

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2026-22609
(P2026-22609A)

(43)公開日

令和8年2月12日(2026. 2. 12)

| (51)Int. Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|---------------------------|----------------------|-------------|
| C 0 7 C 51/00 (2006. 01) | C 0 7 C 51/00 | 4 G 1 6 9 |
| C 0 7 D 213/04 (2006. 01) | C 0 7 D 213/04 | 4 H 0 0 6 |
| C 0 7 D 487/04 (2006. 01) | C 0 7 D 487/04 1 5 0 | 4 H 0 3 9 |
| C 0 7 D 295/03 (2006. 01) | C 0 7 D 295/03 | |
| C 0 7 C 53/02 (2006. 01) | C 0 7 C 53/02 | |

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-------------------|-----------------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願2025-107596(P2025-107596) | (71)出願人 | 000217686 電源開発株式会社 東京都中央区銀座6丁目15番1号 |
| (22)出願日 | 令和7年6月25日(2025. 6. 25) | (71)出願人 | 504182255 国立大学法人横浜国立大学 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 |
| (31)優先権主張番号 | 特願2024-123355(P2024-123355) | (74)代理人 | 110001634 弁理士法人志賀国際特許事務所 |
| (32)優先日 | 令和6年7月30日(2024. 7. 30) | (72)発明者 | 本倉 健 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内 |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP) | (72)発明者 | 白下 拓哉 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】ギ酸の製造方法、触媒、及び反応液

(57)【要約】

【課題】安定で安価な原料を用いて二酸化炭素を還元してギ酸を得る、実用性の高いギ酸の製造方法を提供する。

【解決手段】溶剤中に、シリコン、下記(A)成分、下記(B)成分、及び下記(C)成分を含み、任意成分として下記(D)成分を含んでもよい反応液によって、二酸化炭素を還元する、ギ酸の製造方法。(A)成分：フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、及び六フッ化アルミニウムカリウムから選択される1種以上のフッ化物塩。(B)成分：1種以上の第3級アミン。(C)成分：硫酸、硫酸水素ナトリウム、及びリン酸から選択される1種以上の酸性化合物。(D)成分：水。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶剤中に、シリコン、下記（A）成分、下記（B）成分、及び下記（C）成分を含み、任意成分として下記（D）成分を含んでもよい反応液によって、二酸化炭素を還元する、ギ酸の製造方法。

（A）成分：フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、フッ化水素カリウム、フッ化水素ナトリウム、六フッ化アルミニウムナトリウム、及び六フッ化アルミニウムカリウムから選択される 1 種以上のフッ化物塩。

（B）成分：1 種以上の第 3 級アミン。

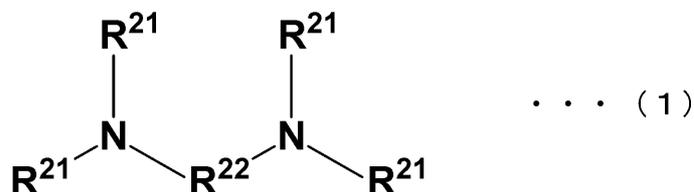
（C）成分：硫酸、硫酸水素ナトリウム、亜リン酸、及びリン酸から選択される 1 種以上の酸性化合物。

（D）成分：水。

【請求項 2】

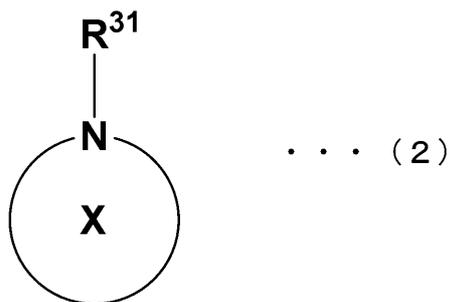
前記（B）成分が、トリアルキルアミン、下記式（1）で表される化合物、下記式（2）で表される化合物、下記式（3）で表される化合物、及び第 3 級アミンを側鎖官能基に有するポリマー担持アミンから選択される 1 種以上の第 3 級アミンである、請求項 1 に記載のギ酸の製造方法。

【化 1】



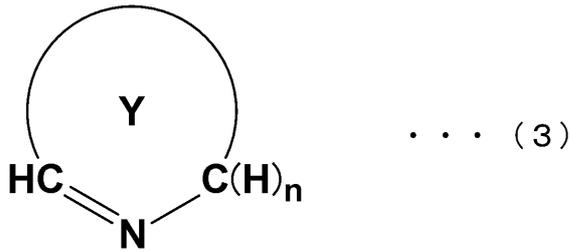
[式（1）中、複数の R^{21} はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐鎖状アルキル基であり、 R^{22} は炭素数 1 ~ 10、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基であり、前記アルキレン基を構成する任意のメチレン基の 1 つ以上が $-\text{C}(=\text{NH})-$ 、 $-\text{N}(-\text{R}^{24})-$ 、又は $-\text{NH}-$ に置換されていてもよく、前記 R^{24} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。]

【化 2】



[式（2）中、環 X は炭素数 4 ~ 8 のアルキレン基の両端の炭素原子が窒素原子に結合してなる含窒素ヘテロ環であり、前記アルキレン基を構成する任意の 1 つ以上のメチレン基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子に置換されていてもよく、 R^{31} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。]

【化 3】



【式(3)中、環 Y は C = N - C の結合構造を環構造中に有する含窒素ヘテロ環であり、前記含窒素ヘテロ環は単環でも多環でもよく、芳香族環でも非芳香族環でもよい。環 Y の環構造を構成する炭素数は 4 ~ 20 であり、このうち任意の 1 つ以上の炭素原子が酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子に置換されていてもよい(ただし、酸素原子同士が隣接する場合を除く)。前記 C = N - C の両端の炭素原子は前記環構造を構成する前記置換されていてもよい炭素原子と単結合又は二重結合を形成している。n は 1 又は 2 を表す。】

10

【請求項 3】

前記反応液における前記(A)成分のモル数に対する前記(B)成分のモル数の比 [B / A] が、0.1 ~ 1.1 である、請求項 1 に記載のギ酸の製造方法。

【請求項 4】

前記反応液における前記(A)成分のモル数に対する前記(C)成分のモル数の比 [C / A] が、0.1 ~ 1.0 である、請求項 1 に記載のギ酸の製造方法。

20

【請求項 5】

前記反応液における前記(A)成分のモル数に対する前記(D)成分のモル数の比 [D / A] が、0 ~ 3.00 である、請求項 1 に記載のギ酸の製造方法。

【請求項 6】

前記反応液における前記(A)成分のモル数に対する前記シリコンのモル数の比 [Si / A] が、1 ~ 2.00 である、請求項 1 に記載のギ酸の製造方法。

【請求項 7】

前記反応液における前記(C)成分のモル数に対する前記(B)成分のモル数の比 [B / C] が、1.0 ~ 1.0 である、請求項 1 に記載のギ酸の製造方法。

30

【請求項 8】

前記還元する際の前記反応液の温度が、20 ~ 200 である、請求項 1 に記載のギ酸の製造方法。

【請求項 9】

前記還元する際の前記反応液を収容した容器内の二酸化炭素の圧力が、10 ~ 100,000 hPa である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のギ酸の製造方法。

【請求項 10】

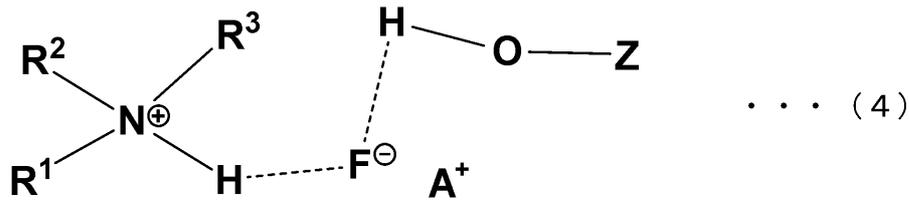
二酸化炭素を還元してギ酸を製造する際に使用する触媒であって、請求項 1 に記載の前記(A)成分、前記(B)成分、及び前記(C)成分を含む、触媒

40

【請求項 11】

下記一般式(4)で表され、
 前記(A)成分から生じるフッ素含有イオンと、
 前記(B)成分の 3 級窒素原子に水素原子が結合することで生じる窒素カチオンと、
 前記(C)成分が有する水酸基と、
 が水素結合を形成してなる、請求項 10 に記載の触媒。

【化 4】



【式(4)中、 F^- は前記(A)成分が有するフッ素含有イオンのアニオン部の全体を表し、 A^+ は前記(A)成分のカウンターカチオンの全体を表す。 $R^1 \sim R^3$ 及びこれらが結合する窒素原子は前記(B)成分の全体を表す。 Z は前記(C)成分の前記水酸基以外の原子団を表す。破線は前記水素結合を表す。】

10

【請求項 1 2】

二酸化炭素を還元してギ酸を製造する際に用いる反応液であって、前記反応液中に請求項 1 0 又は 1 1 に記載の触媒が含まれる、反応液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ギ酸の製造方法、触媒、及び反応液に関する。

【背景技術】

20

【0002】

二酸化炭素(CO_2)は様々な工業プロセス(発電、鉄鋼、製造業等)で排出されている。2050年カーボンニュートラルへ向けて、二酸化炭素の排出削減・有効活用は喫緊の課題である。このため、二酸化炭素を原料として有用な物質を製造することは上記課題において重要な開発テーマである。

特に、ギ酸、メタノール等、従来化石資源を用いて合成されてきた物質を二酸化炭素から得ることは、省資源の観点からも好ましい。

【0003】

一方、太陽光発電に使用される太陽光パネルについては、耐用年数経過後の処分方法が問題となっている。太陽光パネルのリサイクルに関しては、ガラスやアルミ等の金属はリサイクル方法が開発されてきているが、パネルに含まれるシリコンのリサイクルは実施されておらず、廃棄処分されているのが実情である。

30

【0004】

シリコンは、ゼロ価のケイ素で構成されているため、還元力を有している。シリコンによる二酸化炭素の還元反応は熱力学的に有利であるため、反応中の過熱を最小限に止めることができる。

シリコンは大量の電力を用いて硅石を還元することで生産されている。シリコンを還元剤として用い、二酸化炭素を還元して有用な物質を製造することは、太陽光パネルから廃棄されるシリコンのリサイクルに資するだけでなく、シリコン製造の際に投入されたエネルギーを回収することにもつながるので好ましい。

40

【0005】

非特許文献 1 には、独自に調製したシリコンナノ粒子による二酸化炭素の還元反応により一酸化炭素を製造する方法が開示されている。当該方法では、化学量論量の HF (3700%) と光を使用している。

非特許文献 2 には、独自に調製したシリコンナノ粒子による二酸化炭素の還元反応によりメタノールを製造する方法が開示されている。当該方法では、化学量論量の HF (220%) を使用している。

【0006】

非特許文献 3 には、フッ化テトラブチルアンモニウム(TBAF)を触媒として、シリコン粉末により二酸化炭素を還元し、ギ酸を合成する方法が開示されている。

50

ギ酸は防腐剤や殺菌剤として使用され、さらには還元することで工業基幹原料として様々な化学品の原料となるメタノールが得られるため、非常に重要な有機化合物である。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】A. Ozin et al. Nat. Commun. 2016, 7, 125

【非特許文献2】M. Dasog et al. Chem. Commun. 2017, 53, 3114

【非特許文献3】K. Motokura et al. Energy Adv. 2022, 1, 385-390

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

非特許文献1及び2に記載の技術は、シリコンを還元剤として二酸化炭素を還元する方法に係るが、毒性のあるHFを多量に使用しなければならない。

非特許文献3に記載の技術は、触媒として使用するTBAFが不安定かつ非常に高価な物質であるため、大量に用いることが難しく、実用化が困難であった。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、安定で安価な原料を用いて二酸化炭素を還元してギ酸を得る、実用性の高いギ酸の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の課題を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

20

[1] 溶剤中に、シリコン、下記(A)成分、下記(B)成分、及び下記(C)成分を含み、任意成分として下記(D)成分を含んでもよい反応液によって、二酸化炭素を還元する、ギ酸の製造方法。

(A)成分：フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、フッ化水素カリウム、フッ化水素ナトリウム、六フッ化アルミニウムナトリウム、及び六フッ化アルミニウムカリウムから選択される1種以上のフッ化物塩。

(B)成分：1種以上の第3級アミン。

(C)成分：硫酸、硫酸水素ナトリウム、亜リン酸、及びリン酸から選択される1種以上の酸性化合物。

(D)成分：水。

30

[2] 前記(B)成分が、トリアルキルアミン、下記式(1)で表される化合物、下記式(2)で表される化合物、下記式(3)で表される化合物、及び第3級アミンを側鎖官能基に有するポリマー担持アミンから選択される1種以上の第3級アミンである、[1]に記載のギ酸の製造方法。

[3] 前記反応液における前記(A)成分のモル数に対する前記(B)成分のモル数の比[B/A]が、0.1~1.1である、[1]又は[2]に記載のギ酸の製造方法。

[4] 前記反応液における前記(A)成分のモル数に対する前記(C)成分のモル数の比[C/A]が、0.1~1.0である、[1]~[3]のいずれか一項に記載のギ酸の製造方法。

[5] 前記反応液における前記(A)成分のモル数に対する前記(D)成分のモル数の比[D/A]が、0~3.0である、[1]~[4]のいずれか一項に記載のギ酸の製造方法。

40

[6] 前記反応液における前記(A)成分のモル数に対する前記シリコンのモル数の比[Si/A]が、1~2.0である、[1]~[5]のいずれか一項に記載のギ酸の製造方法。

[7] 前記反応液における前記(C)成分のモル数に対する前記(B)成分のモル数の比[B/C]が、1.0~1.0である、[1]~[6]のいずれか一項に記載のギ酸の製造方法。

[8] 前記還元する際の前記反応液の温度が、20~200である、[1]~[7]のいずれか一項に記載のギ酸の製造方法。

50

[9] 前記還元する際の前記反応液を収容した容器内の二酸化炭素の圧力が、10～100,000 hPaである、[1]～[8]のいずれか一項に記載のギ酸の製造方法。

[10] 二酸化炭素を還元してギ酸を製造する際に使用する触媒であって、[1]～[9]のいずれか一項に記載の前記(A)成分、前記(B)成分、及び前記(C)成分を含む、触媒。

[11] 下記式(4)で表され、前記(A)成分から生じるフッ素含有イオンと、前記(B)成分の3級窒素原子に水素原子が結合することで生じる窒素カチオンと、前記(C)成分が有する水酸基と、が水素結合を形成してなる、[10]に記載の触媒。

[12] 二酸化炭素を還元してギ酸を製造する際に用いる反応液であって、前記反応液中に[10]又は[11]に記載の触媒が含まれる、反応液。

10

【発明の効果】

【0010】

本発明のギ酸の製造方法は、安定で安価な原料を用いて二酸化炭素を還元してギ酸を得る、実用性の高いギ酸の製造方法である。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例で製造した本発明にかかる触媒の¹H NMRの測定結果である。

【図2】図1における化学シフト値(ppm)の値が1.09～1.22の拡大図である。

【図3】実施例で製造した本発明にかかる触媒の¹⁹F NMRの測定結果である。

20

【発明を実施するための形態】

【0012】

本明細書及び特許請求の範囲において、「～」で表される数値範囲は、～の前後の数値を下限値及び上限値とする数値範囲を意味する。

また、(A)成分、(B)成分、及び(C)成分の量は、各々、水や溶剤の量を除く純分の量である。

【0013】

ギ酸の製造方法

本発明の第一態様であるギ酸の製造方法は、溶剤中に、シリコン、下記(A)成分、下記(B)成分、及び下記(C)成分を含み、任意成分として下記(D)成分を含んでもよい反応液によって、二酸化炭素を還元する方法である。

30

(A)成分：フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、フッ化水素カリウム、フッ化水素ナトリウム、六フッ化アルミニウムナトリウム、及び六フッ化アルミニウムカリウム(KAlF₆)から選択される1種以上のフッ化物塩。

(B)成分：1種以上の第3級アミン。

(C)成分：硫酸、硫酸水素ナトリウム、亜リン酸、及びリン酸から選択される1種以上の酸性化合物。

(D)成分：水。

【0014】

シリコンの純度は、特に限定されないが、ギ酸の収率向上の観点からは高いほうが好ましい。シリコンの純度は、2N(99質量%)以上であるのが好ましく、3N(99.9質量%)以上であるのがより好ましく、4N(99.99質量%)以上であるのがさらに好ましい。

40

【0015】

シリコンは、粉碎せずに、ウエハのまま用いても反応が進行するが、効率的に反応させるには、粉碎してシリコン粉末として使用することが好ましい。シリコン粉末の粒径は、特に限定されないが、300µm以下であってもよい。また、シリコン粉末の粒径が20µm以下であると、比表面積の増大による反応性向上効果が生じるため好ましい。シリコン粉末の粒径は、4µm以上であることが好ましく、10µm以上であることがより好ましい。シリコン粉末の粒径は、走査型電子顕微鏡(SEM)により測定した平均粒径であ

50

る。

シリコン粉末は、それぞれのサイズの篩を用いて篩分け振とう器で分離することで、適宜の粒径に整えることができる。

【0016】

シリコンとしては、特に限定されず、高純度シリコン原料、耐火物、セラミックスなどに使用される一般的なシリコン、半導体や太陽光パネルで使用されるシリコンウエハの切断くずであるシリコンスラッジ等がけられる。

シリコンは、廃棄された太陽光パネルから回収したシリコンウエハから得られたシリコンであってもよい。その場合得られたシリコンを塩酸処理することが好ましい。塩酸処理はシリコンと希塩酸とを混合する処理である。塩酸処理を行うことにより、シリコン表面のアルミニウムの量が減少する。

【0017】

なお、シリコンウエハは金属シリコンに微量のB、P、Sbなどの添加元素（ドーパント）を添加して製造されている。しかし、一般的に添加元素の成分は非常に微量であるため、二酸化炭素の還元反応に影響を及ぼすものではない。

シリコンの表面は、ある程度酸化されていてもよい。

【0018】

(B)成分は、窒素化合物であり、第3級アミンであることが好ましい。一般に第3級アミンは、窒素原子の3つの結合手が有機基 $R^1 \sim R^3$ と共有結合した構造を有すると説明される。 $R^1 \sim R^3$ の炭素原子が窒素原子と単結合又は二重結合を形成し、窒素原子の非共有電子対は反応液中のプロトンと結合して窒素カチオンを形成しうる。ここで窒素カチオンはアミニウムイオンと呼び換えてもよい。本態様の第3級アミンは前記窒素カチオンを形成可能なものであれば特に制限されず、公知の第3級アミンが適用可能である。本態様の好適な第3級アミンを次に例示する。

【0019】

本態様の第3級アミンはトリアルキルアミンでありうる。トリアルキルアミンを構成する前記有機基 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立した3つの直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。各アルキル基の炭素数は特に制限されず、例えば、1~30が好ましく、1~20がより好ましく、1~10がさらに好ましく、1~8又は1~6が特に好ましい。本態様の第3級アミンがトリアルキルアミンである場合、強い塩基性を示すことから、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリヘキシルアミン、及びトリオクチルアミンが好ましい。

【0020】

本態様の第3級アミンにおいて、前記有機基 $R^1 \sim R^3$ のうち、 R^1 及び R^2 がそれぞれ独立した2つの直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であり、 R^3 が任意の1価の有機基であってもよい。各アルキル基の炭素数は特に制限されず、前記窒素カチオンを形成しやすく、反応液中に分散させやすい観点から、例えば、1~10が好ましく、1~5がより好ましく、1~3がさらに好ましい。 R^3 の1価の有機基は、前記窒素カチオンを形成しうるものであれば特に制限されず、例えば、ポリマーであってもよい。 R^3 を構成するポリマーは特に限定されず、本発明の趣旨を損なわない範囲で従来公知のポリマーから適宜選択することができ、例えば、ポリスチレンが挙げられる。本明細書において、ここで例示したような第3級アミンを側鎖官能基の一つとして有するポリマーを「ポリマー担持アミン」という。

【0021】

本態様の第3級アミンにおいて、有機基 $R^1 \sim R^3$ のうち、 R^1 及び R^2 がそれぞれ独立した2つの直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であり、 R^3 が任意の1価の有機基である上記の場合において、 R^3 は任意の置換基を有していてもよく、炭素数1~10のアルキル基であってもよい。このアルキル基を構成する任意のメチレン基(-CH₂-)の1つ以上は、例えば-C(=NH)-、-N(-R⁴)-、-NH-等の窒素原子を含む2価の基で置換されていてもよい。ここでR⁴は炭素数1~4のアルキル基を表す。具体的には、例

10

20

30

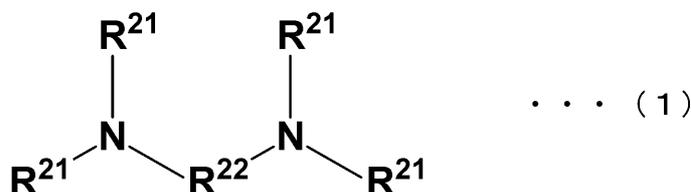
40

50

例えば、下記式(1)で表される第3級アミンが挙げられる。後述する実施例で用いたN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンおよび1,1,3,3-テトラメチルグアニジン(1)に該当する第3級アミンである。

【0022】

【化1】



[式(1)中、複数の R^{21} はそれぞれ独立に炭素数1~10の直鎖又は分岐鎖状アルキル基であり、 R^{22} は炭素数1~10、好ましくは炭素数1~4のアルキレン基であり、前記アルキレン基を構成する任意のメチレン基の1つ以上が $-C(=NH)-$ 、 $-N(-R^{24})-$ 、又は $-NH-$ に置換されていてもよく、前記 R^{24} は炭素数1~4のアルキル基を表す。]

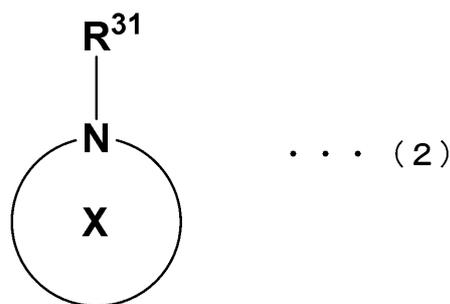
【0023】

本態様の第3級アミンにおいて、前記有機基 $R^1 \sim R^3$ のうち、 R^1 及び R^2 がそれぞれ独立した2つの直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であり、 R^1 及び R^2 のアルキル基の末端のメチル基の水素原子を1つ除いた2価のメチレン基の炭素原子同士が互いに結合し、環を形成してもよい。ここで環を構成するメチレン基の数は4~8が好ましい。環を構成する任意のメチレン基の1つ以上が、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。ただし、酸素原子同士が隣接する場合を除く。環を構成する窒素原子に結合する R^3 は任意の1価の有機基とすることができ、例えば炭素数1~4のアルキル基が挙げられる。具体的には、例えば、下記式(2)で表される第3級アミンが挙げられる。後述する実施例で用いた4-メチルモルホリン(2)に該当する第3級アミンである。

20

【0024】

【化2】



[式(2)中、環Xは炭素数4~8のアルキレン基の両端の炭素原子が窒素原子に結合してなる含窒素ヘテロ環であり、前記アルキレン基を構成する任意の1つ以上のメチレン基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子に置換されていてもよく、 R^{31} は炭素数1~4のアルキル基を表す。]

40

【0025】

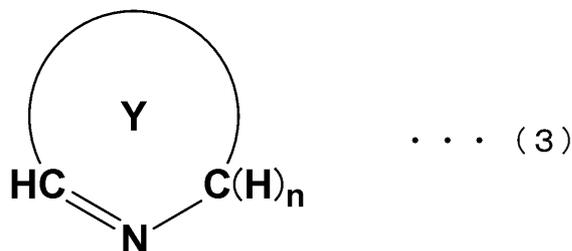
本態様の第3級アミンにおいて、前記有機基 $R^1 \sim R^3$ のうち、 R^1 及び R^2 が同一の1価の任意の有機基を表し、 R^3 が1価の任意の有機基を表し、各有機基の任意の水素原子の1つ以上が除かれた炭素原子同士が互いに結合し、環を形成してもよい。環は単環でもよく、多環でもよい。いずれの環の場合であっても、芳香族環でもよく、非芳香族環でもよい。ここで環を構成する炭素原子の数は4~20が好ましく、4~14が好ましく、4~9がさらに好ましい。環を構成する任意の炭素原子の1つ以上が、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。ただし、酸素原子同士

50

が隣接する場合を除く。具体的には、例えば、下記式(3)で表される第3級アミンが挙げられる。後述する実施例で用いたピリジン及びジアザビシクロウンデセンは下記式(3)に該当する第3級アミンである。

【0026】

【化3】



[式(3)中、環YはC=N-Cの結合構造を環構造中に有する含窒素ヘテロ環であり、前記含窒素ヘテロ環は単環でも多環でもよく、芳香族環でも非芳香族環でもよい。環Yの環構造を構成する炭素数は4~20、好ましくは4~10であり、このうち任意の1つ以上の炭素原子が酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子に置換されていてもよい(ただし、酸素原子同士が隣接する場合を除く)。前記C=N-Cの両端の炭素原子は前記環構造を構成する前記置換されていてもよい炭素原子と単結合又は二重結合を形成している。nは1又は2を表す。前記環構造を構成する炭素原子に結合する任意の水素原子は任意の1価の置換基で置換されていてもよい。前記置換基としては例えば炭素数1~4のアルキル基が挙げられる。]

20

【0027】

本態様の(B)成分の具体例としては、例えば、炭素数1~10のアルキル基を有するトリアルキルアミン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、第3級アミンを側鎖官能基に有するポリマー担持アミン、ジアザビシクロウンデセン、4-メチルモルホリン、及びピリジンから選択される1種以上が好ましい。

【0028】

溶剤としては、二酸化炭素を還元してギ酸を得る反応を妨げないものであれば特に限定されないが、非プロトン性溶媒が好ましい。好適な具体例として、例えば、ジメチルスルホキシド(DMSO: Dimethyl sulfoxide)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP: N-methyl pyrrolidone)、ジメチルアセトアミド(DMA: N,N-dimethylacetamide)、ジメチルホルムアミド(DFM)、アセトニトリル、アセトン等を用いることができる。

30

【0029】

反応液における(A)成分のモル数に対する(B)成分のモル数の比[B/A]は、0.1~1.1であることが好ましく、0.5~5.0がより好ましく、0.9~3.0がさらに好ましく、1.1~2.2が特に好ましい。

比[B/A]が好ましい下限値以上であることにより活性種の生成が促進される。好ましい上限値以下であることによりプロトンの反応性の過剰な抑制が避けられる。

40

【0030】

反応液における(A)成分のモル数に対する(C)成分のモル数の比[C/A]は、0.1~1.0であることが好ましく、0.3~5.0がより好ましく、0.5~2.0がさらに好ましい。

比[C/A]が好ましい下限値以上であることにより活性種の生成が促進される。好ましい上限値以下であることにより活性種濃度の低下による反応性の低下を抑えられる。

【0031】

反応液における(A)成分のモル数に対する(D)成分のモル数の比[D/A]は、0~300であることが好ましく、0超~250がより好ましく、10~200がさらに好

50

ましく、50～150が特に好ましい。

比 $[D/A]$ が好ましい下限値以上であることによりプロトン化によるギ酸の生成が加速される。好ましい上限値以下であることにより活性種濃度の低下による反応性の低下を抑えられる。

【0032】

反応液における(A)成分のモル数に対するシリコンのモル数の比 $[Si/A]$ は、1～200であることが好ましく、2～100がより好ましく、3～50がさらに好ましく、5～25が特に好ましい。

比 $[Si/A]$ が好ましい下限値以上であることによりシリコンの反応が加速され、ギ酸の生成も加速される。好ましい上限値以下であることによりスラリー状の反応液の良好な攪拌が維持される。

10

【0033】

反応液における(C)成分のモル数に対する(B)成分のモル数の比 $[B/C]$ が、1.0～10であることが好ましく、1.0～5.0がより好ましく、1.0～3.0がさらに好ましく、1.1～2.2が特に好ましい。

比 $[B/C]$ が好ましい下限値以上であることにより、毒性のあるHFが揮発することを防止できる。好ましい上限値以下であることにより、過剰な塩基性の向上によるプロトンの反応性の過剰な抑制が避けられる。

【0034】

反応液における溶剤1L当たりに含まれるシリコンのモル数は、0.1～10モルが好ましく、0.3～5.0モルがより好ましく、0.5～2.0モルがさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると反応試薬の濃度が向上し反応速度が向上する。上記範囲の上限値以下であると反応液の攪拌の効率が向上する。

20

【0035】

還元する際の反応液の温度は、20～200であることが好ましく、100～120であることがより好ましい。

還元する際の温度が好ましい下限値以上であることにより反応速度が向上する。好ましい上限値以下であることにより過剰反応によるギ酸の減少を抑えられる。

【0036】

還元する際の反応液を収容した容器内の二酸化炭素の圧力は、10～100,000hPaが好ましく、2,000～20,000hPaがより好ましく、5,000～15,000hPaがさらに好ましく、7,000～10,000hPaが特に好ましい。

30

還元する際の反応液を収容した容器内の二酸化炭素の圧力が好ましい下限値以上であることにより反応速度が向上する。

【0037】

還元する際の反応時間は、温度と圧力にもよるが、1～72時間とすることが好ましく、16～24時間とすることがより好ましい。

還元するには、攪拌、振とう、パブリング等、反応液と二酸化炭素の接触を助ける適宜の手段を講じてもよい。

還元反応により反応液中に得られたギ酸は、化学工業の一般的な操作によって、溶剤やシリコンから分離することができる。

40

【0038】

本実施形態で得られたギ酸は、さらに還元してメタノールとしてもよい。従来、メタノールは天然ガスや石炭ガスを原料にして合成されており、化石資源が必要であった。これに対し、原料が二酸化炭素である本実施形態で得られたギ酸を還元することで、化石資源を使用することなくメタノールを製造することができ、省資源に貢献することができる。

【0039】

触媒

本発明の第二態様は、二酸化炭素を還元してギ酸を製造する際に使用する触媒であって、第一態様で説明した前記(A)成分、前記(B)成分、及び前記(C)成分を含む、触

50

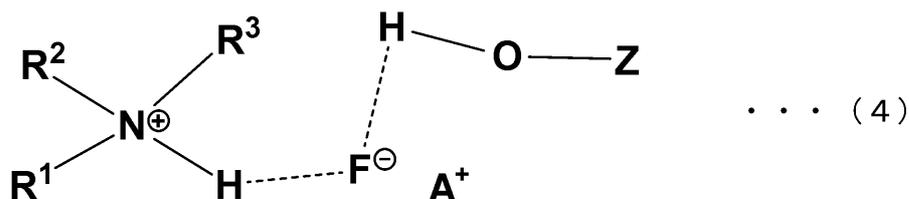
媒である。各成分はそれぞれ1種でもよいし、2種以上でもよい。本態様の触媒は、前記(D)成分を任意成分として含んでもよい。本態様の触媒は、第一態様のギ酸の製造方法に使用することができる。

【0040】

本態様の触媒は、下記式(4)で表される化学構造を有することが好ましい。この化学構造は後述する実施例で説明する通り、 ^1H NMR及び ^{19}F NMRによって同定することができる。下記式(4)で表される触媒において、前記(A)成分から生じるフッ素含有イオンと、前記(B)成分の3級窒素原子に水素原子が結合することで生じる窒素カチオンと、前記(C)成分が有する水酸基と、が水素結合を形成している。

【0041】

【化4】



[式(4)中、 F^- は前記(A)成分が有するフッ素含有イオンのアニオン部の全体を表し、 A^+ は前記(A)成分のカウンターカチオンの全体を表す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 及びこれらが結合する窒素原子は前記(B)成分の全体を表す。 Z は前記(C)成分の前記水酸基以外の原子団を表す。破線は前記水素結合を表す。]

【0042】

前記フッ素含有イオンのアニオン部は、1つのフッ化物イオン(フッ素イオン)から成ってもよいし、複数のフッ素原子を含む多価アニオン、例えば2個のフッ素原子を含む HF_2^- イオンでもよく、6個のフッ素原子を含む AlF_6^{3-} イオンでもよい。前記(A)成分がフッ化カリウム、フッ化ナトリウム、又はフッ化水素カリウムである場合、前者であり、前記(A)成分がフッ化水素カリウム又は六フッ化アルミニウムカリウムである場合、後者である。また、 A^+ は必ずしも1つのカチオンに限定されず、複数のカチオンでもよい。例えば、前記(A)成分がフッ化カリウム、フッ化ナトリウム、又はフッ化水素カリウムである場合、 A^+ は1つのカリウムイオン又はナトリウムイオンを表し、前記(A)成分が六フッ化アルミニウムカリウムである場合、 A^+ は3つのカリウムイオンを表す。

【0043】

前記(B)成分の全体は、第一態様で説明した1種以上の第3級アミンである。式(4)の $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ は、式(1)~(3)から選択されるいずれか1つの式に置き換えることができる。式(1)~(3)に記載の窒素原子はいずれも3級窒素原子である。

【0044】

前記(C)成分の全体は、第一態様で説明した硫酸、硫酸水素ナトリウム、亜リン酸、及びリン酸から選択される1種以上の酸性化合物である。式(4)中の Z は、これらのオキソ酸の分子構造から1つの水酸基を除いた残りの部分を表す。

【0045】

本態様の触媒は、前記(A)成分、(B)成分、及び(C)成分と、必要に応じて、任意の(D)成分及び/又は溶剤とを混合することによって得られる。各成分の好ましい配合比は、第一態様で説明した反応液における各成分の好ましい配合比と同様である。

【0046】

本態様の触媒を含む反応液に二酸化炭素を含ませることにより、第一態様で説明した通り、二酸化炭素を還元してギ酸を製造することができる。二酸化炭素を還元するためのプロトンは、反応液に含まれる(C)成分又は任意の(D)成分によって供給される。当該プロトンと二酸化炭素分子は反応時に本態様の触媒の近傍に存在すると考えられる。また、式(4)中、3級窒素原子に結合する水素原子(プロトン)は(C)成分又は任意の(

10

20

30

40

50

D) 成分によって供給される。

【0047】

以上の構成を有する本態様の触媒は、安定で安価な原料を用いて二酸化炭素を還元してギ酸を得ることができる触媒である。

【0048】

反応液

本発明の第三態様は、二酸化炭素を還元してギ酸を製造する際に用いる反応液であって、反応液中に第二態様の触媒が含まれる、反応液である。本態様の反応液には第二態様の触媒の他に前述したシリコンが含まれていることが好ましい。本態様の反応液を用いることにより、第一態様のギ酸の製造方法を実施することができる。つまり、本態様の反応液は第一態様で説明した反応液である。

10

【0049】

本態様の反応液中の触媒の濃度は特に限定されない。反応液の攪拌を容易にするために溶剤を含む場合、溶剤 1 L 当たりに含まれるシリコンの好ましい含有量は第一態様で説明した通りである。シリコンに対する (A) 成分の好ましい量、(A) 成分に対する (C) 成分及び (D) 成分の好ましい量、(C) 成分に対する (B) 成分の好ましい量も第一態様で説明した通りである。これらの好ましい量に基づき、反応液中の触媒の好ましい含有量を適宜設定することができる。なお、反応液中において触媒を構成する (A) ~ (C) 成分は可逆的な結合と解離を繰り返す平衡状態にあると考えられ、(A) 成分が相対的に多くなると結合状態になりやすい傾向がある。

20

【0050】

本態様の反応液には、前記触媒以外の任意成分を、本発明の効果を損なわない範囲で任意に含有してもよい。

【0051】

以上の構成を有する本態様の反応液を用いれば、安定で安価な原料を用いて二酸化炭素を還元してギ酸を得ることができる。

【実施例】

【0052】

以下に本発明を実施例でさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

【0053】

[シリコン]

各例では、以下の廃棄シリコン又は新品シリコンを使用した。

廃棄シリコン：使用済み太陽光パネルから回収したシリコンを、アルミナ乳鉢を用いて 40 μm の粉末状にしてから塩酸処理したもの。純度 1 N (90%) 以上。

新品シリコン：太陽光パネルグレードの高純度シリコンを、アルミナ乳鉢を用いて 40 μm の粉末状にしたもの。純度 4 N (99.99%) 以上。

【0054】

[実験例 1]

各例において、表 1 に示すシリコン (2.0 mmol) と NMP 溶媒 (2 mL) と、表 1 に示す量の (A) 成分 ~ (D) 成分とをステンレス製のオートクレーブ (内容積 20 mL 程度) に加えて反応液を得た。この反応液を収容したオートクレーブ内部の気体を 9 atm (9119 hPa) の二酸化炭素で置換したのち、反応液を攪拌しつつ、100 で 24 時間加熱した。

40

なお、表 1 における「-」は、当該成分を配合しなかったことを意味する。

【0055】

表 1 に示すいずれの例においても、(A) 成分としてはフッ化カリウム (KF) を、(B) 成分としてはトリエチルアミンを、(C) 成分としては硫酸 (H_2SO_4) を、(D) 成分としては蒸留水 (H_2O) を用いた。

反応終了後、生成したギ酸を ^1H -NMR によって定量した結果を表 1 に示す。

50

なお、例 1 - 1 ~ 例 1 - 5 は実施例、例 1 - 6 ~ 例 1 - 10 は比較例である。

【 0 0 5 6 】

【表 1】

| 例 | 還元剤 | (A) KF (mmol) | (B) トリエチルアミン (mmol) | (C) H ₂ SO ₄ (mmol) | (D) H ₂ O (mmol) | ギ酸 (mmol) |
|------|--------|------------------|------------------------|--|--------------------------------|--------------|
| 1-1 | 廃棄シリコン | 0.2 | 0.22 | 0.2 | 4 | 0.07 |
| 1-2 | | 0.2 | 0.22 | 0.2 | 10 | 0.32 |
| 1-3 | | 0.2 | 0.22 | 0.2 | 30 | 0.25 |
| 1-4 | 新品シリコン | 0.2 | 0.22 | 0.2 | 4 | 0.22 |
| 1-5 | | 0.2 | 0.22 | 0.2 | 10 | 0.44 |
| 1-6 | 廃棄シリコン | 0.2 | - | - | 4 | <0.01 |
| 1-7 | | - | 0.2 | - | 4 | <0.01 |
| 1-8 | | 0.2 | 0.2 | - | 4 | <0.01 |
| 1-9 | | - | 0.22 | 0.2 | 10 | <0.01 |
| 1-10 | 新品シリコン | 0.2 | - | - | 4 | <0.01 |

【 0 0 5 7 】

表 1 に示すように、本発明の反応液を用いた例 1 - 1 ~ 例 1 - 5 では、T B A F を用いずとも、ギ酸を得ることができた。これに対して、(A) 成分 ~ (C) 成分のいずれかを欠く例 1 - 6 ~ 例 1 - 10 では、ギ酸が得られなかった。

【 0 0 5 8 】

[実験例 2]

各例において、新品シリコン (2 . 0 m m o l) と N M P 溶媒 (2 m L) と、(A) 成分又は (A) 成分以外のフッ化物塩と、(B) 成分 ~ (D) 成分とをステンレス製のオートクレーブ (内容積 2 0 m L 程度) に加えて反応液を得た。この反応液を収容したオートクレーブ内部の気体を 9 a t m (9 1 1 9 h P a) の二酸化炭素で置換したのち、反応液を攪拌しつつ、1 0 0 ° で 2 4 時間加熱した。

【 0 0 5 9 】

各例のフッ化物塩としては表 2 に示すフッ化物塩の 0 . 2 0 m m o l を用いた。また、表 2 に示すいずれの例においても、(B) 成分としてはトリエチルアミンの 0 . 2 2 m m o l を、(C) 成分としては硫酸 (H ₂ S O ₄) の 0 . 2 0 m m o l を、(D) 成分としては蒸留水 (H ₂ O) の 1 0 m m o l を用いた。

反応終了後、生成したギ酸を ¹H - N M R によって定量した結果を例 1 - 5 の結果と共に表 2 に示す。

なお、例 2 - 1 ~ 例 2 - 3 は実施例、例 2 - 4 ~ 例 2 - 6 は比較例である。

【 0 0 6 0 】

【表 2】

| 例 | フッ化物塩 0.20 (mmol) | ギ酸 (mmol) |
|-----|---------------------------------|--------------|
| 1-5 | KF | 0.44 |
| 2-1 | NaF | 0.46 |
| 2-2 | K ₃ AlF ₆ | 0.31 |
| 2-3 | KHF ₂ | 0.07 |
| 2-4 | CsF | <0.01 |
| 2-5 | AlF ₃ | <0.01 |
| 2-6 | MgF ₂ | <0.01 |

【0061】

表 2 に示すように、(A) 成分に該当するフッ化物塩を含む反応液を用いた例 2 - 1 ~ 例 2 - 2 では、例 1 - 5 と同様に、ギ酸を得ることができた。例 2 - 3 でも、例 1 - 1 と同様に、ギ酸を得ることができた。これに対して、(A) 成分に該当しないフッ化物塩を含む反応液を用いた例 2 - 4 ~ 例 2 - 6 では、ギ酸が得られなかった。

20

【0062】

[実験例 3]

新品シリコン (2 . 0 m m o l) と N M P 溶媒 (2 m L) と、(A) 成分 ~ (D) 成分とをステンレス製のオートクレーブ (内容積 2 0 m L 程度) に加えて反応液を得た。この反応液を収容したオートクレーブ内部の気体を 9 a t m (9 1 1 9 h P a) の二酸化炭素で置換したのち、反応液を撹拌しつつ、100 で 24 時間加熱した。

【0063】

各例の (A) 成分としては表 3 に示すフッ化物塩の 0 . 2 0 m m o l を、(B) 成分としては表 3 に示す窒素化合物の 0 . 2 2 m m o l 用いた。また、表 3 に示すいずれの例においても、(C) 成分としては硫酸 (H ₂ S O ₄) の 0 . 2 0 m m o l を、(D) 成分としては蒸留水 (H ₂ O) の 1 0 m m o l を用いた。

30

反応終了後、生成したギ酸を ¹H - N M R によって定量した結果を例 1 - 5、例 2 - 1、例 2 - 2 の結果と共に表 3 に示す。

なお、例 3 - 1 ~ 例 3 - 1 2 はいずれも実施例である。

【0064】

【表 3】

| 例 | (A) フッ化物塩 | (B) 窒素化合物 | ギ酸 (mmol) |
|------|---------------------------------|--------------|-----------|
| 1-5 | KF | トリエチルアミン | 0.44 |
| 3-1 | | トリプロピルアミン | 0.13 |
| 3-2 | | トリヘキシルアミン | 0.46 |
| 3-3 | | ピリジン | 0.32 |
| 3-4 | | ジアザビシクロウンデセン | 0.48 |
| 2-1 | NaF | トリエチルアミン | 0.46 |
| 3-5 | | トリプロピルアミン | 0.46 |
| 3-6 | | トリヘキシルアミン | 0.20 |
| 3-7 | | ピリジン | 0.16 |
| 3-8 | | ジアザビシクロウンデセン | 0.41 |
| 2-2 | K ₃ AlF ₆ | トリエチルアミン | 0.31 |
| 3-9 | | トリプロピルアミン | 0.30 |
| 3-10 | | トリヘキシルアミン | 0.46 |
| 3-11 | | ピリジン | 0.40 |
| 3-12 | | ジアザビシクロウンデセン | 0.21 |

【0065】

表3に示すように、(A)成分に該当するフッ化物塩と共に、(B)成分に該当する窒素化合物を含む反応液を用いた例3-1~例3-12では、例1-5、例2-1、例2-2と同様に、ギ酸を得ることができた。

30

【0066】

[実験例4]

各例において、新品シリコン(2.0mmol)と、NMP溶媒(2mL)と、(A)成分と、(B)成分と、(C)成分に該当する酸性化合物又は(C)成分に該当しない酸性化合物と、(D)成分と、をステンレス製のオートクレーブ(内容積20mL程度)に加えて反応液を得た。この反応液を収容したオートクレーブ内部の気体を9atm(9119hPa)の二酸化炭素で置換したのち、反応液を撹拌しつつ、100℃で24時間加熱した。

【0067】

各例の酸性化合物としては表4に示す酸性化合物の0.20mmolを用いた。また、表4に示すいずれの例においても、(A)成分としてはフッ化カリウム(KF)の0.20mmolを、(B)成分としてはトリエチルアミンの0.22mmolを、(D)成分としては蒸留水(H₂O)の10mmolを用いた。

40

反応終了後、生成したギ酸を¹H-NMRによって定量した結果を例1-5の結果と共に表4に示す。

なお、例4-1~例4-2は実施例、例4-3~例4-4は比較例である。

【0068】

【表 4】

| 例 | 酸性化合物 | ギ酸 (mmol) |
|-----|---------------------------------|-----------|
| 1-5 | H ₂ SO ₄ | 0.44 |
| 4-1 | NaHSO ₄ | 0.29 |
| 4-2 | H ₃ PO ₄ | 0.31 |
| 4-3 | p-トルエンスルホン酸 | 0.06 |
| 4-4 | Na ₂ SO ₄ | <0.01 |

【0069】

表 4 に示すように、(C) 成分に該当する酸性化合物を含む反応液を用いた例 4 - 1 ~ 例 4 - 2 では、例 1 - 5 と同様に、ギ酸を得ることができた。これに対して、(C) 成分に該当しない酸性化合物を含む反応液を用いた例 4 - 3 では少量のギ酸しか得られず、例 4 - 4 では、ギ酸が得られなかった。

【0070】

[実験例 5]

各例において、新品シリコン (2 . 0 m m o l) と、NMP 溶媒 (2 m L) と、(A) 成分 ~ (D) 成分と、をステンレス製のオートクレーブ (内容積 2 0 m L 程度) に加えて反応液を得た。この反応液を収容したオートクレーブ内部の気体を 9 a t m (9 1 1 9 h P a) の二酸化炭素で置換したのち、反応液を撹拌しつつ、1 0 0 で 2 4 時間加熱した。

20

【0071】

表 5 に示すいずれの例においても、(A) 成分としてはフッ化カリウム (K F) を、(B) 成分としてはトリエチルアミンを、(C) 成分としては硫酸 (H₂SO₄) を、(D) 成分としては蒸留水 (H₂O) を用いた。各成分の量は、表 5 に示す通りとした。

反応終了後、生成したギ酸を ¹H - NMR によって定量した結果を例 1 - 5 の結果と共に表 5 に示す。

30

なお、例 5 - 1 ~ 例 5 - 3 は、いずれも実施例である。

【0072】

【表 5】

| 例 | (A) KF (mmol) | (B) トリエチルアミン (mmol) | (C) H ₂ SO ₄ (mmol) | (D) H ₂ O (mmol) | ギ酸 (mmol) |
|-----|---------------|---------------------|---|-----------------------------|-----------|
| 1-5 | 0.2 | 0.22 | 0.2 | 10 | 0.44 |
| 5-1 | 0.1 | 0.22 | 0.2 | 10 | 0.38 |
| 5-2 | 0.2 | 0.44 | 0.2 | 10 | 0.26 |
| 5-3 | 0.2 | 0.22 | 0.1 | 10 | 0.32 |

【0073】

表 5 に示すように、(B) 成分の量と (C) 成分の量とが、各々 (A) 成分の量とほぼ当モルである例 1 - 5 のギ酸生成量が最も高かった。

なお、(B) 成分の量を、(C) 成分の量の当モル以下とする実験は、毒性のある HF が発生する懸念があるため、行わなかった。

【0074】

[実験例 6]

50

各例において、新品シリコン(2.0 mmol)と、NMP溶媒(2 mL)と、(A)成分～(D)成分と、をステンレス製のオートクレーブ(内容積20 mL程度)に加えて反応液を得た。この反応液を収容したオートクレーブ内部の気体を9 atm(9119 hPa)の二酸化炭素で置換したのち、反応液を撹拌しつつ、100℃で24時間加熱した。

【0075】

各例の(A)成分としては表6に示すフッ化物塩の0.20 mmolを、(B)成分としては表6に示す窒素化合物の0.22 mmolを用いた。また、表6に示すいずれの例においても、(C)成分としては硫酸(H₂SO₄)の0.20 mmolを、(D)成分としては蒸留水(H₂O)の1.0 mmolを用いた。

反応終了後、生成したギ酸を¹H-NMRによって定量した結果を例1-5、例2-1、例3-1～例3-8の結果と共に表6に示す。

なお、例6-1～例6-10はいずれも実施例である。

【0076】

【表6】

| 例 | (A) フッ化物塩 | (B) 窒素化合物 | ギ酸 (mmol) |
|------|--------------------------------|--------------------------------|--------------|
| 1-5 | KF | トリエチルアミン | 0.44 |
| 3-1 | | トリプロピルアミン | 0.13 |
| 3-2 | | トリヘキシルアミン | 0.46 |
| 3-3 | | ピリジン | 0.32 |
| 3-4 | | ジアザビシクロウンデセン | 0.48 |
| 6-1 | | 4-メチルモルホリン | 0.16 |
| 6-2 | | トリ-n-オクチルアミン | 0.47 |
| 6-3 | | N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン | 0.11 |
| 6-4 | | 1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン | 0.51 |
| 6-5 | | N, N, N'-トリメチルエチレンジアミン ポリマー結合型 | 0.35 |
| 2-1 | | NaF | トリエチルアミン |
| 3-5 | トリプロピルアミン | | 0.46 |
| 3-6 | トリヘキシルアミン | | 0.20 |
| 3-7 | ピリジン | | 0.16 |
| 3-8 | ジアザビシクロウンデセン | | 0.41 |
| 6-6 | 4-メチルモルホリン | | 0.08 |
| 6-7 | トリ-n-オクチルアミン | | 0.39 |
| 6-8 | N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン | | 0.07 |
| 6-9 | 1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン | | 0.50 |
| 6-10 | N, N, N'-トリメチルエチレンジアミン ポリマー結合型 | | 0.26 |

【 0 0 7 7 】

表 6 に示すように、(A) 成分に該当するフッ化物塩と共に、(B) 成分に該当する窒素化合物を含む反応液を用いた例 6 - 1 ~ 6 - 1 0 では、例 1 - 5、例 3 - 1 ~ 3 - 8 と同様に、ギ酸を得ることができた。

特に、(A) 成分として、K F を使用し、(B) 成分としてトリエチルアミン、トリヘキシルアミン、ジアザビスクロウンデセン、トリ - n - オクチルアミン、及び 1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジンを使用した際に多くのギ酸が得られた。また、特に、(A) 成分として、N a F を使用し、(B) 成分としてトリエチルアミン、トリプロピルアミン、ジアザビスクロウンデセン、トリ - n - オクチルアミン、及び 1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジンを使用した際に多くのギ酸が得られた。

10

【 0 0 7 8 】

表 6 の (B) 成分であるポリマー担持アミンが有する官能基は、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミンが有する末端のメチル基の 1 つがメチレン基となった 1 価の基がフェニレン基を介してポリスチレンに結合したものである。このポリマー担持アミンは、メルク株式会社の製品番号 6 5 6 8 3 6 として販売されている。

【 0 0 7 9 】

[触媒の同定]

上述の実験例で調製した反応液に含まれる触媒の化学構造を分析するために、次の (A) ~ (D) 成分を混合した反応液の例 7 - 1 ~ 例 7 - 7 について、 ^1H NMR 及び ^{19}F NMR で測定した。測定方法は常法に従った。その結果を図 1 ~ 3 に示す。図中、K F 直後の括弧内の数字は K F の物質質量を示す。

20

【 0 0 8 0 】

図 1 ~ 2 の ^1H NMR 測定に供した各反応液は、(A) 成分として K F を 0 ~ 0 . 1 5 mmol のいずれかの濃度で用い、(B) 成分としてトリエチルアミン (T E A) 0 . 2 0 mmol を用い、(C) 成分として硫酸 (H_2SO_4) 0 . 2 0 mmol を用い、(D) 成分として蒸留水 (H_2O) 1 0 mmol を用い、これらを重水 (D_2O) 中で混合して得た。

なお、例 7 - 1 ~ 例 7 - 5 のうち、K F を配合していない例 7 - 4 と、K F 及び硫酸を配合していない例 7 - 5 は比較例であり、他は実施例である。

【 0 0 8 1 】

30

図 1 ~ 2 を参照する。例 7 - 5 と例 7 - 4 を比較すると、T E A と H_2SO_4 が反応することで、T E A に含まれるエチル基の水素原子のシグナルが低磁場へシフトしたことが分かる。さらに K F を加えた例 7 - 3 ~ 例 7 - 1 では、K F 濃度を高めるにつれて、そのシグナルがより低磁場へ徐々にシフトしていくことが分かる (図 2 は図 1 の部分拡大図である)。このことから、反応液における (A) ~ (C) 成分は、会合体と解離体との間で平衡状態にあり、(A) 成分の濃度が高まるにつれて会合体が増えると考えられる。

【 0 0 8 2 】

図 3 の ^{19}F NMR 測定に供した各反応液は、(A) 成分として K F を 0 . 2 0 mmol を用い、(B) 成分としてトリエチルアミン (T E A) 0 . 2 0 mmol を用い、(C) 成分として硫酸 (H_2SO_4) 0 . 2 0 mmol を用い、(D) 成分として蒸留水 (H_2O) 1 0 mmol を用い、これらを重水 (D_2O) 中で混合して得た。

40

なお、T E A 及び硫酸を配合していない例 7 - 7 は比較例であり、例 7 - 6 は実施例である。

【 0 0 8 3 】

図 3 を参照する。K F のみである例 7 - 7 と比較して、高磁場側へシフトしたシグナル (特に例 7 - 6 の - 1 6 0 ~ - 1 7 0 ppm) が観測された。このことは水素とフッ素との間に強固な相互作用、すなわち水素結合、が形成されていることを示していると考えられる。

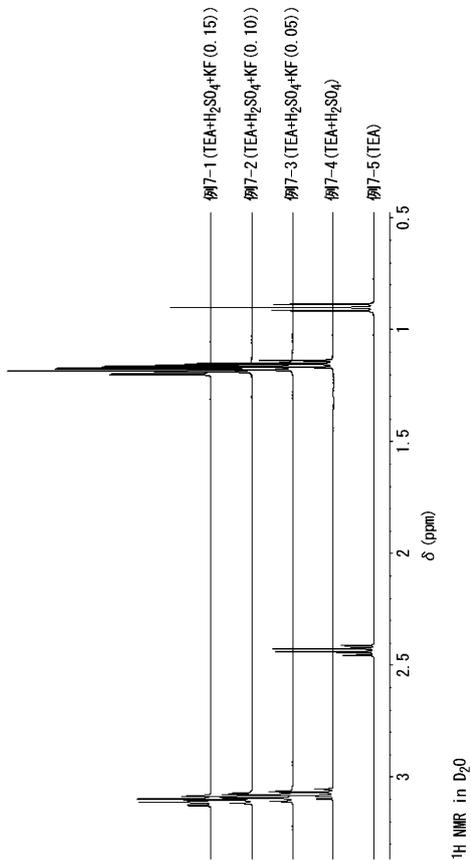
【 0 0 8 4 】

以上から、各実施例の反応液において、(A) ~ (C) 成分が会合し、式 (4) で表さ

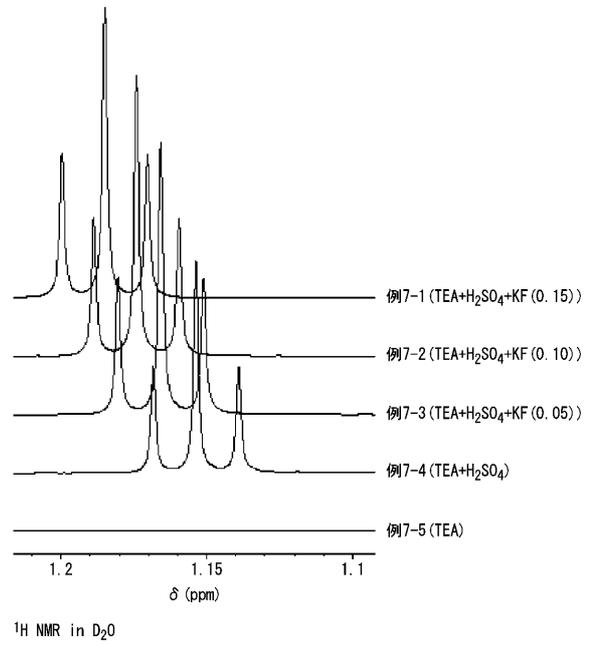
50

れる化学構造を有する触媒が形成されていることが確認された。

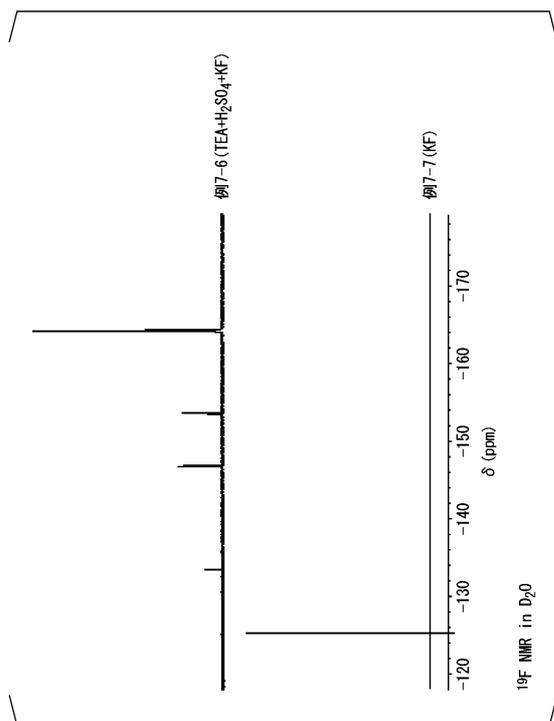
【 図 1 】



【 図 2 】



【 3 】



 フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | | | F I | | | テーマコード(参考) |
|-------------|-------|-----------|---------|-------|---------|------------|
| B 0 1 J | 31/02 | (2006.01) | B 0 1 J | 31/02 | 1 0 2 Z | |
| C 0 7 B | 61/00 | (2006.01) | B 0 1 J | 31/02 | 1 0 3 Z | |
| | | | C 0 7 B | 61/00 | 3 0 0 | |

(72)発明者 谷村 勇亮

神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 7 9 番 1 号 国立大学法人横浜国立大学内

(72)発明者 難波 一夫

東京都中央区銀座六丁目 1 5 番 1 号 電源開発株式会社内

F ターム(参考) 4G169 AA06 AA09 BA21A BA21B BA22A BA43A BB08A BB08B BB10A BB10B BB14A BB14B BC02A BC02B
 BC03A BC03B BC16A BC16B BD15A BD15B BE14A BE14B BE15A BE15B BE16B BE38A BE38B CB02
 CB74 CC21 DA04 FC02 FC08
 4H006 AA02 AC46 BA09 BA33 BA37 BA66 BB31 BC10 BC11 BC32 BE41 BS10
 4H039 CA65 CB20