

「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等)に加えて、塩基を触媒とするカニッツァロ反応のような不均化反応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

① 超臨界水を利用した有機物質の無触媒製造法の開発

H12 年度研究実施報告書で超臨界状態では水分子モノマーから生成するプロトンが酸触媒作用を有する可能性が示されたが、この際プロトンとともに生成する OH⁻は果たして塩基として機能するのだろうか。そこで、本研究では、通常なら濃塩基存在下で進行するベンズアルデヒドの不均化反応を、水熱及び超臨界水中無触媒下で IR によるその場測定により検討した。図 1 に超臨界水(25MPa, 397℃)、及び水熱条件(25MPa, 277℃)下でのベンズアルデヒドの IR スペクトルを示した。ベンズアルデヒドの反応器内での滞留時

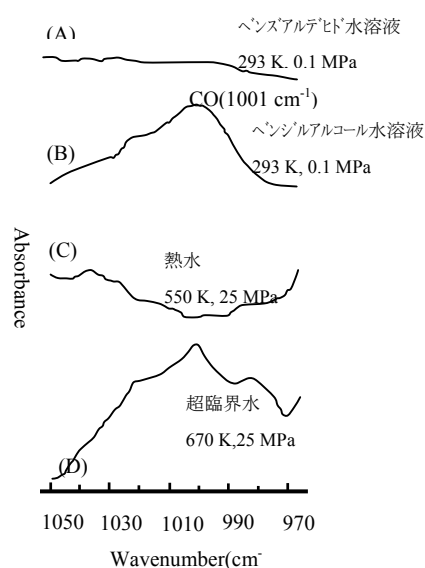
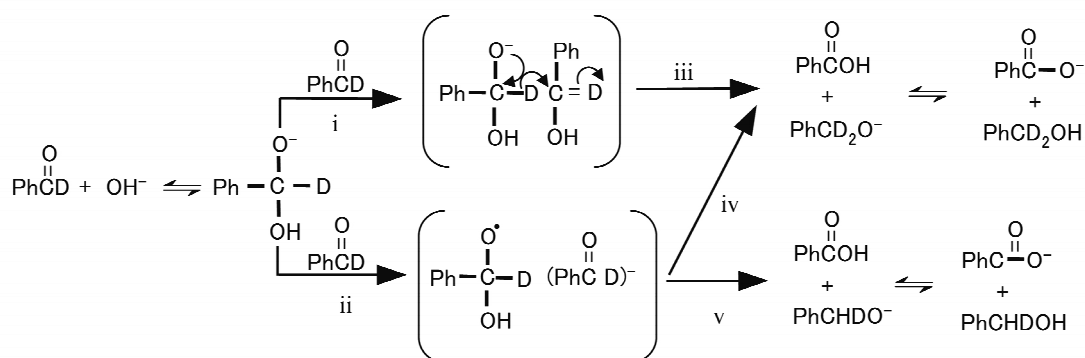


図1 超臨界水不均化反応の IR スペクトル

間は 105 秒一定である。あわせて、常温、常圧中でのベンジルアルコール及びベンズアルデヒドの IR スペクトルも示したが、図に示すように超臨界条件下で著しいスペクトル変化が観察された。1002cm⁻¹の吸収帯は生成したベンジルアルコールの CO 伸縮振動であるので、超臨界条件下ではベンジルアルコールが合成されるが、水熱条件では合成されないことが分かった。さらに、GC-MS、¹H NMR による分析によりベンジルアルコールと安息香酸の生成が確認された。かくて、超臨界状態では強塩基を添加しない無触媒でも不均化反応が起こることが初めて明らかになった。それでは、不均化反応を引き起こしているのは本当に OH⁻なのであろうか。これまで提案されたメカニズムではラジカル種の関与を肯定する例もあり、本研究結果に対しても水分子モノマーからの OH[•]の生成と反応への関与を否定できない。そこで、本研究ではベンズアルデヒドの水素を重水素で置換した C₆D₅CDO を用いて 397°C、25MPa の超臨界水中で不均化反応を行い、生成物アルコールについて GC-MS のフラグメントイオンを解析した。その結果、[α-²H₂]ベンジルアルコールの特徴を表すフラグメントパターンは観察できたが、[α-²H]ベンジルアルコールのそれは確認できなかった。スキーム 1 に不均化反応メカニズムを示したが、OH⁻及び OH[•]のいずれも不均化反応を引き起こす可能性を有している。しかし、[α-²H]ベンジルアルコールは全く観察できなかったことから、超臨界水不均化反応が従来のメカニズムに従うと仮定すると、OH[•]の関与、すなわち水分子モノマーの H[•]と OH[•]への有意な分解は否定された。



スキーム1 超臨界水不均化反応のメカニズム

② 循環的資源化プロセスの構築

チューブ式反応管を用いた簡易型装置(回分式)によるナイロン6の分解実験を行なった結果、反応温度 380~390°C、水密度 0.3~0.4g/cm³、反応時間 5~10 分の条件で、目的の原料モノマーである ε-カプロラクタム収率が 85%以上(閉環により容易に ε-カプロラクタムとなる 6-アミノカプロン酸を合わせると収率 90%)となることを見出した。これを基に、昨年度構築した流通式装置を改良し、反応温度 385°C、反応圧力 30MPa の条件下での連続処理を試み、ε-カプロラクタム収率 90%を達成できた。

③ 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

(i) 目的

超臨界二酸化炭素 (scCO₂) 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 scCO₂ 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。

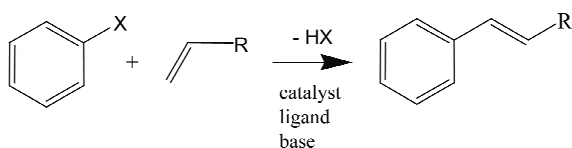
(ii) 本年度の目的

本年度は、各種のホスフィン配位子を用いた有機金属錯体を触媒として均一系有機合成反応を scCO₂ および有機溶媒中で行い、配位子のフッ素修飾と CO₂ 反応場の影響を調べることを目的とした。

(iii) 方法

回分式反応器を用いて、有機パラジウム錯体を触媒とする Heck カップリング反応を行った。反応基質としてヨードベンゼンとスチレン、塩基にトリエチルアミン、触媒前駆体として酢酸パラジウムを用いた。配位子には以下の7種類を用い、ホスフィン/パラジウム比が2になるように調製した。

(I) P-(C₆H₅)₃, (II) C₆F₅-P-(C₆H₅)₂, (III) (C₆F₅)₂-P-C₆H₅, (IV) P-(C₆F₅)₃, (V) P-(C₆H₄F)₃, (VI) P-(C₆H₄CF₃)₃, (VII) (C₆F₅)₂-P-(CH₂)₂-P-(C₆F₅)₂。反応温度および時間はそれぞれ 70°C, 21 時間とした。比較のために、ヘキサン、トルエン、エタノール、N-メチルピロリドン(NMP)を溶媒とした Heck 反応も行った。



(iv) 結果

図2に種々の二酸化炭素圧力での結果を示す。圧力 0.5MPa では配位子 III が配位子 I よりも高い活性を示し、8MPa では配位子 VI が配位子 I よりも高活性である。さらに 12MPa まで加圧すると、0.5MPa と同様に配位子 III が配位子 I よりも高い活性を示した。配位子フッ素置換が触媒活性へ及ぼす影

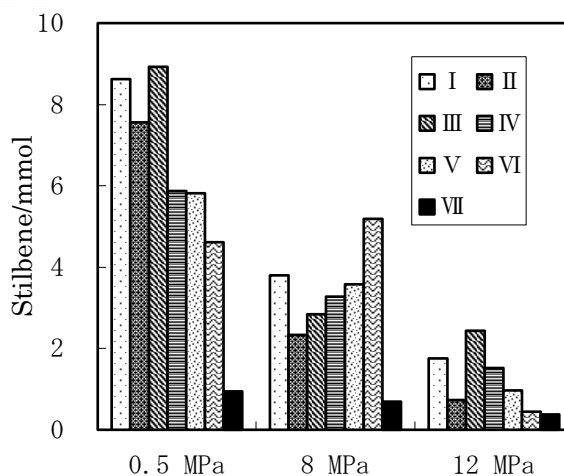


図2 圧力と配位子の影響

響は、その位置と程度および反応圧力により異なることがわかる。また、同じ配位子について圧力の影響を比較すると、配位子VIを除き、圧力の増加と共に活性は低下した。

反応器内の状態変化を目視観察および赤外分光法により測定したところ、二酸化炭素の臨界圧以下では反応器内は有機液相と気相の二相であり、臨界圧以上 8MPa まで加圧しても反応器内は依然として二相であった。さらに 12MPa まで加圧すると反応器内は均一相となった。0.5MPa では液相で、8MPa では液相および超臨界二酸化炭素相の二相で、12MPa では超臨界二酸化炭素相でそれぞれ反応が進行すると考えられる。

均一相反応となっている 12MPa の超臨界二酸化炭素溶媒と有機溶媒での反応について、各溶媒においてもっとも高い活性を示した配位子の結果を表 1 に比較した。有機溶媒の結果から、溶媒の極性が大きいほど高い活性を示すことがわかる。しかし、12MPa の超臨界二酸化炭素の極性は小さいにもかかわらず極性有機溶媒と同程度の高活性を示すことから、適当な配位子を選択することによって、超臨界二酸化炭素の溶媒としての応用が効果的になることがわかった。

表 1 scCO₂と有機溶媒の比較(それぞれ活性の最も高い配位子)

溶 媒	配位子	スチルベン生成量(mmol)
scCO ₂ , 12 MPa	III	2.44
ヘキサン	VI	0.307
トルエン	IV	0.584
エタノール	V	1.53
NMP	VII	2.84

④ 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

超臨界水中での水熱合成法による金属酸化物微粒子の生成機構を明らかにするために、急速昇温式水熱合成反応装置を用いて、反応パラメータと粒子特性(粒子径、分布、形状、結晶構造)の関係を実験的に明らかにした。各反応パラメータの範囲は、反応温度(350,380,400 °C)、反応圧力(25,30,35,40MPa)、反応時間(0.1~180s)、原料溶液濃度(0.01,0.02,0.05,0.1mol/L)、原料溶液pH(0.9~12.1)とした。ここで原料溶液のpHは水酸化ナトリウムまたは硝酸を添加して調整した。反応系は、硝酸アルミニウム水溶液からのベーマイト(AlOOH)生成反応を用いた。また、高温高压条件下での溶存化学種の酸解離平衡関係から、反応条件でのベーマイトの溶解度を算出し、実験結果と比較し、粒子生成機構を考察した。

はじめに反応温度依存性を調べた。反応時間 20s、反応圧力 30MP 一定として、反応温度を 350°C,380°C,400°Cと変化させると、AlOOH 粒子径は温度が高くなるにつれて 80,130,270nm と大きくなった。次に、反応時間を 60s とすると、350°Cでは粒子は 180nm と大きくなったが、400°Cでは 275nm とほとんど変化が見られなかった。次に圧力依存性を調べた。350°Cの亜臨界条件では粒子サイズの圧力依存性が見られないのに対して、超臨界条件である 400°Cでは、圧

力が高くなるにつれて粒子が大きくなった。次に原料溶液組成(pH,原料濃度)の粒子径へ及ぼす影響について調べた。反応温度 400℃、反応圧力 30MPa 一定で実験を行ったところ、原料溶液のpH を高くするにつれて、粒子が小さくなる傾向がみられた。一方、原料の硝酸アルミニウム濃度が高くなるにつれて、粒子が大きくなる傾向がみられた。

以上、得られた結果を AlOOH の熱水条件下での溶解度の計算により考察を行った。ペーマイトの高温高圧水への溶解度は、温度、圧力、pH によってその挙動が大きく変化する。硝酸を添加した酸性条件では、温度の増加とともに溶解度は小さくなり、臨界温度を超えるとさらに減少する。一方、水酸化ナトリウムを添加したアルカリ性条件では、温度とともに溶解度は高くなり、臨界温度を超えると急激に減少する。これは、臨界温度以上では水の誘電率の低下により、酸、アルカリの解離は抑制されるため、加えた酸、アルカリの影響が小さくなるためである。しかし、実験では超臨界条件においても明らかに粒子径へのpH 依存性がみられた。このことは、粒子生成反応が超臨界条件ではなく、昇温過程における亜臨界条件で生じた可能性を示唆しており、本手法によって生成する粒子のサイズは反応場における溶解度のみならず、反応条件に達するまでの溶解度の変化によって決定されると考える。

(2) 溶媒特性の解析

(i) 方法

平成 13 年度は、超臨界 CO₂ならびに超臨界水がメタノールのような水素結合性溶媒構造にどのような影響を及ぼすかを中心に、誘電スペクトル、PVT、分子動力学シミュレーションなどの手法により検討した。

(ii) 結果

1) CO₂-メタノール系

誘電スペクトルの11MPa、40-55℃での測定結果をメタノール組成についてプロットすると、比誘電率はメタノール僅かに下に凸の傾向を示すがほぼ組成比例して増大すること、またその温度依存性は小さいことがわかった。これに対して、誘電緩和時間を算出したところ、メタノール分率 X_m=0.8 付近にいずれの温度においても極大を示した。緩和時間は双極子の運動性を表しており、この極大はメタノールに CO₂ が溶解することにより、双極子の運動性が低下することを示唆するものである。この点を考察するために、誘電率と同時測定を行った密度について同様のプロットをしてみたところ、同様に密度最大を与える組成の存在が観測され、メタノール溶媒中の自由体積中へ CO₂ 分子が溶解・進入することで密度あるいは誘電緩和時間の極大が発現しているものと予想された。さらに、MD シミュレーションでも同様の挙動が観測され、CO₂ 分子がある程度まではメタノール水素結合ネットワークの Structure Makerのような作用をはたしていることが推察された。

2) 水-メタノール系

pVT 測定を、レーザードップラー式の振動管密度計を作製し、450℃で実施した。その結果、モル体積からは、メタノール分率 0.3 付近に変曲点らしい挙動が観測された。

一方、分子動力学(MD)法により、超臨界水中でのメタノール周囲の局所特性と水和構造の

関係を検討した。その際、分子モデルの臨界点を正確に推算する手法として重力摂動法を提案し、構築した水・メタノール分子モデルが実験値を良好に表現可能なことを確認した。さらに、水和構造解析から、水素結合により形成された第一水和圏が局所特性として反応に寄与することを明らかにし、バルク領域と比較して局所密度が最大 10 倍、局所誘電率が最大 5 倍にも達することを明らかにした。

なお、計算速度と計算精度の観点から量子力場/分子力場(QM/MM)プログラムを開発し、超臨界水中での蟻酸分解反応を微視的視点から追跡した。現時点では、反応の時間発展を再現することはできないが、自由エネルギー摂動法により超臨界水中での活性化エネルギーを計算が可能で、実験値の傾向は再現できた。

(3) in situ NMR による金属錯体分子の測定

昨年度開発に成功した高圧 NMR ポリマーセルを用いて、超臨界二酸化炭素中における分子の回転ダイナミクスに関して検討を行った。観測したモデル化合物は、超臨界二酸化炭素中における均一触媒反応を想定し、金属錯体分子(ビス(アセチルアセトナト)ベリリウム(II))とした。標記錯体分子の回転相関時間は、通常の液体中では数十ピコ秒であるのに対して、低粘性の超臨界二酸化炭素中では数ピコ秒と1桁短くなることが確認された。さらに、一定温度で回転相関時間は二酸化炭素の粘性率の変化とほぼ直線的な関係を示すものの、臨界点近傍では大きく増加することが明らかとなった。この結果は、超臨界二酸化炭素中の回転ダイナミクスが静的な溶媒和現象の特異性(H12 年度報告)と密接に関係付けられることを示唆している。

3. 研究実施体制

研究グループ名:有機反応1(超臨界水)

① 研究分担グループ長名(所属、役職)

生島 豊(産総研 超臨界流体研究センター、チーム長)

② 研究項目

超臨界水を利用した有機物質の無触媒製造法の開発
循環的資源化プロセスの構築

研究グループ名:有機反応2(超臨界二酸化炭素)グループ

① 研究分担グループ長名(所属、役職)

生島 豊(産総研 超臨界流体研究センター、チーム長)

② 研究項目

- ・ 超臨界二酸化炭素を反応溶媒あるいは気質とした触媒反応
- ・ 両親媒性化合物の開発と反応場としての利用

研究グループ名:無機材料グループ

① 研究分担グループ長名(所属、役職)

林 拓道(産総研 超臨界流体研究センター、チーム長)

② 研究項目

- ・ 超臨界水を利用した機能性金属酸化物微粒子の製造法の開発
- ・ 超臨界水中での機能性材料の合成
- ・ 超臨界水中での無機化学反応機構

研究グループ名: 溶媒物性グループ

① 研究分担グループ長名(所属、役職)

生島 豊(産総研 超臨界流体研究センター、チーム長)

② 研究項目

- ・ 赤外及びラマン法による溶媒機能や反応性の発現機構の解明
- ・ 過渡吸収法による溶媒機能や反応性の発現機構の解明
- ・ 高温高圧 NMR プローブの設計・開発
- ・ NMR法による溶媒機能や反応性の発現機構の解明
- ・ 溶媒構造の計算機シミュレーション
- ・ 平衡物性測定及びMD計算による溶媒機能の解明

4. 研究成果の発表

(1) 著者名、発表論文タイトル、掲載誌名、巻号頁、発行年等を記述

著者名(所属)	タイトル	掲載雑誌名	巻号頁	発行年
生島豊(産総研 超臨界流体研究センター)	Enzymatic Processes in Supercritical Fluids	オレオサイエンス	1 巻、第 4 号、385p	H13
B.M.Bhanage ^a , Shin-ichiro Fujita ^a , Yutaka Ikushima ^b , Masahiko Arai ^a (^a 北海道大学大学院工学研究科、産総研 超臨界流体研究センター ^b)	Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides, and methanol using heterogeneous basic metal oxide catalysts with high activity and selectivity	Applied Catalysis A	219 巻、259p	H13
佐藤修、生島豊(産総研 超臨界流体研究センター)	超臨界水を用いたナイロン6の分解と単量体の無触媒合成	高分子論文集	58 巻、10 号、P533-540	H13
S. Fujita ^b , K. Yuzawa ^b , B.M. Bhanage ^b , Y. Ikushima ^a , M. Arai ^b , (^a 産総研 超臨界流体研究センター、 ^b 北海道大学大学院工学研究科)	Palladium-catalyzed Heck coupling reactions using different fluorinated phosphine ligands in compressed carbon dioxide and conventional organic solvents	Journal of Molecular Catalysis A	180 巻、35p	H13
Fengyu Zhao ^a , Yutaka.Ikushima ^a , Masayuki Shirai ^b , Tekeo Ebina ^a , Masahiko Arai ^b , (^a 産総研 超臨界流体研究センター、 ^b 北海道大学大学院工学研究科)	Influence of electronic state and dispersion of platinum particles on the conversion and selectivity of hydrogenation of an α, β -unsaturated aldehyde in supercritical carbon dioxide	Journal of Molecular Catalysis A	180 巻、259p	H13

Fengyu Zhao ^a , Masayuki Shirai ^b , Yutaka Ikushima ^a , Masahiko Arai ^b , (^a 産総研 超臨界流体研究センター、 ^b 北海道大学大学院工学 研究科)	The leaching and re-deposition of metal species from and onto conventional supported palladium catalysts in the Heck reaction of iodobenzene and methyl acrylate in N-methylpyrrolidone	Journal of Molecular Catalysis A	180 巻、 211p	H13
Yutaka Ikushima, Kiyotaka Hatakeda, Osamu Sato, Takafumi Aizawa, Mitsuhiro Kanakubo, Takanori Kawakami, and Norio Saito	Noncatalytic organic rearrangement using supercritical water	High Pressure Research	20 巻、155p	H13
Shin-ichiro Fujita, B.M. Bhanage, Y. Ikushima, M. Arai	Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol in the presence of methyl iodide and base catalysts under mild conditions	Green Chemistry	3 巻、87p	H13
B.M. Bhananage, Y. Ikushima, M. Shirai, M. Arai	supported liquid film catalyst and biphasic catalysis using water soluble metal complexes in a medium of supercritical carbon dioxide	Stud. Surf. Sci. Cat	132 巻、 1079p	H13
Z. Shervani, Y. Ikushima	the promotion of hydrolysis of acetylsalicylic acid in AOT/near- critical propane microemulsion	Chemical Communications	2506p	H13
生島 豊	超臨界流体	工業材料	50 巻、1 号、 66p	H13
佐藤修、斉藤功夫、生島 豊	超臨界水を用いたナイロン6の 分解	化学工業	10 月号、 36p	H13
Z. Shervani, Y. Ikushima	Microemulsion behavior under high pressure	Encyclopedia of Surface and Colloid Science	3413p	H13
Y. Ikushima	Fundamental Properties of supercritical water	Corrosion Engineering	49 巻、179p	H13
B.M. Bhanage, Y. Ikushima, M. Shirai, M. Arai	Heck reactions in supercritical carbon dioxide using organometallic complex catalysts	High Pressure Research	20 巻、131p.	H13
Y. Ikushima, M. Son, H. Kim, Y. Kurata, K. Hatakeda	Corrosion behavior of metals in supercritical water solutions in the presence of salts	Corrosion 2001	No.01364	H13

Y.Ikushima, H.Hatakeda, O.Sato, T.Yokoyama, M.Arai	Structure and base catalysis of supercritical water in the nuncatalytic benzaldehyde disproportionation using water at high temperatures and pressures Angew.	Angew Chem. Int. Ed.	40, 210p	H13
T.Umecky ^a , M.Kanakubo ^b , Y.Ikushima ^b , N.Saito ^b , J.Yoshimura ^c , H.Yamazaki ^c and J. Yana ^c (^a 東北大学、 ^b 産総研 超臨界 流体研究センター、 ^c 日機装 株)	A Novel High-Pressure NMR Cell Consisting of Double Tube Structure for the Convenient On-Line Measurements	Chemistry Letters	1巻、118p	H14
Z.Shervani, Y. ikushima	Acceleration of hydrolysis of acetylsalicylic acid in AOT/supercritical ethane reverse micelles	Chem. Lett	178p	H14
M.Kanakubo ^b , T.Umecky ^a , H. Kawanami ^b , T. Aizawa ^b , Y.Ikushima ^b , Y.Masud ^d (^a 東北大学、 ^b 産総研 超臨界 流体研究センター)	Determination of anisotropic solvation structure of octafluorotoluene in supercritical carbon dioxide by means of solvent-induced ¹⁹ F NMR chemical shift	Chemical Physics Letters	338 巻、 P95-100	H14
金久保光央 (産総研 超臨 界流体研究センター)	High-Pressure NMR Studies on Solvation Structure in supercritical Carbon Dioxide Fluid	Phase Phase Equilibria,	194-197 , pp.859-868	H14

(2) 特許出願