

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656477

研究課題名(和文)多価アルコールからアリル化合物の高収率一段合成を可能とする新規触媒反応場の開発

研究課題名(英文)Development of Reaction Field for Converting Directly Polyalcohols to Allyl Compounds

研究代表者

増田 隆夫 (Masuda, Takao)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20165715

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、直鎖多価アルコールから二重結合を有するアリル化合物の直接合成を可能とする触媒反応プロセス開発を行うことである。ジルコニアやアルミナを含有する酸化鉄触媒にカリウムを担持させることで、グリセリンからアリルアルコール生成量を増加させることに成功した。また、水素供与体である蟻酸を多価アルコールと併給することでアリル化合物収率が向上することを明らかにした。さらに、開発触媒はバイオディーゼル合成時に副生する粗製グリセリンからのアリルアルコール生成に対して有効であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Main object of this research is to develop a catalytic reaction process to achieve direct allyl compounds synthesis from linear polyalcohols. Potassium supported iron oxide catalysis containing zirconia or alumina showed higher allyl alcohol yield from glycerol compared to the glycerol conversion over the iron oxide catalyst without potassium. In addition, it was clarified that polyalcohol conversion with formic acid, which is hydrogen donor, over the potassium supported iron oxide catalysis increase allyl compounds yield. Moreover, developed catalyst was effective for allyl alcohol formation from crude glycerol generated as a by-product in biodiesel production process.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：反応工学 触媒・化学プロセス バイオマス 触媒設計 多価アルコール

1. 研究開始当初の背景

高機能ポリマー等の機能性材料の世界的優位性を維持するためには、石油価格に依存しない新たな化学プロセスの開発が不可欠である。その有力な候補として、非可食バイオマスからの有用化学物質合成が注目されており、バイオディーゼル燃料(BDF)合成時に副生するグリセリン等の多価アルコールの有用化学物質転換が望まれる。これまでにアルカリ金属とメタノールを含む BDF 由来粗製グリセリンを酸化鉄触媒反応系に適用することで、グリセリンのみを原料に用いた場合に比べアリル化合物の収率が向上することを見出している。また、本反応に関与していると考えられるメタノールからの蟻酸生成能と、同蟻酸吸着能(塩基性)を有する触媒開発によりアリル化合物の高収率合成が達成できると期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、直鎖多価アルコールから炭素-炭素二重結合を有するアリル化合物の合成を可能にする触媒反応プロセス開発である。本研究の目的を達成するために、以下の研究内容を実施した。

(1) アルカリ金属担持酸化鉄触媒の開発

各種金属酸化物を酸化鉄に固溶させた $MO_x-Fe_2O_3$ 触媒($MO_x: ZrO_2, CeO_2, Al_2O_3, TiO_2$)の調製とアルカリ金属の固定化を実施。

(2) 多価アルコールからのアリル化合物合成

アルカリ金属担持 $MO_x-Fe_2O_3$ 触媒を用い、多価アルコール(グリセリンとエリスリトール)からアリル化合物の選択合成を実施。アルカリ金属担持効果、アリル化合物生成機構を明らかにする。蟻酸添加がアリル化合物収率に及ぼす影響を明らかにする。

(3) BDF 製造時に副成する粗製グリセリンからのアリル化合物合成

実バイオマスの一例として、粗製グリセリンを採り上げ、開発触媒によるアリル化合物合成を実施。

3. 研究の方法

(1) アルカリ金属担持酸化鉄触媒の合成

$MO_x-Fe_2O_3$ 触媒は各硝酸塩の水溶液を用いた共沈法により調製した。共沈剤にアンモニア水溶液を用い、所定の pH になるまで金属硝酸塩を含んだ水溶液に滴下した。得られた沈殿物は濾過回収、乾燥後、500 で 2 時間空気焼成した。アルカリ金属は含浸法により担持した。上記焼成前の $MO_x-Fe_2O_3$ とアルカリ金属の硝酸塩水溶液を混合し、乾燥、焼成を経てアルカリ金属担持 $MO_x-Fe_2O_3$ 触媒を得た。

焼成後の触媒の結晶性、組成、比表面積はそれぞれ X 線回折装置(XRD)、蛍光 X 線分析

装置(XRF)、窒素吸着法により評価した。また、触媒の酸特性は $ac-NH_3-TPD$ 法により測定した。

(2) 反応実験

多価アルコールの反応実験は常圧固定床流通式反応器にて実施した。窒素ガスをキャリアガスとして用い、反応原料(試薬グリセリン、BDF 由来グリセリン、エチレングリコール、エリスリトールの各水溶液)はシリンジポンプにて反応器に供給し、上部の石英ウール上で気化させた。生成ガスおよび生成液はガスクロマトグラフィー(TCD, FID)により分析した。

4. 研究成果

(1) アルカリ金属担持酸化鉄触媒の調製

各種金属酸化物を酸化鉄に固溶させた $MO_x-Fe_2O_3$ 触媒($MO_x: ZrO_2, Al_2O_3, TiO_2$)を共沈法により調製するとともに、含浸法によりカリウム担持 $MO_x-Fe_2O_3$ 触媒を調製した。第二成分の含有量が 7wt%以下では、 FeO_x のヘマタイト構造に由来する X 線回折パターンが確認されたが、含有量が 7wt%より多くなると FeO_x や第二成分金属に由来するピークは確認されず、金属種が高分散化していると考えられる。また、窒素吸着測定により、第二成分の含有量が増加に伴い、BET 表面積が増加することが確認された。さらに、カリウム担持による X 線回折パターン、BET 表面積にほとんど違いはないことを確認した。図 1 に一例として、カリウム担持した ZrO_2-FeO_x 触媒の NH_3-TPD スペクトルを示す。 ZrO_2-FeO_x からの NH_3 脱離量はおよそ $0.07 mmol kg-cat^{-1}$ であるのに対し、カリウムを 1mol, 5mol と担持量を増やすにつれて NH_3 脱離量は減少し $0.01 mmol kg-cat^{-1}$ となり、カリウムの担持により酸量が低下したと考えられる。また、 NH_3-TPD のピーク位置がカリウム担持量の増加に伴い低温側にシフトしていることから、カリウム担持量の増加に伴い酸強度が低下していると考えられる。

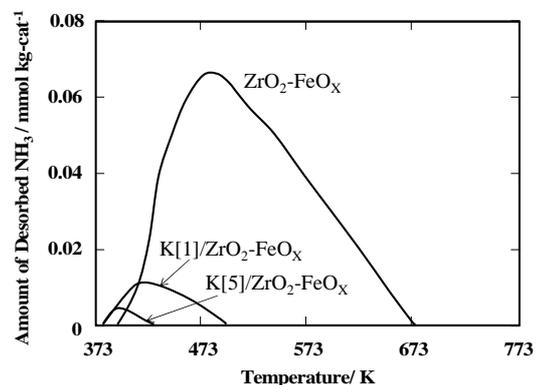


図 1 カリウム担持 ZrO_2-FeO_x 触媒の NH_3-TPD プロファイル

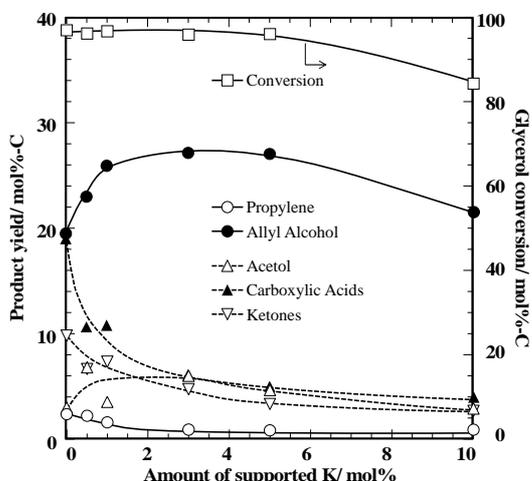


図2 カリウム担持量がグリセリン転化率、生成物収率に及ぼす影響（反応条件：30wt%グリセリン水溶液，K[Z]/ZrO₂-FeOx (Z=0-10 mol%，W(触媒重量)/F(反応原料流量)=1h，反応時間:2時間)

(2) 多価アルコールからのアリル化合物合成

本研究では、アルカリ金属担持 MOx-Fe₂O₃ 触媒を用い、多価アルコールからのアリル化合物合成について検討した。多価アルコールの代表としてグリセリンを用いて実施した。

K 担持 ZrO₂(7wt%)-FeOx を用いて 30wt% 試薬グリセリン水溶液の反応を行い、カリウム担持量の影響を検討した(図2)。なお、反応時間は2時間で実施した。担持カリウム量が 0~5mol% では、グリセリン転化率は96%以上を維持したが、5mol%以上のカリウム担持を行うことでグリセリン転化率は低下し、カリウム担持量 10mol% で 84% となった。過剰なカリウム担持により ZrO₂-FeOx 触媒の活性サイトが被覆されたためであると考えられる。一方で、カリウム担持により固体酸性質に由来するグリセリンの脱水により生成するアセトール、カルボン酸、ケトン、アルデヒドの生成が抑制されアリルアルコール収率が向上した。これは、カリウムの担持により触媒表面の酸性質が弱められたためであると考えられる。また、カリウム担持量が 3~5mol% の時にアリルアルコール収率が 27mol% C と最大の値となった。以上の結果から、カリウム担持は多価アルコールからのアリル化合物合成に有効であることが明らかとなった。

図1に示したように、カリウム担持量が 1mol% から 5mol% と増えることで固体酸量が低下するのに対し、図2で示すようにグリセリンからのアリルアルコール生成はカリウム担持量によってほとんど抑制されないため、固体酸性質による脱水反応とは異なり、水素添加による脱水反応と考えられる。グリセリンへの水素添加経路を検討するため、アリルアルコール以外の反応中間体(ヒドロキシアセトン、酢酸、アクロレイン)を反応系

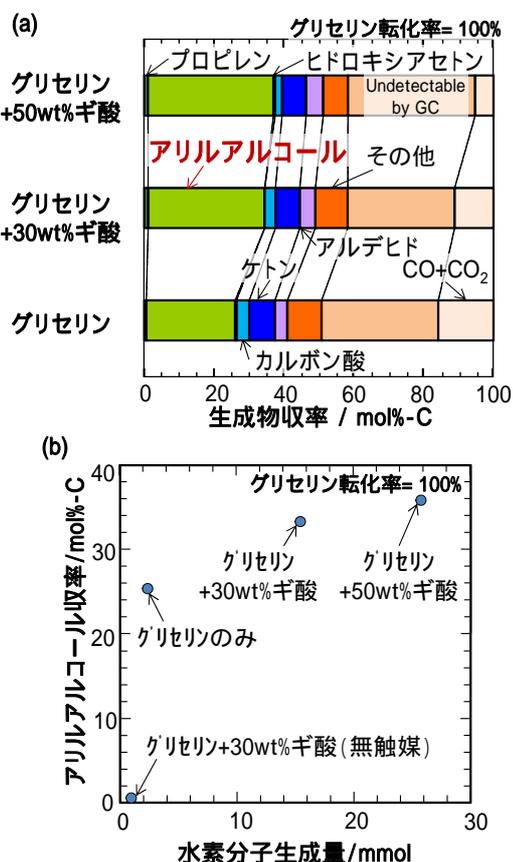


図3 グリセリン(30wt%)と蟻酸の混合水溶液を原料に用いた時の生成物収率(a)と水素生成量とアリルアルコール収率の関係(b)。(触媒: K[5mol%]/ZrO₂-FeOx, 反応温度: 350 °C, W/F: 3 h (グリセリン基準), 反応時間: 2時間)

に添加してグリセリンの転換反応を実施した。いずれの中間体を添加した場合でもアリルアルコール収率は 26mol% C 程度であり、グリセリンのみを供給した場合と同程度であったことから、中間体生成物からの水素供与反応は進行していない。一方で、ZrO₂-FeOx は水分子を分解し、水素活性種を生成するため、水分子由来の水素活性種が触媒表面からグリセリンに供給された結果、アリルアルコールが生成したと考えられる。

水素を容易に生成する蟻酸を添加しグリセリンの転換反応を実施した。先ず、無触媒条件下でグリセリンと蟻酸を含む水溶液の反応を実施したところ、水素およびアリルアルコールの生成はなかった。一方、グリセリン水溶液濃度は 30wt% で一定とし、蟻酸濃度を 0~50wt% と変化させ、カリウムを 5mol% 担持した ZrO₂-FeOx 触媒を用いて反応を実施した所、蟻酸の添加により、アリルアルコール収率および水素生成量が増加した(図3)。また、蟻酸濃度の増加によりアリルアルコール収率、水素生成量は増加し、蟻酸濃度 50wt% の時、アリルアルコール収率 36mol%、水素生成量約 26mmol となった。以上の結果から、触媒表面への水素原子の供

給量が蟻酸の分解により増加することで、グリセリンからアリルアルコール生成反応が促進することが明らかとなった。

第二成分金属種の影響を検討するため、 Al_2O_3 や TiO_2 を第二成分に用いたカリウム担持 MO_x-FeO_x を触媒とし、多価アルコールの反応を実施した。一例としてカリウム担持 $Al_2O_3-FeO_x$ 触媒について検討した結果について述べる。グリセリン濃度 30wt%、蟻酸濃度 30wt%の水溶液を原料に、常圧条件下、350 で反応実験を実施した。 Al_2O_3 量を変化させた時の生成物収率を図4に示す。 Al_2O_3 量が0~50wt%ではグリセリンの転化率はほぼ100%であった。触媒中の Al_2O_3 が増えるに伴い、アリルアルコール収率は低下した。これは、主反応場である酸化鉄の減少によりアリルアルコールの生成が抑制されたためと考えられる。一方で、 Al_2O_3 含有量が7wt%のとき、アリルアルコールとその逐次生成物であるプロピレンの合計収率が43mol%と ZrO_2 を第二成分に用いた触媒に比べ高い収率を得た。これは、 Al_2O_3 による水素スピルオーバーによって水素が効率的に使用されたためと考えられる。また、反応に用いる触媒量を1/3として反応を行った所、グリセリン転化率は約90mol%に低下するものの、アリルアルコールからプロピレンの逐次反応が抑制され、アリルアルコール収率が35mol%となった。

カリウム担持 $Al_2O_3-FeO_x$ を用い、炭素数の異なる多価アルコールの反応を実施した。20wt%のエチレングリコールと蟻酸（蟻酸/エチレングリコール=2（モル比））の水溶液を原料に用いた反応では、固体酸上でのエチレングリコールからの脱水反応によるアセトン生成を抑制し、エチレンが選択的に合成することを確認した。さらに、C4の多価アル

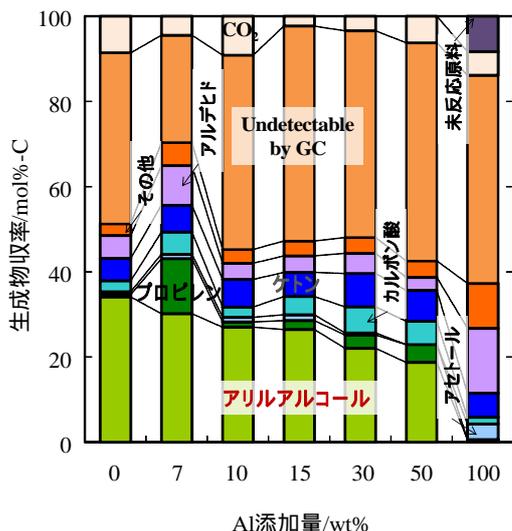


図4 K[5mol%]/ $Al_2O_3-FeO_x$ 触媒中の Al_2O_3 含有量と生成物収率の関係（反応原料：グリセリン(30wt%)、蟻酸(30wt%)混合水溶液、反応温度：350、W/F：3h、反応時間：2時間）

コールであるエリスリトールからはブタジエンの合成に成功した。

(3) BDF製造時に副成する粗製グリセリンからのアリル化合物合成

グリセリンの実バイオマスの一例として、10wt%のBDF由来粗製グリセリンを原料に、カリウム担持 ZrO_2-FeO_x 触媒を用いたアリル化合物合成を反応温度 350、反応時間 2時間で実施した。試薬グリセリンの場合と同様、カリウムを担持することでカルボン酸、ケトン、アルデヒドの生成が抑制されるとともに、アリルアルコールの逐次生成物であるプロピレンの生成が抑制されアリルアルコール収率が向上することを確認した（図5）。

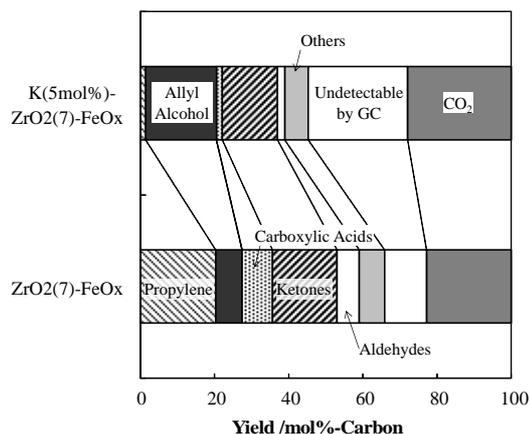


図5 BDF由来粗製グリセリン（10wt%）を原料に用いた時の生成物収率。（反応温度：350、W/F：5h、反応時間：2時間）

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)

A. Konaka, T. Tago, T. Yoshikawa, A. Nakamura, T. Masuda, “Conversion of Glycerol into Allyl Alcohol over Potassium-Supported Zirconia-Iron Oxide Catalyst”, Appl. Catal. B. Environ., 査読有, 146, 2014, 267-273
DOI: 10.1016/k.apcatb.2013.03007

A. Konaka, T. Tago, T. Yoshikawa, H. Shitara, Y. Nakasaka, T. Masuda, “Conversion of Biodiesel-Derived Crude Glycerol into Useful Chemicals over a Zirconia-Iron Oxide Catalyst”, Ind. Eng. Chem. Res., 査読有, 52, 2013, 15225-15684
DOI: 10.1021/ie4006645

T. Yoshikawa, S. Shinohara, T. Yagi, N. Ryumon, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, “Production of phenols from lignin-derived Slurry Liquid using Iron Oxide Catalyst”, Appl. Catal. B. Environ., 査読有, 146, 2014,

289-297
DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.03.010

〔学会発表〕(計15件)

T. Masuda, “Recovery of Petroleum-related Useful Chemicals from Inedible Biomass Wastes Using Iron Oxide Catalyst without any Hydrogen”, Joint Symposium of PCOSS, Xiamen Univ. and CRC, Hokkaido Univ., May 9, 2013, Sapporo, Japan

A. Konaka, T. Tago, T. Yoshikawa, A. Nakamura, T. Masuda, “Conversion of Glycerol into Allyl Alcohol over Potassium-Supported Iron Oxide Catalyst”, 7th International Conference on Environmental (ICEC 2012), September 2 – 6, 2012, Scientific Campus of La Doua, France

A. Konaka, T. Tago, T. Yoshikawa, A. Nakamura, Y. Nakasaka, T. Masuda, “Conversion of Biodiesel-Derived Crude Glycerol into Useful Chemicals over Zirconia-Iron Oxide Catalyst”, 3rd North American Symposium on Chemical Reaction Engineering (NASCRE-3), March 17 – 20, 2013, Westin Galleria Hotel, USA

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計3件)

名称：低品位グリセリンからのアリルアルコールとプロピレンの製造方法，及びそのための触媒

発明者：増田隆夫，多湖輝興

権利者：同上

種類：特許

番号：503169

出願年月日：2012年8月14日

国内外の別：国内

取得状況(計0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

増田 隆夫 (MASUDA TAKAO)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：20165715

(2) 研究分担者

多湖 輝興 (TAGO TERUOKI)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：20304743

中坂 佑太 (NAKASAKA YUTA)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：30629548