

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：15101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26889041

研究課題名(和文)グリセロールからアクリル酸のワンポット合成

研究課題名(英文)One-pot synthesis of acrylic acid from glycerol

## 研究代表者

菅沼 学史 (Suganuma, Satoshi)

鳥取大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90731753

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：バイオマス資源の利用で副生するグリセロールの有用資源化を目指して研究を行った。まず、様々な固体酸を用いてアクロレインへ変換する脱水反応を行い、触媒活性に与える酸性質の影響を明らかにした。また、アクリル酸まで一段で合成する脱水酸化反応の検討も行った。触媒はアクロレインを選択的に生成可能であるZSM-5を担体に用いて酸化活性種にMo-V-Oを担持して調製した。異なるSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比のZSM-5とMo-V-Oの担持量を検討することでアクリル酸を生成する触媒を見出した。

研究成果の概要(英文)：This study aimed efficient use of glycerol made as a byproduct through the conversion process of biomass resources. Dehydration of glycerol into acrolein was performed using various solid acids, and it revealed the relation between acid properties and the catalytic activity. Moreover, I investigated oxidative dehydration of glycerol, forming acrylic acid in one-pass process. The catalysts were prepared by loading of Mo-V-O as oxidation active species on ZSM-5, exhibiting high selectivity of acrolein. The investigation of the ratio of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ZSM-5 and the loading amount of Mo-V-O found the catalyst forming acrylic acid.

研究分野：固体触媒化学

キーワード：バイオマス変換 グリセロール 脱水反応 脱水酸化反応 ZSM-5 Mo-V-O

## 1. 研究開始当初の背景

循環型社会を目指して石油化学資源から再生可能なバイオマス資源の利用へ転換することが求められている。グリセロールは脂肪酸や石鹸の製造過程で副生し、さらに近年では天然油脂を原料とするバイオディーゼル燃料の生産過程で副生量が増加傾向にあるので、その新規用途開発が求められている。樹脂や繊維の原料となるアクリル酸は、現在プロピレンを直接酸化して製造されているが、グリセロールの脱水反応によって生成するアクロレインを酸化することで合成する方法もある(図1)。この方法では反応が2段階で行われているが、グリセロールからワンポットでアクリル酸を合成してプロセスを簡略化することができればエネルギー低減が可能となる。

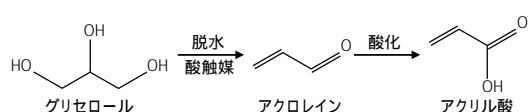


図1. グリセロールからのアクリル酸の合成プロセス

近年では、W-V-0, W-V-Nb-0, および Mo-V-Te-Nb-0 [例えば Deleplanque ら, Catal. Today, vol. 157, p. 351, (2010) など] がワンポットでグリセロールからアクリル酸を合成する触媒として報告されている。本研究では、バナジウムを担持したゼオライトを利用してグリセロールからワンポットで選択的にアクリル酸を合成する方法を構築することを目指した。

## 2. 研究の目的

(1) グリセロールからアクロレインを生成する脱水反応における選択性を検討した。脱水反応には通常酸触媒が用いられ、ゼオライト、ヘテロポリ酸、金属硫酸塩またはリン酸塩、そして金属酸化物などの固体酸触媒を気相反応で利用する研究が行われている[例えば Wang ら ACS Catal., vol. 4, p. 1144, (2014) など]。これらの反応の選択性には固体酸触媒の酸性質が大きく影響し、酸性質の詳細な解析を行うことでアクロレインの選択性を向上できると考えた。固体酸触媒には、化学的に安定で規則的細孔特性をもつゼオライトを用いて検討した。

(2) アクロレインからアクリル酸を合成する酸化過程に対して金属種を活性点とする方法を想定したので、金属種を担持したゼオライトの調製を試みた。工学院大の奥村グループは、規則的細孔特性やイオン交換サイトを有するゼオライトに Pd や Au を導入すると、細孔内でこれらの金属が数 nm サイズの粒子として存在することを報告している。例えば、Pd を担持した USY ゼオライトを用いた鈴木・宮浦カップリング反応では、原子状の Pd が強酸点上で安定に存在するため高活性を発現したと述べている [Okumura

ら, ChemPhysChem, vol. 10, p. 3129, (2009)]。本研究の金属種を担持したゼオライトでもバナジウムが nm サイズの粒子として安定に存在し、高活性を発現することが期待して研究を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) 固体酸触媒の酸性質の測定

酸性質の解析にはマイクロトラック・ベル IRMS-TPD (赤外分光&質量分析 - 昇温脱離) 装置を用いて、自己支持ディスクに成型した試料を 673-823 K で脱気後に 343 K でアンモニアを吸着させた後、昇温過程で試料の IR スペクトルを測定し、脱離物質を MS で定量を行った。

### (2) グリセロール脱水反応

常圧流通式反応装置中の反応管に触媒を 0.1 g 詰めた後、623 K で  $N_2$  を  $30 \text{ mL min}^{-1}$ , 30 wt. % グリセロール水溶液を  $1.5 \text{ g h}^{-1}$  で流して反応を行った。流通開始 30 分後を反応開始とし、1 時間毎に氷浴トラップで回収した溶液とガス成分を FID-GC で分析した。内標準物質は溶液では Tetraethylene glycol dimethyl ether, ガス成分ではプロパンを用いた。

### (3) グリセロール脱水酸化反応

常圧流通式反応装置中の反応管に触媒を 0.45 g (二層または触媒混合の場合, ZSM-5 0.1 g と酸化触媒 0.35 g) 詰めた後、623 K で混合ガス (酸素 21% + 窒素 79%) を  $30 \text{ mL min}^{-1}$ , 30 wt. % グリセロール水溶液を  $1.5 \text{ g h}^{-1}$  で流して反応を行った。流通開始 30 分後を反応開始とし、1 時間毎に氷浴トラップで回収した溶液とガス成分を FID-GC で分析した。内標準物質は溶液では Tetraethylene glycol dimethyl ether, ガス成分ではプロパンを用いた。

## 4. 研究成果

### (1) 固体酸触媒の酸性質とグリセロール脱水反応における触媒活性

グリセロール脱水反応の反応経路は副反応を含めると多くの提案がされているが、図 2 に示すような反応経路が考えられる。グリセロール分子の第 2 級アルコールが脱水されると 3-ヒドロキシプロピオンアルデヒドが生成し、さらに脱水されることでアクロレイン (AL) が生成する。一方、グリセロール分子の第 1 級アルコールが脱水されるとアセトール (AT, ヒドロキシアセトン) が生成する。それぞれの生成物は分解、縮合によりアセトールアルデヒド (AA), オリゴマー, コークが副生するが、詳細な反応機構は明らかではない。なお、酸の種類によって選択性が異なり、Brønsted (B) 酸点はアクロレイン, Lewis (L) 酸点はアセトールを主に生成するという報告がある。

表 1 に各固体酸触媒の酸性質と表 2 に脱水反応における反応開始 1 時間後の生成物の選択率, 転化率を示す。12 員環細孔をもつゼ

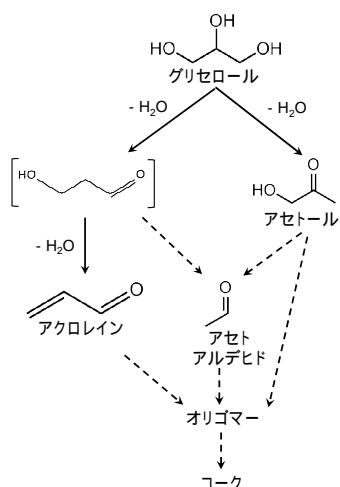


図 2 . グリセロール脱水反応の反応経路

オライトは反応初期より活性の低下が見られた。これらは細孔内部がオリゴマーやコークにより閉塞したことや水蒸気存在下で脱アルミして酸点がこわれたことが原因だと考える。また、AL は重合して細孔内ではさらにコークへ変化するため選択率が低い。一方、10 員環細孔をもつ ZSM-5 は高い AL 選択率と転化率を示した。ZSM-5 は細孔が小さいためコークが形成されず、水熱安定性も高いことが示唆される。酸性質の影響を調べるためにゼオライトではない金属酸化物と比較した。酸点をもたない SiO<sub>2</sub> は活性を示さなかった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は少量の弱い B 酸点と L 酸点をもち、ZSM-5 より低い AL 選択率を示した。L 酸点しかもたない TiO<sub>2</sub> は AL 選択率が AT 選択率より高かった。L 酸点に水が配位することにより B 酸点と同様にふるまうために AL を生成したと推察される。少量の L 酸点をもつ ZrO<sub>2</sub> と L 酸点をもたない CeO<sub>2</sub> は AL 選択率が低く、AT 選択率が高かった。これらは他より塩基点の特徴が強くて出たため AT 選択率が高かったと考えられる。以上の結果より、脱水反応で選択的に AL を生成させるためには強い B 酸点を多くもつことに加え、コークを析出させない構造特性や水熱安定性をもつことが必要であるとわかった。既報の論文では酸性質と触媒活性の関係が曖昧であったが、B 酸、L 酸が生成物選択性に及ぼす影響とゼオライトの触媒構造が触媒劣化に与える影響を明らかにした。

表 1 . 各固体酸触媒の酸性質のパラメーター

	B 酸量 / mol kg <sup>-1</sup>	B 酸強度 $\Delta H_{avr}$ / kJ mol <sup>-1</sup>	L 酸量 / mol kg <sup>-1</sup>
Beta (25)*	0.53	128	0.07
Y (5)*	0.92	118	0.21
mordenite (90)*	0.26	152	0.00
ZSM-5 (24)*	1.13	141	0.00
ZSM-5 (90)*	0.27	139	0.00

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	109	0.22
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	105	0.05
TiO <sub>2</sub>	0.00	-	0.21
ZrO <sub>2</sub>	0.00	-	0.06
CeO <sub>2</sub>	0.00	-	0.00

\* 括弧内の数字は SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比を表す。

表 2 . グリセロール脱水反応における触媒活性

	選択率 / %			転化率 / %
	AL	AT	AA	
Beta (25)*	46.0	7.7	22.5	63.3
Y (5)*	40.2	8.5	20.7	31.5
mordenite (90)*	55.5	5.3	5.8	30.1
ZSM-5 (24)*	82.3	8.1	4.9	70.8
ZSM-5 (90)*	79.5	7.2	8.5	100.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53.0	10.5	7.1	81.8
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50.6	13.2	4.4	58.5
TiO <sub>2</sub>	45.0	7.9	6.9	65.5
ZrO <sub>2</sub>	19.7	31.0	8.8	58.5
CeO <sub>2</sub>	7.5	23.4	9.6	70.3

\* 括弧内の数字は SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比を表す。

## (2) グリセロールの脱水酸化反応によるアクリル酸のワンパス合成

脱水酸化反応を一段で行いアクリル酸を合成するために、常圧流通式反応装置にグリセロールを混合ガス(酸素 21% + 窒素 79%)と共に供給して反応を行った。触媒には前項で脱水反応においてアクロレイン選択率が高く活性低下しにくい ZSM-5 を担体に用いた。研究スタート時には金属を 1 種のみ ZSM-5 に担持していたが、いずれもアクリル酸の生成が確認できなかった。そこで、Mo-V の複合酸化物を ZSM-5 に担持してアクロレインからアクリル酸の酸化反応の活性種として利用した。

この反応の推定される反応過程を図 3 に示す。グリセロールは脱水によりアクロレインへ、さらに酸化によりアクリル酸へ転化される。しかし、各生成物は過剰酸化により CO<sub>2</sub> を副生する。一方、脱水反応では副生したアセトールが酸化してアセトアルデヒド、酢酸、またそれらは過剰酸化によって CO<sub>2</sub> に転化される可能性がある。

図 4 に脱水酸化反応における SiO<sub>2</sub> および ZSM-5 に担持した Mo-V-O を用いた時の反応開始 3 時間後の生成物分布を示した。図中右にゆくほど担体中に含まれる Al 濃度が大きく、酸量が多くなることを示す。担体中の Al 濃度が多いとアルデヒド(アクロレインとアセ

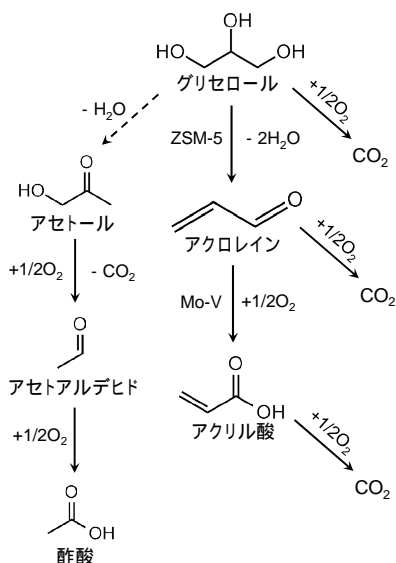


図3 .グリセロール脱水酸化反応における推定される反応経路

トアルデヒド)選択率が増加した。一方, Al濃度が少ないとFIDで検出されない成分が多かったことからCO<sub>2</sub>へ完全酸化が進行する傾向にあると推測される。Si/Al<sub>2</sub> = 90のZSM-5を担体とした時にアクリル酸選択率が最も高かった。脱水酸化反応を円滑に進行させるためには担体中に適切な濃度のAlが存在する必要があると思われる。グリセロールの転化率100%に対して, アクリル酸収率は18%と低く, 中間体のアクロレインが9%, 酸化副生成物である酢酸が9%, CO<sub>2</sub>が58%である。今後の課題はCO<sub>2</sub>の生成量を減らし, アクリル酸の収率を増やしてグリセロールの有効利用率を上げることである。

図3に示したようにCO<sub>2</sub>は各化合物から生成する可能性があるが, グリセロールから直接CO<sub>2</sub>へと変換される割合が多いと考える。本反応ではグリセロールがZSM-5の酸点で選択的にアクロレインへ変換されるのが理想であるが, ZSM-5に担持したMo-V-Oという触媒構造の表面には, Mo-V-Oが存在するのでグリセロールから直接CO<sub>2</sub>を生成する割合が高いと考える。そこで, 目的物の収率を向上させるためにはグリセロールからCO<sub>2</sub>を生成する過程を抑制することが最も効果的であると考えられる。Mo-V-Oを担持した担体の上をZSM-5膜で覆った触媒を本反応に用いれば, グリセロールはZSM-5上で効率よくアクロレインへ変わり, ZSM-5を通過してMo-V-O上でアクリル酸を効率よく生成できると予想される。以上の研究は若手研究(B) ”グリセロールから有用化学資源の環境低負荷型合成(課題番号:16K18291)”で引き続き行う。

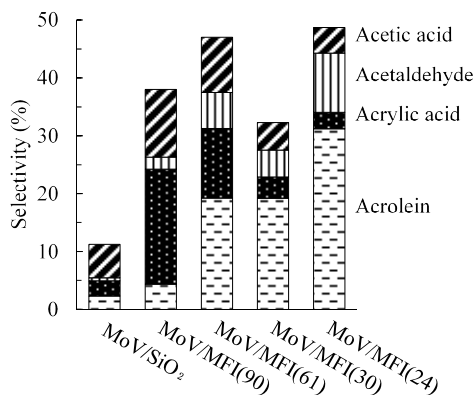


図4 .グリセロール脱水酸化反応における流通開始3h後の生成物選択率。グリセロール転化率はすべて100%。( )内の数字はSi/Al<sub>2</sub>比を示す。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

Satoshi Suganuma, Haiyan Zhang, Chengguang Yang, Feng-Shou Xiao and Naonobu Katada, Acidic Property of BEA Zeolite Synthesized by Seed-directed Method, *Journal of Porous Materials*, 査読有, 23, 2016, 415 - 421.

DOI: 10.1007/s10934-015-0095-6

Satoshi Suganuma, Yuta Murakami, Jota Ohyama, Tatsuya Torikai, Kazu Okumura and Naonobu Katada, Assignments of Bending Vibrations of Ammonia Adsorbed on Surfaces of Metal Oxides, *Catalysis Letters*, 査読有, 145, 2015, 1904 - 1912.

DOI: 10.1007/s10562-015-1592-6

[学会発表](計7件)

菅沼学史, 久住拓也, 森本和樹, 辻悦司, 片田直伸, グリセロール脱水反応において固体酸触媒特性が活性に与える影響, 第117回触媒討論会, 2016年3月22日, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス(大阪府堺市)。

Takuya Hisazumi, Satoshi Suganuma, Naonobu Katada, Bifunctional Mo-V-O/ZSM-5 catalysts for direct oxidative hydration of glycerol to acrylic acid, *Pacificchem 2015*, 2015年12月19日, Honolulu(America)。

Satoshi Suganuma, Yuta Murakami, Kazuki Kanai and Naonobu Katada, Accurate measurement of solid acidity by automatic IRMS-TPD analyzer, *Pacificchem 2015*, 2015年12月18日, Honolulu(America)。

久住拓也, 菅沼学史, 片田直伸, 金属

担持ゼオライトを触媒とするグリセロールの脱水酸化反応, 第 31 回ゼオライト研究発表会, 2015 年 11 月 27 日, とりぎん文化会館(鳥取県鳥取市).

久住拓也, 菅沼学史, 片田直伸, 二機能性触媒を用いたグリセロールからアクリル酸の一段合成, 第 116 回触媒討論会, 2015 年 9 月 17 日, 三重大学(三重県津市).

Takuya Hisazumi, Satoshi Suganuma, Naonobu Katada, Single Pass Oxidehydration of Glycerol into Acrylic Acid over Bifunctional Mo-V-O/ZSM-5 Catalyst, ZMPC2015, 2015 年 6 月 29 日, Sapporo Convention Center (Sapporo, Hokkaido).

菅沼学史, 金井和輝, 村上雄太, 片田直伸, アンモニア IRMS-TPD 法による脱離エントロピーの算出, 第 115 回触媒討論会, 2015 年 3 月 23 日, 成蹊大学(東京都武蔵野市).

〔図書〕(計 2 件)

菅沼学史, 化学工業社, 化学工業 Vol.67 No.5, 2016 年, 32-37.

片田直伸, 菅沼学史, シーエムシー出版, 高機能ゼオライトの最新技術, 2015 年, 38-48.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

研究成果データベース:  
[http://researchers.adm.tottori-u.ac.jp/html/100001271\\_ja.html](http://researchers.adm.tottori-u.ac.jp/html/100001271_ja.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

菅沼 学史 (SUGANUMA, Satoshi)

鳥取大学・工学研究科・助教

研究者番号: 90731753