

氏 名	たにぐち けんきち 谷口 賢吉
本籍（国籍）	福 岡 県
学位の種類	博士(理工学)
学位記番号	理工博 第20号
学位授与年月日	令和6年 3月22日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当 課程博士
研究科及び専攻	理工学研究科自然・応用科学専攻
学位論文 題目	高温水と高圧二酸化炭素を用いるリグニン部位モデル化合物の加溶媒分解に関する研究
学位審査委員	主査 教授 白井 誠之 副査 教授 八代 仁 副査 教授 是永 敏伸

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高圧二酸化炭素下で高温アルコール水溶液中でのリグニンモデル化合物を処理し、単環芳香族化合物およびエーテル化合物を得る加溶媒分解反応について検討したものである。

化成品の多くを石油資源から生産されている現在の化成品原料合成プロセスに対し、二酸化炭素排出量を抑えかつ環境負荷低減するプロセスの開発が、持続可能な物質生産として望まれている。木質系バイオマスは光合成による二酸化炭素の固定化により得られるため、木質系バイオマスから化成品原料を作ることは二酸化炭素の排出抑制に貢献する。またバイオマスの変換プロセスにおいて、無機酸や有機溶媒を用いない、人体や環境への低減を抑えたプロセス開発が望まれている。高温水は常温と比べてイオン積が大きく、比誘電率が低いいため有機溶媒を溶解することができ、有機物の加水分解反応場として用いることが知られている。リグニンやリグニンモデル化合物についても高温水により分解できるが、分解後にさらに縮合反応が進行して単環芳香族などの有用化合物の収率が極めて低くなることが知られている。

本研究では、アルコール水溶液と高圧二酸化炭素を用いることで、リグニンモデル部位化合物から単環芳香族へ変換する触媒プロセス開発を目的としている。まず、ステンレス製反応器を自作し、523~673 Kの高温条件でリグニンのモデル部位である α -0-4 結合を有するベンジルフェニルエーテルのメタノール水溶液による加溶媒分解反応について検討した。その結果、水溶媒ではベンジルフェニルエ

ーテルは加水分解反応と分解物の縮合反応により単環芳香族化合物の収率が極めて低いこと、メタノール溶媒ではメタノリシス反応がほとんど進行しないことが分かった。一方、メタノール水溶液では、単環芳香族化合物の収率が向上し、特に水とメタノールの体積比が2:1のメタノール水溶液で、ベンジルメチルエーテル収率が最大となることを見出した。生成物であるベンジルメチルエーテル、ベンジルアルコール、フェノールの高温メタノール水溶液中での安定性から、アルコリシス反応メカニズムを明らかにした。また、系内に高圧二酸化炭素を共存させるとメタノリシス反応速度を向上できることを見出した。高温水と高圧二酸化炭素により生成した高温炭酸水が、水素イオンと炭酸水素イオンに開裂することで、系内の水素イオン濃度と共に反応速度が向上することを明らかにした。また、高温炭酸水は冷却と減圧の物理操作により、液体の水と気体の二酸化炭素の2相に変換できることから、高温炭酸水がバイオマス由来化合物の変換において、塩基による中和処理を必要としない酸触媒反応場となることを示した。また、用いるアルコール種としてエタノール、1-プロパノール、2-プロパノールについて検討し、エタノールはメタノールに匹敵する反応性を示すことを明らかにした。エタノール水溶液はセルロースの糖化・発酵プロセスで得られることから、エタノール水溶液を用いるリグニン部位モデル部位化合物の加溶媒分解はバイオマス変換において有用であることを示した。また、本研究では、リグニン中に存在する他のエーテル結合(β -0-4および4-0-5エーテル結合)を有する化合物についても高温炭酸水によるアルコリシスについても検討している。

バイオマスからの有用化成品原料を大量に生産するには、連続合成プロセス開発も重要である。本研究では、高圧二酸化炭素下でアルコール水溶液を用いる連続的なベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解システムの構築と反応条件の最適化を行っている。リグニン由来物は芳香環を有しており常温の水への溶解性が低い。本研究では基質をアルコールへ溶解し高温水と混合する手法に取り組んだ。高圧ポンプ、背圧弁、そして複数の電気炉により、高圧流通式反応装置を組み上げ、基質であるベンジルフェニルエーテルのエタノール溶液を、電気炉で高温にした水と混合させてアルコリシス反応を行った。電気炉温度、圧力、流量、二酸化炭素添加量などの最適条件を求め、バッチ法と同程度の収率でベンジルフェニルエーテルからベンジリエチルエーテル、ベンジルアルコール、フェノールへ連続的に変換するプロセス開発に成功した。

論文審査結果の要旨

以上のように、本研究で示された研究成果は、バイオマス成分から化成品原料を合成する環境負荷低減型プロセスの実用化に重要な知見を与えるものであり高く評価できる。

よって、本論文は博士（理工学）の学位論文として合格と認める。

原著論文名（1編を記載）

“Solvolysis of benzyl phenyl ether in high-temperature aqueous methanol solution under high-pressure carbon dioxide”,

Kenkichi Taniguchi, Hidetaka Nanao, Osamu Sato, Aritomo Yamaguchi, and Masayuki Shirai, *Green Chemistry*, 23, (2021) 1658-1664. 発行年月 2021年1月