

2004年

3. GSC 研究成果発表会（産業技術総合研究所）

04年1月30日に開催された第1回のGSC成果発表会では産総研の関係6部門（環境調和技術研究部門、物質プロセス研究部門、超臨界流体研究センター、など）から環境にやさしい技術に関する研究が口頭で9件（総論を含む）、ポスターで29件（一部口頭と重複あり）発表された。参加者は約150名、終日熱心な討議が行われた。

産総研はGSCを持続的発展のために必須の化学研究と位置づけており、全体の6%の研究者を投入して触媒・分離膜・超臨界溶媒を中心に研究を推進している。

いくつかの発表を紹介する。

1) 特別講演

産総研の発表の前に、経産省機能性化学品河本室長、旭化成瀬田特別顧問、国連大学安井副学長による特別講演が行われた。

産業技術立国再生とGSCの役割（経産省化学課機能性化学品室長・河本光明）

技術革新による新産業を国内で起こして行く以外に日本が生き残る道はない。加えて化学産業では環境に調和した製品・プロセスでなければならず、課題は大きい。

アメリカでの経験では、1000の成果の内事業化できるのは6件、その内で上場に至るのは10%であると言われる。GSCは化学を行う者の使命ではあるが、研究自体を目的とすることなく、社会のニーズを見極めて推進する必要がある。

世界の化学系企業におけるGSC（旭化成特別顧問・瀬田重敏）

昨年の第1回GSC国際会議（東京）とGSCN大臣賞の紹介と最近の高分子同友会の海外調査の結果報告。高分子同友会の調査によれば、欧米の化学会社は自社技術に回帰している傾向が顕著であるという。

なお、第2回GSC国際会議は05年6月にワシントンで行われる予定である。

持続的社会的実現の為のGSC（国連大学副学長・安井至）

持続可能な社会の条件は、人々が将来に亘って安全に守られていると認識できること、との立場から、化学品に対するGSCの役割を豊富なデータを用いて説明。

化学物質にはリスクが伴う事は避けられないので、使用・廃棄のレベルまで含めて安全な物質・材料を提供するためにGSCは貢献できる。社会にどうつなげて行くか（=コミュニケーション）が課題であろう。

2) 口頭発表

9件の口頭発表が行われた。

産総研のGSCへの取り組み（環境調和技術研究部門長・春田正毅）

GSCの研究課題は、原料/反応工程/製品/リサイクル/廃棄物処理の5つに大別される。産総研では8部門（センター等を含む）で総数135名の常勤研究者がGSC研究開発に

取り組んでおり（全産総研の約6%）、反応工程に関しては触媒（51名）、分離膜（30名）、超臨界流体（18名）などが中心である。

含酸素有機化合物のハロゲンフリー合成法開発では、基礎化学品については分子状酸素で、精密化学品については過酸化水素で酸化出来る触媒開発を目標としており、例えばアジピン酸をシクロヘキサンの Na_2WO_4 系の触媒で過酸化水素酸化する方法を見出している。

また、化学プラントでのエネルギー消費の大半を占める分離・濃縮工程を分離膜で行う方法を検討している。Pd膜を用いて解離水素原子を供給し酸素とベンゼンの反応を制御して、ベンゼン転化率30%でもフェノール選択率80%を実現する事を見出している（2.2.5参照）ほか、炭素膜による空気からの O_2 分離、高温での水素分離のためのSiC膜、バイオマス醗酵による高濃度エタノール合成のためのゼオライト膜などの開発も進めている。

超臨界流体の利用に関しては、 γ -カプロラクタムを超臨界水マイクロ反応システムによる合成で、1秒以下の反応時間で選択率99%という結果を得ている（2.2.2参照）。

化学産業の質的転換が求められる状況で、GSCは持続可能性社会構築における化学の役割を明確にしたものであり、産総研は積極的に取り組んでいる。

酸化カルボニル化によるPCの直接合成

（高分子基盤技術研究センター・杉山順一）

ビスフェノールA（BPA）のCOによる酸化カルボニル化によってポリカーボネートを得る方法についてPd触媒の再活性化工程に着目して触媒設計を行った。

配位子としてビスカルベンを有する均一系触媒が高活性を示し、分子量約2.4万の実用化レベルのPCが収率80%で得られる事を見出した。さらに、ポリスチレンを用いて固定化できることを確認し、無機担体を用いても活性が低下しない事を見出している。BPA以外のビスフェノールにおいても有効である。

この反応は、ノンハロゲン、高エネルギー効率のプロセス実現の可能性を示している。

超臨界水を利用した環境にやさしい有機合成法の開発

（超臨界流体研究センター・生島豊）

超臨界水は臨界点付近でプロトンが活性化されて酸触媒として機能する可能性があることを見出し、酸触媒有機反応を超臨界水中で無触媒で行う方法を提案してきた。その実例として、 γ -カプロラクタム、スチルベンの合成を紹介する。

超臨界水マイクロリアクターシステムを用いて、648K、40MPa、0.7秒程度の反応でシクロヘキサノンオキシムから80%以上の収率でカプロラクタムが生成することを確認、無機酸の共存では99%以上の収率となった。また、スチレンとヨウ化ベンゼンのカップリング反応が無触媒で進行することも認められた。

ホスゲン代替としての二酸化炭素利用技術（物質プロセス研究部門・板倉俊康）

二酸化炭素は化学反応原料としてC1資源となる他にホスゲン代替として無害のカルボニル化剤として有用であり、特に近年高密度状態の利用による反応性改良が可能になって

いる。

炭酸ジメチル、ウレタン、環状炭酸エステル合成を検討、メタノールと二酸化炭素からの炭酸ジメチル合成では 300atm の高圧二酸化炭素を用いて、スズ系触媒の構造最適化、アセタールを脱水剤として用いることにより高収率を得る事を見出した（工業化検討に着手）。同様な手法はウレタン合成にも応用可能である。

また、高密度二酸化炭素は極性有機溶剤などと相分離することを利用して、生成物を均一系触媒相から分離し、触媒をリサイクルする環状カーボネート合成法を開発した。

Pd 膜を利用する還元的水酸基導入反応 （メンブレン化学研究ラボ・丹羽修一）

フェノール、プロピレンオキシド等の含酸素化合物の合成では生成物の反応性が原料よりも高い為に低転化率と多くの副生物生成が余儀なくされている。

Pd 膜を透過する解離水素を用いて酸素を活性化して水酸化してベンゼン、トルエンと反応させる方法(フェノール、クレゾール生成)を検討するために、Pd のコーティング法、二重管・三重管構造の反応器を開発した。クレゾール合成ではトルエン転化率 30%、選択率 80% が可能であり、反応管は長時間の使用ができる。

シリカライト分離膜を用いるバイオエタノール生産プロセスの研究

（環境調和技術研究部門・池上徹）

エタノール発酵液からエタノールを濃縮するためにシリカライト（ゼオライト）膜を用いる方法について検討、5%エタノールを 86%まで濃縮できる事を見出した。しかし、経時的に濃度が下がるのでその原因をさぐり、膜の疎水化のためにシリコンゴムでコーティングする方法を考案、さらに膜の管状化を検討している。

LCA における環境影響評価手法の開発 （LCA 研究センター・伊坪徳宏）

LCA 研究はインベントリー研究と影響評価研究に大別されるが後者は環境科学全体の知見と学際的なとりまとめが必要であり、未だ緒についたばかりである。産総研 LCA センターでは、影響評価研究を最重要課題の一つとして捉え、03 年 3 月に LIME として公表した。

LIME は日本の条件下における被害算定型評価手法で、環境負荷(濃度)からヒト・生物・社会資源が最終的に受ける被害を算定して、環境影響を統合化指標(YEN)で表わそうとする方法である。ケーススタディーとして鉛フリーはんだの健康影響を DALY(障害調整生存年)で表わす検討を行い、従来の鉛はんだに比して 2/3 以下となることを示した。現在、経産省の新 LCA プロジェクトとして、統合化指標の開発等を検討を続行している。

フロン代替洗剤の開発

（フッ素系等温暖化物質対策テクノロジー研究センター・水門潤治）

半導体洗剤等に用いられるフロン系化合物に代わる有効な洗剤として、含フッ素エーテル(HFE)について検討した。大気中での分解は比較的早く数年であり、温暖化影響も小さいと考えられる。また、これらの化合物の合成法を開発し、既に製品化されたものも

ある。

3) ポスター発表

29 件の発表。内訳は酸化反応 6 件など触媒による有機合成に関するものが 14 件、超臨界関連 4 件、高分子 4 件、分離膜関連 2 件などとなっている。

トリフラート化合物による生分解性ポリ乳酸及びその複合体のグリーンエコ合成

(物質プロセス研究部門・国岡正雄、他)

ラクチドをアルミニウムトリフラート $Al(OSO_2CF_3)_3$ 触媒により開環重合してポリ乳酸とする。100℃、6 時間で収率 73%、数平均分子量 18,200 となった。

超臨界二酸化炭素と固体触媒を用いたフェノールの水素化反応

(超臨界流体研究センター・白井誠之、他)

超臨界二酸化炭素を溶媒に、活性炭担持 Rh/Ru/Pt 触媒を用いてフェノールの水素化を行いシクロヘキサノン/シクロヘキサノールを得る反応を検討した。

超臨界水反応場を利用した無機材料の合成(超臨界流体研究センター・林拓道、他)

Ru 含有チタン酸カリウムを超臨界水中で水熱合成し、光触媒活性を固相合成法と比較した。超臨界水熱合成では Ru 担持率が大きくなり、活性も数倍になる。

新規高シリカゼオライト CDS-1 の合成、解析および反応への応用

(メンブレン化学研究ラボ・池田拓史、他)

層状ケイ酸塩の層間脱水重縮合により新しい骨格構造の高シリカゼオライト CDS-1 を開発、気相ベックマン転移によるカプロラクタム合成に用いて好成績を得た。触媒としての最適化を検討中。

含活性酸素セラミックを用いた酸化反応制御

(メンブレン化学研究ラボ・西岡将輝)

東工大細野らはアルミナセメント ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$) が高濃度の活性酸素が包蔵される事を見出しているが、そこから活性 $O^{\cdot-}$ を気相中に取り出してシリコンウェハー表面の酸化操作に用いたところ、効率良く酸化膜が形成されることが判明した。

イソフタル酸環状エステルの高選択的合成およびマイクロ波重合

(高分子基盤技術研究センター・長畑律子、他)

エチレングリコールジアセテートとイソフタル酸ジメチルのエステル交換からポリエチレニソフタレート環状 2 量体を合成し、マイクロ波照射による開環重合の可能性を検討した。単独の開環重合は殆ど進行しないが、BHET (ビスヒドロキシエチルテレフタレート) とのコポリマーは得られる事が分かった。

ポリオレフィン材料への極性基導入（高分子基盤技術研究センター・萩原英昭、他）
機能性を上げるためにポリオレフィンに極性基を導入する事が検討されている。極性基と二重結合部分との間にメチレンスパーサーを有するスパーサー型極性モノマーとプロピレンをジルコノセン触媒で共重合することを見出した。5-ヘキセン-1-オールやアリル系極性モノマーが重合可能である。

環境調和型の半導体用絶縁材料の開発（環境調和技術研究部門・内丸祐子、他）
シリカに代わる低誘電率絶縁層材料として、窒素・ホウ素の無機ユニットと有機ケイ素ユニットから成る高分子材料ボラジン ケイ素ポリマーを開発した。スピンコートでの薄膜化も可能で、誘電率、強度、耐熱性、エッチング性などにも優れる。

高圧二酸化炭素を用いたリポソーム調製法の開発
（環境調和技術研究部門・大竹勝人、他）
超臨界二酸化炭素を溶媒とする長臨界逆相蒸発法による効率的なリポソーム調製法を開発した。リポソームは薬品の徐放システムや化粧品基材として用いられ、従来法は大量の有機溶剤を必要としていた。

二酸化炭素を原料とするヒドロホルミル化反応の開発
（環境調和技術研究部門・富永健一、他）
一酸化炭素の代わりに二酸化炭素と Ru 触媒を用いてメタノール合成やエタノール合成などのヒドロホルミル化反応を開発、イオン性流体を用いる二相系では水素化されやすい基質（1-ヘキセンのように末端二重結合を持つもの）についても適用でき、触媒の分離回収も容易になることを示した。

過酸化水素を用いるグリーンケミストリー（環境調和技術研究部門・佐藤一彦）
過酸化水素を用いた触媒による選択的酸化反応はクリーンなプロセスを与える。アルコール酸化、オレフィンのエポキシ化、環状オレフィンの酸化的切断、環状ケトンの酸化、オレフィンのジオール化、アリルアルコールの酸化、スルフィドの酸化、アルデヒドの酸化、アミンの酸化などの環境調和型酸化反応を開発してきた。

気相酸素を用いた選択的酸化触媒：低温ラジカル活性化による気相一段 PO 合成
（環境調和技術研究部門・三村直樹、他）
Ti / SiO₂ 触媒でプロピレンを活性化してアリルラジカルを生成させ、分子状酸素と直接反応させてプロピレンオキシドを合成する方法を開発。295 °C、3.5atm でプロピレン転化率 10%程度、PO 選択率 30%程度を実現している。

燃料電池構成法の研究（環境調和技術研究部門・国松昌幸、他）

チューブ状の高分子電解質を用いメタノール燃料とする燃料電池、マイクロチューブ型 DMFC を提案、内径 0.3mm 長さ 40mm の電解質チューブに 1mol/l のメタノール水溶液を 1ml / hr で供給して 20mW / cm² の出力を実現した。