

# 環境調和型有機ハイドライド合成法

有機ハイドライドは、シクロヘキサンやデカリンなどの液体有機物であり、脱水素触媒により芳香族炭化水素と水素に分解し(水素放出)、芳香族炭化水素と水素から合成することができる(水素貯蔵)。また、軽量・コンパクトであること、安全性に優れ、水素の取り出しも容易なため、有機ハイドライドを利用する水素貯蔵・供給システムが期待されている。固体触媒を利用する芳香族炭化水素の水素化プロセスのうち、気相水素化触媒反応は高速で進行するが、高温を必要とし基質の分解物由来による炭素質の堆積による触媒劣化がおこる。また液相法では有機溶媒に基質を溶かし固体触媒に基質を接触させて進行させるが、反応終了後、蒸留による生成物と有機溶媒との分離が必要となる。一般に物質を臨界点以上の温度、圧力にすると、溶解力と拡散性に優れた超臨界状態となり有用な反応媒体として作用する。中でも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無毒、不燃性であることから超臨界二酸化炭素は有機溶媒に比較して安全性が極めて高い溶媒となりうる。

今回我々は超臨界二酸化炭素溶媒と固体触媒を組み合わせた多相系触媒反応システムを利用した環境調和型・省エネルギー型有機合

成システムを利用して60℃程度の低温でナフタレンを水素化し有機ハイドライドであるデカリンを収率ほぼ100%で合成する技術を開発した。概念を図1に示す。まず高圧反応器に担持金属触媒、ナフタレンと(一定量の)二酸化炭素および水素を加える。温度と圧力を上げると超臨界状態の二酸化炭素中にナフタレンが溶解し、担持金属触媒表面上でナフタレンの水素化反応が進行してデカリンが得られる。反応終了後には温度を下げ、二酸化炭素を気体として回収後、生成物であるデカリンと触媒を物理的に回収できるというシステムである。二酸化炭素も触媒も反応終了後に回収して再利用することができる。

これまでのナフタレン水素化法では150～300℃の高温が必要であったが、この超臨界法では大幅に反応温度を下げることができる。また、分解物や高分子環状物が副成しないこと、超臨界二酸化炭素溶媒の高い洗浄力により金属触媒表面が常に清浄化できるといった特長を有する。更に従来法ではナフタレンが水素化する際に部分核水素化体であるテトラリンが多くできてしまうが、超臨界法ではデカリン収率が非常に高いことも大きな特長である。現在、更に高機能な水素化触媒開発を進めている。

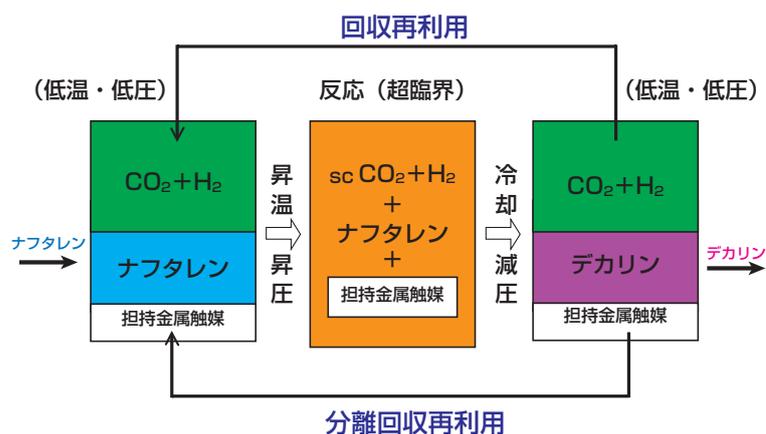


図1 超臨界二酸化炭素と固体触媒を用いる多相系水素化反応システム

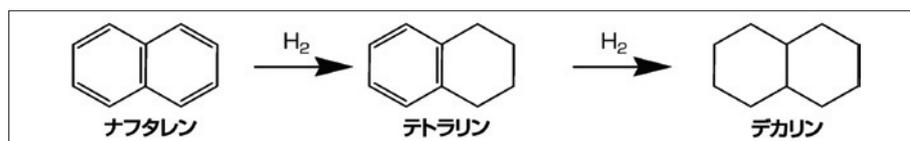


図2 ナフタレン水素化反応スキーム



しらいまごゆき  
白井 誠之  
m.shirai@aist.go.jp  
超臨界流体研究センター

関連情報

- 特願 2004-270570 「環境調和型ナフタレン類水素化システム」.
- プレス発表, 平成 16 年 9 月 17 日 [http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2004/pr20040917/pr20040917.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2004/pr20040917/pr20040917.html)
- N. Hiyoshi, C. V. Rode, O. Sato, M. Shirai, J. Jpn. Petrol. Inst., Vol. 47, 410 (2004).