

高温高圧水を用いた有機化合物の連続合成システムの検討

日大生産工(院) ○三浦 裕彦, 日大生産工 日秋 俊彦, 日大理工 岩村 秀

【緒言】

一般に、有機合成反応において使用される有機溶媒や酸・塩基触媒は、地球環境に対して高負荷であるものや、人体に有害なものが多い。近年、環境調和型の有機反応場として水の持つ特性が注目されている。水の臨界点近傍の高温高圧水は、誘電率の低下により有機物質と均一相を形成し、また水の解離が促進され H^+ や OH^- が高濃度な反応場となることから酸・塩基触媒効果が期待できる。そのため、アルドール反応やマイケル反応を含め、様々な有機反応において目的生成物の収率・選択率向上に不可欠であった有機溶媒や酸・塩基触媒を用いることなく反応を進行させる新しい有機反応プロセスの提案が可能となる。既に、本研究室では、回分法による有機合成反応を行い、反応機構について検討を行ってきた^{1,2)}。

しかし、反応溶媒に水を用いた有機合成プロセスの実用化を考慮すると、回分法は昇温・冷却時間の制御性が低いことから、高速に進行する反応の制御が可能で、かつ大量生産に適した合成手法の開発が重要となる。そこで、本研究では有機反応において連続的に合成が可能な流通式反応装置の開発を行い、実プロセスを考慮した有機化合物の連続合成システムの開発を行うことに焦点を置く。

まず、アルキド樹脂原料や爆薬原料として工業的に利用されているペンタエリスリトールの合成を取り上げ、回分法により、水溶媒中かつ水酸化ナトリウム存在下でアセトアルデヒドとホルムアルデヒド等物質質量比におけるアルドール反応・カニッツァロ反応による合成³⁾について合成条件や

反応機構について検討する。次に、流通式反応装置を開発し、回分法により検討した反応条件を基に、ペンタエリスリトールの連続合成について検討を行った。

【実験】

1. 回分式反応装置での反応の進行の確認と分析法の設定

実験には、SUS316製回分式反応器(内容積10 cm³)を用いた。まず冷水浴に浸した原料を反応器に所定量仕込み、あらかじめ反応温度に設定した金属塩熔融浴中に投入し、反応を開始させた。所定時間経過後、反応器を冷水浴に浸すことで反応を停止させた。反応条件は、反応温度250, 300, 350および400 °C、反応圧力は400 °Cでは30 MPa(水密度0.35 g/cm³から換算)、その他の温度条件では飽和蒸気圧である。超純水の仕込み量は、各反応温度において8.2556, 7.5066, 6.4395および3.5743 gとした。原料中におけるアセトアルデヒド、ホルムアルデヒドおよび水の物質質量比は1:1:100とした。なお、反応時間については既往の研究を参考に、10, 20, 30, 40, 50, 60および90 minとした。生成物の定性分析には、島津製作所社製ガスクロマトグラム質量分析装置(GC-MS)を、カラムはAgilent Technologies社製DB-5MS(長さ:30 m, 内径:0.25 mm, 膜厚:0.25 μm)を使用した。

2. 流通式反応装置の開発

Fig.1に開発した流通式反応装置の概略図を示す。本装置は、主に、送液部、反応部、冷却部および回収部から構成される。原料溶液の送液には、HPLC用無脈流ポンプ(pump1)を、高温高圧水とな

Study on Continuous synthesis systems of organic compounds using Pressurized Hot Water

Hirohiko MIURA, Toshihiko HIAKI, and Hiizu IWAMURA

る超純水の送液には、高流量ポンプ(pump2)をそれぞれ用いた。配管はSUS316製1/8 inchチューブ(o.d. 3.18mm, i.d. 1.59 mm), 1/16 inchチューブ(o.d. 1.59 mm, i.d. 0.59mm)およびSUS316製高温高压継手を使用した。反応部の加熱は、マイクロリアクターを使用し、温度制御器により反応部温度を制御した。所定の滞在時間経過後の反応液は、コンデンサを用いて間接冷却した。反応液は背圧弁出口から直接流出させることで回収した。反応系内の圧力はコンデンサ直後に取り付けられている背圧弁により調節した。

本装置を用いた性能試験の結果、pump1の流量3.5 g/min, pump2の流量1.000 g/min, 滞在時間7.48 sにおいて、温度250 °C, 圧力30 MPaにおける安定運転ができることを確認した。

【結果と考察】

回分法による実験では、いずれの反応条件においてもペンタエリスリトールの生成は確認できなかった。そのため、既往の研究⁴⁾において使用している2mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を水:水酸化ナトリウム水溶液を100:1の割合で添加し実験を行った。結果は、反応温度が250, および300 °Cの時、主生成物のMSスペクトルが純物質のみで分析した結果と一致したため、生成物がペンタエリスリトールであると同定し、ペンタエリスリトールの生成を確認した。これは、既往の研究における反応スキーム⁴⁾(Scheme 1)より、副生成物としてギ酸ナトリウムが生成されていることから、主生成物が選択的に合成されたと考えている。一方、350および400 °Cにおける実験では、ペンタエリスリトールの生成は確認できなかったことから、この反応条件においては、別の分解反応が起こっていることが示唆された。

また、既往の研究にないより弱い塩基触媒、炭酸ナトリウムを加えた実験も行った。その結果、250 °Cにおいてペンタエリスリトールの生成を確

認した。250 °C, 60 minにおける生成物のMSスペクトルをFig.2に示す。

この結果より、生成するギ酸を中和するのに十分な弱塩基は必要であることが結論された。

引き続きこの条件で、流通式装置での実験を進める。

【参考文献】

- 1) T. Swada, et al., *Green Chem.*, **2009**, Vol. 11, 1675-1680.
- 2) M. Tanaka, et al., *Chem Eur. J.* **2010** 印刷中.
- 3) *Organic Syntheses, Coll. Vol. 1*, p.425 (1941); Vol. 4, p.53 (1925)
- 4) M. S. Peters, et al., *Ind. & Eng. Chem.*, **1955**, Vol 47, No 9, 1710-1713.

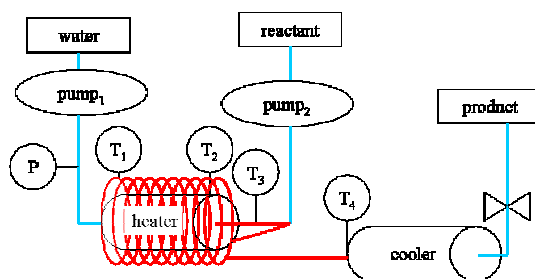
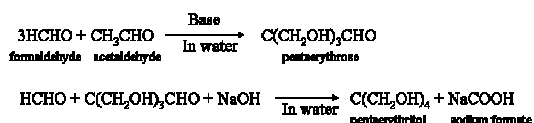


Fig.1 連続合成システムのフロー図



Scheme 1 既往の研究における反応スキーム

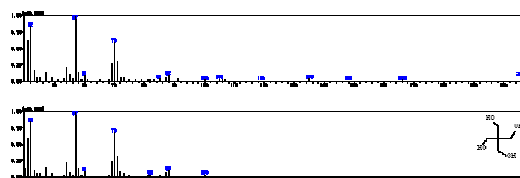


Fig.2 250 °C, 60 minにおける
生成物のMSスペクトル