

# 農産廃棄物中のセルロースのフルフラールへの変換条件の検討

鈴木雅博

(東北農業研究センター)

Consideration of Conversion of Cellulose Furfural from Agricultural Waste

Masahiro SUZUKI

(National Agricultural Research Center for Tohoku Region)

## 1 はじめに

発展途上国の経済成長に伴い石油資源の枯渇が明確になり、石油依存の低減を図る必要に迫られている。合成樹脂原料を石油からバイオマスへの移行は「バイオリファイナリー」として研究が推進されている。消費量の多い合成樹脂の1つとしてPET樹脂がある。この樹脂は飲料容器として強度と透明度を有しており、日常生活には欠かせないものとなっている。PET樹脂の代替品をバイオマスを用いて開発する必要がある。すでに石油を原料としないPET代替品の製法はいくつか提案されており、その1つにセルロースを原料とし、5-ヒドロキシメチルフルフラール(図1)を経て2,5-フランジカルボン酸(図2)を合成し、それをテレフタル酸の代わりとする方法がある。しかしながら、この方法はセルロースから

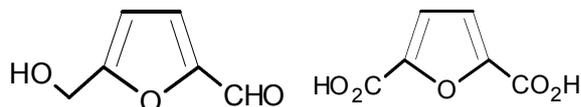


図1. 5-ヒドロキシメチルフルフラール 図2. 2,5-フランジカルボン酸

フルフラールへの変換効率が5~15%と悪く、現在は付加価値の高い医薬品原料としての利用に留まっている。2008年にこの低かった変換効率を一挙に71%にまで上げたMascalらにより報告<sup>1)</sup>された。その報告では原料に精製セルロースを用い、高価な塩化リチウムを必要とし、変換反応も1回だけであり、反応時間も18時間を要するなど、そのまま利用することはできない。しかし、PET樹脂代用品としての可能性は飛躍的に高まった。雑多な成分が混在する農産廃棄物を原料とし、繰り返し反応が可能な低コスト反応系の確立を目的とする。

## 2 試験方法

### (1) 反応装置及び反応条件

反応容器は300mLまたは500mLのナス型フラスコを用い、その上に還流用リービッヒ冷却管を取り付けた。冷却管の上部に乾燥管を接続し、その中には粒状無水塩化カルシウムを充填し、水分の侵入を防止した。反応器の攪拌にはテフロンコーティング磁石攪拌子を、加熱にはオイルバスを用いた。反応温度は還流温度とした。

### (2) 反応生成物の抽出方法

反応中、抽出層は15分毎に取り出し、新たな抽出層を補充するという方法で、連続抽出反応とした。また、反応層が抽出層に溶解する場合は、反応層の減少分を抽出層の交換の際に補充し、反応層200mL、抽出層100mLの条件を常に維持した。

### (3) 反応生成物の確認法

生成物の確認には、標品がある場合にはシリカゲル薄層クロマトグラフィーにて検証した。シリカゲル薄層クロマトグラフィーの展開条件は、シリカゲルプレートを用い、展開溶媒にヘキサン：酢酸エチル=5：1(v/v)を使用した。標品が無い場合は質量分析により、その構造を推定した。

## 3 試験結果及び考察

### (1) Mascalらの方法の検討

最初に、Mascalら<sup>1)</sup>の方法を検証した。報告には詳細な量比が記載されていないため、未記載の条件に関しては推定で行った。反応条件は以下の通りである。

反応液 塩酸 100mL

1,2-ジクロロエタン 100mL

原料 微結晶セルロース 1g  
塩化リチウム 0.05g (5% wt と記載)

反応温度 65℃

反応時間 18時間

反応試薬に純粋なセルロースを使用した場合、収率は55%で報告の通りの5-クロロメチルフurfural (図3)が得られた。しかし、原料を粉碎稲わらにすると収率は

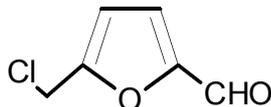


図3. 5-クロロメチルフurfural

一気に低下し、20%にしかならなかった。原因を詳細に検討した結果、セルロースの溶解剤として使用していた塩化リチウムがリグニンのフェノール性水酸基と結合し、セルロースの可溶化に効果を発揮できていないと結論した。その理由は、セルロースを使用した時と異なり、粉碎稲わらが十分に溶解していなかった事から判断した。リグニンと結合する以上の塩化リチウムを投入すれば、収率の向上を図れると考えられるが、高価なリチウムの大量投入はコスト的に好ましくなかった。また、18時間にも及ぶ反応時間の長さも、この方法は現実的な方法ではないと結論した。そのため、新たな反応系の構築が必要となった。

#### (2) 新たな反応系の構築の試み

新たな反応系は、Mascalらにならぬ反応層と抽出層からなる二層系を選択した。これは生成したfurfuralが更に反応して消費しないように、生成後速やかに反応系から除くためである。連続抽出であるので抽出層は少なくても良いため、Mascalらの反応層：抽出層の比1:1ではなく、2:1とした。また、furfural生成反応は脱水反応であり、水の存在は反応速度大幅に遅くする。そのため、反応層を水(塩酸)から他の溶媒に変更する必要があった。反応層はセルロースを溶解することが必要であり、その様な溶媒としてはギ酸-塩化カルシウムが最もセルロースの溶解度が高かった。次に、抽出層はギ酸と混じらないことが必要で、かつfurfuralを良く溶かすことが条件であった。トルエンが最もその条件に一致した。反応触媒としての酸は、リン酸(5%)、塩酸、硝酸(痕跡量)などを試したが、塩酸(20%)が収率が最も

高かった。そのギ酸(塩化カルシウム)-塩酸-トルエン系で粉碎稲わらを11回の連続反応をおこなった結果、総収率15%で、1回の反応時間4時間という結果であった。新しく構築した反応条件

反応液 ギ酸 200mL (常時)

塩化カルシウム 30g

トルエン 100mL (常時)

塩酸 5mL (反応1回当たり)

原料 粉碎稲わら(乾燥) 2g (反応1回当たり)

反応温度 ギ酸の還流温度

反応時間 4時間 (反応1回当たり)

## 4 まとめ

ギ酸(塩化カルシウム)-塩酸-トルエン系は稲わら等の農産廃棄物を最も効率よくfurfuralへと変換した。この系は連続反応可能という優れた性質を有していたが、生成するfurfural 2種類がほぼ等量ずつ生成し、反応後分離操作が必要になり後処理が煩雑になる。生成物の1つは5-クロロメチルフurfuralであり、もう一方は5-ヒドロキシメチルフurfuralのギ酸エステル(図4)である。また、収率も15%と低く、使用する試薬の量比を検討する必要がある。

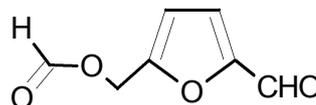


図4. 5-ヒドロキシメチルフurfuralのギ酸エステル

## 引用文献

- 1) Mascal, M., Nikitin, E. B. 2008. Direct, High-Yield Conversion of Cellulose into Biofuel. *Angewandte Chemistry International Edition*, 47: 7924-7926.