

固体触媒を用いたグリセリンと二酸化炭素からグリセリンカーボネートの一段合成

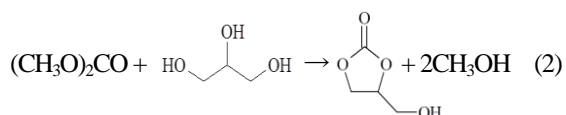
日大生産工 (院) ○海和 春香・日大総研大学院 八嶋 健明
日大生産工 佐藤 敏幸, 岡田 昌樹, 日秋 俊彦

1. 緒論

グリセリンは、油脂の加水分解により脂肪酸とともに得られ、主に医薬品や化粧品など多岐にわたる分野で利用されている。しかし、近年、バイオディーゼル燃料の普及にともない、その合成時に副生成物として生産されることから、現在の日本では供給過剰状態となり、グリセリンの有効利用に関する技術開発が急務となっている。この課題解決の一つにグリセリンカーボネート(GC)への転化がある。GCは、塗料や接着剤の原料であるポリカーボネートのモノマーとして利用されている。GCの合成法は通常、ホスゲン法または一酸化炭素法により炭酸ジメチルを合成し、これとグリセリンからGCを合成する2段階法で行われている。しかし、1段目のホスゲン法および一酸化炭素法は、その原料が人体に有毒であることから、これに代わる反応として、メタノールと二酸化炭素を用いる合成法が注目されている。



これまでに、Tomishige ら¹²⁾は、触媒に酸・塩基両機能性を有する CeO_2 および ZrO_2 を用い、メタノールと二酸化炭素から選択的に炭酸ジメチルを合成できることを報告している。しかし、この反応は熱力学的に不利なため、平衡論的制約により、炭酸ジメチルの高い収率が得られない。さらに、Ebitani ら³⁾は、2段目の反応で、触媒に塩基性を有する層状化合物のヒドロタルサイト(HT,(Al/Mg=5))を用い、GCを収率98%、選択率100%で得たと報告している。



そこで、本研究では、この1段目の反応と2段目の反応を同時に行うことにより、中間生成物の炭酸ジメチルを2段目の反応で消費することで平衡論的制約を緩和させる目的で、メタノール、二酸化炭素およびグリセリンを用いたGCの一段合成を試みた。また、本反応はエステル交換反応であり、酸、塩基触媒単独でも合成可能であると考えられる。近年、メソポーラスシリカ(SBA-15)を窒化し、塩基活性サイトを導入した多孔質塩基触媒である窒化メソポーラスシリカ(NSBA-15)が報告されている⁴⁾。通常、塩基触媒は、活性サイトが空気中の水分や CO_2 を容易に吸着してしまうことから、反応前に脱水、脱気処理を要するが、窒化メソポーラスシリカはその前処理が必要ないくらい疎水的であり、 CO_2 の吸着力も弱いことが明らかにされており、本反応において反応物や生成物による活性サイトの失活を防げると考えられる。そこで、本研究では、 CeO_2 、 ZrO_2 、HT(Al/Mg=5)の他に、新たな触媒としてNSBA-15を用い、本反応に有効かどうかを検討した。

2. 実験

実験は、ガス封入式 SUS316 製回分式反応器(内容積: 10 cm^3)に、原料のメタノール 1.5 g、グリセリン 0.3 g、触媒 0.5 g、および脱水剤(MS-3A)0.5 gを充填後、二酸化炭素を 5 MPa 封入し、予め反応温度に設定したオイルバスに反応器を浸すことで反応を開始させ所定の反応時間経過後、反応器を冷却浴に浸すことで反応を停止させた。回収した反応生成物は、固液分離後、液相を GC-FID を用いて定量分析を行った。実験は、反応温度 100-140 °C、反応時間 4 h で行った。

One-step synthesis of glycerol carbonate from glycerol and carbon dioxide over a solid catalyst

Haruka KAIWA, Tatsuaki YASHIMA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA
and Toshihiko HIAKI

3.結果および考察

様々な触媒を用いて、本反応を行った結果を Fig.1 に示す。Fig.1 より、1 段目に活性を示す酸・塩基両機能性触媒の CeO_2 および ZrO_2 を用いた場合、GC が合成可能であることがわかった。また、塩基多孔質触媒の NSBA-15 を用いた場合、グリセリン基準の GC 収率が 0.1 mol% と少ないながら合成可能なことが判明した。しかし、2 段目に活性を示す弱塩基性触媒の HT(Ma/Al=5) では、合成が確認されなかった。以上の結果から、1 段目であるメタノールと二酸化炭素から炭酸ジメチルの合成が本反応である 1 段合成のキー反応であることがわかる。さらに、NSBA-15 を用い GC の合成が確認されたことから、本反応は弱塩基で合成可能であることが示唆された。

さらなる収率向上のため、最高収率を示した CeO_2 を用い、反応温度による影響を検討した結果を Fig.2 に示す。これより、反応温度 110°C で最高収率 2.3 mol% となり、より高温の条件では収率が減少することが分かった。これは、本反応が発熱反応であるため、比較的低温である 110°C 付近が有利であることを示唆している。

GC の合成を一段反応にすることが収率の向上に寄与しているか否かを検証するために、同一反応条件下でメタノールと二酸化炭素から炭酸ジメチルの合成とメタノール、二酸化炭素およびグリセリンから GC の合成を行い、それぞれの収率を比較検討した。その結果、メタノールと二酸化炭素の反応では、炭酸ジメチルが 0.29 mol% (メタノール基準) の収率で得られ、メタノール、二酸化炭素およびグリセリンからの GC 収率 (メタノール基準) は 0.32 mol% であった。以上の結果から、本反応は一段合成にすることにより中間生成物である炭酸ジメチルが効率よく消費され、平衡が生成側に有利となることから GC の収率が増加したと考えられ、一段反応の有効性が明らかになった。

4.まとめ

酸塩基両機能性触媒である CeO_2 および ZrO_2 、さらに塩基多孔質触媒である NSBA-15 を用いると GC の一段合成が可能であることがわかった。また、 CeO_2 を触媒として反応温度 110°C の時に GC の最高収率を示した。一段合成の有用性について検証した結果、本反応による GC の合成では大きく収率が向上することを確認した。今後は、塩基多孔質触媒である NSBA-15 を用いた場合の最適反応温度、本反応に有効な新たな触媒種の検討を行なう予定である。

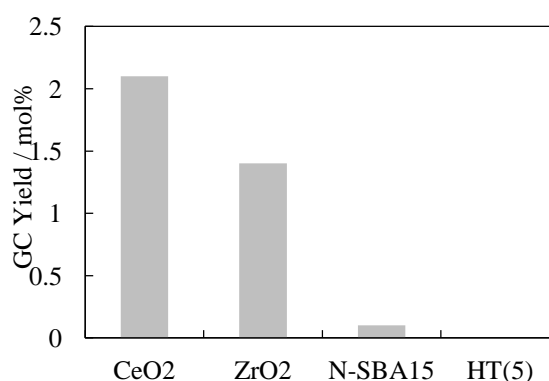


Fig.1 GC yield at 110°C over various catalysts.

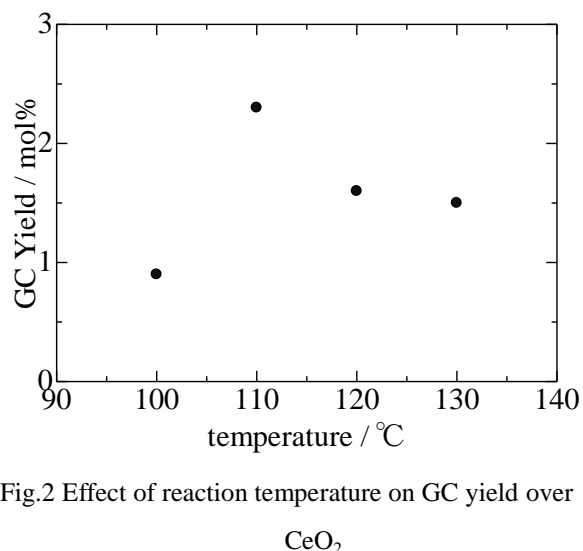


Fig.2 Effect of reaction temperature on GC yield over CeO_2

5.参考文献

- (1) Y. Yoshida et al., *Catalysis Today* ,**115**, 95-101(2006).
- (2) K. Tomishige et al., *Catal. Lett.*, **58**, 225 (1999).
- (3) K. Ebitani et al., *Green Chem.*, **12**, 578-581, (2006).
- (4) M. Ogura et al., *Microporous and Mesoporous Materials* ,**132**, 290-295, (2010).