

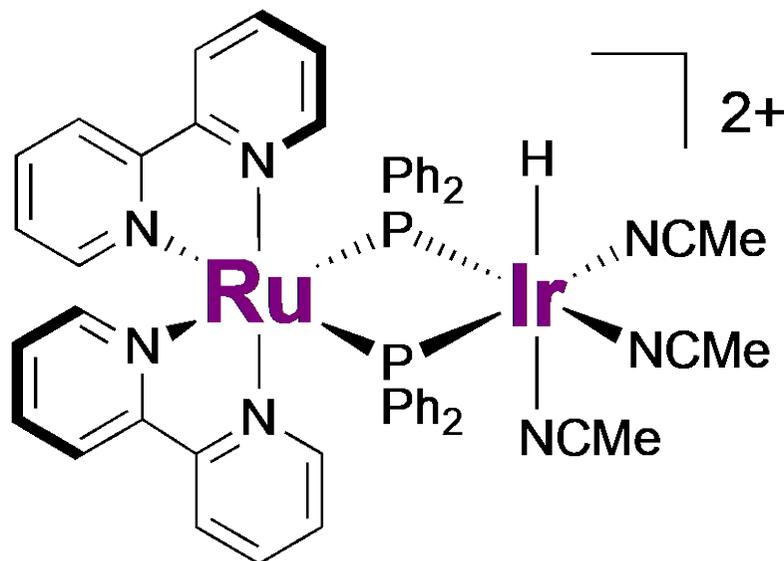
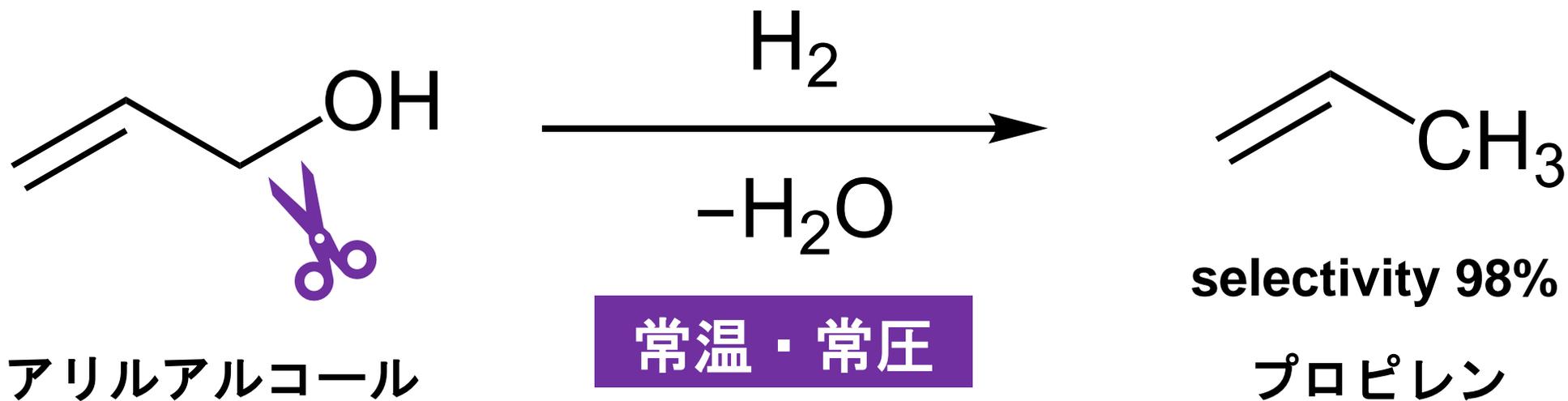
C-O 結合を選択的に水素化分解 する金属錯体触媒の開発

大阪府立大学大学院
理学系研究科分子科学専攻
准教授 竹本 真



2020年11月10日

ご紹介する反応および触媒



プロピレンの製造と用途

- エチレンと並ぶ代表的な石油化学製品
- ポリプロピレン、アクリロニトリル、フェノール等の原料
- 主にナフサ熱分解や MTO により生産される
- カーボンニュートラルの観点から、バイオマス由来のプロピレンの製造が注目されている (バイオプロピレン)

バイオプロピレンの合成

バイオプロセス(発酵)を利用する合成法

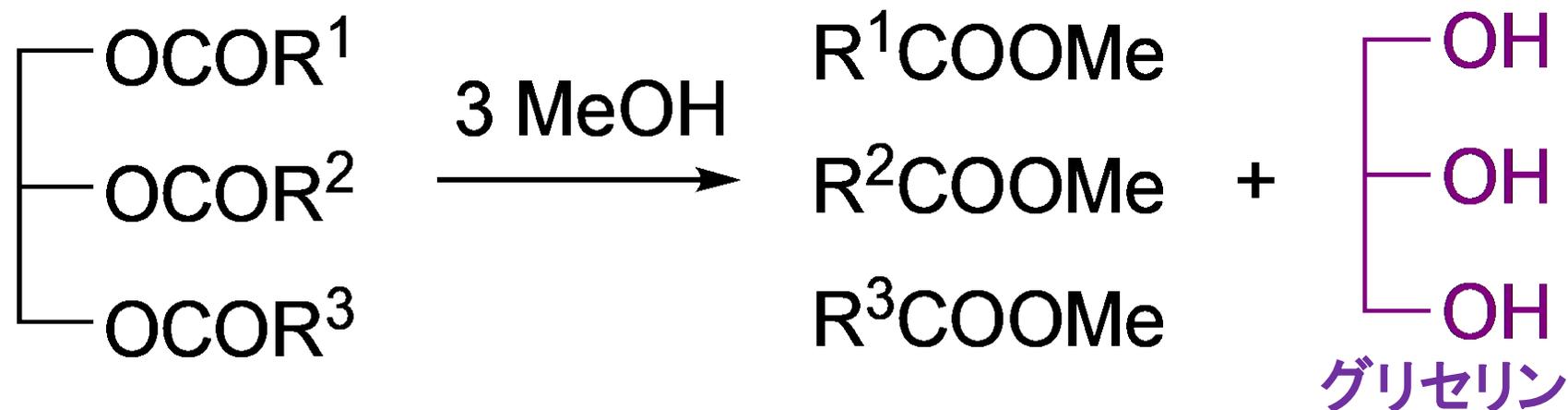
- バイオマス → バイオエタノール → エチレン
→ プロピレン
- バイオマス → バイオプロパノール
→ プロピレン

化学合成法

- 油脂 → グリセリン → プロピレン

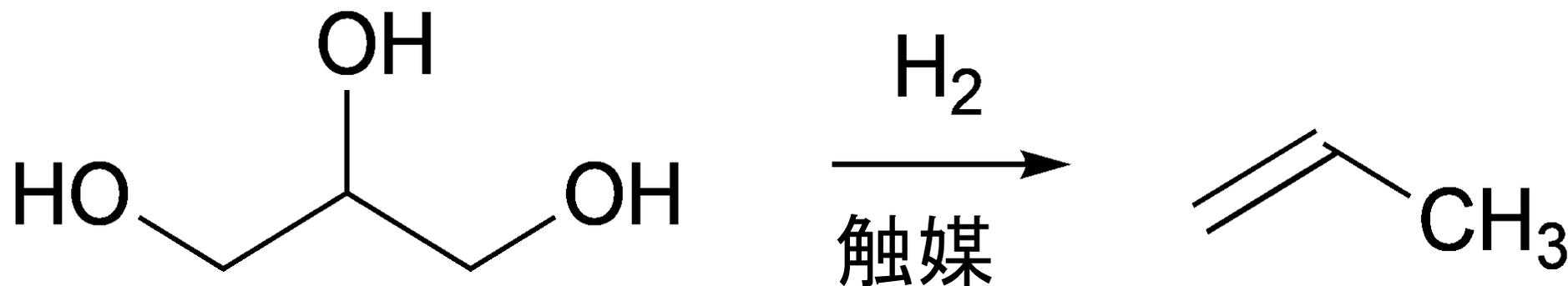
グリセリン

石鹼やバイオディーゼル製造の副生物



- 副生グリセリン(約800万トン/年)
- C3 資源としての用途開発が求められている

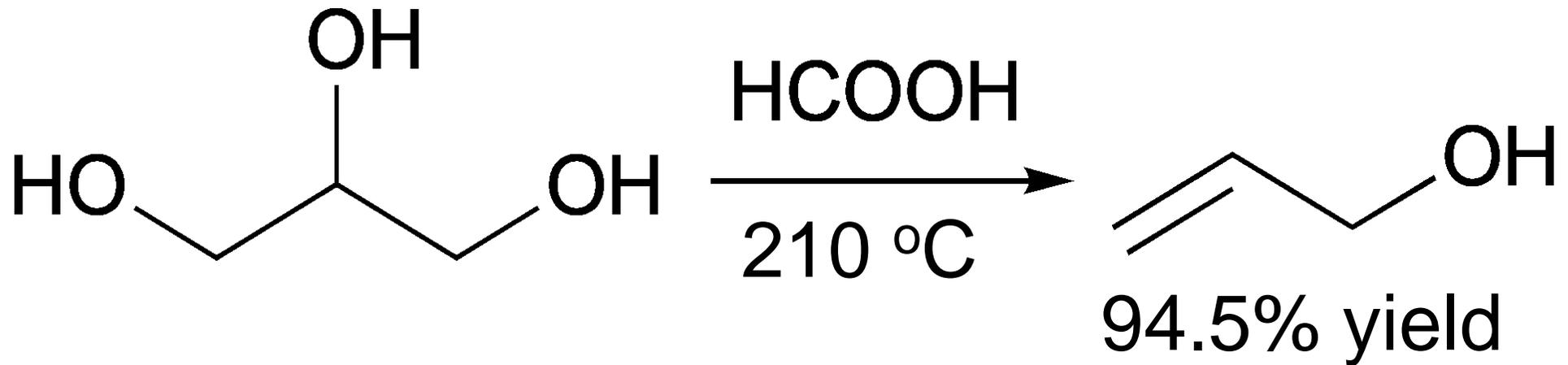
グリセリンからの直接プロピレン合成



(触媒: Ir/ZrO₂; Cu/WO₃; Fe/Mo/C; Pt/H-ZSM5; Mo/C; MoO₃/Ni₂P/Al₂O₃)

- 高温条件が必要 (250~300 °C)
- プロピレン選択性 70~90%

グリセリンのギ酸による還元

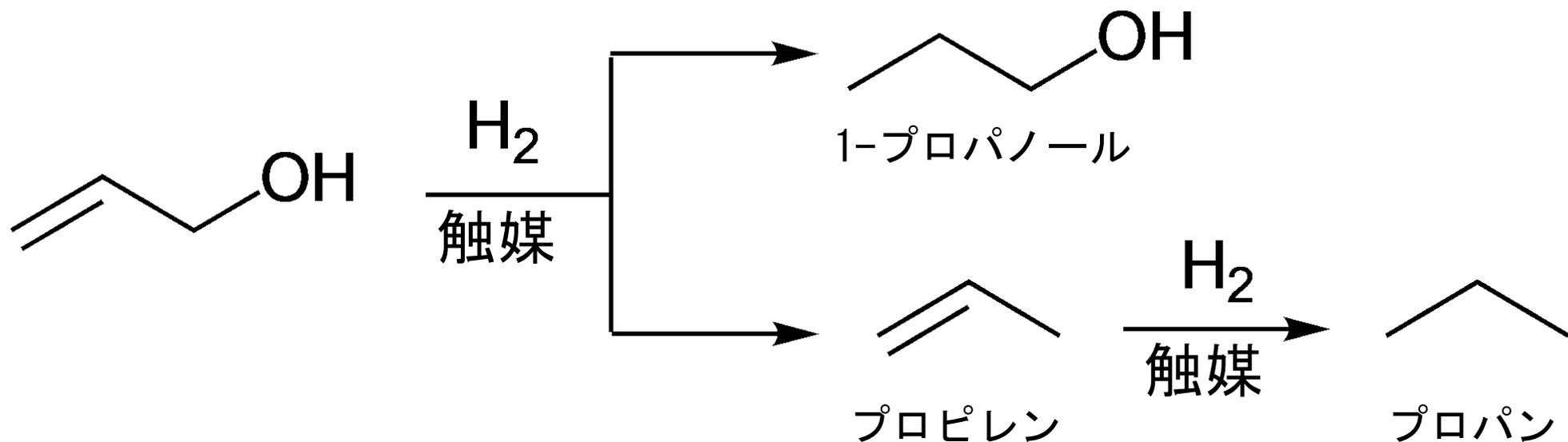


Lee et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 11371

Kamm, Marvel *Org. Synth.* **1921**, *1*, 15.

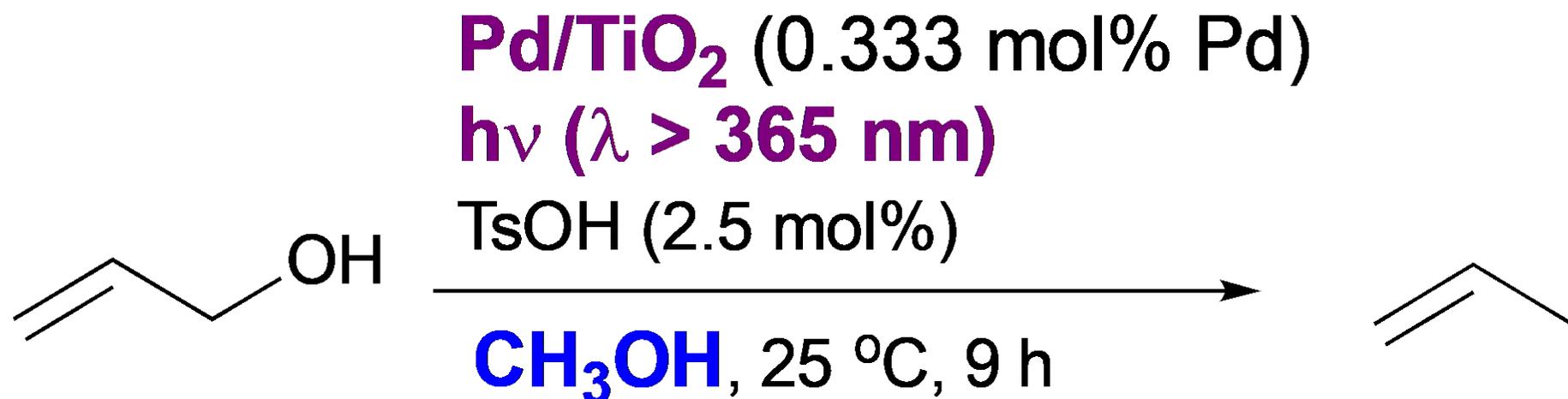
- ギ酸はバイオマスより生産可能
(OxFAプロセス)

アリルアルコールの水素化



- 一般的な触媒では, C-O 結合の水素化分解よりも C=C 結合の水素化の方が優先的に進む
- プロピレンを高選択的に与える触媒は存在しなかった

既存のアリルアルコール水素化分解触媒

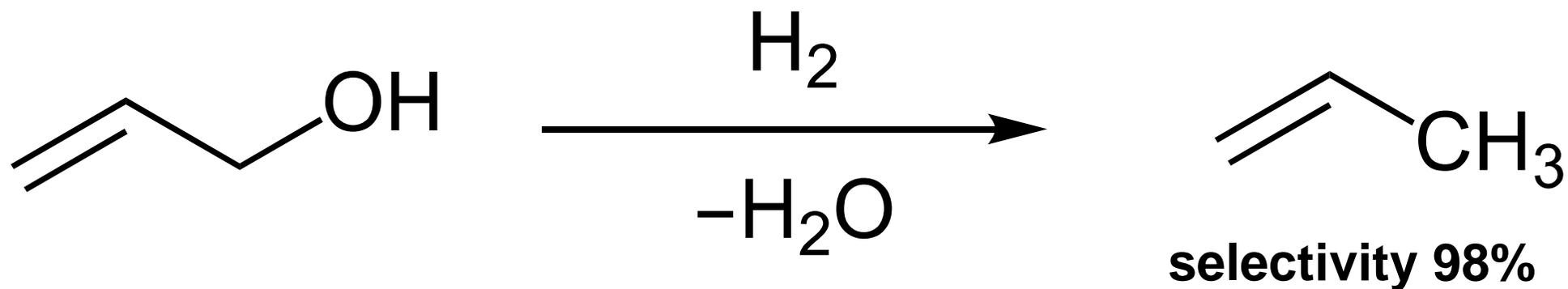


Saito et al. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 5, 11371

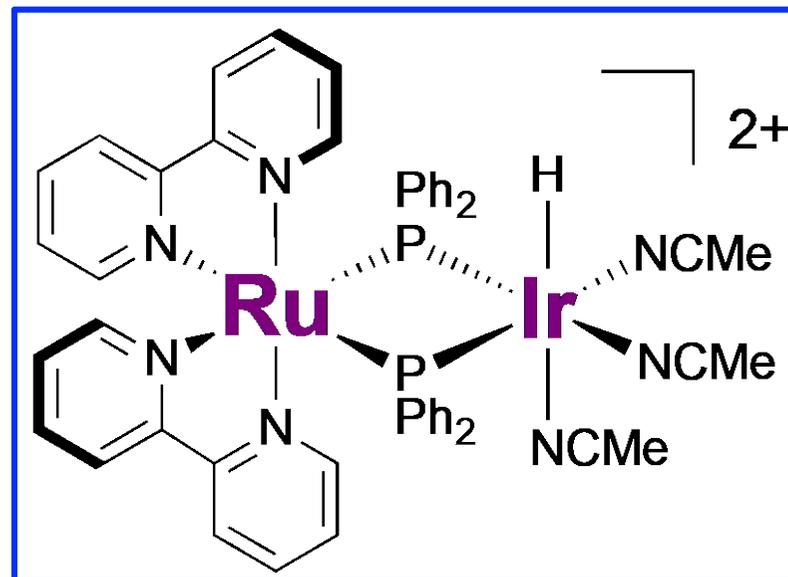
94% yield
(TON = 280)

- 触媒再利用可能
- 水素源としてメタノールを使用
(ホルムアルデヒドアセタールの副生)
- 光照射が必要

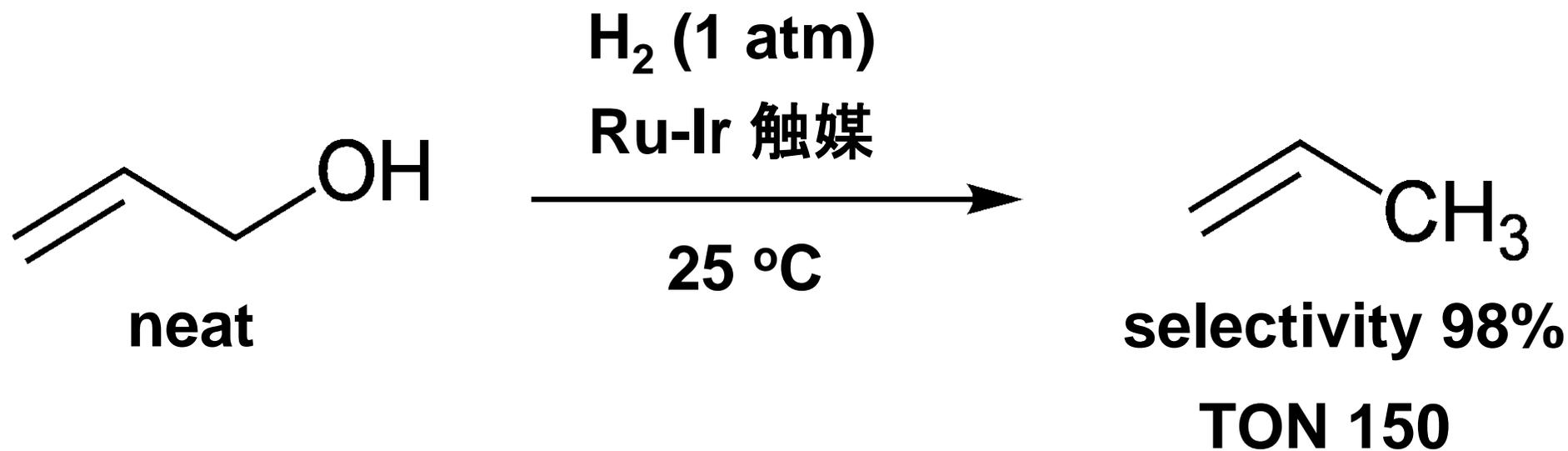
新規なアリルアルコール水素化分解触媒



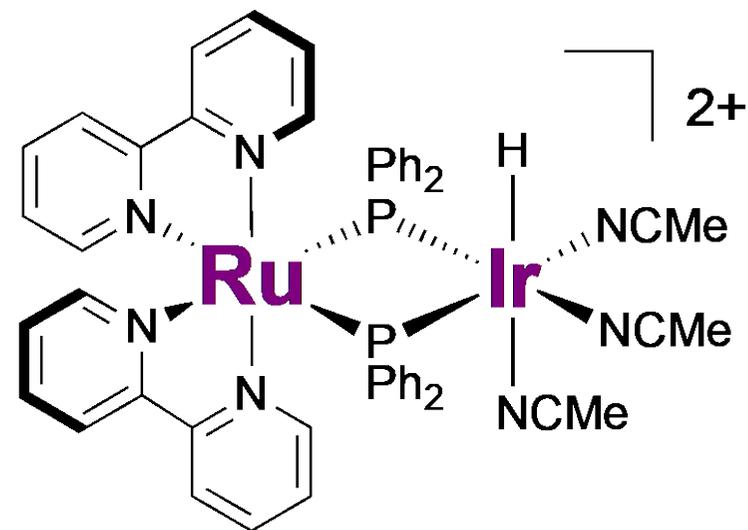
- 水素源として H_2 を使用
- 常温常圧の温和な反応条件
- 副生物は H_2O のみ
- 溶媒不要
- 触媒は空気中で安定



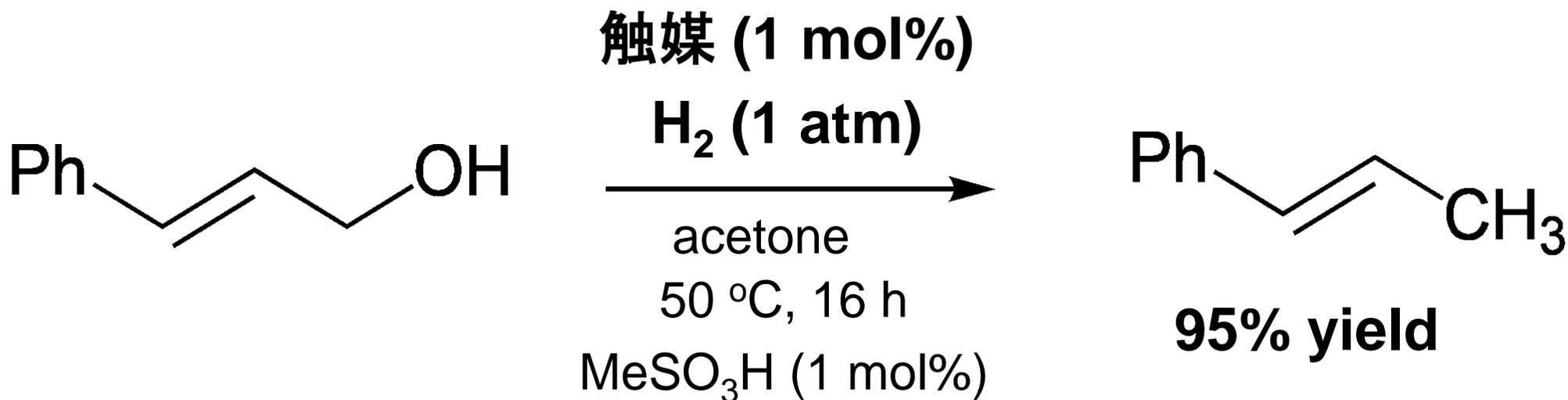
反応実施例 1



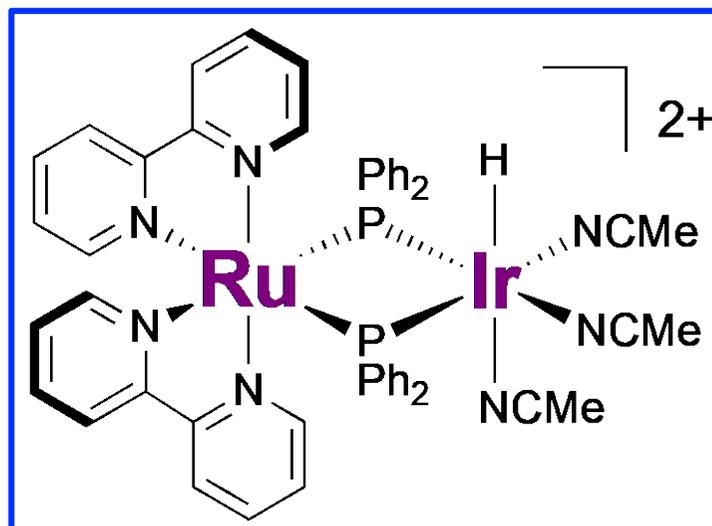
- 水素源として H_2 を使用
- 常温常圧の温和な反応条件
- 副生物は H_2O のみ
- 溶媒不要
- 触媒は空気中で安定



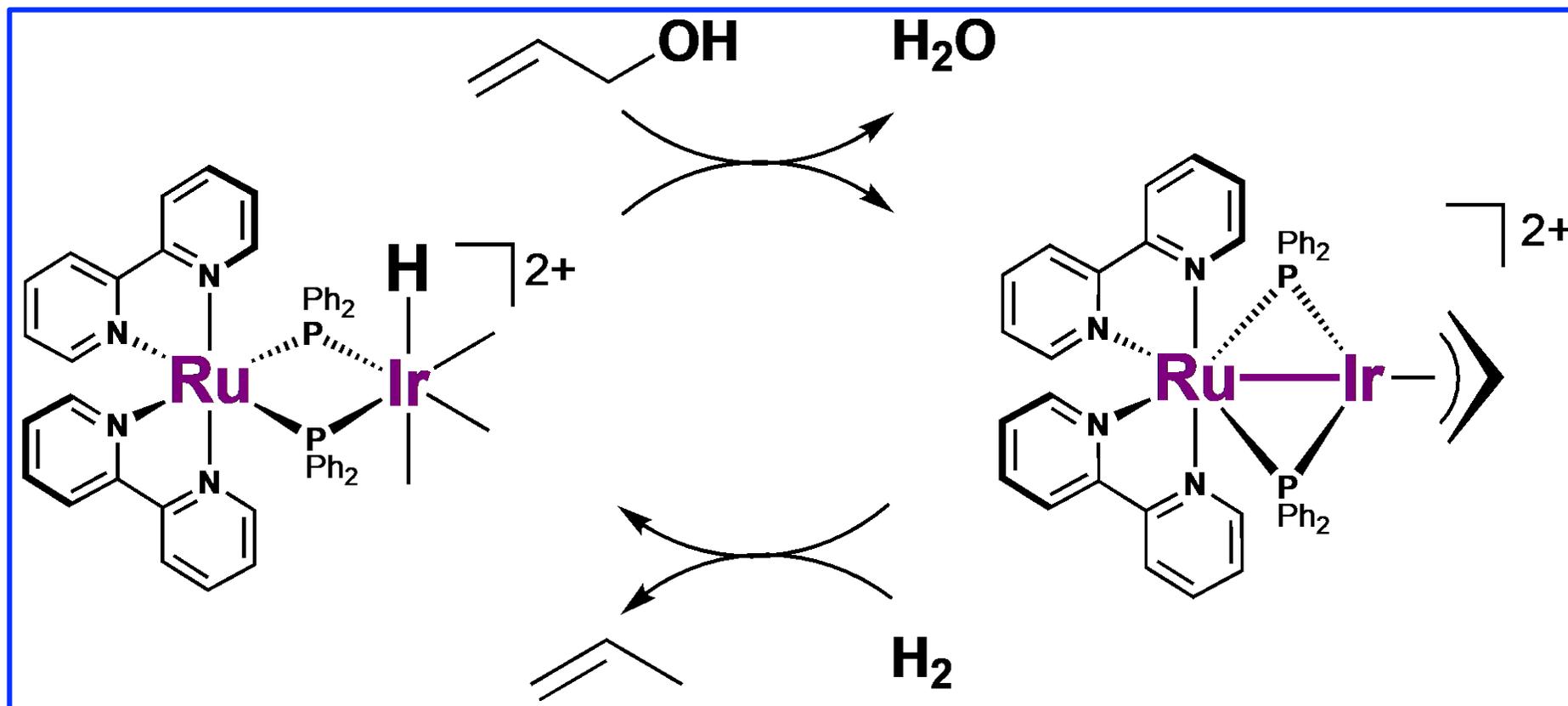
反応実施例 2



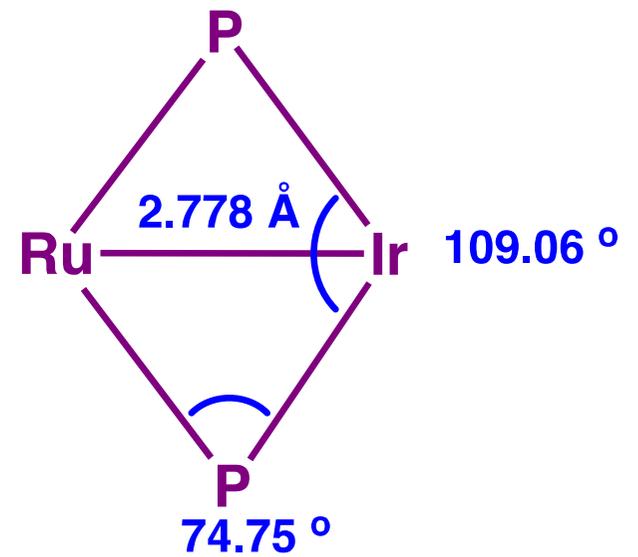
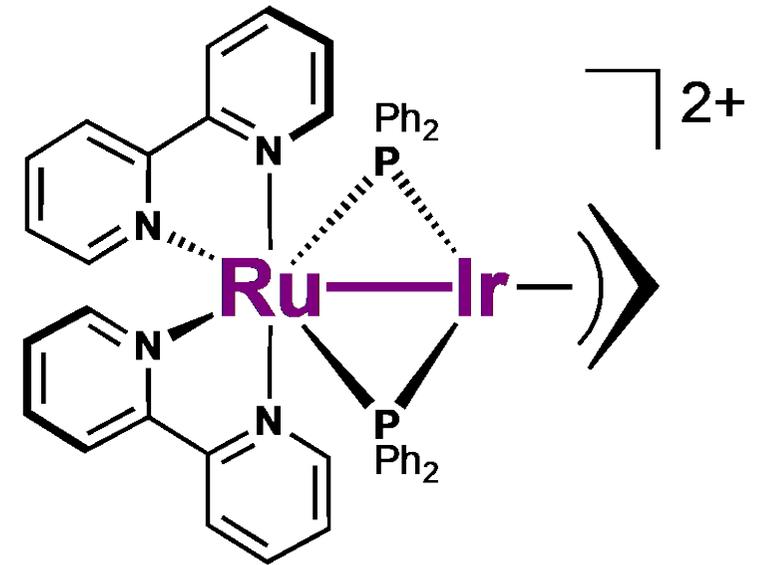
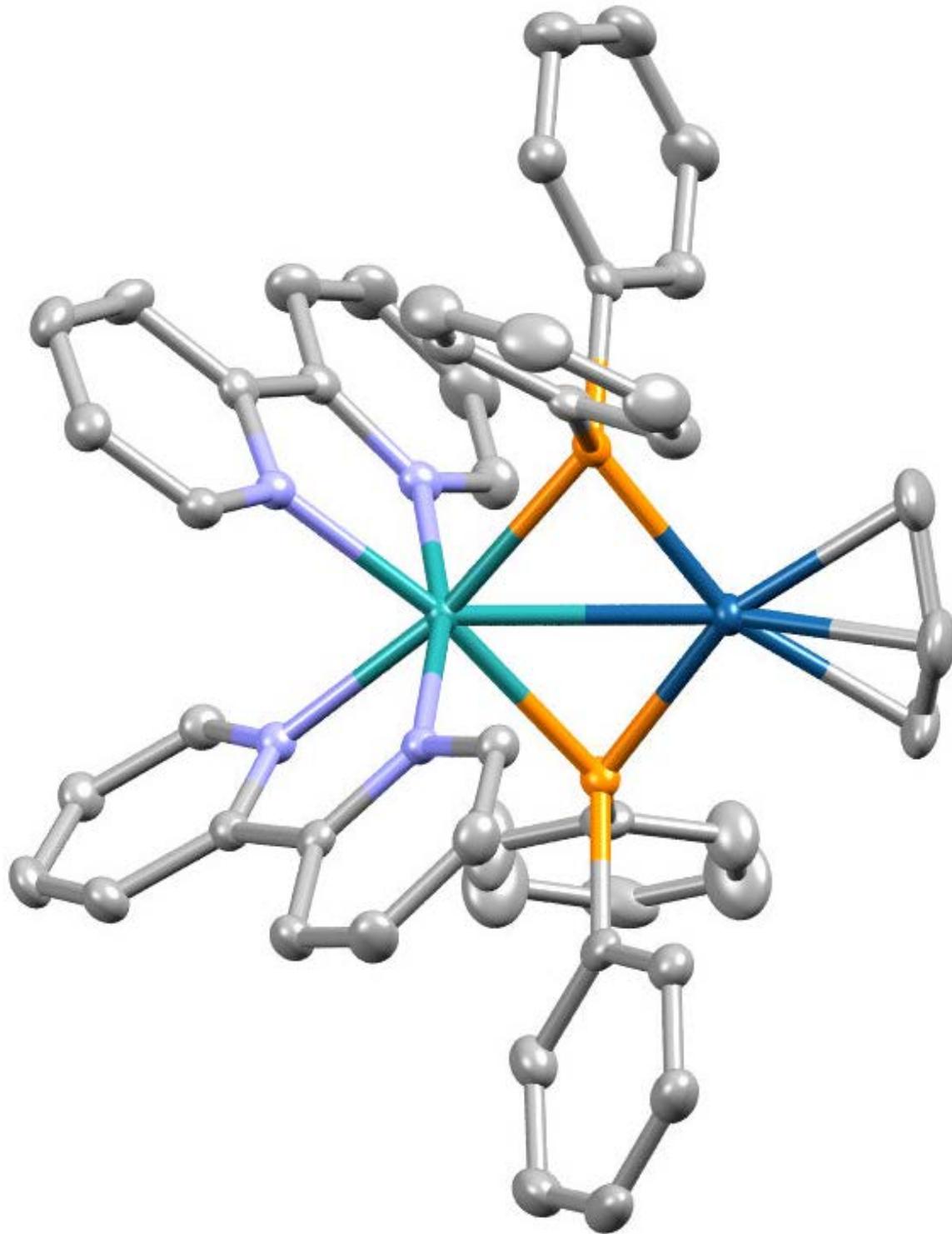
- シンナミルアルコール
¥ 1,600 (25 g, TCI)
- trans-β-メチルスチレン
¥ 22,800 (10 mL, TCI)



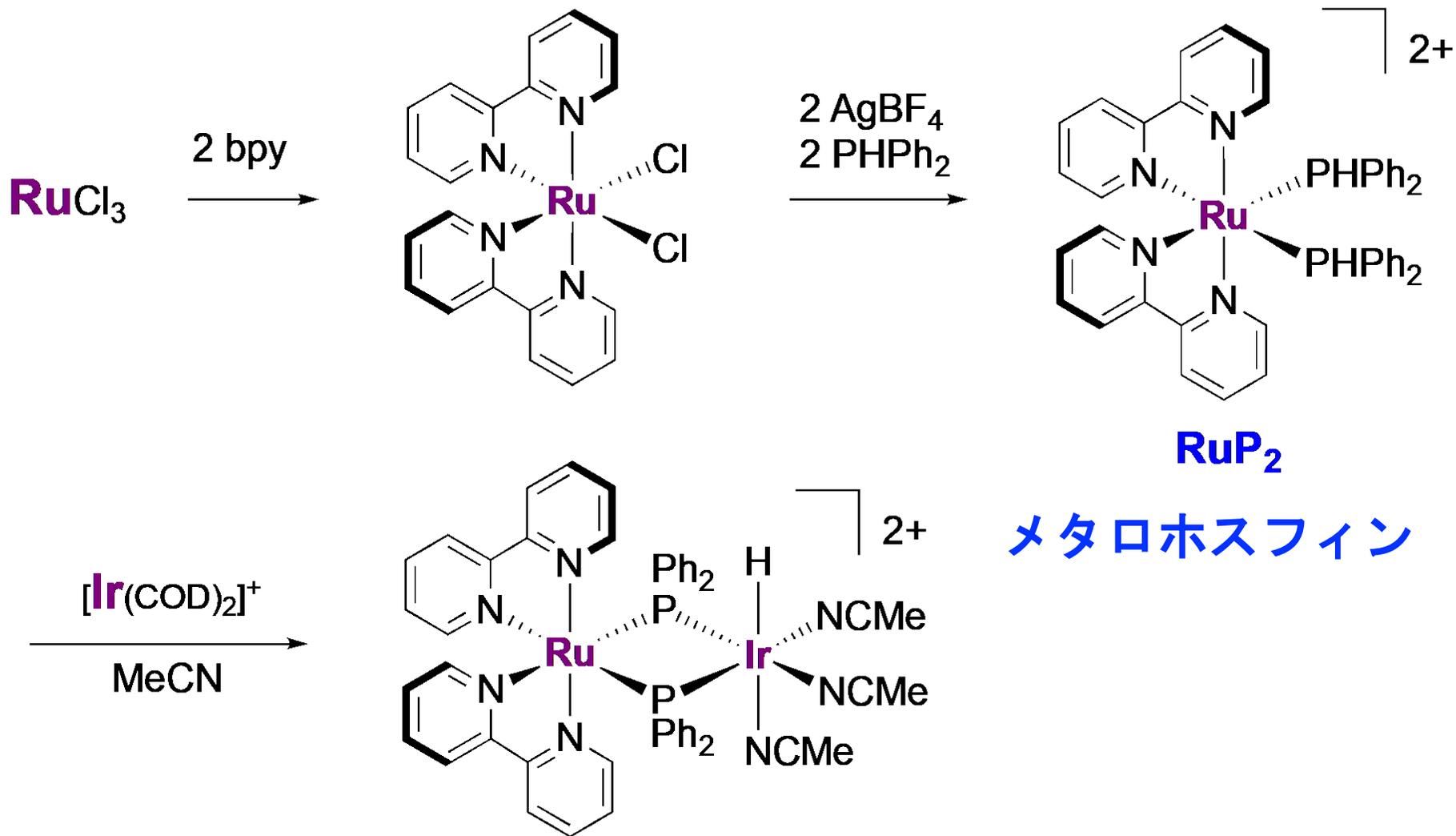
本触媒の特徴



- 金属—金属結合を可逆的に形成して反応を促進
- 空気中で取り扱い可能なイリジウムヒドリド錯体



触媒の製法



- 比較的安価な配位子から合成可能
- Ir の代わりに Rh, Pd, Pt, Ni, Cu なども導入可能

想定される用途

- 副生グリセリンからのアリルアルコールを経由するプロピレンの合成製造に適用することで、特にアトムエコノミーの面でメリットが大きいと考えられる。
- 上記以外に、様々な C-O 結合の選択的水素化分解反応への応用も期待される。
- ファインケミカルズ合成といった分野や用途に展開することも可能と思われる。

実用化に向けた課題

- 現在、比較的温和な条件でプロピレンを選択的に合成可能なところまで開発済み。しかし、触媒活性 TON の向上が未解決である。
- 今後、触媒失活過程についての実験データを取得し、改良触媒の設計指針を獲得していく。
- 実用化に向けて、フロー系での反応に適用できるように技術を確立する必要がある。

企業への期待

- 未解決の TON 向上については、我々がこれまでに蓄積してきた触媒合成技術により克服できると考えている。
- フロー系での反応装置・ガス分析の技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、プロピレン系バイオマスプラスチックを開発中の企業、プロピレン原料の多様化を検討中の企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：オレフィンの製造方法及び金属二核錯体
- 出願番号：特願 2020-024937
- 出願人：公立大学法人大阪
- 発明者：竹本真、松坂裕之

お問い合わせ先

公立大学法人大阪 大阪府立大学

研究推進本部 URAセンター

TEL:072-254-9128

FAX:072-254-7475

e-mail : URA-center@ao.osakafu-u.ac.jp