

NEDO脱炭素技術分野成果報告会2025 プログラムNo.3

CO₂マルチユーズ基幹化合物とバイオポリマー製造法の 研究開発

カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発／カーボンリサイクル・
次世代火力推進事業／カーボンリサイクル技術の共通基盤技術開発

発表：2025年7月17日

国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構

発表者名 工藤 真二*、田原 淳士**、外城 稔雄***

*(国)九州大学、**(国)東北大学、***CHEMIPAZ(株)

問い合わせ先 (国)九州大学 E-mail: kudo.shinji.641@m.kyusyu-u.ac.jp TEL: 092-583-7795

背景

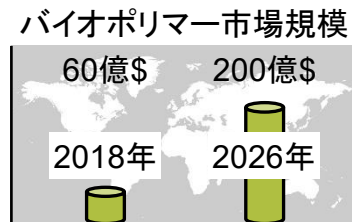
One day, commodity chemicals ... will be produced nearly exclusively from plant-derived sugars rather than fossil-based raw materials.
“Biomass or Bust” C&EN 82 (2004) 31

提案の背景にある考え

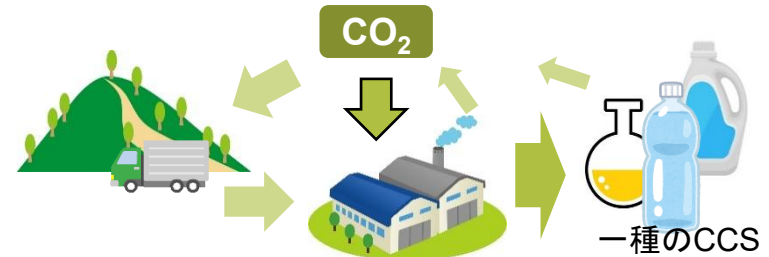
「石油化学の原料を代替するオプションはバイオマスとCO₂をもって他にない」

化学産業：膨大なCO₂削減ポテンシャル

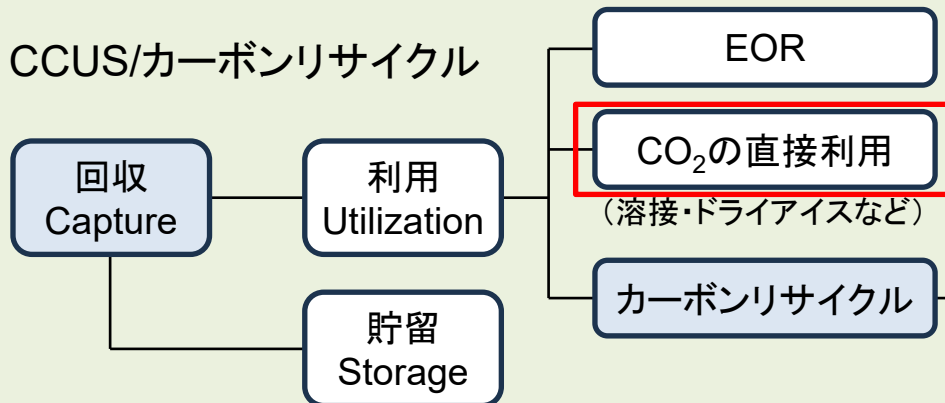
プラスチック 3～4億トン/年
(1.0～3.8ギガトン-CO₂の削減ポテンシャル)
有機溶剤 2千万トン/年



・CO₂導入による削減効果増大



CCUS/カーボンリサイクル



1. 化学品

- ・含酸素化合物(ポリカーボネート, ウレタンなど)
- ・バイオマス由来化学品
- ・汎用物質(オレフィン, BTXなど)

2. 燃料

- ・液体燃料①(合成燃料(e-fuel, SAF))
- ・液体燃料②(微細藻類バイオ燃料: SAF, ディーゼル)
- ・液体燃料③(バイオ燃料(微細藻類由来を除く): MTG, エタノールなど)
- ・ガス燃料(メタン, プロパン, ジメチルエーテル)

3. 鉱物

- ・コンクリート, セメント, 炭酸塩, 炭素, 炭化物など

4. その他

- ・ネガティブ エミッション(BECCS, ブルーカーボン/マリンバイオマス, 風化促進, 植物利用など)

・カーボンリサイクル技術ロードマップ

・グリーン成長戦略

においてもバイオマス利用は主役のひとつ

背景、目的

バイオマス・CO₂由来の基幹化合物やポリマー製造技術の開発は極めて重要

課題1: バイオマス由来基幹化合物

非可食原料からの変換スキーム



大半の既往基幹化合物の原料は糖(グルコース)

遅速でコスト高な成分分離や糖化がボトルネックとなり化石由来品との競争に難

課題2: CO₂由来基幹化合物

従来ターゲットの例(H/C比)

メタン CH₄(4)
メタノール CH₃OH(4)
オレフィン C_nH_{2n}(2)
ギ酸 H₂CO₂(2) 等

エネルギー目的が多い
貯蓄がやや困難
多量の水素が必要

課題3: バイオポリマー

バイオプラスチック導入基本方針
(現状の課題)

- 国産非可食原料へのシフト
 - 低コスト化
 - 機能の多様化(ラインナップ拡大)
 - 使用後のフロー
 - 持続可能性
- CO₂導入も求められる

提案者が有する技術



熱分解

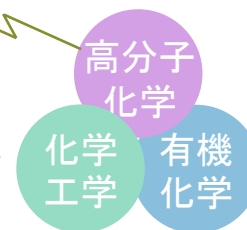
瞬時に小分子に分解
選択的分解も可
他の試薬不要

シュウ酸 H₂C₂O₄(H/C = 1)

CCUのターゲットとして稀
低H/C
貯蓄性に優れる(常温で固体)
多様な用途

開発・販売実績

異分野融合
研究体制

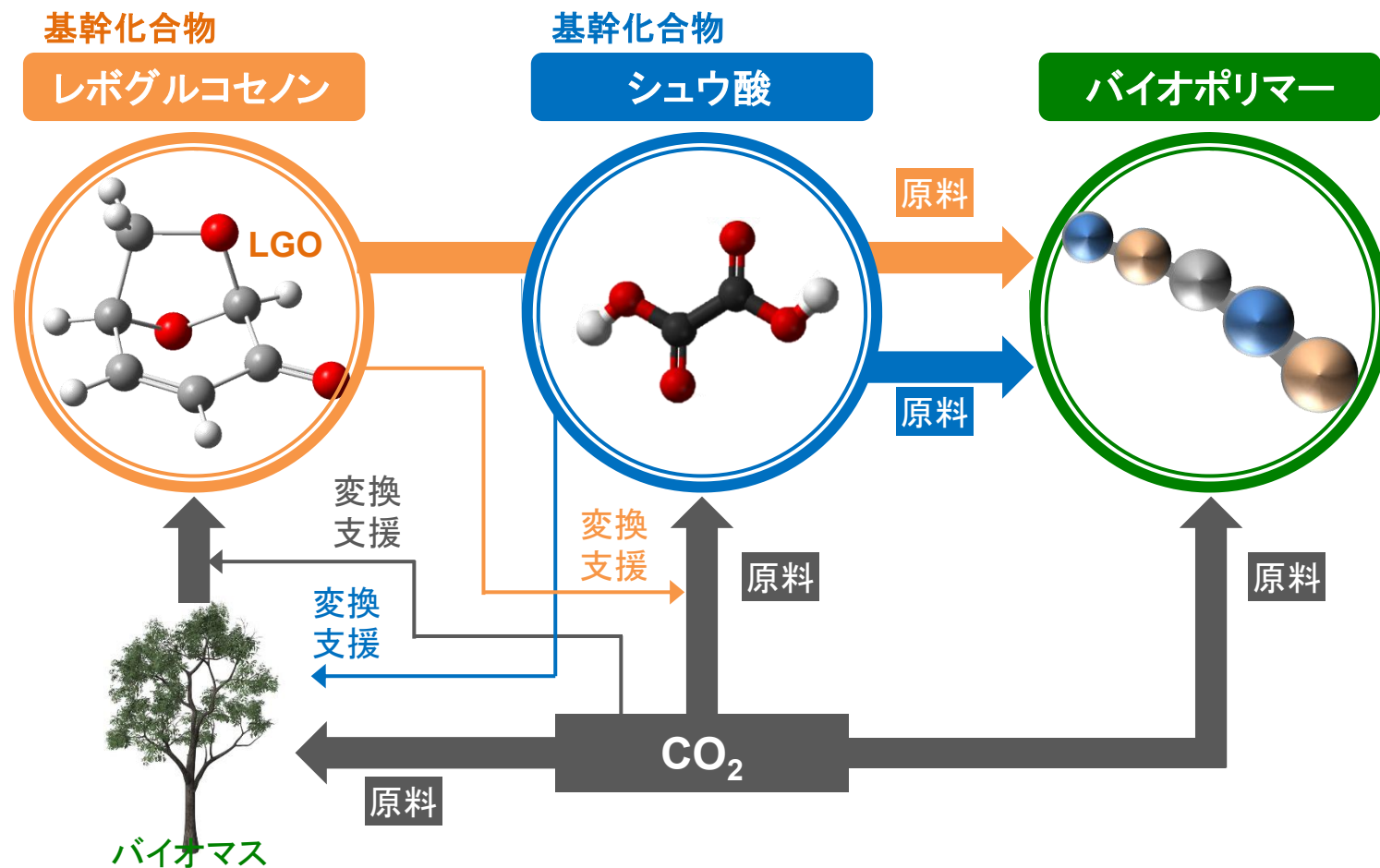


目的

課題1～3を克服してCO₂由来バイオマスとCO₂を原料とする新たな基幹化合物、バイオポリマー製造技術を開発

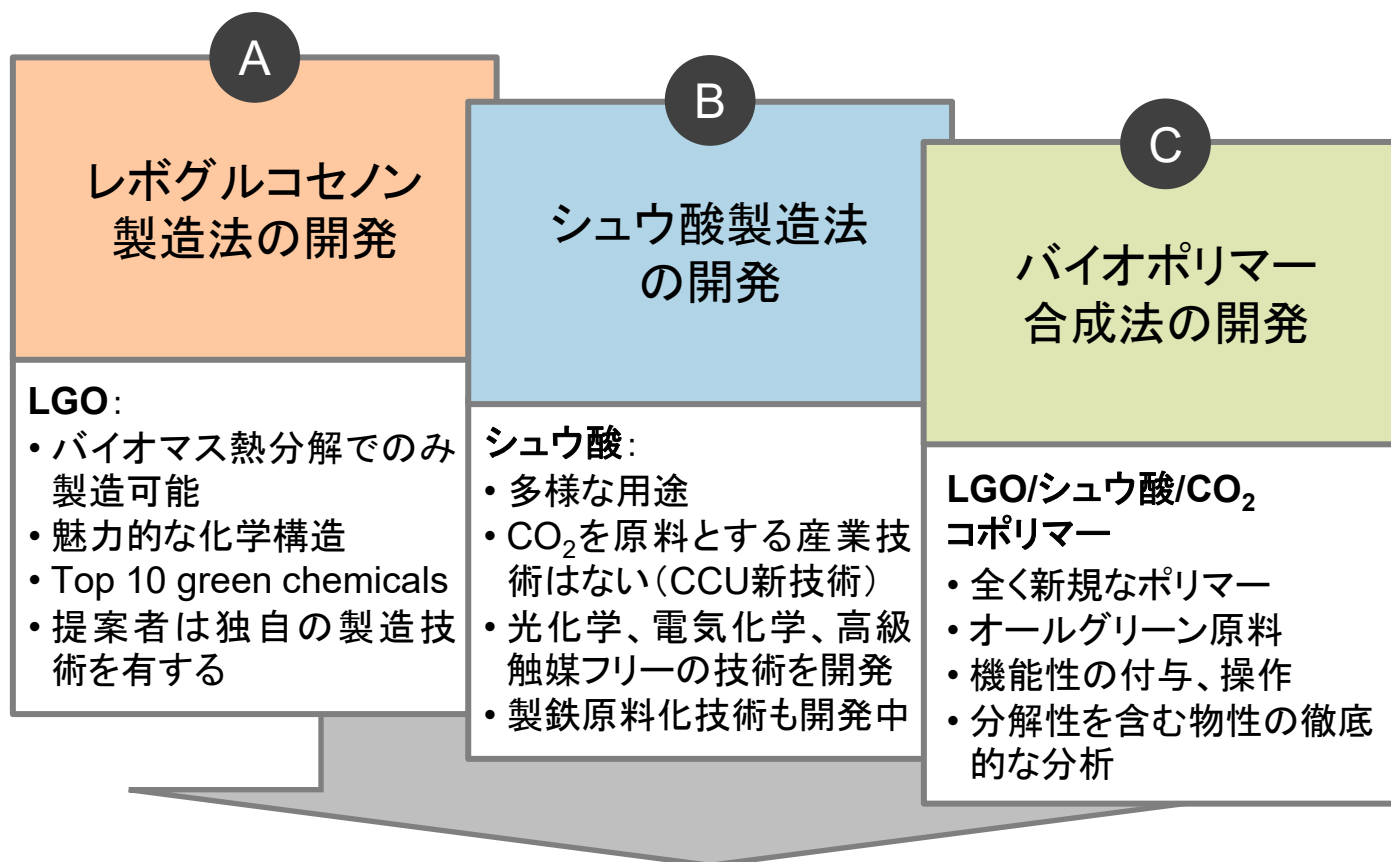
研究概要

課題 CO₂マルチユーズ基幹化合物とバイオポリマー製造法の研究開発



CO₂が起点、原料、及び直接的あるいは間接的な支援剤として機能するプロセスによりレボグルコセノン(LGO)、シュウ酸、バイオポリマーを製造する技術を開発する。

研究実施内容



- プロダクトごとに研究項目を設定
- 資源量が豊富であらゆる集積場所で入手可能なCO₂が原料であるため、各製品が異なる場所、事業主体で生産されても、それらを互いに融通あるいは売買すれば全体プロセスが実質的に成立

期待されるCR共通基盤技術底上げへの貢献

基幹化合物

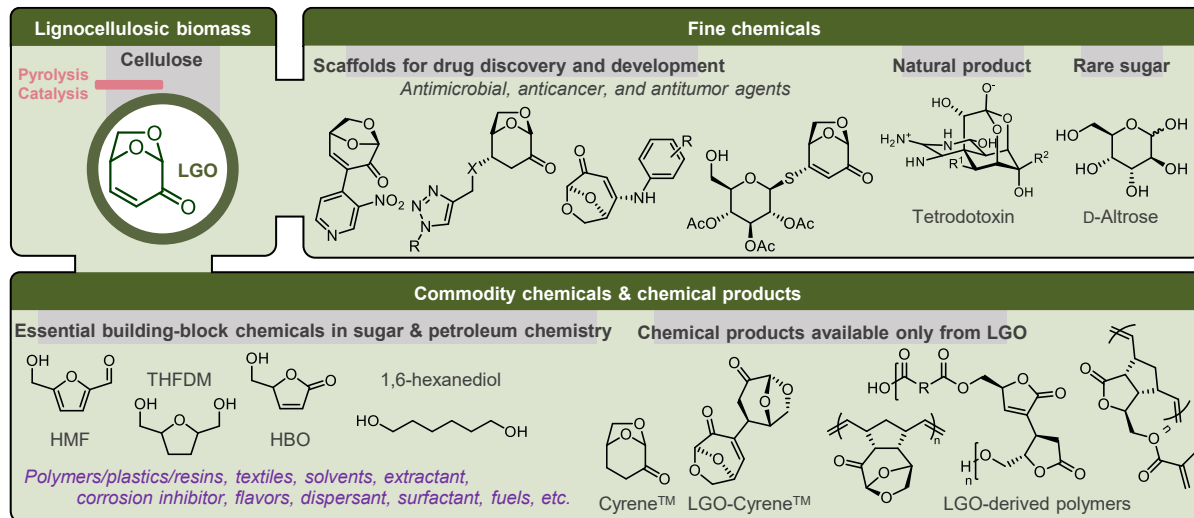
多様な用途があり製造技術
そのものが共通基盤技術

LGO

用途

シュウ酸

農薬、医薬品、化学品(エチレン
グリコール含む)原料、レアア
ース精製、なめし剤、次世代製鉄
→ CCUの新オプション



Copyright 2020 American Chemical Society: *Energy Fuels* 35 (2021) 9809

バイオポリマー

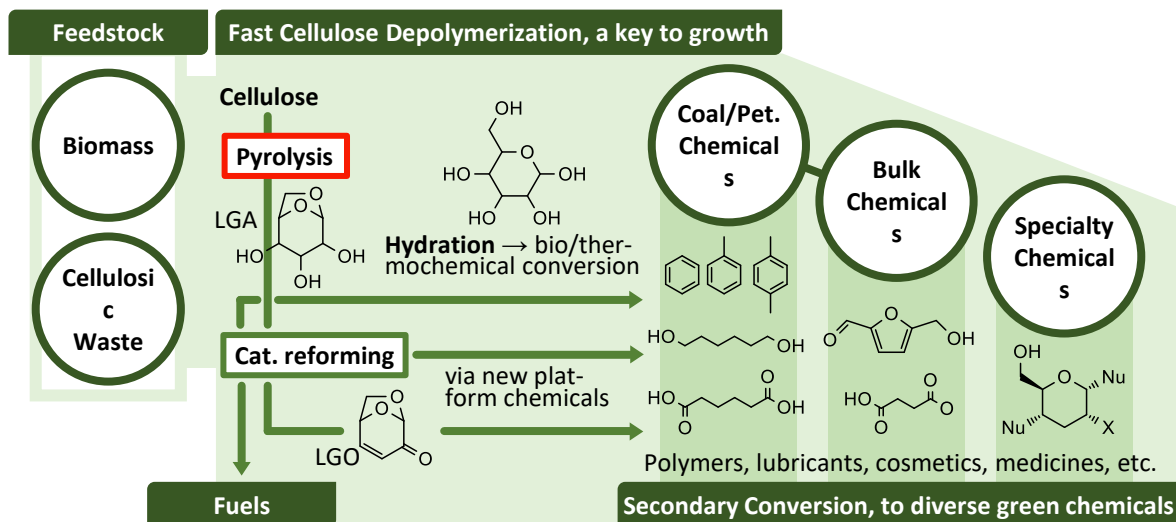
豊富な種類の物性、機能を有するポリマーラインナップ

熱分解技術

バイオマスCRの起点となる
共通基盤技術

熱分解⇒

- 従来の糖化学
- LGO以外の化合物 (BTX等)
- 液体燃料 (バイオオイル)
- 合成ガス



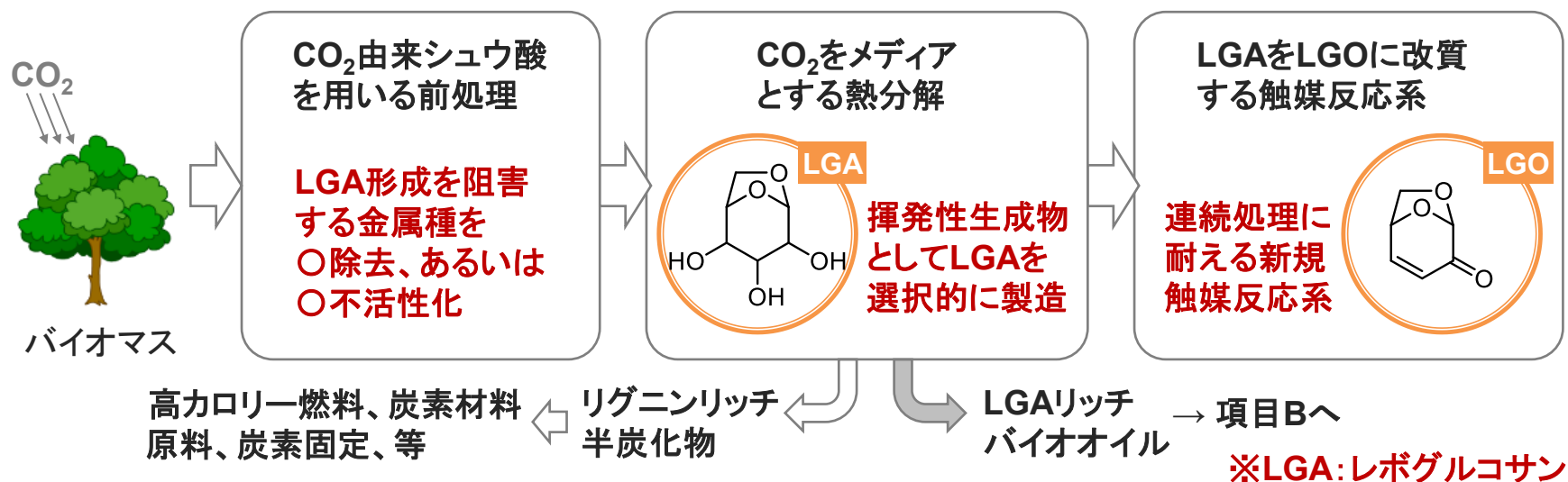
研究項目A

担当:九州大学

A

レボグルコセノン製造法の開発

CO₂の支援を経るセルロースの熱分解特性を最大限に活かしたLGO製造法



シュウ酸を用いる前処理

金属種の除去あるいは不活性化により熱分解におけるLGA収率を最大化する処理条件を確立

CO₂をメディアとする熱分解

CO₂を媒体とする流動層熱分解で収率30 wt%-セルロース以上でのLGA連続製造を目標

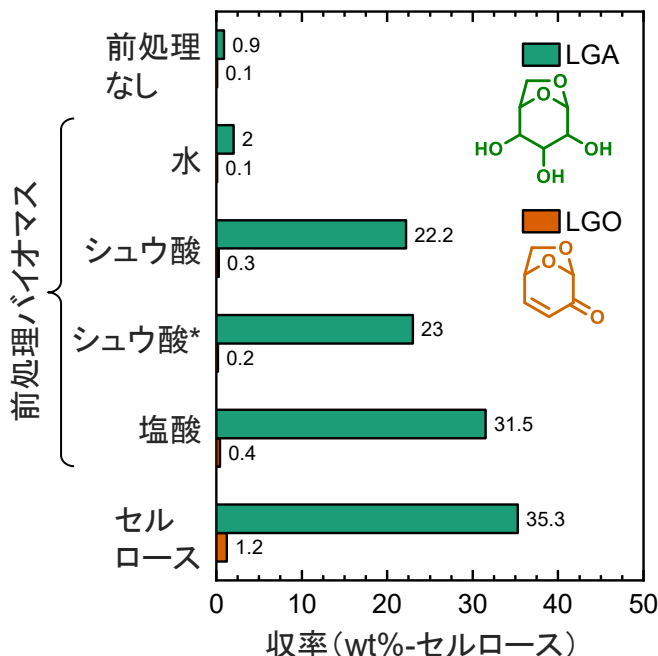
LGAをLGOに変換する触媒反応技術

触媒開発を経てLGAと同等の収率でのLGO連続製造

原料は主にスギとした。他のリグノセルロース系バイオマス、古紙等も原理的には原料化可能 7

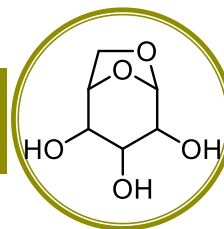
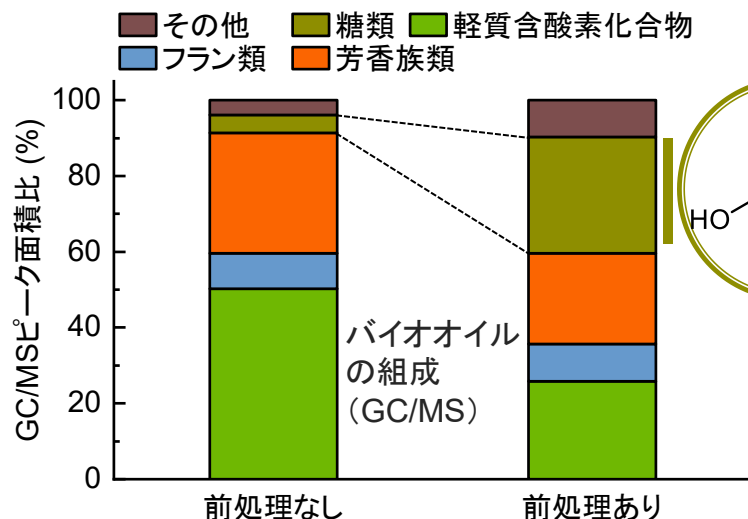
研究項目A: 研究成果

LGA製造



前処理条件や熱分解条件がLGA収率に及ぼす影響を小型固定層熱分解で分析

→ 前処理による飛躍的な収率向上、CO₂を媒体とすること可



LGA: LGOの前駆体、項目Bのギ酸原料

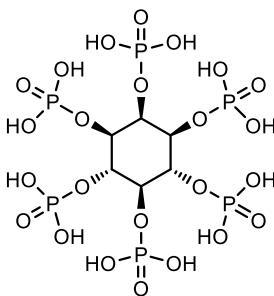
連続式熱分解試験
→ 前処理でLGA収率が6倍以上向上、LGA(バイオオイル)製造に成功

Copyright 2025 The Iron and Steel Institute of Japan:
Tetsu-to-Hagane, DOI: 10.2355/tetsutohagane. TETSU- 2025-021

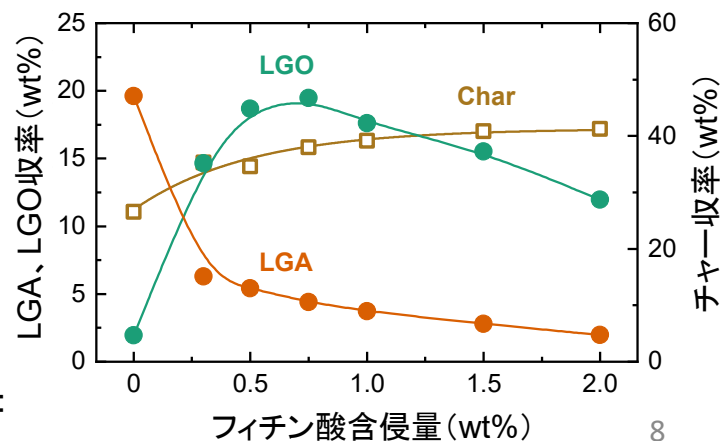
LGO製造

複数種の触媒(液状触媒、分子触媒、固体触媒二種類)を開発、LGO収率や連続式反応系への適用性の観点で比較

- バイオリニューアルな触媒としてフィチン酸を用いて連続式試験で高収率LGO製造に成功
- 固体触媒を用いる消耗性の試薬を使わない反応系を提案、試験



バイオマス由来触媒:
フィチン酸



Copyright 2025 Royal Society of Chemistry:
RSC Sustainability 3 (2025) 1366

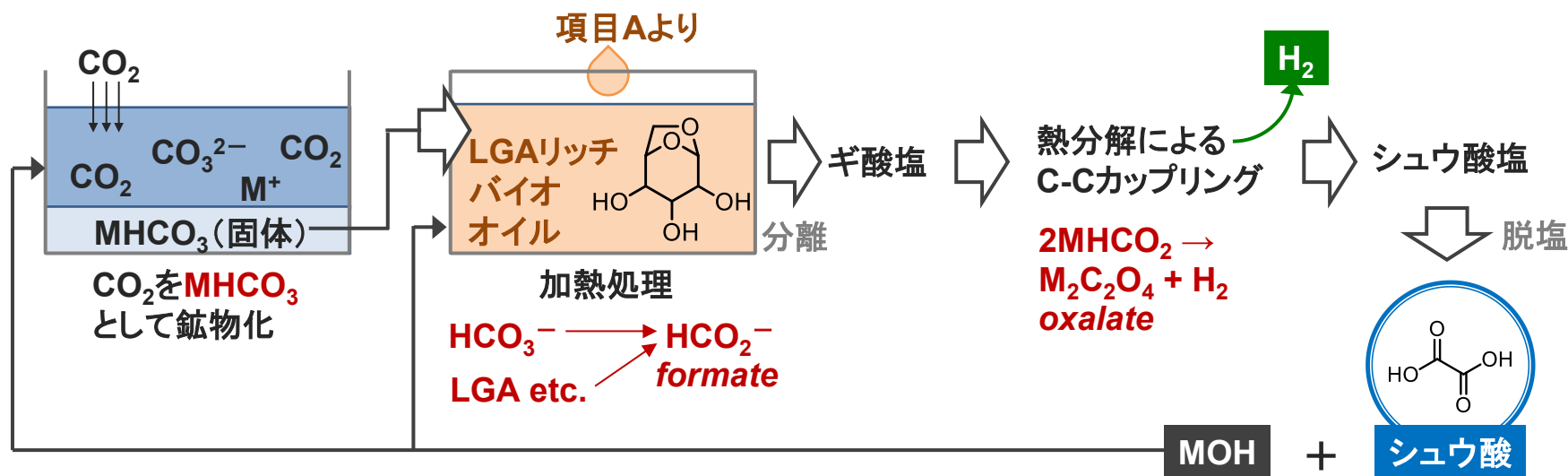
研究項目B

担当:九州大学、東北大学

B

シュウ酸製造法の開発

CO₂を原料とする光化学、電気化学、高級触媒フリーシュウ酸合成法



重炭酸イオンの還元

重炭酸として投入するCO₂及びバイオオイル有機物をギ酸に転換する技術の確立

ギ酸塩熱分解

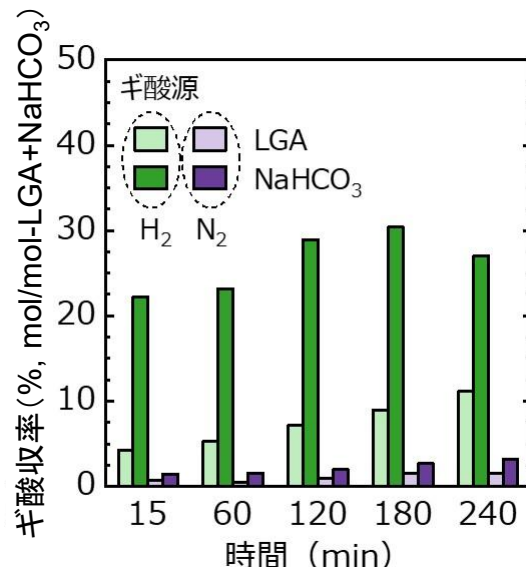
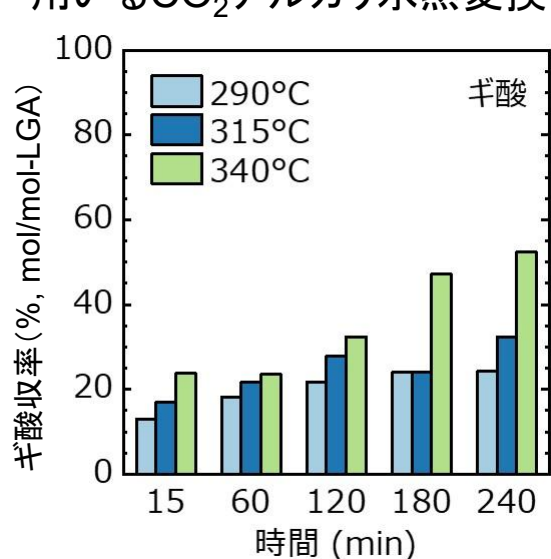
ギ酸塩の大半をシュウ酸塩に転換する技術(条件、反応操作法)の確立、反応機構の解明

全体プロセス

CO₂からシュウ酸に至るプロセスの提示、技術課題の抽出

研究項目B: 研究成果

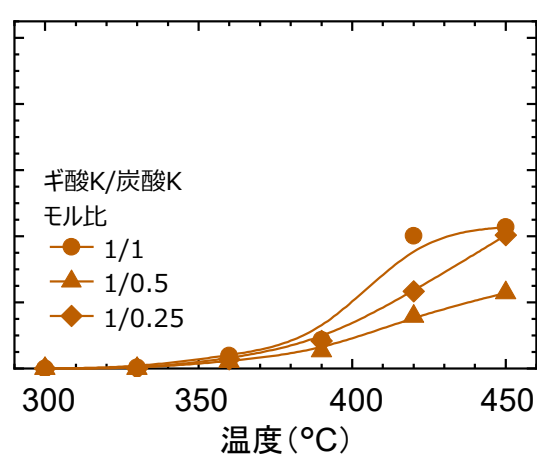
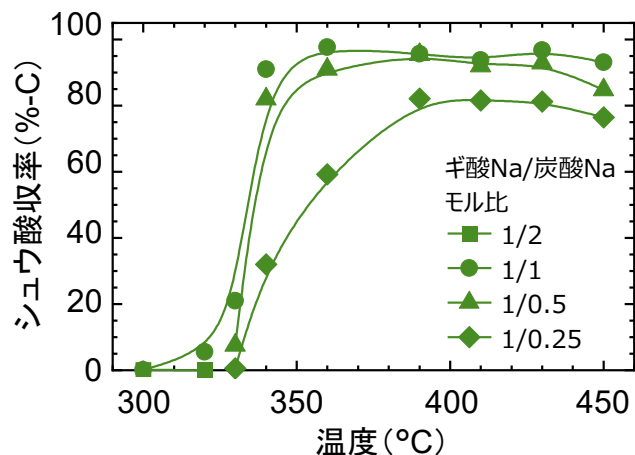
バイオオイルモデル化合物LGAを還元剤として
用いるCO₂アルカリ水熱変換



ギ酸塩の熱分解によるシュウ酸塩合成

多様な条件でのギ酸塩熱分解を行い、添加する触媒の種類、量や反応条件がシュウ酸塩収率に及ぼす影響を整理。ほぼ100%の収率でシュウ酸塩を得ることに成功

実バイオオイルを用いたCO₂アルカリ水熱変換でもLGAの場合と同等のギ酸収率を示すことに成功。水溶液からのギ酸塩回収、シュウ酸塩化も実施



CO₂とNaOH水溶液から生成する重炭酸Na水溶液にLGAを添加して水熱試験

LGAは重炭酸イオン還元剤及びギ酸源となる。これまでに報告のあるバイオマス由来化合物と比べても優れた添加物。乳酸がギ酸の主な中間体となることを解明

ただし重炭酸イオン由来のギ酸収率が極めて低かったため、水素を加圧添加して反応を行ったところギ酸収率を飛躍的に向上させることに成功

アルカリ水熱変換に要する水素はギ酸塩の熱分解で副生する水素で補えることを示唆

研究項目C

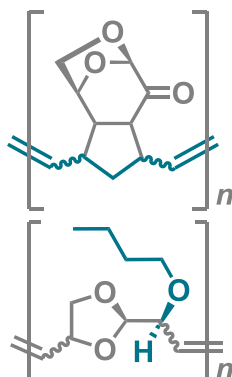
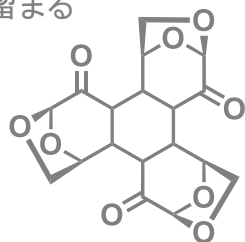
担当: 東北大学、CHEMIPAZ

C

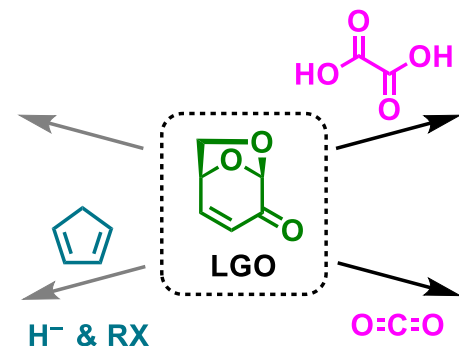
バイオポリマー合成法の開発

CO₂/シュウ酸/バイオマスコポリマーの開発/物性・分解性評価

単重合は立体的
要因で多量化
に留まる



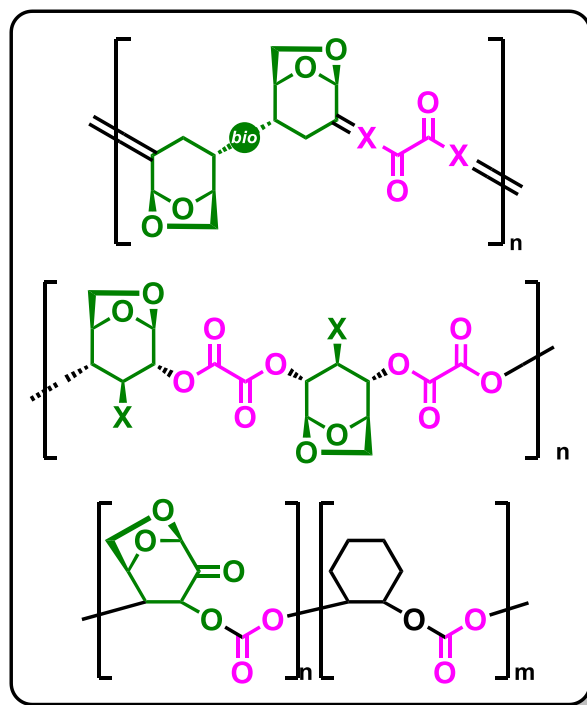
LGO類...他のバイオマス群
とは一線を画す有機合成上
高付加価値な化合物
(共役ケトン、多環骨格)



LGOは1970年代の
発見以後、半世紀にわたり
製造コストの高いバイオマス
⇒当初は創薬分野に利用

**LGO工業化に伴いコスト
低減⇒マス利用としての
可能性**

シュウ酸および LGO 類を用いる
バイオマスポリマー合成



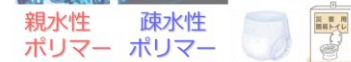
CO₂およびLGO 類を用いる
バイオマスポリマー合成

物性評価
変性・修飾



物性評価

開環 / 架橋処理による
ポリマー変性



親水性
ポリマー

疎水性
ポリマー

分解性評価

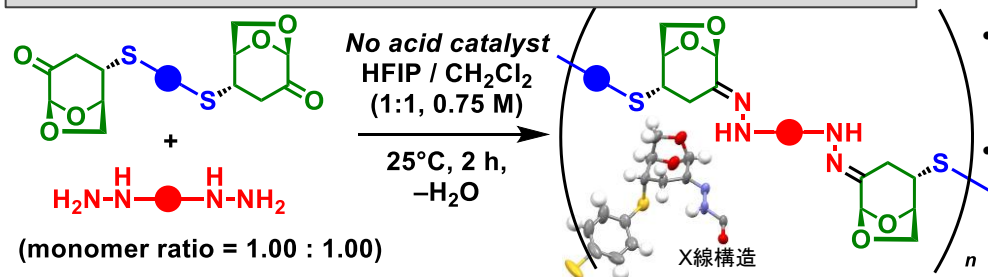


分解性
評価

【項目C】LGO含有モノマーをCO₂/シュウ酸誘導体・類縁体でつなぐ

研究項目C: 研究成果

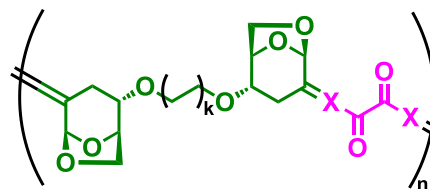
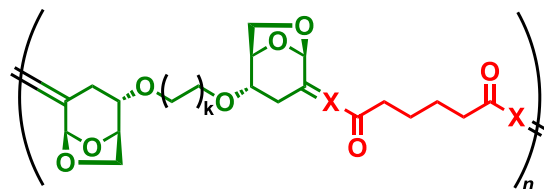
シュウ酸とLGO含有モノマーを用いたポリマー合成



- 室温、2時間、**無触媒**での交互縮合重合を実現
- 立体選択的 (S:exo-, C=N:trans-) に高分子鎖を形成 (NMR, X線) ⇒ LGO本来のキラリティを保持したキラルポリマー (後述)
- シュウ酸/LGO ポリマーを合成するとともに、類縁体となる種々の炭素数 (1~10) の架橋剤を用いた LGO バイオポリマーを合成し、構造物性交換について議論
- 架橋剤の構造によって多様な物性を発現
 - ① 芳香族ジチオール架橋(下表)…高い熱安定性
 - ② 脂肪族ジチオール架橋(下表)…オルガノゲル特性

	Ph-C1 polymer $M_n = 6,200$ $M_w = 14,400$ $PDI = 2.31$ $T_{deg} = 244\text{ }^{\circ}\text{C}$	Ph-C2 polymer $M_n = n.d.^{*1}$ $M_w = n.d.^{*1}$ $PDI = n.d.^{*1}$ $T_{deg} = 266\text{ }^{\circ}\text{C}$	Ph-C4 polymer $M_n = 4,900$ $M_w = 14,200$ $PDI = 2.93$ $T_{deg} = 249\text{ }^{\circ}\text{C}$	Ph-C6 polymer $M_n = 7,300$ $M_w = 19,200$ $PDI = 2.64$ $T_{deg} = 267\text{ }^{\circ}\text{C}$	Ph-C10 polymer $M_n = 10,100$ $M_w = 21,600$ $PDI = 2.15$ $T_{deg} = 271\text{ }^{\circ}\text{C}$
	C4-C1 polymer DMF swelling 膨潤率 212% オルガノゲル化	C4-C2 polymer DMF swelling 膨潤率 229% オルガノゲル化	C4-C4 polymer DMF swelling 膨潤率 233% オルガノゲル化	C4-C6 polymer DMF swelling 膨潤率 430% オルガノゲル化	C4-C10 polymer DMF swelling 膨潤率 434% オルガノゲル化

③ ジオール架橋…高いバイオマス質量含有率ポリマー

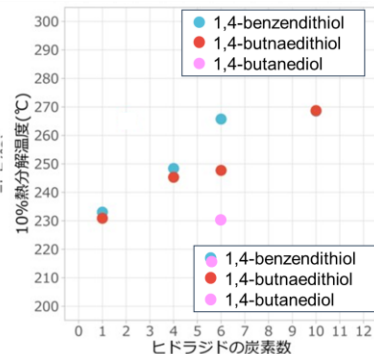


“All-biomass”
LGO/シュウ酸
ポリマーを合成

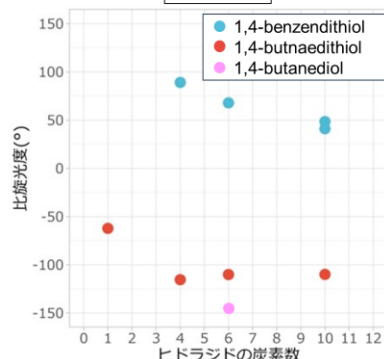
研究項目C: 研究成果

LGOバイオポリマーの物性(抜粋)

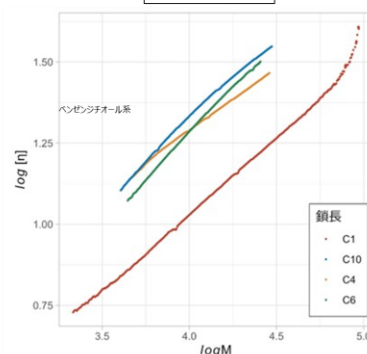
熱分解温度



旋光度

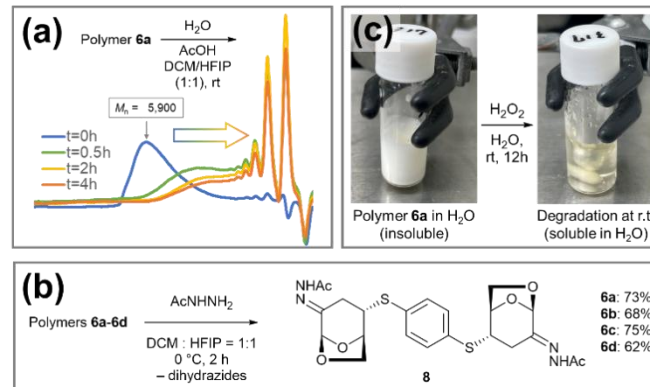


固有粘度



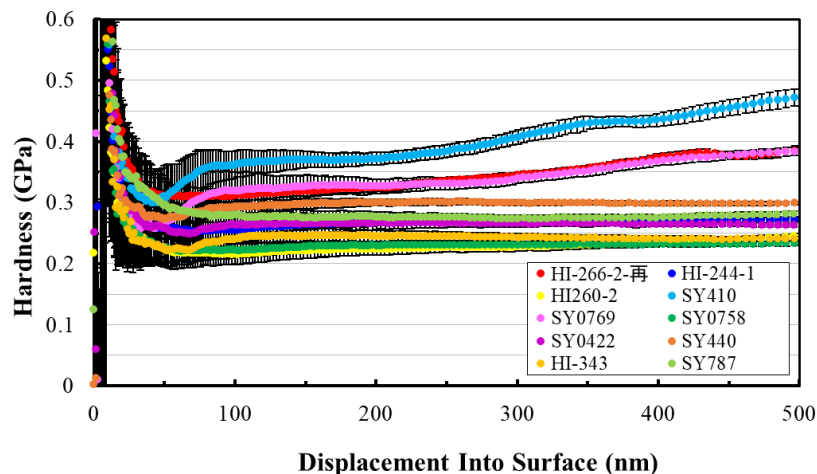
モノマーの組成に応じた多様な物性

LGOバイオポリマーの分解



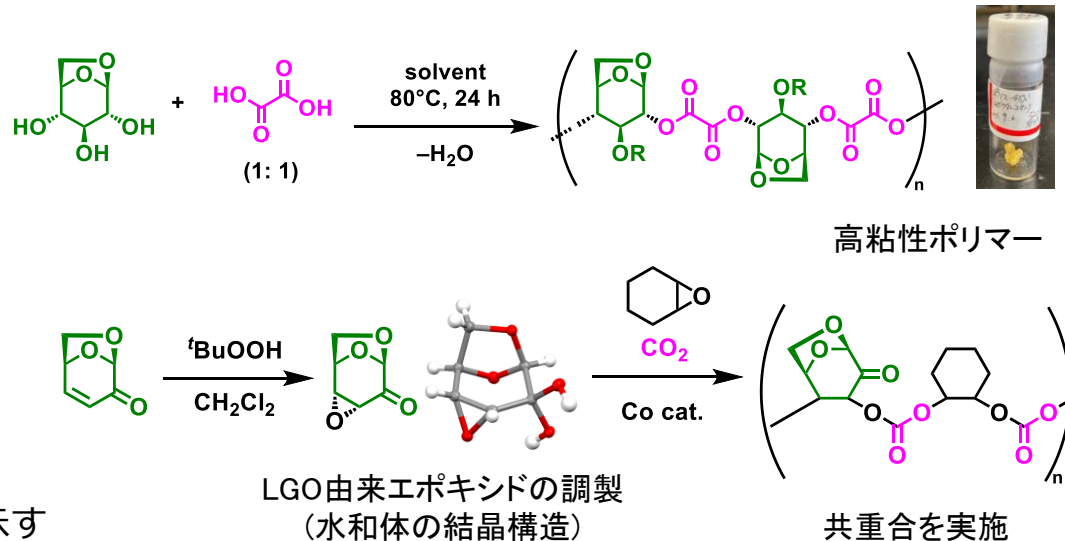
簡便な化学処理による室温での水分解

LGOバイオポリマーの機械物性

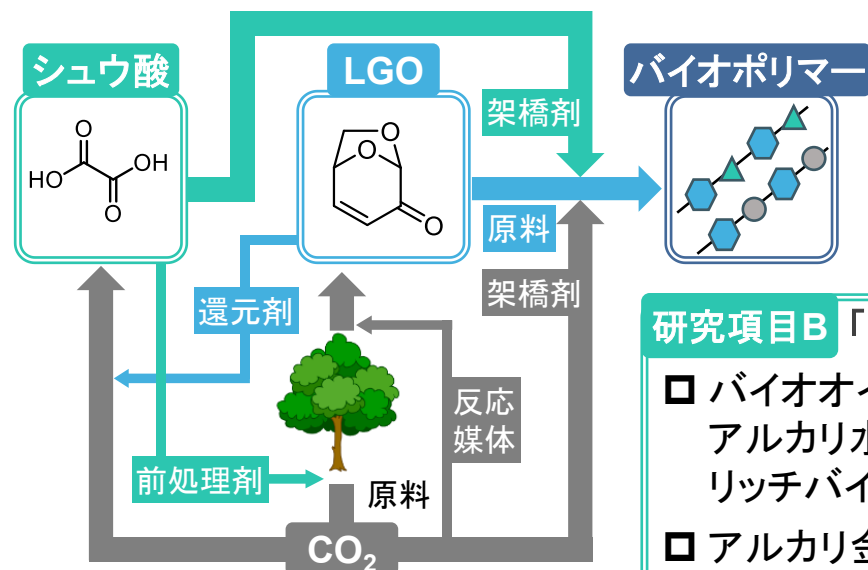


一部は汎用プラスチック相当の機械強度を示す

CO₂とLGOを用いたポリマー合成



まとめ及び今後の技術課題



CO₂が起点、原料、及び直接的あるいは間接的な支援剤として機能するプロセスにより2つの基幹化合物(レボグルコセノン(LGO)、シュウ酸)とバイオポリマーを製造するスキームを提案、各プロダクトを製造する基盤技術の確立を目指した研究を実施

研究項目B「シュウ酸製造法の開発」

- バイオオイルモデル化合物であるLGAを還元剤として添加したCO₂アルカリ水熱変換で高収率ギ酸合成に成功。実際に調製したLGAリッチバイオオイルを用いても同等の収率でギ酸塩を製造
- アルカリ金属炭酸塩を触媒として添加したギ酸塩の熱分解でほぼ100%の収率でシュウ酸塩を得る反応条件を提示
- CO₂の導入法(重炭酸塩化するかガスのまま用いるか)、ギ酸塩の回収法、シュウ酸塩の脱塩を含む全体プロセスの詳細検討が必要

研究項目A「LGO製造法の開発」

- 中間体であり、項目Bの原料となるLGAに富むバイオオイルの連続式製造に成功。CO₂を媒体、CO₂由来シュウ酸を前処理剤として使用。
- バイオマス由来化合物を触媒として含浸したバイオマスの熱分解でLGOの連続式製造に成功
- 低コスト化を目指すには固体触媒を用いる系で、低温で作動する触媒を見出しLGOの高温域滞留時間を最小化する反応器設計が必要

研究項目C「CO₂からのバイオポリマー合成法の開発」

- 主鎖にLGOを含むバイオポリマーを合成。LGO由来の光学活性情報を損なうことなく精密に配列された機能性ポリマーの合成に成功
- CO₂およびCO₂由来のシュウ酸やシュウ酸誘導体との共重合を達成。シュウ酸を含むジカルボン酸を用いた類縁体との比較により、架橋剤の種類に応じ多様な物性を発現。汎用性プラスチック代替の可能性を示唆、さらに簡便な化学処理による水分解を達成
- 含シュウ酸ポリマー、含LGOポリマー、ともに有機溶媒への溶解性や熱安定性といった加工性の向上が課題