

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
終了報告書（探索研究）

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]

[所属: 北海道大学 触媒科学研究所・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: 令和元年 11 月 1 日～令和 6 年 3 月 31 日

§1. 研究実施体制

(1)「中島」グループ(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、教授)

② 研究項目

- ・ 五炭糖／六炭糖からのフラン類合成に有効な固体ルイス酸塩基触媒の開発
- ・ HMF アセタールの酸化反応／酸化的エステル化反応: 触媒開発と反応開拓

(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 横浜基礎化学品研究室 室長)

② 研究項目

- ・ 固体ルイス酸／ブレンステッド酸による高濃度グルコース水溶液からの HMF 合成
- ・ ゼオライト膜を利用した反応分離による高効率の HMF アセタール合成プロセスの設計
- ・ 担持貴金属触媒を利用した HMF アセタールの酸化反応／酸化的エステル化反応
- ・ フルフルールアセタール体のカップリング反応による二量化反応
- ・ 反応シミュレーションに基づくプロセス設計および製造プロセスの経済性評価

§2. 研究開発成果の概要

本研究課題では、付加価値の高いバイオポリエステルの原料となるフランジカルボン酸(FDCA)およびそのエステル体であるフランジカルボン酸ジメチル(MFDC)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の構築に取り組んだ。グルコースの脱水生成物である 5-ヒドロキシメチルフルフルール(HMF)のホルミル基を 1,3-プロパンジオールやネオペンチルグリコールで 6 員環構造のアセタールへと変換し、その“HMF アセタール”を安定な中間体として利用した反応プロセスを設計した。グルコースからの 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。

グルコースからの HMF 合成では固体ルイス酸と固体ブレンステッド酸を同時に利用し、高い物質収支を維持しつつ高濃度グルコース水溶液を利用して HMF を高収率で合成できる製造ルートを見出した。さらに反応分離を利用したアセタール化反応と組み合わせることにより、安価なグルコースからの高生産性 HMF アセタール合成プロセスの基本モデルを構築した。HMF アセタールからの FDCA 合成では、高い FDCA 収率と保護剤回収率を併せ持つ高濃度反応プロセスを構築できたが、共存させる塩基の使用量削減が大きな課題となった。そこでターゲットを HMF アセタールの酸化的エステル化反応へとシフトした。複数の HMF アセタールを包括的に検討したところ、環状アセタール体の利用が低酸素濃度ガスによる高濃度反応プロセスの設計を可能とし、かつその条件下においてもフミン生成の抑制に極めて有効であった。逐次的な反応システムをデザインすることにより、高い生産性と保護材回収率を保持したまま塩基使用量を大幅に低減できることを見出した。以上の知見を活用し、過酷な酸化条件や高価な高圧設備を必要とせず、高生産性でグリーンな MFDC 合成商業プロセスが設計可能であることを見出した。

【代表的な原著論文情報】

- (1) J. J. Wiesfeld, M. Asakawa, T. Aoshima, A. Fukuoka, E. J. M. Hensen, K. Nakajima*, “A Catalytic Strategy for Selective Production of 5-Formylfuran-2-carboxylic Acid and Furan-2,5-dicarboxylic Acid”, *ChemCatChem*, 14, e202200191, 2022.

- (2) F. Coumans, Z. Overchenko, J. J. Wiesfeld, N. Kosinov, K. Nakajima*, E. J. M. Hensen, “Protection Strategies for the Conversion of Biobased Furanics to Chemical Building Blocks”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *10*, 3116-3130, **2022**.
- (3) M. Kim, Y.-Q. Su, A. Fukuoka, T. Aoshima, E. J. M. Hensen, K. Nakajima*, “Effective strategy of furan dicarboxylate production for biobased polyester applications”, *ACS Catalysis*, *9*, 4277–4285, **2019**.