

廃棄高機能プラスチックの再資源化技術を開発

— 固体酸触媒で高付加価値化学品への変換に成功 —

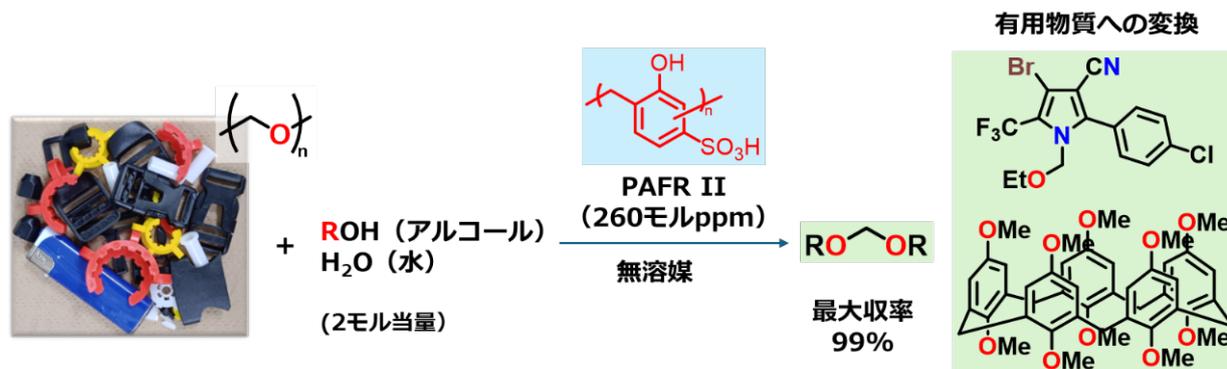
概要

理化学研究所（理研）環境資源科学研究センターグリーンナノ触媒研究チームの山田陽一チームディレクター、アブヒジト・セン研究員、九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所（I²CNER）のアンドリュー・チャップマン准教授（同大学大学院経済府准教授）らの共同研究グループは、高分子固体酸触媒 PAFR II とマイクロ波加熱を組み合わせ、世界的に需要が拡大しているにもかかわらず再資源化が難しい「ポリオキシメチレン（POM）」を分解して再資源化へつなげる技術を開発しました。

本研究成果は、持続可能な化学産業の構築や循環型社会の実現に貢献することが期待されます。

共同研究グループは、高分子固体酸触媒 PAFR II とマイクロ波^[1]技術を組み合わせることで、エンジニアリングプラスチック^[2]の一つである POM を分解し、溶媒や殺虫剤、ホスト分子ピラー[5]アレーン^[3]といった高付加価値化学品へ変換するケミカルアップサイクリング^[4]技術の開発に成功しました。

本研究は、科学雑誌『*Green Chemistry*』オンライン版（1月21日付：日本時間1月21日）に掲載されます。



高分子酸触媒 PAFR II による POM から有用物質へのケミカルアップサイクリング

背景

プラスチックは、現代社会において欠かせない素材ですが、その多くは分解できないため、再利用が困難であり、環境へ大きな負荷がかかります。プラスチック廃棄物による環境問題が深刻化する中、化学的手法によって廃プラスチックを再資源化し、付加価値のある化学物質へと変換するケミカルアップサイクリングが注目されています。なかでも、エンジニアリングプラスチックの一つである「ポリオキシメチレン (POM)」は高強度・耐水性を備えていることから、自動車部品や家電製品、日用品（ジョイント、バックル、ギアなど）に幅広く使われており、世界的に需要が拡大しています。一方で、POMは熱分解温度が高いため従来の再利用技術では再資源化が難しいという技術的な課題がありました。

これまでも POM を分解して再利用する研究は進められてきましたが、多くの既存技術は POM の分解過程で大量のエネルギーを使うため大量の二酸化炭素（温室効果ガス）の排出を伴ったり、環境負荷の高い有機溶媒や大量の触媒を必要としたりするなど、持続可能性に課題がありました。また、POM を焼却すると二酸化炭素を排出するため、焼却処理も環境的側面から好ましくありません。

山田チームディレクターらは、エステル化反応（カルボン酸とアルコールが反応して、エステルと水が生成する反応）などにおいて高い触媒活性と高い耐久性を備えた高分子固体酸触媒「PAFR II (m-フェノールスルホン酸・ホルムアルデヒド樹脂)」を開発しました^{注1, 2)}。PAFR II の触媒活性は、既存の固体触媒や均一系触媒^[5]をしのぎます。

共同研究グループは、PAFR II の優れた触媒活性を生かして、二酸化炭素排出量を低減しながら、POM を分解して高付加価値化合物に変換することを着想し、環境負荷の少ない POM の新たなケミカルアップサイクリングの開発に挑戦しました。

注 1) H. Hu, H. Ota, H. Baek, K. Shinohara, T. Mase, Y. Uozumi, and Y. M. A. Yamada. *Org. Lett.* 22, 160-163 (2020) (DOI: [10.1021/acs.orglett.9b04084](https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b04084))

注 2) E. Soliman, H. Baek, N. Mase, Y. M. A. Yamada*, *J. Org. Chem.* 90, 1447-1454 (2025) (DOI: [10.1021/acs.joc.4c02384](https://doi.org/10.1021/acs.joc.4c02384))

研究手法と成果

共同研究グループは、マイクロ波を照射したときにだけ観測される化学反応や、既知反応速度の加速効果などの「非熱的マイクロ波効果（以下、マイクロ波効果）」に着目し、高い触媒活性を備えた PAFR II とマイクロ波加熱を組み合わせることで、POM を効率的に分解・変換し、高付加価値化合物へと導けるのではないかと着想しました。

まずモデル反応として、260mol ppm（原料 1mol に対して 260ppm）濃度の PAFR II を触媒として、POM (1) と反応剤である 1,3-プロパンジオール (2a) に対してマイクロ波を 2 時間照射しました。その結果、POM (1) の分解によって生成したホルムアルデヒドと 1,3-プロパンジオール 2a が反応し、有用な環状アセタールである 1,3-ジオキサン (3a) を 99% という極めて高い収率で得るこ

とができました(図1上)。このモデル反応を検証するために、条件を変えて1,3-ジオキサン(3a)の収率を調べました。

加熱方法について検証するため、マイクロ波加熱に替えて油浴加熱(油に入れて加熱)にて加熱したところ、1,3-ジオキサン(3a)の収率は73%にとどまり、マイクロ波加熱で生成される収率を大きく下回りました。この結果から、本反応において油浴加熱よりもマイクロ波加熱が有効であることが分かりました。

次に、触媒 PAFR II の濃度について検証するため、触媒 PAFR II の濃度を100mol ppm(原料1molに対して100ppm)濃度まで低減したところ、1,3-ジオキサン(3a)の収率は79%でした。触媒濃度を半分以下に減らしても79%の収率が保たれたことから、PAFR II の触媒効率が十分に高いことが分かりました。

さらに、他の酸性触媒との比較実験においても、PAFR II が最も優れた反応成績を示しました(図1下)。

これらの結果から、触媒 PAFR II とマイクロ波加熱を組み合わせ、POM 廃材から有用な化学品を選択的に合成できることを実証しました。

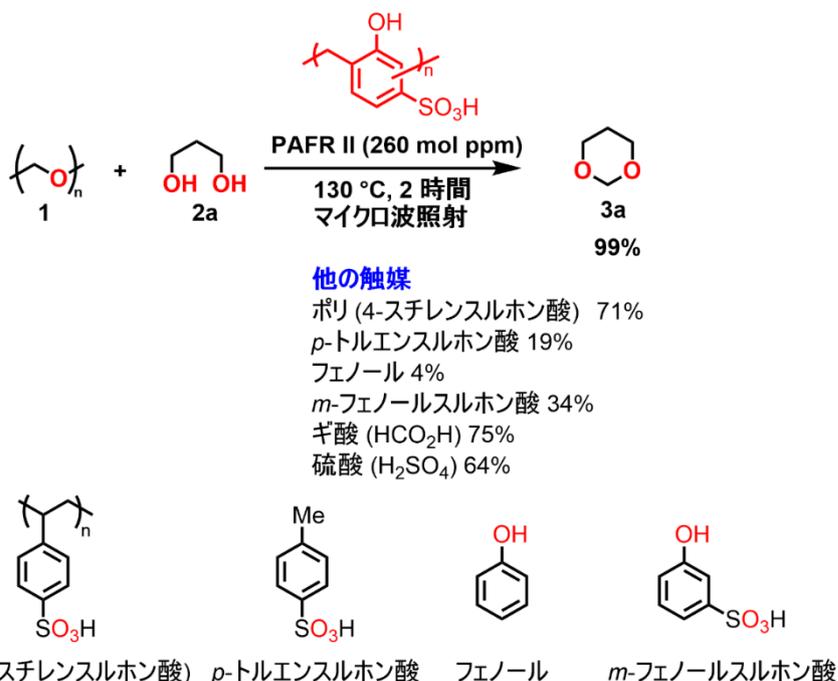


図1 さまざまな触媒による POM (1) と 1,3-プロパンジオール (2a) との反応

(上) モデル反応。触媒 PAFR II 存在下で、POM (1) と 1,3-プロパンジオール (2a) にマイクロ波照射をした場合、1,3-ジオキサン (3a) が高収率で得られた。

(下) 触媒 PAFR II 以外の触媒 6 種類と比較したところ、触媒 PAFR II の収率が最も高かった。

本手法の実用性を検証するため、実際に使われていた POM 製の廃プラスチック製品(ジョイント、バックル、歯車、チューブなど)を使って実験を行い、有用な化学品である 1,3-ジオキサン(3a)を56~95%という高い収率で得ることができました。

次に、近年深刻な環境問題となっているマイクロプラスチックへの応用も検

証しました。数百マイクロメートル (μm 、 $1\mu\text{m}$ は 100 万分の 1 メートル) サイズに粉碎した POM 製プラスチックをモデル反応に用いたところ、88%という高い収率で 1,3-ジオキサン (3a) を得ることができました。

また、炭素繊維を含む複合材料カーボンファイバー強化 POM (CFRP) ^[6] を使った実験でも、1,3-ジオキサン (3a) を 68%の収率で得ると同時に、炭素繊維そのものも 96%という高い割合で回収することに成功しました。

使用後の触媒を回収して洗浄・乾燥させ、6 回繰り返し使用 (5 回再使用) しても、安定した収率 97~99%を維持し、この触媒が繰り返し使えることを確認しました。

これらの結果から、実際の廃プラスチック、海や土壌に蓄積した微細な POM のマイクロプラスチック、組成が複雑な CFRP についても、本手法を使えば分解して資源として再利用できる可能性を示唆しています。さらに、触媒 PAFR II は再利用可能で循環型社会の実現に貢献します。

本手法で作られた高付加価値化学品の実用性について検証するために、廃プラスチックからつくられたジエトキシメタンを原料として、機能性材料ホスト分子ピラー[5]アレーン (図 2 左) や殺虫剤クロルフェナピル^[7]合成中間体 (図 2 右) を合成しました。その結果、機能性材料ホスト分子ピラー[5]アレーンは 63%、殺虫剤クロルフェナピルは 55%の収率で得ることができました。本研究手法で得られた化学品が、実際のものづくりに役立つことが分かりました。

本手法を用いた場合の廃プラスチックのライフサイクルを通じた環境への影響を、ライフサイクルアセスメント (LCA) ^[8] により評価しました。本手法を適用した POM アップサイクリング、温室効果ガス排出量が、従来の 1,3-ジオキサン合成法の $6.08\text{kgCO}_2\text{-eq/kg}$ (合成物 1kg 当たりの二酸化炭素 (CO_2) に換算した排出量の単位) と比較して、 $1.88\text{kgCO}_2\text{-eq/kg}$ と大幅に低いことが明らかになりました。

これらの結果から、高い触媒活性を備えた PAFR II とマイクロ波加熱を組み合わせ、POM を効率的に分解・変換することで、廃プラスチックが実用的な化学製品の原料としてよみがえる「ケミカルアップサイクリング」が可能であることが分かりました。

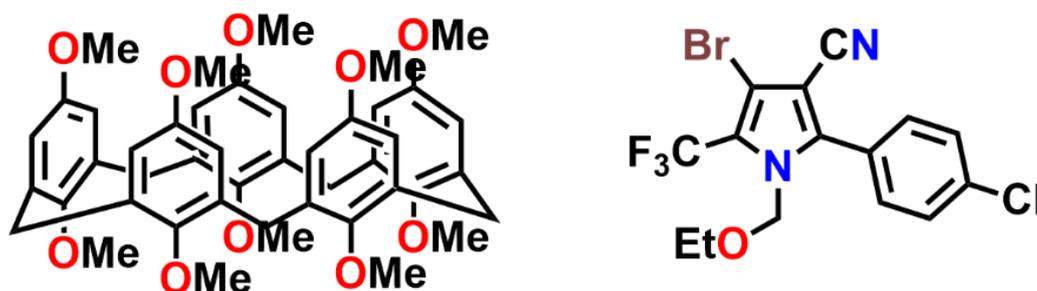


図 2 ピラー[5]アレーンならびにクロルフェナピル合成中間体

PAFR II を触媒として POM と環境調和型溶媒であるエタノールとの反応で得られたジエトキシメタンを使い、ホスト分子ピラー[5]アレーン (左) と殺虫剤クロルフェナピルの中間体 (右) を合成した。それぞれの収率は 63%、55%だった。

今後の期待

本研究成果により、使用済みプラスチックから有用物質を得る新たなリサイクル手法が普及し、マイクロプラスチック問題や CFRP の処理に対する環境対応技術として応用され、持続可能な化学産業の構築や循環型社会の実現に貢献することが期待されます。

高い触媒活性を備えた PAFR II とマイクロ波加熱を組み合わせた技術はすでに数グラムスケールでの検証を終えています。さらに、回収した生成物は殺虫剤や高機能材料の合成原料にも活用可能であり、資源循環型社会の構築に貢献する技術です。今後は企業と連携したスケールアップや、POM 以外の廃プラスチックへの応用展開を目指します。

強調したいことは、「エンジニアリングプラスチックごみが未来の資源になる」という可能性です。社会実装は今後 5~10 年以内を見据えており、実験室レベルから産業応用へと進化させるべく、引き続き基礎・応用の両面で研究を加速させていきます。

本研究成果は、国際連合が定めた 17 の目標「持続可能な開発目標 (SDGs) ^[9]」のうち、「12. つくる責任、つかう責任」「14. 海の豊かさを守ろう」「15. 陸の豊かさを守ろう」への貢献につながるものです。

論文情報

<タイトル>

Upcycling Waste Polyoxymethylene to Value-added Chemicals Using Reusable Polymeric Acid Catalysts at ppm Levels

<著者名>

Abhijit Sen, Aya Ohno, Andrew Chapman, Yina Xu, Jingxuan Zhang, Nobutaka Maeda, Jordan T. Carlson, Yoichi M. A. Yamada

<雑誌>

Green Chemistry

<DOI>

10.1039/D5GC06065F

補足説明

[1] マイクロ波

光子の振動がなす電磁波の一種。光子の波長が 400~700 ナノメートル (nm、1nm は 10 億分の 1 メートル) のものを可視光線、800nm 付近のものを赤外線、そして数 cm のものをマイクロ波と呼ぶ。電子レンジで発生するマイクロ波の波長は約 12cm (周波数 2.45GHz) である。

[2] エンジニアリングプラスチック

高い強度・耐熱性・耐薬品性などの性能を持ち、機械部品や電気製品などの構造材料として使えるプラスチックのこと。

[3] ホスト分子ピラー[5]アレーン

五つのベンゼン環が円柱（ピラー）のように環状につながった分子で、中空の空間（内孔）を持つホスト分子（内側に空洞があり、小さな分子を選択的に取り込むことができる分子）。応用例として、医薬品や機能性材料、分子認識や分離剤などが挙げられる。[5]は含まれるベンゼン環の個数を示す。

[4] ケミカルアップサイクリング

使い終わったプラスチックや廃棄物などを、化学反応によって“より価値の高い化学品”に変換する技術のこと。

[5] 均一系触媒

反応物（原料）と同じ相に均一に存在する触媒のこと。通常、有機合成では反応物は液相あるいは気相に存在するため、均一触媒も液相、気相にある。

[6] カーボンファイバー強化 POM (CFRP)

ポリオキシメチレン (POM) 樹脂にカーボンファイバー（炭素繊維）を混ぜて強化した複合材料。POM は、機械的強度や耐摩耗性に優れたプラスチックで、カーボンファイバーは、軽くて強度が高く、電気や熱に強い素材であり、この二つを組み合わせることで、軽量で非常に丈夫、かつ耐熱性・耐薬品性にも優れた材料になる。自動車部品や精密機器など、高い強度が求められる場面で使用される。

[7] 殺虫剤クロルフェナピル

農業などで使われる殺虫剤・殺ダニ剤の一種。広範囲の害虫に効果があり、野菜や果樹、茶などの作物保護に利用されている。

[8] ライフサイクルアセスメント (LCA)

製品やサービスのライフサイクルを通じた環境への影響を評価する手法。二酸化炭素の排出量やエネルギーの使用量などを比較することで、環境に調和した技術かどうかを判断する。

[9] 持続可能な開発目標 (SDGs)

2015 年 9 月の国連サミットで採択された「持続可能な開発のための 2030 アジェンダ」にて記載された 2016 年から 2030 年までの国際目標。持続可能な世界を実現するための 17 の目標、169 のターゲットから構成され、発展途上国のみならず、先進国自身が取り組むユニバーサル（普遍的）なものであり、日本としても積極的に取り組んでいる（外務省ホームページから一部改変して転載）。

共同研究グループ

理化学研究所 環境資源科学研究センター グリーンナノ触媒研究チーム
チームディレクター 山田陽一（ヤマダ・ヨウイチ）
（九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (I²CNER)
客員教授)
研究員 アブヒジト・セン (Abhijit Sen)
テクニカルスタッフ I 大野 綾（オオノ・アヤ）

【お問い合わせ先】

九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (WPI-I²CNER)

[担当] I²CNER・Q-PIT 共回事務支援室 学術支援・渉外グループ

[拠点ウェブページ] <https://i2cner.kyushu-u.ac.jp/ja/>
