

超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト(超超PJ)
最終成果報告会

CO₂を利用する有用化学品合成技術の 研究開発

2022年1月19日(水)

株式会社 日本触媒
岡田 雅希

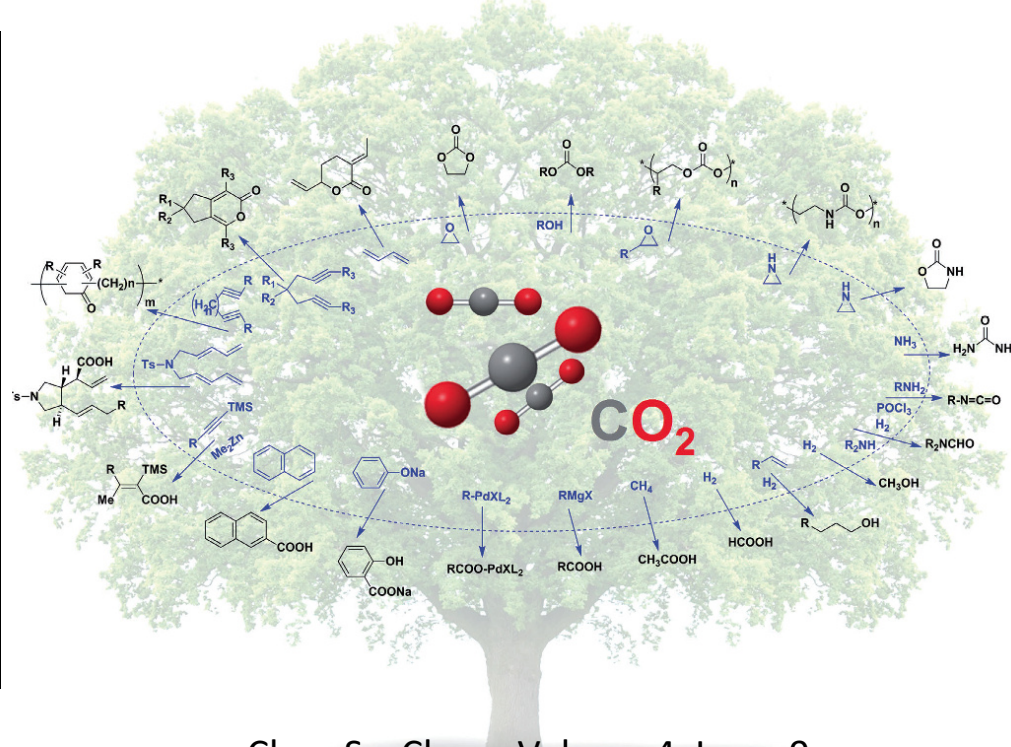
テーマの背景① (社会的背景)

工業規模でのCO₂の化学的利用例

	化学品	世界生産量 [万t/y]		主な用途
		全体	内 CO ₂ 利用技術	
低分子	尿素	17,200	17,200	肥料 プラスチック原料
	メタノール	3,200	200	化成品原料 燃料
	サリチル酸	-	9	医薬品
	環状炭酸エステル	-	4	化成品原料 極性溶媒
高分子	芳香族ポリカーボネート	480	60	エンブラ
	脂肪族ポリカーボネート		10	バインダ 樹脂改質剤
	ポリウレタン	1,800	<10	弾性繊維、塗料 発泡剤

ACS Catal. 2019, 9, 7937, Research Needs (2019)
 2013.4. 発行 二酸化炭素の直接利用最新技術
 Bayer(独)調査資料 2010, IPCC special report 2005

CO₂の化学的利用の学術研究例



ChemSusChem, Volume 4, Issue 9,
 p1216–1240, Sep. 19, 2011, W. Leitner

化石資源に依存しない炭素源確保のため、安全かつ豊富なC1資源である
 CO₂から有用化学品を合成する技術が活発に研究されている

高機能性化学品の製造におけるCO₂利用は少なく、超高難度な課題

テーマの背景② (技術的背景)

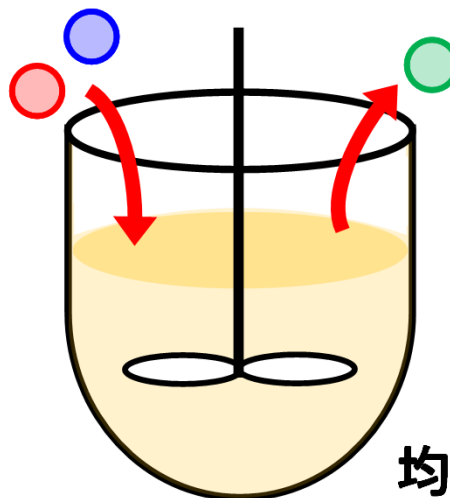
バッチ合成法

メリット

- 複雑な構造の化合物を合成可能

デメリット

- 生産性が低い
 - 各段階で精製操作が必要
 - 大きなエネルギー、労力の消費
 - 多量の廃棄物



原料を反応釜に投入し
反応終了後に生成物を取り出す操作を繰り返して行う合成方法

均一系反応 (分子触媒)

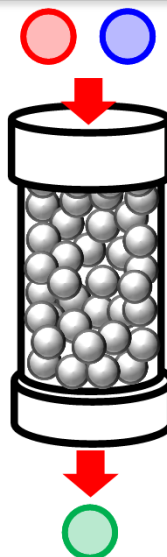
フロー合成法

メリット

- 生産性が高い
- 反応空間が小さく、安全性が高い
- 省エネルギー、省スペース、省廃棄物
- 運転時間で生産量をコントロール

デメリット

- 複雑な構造の化合物の合成が困難



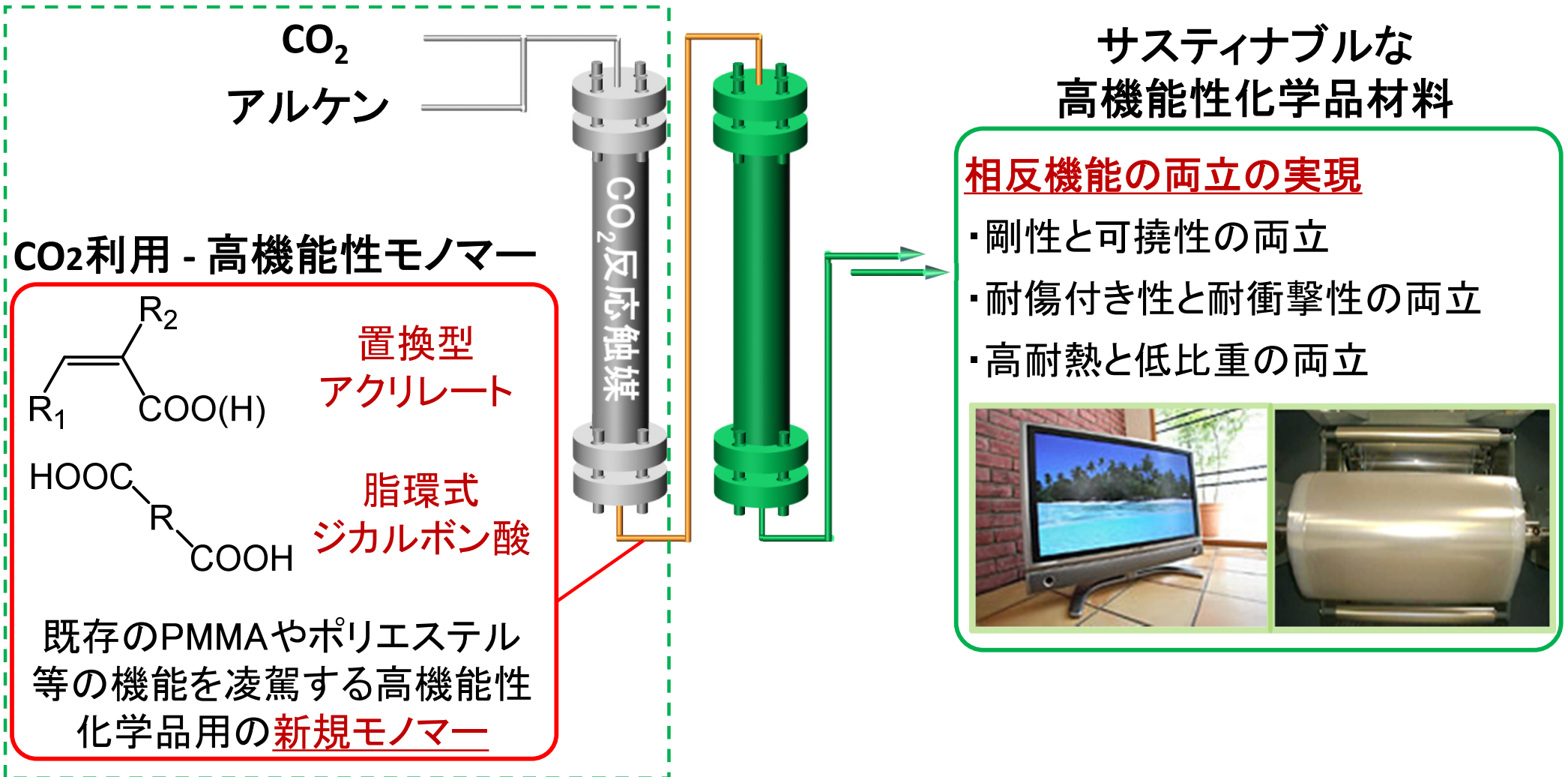
原料を反応器に連続的に投入し、生成物を出口から連続的に得る合成方法

不均一系反応 (固体触媒)

高性能固体(固定化)触媒と、高効率な**連続フロー合成プロセス**の両立が重要

- 両合成技術をつなぐ鍵となるのが**高機能分子触媒の固定化技術** -

CO₂を利用したサステイナブルな高機能性モノマー及びモノマー合成用の高機能固体(固定化)触媒の高速開発(従来比20倍)



計算と実験の協働による反応/触媒の設計指針に基づく研究開発

開発技術

- 1)高機能分子触媒、高効率な反応の設計/解析技術
- 2)高機能分子触媒の固定化技術
- 3)精密フロー合成プロセス

計算科学 (榊先生, 畑中先生, AIST 崔主任)

触媒/反応の設計、性能予測

(反応経路自動探索計算 : GRRM/AFIR)

三位一体のアプローチで
開発時間を短縮

先端計測

触媒構造、触媒反応過程の観察
(高感度計測 / in-situ計測)

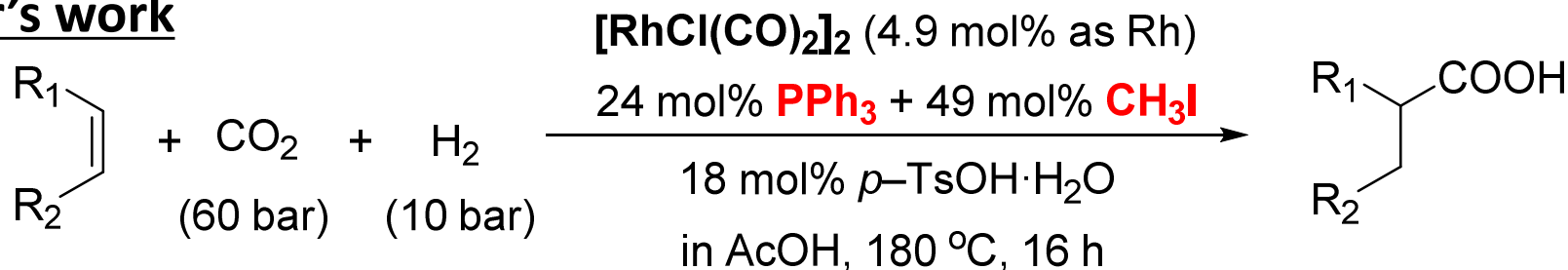
プロセス (AIST 崔TL)

触媒の高速試作、反応の高速評価
(ハイスループット合成/評価)

モデル反応による具体的な取り組み

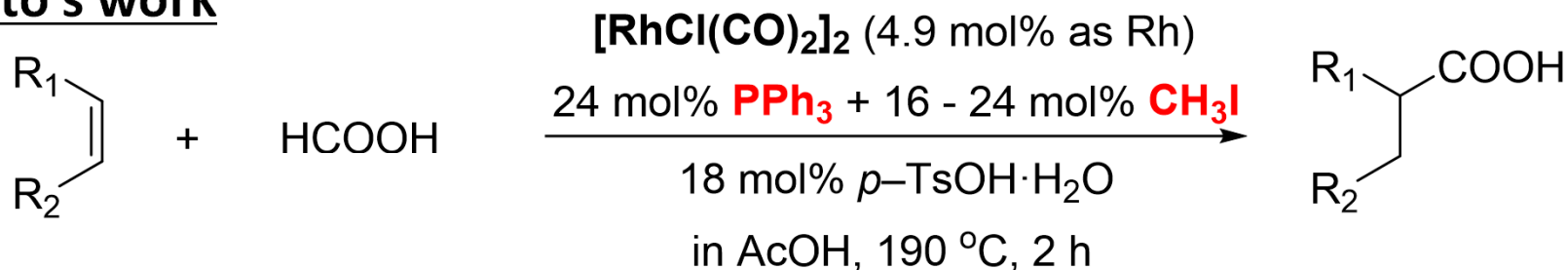
アルケンのヒドロキシカルボニル化

Leitner's work



W. Leitner et. al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 12119.

Simonato's work



J.-P. Simonato, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2003, **197**, 61.

【課題】

- ① 環境に有害なPPh₃、CH₃I、p-TsOH·H₂O等の添加剤が大量に必要
⇒ より環境調和性の高い触媒系の構築が必要
- ② 各反応過程の反応中間体や生成物、触媒活性種の詳細情報は不明

超超PJに参加し、「反応機構の解明」と「触媒活性種の特定」から取り組んだ

開発成果の概要①（モデル反応における取組）

1. 反応機構の解明と触媒活性種の特定

計算と実験の協働により、反応機構と触媒活性種の解析系を構築

- ・有望な触媒活性種を絞り込み、分子触媒の設計指針を得た
- ・副反応を抑制し、反応効率の向上が期待できるフロー合成プロセスの設計指針を得た

2. 環境調和性の高い新規触媒系の開発

- ・ $\text{RhHl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 触媒を開発し、添加剤フリーのアルケンのヒドロキシカルボニル化を実現

3. 固定化触媒への展開を志向した二座P系配位子を用いた触媒系の開発

- ・触媒の溶出抑制が期待できる有望な二座P系配位子の探索に成功
- ・二座P系配位子を含む新規Rh錯体触媒は、 $\text{RhHl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ を凌駕する高収率を達成

4. Rh錯体固定化触媒の開発とそのフロー合成反応への適用

- ・Rh系固定化触媒（プロトタイプ）を使用し、バッチ法でカルボン酸を収率62%で合成
- ・モデル反応のフロープロセス化を実施し、固定化触媒を使用したカルボン酸合成に成功

開発成果の概要② (外部発表) – 実験関連のみ 全19件 –

- 【発表】
- 1)2018.08. TOCAT8 (ポスター)
 - 2)2018.09. 第122回触媒討論会 (口頭)
 - 3)2018.07. 第56回触媒研究懇談会 (口頭)
 - 4)2019.03. Flowst第10回ワークショップ (口頭)
 - 5)2019.06. 第8回JACI/GSCシンポジウム (ポスター)
 - 6)2021.06. 第10回JACI/GSCシンポジウム (ポスター)
 - 7)2021.09. 第67回有機金属化学討論会 (口頭)
 - 8)2021.11. 大阪大学 OTRI触媒科学シンポジウム (口頭)
延期中 ICA-ICI 2020国際シンポジウム/韓国 (ポスター)

全8件

- 【論文】
- 1)*J. CO₂ Util.*, **25**, 1(2018)
 - 2)*Org. Biomol. Chem.*, 2021, **19**, 8727.
 - 3)作成中

全3件

- 【特許】
- 1)カルボン酸の製造方法(4級アンモニウム塩) 2020.10.19出願
 - 1-1) カルボン酸の製造方法(4級アンモニウム塩) 2021.4.2 出願(国内優先)
 - 1-2) カルボン酸の製造方法(4級アンモニウム塩) 2021.10.13 出願(国内優先)
 - 2)カルボン酸の製造方法(固定化触媒によるフロー合成) 2020.10.19 出願
 - 3)カルボン酸の製造方法(新規Rh錯体触媒/プロモーターフリー) 2021.4.2 出願
 - 3-1) カルボン酸の製造方法(新規Rh錯体触媒) 2021.11.24 出願(国内優先)

全6件

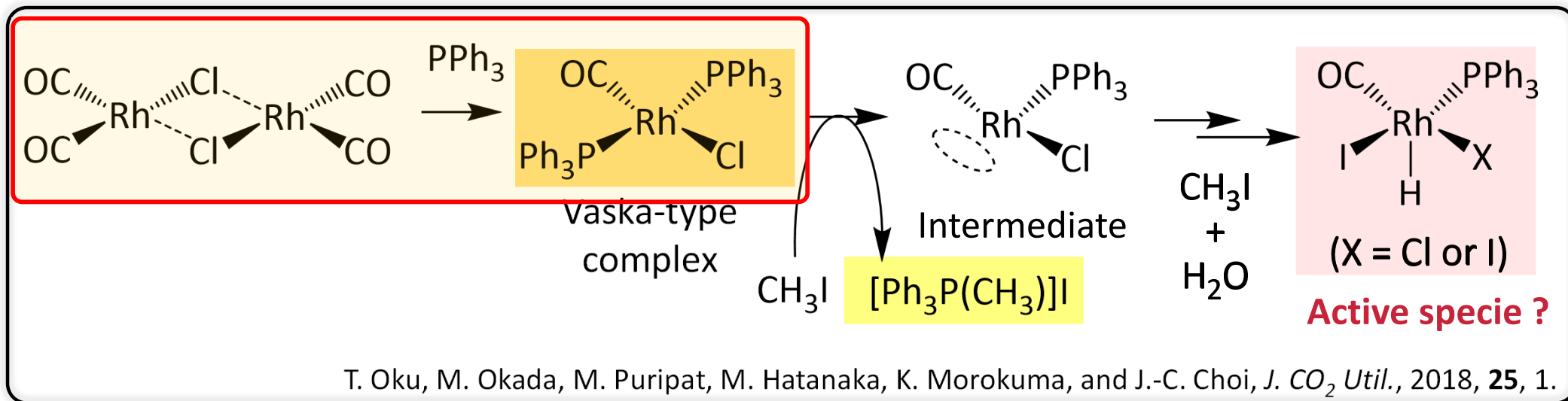
- 【その他】
- 1)ニュースリリース(2021.6.18)
 - 2)日本工業出版(株) クリーンエネルギー(原稿執筆 2021年11月号掲載)

全2件

研究開発の成果 (詳細)

開発トピックス 1 反応機構の解明と触媒活性種の特定

添加剤の役割

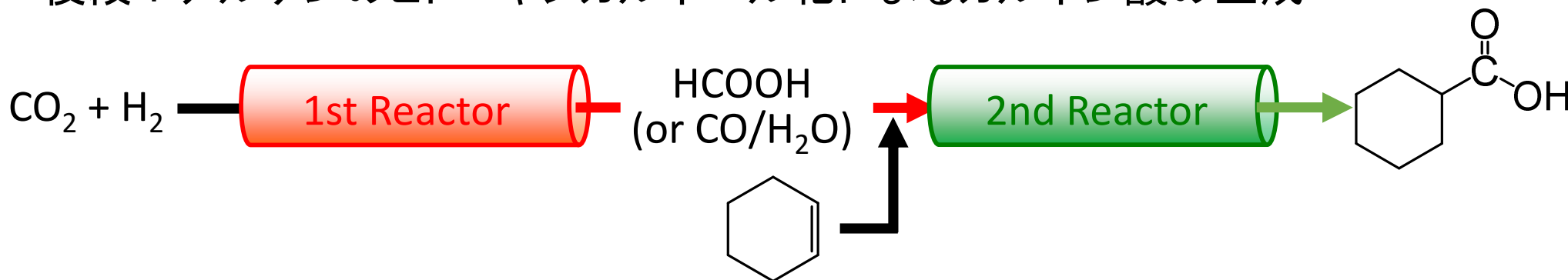


フロー合成プロセスの設計の一例

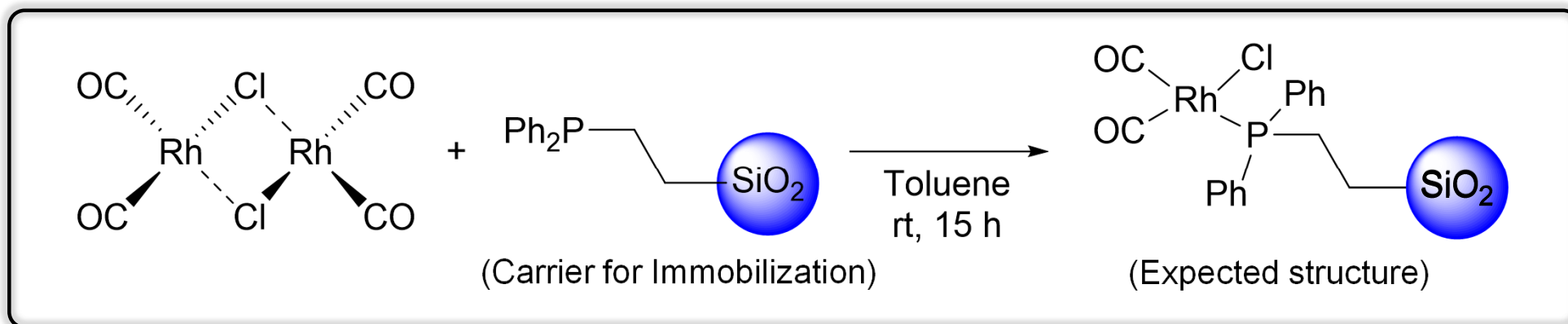
水素化による副反応を抑制するには「直列二段フロー合成プロセス」が有効

前段： $\text{CO}_2/\text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$ (or $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$) 生成

後段：アルケンのヒドロキシカルボニル化によるカルボン酸の生成

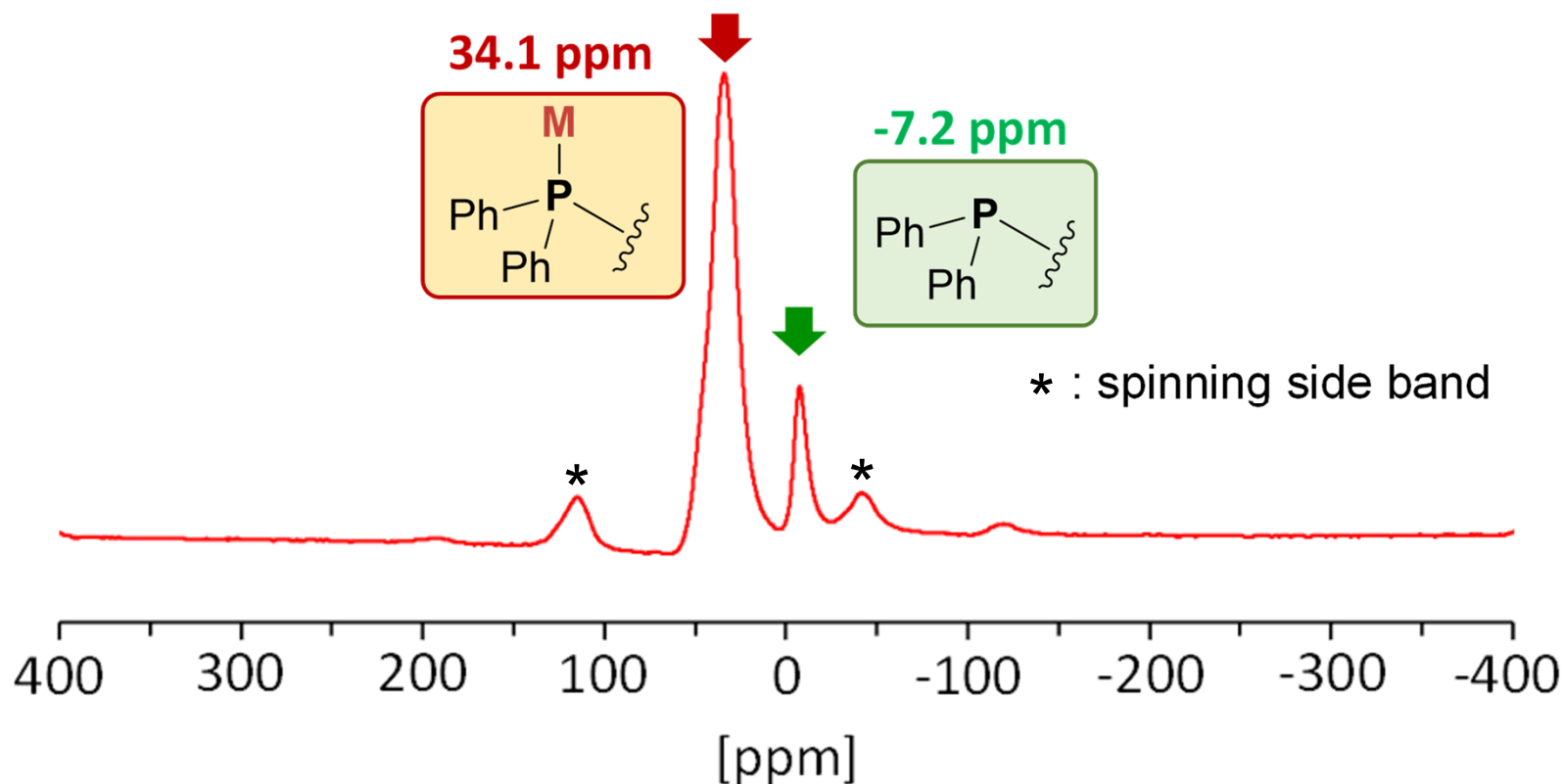


開発トピックス 2-1 固定化触媒(プロトタイプ)の合成

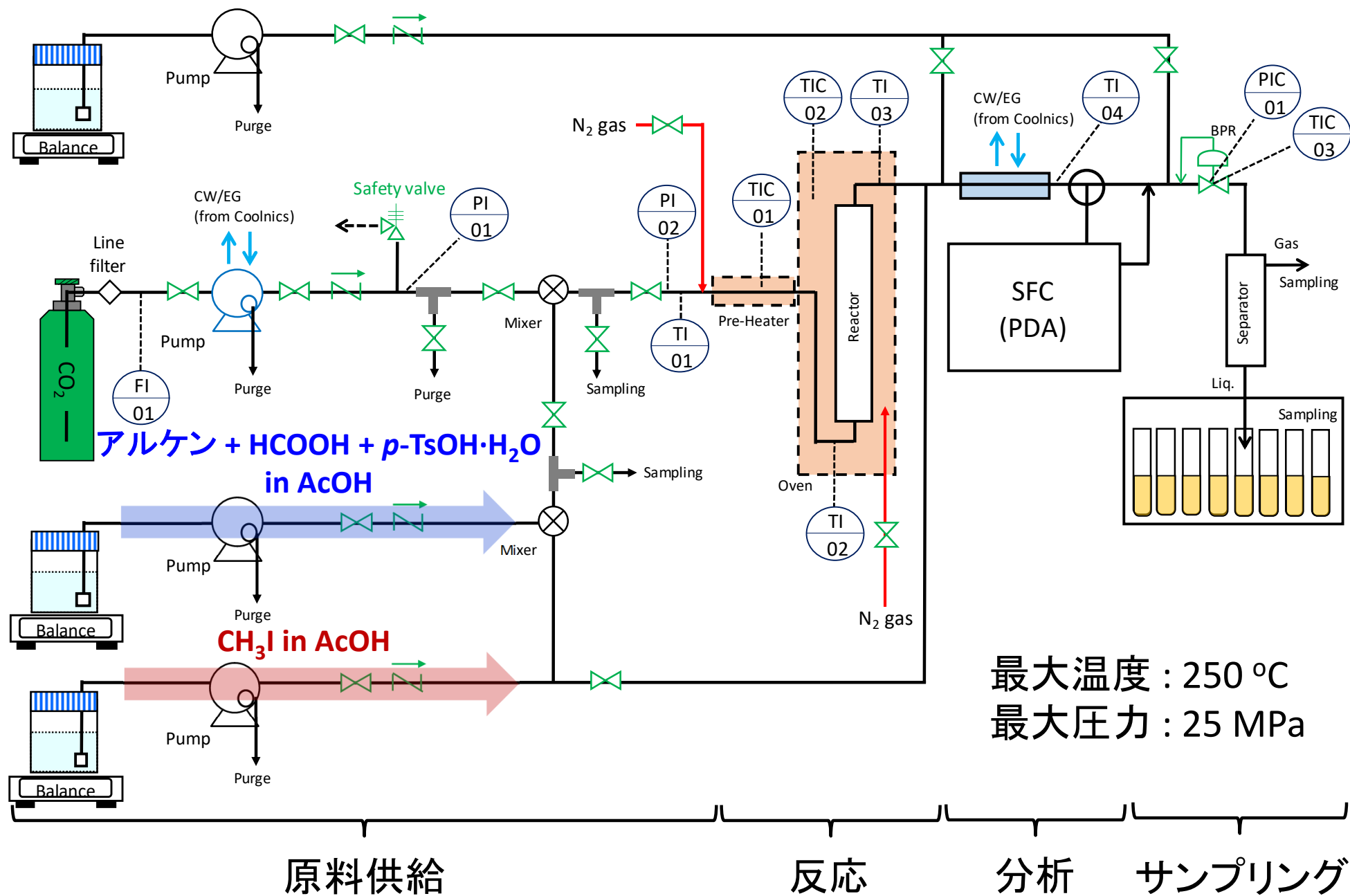


P : Rh = 3 : 1 (molar ratio)

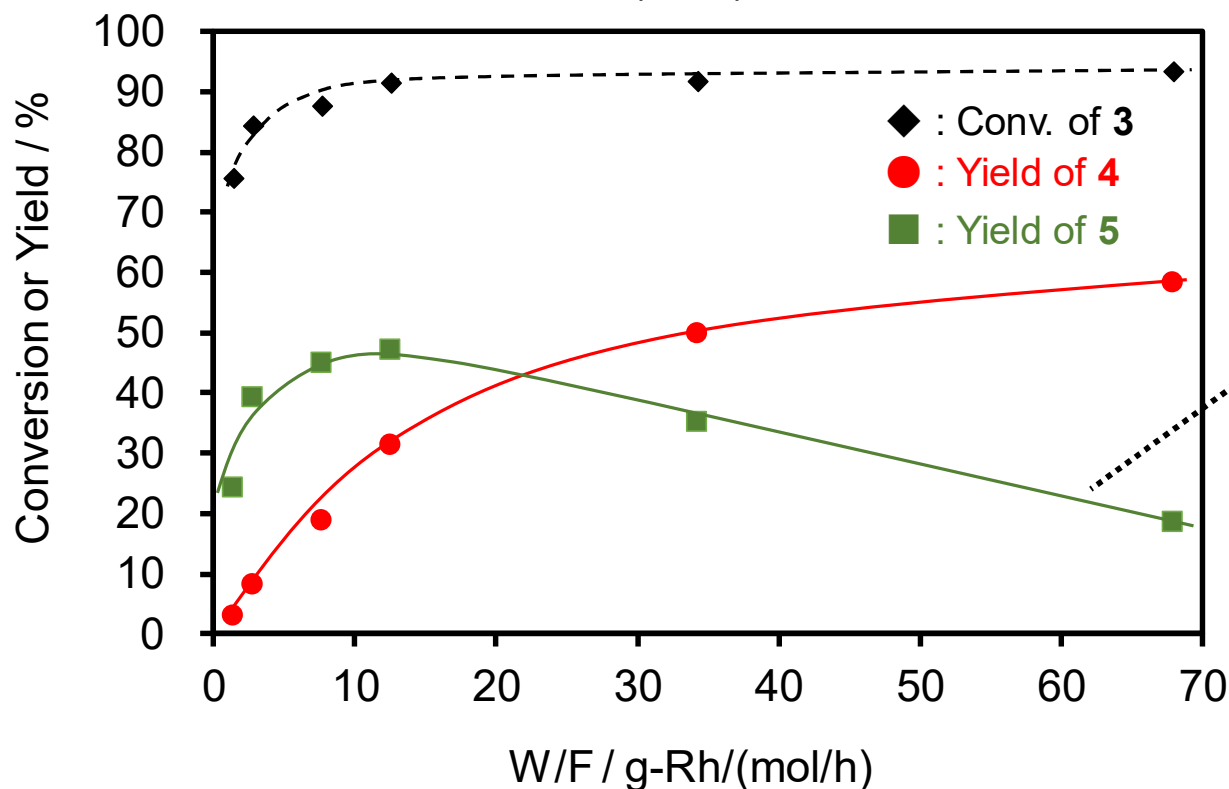
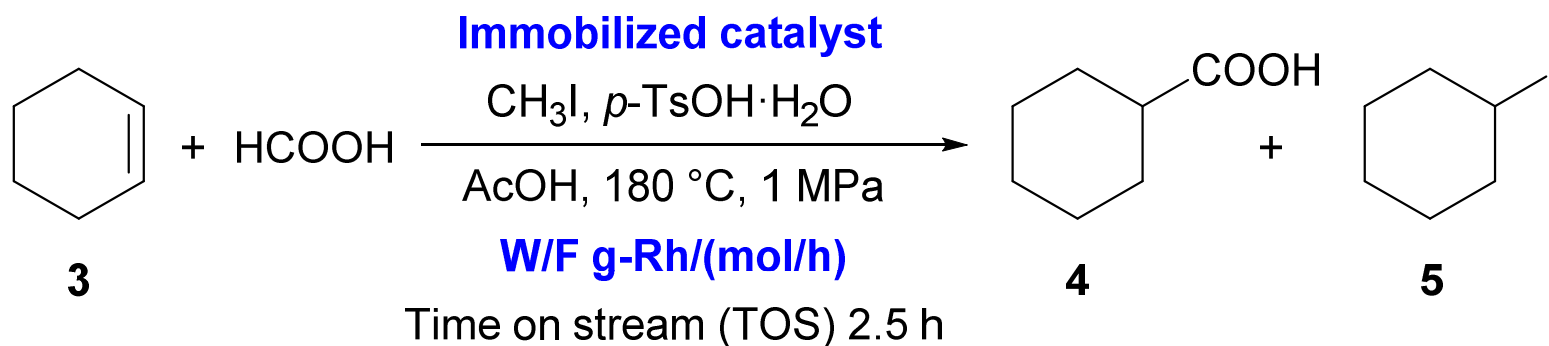
³¹P-CPMAS NMR (12.5 kHz, 4096 scan)



フロー合成装置の概要



開発トピックス 2-2 フロー法による固定化触媒の評価結果



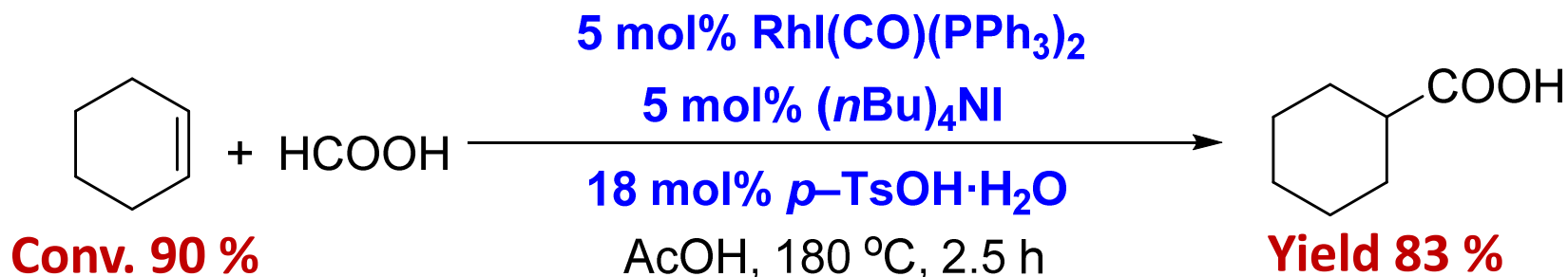
ヨードシクロヘキサンの副生の抑制が必要

Catalyst : Immobilized catalyst (0.28 mmol as Rh), Composition of raw materials :
 $\text{C}_6\text{H}_{10} / \text{HCOOH} / \text{CH}_3\text{I} / p\text{-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O} / \text{AcOH} = 1.0 / 3.6 / 0.5 / 0.2 / 18.6$ (in molar ratio)

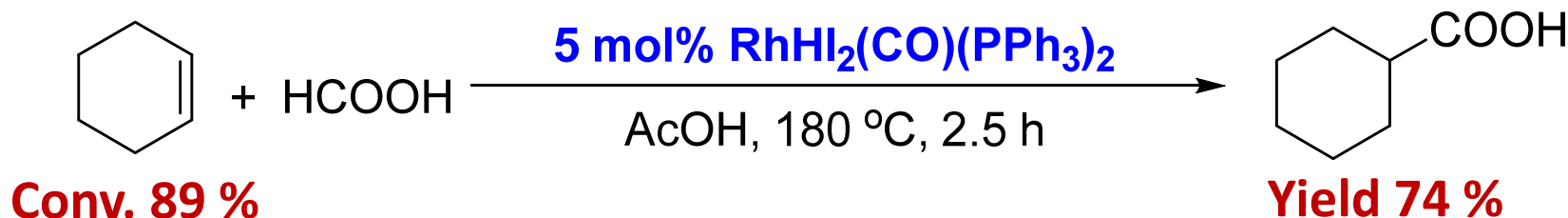
フロー法により、固定化触媒を使用したカルボン酸合成に成功

開発トピックス 3-1 環境調和性の高い新規触媒系の開発

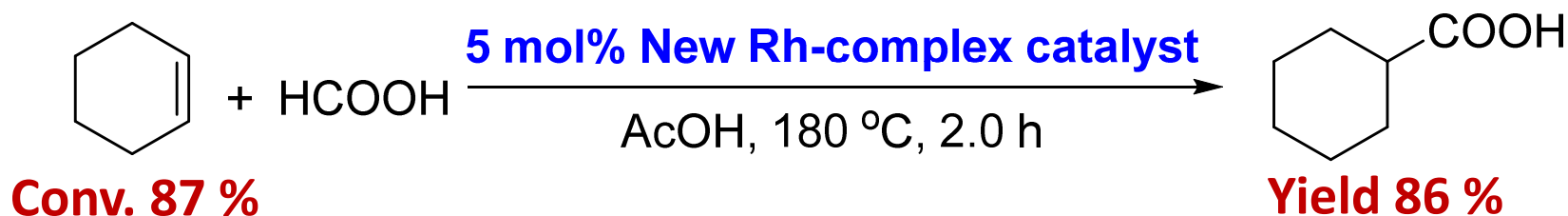
1) $\text{RhI}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 触媒 + R_4NI + $p\text{-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$



2) $\text{RhHI}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 触媒



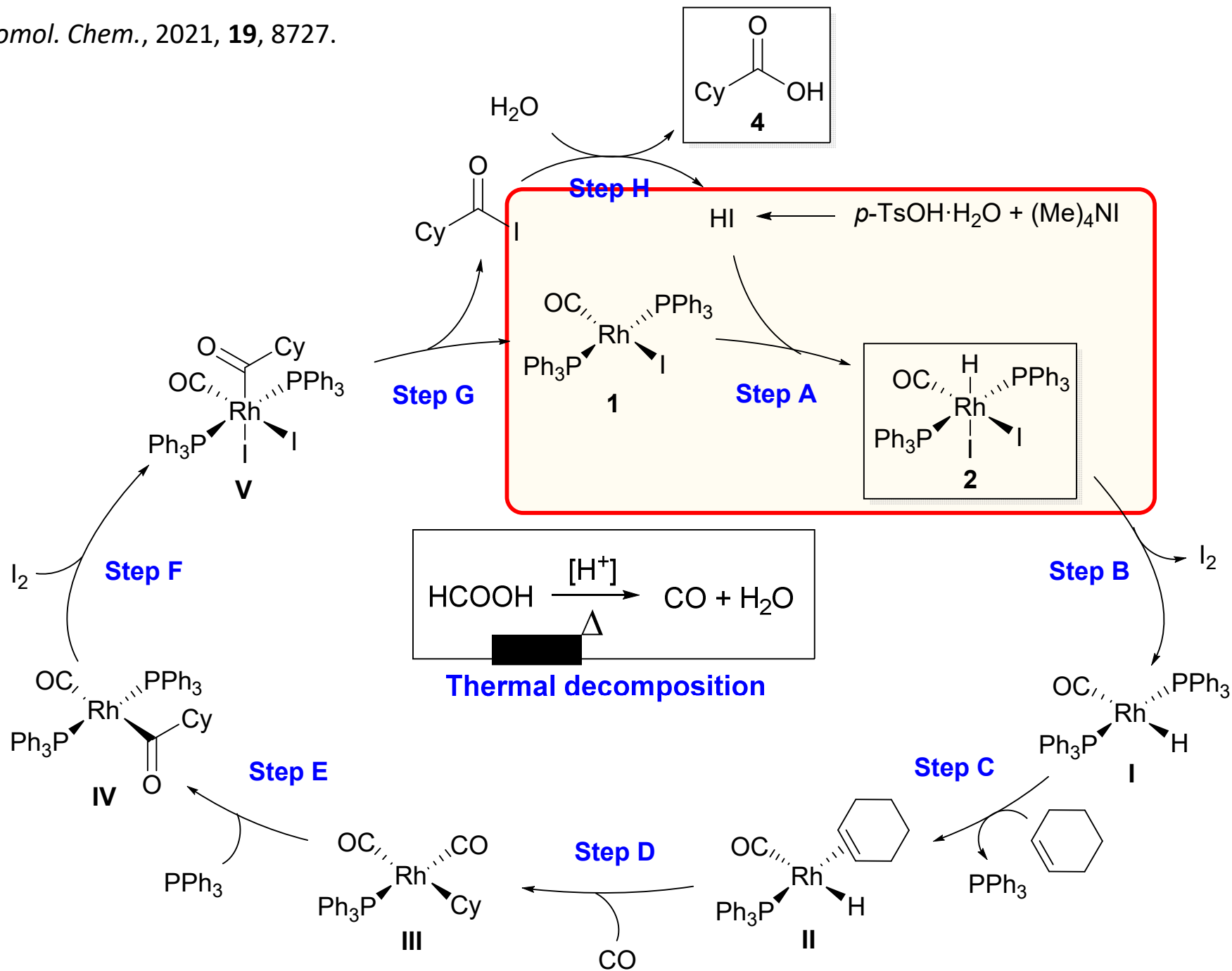
3) 二座P系配位子を含む新規Rh錯体触媒



添加剤を一切必要としない、環境調和性の高い高機能Rh系触媒の開発に成功
フロー法を適用しやすい、シンプルな触媒反応系を構築できた

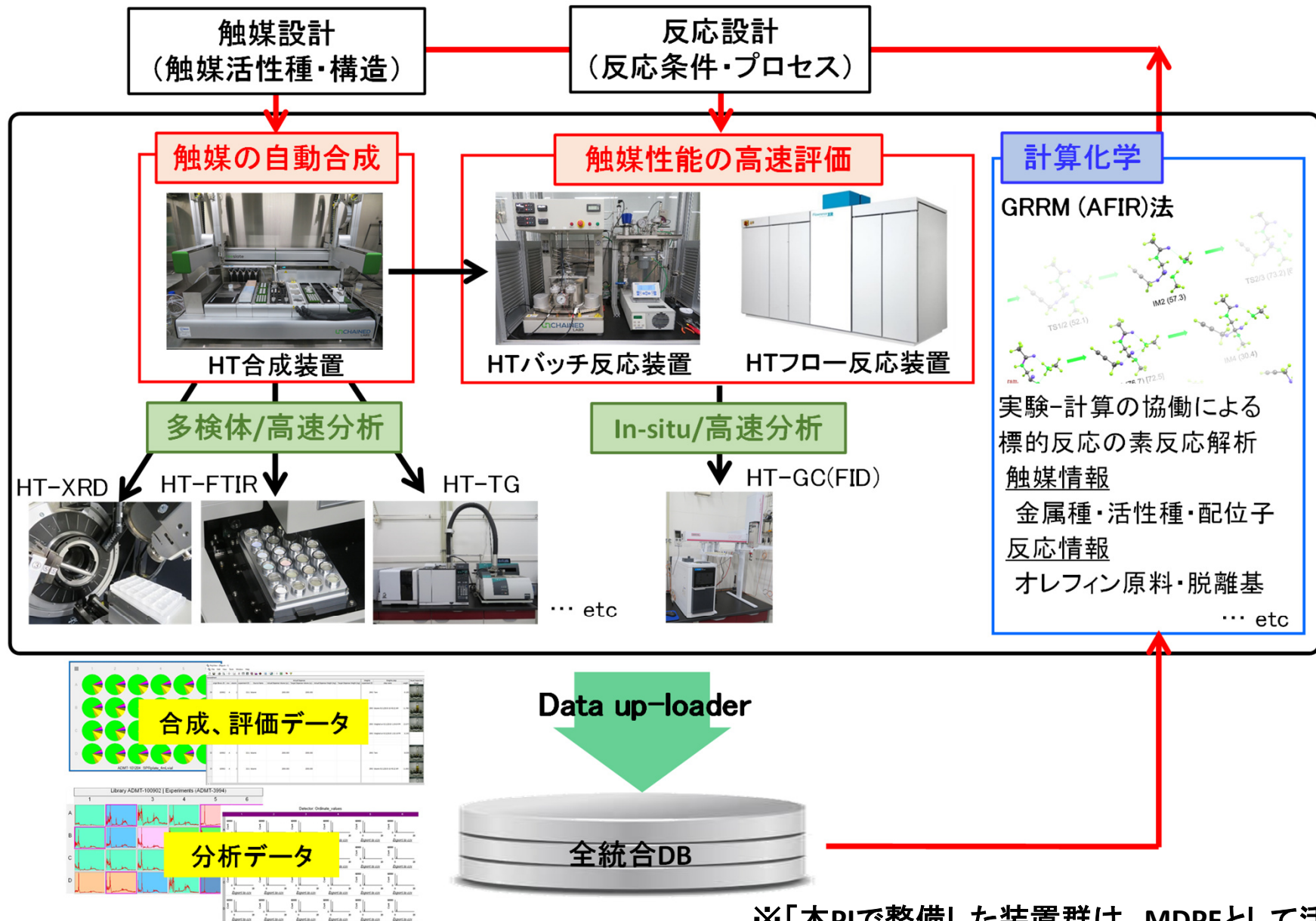
開発トピックス 3-2 新触媒系の想定反応機構

• *Org. Biomol. Chem.*, 2021, **19**, 8727.



今後の展開

- ① 超超PJで構築した高速開発の仕組みの社内展開/活用の検討
- ② (社内での) 逆問題解決の強化、新規な標的反応への拡張(技術蓄積の継続)



以上