

1. 緒言

バイオマス原料の化成品転換で用いられる水素化反応は、高圧水素ガス、バイオマス原料の水溶液、金属触媒からなる気液固触媒反応系である。触媒表面上の水素濃度を高めるために高圧水素が用いられており、本反応系の原料輸送・機器・運転コストが高いプロセスとなる。そこで、キシロースからのキシリトール合成をモデル反応系とし、低水素圧下での高速・高選択率での水素化反応を実現する触媒反応プロセス開発に取り組んだ。本助成を通して、従来の高圧水素雰囲気下での気液固水素化反応系では水素の水溶液への溶解度が小さいことが触媒表面上の水素濃度が低下する主たる要因であることを検証し、水よりも水素の溶解度が大きいアルコール溶媒を用いることで低圧水素雰囲気においても高いキシリトール生成速度が実現できることを見出した。

2. 実験

2.1. 触媒調製

イオン交換樹脂を前駆体とした炭素担持金属触媒調製法により調製した、炭素担持銅触媒を用いた。弱酸性陽イオン交換樹脂(WK-11, 三菱ケミカル)を硝酸銅水溶液に添加し、pH を 8.8 に調整し、室温で 24 時間イオン交換を行った。ろ過、風乾して得られた銅イオン担持樹脂を窒素雰囲気下で 500°C、30 分保持し、炭素担持銅触媒を得た。75 μ m 以下に粉碎し、50 %H₂/N₂ 流通下 350°C で 1 時間還元処理を行い、分析・反応実験に使用した。熱重量分析より得られた触媒の銅担持量は 66 wt%, XRD 測定および TEM 観察より銅粒子径は 15 nm であった。

2.2 水素化反応実験

100 mL の高圧式回分反応器に所定濃度のキシロース溶液 30 g (溶媒: 水, 2-プロパノール, 2-ブタノール) と炭素担持銅

触媒 0.26 g を投入し、0.3~1.1 MPa の水素を充填した。130°C に昇温し、3 時間保持し反応を行った。氷冷により反応を停止し、反応器内の液体を全量回収し、HPLC (RID 検出器, SUGAR SC1201 カラム) で定量した。

3. 結果と考察

3.1. 水溶媒中での反応機構の検討

図 1 にキシロース濃度、水素圧に対するキシリトール生成速度依存性を示す。キシロース濃度が 3 wt% 以上ではキシリトール生成速度がおおむね一定となったが、0.3~1.1 MPa の水素圧においてキシリトール生成速度は単調に増加した。この結果は、触媒表面上でキシロースの吸着がみられるのに対し、水素の吸着がみられないことを示し、水溶液中の水素濃度が低いことがキシリトール生成速度が低い原因であると解釈できる。

3.2. 溶媒の影響

溶媒をアルコール類にした際のキシリトール収率を図 2 に示す。2-プロパノール溶媒においてキシリトール収率が水溶媒に対し 3 倍以上に増加した。COSMO-RS 法による推算では、H₂O の溶解度に対して、2-プロパノールは 6.9 倍の溶解度をもつ。2-プロパノール溶媒を用いることで反応溶液中の水素濃度が高くなったことでキシリトール生成速度が増加したといえる。一方で、2-ブタノール溶媒は水素の溶解度が H₂O よりも 7.8 倍であるにもかかわらずキシリトール収率が水溶媒と同程度となった。2-ブタノールに対するキシロースの溶解度が小さく、触媒表面上でのキシロース濃度の低下したためであると考えられる。以上より、キシロースと水素の溶解度が比較的大きい 2-プロパノール溶媒を用いることで、低水素圧下においても高いキシリトール生成速度が実現できることを見出した。

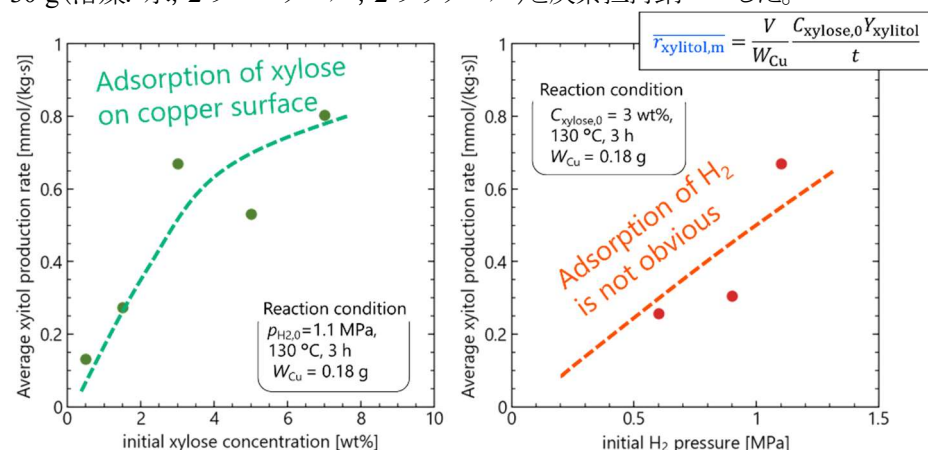


図 2 キシリトール生成速度のキシロース濃度(左)および水素圧(右)依存性

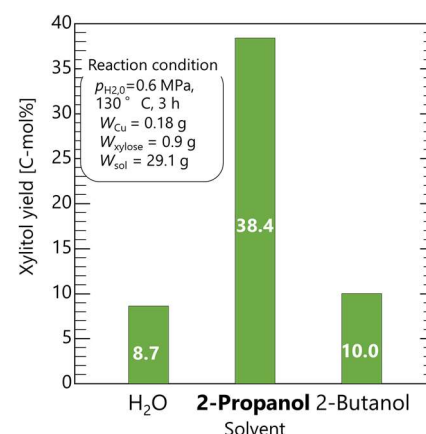


図 1 キシリトール収率の溶媒依存性