9)。触媒濡壁反応器の温度を270℃まで上げ、反応系を90kPaまで減圧すると、LGAが10.4wt%で得られた。しかし、LGO収率は1.5wt%と僅かにしか生成していなかった。3章では、DESによって100%に近い選択率でLGAをLGOに変換できることが明らかとなった。このことを考慮すると、触媒濡壁反応器の内部でDESとLGAが上手く接触できておらず、完全にLGOへと変換されていないことが、LGO収率の低さの要因であると考えられる。これに対する改善策として、LGAとDESの接触を向上させるための反応装置の最適化や、反応管の長さを大きくして、LGOへの変換を促すといった工夫が必要である。また、向流式の場合と同様に、回収したDESは茶色がかっていた。これは、LGOおよびLGO前駆体がDESに吸収されたことに起因していると考えられる。

表 4.2 LGO 連続製造試験(並流式)の結果

Ent.	触媒	触媒濡壁反応器			圧力 [kPa]	収率		
		温度 [°C]	DES流量 [mL/min]	管径 [mm]		LGO [wt%]	LGA [wt%]	DES回収率 [%]
7	DES	250	0.3	8	101	4.7	1.3	80.1
8	DES	250	0.3	9.5	101	1.2	1.7	-
9	DES	250	0.5	8	101	0	0	-
10	DES	270	0.3	8	101	0.02	0.4	76.2
11	DES	270	0.3	8	90	1.5	10.4	79.5

※DESはTEAPTS-pTSAを使用

DES の約 7-8 割を回収することが可能であった。これは、3 章と比較して高い水準であった。固定床管型反応器と比較して反応温度に晒される時間が大幅に短縮されるため、DES の揮発・分解による回収率の低下を防いだと考えられる。つまり、DES の流通操作は回収率の向上に効果的であることが明らかとなった。回収されなかった一部の DES は、触媒濡壁反応器内部への析出、T 字の接続部品内で滞り高温に長時間晒されて揮発・分解したことで損失したと考えられる。並流式の場合に、図 4.7 に示すように反応後の触媒濡壁反応器には茶色い物質が析出していた。これらは有機溶媒や水に不溶であり、洗浄・除去することが困難であった。これは DES が析出したものと考えられる。向流及び並流のすべての試験において、触媒濡壁反応器とコールドトラップを繋ぐ T 字の接続部品内で DES が滞っていた。DES は時々回収フラスコへ流れ落ち、反応器をたたいたり揺らしたりすることで一気に DES が出てくるケースが多く見られた。そのため、接続部分で滞った DES がコールドトラップへ流入しやすい状況にあったと考えられる。これが、並流式でも DES がコールドトラップへ流入した要因である。DES の一部は T 字の接続部分で長時間加熱されることで揮発していた。そのことは、回収物の GC/MS から DES 由来の *p*-トルエンスルホン酸エチルが検出されたことから確認できた。Entry9 では実施したすべての実験で、Entry7-8, 10-11 では複数回実施した一部の試験で DES がコールドトラップへ流入していた。つまり反応装置を大幅に改善し、DES が定常的に流下する系を実現する必要がある。



向流式

並流式

図 4.7 実験終了後の触媒濡壁反応器

#### 4.3.3 触媒濡壁反応器を用いた LGO 連続製造試験の課題と今後の展望

触媒濡壁反応器の採用により、LGO を連続的に取り出しつつ DES を分離・回収できることが示された。このことから、原料や DES を供給し続けることで LGO の生産性を上げることも可能であると考えられる。向流式では、フレッシュな DES と LGA が接触することで、LGO への変換が促進されている可能性がある一方で、回収部への DES 流入を防ぐための装置設計の最適化や、DES への生成物の吸収を防ぐための工夫が求められる。並流式では、回収部への DES の流入が見られるケースが少なく LGO を検出することが可能であったが、LGO への変換率が低く、LGA が主成分として得られた。そのため、変換率を高めるための装置の改善が必要である。DES 回収率を高めるためには、向流式と並流式いずれの場合も T 字の接続部品での DES の滞りを防ぎ揮発・分解を抑制することが効果的であると考えられる。

触媒濡壁反応器による LGO 製造用反応器の開発のポイントとして、(1) 熱分解における LGO 前駆体 (LGA) の高収率製造、(2) 前駆体を触媒濡壁反応器に輸送する過程での炭素析出をはじめとする副反応の抑制、(3) 前駆体から LGO への高い変換率の 4 つが挙げられる。これらは、触媒濡壁反応器の設計の最適化によってクリアにでき、今後検討が必要な事項である。

# 第 5 章

## 結言

本研究の目的は、イオン液体に代わる新たな触媒候補である DES に着目し、セルロースからの LGO 製造に利用可能な DES を見出すこと、そして、LGO 連続製造に適した反応器を提案することであった。

本研究で検討した DES の内、*p*TSA 由来の DES (ChCl-*p*TSA, TEAPTS-*p*TSA, TEAPTS-*p*TSA) が高い熱安定性とセルロースの熱分解に対する触媒活性を示し、LGO 製造における再利用可能な触媒としての使用可能性を確認した。LGO 収率は 32.3wt% (41.5 %-C) に達し、過去に報告されている LGO 収率を上回った。DES 回収率は LGO 収率 10.9 wt% (14.0%-C) の条件下で最高値 97.9% であった。温度とともに LGO 収率は上昇したが、DES 回収率は減少した。減圧でも LGO 収率は大幅に向上したが、DES 回収率にはほとんど影響を及ぼしていなかった。より高い LGO 収率と DES 回収率を同時に達成するためには、熱分解条件のさらなる最適化と DES の設計・開発が必要である。DES は原料(HBA と HBD)の種類と組み合わせによって物性を自由にデザインできる特徴を持つ。そのため、本研究で使用した DES よりも高い熱安定性と触媒活性を持つ DES を発見できれば、LGO 収率と DES 回収率を共に向上させることが可能である。

セルロース熱分解器と触媒濡壁反応器からなる LGO 連続製造試験では LGO 前駆体と DES の定常的な供給により、生成物と DES を連続的に取り出し、DES のみを分離して回収・再利用可能であることが確認できた。供給した LGO 前駆体の約 40% を LGO へと変換した。しかし、DES への生成物の吸収や、装置設計が不十分であることに起因した DES の逆流および前駆体変換率の低さが課題である。それに加えて、LGO 生成に関する基礎理論の解明も必要不可欠である。過去の研究からイオン液体をはじめとする触媒が LGA→LGO 変換に有効なことは明らかとなっているが、反応機構や速度論は全く不明である。本研究で使用した DES についても同様である。例えば、同反応が触媒相の表面でのみ生じるのか、あるいは LGA の溶解→LGO の生成→LGO の揮発という経路をたどるのか、といった基礎的な現象すら理解が不十分である。このような基礎現象をラボスケールの実験によって収集したデータによって解明する。そして、コーク析出・DES の揮発分解に依る損失の課題を克服し、セルロースから LGO を既報の収率を圧倒的に上回る 50%以上の収率で連続的に製造するプロセスを実証することが今後の研究課題である。

# 参考文献

- 【1】 資源エネルギー庁-日本が抱えているエネルギー問題, 2020  
[https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/energyissue2020\\_1.html](https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/energyissue2020_1.html)
- 【2】 経済産業省 資源エネルギー庁  
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2020html/2-2-1.html>
- 【3】 関西電力 世界のエネルギー事情  
[https://www.kepco.co.jp/energy\\_supply/energy/nowenergy/world\\_energy.html](https://www.kepco.co.jp/energy_supply/energy/nowenergy/world_energy.html)
- 【4】 経済産業省 資源エネルギー庁  
[https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/world\\_energy\\_outlook2019.html](https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/world_energy_outlook2019.html)
- 【5】 松村 幸彦, バイオマスのエネルギー変換技術について, 日本燃焼学会誌, 第 47 巻 139 号, 25-30, 2005.
- 【6】 河本 晴雄, セルロースの熱分解反応と分子機構, 木材学会誌, Vol. 61(1), pp. 1-24, 2015.
- 【7】 石井 大輔, バイオマスとしてのセルロースの利用, Vol. 20(5), pp. 1-7, 2008.
- 【8】 NEDO 再生可能エネルギー技術白書 第 4 章 バイオマスエネルギー, p.5
- 【9】 株式会社ファインテック <https://finetech.co.jp/>
- 【10】 Hirokazu Kobayashi, Tasuku Komanoya, Samar K. Guha, Kenji Hara, Atsushi Fukuoka., 2011. Conversion of cellulose into renewable chemicals by supported metal catalysis. *Applied Catalysis A: General*. 409-410, 13-20, 2011. doi:10.1016/j.apcata.2011.10.014.
- 【11】 Camp, Jason E., 2018. Bio-available Solvent Cyrene: Synthesis, Derivatization, and Applications. *ChemSusChem*. 11 (18), 3048-3055. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801420>.
- 【12】 Kudo, Shinji, Huang, Xin, Asano, Shusaku, Hayashi, Jun-ichiro, 2021. Catalytic Strategies for Levoglucosenone Production by Pyrolysis of Cellulose and Lignocellulosic Biomass. *Energy Fuels*. 35 (12), 9809–9824. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01062>.
- 【13】 Comba, María B., Tsai, Yi-hsuan, Sarotti, Ariel M., Mangione, María I., Su´arez, Alejandra G., Spanevello, Rolando A., 2018. Levoglucosenone and Its New Applications: Valorization of Cellulose Residues. *Eur. J. Org. Chem.* 2018 (5), 590–604.  
<https://doi.org/10.1002/ejoc.v2018.510.1002/ejoc.201701227>.
- 【14】 Devlin, Rory, Kudo, Shinji, Sperry, Jonathan, 2020. Jiangrine-like scaffolds from biorenewable platforms. *Tetrahedron Letters*. 61 (47), 152538.  
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2020.152538>.
- 【15】 Kim, Shi-Wei, Ledingham, Edward T., Kudo, Shinji, Greatrex, Ben W., Sperry, Jonathan, 2018. Bio-Based Chiral Amines via Aza-Michael Additions to (-)-Levoglucosenone Under Aqueous Conditions. *Eur. J. Org. Chem.* 2018 (17), 2028–2038.  
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201800388>.
- 【16】 Tsai, Yi-hsuan, Borini Etichetti, Carla M., Cicetti, Soledad, Girardini, Javier E., Spanevello, Rolando A., Suarez, Alejandra G., Sarotti, Ariel M., 2020. Design, synthesis and

evaluation of novel levoglucosenone derivatives as promising anticancer agents. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 30 (14), 127247. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2020.127247>.

【17】 Nishikawa, Toshio, Urabe, Daisuke, Isobe, Minoru, 2004. An efficient total synthesis of optically active tetrodotoxin. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (36), 4782–4785. [https://doi.org/10.1002/\(ISSN\)1521-377310.1002/anie.v43:3610.1002/anie.200460293](https://doi.org/10.1002/(ISSN)1521-377310.1002/anie.v43:3610.1002/anie.200460293).

【18】 De bruyn, Mario, Sener, Canan, Petrolini, Davi D., McClelland, Daniel J., He, Jiayue, Ball, Madelyn R., Liu, Yifei, Martins, Leandro, Dumesic, James A., Huber, George W., Weckhuysen, Bert M. 2019. Catalytic hydrogenation of dihydrolevoglucosenone to levoglucosanol with a hydrotalcite/mixed oxide copper catalyst. *Green Chem.* 21(18), pp.5000–5007, 2019. DOI: 10.1039/c9gc00564a

【19】 Huang, Xin, Yamasaki, Kento, Kudo, Shinji, Sperry, Jonathan, Hayashi, Jun-ichiro, 2020. Influence of ionic liquid type on porous carbon formation during the ionothermal pyrolysis of cellulose. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 145, 104728. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104728>.

【20】 Krishna, Siddarth H., Huang, Kefeng, Barnett, Kevin J., He, Jiayue, Maravelias, Christos T., Dumesic, James A., Huber, George W., De bruyn, Mario, Weckhuysen, Bert M., 2018. Oxygenated commodity chemicals from chemo-catalytic conversion of biomass derived heterocycles. *AIChE J.* 64 (6), 1910–1922. <https://doi.org/10.1002/aic.v64.610.1002/aic.16172>.

【21】 Banwell, Martin G., Liu, Xin, Connal, Luke A., Gardiner, Michael G., 2020. Synthesis of Functionally and Stereochemically Diverse Polymers via Ring-Opening Metathesis Polymerization of Derivatives of the Biomass-Derived Platform Molecule Levoglucosenone Produced at Industrial Scale. *Macromolecules.* 53 (13), 5308–5314. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01305>.

【22】 Diot-N'eant, Florian, Mouterde, Louis, Fadlallah, Sami, Miller, Stephen A., Allais, Florent, 2020. Sustainable Synthesis and Polycondensation of Levoglucosenone-CyreneBased Bicyclic Diol Monomer: Access to Renewable Polyesters. *ChemSusChem* 13 (10), 2613–2620. <https://doi.org/10.1002/cssc.v13.1010.1002/cssc.202000680>.

【23】 Fadlallah, Sami, Peru, Aur'elien A.M., Flourat, Amandine L., Allais, Florent, 2020. A straightforward access to functionalizable polymers through ring-opening metathesis polymerization of levoglucosenone-derived monomers. *Eur. Polym. J.* 138, 109980. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109980>.

【24】 Sherwood, James, De bruyn, Mario, Constantinou, Andri, Moity, Laurianne, McElroy, C. Rob, Farmer, Thomas J., Duncan, Tony, Raverty, Warwick, Hunt, Andrew J., Clark, James H., 2014. Dihydrolevoglucosenone (Cyrene) as a bio-based alternative for dipolar aprotic solvents. *Chem Commun.* 50 (68), 9650–9652. <https://doi.org/10.1039/C4CC04133J>.

【25】 Duereh, A.; Sato, Y.; Smith, R. L.; Inomata, H. 2015. Replacement of Hazardous

Chemicals Used in Engineering Plastics with Safe and Renewable Hydrogen-Bond Donor and Acceptor Solvent-Pair Mixtures. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2015, 3, 1881–1889.

DOI:10.1021/acssuschemeng.5b00474.

【26】 Prat, D.; Wells, A.; Hayler, J.; Sneddon, H.; McElroy, C. R.; Abou-Shehada, S.; Dunn, P. J. CHEM21 selection guide of classical and less classical-solvents. *Green Chem.* 2016, 18, 288–296. <https://doi.org/10.1039/C5GC01008J>.

【27】 Allgeier, A. M.; Desilva, N.; Korovessi, E.; Menning, C.; Ritter, J. C.; Sengupta, S. K. Process for preparing 1,6-hexanediol. WO Patent WO2013/101980 A1, 2013.

【28】 Cao, Fei, Schwartz, Thomas J., McClelland, Daniel J., Krishna, Siddarth H., Dumesic, James A., Huber, George W., 2015. Dehydration of cellulose to levoglucosenone using polar aprotic solvents. *Energy Environ. Sci.* 8 (6), 1808–1815. <https://doi.org/10.1039/C5EE00353A>.

【29】 Y. Tsuchiya and K. Sumi, Thermal decomposition products of cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1970, 14, 2003. <https://doi.org/10.1002/app.1970.070140808>.

【30】 Y. Halpern, R. Riffer and A. Broido, Levoglucosenone (1,6-anhydro-3,4-dideoxy- $\Delta^3$ - $\beta$ -D-pyranosen-2-one). Major product of the acid-catalyzed pyrolysis of cellulose and related carbohydrates. *J. Org. Chem.*, 1973, 38, 204. <https://doi.org/10.1021/jo00942a005>.

【31】 Kudo, Shinji, Goto, Nozomi, Sperry, Jonathan, Norinaga, Koyo, Hayashi, Jun-ichiro, 2017. Production of Levoglucosenone and Dihydrolevoglucosenone by Catalytic Reforming of Volatiles from Cellulose Pyrolysis Using Supported Ionic Liquid Phase. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5 (1), 1132–1140. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b0246310>. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02463.s001>.

【32】 Z. Wang, Q. Lu, X.-F. Zhu and Y. Zhang. 2011. Catalytic Fast Pyrolysis of Cellulose to Prepare Levoglucosenone Using Sulfated Zirconia. *ChemSusChem*, 2011, 4, 79. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000210>.

【33】 Cao, Fei, Schwartz, Thomas J., McClelland, Daniel J., Krishna, Siddarth H., Dumesic, James A., Huber, George W., 2015. Dehydration of cellulose to levoglucosenone using polar aprotic solvents. *Energy Environ. Sci.* 8 (6), 1808–1815. <https://doi.org/10.1039/C5EE00353A>.

【34】 Designed with data in report from Circa. 2017. *Energy Fuels*, 35 (2021) 9809.

【35】 G. N. Shelldrake and D. Schleck, Dicationic molten salts (ionic liquids) as re-usable media for the controlled pyrolysis of cellulose to anhydrosugars. *Green Chem.*, 2007, 9, 1044. <https://doi.org/10.1039/B705241C>.

【36】 Kudo, S., Zhou, Z., Norinaga, K., Hayashi, J.-I., 2011. Efficient levoglucosenone production by catalytic pyrolysis of cellulose mixed with ionic liquid. *Green Chem.* 13, 3306–3311. <https://doi.org/10.1039/c1gc15975e>.

- 【37】 Kudo, S., Zhou, Z., Yamasaki, K., Norinaga, K., Hayashi, J.-I., 2013. Sulfonate Ionic Liquid as a Stable and Active Catalyst for Levoglucosenone Production from Saccharides via Catalytic Pyrolysis. *Catalysts* 3, 757–773. <https://doi.org/10.3390/catal3040757>.
- 【38】 邑瀬 邦明, イオン液体の基礎(第1回) ～イオン液体とは? その構造と歩み～, 26号, 45-54, 2013.
- 【39】 Anurag Parihar, Sankar Bhattacharya., 2019. Cellulose fast pyrolysis for platform chemicals: assessment of potential targets and suitable reactor technology, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, Vol. 14(2), pp. 446-468, 2020. <https://doi.org/10.1002/bbb.2066>.
- 【40】 邑瀬 邦明, イオン液体の基礎(第2回) ～イオン液体とはの特徴と合成法～, 26号, 49-58, 2013.
- 【41】 He, Jiayue, Liu, Mingjie, Huang, Kefeng, Walker, Theodore W., Maravelias, Christos T., Dumesic, James A., Huber, George W., 2017. Production of levoglucosenone and 5-hydroxymethylfurfural from cellulose in polar aprotic solvent–water mixtures. *Green Chem.* 19 (15), 3642–3653. <https://doi.org/10.1039/C7GC01688C>.
- 【42】 Zhang, Zhi-bo, Lu, Qiang, Ye, Xiao-ning, Wang, Ti-peng, Wang, Xian-hua, Dong, Changqing, 2015. Selective Production of Levoglucosenone from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Mechanically Mixed with Solid Phosphoric Acid Catalysts. *Bioenergy Res.* 8 (3), 1263–1274. <https://doi.org/10.1007/s12155-015-9581-6>.
- 【43】 Hansen, Benworth B., Spittle, Stephanie, Chen, Brian, Poe, Derrick, Zhang, Yong, Klein, Jeffrey M., Horton, Alexandre, Adhikari, Laxmi, Zelovich, Tamar, Doherty, Brian W., Gurkan, Burcu, Maginn, Edward J., Ragauskas, Arthur, Dadmun, Mark, Zawodzinski, Thomas A., Baker, Gary A., Tuckerman, Mark E., Savinell, Robert F., Sangoro, Joshua R., 2021. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. *Chem. Rev.* 121 (3), 1232–1285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00385>.
- 【44】 E. Smith., *et al.*, Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, Vol. 114(21), pp. 11060-11082, 2014. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>.
- 【45】 Atilhan, Mert, Aparicio, Santiago, 2021. Review and Perspectives for Effective Solutions to Grand Challenges of Energy and Fuels Technologies via Novel Deep Eutectic Solvents. *Energy Fuels* 35 (8), 6402–6419. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00303>
- 【46】 Chen, Binglin, Peng, Zhiqing, Li, Chuang, Feng, Yunchao, Sun, Yong, Tang, Xing, Zeng, Xianhai, Lin, Lu, 2021. Catalytic Conversion of Biomass to Furanic Derivatives with Deep Eutectic Solvents. *ChemSusChem* 14 (6), 1496–1506. <https://doi.org/10.1002/cssc.v14.610.1002/cssc.202100001>.
- 【47】 Kalhor, P., Ghandi, K., 2021. Deep Eutectic Solvents as Catalysts for Upgrading Biomass. *Catalysts* 11, 178. <https://doi.org/10.3390/catal11020178>.
- 【48】 Lynam, J.G., Kumar, N., Wong, M.J., 2017. Deep eutectic solvents' ability to solubilize

lignin, cellulose, and hemicellulose; thermal stability; and density. *Bioresour. Technol.* 238, 684–689. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.079>.

【49】 Abbott, A.P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D.L., Rasheed, R.K., 2004. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 9142–9147. <https://doi.org/10.1021/ja048266j>.

【50】 Bakirtzi, Christina, Triantafyllidou, Katerina, Makris, Dimitris P., 2016. Novel lactic acidbased natural deep eutectic solvents: Efficiency in the ultrasound-assisted extraction of antioxidant polyphenols from common native Greek medicinal plants. *J. Appl. Res. Med. Aromat. Plants* 3 (3), 120–127. <https://doi.org/10.1016/j>.

【51】 Li, Panpan, Sirvio, Juho Antti, Haapala, Antti, Liimatainen, Henrikki, 2017. Cellulose Nanofibrils from Nonderivatizing Urea-Based Deep Eutectic Solvent Pretreatments. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (3), 2846–2855. 5. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13625>. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13625.s001>.

【52】 Guti´errez, Alberto, Alcalde, Rafael, Atilhan, Mert, Aparicio, Santiago, 2020. Insights on Betaine + Lactic Acid Deep Eutectic Solvent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (25), 11880–11892. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00762>. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00762.s001>. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00762.s002>.

【53】 Bosiljkov, T., Dujmić, F., Bubalo, M.C., Hribar, J., Vidrih, R., Brnčić, M., Zlatic, E., Redovniković, I.R., Jokić, S., 2017. Natural deep eutectic solvents and ultrasoundassisted extraction: Green approaches for extraction of wine lees anthocyanins. *Food Bioprod. Process.* 102, 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.12.005>.

【54】 Abbott, A.P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D.L., Rasheed, R.K., 2004. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 9142–9147. <https://doi.org/10.1021/ja048266j>.

【55】 Assanosi, A.A., Farah, M.M., Wood, J., Al-Duri, B., 2014. A facile acidic choline chloride–p-TSA DES-catalysed dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *RSC Adv.* 4, 39359–39364. <https://doi.org/10.1039/C4RA07065H>.

【56】 Delgado-Mellado, N., Larriba, M., Navarro, P., Rigual, V., Ayuso, M., García, J., Rodríguez, F., 2018. Thermal stability of choline chloride deep eutectic solvents by TGA/FTIR-ATR analysis. *J. Mol. Liq.* 260, 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.076>.

【57】 Al-Dawsari, J.N., Bessadok-Jemai, A., Wazeer, I., Mokraoui, S., AlMansour, M.A., HadjKali, M.K., 2020. Fitting of experimental viscosity to temperature data for deep eutectic solvents. *J. Mol. Liq.* 310, 113127. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113127>.

【58】 Payam Kalhor and Khashayar Ghandi.,2019. Deep Eutectic Solvents for Pretreatment, Extraction, and Catalysis of Biomass and Food Waste, *Molecules*, Vol. 24(22), 2019. doi: 10.3390/molecules24224012.

- 【59】 E. Smith., et al.,2014. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chemical Reviews*, Vol. 114(21), pp. 11060-11082, 2014. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>.
- 【60】 A. Assanosi., et al., Fructose dehydration to 5HMF in a green self-catalysed DES composed of N,N-diethylethanolammonium chloride and p-toluenesulfonic acid monohydrate (p-TSA), *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 19(4), pp. 450-456, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.11.004>.
- 【61】 P. Nail., et al., Physiochemical Properties and Molecular Dynamics Simulations of Phosphonium and Ammonium Based Deep Eutectic Solvents, *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 48(7), pp. 1046-1065, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10953-019-00903-0>.
- 【62】 Itabaiana Junior, Ivaldo, Avelar do Nascimento, Marcelo, de Souza, Rodrigo Octavio Mendonça Alves, Dufour, Anthony, Wojcieszak, Robert, 2020. Levoglucosan: a promising platform molecule? *Green Chem.* 22 (18), 5859–5880. <https://doi.org/10.1039/D0GC01490G>.
- 【63】 A, L., Radhakrishnan, H., Hu, H., Hu, H., Bai, X., 2020. Plasma electrolysis of cellulose in polar aprotic solvents for production of levoglucosenone. *Green Chem.* 22 (22), 7871–7883. <https://doi.org/10.1039/D0GC02813D>.

# 謝辭

本研究は、令和2年4月から令和5年2月までの3年間、九州大学総合理工学府総合理工学専攻 材料理工学メジャー 化学工学部門 林・工藤研究室で林潤一郎教授、工藤真二准教授、浅野周作助教授のご指導のもと行われました。本研究や本論文の執筆にあたり、多くの方々にご指導ご鞭撻を受け賜りました。本論文の執筆にあたって多くの方々にご支援いただきました。このように修士論文を書き終えることができ、林・工藤研究室の皆様から心から感謝いたします。

林・工藤研究室には学部4年生の頃から修士2年生までの3年間お世話になりました。本研究を行うにあたり、ご指導・ご助言いただきました先生方、お世話になりました全ての方々に対して、この場を借りて厚くお礼申し上げます。ありがとうございます。

林潤一郎教授には、学部3年時の講義の時からお世話になっています。その際の、指導熱心な姿と学生の主体性を尊重する指導方針に惹かれ林・工藤研究室への所属を決めました。研究室では、基礎的な知識から最新の動向、過去の研究事例まで、研究活動を円滑に進めるための情報を数多く頂きました。また、研究の進め方や論理的な思考法、さらには、英語や政治経済といったことまで幅広くご指導していただきました。検討会の際には、実験データを踏まえて改善点や今後の展望について多方面から助言をいただきました。私一人では気づけなかった視点からアドバイスを頂くことも多くありました。時折、居室にも顔を出してくださり、研究の進捗の確認や議論をしてくださりました。林潤一郎教授引率のもと参加した学発表の際には、学会発表のフィードバックや他の学生の発表に付随する知識を多く頂きました。林潤一郎教授のように幅広い分野に知見を持てるよう尽力して参ります。心より感謝申し上げます。

工藤真二准教授には、データの議論と研究の方針決め、実験のアドバイス、実験装置の提案、考察の仕方など、研究活動の大部分のご指導をいただきました。先行研究の論文も数多く提示していただいたおかげで、研究に関する知識を多く蓄えることができました。実験に行き詰った際に工藤真二准教授の居室を訪れ、状況を話すと、一緒に解決策を考え新たな方針を示してくださいました。成果がなかなか出ず挫折そうになった際も励ましの言葉を何度もくださり、精神面でのサポートもしていただき、大変感謝しております。また、英語論文執筆や学会発表など、貴重な経験をたくさんさせていただきました。英語論文執筆の際には、論文の書き方、追加実験のアドバイスや文章の修正といった面でお世話になりました。工藤真二准教授の熱心なご指導のおかげで、論文も無事アクセプトされました。学会発表の際には、要旨やスライド作りのアドバイスを頂きました。発表の中でのストーリーを意識されている姿が印象的で、どういう風に説明すれば相手にわかりやすく研究成果を伝えられるのか大変勉強になりました。心より感謝申し上げます。

浅野周作助教授には、実験全体のサポートをしていただきました。研究室に入った

当初は、研究を円滑に進めるためのルールや実験室での安全管理、実験装置の使い方など、数多くのご指導を頂きました。ただ助言するのではなく、原理や仕組みまで詳細にご教示して下さったことで、大きなトラブルもなく研究活動を終えることができました。実験装置のトラブルや研究の相談にも熱心に乘って下さり、分からないことは浅野先生に聞いてみようといった安心感がありました。検討会の際には、自分ではなかなか気づけないような鋭い指摘を度々頂いて、浅野先生の言葉で研究の方針を修正することも度々ありました。また、研究の意義や実験の目的など、基礎に立ち返るような質問も投げかけて下さり、目標を見失わないよう道を記して下さいました。心より感謝申し上げます。

元事務補佐の首藤直子さん、事務補佐の里恵美さん、テクニカルスタッフの八山靖代さん、森明日香さん、元テクニカルスタッフの島健太郎さんには、研究をスムーズに行うために、研実験室の整理と衛生管理、研究生活全体をバックアップや精神面のサポートをしていただきました。心より感謝申し上げます。

学術研究員の Urampully Muhammed Ashik さんには、学部4年生と修士1年生の大部分を占めていた熱分解実験のやり方を教えていただきました。その中で、1つ1つの操作がとにかく丁寧なことが印象的でした。はじめに、適切なやり方を教えていただいたおかげで、重大なデータの不足や実験手法の欠陥もありませんでした。私も、基本に忠実に、丁寧な作業ができる社会人になりたいと思いました。装置の組み立て方から分析方法まで英語が苦手な私にもわかるように優しく説明して下さいました。おかげで、英語でのコミュニケーションが好きになりました。また、疑問を投げかけた際には私が理解できるまで丁寧にご教授していただきました。心より感謝申し上げます。

卒業された先輩方にも大変お世話になりました。2学年先輩の清住拓矢さん、田嶋聖さん、藤木暁唯さん、1学年先輩の大谷巧さん、小松弘樹さん、竹山侑志さん、田中裕大さん、土肥弘嗣さんには、研究のアドバイスや就職活動・進路に関する相談にのっていただきました。また、たくさん話しかけていただいて研究活動の息抜きになりました。研究の姿勢にも感銘を受け、モチベーションを上げることができました。心より感謝申し上げます。

学部4年生と修士1年生の時に居室が同じだった Ice さん、Xinyu さん、そして、ADITYA Wibawa さん、WEI Fu さん、AO Lei さん、WANG Qianli さん、SUN Hao さん、RAFENOMANANJARA Tsinjo Nirina さん達、留学生の皆様とは英語で向流させていただきました。研究や母国の文化、日本の生活など様々な話を英語で交わした経験は、とても貴重だったと思いました。皆様のおかげで、英語を話すのが楽しいと思えました。また、きれいな英語を習得しようと、ひそかに留学生の皆様の発表スライドや口頭で話す英語を参考にもさせていただきました。英語の習得により一層意欲的になれました。心より感謝申し上げます。

同期の本村紅稀君と渡里大樹君、高振皓君には、一番近い距離でサポートしてもらいました。研究や講義、就職活動な大学院生活の場面で一番相談しやすいのは同期でした。皆のおかげで楽しい大学院生活を送ることができました。心より感謝申し上げます。今後も末永いおつきあいをお願い頂けたら幸いです。

1 学年後輩の石田慎之介君、胡冠宇君、松下瑞希君、溝口莉功君、南崎凌汰君、山本尚央君、福森智子さん、2 学年後輩の大西岳人君、沖田翔吾君にもお世話になりました。真面目で研究熱心に取り組む姿を見て、失いかけていた研究のモチベーションを保つことができました。先輩として頼りない部分が多かったとは思いますが、研究やそれ以外の雑談など明るく話しかけてくれて嬉しかったです。これからの研究生活を充実したものにしていただければと思います。心より感謝申し上げます。

諸先生方をはじめとし、先輩方、スタッフの方々、留学生の方々、同期後輩など、本研究にお力添えいただいたすべての方に心よりお礼申し上げます。研究室で学んだことを糧に、社会に出てからも日々精進いたします。いつか成長した姿を見せに、また研究室に顔を出します。

最後に、大学院まで進学することを許して下さい、学業に取り組めるよう様々な支援をし続けてくれた、一番の理解者である両親に心から感謝申し上げます。

本研究は多くの方々のご協力によって行うことができました。関わってくださったすべての方々に今一度、心より御礼申し上げます。

## 成果発表

### 【論文投稿】

Shouya Saragai, Shinji Kudo, Jonathan Sperry, U.P.M. Ashik, Shusaku Asano, Junichiro Hayashi., 2022. Catalytic deep eutectic solvent for levoglucosenone production by pyrolysis of cellulose. *Bioresource Technology*. 344, 126323. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126323>

### ABSTRACT

This work presents the selective production of the versatile bio-based platform levoglucosenone (LGO) using deep eutectic solvents (DESs) as catalysts during cellulose pyrolysis. Among 18 types of DESs examined, those containing p-toluenesulfonic acid as a hydrogen bond donor possessed the requisite thermal stability for use in the pyrolysis of cellulose. When those DESs were combined with cellulose, the pyrolysis temperature could be reduced which led to greater selectivity for LGO, the highest yield being 41.5% on a carbon basis. Because of their thermal stability, the DESs could be recovered from the pyrolysis residue and reused. The DESs recovery reached 97.9% in the pyrolysis at a low temperature with the LGO yield of 14.0%. Thus, DES-assisted cellulose pyrolysis is a promising methodology for LGO production.

### 【学会発表】

○工藤真二、皿海翔也、浅野周作、林潤一郎。「深共晶溶媒を用いたセルロースの触媒的熱分解によるレボグルコセノン製造」 化学工学会第 87 年会、神戸（オンライン）、2022.3.16-18（3.17）、L224、口頭

○皿海翔也、工藤真二、浅野周作、林潤一郎。「セルロース熱分解によるレボグルコセノン製造用 液状触媒と反応器の開発」 第 6 回 日本エネルギー学会・西部支部 学生・若手研究発表会、沖縄、2022.11.14-15（11.14）、口頭