

Original**紫外線照射による二酸化炭素の有機物化**

中 村 勝 一

Organization of CO₂ by the Irradiation of Ultraviolet Rays

Katsuichi NAKAMURA

Kinki University Atomic Energy Research Institute
Kowakae, Higashi-osaka, Osaka 577

(1991年10月15日受理)

In the utilization of solar energy, not only the utilization of the thermal energy but the effective utilization of the chemical effects of solar energy is quite important. In this case, many studies and applications are progressed such as photovoltaics, energy storage using rearrangements, production of a new molecule using splitting and recombination, reduction of some materials by use of light etc..

This time, I attempted to convert the incombustible inorganic compounds to combustible organic compounds which can be stored the solar energy in the state that will be able to handle easily and safely.

The inorganic compound, CO₂, was preferred now as the compound is noted globally because of the greenhouse effect.

Ultraviolet rays were irradiated to the samples, CO₂, which was passing through the CO₂ saturated water and circulating in a closed system by a tubular pump.

Decrease of CO₂ was measured by a gas chromatography and showed that it corresponded to irradiation time reciprocal exponential. Ten hours irradiation diminished the CO₂ concentration by the factor of 0.4.

After 20 hours irradiation, the products existing in the water were extracted with diethylether and subjected to gas chromatography, IR spectrum analysis and MS analysis. The product was slightly yellow colored viscously substance.

In the results of the gas chromatography, few peaks considered to be an organic compound appeared.

The IR spectrum showed some absorption peaks which were correspond to -OH, -CH and olefin.

In the MS spectrum, parent existed in M/Z=368.

These results showed the product was a polyhydric alcohol.

When 3% H₂O₂ aqueous solution was used instead of the water, reaction period was shortened within 1/10.

Solar light was applied to the H₂O system, and the same results were obtained.

1. はじめに

Solar energy は、極めて良質で、かつ豊富なエネルギー源である。その上環境にやさしく、化石燃料や原子力のように公害を発生しないから、人類を含む生態系にとって理想的なエネルギーであると考えられる。

ただ、その希薄さの故に人類にとっては使いにくいエネルギーとなっている。その故に集熱、蓄熱などの熱利用に関する技術開発が鋭意進められている。しかし、このような熱利用のみならず、太陽光の赤外から紫外まで、その全放射領域にわたる利用を考えることは、良質な Solar energy の利用にとって極めて重要なことと考える。

この点について、太陽電池は、集光などの段階を経ることなくより短波長領域の Solar energy を利用する手段として有用である。また植物による光合成も巧みな Solar energy の利用である。

太陽光の中で、紫外線はその量は少ないとはいえ、夏の日焼け、冬の雪焼け等に見られるように、その化学作用はかなりのものがあるように見受けられる。この点に着目し、不燃性の無機化合物を紫外線を用いて可燃性の有機化合物に変換することにより Solar energy を貯えることを試みた。無機化合物として、近時、その温室効果の故に注目されている二酸化炭素を取り上げた。

2. 実験

CO₂ を飽和させた蒸留水中に CO₂ を通しながら、低圧紫外線ランプ（波長 254nm）で照射した（図 1）。CO₂ ガスはローラーポンプを用いて 150ml/min の定流量で閉回路中を循環させた。実験中の内圧の減少は CO₂ 飽和蒸留水を追加して調整した。照射時間は 10～20 時間であった。

照射中の CO₂ の量的変化は、随時マイクロシリンジでサンプリングし、Porapak N を充填剤とし、オープン温度 70°C、キャリアーガス He の条件下でガスクロマトグラフィーにより調べた。

照射終了後の液相から、生成物をジエチルエーテルを用いて抽出し、シリコン OV-1 を充填剤とし、オープン温度 230°C、キャリアーガス He によりガスクロマトグラフィーを行った。

この生成物はまた、NaCl セル上にコーティングし

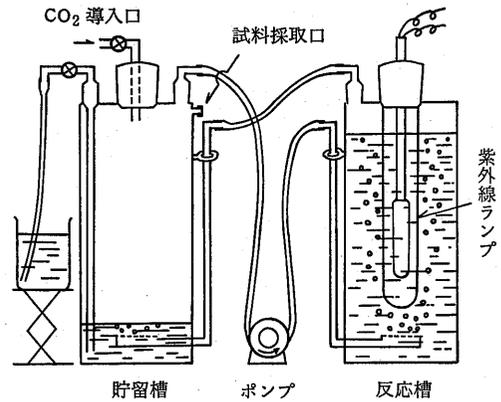


図 1 反応装置

て IR 吸収スペクトルを測定した。

さらに GC-Mass スペクトルを測定して検討した。

同様の実験を、上の蒸留水に変えて、3% H₂O₂ 水を用いて行った（この時の照射時間は 3～6hr であった）。

3. 実験結果と検討

照射中の CO₂ の減少を測定したガスクロマトグラムの例を図 2 に示す。またこれを照射時間に対してプロットしたのが図 3 である。この図で a は H₂O での、b は H₂O₂ 水での実験である。

生成物のガスクロマトグラムを図 4、図 5 に示す。同じく IR スペクトルを図 6、図 7 に示す。マススペクトルは図 8、図 9 に示す。

図 3 を見ると、CO₂ は、紫外線照射時間と共に減

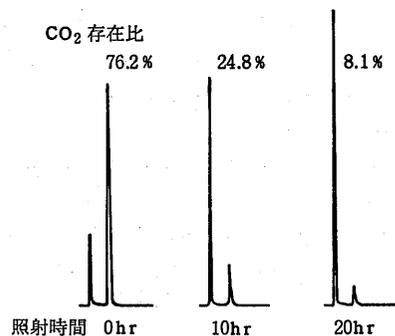


図 2 H₂O 中の紫外線照射による CO₂ の減少（ガスクロマトグラム）

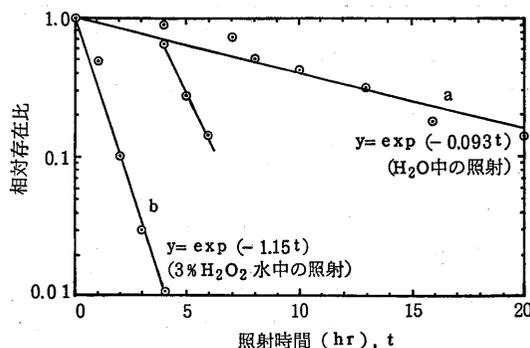


図3 紫外線照射時間と CO_2 の減少の関係

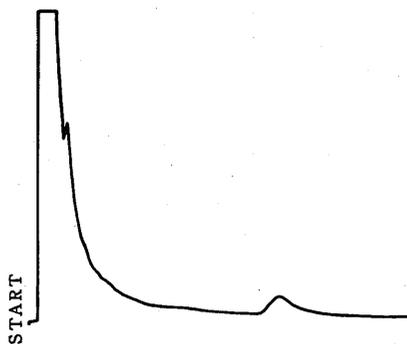


図4 H_2O 中の照射生成物のガスクロマトグラム

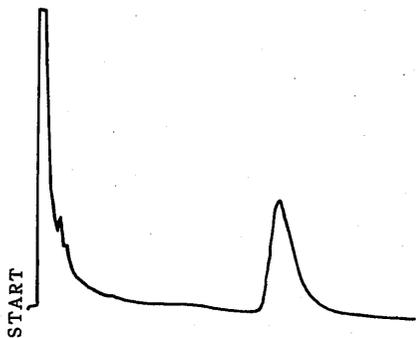


図5 3% H_2O_2 水中の照射生成物のガスクロマトグラム

少することがわかる。また、 H_2O 中での照射よりも H_2O_2 水中での照射による減少の方がはるかに速く、図3から後者の方が前者のおよそ12倍の速さで減少することが判る。図3から、照射時間に対する CO_2 の存在比 Y は、前者について $Y = \exp(-0.093t)$ 、後者について、 $Y = \exp(-1.15t)$ の関係が得られる。

照射後の液から生成物をジエチルエーテルで抽出し、溶媒を除去した後に、前者では無色に近い、後者

ではやや黄褐色を帯びた、いずれも粘調な物質を得た。これらのガスクロマトグラム(図4、図5)から、いくつかの生成物の存在が見られるが、主生成物の保持時間は、かなり接近しており、類似の物質であること、また分子量も大きいことが推定される。

IR スペクトル(図6、図7)からは、アルコール性の $-\text{OH}$ ($3,300\text{cm}^{-1}$)、同じく $-\text{C}-\text{O}$ ($1,255\text{cm}^{-1}$, $1,100\text{cm}^{-1}$, $1,000\text{cm}^{-1}$)、 $-\text{CH}$ ($2,920\text{cm}^{-1}$, $2,860\text{cm}^{-1}$, $1,460\text{cm}^{-1}$, $1,375\text{cm}^{-1}$) の吸収が見られる。また、 $1,700\text{cm}^{-1}$, $1,630\text{cm}^{-1}$ および 800cm^{-1} の吸収はオレフィンによるものと考えられる。また $1,100\text{cm}^{-1}$ 近傍の吸収はエーテル構造によるものであろう。

図8、図9のマススペクトルからは、これら両者の親イオンピークはともに M/Z 368 にあり、互いに異性体であることがわかる。分子式は $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$ と見られ図9の分裂イオンピーク M/Z 255 は $p\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ 、すなわち ① $\{(\text{CH}(\text{OH}))_3\text{CH}_3\}^+$ または、② $\{(\text{CH}(\text{OH}))_3\text{CH}_2\text{-O-(CH}(\text{OH}))_4\text{CH}_3\}^+$ と思われるが、分裂パターンから②の方が可能性が高い。また、 M/Z 135 は $p\text{-C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_6$ 、すなわち $\{(\text{CH}(\text{OH}))_4\text{CH}_3\}^+$ と思われる。

図8の M/Z 149 は $\{\text{CH}_2(\text{CH}(\text{OH}))_4\text{CH}_3\}^+$ と見られることから、生成物は図9の生成物とはエーテル結合の位置の異なる物質と見ることができ。また M/Z 279 は $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_8$ であり、この中に二重結合2個、エーテル結合1個を含むと推定される。

いずれにしても、分子量368の多価アルコールであることは確実である。

このようなアルコールがどのようにして生成するかを調べるために、照射時間を短くして、その生成物について検討した。 H_2O 中について10時間、 H_2O_2 水中について3時間の照射を行った。前者についてのガス

中村：紫外線照射による二酸化炭素の有機物化

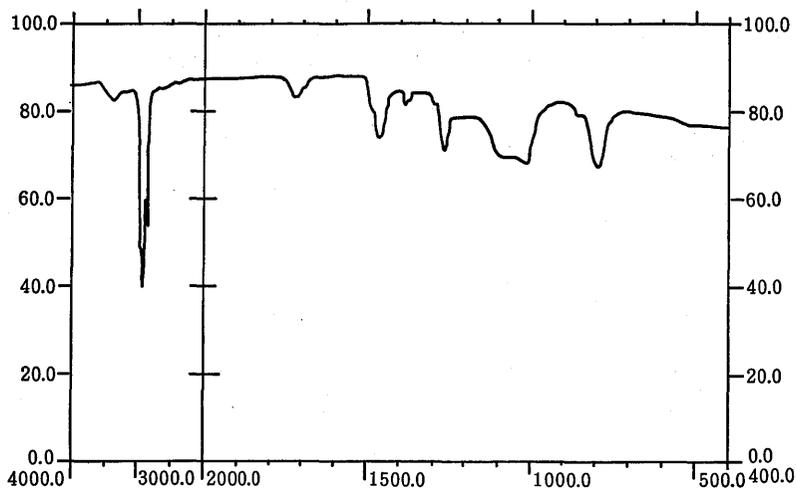


図 6 H₂O 中の照射生成物の赤外線吸収スペクトル

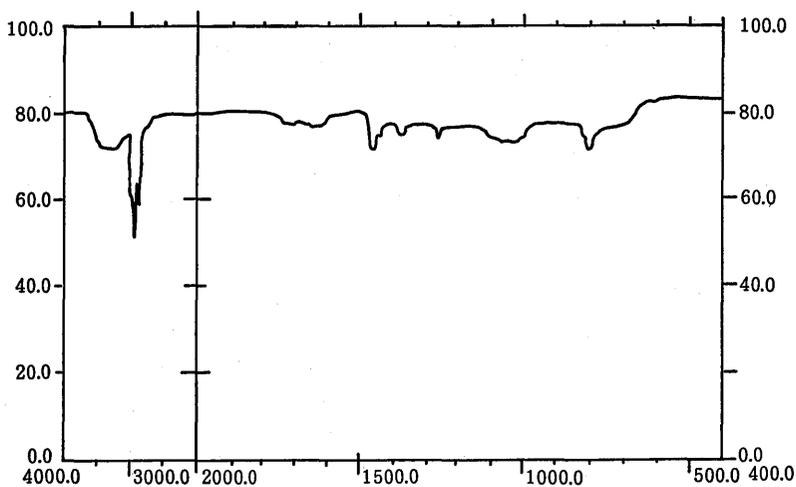


図 7 3% H₂O₂ 水中の照射生成物の赤外線吸収スペクトル

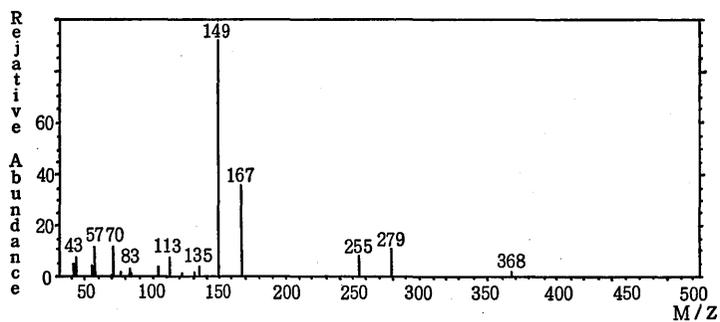


図 8 H₂O 中の照射生成物のマスペクトル

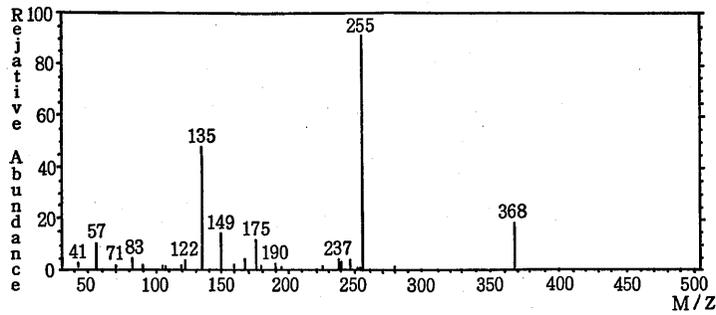


図9 3% H₂O₂ 水中の照射生成物のマススペクトル

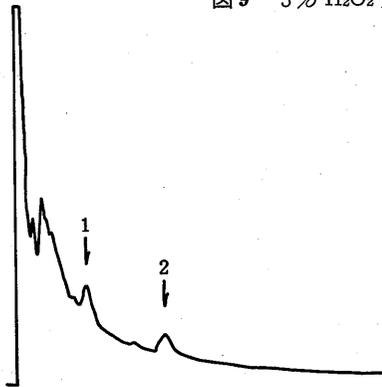


図10 H₂O 中の照射中間生成物のガスクロマトグラム

クロマトグラムは図10に示す通りであり、後者についても同じパターンを示し、両者の生成物は殆ど同じと思われた。

図10のピーク1、ピーク2のマススペクトルは図11、図12に示した通りであった。図11の親イオンピークは M/Z 88 であり、① C₅H₁₂O 或いは ② C₄H₈O₂ の分子式が考えられるが、分裂パターンでは②の可能性が高く、CH(OH)=CH-CH₂CH₂OH の構造が考えられる。図12では、親イオンピークは M/Z 106 にあり、C₄H₁₀O₃ の分子式に相当し、ピーク1にさらに -OH と -H が付加した形になっている。

これらのアルコール類が、さらに縮重合を繰り返しより高分子の生成物を与えたものと思われる。

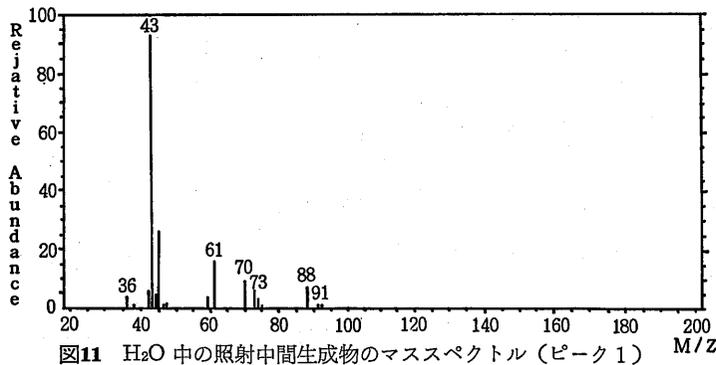


図11 H₂O 中の照射中間生成物のマススペクトル (ピーク1)

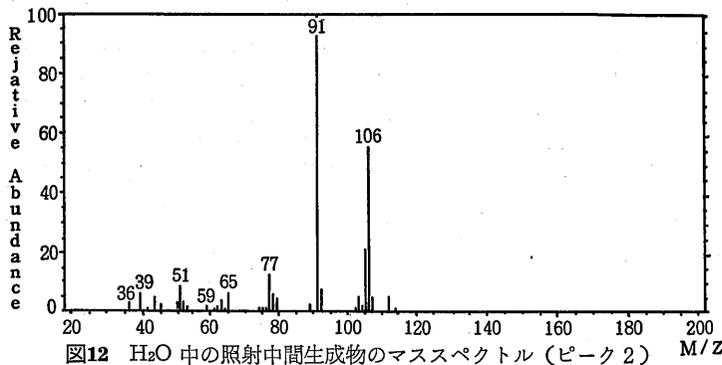


図12 H₂O 中の照射中間生成物のマススペクトル (ピーク2)

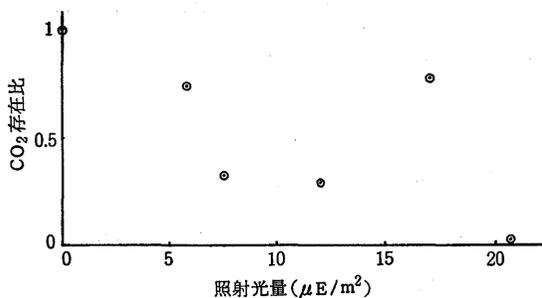


図13 H₂O 中の太陽光照射による CO₂ の減少

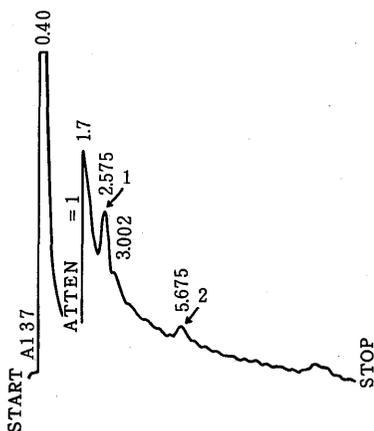


図14 H₂O 中の太陽光照射生成物のガスクロマトグラム

4. 太陽光による実験

同じ実験を紫外線ランプでなく、太陽光による外部照射で行った。この場合、反応容器は紫外線を通す石英製とした。シリコンフォトダイオードを用いて測定

した照射光量に対して CO₂ の存在比をプロットすると図13のようになり、図3と同様の傾向を示した。

また、エーテル抽出して得た生成物のガスクロマトグラムは、図14に示したように、図10と殆ど同じ保持時間を持つ1、2の生成物がみられた。このことは太陽光を用いても CO₂ の有機物化が大いに可能性のあることを示している。

5. ま と め

CO₂ を炭素源として化学工業に利用する例は極めて少なく、アンモニアと CO₂ からの尿素を合成する方法が知られているくらいである。最近注目されている CO₂ からのメタノール合成にしても、電解還元法以外では加熱、加圧下で触媒の存在を要し、目下その最適条件が鋭意探索されている所である。

今回行った、太陽光を用いる CO₂ の有機物化は、未だその緒についたばかりであり、なお多くの問題をはらんでいる（例えば選択的な有機物化の達成など）が、その可能性は大いにいることが示唆された。