

3-3 食品廃棄物および産業廃棄物からの有用物質抽出技術の開発

岡山大学大学院環境生命科学研究科・資源循環学専攻

木村 幸敬

1. 研究概要

アジア・太平洋諸国の廃棄物を対象として、廃棄物の減量および殺菌に水のみを用いる技術の開発を行うべく本プロジェクトに参加した。水のみを用いて廃棄物を処理するという技術において、減量・殺菌への利用よりも、廃棄物からの有用物質の抽出技術に適用するほうがより有効であるとの示唆を受け、昨年度より廃棄物からの有用物質抽出技術の開発に関する研究を行ってきた。昨年度は、中国産の山桃核の殻を高温高压水で処理し、得られた残渣がデンプンの発泡体の強度補強材として有効利用できることを明らかにした。本年度は、より実用的な有用物質転換技術の確立を目指して、今後アジアで増加するであろうバイオ燃料を生産する際に副生するグリセリンから有用物質を得る技術の確立を目指した。連続的かつ短時間での高効率での転換を可能にする流通型反応器を用いて、廃グリセリンから乳酸への転換について、反応条件の設定および反応機構の解析を行い、高収率で乳酸を得る条件を確立した。

2. 研究報告

2-1. 緒言

アジア・太平洋の諸国でも利用できる、廃棄物からの有用物質の回収法として水のみを用いた方法についての研究を行っている。昨年度は、中国産の山桃核の殻を高温高压水（亜臨界水）で処理した残渣を、デンプン発泡体の強化材として用いる研究を行った。本年度は、今後アジアでも増加するであろう廃棄物をターゲットした研究を行った。それは、脂質からバイオディーゼル燃料（BDF）を製造する際に副生するグリセリンである。BDFは現在、欧州で盛んに製造され、日本でも廃食用油から製造されている。アジアでは、ヤシ油が大量に生産されBDF生産の能力は高く、また実際ジャファール油という非食用の植物油を生産しBDF生産が試みられている。これらは、アジア諸国でもBDF生産が増加し、副生物である廃グリセリンも多く生産されることを示唆している。

グリセリンは3つの炭素と3つの水酸基を有する物質であるが、この物質を乳酸に転換することができる。この転換反応には各種金属触媒を用いた研究[1-3]、およびアルカリ水熱反応を用いた研究[4, 5]などが行われている。乳酸は、生分解性のプラスチック素材として注目されているポリ乳酸の原料であり、廃グリセリンから乳酸を効率よく得られる技術が確立されれば、世界的規模で非常に有用である。本研究では、流通型反応器を用いた水熱反応による乳酸転換反応の有効性を検証し、その反応の反応機構についても検討を行った。

2-2. 実験方法

実験には、グリセリン、グリセルアルデヒド、ピルブアルデヒド、水酸化ナトリウムを

特級試薬で用いた。実験に用いた流通型反応器を図 1 に示す。所定の濃度の前記物質および水酸化ナトリウムを含む水溶液を、送液ポンプ (LC-20A, 島津製作所社製) で内径 0.8 mm の SUS316 製のステンレスチューブに送液した。チューブはコイル状に巻かれ、オープン (GC-7A, 島津製作所社製) 中で一定温度 (300~350℃) に保たれた。チューブは水槽 (20℃) にもおかれ、チューブ内の溶液はオープン内で加熱後、速やかに水冷された。系全体の圧力は出口の背圧弁で 20 MPa に保たれた。ポンプの流量を調整し、滞留時間を制御した状態で実験を行い、出口からの溶液中の乳酸濃度を、所定量の酸で中和した後、高速液体クロマトグラフィーで測定した。測定には UV-Vis 検出器を用いた (215 nm)。

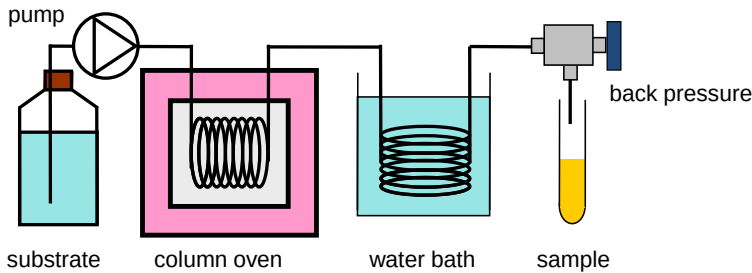


図 1 流通型反応器

2-3. 結果と考察

図 2 に流通型反応器での滞留時間と乳酸の収率の関係を示す。350℃の反応で、2 分の滞留時間で 90 mol%の収率が得られた。2 分より長い滞留時間では、乳酸の過分解による収率の若干の低下が観察された。表 1 に本研究および既往の研究での乳酸の最高収率を示す。触媒を用いた研究 (Entry3-6) では 42 mol%から高々 73 mol%の収率しか得られなかった。アルカリ水熱反応での研究 (Entry1, 2) では、90 mol%あるいは 75 mol%

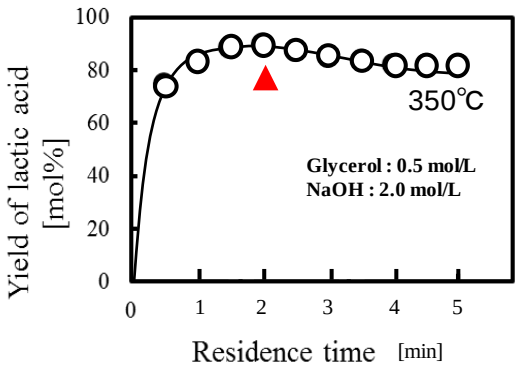


図 2 流通型反応器での滞留時間と乳酸収率の関係

表 1 本研究および既往の研究での反応条件と乳酸収率

Entry	Reaction condition	Substrate NaOH/Glycerol	Temp. [°C]	Reaction time [min]	Yield [%]	Ref.
1	Hydrothermal	1.25M/0.33M	300	60	90	[4]
2	Hydrothermal	1.25M/0.33M	300	60	75	[5]
3	Cu ₂ O, NaOH/N ₂ -14bar	1.1 M	240	360	73.1	[1]
4	Au-Pt/TiO ₂ (Au:Pt=1:1, 5×10 ⁻³ mmol), 1atm	0.88M/0.22M	90	—	42	[2]
5	Ru/C, 40 bar H ₂	0.8M/1wt%	200	180	55	[3]
6	Hydrothermal	2 M/0.5M	350	2	90	This study

の収率が得られた。前者は本研究 (Entry6) で得られた収率と同等であったが、回分式でありしかも反応に 60 分を要していた。本研究での流通型反応器は、岸田ら[4]の反応器と同程度の容積であるが、2 分という滞留時間 (反応時間) で同じ収率が得られており、これは 30 倍の効率化が実現できたことになる。また、流通型の反応器は連続的な生産が可能であり、温度の昇降が必要な回分式と比べ、エネルギーの浪費も少なくなると考えられる。

この効率化の要因を探索するために、反応機構についての検討を行った。図 3 に岸田ら[4]が提唱している反応機構を示した。本研究では、グリセリンおよび図 3 に示される中間体であるグリセルアルデヒドおよびピルブアルデヒドから乳酸への転換について温度を変えて実験を行い、反応初速度を

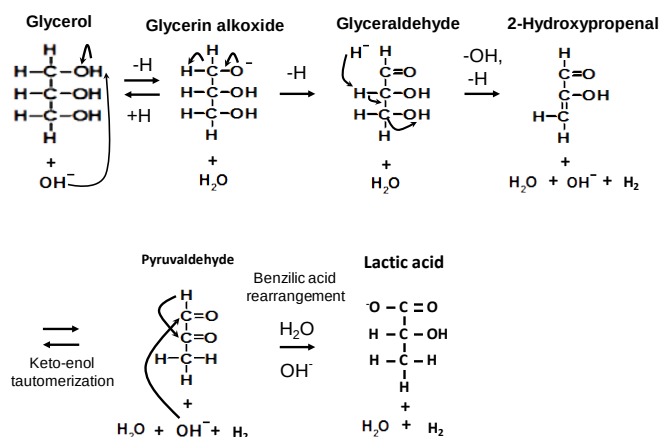


図 3 岸田ら[4]が提唱する反応経路

温度に対してプロットしたアレ

ニウスプロット (図 4a) からそれぞれの反応の活性化エネルギーを算出した (図 4b)。反応経路の後期の中間体であるピルブアルデヒドから乳酸への転換反応の活性化エネルギーは 8 kJ/mol と非常に小さく、またグリセルアルデヒドからの活性化エネルギーもグリセリンからのそれ (80 kJ/mol) に

較べて半分にも満たなかった (図 4b)。このことは、グリセリンから乳酸に転換する反応において、グリセルアルデヒドを経由しない可能性を示唆している。実際、岸田ら[4]の論文中においてもグリセルアルデヒドは検出されていない。もう一つの反応経路として、図 5 で示した Zhang ら[5]が 2012 年に提唱した経路について、水の代わりに重水を用いた実験を行って検討した。C2 位よりも C1 位の水素が重水素に置換された乳酸の生成が支配的であったことから、中間体としてケトン体が生成していることが示唆された (data not shown)。これは、Zhang ら[5]が提唱する経路が正しいことを示唆している。

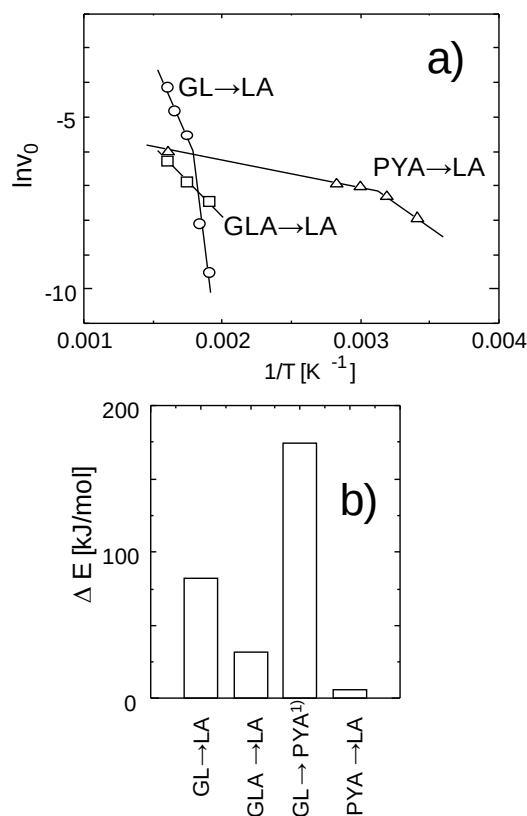


図 4 各物質から乳酸への転換反応での a) アレニウスプロットと b) 活性化エネルギー

GL: グリセリン, GLA: グリセルアルデヒド, PYA: ピルブアルデヒド, LA: 乳酸. 1) は岸田ら[4]データ

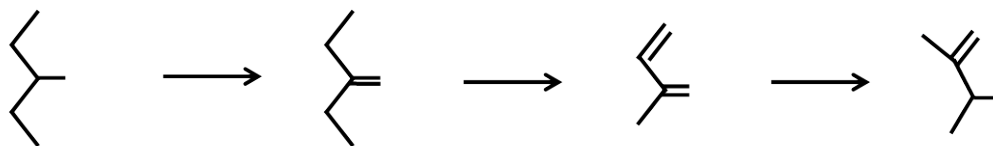
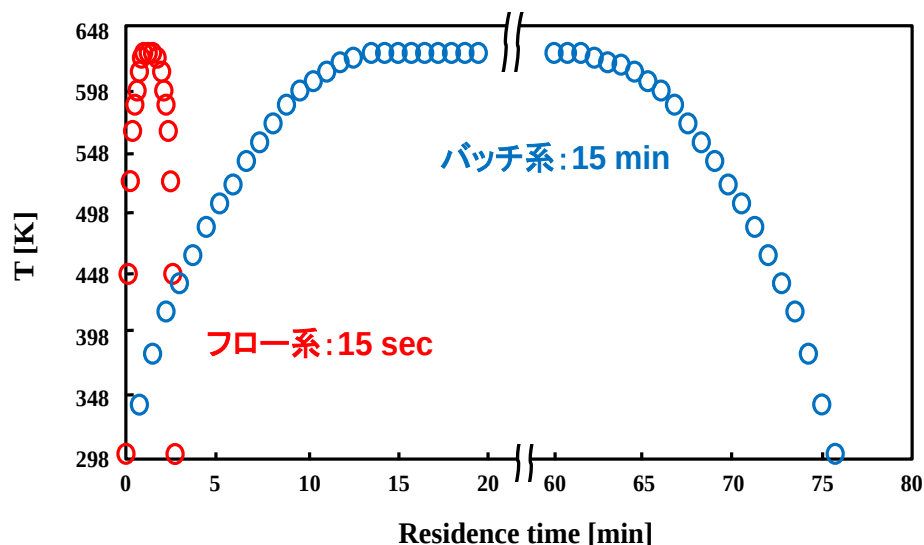


図5 Zhang ら[5]が提唱する反応経路

反応機構に関する検討により、Zhang ら[5]の回分型反応器でも本研究の流通型反応器でも同じ反応経路で進行していることが明らかになった。本研究で得られた効率化の要因を探索するために、次に反応器内部の反応液への伝熱計算を行った。本研究での流通型反応器では目的温度に到達するまでの時間は 15 秒程度であり、また冷却による降温時間も 15 秒程度であることが明らかとなった。先に求めた反応速度定数から、350℃で 90 mol%に到達する時間は計算でも 2 分であることがわかった。同じ反応容器で 300℃で 90 mol%に達するまでの時間は 20 分であり、既往の研究[4, 5]の 60 分よりも短い時間でよいことが明らかとなった。伝熱計算によると回分型反応器での昇温時間は 15 分であり時間がかかることがわかった。また、回分型反応器では降温にも時間がかかるため、350℃の反応では乳酸の過分解が進行す

ることが示唆され、実際の操作として不向きであることが示された。よって、本研究での効率化は、伝熱の利点を最大限に生かせる反応系であるため



に実現したものと考えられた。

図6 伝熱計算による流通型（フロー系）および回分型（バッチ系）での反応液の温度の経時変化

2-4. 結言

アジア・環太平洋諸国で今後生産増が見込まれる BDF の副産物である廃グリセリンを乳酸に高効率で転換する反応条件を確立した。その反応機構を確定し、効率化の要因が反応器の特長である良好な伝熱性にあることを明らかにした。本条件は、廃グリセリンに水酸化ナトリウムを添加するだけで実現できる系であり将来有望であると考え。

2-5. 引用文献

- 1) Roy, D., Subramaniam, B. and R.V. Chaudhan, Cu-Based Catalysts Show Low Temperature Activity for Glycerol Conversion to Lactic Acid, *ACS Catal.* **1**, 548-551 (2011).
- 2) Shen, Y., Zhang, S., Li, H., Ren, Y. and H. Liu, Efficient Synthesis of Lactic Acid by Aerobic Oxidation of Glycerol on Au-Pt/TiO₂ Catalysts, *Chem. Eur. J.* **16**, 7368-7371 (2010).
- 3) Maris, E.P. and R.J. Davis, Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts, *J. Catal.* **249**, 328-337 (2007).
- 4) Kishida, H., Jin, F., Moriya, T. and H. Enomoto, Kinetic Analysis of Converted Reaction from Glycerol to Lactic Acid with Alkali Hydrothermal Treatment, *Kagakukougaku Ronbunshu* (in Japanese), **32**, 535-541 (2006).
- 5) Zhang, Y., Shen, Z., Zhou, X., Zhang, M. and F. Jin, Solvent isotope effect and mechanism for the production of hydrogen and lactic acid from glycerol under hydrothermal alkaline conditions, *Green Chem.* **14**, 3285-3288 (2012).

3. 今後の計画

本研究については下記にも述べるように、雑誌 *Chem. Lett.* に投稿中である。また、昨年度の成果も *J. Poly. Env.* に投稿するべく準備中であり、3年間で得られた成果を公表予定である。

4. 活動資料

本研究については、*Chem. Lett.* に投稿中である。