

固定床型流通式反応装置を用いたグリセリンからの乳酸メチルの合成

日大生産工(院)○中村 渉・日大総研大学院 八嶋 建明

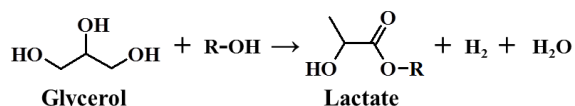
日大生産工 佐藤 敏幸, 岡田 昌樹, 日秋 俊彦

1. 緒論

近年、環境問題への対応として注目されているバイオディーゼル燃料(BDF)は、合成時に生成される約10wt%のグリセリンの処理が課題となっており、グリーンケミストリーの観点から BDF 合成プロセスにおいて、副生成物であるグリセリンの有効利用に関する技術開発が急務となっている。その一つとして、岸田ら¹⁾はアルカリ水熱法によるグリセリンの乳酸への転換を報告している。乳酸は、カーボンニュートラルな生分解性プラスチック材料の原料や、溶剤として使用されており、今後も需要拡大が見込まれる。しかし、本手法では、過剰量の NaOH 使用、装置の腐食、水溶性塩基触媒の分離過程、廃液処理などが実用化にむけた解決課題となる。

一方、水溶性塩基触媒の代替として固体塩基触媒を用いた乳酸エステル的一段合成(Scheme 1)が報告されている²⁾。本手法では、固体塩基触媒を用いることで前述の課題を解決し、更に乳酸エステルにすることで、蒸留による単離操作が可能、加水分解による乳酸への転換が容易という利点が加わる。これまでの報告では、溶媒に低級アルコール、触媒に MgO を用いて反応温度 300 °C、反応時間 60 min、において最高収率 40%、さらに、反応時間 5 min では選択率 95%を達成している。

そこで本研究では、より効率的な乳酸エステルの合成法の確立にむけて、溶媒に低級アルコール



Scheme 1

であるメタノールを用いた乳酸メチルの連続合成を行い、触媒性能、反応経路の明確化および収率・選択率の向上を目的とする。具体的には、固定床流通式反応装置を用いて触媒性能の調査および最適触媒の選定、反応温度、接触時間等の最適反応条件について検討を行う。また、長時間反応における触媒の耐久性調査を行う。

2. 実験

触媒には、MgO（触媒学会標準触媒）および CaO、さらにアルカリ土類金属酸化物をアルミナに担持した MgO/Al₂O₃ および CaO/Al₂O₃ の固体塩基触媒をそれぞれ用いた。担持触媒は、ゾル-ゲル法³⁾により調製したものをそれぞれ使用した。また、これらの触媒を固定床流通式反応装置の反応部に固定し、反応前に窒素流通下、450 °C、2 h で焼成処理を行った。反応原料には、グリセリンと溶媒(メタノール)の 1:10(重量比)混合物を用いた。反応条件は、触媒 0.15 g、反応温度 300 °C、反応圧力 8.5 MPa とし、流量を調整することで触媒との接触時間(W/F)を変化させた。反応後の溶液は、内部標準法を用いて、GC-FID により定量分析を行った。

Synthesis of methyl lactates from glycerol using a fixed bed flow reactor

Wataru NAKAMURA, Tatsuaki YASHIMA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA
and Toshihiko HIAKI

3. 結果および考察

Fig. 1 に作製した固定床流通式反応装置を示す。実験時は、触媒層の両端に石英ウールを詰めて触媒を固定した。本装置を用いて MgO および CaO の触媒性能について経時変化を基に検討を行った。結果を Fig. 2 に示す。結果より、MgO 使用時において最高収率および選択率を示したが、30 min 経過後から選択率が著しく低下する傾向を示す一方、CaO は時間経過に関係なく一定の選択率を示したことから長時間反応においては、MgO よりも CaO の方が高い安定性を示すことが明らかになった。次に、アルミナに 20mol% MgO, CaO を担持した触媒を用いた時の経時変化について検討した。結果より、双方の担持触媒使用時でも収率は減少したが、選択率が向上する傾向を示し、特に MgO では減少傾向が緩やかになり、CaO では収率は 10% にも満たないが、選択率は 98% を維持した。これは、アルミナを担持することで比表面積が増加したが、その表面上において MgO や CaO が均一に担持されていないことが収率に影響を及ぼしたと考えている。また、MgO を用いて、 W/F 値が収率や選択率におよぼす影響について検討を行った。結果を Fig. 3 に示す。結果より、 W/F 値が上昇するとともに乳酸メチルの収率は増加し、選択率は減少する傾向を示した。このことより、長時間反応では生成した乳酸メチルの反応がさらに進行することが示唆された。

4. 結論

触媒に MgO を用いることで乳酸メチルを高収率・高選択率で得られるが、CaO 使用時が高い安定性を示した。また、CaO をアルミナに担持した場合、収率は極端に低下、選択率は大幅に増加することが判明した。一方、 W/F 値が収率および選択率におよぼす影響について検討を行った結果、MgO 使用時では、 W/F 値の増加にともない、収率

は増加するが、選択率は減少する傾向が得られた。これらのことより、今後は乳酸メチル合成において使用する触媒種および反応時間の最適化について検討を進める予定である。

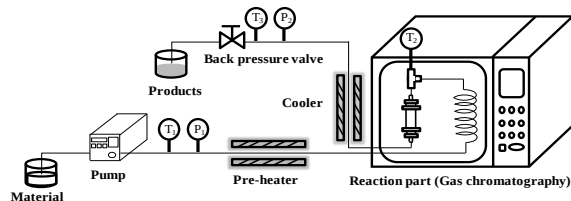


Fig. 1 Fixed bed flow reactor

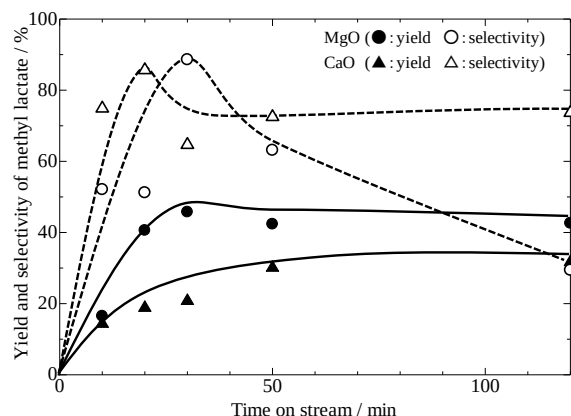


Fig. 2 Activity change of catalysts with time on stream

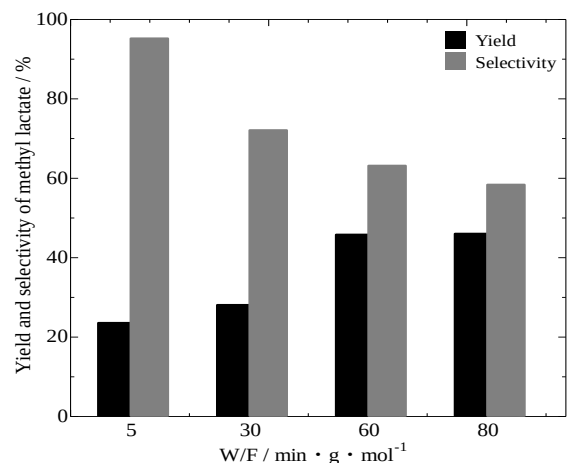


Fig. 3 Effect of contact time on the activity of MgO

5. 参考文献

- 1) 岸田央範, 化学工学論文集, 第 32 巻, 第 6 号, (2006), 535-541.
- 2) 星 琢磨, 平成 23 年度日本大学修士論文
- 3) E. S. Umdu et al., *Bioresource Technology*, 100, (2009), 2828-2831