

「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)

「超臨界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）を、超臨界水中無触媒下でマイクロリアクションシステムを導入した結果、高速かつ高収率で反応が進行することを見出した。また、超臨界二酸化炭素を連続相とし、固体触媒として担持金属微粒子や固体酸塩基を、或いは有機金属錯体を担持液膜化(supported liquid film catalyst)して使用する各種の多相系を用いることにより、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

超臨界水中では水分子モノマー或いはダイマーから生成し、臨界点付近で活性化されるプロトンや $H_3O^+$ が酸触媒作用を示すことが証明されたが、得られた反応性は低く、満足できるものではなかった。そこで、本研究では

Fig.1に示したように、超臨界状態まで急速昇温し、反応後速やかに冷却できる反応システムを開発した。

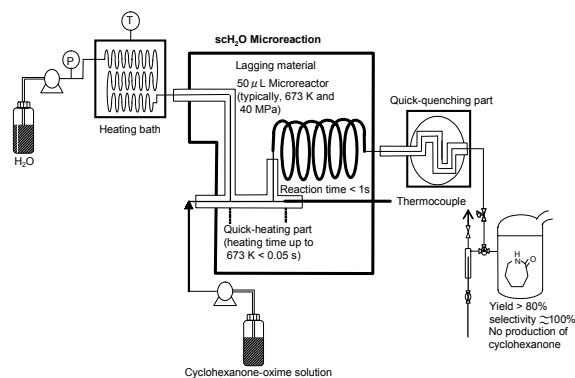


Fig. 1. A microreaction system for supercritical water, which has been applied to the rapid and selective production of  $\epsilon$ -caprolactam.

これにより、常温のシクロヘキサノンオキシム水溶液 ( $0.35\text{mlkg}^{-1}$ ) を、773Kに加熱した超臨界水に衝突させることによって、昇温時間0.05秒以内で648Kまで一気に昇温できた。昇温後、試料溶液を内容積 $50\ \mu\text{L}$  (内径 $250\ \mu\text{m}$ ) のハステロイC-276製反応器に導入した。反応時間は1秒以内に調節した。反応後は、生成物の熱分解を防止するために急速冷却した。また、急速昇温を実現し、基質溶液導入による温度変化をできるだけ小さくするために、超臨界水溶液の流速を基質溶液の3倍以上に保った。Table 1に示したように、上記超臨

**Table 1** The yields of  $\epsilon$ -caprolactam production under various conditions.

Reaction type	T(K)	P(MPa)	Reaction time(s)	Selectivity(%)	Yield(%)
7.69 m conc. $\text{H}_2\text{SO}_4$ (ref.8)	383	0.1	5400		72.0
$\text{B}_2\text{O}_3$ (20%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (ref.9)	573	$2.6 \times 10^4$	5.65	75.0	72.0
high silica MFI zeolite (ref.10)	623	0.1	3600	95.7	95.3
hot water <sup>c</sup>	523	40	180.0	0	0
hot water $\mu$ -reaction	573	40	0.913	100.0	9.5
sc $\text{H}_2\text{O}^e$	673	40	180.0	99.3	1.9
sc $\text{H}_2\text{O}$ $\mu$ -reaction	623	40	0.802	99.6	38.9
sc $\text{H}_2\text{O}$ $\mu$ -reaction	648	40	0.728	98.6	80.0
sc $\text{H}_2\text{O}$ $\mu$ -reaction	673	40	0.625	98.6	83.0
sc $\text{H}_2\text{O}$ $\mu$ -reaction	693	40	0.506	99.2	42.1
sc $\text{H}_2\text{O}$ $\mu$ -reaction	648	30	0.667	99.7	63.5
sc $\text{H}_2\text{O}$ $\mu$ -reaction	648	25	0.603	99.8	49.6
HCl sc $\text{H}_2\text{O}$ $\mu$ -reaction <sup>d</sup>	648	40	0.728	99.3	99.3
$\text{H}_2\text{SO}_4$ sc $\text{H}_2\text{O}$ $\mu$ -reaction <sup>e</sup>	648	40	0.728	99.5	99.5

<sup>a</sup> HCl concentration:  $7.74 \times 10^{-5}\text{M}$  (293 K, 0.1 MPa). <sup>b</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration:  $2.46 \times 10^{-4}\text{M}$  (293 K, 0.1 MPa). <sup>c</sup> Batch-wise operation.

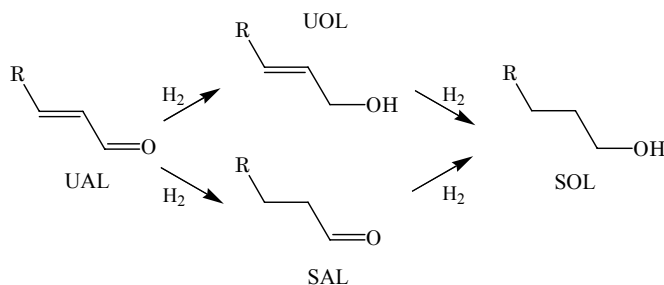
界水反応システムによって、99%以上の選択性で $\epsilon$ -カプロラクタムを得た。副生成物として1%以下の6-アミノカプロン酸が生成したが、脱水反応によって容易に $\epsilon$ -カプラクタムに変換できる。同じ試料溶液をバッチ法で処

理すると、シクロヘキサノンへの加水分解反応が主で、 $\epsilon$ -カプロラクタムの収率は643K、40MPa、反応時間180秒でわずか1.9%であった。しかし、本システムを用いると、同じ温度、圧力でもわずかの反応時間で収率は80%以上に達し、硫酸法や固体触媒法を凌いだ。さらに、40MPa一定では収率は臨界温度付近で極大に達し、興味深い温度依存性を示したが、イオン積( $K_w$ )は温度とともに単調に増加することから、この特異性は $K_w$ 値だけでは説明できない。さらに、塩酸や硫酸を微量に添加すると、反応時間1秒以内で収率が100%近くに達した。

## ②超臨界二酸化炭素 (scCO<sub>2</sub>) の高度化による低エミッション反応プロセスの構築

### 1. $\alpha$ , $\beta$ -不飽和アルデヒドの選択的還元 (触媒: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

$\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルデヒドのC=O選択的還元による不飽和アルコールの合成は実用的に重



要な有機反応のひとつである。担持白金触媒にとってこの反応はむずかしく、高い不飽和アルコール (UOL) 選択性を得るためにはスズなどの促進剤の添加や調製条件の制御が必要である。通常の方法で調製したPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いて、シナムアルデヒド (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) や類似化合物の水素化をscCO<sub>2</sub>中で行ったところ、アルコールなどの有機溶媒の場合に比べて、非常に高いUOL選択性が得られることが分った。表2にCAL水素化の結果を示す。こ

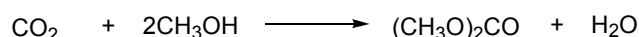
の条件下ではUOLと飽和アルデヒド（SAL）が主生成物であり，飽和アルコールは殆ど認められなかった。CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>圧力の増加にともなって，転化率とUOL選択性は大きくなる。溶媒としてアルコールを用いた場合，UOL選択性は逆にH<sub>2</sub>圧力とともに低下する傾向がある。CO<sub>2</sub>圧力が臨界圧以下では，UOL選択性は66%と低い。H<sub>2</sub>圧が一定でCO<sub>2</sub>圧力を増加させても希釈効果は打ち消されて転化率は増加する。圧力によってCO<sub>2</sub>の溶媒特性（誘電率など）が変化すると，極性官能基C=Oの反応性と担持Pt微粒子の性質が変化することが推測される。反応後に触媒を回収し，特に水素還元などの賦活処理をすることなく再使用することが可能であった。

Table 2 Effect of pressure in hydrogenation of cinnamaldehyde(CAL)

N.	Pressure (atm)			Conversion (%)	Selectivity (%)	
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Total		UOL	SAL
<i>Effect of total pressure</i>						
1	15.5	54.5	70	16.0	85.4	13.9
2	22	78	100	33.9	87.0	11.8
3	40	140	180	40.3	92.6	6.6
4	50	170	220	48.7	93.1	5.3
<i>Effect of Hydrogen pressure</i>						
5	10	140	150	32.3	85.7	11.7
6	20	140	160	34.8	89.5	9.0
7	40	140	180	40.3	92.6	6.6
8	60	140	200	69.4	91.5	7.7
<i>Effect of scCO<sub>2</sub> pressure</i>						
9	40	40	80	16.0	66.0	34.0
10	40	80	100	30.0	91.0	7.2
11	40	140	180	40.3	92.6	6.6

Reaction conditions: CAL 7.5 mmol ; 1 wt-%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 500mg; temperature 50°C; time 2h.

## 2. CO<sub>2</sub>固定化ー炭酸ジメチル合成 (触媒：固体塩基)



CO<sub>2</sub>を炭素資源として捉え，これを有用物質に変換し利用することが検討されており，CO<sub>2</sub>からの炭酸ジメチル(DMC)合成はそのひとつである。DMCは毒性の低い溶媒であり，最

近では、メチル化あるいはカルボニル化用試薬など毒性の高いホスゲンやジメチル硫酸の代替物としても注目されている。固体塩基触媒（炭酸塩）とヨウ化メチル（促進剤）を用いてCO<sub>2</sub>とメタノールからの直接DMC合成を検討した（表3）。副生成物としてジメチルエーテル(DME)が生成する場合も見られた。この中では炭酸カリウムが優れていることが分かった。副生成物DMEはCO<sub>2</sub>圧力とともに減少するが、DMC生成はCO<sub>2</sub>圧力とともに増加し4 MPaおよび9 MPa付近で極大となる傾向が見られた。その外、当グループで合成したスメクタイト系触媒をDMC合成に応用するとともにエポキサイド、CO<sub>2</sub>、メタノールからの一段DMC合成を検討している。

Table 3 DMC synthesis from methanol and CO<sub>2</sub> in the presence of methyl iodide with various carbonate compounds<sup>a</sup>

Catalyst	DMC (mmol)	DME (mmol)
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4.04	0.90
KHCO <sub>3</sub>	2.0	0.70
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.97	0.58
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	trace	0.65
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.53	0.39
BaCO <sub>3</sub>	0.0	0.25
CaCO <sub>3</sub>	0.0	0.28

<sup>a</sup> Methanol 198 mmol; CH<sub>3</sub>I 24 mmol; CO<sub>2</sub> pressure 8 MPa; catalyst 3 mmol; temperature 70°C; time, 4 hr.

### 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. 主な研究成果の発表 (論文発表および特許出願)

(1) 論文 (原著論文) 発表

著者名 (所属)	タイトル	掲載雑誌名	巻号頁	発行年
相澤 崇史, Siriporn Janttarakeeree <sup>a</sup> , 生島 豊, 斉藤 功夫 (産総研 超臨界流体研究センター、Department of Chemistry, Faculty of Science, Thaksuin University <sup>a</sup> )	Pressure dependence of acetophenone <i>N</i> , <i>N</i> ', <i>N</i> ' - tetramethylbenzidine exciplex in supercritical carbon dioxide	Chemical Physics Letters	354 巻, P298-302	H14
相澤 崇史, 生島 豊, 斉藤 功夫, 新井 邦夫 <sup>a</sup> , Richaard L. Smith Jr. <sup>a</sup> . (産総研 超臨界流体研究センター、東北大学 <sup>a</sup> )	Local density augmentation from fluorescence lifetime for anthracene <i>N</i> , <i>N</i> -dimethylaniline exciplex in supercritical carbon dioxide	Chemical Physics Letters	357 巻, P168-172	H14

著者名 (所属)	タイトル	掲載雑誌名	巻号頁	発行年
川波 肇、生島 豊(産総研 超臨界流体研究センター)	Regioselectivity and selective enhancement of carbon dioxide fixation of 2-substituted aziridines to 2-oxazolinones under supercritical conditions	Tetrahedron Letters	43 巻 , 3841- 3844	H14
生島 豊(産総研 超臨界流体研究センター)	Innovation in a chemical reaction process using supercritical water microreaction system:An environmental friendly production of $\epsilon$ -Caprolactam	Chemical Communication	P2208	H14
Shin-ichiro Fujita <sup>a</sup> , Bhalchandra M. Bhanage <sup>a</sup> , Yutaka Ikushima <sup>b</sup> and Masahiko Arai* <sup>a</sup> ( <sup>a</sup> 北海道大学大学院工学研究科物質工学専攻, <sup>b</sup> 産総研 超臨界流体研究センター)	Hydroformylation of 1-hexene catalyzed with rhodium fluorinated phosphine complexes in supercritical carbon dioxide and in conventional organic solvents:effects of ligands and pressure	New J. Chem	26 巻 , P1479- 1484	H14
生島 豊、川波 肇(産総研 超臨界流体研究センター)	超臨界流体 (水、二酸化炭素) を反応場とする物質合成の新展開	高圧力の科学と技術	12 巻, 3 号	H14
梅木 辰也、金久保 光央、生島 豊 (産総研 超臨界流体研究センター、東北大院理)	<sup>9</sup> Be NMR Relaxation Measurement of Bis(acetylacetonato) beryllium(II) in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide:A Clear Evidence of Near-Critical Solvation Effect on Rotational Correlation Time	Journal of Physical Chemistry B,	106(43), 11114- 11119	2002,
Zameer Shervani、 Yutaka Ikushima (産総研 超臨界流体研究センター)	Compartmentalization of reactants in supercritical fluid micelles	New Journal of Chemistry,	26, 1257- 1260	H14

著者名 (所属)	タイトル	掲載雑誌名	巻号頁	発行年
川波 肇、生島 豊 (産総研 超臨界流体研究センター)	Regioselectivity and selective enhancement of carbon dioxide fixation of 2-substituted aziridines to 2-oxazolidinones under supercritical conditions	Tetrahedron Letters	43巻、 P3841- 3844	H14
Shin-ichiro Fujita <sup>a</sup> , B. M. Bhanage <sup>a</sup> , Yutaka Ikushima <sup>b</sup> , Masayuki Shirai <sup>c</sup> , Kazuo Torii <sup>b</sup> , and Masahiko Arai <sup>a,d</sup> ( <sup>a</sup> 北海道大学大学院工学研究科物質工学専攻, <sup>b</sup> 産総研超臨界流体研究センター, <sup>c</sup> 東北大学)	Chemical fixation of carbon dioxide to propylene carbonate using smectite catalysis with high activity and selectivity	Catalysis Letters	Vol. 79, 95	(2002)
B. M. Bhanage <sup>a</sup> , Shin-ichiro Fujita <sup>a</sup> , Yanfeng He <sup>a</sup> , Yutaka Ikushima <sup>b</sup> , Masayuki Shirai <sup>c</sup> , Kazuo Torii <sup>b</sup> , and Masahiko Arai <sup>a,d</sup> ( <sup>a</sup> 北海道大学大学院工学研究科物質工学専攻, <sup>b</sup> 産総研超臨界流体研究センター, <sup>c</sup> 東北大学)	Concurrent synthesis of dimethyl carbonate and ethylene glycol via transesterification of ethylene carbonate and methanol using smectite catalysts containing Mg and/or Ni	Catalysis Letters	Vol. 83, 137	H14
M. Chatterjee, Y. Ikushima, and F.-Y. Zhao (産総研 超臨界流体研究センター)	Highly efficient hydrogenation of cinnamaldehyde catalyzed by Pt-MCM-48 in Supercritical carbon dioxide	Catalysis Letters	Vol. 82, 141	H14
M. Chatterjee, Y. Ikushima, and Fengyu Zhao (産総研 超臨界流体研究センター)	Completely selective hydrogenation of <i>trans</i> -cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol promoted by a Ru-Pt bimetallic catalyst supported on MCM-48 in Supercritical carbon dioxide	New. J. Chem. ,	27, 510- 513	H14

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)	マイクロ物性の測定	超臨界流体のすべて	P39	H14
生島 豊 (産総研 超臨界流体研究センター)	反応への応用	超臨界流体のすべて	P404	H14
生島 豊 (産総研 超臨界流体研究センター)	超臨界流体中の反応	超臨界流体のすべて	P209	H14
生島 豊 (産総研 超臨界流体研究センター)	超臨界流体中の反応	超臨界流体のすべて	P179	H14
生島 豊、川波 肇 (産総研 超臨界流体研究センター)	超臨界水、二酸化炭素を反応場とする物質合成の新展開	Jasco Report	超臨界最新技術特集第6号	H14
生島 豊 (産総研 超臨界流体研究センター)	エステル交換		P101	H14
Zameer Shervani and Yutaka Ikushima (産総研 超臨界流体研究センター)	Microemulsion behavior under high pressure	Marcel Dekker, Inc.	P3413	H14
川波 肇、佐々木 皇美、松井 啓太郎、生島 豊 (産総研 超臨界流体研究センター)	A rapid and effective synthesis of propylene carbonate using a supercritical CO <sub>2</sub> -ionic liquid system	Chemical Communication,	P896-897	H15
生島 豊 (産総研 超臨界流体研究センター)	Innovations in chemical reaction processes using supercritical water: an environmental application to the production of ε-caprolactam	Chemical Engineering Science	58 巻 , P935-941	H15
B. M. Bhanage <sup>a</sup> , Shin-ichiro Fujita <sup>a</sup> , Yutaka Ikushima <sup>b</sup> , Kazuo Torii <sup>b</sup> , and Masahiko Arai <sup>a,c</sup> ( <sup>a</sup> 北海道大学大学院工学研究科物質工学専攻, <sup>b</sup> 産総研 超臨界流体研究センター)	Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides and methanol using heterogeneous Mg containing smectite catalysts: effect of reaction variables on activity and selectivity performance	Green Chemistry,	5, 71-75	H15



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）	環境に優しい物質製造プロセス の新展開	AIST Today 2003. 2	, P15	H15
生島 豊（産総研 超臨 界流体研究センター）	超臨界水を利用した有機合成の 新展開	ケミカルエンジニア リング	Vol. 48, No. 3, P173	H15
生島 豊（産総研 超臨 界流体研究センター）	触媒を使わないラクタム合成法 の開発	機能材料	2003年 5 月 号 Vol. 23 No. 5 P57	H15

(2) 特許出願

H14年度特許出願件数：6件（研究期間累積件数：6件）