

固体塩基触媒を用いたグリセリンから乳酸メチルの合成

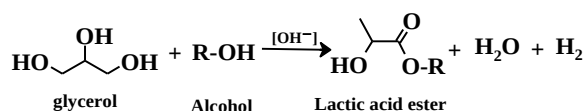
日大生産工(院)○中村 渉 日大生産工 佐藤 敏幸, 岡田 昌樹, 日秋 俊彦
日大総研大院 八嶋 建明

1. 緒言

近年, 石油代替燃料の一つとしてカーボンニュートラルであるバイオディーゼル燃料(BDF)が注目されている。しかし, BDF 合成プロセスでは, 約 10wt% のグリセリンが副生するため, 現在の日本国内において, グリセリンは供給過剰状態となり, その処理法が問題となっている。そこで, グリセリンの転換法に関する新たな技術開発として, 本研究では乳酸エステルへの転換に注目した(Scheme 1)。乳酸エステルは, 乳酸への転換が容易であり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として使用されており, 今後も需要拡大が見込まれている。

既往の研究では, 回分法により超臨界アルコール存在下固体塩基触媒を用いた乳酸メチルの一段合成に成功している¹⁾。報告では, 触媒に MgO, 溶媒にメタノールを用いて, 反応温度 300℃, 反応時間 60 min において収率 40%, 選択率 50%を達成している。

本研究では, より高効率な乳酸エステルの合成法の確立にむけて, 流通法を用いた連続合成を行い, 触媒性能と反応経路の解明および収率・選択率の向上を目的とした。具体的には, 本反応における超臨界流体の有用性を確認し, 流通法における最適反応条件を明らかにするとともに, 触媒性能や担体の効果について検討した。



Scheme 1

2. 実験

固体塩基触媒には, 触媒学会標準触媒である MgO(JRC-MGO-500A)および MgO をメソポーラスシリカ(SBA-15)に担持した MgO-SBA-15 をそれぞれ用いた。担持触媒は, 酢酸 Mg 水溶液を用いる含浸法²⁾により SBA-15 に Mg として 1-9wt%担持するように調製した。反応は, 固定床流通式反応装置を用いて行い, 反応原料としてグリセリンとメタノールを重量比 1:10 の混合物を用いた。反応は接触時間 (W/F) 10-90 min・g/mol, 反応温度 270-300℃, 反応圧力 0.1-9.0 MPa の条件で行った。触媒は, 反応前に窒素流通下, 450℃で 2 時間前処理を行った。反応生成物は, 氷冷トラップ後, GC-MS および GC-FID を用いて定性定量分析を行った。

3. 結果および考察

本研究で行った乳酸エステルの合成結果について, 反応圧力による収率の変化を Fig.1 に示す。Fig.1 より, 圧力の上昇と共に収率が増加したことから, 本反応系は高圧力条件で優位に進行することを確認した。次に, 触媒の違いによる乳酸メチル収率の経時変化を Fig.2 に示す。反応温度 300℃, 反応圧力 9.0 MPa, W/F = 60 min・g/mol において, 触媒に MgO を用いた場合, 流通時間 5 h で収率 39%を達成した。一方, 7wt%MgO-SBA-15 を用いた場合ではさらに収率が増加する傾向を示した。これは, SBA-15 が比較的高い比表面積を持つことから, MgO の高分散担持効果が収率向上に起因したと考えている。

Synthesis of methyl lactates from glycerol using a solid base catalysis

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

さらに、流通時間の増加にともない乳酸メチルの収率が增加する傾向を示した。これは、経時的に触媒活性が低下することで、乳酸メチルのメタノールによるエーテル化が抑制され、乳酸メチルの収率が上昇したためと考えている

次に、Mg の最適な担持量の検討を行った結果、7wt%担持した時に最高収率 58%を達成し、担持量が増えてもほぼ一定値を示した。これは、7wt%以上では、SBA-15 の表面上に活性部位である MgO の凝集が発生するためと考えている。

次に、W/F を変化させた場合の結果を Fig.3 に示す。W/F が大きいほど選択率が上昇する結果が得られたが、W/F = 60 min・g/mol 以上では収率および選択率への影響はなく、この条件を W/F 値の最適値とした。また、短時間の反応では、反応中間体であるグリセルアルデヒドまでしか反応が進行せず、長時間反応にすることで乳酸メチルまで反応が進行することが示唆された。

最後に、反応温度を 270 °C から 300 °C まで変化した結果を Fig.4 に示す。結果より、反応温度が高くなることで乳酸メチルの収率は増加し、反応中間体であるグリセルアルデヒドの収率は低下することがわかった。また、最適な W/F 値を用いた低温条件における反応では、反応中間体であるグリセルアルデヒドの段階でほぼ反応の進行が止まるため、乳酸メチルの収率が低くなることが示唆された。一方、高温条件における反応では、プロパンジオール系の副生物の生成や、乳酸メチルのメタノールによるエーテル化が進行し、Methyl 2-methoxypropanoate の生成が増加することを確認した。

4. 参考文献

- 1) 星 琢磨ら, 第 41 回石油・石油化学討論会講演要旨集, 2E10, (2010)
- 2) Tao Wang et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 148, 184-190, (2012)

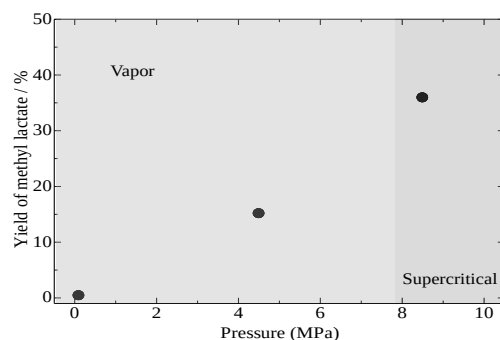


Fig.1 Effect of pressure on the yield of methyl lactate over MgO

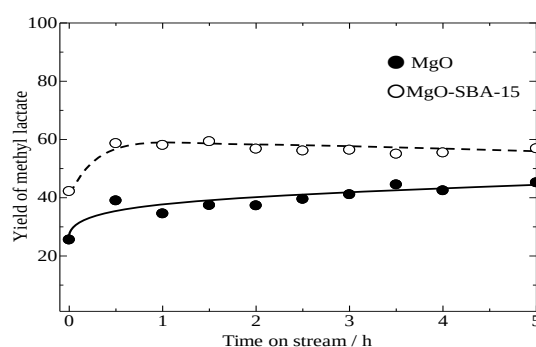


Fig.2 Time on stream on the yield of methyl lactate over MgO and 7wt%MgO-SBA-15 at 300 °C for 60 min・g/mol(W/F)

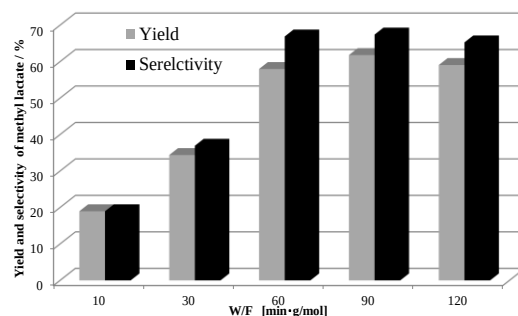


Fig.3 Effect of W/F on the yield and selectivity of methyl lactate over 7wt%MgO-SBA-15

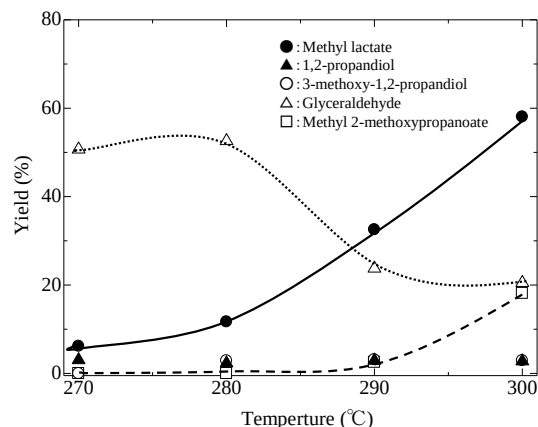


Fig.4 Effect of temperature on the yield of various products over 7wt%MgO-SBA-15 for 60 min・g/mol(W/F)