

# 触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

## CO<sub>2</sub>を原料とする化学品、高分子合成

元出光興産 蔵本正彦

### 1. はじめに

環境問題から CO<sub>2</sub> の発生を削減・抑制する方策が種々検討されている。方策としては大きく、1) CO<sub>2</sub> を発生させない、発生量を削減させる方法と 2) 発生した CO<sub>2</sub> の固定化や CO<sub>2</sub> の変換 (CO<sub>2</sub> → CO、化学品など) などの方法があげられる。CO<sub>2</sub> の固定化としては、CO<sub>2</sub> そのものを回収・貯留を行う CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) や利用も含めた CCUS (Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage) が検討されているが、本稿では CO<sub>2</sub> の利活用、特に CO<sub>2</sub> を原料とした化学品、高分子合成への展開について紹介する。

### 2. CO<sub>2</sub> の化学品への変換

太陽光により水から得られる水素と CO<sub>2</sub> から得られる化学品をプラスチック原料に役立てようとする検討が、人工光合成化学技術研究組合 (ARPChem) (H24~) や NEDO 二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発 (H26~H33) にて盛んに行われている。また、第 119 回触媒討論会特別シンポジウム「CO<sub>2</sub> 低減・活用を支える触媒技術」<sup>1)</sup> でも取り上げられるなど触媒技術に対する期待も大きい。

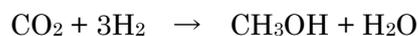
太陽光利用では、CO<sub>2</sub> の還元光触媒の研究が行われており、ZrO<sub>2</sub> 光触媒や Ba や Sr をドーピングした NaTaO<sub>3</sub> 光触媒や BaLa<sub>4</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 光触媒は Ag 助触媒を担持す

ることにより高い活性を示すという<sup>1)</sup>。

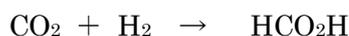
CO<sub>2</sub> と水素との反応により、メタノール (CH<sub>3</sub>OH) やギ酸 (HCO<sub>2</sub>H) の合成も検討されている。CO<sub>2</sub> と水素からメタノール合成研究は 1980 年頃から行われ Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>-KI 触媒<sup>2)</sup> や Cu/ZnO 系触媒などが開発されている<sup>3)</sup>。



ただ、1923 年に工業化されている合成ガスからのメタノール合成に比べると歴史は浅い。2008 年に三井化学 (株) は特定の触媒を用いて、CO<sub>2</sub> と水素からメタノール合成の実証パイロット (100t/y) 建設することを発表した<sup>4)</sup>。(RITE-PJ)



ギ酸の合成は Gassner らにより、Rh 錯体触媒が見出されているが、高温高压条件下であった<sup>5)</sup>。産総研の姫田は、水中常温条件下で高効率で CO<sub>2</sub> からギ酸を生成する Ir 錯体を見出している。Ir 錯体はギ酸からの脱水素反応をも起こし、CO<sub>2</sub>/ギ酸の相互変換触媒となるということで興味深い結果である<sup>6)</sup>。



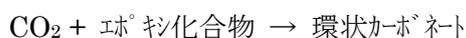
森らは、PdAg 合金触媒を開発しており、Pd:Ag=30:70 のものが、反応成績が良かったという<sup>7)</sup>。

一方、人工補酵素（メチルビオローゲン）を用いたギ酸製造<sup>8)</sup>や微細藻類（シアノバクテリア）を用いたバイオコハク酸の製造も検討されている<sup>9)</sup>。

### 3. CO<sub>2</sub>を用いた高分子合成

#### 3.1 CO<sub>2</sub>とエポキシ化合物との反応

アンモニウム塩や金属塩を用いることにより、CO<sub>2</sub>とエポキシ化合物（エチレンオキシド（EO）、プロピレンオキシド（PO）等）との反応で環状カーボネートが得られることは知られている<sup>10)</sup>。



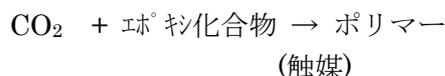
最近、産総研ではオニウム塩をシリカに担持することにより、反応が著しく加速することを見出している<sup>11)</sup>。

一方、高分子合成の検討も行われており、基本的な反応は1960～1970年代に研究されている。代表的な触媒は、ジエチル亜鉛・H<sub>2</sub>O系触媒であり、その後、ZnR<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O系を中心に種々の触媒が検討された。また、井上、相田、杉本らにより、Alなどの金属ポルフィリン錯体やシッフ塩基誘導体を配位子としてもつ遷移金属錯体も見出された<sup>10,12)</sup>。更に、中野らは分子内にアンモニウム基を導入したCoキレート錯体触媒がPOとCO<sub>2</sub>との反応に良好であることを見いだしている<sup>13,14)</sup>。配位子を修飾することにより、ポリマー（PPO）と同時に副生物するプロピレンカーボネート（PC）の生成を抑制することができるという。

触媒検討と共にCO<sub>2</sub>と種々のエポキシ化合物との共重合が検討され、それぞれ、該当する重合物が得られている。脂環式のようなかさ高いエポキシドを用いるとT<sub>g</sub>の高いポリマーが得られる<sup>10)</sup>。

ポリマーの工業化については、CO<sub>2</sub>と

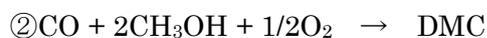
EOとの共重合体について、中国で行われたが、現在の状況は把握していない。



#### 3.2 CO<sub>2</sub>とアルコールとの反応

旭化成(株)では、エチレンオキシド（EO）とCO<sub>2</sub>から得られるエチレンカーボネート（EC）とメタノールから得られるジメチルカーボネート（DMC）、次いでフェノールとの交換反応で得られるジフェニルカーボネート（DPC）、更にビスフェノールA（Bis-A）との反応によりポリカーボネートを製造するプロセスを完成させ、工業化されている。2002（1期）、2006（2期）合計15万トン/年、（旭化成：台湾）更にはEOを使用せず、アルコールとCO<sub>2</sub>との反応でジアルキルカーボネートを製造する方法（DRC法）も開発に成功しているとのことである<sup>15~18)</sup>。

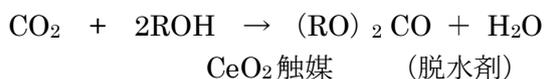
ジアルキルカーボネートを合成する方法としては、従来法としては、①ホスゲン法や②酸化的CO法、③CO<sub>2</sub>二段法などが知られている。



（二段法）

最近、東北大の富重らにより、ECを用いる（二段法）ではなく、アルコールとCO<sub>2</sub>との直接反応（一段）について精力的に検討がなされている。メタノールとCO<sub>2</sub>との直接合成法が検討され、種々の金属酸化物触媒を検討した結果、CeO<sub>2</sub>やZrO<sub>2</sub>がDMCの合成に高活性であることが分かった。この反応系はH<sub>2</sub>Oを副生するため、水の除去により平衡をずらしてやるとDMCの収率向上が図られることが確認された。そこでH<sub>2</sub>Oと反応するニトリル類に注目し、種々

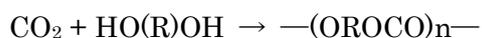
のニトリル類について検討した結果、N 含有複素環の 2 位にシアノ基を有するニトリル類が有効であることが分かった。触媒として  $\text{CeO}_2$  を用い、脱水剤として 2-シアノピリジンをを用いて種々のモノアルコールとの反応が試みられ、それぞれ該当するジアルキルカーボネートが得られている<sup>19)</sup>。



### 3.3 $\text{CO}_2$ とジオールとの反応

モノアルコールについて効率的にジアルキルカーボネートが得られることが分かったので、次いで、更にジオールへの展開が検討された。二官能性であるジオールの反応がうまくいけば、ポリマーが得られることになる。

$\text{HO(RCH)}_2\text{OH}$  や  $[\text{HO(RCH)}]_2\text{CR}_2$  などのジオールを用いた場合は、種々の環状カーボネート (5 員環、6 員環) が得られた。しかし、更に、直鎖状ジオール 1,4-ブタンジオール～1,10-デカンジオールを用いると、ポリマーが得られることも見出した<sup>19)</sup>。



(重合例:  $\text{CO}_2$ - $\text{HO(R)OH}$  共重合体)

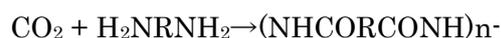
- ・ 1,4-ブタンジオール共重合体  
選択率 98%, Mn 1,070 Mw/Mn=1.33
- ・ 1,5-ペンタンジオール共重合体  
選択率 99%, Mn 930 Mw/Mn=1.34
- ・ 1,10-デカンジオール共重合体  
選択率 98%, Mn 1,650 Mw/Mn=1.26

$\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$  などの芳香環を有するアルコールでも共重合体を得られているが、芳香環と直結したアルコール (フェノールや bis-A) などでの反応は難しくうまくいっていないとのことであり、このような系でも反応がいくことを期待したい。

### 3.4 $\text{CO}_2$ とジアミンとの反応

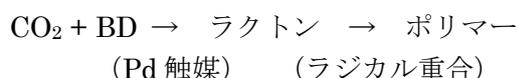
アンモニアと  $\text{CO}_2$  との反応により尿素が得られることは知られているが、ユニチカ (株) は、産総研との共同でジアミン ( $\text{H}_2\text{NRNH}_2$ ) と  $\text{CO}_2$  と反応による、ポリウレタンの開発に成功している<sup>20,21)</sup>。

また産総研の崔らは、 $\text{CO}_2$  加圧下、アミンとスズアルコキシド化合物を反応させるとポリウレタン原料が合成できることを報告している<sup>22)</sup>。



### 3.5 $\text{CO}_2$ とブタジエンとの反応

ブタジエンと  $\text{CO}_2$  との反応自体は、1970 年代後半に Pd(0) 触媒を用いた検討がなされており、5 員環及び 6 員環ラクトンや種々のオリゴマーが副生することが知られている<sup>10)</sup>。Behr らは、合成条件を検討して 95% の高選択率でラクトン ( $\text{CO}:\text{BD}=1:2$ ) を合成することに成功している<sup>23)</sup>。野崎らは、その研究を更に進め、このラクトンをラジカル重合で  $\text{CO}_2$  含有の共量重合体を得ている<sup>24-26)</sup>。



(重合例:  $\text{CO}_2$ -BD 共重合体)

- ・ 収率 17%, Mn 19,000  $\text{CO}_2$  含有率 29%  
開始剤: V-40 溶媒: 酢酸
- ・ 収率 48%, Mn 85,000  $\text{CO}_2$  含有量 29%  
開始剤: V-40  $\text{ZnCl}_2$  溶媒: EC

重合条件により、共重合体の構造も異なっているとのことである。ラクトンを単離せず、この反応をワンポットで製造することもできるという。オレフィンと  $\text{CO}_2$  との共重合は現時点ではできていないが、夢として語られている。

## 4. おわりに

CO<sub>2</sub>を利用した化成品や高分子合成は環境問題、資源リサイクルの観点からも注目されてきている。環境問題として問題となっている排出 CO<sub>2</sub> 全体量からすれば、まだまだ転換されている量は少ないが、効率的な触媒や利活用方法の検討が進めば、手段の一つとして適用範囲も広がっていくと考えられる。反応条件としては、できるだけエネルギーを必要としない（環境に負荷を掛けない）温和な条件で可能なことが要求されるので、このような条件で効果を発揮する触媒技術の開発は、極めて重要である。この分野の触媒開発が更に発展していくことを期待したい。

#### 参考文献

- 1) 第 119 回触媒討論会「特別シンポジウム」(2017)
- 2) K.Tominaga, Y.Sasaki, M.Kawai, T.Watanabe, M.Saito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 629
- 3) 大山聖一, 日本エネルギー学会誌, **137**, **374**(3), 1995
- 4) 三井化学(株) ニュースリリース 2008.08.25
- 5) Gassner, F. and Leitner, W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1465(1993)
- 6) 姫田雄一郎, 第 115 回触媒討論会「特別シンポジウム」(2015)
- 7) 森浩亮, 佐野泰基, 山下弘巳, 第 121 回触媒討論会, 1B01(2018)
- 8) 天野豊, 大阪市立大学プレスリリース (2015.06.04)
- 9) 小山内崇, アカデミストジャーナル (2017.11.17)
- 10) 二酸化炭素—化学・生化学・環境—, 井上祥平, 泉井桂, 田中晃二編, 現代化学・増刊 **25**(1994)
- 11) 崔準哲, JACI 高選択性反応分科会講演会 (2018.04.24)
- 12) 高見誠一, 288NIMS, 物質材料研究アウトルック(2006)
- 13) 中野幸司, 高分子要旨集, **62**(2)2696 (2013)
- 14) Nakano, K.; Kamada, T. Nozaki, K. *Angew. Chem. int. Ed.* **2006**, **45**, 7274;
- 15) 旭化成, 副生 CO<sub>2</sub> を原料とする新規な非ホスゲン法ポリカーボネート製造プロセス, JACI 発行 GSC 入門(No.2), (2016)
- 16) 東條正弘, 第 119 回触媒討論会「特別シンポジウム」(2017)
- 17) 東條正弘, 化学と工業 **403**(2018)
- 18) 永原肇, 第 20 回触媒シンポジウム (2012)
- 19) 田村正純, 第 3 回 JACI/JST 交流セミナー(2018)
- 20) ユニチカ(株) ニュースリリース, 2011.03.04
- 21) 上田一恵, 高分子要旨集, **5019**, **62**(3) (2013)
- 22) 産総研プレスリリース, 2014.09.30
- 23) A.Behr, P.Bahke and M.Becker, *Chem. Ing. Tech.*, **76**, 1828(2004)
- 24) R.Nakano, S.Ito, K.Nozaki, *Nature Chem.*, **6**, 325-331(2014),
- 25) 中野遼, 伊藤慎庫, 野崎京子, 396, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ(2014)
- 26) 野崎京子, 第 121 回触媒討論会「特別シンポジウム」(2018)