

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発

「革新的アクア・固定化触媒プロセス技術開発」

(事後評価)

(2009年度～2011年度 3年間)

プロジェクトの概要(公開)

東京大学大学院理学系研究科

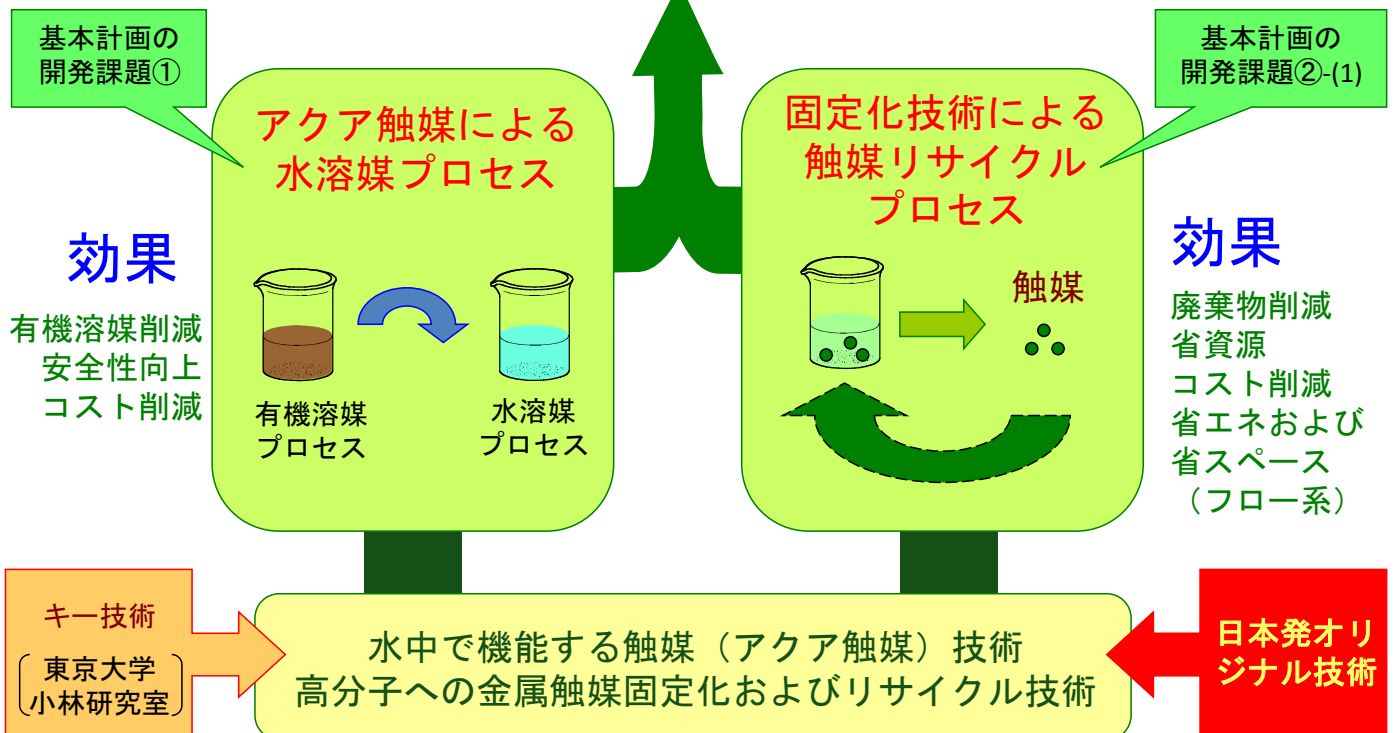
2012年9月14日

1 / 25

研究開発概要

公開

世界をリードする日本発の革新的触媒プロセス



2 / 25

昭和電工

* アクア触媒を用いた希薄有機化合物水溶液から有機物を回収する方法の研究開発



工業廃水からのAcOH回収

日光ケミカルズ

* 固定化触媒を活用する革新的水素化反応システム開発

水素化プロセス



化粧品・医薬品原料の効率的合成

和光純薬工業

* グリーンプロセスのための高分子固定化金属触媒試薬の開発



1段階ジオール化を可能にするOs試薬

グリーン触媒の開発・販売

集中研の体制

PL 小林 修

東京大学大学院理学系
研究科教授

東京大学
小林研究室
(理学系研究科)

- ・ 集中研への基礎技術サポート
- ・ 新触媒技術の集中研への提供
- ・ 技術課題の解決サポート

集中研
(東京大学内)

昭和電工

和光純薬
工業

日光ケミ
カルズ

東京大学

- ・ 各テーマのラボレベル実験・プロセス実験
- ・ 東京大学と企業と共同で研究開発

(1)個別研究開発項目の目標と達成状況(昭和電工・東京大学)

	目標	成果	達成度	今後の課題
<p>①有害な化学物質を削減できる、又は使わない革新的プロセス及び化学品の開発</p> <p>(1)水、アルコール等で機能する触媒の高機能化、回収・再生及び製造に関する共通基盤技術</p>	<p>①水、アルコール等で機能する触媒の活性・耐久性向上</p> <p>・水、アルコール等で機能し、反応率80%以上、選択率90%以上の触媒プロセスを開発する。</p> <p>②触媒反応プロセス、分離回収・再生技術に関する実用化基盤技術</p> <p>・生産量(処理量)10kg～数t/日以上を想定し、ベンチスケール装置により、実用化規模プロセスの概念設計を行う。</p>	<p>①酢酸のエステル化に有効なアクア触媒を検討し、反応率80%以上、選択率90%以上の触媒プロセスを達成。また、廃水への触媒溶出を抑えるため、触媒の水層溶け込み量を一定量以下に抑制。②反応後の分離・回収・再生が可能な触媒開発を達成し、このプロセスをもとに酢酸排水処理量300t/日以上を想定した実用化規模プロセスの概念設計を行い、経済性評価を実施し、実用化に向けた課題を確認。</p>	○	触媒改良によるコスト削減

(1)個別研究開発項目の目標と達成状況(日光ケミカルズ・東京大学)

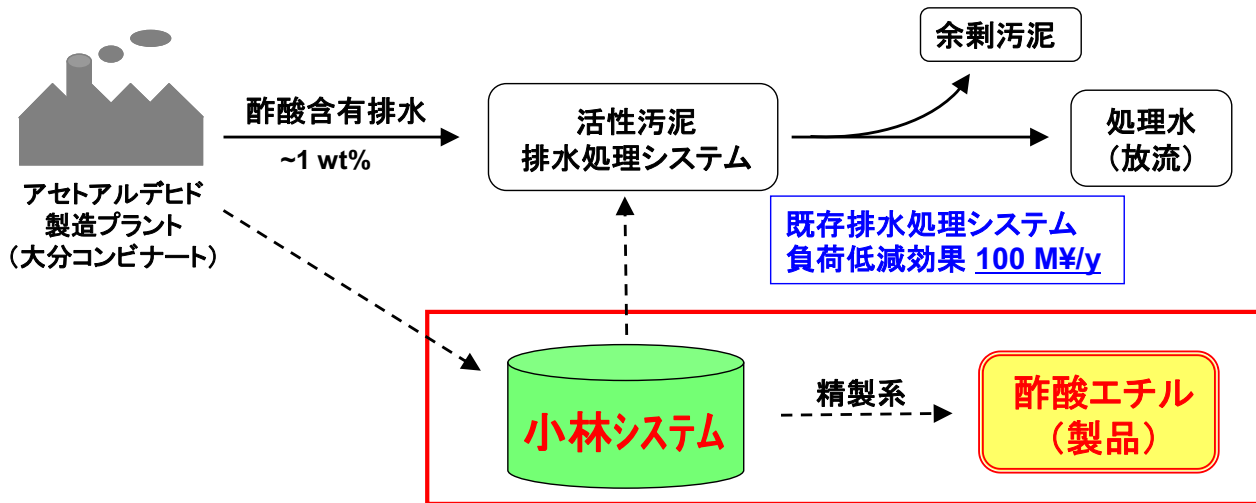
	目標	成果	達成度	今後の課題
<p>②廃棄物、副生成物を削減できる革新的プロセス及び化学品の開発</p> <p>(1)新規な触媒固定化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術</p>	<p>①高活性、高選択性かつ再生可能な新規な固定化触媒プロセスの開発</p> <p>・反応率80%、選択性90%、溶出金属回収率98%以上。</p> <p>②新規な固定化触媒による実用化プロセスに関する設計・開発</p> <p>・生産量10kg～数t/日以上を想定し、ベンチスケール装置により、実用化規模プロセスの概念設計を行う。</p>	<p>①ポリシラン固定化パラジウム触媒を用いることで、高活性、高選択性かつ再生可能な新規な固定化触媒プロセスの開発を達成し、目標である反応率80%、選択性90%を大きく超えており、溶出金属も検出限界以下であり、数値目標を大きく超えて達成。</p> <p>②実生産規模でのフロー反応容器の設計・製造を行い、実際に反応を行い、生産量30kg/日以上を達成した。この水素化システムは本年の実用化が既に決定しており、他の原料を用いるプロセスも今後順次実用化予定。</p>	◎	他製品への適用

(1)個別研究開発項目の目標と達成状況(和光純薬工業・東京大学)

	目標	成果	達成度	今後の課題
②廃棄物、副生成物を削減できる革新的プロセス及び化学品の開発 (1)新規な触媒固定化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術	①高活性、高選択性かつ再生可能な新規な固定化触媒プロセスの開発 ・反応率80%、選択性90%、溶出金属回収率98%以上。 ②新規な固定化触媒による実用化プロセスに関する設計・開発 ・生産量10kg～数t/日以上を想定し、ベンチスケール装置により、実用化規模プロセスの概念設計を行う。	①PIOs触媒を二種類開発し、モデル基質において目標値である反応率80%以上、選択性90%以上を達成し、金属溶出の抑制の目標も達成している。 ②実生産を想定した抗がん剤Camptothecin中間体のスケールアップ合成を行い、1モルスケール(反応時間16h)での合成を達成し、工業化の可能性を示すことができた。また、各PI触媒についてスケールアップ合成が可能であることを示した。	◎	ユーザー企業へのPR、受託合成

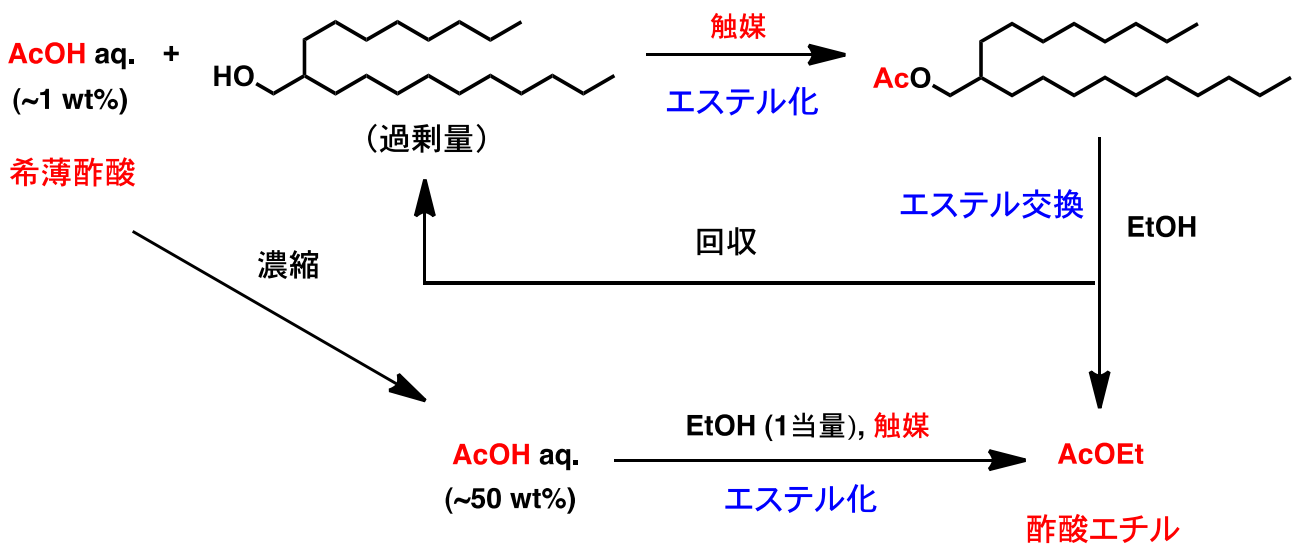
- いずれのテーマにおいても、東京大学の日本発オリジナル技術をもとに、グリーンな触媒プロセス開発において高い収率や選択率、触媒のリサイクル等を達成しており、**基盤技術開発としての目標は達成**できた。
- 各テーマのプロセスの実用化に関しては、
 - ・水素化システムは**本年実用化**予定、
 - ・グリーン触媒試薬(PI触媒)は顧客開拓により**実用化**予定、
 - ・水中エステル化プロセスは触媒改良により**経済性を再評価**予定、となっている。**研究開発はいずれも継続**している。
- これらの触媒技術は種々のアクア・固定化触媒プロセスに応用可能であり、市場の拡大等**大きな波及効果**が期待できる。

個別テーマの成果～希薄酢酸の回収(昭和電工・東京大学)



ALD製造プラント排水から酢酸を50%回収
小林システム／従来システム併用でコンビナート排水バランス維持

個別テーマの成果～希薄酢酸の回収(昭和電工・東京大学)

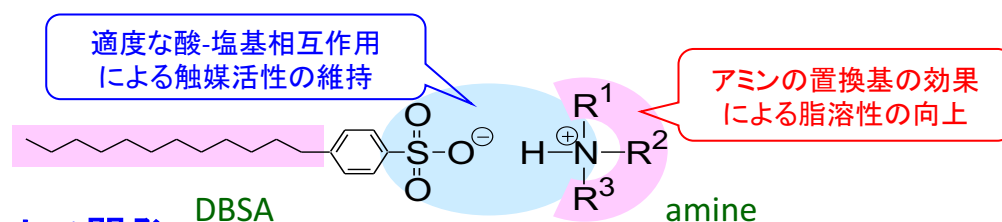


◆ 過剰量の脂溶性アルコールを用いてエステル化を行うエステル化／エステル交換プロセスと、希薄酢酸を濃縮した後にエタノールを1当量用いて酢酸エチルを直接合成する酢酸濃縮／エステル化プロセスを検討

個別テーマの成果～希薄酢酸の回収(昭和電工・東京大学)

◆触媒開発

触媒活性と脂溶性を両立させた**新規アミン塩触媒**等の触媒を開発



◆プロセス開発

エステル化／エステル交換プロセス、及び酢酸濃縮／エステル化プロセスの二つを検討し、後者において水中エステル化反応**収率90%以上**を達成、精製工程も簡略化

◆生産コスト試算

酢酸濃縮/水中エステル化法により、**大幅なコストダウン**達成
設備償却負担が未だ大きく、さらなるコストダウンが必要

◆実用化の見通し

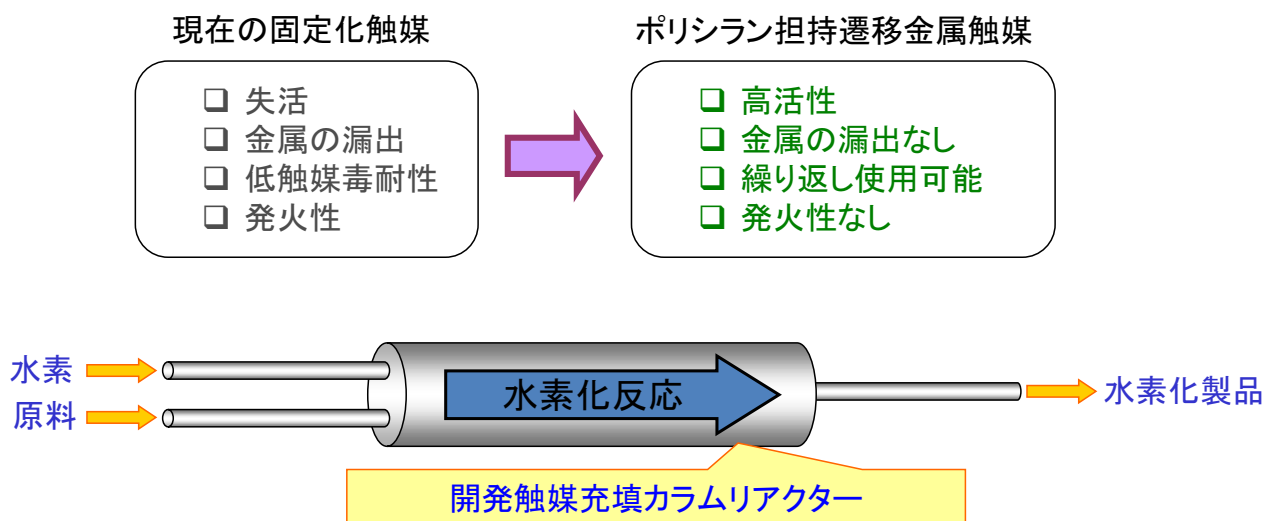
産学連携を図りながら、大学での触媒開発を継続

個別テーマの成果～希薄酢酸の回収(昭和電工・東京大学)

成果の意義

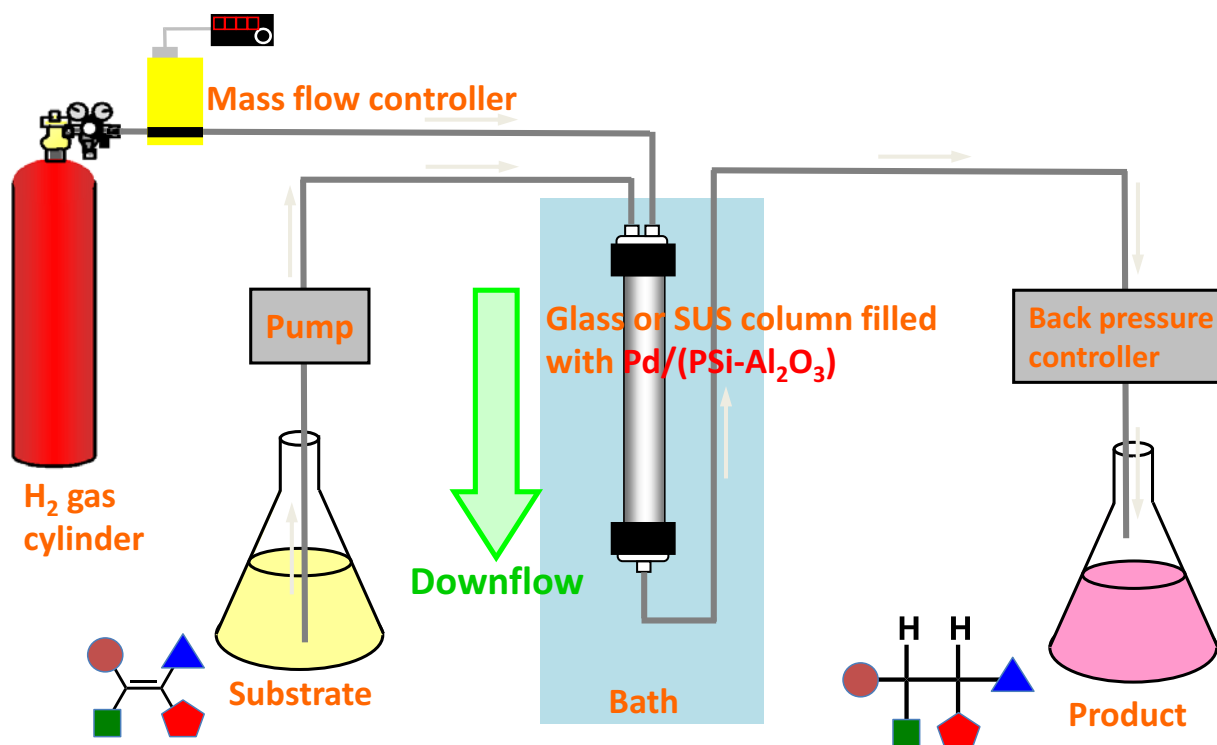
- ◆ 従来技術では困難な、希薄な酢酸水溶液からオリジナルの触媒でのエステル化反応を鍵工程とすることで酢酸エチルを得る技術を開発した。**世界最高水準**であり、他のアクアプロセスへの応用も可能。
- ◆ 当初は水層への触媒の溶出が問題となっていたが、触媒を再設計(脂溶性のアミン塩とする等)することで**溶出を抑制**することも達成した。
- ◆ 本テーマでは**特許出願を6件**行っており、他の酢酸排水への適用等の**波及効果が期待**できる。原料が低濃度のものであっても適用可能であり、**水を溶媒とするグリーンプロセス**が開発できる。

個別テーマの成果～水素化システム開発(日光ケミカルズ・東京大学)



- ◆ 独自に開発したポリシラン固定化パラジウム触媒による水素化システム開発
- ◆ フローリアクターに触媒を充填することにより、連続フロー反応を行う
- ◆ 高い収率、触媒の高い耐久性を目指す

個別テーマの成果～水素化システム開発(日光ケミカルズ・東京大学)



- ◆ 上図の反応システムにより種々の薬粧品原料の水素化反応を行う。

個別テーマの成果～水素化システム開発(日光ケミカルズ・東京大学)

◆触媒開発

ポリシランを高分子担体として用い、ほぼ均一な**パラジウムクラスター**が生成
ポリシランの構造を検討、また二次担体としてアルミナを活用

◆プロセス開発

触媒をフローリアクターに充填し、水素化プロセスを検討、**収率目標達成**
種々の製品において目標とする収率を達成、触媒耐久性も確認、**金属漏出<0.1%**
順次リアクターのスケールアップを行い、**直径200mm(実機レベル)も達成**

◆生産コスト試算

触媒調製方法において、目標とするコスト削減を達成、**実用化可能と判断**

◆実用化の見通し

既存のプロセスから開発プロセスに**本年切り替え**予定
他の製品も順次実用化を進める予定

個別テーマの成果～水素化システム開発(日光ケミカルズ・東京大学)

成果の意義

◆ 従来技術では困難な、長時間の連続生産可能な水素化反応システムをオリジナルの触媒を用いて開発した。本技術は**世界最高水準であり、種々の製品や水素化反応に汎用性がある。**

◆ 開発した水素化プロセスは、既に**本年の実用化が決定している**。他の種々の製品に関しても現在検討中であり、**事業拡大の予定**である。一方で、触媒の構造・活性の研究を引き続き行っていく。

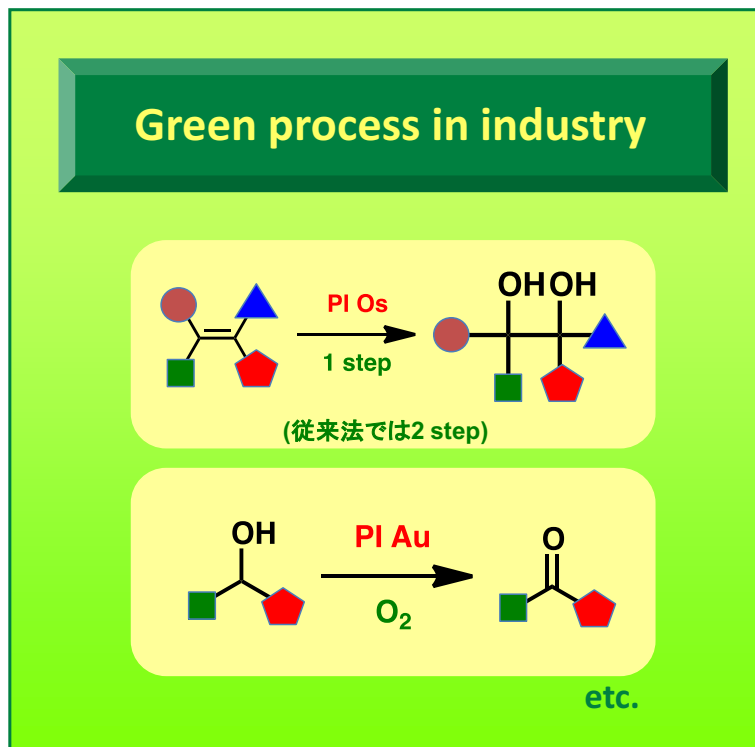
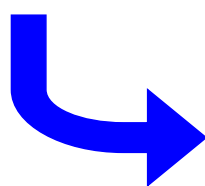
◆ 水素化プロセスは最も頻用される反応の一つであり、技術の**波及効果**が期待できる。例として食品やファインケミカル、石油化学において、**金属廃棄の無いグリーンな水素化プロセスの実現**が期待できる。

個別テーマの成果～グリーン触媒試薬開発(和光純薬工業・東京大学)

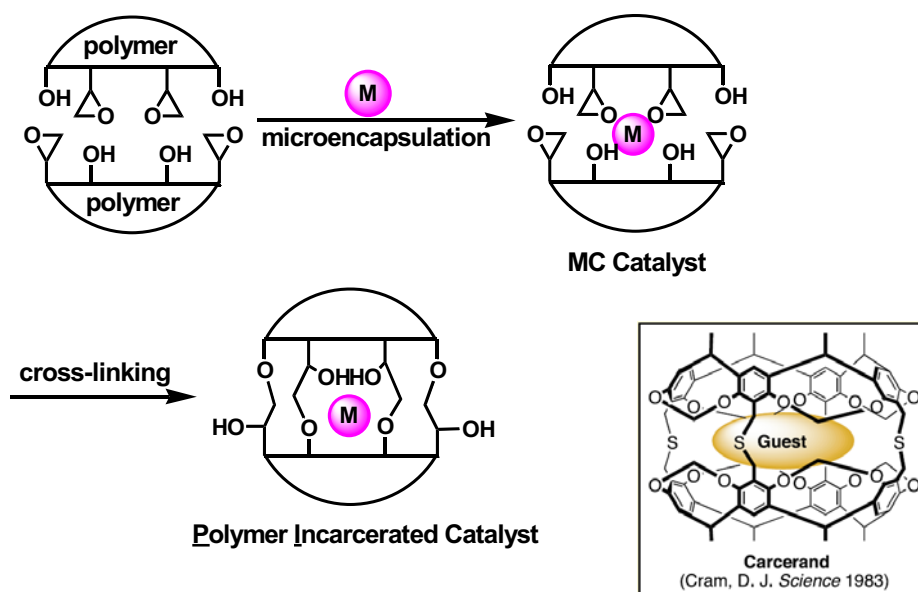
高分子カルセランド型触媒(PI触媒)

PI Os, PI Pd, PI Au,
PI Pt, etc.

グリーン試薬
(リサイクル可能)



個別テーマの成果～グリーン触媒試薬開発(和光純薬工業・東京大学)



- ◆ 独自に開発した高分子カルセランド型金属触媒(PI触媒)を活用し工業化を目指す
- ◆ 毒性の高いオスミウム触媒を固定化することで無毒化し、グリーンプロセスを開発
- ◆ オスミウム以外の金属(パラジウム、金、白金)についてもPI触媒を開発

個別テーマの成果～グリーン触媒試薬開発(和光純薬工業・東京大学)

◆触媒開発

高分子カルセランド型**オスミウム**触媒(PI Os)を開発、配位子固定化も検討
パラジウム、白金、金を固定化したPI触媒も開発

◆プロセス開発

PI Osによる触媒的不斉ジヒドロキシル化反応を行い、**目標値を達成**
抗がん剤カンプトテシン中間体の**1モル合成(スケールアップ合成)**を達成
パラジウム、白金、金を固定化したPI触媒の**100g合成**を達成

◆生産コスト試算

PI Osは繰り返し使用することで、固定化前のオスミウム触媒よりコスト削減可能

◆実用化の見通し

開発触媒は**市場にサンプル供給中**
企業へのPRにより実用化を目指す。受託合成も実施予定

個別テーマの成果～グリーン触媒試薬開発(和光純薬工業・東京大学)

成果の意義

◆ 従来技術では困難な、工業化可能な一段階ジオール化反応をオリジナルの触媒技術を用いて開発した。触媒はリサイクル可能であり、オスミウムの毒性・揮発性が抑制されている。本技術は**世界最高水準**であると言える。様々なジオール化プロセスに適用可能性がある。

◆ PI触媒は、オスミウム以外の様々な金属の固定化が可能であり、**リサイクル可能な、金属廃棄物のないプロセスが可能**である。パラジウム、金、白金でのスケールアップ合成及び反応適用が達成されており、これらを含めた種々の金属での工業化が期待できる。

◆ 触媒開発を継続中であり、上記以外のPI触媒の開発が進んでいる。様々な金属や反応の適用が可能であり、**汎用性のある触媒技術である**。

(3)知的財産権、成果の普及

	H21	H22	H23	計
特許出願(うち外国出願)	3	1	3	7件
論文(査読付き)	0	6	11	17件
研究発表・講演	6	15	22	43件
受賞実績	0	0	0	0件
新聞・雑誌等への掲載	0	3	4	7件
展示会への出展	5	5	5	15件

◆ポスドクを積極的に雇用することにより人材育成に貢献

スライドのみ表示

※平成23年度6月15日 化学工業日報

(1) 成果の実用化可能性

希薄酢酸の回収

本テーマの実用化には経済性評価の改善が必要であり、ラボレベルでの触媒プロセス検討を継続することでコスト削減を目指す。経済性の評価が改善されれば実用化に向けて開発を進める。

水素化システム開発

開発した水素化プロセスは、日光ケミカルズにおいて既存プロセスの置き換えが決定しており、本年中に実用化される。他の種々の製品に関しても現在検討中であり、事業拡大の予定である。

グリーン触媒試薬開発

本プロジェクトで開発したPI触媒をユーザーにサンプル提供しており、今後はユーザーによる工業化や、和光純薬工業による受託合成を目指す。試薬としても和光純薬工業より販売する。試薬販売は実用化の一つの形であるが、PI触媒が実生産プロセスの触媒として用いられるのを最終的な実用化として目指す。そのためのPR活動を行っている。

	2012	2013	~	2017	~	2020近傍
アクア触媒技術	触媒改良、コスト試算 他のエステル化プロセス適用の調査・検討		触媒改良・プロセス検討・事業化検討・他プロセス検討 酢酸エステル合成プロセス			酢酸回収・エステル化プロセスへの波及効果 アクア触媒による化学プロセス全般
ポリシラン触媒技術	サンプル試作・ユーザー評価・製造開始 パイロットプラント試験・プラント建設		量産化・事業拡大 化粧品・医薬品原料			薬粧品以外の水素化プロセスへの波及効果 食品・ファインケミカル・石油化学等
PI触媒技術	触媒サンプルの市場への供給 企業に対するPR活動		工業スケールでの事業化検討 不斉ジヒドロキシル化反応 医薬品合成			固定化金属触媒 (Os, Pd, Pt, Au 等) の事業化 医薬品・化成品・ファインケミカル・受託合成

実用化された際の効果

(1)経済効果

本成果における革新的触媒技術は化学プロセスに対する汎用性の高いものであり、今回のプロジェクトにおいて直接ターゲットとしたプロセス以外の化学品生産プロセスに対しての波及効果が十分に見込める。

酢酸排水処理プロセスへの適用や、水素化反応市場・医薬品事業市場等への波及効果を想定することで約140億円／年の市場拡大効果が期待できる。

(2)GSC効果

金属廃棄物を出さない水素化プロセスの実用化により本プロジェクトのGSC効果も十分得られていると考えられる。今後の水素化プロセスの事業拡大や、アクアプロセスやPI触媒のテーマの進展により、さらに高いGSC効果が見込める。