

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

公 募 区 分 : 革新型研究開発 (若手枠)

研究実施期間 : 令和3 (2021) 年度 ~ 令和5 (2023) 年度

課 題 番 号 : 【1RF-2101】

体系的番号 : (J P M E E R F 20211R01)

研究課題名 : 「バイオガスを含む様々な粗水素からの「直接H₂貯蔵/高純度H₂回収の連続プロセス」を実現する革新的分子触媒の開発」

Research Title : Development of Main-Group-Catalyzed Systems for Hydrogen Purification from Crude Hydrogen Gases / Biogases via Sequential Hydrogenation / Dehydrogenation Reactions of Organic Compounds

研究代表者名 : 星本 陽一

研究代表機関名 : 大阪大学

研究領域 : 統合領域

キーワード : 水素、水素精製、有機ヒドライド、バイオマス、触媒

令和6 (2024) 年5月

目次

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書	1
[課題概要]	3
1. はじめに（研究背景等）	5
2. 研究開発目的	5
3. 研究目標	6
4. 研究開発内容	8
5. 結果及び考察	8
6. 目標の達成状況と環境政策等への貢献	16
(1) 研究目標の達成状況	16
(2) 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献	18
7. 研究成果の発表状況	19
(1) 成果の件数	19
(2) 誌上发表	19
(3) 口頭発表	20
(4) 知的財産権	22
(5) 「国民との科学・技術対話」の実施	22
(6) マスメディア等への公表・報道等	23
(7) 研究成果による受賞	24
(8) その他の成果発表	24
8. 国際共研究等の状況	24
9. 研究者略歴	25
Abstract	26

別紙 公募審査・中間評価等への対応

[課題概要]

<課題情報>

公募区分：	革新型研究開発（若手枠）
研究実施期間：	令和3（2021）年度～令和5（2023）年度
課題番号：	【1RF-2101】
研究課題：	「バイオガスを含む様々な粗水素からの「直接H ₂ 貯蔵/高純度H ₂ 回収の連続プロセス」を実現する革新的分子触媒の開発」
研究代表者：	星本 陽一（大阪大学 准教授）
重点課題（主）：	【重点課題②】ビジョン・理念の実現にむけた研究・技術開発
重点課題（副）：	【重点課題⑩】地域循環共生圏に資する廃棄物処理システムの構築に関する研究・技術開発
行政要請研究テーマ（行政ニーズ）：	（1-1）持続的な脱炭素社会の実現に必要な革新的技術・社会変革の実現可能性評価に関する研究
研究領域：	統合領域

<キーワード>

水素
水素精製
有機ハイドライド
バイオマス
触媒

<研究体制>

サブテーマ1「バイオガスを含む様々な粗水素からの「直接H₂貯蔵/高純度H₂回収の連続プロセス」を実現する革新的分子触媒の開発」

<サブテーマ1リーダー及び研究分担者>

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
大阪大学	大学院工学研究科	准教授	星本 陽一	2021年度～2023年度

<サブテーマ1研究協力者>

機関名	部署名	役職名	氏名
大阪大学	大学院工学研究科	博士後期課程 学生	櫻羽 真熙（2021年度～2023年度）

大阪大学	大学院工学研究科	博士後期課程 学生	橋本 大輝 (2021年度～2023年度)
大阪大学	大学院工学研究科	博士前期課程 学生	森下 泰地 (2022年度～2023年度)

< 研究経費 (間接経費を含む) >

年度	直接経費	間接経費	経費合計
2021	4,140千円	1,242千円	5,382千円
2022	4,140千円	1,242千円	5,382千円
2023	4,140千円	1,242千円	5,382千円
合計	12,420千円	3,726千円	16,142千円

< 研究の要約 >

水素 (H₂) は、その高い重量エネルギー密度と燃焼生成物の環境負荷の低さから、最も有望なエネルギーキャリアの一つである。中期的な将来には、バイオマスや廃棄物を含む広範な炭素資源や再生可能資源から、H₂、CO、CO₂、その他の成分の混合物である粗水素が製造され、これを精製することにより高純度 H₂ が生産されると予想されている。ここで、燃料電池や化学工業で一般的に使用される金属触媒の失活を防ぐため、粗水素に含まれる不純物を徹底的に除去しなくてはならない。しかし、このようなエネルギー多消費型な多段階精製プロセスは、副次的に多くの CO₂ を排出し、さらに H₂ のコストを上昇させる。ゆえに、H₂ 精製プロセスを改善するために多くの研究が行われている。

このような背景に対し、我々は、H₂/CO/CO₂/CH₄ の気体混合物から、H₂ を分離と同時に複素環化合物へと貯蔵する戦略を実証した。具体的には、独自に設計したトリアリールボランが、相当量の CO、CO₂、CH₄、H₂O の共存下において、キノリン誘導体の水素化を触媒した [H₂ の分離・貯蔵フェーズ]。さらに、同一のホウ素触媒が、水素化生成物からの脱水素化反応も触媒した [H₂ 回収フェーズ]。これらの二つのフェーズを連続的におこない、純度 33.3% の粗水素から高純度 H₂ (99.999%) へと精製することにも成功した。加えて、本研究では、反応機構や混合ガス系における分子挙動を精査し、トリアリールホウ素のルイス酸性度を制御する新たな学理「remote back-strain」も見出した。我々は、このコンセプトを、粗水素とトリアリールボラン触媒を用いたカルボニル化合物の直接水素化によるアルコール合成にも拡張することに成功した。以上の成果から、我々の研究成果は、バイオマスや廃棄物など様々な炭素資源から生産される粗水素の工業的価値を変え、様々な分野の研究者を結びつけるブレイクスルーとなった、と信じている。

1. はじめに（研究背景等）

2011年の東日本大震災以降、日本は H_2 の生産・供給・利用に関する高度技術の開発に注力している。特に、第五次エネルギー基本計画における2030年に向けた政策対応として、水素社会の実現に向けた H_2 製造の大規模化と供給体制の構築が明記されている。さらに、第2回再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議（2017年12月）においても「水素社会がエネルギー安全保障と温暖化抑制を両立する鍵であり、日本が世界をリードしていく道しるべになる」と提言されている。

H_2 の国内需要は2050年には2,500万トン/年を超えると見込まれており、その80%は炭素資源から生産されると予測されている。特に、これまで未開拓であった褐炭やバイオマスの活用が経済政策および環境政策を両立する上で重要である。故に、膨大な量の粗水素（ H_2 と CO や CO_2 の混合ガス）が H_2 の原料として、褐炭やバイオマスから生産されることは明白である（図1）。しかし、 H_2 の利用段階で白金やロジウムなどの貴金属触媒を用いる既存技術では、粗水素そのものを工業原料として利用することは難しい。これは、貴金属触媒が CO や CO_2 により容易に失活するからである。故に、今日の日本では、エネルギー多消費型プロセスを繰り返し適用することで粗水素から夾雑物を徹底的に除去し、得られた高純度 H_2 を燃料電池や半導体材料ガス、そして種々の化学産業において利用している。

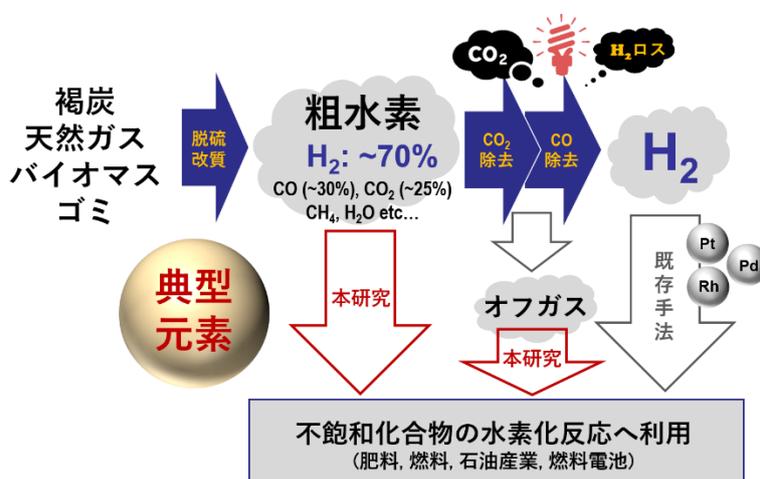


図1. 炭素資源からの H_2 製造と利用、および本研究のコンセプト

2. 研究開発目的

上記の H_2 精製プロセスの効率改善や省電力化を目指す研究が世界規模で進められているものの、エネルギー多消費問題、副次的な CO_2 排出問題、および H_2 損失問題に対する抜本的な解決策は未だ見つかっていない。中長期的な未来に水素社会を実現する上で、日本が取り組むべき真の課題は、副次的な CO_2 発生かつ H_2 損失がゼロであり、その上で貴金属触媒を用いることなく、粗水素ガスから H_2 を直接的に分離・貯蔵・運搬する革新的技術の確立である（図1）。本研究は、世界に先駆けてこれを達成し、バイオマス含む炭素資源を効率的・安定的に利用した上で、水素社会の実現に貢献する。

このような背景の下、本研究では、 H_2 貯蔵効率が優れた複素環化合物の水素化反応を、 CO_2 や CO が共存する粗水素・バイオガス条件下においても効率的に触媒する有機ホウ素化合物の創成を目標とする。また、当該有機ホウ素化合物を用いた H_2 貯蔵体からの H_2 回収（脱水素反応）方法を開発する。これら両反応を連続的に実施することで、粗水素からの H_2 分離および超高純度 H_2 の回収を組み合わせた革新的有機ハイドライドの基礎を築き（図2; 置換ピリジンを例示）、貴金属触媒を用いる従来技術とは一線を画する H_2 活用法へと展開する。本研究は、褐炭・バイオマスから、 H_2 のクリーンな生産・供給を実現することで、第五次環境およびエネルギー基本計画の達成へ貢献する。

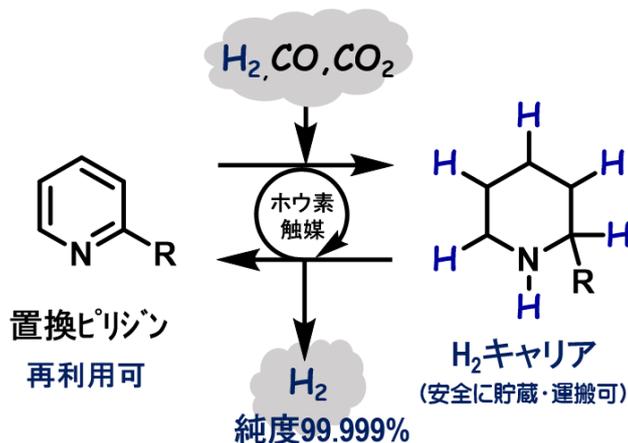


図2. 置換ピリジンを用いた水素精製コンセプト

鍵となる有機ホウ素化合物には、 H_2 、 CO_2 、 CO の分子サイズを精密に識別し、最小の H_2 のみが進入可能な極小反応場をピリジン誘導體との間に構築する特性が求められる（図3；置換ピリジンを例示）。この特性獲得には、有機ホウ素化合物の分子構造を精密設計する必要がある、これを理論化学計算および分光学・結晶構造学的な手法を駆使して達成する。

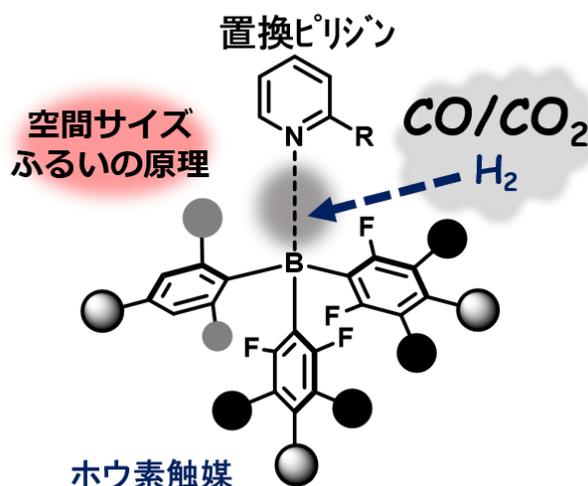


図3. 粗水素からの H_2 分離コンセプト

3. 研究目標

<p>全体目標</p>	<p>研究の最終目標は、実用化に資するH_2貯蔵媒体である2,6-ルチジン、および2-メチルピリジンの触媒的水素化反応を粗水素条件下において高効率率的に進行させる有機ホウ素触媒を開発することである。同時に、当該有機ホウ素触媒には、先に述べた水素化生成物からの脱水素反応を高効率率的に触媒する性能を付与する）。</p> <p>粗水素としては、①バイオマス由来のバイオガスに特徴的なCO_2やCH_4を相当量含むモデルガス、および②褐炭由来のCOを相当量含むモデルガスの両方を用いた上で、上述した水素化反応における触媒回転数を達成する。</p>
<p>サブテーマ1</p>	<p>バイオガスを含む様々な粗水素からの「直接H_2貯蔵/高純度H_2回収の連続プロセス」を実現する革新的分子触媒の開発</p>

実施機関	大阪大学
目標	全体目標と同様
令和3年度 (2021年度)	<p>粗水素条件下において、2,6-ルチジンの触媒的な水素化を可能とするホウ素触媒開発に注力する。</p> <p>[期間内における最優先達成項目]</p> <ul style="list-style-type: none"> ✚ 2,6-ルチジンの水素化において 200 °C 以下の条件にて触媒回転数 TON100 回を達成 ✚ 単位時間あたりの触媒回転数 TOF 50 回/時以上を達成 ✚ 粗水素に含まれる成分として、CO、CO₂、CH₄ が速度論的にどのような影響を及ぼすか、実験的および理論的に解明する <p>[その他の達成項目]*本項目には次年度も継続的に取り組む</p> <ul style="list-style-type: none"> ✚ 2,6-ジメチルピペリジン（水素化物）からの脱水素化において、200 °C 以下の条件にて触媒回転数 100 回を達成 ✚ 単位時間あたりの触媒回転数 TOF 50 回/時以上を達成
令和4年度 (2022年度)	<p>(9月までの研究計画)</p> <p>2021年度から引き続き、2,6-ルチジン反応系（特に脱水素反応）の開発に取り組む。</p> <ul style="list-style-type: none"> ✚ 2,6-ジメチルピペリジン（水素化物）からの脱水素化において、200 °C 以下の条件にて触媒回転数 100 回を達成 ✚ 単位時間あたりの触媒回転数 TOF 50 回/時以上を達成 <p>(9月以降の研究計画)</p> <p>粗水素条件下における2-メチルピリジンの水素化反応に取り組む。</p> <p>[期間内における最優先達成項目]</p> <ul style="list-style-type: none"> ✚ 2-メチルピリジンの水素化において 200 °C 以下の条件にて触媒回転数 TON100 回を達成 ✚ 単位時間あたりの触媒回転数 TOF 50 回/時以上を達成 ✚ 粗水素に含まれる CO、CO₂、CH₄ の影響を精査し、R3 年度に取り組んだ 2,6-ルチジン系との違い、共通項目を明らかとする。触媒設計にフィードバックできる知見を得る。 <p>[その他の達成項目]*本項目には次年度も継続的に取り組む</p> <ul style="list-style-type: none"> ✚ 2-メチルピペリジン（水素化物）からの脱水素化において、200 °C 以下の条件にて触媒回転数 100 回を達成 ✚ 単位時間あたりの触媒回転数 TOF 50 回/時以上を達成
令和5年度 (2023年度)	<p>(研究計画)</p> <p>2022年度から引き続き、2-メチルピリジン系（特に脱水素反応）の開発を進める。</p> <ul style="list-style-type: none"> ✚ 2-メチルピペリジン（水素化物）からの脱水素化において、200 °C 以下の条件にて触媒回転数 100 回を達成 ✚ 単位時間あたりの触媒回転数 TOF 50 回/時以上を達成

4. 研究開発内容

<【サブテーマ1】「バイオガスを含む様々な粗水素からの「直接H₂貯蔵/高純度H₂回収の連続プロセス」を実現する革新的分子触媒の開発」の研究開発内容>

本研究期間においては、申請内容に関して①～③の研究開発に従事した。また、別視点から革新的CO除去技術の開発およびH₂活用技術の開発にも取り組んだ（順に④および⑤）。

① モデル反応系の精密解析による夾雑成分の影響調査

粗水素条件における分子挙動の理解を深めることは、反応条件最適化のみならず、本技術の社会実装のために必須となる。そこで、本研究期間においては、粗水素に含まれる夾雑成分（CO、CO₂、CH₄、H₂O）の影響を、モデル分子として2-メチルキノリンもしくは無置換キノリンを用いて精査した。さらに、ホウ素触媒における置換基が触媒活性に与える影響を精査し、有機ホウ素化合物の反応性（ルイス酸性）を制御する新たな概念を創出した。

② モデル反応系の精密解析とホウ素ライブラリー構築

理論化学計算により、モデル反応系およびターゲットとするピリジン誘導体反応系における触媒活性を予測・評価するための手がかりを探索した。具体的には、*in silico*トリアリールホウ素ライブラリーを構築し、そこから抽出できる理論化学パラメータを収集した。これを収率と回帰分析して、触媒設計指針を探索した。

③ H₂貯蔵媒体の新たな候補探索

当初ターゲットとして提案していた置換ピリジンを用いて研究開発を進めていたが、解決すべき重大な問題（回収H₂の汚染問題）を見出した。ゆえに、当該課題を解決する新規水素貯蔵媒体を探索した。

④ ゼロ価金属を用いた室温可逆CO化学吸着反応の開発とH₂精製への応用

当初の研究目標は、有機ハイドライドを活用したH₂精製技術の開発を目指すものである。一方、新規CO吸着材料を開発し、高効率・高精度でH₂/CO混合ガスからCOを除去する手法の開発に取り組んだ。

⑤ 様々な組成の粗水素を直接活用した汎用アルコール合成反応の開発

粗水素を直接的にカルボニル化合物の水素化反応に利用し、汎用アルコール合成手法を開発した。これにより、粗水素そのものへ産業的価値を付与し、フィードストックとして活用出来る機会を模索した。

5. 結果及び考察

<【サブテーマ1】「バイオガスを含む様々な粗水素からの「直接H₂貯蔵/高純度H₂回収の連続プロセス」を実現する革新的分子触媒の開発」結果及び考察>

① モデル反応系の精密解析による夾雑成分の影響調査

粗水素中における水素化反応が顕著に阻害される触媒B¹と、課題代表者が独自に開発したB²を用いた（各触媒の構造は次頁の図4に記載。B²の設計に関しては後述の②を参照されたし）を用いて、粗水素条件下における分子挙動について精査した。まず、H₂源として、H₂、H₂/CO、H₂/CO₂と2成分混合物を用いて、各不純物の影響を調査した。その結果、B¹において、COおよびCO₂による反応阻

害が確認された (図4)。

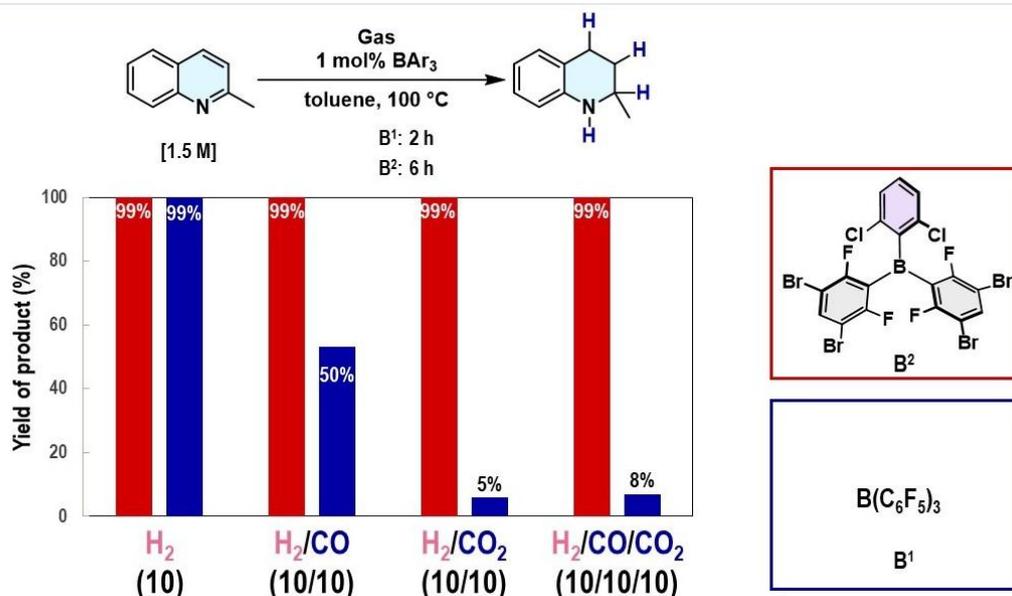


図4. ガス種が水素化反応へ与える影響の調査

続いてCOによる阻害影響の詳細を調査した。理論化学計算を用いた詳細な検討により、COは水素化反応の進行を速度論的に阻害するものの、触媒活性に致命的な影響を与えないことを確認した。さらにその影響はB¹の方がB²に比べて大きかった。COが触媒におけるホウ素中心に配位する活性化障壁、およびCOが配位した後の付加体の相対Gibbsエネルギーの双方において、B¹の方がB²に比べて顕著に低い値が得られ、実験結果と矛盾しないものとなった (図5)。これらの結果から、B¹においては、B²に比べてB中心周辺の立体障害が小さく、COの接近が容易になっているからである、と結論した。

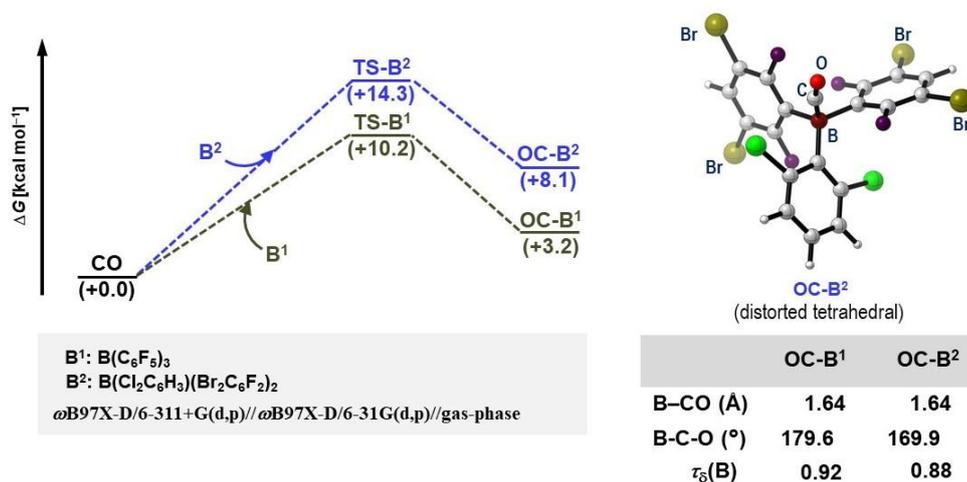


図5. COの速度論的阻害効果を精査する検討

続いてCO₂の影響をB¹を用いて調査した。水素源としてH₂/CO₂を用いた検討をNMRを用いて追跡した (図6)。その結果、B¹が非可逆的に分解したC₆F₅Hの発生が観測された。さらに、水素化生成物であるテトラヒドロキノリンとB¹でCO₂を捕捉した化合物も平衡混合物として観測された。この平衡混合物を別途発生させて反応性を調査したところ、加熱によりB¹が非可逆的に分解してC₆F₅Hが生じることを明らかとした。以上の結果から、CO₂が反応阻害する理由としては、触媒活性な[アミン…ホウ素会合体]がCO₂を捕捉し、その後の加熱により非可逆的に分解 (プロトデボロネーション) す

ることが原因であると結論した。触媒分解はCO₂と熱の双方が同時に存在するときに引き起こされるため、より低温プロセスとすれば防げる可能性が高い、という結果を見いだした点は重要である。

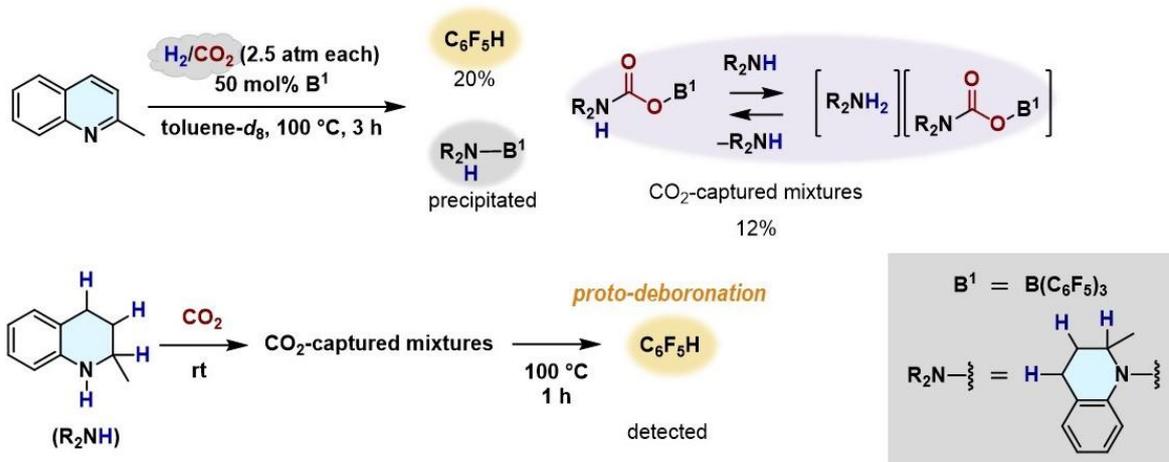
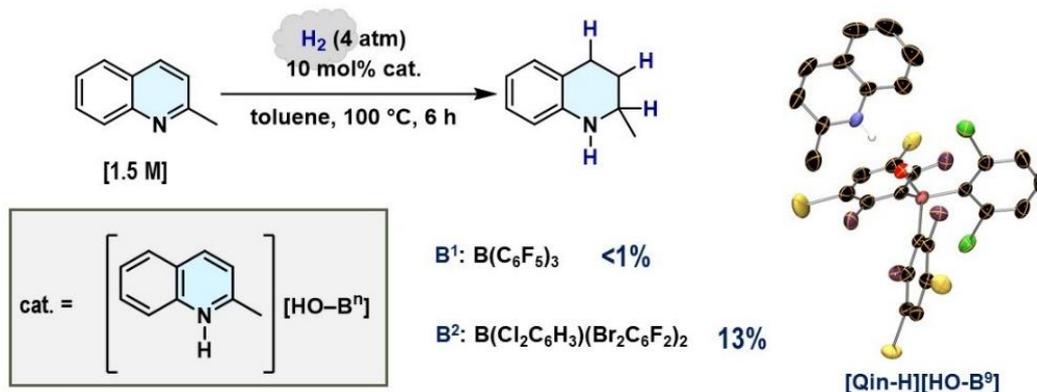


図6. CO₂を含む条件におけるB¹の分解反応

さらに系中にコンタミするH₂Oの影響を調査した。B¹およびB²と2-メチルキノリンをH₂Oと反応させて、あらかじめH₂O分割生成物を合成した。これらを用いた触媒的水素化を検討したが、双方ともにほとんど反応は進行しなかった（図7）。これらの結果から、H₂Oは重大な反応阻害剤となりうるものの、B²を用いた粗水素反応系ではH₂Oがある程度コンタミしてもH₂O分割生成物は生じていないことが示唆された（実際にH₂Oが含まれる反応系においてもB²は高い触媒活性を示す）。



- Gases (especially CO₂) used contain ~0.9 mmol of H₂O under the applied conditions.
- In reactions using B², H₂O-splitting should not be involved.

図7. H₂Oによる阻害効果の精査

以上の内容は、分子触媒を用いた世界初の水素精製系を構築した成果として、査読付き論文 [3]、特許出願 [35]、書籍執筆 [7,8,9]を報告した。

また上記の機構研究において、ホウ素触媒におけるメタ位置換基の立体効果が、触媒活性に大きな影響を与えている可能性に気がついた（図8）。

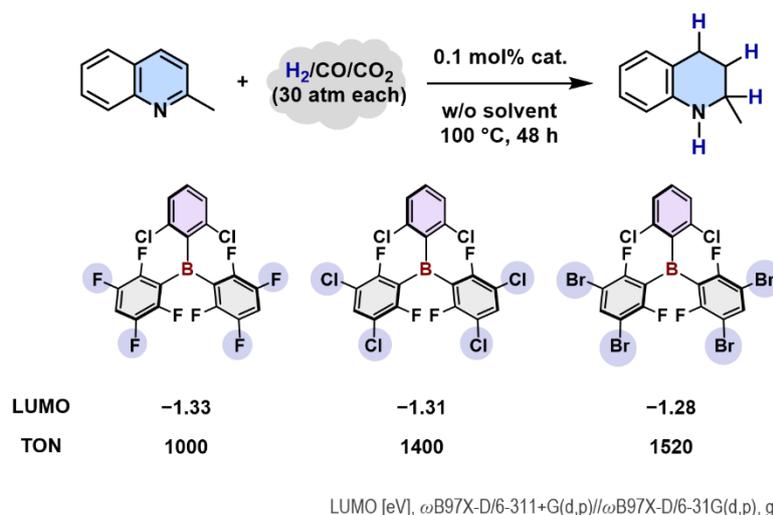


図8. メタ位置換基が触媒活性に与える影響を調査. TONは触媒回転数

従来、有機ホウ素化合物の反応性（ルイス酸性）に与える影響としては、ホウ素に対するオルト位置換基の立体効果や、パラ位置換基の電子効果が支配的であると考えられてきた（図9右のFront strain）。一方、今回我々は、ホウ素からメタ位置換基の分子内立体反発（remote back strain）が、ルイス塩基（LB）との付加体（CLA）を不安定化させ、触媒活性種（高反応性ルイス酸-塩基会合体、FLP）を再生することを見出した（図9左）。

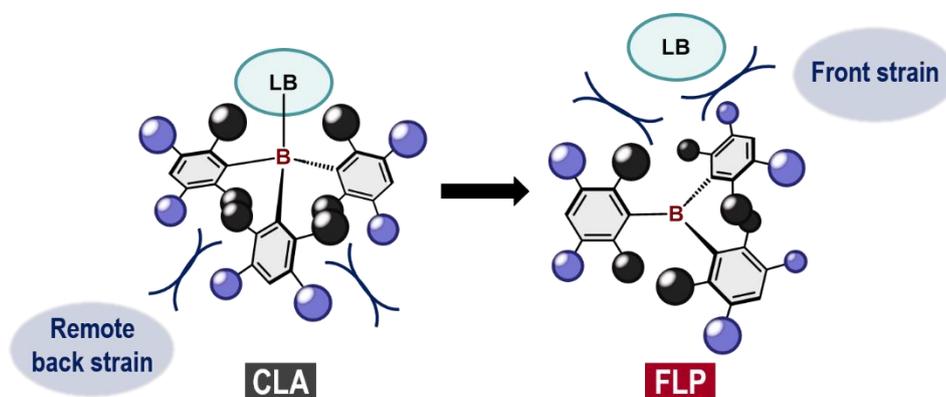


図9. 有機ホウ素化合物とルイス塩基（LB）の反応における、ホウ素のルイス酸性度の制御手法。CLAはルイス酸・塩基付加体、FLPは高反応性酸-塩基会合体を示す。

以上の内容は、有機ホウ素化合物のルイス酸性度を制御する新たな概念として、とくに複数のルイス塩基が混在する夾雑な反応系においてホウ素触媒の活性を精密制御する有効な手法となり得ることを提案した。以上の成果として、査読付き論文 [4]を報告した。

② モデル反応系の精密解析とホウ素ライブラリー構築

2-メチルキノリンを用いたモデル反応系において、触媒構造や電子状態と収率の間の相関を見いだすために、DFT計算を用いて理論化学パラメータを抽出した。具体的には、類似構造を有する様々なトリアリールホウ素化合物を密度汎関数（DFT）計算により構造最適化し、LUMOエネルギー準位、H₂開裂時の活性化エネルギー、CO₂を捕捉した際のGibbs自由エネルギー変化、COと付加体形成した際のGibbs自由エネルギー変化、などを網羅的に抽出した。これらと収率をプロファイルしたと

ころ、図10に示す結果が得られた。これにより、新規ホウ素触媒である**B²**が、モデル反応系において高い活性を示すことを予測した。この予測に従い、**B²**を設計、合成し、反応へと適用したところ、触媒回転が10倍以上に向上させ、なおかつ、より温和な反応条件を設計することに成功した（図8に記載済みの結果）。

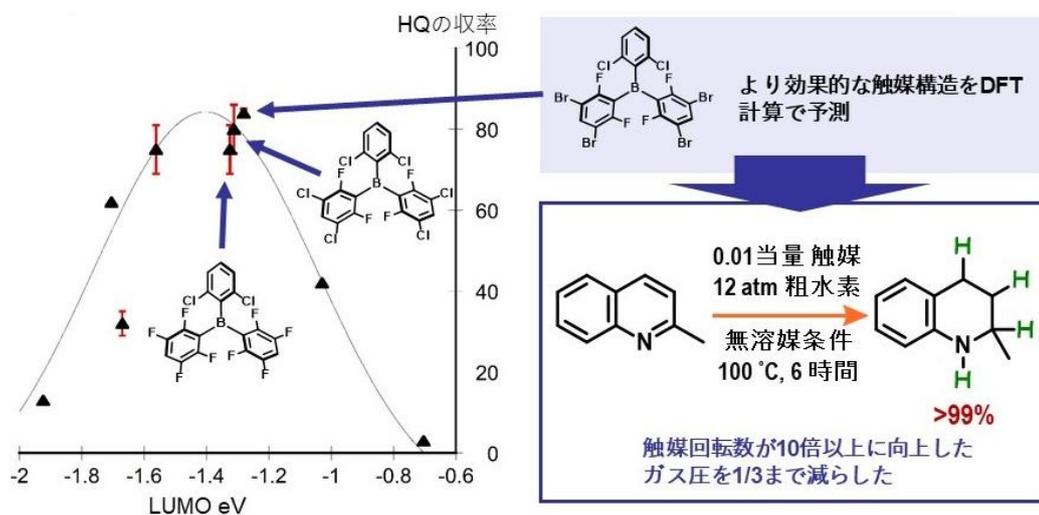


図10. ホウ素触媒のIn-silicoライブラリーの構築と活性相関の調査。LUMOは有機ホウ素化合物の求電子性を調査する際に使う最低空軌道のエネルギー準位 (eV)。

上記で開発した**B²**は、水素化生成物であるテトラヒドロキノリンからの脱水素化反応も触媒することを見出した。これにより、本研究成果として、世界で初めて分子触媒を活用した粗水素からのH₂分離・貯蔵・回収を一挙に行うH₂精製システムが原理的に構築可能であることを実証した(図11)。実際に、粗水素条件 (H₂純度33.3%; H₂:CO:CO₂ = 1:1:1混合ガス) における水素化と、続く脱水素化の連続プロセスにより、超高純度H₂ (純度99.999%) を回収した。

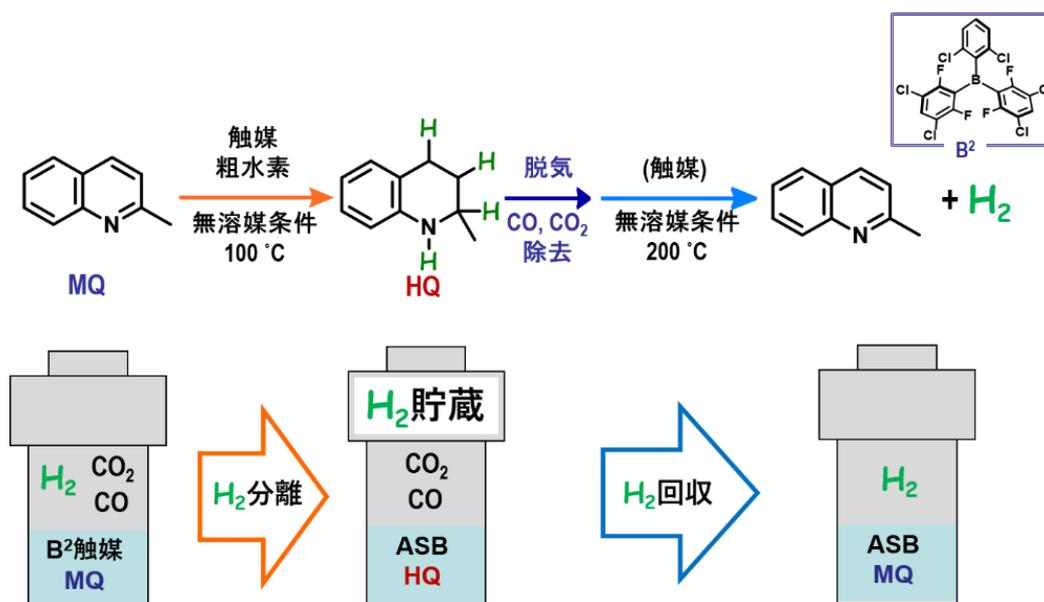


図11. **B²**触媒を用いたH₂精製。

続いて、単環式化合物である2,6-ルチジンの粗水素条件下におけるトリアリールホウ素触媒の設計に取り組んだ。まず、**B²**を参考にした54分子のトリアリールホウ素をDFT計算で構造最適化し、理論化学パラメータを抽出した（ライブラリーの一部のみを図12に示す）。

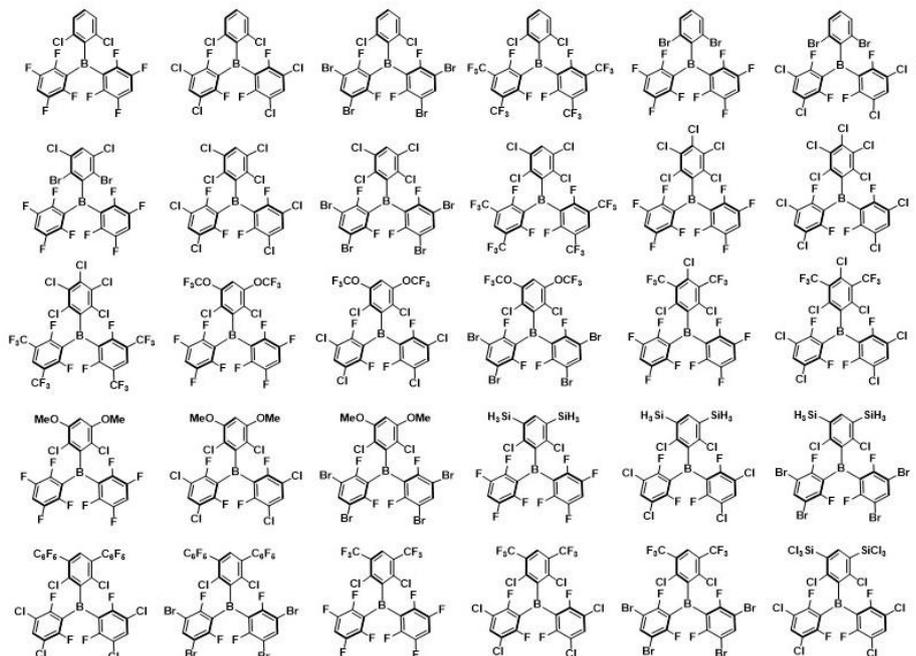


図12. *In silico*ライブラリーに含まれる有機ホウ素化合物の構造（一部のみ記載）

これらの結果より、 H_2O を分割する際のGibbs自由エネルギー変化 (ΔG_1 kcal/mol) とLUMOのエネルギー準位の相関を、初期検討として調べた（図13）。さらに、これらのトリアリールホウ素のうち、いくつかを用いて実験的に2,6-ルチジンの水素化を検討した。その結果、従来のモデル反応系においては有効であった化合物であっても、2,6-ルチジン系には適合性が低いことが示唆された。

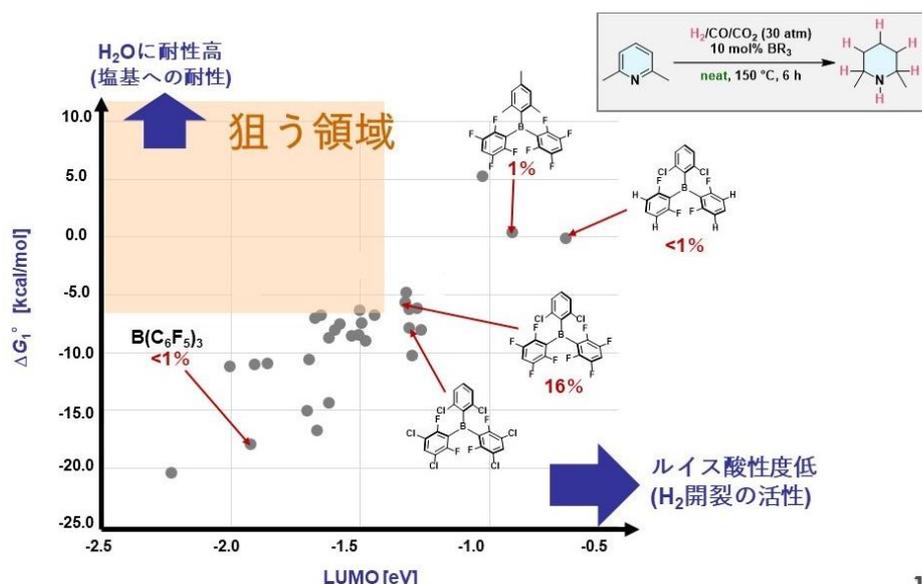


図13. 2,6-ルチジン反応系に対する H_2O を分割する際のGibbs自由エネルギー変化 (ΔG_1 kcal/mol) とLUMOのエネルギー準位の相関

③ H_2 貯蔵媒体の新たな候補探索

本研究では、単環式化合物を用いた粗水素からの H_2 分離技術の開発を目指してきた。特に、 H_2 貯

蔵効率の観点から、2,6-ルチジンや2-メチルピリジン候補分子として提案していた。しかし、実際に反応性の評価を進めるにあたり、これらの分子は揮発性が高く、再現性の高い信頼あるデータの採取が困難であることが明らかとなった（図15）。そこで、本研究では、 H_2 貯蔵効率を目標値から下げること無く、その上で、取り扱いが容易かつ入手可能な H_2 貯蔵媒体を探索した。

④ ゼロ価金属を用いた室温可逆CO化学吸着反応の開発と H_2 精製への応用

高純度 H_2 の製造にあたり、粗水素からのCO分離プロセスを改善、改良する研究も重要である。①～③では、ホウ素触媒の高度活用により、粗水素から H_2 を有機ヒドライドへ同時に分離・貯蔵する手法の開発に取り組んできた。これに加えて当該研究期間においては、新規CO吸着材料を開発し、高効率・高精度で H_2/CO 混合ガスからCOを除去する手法の開発にも取り組んだ。

その結果、独自に開発したゼロ価ニッケル錯体がCOを高効率的に吸着する新材料となることを見出した（図16）。さらに、得られたCO吸着体をイオン液体に分散し、減圧条件下にさらすと、室温においてCOが脱離し、CO吸着材料が再生することを確認した。この技術を応用し、COと水素（ H_2 ）、窒素（ N_2 ）の混合ガスからCOを分離することに成功し、本研究成果が水素精製技術としても応用可能であることを実証した。

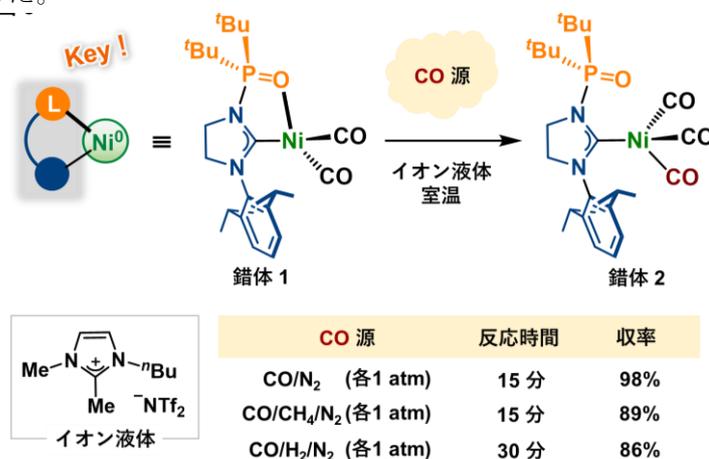


図16. 低原子価ニッケル錯体を用いた室温CO可逆吸着を用いた水素精製

本研究の社会的な意義は、温度変動を必要とする、エネルギー多消費型な手法の問題点を解決し、室温にて圧力変動のみで駆動する、省エネルギーなCO分離手法を開発した点にある。さらに、新たなメカニズムで駆動する、イオン液体を駆使したCO吸脱着システムを提案することで「COと強く相互作用し強く吸着する性能」と「室温でも効率的にCOを放出」する性能は両立できることを実証した点は、学術的に意義深い。以上の成果として、査読付き論文 [2]を報告した。

⑤ 様々な組成の粗水素を直接活用した汎用アルコール合成反応の開発

カルボニル化合物の水素化反応は、燃料、医薬品、日用品として重要なアルコールを製造する反応として多用されている。このプロセスに粗水素を用いることができれば、粗水素そのものへ産業的価値を付与し、フィードストックとして活用する可能性を提案できる（図17）。

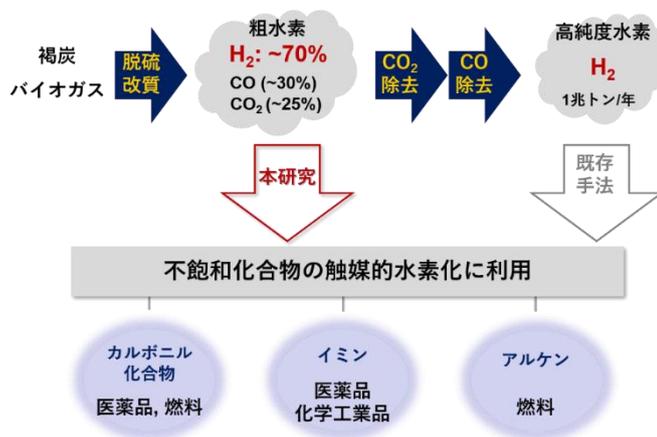


図17. 粗水素を汎用化成品合成に応用

まず、種々の遷移金属触媒を用いた粗水素条件下における1-ナフトアルデヒドの水素化反応を検討した（図18）。しかし、粗水素条件下において、検討した金属触媒は殆ど活性を示さなかった。

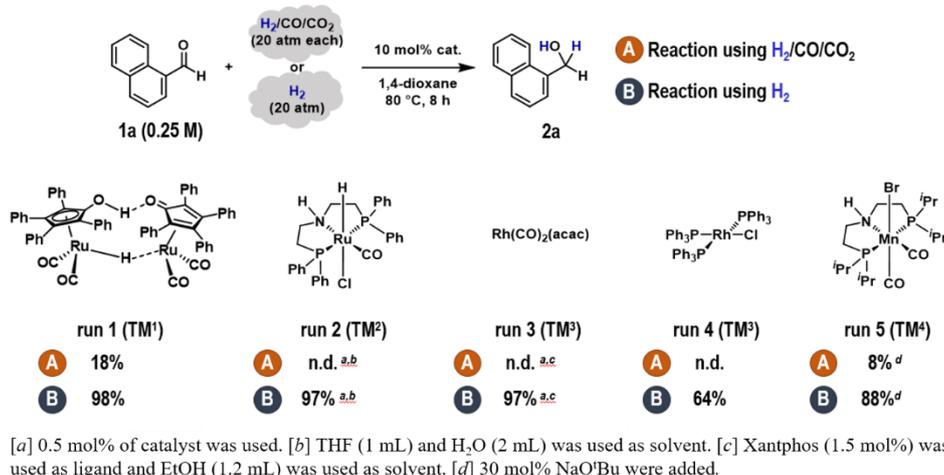


図18. 粗水素雰囲気下におけるアルデヒドの水素化における遷移金属錯体を用いた検討結果。

そこで、①～③で有効であった独自に開発したホウ素触媒を含め、種々検討を重ねた。その結果、新たに開発したB(2,6-F₂-3,5-Br₂C₆H₃)₃が、粗水素条件下においても高効率的にアルデヒドの水素化を触媒することを見出した（図19）。特筆すべきことに、B(2,6-F₂-3,5-Br₂C₆H₃)₃を用いた水素化反応系においては、従来の金属触媒系においては共存させることが難しいハロゲン置換基、アルケン置換基などを損なうことなく、アルデヒド選択的に水素化反応を進行させられることを確認した。これは、粗水素を用いた、という点に加えて、典型元素触媒系を用いた本反応系の注目すべき成果である。

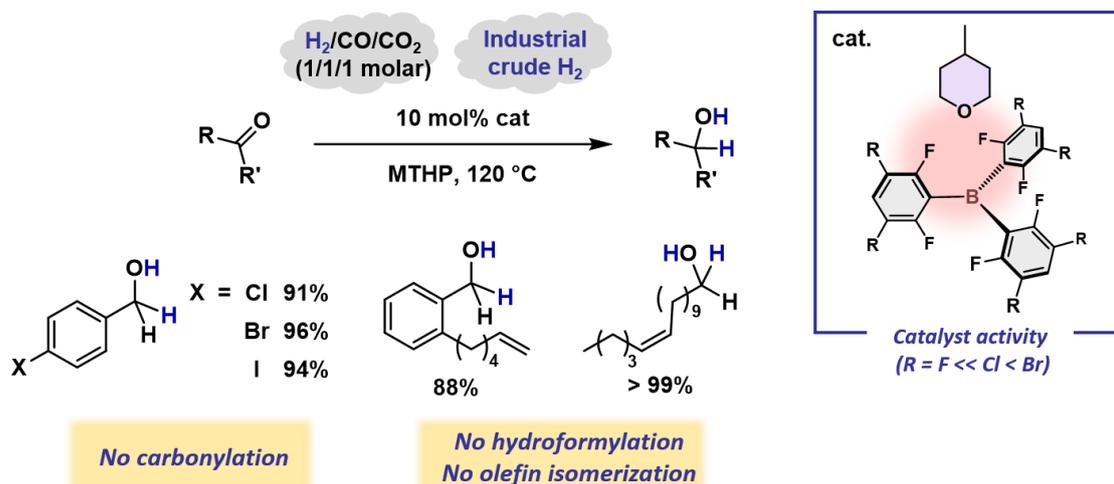


図19. 新規ホウ素触媒を活用した粗水素条件下におけるアルデヒドの水素化反応

更に、本研究では、エアウォーター株式会社から水蒸気改質型水素発生装置VHRにより製造した産業粗水素を提供され、これを本反応系へ適用した（図20）。その結果、脂肪族アルデヒドおよび芳香族アルデヒドのどちらにおいても、効率的に触媒の水素化が進行し、対応するアルコールが得られた。

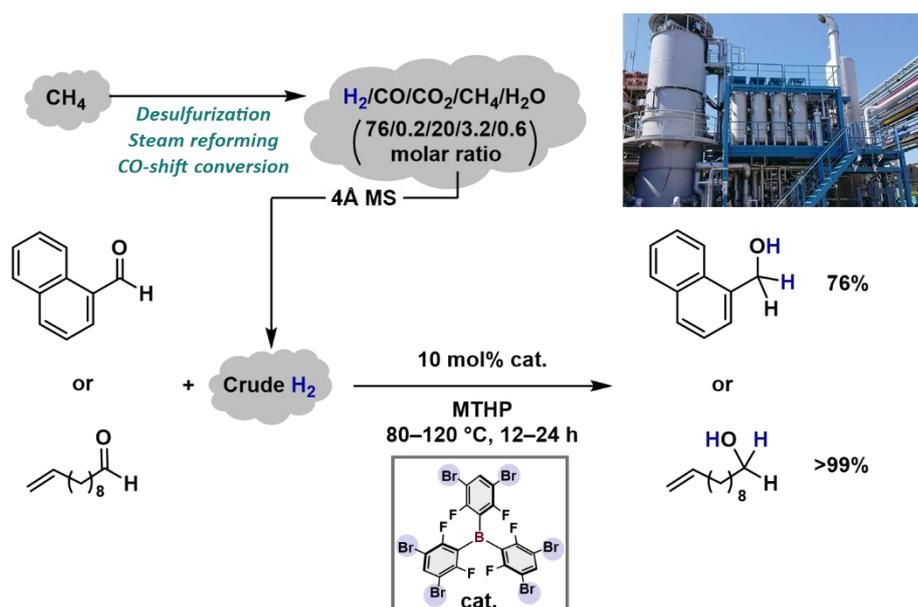


図20. 産業粗水素条件下におけるアルデヒドの水素化反応

以上の成果は、粗水素の有機合成における利用範囲を拡大する成果として重要であり、高純度 H_2 に頼らない粗水素活用社会の構築に貢献するものである。これに関連し、査読付き論文 [5]、特許申請[35,36] を報告した。

6. 目標の達成状況と環境政策等への貢献

(1) 研究目標の達成状況

<全体の達成状況> 2. 目標を上回る成果をあげた

「バイオガスを含む様々な粗水素からの「直接H₂貯蔵/高純度H₂回収の連続プロセス」を実現する革新的分子触媒の開発」

全体目標	全体の達成状況
<p>本研究の最終目標は、実用化に資するH₂貯蔵媒体である2,6-ルチジン、および2-メチルピリジンの触媒的水素化反応を粗水素条件下において高効率に進行させる有機ホウ素触媒を開発することである。同時に、当該有機ホウ素触媒には、先に述べた水素化生成物からの脱水素反応を高効率に触媒する性能を付与する。</p> <p>粗水素としては、①バイオマス由来のバイオガスに特徴的なCO₂やCH₄を相当量含むモデルガス、および②褐炭由来のCOを相当量含むモデルガスの両方を用いた上で、上述した水素化反応における触媒回転数を達成する。</p> <p>具体的な数値目標を以下にまとめる：</p> <p>[粗水素条件における水素化反応] [目標1]： 2,6-ジメチルピペリジン（水素化物）からの脱水素化において、200 °C 以下の条件にて触媒回転数 TON 100 回を達成 [目標2]： 2-メチルピリジンの水素化において200 °C 以下の条件にて触媒回転数 TON100 回を達成 [目標3]： 触媒回転頻度 TOF 50 回/時以上を達成</p> <p>[水素化生成物からの脱水素化反応] [目標4]： 2,6-ジメチルピペリジン（水素化物）からの脱水素化において、200 °C 以下の条件にて触媒回転数 TON 100 回を達成 [目標5]： 2-メチルピペリジン（水素化物）からの脱水素化において、200 °C 以下の条件にて触媒回転数 TON 100 回を達成</p> <p>[粗水素のガス成分の影響調査] [目標6]： 粗水素に含まれる成分として、CO、CO₂、CH₄が速度論的にどのような影響を及ぼすか、実験的および理論的に解明する</p>	<ol style="list-style-type: none"> [目標1~5に関連] 当該研究期間中に、当初計画をしていた2,6-ルチジンや2-メチルピリジン（H₂貯蔵効率6.2%）を用いた際に、これらの沸点が低いため、回収H₂にコンタミし、H₂純度が低下するという問題を見出した（図15）。 [目標1~5に関連] 上記課題を解決するために、H₂貯蔵効率を目標値から下げること無く、その上で、取り扱いが容易かつ入手可能なH₂貯蔵媒体を探索した。 [目標6に関連] バイオマス由来のモデル粗水素 H₂/CO₂ (1/5モル比)、H₂/CO/CO₂/CH₄ (等モル混合)、褐炭由来のモデル粗水素 H₂/CO (1/5)を検討し、十分に利用可能であることを実証した(図4~6)。さらに産業の場で製造される実際の粗水素が本技術に適用可能であることを確認した。 [目標6に関連] 粗水素に含まれる不純物の影響を精査し、分子レベルで阻害効果を明らかとした（図4~6）。 [目標外の成果] 粗水素を直裁的に活用し、汎用アルコールを合成する基礎技術を実証した（図19）。 [目標外の成果] ゼロ価金属錯体を活用した室温CO可逆化学吸着系を開発し、H₂/CO/N₂混合ガスからのCO除去へと応用した（図16）。 <p>以上に述べたとおり、目標1、2、6を達成、目標3は達成間近まで迫った。また成果として、Q1ジャーナル2件（Science Advances, Journal of the American Chemical Society）を含む査読付き論文6件、特許申請3件、書籍2冊の成果を挙げた。</p>

< 【サブテーマ1】 達成状況 > 2. 目標を上回る成果をあげた

「バイオガスを含む様々な粗水素からの「直接H₂貯蔵/高純度H₂回収の連続プロセス」を実現する革新的分子触媒の開発」

サブテーマ1 目標	サブテーマ1 の達成状況
上記、全体目標と同様	上記、全体目標と同様

(2) 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献

＜得られた研究成果の学術的意義＞

国内外を問わず、有機ホウ素化合物の反応性を適切に制御することで粗水素ガス中の H_2 を直接的に有機化合物へ貯蔵できることを着想・実証したのは本研究がさきがけであり、本研究の独創性・新規性は際立っている。実際に、本研究は有機ホウ素化合物から成る高反応性分子触媒の反応性を適切に制御することで、 $H_2/CO/CO_2/CH_4$ (1/1~5/1~5/1 モル比) 混合ガスから、水素化/脱水素化の1サイクルのみで99.999%以上の高純度 H_2 が得られることを世界に先駆けて実証した。

また、これまでに夾雑ガス系における有機分子の反応挙動を体系的に調査し、理解しようと試みた研究はない。ゆえに、本研究は夾雑ガス系有機化学という新分野の開拓に必須な学理を構築する重要な基盤研究となる。

さらにトリアリールホウ素の反応性を制御する新たな指針を見出した。具体的には、従来の分子間立体反発に注目した戦略ではなく、ホウ素化合物における分子内立体反発の制御が夾雑系における水素化反応を制御する重要なファクターであることを明示した。本成果は、有機ホウ素化合物の構造と反応性の新たな関係性を世界に先駆けて示したものである。

＜環境政策等への貢献に関する成果＞

本研究は第五次環境およびエネルギー基本計画内で提示されている重点戦略・政策（ビジョン・理念）の実現に資する革新的技術である：

- ✚ 貴金属ではなく典型元素を活用した触媒創成、 H_2 損失ゼロ→資源確保
- ✚ エネルギー多消費型な現 H_2 精製プロセスからの脱却→徹底した省エネルギー社会の実現
- ✚ 褐炭やバイオマスから、副次的な CO_2 発生ゼロで安価な H_2 を生産→化石燃料の効率的・安定的な利用、水素社会実現に向けた取組の抜本強化

また昨今注目を集めている「ホワイト水素」も、その多くは H_2 濃度が低い粗水素であるため、本技術は簡便にホワイト水素からの高純度 H_2 抽出技術として応用出来る可能性もある。

7. 研究成果の発表状況

(1) 成果の件数

成果の種別	件数
査読付き論文：	6
査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）：	0
その他誌上発表（査読なし）：	3
口頭発表（国際学会等・査読付き）：	0
口頭発表（学会等・査読なし）：	23
知的財産権：	3
「国民との科学・技術対話」の実施：	0
マスコミ等への公表・報道等：	7
研究成果による受賞：	10
その他の成果発表：	0

(2) 誌上発表

<査読付き論文>

成果番号	【サブテーマ1】の査読付き論文
1	Y. Hoshimoto,* M. Sakuraba, T. Kinoshita, M. Ohbo, M. Ratanasak, J. Hasegawa, S. Ogoshi,* “A boron-transfer mechanism mediating the thermally induced revival of frustrated carbene–borane pairs from their shelf-stable adducts,” <i>Communications Chemistry</i> , 2021 , <i>4</i> , 137. DOI: 42004-021-00576-1
2	Y. Yamauchi, Y. Hoshimoto,* T. Kawakita, T. Kinoshita, Y. Uetake, H. Sakurai, S. Ogoshi,* “Room-Temperature Reversible Chemisorption of Carbon Monoxide on Nickel(0) Complexes,” <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 2022 , <i>144</i> , 8818. DOI: 10.1021/jacs.2c02870
3	T. Hashimoto, T. Asada, S. Ogoshi,* Y. Hoshimoto,* “Main group catalysis for H ₂ purification based on liquid organic hydrogen carriers,” <i>Science Advances</i> , 2022 , <i>8</i> , eade0189. DOI: 10.1126/sciadv.ade0189

4	M. Sakuraba, T. Morishita, T. Hashimoto, S. Ogoshi,* Y. Hoshimoto,* “Remote Back Strain: A Strategy for Modulating the Reactivity of Triarylboranes,” <i>Synlett</i> , 2023 , 34, 2187. DOI: 10.1055/a-2110-5359
5	M. Sakuraba, S. Ogoshi, Y. Hoshimoto,* “Strategic Use of Crude H ₂ for the Catalytic Reduction of Carbonyl Compounds,” <i>Tetrahedron Chem</i> , 2024 , 9, 100059. DOI: 10.1016/j.tchem.2023.100059
6	Y. Hisata, T. Washio, S. Takizawa, S. Ogoshi, Y. Hoshimoto,* “In-Silico-Assisted Derivatization of Triarylboranes for the Catalytic Reductive Functionalization of Amino Acids with H ₂ ,” <i>Nature Communications</i> , 2024 , 15, 3708.

<査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

成果番号	【サブテーマ1】のその他誌上発表（査読なし）
7	橋本 大樹, 星本 陽一,* “典型元素化合物を用いた粗水素条件下における触媒的水素化反応—有機ヒドライドを水素精製へ活用する技術基盤—,” [水素の製造とその輸送, 貯蔵, 利用技術 (ISBN 978-4-86104-899-9)], 第3章9節, 技術情報協会.
8	橋本 大樹, 星本 陽一,* “粗水素から水素を抜き出す世界初の分子技術,” クリーンエネルギー (技術情報協会), 2023, Vol. 32, No. 4, 54-62.
9	森下 泰地, 橋本 大輝, 櫻羽 真熙, 星本 陽一,* “粗水素を直接活用した複素環化合物の触媒的水素化反応—有機ヒドライド法を応用した H ₂ 精製技術—,” [水素利用技術集成 Vol.6 ~炭素循環社会に向けた製造・貯蔵・利用の最前線~ (ISBN 97-4-86043-893-7 C3043)], 第2章2節, (株)エヌ・ティー・エス.

(3) 口頭発表

<口頭発表（国際学会等・査読付き）>

特に記載すべき事項はない。

<口頭発表（学会等・査読なし）>

成果番号	【サブテーマ1】の口頭発表（学会等・査読なし）
10	橋本 大輝, 浅田 貴大, 星本 陽一,* 生越 専介, 有機ホウ素触媒を利用した含窒素環式化合物の水素化/脱水素化を鍵とする水素精製, 第48回典型元素化学討論会.

11	久田悠靖, 橋本大輝, 木下拓也, 星本陽一,* 生越専介, 遷移金属フリーかつ水素を還元剤とするアミノ酸の触媒的還元的アルキル化, 第48回典型元素化学討論会.
12	橋本 大輝, 浅田 貴大, 星本 陽一,* 生越 専介, 有機ホウ素触媒を利用した含窒素環式化合物の水素化/脱水素化を鍵とする水素精製, 第71回錯体化学討論会.
13	橋本大輝, 浅田貴大, 星本陽一,* 生越専介, 有機ホウ素化合物を利用した単環式含窒素芳香族化合物の触媒的水素化反応の開発, 日本化学会 第102春季年会.
14	M. Sakuraba, Y. Hoshimoto,* Jun-ya Hasegawa, S. Ogoshi, A Boron-Transfer Mechanism Mediating the Thermal-Induced Revival of Frustrated Carbene-Borane Pairs from Their Shelf-Stable Adducts, 日本化学会第102春季年会.
15	Y. Yamauchi, Y. Hoshimoto,* S. Ogoshi, Reversible Chemisorption of CO at Room Temperature on Ni(0) Complexes, 日本化学会 第102回春季年会.
16	山内泰宏, 星本陽一,* 生越専介, Reversible Chemisorption of CO at Room Temperature on Solid-state Ni(0) Complexes Dispersing into an Ionic Liquid, 第71回錯体化学討論会.
17	山内泰宏, 星本陽一,* Ni(0)錯体を利用した室温におけるCOの可逆的化学吸着反応, 第54回有機金属若手の会夏の学校.
18	Y. Hoshimoto,* PoxIm: Multifunctional Multipurpose Carbenes, MPC Webinar, CDRI Luckow, India. (Invited Lecture)
19	Y. Hoshimoto,* Metal Complexes Equipped with N-Phosphine Oxide-Substituted Imidazolylienes (PoxIm), The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021.
20	星本 陽一,* PoxImとASB: 反骨精神を分子の機能へ, 2021年度有機金属若手研究者の会. (依頼講演)
21	星本 陽一,* 分子間フラストレーションの制御と活用, 第54回有機金属若手の会夏の学校. (依頼講演)
22	橋本大輝, 浅田貴大, 生越専介, 星本陽一,* 有機ホウ素触媒を利用した含窒素環式化合物の水素化/脱水素化を鍵とする水素精製, 第51回複素環化学討論会.
23	久田悠靖, 生越専介, 星本陽一,* トリアリールホウ素触媒による H ₂ を活用した アミノ酸の触媒的還元的アルキル化, 第49回有機典型元素化学討論会.
24	星本陽一,* 粗水素を直接活用する基盤技術の開発: 分子水素貯蔵の水素精製への応用を目指して, 第32回日本MRS年次大会
25	星本陽一,* フラストレーションの制御と活用, 第4回産総研化学研究シンポジウム (兼 第32

	回ケムステVシンポ) (招待講演) https://youtu.be/6Vhop-Ur2mg
26	Y. Hoshimoto,* Main-group Catalysis for H ₂ Purification Based on Liquid Organic Hydrogen Carriers, 11 th Singapore International Chemistry Conference (SICC-11), Singapore. (Invited Lecture)
27	Y. Hoshimoto,* “Exploring Ways to Harness N-Heterocyclic Carbenes and Triarylboranes in Organometallic and Synthetic Chemistry”, Organic Chemistry Colloquium, RWTH Aachen University, Germany. (Invited Lecture)
28	Y. Hoshimoto,* “Exploring Ways to Harness N-Heterocyclic Carbenes and Triarylboranes in Organometallic and Synthetic Chemistry”, Technische Universität Berlin, Germany. (Invited Lecture)
29	Y. Hoshimoto,* “Exploring Ways to Harness N-Heterocyclic Carbenes and Triarylboranes in Organometallic and Synthetic Chemistry”, Anorganisch-Chemische Colloquium, Universität Würzburg, Germany. (Invited Lecture)
30	Y. Hoshimoto,* “Molecular-Based Approaches for Sustainable H ₂ Production Promoting Waste-to-H ₂ Strategy”, RESOLV Colloquium, Ruhr University Bochum, Germany. (Invited Lecture)
31	Y. Hoshimoto,* “Exploring Novel Strategies for Harnessing ‘Molecular Frustration’ in Main-Group-Catalyzed Organic Synthesis”, ACS Science Talk, Webinar. (Invited Lecture) https://youtu.be/CAP3XZa0FiQ?si=0glc_011TaUJl2J3
32	Y. Hoshimoto,* “A New Strategy for Gas Purification using Ni/PoxIm Complexes or Frustrated Lewis Pairs”, Asian International Symposium, The 103rd CSJ Annual Meeting, Japan. (Invited Lecture)
33	Y. Hoshimoto,* “Exploring Ways to Harness N-Heterocyclic Carbenes and Triarylboranes in Organometallic and Synthetic Chemistry”, The 7th ICRéDD International Symposium ~The Rising Star Program~, Hokkaido University. (Invited Lecture)

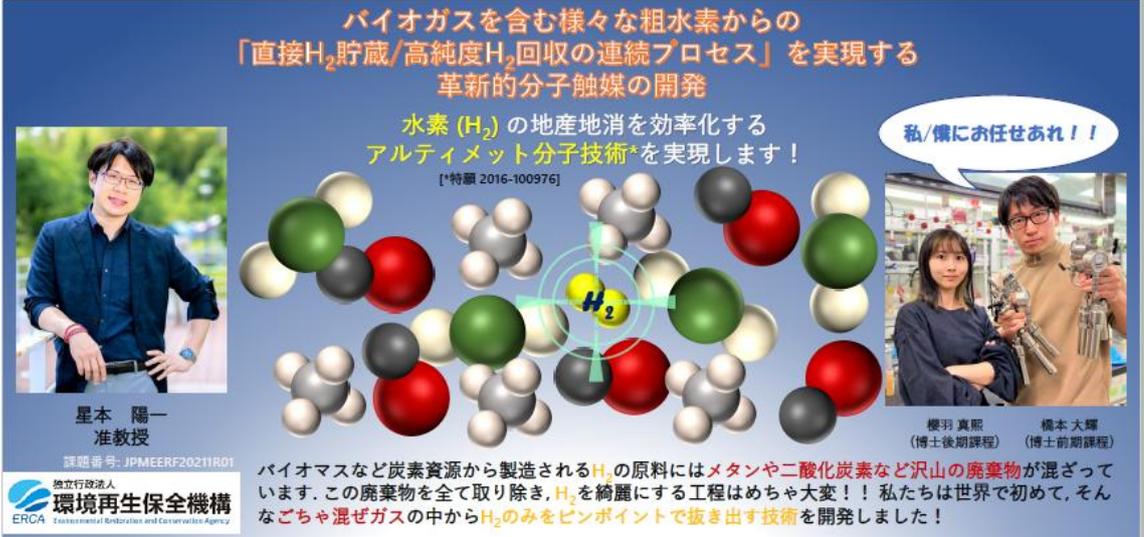
(4) 知的財産権

成果番号	発明者	出願者	名称	出願以降の番号	出願年月日
34	星本陽一 生越専介	大阪大学	ホウ素化合物、およびそれを用いた水素化、重合体ならびに付加体の製造方法	特願2022-195051	2023年 12月6日
35	星本陽一	大阪大学	ホウ素化合物、およびそれを用いた水素化、重合体ならびに付加体の製造方法	特願2023-95773	2023年6 月9日
36	星本陽一	大阪大学	ホウ素化合物、およびそれを用いた水素化、重合体ならびに付加体の製造方法	特願2023-185532	2023年 10月30 日

(5) 「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

(6) マスメディア等への公表・報道等

成果番号	【サブテーマ1】のメディア報道等
37	<p>ららぽーとエキスポシティ（大阪北部最大級の商業施設）において、大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻を広報する展示イベントが行われた（2021年12月1日～2022年2月初旬）。この際に、当該ERCAプロジェクトを100～200万規模の人数の来場者へアピールした：</p>  <p>バイオガスを含む様々な粗水素からの「直接H₂貯蔵/高純度H₂回収の連続プロセス」を実現する革新的分子触媒の開発</p> <p>水素 (H₂) の地産地消を効率化するアルティメット分子技術*を実現します！ [*特願 2016-100976]</p> <p>星本 陽一 准教授 連絡番号: JPMEEF20211R01 独立行政法人 環境再生保全機構 ERCA Environmental Restoration and Conservation Agency</p> <p>バイオマスなど炭素資源から製造されるH₂の原料にはメタンや二酸化炭素など沢山の廃棄物が混ざっています。この廃棄物を全て取り除き、H₂を綺麗にする工程はめちゃ大変！！私たちは世界で初めて、そんなごちゃ混ぜガスの中からH₂のみをピンポイントで抜き出す技術を開発しました！</p> <p>私/僕にお任せあれ！！ 櫻羽 真熙 (博士後期課程) 橋本 大輝 (博士前期課程)</p>
38	<p>Chem-Station (2022年12月16日) 「典型元素を超活用！不飽和化合物の水素化/脱水素化を駆使した水素精製」 https://www.chem-station.com/blog/2022/12/ohc.html</p>
39	<p>Azo Materials (2022年10月27日) “Simplifying the Processing of Hydrogen for Use as a Fuel” https://www.azom.com/news.aspx?newsID=60330</p>
40	<p>COSMOS (2022年10月30日) “A neat way to store and purify hydrogen” https://cosmosmagazine.com/science/hydrogen-storage-borane/</p>
41	<p>MIT Technology Review Japan (2022年11月8日) 「「粗水素」を直接利用する水素化反応を実証」 https://www.technologyreview.jp/n/2022/11/08/289959/</p>
42	<p>日経 X TECH (2022年11月21日) 「大阪大学が粗水素から水素を抜き出す技術、ホウ素触媒活用」 https://xtech.nikkei.com/atcl/nxt/column/18/02122/00123/?n_cid=nbpnxt_twbn</p>
43	<p>NEW ENERGY AND FUEL (2022年12月1日) “Proof Of Concept For New Hydrogen Production And Storage” https://newenergyandfuel.com/http://newenergyandfuel.com/2022/12/01/proof-of-concept-for-new-hydrogen-production-and-storage/</p>

(7) 研究成果による受賞

成果番号	【サブテーマ1】の研究成果による受賞
44	橋本 大輝, 浅田 貴大, 星本 陽一, 生越専介 第48回典型元素化学討論会 Chemistry Letters Young Award (2021年)
44	久田悠靖, 橋本大輝, 木下拓也, 星本陽一, 生越専介 第48回典型元素化学討論会 日本化学会欧文誌賞 (BCSJ Award) (2021年)
45	山内泰宏, <u>星本陽一</u> 第54回有機金属若手の会夏の学校 優秀口頭発表賞 (2022年)
46	橋本大輝, 浅田貴大, 生越専介, <u>星本陽一</u> 第51回複素環化学討論会 学生優秀発表賞 (Heterocycles Award) (2022年)
47	星本陽一 第32回日本MRS年次大会 奨励賞 (2023年)
48	Yoichi Hoshimoto Poster Award in Sustainable Future: Dream Reactions with Hydrogen (2023年)
49	Yoichi Hoshimoto Chemist Award BCA (2023年)
50	Yoichi Hoshimoto Thieme Chemistry Journal Award (2024年)
51	星本陽一 矢崎学術賞奨励賞 (2024年)
52	Yoichi Hoshimoto Merck-Banyu Lectureship Award (MBLA) (2024年)

(8) その他の成果発表

特に記載すべき事項はない。

8. 国際共研究等の状況

＜国際共同研究等の概要＞

ステルンボッシュ大学（南アフリカ）、JICA—ブラジル全国工業職業訓練機関（SENAI）、UC-Davis（アメリカ合衆国カリフォルニア）から、当該技術の工業化、プロセス化に関する面談依頼を受け、共同研究を視野に入れた活動を開始した。特に、ステルンボッシュ、SENAI はバイオマスからの水素精製、

輸送を環境技術として成立させることを目標としている。MoU もしくは NDA の締結が完了し次第、本格的な研究フェーズへ入る予定である。

<相手機関・国・地域名>

機関名	国・地域名（本部所在地等）
ステルンボッシュ大学	南アフリカ
ブラジル全国工業職業訓練機関（SENAI）	ブラジル
カリフォルニア大学デービス校	アメリカ合衆国

9. 研究者略歴

<研究代表者略歴>

代表者氏名	略歴（学歴、学位、経歴、現職、研究テーマ等）
星本 陽一	学 歴 平成20年3月 大阪大学工学部応用自然学科 卒業 平成20年4月 大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻 博士前期課程入学 平成22年3月 同上修了 平成22年4月 大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻 博士後期課程入学 平成25年3月 同上修了
	職 歴 平成22年4月 日本学術振興会 特別研究員（DC1） 平成25年4月 大阪大学大学院工学研究科 附属高度人材育成センター 助教 平成30年4月 大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻 講師 平成31年4月 大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻 准教授 令和5年4月 大阪大学大学院工学研究科附属フューチャーイノベーションセンタ ー 若手卓越教員 現在に至る 令和5年8月 Ruhr大学ボーフム校 招聘教授
	学 位 平成25年3月 博士（工学）（大阪大学）
	委員歴 2017年4月～2020年3月 有機合成化学協会 編集協力委員 2019年 Early Career Advisory Board of ACS Catalysis 2022年～ ChemRxiv Scientific Advisory Board 2022年～ 近畿化学協会専門部会「有機金属部会」
	専門は有機典型元素化学、有機金属化学、触媒化学

Abstract

[Research Title]

Development of Main-Group-Catalyzed Systems for Hydrogen Purification from Crude Hydrogen Gases / Biogases via Sequential Hydrogenation / Dehydrogenation Reactions of Organic Compounds

Project Period (FY) :	2021-2023
Principal Investigator :	Hoshimoto Yoichi
(PI ORCID) :	https://orcid.org/0000-0003-0882-6109
Principal Institution :	Center for Future Innovation (CFi), Division of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan Tel: +81-6-6879-7394 Fax: +81-6-6879-7394 E-mail: hoshimoto@chem.eng.osaka-u.ac.jp
Keywords :	Hydrogen, Hydrogen purification, Liquid organic hydrogen carriers, biomass, catalysis

[Abstract]

Molecular hydrogen (H₂) is one of the most promising energy carriers for the near future owing to its high gravimetric energy density and the relatively low environmental impact of its combustion products. In the mid-term future, a huge amount of H₂ (>10¹² standard cubic feet/year) is expected to be produced from a wide range of hydrocarbon and renewable resources, including biomass and wastes, via the purification of crude H₂, which is a gaseous mixture of H₂, CO, CO₂, and other components. In this process, the removal of such contaminants before H₂ storage is of paramount importance to prevent the deactivation of expensive metal-based catalysts that are commonly used in fuel cells and the chemical industry. However, such purification processes have a huge impact on the environment and energy consumption (accounting for 10%–15% of the overall consumption), which ultimately increases the cost of the produced H₂. Therefore, circumventing these purification processes would be highly desirable.

Against this background, we have recently reported a strategy to separate H₂ from a gaseous mixture of H₂/CO/CO₂/CH₄ and simultaneously store it in *N*-heterocyclic compounds acting as liquid organic hydrogen carriers (LOHCs), which can be applied to produce H₂ via subsequent dehydrogenation [*Science Advances* 2022]. Specifically, a newly designed shelf-stable triarylborane was demonstrated to catalyze the hydrogenation of *N*-heteroaromatic compounds in the co-presence of substantial amounts of CO, CO₂, CH₄, and H₂O, realizing the simultaneous separation and storage of H₂ with a catalyst turnover number of up to 1520, and to promote the subsequent dehydrogenation for H₂ recovery. Interestingly, both processes proceed *under solvent-free conditions*. The present results demonstrate a proof-of-concept for a LOHC-based H₂ purification technology that goes beyond the well-established use of LOHCs in H₂ storage.

We have also successfully extended this concept for alcohol synthesis via the hydrogenation

of carbonyl compounds directly using crude H₂ and triarylborane catalysts [*Tetrahedron Chem* 2023]. In our system, even in the co-presence of CO and CO₂, carbonyl groups were selectively hydrogenated without side reactions such as carbonylation, dehalogenation, hydroformylation, and isomerization of olefins.

We strongly believe that our original concept of the direct utilization of crude H₂ using less-toxic main-group catalysts can connect researchers across diverse disciplines to change the industrial value of crude H₂ containing substantial amounts of CO, CO₂, and CH₄, which can be produced from a variety of carbon resources such as biomass and industrial off-gases.

[References]

- T. Hashimoto, T. Asada, S. Ogoshi,* Y. Hoshimoto,* "Main group catalysis for H₂ purification based on liquid organic hydrogen carriers," *Science Advances*, **2022**, *8*, eade0189. DOI: 10.1126/sciadv.ade0189
- M. Sakuraba, S. Ogoshi, Y. Hoshimoto,* "Strategic Use of Crude H₂ for the Catalytic Reduction of Carbonyl Compounds," *Tetrahedron Chem*, **2024**, *9*, 100059. DOI: 10.1016/j.tchem.2023.100059

This research was funded by the Environment Research and Technology Development Fund (ERTDF).

別紙

(参考資料) 公募審査・中間評価等への対応

指摘等	対応状況・非対応理由等
<p>採択時コメント①「実用化のロードマップを示して欲しい。」</p> <p>採択時コメント②「基礎研究として興味ある提案となっている。実用化ができればインパクトは大きい。実際のプラントスケールに進めるための方策等についてさらなる研究に期待する」</p> <p>採択時コメント③「基礎研究としての意義をコスト、二酸化炭素排出量削減も含めわかりやすくプレゼンをされているが、日本触媒との連携が現段階で図られておらず、また現段階でも非常に小規模な実験に留まっていることから、研究成果の実用化の可能性に不安が残る。」</p>	<p>現在、2025年までのスタートアップ起業を目指し、阪大共創機構およびVCと活動している。研究開発としては、2025年度末までに、既存のPSAに単位時間あたりのH₂製造量で勝る反応系を完成させる。この反応系を使い、設立後のスタートアップと水素を製造・外販する企業と一緒に、2030年までに本技術の社会実装を目指す。</p> <p>プラントスケールへの拡大には、化学工学分野の専門家との共同研究が必須となる。しかし、先述の通り、スタートアップを目指しているため、特定企業との共同研究は意識的に避けている。ただし、南アフリカステルンボッシュ大学の化学工学専門研究者から共同研究のオファーがあり、これを前向きに検討中である（2024年8月にステルンボッシュ大学へ出向く予定）。</p>
<p>採択時コメント④「早急にフィジビリティの評価ができるデータを出してもらいたい。オフガスの取扱いにも積極的な対応が望まれる。」</p> <p>採択時コメント⑤「触媒開発研究として適切な計画が行われており、触媒の開発が順調に進めは、フィジビリティを判断できるレベルに達するものと判断される。日本触媒との共同開発の推進が期待される。」</p> <p>採択時コメント⑥「原料となるガスの組成がシステムに及ぼす影響を明確にして欲しい。若手枠らしい提案であり評価できる。」</p>	<p>フィジビリティに関して、図15(未取得知財に関するため黒塗り提出)に示す通り、連結型単環式化合物BiPyを用いて、申請時のTON・温度目標値を達成した。</p> <p>オフガスのモデルガスとして、CO₂が高濃度にコンタミする粗水素 (H₂/CO₂ = 1/5モル比) を利用して検討した。その結果、CO₂による速度論的障害が生じるものの、最終的には2-メチルキノリンの水素化反応は95%収率で進行することを確認した（論文3にて報告済）。</p> <p>その他、ガス組成に関する検討結果は、当該報告書の図4～6, 20を参照にされたし。</p>
<p>採択時コメント⑦「この技術が確立できれば、かなり画期的なものとなるのではないかと期待する。気になるのは、企業との連携に関してであり、環境推進費で行った部分と企業との連携での部分の知財管理がどうなるのか、疑問である。」</p> <p>採択時コメント⑧「触媒の再発見により、粗水素の直接利用ができることは有意義であるが、3年間の研究期間の間に、民間との共同研究に進む</p>	<p>当該研究期間に、阪大共創機構、知財部と連携し、関連特許の調査と知財マップを作成した。また、複数のVCからも声をかけて戴き、知財に関しては知恵を拝借してきた。今後は、企業に必要なコア知財の確保にむけ、必要な研究開発を進めていく。</p>

<p>ときに、知的所有権をどのように考えているのかを整理しておくこと。環境研究としての位置づけを明確にしてください。」</p>	
<p>採択時コメント⑨「この手法で使われる素材のロスと環境へ排出された場合の人や生態系へのインパクトはどのようなものになるのか、本研究の収集情報として行ってもらいたい」</p>	<p>当該技術の環境や生態系へのインパクトを評価するためには、H₂貯蔵媒体と触媒構造を最適化する必要がある。現在は、まだこれらの最適化プロセスの過程であるため、本項目は評価できていない。</p>
<p>中間評価コメント①「ホウ素化合物、およびそれを用いた水素化、重合体ならびに付加体の製造方法で特許を取得し、さらにマルチヘテロアリアル類が有機ハイドライドとなり得る可能性を発見し、特許化に取り組んでいる。新規の有機ホウ素化合物を合成するにあたり、合成法の探索と最適化にマンパワーが不足している点は、懸念がある。」</p>	<p>ご指摘戴いた通りで、マンパワー不足が最大の課題である。今後、メディアムファンド枠など研究資金へと応募し、マンパワー確保を最優先したい。</p>
<p>中間評価コメント②「ステップバイステップで水素貯蔵物質作成に向けて着実に研究を進めている。これを使っての所期の目的の一つである貯蔵水素のリリースについても同様な検討を期待する。」</p> <p>中間評価コメント③「科学として興味ある研究が進められている。若手枠なので、必ずしも直近の環境政策に結びつかなくてもよいが、課題名にあるような水素貯蔵を目的とする以上、最終的には水素の取り出しにも十分な成果が得られるよう研究を進めてほしい。」</p>	<p>2023年度に水素貯蔵媒体を変更したため、水素化生成物からの脱水素化を十分に検討できていない。しかし、当該研究期間に、無置換キノリンからの脱水素化反応は検討し、機械学習を駆使したデジタル駆動型解析により触媒設計指針はある程度得られた。今後、この知見を生かして、連結型単環式化合物の水素化生成物からの脱水素化を検討していく。</p>
<p>中間評価コメント④「明確な仮説と計画でいい中間成果を得られていること、その学術的成果が結実しつつあることを拝見した。粗水素マトリックスの影響も着実に見極められつつあり、またハロゲン物質を多用する触媒ゆえの環境毒性も視点に入っているとこのことで、今後に期待したい。」</p> <p>中間評価コメント⑤「Bi-Py の利用という新規の挑戦的課題にぜひ挑戦してほしい。」</p> <p>中間評価コメント⑥「注目されている水素貯蔵物質の開発に関して、非常に期待できる基礎研究であると評価できる。環境推進費としての研究であることも考慮して、最終的な成果を期待したい」</p> <p>中間評価コメント⑦「新しい触媒設計ができた点など、挑戦的な戦略の</p>	<p>触媒設計は、連結型単環式化合物に最適な構造を、機械学習を用いて進めている。スタートアップへ向けて重要な特許に関係するため、詳細は記せないが、触媒に含まれるハロゲン原子を半分以下まで削減させることに成功した。</p> <p>またBi-Pyのみならず、H₂貯蔵効率が7.2 wt%をもつ新規連結型単環式化合物も見出した。この数値は、現在報告されている有機ハイドライドLOHCとして最高値であり、ゆえに、学術的にも意義深いブレイクスルーである。</p> <p>多くのエンカレッジを戴き心から感謝している。今後、この研究で水素の地産地消を実現する環境技術として社会実装できるよう、研究を継続していく。</p>

<p>もとに困難を解決しつつある点が評価できる。また連結型有機ハイドライドの作成ができた点は計画以上の成果である。全体に波及効果が期待できる研究になっている。」</p> <p>中間評価コメント⑧「触媒開発（設計）手法として学問的にも興味深い成果が得られつつあり、発展が期待される。水貯蔵物質開発における進展も期待したい。」</p>	
<p>中間評価コメント⑨「丁寧に確実に、チャレンジングな研究を進めている。各材料に求める特性領域（例えば、有機ホウ素化合物の狙うべき特性領域）を決めた定量的な理由を明確にしてほしい。」</p>	<p>この点は、基礎研究の側面から非常に重要だと認識している。現在は機械学習を用いた回帰モデルの構築により、最適ホウ素触媒構造を推定しているが、機械学習のプロセスがブラックボックスに近いことも問題視している。</p> <p>今後、機械学習の結果を、実験研究者の視点から「なぜ」を言語化できるように、努めて考察していく。</p>