

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 25 日現在

機関番号：51201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760695

研究課題名(和文) 反応クロマト法を用いた廃グリセリンからの生分解性可塑剤の連続合成

研究課題名(英文) Continuous Synthesis of Biodegradable Plasticizer from Glycerol Using Reaction Chromatography

研究代表者

福村 卓也 (Fukumura, Takuya)

一関工業高等専門学校・准教授

研究者番号：50360326

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：近年、地球環境問題やエネルギー問題を背景として動植物油由来のバイオディーゼルの生産量が増加している。バイオディーゼル合成においては、グリセリンが相当量副成するが、これらをより高い付加価値物質としての利用する試みが多くなされている。本研究では反応と分離を同時に行う反応クロマト法を用いて、グリセリンを付加価値の高いエステル化合物へと変換する方法論の構築を試みた。グリセリンと乳酸および乳酸エチルとの反応系を取り上げ、カラム型反応器を用いて反応挙動を把握した後、連続操作が可能な擬似移動層型クロマト反応器を用いた反応プロセスを構築し、グリセリンの量産処理プロセスの可能性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：In recent years, the production of biodiesel fuel from animal and vegetable oils has been increasing because of the environmental and energy problems. Glycerol, which is a by-product of biodiesel fuel formation, has been expected to be used as a reactant for useful material. In this study, the effective conversion of glycerol to useful esters using reaction chromatography was investigated. The basic behaviors of esterification and transesterification of glycerol with lactic acid and ethyl lactate using column-type chromatographic reactor system were analyzed. The reaction system was successfully expanded to the continuous system using a simulated moving bed reactor.

研究分野：反応工学

キーワード：反応クロマト 擬似移動層 グリセリン バイオディーゼル 循環型社会

1. 研究開始当初の背景

21世紀に入り、地球環境問題やエネルギー問題を背景として動植物油由来のバイオディーゼルの生産量が増加している。研究代表者は、これまでバイオディーゼル燃料の効率的な合成プロセスの構築を目的とした研究を行ってきた。バイオディーゼル合成においては、グリセリンが相当量副成し、これらも燃焼させて熱利用されるが、より高い付加価値物質としての利用が求められている。

ヒドロキシル基を3つ有するグリセリンと酢酸、乳酸、および脂肪酸のエステル化合物は、生分解性の可塑剤や潤滑油などへの利用が期待されている。近年のアジアの経済発展に伴い樹脂類の生産量も増加しており、これらの樹脂成形等への可塑剤への利用も期待される。エステル化合物の合成はエステル化反応やエステル交換反応である。これらの反応は可逆反応系であり、目的生成物を反応場から分離することによって可逆反応を生成物側へとシフトさせることで効率的な反応プロセスが構築できる。

研究代表者は、グリセリンエステルの合成に際して、クロマトグラフィーの分離場を利用して反応と分離を同時に行うことができる反応クロマト法の適用を着想した。反応クロマト法は、カラム型リアクターでの基礎検討を行った上で、連続操作が可能な環状クロマト反応器や擬似移動層型クロマト反応器などへの拡張も可能であり、工業的意義の高い方法論である。

2. 研究の目的

本研究では、クロマトグラフィーの分離場を利用した反応分離法を用いて、グリセリンから可塑剤等への応用が期待される乳酸系グリセリンエステルを合成する。カラムクロマト反応器を用いた反応分離実験を行いクロマトグラフィー場利用の有効性を把握する。最終的には、連続操作が可能な擬似移動層型クロマト反応器へ適用して、グリセリンの量産処理プロセスを構築することが目的である。

3. 研究の方法

3.1 カラム型反応器を用いた反応実験

Fig. 1 に $A+B \rightleftharpoons C+D$ で表される可逆反応について、反応物(A, B)を触媒を充填したカラム型反応器に矩形波状に注入した場合の反応器内の様子を模式的に示す。反応物 A と B が一定量注入された後、移動相流体が連続的に反応器へ供給される。反応器内では触媒粒子の作用により C および D が生成し、吸着力の最も弱い C は反応器内を A や B よりも速く移動する。吸着力の最も強い生成物 D は他の成分よりも遅く移動する。この移動速度の

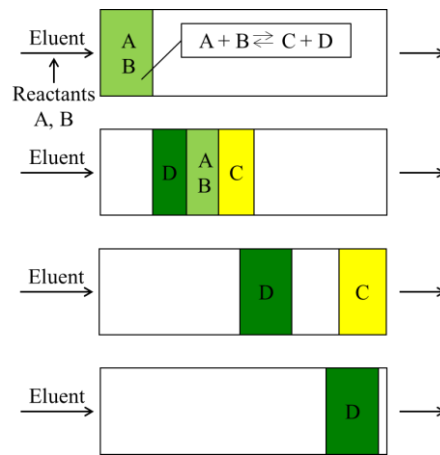


Fig.1 Principle of chromatographic reactor

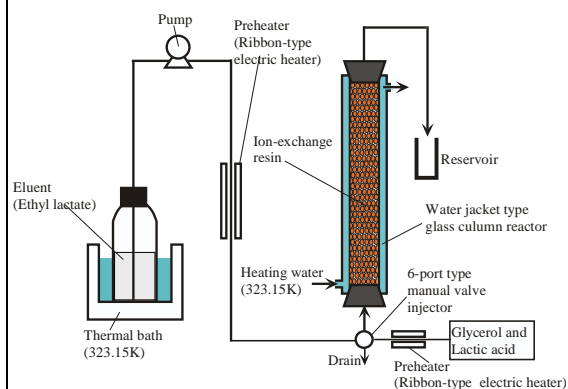


Fig.2 Schematic diagram of column-type chromatographic reactor system

差により、生成物 C と D は反応器内で分離され、その結果 A と B が生成する反応が制限される。これにより、可逆反応は C および D が生成する反応側へとシフトし、閉じた回分反応系と比較して高効率な反応プロセスとなる。Fig.2 に本研究で用いたカラム型反応クロマトシステムの模式図を示す。触媒樹脂である室町ケミカル(株)製の水素型陽イオン交換樹脂 DOWEX 50WX2 (50-100 mesh)を内径 20 mm のウォータージャケット付きガラスカラムに充填して、反応層高さを約 300 mm に設定した。そして、323.15 K の加熱水を連続的に二重円管の環状空間内に流通させ、反応器内温度を恒温した。溶離液である乳酸エチル(和光純薬(株)製、95%)を恒温槽内で 323.15 K に加温し、ポンプを用いて反応器の入口方向へ流量 2.0 mL/min で供給した。ポンプと反応器をつないだチューブを ribbon 型の電気ヒーターで加熱し、チューブ内の溶離液温度を反応温度に保持した。充填層を溶離液で十分に満たした後、反応原料であるグリセリン(和光純薬(株)製)と乳酸(和光純薬(株)製、約 85%)の混合物 6 cm³(原料グリセリン濃度 3.34×10³ mol/m³、原料乳酸濃度 8.48×10³ mol/m³)を 6-port 型サンプルインジェクタ(東京理化学器械(株)製、SV-6010N)のバルブを切り替えることによって反応器入口へ供給した。再び、サン

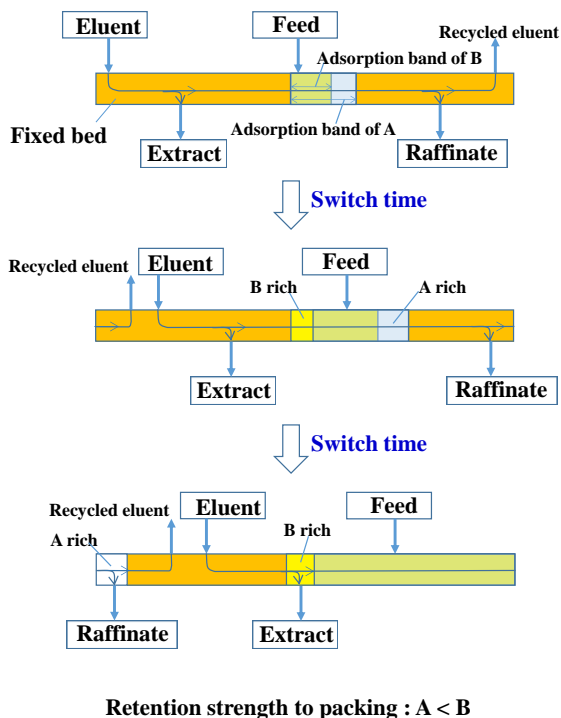


Fig.3 Principle of simulated moving bed chromatography.

プラインジェクタのバルブを切り替えることにより反応器内に溶離液をアップフローで流通させた。

所定時間毎にカラム出口からの溶出液をサンプリングし、乳酸とグリセリンのエステル化合物であるグリセリド類の分析には、カラムおよび検出器として RSpak DE-413(昭和電工(株)製)と日立ハイテック(株)製のフォトダイオードアレイ検出器(L-2455)を備えた HPLC を用いた。溶離液としてアセトニトリル：水 = 20 : 80 混合液を用いた。グリセリン濃度の測定には、溶離液としてアセトンを用い、Asahipak GF-310 HQ (昭和電工(株)製)カラムおよび示差屈折率検出器(L-2490)を備えた HPLC を用いた。また、水濃度の測定には平沼産業(株)製のカールフィッシャー水分計(AQ-300)を用いた。

3.2 擬似移動層型クロマト反応器を用いた反応実験

擬似移動層型クロマトグラフィーの原理を Fig.3 に示す。吸着剤を充填した複数のカラムをリング状に連結する。移動相流体をあるカラム入口から、その流れの下流側に位置するカラムの入口から原料混合物をそれぞれ連続的に供給する。出口として移動相供給口と原料供給口の間に Extract を、原料供給口よりも下流側に位置するカラムの出口に Raffinate をそれぞれ設ける。吸着剤への親和力の弱い成分 A のバンドは、吸着の強い成分 B のバンドよりも移動相下流側に進んだ状態となる。一定時間(Switch time)後、移動相と原料の入口位置と出口を 1 カラム分移動相の

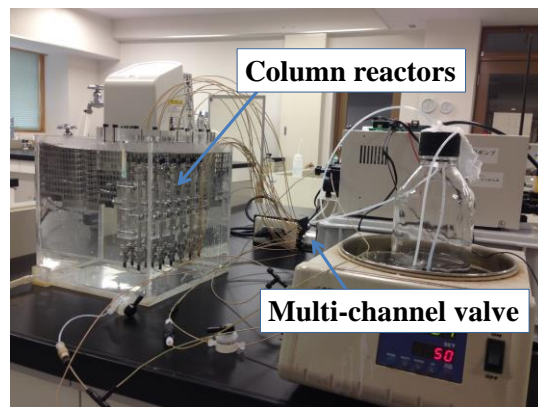


Fig.4 Photograph of simulated moving bed reactor system.

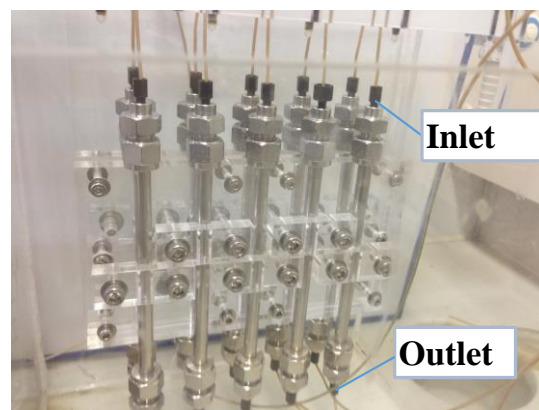


Fig.5 Photograph of configuration of ten reactor columns.

流れ方向に移動させる。これにより、親和力の弱い成分が高純度で含まれるバンドが原料供給点よりも下流側に、親和力の強い成分が高純度で含まれるバンドが原料供給点よりも上流側に存在することになる。これは、充填層と移動相が擬似的に向流接触することと同等の効果である。この操作を繰り返していくと、成分 A は Raffinate 側から、成分 B は Extract 側から連続的に溶出する。

本研究で用いた擬似移動層型クロマト反応システムの外観写真を Fig.4 に、カラムの配置写真を Fig.5 にそれぞれ示す。本研究では内径 6 mm、長さ 150 mm のステンレスカラムに触媒樹脂を充填し、カラム群を 323.15 K 設定した恒温槽に設置した。各カラムの両端と特殊多チャンネルバルブ(株)フロム製)をフッ素樹脂チューブで繋いだ。特殊バルブと 10 本カラムとの連結方法を Fig.6 に具体的に示す。バルブ内のローター面とステーター面が高いシール性を保ったまま面接触して流路が形成されており、ローター面が所定角度回転することで流路の切り替えが一括で行われる。溶離液供給カラムを 1 番とラベルすると、Extract 出口は 3 番カラムの出口、原料供給口は 6 番カラム入口、Raffinate 出口は 8 番カラム出口である。なお本研究では溶離液のリサイクルは行わず、10 番カラムの出口

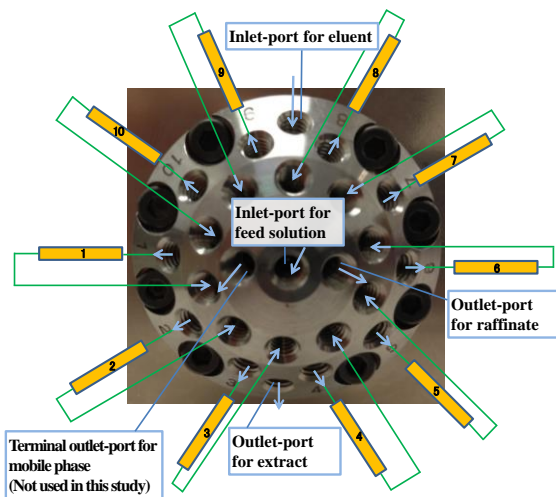


Fig. 6 Image of connection between multi-channel valve and reactor columns.

はストップバルブで閉じた状態にした。

Fig. 7 に擬似移動層型クロマト反応器の模式図と共に条件を併せて示す。溶離液として乳酸エチルを用い、図のカラム 1 より流量を 1.97 mL/min とし連続的に供給した。反応原料混合物(原料グリセリン濃度 $2.98 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ 、乳酸濃度 $8.81 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$)はカラム 6 より流量を 0.11 mL/min とし連続的に供給した。この際原料流量はカラム 5 からの流出液と混合した後にカラム 6 に流入する。原料流量は溶離液流量と比較して 20 分の 1 ほどであるため、原料タンク側への移動相流れの逆流を抑えるために原料供給ラインには逆流防止弁を設けた。カラム 3 とカラム 8 の出口ラインに手動の流量調節バルブを設け、適宜弁開度を調節して、Extract 流量を 0.93 mL/min、Raffinate 流量を 1.15 mL/min とした。

バルブの切り替え時間であるスイッチタイムは 330 s とした。バルブの切り替えスイッチには秒単位で電位差発信時間間隔を設定できる PIC マイコンを用いた。所定時間が経過すると特殊多方バルブ内のローターが所定角度回転し、溶離液および反応原料供給口、Raffinate および Extract の位置が溶離液流れ方向にカラム 1 つ分移動し、触媒充填層と溶離液流れとの擬似向流接触が実現する。この切り替え時間が短いほど充填層の擬似的な移動速度が高くなることになる。なお、このスイッチタイムの決定には、既に他の研究結果より得られている水およびエタノールの吸着平衡定数を利用して、擬似移動層型クロマト反応器に関する数値シミュレーションを行い、Extract 側より強親和力成分である水のみが溶出する時間を採用した。未知の速度論パラメータや吸着定数は酢酸、酢酸エチルとグリセリンとの反応実験結果を参考にして数値シミュレーションに用いている。

カラムクロマト反応実験同様に、Extract および Raffinate からの溶出液を任意の時間にサ

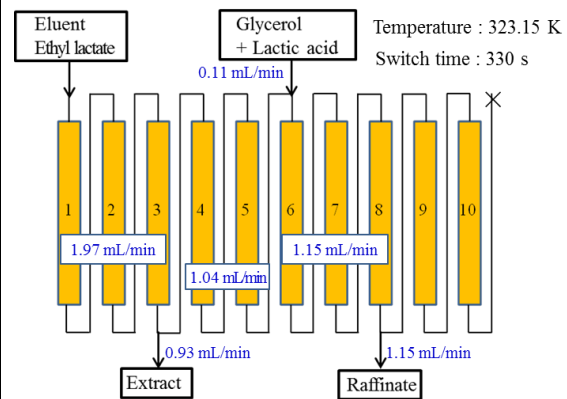


Fig. 7 Illustration of simulated moving bed system with experimental conditions.

ンプルングし、HPLC およびカールフィッシャー水分計を用いて各成分濃度等を測定した。

4. 研究成果

4.1 カラムクロマト反応器を用いたグリセリンエステル合成

Fig. 8 にカラムクロマト反応器を用いた場合の各成分の溶出曲線を示す。上段がグリセリン乳酸エステル(モノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリド)の結果であり、これらの物質には標準品が市販されていないため縦軸は HPLC のエリアで表している。また、モノグリセリドとジグリセリドのピーク位置が隣接しているため判別が難しく、両ピークを合わせてエリアを算出した。下段は HPLC で測定可能なグリセリン、乳酸、水の結果である。グリセリド類の溶出時間が早く、続いて乳酸、グリセリン、水の順となってい

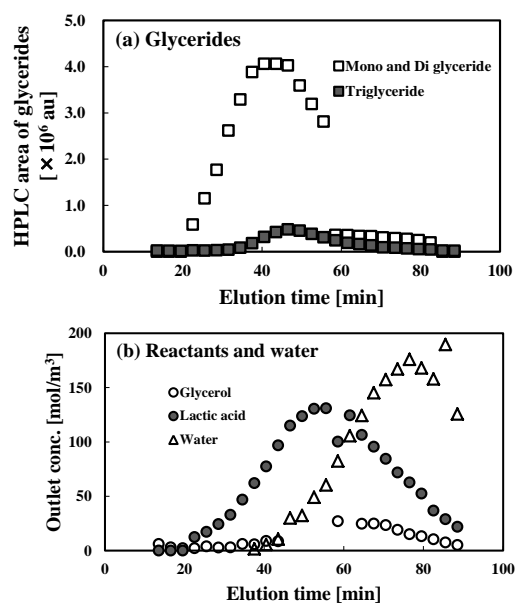


Fig. 8 Elution curves of reactants, esters and water for column type chromatographic reactor system.



G : Glycerol W : Water
 L : Lactic acid LE : Ethyl lactate
 M : Monoglyceride E : Ethanol
 D : Diglyceride
 T : Triglyceride

Fig.9 Reaction mechanism of glycerol with lactic acid and ethyl lactate.

る。反応器内では、**Fig.9** に示すようにグリセリンと乳酸のエステル化反応とグリセリンと溶離液である乳酸エチルとのエステル交換反応が主として起こっていると考えられる。この反応で、触媒樹脂への吸着力が比較的弱いグリセリド類と吸着力の弱い水やエタノールとが分離され、**Fig. 11** に示したような溶出曲線が得られた。溶出曲線から得られたグリセリンの単位時間あたりの流出モル数と単位時間あたりの流入モル数を比較すると、原料基準の反応率は 90.6% と比較的高くなった。また、水濃度が乳酸消費量と比較して高い値となった。これは、乳酸エチルと水との加水分解反応も実際には起こり、消費されたためと考える。

4.2 擬似移動層型クロマト反応器を用いたグリセリンエステルの合成

連続反応実験に先だって、バルブの切り替えに対する流量安定性を確認した結果を **Fig.10** に示す。溶離液の供給位置を 10 ポジション変えても、Extract 流量に大きなばらつきは観察されず、今回構築した擬似移動層型クロマト反応器では、安定な流量条件で反応実験が行える。Extract 流量はこの 10 個の流量の平均値である。

Figs.11-12 に Extract および Raffinate の溶出曲線の実験結果を示す。**Fig.11** に示すように、Extract 側の水濃度とグリセリン濃度の溶出

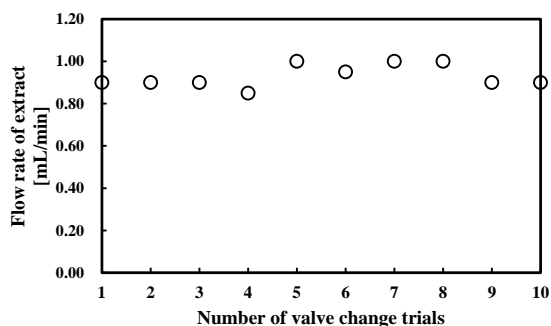


Fig.10 Results of flow rates of extract for valve change trials.

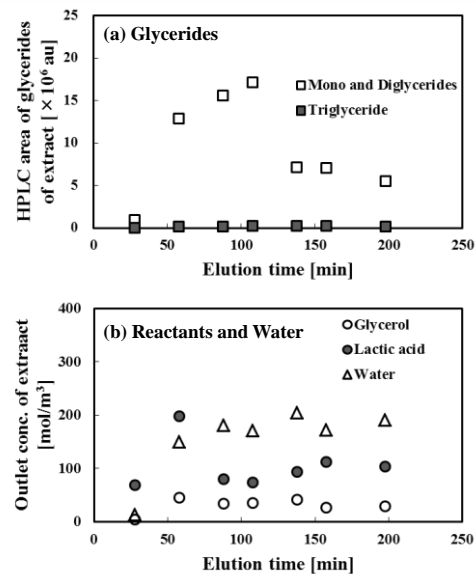


Fig.11 Elution curves of reactants, esters and water of extract effluent for simulated moving bed reactor system.

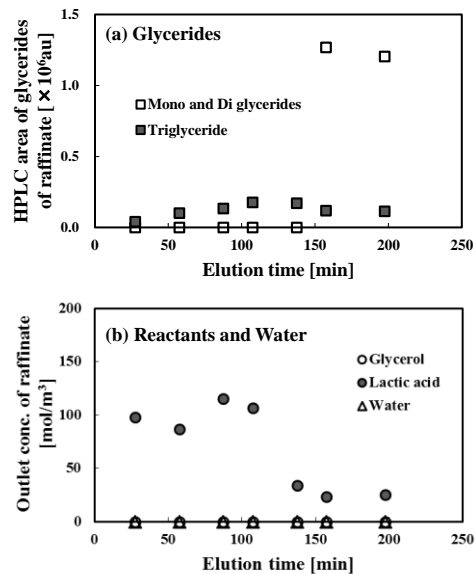


Fig.12 Elution curves of reactants, esters and water of raffinate effluent for simulated moving bed reactor system.

曲線はバルブ切り替え数が 10 回、すなわち 50 分すぎより溶出し、多少の振動があるが概ね一定値で推移している。この振動は HPLC およびカールフィッシャー水分計での測定の際のばらつきも考えられるが、本反応プロセスが周波数応答のプロセスに相当することも一つの原因と考えられる。また、乳酸も Extract 側で観測された。これは、前述したとおり水と溶離液である乳酸エチルとの加水分解反応により生じたものと考えられる。グリセリン濃度は低濃度であり、溶出時間 197.5 min におけるグリセリン原料濃度基準の反応率は 91.8% となり高い反応率を達成することができた。

一方 **Fig.12** より、Raffinate 側では乳酸残基が 3 つで樹脂への親和力の弱いトリグリセリドが測定されている。触媒樹脂への親和力の

強い水およびグリセリンは観測されていない。よって、当初の想定どおり、Extract 側より樹脂への強親和力成分を、Raffinate から弱親和成分を溶出させることができた。

4.3 まとめ

以上より、反応温度および流量に応じて適切なスイッチタイム条件を選択することでグリセリンエステルを連続的に効率よく合成できることが示された。本研究では、乳酸以外にも高級脂肪酸を用いた検討も行ったが、本反応温度域では高い反応率は得られなかった。今後は、グリセリンとの反応物として炭素数の多い高級脂肪酸等の利用も検討し、多様なエステル化合物を合成できるよう研究を継続していく。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

化学工学会第 47 回秋季大会で発表予定
(2015.9 於 北海道大学)
擬似移動層型クロマト反応器を用いたグリセリン乳酸エステルの連続合成
千葉竜馬、高嶋あつ也、管隆寿、福村卓也

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福村 卓也 (TAKUYA FUKUMURA)

研究者番号：50360326