

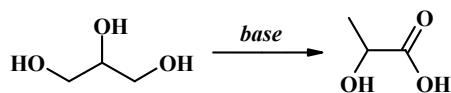
超臨界流体中における固体塩基触媒を用いたグリセリンからの乳酸合成

日大生産工(院)○星 琢磨, 日大生産工 日秋 俊彦

日大総研大学院 八嶋 建明

【緒論】

近年、環境問題の懸念からバイオディーゼル燃料(BDF)が注目されている。しかし、BDF 合成時に副生成物として約 10 %のグリセリンが生成されてしまう。このグリセリンは、現在の日本において供給過剰状態であり、処理法が課題となっている。そのため、グリーンケミストリーの観点から BDF 合成プロセスを評価するにあたり、副生成物であるグリセリンを有効利用するための技術開発は不可欠であるといえる。その一つとして、岸田ら¹⁾はアルカリ性溶液を高温高压で処理すること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であるポリ乳酸の原料として使用されている。しかし、報告にあるアルカリ水熱法では過剰量の NaOH を使用するため、装置の腐食や廃液処理などが課題となる。



Scheme 1.

そこで、本研究では NaOH の代替として固体塩基触媒を用いることで前述の課題を解決し、グリーンプロセスを実現することを目的とした。しかし、グリセリンは粘性が高く、触媒表面の物質拡散係数が小さいため、反応性の低下が示唆される。そこで、環境調和型の反応溶媒として注目されている、高温高压環境下で特異的な物性を示す水やアルコールを用いることで、粘性を緩和させる最適な溶媒特性を示す条件の探索を行った。それと同時に、高活性を示す触媒の探求と、

反応前後における触媒のキャラクタリゼーションを行った。

【実験】

<触媒合成>

乳酸合成に使用した固体塩基触媒は、層状複水酸化物(Hydrotalcite:HT)であり、共沈法²⁾および尿素法³⁾により合成した。他の触媒では、ゼオライト(ZSM-5)がイオン交換法、金属酸化物(CaO, MgO/Al₂O₃, CaO/Al₂O₃)は試薬及び含浸法で調製した。また MgO は触媒学会の標準触媒を用いた。

<乳酸合成>

実験には、SUS316 製回分式反応器(内容積:10 cm³)を用いた。実験は、グリセリンと溶媒を 1:30(重量比)、触媒を 1:1(重量比)で反応器に充填し、反応管内の空気を窒素ガスで置換した後、反応器を密閉した。溶媒には超純水、メタノール、エタノールおよびイソプロパノールを使用した。反応条件は、反応温度 200~400 °C, 反応時間 0.5~24 h で行った。反応は、密閉した反応器を設定温度に保持された金属溶融塩浴に投入することで開始した。所定時間経過後、溶融塩から反応器を取り出して冷水中で速やかに冷却し、反応を停止した。反応後の溶液は固液分離後、溶液は GC-MS, 触媒を XRD, BET, SEM により分析した。

【結果及び考察】

まず、各固体塩基触媒と溶媒に超純水を用いて合成を行った結果、金属酸化物やアルカリ金属修飾ゼオライトは反応が進まず、HT だけが活性を示した。これは、

Synthesis of Lactic Acid from Glycerin over Solid Base Catalysts in Supercritical Fluid Takuma HOSHI, Toshihiko HIAKI and Tatsuaki YASHIMA

水中における固体塩基触媒の塩基点が、水により選択的に吸着され、被毒したためだと考えられる。また、このことから HT は水中でも塩基触媒としての機能を示すことがわかった。しかし、得られた生成物からは乳酸及び誘導体の存在が確認できなかった。

そこで、水以外の極性溶媒としてメタノール、エタノールおよびイソプロパノールを用いて合成を行った結果、それぞれ相当するアルコールによりエステル化された乳酸が得られた。そこで本研究では、水素化が最も容易であり、高い収率が期待できる乳酸メチルを生成物とするメタノールを溶媒に決定した。

メタノールを溶媒にして、合成法が異なる各 HT を用い乳酸合成を行った結果、共沈法により合成された HT の方が高い収率を得た。各 HT を SEM と BET により測定した結果、共沈法による HT の方は、粒径が小さく比表面積も大きな数値を示した。つまり、共沈法により合成した HT が比較的高い収率を得た理由は、触媒表面の塩基点や、活性サイトであるエッジが増加したためだと考えられる。以上のことより、本研究では触媒合成法を共沈法に決定した。

共沈法により、調製した HT とメタノールを用いて合成を行い、反応時間における収率の変化について検討した結果、時間の経過と共に収率が増加し、反応時間 60 分からは一定となった。また、時間経過に伴い副生成物の増加が確認された。

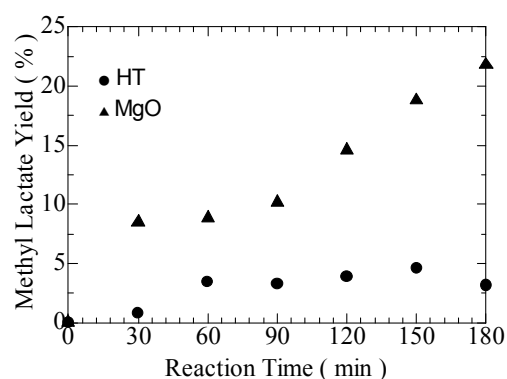
触媒活性を比較するため、700 °C で 1 時間焼成した MgO を用いた合成の結果、時間の経過に伴い収率も増加する傾向が得られた。これは、触媒活性が長時間維持できることを意味しており、流通系システムにおいても安定した活性が得られる可能性が示唆された。また、HT と MgO (参照触媒) を用いた時の各反応時間における乳酸メチル収率について比較した結果を Fig.1 に示す。結果より、MgO の方が、高い触媒活性を示していることが分かる。これは、Table 1 に示したように、MgO の粒径が小さく、比表面積が高いこと、さらに酸度関数が高いためだと考えられる。また、HT とは異な

り、副生成物の生成を抑制できることがわかった。

今後は、さらに触媒の探索を進めるとともに、触媒活性の経時変化について検討を行うため、固定床流通式反応装置を用いて合成を行う予定である。

【結論】

固体の塩基触媒を用いても、乳酸の合成が可能であるということが明らかになった。また、この合成反応では、触媒の比表面積と酸度関数が高いほど、収率が増加することが示唆された。



solute:catalyst=1:1,solute:solvent=1:30,300 °C

Fig.1 Methyl Lactate Yield

Table 1 Comparison of catalysts

	particle size (μm)	S_{BET} (m^2/g)	acid function
MgO	0.045	33.6	$H_- = 35$
LDH	5.0	17.0	$10.7 < H_- < 13.3^*$

※文献値

【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)Ayumu Onda, Catalysis Communications, 9, (2008), 1050-1053.
- 3)Hong-Yan Zeng, AlChE Journal, 55, (2009), 1230-1235.