

CuO および Cu₂O 担持 CaO 触媒による グリセリンから乳酸への転換反応の検討

－価数の違いによる触媒活性への影響－

日大生産工(院) ○蛭町 大輝 日大生産工 岡田 昌樹

1. 緒言

近年、バイオディーゼル燃料製造に伴って副生するグリセリンの有効利用が求められている。グリセリンは低コストで大量に供給される一方、その用途は限定的であり、有価物化技術の開発が急務である。そ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、乳酸などが注目されている。このうち乳酸は食品添加物や医薬品、さらに生分解性ポリマーであるポリ乳酸の原料として広範な用途があり、今後需要の拡大が見込まれている。従来はグリセリンの転換反応にNaOHなどの強塩基水溶液を用いることで、高収率で乳酸が得られると報告されているが、装置腐食や触媒の再利用性、環境負荷といった課題を抱えている。そこで、固体塩基触媒を利用する方法が注目されており、特に安価なCaOを用いた検討では高い乳酸収率が得られる²⁾。一方、触媒活性や選択性の向上が課題となっている。また、CuOなどの酸化銅触媒は優れた脱水素能を有することから、種々の酸化還元反応への応用が検討されている。これまで本研究室では、CaO担体上に酸化銅を担持し、Cu_xO-CaO界面が反応活性点として寄与する可能性を示唆してきた。一般的に界面面積が広いほど活性点数が増大し、脱水素反応の促進につながるといわれている。また、既往の研究では、反応中にCu⁺およびCu²⁺が金属Cuへと還元され、実質的にはCu-CaO界面が活性点として機能することが示唆されている^{3,4)}。この還元過程は、界面の形成やその広さにも影響を及ぼす可能性がある。本報告では、CaOを共通の担体として用い、CuOおよびCu₂Oをそれぞれ担持した触媒を調製し、初期Cu種（CuOおよびCu₂O）の違いが、グリセリンの脱水素反応におけるピルブアルデヒド（PA）の生成に及ぼす影響を比較・検討した結果を報告する。

2. 実験装置および方法

2.1 触媒調製

CaO触媒は、CaCO₃（関東化学株式会社製、純度99.5%）を、N₂雰囲気下、800℃で1時間焼成することでCaO触媒を得た。CuOおよびCu₂Oを担持したCuO/CaOおよびCu₂O/CaO触媒はCu(NO₃)₂・3H₂Oを純水に溶解し、硝酸銅水溶液を調製した。これにアンモニア水を添加し、pH8に調整した後、Cu(OH)₂の沈殿を得た。そこにCaCO₃粉末を添加し、60℃で4時間攪拌した。得られた懸濁液をろ過・洗浄し、室温で一晩乾燥させた後、空気雰囲気下（800℃）または窒素雰囲気下（800℃）で焼成することでCuOを担持金属の主成分とする触媒およびCu₂Oを担持金属の主成分とする触媒のそれぞれを得た。触媒の特性評価には粉末X線回折（XRD, BRUKER D2 PHASER, CuKα線源, 2θ=10-80°）による結晶構造の評価を行った。また、試料中のCu担持量は原子吸光分析装置（株式会社島津製作所製、AA-7000）を用いて測定した。

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。反応には、SUS316製回分式反応器（内容積：約12 mL）を用い、反応器内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。反応試験はグリセリン3.0 g（0.033 mol）と触媒0.30 gを反応器に充填し、気相をArで置換することで残存空気を除去した後、初期圧0.2 MPaで充填した。反応は予め250℃に加熱した電気炉に反応器を投入することで開始した。反応時間は2時間とした。反応時間経過後、反応器を急冷することで反応を停止した。反応器内の触媒を含む液相は2-ブタノール5 gで回収し、遠心分離および吸引ろ過によって触媒と分離した。生成物分析は、回収した液相に内部標準物質としてメタノール5 gを添加し、0.5 mM-H₂SO₄水溶液で100 mLにメスアップし、分析用試料とした。生成物の定性および定量にはHPLC（検出器：JASCO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

CuO-and Cu₂O-supported CaO catalysts for
the reaction the glycerol to lactic acid conversion reaction.
－ Influence of oxidation states on catalytic activity －

Daiki HIRUMACHI, Masaki OKADA

mM-H₂SO₄, 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。グリセリンの転換率は(1)式を用い, 生成物の選択率は(2)式を用いて算出した。また, グリセリン反応前の物質量をX0, グリセリン反応後の物質量をX, PAはピルブアルデヒドの物質量である。

$$\text{Gly Con. [\%]} = \frac{X0 [\text{mol}] - X [\text{mol}]}{X0 [\text{mol}]} \times 100 [\%] \quad (1)$$

$$\text{Sel. [\%]} = \frac{PA [\text{mol}]}{X0 [\text{mol}] - X [\text{mol}]} \times 100 [\%] \quad (2)$$

3. 結果および考察

3.1 触媒調製

空気雰囲気下およびN₂雰囲気下で焼成した触媒をFig. 2に示す。XRD分析を行った結果, 空気雰囲気下およびN₂雰囲気下のいずれの焼成条件でもCaCO₃に帰属される回折線は確認されず, CaCO₃はCaOへと変化していることが確認された。空気雰囲気下で焼成した触媒において, CuOに帰属される回折線が確認された。一方, N₂雰囲気下で焼成した触媒においてはCu₂Oが確認され, CuOに帰属される回折線は確認されなかった。このことから, 金属前駆体であるCu(OH)₂は加熱によってCuOへ脱水分解が進行した後, 800°Cの不活性条件下でCuOからCu₂Oへと相転移したと考えられる。CuO→Cu₂Oの相変化はLiら⁵⁾の報告においても, 真空雰囲気下, 700~800 °Cで進行することが報告されており, 本研究の結果と一致している。したがって, これらの結果から焼成雰囲気条件を変化させることで, 選択的にCuの価数を制御することが可能であることが示唆された。

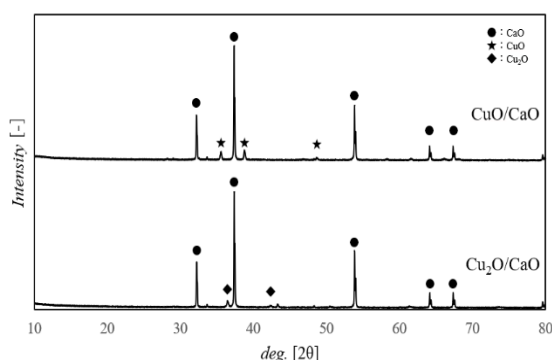


Fig. 2 XRD patterns of CuO/CaO and Cu₂O/CaO catalysts.

3.2 反応試験による触媒活性評価

CaO触媒, CuO触媒, そしてCuO/CaO触媒およびCu₂O/CaO触媒を用い, 所定の反応時間におけるそれぞれの触媒活性を比較した。その結果, ピルブアルデヒド収率およびグリセリン転

換率の序列は, CaO < CuO < Cu₂O/CaO < CuO/CaOとなった。特にCuO/CaO触媒で最も高い転換率および収率が得られ, Cu₂O/CaO触媒は単独のCaOやCuOに比べて高い活性を示したが, CuO/CaOには及ばなかった。これらの結果から, グリセリンの転換反応では担持触媒を用いた反応で高い活性が得られることが分かった。また, 脱水素反応にはCuOを担持した触媒で高い活性が得られたことから, 初期Cu種としてCuOを用いることが有利である傾向が示唆された。一連の結果より, 今回検討した実験条件では, グリセリンの脱水素反応には担持金属であるCuOまたはCu₂OとCaOの2つの触媒成分が必要であると考えられる。また, Liら⁵⁾の報告では, 触媒調製の過程でCuOがCu₂Oへと相変化する還元過程において粒径の成長が起こることが示されている。さらに, 反応中にはCu⁺およびCu²⁺が金属Cuへと還元され, 実質的にはCu–CaO界面が反応活性点として機能していることが報告されている^{3,4)}。本研究でもCu₂O/CaO触媒の活性がCuO/CaO触媒より低かったことから, 触媒調製の段階でCu₂Oに還元される際のCuO粒子凝集に伴う界面面積の減少が, 活性低下の一因となった可能性がある。すなわち, CuOを初期種として用いることで, 還元過程における界面構造の維持あるいは形成に有利に働き, 高い活性が得られたと考えられる。このことから, 初期Cu種 (CuO/Cu₂O) の違いは分散度に影響を与える因子となると推測している。しかし, 本報告では分散度の測定を行っていないため, 本議論は文献に基づく仮説として位置付けた。

4. 今後の展望

本報告の結果より, 担持金属の分散度がグリセリンの転換反応における触媒活性を左右する重要な因子であることが示唆された。今後は, 高分散化を指向した触媒設計により, 反応活性のさらなる向上を図る。

参考文献

- 1) H. Kishida, *et al.*, *Chemistry Letters*, **34**, (2005) 1560-1561.
- 2) Lu. Chen, *et al.*, *Fuel Processing Technology*, **120**, (2014) 40-47.
- 3) A. L. Esipovich, *et al.*, *Catalysts*, **14**, (2024) 231.
- 4) Kuo-Tseng. Li, *et al.*, *Biochemistry and Biotechnology*, **191**, (2020) 125-134.
- 5) Li. J, *et al.*, *Materials Chemistry and Physics*, **31**, (1992) 237-254.