

# 超臨界二酸化炭素と固体触媒を用いる GSC

## フェノールからのKAオイル製造

超臨界二酸化炭素溶媒と担持金属触媒の組み合わせにより、フェノール水素化反応によるKAオイル（シクロヘキサノンとシクロヘキサノールの混合物）製造に多相系触媒反応システムを応用し、既存プロセスよりも大幅な低温化と、二酸化炭素圧力によるKAオイル選択性制御が可能であることを示した。

この技術では有害な有機溶媒を使用しない、生成物の分離プロセスが簡略化できる、反応温度の低温化により触媒の寿命を向上できるなどの利点を持つ。

### グリーンサステイナブルケミストリー（GSC）

現在の化学プロセスはその大部分が大量生産、大量消費型で、原料のほとんどを化石資源（石油）に依存している。限りある資源をできるだけ有効に使うために、化学プロセスは徹底した効率化が図られている。その一方で、副生する中間生成物や有機溶媒などの反応媒体による環境負荷と人体に対する影響が問題となっている。これを受け、環境に配慮したグリーンサステイナブルなケミカルプロセスが強く望まれているが、これまでと同様に効率・経済性を維持できるものでなければ、市場に受け入れられない現実も存在する。

### 超臨界二酸化炭素を利用する多相系触媒反応システム

化学プロセスでの有機合成反応の多くが比較的安価な固体触媒を利用している。気相法ではガス状の反応物を直接固体触媒に接触させ、液相法では反応物を有機溶媒に溶かして固体触媒に接触させて反応を進行させている。気相反応は高速で進行するが、高温で行うため反応物由来の炭素質の堆積による触媒劣化が問題となる。一方、液相反応では蒸留による生成物と溶媒との分離が問題となる。また、気相反応に比較して反応速度が遅いことが課題となっている。

物質は臨界点以上の温度、圧力により超臨界状態にな

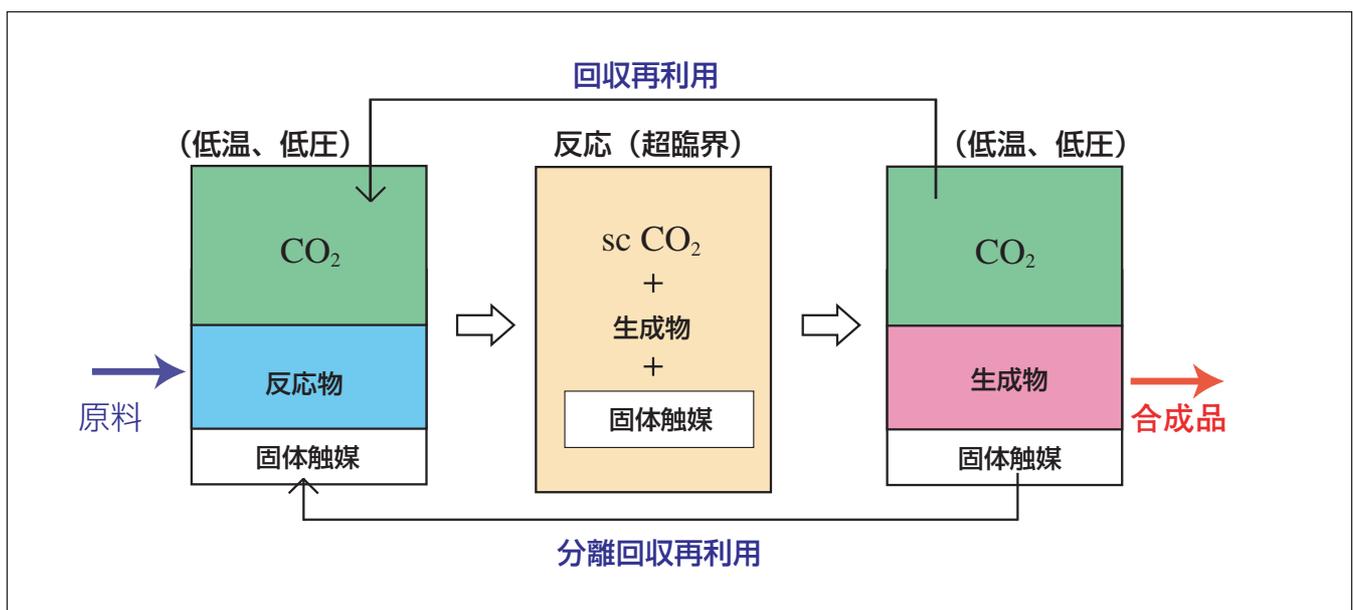


図1 超臨界二酸化炭素を利用する多相系触媒反応システム

る。超臨界状態では溶解力と拡散力が優れているため反応媒体として用いることができる。特に、二酸化炭素は臨界温度31.1℃、臨界圧力7.48MPaであり、比較的温和な条件で超臨界状態にすることができる。更に二酸化炭素は無毒、不燃性であることから有機溶媒に比較して非常に安全性が高い溶媒となりうる。

バッチ式を例として環境調和型の多相系超臨界二酸化炭素触媒反応システムを示す(図1)。反応器に固体触媒、反応物と(一定量の)二酸化炭素を加える。温度と圧力を上げると二酸化炭素は超臨界状態となる。反応中は触媒相と反応物が溶けている超臨界相との2相になる。反応終了後には温度を下げ、二酸化炭素を気体として系外へ除くと、生成物(液相)と触媒(固相)になり、物理的に生成物を分離できる。このシステムでは二酸化炭素と触媒を回収し再利用することが可能で、何度でも繰り返し使用できる。

## KAオイル

シクロヘキサノンとシクロヘキサノールの混合物はKAオイルと呼ばれる。KAオイルはε-カプロラクタムやアジピン酸合成に用いられ、それらはナイロンの原料となる(図2)。KAオイルの年間消費量は500万トンであるが、年々消費量が増加している。特に、最近ではアジアを中心に非ナイロン系などへの用途も増加している。

現在のKAオイル製造はベンゼンを出発原料とし、シクロヘキサノン酸化法とフェノール水素化法とが稼動している(図3)。シクロヘキサノン酸化法はベンゼンを水素化し、得られるシクロヘキサノンを酸化してシクロヘキサノンを合成する。酸化過程で高次酸化物が生成するため、単流転化率を5~10%に抑え反応を繰り返し行って



超臨界流体研究センター有機反応チーム員と白井誠之研究チーム長(上段左端)

いるが、最終収率が約80%で、副生する高次酸化物はエネルギー回収しか使えない問題点を抱えている。しかしながらシクロヘキサノンの単価が安いことから現在も80%のシェアを有している。

フェノール水素化プロセスはフェノールを水素化してKAオイルを製造する方法である。1940年代にプロセス化され、最も歴史が古い方法であるが原料コストの問題により、世界的なシェアは5%台となっている。初期にはニッケル系触媒が用いられていたが、現在はパラジウム系触媒が用いられている(反応温度130~180℃)。しかしながらプロセス自身が簡単であること(フェノール転化率ほぼ100%)、フェノール製造コストが大幅に低下している現状では今後の可能性が大きいプロセスといえる。

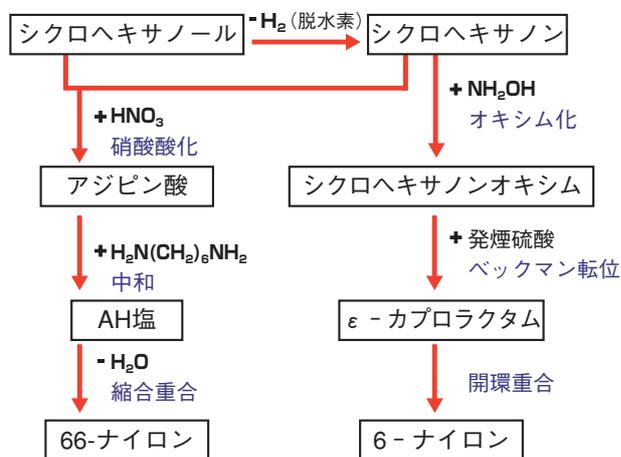


図2 ナイロン原料製造ルート

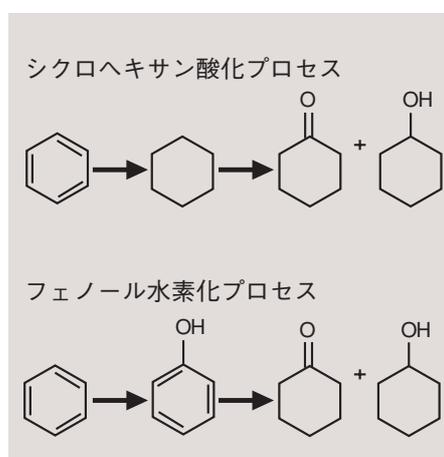


図3 KAオイル製造プロセス

表1 超臨界二酸化炭素溶媒を用いるフェノール水素化反応<sup>a</sup>

| 触媒                  | 転化率/% | 選択性/%    |           |
|---------------------|-------|----------|-----------|
|                     |       | シクロヘキサノン | シクロヘキサノール |
| 5%Rh/C              | 53    | 17       | 83        |
| 5%Rh/C <sup>b</sup> | 100   | 13       | 87        |
| 5%Ru/C              | 30    | 5        | 95        |
| 5%Pd/C              | 3     | 54       | 46        |
| 5%Pt/C              | 0     | -        | -         |

<sup>a</sup> 反応温度55℃、反応時間2時間、水素圧10MPa、二酸化炭素圧10MPa。

<sup>b</sup> 反応温度80℃。

表2 Rh/C触媒によるフェノール水素化反応の圧力依存性<sup>a</sup>

| H <sub>2</sub> 圧/MPa | CO <sub>2</sub> 圧/MPa | 転化率/% | 選択性/%    |           |
|----------------------|-----------------------|-------|----------|-----------|
|                      |                       |       | シクロヘキサノン | シクロヘキサノール |
| 6.0                  | 10                    | 39    | 40       | 60        |
| 7.5                  | 10                    | 42    | 31       | 69        |
| 10                   | 10                    | 53    | 17       | 83        |
| 10                   | 14                    | 72    | 23       | 77        |
| 10                   | 20                    | 87    | 35       | 65        |

<sup>a</sup> 反応温度55℃、反応時間2時間。

## 超臨界二酸化炭素と固体触媒を利用するKAオイル製造

環境調和型KAオイル製造を目指して、超臨界二酸化炭素と金属触媒によるフェノール水素化反応について検討した。種々の活性炭担持貴金属触媒について超臨界二酸化炭素中での活性評価を行った結果を表1に示す。反応温度55℃でロジウム触媒が最も高い活性を示した。反応温度を80℃に上げると反応速度が大きくなり、100%のフェノールが反応した。工業的には130～180℃でパラジウム系触媒が用いられているのに対して、超臨界二酸化炭素と担持ロジウム触媒を用いると反応温度を100℃程度低下でき、省エネルギー型のプロセスとなりうる事がわかる。また工業的に用いられている担持パラジウムの活性が超臨界二酸化炭素中では非常に低いことも判明した。

フェノール水素化反応に対する水素圧と二酸化炭素圧依存性について検討した結果を表2に示す。二酸化炭素圧を固定した条件(10MPa)では水素圧を増加させると転化率及びシクロヘキサノール選択性が増加する。特に高水素圧条件では、転化率が低い条件でもシクロヘキサノールの割合が多くなる。水素圧が高い条件では触媒表面水素濃度が増加し、シクロヘキサノンを経ずに直接シクロヘキサノールまで水素化が進行するためと考えられる。一方、水素圧を固定した条件(10MPa)で二酸化炭素圧を増加させるとシクロヘキサノール選択性は低下する。二酸化炭素圧増加により表面水素濃度が低下しシクロヘキサノール生成まで反応が進行しなかったものと考えている。これらの結果は水素及び二酸化炭素圧によりシクロヘキサノンとシクロヘキサノールの選択性が制御できることを示している。

反応後、KAオイルを物理的に除去し、再度フェノールを導入し水素化反応を行う繰り返し水素化反応を行っても活性は維持されることが確認された。超臨界二酸化炭素溶媒を用いるシステムでは反応を大幅に低温化できるために、触媒劣化がほとんど起こらず触媒寿命が大幅に向上するものと期待される。

## 今後の予定

転化率とKAオイル選択性(特にシクロヘキサノン選択性)の更なる向上を目指し、触媒最適化を行っている。超臨界二酸化炭素を利用する多相系反応システムではフェノール以外にも適用が可能で、クレゾール、ナフトール、イソホロンなどの水素化反応を低温で進行させることができ、得られる水素化体は医薬品原料や溶剤等に用いられる。この超臨界二酸化炭素を利用する多相系反応システムは種々の有機合成反応に適用可能で、今後は水素化反応のみならず、多くの有機合成反応に応用展開していく予定である。

●本成果は、Chemical Communications (2003) 1960を初め、新聞6紙に掲載された。

●問い合わせ  
 独立行政法人 産業技術総合研究所 東北センター  
 超臨界流体研究センター  
 有機反応チーム 白井 誠之  
 E-mail : m.shirai@aist.go.jp  
 〒 983-8551  
 宮城県仙台市宮城野区苦竹 4-2-1