

CO₂を原料とするアルコール連続生産技術の開発

－ 高機能触媒を固定化することで連続的な生産を達成－

2021年8月25日

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

国立大学法人 北海道大学

■ ポイント ■

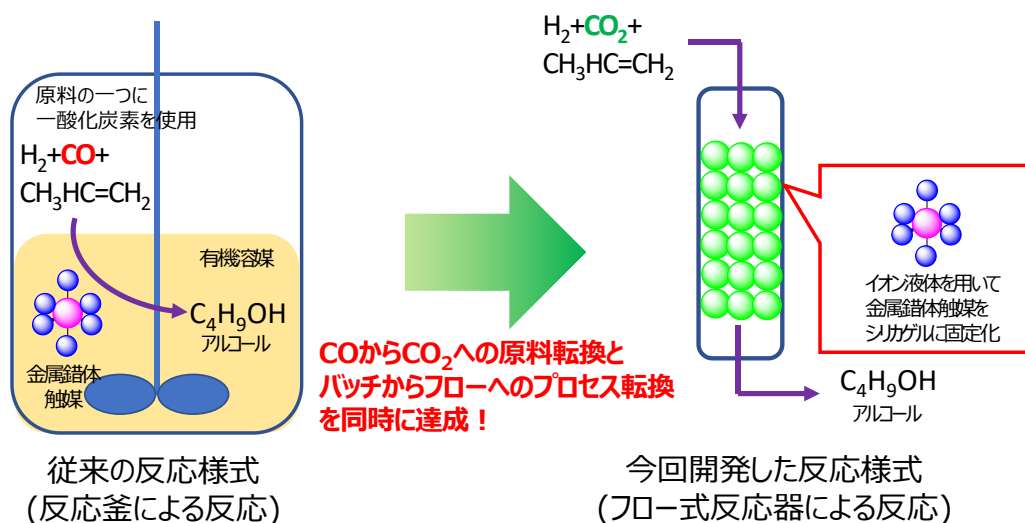
- ・ 毒性の高い一酸化炭素を原料とする反応をCO₂で代替することを可能にする固体触媒を開発
- ・ 従来の反応釜(バッチ式)による反応を流通式反応器(フロー式)で連続化し、時間当たり収率10倍に
- ・ カーボンリサイクルの実現に貢献

■ 概要 ■

国立研究開発法人 産業技術総合研究所【理事長 石村 和彦】(以下「産総研」という)触媒化学融合研究センター【研究センター長 佐藤 一彦】官能基変換チーム 富永 健一 研究チーム付は、国立大学法人 北海道大学【総長 寶金 清博】(以下「北大」という)触媒科学研究所【所長 長谷川 淳也】の西田まゆみ教授と共同で、CO₂を原料としたアルコールの連続生産技術を開発した。

この技術では、CO₂と水素をプロピレンに反応させてアルコールの一種であるブタノールに変換する機能を持つ金属錯体触媒をイオン液体によってシリカゲル上に固定化して固体触媒とした。この固体触媒をフロー式反応装置に設置して反応を行なうことにより、原料から連続的にブタノールを生産することが可能になった。化学産業におけるCO₂の有力な利用先として期待されるほか、カーボンリサイクルの推進に貢献する。なお、この技術の詳細は、2021年8月25日(米国東部標準時間)にアメリカ化学会が発行する *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 誌(オンライン版)で発表される。

_____は【用語の説明】参照



今回開発したCO₂を原料としたアルコール合成プロセス

■ 開発の社会的背景 ■

脱炭素社会が提唱される中、発生した CO₂ を利用する技術の開発が求められている。化学産業においても、特に CO₂ を直接原料として用いた新しい化学品合成プロセスが期待されている。

ヒドロホルミル化反応(オキシ反応)は、石油化学産業における基幹プロセスの一つであり、年間 1000 万トン以上のアルコールやアルデヒドがこの反応を用いて製造されている(図1)。従来この反応では、プロピレンなどの不飽和炭化水素、一酸化炭素(CO)、水素を原料として用い、コバルトやロジウムの金属錯体を触媒としてバッチ式の反応釜で反応が行われてきた。

このような金属錯体触媒を用いたバッチ式のプロセスでは、連続生産ができないという課題に加え、反応後の触媒と生成物の分離や触媒の再利用に課題がある。これらの課題を解決するため、金属錯体を固体担体に固定化し、固体触媒の様に利用する手法がこれまでいくつか提案されてきたが、金属錯体触媒を単独で使用する場合と比べて反応性が変化することや、耐熱性が低いなどの課題があった。

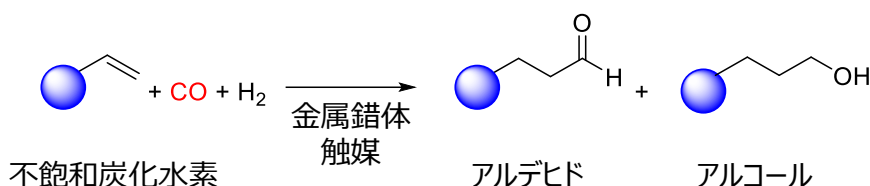


図1 従来のヒドロホルミル化反応

■ 研究の経緯 ■

産総研は、長年 CO₂ を原料とした有用化学品合成プロセスの開発に取り組んでおり、その過程でルテニウム錯体が CO₂ を一酸化炭素に変換する触媒機能を持つことに着目し、一酸化炭素ではなく CO₂ を原料の一つに用いたヒドロホルミル化反応(CO₂ 利用ヒドロホルミル化反応)を世界に先駆けて開発した(図 2)。しかし、このとき使用した触媒は有機溶媒に溶解させて使用するため、耐圧反応容器を用いたバッチ式で反応を行う必要があった。

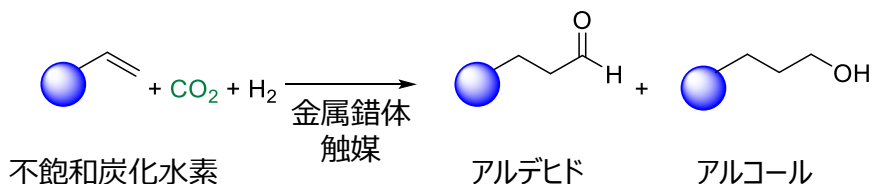


図2 CO₂ 利用ヒドロホルミル化反応

今回、産総研と北大は、イオン液体を用いてルテニウム錯体触媒をシリカゲル表面に薄膜状に固定化した触媒を共同で開発し、フロー式反応器による連続合成ができることを示した。

なお、本研究開発は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託事業「エネルギー・環境新技術先導研究プログラム(2018~2019 年度)」による支援を受けて行ったものである。

■ 研究の内容 ■

今回、不揮発性のイオン液体に溶解させたルテニウム金属錯体を多孔質シリカゲルの表面に平均膜厚約 20 nm の薄膜状に塗布した触媒を開発した。イオン液体を用いて金属錯体を多孔質担体上に固定化した触媒は SILP (Supported Ionic Liquid Phase)触媒と呼ばれている(図3)。SILP 触媒では薄膜状のイオン液体中で金属錯体触媒を有機溶媒中の反応と同様に作動させることができるだけでなく、その外観はシリカゲルと同様の粉体であり、一般的な固体触媒と同様に取り扱うことができる(図4)。また、ヒドロホルミル化反応を実施する温度域では、イオン液体は揮発しないので、触媒を担体上に安定に保持できる。

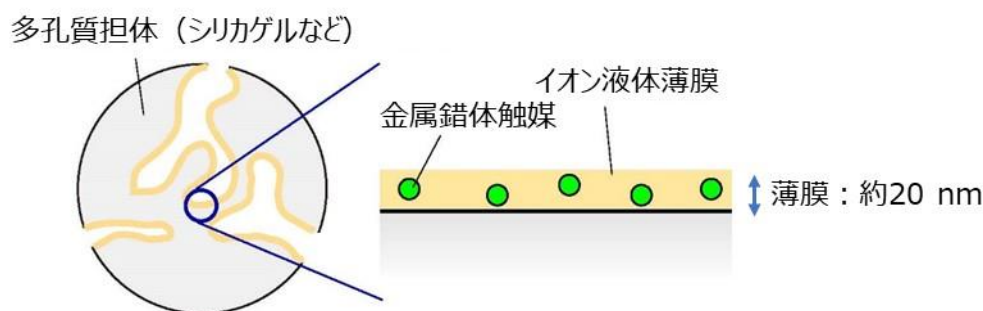


図3 SILP 触媒の概念図



図4 開発した SILP 触媒の外観

従来のバッチ式反応装置を用いたルテニウム錯体触媒による同様の反応では、含酸素化合物は1時間当たりルテニウム原子に対して約 5 分子の収量であった。一方この触媒を高圧フロー式反応装置に装着し、プロピレン、CO₂、水素を反応圧 8.6 MPa、反応温度 170 °Cで約 8 時間反応させたところ、SILP 触媒中のルテニウム原子に対して 1 時間当たりルテニウム原子の約 50 分子の含酸素化合物(主成分はブタノール)が生成した。触媒を金属錯体触媒から SILP 触媒に、反応装置をバッチ式からフロー式に

変えることで反応効率が 10 倍向上したことになる。

■ 今後の予定 ■

今後は主生成物の選択性と触媒の耐久性の向上のため、新たな金属錯体触媒やイオン液体の改良を行っていく。また、幅広く他の原料への適用可能性も検討していく。

■ 本件問い合わせ先 ■

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

食薬資源工学オープンイノベーションラボラトリ 副ラボ長

兼務) 触媒化学融合研究センター 官能基変換チーム 研究チーム付

富永 健一 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第五

TEL:029-861-8456 FAX:029-861-6052

E-mail:k-tominaga@aist.go.jp

国立大学法人 北海道大学

触媒科学研究所

教授 西田 まゆみ

〒001-0021 北海道札幌市北区北 21 条西 10 丁目

TEL:011-706-9381 FAX:011-706-9381

E-mail:m-nishida@cat.hokudai.ac.jp

【取材に関する窓口】

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 広報部 報道室

〒305-8560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 1

つくば本部・情報技術共同研究棟

TEL:029-862-6216 FAX:029-862-6212 E-mail:hodo-ml@aist.go.jp

北海道大学総務企画部広報課

〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目

TEL:011-706-2162 FAX:011-706-2092 E-mail:jp-press@general.hokudai.ac.jp

【用語の説明】

◆金属錯体

1個から数個の金属元素の原子もしくはイオンに対し、有機物を取り囲むように結合した化合物。触媒の他に発光材料や医薬品としても用いられる。

◆イオン液体

100℃以下の温度域で液体となる塩。陽イオンが有機物であるものが多く、本開発で用いたイオン液体も陽イオンが有機物、陰イオンが塩化物イオンのものである。

◆固体触媒

固体の金属やその酸化物、あるいはその組み合わせを用いた触媒。反応後に触媒と生成物を容易に分離することができるため、化学産業で広く用いられている。溶媒に溶解して使用する触媒とは異なり、固体触媒は、反応装置の中に充てんし、長期間使用できる。

◆バッチ式反応

フラスコ中の反応のように、一つの容器内で行う反応。原料を投入し、加熱、反応後に冷却し、生成物を取り出すという操作の繰り返しが必要である。反応に要する時間の割には生産量が少ないなど、大量生産には向かない。

◆フロー式反応

反応管を通して行う反応。上流から原料を供給し、下流で生成物を回収することができる。反応を止めることなく連続的に加熱反応を行うことができるため、大量生産に適している。