(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-144441
(P2012-144441A)
(43)公開日　平成24年8月2日(2012.8.2)

| (51)Int.Cl. | | F I | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|
| C07C 217/08 | (2006.01) | C07C 217/08 | CSP | 4D004 |
| C07C 213/10 | (2006.01) | C07C 213/10 | | 4H006 |
| C07C 229/26 | (2006.01) | C07C 229/26 | | |
| C07C 229/22 | (2006.01) | C07C 229/22 | | |
| C07C 229/08 | (2006.01) | C07C 229/08 | | |

審査請求 未請求　請求項の数 8　ＯＬ　（全 18 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2011-1483(P2011-1483)
(22)出願日　平成23年1月6日(2011.1.6)

（出願人による申告）平成２１～２２年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「新エネルギー技術研究開発／バイオマスエネルギー等高効率転換技術開発（先導技術開発）／疎水性イオン液体や耐塩性酵素を用いた前処理・糖化技術に関する研究開発」の委託研究、産業技術力強化法第１９条の適用を受ける特許出願

(71)出願人　000183646
出光興産株式会社
東京都千代田区丸の内３丁目１番１号
(71)出願人　504150461
国立大学法人鳥取大学
鳥取県鳥取市湖山町南４丁目１０１番地
(71)出願人　504180239
国立大学法人信州大学
長野県松本市旭三丁目１番１号
(74)代理人　110000637
特許業務法人樹之下知的財産事務所
(72)発明者　鈴木　和彦
千葉県袖ケ浦市上泉１２８０番地

最終頁に続く

(54)【発明の名称】イオン液体、イオン液体の精製方法、およびセルロース系バイオマスの処理方法

(57)【要約】
【課題】装置の腐食や環境負荷の問題が少なく、セルロース系バイオマスを高濃度で溶解できるイオン液体、イオン液体の精製方法、およびイオン液体を用いたセルロース系バイオマスの処理方法を提供する。
【解決手段】イオン液体は、一般式$Z^{+}A^{-}$（$Z^{+}$はカチオンを意味し、$A^{-}$はアニオンを意味する。）で示される化合物からなり、前記$Z^{+}$がアルコキシアルキル基を有する４級アンモニウム骨格またはアルコキシアルキル基を有する含窒素複素五員環骨格を有し、前記$A^{-}$がアミノ基を有する。本発明のイオン液体を用いると、セルロース系バイオマスを高濃度で溶解することができるので、エタノールの製造等に好適である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式$Z^{+}A^{-}$（$Z^{+}$はカチオンを意味し、$A^{-}$はアニオンを意味する。）で示される化合物からなるイオン液体であって、
前記$Z^{+}$がアルコキシアルキル基を有する４級アンモニウム骨格またはアルコキシアルキル基を有する含窒素複素五員環骨格を有し、
前記$A^{-}$がアミノ基を有する
ことを特徴とするイオン液体。
【請求項２】
請求項１に記載のイオン液体において、
前記$A^{-}$がアミノ基とカルボキシル基を有する骨格、またはアミノ基とスルホニル基を有する骨格を有する
ことを特徴とするイオン液体。
【請求項３】
請求項１または請求項２に記載のイオン液体において、
前記含窒素複素五員環骨格がイミダゾリウム骨格である
ことを特徴とするイオン液体。
【請求項４】
請求項１から請求項３までのいずれか１項に記載されたイオン液体の精製方法であって、
該イオン液体を、非プロトン性極性溶媒とプロトン性極性溶媒との混合溶媒を使用して精製する
ことを特徴とするイオン液体の精製方法。
【請求項５】
請求項４に記載のイオン液体の精製方法において、
前記非プロトン性極性溶媒がアセトニトリルであり、前記プロトン性極性溶媒がメタノールである
ことを特徴とするイオン液体の精製方法。
【請求項６】
請求項１から請求項３までのいずれか１項に記載されたイオン液体を用いたセルロース系バイオマスの処理方法であって、
前記セルロース系バイオマスを溶解し、さらに貧溶媒を混合してバイオマスを析出させる溶解析出工程と、
前記イオン液体および前記貧溶媒の混合溶液から前記イオン液体を回収するイオン液体回収工程と、
前記溶解析出工程で析出させた析出バイオマスを糖化する糖化処理工程とを備える
こと特徴とするセルロース系バイオマスの処理方法。
【請求項７】
請求項６に記載のセルロース系バイオマスの処理方法であって、
前記セルロース系バイオマスを溶解する際に、イオン液体との共溶媒を添加する
ことを特徴とするセルロース系バイオマスの処理方法。
【請求項８】
請求項７に記載のセルロース系バイオマスの処理方法であって、
前記共溶媒は孤立電子対を有する化合物を含んでなる
ことを特徴とするセルロース系バイオマスの処理方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、イオン液体、イオン液体の精製方法、およびイオン液体を用いたセルロース系バイオマスの処理方法に関する。

【背景技術】
【０００２】
近年、環境保護の観点から再生可能エネルギーであるバイオマスの活用が注目され、特に、セルロース系バイオマスからエタノールを製造する方法の開発が進められている。エタノールは、セルロース系バイオマスを糖化してグルコースやキシロース等の単糖を生成し、この単糖に発酵酵素を作用させることにより生成される。セルロース系バイオマスから単糖を高収率で得るには糖化処理を行う際の前処理（セルロースの溶解等）により、セルロース系バイオマスを糖化しやすい状態に変化させることが重要である。
セルロースを容易に溶解させる溶媒として、最近ではイオン液体を用いる技術が提案されている（例えば、特許文献１、特許文献２、および特許文献３参照）。
【０００３】
特許文献１には、イミダゾリウム系イオン液体でセルロースを溶解し、このセルロース含有イオン液体を水と混合させることで、セルロースを再生する技術が記載されている。また、溶解したセルロースを析出させる貧溶媒として、水、アルコール、ケトンを用いており、析出したセルロースとイオン液体を分離するのに、ダイ（金型）を使用している。特許文献２では、アルコキシアルキル基を有する４級アンモニウムカチオンと、ハロゲン化物、総炭素数１～３のカルボン酸、過塩素酸または擬ハロゲン化物のアニオンとからなるイオン液体を用いてセルロースを溶解している。特許文献３では、アルコキシアルキル基を有する４級アンモニウムカチオンと、燐酸系アニオン（$(CH_3O)(R)PO_2^-$）からなるイオン液体を用いてセルロースを溶解している。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特表２００５－５０６４０１号公報
【特許文献２】ＷＯ２００７／０４９４８５号公報
【特許文献３】ＷＯ２００８／１３３２６９号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
特許文献１で使用されるイミダゾリウム系イオン液体は、一般に高粘度であり、被処理物との接触およびその後の被処理物内部への浸透に時間がかかり、セルロースを十分な濃度で溶解することが困難である。特許文献２、３についてもセルロースの溶解度を十分に上げることは困難である。さらに、ハロゲンを含んだイオン液体は、装置の腐食や環境負荷の問題がある。また、イオン液体自体の精製方法についても満足できる方法は開示されていない。
【０００６】
本発明の目的は、装置の腐食や環境負荷の問題が少なく、セルロース系バイオマスを高濃度で溶解できるイオン液体、イオン液体の精製方法、およびセルロース系バイオマスの処理方法、およびイオン液体を用いたセルロース系バイオマスの処理方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討し、セルロースに対して触媒機能を発揮する酵素タンパクに着目した。セルラーゼなどの酵素がセルロースを加水分解するには、まずセルロースと酵素タンパクの特定部位が接触しなくてはならない。従って、セルラーゼタンパクが有するアミノ基やカルボキシル基などの官能基と同じ部分構造を有するイオン液体であればセルロースの溶解度が大きくなると予想した。本発明は、このような知見に基づいて完成されたものである。
【０００８】
本発明のイオン液体は、一般式$Z^+A^-$（$Z^+$はカチオンを意味し、$A^-$はアニオンを

意味する。）で示される化合物からなるイオン液体であって、前記$Z^+$がアルコキシアルキル基を有する４級アンモニウム骨格またはアルコキシアルキル基を有する含窒素複素五員環骨格を有し、前記$A^-$がアミノ基を有することを特徴とする。

上述の含窒素複素五員環骨格としては、特にイミダゾリウム骨格が好ましい。

本発明によれば、イオン液体を構成する化合物が、所定の４級アンモニウム骨格または所定の含窒素複素五員環骨格を有するカチオンと、アミノ基を有するアニオンとから構成されるので、セルロース系バイオマスを高濃度で溶解することができる。また、この化合物は、ハロゲンを含まず、装置の腐食や環境負荷の問題も少ない。

【０００９】

本発明では、前記$A^-$がアミノ基とカルボキシル基を有する骨格、またはアミノ基とスルホニル基を有する骨格を有することが好ましい。

$A^-$がアミノ基だけでなくさらにカルボキシル基またはスルホニル基を有するとセルロース系バイオマスをより高濃度で溶解することができる。

【００１０】

本発明のイオン液体の精製方法は、該イオン液体を、非プロトン性極性溶媒とプロトン性極性溶媒との混合溶媒を使用して精製することを特徴とする。

この発明によれば、イオン液体を非プロトン性極性溶媒とプロトン性極性溶媒との混合溶媒を使用して精製するので、非常に純度の高いイオン液体を得ることができる。

このような非プロトン性極性溶媒としては、アセトニトリルが好ましく、プロトン性極性溶媒としてはメタノールが好ましい。

【００１１】

本発明のセルロース系バイオマスの処理方法は、上述したいずれかのイオン液体を用いたセルロース系バイオマスの処理方法であって、前記セルロース系バイオマスを溶解し、さらに貧溶媒を混合してバイオマスを析出させる溶解析出工程と、前記イオン液体および前記貧溶媒の混合溶液から前記イオン液体を回収するイオン液体回収工程と、前記溶解析出工程で析出させた析出バイオマスを糖化する糖化処理工程とを備えることを特徴とする。

【００１２】

この発明によれば、セルロース系バイオマスを糖化する糖化処理工程の前処理として溶解析出工程を実施し、溶解析出工程で使用するイオン液体を回収して再利用するものである。溶解析出工程により得られた析出バイオマスは、処理前のセルロース系バイオマスとは結晶状態が変化しており、糖化処理工程で糖化されやすい原料となっている。

イオン液体回収工程は、溶解析出工程で使用されたイオン液体と貧溶媒との混合溶液から、イオン液体を回収する工程である。回収されたイオン液体は、溶解析出工程で再利用されるので、少ない資源で処理を実施することができ、環境面および経済性に優れている。

【００１３】

本発明では、前記セルロース系バイオマスを溶解する際に、イオン液体との共溶媒を添加することが好ましい。

この発明によれば、前記セルロース系バイオマスを溶解する際に、イオン液体との共溶媒を添加するので、セルロース系バイオマス溶解液の粘度を制御することが容易となる。このような共溶媒としては、特に孤立電子対を持つ化合物が好ましい。例えば、ジメチルスルフォキシドや１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノンなどが挙げられる。

【図面の簡単な説明】

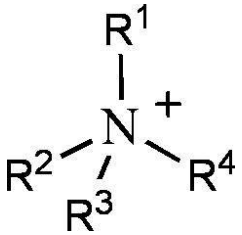
【００１４】

【図１】本発明の一実施形態にかかるバイオマスの前処理方法を示すフロー図。

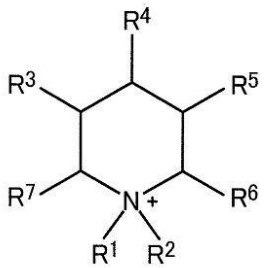
【図２】実施例１におけるイオン液体（［$N_{221ME}$］［Ａｌａ］）の$^1$H-ＮＭＲスペクトル。

【図３】実施例１におけるイオン液体（［$N_{221ME}$］［Ａｌａ］）の$^{13}$C-ＮＭＲスペクトル。

【図４】実施例１における処理セルロースと未処理セルロースのＸＲＤ測定結果を示す図。
【図５】実施例１２における処理セルロースと未処理セルロースのＸＲＤ測定結果を示す図。
【図６】実施例１５において、イオン液体（［$N_{221ME}$］［Ａｌａ］）処理セルロースの分解率の経時変化を示す図。
【発明を実施するための形態】
【００１５】
以下、本発明の一実施形態を説明する。
［イオン液体］
本発明のイオン液体は、一般式$Z^+A^-$（$Z^+$はカチオンを意味し、$A^-$はアニオンを意味する。）で示される化合物からなり、前記$Z^+$がアルコキシアルキル基を有する４級アンモニウム骨格またはアルコキシアルキル基を有する含窒素複素五員環骨格を有し、前記$A^-$がアミノ基を有する。
このように、カチオン部とアニオン部が所定の組み合わせである化合物からなる本発明のイオン液体は、セルロース系バイオマスを高濃度で溶解することができる。
【００１６】
アルコキシアルキル基を有する４級アンモニウム骨格としては、下記構造式で示されるものが好適である。
【００１７】
【化１】

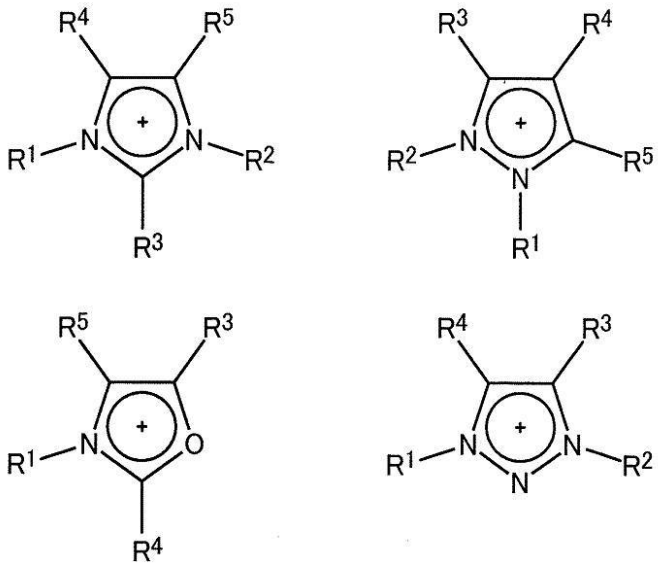


上記構造式中、$R^1$から$R^4$までは、各々独立して水素、炭素数１から６までのアルキル基、または炭素数１から６までのアルコキシアルキル基である。ただし、$R^1$から$R^4$までのうち、少なくとも一つはアルコキシアルキル基である。
【００１８】
また、上記した構造の４級アンモニウム骨格に限られず、下記のような環状構造を有する４級アンモニウム骨格でもよい。
【化２】

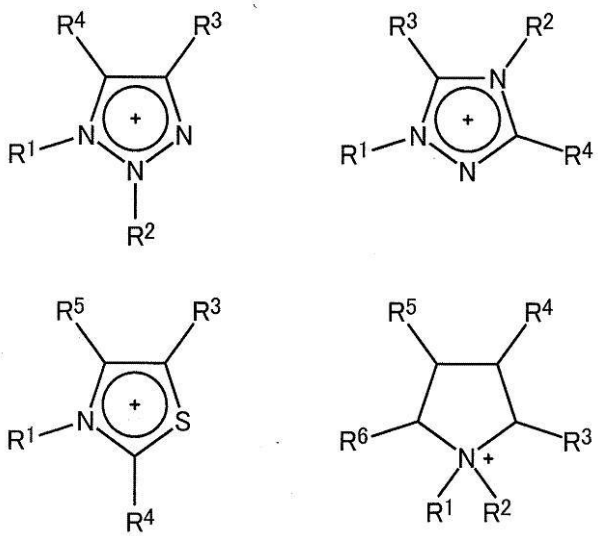


上記構造式中、$R^1$および$R^2$は、各々独立して炭素数１から６までのアルキル基、あるいは炭素数１から６までのアルコキシル基である。また、$R^3$から$R^7$までは、各々独立して、水素、炭素数１から６までのアルキル基、炭素数１から６までのアルコキシアルキル基、あるいは炭素数１から６までのアルコキシ基である。ただし、上述の構造式にはアルコキシアルキル基が少なくとも一つ含まれる。

【００１９】
含窒素複素五員環骨格としては、イミダゾリウム骨格、ピラゾリウム骨格、オキサゾリウム骨格、１，２，３－トリアゾリウム骨格、１，２，４－トリアゾリウム骨格、チアゾリウム骨格、およびピロリジニウム骨格などが挙げられる。
このような含窒素複素五員環骨格として、具体的には以下のような構造式で示されるものが好ましい。
【００２０】
【化３】



【００２１】
【化４】



【００２２】
上記した各構造式中、$R^1$および$R^2$は、各々独立して炭素数１から６までのアルキル基、あるいは炭素数１から６までのアルコキシル基である。また、$R^3$から$R^6$までは、各々独立して、水素、炭素数１から６までのアルキル基、炭素数１から６までのアルコキシアルキル基、あるいは炭素数１から６までのアルコキシ基である。ただし、上述の各構造式にはアルコキシアルキル基が少なくとも一つ含まれる。
これらの含窒素複素五員環骨格の中では、セルロース系バイオマスの溶解性の観点より

、特にイミダゾリウム骨格が好ましい。なお、上述のピロリジニウム骨格は、４級アンモニウム骨格でもある。

【００２３】

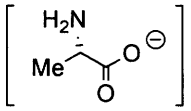
このような$Z^+$としては、例えば、N,N-ジエチル-N-（２-メトキシエチル）-N-メチルアンモニウムイオン（以下、［$N_{221ME}$］と略記する。）や、３-（２-メトキシエチル）-1-メチルイミダゾリウムイオン（以下、［ＭＥmim］と略記する。）が特に好ましく挙げられる。

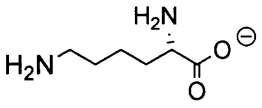
【００２４】

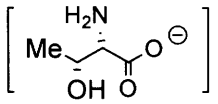
また、上述の$A^-$としては、セルロース系バイオマスの溶解性の観点より、$A^-$がアミノ基とカルボキシル基、またはアミノ基とスルホニル基を有することが好ましい。更に好ましくは、$A^-$がアミノ酸骨格を有することが望ましい。例えば、以下のような各種アミノ酸アニオンが挙げられる。

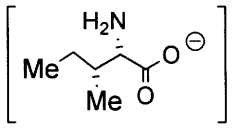
【００２５】

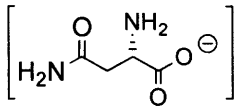
【化５】

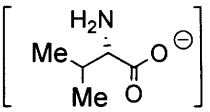
Ala（アラニン） 

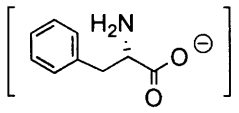
Lys（リシン） 

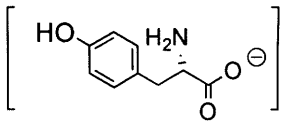
Thr （トレオニン） 

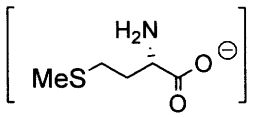
Ile（イソロイシン） 

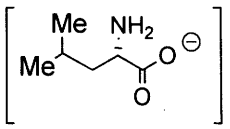
Asn （アスパラギン） 

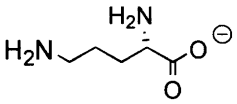
Val（バリン） 

Phe （フェニルアラニン） 

Tyr（チロシン） 

Met （メチオニン） 

Leu（ロイシン） 

Orn（オルニチン） 

【００２６】

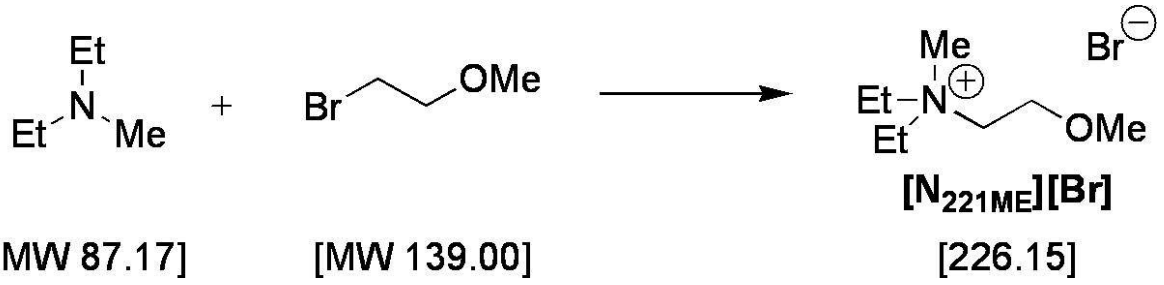
また、$A^-$としては、複数のアミノ酸がペプチド結合したオリゴペプチドアニオンでも良い。アミノ酸中のアミノ基の不斉中心の立体構造は問わない。すなわち、Ｒ体、Ｓ体、あるいはその１：１混合物であるラセミ体であってもよく、いずれかの比率が多いものであってもよい。また、α-アミノ酸、β-アミノ酸の種類を問わず、同一分子内にアミノ基とカルボキシル基もしくはスルホン酸基があればよい。

【００２７】

上述した本発明のイオン液体（一般式$Z^+A^-$で示される化合物）を製造する方法の詳

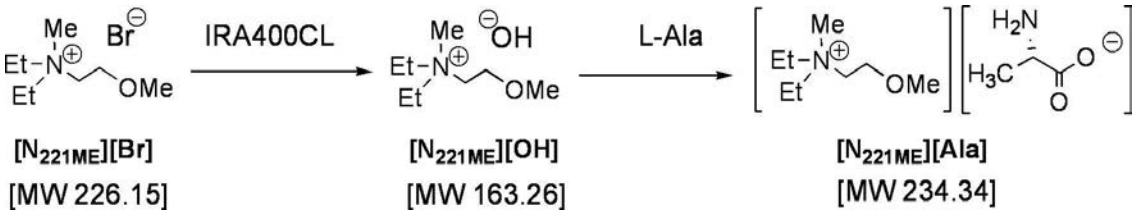
細は、後段の実施例で説明する。
　また、製造されたイオン液体は、不純物を含むことが多いが、粗イオン液体は、非プロトン性極性溶媒とプロトン性極性溶媒との混合溶媒を使用して精製することができる。非プロトン性極性溶媒としては、アセトニトリル、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ジメチルスルフォキシド（ＤＭＳＯ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）およびアセトンなどが挙げられ、プロトン性極性溶媒としては、メタノール、エタノールおよびプロパノールなどが挙げられる。このような非プロトン性極性溶媒としてはアセトニトリルが好ましく、プロトン性極性溶媒としてはメタノールが好ましい。精製方法の詳細は、後段の実施例で説明する。
【００２８】
　また、本発明のイオン液体を用いてセルロース系バイオマスを溶解する際は共溶媒を添加することが好ましい。共溶媒としては、孤立電子対を持つ化合物が好ましい。例えば、ジメチルスルフォキシドや１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノンなどが挙げられる。
　このような共溶媒を用いることにより、セルロース系バイオマス溶解液の粘度を制御することができ、後述するセルロース系バイオマスの溶解工程における攪拌動力を低減することが可能となる。
【００２９】
［セルロース系バイオマスからのエタノールの製造］
　上述した本発明のイオン液体を用いて、セルロース系バイオマスの処理（前処理）を行い、さらにエタノールを製造する方法を説明する。基本的に、特願２０１０－１２４６４６号明細書に記載された方法が適用できる。
（１．原料）
　エタノールの原料として用いられるバイオマスは、ヘミセルロースとセルロースを含むセルロース系バイオマスであり、具体的には、紙資源や木質系および草本系バイオマス等である。これらの中でも草本系バイオマス（ソフトバイオマス）が好ましく、例えば、稲、麦などの藁類、籾殻、バガス（サトウキビの搾りかす）、おからなどの食料廃棄物、雑草類、エリアンサス等のエネルギー作物を例示できる。
【００３０】
（２．前処理工程）
　前処理工程では、後の糖化処理工程でセルロース系バイオマスを糖化しやすい結晶状態に変化させる。
　前処理工程は、図１に示すように、溶解析出工程Ｓ１と、第１の分離工程Ｓ２と、粉砕工程Ｓ３と、向流接触式溶出工程Ｓ４と、第２の分離工程Ｓ５と、蒸留工程Ｓ６と、を備えている。
【００３１】
（３．糖化処理工程）
　第２の分離工程Ｓ５により得られた析出バイオマスＡ３に対して、酵素を用いた酵素糖化処理を実施して単糖に変換する。
　この後、得られた単糖を微生物を用いて発酵させることによってエタノールを生産する。
【００３２】
　上述した実施形態は、セルロース系バイオマスを糖化する糖化処理工程の前処理として溶解析出工程を実施し、溶解析出工程で使用するイオン液体を回収して再利用するものである。溶解析出工程により得られた析出バイオマスは、上述した所定のイオン液体によりいったん溶解処理されているので、処理前のセルロース系バイオマスとは結晶状態が変化している。それ故、糖化処理工程で糖化されやすい原料となっている。
　そして、イオン液体回収工程では、溶解析出工程で使用されたイオン液体と貧溶媒との混合溶液から、イオン液体を回収する。回収されたイオン液体は、溶解析出工程で再利用されるので、少ない資源で処理を実施することができ、経済性に優れている。また、このイオン液体はハロゲンを含まないので環境面でも優れている。

【実施例】
【００３３】
次に、実施例および参考例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例の記載内容に何ら制限されるものではない。
以下の実施例および比較例では、下記の物質を用いた。
セルロース：市販の微結晶セルロース（Ｍｅｒｃｋ社製　Ａｖｉｃｅｌ）
イオン液体：各実施例・比較例に製造法を記載
【００３４】
また、後述する方法で得られたイオン液体の構造は、核磁気共鳴スペクトル（日本電子(株)製ＪＮＭ-５００にて測定、５００ＭＨｚ：$^{1}$Ｈ-ＮＭＲ、１２５ＭＨｚ：$^{13}$Ｃ-ＮＭＲ）で決定した。測定は重クロロホルム（ＣＤＣｌ$_3$）、重メタノール（ＣＤ$_3$ＯＤ）または重水（Ｄ$_2$Ｏ）を用いて行い、テトラメチルシラン（ＴＭＳ）を内部標準にした時のδ値（ｐｐｍ）で示した。カップリングパターンはsinglet（s）、doublet（d）、triplet（t）、quartet（q）、multiplet（m）、broad（br）と略記した。
【００３５】
［実施例１］
（イオン液体の製造）
（１）Ｎ，Ｎ-ジエチル-Ｎ-（２-メトキシエチル）-Ｎ-メチルアンモニウムブロミド（以下、［$Ｎ_{221ME}$］［Ｂｒ］と略記する。）の合成
【００３６】
【化６】




【００３７】
Ａｒ置換した１００ｍＬの二口ナスフラスコにＮ，Ｎ－ジメチル－Ｎ－メチルアミン（ＡＬＤＲＩＣＨ製）（７．４ｇ、８５ｍｍｏｌ）と２－ブロモメチルエーテル（東京化成製）（１１．８ｇ、８５ｍｍｏｌ）加え、６０℃で２４時間撹拌した。放冷後、ヘキサン（関東化学製）（２０ｍＬ）で５回洗浄し、真空ポンプ（日立製ＳＶＲ１６Ｆ）を用いて減圧下６０℃で３時間乾燥し、［$Ｎ_{221ME}$］［Ｂｒ］（１５．６ｇ、６９ｍｍｏｌ）を収率８１モル％で得た。ＮＭＲによる分析結果は、以下の通りである。
$^{1}$Ｈ-ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、Ｄ$_2$Ｏ、ｐｐｍ）
d=1.18（6H,t,J=6.8Hz）,2.89（3H,s）,3.26-3.30（7H,m）,3.37-3.39（2H,m）,3.74（2H,m）
$^{13}$Ｃ-ＮＭＲ（１２５ＭＨｚ、ＣＤ$_3$ＯＤ、ｐｐｍ）
d=8.34,48.63,58.61,59.27,61.29,66.94
【００３８】
（２）アラニン＝Ｎ,Ｎ-ジエチル-Ｎ-（２-メトキシエチル）-Ｎ-メチルアンモニウム（以下、［$Ｎ_{221ME}$］［Ａｌａ］と略記する。）の合成
【００３９】

【化７】




【００４０】

アンバーライトＩＲＡ４００ＣＬ（オルガノ株式会社製）（５０ｍＬ）を２００ｍＬカラムに充填し、１Ｍ水酸化ナトリウム（和光純薬製）水溶液（１７０ｍＬ）で活性化したのち脱イオン水で洗浄し、これに、前記（１）で合成した［$N_{221ME}$］［Ｂｒ］（２．２６ｇ、１０ｍｍｏｌ）の脱イオン水（１５ｍｌ）溶液を通して［$N_{221ME}$］［ＯＨ］に変換した。２００ｍＬナスフラスコにアラニン（ＡＬＤＲＩＣＨＩ製）（０．８９ｇ、１０ｍｍｏｌ）の脱イオン水（６０ｍＬ）溶液を調製し、この水溶液に［$N_{221ME}$］［ＯＨ］を０℃で滴下し、０℃で１９時間撹拌したのち減圧濃縮を行い、セライト濾過を行い、アセトニトリル（和光純薬製）：メタノール（和光純薬製）（９：１）混合液で洗浄した。濾液を凍結乾燥機（ＬＡＢＣＯＮＣＯ製　Ｆｒｅｅｚｏｎｅ１（７７４００２０））で凍結乾燥したのち、真空ポンプ（日立製ＳＶＲ１６Ｆ）を用いて減圧下５０℃で５時間乾燥し、［$N_{221ME}$］［Ａｌａ］（２．２４ｇ、９．６ｍｍｏｌ）を収率９６モル％で得た。生成した［$N_{221ME}$］［Ａｌａ］の構造確認をＮＭＲで行った。その結果を図２、図３に示す。各ピークは以下の値である。

$^{1}$Ｈ-ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、$D_2O$、ｐｐｍ）

d=1.09（3H,d,J=7.5Hz）,1.17（6H,t,J=7.4Hz）,2.93（2H,brs）,3.18（1H,q,J=6.9Hz）,3.25（6H,s）,3.27（4H,q,J=7.5Hz）,3.37（2H,t,J=5.1Hz）,3.72-3.73（2H,m）

$^{13}$Ｃ-ＮＭＲ（１２５ＭＨｚ、$CD_3OD$、ｐｐｍ）

d=8.28,22.04,53.02,58.52,59.26,61.22,66.94,183.23

なお、アラニンには不斉中心が存在する。Ｌ-体の合成方法を記載したが、Ｄ-体でもラセミ体でも合成方法は同じである。

（３）［$N_{221ME}$］［Ａｌａ］の精製

上述したように、［$N_{221ME}$］［ＯＨ］にアラニンを作用させて対アニオンをアラニンに交換したのち、減圧濃縮し、析出物をセライト濾過して除き、セライト層をアセトニトリル（和光純薬製）：メタノール（和光純薬製）（９：１）混合液で洗浄することで［$N_{221ME}$］［Ａｌａ］を得ることができる。この時、アセトニトリル：メタノール（９：１）混合液で洗浄することが重要である。通常のイオン液体はエーテルやヘキサン、あるいは酢酸エチルで洗浄をおこなうが、［$N_{221ME}$］［Ａｌａ］はこれらの非水有機溶媒洗浄では純度を上げることができなかった。そこで、洗浄用の混合溶媒を探索したところアセトニトリルとメタノールの混合溶媒がよい結果を与えた。アセトニトリルのみでは、［$N_{221ME}$］［Ａｌａ］が溶解しにくいため収率が減少し、メタノール比が高くなると対アニオンであるアラニンが外れ、特にメタノールのみで洗浄するとアラニンがメタノール溶液中に沈殿した。そこで、アセトニトリルとメタノールの混合比を（１０：０から０：１０）まで変化させたところ、［$N_{221ME}$］［Ａｌａ］を洗浄するための混合溶媒の最適混合比はアセトニトリル：メタノール（９：１）であることがわかった。アミノ酸を対アニオンに持つ４級アンモニウム塩イオン液体について、殆どの場合、この混合溶媒が良い結果を与えたが、対アニオン、対カチオンの種類によって適時、アセトニトリルとメタノールの最適比率を選ぶ必要がある。

【００４１】

（セルロースの溶解試験）

イオン液体（［$N_{221ME}$］［Ａｌａ］）１ｇをサンプル管瓶にとり、撹拌子を入れ、高トルク低速撹拌機（アズワン社製　ＤＣ-３００ＲＭ）で室温（２５℃）にて撹拌した。この液体に微結晶性セルロース（Ｍｅｒｃｋ社製　Ａｖｉｃｅｌ）３０ｍｇ（３質量％）

を加え、目視で溶解を確認したところ、不溶であった。そこで、６０℃に加熱して、溶解を確認し、更にＡｖｉｃｅｌを溶解できなくなるまで加え（合計６０ｍｇ）た。次に１００℃に昇温し、さらに溶解しなくなるまでＡｖｉｃｅｌを追加した（６０ｍｇ）（合計１２０ｍｇ）。

各温度におけるセルロースの溶解度（質量％）を表１に示す。なお、溶解度は、イオン液体１００ｇに対して溶解したセルロースのｇ数を％で表したものである。

【００４２】

（再生したセルロースの構造解析）

前記で得られたセルロース溶液を冷却後、水で希釈してセルロースを沈殿させた。沈殿したセルロースを濾取し、水で洗浄後、真空ポンプ（日立製ＳＶＲ１６Ｆ）を用いて減圧乾燥をおこない、ＸＲＤ測定（(株)リガク製　Ｕｌｔｉｍａ ＩＶ）により結晶構造の変化を調べた。

図４に、上記溶解・沈殿処理後のセルロースと未処理のセルロースについて、ＸＲＤ測定の結果を比較して示す。

なお、イオン液体の水溶液はエバポレータで減圧濃縮後、アセトン溶液として活性炭処理した後、真空ポンプ（日立製　ＳＶＲ１６Ｆ）を用いて水分を除去した後、再度、セルロース処理に利用した。５回以上、再現性良くセルロース溶解に使用できた。

【００４３】

［実施例２から１１まで］

実施例１と同様の方法で、アニオンまたはカチオンを変更した各種イオン液体を製造し、各温度におけるセルロースの溶解度を測定した。結果を表１に示す。なお、実施例１１のイオン液体は、カチオンがアルコキシアルキル基を含むイミダゾリウムイオン（［ＭＥmim］）である。

【００４４】

［実施例１２］

イオン液体（［$N_{221ME}$］［Ａｌａ］）１．０ｇと微結晶性セルロース（Ａｖｉｃｅｌ）０．１７ｇをサンプル管瓶にとり、１２０℃のオイルバスにいれて、目視で溶解を確認しながら適時攪拌して溶解させた。イオン液体に対するセルロース溶解度は１７質量％であり、高濃度で溶解することを確認した。

冷却後、水を加えて析出したセルロースを１０５℃で乾燥した。乾燥したセルロースについて実施例１と同様にしてＸＲＤ測定（(株)リガク製　Ｕｌｔｉｍａ ＩＶ）により結晶構造の変化を調べた。

図５に、上記溶解・沈殿処理後のセルロースと未処理のセルロースについて、ＸＲＤ測定の結果を比較して示す。

【００４５】

［実施例１３］

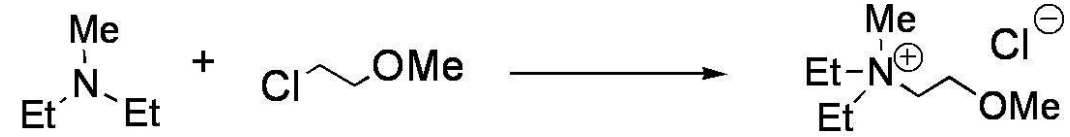
イオン液体（［$N_{221ME}$］［Ａｌａ］）１．０ｇとジメチルスルフォキシド（ＡＬＤＲＩＣＨ製）１．０ｇに微結晶性セルロース（Ａｖｉｃｅｌ）０．１７ｇをサンプル管瓶にとり、１１０℃のオイルバスにいれて、1時間半適時攪拌しながら溶解させた。セルロースの溶解は目視で確認した。イオン液体に対するセルロースの溶解度は１７質量％であった。なお、共溶媒として、ジメチルスルフォキシドを加えたので溶解液の低粘度化が図れた。

【００４６】

［実施例１４］

イオン液体（［$N_{221ME}$］［Ａｌａ］）１．０ｇと１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（ＡＬＤＲＩＣＨ製）１．１ｇに微結晶性セルロース（Ａｖｉｃｅｌ）０．１７ｇをサンプル管にとり、１１０℃のオイルバスにいれて、1時間半適時攪拌しながら溶解させた。セルロースの溶解は目視で確認した。イオン液体に対するセルロースの溶解度は１７質量％であった。なお、共溶媒として、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノンを加えたので溶解液の低粘度化が図れた。

【００４７】
［実施例１５］
（［$N_{221ME}$］［Ａｌａ］処理セルロースの酵素糖化）
イオン液体(［$N_{221ME}$］［Ａｌａ］)５．０ｇ、微結晶性セルロース（Ａｖｉｃｅｌ）０.９ｇを５０ｃｃナスフラスコに入れて、攪拌しながら１２０℃、２時間で溶解させた。その後、水を５ｇ加えて析出させたセルロースを粉砕後、９０℃の温水で洗浄した。洗浄後の析出セルロースをろ過し、一部を酵素糖化用の試料とした。
イオン液体(［$N_{221ME}$］［Ａｌａ］)によって溶解後、再析出させた再析物３４８ｍｇをバイアル瓶（内径２．５ｃｍ、高さ４．５ｃｍ、ガラス製）に入れ、更に３３３０μＬの５０ｍＭ酢酸ナトリウム緩衝液（ｐＨ５．０）および３．７６ｍｇ／ｍＬのＡｃｃｅｌｌｅｒａｓｅ　Ｄｕｅｔ（Ｇｅｎｅｎｃｏｒ製）を３２２μＬ添加し密閉した。このバイアル瓶を５０℃の恒温槽 ＮＴＴ－２２００（ＥＹＥＬＡ製)に浮かせ、酵素反応を行った。なお、再析物中に含まれるセルロース含量は１７．２４質量％であるので、セルロースとしての仕込み濃度は１．５質量％である。
分解率の経時変化を測定するために、各反応時間後、バイアル瓶をよく攪拌し、溶液を均一にした後、２５０μＬを１．５ｍＬマイクロチューブにはかり取った。これを３０分間煮沸し、酵素反応を停止させた。遠心分離後、その上清を適宜希釈し、その溶液５０μＬを９６ウェルマイクロプレートに添加し、更にグルコースＣＩＩテストワコー（Ｗａｋｏ製)の添付試薬２００μＬを添加した。室温にて３０分放置後、マイクロプレートリーダー ＳＵＮＲＩＳＥ Ｒａｉｎｂｏｗ Ｔｈｅｒｍｏ（Ｗａｋｏ製）を用いて５０５ｎｍの吸光度を測定した。なお、０ｇ／ｍＬから３７５ｇ／ｍＬまでの範囲で調製したグルコース溶液から標準曲線を算出した。分解率は、反応前に含まれるセルロース量から換算されるグルコース量を１００質量％とし、算出した。結果を図６に示す。
【００４８】
［比較例１］
イオン液体用化合物として、Ｎ,Ｎ-ジエチル-Ｎ-（２-メトキシエチル）-Ｎ-メチルアンモニウムクロリド（［$N_{221ME}$］［Ｃｌ］と略記する。）を合成した。具体的には、以下の通りである。
【００４９】
【化８】




[MW97.17] [MW94.54] [181.70]
$[N_{221ME}]Cl$

【００５０】
Ａｒ置換した１００ｍｌの二口ナスフラスコにＮ，Ｎ-ジメチル-Ｎ-メチルアミン（８．８ｇ、１００ｍｍｏｌ）と2-クロロエチルメチルエーテル（東京化成製）（９．５ｇ、１００ｍｍｏｌ）を加え、６０℃で撹拌し、３７時間後にＮ，Ｎ-ジメチル-Ｎ-メチルアミン（４．４ｇ、５０ｍｍｏｌ）を加え、さらに１０９時間後にＮ，Ｎ-ジメチル-Ｎ-メチルアミン（４．４ｇ、５０ｍｍｏｌ）を加え、合計１６１時間６０℃で撹拌した。放冷後、ヘキサン（２０ｍｌ）で5回洗浄し、真空ポンプ（日立製　ＳＶＲ１６Ｆ）を用いて減圧下６０℃で3時間乾燥し、［$N_{221ME}$］［Ｃｌ］（１．６ｇ、８．９ｍｍｏｌ）を収率９モル％で得た。ＮＭＲによる分析結果は、以下の通りである。
$^{1}$Ｈ ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、$D_2O$、ｐｐｍ）
d=1.17（6H,t,J=7.5Hz）,2.88（3H,s）,3.25-3.29（7H,m）,3.35-3.37（2H,m）,3.24（2H,m）
$^{13}$Ｃ ＮＭＲ（１２５ＭＨｚ、$CD_3OD$、ｐｐｍ）

d=8.27,49.17,58.53,59.24,61.21,66.92

上述の方法で得られたイオン液体（［$N_{221ME}$］［Ｃｌ］）について、実施例１と同様に各温度におけるセルロースの溶解度（質量％）を測定した。結果を表１に示す。

【００５１】

［比較例２］

実施例１で合成したＮ，Ｎ-ジエチル-Ｎ-（２-メトキシエチル）-Ｎ-メチルアンモニウムブロミド（［$N_{221ME}$］［Ｂｒ］）からなるイオン液体を用いて、実施例１と同様に各温度におけるセルロースの溶解度（質量％）を測定した。結果を表１に示す。

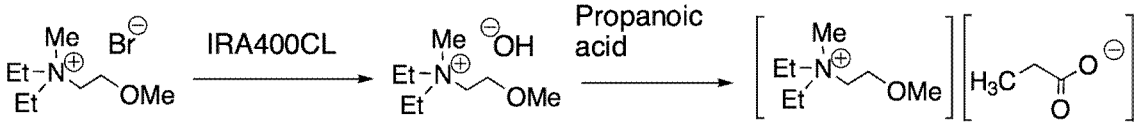
【００５２】

［比較例３］

イオン液体用化合物として、Ｎ,Ｎ-ジエチル-Ｎ-（２-メトキシエチル）-Ｎ-メチルアンモニウムプロピオネート（［$N_{221ME}$］［ＯＰｒ］と略記する。）を合成した。具体的には、以下の通りである。

【００５３】

【化９】




**[$N_{221ME}$][Br]**
[MW 226.15]

**[$N_{221ME}$][OH]**
[MW 163.26]

**[$N_{221ME}$][OPr]**
[MW 219.32]

【００５４】

アンバーライトＩＲＡ４００ＣＬ（オルガノ株式会社製）（３５ｍＬ）を１００ｍＬカラムに充填し、１Ｍ水酸化ナトリウム（和光純薬製）水溶液（１２０ｍＬ）で活性化したのち脱イオン水で洗浄し、これに［$N_{221ME}$］［Ｂｒ］（１．５ｇ、６．６３ｍｍｏｌ）の脱イオン水（１０ｍＬ）溶液を通して［$N_{221ME}$］［ＯＨ］に変換した。空気雰囲気下、１００ｍＬの二口ナスフラスコにプロピオン酸（０．６３９ｇ、８．６２ｍｍｏｌ）、脱塩水（３ｍＬ）を加え、室温で１９時間撹拌した。減圧濃縮後、セライト濾過を行い、酢酸エチル（５ｍＬ×５回）、エーテル（５ｍＬ×５回）で洗浄した。減圧下６０℃で３時間乾燥し、淡黄色固体として［$N_{221ME}$］［ＯＰｒ］（１．２１ｇ、５．５ｍｍｏｌ）を収率８２モル％で得た。

上述の方法で得られたイオン液体（［$N_{221ME}$］［［ＯＰｒ］）について、実施例１と同様に各温度におけるセルロースの溶解度（質量％）を測定した。結果を表１に示す。

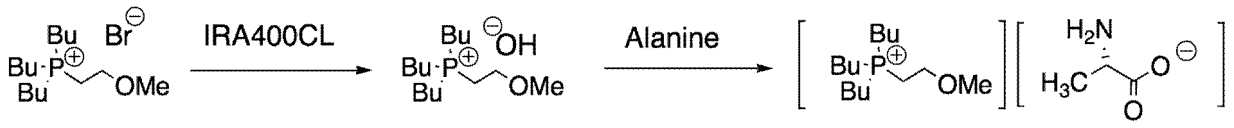
【００５５】

［比較例4］

イオン液体用化合物として、カチオン部を、（２-メトキシエチル）トリブチルホスホニウム（［$P_{444ME}$］と略記する。）とし、アニオン部をアラニンとした化合物を合成した。具体的には、以下の通りである。

【００５６】

【化１０】




**[$P_{444ME}$][Br]**
[MW 341.31]

**[$P_{444ME}$][OH]**
[MW 278.41]

**[$P_{444ME}$][Ala]**
[MW.: 349.49]

【００５７】

アンバーライトＩＲＡ４００ＣＬ（オルガノ株式会社製）（２５ｍＬ）を１００ｍＬカラムに充填し、１Ｍ水酸化ナトリウム（和光純薬製）水溶液（１００ｍＬ）で活性化したのち脱イオン水で洗浄し、これに［$P_{444ME}$］［Ｂｒ］（１．０２ｇ、３．０ｍｍｏｌ）

の脱イオン水（１０ｍＬ）溶液を通して［$P_{444ME}$］［ＯＨ］に変換した。空気雰囲気下、１００ｍＬの二口ナスフラスコにアラニン（０．３４７ｇ、３．９０ｍｍｏｌ）、脱塩水（３ｍｌ）を加え、室温で１９時間撹拌した。減圧濃縮後、セライト濾過を行い、アセトニトリル－メタノール(９：１)混合液１０ｍＬを加えてセライト濾過した。減圧下６０℃で３時間乾燥し、淡黄色油状物として［$P_{444ME}$］［Ａｌａ］（１．９９６ｇ、２．８４ｍｍｏｌ）を収率９５モル％で得た。

［$P_{444ME}$］［Ａｌａ］について、実施例１と同様に各温度におけるセルロースの溶解度（質量％）を測定した。結果を表１に示す。

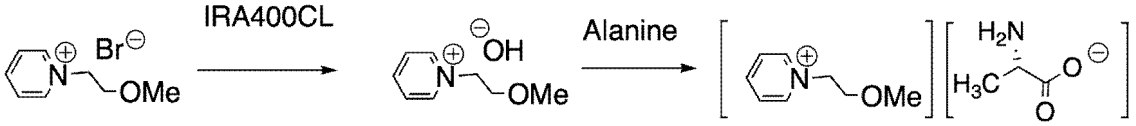
【００５８】

［比較例５］

イオン液体用化合物として、カチオン部を、Ｎ-（２-メトキシエチル）ピリジニウム）（［$P_{yME}$］と略記する。）とし、アニオン部をアラニンとした化合物を合成した。具体的には、以下の通りである。

【００５９】

【化１１】




**[$Py_{ME}$][Br]** [MW: 218.09]　　**[$Py_{ME}$][OH]** [MW: 155.19]　　**[$Py_{ME}$][Ala]** [MW: 226.27]

【００６０】

アンバーライトＩＲＡ４００ＣＬ（オルガノ株式会社製）（２５ｍＬ）を１００ｍＬカラムに充填し、１Ｍ水酸化ナトリウム（和光純薬製）水溶液（１００ｍＬ）で活性化したのち脱イオン水で洗浄し、これに［$P_{yME}$］［Ｂｒ］（０．６５４ｇ、３．０ｍｍｏｌ）の脱イオン水（１０ｍＬ）溶液を通して［$P_{444ME}$］［ＯＨ］に変換した。空気雰囲気下、１００ｍＬの二口ナスフラスコにアラニン（０．４３７ｇ、３．９０ｍｍｏｌ）、脱塩水（３ｍｌ）を加え、室温で１９時間撹拌した。減圧濃縮後、セライト濾過を行い、アセトニトリル－メタノール（９：１)混合液１０ｍＬを加えてセライト濾過した。減圧下６０℃で３時間乾燥し、黒色油状物として［$P_{yME}$］［Ａｌａ］（０．６２９ｇ、２．７８ｍｍｏｌ）を収率９３モル％で得た。

［$P_{yME}$］［Ａｌａ］について、実施例１と同様に各温度におけるセルロースの溶解度（質量％）を測定した。結果を表１に示す。

【００６１】

【表１】

| | イオン液体の構造 | | 溶解度(質量%) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | カチオン | アニオン | 25° C | 60° C | 100° C | 合計 |
| 実施例1 | $[N_{221ME}]$ | Ala | 0 | 6 | 6 | 12 |
| 実施例2 | $[N_{221ME}]$ | Lys | 1 | 5 | 6 | 11 |
| 実施例3 | $[N_{221ME}]$ | Thr | 0 | 3 | 4 | 7 |
| 実施例4 | $[N_{221ME}]$ | Ile | 0 | 3 | 4 | 7 |
| 実施例5 | $[N_{221ME}]$ | Asn | 0 | 0 | 5 | 5 |
| 実施例6 | $[N_{221ME}]$ | Val | 0 | 0 | 5 | 5 |
| 実施例7 | $[N_{221ME}]$ | Phe | 0 | 3 | 2 | 5 |
| 実施例8 | $[N_{221ME}]$ | Tyr | 0 | 0 | 5 | 5 |
| 実施例9 | $[N_{221ME}]$ | Met | 0 | 3 | 2 | 5 |
| 実施例10 | $[N_{221ME}]$ | Leu | 0 | 3 | 2 | 5 |
| 実施例11 | [MEmim] | Ala | 0 | 0 | 7 | 7 |
| 比較例1 | $[N_{221ME}]$ | Cl | 0 | 0 | 10 | 10 |
| 比較例2 | $[N_{221ME}]$ | Br | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 比較例3 | $[N_{221ME}]$ | OPr | 0 | 0 | <1 | <1 |
| 比較例4 | $[P_{444ME}]$ | Ala | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 比較例5 | $[P_{yME}]$ | Ala | 0 | 0 | 0 | 0 |

【００６２】

［評価結果］

各実施例とも、所定のカチオンと所定のアニオンとからなるイオン液体を用いているため、セルロースの溶解度が高い。また、ハロゲンを含んでおらず装置の腐食や環境負荷の問題も少ない。それ故、本発明のイオン液体を用いると、セルロース系バイオマスの前処理用として好適であることが理解できる。

一方、比較例１ではイオン液体の構造にハロゲンを含むため、装置の腐食や環境負荷が問題となる。また、比較例２から５までのイオン液体はいずれもセルロースの溶解度が低く、セルロース系バイオマスの前処理が困難である。

【産業上の利用可能性】

【００６３】

本発明は、セルロース系バイオマスを原料とした燃料、化学品等の製造に利用することができる。

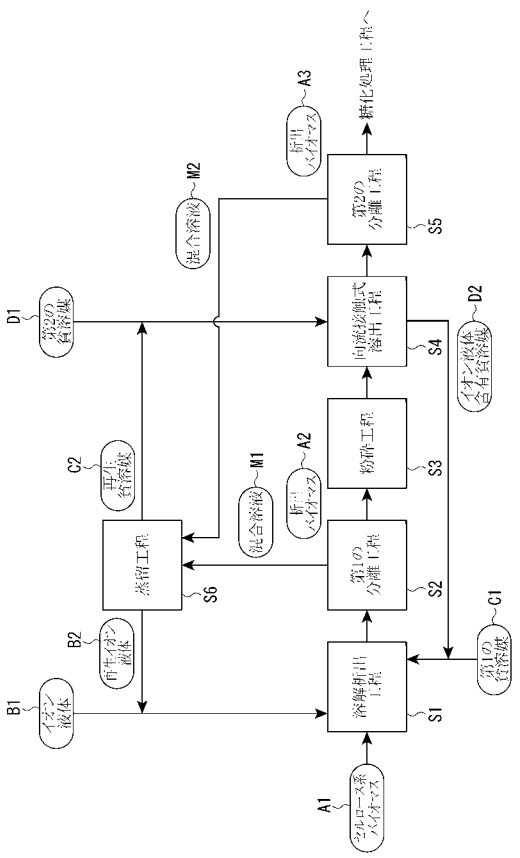
【符号の説明】

【００６４】

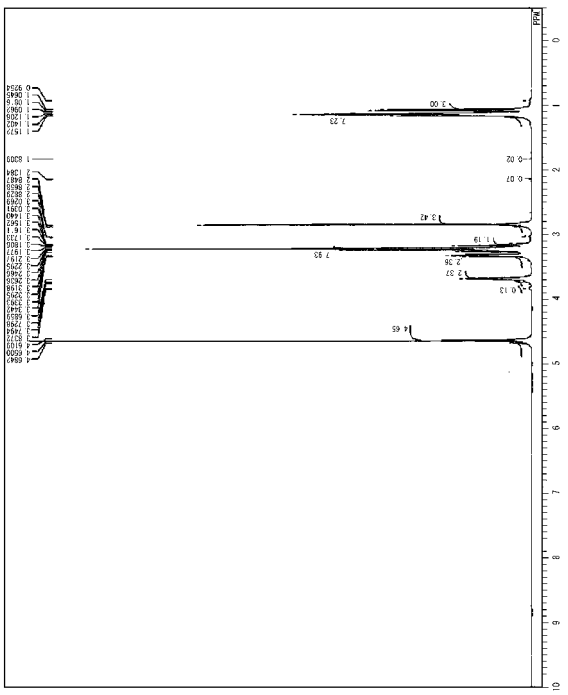
Ｓ１…溶解析出工程
Ｓ２…第１の分離工程
Ｓ３…粉砕工程
Ｓ４…向流接触式溶出工程
Ｓ５…第２の分離工程
Ｓ６…蒸留工程
Ａ１…セルロース系バイオマス
Ａ２…析出バイオマス
Ａ３…析出バイオマス
Ｂ１…イオン液体

Ｂ２…再生イオン液体
Ｃ１…第１の貧溶媒
Ｃ２…再生貧溶媒
Ｄ１…第２の貧溶媒
Ｄ２…イオン液体含有貧溶媒

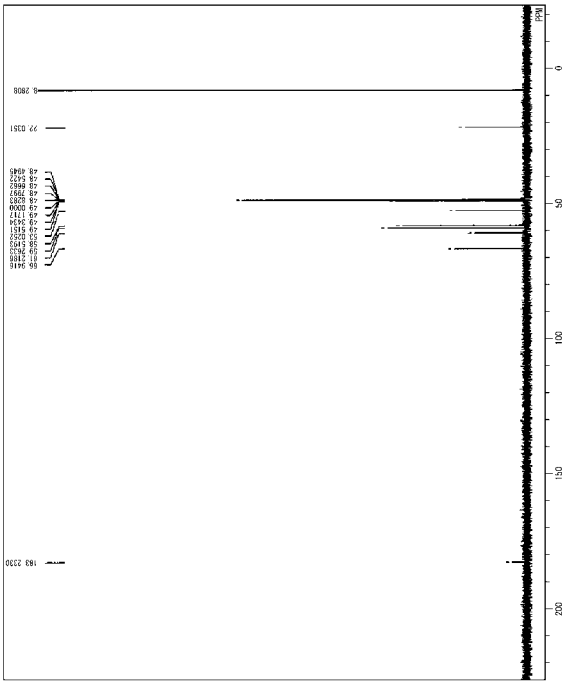
【図１】



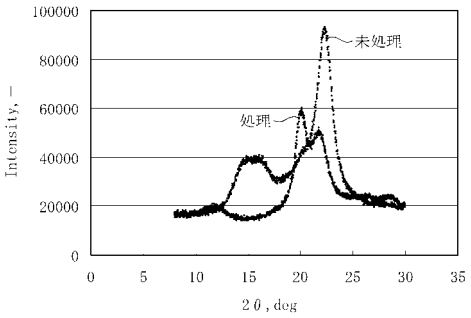

【図２】



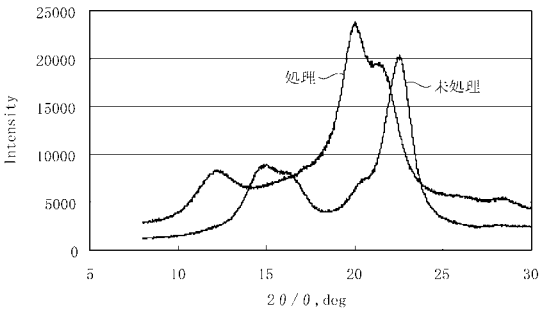
【図３】



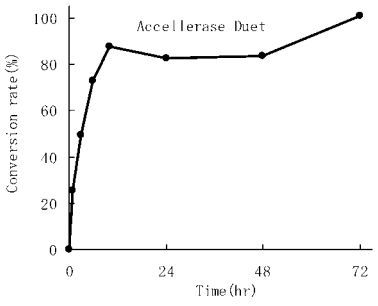
【図４】


100000
80000
60000
40000
20000
0
Intensity, -
0
5
10
15
20
25
30
35
2θ, deg
未処理
処理

【図５】


25000
20000
15000
10000
5000
0
Intensity
5
10
15
20
25
30
2θ/θ, deg
処理
未処理

【図６】


100
80
60
40
20
0
Conversion rate(%)
0
24
48
72
Time(hr)
Accellerase Duet

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | | F I | | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|---|
| *Ｃ０７Ｃ 229/36* | *(2006.01)* | Ｃ０７Ｃ | 229/36 | | |
| *Ｃ０７Ｃ 237/06* | *(2006.01)* | Ｃ０７Ｃ | 237/06 | | |
| *Ｃ０７Ｃ 323/58* | *(2006.01)* | Ｃ０７Ｃ | 323/58 | | |
| *Ｃ０７Ｃ 319/28* | *(2006.01)* | Ｃ０７Ｃ | 319/28 | | |
| *Ｃ０７Ｃ 231/24* | *(2006.01)* | Ｃ０７Ｃ | 231/24 | | |
| *Ｃ０７Ｃ 227/40* | *(2006.01)* | Ｃ０７Ｃ | 227/40 | | |
| *Ｃ０７Ｄ 233/22* | *(2006.01)* | Ｃ０７Ｄ | 233/22 | | |
| *Ｂ０９Ｂ 3/00* | *(2006.01)* | Ｂ０９Ｂ | 3/00 | ３０４Ｚ | |
| | | Ｂ０９Ｂ | 3/00 | ＺＡＢ | |

(72)発明者　伊藤　敏幸
鳥取県鳥取市湖山町南４丁目１０１番地　国立大学法人鳥取大学大学院工学研究科内
(72)発明者　天野　良彦
長野県長野市若里四丁目１７番１号　国立大学法人信州大学工学部内

Ｆターム(参考) 4D004 AA04 AA12 AC05 BA03 CA04 CA13 CA15 CA20 CA22 CA40
CA41 CA42 CB05 CB21 CB31 CC04 CC15
4H006 AA01 AA02 AA03 AB90 AC52 AD16 BB14 BB21 BB40 BB41
BN10 BN30 BS10 BU30 BU50 NB11 NB13 NB18 NB20 NB21
NB22 NB23 NB24