

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

GSCに関する一提言 — 独自のバイオリファイナリーの構築に向けて

1. はじめに

最近GSCに関するテーマとして“バイオリフ

ァーナリー”が議論され、その構築に向けた技術開発が活発に進められている。その構想の主流はバイオマスを原料にしてバイオ技術（酵素糖化技術）によって各種化学製品、燃料を製造するものである。バイオリファイナリーと対比される石油リファイナリーは化学製品に限定すれば石油化学工業であるといえる。

ところで以下で述べるように日本の化学産業は少なくとも20世紀末までは石油化学を基軸として成長してきた。その間、石化プロセスの開発、工業化を通して多くの基盤技術、要素技術を蓄積してきた。この石化プロセス、触媒の基盤技術、要素技術、これを支えてきた人材をGSCの実践を通して21世紀の革新技術の創設に生かすことが出来ないであろうか。その一つとしてこれらのプロセス/触媒を中心とした要素技術、基盤技術を21世紀の革新技術の一つになるであろうバイオリファイナリーの構築に取り込むことができるのではないか。

本稿は石化プロセス技術、触媒技術の活用によるバイオリファイナリーの構築について現役時代の経験を基にしてGSCへの一提言として思いつくまま記述してみた。

多少現役時代への郷愁を伴うきらいはあるがご容赦いただきたい。

2. 石化プロセスの開発，工業化がもたらしたもの

日本の化学産業は少なくとも20世紀末までは石油化学工業を基軸として成長してきたが、資源輸入国であるというハンディキャップを克服し世界に伍していくためには世界に通用する独自の技術を持つことが必須であり、化学産業にとって石化製品の革新的な製造プロセス技術の開発は国際競争力の強化上から重要な課題であった。同時に、当時使用する毒性物、排出される廃棄物、エネルギー消費量等の環境問題はプロセス開発において避けて通れない問題となっていたため、この課題に対する対応がひとつのインセンティブとなり石化プロセス、触媒の開発、工業化が活発に進められた大きなドライビングフォースとなったといえる。そこで日本の主な化学企業は所有している人材、技術を投入してこれらのテーマに注力した結果、多くの革新的な石化プロセスを工業化することができた。同時にこの開発、工業化を通して日本の石化プロセス、触媒技術は飛躍的に向上し世界で一流の技術ポテンシャルを蓄積することが出来た。

ところで、その後21世紀に入って日本の化学企業が石化製品事業から機能性化学品事業へ早期かつ効率的に移行することができた要因は何であったであろうか。その要因はいくつかあったと思われるが、上述したように石化プロセスの開発、工業化を通して培ってきた多くの基盤技術或いは人材を効果的に活用できたことが大きな武器となり、化学企業の体質転換に大きく寄与したのではないであろうか。元来、化学プロセス技術は学際的な技術領域のものであり、多くの専門領域を必要とする複合的な技術領域であると同時に“ものづくり”の基盤技術に繋がるものである。今後日本の化学企業が高機能性化学品事業への体質転換を更に進めていくに当り石化プロセス及び触媒の開発を通して蓄積してきた基盤技術、要素技術が企業活動の技術的資産となっているというのは言いすぎであろうか。

3. バイオリファイナリーについて

現在世界各国が取り組んでいる地球温暖化対策の一つとしてCO₂ 排出をもたらず化石資源社会からカーボンニュートラルなバイオマスの利用による持続可能な社会への移行が挙げられている。言い換えれば、地球温暖化対策は来るべき石油資源の枯渇化に備えて化石燃料との癒着を解き石油文明と決別するための一つの警告とみることもできる。

要はバイオマスの利用は直ちに化石資源、燃料に取って代わるという議論ではなく、上述したような背景に基づくGSCの一貫として、化学原料としての利用 — 資源循環、再利用という視点からバイオリファイナリーについて考えることが肝要ではな

いだろうか。

(1) バイオリファイナリーとは化石資源由来の石油リファイナリーに対してグローバルに存在するバイオマス資源を用いて石油リファイナリーの製品群と同様に化学製品群を展開することのできる生産体系のことである。

最近バイオマスを化学原料としたバイオリファイナリーの創設が注目され各国でその実現に向けての提言、技術開発が活発に進められている。

(2) 現在バイオマス資源として食物系のとうもろこし、さとうきび等がエネルギー源としてのバイオエタノール製造原料として利用されているが、食料、飼料との競合、水の問題等からバイオマス資源の本命は非食物系のセルロースである木質系バイオマスである建築廃材、林地残材等や農業系バイオマスになるといわれている。これらの資源は偏在化されておりその集約化の問題はあるが日本の非食物系セルロース系バイオマスの賦存量は3,000万トン/年といわれておりその量は大きい。

(3) 非食物系セルロース(リグノセルロース)系バイオマスの基本構造は、グルコース等

C6 単糖類を単一構造成分とする直鎖状結晶高分子であるセルロースとキシロース等C5 単糖類を構造成分とする分岐状非結晶高分子であるヘミセルロース及び芳香族系化合物が3次元状に結合した複雑な高次構造を有するリグニンから成っている。

(4) 現在開発が進められているバイオリファイナリーの基本技術となる各種化学品の代表的な製造法としては次の2つの方法がある。

1) セルロースの加水分解によって単糖類を製造した後各種化学品及び燃料に変換するプロセス。この製造法は殆ど酵素糖化法をベースとしたバイオ技術が主流となっている。

2) セルロースの熱分解によって合成ガス(CO/H₂)を製造した後各種化学品及び燃料に変換するプロセス。

4. 石化プロセス/触媒技術の活用による独自のバイオリファイナリーの構築について

ところでバイオリファイナリーは従来の石油リファイナリーと異なる要因の一つは、使用するバイオマス原料であるセルロースが極めて広範囲に分散、偏在化されていることがあげられる。従って一次製品である各種グルコースを生産するリファイナリーは石油リファイナリーと比較して小規模、複数のリファイナリーが設置されることが予想される。従ってこのリファイナリー群の設置を実現するためにはできるだけシンプルで生産性の高い低コスト、低投資のリファイナリーであることが望まれる。

これらの要請に対応するために、これまで培ってきた石化プロセス技術、触媒技術を積極的に活用することによって経済的な独自のバイオリファイナリーが構築できないだろうか。要はバイオマス資源をベースにしたバイオリファイナリーを石油化学の技術領域の土俵に持ち込むことによりこの目標を達成できないかということである。既にこの視点からの研究は現在大学を中心に研究が進められているようである。

例えば、独自の触媒技術をベースにしたセルロースの加水分解反応の研究が東工大の原教授、北大の福岡教授等によって進めら

れていることが触媒学会誌から伺われる。

そこで非食物系バイオマスの中で主要なバイオマスである木質系セルロースを原料にしてその一次化学品である各種単糖類を製造する加水分解プロセスを採り上げ石化プロセス/触媒の研究開発での経験、知見を基に工業プロセスのイメージ作りを試みてみた。

その狙いとしてはプロセスの簡素化、高生産性を目標として、反応基質であるセルロースの高活性化(前処理)、高活性酸触媒の選択、反応方式、反応器の選定等の各要因について考察を行なってみた。

但し、バイオリファイナリーの技術動向について特に十分な調査は行なっていないため、以下に述べる内容に理解不足による思い違いや誤りがある場合はご容赦いただきたい。

(1) プロセスの設定

プロセスとしては、セルロース、ヘミセルロース、リグニンより成る木質系セルロースを原料として有用な各種化学品への転換が可能となる各種単糖類(グルコース、キシロース等)を製造する加水分解プロセスを採り上げる。触媒は従来の不均一(固体)触媒及び均一(液体)触媒を使用することを前提とした。

いま一つ採り上げたいプロセスとしてセルロースの接触分解プロセスがあるがここでは省略する。従来技術である熱分解法に対して固体触媒による接触分解法は製造される製品の特異性の点からも興味のあるところである。

(2) 原料セルロースの活性化工程(前処理工程)

セルロースは結晶性/非晶性かつ3次元

の高分子が複雑に絡み合った高分子であるため加水分解反応に先立ち前処理に供されている。前処理方法としては酸/アルカリ処理、熱水処理等があるが、その効果としては複雑に絡み合った難加水分解物であるリグニンを分離した後セルロース結晶をほぐし結晶化度を低下させることである。

即ち難加水分解物であるリグニンを分離した後セルロースの結晶をほぐしその結晶構造（マイクロフィブリル）の中に触媒を効率的に入り込ませ両者の接触面積を如何に大きくして反応基質であるセルロースの反応活性を高めることができるかが前処理の狙いであると思われる。原料であるセルロースは反応条件下では高分子状の固体であり反応活性を上げるにはこの前処理は必須の工程と思われるが、従来の前処理法は工程が煩雑であり工業プロセスとしては課題が多い。最近はCO₂添加、光触媒の利用による研究が報告されているが、これらの狙いも基本的にはセルロースと触媒との接触界面を如何に大きくするかであると思われる。いずれにしてもセルロースの前処理（活性化）工程は加水分解反応を効率的に進行させるためには極めて重要である。従ってこの活性化工程を如何にシンプルで低コストの工程にするかが工業プロセスの構築上重要になるであろう。

（3）触媒の選択、反応型式、反応場の設定

セルロースの加水分解反応は水に不溶のセルロースが水に分散した状態と考えられる。セルロースの改質次第では部分的溶解状態が設定できるかもしれないが、反応基質であるセルロースは基本的には固相である。次に触媒の選定となるが、反応活性の

点からみれば不均一（固体）触媒より均一触媒の方がセルロース構造への浸透が容易となり触媒との接触面積が大きくなりより高活性を発現することができるのではないかとと思われる。この場合均一触媒が必要とする特性として、高い加水分解活性を有し、水に完全不溶であり、生成物を含有する水相との相分離（ロスがないこと）ができ、基本的にリサイクル使用が可能であること、触媒が抽出法等により容易に高沸物或いは未反応セルロースとの分離が可能であること等が挙げられる。これらの特性を全て備えておれば固相（セルロース）／液相（触媒）の反応型式が成立することになる。一方、固体触媒の場合は均一触媒に比べて基本的に分離/回収が容易であり触媒劣化がなければプロセスが簡素化される。この場合の反応場は固相（セルロース）／固相（触媒）の水溶液での反応系となる。このような反応系でセルロースの加水分解活性を向上させるための方策としては、

1) 固体触媒の場合はセルロースの活性化処理を行い触媒との接触効率を上げることが特に重要となること

2) 触媒活性点へ高分子であるセルロースを効率的に接触させるためにはそれを受け入れる反応場（反応空間）が必要であること、また、触媒表面がセルロースとの化学吸着（水素結合）を促進する官能基を持っていることも考えられる

3) 反応系が水溶液であるため触媒活性点が水で吸着被毒されないために疎水性であること少なくともこれらの条件を満足することが活性向上のための基本的な条件になるのではないかと考えられる。要は反応基質であるセルロースが高分子であるため触

媒内表面（細孔内）の活性点との有効接触面積を如何に大きくし活性を発現させるかがポイントとなる。また、固体触媒の場合、触媒と高沸物、未反応セルロースとの分離が課題となろう。以上のような触媒特性を備えておれば基本的には固相（セルロース）／固相（触媒）の反応型式は成立するであろう。

（４）反応器の選定

前述したように本プロセスの反応型式は、固相（セルロース）／固体（触媒）或いは固相（セルロース）／液相（触媒）となる。いずれの場合も基本的に水溶液中にセルロースと触媒が分散された攪拌層反応器となるのではないかと。この場合反応器内でセルロースと触媒の接触効率を如何に最大にするかであるが攪拌機動力だけの混合ではなく気泡塔型式により完全混合を実現することも考えられるのではないかと。次に、生成物と触媒の分離については、固体触媒の場合は沈降分離、口過工程を経て分離され、触媒はリサイクル、再使用される。この際水に不溶の高沸物が多い場合はその分離が一つの課題となろう。一方、均一触媒の場合は、触媒が水に不溶であることが前提になるが、水相（生成物）と触媒はセトラーによって相分離され、触媒はリサイクル、再使用される。高沸物は口過によって触媒との分離が可能となる。以上、木質セルロースを原料にして各種グルコースを製造する加水分解プロセスを取り上げ、現役時代の体験を思い出しながらバイオリファイナリーのイメージ作りを試みてみた。本稿では具体的な技術の内容、例えば酸触媒種やプロセスの各工程についての記載は省略した。

５．おわりに

以上、本稿は、これまでに蓄積してきた石化プロセス、触媒技術の基盤技術、要素技術がG S Cの推進を通して21世紀の革新技術の創設に寄与できるのではないかと、その一つとしてこれらの技術の活用によってバイオマスから有用な化学製品を高収率、高S T Yで生産できる簡素化された経済的な工業プロセス技術を確立することができるのではないかとこの想いを現役時代の体験を思い出しながら記述してみた。さりとて、これまで蓄積されてきた技術がそのまま取り入れられるとは思わずもう一段ブラッシュアップされた智恵や技術が必要であろう。現に各界の研究者の方々が精力的に革新技術に挑戦されている。今後石化プロセス、触媒の基盤技術、要素技術、工業化技術をうまく取り込むことによってG S Cが実を結び現状に即したバイオマス为原料とした独自のバイオリファイナリーの構築が実現することを期待したい。

2009, 9, 15記 丁野 昌純