

CO₂からのポリウレタン中間体合成触媒プロセスの開発

Development of a Catalytic Process for the Synthesis of Polyurethane Intermediates from CO₂

中尾 憲 治*
Kenji NAKAO

荒井 貴 博
Takahiro ARAI

佐藤 啓
Hiraku SATOH

田村 正 純
Masazumi TAMURA

抄 録

二酸化炭素 (CO₂) を資源と捉え、高付加価値化学品へ変換することは、CO₂ の化学的固定化における有望な手法である。高級ポリウレタンの中間体となるポリカーボネートジオールを、CO₂ とジオールとの直接共重合によって合成するための触媒プロセスの開発を行った。常圧の CO₂ と 1,6-ヘキサジオールとから、酸化セリウム (CeO₂) 触媒を用いたセミバッチ反応によって、水素や脱水剤を使用せずに、目標とするポリカーボネートジオールを高収率かつ高選択率で得ることができた。

Abstract

Utilizing carbon dioxide (CO₂) as a resource and converting it into high-value-added chemicals represents a promising approach for the chemical fixation of CO₂. We developed a catalytic process for synthesizing polycarbonate diol, an intermediate for high-grade polyurethane, through direct copolymerization of CO₂ and diol. Using a semi-batch reactor with a cerium oxide (CeO₂) catalyst, the target polycarbonate diol was obtained in high yield and high selectivity from atmospheric pressure CO₂ and 1,6-hexanediol, without the use of hydrogen or dehydrating agents.

1. 緒 言

カーボンニュートラル製鉄プロセスの実現のためには、製鉄副生ガスや燃焼排ガスに含まれる二酸化炭素 (CO₂) を分離回収し、有価化・固定化する技術 (CCUS: Carbon dioxide Capture Utilization and Storage) の開発は重要である。CO₂ を資源と捉え、高付加価値化学品へ変換することは、CO₂ の化学的固定化における有望な手法である^{1,2)}。CO₂ をメタノール、CO、炭化水素などに還元的に変換するための様々な触媒やプロセスが開発されている³⁻⁶⁾。これらの生成物は、基礎化学品の原料や燃料となるため、市場が非常に大きく、CO₂ 固定量のポテンシャルも大きいものの、CO₂ の還元が多量の水素が必要となる。トータルで CO₂ 削減プロセスとするためには、それら水素も製造過程での CO₂ の発生を抑制した低炭素水素 (例えば、再生可能エネルギー電力を用いた水電解による水素) である必要がある。一方、非還元的に有機カーボネート、尿素、およびそれらのポリマーへの変換も開発されている⁹⁻¹⁷⁾。ジアルキルカーボネート、環状カーボネート、ポリカーボネートなどの有機カーボネートは、比較的市場規模の大きい有用な化学品やポリマーの中間体であり、従来はホスゲンプロセスによって製

造されていたが、危険なホスゲンやジクロロメタンを使用すること、プロセスにおいて水酸化ナトリウムとの反応による廃棄物塩の発生などの課題がある¹²⁻¹⁵⁾。アルコールと CO₂ とを直接変換してカーボネートを生成する方法は、主要な副生成物が水のみであり、原料に水素も使用しないため、大幅なコスト増大もなく、経済的に有利な方法である。しかしながら、CO₂ の反応性は低く、反応平衡の制約が厳しいことから、有機カーボネートの高収率合成は難しいことが知られている^{12-15, 18)}。CeO₂ 系触媒は、CO₂ 活性化に有効であることが知られており、これらの反応に有効な不均一系触媒として報告されている¹²⁻¹⁵⁾。しかし、本反応は一般的に厳しい平衡制約 (脱水剤なしの有機カーボネートの典型的な平衡収率は 1% 未満) によって制限され、反応が自発的に進行するには高い CO₂ 圧が必要である。このような高い圧力はプロセスや設備の設計において難易度が上がり、製造コストの上昇にも繋がるため、結果として生成する副生水を除去し、平衡を生成物側にシフトさせる必要がある。平衡制約を克服するために様々な脱水システムが、検討されており、分離膜^{19, 20)}、物理的吸着剤²¹⁻²⁴⁾ および化学的脱水剤²⁵⁻³⁰⁾ (図 1) が検討されている。無機セラミック膜や有機高分子膜などの分離膜^{19, 20)}、分子ふるいなどの物

* 先端技術研究所 環境基盤研究部 CCUS 技術研究室 研究第一課長 博士(工学) 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

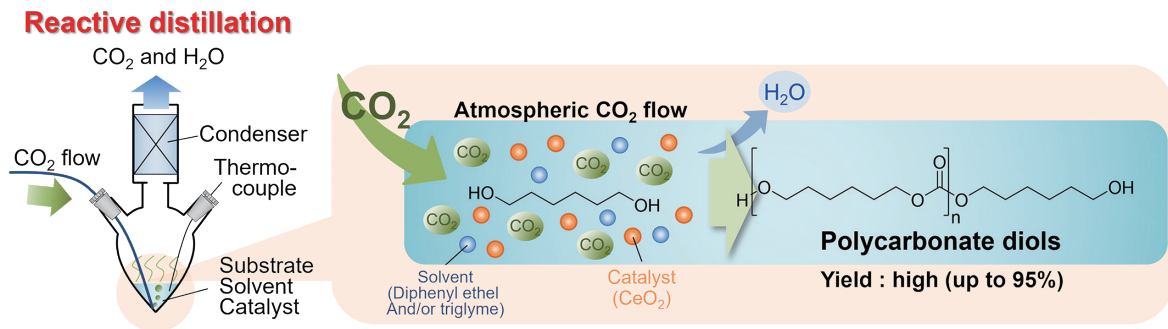


図1 CO₂とジオールからのポリカーボネートジオール直接合成法概略
Outline of direct synthesis of polycarbonate diols from CO₂ and diols

理的吸着剤²¹⁻²⁴⁾は、高いCO₂圧力(0.4~30MPa)にもかかわらず有機カーボネートの収率が低く、また耐久性の低さ、再生処理の必要性、複雑な反応システムも問題となっている。また、ニトリル、エポキシドなどの化学的脱水剤を用いた脱水反応を組み合わせた合成が有効なシステムと報告されている²⁵⁻³⁰⁾。2-シアノピリジン^{28,29)}および2-フルオロニトリル²⁷⁾を用いた脱水反応は、CeO₂触媒により平衡を生成物側にシフトさせるのに十分な脱水効果を示し、アルコール基準で90%以上の有機カーボネート収率を得ることができている。しかし、脱水剤の再生、高CO₂圧力、脱水剤からの副生成物の生成など、工業化に関する様々な課題がある²⁵⁻²⁹⁾。

ポリカーボネートジオールは、自動車のシート材や溶剤として使用されるポリウレタンの中間体物質である。ポリカーボネートジオールも含む、ポリカーボネート類は従来、ホスゲンや一酸化炭素を原料に用いて製造されてきたが、いずれも毒性が高いこと、大量の溶剤や苛性ソーダを使用すること、中和により大量の廃塩が発生することなど、多くの課題がある^{11,26)}。製鉄所の副生ガスや排ガスから分離回収したCO₂を原料とし、さらに、アルコールの汎用性、入手可能性、取り扱い容易性を考慮すると、CO₂とジオールからのポリカーボネートの直接合成は有望なプロセスである。理論上は利点があるにもかかわらず、CO₂とジオールの反応は、特別な試薬を使用した場合でのみ報告されている。例えば、2-シアノピリジンなどのニトリル脱水剤を、CeO₂触媒を用いて、5MPaのCO₂圧力下でCO₂とジオールの重合に有効であることが報告されている^{26,27)}。高圧のCO₂やニトリルの使用は、プロセスの難易度が増し、運転費や設備費増大に繋がるため好ましくなく、低圧のCO₂およびジオールからポリカーボネートジオールを直接合成するための、実用的なプロセスの開発が求められる。

ガストリッピングは分離プロセス技術の1つであり、気体が液体混合物を通過することで、液体相から沸点の低い一部の成分を選択的に除去する^{31,32)}。CO₂とジオールからのポリカーボネートジオールの合成については、ジオールおよび対象ポリカーボネートジオールの沸点は水よりも十分に高く、流通するCO₂は反応物として機能すると同時

に、副生水を除去するストリッパーとしても機能する。したがって、適切な触媒を用いてジオールが大気圧のCO₂と反応すれば、CO₂流通によるガストリッピングで反応液中から副生した水を選択的に除去し、平衡を生成物側にシフトさせることで、目的のポリカーボネートジオールを高収率で得ることができると予想した。反応液中の水分濃度を低レベルに抑えるためには、反応温度、溶媒、CO₂流速などの反応条件を精密に制御する必要がある。

本稿では、CeO₂触媒とセミバッチ反応器を用いてガストリッピングを組み合わせるにより、常圧CO₂とジオールとからポリカーボネートジオールを直接合成することを可能にした、触媒反応プロセス(図1)について紹介する^{33,34)}。

2. 本 論

2.1 CeO₂触媒を用いたCO₂と1,6-ヘキサジオールとの反応におけるセミバッチ反応器の適用

まず、1,6-ヘキサジオールとCO₂を大気圧下でCeO₂触媒を用いて反応させた。CeO₂は、CO₂を活性化する触媒としてよく知られており、上述のような反応を、473Kのトリエチレングリコールジメチルエーテル(Triethylene glycol dimethyl ether (Triglyme))溶媒中で、セミバッチ反応器を用いて実施した(図2a)。1,6-ヘキサジオール(522K)とTriglyme(489K)の沸点は、反応温度473Kより高いが、ガス流通下における気化や飛散により物質損失が生じる。そこで、フラスコ出口に凝縮器を接続し、温度を室温に設定し、気化した1,6-ヘキサジオールとTriglymeを凝縮してガス流れから回収した。ここで、溶媒に選択したTriglymeは、1,6-ヘキサジオールを溶解できるため、凝縮器で固化した1,6-ヘキサジオール(融点:315K)をTriglymeによって洗い落とすことが可能である。その結果、CO₂と1,6-ヘキサジオールの反応は、24hで50%の転化率に達することを確認した(図2a)。反応時間4hまでは、生成物は二量体のビス(6-ヒドロキシヘキシル)カーボネートが大部分であり、三量体およびそれ以上の重合生成物と定義されるポリマーの形成は、12h以上の長い反応時間で増加した。反応液中の水分含有量を、カールフィッシャー

滴定法により測定したところ、検出限界以下 (<4ppm) であったことから、生成した水は反応液中から効率的に除去されたと考えられる。初期4hにおける副生水の量は、転化率から1.0mmol (0.018g) と見積もられる。副生した水分がすべて一定の速度で気相に拡散したと仮定すると、200mL min⁻¹ のガス中の水分濃度は0.38g m⁻³ と推定され、これは室温 (凝縮器温度) における飽和水蒸気の水分濃度22g m⁻³ (@297K) を大きく下回る。したがって、副生した水は凝縮器でトラップされていないと考えられる。

大気圧 CO₂ 条件下での密閉式バッチ反応器内の平衡レベルを確認するため、オートクレーブ反応器内で、1,6-ヘキサジオールを0.1MPaのCO₂と反応させたところ、カーボネートの生成量は検出限界以下であった。密閉式バッチ反応器における高圧CO₂ (7.5MPa) を用いた反応 (図2b) においても、転化率は極めて低く、0.9%で一定となり (4~24h)、主に二量体が生成した。これらの結果から、高圧CO₂ (7.5MPa) における平衡収率は約1%であり、密閉式バ

チ反応器における473Kの大気圧CO₂での平衡収率は0.01%未満と推定される。密閉式バッチ反応器の反応混合物の水分含有量は600~700ppmであり、これは主に試験に使用した試薬中の水分不純物とカーボネート生成に伴う副生成水に起因する。この水分量はセミバッチ反応器よりも明らかに高かった。以上の結果から、セミバッチ反応器における転化率は平衡レベルを大きく上回った一方で、脱水剤なしの密閉式バッチ反応器では、反応がほとんど進行しなかったと考えられ、セミバッチ反応器によって、副生水が反応系から除去可能となり、化学平衡を生成物側にシフトさせることで高い転化率と収率を実現できた。

2.2 CO₂と1,6-ヘキサジオールの反応における反応パラメータの影響

セミバッチ反応器におけるCeO₂触媒の特異性を確認するために、触媒を使用しない反応および様々な固体酸化物を用いた反応を実施した (表1)。触媒を使用しない場合、生成物は検出されなかった (収率<0.01%)。一方、CeO₂は大気圧CO₂流通下での1,6-ヘキサジオールとの反応に対して優れた触媒活性を示し、ジオール転化率が17%、二量体およびポリマーを含む有機カーボネート種は99%以上の選択率を得た。γ-Al₂O₃およびSiO₂-Al₂O₃の場合、カーボネート生成物は得られず、1,6-ヘキサジオール由来の直鎖または環状エーテルが主生成物として生成し、5-ヘキセン-1-オールおよびその異性体が微量生成した。これらは触媒の強い酸性が、その反応性に関与していると報告されている^{33,35}。本試験で検討した他の金属酸化物は、本反応には不活性であり、生成物は得られなかった。

表1 様々な金属酸化物における反応
Reaction of flow CO₂ and 1,6-hexanediol over various solid oxides

Entry	Catalysts	S _{BET} (m ² /g)	Conversion (%)	Selectivity (%)		
				Dimer	Polymer	Others
1	-	-	-	-	-	-
2	CeO ₂	84	17	89	11	<1
3	γ-Al ₂ O ₃	95	40	<1	<1	>99
4	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	405	32	<1	<1	>99
5	SiO ₂	453	<1	-	-	-
6	MgO	38	<1	-	-	-
7	ZrO ₂	45	<1	-	-	-
8	TiO ₂	55	<1	-	-	-
9	ZnO	12	<1	-	-	-
10	Y ₂ O ₃	40	<1	-	-	-
11	La ₂ O ₃	107	<1	-	-	-
12	Gd ₂ O ₃	60	<1	-	-	-
13	Pr ₆ O ₁₁	105	<1	-	-	-

Reaction conditions: Solid oxide 0.10g, 1,6-hexanediol 2.0g, CO₂ flow rate 200mL min⁻¹, triglyme 2g, diphenyl ether 3g, 483K, 4h. Others in the case of γ-Al₂O₃ and SiO₂-Al₂O₃ are linear ether from bimolecular dehydration of 1,6-hexanediol and cyclic ether, 5-hexen-1-ol and its isomers from unimolecular dehydration of 1,6-hexanediol.

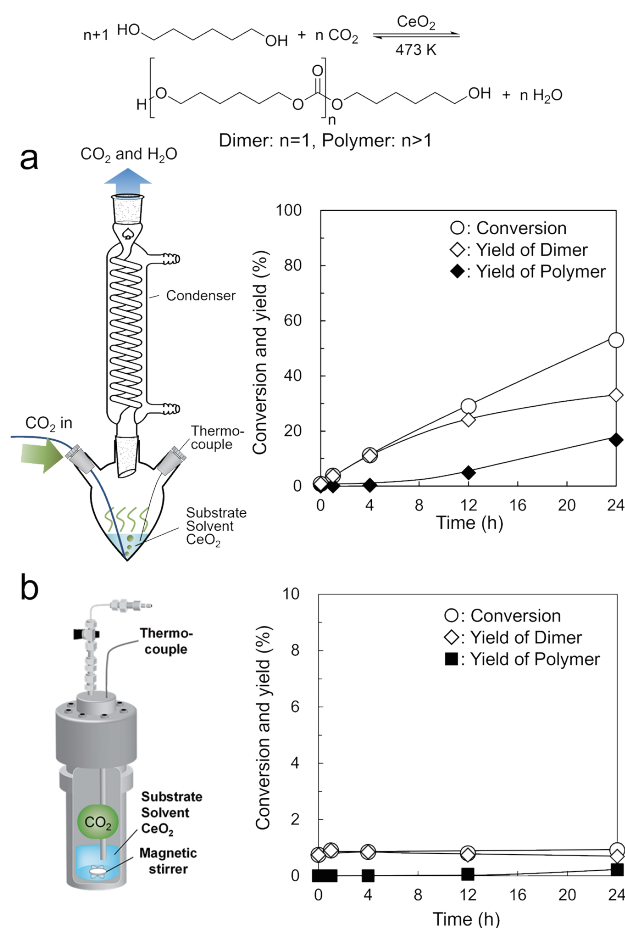


図2 異なる反応器でのCeO₂触媒を用いたCO₂と1,6-ヘキサジオールの反応

Reaction of CO₂ and 1,6-hexanediol over CeO₂ with two different reactors: (a) CO₂ flow semi-batch reactor under atmospheric CO₂ flow and (b) sealed batch reactor under 7.5MPa CO₂. Reaction conditions: (a) CeO₂ 0.10g, 1,6-hexanediol 2.0g, triglyme 3g, 473K, CO₂ flow rate 200mL min⁻¹. (b) CeO₂ 0.10g, 1,6-hexanediol 2.0g, triglyme 3g, 473K, CO₂ 7.5MPa.

本反応における各種パラメータの影響について検討した。CeO₂触媒量については、本稿のラボスケールにおいては、0.1gが最適であることがわかっている³³⁾。そこで、最適量のCeO₂触媒(0.1g)を用いて、溶媒が反応に及ぼす影響を検討した。溶媒無添加条件下での反応は、凝縮器内で1,6-ヘキサジオールが固化して、長時間反応が難しかった。様々な有機溶媒の中で高沸点溶媒として、*N*-メチル-2-ピロリドン(NMP)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(Tetraglyme)、トリプロピレングリコールジメチルエーテル(TriPrglyme)、ジエチレングリコールジブチルエーテル(DiglyBu)、ジフェニルエーテル(Diphenyl ether)を検討した。水への溶解度が低い溶媒(≤2g/L-H₂O)であるDiglyBu、Diphenyl etherは、Triglymeよりも高い転化率(4.7~5.2%)を示した。しかし、1,6-ヘキサジオールを溶解する能力が低いため、凝縮器内で1,6-ヘキサジオールの固化が発生した。その結果、ジオールの物質収支が低下し(90~97%)、無添加条件の場合と同様に反応の長時間化が難しかった。一方、水と親和性のあるTriglymeまたはTetraglymeを用いた反応では、より高い物質収支(99%以上)と十分な転化率(3.8%)が得られた³³⁾。

NMP, Triglyme, TriPrglyme, DiglyBu, Diphenyl ether 溶媒に水(0.10g)を添加し、同一反応条件下での溶媒の保水能力を推定した。溶媒中に保持された水分量を実験的に決定し親水度とした(図3a, 横軸)。水溶性の低い溶媒(Diphenyl ether < 1g/L-H₂O, DiglyBu 2g/L-H₂O, TriPrglyme 280g/L-H₂O)は親水度が低く、高極性の非プロトン性溶媒であるNMPは親水度が高かった。1,6-ヘキサジオールとCO₂の反応における反応時間1hにおける転化率を、溶媒の親水度に対してプロットした(図3a)。親水度と転化率の間に良好な相関関係が示され、親水度が高いほど転化率は低下した。これらの結果は、親水度の低い溶媒が反応系からの水分除去を促進できることを示している。

高い転化率と物質収支を同時に達成するため、Triglyme(第1溶媒)に第2溶媒を組み合わせた二溶媒反応系を検討した(図3b)。親水性の高いNMPを添加すると、Triglyme 2g単独使用時(3.8%)よりも低い転化率(1.1%)となり、Triglyme量の増加や第2溶媒としてTetraglymeを使用した場合も転化率は低下した(3.0%)。TriPrglyme, DiglyBu, Diphenyl etherなどの親水性の低い溶媒を第2溶媒として添加すると、Triglyme単独(3.8%)よりも高い転化率(4.1~4.7%)が得られた。第2溶媒としてDiphenyl etherを使用すると、他の溶媒よりも高い転化率(4.7%)が得られたため、Triglymeを第1溶媒にDiphenyl etherを第2溶媒として混合する場合は、最も物質収支もよく、転化率や選択率の高い反応を進行できることがわかった。

反応温度を最適化するために、第1溶媒であるTriglyme(489K)の沸点より低い333~483Kの範囲で、最適量のCeO₂(0.10g)を用いて検討したところ、373K以上の温度

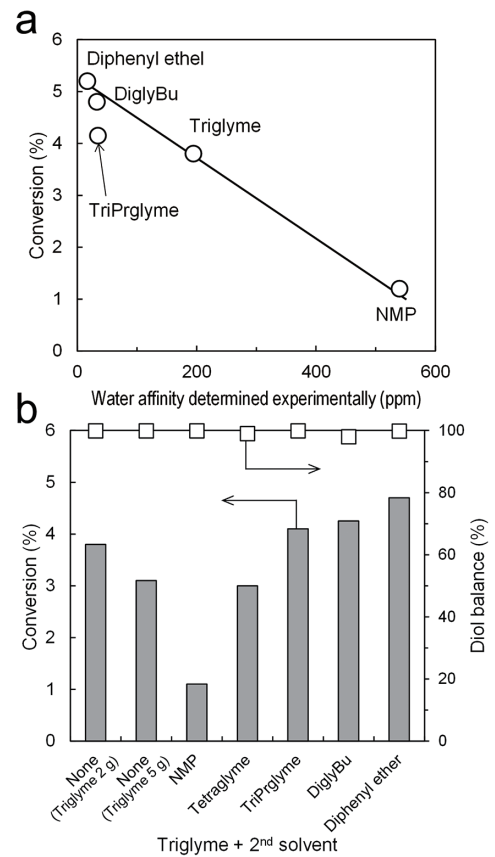


図3 反応パラメータの影響：(a) 溶媒の親水性と転化率の関係、(b) 溶媒効果

Effect of reaction parameters: (a) relationship between the water affinity of solvents and the conversion, and (b) solvent effect.

Marks in (a) and (b): ○, Conversion. Mark and bar in (b): □, Diol balance; bar, conversion. *The ability of solvents to retain water under the reaction conditions. Reaction conditions: (a) CeO₂ 0.10g, 1,6-hexanediol 2.0g, solvent 3g, CO₂ flow rate 200mLmin⁻¹, 473K, 1h. (b) CeO₂ 0.10g, 1,6-hexanediol 2.0g, triglyme 2g, 2nd solvent 0 or 3g, CO₂ flow rate 200mLmin⁻¹, 473K, 1h.

でポリマーの生成が確認でき、483Kが最も転化率が高く、ポリマーの生成量も増加することがわかった。この結果は、反応温度が高いほど反応系中からの水分除去が促進され、平衡が生成物側にシフトして転化率が高くなることを示唆している。また、CO₂流速の影響も検討し、本稿のラボスケールでは、200mLmin⁻¹のCO₂流速が最適であることがわかった³³⁾。

2.3 溶媒条件の違いによる生成ポリマー分子量

本反応系に有効であることがわかった2種類の溶媒(TriglymeおよびDiphenyl ether)を中心に、それらの重量や比率、反応時間、あるいは溶媒なしの場合について検討した。表2に、各反応条件における反応性(転化率、選択率、物質収支、平均分子量)をまとめた。Triglyme 2gおよびDiphenyl ether 3gの混合溶媒を用いた、CO₂と1,6-ヘキサジオールの483Kにおける長時間反応の結果(Entry 1, 2), 反応時間96hにおいて転化率95%に達し³³⁾、さらに長時間

表2 溶媒有無による反応性の比較
Comparison of the reaction of CO₂ and 1,6-hexanediol in solvent and nonsolvent systems

Entry	Triglyme (g)	Diphenyl ether (g)	Reaction time (h)	Conversion (%)	Selectivity (%)		Material balance (%)	M _n (g/mol)
					Dimer	Polymer		
1	2	3	96	95	3	97	>99	3500
2	2	3	168	97	4	96	>99	4200
3	0.5	0.5	89	97	2	98	89	7700
4	0	1	96	90	2	98	80	4500
5	0	0	48	>99	0.3	>99	55	5500

Reaction conditions: CeO₂ 0.10 g, 1,6-hexanediol 2 g, CO₂ flow rate 200 mL min⁻¹, 483 K, 48–168 h.

の168hではゆっくりと上昇して転化率97%に達し、平均分子量も3500から4200g/molまで上昇した。各溶媒の重量をそれぞれ0.5gに減少させたところ(Entry 3)、物質収支はやや下がるものの、反応時間89hで転化率97%に達し、数平均分子量(M_n)は7700g/molまでに達した。一方、溶媒をDiphenyl etherのみで1gとした場合(Entry 4)でも、物質収支はやや悪いものの、反応時間96hにて転化率90%、M_n4500g/molまで反応が進行した。さらに、溶媒なしの条件で検討した結果を表2(Entry 5)および図4に示す。1,6-ヘキサジオールの揮発により物質収支が悪いものの、反応時間48hで転化率が99%以上に達した。反応初期から二量体およびポリマーの収率が上昇するが、反応時間12h以降では、ポリマーの収率が主に上昇した。生成物のM_nおよび分散度(M_w/M_n)をサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)により分析した(図4b)。反応中、生成物のM_nおよびM_w/M_nは増加し続け、48h後にM_n=5500g/molのポリマーが得られた。長時間の反応によって高い転化率が得られると、M_nの上昇がより速くなっており、これは段階的に重合成長が起こっていると考えられる。以上の結果から、溶媒種やそれらの比率や量を調整することで、生成するポリマーの分子量を制御することが可能であることがわかった。

2.4 CeO₂ 触媒表面でのCO₂とジオールの推定反応機構³³⁾

CO₂およびメタノールからの炭酸ジメチル合成に関する先行文献^{29,30)}を基に、CeO₂触媒表面におけるCO₂および1,6-ヘキサジオールからの共重合の反応機構について推定した(図5)。(i)1,6-ヘキサジオールのCeO₂表面への解離吸着により、アルコキシド吸着種が生成する。(ii)アルコキシド吸着種にCO₂が挿入されると、Ce-ヒドロキシヘキシルカーボネート吸着種が生成する。(iii)アルコキシド吸着種の酸素アニオンがCe-ヒドロキシヘキシルカーボネート吸着種のカーボネート基に求核攻撃することで、直鎖カーボネート(二量体)が得られる。(iv)反応系中から副生水がCO₂ガス流れによって排斥されることで、平衡がシフトする。(v)生成した二量体がCO₂および1,6-ヘキサジオール、あるいは生成した共重合体とさらに反応することで、段階

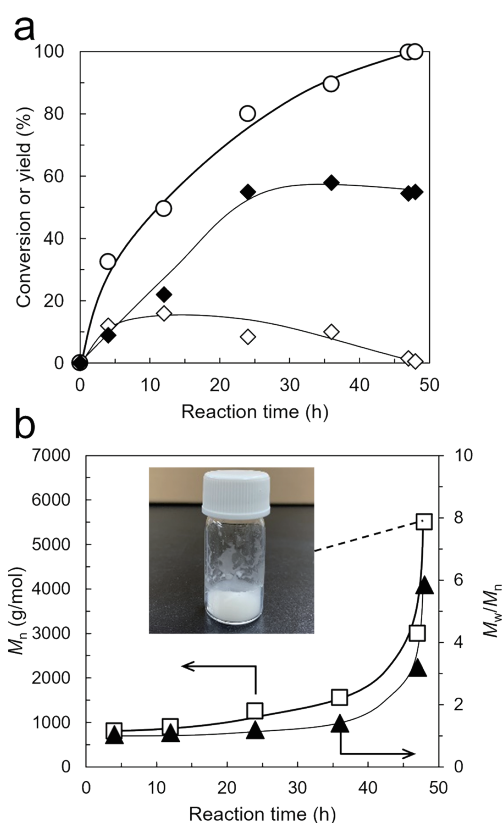


図4 セミバッチ反応システムにおけるCeO₂上でのCO₂および1,6-ヘキサジオールからのポリカーボネートジオールの合成

Synthesis of polycarbonate diol from CO₂ and 1,6-hexanediol over CeO₂ in a semi-batch reaction system: (a) Time-course and (b) molecular weight (M_n) and dispersity (M_w/M_n) profile.

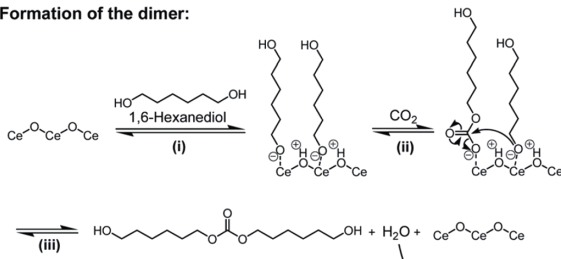
Marks in (a): ○, Conversion; ◇, dimer selectivity; and ◆, polymer selectivity; marks in (b) □, M_n; ▲, M_w/M_n. Reaction conditions of (a) and (b): CeO₂ 0.1 g, 1,6-hexanediol 2 g, CO₂ flow rate 200 mL min⁻¹, 483 K, 0–50 h.

的に重合が起こり、ポリ(ヘキサメチレンカーボネート)ジオールが生成する。CeO₂触媒の本反応に対する高い活性は、酸・塩基両機能性によるものであり、CeO₂は弱酸性サイトと中程度の塩基性サイトの両方を有し、これらがCO₂とアルコールの活性化に有効である^{15,29)}。

3. 結 言

大気圧下でのCO₂流通と1,6-ヘキサジオールとから、脱水剤を用いずに直接ポリカーボネートジオールへ変換す

Formation of the dimer:



Polymerization:

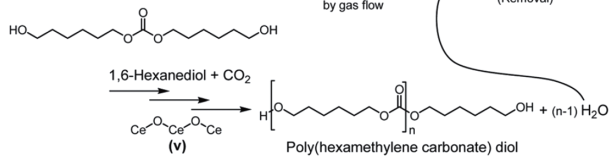


図5 CeO₂触媒上におけるCO₂と1,6-ヘキサジオールの共重合反応機構³³⁾

Proposed reaction mechanism of the copolymerization of flow CO₂ and 1,6-hexanediol over a CeO₂ catalyst³³⁾

ることを実験室レベルで実証し、目的生成物を高い収率と選択性で合成できることを見出した。様々な金属酸化物を検討した結果、CeO₂のみが最も高活性であることに加え、セミバッチ反応システムは反応系からの効率的な水分除去を可能にし、反応平衡を克服した。開発した触媒反応システムは、ポリカーボネートジオール合成において、従来のホスゲン法などの有毒物質を取り扱うプロセスを代替できる可能性があると期待される。現在はまだ実験室レベルであるが、触媒プロセスの最適化を行うことで、グリーンプロセスとなる高いポテンシャルを有していると考える。今後、スケールアップ検討の中でプロセスおよび反応条件の最適化を進めながら、実用化を目指す。

謝辞

本成果は、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) の委託事業の結果得られたものであり、UBE(株)、東京大学 中山哲教授、東北大学 大野肇准教授、東京科学大学 藤墳大裕准教授との共同研究により開発したものである。この場を借りて、多大なご指導、ご協力を頂いたことに深く感謝申し上げます。

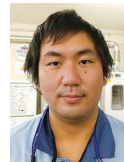
参考文献

- 1) Aresta, M. et al.: Chem. Rev. 114 (3), 1709 (2014)
- 2) Aresta, M. et al.: Front. Energy Res. 8, 159 (2020)
- 3) Birdja, Y.Y. et al.: Nat. Energy. 4, 732 (2019)
- 4) Li, W. et al.: RSC Adv. 8 (14), 7651 (2018)
- 5) Jiang, X. et al.: Chem. Rev. 120 (15), 7984 (2020)
- 6) Yang, H. et al.: Catal. Sci. Technol. 7, 4580 (2017)
- 7) Modak, A. et al.: Green Chem. 22 (13), 4002 (2020)
- 8) Zhang, L. et al.: J. Am. Chem. Soc. 147 (28), 24442 (2025)
- 9) Kamphuis, A.J. et al.: Green Chem. 21 (3), 406 (2019)
- 10) Lu, X.-B. et al.: Macromolecules. 56 (5), 1759 (2023)

- 11) Grignard, B. et al.: Chem. Soc. Rev. 48 (16), 4466 (2019)
- 12) Tomishige, K. et al.: Mater. Today Sustainability, 9, 100035 (2020)
- 13) Tomishige, K. et al.: Chem. Rec. 19 (7), 1354 (2019)
- 14) Tamura, M. et al.: J. Chem. Technol. Biotechnol. 89 (1), 19 (2014)
- 15) Tomishige, K. et al.: Front. Energy Res. 8, 117 (2020)
- 16) Claver, C. et al.: Green Chem. 22 (22), 7665 (2020)
- 17) Bhat, G.A. et al.: Green Chem. 24 (13), 5007 (2022)
- 18) Ohno, H. et al.: Green Chem. 23 (1), 457 (2021)
- 19) Li, C.-F. et al.: Catal. Today. 82, 83 (2003)
- 20) Dibenedetto, A. et al.: Chem. -Eur. J. 18 (33), 10324 (2012)
- 21) Unnikrishnan, P. et al.: RSC Adv. 3 (46), 23993 (2013)
- 22) Choi, J.C. et al.: Green Chem. 4 (3), 230 (2002)
- 23) Iwakabe, K. et al.: J. Chem. Eng. Jpn. 38, 1020 (2005)
- 24) Stoian, D.C. et al.: Chem. Commun. 49 (48), 5489 (2013)
- 25) Honda, M. et al.: Catal. Sci. Technol. 4 (9), 2830 (2014)
- 26) Tamura, M. et al.: Sci. Rep. 6, 24038 (2016)
- 27) Gu, Y. et al.: ACS Sustainable Chem. Eng. 7 (6), 6304 (2019)
- 28) Honda, M. et al.: Chem.Sus.Chem. 6 (8), 1341 (2013)
- 29) Honda, M. et al.: J. Catal. 318, 95 (2014)
- 30) Tomishige, K. et al.: Appl. Catal. A, 237 (1-2), 103 (2002)
- 31) Seader, J.D. et al.: Separation Process Principles. 2nd ed. John Wiley & Sons Inc., ch. 6, 193 (2006)
- 32) Hwang, Y.-L. et al.: Ind. Eng. Chem. Res. 31 (7), 1753 (1992)
- 33) Gu, Y. et al.: Green Chem. 23 (16), 5786 (2021)
- 34) Chen, P. et al.: Energy Fuels. 39 (42), 20506 (2025)
- 35) Tomishige, K. et al.: Catal. Lett. 58 (4), 225 (1999)
- 36) Yoshida, Y. et al.: Catal. Today. 115, 95 (2006)



中尾憲治 Kenji NAKAO
先端技術研究所 環境基盤研究部
CCUS技術研究室 研究第一課長 博士(工学)
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



荒井貴博 Takahiro ARAI
先端技術研究所 環境基盤研究部
CCUS技術研究室 研究第一課 主幹研究員



佐藤 啓 Hiraku SATOH
先端技術研究所 研究企画室 主査



田村正純 Masazumi TAMURA
京都大学 エネルギー理工学研究所
教授 博士(工学)