Thu. Oct 27, 2022

Room-B

Utilization of biomass

[1B01-1B03] Utilization of biomass (1)

Chair:Kiyotaka Nakajima(Hokkaido Univ.)
9:30 AM - 10:15 AM Room-B (12C Conf. room)

[1B01] Acrylic acid synthesis from lactic acid catalyzed by K-type zeolite

○Ikuya Watanabe[1], Kazuya Imamura[1], Ayumu Onda[1] (1. Kochi Univ.)

9:30 AM - 9:45 AM

[1B02] Sodium containing hydroxyapatite catalyst for dehydration reaction of lactic acid into acrylic acid

○Momoka Inui[1], Yuki Matsuura[1], Shuhei Ogo[1], Kazuya Imamura[1], Ayumu Onda[1] (1. Kochi University)

9:45 AM - 10:00 AM

[1B03] Analysis of specific acid sites on WO_3/Al_2O_3 catalyst for gas-phase dehydrogenation of glycerol

○RYUICHI KANAI[1,2], Fuyuki Yagi[1], Hiroki Miura[2], Tetsuya Shishido[2] (1. Chiyoda Corporation, 2. Tokyo Metropolitan University)

10:00 AM - 10:15 AM

Utilization of biomass

[1B04-1B06] Utilization of biomass (2)

Chair:Ayumu Onda(Kochi Univ.)
10:30 AM - 11:15 AM Room-B (12C Conf. room)

[1B04] Alkaline earths titanate mixed metal oxides for sugar conversion

○Daniele Padovan[1], Hideki Kato[2], Kiyotaka Nakajima[1,3] (1. Institute for Catalysis (ICAT), Hokkaido University, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, 3. MIRAI, JST)

10:30 AM - 10:45 AM

[1B05] Development of Zn-supported ZSM-5 catalyst for selective synthesis of *p*-xylene from isobutanol -effect of modification of acid sites located on external surface of zeolite-

○Taisuke Kojima[1], Taiju Sakanushi[1], Takaaki Furuya[2], Kentarou Kimura[1], hiroyasu fujitsuka[3], teruoki tago[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Nippon steel engineering, 3. Kyoto university)

10:45 AM - 11:00 AM

[1B06] Solvolysis of benzyl phenyl ether in aqueous ethanol solution with a flowing system

○Kenkichi Taniguchi[1], Etty Nurlia Kusumawati[1], Hidetaka Nanao[1], Osamu Sato[2], Aritomo Yamaguchi[2], Masayuki Shirai[1,2] (1. Graduate School of Science and Engineering, Iwate University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

11:00 AM - 11:15 AM

©The Japan Petroleum Institute

Utilization of biomass

[1B01-1B03] Utilization of biomass (1)

Chair:Kiyotaka Nakajima(Hokkaido Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 9:30 AM - 10:15 AM Room-B (12C Conf. room)

[1B01] Acrylic acid synthesis from lactic acid catalyzed by K-type zeolite

○Ikuya Watanabe[1], Kazuya Imamura[1], Ayumu Onda[1] (1. Kochi Univ.)

9:30 AM - 9:45 AM

[1B02] Sodium containing hydroxyapatite catalyst for dehydration reaction of lactic acid into acrylic acid

○Momoka Inui[1], Yuki Matsuura[1], Shuhei Ogo[1], Kazuya Imamura[1], Ayumu Onda[1] (1. Kochi University)

9:45 AM - 10:00 AM

[1B03] Analysis of specific acid sites on WO_3/Al_2O_3 catalyst for gas-phase dehydrogenation of glycerol

○RYUICHI KANAI[1,2], Fuyuki Yagi[1], Hiroki Miura[2], Tetsuya Shishido[2] (1. Chiyoda Corporation, 2. Tokyo Metropolitan University)

10:00 AM - 10:15 AM

©The Japan Petroleum Institute

ゼオライトの構造及びアルカリ金属種が乳酸変換に与える触媒特性の解明

（高知大学・恩田研）　○渡邊（わたなべ）　郁也（いくや）・今村（いまむら）　和也（かずや）・恩田（おんだ）　歩武（あゆむ）

1.　緒言

工業的に重要な化学物質であるアクリル酸は石油由来のプロピレンの選択的酸化によって合成されている．本研究では，持続可能な社会を目指す研究の一環として，乳酸の脱水反応によるアクリル酸合成に注目した．乳酸変換には触媒としてハイドロキシアパタイトやゼオライトが有効であることが報告されている [1, 2]。また，イオン交換サイトにアルカリ金属種を持つ K-MFI (Si/Al = 14)ゼオライトは転化率 96 %，アクリル酸選択率 81 C_%と高い選択率が報告された [2]。本研究は，ゼオライトのアルカリ金属種と構造的特徴が乳酸変換に与える影響を解明することと，既報を超えるアクリル酸選択率を示す触媒の開発を目的とした．

2.　実験

ゼオライトは，参照触媒及び東ソー株式会社製の BEA (12, 20)と MFI (12, 15, 20, 45)を用いた。イオン交換は，H 型のゼオライトを NaOH 水溶液または KNO_3 水溶液で行い，洗浄し得られた触媒は 100℃で一晩乾燥させた．サンプルは XRD，ICP，BET で分析した．触媒反応には常圧固定床流通式反応装置を用い，反応温度 350 ℃, N_2 雰囲気下（30 ml min^{-1})で，38 wt%の乳酸水溶液を 1 mL h^{-1} 供給した．生成物は GC-FID，HPLC で分析した．結果は，触媒量 0.2 g, (*0.5 g)で流通時間 4 h の値を示した。

3.　結果及び考察

アルカリ金属が乳酸変換に与える影響を解明するため，様々なカチオン型ゼオライト触媒による乳酸変換を行った．表 1 より，H 型ゼオライト触媒は，いずれもアクリル酸は生成せず，アセトアルデヒドが主生成物であった．一方，Na-BEA (14)と Na-MFI (12)は，アセトアルデヒド選択率が減少し，アクリル酸選択率がそれぞれ 36 C_%と 51 C_%であった．また，K 型ゼオライトは，アクリル酸選択率がさらに増加し，K-MFI (12)触媒で 83 C_%であった．

表 1 各種ゼオライト触媒を用いた乳酸変換

Catalyst	Conversion (C_%)	Selectivity (C_%)	
		Acrylic acid	Acetaldehyde
H-BEA (14)	100	0.9	60
H-MFI (12)	96	0.5	44
Na-BEA (14)*	95	36	16
Na-MFI (12)	99	51	20
K-BEA (14)	98	43	23
K-MFI (12)	99	83	10

ゼオライトの Si/Al 比が生成物選択性に与える影響を解明するため，様々な K-MFI 触媒(Si/Al=12, 15, 20, 45)および K-BEA 触媒（Si/Al=14，20)を用いて乳酸変換を行った。図 1 より，K-MFI 触媒では，Si/Al 比が低いほどアクリル酸選択率が高く，アセトアルデヒド選択性が低かった．K-BEA 触媒でも同様に，Si/Al 比が低いほど高いアクリル酸選択率を示した．また，Na 型ゼオライトでも同じ傾向を示した（not shown data）．よってイオン交換サイトが比較的近い間隔であるゼオライト表面が，アクリル酸生成に有効であることを示唆していると考えられる．

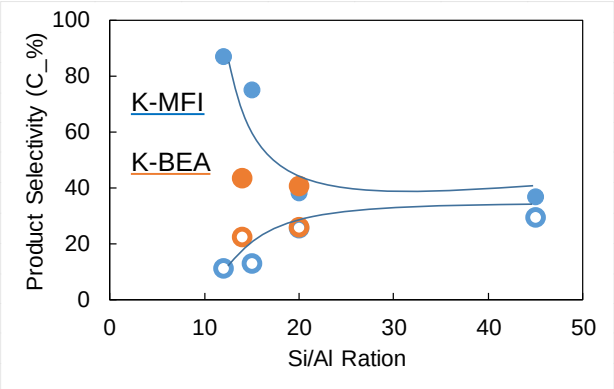


図 1.　Si/Al 比と生成物選択性の関係：アクリル酸（closed），アセトアルデヒド（opened）

1) Y, Matsuura, A. Onda, K. Yanagisawa, *Catal. Commun.*, **48**, 5-10, (2014)
2) B. Yan, L. Tao, A. Mahmood, *ACS Catal.*, **7**, 538-550 (2017)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Na 含有ハイドロキシアパタイト触媒を用いた乳酸からアクリル酸への脱水反応

（高知大学）○乾 桃佳（いぬいももか）・松浦友輝（まつうらゆうき）・小河 脩平（おごうしゅうへい）・今村和也（いまむらかずや）・恩田歩武（おんだあゆむ）

1. 緒言

近年，石油資源への強い依存や環境問題への配慮から，バイオマス資源への代替が期待されている．本研究室では，乳酸の一分子脱水反応でアクリル酸が生成する過程で，ハイドロキシアパタイト触媒の有効性を初めて明らかにした[1]．また，最も高いアクリル酸収率 78C-%を示した非化学量論比の 8NaHAP_水熱法（Ca/P=1.55）触媒は，Na を Ca に対して 8 mol%含み，その Na 含有量がアクリル酸選択率に影響を与えることを報告した[1]．このことから，HAP に Na を多く導入することや Na 以外の金属イオンを導入することにより，触媒特性の向上が期待される。しかし，従来の水熱合成法では，Na を含有率 8 mol%以上導入すること，及び Na 以外の金属種の導入は比較的難しい。そこで本研究では，新たな固相法に基づいた方法による，様々なアルカリ金属種を含むハイドロキシアパタイト触媒の合成を目的とした。

2. 実験

2.1 触媒調製 本研究における固相法に基づいた HAP 合成法を以下に記す．$CaHPO_4・2H_2O$ と $Ca(OH)_2$ と NaOH を((Ca+Na)/P=1.67)の原子比で，エタノールとともに遊星型ボールミルに導入し，200 rpm, 30 min で撹拌した．得られたスラリーを乾燥，成型し，100℃で水蒸気処理した. そして, 触媒反応前に, 窒素気流中 500℃で熱処理した．Na 含有率は Ca に対して 0, 5, 10 mol%で調製し, 得られた触媒をそれぞれ CaHAP, 5NaHAP, 10NaHAP と表した．触媒粉末は XRD，ICP，BET，TEM を用いて分析した．

2.2 触媒反応 固定床流通式反応装置を用い，38 wt%乳酸水溶液，反応温度 350℃，N_2 雰囲気下(30 cm^3 min^{-1})で行った．生成物は HPLC，GC を用いて分析した．

3. 結果および考察

図 1.に本研究の固相法で水蒸気処理して合成した CaHAP, 5NaHAP, 10NaHAP 触媒の乳酸変換後の XRD パターンをそれぞれ示す．これらの触媒は，HAP-100 (市販)や従来の水熱法[1]で合成した 8NaHAP_水熱法と同等に単相のハイドロキシアパタイトのピークを示した。但し，ピーク強度が全体的に低く，結晶性が低いことが示唆された．CaHAP，10NaHAP の比表面積はそれぞれ 23, 12 m^2g^{-1} を示し，HAP-100 や，8NaHAP_水熱法の半分ほどの値であった．表 1.に，各ハイドロキシアパタイト触媒を用いた乳酸変換の結果を示す．いずれも流通時間 5 h の転化率および生成物収率である. CaHAP 触媒は，アクリル酸収率 44 %を示し，化学量論比の HAP である HAP-100 触媒と同程度であった．一方，5NaHAP 触媒と 10NaHAP 触媒はアクリル収率 70，80 %をそれぞれ示し，CaHAP 触媒より高いアクリル酸選択性を示した．これらの結果から，触媒調製法によらず，Na イオンを HAP に導入することによりアクリル酸選択性が高まることを明らかにした。また，本合成法により，今後，Na を含有率 8 mol%以上導入することや Na 以外の金属種を導入した HAP 触媒を合成すること，及び，更なるアクリル酸選択性の向上が期待される．

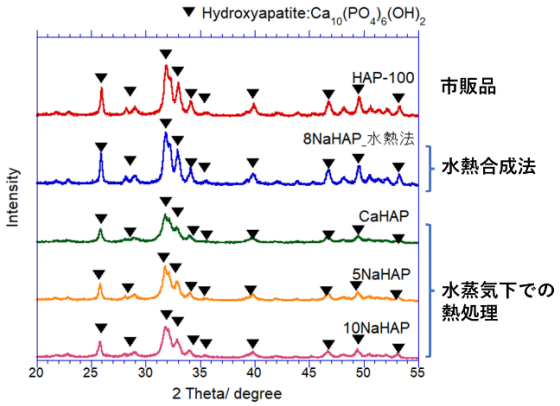


図 1.各種 HAP 触媒の乳酸変換後の XRD パターン

表 1.乳酸変換における各種 HAP の触媒評価

触媒	触媒量(g)	乳酸転化率(%)	生成物収率(%) AA	AD	PA	その他
HAP-100	1.0	100	45	14	2.1	39
CaHAP	2.0	65	44	19	1.3	0.2
8NaHAP_水熱法	1.0	90	78	6.0	0.6	4.5
5NaHAP	2.0	85	70	15	1.5	-
10NaHAP	2.0	92	80	7.0		-

(AA:アクリル酸, AD:アセトアルデヒド, PA:プロピオン酸)

1) Y. Matsuura, A. Onda, K. Yanagisawa, *Catal. Comm.***2014**, *48*, 5-10.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

グリセロールの気相脱水反応における WO_3/Al_2O_3 触媒の特異な酸点の解析

（千代田化工*・東京都立大**）○金井隆一(かないりゅういち)*,**・八木冬樹(やぎふゆき)*
三浦大樹(みうらひろき)**・宍戸哲也(ししどてつや)**

1. 緒言

グリセロールは C3 ケミカルのプラットホームとして重要である。例えば、グリセロール脱水反応により生成するアクロレインは機能性高分子等へ転換可能な基幹化成品の 1 つである。我々は、WO_3/Al_2O_3 がグリセロール気相脱水反応によるアクロレイン生成に対して高いアクロレイン収率と高い安定性を示すことを報告している [1]。本研究では NH_3-TPD およびグリセロール脱水反応の速度論的解析より、WO_3/Al_2O_3 がアクロレイン生成に対して高い収率ならびに高い耐久性を示す要因について考察した。

2. 実験

既報に従い、WO_3/Al_2O_3 触媒はパラタングステン酸アンモニウムを JRC-ALO-8 に含浸, 乾燥, 1123 K にて 3 h 焼成することで調製した [2]。NH_3-TPD は丹羽・片田らが報告した NH_3 吸着後水蒸気処理を行い物理吸着の NH_3 を除去する方法にて測定した [3]。また、片田らが報告したシミュレーション方法 [4] により WO_3 担持量の異なる WO_3/Al_2O_3 について酸強度の指標となる ΔH_{NH3} を算出した。グリセロール気相脱水反応は固定床流通式反応試験装置により行い、グリセロール転化速度から Eyring 式により反応の活性化エンタルピー($\Delta H^{\ddagger}$)および活性化エントロピー($\Delta S^{\ddagger}$)を求めた。

3. 結果と考察

Fig. 1 に各担持量の WO_3/Al_2O_3 の NH_3-TPD プロファイルを示す。WO_3 担持量によらずブロードなプロファイル形状を示し、担持量の増加とともにピークトップ温度は低温側へシフトした。NH_3 の総脱離量（総酸量）は WO_3 モノレイヤが Al_2O_3 表面を 100 % 被覆する担持量 18 wt% (3.6 W nm^{-2})付近で最大となった。この結果は、我々が以前に報告した WO_3/Al_2O_3 上における Amorphous WO_3 ドメイン間に生成するブレンステッド酸点の生成挙動と一致している [2]。また、中程度の強度の酸点（ΔH＝110~130 kJ mol^{-1}）と強い強度の酸点（>130 kJ mol^{-1}）の量は WO_3 担持量によらずほぼ一定なのに対して弱い酸点（108 kJ mol^{-1}）の量は総酸量と対応して変化したことから生成したブレンステッド酸点は弱い酸強度を有していると考えられる。

Fig. 2 に WO_3/Al_2O_3 および HZSM-5 によるグリセロール脱水反応について整理した $\Delta H^{\ddagger}$-$\Delta S^{\ddagger}$ plot を示す。多くの吸着、化学反応において $\Delta H^{\ddagger}$-$\Delta S^{\ddagger}$ plot の良好な直線性、すなわちエンタルピー-エントロピー補償(EEC)が成立することが報告されている。例えば片田らは様々な固体酸触媒によるトルエンの不均化反応、クメンのクラッキング反応等に EEC が成立することを示し、推定される律速段階と中間体（活性錯合体）の構造を提案している [5]。Fig. 2 から WO_3/Al_2O_3 および HZSM-5 によるグリセロール脱水反応について良い直線性が認められ EEC が成立していることが分かる。Fig. 2 の右上に位置する 13~18 wt% WO_3/Al_2O_3 は-$\Delta S^{\ddagger}$が小さいことから中間体と活性サイト（酸点）の相互作用が相対的に弱く中間体の自由度が大きいと考えられる。一方、左下に位置する ZSM-5 では、-$\Delta S^{\ddagger}$が大きいことから中間体が酸点に強く保持され、その自由度が小さいと考えられる。これらの結果は、アクロレイン収率および触媒の安定性が中間体と酸点の相互作用の強さならびに自由度によって影響されることを示唆している。

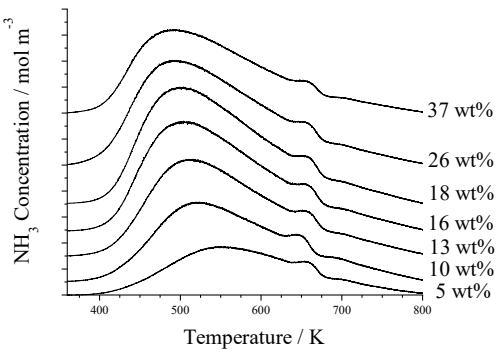


Fig. 1. NH_3 TPD profiles of WO_3/Al_2O_3 with various WO_3 loadings.

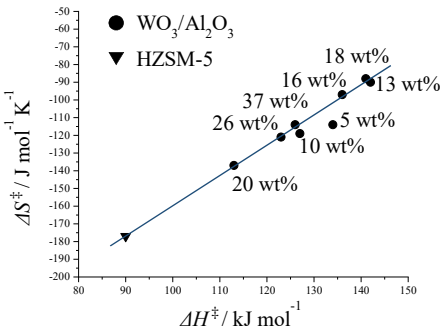


Fig. 2. $\Delta H^{\ddagger}$-$\Delta S^{\ddagger}$compensation plot for gas phase glycerol dehydration of glycerol over WO_3/Al_2O_3 and HZSM-5.

4. 参考文献

1) T. Shishido et al., *RSC Adv.*, **10**, 37538-37544 (2020)
2) T. Shishido et al., *ChemCatChem*, **6**, 2011-2020 (2014)
3) N. Katada, M. Niwa et al., *J. Phys. Chem*, **99**, 8812-8816(1995)
4) N. Katada et al., *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5969-5977(1997)
5) N. Katada, et al., *Catalysis Communications*, **102**, 103-107(2017)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Utilization of biomass

[1B04-1B06] Utilization of biomass (2)

Chair:Ayumu Onda(Kochi Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 10:30 AM - 11:15 AM Room-B (12C Conf. room)

[1B04] Alkaline earths titanate mixed metal oxides for sugar conversion

○Daniele Padovan[1], Hideki Kato[2], Kiyotaka Nakajima[1,3] (1. Institute for Catalysis (ICAT), Hokkaido University, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, 3. MIRAI, JST)

10:30 AM - 10:45 AM

[1B05] Development of Zn-supported ZSM-5 catalyst for selective synthesis of *p*-xylene from isobutanol -effect of modification of acid sites located on external surface of zeolite-

○Taisuke Kojima[1], Taiju Sakanushi[1], Takaaki Furuya[2], Kentarou Kimura[1], hiroyasu fujitsuka[3], teruoki tago[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Nippon steel engineering, 3. Kyoto university)

10:45 AM - 11:00 AM

[1B06] Solvolysis of benzyl phenyl ether in aqueous ethanol solution with a flowing system

○Kenkichi Taniguchi[1], Etty Nurlia Kusumawati[1], Hidetaka Nanao[1], Osamu Sato[2], Aritomo Yamaguchi[2], Masayuki Shirai[1,2] (1. Graduate School of Science and Engineering, Iwate University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

11:00 AM - 11:15 AM

©The Japan Petroleum Institute

Alkaline earths titanate mixed metal oxides for sugar conversion.

([1]ICAT, Hokkaido Univ.; [2]IMRAM, Tohoku Univ.; [3]MIRAI, JST) ○Daniele Padovan[1] ・ Hideki Kato[2] ・ Kiyotaka Nakajima[1,3,*]

In this work we explore the utility of barium titanates with different compositions for the selective dehydration of glucose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF), an key intermediate for biomass-based commodity chemicals. Precise control on acidity and basicity by changing crystallization temperatures improved HMF selectivity.

Solid Lewis acid, Biomass conversion, HMF

nakajima@cat.hokudai.ac.jp (Kiyotaka Nakajima)

1. Introduction

Dehydration of glucose produces HMF that is an important key intermediate for biorefinery processes (Fig. 1). Conjugated Lewis acid-base pairs of phosphate/TiO_2 are effective for sugar dehydration in water.[1,2]. TiO_2 is characterized by weak Lewis acidic and basic characters, limiting the tunability of acid-base pairs. Barium titanate complex oxides have a higher basic character due to the presence of alkaline earth metal (Ba), greatly expanding the scope for the modification of Lewis acid-base properties. In this work, we modify the acid and base characteristic of barium titanates to increase in the HMF selectivity in glucose dehydration.

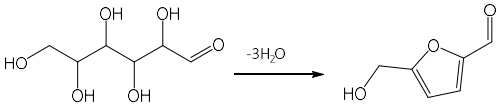


Fig. 1 Synthesis of HMF *via* glucose dehydration.

2. Experimental method

Barium titanates were prepared by amorphous metal complex (AMC) method, followed by calcination at different temperatures. The catalytic reactions were performed in a round bottom flask placed in a thermostated oil bath. Typically, a 2 mL of aqueous glucose solution (3 wt.%) and NaCl was heated with 100 mg of catalyst and 7 mL of methyl tetrahydropyran (MTHP) at 140 ºC for a set time. After the reaction, aliquots were analyzed by HPLC.

3. Result and Discussion

$BaTi_2O_5$ samples calcined at 600, 700 and 900 °C were examined in glucose dehydration. $BaTi_2O_5$@600 °C is an amorphous oxide consisting of amorphous BaO and amorphous TiO_2, while $BaTi_2O_5$@900 °C is present as a single phase (tetragonal phase) and fully crystalline material (Fig, 2). In contrast, $BaTi_2O_5$@ 700 °C is a mixture of various Ba-Ti oxides including tetragonal phase of $BaTi_2O_5$ (Fig. 2).

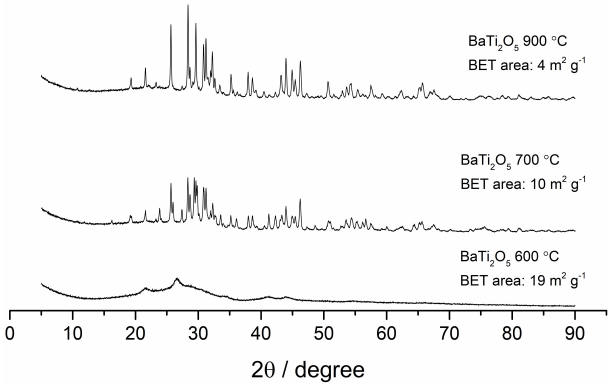


Fig. 2 XRD and surface area of $BaTi_2O_5$ samples.

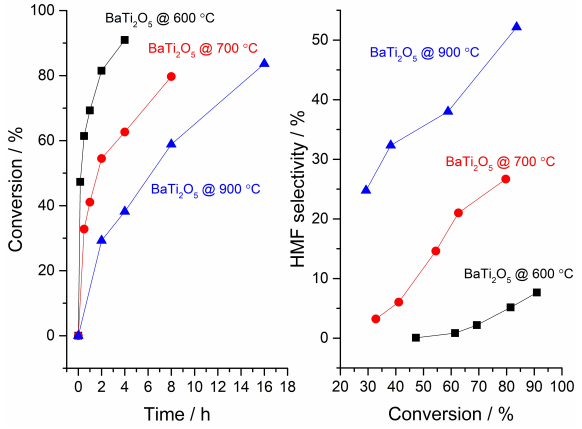


Fig. 3 HMF formation with $BaTi_2O_5$ calcined at different temperatures. (left) conversion vs time and (right) HMF selectivity vs conversion.

Crystallization temperature greatly influences catalytic performance of the resulting $BaTi_2O_5$. The rate for glucose conversion decreases as crystallization temperature increases (Fig. 3, left), which is in good agreement with the trend in their surface areas. Major differences were found when the values of HMF selectivity were plotted against those of glucose conversion (Fig. 3, right). $BaTi_2O_5$@600 °C showed low HMF selectivity, due to strongly basic and water-soluble BaO that promotes severe side reactions. In contrast, high HMF selectivity was obtained with $BaTi_2O_5$@900 °C. Such unique catalysis is simply attributed to original acid-base property of monoclinic $BaTi_2O_5$@900 °C. $BaTi_2O_5$@900 °C can be reusable without loss of original activity by simple calcination of the used catalyst in air after each run.

References

1) K. Nakajima *et al.*, *J. Phys.Chem. C*, **117**, 16028 (2013)
2) R. Noma *et al.*, *J. Phys.Chem. C*, **119**, 17117 (2015)

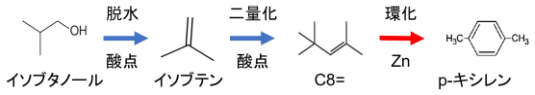
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

イソブタノールからの *p*-キシレン選択合成を指向した Zn 担持 ZSM-5 触媒の開発—外表面酸点不活性化処理の効果—

(東工大*・京都大**・日鉄エンジ***)○小嶋泰輔*，坂主大樹*，古屋貴章***，
木村健太郎*，藤墳大裕**，多湖輝興*

1. 緒言

本研究では、バイオマス成分の発酵により得られるイソブタノールを原料とし、*p*-キシレンの高収率生成を実現する触媒反応プロセスの開発を目指す。Scheme 1 に示したように，イソブタノールから芳香族を合成するためには，1)イソブタノールの脱水反応によるイソブテンの生成，および 2)イソブテンの 2 量化反応を進行させることで，C_{6+}の炭化水素を生成させると共に，3)C_{6+}炭化水素の環化・脱水素反応による芳香族生成を逐次的に進行させる必要がある。そこで，触媒には、MFI ゼオライトである ZSM-5 へ Zn を担持した Zn/ZSM-5 を用いた。本反応系において脱水・二量化活性を促進するため、ZSM-5 はゼオライト酸点を多く持つことが求められるが、外表面近傍の酸点上で主に進行する副反応のキシレン異性化反応 [2]も促進され、*p*-キシレン選択率の低下が引き起こされる。本研究の目的はイソブタノールからの *p*-キシレンの高収率合成であり、ゼオライト結晶外表面を不活性なアモルファス SiO_2 で修飾しキシレン異性化反応の進行を抑制することで、*p*-キシレン収率向上を図った。



Scheme 1 イソブタノール反応経路

2. 実験

生成 *p*-キシレンの異性化を抑制するために、ポリフェニルメチルシロキサン(PPMS)によるゼオライト外表面の不活性化処理を行った [3]。トルエン溶媒に PPMS、ZSM-5(Si/Al = 50、水澤化学工業製)を投入し、減圧乾燥と 550℃焼成により SiO_2 層を形成させた。同処理を 3 回実施後、修飾 SiO_2 量はゼオライトに対して約 15 wt%であった(SiO_2-ZSM-5 と略記)。SiO_2-ZSM-5 へ $Zn(NO_3)_2$ aq.を含浸し、乾燥・焼成処理を経て、Zn/ SiO_2-ZSM-5 を調製した。調製した Zn/SiO_2-ZSM-5 粉末を成形し、常圧固定床流通式反応器に充填し、空気雰囲気下、500℃、30 分の前処理を行った後、反応温度 450℃、イソブタノール分圧 4.2 kPa(N_2 バランス)、触媒接触時間 W/F = 1~15(g-cat h/(L-i-BuOH)で反応を実施した。このとき得られた各生成物はオンライン GC-FID により分析した。

3. 実験結果および考察

窒素吸着測定結果から、不活性処理後においてミクロ孔由来の窒素吸着量の減少は微小であり、*t*-法から求めた触媒外表面積が減少していた（14.5 → 7.5 m^2/g）ことから、細孔内性状は維持され、外表面近傍に SiO_2 が修飾されていることが示唆された。NH_3-TPD 測定の結果を Fig. 1 に示す。不活性処理を施した SiO_2-ZSM-5 において酸点量の減少を確認した。これは SiO_2 修飾量が 15 wt%であり、SiO_2 修飾量と外表面酸点の不活性化以上に酸点量が減少していたことから、細孔内部の酸点も一部不活性化された可能性が考えられる。不活性処理前後の試料（ZSM-5 と SiO_2-ZSM-5）へ Zn 担持した触媒を用い、イソブタノール転換反応を実施した結果を Fig. 2 に示す。外表面不活性処理を施すことで、芳香族収率は減少したがキシレン異性体内における *p*-キシレン選択率は大幅に向上した。芳香族収率の減少に関しては、酸点量の減少による二量化活性の低下が原因として考えられる。したがって、触媒量を増やし不活性処理前後における芳香族収率をそろえ、再度 *p*-キシレンの選択率を比較した。芳香族収率が約 50%の条件においても、Zn/ZSM-5 と比較し、Zn/SiO_2-ZSM-5 は高い *p*-キシレン選択率（収率 10.9%）が得られた。これは、外表面近傍の酸点が不活性されたことで、キシレン異性化反応が抑制されたためと考えられる。

1) Yu,L. Huang S. Zhang S. Liu Z. Xin W. Xie S. Xu L., *ACS Catal.* , **2**, 1203 (2012).
2) Jae,J. *et al*., *Journal of Catal* , **279**, 257 (2011).
3) Junhui L, *et al,* Catal. Sci. Technol., **6**, 4802 (2016)

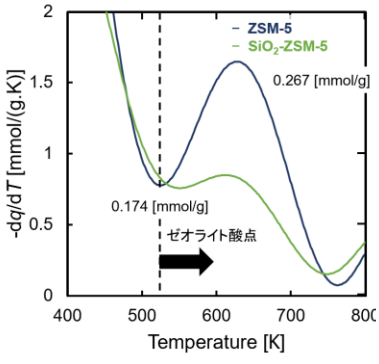


Fig. 1 不活性処理前後における昇温 NH_3 脱離量の変化

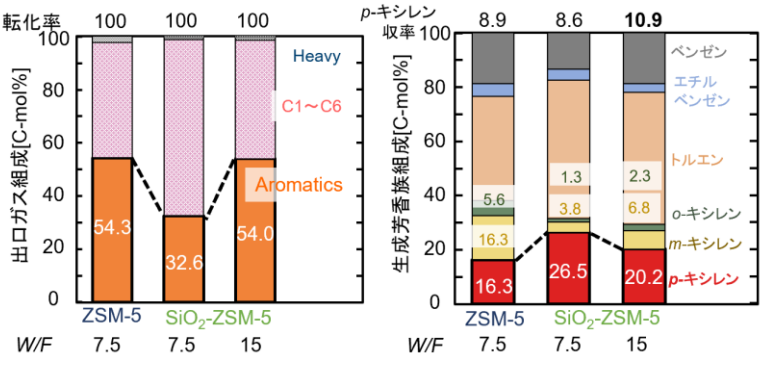


Fig. 2 ZSM-5 と不活性処理後 ZSM-5 における反応活性変化(Zn = 5 wt%、*W/F* = 7.5, 15)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

流通系反応器を用いるエタノール水溶液による ベンジルフェニルエーテルの連続加溶媒分解反応

(岩手大[*1]・産総研[*2]) ○谷口 賢吉[*1]・Etty Nurlia Kusumawati[*1]・七尾 英孝[*1]・佐藤 修[*2]・山口 有朋[*2]・白井 誠之[*1,*2]

1. 緒 言

多くの化成品原料が石油資源から生産されている。石油資源は枯渇性資源であり代替資源が将来的に必要とされる。持続可能な生産プロセス構築のための手法の一つとして木質バイオマスを出発物質とする化成品原料の合成が期待されている。木質バイオマスはセルロース、ヘミセルロース、リグニンで主に構成されている。それぞれの成分を化成品原料へと変換する研究が多くなされている。セルロースやヘミセルロースは糖類などへの変換、リグニンは芳香族化合物などへの変換が広く研究されている。変換する手法として、強酸や多量の有機溶媒を用いない手法が環境負荷低減の観点から望まれる。我々はリグニンα-O-4結合部位モデル化合物であるベンジルフェニルエーテルをバッチ式の反応器を用いて高温のアルコール水溶液中で処理することで加溶媒分解が進行し有用な単環芳香族が高収率で得られることを報告してきた。[1]本研究では、連続的に反応を進行させることができる流通式反応器による分解を検討し加溶媒分解挙動を調べた。

2. 実 験

反応は流通式反応装置を用いて行った。肉厚 0.7 mm、内径 1.78 mm、全長 10 m のステンレス製チューブをオーブン内に設置しシリンジポンプで溶液を送り所定の条件で処理した。反応溶液は、エタノール溶媒 (90 cm^3) に基質としてベンジルフェニルエーテル 0.6 mmol を溶解させ、水とエタノール溶液をそれぞれ別のシリンジポンプを用いて流通経路内に流し、任意の流量比で混合させた。二酸化炭素を添加する反応では、液体ポンプでシリンジポンプ内に液体の二酸化炭素を充填したのち、所定の流量で流し、水溶媒並びにエタノール溶媒と合流させた。流通系内全体の圧力は背圧弁で調整した。反応物は直接回収しガスクロマトグラフ(GC-FID)にて分析した。

3. 結果と考察

反応温度 623 K、系内圧力 40 MPa、水 0.94-1.0 cm^3/min、エタノール溶液 0.47-0.5 cm^3/min、二酸化炭素 0-0.1 cm^3/min の条件でそれぞれ処理した。反応溶液は十分量流路内に流した後に採取を開始し所定の時間ごと同条件で複数回採取することで定常状態に達していることを確認した。二酸化炭素を添加しない条件では加溶媒分解物（ベンジルエチルエーテル、ベンジルアルコール、フェノール）収率が 37%であったのに対して、二酸化炭素を添加することで45%まで収率が向上した。水素化分解（熱分解）物であるトルエンは二酸化炭素の添加によって 14%から 3%まで収率が低下し生成が抑制された。バッチ式反応では水 2 cm^3、エタノール 1 cm^3 の溶媒中で 15 min、623 K 処理すると加溶媒分解物は 44%、トルエンは 12%生成した。流通式反応器を用いた際、二酸化炭素の添加により酸触媒反応である加溶媒分解を促進され、バッチ式と同等の加溶媒分解物が得られた。次に反応温度 573-673 K、系内圧力 40 MPa、水 0.47 cm^3/min、エタノール溶液 0.235 cm^3/min、二酸化炭素 0.05 cm^3/min の条件で処理した。結果を **Figure 1** に示す。573 K では加溶媒分解によってベンジルエチルエーテル 3%、ベンジルアルコール 11%、フェノール 19%が得られた。水素化分解によるものと考えられるトルエンも 1%得られた。一方でベンジルフェノール 12%が二量体生成物として得られた。これはベンジルフェニルエーテルが高温条件下でラジカル開裂しベンジルラジカルとフェノキシラジカルが生成、再結合することで生成したものと考えられる。[2]反応温度を 598 K に上げると、単環芳香族であるベンジルエチルエーテルは 4%、ベンジルアルコールは 11%、フェノールは 28%、トルエン 7%が得られ収率がそれぞれ向上した。二量体生成物であるベンジルフェノール収率も増加し 20%生成した。さらに温度を高くすると単環芳香族の収率は減少傾向を示した。

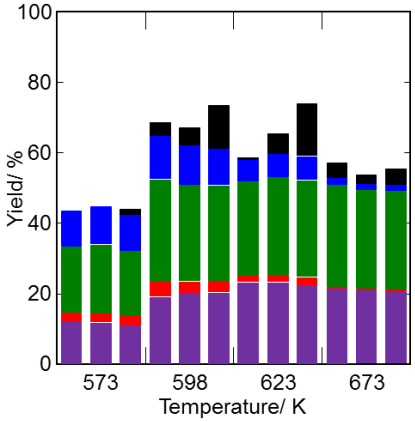


Figure 1. 反応温度による生成物収率への影響
ベンジルエチルエーテル(■)、ベンジルアルコール(■)、フェノール(■)、トルエン(■)、ベンジルフェノール(■)
反応温度 573-673 K、系内圧力 40 MPa、水 0.47 cm^3/min、エタノール溶液 0.235 cm^3/min、二酸化炭素 0.05 cm^3/min.

参考文献

1) Taniguchi et al., *Green Chem.*, 2021, **23**, 1658-1664.
2) Güvenatam et al., *J. Mol. Catalysis A: Chemical* 2015, **410** 89-99.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.