

(博士論文要約)

博士論文名 : 乳酸変換に対する固体酸塩基触媒特性

研究科・専攻名 : 高知大学大学院総合人間自然科学研究科(博士課程) 応用自然科学専攻

氏名 : 松浦 由美子

学位授与年月日 : 平成 26 年 3 月 24 日 博士(理学)

概要

アクリル酸は吸水性ポリマーの原料であり, 世界で年間 300 万トンの需要がある[1]. 現在, アクリル酸は, 石油由来の化合物であるプロピレンから製造され, 高吸水性ポリマー等の原料として幅広く利用されている. しかし, この反応プロセスは反応制御が容易ではなく, また 2 段階プロセスであることが問題点である. さらに近年, 石油枯渇や地球温暖化が懸念されている. そのため, 石油の代替資源とその反応プロセスの開発が求められている. 石油の代替資源として注目されているのが再生可能なバイオマス資源で, アクリル酸は, バイオマス由来化合物である乳酸を一分子脱水することで得られる. 乳酸はバイオマス資源から工業的に製造することが可能なため, 乳酸からアクリル酸への選択的変換プロセスの開発が求められている. そこで, 本研究ではバイオマス資源からアクリル酸を製造する反応プロセスの開発を目指し, 乳酸からアクリル酸へ効率的に変換できる反応プロセスの開発を行った.

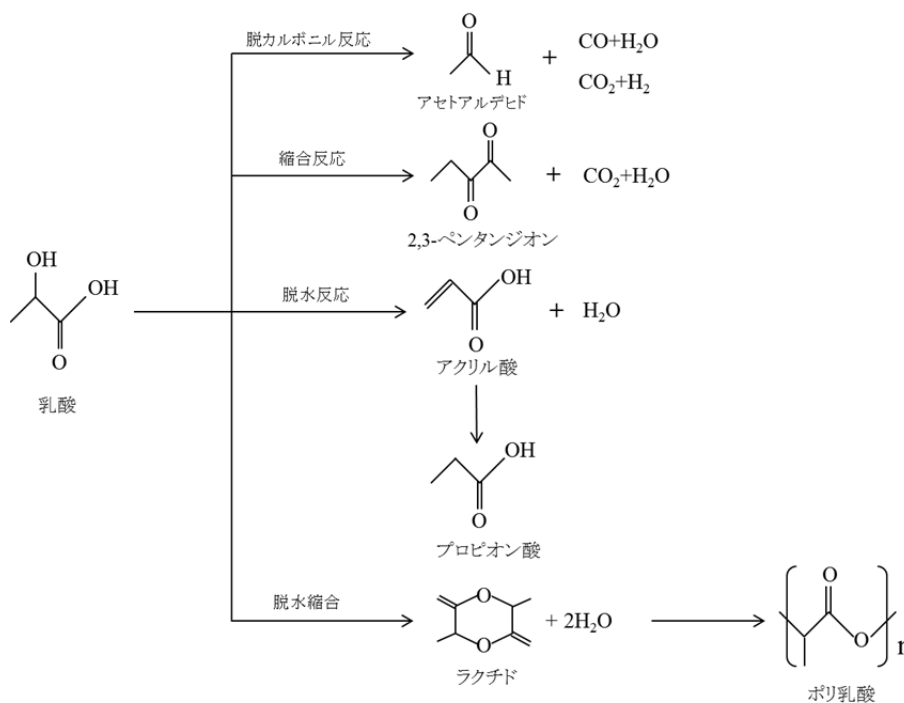


Fig. 1 乳酸の変換反応に対する反応スキーム[2]

これまでに、固体酸塩基触媒を用いた気相法 (Table 1 Entry 4-7) が超臨界水法 (Table 1 Entry 1-2) 及び固体酸触媒を用いた気相法 (Table 1 Entry 3) よりも高いアクリル酸収率を示すことが報告されている。しかし、Fig. 1 に示したアセトアルデヒド、2, 3-ペンタンジオン、プロピオン酸及びラクチドなどが副生するため、アクリル酸収率は最大でも 63 %で工業的に十分ではない。乳酸からアクリル酸への選択的変換反応では、固体酸塩基触媒の酸塩基性度が重要な因子とされるが、既報の固体酸塩基触媒の酸塩基性度は系統立っておらず、アクリル酸生成と酸塩基性度の関係は明らかにされていない。そこで、固体表面の酸性度—塩基性度に着目して酸塩基触媒特性を解明し、既報の触媒より高いアクリル酸収率を達成するとともに、触媒の活性点構造の解明を目指した。その結果、Table 1 の Entry 8-10 に示すような高活性固体酸塩基触媒を開発した。以下に本学位論文の概要を示す。

Table 1 乳酸の変換反応

Entry	触媒	反応温度 (°C)	転化率 (%)	アクリル酸選択率 (%)	Ref.
1	H ₂ SO ₄ (超臨界水中)	385	74	12	[3]
2	NaOH (超臨界水中)	385	61	23	[3]
3	SiO ₂	300	3.0	6.7	[4]
4	Na ₃ PO ₄ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	350	40	25	[5]
5	NaNO ₃ /SiO ₂	370	90	29	[6]
6	KNO ₃ /NaY	325	99	50	[7]
7	Na ₂ HPO ₄ /NaY	350	82	63	[8]
8	NaNO ₃ /NaY	350	77	73	This study
9	Ca-P (Ca/P=1.67, (Ca+Na)/P=1.67)	350	92	58	This study
10	Ca-P (Ca/P=1.55, (Ca+Na)/P=1.65)	350	90	87	This study

第2章 乳酸変換に対するアルカリ金属塩担持触媒の酸塩基触媒特性— 担体、アルカリ金属塩の種類及びアルカリ金属塩の担持量の影響

アルカリ金属塩担持触媒は担体にアルカリ金属塩を含浸担持して得られる固体酸塩基両機能性触媒である。近年、アルカリ金属塩担持固体触媒による乳酸からアクリル酸への変換反応プロセスの開発が盛んに行われているが、十分なアクリル酸収率は得られていない。アクリル酸生成には触媒の酸塩基性度が重要な因子とされるが、アクリル酸生成との関係は未解明である。そこで本研究では、固体酸塩基触媒として担体の種類、アルカリ金属の種類及び Na 塩担持量を変えて様々なアルカリ金属塩担持固体触媒を調製し、固体酸触媒、固体塩基触媒及び固体酸塩基触媒の触媒特性を明らかにすることを目指した。その結果、20-30 wt% の NaNO₃ を担持した

NaY (Si/Al=2.65) 触媒が既報のどの固体酸塩基触媒よりも高いアクリル酸収率及び選択率を示すことを見出した。この触媒は、 NaNO_3 で NaY の細孔が閉塞しており、さらに、NaY の外表面に NaNO_3 が担持していると考えられる (Fig. 2 (c)). 焼成後に、硝酸イオンが減少していたことから、焼成後の 30 wt% NaNO_3/NaY に担持された一部の NaNO_3 は Na_2O または NaOH に変化しているものと考えられる (Fig. 2 (d)). これに対し、NaY (Fig. 2 (a)) 及び 7.8 wt% の NaNO_3 を NaY に担持した場合 (Fig. 2 (b)), 反応初期に触媒が失活する。これは、生成したコークが NaY の細孔を閉塞させたためだと考えられる。また、37 wt% の NaNO_3 を担持すると、未同定の副生成物が多く、アクリル酸選択率は減少した。固体酸触媒は主にアセトアルデヒドを生成し、固体塩基触媒では乳酸の転化率が低く、未同定の副生成物が多かった。

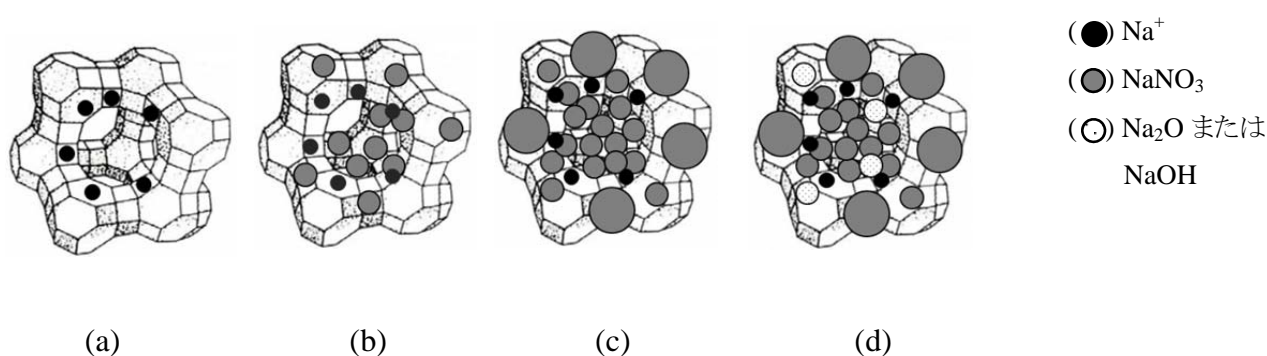


Fig. 2 推定される NaY 及び NaNO_3/NaY の構造

(a) NaY, (b) 7.8 wt% NaNO_3/NaY , (c) 20-37 wt% NaNO_3/NaY ,
(d) 焼成後の 30 wt% NaNO_3/NaY

第3章 乳酸変換に対するアパタイト触媒の酸塩基触媒特性—構成元素, M/P 比及びアパタイト触媒に含有するアルカリ金属の影響

ハイドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) は六方晶系の化合物 (Fig. 3) で、歯や骨の主成分である。また、有機物との親和性が高く、熱安定性にも優れている。ハイドロキシアパタイトはフレキシブルな結晶構造を有するため、構成元素を様々な元素で置換することが可能で、その結果、酸塩基触媒特性が変化する[9]。ハイドロキシアパタイトは非化学量論組成をとることができ、 $\text{Ca/P} = 1.5-1.8$ 程度のものが知られている[10]。 $\text{Ca/P} < 1.67$ のものをカルシウム欠損型アパタイトと呼び、 Ca^{2+} , OH^- イオンの欠損と H^+ イオンと H_2O の導入によって説明される ($\text{Ca}_{10-n}(\text{HPO}_4)_n(\text{PO}_4)_{6-n}(\text{OH})_{2-n}(\text{H}_2\text{O})_n$)。 Ca 欠損による空孔、 HPO_4 基に由来する酸点、構造水あるいは吸着水に由来する塩基点が新たに発現し、触媒特性が変化すると考えられる[11]。一方、 $\text{Ca/P} > 1.67$ のものをカルシウムリッチ型アパタイトと呼び、 PO_4^{3-} イオンの欠損[10]や原料の Ca 化学種の残存[12], CO_3^{2-} イオンによる PO_4^{3-} イオンの置換[13]など様々な説がとられているが、 Ca/P 比増加の原因については明らかになっていない。このように、ハイ

ドロキシアパタイトの Ca/P 比を変えることで酸塩基触媒特性が変化する。

乳酸からアクリル酸への脱水反応では触媒の酸塩基性度が重要な因子とされるが、アクリル酸生成との関係性は未解明である。そこで、本研究では、ハイドロキシアパタイトの構成元素及びアパタイト化合物 ($M_{10}(PO_4)_6(OH)_2$: M=Ca, Sr, Pb, $ZO_4=PO_4, VO_4$) (以下, M-Z) の M/P (M=Ca, Sr) 比を変えることでアパタイト化合物の酸塩基性度とアクリル酸生成との関係を明らかにし、従来のアクリル酸収率を達成することを目指した。その結果、一部の Ca イオンと微量の Na^+ イオンが部分置換した Ca-P (Ca/P=1.55, (Ca+Na)/P=1.65) のアクリル酸収率 78 C-%, 選択率は 87 C-%を示した。これは、本研究で見出した $NaNO_3$ 担持ゼオライト触媒を含めた既報のどの触媒よりも高いアクリル酸収率及び選択率を示した。

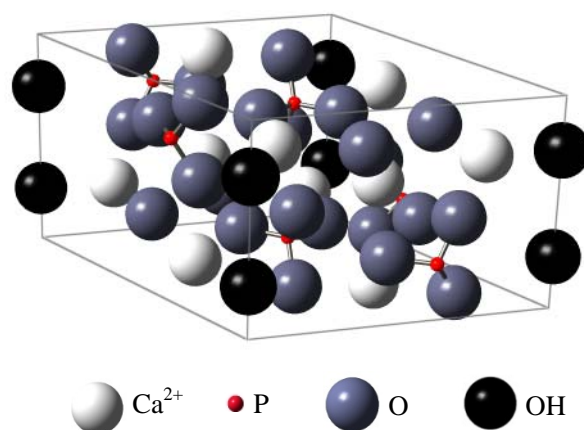


Fig. 3 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ の構造

第 4 章 乳酸変換に対する活性点構造の解明

乳酸変換における主な反応生成物はアクリル酸、プロピオン酸、2,3-ペンタンジオン、アセトアルデヒド、アセトール及びラクチドであった。これまでに、乳酸からアクリル酸への脱水反応に対し、 $Na_3H_2P_3O_{10}$ 触媒の POH と乳酸の OH 基が脱水縮合することでアクリル酸が生成する反応メカニズムが提案されている。一方、乳酸から 2,3-ペンタンジオンへ縮合反応に対し、リン酸塩触媒と乳酸がアシルリン酸を形成し、クライゼン縮合、脱炭酸を経て、2,3-ペンタンジオンが生成する反応メカニズムが提案されている。このように、生成物選択性は、触媒の活性点構造に起因すると考えられるが、活性点構造は、まだ未解明である。

本研究から乳酸からアクリル酸への脱水反応に対する活性点構造は、吸着サイトがお互いに離れており、アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオン、特に Na^+ イオンが触媒の表面付近に存在するような構造だと考えられる。

参考文献

- [1] H. Danner, R. Braun, *Chem. Soc. Rev.*, 28 (1999) 395.
- [2] D. C. Wadley, M. S. Tam, P. B. Kokitkar, J. E. Jackson, D. J. Miller, *J. Catal.*, 165 (1997) 162.
- [3] W. S. Mok, M. J. Antal, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 4596.
- [4] M. S. Tam et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 2360.
- [5] G. C. Gunter, D. J. Miller, J. E. Jackson, *J. Catal.* 148 (1994) 252.
- [6] D. C. Wadley, M. S. Tam, P. B. Kokitkar, J. E. Jackson, D. J. Miller, *J. Catal.* 165 (1997) 162.
- [7] P. Sun, D. Yu, K. Fu, M. Gu, Y. Wang, H. Huang, H. Ying, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1345.
- [8] J. Zhang, Y. Zhao, M. Pan, X. Feng, W. Ji, C. T. Au, *ACS Catal.* 1 (2011) 32.
- [9] J.C. Elliott, *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*, *Stud. Inorg. Chem.*, vol. 18, Amsterdam, Elsevier, 1994.
- [10] F. Okada, M. Yuizumi, H. Sakane, T. Hatsushika, T. Suzuki, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, 7 (2000) 185.
- [11] 土田敬之, 佐久間周治, *触媒*, 49 (2007) 238.
- [12] 川村資三, *化学技術誌 MOL*, 321 (1989) 92.
- [13] 金澤孝文, 梅垣高士, 門間英毅, *セラミックス*, 10 (1975) 461.