

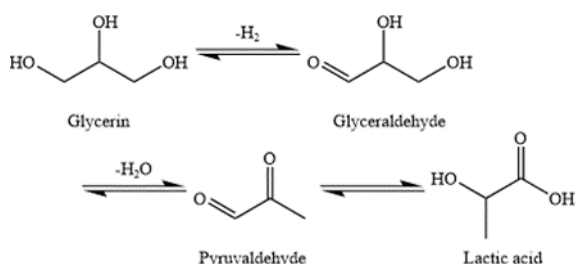
ホタテ貝殻由来 CaO を利用した CuO 担持触媒の調製と グリセリンの乳酸への転換反応の検討 ～CaO 源となる貝殻の粒子サイズが触媒活性に与える影響～

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¹⁾は、グリセリンに NaOH 水溶液を触媒として添加し、反応温度 300 °C、反応時間 90 分の条件で反応を行った結果、収率 90mol%で乳酸が得られたと報告している。著書らはこの反応についてグリセリンから乳酸への反応は **Scheme 1** で示すようなアルカリ水熱反応によって進行すると推測している。この反応機構では、一段階目の反応としてグリセリンが脱水素されることによってグリセルアルデヒドを生成する。その後、脱水、ケト-エノール互変異性によるピルブアルデヒドの生成を経由し、ベンジル酸転位によって乳酸が生成される。



Scheme 1 Expected reaction pathway for conversion of glycerin into lactic acid

しかし、この方法では高濃度の塩基水溶液を用いるため、装置の腐食や環境負荷、触媒の再利用などが課題となる。

そこで、装置の腐食の軽減が期待でき、生

成物との分離が容易である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²⁾は NaOH 水溶液を添加せず、固体塩基触媒として比較的安価な CaO を用い、乳酸収率 40.8%が得られたと報告している。さらに NaOH 水溶液を用いた場合と比べて、ステンレス製反応器への腐食性が低減したと報告している。

一方、これまで本研究室では廃棄貝殻の用途拡大をねらい固体塩基触媒としての利用を検討してきた。本研究室での研究より、貝殻由来 CaO は市販の CaCO₃ 由来の CaO と比べ、Ca(OH)₂ や CaCO₃ への状態変化による重量変化が小さいことを明らかにしてきた。本報告では、**Scheme 1** の反応機構において一段階目の脱水素反応を促進することをねらってホタテ貝殻由来 CaO に脱水素能を持つ CuO を担持することを考え、CaO 源となるホタテ貝殻粉末の粒子サイズが触媒活性に与える影響や担持触媒の性状に与える影響を検討した。

2. 実験装置および方法

2.1 触媒調製

ホタテ貝殻由来 CaO 触媒 (CaO 触媒) は、廃棄貝殻粉末 ((株)常呂町産業振興公社) を洗浄・乾燥し、篩分けによって粒子サイズ (710 μm 以上, 710~106 μm, 106~75 μm, 75 μm 未満) を調整した後、N₂ 流通下 800 °C で 1 時間焼成することで得た。

CuO を担持した CuO/CaO 触媒は、アンモニア水で pH 8 に調製した Cu(NO₃)₂ 水溶液に所定の粒子サイズに篩分けされたホタテ貝殻粉末を添加し、60 °C で 4 時間攪拌後、ろ過・洗浄した。その後、固体試料を乾燥し、N₂ 流通下 800 °C で 1 時間焼成することで得た。また、比較として市販の CuO (関東化学株式会社製、純度 98.0%) を N₂ 流通下 800 °C で 1 時間焼成することで活性化処理した CuO 触媒を用いた反応も行った。

Preparation of CuO supported CaO catalysts using scallop shells and evaluation of catalytic activity for the conversion of glycerin to lactic acid.

～ Effect of particle size of shells as a source of CaO on catalytic activity ～

Ryu TAMURA, Masaki OKADA

触媒の特性評価には粉末 X 線回折 (XRD, BRUKER AXS 社製, D2 PHASER, X 線源: CuK α) による結晶構造の評価を行った。また, 試料中の CuO の担持量は原子吸光分析 (株式会社島津製作所製, AA-7000) を用いて確認した。

2.2 反応試験による触媒活性評価

触媒活性は反応試験によって評価した。使用した反応器を Fig. 1 に示す。反応には液相温度を測定するための熱電対ユニットとパージガス (Ar) の導入や気相成分の回収を行うためのバルブを設置した SUS316 製回分式反応器 (内部容積: 約 12 cm³) を用いた。実験はグリセリン 3.0 g (0.033 mol) と触媒 0.3 g を反応器に充填し, 気相を Ar で置換した後, 初期圧 0.2 MPa で密封した。反応は予め 250 °C に加熱した電気炉に反応器を投入することで開始した。反応時間経過後, 反応器を流水中で急冷することで反応を停止し, 反応器上部のバルブからテドラーバッグを用いて気相ガスを回収した。反応器内の触媒を含む液相は回収溶媒である 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反応溶液と触媒の分離を行った。回収された反応溶液に内部標準物質であるメタノール 5 g を添加した後, 0.5 mM-H₂SO₄ 水溶液で 100 mL にメスアップして分析用試料とした。生成物の定性ならびに定量には HPLC (検出器: 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 mM-H₂SO₄ 水溶液, 移動相流量: 0.6 mL/min, カラム温度: 60 °C) を用い, 内部標準法により分析した。

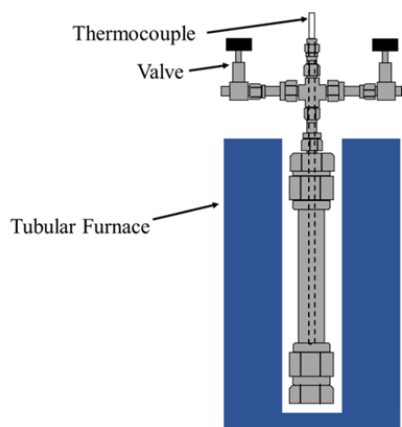


Fig. 1 Schematic diagram of the batch reactor

3. 結果および考察

3.1 CaO ならびに CuO/CaO 触媒の特性評価

XRD 分析を行った結果, 廃棄貝殻の粒子サイズや CuO の担持とは無関係に CaCO₃ の結晶相は確認されず, 廃棄貝殻は CaO へと変化していることが確認された。一方, CuO/CaO 触媒において, CuO に帰属される回折線は確認されなかった。原子吸光分析では Cu の存在を確認していることから, 今回調製した CuO/CaO 触媒では, 触媒上における CuO 濃度が低く, 明確な回折線を与えなかったと推測している。

3.2 反応試験による触媒活性評価

粒子サイズが異なる CaO 触媒, CuO/CaO 触媒, そして CuO 触媒を用いて反応を行った。その結果, 今回検討した反応条件では, CuO/CaO 触媒でのみ乳酸の生成が確認され, CaO 触媒のみや CuO 触媒のみでは乳酸の生成を確認できなかった。

また, CaO の粒子サイズが反応におよぼす影響を検討したところ, CaO 触媒では反応に対する粒子サイズの影響は確認されなかったが, CuO/CaO 触媒では CaO の粒子サイズが小さい方がグリセリン転換率や生成物の収率が高くなる傾向が示唆された。CuO/CaO 触媒の触媒活性に CaO の粒子サイズの影響が現れた理由については現在検討中であるが, CaO の粒子サイズが小さいほど比表面積が大きくなり, それが担持した CuO の均一で高分散な保持に寄与したと推測している。

一連の結果より, 今回検討した実験条件では, グリセリンの乳酸への転換には CuO と CaO の2つの触媒成分が必要であり, 触媒調製に用いる廃棄貝殻の粒子サイズは CaO 上に保持される CuO の性状を左右することで反応の進行度に影響を与えることが示唆された。

参考文献

- 1) H.Kishida, F.Jin, Z.Zhou, T.Moitya, *Chem. Lett.*, **34**, (2005) 1560-1561
- 2) Lu Chen, Shoujie Ren, X. Philip ye, *FPT.*, **120**, (2014) 40-47