

第 136 回オンライン特別技術懇談会の講演記録

日時・場所 2023 年 2 月 18 日(土) 13:30-16:00

Zoom によるオンライン開催。参加人数 39 名

講演記録

1. モノエタノールアミン脱水反応によるエチレンイミン合成触媒プロセスの開発

講師 常木 英昭 氏 SCE・Net 会員、元日本触媒(株)技監、RE 技研／早稲田大学研究
院客員教授

日本触媒時代にいくつか企業化した触媒プロセス開発についてその一つを紹介する。モノエタノールアミン(MEA)を分子内で脱水環化させてエチレンイミン(EI)を製造するには有機合成手法による Wenker 法が用いられており、現在もまだ使われている。この方法は大量の硫酸や水酸化ナトリウムなどの副原料を必要とし、更にこれがそのまま廃棄物となる非常に環境負荷の高い方法である。我々は直接気相で脱水環化する触媒を開発し、副原料を使用せず廃棄物も生じない触媒プロセスを開発した。

化学工学会の講演なので触媒そのものの開発よりはプロセスの開発について詳しく延べる。この開発には大きな障害がいくつもあり、それらの解決に当たっていくつか大きな失敗があった。化学工学的な観点から 2 つの失敗とその原因の解明・解決方法について解説する。

1) 化学平衡の見誤りによるプロセスの見直し

平衡が不利な反応であることを十分認識せずスケールアップに取り組んだが、生産効率を上げるために原料濃度を上げると選択率が大きく低下した。これは並発反応における平衡の影響によるもので、平衡論・速度論的な見地からの解析により、実用プロセスに適用できる反応条件を見いだすことができた。

2) ラボの反応・捕集方式のベンチへ単純な適用によるスケールアップ失敗

ベンチスケールでの生成物捕集にラボで実験して大きな問題の無かった通常の吸収塔と吸収液に原料 MEA を用いるプロセスを適用したが、ガス線速の大きなベンチではキャリアーガスによる MEA のミスト化→ロスの問題が起り、開発がペンディングとなってしまった。キャリアーガスを使用することが原因であることに気づき、反応方式をキャリアーガスを用いず反応系全体を減圧する方式に切り替えることによって解決した。

ベンチからパイロットさらに商用プラントへのスケールアップには他にも多くの課題があったが、それらを乗り越えて企業を達成することができた。

(常木 英昭 記)

2. リグニン系素材の利活用と改質リグニンのポテンシャル

講師 山田 竜彦 氏 (国研)森林研究・整備機構 森林総合研究所 新素材研究拠点

拠点長

1) 初めに

リグニンと言えば、「あのリグニンか」として安易に分かったつもりで扱われているが、それは便宜的な総称である。植物細胞壁に含まれる芳香族高分子を言うが多種多様である。ここでは前段でリグニン種を整理して説明し、後段で自ら開発した PEG による分解と同時の誘導体化技術を組み合わせて新しい工業用素材「改質リグニン(グリコールリグニン:GL)」と、それを活用した様々な先端材料の開発状況を紹介します。

2) 裸子植物と被子植物(原料への理解)

先ず、裸子植物と被子植物の違いを理解して欲しい。針葉樹(裸子植物)と広葉樹(被子植物)は「樹木」として扱われるが同じ仲間ではない。イルカとサメくらい違う。

従って、その含有するリグニンも各々異なる。特に広葉樹や草木は多種多様である。

3) いわゆる「リグニン」とはなにか？

「リグニン」を植物細胞膜成分の総称として扱う。木の成分構成は外側から①セルロース(結晶性高分子)、②ヘミセルロース(多糖類)、③リグニン(芳香族系高分子)である。森の 2~3 割はベンゼン環類のいわば化学原料の資源である。リグニンの種類は構成要素の G (Guayacyl) 核、S(Syringyl)核、H(p-Hydroxy-phenyl)核の組合せで多種多様となっており、針葉樹:G、広葉樹:G+S、草木系:G+S+Hと整理できる。

一方、Wikipedia などで紹介されているリグニンの 3 次元網目の化学構造図は間違い。問題は、それぞれの専門家がそれぞれの感覚で「リグニン」を用いている点である。

真に代表する「リグニン」という物質(素材)は存在しない。取り出した物質は、いわば「元リグニン」といふべきである。

4) テクニカルリグニン(工業リグニン)

植物由来のリグニンを何等かの処理をして、取り出したリグニン由来物を総称してテクニカルリグニン(工業リグニン)という。いわば「元リグニン」であり各々が異なる構造と異なる性質を持つ。工業リグニンの製造工程において分解反応法にはアルカリ分解法、加水分解法、加溶媒分解法、摩砕、亜硫酸分解などがある。紙パルプ製造にはセルロース繊維をよく膨潤し安定的なのでアルカリ分解が用いられている。

代表的なパルプ製造法は「クラフト蒸解法」といわれる苛性ソーダと硫化ソーダ混合液による蒸解法である。用途は極めて限定され、構造は不均一かつ不安定であり硫化水素の発生、臭気問題がある。このことがリグニン自体への低評価の一因と考える。

今後のテクニカルリグニン開発の方向性は、高機能工業材料化を目標として①新たな機能を付加する技術開発、②変質を制御して機能性を付与する開発がある。

5) 加溶媒分解系の工業リグニン(改質リグニン)

リグニン利用の問題点は①多様性、②変質性にあるが、それを解決するものが「改質リグニン」である。加溶媒分解法には有機酸系、フェノール系、アルコール系がある。我々はグリコール(PEG等)―酸触媒にて「改質リグニン」製造法を開発し、既に実証プラント(100 トン／

年)が稼働中である。素材としては日本固有種であり一種一属であるスギに着目した。成分が一定しているため多様性、変質性がない。また国産資源の活用と安定供給ができる利点がある。約 1 千万トン生産が可能であり、これは国内プラスチックの年間消費量に相当する。少なくとも 200 万トン以上が可能とみている。また木材由来の化成品としてゼロエミッションに貢献する環境適合性がある。なお我々の改質リグニンは世界最高レベルの加工性および熱特性を有しており、既に多くの製品展開がなされている。

(文責: 鹿子島 達志)