

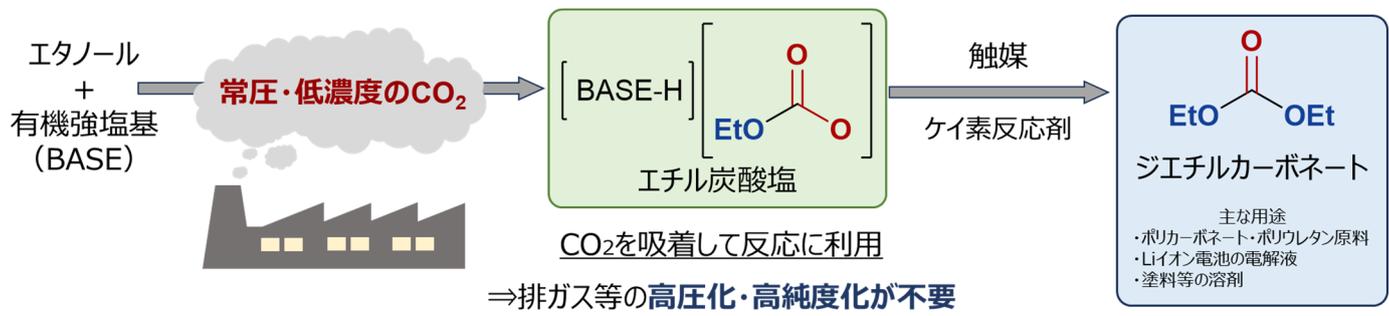
2024年6月10日

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 / 東ソー株式会社

常圧・低濃度 CO₂ からポリカーボネート・ポリウレタンの原料の合成に成功 加圧・精製設備を必要としない CO₂ の資源化に貢献

ポイント

- 火力発電所などからの排ガスに含まれる常圧・低濃度 CO₂ からジエチルカーボネートを合成可能
- 反応液中にエチル炭酸塩として CO₂ を取り込んで直接利用
- カーボンニュートラル社会の実現に向け、CO₂ の資源化・排出量削減に貢献



常圧・低濃度 CO₂ を直接利用したジエチルカーボネート合成技術

概要

国立研究開発法人 産業技術総合研究所（以下「産総研」という）触媒化学融合研究センター 触媒固定化設計チーム 小泉 博基 研究員、松本 和弘 研究チーム長、ヘテロ原子化学チーム 深谷 訓久 研究チーム長、同研究センター 崔 準哲 総括研究主幹らは、東ソー株式会社（以下「東ソー」という）と共同で、常圧・低濃度の二酸化炭素（CO₂）から、ジエチルカーボネートを合成する触媒反応を開発しました。ジエチルカーボネートは、ポリカーボネートやポリウレタンの原料、電解液、塗料などに使用されます。

従来のケイ素反応剤を利用したジエチルカーボネート合成では、十分な収率を実現するため、高純度の CO₂ を用い、さらに数 MPa 程度まで加圧することが必要でした。そのため、高圧・高純度の CO₂ を得るために火力発電所などから排出される低濃度 CO₂ の分離、精製や圧縮する工程にコストとエネルギーを要するという課題がありました。これに対し、本成果は、エタノールと有機強塩基を用いた CO₂ の化学吸着によりエチル炭酸塩を形成させる反応を組み込むことで、排ガスに含まれる体積比 15% 程度の CO₂ や常圧下での CO₂ を利用したジエチルカーボネートの合成に成功しました。

本手法は、従来法では利用が困難であった体積比 15% の常圧 CO₂ を反応溶液に通気するだけで、反応に必要な CO₂ を確保でき、従来法と同程度の収率でジエチルカーボネートを得ることができます。これにより、低濃度 CO₂

を分離するための精製や圧縮する工程を簡略化し、コストとエネルギーを削減できます。また、加圧設備を必要とせず CO₂ を資源化できるため、カーボンニュートラル社会の実現に貢献します。

なお、この技術の詳細は、2024 年 6 月 7 日に「ACS Omega」に掲載されました。

下線部は【用語解説】参照

開発の社会的背景

地球温暖化問題の解決と化石資源からの脱却を推進するため、CO₂ を資源として有用化学品へと変換するカーボンリサイクルに向けた技術開発が重要視されています。経済産業省のカーボンリサイクルロードマップでは、CO₂ の利用先として、ポリカーボネートをはじめとした化学品が例示されています。こうした化学品の原料となるジエチルカーボネートを CO₂ から合成する技術開発は、2050 年の日本国内において CO₂ リサイクル量の最大化目標である約 1~2 億トンを達成するために必要となります。

ジエチルカーボネートを CO₂ から合成する技術として、高圧・高純度の CO₂ の利用が報告されています。しかし、発電所や製造所の排ガスから高圧・高純度の CO₂ を得るには、分離・精製コストが必要となります。また、これまでに報告されている合成方法では、常圧下では収率が大幅に低下してしまいます。さらに、低濃度 CO₂ を直接利用してジエチルカーボネートを合成することは技術的に極めて困難であるため、成功例はこれまで報告されていません。

研究の経緯

産総研と東ソーは、環境負荷の低い手法で、ポリカーボネートやポリウレタンなどの原料であるジアルキルカーボネートを CO₂ から合成・製造することを目指しています。

これまで、高圧・高濃度の CO₂ と再生可能なケイ素反応剤である テトラエトキシシラン (Si(OEt)₄) を用いた合成法を開発しました (2020 年 11 月 27 日 [産総研プレス発表](#))。また、常圧・低濃度の CO₂ を反応に直接利用する技術として、CO₂ の化学吸着を利用した 尿素誘導体 合成法を開発しました (2021 年 5 月 14 日 [産総研プレス発表](#))。

今回、尿素誘導体合成法のようにアルコールと有機強塩基による CO₂ の化学吸着反応を利用することにより、従来法では困難であった常圧・低濃度の CO₂ とテトラエトキシシランを原料としたジエチルカーボネート合成法を開発しました。

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 (NEDO) の助成事業「グリーンイノベーション基金事業/CO₂ 等を用いたプラスチック原料製造技術開発/CO₂ からの機能性化学品製造技術の開発/CO₂ を原料とする機能性プラスチック材料の製造技術開発」(2021~2028 年度) による支援を受けています。

研究の内容

産総研と東ソーは、エタノールと有機強塩基を用いた CO₂ の化学吸着反応と最適な触媒の利用により、常圧・低濃度の CO₂ と低環境負荷のケイ素反応剤であるテトラエトキシシランを原料としたジエチルカーボネート合成法を開発に至りました。

これまでの低環境負荷な反応剤を使用したジエチルカーボネート合成では、高濃度 CO₂ に常圧の 20 倍以上の高圧を印加していました。これによって、反応容器内が CO₂ で十分に満たされた状態を作り、生成反応を進行させて

いました。一方、常圧・低濃度 CO₂ を利用した場合には、十分な量の CO₂ を反応容器内に確保することができませんでした。そこで、エタノールと有機強塩基が関係する CO₂ の化学吸着反応に着目しました。この化学吸着反応は、エタノールと有機強塩基を混合した溶液に、CO₂ を含むガスを通気することでエチル炭酸塩を生成します。この CO₂ 吸着反応を利用することにより、それぞれ体積比 15% と 85% の CO₂ と窒素からなる混合ガスを用いても、使用した有機強塩基量のモル比の約 60% に相当する CO₂ を吸着することができました (図 1)。

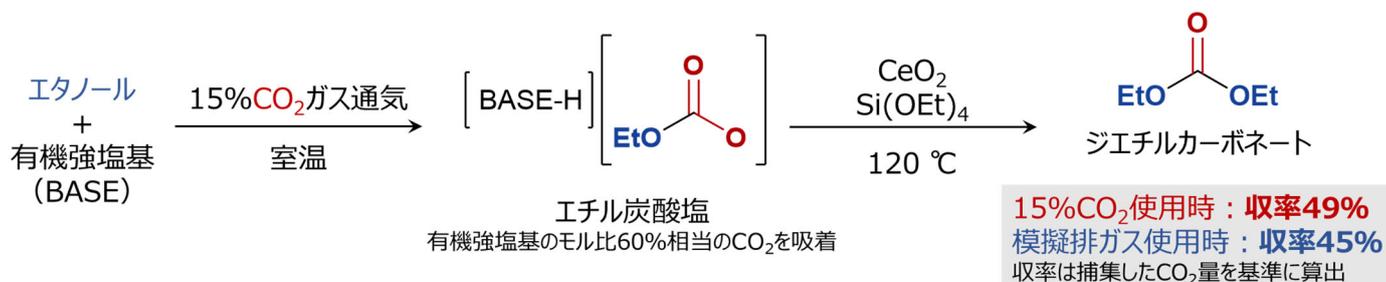


図 1 エチル炭酸塩形成を利用した体積比 15% の低濃度 CO₂ ガスからのジエチルカーボネート合成

次に、エチル炭酸塩とテトラエトキシシランからのジエチルカーボネート化反応に関して、最適な触媒の探索を行ったところ、数十種類の中から酸化セリウム (CeO₂) が最適な触媒であることがわかりました。さらに、有機強塩基の種類が、ジエチルカーボネートの収率に大きな影響を及ぼすことを明らかにしました。これは、酸化セリウムの表面に存在するジエチルカーボネートを生成するための活性点が、有機強塩基の結合で被覆されるためであると推定しました (図 2)。

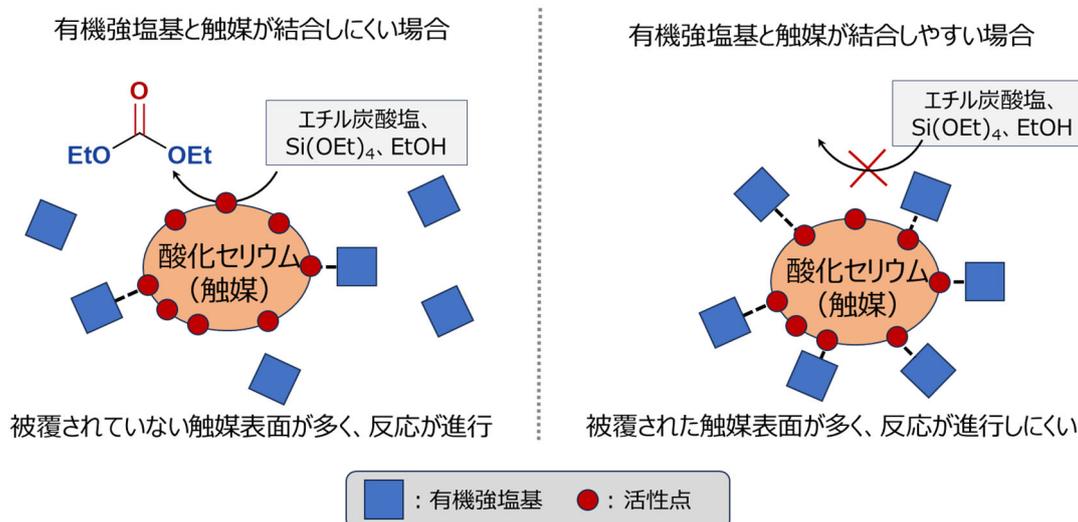


図 2 有機強塩基と酸化セリウムの結合のしやすさによる反応進行効率の違い

そこでさまざまな有機強塩基を用いてジエチルカーボネート合成を検討し、触媒の被覆を起こさない特定の有機強塩基を見出すことに成功し、反応を優位に進行させることができました。その結果、体積比 15% の低濃度の CO₂ ガスを用いた場合、エチル炭酸塩として捕集した CO₂ の約 49% をジエチルカーボネートへと変換できました。さらに、15% の CO₂ に石炭火力発電所の排ガスに含まれるものと想定される不純物を混合した模擬排ガス (CO₂ 濃度 15%、CO 濃度 300 ppm、SO₂ と NO₂ のそれぞれの濃度 500 ppm、その他：窒素) を用いた場合であっても、捕集

した CO₂ 基準で 45% のジエチルカーボネート収率を達成しました。図 1 に示した一連の反応は、CO₂ 吸着からジエチルカーボネート合成までを一貫して、同一の反応容器で行うことが可能です。

今後の予定

今後は、反応条件や触媒、反応装置などを改良し、低コストで省エネルギーな製造方法の確立を目指します。2030 年頃までの実用化に向けて、スケールアップの検討など、必要な技術課題の解決に取り組みます。

論文情報

掲載誌：ACS Omega

論文タイトル：Dialkyl Carbonate Synthesis Using Atmospheric Pressure of CO₂

著者：Hiroki Koizumi, Haruki Nagae, Katsuhiko Takeuchi, Kazuhiro Matsumoto, Norihisa Fukaya, Yoshiaki Inoue, Satoshi Hamura, Takahiro Masuda, and Jun-Chol Choi

DOI：10.1021/acsomega.4c00284

用語解説

有機強塩基

分子内に R-X (=NR¹) -NR²R³ (X=C or P) で表される構造を有し、強い塩基性を示す有機化合物。

化学吸着

低濃度 CO₂ を捕集するために、化学反応を利用する手法。主に CO₂ と反応するアミンなどが用いられる。他の CO₂ 捕集法には、溶媒へ溶解させる物理吸収法、活性炭やゼオライトなどの固体の吸着剤を利用する物理吸着法、CO₂ と他の気体を選別できる膜を用いる膜分離法などがある。

テトラエトキシシラン

ケイ素原子 (Si) にエトキシ基 (C₂H₅O、EtO⁻) が四つ結合した構造のケイ素化合物。オルトケイ酸テトラエチルとも呼ばれる。四塩化ケイ素または金属ケイ素とエタノールとの反応で工業的に製造されている。産総研は、NEDO「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」(2014~2021 年度) の中で、砂などの安価で豊富に存在するケイ素資源から直接製造する技術開発を行っている。

尿素誘導体

尿素 (CO(NH₂)₂) の水素原子のうち、少なくとも一つがアルキル基などで置換された化合物。

機関情報

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

<https://www.aist.go.jp/>

ブランディング・広報部 報道室 hodo-ml@aist.go.jp

東ソー株式会社

<https://www.tosoh.co.jp>

広報室 03-6636-3712