

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14461

研究課題名（和文）キシロース混合物のキシリトールへの一括転換のための炭素担持金属触媒の複合機能化

研究課題名（英文）Development of functionalized carbon supported metal catalyst for one-pot conversion of xylose oligomers to xylitol

研究代表者

藤埴 大裕（Hiroyasu, Fujitsuka）

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：90757105

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究はキシロースやその二～三量体の混合物である低分子化ヘミセルロース原料からキシリトールの高選択転換を目的とする。まずは、キシロース原料から高選択的にキシリトールを合成可能な触媒開発を行った。弱酸性陽イオン交換樹脂を前駆体とした炭素担持Cu触媒（Cu@C）が高いキシリトール選択性および熱安定性を持つことを明らかとした。Cu@C触媒を用いキシロビオース（キシロース二量体）からのキシリトール合成を実施した結果、加水分解により生成したキシロースの水素化反応が選択的に進行し、キシリトールのみが得られた。加水分解速度の向上が低分子化ヘミセルロースからのキシリトール合成に重要という知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、イオン交換樹脂を前駆体に用いた触媒調製法により銅を微粒子状態で炭素担体に包接した触媒により低水素圧下で優れたキシリトール選択性かつ熱安定性を実現した。従来の触媒調製法では、金属を炭素担体等の不活性担体に強固に固定化することが困難であったが、本成果は新たな炭素担持金属触媒調製法の提案と炭素担持金属触媒を用いた高選択的な反応系の開拓につながると考える。また、混合物原料からの反応に関する知見を今後増やしていくことで、複雑な反応系の理解といった学術的な意義に加え、分離精製コストの高いバイオマス利用の実用化という社会的な意義を持つ。

研究成果の概要（英文）：This research aims at selective production of xylitol at relatively low hydrogen pressure from depolymerized hemicellulose, which is a mixture of xylose and its dimers and trimers. First, I investigated the catalyst which produced xylitol from xylose reagent at high yield. A carbon-supported Cu catalyst using a weakly acidic cation exchange resin as a precursor, Cu@C, was found to have high xylitol selectivity and thermal stability. Then the Cu@C catalyst was used for xylitol production from xylobiose (xylose dimer). The hydrolysis of xylobiose to xylose and the hydrogenation of xylose proceeded selectively and only xylitol was obtained. We found that an increase in the hydrolysis rate of xylose oligomers is important for the synthesis of xylitol from depolymerized hemicellulose mixture.

研究分野：触媒反応工学

キーワード：炭素担持金属触媒 キシリトール 水素化 キシロース キシロビオース

1. 研究開始当初の背景

非可食バイオマスの化成品原料への転換は、石油代替原料の確立のため不可欠な技術である。しかし、多くの研究が試薬原料を用い、不均質なバイオマス原料を用いる現実の反応系との間に乖離が大きい。

バイオリファイナリーの基幹化合物であるキシリトールは、キシロース(C5 単糖)を原料に Ni, Cu, Ru を触媒とした水素化反応により生成する¹⁻³⁾。高いキシリトール収率を得るため、

- ① 加圧水素雰囲気(8MPa 以下)¹⁾
- ② 150 °C 以下の反応温度
- ③ 酸点を持たない担体(炭素担体)の使用

により副反応であるキシロースからの脱水縮合、C-C 開裂結合を抑制する。

一方で、キシロースは均一系酸触媒(硫酸)を用いた 120 °C 程度におけるヘミセルロースの加水分解で得られるが、キシロースだけでなく、キシロオリゴ糖(キシロースの二〜三量体)や過分解物(フラン類)も生成し、キシロースの収率は 20%程度と小さい。また、それらの混合物からのキシロースの分離精製に多くのコストを要する。また、実用的には低圧水素雰囲気が望ましい。

それに対し、キシロースの水素化によるキシリトール合成と並列して、キシロオリゴ糖の加水分解と水素化によるキシリトール合成を行う複合触媒反応プロセスを実現できれば、低分子化ヘミセルロースを直接キシリトール合成原料として利用できると着想した。

2. 研究の目的

本研究は、キシロースとキシロオリゴ糖(キシロースの二〜三量体)の混合物である低分子化ヘミセルロース原料からのキシリトールの高選択的転換を目的とする。

本研究を実現するために、まず、① 試薬キシロース原料を用い、低水素圧下でキシリトールを選択的に合成できる触媒を開発する。開発触媒に対し、反応条件の影響を検討する。つぎに② 開発触媒をキシロピオースからの水素化反応に適用し、加水分解によるキシロース合成とキシロースの水素化によるキシリトール合成を同時に行い、低分子化ヘミセルロースからのキシリトール合成の可能性を検討する。

3. 研究の方法

目的の反応系の実現のために、① 低水素圧下での試薬キシロースからのキシリトール選択合成を可能とする触媒開発、② 開発触媒を用いたキシロピオース(キシロース二量体)およびキシロース・キシロピオース混合物からのキシリトール合成を実施した。

活性金属として、既報の研究でキシロース水素化反応に有望とされている Cu および Ni を採り上げた。イオン交換樹脂を前駆体とした炭素担持 Cu 触媒(Cu@C)は、イオン交換処理と炭素化処理により調製した⁴⁻⁶⁾。まず、弱酸性陽イオン交換樹脂を分散した水溶液に所定濃度の硝酸銅水溶液を添加したのち、アンモニア水で pH=8.8 に調整し、Cu イオンを樹脂に担持した。得られた Cu 担持樹脂を窒素気流下で 500°C、30 分保持することで、Cu の還元と樹脂の炭素化を同時に行い、Cu@C を得た。炭素担持 Ni 触媒(Ni@C)も同様の手順で調製した。また、比較として活性炭(AC; Norit®)、SiO₂ (JRC-SIO-12)、MgO (JRC-MGO4 4000A)、Al₂O₃ (JRC-ALO-6)を担体に用い、含浸法により Cu を担持した触媒を調製した。調製した触媒の金属担持量は熱重量分析(Shimadzu, TGA-50)および EDX (Shimadzu, EDX-7200)で、金属粒子径は XRD 測定(Rigaku, UltimaIV)および TEM(JEOL, JEM-1010)でそれぞれ測定した。金属露出表面積は Cu の場合は N₂O 吸着(MicrotracBEL, BELCATII)で、Ni の場合は CO パルス吸着でそれぞれ測定した。

低分子化キシロースの水素化反応は、高圧回分式反応器(内容量: 97 mL)を用いて実施した。350°C、1 h 水素還元処理を行った触媒と所定濃度のキシロースおよびキシロピオース水溶液を 30 g を反応器に入れ、反応器内を所定圧力の H₂ で充填し、所定温度、所定時間反応を行った。反応後、反応器を氷浴で急冷し、気体と液体の生成物を全量回収した。気体成分はガスクロマトグラフ(GC-TCD, GC-FID, PorapakQ カラム)で液体成分は高速液体クロマトグラフ(HPLC-RID, Sugar SC-1011 カラム)でそれぞれ定量した。

Table 1 調製した触媒の性状

4. 研究成果

(1) 開発触媒の性状評価

調製触媒の性状を Table 1 にまとめる。イオン交換樹脂を前駆体とした炭素担持金属触媒は金属担持量が 54~66%と大きいにもかかわらず、金属粒子径が含浸法触媒と同程度であることから比較的微粒子状態で金属を担持することができたとと言える。

一方でガス吸着により求めた金属露出

	金属担持量 [wt%]	金属粒子径 [nm]		露出表面積 [m ² /g]	金属露出率 [%]
		<i>d</i> _{XRD}	<i>d</i> _{TEM}		
Cu@C	66.3	16.7	18.7	2.27	9.9
Cu/AC	5.0	22.7	12.8	0.0	0.0
Cu/Al ₂ O ₃	10	41.5	15.1	1.52	34.1
Cu/SiO ₂	10	27.4	14.2	1.40	29.5
Cu/MgO	10	12.2	21.4	1.31	41.9
Ni@C	53.8	1.8	3.6	5.28	5.4

表面積とTEM観察より測定した幾何表面積の比で定義した金属露出率に着目すると、イオン交換樹脂を前駆体とした炭素担持金属触媒では10%以下にとどまり、金属表面の大部分は炭素により被覆されており、露出表面には炭素担体の細孔を介してアクセスすることが示唆された。

(2) キシロース水素化反応試験

調製したCu系触媒を用い、キシロース水素化反応実験を仕込みCu/キシロース比を0.2 g/g, 反応時間3時間, 初期水素圧1.1 MPaで実施した。N₂O吸着測定において金属Cu表面が測定されなかったCu/ACを除き、すべての触媒でキシリトールが生成した。特に担体の酸塩基が弱いCu@C, Cu/SiO₂においてキシリトール選択率がそれぞれ92%, 75%と大きくなった。一方で、酸点を有するCu/Al₂O₃, 塩基点を有するCu/MgOではキシリトールに加え、異性化反応によるキシロース, アラビトール, また水素化脱酸素反応によるペンタントリオール, ペンタンジオールが生成した。したがって、低圧水素下でのキシロース水素化反応には不活性担体の使用が重要であると結論付けた。

反応後の触媒に注目すると、Cu@CではTEM観察によるCu粒子径が19.9 nmと反応前からほとんど変化しなかったのに対し、Cu/SiO₂ではTEM観察によるCu粒子径が22.6 nmに肥大化した(Figure 2)。また、XRD測定において金属Cuに帰属されるピークが著しく減少した。これらは、反応中にCu/SiO₂触媒の不可逆的な失活が起きたことを示唆している。実際に反応後のCu@C, Cu/SiO₂に再度還元前処理を施し、同じ反応条件でキシロース水素化反応を実施したところ、Cu@Cでは2回目も1回目と同程度の活性を示したのに対し、Cu/SiO₂では生成物収率が約1/5に低下した(Figure 2)。この違いは触媒構造とCuの構造変化に起因すると考察する。すなわち、Cu@CはCu粒子が炭素担体に部分的に包接されているため、Cu粒子の移動が抑制されたのに対し、Cu/SiO₂ではCu粒子を完全に固定化できず、Cu粒子の移動・凝集が進行したことで触媒活性低下が起こったと考える。加えて、XRDピークの減少とCu幾何表面積の変化よりも顕著な活性低下が進行したことから、反応中に一部Cuが担体SiO₂とフィロシリケートのような難還元性化合物を形成した可能性がある。

また、Ni@Cを用い、同一条件でキシロース水素化反応を行ったところ、3時間でキシリトール収率が99%に到達したが、反応後のNi粒子径が28 nmに増加し、反応中の金属凝集が確認された。

以上より、優れたキシリトール選択性と熱安定性の観点からCu@C触媒が低水素圧下でのキシロース水素化反応に最も適すると結論付けた。

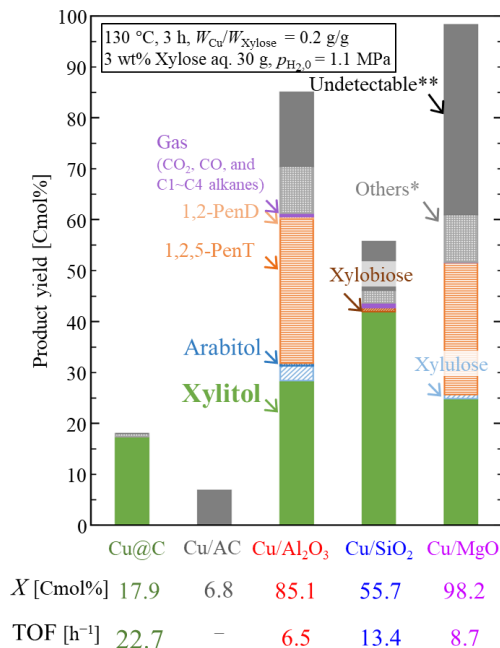


Figure 1 Cu系触媒のキシロース水素化活性

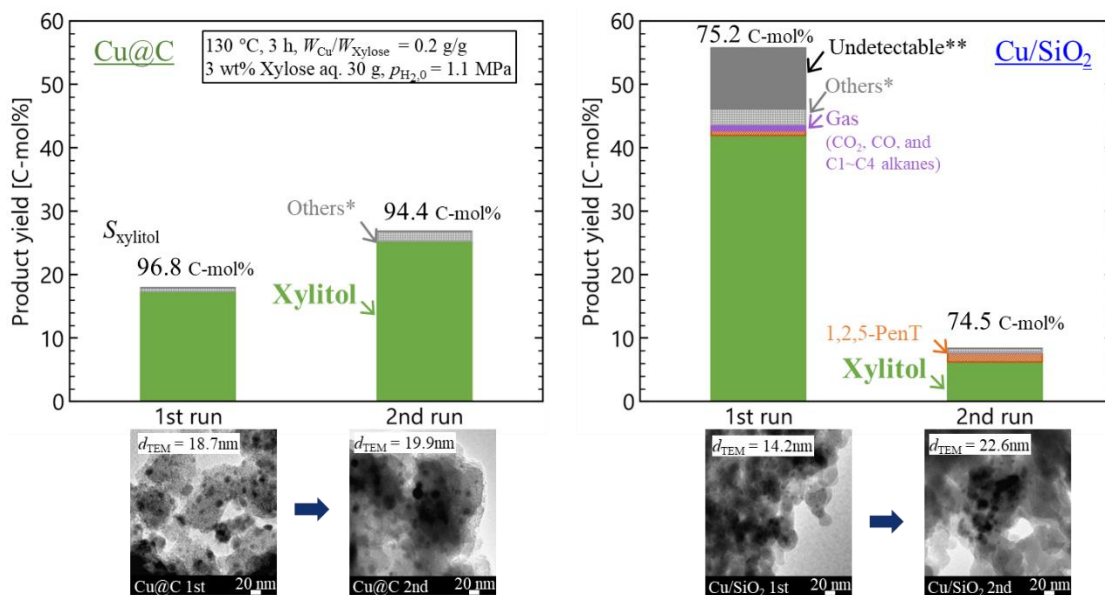


Figure 2 Cu@C, Cu/SiO₂の繰り返し反応試験と反応前後の金属粒子径の変化

(3) 反応温度, 水素圧がキシロース水素化反応に及ぼす影響

Cu@C 触媒を用い, 反応温度 110~150°C, 反応時間 3~48 h, 初期水素圧 0.5~1.1 MPa の範囲でキシロース水素化反応を行った. 110°C では3時間で水素化反応が進行せず, 150°C では水素化脱酸素反応によるペンタントリオール類が生成した. そのため, 反応温度は反応初期に高選択的にキシリトールが得られる 130°C に決定した.

初期水素圧と反応時間を変化させたときのキシロース転化率とキシリトール収率の関係を Figure 3 に示す. 初期水素圧 1.1 MPa においてキシロース転化率が 35%以下ではキシリトール収率が増加し, 35%以上でキシリトール収率が減少したことから, キシリトールは逐次反応の中間生成物であると考えられる. キシロース転化率が 35%から 52%に増加 (反応時間を 24 h から 48 h に延長) した際に水素化脱酸素反応生成物の収率が増加したことから, 長時間反応においてキシリトールはペンタントリオール類に転換されることを見出した. 水素圧の増加に伴い, 同一反応時間でのキシロース転化率は増加し, 同一転化率でのキシリトール収率は増加した. このことは水素圧の増加は反応速度の増加とともに, キシリトールの水素化脱酸素反応の抑制に寄与することを示している. 本結果は, Cu 表面の水素濃度が向上することで, キシロースの水素化反応に対して触媒表面の反応物濃度が上昇した効果と生成したキシリトールの吸着を阻害した効果によるものと解釈した.

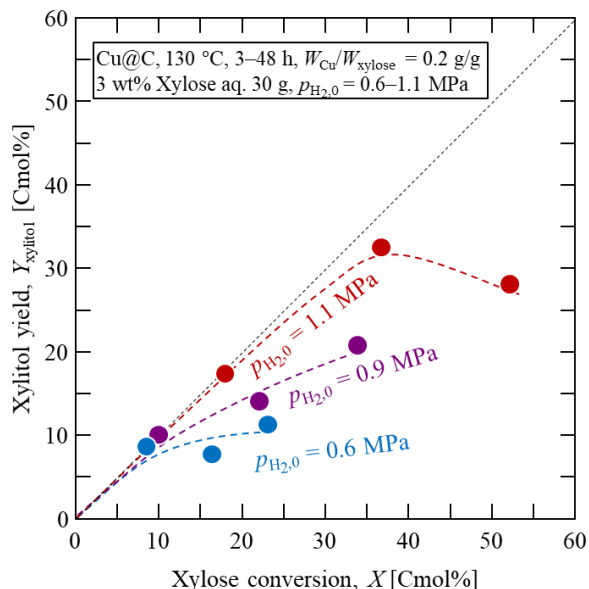


Figure 3 キシロース水素化反応の初期水素圧, 反応時間依存性

(4) キシロビオース水素化反応への展開

キシロビオースの水素化反応は原料濃度 1.5 wt%, 仕込み Cu/反応原料比 0.2 g/g, 初期水素圧 1.1 MPa, 反応温度 130°C, 反応時間 3時間で行った結果を Figure 4 に示す. キシロビオースの加水分解とキシロースの水素化反応のみが進行し, 生成物はキシロースとキシリトールのみであった. しかし, キシロビオースの加水分解が遅くキシロース濃度が小さいため, キシリトール収率は3%にとどまった. 次に, キシロース 1.5wt%+キシロビオース 1.5wt%の混合物原料の水素化反応を行った結果, 反応後の溶液はキシロビオース, キシロース, キシリトールのみが含まれていた(Figure 4 右 “Experimental result”). キシロース 1.5 wt%水溶液とキシロビオース 1.5 wt%水溶液を別々に水素化反応に用いた場合の生成物収率より推定した反応液中炭素分布(Figure 4 右 “Estimated”)は混合物原料の実験結果とほとんど変化がなかった. この結果は, キシロビオースの混入がキシリトール合成を阻害しないことを意味する反面, 混合物原料を用いることによる反応速度の向上がないことを示している.

現状の結果では, キシロビオース由来のキシリトール生成速度が小さいためキシリトール収率が小さくなっている. 低分子化へミセルロースからのキシリトール合成には触媒反応系の改良, 特に加水分解を促進するための触媒改良が重要であるとの知見が得られた.

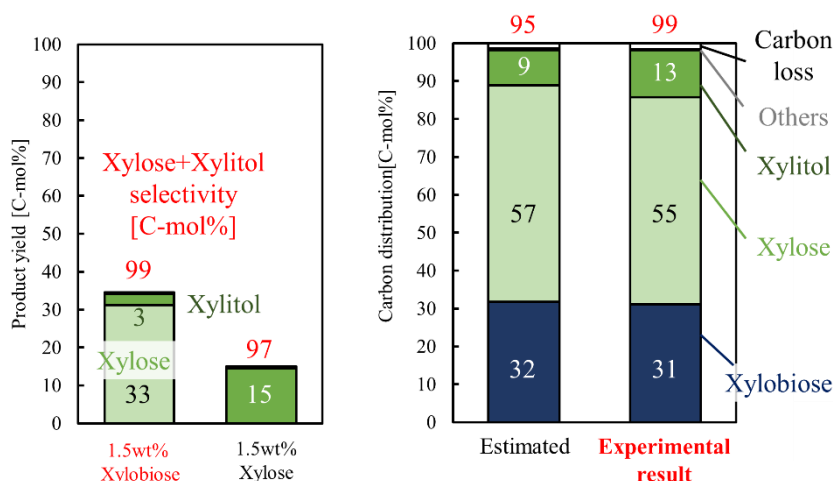


Figure 4 キシロビオース原料(左)およびキシロース+キシロビオース混合物原料(右)を用いた水素化脱酸素反応結果

参考文献

- 1) Y.D. Arcaño *et al.*, *Catal. Today*, **344**, 2 (2020).
- 2) L. Vilcoq *et al.*, *RSC Adv.*, **11**, 39387 (2021).
- 3) A. Sadier A *et al.*, *Appl Catal B: Environ.*, **298**, 120564 (2021).
- 4) H. Fujitsuka *et al.*, *Catal. Surv. Asia*, **27**, 29 (2023).
- 5) W. Wang *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.*, **619**, 118152 (2021).
- 6) H. Nakagawa *et al.*, *Carbon*, **37**, 9 (1999)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fujitsuka Hiroyasu, Kanomata Ryokuto, Yamaguchi Yuki, Kawase Motoaki, Tago Teruoki	4. 巻 27
2. 論文標題 Selective Xylose Hydrogenation to Xylitol with Cu@C Prepared from Ion Exchange Resin Under Relatively low Hydrogen Pressure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catalysis Surveys from Asia	6. 最初と最後の頁 29 ~ 38
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10563-022-09377-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 村上 柊香, 平岡 拓, 藤埴 大裕, 河瀬 元明
2. 発表標題 低級アルコールを水素源としたキシロース選択水素化反応系の開発
3. 学会等名 第25回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Fujitsuka, R. Kanomata, Y. Yamaguchi, M. Kawase, T. Tago
2. 発表標題 Synthesis of carbon-supported Cu catalyst for selective hydrogenation of xylose into xylitol
3. 学会等名 TOCAT9（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤埴 大裕, 平岡 拓, 山口 祐季, 多湖 輝興, 河瀬 元明
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第50回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平岡 拓, 藤墳 大裕, 河瀬 元明
2. 発表標題 炭素担持銅触媒を用いた低水素圧条件下でのキシリトール選択的合成
3. 学会等名 化学工学会岡山大会2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤墳 大裕, 鹿又 緑斗, 多湖 輝興
2. 発表標題 キシロース水素化反応によるキシリトール選択合成を目指した炭素担持銅系触媒の開発
3. 学会等名 日本エネルギー学会第30回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口 祐季, 藤墳 大裕, 鹿又 緑斗, 多湖 輝興, 河瀬 元明
2. 発表標題 銅系触媒を用いた低水素圧下でのキシロースからのキシリトール合成
3. 学会等名 第24回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤墳 大裕
2. 発表標題 高速かつ高選択的な水素生成反応を目指したイオン交換樹脂を前駆体とする炭素担持金属触媒開発に関する研究
3. 学会等名 化学工学会第87年会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------