

CO₂活用技術

中川 博之*¹

CO₂ Utilization Technology

Hiroyuki Nakagawa*¹

要 旨

CO₂はドライアイスや炭酸水など日常生活でよく見かける化学物質であるが、温室効果ガスとしても知られている。この温室効果ガスにより地球温暖化が進むと言われている。地球全体のCO₂は増加を続けており、CO₂削減に向けた取組みが国内外で行われている。

しかしCO₂を資源としてみた場合、自然界に豊富に存在し、安価で毒性もないことから、非石油系資源として貴重な存在と考える。そのため世の中ではCO₂活用技術の研究が盛んに行われている。

そこで今回、世の中のCO₂活用技術の概要と最近の技術動向について紹介する。

CO₂は既に様々な用途に活用され、その活用先も広がっている。従来の活用先以外に、化学品・樹脂への変換による活用の検討が進められている。

CO₂を化学品・樹脂へ変換した場合、CO₂の化学的固定化という意味だけではなく、従来の合成法では必要であった有毒な化学物質が不要になる例もある。この点でも環境に優しい取り組みであると考えられる。

Abstract

CO₂ is a chemical compound which is well known as used in soda and dry ice. On the other hand, CO₂ is famous for greenhouse gas. Generally, it is said that CO₂ is a contributor of global warming. The amount of CO₂ in the whole world is continuing to increase, and the efforts to reduce greenhouse gas emission have been carried out in the world.

However, if we look on the bright side of CO₂, it is a valuable resource as non-petroleum-based material because CO₂ is in abundant supply, affordable and have no toxicity. Therefore, CO₂ utilization technology is studied intently.

In this report, we will introduce CO₂ utilization technology trends in the world.

CO₂ has already been utilized for various products and is spreading for other applications, such as reactant.

When resin or raw material is synthesized from CO₂, we can reduce the amount of CO₂ by chemical immobilization and also realize non-toxic-synthesizing methods. In this regard, we consider that CO₂ utilization technology is an environmentally-friendly approach.

*¹ Hiroyuki Nakagawa 研究開発部

1. はじめに

CO2はドライアイスや炭酸水など日常生活でよく見かける化学物質であり、温室効果ガスとしても知られている。この温室効果ガスにより地球温暖化が進むと言われている。図-1に示すように、地球全体のCO2は増加を続けている。世界気象機関によれば過去80万年で最も高い水準にあり、CO2の排出量も2012年も増加のペースが加速し、産業革命前の濃度の141%に達しているという。そこで、温室効果ガスであるCO2を減らすための活動が国内外で行われている¹⁾。

しかしCO2を資源と見た場合、大気中に約0.037%程度存在し、総量で3兆トンになる。これは全世界でのプラスチック生産量である2億トン強を基準とすると、CO2は限りある石油資源に代わる豊富な資源として考えることができる。そのため世の中ではCO2活用技術の研究が盛んに行われている。

そこで今回、世の中のCO2活用技術の概要と最近の技術動向について紹介する。

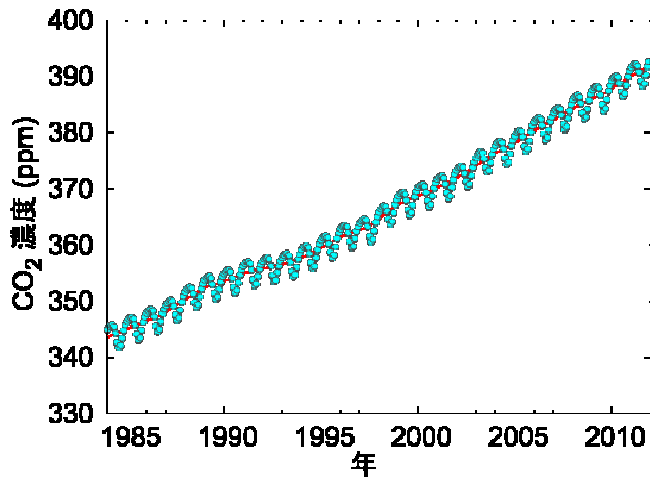


図-1 地球全体のCO2の経年変化¹⁾

2. CO2の特徴

CO2は常温常圧では無色無臭の気体で、水に比較的良好に溶解し水溶液は弱酸性を示す。CO2の三重点(-56.6℃, 0.5MPa)以上の温度、圧力条件下ではCO2は液化する。さらに温度と圧力が臨界点(31.0℃, 7.3MPa)を超えると超臨界状態となり、気体と液体の特徴を兼ね備えるようになる。

また、温室効果について説明する。大気中に含まれるCO2や水蒸気、メタン、フロンなどは太陽の可視光をよく通す一方、地表から宇宙空間に向かって放出される赤外線を吸収し、再び地表に向かって放射するため、地表付近の大気が暖められる作用がある。この作用を温室効果という。

図-2に横浜桜陽高校が赤外線電球とペットボトルを使って、CO2による温室効果を確認した実験結果を示す。20%CO2を充填させた方が大気(図-2では空気と表示)より冷えにくいことが分かる³⁾。

表-1 CO2の物性表²⁾

モル重量	44.01 g/mol
比重	1.53(気体)、
	1.10(液体)
	1.56(固体)
昇華点	-78.5℃(0.1MPa)
三重点	-56.5℃(0.5MPa)
臨界温度	31.0℃
臨界圧	7.3MPa
水への溶解度	0.145g/100cm ³ (25℃)

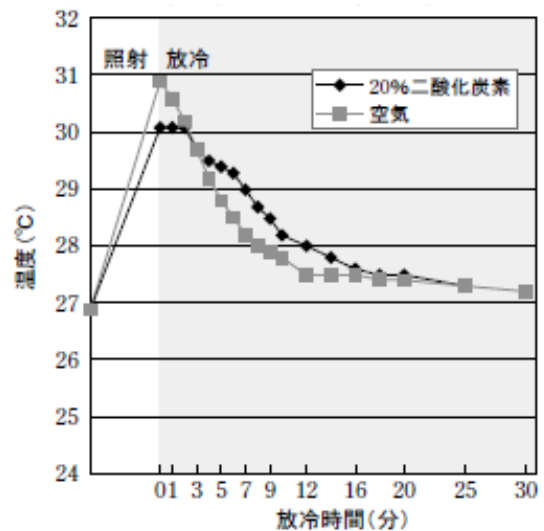


図-2 CO2の温室効果実験³⁾

3. CO2活用技術

一般生活におけるCO2の活用の中で、最も思い浮かびやすい例は、ビールの泡やドライアイスなどで、他に消火器の充填剤や溶接時のシールドガスとしての活用などもある。これらの用途は、CO2の状態に応じたもので、不燃性、毒性のないガスとしての気体状態での活用、冷却剤として固体状態（ドライアイス）での活用、そして溶剤として超臨界流体での活用である。CO2は既に多方面で使われている物質であり、しかも徐々に利用範囲が広がっている。

しかし、冷却剤としてドライアイスを活用する場合などでは、CO2を活用後に大気中にCO2を放出するため、CO2の固定化・削減には繋がり難い。

今回、CO2を別の化学品・樹脂へ変換してCO2を固定化する技術に着目し、その概要を表-2に示した。

3-1. 化学品との反応技術（有機合成）

CO2と化学品との反応は工業規模でも広く行われている。比較的規模が大きいのは、アンモニアとの反応による尿素の合成やフェノールとの反応によるサリチル酸の合成で、尿素の場合、世界で約8億トン/年製造されている。

最近の研究では、生成物としてこれまでの化学品だけではなく、樹脂や樹脂原料を生成物とする研究が進められている。

これらの合成技術のうち、エポキシやアルコールと反応させ、脂肪族ポリカーボネートやポリウレタンを合成する技術について説明する。

3-1-1. エポキシとの反応技術

まず、CO2とエポキシとの反応のうちポリプロピレンカーボネート（PPC）を始めとする脂肪族ポリカーボネートの合成技術について説明する。

本反応自体は今から40年以上前に井上祥平教授（現東京理科大学）が発見した反応で、ジエチル亜鉛-水系触媒を用いた反応であるが、昨今、地球温暖化対策としてCO2を固定化・削減する材料及び技術として注目されている。現在PPCの技術開発に関しては、国内では基礎研究レベルに留まっているが、中国では国家予算を投入して各地にPPC製造のパイロットプラントが作られ、既に工業化のレベルでPPCの大量生産が始まっている。中国中海石油化学では2008年6月から3千トン/年の生産を行っている。

表-2 CO2活用技術

化学品・樹脂への変換	①化学品との反応技術（有機合成） ・反応相手：エポキシ、アルコールなど ・樹脂：脂肪族ポリカーボネート、ポリウレタンなど
	②還元技術 ・水素還元 ・光化学還元 ・電気化学還元
	③生物活用技術 ・光合成藻類、細菌類による変換 ・非光合成細菌による変換

脂肪族ポリカーボネートの用途としては、柔らかく熱分解しやすい特性を活かした電子部品用のバインダ、酸素バリア性を活かしたフィルム（食品包装材）、生分解性を活かした薬品徐放剤などがある^{4),5)}。

更に力学的性能を向上させ構造部材などへの用途拡大に向けた開発も進んでいる。産業技術総合研究所では、PPCに脂肪族ポリエステルを30%程度ブレンドさせることで、従来のPPCの24倍の弾性率(2.4GPa)を得た。この弾性率は一般的な樹脂であるポリプロピレンの弾性率の2倍以上になる。

また東京大学では、脂肪族カーボネートを高分子量化する検討が進められている⁶⁾。

課題は耐熱性の向上で、現状では200°Cで熱分解する⁷⁾。

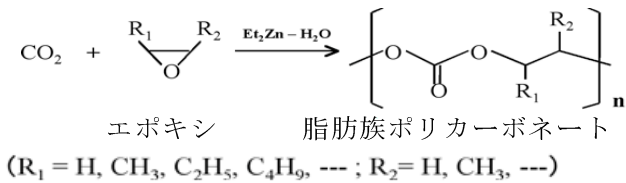


図-3 エポキシとの反応⁴⁾

次に、CO₂とジエポキシとの反応によりポリウレタン（ヒドロキシウレタン）を合成する反応技術について説明する。

本反応は、CO₂とジエポキシとの反応により、まず環状カーボネートを合成し、その環状カーボネートとジアミン類を反応させることでヒドロキシウレタンの合成が可能となる。従来のポリウレタンの合成法では原料として必要だった有毒なホスゲンが不要になる。

課題はヒドロキシウレタンの収率向上で、現状では70%程度である⁸⁾。

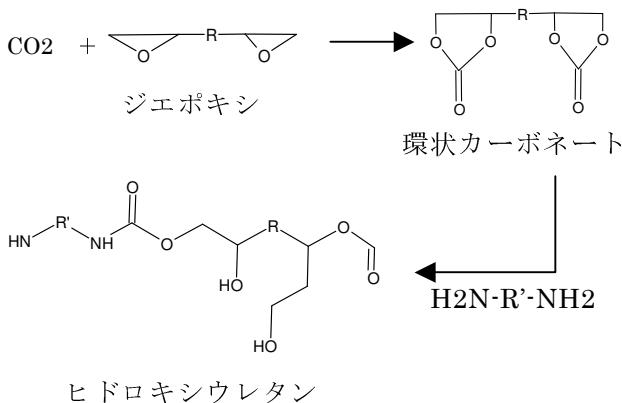


図-4 ジエポキシとの反応⁸⁾

3-1-2. アルコールとの反応技術

CO₂とメタノールなどのアルコール類をアルコキシスズ錯体の存在下で反応させることにより炭酸ジメチルなどの炭酸エステル類が合成できる。

炭酸エステルの用途としては、DVDやCDの基材であるポリカーボネートの原料、リチウムイオン電池の電解液などがある。また、ガソリンやディーゼルなどの液体燃料への添加剤としての利用も期待されている。

特に、ポリカーボネート合成にCO₂を原料とした炭酸エステルを用いる場合は、毒性の高いホスゲンが不要である。旭化成においては2002年に商業運転を開始し、2012年に世界で70万トン/年のポリカーボネートを生産している^{9),10)}。

以前は収率向上が課題であったが、最近の研究では、CeO₂-ZrO₂などの固体酸化物触媒を用いて副生成物である水を除去することで、99.9%以上の収率で炭酸エステルを合成する研究なども進められている¹¹⁾。

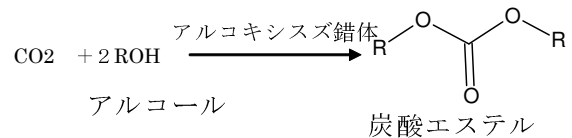


図-5 アルコールとの反応^{9),10)}

3-2. 還元技術

CO₂を還元するとメタノールやギ酸などになる。代表例としてCO₂からメタノールを合成する反応について説明する。

メタノールから様々な化学品・樹脂へ変換出来るため、世界各地で広く研究が進められている。例えばメタノールからエチレンやプロピレンなどのオレフィン類の合成も可能である。

三井化学では2009年2月より本反応でメタノールを100トン/年生産を開始している。課題は反応時に高温高圧が必要なため、多量のエネルギーを消費する点と水素源の確保と考える。現在のところ水素はエチレンプラントで発生する余剰の水素を利用している。将来は光触媒を活用した水分解による水素の生成を検討している。

CO₂の究極のリサイクルとして、CO₂から作ら

れた樹脂を使用後に燃焼させ、CO2を再び回収してメタノールを合成し、水素はメタノール合成時に出来た水を分解させる検討を進めている¹²⁾。

表-3 CO2還元技術^{12)~17)}

	化学式	研究機関
水素還元	$CO_2 + H_2 \xrightarrow{\text{金属系触媒 (Cu/Zn触媒)}} CH_3OH$	米Akron大 中国科学院 三井化学 他
	$CO_2 + H_2 \xrightarrow{\text{磁鉄鈹}} C + H_2O$	東京工業大
	$CO_2(\text{超臨界}) + H_2 \xrightarrow{\text{Ru触媒}} HCOOH(\text{ギ酸})$	名古屋大学
光化学還元	$CO_2 + H_2O \xrightarrow{\text{TiO}_2/\text{Ru触媒}} HCOOH(\text{ギ酸})$	豊田中央研究所

3-3. 生物活用技術

藻類や細菌類を用いて化学品・樹脂へ変換する検討も進められている。藻類や細菌類がCO2を取り込み細胞内で別物質に変換するものである。代表例として藻類による変換事例について紹介する。

微細藻類の中には単位面積あたり温帯域の森林の10倍のCO2を微細藻類の藻体に変換可能なものがある。これは森林と微細藻類の成長速度の違いが原因と考えられ、最適条件では2時間に1度細胞分裂を起こすものがある¹⁸⁾。

理化学研究所では、CO2雰囲気下で光合成により増殖する藻類を用いて作るバイオプラスチック（ポリヒドロキシ酪酸（PHB））の収率を代謝経路を制御することで、従来の約2.5倍に引き上げることに成功した¹⁹⁾。

米国マサチューセッツ大学では、米国西海岸から採取した層状微生物マットに含まれる紅色硫黄細菌が、CO2からPHBを生成することを見い出した。

更に、微生物マットからPHB合成酵素を単離したり、PHB合成に関与する遺伝子を大腸菌に組み込むことで、分子量 2.0×10^7 の高分子量PHBの合成を可能にした。これにより、従来のPHB（分子量 7.6×10^5 ）は固くて脆かったが、高分子量化により延性を持つ高強度な材料に変わることが分かった²⁰⁾。

生物活用技術の課題は、化学品・樹脂の収率の向上と藻類や細菌類の後処理である²¹⁾。

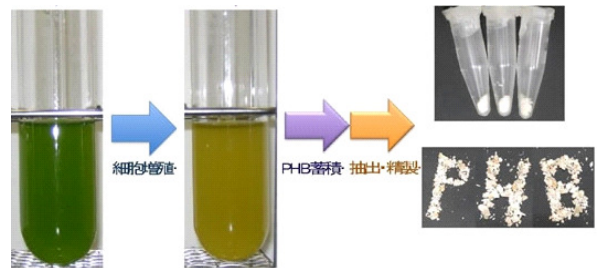


図-6 PHBの合成¹⁸⁾

5. まとめ

CO2は既に様々な用途に活用され、その活用先も広がっている。従来の活用先以外に、今回取り上げた化学品・樹脂への変換による活用の検討が進められている。

CO2を化学品・樹脂へ変換した場合、CO2の化学的固定化という意味だけではなく、従来の合成法では必要であった有毒な化学物質が不要になる例もある。この点でも環境に優しい取り組みであると考えられる。

今後は豊田合成保有の技術や設備を活かして、CO2を低エネルギーで有価物へ変換する研究開発を推進していく。

参考文献

- 1) 気象庁ホームページ, 二酸化炭素の経時変化 (2013)
- 2) 大木道則, 化学辞典, (1994) p1015
- 3) サイエンスリンクホームページ, 二酸化炭素の温室効果を確かめる (2003)
- 4) S. Inoue, J. Polym. Sci. 7, 287, (1969)
- 5) 杉本 裕, 二酸化炭素の直接利用最新技術, NTS, (2013) p231
- 6) 野崎京子, 第55回高分子学会年次大会, 5 (2006)
- 7) Yongjin Li, Applied Materials & Interfaces, 1, 1650, (2009)
- 8) B. Ochiai, J. Polym. Sci. 45, 3408 (2007)
- 9) 旭化成プレスリリース, 2003.02.28
- 10) 三宅信寿, 日本国特許公開番号 (特開2003-192644)
- 11) A. Dibenedetto, Chem. Eur. J. 18, 10324, (2012)
- 12) 三井化学プレスリリース, 2008.08.25
- 13) E. Bial, Biotechnol. Bioeng. 99, 3, 508, (2008)
- 14) W. Shen, Applied Catalyst. 225, (2001)
- 15) M. Tabata, J. Materials Science, 28, (1993)
- 16) P. Jessop, Chemical Reviews, 95, 2, 259, (1995)
- 17) T. Kajino, R&D Review of Toyota CRDL, 43, 2, 43, (2012)
- 18) 湯川 英明, CO2固定化・削減と有効利用, (2004) p160
- 19) 平井優美, DNA Research, 20, 5 (2013)
- 20) R. W. Lenz, J. Biotech. 143, 111, (2009)
- 21) 鈴木 伸昭, 微生物機能を活用した革新的生産技術の最前線, CMC出版, (2012) p88
- 22) 経済産業省ホームページ, 技術戦略マップ 2008 (2008)
- 23) 岩槻邦男, 科学, 岩波書店, 69, 9, 1999
- 24) 天満 則夫, 日本エネルギー学会誌, 88, 261, (2009)
- 25) 豊田合成レポート2013, (2013) p35