

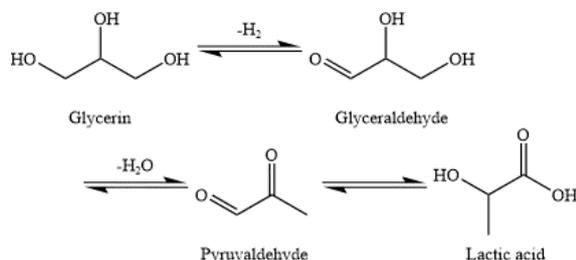
# グリセリンを原料として用いた乳酸合成に向けた 金属酸化物触媒の探索と触媒活性評価

日大生産工(院) ○田村 龍 日大生産工 岡田 昌樹

## 1. 緒言

現在, 化石燃料の代替燃料として世界的に需要が高まるバイオディーゼル燃料の製造過程で副生するグリセリンを有価資源へと転換する活用技術の開発が社会的に求められている。グリセリンの転換先としてプロパンジオールやグリセリンカーボネート, 乳酸などがある。このうち乳酸は食品添加物や生分解性プラスチックのモノマーとして利用されていることから, 今後, 乳酸の需要が拡大していくことが見込まれる。

Kishidaら<sup>1)</sup>は, 強塩基触媒存在下でのグリセリンの乳酸への転換反応の反応機構として **Scheme 1**に示すアルカリ水熱反応を提案しており, NaOH水溶液を触媒として添加した反応において, 反応温度300°C, 反応時間90分の条件下, 乳酸収率90 mol%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, 反応後の装置の腐食や環境負荷, 触媒の再利用性などが問題となる。



**Scheme 1** Synthesis lactic acid from glycerin using alkane hydrothermal reaction

これらの問題点に対する対策として, 固体塩基触媒を用いた乳酸への転換が注目されている。Chenら<sup>2)</sup>はNaOH水溶液を添加せず, CaOを固体触媒として用いた反応系において乳酸収率40.8%が得られたと報告している。また, 乳酸収率は高濃度のNaOH水溶液を用いた場合に比べて低下したが, 装置の腐食は大幅に軽減されたとしている。

一方, 反応中間体であるピルブアルデヒドから乳酸への転換についてAlbuquerqueら<sup>3)</sup>は異

なる結晶構造を持つZrO<sub>2</sub>触媒を固体触媒として用いた反応について検討しており, 単斜晶ZrO<sub>2</sub>を用いることで乳酸収率56%, 乳酸選択率75%が得られたと報告している。

本報告では反応の促進のため, 多段階反応であるグリセリンから乳酸への転換反応を分割し, 中間体であるピルブアルデヒドの生成を促進する金属酸化物触媒を探索した結果について報告する。

## 2. 実験装置および方法

### 2.1 触媒調製および特性評価

論文<sup>4)</sup>を参考に本研究で用いた各触媒の焼成条件を以下の**Table 1**に示す。

触媒の特性評価として焼成前後での試料の粉末X線回析(BRUKER社製 D2 PHASER : XRD)の測定を行い, 触媒の結晶構造の評価を行った。

**Table 1** Calcinated conditions for each catalyst preparation

Catalyst	Catalyst precursor	Calcinated atmosphere	Calcinated temperature (°C)	Calcinated time (h)
MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	600	2.0
CaO	CaCO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	800	1.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	800	1.0
NiO	NiO	N <sub>2</sub>	350	1.0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Air	700	4.0
ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Air	500	2.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	600	3.0
CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Air	400	0.5

### 2.2 反応試験による触媒活性評価

触媒の活性評価に使用した反応器を**Fig. 1**に示す。SUS316製1/2 inch管の一端をキャップした反応器に液相の温度を測る熱電対と気相ガスの置換や気相成分の捕集のためのバルブを設けたユニットを取り付けることで反応容器を密封できる構造とした。反応はグリセリン3.0 g(0.033 mol)と触媒0.3 gを反応器(内容積: 12 cm<sup>3</sup>)に充填し, 反応器内の気相をアルゴンで置換した後, 初期圧0.2 MPaで密封した。250°Cに加熱した電気炉に反応器を投入することで反応を開始し, 加熱開始から2時間反応を行った。反応時間経過後, 反応器を水で急冷することで反応を停止した。生成した気相成分は反応器上

Screening and catalytic activity evaluation of metal oxide catalysts for lactic acid synthesis using glycerin as raw material.

Ryu TAMURA, Masaki OKADA

部のバルブを通してテドラーバッグに回収し、GC-TCD((株)島津製作所製GC-2014, カラム: 信和化工社製Shincarbon-ST)を用いて気相成分の分析を行った。反応管内の触媒を含む反応溶液は2-ブタノール 5 gを用いて回収した。遠心分離後、吸引ろ過を行うことによって液相成分と触媒の分離を行った。回収された液相成分は、内部標準物質としてメタノール 5 gを添加した後、 $0.5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液で100 mLにメスアップし、HPLC(日本分光製 RI-4030, カラム: Shodex社製 糖・有機酸同時分析用カラム SH1011, 溶離液:  $0.5 \text{ mM-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液, 移動相流量:  $0.6 \text{ mL/min}$ , カラム温度:  $60^\circ\text{C}$ )を用いて内部標準法により分析した。

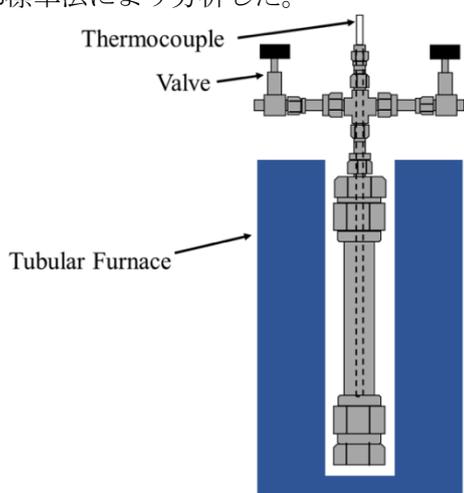


Fig. 1 Schematic view of the reactor

### 3. 結果および考察

反応に使用した触媒のXRD結果において、焼成した $\text{CaCO}_3$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ はそれぞれ $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ に帰属される回折線のみが確認された。また、その他の触媒についてもそれぞれに帰属される金属酸化物の回折線が確認された。

$\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ を金属酸化物触媒として用いてグリセリン転換反応をそれぞれ行った。その結果、本報告で使用した触媒の中でも $\text{La}_2\text{O}_3$ と $\text{ZrO}_2$ において僅かに高いピルブアルデヒド収率が得られた。これは、実験で使用した触媒の調製条件において $\text{ZrO}_2$ や $\text{La}_2\text{O}_3$ が強度の異なる複数の塩基サイトを持つことに由来しているのではないかと推測している。また、気相成分の結果より水素の生成が確認され、脱水素反応の進行が示唆された。

現在、ピルブアルデヒド生成を優位に促進させる触媒構造について評価・検討するためハメット法による触媒表面の酸塩基強度の比較を行うことを考えている。また、TG-TDAを用い

た反応後の触媒への堆積物、XRDを用いた反応前後の結晶構造の変化の確認を行うことも検討している。

今後の展望としては、ピルブアルデヒドの生成においてより高活性な触媒の開発を目的に、焼成条件を変えることによる触媒表面の酸塩基強度の変化や、触媒間の相互作用が期待できる触媒種の組み合わせを考えている。

### 参考文献

- 1) H.Kishida, *et al*, Conversion of Glycerin into Lactic Acid by Alkaline Hydrothermal Reaction, *Chem. Lett.*, **34**, 11, (2005) pp.1560-1561
- 2) Lu Chen, Shoujie Ren, X. Philip ye, Lactic acid production from glycerol using  $\text{CaO}$  as solid base catalyst, *FPT.*, **120**, (2014) pp.40-47
- 3) Albuquerque, Elise M., *et al.*, Relationship between Acid-Base Properties and the Activity of  $\text{ZrO}_2$ -Based Catalysts for the Cannizzaro Reaction of Pyruvaldehyde to Lactic Acid, *ChemCatChem*, **9**, 14, (2017) pp.2675-2683
- 4) Kenya HAMANO, J.Ceram., 水酸化マグネシウムの分解と、生成するマグネシアの焼結性状, *Assoc. Japan*, **74**, 5, (1994) pp.144-152
- 5) Anne Matte Frey, Johannes Hendrik Bitter, Krijin Pieter de Jong, Lanthanum Oxide Supported on Carbon Nanofibers as Solid Base Catalysts, *ChemCatChem*, **3**, 7, (2011) pp.1193-1199
- 6) Neil J. Lawrence, Joseph R. Brewer, Li Wang, Defect Engineering in Cubic Cerium Oxide Nanostructures for Catalytic Oxidation, *Nano Lett.*, **11**, 7, (2011) pp.2666-2671
- 7) H.X. Dai, Y.W. Liu, C.F. Ng, C.T. Au, The Performances and Characterization of  $\text{BaO}$ - and  $\text{BaX}_2$  ( $\text{X}=\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ , and  $\text{Br}$ )-Promoted  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Catalysts for the Selective Oxidation of Ethane to Ethene, *Journal of Catalysis*, **187**, 1, (1999) pp.59-76
- 8) Toshio Uchijima, Masamichi Takahashi, Yukio Yoneda, The measurement of the distribution of oxidation power on nickel oxide catalysts, *Journal of Catalysis*, **9**, 4, (1967) pp.403-409
- 9) Chikara YAMAGUCHI, 酸化ジルコニウムの触媒への応用, *Sekiyu Gakkaishi*, **36**, 4, (1993) pp.250-267