

平成 30 年 5 月 24 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02314

研究課題名(和文)木質系バイオマス構成基本構造を単離して石油系化学物質を製造する触媒プロセスの開発

研究課題名(英文)Development of catalytic process for producing petroleum related chemicals from base units constituting lignocellulosic biomass

研究代表者

増田 隆夫 (Masuda, Takao)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：20165715

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,400,000円

研究成果の概要(和文)：木質バイオマスの全量を化学原料化する新規プロセスを着想し、低分子リグニンの芳香環骨格を活用し芳香族原料を製造する触媒反応プロセスの基盤技術を開発した。結果、1)メタノールを水素源に用いたPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒によるin-situ水素化分解において、フラン環、脂肪族エーテルの分解に成功した。2)p-プロピルフェノールを原料にNH<sub>3</sub>ガスを用いたゼオライト触媒による水酸基のアミノ化によりエンブラモノマー原料へ誘導可能な芳香族アミンを合成した。3)ベンゼンを溶媒としたゼオライト触媒によるp-プロピルフェノールのトランスアルキル化反応において、フェノールとC<sub>3</sub>-ベンゼンを併産できることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Based on our new concept of total resourcing of lignocellulosic biomass as chemical feedstock, fundamental technique of catalytic reaction process was developed for utilizing aromatic structure in depolymerized lignin, and producing feedstock of aromatic polymer. As a result, we have found the following three achievements: 1) furan ring and aliphatic ether bond were successfully decomposed by in-situ hydrocracking using methanol as a hydrogen source with Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. 2) p-Propylphenol was converted into aromatic amines, which could be employed as monomer feedstock of engineering plastics, using NH<sub>3</sub> gas with zeolite catalysts. 3) Transalkylation of p-propylphenol in benzene solvent co-produced phenol and C<sub>3</sub>-benzenes using zeolite catalysts.

研究分野：化学工学

キーワード：化学工学 反応工学 触媒・化学プロセス 木質系バイオマス

## 1. 研究開始当初の背景

木質系バイオマスの主要成分の一つであるリグニン<sup>1</sup>は、アルキルフェノールの重縮合体であり、バイオマスの成分分離過程で化学的変性を受けやすく、既往プロセスでは直接燃焼の他は利用が限られている。芳香族成分を原材料に含む半導体用材料、液晶用材料などの高度部材の分野において、日本の化学産業は世界トップクラスのシェア・技術力を有している。当該分野においてこれからも世界に優位な位置を保つ上で、資源の制約問題を克服し、持続的製造を可能とする基盤技術の確立が早急に求められている。

これに対し研究代表者らは、水-ブタノール混合溶媒中で難分解性の試薬リグニンを処理することで、ブタノール相中への高いリグニン可溶化率が得られることを見出している(国際公開番号 WO2014/142289 A1, 特許第 5605797 号 (2014/9/5))。本法を木質系バイオマスに応用することで、温和な条件でリグニンをブタノール相中に可溶化し、セルロースを固体として回収する新規プロセスを構築しうる。本研究では、低分子リグニンに含まれる芳香環骨格を活かし、化学原料へ転換する触媒反応プロセスの基盤技術を開発する。

## 2. 研究の目的

低分子リグニンの芳香環骨格を活かした物質変換プロセスの基盤技術の確立を目的に、次の3項目を実施した。

### (1) 低分子リグニンの化学結合分解による単環芳香族化

低分子化リグニンに含まれる難分解性化合物を分解するアプローチとして、水素化分解が知られる。一般に、水素化分解反応は高圧水素ガス雰囲気下で実施されるが、高圧水素ガス輸送の観点から実際のリグニンへの適用は困難である。そこで、水素キャリア溶媒を水素源として用い、貴金属触媒上での水素キャリアからの水素生成と生成水素を用いた水素化分解反応を同時に行う、in-situ 水素化分解反応系に着目し、低分子リグニン中の難分解性物質からの単環フェノール類生成を実施した。

### (2) リグニン由来フェノール類の官能基変換による高付加価値物質への転換

芳香環を骨格に含むポリマーは、耐熱性や強度が高いという特長を有する。特に芳香族アミンを構成モノマーとするポリアミドやポリアイミドは、付加価値の高いエンジニアリングプラスチックに用いられている。そこで、フェノール性 OH 基の官能基変換によりアミノ基を導入し、樹脂原料芳香族モノマーの合成プロセスを提案する。

### (3) リグニン由来アルキルフェノールの脱アルキル化と芳香族の併産

一般に、リグニン由来フェノール類は、

種々のアルキルフェノール類を含んでおり、樹脂原料となるフェノールへ変換するためアルキル基の分解反応を要する。本検討では、単環芳香族をカウンターとしたトランスアルキル化反応により、フェノールと燃料油添加剤となりうるアルキルベンゼンの併産を実施した。

## 3. 研究の方法

### (1) 低分子リグニンの化学結合分解による単環芳香族化

触媒は市販試薬( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ )を担体に用い、含浸法により Pt もしくは Pd を担持することで調製した。低分子リグニンのモデル物質としてベンゾフラン(フラン環)、ジベンジルエーテル(脂肪族エーテル)、ジフェニルエーテル(芳香族エーテル)およびジフェニルプロパン(脂肪族鎖)を用いた。

反応には、1/4 インチのステンレス管製の回分反応器を使用した。反応器にメタノール、リグニンモデル物質および触媒を投入し、反応器内をアルゴン雰囲気置換後、オイルバスで 220 °C、1~48 時間反応を行った。反応後の気体および液体生成物を全量回収し、GC-TCD, FID と GC-MS により生成物の同定、定量を行った。気相中の水素と水素化反応による生成物の生成量を基に全生成水素量に対する水素化反応に消費された水素量を水素利用効率と定義し、評価指標に用いた。

### (2) リグニン由来フェノール類の官能基変換による高付加価値物質への転換

フェノール性 OH 基のアミノ基への転換は、2 つの手法により行った。1 つ目は、p-クマル酸を原料に、2-クロロアセトアミドをアミノ源に用いたスマイルズ転移を、塩基性条件下、ジメチルホルムアミド(DMF)溶媒中で実施した。生成物は、DMF 相可溶分と不溶分に分けて回収し、不溶分は水に溶解後、それぞれを NMR, GC-MS, LC-MS により生成物分析を行った。

2 つ目は、アンモニアガス(1%-He バランス)をアミノ化剤に用い、p-プロピルフェノールを原料に常圧流通式反応器により実施した。反応温度は 450 °C とし、触媒はゼオライト(MFI(Si/Al=45), BEA(Si/Al=13.5))を用いた。生成物は、GC, GC-MS により分析を行った。

### (3) リグニン由来アルキルフェノールの脱アルキル化と芳香族の併産

原料に p-プロピルフェノールを選定し、溶媒にベンゼンを使用し、ハステロイ製の回分式反応器にて、反応温度 300~400 °C、反応時間 0~8 時間の条件でトランスアルキル化反応を実施した。触媒には種々のゼオライトを用いた(MOR, MFI, BEA)。生成物を GC, GC-MS, HPLC で分析し、原料基準で生成物収率を算出した。触媒上のコークは、熱重量分析(TG)により測定した。さらに、本反応を高圧流通式

反応器へ展開した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 低分子リグニンの化学結合分解による単環芳香族化

ベンゾフランを反応基質とし、in-situ 水素化分解反応系について触媒種、反応時間の影響を検討した。種々の金属酸化物担体に 1wt% Pt を担持した触媒を用い、メタノール溶媒中 220 °C, 24 時間ベンゾフランを反応させた結果を図 1 に示す。TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体では、メタノール分解による水素生成と生成水素によるベンゾフランの水素化反応が進行した。一方、SiO<sub>2</sub> 担体では、水素生成反応は進行したもののベンゾフランの水素化反応はほぼ進行しなかった。これは、触媒担体の酸点の有無に起因すると考えられる。特に Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒で高いベンゾフラン転化率、水素利用効率を得られたため、活性金属の担持量あるいは金属種を変更し、同条件でベンゾフランの in-situ 水素化分解反応を実施した。結果、1wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> においてもっとも高い単環フェノール生成量を得られた。Pt 担持量を増やしたにもかかわらず (1wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ベンゾフラン転化率、全水素生成量はともに減少した。これは、Pt 担持量の増加に伴い、Pt 粒子径が 1.9 nm から 3.0 nm (CO パルス法より算出) に増加したことに起因する。したがって、活性金属を微粒子状態で担持することが本反応系において重要であるといえる。以降の実験では、1 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を触媒に使用した。

ベンゾフランの in-situ 水素化分解反応を 1~48 時間で実施した結果を図 2 に示す。24 時間までは液体生成物である 2,3-ジヒドロベンゾフラン、o-エチルフェノール、およびフェノール、および気体水素の生成量は単調に増加した。一方、24~48 時間では液体生成物の生成量は増加したが、気体水素は増加が見られなかった。24 時間以降ではメタノール分解で生成した水素と水素化分解反応で消費された水素の量が釣り合っており、気相水素分圧がほぼ飽和に達していると考えられ

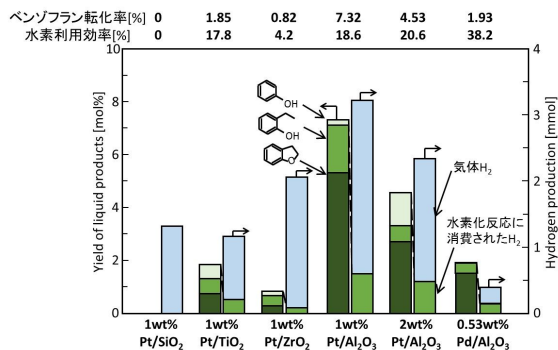


図 1. 種々の触媒を用いたベンゾフランの in-situ 水素化脱酸素反応結果 (ベンゾフラン 6.8 mmol, メタノール 53 mmol, 触媒 0.5 g, 220 °C, 24 時間)

る。

また、室温において反応雰囲気ガスをアルゴンから常圧水素に変更し、反応時間 1 時間でベンゾフランの水素化分解を実施した結果、気相水素分圧は 4.7 倍に増加したにもかかわらず、ベンゾフラン転化率は 1.4 倍にとどまった。これは、気相水素がメタノール溶媒中に溶解・拡散する抵抗が大きく、メタノール分解により触媒上で直接生成した水素のほうが水素化分解反応に大きく寄与することを示唆している。

次に、他の基質に対してメタノール溶媒中、1wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒共存下で 220 °C, 24 時間 in-situ 水素化分解を実施した。ジベンジルエーテル(脂肪族エーテル)を反応基質とした場合、図 3 に示すように、水素化分解によるベンジルアルコール、トルエンの生成が確認された。また、ベンジルメチルエーテル、ベンゼンも生成した。ここで、ジベンジルエーテルの水素化分解によりベンジルメチルエーテルとベンゼンが生成すると仮定すると生成物は等モルで得られるが、反応結果ではその量論関係が成り立たなかった。そのため、メタノールが直接ジベンジルエーテルと

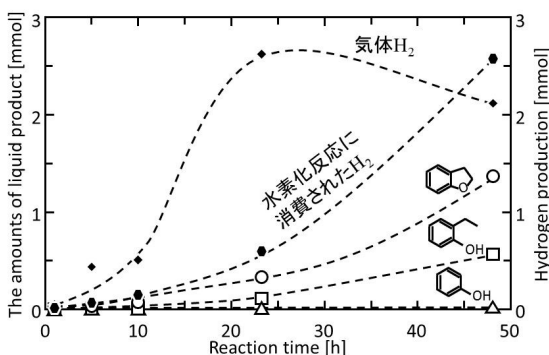


図 2. ベンゾフラン in-situ 水素化脱酸素反応生成物の経時変化 (ベンゾフラン 6.8 mmol, メタノール 53 mmol, 1 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5 g, 220 °C, 24 時間)

ジベンジルエーテル転化率: 10.5 %  
水素利用効率: 34.0 %

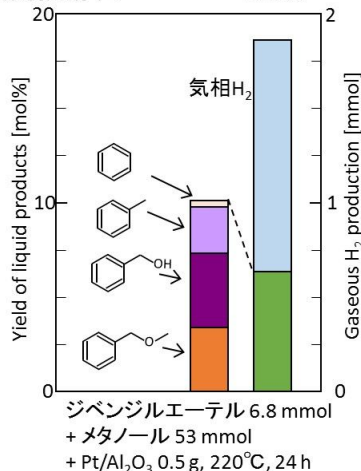


図 3. ジベンジルエーテルを反応基質とした in-situ 水素化分解反応結果

反応した可能性がある。ベンゾフランと比べ、ジベンジルエーテルを反応基質に用いたほうが高い転化率、水素利用効率を得られた一方、全水素生成量は小さく、反応基質によるメタノールの吸着阻害が起きたと考えられる。

一方、フェニルエーテル(芳香族エーテル)、ジフェニルプロパン(脂肪族鎖)を反応基質に用いた場合、芳香環の水素化がわずかに確認されたが、ほとんど反応が進行しなかった。よりクラッキング能の高い担体を用いた触媒が有効であると考えられる。

以上から、メタノールを水素源とした in-situ 水素化分解反応に対し、微粒子状態で Pt を担持させた Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を触媒として用いることで、低分子リグニンの有するフラン環、脂肪族エーテルを外部からの水素供給なしで水素化分解できることが明らかとなった。

### (2) リグニン由来フェノール類の官能基変換による高付加価値物質への転換

リグニン由来フェノール類として p-クマル酸を選定し、2-クロロアセトアミドをアミノ源に用い、スマイルズ転移によるアミノ基の導入を検討した。生成物分析の結果、アミノ化剤が OH 基に付加したアルキル化中間体が生成したものの、以降のスマイルズ転移が進行せず、アミノ化生成物は得られなかった。これは、アルキル中間体の電荷密度の計算により、既報のスマイルズ転移が進行する基質(ニトロフェノール)と本検討で用いた基質の芳香環構成炭素のチャージの違いに要因があると考察した。

もう一つのアプローチとして、p-プロピルフェノールを原料に、アンモニアガスをアミノ化剤に用いた反応を 450 にて実施した。触媒には、MFI 型 (Si/Al=45)、BEA 型 (Si/Al=13.5) ゼオライトを用いた。原料転化率と目的のアミノ化生成物の収率は、BEA 型ゼオライトを用いた方がいずれも高く、それぞれ 91%、25%を示した。

得られたアルキルアニリンは、脱水素能を有する触媒(酸化鉄、Pt 担持 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を用いて、アルキル側鎖に不飽和結合を導入できることを確認した。既往の Grubbs 触媒を用いたメタセシス反応を適用することで、アルケニルアニリンの 2 量化を行い、芳香族ジアミンを合成できる。これより、ポリアミドやポリイミドなど付加価値の高い樹脂の原料芳香族モノマーの合成プロセスを提案できた。

### (3) リグニン由来アルキルフェノールの脱アルキル化と芳香族の併産

p-プロピルフェノールを原料にベンゼンを溶媒に用いて、ゼオライト触媒のスクリーニングを 400 にて実施した。図 4 より、MOR では、目的生成物であるフェノールがわずかであるのに対し、MFI 及び BEA を用いることでフェノール収率および C3-ベンゼン(クメ

ン+プロピルベンゼン)の収率が大きく向上した。反応後の触媒のこーク量分析と窒素吸着測定により、MOR ではこーク析出によりミクロ孔が大きく減少したため失活したと考えられた。本反応は 3 次元細孔を有するゼオライトが適することが分かった。また、概ね同転化率を示した MFI (Si/Al=100) と BEA (75) の結果を比較し、目的生成物(フェノールと C3-ベンゼン)の選択性の高い MFI を用い、以降の検討を実施した。

MFI (Si/Al=45) を用いて反応時間の影響を 0~8 時間の範囲で検討した(図 5 参照)。ここで 0 時間は、昇温後すぐさまヒーターによる加熱を停止した結果を示す。反応時間の経過に伴い、転化率とフェノール収率の向上が確認された。4hr 以降、Others を含む目的生成物以外の収率が増加しており、これは生成したフェノールと C3-ベンゼンの逐次的な反応により副生したと推察される。一方、反応後の触媒のこーク析出量に着目すると、0~8 時間において 3.1wt% でほぼ一定の値を示した。これは、こークの析出が昇温過程でのみ起こり、それ以降の反応でこーキングが進行しないことを示している。研究代表者は、重質油の軽質燃料化、ナフタレンのメチル化反応において、亜~超臨界状態の溶媒中で反応を行なうことで、触媒上へのこーク析出量を抑制できることを報告している(H. Kondoh

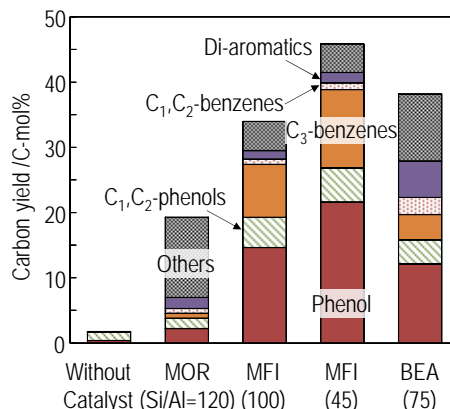


図 4 . p-プロピルフェノールの反応におけるゼオライト種の影響 (T=400 , P=10-12MPa , 2 時間)

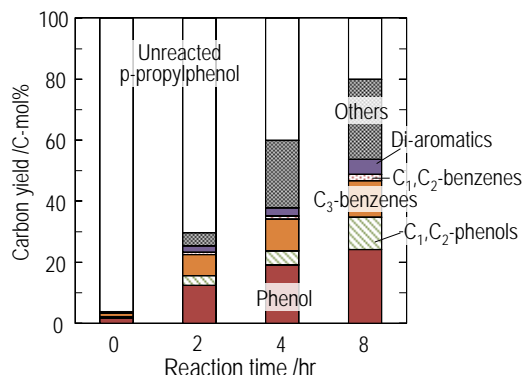


図 5 . p-プロピルフェノールの反応における反応時間の影響 (T=400 , P=10-12MPa , Cat=MFI (45))

et al., Fuel Process. Technol. 145, 96 (2016), G. Watanabe et al., Chem. Eng. J., 312, 288 (2017)). 本反応場においても, 溶媒ベンゼンの臨界点 ( $T_c=289$ ,  $P_c=4.9\text{MPa}$ ) を超えた条件であるため, 同様のコーク析出抑制の効果が見られたものと示唆される。

本反応を触媒と反応原料の接触性を制御可能な高圧流通反応装置に展開した。反応温度を 400 とし, MFI(45)を用いた時の原料転化率と目的生成物収率を表 1 にまとめる。流通条件における滞留時間は, 0.24 時間であり回分装置の処理時間(2 時間)と比較して短いにも関わらず, 転化率および目的生成物収率が向上した。触媒と原料の接触効率の向上によるものと推察される。以上より, MFI 型ゼオライト触媒を用いて, アルキルフェノールのトランスアルキル化により, フェノールとアルキルベンゼンを併産できることが示された。

以上(1)~(3)の研究成果により, 低分子リグニンを化学原料へ転換する触媒反応プロセスの基盤技術を確立できた。

表 1 . p-プロピルフェノールの反応における反応装置の比較  
( $T=400$ 、 $P=10\text{-}12\text{MPa}$ , Cat=MFI(45))

	回分式	流通式
転化率 /%	46	96
Phenol収率 /C-mol%	22	46
C3-Benzenes収率 /C-mol%	12	25

## 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 2 件)

Hiroyasu Fujitsuka, Masaki Tamura, Teruoki Tago, Production of monocyclic phenols by the liquid-phase hydrogenolysis of benzofuran and dibenzyl ether using in situ hydrogen production from methanol, Catalysis Today, 査読有, Vol.303, pp.213-218, 2018

Yuta Nakasaka, Takuya Yoshikawa, Yuki Kawamata, Teruoki Tago, Shinya Sato, Toshimasa Takanohashi, Yoshihito Koyama, Takao Masuda, Fractionation of Degraded Lignin by Using a Water/1-Butanol Mixture with a Solid Acid Catalyst: A Potential Source of Phenolic Compounds, ChemCatChem, 査読有, Vol.9, pp.2875-2880, 2017

[学会発表](計 11 件)

吉川琢也, オルガノソルブ処理によるリグ

ニン可溶性機構の解析と抽出リグニンからのフェノール類合成, 第 16 回反好会講演会, 3/12, 2018

Takuya Yoshikawa, Takahiro Umezawa, Yuta Nakasaka, Takao Masuda, Conversion of Alkylphenol to Phenol via Transalkylation Using Zeolite Catalysts, The 8th Asian-Pacific Chemical Reaction Engineering Symposia, 11/12-15, 2017

藤墳大裕, 田村真樹, 多湖輝興, メタノールを水素源とした in-situ 水素化分解によるリグニンモデル含酸素化合物からの単環芳香族生成, 第 49 回化学工学会秋季大会, 9/20-22, 2017

吉川琢也, 梅澤高寛, 中坂佑太, 増田隆夫, ゼオライト触媒を用いたトランスアルキル化反応によるアルキルフェノールからのフェノール合成, 第 120 回触媒討論会, 9/12-14, 2017

Hiroyasu Fujitsuka, Masaki Tamura, Teruoki Tago, Hydrogenolysis of benzofuran over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in methanol used as solvent and hydrogen source, 16th Korean-Japan Symposium on Catalysis, 5/15-17, 2017

藤墳大裕, 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, 1/18-19, 2017

藤墳大裕, 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・石油化学討論会, 11/17-18, 2016

田村真樹, 藤墳大裕, 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, 9/21-23, 2016

Takao Masuda, Teruoki Tago, Yuta Nakasaka, Takuya Yoshikawa, Shinya Sato, Toshimasa Takanohashi, Yoshihito Koyama, Recovery of phenolic compounds from lignin-derived slurry oil, International Symposium on Catalytic Conversions of Biomass, 6/27-30, 2016

Yuta Nakasaka, Ryota Konishi, Yuki Kawamata, Takuya Yoshikawa, Yoshihito Koyama, Teruoki Tago, Takao Masuda, Production of phenolic compounds from lignin by two step process, The International Chemical Congress of

Pacific Basin Societies 2015, 12/15-20,  
2015

小西亮太,川又勇来,小山啓人,中坂佑太,  
多湖輝興,増田隆夫,鉄系触媒を用いたリグ  
ニン可溶化液からのフェノール類製造,第  
116回触媒討論会,9/16-18,2015

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

増田 隆夫(MASUDA, Takao)  
北海道大学・工学研究院・教授  
研究者番号:20165715

### (2)研究分担者

多湖 輝興(TAGO, Teruoki)  
東京工業大学・物質理工学院・教授  
研究者番号:20304743

中坂 佑太(NAKASAKA, Yuta)  
北海道大学・工学研究院・助教  
研究者番号:30629548

吉川 琢也(YOSHIKAWA, Takuya)  
北海道大学・大学院・工学研究院・助教  
研究者番号:20713267

### (3)連携研究者

### (4)研究協力者