

# 虚構の環境技術 2 : 生命起源研究という 基礎研究からのアプローチ

川 村 邦 男

(受付 2021 年 5 月 26 日)

## 1. は じ め に

熱力学や化学の基本法則からみて理屈に合わない環境技術が、いま無制限に導入されようとしている。主要な環境技術であるところの電気自動車や水素エネルギーに、前報で説明したような虚構や妄想が含まれていることを多くの市民は知らないであろう。このような現状を改善するためには、自然科学教育の改善や異分野間での研究交流にくわえて、科学者からの積極的な発信が必要である。つまり、研究成果に基づいて教育を行うだけでなく、研究発信者として社会に貢献することが期待されている。筆者の場合であれば、文系大学における自然科学教育の充実に取り組むとともに、実際の技術開発から技術が世に出るまでのノウハウや技術的成果を記録として残すことが必要である。

21世紀になって日本のノーベル賞受賞者は大きく増えたが、2005年頃からは日本の理科系の論文数は減少するなど、研究競争力は低下している。かつて日本の大学では、日本のタコソボ式の教育研究環境が問題になったことがある。しかし、現在もそのような状況が改善されたようには見えない。実際に私の周辺でも、自然科学や工学などで大学教員になった者の多くは、学生時代に学んだ分野をあまり変えていない。このことは、研究以外の様々な条件に左右されながら研究を進め、自分が取り組んでいる研究課題の大前提を十分に疑う余裕もないという実態を照らしているだろう。これでは、環境問題のような幅広い知識や経験を必要とする分野においては、適切な研究開発を行うことは難しいのではないだろうか。このように見ると、環境分野の研究者が適切に成長する環境は、日本にはいまだ十分には整っていない。私はタコソボ式を嫌い、応用化学の分野で研究を始め分野を変えつつ、今は生命の起源と環境技術の研究を行っている。自分自身の中での異分野交流を実践するために、基礎研究を推進しつつ応用も行うというスタイルで研究を続けてきた。

環境技術の虚構という観点で、前報では環境技術の中では主にエネルギーに関連することについて議論したが、本稿では環境技術のもう一つの柱であるリサイクル技術に焦点をあてる。現代文明は循環型とはほど遠い非循環型社会であり、それを放棄しようという兆候はみられない<sup>1-6)</sup>。実際にエネルギー消費量の増加をみれば、SDGsという言葉は環境ロンダリン

グを加速するかけ声に聞こえる。さしたる検証もしないで、再生可能エネルギー設備を急増させていることは、このような方向性を反映している。大学でのリサイクル研究などにおいても、期待される効果が精査されずに技術開発がどんどん進められているという実態がある。このような中で、代替技術やリサイクル技術などの環境技術をどのように展開すればよいだろうか。

本稿では、化学分野に関わるリサイクル技術の事例を概説し、エネルギー収支や省エネルギーという視点からそれらのリサイクル技術を考察する。またその前提として著者が世界に先駆けて開発した熱水フローリアクター技術を概説する。最後に、熱水フローリアクターという基礎研究成果の応用展開として化学反応効率を改善する技術およびリサイクル技術の実例を紹介し、展望を述べる。

## 2. 生命起源の研究ツールとしての熱水フローリアクター開発

熱水フローリアクターは、1997年頃からほぼ単独で私が世界に先駆けて開発した技術である<sup>7-11)</sup>。これを開発した最初の目的は、生命が原始地球環境でどのように出現したかを明らかにするためである。原始地球の海は今よりも高温であり、そのような高温高压の反応場は、生命が出現するに至った化学進化に重要な役割を果たしたと考えられている<sup>10,11)</sup>。私が熱水フロー技術の開発を始めた頃には、このような高温高压の水中(熱水)での化学反応を調べる良い手法はなかった。この詳しい学術的内容についてはいくつかの総説にゆだねるが<sup>10,11)</sup>、ここでは方法の原理と開発経緯を概説する。

水の融点と融点が0°Cと100°Cであることはよく知られている。しかしこれは1気圧下でのことであり、圧力が異なると水が液体として存在する温度領域は変化する。例えば、2気圧まで耐えられる圧力鍋の中では沸点は120°Cぐらいに上昇し、富士山山頂あたりの圧力下では90°C以下に低下する。水の沸点は圧力上昇とともに高くなるが、圧力を上げれば無限に沸点は上昇するのではない。374°C(臨界温度)に達すると水は液体と気体の区別がなくなり、それ以上高温では超臨界流体となる<sup>12)</sup>。水の相図上では、臨界点以下の温度・圧力と三重点の間で液体と気体の区別があり、液体の水はこの範囲で存在する(図1)。もし生命にとって液体の水が不可欠であったならば、374°Cまでの範囲では液体の水が存在し得るので、それらの条件下での生命出現過程を検証しなければならない。私が研究を始めたころには、このような高温高压条件下で化学反応を調べるためには、圧力容器に試料溶液を仕込んで封入し反応させた後に中身を分析するという、バッチ法しかなかった(図2)。一般に化学反応は温度とともに速くなり、高温下では反応は短時間で起こる。従って、高温下で反応させて反応後に反応物を調べても、途中で何が起こったのかは良く分からないことが多い。そこでフロー法を用いて、高温下での化学反応経過について、非常に短時間の過程でも調べ

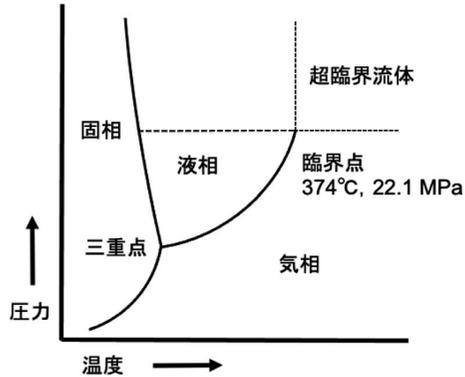


図 1. 水の三相。水の状態の圧力と温度依存性。

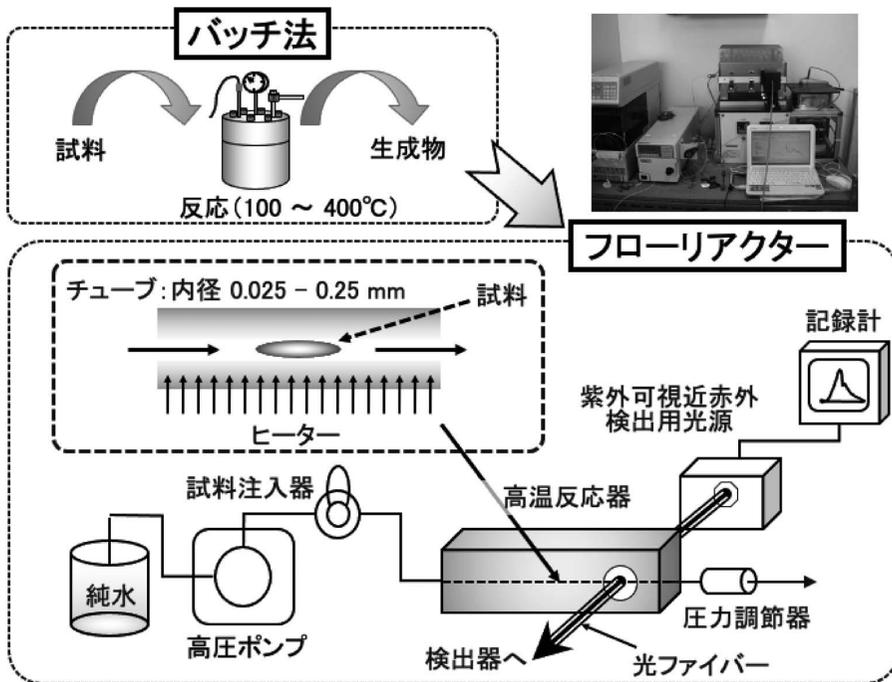


図 2. 熱水フローリアクターの原理。左上：バッチ法，下：フロー法，右上：フロー法の実際の装置例の写真。

られる方法を開発することにした (図 2)。基本的な原理は、あらかじめ高温に加熱した非常に細いチューブに溶液を流すことで、高温下に短時間だけ接触させることで反応を行い、ただちに冷却して反応をストップさせるものである<sup>9-11)</sup>。この方法では、内径が最小 0.025 mm の石英チューブを使うことで、0.002~200秒という短時間で起こる反応を調べることができた<sup>8,9)</sup>。今でもこの方法は、熱水中で短時間に起こる反応を調べられる点で世界最高性能

表 1. これまでに開発したフローリアクターの種類と特性

フローリアクターの種類	性 能	文 献
リアルタイム追跡	0.002～200秒間の反応を 400°C・30 MPa 下でリアルタイム追跡する。	9-11
紫外可視吸収スペクトルのその場観測	0.3～60秒間の反応を 400°C・30 MPa 下で紫外・可視領域での吸収スペクトルをその場観測する。	13, 14
鉍物リアクターによるリアルタイム追跡	鉍物粒子を充填した反応器を用いて0.3～60秒間の反応を 400°C・30 MPa 下でリアルタイム追跡する。	15
フローインジェクション分析	熱水反応器を用いて高速フローインジェクション分析する。	16, 17
固体触媒の紫外可視近赤外吸収スペクトルのその場観測	固体触媒を充填した反応器を用いて 400°C・30 MPa 下で紫外・可視・近赤外領域での吸収スペクトルをその場観測する。	18-20
木綿廃棄物の熱水処理装置	内容積 441～2685 mL の反応器を用いて 200～235°C・3 MPa 下で 40～50 min で反応を実施する。	21

である。次にはこの原理を土台として、熱水中での化学反応をその場観察するための紫外可視近赤外領域で吸収スペクトルを得る方法へと発展させた（図 2，フローリアクター検出器部分）<sup>13, 14)</sup>。その他にも、固体触媒が共存する条件でも、この種の熱水中の溶液反応を実施し観測する手法へと展開した<sup>15)</sup>。これまでに開発した方法を表 1 にまとめる。

これらの手法は、生命の起源に関わる熱水中での化学反応を調べるために開発したが、同時に高温高圧下での溶液反応に関連する広い分野に応用できる<sup>16, 17)</sup>。この結果、様々な他分野の専門家によるアドバイスを得て、後述するように、固体触媒を開発するための研究ツール<sup>18-20)</sup> や木綿廃棄物を連続的に熱水処理する実証プラントレベルの方法<sup>21)</sup> という環境技術を開発した。本稿の後半ではこれらの環境技術を概説し展望を述べる。

### 3. 環境技術の課題

#### 3.1 環境技術導入の判断とリサイクルによる熱回収の問題

環境技術を開発・導入するための判断はどのようにすれば良いだろうか。環境問題の根本的な原因はエネルギーと資源の無秩序な使い方にあるので、環境技術の導入を考える前に技術体系の規模を縮小することを考えねばならない。また現時点では、化石燃料資源よりも優れたエネルギー資源はないことを前提として、代替技術やリサイクル技術を評価しなければならない。これらを踏まえた上でリサイクル技術の開発を進めるならば、その技術が役立つことの見通しをつけなければならない。その見通しをつける際には、エネルギー収支は判断材料となる。希少で調達が難しい材料や、環境に放出すると危険な物質などでは、リサイクルや回収、あるいは分解などの処理をしなければならない。一方で、エネルギーを大きく損

失するリサイクルは行うべきでない。しかし、これらを考慮してリサイクル技術の開発を始めても、技術的課題を常に解決できるわけではない。つまり、お金や人材を投入しても技術開発は成功しないこともある。さらに、最終的に環境技術を導入しても環境保全に役立たないこともある。従って技術の開発途中や導入後であっても、これらのような行き止まり技術からは早く撤退すべきである。

ここで、リサイクルが難しくとも熱回収できる場合にはそのようにすれば良いという主張がある。また日本では熱回収をリサイクルの一部として含めている場合も多い。実際、日本で回収した廃棄物の多くが燃焼され、焼却施設では燃焼熱の一部がエネルギーとして回収されている。しかし熱回収をすすめることと簡単に言うのはナンセンスであり、熱回収をリサイクルと呼ぶことも適切ではない。例えば我々が研究対象とした木綿を含む繊維製品についてみると、綿花を栽培しそこから繊維製品を製造するまでの工程では、様々な形でエネルギーと資源が投入されている。またその過程で、化学肥料、農薬、遺伝子組み換え作物などの、環境に悪い要素が含まれている。例えるならば、熱回収とは、落書きした紙でも価値ある文学が書かれた紙でも区別せずに燃やすことに相当する。燃やす際に得られるエネルギーに差はないが、作るために費やしたエネルギーや資源は異なる。これらに関わるエネルギー収支の全容を把握し、廃棄物を燃焼してエネルギーがどのくらい回収できるかを試算することが熱回収の前提として必要である。このように、環境保護という視点からは熱回収はリサイクルとはかなり異なるプロセスである。

### 3.2 化学工業におけるリサイクル技術の例

化学工業に関わるリサイクルという観点からは、エネルギー生産過程における廃棄物の有効利用をあげることができる。石油や石炭は火力発電や工場の燃料として使われてきた。しかし、その過程で四日市ぜんそくや川崎ぜんそくなどのような公害犯罪を起こした。これらの大気汚染公害の原因物質は、化石燃料を燃焼する火力発電所などから生じる窒素酸化物や硫黄酸化物である。とくに、石油には石炭よりも硫黄が多く含まれているので燃焼すると硫黄酸化物が生成する。日本の公害は深刻だったので、これを解消する技術として硫黄酸化物は排煙脱硫装置によって、窒素酸化物は排煙脱硝装置によって取り除く技術が開発された<sup>22-24)</sup>。ここで、排煙脱硫装置で回収される硫酸によって、日本での硫酸や硫酸を原料とする石膏の一部をまかなっている。これらは、化学工業におけるリユース・リサイクルの成功事例であろう<sup>22, 24, 25)</sup>。また、石油にはバナジウムが多く含まれているが、反応器の腐食原因や触媒の被毒原因となり石油精製を阻害する<sup>26-28)</sup>。一方でこれらのバナジウムは燃焼灰から回収しバナジウム酸化物とすれば、上記の硫酸製造のための良い触媒として利用される<sup>29)</sup>。このように石油には無駄なものや害をもたらすものが含まれているが、工夫をすれば害を減

らすだけでなく活用できる。これらの要素技術がジグソーパズルのように適切な箇所にはまり、全体が無駄なく構成されるように技術的な工夫は高度成長期から現代にかけて繰り返されてきた。これらの技術的課題を克服できなかったならば、エネルギー政策は転換せざるを得なかっただろう。ただし、技術開発はいつもうまく行くとは限らない。例えば、石油に含まれているバナジウムが石油に含まれている硫黄から硫酸を製造するための触媒となり、その結果バナジウムのリサイクル利用ができたことには自然科学的な必然性はない。また、化石燃料資源が豊富で価格が極めて低かったことは成功した大きな要因である。これらに従事した人間の努力は必要だったが、物理化学的あるいは技術的な要件を満たしていたから運良くリサイクル利用できたということを、認識することが必要である。

### 3.3 ペットボトルのリサイクル

ペットボトルはリサイクルの代表のように言われており、高い割合で回収されている。しかし、使用済みペットボトルのリサイクルやリユースでの使い道は十分ではなく、国内での再利用は1/2以下である<sup>30)</sup>。ガラス容器なら回収して洗浄すればリユースできるし、溶かして再処理すればリサイクルできる。しかし現状のペットボトルは、輸送にかかるエネルギー削減という点ではガラスビンに対して効果はあるが、リユースとリサイクルのどちらにも適していない。このような観点で、ペットボトルに関わる研究に30年以上も前に従事したことがあるので見ておこう。ペットボトルはポリエチレンテレフタレート (PET) という合成高分子でできた飲料用等の容器である。原料はテレフタル酸とエチレングリコールである (図3上)。モノマーまでリサイクルするよりはリユースが望ましい<sup>31)</sup>。しかし、ガラスビンと違ってPETは耐熱性が不十分であるため、熱湯などで洗浄して再使用することは難しい。また傷がつくことも嫌われる。そこで私を含むグループでは以下を検討したことがある。テレフタル酸の代わりに2,6-ナフタレンジカルボン酸 (図3下) を原料としてPETに相当するプラスチックを作ると、耐熱性が高くなり洗浄して再使用できる。このための原料として、ナフタ

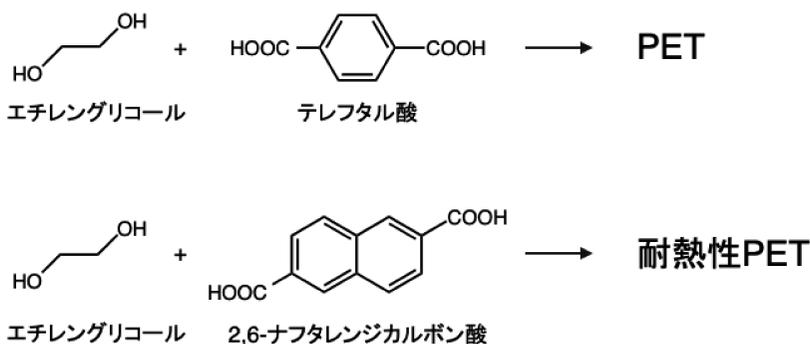


図3. 一般的なPET樹脂と我々が以前にめざした耐熱性PET樹脂の生成反応。

レンカルボン酸の異性体を2,6-ナフタレンジカルボン酸に変換する、高効率の触媒が日本製鉄で開発された<sup>32)</sup>。従って、私を含むグループが開発しつつあった、石炭の処理物からナフタレンカルボン酸の異性体を分離する技術<sup>33,34)</sup>と、この触媒反応とを組合せて、耐熱性のPETをつくるための原料物質を効率良く生産するプロセスを構築しようとした。この研究はPETに関わる先進的な環境技術として1980年代終わり頃に進めたが、私もその職場を離れたため展開しなかった。現在、ヨーロッパや日本では現状のペットボトルを洗浄して再使用することが少し行われているが、ペットボトルの大量消費という問題の根本的解決にはつながっていない。あれから30年以上が過ぎてPETボトルの便利さのために消費量は非常に拡大したが、環境保全という点では使い方はたいして進歩していない。

#### 4. 環境問題に対する熱水フローリアクター技術の効果

##### 4.1 化学工業プロセス向上のための触媒開発ツールとしての応用

以上の様な考察に基づけば、大学で行うべき環境技術開発は、根本的課題を解決するという戦略を持って行うべきである。では、自分はどのように環境技術開発に取り組んだか、事例を概観する。

化学工業においては、反応効率が極めて低いプロセスはいまも多い<sup>19,20,35,36)</sup>。効率が悪いと言うことは、エネルギーと資源を大量に消費し、廃棄物も大量に排出するので、製造業が環境に与えるという観点からは最大の問題の1つである。消費エネルギー・資源と廃棄物を削減するためには、反応効率の低いプロセスの効率改善は不可欠である。実際の工業で用いられる化学反応プロセスは、教科書で習うような単純な化学反応式で書けるものではない。目的とする反応以外に多くの副反応が同時進行するため副生成物がたくさんできる。これらの副生成物は使い道がなければ廃棄物となる。実状を言えば、化学工業は目的物と同時に廃棄物を大量に生産する産業である。効率の低さという点では、後述するアパレル産業どころではない。実際、目的とする物質をつくるためにどのぐらい廃棄物を作っているかをみておこう。ここで目的とする物質をどのぐらい効率良く生成できるかという、工業的な化学反応の効率を表す指標である E-factor を使うと便利である<sup>19,20,35-37)</sup>。E-factor は全工程を通じて得られる目的生成物の質量に対する、副生成物の質量の比（副生成物量／生成物量）である。例えば生成物が50%できる場合には、E-factor は1である。典型的な化学工業プロセスの E-factor を表2にまとめる<sup>35-37)</sup>。これをみると化学工業プロセスの効率はおおむね低いことがわかる。バルクの化成品でも製品の数倍の廃棄物を生成する。製薬・ファインケミカル・ナノ材料の製造工程は、高効率とは無縁の世界であり、まさに廃棄物製造産業である。製薬では E-factor は25～100程度であり、生成物の25～100倍ものゴミができる。また、ナノ材

表 2. 化学工業プロセスの E<sub>factor</sub><sup>35-37)</sup>

化学業種	生産量 (t)	E-factor	廃棄物量 (t)
石油精製	$10^6 \sim 10^8$	~0.1	$10^5 \sim 10^7$
化成品	$10^4 \sim 10^6$	<1~5	$<10^4 \sim 5 \times 10^6$
ファインケミカル	$10^2 \sim 10^4$	5~50	$5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$
製薬	$10^0 \sim 10^3$	25~100	$2.5 \times 10^1 \sim 10^5$
ナノ材料	$10^{-1} \sim 10^0$	100~100000	$10^1 \sim 10^5$

文献値に基づいて廃棄物量の最小値と最大値を計算した。

料のような最も先進的な材料を作るプロセスでは E-factor は  $10^5$  におよぶ。最先端技術の素材であるナノ材料には、環境に良いとされる製品につながるものもある。しかしこれらは、環境に非常に悪い非効率プロセスによって生み出される。

一方で E-factor が大きいプロセスは、大きく改善する余地があるプロセスでもある。効率を桁違いに変える技術が登場すれば、廃棄物量を減らすと同時にコストも下げる。これらの改善も含めて、化学工業では反応効率や選択性を高めるために触媒を用いる。触媒とは化学反応の速度を大きくする物質や材料のことである。触媒によって反応プロセスは劇的に改善されることがあるため、この触媒開発こそが化学工業を成功させる一つのカギである。言い換えると、効率的な触媒がなければ化学工業プロセスは成り立たない。化学工業だけではなく、環境技術としても触媒開発は大きなカギであり、排ガス浄化のための三元触媒はその例である。これにより、ガソリンエンジンなどによる自動車の排気ガスに含まれる、一酸化炭素・燃料の燃えかす・窒素酸化物などを、環境への害の少ない、二酸化炭素・水・窒素などへと変えることができる<sup>38)</sup>。

私を含むグループでは、2章で述べた熱水フローリアー技術の応用として、触媒開発のための研究ツールを開発してきた<sup>18-20)</sup>。そもそも化学工業プロセスの触媒開発において、高温高圧の液相条件では、触媒の効果をその場で観測する方法はなかった。従って、私を含むグループで開発した技術は、固体触媒の効果をその場で観測できるという画期的なものである。図2の高温高圧リアクター内に触媒を詰めたカラムを取り付け、固体触媒の効果を調べることができるよう改良した。この装置を用いると、最高  $400^\circ\text{C} \cdot 30 \text{ MPa}$  (約300気圧)の熱水中・秒レベルで起こる高速反応を、 $200 \sim 2100 \text{ nm}$ の範囲で吸収スペクトルをその場観測できる<sup>20)</sup>。これを用いて、セルロースからグルコースを経て5'-ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) が生成する過程のその場観測した例を、図4に示す。7~118秒間に起こる過程を  $150 \sim 250^\circ\text{C}$  の範囲で観測した結果、 $300 \text{ nm}$  付近の吸収帯が大きくなり、グルコースから HMF が生成する過程をその場観測できたことを示す。この反応は、後述する木綿から

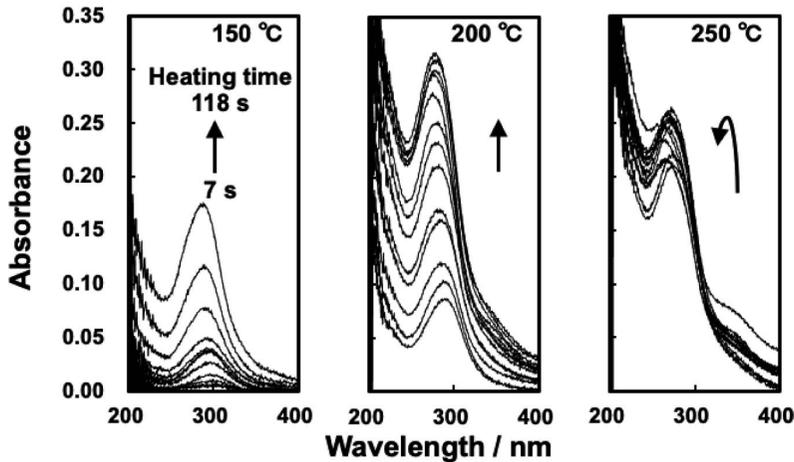


図 4. 熱水フローリアクターによる *in situ* 吸収スペクトル分析の例。200–400 nm の吸収スペクトルを 150~250°C において、加熱時間 7~118 s で連続測定した結果。グルコースから HMF が生成する過程をその場観測できた。縦軸：吸光度，横軸：波長。

HMF を製造する工程の反応である。高温リアクターに種々の触媒を充填して効果を調べれば、触媒効果を効率良く研究できる。これは触媒研究を促進する世界に例のない先進的方法であると期待され、実用装置を販売することを想定し民間企業と実用化研究を進めた<sup>20, 39, 40</sup>。しかし、技術的な課題等によって商品化には至らず、触媒開発をスピードアップし世界の化学プラントの効率を良くするためには、まだまだ様々な取り組みが必要である。

## 4.2 アパレル産業に関わる環境問題への応用

### 4.2.1 アパレル産業の環境問題

次に我々が取り組んだ事例として、繊維のリサイクルについて概説する。アパレル産業ではリユースとリサイクルは進んでいない。アパレル産業を含む繊維産業は巨大製造業であり、世界の年間繊維生産量は 1 億トンにせまる<sup>21, 41, 42</sup>。最終製品までに要する資源やエネルギー量は大きく、しかも製品の多くが一度も消費者の手に渡ることなく廃棄されることは、大きな問題である。このため国連は、アパレル産業は世界第 2 位の環境汚染産業であるとした<sup>43</sup>。実際には、衣食住や交通などの生活や産業に関わるいずれの業種も大量生産・大量廃棄などの無駄を抱えている。このような場合に第 1 に行うべきことは、生産量・消費量を減らすことであるが、経済的な理由などによってなかなかできない。そこで、リユースやリサイクルを導入すれば何もしないよりましということになる。しかし、繊維製品ではリサイクル技術とリサイクル製品の用途開発は不十分でありリユース需要も小さい。また、化学反応処理して原料にするなどの良いリサイクル技術はなかった。このため繊維製品の大半は使用後に捨

てられ、大量の廃棄物となってきた。

繊維製品のリサイクルを通じた環境技術開発を考えるために、衣類などの繊維製品のリサイクルをどのようにとらえれば良いかを整理する。ここで、繊維を合成繊維と天然繊維に分類してリサイクルを考えよう。合成繊維で最も多いものは、ポリエチレンテレフタレートあるいは類似の構造をもつ、いわゆるポリエステルとよぶ合成高分子化合物である。ポリエステルを高温で溶かし、細く噴出して束ねて撚るとポリエステル繊維となる。上述したペットボトルの材料である PET と、ポリエステル繊維は基本的に同じ高分子化合物である。このため回収したペットボトルの一部から作業服・ユニフォームを作るリサイクルが行われている。この他の合成繊維として、ナイロン・アクリル・ポリウレタンなどがある。一方、天然繊維で生産量が最も多いのは木綿で、その他に羊毛・麻・絹などがある。ポリエステルは全繊維の約半分を占め、残りの約半分は木綿である。実際の主な繊維製品である衣類ではこれらの異なる繊維が複合的に使われており、また多くは合成染料によって染色されている<sup>20, 21)</sup>。従って、現在の繊維製品は複雑な化学物質の複合体であり、このことがリサイクルを難しくしている。これらの複雑な化学物質の複合体である現代的な繊維製品の廃棄物を、使用できるレベルの原料にまで戻すことは容易ではない。

合成繊維の場合には、単種類であれば化学リサイクルは可能な場合がある。単種類の合成繊維のリサイクルとは、化学的処理をして使える純度の化学原料を再生することである。実際、ポリエステルでは、帝人が原料（テレフタル酸とエチレングリコール）へのリサイクルを最近まで行っていたが、現在はやめている<sup>44)</sup>。余談であるが、政府はプラスチックについて分別回収・再生を行おうとしているようだが、これを成功させるためには、精度の高い分別回収がカギだろう。多種類のプラスチックが混在している現状では分別回収はたいへん困難であり、実効性があるか疑問符がつく。また使い道を明確にしないと、単に分別して燃やすという徒労になりかねない。

一方で天然繊維の原料は、水と炭素源と窒素源までさかのぼることとなる。ワタ・ヒツジ・カイコなどの生物を変換装置として用い、水と炭素源と窒素源などを含む肥料・餌などを与えると、天然多糖類であるセルロースを含む綿花や、タンパク質の一種である羊毛や絹を生産する。最後にそれらを繊維として製品化する。従って、天然繊維廃棄物を原料に戻す過程を化学的にみると、水や空気に戻すことに相当する。例えば、木綿は二酸化炭素と水から光合成によって生成するグルコースが、さらに生体内で高分子化されたものであり、水分を除けばかなり純度の高いセルロースである。従って木綿のリサイクルを化学的に考えると、水と二酸化炭素に分解することに相当する。羊毛や絹のタンパク質の窒素成分は窒素酸化物や窒素ガスまでに戻すことに相当する。これらの反応過程はまさに燃焼に相当するが、上述したように燃やして熱を回収するという議論は乱暴なので、よりましなリサイクル技術が必要

である。またこれらの視点は、天然物には化学リサイクルという考え方を当てはめるのは難しいことを示す。以上の課題の一部を解決するために、私を含むグループで一連の技術開発を行ってきた。

#### 4.2.2 熱水フローリアクター技術の活用

セルロースやグルコースを含む資源や廃棄物から有用な成分を生成するという研究は、以前から盛んに行われてきた。セルロースは植物の細胞壁に含まれるので、上述の木綿だけでなく、木材・紙・作物などの多くの植物由来の材料や廃棄物に含まれている。一方で、グルコースは糖の一種であり食材などに多く含まれる。セルロースやグルコースを含む廃棄物の総量は大きい。従って、木綿廃棄物から有用成分を生成する技術を確立すれば、多くのバイオマスに応用できる。これまでに想定されてきた、セルロースからの有用成分の化学リサイクルの概略を図5に示す。上述したバイオエタノールは有用成分の一例である。しかし、エタノールを製造するのはエネルギーの観点からは望ましくないことは、前報で述べたとおりである。セルロースはグルコースをモノマーとする高分子化合物であり、加水分解するとグルコースを生じる。木綿以外にも、例えば木材中のセルロースを加水分解してグルコースとした後に、アルコール発酵させることでエタノールが得られる。エタノールはガソリンの代替燃料になり得るが、上述の通り多くの場合にエタノールを作れば作るほどエネルギーを損してしまう<sup>45)</sup>。

そこで、化成品の原料となり得る 5'-ヒドロキシメチルフurfural (HMF) (図5) を、セルロースやグルコースを含む資源や廃棄物から生成しようという研究が、30年以上前から行われてきた。HMFは医薬品や化成品を合成するための出発物質となり得る。また、HMFにカルボン酸を2つ導入すると、ポリエステル代替品の原料となる (2,5-furandicarboxylic acid (FDC), 図5)<sup>46)</sup>。これらの化学工業プロセスを確立すれば、石油や石炭を原料とする

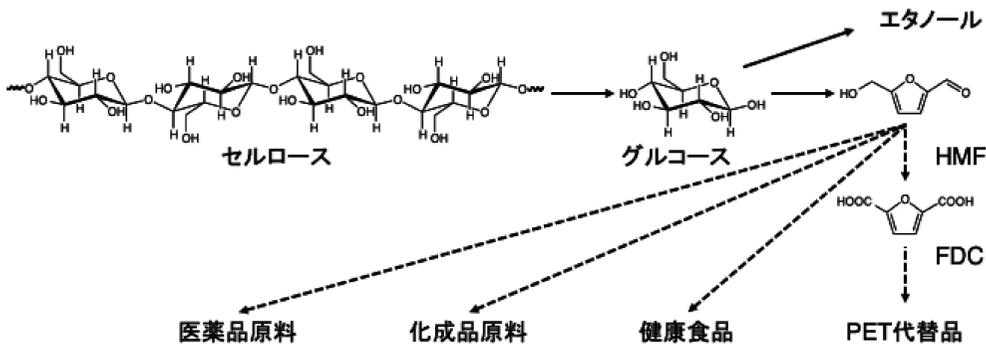


図5. セルロースを含む廃棄物の化学リサイクルの流れ。グルコース→HMF→FDCによって、天然有機物由来のPET代替品を製造できる。

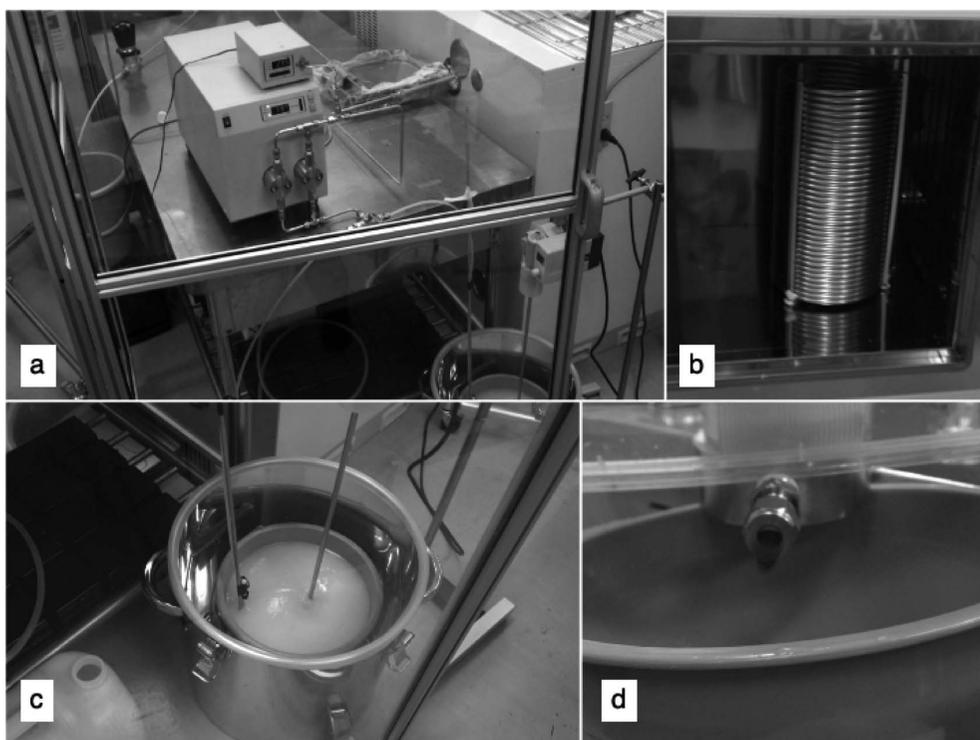


図 6. 我々のグループで開発した木綿廃棄物から HMF を製造する小型プラント a: 高圧ポンプ, 高温オープン, 流路, 原料 (c と同じ), b: 高温オープンに設置するチューブ型リアクター, c: 木綿を前処理したグルコースおよびセルロースを含む原料スラリー, d: 茶褐色に変色した HMF を含む生成物。

化学工業合成プラットフォームを補完する, 新しいプラットフォームを構成できる。セルロースを HMF に変換することは, リサイクルという観点ではダウングレードに相当するものの, 現時点では代替プラットフォームの出発物質としての可能性が期待される。私を含むグループが研究を始めた時点でも, セルロースやグルコースから HMF を生成する方法として, 400°C 程度の熱水中での処理や, 濃硫酸中での処理などの様々な手法が提案され, HMF の生成収率が数10%以上になるものもある<sup>42,47)</sup>。しかしこれらは実用化されていない。この理由の1つは, これらの報告された反応条件では腐食性が高く, 装置をつくる際には高度な機械的強度が要求されるため, 安全で低コストの装置をつくることは難しいことにある。このため, より低温で反応が進む条件を見いだせば, HMF 製造プロセスの実現性は高まる。

そこで私を含むグループでは, 福山市にある(株)エコログ・リサイクリング・ジャパンとともに NPO 広島循環型社会推進機構の支援を受けて木綿を含む繊維製品廃棄物からの HMF 生成工程について共同研究を進めた<sup>21,42,48-51)</sup>。この研究を2年間継続した結果, 第1に反応処理の低温化に成功した。熱水処理においてクエン酸を加えると木綿を含む繊維製品廃棄物

から、従来法よりも 100°C 以上も低温の 160~225°C で HMF を生成できる。しかも、ポリエステルと木綿を含む混合繊維で合成染料で染色した繊維製品廃棄物から、HMF を最大20%程度の収率で生成できた。第 2 に、実証レベルに近い規模の熱水フローリアクター装置を製作した。この装置の写真（図 6a および 6b）と、木綿をセルラーゼで部分分解した原料スラリー（図 6c）および反応器から生成物が排出される状態（図 6d）に示す。この装置を用いて、木綿生地を製造する際に生じる廃棄物（捨て耳）を処理して HMF を製造するプロセスを検証した。この結果、コスト的観点からも事業が成り立つプロセスになり得ることを確認できた。試算では、1 台の装置で年間 864 kg の木綿を処理して、回収操作まで含めて 15 kg の HMF が得られる。HMF の市販価格は 1 g あたり 4000~12000 円であり、第 1 段階として研究用の HMF を低価格で大量に提供・市販できるレベルにおおむね到達した<sup>51)</sup>。

全世界では毎年2500万トン程度のセルロース繊維製品が製造され、最終的には大半が廃棄されていく。このリアクターを用いる方法では20%の HMF を製造できるので、計算上は毎年500万トンの HMF を製造できる。また、HMF から FDC を製造すれば、PET 原料のテレフタル酸を FDC で置き換えていくことができる。ただし、私を含むグループで開発した本技術の E-factor は、回収過程までを含めると現時点で50程度であり、まずは一桁向上することに取り組まなければならない。

## 5. まとめと展望

本稿では化学工業プロセスやリサイクルにおける成功例・課題・矛盾点を概説した。代替技術やリサイクル技術などの環境技術は環境保全に対する実質的な効果ではなく、その他の理由によって進められているという事例も紹介した。良質なエネルギー資源やその他の資源も入りやすくなる時代は、すでに始まっている。この事実をよく理解し、リサイクル技術の開発は既存の技術ネットワークを未来のネットワークに置き換えていく過程として位置づけなければならない。しかし現状のエネルギー消費量の増大はとどまるところを知らず、多くのリサイクル技術は未熟のままである。従って、将来に必要な一連の技術体系と社会制度などを完成するまでの道のりは遠いように見える。

私を含むグループで開発した熱水フローリアクターは、生命の起源を明らかにするという自然科学上の課題に取り組むために作った方法論である。これらの手法を土台として私自身が応用面での用途をにらみつつ、様々な関連分野の研究者からのアドバイスを受けて、化学工業プロセスの改良や環境技術へと展開した。これらの技術は実用に近いレベルに迫っているが、化学プラントとして稼働しているもの、あるいは装置として市販されているものは、残念ながらない。これらの技術を世に送るためには、さらなるチャレンジが必要である。一

方で、これらの方法論の本来の目的であるところの、生命の起源を明らかにする研究ツールとしては、Sorbonne 大学や熊本大学との共同研究も進み広がっている。

最後に、大学での自然科学的あるいは技術的な研究成果を教育に役立てることについて述べる。大学における自然科学の目標は、根本的な自然科学上の難問を研究課題として選び、それを明らかにするために新しい方法論を発明して自然科学上の発見をもたらすことである。また、大学での技術開発の目標の1つは、根本的な技術課題に挑戦し、技術シーズと社会ニーズとを結びつけ、実際に使われるものへと発展させることであると考えられる。一方で大学は教育機関であるから、これらの研究成果を教育に生かすという役割がある。しかし現状では、自然科学や技術の教育では、これらの分野の成果であるところの知識を教えることに重点を置く傾向がある。本稿で述べたように、環境技術がその良し悪しにかかわらずに開発されたり使われているという問題を克服するためには、自然科学と技術に関する深い教育が必要である。このためにも本稿で紹介したような、科学技術発展の経緯・科学技術の現状・開発者による奮闘・科学技術に対する批判などを教えることが必要であろう。

## 6. 謝 辞

本研究の一部は、2009年度マツダ財団研究助成、平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業、(独)科学技術振興機構(平成21年度シーズ発掘試験B発展型)、NPO 広島循環型社会推進機構による研究開発事業(2013年度および2014年度)の支援によって行われましたので、謝意を表します。また、ここに引用した私を含むグループの研究に共同研究者として参加いただいた方々に心より謝意を表します。

## 引 用 文 献

- 1) M. Höök, X. Tang (2013) Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change — A review, *Energy Policy* 52, 797–809.
- 2) F. Fizaine, V. Court (2016) Energy expenditure, economic growth, and the minimum EROI of society, *Energy Policy* 95, 172–186.
- 3) T. Prior, D. Giurco, G. Mudd, L. Mason, J. Behrisch (2011) Resource depletion, peak minerals and the implications for sustainable resource management, *Global Env. Change* 22, 577–587.
- 4) M. Klinglmair, S. Sala, M. Brandão (2014) Assessing resource depletion in LCA: a review of methods and methodological issues, *Int. J. Life Cycle. Assess.* 19, 580–592.
- 5) R. Heinberg, D. Fridley (2010) The end of cheap coal, *Nature* 486, 367–369.
- 6) BP (2020) *Statistical Review of World Energy 2020 – 69th edition.*
- 7) 川村邦男(1998) 流通式反応器を用いる水熱反応の速度論的解析—398–573 Kにおけるアデノシン5'-三リン酸の加水分解反応—, *日本化学会誌*, 255–262.
- 8) K. Kawamura (1999) Monitoring of hydrothermal reactions in 3 ms using fused-silica capillary tubing,

- Chem. Lett. 28, 125–126.
- 9) K. Kawamura (2000) Monitoring hydrothermal reactions on the millisecond time scale using a micro-tube flow reactor and kinetics of ATP hydrolysis for the RNA world hypothesis, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 73, 1805–1811.
  - 10) K. Kawamura (2011) Development of micro-flow hydrothermal monitoring systems and their applications to the origin of life study on earth, *Anal. Sci.* 27, 675–683.
  - 11) K. Kawamura (2017) Hydrothermal microflow technology as a research tool for origin-of-life studies in extreme earth environments, *Life* 7, 37.
  - 12) 日本化学会編 (2021) 化学便覧—基礎編一, 丸善.
  - 13) K. Kawamura (2003) In situ UV-VIS detection of hydrothermal reactions using fused-silica capillary tubing within 0.08–3.2 s at high temperatures, *Anal. Sci.* 18, 715–716.
  - 14) K. Kawamura, H. Nagayoshi, T. Yao (2010) In situ analysis of proteins at high temperatures mediated by capillary-flow hydrothermal UV-Vis spectrophotometer with a water-soluble chromogenic reagent, *Anal. Chim. Acta* 667, 88–95.
  - 15) K. Kawamura, H. Takeya, T. Kushibe, Y. Koizumi (2011) Mineral-enhanced hydrothermal oligopeptide formation at the second time scale, *Astrobiology* 11, 461–469.
  - 16) K. Kawamura, T. Nakai, K. Ikoma, H. Hisamoto (2012) High-throughput Ru (III) analysis using the hydrothermal flow reactor-mediated FIA by the extreme acceleration of Ru (III) complexation with 1,10-phenanthroline, *Talanta* 99, 415–419.
  - 17) K. Kawamura, K. Ikoma, S. Igarashi, H. Hisamoto, T. Yao (2011) Flow injection analysis combined with a hydrothermal flow reactor: application to kinetic determination of trace amounts of iridium using a water-soluble porphyrin, *Talanta* 84, 1318–1322.
  - 18) K. Kawamura, T. Yasuda, T. Hatanaka, K. Hamahiga, N. Matsuda, M. Ueshima, K. Nakai (2016) Oxidation of aliphatic alcohols and benzyl alcohol by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under the hydrothermal conditions in the presence of solid-state catalysts using batch and flow reactors, *Chemical Engineering Journal* 285, 49–56.
  - 19) K. Kawamura, T. Yasuda, T. Hatanaka, K. Hamahiga, N. Matsuda, M. Ueshima, K. Nakai (2017) In situ UV-VIS spectrophotometry within the second time scale as a research tool for solid-state catalyst and liquid-phase reactions at high temperatures: Its application to the formation of HMF from glucose and cellulose, *Chemical Engineering Journal* 307, 1066–1075.
  - 20) K. Kawamura, T. Hatanaka, K. Hamahiga, N. Matsuda, M. Ueshima, K. Nakai (2019) In situ UV–VIS–NIR spectrophotometric detection system as a research tool for environment-friendly chemical processes, *Environmental Technology & Innovation* 15, 100410.
  - 21) K. Kawamura, K. Sako, T. Ogata, T. Mine, K. Tanabe (2020) Production of 5'-hydroxymethylfurfural by the hydrothermal treatment of cotton fabric wastes using a pilot-plant scale flow reactor, *Bioresource Technology Reports* 11, 100476.
  - 22) 岡部泰二郎 (1981) 無機プロセス化学, 丸善.
  - 23) 手塚 眞 (1988) 排煙脱硝の技術, *安全工学* 27, 367–372.
  - 24) 衡田正吉, 幸村明憲 (2006) 排煙脱硫装置と排煙脱硝装置の変遷, *電気学会誌* 126, 443–446.
  - 25) 川村和茂, 東海林要吉 (2002) 排煙脱硫技術, *J. Soc. Inorg. Mat. Jpn.* 9, 412–417.
  - 26) 四ッ柳隆夫, 伊藤純一, 青村和夫 (1969) キシレノールオレンジによる石油中の微量バナジウムの吸光光度定量, *分析化学* 18, 1498–1500.
  - 27) 請川孝治, 酒井孝昌, 内田秀夫, 佐藤 篤, 小島芳元, 近藤輝男, 松村明光, 坂部 孜 (1979) 粉末触媒による重質油の水素化分解 (第2報) バナジウムで汚染された触媒の活性変化, *J. Japan Petrol. Inst.* 22, 1–6.
  - 28) 和田芳明 (2007) 石油精製用使用済触媒のリサイクリング, *J. MMIJ* 123, 839–840.
  - 29) 黒沼春雄, 小島博光, 清浦雷作 (1972) バナジウム系触媒による低濃度二酸化イオウの酸化反応, 1847–1853.
  - 30) 中谷 隼, 藤井 実, 吉田 綾, 寺園 淳, 森口祐一, 平尾雅彦 (2008) 使用済ペットボトルの国内リサイクルと日中間リサイクルの比較分析, *廃棄物学会論文誌* 19, 328–339.
  - 31) 奥 彬 (2002) ペットボトルのモノマーリサイクル, *廃棄物学会誌* 13, 91–98.

- 32) K. Fujishiro, S. Mitamura (1989) The zinc (ii)-catalyzed henkel reaction of dipotassium 1,8-naphthalenedicarboxylate in a dispersion medium, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 62, 786–790.
- 33) K. Kawamura, H. Nagano, A. Okuwaki (2005) Extraction of benzene and naphthalene carboxylic acids using quaternary ammonium salts as a model study for the separation of coal oxidation products, *Sep. Sci. Tec.* 40, 2761–2771.
- 34) K. Kawamura, K. Takahashi, A. Okuwaki (2006) Influence of pH and diluent for the ion-pair solvent extraction of aromatic carboxylic acids using quaternary ammonium salts, *Sep. Sci. Tec.* 41, 2795–2806.
- 35) D. J. C. Constable, A. D. Curzonsb, V. L. Cunningham (2002) Metrics to ‘green’ chemistry—which are the best?, *Green Chem.* 4, 521–527.
- 36) M. Poliakoff, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren, P. T. Anastas (2002) Green Chemistry: Science and Politics of Change, *Science* 297, 807–810.
- 37) M. J. Eckelman, J. B. Zimmerman, P. T. Anastas (2008) Toward green nano E-factor analysis of several nanomaterial syntheses, *J. Ind. Ecol.* 12, 316–328.
- 38) 朱 穎 (2002) 自動車排気浄化技術促進の対称分析—CVCC と三元触媒—, 赤門マネジメント・レビュー 1 巻 2 号 (研究会報告 アジア自動車産業研究会 2002年 5 月10日, ISSN 1348-5504), 199–206.
- 39) 高温高圧溶液反応の高速追跡方法及びそれに用いる装置, 出願人: 科学技術振興事業団, 発明者: 川村邦男, 特許: 3378936.
- 40) 経済産業省 中小企業庁 (2012) 戦略的基盤技術高度化支援事業研究開発成果事例集 平成21年度補正予算研究開発プロジェクト, 272–273.
- 41) JCFA (Japan Chemical Fibers Association) (2017) Calculated by JCFA on the Basis of the Statistics Listed in Fiber Organon.
- 42) K. Kawamura, K. Sako, T. Ogata, K. Tanabe (2020) Environmentally friendly, hydrothermal treatment of mixed fabric wastes containing polyester, cotton, and wool fibers: Application for HMF production, *Bio-resource Technology Reports* 11, 100478.
- 43) 国際連合広報センター (2019) 国連, ファッションの流行を追うことのコストを「見える化」する活動を開始, 2019年 4 月30日. [https://www.unic.or.jp/news\\_press/features\\_backgrounders/32952/](https://www.unic.or.jp/news_press/features_backgrounders/32952/)
- 44) 所 昌平 (2010) 新段階の衣料品リサイクル, 廃棄物資源循環学会誌 21, 157–168.
- 45) 久保田宏, 松田 智 (2009) 幻想のバイオ燃料—科学技術の見地から地球環境保全対策を斬る, B&T ブックス, 日刊工業新聞社.
- 46) D. Zhang, M.-J. Dumont (2017) Advances in polymer precursors and bio-based polymers synthesized from 5-hydroxymethylfurfural, *J. Poly. Sci. Part A: Poly. Chem.* 55, 1478–1492.
- 47) A. Kruse, A. Gawlik (2003) Biomass conversion in water at 330–410°C and 30–50 MPa. Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 267–279.
- 48) K. Okura (2018) The role of alliance manager in the social collaboration: the case of Ecolog recycling network, *Studies in the Humanities and Social Sciences* 5, 157–172.
- 49) 熱水処理による HMF 生成方法及びその装置, 出願人: 特定非営利活動法人広島循環型社会推進機構, 発明者: 川村邦男・緒方知徳・迫 勝善・田邊和男, 特開2016-183125.
- 50) セルロースの熱水処理方法, 出願人: 特定非営利活動法人広島循環型社会推進機構, 発明者: 川村邦男・緒方知徳・迫 勝善・田邊和男, 特開2015-172020.
- 51) 川村邦男, 緒方知徳, 田邊和男, 迫 勝善 (2015) 特定非営利活動法人広島循環型社会推進機構, 研究事業結果報告書 (詳細版).