(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/157315 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 51/00 (2006.01)
B01J 23/06 (2006.01)
B01J 23/14 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01)
B01J 23/50 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 27/25 (2006.01)
C07C 59/08 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058487

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 26 日(26.03.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-064214 2013 年 3 月 26 日(26.03.2013) JP

(71) 出願人: 日立造船株式会社 (HITACHI ZOSEN CORPORATION) [JP/JP]; 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北１丁目７番８９号 Osaka (JP). 東北電力株式会社 (TOHOKU ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒9808550 宮城県仙台市青葉区本町一丁目７番１号 Miyagi (JP).

(72) 発明者: 岸田 央範(KISHIDA, Hisanori); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北１丁目７番８９号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 内谷 治行(UCHITANI, Haruyuki); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北１丁目７番８９号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 守谷 武彦(MORIYA, Takehiko); 〒9800014 宮城県仙台市青葉区本町二丁目５番１号 東北緑化環境保全株式会社内 Miyagi (JP).

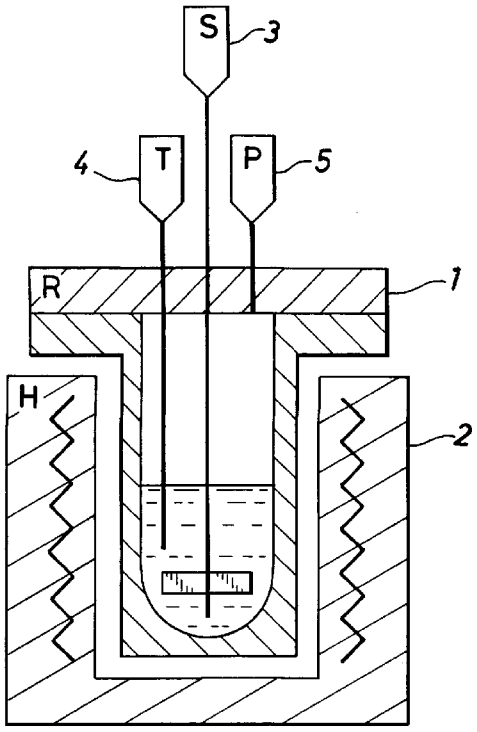
(74) 代理人: 渡邉 彰, 外(WATANABE, Akira et al.); 〒5420086 大阪府大阪市中央区西心斎橋１丁目１３番１８号 イナバビル３階 キシモト特許事務所内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD OF MANUFACTURING LACTIC ACID

(54) 発明の名称 : 乳酸の製造方法



(57) **Abstract**: Provided is a method capable of obtaining, from glycerin, desired lactic acid having a high yield of 30% or greater, which is similar to conventional methods, under reaction conditions at lower temperature and lower pressure than conventional methods, the method reducing the amount of impurities included (preferably the impurity selectivity is 40% or less), and therefore not requiring a complicated purifying process. The lactic acid manufacturing method is characterized in using glycerin as a raw material, and inducing a hydrothermal reaction of the glycerin under alkaline conditions and in the presence of a catalyst containing at least one type of active element belonging to iron family elements, noble metal family elements, platinum family elements, and base metal elements.

(57) 要約: 不純物の含有量が少なく（好ましくは、不純物選択率が４０％以下）、かつ、それにより煩雑な精製工程を必要とすることがなく、さらに、従来よりも低温度／低圧力の反応条件下において、グリセリンから従来と同様３０％以上の高収率で目的物である乳酸を得ることができる方法を提供する。乳酸の製造方法は、グリセリンを原料とし、鉄族元素、貴金属元素、白金族元素および卑金属元素のいずれかに属する活性元素のいずれか１種以上を含む触媒の存在下、かつ、アルカリ性の条件下でグリセリンを水熱反応させることを特徴とする。

WO 2014/157315 A1

SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 乳酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、グリセリンを原料として、ポリ乳酸の原料となる乳酸を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化への懸念から、植物油を原料として製造されるバイオディーゼル燃料の生産量がヨーロッパを中心として増加している。バイオディーゼル燃料は植物油脂とアルコールをエステル交換して得られる脂肪酸エステルであり、石油系ディーゼル燃料の代替燃料として使用できる。しかも、バイオディーゼル燃料は植物由来であることから、カーボンニュートラルな燃料であると考えられて注目を集めている。

[0003] しかしながら、バイオディーゼル燃料を製造する過程で約１／１０重量のグリセリンが副生成されることから、その有効利用方法が求められている。

[0004] 近年、グリセリンを効率的に乳酸に転換する方法が報告された。乳酸からは、バイオプラスチックの一種であるポリ乳酸を製造することができる。バイオプラスチックとは、石油ではなく植物を原料として製造されたプラスチックでありカーボンニュートラルとして注目を集めている。

[0005] 特許文献１には、グリセリンを乳酸に転換する方法が報告されている。特許文献１によると、グリセリンを水酸化ナトリウムのような強力なアルカリ性の物質と共に高温高圧の水中で反応させることによって乳酸に転換できることが記されている。この方法によると、乳酸は乳酸ナトリウム水溶液の状態で得ることができる。

特許文献1：国際公開第０７／００１０４３号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記の方法によって製造された乳酸には、不純物としてギ酸、酢酸などの

有機酸類およびメタノール、エチレングリコールなどのアルコール類が含まれている。そのため、目的物である乳酸を得るためにはさらに煩雑な精製工程を経る必要があり、また、不純物含有量が高いことに起因して収率が低いという問題があった。

[0007] WO07/001043号（特許文献１）に記載された方法により乳酸を製造するためには、２８０～３５０℃、７～１５ＭＰａという高温かつ高圧の条件下に反応を行う必要があり、このような苛酷な反応条件が不純物生成の増加に関連していると考えられる。

[0008] また、上記のような反応条件で乳酸を製造するため、それに耐える高強度の耐圧性反応容器が必要であった。

[0009] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、不純物の含有量が少なく（好ましくは、不純物選択率が４０％以下）、かつ、それにより煩雑な精製工程を必要とすることがなく、さらに、従来よりも低温度／低圧力の反応条件下において、グリセリンから従来と同様３０％以上の高収率で目的物である乳酸を得ることができる方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、かかる従来技術の問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の活性元素を含む触媒を使えば、グリセリンをアルカリ性の物質と共に水熱反応させることによって上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は、グリセリンを原料とし、特定の活性元素を含む触媒の存在下、かつ、アルカリ性の条件下でグリセリンを水熱反応させることを特徴とする乳酸の製造方法に関するものである。

[0012] 本発明において、乳酸の原料となるグリセリンは、いかなる由来のものであってもよいが、例えば、動物または植物の油脂のアルコールによるエステル交換によりバイオディーゼル燃料である脂肪酸エステルを得る際に副生物として生成してくるグリセリンが挙げられる。このような由来のグリセリンを原料とすれば、バイオディーゼル燃料だけでなくバイオプラスチックの普

及も促進し、循環型社会の形成に貢献することが期待される。

[0013] 本発明において用いられる触媒は、本発明により規定される条件下に触媒作用を有していれば、いかなる形態のものであってもよいが、例えば、特定の活性元素の単体からなる触媒、あるいは特定の活性元素がアルミナやシリカや炭素などの不活性な担体に担持された触媒、あるいは活性元素がイオンとして水中に溶解した触媒などが挙げられる。

[0014] また、本発明において用いられる特定の活性元素は、他の金属元素と混合して合金状態になっていても良いし、あるいは酸素や硫酸などと化学的に結合し酸化物や硫酸化物のような化合物状態となっていても良く特に限定されるものではない。

[0015] 特定の活性元素は、鉄族元素、貴金属元素、白金族元素および卑金属元素のいずれかに属するものであり、鉄族元素としては、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏが挙げられ、貴金属元素としては、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕが挙げられ、白金族元素としては、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔが挙げられ、卑金属元素としては、Ｚｎ、Ｃｄ、Ｈｇ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｔｌ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｂｉが挙げられる。これらの活性元素は、単独種として存在していてもよいし、あるいは、これらの複数種を組み合わせたものとして存在していてもよい。

[0016] 上記本発明において、アルカリ性の条件にするために用いられるアルカリ性物質としては、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素の水酸化物が挙げられる。

[0017] 上記本発明の方法を実施するための形態としては、連続式、回分式、半回分式のいずれであっても良く、特に限定されるものではない。回分式を採用して本発明を実施する場合には、触媒は、原料と共に一括して反応装置に仕込めば良い。また、連続式を採用して本発明を実施する場合には、反応装置に予め触媒を充填しておくか、あるいは反応装置に原料と共に触媒を連続的に供給すれば良い。触媒は、固定床、流動床、懸濁床などのいずれの形態であっても良い。

[0018] 上記触媒の使用量は、触媒の種類、反応条件などに応じて適宜決定すれば

良い。

[0019] 反応時間は特に限定されるものではなく、設定した条件により異なるが、通常は反応時間または滞留時間は０．１～１０時間、好ましくは０．５～５時間程度とすれば良い。触媒の使用量を多くすれば、反応時間を短くすることができる。

[0020] 本発明による方法は、水熱条件下に行われるものであるが、その際の反応温度や反応圧力などのより詳細な諸条件は、触媒の種類や使用量に応じて適宜決定すれば良い。触媒の使用により、反応温度を通常２００～２６０℃程度に抑えることができる。反応圧力は、反応器内の水が全て蒸発して無くならないように、反応温度に対する水の飽和蒸気圧以上の圧力とすれば良い。通常は１．６～５．０ＭＰａ程度である。このような温度、圧力範囲においても効率的に反応を進行させることができる。

[0021] WO2007/001043（特許文献１）に記載された方法により乳酸を製造するためには、２８０～３５０℃、７～１５ＭＰａという高温かつ高圧の反応条件が要求されるため、高強度の耐圧性反応容器が必要であった。

[0022] これに対して、本発明の方法では、特定の活性元素を含む触媒の存在下に反応を行っているので、従来よりも低温度／低圧力の反応条件下に高収率で目的物である乳酸を得ることができる。

[0023] 反応溶媒である水とグリセリンのモル比は通常１～５０（水／グリセリン；ｍｏｌ／ｍｏｌ）程度であり、好ましくは２～４０程度であり、より好ましくは３～３０程度とすれば良い。

[0024] WO2007/001043（特許文献１）に記載された方法により乳酸を製造する場合、その反応には高いアルカリ性の反応条件が要求されるため、反応器には、高価な耐腐食性の材質が必要であった。

[0025] 本発明では、アルカリ性物質とグリセリンのモル比は通常０．２～２０（アルカリ性物質／グリセリン；ｍｏｌ／ｍｏｌ）程度であり、好ましくは０．５～１０程度であり、より好ましくは１．０～５程度とすればよい。このように従来の方法に比べて、より低いアルカリ性の反応条件とすることがで

きる。

[0026] 得られる乳酸は、これらの金属元素による乳酸塩水溶液として得ることができる。

[0027] 本発明の方法は、いずれの活性元素を含む触媒を用いて水熱条件下に反応を行っても乳酸を得ることができるが、使用する触媒によって、グリセリンから乳酸を生成させるための最適な反応条件は異なる。最適な反応条件を選ぶことによって、より効率的にグリセリンから乳酸を生成させることができる。

[0028] このようにして得られた乳酸は、ギ酸や酢酸などの有機酸類およびメタノールやエタノールなどのアルコール類からなる不純物の含有量が少なく、また、収率も高い。さらに、活性元素からなる触媒を使用しない場合に比べて、比較的低温度かつ低圧力の反応条件でグリセリンから乳酸を製造することができる。したがって、本発明によると、不純物の含有量が少なく、かつ、より低温度／低圧力の反応条件でグリセリンから乳酸を製造することができる。

発明の効果

[0029] 本発明の乳酸の製造方法では、グリセリンを原料とし、鉄族元素、貴金属元素、白金族元素および卑金属元素のいずれかに属する活性元素のいずれか１種以上を含む触媒の存在下、かつ、アルカリ性の条件下でグリセリンを水熱反応させる。これにより、高い収率でグリセリンから乳酸を得ることができる。本発明により得られた乳酸には、ギ酸、酢酸、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどの不純物の含有量が少ない。従って、乳酸の精製工程におけるエネルギー的な負担を低減させることができる。

[0030] また上記により、本発明の方法によると、低コストでグリセリンから乳酸を得ることができる。

[0031] 上記の効果は、本反応に活性な元素を見出したこと、および、各元素に適した反応条件を見出したことによって得られたものである。例えば、Ｔｉや

ＶやＡｓなど本反応に対して不活性な元素も存在する。数多くの実験により、鉄族元素または貴金属元素または白金族元素または卑金属元素に属する元素が本反応に有益な活性を示すことを見出し、更に、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ａｇ、Ｒｕ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｚｎ、Ｈｇ、Ｐｂ、Ｓｎ、Ｂｉが本反応に特に有益な活性を示すことを見出した。

[0032] また、数多くの実験により、反応温度２００～２６０℃程度、反応溶媒である水とグリセリンのモル比３～３０（水／グリセリン；ｍｏｌ／ｍｏｌ）、アルカリ性物質とグリセリンのモル比１．０～５（アルカリ性物質／グリセリン；ｍｏｌ／ｍｏｌ）が本反応に特に好ましい反応条件であることを見出した。

[0033] 高温、高圧の反応には、強度が強く、肉厚の大きくかつ耐食性の高い反応容器が必要とされるが、反応温度、反応圧力を低下させることで、従来よりも強度が弱く、肉厚が小さくかつ耐食性の低い反応容器でも良くなり、反応装置のイニシャルコストを大幅に低減することができる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]本発明の乳酸の製造方法を実施するための反応装置の構成の一例を示す図である。

[図2]本発明の乳酸の製造方法によって得られた乳酸収率を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0035] 以下に実施例を示し、本発明の方法による反応の特徴を一層明確にする。ただし、本発明の方法は、実施例の範囲に限定されるものではない。

[0036] （反応装置）

図１は、本発明の乳酸の製造方法を実施するための反応装置の構成の一例を示す図である。

[0037] 本発明の実施例に使用される反応装置は、高圧反応器（１）を有しており、その容積は３００ｍＬである。この高圧反応器（１）は、その内部に反応液および触媒を仕込み、これらを仕込んだ後に、密閉した状態とし加熱により高圧になっても耐えることができるようになっている。

[0038] 高圧反応器（１）内には、反応器内の反応液を攪拌することができるように攪拌機（３）が設置されており、また、反応器（１）内の温度を測定する温度計（４）および反応器（１）内の圧力を測定する圧力計（５）が設けられている。

[0039] また、高圧反応器（１）の周囲には、高圧反応器（１）を加熱するためのヒータ（２）が設けられている。

[0040] （反応生成物の測定）

上記反応装置における反応後の反応液中の反応生成物は、液体クロマトグラフィーによって定量分析した。

[0041] （転化率、選択率および収率）

グリセリン転化率、乳酸選択率、不純物選択率および乳酸収率は、それぞれ次の式に基づいて算出した。

[0042] グリセリン転化率（％）＝（１－Ｂ／Ａ）×１００

乳酸選択率（％）＝（Ｃ／（Ａ－Ｂ））×１００

不純物選択率（％）＝（Ｄ／（Ａ－Ｂ））×１００

乳酸収率（％）＝（Ｃ／Ａ）×１００

（乳酸収率（％）＝グリセリン転化率×乳酸選択率／１００）

式中、

Ａ ＝ 仕込みグリセリンの重量

Ｂ ＝ 反応後のグリセリンの残存重量

Ｃ ＝ 生成した乳酸の重量

Ｄ ＝ 生成した不純物の総重量

である。

[0043] （無触媒または不活性な元素を使用した場合）

（比較例１：触媒なし）

触媒を使用せずに乳酸生成を行った。図１に示す高圧反応器（１）に、グリセリン４６．０ｇ（０．５ｍｏｌ）、水酸化ナトリウム３０ｇ（０．７５ｍｏｌ）、水９０ｇ（５．０ｍｏｌ）を仕込んで密封した。撹拌下で２４０

℃に加熱して５時間にわたり本反応条件における飽和蒸気圧力で保持して反応を行った。その後、冷却して開封し、反応生成物を液体クロマトグラフィーで分析した。

[0044] その結果、グリセリンの転化率は１２．１％で、乳酸選択率は６１．２％、乳酸収率は７．４％であった。一方、不純物であるギ酸、酢酸、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどを合わせた不純物選択率は３８．８％であった。

[0045] （比較例２：触媒なし）

反応温度を２６０℃に上げた以外は、比較例１と同じ条件で反応を行った。

[0046] その結果、グリセリンの転化率は２４．３％で、乳酸選択率は５４．８％、乳酸収率は１３．３％、不純物選択率は４５．２％であった。

[0047] （比較例３：触媒なし）

グリセリンの仕込み量を２３．０ｇ（０．２５ｍｏｌ）に下げて、水酸化ナトリウム２０ｇ（０．５ｍｏｌ）に下げて、反応温度を２８０℃に上げた以外は、比較例１と同じ条件で反応を行った。

[0048] その結果、グリセリンの転化率は６９．６％で、乳酸選択率は５１．５％、乳酸収率は３５．８％、不純物選択率は４８．５％であった。

[0049] （比較例４：触媒なし）

グリセリンの仕込み量を２３．０ｇ（０．２５ｍｏｌ）に下げて、水酸化ナトリウム２０ｇ（０．５ｍｏｌ）に下げて、反応温度を３００℃に上げた以外は、比較例１と同じ条件で反応を行った。

[0050] その結果、グリセリンの転化率は９０．７％で、乳酸選択率は４９．４％、乳酸収率は４４．８％、不純物選択率は５０．６％であった。

[0051] （比較例５：不活性な元素触媒）

本反応に対して不活性な元素の効果を確かめるため、酸化チタン（IV）を触媒として用いた。酸化チタン（IV）には市販の試薬（キシダ化学社製、TiO_2粉末、特級、純度９９．５％）を使用した。

[0052] 高圧反応器（１）に、グリセリン４６．０ｇ（０．５ｍｏｌ）、水酸化ナトリウム３０ｇ（０．７５ｍｏｌ）、水９０ｇ（５．０ｍｏｌ）、および上記触媒２５ｇを仕込んで密封した。撹拌下で２４０℃に加熱して５時間にわたり本反応条件における飽和蒸気圧力で保持して反応を行った。その後、冷却して開封し、反応生成物を液体クロマトグラフィーで分析した。

[0053] その結果、グリセリンの転化率は１０．１％で、乳酸選択率は４７．６％、乳酸収率は４．８％であった。一方、不純物であるギ酸、酢酸、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどを合わせた不純物選択率は５２．４％であった。

[0054] （比較例６：不活性な元素触媒）

本反応に対して不活性な元素の効果を確かめるため、触媒を酸化バナジウム（Ｖ）に替えて反応を行った。酸化バナジウム（Ｖ）には市販の試薬（キシダ化学社製、V_2O_5粉末、特級、純度９９％）を使用した。触媒の種類を替えた以外は、比較例５と同じ条件で反応を行った。

[0055] その結果、グリセリンの転化率は１５．２％で、乳酸選択率は３９．３％、乳酸収率は６．０％であった。一方、不純物であるギ酸、酢酸、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどを合わせた不純物選択率は６０．７％であった。

[0056] （比較例７：不活性な元素触媒）

本反応に対して不活性な元素の効果を確かめるため、触媒を酸化砒素（Ｖ）に替えて反応を行った。酸化砒素（Ｖ）には市販の試薬（キシダ化学社製、As_2O_5粉末、化学用、純度９０％）を使用した。触媒の種類を替えた以外は、比較例５と同じ条件で反応を行った。

[0057] その結果、グリセリンの転化率は１１．８％で、乳酸選択率は４１．８％、乳酸収率は４．９％であった。一方、不純物であるギ酸、酢酸、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどを合わせた不純物選択率は５８．２％であった。

[0058] （触媒を使用しない場合のまとめ）

上記の比較例を実施した結果を下記の表１にまとめる。

[0059] 触媒を使用しない場合、高いグリセリン転化率を得るためには２８０～３００℃の反応温度が必要である。２４０～２６０℃の反応温度ではグリセリンはほとんど転化しない。また、不純物が多く生成されるため、乳酸選択率および乳酸収率は低い。

[0060] また、ＴｉやＶやＡｓのような元素は本反応に対して不活性であることが分かった。これらの元素を触媒として使用しても、グリセリン転化率や乳酸選択率の向上は望めないことが分かった。

[0061] [表1]

表１ 無触媒または不活性な元素を使用して実施した結果

	反応条件				結果			
	触媒	温度	ｱﾙｶﾘ /ｸﾞﾘｾﾘﾝ	水 /ｸﾞﾘｾﾘﾝ	ｸﾞﾘｾﾘﾝ 転化率	乳酸 選択率	乳酸 収率	不純物 選択率
		℃	mol/mol	mol/mol	%	%	%	%
比較例１	non	240	1.5	10.0	12.1	61.2	7.4	38.8
比較例２	non	260	1.5	10.0	24.3	54.8	13.3	45.2
比較例３	non	280	2.0	20.0	69.6	51.5	35.8	48.5
比較例４	non	300	2.0	20.0	90.7	49.4	44.8	50.6
比較例５	TiO_2	240	1.5	10.0	10.1	47.6	4.8	52.4
比較例６	V_2O_5	240	1.5	10.0	15.2	39.3	6.0	60.7
比較例７	As_2O_5	240	1.5	10.0	11.8	41.8	4.9	58.2

[0062] （鉄族元素の触媒効果）

（実施例１：鉄族化合物ＮｉＯ）

鉄属元素化合物の効果を確かめるため、酸化ニッケル（II）を触媒として用いた。酸化ニッケル（II）には市販の試薬（キシダ化学社製、ＮｉＯ、化学用、粉末、純度９８％）を使用した。

[0063] 高圧反応器（１）に、グリセリン４６．０ｇ（０．５ｍｏｌ）、水酸化ナトリウム２０ｇ（０．５ｍｏｌ）、水９０ｇ（５．０ｍｏｌ）、および上記触媒２５ｇを仕込んで密封した。撹拌下で２００℃に加熱して５時間にわたり本反応条件における飽和蒸気圧力で保持して反応を行った。その後、冷却

して開封し、反応生成物を液体クロマトグラフィーで分析した。

[0064] その結果、グリセリンの転化率は８１．７％で、乳酸選択率は７３．８％、乳酸収率は６０．３％であった。一方、不純物であるギ酸、酢酸、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどを合わせた不純物選択率は２６．２％であった。

[0065] （実施例２：鉄族化合物ＮｉＯ）

グリセリンの仕込み量を２３．０ｇ（０．２５ｍｏｌ）に下げた以外は、実施例１と同じ条件で反応を行った。

[0066] その結果、グリセリンの転化率は８６．２％で、乳酸選択率は６４．０％、乳酸収率は５５．２％、不純物選択率は３６．０％であった。

[0067] （実施例３：鉄族化合物ＮｉＯ）

反応温度を２２０℃に上げた以外は、実施例１と同じ条件で反応を行った。

[0068] その結果、グリセリンの転化率は９３．１％で、乳酸選択率は６８．３％、乳酸収率は６３．６％、不純物選択率は３１．７％であった。

[0069] （実施例４：鉄族化合物ＮｉＯ）

グリセリンの仕込み量を２３．０ｇ（０．２５ｍｏｌ）に下げて、反応温度を２４０℃に上げた以外は、実施例１と同じ条件で反応を行った。

[0070] その結果、グリセリンの転化率は９８．４％で、乳酸選択率は７６．０％、乳酸収率は７４．８％、不純物選択率は２４．０％であった。

[0071] （実施例５：鉄族Ｎｉ）

触媒をニッケルに替えて反応を行った。ニッケルには市販の試薬（キシダ化学社製、Ｎｉ粉末、特級、７５μｍ、純度９９．９％）を使用した。

[0072] 高圧反応器（１）に、グリセリン４６．０ｇ（０．５ｍｏｌ）、水酸化ナトリウム２０ｇ（０．５ｍｏｌ）、水９０ｇ（５．０ｍｏｌ）、および上記触媒２５ｇを仕込んで密封した。撹拌下で２４０℃に加熱して５時間にわたり本反応条件における飽和蒸気圧力で保持して反応を行った。その後、冷却して開封し、反応生成物を液体クロマトグラフィーで分析した。

[0073] その結果、グリセリンの転化率は８７．６％で、乳酸選択率は６７．３％、乳酸収率は５９．０％であった。一方、不純物であるギ酸、酢酸、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどを合わせた不純物選択率は３２．７％であった。

[0074] （実施例６；鉄族化合物ＣｏＯ）

触媒を酸化コバルトに替えた以外は、実施例５と同じ条件で反応を行った。酸化コバルトは市販の試薬（キシダ化学社製、ＣｏＯ、化学用、３８μｍ、純度７５％）を使用した。

[0075] その結果、グリセリンの転化率は７４．８％で、乳酸選択率は６８．５％、乳酸収率は５１．２％、不純物選択率は３１．５％であった。

[0076] （実施例７：鉄族Ｆｅ）

触媒を鉄に替えた以外は、実施例５と同じ条件で反応を行った。鉄には市販の試薬（キシダ化学社製、Ｆｅ、粉末、特級、１５０μｍ、純度９９．５％）を使用した。

[0077] その結果、グリセリンの転化率は５２．７％で、乳酸選択率は６５．２％、乳酸収率は３４．４％、不純物選択率は３４．８％であった。

[0078] （実施例８：鉄族化合物ＦｅＯ）

触媒を酸化鉄（II）に替えた以外は、実施例５と同じ条件で反応を行った。酸化鉄（II）には市販の試薬（キシダ化学社製、ＦｅＯ、化学用、粉末、純度６０％）を使用した。

[0079] その結果、グリセリンの転化率は６６．２％で、乳酸選択率は６０．４％、乳酸収率は４０．０％、不純物選択率は３９．６％であった。

[0080] （鉄族元素の触媒効果のまとめ）

鉄族元素を触媒に使用した実施例の結果を表２にまとめる。

[0081] ２００～２４０℃の低い反応温度でグリセリン転化率は５０～９５％程度と高く、しかも、乳酸選択率は６０～７５％程度、乳酸収率も３５～７５％程度と高かった。触媒を使用しない場合と比較すると、低い反応温度にもかかわらず高いグリセリン転化率で、しかも、高い選択率で乳酸を生成するこ

とができた。

[0082] [表2]

表２　鉄族元素を触媒として実施した結果

	反応条件				結果			
	触媒	温度	ｱﾙｶﾘ /ｸﾞﾘｾﾘﾝ	水 /ｸﾞﾘｾﾘﾝ	ｸﾞﾘｾﾘﾝ 転化率	乳酸 選択率	乳酸 収率	不純物 選択率
		℃	mol/mol	mol/mol	%	%	%	%
実施例１	NiO	200	1.0	10.0	81.7	73.8	60.3	26.2
実施例２	NiO	200	2.0	20.0	86.2	64.0	55.2	36.0
実施例３	NiO	220	1.0	10.0	93.1	68.3	63.6	31.7
実施例４	NiO	240	2.0	20.0	98.4	76.0	74.8	24.0
実施例５	Ni	240	1.0	10.0	87.6	67.3	59.0	32.7
実施例６	CoO	240	1.0	10.0	74.8	68.5	51.2	31.5
実施例７	Fe	240	1.0	10.0	52.7	65.2	34.4	34.8
実施例８	FeO	240	1.0	10.0	66.2	60.4	40.0	39.6

[0083] （貴金属元素の触媒効果）

（実施例９：貴金属Ａｇ）

貴金属元素の効果を確かめるため、銀を触媒として用いた。銀には市販の試薬（キシダ化学社製、Ａｇ粉末、特級、４５μｍ、純度９９％）を使用した。

[0084] 高圧反応器（１）に、グリセリン４６．０ｇ（０．５ｍｏｌ）、水酸化ナトリウム２０ｇ（０．５ｍｏｌ）、水９０ｇ（５．０ｍｏｌ）、および上記触媒２５ｇを仕込んで密封した。撹拌下で２２０℃に加熱して５時間にわたり本反応条件における飽和蒸気圧力で保持して反応を行った。その後、冷却して開封し、反応生成物を液体クロマトグラフィーで分析した。

[0085] その結果、グリセリンの転化率は５１．７％で、乳酸選択率は６９．４％、乳酸収率は３５．９％であった。一方、不純物であるギ酸、酢酸、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどを合わせた不純物選択率は３０．６％であった。

[0086] （実施例１０：貴金属Ａｇ）

グリセリンの仕込み量を２３．０ｇ（０．２５ｍｏｌ）に下げた以外は、

実施例９と同じ条件で反応を行った。

[0087] その結果、グリセリンの転化率は６０．３％で、乳酸選択率は８３．０％、乳酸収率は５０．０％、不純物選択率は１７．０％であった。

[0088] （実施例１１：貴金属Ａｇ）

水酸化ナトリウムの仕込み量を４０ｇ（１．０ｍｏｌ）に上げて、反応温度を２４０℃に上げた以外は、実施例９と同じ条件で反応を行った。

[0089] その結果、グリセリンの転化率は７４．０％で、乳酸選択率は８６．２％、乳酸収率は６３．８％、不純物選択率は１３．８％であった。

[0090] （実施例１２：貴金属Ａｇ）

グリセリンの仕込み量を２３．０ｇ（０．２５ｍｏｌ）に下げて、水酸化ナトリウムの仕込み量を３０ｇ（０．７５ｍｏｌ）に上げて、反応温度を２６０℃に上げた以外は、実施例９と同じ条件で反応を行った。

[0091] その結果、グリセリンの転化率は８３．５％で、乳酸選択率は７８．１％、乳酸収率は６５．２％、不純物選択率は２１．９％であった。

[0092] （実施例１３：貴金属化合物$AgNO_3$）

触媒を硝酸銀（I）に替えて反応を行った。硝酸銀（I）には市販の試薬（キシダ化学社製、$AgNO_3$、特級、純度９９．８％）を使用した。

[0093] 高圧反応器（１）に、グリセリン４６．０ｇ（０．５ｍｏｌ）、水酸化ナトリウム４０ｇ（１．０ｍｏｌ）、水９０ｇ（５．０ｍｏｌ）、および上記触媒２５ｇを仕込んで密封した。撹拌下で２６０℃に加熱して５時間にわたり本反応条件における飽和蒸気圧力で保持して反応を行った。その後、冷却して開封し、反応生成物を液体クロマトグラフィーで分析した。

[0094] その結果、グリセリンの転化率は７０．０％で、乳酸選択率は６４．４％、乳酸収率は４５．１％であった。一方、不純物であるギ酸、酢酸、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどを合わせた不純物選択率は３５．６％であった。

[0095] （実施例１４：貴金属Ｃｕ）

触媒を銅に替えた以外は、実施例１３と同じ条件で反応を行った。銅には

市販の試薬（キシダ化学社製、Ｃｕ粉末、特級、４５μｍ、純度９７％）を使用した。

[0096] その結果、グリセリンの転化率は６３．２％で、乳酸選択率は７６．９％、乳酸収率は４８．６％、不純物選択率は２３．１％であった。

[0097] （実施例１５：貴金属化合物ＣｕＯ）

触媒を酸化銅（II）に替えた以外は、実施例１３と同じ条件で反応を行った。酸化銅（II）には市販の試薬（キシダ化学社製、ＣｕＯ、特製、４５μｍ、純度９９％）を使用した。

[0098] その結果、グリセリンの転化率は７９．７％で、乳酸選択率は７２．１％、乳酸収率は５７．５％、不純物選択率は２７．９％であった。

[0099] （貴金属元素の触媒効果のまとめ）

貴金属元素を触媒に使用した実施例の結果を表３にまとめる。

[0100] ２２０～２６０℃の低い反応温度でグリセリン転化率は５０～８５％程度と高く、しかも、乳酸選択率は７０～８５％程度、乳酸収率も３５～６５％程度と高かった。触媒を使用しない場合と比較すると、低い反応温度にもかかわらず高いグリセリン転化率で、しかも、高い選択率で乳酸を生成することができた。また、鉄族元素と比較すると、若干高い反応温度が必要であるが乳酸選択率はより高い。

[0101] [表3]

表３　貴金属元素を触媒として実施した結果

	反応条件				結果			
	触媒	温度	ｱﾙｶﾘ/ｸﾞﾘｾﾘﾝ	水/ｸﾞﾘｾﾘﾝ	ｸﾞﾘｾﾘﾝ転化率	乳酸選択率	乳酸収率	不純物選択率
		℃	mol/mol	mol/mol	%	%	%	%
実施例９	Ag	220	1.0	10.0	51.7	69.4	35.9	30.6
実施例１０	Ag	220	2.0	20.0	60.3	83.0	50.0	17.0
実施例１１	Ag	240	2.0	10.0	74.0	86.2	63.8	13.8
実施例１２	Ag	260	3.0	20.0	83.5	78.1	65.2	21.9
実施例１３	$AgNO_3$	260	2.0	10.0	70.0	64.4	45.1	35.6
実施例１４	Cu	260	2.0	10.0	63.2	76.9	48.6	23.1
実施例１５	CuO	260	2.0	10.0	79.7	72.1	57.5	27.9

[0102] （白金族元素の触媒効果）

（実施例１６：白金族Ｐｄ／Ｃ）

白金族元素の効果を確かめるため、炭素上にパラジウムが担持されているパラジウムカーボンを触媒として反応を行った。パラジウムカーボンには市販の試薬（キシダ化学社製、Ｐｄ／Ｃ、パラジウム含有率１０％）を使用した。

[0103] 高圧反応器（１）に、グリセリン４６．０ｇ（０．５ｍｏｌ）、水酸化ナトリウム２０ｇ（０．５ｍｏｌ）水９０ｇ（５．０ｍｏｌ）、および上記触媒１０ｇを仕込んで密封した。撹拌下で２００℃に加熱して５時間にわたり本反応条件における飽和蒸気圧力で保持して反応を行った。その後、冷却して開封し、反応生成物を液体クロマトグラフィーで分析した。

[0104] その結果、グリセリンの転化率は７８．８％で、乳酸選択率は６５．２％、乳酸収率は５１．４％であった。一方、不純物であるギ酸、酢酸、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどを合わせた不純物選択率は３４．８％であった。

[0105] （実施例１７：白金族Ｐｄ／Ｃ）

グリセリンの仕込み量を２３．０ｇ（０．２５ｍｏｌ）に下げた以外は、実施例１６と同じ条件で反応を行った。

[0106] その結果、グリセリンの転化率は９０．４％で、乳酸選択率は７８．３％、乳酸収率は７０．８％、不純物選択率は２１．７％であった。

[0107] （実施例１８：白金族Ｐｄ／Ｃ）

反応温度を２２０℃に上げた以外は、実施例１６と同じ条件で反応を行った。

[0108] その結果、グリセリンの転化率は９５．１％で、乳酸選択率は６９．５％、乳酸収率は６６．１％、不純物選択率は３０．５％であった。

[0109] （実施例１９：白金族Ｐｄ／Ｃ）

グリセリンの仕込み量を２３．０ｇ（０．２５ｍｏｌ）に下げて、反応温度を２４０℃に上げた以外は、実施例１６と同じ条件で反応を行った。

[0110] その結果、グリセリンの転化率は９８．６％で、乳酸選択率は６１．０％、乳酸収率は６０．１％、不純物選択率は３９．０％であった。

[0111] （実施例２０：白金族Ｐｔ／Ｃ）

触媒を、炭素上に白金が担持されている白金炭素に替えて反応を行った。白金炭素には市販の試薬（キシダ化学社製、Ｐｔ／Ｃ、元素分析用、白金含有率５０％）を使用した。

[0112] 高圧反応器（１）に、グリセリン４６．０ｇ（０．５ｍｏｌ）、水酸化ナトリウム２０ｇ（０．５ｍｏｌ）、水９０ｇ（５．０ｍｏｌ）、および上記触媒１０ｇを仕込んで密封した。撹拌下で２４０℃に加熱して５時間にわたり本反応条件における飽和蒸気圧力で保持して反応を行った。その後、冷却して開封し、反応生成物を液体クロマトグラフィーで分析した。

[0113] その結果、グリセリンの転化率は８６．９％で、乳酸選択率は５８．６％、乳酸収率は５０．９％であった。一方、不純物であるギ酸、酢酸、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどを合わせた不純物選択率は４１．４％であった。

[0114] （実施例２１：白金族Ｒｕ／Ｃ）

触媒を、炭素上にルテニウムが担持されてなるルテニウムカーボンに替えた以外は、実施例２０と同じ条件で反応を行った。ルテニウムカーボンには市販の試薬（キシダ化学社製、Ｒｕ／Ｃ、ルテニウム含有率５％）を使用した。

[0115] その結果、グリセリンの転化率は９４．４％で、乳酸選択率は６３．７％、乳酸収率は６０．１％、不純物選択率は３６．３％であった。

[0116] （白金族元素の触媒効果のまとめ）

白金族元素を触媒に使用した実施例の結果を表４にまとめる。

[0117] ２００～２４０℃の低い反応温度でもグリセリン転化率は８０～９５％程度と高く、しかも、乳酸選択率は６０～７５％程度、乳酸収率も５０～７０％程度と高かった。触媒を使用しない場合と比較すると、低い反応温度にもかかわらず高いグリセリン転化率で、しかも、高い選択率で乳酸を生成する

ことができた。また、貴金属元素と比較すると、より低い反応温度で高いグリセリン転化率を得ることができるが、乳酸選択率は若干低かった。

[0118] [表4]

表４　白金族元素を触媒として実施した結果

	反応条件				結果			
	触媒	温度	ｱﾙｶﾘ /ｸﾞﾘｾﾘﾝ	水 /ｸﾞﾘｾﾘﾝ	ｸﾞﾘｾﾘﾝ 転化率	乳酸 選択率	乳酸 収率	不純物 選択率
		℃	mol/mol	mol/mol	%	%	%	%
実施例 16	Pd/C	200	1.0	10.0	78.8	65.2	51.4	34.8
実施例 17	Pd/C	200	2.0	20.0	90.4	78.3	70.8	21.7
実施例 18	Pd/C	220	1.0	10.0	95.1	69.5	66.1	30.5
実施例 19	Pd/C	240	2.0	20.0	98.6	61.0	60.1	39.0
実施例 20	Pt/C	240	1.0	10.0	86.9	58.6	50.9	41.4
実施例 21	Ru/C	240	1.0	10.0	94.4	63.7	60.1	36.3

[0119] （卑金属元素の効果）

（実施例２２：卑金属ＺｎＯ）

卑金属元素の効果を確かめるため、酸化亜鉛を触媒として反応を行った。酸化亜鉛には市販の試薬（キシダ化学社製、ＺｎＯ、特級、純度９９．５％）を使用した。

[0120] 高圧反応器（１）に、グリセリン４６．０ｇ（０．５ｍｏｌ）、水酸化ナトリウム２０ｇ（０．５ｍｏｌ）、水９０ｇ（５．０ｍｏｌ）、および上記触媒２５ｇを仕込んで密封した。撹拌下で２００℃に加熱して５時間にわたり本反応条件における飽和蒸気圧力で保持して反応を行った。その後、冷却して開封し、反応生成物を液体クロマトグラフィーで分析した。

[0121] その結果、グリセリンの転化率は４９．２％で、乳酸選択率は８２．７％、乳酸収率は４０．７％であった。一方、不純物であるギ酸、酢酸、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどを合わせた不純物選択率は１７．３％であった。

[0122] （実施例２３：卑金属ＺｎＯ）

グリセリンの仕込み量を２３．０ｇ（０．２５ｍｏｌ）に下げて、反応温

度を２４０℃に上げた以外は、実施例２２と同じ条件で反応を行った。

[0123] その結果、グリセリンの転化率は５８．４％で、乳酸選択率は８３．８％、乳酸収率は４８．９％、不純物選択率は１６．２％であった。

[0124] （実施例２４：卑金属ＺｎＯ）

水酸化ナトリウムの仕込み量を４０．０ｇ（１．０ｍｏｌ）に上げて、反応温度を２４０℃に上げた以外は、実施例２２と同じ条件で反応を行った。

[0125] その結果、グリセリンの転化率は７４．４％で、乳酸選択率は７９．１％、乳酸収率は５８．９％、不純物選択率は２０．９％であった。

[0126] （実施例２５：卑金属ＺｎＯ）

グリセリンの仕込み量を２３．０ｇ（０．２５ｍｏｌ）に下げて、水酸化ナトリウムの仕込み量を３０．０ｇ（０．７５ｍｏｌ）に上げて、反応温度を２６０℃に上げた以外は、実施例２２と同じ条件で実験を行った。

[0127] その結果、グリセリンの転化率は８５．１％で、乳酸選択率は７０．７％、乳酸収率は６０．２％、不純物選択率は２９．３％であった。

[0128] （実施例２６：卑金属Ｚｎ）

触媒を亜鉛に替えて反応を行った。亜鉛には市販の試薬（キシダ化学社製、Ｚｎ粉末、特級、純度９０％）を使用した。

[0129] 高圧反応器（１）に、グリセリン４６．０ｇ（０．５ｍｏｌ）、水酸化ナトリウム４０ｇ（１．０ｍｏｌ）、水９０ｇ（５．０ｍｏｌ）、および上記触媒２５ｇを仕込んで密封した。撹拌下で２６０℃に加熱して５時間にわたり本反応条件における飽和蒸気圧力で保持して反応を行った。その後、冷却して開封し、反応生成物を液体クロマトグラフィーで分析した。

[0130] その結果、グリセリンの転化率は７４．０％で、乳酸選択率は８０．６％、乳酸収率は５９．６％であった。一方、不純物であるギ酸、酢酸、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどを合わせた不純物選択率は１９．４％であった。

[0131] （実施例２７：卑金属Ｓｎ）

触媒を錫に替えた以外は、実施例２６と同じ条件で反応を行った。錫には

市販の試薬（キシダ化学社製、特級、粒径７５μｍ、純度９９％）を使用した。

[0132] その結果、グリセリンの転化率は５９．５％で、乳酸選択率は８５．３％、乳酸収率は５０．８％、不純物選択率は１４．７％であった。

[0133] （実施例２８：卑金属Ｐｂ）

触媒を鉛に替えた以外は、実施例２６と同じ条件で反応を行った。鉛には市販の試薬（キシダ化学社製、特級、粒径７５μｍ、純度９９．５％）を使用した。

[0134] その結果、グリセリンの転化率は７２．１％で、乳酸選択率は６８．４％、乳酸収率は４９．３％、不純物選択率は３１．６％であった。

[0135] （実施例２９：卑金属ＨｇＯ）

触媒を酸化水銀に替えた以外は、実施例２６と同じ条件で反応を行った。酸化水銀（II）には市販の試薬（キシダ化学社製、ＨｇＯ、１級、純度９８％）を使用した。

[0136] その結果、グリセリンの転化率は６２．２％で、乳酸選択率は６９．８％、乳酸収率は４３．４％、不純物選択率は３０．２％であった。

[0137] （実施例３０：卑金属Ｂｉ）

触媒をビスマスに替えた以外は、実施例２６と同じ条件で反応を行った。ビスマスには市販の試薬（キシダ化学社製、Ｂｉ、粉末、純度９９％）を使用した。

[0138] その結果、グリセリンの転化率は５３．９％で、乳酸選択率は６６．２％、乳酸収率は３５．７％、不純物選択率は３３．８％であった。

[0139] （卑金属元素の触媒効果のまとめ）

卑金属元素を触媒に使用した実施例の結果を表５にまとめる。

[0140] ２００～２６０℃の低い反応温度でもグリセリン転化率は５０～８５％程度と高く、しかも、乳酸選択率は６５～８５％程度、乳酸収率も３５～６０％程度と高かった。触媒を使用しない場合と比較すると、低い反応温度にもかかわらず高いグリセリン転化率で、しかも、高い選択率で乳酸を生成する

ことができた。

[0141] [表5]

表５　卑金属元素を触媒として実施した結果

	反応条件				結果			
	触媒	温度	ｱﾙｶﾘ /ｸﾞﾘｾﾘﾝ	水 /ｸﾞﾘｾﾘﾝ	ｸﾞﾘｾﾘﾝ 転化率	乳酸 選択率	乳酸 収率	不純物 選択率
		℃	mol/mol	mol/mol	%	%	%	%
実施例22	ZnO	200	1.0	10.0	49.2	82.7	40.7	17.3
実施例23	ZnO	240	2.0	20.0	58.4	83.8	48.9	16.2
実施例24	ZnO	240	2.0	10.0	74.4	79.1	58.9	20.9
実施例25	ZnO	260	3.0	20.0	85.1	70.7	60.2	29.3
実施例26	Zn	260	2.0	10.0	74.0	80.6	59.6	19.4
実施例27	Sn	260	2.0	10.0	59.5	85.3	50.8	14.7
実施例28	Pb	260	2.0	10.0	72.1	68.4	49.3	31.6
実施例29	HgO	260	2.0	10.0	62.2	69.8	43.4	30.2
実施例30	Bi	260	2.0	10.0	53.9	66.2	35.7	33.8

[0142] 図２は、本発明の乳酸の製造方法によって得られた乳酸収率を示す図である。

[0143] 図２の２００～２６０℃の温度範囲において、以上の本発明の方法に合致する実施例１～３０が比較例１～４と比較して高い収率で乳酸を得ることができることを示す。

[0144] 図２によると、銀（Ａｇ）を触媒として用いた実施例１０～１２、パラジウム（Ｐｄ／Ｃ）を触媒として用いた実施例１７～２０および亜鉛（ＺｎＯ）を触媒として用いた実施例２２～２５が、従来法の触媒を用いていない比較例１～４の場合と比較して、より低温の反応条件で３０％以上の乳酸収率を得ることができたことが明らかである。

[0145] また、比較例の中で比較例４の場合に最も良好な乳酸収率が得られているが（４４．８％）、同程度の乳酸が得られている実施例２２、２３では、不純物選択率がそれぞれ１７．３％および１６．２％と非常に低いのに対して、比較例４では、不純物選択率が５０．６％と非常に大きな値になっている点で、本発明に合致する実施例の方が良好な結果が得られることが理解され

得る。

[0146] なお、図２には、図面を見やすくするため、同じ触媒を用いて異なる温度条件で反応を行っている実施例１０～１２、１７～２０および２２～２５および比較例１～４の結果のみをグラフに表示しているが、他の実施例の場合も、グラフで示した場合と同程度の低温領域（２００～２６０℃）において３０％以上の良好な乳酸収率が得られることは上記の各表中に示した数値から明らかである。

符号の説明

[0147] １ 高圧反応器

２ ヒータ

３ 攪拌機

４ 温度計

５ 圧力計

請求の範囲

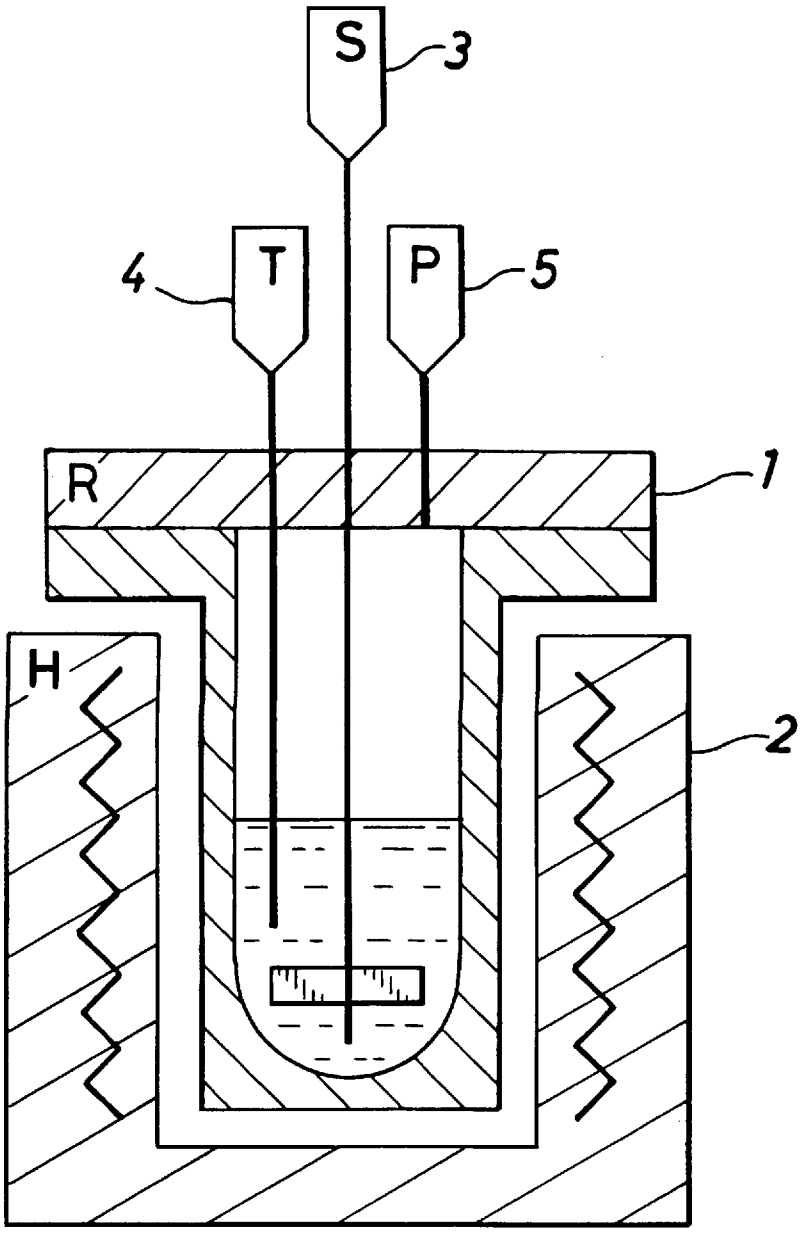
[請求項1] グリセリンを原料とし、鉄族元素、貴金属元素、白金族元素および卑金属元素のいずれかに属する活性元素のいずれか１種以上を含む触媒の存在下、かつ、アルカリ性の条件下でグリセリンを水熱反応させることを特徴とする乳酸の製造方法。

[請求項2] 前記活性元素は、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ａｇ、Ｒｕ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｚｎ、Ｈｇ、Ｐｂ、ＳｎおよびＢｉからなる群から選択される１種以上である、請求項１に記載の乳酸の製造方法。

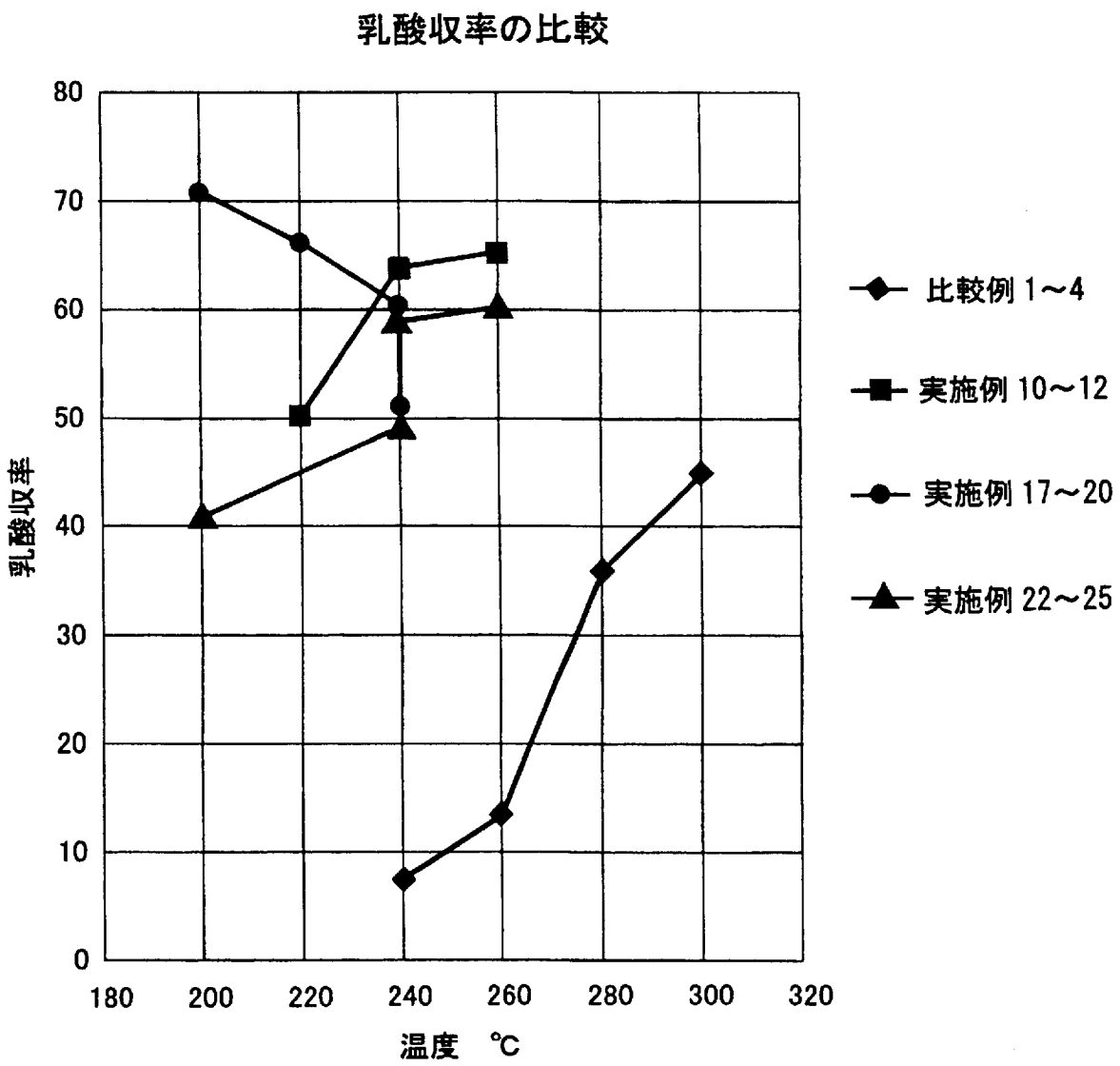
[請求項3] 反応溶媒である水とグリセリンのモル比が１～５０（水／グリセリン；ｍｏｌ／ｍｏｌ）であり、アルカリ性物質とグリセリンのモル比が０．２～２０（アルカリ性物質／グリセリン；ｍｏｌ／ｍｏｌ）である、請求項１または２に記載の乳酸の製造方法。

[請求項4] 前記水熱反応を２００～２６０℃の温度で行う、請求項１～３のいずれかに記載の乳酸の製造方法。

[図1]



[図2]


乳酸収率の比較
80
70
60
50
40
30
20
10
0
乳酸収率
180
200
220
240
260
280
300
320
温度 ℃
比較例 1～4
実施例 10～12
実施例 17～20
実施例 22～25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/058487

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
See extra sheet.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C51/00, B01J23/06, B01J23/14, B01J23/42, B01J23/44, B01J23/46, B01J23/50, B01J23/745, B01J23/75, B01J23/755, B01J27/25, C07C59/08, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0523014 A2 (Novamont S.p.A.), 13 January 1993 (13.01.1993), examples 3, 6 to 8; claims & US 5276181 A	1-4
X/Y	JP 61-260039 A (Shell International Research Maatschappij B.V.), 18 November 1986 (18.11.1986), claims; examples 2, 3 & EP 201957 A2	1-3/4
Y	JP 4-356436 A (Kao Corp.), 10 December 1992 (10.12.1992), claims; example 7 (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 May, 2014 (29.05.14)	10 June, 2014 (10.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/058487

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-524548 A (Dow Agrosciences L.L.C.), 06 August 2002 (06.08.2002), claims; example 6 & US 2001/0008948 A1 & EP 1114023 A1 & WO 2000/015601 A1	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/058487

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C07C51/00(2006.01)i, *B01J23/06*(2006.01)i, *B01J23/14*(2006.01)i, *B01J23/42*(2006.01)i, *B01J23/44*(2006.01)i, *B01J23/46*(2006.01)i, *B01J23/50*(2006.01)i, *B01J23/745*(2006.01)i, *B01J23/75*(2006.01)i, *B01J23/755*(2006.01)i, *B01J27/25*(2006.01)i, *C07C59/08*(2006.01)i, *C07B61/00*(2006.01)n

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５８４８７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　特別ページ参照

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C51/00, B01J23/06, B01J23/14, B01J23/42, B01J23/44, B01J23/46, B01J23/50, B01J23/745, B01J23/75, B01J23/755, B01J27/25, C07C59/08, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	EP 0523014 A2 (Novamont S.p.A.) 1993.01.13, Example 3, 6-8, claim & US 5276181 A	1-4
X/Y	JP 61-260039 A（シェル・インターナショネイル・リサーチ・マーチャッピイ・ベー・ウィ）1986.11.18, 特許請求の範囲、実施例２，３ & EP 201957 A2	1-3/4
Y	JP 4-356436 A（花王株式会社）1992.12.10, 特許請求の範囲、実施例７（ファミリーなし）	1-4

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２９．０５．２０１４	１０．０６．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　５２８０
井上　千弥子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2002-524548 A (ダウ・アグロサイエンス・エル・エル・シー) 2002.08.06, 特許請求の範囲、実施例６ & US 2001/0008948 A1 & EP 1114023 A1 & WO 2000/015601 A1	1-4

発明の属する分野の分類
C07C51/00(2006.01)i, B01J23/06(2006.01)i, B01J23/14(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, B01J23/44(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J23/50(2006.01)i, B01J23/745(2006.01)i, B01J23/75(2006.01)i, B01J23/755(2006.01)i, B01J27/25(2006.01)i, C07C59/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n