

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 9 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05579

研究課題名(和文)炭酸水の酸触媒利用とプロトンの作用機構解明

研究課題名(英文) Utilizing carbonated water for catalytic reaction systems and the elucidation of role of proton

研究代表者

白井 誠之 (SHIRAI, Masayuki)

岩手大学・理工学部・教授

研究者番号：70250850

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：均一系酸触媒反応および固体触媒を用いる液相水素化反応への炭酸水の添加効果について調べた。高温炭酸水溶媒中でエリスリトールの分子内脱水反応が進行し1,4アンヒドロエリスリトールが得られることを見出した。またベンジルアルコールとメタノールによるベンジルメチルエーテル合成において高温炭酸水溶媒が有効であることを見出した。担持パラジウム触媒によるフルフラールおよびフルフリルアルコールの水素化反応は水溶媒と二酸化炭素の添加により初期反応速度が向上すること、特に二酸化炭素圧の増加とともに速度が向上することを見出した。

研究成果の概要(英文)：The effect of carbonated water to homogeneous reaction systems and heterogeneous hydrogenations using supported metal catalysts were studied. We found that (1) the dehydration of erythritol to 1, 4-unhydroerythritol proceeded in high-temperature carbonated water, (2) benzyl methyl ether was produced in aqueous methanol solution under high-pressured carbon dioxide, and (3) hydrogenation of furfuryl alcohol and furfural proceeded over Pd/C in water solvent and the initial reaction rates were enhanced by the addition of carbon dioxide and the rates were increased with an increase in carbon dioxide pressure.

研究分野：触媒化学

キーワード：炭酸水 高温水 高圧二酸化炭素 プロトン 酸触媒

1. 研究開始当初の背景

含酸素官能基を有する機能性化学品原料は、工業プロセスでは、主に、石油留分の部分酸化反応により得られている。しかしながらこの酸化プロセスでは過酸化物が副生することから収率が低くなる問題がある。近年植物系バイオマス由来化合物を部分還元することにより、含酸素官能基を有する機能性化学品原料合成を試みる研究が広くなされている。即ち、糖などの多価アルコールの脱水反応や含酸素不飽和化合物の水素還元反応など、バイオマス由来物から酸素を引き抜き、有用物質へ変換する試みがなされている。但し脱水反応では酸触媒として、水素化反応では活性向上の添加剤として無機酸が用いられているため、後段において塩基による中和反応プロセスや副生する塩の処理の問題がある。これに対して研究代表者は、バイオマス由来物であるソルビトールを高温炭酸水中で処理すると分子内脱水反応が進行しソルピタンおよびイソソルピドが見出された。また活性炭担持金属触媒によるアセトフェノンの液相水素化反応において、水溶媒と高圧二酸化炭素との組み合わせが有効であることを見出してきた。プロトン供給源としての炭酸水利用においては、減圧処理により反応場を中性に戻すことができ、塩の副生もおきないグリーンな手法であると考え、本研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究では糖アルコールの均一系脱水反応と、含酸素不飽和化合物の担持金属触媒による水素化反応について、水と二酸化炭素添加効果について明らかにする。均一系脱水反応では、セルロースから得られるエリスリトールを基質として、炭酸水反応場における1,4-アンヒドロエリスリトールへの脱水反応を行う。また、リグニンから得られるベンジルアルコールを高圧二酸化炭素下でメタノール水溶液で処理しベンジルメチルエーテル合成反応を行う。担持金属触媒による不均一系水素化反応では、ヘミセルロースから得られるフルフラールおよびフルフリルアルコールのフラン環の水素化反応を行う。反応温度、二酸化炭素圧などをパラメータとして炭酸水の効果について明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 均一系酸触媒反応における高温炭酸水の添加効果

高温水および高圧炭酸水による均一系脱水反応は、スウェジロックとステンレス製チューブから自作したバッチ式反応管(内容積6 cm³)とサンドバスを用いて行った。チューブ型反応器に基質および溶媒を入れ、窒素で置換の後、所定の温度に設定したサンドバスに投入して反応を行った。水-メタノール混合溶媒を用いる場合は、水とメタノールをそれぞれ反応器に加えた。高圧二酸化炭素下で

の反応は、窒素置換後、50 MPaで二酸化炭素を導入した後に反応器ごとサンドバスに投入し反応を行った。反応温度における二酸化炭素圧はシャルルの法則により50 MPaにおける二酸化炭素圧から推算した。反応後水浴により冷却後、内容物を回収し、ガスクロマトグラフおよび液体クロマトグラフで定量分析を行い収率を求めた。

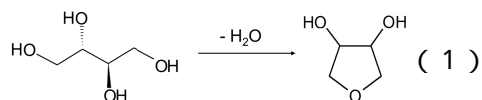
(2) 固体触媒による水素化反応への高温炭酸水添加効果

担持金属触媒による液相水素化反応はステンレス製のオートクレーブ(内容積50 cm³)を用いて行った。オートクレーブに基質、担持金属触媒、溶媒を入れ反応器内をアルゴンで置換した後、オイルバスにより反応器を昇温した。所定の温度に達した後に水素を導入し反応を開始した。二酸化炭素添加実験では、水素導入の後に高圧ポンプにより二酸化炭素を導入した。導入して得られる全圧の値から、最初に導入した水素圧の値を引いた値を導入二酸化炭素圧とした。所定の時間の後にオートクレーブを氷浴により冷却し、水素および二酸化炭素を減圧除去し、採用物を回収した。回収物はガスクロマトグラフにより定量分析し、収率を求めた。

4. 研究成果

(1) エリスリトールの脱水反応

3 mLの水に3 mmolのエリスリトールを溶かした溶液を573 Kで処理することによりエリスリトールの分子内脱水反応が進行した(式(1))。



エリスリトール脱水反応の経時変化を図1に示す。反応開始とともにエリスリトールが減少し、分子内脱水反応で得られるシス体の1,4-アンヒドロエリスリトールが得られた。3時間後に平衡に達し1,4-アンヒドロエリスリトールの収率は90%となった。反応の初期の生成物は1,4-アンヒドロエリスリトールのみであったが2時間後にはトランス体である1,4-トレイトールが少量生成した。またテトラヒドロフランは得られず1,4-アンヒドロエリスリトール脱水酸基反応は進行しなかった。573 Kでは水のイオン積が10⁻¹¹となり、プロトン濃度が高いことから中性条件でも酸触媒反応が進行すると考察した。15 MPaの二酸化炭素下でエリスリトール水溶液を処理すると高温水中と同様に1,4-アンヒドロエリスリトールが生成した。二酸化炭素の添加により1,4-アンヒドロエリスリトールの初期の生成量は増加したが、90分後に平衡に達し収率は90%となった。1,4-アンヒドロトレイトールは少量生成したが、テトラヒドロフランは生成しなかった。二酸化炭素の

添加により 1,4-アンヒドロエリスリトールの初期生成速度が向上したが平衡収率は変わらなかったことから、二酸化炭素は脱水反応の触媒として作用しているものと考えた。二酸化炭素と水の反応により炭酸が生成し、系内のプロトン濃度が向上することで、反応速度が向上したと考えた。酸化炭素の添加により平衡収率が変わらないのは、プロトンが触媒として作用するためである。

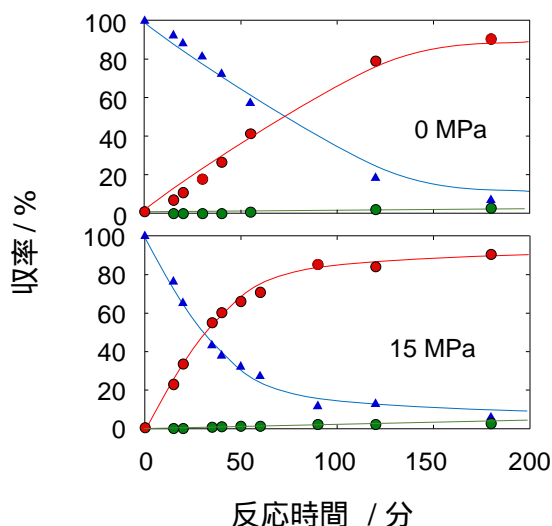
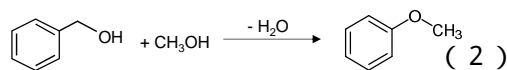


図1 エリスリトールの脱水反応 (反応温度 573 K. \blacktriangle : エリスリトール、 \bullet : 1,4-アンヒドロエリスリトール、 \bullet : 1,4-アンヒドロトレオトール)

(2) ベンジルアルコールとメタノールとの脱水反応によるベンジルメチルエーテル合成

3 mL の水およびメタノール溶媒中で 0.5 mmol のベンジルアルコールを 573 K で処理してもベンジルメチルエーテルは得られなかった。これに対して溶媒としてメタノール水溶液を用いた場合にベンジルメチルエーテルが得られることを見出した (式 (2))。



エタノール水溶液の水 エタノール比とベンジルメチルエーテル収率との関係を図 2 に示す。水 1 mL、エタノール 2 mL を用いた場合にベンジルメチルエーテルが 10% の収率で得られた。ジベンジルエーテルやジメチルエーテルは得られなかった。ベンジルアルコールとメタノールとの分子間脱水反応 (式 (2)) が水の添加により進行することが示された。最大収率が得られたメタノール水溶液 (水 1 mL、エタノール 2 mL) を用いたメタノリシス化反応の経時変化を図 3 に示す。

反応時間とともにベンジルメチルエーテルが生成し反応時間 180 分で 33% の収率でベンジルメチルエーテルが生成した。18 MPa および 25 MPa の二酸化炭素下における経時変化も図 3 に示す。二酸化炭素の添加により、また二酸化炭素圧とともにエーテル生成の初速度が向上することがわかった。また二酸化炭素添加の場合はベンジルメチルエーテル収率が 40% で一定となった。反応が炭酸由来のプロトンにより促進することが示された。

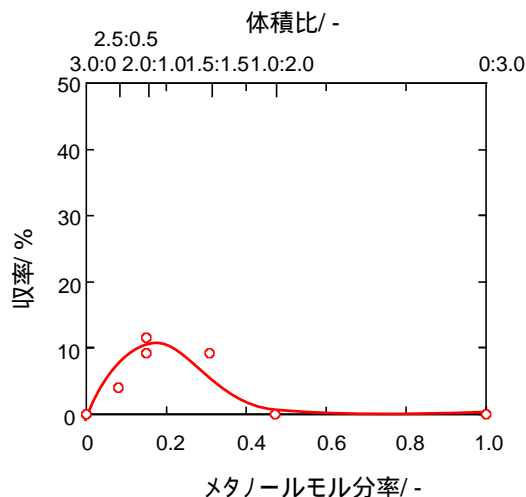


図2 ベンジルメチルエーテル収率への水エタノール溶媒比の効果 (反応温度 573 K 反応時間 30 分)

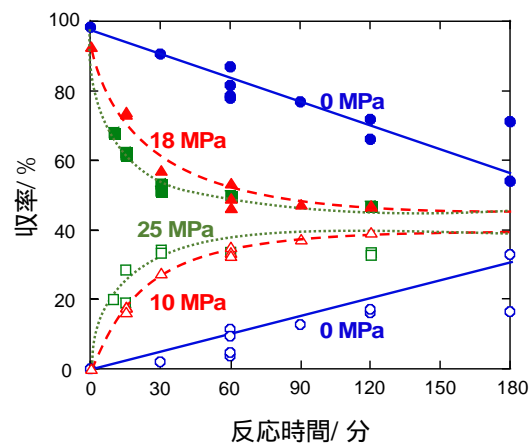


図3 ベンジルアルコールとメタノールからのベンジルメチルエーテル合成反応 (溶媒メタノール 2 mL 水 1 mL、反応温度 573 K、 \bullet : ベンジルアルコール、 \bullet : ベンジルメチルエーテル、二酸化炭素圧 \bullet : 0 MPa、 \blacktriangle : 18 MPa、 \blacktriangle : 25 MPa)

メタノリシス反応が酸触媒により進行することを確認するため、酢酸を用いた賛成水溶液中でのベンジルアルコールとメタノールとの脱水反応を調べた (図 4)。0.17 M の酢酸を添加することでベンジルメチルエー

テル生成速度が向上した。エーテル生成所速度の比較により 25 MPa の二酸化炭素添加は酢酸と同程度の酸触媒能を示すことがわかった。

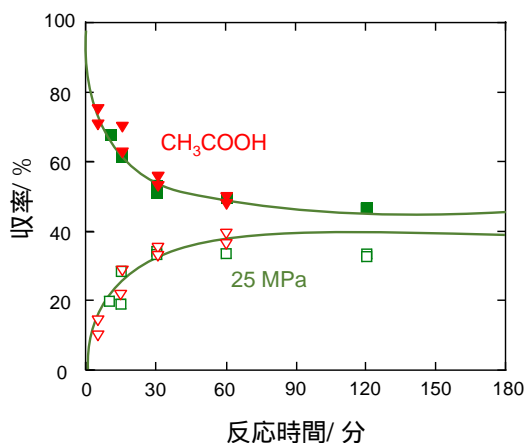
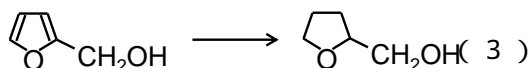


図4 ベンジルアルコールとメタノールとのメタノリシス化反応(溶媒メタノール 2 mL 水 1 mL、反応温度 573 K、 \blacktriangle : ベンジルアルコール、 \square : ベンジルメチルエーテル、 \square : 二酸化炭素圧 25 MPa、 \triangle : 酢酸 0.17 MPa)

(3) フルフリルアルコールの水素化反応

種々の溶媒を用いて活性炭担持パラジウム触媒 Pd/C (パラジウム担持量 5wt%) によるフルフリルアルコール水素化反応を行った(式(3))。



溶媒の添加の有無にかかわらずフルフリルアルコールの水素化反応が進行しテトラヒドロフルフリルアルコールが生成した(図5)。無極性溶媒である *n*-ヘプタンを添加しても、無溶媒と同程度の水素化反応速度を示した。メタノールおよび水の添加により水素化反応速度が向上した。特に水の添加が有効であることがわかった。

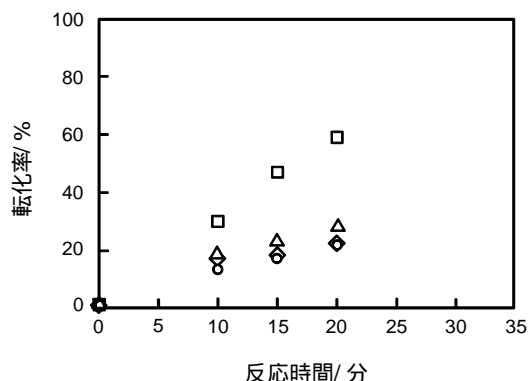


図5 Pd/C によるフルフリルアルコールの水素化反応(フルフリルアルコール 3.5 mmol、

Pd/C 5 mg、水素圧 3 MPa、反応温度 313 K、 \square : 無溶媒、 \triangle : 水 10 mL、 \blacktriangle : メタノール 10 mL、 \diamond : *n*-ヘプタン 10 mL)

Pd/C 触媒によるフルフリルアルコールの水素化反応において溶媒とともに 5.1 MPa の二酸化炭素を添加した結果を図6に示す。メタノールおよび水溶媒に 5.1 MPa の二酸化炭素を添加すると反応速度が向上した。特に水溶媒では二酸化炭素添加効果が顕著であった。炭酸由来のプロトンがフルフリルアルコールの吸着を促進させ反応初速度を向上させているものと考えた。

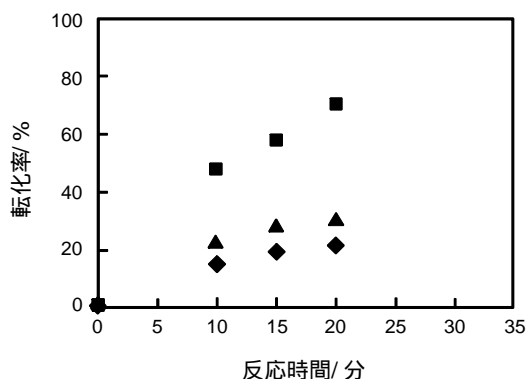


図6 Pd/C によるフルフリルアルコールの水素化反応(フルフリルアルコール 3.5 mmol、Pd/C 5 mg、水素圧 3 MPa、反応温度 313 K、 \square : 無溶媒、 \triangle : 水 10 mL+5.1 MPa CO₂、 \blacktriangle : メタノール 10 mL+5.1 MPa CO₂、 \diamond : *n*-ヘプタン 10 mL)

二酸化炭素圧力と初期反応速度との関係を図7に示す。二酸化炭素圧とともに初期活性は向上し 15 MPa 以上でほぼ一定となった。二酸化炭素圧とともに炭酸生成量と系内のプロトン量が増加し水素化反応を促進させるものと考えた。

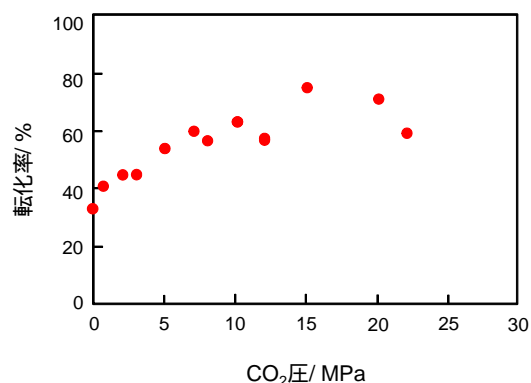
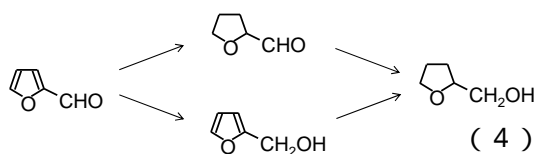


図7 フルフリルアルコール水素化反応への二酸化炭素添加効果(フルフリルアルコール 3.5 mmol、Pd/C 5 mg、水素圧 3 MPa、反応温度 313 K、反応時間 10 分)

(4) フルフラールの水素化反応

Pd/C 触媒を用い高圧二酸化炭素下での水溶媒と担持パラジウム触媒を用いるフルフラールの水素化反応を行った(式(4))。



二酸化炭素添加効果について図8に示す。フルフリルアルコール水素化反応と同様に、二酸化炭素導入圧とともにフルフラールの転化率が向上した。

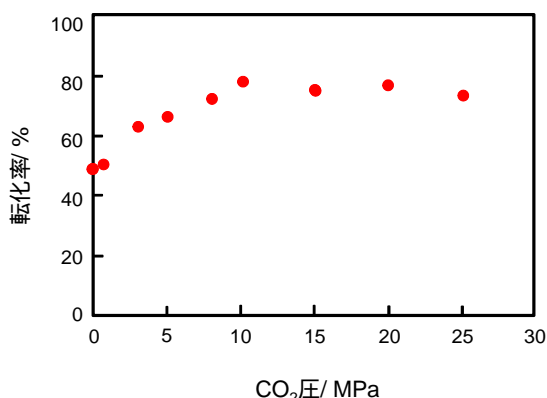


図8 フルフラール水素化反応への二酸化炭素添加効果(フルフラール 3.7 mmol、Pd/C 5 mg、水素圧 3 MPa、反応温度 313 K、反応時間 10 分)

添加効果が顕著にあらわれた二酸化炭素圧 20.1 MPa の二酸化炭素下でのフルフラール水素化反応の経時変化を図9に示す。反応の開始とともに、フルフリルアルコールと少量のテトラヒドロフルフラールが生成した。30分後にフルフリルアルコール量が減少し、テトラヒドロフルフリルアルコールが生成した。

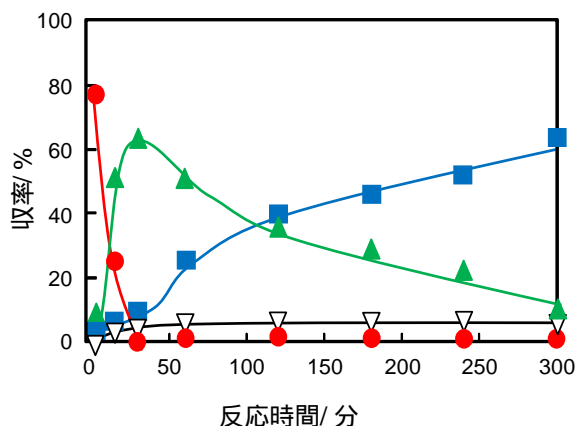


図9 フルフラール水素化反応(フルフラール

3.7 mmol、Pd/C 5 mg、水素圧 3 MPa、反応温度 313 K、 \square :フルフラール、 \triangle :フルフリルアルコール、 \square :テトラヒドロフルフリルアルコール、 \blacktriangledown :テトラヒドロフルフラール)

図9の反応挙動は、フルフラールのパラジウム活性点への吸着がフルフリルアルコールの吸着よりも大きいため、フルフラールがほとんど消費された後にフルフリルアルコールの水素化反応が進行することを示している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

M. Shirai, O. Sato, A. Yamaguchi and C. V. Rode, "Environmentally Benign Chemicals Production from Unused Resources using Water Solvent", *Current Environmental Engineering*, 5(1) (2018) 13-19 査読あり

DOI: 10.2174/2212717805666180112163151

H. Nanao, H. Sasaki, O. Sato, A. Yamaguchi and M. Shirai, "Benzyl Methyl Ether Production from Benzyl Alcohol and Methanol in Carbonic Water", *Catalysis Today*, 309 (2018) 31-34. 査読あり

DOI:10.1016/j.cattod.2017.11.021

K. Yoshida, H. Nanao, Y. Kiyozumi, K. Sato, O. Sato, A. Yamaguchi and M. Shirai, "Furfural Production from Bamboo Powder over Chabazite-type Zeolite Prepared by Interzeolite Conversion Method", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 79 (2017) 55-58. 査読あり

DOI:10.1016/j.jtice.2017.05.035

H. Nanao, Y. Murakami, O. Sato, A. Yamaguchi, N. Hiyoshi and M. Shirai, "Furfuryl Alcohol and Furfural Hydrogenation over Activated Carbon-supported Palladium Catalyst in Presence of Water and Carbon Dioxide", *Chemistry Select*, 2 (2017) 2471-2475. 査読あり

DOI:10.1002/slct.201700382

[学会発表](計16件)

本郷秀一郎、七尾英孝、佐藤修、山口有朋、白井誠之、竹からのソルビトール合成:竹の粉碎及び熱水前処理効果、第47回石油・石油化学討論会、2017/11/17、とりぎん文化会館、鳥取市

高橋尚吾、本郷秀一郎、七尾英孝、佐藤修、山口有朋、白井誠之、Dehydration of erythritol in high-temperature liquid water、平成29年度化学系学協会東北大会、2017/9/17、岩手大学、盛岡市

松本智紘、金内良介、七尾英孝、佐藤修、佐藤剛一、長谷川泰久、清住嘉道、山口有朋、白井誠之、Dehydration of xylose over CHA zeolite: Effect of surface structure of CHA zeolite、平成29年度化学系学協会東北大会、

2017/9/17、岩手大学、盛岡市

佐々木寛規、佐藤 修、山口有朋、七尾英孝、白井誠之、高圧二酸化炭素を用いた水-メタノール混合溶媒中でのベンジルフェニルエーテルの分解反応、平成 28 年度第 118 回触媒討論会、2016/9/21、いわき明星大学、いわき市

吉田くる実、七尾英孝、佐藤剛一、清住嘉道、佐藤 修、山口有朋、白井誠之、チャバサイト型ゼオライトの構造とバイオマス変換触媒利用、平成 28 年度第 118 回触媒討論会、2016/9/21、いわき明星大学、いわき市

K. Yoshida, Y. Kiyozumi, K. Sato, O. Sato, A. Yamaguchi, H. Nanao and M. Shirai, Furfural production from bamboo powder with CHA-type zeolite in water-toluene biphasic solvent, The International Symposium on Catalytic Conversions of Biomass (ISCCB-2016), 2016/6/27, Taipei (Best poster award, Gold poster)

M. Shirai, "Valuable Chemicals Synthesis from Biomass-derived Compounds using High-temperature Liquid Water and High-pressured Carbon Dioxide", The International Symposium on Catalytic Conversions of Biomass (ISCCB-2016), 2016/6/27, Taipei (Invited Lecture)

佐々木寛規、佐藤 修、山口有朋、七尾英孝、白井誠之、水-メタノール混合溶媒を用いたベンジルフェニルエーテルの分解反応、日本化学会第 96 春季年会、2016/3/24、同志社大学、田辺市

佐々木寛規、佐藤 修、山口有朋、七尾英孝、白井誠之、高温炭酸水を用いるメタノールとベンジルアルコールからのベンジルメチルエーテルの合成、第 117 回触媒討論会、2016/3/21、大阪府立大学、堺市

吉田くる実、七尾英孝、佐藤剛一、佐藤修、山口有朋、白井誠之、CHA 型ゼオライト触媒を用いた竹粉からのフルフラール合成、第 117 回触媒討論会、2016/3/21、大阪府立大学、堺市

K. Yoshida, H. Nanao, Y. Kiyozumi, O. Sato, A. Yamaguchi and M. Shirai, Furfural synthesis from bamboo powder with CHA-type zeolite and water solvent, The 2015 Interzeolite Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015/12/15, Hawaii Convension Center, Hawaii

M. Shirai, Y. Nagasawa, K. Yoshida, H. Nanao, T. Sasaki, O. Sato, A. Yamaguchi, Environmentally benign hydrogenation of biomass-derived compounds with supported metal catalysts in water and ethanol, The 2015 Interzeolite Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015/12/15, Hawaii Convension Center, Hawaii

吉田くる実、七尾英孝、清住嘉道、佐藤修、山口有朋、白井誠之、Furfural production from bamboo powder using zeolite catalysts、平

成 27 年度化学系学協会東北大会、2015/9/12、弘前大学、弘前市

K. Yoshida, H. Nanao, Y. Kiyozumi, O. Sato, A. Yamaguchi and M. Shirai, Furfural Synthesis from Bamboo Powder over CHA-type Zeolite in Biphasic Solvents, International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015, 2015/6/28, Sapporo Convension Center, Sapporo

吉田くる実、七尾英孝、清住嘉道、佐藤修、山口有朋、白井誠之、ゼオライト触媒と高温水溶媒を用いる竹からのフルフラール合成、石油学会第 64 回研究発表会、2015/5/26 タワーホール船堀、東京都

吉田くる実、七尾英孝、清住嘉道、佐藤修、山口有朋、白井誠之、CHA 型ゼオライトと高温水溶媒を用いた竹からのフルフラール合成、石油学会第 20 回 JPIJS ポスターセッション、2015/5/26、タワーホール船堀、東京都

〔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〕

http://www.chem.iwate-u.ac.jp/labo_web/inorg_reaction/top.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白井 誠之 (SHIRAI, Masayuki)

岩手大学・理工学部・化学・生命理工学科
化学コース・教授

研究者番号：70250850

(2) 研究分担者

七尾 英孝 (NANA0, Hidetaka)

岩手大学・理工学部・化学・生命理工学科
化学コース・准教授

研究者番号：50312509