

発表論文撤回のお知らせ

一般社団法人日本エネルギー学会
会長 齋藤 公児

著者の要望により、下記の発表論文を撤回します。

記

著者：

森克之、高津淑人、小島港斗

論文タイトル：

P-12 In-situ 発生水素を利用したリグニンモデル物質の水素化生成

論文集：

第 16 回バイオマス科学会議発表論文集 p. 85-86

著者の撤回要望の理由：

データ解析方法の誤りによって過大評価された実験結果とそれに基づいた議論が対象の発表論文に記されているため。

以上

(東京都市大学・理工学部) ○森克之・高津淑人・小島港斗

Hydrotreatment of lignin model compounds with the help of in-situ hydrogen production

○Katsuyuki MORI, Masato Kozu, Minato Kojima

(Faculty of science and engineering, Tokyo City University)

SUMMARY

For economic and environmentally benign production of aromatic hydrocarbons as the starting material of various chemicals, catalytic hydrotreatment of o-cresol as a model compound of lignin was performed in the presence of aqueous solution of glucose at the temperature of 453-513 K. Since supported Pt catalysts allowed o-cresol to be converted into methylcyclohexane appreciably, it was evident that the hydrogen required for the o-cresol conversion was produced *in-situ* by aqueous phase reforming of glucose. The conversion ratio reached maximum value at 473 K. The catalytic activity was enhanced markedly by selecting active carbon or H-Y zeolite as the supporting material.

1. 緒言

エネルギー・環境問題の解消に向けて、木質バイオマスによって化石資源を代替する化学技術の研究が進められている。大半の研究では、セルロースの糖化によって得られたグルコースからエタノールやフルフラール類などの生産を目指している。一方、木質バイオマスの 20~30% を占めるリグニンに対しては、熱源としての利用を想定している程度である。リグニンは芳香族化合物に富む分子構造であることから、架橋の開裂と官能基の除去を経ることで、水素輸送のキャリア物質に利用することができる。また、水素輸送後は化学工業の出発原料 (BTX 類) に使用可能である。このような目的で、Ohta らは水の存在下でリグニンのモデル物質を水素化する触媒反応を研究している¹⁾。木質バイオマスからリグニンを回収するプロセスを想定すると水の存在下で水素化する試みは妥当であるが、外部水素を供給している点に改善の余地がある。

本研究では、リグニン水素化精製の反応条件下でセルロースに由来する糖質の水相改質を同時に操作し、*In-situ* の水素供給を試みる。これにより、水素化精製プロセスは経済性だけでなく環境合理性も高まることになる。まずは、リグニンのモデル物質として o-クレゾールを扱い、グルコースを水素源に使用した反応実験を行うことで、適切な反応条件と触媒種を検討した。その結果を報告する。

2. 実験

2.1. 触媒調整

γ -アルミナ、メソポーラスアルミナ、H-Y ゼオライト、活性炭、シリカ (ヒュームド)、チタニアの 6 種類を担体を使用した。 γ -アルミナはペーマイト試薬を 550℃ で焼成することで得られ、メソポーラスアルミナの調製は常法に従った²⁾。初期湿潤法によって水溶液状の塩化白金酸を含浸した担体を、400℃ の大気下またはアルゴン雰囲気下で 2 時間加熱することで白金担持触媒を得た。白金の担持量は、すべての触媒で 3wt% とした。調製した触媒に対しては、TEM 像によって白金の分散状態を確認するとともに、XRD 測定結果から粒子径を推定した。

2.2 反応実験

反応実験には、内容積 100ml の電磁誘導攪拌方式のオートクレープを使用した。o-クレゾール 6ml、グルコース水溶液 6ml (10wt. %)、および触媒 0.5g が投入されているオートクレープ内部を密閉し、窒素で 4MPa まで加圧してから、加熱攪拌を開始した。反応温度は 180℃~240℃、反応時間は 1 時間、攪拌速度は 400rpm とした。反応時間を保持した後は、ファンを使って室温まで空冷した。オートクレープから取り出した反応生成物が静置によって油相と水相に分離してから、少量の水相を採取し、HPLC 分析によってグルコースの反応率を求めた。残った油相と水相は 10ml のアセトンで希釈されてから、吸引ろ過によ

って触媒を除去し、ロータリーエバポレータでアセトン揮発除去した。回収した反応生成物の検体はGCで分析し、未反応の α -クレゾールと生成物を定量した。また、反応後の触媒を400℃の大气下で2時間焼成してから反応に再使用する実験も行った。

3. 結果と考察

主な反応生成物はメチルシクロヘキサンであった。少量のメチルシクロヘキサノールの存在も確認された一方で、トルエンの生成は認められなかった。これらのことから、グルコースの水相改質により発生した水素が、 α -クレゾールの水素化精製に消費されたことは明らかである。また、アルミナに担持した白金の触媒作用は芳香環の水素化を優先すると考えられる。なお、操作条件、触媒種が異なるすべての反応実験で、グルコースは反応によって消失していた。

図1に、水素化精製・水相改質同時反応の温度依存性を示す。主生成物であるメチルシクロヘキサンの収率は200℃で極大値(13.5%)を迎えており、200℃を超えるとグルコースの水相改質による水素の発生が減少したと考えられる。グルコース水相改質の化学反応式に基づく理論水素発生量を基準に発生水素の収率を、メチルシクロヘキサンの収率から求めると、60~75%であった。なお、反応後の焼成による重量減少から、触媒には21%程度の重合物が付着していた。200℃で使用した触媒を同じ温度の反応に再使用したときは、メチルシクロヘキサンの収率が10.5%であり、触媒活性が2割程度低下したようであった。

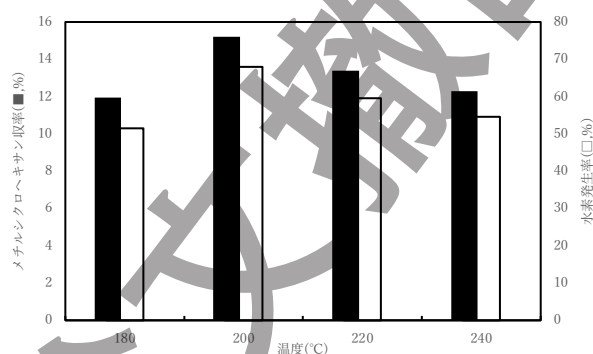


図1. 同時反応の温度依存性

図2は、触媒活性に対する担体種の影響を示している。担体に活性炭、H-Yゼオライトを使用することで、メチルシクロヘキサンの収率が大幅に増加し、触媒活性の向上が示唆された。プロピルフェノールを水の存在下で水素化する反応に対して、活性炭に担持した白金はアルミナ担持のものよりも高活性で

あったことが報告されている¹⁾。一方で、水相改質に対する白金の触媒活性は、活性炭とアルミナのいずれを用いても大きくは変わらないとの報告がある³⁾。H-Yゼオライトについては、芳香環水素化を経てOH基が除去される反応経路を考えると、アルコール脱水に作用する酸性質が強いことが、メチルシクロヘキサン収率の増大をもたらしたと考えられる。

なお、メチルシクロヘキサンの収率から水素発生率を算出すると、活性炭とH-Yゼオライトを担体を使用したときは100%を大きく超えていた。フェノールの水相改質によって水素が発生した研究事例があることから⁴⁾、グルコースフリーのブランク反応などを実験し、 α -クレゾールの反応経路を明らかにすることが今後の大きな課題である。

それぞれの担体に担持した白金の粒子径を、XRD測定に現れる(200)面の回折ピークからScherrer式によって求められる結晶子サイズで評価すると4.9~18.0nmであり、明確な違いはなかった。

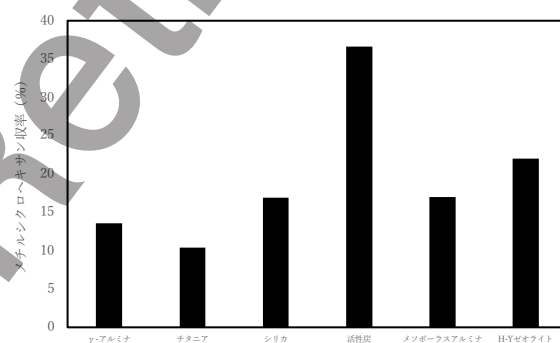


図2. 触媒活性に対する担体種の影響

4. 結言

アルミナに担持した白金触媒とグルコース水溶液の存在下、180~240℃で外部から水素を供給することなく α -クレゾールが水素化され、グルコースのIn-situ水相改質が起こっていた。主な生成物はメチルシクロヘキサンであり、水素発生量は200℃で極大を迎えた。担体に活性炭、H-Yゼオライトを使用すると触媒活性は著しく高まった。

【引用文献】1) Ohta, M.;Feng B.;Kobayashi, H.;Hara, K.;Fukuoka, A: *Catal. Today*, 234, 139-144 (2014) 2) Iwamoto, M. et al., "How to Prepare Heterogeneous and Homogeneous Catalysts, NTS, 2011 3) Huber, G. W.;Dumesic, J. A: *Catal. Today*, 111, 119-132 (2006) 4) Li, X.;Yan, B.;Zhang, J.;Xu, N.;Tao, J.;Zhang, R.;Liu, B.;Sun, Z.;Chen, G.: *Int' l J. Hydrogen Energy*, 43, 649-658 (2018)

【謝辞】触媒のTEM像は、東京都市大学ナノ科学技術が学際研究センターで観察した。