

反応速度論を用いた高温アルカリ水によるグリセリンからの 乳酸ナトリウム合成反応の解析と最適条件の検討[†]

福村 卓也^{†††}・横田 真実¹・長田 光正²・佐藤 和久¹

¹ 一関工業高等専門学校 物質化学工学科, 021-8511 岩手県一関市萩荘字高梨

² 信州大学 繊維学部, 386-8567 長野県上田市常田 3-15-1

キーワード: グリセリン, 乳酸ナトリウム, 高温アルカリ水, 速度論モデル,
数値シミュレーション

本研究では, 高温アルカリ水溶液条件下でグリセリンから乳酸ナトリウムを合成する反応プロセスの構築を目的として, 反応挙動に及ぼす各種操作因子の影響を検討すると共に反応モデルを構築して速度論解析を行った. グリセリンと NaOH を反応物とした反応実験では, 反応挙動に及ぼす温度と初期グリセリン/NaOH 濃度比の影響を明らかにした. また, 乳酸ナトリウムを反応物とした反応実験も行い, 乳酸ナトリウムの脱水反応, 脱炭酸反応および炭素-炭素開裂反応が並行的に起こることを明らかにした. 実験結果を基に詳細な反応モデルを構築し, 速度論解析を行ったところ, モデルに基づく計算結果は実験結果を良好に表現した. さらに数値シミュレーション結果より, 初期グリセリン濃度を初期 NaOH 濃度よりも高くして, 温度を 623 K とすることで, 短時間かつ高い選択性で乳酸ナトリウムを合成できることが示された.

緒言

近年, 地球環境問題およびエネルギー問題を背景として, バイオマス由来の再生可能燃料への期待が高まっている. その一つとして, 植物油脂と低級アルコールを酸または塩基の存在下でエステル交換させることで得られるバイオディーゼル燃料が注目されており, その生産量は近年増加傾向にある(Avinash *et al.*, 2014). それに付随して, バイオディーゼル合成反応の副生成物であるグリセリンの生産量も増加しており(Quispe *et al.*, 2013), この廃グリセリンも新たなバイオマス資源として注目を集めている.

グリセリンは 1,3-プロパンジオール, ジヒドロキシアセトン, 乳酸など様々な有用化学製品の原料になることが知られており(Bagheri *et al.*, 2015), 特に乳酸は生分解性プラスチックの原料として工業的に利用価値が高い化合物である. グリセリンを化学的に乳酸に変換する方法としては, 573 K 程度の高温下でグリセリンとアルカリ性金属水酸化物を反応させることが一般的に試みられる(Kishida *et al.*, 2006; Ramirez-Lopez *et al.*, 2010; Shen *et al.*, 2009). この反応では乳酸塩が得られるが, さらに酸処理することにより乳酸が得られる. しかし, 高温アルカリ水溶液条件下では, グリセリンの乳酸塩化以外にも副反応経路が複数存在し, 得られる乳酸塩の純度が低いことが問題となる. このため,

反応プロセスの最適化のためには, グリセリンの乳酸塩化に関する反応機構の詳細を実験的かつ速度論的に明らかにした上で, 数値計算により操作条件を決定することが有効である.

本研究では, バイオディーゼル合成反応で副成するグリセリンの有効利用を図るべく, グリセリンと NaOH を用いた回分反応実験を行い, 目的物質である乳酸ナトリウムの生成反応に及ぼす各種操作因子の影響について検討した. また, 実験結果に基づき, 主反応経路に加えて複数の副反応経路を詳細に考慮した網羅的な反応モデルを構築した. そして, 速度論解析と数値シミュレーションを行って, グリセリンから目的物質である乳酸ナトリウムを高い選択性で合成できる条件を検討した.

1. 実験

反応物として, 和光純薬工業(株)製のグリセリン(99.0%), 乳酸ナトリウム(70%)および NaOH(97.0%)を用いた. 反応器として, 長さ 105 mm, 外径 12.7 mm, 厚さ 2.1 mm(内径 8.5 mm)の SUS316 製のキャップ付の管(内容積約 6 cm³)を用いた. 所定濃度に調製したグリセリン-NaOH 水溶液または乳酸ナトリウム-NaOH 水溶液を反応管に 2 g 注入した. そして反応管内を空気雰囲気とした状態で, 1/2 inch キャップ(Swagelok(株)製 SS-810-C)を用いて反応管を密閉した. この反応管を所定温度に設定した溶融塩炉に投入し実験を開始した(Figure 1). 実験条件を Table 1 に示す.

所定時間経過後, 溶融塩炉から反応管を取り出して水道水で瞬時に冷却して反応を停止させた. 採取した反応液中のグリセリン濃度を, 示差屈折率検出器(株) 日立ハイテクノロジー製 L-3350)およびポリマーカラム(昭和電工(株)製 RSpak DE-413)を備えた HPLC を用いて測定した. この際, 溶離液としてリン酸

[†]2016 年 月 日受理, 2016 年 月 日掲載決定

DOI:

化学工学会盛岡大会 2013(3 支部合同大会)(盛岡, 2013 年 8 月)および第 16 回化学工学会学生発表会(東京, 2014 年 3 月)で一部発表

^{††}fuku@ichinoseki.ac.jp

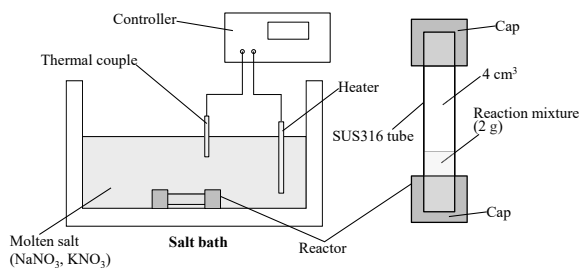


Fig. 1 Schematic drawing of reaction apparatus

Table 1 Experimental conditions

	Reactant	
	Glycerol	Lactate
Initial reactant conc. $C_{G,0}$ or $C_{L,0}$ [mol/kg]	0.3, 0.6, 0.9	0.3
Initial reactant conc. $C_{NaOH,0}$ [mol/kg]	0.1, 0.25, 0.5	0.25, 0.5
Reaction temperature [K]	523, 573, 623	623

水溶液を用いた。また、乳酸塩と副生成物であるアクリル酸塩、酢酸塩およびギ酸塩の濃度を陽イオン交換カラム(DIONEX(株)製 ICE-AS1)を備えたイオンクロマトグラフ(DIONEX(株), ICS-1100)を用いて測定した。溶離液にはオクタンスルホン酸水溶液を使用した。なお、乳酸塩にはL体とD体の光学異性体があるが、本研究の反応実験で得られる乳酸塩はラセミ体である。さらに、炭酸塩の生成の有無を確認するために、(株)島津製作所製の全有機体炭素計(TOC-V CSN)を用いて反応液中の有機体炭素濃度を測定した。

2. 結果と考察

2.1 温度依存性の検討

Figure 2に初期グリセリン濃度およびNaOH濃度を0.3 mol/kgおよび0.25 mol/kgとして、温度を523 K, 573 K, 623 Kとした場合の反応時間と各成分濃度の関係を示す。ここで、各図における個々の反応時間のデータは個別の反応管を用いた実験結果である。また、各生成物には解離平衡関係で酸の状態もあるが、本研究ではナトリウム塩状態が大過剰として有機酸塩(例：乳酸塩、ギ酸塩)として表現する。Figure 2(a)より反応温度523 Kでは、反応時間の経過と共にグリセリン濃度は緩やかに減少し、目的生成物である乳酸塩と副生成物であるアクリル酸塩およびギ酸塩がそれぞれわずかに生成した。なお、この温度条件では、酢酸塩はほとんど生成しなかった。Mok *et al.*(1989)およびAida *et al.*(2009)は乳酸のヒドロキシル基が関与する脱水反応を報告しており、本研究で扱った乳酸塩でも同様の脱水反応でアクリル酸塩が生じたと考える。ギ酸塩の生成については、乳酸塩およびアクリル酸塩は比較的高温でも安定であることから、グリセリンから乳酸塩に至る中間生成物のC-C開裂反応に起因すると考える。また、グリセリンの減少量に対して、乳酸塩や副生成物の生成量が少ない。これは、グリセリンから乳酸塩への変換過程において、今回同定できた化合物の他に安定な中間化合物が存在することを示唆しており、グリセリンとNaOHが反応して生じるグリセロキンドアニオンが該当化合物と考える。

次にFigure 2(b)の573 Kの結果を見ると、グリセリン濃度は指数関数的に減少し、その挙動と対応して乳酸塩濃度は増加し、反応時間120分における乳酸塩濃度はFigure 2(a)の場合よりも著しく高くなった。これより、高い選択性で乳酸塩を合成するためには、573 K以上の反応温度が必要であることがわかる。一方、

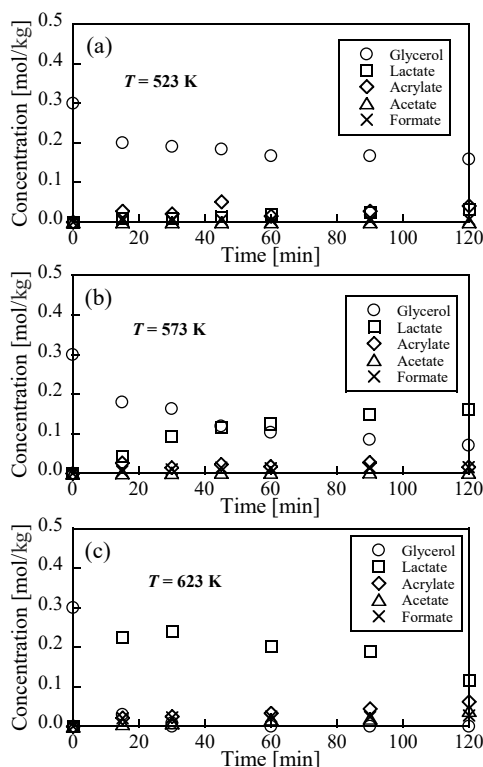


Fig. 2 Reaction results for various temperatures: (a) 523 K, (b) 573 K, (c) 623 K

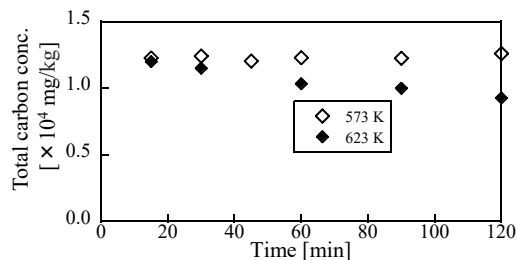


Fig. 3 Variations of total organic carbon concentrations at 573 K and 623 K

ギ酸塩およびアクリル酸塩の生成量は523 Kの場合と同程度であり、酢酸塩の生成量も極微量であった。

Figure 2(c)の623 Kの条件では、グリセリンが短時間で消費されたと共に乳酸塩も短時間で急激に増加して30分以降に減少に転じた。ギ酸塩濃度はFigures 2(a)と(b)の場合と同程度であったが、アクリル酸塩は乳酸塩の減少と共に増加した。30分にはグリセリンがほぼ消費されおり、初期グリセリン/NaOH濃度比の関係からNaOHも30分以降の反応液中に存在しないと推測する。このため、30分以降の乳酸塩の脱水反応はNaOHではなく溶媒の水分子が関与する反応(Aida *et al.*, 2009)と考える。

Figure 3に573 Kと623 Kにおける全有機体炭素濃度の経時変化を示す。◇で示した573 Kでは、全有機体炭素濃度は一定で推移し、炭酸塩および炭化水素ガスの生成は確認されなかった。これに対して◆で示した623 Kでは、60分以降の反応液中の全有機体炭素濃度が減少した。これは60分以降では乳酸塩の熱的な脱炭酸反応が生じたためと考える。Figure 2(c)から乳酸塩の脱炭酸反応由来と推測される酢酸塩の生成が明らかに確認されたこともこの考えを裏付けている。

2.2 反応挙動に及ぼすグリセリンおよびNaOH濃度の影響

Figure 4に初期グリセリン濃度を0.3 mol/kg, 反応温度を573 Kとして、初期NaOH濃度を0.1, 0.5 mol/kgとした場合の反応時

間と各成分濃度の関係を示す。両図を比較すると、初期 NaOH 濃度が高い Figure 4(b)の方が、グリセリン減少速度が高く、それに対応して乳酸塩、アクリル酸塩、ギ酸塩の生成速度が高くなった。また、Figure 4(a)より初期 NaOH 濃度に応じて乳酸塩が頭打ちとなる濃度が決まった。これは乳酸塩の生成反応に NaOH が触媒としてではなく、反応物として寄与することを示している。

Figure 5 に初期グリセリン濃度と初期 NaOH 濃度を乗算した値とグリセリンの初期反応速度の関係を示す。初期反応速度は初期グリセリン濃度と反応開始後 15 分のグリセリン濃度から算出した。なお、このグラフには初期 NaOH 濃度を 0.25 mol/kg とし、初期グリセリン濃度を 0.9 mol/kg, 0.6 mol/kg とした実験データも含まれている。プロットは原点を通る直線状となり、グリセリンの減少速度はグリセリン濃度と NaOH 濃度の 2 次反応で表現できることが示された。

2.3 乳酸ナトリウムの反応挙動の検討

前節までの結果より、623 K の温度域では目的物質である乳酸塩の分解反応が無視できないことがわかった。そこで乳酸塩を出発物質とする反応経路を明らかにするために、乳酸ナトリウムの分解挙動に及ぼす初期 NaOH 濃度の影響について検討した結果を Figure 6 に示す。Figure 6(a)より初期 NaOH 濃度が 0.25 mol/kg の場合には、乳酸塩の減少と共に、アクリル酸塩および酢酸塩が増加し、120 分における両化合物の生成濃度は同程度であった。一方、Figure 6(b)より初期 NaOH 濃度が高い場合には、Figure 6(a)と比較して乳酸塩の減少速度が高く、アクリル酸塩、酢酸塩、ギ酸塩の増加速度も高くなったことから、NaOH は乳酸塩の反応挙動に影響を与えることがわかる。また 120 分を見ると、酢酸塩濃度がアクリル酸塩濃度よりも 2 倍程度高い値となっており、乳酸塩の脱炭酸反応の方が NaOH 濃度に大きく影響を受けることがわかった。

2.4 反応機構の推定

Figure 7 に前節までの反応実験結果から推測されるグリセリンからの乳酸塩合成に関する反応機構を示す。まず、グリセリンから乳酸塩への経路には安定な中間体としてグリセロキシドアニオンが存在すると考えられる。1 価のグリセロキシドアニオンは 2 種存在し、1 位がアニオン化したものからはグリセルアルデヒドが生成し、2 位がアニオン化したものからはジヒドロキシアセトンが生成し、その際 H_2 も発生すると推測する。今回の研究では、発生したガス成分の濃度は測定していないが、グリセリンと NaOH を反応物とした Kishida *et al.*(2006)の研究では H_2 が確認されている。また、中間生成物であるグリセルアルデヒドはアルカリ水溶液条件下ではレトアルドール反応を経てギ酸塩とグリコール酸塩に分解され(Matsuoka *et al.*, 2012)、前述の Figure 2(a)のギ酸塩はこの反応経路で生成したと考えられる。Kishida *et al.*(2006)と Ramirez-Lopez *et al.*(2010)は、グリセルアルデヒドは 2-ヒドロキシプロピナルへと変換された後ピルブアルデヒドに変換され、さらにピルブアルデヒドが OH と迅速に反応してベンジル酸転位反応より乳酸塩が生成すると報告しており、本報もこの反応経路を仮定した。また、Kabyemela *et al.*(1997)は、ジヒドロキシアセトンもアルカリ雰囲気下では脱水反応を経てピルブアルデヒドになる過程について述べている。これに基づき、本報ではジヒドロキシアセトンからの反応経路がグリセルアルデヒドからの経路と同じと仮定した。以上のグリセロ

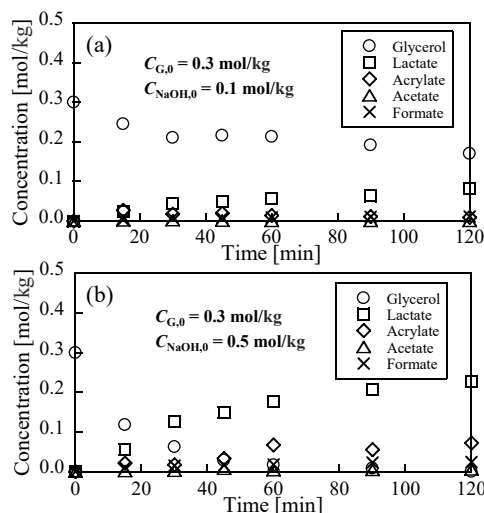


Fig. 4 Experimental results for various initial NaOH concentrations at 573 K: (a) $C_{NaOH,0} = 0.1$ mol/kg, (b) $C_{NaOH,0} = 0.5$ mol/kg

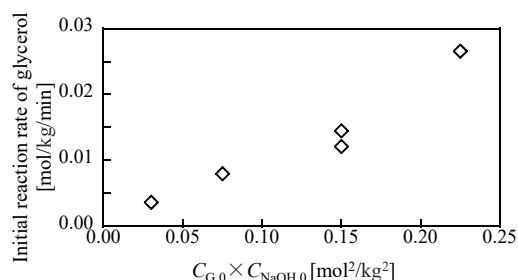


Fig. 5 Relationship between $C_{G,0} \times C_{NaOH,0}$ and initial reaction rate of glycerol

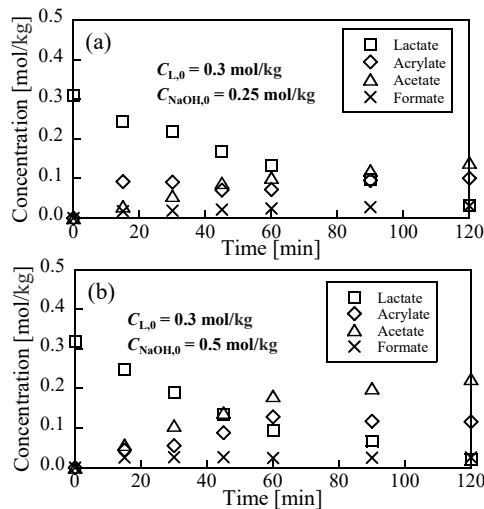


Fig. 6 Reaction behaviors using sodium lactate and NaOH as reactants: (a) $C_{NaOH,0} = 0.25$ mol/kg, (b) $C_{NaOH,0} = 0.5$ mol/kg

キシドアニオンから乳酸塩生成に至る逐次反応では、ピルブアルデヒドのベンジル酸転位反応が迅速であることから、グリセロキシドアニオンからジヒドロキシアセトンとグリセルアルデヒドが生成する反応過程が律速段階と考える。

生成した乳酸塩についても、脱水反応を経てアクリル酸塩に、脱炭酸反応を経て酢酸塩に変換される。両反応とも NaOH が触媒的あるいは反応物として寄与すると考える。また Figure 6 の結果より乳酸塩を反応物とした実験でもギ酸塩が生じた。ギ酸塩は化学的に安定な構造のアクリル酸塩からではなく、 α -ヒドロキシ基を持つ乳酸塩の C-C 開裂反応で生じたと推測する。 α -ヒドロキシ酸の末端カルボキシル基の C-C 開裂反応はグルコー

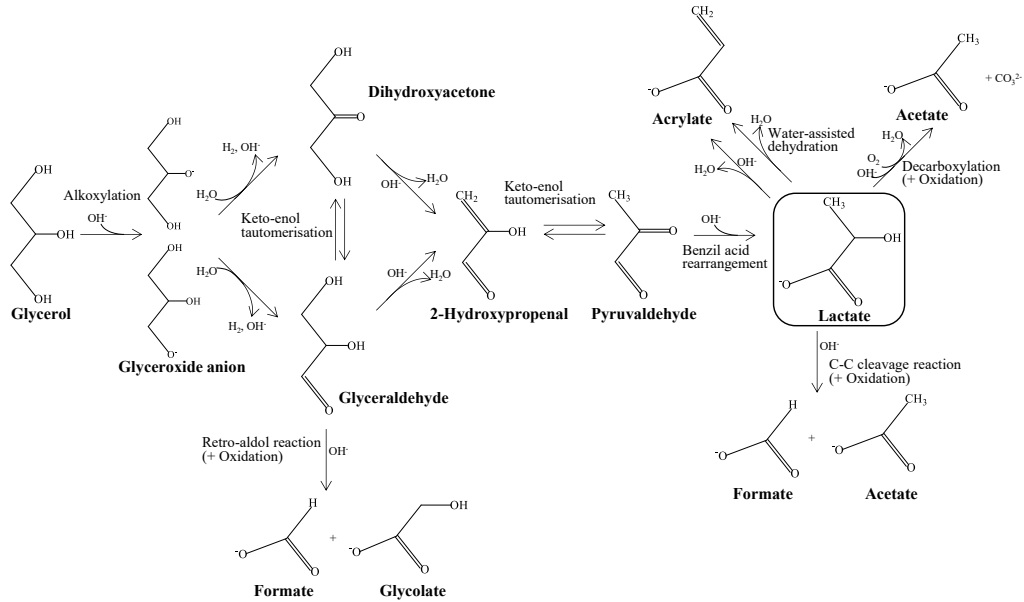


Fig. 7 Reaction scheme of lactate formation from glycerol in alkali aqueous solution at high temperatures

スの分解を扱った Jin *et al.* (2005)の文献でも述べられており、著者の考察の根拠となっている。

3. 反応速度論解析と最適条件の検討

Figure 7 の反応経路で示した化合物の中で、比較的安定な化合物と考えられるグリセリン(G), グリセロキシドアニオン(GA), 乳酸塩(L), アクリル酸塩(Acr), 酢酸塩(Ace), ギ酸塩(F)の6種を取り上げ、これらを用いた簡略化反応経路を Figure 8 に示す。Figure 7 ではグリコール酸塩の生成も記述しているが、低濃度で無視できると判断して Figure 8 には含めていない。Figure 8 を基に、安定化合物の濃度を用いて速度論モデルの構築を試みた。この際上記の安定な化合物に関する反応速度式を立てるにあたり、以下の仮定を設けた。

- 1) 反応液は完全混合されている。
- 2) 反応液中の有機酸の濃度を無視する。
- 3) 瞬時に消費される化合物の濃度変化を無視する。
- 4) グリセロキシドアニオンは1価の化学種のみ存在する。
- 5) NaOH 濃度の影響が確認された素反応の反応速度は NaOH 濃度を含む2次反応で表される。

以上の仮定に基づき、グリセリン、グリセロキシドアニオン、乳酸塩、アクリル酸塩、酢酸塩、ギ酸塩に関する反応速度式を Eqs. (1) - (6) に示す。

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_G (C_{NaOH,0} + C_{L,0} - C_{GA} - C_L - C_{Acr} - C_{Ace} - C_F) \quad (1)$$

$$\frac{dC_{GA}}{dt} = k_1 C_G (C_{NaOH,0} + C_{L,0} - C_{GA} - C_L - C_{Acr} - C_{Ace} - C_F) - k_2 C_{GA} - k_3 C_{GA} (C_{NaOH,0} + C_{L,0} - C_{GA} - C_L - C_{Acr} - C_{Ace} - C_F) \quad (2)$$

$$\frac{dC_L}{dt} = k_2 C_{GA} - k_4 C_L - (k_5 + k_6 + k_7) C_L (C_{NaOH,0} + C_{L,0} - C_{GA} - C_L - C_{Acr} - C_{Ace} - C_F) \quad (3)$$

$$\frac{dC_{Acr}}{dt} = k_4 C_L + k_5 C_L (C_{NaOH,0} + C_{L,0} - C_{GA} - C_L - C_{Acr} - C_{Ace} - C_F) \quad (4)$$

$$\frac{dC_{Ace}}{dt} = k_6 C_L (C_{NaOH,0} + C_{L,0} - C_{GA} - C_L - C_{Acr} - C_{Ace} - C_F) \quad (5)$$

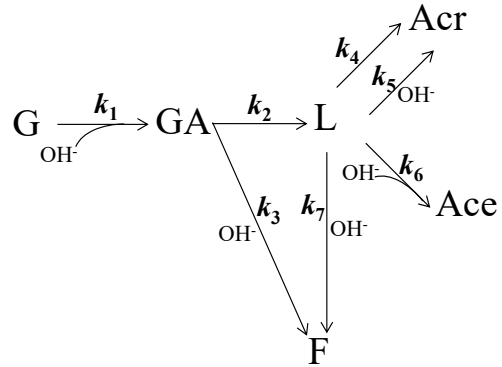


Fig. 8 Simplified reaction scheme composed of seven routes
G: Glycerol, GA: Glyceroxide anion, L: Lactate, Acr: Acrylate, Ace: Acetate, F: Formate.

$$\frac{dC_F}{dt} = k_3 C_{GA} (C_{NaOH,0} + C_{L,0} - C_{GA} - C_L - C_{Acr} - C_{Ace} - C_F) + k_7 C_L (C_{NaOH,0} + C_{L,0} - C_{GA} - C_L - C_{Acr} - C_{Ace} - C_F) \quad (6)$$

C は各成分の液相濃度 [mol/kg], t は時間 [min] であり、各式の右辺の括弧内は残存 NaOH 濃度を表す。 $k_1 - k_7$ は反応速度定数であり、次式のアレニウス式で温度依存性が表現される。

$$k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (7)$$

ここで、 k_{i0} は頻度因子、 E_i は活性化エネルギー [kJ/mol], R は気体定数 [J/mol/K], T は温度 [K] をそれぞれ表す。これより、本反応モデルの未知定数は k_{i0} が7つと E_i が7つの計14個となる。これらの未知定数を推算するために、グリセリンを反応物とした実験結果6つ (Figure 2 で示した3つ, Figure 4 で示した2つ, $C_{G,0} = 0.6$ mol/kg, $C_{NaOH,0} = 0.25$ mol/kg とした実験結果) と乳酸ナトリウムを反応物とした Figure 6 の結果2つの計8つの実験結果に対して、Eqs. (1) - (6) のモデル式を適用した。モデルの適用に際しては、まず任意の未知定数の組を初期設定した後、Runge-Kutta 法を用いて Eqs. (1) - (6) の連立微分方程式をタイムステップ (0.2 min) 毎に数値的に解き、次式で表される濃度の計算値 C_{cal} と実験値 C_{exp} との誤差の二乗和 SSE (Sum of Squared Errors) を算出した。

$$SSE = \sum_N \sum_j (C_{j,cal} - C_{j,exp})^2 \quad (8)$$

ここで N はフィッティングに用いた条件の数、 j は成分の数であ

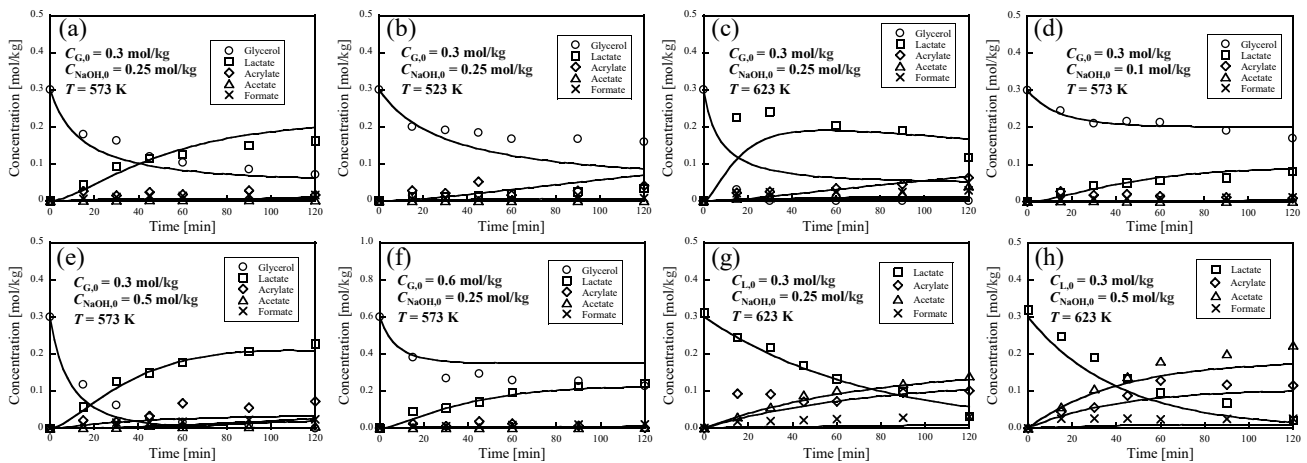


Fig. 9 Fitting results for various conditions: Lines represent calculated data.

る。そして、SSEを最小にする未知定数の組をネルダーミード法 (Nelder and Mead, 1965) により探索した。フィッティング結果を **Figure 9** に示す。図中のプロットは実験結果を示し、ラインはフィッティングの計算結果を示す。フィッティングラインはいずれの実験結果の挙動も良好に表現しており、今回構築したモデルの妥当性が示された。得られた頻度因子および活性化エネルギーの推算値を **Table 2** に示す。

Figure 10 に、**Table 2** の推算値を用いた数値シミュレーション結果を示す。**Figure 10(a)** は初期 NaOH 濃度が初期グリセリン濃度よりも高く、反応温度を前述までの実験よりも低い温度 (513 K) とした場合の結果である。この条件では、時間が十分経過すると、目的物質である乳酸塩と副生成物であるギ酸塩が同程度生成した。**Table 2** より、 $GA \rightarrow F$ と $GA \rightarrow L$ の活性化エネルギーはそれぞれ 39.4 kJ/mol, 87.3 kJ/mol であり、低温域では $GA \rightarrow F$ の効果が相対的に高くなる。さらに、 $GA \rightarrow F$ の反応速度には NaOH 濃度が寄与しギ酸塩生成に有利な環境となるため、乳酸塩の選択性が低くなると考える。**Figure 10(b)** は **Figure 10(a)** とは逆に初期グリセリン濃度を初期 NaOH 濃度よりも高くして行った計算結果である。この条件ではギ酸塩はほとんど生成せず、乳酸塩の選択性を高くすることができる。**Figures 10(a)** と **10(b)** の結果から、513 K 付近の低温域では NaOH 濃度が乳酸塩の選択性に大きく影響を与えることがわかる。**Figure 10(c)** は、**Figure 10(b)** の初期反応物濃度と同じとして温度を 623 K、タイムステップを 0.02 min とした場合の計算結果である。この条件では、短時間かつ高い選択性で乳酸塩を合成することができる。しかし、反応時間が十分経過すると乳酸塩自体も分解されるため、適切な反応時間の設定が必要となる。以上の 3 つの計算結果から、適切な反応条件を決定する上で、速度論解析に基づく数値シミュレーションは極めて有効であることが示された。

結言

本研究では、グリセリンからの乳酸ナトリウム合成に関する反応機構の詳細を実験的に検討すると共に、速度論解析および数値解析を行って乳酸ナトリウムを高い選択性で合成できる条件について検討した。グリセリンと NaOH を反応物とした実験より、1) 乳酸ナトリウムの合成には 573 K 以上の温度が必要である、2) 乳酸塩、アクリル酸塩、酢酸塩、ギ酸塩の生成速度には NaOH が大きく寄与する、3) グリセリンの減少速度がグリセリン濃度と NaOH 濃度の 2 次反応で表現できることがわかった。また、目的物質である乳酸ナトリウムと NaOH を反応物とした実

Reaction route	Frequency factor	Activation energy
1 $G \rightarrow GA$ (Alkoxylation)	$k_{10} 9.17 \times 10^2 \text{ kg}/(\text{mol} \cdot \text{min})$	$E_1 39.1 \text{ kJ/mol}$
2 $GA \rightarrow L$ (Overall reaction)	$k_{20} 2.43 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$	$E_2 87.3 \text{ kJ/mol}$
3 $GA \rightarrow F$ (Retro-aldol reaction)	$k_{30} 5.26 \times 10^2 \text{ kg}/(\text{mol} \cdot \text{min})$	$E_3 39.4 \text{ kJ/mol}$
4 $L \rightarrow \text{Acr}$ (Water-assisted dehydration)	$k_{40} 5.11 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$	$E_4 97.9 \text{ kJ/mol}$
5 $L \rightarrow \text{Acr}$ (NaOH-assisted dehydration)	$k_{50} 6.59 \times 10^5 \text{ kg}/(\text{mol} \cdot \text{min})$	$E_5 92.8 \text{ kJ/mol}$
6 $L \rightarrow \text{Ace}$ (Decarboxylation)	$k_{60} 7.25 \times 10^5 \text{ kg}/(\text{mol} \cdot \text{min})$	$E_6 88.1 \text{ kJ/mol}$
7 $L \rightarrow F$ (C-C cleavage reaction)	$k_{70} 1.01 \times 10^6 \text{ kg}/(\text{mol} \cdot \text{min})$	$E_7 104.3 \text{ kJ/mol}$

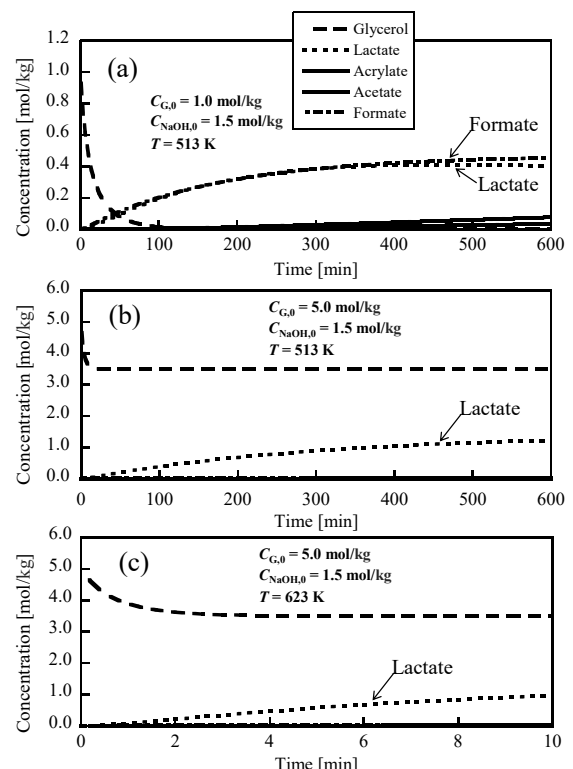


Fig. 10 Numerical simulation results for various conditions

験より、乳酸塩の脱水反応、脱炭酸反応、C-C 開裂反応は NaOH 濃度に強く依存することが示された。反応速度論モデルを構築して、温度、反応物濃度を変えた幅広い条件の実験データに適用したところ、モデルに基づくフィッティングラインは実験結果を良好に表現することができた。最終的に、数値シミュレ

ションを行うことで、目的物質である乳酸ナトリウムを高い選択性で合成可能な条件を決定することができた。

[謝辞] 本論文の作成にあたり、東北大学大学院工学研究科の北川尚美先生に大変有益な御助言を頂いた。ここに感謝の意を表する。

Nomenclature

C	= concentration	[mol/kg]
E_i	= activation energy	[kJ/mol]
k	= rate constant	[min ⁻¹ or kg/mol/min]
k_{i0}	= frequency factor	[min ⁻¹ or kg/mol/min]
R	= gas constant	[J/mol/K]
T	= temperature	[K]
t	= time	[min]

<Subscript>

i	= reaction route
j	= component

Literature Cited

- Aida, T. M., A. Ikarashi, Y. Saito, M. Watanabe, R. L. Smith Jr. and K. Arai; "Dehydration of Lactic Acid to Acrylic Acid in High Temperature Water at High Pressures," *J. Supercrit. Fluids*, **50**, 257-264(2009)
- Avinash, A., D. Subramaniam and A. Murugesan; "Bio-diesel—A Global Scenario," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **29**, 517-527(2014)
- Bagheri, S., N. M. Julkapli and W. A. Yehye; "Catalytic Conversion of Biodiesel Derived Raw Glycerol to Value Added Products," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **41**, 113-127(2015)
- Jin, F., Z. Zhou, T. Moriya, H. Kishida, H. Higashijima and H. Enomoto; "Controlling Hydrothermal Reaction Pathways to Improve Acetic Acid Production from Carbohydrate Biomass," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1893-1902(2005)
- Kabyemela, B. M., T. Adschiri, R. Malaluan and K. Arai; "Degradation Kinetics of Dihydroxyacetone and Glyceraldehyde in Subcritical Water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2015-2030(1997)
- Kishida, H., F. Jin, T. Moriya and H. Enomoto; "Kinetic Study on Conversion of Glycerin to Lactic Acid by Alkaline Hydrothermal Reaction," *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, **32**, 535-541(2006)
- Matsuoka, S., H. Kawamaoto and S. Saka; "Retro-aldol-type Fragmentation of Reducing Sugars Preferentially Occurring in Polyether at High Temperature: Role of the Ether Oxygen as a Base Catalyst," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **93**, 24-32(2012)
- Mok, W. S.-L., M. J. Antal Jr. and M. Jones Jr.; "Formation of Acrylic Acid from Lactic Acid in Supercritical Water," *J. Org. Chem.*, **54**, 4596-4602(1989)
- Nelder, J. A. and R. Mead; "A Simplex Method for Function Minimization," *Coput. J.*, **7**, 308-313(1965)
- Quispe, C. A. G., C. J. R. Coronado and J. A. Cavalho Jr.; "Glycerol: Production, Consumption, Prices, Characterization and New Trends in Combustion," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **27**, 475-493(2013)
- Ramirez-Lopez, C. A., J. R. Ochoa-Gomez, M. Fernandez-Santos, O. Gomez-Jimenez-Aberasturi, A. Alonso-Vicario and J. Torrecilla-Soria; "Synthesis of Lactic Acid by Alkaline Hydrothermal Conversion of Glycerol at High Glycerol Concentration," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 6270-6278(2010)
- Shen, Z., F. Jin, Y. Zhang, B. Wu, A. Kishita, K. Tohji and H. Kishida; "Effect of Alkaline Catalysts on Hydrothermal Conversion of Glycerin into Lactic Acid," *Ind. Eng. Chem., Res.*, **48**, 8920-8925(2009)

Kinetic Analysis for Sodium Lactate Synthesis from Glycerol in Alkali Aqueous Solution at High Temperatures and Prediction of Optimum Condition

Takuya Fukumura¹, Masami Yokota¹, Mitsumasa Osada², Kazuhisa Sato¹,

¹Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Ichinoseki College, Takanashi, Hagsiyo, Iwate 021-8511, Japan

²Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1, Tokida, Ueda, Nagano 386-8567, Japan

Keywords : Glycerol, Sodium Lactate, High Temperature and Alkali Aqueous Solution, Kinetic Model, Numerical Simulation

In this study, the effects of operating factors on the synthesis of sodium lactate from glycerol under high temperature and alkali aqueous solution were experimentally investigated and the kinetic analysis was conducted. In the experiments for glycerol and NaOH as reactants, the effects of temperature and initial molar ratio of glycerol to NaOH on the formation of lactate and by-products were revealed. In experiments for lactate and NaOH as reactants, the dehydration, decarboxylation and C-C cleavage of lactate were observed. The fitting lines based on the kinetic model were in good agreement with the experimental data. The numerical simulations suggest that high selectivity of lactate could be achieved within a short reaction time when the condition of higher initial concentration of glycerol in comparison with that of NaOH and 623 K is selected.

~~~~~