

平成 27 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

所 属	化学工学専攻
研究者 (ふりがな)	藤 埴 大 裕 (ふじつか ひろやす)
タイトル	部分酸化前処理を施したリグニンからの単環フェノール類の合成
助 成 名	新任助教研究助成
採択金額	700 千円
<p>研究の背景</p> <p>リグニンは単環の芳香環がアルキル鎖や含酸素官能基を介して連結しており、単環フェノール類の化学原料源としての高いポテンシャルを有している。しかし、単環フェノール類を得るためには、アルキル芳香族、フェニルフランといった難分解性生成物の分解と反応場への水素供給が問題となる。本研究では、これらの問題を解決する新規反応プロセスの開発を目的とし、①部分酸化処理による水素化分解反応活性向上と②メタノール溶媒を水素源とした in-situ 水素化分解を着想した。</p>	
<p>結果と考察</p> <p>①部分酸化処理による水素化分解反応活性の向上では、リグニン試薬を用いた低温酸化実験による反応挙動の解明を、②メタノール溶媒を水素源とした in-situ 水素化分解では、ベンゾフランをモデル物質として、メタノール溶媒、Pt/Al₂O₃ 触媒共存下での in-situ 水素化実験による反応系の検証をそれぞれ実施した。</p> <p>①リグニン試薬を用いた低温酸化実験による反応挙動解明</p> <p>低温酸化実験には熱天秤を用いた。事前に窒素雰囲気下、110 °C で 30 分間乾燥したリグニン試薬約 2 mg を、空気流通下において一定昇温速度で加熱し、40 ~ 450 °C における重量変化を測定した。Fig. 1 に昇温速度 2, 5, 10 K/min で加熱した際のリグニン試薬の重量変化を示す。いずれも反応初期の 80 ~ 160°C 付近で重量増加がみられた。既往の研究より、石炭の低温酸化において反応初期の重量増加では脂肪族炭素の C-H 結合に酸素が化学吸着することが知られており、リグニンの酸化においても同様の反応が進行したと推察される。</p> <p>また、相対重量が $W/W_0 = 1.001, 1.002, 1.003$ において、並列一次反応モデル(Distributed Activation Energy Model; DAEM)を用いて反応速度解析を実施した。活性化エネルギーは 56 ~ 68 kJ/mol, 頻度因子は $3.7 \times 10^6 \sim 2.9 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$ とそれぞれ求めた。反応速度解析により、リグニン低温酸化時の重量増加挙動が予測可能となり、部分酸化処理条件の決定に有用な知見が得られた。</p> <p>②モデル物質を用いた in-situ 水素化分解反応系の検証</p> <p>モデル物質としてベンゾフランを用い、メタノール溶媒、Pt/Al₂O₃ 共存下での in-situ 水素化実験を実施した。反応には回分式反応器を用い、所定量のベンゾフラン、メタノール、および Pt/Al₂O₃ を入れ、窒素雰囲気に置換後密閉し、220 °C に設定したオイルバスに反応器を投入した。このとき反応器内圧力はメタノ</p>	

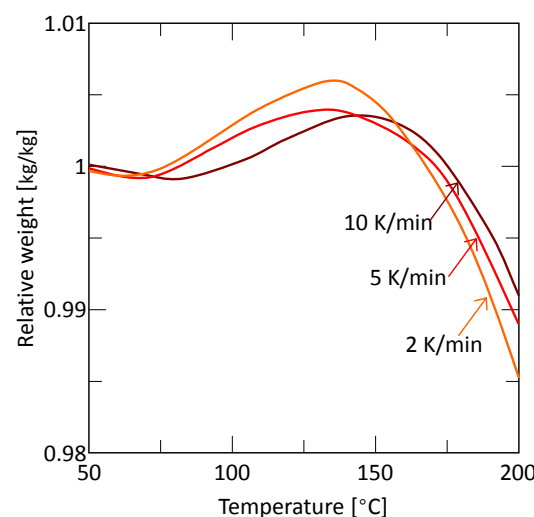


Fig. 1 低温酸化反応初期のリグニン重量変化

ールの飽和蒸気圧であると考え、24時間反応した後急冷し、気体と液体を全量回収しGCで分析した。

Fig. 2にPt 担持の有無による生成物量の変化を示す。担体である Al_2O_3 のみを用いた系ではほとんど反応が進行しなかったのに対し、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 存在下では気体水素および2,3-ジヒドロベンゾフラン、*o*-エチルフェノール、微量のフェノールが生成した。このことから本反応系においてベンゾフランのフラン環が選択的に水素化および水素化分解されることを確認した。このときベンゾフランの転化率は11.5 mol%であり水素利用効率(正味の水素生成量のうちベンゾフランとの反応に消費された水素量)は53%であった。

また、ベンゾフランを供給せず同じ温度、反応時間においてメタノール分解のみを行ったところ水素のみが生成したことから、着想どおり本反応系ではPt触媒上でメタノールが分解することで水素が生成し、生成水素と担体上に吸着したベンゾフラン等と反応することで水素化分解が進行することが明らかとなった。

ただし、フェノール類の収率は小さく、難分解性物質が吸着しやすい触媒担体の選定や、反応条件(反応温度、反応時間、原料濃度)の検討を行う必要がある。

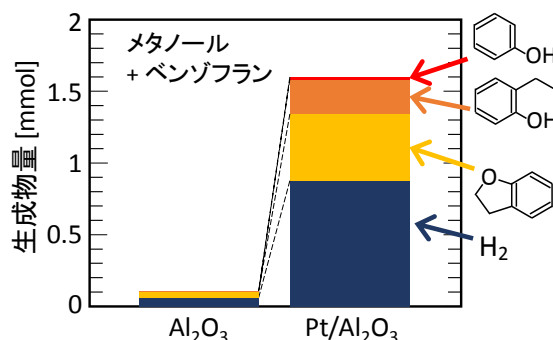


Fig. 2 Pt 担持の有無による生成物量の変化

結論と今後の課題

リグニンからの単環フェノール類合成の新規反応プロセス構築を目指し、リグニンの低温酸化挙動解明と in-situ 水素化分解反応系の検証を実施した。リグニンの低温酸化の初期段階では脂肪族炭素に酸素が化学吸着することが示唆され、その反応挙動を定式化した。また、メタノール溶媒、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 共存下でのベンゾフランの in-situ 水素化反応系ではメタノール分解反応による水素生成と生成水素によるフラン環の水素化分解が進行することが明らかとなった。

<今後の課題>

- ・リグニンの低温酸化における反応部位の箇所の詳細な検討と生成物の同定
- ・in-situ 水素化分解に適した触媒系、反応条件の選定
- ・アルキル鎖およびエーテル結合といった他の難分解性生成物の in-situ 水素化分解反応性の検討

使用内訳書

費目	内訳	金額
備品1		
備品2		
消耗品	試薬, 反応装置部品 等	700 千円
旅費		
その他		
合計		700 千円

記入上の注意:

備品は、品名ごとに記入。
 差額が生じた場合は、消耗品で調整。
 消耗品を購入しなかった場合は、経費の差額と補填した予算科目名を合計額の内訳欄に記入。