

## グリセロールを原料とした固体塩基触媒上でのグリセロールカーボネートの一段合成

日大生産工(院)○白神 亮

日大生産工 岡田 昌樹, 佐藤 敏幸, 日秋 俊彦

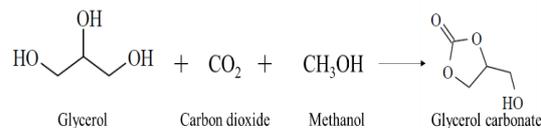
## 1. 緒言

循環型社会構築に向けて、カーボンニュートラルな石油代替燃料としてバイオディーゼル燃料(BDF)が注目されている。一方、BDF合成では副生成物としてグリセロールを生成し、現在、グリセロールが供給過剰状態となっている。そのためグリセロールの利用にむけた技術開発が進められており、その1つとして、グリセロールカーボネート(GC)への転換が挙げられる。代表的なGC合成法として、ジメチルカーボネート(DMC)のような炭酸エステルとのエステル交換反応を挙げることができるが、他方の原料であるDMCはホスゲン法やMeOH/CO法など毒性の高い原料から合成されており、グリーンケミストリーの観点から合成プロセスの改善が求められている。そのような背景のもと、近年、CO<sub>2</sub>とメタノールからDMCを合成する手法が検討されている。しかし、この反応系は平衡論的に不利であり、実用化に向けてDMC合成の効率向上が課題となっている。具体的には平衡を生成物側にシフトさせるための工夫が必要であり、Tomishigeらは脱水目的として2-シアノピリジンを添加した系においてDMC最大収率92%を報告している<sup>1)</sup>。

一方、我々の研究グループではDMC合成とGC合成を組合せた一段反応(Scheme1)により、DMC合成の促進をはかると共にGCを合成することを検討してきた。これまで、DMC合成を単独で行うよりもGC合成を組合せることにより、原料の転化率を向上させられることが明らかとなっており、

ワンポット合成の優位性が示唆されている。現在、一連の反応のボトルネックとなっていると考えられるDMC合成をさらに有利に進めるための工夫として、脱水剤を併用した系について検討を進めている。

本報告では、脱水剤としてモレキュラーシーブ3A(MS-3A)および酢酸メチルの添加が原料成分の転化率ならびにGC収率に与える影響を評価した結果について報告する。また、酢酸メチル添加系においてCO<sub>2</sub>初期充填圧が反応におよぼす効果について検討した結果についてもあわせて報告する。



Scheme1 グリセロールカーボネートの合成法

## 2. 実験装置および方法

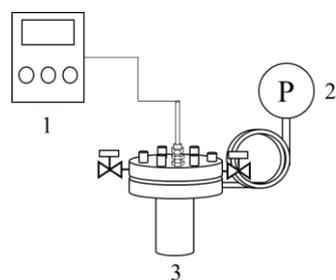
本研究で使用した反応器の概略図をFig.1に示す。SUS316製オートクレーブ(内容積:107 cm<sup>3</sup>)を反応器として使用した。反応器に所定量のメタノール(関東化学株式会社,純度:99.8%)とグリセロール(和光純薬株式会社,純度:99.0%)を充填した後、触媒として窒素ガス流通下で600℃,1時間焼成処理を施した酸化セリウム(和光純薬工業株式会社,純度:98.0%)0.5gと脱水剤を添加し、その後、CO<sub>2</sub>(太陽日酸株式会社,純度:99.99%)を所定圧(0.2-0.8 MPa)まで充填した。このとき、メタノール:グリセロールの物質質量比は実験をとおし

---

One-pot synthesis of glycerol carbonate from glycerol over solid base catalysts

Akira SHIRAGAMI, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA and Toshihiko HIAKI

て 50:1 で一定とした。脱水剤として用いた MS-3A (0-0.5 g) は窒素ガス流通下で 200 °C, 1 時間焼成を行ったものを用いた。また脱水剤として酢酸メチルの添加効果を検討する際には、酢酸メチル/CO<sub>2</sub>(物質質量比) = 1-10 の範囲で添加した。反応は、反応器を所定の反応温度(110 °C)に加熱することで開始した。所定の反応時間(5 h)経過後、反応器を冷却して反応を停止させた。反応終了後、吸引ろ過により固相を除去した。生成物の定性ならびに定量分析には GC-FID を使い、グリセロール基準で GC 収率を算出した。



1. Temperature logger, 2. Manometer, 3. Reactor

Fig.1 反応器概略図

### 3. 結果および考察

#### 3-1 GC 収率に対する脱水剤の添加効果

脱水剤の有無が GC 収率におよぼす影響を検討した結果を Fig.2 に示す。脱水剤として MS-3A を添加することにより、GC 収率を無添加系に比べて約 3 倍の 1.02%まで向上させられることが明らかとなった。また、CO<sub>2</sub> と等量の酢酸メチルを添加することで、GC 収率は約 1.5 倍となった。これら一連の結果より、MS-3A や酢酸メチルの添加は反応系内からの水分除去に寄与し、結果的に GC 合成に対して有利に作用したと考えられる。

#### 3-2 酢酸メチルの脱水効果に対する CO<sub>2</sub> 初期充填圧の影響

CO<sub>2</sub> 初期充填圧と GC 収率の関係を Fig.3 に示す。初期充填圧の増加と共に GC 収率は向上する傾向を示した。これは、CO<sub>2</sub> 充填圧の増加が酢

酸メチルの加水分解を促進したためと推測される。一方、CO<sub>2</sub> の充填圧の増加は触媒活性を低下させるとの報告<sup>2)</sup>もあり、今後、促進機構の解明も含めて CO<sub>2</sub> 充填圧の最適化をはかる必要があると考えられる。

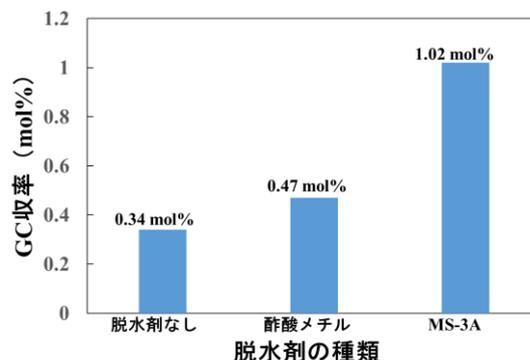


Fig.2 脱水剤添加による GC 収率の変化

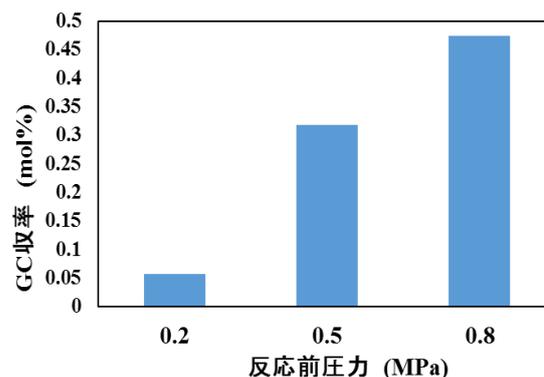


Fig.3 CO<sub>2</sub> 圧力の変化による GC 収率への影響

#### 参考文献

- 1) K.Tomishige M.Tamura Y.Nakagawa and K.Nakao “Organic carbonate synthesis from CO<sub>2</sub> and alcohol over CeO<sub>2</sub> with 2-cyanopyridine: Scope and mechanistic studies” Journal of Catalysis 318 95-107 (2014)
- 2) M.Honda S.Kuno N.Begum K.Fujimoto and Y.Nakagawa “Catalytic synthesis of dialkyl carbonate from low pressure CO<sub>2</sub> and alcohols combined with acetonitrile hydration catalyzed by CeO<sub>2</sub>” Applied Catalysis A: General 384 165-170 (2010)