戦略的創造研究推進事業(ALCA) 技術領域「バイオマスの化成品化およびポリマー化 のための高効率生産プロセスの開発」 課題名「多機能不均一系触媒の開発」

終了報告書

研究開発期間 平成24年10月~令和2年3月

研究開発代表者:原 亨和 (東京工業大学 科学技術創成研究 院、教授)

○報告書要約(和文)

研究開発代表研究者:東京工業大学 科学技術創成研究院 教授 原 亨和 研究開発課題名:多機能不均一系触媒の開発

1.研究開発の目的

本研究開発が取り組む技術的課題は、セルロースバイオマスから得たグルコースから5-(ヒドロキシメチル)-2-フルアルデヒド(HMF)を経由し、2,5-フランジカルボン酸(FDCA)や2,5-ビス(アミノメチル)フラン(AMF)等のフラン系モノマーを生産する技術の確立である。この技術的課題の克服により、化石資源の使用とCO2の排出なしに、エンジニアリングプラスチックや高付加価値ポリマーを持続的に獲得できる。

2.研究開発の概要

(1)内容:高選択的にグルコースから HMF を製造する不均一系触媒プロセスを創出し、当該プロ セスによる HMF の製造コストを見積もることによってその実用性・経済性を評価した。また、HMF から AMF を選択的に製造する2つのルートを開拓し、スケールアップ生産に成功した。更に、 HMF から FDCA を効率的に製造する新たな不均一系触媒を見出し、その更なる高性能化に成 功した。

(2)成果:

グルコースからの HMF 製造(グルコース→HMF):東工大チームはグルコース→HMF に効率的 な不均一系触媒を安価でユビキタスな材料から構築することに成功し、当該触媒を効率的に運用 する油相-水相からなる2相系反応プロセス、及び水相のみからなる革新プロセスを開発した。日 揮は2相系反応プロセスと革新プロセスの HMF 製造コストを見積もった。その結果、上記2プロ セスの製造コストは従来のものより低く、特に、革新プロセスの HMF 製造コストは大きなアドバンテ ージになることが判明した。

HMF→AMF:東工大チームは HMF の還元的アミノ化、それに続く borrowing hydrogen により収率 90%以上で HMF から AMF を製造するルートを初めて見出し、当該還元的アミノ化に対して極めて有効な革新触媒を創出した。また、日本触媒は HMF の選択酸化反応、それに続く還元的アミノ化反応の2段階反応からなる HMF から AMF を収率 80%以上で製造する別ルートを開発し、スケールアップ製造にも成功した。

HMF→FDCA:東工大チームはありぶれた MnO2が収率 90%以上で HMF から FDCA を合成する触媒であることを初めて見出した。数多くの結晶系をもつ MnO2の中で、特にβ-MnO2が高活性であることが見出され、その高表面積化に成功した。

(3)今後の展開:グルコース→HMF は実証試験段階に移行した。

•Report summary (English)

Principal investigator: Institute of Innovative Research (IIR), Tokyo Institute of Technology (Tokyo Tech), Professor Michikazu Hara R & D title: Development of multifunctional heterogeneous catalysts

1. Purpose of R & D

In this study, innovative new methods for the conversions of glucose derived from cellulosic biomass into 5-(hydroxymethyl)furfural (HMF), HMF conversion to 2,5-Furandicarboxylic acid (FDCA) and 2,5-Bis(aminomethyl)furan (AMF) have been established to realize sustainable polymer production toward zero CO₂ emissions without the use of fossil fuels.

2. Outline of R & D

(1) Contents:

We have developed highly efficient heterogeneous catalytic processes to covert glucose into HMF and have evaluated the economical efficiencies. In addition, two routes for highly efficient conversion of HMF to AMF have been found, resulting in a scale-up production of AMF. Furthermore, we have found a heterogeneous catalyst for efficient oxidation of HMF into FDCA and have enhanced the catalytic performance.

(2) Achievements:

Glucose \rightarrow **HMF:** Tokyo Tech found that a heterogeneous catalyst derived from an inexpensive and ubiquitous material is effective for selective dehydration of glucose to HMF and developed efficient two processes (a biphasic reaction system composed of water and oil phases and an innovative reaction system) for selective HMF production. JGC Catalysts and Chemicals Ltd established a large scale production of the catalyst. JGC CORPORATION estimated the production costs of HMF in the two processes and expected that they are much lower than those of conventional processes and the latter is superior to the former in cost.

HMF \rightarrow **AMF:** Tokyo Tech found that the reductive amination of HMF, followed by borrowing hydrogen is an effective route for selective HMF conversion to AMF (>90%) and succeeded in the development of a highly efficient heterogeneous catalyst for the reductive amination of HMF. NIPPON SHOKUBAI also developed another process to produce AMF from HMF(>80%) consisting of a 2-step reaction that composes a selective oxidation of HMF and a reductive amination and succeeded in a scale-up production AMF by the process.

HMF \rightarrow **FDCA:** Tokyo Tech found that MnO₂, a familiar metal oxide, gives a FDCA yield > 90% for selective oxidation of HMF into FDCA. In addition, it was revealed that in many MnO₂ crystal structures β -MnO₂ especially exhibits high catalytic performance for the reaction. Furthermore, they largely increased the surface area of β -MnO₂, resulting in highly efficient conversion of HMF into FDCA.

(3) Future developments:

Glucose→HMF is immediately before demonstration experiment.