

未来社会創造事業 探索加速型
「地球規模課題である低炭素社会の実現」領域
年次報告書(探索研究期間)

令和2年度 研究開発年次報告書

令和元年度採択研究開発代表者

[研究開発代表者名：中島 清隆]

[国立大学法人北海道大学触媒科学研究所・准教授]

[研究開発課題名：液相反応分離プロセスによるフラン誘導体の高効率合成]

実施期間：令和2年4月1日～令和3年3月31日

§1. 研究開発実施体制

(1)「中島」グループ(国立大学法人 北海道大学)

① 研究開発代表者:中島 清隆 (北海道大学 触媒科学研究所、准教授)

② 研究開発題目:HMF アセタールを経由したグルコースからのフランジカルボン酸合成

③ 研究項目

(ア) 6 炭糖からの HMF アセタール合成

(イ) HMF アセタールからのフランジカルボン酸またはそのエステル体合成

(ウ) 担持卑貴金属触媒を利用したジカルボン酸類の合成

(2)「青島」グループ(三菱ケミカル株式会社)

① 主たる共同研究者:青島 敬之

(三菱ケミカル株式会社 Science & Innovation Center Inorganic Materials Laboratory、所長)

② 研究開発題目:液相系反応分離プロセスによるフラン誘導体の合成

③ 研究項目

(エ) 糖類からの HMF またはフルフラールのアセタール体合成

(オ) カプリング反応によるフルフラールアセタールの 2 量化反応

§2. 研究開発実施の概要

本研究課題では、HMF アセタールを安定な中間体として利用し、付加価値の高いバイオポリエステル原料となるフランジカルボン酸を、バイオマス由来炭水化物であるグルコースから効率よく製造するための触媒反応プロセスを構築する。今年度は、グルコースから選択的な HMF アセタール合成と HMF アセタールからのフランジカルボン酸合成とを独立に検討し、学術研究に立脚した固体触媒の開発および反応プロセスの設計を進めた。

まず、グルコースから HMF への変換工程においては、固体ルイス酸と固体ブレンステッド酸とを利用することにより、高い物質収支を維持しつつグルコースから高収率で HMF を合成できる手法を見出した。また、高温焼成による再利用性の高い糖変換用固体ルイス酸触媒として、アルミナ担持 BaNb_2O_6 触媒を開発した。次に、HMF のアセタール化工程においては、ゼオライト膜による反応分離を活用することにより、僅かに過剰な量のジオール存在下においても効率よく反応が進行することを確認した。更に、HMF アセタールからフランジカルボン酸への変換工程においては、担持金属触媒の種類と反応条件を詳細に検討することにより、3 段階の逐次反応(酸化→脱保護→酸化)によって高い生成物収率と保護剤回収率を併せ持つ反応プロセスを開発した。

一方、バイオマス由来の高耐熱性ポリエステルの原料と期待されるビフラン骨格を有するジカルボン酸の製造プロセスにおいては、フルフラールのアセタール体を中間体として活用し、反応系から速やかに水を留去する反応プロセスが有効であることを確認した。