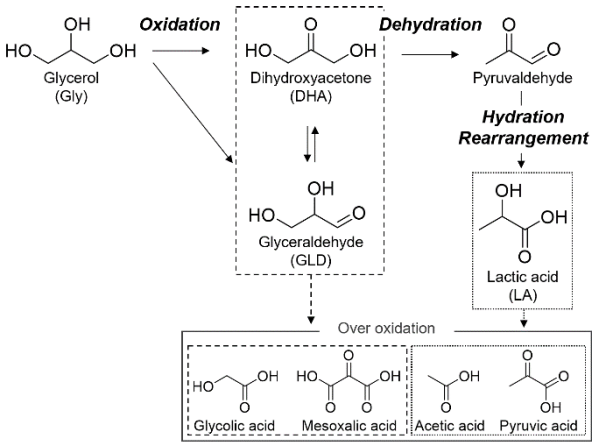
金属－酸二元機能触媒によるグリセロールからの乳酸連続合成

（都立大院都市環境*・都立大水素社会構築セ**・京大 ESICB***）
○加納　絵梨沙*・相原　健司*・三浦　大樹*,**,***・宍戸　哲也*,**,***

1. 緒 言

近年，安価かつ供給過剰であるグリセロール(Gly)を原料とする乳酸(LA)への選択的変換反応が注目されている[1]．LA は，食品，医薬品，生分解性プラスチック等, 様々な化成品の重要な合成原料である．Gly から LA を得るには酸化，脱水，水和，異性化を効率的・選択的に進行させる必要がある(Scheme 1)．一方，Gly を含むバイオマス関連物質の転換反応では多くの場合, バッチ式反応器が用いられており, グリーンケミストリーの観点から連続的な転換が可能なフローリアクタおよびフローリアクタに適用可能な高活性な触媒の開発が求められている．本研究では，担持 Pt 触媒と液相フローリアクタによる均一系塩基フリーの条件における Gly から LA への一段連続合成を検討した. また担体の酸性質の影響について検討した．



Scheme 1. Reaction pathway of conversion of glycerol to lactic acid.

2. 実 験

層状酸化ニオブ(L-Nb_2O_5)は，既報に従い調製した[2]．担持 Pt 触媒は H_2PtCl_6 を Pt 源として含浸法により調製した．Pt 担持量は 0.5 wt%とした．Gly から LA の連続合成は，固定床流通式反応装置を用いて行った．反応物，生成物の定性・定量には FID-GC, HPLC, TCD-GC を用いた．

3. 結果と考察

Fig. 1(A)に種々の金属酸化物に担持した Pt 触媒を用いた反応初期の Gly 転化率および各生成物の選択率を示す．酸点が存在しない Pt/SiO_2 触媒では，酸化反応のみが進行し，主に酸化生成物である GLD と DHA が生成した．一方，酸点・塩基点を有する金属酸化物(L-Nb_2O_5, Nb_2O_5, TiO_2, ZrO_2, CeO_2)を担体とした際に LA が生成した. 特に水中で機能する酸点をもつことが報告されている Nb_2O_5[3]や TiO_2[4] を担体に用いた際に, NaOH などの塩基を添加することなく，高い選択性で LA が得られた. また, Nb_2O_5 よりも比表面積が大きく，酸量の多い L-Nb_2O_5 が高い LA 選択率を与えた．Pt/L-Nb_2O_5 触媒の安定性を評価したところ，80 時間失活せず，高い LA 選択率(> 70 %)を示し、LA が連続的に得られた．

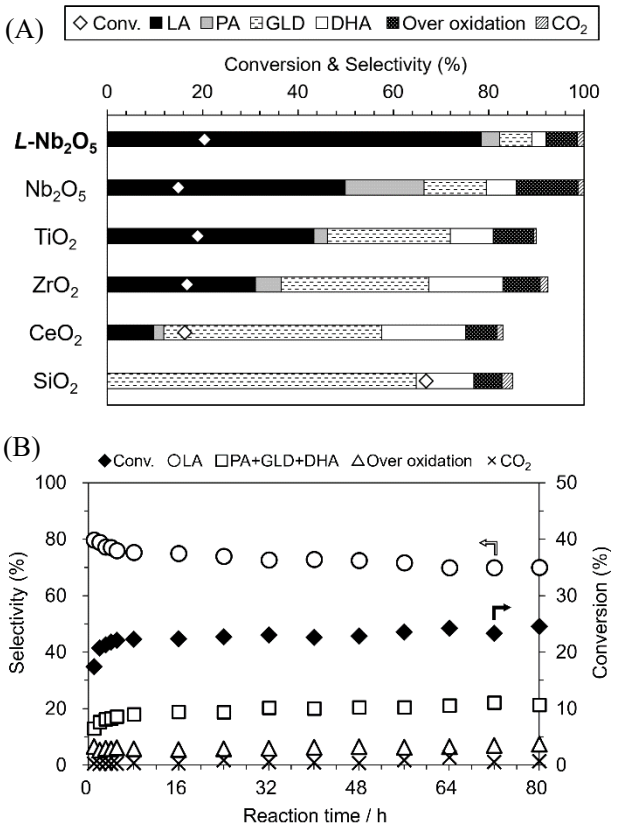


Fig. 1 Conversion of Gly to LA over various supported Pt catalysts. (A) Effect of support. Conditions: Catalyst 0.2 g, 0.4 M Gly aq. 0.2 mL min^{-1}, O_2 (0.5 MPa) 2 mL min^{-1}, 1 h, 413 K. (B) Time course of reaction over Pt/L-Nb_2O_5. Conditions: Catalyst 0.2 g, 0.4 M Gly aq. 0.2 mL min^{-1}, O_2 (0.5 MPa) 2 mL min^{-1}, 413 K.

1) S. Feng et al., *Fuel Process. Technol.* 2020, **197**, 106202.
2) T. Murayama et al., *Catal. Sci. Technol*. 2014, **4**, 4250.
3) K. Nakajima et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**, 4224.
4) K. Nakajima et al., *J. Phys. Chem. C.* 2013, **117**, 16028.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.