

NEDO脱炭素技術分野成果報告会2025

プログラムNo.2

CO₂からのポリカーボネートジオールー一段合成 プロセスの開発

カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発／カーボンリ
サイクル・次世代火力推進事業／カーボンリサイクル技術の共
通基盤技術開発

発表：2025年7月17日

国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構

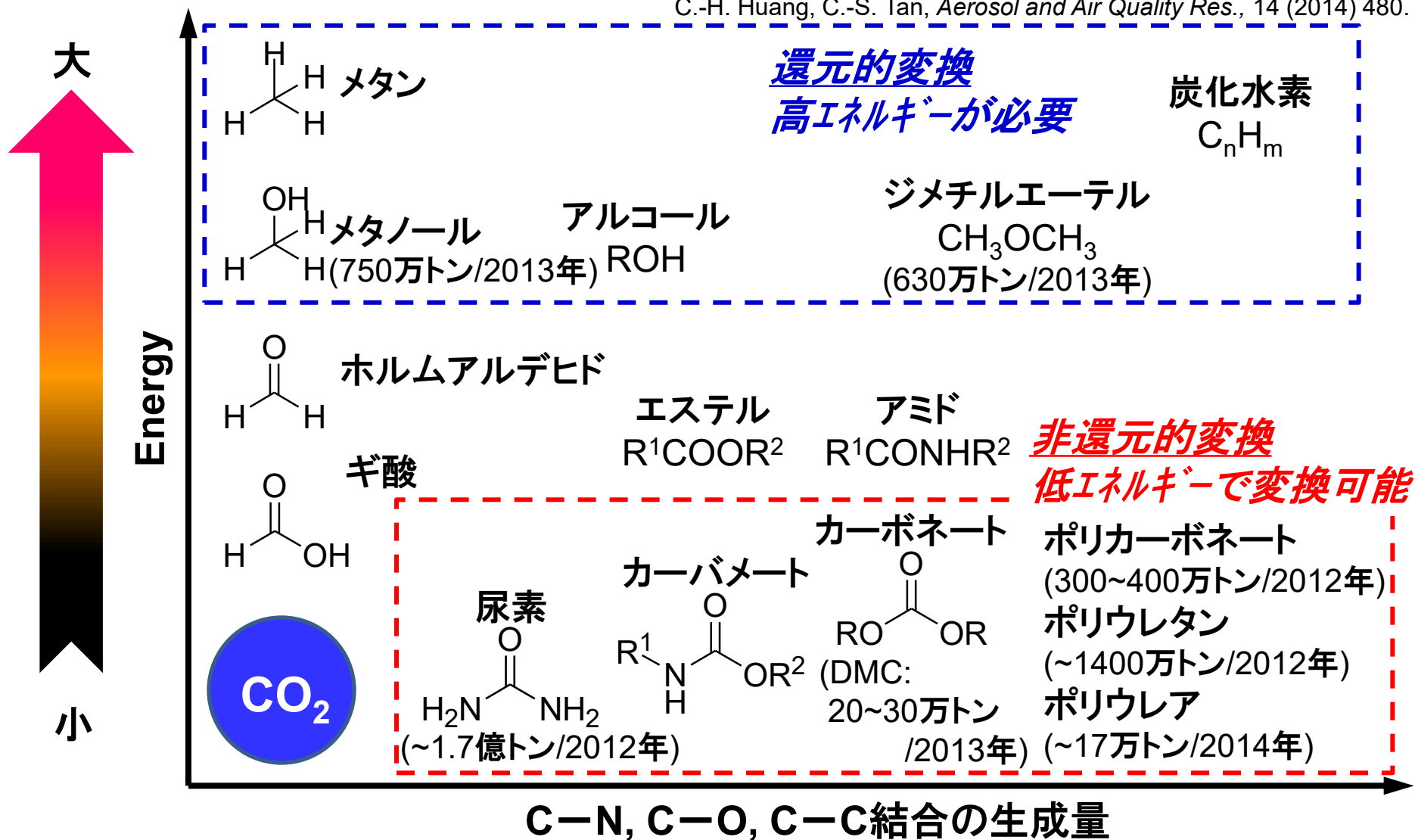
発表者名 田村 正純

*団体名（企業・大学名など） （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)

問い合わせ先 大阪公立大学 E-mail: mtamura@omu.ac.jp TEL: 06-6605-2980

1. 背景、目的～CO₂から誘導可能な化合物～

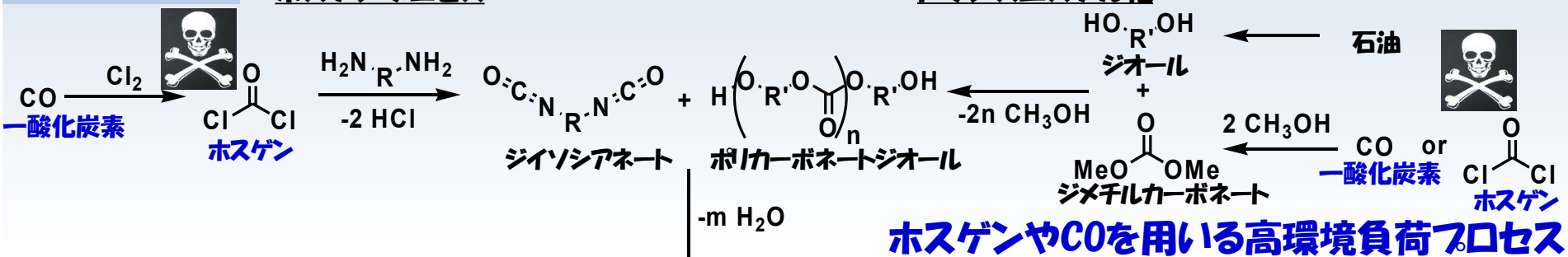
C.D.N. Gomes et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 187.
C.-H. Huang, C.-S. Tan, *Aerosol and Air Quality Res.*, 14 (2014) 480.



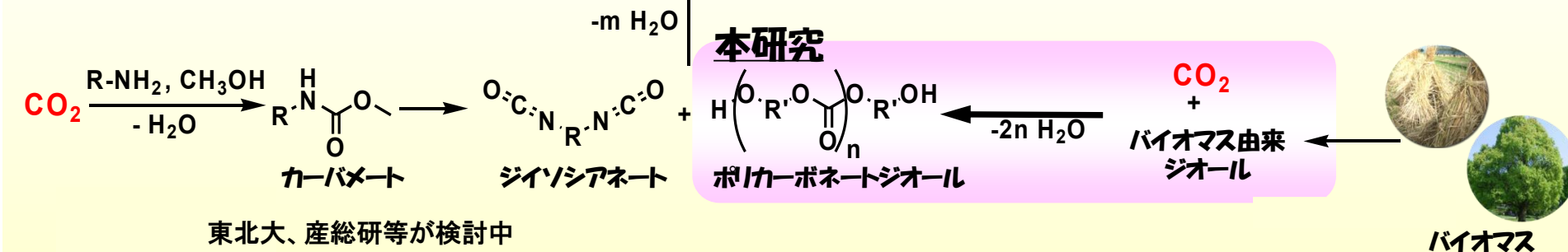
非還元変換がエネルギー的に有利。生産量の多いポリウレタン合成に着目

1. 背景、目的～ポリウレタン合成～

既存プロセス



新規グリーンプロセス



エンジニアリングチェック

・塗料・ウレタンフォーム・接着剤・革製品など

☆ 特に、ポリカーボネートジョールからなるポリウレタンが高機能 $\Rightarrow$ 生産増の見込み

CO₂をカルボニル源に用いる理想的なグリーンプロセス

有毒試薬(ホスゲンなど)を用いた既存法に代わるグリーンな製造法

として、CO₂を原料とした高効率変換手法の開発が期待される。

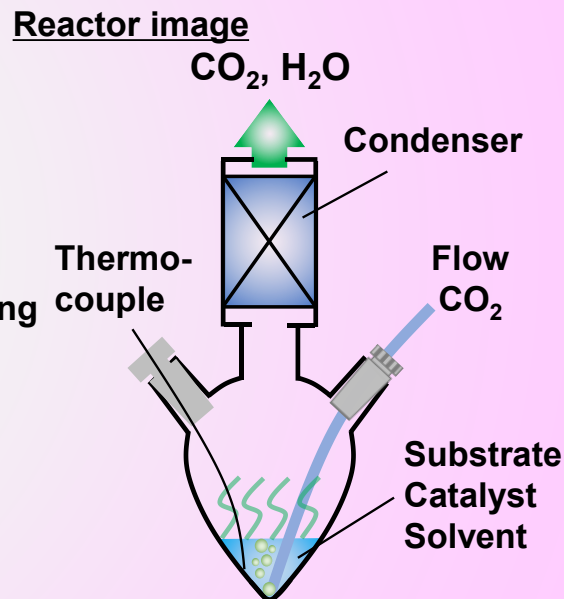
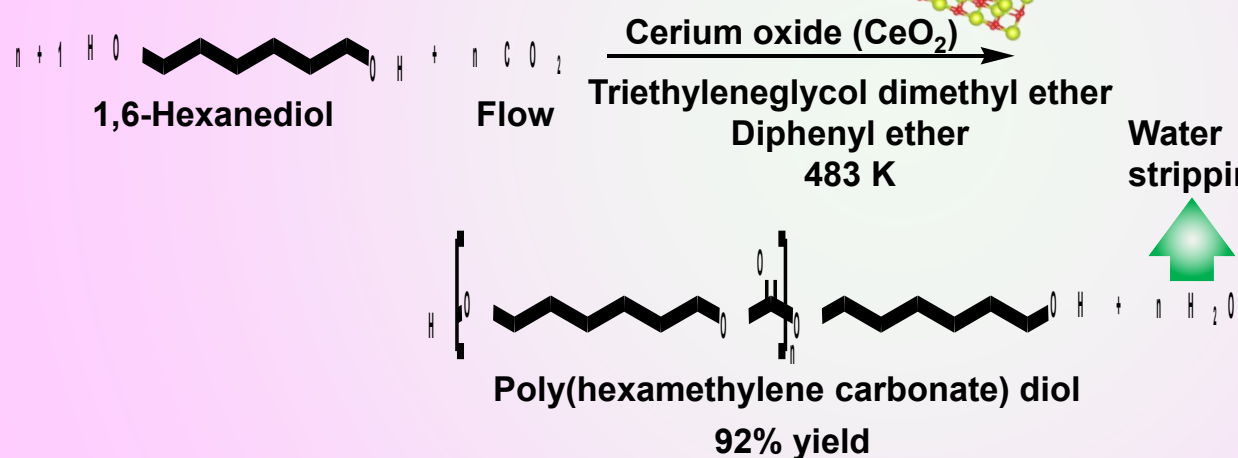
特に、ポリカーボネートジョール合成に有効な触媒プロセス開発は必須。

1. 背景、目的と本研究

成果(NEDO未踏チャレンジ2018～2022年度)

Green Chem. 2021, 23, 5786

脱水剤を用いず、CO₂フローによるCO₂とジオールからのポリカーボネート直接合成



課題

① CO₂の大過剰導入が必要

⇒ CO₂導入量を低減させるCO₂導入技術、未反応CO₂の再利用技術の確立

② 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

③ 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

CO₂の導入技術、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の検討を行い、LCAでのエネルギー及びCO₂排出量評価を基に、総合的な実プロセスイメージを構築

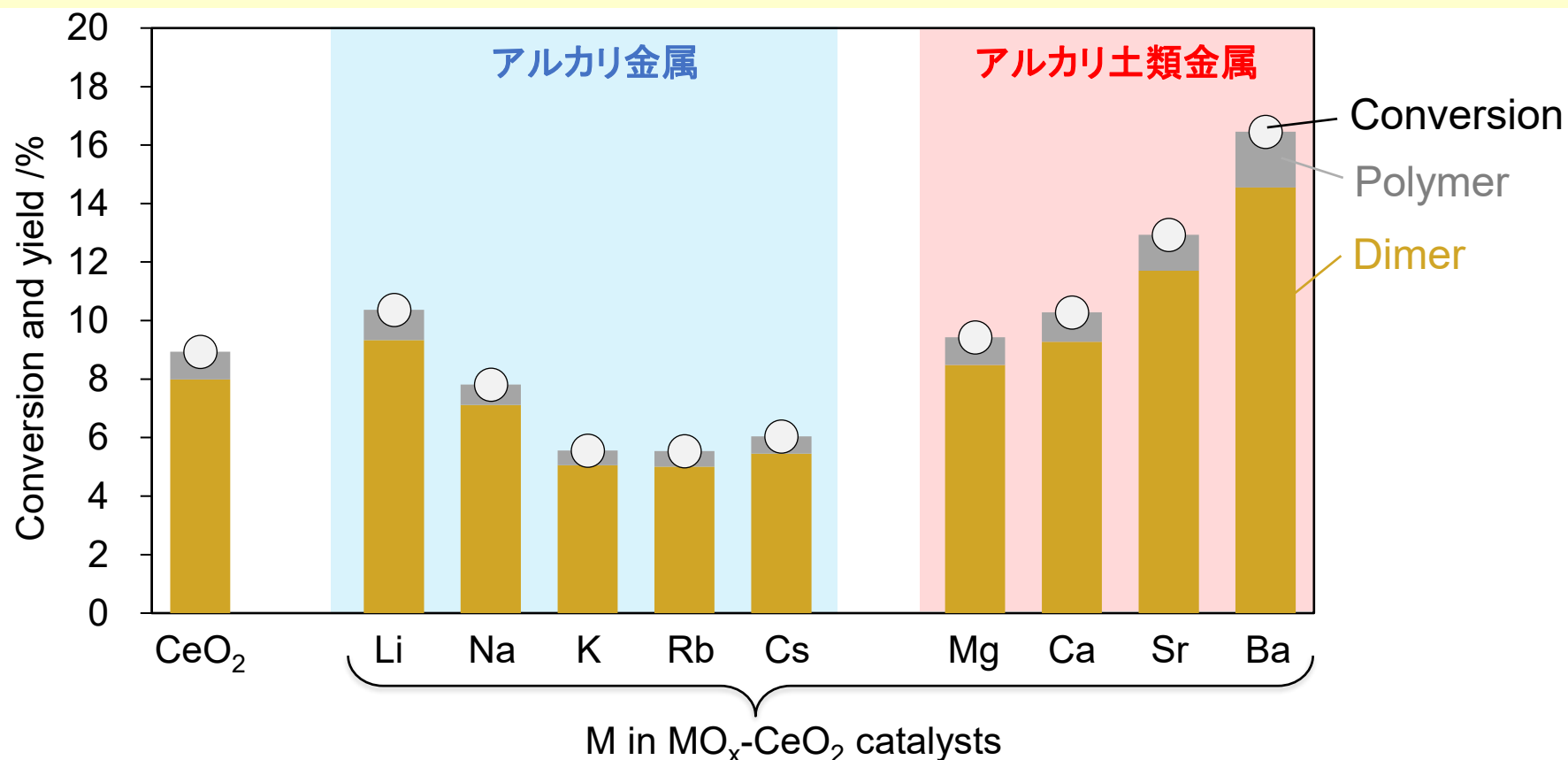
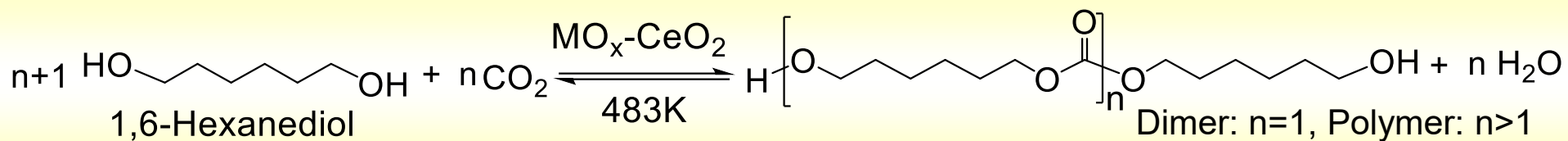
開発目標

研究項目	開発最終目標
<u>(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)</u>	
①機能固体触媒の開発	①60hでPCD収率 $\geq 90\%$ (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 ₂ 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
<u>(2) CO₂導入技術と反応形式・プロセスの検討 (日本製鉄(株))</u>	
①CO ₂ 導入技術・反応形式の検討	①96h でPCD収率 $\geq 90\%$ (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
<u>(3)生成物評価及び事業性の検討 (UBE(株))</u>	
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
(1) 触媒反応技術の開発 (a) 機能固体触媒の開発 大阪公立大学	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	
(b) 触媒反応メカニズム解析及び ナノバブル特性評価 東京大学	触媒反応メカニズム解析	
	活性サイト解明	
(c) 反応速度・反応器モデル に基づく反応器設計 京都大学	詳細反応速度モデルの開発	
	ポリカーボネートジオール一段合成反応器設計	
(d) CO ₂ とジオールからのPCD 合成プロセスの設計とLCA 東北大学	溶媒量削減検討	
	重合反応のシミュレーション	
	バイオマス由来ジオール製造法の調査	
(2) CO ₂ 導入技術と 反応形式・プロセスの検討 日本製鉄株式会社	CO ₂ 導入技術・反応形式の検討	
	全体プロセスの検討	
(3) 生成物評価及び事業性の検討 UBE株式会社	生成物の評価	
	事業性の検討	

研究成果((1) 触媒反応技術の開発)～機能固体触媒の開発～ ⁷

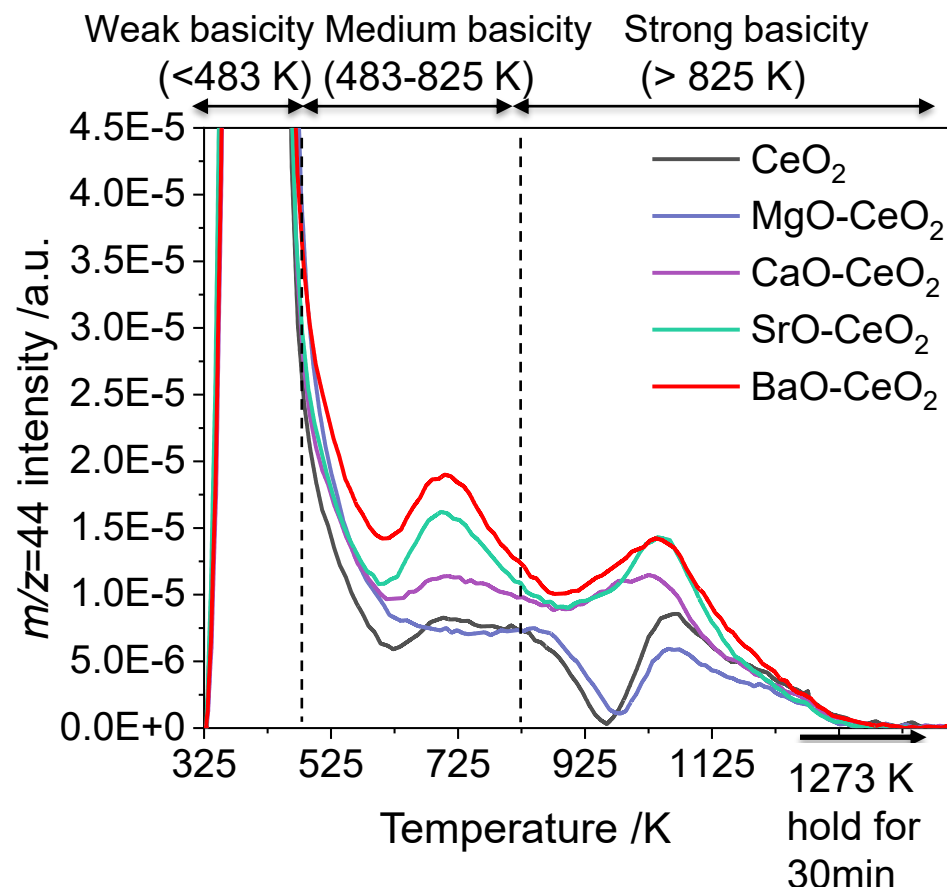
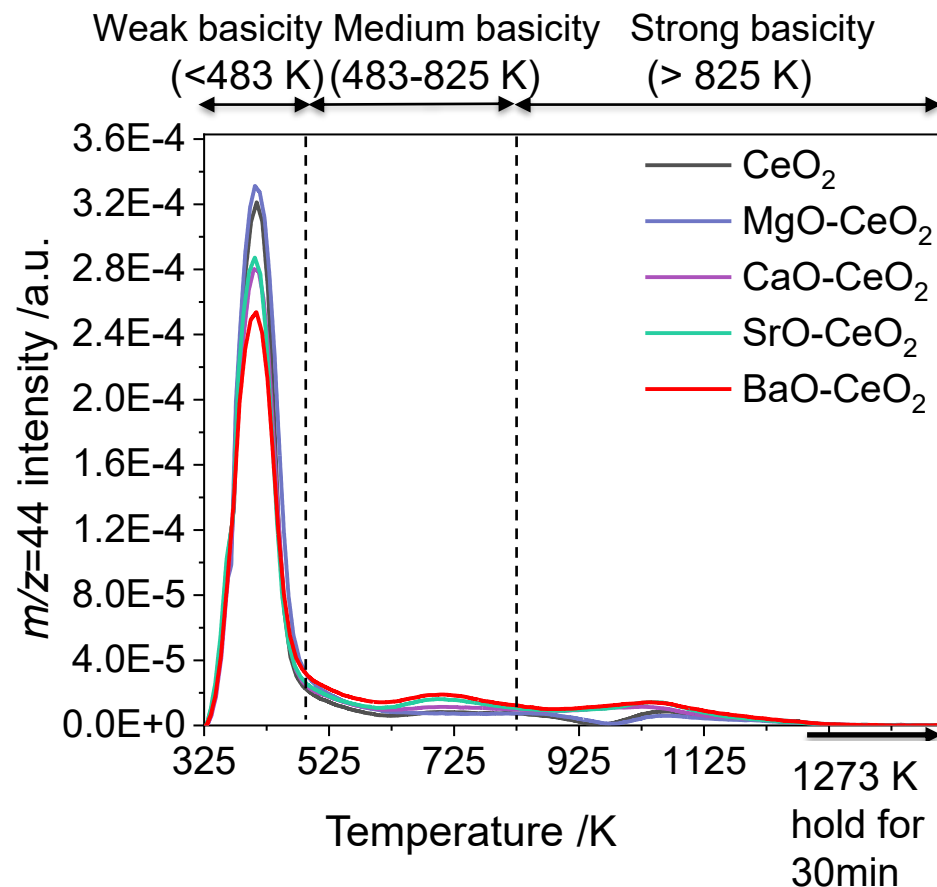


Reaction conditions: MO_x-CeO₂ (M: 0.6 mol%, calcination temperature 873 K) 0.1 g, 1,6-hexanediol 2 g, triglyme 2 g, diphenyl ether 3 g, CO₂ flow rate 200 mL min⁻¹, 483 K, 4 h.

**アルカリ土類金属の添加により転化率向上。特に高周期ほど高転化率
⇒ BaO-CeO₂触媒で最も高活性を示す。**

研究成果((1) 触媒反応技術の開発)～機能固体触媒の開発～

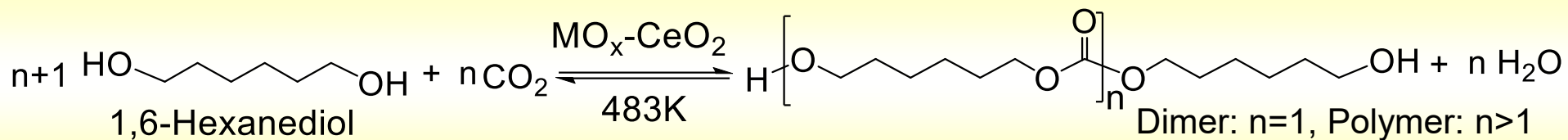
アルカリ土類金属担持 CeO_2 触媒の塩基性評価 ～二酸化炭素昇温脱離測定(CO_2 -TPD測定)～



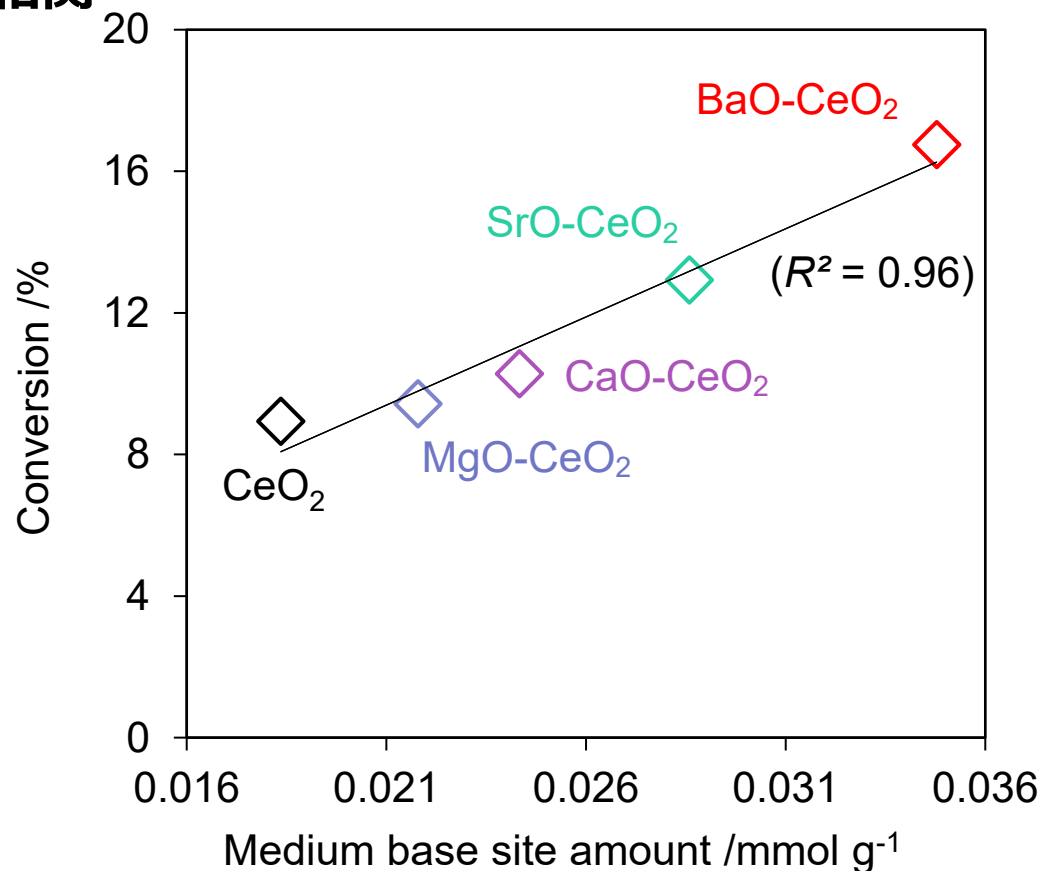
Measurement conditions: catalyst 100 mg (pretreated at 873 K under 20% O_2/He for 10 min), CO_2 adsorption: 323 K, 30 min, heating: 323 K to 1273 K, heating rate: 10 K min^{-1} .

酸化セリウムにアルカリ土類金属の添加することにより、弱塩基サイトは低下傾向を示し、中及び強塩基サイト量が増加。

研究成果((1) 触媒反応技術の開発)～機能固体触媒の開発～ ⁹



活性構造相関



Reaction conditions:
MO_x-CeO₂ (M: 0.6 mol%, cal.
Temp. 873 K) 0.1 g,
1,6-hexanediol 2 g,
triglyme 2 g, diphenyl ether 3 g,
CO₂ flow rate 200 mL min⁻¹,
483 K, 4 h.

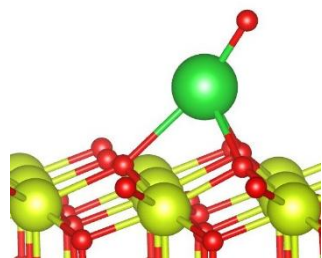
中程度の塩基サイト量が転化率と良い相関を示す
⇒ 中程度の塩基サイトが高活性サイト

研究成果((1) 触媒反応技術の開発)～反応メカニズム解析～

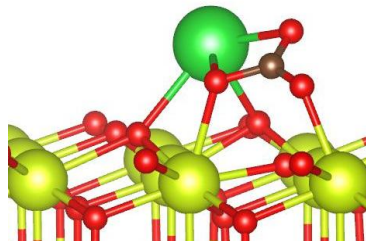
BaO-CeO₂+CO₂構造の決定(DFT計算)

- DFT(PBE)+U (+D3 correction)
- $p(3 \times 3)$ with 3 layers
- VASP

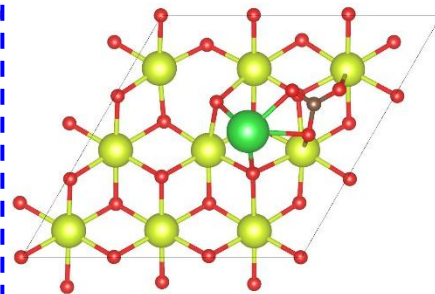
1つ目のBa隣接CO₂吸着種



BaO@CeO₂



Ba(CO₃)@CeO₂



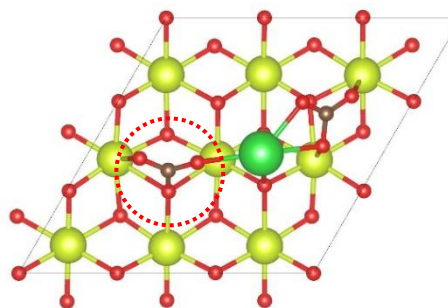
強塩基サイトのCO₂

$$E(\text{Ba}(\text{CO}_3)@\text{CeO}_2) - E(\text{BaO}@\text{CeO}_2) - E(\text{CO}_2(\text{gas})) = -3.27 \text{ eV}$$

吸着が強く、反応性が低い

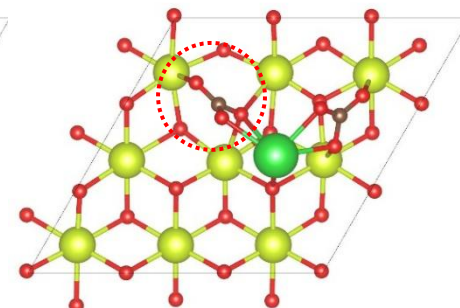
2つ目のBa隣接CO₂吸着種

St-01



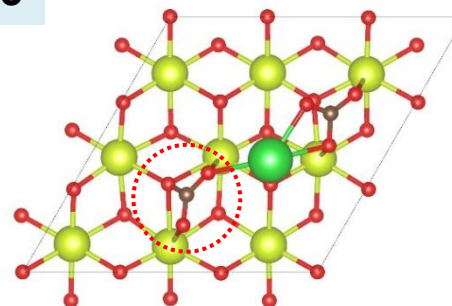
$$E_A = -1.31 \text{ eV}$$

St-02



$$E_A = -1.52 \text{ eV}$$

St-03



$$E_A = -1.37 \text{ eV}$$

中塩基サイトのCO₂

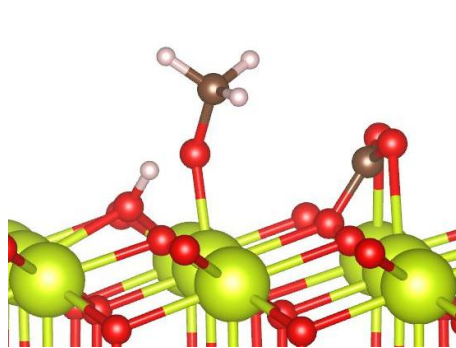
3つ目のBa隣接CO₂吸着種や
Baに隣接しないCO₂吸着種

⇒ 弱塩基サイトのCO₂

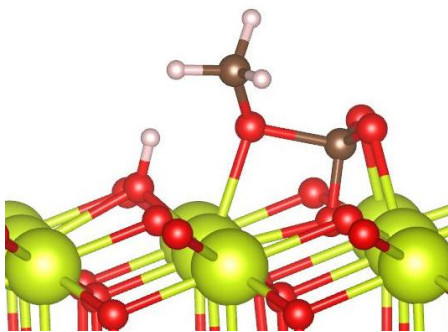
研究成果((1) 触媒反応技術の開発)～反応メカニズム解析～

活性化エネルギー比較(DFT計算)

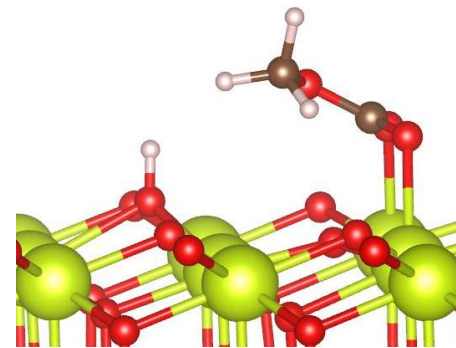
CeO₂



$$E_A = -1.59 \text{ eV}$$



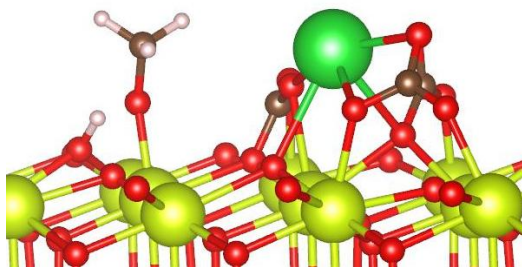
$$E_A = -0.74 \text{ eV}$$



$$E_A = -1.22 \text{ eV}$$

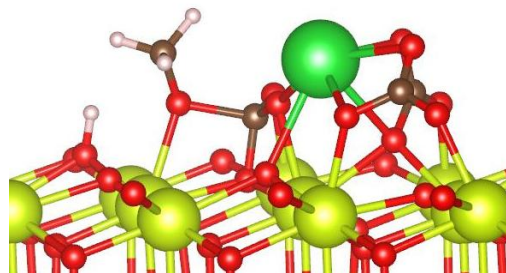
$$\Delta E_{\text{act}} = -0.86 \text{ eV}$$

Ba(CO₃)@CeO₂

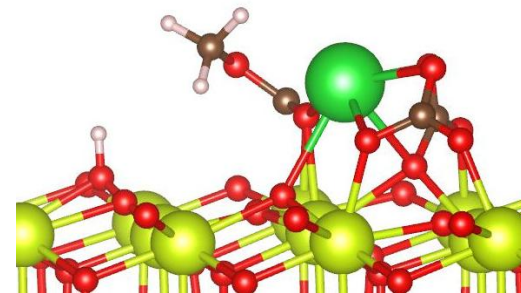


$$E_A = -1.78 \text{ eV}$$

中塩基サイトのCO₂



$$E_A = -1.05 \text{ eV}$$

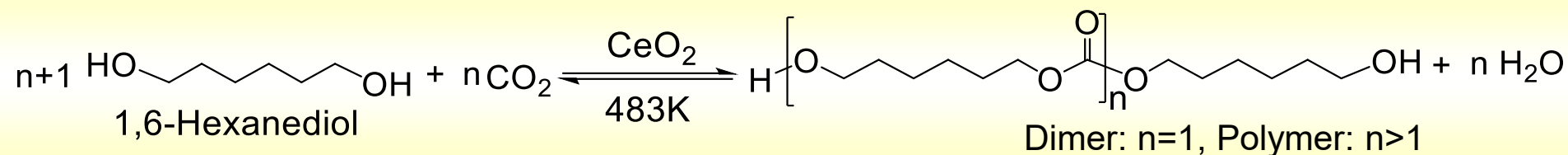


$$E_A = -1.55 \text{ eV}$$

$$\Delta E_{\text{act}} = -0.73 \text{ eV}$$

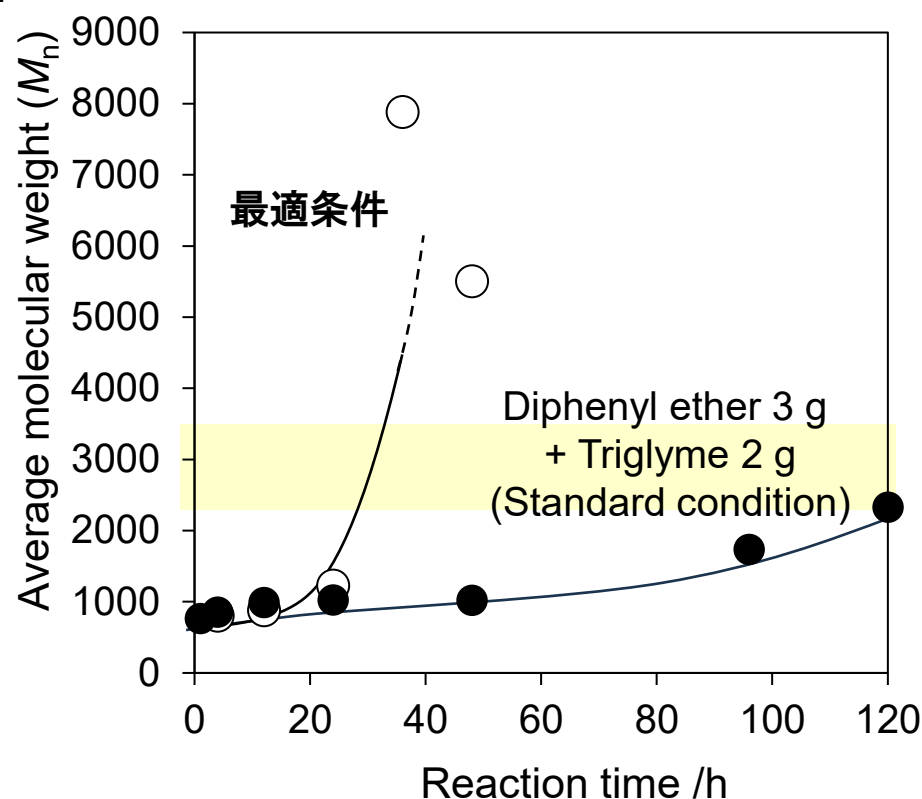
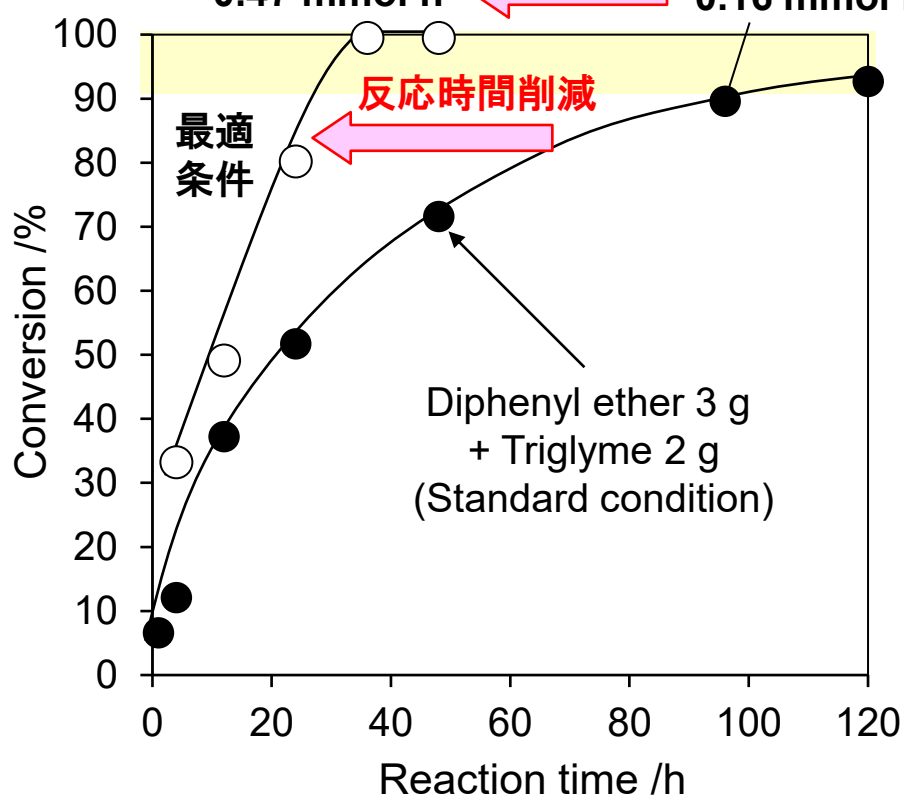
Baにより二酸化炭素が活性化され、活性化エネルギーが低下
⇒ BaOの導入より高活性が発現

研究成果((1) 触媒反応技術の開発)～最適反応系の開発～



Conversion rate /mmol h⁻¹ 転化速度向上(約3倍)

0.47 mmol h⁻¹ 0.16 mmol h⁻¹

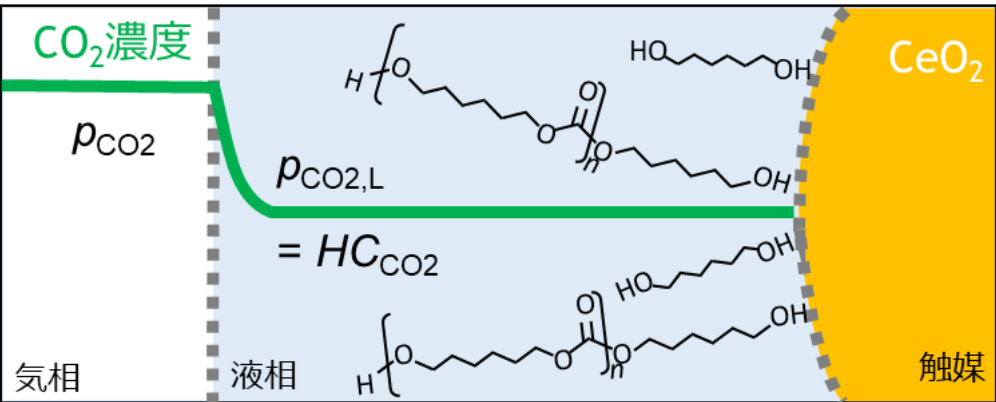


溶媒条件を最適化することで、短時間で高転化率を実現(転化速度約3倍)
さらに、重合度も向上させることに成功

詳細反応モデルの構築

- ・ ① CO₂の液相への溶解拡散、② 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、溶解速度測定実験を行い、反応速度モデルの各種パラメータを決定

反応モデル



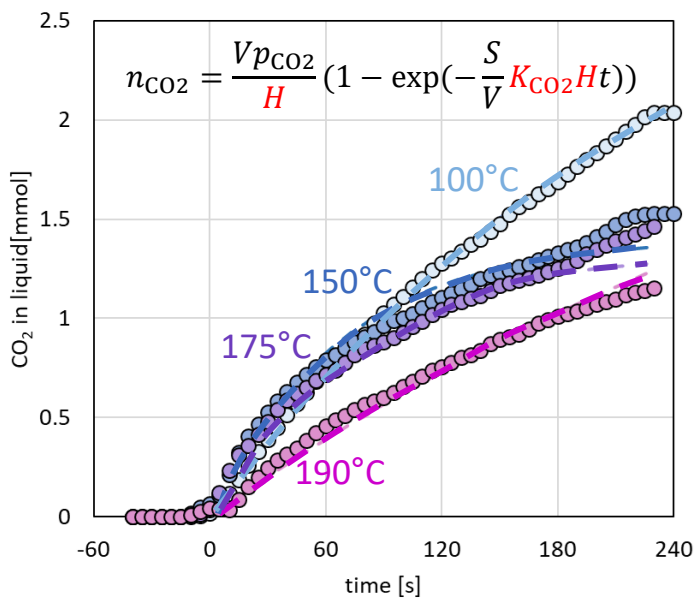
詳細反応速度モデル

$$r_{D, cat} = \frac{1}{\left(\frac{H}{K_{CO2}S} + \frac{1}{W \sum k C_i C_j} \right)} p_{CO2}$$

CO₂の液相への溶解・拡散 触媒表面での反応

$k = 8.0 \times 10^{-6} \text{ m}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{h})$
(5mLスケールでの反応速度解析)

CO₂溶解速度からの物質移動係数の推定



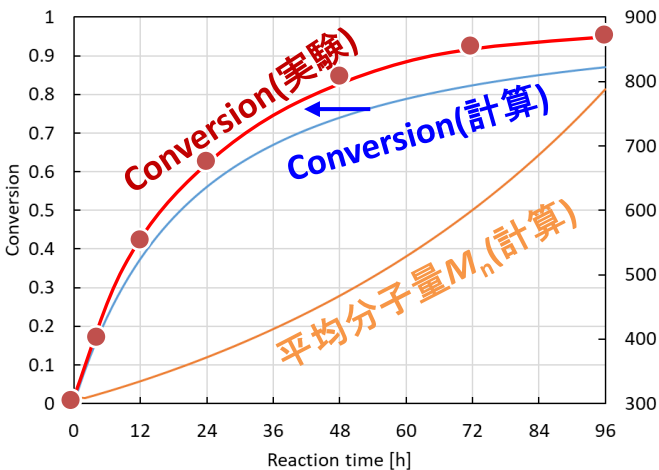
$K_{CO2} = 1.7 \sim 2.9 \times 10^{-8} \text{ mol/Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}$
 $H = 4049 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$
(反応スケール70 mL, 200～350 rpm, CO₂ 200 mL/min)

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_{CO2}を決定

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、CO₂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_d により表現
- ・攪拌状態の影響をCO₂の総括物質移動容量係数($K_{CO_2} \times S$)を変化させることで実験結果を再現

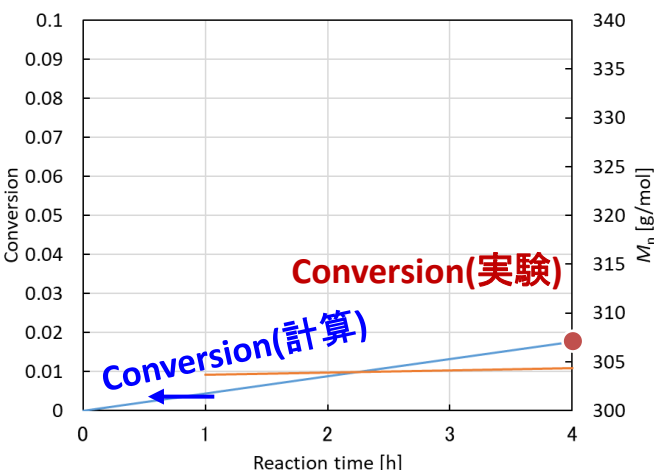
5 mLスケール (完全混合)



$K_{CO_2} \times S = 1.53 \times 10^{-4}$
(mol/Pa·m³·s)

(境膜厚20分の1、
気液界面積 10倍)

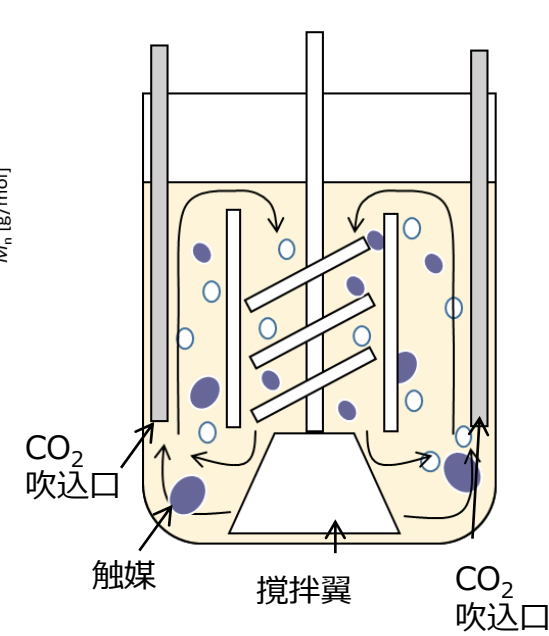
50 mLスケール (分布あり)



$K_{CO_2} \times S = 8.02 \times 10^{-7}$
(mol/Pa·m³·s)

反応器を4分割し触媒の
濃度分布を付与、 $V_d = 0$

ドラフトチューブ型反応器

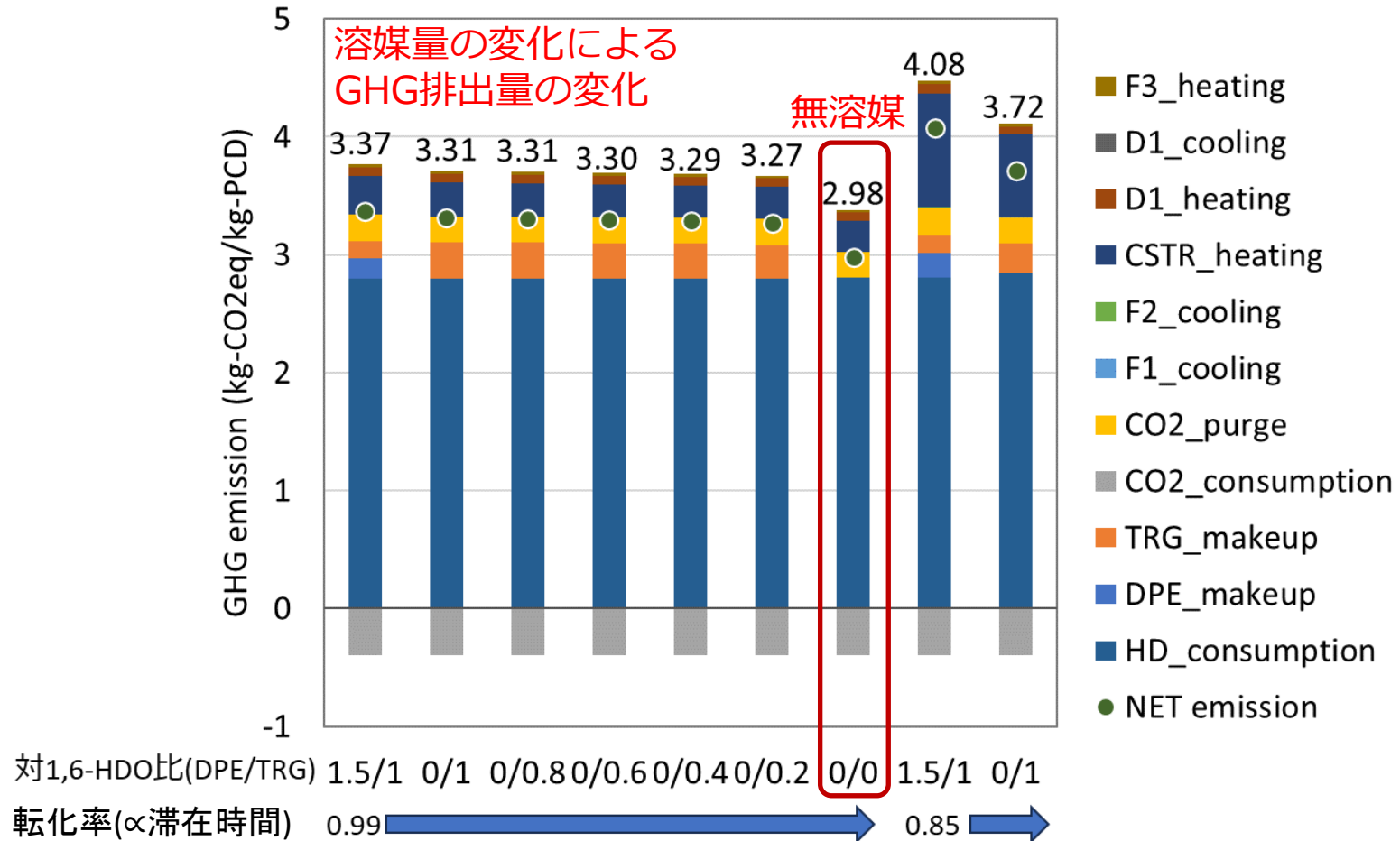


内部循環流により
CO₂と触媒の混合を促進

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

研究成果((1) 触媒反応技術の開発)～PCD合成のLCA～

溶媒量の検討, バイオマス利用の排出削減効果の検討



- 転化率99%(96h反応)。DPE不使用の効果低、低転化率時はDPE不使用の効果大
- 無溶媒で大きく排出減。流量調整・熱交換で2.78まで低減可能→Gate to gate ネガティブ
- ＋バイオマス使用で2.33まで低減

無溶媒にすることで溶媒のMake-upが不要になり、排出低減につながる

研究成果((1) 触媒反応技術の開発)～LCAによるプロセス設計～

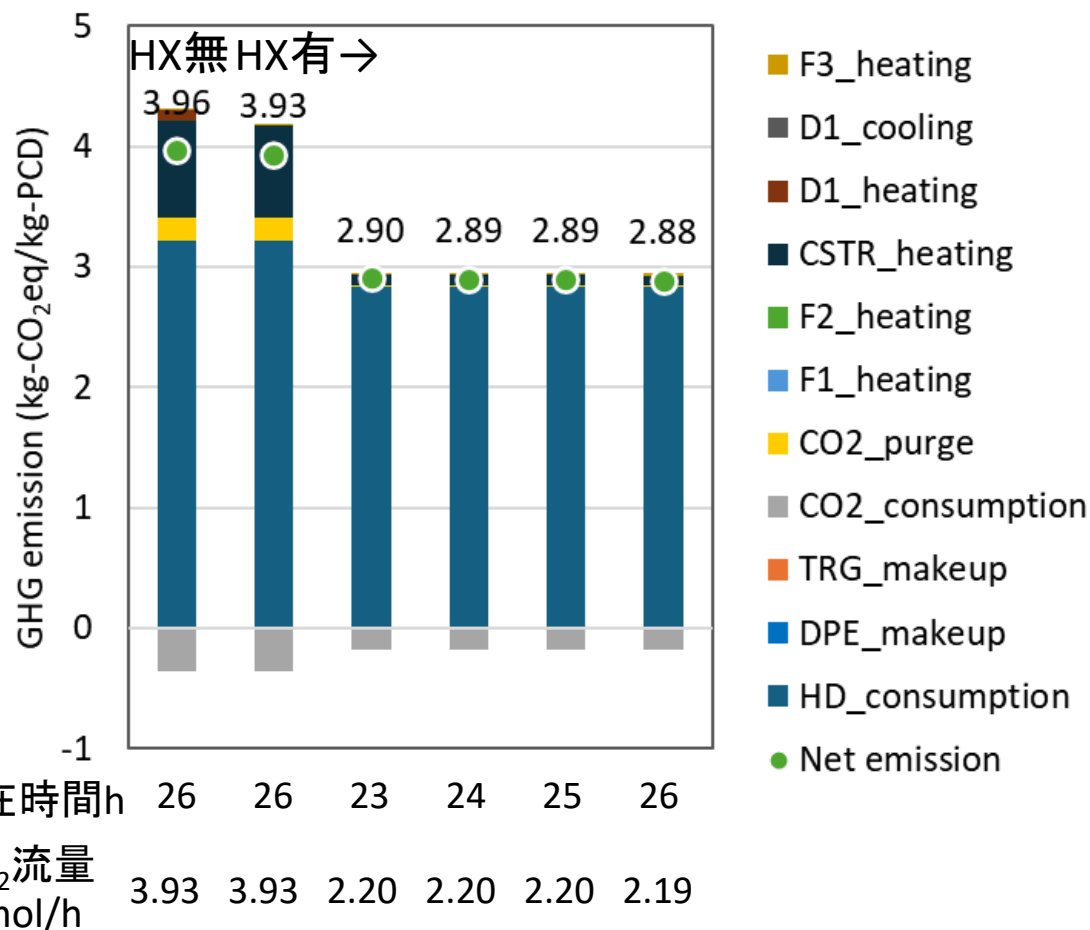
プロセスシミュレーションとLCAによる低排出プロセス設計

実操業を想定した反応器サイズ30 m³を使用⇒滞在時間減により転化率低下⇒排出増

→当該反応器サイズでの最適(最小排出)運転条件を最適化により算出

〈制約条件〉

実操業規模の1,6-HD 500 kg/h、反応器サイズ30 m³、収率98%以上、年間4000 t以上生産



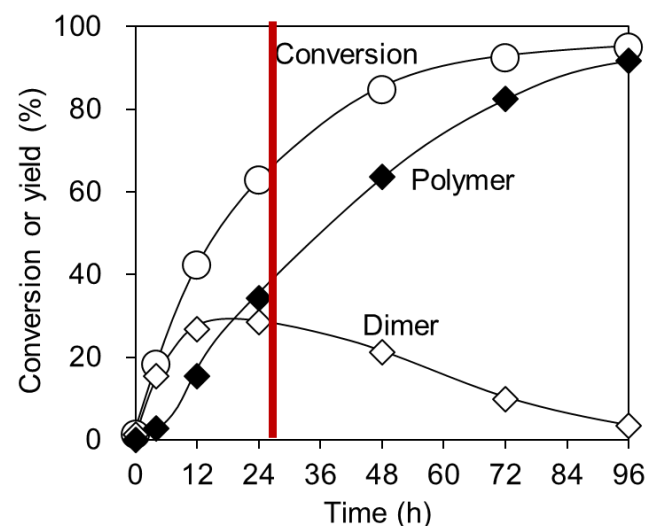
→Feed量論比1.04倍

→反応器前モル比2倍

→滞在時間26 hが限界

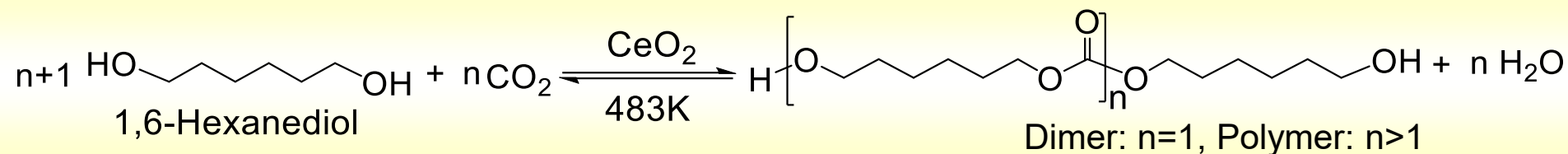
→プロセス排出<0.06 kg-CO₂eq

Conversion 約60%
Dimer/Polymer半々の領域

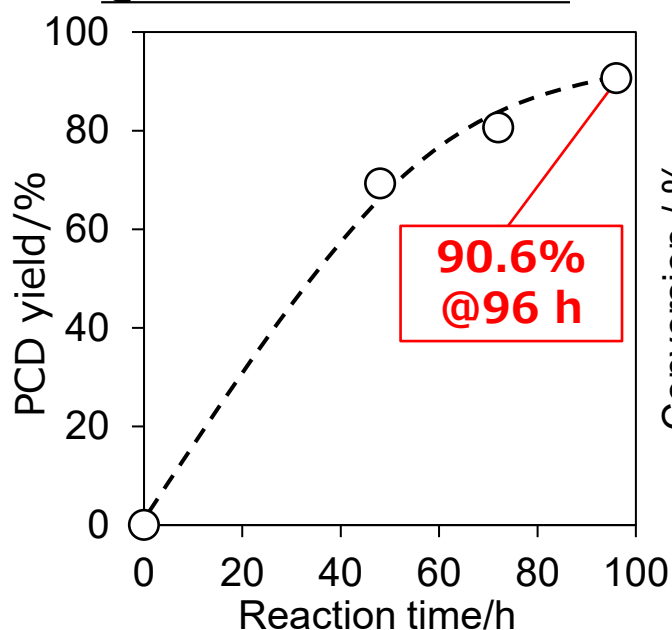


CO₂流量低減でGHG排出量大幅減

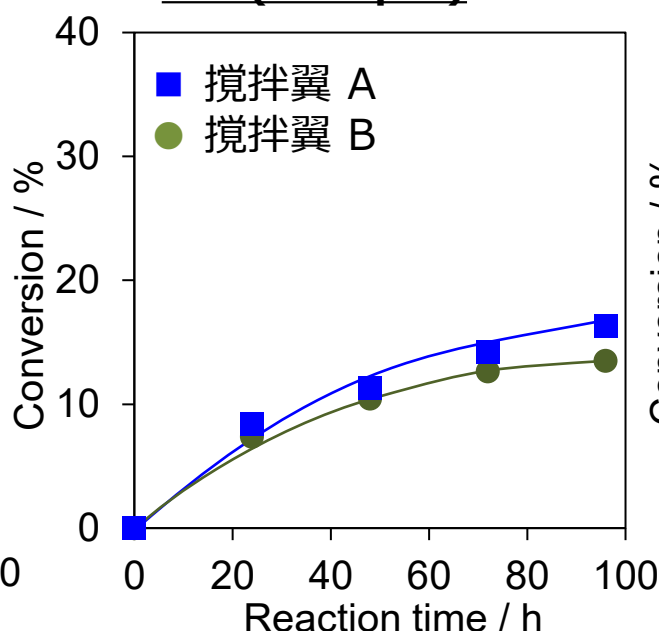
研究成果～(2)CO₂導入技術と反応形式・プロセスの検討～



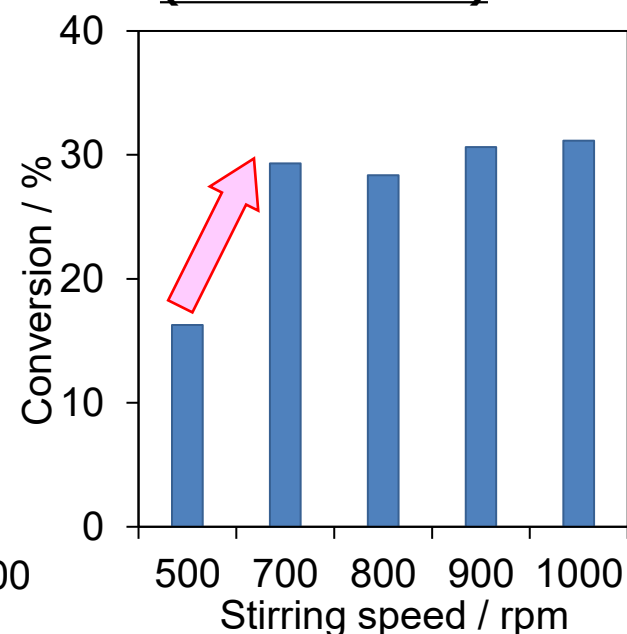
溶媒条件最適化によるPCD合成
反応経時変化
@200 mLスケール装置



攪拌翼種によるジオール転化率
経時変化@1,000 mLスケール
装置(500rpm)



攪拌翼Aを用いた攪拌翼回転数
検討@1,000 mLスケール装置
(反応時間 96 h)

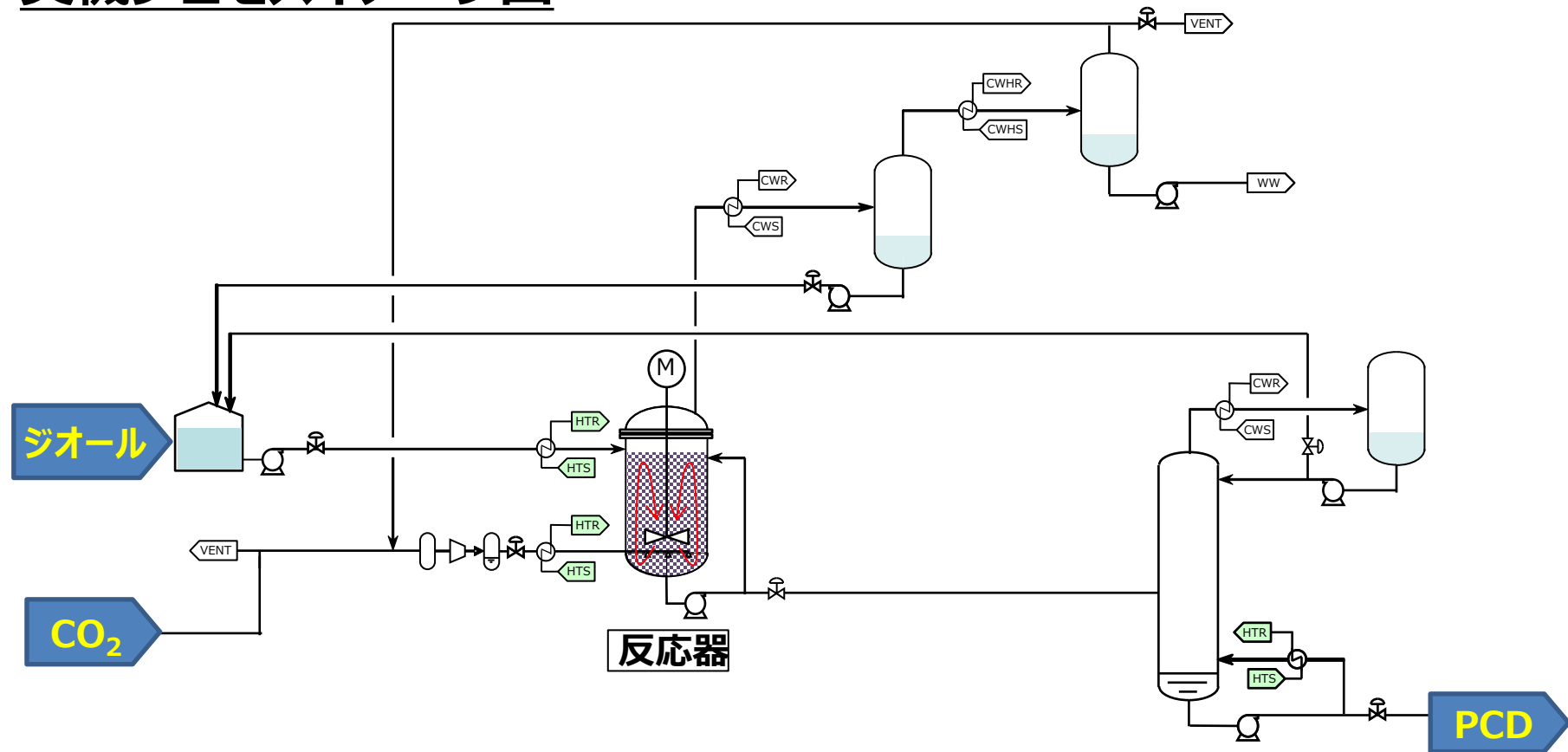


**溶媒条件を最適化することで、200 mLスケールで、
目標(PCD収率>90% at 96 h)よりも高い転化率を実現
攪拌翼種の違いや回転数の違いにより反応性が変化することを確認
⇒ 触媒や二酸化炭素の分散性を最大化することが重要**

研究成果～(2)CO₂導入技術と反応形式・プロセスの検討～

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

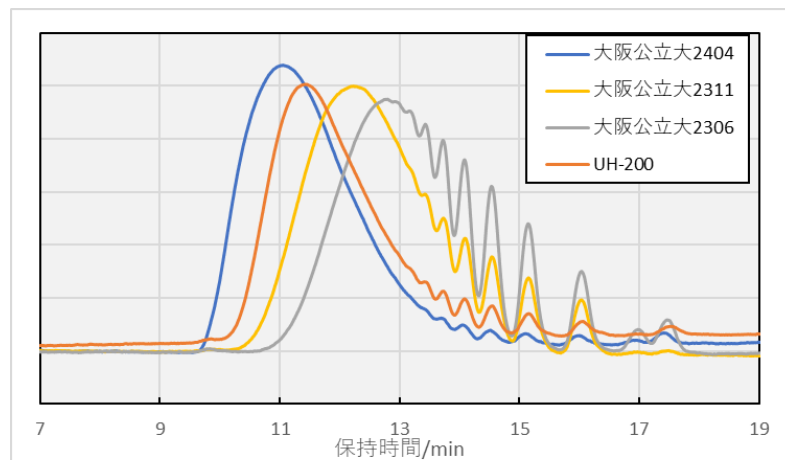
実機プロセスイメージ図



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

研究成果((3)生成物評価、事業性検討)～生成物評価～

PCD(阪公大)品の分子量評価



GPC分析(既存製品分析条件)による分子量は**高い方にシフトし**、目標である当社品を上回った

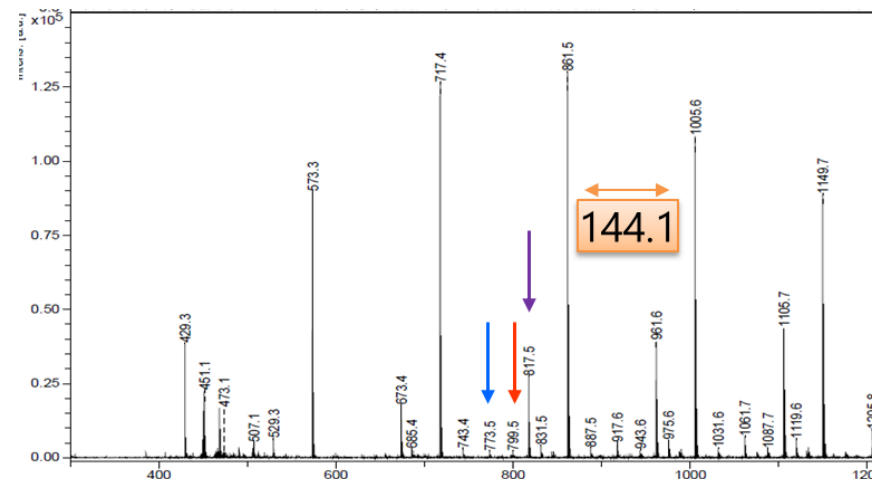
目標の2000を超え、市場要求の高い領域まで到達できることを確認

官能基評価結果

項目		大阪公立大 2024年04月サンプル
末端 mol%	OH	91.5
	ビニル	7.8
	(アルデヒドの可能性)	0.7
主鎖 mol%	エーテル結合	11.3

NMR分析(既存製品分析条件)から末端ビニル、主鎖エーテル結合の**含量が多いこと**を確認

副生成物の評価(マス分析)



MALDI-TOF MS分析からも不純物であるビニル末端(↓)、主鎖内エーテル結合(↓, ↓)の存在を確認

反応後期の温度を下げることで副生成物の低減が期待されるとフィードバック

これらの結果から

- ・分子量を制御しながら、カーボネート化とエステル交換反応を組み合わせる新しい合成法を提案
⇒反応後期の温度低下及び不純物の抑制に期待
- ・主鎖エーテル結合は既存品よりも多く、性能に影響する可能性も残存し、詳細な性能判断には追加検討が必要

研究成果((3)生成物評価、事業性検討)～事業性評価～

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))

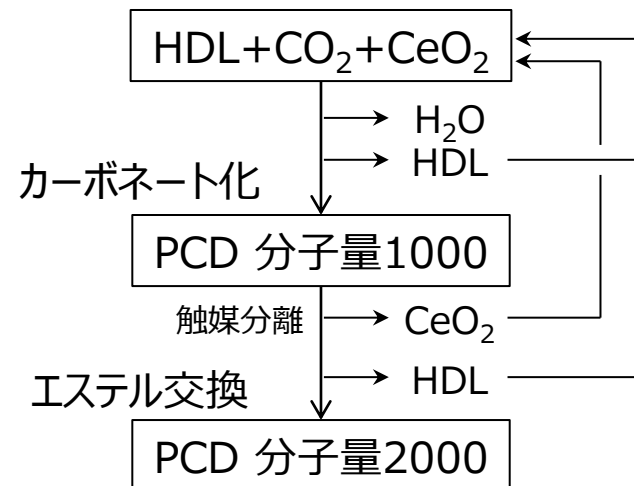
- ・溶媒最適化を提案。大阪公立大学の検討で課題解決の目途

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を提案

①②共に原料コスト及び運転コストの大幅低減が期待

【提案プロセス】



実機における技術実現性評価

- ・日本製鉄等にUBE宇部事業所の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
- ・エステル交換法はUBEで実績があり現実性が高い
- ・PCD中の残存触媒によるウレタン製造時の急激な発熱もPCD顧客の課題となり得るため、触媒失活プロセスの要否判断が必要。このため新たなウレタン化速度評価系を構築中。

**不純物、濾過設備と技術的現実性、長時間による高運転コストが課題と整理し、
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のためパイロット設備及びプロセスの情報提供**

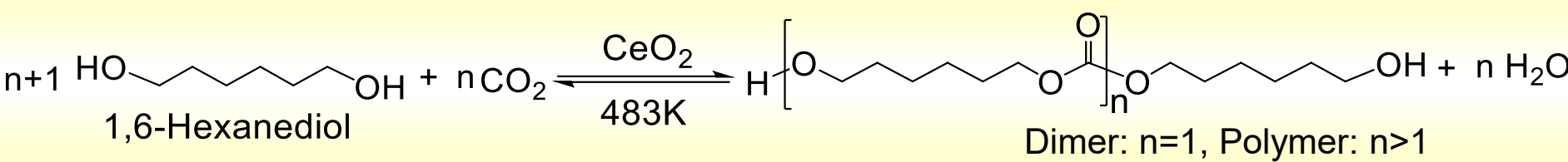
今後の技術課題

＜今後の主な課題＞

- ・ 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）
- ・ CO₂フロー量過剰（CO₂循環、二酸化炭素、触媒分散性） ⇒ 低CO₂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 (大阪公立大学)	・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 ₂ 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 ・バイオポリオール技術調査、検討
(b)触媒反応メカニズム解析 (東京大学)	・酸素欠陥や第二金属種を導入した触媒のCO ₂ 、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 ₂ とジオールからのPCD合成プロセスの設計とLCA (東北大学)	・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施 (日本製鉄株式会社)	・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 ₂ 導入技術と反応形式の開発 ・実CO ₂ での反応性評価と課題の抽出
(b)ベンチ反応器での反応解析とスケールアップに向けた数値解析 (京都大学)	・各種条件での速度パラメーターを取得し、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機反応器設計
(3)生成物評価及び事業性の検討 (UBE株式会社)	・生成物(PCD)の実使用評価 ・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-CeO₂触媒で最も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、中程度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_{CO_2} 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、CO₂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のためパイロット設備及びプロセスの情報提供した。