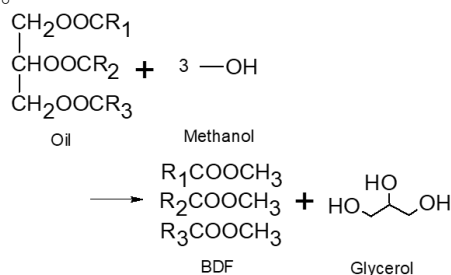


廃棄貝殻由来の固体塩基触媒と金属触媒を複合化した 二元機能触媒上におけるグリセロールの乳酸への変換反応

日大生産工(院) ○高橋 伊吹 日大生産工 岡田 昌樹

1. 緒言

持続可能な社会の構築を目指し、枯渇資源である化石燃料を代替する燃料としてバイオディーゼル燃料 (Bio Diesel Fuel : BDF) が注目されている。BDFは非食用植物や廃可食バイオマスから製造され、需要の高まりから生産量が増加傾向にあり、2020年には約4700万トンとなっており、今後も増加すると考えられている。このBDFの製造 (Scheme 1) では原料の約10 wt%に相当する粗製グリセロールを副生し、現在、過剰生産状態となっているため、その付加価値の高い製品への変換技術の開発が求められている。

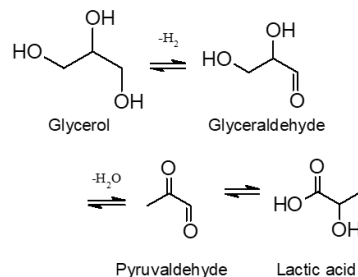


Scheme 1 Production of BDF

グリセロールはトリオールであるため多様な化学物質への変換が可能である。例えば、熱分解による合成ガスや水素ガス製造、固体触媒を用いた1,2-プロパンジオールやグリセロールカーボネートへの転換などである¹⁾。また、Miyazawaら²⁾は、銅クロム触媒を用いることで、粗グリセロールからアセトール中間体を介して1,2-プロパンジオールを製造することに成功しており、その製造コストは石油を原料とするよりも低いと報告している。さらに、近年、グリセロールを原料とした乳酸の合成が報告されている。乳酸は食品や溶媒、化学品原料や生分解性樹脂材料など、豊富な用途をもっており今後の需要増加が見込まれている。Kishidaら³⁾は、グリセロールに均一触媒として1.25 MのNaOH水溶液を添加し、300°Cで90分間の水熱反応を行うことによって、収率90 mol%で乳酸が得られたと報告している。しかし、この方法では高濃度の塩基水溶液を用いるため、反応後

の触媒の分離が困難である点や反応器への腐食性がある点が問題となった。そのため問題を解決する手法として固体塩基触媒の利用が研究されている。Chenら⁴⁾は、固体塩基触媒として比較的安価なCaOを用い、触媒とグリセロールのモル比0.3、290°Cの反応条件で150分間の反応を行ったところ、収率40.8 mol%で乳酸が得られたと報告している。また、NaOH水溶液を触媒として用いた場合に比べて、ステンレス製反応器の腐食性ははるかに低かったとしている。

これまで我々はBDF製造に際して発生する廃棄物であるグリセロールと廃棄貝殻の有効利用を目指し、廃棄貝殻由来の固体塩基触媒を用いたグリセロールの乳酸転換反応を検討してきた。その結果、貝殻の主成分であるCaCO₃は焼成によりCaOへと変化し、CaOは固体塩基として機能すること、反応の促進にはScheme 2に示す反応経路中の脱水素を促進する必要があることが明らかとなっている。そこで本報告では、固体塩基触媒に脱水素能を付与することを狙い、水素に対する親和性を持つPtを担持した二元機能触媒について検討した結果について報告する。



Scheme 2 Conversion of glycerol to lactic acid

2. 実験装置および方法

2.1 触媒調製および特性評価

金属触媒を複合化しない廃棄貝殻由来の固体塩基触媒 (CaO触媒) は廃棄貝殻粉末 ((株) 常呂町産業振興公社より提供) を純水で洗浄した後、窒素流通下800°Cで1時間焼成して得た。Ptのグリセロールに対する活性を確認するた

Conversion of Glycerol to Lactic Acid over a Bifunctional Catalyst Consisting of a Solid Base Catalyst Derived from a Waste Shell and a Metal Catalyst

Ibuki TAKAHASHI and Masaki OKADA

め、エヌ・イー ケムキャット株式会社製0.5%-Pt/Al₂O₃ペレット（以降、Pt/Al₂O₃触媒）を窒素流通下600℃で3時間焼成後使用した。

CaOを担持したPt/Al₂O₃触媒（以降、CaO-Pt/Al₂O₃触媒）は、所定濃度のCaO懸濁液に0.5%-Pt/Al₂O₃ペレットを含浸させた後、窒素流通下800℃で1時間焼成して得た。

特性評価には粉末X線回折（X-ray diffraction analysis, XRD）を用いた。

2.2 反応試験による活性評価

反応器の図をFig. 1に示す。反応にはSUS316製回分式反応管（内容積：10 cm³）を用い、グリセロール3.0 g（0.033 mol）と触媒0.3 gを充填した。気相をアルゴンで置換したのち、反応初期圧0.15 MPa、反応温度250℃で2時間反応を行った。所定の反応時間経過後、反応管を氷浴で急冷し、反応を停止した。気相成分はテドラーバッグに採取し、GC-FIDとGC-TCDにより分析を行った。液相成分は2-ブタノール5.00 gを用いて回収し、触媒を含む固体成分を濾別することで反応溶液を回収した。濾液に内部標準物質としてメタノール5.00 gを加えた後、0.5 mM H₂SO₄水溶液で50 mLに定容し、HPLC（日本分光株式会社製RI-4030、カラム Shodex製糖・有機酸同時分析用カラムSH1011、溶離液 0.5 mM-H₂SO₄水溶液、移動相流量 0.6 mL/min、カラム温度 60℃）を用いて原料ならびに生成物の分析を行った。

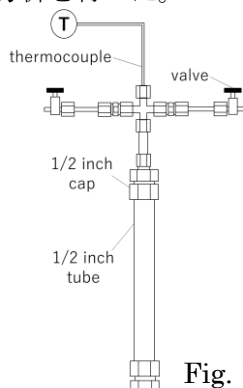


Fig. 1 Batch reactor

3. 結果および考察

触媒をXRDにより分析した結果をFig. 2に示す。XRDにおいて、CaO担持前の0.5%-Pt/Al₂O₃ペレットを粉末状にしてもPtのピークは確認されなかった。また、ペレットのAl₂O₃から得られた回折線はγ-Al₂O₃に帰属された。

CaO触媒、Pt/Al₂O₃触媒、CaOの担持を行ったCaO-Pt/Al₂O₃触媒を用いてグリセロール転換反応をそれぞれ行った。その結果、Pt/Al₂O₃触媒を用いた実験ではCaO触媒を用いた際と比

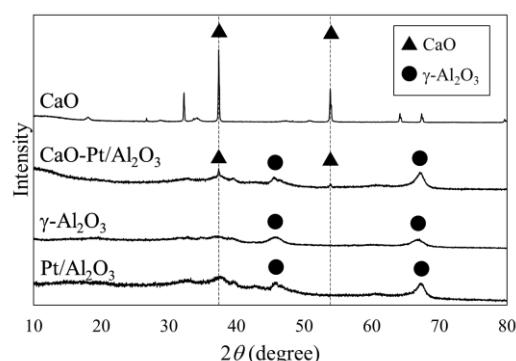


Fig. 2 XRD patterns of prepared catalysts

較してグリセロール転換率が大幅に低下し、乳酸の生成は確認されなかったが反応中間体であるピルブアルデヒドの生成が確認された。CaO-Pt/Al₂O₃触媒では、CaOの担持に起因してグリセロール転換率はわずかに向上し、乳酸の生成も確認されたが、乳酸の生成量はCaO触媒と比較すると低い結果となった。また、CaO触媒では確認されなかった水素がPt/Al₂O₃触媒やCaO-Pt/Al₂O₃触媒を用いた際に確認され、反応過程で脱水素が進行していることが確認された。

これら一連の結果より、Pt/Al₂O₃触媒はグリセロールの分解反応において、Ptの触媒作用により脱水素を優先的に引き起こすことが確認された。しかし、触媒上においてピルブアルデヒドから乳酸への転位が起こらず、乳酸を生成しないことが示唆された。

今回得られた知見をもとに、今後、ピルブアルデヒドから乳酸への転位を優位に促進する触媒構造について検討すると共に脱水素・脱水に有効な活性点を持つ金属種の探索を行い、より高活性なグリセロール転換用の触媒の開発を進めていくことを考えている。

参考文献

- 1) M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. D. Pina, From Glycerol to Value-Added Products, *Angewandte Chemie*, **46** (2007) 4434-4440
- 2) T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism, *Journal of Catalysis*, **240** (2006) 213-221
- 3) H. Kishida, F. Jin, Z. Zhou, T. Moriya, H. Enomoto, Conversion of Glycerin into Lactic Acid by Alkaline Hydrothermal Reaction, *Chemistry Letters*, **34** (2005) 1560-1561
- 4) L. Chen, S. Ren, X. P. Ye, Lactic acid production from glycerol using CaO as solid base catalyst, *Fuel processing Technology*, **120** (2014) 40-47