

N-1

二官能性スズ修飾陽イオン交換樹脂による HMF 生成反応の促進 Promoting HMF formation reaction by bifunctional tin-modified cation exchange resin

○石川達也¹, 浦山尚², 角田雄亮³

Tatsuya Ishikawa¹, Nao Urayama², Yusuke Kakuta³

Studies have focused on the conversion of biomass-derived glucose to Hydroxymethylfurfural (HMF) to use alternatives of petroleum-derived chemicals and liquid fuels. In this study, we prepared a bifunctional catalyst by modifying a cation exchange resin with tin (II) and investigated its catalytic effect on the sequential conversion reaction of glucose to HMF. The results showed that bifunctional tin-modified cation exchange resins allowed the formation of HMF while inhibiting condensation.

1. 緒言

バイオマス由来のグルコースをヒドロキシメチルフルフラール(HMF)に変換し、石油由来の化学製品や液体燃料の代替品を製造する検討が進められている。これを普及させるためには、グルコースから HMF を効率的に変換する触媒の開発が急務となっている。

HMF の生成は、グルコースをルイス酸触媒によってフルクトースへ異性化した後、プレンステッド酸触媒によって HMF へ変換する反応経路を利用することが多い。しかし、フルクトースが高濃度となると縮合して損失することから、生成するフルクトースを迅速に HMF へ変換する必要がある。そこで本研究では、陽イオン交換樹脂にルイス酸を発現するスズ(II)イオンの修飾を行い、二官能性スズ修飾陽イオン交換樹脂を調製し、縮合反応を抑制しつつ HMF の生成を促進する効果について検討した。

2. 実験

2.1 触媒調製

300 mL 三角フラスコに 1.2 M の塩化スズ(II)水溶液を 80 mL 投入し、そこに陽イオン交換樹脂を 8 g 添加した。これを 80°C で 5 時間イオン交換させ、濾過した。その後、80°C で 12 時間乾燥させた、反応に用いた。

2.2 反応操作

200 mL 丸底フラスコにグルコースを 1.6 g、溶媒としてジメチルスルホキシド(DMSO)を 50 mL、スズ修飾陽イオン交換樹脂を 1.6 g を投入した。500 rpm で攪拌しながら 140°C まで昇温させ、所定時間温度を保持して反応させた。反応物は固液分離し、液体成分に含まれるグルコースと HMF を HPLC にて定量した。その結果からグルコース転換率、HMF 収率を算出した。

3. 結果および考察

グルコース転換率と HMF 収率の関係を Fig. 1 に示す。なお、比較のため未修飾の陽イオン交換樹脂を用いた

結果を併記した。Fig. 1 より、未修飾の陽イオン交換樹脂を用いるとグルコース転換率が上昇しても HMF 収率が低いことがわかる。これは、先行研究より脱水等の縮合反応が生起し、フミンを生成したと推察される¹⁾。一方、スズ修飾陽イオン交換樹脂を用いると、グルコース転換率 40 mol% 付近から HMF 収率が上昇した。本反応はグルコースからフルクトースを経由して HMF を生成するため、グルコースの転換に遅滞して HMF が生成すると考えられる。これらのことから、スズ修飾陽イオン交換樹脂を用いると、逐次反応が促進されてグルコース、フルクトース濃度が低下し、縮合反応が抑制されたと考えられる。

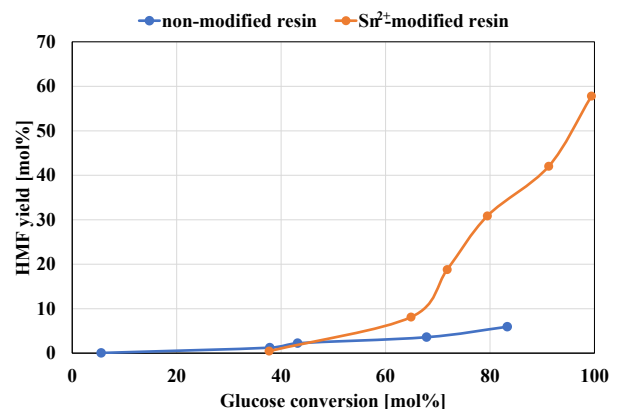


Fig. 1 Relations between glucose conversion and HMF yield

4. 結言

二官能性スズ修飾陽イオン交換樹脂を用いると、グルコースからフルクトースに変換後、随時 HMF へ変換されるため、縮合反応を抑制しつつ HMF の生成を促進することができる。

5. 参考文献

1) Jiayue He, et al., Production of levoglucosenone and 5-hydroxymethylfurfural from cellulose in polar aprotic solvent-water mixtures, *Green Chemistry*, 15, 3642-3653, 2007

1 : 日大理工・院(前)・応化 2 : 日大理工・学部・応化 3 : 日大理工・教員・応化