

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 Watanabe¹, Kazuya Imamura¹, Ayumu Onda¹
(1. Kochi Univ.)

9:30 AM - 9:45 AM

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

○Momoka Inui¹, Yuki Matsuura¹, Shuhei Ogo¹, Kazuya
Imamura¹, Ayumu Onda¹ (1. Kochi University)

9:45 AM - 10:00 AM

[1B03] Analysis of specific acid sites on WO₃/Al₂O₃
catalyst for gas-phase dehydrogenation of
glycerol

○RYUICHI KANAI^{1,2}, Fuyuki Yagi¹, Hiroki Miura²,
Tetsuya Shishido² (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 Padovan¹, Hideki Kato², 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 Kojima¹, Taiju Sakanushi¹, Takaaki Furuya²,
Kentarou Kimura¹, hiroyasu fujitsuka³, teruoki tago¹
(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 Taniguchi¹, Ety Nurlia Kusumawati¹,
Hidetaka Nanao¹, Osamu Sato², Aritomo Yamaguchi²,
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

Fri. Oct 28, 2022

Room-B

Utilization of biomass

[2B10-2B11] Utilization of biomass (3)

Chair:Tetsuya Fukunaga(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

1:00 PM - 2:00 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B10] [Invited] Co-processing of biomass resources in
catalytic cracking process – Reaction analysis
with experiments and machine learning –

○Iori Shimada¹ (1. Shinshu University)

1:00 PM - 1:45 PM

[2B11] Effect of adding triglyceride in the catalytic
cracking reaction of bio-oil

○Yoko Tanaka¹, Mitsumasa Osada¹, Hiroshi Fukunaga¹,
Nobuhide Takahashi¹, Iori Shimada¹ (1. Shinshu
University)

1:45 PM - 2:00 PM

Utilization of biomass

[2B12-2B15] Utilization of biomass (4)

Chair:Hiroyuki Imai(The Univ. of Kitakyushu)

2:15 PM - 3:15 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B12] Effect of reaction conditions on the formation
of cyclic compounds in the jet-fuel production
through decarboxy decomposition of
triglycerides

○Ryota Sano¹, Kenji Asami¹, Haruki Tani², Yayoi
Murakami³, Kaoru Fujimoto³ (1. The University of
Kitakyushu, 2. Environment Energy Co., Ltd., 3. HiBD
Research Institute, Inc.)

2:15 PM - 2:30 PM

[2B13] Design of multifunctional catalyst for biojet
fuels production from coconut oil

○Toshiya Tsunakawa¹, Kenji Kamiya¹, Eika W. Qian¹
(1. Tokyo University of Agriculture and Technology
Graduate School of Bio-Applications and Systems

Engineering)

2:30 PM - 2:45 PM

[2B14] Development of carbon-supported Cu catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol under relatively low hydrogen pressure

○Hiroyasu Fujitsuka¹, Taku Hiraoka¹, Yuki Yamaguchi¹, Teruoki Tago², Motoaki Kawase¹ (1. Kyoto University, 2. Tokyo Institute of Technology)

2:45 PM - 3:00 PM

[2B15] Hydrogenation of methoxyphenol using supported metal catalysts in supercritical carbon dioxide

○Aritomo Yamaguchi¹, Yuka Murakami¹, Norihito Hiyoshi¹ (1. AIST)

3:00 PM - 3:15 PM

Utilization of biomass

[2B16-2B19] Utilization of biomass (5)

Chair:Hiroyasu Fujitusuka(Kyoto Univ.)

3:30 PM - 4:30 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B16] Investigation of reaction pathways in the hydrogenolysis of xylose using in-situ hydrogen generated from Fe particles and water during the reaction

○Kota Matsubara¹, Ryoga Higuchi¹, Keita Taniya¹, Chiaki Ogino¹, Yuichi Ichihashi¹, Satoru Nishiyama¹ (1. Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University)

3:30 PM - 3:45 PM

[2B17] Oxidative esterification of acetal-protected HMF to dimethyl 2,5-furandicarboxylate using a nitrogen-doped carbon-supported cobalt catalyst.

○Jan Wiesfeld¹, Kiyotaka Nakajima¹ (1. Hokkaido university)

3:45 PM - 4:00 PM

[2B18] Sustainable catalytic transesterification of polyesters using heterogeneous TiO₂-supported MoO_x catalyst

○S. M. A. Hakim Siddiki¹, Kotohiro Nomura¹ (1. Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Japan)

4:00 PM - 4:15 PM

[2B19] Polymer composite of plant-based linear and cross-linked polyesters with cellulose nanofibers and their mechanical properties

○Yuichi Matsumoto¹, Kotohiro Nomura¹, Lance O'Hari P Go¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

4:15 PM - 4:30 PM

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 Watanabe¹, Kazuya Imamura¹, Ayumu Onda¹ (1. Kochi Univ.)

9:30 AM - 9:45 AM

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

○Momoka Inui¹, Yuki Matsuura¹, Shuhei Ogo¹, Kazuya Imamura¹, Ayumu Onda¹ (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 Yagi¹, Hiroki Miura², Tetsuya Shishido² (1. Chiyoda Corporation, 2. Tokyo Metropolitan University)

10:00 AM - 10:15 AM

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 郁也・今村 和也・恩田 歩武

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 KNO₃ 水溶液で行い、洗浄し得られた触媒は 100°C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 °C, N₂ 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率が低かった。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。

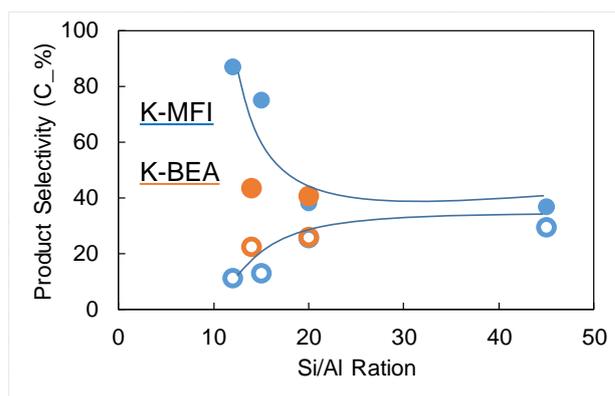


図 1. Si/Al 比と生成物選択性の関係：アクリル酸 (closed), アセトアルデヒド (opened)

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)

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) ^{いぬいももか} 乾 桃佳・^{まつうらゆうき} 松浦友輝・^{おごうしゆうへい} 小河 脩平・^{いまむらかずや} 今村和也・^{おんだあゆむ} 恩田歩武

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り。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り。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。CaHPO₄・2H₂O 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 で攪拌した。得られたスラリーを乾燥、成型し、100°C で水蒸気処理した。そして、触媒反応前に、窒素気流中 500°C 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°C、N₂ 雰囲気下 (30 cm³ 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 m²g⁻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 触媒はアクリル酸収率 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。

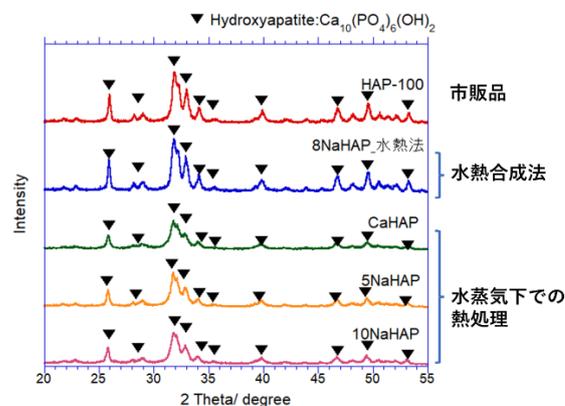


図 1. 各種 HAP 触媒の乳酸変換後の XRD パターン

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.

グリセロールの気相脱水反応における $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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***・八木冬樹*

みうらひろき
三浦大樹**・ししどつや
宍戸哲也**

1. 緒言

グリセロールは C3 ケミカルのプラットフォ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、 $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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、 $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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、 $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ について酸強度の指標となる ΔH_{NH_3} 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 (ΔH^\ddagger) および活性化エントロピー (ΔS^\ddagger) を求めた。

3. 結果と考察

Fig. 1 に各担持量の $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 ($\Delta H = 110\sim 130$ 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 $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 ΔH^\ddagger - ΔS^\ddagger plot を示す。多くの吸着、化学反応において ΔH^\ddagger - ΔS^\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 $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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% $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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。

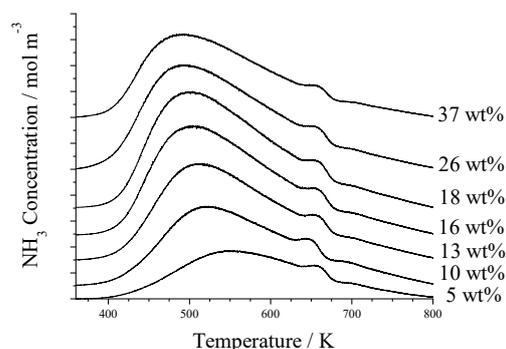


Fig. 1. NH_3 TPD profiles of $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ with various WO_3 loadings.

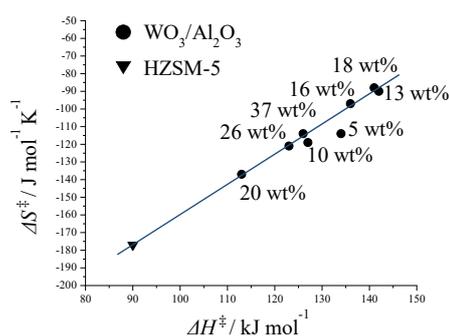


Fig. 2. ΔH^\ddagger - ΔS^\ddagger compensation plot for gas phase glycerol dehydration of glycerol over $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and HZSM-5.

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)

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 Padovan¹, Hideki Kato², 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 Kojima¹, Taiju Sakanushi¹, Takaaki Furuya², Kentarou Kimura¹, hiroyasu fujitsuka³, teruoki tago¹ (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 Taniguchi¹, Ety Nurlia Kusumawati¹, Hidetaka Nanao¹, Osamu Sato², Aritomo Yamaguchi², 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

Alkaline earths titanate mixed metal oxides for sugar conversion.

(¹ICAT, Hokkaido Univ.; ²IMRAM, Tohoku Univ.; ³MIRAI, JST) ○Daniele Padovan¹ ·

Hideki Kato² · 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/TiO₂ are effective for sugar dehydration in water.^{1,2)} TiO₂ 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.

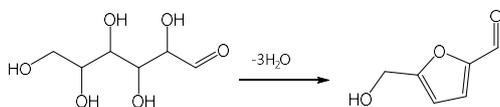


Fig. 1 Synthesis of HMF via glucose dehydration.

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 °C for a set time. After the reaction, aliquots were analyzed by HPLC.

3. Result and Discussion

BaTi₂O₅ samples calcined at 600, 700 and 900 °C were examined in glucose dehydration. BaTi₂O₅@600 °C is an amorphous oxide consisting of amorphous BaO and amorphous TiO₂, while BaTi₂O₅@900 °C is present as a single phase (tetragonal phase) and fully crystalline material (Fig. 2). In contrast, BaTi₂O₅@700 °C is a mixture of various Ba-Ti oxides including tetragonal phase of BaTi₂O₅ (Fig. 2).

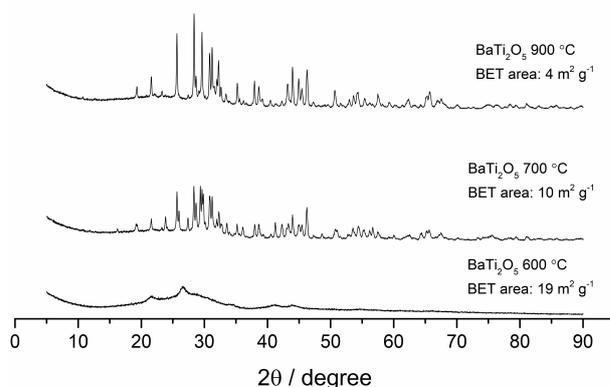


Fig. 2 XRD and surface area of BaTi₂O₅ samples.

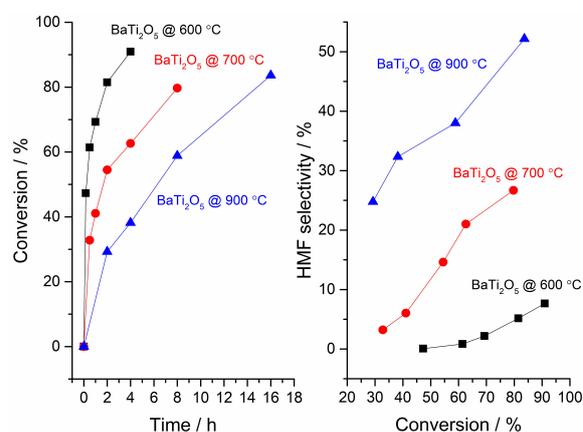


Fig. 3 HMF formation with BaTi₂O₅ calcined at different temperatures. (left) conversion vs time and (right) HMF selectivity vs conversion.

Crystallization temperature greatly influences catalytic performance of the resulting BaTi₂O₅. 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). BaTi₂O₅@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 BaTi₂O₅@900 °C. Such unique catalysis is simply attributed to original acid-base property of monoclinic BaTi₂O₅@900 °C. BaTi₂O₅@900 °C can be reusable without loss of original activity by simple calcination of the used catalyst in air after each run.

References

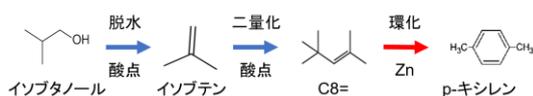
- 1) K. Nakajima *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 16028 (2013)
- 2) R. Noma *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 17117 (2015)

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***)
こじ またいすけ さかおもたいじゆ ふる やたかあき
 ○小嶋泰輔*, 坂主大樹*, 古屋貴章***,
きむらけんたろう ふじつかひろやす た こてるおき
 木村健太郎*, 藤埴大裕**, 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、C₆₊炭化水素を生成させると共に、3)C₆₊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 SiO₂ 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°C 焼成により SiO₂ 層を形成させた。同処理を 3 回実施後、修飾 SiO₂ 量はゼオライトに対して約 15 wt% であった (SiO₂-ZSM-5 と略記)。SiO₂-ZSM-5 へ Zn(NO₃)₂ aq. を含浸し、乾燥・焼成処理を経て、Zn/SiO₂-ZSM-5 を

調製した。調製した Zn/SiO₂-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°C、30 分の前処理を行った後、反応温度 450°C、イソブタノール分圧 4.2 kPa (N₂ 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、不活性化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 m²/g) ことから、細孔内性状は維持され、外表面近傍に SiO₂ が修飾されていることが示唆された。NH₃-TPD 測定の結果を Fig. 1 に示す。不活性化処理を施した SiO₂-ZSM-5 において酸点量の減少を確認した。これは SiO₂ 修飾量が 15 wt% であり、SiO₂ 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。不活性化処理前後の試料 (ZSM-5 と SiO₂-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。外表面不活性化処理を施すことで、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化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/SiO₂-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化されたことで、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)

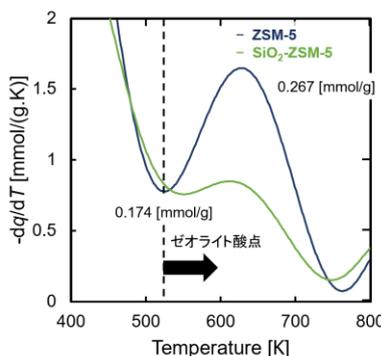


Fig. 1 不活性化処理前後における昇温 NH₃ 脱離量の変化

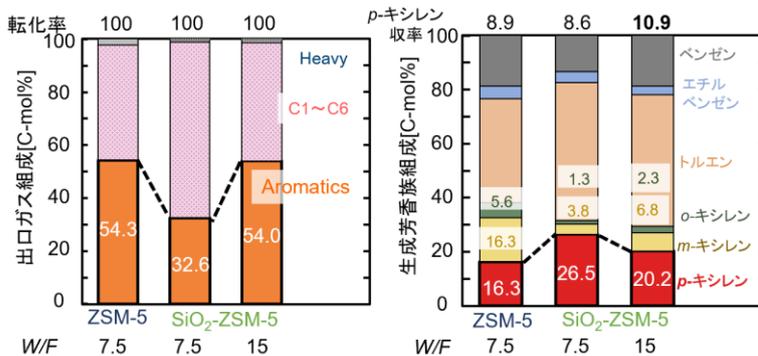


Fig. 2 ZSM-5 と不活性化処理後 ZSM-5 における反応活性変化 (Zn = 5 wt%, W/F = 7.5, 15)

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プ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 cm³) 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 cm³/min、エタノール溶液 0.47-0.5 cm³/min、二酸化炭素 0-0.1 cm³/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 cm³、エタノール 1 cm³ 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 cm³/min、エタノール溶液 0.235 cm³/min、二酸化炭素 0.05 cm³/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。

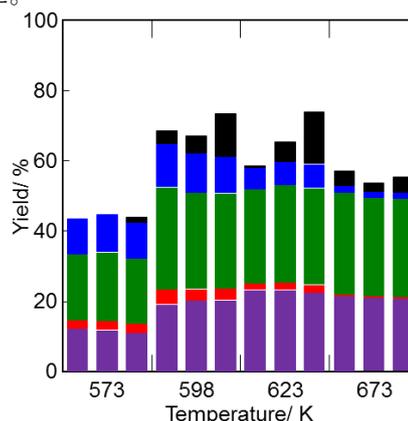


Figure 1. 反応温度による生成物収率への影響

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 cm³/min、
エタノール溶液 0.235 cm³/min、二酸化炭素 0.05 cm³/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.

Utilization of biomass

[2B10-2B11] Utilization of biomass (3)

Chair:Tetsuya Fukunaga(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

Fri. Oct 28, 2022 1:00 PM - 2:00 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B10] [Invited] Co-processing of biomass resources in catalytic cracking process – Reaction analysis with experiments and machine learning –

○Iori Shimada¹ (1. Shinshu University)

1:00 PM - 1:45 PM

[2B11] Effect of adding triglyceride in the catalytic cracking reaction of bio-oil

○Yoko Tanaka¹, Mitsumasa Osada¹, Hiroshi Fukunaga¹, Nobuhide Takahashi¹, Iori Shimada¹ (1. Shinshu University)

1:45 PM - 2:00 PM

接触分解プロセスにおけるバイオマス原料のコプロセッシング —実験及び機械学習を用いた反応解析—

(信州大) ^{しまだ いおり} 嶋田 五百里

1. 緒言

石油資源の代替に向けた再生可能エネルギーの中でもバイオマス資源は炭素を含むことを特徴とし、特に液体燃料や化学品原料などの炭素が不可欠な用途での利用が期待される。しかし、木質バイオマスを液化して得られるバイオオイルは含酸素率が高く、燃焼熱が低いことや安定性が低いことが課題である。そこで、バイオオイルを脱酸素化し、バイオマス中の炭素資源を効率的に炭化水素に転換する技術が求められている。その方法としては主に水素化処理プロセスが研究・開発されているが、高圧水素を用いるプロセスはコストが高い。一方、水素雰囲気を用いない場合にはCO₂やCOとしての脱酸素化が進行しやすく、炭素損失につながる。すなわち、バイオマス資源の安価かつ効率的な利用のためには非水素雰囲気下においてH₂Oとしての脱酸素を可能にするプロセスの開発が必要と考えられる。

我々は残油流動接触分解(RFCC)プロセスでのバイオオイルと重質油の混合処理(コプロセッシング)に着目した。RFCCプロセスはゼオライト触媒を用いて常圧・不活性雰囲気下で重質油を分解する技術である。またRFCCプロセスで進行する反応の一つに水素移行反応があり、これは水素供与体と水素受容体間の水素の授受反応である。バイオオイルと重質油の混合接触分解でバイオオイル中の含酸素化合物が水素受容体として働くことで、H₂Oとしての脱酸素化の進行が期待できる(Fig.1)¹⁾。本講演では、バイオオイルと重質油のモデル物質を用いた混合接触分解において、脱酸素反応機構に対する水素移行反応の寄与について検討した結果を紹介する。

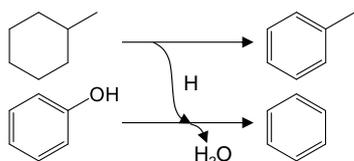


Fig. 1 Scheme of hydrogen-transfer deoxygenation in RFCC process. Oxygenates receive hydrogen species from hydrogen donors and produce H₂O.

一方、実際の重質油やバイオオイルは複雑な成分組成を持ち、その反応機構は極めて複雑である。特

に水素移行反応は2分子間の相互作用であり、組み合わせの膨大さから反応ネットワークを極端に複雑化させる要因となる。複雑な反応の中で重要な相互作用を見出すことは困難であるが、我々はその手法として機械学習の利用を検討している。これまでに重質油の接触分解反応を対象にした研究において、物理化学に基づく特徴量エンジニアリングにより線形回帰モデルの予測精度が向上することを確かめ、予測精度と解釈可能性の両方が高いモデル構築の可能性を示した²⁾。本講演では重質油とバイオオイルの混合接触分解反応を対象を拡張し、重質油とバイオオイルの間の相互作用が影響する脱酸素反応生成物に着目して、機械学習を用いた生成物収率予測に取り組んだ結果を紹介する。

2. 実験による脱酸素反応機構解析

バイオオイルに含まれる含酸素化合物のモデル物質としてグアイアコールを用い、重質油中のパラフィン及びナフテンのモデル物質として *n*-ヘキサデカン及びテトラリンを用いて、混合接触分解反応試験を行った。Fig. 2 にはグアイアコールと *n*-ヘキサデカンの混合比を変えて行った反応試験における酸素基準収率を示す。ここで、酸素基準収率とは各生成物中に含まれる酸素量を原料中に含まれる酸素量で割った値である。

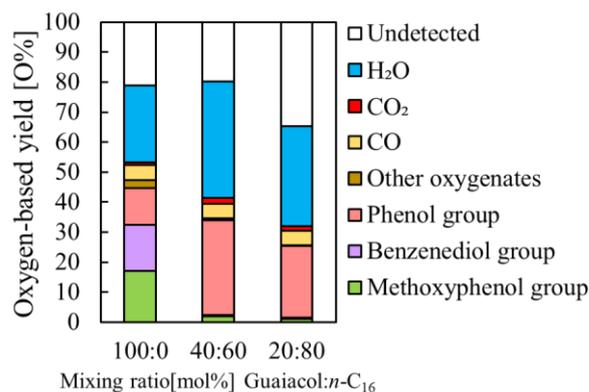


Fig. 2 Oxygen-based yield of reaction products from catalytic cracking of various guaiacol/*n*-hexadecane mixtures (500 °C, WHSV = 16 h⁻¹).

グアイアコール単独での反応に比べて、*n*-ヘキサデカンを添加することによりメトキシフェノール類、ベンゼンジオール類が急激に減少することから、脱

酸素反応の進行が確かめられた。さらに、その脱酸素反応は主に H_2O として進行した。これらの結果より、 n -ヘキサデカンからの水素供与によって H_2O としての脱酸素化が促進されることが示唆された。

グアイアコールとテトラリンの混合接触分解において、接触時間を変更した際の酸素基準収率の変化を Fig.3 に示す。接触時間の増加に伴いメトキシフェノール類（グアイアコールを含む）とベンゼンジオール類が減少し、フェノール類が増加した。この結果から、グアイアコールの脱酸素はベンゼンジオール、フェノールを経由して逐次的に脱酸素反応が進行することが示された。ただし、グアイアコールからベンゼンジオール、そしてフェノールまでの脱酸素は比較的速やかに進行するものの、フェノールから単環芳香族炭化水素への脱酸素反応は遅い。すなわち、水素移行反応による含酸素芳香族の脱酸素反応では、フェノールの脱酸素化が律速段階となることが示唆された。また、反応温度を 450°C から 500°C に上昇させると脱酸素反応はさらに速やかに進むものの、 CO としての脱酸素経路も並行して進行することが確かめられた。

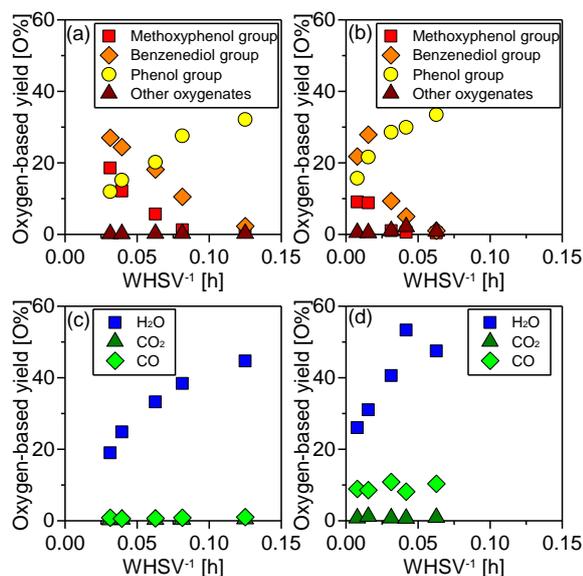


Fig. 3 Oxygen-based yield of reaction products from catalytic cracking of guaiacol/tetralin mixture (guaiacol:tetralin = 40:60 (mol%)) at different temperature. (a)(c) 450°C . (b)(d) 500°C .

3. 機械学習を用いた生成物収率予測

反応条件（反応温度及び接触時間）と原料組成から各生成物収率を予測する機械学習モデルの構築に取り組んだ。本研究で考慮した特徴量を Table 1 に示す。基本特徴量（反応温度、接触時間、各原料の入口濃度）に加え、原料間の相互作用を表現する濃度交差項を組み

込んだ。さらに、物理化学に基づく特徴量エンジニアリングとして、温度をアレニウス型 ($\exp(-E_a/RT)$) で表現する、反応速度項や微分反応器を仮定した濃度変化項を導入する、などを行い、物理化学的な情報を取り入れた特徴量を作成した。これを用いて、LASSO による線形回帰モデル (Physics-based model) を作成した。

Table 1 Descriptors used in model construction

Basic descriptors	
Temperature	T
Contact time	t
Feedstock concentration	$X_i (i = 1 - 3)$
Additional descriptors	
Concentration interaction	$X_i \cdot X_j (i, j = 1 - 3)$
Arrhenius type temperature	$\exp(-E_a/RT)$
Reaction rate	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i$
Concentration change	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i \cdot X_j$
	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i \cdot t$

作成したモデルの予測精度を、基本特徴量のみを用いた線形回帰と比較した結果を Fig.4 に示す。物理化学に基づく特徴量エンジニアリングを行うことで予測精度が大幅に向上することが確かめられた。さらに、 H_2O 収率を目的変数とした Physics-based model では、影響の大きな特徴量としてグアイアコール単独反応に加えて n -ヘキサデカンやテトラリンとグアイアコールの相互作用に関連する項が選択された。一方、 CO 収率を目的変数とした場合にはグアイアコール単独反応に関する特徴量のみが支配的となった。この結果は重質油とバイオオイルの間での相互作用が H_2O 生成に影響することを示唆しており、実験に基づいた反応解析結果の結論と一致する。すなわち、Physics-based model によって重要な反応経路を抽出できる可能性が示された。

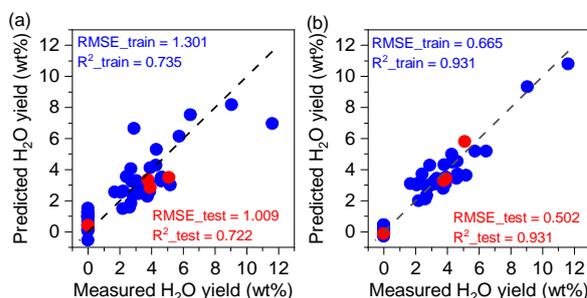


Fig. 4 Training (blue)/test (red) error plots with (a) only basic descriptors and (b) physics-based model.

- 1) I. Shimada, Y. Kobayashi, H. Ohta, K. Suzuki, T. Takatsuka, *Jpn. Petrol. Inst.*, **61**, 302 (2018).
- 2) 嶋田, 長田, 福長, 古山, 第 51 回石油・石油化学討論会, 1E14 (2021).

バイオオイルの接触分解反応における油脂の添加効果

(信州大) ○田中 葉子・長田 光正・福長 博・高橋 伸英・嶋田 五百里

1. 緒言

石油代替資源として注目されているバイオオイルは酸素含有量が高く燃焼熱が低いことから、輸送燃料や化学品原料としての利用のためには脱酸素化が必要である。その方法の一つとして、バイオオイルと重質油の混合接触分解がある。このプロセスでは、重質油がバイオオイルに水素を供与し、炭素損失のない H₂O としての効率的な脱酸素が達成できると示唆されている¹⁾。本研究では、持続可能な社会の実現に向けて、重質油をバイオマス資源の中で水素を豊富に持つ原料である油脂に置き換えることを考えた。

バイオオイルと油脂の混合接触分解では、芳香族炭化水素の収率が向上し、原料混合による相乗効果があることが確認されている²⁾。さらに、油脂がバイオオイルに水素を供与することや、含酸素化合物の一部が油脂の分解を促進することが報告されているが、脱酸素の過程は明らかではない。原料混合による脱酸素の過程の変化を明らかにすることで、バイオオイルと油脂に含まれる炭素資源を最大限に利用するプロセスの構築が期待できる。そこで本研究では、原料混合による脱酸素反応過程の変化の解明を目的とし、バイオオイルと油脂の混合物を用いて接触分解反応試験を行った。

2. 実験

バイオオイルは、リグニン由来のバイオオイルモデル物質であるグアイアコール、セルロース・ヘミセルロース由来のバイオオイルモデル物質であるフルフラールを用いた。油脂は、主成分が飽和脂肪酸トリグリセリドからなるココナツ油、不飽和脂肪酸トリグリセリドからなるヒマワリ油を用いた。原料を重量比 100:0、75:25、50:50、25:75、0:100 で混合し、固定床反応器を用いて接触分解反応試験を行った。触媒には石油精製で用いられる残油流動接触分解プロセス用平衡触媒を用い、N₂ 雰囲気下、反応温度 500 °C、重量空間速度 (WHSV) 16 h⁻¹、通油時間 75 s とした。得られた生成物は GC-TCD、GC-FID、GC-MS、カールフィッシャー水分測定計を用いて分析し、反応前後の触媒層の重量差からコーク収率を求めた。

3. 結果および考察

バイオオイルとココナツ油の混合接触分解により得られた炭化水素、含酸素化合物、CO、CO₂、H₂O の収

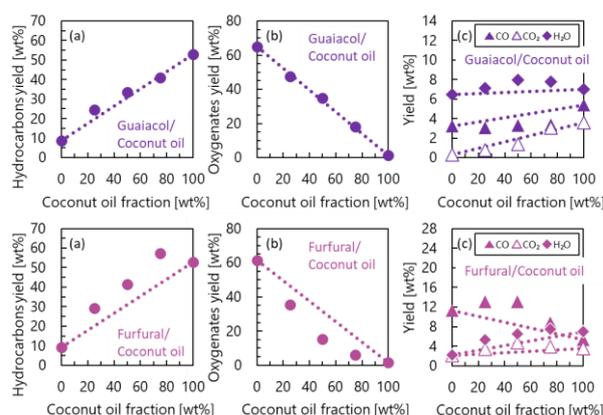


図1. バイオオイルとココナツ油の混合接触分解における (a)炭化水素、(b)含酸素化合物、(c)CO、CO₂、H₂O の収率変化、点線は原料間の相互作用がないと仮定した場合の理論値

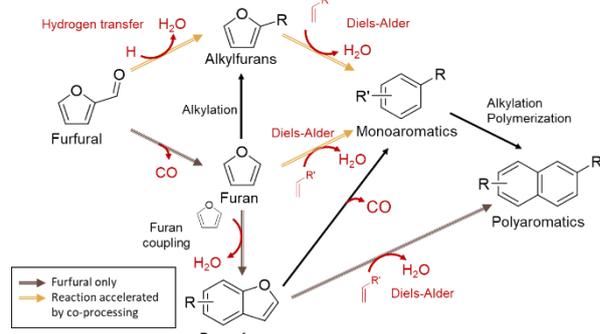


図2. フルフラールにココナツ油を添加した際のフルフラールの脱酸素反応経路

率変化を図 1 に示す。グアイアコールでは、炭化水素や含酸素収率の油脂の添加効果は見られなかったが、CO としての脱酸素が抑制され、H₂O としての脱酸素が促進された。フルフラールでは炭化水素収率が理論値よりも増加し、含酸素収率が減少したことに加え、CO と H₂O としての脱酸素が促進された。それぞれの得られた生成物から、グアイアコールはココナツ油からの水素供与により H₂O としての脱酸素が促進されたと考えられる。一方で、フルフラールは図 2 に示すように、ココナツ油からの水素供与に加え、ココナツ油から生成するオレフィンとの Diels-Alder 反応により H₂O としての脱酸素が促進されたと考えられる。また、ヒマワリ油を添加した際のほうが、原料混合の効果が大きくなることを確認した。以上の結果から、不飽和脂肪酸トリグリセリドと混合した方が、脱酸素が促進されやすいことが示唆された。

- 1) Á. Ibarra *et al.*, *Ind. Ing. Chem. Res.*, **55**, 1872-1880 (2016).
- 2) Z. Zhang *et al.*, *Energy Fuels*, **33**, 4389-4394 (2019).

Utilization of biomass

[2B12-2B15] Utilization of biomass (4)

Chair:Hiroyuki Imai(The Univ. of Kitakyushu)

Fri. Oct 28, 2022 2:15 PM - 3:15 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B12] Effect of reaction conditions on the formation of cyclic compounds in the jet-fuel production through decarboxy decomposition of triglycerides

○Ryota Sano¹, Kenji Asami¹, Haruki Tani², Yayoi Murakami³, Kaoru Fujimoto³ (1. The University of Kitakyushu, 2. Environment Energy Co., Ltd., 3. HiBD Research Institute, Inc.)

2:15 PM - 2:30 PM

[2B13] Design of multifunctional catalyst for biojet fuels production from coconut oil

○Toshiya Tsunakawa¹, Kenji Kamiya¹, Eika W. Qian.¹ (1. Tokyo University of Agriculture and Technology Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering)

2:30 PM - 2:45 PM

[2B14] Development of carbon-supported Cu catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol under relatively low hydrogen pressure

○Hiroyasu Fujitsuka¹, Taku Hiraoka¹, Yuki Yamaguchi¹, Teruoki Tago², Motoaki Kawase¹ (1. Kyoto University, 2. Tokyo Institute of Technology)

2:45 PM - 3:00 PM

[2B15] Hydrogenation of methoxyphenol using supported metal catalysts in supercritical carbon dioxide

○Aritomo Yamaguchi¹, Yuka Murakami¹, Norihito Hiyoshi¹ (1. AIST)

3:00 PM - 3:15 PM

ジェット燃料粗油製造における 環状化合物生成におよぼす反応条件の影響

(北九州市立大*・環境エネルギー**・HiBD 研***)

○^{さのりょうた}佐野凌大*, ^{あさみけんじ}朝見賢二*, ^{たにはるき}谷春樹**, ^{むらかみやよい}村上弥生***, ^{ふじもとかおる}藤元 薫***

1. 緒言

石油の代替燃料としてバイオマス液体燃料の重要性が近年高まってきている。我々は油脂類に固体触媒を用いて反応することにより炭化水素を得るHiBD(High quality Bio Diesel)法という新しいバイオディーゼル製造法を開発した。[1] そこで、この技術を応用し、廃食油からジェット燃料を製造するHiJETプロセスの開発を進めている。このプロセスはHiBD法により粗油を製造し、次にこれを接触改質してジェット燃料油を得るという2段階からなっている。この粗油製造において製造規模を大きくすることで環状化合物の生成量が増加する課題が生じている。

本研究では、粗油製造段階における粗油に含まれる環状化合物の生成量に及ぼす反応条件の影響を調査することを目的とした。各反応条件を変えて反応を行い、環状化合物生成量への影響を調査した。

2. 実験

実験は固定床流通式反応器を用いて行った。還元は温度 300 °C(2 h)、400 °C(1 h)、キャリアガス H₂(200 ml/min)で行った。反応条件は触媒 20 ml、温度 430 °C、キャリアガス H₂(100 ml/min)、LHSV = 0.5 h⁻¹を基に各反応条件を変えて反応を行った。トラップで捕集した液体生成物を生成油として回収しGC-MS分析によって環状化合物の含有量を算出した。氷冷トラップにより凝縮しない気体成分はオンラインのGC-FIDで炭化水素類を、GC-TCDでCO、CO₂を分析し、生成量を算出した。

3. 結果と考察

反応条件の温度のみを変えて反応を行った場合、温度を上昇させるに従い環状化合物の生成量が増加した。430 °C以下の条件下では環状化合物の生成量が少ないものの、生成油には未反応物であるケトンや脂肪酸が多く含まれていることが分かった。430 °C以下の場合では反応速度が遅くなることで環状化合物の生成が抑制されるとともに、生成油に未反応物が混合したと考えられる。430 °C以上で反応を行った場合ではジェット留分の生成量が増加したものの、環状化合物の生成量も増加する結果となった。以上の結果から反応温度は環状化合物の生成量に影響を及ぼし、ジェット留分の生成量にも大きく影響することが明らかとなっ

た。Fig.1 に反応温度を変えた場合のGC-MS分析結果と生成油中の環状化合物の含有量を示す。

反応条件のガス流量を変えて反応を行った場合では、流量を大きくするに従い環状化合物の生成量が低下した。流量にかかわらず生成油中のジェット留分に大きな変化は見られなかった。キャリアガスの流量を増加させることで環状化合物生成の原因とされる炭素ラジカルが還元されやすくなるため、流量増加にともない環状化合物生成量が低下したと考えられる。

反応条件の液空間速度のみを変えて反応を行った場合では、液空間速度を大きくするに従いわずかに環状化合物生成量が低下したとともに、ジェット留分の生成量も低下した。環状化合物とジェット留分の生成量が低下した原因は液空間速度を大きくすることで触媒との接触時間が短くなり反応が進行しにくくなったためであると考えられる。

反応条件を変えた際の環状化合物生成量の差を比較すると、反応温度を変えた場合に及ぼす影響が大きいことが分かった。

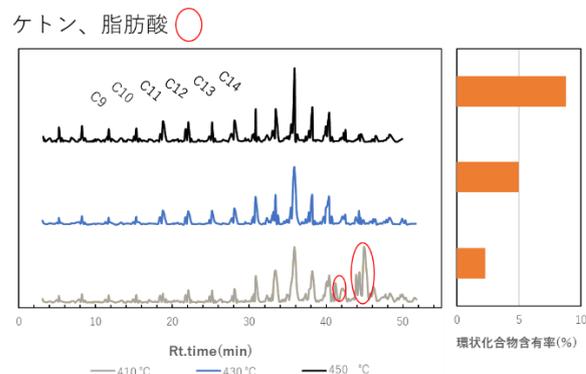


Fig.1 GC-MS 分析結果と生成油中の環状化合物含有量

4. 結論

反応温度とガス流量が環状化合物生成量に影響を及ぼし、反応温度の影響が大きいことが分かった。

5. 引用文献

[1] H. Tani, et al., Catal. Today, 164, 410 (2011).

ココナッツオイルからバイオジェット燃料製造のための多機能触媒の設計

(東京農工大学) ○^{つなかわとしや}綱川隼矢, ^{かみやけんじ}神谷憲児, ^{せんえいか}銭衛華

1. 緒言

CO₂ 排出による地球温暖化を抑制するために、航空業界は 2050 年までに CO₂ 排出量を半分にまで削減することを目標として掲げている^[1]。この目標を達成するためにバイオジェット燃料(SAF)の使用が必要不可欠である。SAF 製造法の一つに、活性金属を担持させた固体酸触媒を用いた植物油の水素化改質が行われている。しかし、高圧かつ大量の水素を消費している^[2]。そのために、低圧かつ最小限の水素消費量で SAF 製造が可能な触媒の設計が重要となる。本研究では、反応の際に水素を消費しない脂肪酸の脱炭酸サイト、炭化水素の異性化反応サイト、触媒失活抑制水素化サイトを合わせた多機能触媒を設計し、それを用いて規格外ココナッツオイル(CCO)から SAF を製造することを目指した。

2. 実験

Pt 系触媒は塩基性サイトを持つ酸性担体を用いて、初期湿潤含浸法によって調製した。触媒の性能評価を行うために、固定床流通式反応器にて活性試験を行った。原料として CCO およびラウリン酸メチルを用いて行った。反応前に、触媒は水素化還元(400°C, 3 h)を行った。得られた生成物を GC-FID, GC-TCD, GC-MS によって分析した。

3. 結果および考察

CCO の水素化改質では、350~400°Cの反応温度でトリグリセリドがほぼすべて反応し、CO₂, H₂O, C₁-C₁₉の炭化水素、含酸素化合物(OC)、脂肪酸(FFA)が生成され、これをもとに Fig. 1 のような反応経路が確認された。

Fig. 2 には異なる塩基性触媒添加量を持つ Pt 系触媒を用いた際の脂肪酸および含酸素化合物の選択率(a)、SAF 留分の C₇-C₁₆ 炭化水素収率(b)、炭化水素異性化率(c)、C₁-C₆ 炭化水素収率(d)を示した。Fig. 2 (a)より、適度な塩基性サイト添加量は未添加触媒の場合と比較して、脱酸素活性が向上することがわかった。塩基性触媒添加によって C₁₁/C₁₂ 炭化水素選択率比が 1 より低かったことから脱酸素反応経

路は脱炭酸反応(DCO)よりも水素化脱酸素反応(HDO)の方が優性となり、水素を消費する反応が行われていることがわかった。Fig. 2 (b)より、反応温度 400°C以外は塩基性触媒添加で収率が上昇した。これは、NH₃-TPD の結果でも、塩基性触媒による酸性担体中の酸サイトの減少が見られ、(d)のように、過剰なクラッキング(CRA)を抑えていることがわかる。しかし、その酸サイトの被覆が(c)の異性化率を低下させていることもわかる。そのため、1 wt%の塩基性触媒添加量では他の担持量と比較して適度な酸サイトが存在し、異性化反応(ISO)を向上させたことが考えられる。

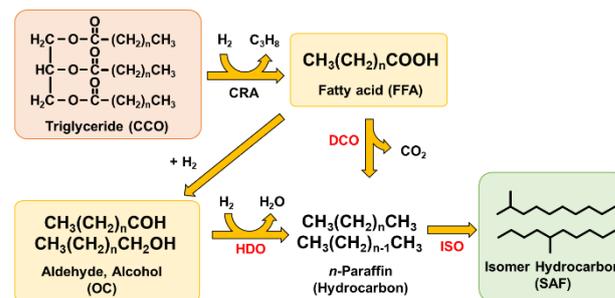


Fig. 1 Reaction pathway of CCO hydrotreatment.

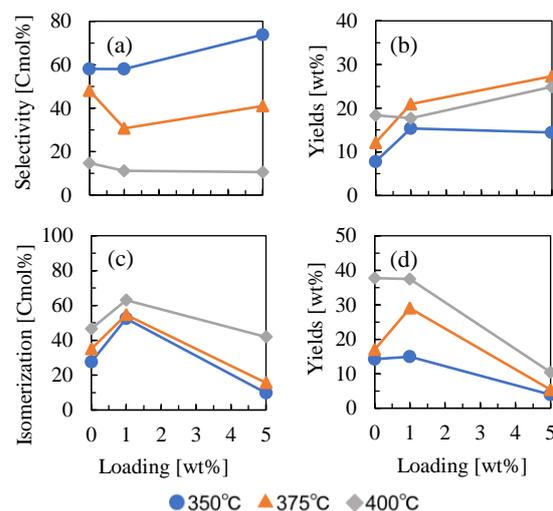


Fig. 2 Effect of basic site loadings on FFA and OC selectivity (a) and C₇-C₁₆ hydrocarbon yields (b), hydrocarbon isomerization (c), C₁-C₆ hydrocarbon yields in CCO hydrotreatment.

[1] IATA, Annual Review 2019.

[2] M. Rabaev, *et al*, Fuel, **161** (2015) 287-294.

低水素圧下でのキシロースからのキシリトール選択合成を目指した炭素担持銅微粒子触媒の開発

(京都大*・東工大**) ○藤墳 大裕*・平岡 拓*・山口 祐季*・多湖 輝興**・河瀬 元明*

1. 緒言

キシリトールはバイオマス原料から得られる基幹化合物の一つに数えられる重要な化合物である。一般的に、キシリトールはヘミセルロースの主要モノマーであるキシロースを原料に用い、金属触媒(Ru, Ni, Cu など)存在下、高圧水素雰囲気(2~8 MPa)での水素化反応により製造される¹⁾。バイオマスの化学原料転換プロセスを考えた場合、低圧水素下での反応が望まれる。しかし従来の金属酸化物担持金属触媒では、低水素圧下において担体の酸/塩基点上で副反応が進行するおそれがある。

われわれは、これまでにイオン交換樹脂を炭素担体の前駆体に用い、金属粒子を炭素担体で包接した炭素担持金属触媒を開発している²⁾。本触媒は担体が活性点を持たないため、副反応を抑制できると期待される。本発表では、開発法で調製した炭素担持銅触媒と金属酸化物担持金属触媒を低水素圧下(< 1.1 MPa)でのキシロース選択水素化反応に適用し、触媒性状が反応活性におよぼす影響を検討した。

2. 実験

炭素担持銅触媒(Cu@C)は弱酸性陽イオン交換樹脂(WK-11, 三菱ケミカル)を用いて調製した²⁾。アンモニア水により pH を 8.8 に調整した硝酸銅水溶液にイオン交換樹脂を添加し、Cu²⁺をイオン交換により樹脂に担持した。次に Cu²⁺担持樹脂を窒素流通下で 500 °C、30 分保持することで、Cu@C を得た。比較のため、SiO₂ (JRC-SIO-12), Al₂O₃ (JRC-ALO-6), MgO (JRC-MGO4 4000A)担体に、Cu 担持量が 10 wt% になるように濃度を調整した硝酸銅水溶液を含浸担持し、Cu/MO_x 触媒(M=Si, Al, Mg)を得た。

キシロース水素化反応には高圧回分式反応器を用いた。水素還元(350 °C, 1 h)と粉碎を行った調製触媒と 3 wt%キシロース水溶液 30 g を容積 97 mL の反応器に投入した。反応器内の Cu とキシロースの比は 0.2 g-Cu/g-xylose とした。反応器内ガスを窒素で置換したのち室温で 1.1 MPa の水素を充填した。反応溶液を攪拌しながら 130 °C に昇温し、3 h 保持した後、反応器を氷冷し反応を速やかに停止させた。反応後のガス成分は GC-TCD (Shincarbon ST) と GC-FID (PorapakQ) で、液体成分は HPLC (Sugar CS-1101) で分析・定量した。キシロース転化率(X_{xylose})、生成

Table 1 調製した Cu 触媒の性状

触媒名	Cu担持量 [wt%]	Cu粒子径 [nm]	Cu露出 表面積[m ² /g]	Cu露出率 [%]
Cu@C	66.3	18.7	2.3	9.9
Cu/Al ₂ O ₃	10	15.1	1.5	34.1
Cu/SiO ₂	10	14.2	1.4	29.5
Cu/MgO	10	21.4	1.3	41.9

物 i の収率(Y_i)、選択率(S_i)は炭素数基準で算出した。

3. 結果および考察

調製した触媒の性状分析結果を Table 1 に示す。Cu@C は Cu 担持量が 66.3 wt% であり含浸法触媒よりも大きく、TEM 観察より測定した Cu 粒子径は 18.7 nm であり含浸法触媒と同程度(14.2~21.4 nm)となった。一方で、金属露出率(N₂O 吸着により算出した Cu 表面積の幾何表面積に対する割合)は 9.9 % と含浸法触媒の 1/3 未満と小さく、Cu@C 中の Cu 微粒子は炭素担体に部分的に包接されていることが示唆された。

調製触媒を用いたキシロース水素化反応結果を Fig. 1 に示す。Cu@C は金属露出率が小さくキシリトール収率は 17 C-mol%にとどまった。担体の酸/塩基性が弱い Cu@C ($S_{xyitol} = 96.8$ C-mol%) と Cu/SiO₂ ($S_{xyitol} = 75.3$ C-mol%) が高いキシリトール選択率を示した。一方、Cu/Al₂O₃ と Cu/MgO では 1,2-ペンタンジオール(1,2-PenD)と未検出分(主に重合物)が多く生成した。さらに、Cu@C 触媒は、不活性な炭素で Cu 粒子を包接した構造により、高いキシリトール選択率に加えて高い安定性を示すことを見出した。

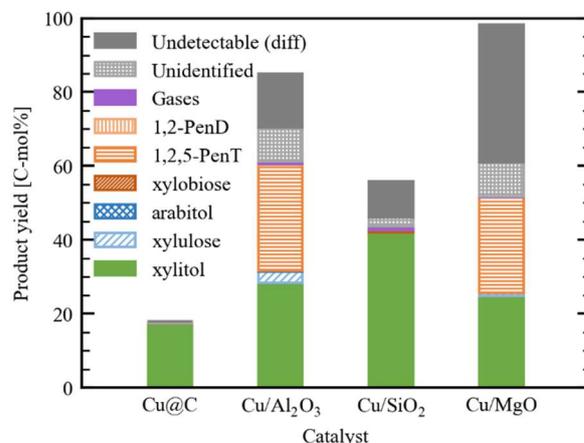


Fig. 1 キシロース水素化反応生成物(130 °C, 3 h, 初期水素圧 1.1 MPa, 触媒投入量 0.2 g-Cu/g-xylose)

- 1) Arcaño, Y.D., *et al.*, *Catal. Today* 344, 2 (2020).
- 2) Wang, W., *et al.*, *Catal. Today*, in press.

超臨界二酸化炭素を溶媒とする担持金属触媒を用いた メトキシフェノールの水素化反応

やまぐちありとも むらかみ ゆ か ひよしのりひと
(産総研) ○山口 有朋・村上 由香・日吉 範人

1. 緒言

リグノセルロース系バイオマスは非可食性の再生可能炭素資源であり、現在石油から作られているプラスチックの代替化成品を製造可能である。従って、バイオマスから化成品原料への変換技術開発が進められている。バイオマスに含まれるリグニンは、モノマー状に分解することにより、芳香族化合物が得られることから、化学品原料としての利用が期待されている。しかし、現在ほとんど有効利用されておらず、リグニンを有用化学物質に変換する技術開発が求められている。2-メトキシフェノール（グアイアコール）は、リグニン分解物の代表的な化合物であり、2-メトキシフェノールから様々な有用化合物へ変換する研究が行われている。本研究では、2-メトキシフェノールの水素化反応により、抗菌薬などの原料に利用可能な 2-メトキシシクロヘキサノールへの変換を検討した。2-メトキシシクロヘキサノールは、シクロヘキサン環の隣り合う炭素に、水酸基とメトキシ基を有するためシス型およびトランス型の立体配座が存在するが、2-メトキシフェノールの水素化反応においてシス型、トランス型の生成割合について、いままで研究がなされていない。

二酸化炭素は、比較的温和な条件（31.1 °C以上、7.5 MPa 以上）で超臨界状態にすることができる。超臨界二酸化炭素は、有機物を可溶化するだけでなく、水素ガスとも均一相を作るため、温和な反応条件で高い反応速度が期待される¹⁻³⁾。また、反応後には、超臨界状態で溶解していた反応物・生成物が、減圧操作により簡単に分離して回収可能である利点がある。本研究では、超臨界二酸化炭素を溶媒として、2-メトキシフェノールの水素化反応により選択的に *cis*-2-メトキシシクロヘキサノールが生成することを見出した。

2. 実験

2-メトキシフェノールの水素化反応は内容積 50 cm³ の反応容器を用いて回分式反応で行った。

担持金属触媒 0.01 g と 2-メトキシフェノール 0.15 g を反応器に入れ、常圧の二酸化炭素で置換した。反応温度（40～80 °C）に反応器を加熱、保温した後、水素を 1 MPa、二酸化炭素を所定の圧力（5～25 MPa）導入し、反応を開始した。反応終了後は、反応器を素早く冷却し、ゆっくりと減圧した。反応器内の内容物をろ過により分離し、GC-FID を用いて定量した。また、生成物の同定には GC-MS を用いて分析した。

水やヘプタンなどの溶媒を用いた水素化反応も実施した。反応器内に、担持金属触媒、2-メトキシフェノール、溶媒 5 cm³ を入れ、常圧のアルゴンで置換した。加熱後、水素を 1 MPa 加え、反応を行った。

3. 結果および考察

反応温度 40 °C で、様々な担持金属触媒（パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム）を用いて反応を実施したところ、担持ロジウム触媒を用いたとき、最も高い 2-メトキシシクロヘキサノール収率が得られた。反応溶媒を超臨界二酸化炭素にすることにより、2-メトキシシクロヘキサノールの生成速度がさらに向上することが分かった。また、超臨界二酸化炭素を溶媒としたときの方が、トランス型に対してシス型のメトキシシクロヘキサノールを選択的に生成することが明らかとなった。

以上のように超臨界二酸化炭素溶媒を用いることにより、40 °C という穏和な反応条件で、高い反応速度を示すとともに、立体選択的な水素化反応が進行することが分かった。

- 1) Hiyoshi, N., Rode, C.V., Sato, O., Tetsuka, H., Shirai, M., *J. Catal.*, **252**, 57 (2007).
- 2) Hiyoshi, N., Bando, K.K., Sato, O., Yamaguchi, A., Rode, C.V., Shirai, M., *Catal. Commun.*, **10**, 1702 (2009).
- 3) Hiyoshi, N., Sato, O., Yamaguchi, A., Rode, C.V., Shirai, M., *Green Chem.*, **14**, 633 (2012).

Utilization of biomass

[2B16-2B19] Utilization of biomass (5)

Chair: Hiroyasu Fujitusuka (Kyoto Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 3:30 PM - 4:30 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B16] Investigation of reaction pathways in the hydrogenolysis of xylose using in-situ hydrogen generated from Fe particles and water during the reaction

○Kota Matsubara¹, Ryoga Higuchi¹, Keita Taniya¹, Chiaki Ogino¹, Yuichi Ichihashi¹, Satoru Nishiyama¹ (1. Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University)

3:30 PM - 3:45 PM

[2B17] Oxidative esterification of acetal-protected HMF to dimethyl 2,5-furandicarboxylate using a nitrogen-doped carbon-supported cobalt catalyst.

○Jan Wiesfeld¹, Kiyotaka Nakajima¹ (1. Hokkaido university)

3:45 PM - 4:00 PM

[2B18] Sustainable catalytic transesterification of polyesters using heterogeneous TiO₂-supported MoO_x catalyst

○S. M. A. Hakim Siddiki¹, Kotohiro Nomura¹ (1. Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Japan)

4:00 PM - 4:15 PM

[2B19] Polymer composite of plant-based linear and cross-linked polyesters with cellulose nanofibers and their mechanical properties

○Yuichi Matsumoto¹, Kotohiro Nomura¹, Lance O'Hari P Go¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

4:15 PM - 4:30 PM

Fe 粒子と水から反応中発生する in-situ 水素を用いたキシロースの水素化分解における反応経路の推定

(神戸大院工)○^{まつばらこうた}松原宏太、^{ひぐちりょうが}樋口凌雅、^{たにやけいた}谷屋啓太、^{おぎのちあき}荻野千秋、
^{いちばしゆういち}市橋祐一、^{にしやま}西山 ^{さとる} 寛

1. 緒言

カーボンニュートラルな性質を持つバイオマスの資源化はCO₂の排出量削減に大きく貢献できる。地上に豊富に存在するリグノセルロース系バイオマスはセルロース、ヘミセルロース、リグニンの3成分に分画することができる。セルロースは微生物により資源化できるが、同じ糖類であるが非可食性であるヘミセルロースの生物変換は未だ困難である。ヘミセルロースの有効活用を目指し、化学変換により現行の石油化学プロセスに導入できる化合物を得るためには酸素含有量の低減が不可欠である。その方法として水素化分解が有効である。しかし、水素化分解に用いる水素は化石資源から製造される。そこで、我々は化石資源からの完全脱却を目指し、Feと水との酸化還元反応から反応場で発生した水素を用いる水素化分解システムに着目した²⁾。本研究ではヘミセルロースに多く含まれるバイオプロセスでは変換が困難なキシロースのFeを用いた水素化分解において反応条件を変えることで、その反応経路を推定した。

2. 実験

キシロースの水素化分解は、キシロース 0.10 g、Fe粉末 0.15 g、イオン交換水 4.0 mLと攪拌子をオートクレイブに充填し、反応温度 393 K、窒素雰囲気下 1.0 MPa(gauge)、反応時間 0.25-10 hで行った。キシロースの残存量はHPLC、生成物の分析はGC-FID、水溶液中の全炭素量はTOCを用いて評価した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1に393 Kでのキシロースの水素化分解におけるキシロースの転化率および各生成物の経時変化を示す。キシロースの転化率は4 hで100%に達した。炭素数が3の生成物(C₃、主にヒドロキシアセトン、ジヒドロキシアセトン)は反応開始直後から生成し、4 hで最大値を示した。炭素数が2の生成物(C₂、主に酢酸)も生成量は低いものの、反応開始直後から生成が確認された。一方、炭素数が4の生成物(C₄、主にアセトイン、1-ヒドキシ-2-ブタノン)の収率については、1 hまでほとんど生成しないが、その後生成が始まり、4 hで最大値を示した。いずれの反応時間においてもC₃収率はC₂やC₄より高かった。原料のキシロースは炭素数5の化合物である。反応初期からC₃が得られること、あわせてC₂の生成が見られることから、キシロースはC₂とC₃に分解されていると考えられる。Feを用いたグルコース(炭素数6)の水素化分解において、グルコースはフルクトースに異性

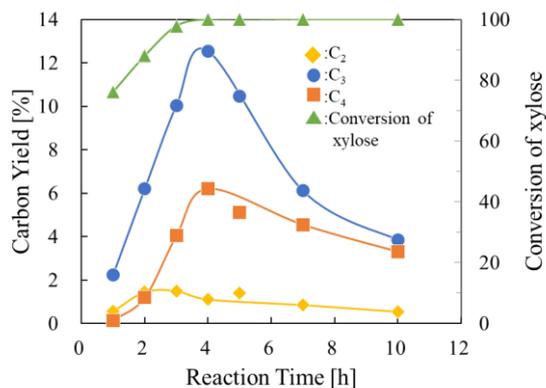
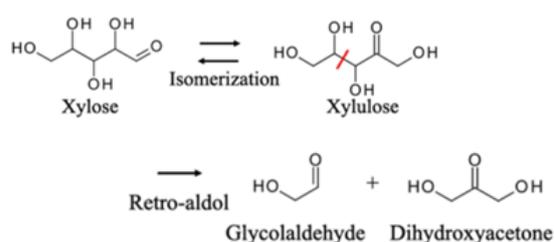


Fig. 1 Carbon yield of each product obtained by hydrogenolysis of xylose at 393 K as a function of reaction time



Scheme 1 Isomerization of xylose and retro-aldol reaction of xylulose

化された後、レトロアルドール反応によってカルボニル基の α 炭素と β 炭素の炭素鎖が分解され、2種類のC₃が生成されると報告されている²⁾。Scheme 1に示したようにキシロースはキシルロースを経由して、C₂とC₃の化合物に分解されたことでC₃が主生成物になったものと考えられる。一方、Scheme 1の経路で反応が進行するのであれば、C₂とC₃は等量生成するはずであるが、C₂収率はC₃に比べて低かった。また、C₄の生成には誘導期が見られたことから、C₄は分解生成物から形成する可能性がある。C₃の化合物の物質質量と(C₂の化合物の物質質量+C₄の化合物の物質質量 \times 2)の経時変化を比較したところほぼ同じ挙動を示した(Fig.なし)。このことから、分解生成したC₂は速やかに二量化してC₄が生成したと考えられる。発表ではより詳細な反応経路について議論する。

- 1) Q. Schmetz, H. Teramura, K. Morita, T. Oshima, A. Richel, C. Ogino, A. Kondo, ACS Sustain. Chem. Eng., 7 (2019) 11069-11079
- 2) Y. Hirano, Y. Kasai, K. Sagata, Y. Kita, Bull. Chem. Soc. Jpn., 89 (2016) 1026-1033

Oxidative esterification of acetal-protected HMF to dimethyl 2,5-furandicarboxylate using a nitrogen-doped carbon-supported cobalt catalyst

(Hokkaido Univ.) ○ Jan Wiesfeld, Kiyotaka Nakajima*

1. Introduction

The copolymer of bio-based FDCA and ethylene glycol (polyethylene furanoate, PEF) is recognized as a replacement for polyethylene terephthalate (PET). Recently, our group reported the production of FDCA and FFCA in high yield (>91%) from concentrated solutions (>10 wt%) of HMF-acetal with 1,3-propanediol using supported gold catalysts.¹ Here, we examined nitrogen-doped carbon-supported cobalt catalyst (Co@N-C)² for the oxidative esterification of MeOH-acetalized HMF (MeO-HMF) to produce MFDC (Fig. 1).



Fig. 1. Reaction pathway from MeO-HMF to MFDC, including acetalized and free aldehydes as detectable intermediates.

2. Experimental method

Co@N-C was prepared by pyrolysis of ZIF-67 as described in literature.² MeO-HMF was prepared analogous to procedures described in earlier works.¹ Oxidation reactions were performed in PTFE-lined batch reactors. Reactors were loaded with 100 mg substrate, 100 mg Co@N-C, 0-0.1 mol. eq. Na₂CO₃ and 1 g MeOH, pressurized with 2 MPa air and heated for a specified duration. Reaction mixtures were analyzed by GC.

3. Results and discussion

Pyrolysis of ZIF-67 yielded Co@N-C containing ~37 wt% Co with an average particle size of 12 nm estimated by the Scherrer equation. The activity of the catalyst was evaluated in a time course (100 mg MeO-HMF, 100 mg Co@N-C, 1 g MeOH, 100 °C, 2 MPa air; Fig. 2a). The reaction stagnated after 90 minutes, at a conversion of 55%, with MeO₂-DFF in 40% yield and MeO-MFFC in 15% yield. No MFDC was detected, nor presence of any free aldehydes (Fig. 1). Addition of fresh catalyst (50 mg) after 2 hours only led to as small increase in conversion and product yield. Absence of free aldehydes suggests that the reaction conditions favor acetalization of free aldehydes. Additionally, the catalyst might suffer from product

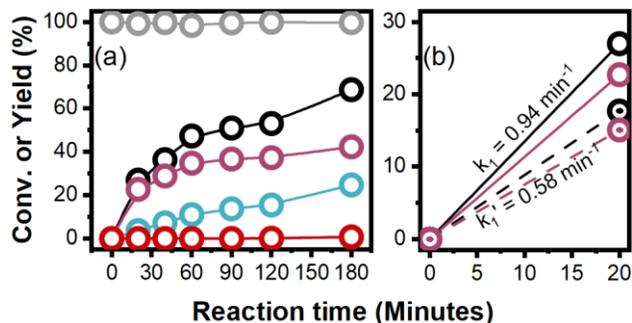


Fig. 2a. Timecourse for MeO-HMF oxidative esterification to MFDC, 2b Initial rates for fresh and reused catalyst.

deposition as suggested by a decrease in the initial rate (Fig. 2b). Deactivation by oxidation of the Co particles was excluded by XRD (Fig. 3) showing no additional or changed phase besides metallic cobalt.

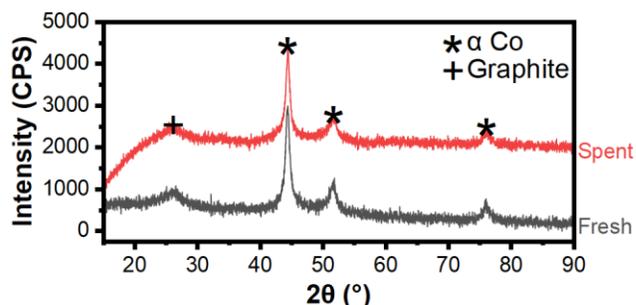


Fig. 3. XRD diffractograms of fresh and spent catalyst

Recovery of the activity was attempted by washing the catalyst with different solvents (Table 1). The results indeed indicate that deposits deactivate the catalyst as the activity is recovered to different degrees depending on the washing solvent, and that MeOH is the optimal solvent.

Table 1. Catalyst reuse after washing with various solvents.

Solv.	X _{MeO-HMF} (%)	Y _{MeO-MFFC} (%)	Y _{MeO₂-DFF} (%)	C.B. (%)
MeOH	45.9	10.3	33.7	98.6
EtOAc	25.4	2.1	21.8	98.8
THF	28.8	3.8	24.1	99.3

References

- (1) Kim, M. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57 (27), 8235–8239.
- (2) Zhong, W. et al., *ACS Catal.* 2015, 5 (3), 1850–1856.

Sustainable catalytic transesterification of polyesters using heterogeneous TiO₂-supported MoO_x catalyst

(都立大院理) ○S. M. A. Hakim Siddiki,* Kotohiro Nomura*

1. Introduction

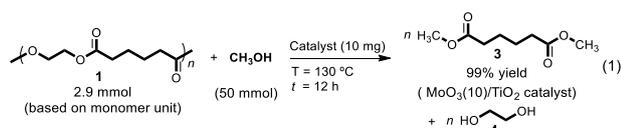
The chemical recycling and upcycling of polyesters to value-added chemicals under controlled depolymerization or degradation in fewer reaction steps with the generation of minimum waste employing a sustainable catalytic system is a vital challenge in chemical industries and a prime environmental concern. However, significantly few such processes have yet developed.^{1,2} A catalytic transformation process will increase the recycled content, reduce the dependence on depleting the fossil reserve, and ensure a benign environment. We have demonstrated a sustainable transesterification method for a series of polyesters/polycarbonates to the corresponding esters of alcohols using a simple reusable catalytic system (MoO₃/TiO₂) under additive-free, solvent-free conditions.

2. Experimental

The catalyst was prepared by impregnating supports with an aqueous solution of (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O followed by calcination at 500 °C to give MoO₃/TiO₂. For transesterification of polyesters, pre-calcined catalyst (10 mg), 2-7 mmol of polyesters (with respect to monomer unit), 10-100 mmol of alcohols, and a magnetic stirrer bar were inserted into a stainless autoclave (28 cm³). After being sealed, the autoclave was charged with 1 bar N₂ and heated at 130-170 °C under stirring (500 rpm). After completion of the reaction, the catalyst was removed by filtration, and the products were identified by ¹H and ¹³C NMR and GC-MS equipped with the same column as GC analyses.

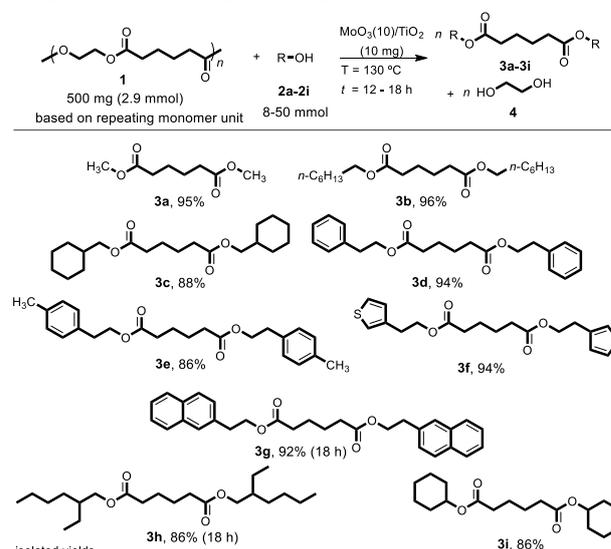
3. Results and discussion

Various metal oxides (CeO₂, Nb₂O₅, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃) supported MoO₃ catalysts, solid acids montmorillonite K10 clay, acidic resin



Amberlyst 15, different zeolites (HZSM-5, HBEA), and homogeneous Lewis acid Sc(OTf)₃, were screened for a benchmark model transmethylation of poly(ethylene adipate) to the corresponding methyl

ester dimethyl adipate. MoO₃/TiO₂ catalyst calcined at 500 °C generates the highest yield of dimethyl adipate 1 (99%), as shown in eqn. (1). Under the optimized reaction conditions, we examined the scope of the alcohol for transesterification of poly(ethyleneadipate). The result shows that MoO₃/TiO₂ catalytic system readily promotes the high yield of trans-esters (86-99%, isolated products) for a series of alcohols. The same catalytic system is also effective for the transesterification of polylactic acid, polycaprolactone, poly(ethylene terephthalate), poly(butylene terephthalate), and poly(bisphenol A carbonate).



Scheme 1. Transesterification of poly(ethyleneadipate) with different alcohols.

We have developed a general heterogeneous catalytic method for selective transesterification of polyesters with different alcohols. The catalytic activity is correlated to the facile activation of ester carbonyl bond by LA sites in the co-presence of alcohols, resulting in the formation of carboxylate species on the surface. Our method has the following advantages: (1) recyclable catalyst, (2) broad substrate scope, (3) higher TON, and (4) easy catalyst/product separation.

References

- (1) Westhues, S., Idel, J., Klankermayer, J., *Sci. Adv.*, **4**, eaat9669 (2018).
- (2) Abel, B. A., Snyder, R. L., Coates, G. W., *Science*, **373**, 783-789 (2021).

植物原料からの直鎖および架橋ポリエステルの合成とセルロースナノファイバー複合化による機械特性評価

(都立大院理) ○松本 佑一・野村 琴広・L. O'Hari P. Go

1. 緒言

近年、資源循環型社会の基盤技術として、植物資源からの高分子機能材料の開発が注目を集めている。当研究室では、植物油とグルコースから誘導される対称型の α,ω -ジエンを、Ru 触媒による非環式ジエンメタセシス (ADMET) 重合とタンデム水素化により、比較的高分子量の長鎖脂肪酸ポリエステルが得られることを報告している¹⁾。

本研究では、より高機能材料の創製を目的に、直鎖および架橋の各種ポリエステルの合成とセルロースナノファイバー (CNF) との複合化を行い、機械的特性 (引張強度など) へのポリマーの分子量や使用するモノマー単位の影響を検討した。

2. 実験

合成したポリマーは、NMR スペクトルにより同定し、GPC で分子量・分子量分布を測定した。ポリマーとヒドロキシプロピル基で修飾した CNF (草野作工機) を 1~5 wt% の割合で混合し、溶媒キャスト法もしくは加熱加圧成形法でフィルム作成した後、レオメーターで機械的強度を測定した。

3. 結果および考察

3.1. 直鎖状ポリマーと CNF との複合体

HG2 触媒を用いる 4 種類のモノマーの重合とつづくタンデム水素化で (Figure 1)、単峰性の分子量分布を有する高分子量ポリマーを得た (Table 1)。

得られたポリマーと CNF との複合化フィルムを作成し、応力や歪み測定を行った。モノマーの中間部位に疎水性の 1,9-nonanediol (ME1) や親水性の tetraethylene glycol (ME4) を有するポリマーでは、CNF による物性向上が見られなかった。一方、親

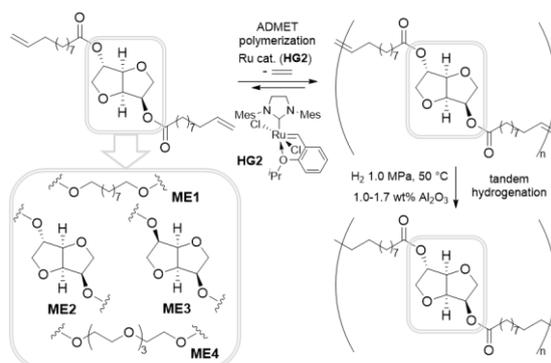


Figure 1. Scheme of polymerization and hydrogenation reaction

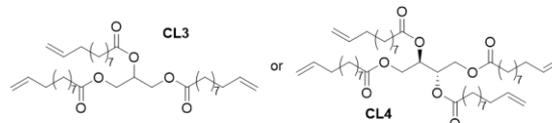


Figure 2. Structure of cross-linker

水性かつ環状骨格の isosorbide や isomannide (ME2, ME3) を有するポリマーは CNF との相溶性に優れ、複合化後も高い透明度を有し、1 wt% の CNF 添加でも引張強度が約 1.5 倍向上した。また、加熱加圧成形法で作成したフィルムは、溶媒キャスト法で作成したフィルムより優れた引張特性を示した。

3.2. 架橋ポリエステルと CNF との複合体

CNF との複合効果が良好な ME2 に対し、Figure 2 に示す植物由来の glycerin や erythritol から誘導した架橋剤を 1~5 % の割合で添加し、同様の操作での重合により可溶性架橋ポリマーを得た。得られたポリマーは架橋剤の架橋点や添加量の増加に伴い、伸びやすい性質を示した。詳細を報告予定である。

1) *ACS Omega*, **29**, 18301-18312 (2020)

Table 1. Physical properties after polymerization and hydrogenation

Monomer	M_n^a	M_w/M_n^a	CNF [%]	film making method	σ [N/mm ²]	ϵ [%]	Toughness [N/mm ²]	Young's Modulus [N/mm ²]
ME1	18,700	1.70	-	solvent-cast	6.49 (± 0.31)	1.40 (± 0.10)	5.41 (± 0.85)	5.31 (± 0.58)
			1	solvent-cast	5.76 (± 1.01)	1.43 (± 0.06)	4.86 (± 0.67)	6.38 (± 0.19)
ME2	35,100	2.06	-	solvent-cast	7.08 (± 0.26)	68.56 (± 5.58)	341.95 (± 12.69)	0.82 (± 0.04)
			-	hot-press	5.83 (± 0.30)	203.46 (± 0.58)	1017.01 (± 88.92)	0.55 (± 0.03)
			1	solvent-cast	9.75 (± 0.55)	18.07 (± 2.73)	93.53 (± 18.11)	2.17 (± 0.31)
			1	hot-press	8.87 (± 0.30)	41.77 (± 6.47)	251.45 (± 47.43)	1.57 (± 0.37)
ME3	32,500	1.91	-	solvent-cast	6.95 (± 0.33)	81.61 (± 1.58)	395.47 (± 13.60)	0.96 (± 0.22)
			1	hot-press	8.19 (± 0.59)	278.89 (± 9.10)	1982.78 (± 188.20)	0.82 (± 0.06)
ME4	32,000	1.72	-	solvent-cast	9.52 (± 0.45)	13.72 (± 1.32)	72.83 (± 22.42)	2.33 (± 0.15)
			1	hot-press	9.72 (± 0.38)	44.52 (± 3.93)	367.29 (± 39.75)	2.24 (± 0.78)
ME2	28,000	1.78	-	solvent-cast	9.23 (± 0.44)	16.08 (± 0.29)	108.70 (± 5.58)	1.61 (± 0.06)
ME2 + 0.5% CL4	28,500	3.40	-	solvent-cast	7.53 (± 0.26)	5.50 (± 0.22)	26.03 (± 1.86)	2.07 (± 0.05)
ME2 + 1.0% CL4	24,400	3.12	-	solvent-cast	6.51 (± 0.40)	34.00 (± 0.70)	147.51 (± 16.26)	1.26 (± 0.22)
					9.03 (± 0.24)	114.17 (± 4.01)	857.76 (± 31.85)	1.13 (± 0.35)
					12.96 (± 2.64)	425.62 (± 44.21)	3925.06 (± 512.63)	1.00 (± 0.13)

^a GPC data in THF vs polystyrene standards (sample after ADMET polymerization and hydrogenation)