

バイオプラスチック原料を大量合成する技術を開発

～環境調和型触媒反応プロセスによる、再生可能資源を活用したバイオ化学品製造技術～

ポイント

- ・高濃度基質溶液を利用した生産性の高いバイオプラスチック原料の合成法を確立。
- ・固体触媒を利用した、反応ステップ数が少ない省エネルギーで環境調和型の新規プロセス。
- ・機能性の高い PET 代替バイオポリエステルの大規模生産への貢献に期待。

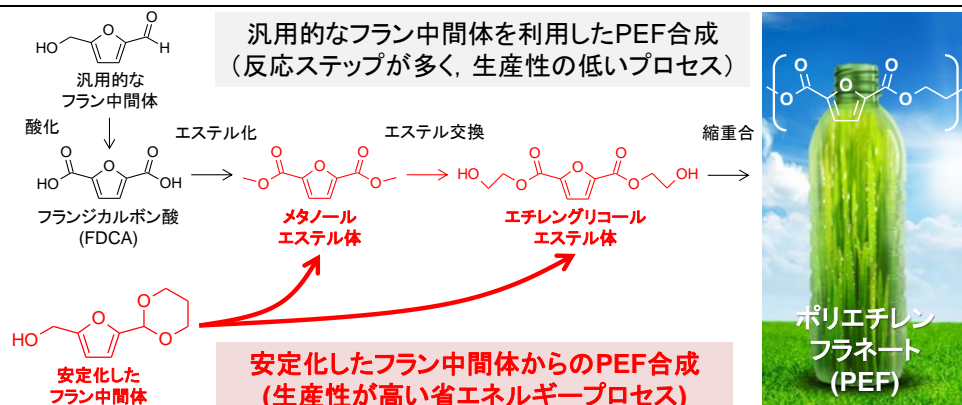
概要

北海道大学触媒科学研究所の中島清隆准教授・福岡淳教授らの研究グループは、高性能バイオポリエステル^{*1}であるポリエチレンフラネート (Polyethylene furanoate, PEF) の原料を、生産性の高い環境調和プロセス^{*2}で効率良く合成できる新しい技術を開発しました。

これまでの研究では、原料となるフランジカルボン酸 (FDCA) ^{*3}を合成するため、植物由来のグルコースから誘導できるフラン中間体を固体触媒によって酸化することが主流でした (下図)。しかし、フラン中間体は不安定で反応制御が難しく、生産性を追求した高濃度反応では目的物質はほとんど得られません。また、PEF を高品質で合成するためには、FDCA をメタノールエステル体へと変換し、それをエチレングリコール存在下で重合する多段階プロセスが必要になります。

研究グループは、独自に見出した安定なフラン中間体を利用し、10-20%の高濃度溶液から FDCA のメタノール及びエチレングリコールエステル体を 80-95%の効率で合成できる新しい触媒反応プロセスを開発しました (下図)。このプロセスは、生産性の高いことに加え、従来は 2 段階以上の反応によって得られていた FDCA のメタノールエステル体またはエチレングリコールエステル体をフラン中間体から 1 段階で合成できるため、反応ステップ数を減じる環境調和かつ省エネルギーが特徴です。効率の良いエチレングリコールエステル体の 1 段階合成は世界で初めての報告例であり、このエチレングリコールエステル体のみを利用した縮重合反応^{*4}によって、重合段階における過剰なエチレングリコールの使用や不要なメタノールの生成を伴わないシンプルで PEF 合成プロセスの設計が可能になります。

なお、本研究成果は、2019 年 4 月 3 日 (水) 公開の ACS Catalysis 誌 (電子版) にアイントフォーフエン工科大学 (オランダ) の研究グループ (エミエル ヘンセン教授) との国際共著論文として掲載されました。また、本研究は、科学技術振興機構、先端的低炭素化技術開発プログラム (ALCA) の支援を受け、北海道大学と三菱ケミカル株式会社の共同で行われました。



【背景】

人間の食料と競合せず、天然に豊富に存在する草木類は非可食バイオマスと呼ばれ、石油などの化石資源に代わる再生可能な循環型資源として注目されています。短い期間で再生可能なバイオマス資源を活用した“ものづくり”は、化石資源の枯渇やその使用に伴う地球温暖化などの課題解決に資するだけでなく、化学工業における持続可能な資源循環型サイクルへのパラダイムシフトの基盤となります。さらに、基幹化学品を製造する大規模な化学工業プロセスにおいて、生産性向上に伴う投入エネルギーや環境破壊の要因となる副生成物の低減を図ることは、次世代の環境調和型社会を構築する上で重要な課題です。

これらすべての課題を踏まえ、次世代型の新しい化学工業の基礎となるのが“固体触媒を利用したバイオマスからの基幹化学品合成”です。その理由は、従来の石油産業を中心に発展している“低コスト・低エネルギー・低環境負荷で持続可能なものづくり”の主要プロセスが、固体触媒技術を利用したものであるからです。

そこで、研究グループは、固体触媒を利用し、現在は化石資源から製造されている基幹化学品を、バイオマス資源から製造するための新しい反応プロセスの構築を検討してきました。現在、植物資源から誘導される 5-ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) *⁵ から様々な有用なポリマーの構成成分を合成できることが報告されています。その中でも FDCA は、石油由来のテレフタル酸*⁶ を置き変える新たな植物由来ポリエステル原料として注目されています。コカコーラ社などは植物由来のバイオエチレングリコールとの組み合わせによって合成される PEF を利用した“プラントボトル®”をリリースしています。PEF は食料と競合しない非可食バイオマス*⁷ のみから合成できる新しいポリエステルで、生産規模の大きな化石資源由来の基幹化学品*⁸ の一つであるポリエチレンテレフタレート (PET) *⁹ を上回る様々な優れた物性 (高いガスバリア性*¹⁰ や引張強度など) をもっているため、BASF や Dupont など海外の大手化学メーカーも FDCA の大規模合成を進めています。

しかし、その実用化には様々なバードルが残されており、そのひとつが“早く、安く、大量にポリマー原料を合成する”ための新しい技術の確立でした。

【研究手法と成果】

研究グループは、PEF 原料の生産性の大幅な向上と生産コストの低減を可能にする固体触媒を用いた新しい反応経路の開拓に取り組みました。

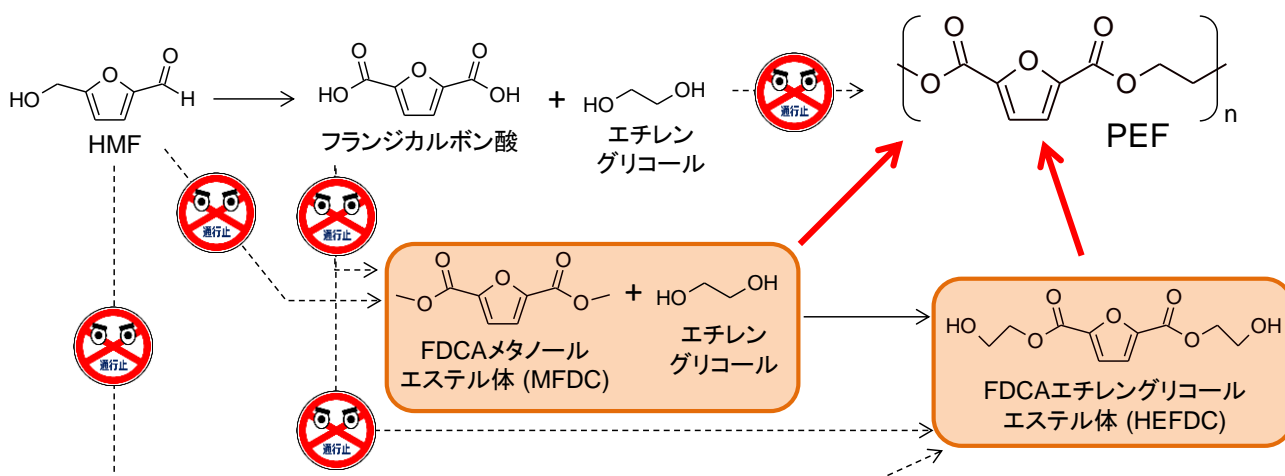


図 1. 汎用的なフラン中間体 (HMF) を原料とした PEF の合成経路

図 1 には、汎用的なフラン中間体である HMF からの PEF 合成経路を示します。PEF はエチレングリコールと FDCA の逐次的エステル化によって合成できますが、この反応系では重合反応と同時に副反応*¹¹を併発するため低品質の PEF が生成してしまいます。高品質な PEF を合成する場合、次の 2 つの経路が有望です。

1 つは、FDCA をメタノールと反応させてエステル体 (Methyl-furan dicarboxylate, MFDC*¹²) へと変換し、そのエステル体をエチレングリコールと重合する経路です。MFDC の合成では、原料の HMF から少なくとも 2 段階の反応が必要になりますが、その反応ステップを減らす方法として、HMF をメタノール中で酸化することにより、HMF から 1 段階で MFDC を合成する反応(酸化的エステル化反応)が注目されています。しかし、現在は生産性の高い高濃度溶液を活用したプロセスは構築されていません。その最大の理由は、副反応の制御が困難なためです。生産性の高いプロセスの構築では高濃度溶液の利用が必須ですが、高濃度条件下では自己分解・重合しやすい HMF の反応性を制御できず、併発する副反応により目的生成物の収率が大幅に低下するためです。

もう一つの経路では、FDCA とエチレングリコールとの反応で生成したエステル体 (Bis (2-hydroxy ethyl) furan-2,5-dicarboxylate, HEFDC*¹³) を縮重合することによって PEF を合成することができます。重合反応の段階で使用する原料がエステル体単独であるため、メタノールを使用する必要のない優れた重合プロセスが構築できます。この HEFDC は MFDC とエチレングリコールの重合反応時に反応容器内で生成しますが、HEFDC を HMF から 1 段階で合成した例はありません。理想的には酸化的エステル化反応によって HMF とエチレングリコールから HEFDC を合成することができますが、HMF とエチレングリコールが単独または協同して引き起こす副反応を制御することができないため、これまでに有効な合成法が確立しなかったと考えられます。

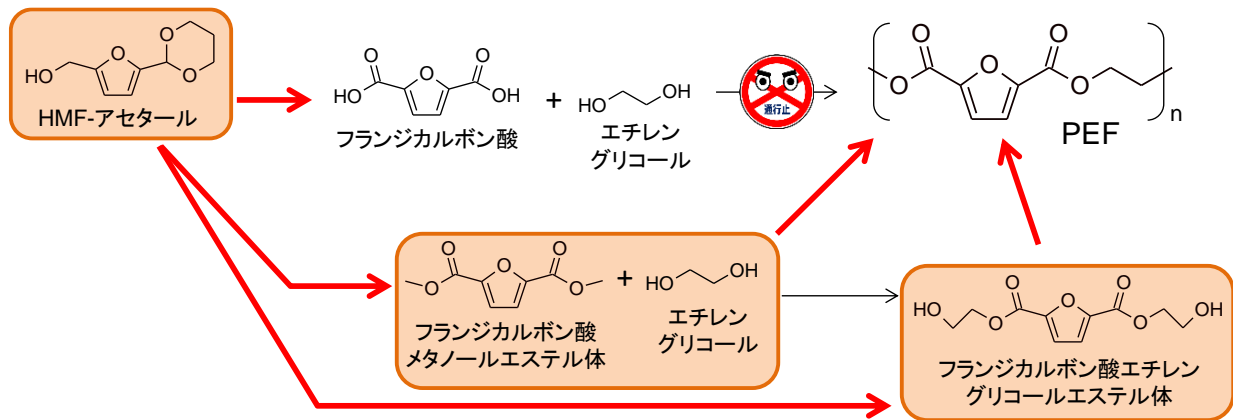


図 2. 研究成果の概要：安定化したフラン中間体 (HMF-アセタール) を原料とした PEF の合成経路

図 2 には、研究グループが構築した新しい PEF 原料の合成経路を示します。研究グループは既に高濃度水溶液内にて HMF の反応性を制御する手段を見出しています (Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 8235-8239, DOI: 1002/anie.201805457)。HMF のホルミル基を 1,3-プロパンジオールでアセタール化*¹⁴した誘導体 (HMF-アセタール) を利用することにより、高濃度溶液中でも重合・自己分解を抑制することができます。この原料をメタノール中に溶解させ、金ナノ粒子を固定した酸化セリウム触媒*¹⁵と炭酸ナトリウムを添加し、酸素ガス加圧下で加熱したところ、高濃度溶液からも選択的に MFDC を合成することができました。

図 3 (A) には、様々な濃度条件下で MDFC を合成した結果を示します。希薄な HMF 溶液 (1%) を用いた場合には効率良く MFDC を合成できますが、10%の HMF 溶液では生成物がほとんど得られませ

んでした。一方、HMF-アセタールを用いた反応系では、幅広い濃度範囲で高い MFDC 収率が得られ、20%という極めて高濃度の条件でも 82%の収率で MFDC を合成できました。

反応溶媒として N,N'-ジメチルホルムアミドを利用し、そこに同じ固体触媒と HMF-アセタール、炭酸ナトリウム、エチレングリコールを加え、酸素ガス加圧下で加熱したところ、HEFDC を効率良く合成できることが分かりました (図 3(B))。HMF を利用した場合、10%で HEFDC の収率がわずか 5%であったのに対して、HMF-アセタールを利用した反応系では 10~20%にわたる幅広い高濃度条件において 80~94%の高い HEFDC 収率が得られました。また、HMF の反応性制御の目的で利用した 1,3-プロパンジオールは酸化的エステル化反応の後に 80%程度を回収することができるため、次の反応系へと再利用することも可能です。このような再利用・循環システムも実用化を図るうえで重要な要素になります。

【研究成果の概要】

本研究では、MFDC 及び HEFDC 合成の両方のケースにおいて、HMF-アセタールの高濃度溶液を利用した生産性が極めて高い新しい触媒反応プロセスを構築することができました。このプロセス構築では、副反応を誘起する反応性が高いバイオマス由来フラン中間体の反応性を制御する“アセタール化”を基盤としており、その活用が実用化を即したプロセス構築に大きく寄与する結果となりました。

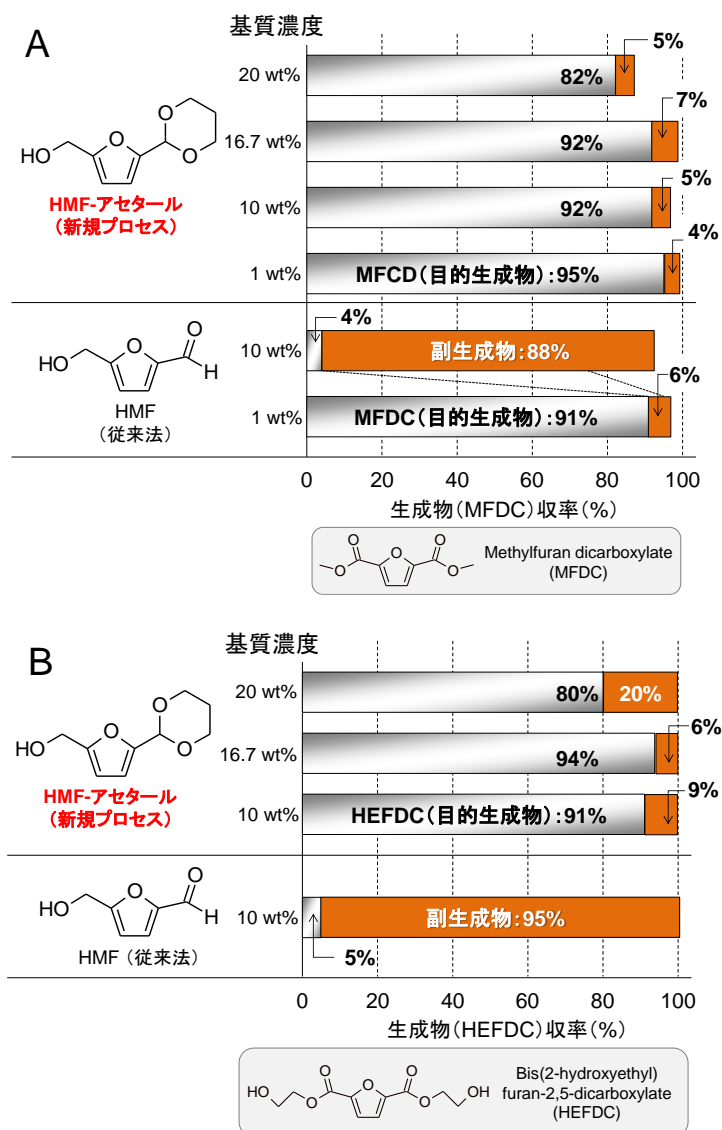


図 3. 固体触媒による (A) MFDC 合成及び (B) HEFDC 合成

【今後への期待】

バイオマス由来のグルコースから誘導できるフラン中間体は不安定で反応制御が難しく、生産性を追求した高濃度反応では目的物質はほとんど得られず、固体の副生成物が反応容器内に多量に生成する結果となります。研究グループが独自に開発した環状アセタール化によるフラン中間体の安定化技術を活用することにより、金ナノ粒子を利用した固体触媒によって PEF 合成のための有用なエステル原料を効率良く合成することができました。

基質濃度の大幅な向上は、プロセスで使用する溶剤の使用量低減を意味します。溶媒留去に要する熱エネルギーは一般的な化学プロセスの約 50% を占めます。今回開発した技術によって、反応効率(収率)を維持したまま濃度条件を 10 倍、20 倍と増加させることが可能になったため、溶媒留去に要する投入エネルギーの大幅な削減効果が見込めます。この知見を利用することにより、PET を代替可能な PEF 合成の革新的な省エネルギー化が期待されます。

論文情報

論文名	An effective strategy for high-yield furan dicarboxylate production for biobased polyester applications (バイオマスを基盤にしたポリエステル製造のための生産性の高いフランジカルボン酸誘導体の合成)
著者名	Minjune Kim ¹ , Yaqiong Su ² , 青島敬之 ³ , 福岡 淳 ¹ , Emiel J. M. Hensen ² , 中島清隆 ^{1,4} (¹ 北海道大学触媒科学研究所, ² Department of Chemical Engineering and Chemistry, Eindhoven University of Technology, ³ 三菱ケミカル株式会社横浜研究所, ⁴ 先端的低炭素化技術開発 (ALCA) - 科学技術振興機構 (JST))
雑誌名	ACS Catalysis (アメリカ化学会の触媒化学に関する専門誌)
DOI	10.1021/acscatal.9b00450
公表日	2019 年 4 月 3 日 (水) (オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学触媒科学研究所 准教授 中島清隆 (なかじまきよたか)

T E L 011-706-9136 F A X 011-706-9139 メール nakajima@cat.hokudai.ac.jp

配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール kouhou@jimuhokudai.ac.jp

【用語解説】

- *1 高性能バイオポリエステル … 100%植物由来の原料(カルボン酸及びアルコール)から合成されるポリエステルのこと。
- *2 環境調和プロセス … 環境汚染物質の生成を伴わない環境に優しい化学品合成プロセスのこと。
- *3 フランジカルボン酸(FDCA) … フラン環の両端にカルボン酸(-COOH)が結合した有機物のこと。

- *4 縮重合反応 … 複数の有機物が互いの分子内から水などを取り外しながら結合を形成し、それらが連鎖的につながって高分子が生成する反応の総称。
- *5 ヒドロキシメチルフurfural (HMF) … フラン環の両端にヒドロキシメチル基 (-CH₂OH) 及びホルミル基 (-CHO) をもつ分子のこと。
- *6 テレフタル酸 … ベンゼン環のパラ位を2つのカルボン酸で置換したもの。
- *7 非可食バイオマス … 人間の食料と競合しない草木などの植物資源の総称。
- *8 基幹化学品 … 人間が生活する上で欠かすことのできない極めて重要かつ生産規模の大きな化学品の総称。
- *9 ポリエチレンテレフタレート (PET) … ポリエチレンテレフタレート、エチレングリコールとテレフタル酸が重合して得られる高分子のこと。
- *10 ガスバリア性 … 特定のガス (水蒸気, 二酸化炭素, 酸素など) の透過性が低いこと。
- *11 副反応 … 必要な反応と同時に進行し, 不要な廃棄物などを生成する必要のない反応のこと。
- *12 MFDC … フランジカルボン酸の2つのカルボン酸をメタノールでエステル化した分子のこと。
- *13 HEFDC … フランジカルボン酸の2つのカルボン酸をエチレングリコールでエステル化した分子のこと。
- *14 アセタール化 … $R-C(OR)_2-R$ で表されるエーテルの呼称のこと。アルデヒドを酸触媒下でアルコールと縮合させると得られる。
- *15 酸化セリウム触媒 … 表面積の大きな酸化セリウムの表面にナノサイズ (5-10 ナノメートル) の直径の金粒子を固定したもの。酸化反応の触媒として利用できる。