

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：16401

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15091

研究課題名（和文）バイオエタノールを最大限に利用する光触媒的変換反応の開拓

研究課題名（英文）Development of photocatalytic reaction for bioethanol conversions

研究代表者

今村 和也（Imamura, Kazuya）

高知大学・教育研究部総合科学系複合領域科学部門・助教

研究者番号：30750624

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：バイオエタノールは再生可能資源の代表であり、カーボンニュートラルな社会を実現するために積極的な使用が望まれる。しかしながら、バイオエタノールは燃料としての用途しかなく、有用な化合物へと変換する技術の開発が求められている。本研究では、エタノールとアルデヒドが縮合して生成するジエトキシエタンに着目し、エタノールをエトキシエタンへと選択的に変換する光触媒反応系の開発を検討した。その結果、TiO<sub>2</sub>光触媒を使用することで、エタノールをジエトキシエタンへと選択的に変換することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

【学術的意義】この反応は、1）光触媒作用によるエタノールからアセトアルデヒドへの酸化反応、2）酸触媒作用によるエタノールとアセトアルデヒドのアセタール化によって達成されていることを見出した。この反応において、TiO<sub>2</sub>は光触媒と酸触媒の2つの働きをしていることを明らかにした。【社会的意義】ジエトキシエタンは燃料の燃焼効率を上げるための添加剤、有機合成における溶媒や合成中間体としての利用が期待されている物質であり、本研究はバイオエタノールの新たな用途を提案するものである。

研究成果の概要（英文）：Bioethanol is a representative renewable resource. However, bioethanol is only used as a fuel. Therefore, there is a need to develop a technology for conversion of ethanol into variable compounds. In this study, we focused on diethoxyethane, which is formed by the condensation of ethanol and aldehyde. We found that ethanol was converted to diethoxyethane by photocatalytic reaction over TiO<sub>2</sub> photocatalyst without any other additives.

研究分野：光触媒化学

キーワード：光触媒 バイオエタノール ジエトキシエタン カーボンニュートラル グリーンケミストリー

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

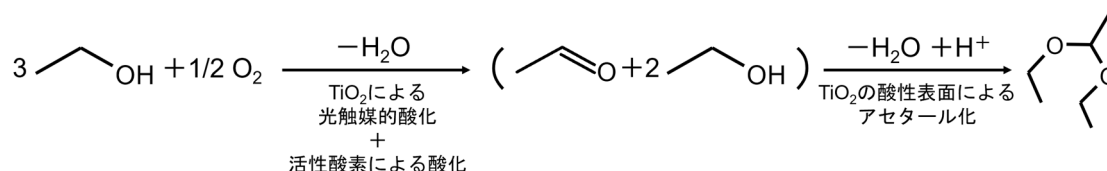
近年、化石資源の枯渇が懸念されており、再生可能資源を利用するため、さまざまな技術が研究されている( *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044 )。バイオマスが燃焼したとき発生する二酸化炭素( CO<sub>2</sub> )は大気中の CO<sub>2</sub> を増加させないため、カーボンニュートラルな資源であると言える。中でも、バイオエタノールは最も有名なバイオマスであり、デンプン、リグノセルロース、ヘミセルロース、セルロースなど、植物の多糖類から合成される。従来は、食用バイオマスをバイオエタノールへと変換してきた( *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 5270 )。バイオエタノールは世界のバイオ燃料生産のほぼ 90% を占め、世界のエタノール生産は急速に増加しており、2017 年には 300 億ガロン以上に達すると予想されている( *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1078 )。しかしながら、ほとんどのバイオエタノールはバイオ燃料として使用されており、エタノールを化学的に価値の高い化合物へと変換する技術の開発が求められている。

エタノールから合成されるアセタールである 1,1-ジエトキシエタン( DEE )は、エタノール燃料の添加剤として使用される( *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 6260 )。加えて、DEE は重要な化学中間体でもあり、医薬品や香料、ポリアセタール樹脂やアルキルビニルエーテルの合成の前駆体として使用される( *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 1255 )。

エタノールから DEE への変換反応は、エタノールからアセトアルデヒドへの酸化反応と、アセトアルデヒドとエタノールのアセタール化反応のドミノ反応から成る。エタノールから DEE への変換反応のための触媒系として、Re または Ru 触媒上での好気性酸化、および Fe(III)錯体によって触媒される H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による酸化、および Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒上での酸触媒的酸化などが報告されている( *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6080; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2155; *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1409; *Catal. Today* **2014**, *233*, 133 )。このように、これまでにアセタール化のための様々な触媒系が開発されてきたものの、1) 反応条件が厳しく、2) 酸や酸化剤などの添加が必要であり、3) 触媒の再利用が困難といった課題がある。

### 2. 研究の目的

酸化チタン(IV)( TiO<sub>2</sub> )光触媒は、酸素雰囲気下、紫外光を照射されると、正孔と励起電子を生成する。正孔は TiO<sub>2</sub> 表面に吸着した有機化合物を酸化し、励起電子は O<sub>2</sub> を還元して活性酸素を生成する。この TiO<sub>2</sub> の光触媒的酸化反応を物質変換へと応用する研究が数多く報告されており、アルコールからアルデヒドへの酸化反応は代表的なものである。また、TiO<sub>2</sub> の表面は酸性であり、古くから酸触媒として利用されている。そこで本研究では、温和な条件で進行する TiO<sub>2</sub> の光触媒作用によってエタノールをアセトアルデヒドへと酸化し、さらに TiO<sub>2</sub> の酸触媒作用によってエタノールとアセトアルデヒドをアセタール化することで DEE を直接合成する反応系( Scheme 1 )の構築と、各種反応因子の解明を目的とした。具体的には 1) 助触媒の影響、2) 酸素分圧の影響、3) 温度の影響、4) 溶媒の影響、5) 太陽光を使用した実験を検討した。



### 3. 研究の方法

パイレックス製試験管に TiO<sub>2</sub>、あるいは光析出法によって調製した金属助触媒担持 TiO<sub>2</sub> をとり、エタノールに懸濁させて紫外光を照射した。気層の O<sub>2</sub> 分圧は O<sub>2</sub> とアルゴン( Ar )の混合比を変えて系内を置換することで制御した。反応前の O<sub>2</sub> 分圧と反応による O<sub>2</sub> の消費量を GC-TCD で分析した。反応後の液相生成物( DEE、アセトアルデヒド )を GC-FID で定量した。

### 4. 研究成果

#### 【助触媒の検討】

半導体光触媒を使用した光触媒反応では、金属のナノ粒子を助触媒として担持することで活性が向上することが知られている。これは励起電子が助触媒にトラップされることで、電荷分離が促進されるためであると考えられている。本研究でも光触媒的プロセスの反応速度を増加させることを目的として、さまざまな金属助触媒を担持した TiO<sub>2</sub> を検討した( Fig. 1 )。助触媒を担持していない( bare ) TiO<sub>2</sub> を使用した時のみ DEE が生成した。一方で助触媒を担持した TiO<sub>2</sub> を使用するとアセトアルデヒドの生成量が増加しており、特に Pd と Pt で顕著であった。このことから、助触媒の担持はエタノールをアセトアルデヒドへと酸化する過程、すなわち光触媒過程を加速されていることがわかる。しかしながら、アセタール化に対する活性を示さなくなった。ここで使用した触媒には、励起電子を使った金属イオンの還元によって助触媒を担持している。このことから、助触媒は還元サイトに選択的に析出していると考えられる。以上のことから、TiO<sub>2</sub>

表面の還元サイトが酸触媒として働いており、それが助触媒によって被覆されたことでアセタール化に対する失活が起こったことが示唆される。

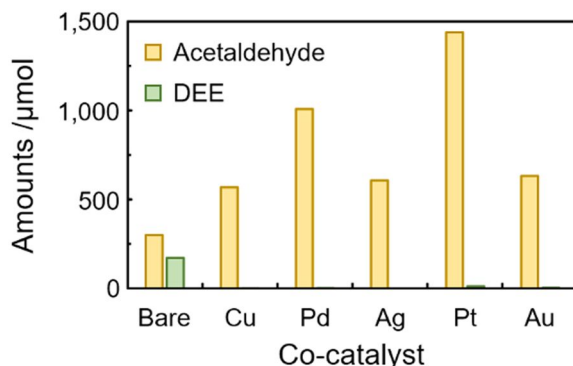


Fig. 1 酸素雰囲気下、光照射を2時間行ったときのアセトアルデヒドとDEEの生成量に金属助触媒が与える影響

#### 【酸素分圧の影響】

気相の  $\text{O}_2$  分圧が光照射2時間におけるDEEとアセトアルデヒドの生成量に与える影響を検討した (Fig. 2)。  $\text{O}_2$  分圧が低い領域ではアセトアルデヒドが生成しているがDEEがほとんど生成していない。一方で  $\text{O}_2$  分圧が高い領域ではDEE/アセトアルデヒドの値が大きくなっている。特に、酸素分圧0.7以上ではアセトアルデヒドの生成量はほとんど変わらず、DEEの生成量だけが多くなっていることから、詳細に検討するには速度解析を実施する必要があるものの、この領域ではアセトアルデヒドの生成と消費の速度が等しくなっていると考えられる。

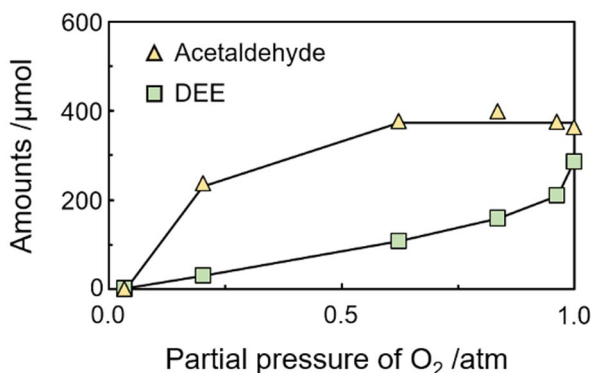


Fig. 2 酸素雰囲気下、光照射を2時間行ったときのアセトアルデヒドとDEEの生成量に  $\text{O}_2$  分圧が与える影響

#### 【温度の影響】

本反応は酸触媒反応を含むドミノ反応であるため、温度が反応速度に影響を与えるはずである。2時間光照射したときのDEEの生成量に、温度が与える影響を検討し、温度が高いほど反応速度が増加することを確認した (Fig. 3)。

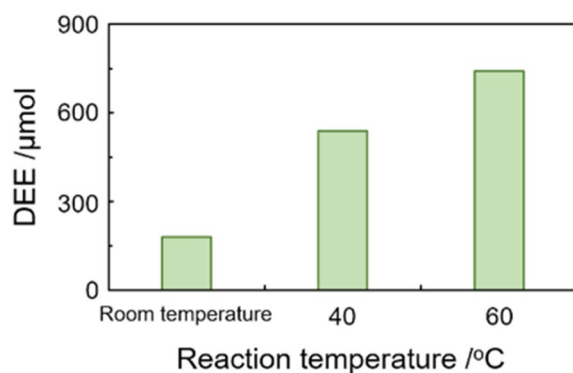


Fig. 3 酸素雰囲気下, 光照射を 2 時間行ったときのアセトアルデヒドと DEE の生成量に反応温度が与える影響

#### 【溶媒の影響】

水やアルコールのような親水性の高い光触媒反応系ではアセトニトリルを混合すると反応速度が増加する系が多く報告されている。アセトニトリルと水の混合比が、2 時間光照射したときのアセトアルデヒドと DEE の生成量に与える影響を検討した (Fig. 4)。アセトニトリルの添加量が少ない領域ではアセトニトリルの添加に伴い DEE の生成量が増加し、アセトアルデヒドの生成量が減少した。アセトニトリルが光触媒的酸化を促進していればアセトアルデヒドの物質が増加するはずである。よって、アセトニトリルは光触媒的酸化ではなく、酸触媒的アセタール化を促進していると考えられる。20 vol% から 70 vol% アセトニトリルを含む領域では DEE の生成速度、アセトアルデヒドの物質量は共に一定となり、70 vol% 以上のアセトニトリルの添加では DEE の生成速度は減少、アセトアルデヒドの物質量は増加した。アセタール化は平衡反応であり、反応物の濃度に強く依存する。この領域ではエタノールの濃度が低いためにアセタール化の反応速度が減少したと考えられる。エタノールが十分存在する領域 (アセトニトリルが 20 vol% 以下の領域) において、アセトニトリルの添加はアセタール化を促進していることが示唆されたので、アセトアルデヒドとアセトニトリルを含むエタノール溶液を実験に用い、暗所で加熱攪拌することで、TiO<sub>2</sub> を酸触媒として用いた際のアセタール化に対するアセトニトリルの添加の影響を検討した (Fig. 5)。すると、DEE の生成速度に対しては光触媒反応の場合とほぼ同様の傾向が見られ、アセトニトリルの添加による DEE の生成速度の変化は酸触媒的アセタール化の速度が変化するために起こるといことが示唆された。

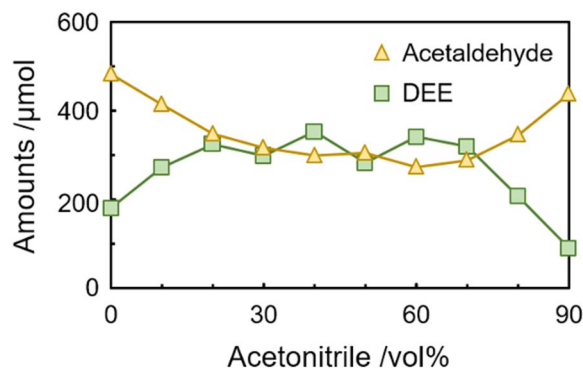


Fig. 4 酸素雰囲気下, 光照射を 2 時間行ったときのアセトアルデヒドと DEE の生成量に、溶媒中のアセトニトリルの割合が与える影響

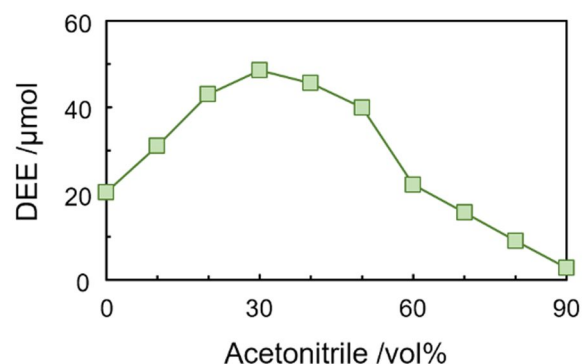


Fig. 5 TiO<sub>2</sub> を酸触媒として使用したアセトアルデヒドとエタノールのアセタール化反応における、30 分反応させたときの DEE の生成量に対する溶媒中のアセトニトリルの割合が与える影響

#### 【太陽光による光触媒反応】

光触媒反応の魅力の一つとして、駆動力に太陽エネルギーを使用できることがある。本反応系では熱触媒過程も含むことから、太陽のエネルギーを最大限に利用できると考え、太陽光を光源とした実験を行なった。2020 年 1 月 30 日に実施した、太陽光を光源とするエタノール

ルから DEE への光触媒的変換反応の結果を示す (Fig. 6)。触媒活性と紫外線量に相関があるのは、 $\text{TiO}_2$  に生成する励起子の数が紫外線強度に依存するためである。13:00 以降はアセトアルデヒドの生成量が多いにも関わらず、DEE が生成していないことがわかる。これは気温が下がったことによってアセタール化の速度が減少したためだと考えられ、本反応は太陽の光と熱を使って駆動する光・熱触媒反応であることが示された。

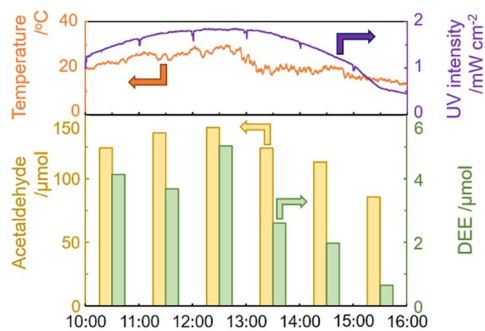


Fig. 6 太陽光を光源とするエタノールから DEE への光-熱触媒反応

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sakamoto Yuki, Imamura Kazuya, Onda Ayumu	4. 巻 5
2. 論文標題 Hydrolysis of Oligosaccharides and Polysaccharides on Sulfonated Solid Acid Catalysts: Relations between Adsorption Properties and Catalytic Activities	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 24964 ~ 24972
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c03932	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Miyahara Shin-ichiro, Sato Katsutoshi, Kawano Yukiko, Imamura Kazuya, Ogura Yuta, Tsujimaru Kotoko, Nagaoka Katsutoshi	4. 巻 -
2. 論文標題 Ammonia synthesis over lanthanoid oxide-supported ruthenium catalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2020.08.031	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Imamura Kazuya, Ikeuchi Kazuma, Sakamoto Yuki, Aono Yushiro, Oto Takahiro, Onda Ayumu	4. 巻 11
2. 論文標題 Photocatalytic hydrogenation of nitrobenzene to aniline over titanium(iv) oxide using various saccharides instead of hydrogen gas	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 32300 ~ 32304
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1RA05953J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakagiri Asato, Imamura Kazuya, Yanagisawa Kazumichi, Onda Ayumu	4. 巻 11
2. 論文標題 The Role of the Surface Acid/Base Nature of Nanocrystalline Hydroxyapatite Catalysts in the 1,6-Hexanediol Conversion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 659 ~ 659
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano11030659	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計23件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 三金樹生、春木祥、今村和也、渡邊賢、恩田歩武
2. 発表標題 活性炭触媒によるアミノ酸からアミンへの脱カルボキシ化
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 錦井希、寺坂康志、今村和也、恩田歩武
2. 発表標題 弱酸性官能基を有する固体酸触媒による単糖からフルフラール類への変換
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青野悠士郎、池内一真、坂本友樹、恩田歩武、今村和也
2. 発表標題 デンブンを水素源とする酸化チタン(IV)光触媒を使ったニトロベンゼンの水素化反応
3. 学会等名 2020年日本化学会中四国支部大会（島根大会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井手杏美、恩田歩武、今村和也
2. 発表標題 光触媒還元反応における水の添加効果
3. 学会等名 2020年日本化学会中四国支部大会（島根大会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安井真優、恩田歩武、今村和也
2. 発表標題 酸化チタン(IV)光触媒によるエタノールから1, 1-ジエトキシエタンへの変換反応における溶媒効果
3. 学会等名 第39回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井手杏美、恩田歩武、今村和也
2. 発表標題 金属助触媒担持酸化チタン(IV)を用いた水存在下で進行する光触媒的カルボニル還元反応
3. 学会等名 第39回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐野由佳、恩田歩武、小廣和哉、今村和也
2. 発表標題 フルオレsein修飾マリモ状多孔質酸化チタン(IV)を用いた、可視光でのアルコールの光触媒的酸化反応
3. 学会等名 第39回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐野由佳、恩田歩武、小廣和哉、今村和也
2. 発表標題 マリモ状多孔質酸化チタン(IV)を用いた色素増感型光触媒の開発
3. 学会等名 第30回キャラクタリゼーション講習会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 三金樹生、今村和也、恩田歩武
2. 発表標題 活性炭触媒によるアラニンの脱カルボキシ化
3. 学会等名 第30回キャラクタリゼーション講習会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ide Ami、Onda Ayumu、Imamura Kazuya
2. 発表標題 Effect of water on photocatalytic reduction of carbonyl compounds over titanium(IV) oxide
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Oto Takahiro、Ikeuchi Kazuma、Sakamoto Yuki、Aono Yushiro、Onda Ayumu、Imamura Kazuya
2. 発表標題 Photocatalytic hydrogenation of nitrobenzene to aniline over titanium(IV) oxide using various saccharides as hydrogen sources
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 増田早希、恩田歩武、今村和也
2. 発表標題 ニトロベンゼンからN-フェニルヒドロキシアミンへの光還元反応
3. 学会等名 2021年日本化学会中四国支部大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大音貴裕、池内一真、坂本友樹、野悠士郎、恩田歩武、今村和也
2. 発表標題 酸化チタン(IV)光触媒による単糖類を水素源として使用したニトロベンゼンの光触媒的水素化反応
3. 学会等名 2021年日本化学会中四国支部大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大音貴裕、池内一真、坂本友樹、青野悠士郎、恩田歩武、今村和也
2. 発表標題 酸化チタン(IV)による水素の代わりに糖類を使ったニトロベンゼンの光触媒的水素化反応
3. 学会等名 高知化学シンポジウム2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 井手杏美、恩田歩武、今村和也
2. 発表標題 水の存在下で進行する金属助触媒担持酸化チタン(IV)光触媒によるカルボニル化合物の光触媒的水素化反応
3. 学会等名 高知化学シンポジウム2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐野凌平、川原こはく、恩田歩武、今村和也
2. 発表標題 バナジン酸ビスマス(III)光触媒を使った可視光で駆動する光触媒的酸化反応の開発
3. 学会等名 高知化学シンポジウム2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 秋原礼奈、近澤佑都、今村和也、恩田歩武
2. 発表標題 エタノール - 水混合溶媒中におけるゼオライト触媒を用いたセルロース変換
3. 学会等名 高知化学シンポジウム2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三金樹生、今村和也、渡邊賢、恩田歩武
2. 発表標題 含酸素官能基を有する炭素触媒を用いたアミノ酸の脱カルボキシ化
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 井手杏美、恩田歩武、今村和也
2. 発表標題 酸化チタン(IV)光触媒によるカルボニル化合物の光触媒的水素化反応に対する水の影響
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水優花、大野桐世、平岡雅規、椿俊太郎、今村和也、恩田歩武
2. 発表標題 海藻多糖からオリゴ糖への低分子化および脱硫酸の反応制御
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今村和也、新納健司、恩田歩武
2. 発表標題 ニトロベンゼンを光触媒として利用したアルコールの酸化反応
3. 学会等名 第40回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大音貴裕、恩田歩武、今村和也
2. 発表標題 単糖類を水素源とするニトロベンゼンの光触媒的水素化反応
3. 学会等名 触媒学会西日本支部第12回触媒科学研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今井咲友、恩田歩武、今村和也
2. 発表標題 フルオレセイン修飾酸化チタン(IV)光触媒によるアルコールの酸化反応
3. 学会等名 第 12 回触媒科学研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------