



水熱技術および超臨界流体技術を活用した資源循環システムの構築 —グリーンプロセス、持続可能な社会、サーキュラーエコノミーへの貢献—

東北大学大学院工学研究科 附属超臨界溶媒工学研究センター
システム開発部 化学工学専攻
教授 渡 邊 賢

1. はじめに

資源とは、有価な物質が閉じ込められたものであり、バルク体かつ大量に存在しているものをいう。かつては、木材や草木、魚、動物といった生態系をなす有機物（図1）に加え、砂や粘土、さらには地下に蓄えられた鉱物などの無機物が資源であった。時々にあわせて獲得できる資源は限られ、刻一刻と変化し、かつて人類はその獲得に生命活動の全てを費やした。



図1 資源は自然の恵みであり複雑な混合物である

技術の進歩は、獲得できる資源量を増やす。狩りや農耕により安定した資源を確保できるようになった人類は、家畜や風力といった、いわゆるエネルギーを活用し、その獲得量を徐々に増やしていった。それでも自然が作り出す資源量に限定された生活は長く続き、太陽や天候を支配する術を宗教などに求め、政治と宗教は渾然一体となっていた。

産業革命は、そうした人類の生活を大きく変えた。資源量が自然の成り行きと関係のない、ある一定量は常に供給されるようになり、次第に過剰となった。しかし、過剰が過剰であると感じる時は、恩恵が過ぎ去り禍となった特に初めて訪れる。20世紀、二度にわたる世界大戦や、その後もいまだに続く争いの多くは、宗教問題を別にすれば、この過剰なはずの資源獲得のためであると言える。人類は、石炭や石油といった、太古の地球が蓄えた化石有機物を、『資源』として使えるような技術を開発したことで大いなる発展を遂げた。それと同時に、季節や場所によらず一定の生活レベルを保つべく、過剰に資源を使用して、今こうして我々は生活している。

二酸化炭素排出による地球温暖化、マイクロプラスチックによる海洋汚染、フードロス、埋立地の枯渇、オゾン層の破壊など、大気汚染や公害といった一過性の問題も含め、地球環境が耐えうる許容量を超えた廃棄物問題は、過剰に資源を使用していることの結果である。このように問

題が顕在化して、過剰を過剰として認識し、そして人類の文明活動が、地球環境に対して過剰であったと、多くの人々が実感するに至っている。

この問題の解決策は何か。使用して良い資源量とは、地球が許容してくれる範囲内であるべきであった。そうであった時代はとうの昔に過ぎた。その時代、人々は自然に寄り添い、慎ましく暮らしていた。社会がエネルギーに依存し、最先端のツールに依り支えられている以上、そこに帰ることはできない。技術の進化は資源の使用とは正比例の関係にあり、使用できる資源があるからこそ、発達した技術があり、それによりまた使える資源が増える。そうした関係にある以上、技術の進化と資源の利用には、将来に渡り相乗するものとする。そうであれば、問題の解決は技術によるものであるはずだ。これまで有効に使えなかったものを資源とし、そして地球環境を毒したものを減らし浄化していく技術が必要なのである。

東北大学大学院工学研究科に附属する超臨界溶媒工学研究センターは、平成4年（1992年）に設立された。当研究センターの使命は、地球環境に当たり前のようにある水と二酸化炭素を可能な限り多くの化学プロセスに活かすことである。このことの一つの側面は、使いにくかったものを資源とすることで石油といった化石資源に頼る部分を減らすと同時に、地球環境を浄化するためのグリーンなプロセスを構築することを意味する。すなわち、バイオマスを資源として使えるように変換し、有機溶媒に頼るプロセスを極力減らし、排出され環境を毒した廃棄物を資源として生まれ変わらせる。このようなグリーンプロセスの構築、資源循環による持続可能な社会に求められる技術、すなわちサーキュラーエコノミーを支える技術の創造が、超臨界溶媒工学研究センターに課せられた使命の一端であり、私はその考えに沿って研究を進めてきた。

特に私は、水を用いる技術を主として研究している。研究の全体像を図2に示す。図2にあるように温度や圧力により水の性質を制御しながら、反応させたい化合物の濃度を制御し、溶解性や反応性を考えつつ、適宜pHや酸塩基触媒を用いて有用化合物へと改質する。

ここでは、これまで（1999年以降）、超臨界溶媒工学研究センターの研究者・教員として20年に渡り研究してきた内容を振り返る。石油やプラスチックの改質が、私の博士課程の研究テーマであった。20世紀を終え、21世紀を迎え

た時には、社会は循環資源を求め、また枯渇性の材料には循環性を求め始めていた。私が超臨界水溶媒工学研究センターの研究者・教員となった時は、まさにそうした資源転換への要望の始まりだったように思う。いまだに資源は化石資源ならびに鉱物などの枯渇性資源に依存している現状がある。とは言うものの、石油や石炭にエネルギーの多くを支えられ、安定かつ豊富にエネルギーが使える今のうちに、資源に循環性を求める、グリーンプロセスを開発する時である。そうした考えに基づき、バイオマスを石油代替の資源とするために、またバイオマスを炭素資源として活用するために水熱技術の基礎を研究してきた。さらに、今後その存在意義をますます高めると予想されるエネルギー媒体、リチウムイオン電池に関わる資源の循環性を高めるための水熱ならびに超臨界流体技術を開発してきた。これらはまだ研究途上であるが、その成果の一端をここで紹介させていただきたいと思う。最後に、私が専門としている学問、化学工学（東北大学工学部化学バイオ系に日本の祖を見出すことができる）の未来について、また化学工学が地域社会に果たす責務について、私の想いを書き記したい。

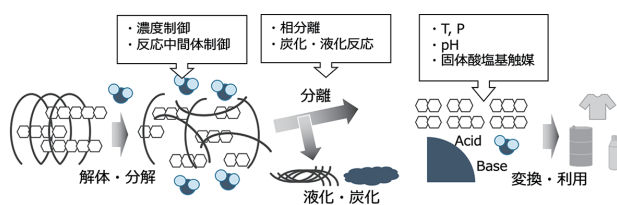


図2 水熱・超臨界水技術による未利用資源の有効活用

2. バイオマスを資源に変える

バイオマスとは、大量の生物資源を指す。社会通念的にはエネルギーを対象とした呼称と認識されている。しかし、古澤¹⁾が指摘しているように、資源活用において用途一つに絞ることは実現を遠ざける。すなわち、石炭への転換

を求められたサンシャイン計画では、石炭を100%液体もしくは気体燃料に変換したいと、技術開発が進められてきた。この考えでは、液体もしくは気体に変換されなかった残渣の利用が想定されていないため、技術到達度が低い場合にその実用化は認められない。現実的（原理的）には100%転換は困難であるため、結果として開発された数多くの技術は陽の目を見ずにいる。

この愚を繰り返さないために、著者は古澤¹⁾に倣い、カスケード利用の重要性を提案²⁾している。つまり、バイオマス利用において、エネルギー・燃料への変換は限定的にし、できるだけ付加価値の高い化合物へと変換できる技術を開発するのである。バイオマスにおけるこの成功事例は、パルプ産業である。主製品であるセルロース繊維を取り出す過程で副生するリグニン、ヘミセルロース混合物を燃料として利用する。資源利用率はほぼ100%であり無駄がない。バイオマスから液体燃料を回収することを目的に、このような完全利用プロセスを考えたい³⁾。

図3は微細藻類のような、タンパク質を多く含むバイオマスから液体燃料を製造しようとする場合のプロセススキームの一例である。主成分は、脂質、糖質、タンパク質、そしてミネラルである。脂質は、例えば超臨界二酸化炭素で抽出し脂肪族炭化水素へと変換する(超臨界水プロセスが効果的⁴⁾である)。抽出残渣には、糖質とタンパク質が含まれる。これは発酵原料になるものの、時間と場所を要する。これらが交差反応すると難分解性のメラノイジン(アミノカルボニル化合物)へと変化してしまうため、アミン基をアンモニアとして脱離させ、糖質およびタンパク質いずれも有機酸、アルデヒド類へと変化させる。こうすることで、それらは化学原料として使用できるばかりか、液体燃料製造プロセスへと合流させるべく、水素前駆体などへと変換可能である。このような考えに則り、これら糖質およびタンパク質変換に注力し、水熱条件での技術開発を進めている⁵⁾。

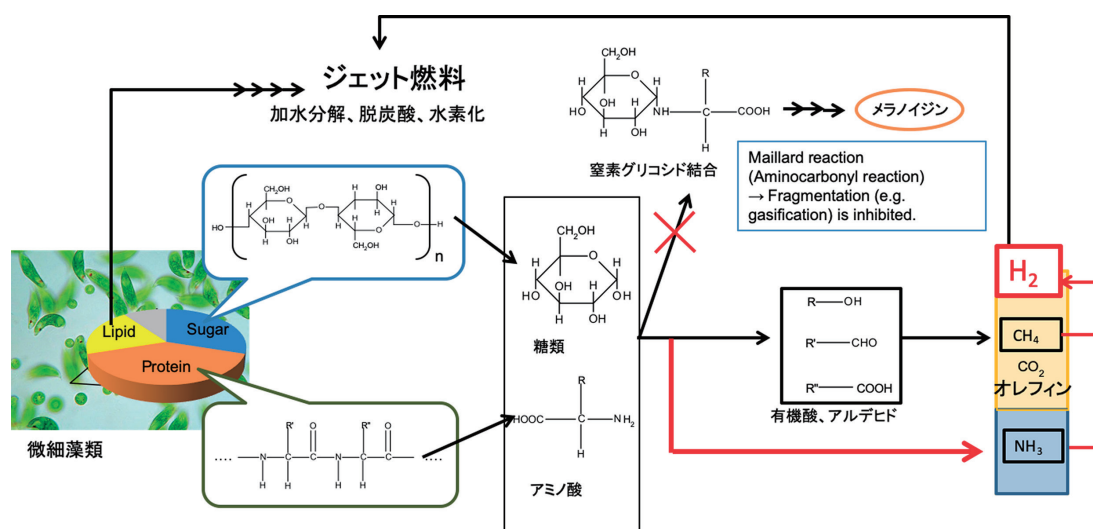


図3 タンパク質を多く含有するバイオマス（例えば微細藻類）からの液体燃料製造スキーム

3. バイオマスから炭素材料をつくる

バイオマスに含まれる成分の中でも、セルロースは賦存量が多く、均質な構造を有し、結晶性も高い。木質に含まれるセルロースはさらに分子量が莫大であり、分子が結集して作られるマイクロフィブリル構造は強固であり、それを取り出したセルロースナノファイバは鉄の5分の1の重さで5倍の強度を持つとされる。

整然とならび天然物の構造を支えるセルロースは、水熱条件で数時間熱すると炭素へと変換される。これはドイツのノーベル賞受賞者ベルギウスが発見した水熱炭化法と呼ばれるプロセスである。発熱反応であり一旦反応が始まると熱的に自立し自発的に反応が進む。投入エネルギーが少なくまた、湿潤バイオマスであれば乾燥工程を経ずに水と分離できることから、エネルギー的優位なプロセスとして知られる。ドイツでは、湿潤バイオマス有効利用に向け水熱炭化プロセスを普及させようとする動きもある。

著者は、活性炭や電池デバイスの応用を想定し水熱炭化反応を検討している。活性炭（吸着剤・触媒）や電池デバイス用炭素の前駆体としての水熱炭素を差別化すべく、気相熱分解で調製される炭素よりも多くの含酸素官能基を付与した炭素材料を合成し、その機能を調査⁶⁾した。塩化亜鉛は固定炭素を増加させ、また表面官能基を増大させる効果を発揮する（図4）。

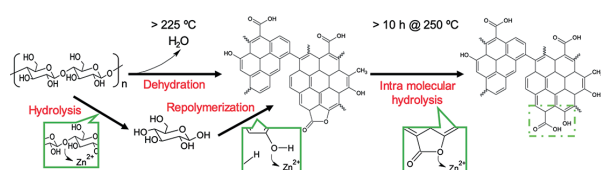


図4 セルロース基質の水熱炭化反応およびそれに及ぼす塩化亜鉛の効果

塩化亜鉛のこの働きはルイス塩基としての塩化物イオンの作用と、水熱条件で塩化亜鉛 (ZnCl_2) が酸化亜鉛 (ZnO) もしくは水酸化亜鉛 ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) へと変化し、反応後にそれら粒子を塩酸で洗浄したため表面が増加したためと考える。このように水熱炭化プロセスでは、気相炭化とは異なり水中イオンなどを利用した多様な反応制御を可能とする。こうした方法論で表面ならびに内部構造が制御された炭素が調製できれば、それを活性炭として利用することはもちろんのこと、それを前駆体とした構造を精緻に制御した電池デバイス用炭素も製造できると考え、現在鋭意検討を進めている。

4. リチウムイオン電池リサイクルのための新たな湿式精錬を提案する

バイオマスといった有機資源は、植物がなす二酸化炭素と水からの有機物合成、いわゆる光合成、を介して完全ケミカルリサイクルが可能であるため、資源そのものが持続可能性・循環性を有している。無機化合物をなす各種元素も、有機物をなす炭素や水素、酸素などと同様、本来は、原子崩壊や核融合が生じない限り、元素量は一定であり、

循環利用が可能なものである。しかしながら、鉱山などから採掘され地上にて利用された各種元素は、スクラップやスラグとして新たな鉱山（都市鉱山）を成し、多くは有効利用されずにいる。

2019年ノーベル化学賞の受賞対象となったリチウムイオン電池は、その電池としての優位性から、市場に投入されて以来瞬く間に普及し、スマートフォンなどの電子デバイスの爆発的な普及に相まって、その需要は指数関数的に増えている。電動自動車が今後ますます普及しその利用が拡大されることが、各国ならびに多くの自動車メーカーにより発表されるに至り、リチウムイオン電池の需要増はさらに拍車がかかるとの見方が有力である。

電動化自動車に採用されている二次電池は、我が国においては政策面の制限があるため、廃棄物処理・リサイクルの市場が形成されていない。しかしながら、そうした政策にも期限があり、それが区切りを迎える2020年以降、車載用リチウムイオン電池の廃棄量が指数関数的増加の様相を呈すると見られている。需要増に相まって廃棄量もまた増加することは自明と言える。ここで、リチウムイオン電池の正極材に用いられるリチウム、コバルト、ニッケルといった金属の確保が困難となれば、価格や製造量に大なる脅威をもたらす。これを避けるためには、鉱山開発にコミットし、我が国の資源確保のプレゼンスを高めることに加え、自国に留保している元素を都市鉱山から回収する技術を開発しなければならない。

現在、リチウムイオン電池の正極材の活物質 (LiCoO_2 、 LiNiO_2 、ならびに LiMn_2O_4) を再生させる方法論として、湿式精錬が開発されている。ここでは、硫酸および過酸化水素を浸出剤ならびに還元剤として採用し、水溶液中に各種金属を回収した後、有機溶媒による液液抽出により金属を単離し、酸水溶液中に逆抽出した後、炭酸化もしくは電解析出により濃縮するものである（図5）。

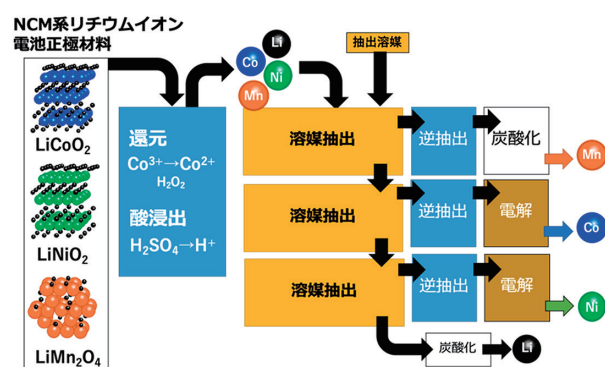


図5 三元系リチウムイオン電池正極材活物質の湿式精錬

強酸かつ爆発性の薬品を用いる酸浸出に加え、有機溶媒を多く用いるプロセスであり、グリーンプロセスの観点から、薬剤の低環境負荷・低濃度化・有機溶媒削減などが求められる。

著者らは、プロセスに革新をもたらすべく、水熱条件によりクエン酸などの天然の酸を用いた、低環境負荷・持続

可能性の高い酸浸出プロセスを提案・開発している^{7)~9)}。当該プロセスでは、過酸化水素は不使用となり、スラリー化できれば連続処理も容易で装置がコンパクトになるという利点を持つ。また、後段の金属単離プロセスには環境調和型グリーン溶媒を用いて、特にコバルト単離に注力した検討において、完全単離を達成する目処を立てることに成功した。現在、さらなる知見を積み上げ、実証研究へとフェーズをあげる準備を進めている。

5. 化学工学の未来

化学工学は、化学反応ならびに成分分離を軸とした化学プロセスに欠かせない学問体系である。20世紀初頭のアメリカで体系化がなされたこの学問を日本に紹介し学科を設立し人材を輩出した、いわゆる日本の化学工学の祖は、東北大学・八田四郎次先生に見ることができる。上記した著者の研究歴はいずれもプロセス開発を念頭においた基礎研究である。反応工学をベースとしながらも、前処理、装置設計、精製・分離・濃縮などにおいては、粉体工学、流体工学、移動現象論、伝熱工学、分離工学など、化学工学をなす各種学問体系を駆使し、プロセス開発に必要な基礎知見を積み上げている。

時代の変遷にあって、大きく世の中を変えた起点は、産業革命以来、資源の大変革にある。家畜と木質併用から、石炭、そして石油へと変遷したが、それを導いたのは技術である。特に20世紀の文明の劇的な変容は石油が支えたといつて過言ではない。この時、間違いなく石油化学プロセスがそれを牽引した原動力であった。化学工学は最先端の学問を切り開き、見上げるほどの高さを持つ各種の装置群を生み出し、コンビナートという産業集積を生み出した。化学産業の発達により副産された公害問題も、化学工学がその解決を果たした。環境化学といった言葉が時代に取り上げられ、その時も化学工学の重要性は際立った。

今、スマートフォン、電動自動車、AI、ロボットといった電子デバイスに関わる技術が時代を牽引している。これ

は電気があまたに届けられた結果である。エネルギー源が多様化し、石油はその役割を終えようとしている。この大きな社会変革にあって、化学工学の果たす役割は何か。それは課題解決ならびに知を創造するツールとしての学問であり、それらを果たす人材の輩出である。また、本文中当初に述べたように、石油に変わる資源、また資源の循環性を担保するための新しい化学プロセスの創出を果たすことである。理文融合での問題解決が求められる時、全体俯瞰・統合かつ部分最適化ができる化学工学という学問とそれを使いこなせる人材の活躍の場はさらに増え続ける。こうした世の中において活躍できる人材を輩出したいと考えている。また、地域において化学工学を知的ツールとして活用し、持続可能な社会を牽引する仲間を増やしチームで社会課題を解決する活動¹⁰⁾も続けていきたい。

参考文献

- 1) 古澤健彦 “問題解決型方法論としての化学工学の挑戦” 化学工学, 50, 152-159 (1986).
- 2) 渡邊 賢 “化学工学：社会を変える知的ツール” 化学工学, 75, 13, 237-239 (2011).
- 3) Masaru Watanabe, Masayoshi Wagatsuma, Keisuke Suzuki, Takuma Kato, Yasuto Goto, Yukihiro Kanaguri and Yuya Hiraga” Resource Upgrading in Advanced Supercritical Fluid (Supercritical Fluid with Catalyst and Cosolvent): Liquid Fuels from Biomass in Sub and Supercritical Water and Carbohydrate Up-Conversion in Ionic Liquid and Supercritical Fluids Mixtures” in Advanced Supercritical Fluids Technologies, InTech Open (2019).
- 4) L. Li, E. Coppola, J. Rine, J. L. Miller, and D. Walker: Catalytic Hydrothermal Conversion of Triglycerides to Non-ester Biofuels. Energy Fuels, 24, 1305-1315 (2010). DOI: 10.1021/ef901163a

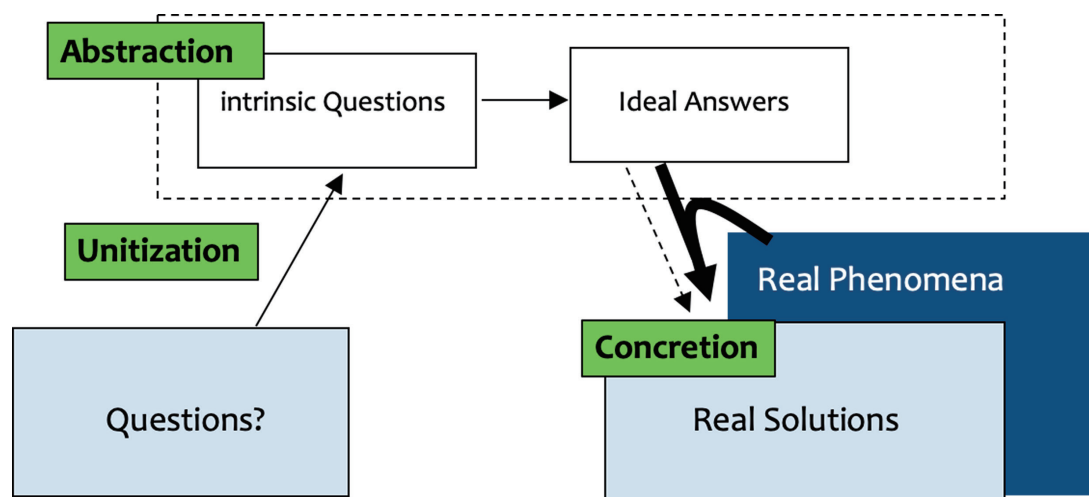


図6 化学工学の学問成立に見る課題解決・知の創造の思考スキーム

- 5) 平賀 佑也, 渡邊 賢 “水熱とイオン液体を軸とした高压流体による資源変換に関する基礎的検討” 高压力の科学と技術, 29, 206-216 (2019).
- 6) 宮嶋篤海, 渡邊大雅, 渡邊賢, Richard L. Smith Jr., 新宮達也, 山田浩史 “水熱炭化反応を用いたフレキシブルカーボン合成における含酸素官能基生成挙動に与える温度、時間、塩化亜鉛の影響に関する検討” 化学工学論文集, 44, 1-6 (2018).
- 7) 相川達也, 渡邊賢, 相田卓, Richard L. Smith Jr. “硫酸、硝酸およびクエン酸を用いたコバルト酸リチウムの水熱酸浸出” 化学工学論文集, 43, 313-318 (2017).
- 8) 相川達也, 東大輝, 渡邊賢, Richard L. Smith Jr “有機酸を添加したマイクロ波加熱水熱酸浸出によるリチウム電池正極材料(LiCoO₂)のリサイクル” 日本電磁波エネルギー応用学会論文誌, 1, 1-8, (2017).
- 9) 東 大輝, 相川 達也, 平賀 佑也, 渡邊 賢, Richard Lee Smith Jr. “クエン酸を用いたコバルト酸リチウムの水熱酸浸出における速度論解析” 化学工学論文集, 45, 147-157 (2019).
- 10) 渡邊 賢, 猪股 宏, 赤木 弘喜, 鈴木 康夫, 藤井 智幸 “大学を中核とした技術開発プラットフォーム構築によるイノベーション創出 ～地域活性化への取り組み事例～” P2M Journal, 59, 24-35 (2017).

著者略歴

わたなべ まさる
渡邊 賢

- | | | |
|------------|----------------|----------------------------|
| 1995年4月 | 東北大学大学院工学研究科 | 化学工学専攻
博士後期課程 編入学 |
| 1999年1月 | 東北大学大学院工学研究科 | 化学工学専攻
博士後期課程 修了 |
| 1999年4月 | 東北大学工学部 | 助手 |
| 2000年4月 | 東北大学大学院工学研究科 | 附属超臨界溶媒工学研究センター 助手 |
| 2005年3月～8月 | ドイツ・カールスルーエ研究所 | 文部科学省海外先進研究教育実践支援プログラム 研究員 |
| 2006年10月 | 東北大学大学院工学研究科 | 附属超臨界溶媒工学研究センター 助教授 |
| 2007年4月 | 東北大学大学院工学研究科 | 附属超臨界溶媒工学研究センター 准教授 |
| 2018年5月 | 東北大学大学院工学研究科 | 附属超臨界溶媒工学研究センター 教授 |