

研究課題番号	2RF-1901
研究課題名	「回収フロン」の直接的化学変換による再利用法
研究実施期間	令和元年度～令和3年度
研究機関名	筑波大学
研究代表者名	藤田 健志

## 1. 研究開発目的

製品において用いられているフロン類は、たいてい混合物として用いられているため、再生または工業的に利用する

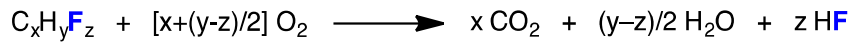


図1 フロン処理の従来法（燃焼法）

には沸点の近いフロン類どうしを分別蒸留で精製する必要があった。また、回収後のフロン類を処理する場合は燃焼法が使われているが、この場合には炭素どうしの結合は全て切断されて二酸化炭素となり、それとともに有毒なフッ化水素が発生する（図1）。そこで研究代表者は、フロン類の炭素骨格を活かしたまま、炭素-フッ素結合の効率的な切断を基盤とする有用物質への化学変換法を開発し、フロン類の回収・処理の問題を一挙に解決しようと考えた。フロン類はたいてい複数のフッ素を持っているため、このうちいくつかのフッ素のみを

選択的に切断する化学変換は、生成する有機化合物中にフッ素を残すことができる（図2）。近年、フッ素を含む化合物は材料や医農薬として広く用いられているため、フロン類を有用な元フッ素化合物へアップサイクルできる

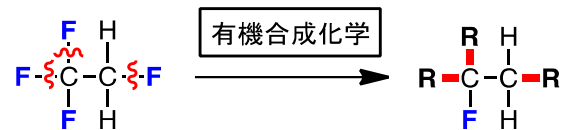


図2 有機合成化学によるフロン類の選択的変換

と考えた。また、温室効果を持たない新しい冷媒として注目されているハイドロフルオロオレフィン

(HFO) についても変換反応を開発する。HFO を使用する製品が将来的に廃棄される場合や製造中止になった場合に、大量のHFOが廃棄されることになるため、これに先んじてHFOのアップサイクル法も開発する。近年ではフッ素の安定供給が難しくなっていることから、以上の研究課題を達成することでフロン類の持つフッ素を有効活用し、フッ素資源の循環する社会の構築を目指す。

## 2. 研究目標

有機合成反応では、生成物の収率でおおむね 80%あれば効率的な反応と言える。また、新規な触媒反応として、学術的には 10 mol%（物質量比で反応物の 10%）で 100%の収率が出せる効率、すなわちターンオーバー数が 10 あれば、成功と言える。そこで、これからの目標として、新規に見出した触媒反応について、反応条件のさらなるスクリーニングにより、フロン類を基準として収率 80%かつターンオーバー数 10 までの効率上昇を目指す。

また、フロン類の変換反応の実用化を目指すために、生成物をどのように応用するかを明確にしていきたい。ポリマー材料は需要量が多く、今まで開発した反応では原料モノマーとなり得る含フッ素アルケンを合成できているため、含フッ素ポリマー材料としての応用を探る（図3）。フッ素を含むポリマーは、テフロンに代表されるように、撥水性、撥油性、耐熱性、耐薬品性を持つことが期待される。需要量としては少ないが、単価の高い医農薬についても、応用の可能性を探る。フルオロアルケン部位はアミドの生物学的等価体（バイオイソスター）として知られるので、ペ

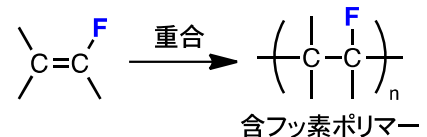


図3 含フッ素ポリマー合成

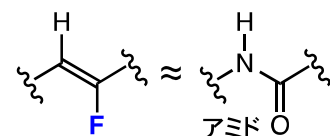


図4 バイオイソスター

プチドミメティクスとしての応用も期待できる（図4）。製薬会社や農薬会社と共同研究を行うことで、生成物の含フッ素化合物がどのような生理活性を持つか評価をおこなっていききたい。

研究対象のフロン類の拡張については、キックオフ会合・アドバイザーボード会合で議論があった。本研究課題では、実用化の種になる変換反応を見出すことが目的であるため、幅広いフロン類をこれから検討する予定である。特に、代替フロンとして現在でも広く使われているハイドロフルオロカーボン（HFC）は、年々規制が厳しくなっているが、回収効率が上がっていない。このことから、効率的な変換反応を先に見出して付加価値の高い含フッ素化合物へと変換することで、フロン類を回収に出すことが利益になるようなシステムを創製し、回収効率を改善したいと考えている。例えば、HFC-32（ $\text{CH}_2\text{F}_2$ ）はエアコン冷媒として現在でも世界的に使用されているため、この再利用法の開発は大きな意義がある。また、ハロン類のハロン 1202（ $\text{CBr}_2\text{F}_2$ ）やハイドロフルオロオレフィンのHF0-1233zd（ $\text{CF}_3\text{C}(\text{H})=\text{CHCl}$ ）も入手容易なため、これらの変換反応を開発する。

### 3. 研究の進捗状況

本研究課題ではこれまで、フロン類の炭素-フッ素結合切断を経由する新規触媒反応をすでに見出している。このことに関して、計画通り進展していると言える。また、炭素-フッ素結合の切断を伴わない変換反応についても見出した。これは、当初予定では2020年度に予定していた「ホウ素・ケイ素フッ化物を用いたフッ素化反応の開発」と同じく、「フロン類のフッ素を余すところなく再利用する」という意味で同一の目的を達成できる。アドバイザーボード会合では、目的を同じくする本変換反応についても研究を推進していくべき、とPO および AD より意見があったため、今後も進めていく。2020年度の予定を前倒しして2019年度に始められたため、これに関しては計画以上の進展があったと言える。

研究開始当初から産総研によるフロン類の提供を受けていたが、反応を見出してからは必要量が多くなったため、AGC 株式会社およびセントラル硝子株式会社との共同研究を始め、フロン類の大量供給を受けている。入手したフロン類を用いてさらなる研究の推進を図るとともに、他のフロン類の入手についても可能性を探っていく。また本研究課題では、回収されたフロン類の直接変換も目指しているため、回収されたフロン類の入手方法を考えていきたい。HF0については、冷媒用スプレー缶が市販されているため、これを用いて変換反応が可能か検討する。変換反応によって合成できる含フッ素化合物の物性評価・応用についても、これから共同研究先を探していく。

### 4. 環境政策への貢献(研究代表者による記述)

本研究課題では、精製や処理の従来法に問題のあったフロン類を未精製のまま種々の有用物質に変換できる手法の開発に着手していく。これを達成した場合は、回収したフロン混合物から付加価値の高い含フッ素化合物へと直接変換することができるため、フロン類の回収・処理法の新たな展開が望める。また、フロン類の回収・処理が抱えるこれらの諸問題は、これから冷媒として用いられるヒドロフルオロオレフィン（HF0）についても同じことが言える。これを見越して、フロン類を含フッ素骨格として用いる一連の変換法を確立する。本研究課題の成果について、(i) フロン類の回収・処理 および (ii) 含フッ素生成物の材料・医農薬への実用化、といった産業への活用を考えている。フロン類の変換によってさまざまな含フッ素化合物を提供することで (ii) の可能性を見出し、(i) に関して問題となっているフロン類の回収効率の改善を実現したい。

また、フッ素は天然には有機物としてはほぼ存在せず、医農薬や材料として使われる含フッ素化合物はほとんどが蛍石（ $\text{CaF}_2$ ）を原料としている。近年では、蛍石の需要が増加していることから産出国側で輸出量の規制や輸出税の賦課が行われているため、安定供給への不安が懸念されている。そのため、本研究課題の成功によりフロン類をフッ素の再生可能資源とできれば、フッ素供給の持続可能な社会を実現できる。

## 5. 評価者の指摘及び提言概要

全体的に順調に推移していると思われ、その成果が期待される。常温の反応系でフロン類の破壊・フッ素再生利用が実用化されることは意義深い。企業と組んで実用化を睨んだ特許取得等の取組がされている点、当初定めた数値目標を初年度で達成している点は評価できる。化合物の安全性評価や LCA 評価、コスト低減など課題は多いと思うが、現在のフラスコレベルから、実用化・産業化に向けたステップへ進む道筋が描かれることを期待する。

若手枠としては論文作成の準備ができていないのが気になる。これまでに行われていない研究であれば、論文化を優先すべきではないか。民間との協力のため、特許を優先したという事情は理解するが、若手研究としては、民間との役割分担を明確にしたうえで、研究成果の創出に注力して欲しい。

## 6. 評点

評価ランク：A