

炭酸ガスを化学原料にするには

中條 哲夫

1. 「二酸化炭素を資源に再利用」

炭酸ガスによる温暖化に関連する記事を目にする事は日常茶飯事になった。特に温暖化ガス排出量ゼロの前倒しが欧州に留まらず、日本でも取り上げられた。IPCC 第5次報告書での2100年排出量ゼロすら、達成に疑問がある中で、2050年に目標を置くシナリオは描けるのだろうか？ここでは、炭酸ガスを化学原料にする困難さと最近の関連文献・新聞情報を紹介する。

2. 炭素ガスを化学原料にするには

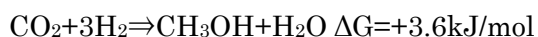
1) 当たり前の大きな原則

炭酸ガスと反応剤を反応させるが、その反応剤（水素、エチレンオキシド）を製造する際、多量の炭酸ガスを排出したら、削減どころか増加させることになる。

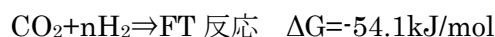
2) 反応を考える ΔG

更に炭酸ガス資源化反応で炭酸ガスが増えないか、の目安は、熱力学的に ΔG （ギブスの自由エネルギー）が負であるかが問われる。負であれば反応は有利に進む。

総説²⁾の中で、逆水性ガスシフトやメタノール合成の反応を見ると、熱力学的に不利でこれは炭酸ガス増加を意味している。



一方、還元度を上げた反応なら熱力学的に有利に進むことが分かる。



（炭素鎖1個当たり）

また、エネルギーを豊富に貯えた化合物エポキシドとの反応で進行するのは良く知られている。工業化は、エポキシ樹脂の製法で用いられている。（旭化成開発）

この総説の結論には3つの反応が $\Delta G < 0$ 。

①highly energy-rich reagent 例えばエポキシドとの反応②二重結合の水素化との組み合わせ③水を2モル生成させる反応。

エポキシドとの反応イメージを図示した。

$\Delta G < 0$ の反応なら CO_2 原料使用量以下で反応するだろうと考えられる。

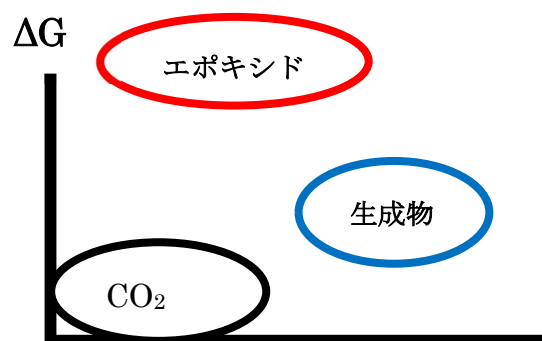


図1 CO_2 原料を $\Delta G < 0$ で反応
炭酸ガスは燃えカスで、エネルギーがない。
そこでエネルギーを貯えたエポキシドと反

応させる必要がある。

3) 結局、エネルギーを貯えた化合物

エポキシドに限らず、水素もオレフィンも同様にエネルギーを貯えた化合物である。

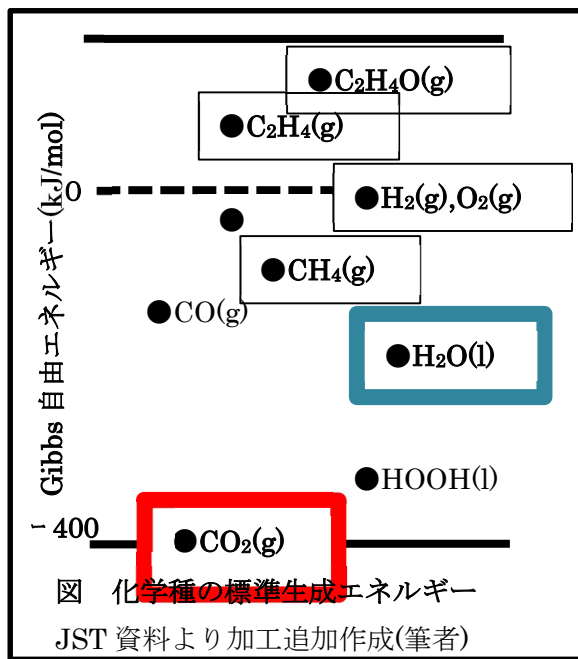


図2 化合物の推算 ΔG 概略図

厳密さに欠けるが、概ねオレフィンや水素が CO₂ に比べ、高い位置にあり、2 mol の水(わずかに-200kJ/mol 以下)を排出すると CO₂(-400kJ/mol)以下になる事がわかる。

4) 化石燃料と再エネの炭酸ガス排出量

そこで水素やメタノールの製法時の CO₂ 排出量を考えてみよう。

水素の製造に関して化石資源と再生可能エネルギー使用との関係を表1で見ると、

表1 水素製造での CO₂ 排出量比較³⁾

従来の製法	10.6kg-CO ₂ -eq./H ₂ -kg
再エネでの製法	0.43kg-CO ₂ -eq./H ₂ -kg

計算の仮定にもよるが、メタン水蒸気改質で水素を製造すると 10 倍以上の CO₂ が排出されることを意味している。再生可能エネルギーでの水の電気分解なら問題はない。

また、メタノール製造で考えて見る。

表2 メタノール製造での同様な比較⁴⁾

従来の製法	+7.7kg-CO ₂ /MeOH·kg
再エネでの製法	-0.8kg-CO ₂ /MeOH·kg

この場合も化石資源由来だと大量の CO₂ を排出する事がわかる。

計算の仮定が多少異なっているが、化石原料からの反応では「原料 CO₂ 使用量」以下に CO₂ 排出量を抑える事は出来ない。再生可能エネルギーを活用して水素やエポキシドなどを製造する必要がある。

5) 電源別 CO₂ 排出量比較

化石原料使用時は、再生可能エネルギーの 10 倍以上の CO₂ が排出する事になる。

表3 各種電源別 CO₂ 排出量

石炭火力	975g-CO ₂ /KWh
石油火力(742) LNG 火力(608-519)	
太陽電池	51 g-CO ₂ /KWh
風力(29) 原子力(21) 地熱(15)	

(出典:電力中央研究所)

6) 石油化学の将来像の根底には再エネ

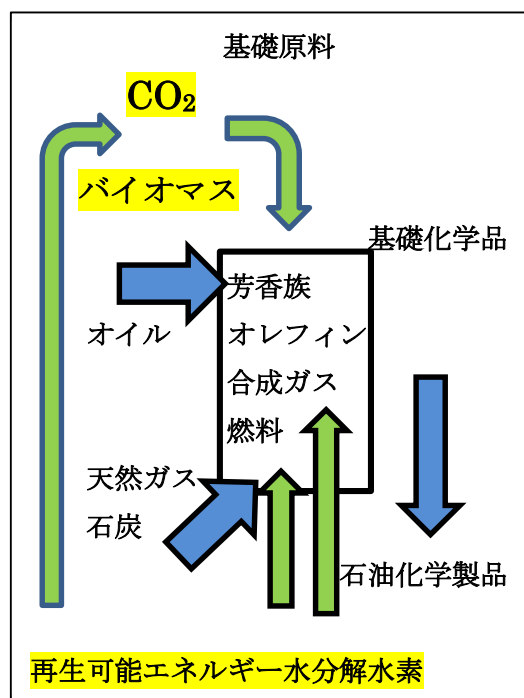


図3 将来の石油化学原料多様化の構想

将来の石油化学の原料は選択が広がると言われているが、図3の様に再生可能エネルギー(太陽光発電での水分解水素)が大前提である。欧州の今後の姿を描く。

3. 日本の再エネの難しさ

日本での再生可能エネルギーは固定価格買取制度(2019年3兆円負担)もあり太陽光発電は電源構成で8%弱(19年度)になった。資源エネルギー庁のホームページに、再エネが主電源になるには4つの問題が指摘されている。要約すれば、①コスト高い。②安全性の問題(メガソーラを急傾斜地に設置し豪雨等で災害を起こし、87自治体で、禁止を含め種々の規制条例を定めた。)③再エネ適地との電源系統は多くの投資が必要。④太陽光は効率10%程度と低く、更に季節、天候に左右される。現実には変動に対しバックアップは火力発電で補っている。

安価になったとは言え、欧州の7円/kWhに対し日本は13円/kWhに近くまでようやく来たと報じられている。日本では再エネ適地がない事がコスト高の要因と考えられる。

4. もう一度ΔGを考える

日本の再エネはローカルには成立する場合もあるだろうが、主電源になるには遠い。もう一度、反応に立ち返る。

2-2)で取り上げた総説にはアミン類のフォルミル化反応が多くの場合、ΔGが+で熱力学的に不利であるが、pyrrolidineの反応では室温、6気圧で転化率90%になる。

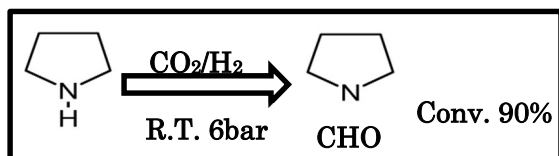


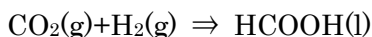
図4 フォルミル化反応

他のアミン類でも高压など条件次第でフォルミル化反応が進行する。

更にギ酸合成に関して興味深い記述があった。

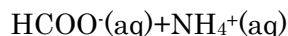
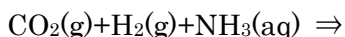
1) 反応媒体、アミンの存在

ギ酸をCO₂とH₂より合成する反応はΔGが正で熱力学的に不利である。



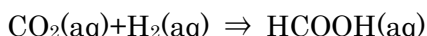
$$\Delta G = +32.8 \text{ kJ/mol}$$

ところがアンモニア水存在下では負になる。



$$\Delta G = -9.5 \text{ kJ/mol}$$

また水溶液反応でも負になる。



$$\Delta G = -9.5 \text{ kJ/mol}$$

2) フローを使った上手い反応

窒素を導入したイオン液体を用いた反応でギ酸を合成する反応プロセスが紹介されている。未反応ガスは循環させている。

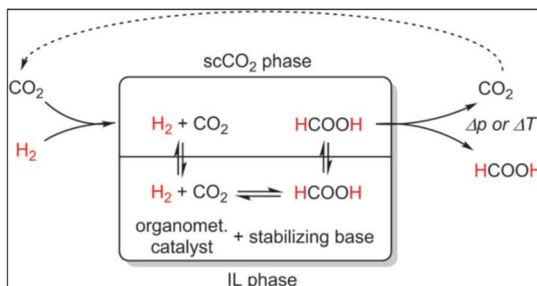


図5 2層系フロー反応系

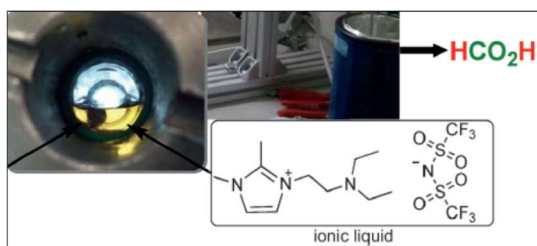


図6 イオン液体&2層系ののぞき窓

イオン液体は、窒素含有化合物でもあり Ru 触媒の存在下、炭酸ガスの水素化が進む。超臨界 CO₂ 層へ分配されたギ酸は、系外へ出る。一方、未反応 CO₂ は循環されて反応器に戻る。元々のコンセプトは BASF 社でアルキルアミンとジオールの 2 層系で開発されパイロットプラントまで進んだ。

5、まとめ：結局、再エネは必須

大原則である CO₂ を利用して実質炭酸ガス削減するには、再エネの利用が可能か、が一番の問題である。

一方、狙った反応で CO₂ 利用以上に、反応自身で出さない指針は ΔG で判断できる。単純に ΔG から不利な場合でも、反応場であるプロセスを工夫すると ΔG の反転、すなわち反応が不利でなくなることを示した。

CO₂ 削減に関しては、CCS や藻での処理など研究されているが、実用化へは遠いようである。

もう一つ、CO₂ からメタノールを合成するプラント CRI に関して紹介する。

2010 年頃に 5000t/y 規模のパイロットプラントが稼働した。アイスランドの地熱発電を利用して水の電気分解で水素を取り、CO₂ と反応させる。



図7 メタノールプラント CRI

CRI: Carbon Recycling International

最近、開発状況の報告を目にした。⁸⁾

製造プロセスも水素発生プロセスもスケールアップで苦労している。CO₂ 反応特性上の欠点にも言及している。

最後に

1) 米国ベンチャー Lanza Tech 社は合成ガス(CO₂ も含む⁹⁾)などを発酵法でエタノールに変換する技術を開発した。製鉄排ガス処理(三井物産)やごみ処理(セキスイ化学)に適用し開発を進めている。期待したい。

2) 補助金を利用した水素ステーションで会計検査院から、再エネ以外を使用していたと指摘を受けた。135 箇所の水素ステーションがあるが再エネ由来の水素だろうか。福島県浪江町の世界最大級の太陽光発電に併設し水素製造設備(水の電気分解で 1200Nm³/h)が完成。現状の水素価格は LNG 由来水素の 10 倍程度の様だ。

電気自動車 EV も再エネ起源の電源でないと温暖化ガス削減に貢献しない。

参考文献

- 1) 吉田徳久著 環境政策のクロニクル
早稲田大学出版部(2019 年 9 月出版)
- 2) Chem. Ing. Tech. 2014, 86, (4) 497-503
- 3) Chem. Rev. 2018, 118, 434-504
- 4) 藤田ら 資源・エネルギー 40(3) 2019 6
- 5) Phil. Trans. R. Soc. A 303: 20140177. 2015
- 6) Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 7296
- 7) J. Env. Chem. Eng. 6(2018) 5771-5794
- 8) ORIGINAL RESEARCH published: 27 Sep. 2028 doi:10.3389/fchem.2018.00446
- 9) MicrobiologyOpen. 2019; 8: e639. | 1-15
<https://doi.org/10.1002/mbo3.639>
(日付) 2020 年 11 月 22 日