

Title	固体塩基触媒を用いたグリセリンからのグリセロールカーボネートの合成
Author(s)	岩谷, 賢
Citation	
Issue Date	2010-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/8975">http://hdl.handle.net/10119/8975</a>
Rights	
Description	Supervisor:海老谷幸喜教授, マテリアルサイエンス研究科, 修士

## 固体塩基触媒を用いたグリセリンからのグリセロールカーボネートの合成

岩谷 賢 (海老谷研究室)

### 【緒言】

グリセリンは、バイオディーゼル燃料を合成する過程において副生成物として生成する。グリセリンの有効利用として、種々の中間体や導電性電解液などに有用なグリセロールカーボネート（以下、GC）への変換が注目されている。本研究では、塩基性層状粘土化合物であるMg-Alヒドロタルサイト(構造式 $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ 以下、HT)触媒を用いて、温和な反応条件下におけるグリセリンとジアルキルカーボネートからのGC合成を行った。さらに、本反応におけるHTの比表面積と塩基量について詳しく検討した。

### 【実験】

触媒として $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ と $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ から調製したHT, Mg/Al比2から5（熟成時間18時間）を使用した。反応基質として、グリセリンとジメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートを使用した。反応には、触媒0.1 g, グリセリン2 mmol, ジアルキルカーボネート10 mmol, 溶媒として*N,N*-ジメチルホルムアミド(以下、DMF) 5 mlを用いた。シュレンク管に反応基質, 触媒, 溶媒を導入し、窒素雰囲気下で所定の温度で加熱, 攪拌して反応を行った。反応後の生成物は、*n*-プロパノールを添加した後、ガスクロマトグラフを用いて分析した。

### 【結果と考察】

グリセリンとジメチルカーボネートのエステル交換反応について、種々の塩基触媒(HT, CaO, MgO,  $Mg(OH)_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ , NaOH(0.1 mmol),  $Na_2CO_3$ (0.1 mmol),  $NaHCO_3$ (0.1 mmol))を用いて検討を行ったところ、固体塩基触媒の中ではHT(Mg/Al比5)が最も高いGC収率を示し、反応時間2時間では、収率100%となった。また、ジエチルカーボネートを用いた場合も固体塩基触媒のなかでは、HTが最も高いGC収率を示し、均一系触媒より高い収率を得た。

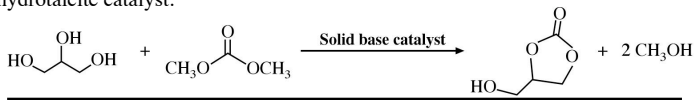
Mg/Al比を変えたHTを調製して反応支配因子を検討したところ、Mg/Al比が増加するにつれて、GC収率も増加することが分かった。ここで、ジメチルカーボネートを反応に用いた場合、Mg/Al比4から5では著しく比表面積、GC収率が増加した点に着目した。安息香酸を用いてHTの塩基量測定を行ったところ、Mg/Al比が2から4のHTでは塩基量は $0.2 \text{ mmol g}^{-1}$ 付近で一定となり、5では $0.6 \text{ mmol g}^{-1}$ となった

(Table)。XRDパターンからMg/Al比4以下ではHTのみ、Mg/Al比5以上ではHTとともに不純物としてヒドロマグネサイト(構造式 $Mg(CO_3)_4(OH)_2$ )のピークが確認された。また、HTの(003)面の回折ピークから求めた結晶子径が、Mg/Al比の増加とともに減少することから、粒子が小さくなることが予想される。

一般にHTを触媒に用いた反応は、主にHTのエッジで起こることが報告されている<sup>[1]</sup>。ヒドロマグネサイトがグリセリンを吸着する作用がある（ヒドロマグネサイトのみを触媒に用いた場合選択率が低い）という結果を合わせると、熟成中にヒドロマグネサイトが副生する

ことで、HT粒子が小さくなり、活性サイトであるHTのエッジが増加した、もしくはグリセリンがヒドロマグネサイトの吸着を経由することで、HTの活性サイトにより近づきやすくなったために、活性が向上したのではないかと考えられる<sup>[2]</sup>。このヒドロマグネサイトが副生したHT(Mg/Al = 5)を用いると、無溶媒条件下のラージスケール(グリセリン100 mmol, ジメチルカーボネート500 mmol, 触媒量1 g)でも98%以上の収率、選択率を得た。

Table Synthesis of glycerol carbonate from glycerol with dimethyl carbonate using hydrotalcite catalyst.



Catalyst (Mg/Al ratio)	GC yield /% (Selectivity /%)	Base amount /mmol g <sup>-1</sup>
HT (2)	12 (92)	0.25
HT (3)	21 (100)	0.19
HT (4)	27 (100)	0.24
HT (5)	75 (100), 100 <sup>a</sup> (100)	0.64
Hydromagnesite	4 (24)	—

Reaction conditions: Catalyst 0.1 g, Glycerol 2 mmol, Dimethyl carbonate 10 mmol, DMF 5 ml(as a solvent), Reaction time 1 hour, Reaction temp. 373 K, N<sub>2</sub> atmosphere.

<sup>a</sup> Reaction time 2 hour

[1] Roelofs, J. C. A. A.; Lensveld, D. J.; Van Dillen, A. J. and De Jong, K. P. *J. Catal.* **2001**, *203*, 184

[2] Takagaki, A.; Iwatani, K.; Nishimura, S. and Ebitani, K. *Green Chem.* in press

【Keywords】グリセロールカーボネート, Mg-Alヒドロタルサイト, エステル交換反応, 固体塩基