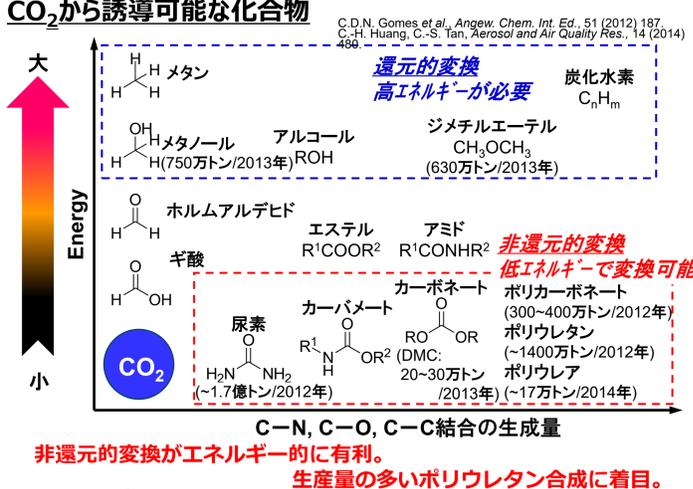


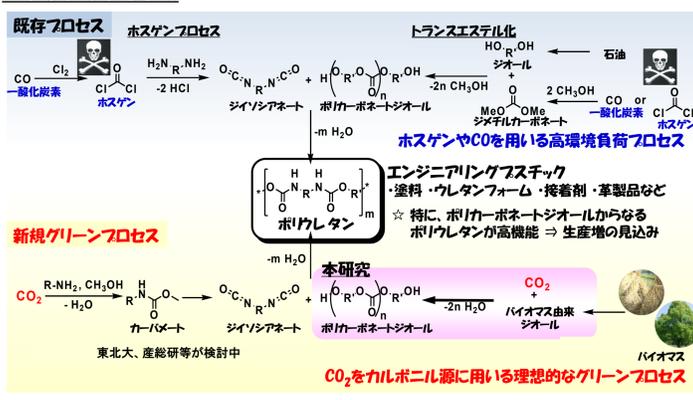
# カーボンサイクル・次世代火力発電等技術開発/カーボンサイクル・次世代火力推進事業/カーボンサイクル技術の共通基盤技術開発 CO<sub>2</sub>からのポリカーボネートジオール一段合成プロセスの開発

団体名: (公)大阪公立大学、(国)東京大学、(国)京都大学、(国)東北大学、日本製鉄(株)、UBE(株)

## <背景>



## ポリウレタン合成



## <目的と本研究>

### 成果(NEDO未踏チャレンジ2018~2022年度)

脱水剤を用いず、CO<sub>2</sub>フローによるCO<sub>2</sub>とジオールからのポリカーボネート直接合成

Green Chem. 2021, 23, 5786

Reactor image

Flow

Triethyleneglycol dimethyl ether

Diphenyl ether

483 K

Water stripping

Thermo-couple

Flow CO<sub>2</sub>

Substrate Catalyst Solvent

92% yield

1,6-Hexanediol

Polycarbonate diol

課題

- CO<sub>2</sub>の大過剰導入が必要  
⇒ CO<sub>2</sub>導入量を低減させるCO<sub>2</sub>導入技術、未反応CO<sub>2</sub>の再利用技術の確立
- 溶媒使用がエネルギー消費を押し上げている(LCA評価より)  
⇒ 溶媒量の低減・未使用化、基質・生成ポリマーとの分離に関わる技術の確立
- 現行のエステル交換法と比較して、反応性が不十分  
⇒ 反応性を更に向上させるための触媒開発

本研究

CO<sub>2</sub>導入技術、反応形式、生成物の精製・原料リサイクル技術、触媒改良、反応プロセス・装置設計、生成物評価と事業性を検討し、LCAでのエネルギー及びCO<sub>2</sub>排出量評価を基に、総合的な実プロセスイメージを構築

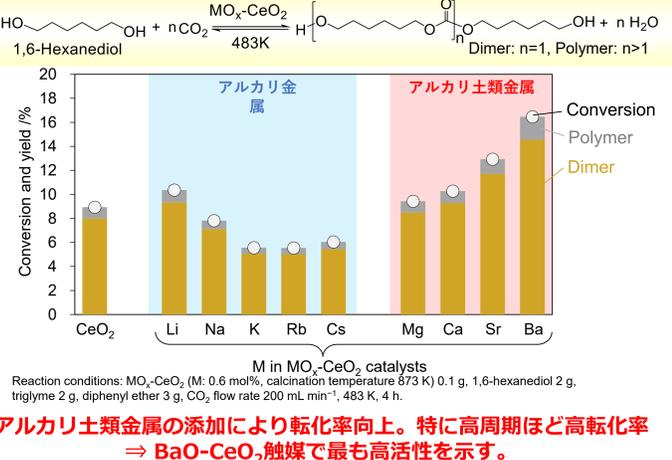
## <開発目標>

研究項目	開発最終目標
<b>(1) 触媒反応技術の開発 (大阪公立大学、東京大学、京都大学、東北大学)</b>	
①機能固体触媒の開発	①60hでPCD収率≥90% (50~100 ml規模)
②触媒反応メカニズム解析	②反応機構解明
③反応速度・反応器モデルに基づく反応器設計	③反応器モデルの構築
④CO <sub>2</sub> とジオールからのPCD合成プロセスの設計とLCA	④LCAの観点からの低GHG合成プロセス設計の枠組み構築
<b>(2) CO<sub>2</sub>導入技術と反応形式・プロセスの検討 (日本製鉄(株))</b>	
①CO <sub>2</sub> 導入技術・反応形式の検討	①96hでPCD収率≥90%(200~1,000 ml規模)
②全体プロセスの検討	②全体プロセスフローの改良ベンチ装置の仕様確立
<b>(3) 生成物評価及び事業性の検討 (UBE(株))</b>	
①生成物の評価	①生成PCD性能の実用性評価
②事業性の検討	②事業化に向けた技術的・コスト的課題の整理、実用的プロセス構築可否の検討

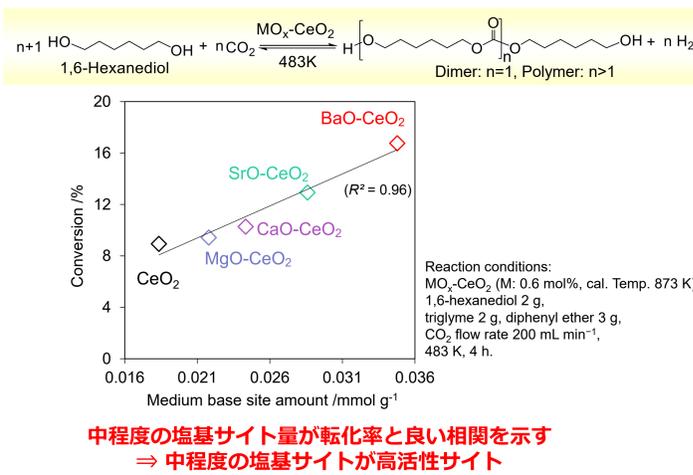
## <開発項目・研究内容>

研究機関	研究開発項目	2023年度	2024年度
大阪公立大学	(1) 触媒反応技術の開発 (a) 機能固体触媒の開発	塩基性を制御した金属酸化物触媒の開発	酸化・還元性を制御した金属酸化物触媒の開発
		開発触媒の触媒解析	触媒反応メカニズム解析
		触媒反応メカニズム解析及びナノパル特性評価	触媒反応メカニズム解析
		触媒反応メカニズム解析	触媒反応メカニズム解析
東京大学	(b) 触媒反応メカニズム解析及びナノパル特性評価	触媒反応メカニズム解析	触媒反応メカニズム解析
		触媒反応メカニズム解析	触媒反応メカニズム解析
京都大学	(c) 反応速度・反応器モデルに基づく反応器設計	反応速度モデルの開発	反応速度モデルの開発
		反応器モデルの構築	反応器モデルの構築
東北大学	(d) CO <sub>2</sub> とジオールからのPCD合成プロセスの設計とLCA	溶媒削減検討	溶媒削減検討
		重合反応のシミュレーション	重合反応のシミュレーション
日本製鉄株式会社	(2) CO <sub>2</sub> 導入技術と反応形式・プロセスの検討	CO <sub>2</sub> 導入技術・反応形式の検討	CO <sub>2</sub> 導入技術・反応形式の検討
		全体プロセスの検討	全体プロセスの検討
UBE株式会社	(3) 生成物評価及び事業性の検討	生成物の評価	生成物の評価
		事業性の検討	事業性の検討

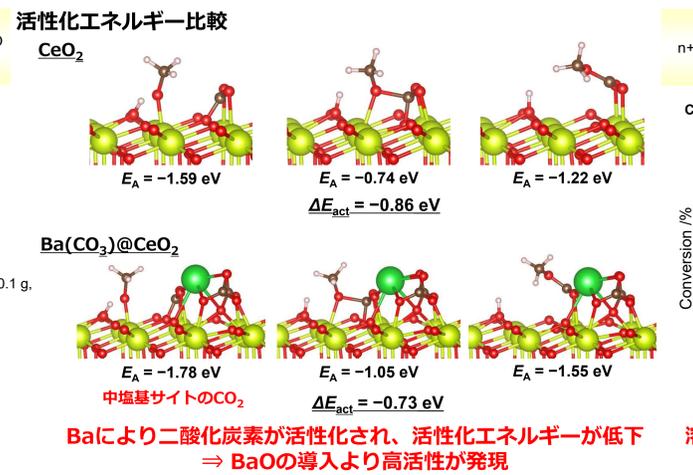
## <研究成果> 触媒反応技術の開発~機能固体触媒の開発~



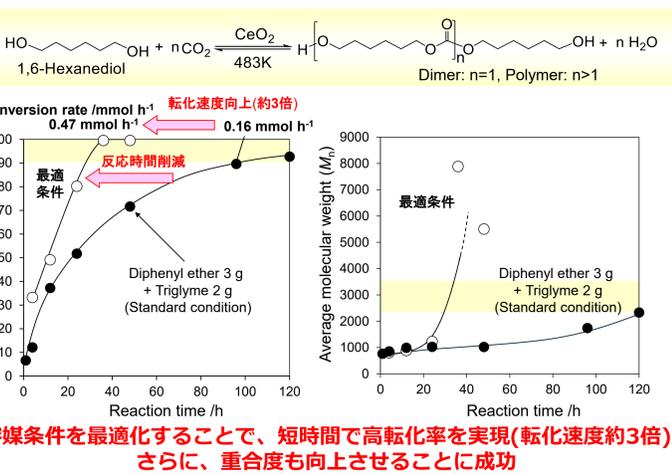
## 活性構造相関



## 反応メカニズム解析(DFT計算)



## 最適反応系の開発



## CO<sub>2</sub>導入技術と反応形式・プロセスの検討

### 詳細反応モデルの構築

- CO<sub>2</sub>の液相への溶解拡散
- 触媒表面上での反応からなる反応モデルを検討
- 5~70 mlの小スケールでの実験、溶解速度測定実験により、反応速度モデルの各種パラメータ決定

### 反応モデル

CO<sub>2</sub>濃度

p<sub>CO2</sub>

p<sub>CO2L</sub>

H<sub>2</sub>O

HQ

触媒

気相

液相

触媒

### 反応速度モデル

$$r_{D,cat} = \frac{1}{\left(\frac{H}{K_{CO2S}} + \sum \frac{1}{K_{CO2C_i}}\right)} p_{CO2}$$

CO<sub>2</sub>の液相への溶解・拡散 触媒表面での反応

### 反応器モデルへの拡張

連続槽型反応器モデルを用いて、反応器内の触媒の分散状態、CO<sub>2</sub>の供給状態を完全混合槽の分割数 N とデッドボリューム V<sub>d</sub> により表現

攪拌状態の影響をCO<sub>2</sub>の総括物質移動容量係数(K<sub>CO2</sub>×S)を変化させ実験結果を再現

5 mLスケール(完全混合)

Conversion / %

Reaction time (h)

Conversion(実験)

Conversion(計算)

平均分子量 M<sub>n</sub>(計算)

M<sub>n</sub>(g/mol)

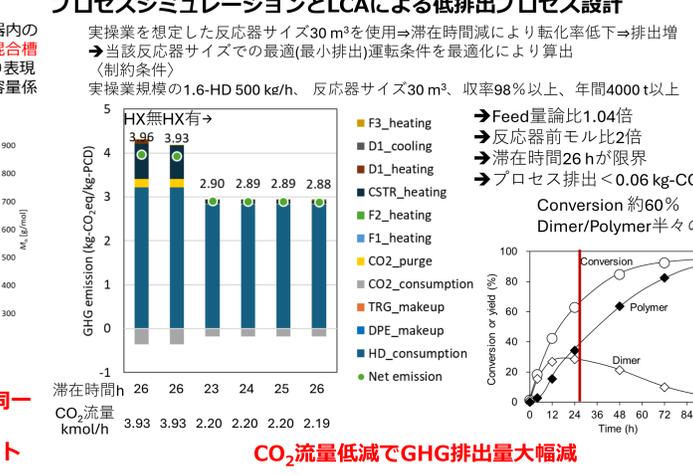
Reaction time (h)

K<sub>CO2</sub> × S = 1.53 × 10<sup>-4</sup> (mol/Pa·m<sup>2</sup>·s) (換算厚0.2分の1、気液界面積 10倍)

攪拌条件の異なる反応結果を同一モデル(3変数)で表現可能

有望な反応型式としてドラフトチューブ型反応器を提案

## LCAによるプロセス設計



## 反応速度・反応器モデルに基づく反応器設計

実プロセスを想定した、原料供給~反応工程~生成物精製工程の他、物質のリサイクルも含めた、全体のプロセスフロー案を検討

### 実機プロセスイメージ

全体プロセスフロー案を精査・改良することで、ベンチスケール試験の検討項目の基本仕様を決定

## <生成物の評価及び事業性の検討>

### 生成物評価

PCDの分子量分析(SEC, NMR)

目標の2000を超え、市場要求の高い領域まで到達できることを確認

官能基、副生成物評価(NMR, Mass)

末端ビニル、主鎖エーテル結合の含量が多いことを確認

⇒ 反応後期の温度を下げることで副生成物の低減可能性を評価し、性能判断には追加検討が必要

### プロセス課題に対する評価(研究進捗と提案)

① 溶媒除去(課題(i))

溶媒最適化を提案。大阪公立大学の検討で課題解決の目途

② 触媒の分離(課題(ii))

低粘度の反応中間体(分子量1000)の段階で触媒分離、その後、エステル交換反応で進めるプロセス提案

①②共に原料コスト及び運転コストの大幅低減に期待

### 実機における技術実現性評価

日本製鉄等にUBE宇宙事業所のPCDパイロット設備の視察及びプロセスの説明を実施し、プロセス検討に必要な情報を提供

触媒の分離(課題(ii))

低粘度の反応中間体(分子量1000)の段階で触媒分離、その後、エステル交換反応で進めるプロセス提案

①②共に原料コスト及び運転コストの大幅低減に期待

分析・プロセス改良の提案をし、実用的PCD取得を見通せると判断

課題を整理し、これらを解決するプロセスを提案

コスト等の事業性を考慮するためパイロット設備及びプロセスの情報提供

## <今後の課題と取組>

スケールアップでの反応性低下(触媒の分散性、二酸化炭素の分散性) ⇒ スケールアップ可能な反応プロセスの開発(反応方式、反応器、触媒活性)

CO<sub>2</sub>フロー量過剰(CO<sub>2</sub>循環、二酸化炭素、触媒分散性) ⇒ 低CO<sub>2</sub>フローで高活性な触媒系の開発

生成PCD品質の低下の可能性(着色、副生成物) ⇒ 品質低下因子の解明と改良触媒・プロセスの開発

原料二酸化炭素の影響 ⇒ 不純物の影響評価、触媒耐久性評価

研究開発項目	今後の主な検討項目
(1) 触媒反応技術の開発 (a) 機能固体触媒の開発	更なる高活性触媒プロセスの開発(高分散性を維持可能な触媒系、低CO <sub>2</sub> フローでの高活性触媒の開発) PCD品質低下の原因解明と抑制可能な触媒プロセスの開発 高機能触媒の触媒構造解析と活性種構造、反応機構解明 バイオポリオールの技術調査、検討
(b) 触媒反応メカニズム解析	酸欠陥や第二金属種を導入した触媒のCO <sub>2</sub> 、各種アルコール、反応中間体の吸着エネルギー、活性化、反応機構の解析、及び高活性触媒開発へのフィードバック
(d) CO <sub>2</sub> とジオールからのPCD合成プロセスの設計とLCA	反応シミュレーション手法(特に重合ステップ)の確立 ベンチ装置でのデータを基にしたLCAによる、GHG、エネルギー収支評価
(2) ベンチスケールでの試験実証とプロセス開発 (a) ベンチスケールでの試験実証	ベンチ装置での全プロセスデータの取得 触媒や二酸化炭素の分散性を最大化するCO <sub>2</sub> 導入技術と反応形式の開発 実CO <sub>2</sub> での反応性評価と課題の抽出
(b) ベンチスケールでの反応解析とスケールアップに向けた数値解析	各種条件下での速度パラメータを取得し、スケールアップ時の反応型式をより詳細に設計 全プロセスデータを基にした反応シミュレーションと実証触媒反応器設計
(3) 生成物評価及び事業性の検討 (UBE株式会社)	生成物(PCD)の実用評価・既存製造プロセスとの比較による事業化の可能性評価・バイオポリオールの開発品調査、サンプル入手、バイオPCD生成物評価

## <まとめ>

酸化セリウムにアルカリ土類金属を添加することにより転化率が向上した。特に高周期ほど高転化率であり、BaO-CeO<sub>2</sub>触媒で高活性を示すことを明らかにした。

触媒解析・活性構造相関検討から、CeO<sub>2</sub>触媒の塩基サイト量と転化率・活性が良い相関性を示すことを見出した。さらに、DFT計算からも中程度の塩基サイトにおいて活性化エネルギーが低下することが確認され、Ba添加により生成する中程度の塩基サイトが高活性サイトであることを明らかにした。

溶媒条件を最適化することで、短時間で高転化率を実現(転化速度約3倍)した。さらに、重合度も向上させることに成功した。

反応速度定数k、溶解平衡定数H、気液間の総括物質移動係数K<sub>CO2</sub>を決定し、攪拌条件の異なる反応結果を同一モデル(3変数)で表現可能であることを明らかにした。さらに、有望な反応型式としてドラフトチューブ型反応器を提案した。

LCA評価より、CO<sub>2</sub>流量低減でGHG排出量大幅減可能と提案した。

全体プロセスフロー案を精査・改良することで、今後のスケールアップにおける検討項目の基本仕様を決定した。

生成物評価より、分析・プロセス改良の提案をし、実用的PCD取得を見通せると判断した。事業性検討より、課題を整理し、これらを解決するプロセスを提案。コスト等の事業性を考慮するためパイロット設備及びプロセスの情報提供した。

連絡先: 大阪公立大学 田村 正純  
MAIL: mtamura@omu.ac.jp