

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」  
平成11年度採択研究代表者

生島 豊

(産業技術総合研究所 超臨界流体研究センター チーム長)

## 「機能環境流体を利用した資源循環・ 低エミッション型物質製造プロセスの創製」

### 1. 研究実施の概要

従来の有害な溶媒や触媒を使用しない環境に配慮した資源のリサイクルシステムの構築やエネルギー消費を極力抑えた資源循環・低エミッション型の物質・材料の効率的な製造法の創製、およびそれに関する基礎研究を実施する。本研究では超臨界水、超臨界二酸化炭素を機能環境流体として反応場への展開を図ることで、環境、エネルギー消費に配慮した資源のリサイクルシステムの構築や物質・材料の効率的な製造法の創製を目指す。

酸を触媒とする工業的に重要な有機合成反応(ベックマン転位反応、Diels-Alder反応等)を超臨界水中無触媒下で行った結果、特異的に反応が進行することを確認した。また、水溶性金属錯体触媒を超臨界二酸化炭素中で用いることにより、触媒と生成物の分離を容易にする新たな化学反応プロセスが実現できる可能性を示した。

本研究における物質・材料生産プロセスの開発により、環境調和型物質製造法、高機能性材料製造、低エミッション型反応プロセス等の技術開発が今後期待される。

### 2. 研究実施内容

#### 超臨界水を利用した有機物質の無触媒製造法の開発

工業的に重要な $\epsilon$ -カプロラクタムを合成するシクロヘキサノンオキシムのベックマン転位反応は、強酸を触媒として使用しなければならないことや、価値の低い硫酸アンモニウムを副生成物として生成するという合成プロセス上の欠点を有している。これに対して、固体触媒を使用する不均一反応が提案されているが、触媒寿命等の点から実用化にはいたっていない。上述したように臨界点近傍での水の水素結合構造の崩壊によるプロトン生成の可能性が強いことから、ベックマン転位反応(スキーム1)を超臨界水中無触媒下で行うことを提案した。実験は、最初にSUS 316製チューブ型反応器(内容積:10cm<sup>3</sup>)を使用してバッチ法で行い、超臨界水中では無触媒で $\epsilon$ -カプロラクタムを合成できることをNMR、GC-MSによって初めて確認した。これらの結果は超臨界水自身からプロトンが

発生している可能性が大きいことを示唆した。さらに独自に開発した 773K、50MPa の耐圧力・耐温度性を有するセルを装着した流通式の高圧・高温 FTIR システムを利用してベックマン転位反応のその場観察を行った。図 1 に 22.1MPa での水熱条件 (623K) 下と、超臨界水 (647.5K) 中でのシクロヘキサノンオキシム水溶液 (0.15M) の IR スペクトルを示した。反応時間は133秒一定である。

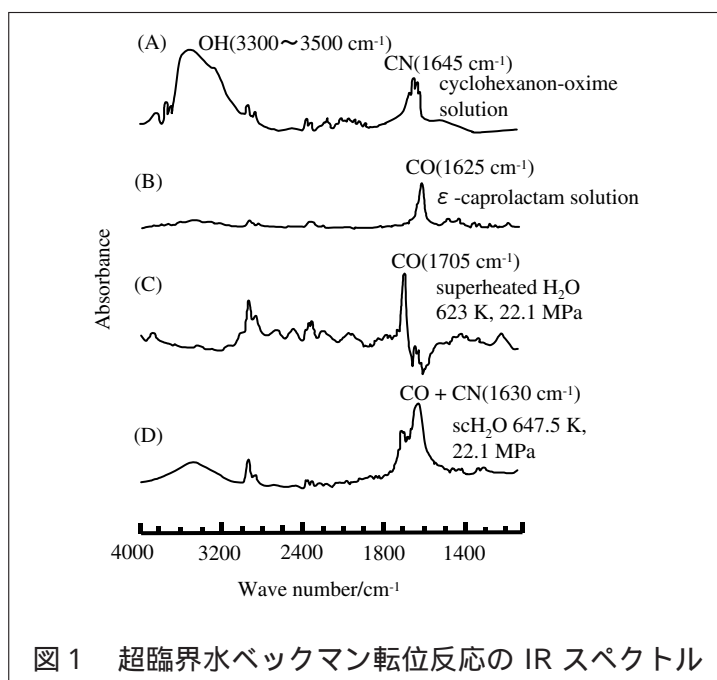


図 1 超臨界水ベックマン転位反応の IR スペクトル

常温常圧下でのシクロヘキサノンオキシム水溶液と比較して顕著な変化が観察できる。すなわち、超臨界水中では 1630cm<sup>-1</sup> 付近に、水熱中では 1705cm<sup>-1</sup> に新しい吸収帯が生成する。1630cm<sup>-1</sup> 付近の吸収帯は ε-カプロラクタムの CO 伸縮振動、1705cm<sup>-1</sup> のそれはシクロヘキサノンの CO 伸縮振動である。水熱中では ε-カプロラクタムの吸収が観察できないことから、シクロヘキサノンオキシムは加水分解されシクロヘキサノンを生成するが、超臨界水中では ε-カプロラクタムを酸触媒を添加しなくても合成できることを明示している。あわせて、超臨界水中では 1705cm<sup>-1</sup> に肩ピークが観察できることから、シクロヘキサノンオキシムの一部が加水分解されることもわかる。

このように超臨界状態では無触媒でも特異的に反応が進行する事実は興味深い。

#### 循環的資源化プロセスの構築

超臨界水の機能を利用したリサイクル技術の確立を目指し、単一原料モノマーである ε-カプロラクタムから生産され多くの分野で利用されているナイロン 6 の、超臨界水中での基礎的な分解特性を調べ、高率的な分解条件が実現できる連

続分解装置の構築を行い、実用プロセス化の基礎データの蓄積に着手した。

## 超臨界二酸化炭素の溶媒機能の高度化による低エミッション反応プロセスの構築

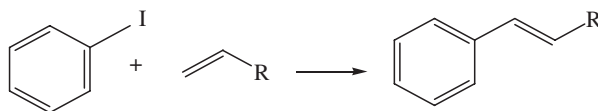
### (1) 目的

超臨界二酸化炭素 (scCO<sub>2</sub>) は、臨界温度が室温付近であること、常温常圧で気体であり液体・固体成分との分離が容易であることなどの特長があり、超臨界水とは別な観点から、通常有機液体に替わる新規な有機合成反応場として大いに期待される。本研究では、各種の均一系および不均一系触媒を用いて scCO<sub>2</sub> 中で有機反応を行い、有機溶媒の場合と比較して、反応速度、生成物分布、圧力効果などの反応特性を明らかにし、触媒の回収・リサイクルが容易な反応システムを構築することを目標とする。

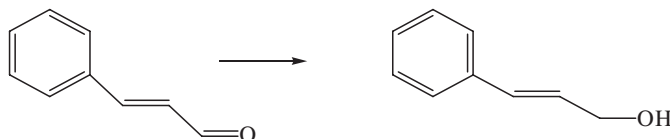
### (2) 方法

本年度は、回分式反応器を用いて scCO<sub>2</sub> を反応場とする次の反応を行い、予備的データを収集することに努めた。触媒として、有機貴金属錯体、同錯体を活性種とする担持液膜触媒、担持貴金属微粒子触媒などを用いた。水溶性の金属錯体を用いる場合には、水やエチレングリコール (EG) などの極性液体を少量 scCO<sub>2</sub> に添加することも試みた。担持液膜触媒は、多孔性のシリカゲルを支持体として水あるいは EG を支持液体とした。

#### (a) Heck coupling



#### (b) Selective reduction



### (3) 結果

(a) Heck 反応 パラジウムとホスフィン配位子を組合せた有機金属錯体を触媒としてヨードベンゼンとオレフィンの Heck 反応を行ったところ、scCO<sub>2</sub> 中で反応が進行し、100%の選択率で Heck カップリング生成物が得られたが、反応速度は小さかった。しかし、少量の水あるいは EG を添加すると反応速度はかなり向上した。さらに、反応後に触媒は極性液体中に存在するため、生成物有機相と溶媒 scCO<sub>2</sub> 相との分離が容易であり、極性液体相のみを分離回収して再度反応を行ったところ、活性の低下は起こらずにリサイクル

出来ることが分った。溶解度以上の水を添加すると水 - scCO<sub>2</sub> の 2 相系反応として進行し、この場合にも触媒の分離・回収・リサイクルが容易であることが分った。

- (b) 選択還元 通常のアリミナ担持白金微粒子触媒を用いて  $\alpha$ ,  $\beta$ - 不飽和アルデヒドの水素化を行ったところ、scCO<sub>2</sub> 反応場では90%以上の選択率で不飽和アルコールが生成した。アルコールなどを溶媒とした場合には、白金単独では不飽和アルコールの選択率は低く、scCO<sub>2</sub> を反応場とする効果は顕著であった。選択率は CO<sub>2</sub> の分圧だけでなく水素の分圧にも依存しており、圧力が高い方が選択率も高いことが分った。CO<sub>2</sub> の分圧が臨界圧力よりも低い場合には選択率はあまり高くなく、臨界点近傍あるいはそれ以上の圧力条件が必要であった。固体触媒であるので分離・回収は容易であり、特に水素還元などの後処理を行うことなくリサイクル可能であった。

数種類の有機貴金属錯体を触媒として、均一系反応、2相系反応、担持液膜反応を行い、反応特性を比較した。不飽和アルコール選択率は貴金属の種類によって大きく異なっていたが、通常有機溶媒で見られる傾向と同じであった。ScCO<sub>2</sub> という特殊反応場でも担持液膜触媒は有効に作用し、リサイクル可能であることが分った。

#### 機能環境流体溶媒機能や反応性の発現機構の解明

- (1) 高機能性金属複合酸化物微粒子の合成

我々の開発した超臨界水熱合成装置を用いて、リチウムイオン二次電池正極材料である LiCoO<sub>2</sub> および LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微粒子の連続合成を行い、反応条件と生成粒子の結晶構造、電気化学特性の関係を調べた。その結果、本手法により得られた LiCoO<sub>2</sub> 微粒子の充放電サイクル特性は、従来法である固相法で合成された粒子より優れていることがわかった。この理由を明らかにすべく、組成分析機能付高解像度電子顕微鏡による生成物の構造の評価を進めている。

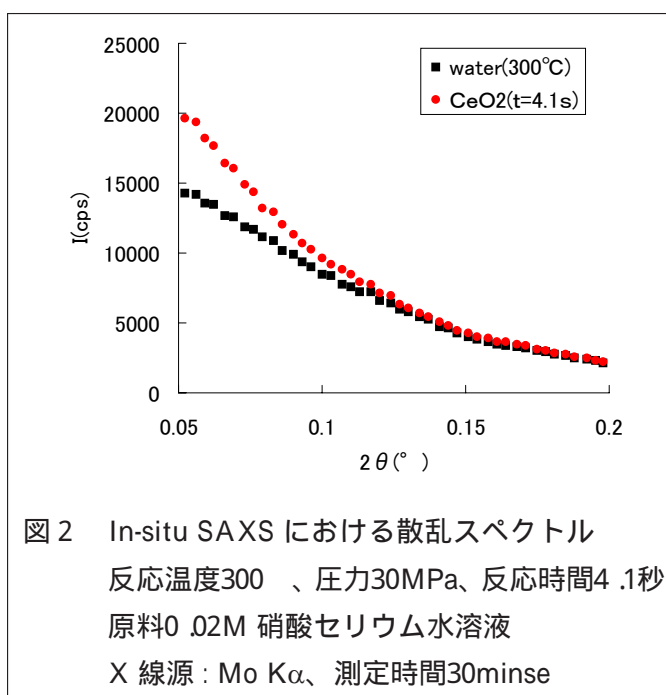


図2 In-situ SAXS における散乱スペクトル  
反応温度300、圧力30MPa、反応時間4.1秒  
原料0.02M 硝酸セリウム水溶液  
X線源: Mo K $\alpha$ 、測定時間30min

## (2) In-situ SAXS による反応場での粒子生成過程の観察

粒子生成機構を観察する一手法として、in-situ 小角 X 線散乱測定を進めている。図 2 に一例として硝酸セリウム水溶液からの CeO<sub>2</sub> 微粒子合成場における散乱スペクトルを示す。参照データの同温度、圧力の蒸留水とスペクトルと比較して、明らかに散乱がみられ、単分散球状粒子と仮定すると約 20nm の粒子が存在していることを示している。また、回収した溶液中の結晶性 CeO<sub>2</sub> は 100nm 程度のあった。これより、反応場において結晶性粒子以外に 20nm 程度の粒子が存在していることがわかった。今後は経時変化の測定および生成物の詳細な分析から、CeO<sub>2</sub> の水熱合成反応および粒子生成機構を明らかにしていく。

### 機能環境流体溶媒機能や反応性の発現機構の解明

超臨界二酸化炭素に対応した流通式高圧・高分解能 NMR セル ( 圧力 ~ 40MPa、温度 ~ 120 ) を新たに開発し、in-situ 測定技術を確立した。それを用いて、超臨界二酸化炭素中における種々の分子の NMR 化学シフトの二酸化炭素密度依存性を調べた。その結果、超臨界二酸化炭素中では臨界密度付近で溶質分子周りに溶媒分子が空間的に不均一に集まっていることが明らかとなった。

超臨界流体の溶媒機能解明を目的として、超臨界水 - メタノール系の MD シミュレーション、超臨界二酸化炭素 - メタノール混合系の誘電スペクトルのその場測定、超臨界水 - ポリマー系の相挙動の観測を実施した。

## 3 . 主な研究成果の発表 ( 論文発表 )

Bhalchandra M. Bhanage, Yutaka Ikushima, Masayuki Shirai, and Masahiko Arai, "Heck reactions using water-soluble metal complexes in supercritical carbon dioxide", *Tetrahedron Lett.*, 40, 6427-6430 ( 1999 )

Bhalchandra M. Bhanage, Yutaka Ikushima, Masayuki Shirai, and Masahiko Arai, "The selective formation of unsaturated alcohols by hydrogenation of  $\alpha, \beta$ -unsaturated aldehydes in supercritical carbon dioxide using unpromoted Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Catalysis Lett.*, 62, 175-177 ( 1999 )

Yutaka Ikushima, Kiyotaka Hatakeda, Osamu Sato, Toshiro Yokoyama, and Masahiko Arai, "Noncatalytic organic synthesis using supercritical water : The peculiarity near the critical point", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 38 ( 19 ) 2910-2914 ( 1999 )

Zameer Shervani and Yutaka Ikushima, "Determination of hydrodynamic radius of AOT reverse micelles prepared in near-critical propane", *Colloids and Surfaces*, 164, 307-313 ( 2000 )

Yutaka Ikushima, Kiyotaka Hatakeda, Osamu Sato, Toshiro Yokoyama, and

Masahiko Arai, "Acceleration of synthetic organic reactions using supercritical water : Noncatalytic Beckmann and pinacol rearrangements", J. Am. Chem. Soc., 122( 9 ) 1908-1918 ( 2000 )

Mitsuhiro Kanakubo, Takafumi Aizawa, Takanori Kawakami, Osamu Sato, Yutaka Ikushima, Kiyotaka Hatakeda, and Norio Saito, "Studies on solute-solvent interactions in gaseous and supercritical carbon dioxide by high-pressure <sup>1</sup>H NMR spectroscopy", J. Phys. Chem. B, 104( 12 ) 2749-2758 ( 2000 )

生島 豊、"超臨界水の基本特性"、材料と環境、49( 3 ) 117-121 ( 2000 )

生島 豊、"超臨界流体はいま"、現代化学、346号、46-48 ( 2000 )

Bhalchandra M. Bhanage, Yutaka. Ikushima, Masayuki Shirai, Masahiko Arai, "Multiphase catalysis using water-soluble metal complexes in supercritical carbon dioxide", Chemical Communications, 1277-1278 ( 1999 )

Perfluorocarboxylic acid counter ion enhanced extraction of aqueous alkali metal ions with supercritical carbon dioxide Analyst, 124( 1999 ) 1507-1511.

Shunsuke Mochizuki, Naozumi Wada, Richard L. Smith, Jr. and Hiroshi Inomata Phase behavior and reaction of polyethylene terephthalate-water systems at pressures up to 173 MPa and temperatures up to 490° C, Journal of Supercritical Fluids, 15( 1999 ) 229-243. Zhen Fang, Richard L. Smith, Jr., Hiroshi Inomata, Kunio Arai

Phase behavior and reaction of polyethylene in supercritical water at pressures up to 2.6 GPa and temperatures up to 670° C, Journal of Supercritical Fluids, 16 ( 2000 ) 207-216. Zhen Fang, Richard L. Smith Jr., Hiroshi Inomata, Kunio Arai