

新素材 iPLA[®] の開発

Development of New Material 'iPLA[®]'



岸田 央 範 Hisanori Kishida ①
 野村 信 嘉 Nobuyoshi Nomura ②
 長谷川 剛 史 Takashi Hasegawa ③
 西川 準 Hitoshi Nishikawa ③

あ ら ま し

当社では、環境に優しいバイオプラスチックとしてバイオディーゼル燃料製造工程の副産物であるグリセリンを原料としたポリ乳酸の製品化に向けた開発を進めている。バイオディーゼル燃料製造工程から発生したグリセリンは、当社の水熱処理技術によりラセミ乳酸に転換することができる。また、そのラセミ乳酸から得たラクチドを用いてサレン型アルミニウム錯体を触媒とする立体選択的重合技術により結晶性のポリ乳酸を合成することに成功している。これら一連の技術は当開発グループ独自のものであり、得られるポリ乳酸はiPLA[®]と命名している。iPLA[®]の特徴は、グリセリンを原料とする点、融点が汎用のポリ乳酸よりも30～40℃高い点である。本稿では、iPLA[®]の開発概要と実際のバイオディーゼル燃料製造工程の廃グリセリンからiPLA[®]を世界で初めて製造した実証試験結果に関して報告する。

Abstract

Hitachi Zosen Corporation is undertaking development toward the commercialization of polylactic acid (PLA) derived from glycerol, a by-product of the biodiesel fuel production process, as an environmentally friendly bioplastic. Glycerol generated in the biodiesel fuel production process can be converted into racemic lactic acid using our hydrothermal treatment technology. We have succeeded in taking lactide obtained from this racemic lactic acid and converting it into crystalline PLA using our stereoselective polymerization technology with achiral homosalen-aluminum complex as a catalyst. This series of technologies is an original of our development group, and we have named the PLA obtained through it iPLA[®]. The features of iPLA[®] are that it is derived from glycerol and that it has a 30°-40° higher melting point than general-purpose PLA. This article provides a development outline of iPLA[®] and describes the results of the demonstration test that took waste glycerol from an actual biodiesel fuel production process and produced the world's first iPLA[®].

1. 緒 言

CO₂削減と石油代替燃料への転換を目的として、バイオディーゼル燃料 (BDF) の生産量が世界的に増加している。これはBDFが軽油代替燃料として自動車用ディーゼルエンジンに利用可能な燃料であり、バイオマスを原

料としていることから、その燃焼によって発生するCO₂は温室効果ガスを増加させないカーボンニュートラルという特徴を有するためである。BDFの需要増加にこたえるため当社でも高品質かつ高収率なBDF製造システムの開発を手掛けており、2004年には京都市向けに廃食用油を原料としたBDF製造プラント (生産能力: 5,000 L/d) を納入している¹⁾。このプラントで製造されたBDFは現在も京都市のごみ収集車や一部の市バスの燃料として使用されており、年間約3,400 トンのCO₂削減に貢献している²⁾。しかしながら、BDF製造過程からはグリセリンが副生 (廃

① Hitachi日立造船(株) 環境・エネルギー・プラント本部 開発センター 博士(学術)

② 名古屋大学大学院 生命農学研究所 准教授 博士(工学)

③ Hitachi日立造船(株) 環境・エネルギー・プラント本部 開発センター

グリセリン) するため、その有効的な利用方法が模索されている。こうした状況下、当社の独自技術によりグリセリンを高収率で乳酸に転換することに成功している。これは水熱処理技術を利用したアルカリ水熱反応によるものである^{3)・4)}。当開発グループでは更に技術開発を促進し、アルカリ水熱反応によって得た乳酸からポリ乳酸(PLA)を合成することに世界で初めて成功した。PLAはバイオプラスチックの一種で生分解性機能を有し、特にコンポスト条件下での生分解に優れている他、燃焼したときのCO₂発生量を削減できるなどの環境メリットもある。また、透明性、剛性、引張強度が高く、抗菌性、安全性などの特徴を持ち、今後もバイオプラスチック市場では大きなマーケット需要が期待されている素材である⁵⁾。つまり、当開発グループの技術により植物油脂からBDFという燃料だけでなく素材であるPLAも製造することができる。さらに、使用後のPLAがCO₂にまで分解され、そのCO₂が植物の成長に利用されることで、再びBDFの原料である植物油脂が得られる。このため、**図1**に示すような新しい物質循環の構築が可能となる。

本技術によって合成されるPLAは、様々な特徴を有するためiPLA®と名付けた。そこで本稿では、廃グリセリンを原料としたPLA製造とその実証試験に関して報告する。

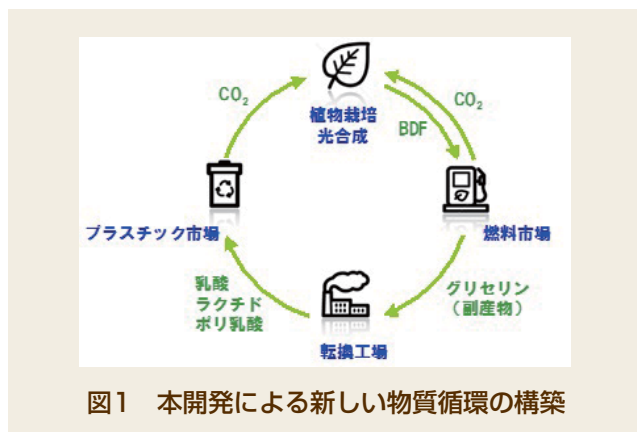


図1 本開発による新しい物質循環の構築

2. iPLA®の合成方法

2.1 従来法との比較 iPLA®の主要な原料は、BDF製造工程から副生する廃グリセリンである。一般にBDFは**図2**に示す反応によって製造されており、生成したBDFの約1/10重量の廃グリセリンが発生する。

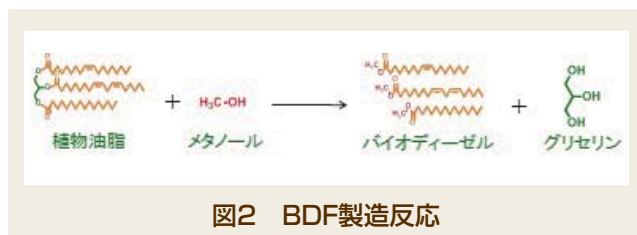


図2 BDF製造反応

図3に、本技術によるiPLA®合成方法と従来のPLA合成方法を示す。本技術を用いた合成方法では、まず原

料の廃グリセリンをアルカリ水熱反応によってラセミ乳酸(D-乳酸とL-乳酸を等量含む乳酸)へと転換する。ラセミ乳酸からラセミラクチドとメソラクチドを合成した後、サレン型アルミニウム錯体を触媒として用いた重合反応によりiPLA®が得られる。

一方、従来のPLA合成方法では、キャッサバやトウモロコシといったデンプンを含む物質を原料に用いている。原料は微生物による発酵でL-乳酸に転換される。L-乳酸からL-ラクチドを合成した後、Sn系触媒を用いた重合反応によりポリ-L-乳酸が得られる。

iPLA®の合成方法は、原料が廃グリセリンであること、乳酸やラクチドの光学異性体(D体とL体)を分離精製する必要がないこと、サレン型アルミニウム錯体を重合反応の触媒として用いることが従来のPLA合成方法と異なる点である。

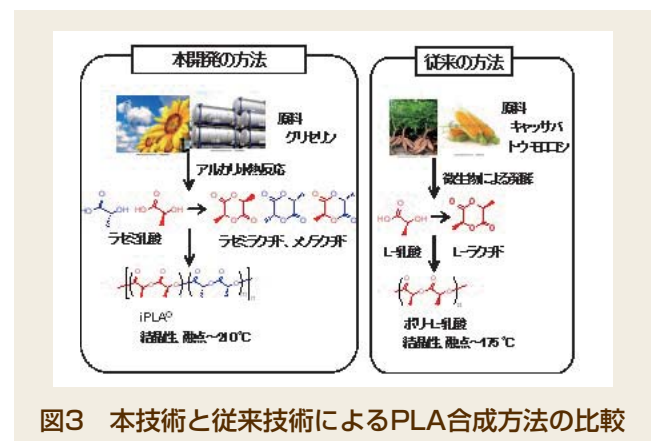


図3 本技術と従来技術によるPLA合成方法の比較

2.2 異性体 (isomer) ラセミ乳酸を原料としてラクチド合成を行った場合、得られるラクチドはラセミラクチドとメソラクチドである。これらを原料としてSn系触媒を用いた重合を行った場合、非晶性のPLAしか得ることができず、その用途は限定的である。しかし、サレン型アルミニウム錯体を触媒として用いた立体選択的なりビング重合を行うことで、結晶性PLAを合成することができる^{6)・7)・8)}。これを模式的に示したのが**図4**である。ラセミラクチドに対してサレン型アルミニウム錯体を加えられると、L-ラクチドかD-ラクチドのどちらかが錯体と反応する。L-ラクチドと錯体が反応した場合、その後はL-ラクチドのみが選択的に重合されポリ-L-乳酸(PLLA)が合成される。また、D-ラクチドと錯体が反応した場合、その後はD-ラクチドのみが選択的に重合されポリ-D-乳酸(PDLA)が合成される。数パーセントの確率でL-ラクチドとD-ラクチドの選択にミスが生じるものの、L-ラクチドとD-ラクチドが入れ替わった後もそれと同じ種類のラクチドのみが選択的に重合される。この結果、マルチブロック型ステレオコポリマーが合成される。

2.3 iPLA®(名前の由来) 本章で解説したように、当開発グループのPLAはL-乳酸とD-乳酸またはL-ラクチドとD-ラクチドという異性体(isomer)の混合物を原料として利用できる点が大きな特徴である。このため、isomerの頭文字からiPLA®と命名した。

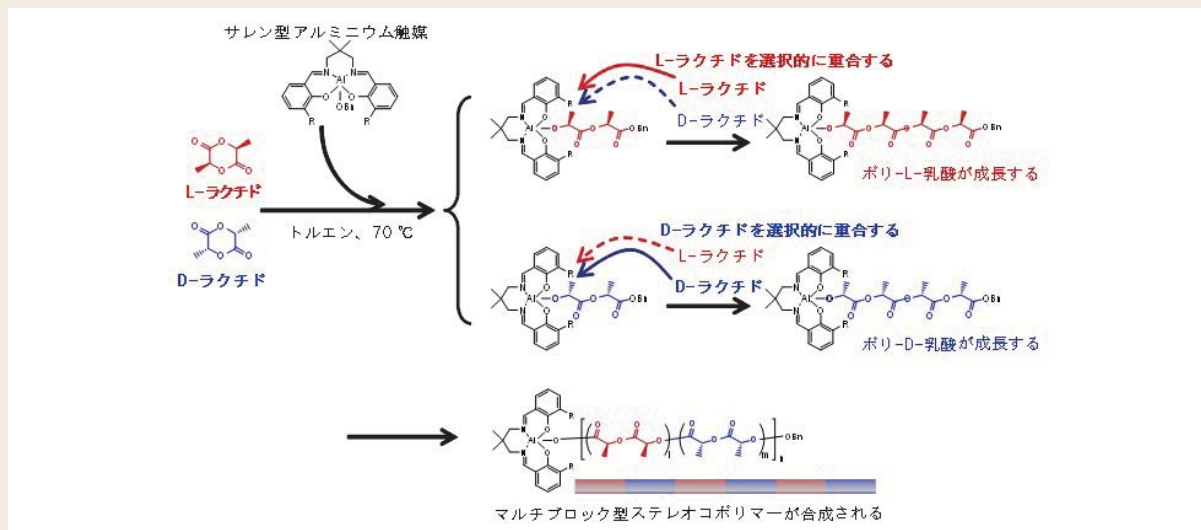


図4 サレン型アルミニウム錯体を触媒とした立体選択的重合の模式図

表1 iPLA®と他メーカーPLAの合成方法、物性、構造の比較

メーカー	日立造船	A社	B社	C社
合成方法	原料 グリセリン	グルコース	グルコース	グルコース
乳酸合成	水熱反応	発酵	発酵	発酵
重合触媒	サレン型Al錯体	Sn系	Sn系	Sn系
物性	融点 (°C)	200~230	170~175	なし
分子量分布 (PDI)	1.0~1.1	1.3~2.0	1.3~2.0	1.3~2.0
結晶性	結晶	結晶	結晶	非結晶
分子構造	 iPLA®	 stereo complex PLA	 poly-L-lactic acid	 amorphous PLA

3. iPLA®の特徴

3.1 既存PLAとの比較 表1にiPLA®と他メーカーPLAの合成方法、物性と構造の違いを示す。iPLA®はグリセリンを原料としたアルカリ水熱反応により乳酸を製造し、サレン型アルミニウム錯体を触媒として合成する点に特徴がある。得られるPLAはマルチブロック型ステレオコポリマーの構造を有し、結晶性を示し、融点が180~210℃と汎用PLAよりも高くなるのが特徴である(重合条件により30℃の幅で融点を調整可能)。融点が180℃を超えるとアイロンがけが可能になるなどプラスチック市場で大きな需要が期待できる。またリビング重合であるため分子量分布が他PLAよりも狭い範囲に揃っている。

これに対して、A社ではグルコースを原料として発酵法により乳酸を製造し、Sn系触媒を用いてPLLAとPDLAをそれぞれ製造している。その後、PLLAとPDLAを混ぜ合わせることで得られるPLAはステレオコンプレックス型であり、結晶性を示し、融点は200~230℃と高くなる特徴がある。しかしながら、A社の方法では発酵法によりD-乳酸を製造する必要がある。D-乳酸はL-乳酸に比べて高価であるため、得られるPLAの価格は汎用PLAに比べて高いものとなっている。

B社ではグルコースを原料として発酵法により乳酸を製造しSn系触媒によりPLLAを製造している。得られるPLAは結晶性を示し、融点は170~175℃となる特徴がある。B社のPLAが現在最もマーケットに流通している汎用PLAである。

C社ではB社と同様の製造過程から少量生産されるラセミラクチドとメソラクチドを用いてPLAを製造する。得られるPLAは非晶質なものである。非晶性PLAは、接着材、塗料など溶剤に溶解した状態で使用される。

ここまで解説したようにiPLA®は、原料、乳酸合成の方法、重合用触媒、融点の範囲、分子量分布、分子構造等の点で、これまでのPLAと異なる新規のPLAである。

3.2 非晶質な部位の割合調節 当開発グループの使用するサレン型アルミニウム錯体は、ラセミラクチドとメソラクチドの混合物を原料として結晶性PLAを合成することも可能である⁹⁾。図5は、ラセミラクチドとメソラクチドの混合物から結晶性のPLAを合成する様子を示している。

この重合方法は、まずメソラクチドを選択的に重合して非晶性ブロックを合成した後、残ったラセミラクチドを立体選択的に重合してマルチブロック型ステレオコポリマーの結晶性ブロックを合成するというものである。こうして合成されたPLAは非晶性ブロックを含んだ結晶性の

PLAとなる。本重合方法では、メソラクチドの混合比率により非晶性ブロックの割合を調整することができるため、目的や用途に応じて物性の異なるiPLA®を合成可能である。

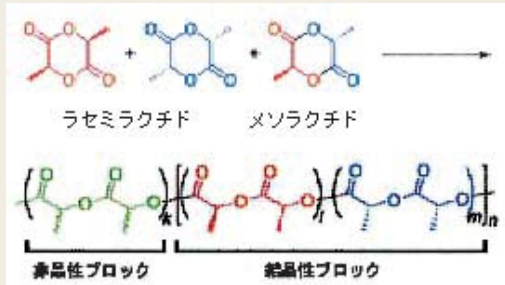


図5 ラセミラクチドとメソラクチド混合物からの結晶性PLA合成

4. 廃グリセリンからの iPLA® 製造技術

4.1 iPLA®製造方法 iPLA®製造方法を図6に示す。



図6 iPLA®の製造方法

廃グリセリンをアルカリ水熱反応によってラセミ乳酸ナトリウムへと変換した後、乳酸精製工程を経てラセミ乳酸が得られる。ラクチド合成工程を経てラセミ乳酸からラセミラクチドとメソラクチドを合成した後、ラクチド精製工程によってラセミラクチドが得られる。得られたラセミラクチドを用い、サレン型アルミニウム錯体を触媒として利用した重合工程によりiPLA®を製造する。

4.2 原料の性状と前処理方法 原料に用いた廃グリセリンは、N社のBDF製造設備から廃棄されたものを使用した。廃グリセリンの外観を図6に示す。黒褐色の液体であり、性状は密度1.093g/L、グリセリン濃度46.0wt%、メタノール濃度1.5wt%、脂肪酸濃度28.9wt%、水酸化ナトリウム濃度0.1wt%であった。廃グリセリン中に含まれているメタノールや水酸化ナトリウムは、BDF製造工程で投入された試薬であり、除去する必要はない。脂肪酸はiPLA®製造過程で不要な不純物であり、前もって除去する必要がある。脂肪酸の除去は、乳酸製造過程で必要な水酸化ナトリウムに対して脂肪酸量と等物質量を過剰に原料に投入することで行った。過

剰量の水酸化ナトリウムと脂肪酸が反応し脂肪酸ナトリウム(石鹼)となるため、100メッシュの金網でろ過して取り除いた。以上の前処理を終えた廃グリセリンは、以下のアルカリ水熱反応に用いた。

4.3 乳酸製造方法 乳酸製造装置の概要を図7に示す。

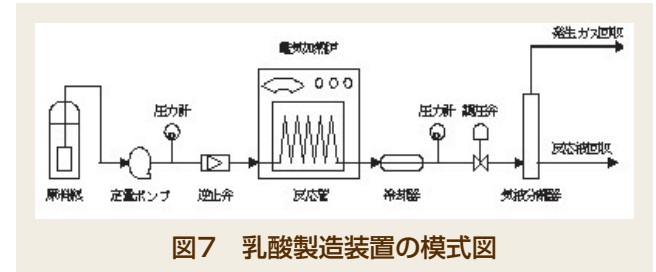


図7 乳酸製造装置の模式図

前処理を終えた廃グリセリンは、原料瓶に投入し、定量ポンプにより所定条件で供給しながら、電気加熱炉により所定温度で反応させた。反応液は、冷却器で冷却後、調圧弁で大気圧まで減圧してから回収した。反応条件等を表2に示す。

表2 装置の仕様と反応条件

電気加熱炉	メーカー	エスベック株式会社	
	型式	高温恒湿器 STPH-201	
	反応温度	℃	300
	消費電力	kVA	8.3
	電流	A	24
	電源	3φ、AC200V	
定量ポンプ	メーカー	株式会社フロム	
	型式	KP11-13	
	送液方式	ダブルプランジャー	
		往復	
反応器	反応圧力	MPa	10
	流量	mL/min	2.1
	長さ	M	20
	内径	Mm	4
	断面積	mm ²	12.6
	容積	mL	252
	材質	SUS316L	

アルカリ水熱反応後、得られた反応液に硫酸を加えることで含まれる乳酸ナトリウムを遊離乳酸に変換した。遊離乳酸は酢酸エチルで抽出した後、エバポレーターで酢酸エチルを除き濃縮した。これによりラセミ乳酸を得た。

4.4 乳酸転換メカニズム アルカリ水熱反応によってグリセリンが乳酸に転換するメカニズムは図8のように考えられている^{3)・4)}。アルカリ性水溶液中ではグリセリンの一部がグリセリンアルコキッドに平衡的に解離している。高温高圧条件下ではグリセリンアルコキッドが脱水素反応によって2-ヒドロキシプロペナールに転換する。次に、2-ヒドロキシプロペナールはケト-エノール互変異性によって、その異性体であるピルブアルデヒドに転換される。最後に、ピルブアルデヒドはベンジル酸転位

反応によって乳酸イオンに転換する。

4.5 ラクチド合成方法と精製方法 乳酸からラクチドを合成する際、まず、オリゴマーと呼ばれるプレポリマーを合成してから、ルイス酸触媒の存在下で分子内エステル交換反応により環化して合成すると高収率でラクチドを得られることが知られている¹⁰⁾。本方法においても同様の手法でラクチドを合成した。

「4.3 乳酸製造方法」によって得たラセミ乳酸を用いて、乳酸が還流する条件下で脱水することによりプレポリマーを合成した。ここで得られるプレポリマーの平均重合度は¹H-NMRの4.4ppmと5.2ppmに現れたピークの積分値比率から判断し(図9)、適当な平均重合度のプレポリマーを得た。その後、これを解重合することで粗ラクチドを合成し、再結晶法により精製してラセミラクチドを得た。

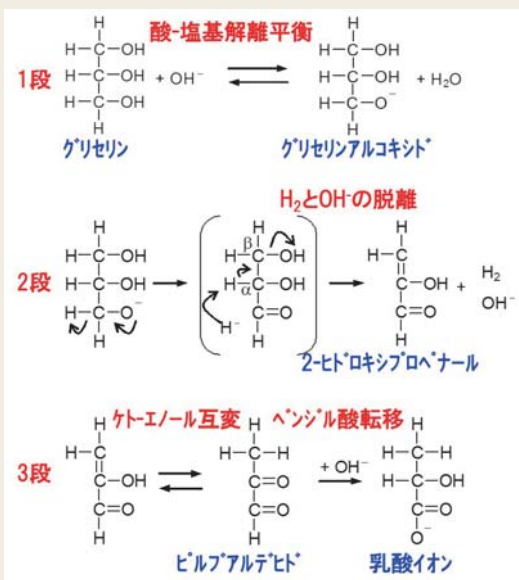


図8 乳酸からグリセリンへの転換メカニズム(推定)

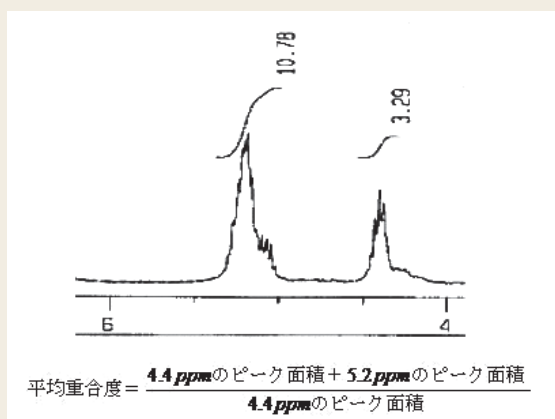


図9 プレポリマーの¹H-NMRスペクトルと平均重合度の計算式

4.6 重合反応

4.6.1 配位子と触媒の構造

本実験で用いた配位子と触媒の構造を図10に示す。

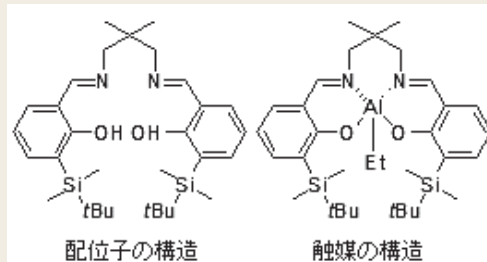


図10 使用した配位子と触媒の構造

salen型アルミニウム錯体は、配位子とトリエチルアルミニウム (Et_3Al) から調製した。また、配位子の合成方法に関する詳細は野村らの報告を参照されたい⁶⁾。

4.6.2 触媒の調製 攪拌子を入れたすり付き試験管を減圧下で真空加熱乾燥した後、配位子を秤取り窒素置換した。トルエンを加えた後、 Et_3Al トルエン溶液を配位子と等物質量加えた。この混合液を70℃で12時間攪拌し触媒を調整した。その後、重合反応の開始末端となるベンジルアルコールを配位子と等物質量加えてから重合反応に使用した。

4.6.3 重合方法 攪拌子を入れたすり付き試験管を減圧下で真空加熱乾燥した後、「4.5 ラクチド合成方法と精製方法」で得たラセミラクチドを秤取り、反応容器を30分間真空加熱乾燥してから窒素置換した。その後、触媒を加え反応溶液を70℃で加熱攪拌し、重合反応を開始した。反応中は少量の反応溶液をサンプリングし、¹H-NMRによって反応の進行を追跡した。反応追跡により、ラセミラクチドの90%以上の反応を確認したら、反応溶液を室温に戻してから反応容器を開放することで重合反応を停止した。反応溶液を約20倍量のメタノール中へ滴下し沈殿させた後、遠心分離により上澄み液を除去し、iPLA[®]を回収した。図11に、メタノール中へ滴下したときのiPLA[®]の様子を示す。



図11 メタノールへ滴下したiPLA[®]の様子

4.7 廃グリセリン由来iPLA[®]の性状 回収したiPLA[®]を示差走査熱量測定によって分析した結果、融点は208℃であった。これは、試薬のラセミラクチドを用いて同様の重合実験を行ったときと同等の結果である。本iPLA[®]の性状に関しては別途詳細な報告を行う予定である。

5. 結 言

本実験により、以下のことが分かった。

- 廃食用油を原料としたBDF製造工程から副生した廃グリセリンを用いて、ポリ乳酸iPLA®の合成に世界で初めて成功したこと。
- 得られたiPLA®は、試薬ラセミラクチドを原料とした場合と同等の融点を示すこと。

また、当社の舞鶴工場（京都府舞鶴市）は、環境省の補助金事業を活用して作製した乳酸製造装置とラクチド製造装置を保有している（共に、50トン/年のスケール）。現在、当開発グループでは平成26年度内にiPLA®製造用の試験プラント（50トン/年）を整備することを目標として開発を進めている。これによりサンプル出荷体制を整え、iPLA®の実用化へ弾みを付けたいと考えている。今後も、当社のテーマ「人と地球のための技術をこれからも」の名に恥じない技術となるよう開発を展開していきたい。

6. 謝 辞

本開発の進行にあたって、京都工芸繊維大学工芸科学研究科 小原仁実教授から多くの貴重なご助言とご協力を頂きました。ここに記し、深く感謝いたします。

また、本研究は、東北環境緑化株式会社 守谷武彦博士との共同研究による成果を含みます。ここに記し、深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 田中新吾ほか：廃食用油からのバイオディーゼル燃料連続製造技術の開発，バイオマス科学会議発表論文集，**2009**，4，82-83.
- 2) 京都市情報館 バイオディーゼル燃料化事業(オンライン) 入手先<<http://www.city.kyoto.lg.jp/kankyo/page/0000000008.html>>
- 3) Kishida, H.; Jin, F.; Zhou, Z.; Moriya, T.; Enomoto, H.: Conversion of glycerin into lactic acid by alkaline hydrothermal reaction, Chem. Lett., 1995, 34 (11) , 1560-1561.

- 4) 岸田央範：バイオディーゼル燃料の副産グリセリンからの乳酸製造装置の開発，Hitz技報，**2007**，67 (1) ，16-19.
- 5) (株)矢野経済研究所編，2012年版 バイオプラスチック市場の展望と戦略，**2012**，39.
- 6) Nomura, N.; Ishii, R.; Yamamoto, Y.; Kondo, T.: Stereoselective ring-opening polymerization of a racemic lactide by using achiral salen- and homosalen-Aluminum complexes, Chem. Eur. J., **2007**，13，4433-4451.
- 7) Ishii, R.; Nomura, N.; Kondo, T.: Stereoselective bulk polymerization of racemic lactide for stereoblock poly (racemic lactide) using an achiral aluminum complex, Polym. J., **2004**，36 (3) ，261-264.
- 8) Nomura, N.; Ishii, R.; Akakura, M.; Aoi, K.: Stereoselective ring-opening polymerization of racemic lactide using Aluminum-achiral ligand complexes: exploration of a chain-end control mechanism, J. AM. CHEM. SOC., **2002**，124，5938-5939.
- 9) 日立造船株式会社他，半結晶性ポリラクチドの製造方法,特開2013-060502.
- 10) 小原仁実ほか：グルコースからポリ-L-乳酸を工業的に製造する方法の開発，生物工学会誌，**2001**，79 (5) ，142-148.

【文責者連絡先】

Hitz日立造船(株) 環境・エネルギー・プラント本部
開発センター
岸田央範
Tel : 0773-62-8791 Fax : 0773-62-4450
e-mail : kishida@hitachizosen.co.jp

Hitachi Zosen Corporation
Environment, Energy & Plant Headquarters
Business & Product Development Center
Hisanori Kishida
Tel : +81-773-62-8791 Fax : +81-773-62-4450
e-mail : kishida@hitachizosen.co.jp



岸田 央 範



野 村 信 嘉



長谷川 剛 史



西 川 準