

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06208

研究課題名(和文) 部分酸化と水素化分解の2段階処理による未利用炭素資源からの単環芳香族合成法の開発

研究課題名(英文) Conversion of low carbonaceous materials into phenolic compounds by partial oxidation and hydrogenolysis

研究代表者

藤埜 大裕 (Fujitsuka, Hiroyasu)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：90757105

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：リグニンを部分酸化処理と水素化分解処理により単環フェノール類を合成するプロセスの開発を目指し、リグニン部分酸化の反応挙動の検討および外部からの水素供給なしで低分子化リグニンの水素化分解反応を可能にする反応系の開発を行った。リグニン部分酸化反応は定速昇温法により、酸化過程での重量増加とその反応速度を定式化することに成功した。また、外部から水素供給を行わない新規水素化分解反応系として、メタノール溶媒中、白金触媒共存下で低分子化リグニンモデル物質の水素化反応を実施した。本反応系ではメタノール分解による水素生成と反応器内で生成した水素による水素化反応が同時に進行することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Production of monophenolic compounds from lignin by using partial oxidation and hydrogenolysis in the absence of gaseous hydrogen addition. The weight change of lignin during oxidation was measured using temperature-programmed reaction method and the oxidation uptake rate was successfully formulated. To develop a new hydrogenation system, which requires no hydrogen addition, hydrogenation of benzofuran, which is model compound for depolymerized lignin, over platinum loaded catalyst in methanol solvent was examined. It was found that hydrogen production from methanol over platinum catalyst and hydrogenation of the furan moiety of benzofuran with hydrogen produced in-situ occur in this reaction system.

研究分野：反応工学

キーワード：リグニン転換 部分酸化 水素化分解 単環フェノール類 ベンゾフラン 白金アルミナ

1. 研究開始当初の背景

低品位炭やリグニンは、水酸基、エステル基、カルボキシル基が多く存在し、1~3環の芳香環がアルキル鎖を介して連結した構造を有しているため、単環フェノール類の原料としての高いポテンシャルを有している。一方、リグニン分解の際、(1)アルキル基の低反応性、(2)固体原料の難ハンドリング性と容易なコーク化が問題となっている。

2. 研究の目的

本研究では、未利用炭素資源であるリグニンを、有用化学原料である単環フェノール類に転換する技術の開発を目的とし、

- (1) 部分酸化によるアルキル基への含酸素官能基の導入、アルキル基の反応性向上
- (2) 高压過熱メタノール溶媒へのリグニンの可溶化と金属担持触媒による in-situ 水素化分解の2段階処理による新規リグニン分解法を開拓する。以下の項目について検討を行った。

(1) リグニン部分酸化

低温でのリグニン酸化反応における重量増加を検討し、その速度を定式化した。

(2) in-situ 水素化反応系の構築

外部からの水素供給を必要としない反応系として、水素キャリア溶媒、金属触媒共存下での水素化反応を実施した。さらに、反応時間、反応温度、触媒担体、反応物物質の影響について検討を行った。

3. 研究の方法

(1) リグニン部分酸化

リグニン試薬を熱重量分析装置を用いて、空気流通下 2~10 /min において 40 から昇温し、酸化過程における重量変化を測定した。反応速度解析には Distributed Activation Energy Model を採用した。

(2) in-situ 水素化反応系の構築

1wt%白金担持アルミナ触媒を含浸法により調製した。モデル物質としてベンゾフランを用い、メタノール溶媒中、アルゴン雰囲気下で in-situ 水素化反応を実施した。反応温度は 180~220 , 反応時間は 1~48 時間とした。比較として白金をジルコニアおよびチタニアに担持した触媒を用い、水素化反応への影響を検討した。さらに、ジフェニルエーテルを反応物として採り上げ、エーテル基の水素化について検討を行った。生成物はガス成分、液体成分それぞれ GC-TCD, GC-FID で定量した。液相生成物はすべて水素化反応で生成したと仮定し、反応系で生成した水素の全量に対する水素化反応に消費された水素の量の割合を水素利用効率( $\eta_H$ )と定義し、反応の評価指標に用いた。

4. 研究成果

(1) リグニン部分酸化

試薬リグニンを空気流通下、2~10 /min で昇温したところ 80~150 において重量増加が見られ、酸素の取り込みが確認された。しかし、反応箇所の同定には至らなかった。重量増加過程での活性化エネルギーは 56~68 kJ/mol, 頻度因子は  $3.7 \times 10^6 \sim 2.9 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$  と求まり、リグニン酸化速度の定式化に成功した。

(2) in-situ 水素化反応系の構築  
反応系の検証

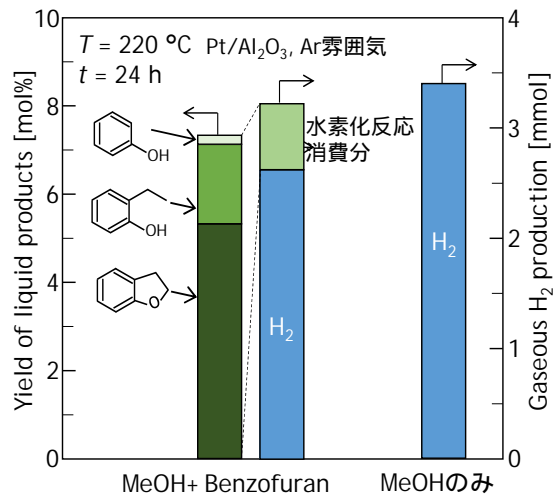


図1 各反応系での液相生成物と水素生成量 (左:メタノール+ベンゾフラン+ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 右:メタノール+Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 220 , 24 h)

メタノール溶媒中、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒共存下におけるベンゾフランの in-situ 水素化反応では、図1に示すようにガス成分として H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> が、液体成分として 2,3-ジヒドロベンゾフラン、エチルフェノール、少量のフェノールがそれぞれ得られた。すなわち、本反応系では想定どおり、水素生成反応とベンゾフランの水素化反応が同時に進行することを見出した。さらに、水素化生成物はいずれも芳香環を維持しており、他の液相生成物は確認されなかったことから、フラン環部分のみが水素化され、芳香環化合物が選択的に得られることがわかった。

一方、上記反応系に対してベンゾフランを投入せずに反応試験を実施したところ、H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> が得られ、Pt 触媒によるメタノール分解反応が進行し、水素が生成したことがわかった。また、Pt を担持していない Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体のみを用いた反応系では、水素生成反応も水素化反応もほとんど進行せず、in-situ 水素化反応系では Pt 触媒のような水素生成能を有する触媒が不可欠である。

水素生成量に着目すると、in-situ 水素化反応系で生成した気体水素量は 2.6 mmol であり、メタノール分解で生成した気体水素量は 3.4 mmol よりも小さくなった。しかし、量論関係から推算した水素化反応に消費さ

れた水素量は 0.6 mmol であり、生成した水素の総量はベンゾフランの有無によらずほぼ同じであることから、ベンゾフランの吸着による反応の阻害がないと考えられる。

#### 触媒担体の影響

Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub>(ルチル型)の3種類を用いて、メタノール溶媒中でのベンゾフランの in-situ 水素化反応を行い、触媒担体の影響を検討した。

水素生成量も液体生成物も Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いたときに最大となった。これは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に担持した Pt の粒子径が Pt/ZrO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub> の Pt 粒子径の半分程度であるため反応活性が大きくなったからであると考えられる。

#### 反応温度・反応時間・反応雰囲気の影響

反応温度を 180, 200, 220 °C, 反応時間 1, 5, 24 時間においてメタノール溶媒中、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒共存下におけるベンゾフランの in-situ 水素化分解反応を行った。180 °C においては水素生成、水素化反応ともにほとんど進行しなかったが、200 °C においては水素生成が確認されたが、水素化反応生成物はほとんど生成せず、水素利用効率  $\eta_H = 0.05$  となった。したがってメタノール分解反応による水素生成のほうがより低温で進行しやすいことが分かった。反応温度が 220 °C のとき、水素生成量も水素化生成物収率も増加し、 $\eta_H = 0.18$  となった。このことから、反応温度を 220 °C 以上にすることで、水素生成と水素化反応を同時に進行することがわかった。

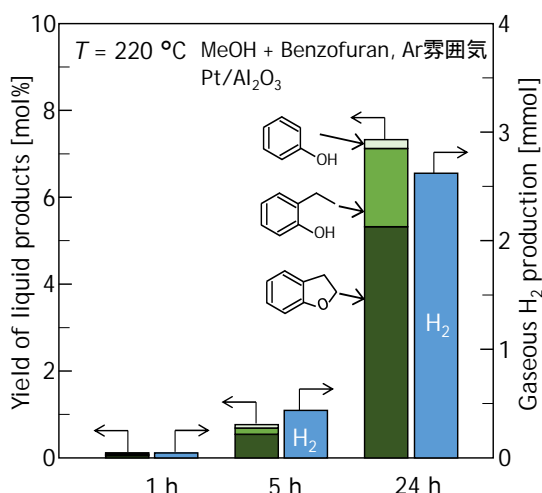


図 2 ベンゾフラン in-situ 水素化反応の液体生成物収率および気体水素生成量の経時変化

次に反応の経時変化を検討した。反応温度 220 °C, 反応時間 1~24 h におけるベンゾフラン in-situ 水素化反応について水素生成量と水素化生成物収率を図 2 に示す。反応時間の増加に伴い水素生成量、水素化生成物収率ともに増加した。この間の水素利用効率は  $\eta_H = 0.2$  程度で一定であったため、メタノール分解による水素生成速度とベンゾフランの水素化反応速度は一定の速度比で進行すると考えられる。また、エチルフェノール生

成量と 2,3-ジヒドロベンゾフラン生成量の比は反応時間の増加に伴い増加したことから、2,3-ジヒドロベンゾフランおよびエチルフェノールを生成する水素化反応は逐次反応で進行すると考えられる。反応スキームは図 3 のように表される。逐次反応を仮定した場合、エチルフェノール生成速度の反応速度定数はベンゾフラン生成反応の反応速度定数の 2.2 倍大きいと推算された。

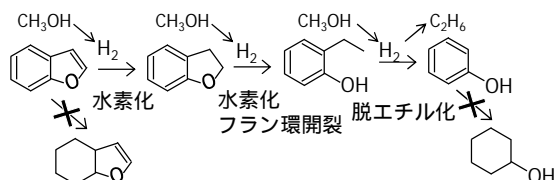


図 3 ベンゾフラン in-situ 水素化反応経路

気相を常圧水素に置換し、メタノール溶媒中、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒ベンゾフランの水素化反応を 220 °C, 1 時間実施した結果、液相生成物収率は 1.7 倍に増加した。このとき、反応系内の水素量は 4.7 倍に増加していることから、気相水素に対し、メタノール分解で生成した水素のほうが触媒上に存在するため水素化反応への寄与が大きいと考えられる。したがって、本反応系により、水素をより効率的に反応に利用できるといふ知見を得た。

#### 反応基質の影響

リグニンおよび低分子化リグニン中に豊富に存在する含酸素官能基のひとつである、脂肪族エーテルのモデル物質としてジベンジルエーテルを採用し、ベンゾフラン水素化と同じ反応条件(メタノール溶媒中、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒共存下、220 °C, 24 時間)で in-situ 水素化反応を行った。その結果、エーテル結合の水素化によるトルエン、ベンジルアルコールの他に、ベンジルメチルエーテル、トルエンの生成が確認された。220 °C, 24 時間における水素利用効率は  $\eta_H = 0.34$  とベンゾフランの in-situ 水素化分解反応よりも高い値を示した。これは脂肪族エーテルのほうがフラン環より反応性が高いからであると考えられる。

以上から、本反応系は水素キャリアを溶媒として用いることで、外部からの水素供給なしでフラン環や脂肪族エーテルといった低分子化リグニンに多く含まれる含酸素官能基を水素化分解し、単環芳香族の合成が可能である事を見出した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

〔学会発表〕(計 4件)

田村真樹，藤埴大裕，多湖輝興，“メタノールを水素源としたベンゾフランの in-situ 水素化分解による単環フェノール類生成”，第 118 回触媒討論会，平成 28 年 3 月 21 日～23 日，岩手

藤埴大裕，田村真樹，多湖輝興，“水素キャリア分解による水素を利用した リグニンモデル物質の in-situ 水素化分解”，第 46 回石油・石油科学討論会，平成 28 年 11 月 17 日～18 日，京都

藤埴大裕，田村真樹，多湖輝興，“メタノールを水素源とした Pt 担持アルミナ触媒によるリグニンモデル含酸素官能基の水素化分解”，第 12 回バイオマス科学会議，平成 29 年 1 月 18 日～19 日，東京

田村真樹，藤埴大裕，多湖輝興，“メタノールを水素源とした液相 in-situ 水素化分解反応によるベンゾフランのフェノール類への転換”，第 82 回化学工学会年会，平成 29 年 3 月 6 日～8 日，東京

〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤埴 大裕 (FUJITSUKA HIROYASU)  
東京工業大学・物質理工学院・助教  
研究者番号：90757105