

水と二酸化炭素を利用するサステイナブル触媒反応システム開発

実施予定期間：平成 22 年度～平成 24 年度

代表機関：(独) 産業技術総合研究所コンパクト化学システム研究センター触媒反応チーム

代表者：白井 誠之

国内参画機関：東京大学大学院新領域創成科学研究科

代表者：佐々木 岳彦

国外参画機関：

代表者：Chandrashekhhar Vasant Rode

I. 概要

日本とインド両国の経済発展と世界的な環境保全への貢献を目指し、廃棄物を極量抑えた低環境負荷型の次世代化学技術「超臨界条件を含めた高圧の二酸化炭素および水と固体触媒を利用した有用化学物質合成プロセス」を日印両国の研究者との協力のもと提示する。

1. 共同研究の内容

現在の化学工業プロセスでは、環境及び人体への負荷が大きな有機溶媒が大量に用いられている。化学製品原料の製造工程で使用される有機溶媒は世界で年間 200 万トンといわれそれらの排出が環境や人体に与える影響は深刻である。特に経済成長著しいインドでは急速な工業化に環境対策が追いついておらず、有害な有機溶媒や無機酸と塩基を大量使用する旧態依然の化学プロセス利用が主流であり、廃液・排水処理対策も十分とはいえない状況となっている。本研究では、日本とインド両国の経済発展と世界的な環境保全への貢献を目指し、廃棄物を極量抑えた低環境負荷型の次世代化学技術として、日本で先駆研究されている「超臨界条件を含めた高圧の二酸化炭素および水と固体触媒を利用した有用化学物質合成プロセス」を日印両国の研究者の協力のもとに提示し、環境への負荷低減及び持続可能な社会に必要な化学体系を志向する「グリーンケミストリー」を具現化する。高温高圧の水および二酸化炭素を反応場として利用する要素技術開発、同反応場用の固体触媒の開発についてキャラクタリゼーションを中心に共同で行う。

本研究では無毒、不燃性である「水」と「二酸化炭素」を高温高圧状態にして反応場（一部基質として）に利用し固体触媒を組み合わせた化学プロセス開発を行う。本研究に参加する日本側研究者はこれまで、「超臨界二酸化炭素」「高温水」「固体触媒」を組み合わせた手法により多くの有用な化学合成反応の開拓に成功してきた。特に、物性評価、キャラクタリゼーションを駆使し、原理の解明に基づいたプロセス開発に携わってきた。これまでの知識及び経験を活かし「超臨界二酸化炭素と担持金属触媒を利用する水素化反応」、「二酸化炭素固定化反応」、「高温水反応場による有機系廃棄物からの化学原料回収」、「高温水と高圧二酸化炭素を用いるバイオマス派生物の変換反応」に取り組み、従来法よりも環境負荷を抑えかつ高いパフォーマンスを示す触媒プロセス開発を行う。

固体触媒開発は日本とインドの研究者が共同で行うが、更に日本側では既存の高圧反応システムを用いた触媒評価と、その場観察を主体としたキャラクタリゼーションによる触媒作用機構解明を行い、インド側では計算による高圧反応場の物性シミュレーションと（従来法との比較に基づいた）提案法の実プロセス化の検討を行う。

2. ネットワーク構築の実現可能性

産総研とインドの科学技術省科学産業研究機構（Council of Science and Industrial Research）とは 2006 年に包括協定を締結した。調印（ニューデリー）に先立ち、種々の科学分野において意見交換を行った。環境負荷低減技術に関して産総研から白井誠之が、化学プロセスに関して C.V.Rode が代表としてお互いの機関の研究について紹介し意見交換を行った。その後 C.V.Rode は産総研のフェロウシッププログラムにより招聘研究者として産総研を訪れ、本提案プロジェクトに参画する産総研メンバー全員と環境調和型触媒利用技術について意見交換を行った。また、白井誠之は C.V.Rode と日本学術振興会による日本-インド二国間国際交流プログラムを用い、環境負荷低減型の触媒プロセスに関する共同研究を行った（研究課題名「超臨界二酸化炭素を利用するバイオマスからの有用化学物質への触媒変換プロセス」2007.6.1-2009.3.31）。訪印の際に、参加するインド研究者全員とも「水および二酸化炭素を利用する化合物合成に関する」意見交換を行っている。また白井誠之は、これまでインドでの国際会議に 2 度 invited speaker として招待されている（INDO National Catalysis Workshop (Bhubaneswar) 2008.2, Ostwald's 100 years of Catalysis in Chemical Research (Allababad) 2009.11）。その際に本提案プロジェクトにメンバーとの意見交換を行っている。特にインド政府科学技術省科学技術局（DST）にも訪れ、超臨界流体利用技術の可能性、インド市場への導入について意見交換を行っている。産総研と JNCASR は 2007 年 2 月に Bangalore の Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research において“Joint Symposium 2007”を開催している。本提案プロジェクトのメンバーである S.Balasubramanian と金久保光央もその Joint Symposium に出席し、その後の共同研究について討議、打合せを行っている。これらの研究討議と相互理解により、日本国内の参加者による実験データと S.Balasubramanian の計算機シミュレーションとを発展的に融合し、超臨界流体という複雑なシステムにおいても信頼性が高く精密な分子論的描像が得られるようになってきている。

3. 本制度により取組を支援する必要性

本課題では、世界的な環境負荷低減型化学プロセスに関する技術交流と研究ネットワーク構築が目的であり対等な研究開発プロジェクトといえる。発展途上国を対象にした一方的な援助である ODA などの援助プログラムには該当しないと考えている。また環境負荷低減型の次世代の化学物質合成プロセス実現のための要素技術開発であり、官学主導段階の基盤技術および知識の構築も含んでいる。生産性向上の観点から既存技術改良を行う化学産業界が主導で行う段階の事業ではないと考えている。両国の申請者間での研究協力体制は、包括協定や他のプロジェクト（日本学術振興会による日本-インド二国間共同研究（日本側代表者白井誠之、インド側代表者 C.V.Rode））により構築されているが、これまでの（研究者レベルでの）萌芽的研究を進展させ、両国および世界の環境負荷を低減する化学プロセスの実現へ展開させるためには本制度のような規模が大きく継続的な取り組みが必要となる。

4. 継続性

本研究の目的の一つは、環境負荷低減型の化合物合成技術開発であり、終了後には両国での実用化に向けたプロセス提案を行う。本研究で行う環境負荷低減型有用化学物質合成技術は、材料、環境、エネルギーなどの分野とも深くかかわっており、他の領域についてもネットワークを広げる予定である。特に産総研もインドの科学技術省科学産業研究機構（Council of Science and Industrial Research, CSIR）も科学技術に関する公的研究機関であり、その分野もライフサイエンス、エレクトロニクス、ナノテク・材料、環境・エネルギーなど多岐にわたっている。産総研とCSIRとの包括MOUは2007年2月12日から2012年2月11日まで有効でさらに5年間延長される予定であり、本研究終了後も異分野、他領域とのネットワーク構築を行う。

5. 相手国・地域との政府レベルでの協力関係の強化・構築への発展性

2006年に日印科学技術イニシアティブ会合が開かれ、政策対話を通じ、情報通信技術、バイオテクノロジー、ナノテクノロジー、環境科学技術、防災、宇宙の科学技術分野における日印科学技術協力から相互にもたらされる多様な利益の存在が確認された。また特にイニシアティブ会合の中で、安全な触媒の産業振興の重要性が示されている（V. Shanker インド大使館参事官（科学技術））。2008年にインド政府科学技術省科学技術局（DST）は、数年後の放

射光利用施設の完成を目指し、（日本の放射光施設である）高エネルギー加速器研究機構（KEK）と科学的・技術的協力に関する覚書を取り交わしている。本提案ではインド研究者が日本で放射光を利用する固体触媒の活性点構造決定についての技術を習得する。本提案課題の遂行はインドの科学技術の発展に資するものである。

6. 生命倫理・安全面への配慮について

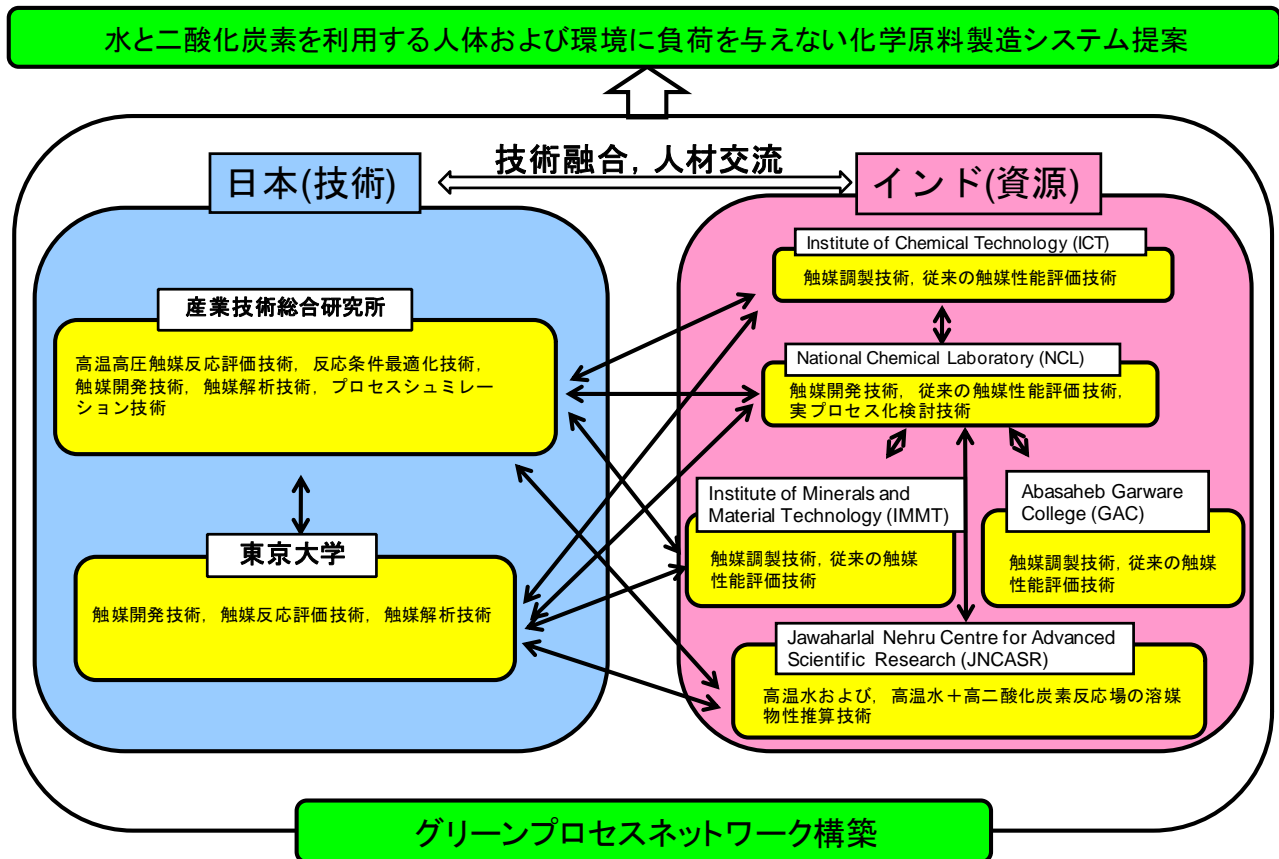
本研究では超臨界二酸化炭素溶媒と（可燃性ガスである）高圧水素を用いた触媒反応を産総研で行う。使用する高圧ガス製造装置「超臨界水素化反応システム装置」は防爆室に設置され、高圧ガス保安法に基づき、仙台市から設置許可（平成16年12月）されたものである。特に本装置を使用する（応募メンバーである産総研の）研究者は全員、高圧ガス保安責任者の資格を有しており、高圧ガスの使用に関しての十分な知識と経験を有している。

7. 研究実施体制

産業技術総合研究所の組織は、理事長の下に、研究を行う「研究ユニット」と「研究関連・管理部門」からなる。本提案では、産業技術総合研究所コンパクト化学システム研究センターに所属する研究員と東京大学大学院新領域創成科学研究科に所属する教員とがインドの研究者と共に研究を進める。特に産業技術総合研究所の「研究関連・管理部門」にある産学官連携推進部門、国際部門、財務会計部門の協力・支援のもとに進める。

実施体制

「水と二酸化炭素を利用するサステイナブル触媒反応システム開発」



氏名	所属部局・職名	提案課題における役割
◎白井 誠之	(独) 産業技術総合研究所コンパクト化学システム研究センター・研究チーム長	研究代表者, 触媒開発, キャラクタリゼーション, 高温水および超臨界二酸化炭素を利用する化合物合成反応
佐藤 修	(独) 産業技術総合研究所コンパクト化学システム研究センター・主任研究員	高温水を利用する有機合成反応
金久保 光央	(独) 産業技術総合研究所コンパクト化学システム研究センター・主任研究員	超臨界条件を含めた反応場の物性測定
日吉 範人	(独) 産業技術総合研究所コンパクト化学システム研究センター・研究員	触媒開発, キャラクタリゼーション, 超臨界二酸化炭素溶媒を利用する有機合成反応
山口 有朋	(独) 産業技術総合研究所コンパクト化学システム研究センター・研究員	触媒開発, キャラクタリゼーション, 高温水と高压二酸化炭素を利用する有機合成反応
佐々木 岳彦	国立大学法人東京大学大学院新領域創成科学研究科・准教授	触媒開発, 二酸化炭素固定化反応
C. V. Rode	National Chemical Laboratory・Scientist	触媒開発, 触媒反応, プロセスシミュレーション
K. R. Patil	National Chemical Laboratory・Scientist	触媒開発, 触媒反応, プロセスシミュレーション
S. Balasubramanian	Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research・Professor	計算機シミュレーション
B. Bhanage	Institute of College of Technology・Professor	触媒開発, 触媒反応
K. M. Pariada	Institute of Minerals and Materials Technology・Deputy Director	触媒開発
R. C. Chitake	Garware College Pune・Associate Professor	触媒開発

8. 各年度の計画と実績

a. 平成 22 年度

・計画

超臨界二酸化炭素溶媒を利用したバイオマス派生物の水素化反応, 高温水を利用した未利用資源の分解反応については触媒探索と反応評価を行う。高温水と高压二酸化炭素を利用した多価アルコール類の脱水反応については反応条件探索を行う。二酸化炭素固定化反応については触媒探索と反応評価を行う。また高压反応条件下での物性推算を計算機シミュレーションにより行う。

・実績

超臨界二酸化炭素溶媒利用の水素化反応としては, バイオマス派生物として重要なフラン類の一つであるフルフラールをフルフリルアルコールおよびテトラヒドロフルフリルアルコール水素化する触媒探索を行った。バッチ式反応器を用いて二酸化炭素と水の共存下で高活性を示す触媒について検討し, 活性炭に担持したパラジウム金属触媒が優れていることを見出した。高温水を利用した未利用資源の分解反応に関しては, 未利用有機資源としてセルロースおよびセルロース製品を選び, 水溶媒中でメタンや水素などの燃料ガスに変換できる触媒の探索を行った。バッチ式反応器を用いて, 活性炭に担持したルテニウム金属触媒が優れていることを見出した。開発した触媒は安定で繰り返し使用においてもルテニウムのリーチングが起らず活性を維持することを明らかにした。多価アルコールの脱

水反応については, セルロースから得られるソルビトールを機能性化学品原料であるソルビタンやイソソルビドに変換する反応について検討し無機酸を用いず 250℃の水だけ進行できることを見出した。反応温度および反応時間を変えた時の収率から速度論解析を行い, 最大収率を求めた。二酸化炭素の固定化・吸収のための基礎データとしてシリカ, 粘土などの担体に積層させたイミダゾリウム系イオン液体, および, これらの上にトリメトキシシリル基を介してイオン液体層を固定化させた系への二酸化炭素吸収・放出特性を検討した。また融点が室温より低くなる塩化銅及び塩化スズを含んだイオン液体や固定化イオン液体層に関しても二酸化炭素吸収・放出特性を測定した。また二酸化炭素固定化反応のための錯体触媒を系統的に合成するための配位子開発を目的として, ベンゾイミダゾール誘導体を合成するためのメソポーラス酸化セリウム, コバルト担持メソポーラスシリカ触媒を調製し, 室温かつ短時間でのベンゾイミダゾール誘導体生成が実現した。室温で反応が進行し, 副生成物が少なく純度の高い生成物が得られることが特長である。今年度は合成された配位子を用いた銅およびニッケル錯体の合成を行い炭酸ジメチル生成反応と有機カーボネート生成反応について活性を確認した。物性推算については高温水と高压二酸化炭素との混合系の物性推算に着手した。条件としては多価アルコール環化脱水反応に高活性を示す高温水中における水素イオン濃度また高温水に二酸化炭素を添加した場合における二酸化

炭素溶解量および水素イオン濃度変化について検討した。

b. 平成 23 年度

・計画

前年度に引き続き、超臨界二酸化炭素溶媒を利用したバイオマス派生物の水素化反応、高温水を利用した未利用資源の分解反応について触媒開発と反応評価を行う。高温水と高圧二酸化炭素を利用した多価アルコール類の脱水反応については反応条件探索を行う。二酸化炭素固定化反応については触媒開発と反応評価を行う。また高圧反応条件下での物性推算を計算機シミュレーションにより行う。

・実績

水素化反応としては、バイオマス派生物としてセルロースから得られるレブリン酸メチルを対象基質として選び、化学基幹物質である γ -ブチロラクトンへの水素化反応用の触媒探索を行った。高表面積グラファイト担持ルテニウム触媒と固体酸触媒の組み合わせにより水を反応溶媒として利用でき、更に 70℃の温和な条件でレブリン酸メチルを γ -ブチロラクトンへ収率 100%で変換できることを見出した。分解ガス化反応に関しては、木質系バイオマスを原料としたバイオエタノール製造プロセスで副生するリグニンを主成分とする発酵残渣の超臨界水中でのメタン・水素などの燃料ガス変換用の触媒の探索を行った。H22 年度に見出したセルロース用ガス化触媒であるルテニウム担持金属触媒の改良を進め、金属前駆体・担体の検討を行うことで、高表面積グラファイトに金属ルテニウムを高分散担持させた、高活性触媒の調製に成功した。開発した触媒は安定で、繰り返し使用においてもルテニウムのリーチングが起らず活性を維持することを明らかにした。脱水反応では、昨年 250℃の水だけ反応が進行することを見出した。ソルビトールからのソルビタン・イソソルビドへの変換反応について、反応系内への二酸化炭素添加による、反応速度の向上並びに反応条件の温和化を検討した。223℃の高温水中でのソルビトールからソルビタンおよびイソソルビドの脱水反応の初速度はアルゴン雰囲気下に比べ、50MPa の二酸化炭素の添加により 2 倍になることを見出した。

イオン液体を利用した系、及び固定化イオン液体触媒に関しては、共存させるカウンターイオンとして、様々な金属塩化物アニオン、TFSA、PF₆、BF₄アニオンに関して、反

応を実施した。また、金属ナノ粒子としては、パラジウムナノ粒子とルテニウムナノ粒子に関して反応を行い、オルトフェニレンジアミンと二酸化炭素からベンズイミダゾールの生成を見出した。これは、副生成物の少ない効率的な二酸化炭素固定化反応である。メソポーラスシリカは含浸触媒の担体とするために、合成・キャラクタリゼーションを実施した上で、各種触媒を調製した。メソポーラス状の酸化セリウムを触媒として使用した場合に、オルトフェニレンジアミンと二酸化炭素の反応による 2-ヒドロキシベンズイミダゾールの合成が高効率で行われることを見出した。これは従来報告されていない新反応であり、有用な二酸化炭素固定化反応である。粘土系鉱物については、固定化イオン液体分子の導入を行い、様々な金属塩化物アニオンが対アニオンとして、反応場の最適化を行った。酸化格子中に遷移金属が存在する触媒に関しては、メソポーラスシリカ中に、コバルト、ニッケル、銅が含まれるような触媒を調製し、EXAFS により構造キャラクタリゼーションを実施した。コバルト含有メソポーラスシリカ触媒により、Knoevenagel 反応が高効率で進行することを見出し、様々な誘導体の合成を行った。電気化学的条件に関しては、銅電極上に Ni などの他の遷移金属を電着させることにより、銅電極の場合よりも、消費電力で規格化した二酸化炭素の変換（メタン、エタノール、ギ酸）効率が向上していることを見出した。更に、フロー条件での電解反応による二酸化炭素固定化反応条件の確立を行った。

計算機シミュレーションについては高温高圧水の解離定数について計算した。300℃ 8.6MPa の高温高圧水として一辺が 13.89 Å の単位ユニットに 64 個の水分子が入っているモデルについて CP2K を用いた ab initio 計算を行った。その結果 pK_w は 10.87 となり常温（計算では pK_w = 13.14）よりも低い値となることが分かった。

c. 平成 24 年度

・計画

前年度までの触媒開発及び反応条件物性推算に基づき、超臨界二酸化炭素溶媒を利用したバイオマス派生物の水素化反応、高温水を利用した未利用資源の分解反応、高温水と高圧二酸化炭素を利用した多価アルコール脱水反応、二酸化炭素固定化反応について反応最適化を行う。

9. 年次計画

研究項目	1 年度目	2 年度目	3 年度目
二酸化炭素溶媒と固体触媒による水素化反応（産業技術総合研究所）	担持金属触媒探索、触媒キャラクタリゼーションと水素化反応評価	担持金属触媒開発、触媒キャラクタリゼーションと水素化反応評価	水素化反応最適化
高温水による未利用資源の化学原料化（産業技術総合研究所）	未利用資源分解触媒探索、触媒キャラクタリゼーションと反応評価	未利用資源分解触媒開発、触媒キャラクタリゼーションと反応評価	未利用資源分解反応最適化
水と二酸化炭素を用いるバイオマス派生物の変換反応（産業技術総合研究所）	多価アルコール脱水反応条件探索	多価アルコール脱水反応条件探索	多価アルコール脱水反応最適化
二酸化炭素固定化反応のための有効な触媒系の構築（東京大学）	二酸化炭素固定化触媒開発、触媒キャラクタリゼーションと反応評価	二酸化炭素固定化触媒開発、触媒キャラクタリゼーションと反応評価	二酸化炭素固定化反応最適化

<p>触媒開発と評価 (National Chemical Laboratory, Institute of College of Technology, Institute of Minerals and Materials Technology, Garware College Pune)</p> <p>計算機シミュレーション (Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research)</p>	<p>水素化反応・未利用資源分解反応, 二酸化炭素固定化反応触媒開発と反応評価</p> <p>高圧反応場の計算機シミュレーション</p>	<p>水素化反応・未利用資源分解反応, 二酸化炭素固定化反応触媒開発と反応評価</p> <p>高圧反応場の計算機シミュレーション</p>	<p>水素化反応・未利用資源分解反応, 二酸化炭素固定化反応触媒開発と反応評価</p> <p>高圧反応場の計算機シミュレーション</p>
---	--	--	--