

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プログラム

高機能不均一触媒の開発と環境調和型化学プロセスの研究開発 (事後評価)

「ナノ触媒を利用した水中不均一条件での酸素酸化反応の開発研究」の詳細 (公開)

魚住泰広

分子科学研究所

2012年 9月14日

研究の位置づけ: NEDO設定課題と具体的検討内容

公開

NEDO設定による4つの課題

水中機能触媒

回収再利用触媒

クリーン酸化触媒

エステル化触媒

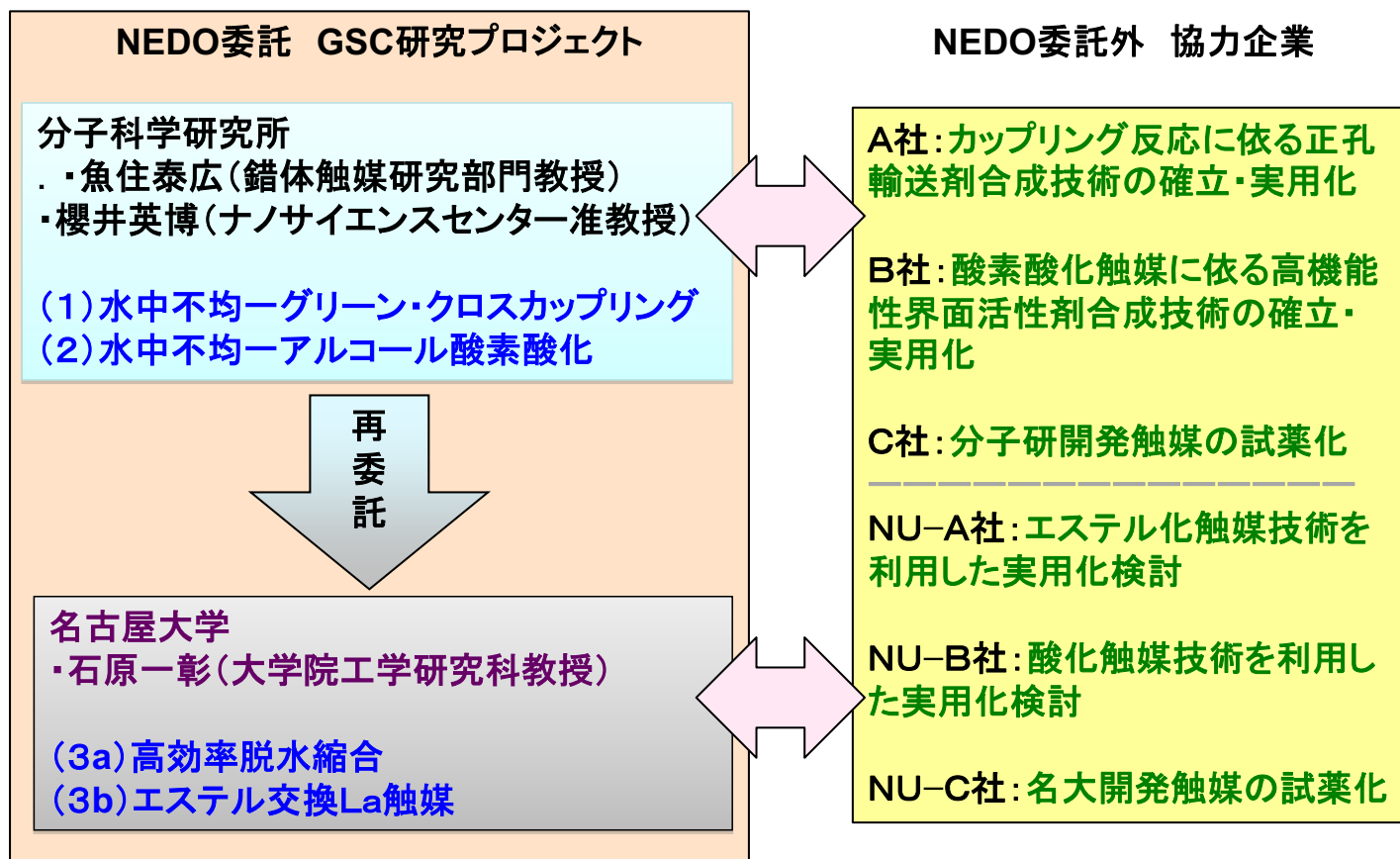
実施課題(1)ー(3)により設定課題項目をカバーする

(1) 水中機能性高分子担持Pd錯体触媒によるクロスカップリング(分子研)
・TPD類縁体の合成

(2) 水中機能性高分子担持Ptナノ触媒によるアルコール類の酸素酸化(分子研)
・高機能界面活性剤の合成

(3) 高効率脱水縮合触媒(名大・再委託)
エステル交換La触媒(名大・再委託)
超原子価ヨウ素触媒(名大・再委託)

分子研に学術的基礎知見がない課題について名大に再委託

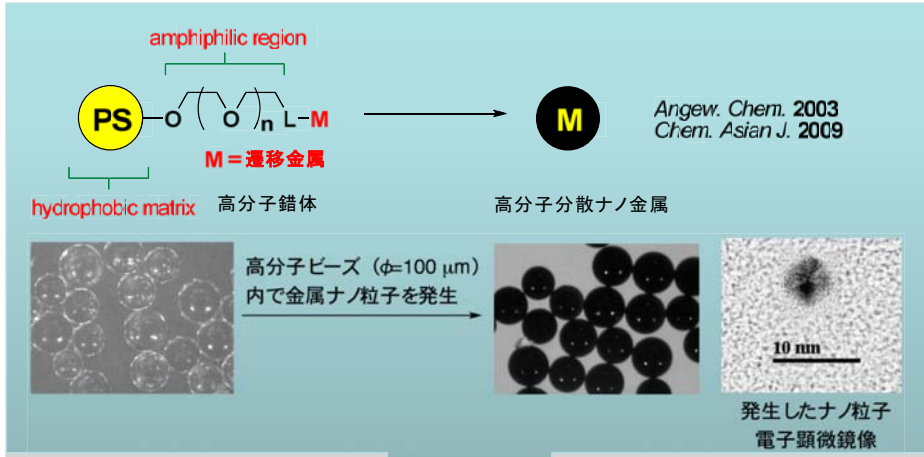


研究開発成果について (1) 詳細テーマにおける年度達成度

分子研

事業項目	最終目標	H21年度	H22年度	H23年度	達成度
①錯体触媒を利用した水中不均一条件での精密化学合成法の開発研究	トリフェニルジアミン類(TPD)の合成 反応率80%以上 選択率90%以上 金属漏出2ppm以下 触媒回収80%以上 生産量10kg以上を想定したプロセスの確立	当初研究開発目標 反応率70%以上 選択率70%以上 金属漏出<20ppm 触媒回収80%以上 達成状況 反応率80% 選択率75-80% 金属漏出<10ppm 触媒回収80%以上	当初研究開発目標 低コストプロセスの開発と利用 達成状況 ・バイオマス利用触媒の開発 ・モノリス触媒の開発と利用	当初研究開発目標 反応率80%以上 選択率90%以上 金属漏出<2ppm 触媒回収80%以上 達成状況 反応率96% 選択率96% 金属漏出<1ppm 触媒回収定量的	100%
②ナノ触媒を利用した水中不均一条件での酸素酸化反応の開発研究	アルキル[オリゴ(オキシエチレン)]カルボン酸の合成 反応率98%以上 選択率95%以上 金属漏出1ppm以下 触媒回収98%以上 触媒コスト90%削減 (最終目標は上方修正済み) 生産量10kg以上を想定するプロセスの構築	当初研究開発目標 反応率70%以上 選択率70%以上 金属漏出<15ppm 触媒回収90%以上 達成状況 反応率80% 選択率75-80% 金属漏出<10ppm 触媒回収80%以上	当初研究開発目標 低コストプロセスの開発と利用 達成状況 ・モノリス触媒の開発と利用 ・ポリスチレン触媒の開発と利用 ・連続フローシステム構築	当初研究開発目標 反応率80%以上 選択率90%以上 金属漏出<2ppm 触媒回収98%以上 (最終目標は上方修正済み) 達成状況 反応率98%以上 選択率98%以上 金属漏出<0.1ppm 触媒回収定量的 生産量50g/日(実験室)	120%

グリーン酸化技術: シーズ



固体高分子マトリクス内で金属ナノ粒子を発生させる手法を確立

分子性錯体からボトムアップ型で創製した「デザインされた不均一触媒」を開発

両親媒性高分子の適用により水中機能触媒へと展開

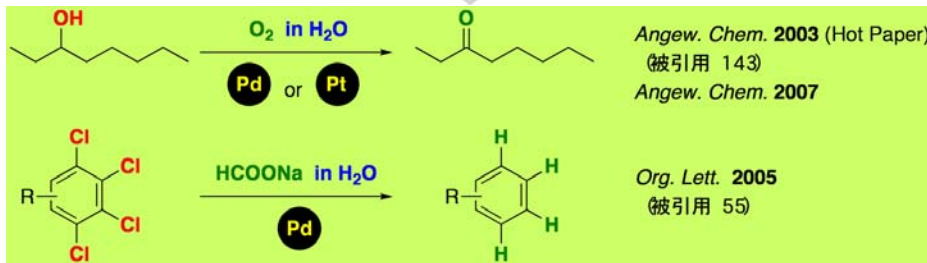
グリーン触媒機能を発現

アルコールの不均一触媒による水中酸素酸化

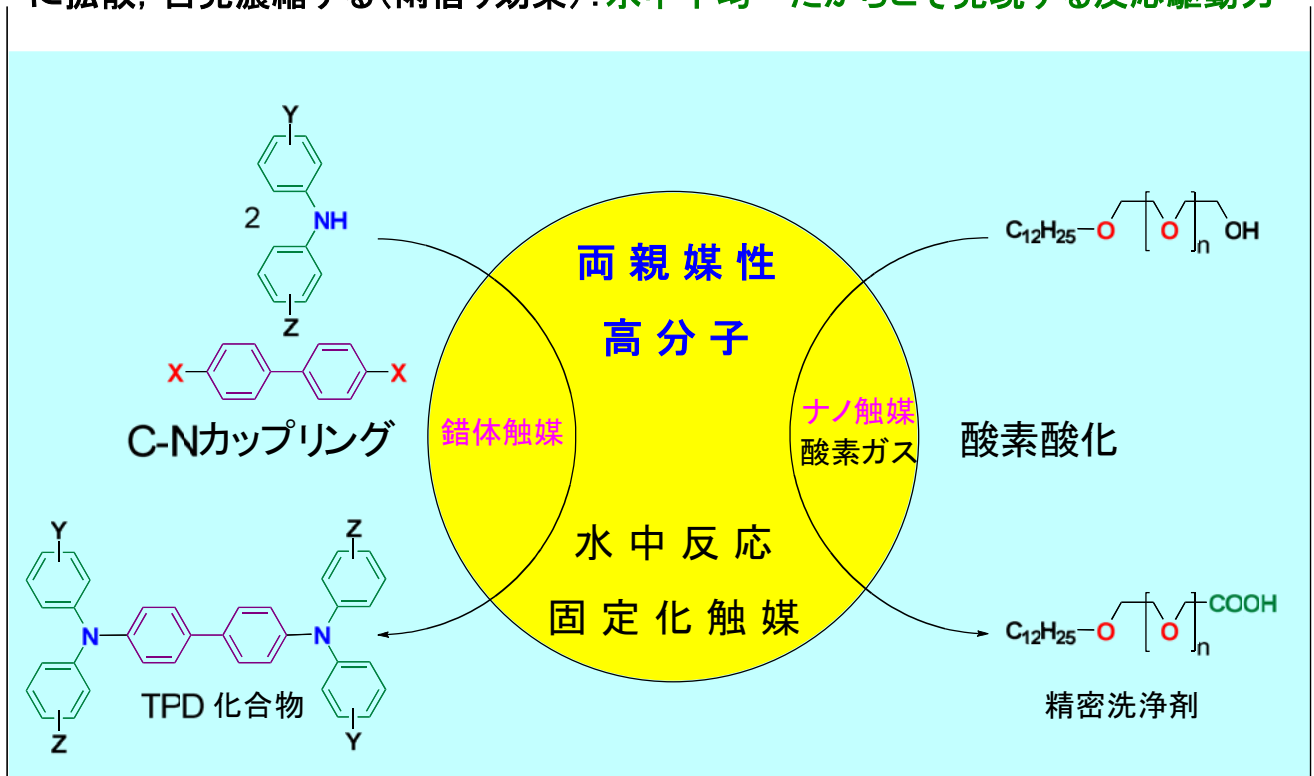
環境ホルモン類のギ酸による触媒的無毒化

有機溶剤ゼロ!

触媒は回収再利用!

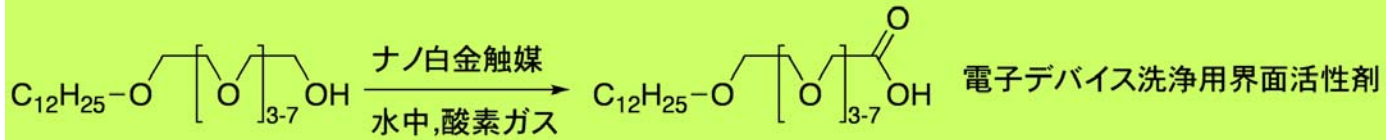


水中において、本来「油」である有機分子は両親媒性高分子マトリクス内に能動的に拡散、自発濃縮する(雨宿り効果): 水中不均一だからこそ発現する反応駆動力



グリーン酸化技術: 標的

標的プロセスの具体例



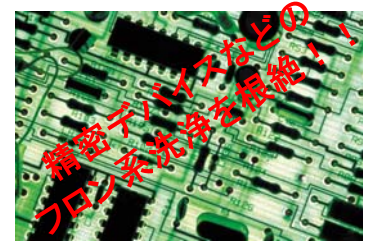
従来法: クロム酸化合物, 硫黄化合物, 超原子価ヨウ素化合物 etc.

PFC等代替フロン排出による温室効果@平成19年・日本
= 16.6百万トン(CO₂換算)

参考: 環境省「代替フロン等3ガス分野の対策について」(平成19年)
<http://www.env.go.jp/council/06earth/y060-60/mat02.pdf>

アニオン性界面活性剤販売量@平成18年・日本
= 26.9万トン(うち<5%がカルボン酸型界面活性剤)

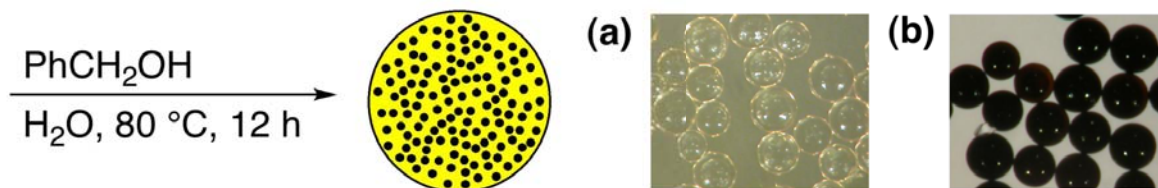
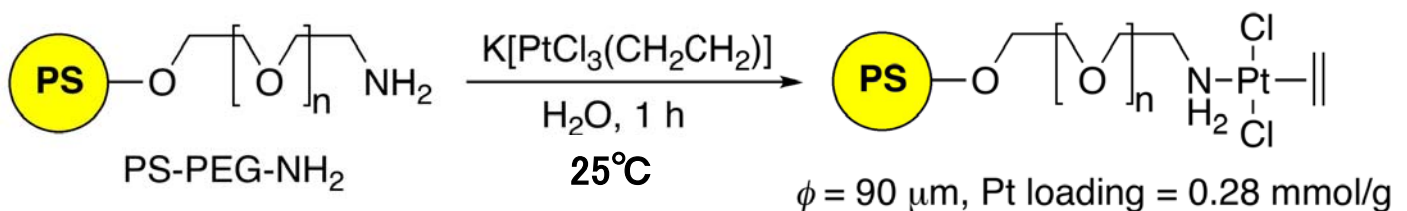
参考: 経済産業省鉱工業動態統計室統計



事業原簿 III.2.1. ②-3

6/26

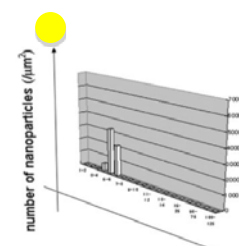
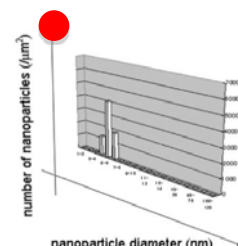
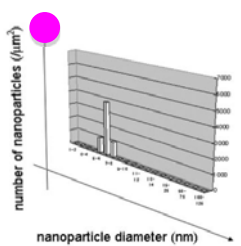
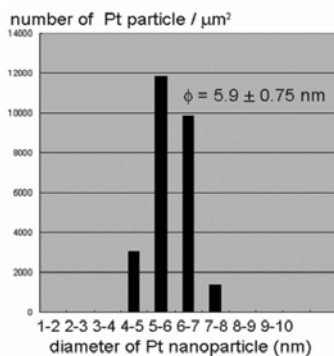
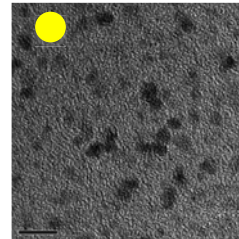
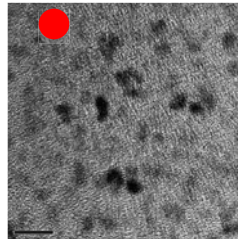
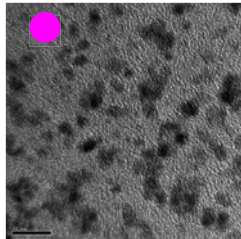
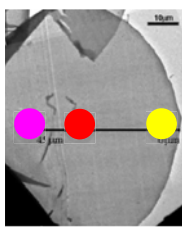
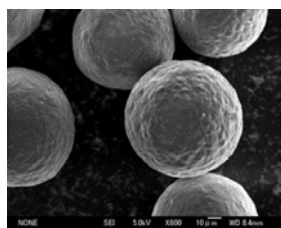
水中酸素酸化触媒



Scheme 1. Preparation of ARP-Pt. (a): A microscopic image of PS-PEG-NH₂, (b): a microscopic image of ARP-Pt

酸化触媒の調製・精査を完了

固定化ナノ白金触媒: PhCH_2OH in H_2O による還元調製



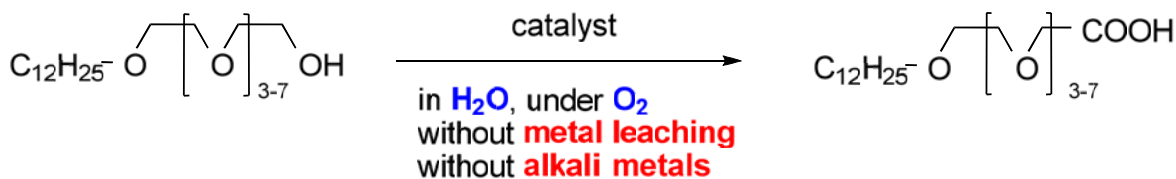
※還元条件(PhCH_2OH)の最適化により固相内で限定されたサイズ分布のナノ粒子発生を実現した最初の例である

事業原簿 III.2.1. ②-5,6

Chem. Asia. J. 2009

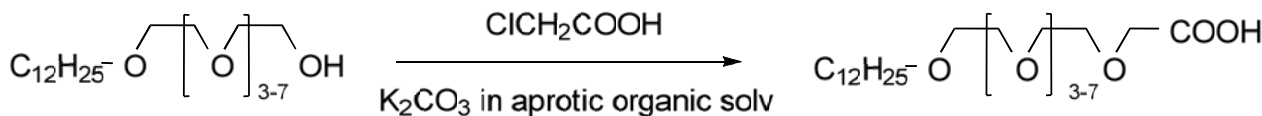
8/26

酸化: 標的開発工程



【課題】 エチレンオキシ部分のユニット数は限定せず混合状態で進める一般性の高い酸化工程が必要とされる

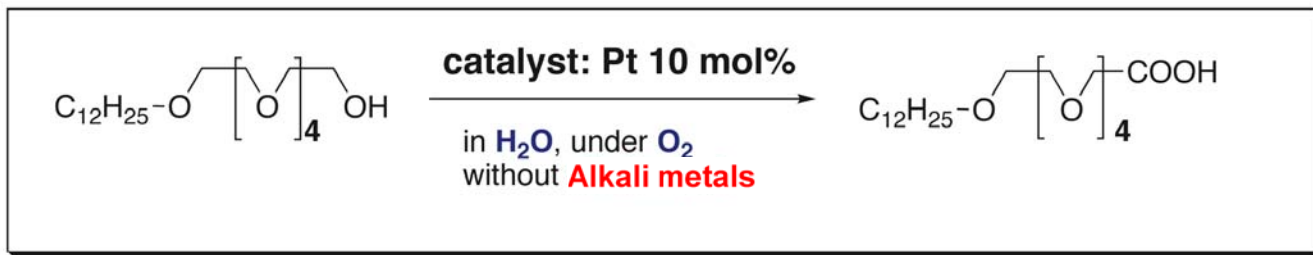
so far prepared via...



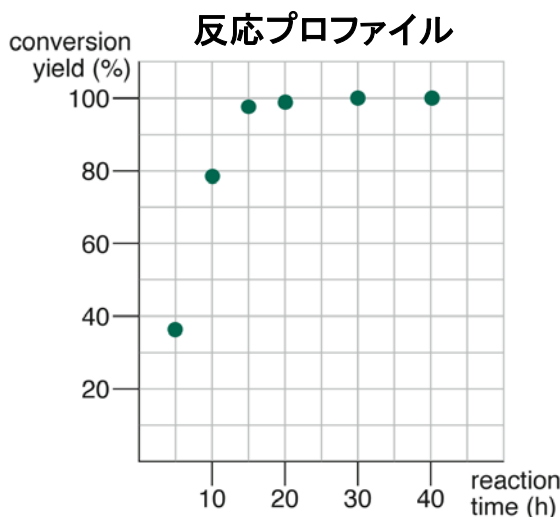
serious drawback: contamination of alkali metals

9/26

触媒の回収・再利用



触媒利用回数	変換率%	収率%
1	99	90
2	99	85
3	99	94
4	99	84
5	99	90



事業原簿 III.2.1. ②-15,16

10/26

酸素酸化反応

触媒担体	触媒構造	触媒機能	反応率・選択率	課題
PS-PEG (TentaGel) TM	Pt nano (Φ=5-10 nm)	アルコール酸素酸化	>95%, >95% (最適条件下)	価格, 高分子の熱安定性
PS-PEG (ArgoGel) TM	Pt nano (Φ=5-10 nm)	アルコール酸素酸化	>95%, >95% (最適条件下)	価格, 高分子の熱安定性
PS (linear)	Pd nano	アルコール酸素酸化	<50%, ??% (初期データ)	連続フローに適用化
PS (monolith)	Pt nano	アルコール酸素酸化	<30%, 90% (初期データ)	触媒の物理的安定性
PS-PEG (TentaGel) TM	Pt nano (Φ=1-50 nm)	アルコール酸素酸化	>95%, >95% (最適条件下)	反応性はやや低い



Preparation of the Cartridge



Catalyst Cartridge (7 cm)

事業原簿 III-2-17

12/26



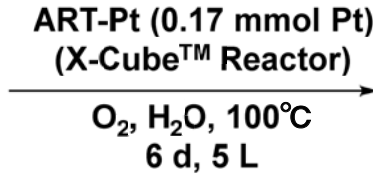
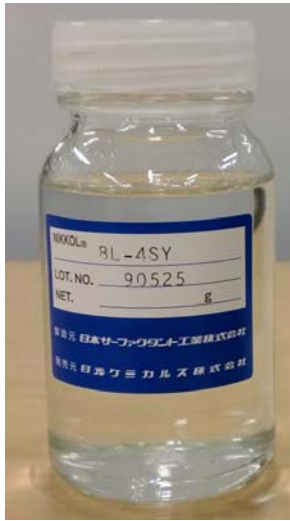
Available from ThalesNano Nanotechnology Inc., Hungary

X-Cube™ Reactor

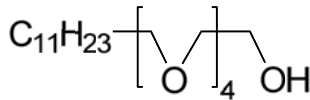
事業原簿 III-2-17

13/26

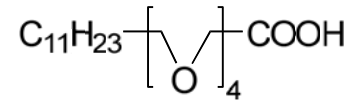
フロー酸素酸化 (BL-4SY)



System Pressure: 60 bar
Flow Rate: 0.6 mL/min
Contact Time: 75 sec



TON = 2.5K

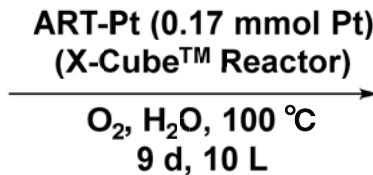
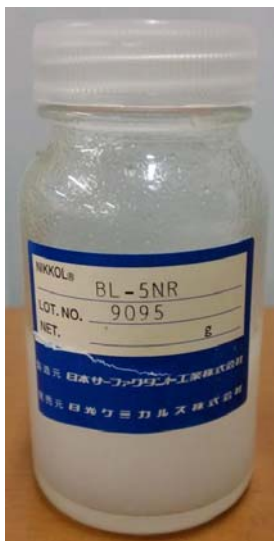


100% conv. (160 g)

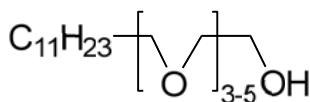
事業原簿 III-2-18

14/26

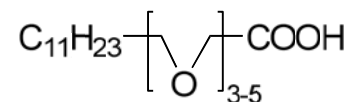
フロー酸素酸化 (BL-5NR)



System Pressure: 60 bar
Flow Rate: 0.8 mL/min
Contact Time: 55 sec



TON = 2K



100% conv. (120 g)

事業原簿 III-2-18

15/26

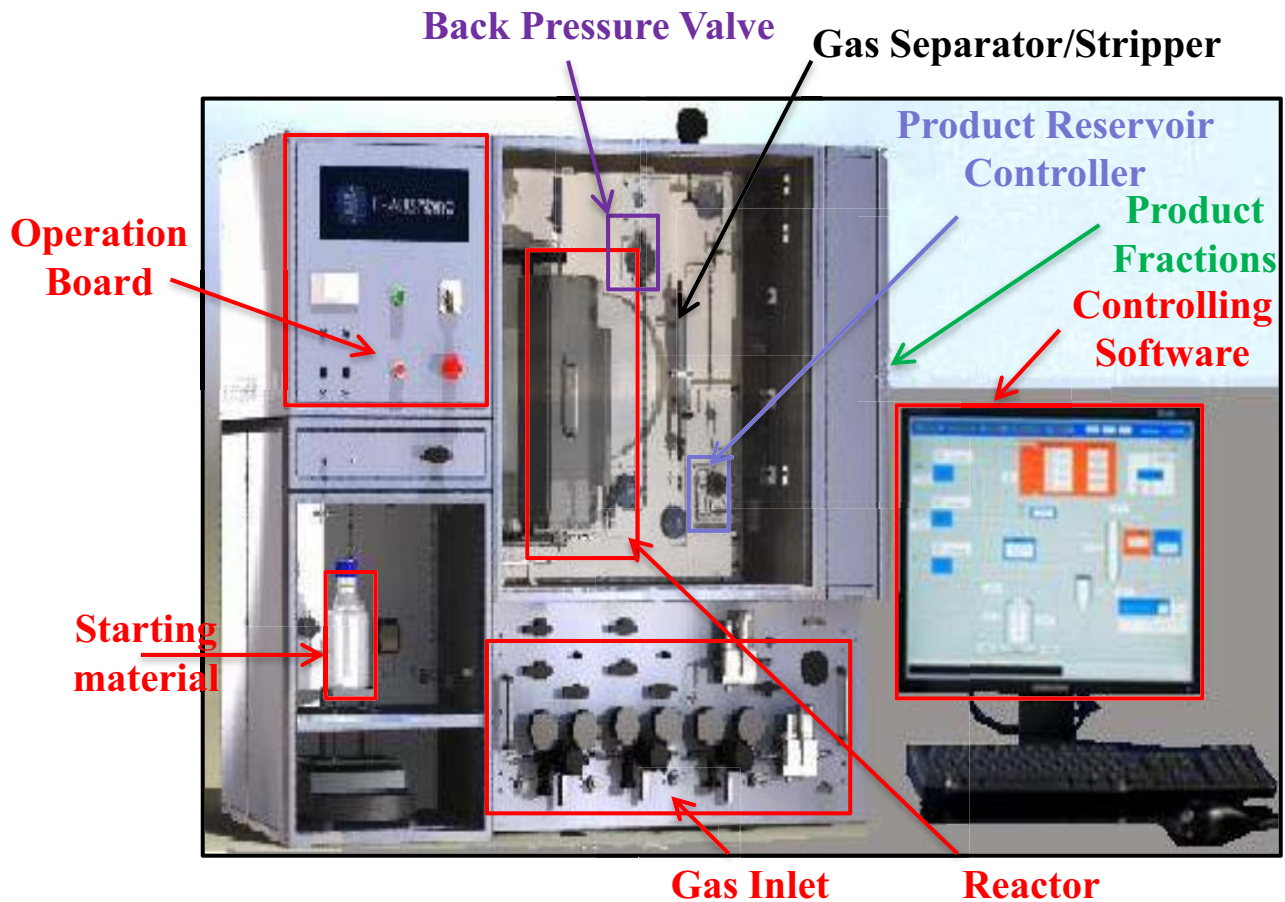
中規模フロー反応装置 **タレス社(ハンガリー)**が試験検討

卓上型フロー反応装置の20~30倍のスケールアップ可能性が確認されている



- ・ 幅120 x 奥行65 x 高さ100 cm
- ・ 最大温度: 500°C
- ・ 最大圧力: 180 bar (±1 bar)
- ・ Flow Rate (liquid): 0.05 - 10 mL/min
- ・ Flow Rate (gases): 10 - 200 mL/min
- ・ カラム径: ID 10 mm
- ・ カラム長: 300 mm
- ・ カラム容積: 23 ml

16/26



17/26

(参考)タレス社によって提案されている大型フロー反応装置

- ・実際の当該プロセスには未適用
- ・卓上型フロー反応装置のの最大720倍のスケールアップが可能



- ・ 最大温度: 350°C (± 0.5°C)
- ・ 最大圧力: 130 bar (± 0.8 bar)
- ・ Flow Rate (liquid): 0.1 - 50 mL/min
- ・ Flow Rate (gases): 10 - 1000 mL/min
- ・ カラム径: ID 30 mm
- ・ カラム長: 900 mm
- ・ カラム容積: 635 mL

18/26

主たる触媒(まとめ)

公開

開発項目	触媒担体	製品	プロセス	製品品質
カップリング (水中不均一)	PS-PEG	TPD誘導体	芳香環 アミノ化	触媒メタル混入 <ppm
カップリング (水中不均一)	PVP	TPD誘導体 (検討中)	芳香環ホモカッ プリング	n/a
酸素酸化 (水中不均一)	PS-PEG	アニオン性洗浄 剤	アルコール酸素 酸化	触媒メタル混入 <ppm アルカリ金属フ リー
酸素酸化 (水中不均一)	PS (MONOLITH)	アニオン性洗浄 剤	アルコール酸素 酸化	触媒メタル混入 <ppm アルカリ金属フ リー

19/26

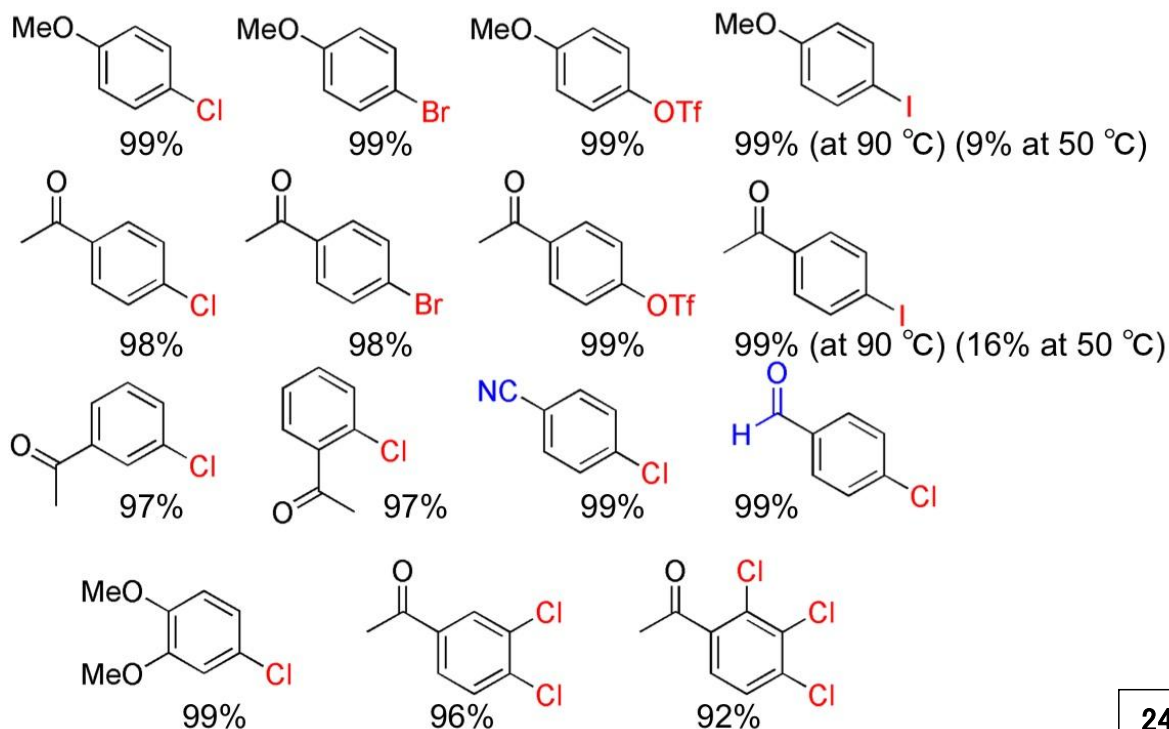
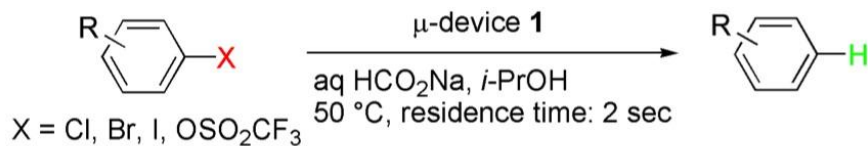
	2009	2010	2011	2012	2013	2014 ~	2020 ~ ~ ~ ~	
グリーン カップリング 技術	触媒創製 ▲		●	製品化検討 →		触媒市販	高純度ホール 輸送剤合成の 事業化	
	CNカップリング ▲		●	製品化検討 →		実用化検討 →		合成の 事業化
	CCカップリング ▲		●	製品化検討 →				
グリーン 酸化技術	ナノ触媒創製 ▲		●	製品化検討 →		触媒市販	高純度アニオン性 界面活性剤 合成の 事業化	
	酸素酸化 ▲		●	フロー化検討 →		実用化検討 →		
	還元反応 ▲		●	PCB対策事業化検討 →				
グリーン 縮合技術	触媒創製 ▲		●	製品化検討 →		触媒市販済	テトラカルボン酸 縮合の 事業化	
	カルボン酸無水物 ▲		●	製品化検討 →		実用化検討 →		
	エステル・アミド ▲		●	製品化検討 →		実用化検討 →		

▲：基本原理確認 ●：基本技術確立

担持ナノ触媒の展開(派生的成果)

The image shows a microchip with a nanocatalyst membrane. A scale bar indicates 100 μm. An inset shows a magnified view of the membrane with a 50 nm scale bar. The chemical reaction scheme shows the dehalogenation of a substituted benzene ring (R-C6H4-X) to a benzene ring (R-C6H5) using a polymeric Pd nanoparticle on a membrane-installed μ-device. The reaction is catalyzed by OSO₂CF₃. The product is biphenyl (fungicide). The reaction conditions are X_n = Cl: PCB, Br: PBB.

ナノ触媒膜導入マイクロチップ(フロー反応)デバイスを創製
PCB類縁体のppmレベル水溶液における脱ハロゲン化に成功
反応時間2秒



化学工業日報 2012年1月13日(金曜日)

科学新聞 2012年1月20日(金曜日)

スライドのみ表示

スライドのみ表示