

令和2年度廣川研究助成事業報告

固体化学反応による堆積有機物の低分子化技術に関する動向調査と国際共同研究に向けた情報収集

朝比奈 健太¹⁾

1. はじめに

令和2年度廣川研究助成事業により、2023年1月17日から21日まで、ドイツの西部、ノルトライン＝ヴェストファーレン州アーヘン市にあるアーヘン工科大学(RWTH Aachen University) Carsten Bolm 教授のもとを訪問いたしました。滞在期間中、互いの研究内容について共有したほか、課題解決に向けた議論や共同研究に向けた打ち合わせを行いましたので、その概要について報告します。

2. 訪問の背景・目的

持続可能な社会に向けて、風力や太陽光発電など再生可能エネルギーや、バイオプラスチックをはじめとする脱炭素技術や工業製品の導入が進められています。一方、航空機や船舶、化学産業のように二酸化炭素の排出をゼロにすることは理論上で可能でも、コストや消費電力、生産量など様々な制約などから2050年時点での二酸化炭素の排出削減が極めて困難な産業、いわゆる Hard-to-Abate sector が存在します。そのためエネルギーセキュリティの観点から、今後も石油や天然ガスなど従来の炭化水素資源も、エネルギー源や工業原料として一定量供給できる必要があります。最近、筆者は、石炭の新たな利活用法として、石炭の液化・ガス化法の検討を行っています。

これまでに、石油や天然ガスに比べて埋蔵量が多く安価な石炭は、水蒸気改質による水素ガス製造法などの利用拡大方法が検討されています。同様に、石炭の液化法やガス化法は、エネルギーや工業原料として利用しやすいオイルやガスに変換させる技術として、古くから研究が行われてきました。近年、商業化が進められている「石炭ガス化複合発電」も、石炭のガス化法を応用した技術の1つです。

従来、石炭の液化やガス化は、高温かつ高圧条件(400℃以上、15 MPa以上)で石炭を分解する熱分解法が採用

されてきました。この熱分解法では、エネルギー投入量や生産コストが高く、環境負荷が大きいことが課題でした(Mochida *et al.*, 2014)。この問題を解決するために、触媒開発も進められていますが、理想的な常温・常圧かつ再利用可能な触媒の発見には至っていません。その要因の1つとして挙げられるのが、石炭の性状にあります。通常の化学反応は、溶媒を反応媒体として用いることが一般的です。しかしながら、複雑な高分子化合物である石炭は、水や有機溶媒に溶けないため、通常の化学反応のように溶媒を用いることができません。このことが障壁となっており、石炭の液化・ガス化に利用できる化学反応の選択性を狭めています。そのため、熱分解法のような激しい条件で反応させる以外、効率的に固体である石炭を低分子化することができていません。

以上のような現状認識から、筆者は全く新しいアプローチで石炭の液化・ガス化法を考案する必要があると考えました。そこで、筆者が着目したのが、「メカノケミカル反応」です。メカノケミカル反応は、物質の粉碎に使用するボールミルを用いて、その機械的エネルギーで化学反応を起こす方法です。この手法は、無機化学分野で古くから学術的・工学的に研究開発が行われており、2010年以降、有機合成化学分野でも著しく発展してきています。筆者は、無溶媒で固体物質の化学反応を起こすことが可能なメカノケミカル反応は、固体の石炭を分解させる最適な方法と考えました。本手法を確立することができれば、外部からの加熱・加圧を必要とせず、ボールミルを作動させるために必要な電力のみで、石炭を液化・ガス化することが可能です。

そこで筆者は、世界に先駆けてメカノケミカル反応とその触媒の開発を行ってきたアーヘン工科大学 Carsten Bolm 教授を訪問し、石炭の液化・ガス化にメカノケミカル反応を適応するための研究方法について知見を得ることを目的としました。

1) 産総研 地質調査総合センター地圏資源環境研究部門

キーワード：石炭、メカノケミカル反応、低分子化

3. 訪問の内容

ドイツ西部のアーヘンは、ベルギーとオランダの2か国と国境沿いに面しており、フランクフルトから高速鉄道で約2時間の距離に立地しています。市内には、ドイツの世界遺産第一号のアーヘン大聖堂、市庁舎など歴史的な建造物や石畳の古い街並みを残す美しい街でした。訪問当日の朝は、ホテルからアーヘン工科大学まで徒歩で30分ほどかけて街並みを楽しみながら向かいました(写真1)。

まず筆者は、Bolm教授のオフィスを訪問しました(写真2)。当然筆者は、Bolm教授とお会いするのは初めてでしたが、事前にメールで送付していた筆者の研究概要を基に、Bolm教授自身の研究テーマとの関連性についての話題

で盛り上がり、すぐに打ち解けることができました(写真3)。アーヘン工科大学は、非常に国際色豊かで、ドイツ以外の国から留学またはポスドクとして来ている学生が多いのが特徴です。実際に、Bolm教授の研究室の学生は、半数以上がドイツ国外からの留学生であることや、Bolm教授の学生の中には、2か月前まで北海道大学で研究交流されていた方もいました。その後、筆者の研究を紹介するセミナーをする機会を頂きました。このセミナーには、Bolm教授の研究室を中心に同大化学科の教員や学生が、60名ほど参加されました。またセミナーは、Bolm教授のご厚意により、同大学教授で環境化学と有機地球化学を専門としているJan Schwarzbauer教授とその学生も参加されました(写真4)。このセミナーでは、筆者がこれまで行って



写真1 アーヘン大聖堂

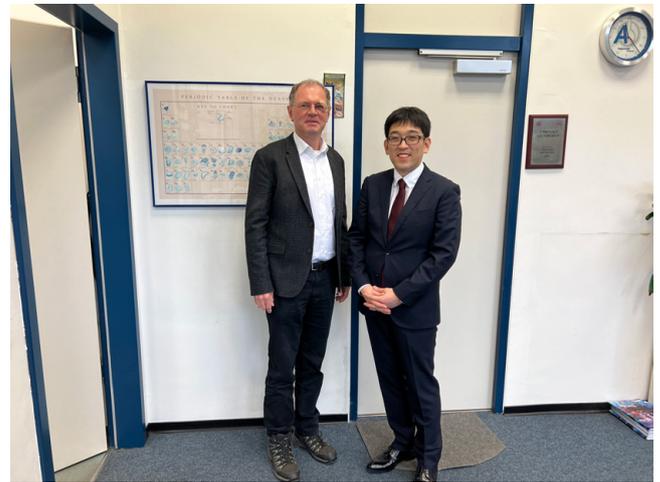


写真3 Bolm教授との記念写真(左: Bolm教授, 右: 筆者)



写真2 アーヘン工科大学



写真4 Schwarzbauer教授との記念写真(左: Schwarzbauer教授, 右: 筆者)

きた研究紹介として、地下での生体有機分子の熱分解反応や、堆積有機物の化学修飾による分析法の解説を行いました (Asahina and Suzuki, 2018; Asahina *et al.*, 2022)。筆者は、生体有機分子を人工的に加熱することで、地熱による熱分解プロセスの解明を行っていますが、この研究手法は有機化学反応の解析とも共通することから、模擬実験の方法や反応メカニズム、堆積有機物の化学修飾に採用した反応に関する質問が多く出ました。

セミナー後、まず筆者は Bolm 教授の研究室から徒歩 15 分ほどの距離にある Schwarzbauer 教授の研究室を訪問しました。Schwarzbauer 教授の研究室では、筆者と同様に、堆積岩の加熱実験を行い、石油や天然ガスの成因に関する研究を行っています。筆者の加熱実験は、脱気したガラス封管中で加熱する閉鎖系で行っていますが、Schwarzbauer 教授の研究室では、ガラス管中のサンプルに不活性ガスを通気しながら加熱する開放系で行っています。開放系の実験は、加熱終了まで生成物を回収できない閉鎖系実験と異なり、加熱により生成した揮発性物質を半連続的に回収できます (写真 5)。そのため、Schwarzbauer 教授の採用している開放系実験は、生成物の加熱に伴う二次的な熱分解の影響をほぼ排除することができます。また、環境化学の研究も取り組んでいる Schwarzbauer 教授の研究室は、堆積物中におけるプラスチックごみの長期的な分解プロセスの解明に向けた加熱実験も行っていました。

Schwarzbauer 教授の研究室訪問を終えた筆者は、再び Bolm 教授の研究室に戻り、大学近くのレストランで昼食をとりながら、メカノケミカル反応の研究動向や歴史、日

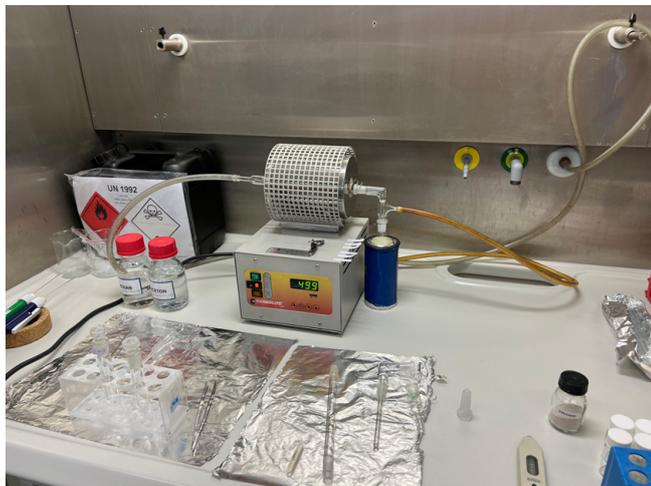


写真 5 Schwarzbauer 教授の研究室で使用している開放系の加熱実験装置

本の大学との連携やこれまでの Bolm 教授の研究経歴などについて教えて頂きました。その後、研究室に戻り、Bolm 教授の学生に研究室を案内して頂きました。彼の研究室には、数 g オーダーから数百 g オーダーまでの試料を粉碎できる大小様々な遊星ボールミルやミキサーミルが揃っていました。通常のボールミルだけでなく、粉碎時の摩擦による昇温の防止や、低温で粉碎するために、冷却システムを備えたボールミルや、反対に加熱できるボールミルも設置されていました。また、粉碎中の試料は取り出すことができないため、反応をモニタリングすることができません。Bolm 教授の研究室では、硬化プラスチック製の透明な粉碎容器を特注し、容器内の試料の状態を吸光スペクトルで測定できるシステムを導入することで、反応モニタリングを可能にしています。さらに、彼の研究室では、この透明な粉碎容器に特定の波長の光を照射し、光化学反応を組み合わせた研究も行っていました。粉碎に使用するボールにおいても、触媒でコーティングする工夫や、メカノケミカル反応における粉碎助剤の役割など、今後、筆者の研究で反応デザインを検討する上でかなり参考になりました。

研究施設の見学を終えた後、Bolm 教授のオフィスで、メカノケミカル反応の基礎知識や彼の研究成果についての講義をしていただきました。この講義では、ボールミルによる圧縮、張力、せん断力、衝撃を使った化学反応の特徴や種類に関する説明と、メカノケミカル反応は、工業原料の合成のような応用研究のみならず、生命起源と関係する化学進化のような基礎研究にも応用できることを伺いました (Hernández and Bolm, 2017, Bolm *et al.*, 2018)。さらに CO₂ の還元など気体反応にも利用できることも紹介していただき (Bolm and Hernández, 2019)、メカノケミカル反応 = 固体反応という固定概念を持っていた筆者にとっては驚きでした。筆者が進めている石炭の液化・ガス化に関する研究では、石炭の粉碎時に大量の CO₂ が生成することが課題となっていました。そのため、気体反応に関する知見は筆者にとって有益な情報でした。Bolm 教授は、石炭と構造的・物性的に類似するリグニン (植物組織の主成分) の低分子化や分子構造の変換に関する研究をされていた経験があります (Dabral *et al.*, 2018)。この研究で培った手法や知見を基に、石炭を液化・ガス化する際に検討すべき粉碎方法や粉碎助剤などの添加剤を教えてくださいました。また最後に、石炭の液化・ガス化に関する研究は、Bolm 教授が進めている固体医薬品の分解プロセスを解明する研究にも関連しているため (Kaiser *et al.*, 2021)、新たな結果が得られた際は、情報交換をしてほしいと話してくれました。

4. 終わりに

今回の訪問は、当初、半日程度を予定しておりましたが、研究相談中に文献調査を行ったり、関連テーマの学生も交えて議論したり、朝8時30分に訪問してから17時過ぎまで9時間近くお付き合い頂き、充実した1日を過ごすことができました。帰国後、筆者は今回の出張で得られた情報を基に研究を進めており、誌上公表に繋がりそうなデータが集まりつつあります。

また新型コロナウイルス感染症が蔓延して以来、久しぶりに海外の研究機関を訪問することができました。訪問前年の2022年10月末に訪問の打診をして以来、メールで簡単な研究相談を数往復していました。しかし今回、対面での打ち合わせや実験設備を拝見したことにより、多くの知識やアイデアを得ることができました。コロナ禍でオンライン会議システムが普及し、気軽に海外とコンタクトができるようになった一方で、バーチャルのみでは得られない対面での交流の良さを実感できた機会となりました。

謝辞：今回の渡航は、廣川研究助成事業により実現することができました。本事業にご寄付頂いた旧地質調査所OB 廣川 治氏のご遺族、および本事業の運営にご尽力頂いた関係者の方々に心より感謝申し上げます。

文 献

Asahina, K. and Suzuki, N. (2018) Methylated naphthalenes as indicators for evaluating the source and source rock lithology of degraded oils. *Organic Geochemistry*, **124**, 46–62.

Asahina, K., Takahashi, S., Saito, R., Kaiho, K. and Oba, Y. (2022) Maleimide index: A paleo-redox index based on the fragmented fossil-chlorophylls obtained by chromic acid oxidation. *RSC Advances*, **12**, 31061–31067.

Bolm, C., Mocci, R., Schumacher, C., Turberg, M., Puccetti, F. and Hernández, J. G. (2018) Mechanochemical activation of iron cyano complexes: A prebiotic impact scenario for the synthesis of α -amino acid derivatives. *Angewante Chemie International Edition*, **23**, 2423–2426.

Bolm, C. and Hernández, J. G. (2019) Mechanochemistry of gaseous reactants. *Angewante Chemie International Edition*, **58**, 3285–3299.

Dabral, S., Wotruba, H., Hernández, J. G. and Bolm, C. (2018) Mechanochemical oxidation and cleavage of lignin β -O-4 model compounds and lignin. *Sustainable Chemical & Engineering*, **6**, 3242–3254.

Hernández, J. G. and Bolm, C. (2017) Altering product selectivity by mechanochemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, **82**, 4007–4019.

Kaiser, R. P., Krake, E. F., Backer, L., Urlaub, J., Baumann, W., Handler, N., Buschmann, H., Beweries, T., Holzgrabe, U. and Bolm, C. (2021) Ball milling – a new concept for predicting degradation profiles in active pharmaceutical ingredients. *Chemical Communications*, **57**, 11956–11959.

Mochida, I., Okuma, O. and Yoon, S. -H. (2014) Chemicals from direct coal liquefaction. *Chemical Reviews*, **144**, 1637–1672.

ASAHINA Kenta (2024) Report of the Hirokawa Research Fund in the 2020 fiscal year: A visit for future collaborative research on development of technology to reduce the molecular weight of sedimentary organic matter by solid-state chemical reactions.

(受付：2024年4月15日)