

## バイオマスと触媒の関わり

村田 和久

時間の経つのは速いもので、当方の研究者生活も、常勤の時代から変遷し、研究の主体性は少しずつ低下しているが、まだ産総研の現場で研究支援を行っている。先日触媒学会事務局に、当方も 65 歳を過ぎたのでシニア会員扱いで学会費の減免を申し出た。減免は認めて頂いたが、どこから聞きつけたのか、シニア懇談会事務局の方から、シニア懇談会の世話人になるようにとのお達しがあった。聞けばこれまでの世話人がだいぶ年齢を重ねてきたので、若返りを図る、とのことであった。他の世話人候補者の方を拝見すると、世話人代表の室井さんを始め、面識のある方も何人かおられ、何かのお役に立てればと思ってお引き受けすることにした。このレターも最低限のノルマという気持ちで執筆している次第である(何度も依頼されないことを祈るが)。

さて、年齢から推察の通り、当方と触媒との付き合いは学生時代から始まり 40 年を超える。大げさな言い方をすれば、「資源・エネルギー・環境に貢献する触媒の開発」ということである。企業に長く籍を置いた訳ではないので、比較的中立的立場で経済性は少し度外視した研究ということになるかも知れない。それでも、当然念頭にあったの

は石油・石油化学を補完するまたは代替するための触媒であり、目的に役立つなら、不均一系、均一系を問わなかった。

学生時代は**第一世代の自動車排ガス触媒**(ディーゼルではない)、東工試(現産総研)に入所してからは、オレフィンからアルコールやアルデヒドを製造するための**カルボニル化触媒**、その後ニクソンショックで石油の価格が高騰すると、超重質油や石炭から C1 ガス(CO/水素)を作り、それを化学品中間体に変換するいわゆる **C1 化学**(これは不思議と原油の価格が \$ 100/バーレルを超えるくらいになると何度も構想が復活するようであるが)、**天然ガス変換触媒**(メタン分解で水素/C、メタンの酸化・2 量化でエチレンなど)、50 代になってだいぶ力を入れた **バイオマス変換触媒**(後で詳述する)、その後は、研究支援として、ギ酸分解による水素製造(主として均一系触媒)、現在は光電極による水素/過酸化水素製造、などに携わってきた(一部現在に至る)。この年になって光触媒研究を行うことになるとは人生分らないものである。

だいぶ前置きが長くなったが、本題の「バイオマスと触媒」について述べていく。上述の通り、石油系や天然ガス系の変換触媒の

研究が一段落し、完全な化石資源ではないバイオマス由来系原料の変換触媒の必要性が高まっていると認識しているところへ、産総研からバイオマスセンターへの参加が要請され、一気に研究に本腰を入れざるを得なくなった、というのが実態である。

室井さん(シニアレター、2014、No.72)も述べているように、「シェールガスの出現により石油化学品と競合可能なバイオマス原料の化学品のみが生き残ることになってきた。」とのことで、バイオマス変換に関わる触媒に少しでも関与できたのは、有益なことと今でも思っている。

バイオマスといっても範囲が広く、当方が主として関与したのは、非可食バイオマスの化学変換により、バルクの液体燃料や化学品につながる(可能性のある)基礎研究である。それ以外の、化学変換でもファインケミカル的な範疇の、発酵中間体(セルロース、フルフラール、ABE発酵のアセトン・ブタノールなど)からの有用物変換、酵素を用いる方法などはあまり行ってきていないことをご容赦願いたい。

触媒が関与できそうなもので、非可食バイオマスからの出発物質として試みたものを列挙する。

- 1) バイオディーゼル製造の副生物であるグリセロール
- 2) 廃木材・廃棄物などからのバイオエタノール
- 3) 廃木材・廃棄物などのガス化により得られるバイオ合成ガス
- 4) パーム油やジャトロファ油などの搾油後の EFB(Empty Fruit Bunch)など残渣
- 5) 藻類産生油(トリグリセリド、炭化水素

系など) (油搾油後の残渣は、3)や4)に活用可能)

などである。

グリセロールで目指したのは、全部脱水して炭素数3のプロパン・プロピレンをやることであった。水素消費量はやや多くなるが、水素化分解的な触媒を用いればそれなりの収率は得られることが分かった。最も触媒設計的により興味深いのは、反応を途中で止めること、すなわち 1,2-PG(プロピレングリコール)や 1,3-PG(同)を選択的に合成することのようで、数多くの論文が発表されているのは周知の通りである。

非可食原料由来バイオエタノールも原料としては重要で、現在も安定的で低コストな製造法が開発中である。ブラジルからの輸入などではなく、国内産での供給量の問題が解決されれば、ゼオライト系触媒などをうまく活用して、エチレン、プロピレン、ブタジエンなどの合成は有望であろう。エコカーシフトに伴い、今後ガソリンや軽油の消費量の減少が予想され、併産されるナフサ由来ではないバイオマス由来の低級オレフィン製造法は、早晚日本の化学産業も本腰を入れて取り組む必要がある課題と認識する。

バイオ合成ガスは、バイオマス原料として多様なものから製造できるので、ガス化設備までの輸送コスト、硫黄除去等のガスの精製コストが問題なければ有益な原料である。得られた精製ガスは、目的に応じて水素/CO比をシフト反応で調整すれば、重質油や天然ガス由来の合成ガスと見かけ上変わらない。なお炭素同位体比( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ )によりバイオマス由来度は識別できる。当方が関与したのは、FT燃料製造とエタノール製

造である。

FT 燃料製造は、原料によって GTL(天然ガス)、CTL(石炭)、BTL(バイオマス)などと称されている。FT 燃料製造に使える触媒金属は、Fe、Co、Ni、Ru のみと言われており、このうち Ni は CO との反応により有害な Ni(CO)<sub>4</sub> が生成するため、ほとんど使われていない。Fe または Co は実用化までの実績があるが、当方はかねて高価であるが比較的低温低圧で触媒回転数(TOF)の高い Ru 系の可能性に注目して予備研究を行っていた。幸い、Ru 系触媒の研究実績があった企業などと共同で開発を行うことができた。FT 油の炭素数は Anderson-Schulz-Flory (ASF)分布に従うので、通常は FT ワックスの水素化分解を経由して灯油を製造するのであるが、本課題では 1MPa 以下の低圧かつ一段でガソリン留分を収率よく製造できることを確認し、耐久性も数千時間問題ないことから、技術的にはほぼ完成したものと考えている。現在パイロット研究によるコスト試算を念頭に、別の研究チームにより更なる技術深化が計られているところである。

**化学法エタノール製造**は、ゴミ焼却場などからのバイオ合成ガスを念頭に、企業への研究支援を行い、Rh 系触媒により 70% 程度の選択率と 1000 時間以上の耐久性を得ている。現在はバイオ合成ガスの発酵法によるエタノール製造との比較検討の段階であると認識している。

**空果房(EFB)**はパーム油などの生産現場で大量に発生する。ガス化して FT も考えられるが、ガス化より低温な急速熱分解(Fast Pyrolysis、400-600°C)を試みた。ゴミの低温焼却ではダイオキシン等が発生す

るとして一時期話題にもなった条件である。要するに常温にすれば液体(水溶性、油性の混合物、バイオオイルと称する)が生成する。健康被害が心配されるような反応条件である。無触媒でもバイオオイルは得られるが、油性部分でも酸素/炭素比が高い。他方固体酸を主体とする触媒存在下では、水素化脱酸素がある程度同時に起こり、酸素/炭素比が低下して炭化水素リッチとなることが確認できた(歩留まりは悪くなるが)。燃料化するには、さらにアップグレードが必須である。まだ改良の余地はあると思うが、カナダなどでのバイオオイル製造用パイロット設備も閉鎖されたことなども考え合わせると、個人的には中途半端な温度(500°C)でのバイオオイル製造には利点あまり多くなく、900°C 以上の高温でガス化・精製してから、目的に併せて変換した方がむしろ現実的・経済的で環境にも優しいと思っている。

**藻類産生油**は、グリセロールに炭化水素基(C12-18 程度)が 3 つ結合したトリグリセリドまたは、炭素数 30-35 程度の炭化水素油(ボトリオコッセンなど)に大別されると理解している。反応温度は原料にある程度依存する(350-420°C 程度)が、水素化分解的な反応条件を考慮すれば中間留分(C10-C20)を得ることは可能である。実用化の鍵は、藻類油の量的な確保、水素消費量の低減、油の収穫時期による反応性の違いの克服、藻類残渣の高度利用(どう利益を出すか)などと予想する。今後は藻類産生油の高付加価値物質(医薬や化粧品に応用できるものなど、要するに少量でも高く売れるもの)をまず目指して経済性を成り立たせ、燃料化は低コスト・大量培養が実現してから、と

というのが現実的かと思う。なお、ユーグレナを大量培養し、バイオジェット燃料として、既存のジェット燃料に数%混合するためのプロジェクトも進行中のようである。

文献情報であるが当方の今後の興味は以下の通り：

- 1)セルロースの水素化でグルコース／セロビオースなど。無水素条件が理想。
- 2)グルコースの水素化でグリコール(1,2-PG／EG(エチレングリコール)など)
- 3)酸化的な手法の活用(ヒドロキシメチルフルフラールからフランジカルボン酸など)
- 4)ジェット燃料を、長鎖炭化水素の水素化分解ではなく、低分子化合物の縮合／水添、オリゴマー化により製造する。例：2,3-ブタンジオール(BD)由来のMEK(メチルエチルケトン)とフルフラールの縮合／水添でC9またはC14の炭化水素を生成するなど。

以上自分の関与したものを中心に勝手に記述したが、目的と実用化への道筋(時間軸)を明確にしながら挑戦することにより、石油化学とは重ならないバイオマスの魅力を、触媒という道具を駆使して切り開くことは今後とも可能であると思う。

最後に記載の内容には当方の思いこみや勘違いもあると思うので、お気づきの点があればご指摘頂けると幸いです。