

特集

二酸化炭素利用技術の現状と新展開

化学産業から排出される二酸化炭素は、地球温暖化の原因と考えられている温室効果ガスの一つとして問題視され、その削減が必要とされている。例えば、2010年12月にメキシコのカンクンで開催された気候変動枠組条約第16回締約国会議(COP16)では、世界の温室効果ガスを大幅に削減し、産業化以前からの気温上昇を2度以内に抑制するというカンクン合意が採択されている。我が国でも、前政権下において二酸化炭素排出量を2020年までに1990年比で25%削減するという厳しい数値目標が掲げられた。そのような状況に加えて2011年3月11日に発生した東日本大震災を契機に、これまでの政権が脱二酸化炭素の切り札として位置づけていた原子力発電所の稼働もかなり厳しい状況に追い込まれている。そのため、電力事情をこれ以上悪化させないためには、これまで停止していた火力発電所や天然ガス発電所の再稼働にシフトせざるをえない状況になっている。しかしながら、これらの発電所からは多くの二酸化炭素が排出されるため、二酸化炭素排出量の削減という世界の潮流に逆らうことになってしまふ。二酸化炭素削減目標を達成するために、化石燃料の転換や省エネルギーといった排出削減の努力だけでなく、二酸化炭素の分離回収・固定化に関する研究が推進されているが、それらだけでは限界であることは明らかである。そこで近年になり、これまで利用価値が無いと考えられていた二酸化炭素を、産業に積極的に有効利用しようとする研究開発が盛んになってきている。ここでは、二酸化炭素の利用技術として、まず二酸化炭素を原料として材料を創り出す技術およびエネルギーを生み出す技術に関する現状と最新動向を紹介する。さらに、その特異的な溶媒特性から従来の液体溶媒に代わる溶媒としての可能性を秘めている超臨界二酸化炭素の利用技術に関する最新動向を紹介する。これらの技術が、地球温暖化を始めとする環境問題の解決、ひいては人類の持続的発展を可能にすることを期待したい。

(編集担当：内田博久)†

二酸化炭素利用技術の現状と今後の展望

杉本 裕

1. はじめに

二酸化炭素は元々大気成分の一つで、自然界に大量に存在している。また二酸化炭素は、植物が行う光合成の原料であることからわかるように、生命活動の根元に関わる物質で、二酸化炭素なくして地球上のあらゆる生物の存

在はあり得ない。しかし、人類が近代文明の発展を求めて大量の化石資源を消費し続けたため、消費された化石資源が最終的には二酸化炭素となって大気中へ急激に放出された。こうして発生した二酸化炭素は相当な量に達し、徐々にではあるが確実に大気中の二酸化炭素の濃度を上昇させている。現在の大気には約0.038%の濃度で二酸化炭素が含まれている。19世紀頃の濃度は0.028%程度であったので、100年余の間に1.3倍ほどに増えた。今後も加速しながら増加し続け、22世紀を待たずして0.050%を超えるだろうとの予測もある。

このような現状のため、二酸化炭素本来の有用性は無視され、温室効果により生物圏や気候に及ぶ影響に強く関連



Current Developments on Carbon Dioxide Utilization and Their Future Prospects

Hiroshi SUGIMOTO

1993年 東京大学工学系研究科合成化学博士修了

現在 東京理科大学工学部第一部工業化学科 准教授

連絡先：〒162-0826 東京都新宿区市谷船河原町12-1

E-mail hrsgmt@rs.kagu.tus.ac.jp

2011年4月18日受理

† Hirohisa UCHIDA 平成22、23年度化工誌編集委員(7号特集主査)
信州大学工学部

づけられて、不要なもの・悪いものとの印象をもたれている。さらに近年では、二酸化炭素排出権の取り引きなど、政治的背景をもつビジネス対象物としての側面が強調されがちである。

産業革命以前の地球では、大気中の二酸化炭素の増減は二つの大きなメカニズムによって制御されていた。その二つとは、(1) 植物の光合成により二酸化炭素は大気から生体内に固定される、(2) 海水へ二酸化炭素が溶解することで気相から液相へと移動する、である。しかし、人類の産業活動によりバランスが傾き、二酸化炭素が大気中に残るようになった。つまり地球レベルでの炭素の循環サイクルが崩れたのである。それと同時に、産業活動の結果として森林が減少したこと、地球温暖化を遠因とした海水への二酸化炭素の溶解量が低下したことにより、かつての地球に比べると、大気中の二酸化炭素は増えやすく・減りにくい状況におかれている。

ひとたび大気中に拡散した二酸化炭素を集めることは、膨大なエネルギーの消費を招く。大気中に二酸化炭素を増やさないためには、出してから減らそうとするのではなく、出す前に止めるべきなのである。

より根本的な問題として、二酸化炭素の大元となる化石資源はいずれ使い尽くされてしまう。したがって、持続可能な社会構造・産業基盤を構築するには、化石資源がなくなる前に、合成原料やエネルギー源としての化石資源に取って代わる何か別の物質を有効に利用する道を用意しておかなければならない。実は二酸化炭素こそがその有力な候補の一つである。たとえ現状ではコスト的に苦しくても、自然界に豊富に存在する二酸化炭素から資源的・環境的プラス効果をもたらす物質を合成することができれば、さらにその際に大きなエネルギーが要らなければ、将来にとってとても意義がある。大気中には増えすぎて困るほどの量があるので、少々使い過ぎたとしても無くなる心配はない。

したがって、化学、特に有機化学に携わる人々の狙いの一つは、廃棄物と位置づけられている二酸化炭素を、有用で無尽蔵な炭素資源として積極的に利用するところにある。すなわち、石炭、石油に続く第三の炭素源として利用する可能性を探ろうというのである。二酸化炭素を直接の原料として有機化合物を合成することができれば、大気中の二酸化炭素を「増やさない」だけでなく「減らす」ことに近づけるであろうし、その有機物が製品として世に出ている間は二酸化炭素を貯留していることにもなる。もちろん二酸化炭素を使う分だけ化石資源由来の炭素原料を節約することにもなる¹⁾。

表1 二酸化炭素の物理的利用

用途分類	主な用途
冷却剤	食品の冷却・冷凍、低温物流
発泡剤	炭酸飲料、高分子産業
噴射剤	TV番組等の演出、生ビール用サーバ、エアゾール
超臨界媒体	抽出・除去(カフェイン、コレステロールなど)、高分子加工、微粒子製造
洗浄剤	ドライクリーニング、半導体洗浄、メッキ加工
保護ガス	化学、鉄鋼、食品保存、溶接用シールドガス
中和剤	アルカリ廃水の中和剤
成長・成熟剤	促成栽培、青果物の追熟剤
その他	石油増進回収法、消火器、希釈剤

2. 二酸化炭素の化学的利用・固定化

2.1 二酸化炭素の利用例

一般生活における二酸化炭素の利用例にはどのようなものがあるのだろうか。最も思い浮かべやすいのは、ビールの泡やドライアイスあたりだろうか。他には消火剤の充填剤や超臨界流体状態の抽出剤としての利用などもある。いずれも二酸化炭素の物理的な特徴を利用した用途である。

物理的利用の代表的なものを表1に挙げた。表1の例からも明らかのように、実は二酸化炭素はすで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。

物質変換を伴う利用、すなわち二酸化炭素を他の化合物を合成する際の原料とする化学的な利用もある。化学的利用では、二酸化炭素の分子にある二つの酸素をできる限り生成物の構造に残す方法(Atom-Economicalで非還元的な変換)によって他の化合物へと誘導するのが理想である。また、炭素-酸素二重結合の一つを残してエステル、カーボネート、ウレタンなどの結合として生成物に組み込めれば、優れた合成原料として役立つ。実際におこなわれている化成品原料としての二酸化炭素の利用で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ある。これらも含め、二酸化炭素の化学的利用の例を表2にまとめた。

しかしながら、表2の例以外に化学工業原料として二酸化炭素を利用している例はあまり多くない。二酸化炭素の化学的な利用が少ない理由の一つは、二酸化炭素が炭素化合物の中でも最も酸化されて安定な状態にあることである。

表2 二酸化炭素の化学的利用

二酸化炭素から合成される化学物質		主な用途
低分子	尿素	肥料, プラスチック原料
	エチレングリコール	繊維・樹脂原料, 不凍液
	エチレンカーボネート	溶媒
	プロピレンカーボネート	溶媒
	サリチル酸	医薬品
	p-ヒドロキシ安息香酸	高分子原料
高分子	ヒドロキシナフタレンカルボン酸	高分子原料
	芳香族ポリカーボネート	エンブラ
	ポリウレタン	弾性繊維, 塗料, 発泡剤

式(1)はメタンの燃焼の熱化学方程式である。



この式は、1molのメタンを完全燃焼させて1molの二酸化炭素とすると891 kJ (213 kcal) もの熱を発することを意味する。これは10Lの水の温度を21.3℃上げる熱量に相当する。このメタンと二酸化炭素のエネルギー差こそが、まさに二酸化炭素がそれほど安定な物質であることを示している。

ここで安定であるとは、化学的に利用する(反応させる)ためには何らかのエネルギーが要するというに繋がる。たとえば、化石資源と同等のものへ変換するのであれば、脱酸素(還元)しなければならず、それには大きなエネルギーを外部から、それも化石資源以外から、与えなければならない。上式の逆反応が可能であるなら、単純計算では1 molの二酸化炭素と2 molの水から1 molのメタンと2 molの酸素を得るためには(最低でも)891 kJのエネルギーを供給しなければならない。

よって、同じ化学製品を製造できるのであれば、二酸化炭素以外の炭素源から作る方が、大きなエネルギーを必要とせず、したがって低コストとなる、そのような事例もありえる。それゆえに、主にエネルギー消費の観点からは、二酸化炭素の化学的利用を疑問視する場合もあり得てしまう。そしておそらくそのことが二酸化炭素化学の確立を遅らせているのだろうと考えられる。

2.2 二酸化炭素を原料とする合成化学の基本

前項の観点などを考慮すると、緑色植物のおこなう光合成は優れた変換プロセスである。光合成により二酸化炭素から糖を作ることは、炭素資源の循環の第一段階であり、そこから出発して最終的には再び二酸化炭素に戻ることで

生命系のサイクルが保たれている。しかし、人為的な二酸化炭素の利用のために光合成をまねてみたところで、光をどのように取り扱うかなどが問題となり、また、光合成の生成物(糖)と同じものを合成することは必須ではない。

新しい炭素資源として二酸化炭素を有用な化学物質や材料に転換できれば、それも可能な限り省エネ・プロセスで変換できれば、それはとても意義深い。二酸化炭素排出量の軽減や炭素資源の保護といった環境・資源問題ばかりでなく、二酸化炭素化学と新しい産業に繋がる研究開発の観点からも期待は大きい。究極には、エネルギーを加えることなく、大気中の二酸化炭素を直接に固定できる方法が望まれる。

不活性・低活性と考えられている二酸化炭素であっても強い求核性試薬が相手であれば容易に反応することが古くから知られていた。たとえば、アンモニアとの反応や有機金属化合物との反応である。二酸化炭素が求核性試薬と反応すると、二酸化炭素の炭素-酸素二重結合の一つが開きカルボキシレートアニオンを与える。一般的に、こうして生成したカルボキシレートアニオンは元の求核性試薬よりも反応性が低いため、引き続きさらなる化学変換を起こそうとする場合は、いかにしてこのカルボキシレートアニオンを次の反応剤と反応させるかが成否のポイントとなる。

3. 二酸化炭素の工業的な利用

3.1 ケーススタディ：基礎研究の実用化可能性～二酸化炭素を直接原料とする脂肪族ポリカーボネートの合成とその利用～

ここでは筆者らが手がけている二酸化炭素とエポキシドの交互共重合により合成される脂肪族ポリカーボネートの「現状と将来」について簡単に述べる。

二酸化炭素を直接原料とする化学反応に脂肪族ポリカーボネートの合成がある。これは今から40年以上も前(1968年)に井上祥平先生(当時・東京大学助教授)らの研究グループが初めて発見したユニークな反応である。二酸化炭素とエポキシドが原料で、触媒を加えて反応させると脂肪族ポリカーボネートができる(図1)^{2, 3)}。

このポリマーは“軟らかいプラスチック”で、いくつかの

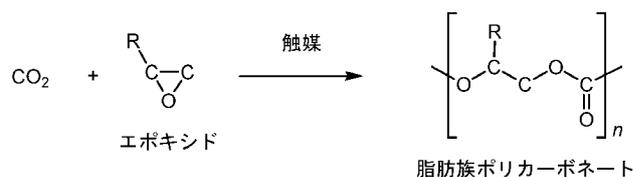


図1 二酸化炭素とエポキシドの交互共重合による脂肪族ポリカーボネートの合成

面白い特徴をもっている。たとえば二酸化炭素-エチレンオキシド共重合体は、環状カーボネートへの定量的な熱分解性(およそ200℃)、フィルムとしたときの低い酸素透過性、動物の体内で分解されるある程度の生分解性を示す。このような特徴から電子部品用セラミックス焼成時のバインダや食品包装材としての利用や医療分野への応用などが期待されている。

素反応の面白さと共重合体の特徴的な性質への興味から、最初の重合触媒の発見直後より、このポリマーを合成するための優れた触媒を開発しようとする研究がおこなわれ、これは今でも全世界的に続いている。並行して、反応に用いるエポキシドの種類の拡張や得られるポリカーボネートの応用を意図した様々な研究もおこなわれている^{4, 5)}。

また、学術的な研究に加えて実用面からの開発も進められている。アメリカでは初期から開発に携わったメーカーや新興のベンチャーなどが工業化・商業化をめざした開発を進めている。このポリマーの工業化において先行している中国では、小規模プラントを経て本格的な工場の建設が進み、先頃に操業が始まった。日本では筆者も参画したNEDO・産学協同プロジェクト(2007年9月~2010年3月)が基礎研究と事業化の橋渡しをおこなおうとするなど工業的な製造・利用への取り組みが活発化している。

ところが、エポキシドの入手や取り扱いの容易さなどから研究開発の中心となっている二酸化炭素-プロピレンオキシド交互共重合体を実用化するには、低いガラス転移温度(30~35℃)と低い熱分解開始温度(220~240℃)を改善しなくてはならない。そこで筆者らは、戦略的な分子設計から一次構造を制御してこれら二つの「低い温度」を高くするための研究を続けてきた。(誌面の都合でいずれも具体的な分子構造や技術の詳細は他書^{6, 7)}に譲る。)また、他のポリマーとのブレンド・アロイ⁸⁾や架橋構造の導入⁹⁾などにより力学的性質や耐熱性を向上させようとしている研究グループもある。

こうした様々な試行錯誤を通じてわかってきたことは、この二酸化炭素由来脂肪族ポリカーボネートを石油化学製品ポリマーの代替物と位置づけてしまっは、その魅力を

激減させてしまうということである。ポリエチレンテレフタレートや芳香族ポリカーボネートと比べると、軟らかすぎのかもしれないし、条件によっては分解しやすいかもしれない。しかしそれらは、既存のプラスチックの用途にそのままこのポリマーを当て嵌めようとするから感じられる弱点・欠点に過ぎない。今ではそのような初期条件を外し、未知の用途を開発するくらいの意気込みをもってこのポリマーを手なずけるべきであると考えている。

3.2 二酸化炭素の利用技術の展望

前項の脂肪族ポリカーボネートに加え、今後、二酸化炭素を化石資源に代わる原料として大規模な製造が見込まれる化学物質に、メタンなどの炭化水素、メタノール、エタノールなどの低級アルコール、直鎖脂肪族炭酸エステルや環状炭酸エステルなどのエステル類、そして芳香族ポリカーボネートなどのプラスチックがある。しかしこれらの現状は、まだまだ基礎研究レベルのものから、ようやくパイロットスケールでの実証化段階に入ったもの、そして旭化成(株)の芳香族ポリカーボネートのように製造プロセスが確立されているものまで千差万別である。いくつかの事例については次章以降に詳細が述べられているので参考にさせていただきたい。

化石資源からの製造と比べてコストが高い(だろう)、高品位の二酸化炭素の安定的・持続的供給は可能かなど、産業規模での二酸化炭素の利用には多くの課題が残されてはいる。しかし将来、これらの技術が実現されれば、資源・エネルギー・環境の諸問題を解決する有効な手段となることは疑うべくもない。

参考文献

- 1) 杉本裕(監修):二酸化炭素の有効利用技術,サイエンス&テクノロジー(2010)
- 2) Inoue, S. et al.: *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.*, **7**, 287-292(1969)
- 3) Inoue, S. et al.: *Makromol. Chem.*, **130**, 210-220(1969)
- 4) 杉本裕, 井上祥平:CO₂の固定化・隔離の最新技術(乾智行・監修), pp.185-195, シーエムシー(2000)
- 5) 杉本裕, 井上祥平:CO₂固定化・削減・有効利用の最新技術(湯川英明・監修), pp.81-105, シーエムシー(2004)
- 6) 杉本裕:二酸化炭素の有効利用技術(杉本裕・監修), pp.57-67, サイエンス&テクノロジー(2010)
- 7) 杉本裕:未来材料, **10**, 20-26(2010)
- 8) Li, Y. and H. Shimizu: *Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 1650-1655(2009)
- 9) Tao, Y. et al.: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **44**, 5329-5336(2006)