結晶性酸化チタンによるキシロースからのフルフラール合成

（北大触媒研*・東北大多元研**）○遠藤（えんどう） 幸一朗（こういちろう）*・加藤（かとう） 英樹（ひでき）**・福岡（ふくおか） 淳（あつし）*・中島（なかじま） 清隆（きよたか）*

1. 緒 言

草本系バイオマス由来のグルコースやキシロースから得られるフラン化合物（5-ヒドロキシメチルフルフラールやフルフラール）は，多様な基幹化学品を合成するための重要な中間体となる．現在，硫酸を利用したキシロースの脱水反応によってフルフラールが生産されているが（Quaker Oats プロセス），更なる反応効率の向上および環境負荷の低減が求められている．我々は，結晶性の低いリン酸処理酸化チタンがグルコースから HMF への変換反応に対して高い活性を持つこと[1,2]，非晶質酸化ニオブがキシロースからのフルフラール合成に高い活性を示すことを報告した[3]．触媒を長期的に利用するためには表面上に析出したフミンなどの有機物を 500 ºC 以上の温度で焼成除去する再生処理が必要となるが，酸化ニオブは焼成に伴う結晶化によって活性低下が起こる．そこで本研究では，結晶性酸化チタンに着目し，フルフラール合成反応に対する活性・再利用性を検討した．

2. 実 験

2.1 触媒調製

空気中で 700 °C で 5 時間焼成した 1 g の酸化チタン（岩谷産業，ST-01）を 1M のリン酸水溶液 200 mL に加え，室温で 48 時間撹拌することにより，表面水酸基を介してリン酸を触媒表面に固定した．比較として，未焼成体も同様の手順にてリン酸処理を行った．得られた触媒については，焼成温度と“P”を付与することにより焼成処理およびリン酸処理の有無を表す．

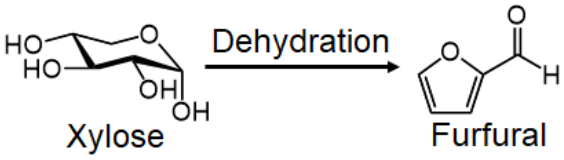
2.2 実験

キシロースからフルフラール合成では，耐圧ガラス反応器にキシロース（75 mg），水（2 mL），NaCl（400 mg）とトルエン（8 mL），触媒（100 mg）を加えて，オイルバス中で 140 °C，3 時間で加熱撹拌した．反応後の溶液を HPLC と GC を用いて分析した．また，Y 型ゼオライト，スルホン化樹脂（Amberlyst15），水中機能ルイス酸錯体（$Sc(OTf)_3$），および表面修飾剤であるリン酸を比較触媒として利用した．

3. 実験結果および考察

酸化ニオブは焼成処理によって非晶質から結晶体へと変化したのに対し，酸化チタンは原料のもつ結晶相（アナターゼ相）の僅かな結晶成長が確認されるのみだった．Table 1には，フルフラール合成反応における触媒活性を示す．酸化チタンは，未焼成体と焼成体ともにリン酸処理によってフルフラール収率・選択率が向上しており，リン酸処理体の選択率はどちらの場合も約80%だった．酸化チタン表面に形成された水中機能ルイス酸は，キシロースの脱水反応に対しても有効である[1]．選択性の高い2つのリン酸処理体を比較すると，焼成処理によって収率が約30%程度減少した．これは結晶化に伴う表面積の低下により，活性サイト量が減少したためであると考察している．比較触媒であるリン酸は選択性が低いため，酸化チタン表面に固定したリン酸は副反応抑制に寄与している[1]．さらに反応後の$P\text{-}TiO_2$(700 ºC)を500 ºC焼成して再利用しても活性の低下がみられず，高い選択率でフルフラールを合成することができた．また，$P\text{-}TiO_2$(700 ºC)はY型ゼオライトを含む他の比較触媒よりも高いフルフラール選択率を示した．見かけのフルフラール収率は基質ー触媒比によって制御できるため，$P\text{-}TiO_2$(700 ºC)は活性・安定性の観点からフルフラール合成において良好な固体触媒になることが分かった．

Table 1. Conversion of xylose to furfural



Catalysts	Conv. (%)	Yield (%)	Selec. (%)
TiO_2(未焼成)	100	64	64
$P\text{-}TiO_2$(未焼成)	99	79	80
TiO_2(700 °C)	97	61	63
$P\text{-}TiO_2$(700 °C)	64	54	84
H-Y zeolite	84	37	44
Amberlyst15	72	38	53
$Sc(OTf)_3$	90	48	53
H_3PO_4	93	50	54

1) R. Noma, K. Nakajima, M. Kitano, S. Hayashi, M. Hara, *JPC C*, **2015**, *11*, 17117-17125
2) G. Li, E. Pidko, E. Hensen, K. Nakajima, *ChemCatChem*, **2018**, *10*, 4084-4089
3) N. K. Gupta, A. Fukuoka, K. Nakajima, *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 2430-2436

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.