

固体塩基触媒を用いるグリセリンからの乳酸エステル的一段合成

日大生産工(院)○星 琢磨・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. 緒言

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生成される約 10 wt%のグリセリンは、現在の日本においては供給過剰状態であることから、処理法が問題となっている。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、アルカリ性溶液の高温高压処理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おり、今後も需要拡大が見込まれる。しかし、報告にあるアルカリ水熱法では、過剰の NaOH を使用するため、装置の腐食や廃液処理などの課題があるため、実用化にむけてはこれらの課題解決が鍵となる。

そこで本研究では、グリセリンから乳酸を合成する新規プロセスの構築を目的として、水溶性塩基触媒の代替として固体塩基触媒を用い、溶媒を低級脂肪族アルコールに変えることで前述の課題を解決し、乳酸への転換が容易である乳酸エステルの合成法について検討を行った。具体的には最適な溶媒種の探索、反応条件の最適化および触媒のキャラクタリゼーションについて検討を行った。

2. 実験

固体塩基触媒として、触媒学会標準触媒である MgO(JRC-MGO-500A), アルカリ土類金属酸化物をアルミナに担持した MgO/Al₂O₃, CaO/Al₂O₃, SrO/Al₂O₃, および BaO/Al₂O₃ を用いた。担持触媒は、ゾル-ゲル法²⁾および含浸法により調製した。全ての触媒は、反応に使用する前に前処理として窒素存在下、500-700 °Cで焼成した。触媒のキャラクタリゼーションは、TG, BET および CO₂-TPD により行った。

実験には、SUS316 製回分式反応器(内容積:10 cm³)を用いた。まず、反応器にグリセリンと溶媒を 1:10(重量比), 触媒を 1:1(重量比)で反応器に充填し、反応管内を窒素ガスで置換後、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2-プロパノールを使用した。触媒には、上記の前処理を行った MgO, MgO/Al₂O₃, CaO/Al₂O₃, SrO/Al₂O₃, および BaO/Al₂O₃ を用いた。反応条件は、反応温度 270-330 °C, 反応時間 10-90 min とした。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、冷水浴に浸すことで冷却し、反応を停止した。その後、回収した反応液を固液分離し、液相を GC-MS および GC-FID により分析を行った。

One Step Synthesis of Lactates from Glycerol using Solid Base Catalysts

Takuma HOSHI, Tatsuki YASHIMA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA
and Toshihiko HIAKI

3. 結果および考察

まず、最適溶媒の決定にむけて、溶媒に水、メタノール、エタノールおよび2-プロパノールを用いて合成を行った。水を用いた反応では、乳酸の生成が確認されなかった。これは、触媒表面上の塩基点が水により選択的に吸着され、被毒されたためだと考えている。一方、溶媒にアルコール類を用いた場合では、それぞれのアルコール種に相当するエステル化された乳酸が得られた。以上の結果より、本研究では加水分解が容易であり、かつ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本研究において主に用いる溶媒に決定した。

次に、触媒に MgO 、溶媒にメタノールを用いて乳酸メチルの合成を行った。各反応温度における乳酸メチルの収率および選択率の反応時間依存性を Fig.1 に示す。結果より、すべての反応温度において反応時間の経過とともに選択率が減少する傾向を示した。これは、副生成物である 3-メトキシ-1,2-プロパンジオール等の増加に起因すると考えている。最適反応条件は、反応温度 300°C 、反応時間 60 min の時で最大収率は約 40% 、選択率は約 50% であった。また、溶媒種が収率および選択率に及ぼす影響について検討した結果、同様の条件下において、エタノールを用いた場合では、メタノール使用時と比較して収率および選択率ともに著しく減少する傾向を示した。以上の結果より、グリセリンからの乳酸エステル合成において、高温高压アルコールが有効であること、アルコール種の選定が重要であるという知見を得た。

一方、アルカリ土類金属酸化物をアルミナに $20\text{ mol}\%$ 担持した触媒を用いて MgO で得られた最適反応条件下で反応を行った。結果を Fig.2 に示す。結果より、担持触媒の種類により収率は $\text{CaO} > \text{MgO} > \text{SrO} > \text{BaO}$ の順になり、 CaO が最も高く、

BaO が最も低くなる傾向を示した。これは、既報の $\text{CO}_2\text{-TPD}$ の結果³⁾より、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ は中間的な塩基強度を示すことから、乳酸エステル合成時では、中間的な強度の塩基点が反応に効果的に作用することが示唆された。

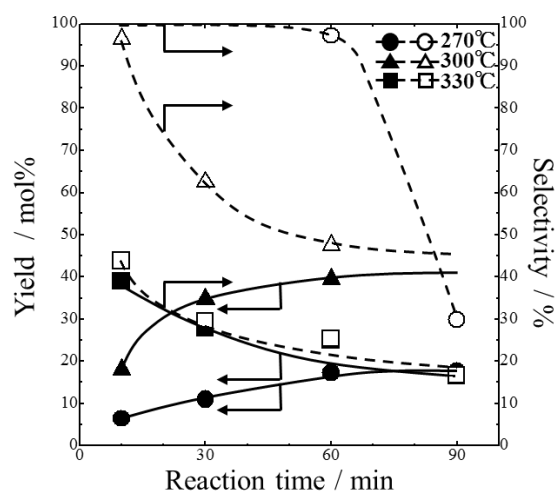


Fig.1 Yield and selectivity of methyl lactate at various reaction temperatures and times using MgO .

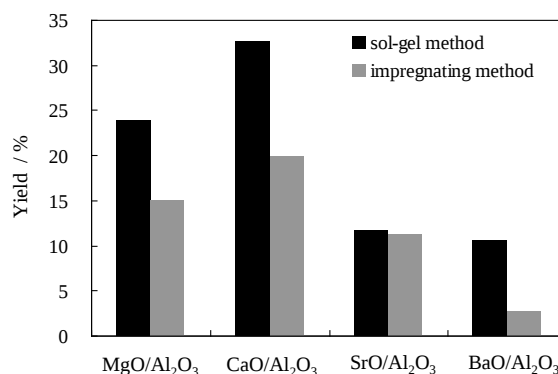


Fig.2 Yield of methyl lactate using various catalysts at 300°C for 60 min .

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) E. S. Umdu et al., *Bioresource Technology*, 100, (2009), 2828-2831.
- 3) Y. Ono et al., *Solid Base Catalysis*, (2010), 19-22 (Springer Pub.).