

二酸化炭素からプラスチックを作る工業化学

東京理科大学 工学部 ほんだ まさよし
工業化学科 講師 本田 正義

東京理科大学 工学部 すぎもと ひろし
工業化学科 教授 杉本 裕

■ 1. 研究室で取り組んでいる課題

私たちの研究室では、自然界に豊富に存在するにもかかわらず、一般的に化学変換が難しい含炭素化合物（二酸化炭素、リグニンなどの未利用植物資源など）を有用な化合物の資源とすることを目指しています。私たちが所属する「工業化学科」という学科名からもわかる通り、「化学」すなわち“もの”を扱う専門分野・学問領域であるからには、ある分子を別の分子に変換する化学反応によって、意味のある“もの”を産み出したいと考えています。また、「工学部」の研究である以上は、実用性や実効性にも重きを置き、社会実装や社会貢献につなげることを強く意識しています。

■ 2. 二酸化炭素 (CO₂) を直接原料とする有用有機化合物の合成

私たちは、二酸化炭素 (CO₂) をポリマー（プラスチック・繊維）に変換する研究を主にを行っています。地球温暖化への対策から、CO₂ の削減は重要な課題です。合成するポリマーは、CO₂ を固定した物質であるので、倉庫に仕舞い込むだけでも、CO₂ を地上に貯留することになり、削減の一助になります。しかし、せっかく苦労して合成するので、日常生活で役立つような積極的な利用を目指しています。

特にこのポリマーには、分解しやすい性質があります。この性質は一般的に、短所と捉えられがちですが、これを逆手にとった利用法を考えています。近年では、海の生き物が餌と間違えてプラスチックを食べたり、体に化学繊維が巻きついて傷ついてしまうなどの問題が発生しています。また、自然界に流出したプラスチックは、時間とともにサイズは小さくなるかもしれませんが、分解されることはないマイクロプラスチックの問題もあります。このように、最近では、プラスチックに対して地球を汚す原因という負のイメージを持っている方も多いかもしれません。しかし、私たちが合成するポリマーの分解性を活かすことができれば、CO₂ からプラスチックを合成して、それを廃棄、さ

らには分解するという、入口から出口までを配慮した材料を創り出すことができます。

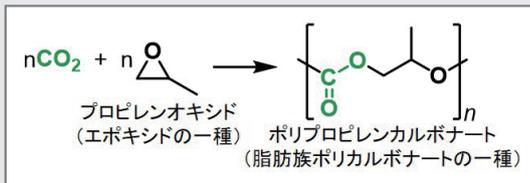
具体的には、CO₂ から合成されるポリマーの物性の向上や新規機能を付与するという観点から、耐熱性の向上（ガラス転移温度 (T_g) と熱分解開始温度 (T_d)) によって「ポリマーの用途範囲の拡大」と「使い勝手の向上」、あるいは環境中に漏洩した場合の対応として、分解性を向上（加速）するための分子構造の設計や、分解性を制御できる「スイッチ機能」（日常生活で使用する際にはオフであるが、地中・海洋上ではオンとなる機能）の埋め込みなどに取り組んでいます。

このように、安全で豊富な、欲を言えば安価な炭素資源から有用物質を簡単に合成できればよいのですが、単に CO₂ を混ぜれば反応する訳ではありません。ポリマーを合成するためには、適切な“触媒”が必要になります。触媒とは、「化学反応の前後で、それ自身は変化しないが、反応速度を変化させる物質」と高校の教科書に書かれています。冒頭に述べたように、CO₂ は化学反応が進行しづらいにもかかわらず、ポリマーに変換できるのは、触媒の働きによるものです。

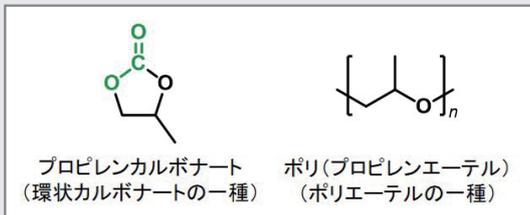
もう少し詳しい内容に踏み込んでみましょう。私たちが行っているのは、CO₂ とエポキシドという有機化合物からポリマー（脂肪族ポリカルボナート）を合成する反応です。例として、CO₂ とプロピレンオキシドからポリプロピレンカルボナートを合成する化学反応式を【図 1】に示します。

この反応では、緑色で示す CO₂ 分子が、そのままポリマーの中に取り込まれていることが分かります。世の中には、CO₂ を有用な化合物に変換する化学反応がいくつか知られていますが、多くは CO₂ の C 原子 1 個だけ、あるいは C 原子 1 個と O 原子 1 個だけが新たな化合物に組み込まれる反応です。これに対して、私たちが行っているポリマー合成では、CO₂ の C 原子 1 個と O 原子 2 個の全てを取り入れる珍しい反応です。

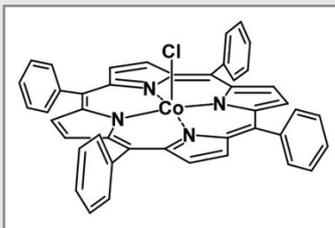
一方、このように化学反応式を書くと、反応が 100% 進行するようには見えますが、実際は違います。CO₂ は反応したものの、ポリマーにはならず環状構



【図1】CO₂とエポキシドからのポリマー合成



【図2】反応で副生する他の化合物



【図3】コバルトポルフィリン錯体



【図4】高圧反応容器の蓋を閉めて反応の準備をしている様子

造になってしまった環状カルボナートや、CO₂と反応せずエポキシドだけがつながった構造を持つポリエーテルも副生します【図2】。

これらの化合物は安定で、一度生成してしまうと目的のポリカルボナートに変換することはできません。そこで、これらの中から欲しいものだけを選択的に合成できる触媒の開発が必要です。CO₂が反応すれば何ができて良いわけではなく、欲しい化合物の選択性を優先して触媒を選び、より温和な反応条件下でも反応するように触媒の性能向上を図ります。私たちの研究室では、ポルフィリンと呼ばれる構造を持つ錯体【図3】を用いることで、選択的にポリマーを合成することに成功しています¹⁾。

また、ポリマーを製品として使うことを考えると、ポリマーから触媒を分離できるものが望まれます。しかし、CO₂とエポキシドとの反応では、生成するポリマーも触媒残渣も固体ですので、反応後に分離するのはとても難しいです。それでも取り除きたい理由として、ポリマーの中に触媒が残ることで、せっかく無色透明であるポリマーに着色や濁りが生じることがあるからです。また、ポリマーの外部に漏洩した際に、その成分が人体に悪影響を及ぼしたり、環境を汚染するなどが懸念される触媒もあります。あるいは、ポリマー中に残った触媒がポリマーの分解を促進してしまうかもしれません。以上のような影響がある触媒は、どれほど性能が良くても工業製造用には選ばれることは少なく、二番手以下の成績を持つ触媒が選ばれます。

さらに、工業的な触媒の利用を考えると、耐久性(寿命)が長い方が良く、たとえ活性や選択性などの触媒性能が落ちて(劣化、失活して)きても、何

らかの処理を施すことで復活させられるなど、触媒を分離・回収し、再利用できるといいでしょう。これらの特徴は、来たるべき大規模製造時にはコストの面でも大きなメリットになります。コストを考えると、高価な貴金属、入手できる量が限られている希少な金属よりも、汎用の金属を用いる方が望まれます。しかし、汎用金属であっても環境や生態系に悪影響のあるものは、ポリマー中にごく微量でも含まれてはならないことから、やはり避けられる傾向にあります。これらの点を全て解決する訳では

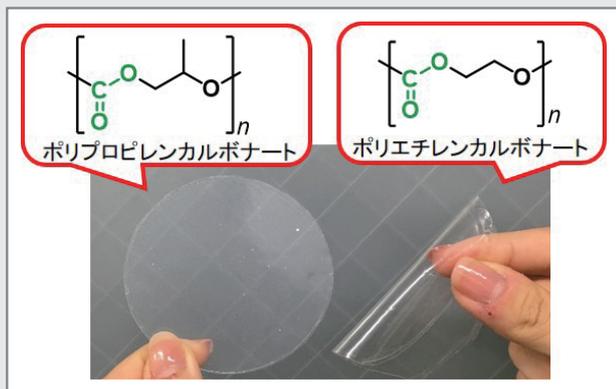
ありませんが、私たちは最近、リン酸セリウムという触媒を発見しました²⁾。

このように、「工業化学」では、化学反応そのものだけでなく、実用化することも想定して、コストや毒性など様々な視点を持って研究を進めています。高校の化学の教科書に載っている接触法やクメン法などの工業的製法は、正にこれらの観点で優れ、多少の改良を加えながら現在でも行われている手法なのです。

さて、せっかくですので、誌面上ではありますが、私たちの研究室で、実際に実験を行っている様子を見ていただきましょう。大気中のCO₂あるいは常圧のCO₂を使って反応できれば理想的ですが、CO₂の反応性が低いことから、高圧のCO₂を使用します。小さな容器に必要な量のCO₂を投入するためにも加圧します。そのため、高圧に耐えられるステンレス製の反応容器が必要です。反応容器には原料のエポキシド(液体)と触媒(固体)、有機溶媒を入れておきます。そこにCO₂の入った高圧ガスポンペを接続し、反応容器内にCO₂を入れて蓋をします【図4】。この時、CO₂圧は50気圧(私たちが生活している大気圧の50倍の圧力がかかった状態)で反応をします。

40°Cで48時間、中身を攪拌しながら反応を行うと、目的のポリマーが生成します。反応後に、反応容器内のCO₂を放出し、蓋を開けると、容器の中に、粘性の高い液体あるいは塊状のポリマーができています。得られたポリマーを取り出し、化学構造や分子量、物性などを調べます。ポリマーをフィルムやペレットとして成型することもできます【図5】。

このポリマーは、私たちが開発したものと異なる触媒が用いられていますが、工業的にも小規模ながら



【図5】 作製したフィルム（両者の柔らかさの違いがよくわかる）

生産されています。日本国内ではほぼ行われていませんが、ヨーロッパや中国で生産されており、CO₂削減に向けて注目されている技術であることは間違いありません。残念ながら、現在は大規模に使用するほどの用途はありませんが、自動車部品などへの検討も行われているようで、今後、様々な用途に拡大することが期待されています。

■ 3. 地球温暖化と大気中の CO₂ 濃度の関係

IPCC（気候変動に関する政府間パネル）の第6次評価報告書（AR6）³⁾では、人間活動により排出されたCO₂などの温室効果ガスが、大気、海洋及び陸域を温暖化させてきたことには「疑う余地がない」と、断定する強い表現が使われています。しかし、本当にそうでしょうか？ 今一度、考えてみてください。現在の地球が温暖化していると言われているのは、あくまでも私たちヒトの生活環境を基準にしているからではないでしょうか。地球が誕生した約46億年前の原始大気は、大部分がCO₂であったと言われています。近年の地球温暖化に対する過剰な反応はむしろ、ヒトのエゴ、あるいはCO₂をビジネス化したい人々の策なのかもしれません。また、地球を取り巻く環境はとても複雑であるため、今でもCO₂濃度の上昇と地表の温暖化では、原因と結果の関係性が逆だと捉える人がいることも、また事実です。さすがに地球規模で、これを検証する実験などを行えるはずありません。ですので、CO₂濃度の上昇が先か、温暖化が先かという議論が一部では続いているのも、仕方がないことです。しかし、私たちのような化学の研究者の立場からすれば、地球温暖化に関係なく、CO₂を新たな資源として有効利用するための原理を解明することは、非常に重要なことです。現代社会において広く使われているプラスチック材料の原料は、その大部分が石油

（化石資源）から作られており、石油はいつかは枯渇すると懸念されています。これに対して私たちは、CO₂を石油に代わる炭素資源として使うことを目指しているのです。

そもそもCO₂とエポキシドとの反応は、1969年に井上（元東大教授・元本学教授）らによって初めて報告されました^{4,5)}。当時の日本は高度経済成長の真っただ中であり、全国各地で化学工業による公害が問題化していた時期でした。もちろん、第一次石油ショックよりも前で、地球温暖化やCO₂の削減などは全く考えられていなかった頃でした。その当時に、ある程度の予想を持った上で、完全なる化学的興味から、CO₂も反応するのではないかと考えて実験を行ったことは、当時の研究者たちの凄さを物語っています。

現在、世界中でCO₂を削減する取り組みが行われています。これには、私たちが手掛けている直接CO₂を変換しようとする研究だけでなく、省エネや高効率化なども含まれます。ところで、CO₂を削減すると言っても、どのくらいまで減らせばよいのでしょうか？ 大気中のCO₂濃度が急激に上昇し始めたと言われているのは、18世紀半ばから19世紀にかけて起こった産業革命以降ですから、基本的にはその当時と同じレベル（約300 ppm）まで減らせば良いと考えられます。ハワイのマウナロア観測所では、2024年4月26日に過去最高となる428.59 ppmのCO₂濃度を記録しました⁶⁾。これを基にすると、究極的には現在の約3分の2程度まで減らせられれば十分だろうということです。

ところが、何としてでもCO₂を削減しなければならないという近年の風潮で、大気中のCO₂濃度を0にしなければならないと勘違いをしている人が（専門家と呼ばれる人たちの中にも）いるのです。CO₂は植物の光合成に必要なものの一つで、大気中のCO₂濃度が200 ppmを下回ると、自然界で緑色植物は育たなくなってしまう^{7, 8)}。さらに、地球温暖化が進みすぎることは問題視されていますが、ある程度のCO₂がないと、地球の気温を保つこともできません。現代の地表の年平均気温は14~15°Cですが、今から約6600年前の白亜紀後期以前は18~25°Cと推定されており、大型の恐竜などが生息できないほど今は“寒い”のです^{9, 10)}。

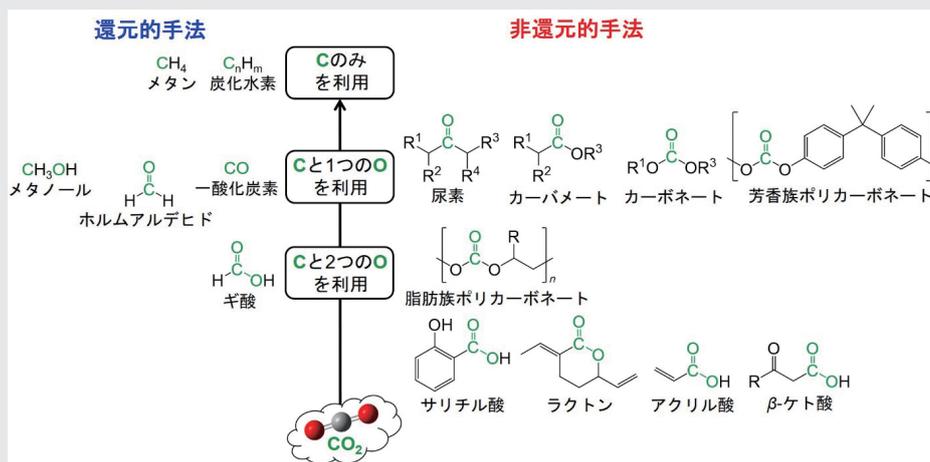
このような極端な話をしてもピンとこないかもしれませんが、CO₂削減の影響で、実際にCO₂が必要とする人たちの手に入らない事態が起きています。CO₂は私たちの日常生活の中で、炭酸飲料、ドライアイス、

消火器など様々な所に使われています。今年の夏は各地で異常とも言える暑さを記録しましたが、一部の店舗ではドライアイスが不足する事態に陥りました。もちろん気温の上昇や冷凍食品の配送などによる需要の増加もありますが、生産量が不足していることが主な原因です。ドライアイスは通常、石油精製を行う製油所や化学工場で排出される

CO₂ ガスを回収し、不純物を取り除いて生産されています。しかし、これらの工場が、老朽化に加え、ガソリンで走行する自動車の燃費の向上と台数の減少といった需要の低下により、閉鎖されるケースが相次ぐようになりました。それにより、CO₂ の供給不足が実は約 10 年前から続いているのです。ガソリンの消費が減って CO₂ 排出量の削減につながった反面、ドライアイス製造用の CO₂ が足りなくなるといふ、なんとも皮肉な状況ではないでしょうか。さらに、瀬戸内地方で船の建造や修理を行う造船ドックから排出される CO₂ が激減したため、新たに CO₂ を製造する設備を建設する羽目になったという事例もあるくらいです¹¹⁾。これは、稼働状況の変化だけでなく、設備が改良されて大元の CO₂ 排出量が低減したことも一因で、諸外国に先駆けて CO₂ 対策の技術革新が著しい日本のジレンマとも言えるでしょう。

■ 4. CO₂ の利活用における注意点

現在、CO₂ の削減は、回収・有効利用・貯留を考えた取り組みである CCUS (Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage) が進められています。CO₂ を集めたり、大気から分離することから始まり、化学反応の原料に用いたり、地中に貯留するまでをセットにして効率よく削減しようとする取り組みです。これまで、回収・有効利用・貯留の個々の技術は洗練されてきたものの、いざ実際に組み合わせて行ってみると様々な問題が表面化し、全体としては決して効率が良いとは言えませんでした。例えば、CO₂ を集めることによって、見かけ上は CO₂ を減らせますが、分離・回収と隔離・貯蔵のためには電力が必要であり、その電気を産み出すためには主に火力発電が使用され



【図 6】 CO₂ から合成される化合物の例

ます。すなわち、プロセス全体では、CO₂ が増加することになるのです。また、CO₂ が発生する場所は通常、発電所など大規模な工場ですが、CO₂ を利用する場所は、また別の場所にあることが一般的です。したがって、CO₂ を輸送する必要があり、輸送のために使うガソリン車やディーゼル車から排出される CO₂ の量、あるいは電気自動車や電車への電力供給に伴う CO₂ 発生量も考慮しなければなりません。私たちの研究も同じです。CO₂ を化学変換するためには、外部から熱を加えて温めます。その熱を産み出すためには、やはり電力が必要となり、CO₂ が排出されてしまいます。

CO₂ から化学変換によって合成される化合物の例を【図 6】に示します。図の中心にある縦の矢印を境に、左側が還元的手法、右側が非還元的手法です。還元的手法は、還元反応によって CO₂ を別の物質に変換する方法です。還元反応には通常、水素を使います。近年、燃料電池自動車などが普及していますが、水素はそもそも大気中にほとんど存在しない物質であるため、新たに製造しなければなりません。CO₂ を変換するために水素を製造し、その結果、全体として CO₂ を排出するプロセスになってしまう可能性があるのです。そのため、太陽光や風力などの再生可能エネルギーを使用して水素を製造する取り組みも行われています。

還元的手法で合成される化合物は、現在も工業的に利用されているもので、大きな需要を持ちます。しかし、それらは、既存の石油化学産業で大量かつ効率よく製造できるため、わざわざ CO₂ から合成する必要がありますか？と言われてしまいます。例えばメタンに変換することを考えると、メタンも温室効果ガスであり、その地球温暖化係数は 25 (CO₂ の 25 倍の温

室効果)です。実際、温室効果ガスのうち、CO₂の次に影響を与えている(地球温暖化係数×大気中濃度)のはメタンです¹²⁾。また、たとえCO₂からメタンを合成しても、その用途のほとんどは火力発電です。これは一時的な電力供給、一時的な資源問題の解決には役立ちますが、結局はCO₂を増やすことになるのです。また、せっかく一生懸命合成したメタンを、一瞬で燃やしてCO₂に戻すことになりまますので、CO₂の貯留には、ほとんど貢献できません。

一方、非還元的手法は、水素を使わずに、CO₂分子を新たな化合物へ組み込む反応です。歴史的には、1828年にドイツのWöhlerがCO₂とアンモニアから尿素を合成する反応を偶然発見し、有機化学が始まったと言われています。1922年には工業化されていますので、この方法は既に1世紀以上の歴史をもちます。それでも基本的な部分は変わることなく、現在も当時とほぼ同じ170~200°C程度の高温、CO₂圧力が140~250気圧程度の高圧の条件で行われています。尿素の世界生産量(2021年)は約1億8千万トンで、ここ数年はほぼ横ばいです¹³⁾。尿素の用途は、約8割が農業用の窒素肥料で、それ以外に接着剤などに用いられるメラミンの原料、尿素(ユリア)樹脂、さらに近年では保水剤や保湿剤としての需要が高まっています。

歴史的には、サリチル酸も重要な化合物です。こちらは1860年にドイツのKolbeが、コールタール中のフェノールをナトリウム塩にしてCO₂を吹き込むことで、サリチル酸が合成できることを発見しました。その後、弟子のSchmittが、高収率で得られる条件を見出し、高校の化学の教科書でもコルベ・シュミット法として記載されています。当時はリウマチの治療などに使用されていましたが、激痛を和らげる代わりに苦味が強く、胃腸障害などの副作用がありました。これに対しバイエル社が、副作用の少ないアセチルサリチル酸の合成に成功し、1899年に商品名「アスピリン」で販売を開始しました¹⁴⁾。サリチル酸の世界生産量(2015年)は約9万トンでしたが、近年では食品防腐剤や化粧品としての需要も拡大しています。

そうは言っても、これらの化合物が今後、飛躍的に使われるほどの需要はありません。この点で、CO₂から合成される化合物の種類を増やすことは重要なことです。日常生活で使われているプラスチックの一つに芳香族ポリカルボナート(芳香族PC)というものがあります。透明で軽く、耐衝撃性に優れるなどの特徴から、Blu-rayディスクなどの光学メモリ媒体、ヘルメ

ットやスーツケース、新幹線の窓材にも使われている材料です。2002年から旭化成が台湾で、CO₂とエチレンオキシドから4段階で芳香族PCを製造するプロセスを稼働し始めました。2016年時点で、このプロセスは世界の芳香族PC生産量の少なくとも17%のシェアを占めると言われていて、猛毒の原料化合物(ホスゲン)をCO₂で代替できるなど、様々な利点を持つことから、本プロセスの割合は今後さらに増大すると予想されています¹⁵⁾。誌面上では簡単にしか触れられませんが、このような日本発の化学技術がCO₂の削減に貢献しているというのは素晴らしいことですし、工業的に成り立つプロセスにたどり着くまで、相当な時間と労力、資金を費やしていることは想像に難くありません。近年の日本経済は、デフレ、物価高と苦しい状況ですが、このような研究開発を進めている企業を後押しできるような環境作りも大事になってきます。

また、これらの他にも、私たちの研究のように直接ポリマーにならなくとも、ポリマーの原料(モノマー)として価値のある化合物もあります。さらに、先述の旭化成プロセスのように、強い毒性を持った化合物をCO₂で代替できる反応もあり、低環境負荷なプロセスを実現できるという利点もあります。これらのように、工業的にCO₂を利用するためには、工業的な需要あるいは何かしらのメリットが必要なのです。これを実現するための一つのアイデアとして、CO₂の発生源となる発電所やゴミ処理場などに、CO₂を化学変換する工場を隣接して建設することが計画され、実証試験が行われています¹⁶⁾。そのような立地では、発生するCO₂だけでなく、余った熱(低品位廃熱)を分けてもらって化学反応に利用することもできます。この事例から明らかなように、単独の技術だけでは解決できない課題があっても、他の技術とセットにすることで、全体として改善することが期待できます。

製造プロセス全体のエネルギー収支や物質収支を評価する手法に、ライフサイクル・アセスメント(LCA, Life Cycle Assessment)というものがあります。これは、製品やサービスが、そのライフサイクルにおいて、環境にどれほどの負荷があるかを定量的に表すものです。ここで言うライフサイクルとは、製品やサービスを提供するために行う活動全般、すなわち、資源採取から製造、輸送、使用、廃棄物処理までの全ての段階を指します。これらの各段階で、CO₂が排出される量はプラス(Carbon Positive)に、CO₂が吸収・変換される量はマイナス(Carbon Negative)に計上して

いきます。理想的には、プロセス全体としてカーボンニュートラル (CO₂ 排出量が±0) になることが望ましいですが、現時点では工業的にも Carbon Positive なプロセスしかなく、今後、いかにゼロに近づけるかが課題となっています。

■ 5. 研究・開発における注意点

ここで、よく問題となる研究例を紹介することにしましょう。

よくある研究例 1：一つ前の成果の数字を (わずかに) 超えただけで大絶賛。

ある数値が“100”になることを目指して実験し、100に達したのであれば、それなりの完成形として評価されることになるでしょう。しかし、元々40であった数値が50になっただけなら、まだまだ先は長い研究です。それにもかかわらず、「40が50になった！ すごい！ すごい！」と大騒ぎしている論文が多く見受けられるように思います。また、真のゴールは100でさえなく、1000や10000かもしれません。実際、そのことに触れられていない論文をよく目にします。単に筆者が気づいていないだけなのか、あるいは目標となる数値をわざと隠しているのか、真意は定かではありませんが、決して読者に良い印象を与えないでしょう。

よくある研究 2：対象とする変換反応において、原料物質の適用範囲を調査。

一部の研究では、見た目の派手さや難しく見えるだけの物質も「変換できた！ うまくいった！」と喜ぶ場合があります。また、明確な意図もないまま、ひたすら異なる官能基をもつ類似化合物に適用しようとしているものも見受けられます。意味のない生成物へ変換できたとしても (=使い途のない物質を合成できても)、資源と時間の無駄遣いに過ぎないのではないのでしょうか。

■ 6. おわりに

今回は、工業化学の研究をご紹介しましたが、いかがでしたか？ 難しそう、大変そうと思われた方もいらっしゃるかもしれません。たしかに化学反応はエネルギー的に安定な方向、ラクな方向へと進む傾向にあります。私たちも困難に直面した場合、ラクな方向へ

流されがちです。しかし、反応を起こす (技術的な革新を起こす) ためには、活性化エネルギーの山を越えなければならない、すなわち私たちの研究も、山積みの課題を乗り越える努力をしなければブレイク・スルーにはつながらないのです。読者の中には、将来、理系の“ものづくり”の道へ進むことを考えている人もいることでしょう。今のうちから、一つの事象を様々な視点で捉えられるよう、幅広い分野に興味を持ってください。そして、大学4年間の間に、これだけは誰にも負けないと胸を張って言えるくらい一生懸命に打ち込めるものを見つけてください。その打ち込めるものが化学だと思ったら、ぜひ一緒に学んでみませんか？

参考文献

- 1) Sugimoto, H., *et al.* (2008), The Cobalt Porphyrin-Lewis Base System: A Highly Selective Catalyst for Alternating Copolymerization of CO₂ and Epoxide under Mild Conditions. *Macromolecules*, *41*, 312–317, doi: 10.1021/ma702354s.
- 2) 特願 2024-074004 (2024). ポリカーボネートの製造方法.
- 3) 日本語訳は気象庁ホームページより
<https://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/ipcc/ar6/index.html#:~:text=IPCC%E7%AC%AC5>
- 4) Inoue, S., *et al.* (1969), Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide. *Polym. Lett.*, *7*, 287–292, doi: 10.1002/pol.1969.110070408.
- 5) Inoue, S., *et al.* (1969), Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds. *Makromol. Chem.*, *130*, 210–220, doi: 10.1002/macp.1969.021300112.
- 6) Daily CO₂, <https://www.co2.earth/co2-records>
- 7) James, R., *et al.* (1995), Atmospheric CO₂ and the Ratio of Intercellular to Ambient CO₂ Concentrations in Plants. *Tree Physiology*, *15*, 105–111, doi: 10.1093/treephys/15.2.105.
- 8) Rowan, F. S., *et al.* (2001), Effects of Low Atmospheric CO₂ on Plants: More Than a Thing of the Past. *Trends Plant Sci.*, *6*, 18–24, doi: 10.1016/S1360-1385 (00) 01813-6.
- 9) Brian, T. *et al.* (Eds.) (1995), *Warm Climates in Earth History*, Cambridge University Press.
- 10) Eric, J. B. *et al.* (1995), *Past Climate and Biogeography in Dinosaurs* (Thomas R. H. Jr., ed.), McGraw-Hill.
- 11) <https://www.setsubitoushi-journal.com/article/3372>
- 12) <https://www.jccca.org/download/13267>
- 13) <https://www.statista.com/statistics/1287028/global-urea-production/>
- 14) Lindsey, A. S., *et al.* (1957), The Kolbe-Schmitt Reaction. *Chem. Rev.*, *57*, 583–620, doi: 10.1021/cr50016a001.
- 15) Fukuoka, S., *et al.* (2019), Industrialization and Expansion of Green Sustainable Chemical Process: A Review of Non-phosgene Polycarbonate from CO₂. *Org. Process Res. Dev.*, *23*, 145–169, doi: 10.1021/acs.oprd.8b00391.
- 16) <https://www.env.go.jp/press/107319-print.html>