

## メソポーラスシリカ担持触媒によるオリゴグリセリンの合成

## Synthesis of Oligoglycerols by Mesoporous Silica Supported Catalysts

小林美優

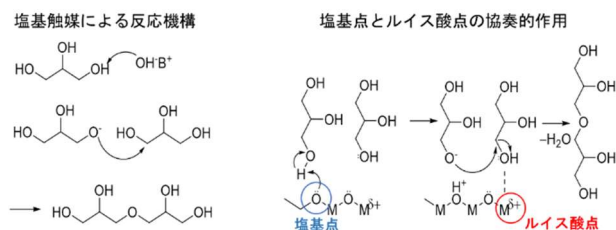
指導教員 原賢二

東京工科大学大学院 工学研究科 サステイナブル工学専攻 触媒化学(原)研究室

キーワード：メソポーラスシリカ, 脱水縮合反応, 酸塩基協奏触媒

## 1. 研究背景と目的

バイオディーゼルの生産量の増加とともに副生するグリセリンの産出量も増加している。このように容易に入手可能なグリセリンの脱水縮合により生成するオリゴグリセリンは医薬品・食品などに幅広い用途がある。そこで、付加価値の高いオリゴグリセリンを選択的に生成することが望まれる。選択的なオリゴグリセリンの生成には、規則的なナノ空間を有するメソポーラスシリカを担体とした固体塩基触媒の利用が期待される。しかし、メソポーラスシリカへの塩基性金属種の担持によってメソ細孔の崩壊や閉塞が起きること、触媒の再利用時に転化率が低下することが報告されている<sup>[1]</sup>。また、最適な担持金属種の種類や量と、反応の転化率・生成物の選択性の関係は明らかになっていない。そこで本研究では、種々の細孔径のメソポーラスシリカに、金属種を担持し、オリゴグリセリンの選択的合成に有効な触媒の開発を行う。また、ルイス酸点と塩基点を協奏的に作用させることにより反応を促進する高活性な触媒の調製を試みる(図1)。

図 1. グリセリンの脱水縮合反応機構<sup>[2]</sup>

## 2. 方法

## 2-1. 触媒調製

2-1-1. メソポーラスシリカへの塩基性金属種の担持  
細孔径が異なるメソポーラスシリカ(太陽化学製 TMPS)を、硝酸マグネシウム・六水和物のメタノール溶液に加え、室温で 2 時間攪拌した。減圧下でメタノールを除去し、得られた白色粉末を窒素雰囲気下、450℃で 10 時間焼成した。得られた MgO 担持 TMPS を水酸化リチウム・一水和物のメタノール溶液に加え、室温で 30 分間攪拌した後、減圧下でメタノールを除去し MgO, LiOH 担持 TMPS を得た。調製した試料の XRD 測定と窒素吸着測定を行った。調製した触媒は XMgO, LiOH/Y (X: 各金属の担持量[wt%] Y: 担体の細孔径[nm]) と呼称する。

## 2-1-2. メソポーラスシリカへの酸性金属種および塩基性金属種の担持

メソポーラスシリカ(細孔径 : 4 nm)に四塩化チタン水溶液を滴下し、冷蔵庫で 2 日間含浸した後、乾燥した。600℃で 2 h 焼成し、TiO<sub>2</sub> 担持メソポーラスシリカを得た。続いて、カテコールの DMF 溶液を加え、室温で 1 時間震盪し、遠心分離によって上澄み溶液を除去した後に真空下で残った溶媒を留去した。カテコール吸着後の TiO<sub>2</sub> 担持メソポーラスシリカを水酸化リチウム・一水和物のメタノール溶液に加え、室温で 30 分間攪拌した後、減圧下でメタノールを除去して、水酸化リチウムを担持した。

## 2-2. 触媒反応

塩基性金属種を担持したメソポーラスシリカを触媒として、凍結脱気した脱水グリセリンをアルゴン囲気下で加熱・攪拌をした。反応後の触媒をエタノールで洗浄して生成物を分離した。得られた生成物をシリル化<sup>[3]</sup>し、GC 測定と NMR 測定を行った。また、回収した触媒を新たなグリセリンの縮合反応に再利用した。

## 3. 結果と考察

### 3-1. 触媒調製

#### 3-1-1. メソポーラスシリカへの塩基性金属種の担持

窒素吸着測定 (表 1) より、5MgO, LiOH/2.7、5MgO, LiOH/4 では、金属種の担持により、BET 比表面積、細孔容積が徐々に減少していることから、細孔構造を維持して細孔内に金属種が担持されたことを示している。一方で、20MgO, LiOH/4 では、金属種の担持後の細孔容積と BET 比表面積の著しい減少から、金属種の担持により細孔壁が崩壊し、メソ細孔がほとんど消失してより大きな空間が形成したと考えられる。

表 1. 調製した触媒の窒素吸着測定データ

触媒	試料	細孔容積 (cm <sup>3</sup> /g)	BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	BJH 平均細孔径 (nm)
5MgO, LiOH/2.7	担体	0.80	979	2.8
	MgO 担持	0.47	598	2.5
	LiOH 担持	0.40	577	2.3
5MgO, LiOH/4	担体	0.92	880	3.6
	MgO 担持	0.84	784	3.7
	LiOH 担持	0.51	546	3.1
20MgO, LiOH/4	担体	0.92	880	3.6
	MgO 担持	0.30	240	4.5
	LiOH 担持	0.03	16	12

#### 3-1-2. メソポーラスシリカへの酸性金属種および塩基性金属種の担持

種々の表面積の酸化チタンにカテコールを吸着させた際に得られる吸着率と表面積の比例関係をもと

にしてメソポーラスシリカに担持された酸化チタンの表面積を見積もったところ、1 g あたり 34 m<sup>2</sup>であった。

### 3-2. 触媒反応

実施したグリセリンの脱水縮合反応条件を表 2 に示す。

表 2. グリセリンの脱水縮合反応条件

Entry	触媒	LiOH 量 (mol%)	反応温度 (°C)	反応時間
1	5MgO, LiOH/2.7	1.1	220	5 h
2	Entry 1 の再利用	0.8	220	5 min
3	5MgO, LiOH/4	1.1	220	5 h
4	Entry 3 の再利用	0.2	220	5 min
5	20MgO, LiOH/4	1.1	220	10 min
6	LiOH · H <sub>2</sub> O	12	230	4 h

触媒反応後の生成物についての GC 測定より、メソポーラスシリカ担持触媒を用いた反応では、均一系触媒を用いた反応では確認されなかった環状構造を持つ化合物と予想されるピークを確認した。これは、反応がメソ細孔内で進行したために、環状化合物の生成が促進されたためと考える。

## 4. 結言

触媒調製では、窒素吸着測定および XRD 測定より、細孔構造を維持して細孔内に金属が担持された。

グリセリンの脱水縮合反応では、メソポーラスシリカの効果によって生成物の選択性が変化した。今後、再利用のための洗浄条件の最適化が必要である。さらに、生成物であるオリゴマーの分離を試み、構造同定を行う。

## 5. 参考文献

- [1] Admiral, A.; Abdullah, A. Z. *Catal.* **2014**, *144*, 211.
- [2] Ruppert, A. M. *et al. Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2016.
- [3] Gholami, Z. *et al. Appl. Catal. A.* **2014**, *479*, 76.