

## グリセロール有効利用に向けた廃棄貝殻からの触媒調製

日大生産工 (院) ○白神 亮

日大生産工 岡田 昌樹, 日秋 俊彦

## 1. 緒言

循環型社会構築に向けて、カーボンニュートラルな石油代替燃料としてバイオディーゼル燃料(BDF)が注目されている。一方、BDF 合成では副生成物として需要が低いグリセロールを生じ、グリセロールが供給過剰の状態となっている。そのためグリーンケミストリーや経済性の観点からグリセロールの利用にむけた技術開発が進められており、乳酸やグリセロールカーボネートといった比較的付加価値の高い物質への変換が報告されている。ここで乳酸への転換に注目すると、岸田ら<sup>1)</sup>は、均一触媒として 1.25 M の NaOH を添加し、300 °C、90 分間の水熱反応により、グリセロールから、90 mol%と高い収率で乳酸を得ることに成功している。しかし、この方法では高濃度の水溶性塩基触媒を用いるために反応器の腐食や触媒の分離が困難なことが問題となる。そこで、これまで我々は酸化マグネシウムをはじめとする種々の固体塩基触媒を調製し、触媒活性の評価を行ってきた。

一方、近年、ホタテ貝の貝殻が年間約 20 万トン以上、産業廃棄物として焼却や埋め立て処分されており、工業原料等への用途開発が急務となっている。そこで廃棄処分されるホタテ貝殻を固体塩基触媒として利用することを考えた。ホタテ貝殻の主成分は炭酸カルシウムであり、高温で焼成することで、酸化カルシウムを生成することができる<sup>2)</sup>。酸化カルシウムは強い塩基性を有することから固体塩基触媒として機能することが期待できる。

本研究では共に付加価値が低く有効に利用されていないグリセロールとホタテ貝殻を用い、今後、需要が高まることが期待できる乳酸メチルの合成を試みた結果について報告する。

## 2. 実験装置および方法

## 2.1 ホタテ貝殻由来酸化カルシウムの調製

廃棄ホタテ貝殻((株)常呂町産業振興公社提供)を使用し、窒素流通下 600~750 °Cで 1 h 焼成を行った。触媒の特性評価には、粉末 X 線回折(XRD)ならびに熱重量分析(TG)を用いた。

## 2.2 乳酸メチル合成

本研究で使用した反応器を Fig.1 に示す。SUS316 製回分式反応器(内容積: 10 cm<sup>3</sup>)を用い、グリセロール、メタノールおよび触媒を充填した後、気相を窒素置換して反応を行った。触媒は反応器充填前に前処理を行い、できる限り外気に曝すことなく反応に用いた。基本となる反応条件は、既往の研究報告などを参考に反応温度 300 °C、反応時間 60 min とした。所定時間経過後、水浴にて反応器を冷却することで反応を停止し、吸引ろ過により触媒を分離回収した。得られた反応溶液中の未反応グリセロールは HPLC(分離カラム: SC1011(内径 8 mm, 長さ 300 mm), 溶離液: イオン交換水)を用い、生成物は GC-FID(カラム: HP-INNOWAX(長さ 30 m, 外径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm))を用いて定性ならびに定量を行った。なお、原料転換率は絶対検量線法を用いて、生成物の定量は内部標準法(内部標準物質: 1-ペンタノール)を用いて算出した。さらに、反応の前後で触媒の構造変化を確認するため、回収した触媒の XRD 測定を行った。

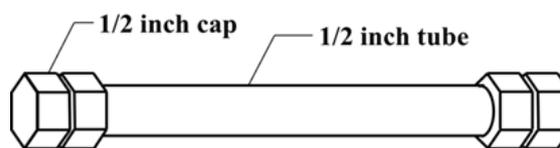


Fig.1 SUS316 製回分式反応器

Catalyst preparation from a disposal shell for the glycerol utilization.

Akira SHIRAGAMI, Masaki OKADA and Toshihiko HIAKI

### 3.結果および考察

#### 3.1 ホタテ貝殻由来酸化カルシウムの調製

TG-DTA 結果から約 580 から 720 °Cにかけての温度範囲で重量変化が確認された。これはホタテ貝殻中に存在している炭酸カルシウムの脱炭酸に起因していると考えられる。この結果より、580 °C以上で焼成処理することで、酸化カルシウムへと転換できることが推測された。

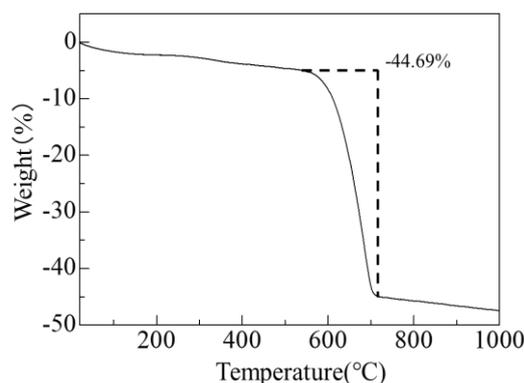


Fig.2 ホタテ貝殻粉末の TG 結果

そこで、600, 650, 700, 750 °Cで 1 h 焼成処理を行った試料の結晶構造を評価した。得られた XRD パターンを Fig.3 に示す。Fig.3 から焼成前には炭酸カルシウムに帰属されるピークが確認された。さらに、焼成温度 650 °Cからは酸化カルシウムに帰属されるピークも同時に確認され、750 °Cにおいては、得られた回折線の全てが酸化カルシウムに帰属できた。Fig.2, 3 の結果より、650 °C以上の焼成温度で 1h 処理することで炭酸カルシウムの脱炭酸が起こり、酸化カルシウムが得られることが明らかとなった。

#### 3.2 乳酸メチル合成

750 °Cで 1 h 焼成処理を行ったホタテ貝殻粉末を用いて、乳酸メチル合成を試みた。Fig.4 にホタテ貝殻粉末を用いて得られた乳酸メチル収率を示す。なお、図中には、これまでに検討してきた MgO 系触媒で得られた乳酸メチル収率を合わせて記載した。ホタテ貝殻粉末を用いた場合、グリセロール転換率 87.6mol%, 乳酸メチル収率 0.51mol%が得られた。一方、これまでに検討してきた MgO 系の触媒では、いずれの触媒においても 90mol%以上のグリセロール転換率が得られ、最も高活性を示した MgO-SBA-15 触媒では乳酸メチル収率 4.59mol%が得られている(Fig.4)。今

回検討したホタテ貝殻粉末由来の触媒は MgO 系の触媒に比べて低い触媒活性を示すにとどまったが、今後、各触媒の特性評価を行い、触媒活性の向上に向けた処理条件の最適化を行うことでホタテ貝殻粉末は有望な固体塩基触媒として利用できる可能性を有すると考えている。

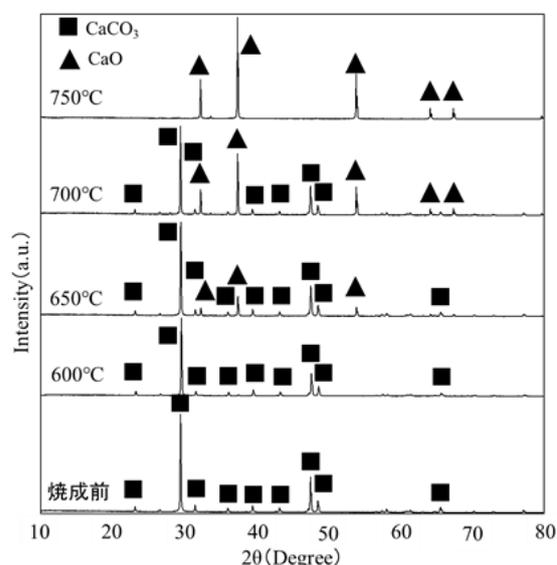


Fig.3 各焼成温度における XRD パターン

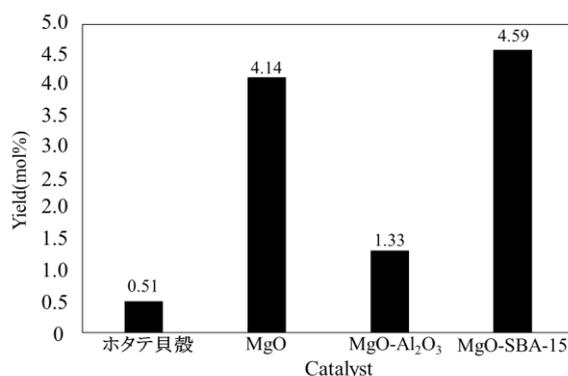


Fig.4 各触媒の触媒活性の比較

#### 参考文献

- 1) 岸田央範, 「アルカリ水熱処理によるグリセリンからの乳酸生成反応の速度論的検討」化学工学論文集, 第32巻, 第6号, (2006), 535-541
- 2) Jun sawai, Hirokazu Shiga, Hiromitsu kojima, "Kinetic analysis of the bactericidal action of heated scallop-shell powder" International Journal of Food Microbiology, 71, (2001), 211-218