

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：15101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18291

研究課題名(和文) グリセロールから有用化学資源の環境低負荷型合成

研究課題名(英文) Sustainable synthesis of useful chemicals 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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ヘキサゴナルタングステンブロンズ構造のW-V-O上をMFIゼオライトの微粒子で覆った二機能性触媒のMFI/W-V-Oの調製に成功した。この触媒はグリセロール脱水酸化反応を進行させアクリル酸を生じた。反応ではグリセロールがMFIゼオライトのブレンステッド酸点上で脱水された後、W-V-Oの酸化活性点上でアクロレインがアクリル酸へ酸化された。

研究成果の概要(英文)：A bifunctional catalyst consisting of small MFI zeolite crystallites covering crystals of W-V binary oxide with hexagonal tungsten bronze structure. One-pass oxidative dehydrogenation of glycerol into acrylic acid was tested to show the high selectivity of MFI/W-V-O. Glycerol was dehydrated into acrolein by Bronsted acid sites on MFI, and acrolein was oxidized into acrylic acid by redox sites on W-V-O.

研究分野：固体触媒化学

キーワード：バイオマス変換 脱水酸化反応 グリセロール アクロレイン アクリル酸 MFIゼオライト W-V複合酸化物

### 1. 研究開始当初の背景

循環型社会を実現するために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。本研究で注目するグリセロールは脂肪酸や石鹼の製造過程で副生するが、近年ではさらに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大量に副生している。2012年にはバイオディーゼル燃料の世界生産量は2270万トンになり、グリセロールはバイオディーゼル生産量に対して約1割も副生するため、その新規用途開発が求められている。

高吸水性樹脂、粘接着剤、各種エステル等の原料として使用されるアクリル酸は、主に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したアクロレインを酸化して合成する方法もある(図1)。この方法は2段階の反応で行われているが、グリセロールからワンパスでアクリル酸を合成することでプロセスを簡略化できればエネルギー低減が可能となる。特に、アクロレインは非常に反応性に富む物質で重合や爆発が起きるため、アクロレインから即座にアクリル酸に変換できれば安全性、生産性の向上が期待できる。近年では、V-Mo、V-W、V-Mo-Te-Nb および V-W-Nb の酸化物がグリセロールからアクリル酸をワンパスで合成するための触媒として報告されている。

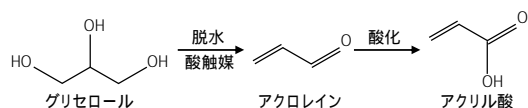


図1. グリセロールからのアクリル酸の合成プロセス

これまでに脱水反応(グリセロール→アクロレイン)の検討した結果、化学的に安定で規則的な細孔特性をもつゼオライトの中でもハイシリカなZSM-5が高活性で劣化に強く、高選択率でアクロレインを生成できることがわかった。次に、グリセロールからワンパスでアクリル酸を合成する反応を検討した。触媒にはアクロレイン合成で高活性を示したハイシリカのZSM-5に様々な金属種を担持した触媒を用いて検討したところ、Mo-Vを担持させた場合にアクリル酸の生成を確認でき目的反応系の構築に成功した。しかし、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(図2)。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すことでグリセロールの有効利用率を上げることである。

### 2. 研究の目的

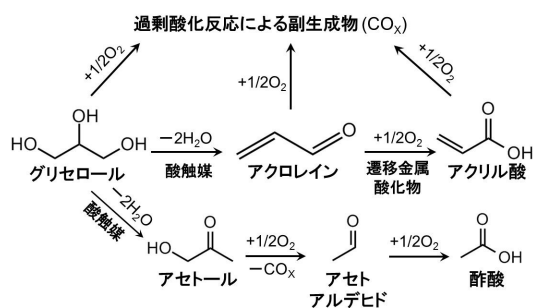


図2. 推定される反応過程

ワンパスで反応を進行させるための二機能性触媒の開発を目指し、脱水反応に活性があるZSM-5の粒子をアクロレインの部分酸化に適した酸化触媒で内包する二元機能触媒の開発に取り組んだ。第一にアクロレイン酸化に適した触媒の探索を行った。高い触媒活性を示す触媒としてMo-Vの複合酸化物が有望であったが、ZSM-5粒子を担持する過程でMo-V複合酸化物は部分溶解したため、安定で比較的高いアクロレイン酸化活性を有するW-V複合酸化物が適していることがわかった。二元機能触媒はW-V複合酸化物上にZSM-5の種結晶を担持して調製し、外表面に酸点、内部に酸化活性点を有することが明らかになった。この触媒を用いたグリセロール脱水酸化反応は比較実験で触媒層の前段にZSM-5、後段にW-V複合酸化物をつめた二段階反応に匹敵する触媒活性とアクリル酸選択率を示した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 触媒調製

MFIゼオライト(Si/Al=30)の種結晶溶液をテトラプロピロアンモニウムヒドキシド、アルミン酸ナトリウム、テトラエチルオルトシリケートの水溶液を120℃、3時間で水熱合成した。一方、既報<sup>1)</sup>をもとに調製したW-V-O [V/(W+V) = 0.230]上にポリエチレンジイミン1800(純正化学)を吸着させるために水溶液中で18時間攪拌し、濾過と洗浄後に乾燥した。MFIゼオライトの種結晶と混合した後、175℃、12時間水熱合成を行った後、濾過・洗浄・乾燥し、20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (30 mL min<sup>-1</sup>) 流通下、400℃で7時間焼成した。最後にNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>水溶液中でNa<sup>+</sup>型からNH<sub>4</sub><sup>+</sup>型へイオン交換した。比較触媒として、MFI(ZSM-5)ゼオライトのみを調製した。テトラプロピロアンモニウムヒドキシド、アルミン酸ナトリウム、テトラエチルオルトシリケートの水溶液を80℃、3時間でプレージングした後、175℃、12時間で水熱合成をした。洗浄後に550℃、7時間で焼成し、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>水溶液中でNa<sup>+</sup>型からNH<sub>4</sub><sup>+</sup>型へイオン交換した。

#### (2) グリセロール脱水酸化反応

調製した触媒を 0.45 g をガラスビーズ 1 g で希釈して Pyrex 製の固定床流通式反応器に充填した。H<sup>+</sup>型 MFI/W-V-O とするために窒素流通下 500 で 1 h 前処理した。触媒反応では 21% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (30 mL min<sup>-1</sup>) 流通下、350 で 30 wt.% グリセロール水溶液を 1.5 g h<sup>-1</sup> で供給した。出口物質は氷温で捕集し、FID を備えたガスクロマトグラフ(島津 GC-2014)で分析した。気体成分は FID と TCD の両検出器で分析した。

1) M. D. Soriano, P. Concepcion, J. M. L. Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisan, *Green Chem.*, **13**, 2954 (2011)

#### 4. 研究成果

調製した XRD パターンを図 3 に示す (A) MFI ゼオライト, (B) ヘキサゴナルタングステンブロンズ構造の W-V-O は既報の通りの結晶構造が合成できた。(C) MFI/W-V-O は MFI ゼオライトとヘキサゴナルタングステンブロンズ構造が共存していた。図 4 の(A)と(B)に MFI/W-V-O の TEM 像を示す。(A)で約 130 nm の球状粒子がみられた。(C)に(A)の赤の円で囲まれた部分の電子回折像を示す。MFI ゼオライト由来の (102) と (151) 面と帰属される箇所があるので W-V-O 上にラフに MFI ゼオライト粒子が覆っていることがわかった。また、約 10 nm のアモルファスシリカや約 20 nm のロッド状の W-V-O もみられた。(B)ではロッド状 W-V-O の束が存在し、MFI ゼオライトが W-V-O の表面上を完全に均一に覆ってあるわけではなかった。MFI ゼオライトは種結晶の合成の段階で 100 以下では結晶構造が形成されず、120 以上で合成する必要がある。

図 5 にグリセロール脱水酸化反応の結果を示す。W-V-O は主にグリセロールの完全酸化が進行して CO と CO<sub>2</sub> が等量生成した。一方、MFI ゼオライトはグリセロールの脱水反応のみが進行しアクロレインを主に生成した。MFI ゼオライトと W-V-O の物理混合ではアクリル酸が生成した。前段に MFI ゼオライト、後段に W-V-O の二相系の触媒反応では、アクリル酸の高選択率を示した。しかし、実用プロセスでは前段と後段の間で高濃度のアクロレインが溜まるため危険性が伴う。調製した MFI/W-V-O は二相系に匹敵するアクリル酸選択率をした。CO と CO<sub>2</sub> の選択率は二相系より低く、完全酸化が抑制されていた。

本研究では、ヘキサゴナルタングステンブロンズ構造の W-V-O 上を MFI ゼオライトで覆った二機能性触媒の調製に成功した。この触媒はグリセロール脱水酸化反応を進行させアクリル酸を生成できることがわかった。しかし、その選択率は既報に比べるとまだ低いため、今後 W-V-O 上を MFI ゼオライトで均一に覆った触媒の調製を目指す。また、反応条件の影響が未確認であるため、詳細な条件検討を進める。

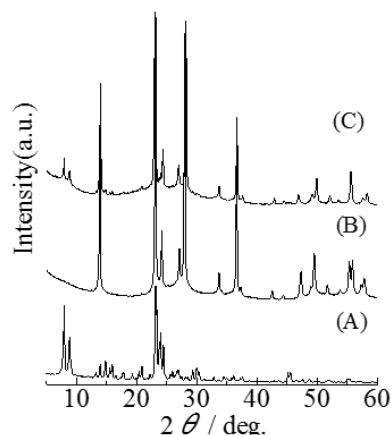


図 3. (A) MFI ゼオライト, (B) W-V-O (ヘキサゴナルタングステンブロンズ構造), (C) MFI/W-V-O の XRD パターン

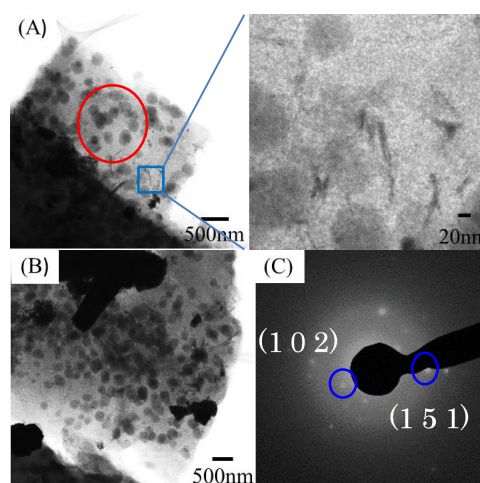


図 4. (A), (B): MFI/W-V-O の TEM 像。(C): (A) の図中で赤の円で囲まれた部分の電子回折パターン。

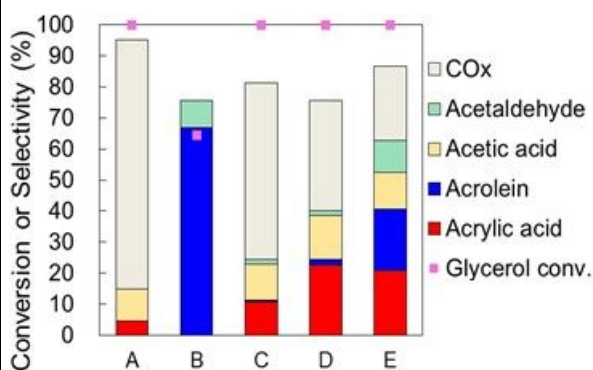


図 5. グリセロール脱水酸化反応における転化率と各生成物の選択率 (流通時間 3-5 時間の平均値). A: W-V-O, B: MFI ゼオライト, C: MFI と W-V-O の物理混合, D: 前段に MFI ゼオライト, 後段に W-V-O, E: MFI/W-V-O.

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7件)

Keggin-type Molybdovanadophosphoric Acids Loaded on ZSM-5 Zeolite as a Bifunctional Catalyst for Oxidehydration of Glycerol、Satoshi Suganuma, Takuya Hisazumi, Kohtaro Taruya, Etsushi Tsuji and Naonobu Katada、Molecular Catalysis、449巻(頁85~92)、2018年、査読有、10.1016/j.mcat.2018.02.015

Compensation Between Activation Entropy and Enthalpy in Reactions of Aromatic Hydrocarbons Catalyzed by Solid Acids、Koshiro Nakamura, Ryo Mizuta, Satoshi Suganuma, Etsushi Tsuji and Naonobu Katada、Catalysis Communication、102巻(頁103~107)、2017年、査読有、10.1016/j.catcom.2017.08.033

Influence of Acidic Property on Catalytic Activity and Selectivity in Dehydration of Glycerol、Satoshi Suganuma, Takuya Hisazumi, Kohtaro Taruya, Etsushi Tsuji, and Naonobu Katada、ChemistrySelect、2巻20号(頁5524~5531)、2017年、査読有、10.1002/slct.201700941

Enhancement of catalytic activity for toluene disproportionation by loading Lewis acidic nickel species on ZSM-5 zeolite、Satoshi Suganuma, Koshiro Nakamura, Akihito Okuda, Naonobu Katada、Molecular Catalysis、435巻(頁110~117)、2017年、査読有、10.1016/j.mcat.2017.03.029

Shape Selectivity in Toluene Disproportionation into para-Xylene Generated by Chemical Vapor Deposition of Tetramethoxysilane on MFI Zeolite Catalyst、Daisuke Mitsuyoshi, Koji Kuroiwa, Yuta Kataoka, Takuya Nakagawa, Misaki Kosaka, Koshiro Nakamura, Satoshi Suganuma, Yasuhiro Araki, Naonobu Katada、Microporous and Mesoporous Materials、242巻(頁118~126)、2017年、査読有、10.1016/j.micromeso.2017.01.022

Dealkylation of alkyl polycyclic aromatic hydrocarbon over silica monolayer solid acid catalyst、Naonobu Katada, Yusuke Kawaguchi, Kazuki Takeda, Taku Matsuoka, Naoki Uozumi, Kazuki Kanai, Shohei Fujiwara, Keisuke Kinugasa, Koshiro Nakamura, Satoshi Suganuma, Masato Nanjo、Appl. Catal., A: Gen.、530巻(頁93~101)、2016年、査読有、10.1016/j.apcata.2016.11.018

Production of aldehydes from 1,2-alkanediols over silica-supported WO<sub>3</sub> catalyst、Daolai Sun, Yasuhiro Yamada, Satoshi Sato\*, Satoshi Suganuma and Naonobu Katada、Appl. Catal., A: Gen.、2016年、査読有、10.1016/j.apcata.2016.08.029

〔学会発表〕(計6件)

樽谷孝太郎, 久住拓也, 菅沼学史, 辻悦司, 片田直伸, MFIゼオライト微粒子を担持したW-V-O複合酸化物の構造解析とグリセロール脱水酸化反応に対する触媒作用, 第33回ゼオライト研究発表会, 2017年.

樽谷孝太郎, 久住拓也, 菅沼学史, 辻悦司, 片田直伸, MFIゼオライト/W-V-O複合酸化物二機能性触媒上でのグリセロールからアクリル酸への脱水酸化反応, 第120回触媒討論会, 2017年.

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, 2016年

久住拓也, 樽谷孝太郎, 菅沼学史, 辻悦司, 片田直伸, モリブドバナドリン酸からなるKeggin型ヘテロポリ酸を部分酸化触媒に用いたグリセロール脱水酸化反応, 第118回触媒討論会, 2016年.

Takuya Hisazumi, Kazuki Morimoto, Satoshi Suganuma, Etsushi Tsuji and Naonobu Katada, Bi-functional catalysts for single pass oxidehydration of glycerol into acrylic acid, 16<sup>th</sup> International Catalysis Congress, 2016年.

Satoshi Suganuma, Takuya Hisazumi and Naonobu Katada, Influence of acidic properties of solid catalysts on dehydration of glycerol, Novel Catalysts for Energy and Environmental Issues, 2016年.

〔図書〕(計0件)

〔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・講師

研究者番号： 90731753