再生可能反応剤を用いた火力発電所排ガスに相当する低濃度 CO₂ からのカルバミン酸エステルの合成

(産総研¹・東ソー(株)²) ○小泉 博基¹・竹内 勝彦¹・松本 和弘¹・深谷 訓久¹・佐藤 一彦¹・廣田 順哉²・中繁 誠人²・内田 雅人²・松本 清児²・羽村 敏²・崔 準哲¹

Synthesis of carbamic acid esters using regenerable reagents from low-concentration CO₂ equivalent to exhaust gas of thermal power plants (¹AIST, ²Tosoh Corporation) ○ Hiroki Koizumi,¹ Katsuhiko Takeuchi,¹ Kazuhiro Matsumoto,¹ Norihisa Fukaya,¹ Kazuhiko Sato,¹ Junya Hirota,² Makoto Nakashige,² Masahito Uchida,² Seiji Matsumoto,² Satoshi Hamura,² Jun-Chul Choi¹

To achieve emission reduction and recycling of CO₂, the technologies are desired to directly convert low-concentration CO₂ in the exhaust gas of thermal power plant into useful chemicals. Carbamic acid esters have been attracted attentions due to its usability, which is conversion into isocyanates as low materials of polyurethanes. We developed the direct synthesis method of carbamic acid esters from low-concentration CO₂, combining CO₂ capture mechanism using substrate amines with strong organic base DBU, and regenerable reagent tetramethylorthosilicate (Si(OMe)₄). This method provided 85% yield of industrially useful aromatic carbamic acid esters from low-concentration CO₂ gas without any metal reagents and metal additives. In addition, this method was applied to the use of simulated exhaust gas containing some impurities such as SO₂ and to the gram scale reactions.

Keywords: CCU; Direct use of low-concentration of CO₂; Synthesis of useful chemicals; Exhaust gas of thermal power plants

 CO_2 の排出量削減と再資源化を達成するため、火力発電所等の排ガス中に存在する低濃度の CO_2 を、濃縮等のエネルギーを必要とする工程を経ずに直接的に有用化成品へと変換する技術が求められている。 CO_2 を原料として合成可能なカルバミン酸エステルは、ポリウンレタン原料として利用されるイソシアネートへと変換可能であることから注目されている化合物である。本発表では、このカルバミン酸エステルを火力発電所排ガスに相当する低濃度な CO_2 から直接合成するために、基質であるアミンと強塩基 DBU を用いた CO_2 捕集機構と再生可能反応剤であるテトラメチルオルトシリケート($Si(OMe)_4$)を組み合わせる手法を開発した。本手法により、希薄な CO_2 ガス(CO_2 : N_2 =15:85, v/v)を用い、金属試薬および金属添加剤を使用せずに、工業的に有用な芳香族カルバミン酸エステルを 85%の収率で合成することに成功した。加えて、 SO_2 等の不純物を含む模擬排ガス利用やグラムスケールでの反応へも適応可能であった。

$$\begin{array}{c} \text{DBU}(6.0 \text{ mmol}) \\ \text{15 vol}\%\text{CO}_2(\text{CO}_2:\text{N}_2 = 15:85, \text{ v/v}) \\ \text{bubbling} \\ \text{NH}_2 \\ \hline \text{NMP (2.0 mL)} \\ \text{r.t., 20 min} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{Si}(\text{OMe})_4 \\ \text{(14.9 mmol)} \\ \text{120 °C, 5 h} \\ \end{array} \\ \text{Me} \\ \text{O} \\ \text{N} \\ \text{N} \\ \text{N} \\ \text{N} \\ \text{N} \\ \text{O} \\ \text{N} \\ \text{N} \\ \text{N} \\ \text{O} \\ \text{N} \\ \text{N} \\ \text{N} \\ \text{O} \\ \text{N} \\ \text{N} \\ \text{N} \\ \text{N} \\ \text{O} \\ \text{N} \\ \text{N$$

謝辞:この成果は「NEDO 先導研究プログラム/未踏チャレンジ 2050」による委託業務の結果得られたものです。