

博士論文

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

Solvolysis of lignin model compounds using high-temperature

liquid water and high-pressured carbon dioxide

2024 年 3 月

岩手大学大学院 理工学研究科

自然・応用科学専攻

Division of Fundamental and Applied Sciences

Graduate School of Science and Engineering Iwate University

谷口 賢吉

Kenkichi Taniguchi

目次

第1章 緒論	1
1-1 研究背景	1
1-1-1 炭素循環型社会の実現への貢献	1
1-1-2 バイオマス資源	2
1-1-3 木質系バイオマスの有用化合物への変換	3
1-1-4 高温高压条件の水と二酸化炭素の特性と化学変換への応用	7
1-1-5 高温水と高压二酸化炭素を用いるセルロース分解物の脱水反応	10
1-2 本研究の目的	12
1-3 参考文献	13
第2章 高温水と高压二酸化炭素を用いるリグニン α -O-4 結合部位モデル化合物のアルコールシス反応	16
2-1 本章の背景	16
2-2 本章の目的	17
2-3 実験方法	18
2-3-1 反応試薬	18
2-3-2 バッチ式加溶媒分解反応	19
2-3-3 生成物分析	20
2-3-4 相状態計算	21
2-4 結果及び考察	22
2-4-1 メタノール水溶液中におけるメタノールモル分率	22
2-4-2 メタノール水溶液中における相状態計算	26
2-4-3 メタノール水溶液中における反応温度依存性	28
2-4-4 メタノール水溶液中における二酸化炭素添加効果	29
2-4-5 メタノール水溶液中におけるベンジルフェニルエーテル加溶媒分解反応経路	34
2-4-6 エタノール水溶液中におけるベンジルフェニルエーテルの分解反応	37
2-4-7 相状態計算との比較	40
2-4-8 エタノール水溶液中における反応温度依存性	42
2-4-9 エタノール水溶液中における二酸化炭素添加効果	43
2-4-10 エタノール水溶液中におけるベンジルフェニルエーテル分解反応経路	47
2-4-11 基質導入量依存性	49
2-4-7 プロパノール水溶液中におけるベンジルフェニルエーテルの分解反応	50
2-5 本章のまとめ	52
2-6 参考文献	53
第3章 高压二酸化炭素と高温エタノール水溶液中におけるリグニン α -O-4 結合部位モデル化合物の流通式連続変換	54

3-1 本章の背景	54
3-2 本章の目的	55
3-3 実験方法	56
3-3-1 試薬	56
3-3-2 流通式連続加溶媒分解反応	57
3-3-3 生成物分析	59
3-4 結果及び考察	60
3-4-1 流通条件設定	60
3-4-2 反応温度依存性	61
3-4-3 系内圧力依存性	63
3-4-4 滞在時間依存性	66
3-4-5 予熱依存性	68
3-4-6 反応経路	70
3-5 本章のまとめ	71
3-6 参考文献	72
第4章 リグニン β -O-4 結合部位および 4-O-5 結合部位モデル化合物分解反応	73
4-1 本章の背景	73
4-2 本章の目的	74
4-3 実験方法	75
4-3-1 試薬	75
4-3-2 バッチ式加溶媒分解反応	76
4-3-3 生成物分析	77
4-4 結果及び考察	78
4-4-1 高温水と高圧二酸化炭素を利用するエタノール水溶液中における分解反応	78
4-5 本章のまとめ	80
4-6 参考文献	81
第5章 総括	82
5-1 本研究における検討と成果	82
5-2 今後の展望	84
業績リスト	85
謝辞	89

第1章 緒論

1-1 研究背景

1-1-1 炭素循環型社会の実現への貢献

石油や天然ガス、石炭などの化石資源から我々は様々な恩恵を受け今日までの社会生活を築いてきた。中でも石油資源はエネルギー資源として輸送用燃料を代表に大きな役割を持つ一方で石油化学基礎製品の出発資源としても重要な役割を果たしている¹⁾。原油の蒸留によって得られるナフサのクラッキング・改質によってエチレン、プロピレン、ブタジエン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどといった基礎化学品となるオレフィン類や芳香族などが得られている^{2,4)}。これらの化学物質はプラスチック製品や塗料原料、溶剤、合成繊維原料などに誘導され、我々の生活に欠かせないものになっている。しかしながら、石油資源をはじめとする化石資源は埋蔵量に限りがあり枯渇性資源に分類される。2019年時点での石油の採掘可能年数は49.9年とされている¹⁾。採掘技術の向上や経済状況の変動など様々な要因によって採掘可能年数はここ数十年にわたって40年程度を維持しているが、限りある資源であることに変わりはない。加えて、近年の環境問題への関心の高まりから温室効果ガス、特に二酸化炭素の排出量の削減が国際的に求められている。炭素循環型社会の実現によって二酸化炭素の実質的な排出量を大きく削減できると考えられており、持続可能な物質生産プロセスの構築が必要である。バイオマス資源、特に再生可能資源であり、草木に代表されるリグノセルロース（木質系バイオマス、草本系バイオマス）を石油資源の代替資源として利用し化学製品生産プロセスを構築することで炭素循環の実現に貢献できる。

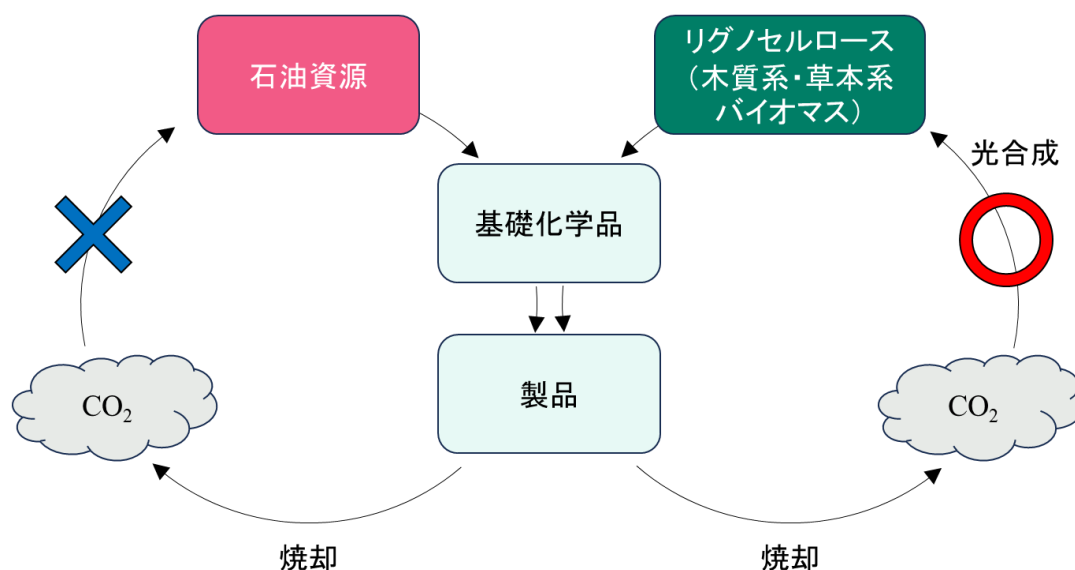


図 1-1 リグノセルロース利用による炭素循環型化学品生産プロセス概念図

1-1-2 バイオマス資源

バイオマス資源とは、生物由来の資源であり、食品廃棄物や家畜の排泄物、パルプ製造時に生じる黒液などの廃棄物系バイオマスや、稲わらや麦わら、林地残材などの未利用バイオマス、藻類や魚類などの海洋バイオマス、糖質資源やでんぷん資源、油脂資源などの資源作物等、幅広い資源を指し示す^{5,6)}。中でも草木に代表され、大部分が未利用である木質系バイオマスは大気中の二酸化炭素と水と太陽光によって成長するため、再生可能資源として注目を集めている。

石油資源は採掘可能な地域が限定されており、ある地域への資源の存在密度が大きく採掘技術が確立されている。また、採掘後の運搬や我々が使用可能な製品への加工工程も既に確立されており、非常に利活用しやすい資源である。その一方で、石油資源が自然に出来上がるまでには非常に長い年月（数万年スケール）がかかると考えられており、現存する埋蔵量を採掘後に新たに必要量の石油が自然に生成することは望めず将来的には枯渇してしまうことが課題として挙げられる⁷⁻¹⁰⁾。これに対して、木質系バイオマスは地球上に広く分布し地上に存在する有機資源として最大規模を誇るが、分布範囲が広く、一定面積当たりの資源の密度は低い。このため、広い範囲から資源を回収して加工する必要がある、運搬収集の面で課題がある。しかしながら、木質系バイオマスを主に構成する草木は非常に早い期間（一年～数十年程度）で成長することができる点で石油資源より優れていると言える。また、木質系バイオマスを利用した製品を焼却する際に排出される二酸化炭素は、新たな草木として再生可能であり、炭素循環が実現できる。木質系バイオマスを石油資源の代替として利用することができれば持続可能な物質生産プロセスの構築に貢献できると考えられる。

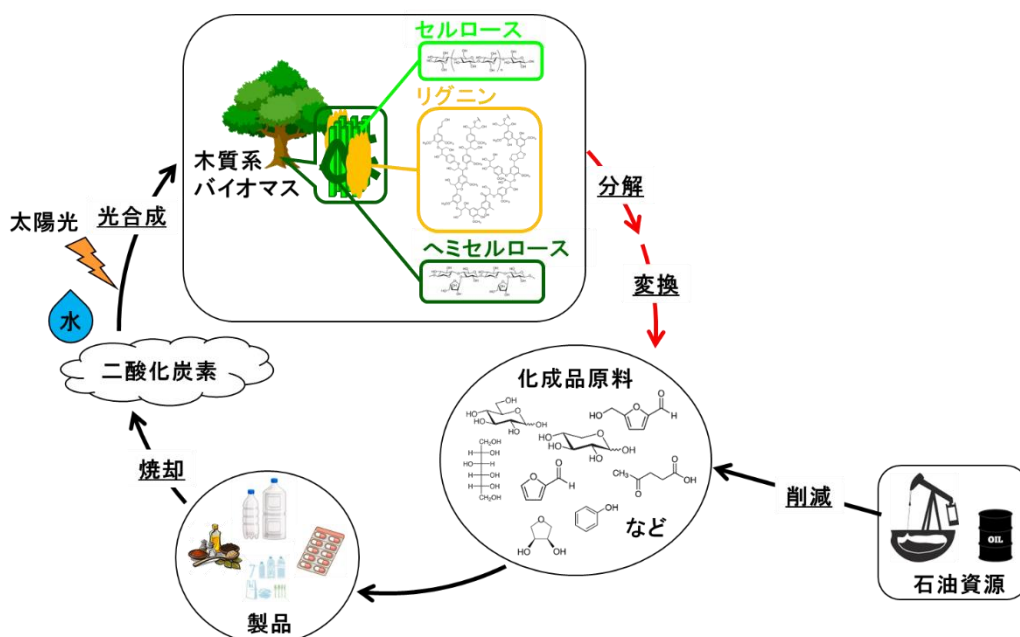


図 1-2 木質系バイオマス資源を用いる持続可能な物質生産プロセス概略図

1-1-3 木質系バイオマスの有用化合物への変換

リグノセルロースに分類される木質系バイオマスは、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの三成分で主に構成されている。それぞれの成分の存在比について報告がされており、広葉樹では、セルロース 40.5-56%、ヘミセルロース 24-40%、リグニン 18-25%、針葉樹では、セルロース 46-52%、ヘミセルロース 25-35%、リグニン 25-35%とされている¹¹⁾。セルロース、ヘミセルロース、リグニンを部分分解することで、有用な化学品原料が得られるが、バイオマスは水を多量に含んでいることから、エネルギー消費を抑えるために、脱水処理を行わないもしくは水中での部分分解が望ましい。

セルロース部位は六炭糖であるグルコースが β -1,4-グリコシド結合で重合した高分子量体で非常に安定な化合物である¹²⁾。セルロース部位を塩酸や硫酸などの強酸で処理することで加水分解が進行しオリゴ糖やグルコース、5-ヒドロキシメチルフルフラール、レブリン酸などを得ることができる¹³⁾。担持金属触媒を用いた変換反応では、福岡らが水中で白金触媒を用いて高圧水素を添加し処理することで医薬品中間体や耐熱性樹脂、界面活性剤や燃料などの有用な化合物に変換可能なソルビトールが得られることを報告している¹⁴⁻¹⁸⁾。

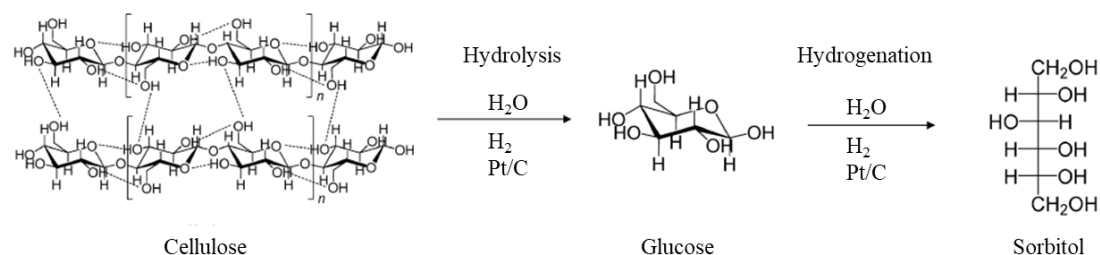


図 1-3 セルロースからソルビトールへの変換¹⁴⁻¹⁸⁾

ヘミセルロース部位は、五炭糖（キシロース）と六炭糖（グルコース）が重合した構造をしており、水中で粘土触媒を用いることでヘミセルロースからキシロースそしてキシロースからフルフラールを合成できる¹⁹⁻²³⁾。

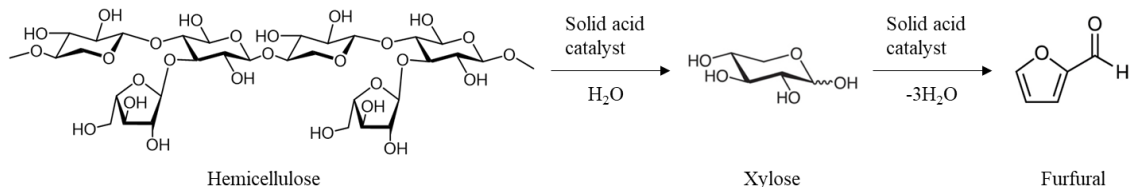


図 1-4 ヘミセルロースからフルフラールへの変換¹⁹⁻²³⁾

リグニン部位は、これまでのセルロース部位やヘミセルロース部位と構造が大きく異なる。セルロース、ヘミセルロース部位は六炭糖もしくは五炭糖が規則的に結合した構造をとっていたのに対して、リグニン部位は芳香環が種々の結合様式で結合した複雑な三次元構

造を有している (図 1-5)。

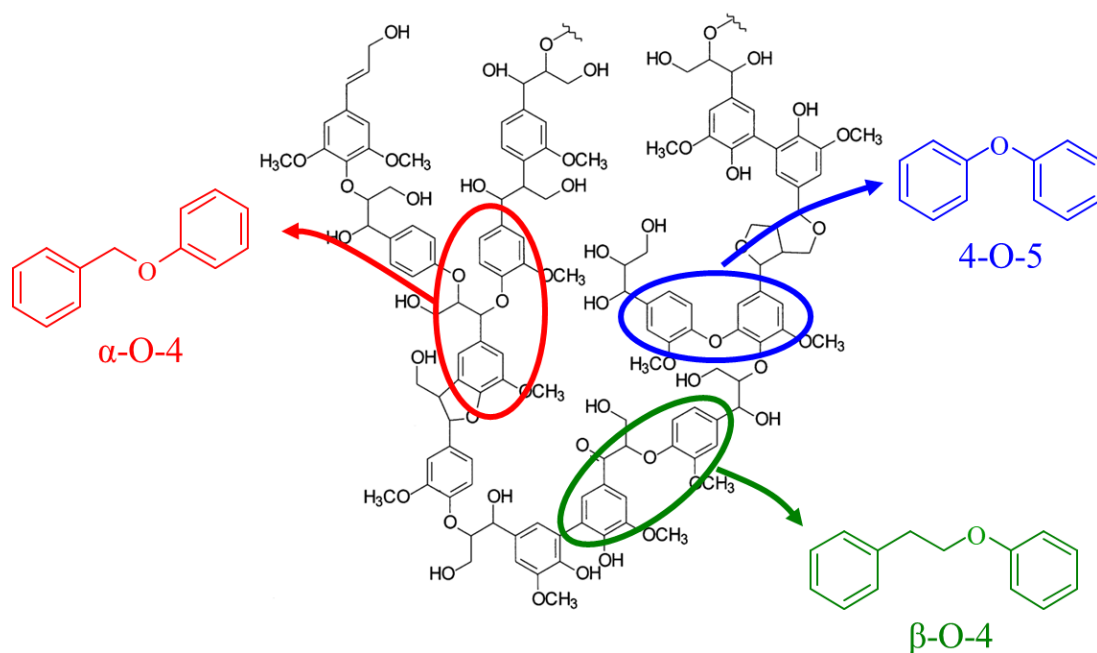


図 1-5 リグニンの構造模式図²⁴⁾

リグニン部位の基本骨格はフェニルプロパン単位 (C6-C3 単位) であり、主にシナピルアルコール (S 核に相当)、コンフェリルアルコール (G 核に相当)、*p*-クマリルアルコール (H 核に相当) の三種類がある²⁵⁾。

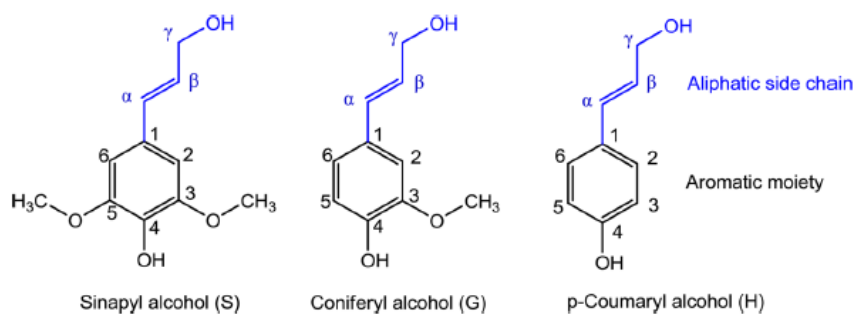


図 1-6 リグニン部位基本骨格モノマー²⁵⁾

これら三種類のリグニン部位基本骨格モノマーに該当するリグニン部位中の芳香環のユニットはそれぞれシリングル核 (S 核)、グアイアシル核 (G 核)、*p*-ヒドロキシフェニル核 (H 核) と称され²⁶⁾、これらのユニットが主となってランダムに結合した構造をリグニン部位は有している。

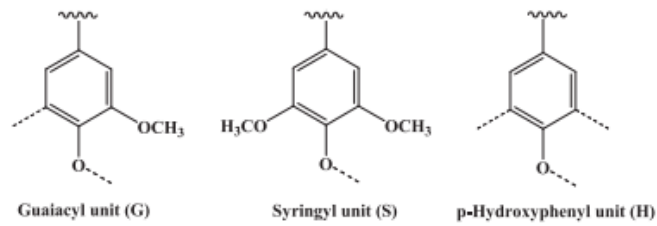


図 1-7 リグニン部位基本芳香環ユニット²⁶⁾

また基本骨格モノマーは主にエーテル結合、一部炭素-炭素結合で互いに結合している。リグニン中の結合様式の種類とその割合は樹木の種類によって異なり、大きく区別すると針葉樹で β -O-4 (43–50%)、 α -O-4 (6–8%)、 β -5 (9–12%)、5-5 (10–25%)、4-O-5 (4%)、 β -1 (3–7%)、 β - β (2–4%)、広葉樹で β -O-4 (50–65%)、 α -O-4 (4–8%)、 β -5 (4–6%)、5-5 (4–10%)、4-O-5 (6–7%)、 β -1 (5–7%)、 β - β (3–7%)となっている²⁵⁾。また、各エーテル結合の結合エネルギーはそれぞれ α -O-4 結合 : 234 kJ·mol⁻¹ < β -O-4 結合 : 269 kJ·mol⁻¹ < 4-O-5 結合 : 330 kJ·mol⁻¹ となっており、 α -O-4 結合部位がリグニン中で最も結合エネルギーが小さい結合になる^{27, 28)}。

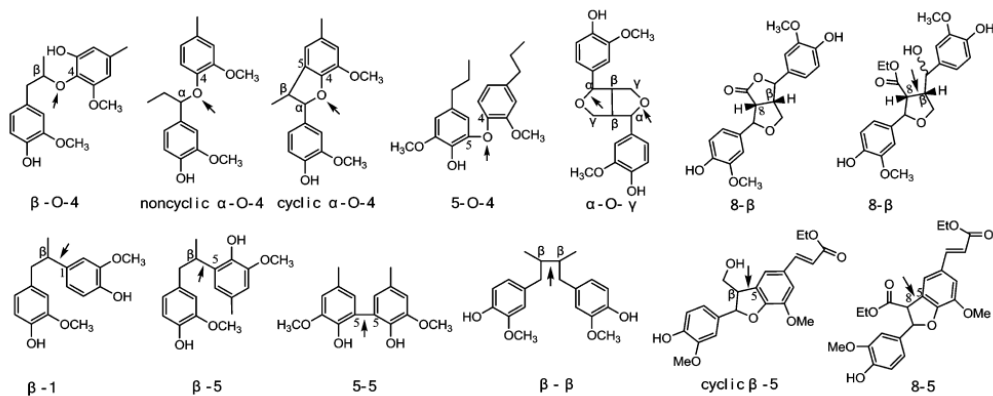


図 1-8 リグニン部位中に含まれる代表的な結合部位模式図²⁵⁾

セルロース部位やヘミセルロース部位は、規則的な結合構造を有するため、酸触媒や固体金属触媒などを用いた加水分解反応や水素化分解反応によって有用な化合物への変換が進められている。一方でリグニン部位は、芳香環を有するその特異な構造から、芳香族化合物などの有用化合物の資源として注目されている。均一および不均一系触媒を用いてリグニン中のエーテル結合や炭素-炭素結合を開裂させることによって芳香族化合物を得る試みがなされている^{25, 29-37)}。しかしながら、酸触媒によってリグニンを加水分解させても、反応によって生じた水酸基を有する化合物間での脱水反応が副次的にかつ瞬時に進行することで脱水縮合が起こってしまい固体生成物である char が生成してしまう^{38, 39)}。Güvenatam らは塩化鉄や塩化銅、塩化ニッケル、塩化アルミニウムなどのルイス酸触媒による 573 K の水でのベンジルフェニルエーテル (α -O-4 結合を有するモデル化合物) の水中溶液を行うと、

ベンジルフェニルエーテルの加水分解で生じたフェノール類が重合して、二量体や高分子量の化合物が副生する報告している²⁷⁾。

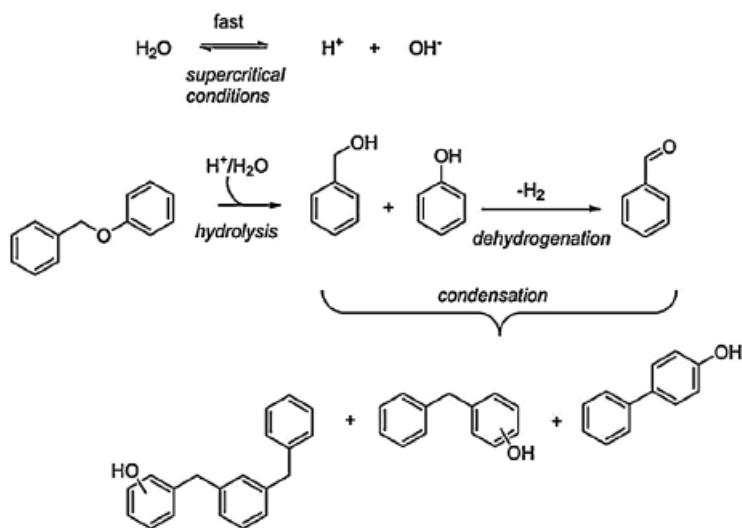


図 1-9 水中でのベンジルフェニルエーテル分解反応²⁷⁾

芳香族エーテルを酸触媒を用いて加水分解すると、生成するフェノール類の再重合を防ぐことができないことから、担持金属触媒と水素を用いて水素化分解し、炭化水素とフェノール類にする研究がなされている^{40,41)}。

リグニン部位の化学的な変換技術は広く研究されている一方で、構造の複雑さのために分解反応が困難である。酸触媒反応によって分解は進行するが、生成物間での縮合反応によって低分子量化は難しく、縮合反応を抑制することが必要である。

1-1-4 高温高压条件の水と二酸化炭素の特性と化学変換への応用

木質系バイオマスから様々な化成品の原料となる有用な化合物を得るために化学的な変換が必要となる。酸を用いた変換は様々な手法で用いられてきた。塩酸や硫酸などの無機酸や多量の有機溶媒の使用によって効率的に反応を進めることが可能である一方、有毒性や処理工程の増加などのため、環境や人体に負荷が大きいという課題がある。この課題に対して、水と二酸化炭素のみを用いて酸触媒反応を進行させる手法によって変換することで低環境負荷の手法を目指した。

水は常温（25℃）では、イオン積が $10^{-14} (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^2$ であるが、250-300℃付近の温度まで昇温することによって、 $10^{-11} (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^2$ 程度まで向上する特徴がある。また、比誘電率は室温の 78 から温度の上昇に伴って低下し 250-300℃において 20 程度となる。このことから高温水中には有機物が溶解するようになる。これにより高温の水（以下、高温水）は中性を保った状態で酸および塩基触媒反応の溶媒として利用が可能である^{42, 43)}。

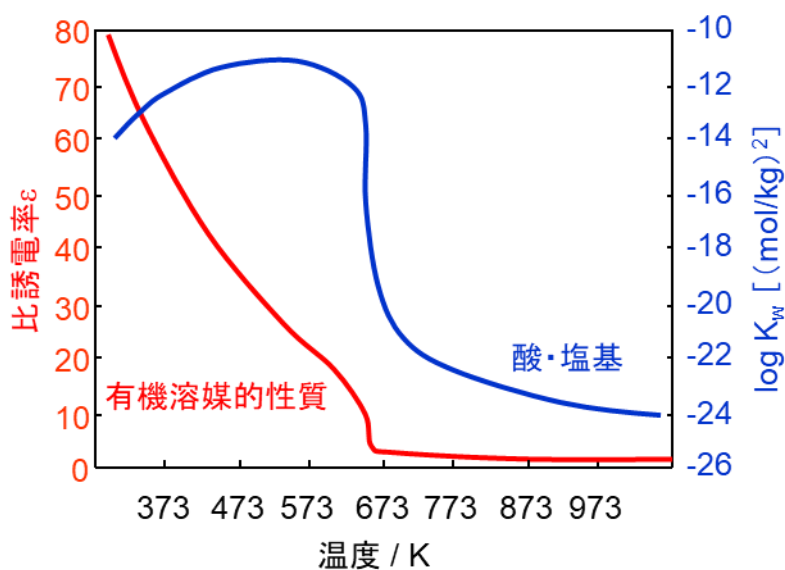
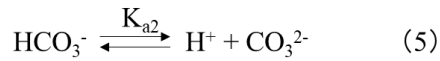
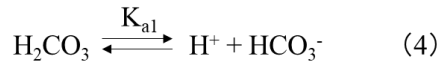
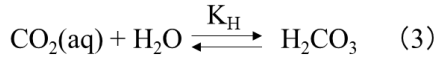
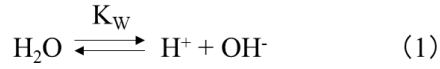


図 1-10 高温水の特性⁴³⁾

また、高温水に高压の二酸化炭素を添加した高温炭酸水は、水と二酸化炭素によって炭酸が形成され、炭酸の解離によって系内に H^+ が生成される。このため高温炭酸水は高温水よりも H^+ 濃度が高い溶媒として酸触媒反応の溶媒に利用することができる。

高温水及び高温炭酸水中では以下の平衡が存在する。



二酸化炭素を導入することで式 (4) の平衡が右へ移動し炭酸が形成される。Hunter 及び Savage は高温炭酸水の H^+ 濃度を計算により求めた^{44, 46, 47)}。

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \left(\frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} \right) [\text{CO}_2(\text{aq})] \quad (6)$$

$[\text{CO}_2(\text{aq})]$: 溶解した二酸化炭素濃度、 K_w : 水の解離定数、 K_{a1} : 炭酸の第一解離定数

炭酸の二段階目の解離は一段階目の解離に対して無視できるほどであるため、 $[\text{H}^+]$ は炭酸の第一段階目の解離に依存する。そこで、式 (6) は以下のように書き直すことができる^{47, 48)}。

$$[\text{H}^+] = (K_w + K_{a1}[\text{CO}_2])^{\frac{1}{2}} = (K_w + K_{a1}K_H P_{\text{CO}_2})^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

K_H : ヘンリー一定数、 P_{CO_2} : 二酸化炭素圧

Savage らは、 K_{a1} を Patterson らのモデル⁴⁹⁾、 K_H を Crovetto のモデルより計算した⁵⁰⁾。また、 K_w は Marshall らが 273-1273 K、0.1-1000 MPa の範囲を統一的に表した以下の式 (8) より計算した^{51, 52)}。

$$\log K_w = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3} + \left(E + \frac{F}{T} + \frac{G}{T^2} \right) \log \rho_w \quad (8)$$

$A = -4.098$ 、 $B = -3245.2$ 、 $C = 2.2382 \times 10^5$ 、 $D = -3.984 \times 10^7$ 、 $E = 13.957$ 、 $F = -1262.3$ 、

$G = 8.5641 \times 10^5$ 、 ρ_w : 水の密度 (g/cm^3)

上記の式 (7) より高温炭酸水のプロトン濃度 $[\text{H}^+]$ は二酸化炭素圧 P_{CO_2} とともに増減することがわかる。このため、二酸化炭素圧力を増加させることで反応系内のプロトン量を増やせる⁴⁷⁾。

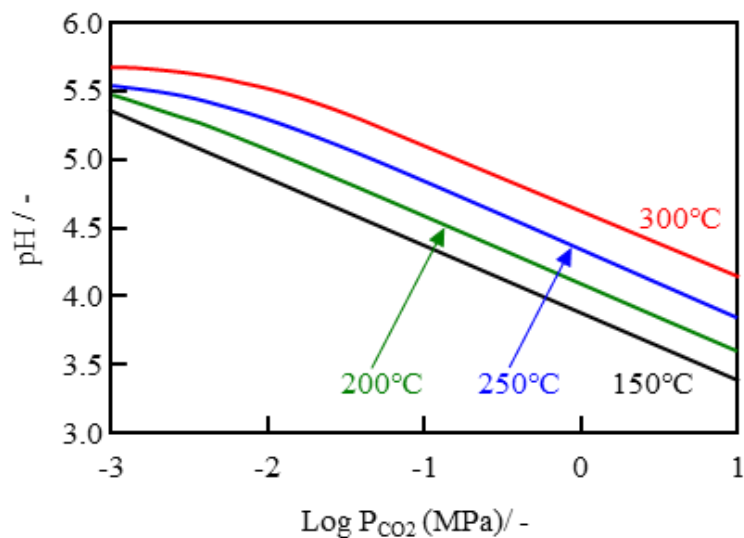


図 1-11 高温水へ高压二酸化炭素添加時の pH⁴⁷⁾

高温炭酸水は酸性であるが冷却と減圧により二酸化炭素炭素を物理的に除去することができる。無機酸を使用した際に必要とされる塩基による中和処理や副生する塩の洗浄処理が必要ない。耐圧反応器を用いることで、pH3.5-4.0 の有機化合物の酸触媒反応場とすることができる。水と二酸化炭素のみで酸触媒反応を進行させることができ、簡易な手法である点や中和処理などで生じる廃液が出ない点などで環境への負荷が低い手法である。

Savage らは、高温炭酸水が有機化合物の脱水反応に有効であることを世界で初めて示した。1,4-ブタンジオールを 200-350°Cの高温水中で処理することによって分子内脱水反応が進行し、テトラヒドロフラン (THF) が生成することを報告した。また、高温水に二酸化炭素を添加することで分子内脱水反応が加速され短時間で反応が進行することも見出した⁴⁴⁾。

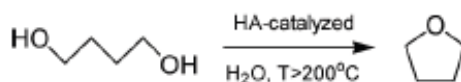
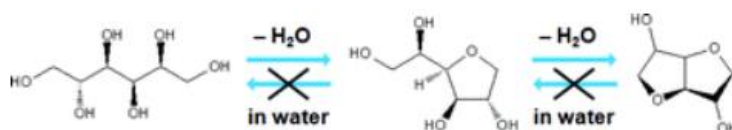


図 1-12 高温水および高温炭酸水中での 1,4-ブタンジオール分子内脱水反応⁴⁴⁾

1-1-5 高温水と高圧二酸化炭素を用いるセルロース分解物の脱水反応

高温水および高温炭酸水を利用してセルロース分解物の脱水反応を進行させる報告がされている。

山口らはセルロースから得られるソルビトールを高温水中で処理することで分子内脱水反応が進行し、1,4-アンヒドロソルビトールやイソソルビドが生成すること、高圧二酸化炭素を添加することで脱水反応速度が促進されることを報告している⁵³⁾。



Dehydration reactions in water over 523 K

図 1-13 高温水中でのソルビトール分子内脱水反応⁵³⁾

谷口らはセルロース部位の由来物である四炭糖の糖アルコール、エリスリトールを高温水また高温炭酸水中で処理し THF などの有用な化合物の中間体となる 1,4-アンヒドロエリスリトールへの分子内脱水反応が進行することを明らかとした⁵⁴⁾。

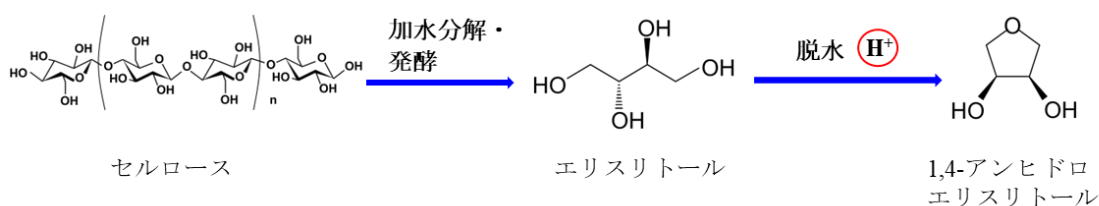


図 1-14 エリスリトールの分子内脱水反応⁵⁴⁾

反応温度 573 K の高温水中ではエリスリトールの分子内脱水反応が進行し 25、30 min で 6、12%となった。3 時間以上で平衡となり 71%の収率で 1,4-アンヒドロエリスリトールが得られた (図 1-15 青)。二酸化炭素を導入すると、反応時の二酸化炭素分圧が 17.7 MPa の時は、反応時間 25、30 min の 1,4-アンヒドロエリスリトールの収率は 19、23%で、水のみには比べ大きく向上した。また反応時間 3 時間以上では収率は 73%では高温水中での反応の時と同程度で差異はなかった (図 1-15 赤)。二酸化炭素分圧が 24.8 MPa では、反応時間 25、30 min それぞれにおいて 1,4-アンヒドロエリスリトールの収率は 29、36%で、二酸化炭素分圧 17.7 MPa の際よりも更に収率が向上した。また 2 時間後には、71%となり水のみと同じ収率となった。

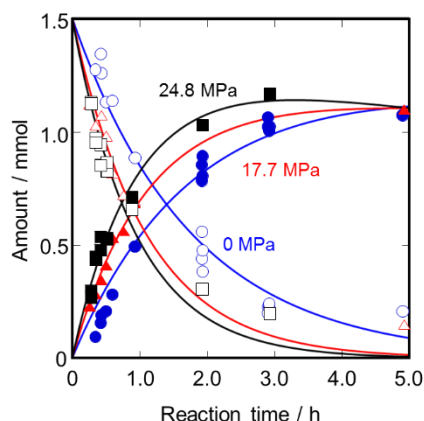


図 1-15 高温水および高温炭酸水中でのエリスリトールの分子内脱水反応
 1,4-アンヒドロエリスリトール（塗りつぶし）とエリスリトール（白抜き）
 初期エリスリトール濃度： $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、
 二酸化炭素分圧：0（●○）、17.7（▲△）、24.8 MPa（■□）

反応初期の 1,4-アンヒドロエリスリトールの初期生成速度は $0.50\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ 、最終収率は 71%であった。573K の水溶媒に室温で 17.7 MPa と 24.8 MPa の二酸化炭素を導入すると、1,4-アンヒドロエリスリトールの初期生成速度はそれぞれ $1.45\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ と $2.10\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ に著しく向上したが、最終収率はそれぞれほぼ同じ 73%と 71%であった。高压二酸化炭素の存在下での生成速度を求め、炭酸から生成したプロトンがエリスリトールの分子内脱水を触媒し反応速度を促進することが示された⁵⁴⁾。

リグニンおよびリグニン部位モデル化合物についても高温水中での分解反応について報告されている^{55,56)}。オルガノソルブリグニンを水中で処理すると、加水分解反応によってグアイアコールやカテコールなどのフェノール誘導体が単環芳香族化合物として得られるが、多くは固体生成物である char になる。リグニンより分解して生成したアルデヒド類が高分子量体であるリグニンの部分分解物と反応し部分分解物同士を架橋するため低分子量の生成物の収率が低下してしまう⁵⁵⁾。リグニン部位のモデル化合物を用いて水中で処理すると同じく加水分解が進行するが、脱水縮合反応によって二量体や三量体などの分子量が増大した生成物が得られ、低分子量の分解物の収率が低下する⁵⁶⁾。リグニンやリグニンのモデル化合物を高温の水中で処理するのみでは有用な化合物へと低分子量化することは難しい。

1-2 本研究の目的

本研究では、炭素循環社会の実現への貢献とグリーンケミストリーの観点から、再生可能資源である木質系バイオマスのリグニン部位モデル化合物を水と二酸化炭素を用いた酸触媒反応によって部分分解し簡便で環境へ低負荷な手法による変換を行うことを目的とした。

木質系バイオマスは多量の水分を含有していることから水が存在する系もしくは水中での変換が水分を除去する際に生じる多大なエネルギーを抑えるために望ましい。また、通常酸触媒を用いることなく酸触媒反応を進行させることができる高温水や高温炭酸水を利用することで塩基による中和処理工程を行う必要がなく環境や人体への負荷を抑えられる。本研究では芳香環を多数含有するリグニン部位の利用に注目した。セルロースやヘミセルロースは変換による利用が進んでいるが、リグニンのエーテル結合分解に適用された例はこれまでない。また、水中でのリグニンの分解ではエーテル結合切断によるアルキルフェノール生成以外に、ホルムアルデヒドが生成し、フェノール類の再重合を引き起こし、低分子化合物の収率が大きく低下することが報告されている⁵⁵⁾。エーテルの加水分解時にアルコールを共存させることで、アルコリシス反応をおこすことで、再重合反応を抑制させることを考えた。特に、セルロースから得られるバイオエタノールを用いてアルコリシス反応が進行すれば、バイオマス由来物のだけを用いる化合物合成ができると考えた。

第2章では、リグニン中に存在するエーテル結合のうち結合エネルギーが最も小さい α -O-4結合を有するリグニン部位モデル化合物としてベンジルフェニルエーテルを用い、高温炭酸水によるアルコリシス反応について検討した。最初にもっとも単純なアルコールであるメタノールについて検討した。次に、バイオエタノールから得られるエタノールを検討した。また他のアルコールの反応性についても検討した。

第3章では、工業化などを目指す際に大量に処理する必要があると考え、回分式で可能とした加溶媒分解を、流通式反応装置を用いて進行させることを目的とした。特に、バイオマス全利用による化成品原料合成を目指すためにバイオエタノール利用を考え、エタノール水溶液を用いた連続的な加溶媒分解について検討した。

第4章では、リグニン部位に含まれる他のエーテル結合部位である β -O-4結合部位および4-O-5結合部位のモデル化合物を高温水による加溶媒分解反応について検討した。

1-3 参考文献

- 1) 経済産業省 資源エネルギー庁 エネルギー白書 2022 第2章 国際エネルギー動向
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/index.html>
- 2) 経済産業省「2015年版ものづくり白書」第1部第1章第2節 76ページ
https://www.meti.go.jp/report/whitepaper/mono/2015/honbun_pdf/index.html
- 3) Y. Yoshimura, N. Kijima, T. Hayakawa, K. Murata, K. Suzuki, F. Mizukami, K. Matano, T. Konishi, T. Oikawa, M. Saito, T. Shiojima, K. Shiozawa, K. Wakui, G. Sawada, K. Sato, S. Matsuo and N. Yamaoka, *Catalysis Surveys from Japan*, 2000, **4** (2), 157-167.
- 4) Shayan Miar Alipour, *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, **37**, 671-680.
- 5) 経済産業省 資源エネルギー庁 知っておきたいエネルギーの基礎用語
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyō/biomass.html>
- 6) バイオマスとは? : 九州農政局 (maff.go.jp)
- 7) A. K. Agarwal, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2007, **33**, 233-271.
- 8) D. G. Kesse, *J. Pet. Sci. Eng.*, 2000, **26**, 157-168.
- 9) J. Goldemberg, T. B. Johnsson, A. K. N. Reddy, R. H. Williams, *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 2001, **30**(6), 330-337.
- 10) R. Gilbert, A. Perl, Energy and transport futures. A report prepared for national round table on the environment and the economy, University of Calgary, June 2005. p. 1-96.
- 11) A. Kumar, Anushree, J. Kumar, T. Bhaskar, *J. Energy Institute*, 2020, **93**, 235-271.
- 12) Pierre Béguin and Jean-Paul Aubert, *FEMS Microbiology Reviews*, 1994, **13**, 25-58
- 13) Roberto Rinaldi and Ferdi Schüth, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 1096-1107.
- 14) A. Fukuoka, P. L. Dhepe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 5161.
- 15) A. Fukuoka, P. L. Dhepe, *The Chemical Record*, 2009, **9**, 224-235.
- 16) H. Kobayashi, Y. Ito, T. Komanoya, Y. Hosaka, P. L. Dhepe, A. Fukuoka, *Green Chem.*, 2011, **13**, 326.
- 17) H. Kobayashi, H. Ohta, A. Fukuoka, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 869-883.
- 18) A. Fukuoka, H. Kobayashi, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 2023, **60**(2), 48-56.
- 19) A. S. Mamman, J.-M. Lee, Y.-C. Kim, I. T. Hwang, N.-J. Park, Y. K. Hwang, J.-S. Chang and J.-S. Hwang, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 2008, **2**, 438-454.
- 20) P. L. Dhepe, R. Sahu, *Green Chem.*, 2010, **12**, 2153-2156.
- 21) R. Sahu, P. L. Dhepe, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 751-761.
- 22) H. Nanao, H. Amanuma, K. Yoshida, O. Sato, A. Yamaguchi, and M. Shirai, *Clay Science*, 2017, **21**, 35-39.
- 23) Y. Yamauchi, H. Nanao, O. Sato, A. Yamaguchi, and M. Shirai, *Clay Science*, 2019, **23**, 55-59.
- 24) E. Dorrestijn, L. J. J. Laarhoven, I. W. C.E. Arends, and P. Mulder *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2000, **54**, 153-192.

- 25) C. Li, X. Zhao, A. Wang, G. W. Huber and T. Zhang, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 11559–11624.
- 26) Toshiyuki Takano, *Journal of Network Polymer*, 2010, **31**(5), 213-223.
- 27) B. Güvenatam, E. H. J. Heeres, E. A. Pidko and E. J. Hensen, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2015, **410**, 89–99.
- 28) M. Wang, C. Liu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2016, **117**, 325-333.
- 29) G. W. Huber, S. Iborra and A. Corma, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 4044–4098.
- 30) A. Corma, S. Iborra and A. Velty, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2411–2502.
- 31) J. J. Bozell and G. R. Petersen, *Green Chem.*, 2010, **12**, 539–554.
- 32) C. O. Tuck, E. Pérez, I. T. Horváth, R. A. Sheldon and M. Poliakoff, *Science*, 2012, **337**, 695–699.
- 33) J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius and B. M. Weckhusen, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 3552–3599.
- 34) S. Gillet, M. Aguedo, L. Petitjean, A. R. C. Morais, A. M. da Costa Lopes, R. M. Łukasik and P. T. Anastas, *Green Chem.*, 2017, **19**, 4200–4233.
- 35) A. Agarwal, M. Rana and J.-H. Park, *Fuel Process. Technol.*, 2018, **181**, 115–132.
- 36) Z. Sun, B. Fridrich, A. de Santi, S. Elangovan and K. Barta, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 614–678.
- 37) A. Yamaguchi, N. Mimura, M. Shirai and O. Sato, *J. Jpn. Pet. Inst.*, 2019, **62**, 228–233.
- 38) Y. Zhang, M. Zhai, X. Wang, J. Sun, P. Dong, P. Liu, Q. Zhu, *BioResources*, 2015, **10**(2), 3017-3026.
- 39) K. Okuda, M. Umetsu, S. Takami and T. Adschiri, *Fuel Process. Technol.*, 2004, **85**, 803-813.
- 40) M. Wang, H. Shi, D. M. Camaioni and J. A. Lercher, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **56**, 2110-2114.
- 41) E. Paone, A. Beneduci, G. A. Corrente, A. Malara and F. Mauriello, *Mol. Catal.*, 2020, **497**, 11128.
- 42) P. E. Savage, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 603–621.
- 43) N. Akiya, P. E. Savage, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 2725–2750.
- 44) S. E. Hunter, C. E. Ehrenberger, and P. E. Savage, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 6229-6239.
- 45) O. Sato, K. Arai, M. Shirai, *Catalysis Today*, 2006, **111**, 297–301.
- 46) S. E. Hunter and P. E. Savage, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**, 290-294.
- 47) S. E. Hunter and P. E. Savage, *AIChE Journal*, 2008, **54**, 516-528.
- 48) A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, and M. Shirai, *Green Chem.*, 2009, **11**, 48-52.
- 49) C. S. Patterson, G. H. Slocum, R. H. Busey, and R. E. Mesmer, *Geochim Cosmochim Acta.*, 1982, **46**, 1653-1663.
- 50) R. Crovetto, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1991, **20**, 575-589.
- 51) W. L. Marshall, E. U. Franck, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1981, **10**, 295-304.
- 52) T. Turuta, *Boshoku Gijutsu*, 1985, **34**, 135-139.

- 53) A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, M. Shirai, *Green Chem.*, 2011, **13** (4), 873–881.
- 54) K. Taniguchi, H. Nanao, O. Sato, A. Yamaguchi, M. Shirai, *Molecular Catalysis*, 2019, **477**, 110519.
- 55) M. Osada, T. Sato, M. Watanabe, M. Shirai, and K. Arai, *Combustion Science & Technology*, 2006, **178**(1-3), 537-552.
- 56) B. Güvenatam, E. H. J. Heeres, E. A. Pidko and E. J. Hensen, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2015, **410**, 89-99.

第2章 高温水と高圧二酸化炭素を用いるリグニン α -O-4 結合部位

モデル化合物のアルコリス反応

2-1 本章の背景

木質系バイオマスの主要な成分の一つであるリグニンは芳香環が α -O-4、 β -O-4、4-O-5 などのエーテル結合を介して縮合した三次元構造を有する天然の高分子である。エーテル結合の切断により芳香族化合物を得ることができる。木質系バイオマスは水分を多く含むこと、脱水プロセスはエネルギー消費型であることから、木質系バイオマスは水を含んだ状態での変換が望ましい。水共存下でのエーテル結合の分解では水酸基を有するフェノール類が生成するが、水中ではフェノール類の重合も進行する。

横山らは 593 K の亜臨界もしくは 648 K の超臨界水中でリグニンの α -O-4 結合部位のモデル化合物であるベンジルフェニルエーテルを処理するとトルエン、フェノール、ベンジルアルコールが得られるが転化率 96% に対して収率が低いことを報告している¹⁾。Güvenatam らはベンジルフェニルエーテルを水溶媒中でルイス酸触媒をもちいて処理すると反応率が 100% の条件では、フェノール収率が 31% となり、生成したフェノール類間での縮合反応により収率が低下していることを報告している²⁾。

水共存下で、リグニン内に存在するエーテル結合を分解して低分子化および、有用な芳香族化合物に変換する手法として、低級アルコールと反応（アルコリス反応）させることでフェノール類とアルキルエーテルに変換する手法を考えた。アルコリス反応には無機酸が有効と考えられるが、環境負荷の低減の観点（塩基による中和が不要、塩の副生がしない）から、炭酸水利用について検討することとした。

2-2 本章の目的

本章では、リグニン中に存在するエーテル結合のうち最も結合エネルギーの小さい α -O-4 結合を有するベンジルフェニルエーテルについて、アルコリシス反応を行い、高温炭酸水による触媒作用を明らかにすることを目的とした。水とアルコールの混合比、反応温度、二酸化炭素添加とベンジルアルキルエーテル収率との関係、アルコリシス反応機構、アルコールの種類と反応性との関係について明らかにすることを目的とした。

2-3 実験方法

2-3-1 反応試薬

反応に使用した試薬は下記の表 2-1 に記載したものであり、購入後精製することなくそのまま使用した。

表 2-1 使用した反応試薬名とメーカー

試薬名	メーカー
ベンジルフェニルエーテル	東京化成工業株式会社
ベンジルメチルエーテル	富士フイルム和光純薬株式会社
ベンジリエチルエーテル	BLD Pharmatech
ベンジルアルコール	富士フイルム和光純薬株式会社
フェノール	富士フイルム和光純薬株式会社
ベンズアルデヒド	富士フイルム和光純薬株式会社
トルエン	富士フイルム和光純薬株式会社
アニソール	ナカライテスク株式会社
<i>n</i> -ブタノール	富士フイルム和光純薬株式会社
メタノール	富士フイルム和光純薬株式会社
エタノール	富士フイルム和光純薬株式会社
1-プロパノール	富士フイルム和光純薬株式会社
2-プロパノール	富士フイルム和光純薬株式会社
テトラヒドロフルフリルアルコール	富士フイルム和光純薬株式会社
二酸化炭素（純度 99.99%）	日興酸素株式会社

2-3-2 バッチ式加溶媒分解反応

2-3-2-1 メタノール水溶液による反応

メタノール水溶液での反応では、二酸化炭素の導入の有無に関わらずすべての条件でガス導入用金属チューブ付きステンレス製バッチ式反応器（内容積 6.0 cm³、SUS316 製）^{3,4)}（図 2-1 (a)）を用いて反応を行った。

BPE (0.1 mmol)、メタノール (0–3.0 mL)、水 (3.0–0 mL) を反応器に順に導入した後に反応器内の空気を窒素ガスで置換した。二酸化炭素を添加する条件では、反応器を 323 K に保った状態で所定の圧力 (8–12 MPa) で導入した。反応器内の二酸化炭素分圧は 323 K での導入圧 (8, 10, 12 MPa) に基づいてシャルルの法則から 573 K では 14.2, 17.7, 21.3 MPa と見積もった。

2-3-2-2 エタノールおよびプロパノール水溶液による反応

エタノール水溶液での反応では、二酸化炭素を導入しない条件では反応器の両端を密閉したステンレス製バッチ式反応器（内容積 6.0 cm³、SUS316 製）（図 2-1 (b)）を、二酸化炭素を導入する条件では、ガス導入用金属チューブ付きステンレス製バッチ式反応器（内容積 6.0 cm³、SUS316 製）（図 2-1 (a)）を用いて反応を行った。

BPE (0.1 mmol)、エタノールもしくはプロパノール (0–3.0 mL)、水 (3.0–0 mL) を反応器に順に導入した。二酸化炭素を添加する条件では、反応器を 323 K に保った状態で所定の圧力 (8–12 MPa) で導入した。反応器内の二酸化炭素分圧は 323 K での導入圧 (8, 10, 12 MPa) に基づいてシャルルの法則から 573 K では 14.2, 17.7, 21.3 MPa と見積もった。反応物と溶媒を導入後、反応器はサンドバス（図 2-1 (c)）を用いて目的の温度に昇温し所定の時間処理した。その後、水浴にて室温まで急冷することで反応を終了させた。気体の二酸化炭素は反応器を冷却した後に減圧することで反応器から取り除いた。



図 2-1 (a) ガス導入用金属チューブ付きステンレス製バッチ式反応器
(b) エンドキャップ型ステンレス製バッチ式反応器
(c) サンドバス（右：砂浴、左：水浴）

2-3-3 生成物分析

未反応の BPE と液体生成物の混合溶液は反応終了後に *n*-ブタノールを用いて反応器から回収した。回収溶液中の化合物の定量分析はガスクロマトグラフ水素炎イオン化検出器 (GC-FID, Agilent 6890N) を用いて行った。カラムには DB-WAX キャピラリーカラム (Agilent Technologies) を用いた。内部標準法によって定量し、内部標準物質にはテトラヒドロフルフリルアルコール (THFA) を用いた。生成物の定性定量分析は既知の試薬 (BPE、ベンジルメチルエーテル (BME)、ベンジリエチルエーテル (BEE)、ベンジルアルコール (BA)、フェノール (Ph)、トルエン (TL)、ベンズアルデヒド、アニソール) の GC-FID 分析における保持時間と比較により決定した。ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS, Shimadzu GCMS-QP2010) による生成物の確認も行った。また水溶媒を用いた反応で生成した水溶性炭素量は全有機体炭素計 (TOC, SHIMADZU TOC-V_{CSN}) により決定した。BPE の転化率および生成物収率は下記の式の通り計算した。

$$\text{転化率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{未反応 BPE(mmol)}}{\text{導入 BPE(mmol)}} \right) \times 100$$

$$\text{生成物収率(\%)} = \frac{\text{生成物量(mmol)} \times \text{生成物含有ベンゼン環数}}{\text{導入 BPE 量(mmol)} \times 2} \times 100$$

ベンゼン環の回収率は下記の式で求めた。

$$\text{ベンゼン環回収率(\%)} = \frac{\text{生成物含有ベンゼン環数} + \text{未反応 BPE 含有ベンゼン環数}}{\text{導入 BPE 含有ベンゼン環数}} \times 100$$

2-3-4 相状態計算

反応系における相状態を計算により推定した。計算は Advanced Peng-Robinson 式を用いた。計算ソフトとしてプロセスシミュレーター Symmetry (Schlumberger Limited) を使用した。使用した Symmetry ではバッチ式反応器を想定した系での計算が行えなかったため、バッチ式加溶媒分解反応と同条件となるように、連続式反応器を仮定し (図 2-2) 定常状態における反応系内の相状態を求めた。Symmetry は入力単位が SI 単位であったことから、バッチ式加溶媒実験で用いた 6 cm^3 の反応器に対し、流通系反応器への体積流量を $6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ とし、ベンジルフェニルエーテル導入量を $18.42 \text{ kg}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($100 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$) とした。

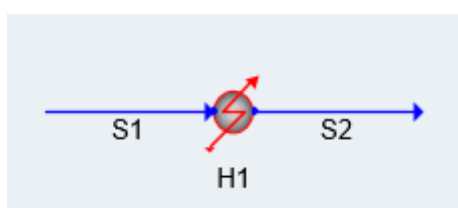


図 2-2 想定した反応器

S1 では、 293 K 、 0.101 MPa で、水とアルコール (メタノールもしくはエタノール) を合計 $3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、BPE を $100 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ で導入し (S1)、全体の流量が $6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ となるように窒素の導入流量を調節した。H1 で 573 K に昇温し、流量が $6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ となるように圧力を調節した。反応器における相状態 (S2) を計算した。

2-4 結果及び考察

2-4-1 メタノール水溶液中におけるメタノールモル分率

ベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解が進行するために最適なアルコールと水の混合割合を調べた。メタノールと水を混合した際の各メタノールモル分率に対するベンジルフェニルエーテルの転化率と生成物収率を図 2-3 に示す。

図 2-3 (a)にメタノール水溶液中でのベンジルフェニルエーテルの転化率を示す。水溶媒 (メタノールモル分率 : 0) では、転化率 98.3%で分解反応が進行し、生成物としてベンジルアルコールとフェノールが得られた。ベンジルアルコールとフェノールの収率はそれぞれ 5.9, 6.5%であった。

Güvenatam らは、573 K の高温水中でのベンジルフェニルエーテルの分解挙動について、酸触媒反応である加水分解反応が進行しベンジルアルコールとフェノールが得られること、これらの化合物が単環芳香族として主要な生成物であったこと、二量体もしくは高分子量化合物が 40%生成したことを報告している²⁾。He らは、生成した単環芳香族化合物が分子内もしくは分子間で縮合し二量体や高分子量化合物を形成することを報告している⁵⁾。本反応においても、転化率が高く短観補講族収率が低いことから水中で縮合反応によって二量体もしくは高分子量の化合物ができている可能性が考えられる。

GC-FID で検出できない炭素量を定量するため 573 K の高温水中で 30 min ベンジルフェニルエーテルを処理し、水で回収した溶液を全有機体炭素計 (TOC) で分析した。回収された水溶液中には導入したベンジルフェニルエーテルが含有する炭素の 20%に相当する炭素が検出された。GC-FID での分析結果と TOC の分析結果から 573 K の高温水中でベンジルフェニルエーテルの分解生成物が縮合し水溶性の化合物を形成する反応が進行していることが示された。

573 K のメタノール (超臨界状態) で処理すると、転化率は 10.0%と低く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、トルエンなどの単環芳香族生成物が主に得られた (図 2-3 (b))。これらの生成物の収率はそれぞれベンジルメチルエーテル 0.4%、ベンジルアルコール 0.3%、フェノール 4.7%、トルエン 3.4%であった。メタノール溶媒中で高温処理することで主にトルエンとフェノールが生成した。

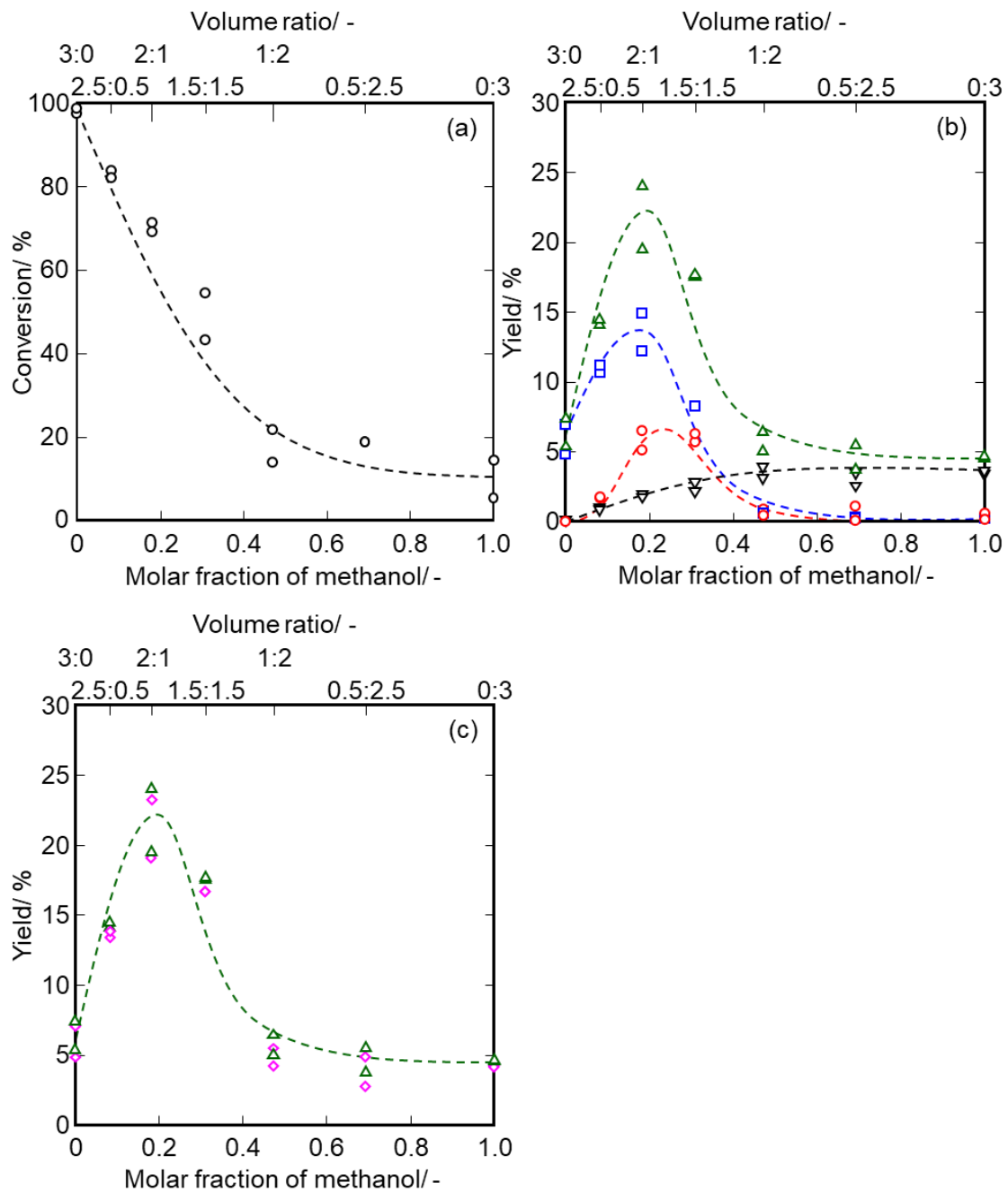
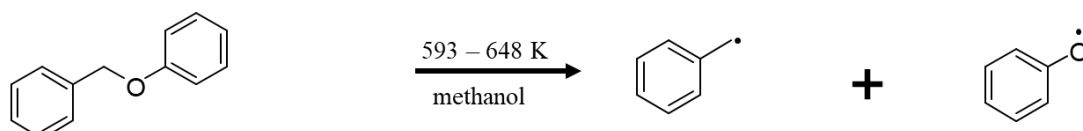


図 2-3 メタノールモル分率によるベンジルフェニルエーテル加溶媒分解に対する影響
 (573 K、30 min、水 3.0-0 cm³、メタノール 0-3.0 cm³)、(a)転化率、(b, c)生成物収率
 ベンジルフェニルエーテルの転化率 (○)、ベンジルメチルエーテル (◇)、
 ベンジルアルコール (□)、フェノール (△)、トルエン (▽)、
 ベンジルメチルエーテル+ベンジルアルコール+トルエン (◇)

横山らは超臨界メタノール中でベンジルフェニルエーテルを処理するとフェノールとトルエンが生成物となること、ベンジルフェニルエーテルが熱分解反応によりラジカル開裂し、生成したラジカル種がベンジルフェニルエーテルおよびメタノールと反応してトルエンとフェノールが生成する反応機構を提案している^{1,6)} (図 2-4)。

C-O bond fission



Hydrogen abstraction

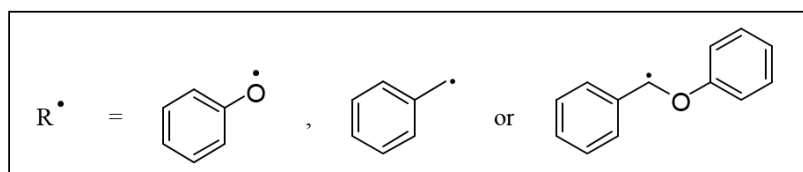
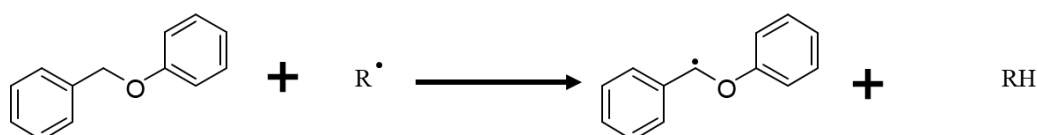


図 2-4 超臨界メタノール溶媒中におけるベンジルフェニルエーテルの熱分解反応¹⁾

本反応においても、メタノール中では熱分解反応によってラジカルが生成し、トルエンとフェノールが生成する反応が起こっていると考えた。

メタノール水溶液中では、メタノールモル分率の増加に伴い転化率は減少した(図 2-3 (a))。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、トルエンが主な単環芳香族化合物として得られた。メタノール水溶液における分解反応では、アニソールは検出されなかった。

酸触媒によるベンジルフェニルエーテルとメタノールとのエーテル交換反応では、二種類の生成物(ベンジルアルキルエーテルとフェノール生成(図 2-5 (a))もしくは、アルコールシベンゼンとベンジルアルコール生成(図 2-5 (b)))が考えられる。最初にベンジルフェニルエーテルの酸素原子にプロトンが付加し、その後、フェニルカチオンもしくは、ベンジルカチオンに分解するが、ベンジルカチオンがフェニルカチオンよりも安定であるため、ベンジルメチルエーテルが生成(図 2-5 (a))すると考えた。プロトン添加におけるカチオン生成

については二酸化炭素添加効果の項目で再度述べる。

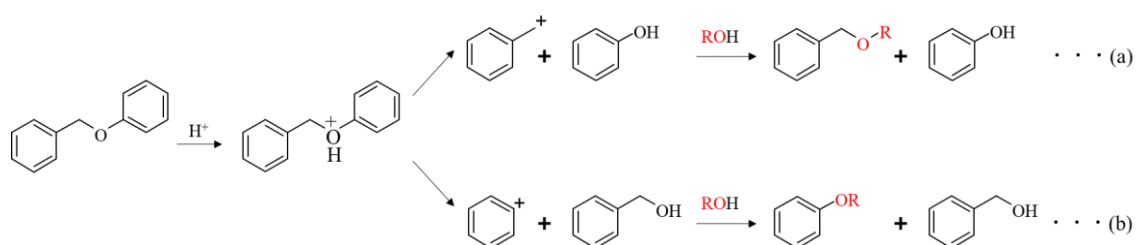


図 2-5 ベンジルフェニルエーテルアルコールリシス反応予測生成経路

メタノール水溶液中での単環芳香族化合物収率はメタノールモル分率に依存した。ベンジルメチルエーテル、ベンジルアルコール、フェノールの収率はメタノールモル分率の増加とともに上昇し、メタノールモル分率 0.18 (水 2 cm^3 とメタノール 1 cm^3 の混合溶液) で極大値をとり、その後減少し、メタノールモル分率 0.5 付近で収率はほぼゼロとなった。アルコールリシス反応は、プロトンにより進行するが、水の割合が減少すると、プロトンの量が減少することが予想される。プロトン量の減少については相計算 (2-4-2) で述べる。

2-4-2 メタノール水溶液中における相状態計算

ベンジルメチルエーテルのメタノリシス反応がメタノール水溶液中で進行することから水がメタノリシス反応を促進することが分かった。メタノール水溶液中での反応において、水とメタノールの体積比が2:1のときにベンジルメチルエーテルの収率が最大となったことを相状態から考察した。573 K に昇温した際の際の各メタノールモル分率における相状態、密度、圧力を図 2-6 に示す。

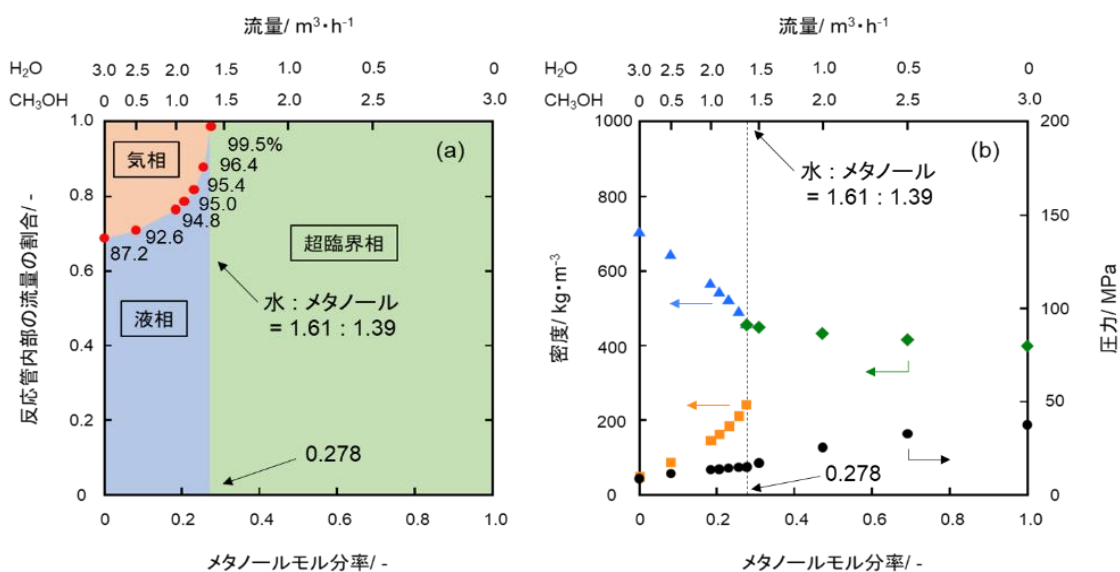


図 2-6 窒素雰囲気下での水・メタノール・ベンジルフェニルエーテル混合物のメタノールモル分率による相状態、密度、圧力(全体流量 $6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

(a)相状態、(b)密度と圧力

(573 K、水：メタノール = $3.0:0.0 - 0.0:3.0 (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} : \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$)

- :液相流量の割合、■:気相密度、▲:液相密度、◆:超臨界相密度、●:圧力、
- 横の数値:液相に存在するベンジルフェニルエーテルの割合

常温常圧状態で、水、メタノール、ベンジルフェニルエーテルを任意の量を導入し、空隙分は窒素を導入することで全体の流量を $6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ と一定にした。導入時、ベンジルフェニルエーテルは固体として一部存在し、昇温することで溶媒に完全に溶解した。

573 K の水溶媒では水蒸気（気相）と水（液相）が流量比 $1.86:4.14 (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} : \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$ で存在することが示された。液相は 1 相でありベンジルフェニルエーテルは導入量に対して 87.2% が水相中に溶解していることが示された。

573 K のメタノール水溶液ではメタノールモル分率とともに液相の割合が増し、メタノールモル分率 0.278 (水:メタノール=1.61:1.39 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} : \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)) 以上では超臨界相となることが示された (図 2-6 (a))。

メタノールモル分率 0.278 以下の気-液相領域では、ベンジルフェニルエーテルはメタノール水溶液中に溶解、液相中に存在するベンジルフェニルエーテルの割合はメタノールモル分率と共に増し、87.2%から 99.5%まで増加した。

メタノール水溶液を用いたベンジルフェニルエーテルのメタノリシス反応では、メタノールモル分率 0.18 (水 : メタノール = $2 \text{ cm}^3 : 1 \text{ cm}^3$) で最も高いベンジルメチルエーテル収率を示した (図 2-3) が、このときは、超臨界近傍の気液 2 相であることが示された。高温水が存在すると、水の解離によるプロトンが生成し、ベンジルフェニルエーテルのメタノリシス反応が進行するが、水 : メタノール = $2 \text{ cm}^3 : 1 \text{ cm}^3$ (メタノールモル分率 0.18) でプロトン量が最大になるためにベンジルフェニル収率が最大となるものと考えた。メタノールモル分率 0.18 以上では、メタノール水溶液は超臨界条件となり、水分子の解離がおこりにくくなり、プロトン量が減少し、メタノリシス反応がほとんど進行しなくなったのではないかと考えた。

2-4-3 メタノール水溶液中における反応温度依存性

温度による生成物収率および転化率の変化を調べた。反応初期（反応時間 15 min）の結果を表 2-2 に示す。

生成物収率（ベンジルアルキルエーテルとベンジルアルコールの合計）は 523 K から 573 K にかけて 3.4%から 17%に向上した。623 K では転化率が 90%以上と高い一方でベンゼン環の回収率が 70%程度と低い結果となり、縮合生成物である二量体のベンジルフエノールの収率が増加した。反応温度が高いと、加溶媒分解反応以外に縮合反応などの副反応も反応しやすくなり、高分子量の化合物が生成したことによって検出困難な化合物が増加したものと考えた。よってメタノール水溶液による分解反応では 573 K が最適と考えた。

表 2-2 メタノール水溶液中でのベンジルフエニルエーテル分解反応の温度依存性*1

No.	反応温度 (K)	生成物収率 (%)					転化率 (%)	ベンゼン環回収率 (%)
		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	トルエン	その他*2		
1	523	0.8	2.6	3.6	-	1.6	11.9	96.8
2	573	4.9	12.5	18.9	0.9	6.3	59.0	84.6
3	623	4.6	8.0	27.2	9.2	13.5	91.0	71.4

*1 水 2 cm³ + メタノール 1 cm³、反応時間は 15 min

*2 ベンズアルデヒド、*o*-ベンジルフエノール、*p*-ベンジルフエノール

2-4-4 メタノール水溶液中における二酸化炭素添加効果

573 K で最も高いメタノリシス収率を示したメタノール水溶液（水 2 cm³、メタノール 1 cm³）に対して二酸化炭素の添加効果を調べた。メタノール水溶液中での経時変化を図 2-7 に示す。

二酸化炭素を添加しない条件（白抜き・破線）では、転化率は反応初期（15 min）の 59.9% から時間の経過に伴って反応時間 120 min で 90.0%まで向上し、その後一定の値をとった。単環芳香族化合物として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、トルエンが主に得られた。反応時間にかかわらずアニソールは検出されなかった。反応時間の増加とともに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、トルエンの収率は向上し反応時間 60 min でそれぞれ 8.4、14.8、27.0、2.9%となった。反応時間を変化させてもフェノールの収率とその他の三つの単環芳香族化合物（ベンジルメチルエーテル、ベンジルアルコール、トルエン）の合計収率が等しくなった。高温水によって供給されたプロトンにより加溶媒分解反応（加水分解とメタノリシス）が進行し、メタノールの存在によって熱分解反応が、どの反応時間でも進行することが示された。

323 K で 10 MPa の二酸化炭素を添加し、二酸化炭素雰囲気下でベンジルフェニルエーテルを処理し結果を図 2-7（塗りつぶし・実線）に示す。ベンジルフェニルエーテルの転化率は時間の経過とともに増加し反応時間 120 min で 92.2%となった。この値は二酸化炭素を添加していない条件で得られた 90.0%と同等であった。二酸化炭素を添加していない条件と同様に単環芳香族化合物として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、トルエンが主に得られ、アニソールは検出されなかった。また、フェノールとその他の三つの単環芳香族化合物（ベンジルメチルエーテル、ベンジルアルコール、トルエン）の合計収率は二酸化炭素を添加しない条件と同じくどの反応時間においても等しかった（図 2-7(c)）。二酸化炭素添加条件においてもメタノール水溶液中では加水分解反応、メタノリシス反応、熱分解反応が進行した。

反応時間 60 min での単環芳香族化合物収率を見ると 18 MPa の二酸化炭素雰囲気下で 70.7%と二酸化炭素を添加していない条件での 53.1%から大きく向上した一方、転化率は 83.2%と 82.6%で大きな差はなかった。回収液も二酸化炭素添加系では無色の溶液であり、二酸化炭素の添加は副反応（分子内もしくは分子間の縮合反応）を抑制することが示唆された。

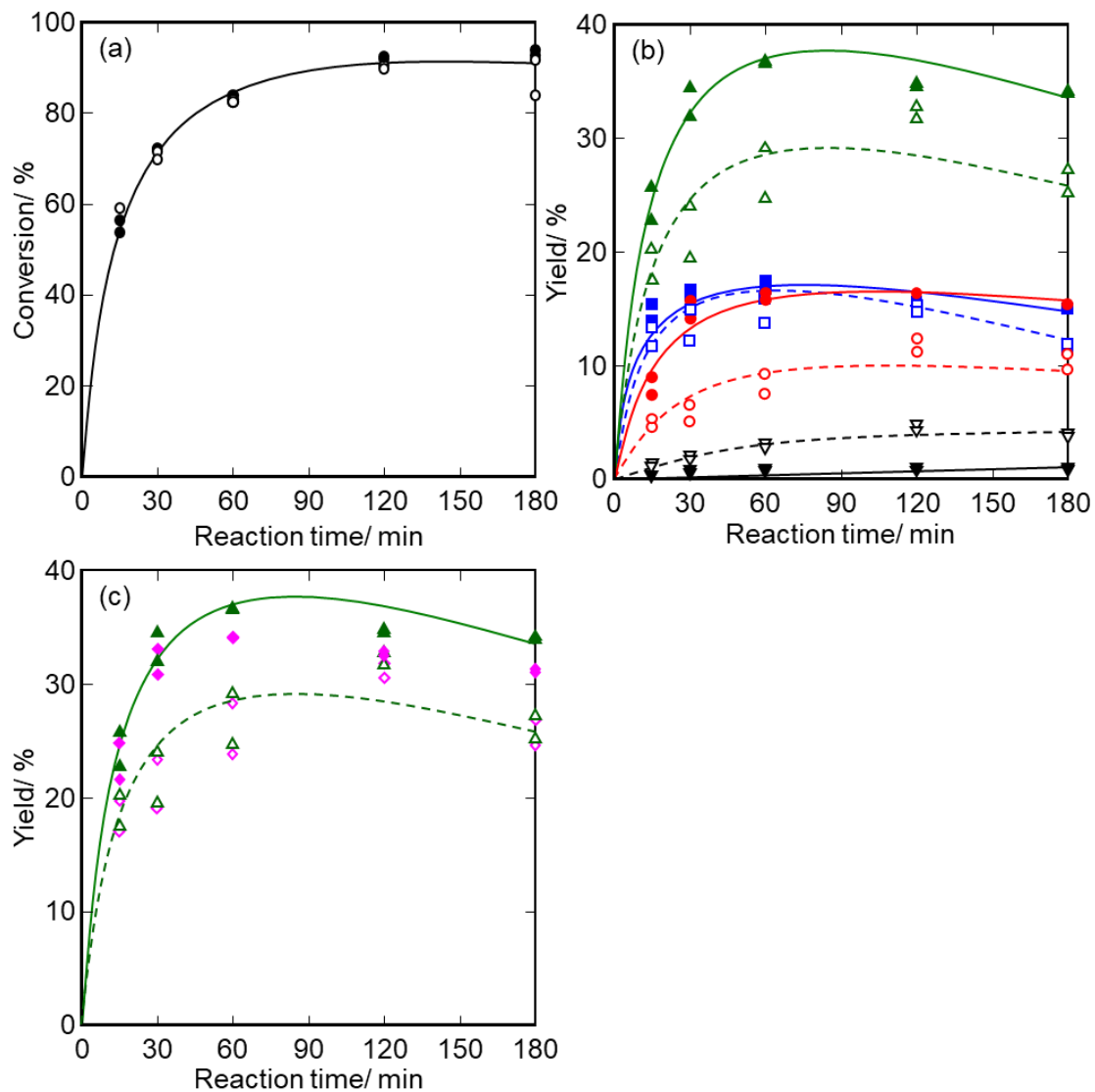


図 2-7 メタノール水溶液中におけるベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解反応
 (573 K、15-180 min、水 2.0 mL、メタノール 1.0 mL、二酸化炭素分圧 0-18 MPa)、
 (a)転化率、(b,c)生成物収率
 白抜き・破線：二酸化炭素添加なし、塗りつぶし・実線：18 MPa 二酸化炭素
 ベンジルフェニルエーテルの転化率 (●○)、ベンジルメチルエーテル (●○)、
 ベンジルアルコール (■□)、フェノール (▲△)、トルエン (▼▽)、
 ベンジルメチルエーテル+ベンジルアルコール+トルエン (◆◇)

高圧二酸化炭素下では、水に二酸化炭素が溶解し溶解した二酸化炭素の一部が炭酸となり、炭酸由来のプロトンがベンジルフェニルエーテルの酸素原子を攻撃し、フェノールとベンジルカチオンを生成し、ベンジルカチオンとメタノール分子が反応し中間体を経てベンジルメチルエーテルを生成するものと考えた。(図 2-8)。高温水に比べ高温炭酸水ではプロトン量が増加し、反応初速度が向上すると考えた。

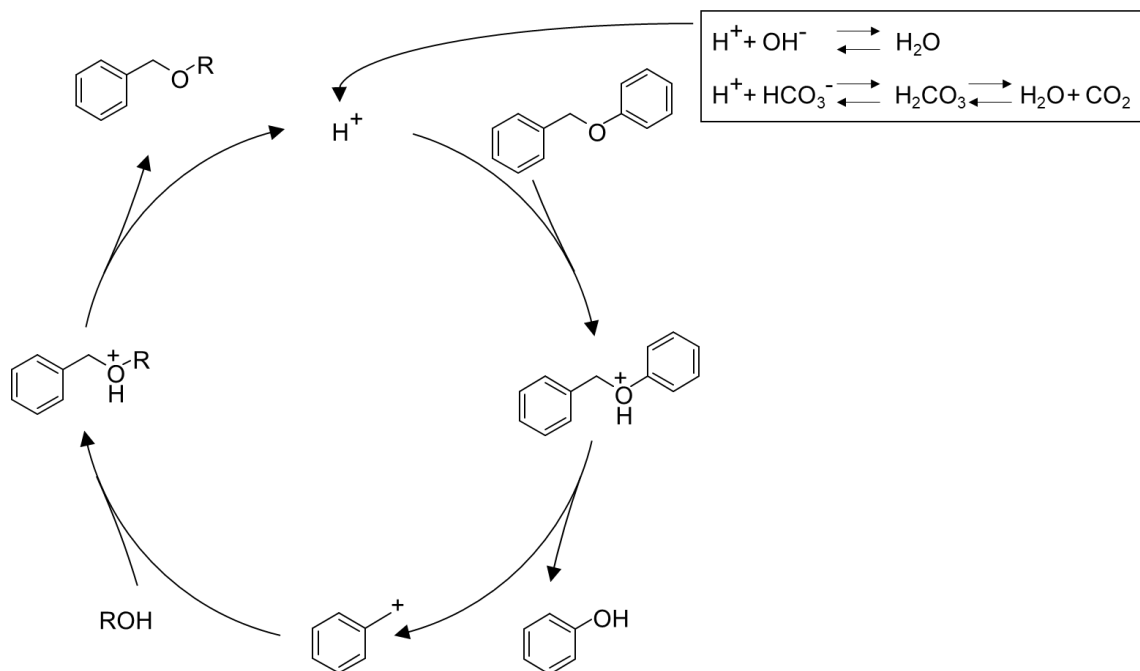


図 2-8 ベンジルフェニルエーテルのメタノリシス反応 (R = CH₃)

二酸化炭素の添加がベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解に効果的であることが明らかとなり、二酸化炭素圧量による単環芳香族収率の変化を調べた。二酸化炭素圧を変化させた際の生成物収率を表 2-3 に示す。

表 2-3 メタノール水溶液中におけるベンジルフェニルエーテル分解反応に対する二酸化炭素圧力依存性*1

No.	CO ₂ 分圧 (MPa)	生成物収率 (%)					転化率 (%)	ベンゼン環 回収率 (%)
		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	トルエン	その他*2		
1	-	4.9	12.5	18.9	0.9	6.3	59.0	84.6
2	14.0	9.4	17.2	28.3	0.4	8.1	59.1	100.0
3	18.0	8.2	14.6	24.3	0.3	7.5	55.1	99.8
4	21.0	11.3	15.1	27.7	0.2	8.2	58.7	100.0

*1 反応時間 15 min、反応温度：573 K、溶媒：水 2 cm³+メタノール 1 cm³

*2 ベンズアルデヒド、*o*-ベンジルフェノール、*p*-ベンジルフェノール

メタノール水溶液に対して二酸化炭素を添加すると、それぞれの二酸化炭素分圧で反応初期の単環芳香族化合物収率に大きな差は生じなかった（表 2-3, No.2-4）。添加しない条件と比較して収率が向上する傾向は一致し、一定量の二酸化炭素圧力を添加することで反応が促進されると考えられた。

二酸化炭素の圧力の増加に伴ってプロトンが増加し、ベンジルフェニルエーテルからベンジルメチルエーテルへのアルコリシス反応を高温水のみを利用した条件よりも促進したものと考えた。

無機酸の添加効果

高温炭酸水の効果を調べるため、室温で、ベンジルフェニルエーテルのメタノール水溶液への硫酸添加を行った（表 2-4）に示す。ベンジルアルコール、ベンジルメチルエーテル、トルエン等はほとんど観測されなかった。高温水及び高温炭酸水の酸触媒作用は室温の硫酸よりも大きいことがわかった。

表 2-4 酸添加実験*1

No.	溶媒 (cm ³)		生成物収率 (%)	転化率 (%)	ベンゼン環 回収率 (%)					
	メタノール	水				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	トルエン	その他*2
1	1.0	2.0	硫酸 0.1	0.1	0.2	1.9	0.0	1.8	0	100.0

*1 反応時間 60 min、反応温度：室温、溶媒（メタノール、0.2 mol·dm⁻³ 硫酸水溶液）

*2 ベンズアルデヒド、*o*-ベンジルフェノール、*p*-ベンジルフェノール

2-4-5 メタノール水溶液中におけるベンジルフェニルエーテル加溶媒分解反応経路

573 K の高温メタノール水溶液中でベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解反応は転化率 90%以上で進行したが、最も高い単環芳香族収率（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+トルエン）は 70%程度であった。ベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解反応経路を調べるためにメタノール水溶液中での生成物の安定性と反応性を調べた。表 2-5 に 573 K のメタノール水溶液（水 2 cm³+メタノール 1 cm³）中で生成物である各単環芳香族化合物を処理した結果を示す。

表 2-5 メタノール水溶液中での生成物安定性*1

No.	反応物	CO ₂ 分圧 (MPa)	生成物収率 (%)					ベンゼン環 回収率 (%)
			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	トルエン	その他*2	
1	ベンジルメチルエーテル	-	75.7	12.4	0.1	0.6	1.6	90.4
2	ベンジルアルコール	-	9.5	89.4	-	0.2	0.2	99.3
3	フェノール	-	-	-	96.3	-	0.0	96.4
4	ベンジルメチルエーテル + フェノール	-	73.9	12.2	95.5	0.1	1.9	90.0
5	ベンジルアルコール + フェノール	-	9.8	86.7	95.8	0.3	0.3	96.4
6	ベンジルメチルエーテル	18.0	61.1	25.5	0.3	0.2	3.6	90.5
7	ベンジルアルコール	18.0	43.0	51.8	0.3	0.1	1.0	96.2
8	フェノール	18.0	-	-	98.2	-	0.0	98.3
9	ベンジルメチルエーテル + フェノール	18.0	59.7	26.3	91.3	0.1	3.6	91.2
10	ベンジルアルコール + フェノール	18.0	39.3	56.8	94.5	0.1	1.0	97.5

*1 反応時間：60 min、反応温度：573 K、溶媒：水 2 cm³+メタノール 1 cm³

*2 ベンズアルデヒド、*o*-ベンジルフェノール、*p*-ベンジルフェノール

メタノール水溶液中（水 2 cm³+メタノール 1 cm³、573 K、60 min）において、ベンジルメチルエーテルを処理すると、導入したベンジルメチルエーテル量に対してベンゼン環ベースで 12.4%に該当するベンジルアルコールが生成した。また、単環芳香族化合物（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、トルエン）として合計 88.7%回収され、単環芳香族化合物として安定に反応系内に存在することがわかった（表 2-5、No.1）。同条件のメタノール水溶液に対して 18 MPa の二酸化炭素雰囲気下でベンジルメチルエーテル

を処理すると、ベンジルアルコールの収率は 25.2%となり、加水分解反応が促進されることが分かった (表 2-5、No. 6)。一方で、ベンジルアルコールをメタノール水溶液中で処理すると、9.5%のベンジルメチルエーテルが得られることが分かった (表 2-5、No. 2)。ベンジルメチルエーテルの収率は二酸化炭素の添加によって大きく向上し 43.0%となった (表 2-5、No. 7)。フェノールは二酸化炭素の添加の有無にかかわらず高温メタノール水溶液中で安定に存在し 95%以上回収された (表 2-5、No. 3, 8)。高温メタノール水溶液中でフェノールは安定存在することが示された。

単環芳香族化合物単体での安定性に加えて、実際の系内の状況に近似した混合系での安定性も調べた。混合系としては、メタノリシス反応によって生成するベンジルメチルエーテルとフェノールの混合系と加水分解反応によって生成するベンジルアルコールとフェノールの混合系について調べた。どちらの混合系においても単環芳香族化合物として 90%以上の回収率が得られ化合物が共存している状況下でも安定に系内に存在することを明らかにした。また、メタノール水溶液中でのベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解反応の逆反応 (ベンジルフェニルエーテルを生成する反応) は、ベンジルメチルエーテルとフェノールをともに処理しても、また、ベンジルアルコールとフェノールをともに処理してもベンジルフェニルエーテルが生成されなかった。本反応条件ではベンジルアルコールとフェノールの脱水反応は進行しなかった (表 2-5、No. 4, 5, 9, 10)。

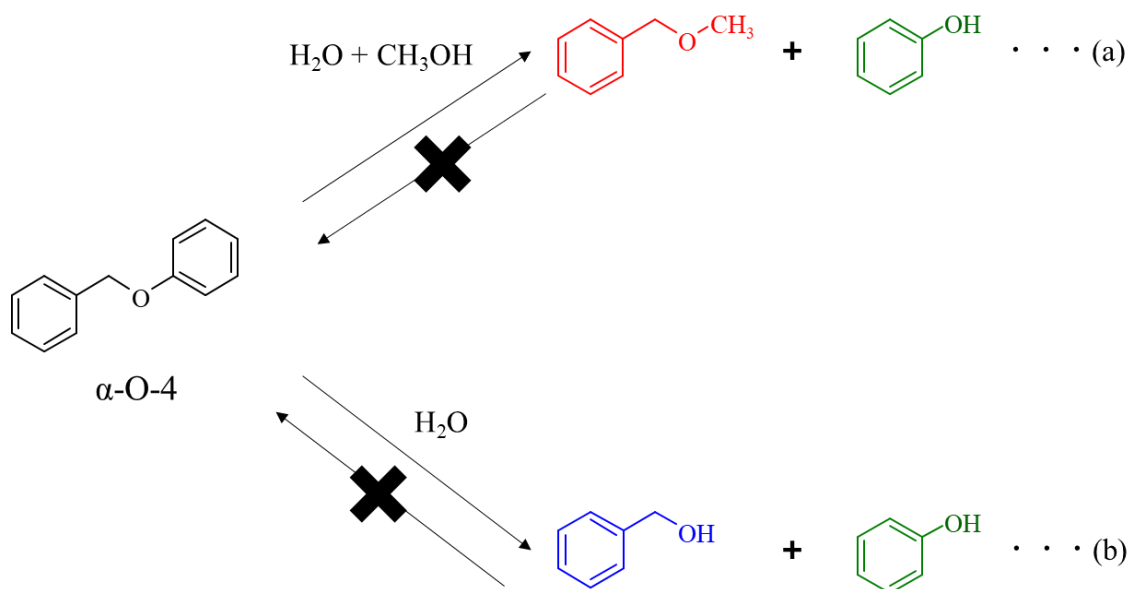


図 2-9 メタノール水溶液中でのベンジルフェニルエーテル加溶媒分解の逆反応

以上より、高圧二酸化炭素雰囲気下における高温アルコール水溶液中でのベンジルフェニルエーテルの分解反応 (アルコリシス反応、加水分解反応、熱分解反応) の反応経路を図 2-10 に示す。

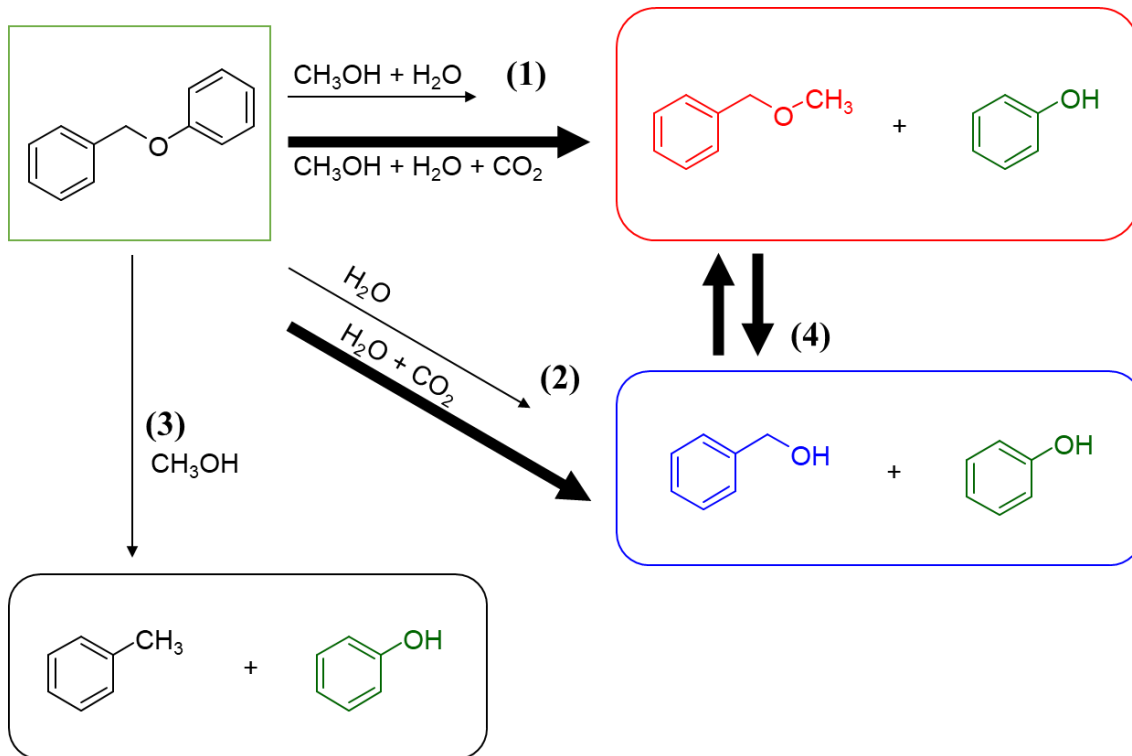


図 2-10 メタノール水溶液中におけるベンジルフェニルエーテルの分解反応

メタノール水溶液中では、高压二酸化炭素の添加によりプロトン量が増加し、ベンジルメチルエーテルの生成速度が向上した (1)。水が存在する系ではベンジルフェニルエーテルの加水分解反応が進行しベンジルアルコールとフェノールが生成した。加水分解反応速度は二酸化炭素の添加によって増加した (2)。トルエンとフェノールはベンジルフェニルエーテルの熱分解反応によって生成した。超臨界メタノール中ではベンジルフェニルエーテルの熱分解反応によりトルエンが生成したが、二酸化炭素の添加により熱分解反応は抑制された (3)。ベンジルメチルエーテルとベンジルアルコールとの間での可逆反応も進行し、二酸化炭素の添加によってその速度は向上した (4)。

2-4-6 エタノール水溶液中におけるベンジルフェニルエーテルの分解反応

エタノール水溶液は、セルロースの糖化発酵により得られる（バイオエタノール）。ベンジルフェニルエーテルのアルコールシス反応媒体としてエタノール水溶液を用いることはバイオマスの利用を拡げる。本項では、エタノール水溶液によるベンジルフェニルエーテルについて調べた。

各エタノールモル分率に対するベンジルフェニルエーテルの転化率と生成物収率を図 2-11 に示す。

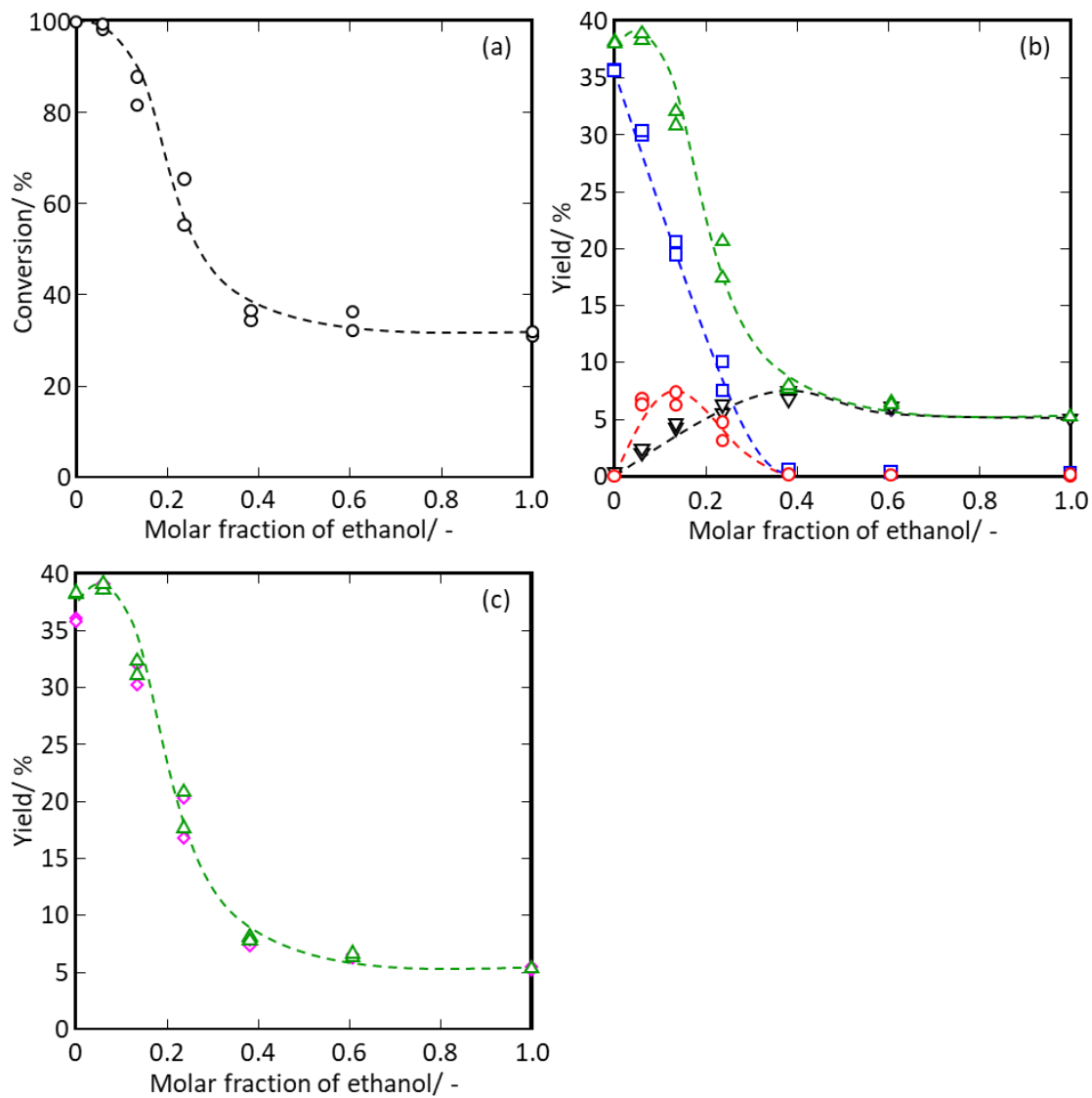


図 2-11 エタノールモル分率によるベンジルフェニルエーテル加溶媒分解に対する影響

(573 K、30 min、水 3.0-0 cm³、エタノール 0-3.0 cm³)、

(a)転化率、(b, c)生成物収率

ベンジルフェニルエーテルの転化率 (○)、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 (▽)、

ベンジルエチルエーテル+ベンジルアルコール+トルエン (◇)

バルブ無し反応器を用いた水溶媒(エタノールモル分率 0)での反応では、転化率は 99.9%であった。加水分解反応が進行し生成物としてベンジルアルコールとフェノールが生成した。収率はベンジルアルコール 35.6、フェノール 38.2%が得られた。

573 K のエタノール溶媒中(エタノールモル分率 1.0)では転化率は 31.3%となった。生成物としてベンジルアルコール 0.3%、フェノール 5.3%、トルエン 4.9%が得られ、転化率および生成物収率ともに水溶媒よりも低い結果となった。メタノール溶媒中での反応と同様に熱分解反応によって主にトルエンとフェノールが単環芳香族化合物として生成したと考えた。

メタノール水溶液中と同様に、エタノール水溶液中でもエタノールモル分率が増加とともにベンジルフェニルエーテルの転化率は減少した(図 2-11 (a))。エタノールモル分率 0.38 以上のモル分率では転化率は 30-35%程度で一定となった。エタノール水溶液中では、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、トルエンが単環芳香族化合物として主に得られた。メタノールと同様にエタノールにおいても水とエタノールを混合し水溶液中でベンジルフェニルエーテルを処理することでエタノリシス反応が進行した。エトキシベンゼンは検出されなかった。エタノール水溶液中でもベンジルエチルエーテルが生成する経路のみであることが示唆された。

エタノールモル分率によって単環芳香族化合物収率も変化した。加水分解による生成物であるベンジルアルコールはエタノールモル分率の増加に伴い収率が 35.6%から減少し、エタノールモル分率 0.38 以上では、ほとんど生成しなくなった。フェノールもエタノールモル分率 0.06 以上でベンジルアルコールと同様にエタノールモル分率の増加に伴い減少した。エタノールモル分率 0.13 (水 2 cm³ とエタノール 1 cm³ の混合溶液) でベンジルエチルエーテルは極大値をとった。また、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)はモル分率 0.38 以上の収率がほぼゼロとなった。このモル分率 0.13 は水 2 cm³ とエタノール 1 cm³ を混合した際のものであり、メタノールの際と体積比は同様であったが、モル分率としてはメタノール水溶液の際の 0.18 から少し減少し、低モル分率側にシフトした。

図 2-11 の結果は、ベンジルフェニルエーテルのエタノリシス反応を進行させるにはエタノールに加えて水も系内に共存することが必要であることを示している。水溶媒中ではトルエンは生成せず、溶媒のエタノールモル分率が増加するのとともに増加した。エタノールもメタノールと同様に水素供与の役割を果たしているのではないかと考えた。相の項目(2-4-7)で議論する。

2-4-7 相状態計算との比較

窒素雰囲気下で水・エタノール・ベンジルフェニルエーテル混合物を室温で水：エタノール = 3.0 : 0.0 – 0.0 : 3.0 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} : \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)の割合で導入し、573 K に昇温した際の各エタノールモル分率における相状態、密度、圧力を図 2-12 に示す。

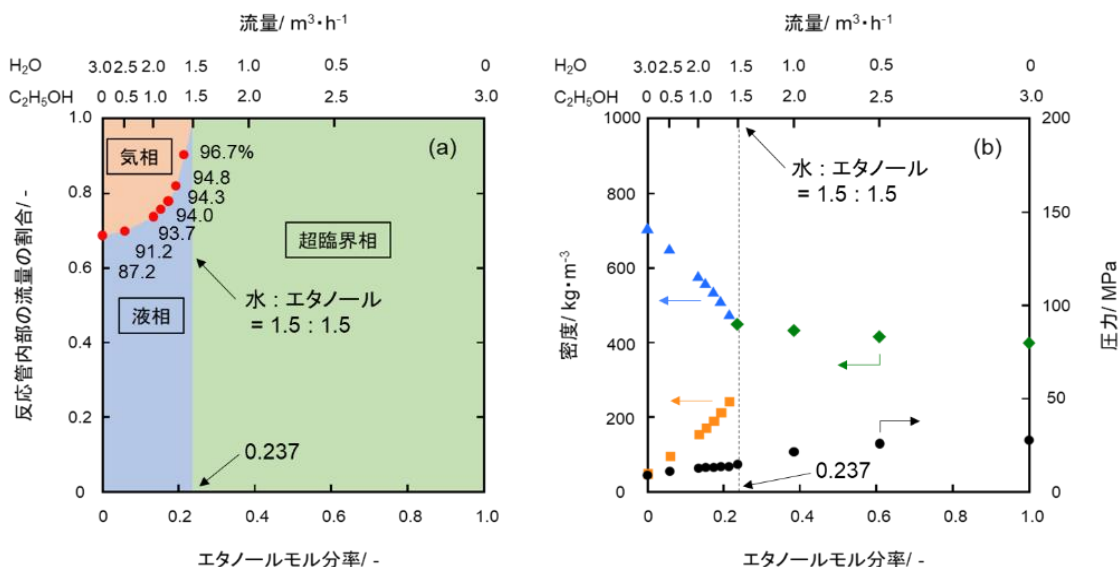


図 2-12 窒素雰囲気下での水・エタノール・ベンジルフェニルエーテル混合物のエタノールモル分率による相状態、密度、圧力 (全体流量 $6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

(a)流量の割合と相状態、(b)密度と圧力

(573 K、水：エタノール = 3.0 : 0.0 – 0.0 : 3.0 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} : \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$))

- :液相流量の割合、■:気相密度、▲:液相密度、◆:超臨界相密度、●:圧力、
- 横の数値:液相に存在するベンジルフェニルエーテルの割合

常温常圧状態で、水、エタノール、ベンジルフェニルエーテルを任意の量を導入し、空隙分は窒素を導入することで全体の流量を $6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ と一定にした。導入時、ベンジルフェニルエーテルは固体として一部存在し、昇温することで溶媒に完全に溶解した。

573 K に昇温した水溶媒では気相と液相が流量比 1.86:4.14 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} : \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)で存在した。液相は一つであり、ベンジルフェニルエーテルは固体として存在することなく全て液相もしくは気相中に存在していた。導入したベンジルフェニルエーテルの 87.2%は液相中に存在した。エタノールモル分率が上がるにつれ液相の割合が増し、気相密度は増加、液相密度は減少した。液相中に存在するベンジルフェニルエーテルの割合は、87.2%から 96.7%まで増加した。水:エタノール=1.5:1.5 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} : \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) (エタノールモル分率 0.237) では系内は 1 相となり、その密度は気相密度、液相密度の中間の値となったため、超臨界相となっている

ことが示された。水:エタノール=1.5:1.5 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} : \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) (エタノールモル分率 0.237) 以上のエタノールモル分率ではすべて超臨界相となった。

エタノール水溶液を用いたベンジルフェニルエーテルのエタノリシス反応では、エタノールモル分率 0.13 (水 : メタノール = $2 \text{ cm}^3 : 1 \text{ cm}^3$) で最も高いベンジルエチルエーテル収率を示した (図 2-13) が、シミュレーション計算により、超臨界近傍の気-液 2 相であることが示された。高温水が存在すると、水の解離によるプロトンが生成し、ベンジルフェニルエーテルのエタノリシス反応が進行するが、水 : エタノール = $2 \text{ cm}^3 : 1 \text{ cm}^3$ (エタノールモル分率 0.13) でプロトン量が最大になるためにベンジルフェニル収率が最大となるものと考えた。エタノールモル分率 0.18 以上では、エタノール水溶液は超臨界条件となり、水分子の解離がおこりにくくなり、プロトン量が減少し、エタノリシス反応がほとんど進行しなくなったのではないかと考えた。

2-4-8 エタノール水溶液中における反応温度依存性

エタノールモル分率 0.13 (水 2.0 cm³、エタノール 1.0 cm³) のエタノール水溶液を用いて反応温度依存性を調べた。反応温度を 523-623 K の範囲で変化させ、温度による生成物収率および転化率の変化を調べた。反応温度ごとの差を見るために反応初期を比較することとし表 2-6 には反応時間 15 min の結果を示す。

エタノール水溶液では、反応温度の増加とともに転化率は増加していった一方で、ベンゼン環の回収率は減少した。単環芳香族化合物収率 (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、トルエンの合計収率) は 523 K から 623 K にかけて 4.1% から 56.3% に向上した。623 K では転化率が 98.1% であり、ほとんど分解反応が進行しきっていた。一方でベンゼン環の回収率は 70% 程度であり、二量体生成物であるベンジルフエノールの収率も最も高くなっていることから、加溶媒分解反応以外に生成物の縮合反応などの副反応も反応しやすく、ベンジルフエニルエーテル生成では 573 K が温度としては最適と考えた。

表 2-6 エタノール水溶液中でのベンジルフエニルエーテルの分解反応の反応温度依存性*1

No.	反応温度 (K)	生成物収率 (%)					転化率 (%)	ベンゼン環回収率 (%)
		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	その他*2		
1	523	0.3	1.6	2.0	0.2	0.7	8.2	96.7
2	573	1.4	6.7	10.4	1.9	4.2	34.1	90.5
3	623	3.5	10.3	30.1	12.4	16.3	98.1	71.6

*1 水 : エタノール = 2 cm³ : 1 cm³、反応時間は 15 min

*2 ベンズアルデヒド、*o*-ベンジルフエノール、*p*-ベンジルフエノール

2-4-9 エタノール水溶液中における二酸化炭素添加効果

エタノール水溶液中（図 2-13、白抜き・破線）では、時間の経過とともに転化率は増加し反応時間 60 min 以降で一定の値をとった。単環芳香族化合物は、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、トルエンが主に得られた。反応時間の増加にともなう単環芳香族化合物の収率は向上し反応時間 120 min でベンジルエチルエーテル 7.7%、ベンジルアルコール 20.7%、フェノール 37.2%、トルエン 7.5%となった。どの反応時間においてもフェノールの収率とその他の三つの単環芳香族化合物（ベンジルエチルエーテル、ベンジルアルコール、トルエン）の合計収率が等しくなる関係が成立した。

18 MPa の二酸化炭素雰囲気下でベンジルフェニルエーテルを処理した。結果を図 2-13（塗りつぶし・実線）に示す。ベンジルフェニルエーテルの転化率は二酸化炭素を添加した条件でも時間の経過とともに増加し反応時間 120 min で 94.1%となった。二酸化炭素を添加していない条件の 91.2%と同程度であった。二酸化炭素を添加していない条件と同様に単環芳香族化合物として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、トルエンが得られ、エトキシベンゼンは検出されなかった。また、フェノールとその他の三つの単環芳香族化合物（ベンジルエチルエーテル、ベンジルアルコール、トルエン）の合計収率は二酸化炭素を添加しない条件と同じであった。二酸化炭素添加条件においてもエタノール水溶液中では加水分解反応、エタノリシス反応、熱分解反応が進行した。反応初期の反応時間 30 min での単環芳香族化合物収率を見ると二酸化炭素の未添加条件から 18 MPa の二酸化炭素雰囲気下で処理した条件でベンジルエチルエーテルは 2.3%から 7.9%に、ベンジルアルコールは 10.4%から 22.7%、フェノールは 16.3%から 32.7%に向上した。転化率も 56.9%から 77.2%に向上した。

高圧二酸化炭素をエタノール水溶液に添加すると、最終収率や転化率は同程度の値で一定となった。反応初期の加溶媒分解生成物（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）の生成物収率が向上し生成速度の促進効果が見られた。

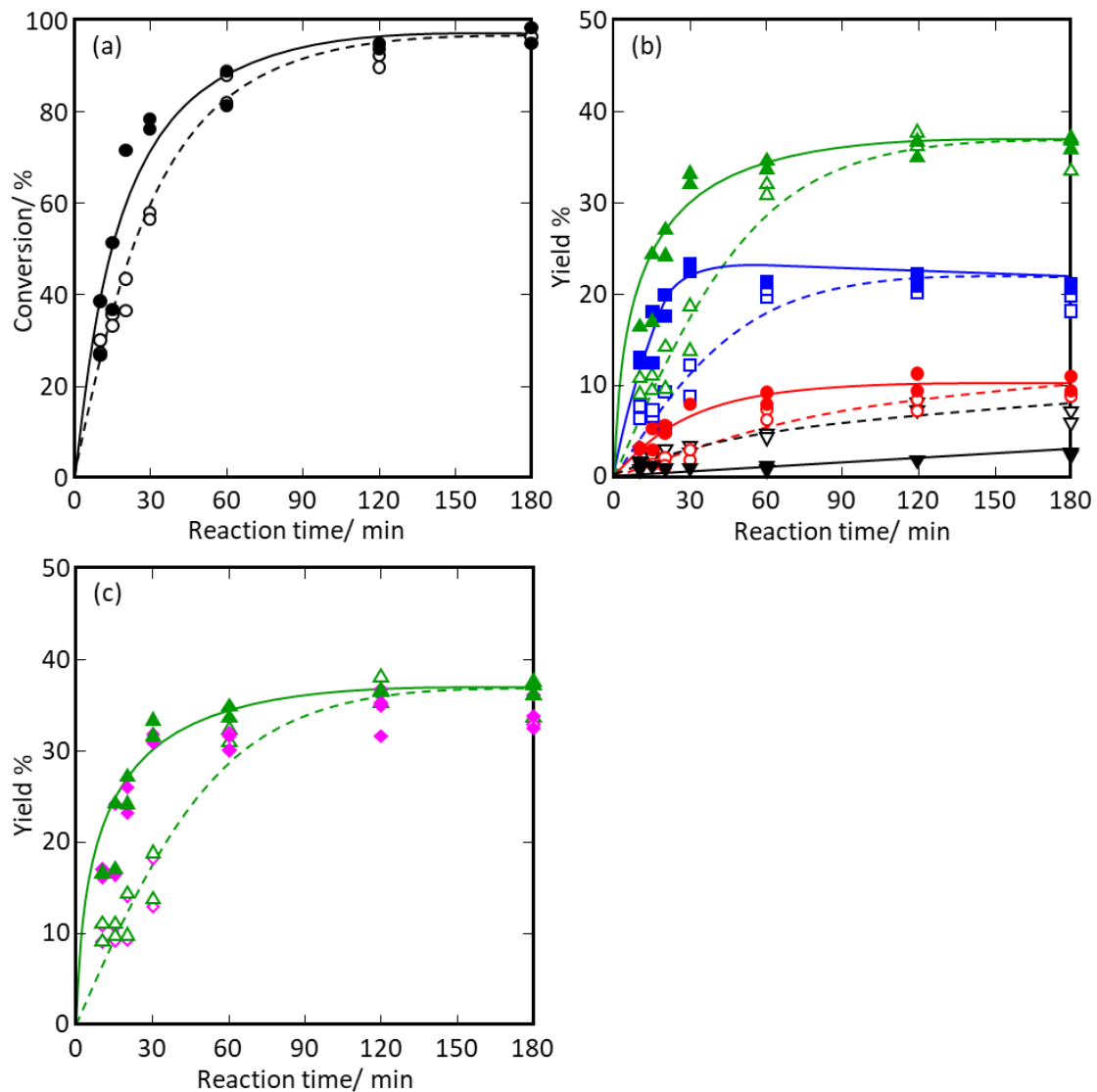


図 2-13 エタノール水溶液中におけるベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解反応

(573 K、10-180 min、水 3.0-0 cm³、エタノール 0-3.0 cm³、

二酸化炭素分圧 0-18 MPa)、

(a)転化率、(b, c)生成物収率

白抜き・破線：二酸化炭素なし、塗りつぶし・実線：18 MPa 二酸化炭素

ベンジルフェニルエーテルの転化率 (●○)、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 (▼▽)、

ベンジルエチルエーテル+ベンジルアルコール+トルエン (◆◇)

二酸化炭素圧量による単環芳香族収率の変化を調べた。二酸化炭素圧を変化させた際の生成物収率を表 2-7 に示す。

表 2-7 エタノール水溶液中でのベンジルフェニルエーテルの分解反応への二酸化炭素圧力依存性*1

No.	CO ₂ 分圧 (MPa)	生成物収率 (%)					転化率 (%)	ベンゼン環 回収率 (%)
		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	その他*2		
1	-	1.4	6.7	10.4	1.9	4.2	34.1	90.5
2	14.0	3.5	14.9	20.3	0.8	6.2	48.6	97.0
3	18.0	4.0	15.3	20.7	0.9	6.9	43.9	100.0
4	21.0	5.7	18.7	25.9	0.4	6.5	75.6	81.7

*1 反応時間 15 min、反応温度：573 K、溶媒：水 2 cm³+エタノール 1 cm³

*2 ベンズアルデヒド、*o*-ベンジルフェノール、*p*-ベンジルフェノール

エタノール水溶液に対して二酸化炭素を添加すると、反応初期 (15 min) において二酸化炭素分圧に応じて加溶媒分解物 (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) 収率が増加した。熱分解物であるトルエンは二酸化炭素の添加によって収率が低下し、反応が抑制された。

高圧二酸化炭素下では、水に二酸化炭素が溶解し、溶解した二酸化炭素の一部が炭酸となり、更に炭酸が解離してプロトンを生じ系内に供給する。これにより、高温水と比較して高圧二酸化炭素を添加された高温炭酸水は系内のプロトンが増加する⁷⁻¹¹⁾。ベンジルフェニルエーテルのアルコールシス (メタノリシス・エタノリシス) によって生成するベンジルアルキルエーテルは高温アルコール水溶液中で生成し、二酸化炭素の添加によって収率もしくは生成速度が向上した。また二酸化炭素圧とともに二酸化炭素の溶解量とプロトン量も増加する^{11,12)}ため、二酸化炭素の圧力の増加に伴い加溶媒分解物 (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) の収率が向上したと考えた。

高温水中でのプロトンの作用について確認するため、エタノール水溶液に酢酸を添加し生成物収率と転化率を調べた。結果を表 2-8 に示す。

エタノール水溶液に対し酢酸を添加し、573 K で処理すると加溶媒分解反応が進行した。エタノール水溶液に二酸化炭素を添加した条件と同様収率の向上が確認された (表 2-8、No.3)。エタノール溶媒に酢酸を添加した反応では、ほとんど分解反応は進行しなかった (表 2-8、No.4)。プロトンによって反応が促進されていること、エタノールと酸のみではなく、水が存在することで今回の加溶媒分解反応は進行することが示唆された。

表 2-8 酸添加実験*1

No.	溶媒 (cm ³)		生成物収率 (%)					転化率 (%)	ベンゼン環 回収率 (%)	
	エタノール	水	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	その他*2			
1	1.0	2.0	-	6.7	20.0	31.6	4.3	11.2	84.7	89.1
2	1.0	2.0	CO ₂	8.5	21.3	34.2	0.9	11.2	84.9	91.2
3	1.0	2.0	酢酸	12.7	22.6	36.7	1.9	10.4	99.2	85.0
4	3.0	0	酢酸	0.2	0.2	5.5	5.0	4.7	23.7	91.8

*1 反応時間 60 min、反応温度：573 K、溶媒：エタノール、水、酢酸 0.27 mmol

*2 ベンズアルデヒド、*o*-ベンジルフェノール、*p*-ベンジルフェノール

2-4-10 エタノール水溶液中におけるベンジルフェニルエーテル分解反応経路

573 K のエタノール水溶液中でのベンジルフェニルエーテルの分解反応経路を調べるために生成物の安定性を調べた。表 2-9 に 573 K のエタノール水溶液（水 2 cm³+エタノール 1 cm³）中で生成物である各単環芳香族化合物を処理した結果を示す。反応は二回行い、表中にはその平均値を示している。

表 2-9 エタノール水溶液中での生成物安定性*1

No.	反応物	CO ₂ 分圧 (MPa)	生成物収 率 (%)					ベンゼン環 回収率 (%)
			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	その他*2	
1*3	ベンジリエチルエーテル	-	54.5	30.6	0.0	0.4	1.0	90.5
2	ベンジルアルコール	-	4.4	91.5	0.0	0.7	1.3	98.0
3	フェノール	-	-	-	96.0	-	-	96.0
4	ベンジリエチルエーテル + フェノール	-	40.6	47.8	89.7	0.4	2.7	90.6

*1 反応時間：60 min、反応温度：573 K、溶媒：水 2 cm³+エタノール 1 cm³

*2 ベンズアルデヒド、*o*-ベンジルフェノール、*p*-ベンジルフェノール

*3 反応時間：15 min

エタノール水溶液中において、ベンジリエチルエーテルを処理するとベンゼン環数を基準として導入したベンジリエチルエーテル量の 30.6%がベンジルアルコールに変換された。また、単環芳香族化合物（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、トルエン）として 89.5%回収され、単環芳香族化合物として安定に反応系内に存在することがわかった（表 2-9、No. 1）。また、ベンジルアルコールをエタノール水溶液中で処理すると、4.4%のベンジリエチルエーテルが得られた（表 2-9、No. 2）。フェノールは 573 K のエタノール水溶液中で安定に存在し 96.0%回収された（表 2-9、No. 3）。ベンジリエチルエーテルとフェノールをともに処理すると、単環芳香族として 90%以上系内に存在することが分かった。以上から、高温エタノール水溶液中において、ベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解反応の生成物であるベンジリエチルエーテル、ベンジルアルコール、フェノールは縮合反応などの副反応を起こさず、単環芳香族化合物として安定に系内に存在することが示された。

高圧二酸化炭素雰囲気下における高温エタノール水溶液中でのベンジルフェニルエーテルの分解反応（エタノリシス反応、加水分解反応、熱分解反応）の反応経路を図 2-14 に示す。

ベンジルフェニルエーテルとエタノールによりベンジリエチルエーテルが生成し、その

速度は二酸化炭素の添加によって促進した (1)。水が存在する系においてベンジルフェニルエーテルの加水分解反応が進行しベンジルアルコールとフェノールが生成した (2)。加水分解反応もエタノリシス反応と同様に酸触媒反応であり、二酸化炭素の添加によって反応速度が促進された。トルエンとフェノールはベンジルフェニルエーテルの熱分解反応によって生成した (3)。二酸化炭素の添加によってトルエンの収率は低下し熱分解反応は抑制された。これらの反応に加えてベンジルアルコールとベンジリエチルエーテルの間で可逆反応が存在していた (4)。

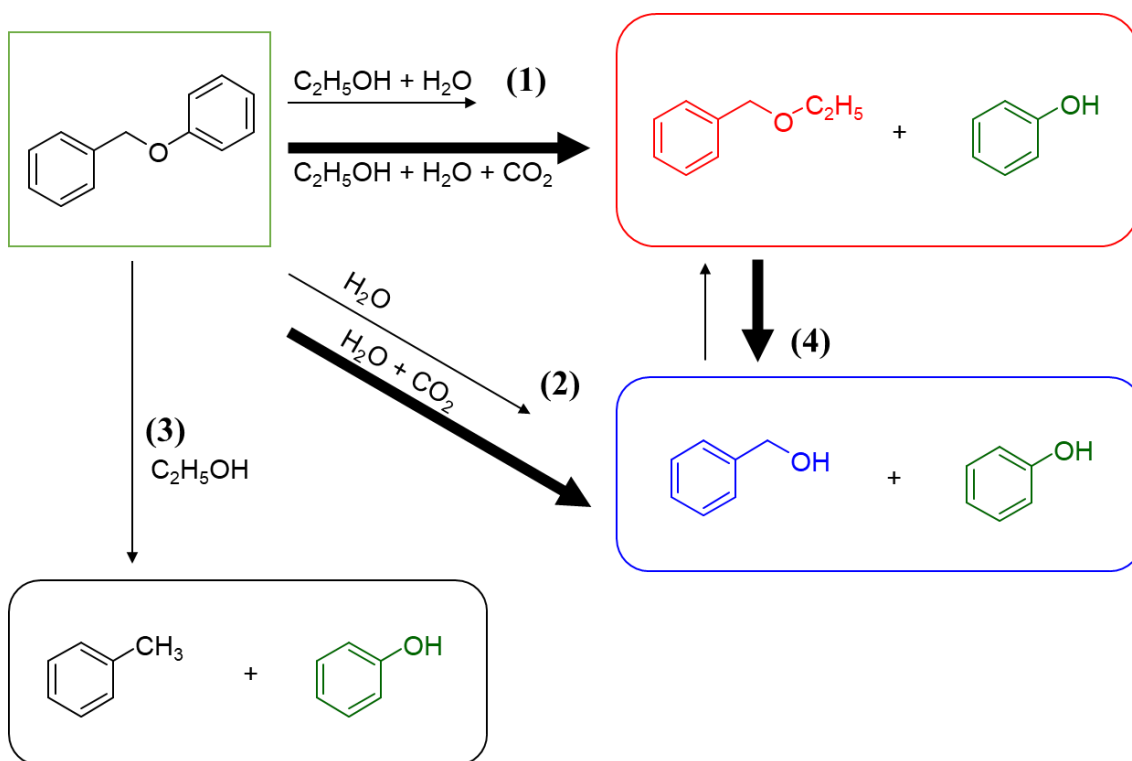


図 2-14 エタノール水溶液中におけるベンジルフェニルエーテルの分解反応

2-4-11 基質導入量依存性

エタノール水溶液（水 2 cm³+エタノール 1 cm³）に対して導入するベンジルフェニルエーテル量を変化させ、導入量に対する生成物収率や転化率の依存性を調べた。結果を表 2-10 に示す。

ベンジルフェニルエーテルの導入量を増加させていくと、転化率および単環芳香族収率に大きな差は見られなかったが、緩やかな増加傾向が見られた。ベンジルフェニルエーテルと通常の反応の 5 倍量まで処理できる結果が得られた。

表 2-10 エタノール水溶液を用いるベンジルフェニルエーテル分解における導入量依存性*¹

No.	基質導入量 (mmol)	反応 時間 (min)	生成物収率 (%)					転化率 (%)	ベンゼン環 回収率 (%)
			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	その他* ²		
1	0.05	15	1.1	5.3	9.1	2.5	4.5	19.4	100.0
2		60	4.9	18.0	29.5	5.7	12.2	68.1	100.0
3	0.10	15	1.4	6.7	10.4	1.9	4.2	34.1	90.5
4		60	6.7	20.0	31.6	4.3	11.2	84.7	89.1
5	0.20	15	1.9	8.6	12.8	1.8	4.7	37.1	92.8
6		60	5.3	17.2	28.0	4.3	11.5	76.9	89.3
7	0.50	15	3.3	13.4	19.1	1.4	6.1	51.5	91.8
8		60	8.5	21.2	34.4	2.9	12.2	91.0	88.1

*¹ 反応温度：573 K、溶媒：水 2 cm³+エタノール 1 cm³

*² ベンズアルデヒド、*o*-ベンジルフェノール、*p*-ベンジルフェノール

2-4-7 プロパノール水溶液中におけるベンジルフェニルエーテルの分解反応

1-プロパノール、2-プロパノール水溶液によるベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解反応について調べ、アルコールの種類とアルコリシス反応との関係を調べた。結果を表 2-11 に示す。

表 2-11 No. 3 の結果より、2-プロパノール単独では、アルコリシス反応はほとんど進行せず、熱分解反応によるトルエンとフェノールがわずかに得られるのみであった。

1-プロパノール、2-プロパノール水溶液では加溶媒分解反応（アルコリシス反応、加水分解反応）が進行し、ベンジルプロピルエーテルが生成した。アルコール水溶液中でのベンジルアルキルエーテル収率は、メタノール（8.4%）>エタノール（6.7%）>2-プロパノール（1.3%）>1-プロパノール（0.7%）となり、炭素数が増えるにつれて収率は低下した。

アルコール水溶液中で処理することで、アルコール溶媒中で処理するよりも加溶媒分解反応による生成物（ベンジルアルキルエーテル、ベンジルアルコール、フェノール）の収率が大きく向上した。特にメタノールとエタノールは水溶液にすることで反応性が大きく向上した。ベンジルアルキルエーテルとベンジルアルコールの収率は、アルコールのみの条件と比較して水溶液では 10 倍以上の収率が得られた。

表 2-11 各種アルコールを用いたベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解反応

No.	溶媒*1	生成物収率 (%)					転化率 (%)	ベンゼン環回収率 (%)
		ベンジルアルキルエーテル	ベンジルアルコール	フェノール	トルエン	その他*3		
1	メタノール*2	0.4	0.3	4.7	3.4	3.7	10.0	100.0
2	エタノール*2	0.0	0.3	5.3	4.9	3.8	31.3	83.0
3	2-プロパノール*2	0.3	0.3	4.1	3.3	3.3	36.2	75.2
4	メタノール*2水溶液	8.4	14.8	27.0	2.9	11.2	82.6	81.8
5	エタノール水溶液*2	6.7	20.0	31.6	4.3	11.2	84.7	89.1
6	1-プロパノール水溶液*2	0.7	7.1	14.9	5.0	11.3	53.0	82.9
7	2-プロパノール水溶液*2	1.3	9.1	17.9	5.5	13.1	49.6	97.2

*1 アルコール水溶液の混合割合は、水 2 cm³ に対してアルコール 1 cm³

*2 反応時間は No.1 が 30 min、No.2-7 は 60 min

*3 ベンズアルデヒド、*o*-ベンジルフェノール、*p*-ベンジルフェノール

2-5 本章のまとめ

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の加溶媒分解反応を 573 K の高温条件下で水溶媒、アルコール溶媒（メタノール、エタノール、2-プロパノール）、アルコール水溶液（メタノール水溶液、エタノール水溶液、1-プロパノール水溶液、2-プロパノール水溶液）中でバッチ式反応器を用いて行い、生成物収率や転化率の挙動を調べることで加溶媒分解を促進する条件を検討した。また、二酸化炭素を添加しその添加効果についても調べた。反応の結果、以下の結論を得た。

- (1) ベンジルフェニルエーテルの加水分解反応は 573 K の高温水中で進行した。90%以上の転化率に対して生成物であるベンジルアルコールとフェノールの収率はそれぞれ 35.6、38.2%であった。
- (2) アルコール溶媒中では、ベンジルフェニルエーテルのアルコリシス反応は進行せず、代わりに熱分解反応が進行し、トルエンとフェノールが少量生成した。
- (3) アルコール水溶液中でベンジルアルキルエーテル、ベンジルアルコール、フェノールが得られ、加溶媒分解反応（加水分解反応・アルコリシス反応）が進行した。特にメタノールとエタノールで生成物が得られた。メタノールおよびエタノールでは水 2 cm³ とアルコール 1 cm³ を混合した水溶液で処理した際に、アルコリシス生成物収率が最も高くなった。この混合比においては気液 2 相であった。アルコリシス生成物（ベンジルアルキルエーテル）の最終収率はメタノールで 16%、エタノールで 10%となり、加水分解物（ベンジルアルコール）の最終収率はメタノールで 16%、エタノールで 21%となった。
- (4) 加溶媒分解物（ベンジルアルキルエーテル、ベンジルアルコール、フェノール）の生成速度は二酸化炭素添加によって促進され、熱分解物（トルエン）の生成速度は抑制された。

2-6 参考文献

- 1) C. Yokoyama, K. Nishi, and S. Takahashi, *Sekiyu Gakkaishi*, 1997, **40**(6), 465-473.
- 2) B. Güvenatam, E. H. J. Heeres, E. A. Pidko and E. J. Hensen, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2015, **410**, 89-99.
- 3) A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, M. Osada and M. Shirai, *Energy Fuels*, 2008, **22**, 1485-1492.
- 4) A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, M. Osada and M. Shirai, *Catal. Lett.*, 2008, **122**, 188-195.
- 5) J. He, L. Lu, C. Zhao, D. Mei and J. A. Lercher, *J. Catal.*, 2014, **311**, 41-51.
- 6) B. C. Wu, M. T. Klein, S. I. Sandler, *AIChE J.*, 1990, **36**(8), 1129-1136.
- 7) N. Akiya and P. E. Savage, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 2725-2750.
- 8) P. E. Savage, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 603-621.
- 9) S. E. Hunter and P. E. Savage, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**, 290-294.
- 10) S. E. Hunter, C. E. Ehrenberger and P. E. Savage, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 6229-6239.
- 11) S. E. Hunter and P. E. Savage, *AIChE J.*, 2008, **54**, 516-528.
- 12) A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, K. K. Bando and M. Shirai, *Green Chem.*, 2009, **11**, 48-52.

第3章 高圧二酸化炭素と高温エタノール水溶液中におけるリグニン

α -O-4 結合部位モデル化合物の流通式連続変換

3-1 本章の背景

木質系バイオマスを出発物質とする化成品合成の一つの手段としてリグニン部位を低分子量化する研究が広く行われている¹⁻⁷⁾。リグニン部位変換する際に、連続的に処理し有用化合物を大量に合成する技術は物質生産プロセスの構築のために重要である。水への溶解性が非常に低いリグニンやリグニン由来の化合物から化成品を連続的に合成するために有機溶媒（ジオキサンやアルコール）や塩基（水酸化ナトリウムや炭酸カリウム）を加えることで水への溶解を促進させることができる。Beauchet らは、5wt%水酸化ナトリウム水溶液にクラフトリグニンを溶解させ、流通装置を用いて 270-350°C で高温処理することで連続的な加水分解反応が進行することを報告している⁸⁾。Sebhat らは、工業製品の副生成物として得られる工業リグニン（アルカリリグニン、クラフトリグニン、オルガノソルブリグニンなど）を炭酸カリウムや炭酸水素カリウム、水酸化カリウムを添加して塩基性に調整した 225°C の水とアルコールの混合溶媒中で trickle-bed 反応器によって連続処理することで加溶媒分解が進行することを報告している⁹⁾。Li らは、105-115°C の水/ジオキサン（1:9=v/v）混合溶媒を用いて水素雰囲気下でリグニン部位のモデル化合物を流通系反応装置で連続処理し、5wt%Pd/C 触媒による水素化分解反応が連続的に進行することを報告した¹⁰⁾。溶媒を塩基性条件にすることでリグニンを溶解させることができるが、酸による中和処理が必要となり、さらに副生塩の洗浄除去工程が求められ、エネルギーや環境への負荷の観点から、強酸や強塩基を用いない簡便な手法が求められる。また、気相水素を用いる方法は、多くの場合、水蒸気改質によって石油資源から気相水素が生産されているため、枯渇性資源に依存しない持続可能な物質生産プロセスの構築を目指す上で課題となる。

強酸や強塩基などの毒性の強い試薬や有機溶媒の使用を可能な限り減らし、環境や人体への負荷を抑えた手法による木質系バイオマスの変換が望まれている。

3-2 本章の目的

本研究では、環境や人体への負荷を抑えた手法によるリグニン部位モデル化合物の変換を目指し、ベンジルフェニルエーテルの流通式反応装置を用いるエタノール水溶液中での連続的加溶媒分解に対して、高温水と高圧二酸化炭素を利用し結合部位の切断に最適な条件の探索を目的とした。常温の水に溶解しないリグニン部位モデル化合物であるベンジルフェニルエーテルを高温エタノール水溶液中での連続的にアルコリス反応を行う反応装置を設計し、基質および溶媒（水、エタノール、二酸化炭素）の供給システム、昇温システムについて装置条件および運転条件の最適化を行い、高圧二酸化炭素下での高温エタノール水溶液による連続加溶媒分解反応の開発を行った。

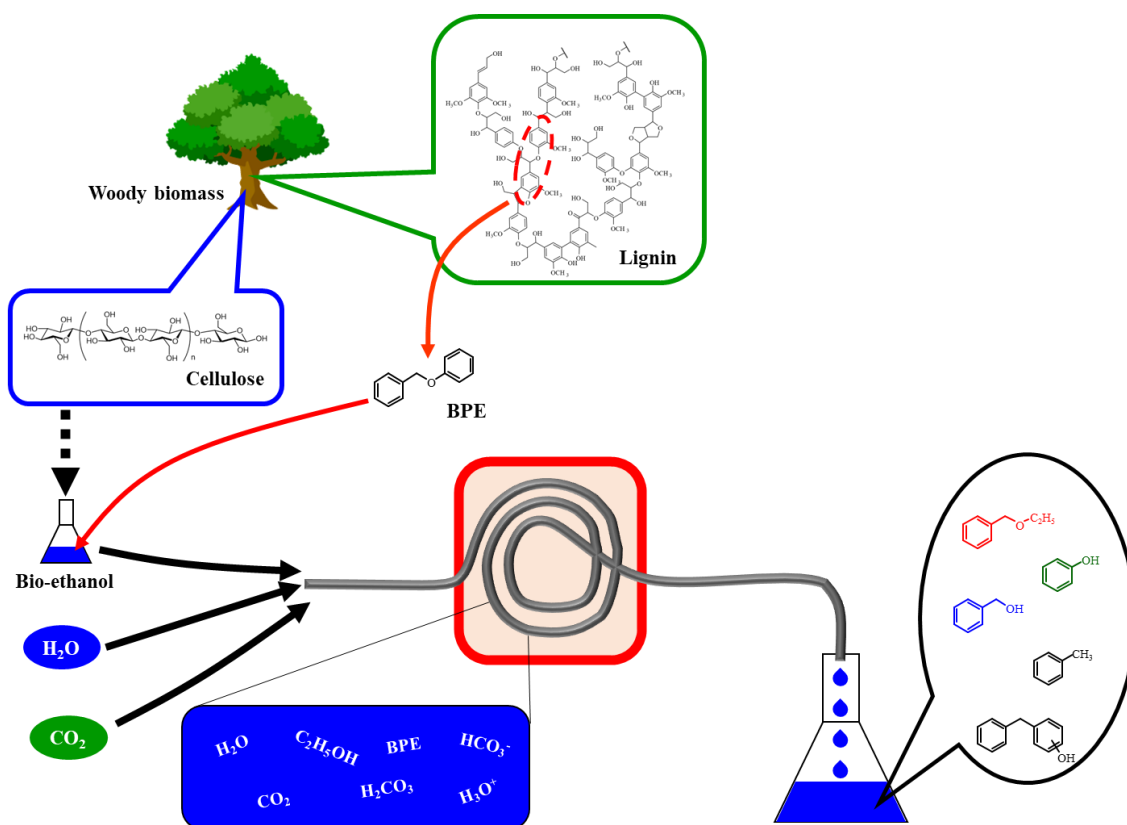


図 3-1 リグニン α -O-4 結合部位モデル化合物の連続変換イメージ図

3-3 実験方法

3-3-1 試薬

反応に使用した試薬は下記の表 3-1 に記載したものであり、購入後精製することなくそのまま使用した。

表 3-1 使用した反応試薬名とメーカー

試薬名	メーカー
2-フェニルエチルフェニルエーテル	
ベンジルエチルエーテル	BLD Pharmatech
ベンジルアルコール	富士フイルム和光純薬株式会社
フェノール	富士フイルム和光純薬株式会社
ベンズアルデヒド	富士フイルム和光純薬株式会社
トルエン	富士フイルム和光純薬株式会社
<i>n</i> -ブタノール	富士フイルム和光純薬株式会社
エタノール	富士フイルム和光純薬株式会社
テトラヒドロフルフリルアルコール	富士フイルム和光純薬株式会社
二酸化炭素（純度 99.99%）	日興酸素株式会社

3-3-2 流通式連続加溶媒分解反応

流通式反応装置の概略図を図 3-2、各部の名称を表 3-2 に示す¹¹⁾。

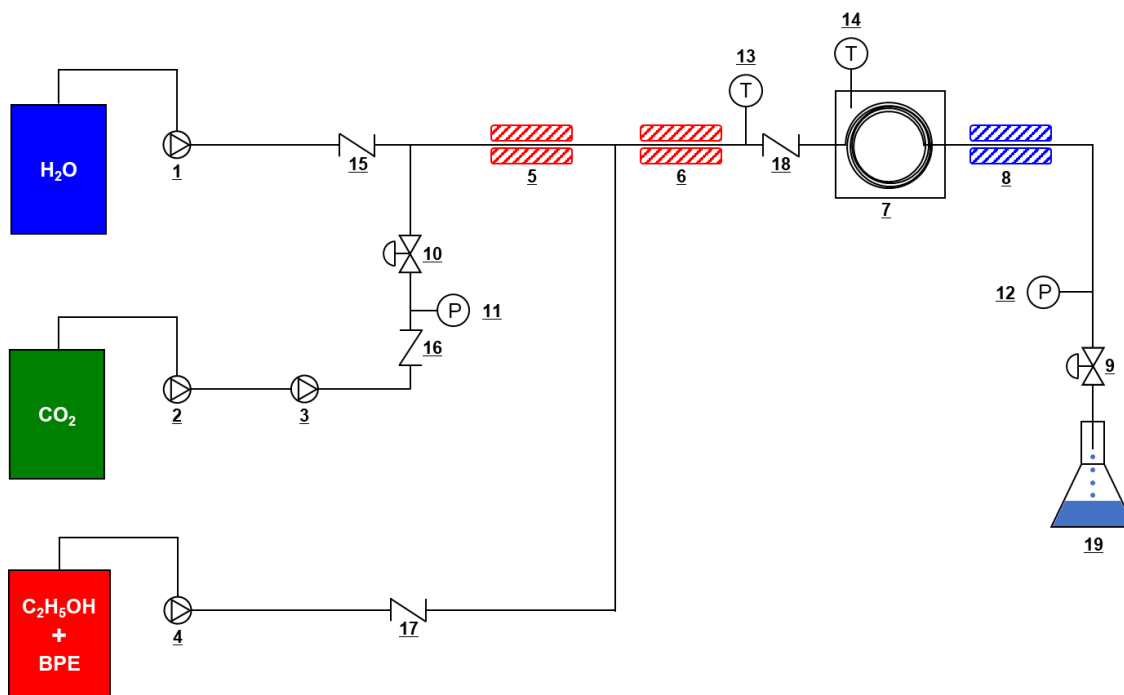


図 3-2 流通式反応装置概略図

表 3-2 流通式反応装置各部の名称

図 3-2 中番号	名称
1, 3, 4	: シリンジポンプ
2	: 二酸化炭素ポンプ
5	: 予熱部①
6	: 予熱部②
7	: オープン (反応部)
8	: 水冷部
9, 10	: 背圧弁
11, 12	: 圧力計
13, 14	: 熱電対
15-18	: 逆止弁
19	: 生成物回収部

シリンジポンプ (1, ISCO Model 260D) を用いて水を流通経路内に導入した。二酸化炭素は、二酸化炭素ポンプ (2, JASCO, SCF-Get) を用いてシリンジポンプ (3) のシリンダー内に充填し、その後所定の流量で導入した。エタノールは、ベンジルフェニルエーテルを溶解させ、ベンジルフェニルエーテルエタノール溶液 (ベンジルフェニルエーテル濃度: $7 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) としてシリンジポンプ (4) を用いて経路内に流通させた。流通式反応装置内の圧力は背圧弁 (9) を用いて 10-40 MPa の範囲で制御した。水はヒーター① (5, 603-643 K) にて予熱した後にエタノール溶液と合流させ、経路内でエタノール水溶液とした。混合させた溶液はヒーター② (6, 583-623 K) にて再度予熱し、供給溶液の温度を調整した。流通式反応装置による連続式のベンジルフェニルエーテル加溶媒分解反応は反応部として設置したオープン (7) 内のステンレスチューブ (外径: 3.18 mm、壁厚: 0.7 mm, 全長: 10 m) 内で進行させた。反応時の温度はオープン内に設置した熱電対 (14) によってモニターした。オープン内に流通させ反応させた溶液は、オープンを通過後すぐに水冷 (8) によって室温まで冷却した。

3-3-3 生成物分析

反応後の混合物は液体成分と気体成分に分離し、液体成分のみ回収した。流通式連続変換反応は 45 min で行った。液体生成物は採取開始を 0 min とし 45 min までの間 15 min おきに回収した。回収した溶液は次の通りに区別した。0-15 min で回収した溶液を溶液①、15-30 min で回収した溶液を溶液②、30-45 min で回収した溶液を溶液③とし、それぞれ回収した溶液をそのままガスクロマトグラフ水素炎イオン化検出器 (GC-FID、Agilent Technologies 6890N) を用いて分析した。カラムには DB-WAX (Agilent Technologies) を用い、テトラヒドロフルフリルアルコール (THFA) を内標として使用して内部標準法によって定量した。生成物収率は三つの溶液 (溶液①、②、③) の平均から決定した。反応経路内の溶液の密度はプロセスシミュレーションソフト (Symmetry、Schlumberger Limited) を用いて計算した。ベンジルフェニルエーテルの転化率、生成物収率、ベンゼン環回収率、滞在時間は以下の計算式に基づいて計算した。オープン内反応部における溶液の滞在時間はオープン内に設置した金属チューブの内容積、種々の反応条件における溶液の密度、そして流量に基づいて計算した。

$$\text{転化率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{未反応 BPE}(\text{mmol})}{\text{導入 BPE}(\text{mmol})} \right) \times 100$$

$$\text{生成物収率(\%)} = \frac{\text{生成物量}(\text{mmol}) \times \text{生成物含有ベンゼン環数}}{\text{導入 BPE 量}(\text{mmol}) \times 2} \times 100$$

$$\text{ベンゼン環回収率(\%)} = \frac{\text{生成物含有ベンゼン環数} + \text{未反応 BPE 含有ベンゼン環数}}{\text{導入 BPE 含有ベンゼン環数}} \times 100$$

$$\text{滞在時間}(\text{min}) = \frac{\text{反応部内容積}(\text{cm}^3) \times \text{反応時溶液密度} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})}{\text{室温における溶液密度} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \times \text{流量} (\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1})}$$

3-4 結果及び考察

3-4-1 流通条件設定

ベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解反応を連続的に行うために従来の高温水を流通させる装置に対して高圧二酸化炭素を添加できるよう流通式反応装置を改良した¹¹⁾。改良した流通式反応装置を図 3-2 に示す。バッチ式反応器を用いたエタノール水溶液中でのベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解反応は、反応器（内容積 6.0 cm³）に水 2 cm³、エタノール 1 cm³ を加え、18 MPa の二酸化炭素雰囲気下で処理することでエタノリス反応が最も進行した（図 2-13）。バッチ式反応器に導入した溶媒の量を物質質量に換算すると、水 1.11×10^{-1} mol、エタノール 1.72×10^{-2} mol、二酸化炭素 1.12×10^{-2} mol となる。流通式反応器においては、水とエタノール溶液の流量をそれぞれ 26.1 と 4.1 mmol·min⁻¹ で行い、混合溶液のエタノールモル分率がバッチ式と同様 0.13 となるように流通させた。二酸化炭素は水に添加した後に炭酸水の状態でエタノール溶液と混合する流路をとった。二酸化炭素の流量は 1.2 mmol·min⁻¹ で導入した。流通式反応装置における水と二酸化炭素の割合はバッチ式反応器の反応の際の半分とした。流量 26.1 mmol·min⁻¹ の水に対して 1.2 mmol·min⁻¹ 以上の二酸化炭素を流通させると均一な溶液の流れが得られなかった。反応後の回収液を観察すると気体だけ出てくる時間と液体が出てくる時間が不規則に続いており、水と二酸化炭素が均一に混合されていないことが分かった。二酸化炭素の流量を 1.2 mmol·min⁻¹ とすると脈流が抑えられ均一な流通が可能となった。

ベンジルフェニルエーテルは室温での水に不溶である。そのため、エタノールに溶解させて装置内に導入させた。水と合流させ混合させる箇所ではベンジルフェニルエーテルが析出し流通管路内の閉塞を起こさせないためにベンジルフェニルエーテルの濃度をバッチ式反応の際は 36 mmol·kg⁻¹ であったが、流通式反応では 2 mmol·kg⁻¹ に調整した。エタノール水溶液（水 2 cm³、エタノール 1 cm³、エタノールモル分率 0.13）の室温でのベンジルフェニルエーテルの飽和溶解量は 2 mmol·kg⁻¹ であった。水とエタノール溶液を混合後にこの濃度以下になるようにベンジルフェニルエーテルを溶解させ供給した¹²⁾。ベンジルフェニルエーテルエタノール溶液は炭酸水と混合した後に予熱部①（5）で 643 K に予熱し均一な 2 mmol·kg⁻¹ のベンジルフェニルエーテルエタノール水溶液が得られるようにした。さらに反応部の直前の予熱部②（6）で再度 623 K に予熱し速やかにオープン（反応部、7）において反応温度に昇温するようにした。

3-4-2 反応温度依存性

本反応においては、オープン（反応部、7）の温度を反応温度とした。反応温度による生成物収率や転化率に対する影響を調べた結果を図 3-3 に示す。

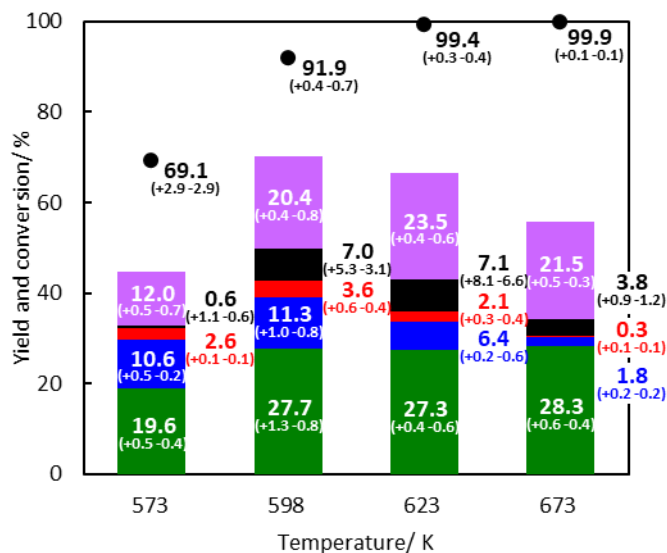


図 3-3 流通式反応におけるベンジルフェニルエーテル加溶媒分解に対する反応温度依存性
 (反応温度 573-673 K、水 26.1 mmol·min⁻¹、エタノール 4.1 mmol·min⁻¹、
 CO₂ 1.2 mmol·min⁻¹、40 MPa、予熱部①: 643K、予熱部②: 623 K)
 ベンジルフェニルエーテル転化率 (●)、ベンジリエチルエーテル(■)、
 ベンジルアルコール (■)、フェノール(■)、トルエン(■)、ベンジルフェノール(■)、
 採取時間; 0-15、15-30、30-45 min

高圧二酸化炭素を添加した 573 K 以上の高温エタノール水溶液中で流通式反応装置を用いて処理することでベンジルフェニルエーテルから単環芳香族化合物（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、トルエン）を含む加溶媒分解生成物が連続的に得られた。得られた単環芳香族化合物の平均収率は 573、598、623、673 K において、それぞれ 32.7、49.7、43.0、34.3%であった。単環芳香族化合物の最大収率 49.7%は反応温度 598 K で得られ、その内訳はベンジリエチルエーテル 3.6%、ベンジルアルコール 11.3%、フェノール 27.7%、トルエン 7.0%であった。

流通式反応においては、反応部の容積や溶媒の流量によって反応時間が限られており、短時間で分解反応が進行することが望ましい。また、単環芳香族生成物の収率が高く、導入した基質に対して十分量の生成物が回収されていることが理想的である。以上のことから流通式反応装置による連続的なベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解反応において、転化

率が 90%以上で分解反応が進行しており、生成物として単環芳香族が他の反応温度よりも 10-20%多く生成している 598-623 K の温度領域が適切な反応温度であると考えた。

3-4-3 系内圧力依存性

バッチ式反応器では反応器内の圧力を自在に調節し、圧力による生成物収率や転化率への影響を調べることは反応器の耐圧や容積の関係から困難である。流通式反応装置を用いることで圧力依存性を容易に確認することができる。反応温度を 623 K として、背圧弁 (9) によって系内の圧力を制御し、生成物収率や転化率に対する圧力依存性を調べた。

溶液として、水とベンジルフェニルエーテルエタノール溶液を流通させ、二酸化炭素を導入しなかった。二酸化炭素は圧力に応じてエタノール水溶液に対する溶解性が変化する。つまり圧力に応じて溶液中に形成される炭酸の量と炭酸由来のプロトン量に変化してしまい二酸化炭素を添加した条件では系内の圧力が向上した効果かプロトン量が向上した効果なのか区別がつかなくなると考えたため、系内圧力による影響のみを観察するために二酸化炭素を添加しない条件で実験を行った。結果を図 3-4 に示す。

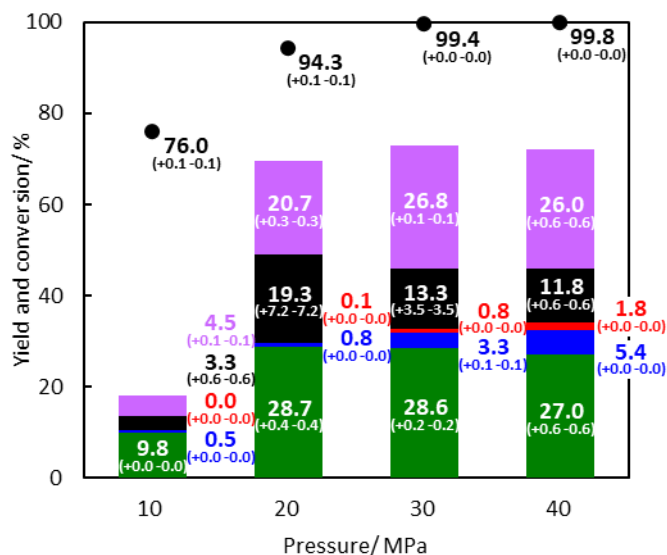


図 3-4 流通式反応におけるベンジルフェニルエーテル加溶媒分解に対する系内圧力依存性 (反応温度 623 K、水 27.8 mmol・min⁻¹、エタノール 4.4 mmol・min⁻¹、10-40 MPa、予熱部①: 643K、予熱部②: 623 K)
 ベンジルフェニルエーテル転化率 (●)、ベンジリエチルエーテル(■)、
 ベンジルアルコール (■)、フェノール(■)、トルエン(■)、ベンジルフェノール(■)、
 採取時間; 0-15、15-30 min

系内圧力 10、20、30、40 MPa に対する単環芳香族生成物の合計収率は、それぞれ 13.8、44.4、46.2、46.1%であった。系内圧力 20 MPa 以上において単環芳香族生成物収率はおよそ 45%で一定となった。これは本流通式反応装置を用いた連続変換において系内圧力は 20 MPa 以上必要であることを示している。

系内圧力は溶液の密度と非常に関係がある。反応条件（623 K、水：28 mmol·min⁻¹、エタノール：4.4 mmol·min⁻¹）下におけるエタノール水溶液の密度は、系内圧力 10、20、30、40 MPa に対して 55.1、197.9、439.5、510.0 kg·m⁻³ とそれぞれシミュレーションソフトを用いて計算した。図 3-5 に系内圧力と生成物収率、転化率、溶媒密度との関係を示す。

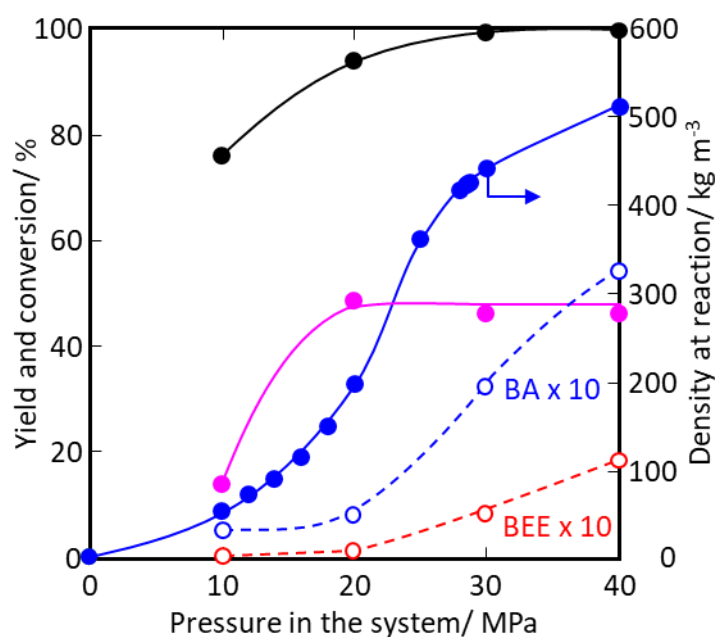


図 3-5 系内圧力と溶液密度、転化率、生成物収率の関係

(反応温度 623 K、系内圧力 0.1-40 MPa、水 27.8 mmol·min⁻¹、エタノール 4.4 mmol·min⁻¹)、溶媒密度(●)、ベンジルフエニルエーテル転化率(●)、単環芳香族収率 (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) (●)、ベンジルエチルエーテル×10(○)、ベンジルアルコール×10(○)。

系内圧力 10 MPa から 20 MPa に増加するにあたって、単環芳香族化合物収率 (●) と転化率 (●) が向上し、20 MPa 以上ではほぼ一定の値となった。単環芳香族化合物収率と転化率を比較すると、転化率に対して検出された単環芳香族化合物収率は低い値であった。これはベンジルフエニルエーテルの加溶媒分解反応以外の熱分解反応や縮合反応などの副反応が進行し、エタノール水溶液へ不溶性化合物が生成、もしくは高沸点の化合物が生成し、GC-FID 上で検出できていないためではないかと考えた。水とエタノールが完全に混合した溶液は流通経路中を理想通りに流れると予想される。しかしながら、系内圧力が低い条件 (10 MPa) では一様な流れが得られなかったため、水とエタノールが脈流している、もしくは、気相が生じてしまっていたと考えた。そのため、ベンジルフエニルエーテルが熱分解反

応などによって水に不溶な化合物へと変換され、単環芳香族化合物収率が低くなってしまっているものと考えた。

系内圧力の増加に伴い、流通溶媒の密度が変化し、相状態が異なっている可能性を明らかにした。圧力 20 MPa 以上で溶媒密度が 10 MPa の際の 3.6 倍以上に向上していることから、圧力 20 MPa 以上で液相状態が得られ、加溶媒分解反応が進行しているのではないかと考えた。

3-4-4 滞在時間依存性

圧力によって溶液の密度は変化し、溶液の反応部に対する滞在時間は溶液の密度によって変化する。滞在時間が長くなった影響で生成物収率が向上した可能性を調べるために滞在時間と生成物収率、転化率の関係を調べた。図 3-6 は図 3-4 で得られた結果をもとに滞在時間と生成物収率の関係を示している。

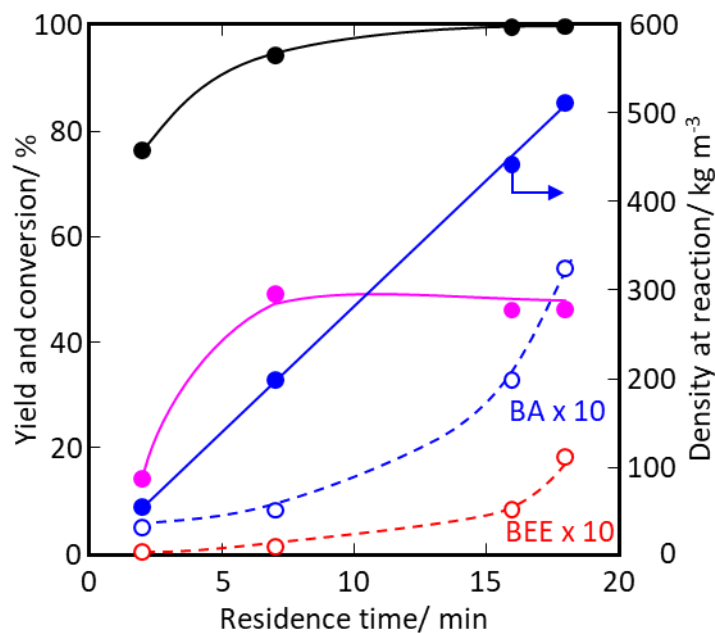


図 3-6 滞在時間と溶液密度、転化率、生成物収率の関係

(反応温度 623 K、滞在時間 2.0-18.1 min、水 $27.8 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ 、
エタノール $4.4 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$)、溶媒密度(●)、ベンジルフェニルエーテル転化率(●)、
単環芳香族収率
(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+トルエン) (●)、
ベンジリエチルエーテル×10(○)、ベンジルアルコール×10(○).

圧力の変化によるそれぞれの滞在時間に対して、生成物収率に比例関係は確認されなかった。単純に滞在時間による影響を確認するため、圧力の影響を取り除いた条件で比較した。系内圧力を 40 MPa と一定にして流量を変化させることで滞在時間を変え、滞在時間による影響を調べた。その結果、滞在時間 9 min と 18 min で生成物収率は大きな変化はなくほとんど同じ値であった (図 3-7)。

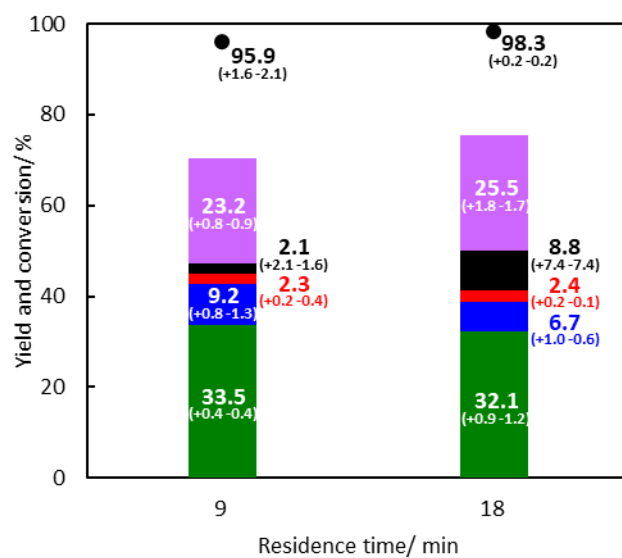


図 3-7 流通式反応におけるベンジルフェニルエーテル加溶媒分解に対する滞在時間依存性
 (反応温度 623 K、水 26.1-52.3 mmol·min⁻¹、エタノール 4.1-8.2 mmol·min⁻¹、
 CO₂ 1.2-2.4 mmol·min⁻¹、40 MPa、予熱部①: 643K、予熱部②: 623 K)
 ベンジルフェニルエーテル転化率 (●)、ベンジルエチルエーテル(■)、
 ベンジルアルコール (■)、フェノール(■)、トルエン(■)、ベンジルフェノール(■)、
 採取時間; 0-15、15-30、30-45 min

3-4-5 予熱依存性

流通式反応装置（図 3-2）において、反応部に滞在時間は非常に限られており、バッチ式反応器と比較して非常に短い（バッチ式反応器：10-180 min、流通式反応装置：< 20 min）。そのため素早く反応部で所定の反応温度に溶液を昇温する必要がある。本反応では、装置内の二か所で予熱している。予熱部①では、基質のエタノール水溶液への溶解性を確保し、流通経路の閉塞を防ぐために予熱し、予熱部②では反応部で素早く所定の温度まで昇温できるように予熱した。二か所の予熱部の温度を変化させ、基質の溶解性と反応部での素早い昇温を維持しつつ、単環芳香族化合物収率が最大となる温度を検討した。反応の結果を図 3-8 に示す。

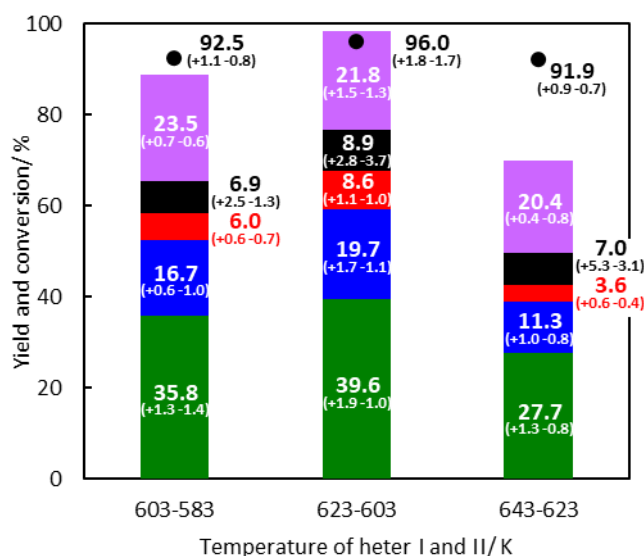


図 3-8 流通式反応におけるベンジルフェニルエーテル加溶媒分解に対する予熱依存性

(反応温度 598 K、水 26.1 mmol·min⁻¹、エタノール 4.1 mmol·min⁻¹、

CO₂ 1.2 mmol·min⁻¹、40 MPa、予熱部①: 603-643K、予熱部②: 583-623 K)

ベンジルフェニルエーテル転化率 (●)、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(■)、トルエン(■)、ベンジルフェノール(■)、

採取時間; 0-15、15-30、30-45 min

図 3-8 の横軸は、予熱部①の設定温度-予熱部②の設定温度の組み合わせを示している。予熱部の設定温度は、予熱部①で 643 K、予熱部②で 623 K を基本として反応していた。本反応において、多くの条件で、転化率に対して、単環芳香族化合物収率が低い値であった。この要因として予熱部の設定温度が高く、反応部の前で熱分解反応などの副反応が進行している可能性を考えた。予熱部の設定温度を徐々に下げて収率や転化率の変化を確認した。そうしたところ、予熱部①を 623 K、予熱部②を 603 K に下げると、収率が大きく改善し単環芳香族化合物収率が向上した。予熱部での熱分解反応などの副反応が減少し、基質が加溶

媒分解によって変換される量が増えたためと考えた。さらに予熱部の温度を予熱部①603 K、予熱部②583 K に下げると収率が少し低下した。予熱部の温度を下げ過ぎると反応部での昇温に時間がかかり、所定の温度で処理する時間が短くなってしまいうためではないかと考えた。

予熱部の設定温度を最適化した結果、予熱部①を 623 K、予熱部②を 603 K としてベンジルフェニルエーテルを 598 K で流通処理することで単環芳香族収率が 76.7% (ベンジルエチルエーテル 8.6%、ベンジルアルコール 19.7%、フェノール 39.6%、トルエン 8.9%) 得られた。バッチ式反応器を用いた際と同等以上の高収率で連続的に変換を可能とした。

3-4-6 反応経路

流通式反応装置を用いたベンジルフェニルエーテルの連続的な加溶媒分解反応では、バッチ式反応の際とベンゼン環の回収率が異なった。バッチ式反応では 573 K のエタノール水溶液（エタノールモル分率 0.13）中において、18 MPa の二酸化炭素雰囲気下で 60 min 処理することで 86.7%のベンゼン環が回収されたが、流通式反応では反応温度 598 K、系内圧力 40 MPa で処理することで >99%回収された。生成物収率を比較すると、単環芳香族収率（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）はバッチ式反応と流通式反応で同程度であったが、ベンジルフェノール（二量体生成物）の収率は、バッチ式では 10.9%、流通式反応では 21.8%と収率に差が見られた。また、バッチ式反応において、未検出の化合物が 10-15%程度存在し、生成物間での縮合反応などによって、ガスクロマトグラフでは定量不可能な二量体程度以上の高分子量の化合物が生成したためと考えている。

流通式反応ではベンゼン環の供給量と回収量が釣り合っていることから、二量体以上の高分子量の化合物は生成しない。両系の違いは、系内に滞在する反応時間や用いたベンジルフェニルエーテルの濃度によるものと考えられる。バッチ式反応では、単環芳香族収率が 70%程度得られるまで 60 min 以上必要であるのに対して、流通式反応で同程度の収率を得るのに必要な反応部への滞在時間はおよそ 20 min である。反応時間がバッチ式反応では長くなることで生成物間での縮合反応も進行し、ガスクロマトグラフで定量できない高分子量の化合物が生成したと考えた。またバッチ式反応でのベンジルフェニルエーテルのエタノール水溶液に対する濃度に対して、流通式反応での濃度は流通管路内での析出を防ぎ、溶液を均一にするために 18 分の 1 程度になっている。ベンジルフェニルエーテルの溶液中の濃度が非常に薄いため縮合反応が進行しにくいと考えた。

3-5 本章のまとめ

高圧二酸化炭素下での高温エタノール水溶液を用いるベンジルフェニルエーテルの連続的な加溶媒分解反応は流通式反応装置を用いて実施した。流通式反応装置を用いると、反応温度 598 K、流量を水 $26.1 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$ 、ベンジルフェニルエーテルエタノール溶液 $4.1 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$ 、二酸化炭素 $1.2 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$ とし、系内圧力 40 MPa で処理することで単環芳香族化合物収率が 76.7% (ベンジルエチルエーテル 8.6%、ベンジルアルコール 19.7%、フェノール 39.6%、トルエン 8.9%) 得られた。加溶媒分解によって生成するベンジルエチルエーテル、ベンジルアルコール、フェノールの生成は時間当たりそれぞれ 2.7×10^{-4} 、 6.2×10^{-4} 、 $12.4\times 10^{-4} \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$ であった。流通式反応装置を用いることでバッチ式と同等の収率 (単環芳香族化合物収率 72.9% ; ベンジルエチルエーテル 10.7%、ベンジルアルコール 19.3%、フェノール 37.9%、トルエン 5.1%) で連続的にベンジルフェニルエーテルを単環芳香族化合物に変換することを可能とした。

3-6 参考文献

- 1) F. Davoudzadeh, B. Smith, E. Avni, R. W. Coughlin, *Holzforschung*, 1985, **39**, 159-166.
- 2) M. M. Hepditch, R. W. Thring, *Can. J. Chem. Eng.*, 2000, **78**, 226-231.
- 3) M. Kudsy, H. Kumazawa, *Can. J. Chem. Eng.*, 1999, **77**, 1176-1184.
- 4) J. M. Lavoie, W. Baré, M. Bilodeau, *Bioresource Technology*, 2011, **102**(7), 4917-4920.
- 5) J. E. Miller, L. Evans, A. Littlewolf, D. E. Trudell, *Fuel*, 1999, **78**, 1363-1366.
- 6) A. Vouri, M. Niemela, *Holzforschung*, 1988, **42**, 327-334.
- 7) J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 3552-3599.
- 8) R. Beauchet, F. Monteil-Rivera and J. M. Lavoie, *Bioresour. Technol.*, 2012, **121**, 328-334.
- 9) W. Sebhat, A. El-Roz, A. Crepet, C. Ladavie`re, D. Da Silva Perez, S. Mangematin, C. C. Almada, L. Vilcocq, L. Djakovitch and P. Fongarland, *Biomass Convers. Biorefin.*, 2020, **10**, 351-366.
- 10) Y. Li, B. Demir, L. M. Va`zquez Ramos, M. Chen, J. A. Dumesic and J. Ralph, *Green Chem.*, 2019, **21**, 3561-3572.
- 11) O. Sato, A. Yamaguchi and M. Shirai, *Catal. Commun.*, 2015, **68**, 6-10.
- 12) K. Taniguchi, E. N. Kusumawati, H. Nanao, C. V. Rode, O. Sato, A. Yamaguchi, and M. Shirai, *New J. Chem.*, 2023, **47**, 12561-12569.

第4章 リグニン β -O-4 結合部位および 4-O-5 結合部位モデル化合物

分解反応

4-1 本章の背景

リグニン部位に含有される結合部位の半数以上はエーテル結合部位であり、 α -O-4 結合、 β -O-4 結合、4-O-5 結合などがある。 α -O-4 結合部位は結合エネルギーが $234 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ とほかのエーテル結合部位と比較して結合エネルギーが低い^{1,2)}。 β -O-4 結合部位はリグニン中に存在する割合が針葉樹 (softwood) で 43-50%、広葉樹 (hardwood) で 50-65%と、どちらの種類の木においても最も含有される結合部位である³⁾。これらのエーテル結合部位を部分分解することでリグニンを芳香族化合物へと変換することが可能となる。

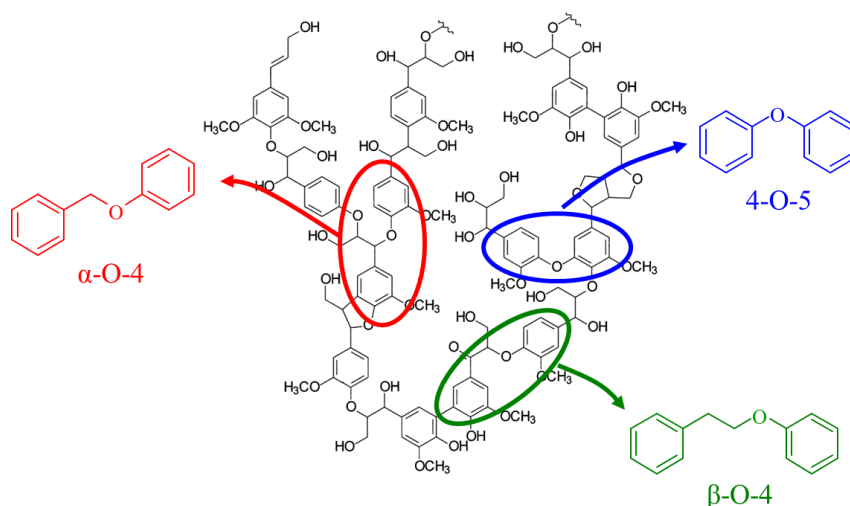


図 4-1 リグニンの構造模式図⁴⁾

木質系バイオマスは水分を多量に含んでいることから水分を除去するエネルギーを考慮すると、水中での分解が望ましい。しかしながら、水中での高温処理や酸触媒を用いた処理では縮合反応などの副反応によって低分子量化が困難である⁵⁾。高温水と二酸化炭素を用いてアルコール水溶液中で α -O-4 結合部位のモデル化合物であるベンジルフェニルエーテルを分解し結合を切断できることを明らかとした。リグニンの利活用を進め、溶剤や医薬中間体、高分子原料など様々な有用化合物へと変換可能な芳香族化合物を得るためには β -O-4 をはじめ他のエーテル結合部位の切断も進行させ、リグニンそのものの部分分解に発展させていく必要がある。

4-2 本章の目的

本章では、リグニン部位に含まれる結合部位の中で半数以上の割合を占めるエーテル結合部位を安定に分解し低分子量化させることを目指し、アルコール水溶液中での加溶媒分解反応を行った。加溶媒分解において、高温水と高圧二酸化炭素添加による効果を調べ、水と二酸化炭素利用の可能性を明らかにすることを目的とした。エーテル結合部位として、 β -O-4 結合部位と 4-O-5 結合部位に注目し、モデル化合物を用いて分解反応を試みた。モデル化合物として、 β -O-4 結合部位は 2-フェニルエチルフェニルエーテル、4-O-5 結合部位はジフェニルエーテルを用いて行った。

4-3 実験方法

4-3-1 試薬

反応に使用した試薬は下記の表 4-1 に記載したものであり、購入後精製することなくそのまま使用した。

表 4-1 使用した反応試薬名とメーカー

試薬名	メーカー
2-フェニルエチルフェニルエーテル	FRINTON LABORATORIES, INC.
ジフェニルエーテル	富士フイルム和光純薬株式会社
2-フェニルエタノール	富士フイルム和光純薬株式会社
フェノール	富士フイルム和光純薬株式会社
スチレン	富士フイルム和光純薬株式会社
エチルベンゼン	富士フイルム和光純薬株式会社
アセトン	富士フイルム和光純薬株式会社
エタノール	富士フイルム和光純薬株式会社
テトラヒドロフルフリルアルコール	富士フイルム和光純薬株式会社
二酸化炭素（純度 99.99%）	日興酸素株式会社

4-3-2 バッチ式加溶媒分解反応

2-フェニルエチルフェニルエーテル (2-PEPE) およびジフェニルエーテル (DPE) のエタノール水溶液中での加溶媒分解反応は、二酸化炭素を導入しない条件では反応器の両端を密閉したステンレス製バッチ式反応器 (内容積 6.0 cm³、SUS316 製) (図 4-2 (b)) を、二酸化炭素を導入する条件では、ガス導入用金属チューブ付きステンレス製バッチ式反応器 (内容積 6.0 cm³、SUS316 製) (図 4-2 (a)) を用いて反応を行った^{6,7)}。2-PEPE もしくは DPE (0.1 mmol)、エタノール (0-3.0 mL)、水 (3.0 - 0 mL) を反応器に順に導入した。二酸化炭素を添加する条件では、反応器内を窒素で置換した後に、反応器を 323 K に保った状態で所定の圧力 (10 MPa) で導入した。反応器内の二酸化炭素分圧は 323 K での導入圧 (10 MPa) に基づいてシャルルの法則から 573 K では 18 MPa と算出した。反応器はサンドバス (図 4-2 (c)) を用いて目的の温度に昇温し所定の時間処理した。その後、水浴にて室温まで急冷することで反応を終了させた。気体の二酸化炭素は反応器を冷却した後に減圧することで反応器から取り除いた。



図 4-2 (a) ガス導入用金属チューブ付きステンレス製バッチ式反応器
(b) エンドキャップ型ステンレス製バッチ式反応器
(c) サンドバス (右 : 砂浴、左 : 水浴)

4-3-3 生成物分析

未反応の 2-フェニルエチルフェニルエーテルもしくはジフェニルエーテルと液体生成物の混合溶液は反応終了後に THF もしくはアセトンを用いて反応器から回収した。回収溶液中の化合物の定量分析はガスクロマトグラフ水素炎イオン化検出器 (GC-FID, Agilent 6890N) を用いて行った。カラムには DB-WAX キャピラリーカラム (Agilent Technologies) を用いた。内部標準法によって定量し、内部標準物質にはテトラヒドロフルフリルアルコール (THFA) を用いた。生成物は既知の試薬の GC-FID 分析における保持時間と比較するとともに、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS, Shimadzu GCMS-QP2010) も用いることで同定した。また水溶媒での反応物について全有機体炭素計 (TOC, SHIMADZU TOC-V_{CSN}) を用いた分析を行った。BPE の転化率および生成物収率は下記の式の通り計算した。

$$\text{転化率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{未反応基質(mmol)}}{\text{導入基質(mmol)}} \right) \times 100$$

$$\text{生成物収率(\%)} = \frac{\text{生成物量(mmol)} \times \text{生成物含有ベンゼン環数}}{\text{導入基質量(mmol)} \times 2} \times 100$$

ベンゼン環の回収率は下記の式で求めた。

$$\text{ベンゼン環回収率(\%)} = \frac{\text{生成物含有ベンゼン環数} + \text{未反応基質含有ベンゼン環数}}{\text{導入基質含有ベンゼン環数}} \times 100$$

4-4 結果及び考察

4-4-1 高温水と高圧二酸化炭素を利用するエタノール水溶液中における分解反応

2-フェニルエチルフェニルエーテルとジフェニルエーテルをエタノール水溶液中で処理した。結果を表 4-2 に示す。

表 4-2 β -O-4 および 4-O-5 結合部位モデル化合物の加溶媒分解反応

No.	基質	反応条件				生成物収率 (%)			
		反応温度 (K)	CO ₂ 分圧 (MPa)	反応時間 (min)	水 (cm ³)	エタノール (cm ³)	フェノール	転化率(%)	ベンゼン環回収率 (%)
1		573	-	60	2	1	0.3	17.0	83.3
2		573	-	60	3	0	2.1	17.5	84.6
3		573	18	60	2	1	2.5	10.9	91.7
4		623	-	60	2	1	1.5	18.0	83.5
5	2-PEPE (β -O-4)	673	-	60	2	1	19.1	63.5	55.6
6		673	-	30	2	1	11.3	49.8	61.6
7		673	-	15	2	1	7.0	35.6	71.5
8		673	-	15	3	0	9.9	46.8	63.1
9		673	-	15	0	3	3.8	36.7	67.1
10		573	-	60	2	1	n.d.	9.0	91.1
11	DPE (4-O-5)	573	18	60	2	1	n.d.	7.6	92.4
12		573	-	60	3	0	1.0	24.1	76.9

2-フェニルエチルフェニルエーテルは、573 K のエタノール水溶液または水溶媒中では分解反応はほとんど進行せず、また、二酸化炭素を添加しても添加の有無で差はほとんど見られなかった。反応温度を 623 K に上げて同様に分解反応はほとんど確認されなかった。反応温度を 673 K に上げ、超臨界条件で処理することで分解反応が進行し単環芳香族としてフェノールが得られた。その他、非常に小さなピークが複数確認され、超臨界条件で処理することによって加溶媒分解反応ではない別の分解反応が進行することが示された。しかしながら、超臨界条件では定量可能な化合物が非常に少なく、モデル化合物の分解条件として

は不十分であると考えられた。

ジフェニルエーテルも同様にエタノール水溶液もしくは水溶媒中で処理した。573 K のエタノール水溶液で処理したところ全く生成物が得られず分解反応は進行しなかった。二酸化炭素を添加しても反応性に大きな変化はなく効果は見られなかった。水溶媒中ではわずかに転化が進んだが、定量可能な化合物はフェノールのみで収率も 1.0% と非常に低いものであった。

4-5 本章のまとめ

エタノール水溶液中におけるリグニンエーテル結合部位モデル化合物の加溶媒分解反応における水及び二酸化炭素の利用を行った。結合部位として、 β -O-4 結合部位と 4-O-5 結合部位に注目し、モデル化合物として 2-フェニルエチルフェニルエーテルとジフェニルエーテルを用いて加溶媒分解反応を行ったが、573-623 K の亜臨界付近の高温条件ではどちらの化合物も安定で分解反応は進行しなかった。673 K と超臨界条件にすることで分解反応は進行したが、定量できない化合物ピークが複数存在し、反応の制御ができなかった。 α -O-4 結合部位と比較して β -O-4 結合部位と 4-O-5 結合部位の結合エネルギーは最もシンプルな構造で比較すると α -O-4 ($234 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) < β -O-4 ($269 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) < 4-O-5 ($330 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) の順になる。結合エネルギーの高さと化合物の安定性が比例し、水および二酸化炭素を用いた酸触媒反応による高温処理だけでは分解しなかったものと考えた。水と二酸化炭素を用いる環境負荷低減型の反応場で機能する触媒の開発と利用をすることで分解反応を促進させることができるのではないかと考える。

4-6 参考文献

- 1) B. Guvenatam, E. H. J. Heeres, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2015, **410**, 89-99.
- 2) M. Wang, C. Liu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2016, **117**, 325-333.
- 3) C. Li, X. Zhao, A. Wang, G. W. Huber and T. Zhang, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 11559–11624.
- 4) E. Dorrestijn, L. J. J. Laarhoven, I. W. C.E. Arends, and P. Mulder *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2000, **54**, 153-192.
- 5) M. Osada, T. Sato, M. Watanabe, M. Shirai, and K. Arai, *Combustion Science & Technology*, 2006, **178**(1-3), 537-552.
- 6) A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, M. Osada and M. Shirai, *Energy Fuels*, 2008, **22**, 1485–1492.
- 7) A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, M. Osada and M. Shirai, *Catal. Lett.*, 2008, **122**, 188–195.

第5章 総括

5-1 本研究における検討と成果

第1章において、化成品の多くを石油資源から生産している現状についてと二酸化炭素排出量増加による地球温暖化問題などの環境問題に起因して炭素循環型社会の実現が求められている現状を示した。再生可能資源である草木に代表される木質系バイオマスを新たな資源として化成品原料の生産プロセスを構築することができれば炭素循環型社会の実現に貢献できる。木質系バイオマスは、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの三部位で主に構成されている。セルロース部位とヘミセルロース部位は六炭糖と五炭糖が規則的に結合した構造で糖化発酵処理などを経て有用な化合物へと変換が可能である。リグニン部位は芳香環がエーテル結合や炭素-炭素結合などの様々な結合で結びついた複雑な三次元構造を有しており、エーテル結合部位などを部分分解することで芳香族化合物などの有用な化合物を得ることができる。木質系バイオマスは多量の水分を含有していることから水分を除去するには多量のエネルギーを要するため水中での反応によって変換することが望ましい。高温条件（523-573 K 付近）下の水はイオン積が向上し中性が保たれた状態でプロトン量が増加する。また、高温水に高圧二酸化炭素を添加した高温炭酸水は、高温水の解離によるプロトンに加えて、炭酸の解離によって得られるプロトンが増加し高温水よりも多くのプロトンをもった溶媒として酸触媒反応に用いることができる。通常、加水分解反応などは無機酸を用いることが多いが、高温水と高温炭酸水を用いることで塩基による中和処理工程を必要としない環境負荷低減型の変換が可能となる。リグニンを水中で高温処理するのみでは、リグニンの分解によって生じるホルムアルデヒドやフェノール類によって分解物同士での再結合が起こり低分子量化を進めることができない。エーテル結合の部分分解を目的にリグニンが含有するエーテル結合部位のモデル化合物を用いた分解反応でルイス酸を用いると加水分解が進行するが生成物間での縮合反応により結合を切断することは困難である。アルコールを溶媒として用いてアルコリス反応によって生成物の末端をアルコキシ基で保護し縮合反応を抑制する手法を提案する。アルコリス反応は酸触媒反応であるため、高温水および高温炭酸水を利用する。第2章以降で検討を行い、以下にその結果を概説する。

第2章では、アルコール水溶液を用いるリグニン α -O-4 結合部位モデル化合物（ベンジルフェニルエーテル）の加溶媒分解反応について、バッチ式反応器を用いて高温水、高温炭酸の利用と反応条件の探索を検討した。その結果、以下のことを明らかにした。

- (1) ベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解反応（アルコリス反応、加水分解反応）は、高温のメタノールおよびエタノール水溶液中で進行することを示した。
- (2) アルコール溶媒中ではアルコリス反応は進行せず、水とアルコールを体積比で 2 : 1

($\text{cm}^3 : \text{cm}^3$) で混合した水溶液においてアルコリシス反応が最も進行すること、この時の相状態が超臨界相に最も近い気液 2 相の状態であり、液相の割合が最も多い状態であることを示した。

(3) アルコール水溶液 (メタノール及びエタノール) に対して二酸化炭素を添加することで、酸触媒反応であるアルコリシス反応と加水分解反応の反応速度が向上し、熱分解反応は抑制され、短時間で分解が進行することを示した。

(4) プロパノール水溶液ではアルコリシス反応は高圧二酸化炭素下においてもほとんど進行しなかった。

第 3 章では、流通式反応装置の利用した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反応を試み、その最適化を行った。バイオマス全利用の観点から、バイオエタノールが利用可能なエタノール水溶液中での分解を検討した。その結果、以下のことを明らかにした。

(1) エタノール中にベンジルフェニルエーテルを溶解させて、水とエタノール、二酸化炭素をそれぞれ独立して流通させ、経路中でエタノール水溶液とし、高温処理することでベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解反応を連続的に進行させることを可能にした。

(2) 反応温度、系内圧力、流量、予熱、二酸化炭素添加量などの条件を実験的に決定し、ベンジルエチルエーテル、ベンジルアルコール、フェノールをそれぞれ 2.7×10^{-4} 、 6.2×10^{-4} 、 $12.4 \times 10^{-4} \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ で連続的に単環芳香族化合物へと変換可能であることを示した。

第 4 章では、リグニン中に含まれる $\beta\text{-O-4}$ および 4-O-5 エーテル結合部位のモデル化合物について、エタノール水溶液による加溶媒分解を試み、水と二酸化炭素利用の可能性を検討した。その結果、以下のことを明らかとした。

(1) $\beta\text{-O-4}$ 結合部位や 4-O-5 結合部位を有するモデル化合物については、エタノール水溶液中で高温処理、もしくは二酸化炭素添加条件下で高温処理するだけではアルコリシス反応は進行しない。

5-2 今後の展望

高温メタノールおよびエタノール水溶液と高圧二酸化炭素下においてリグニンの 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加溶媒分解反応によって単環芳香族化合物へと変換することを明らかにした。リグニンについても検討し高圧二酸化炭素と高温エタノール水溶液を用い、 α -O-4 結合部位の切断をし、リグニンの低分子量化が可能であることを調べていく必要がある。リグニンを部分分解し低分子量化することによって芳香族化合物などの有用化合物を得るためには他のエーテル結合部位の分解反応も検討していく必要がある。については、高温水と高温炭酸水を利用した高温エタノール水溶液中での加溶媒分解反応は進行しなかった。本研究では、装置の性能上反応温度 673 K、全圧 30 MPa までの条件でしか行えなかったが、耐圧の材質のセルなどを用い、さらに高圧の条件とすることで β -O-4 や 4-O-5 結合の水と二酸化炭素による切断も可能となるかもしれない。また、固体金属触媒を併用させることが必要と考えられる。

業績リスト

査読付き学術雑誌

1. "Dehydration of erythritol in high-temperature carbonated water",
Kenkichi Taniguchi, Hidetaka Nanao, Osamu Sato, Aritomo Yamaguchi, and Masayuki Shirai,
Molecular Catalysis, **477**, (2019) 110519. (Accepted: 17 July 2019)
DOI: 10.1016/j.mcat.2019.110519
2. "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. (Cover selected) (Accepted: 12 January, 2021)
DOI: 10.1039/D0GC04008H
3. "Conversion of benzyl phenyl ether to monoaromatics in high-temperature aqueous ethanol solution under high-pressure carbon dioxide ",
Kenkichi Taniguchi, Etty Nurlia Kusumawati, Hidetaka Nanao, Chandrashekhhar V. Rode, Osamu Sato, Aritomo Yamaguchi, and Masayuki Shirai,
New Journal of Chemistry, **47**, (2023) 12561-12569. (Cover selected) (Accepted: 23 May, 2023)
DOI: 10.1039/D3NJ01773G

学会発表

1. "高温エタノール水溶液中におけるベンジルフェニルエーテルのエタノリシス反応"
谷口賢吉, 七尾英孝, 佐藤修, 山口有朋, 白井誠之
石油学会 第 63 回年会 第 25 回 JPIJS ポスターセッション (オンライン) 2021.5.24
ポスター発表
2. "高温エタノール水中でのリグニンモデル部位のエタノリシス反応"
谷口賢吉, 七尾英孝, 佐藤修, 山口有朋, 白井誠之
石油学会 第 63 回年会 第 69 回研究発表会 (オンライン) 2021.5.25
口頭発表
3. "高温エタノール水溶液を用いるリグニンモデル部位のエタノリシス反応"
谷口賢吉, Etty Nurlia Kusumawati, 七尾英孝, 佐藤修, 山口有朋, 白井誠之
第 128 回触媒討論会 (オンライン) 2021.9.15-17
ポスター発表
4. "Alcoholysis of lignin-related model compounds in high-temperature liquid water under high-pressured carbon dioxide"
Kenkichi Taniguchi, Etty Nurlia Kusumawati, Hidetaka Nanao, and Masayuki Shirai
MATERIALS RESEARCH MEETING2021 (Yokohama) 2021.12.13-16
ポスター発表 (**Graduate Student Award**)
5. "Solvolysis of aryl ether compounds in high-temperature methanol solution under high-pressure carbon dioxide"
Kenkichi Taniguchi, Hidetaka Nanao, Etty Nurlia Kusumawati, Chandrashekhhar V. Rode, Osamu Sato, Aritomo Yamaguchi, and Masayuki Shirai
Pacifichem2021 (Online) 2021.12.17-22
ポスター発表
6. (和文) "エタノール水溶液を用いるベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解：二酸化炭素添加効果"
(英文) "Solvolysis of benzyl phenyl ether in aqueous ethanol solution : the effect of the addition of carbon dioxide"
谷口賢吉, Etty Nurlia Kusumawati, 七尾英孝, 佐藤修, 山口有朋, 白井誠之
石油学会 第 64 回年会 第 70 回研究発表会 (東京, 船堀タワー) 2022.5.31
口頭発表

7. “Solvolysis reaction of benzyl phenyl ether in aqueous ethanol solution under high-pressure carbon dioxide”
Kenkichi Taniguchi, Etty N. Kusumawati, Hidetaka Nanao, Chandrashekhar V. Rode, Osamu Sato, Aritomo Yamaguchi, and Masayuki Shirai
9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9) (福岡, オンライン) 2022.7.24-29
ポスター発表
8. “Solvolysis of aryl ether in high-temperature aqueous ethanol solution under high-pressure carbon dioxide”
Kenkichi Taniguchi, Etty N. Kusumawati, Hidetaka Nanao, Osamu Sato, Aritomo Yamaguchi, and Masayuki Shirai
Post symposium of TOCAT9 (仙台, 東北大学青葉山キャンパス) 2022.7.31
ポスター発表
9. “Solvolysis of lignin α -O-4 model compound in aqueous ethanol solution under high-pressure carbon dioxide”
Kenkichi Taniguchi, Etty N. Kusumawati, Hidetaka Nanao, Osamu Sato, Aritomo Yamaguchi, and Masayuki Shirai
12th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC2022) (大阪, オンライン) 2022.7.30-8.2
口頭発表
10. “高温エタノール水溶液中におけるリグニン部位モデル化合物の分解反応”
谷口賢吉, Etty Nurlia Kusumawati, 七尾英孝, 佐藤修, 山口有朋, 白井誠之
第 130 回触媒討論会 (富山, オンライン) 2022.9.26
ポスター発表
11. “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”
谷口賢吉, Etty Nurlia Kusumawati, 七尾英孝, 佐藤修, 山口有朋, 白井誠之
第 52 回石油・石油化学討論会 (長野, JA 長野県ビル) 2022.10.27-28
口頭発表

12. “リグニンモデル部位化合物のエタノール水溶液を用いる連続加溶媒分解”
谷口賢吉, Etty Nurlia Kusumawati, 七尾英孝, 佐藤修, 山口有朋, 白井誠之
第 13 回 福島地区 CE セミナー (福島, 福島コトひらく) 2022.12.17
ポスター発表 (ポスター発表優秀賞)

13. " Solvolysis of benzyl phenyl ether using high-temperature aqueous ethanol solution with high-pressure carbon dioxide "
Kenkichi Taniguchi, Etty Nurlia Kusumawati, Hidetaka Nanao, Osamu Sato, Aritomo Yamaguchi, Masayuki Shirai
The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis (Seoul Korea) 2023.5.15-17
Young oral 発表

14. (和文) “エタノール水溶液を用いるリグニンモデル部位化合物の単環芳香族への連続変換反応”
(英文) “Continuous conversion of lignin model compound into mono-aromatics using aqueous ethanol solution”
谷口賢吉, Etty Nurlia Kusumawati, 七尾英孝, 佐藤修, 山口有朋, 白井誠之
石油学会 第 65 回年会 第 71 回研究発表会 (東京, 船堀タワー) 2023.5.30
口頭発表

15. " Continuous aromatics production from lignin model compounds in aqueous ethanol solution under high-pressured carbon dioxide "
Kenkichi Taniguchi, Etty Nurlia Kusumawati, Hidetaka Nanao, Osamu Sato, Aritomo Yamaguchi, Masayuki Shirai
MRM2023/IUMRS-ICA2023 (京都) 2023.12.11-16
ポスター発表

謝辞

本研究の遂行および論文作成にあたり多くのご指導、ご助言を賜りました岩手大学理工学部化学・生命理工学科教授 白井 誠之博士に心より感謝申し上げます。

本研究の副指導教員としてご指導及びご鞭撻を賜りました岩手大学理工学部化学・生命理工学科教授 八代 仁博士、岩手大学理工学部化学・生命理工学科教授 是永 敏伸博士に心より感謝申し上げます。

また、高温水、高圧二酸化炭素利用、特に流通反応装置利用に関しましてご指導、ご助言を受け賜りました独立行政法人産業技術総合研究所の山口 有朋博士、佐藤 修博士に深く御礼申し上げます。

研究室における研究活動において濃やかなご支援、ご協力をいただきました岩手大学理工学部化学・生命理工学科准教授 七尾 英孝博士、岩手大学理工学部化学・生命理工学科助教 Etty Nurlia Kusumawati 博士に心から感謝申し上げます。

研究室生活における楽しさ、苦悩など様々な感情を分かち合った表面反応化学研究室の皆様心から感謝申し上げます。

最後に、ここまでの勉学の機会を与えてくれた両親、そして温かく見守ってくれた家族に心から感謝と御礼を申し上げます。

岩手大学大学院 理工学研究科
自然・応用科学専攻
表面反応化学研究室
博士3年 谷口 賢吉