

令和３年度 環境省委託事業

令和３年度

脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業

(新規触媒プロセスによるバイオ由来樹脂原料の

効率的な工業生産技術の実証事業) 委託事業

成果報告書

令和４年 ３月

株式会社グリーンケミカル

1. 日本語サマリー

本事業は、バイオプラスチック製造の新たなプロセスとして、豊富な資源であるグルコースから、5-ヒドロキシメチルフルフラール（HMF）経由でポリエチレンフタレート（PEF）樹脂原料である2,5-フランジカルボン酸（FDCA）を生み出す触媒プロセスを工業的に実用化する実証事業である。この実証は脱炭素社会構築に直結した事業である。

技術開発については、HMF生産プロセスの技術的確立（株式会社グリーンケミカル）とFDCA生産技術開発（日興リカ株式会社）を同時並行で進める体制を取った。

技術開発の重点項目として、以下を目標とした。

①触媒機能を発揮できる装置の開発：固定床流通方式と触媒ペレットの組み合わせによる効率的なHMF製造プロセスの実証では、300mlリアクター及び濃縮装置から成る試験装置を確保し、試運転を行った。現状は触媒生産がラボレベルの少量であるため、それ以降は小型耐圧ボトルで条件比較検討を行った。ラボレベルから装置大型化する際の量的なバランスと温度管理等の条件出しに注力した。今後も、さらなる最適条件の検討を継続していく。

②触媒の量産プロセス：HMF生産のためP-TiO₂触媒調製量を週1kg以上へスケールアップをめざした。現行作業を踏襲し機材の有効活用で並列作業化できる改善案を得た。最大量週100gから1Kgまでの増産も視野に入れた。

③リアクター部に充填する触媒・吸着剤の混合ペレットの開発：混合ペレットの前段として、触媒と吸着剤活性炭それぞれのペレット化を検討した。高圧ペレタイザーによる圧着、結着剤による結着などに取り組んだが長期使用できるペレット作成方法の検討は、今後の課題である。バインダーや焼結の専門メーカーへも試作を依頼している。

触媒と並行して活性炭の固形化も検討した。微粉では抽出作業が複雑になるので固形化をめざしている。木質系活性炭を用いて、専門メーカーの協力を得ながら成形品を探索する。

④FDCA 生産：基本的な製法である重曹法による FDCA 生産は確認できた。
24 時間反応の短縮と量的な確保を行うための改良と装置大型化の検討を進める。
また、NaCl を副生しないアンモニア法への転換にも取り組んだ。

技術面以外の活動として、以下の項目を実施した。

①原料バイオマス由来糖の確保：非可食かつ安定供給を満たすバイオ糖の情報を調査した。現状はまだ需要が少ないため供給体制も限られるが、パルプ糖など一定程度の供給量を確保可能なバイオ糖の存在も確認できた。令和 4 年度にはサンプル入手の上で HMF 生産への適性について評価を行う予定である。

②LCA 評価への取り組み：今年度はオンラインセミナーに参加し、CO₂削減効果が見込まれるテーマとして、その削減効果を算定するためのフォアグラウンド及びバックグラウンドデータの収集が必要であるとの理解を得た。来年度から LCA の専門家による指導を仰ぎながら、ラボデータ、開発段階の試験機データそれぞれについて、フォアグラウンドデータを的確に収集し、原料やユーティリティさらには機材・容器など調達品についてのバックグラウンドデータにもスコープを広げていく。高度な専門知識が必要な分野であるため、社内体制も順次整えて行く。

2. Summary

This demonstration project was conducted to industrially commercialize a catalytic process to produce 2,5-Furandicarboxylic Acid (FDCA), a raw material for polyethylenefuranoate (PEF) resin, from glucose, an abundant resource, via hydroxy-methyl-furfural (HMF) as a new bioplastic production process. This demonstration project is directly related to the construction of a decarbonized society.

For technological development, a system was set up in which the technological establishment of the HMF production process (Green Chemical Co., Ltd.) and the development of FDCA production technology (Nikko Rica Corporation) were carried out simultaneously.

The following goals were set as priority targets for technological development.

(1) Development of equipment capable of performing catalytic functions: A test apparatus consisting of a 300 ml reactor and concentration equipment was secured and commissioned to demonstrate an efficient HMF production process using a fixed-bed distribution system and catalytic pellets. Because the current catalyst is produced in small amounts at the laboratory level, a comparative study of conditions was conducted using small pressure-resistant bottles. We focused on determining the right balance in volume and temperature control when increasing the equipment size from the laboratory level. We will continue to evaluate optimal conditions further.

(2) Catalyst mass production process: We aimed to scale up the amount of P-TiO₂ catalyst preparation to more than 1 kg per week for HMF production. We developed an improvement plan that enabled a parallel operation by following the current process and effectively using the equipment. The maximum weekly volume of 100 g can be increased to 1 kg per week.

(3) Development of mixed pellets of catalyst and adsorbent to be filled in the reactor section: As the first step for mixed pellets, the pelletizing of catalyst and adsorbent activated carbon, respectively, was examined. We have attempted to produce pellets using a high-pressure pelletizer and binding them with a binding agent; however, we need to produce pellets that can be used for an extended

period. Furthermore, we have asked a specialist binder and sintering manufacturer to manufacture prototypes.

In addition to the catalyst, solidification of activated carbon was considered. The extraction process is complicated when using fine powder, so we aim to solidify it. Using wood-based activated carbon, we will investigate molded products with the assistance of specialized manufacturers.

(4) FDCA production: FDCA production using the baking soda method, the basic production method, has been confirmed; improvements and larger equipment will be investigated to shorten the 24 h reaction time and secure the FDCA quantity. We also worked on converting to an ammonia process that does not produce NaCl as a byproduct.

In addition to the technical aspects, the following activities were performed.

(1) Securing raw biomass-derived sugars: Information on an inedible and stable supply of biosugars was investigated. Currently, the supply system is limited owing to low demand, but we confirmed the existence of biosaccharides, such as pulp sugar, that can be maintained at a certain supply level. In FY2022, we plan to obtain samples and evaluate their suitability for HMF production.

(2) Efforts for LCA evaluation: We participated in an online seminar this year and understood that it is necessary to collect foreground and background data in calculating the reduction effect as a theme with the potential for CO₂ reduction. From the next fiscal year, while seeking guidance from LCA experts, we will accurately collect foreground data on laboratory data and testing equipment data at the development stage and expand the scope to include background data on raw materials, utilities, and procured items, such as equipment and containers. As this field requires a high level of expertise, we will gradually establish an in-house system.

3. 目次

1. 日本語サマリー	・ ・ ・ 2
2. Summary	・ ・ ・ 4
3. 目次	・ ・ ・ 6
4. 事業の概要	
(1) 事業の背景	・ ・ ・ 8
(2) 事業の目的	・ ・ ・ 9
(3) 事業概要	・ ・ ・ 10
(4) 実施体制	・ ・ ・ 12
5. 事業の計画	
(1) 解決すべき技術的課題	・ ・ ・ 13
(2) 実証事業の内容	・ ・ ・ 15
(3) 技術的課題の解決目標	・ ・ ・ 16
(4) スケジュール	・ ・ ・ 17
6. 事業の実施内容	
(1) HMF 製造の新規触媒プロセスに係る事業性・採算性の検証	
① 糖から HMF の合成方法の検討	・ ・ ・ 18
② HMF 及び FDCA の合成方法の検討	・ ・ ・ 26
③ HMF 及び FDCA のサンプル評価	・ ・ ・ 40
④ 触媒の製造方法の検討	・ ・ ・ 42
⑤ P-TiO ₂ 触媒・カーボン混合ペレットの有用性評価	・ ・ ・ 56
(2) LCA の検証・評価	・ ・ ・ 83
(3) バイオ糖原料に関する市場調査	・ ・ ・ 86
(4) 取り組みスケジュールの実績	・ ・ ・ 88
(5) 共同実施者との打合せ	・ ・ ・ 90
(6) 事業の成果と課題（まとめ）	・ ・ ・ 91
7. 事業実施の成果	

(1) 達成された成果	・ ・ ・ 92
(2) 残された課題	・ ・ ・ 93
8. 令和 4 年度の課題	
(1) 当初より想定していた課題	・ ・ ・ 95
(2) 新たに見出された課題	・ ・ ・ 96
(3) 次につながる課題	・ ・ ・ 99
9. 謝辞	・ ・ ・ 101

4. 事業の概要

(1) 事業の背景

プラスチックごみの問題から、バイオプラスチックへの転換ニーズが高まり、再生可能資源由来プラスチックを持続生産することが世界の急務となっている。様々な取り組みが世界的に進められているが、PET樹脂に代表される大量供給の簡易容器を代替する樹脂製品の製造は100 t レベルの試験生産段階にとどまっている。非可食バイオ原料確保、効率的な生産技術ともにグローバルな解決ができていない。

再生可能資源からの PEF 樹脂には原料 FDCA が必要だが、従来はメトキシメチルフルフラール (MMF) という化学品を酸化して FDCA を製造している。MMF のコストと供給量が制約となり FDCA もバイオプラスチック需要に対応できていない。

これに対して、パルプやもみ殻などから容易に生産できる糖（アルドヘキソース）を原料として HMF を効率的に量産できるプロセスと HMF を酸化して FDCA を安価に製造するプロセスが東工大開発の新規触媒により可能となった。

この開発により世界中で容易に入手できる幅広い原料から低コストで FDCA 製造が可能となり、PEF 樹脂の供給が容易になる。

(2) 事業の目的

本事業の目的は、非可食バイオ資源から社会的ニーズのあるバイオプラスチックを低コストで潤沢に供給できるようにすることである。

具体的な研究開発の目標は、パルプ・穀類等の未利用バイオ資源由来の糖を使った高付加価値戦略化学資源「ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)」及び HMF を原料とした「2,5-フランジカルボン酸(FDCA)」の製造を実用化することにより、世界で広く使われている樹脂製品を化石資源の使用を抑えたバイオ樹脂製品に置換えて持続的に製造供給することにある。豊富に存在するバイオ糖を原料とするので、FDCA から製造する PEF 樹脂は安定した供給ができ、ボトル容器や食品包装材を含めた様々な用途が期待できる。これにより、CO₂ 排出量の低減に大きく貢献できると考える。

(3) 事業概要

本事業では、東京工業大学発ベンチャーのグリーンケミカル株式会社が、東京工業大学から HMF 及び FDCA を合成するための触媒・反応プロセスに関するライセンスを受け、ラボスケールからベンチスケールまでの試作機の設計・開発、及び条件の最適化を行う。その後、触媒メーカー・化学メーカーとの連携により、パイロットスケールで HMF・FDCA を生産し、PEF 樹脂の合成、食品メーカーへの PEF 容器の供給を目指す。

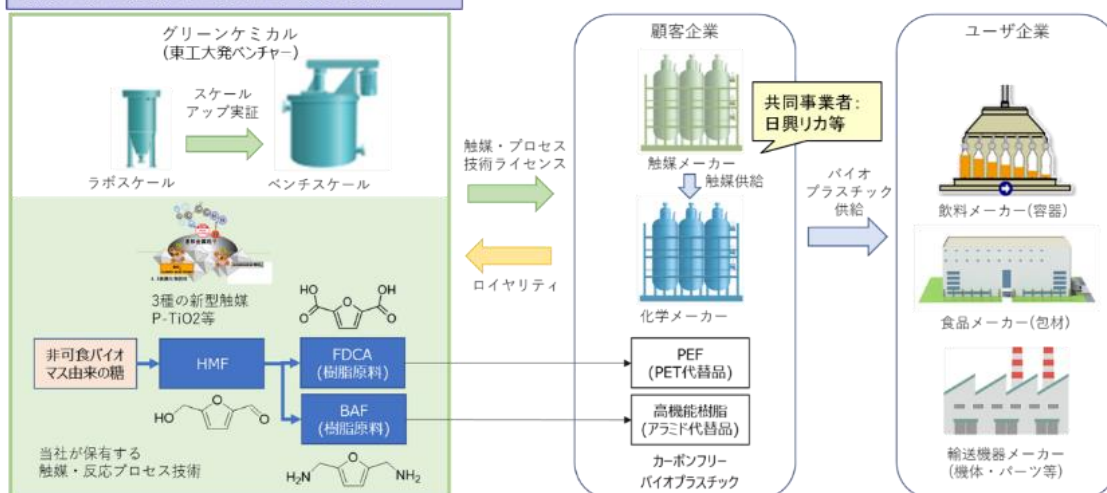
図 1. 本事業の概要

◆事業内容

- ・新規素材に関する触媒と反応プロセスの開発及びライセンス: FDCA・BAF(バイオプラスチック)、HMF(医薬・食品)
- ・新規触媒に関する生産方法の開発及びライセンス: P-TiO₂(糖→HMF触媒)、β-MnO₂(HMF→FDCA触媒)
- ・生産物の販売: HMF(医薬・食品)
- ・生産設備に関する設計・コンサルティング

◆事業スキーム・パートナー企業

東工大発ベンチャーの技術力・機動力を活かし、革新的な触媒と反応プロセスの研究開発、及び大手触媒メーカー・化学メーカーへの技術ライセンスをコア事業とする。



本事業及びその終了後に目標とする PEF の価格（表 1）、用途及び供給量（表 2）を以下に示す。

表 1. 目標とする価格及び供給量

代替対象素材(化石由来素材)		代替素材			目標達成に向けた取組
名称	価格(円/kg)	名称	現状の価格(円/kg)	価格低減目標(円/kg)	
テレフタル酸	55～95円/kg	FDCA	10,000～50,000円/kg	300～500円/kg	反応収率の向上
PET	140～180円/kg	PEF	10,000～50,000円/kg	300～500円/kg	生産体制の拡充

表 2. PEF の用途及び供給量

① 想定される用途、製品、販売先

用途・製品	販売先(想定)
食品容器、包装材料	ポリマー重合メーカーを通じて、 食品容器メーカー・食品ブランドメーカーに販売

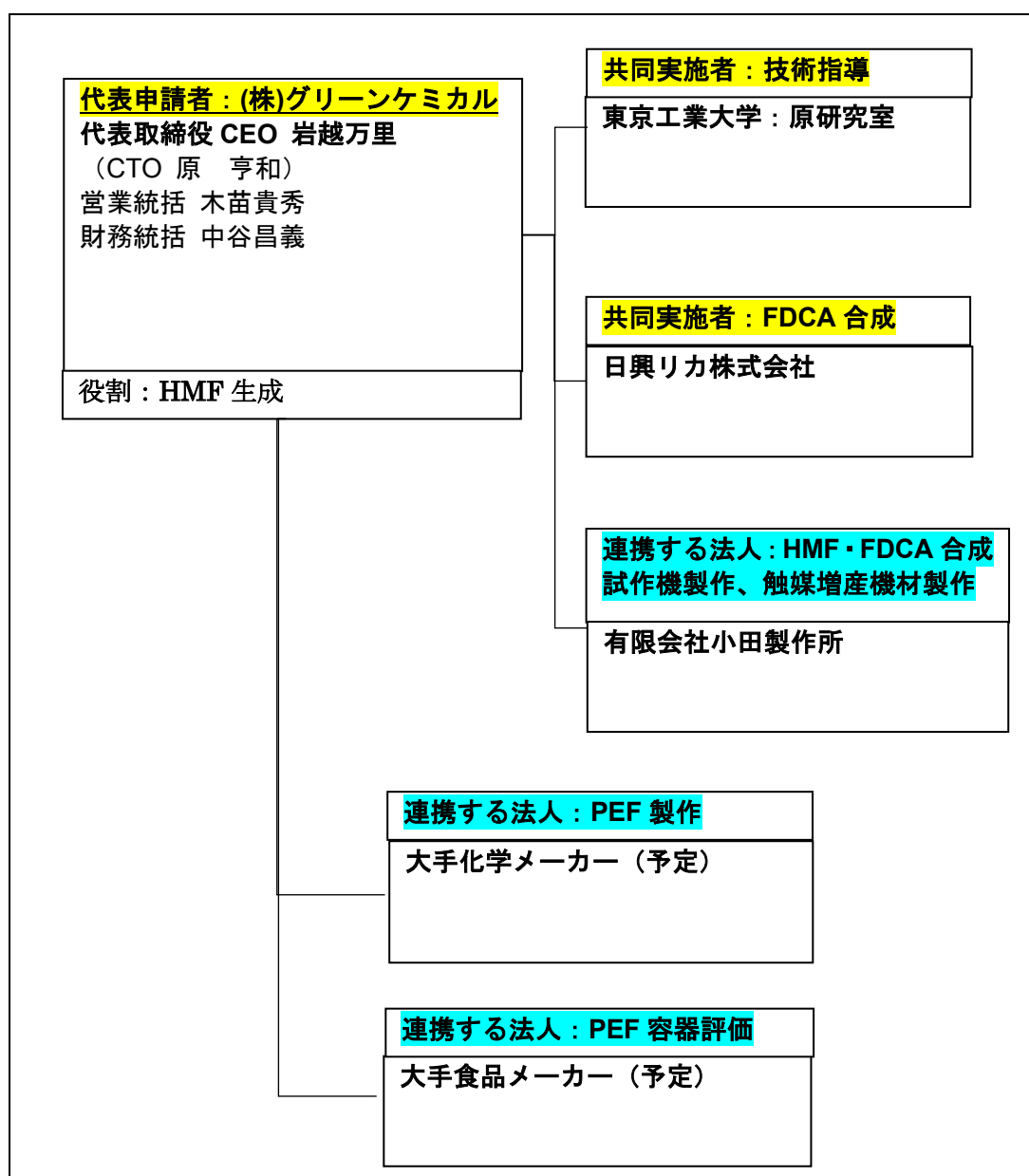
② 製品の市場規模と代替素材の調達可能量、調達ルート

	実証終了時	2025年	2030年
製品の市場規模とその根拠	PETボトル販売量 60万t/2019 (ペットボトルリサイクル推進協議会)	PET 57万t PEF 3万t	PET 50万t PEF 10万t
代替素材調達可能量	200t	3万t	10万t
代替素材調達ルート	もみ殻糖、パルプ糖 ➡ FDCA メーカー ➡ PEF重合メーカー ➡ 容器メーカー	農業地域・紙パルプからの バイオ原料調達が増加	バイオ糖の供給体制が整う

(4) 実施体制

本事業の実施体制を以下に示す。代表申請者を株式会社グリーンケミカル、共同実施者を東京工業大学及び日興リカ株式会社、連携法人として有限会社小田製作所に加えて、大手化学メーカー及び食品メーカーとの連携も予定している。

図2. 本事業の実施体制



5. 事業の計画

(1) 解決すべき技術的課題

- 固定床流通方式による効率的なHMF製造プロセスの実証

開発したP-TiO₂触媒により水溶液中のグルコースは脱水し選択的にHMFに変換する。触媒反応だけでは生成したHMFがグルコースと副反応を起こしてHMF収率は40%未満である。副反応を起こす前に炭素に吸着させて分離する点が当該プロセスの核心である。大学ラボレベルで達成されたこのプロセスを実用装置に変換するために、P-TiO₂触媒と活性炭の混合ペレットを充填したカートリッジ型固定床流通型反応器を開発した。吸着後はメタノール抽出と分離操作で純度95%以上のHMF固体を得られる。これら一連の反応プロセスを実証する必要がある。予算と期間の関係から、カートリッジ型固定床流通型反応器の小型機で脱水反応を検証する必要がある。

- 触媒の調整法・精製方法の確立

実証装置で使用するのはP-TiO₂触媒—活性炭ペレットであるため、当該ペレットの製造法を確立する必要がある。

- 触媒の工業的生産方法

現在のラボレベルのP-TiO₂触媒調製では100 g/週が限界である。一方、上記「HMF製造プロセスの実証開発」の実証試験ではkgオーダーのP-TiO₂触媒—活性炭ペレットが必要となる。従って、P-TiO₂触媒調製を週1kg以上へスケールアップする必要がある。

- FDCA反応効率の向上

HMFを酸化してFDCAを得るが、ラボレベルの重曹法ではNaClが副生し工業的には望ましくない。これに代わる製法としてアンモニア法が期待されるので、アンモニア法を実証する。また、併せて反応時間短縮などの効率化も課

題である。

- 原料の確保

当該触媒はグルコースやマンノースなどのアルドヘキソースは全てHMFに変換できるが、産地の偏在や季節変動への対応に備え、実際の原料所在分布と供給可能量の調査を行う。

(2) 実証事業の内容

糖の脱水反応によるHMFの生成及びHMFの酸化反応によるFDCAの合成：そのための以下の要素技術を確認整理し、効率運用を実証する。

① 反応の効率化：

脱水反応（触媒）と成果物の回収（吸着剤、溶媒抽出、分離回収）

それぞれをスムーズに進行させるため、小型の固定床流通型実験装置を用いて検証する。触媒－カーボンペレットの有効性も確認する。

② 触媒の量産：

P-TiO₂触媒調製を1kg／週へスケールアップする。

③ 触媒－カーボンペレットの製法確立：

実証機で使用するのはP-TiO₂触媒－活性炭ペレットであるため、当該ペレットの製造法とサイズ等を確認する。なお、当該ペレットの結着材としてはポリスチレンが有望であることが既に明らかになっているが、その他の手法も比較検証する。

④ FDCAアンモニア法の確立：

1Lサイズの小型リアクターを用いて、アンモニア法を検証する。

併せて、反応条件を改良し合成効率を向上させる。

(3) 技術的課題の解決目標

- ① 副反応抑制によるHMF収率の向上：純度95%以上、収率90%以上
- ② 触媒の生産量：週1kg以上
- ③ FDCAの生産効率向上：収率80%以上
- ④ 非可食バイオ資源由来糖の潜在供給量のデータ収集
FDCA品質適合の原料糖について、所在マップを作成

(4) スケジュール

本事業における、作業項目及びその計画を示す。

表3. 作業計画

番号	業務内容	実施月	12	1	2	3	備	考
1	関係者間の連携(進捗検討会)	予定 進捗	1	2	3			
2	月次報告書の作成	予定 進捗	★	★	★	★		
3	触媒ペレット作成・評価	予定 進捗			→			
4	触媒の量産	予定 進捗		→				
5	LCAの検証・評価方法の理解	予定 進捗				→		
6	HMF合成試作機的设计	予定 進捗		→				
7	HMF合成試作機による検証	予定 進捗			→			
8	FDCA反応条件の検討	予定 進捗			→			
9	FDCA合成試作機による検証	予定 進捗			→			
10	バイオ糖原料の調査	予定 進捗			→			
11	評価審査委員会への出席	予定 進捗			★			
12	完了報告書の作成	予定 進捗			→	★		

6. 事業実施の内容

(1) HMF 製造の新規触媒プロセスに係る事業性・採算性の検証

① 糖から HMF の合成方法の検討

● 装置：固定床流通方式による効率的なHMF製造プロセスの実証

開発した P-TiO₂ 触媒により水溶液中のグルコースは脱水し選択的に HMF に変換する。触媒反応だけでは生成した HMF がグルコースと副反応を起こして HMF 収率は 40%未満である。副反応を起こす前に炭素に吸着させて分離する点が当該プロセスの核心である。大学ラボレベルで達成されたこのプロセスを実用装置に変換するために、P-TiO₂ 触媒と活性炭の混合ペレットを充填したカートリッジ型固定床流通型反応器を開発した。吸着後はメタノール抽出と分離操作で純度 95%以上の HMF 固体を得る事に成功した。HMF 個体の分析結果は、この後の「③HMF 及び FDCA のサンプル評価 ●HMF サンプル 分析結果」に示す。

さらに、この HMF 個体を材料として、FDCA の合成にも成功した。FDCA の分析結果も「③HMF 及び FDCA のサンプル評価 ●FDCA サンプル 分析結果」に示す。

これら一連の反応プロセスを実証する試験装置を設計製作した。予算と期間の関係から、カートリッジ型固定床流通型反応器の小型版で脱水反応を検証することとした。具体的には、有限会社小田製作所の協力を得て、反応プロセスのブロックフローに基づいてリアクターおよび濃縮装置から成る試験装置を設計し製作した。

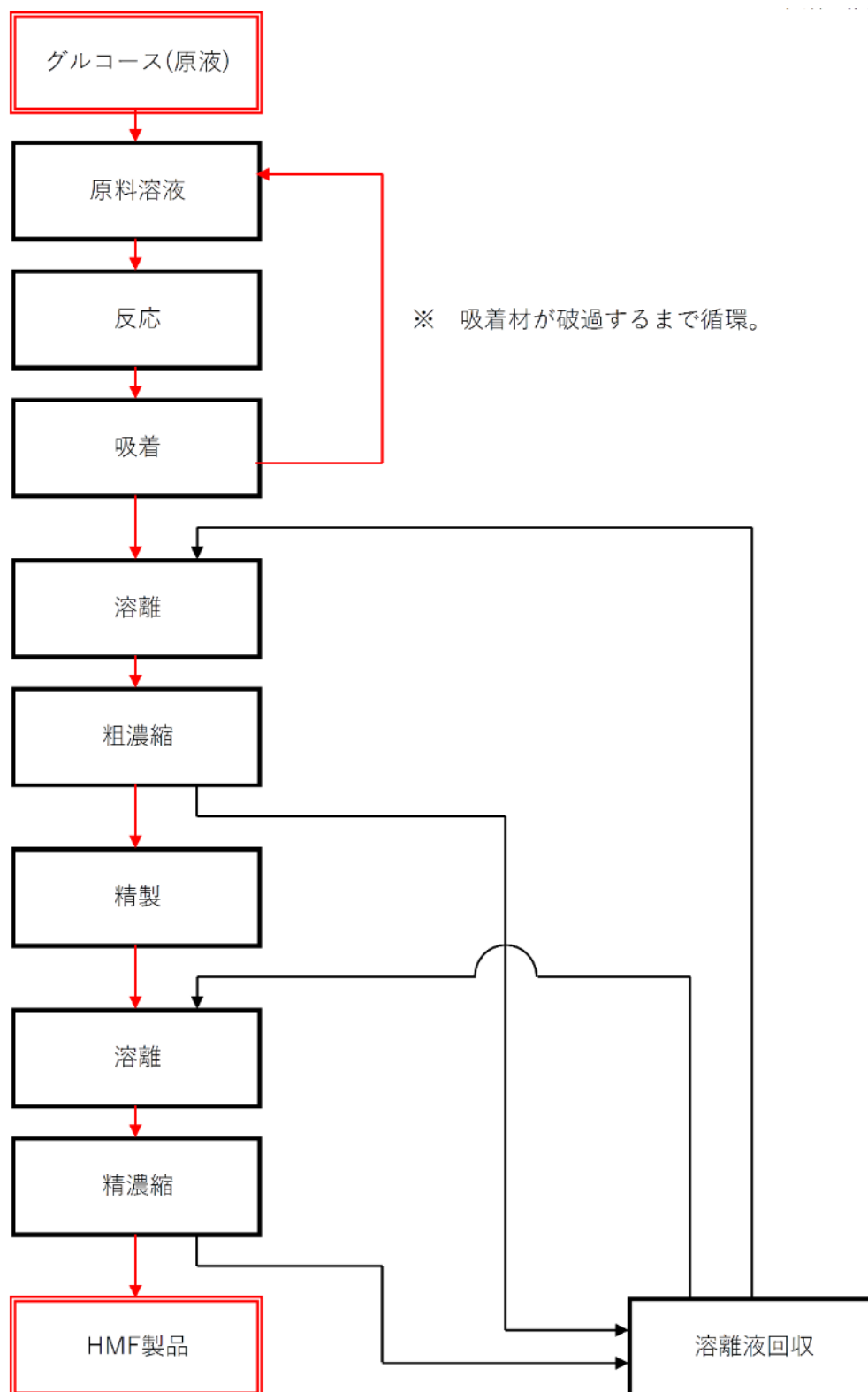
● 試験装置の構成

本事業で設計・製作を行った HMF 合成試作装置の構成、機能及び容量(表 4)、及びブロックフロー(図 3)を以下に示す。

表 4. 試験装置の構成

構成装置	機能	容量
リアクター部		
①原料槽	グルコース水溶液を貯蔵	2L
②リアクター	流通式、触媒ペレットまたは触媒・吸着剤混合ペレットを充填	300ml
③吸着筒	流通式、吸着剤を充填 ※リアクターに混合ペレットを充填する場合は使わない	300ml
④ポンプ	①>②>③>① の循環を確保する	
濃縮装置		
⑤メタノール抽出液貯槽	リアクター部から回収のメタノール抽出液を貯蔵	3L
⑥蒸発塔	メタノール抽出液からメタノールを気化分離 抽出液中の HMF は分離回収	
⑦コンデンサ	気化したメタノールを冷却し液化 回収メタノールは再利用する	
⑧HMF 回収タンク	分離回収した HMF は密閉容器に格納	

図 3. HMF 試作装置 ブロックフロー図



リアクター 納品時 全景

設計・製作を行った、HMF 合成試作機のリアクターに関する各構成部位は、次の様になる。

写真 1. リアクター部の全景

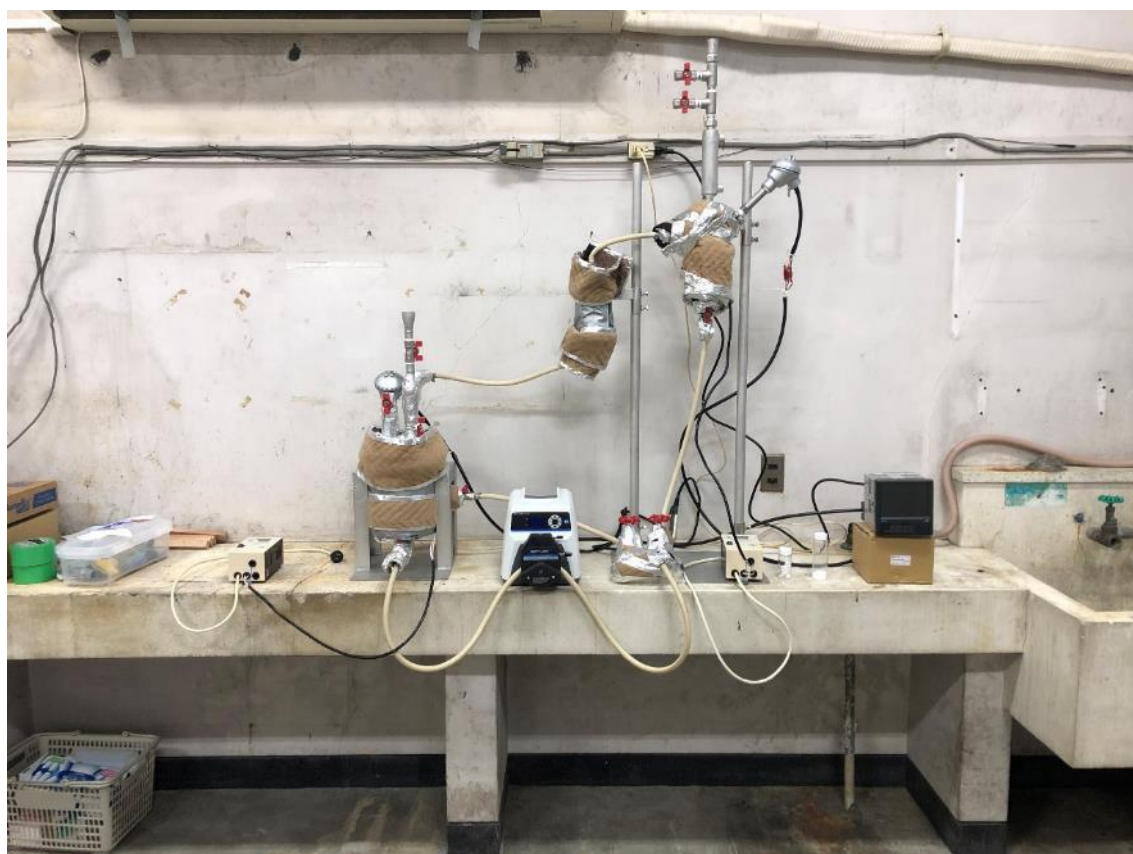


写真 2. リアクター本体と吸着筒：リアクターで合成された HMF を含む液体が、副反応を起こさないために、即座に HMF を活性炭の吸着材に吸着させる。



写真3 本体上部より見たリアクター内部：空洞部に触媒ペレットを装填する。



写真 4. リアクター 下部フィルター：リアクター内の「触媒ペレット」がリアクター外に漏れるのを防ぐ。



写真 5. 300ml リアクター 全景：左下「原料槽」から「ポンプ」経由で右上「リアクター」で触媒反応が促進され、その後、中央の「吸着筒」を経て「原料槽」に戻る循環となる。



② HMF 及び FDCA の合成方法の検討

● 反応条件の検討

- ・反応1BT当たりの生産性向上を目的として、テストNo.1の条件をベースに原料濃度を上げたテストNo.2を行った。このとき触媒量を据え置くことで、相対的に使用量を削減した。更に反応促進を目的として、温度及び圧力を上げた。結果として不純物が増加し、FDCA酸析品の純度が低下した。
- ・GCMS測定により不純物の同定を試みたが、特定には至らなかった。
- ・テストNo.2での品質低下の原因を確認する目的で、テストNo.3及び4を行った。
- ・テストNo.3では温度を標準の100℃に固定し、圧力を24MPaに段階的に上げた。No.2と比べて不純物が多少減ったことで、FDCAの純度が多少改善された。
- ・テストNo.4では圧力を標準の1MPaに固定し、温度を110→140℃に段階的に上げた。不純物の中で特にRT13.9の生成量が多いことから、FDCAの純度はNo.2とほとんど変わらなかった。

表5. FDCAラボテストNo.14の反応条件と酸析品のGC分析結果

テスト No.	1	2	3	4	備考
HMF(g)	2.23	10.00	5.00	←	
MnO ₂ (g)	10.00	←	5.00	←	
NaHCO ₃ (g)	3.02	13.54	6.77	←	
交換水(g)	120	←	←	←	
反応温度(℃)	100	120→135	100	110→140	
反応圧力(MPa)	1	2→3	2→4	1	
反応時間(hr)	17	28	20	20	昇温・冷却を含まず
GC 組成(面積%)					
RT 6.7	ND	ND	0.22	ND	HMF?
RT 7.3	ND	0.87	0.34	0.45	
RT 8.1	ND	0.33	0.27	0.45	
RT 9.7	0.52	ND	0.27	ND	
RT 10.8	98.83	93.11	94.87	93.56	FDCA
RT 11.1	ND	0.23	ND	ND	
RT 13.9	ND	3.58	2.12	4.07	
RT 19.6	ND	1.27	1.18	1.23	
RT 21.2	0.27	0.63	0.73	ND	

- ・テストNo.3と4の比較から、温度が低い方が品質的には良いと言える。

・またRT13.9の不純物は時間の経過とともに増加する傾向があるので、短時間で反応を終えるほうが品質的には良いと考えられる。

図4. テストNo.3のGC組成経時変化

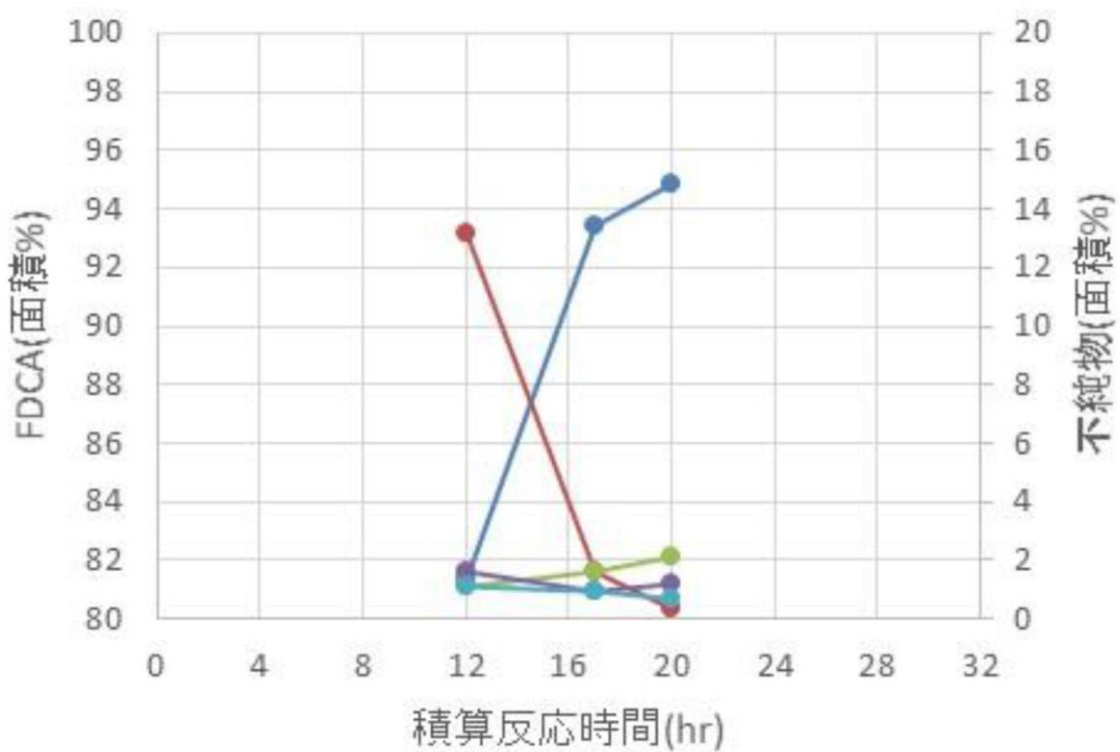


図5. テストNo.4のGC組成経時変化

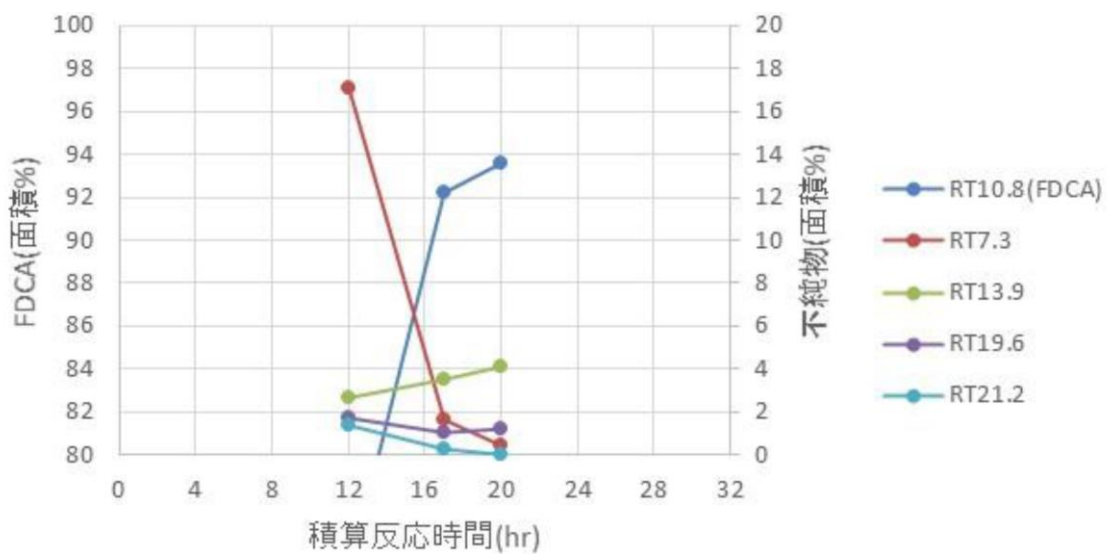


図6. テストNo.1のGC組成経時変化

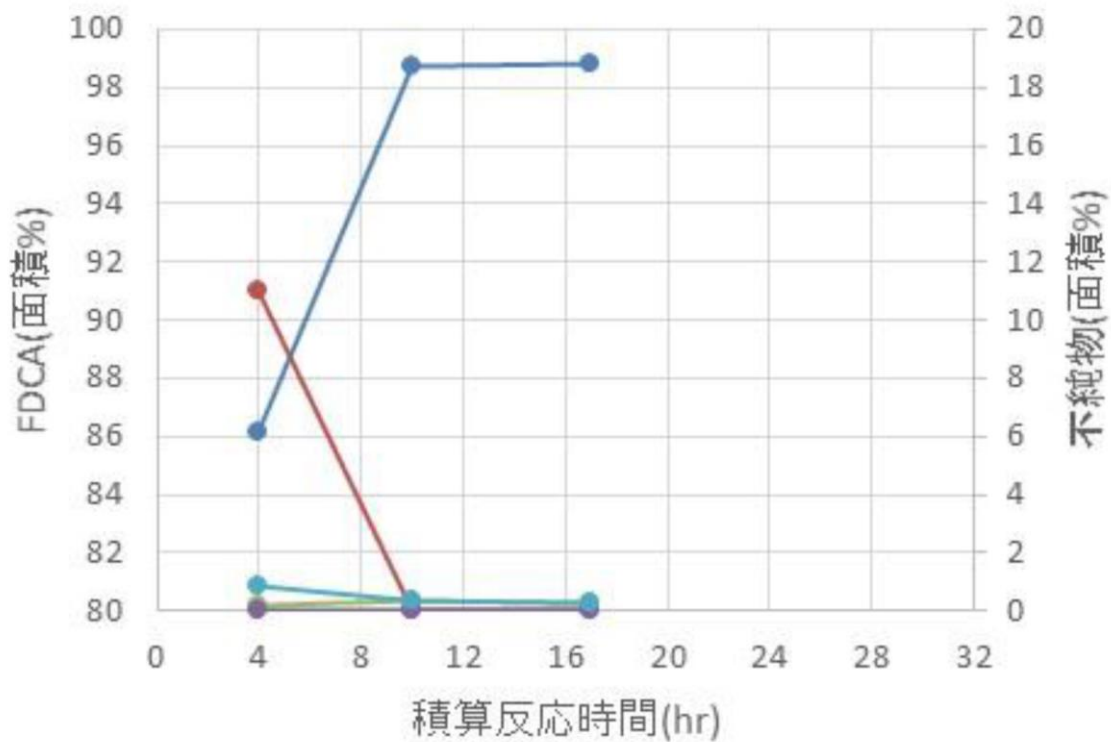


図7. テストNo.2のGC組成経時変化

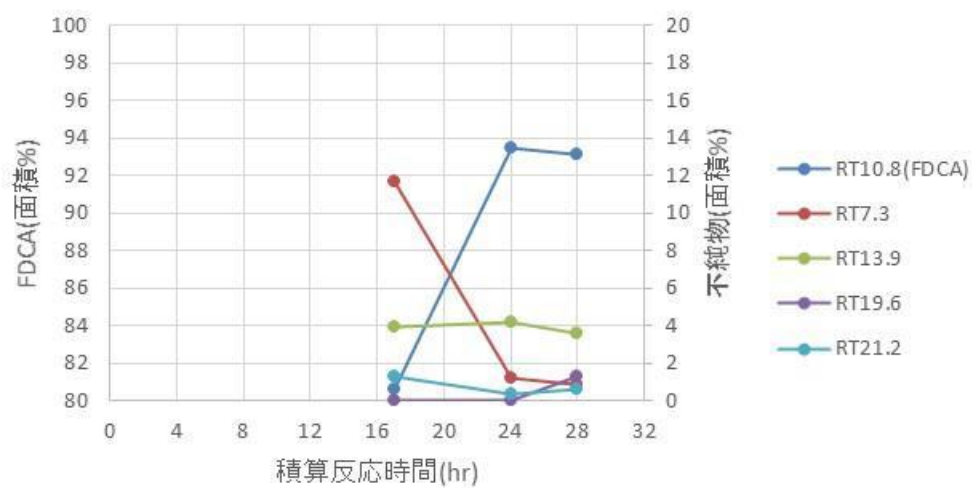
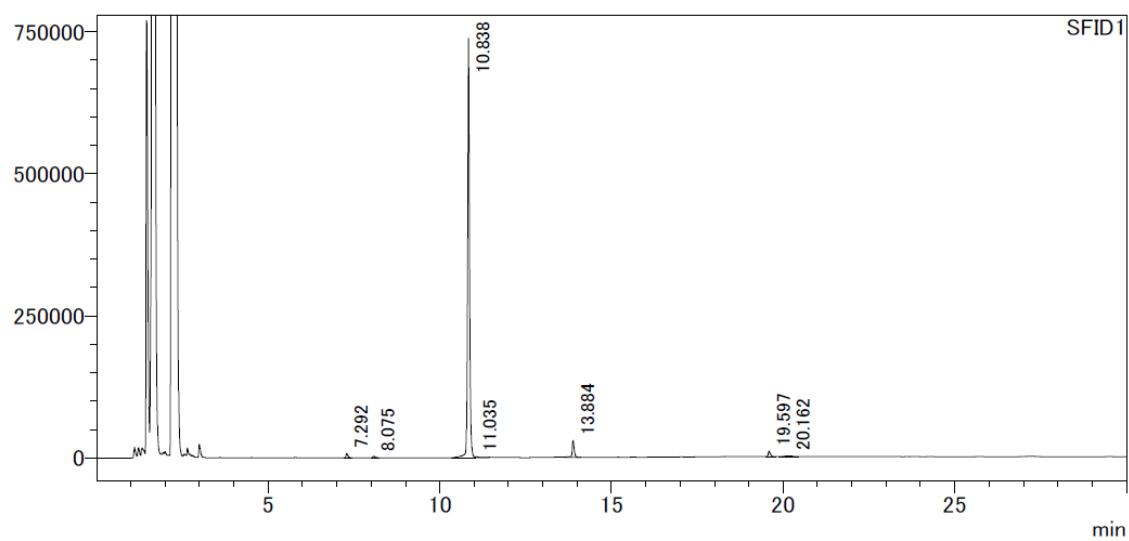
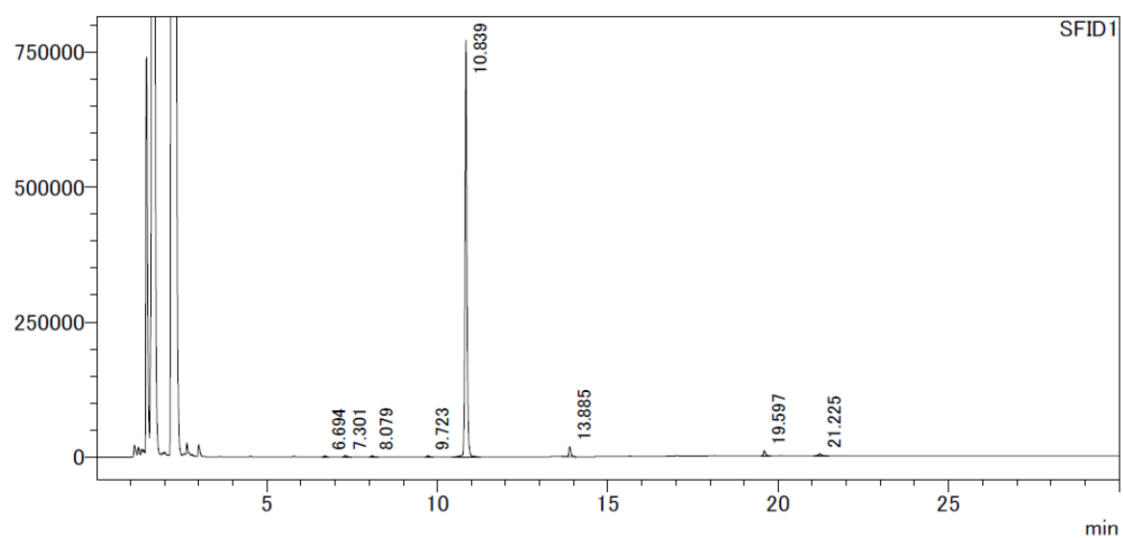


図8. テストNo.2反応28hrでのGC分析結果



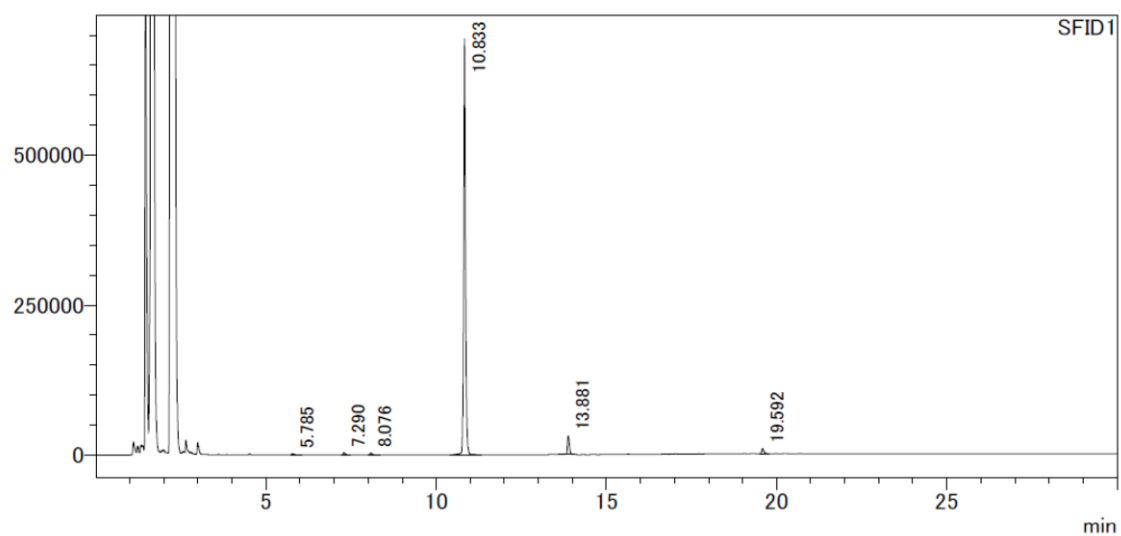
保持時間	面積%	備考
6.7	ND	HMF ?
7.3	0.87	
8.1	0.33	
9.7	ND	
10.8	93.11	FDCA
11.1	0.23	
13.9	3.58	
19.6	1.27	
20.2	0.63	
Total	100	

図9. テストNo.3反応20hrでのGC分析結果



保持時間	面積%	備考
6.7	0.22	HMF?
7.3	0.34	
8.1	0.27	
9.7	0.27	
10.8	94.87	FDCA
11.1	ND	
13.9	2.12	
19.6	1.18	
21.2	0.73	
Total	100	

図10. テストNo.4反応20hrでのGC分析結果



保持時間	面積%	備考
6.7	ND	HMF?
7.3	0.45	
8.1	0.45	
9.7	ND	
10.8	93.56	FDCA
11.1	ND	
13.9	4.07	
19.6	1.23	
21.2	ND	
Total	99.76	

・今後の方針として、反応温度は抑えつつ圧力を上げることで、12hr程度で反応が完結するような条件を設定する。

・可能であれば、原料濃度は10wt%以上にアップする。

・不純物の管理値（幅）については、今後行う後処理の検討結果を踏まえて判断する。

● 酸析条件の検討

・現在、反応テストでサンプリングした反応液をGC分析する際に、触媒を除いたろ液を濃縮し、得られた固形物（FDCAのNa塩）を塩酸で処理（酸析）し、析出したFDCAをろ過で回収し、水洗してから乾燥している。

・このときの物質収支を調べると、Na塩からのFDCA回収率が最大でも64%と、予想90%以上）よりもかなり低いことがわかった。

表6. テストNo.14サンプリング液の酸析結果

	サンプ ル	テスト No.1 反応 17hr	テスト No.2 反応 28hr	テスト No.3 反応 20hr	テスト No.4 反応 20hr	備考
溶解	濃縮乾固品(g)①	0.16	0.22	0.18	0.22	100%Na 塩と仮定 分子量 200.06g/mol
	(mmol)②	0.80	1.10	0.90	1.10	
	交換水(g)③	1.59	1.10	2.08	2.53	①／(①＋③)×100
	濃度(wt%)	9.1	16.7	8.0	8.0	
酸析	濃塩酸(g)	1.42	1.16	1.79	2.25	④／②／2
	(mmol)④	14.4	11.1	17.2	21.6	
	対 ONa 等量数	9.0	5.0	9.6	9.8	
ろ過～ 水洗	洗浄水(g)⑤	6.67	2.94	2.54	3.15	⑤／①
	対 Na 塩重量比	41.7	13.4	14.1	14.3	
	酸析母液(g)	2.53	2.03	3.65	4.50	
	水洗ろ液(g)	6.85	2.72	2.37	2.92	
乾燥	酸析品(g)	0.08	0.07	0.09	0.09	100%FDCA と仮定 分子量 156.09g/mol ⑥／②×100
	(mmol)⑥	0.51	0.45	0.58	0.58	
	回収率(%)	63.8	40.9	64.4	52.7	

・ロス分の多くが酸析母液中に含まれていると予想しているが、確認はできていない。

・回収率が低い原因として、①酸析が上手くできていない（FDCAのNa塩が残っている）、もしくはFDCA以外の水（もしくは塩酸）に溶けやすいものが出来ている可能性を考えている。

・今後の方針として、まずは①の対策として、温度を上げる（現状は室温で実施）ことや酸を（硫酸などに）変更することを検討してみる。②については 含有物の 確認方法を検討中。

● 活性炭処理検討

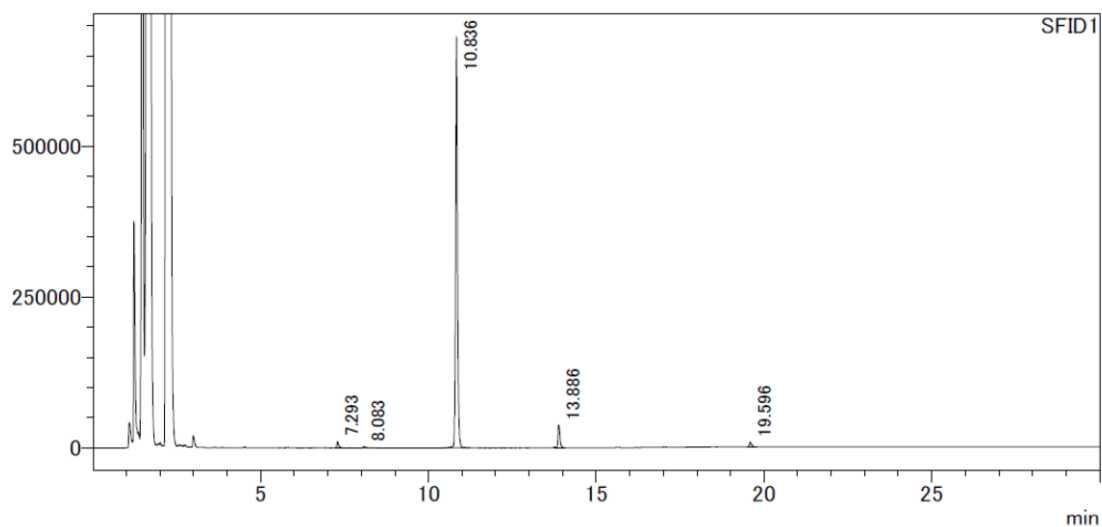
・テストNo.2反応28hrの濃縮乾固品を酸析した後、活性炭処理により品質が向上するかを確認した。

表7. 活性炭処理条件

項目	条件
テスト No.2 反応 28hr 酸析品(g)	0.14
活性炭(g)	0.08
IPA(g)	10.8
温度(°C)	50
攪拌時間(hr)	1

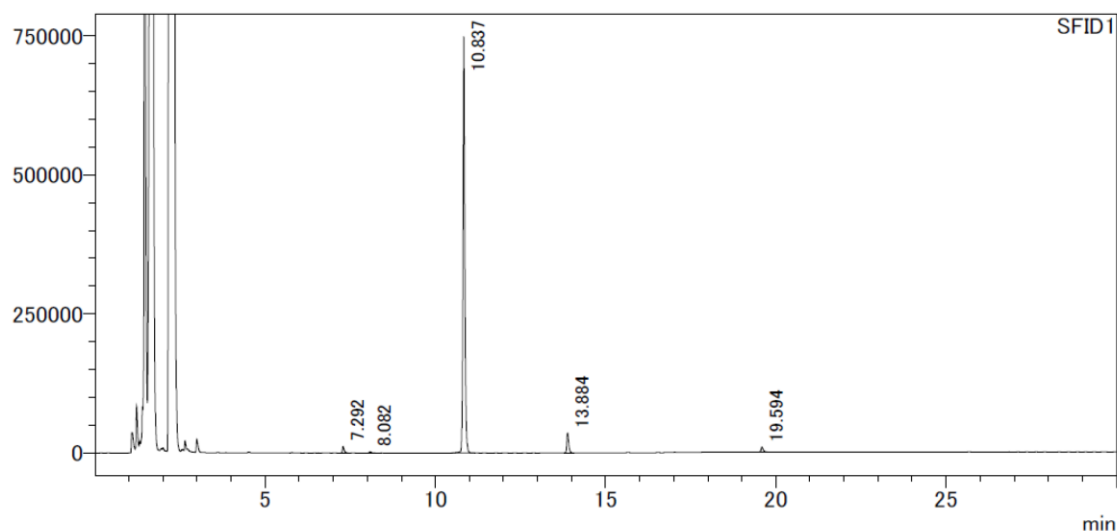
- ・表3の条件で処理後、ろ過により活性炭を除去し、IPA洗浄した。
- ・回収したろ液10.9gを濃縮乾固して、淡黄色の固形物0.12gを得た（回収率85.7%）。

図11. 活性炭処理前のGCチャート



保持時間	面積%	備考
6.7	ND	HMF ?
7.3	1.22	
8.1	0.24	
9.7	ND	
10.8	92.55	FDCA
11.1	ND	
13.9	4.83	
19.6	1.16	
21.2	ND	
Total	100	

図12. 活性炭処理後のGCチャート



保持時間	面積%	備考
6.7	ND	HMF?
7.3	1.32	
8.1	0.29	
9.7	ND	
10.8	93.12	FDCA
11.1	ND	
13.9	4.06	
19.6	1.22	
21.2	ND	
Total	100	

- ・活性炭処理前後でGC組成に大きな変化はみられなかった。
- ・今後の方針として、活性炭処理したろ液を濃縮後、再結晶（晶析）によって純物が低減できるかどうかを確認する。
- ・再結晶により品質の向上が見られる場合、回収率との関係を調査し、精製条件の最適化を図る。

● FDCA反応効率の向上

HMFを酸化してFDCAを得るが、ラボレベルの重曹法ではNaClが副生するので、NaClの処理工程を付加しなければならないことは工業的には望ましくない。

これに代わる製法としてアンモニア法が期待されるので、アンモニア法を実証テーマとした。また、併せて反応時間短縮などの効率化も課題である。

酸化反応に強い化学メーカーが少ない中で、日興リカ株式会社を共同実施者にした。日興リカ株式会社は実験用のオートクレーブを各種保有するので、それらを用いながらHMFからFDCAサンプル作成をした。

開発効率を上げるために購入HMFを用いて、当方と並行した開発を実施中。試作したFDCAサンプルは同じく共同実施者である東工大原研究室にて分析し、FDCAであることを確認した。

従来のラボレベルでのFDCA合成の反応条件は、量産実用化に向けて改良の余地があるので、それらを加味しながらバッチ当りの生産量増大の条件を探索する。

この検討はまだ「重曹法」である。高圧の酸素を用いた酸化反応なので、安全確保に小規模で取り組まざるを得ない。重曹法の確認を得たことから、小規模でのアンモニア法の検討に入ることにした。

写真 6-1. FDCA サンプル：グリーンケミカル社試作 HMF を用いて作成した FDCA。当該 FDCA の分析データは、③HMF 及び FDCA のサンプル評価の章を参照。

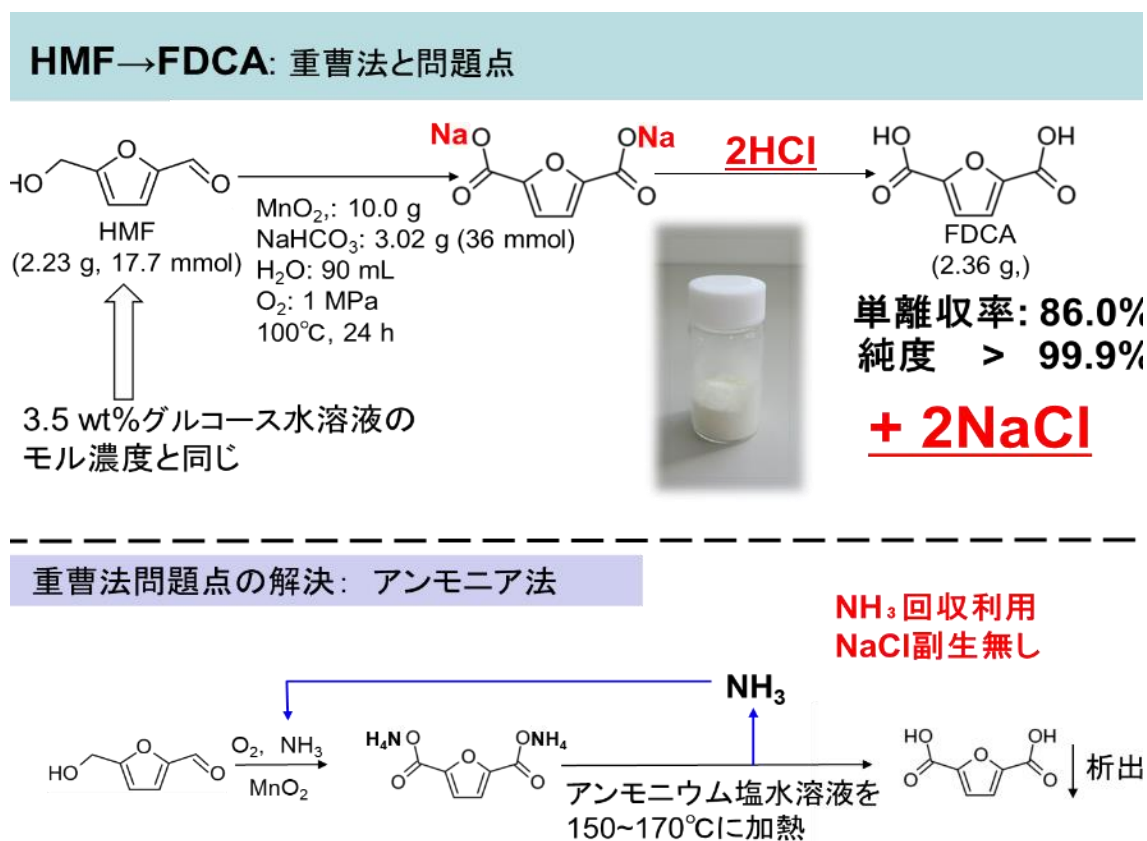


● アンモニア法の検討

東京工業大学原教授及び日興リカと共同で、重曹法からアンモニア法への置換について、検討を行った。

現在の重曹法は、HMFからFDCA合成の過程で、副生成物のNaClが生じ、これを除去・廃棄する手間とコストがかかるという課題がある。これに対して、アンモニア法でFDCAを合成する事が可能であれば、NaClが発生しない反応となり、この課題を解決する事が可能となる。また、使用するアンモニアも回収し、再利用する循環を可能とする、理想的なコンセプトである（図13-1）。

図13-1. 重曹法の課題とアンモニア法による課題解決アイデア



原教授からのご指導の下、実験条件を設定し、アンモニア法でのFDCA合成試験を実施した（写真6-2）。今後、小規模での実験を繰り返して、条件を適正化して行く予定である。アンモニア法での生産に成功すれば、重曹法では不可避の副生成物NaClが発生しないため、工業的には実用設備に適している。

写真6-2. アンモニア法の実験設備

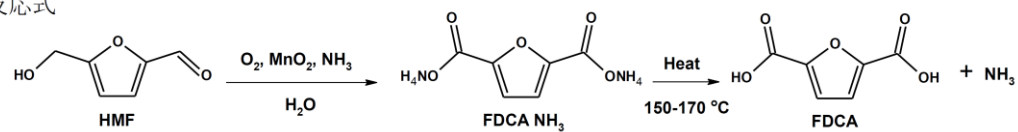


● アンモニア法によるFDCA合成試験

➤ 目的

HMFからFDCA合成時に使用するNaHCO₃をNH₃に置き換えた反応試験を行う。

○反応式



➤ 実験方法及び結果

下記条件により、アンモニア法による反応試験を、6hr+6hr（積算12hr）で行った（0.5L オートクレープ使用）。

項目	条件	備考
HMF(g)	2.23	17.7mmol
MnO ₂ (g)	10.00	
25% NH ₃ aq.(g)	3.61	NH ₃ として 53.1mmol
交換水(g)	116.4	
反応温度(℃)	100	
反応圧力(MPa)	1	
反応時間(hr)	6+6	昇温・冷却を含まず

・ 反応6hr及び12hrのサンプリング液について、従来の方法で酸析してGC分析を行った結果、FDCAの合成に成功した。FDCA濃度は13～14%程度であった（図13-2及び13-3）。これはHMFのホルミル基がアンモニアと反応してイミンを生成し、副反応を起こした可能性がある。

本試験において、以下の様にアンモニア法は重曹法に比べて、副生物の抑制及び反応時間の短縮を図ることが可能である事が示唆された。

➤ 副生成物の抑制

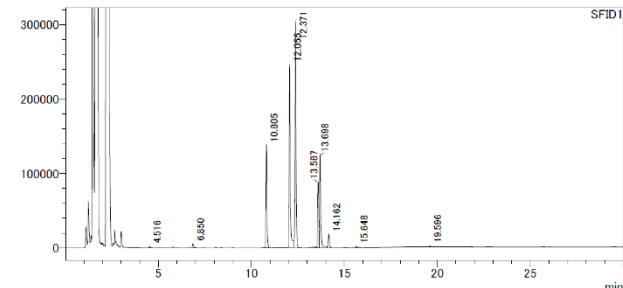
重曹法では炭酸水素ナトリウムを用い、FDCAのNa塩が生成される。FDCA単体を分離するために塩酸と反応させ、NaをHと置換させる。この置換反応で副生成物NaCl（塩）が生成沈殿するため、重曹法でNaCl生成は避けられない。NaCl生成を無くすため、重炭酸ナトリウムの代わりにアンモニアを使用するのがアンモニア法であり、この方法ではアンモニア分は加熱によりガスとして分離しHと置換される。今回のアンモニア法で副生成物NaClは見られなかった。

➤ 反応時間の短縮

重曹法かアンモニア法かは別の課題として、反応条件の最適化により、重曹法で24時間かかっていた反応の短縮を試みた。

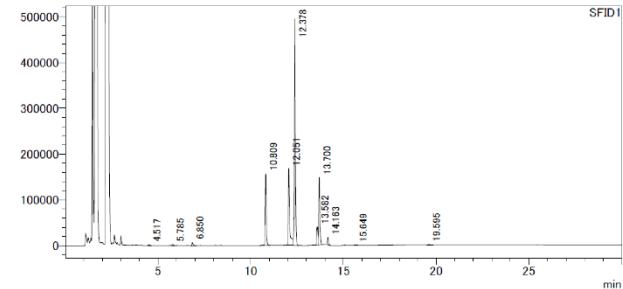
その結果、今回の実験では6時間までの短縮に成功した。FDCA以外の不純物が出ているため、今後、原教授の指導の下、各種条件の最適化を図っていく。

図 13-2 反応 6hr サンプリング酸析品の GC 分析結果



保持時間	面積%	備考
6.7	ND	HMF
7.3	ND	FFCA
10.8	13.64	FDCA
12.1	28.08	
12.4	31.91	
13.6	9.60	
13.7	13.70	
14.2	1.97	
Total	98.90	

図 13-3 反応 12hr サンプリング酸析品の GC 分析結果



保持時間	面積%	備考
6.7	ND	HMF
7.3	ND	FFCA
10.8	14.07	FDCA
12.1	19.68	
12.4	45.30	
13.6	4.11	
13.7	14.04	
14.2	1.41	
Total	98.61	

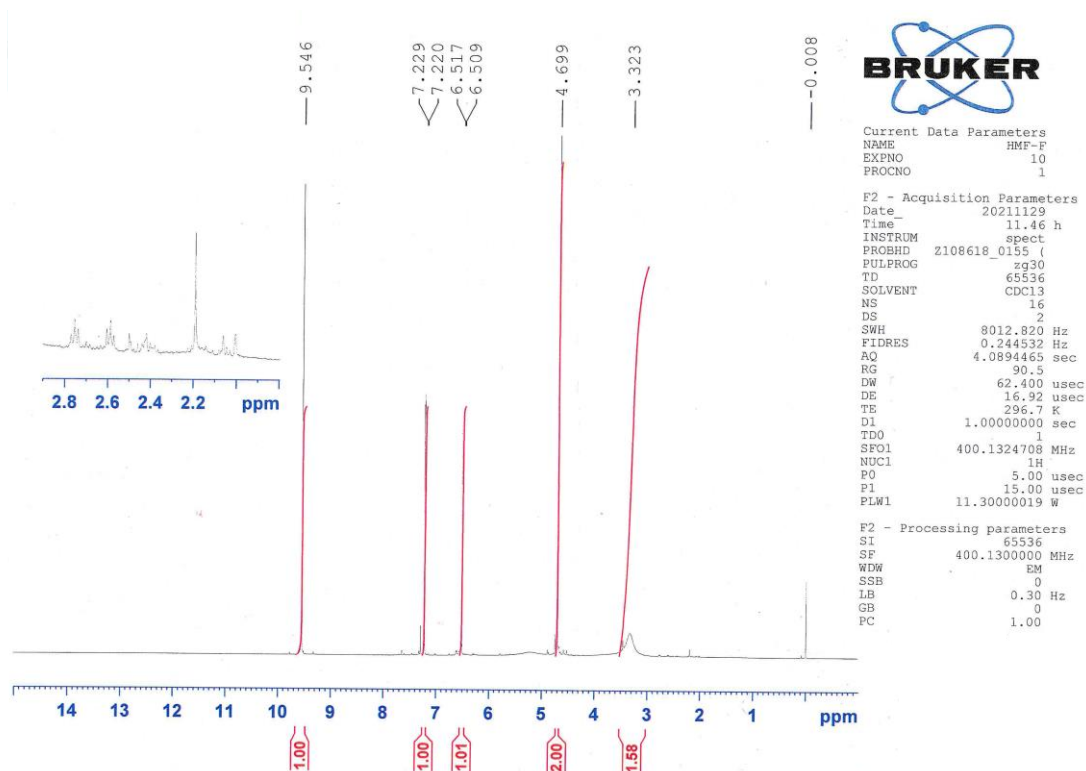
③ HMF 及び FDCA のサンプル評価

● HMF サンプル 分析結果

試作機において HMF サンプルを合成し、NMR による分析を行った。分析の結果、HMF サンプルの純度は 99.0%以上であり、今年度の目標を達成した。

評価としては、不純物をさらに除去することと、分析では出て来ない薄茶色を透明化する事が今後の課題となった。

図 13. HMF サンプルの NMR 分析の結果

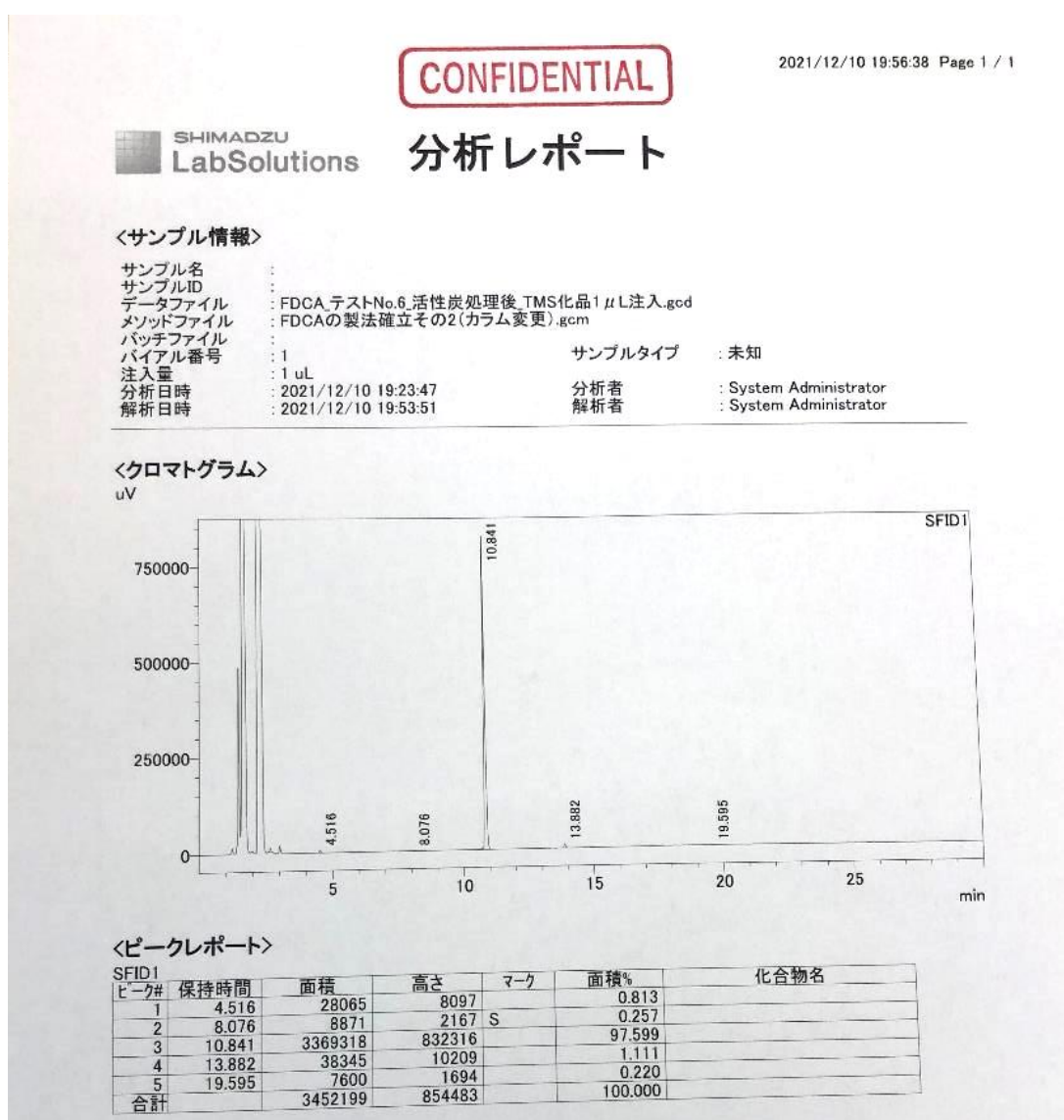


● FDCA サンプル 分析結果

重曹法により FDCA サンプルを合成し、クロマトグラフによる分析を行った。分析の結果、FDCA サンプルの純度は 97.599%、収率 85.7%であり、今年度の目標を達成した。

評価としては、副産物である NaCl との分離方法および反応時間短縮検討が課題となった。

図 14. FDCA サンプルの分析結果



④ 触媒の製造方法の検討

● 触媒の増産検討

現在のラボレベルの P-TiO₂ 触媒調製では 300ml ナスフラスコ（写真 11）を容器として小型のラボ用恒温槽および濾過装置（写真 9）を用いているので 100 g/週が限界である。一方、上記「HMF 製造プロセスの実証開発」の実証試験では kg オーダーの P-TiO₂ 触媒—活性炭ペレットが必要となる。従って、P-TiO₂ 触媒調製を週 1kg 以上へスケールアップする必要がある。1 kg/週を目指すために、原料および製法の見直しを検討した。

現行作業の流れを変えずに作業効率を向上させる改善案であれば、教育期間も不要で直ちに着手できるので最初に検討した。プロセスの特徴としては 40℃ 程度での恒温反応が合計 72 時間も拘束している。

対策検討の結果、複数の 500ml 容器（今回は 12 本）の活用と大型の恒温槽（写真 7、8）をフルに活用すれば 1Kg/週の増産は可能であると分かった。

また、反応後に結晶を取り出すための濾過作業がかなりの時間を消費している。濾過作業も高速遠心機（写真 10）を活用すれば濾過作業と同様の成果が得られると判明した。これらを反映し、当面の 1Kg/週の体制を構築した。

具体的には、今回の新法において、1Kg スケールでの触媒の増産を試み、次の開発結果が得られた。

	本事業前	本事業で開発
容器	300ml ナスフラス 6 本	500ml ビーカー 12 本
充填量	200ml/本	400ml/本
濾過作業	真空引きろ紙	高速遠心機

変更内容：反応時間律速であるため、バッチ当りの処理量を大型化した。

移し替え作業の時間短縮も兼ねて 500ml 容器に統一した。

写真 7. 触媒製造用の 400L 大型恒温槽（槽内スケール）



写真 8. 触媒製造用の 400L 大型恒温（外観）



写真 9. 濾過作業：濾過鍾（手前）と真空ポンプ（後方）装着時は濾過鍾の上にフィルター付き吸引ロートが載る。

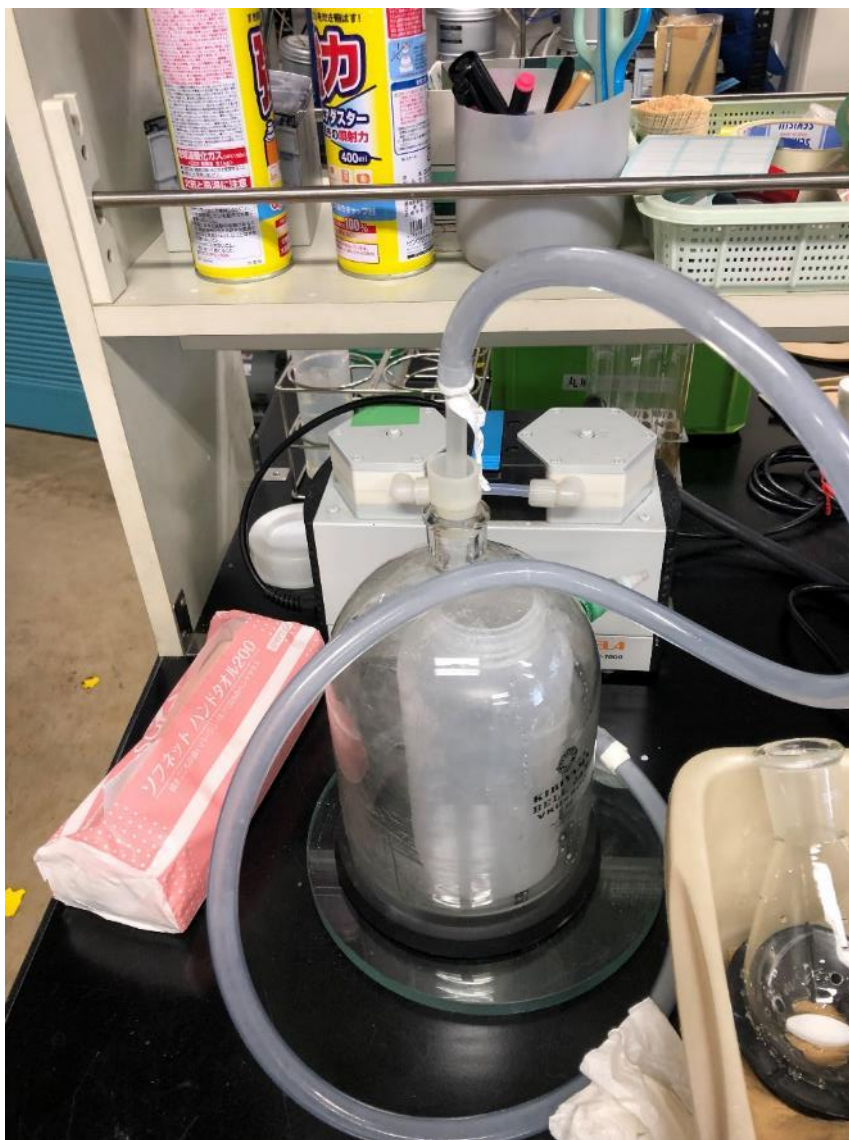


写真 10. 高速遠心機：500ml テフロンボトル×6 本での遠心が可能となった。



写真 11. ナスフラスコ（300ml）とフラスコレシーブ：従来法となる 100g/週スケールでの触媒製造。



写真 12. 製造した使用前の P-TiO₂ 触媒

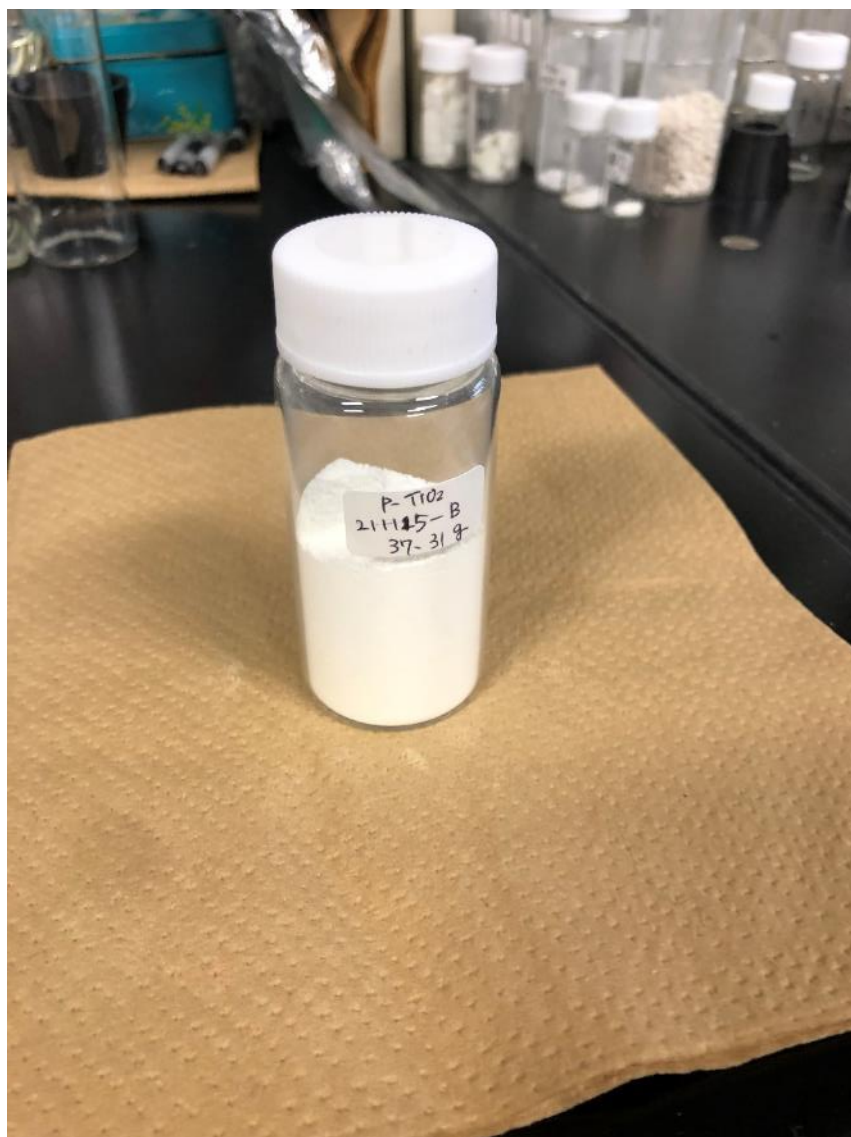


写真 13. 窒素ボンベ：反応中及び生成後の酸素遮断に用いる。



写真 14. ポンベ圧力調整器：ポンベから必要量ずつの窒素を供給する。

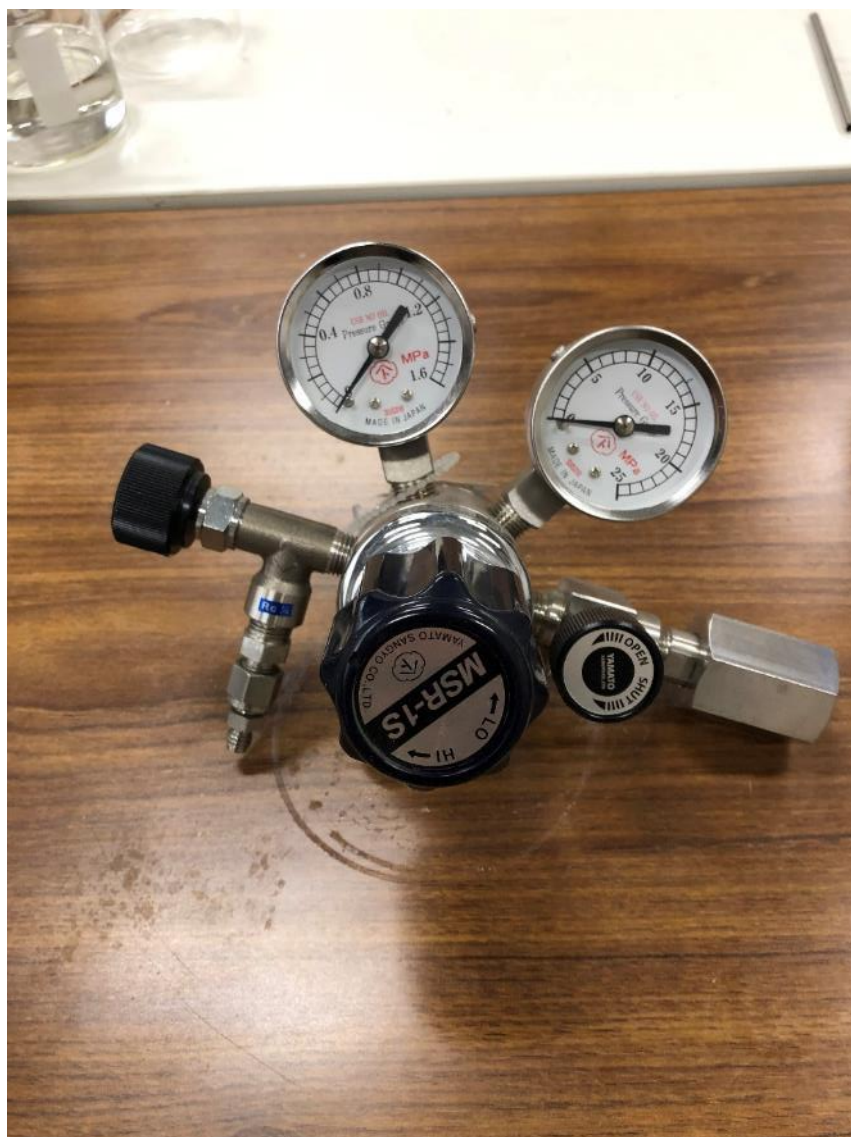


写真 15. 使用後のペレット試作品：複数回使用でこげ茶色が濃くなった。これは、原料グルコースのカaramel化が原因と思われる。



写真 16. 濃縮装置：生成した HMF のメタノール混合液からメタノールを気化して分離する装置である。ポンプ（左下）が混合液を濃縮筒（中央）上部に注入し、メタノール蒸気は上部フレキ管を通して右上冷却器で液化して真下の吸引フラスコに滴下する。フラスコ隣が真空ポンプ、右が冷熱供給機となる。HMF は濃縮筒内でメタノールと分離され、真下の金属容器に HMF 液として回収される、



写真 17. 冷却器用冷媒ナイブライン：写真 16 の冷熱供給機に装填し、冷却器を循環しメタノール蒸気を冷却液化する。



写真 18. 活性炭用の JIS 篩：リアクターの吸着筒に充填する前に粒度を選別する事で、吸着筒からの流出を防止する。



写真 19. 使用後の回収触媒：写真 12 と比較し、反応により黄みが付いている。



⑤ P-TiO₂ 触媒・カーボン混合ペレットの有用性評価

● 粉体触媒での製造法検討

ペレットを用いずに粉体触媒をそのまま使用できないか試した。

試験機の一部も粉体触媒用に改造した（写真 20、21）。

原料液と微粉の触媒の混合液が乳液状となり、プロセス内を循環した。

経路各所や吸着剤にも乳液が付着した（写真 22～27）。

循環経路の短縮および加温部の限定をしないと反応発生部を限定できず、吸着剤の設置が困難と判断した。

● ペレットの製造法検討

今回の試験装置で使用するのは【P-TiO₂触媒—活性炭の混合ペレット】を想定しているため、当該ペレットの製造法を検討した。

触媒メーカーおよび活性炭メーカーに問い合わせたところ、触媒をシリコン系あるいはテフロン系で結着することは一般的だが、触媒の物性により適不適があるとの回答を得た。また、結着剤による比表面積の減少にも注意が必要とアドバイスを得た。

活性炭に関しては、成形は堅さや有り姿が千差万別であり気体用液体用の区別もある。100℃を超える原料液が通過するので、細かく粉体化して墨汁のようになってしまうものもあった。

最初の取り組みとして、【触媒のみのペレット】作成を行った。

① 高圧ペレタイザーによるペレット作成

日本分光株式会社製のペレタイザー（写真28）を使用し、手動でペレットを作成
ペレット：バインダー無し、タブレット錠剤型・0.5g/個（写真29、30）

比表面積が測定不能のサイズなので、実際の触媒反応で性能を確かめた。

結果として、触媒能力は粉体と比較して1/3程度に低下していることが判明。

また、タブレット相互の密着、タブレットの崩壊や溶出などが確認された（写真

31、33、34、35、36)。

評価としては、圧力のみでの成形は長期使用に難ありとなった。

②結着剤によるペレット作成

市販の耐熱接着剤各種を用い生計を試みた。

耐熱温度120℃以上のものを選んだ。

触媒粉末が微小（直径約20μm）のため、確実な結着を追求すると触媒表面を結着剤が覆ってしまった。

結着剤を薄く延ばす試作方法をさらに検討する必要がある。

③外部へのペレット作成依頼

セラミックメーカー、触媒成形メーカーなどに触媒サンプルを提供し、成形を依頼。試作品はやはり機能が1/3程度であった。

また、結着時の焼結温度が400℃以上とのことで、当方触媒の機能が失われた可能性がある。

吸着剤の固形化についての検討

吸着剤として使用しているカーボンは、カーボンブラックおよび各種の活性炭である。これらのペレット化あるいは固形化は自社作業では難しいので市販品から探した。

①カーボンブラック

非常に微細なカーボン粉であり、吸着能力は高いが、水溶液中で分散し墨汁状態になってしまう。触媒との分離を行うためには、触媒とのサイズ分離が必要である。触媒またはカーボンブラックの大粒化・ペレット化が前提となる。

またメタノール抽出を行うには、抽出液と触媒およびカーボンブラックの分離が必要。それらから、カーボンブラックの固形化が実用化での解決すべき課題と判明した。

②活性炭

市販され利用されている工業製品としての活性炭には２種類あり、石化系製品と木質系製品である。

今回の事業目的が脱炭素社会をめざすことから、当実証事業としては木質系（ヤシ殻由来）の活性炭商品から吸着剤を選定している。

短期間のテストであるが、高温水溶液中でも崩壊せず分離が容易なものとして、木質系から２種類が判明した。

- クラレコール GW 20/40
- ヤシ殻活性炭 大粒品

後者は製造プロセスの関係から微粉が排出されたので、前者を基本構成とした。前者の P-TiO₂ 触媒—活性炭ペレットにおける反応条件及び生産物の回収効率を表 8～10 に示す。

表 8. P-TiO₂ 触媒—活性炭ペレットの反応条件

タンク式反応槽

触媒：	P-TiO ₂ 33g (25g+New8g)
基質：	Glucose 5wt%+0.01M H ₃ PO ₄ 2000mL
吸着素材：	活性炭 35g (20+15)
反応温度・圧力：	タンク110℃ (120/120)、反応槽108℃ (130/130)、オイルバス135/135 0.05MPa
反応時間：	1Night

表 9. P-TiO₂ 触媒—活性炭ペレットにおける生産物の回収効率

HPLC

Glucose 5wt% +0.01M H ₃ PO ₄				
4hr	Assignment	濃度/mM	溶液量/ml	含有量/umol
反応前	Glucose	433.78	2000	867568.00
反応後	Glucose	402.71	1860	749036.88
	Fructose	3.53	1860	6572.53
	HMF	1.55	1860	2880.84
水洗 1	Glucose	7.53	685	5158.60
	Fructose	0.03	685	18.57
	HMF	0.00	685	0.00
水洗 2	Glucose	2.98	865	2580.54
	Fructose	0.00	865	2.10
	HMF	0.00	865	0.00
水洗3	Glucose	1.09	840	917.87
	Fructose		0	0.00
	HMF		0	0.00
MtOH溶出 1	Glucose	71.88	285	20486.66
	Fructose	0.31	285	89.74
	HMF	4.16	285	1184.80
MtOH溶出 2	Glucose	15.12	400	6049.64
	Fructose	0.03	400	12.00
	HMF	4.19	400	1676.55
MtOH溶出3	Glucose	3.13	270	845.25
	Fructose	0.00	270	0.00
	HMF	2.87	270	776.01

その他カーボン吸着剤として、竹炭を固形品として期待したが、油状成分が出てきたため、中止した。

基本的な活性炭粒度の選別基準としては、「JIS 篩 600 μm 残」とした（写真 18）。この程度の粒度であれば、リアクターや吸着筒から流出しないであろうし、仮に触媒が混入しても水洗分離が容易と考えた。

空気の消臭能力と今回探索している HMF 吸着とは機構が異なるようである。まだ各種の活性炭成形品があるため、順次比較検討していく予定である。

写真 20. 粉体触媒用のアタッチメント



写真 21. 粉体触媒用のアタッチメント装着



写真 22. 粉体触媒の充填



写真 23. 粉体触媒で運転



写真 24. 粉体触媒を用いた運転時の全景



写真 25. 粉体触媒：粉体触媒が系内を循環してしまったため、不適合と考えた。

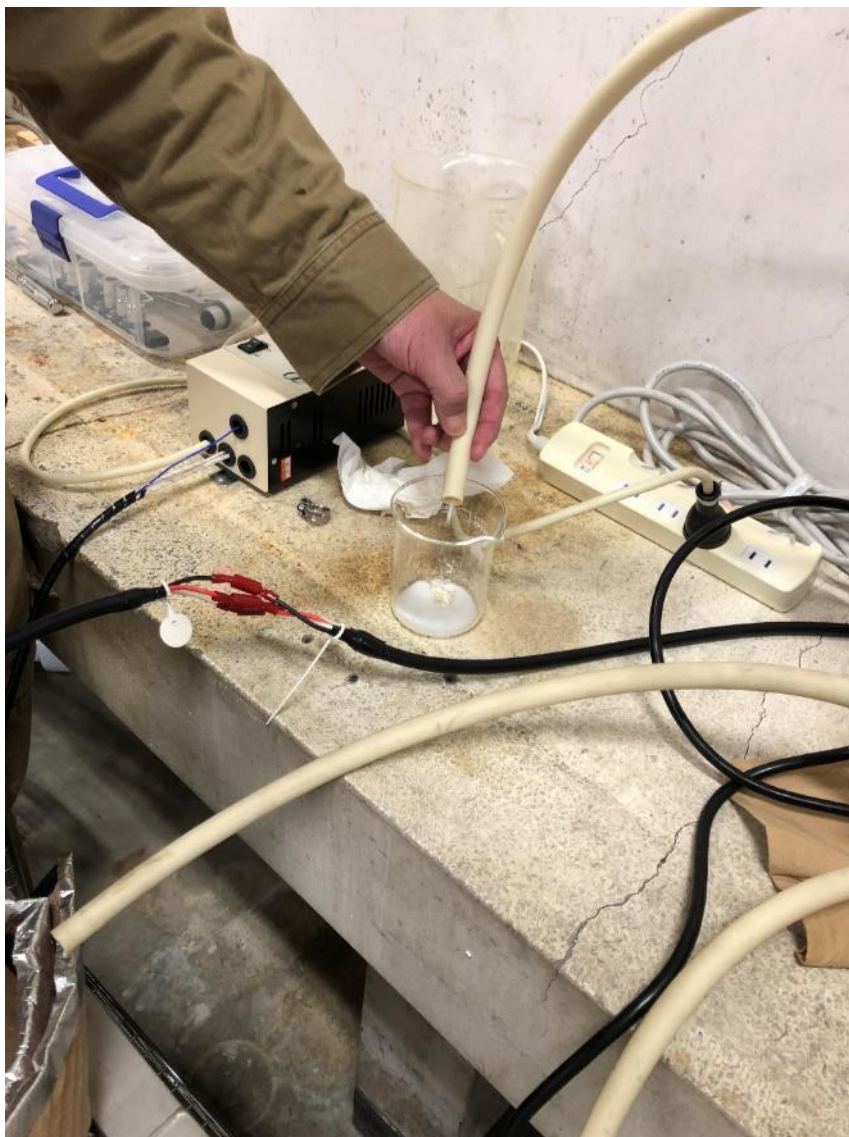


写真 26. リアクター内の粉体触媒：乳液状となっている。



写真 27. リアクター内の活性炭バッグ



写真 28. ペレットマシン 日本分光製



写真 29. ペレットの試作

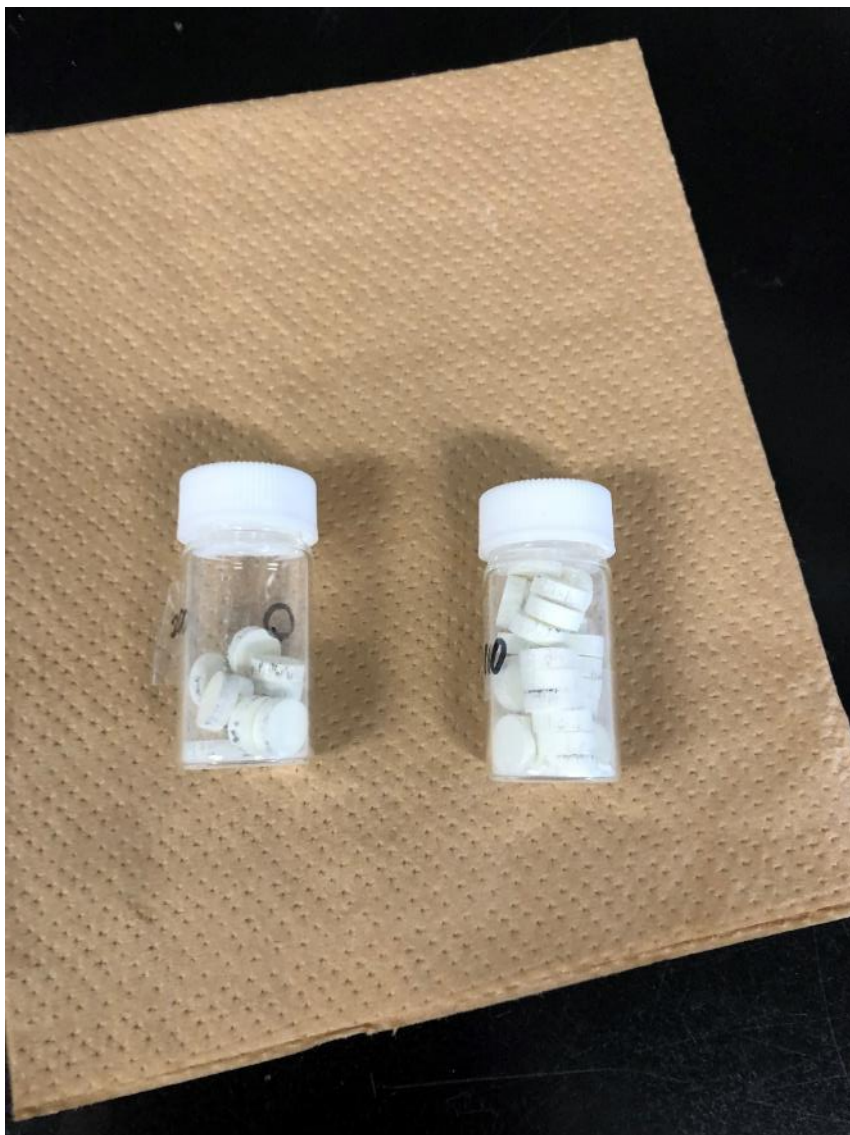


写真 30. ペレットの試作品



写真 31. ペレットの割れ欠け

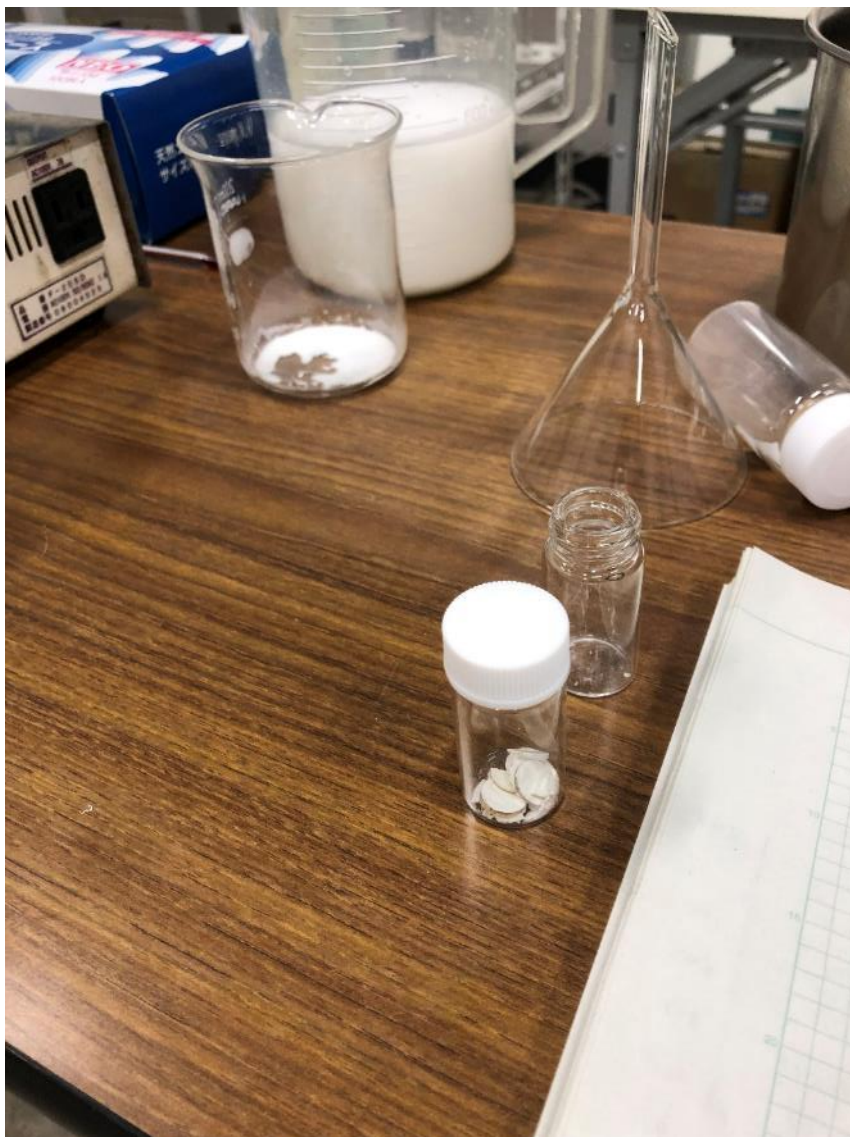


写真 32. 温度モニター：原料槽内（左側）とリアクター内（右側）の温度管理用。画面は沸点を超えたことを示している。



写真 33. 反応後の触媒ペレットと活性炭



写真 34. ペレット一部が溶出



写真 35. 袋よりペレット取り出し



写真 36. ペレット 2 袋の取り出し

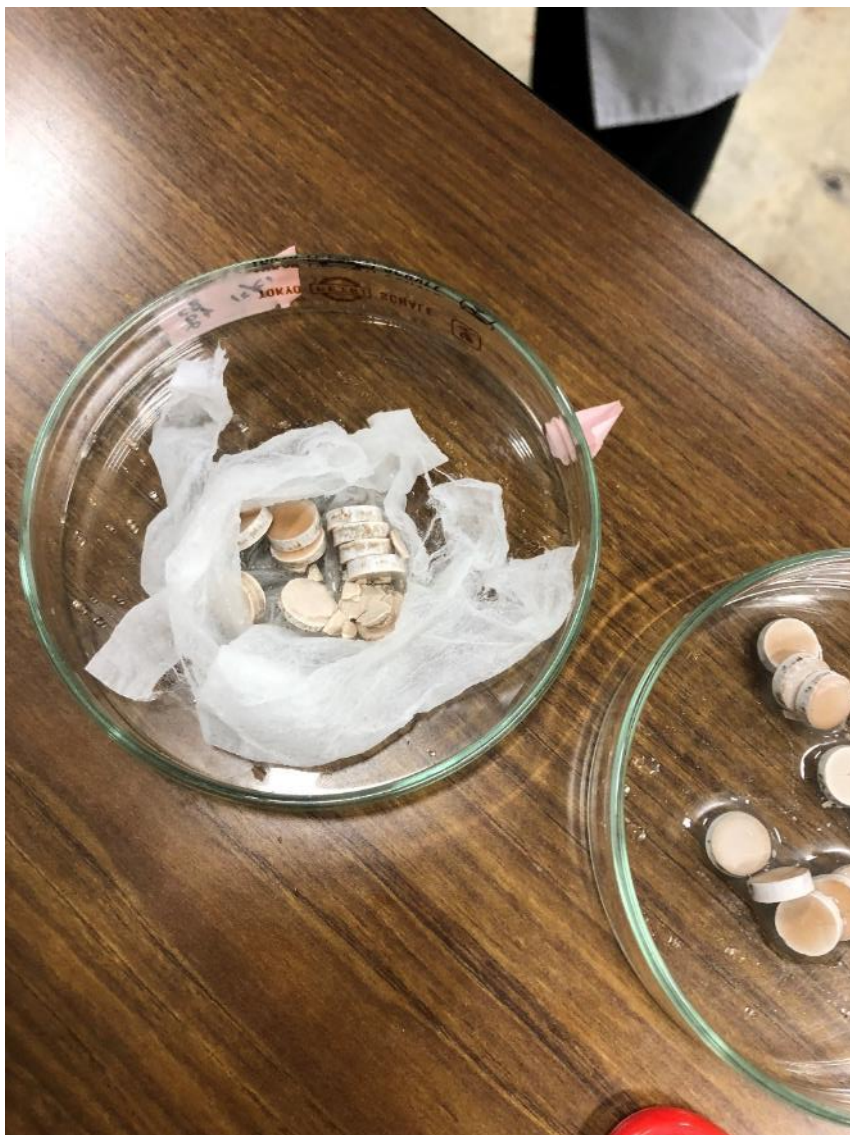


写真 37. 活性炭の取り出し



写真 38. 活性炭の取り出し



写真 39. メタノール抽出

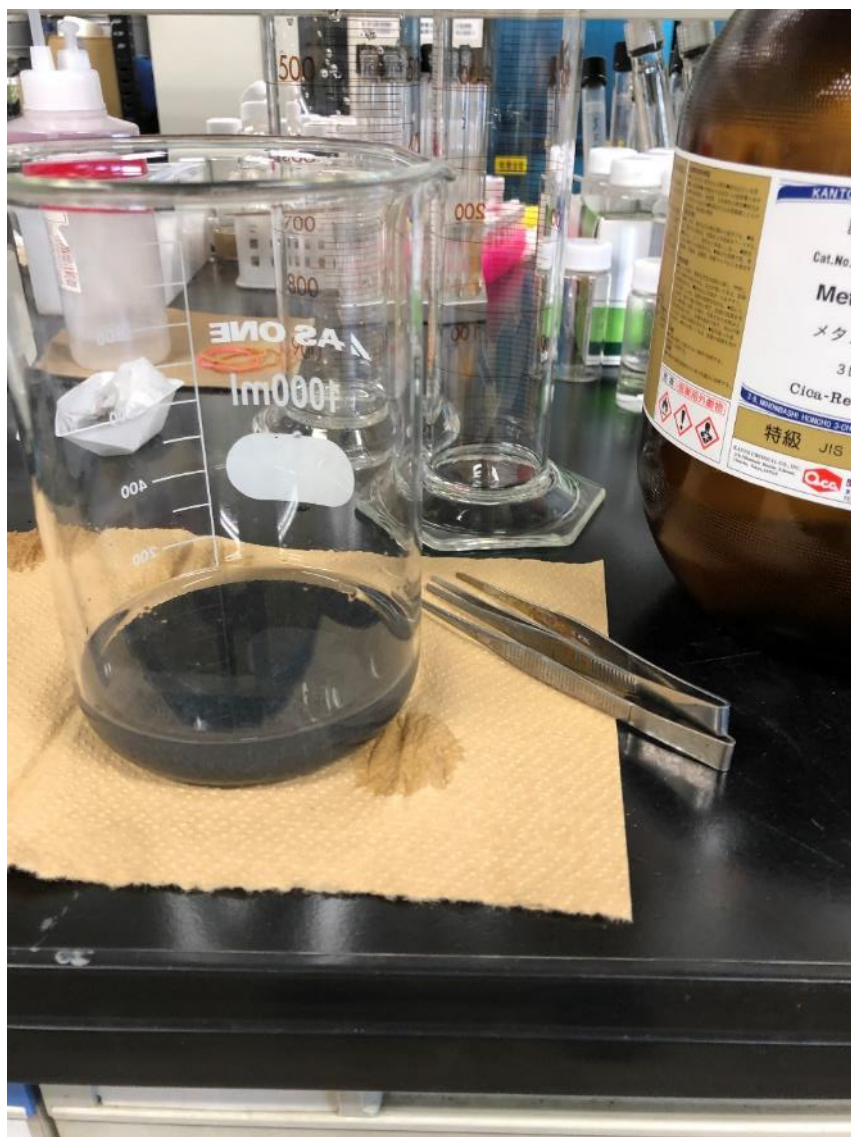


写真 40. 均圧チューブ取り付け：原料槽内とリアクター内の気体圧力を均一にし、圧力が高まっても液体が流動できるようにしている。



(2) LCA の検証・評価

期末審査委員にご指導・ご助言頂いたように、バイオマス由来糖から HMF 生産と PET 代替素材への転換という本実証事業は CO₂ 削減効果が見込まれるテーマであるが、その削減効果を算定するためのフォアグラウンドデータおよびバックグラウンドデータの収集体制が必要である。

現在、本事業において想定される、ライフサイクルにおける CO₂ 削減効果の条件設定（図 5）、検討・評価の状況（図 6）、及び今後の実施手順（図 7）を以下に示す。

図 15. CO₂ 削減効果の条件設定

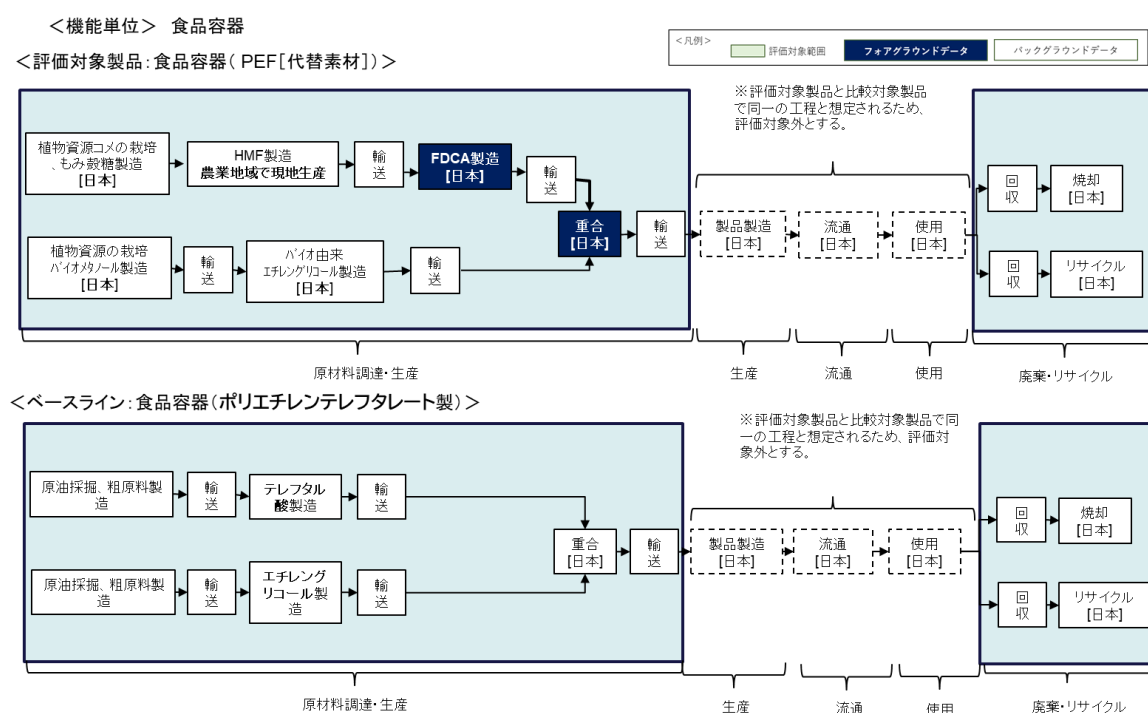


図 16. 検討・評価の状況

⑤ 検討・評価の状況、結果

(単位)	①評価対象製品						②ベースライン						③削減量 (②-①)					
	原材料 調達・ 生産	生産	流通	使用	廃棄・ リサイ クル	合計	原材料 調達・ 生産	生産	流通	使用	廃棄・ リサイ クル	合計	原材料 調達・ 生産	生産	流通	使用	廃棄・ リサイ クル	合計
エネルギー起源	-	-	-	-	-	-	-	1177	-	-	-81	1096	-	1177	-	-	-	1177
非エネルギー起源	-	795	-	-	-	795	-	1177	-	-	-81	1096	-	382	-	-	-	382
合計	-	795	-	-	-	795	-	2353 ^{※1}	-	-	-162	2191 ^{※1}	-	1558	-	-	-	1558

※1: PETボトルリサイクル推進協議会
PETボトルリサイクル年次報告書 2020より

※2: *Nature Sustainability* volume 3, 761-767 (2020)

⑥ 今後の検討予定

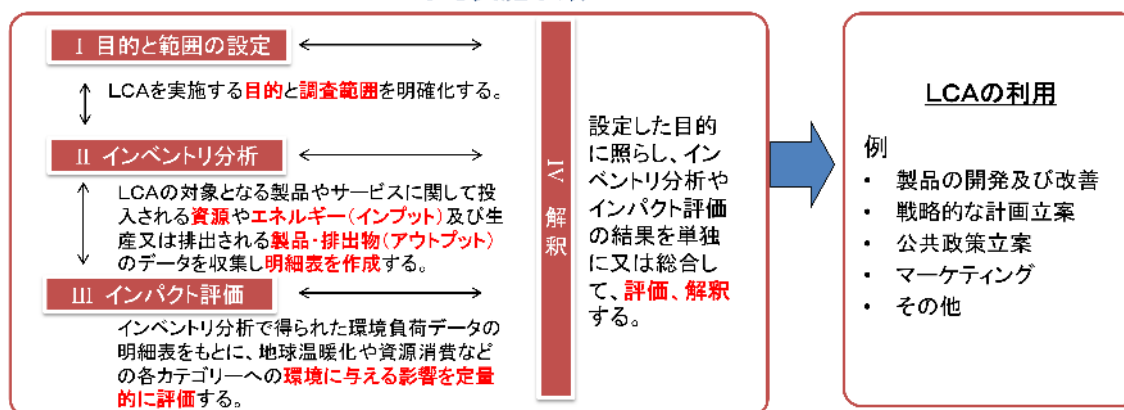
来年度予算において、LCA評価を外部委託の上で実施する計画である。

本年度は、外部委託先の選定、およびPETをPEFに代替した際のLCAの検証・評価に向けた条件設定・基礎情報の収集を実施する。

図 17. LCA の実施手順

- ・ LCAの実実施手順はISO14040で国際規格化されている。
- ・ 4つのフェーズ(目的と調査範囲の設定、インベントリ分析、インパクト評価、解釈)からなり、フェーズ間を反復することで効率よく調査結果の包括性を高める
- ・ LCAの利用方法については、ISO14040の対象外

ISO14040による実施手順



● 評価対象領域

以下の領域においても、LCA 評価の対象となる事を理解した。

- 都市域大気汚染
- 有害化学物質
- オゾン層破壊

- 地球温暖化
- 生態毒性
- 酸性化
- 富栄養化
- 光化学オキシダント
- 土地利用
- 廃棄物
- 資源消費

ラボデータ、開発段階の試験機データそれぞれについて、どのデータを的確に収集するかのフォアグラウンドだけでなく、原料やユーティリティさらには機材・容器など調達品についてのバックグラウンドデータにもスコープを広げていきたい。

高度に専門知識が必要な分野だけに、LCA 評価の専門機構にご指導を頂きながら進めて行きたい。そのための社内体制も順次整えて行く。

(3) バイオ糖原料に関する市場調査

● バイオ糖原料の確保について

当該触媒はグルコースやマンノースなどのアルドヘキソースは全てHMFに変換できるが、天然物由来であるため、産地の偏在や季節変動への対応は必要である。また農業産物以外のバイオ糖をも原料として確保するため、実際の原料所在分布と供給可能量の調査を行う。

● 商社経由での入手

これは某大手商社のご協力で情報収集を始めている。現在、原料糖候補としては国産パルプ糖を検討している。パルプ糖メーカーとは早めに接触しサンプルを得る予定。当方のHMF製造プロセスが安定したところでサンプルを用いたHMF試作をする予定。

秘密保持の関係上、具体的内容は明らかに出来ないが、今後、供給可能なパルプ糖の量・品質・コストは以下が見込まれる。

- ・ 量：数百Kg（現在）～数千 t（近い将来）

- ・ 品質：精製品～未精製品までいくつかのグレードを展開

コスト：数百円/Kgレベル

非可食バイオ資源として工業的な生産もされているパルプ糖は実用化での重要な原料ソースと考えているが、現状では市場ニーズが小さいため供給メーカーが少ない。

また、現状では原料と確認されていないが潜在的な可能性のある原料糖も探索していきたい。その場合も非可食・安定供給が基準となる。

● 大湊村でのもみ殻糖生産

大湊村におけるもみ殻糖の生産について、12月1日に、大湊村高橋村長、原教授及び岩越でWEB会議を開催した。

弊社より、大湊村に対して、環境省事業の採択及び糖からHMF合成実用化に

関する進捗報告を行なった。

大潟村からはカントリーエレベーター保管のもみ殻使用などで引き続きご協力を頂く表明を頂いた。

(4) 取り組みスケジュールの実績

ラボ装置から実用装置への転換

HMF :

反応装置のスムーズな運転

1) ペレット作成、比較、評価 12月～2月

結着方法の検討、サイズ検討、試作、仕様確認

結果 → ペレットの最適化は来年度も継続検討

2) 触媒の増産 12月～2月

反応槽の大型化、反応回数の増加など

結果 → 増産プロセス解明、装置準備終了

3) 固定床流通反応器の設計製作 12月～1月

1 L 程度の小型実験機、3・4本

結果 → 300ml実験機は完成、試運転を実施

4) 固定床流通反応器でのテスト 1月～2月

脱水反応試験、吸着脱着能力試験、寿命確認

結果 → 試運転を実施。触媒の準備待ち

FDCA :

1) 重曹法反応条件の改善 12月～2月

反応時間短縮、収量増大の条件確認

結果 → 重曹法で合成に成功。条件の最適化は来年度も継続検討

2) アンモニア法の小型装置での確認 1月～2月

1L程度の小型実験機製作、

アンモニア回収の確認、製品回収試験。連続運転の検討

結果 → アンモニア法の検討は来年度から着手

原料糖の調査：

1) 紙パルプ糖、もみ殻糖などの市場調査

結果 → 市場調査により、商社から初期情報を入手

2) 関係企業・団体・自治体に調査実施

結果 → 市場調査により商社から初期情報を入手

(5) 共同実施者等との打合せ

● 会議の開催

月次進捗検討会

12月26日 財務管理打ち合わせ (参加者：岩越、中谷、小川)

1月 21日 キリンHDと進捗打ち合わせ

(参加者：岩越、原教授、キリンHD3名)

27日 期末審査委員会 (参加者：岩越、木苗、中谷、原教授)

2月 8日 日興リカとFDCA合成の進捗打ち合わせ

(参加者：岩越、日興リカ：藤井研究部長、竹内営業部長、合屋営業課長)

13日 進捗打ち合わせ (参加者：岩越、木苗、中谷)

16日 財務管理打ち合わせ (参加者：岩越、小川)

3月 15日 日興リカとFDCA合成の進捗打ち合わせ

(参加者：岩越、原教授、日興リカ：藤井研究部長、竹内営業部長、合屋営業課長)

17日 進捗打ち合わせ (参加者：岩越、木苗、中谷)

● 進捗打ち合わせ

全体会議 コロナ感染防止でWEB会議に切り換え

12月 1日 大潟村高橋村長、原教授、岩越でWEB会議開催

1月 8日 進捗打ち合わせ (参加者：岩越、木苗、中谷)

3月 1日 進捗打ち合わせ (参加者：岩越、木苗、中谷、原教授)

● 出張の実績

無し コロナ感染防止でWEB会議に切り換え

(6) 事業の成果と課題（まとめ）

これまで述べて来た令和 3 年度の本事業の成果と課題を以下にまとめる。

実証内容とその目標、成果、達成度、課題

実証内容	担当	R3年度			R4年度
		目標	成果と達成度	課題	目標
1. HMFの合成	(株)グリーンケミカル	1Lスケール試作機での合成	HMF合成に成功 達成度100%	ペレットの組成が検討課題	1Lスケールでの 糖→HMF→FDCA 一貫生産モデルの確立
2. HMFからFDCAの合成	(株)日興リカ	試作スケールでの合成	FDCA合成に成功 達成度100%	24時間反応の短縮化	
3. HMF及びFDCAの品質検証	東工大	純度95%以上の達成	純度99%以上 達成度100%	吸着材の比較検証	一貫生産でのHMF・FDCA 純度95%以上の達成
4. 触媒の製造方法の確立	(株)グリーンケミカル	1kg／週スケールの製法 検討	1Kg／週 達成度100%	作業効率向上	工業的触媒増産プロセスの 検討

● 事業化へ向けての課題と R4 年度における取り組み

R4 年度の取り組みは HMF と FDCA の工程を平準化して一貫ラインをめざす。そのためには、原料である HMF の品質面と量的な平準化を調整していく。

- 触媒の機能発揮に成形ペレットの最適化を図る。吸着材も同様。専門企業と連携して検討実行。
- HMF の濃縮工程に簡便な濃縮装置を導入して高純度化を図る。これにより FDCA の品質向上を図る。
- FDCA の 24 時間反応を短縮し生産効率アップを図る。
- 触媒の小ロット生産プロセスを大型化し、生産効率を高める。

7. 事業実施の成果

(1) 達成された課題

- 固定床流通方式による効率的なHMF製造プロセスの実証

反応プロセスのブロックフローに基づくリアクターおよび濃縮装置から成る試験装置を確保した。

実際の装置が完成し納入されたことで、今後の反応について同一の装置での比較検討となり、反応条件の絞り込みがスムーズになる。

- 触媒の増産

1 kg/週の触媒生産を可能とする方法を開発した。触媒の増産を目指すために、原料および製法の見直しを検討した。現行作業の流れを変えずに作業効率を向上させる改善案が確認できた。操作手順の変更と大型恒温槽及び高速遠心機の活用で1Kg/週が可能である手法ができた。教育期間も不要なので今後はこれに移管していきたい。

今後は、新法での安定性の検証、およびさらに作業効率を高めていく。

- FDCA反応効率の向上

FDCAサンプルを重曹法で合成できた。今後は試験装置を順次大型化していく。また、反応時間短縮などの効率化にもチャレンジしていく。

HMFを酸化してFDCAを得るが、重曹法ではNaClが副生するので、NaClの処理工程を付加しなければならないことは工業的には望ましくない。これに代わる製法としてアンモニア法が期待されるため、アンモニア法の実証を行った。

(2) 残された課題

触媒および活性炭の成形法

試験装置をフル活用するためには触媒の成形がキイとなる。触媒の成形法はいろいろと試作を続けているが、安定的な組み合わせがまだ見えていない。また活性炭の成形にはメーカー側の協力が必要である。

今後の検討方法としては、

①触媒の比表面積を減少させる程度が少ない結着方法あるいは高性能の結着力を有する結着剤の探索、焼結による結着、接着剤による結着のそれぞれについてさらに外部委託試作と自社試作を続け、比較検討で絞り込んでいく。

②活性炭の成形品を探索する。活性炭の流出が防げるとメタノール抽出が的確に実行できるので、まずは活性炭が固定化できるような成形品を探索する。市販品の他に特殊用途品が多数あるので、メーカーと相談しながら探索する。

最適の反応条件

ラボレベルよりも反応装置が大きくなっていくので、グルコース濃度、触媒量、活性炭の種類と量、反応温度、流量速度などのバランスを改めて確認していかねばならない。何よりも触媒と原料グルコースの接触と反応温度確保を最優先で検討したい。

条件からのズレにより反応生成物や未反応量さらには副生物の発生に直結する。また、グルコースは高温が続くとカラメル化する性質を持つ

実験結果からの課題：

250mlボトル実験の目的

最適の反応条件組み合わせを比較検討する。とりわけ、触媒量が少なくとも各要素との比率で検証可能。今後、活性炭各種の優劣や特徴を簡便に確認できる。

他方、小型ボトルでは再現できないプロセスがある。密閉容器で反応した後に他容器に移し替える、触媒と活性炭の分離などの手動操作は実用化では行われない。実用装置では反応液は自動排出される。また、マグネッスターラーの攪拌と攪拌翼では混合の効果に差がある。

300ml試験装置

触媒量として200g～300gを必要とするため、試運転に留まっている。今後、触媒量を確保した後に本格運転を行う。

流通法なので、連続での脱水反応についてデータを得ることができる事に加えて、攪拌動作が無いのでペレット類の崩壊が防ぎやすい。

さらに、効率を発揮できるペレット構造が見出されたらサンプルを量産し、これらの触媒成形品および活性炭成形品のサンプルを投入し、反応及び精製条件の比較検討を行う。混合ペレットはその後の検証とする。

8. 令和 4 年度の課題

(1) 当初より想定していた課題

令和 3 年 12 月スタート時に設定した令和 4 年度事業計画

- FDCA 一貫プロセス試作機の小型版の概要設計

1L レベルで原料から FDCA までのプロセスを検証する。

それに必要な HMF を供給するため、30L リアクター一部と触媒のさらなる増産機材をリースにより装備する。

- FDCA1,000 t 対応の触媒増産プロセスの検討

工業的増産方法を検討する。

- FDCA 一貫プロセスの共同開発

年間 20 t 規模のベンチスケール装置を共同で構築し試験生産で課題確認をする。設計で参加する。メーカー等の連携体制を構築する。

- 糖原料の実験評価

調査結果から候補先を選定、サンプルをラボ評価。

(2) 新たに見出された課題

● 今後の取り組み

今年度からの継続課題の検討を優先する

- 【触媒の増産】
- 【HMF サンプルの安定供給】

【触媒の増産】

- ①従来法での生産継続
- ②新法での試作
 - ・ 遠心沈降＝時間短縮
 - ・ 大型恒温槽の活用
- ③ペレット試作 外部委託を活用

【HMF サンプルの安定供給】

- ①従来法 250 ボトルでの生産
 - ・ 低濃度 5% 反応効率の向上、を期待したい。
 - ・ 触媒増量
- ②活性炭の変更
 - ・ 活性炭の種類によって吸着量が異なる。
 - ・ 銘柄により脱着作業の効率がかなり違う：クラレコール
- ③オートクレーブ法の外部委託
 - ・ ペレット試作と並行して、オートクレーブによる HMF サンプルを持続生産
- ④着色対策
 - ・ 透明容器にするための必須事項
 - ・ 行程中に対策を施す
- ⑤装置開発
 - ・ HMF300ml 反応から濃縮一貫装置 自社生産

- ・ FDCA 1 L オートクレーブ 外部委託

【原料糖の確保】

商社情報からパルプ糖の入手可能性を得ているため、令和 4 年度には実際の需給体制や保証品質の情報を得ること及び具体的なサンプルを入手し評価を行う。

期末審査委員からは次の助言を頂いた。

- ・ バイオマス由来糖の確保手段の検討
- ・ バイオマス由来糖の多様性やシナリオ設定の検討

● 現状でのバイオマス由来糖

でんぷん由来糖＝工業的なグルコース製品（トウモロコシ等の可食原料も含む）

パルプ糖 ＝非可食樹木から製造するグルコース

国内では市場が小さいので、大手製紙会社の一部で生産するのみ。

もみ殻糖 ＝非可食未利用農業副産物

● HMF＞FDCA＞PEF 樹脂プロセス

バイオマス由来糖の潜在的な大手需要分野である。グルコースを安定的に消費する本プロセスは、バイオプラスチック製造に展開することにより、上記バイオマス由来糖の大規模需要先となる。量産体制が整うにつれて、工業的な供給体制も整備されると考える。

● 供給体制：

でんぷん糖は既に食用工業用で生産供給設備インフラが存在している。

パルプ糖は製紙メーカー一部のみ設備を有する。HMF 設備を隣接することが有利。

もみ殻糖はカントリーエレベーター等のインフラを有する農業地域での現地生産及び HMF 設備の隣接立地が経済的である。

→HMF は固形状態で輸送可能なので、分散立地での製品を FDCA 生産地や B A F 生産地に送りだすことができる。

- 多様性と調達シナリオ

それぞれのバイオマス由来糖は生産地の季節変動による品質や量の変動が考えられる。また、天然品ながらもトレーサビリティとサステナビリティの確保は必要となる。

それらを克服した多様で安定した調達のネットワークを構築して行きたいので、令和 4 年度では商社や糖メーカーと連携して柔軟な需給体制を検討する。

(3) 次につながる課題

- 次につながる課題

大学で生み出された新しい触媒プロセスを社会実装するためには、反応等のスケール拡張に伴う条件の再設定が必要である。その新たな反応条件を見出すために、実験の進め方を適時見直して、最適条件に近づけていきたい。

【脱水反応（グルコース＞HMF）】

- 過去データからの「触媒量・吸着剤量・基質濃度、反応条件」最適レシピの探索
- 過去実績の有望レシピについて再現実験と比較検証
 - ・ 「変換率」、「選択率」の双方が高い反応条件について再現実験し検証
 - ・ 新たな発想による反応装置の開発

【触媒増産検討と機材準備】

- 機材の大型化

恒温状態で均一に攪拌できる容量40L程度の機材を選定する。その他の機材も容量が大きくなり、作業場所の確保が必要。将来的には外注化が必要となる。

【ペレット】

各種ペレットを試作するが、令和4年度中には規格を決め、製造も再生もコスト管理ができるようにする。

【濃縮工程】

生産にボトルネックを作らないため、反応工程の生産効率と濃縮工程の効率を整合させていく必要がある。メタノール混合液の分離方法も改善していく。

【輸送保存容器】

HMF は常温固体だが酸化されやすい。保管には冷暗所と密閉容器が必要。

9. 謝辞

本実証事業は、令和3年12月1日からの慌ただししいスタートとなりましたが、地球環境の保全と新たな脱炭素社会の構築という困難だが希望ある目標に向かうものです。

HMFという化学品ツリーの出発点物質をユビキタスな原料から生み出すことは、脱炭素社会構築に直結したプロセスと確信しております。

令和3年度で端緒に付いた各開発テーマを着実に前へ進めて行きたいので、今後ともご指導・ご支援をよろしくお願いいたします。

最後になりましたが、この実証事業推進にご協力頂いております東京工業大学原研究室、日興リカ株式会社、有限会社小田製作所の皆さまと、そしてこの実証事業の場を与えて頂いた環境省環境再生・資源循環局総務課リサイクル推進室に感謝いたします。令和4年度も引き続きよろしくお願いいたします。

令和4年3月

株式会社グリーンケミカル
代表取締役 岩越万里