

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月17日現在

機関番号：15501
 研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21310052
 研究課題名（和文） 超臨界アルコールと有機触媒を用いたプラスチックおよびセルロースの高効率再資源化
 研究課題名（英文） Development of an efficient method for chemical recycling plastics and cellulose using supercritical alcohol and organocatalysts
 研究代表者
 上村 明男 (KAMIMURA AKIO)
 山口大学・大学院医学系研究科・教授
 研究者番号：30194971

研究成果の概要（和文）：セルロースを超臨界メタノール中適当な添加物を作用させて処理すると、セルロースは溶解して、分解生成物が得られた。添加物としてはカルボン酸のアルカリ金属塩が適当であり、セルロースの溶解と分解が確認された。生成物をメタノールとクロロホルムにて分別したところ、メタノール可溶成分からは三種類の化合物が得られていることがわかった。これらはグルコースでもそれらが脱水したフルフラールでもなく新しいタイプのセルロース変換反応であることが示唆された。分解反応の条件検討も行った。

研究成果の概要（英文）：Cellulose underwent solubilization and decomposition by treatment with supercritical MeOH in the presence of alkali metal salt of acetate. Products were divided by using MeOH and CHCl₃. MeOH-soluble components, which was the largest fraction of the products, consisted with at least three compounds, which were neither aromatic compounds such as 5-HMF nor glucose. Thus, this decomposition reaction of cellulose should be a new reaction that will give new types of cellulose-derived products. The optimization of the reaction conditions was also examined.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	12,500,000	3,750,000	16,250,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：環境技術，セルロース，超臨界流体，廃棄物再資源化

1. 研究開始当初の背景

現在リサイクルを強く要求されている材料のひとつにプラスチックがある。プラスチックのリサイクル法には、プラスチックを物理的処理してからリサイクルするマテリアルリサイクル、燃やしてエネルギーを取り出

すエネルギーリサイクル、そして化学的処理を施し、再びプラスチックとして再生させるケミカルリサイクルがある。中でもケミカルリサイクルがプラスチックをプラスチックとしてよみがえらせる方法を提供できる可能性があり、最も理想的な方法であろう。し

かし、これまでは有効なプラスチックの解重合反応（プラスチックを原料モノマーに戻す反応）が限られていたので、廃プラスチックのうちケミカルリサイクルにまわされるものはわずかに1%以内に過ぎなかった。

このような背景の元、最近われわれは、これまで処理困難で社会的に大きな問題となっていたFRP（繊維強化プラスチック）が超臨界メタノール中触媒量の有機触媒存在下、容易に可溶化されて、原料モノマー、リンカーポリマー、ガラス繊維などの無機成分に分解、分離できることを見出した。この反応は、スケールアップし、セミプラントスケールのオートクレーブ（30 L）でも実施できた。得られたガラス繊維は新品の繊維と比べても遜色ない強度を持ちそのままリサイクル利用できることがわかった。得られたモノマー成分を用いて再樹脂化すると再生プラスチックを合成することも見出した。ここに処理困難で困っていた廃棄プラスチックから再生プラスチックを合成して、プラスチックのケミカルリサイクルの新しい方法を開発でき、この業績は国内外で高く評価された。超臨界アルコールの特性に着目したこの方法は、他のプラスチックの解重合にも展開でき、たとえばナイロンの解重合ではナイロン6から高収率でカプロラクタムを得ることも成功した。

ここで用いる超臨界低級アルコールの反応条件は、反応温度は250℃から350℃前後となり、超臨界水よりも化学的に温和な反応メディアであるので、解重合して得られたモノマーの炭素骨格を壊してしまうような反応性の高さを持ち合わせておらず、結果的に選択的なモノマーへの解重合を可能とする。この反応系内に酸、塩基、有機触媒を添加することで、より選択的な解重合を起こすことも可能であろう。今回用いた有機触媒ならば、そのものが中性なので、超臨界条件に必須であるオートクレーブなどの金属製反応装置をいためないなど、さらにメリットも大きい。

以上の研究成果によりわれわれは、超臨界アルコール/有機触媒の組み合わせがプラスチックの解重合に一般性の高い幅広い方法となりうること、そして炭素-ヘテロ元素（酸素や窒素）結合に由来する高分子は、この方法である程度の温度をかけて結合開裂に必要なエネルギーを持ち込んでやれば、ポリマー主鎖を選択的な結合開裂させて、選択的にポリマーをモノマーに変換できるとの発想にいたった。そして、今まさに社会的に要求されているセルロースの解重合反応によるグルコース合成にこの反応条件はうってつけではないかと考えた。そして予備的な実験としてろ紙（セルロース）を超臨界メタノール条件で処理してみると、一部は溶解し、解

重合が進行していると思われる結果を得た。このことから、超臨界アルコールに何らかの触媒を加え条件を最適化すれば、セルロースは解重合させる可能性が高いことが期待できた。

2. 研究の目的

そこでもし、セルロースをこのような化学的処理によってグルコース誘導体に解重合できれば、今問題になっている穀物からのバイオエタノール生産に取って代わる化学技術として使えることになり、食糧問題やエネルギー問題に大きな解決法を与えることになる。また、セルロース由来の燃料はカーボンニュートラルと考えられており、二酸化炭素削減にも寄与する。このようなセルロース分解技術の開発はこれまでも広く求められていたが、セルロース自身が解重合（加水分解）を極めて行いにくい天然高分子であったため、化学的手法の研究は立ち遅れていた。そこで本研究では、われわれの開発した超臨界アルコール条件によるプラスチックの解重合反応に基づいたケミカルリサイクル法をさらに展開し、これまで試みていなかった一般のプラスチックに適用して、プラスチックケミカルリサイクルの一般的手法として確立すると同時に、セルロースに応用して、その新規化学的解重合反応を開発する研究を行い、社会問題となっている食糧・エネルギー問題の解決に貢献することを目指す。

3. 研究の方法

セルロース（Aldrich社製）を99mLのオートクレーブに投入し、メタノールと添加物を加えて、所定温度（200-300℃）に加熱した。反応時間はおおむね6時間を目安とした。以下にオートクレーブの様子を示す。



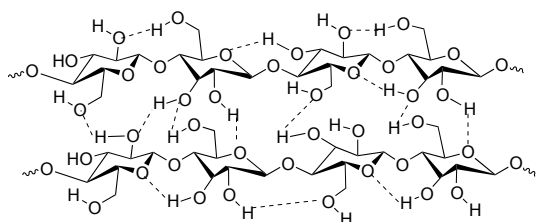
反応開始直後（左）と反応終了直前の（右）のオートクレーブの様子。

ヒーターを切ったあと約一晩かけて放冷して室温に戻し、オートクレーブをあけ、不溶物をろ過によって除去した。減圧濃縮によってメタノールと揮発性成分を除去し、残渣に適当な溶媒を加えて溶解成分と不溶性成分分別し、それぞれを秤量後、各種分析によって生成物の同定を行った。

4. 研究成果

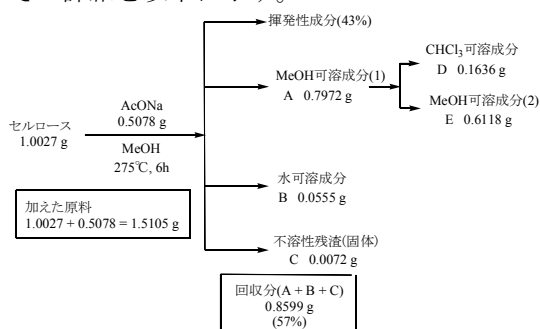
最初にセルロースのみを加えて超臨界メタノール処理を行ったが、セルロースはほとんど溶解せず、全く解重合は進行しないこと

がわかった。そこで何らかの添加物を加えてセルロースの溶解を行うことを考えた。セルロースは一般にグルコース鎖に多数存在する水酸基の水素結合により非常に堅い結晶構造をとっていることが示唆されている。



これらを「ほぐし」で溶解させるためには、水素結合受容体となるルイス塩基性の添加物を加えることが効果的であると考えた。そこで、イオン液体をセルロースに溶解する研究でよく用いられているルイス塩基性アニオン(例えば塩化物アニオン、酢酸アニオン、リン酸アニオンなど)のうち、酢酸アニオンが適当であると考えて、酢酸塩を添加してセルロースの溶解実験を行った。

そこで、セルロース 1.0027 g に酢酸ナトリウムを 0.5078 g を加えメタノール (40 mL) 中、275°C で6時間反応させたときの反応させてみた。驚いたことに加えたセルロースはほとんど溶解し、明らかに酢酸ナトリウムなしで反応させた場合と結果は異なることがわかった。得られた生成物を分離操作した。その詳細を以下に示す。



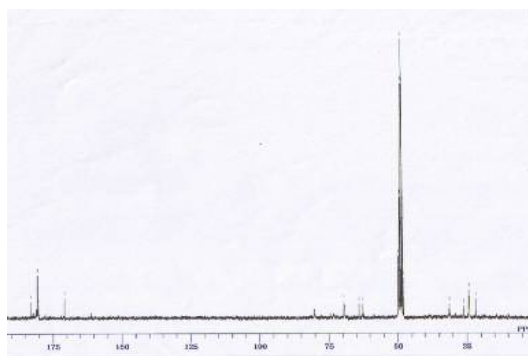
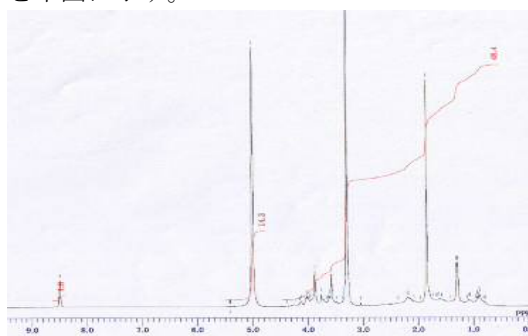
オートクレーブに残ったメタノール溶液をろ過し、不溶性残渣 C を 7.2 mg 得た。濾過したメタノールを減圧留去して油状残渣を得た。これを MeOH 可溶成分(1)と呼ぶ。この成分は 797.2 mg の油状物質として得られた。

MeOH 可溶成分(1)に対し、クロロホルムを作用させるとそのいくつかの部分は溶解したが、クロロホルムには溶解しない油状物質が大量に残った。そこで、クロロホルム相を分離してから減圧濃縮し、クロロホルム可溶成分を得た。これは 163.6 mg 得られた。一方クロロホルムには溶けなかった油状物質の方は MeOH 可溶成分(2)として単離した。これは 611.8 mg あった。

すなわちこのセルロースの分解実験において、実際に回収された成分の総質量は、オ

ートクレーブを水洗いして回収した成分 55.5 mg をあわせて、859.9 mg となった。反応に仕込んだセルロースと酢酸ナトリウムの合計質量は 1510.5 mg であったので、物質の回収率は 57%であると計算された。すなわちこの条件でセルロースを処理すると、43%の成分は揮発性成分となって蒸発してしまうことがわかった。この実験は数回繰り返したが、いずれも同程度の数値が得られ、回収成分は約 55%程度であることが明らかとなった。

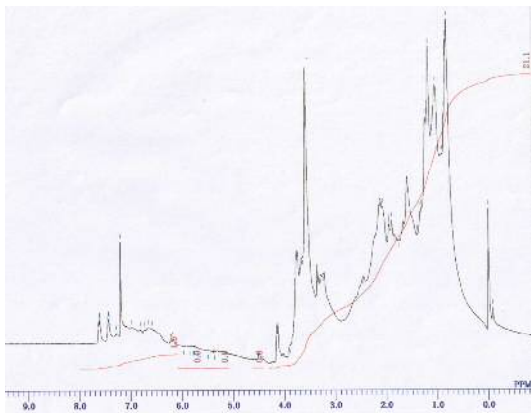
次に得られた成分の構造を決定するために、NMR などの分析を行った。MeOH 可溶成分(2)は、最もたくさん得られた成分であり、今回のセルロースの分解物の主成分となるものである。これは加えたセルロースと酢酸ナトリウムの質量から計算すると収率が 41%に対応する。NMR を見る限り、比較的単純な物質からなるものの、単一の物質ではなく、少なくとも3種類の物質の混合物であると考えられる。そのうちの一つは酢酸ナトリウムであると考えられる。その ^1H と ^{13}C -NMR を下図に示す。



これらのチャートを見ると、芳香族炭素に由来するピークがないことが分かる。つまり、フルフラールや 5-HMF のようなグルコースがフルクトースに転位して脱水した生成物ではないと考えられる。また、60~70 ppm に3つの炭素がある。つまり、生成物にはヒドロキシル基がまだ多数残っていると期待される。また、この NMR はグルコースのものとも一致しなかったので、グルコースが得られたわけでもないことも分かった。これらの化合物の構造決定は現在も検討を進めているものの、まだ確定したことが言える段階には

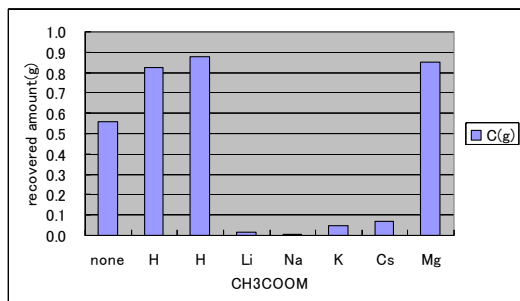
ない。しかし、これまでの超臨界水を用いた分解でも、イオン液体を用いた分解でもない新しいタイプのセルロースの分解反応が進行していることが期待されるので、今後の研究が興味深いところである。

クロロホルム可溶成分の NMR を下記に示す。



このチャートから、比較的高分子で占められた、複雑な混合物であることが強く示唆された。このものの TOF-MS スペクトルも分子イオンピークにして 211 間隔でピークが現れるスペクトルが得られたので、セルロース由来の生成物のオリゴマー生成物であることがわかった。

次に反応の条件について検討した。最初に添加物のカルボン酸誘導体の種類について検討した。結果をグラフに示す。

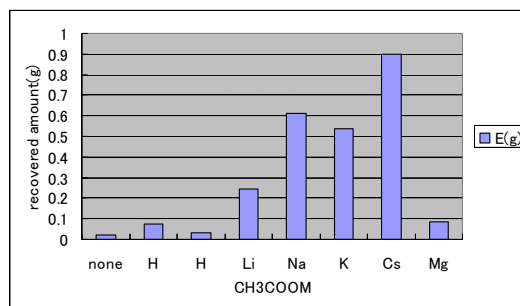


セルロース分解反応で得た固体残渣の量

ここに示したのは超臨界メタノール処理後の固体残渣量、すなわち未反応セルロースを主とする成分の質量である。添加物なしで反応させると、反応に用いたセルロースの約半分の 0.5 g が揮発成分となり、0.5 g が残渣として残った。2 つめのカラムと 3 つめのカラムはそれぞれグリコール酸および酢酸であり、円ではなくカルボン酸そのものを添加しているが、いずれも多量のセルロースが未反応のまま残った。一方、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウムを添加すると固体残渣量は激減し、ほぼすべてのセルロースが可溶化されることがわかった。興味深いことに、この条件では酢酸のアルカリ金属塩も可溶化された。すなわち、

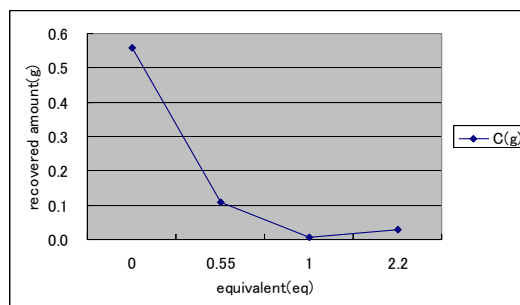
当初の期待通り酢酸塩のアセートアニオンはルイス塩基として作用し、セルロース鎖間の水素結合を効果的に切ることで、自信もグルコース由来の水酸基に効果的に溶媒和されて可溶化されていることが示唆された。一方マグネシウム塩ではこの効果は全く見られず、セルロースの可溶化はほとんど進んでいないことが示唆された。

このことは、この分解反応における MeOH 可溶成分(2)の重量によっても理解される。下記のグラフに示すように、固体残渣の多かった反応条件(カルボン酸そのもの、もしくはマグネシウム塩の添加)では、MeOH 可溶成分(2)の収量は少なく、効果的なセルロースの解重合は進行していないことがわかった。一方、固体残渣の少なかった系では、この成分の収量は多く、セルロース由来の有機成分が多く得られてきたことがわかった。



セルロースの分解反応で得た MeOH 可溶成分(2)の収量

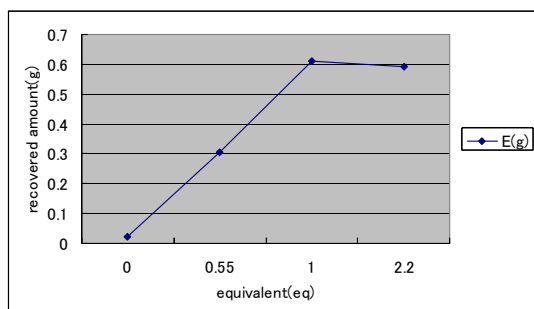
次に酢酸塩の添加量について検討した。結果を下記のグラフに示す。



セルロース分解反応で得られた固体残渣の量

酢酸ナトリウムを添加していくと、固体残渣の量は減少していき、酢酸ナトリウムをセルロース中の単位グルコース当たり 1 当量添加すると、ほとんどのセルロースが可溶化されることがわかった。酢酸ナトリウムの量はこれ以上増やしても効果は変わりなかった。すなわち、ルイス塩基としての酢酸ナトリウムの量はグルコース当たり 1 当量程度が適当であることがわかった。このことは酢酸アニオンが適切なルイス塩基としてセルロースの

可溶化を促進していることを強く示唆している。実際、MeOH 可溶成分(2)の収量は酢酸ナトリウムを添加していくとともに増大し、加えた酢酸ナトリウムの量が増えていることを鑑みても、セルロースの分解の効率が高くなっていることが示唆される。



MeOH 可溶成分(2)の収量変化

反応温度について検討を行った。反応時間を6時間に固定し、反応温度を200°Cから300°Cまで変化させながら、このセルロースの可溶化反応について検討した。200°Cでは反応速度が遅く、6時間後でも固体残渣の量は0.7gにのぼったが、250°Cを超えると6時間で完全に固体残渣の量を0にでき、それ以上の温度を加えても特に大きな違いは見られなかった。250°Cはメタノールの臨界点付近であるので、この温度以上ではメタノールは超臨界流体となるが、それ以下の温度でも反応速度は若干遅くなるものの、可溶化は進行しているので、この反応には必ずしも超臨界流体の状態は必要ではなく、反応に必要なエネルギーを得るために高温条件が必要であることがわかった。

最後に得られた成分の構造決定のために、それらの分離における実験結果を示す。先にMeOH可溶成分(2)には、少なくとも3種の化合物が含まれていることを示した。その1つは酢酸ナトリウムであるので、それらの分離をクロマトグラフ的な手法で検討した。しかし、この成分はメタノールにしか溶けないために分離手段が限られ、その分離はきわめて困難であった。そこでこの成分の直接分離をあきらめ、塩酸を添加することで、酢酸ナトリウムを酢酸と塩化ナトリウムに変換してから、成分の分離を検討した。MeOH可溶成分(2)の成分をメタノールに溶解し、希塩酸を酢酸ナトリウムに対して2当量以上添加して、かき混ぜた後、得られた成分を減圧濃縮した。これによりメタノールと水、および酢酸ナトリウムを中和して生じた酢酸はすべてのぞくことができた。残渣をクロロホルムで溶かすことで、不溶性塩が得られ、これをろ別して、EDXで分析すると予想通り塩化ナトリウムであることがわかった。クロロホルム溶液として得られた成分は、同様のNMRを示し、この成分について現在化学修飾法を含めた

手法を検討し、分離・同定を進めている。

以上のように、超臨界メタノールを用いると、セルロースの分解反応は進行し、可溶化させて解重合反応させることができることが明らかとなった。このとき酢酸のアルカリ金属塩を添加することで効果的な可溶化が促進されることがわかった。得られた成分はグルコースでもその脱水生成物である5-HMFでもないことがわかり、新しいタイプのセルロース化学変換反応として期待できることがわかった。構造決定を含む反応の詳細について現在鋭意検討を進めている。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計3件)

①伊藤剛孝, 山田和男, 松谷一樹, 上村明男, 超臨界アルコールを用いたセルロースの新しい解重合, 日本化学会西日本大会, 2011年11月12日, 徳島, 徳島大学常三島キャンパス

② Akiko Fujita, Kazuo Yamada, and Akio Kamimura, Depolymerization of cellulose in supercritical MeOH, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2010), 2010年12月19日, Convention center, Honolulu, Hawaii, USA

③ Akio Kamimura, Supercritical Lower Alcohols as a Useful Media for Depolymerization of Plastics 9th International Symposium on Supercritical Fluids (ISSF2009), 2009年5月20日, Palais des Congrès d'Arcachon, Arcachon, France

[その他]

ホームページ等

<http://perkin.chem.yamaguchi-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上村 明男 (KAMIMURA AKIO)

山口大学・大学院医学系研究科・教授
研究者番号：30194971

(2) 研究分担者

堤 宏守 (TSUTSUMI HIROMORI)

山口大学・大学院医学系研究科・教授
研究者番号：90211383

(H22-H23：連携研究者)

岡本 浩明 (OKAMOTO HIROAKI)

山口大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：10274185

(H22-H23：連携研究者)

(3) 連携研究者

(2) 研究分担者と同じ

(4) 研究協力者

藤田 晶子 (FUJITA AKIKO)
山口大学・大学院医学系研究科・修士課程
学生

伊藤 剛孝 (ITO YOSHITAKA)
山口大学・大学院医学系研究科・修士課程
学生

松谷 一樹 (MATSUTANI KAZUKI)
山口大学・大学院医学系研究科・修士課程
学生

山田 和男 (YAMADA KAZUO)
山口県産業技術センター・専門研究員