

高温高压水を用いた流通法による有機反応プロセスの開発

日大生産工(院)○三浦 裕彦, 日大生産工 佐藤 敏幸, 岡田 昌樹, 日秋 俊彦

日大理工 岩村 秀

【緒言】

近年, 有機反応プロセスの収率や選択率向上に貢献している有機溶媒や酸・塩基触媒の代替溶媒として高温高压水が注目されている。高温高压環境下における水は, 臨界点($T_c > 374\text{ }^\circ\text{C}$, $P_c > 22.1\text{ MPa}$)近傍において誘電率や水の自己解離定数が連続かつ大幅に変化することから, 溶解度や酸・塩基反応の制御が可能になり, 材料合成の観点から魅力的な環境調和型溶媒となりうる。本研究室では, これまでにこれらの特長を活かし, 回分法による有機反応プロセスについて研究を進めており, 有機溶媒や触媒を用いることなく, 同等もしくは高収率を誇る新規有機反応プロセスを提案してきた^{1,2)}。しかし, これらのプロセスの実用化にむけてのアプローチとしては, 回分法では困難な溶解度や酸・塩基反応の速度に代表される反応平衡やミリ秒～秒オーダーにおける反応の厳密制御による反応機構の解明が不可欠である。

そこで本研究では, 無触媒有機反応プロセスの実用化にむけて, 原料溶液の急速昇温や高温高压飽和水溶液の急速冷却が可能な流通式反応装置³⁾を新たに開発し, 水を溶媒として用いた連続反応プロセスの開発を行う。具体的には, まず, 開発した流通式反応装置の性能試験を実施する。次に, 実プロセス化にむけ, アリルフェニルエーテルからアリルフェノールの合成^{4,5)}や α -ピネンからリモネンおよび p -シメンの合成⁶⁾(Scheme 1)を行い, 得られた結果より, 本プロセスの有用性について検証を行った。

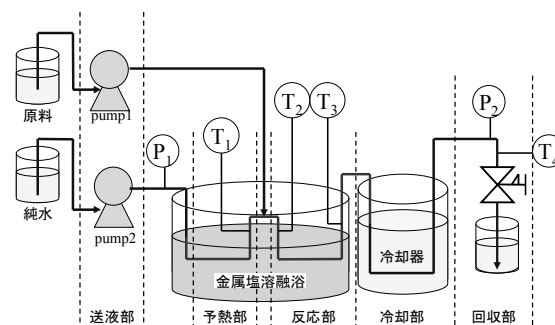
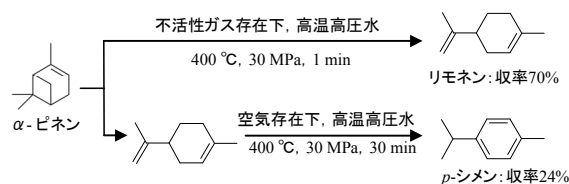


Fig.1 開発した流通式反応装置の概略図

Scheme 1 α -ピネンの反応機構

【実験】

開発した流通式反応装置の概略図を Fig.1 に示す。本装置は, 主に, 送液部, 加熱部, 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, 高温高压水とな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。予熱部および反応部には 1/16 inch チューブを使用し, 加熱には金属塩溶融浴を用いた。原料溶液および高温高压水の混合には, 流路内径 1.3 mm の T 字型継手を用いた。所定の滞在時間経

Development of Organic Reaction Processes by the Flow System Using Pressurized Hot Water

Hirohiko MIURA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, Toshihiko HIAKI,
and Hiizu IWAMURA

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。実験を始めるにあたり、開発した流通式反応装置の性能について、流体に水を用いて検証を行った。その結果、予熱部長さ 1 m, 反応部加熱温度 400 °C, 系内圧力 30 MPa, 送液流量 0.1 g/min (pump1)および 10 g/min (pump2), 1 時間の稼動において温度、圧力の異常や配管、継手部位からの流体のリークは確認されず、反応条件を正常に維持できることを確認した。

回収した生成物の定性・定量分析には、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、カラムには Agilent Technologies 社製 DB-5MS(長さ:30 m, 内径:0.25 mm, 膜厚:0.25 μ m)を使用した。

【結果および考察】

①アリルフェノールの合成

実験は、内容積10 cm³の回分式反応器を用いて反応温度250～400 °C, 反応圧力30 MPa(水密度0.35 g/cm³から換算, それ以外は飽和蒸気圧), 反応時間10～120 minで行った。また、超純水と原料であるアリルフェニルエーテルの物質質量比は100:1とした。結果より、反応温度250 °C, 反応時間20 minの時、最大収率66%でアリルフェノールの合成に成功した。次に、流通法によるアリルフェノール合成について検討した結果、反応温度250 °C, 反応圧力30 MPa, 滞在時間21 s, 総流量10.1 g/min(pump1:0.1 g/min, pump2:10 g/min)の条件時に、収率20%を達成し、アリルフェノールの合成に成功した。

② α -ピネンからリモネン、*p*-シメンの合成

回分法により提案したScheme 1の反応機構を参考にし、実験は、反応温度400 °C, 反応圧力30 MPaで行った。また、滞在時間は、物質質量比原料:水=1:100とし、総流量(1.01～10.1 g/min)を変化させることにより滞在時間(58～6

s)を決定した。その結果、総流量5.05 g/min, 滞在時間11 sの条件下において、最大収率20%でリモネンの合成に成功したが、*p*-シメンの生成は確認できなかった。これは、微小空間における水の溶存酸素量が極めて少ないため反応に影響しなかったと考えている。この結果からリモネンの収率は、回分法と比べて極めて低いことがわかった。また、 α -ピネンからリモネンへの転換率を分析した結果、転換率は82%であり、原料である α -ピネンや未回収の生成物が多く(約80%)存在していることが明らかになった。未回収に至った要因としては、背圧弁にあるデッドスペースの影響や α -ピネンが水と混合し、コロイド状の白濁溶液になる影響から液液抽出において有機溶媒に分配されにくくなっていることが考えられる。

次に、反応(原料供給)開始から終了までを20 minに区切り、各インターバルの収率変化について最高収率を得た滞在時間11 sの条件下で検討を行った。その結果、未反応物や生成物を回収できるまで約120 minかかり、その後、収率が約20%で得られることが明らかになった。

今後は、更なる最適反応条件(反応温度、滞在時間)を探索し、リモネンの収率向上および生成物の回収ロス改善を行い、さらに酸化剤である過酸化水素水の添加による α -ピネンから*p*-シメンの合成についても検討を行い、結果を当日発表する。

【参考文献】

- 1) M. Tanaka et al., *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17(2), 606-612.
- 2) T. Sawada et al., *Green Chem.*, **2009**, 11, 1675-1680.
- 3) T. Adschiri et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1992**, 75(4), 1019-1022
- 4) H. Kawanami, et al., *Chem. Eng. J.*, **2011**, 167, 572-577
- 5) M. Mukaide, et al., *J. Supercrit. Fluids.*, **2007**, 42, 104-109
- 6) 川原友美, 平成20年度日本大学修士論文