

令和 5 年度 環境省委託事業

令和5年度

脱炭素型循環経済システム構築促進事業

(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 6 年 2 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テレフタレート（PET）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。

令和 3 年度の本事業開始以来、技術開発について、HMF 生産プロセスの技術的確立と FDCA 生産技術開発を同時並行で進めてきた。

技術開発の重点項目として、以下の課題に取り組んだ。

【バイオ糖～HMF～FDCA 一貫生産における収率・収量の向上のための試験】

① 回収率向上の検討

グルコースから HMF の合成工程で、触媒に付着するフミン酸を除去する方法として、「焼成法」と「ブリーチ剤による洗浄法」が有効であることが分かった。上記 2 つの方法により、失活した触媒を再生することで、従来通りの触媒性能を取り戻すことを実証した。商業生産を考慮すると、「焼成法」が適していると考え、再生条件の最適化を実施した。

各種バイオ糖の組成を特定し、組成の違いにより HMF 合成の挙動の変化を検討した。パルプ糖を用いて HMF 合成反応条件を検討し、試薬グルコースを原料に用いた際と同程度の性能を達成できることが分かった。

② 収率向上の検討

原料の濃度を、従来の 10% から 60% まで引き上げて検討を行った。濃度 60% で、HMF 収量と生産効率が最も高くなることが判明した。これにより、高濃度のバイオ糖を希釈することなく、バイオ糖原液のまま反応に用いることができるので生産工程の削減が見込まれる。

HMF 触媒を充填する反応カラム管のサイズを 2 倍以上に上げて検討を行った。送液流量と圧力を制御することで、反応性能を維持することができることが分かった。

FDCA 合成を従来のバッチ方式から流通（フロー）方式に切り替え、新たに開発した貴金属触媒を用いて、HMF から FDCA を 67% の収率で安定的に連続生産できる反応プロセスを開発した。FDCA は高純度（99%）で単離させることに成功した。触媒寿命は、14 日間の連続運転後でも失活しないことが分かり、耐久性試験を継続で検討を行っていく予定である。商業生産を見据えて、本手法でのスケールアップが可能であると考えている。

③ FDCA の品質の確認

パルプ糖から合成した FDCA を 1 0 0 g 準備し、PEF への重合試験を行った。その結果、パルプ糖由来の PEF 樹脂、及び PEF-PET 共重合の樹脂の合成に成功した。ポリマー特性を評価した結果、パルプ糖由来の FDCA に含まれる少量の不純物の影響で、ポリマーの重合度が低下することが判明した。不純物の課題があることが分かったので、改善すべき上流工程にフィードバックすることが出来た。

【パルプ糖～FDCA の一貫生産のスケールアップ実証試験】

スケールアップ実証に向けて、ラボスケールでの HMF と FDCA 合成に関する技術を、共同実施者である日本ゼオン社に共有した。令和 4 年度までに開発した HMF と FDCA 合成条件でのスケールアップ課題を洗い出し、課題を改良するために改良プロセスの検証を行った。改良したプロセスにより、スケールアップ実証を行い、HMF と FDCA をそれぞれ 1 0 0 g 以上の製造を実施した。また、生産量 5 0 0 0 トン／年の前提を置き、目標値を鑑みた、HMF と FDCA の製造設備投資額及び製造原価の試算を実施した。事業化に向けて目標値を設定し、その目標値を達成するための現状の課題を明確にした。

【HMF 及び FDCA のサンプル評価】

共同実施者である日本ゼオン社にバイオ糖、HMF と FDCA の分析結果及び評価方法の共有をし、品質の手合わせを行った。HMF 等の合成条件や品質評価結果を共有した上で、スケールアップ課題を抽出し、改良プロセスの検証を行った。

【LCA の検証・評価】

ラボスケール装置のフォアグラウンドデータ及びバックグラウンドデータを基に、PET フィルム・シート・ボトルを PEF に代替した場合の CO₂ 排出量の削減効果を定量的に検証・評価した。スケールアップ時に加熱等における投入エネルギーの効率化が前提となるが、フィルム・シート・ボトルにおいて、それぞれ 2.220kg-CO₂eq/kg、2.246kg-CO₂eq/kg、0.077kg-CO₂eq/kg の CO₂ 削減効果が期待出来ることが分かった。

【バイオ糖に関する市場調査】

複数のバイオ糖原料のサンプルを入手し、HMF 合成試験を実施したところ、いずれも HMF を得ることができた。特にパルプ糖が最も効率良く、HMF 収量

が高いことが分かっている。商社や糖供給メーカーからの情報入手から、将来的な供給体制を鑑みると、パルプ糖を用いて事業開始するのが適していると考えている。長期的には、もみ殻の糖化体制の構築を予定している。

2 Summary

The present project is a verification project in which the catalytic production of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA), a raw material for producing polyethylene furanoate (PEF) resin from glucose, an abundant resource, via 5-hydroxymethylfurfural (HMF), is industrially commercialized as a new process for manufacturing bioplastics. This verification project is directly targeted towards building a decarbonized society.

Since the start of this project in 2021, as a technological development, we have been advancing the technological establishment of the HMF production process, concomitant with the technological development of FDCA production.

As important points of technological development, we focused on the following topics:

[Test to improve the rate and yield of the integrated production of bio-sugar - HMF - FDCA]

① Examination of improved recovery rates

We found that “baking” and “cleaning with bleach” are effective methods of removing humic acid (attached in the synthesis of HMF from glucose) from the catalyst. We verified that the performance of conventional catalysts can be restored by regenerating the deactivated catalyst using the above two methods. Considering commercial production, the “baking method” was considered more suitable, and the regeneration conditions were optimized.

We identified the composition of each bio-sugar and examined changes in the outcomes of HMF synthesis with variation of the bio-sugar composition. The reaction conditions for HMF synthesis using pulp sugar were examined, revealing that the performance was similar to when glucose was used as the raw material.

② Examination of yield improvements

The concentration of the raw material was increased from the conventional 10% to 60% to examine the effect on the yield. At a raw material concentration of 60%, the HMF yield and production efficiency were maximal. As such, high-concentration bio-sugar can be used for the reactions without dilution; thus, a reduction in the amount of raw material used in the production process is anticipated.

To examine the process, the size of the reaction column filled with the HMF catalyst was doubled. By controlling the liquid flow rate and pressure, we were able to maintain the reaction performance.

The FDCA synthesis was changed from the conventional batch method to a flow method. Using a newly-developed precious-metal catalyst, we developed a reaction process that stably and continuously produces FDCA from HMF with a yield of 67%. High-purity FDCA (99%) was successfully separated. As for the life of the catalyst, it was found that it did not deactivate even after 14 days of continuous operation, and we plan to continue investigating the durability test. Aiming towards commercial production, we believe that scale-up of this process is possible.

③ **Confirmation of FDCA quality**

FDCA was synthesized from pulp sugar in a yield of 100 g and the polymerization to form PEF was evaluated. Pulp-sugar-derived PEF resin and PEF-PET copolymer resin were thus successfully synthesized. Evaluation of the polymer characteristics showed that the small amount of impurities in FDCA derived from pulp sugar reduced the degree of polymerization of the polymers. Having discovered the undesirable impurities, we were able to provide feedback for the upstream processes, which require improvements.

[Verification of scale-up for integrated production of pulp-sugar-FDCA]

To verify the feasibility of scale-up, we shared the technology utilized for the lab-scale synthesis of HMF and FDCA with our joint-practitioner, Zeon Corporation. Challenges related to increasing the scale for HMF and FDCA synthesis under the conditions developed up to 2022 and the processes that must be improved to tackle such challenges were identified. With the improved process, we manufactured at least 100 g of HMF and FDCA to verify the increased scale. The proposed production target was 5,000 tons/year, based on which the capital investment for the manufacturing facility and cost of manufacturing HMF and FDCA were estimated. We set the goal as commercialization of the process and clarified the present challenges associated with achieving this target.

[Evaluation of HMF and FDCA samples]

We shared the methods of analyzing bio-sugar, HMF, and FDCA, as well as the analytical results, with our co-practitioner, Zeon Corporation, and adjusted the product quality. Upon sharing the synthesis conditions and quality evaluation results for HMF, etc., we identified the challenges

associated with increasing the production scale and verified the improvement of the process.

[Verification and evaluation of LCA]

Based on the preliminary and background data from the lab-scale equipment, we quantitatively examined and evaluated the reduction in CO₂ emissions when PET films, sheets, and bottles were replaced with PEF. When the production scale is increased, the energy efficiency for heating and other processes must be improved. On this basis, the CO₂ reduction for the production of films, sheets, and bottles is expected to be 2.220, 2.246, and 0.077 kg-CO₂eq/kg, respectively.

[Market research on bio-sugar]

Several bio-sugar raw material samples were evaluated for HMF synthesis. We successfully obtained HMF in all cases. Specifically, pulp-sugar was the most efficient material, with a high HMF yield. Considering the information obtained from trading companies and sugar supply manufacturers, and the future supply system, pulp-sugar is plausibly the most suitable material for business start-up. In the long run, we plan to build a rice husk saccharification system.

3. 目次

1	日本語サマリー	3
2	Summary.....	8
3.	目次	11
4	事業の概要	12
4.1	事業の背景	12
4.2	事業の目的	13
4.3	事業概要	14
4.4	実施体制	16
5.	事業の計画	17
5.1	解決すべき技術的課題.....	17
5.2	採択時の技術の状況及び本年度の目標.....	21
5.3	スケジュール.....	22
6.	事業の実施内容	23
6.1	バイオ糖～HMF～FDCA 一貫生産における収率・収量の向上のための試験	23
6.1.1	回収率向上の検討	23
6.1.2	収量向上の検討.....	34
6.1.3	FDCA の品質の確認.....	49
6.2	パルプ糖～FDCA の一貫生産のスケールアップ実証試験	58
6.2.1	パルプ糖から HMF 生産のスケールアップ実証試験.....	58
6.2.2	HMF 製造コストの試算・目標値・現状の課題.....	76
6.2.3	HMF から FDCA 生産のスケールアップ実証試験.....	79
6.2.4	FDCA 製造コストの試算・目標値・現状の課題	83
6.3	HMF 及び FDCA のサンプル評価	85
6.4	LCA の検証・評価	95
6.5	バイオ糖に関する市場調査	137
6.6	取り組みのスケジュール実績.....	141
6.7	共同実施者との打ち合わせ	143
7.	事業実施の成果と課題.....	146
7.1	事業の成果と課題（まとめ）	146
7.2	事業化へ向けての課題と取り組み.....	149
8.	謝辞	152

4 事業の概要

4.1 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、ポリエチレンテレフタレート（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。

4.2 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。世界中で豊富に存在するバイオ資源から作り出せ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。

4.3 事業概要

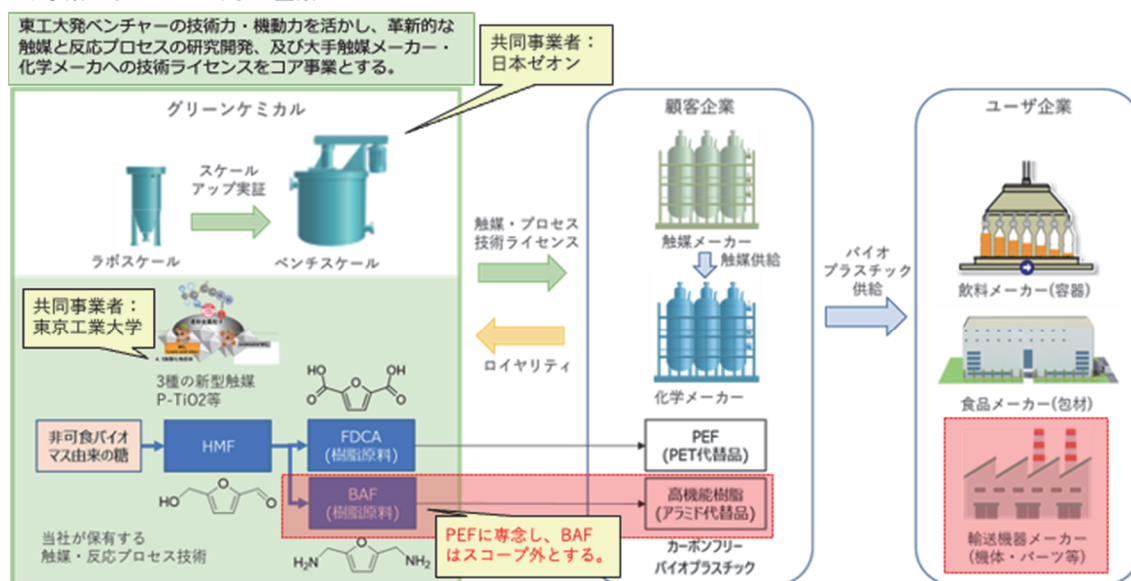
本事業では、東京工業大学発ベンチャーの株式会社グリーンケミカルが、東京工業大学から HMF 及び FDCA を合成するための触媒・反応プロセスに関するライセンスを受け、ラボスケールからベンチスケールまでの試作機的设计・開発、及び条件の最適化を行う。その後、化学メーカー等との連携により、ベンチスケールで HMF・FDCA を生産し、将来の PEF 樹脂の合成、食品メーカーへの PEF 容器の供給に向けた実証試験を行う（図 1）。

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:酸化チタン系触媒(糖→HMF触媒)、新規触媒(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



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	数千円/kg	300～500円/kg	反応収率の向上
PET	140～180円/kg	PEF	数千円/kg	300～500円/kg	生産体制の拡充

- ・ 原料コストの低減：未利用バイオマス原料の現地への工場立地が合理的、
簡素なプラント構成がキー
- ・ 製造コストの低減：触媒の再利用回数増と再生可能がポイント

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、化粧品容器 （高いガスバリア性等が売り）	ポリマー重合メーカーを通じて、 食品容器メーカー・食品/化粧品ブランドメーカーに販売

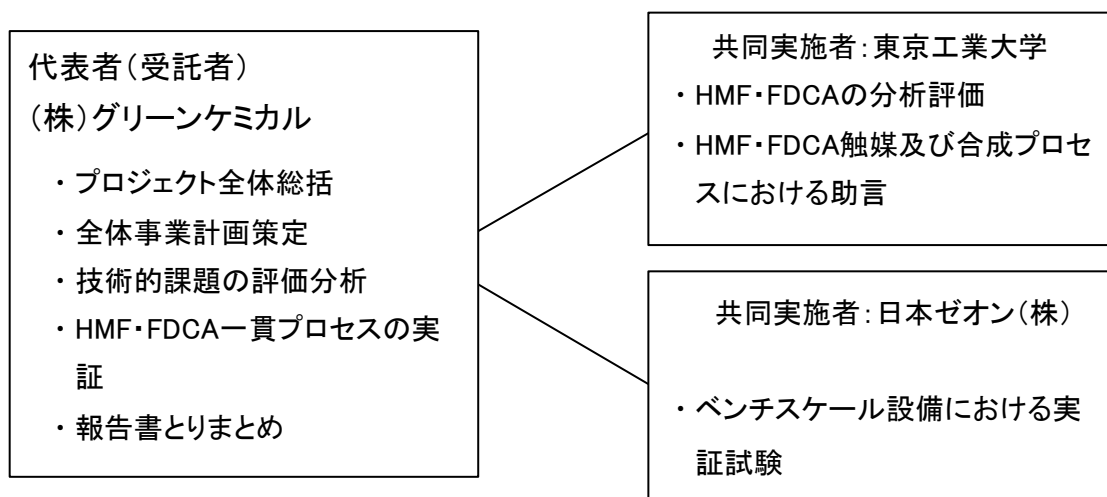
② 製品の市場規模と代替素材の調達可能量、調達ルート

	実証終了時	2025年	2030年
製品の市場規模(t/年)と その根拠 （供給・販売先）	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 50万t PEF 10万t	PET 50万t PEF 20万t
本事業における 代替素材調達 可能量(t/年)	1t	10万t	20万t
代替素材 調達ルート	もみ殻糖、パルプ糖 ⇒ HMF・FDCAメーカー ⇒ PEF重合メーカー⇒ 容器メーカー	バイオ糖の供給体制が整う	バイオ糖～HMF～FDCA製 造技術の普及

4.4 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（以下、グリーンケミカル）、共同実施者を東京工業大学及び日本ゼオン株式会社（以下、日本ゼオン）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）。

図 2. 本事業の実施体制



5. 事業の計画

5.1 解決すべき技術的課題

【バイオ糖～HMF～FDCA 一貫生産における収率・収量の向上のための試験】

①回収率向上の検討

令和4年度において、P-TiO₂ 触媒を用いた反応により、グルコースから HMF の合成反応、続く HMF から FDCA の合成反応の検証を行った。これまでに構築した反応プロセスを踏まえ、引き続き今年度も、HMF 及び FDCA それぞれについて触媒反応を安定させ回収率を上げるための最適条件を検討する。具体的には、HMF 合成により触媒に付着するフミン酸を洗浄し、触媒の寿命が延長される可能性について検証する。パルプ糖中の不純物の影響が抑制された最適な圧力・温度・時間などの反応条件を検証する。

②収量向上の検討

FDCA の1日当り生産量を増量するための反応条件を検討する。具体的には、バイオ糖溶液濃度を現在の10%から15%以上に高濃度化し HMF を合成する。反応カラムの太さ・長さの拡張によりロットサイズを増強する。FDCA 合成をバッチ方式からフロー方式に切り替えて検証する。

③FDCA の品質の確認

令和 4 年度において、HMF から FDCA の合成手法の検証を行った。引き続き今年度も、PEF 重合適正調査用の FDCA サンプルを合成し、一般的なポリマー特性項目を調査する。令和 4 年度の調査データを参照して、PEF 樹脂としての実用性を評価する。実用性への課題がある場合、上流工程での改善点がどこにあるのか明らかにする。

【パルプ糖～FDCA の一貫生産のスケールアップ実証試験】

共同実施社である日本ゼオンと連携の上で、令和 4 年度までのラボスケールでの HMF・FDCA 合成に関する技術の移転を行う。スケールアップ課題を洗い出し、数百 g スケールで合成可能な改良プロセスを検討し、パルプ糖原料を用いた HMF 及び FDCA を 1 0 0 g で実際に製造する。事業化を見据えたプロセスで、生産量の前提を置き、設備投資額、製造原価、LCA 推算を実施する。事業化に向けて、目標コストを設定し、その目標を達成するための課題を明確にする。

【HMF 及び FDCA のサンプル評価】

日本ゼオンにバイオ糖、HMF 反応液、FDCA 反応液等の分析（NMR・HPLC

等) 及び評価方法の技術移転を行い、技術移転時の各ステップにおいて、品質評価の手合わせを行う。品質評価で得られた課題に応じて、プロセス改良に向けた技術協議に参加し、課題解決に向けた提言を行う。

【LCA の検証・評価】

プラスチック原料を化石資源由来から本事業で技術開発するバイオマス由来に変更した場合のライフサイクルを考慮した CO2 排出量の削減効果を定量的に検証・評価する。並びに本事業のバイオマス由来プラスチック PEF に関し、CO2 排出量のさらなる削減に向けた検討に資するため、原料糖から中間製品 HMF・FDCA に至るラボスケール装置についてフォアグラウンドデータの確認を行い、PET を比較対象製品として、PEF の LCA の評価を行う。

【バイオ糖に関する市場調査】

パルプ糖について、スケールアップでの実証試験に使用量を確保するため、バイオ糖サプライヤー等と供給量確保の進捗確認、将来的な供給体制(生産量・品質・価格等)の見込みについて打ち合わせを実施する。副生成物糖は、バイオ糖サプライヤー又は商社等と今後の供給体制(量・品質等)の確認について打ち合わせを行う。バガス糖は、バイオ糖サプライヤー又は商社等と供給の可能性、供給体制(量・品質等)の確認について打ち合わせを行う。もみ殻糖は、

バイオ糖サプライヤー等とサンプルの評価と今後の課題、供給体制（生産量、品質、価格等）の確認について打ち合わせを行う。

5.2 採択時の技術の状況及び本年度の目標

項 目	採択時の技術の状況	本年度の目標（最終目標）
全体目標	リアクター生産量（ラボスケール） ・ HMF：30g/日 ・ FDCA：20 g/4 日	・ 日本ゼオン（株）との連携による事業化を見据えたプロセスで製造コストを概算し、課題を明確にすること。
収率向上の検討	純度・回収率（ラボスケール） ・ HMF：純度96%、回収率40% ・ FDCA：高濃度原料において50～74%	・ パルプ糖～HMF～FDCAの一貫生産を実施すること。
収量向上の検討	・ HMF：30g/日 ・ FDCA：20 g/4日	・ FDCA1 t /年の生産体制が確立できることを確認
FDCAの品質の確認	－	・ 主な評価項目として「強度」、「耐熱性」、「気密性」などを調査 し、PEFボトルへの 実用性を確認
バイオ糖～FDCAのスケールアップ実証実験	・ パルプ糖・副生成糖から HMF を合成	・ 日本ゼオン（株）との連携による事業化を見据えたプロセスで製造コストを概算し、課題を明確にすること。
HMF及びFDCAのサンプル評価で得られた有用性評価	・ HMF 及び FDCA の合成における分析評価と純度・単離収率・回収率の向上のための助言	・ (株) グリーンケミカル及び日本ゼオン（株）へのバイオ糖、HMF反応液、FDCA反応液等の分析及び評価方法の技術移転と手合わせによる品質評価結果の一致 ・ ベンチスケール設備の課題改良に向けての提言
LCAの検証・評価	・ ラボスケールにおける LCA 評価を実施	・ ラボスケール装置及びベンチスケール設備のフォアグラウンドデータを用いたPEFフィルム・シート・ボトルにおけるPETに対するCO2削減効果の検証
バイオ糖に関する市場調査	・ パルプ糖と副生成糖から HMF 合成に成功 ・ もみ殻糖の供給体制の調査	・ パルプ糖の供給体制の確認 ・ 各サプライヤーにおけるバイオ糖の供給体制及び品質の調査により将来のPEF原料として活用の可能性を確認

5.3 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）。

表 3. 作業計画

番号	作業内容	実施期間	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月
1	回収率向上の検討(ILラボスケール)	予定											
2	収量向上の検討(ILラボスケール)	予定											
3	FDCAの品質の確認	予定											
4	パルプ糖～FDCAの一貫生産のスケールアップ実証試験	予定											
5	HMF及びFDCAのサンプル評価	予定											
6	LCAの評価	予定											
7	バイオ糖に関する市場調査	予定	打ち合わせ ●	打ち合わせ ●	打ち合わせ ●	打ち合わせ ●			打ち合わせ ●				
8	共同実施者との打合せ	予定	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
9	評価審査委員会の出席	予定						★中間報告会		★現地視察会		★期末報告会	
10	報告書の作成	予定											
11	関係者間の連携	予定											
12	報告書の提出	予定											提出 ★

6. 事業の実施内容

6.1 バイオ糖～HMF～FDCA 一貫生産における収率・収量の向上のための試験

6.1.1 回収率向上の検討

開発した P-TiO₂ 触媒を反応に用いることで、水溶液中のグルコースは異性化反応と脱水反応を選択的に起こす反応機構で HMF に変換されと考えられる。HMF にはアルデヒド基とアルコール基の 2 つの活性が高い官能基が共存しており、触媒反応では複雑な副反応が同時に起こりやすく、構造の特定が困難なフミン酸が生成することが知られている。その副反応は HMF の濃度が高いほど起こりやすく、副反応を抑えるためには反応溶液の原料濃度が低いプロセスにする等の対策が必要である。しかし、工業的生産を考えると、原料濃度を高くする必要があることが実用化への高いハードルであった。

実際に、プロジェクト開始時では、P-TiO₂ 触媒を用いた HMF 合成時の収率は 40 %程度であったが、この時の原料水溶液中のグルコースは 5 %以下と低濃度のものであり、商業生産には向かない課題があった。また、副反応により生成するフミン酸が触媒表面に徐々に蓄積し、触媒の活性を落とすことで触媒寿命が短くなり、長時間での連続生産が困難であった。従って、HMF 合成により触媒に付着するフミン酸を取り除く方法を検討し、触媒の寿命が延長される可能性について検証した。

●洗浄法の検討

使用前の P-TiO₂ 触媒は真白な粉体（写真 1）であるが、触媒反応に使用した後は触媒活性を失い、触媒表面にフミン酸が蓄積し茶色～黒色に着色する（写真 2）。

はじめに、触媒表面に蓄積するフミン酸を取り除く方法として、洗浄溶媒を用いて洗い流すことを検討した。酸性水溶液、塩基性水溶液、様々な有機溶媒を検討したが、溶媒によってはフミン酸が遊離し溶液が着色することが確認されたが、触媒の茶色色素が大きく変化することはなく、効果的な洗浄溶媒は確認されなかった。そこで、漂白剤に含まれるような強力な酸化剤に着目し、市販品の漂白剤（ブリーチ剤）を用いて洗浄検討を行ったところ、フミン酸が短時間で効果的に除かれることが分かった。漂白剤の主成分である次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いても同様な効果は確認された。

しかし、洗浄後の触媒は触媒表面のリン酸基の量が減少することになり、リン酸基を再び修飾する必要がある。再生条件検討の結果、失活後の触媒に対し、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を 16 時間流し、蒸留水を用いて 24 時間洗浄した。触媒が完全に白色に戻すことは難しかったが、フミン酸の多くは除かれている状態である（写真 3）。続いて、濃度調整したリン酸水溶液を 48 時間流した触媒を用いて、触媒性能を評価した（図 3）。その結果、本手法で再生処理した触媒は、使用前の触媒と同等の性能を示すことから、触媒

の再生が可能であることを確認した。

本再生手法の課題は、再生途中で生じる廃液量が多くなる点と、再生時間が長い点が考えられる。これら課題の対策案として、続いて焼成法により再生の検討を行った。

写真 1．使用前の P-TiO₂ 触媒粉体

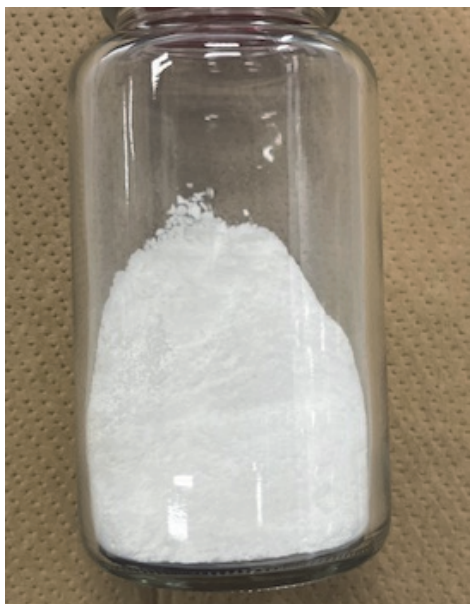


写真 2．触媒反応後の P-TiO₂ 触媒粉体

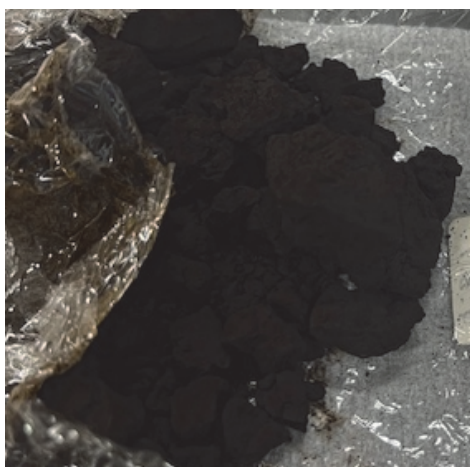
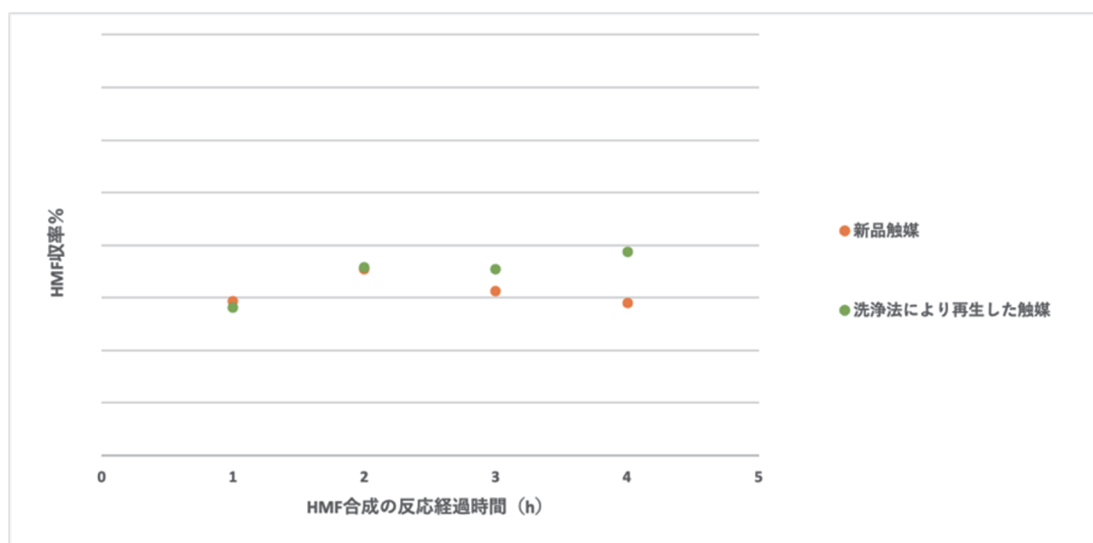


写真 3. 洗浄法により再生処理した P-TiO₂ 触媒粉体



図 3. 洗浄法により再生した触媒と新品触媒（ベンチマーク）の HMF 変化性能の比較



●焼成法の検討

より簡易的で短時間な再生方法として、一般的な手法として、高温での焼成によりフミン酸をガス化（二酸化炭素や水蒸気として）して取り除く手法

を検討した。触媒を高温で焼成すると比表面積の低下や、修飾しているリン酸基も除かれてしまうことが懸念され、慎重に焼成条件を決める必要がある。

まずは、失活後の触媒を蒸留水で簡単に洗浄乾燥させ、電気炉を用いて、焼成時間を4時間に固定し、空気雰囲気下で焼成温度300℃～600℃の範囲で検討した。その結果、温度300℃では触媒に付着しているフミン酸を完全に取り除くことができないことが目視で確認できた（写真4）。また、赤外吸収分光法（IR 分析）での分析結果からも、1300～1500 [cm⁻¹] 付近に、フミン酸由来の炭化水素等の吸収ピークが残存していることが確認できる（図4）。一方で、温度400℃以上での焼成温度の場合、フミン酸が完全に取り除かれ、触媒が従来の白色粉末に戻っていることが確認され、IR 分析からも、1300～1500 [cm⁻¹] 付近に、フミン酸由来の吸収ピークが消失した。しかし、焼成温度が高いほど、触媒の比表面積が下がることにより、触媒反応での HMF 変換性能が低下することをから、焼成温度は400℃に止めることにした。

続いて、触媒の比表面積をなるべく低下させない温度400℃に固定し、焼成時間を検討したところ、1時間でも十分にフミン酸を除くことができることが分かった。

焼成温度400℃×焼成時間1時間の焼成条件で再生した触媒を用いて、触媒性能を評価した（図5）。その結果、本手法で再生処理した触媒は、使用前

の触媒と同等の性能を示すことから、触媒の再生が可能であることを確認した。また、再生した触媒の比表面積は使用前の触媒と大差はなく、X線粉末回析(XRD)(図6)からも酸化チタン由来ピークのピークシフトや半値幅の変化は確認されなかったことから、触媒の物性値に変化はないと判断した。

本再生手法により、カラム反応管を用いた流通式でのHMF生産時においても、触媒を反応管から取り出すことなく、短時間で触媒の再生が可能になり、商用生産に向いている手法と言える。今後のスケールアップ時では、本再生手法を考慮した設備設計を予定している。

写真4. 左から順番に、焼成前→300℃焼成→400℃焼成→500℃焼成→600℃焼成したP-TiO₂触媒

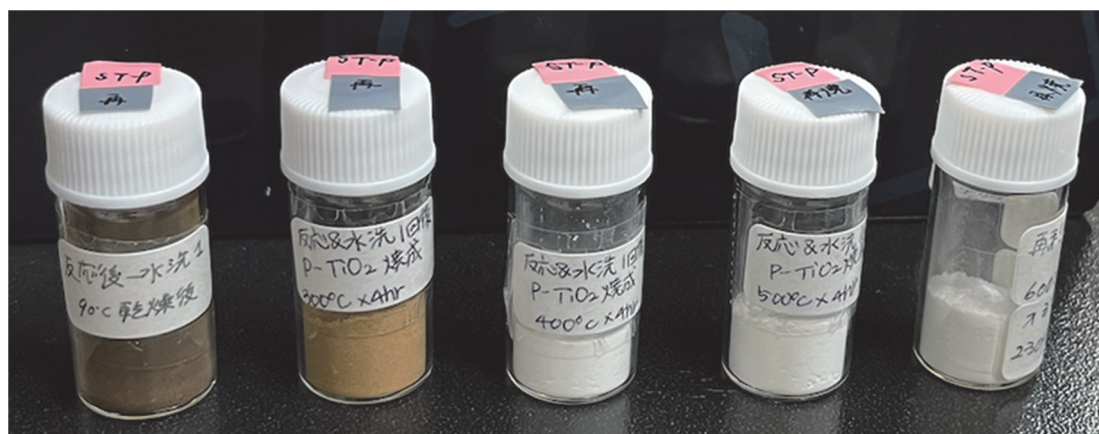


図4．各焼成温度での触媒の赤外吸収分光分析（IR 分析）

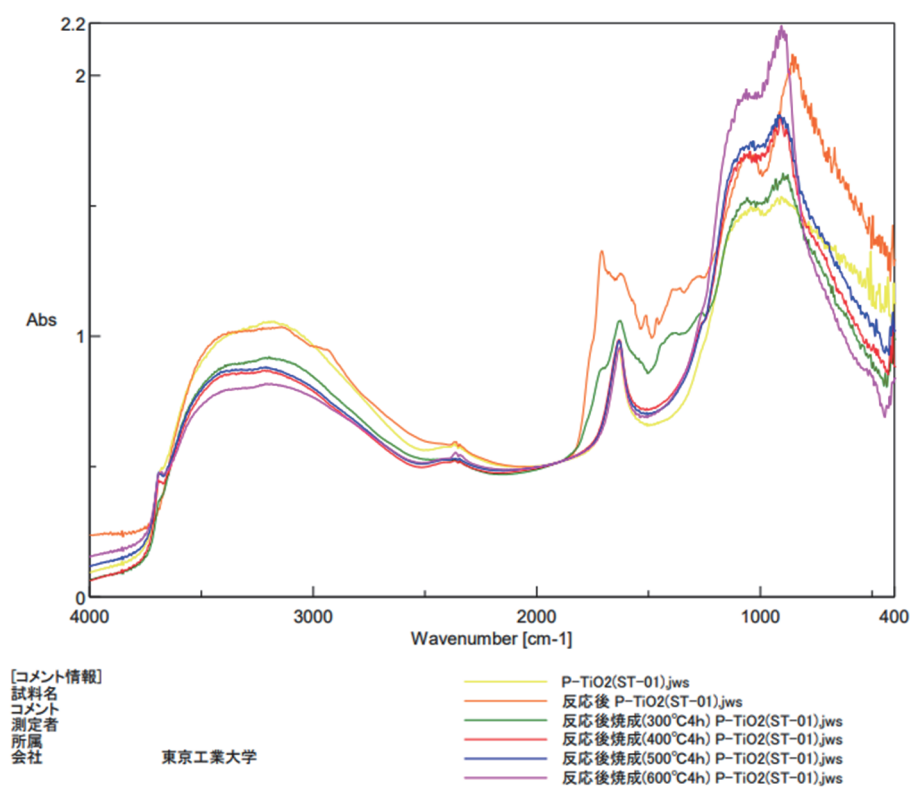


図5．洗浄法により再生した触媒と新品触媒（ベンチマーク）の比較

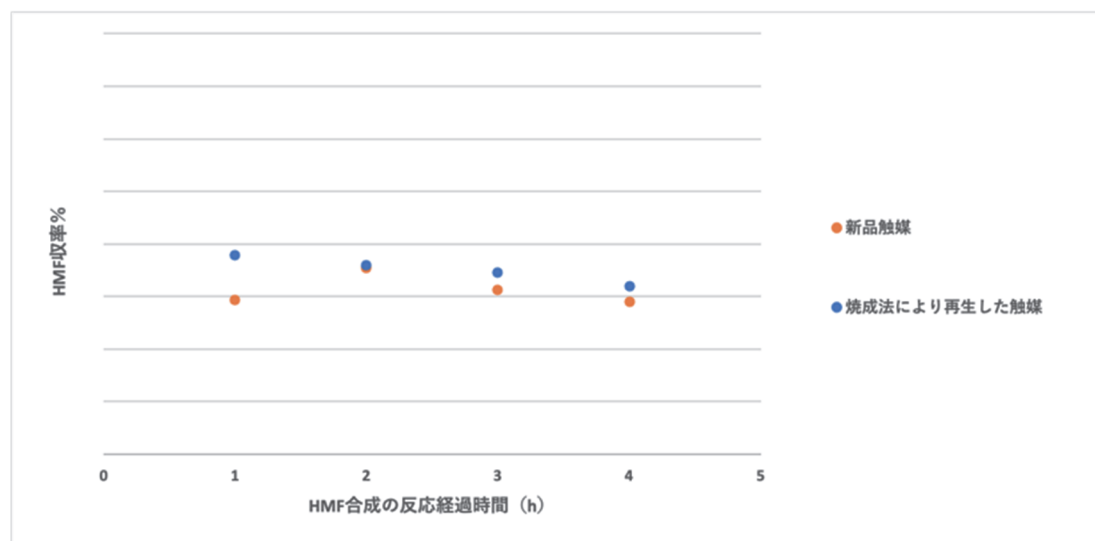
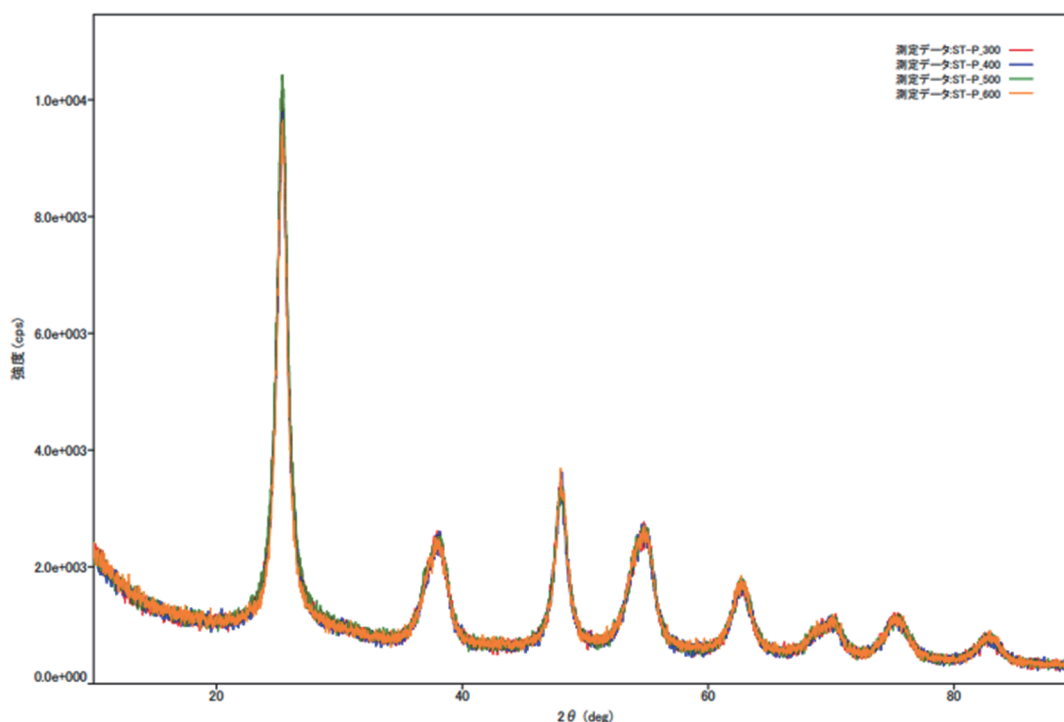


図6．各焼成温度での触媒のX線粉末解析（XRD）



●バイオ糖を原料に用いた触媒反応の条件検証

各種バイオ糖（パルプ糖、もみ殻糖、バガス糖、キャッサバ糖）に含まれる不純物を、それぞれのサンプル入手先からの聞き取り調査や、自社での組成分析により確認した。バイオマス資源は天然物であり、バイオマスの主成分であるセルロースから酵素反応により作成したグルコース溶液は、グルコース濃度と含有する不純物は、バイオマス原料により様々であり異なっている。実際に、各バイオ糖（主成分がグルコースの水溶液）を原料に、触媒を用いてHMF変換反応を検討したところ、性能も各々で異なってくることが分かった

(図 7)。秘密保持の関係上、具体的な数値データは非開示とする。パルプ糖には数種類のグレードがあり、主成分のグルコース含有量と副成分のキシロース含有量が主に異なる。副成分のキシロース含有量が多いパルプ糖からは、HMF とは別に、副生成物としてのフルフラールが多く生成する(図 8)。フルフラールは、トウモロコシの穂軸やサトウキビの絞りかすなどのバイオマス資源から製造される可能物であり、使用用途としては溶剤や合成ゴム、フルフリルアルコールの原料として幅広く活用できる有用な化合物である。バイオ糖に含まれるキシロース成分は、一般的に反応を阻害することが考えられ、触媒反応に原料として用いる際には除く必要があり、そうすると原料コストが高くなる。一方で、開発した P-TiO₂ 触媒を用いることで、不純物としてキシロースが含まれても、HMF 合成反応の阻害をすることなく、HMF とは別に有能な副生成物としてフルフラールを得ることも可能になる。この点も、本触媒反応の有利な点の一つと言える。HMF とフルフラールをそれぞれ単離精製も可能である。

もみ殻糖を本触媒反応の原料に用いた際には、HMF 収量が低くなるが、それはもみ殻に含まれるグルコース濃度は 10 w t %以下と低いためであり、生産量を確保するためにはグルコース含有量をさらに向上させる必要がある。もみ殻の糖化技術はまだ検討段階にあり、今後秋田県と議論を進める必要がある。

安定的に供給が見込めるパルプ糖を原料に用いて、最適な反応条件を検証することにした。具体的には、反応温度・反応時間・原料濃度を検討し、試薬グルコースと同等の HMF 収量になることを目指した。パルプ糖のグルコース濃度は 30%以上と高く、グルコース濃度が高いほど HMF 収量は高くなる傾向にある。条件検討の結果、高いグルコース濃度でのパルプ糖を用いても、同濃度の試薬グルコース溶液と比べて、遜色ない HMF 変換性能を達成することができた (図 9)。

図 7. 各種バイオ糖の HMF 変換性能の比較

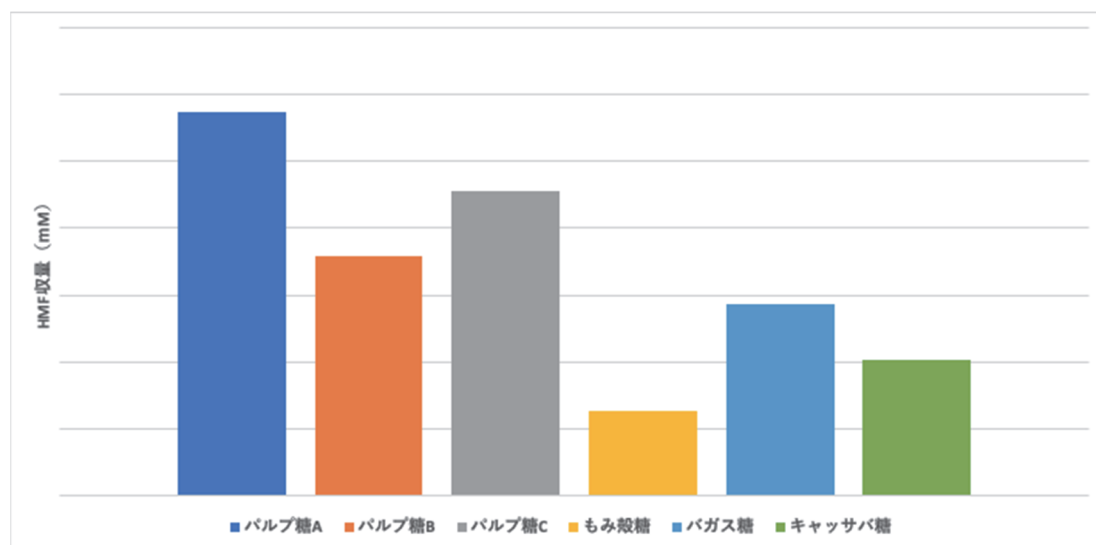


図 8. 各種バイオ糖のフルフラール変換性能の比較（キシロース含有量からフルフラールへの変換率で計算）

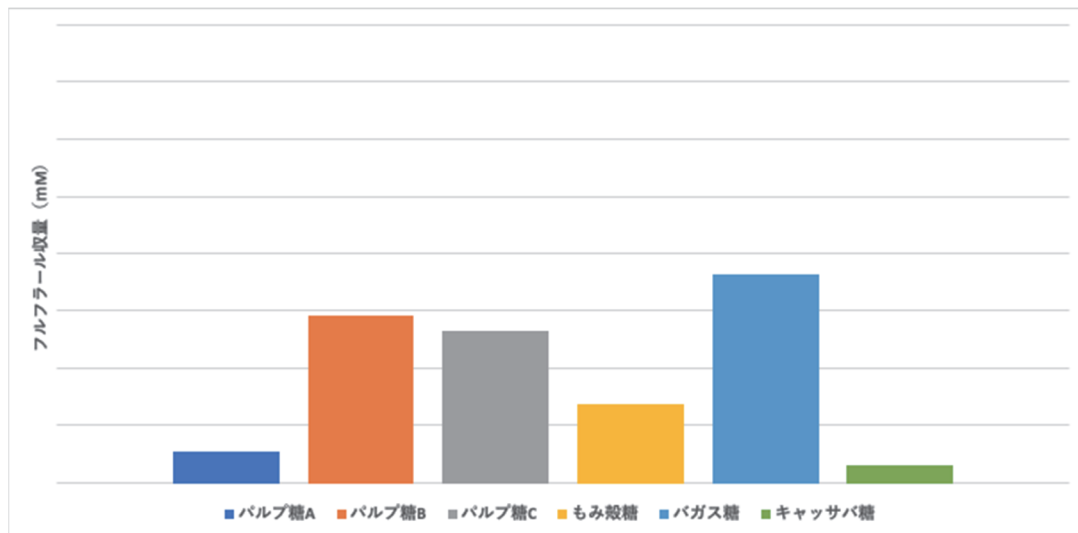
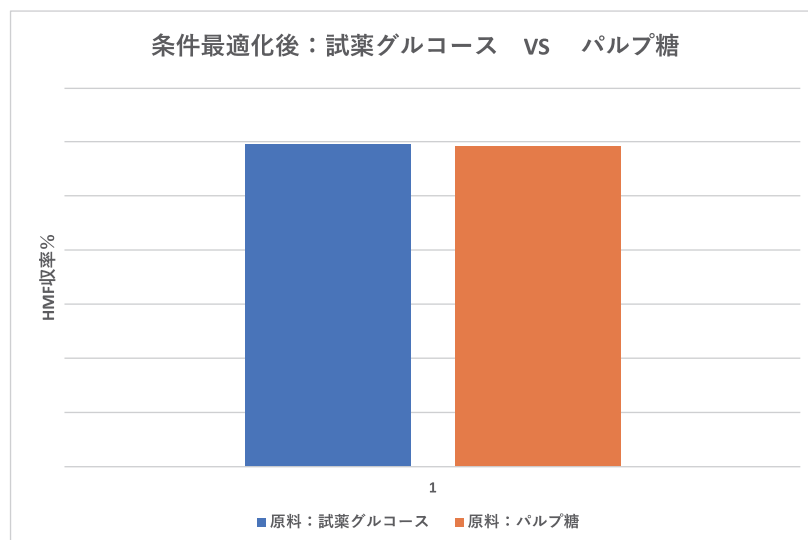


図 9. パルプ糖原料と試薬グルコース原料の比較



6.1.2 収量向上の検討

●高濃度原料における反応条件の最適化

前述の通り、HMF には活性が高い官能基が共存しており、触媒反応では複雑な副反応が起こりやすくなる。その副反応は HMF の濃度が高いほど起こりやすく、副反応を抑えるためには反応溶液の原料濃度が低いプロセスにする等の対策が必要である。

去年度では、P-TiO₂ 触媒を用いた HMF 合成時の原料水溶液中のグルコースは 10%までであった。商用生産に向けて、1 日当たりの生産量を増量するためには、グルコース濃度を少なくとも現在の 10%から 30%以上に上げ、HMF 収量が多く得られる反応条件を検証する必要がある。

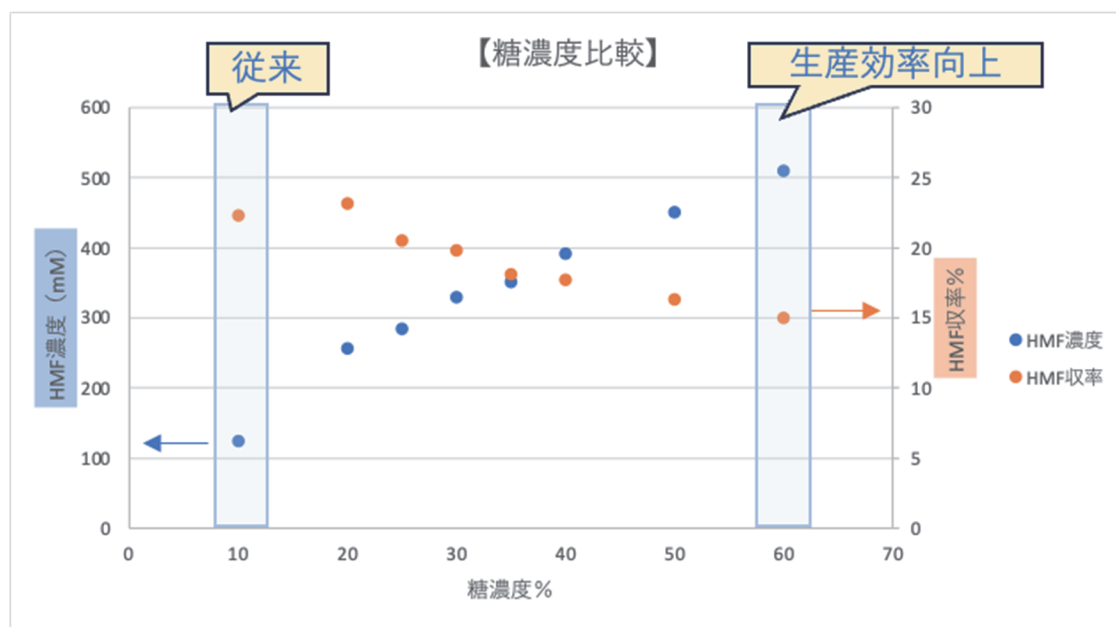
原料水溶液のグルコース濃度を 10～60%までの範囲で検討した。グルコースを 60%まで検討した理由は、バイオ糖に含まれるグルコース濃度が 60%まで上がる可能性が高く、バイオ糖原料水溶液を希釈せずとも原液として使用できるかを確かめるためである。検討結果を（図 10）に示す。

従来の条件であるグルコース濃度 10%溶液を原料に用いた際には、HMF 収率が 20%程度であるが、反応後の水溶液に含まれる HMF 濃度は 120 mM 程度と低いものであった。収率の値としては決して高くはないが、反応後溶液を HMF のみ抽出操作で取り除き、残ったグルコース残存水溶液を再度反応に使用することが可能であることを実験で確かめている。そうすると、元々のグルコー

ス糖原料は徐々に減少され、得られる HMF の量を増やすことができる。今後は効率的な反応検討のため、1 サイクル目のみの反応結果に注目することにする。

グルコース濃度が高くなるにつれて、HMF 収率が低下するが、反応後の水溶液に含まれる HMF 濃度は向上した。これは、得られる HMF 収量が向上していることを示唆している。グルコース濃度を 60% まで上げると、反応後の水溶液に含まれる HMF 濃度が 500 mM 以上になり、1 L の水溶液中に HMF が 63 g 以上含有していることを意味する。HMF のスケールアップ実証では、グルコース濃度 60% 以上のパルプ糖液を用いて実施した。

図 10．原料溶液のグルコース濃度の検討



● HMF 反応ロットサイズの増強検証

スケールアップに向け、流通反応方式（フロー方式）で触媒を充填しているカラム反応管の太さ及び長さの拡張可能性を検証した。

去年度に使用していたカラム反応管のサイズは 7.6mmΦ×5cm であった。しかし、本サイズでの触媒充填可能な量が 1 g 程度と極めて少なく、反応性能のバラツキが大きくなる可能性もあることから、本年度からは 7.6mmΦ×15cm のサイズへと変更し、条件検討を行ってきた。カラム反応管の太さの変更となると、カラム内で液体の流れと温度が不均一になる可能性があるため、流量の調整を検証した。触媒種類と糖原料のグルコース濃度、及び反応温度・時間を固定し、流量を変化させつつ、必要に応じてカラム管内の圧力を調整した。カラム管サイズは、太さを 20mmΦまで拡張し、カラム管体積と触媒量を急激に増やさないために長さは 5cm のものを使用した（写真 5）。

検討結果を（表 4）に示す。Entry 1 と 2 では空間速度（SV 値）を同じにした結果、20mmΦ×5cm のカラム管の方が、反応 4 時間分の反応溶液中の平均 HMF 収率が若干低下することが分かった。これは、反応管の太さが拡張されたことから内部まで加熱が行き渡っていない可能性があると考えられる。Entry 3 ではさらに流量を上げたところ、平均 HMF 収率がさらに低下することが分かった。Entry 4 では、内部の圧力を 0.7 MPa まで上げるためにバックプレッシャーを反応管後の出口に設置して検討を行ったところ、平均 HMF 収率が Entry 1

と同等以上の結果となった。内部の圧力を 0.7 MPa に維持したまま、Entry 5 と 6 ではさらに流量を上げたところ、平均 HMF 収率が低下したので、Entry 3 が仮の最適条件であると判断し、こちらの条件で共同事業者とスケールアップ条件の議論を実施することにした。

写真 5. カラム管のサイズ: 左から、7.6mm Φ ×5cm、7.6mm Φ ×15cm、20mm Φ ×5cm



表 4. カラム管サイズ拡張の検討結果

Entry	カラム管サイズ	触媒種	触媒充填量(g)	グルコース濃度(%)	反応温度(℃)	反応(時間)	流速(mL/min)	圧力(MPa)	平均HMF収率(%)
1	7.6mm×15cm	P-TiO ₂	4	25%	145	4	0.2	0.3~0.4	18.8
2	20mm×5cm	P-TiO ₂	6	25%	145	4	0.3	0.3~0.4	17.6
3	20mm×5cm	P-TiO ₂	6	25%	145	4	0.5	0.3~0.4	15.6
4	20mm×5cm	P-TiO ₂	6	25%	145	4	0.5	0.7	19.7
5	20mm×5cm	P-TiO ₂	6	25%	145	4	0.7	0.7	16.5
6	20mm×5cm	P-TiO ₂	6	25%	145	4	1	0.7	13.8

●FDCA フロー合成の反応条件・プロセスを最適化

去年度は、オートクレーブ方式により、MnO₂ 触媒と炭酸水素ナトリウム塩を加え、さらに酸素ガスを 1 MPa の加圧条件で供給して、HMF から FDCA を合成した。オートクレーブはバッチ方式であり、外部機関の適切な設備を使用できれば、設備投資せずとも FDCA の製造が可能になる可能性があるが、反応条件が 1 MPa と高い圧力を必要とすることから、連続生産には向かない手法であると考えられる。連続生産を可能にするために、本年度から、共同研究先と流通式（フロー合成）での FDCA 合成開発を開始した。

新たに開発した貴金属触媒を用いて、HMF から FDCA へのフロー合成について小型カラム管を用いた実験を実施し、反応効率向上のための反応条件と反応プロセスとして流通法などの要素を最適化する検討を行った。

はじめに、流通法での FDCA の連続合成、及び HMF の濃度の検討を行った。

[カラム管の準備]

内径 4 mmΦ×長さ 15 cm のカラム管に貴金属触媒を 1.5 g 充填した。

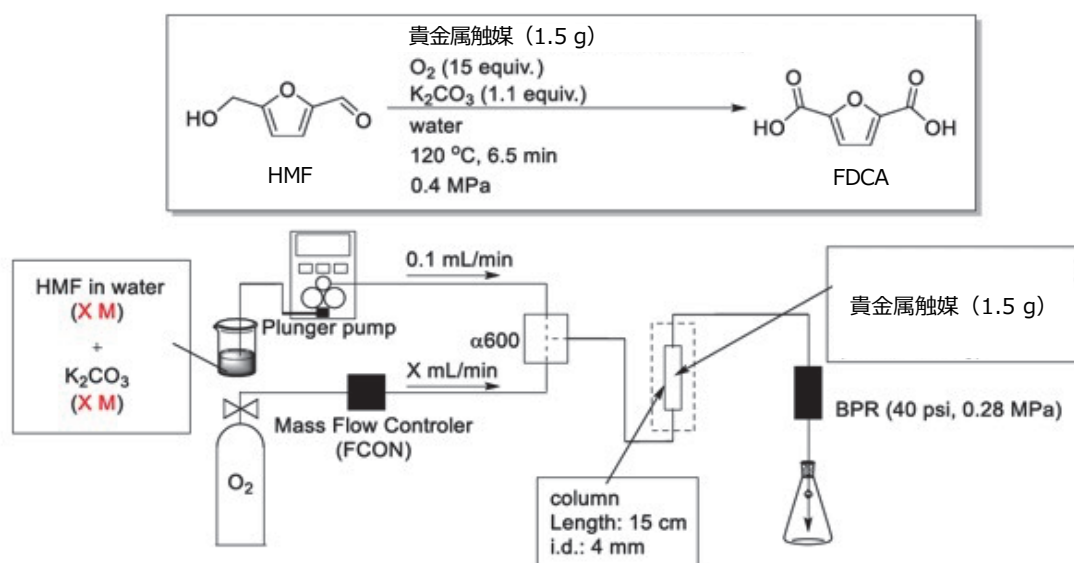
[原料溶液の準備]

市販品で購入した HMF を任意の濃度になるように蒸留水で溶解させ、炭酸カリウム (K_2CO_3) を HMF に対して 1.1 等量になるように加えた。

[連続フロー合成のプロセス]

用意した HMF 原料溶液をプランジャーポンプで流量 0.1 mL/min、酸素ガスをマスフローコントローラーで HMF に対して 1.5 等量になるように送り、ミキサーで混合させてから、事前に 120 °C で加熱しているカラム管に送液した。カラム管を通過した反応液はバックプレッシャーを通り、回収され、HPLC 分析により評価した (図 1 1)。

図 1 1. HMF から FDCA のフロー合成の条件検討



貴金属触媒を 1.5 g 充填したカラム管に対し、段階的に濃度を変えながらフローを行ったところ、HMF 濃度が 0.2 M 以下の場合に反応が完結し、定量的に FDCA が得られることが分かった。積算時間 14.5 時間でも触媒が失活することなく連続的に FDCA を生産可能であることが分かった (図 1.2)。HMF 濃度を 0.3 M にしたところ、FDCA 生成量が低下し、代わりに酸化反応が不十分のために生じる中間体 (図 1.3) 量が増加したため、生産性を考慮して HMF 濃度は 0.2 M が最適であると判断した。

図 1.2. FDCA 合成の経時変化

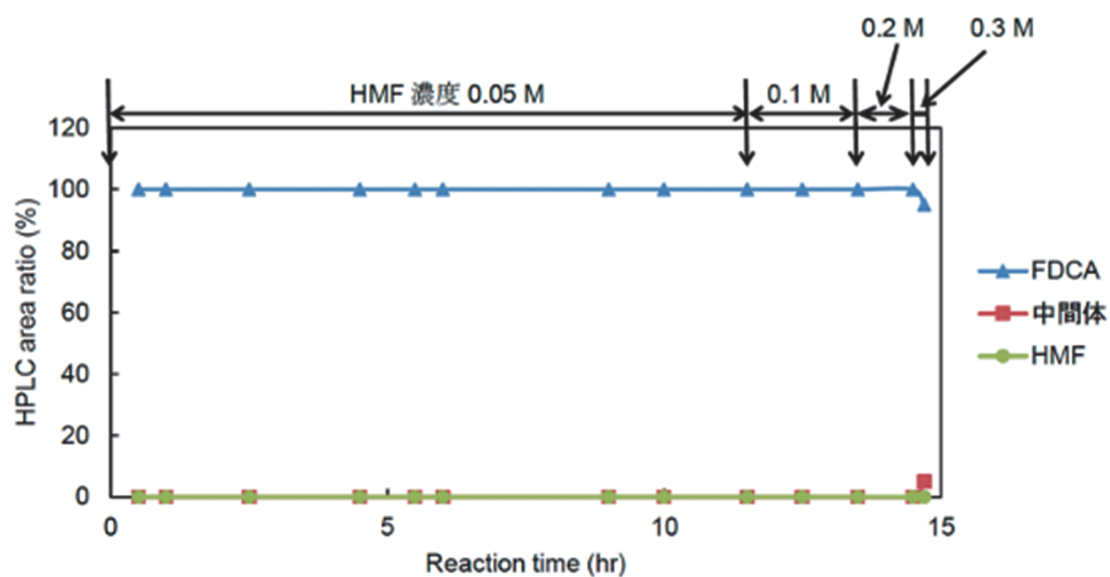
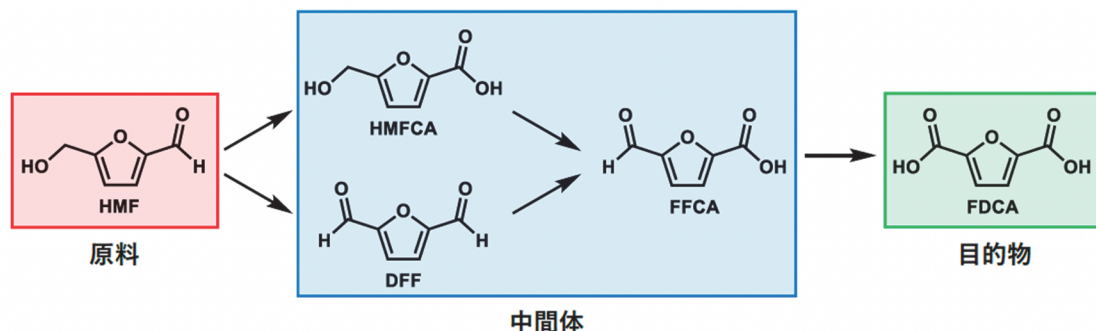


図 1 3．HMF から FDCA への酸化反応時に生じる中間体



続いて、パルプ糖から合成した HMF を原料に用いて、カラム管のサイズを大きくして、FDCA の製造検討を行った。

〔カラム管の準備〕

内径 7.6 mmΦ×長さ 15 cm のカラム管に貴金属触媒を 5.75 g 充填した。

〔原料溶液の準備〕

パルプ糖から合成した HMF を濃度 0.2 M になるように蒸留水で溶解させ、炭酸カリウム (K_2CO_3) を HMF に対して 1.1 等量になるように加えた。

〔連続フロー合成のプロセス〕

用意した HMF 原料溶液をプランジャーポンプで流量 0.15 mL/min、酸素ガスをマスフローコントローラーで HMF に対して 20 等量（流速は 4.9 mL/min）になるように送り、ミキサーで混合させてから、事前に 120℃ で加熱しているカラム管に送液した。カラム管を通過した反応液はバックプレッシャ

ーを通り、回収され、HPLC 分析及び NMR 分析により評価した（図 1 4、写真 5）。

図 1 4 . パルプ糖由来 HMF から FDCA のフロー合成のスケールアップ条件検討

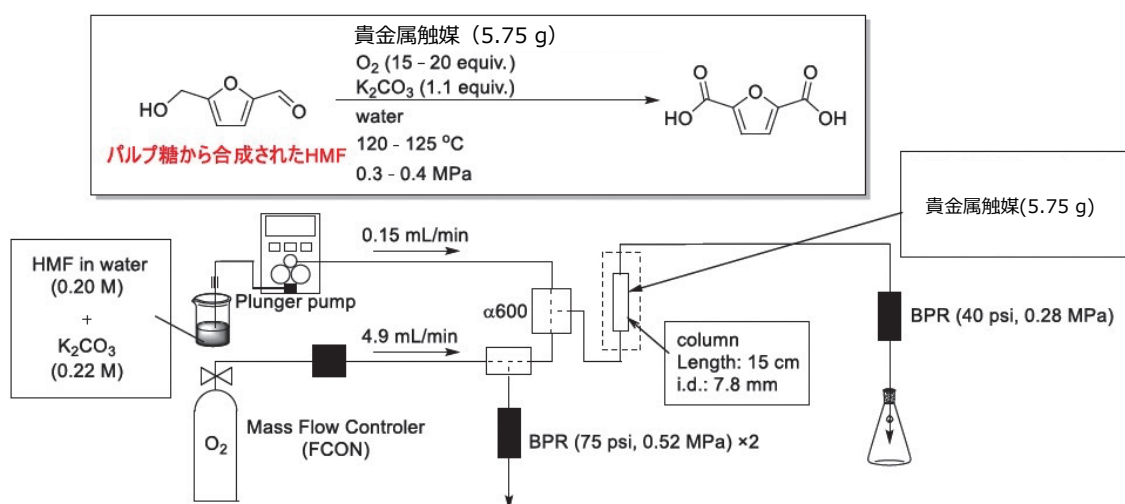
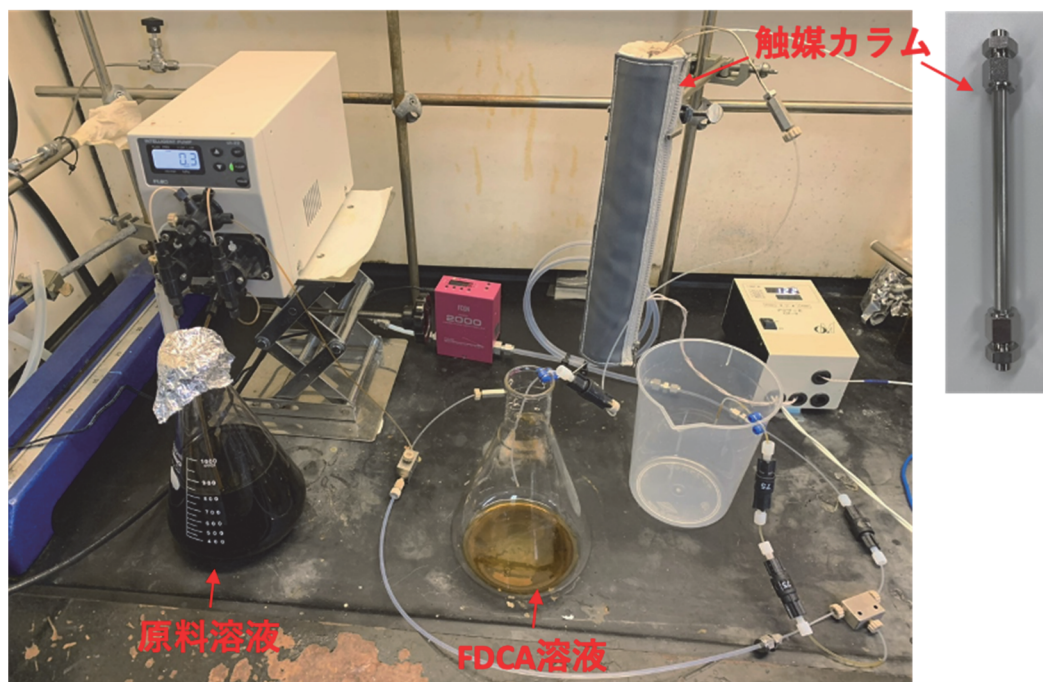


写真 5 . フロー装置全体図（カラム管はヒーターで覆われている部分）



パルプ糖由来 HMF を用いると、糖原料由来の不純物成分が含有しているためか、調整した HMF 水溶液に若干の濁りが生じることが分かった。そのままフロー合成へと用いると流路の閉塞が予想されるため、前処理としてセライト濾過を実施したところ濁り成分が除かれたの、濾過溶液を用いて酸化反応を実施した。

新規触媒を用いて 4 7 時間に及ぶ連続フローによって、パルプ糖由来 HMF から FDCA を合成し、約 1 3 g の HMF を処理した。圧力や流量はほぼ一定で安定し、FDCA の生成比も HPLC 分析上で平均して 9 0 %以上を維持して大きく変動することはなく安定な生産を実施することができた（図 1 5）。反応初期は中間体が若干残っているが、時間が経過するにつれて中間体の生成量が減り、反応開始後 4 7 時間経過した反応液からは FDCA が主生成物になっていることが $^1\text{H-NMR}$ 分析結果からも分かり（図 1 6、図 1 7）、原料由来の HMF ピーク（図 1 8）は確認されなかった。得られた反応溶液に塩酸を加えると、FDCA が析出し、濾過洗浄して FDCA を 1 1 g（単離収率 6 7 %）で得ることができた（写真 6）。4 7 時間経過しても、触媒反応活性が低下することはなく、さらに反応に用いることができる。

図 1 5．パルプ糖由来 HMF から FDCA のフロー合成の結果

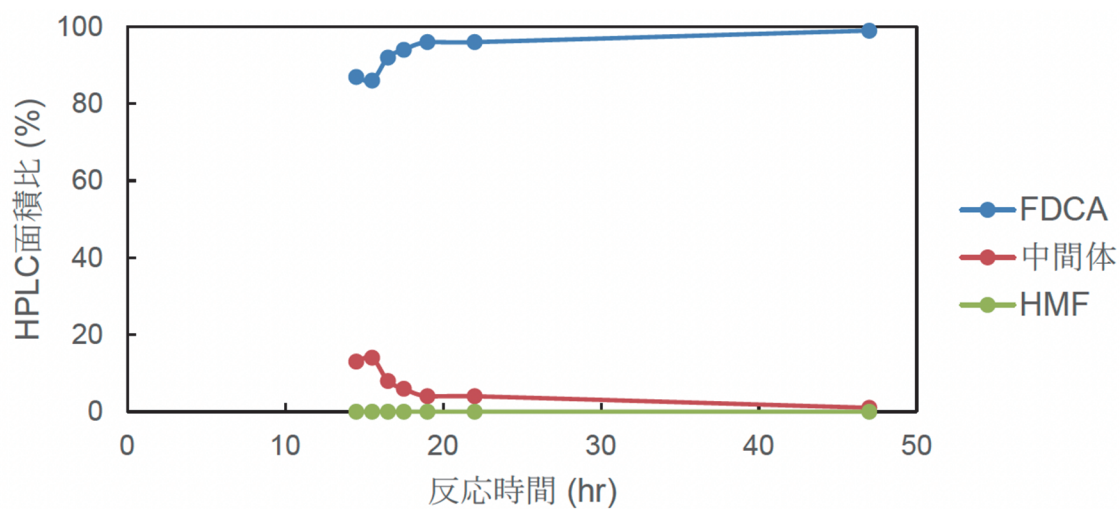


図 1 6．反応開始から 4 7 時間経過した反応液の $^1\text{H-NMR}$ (neat, 60MHz)

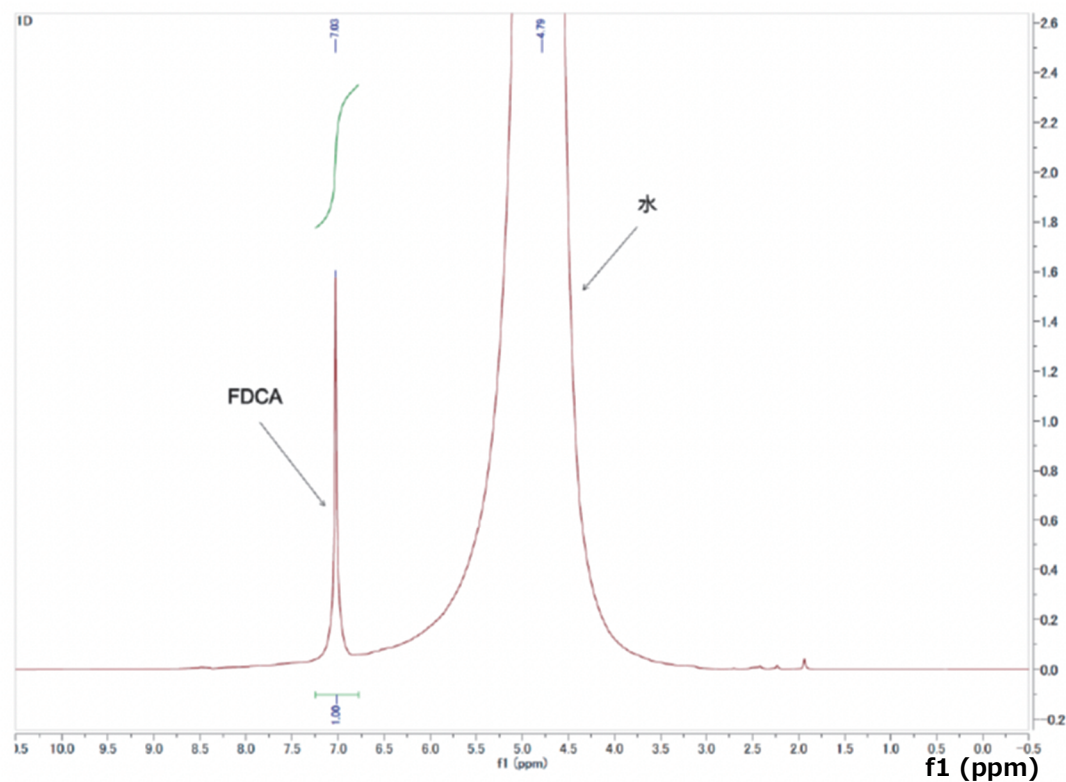


図 1 7. 4 7 時間経過反応液から単離した FDCA の ^1H -NMR(neat, 60MHz)

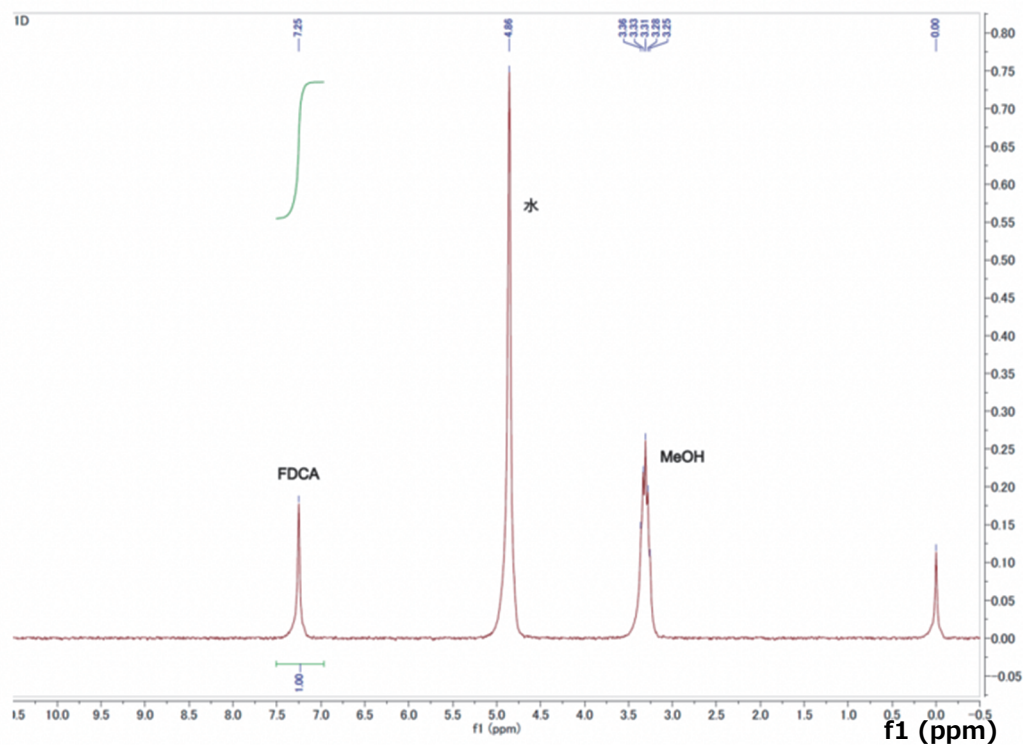


図 1 8. パルプ糖由来の ^1H -NMR(neat, 60MHz)

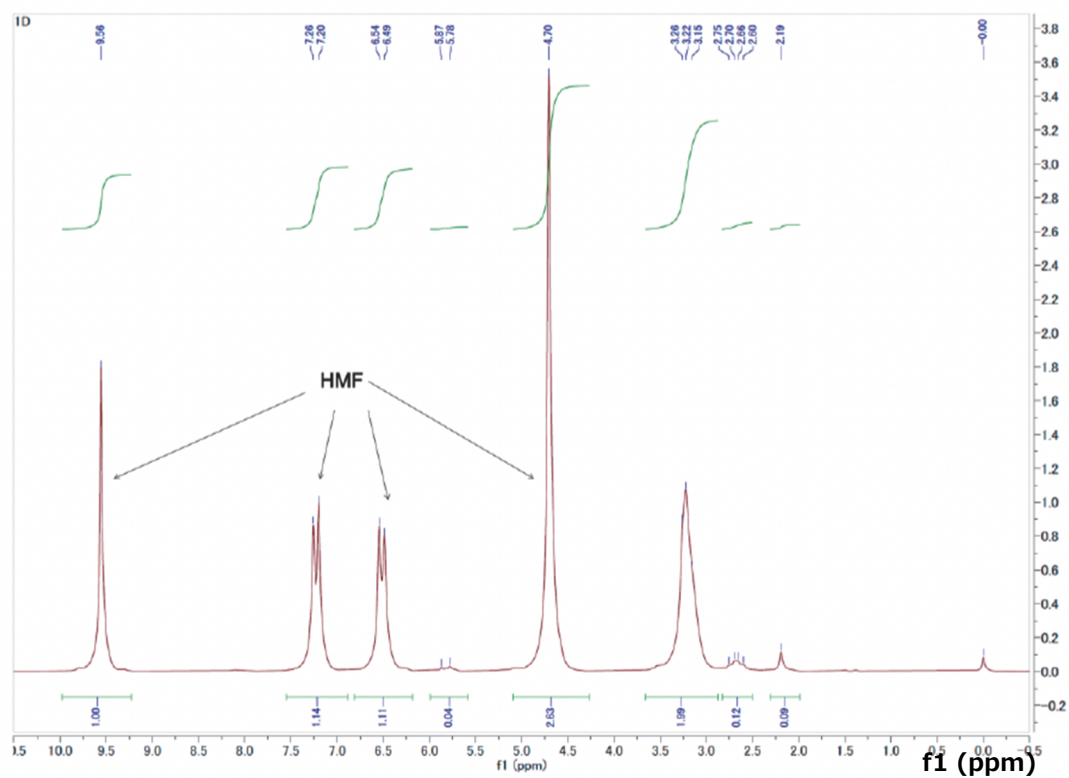
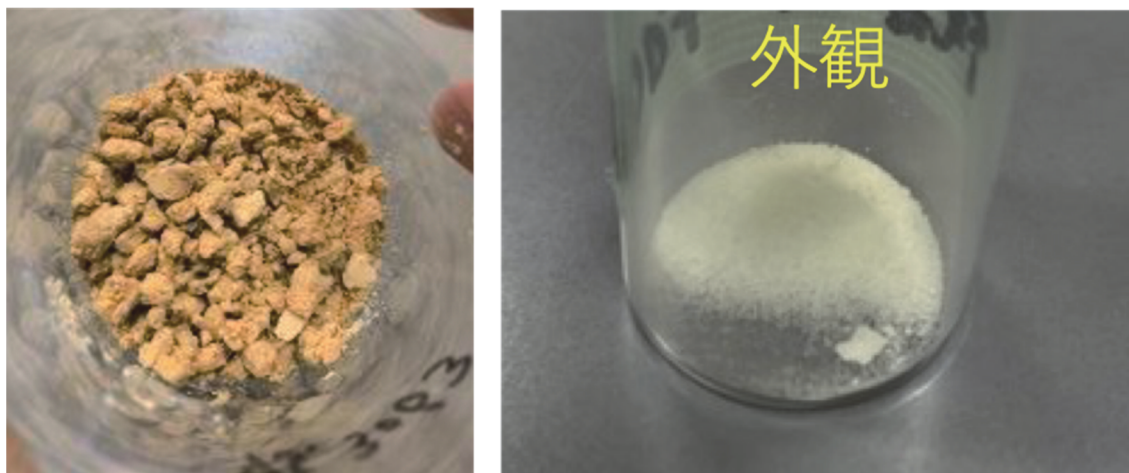
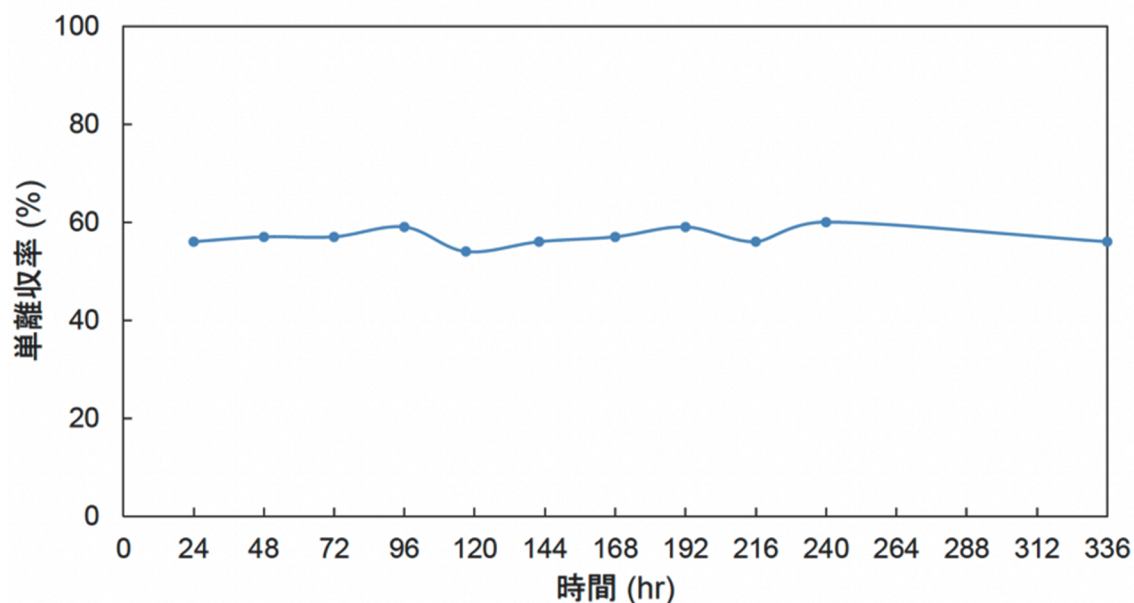


写真 6. フロー合成した FDCA の粗生成物 (左)、脱色後の FDCA (右)



続いて、上記と同条件で、触媒の寿命を確認することにした。336時間（14日間）にわたる連続フローで FDCA の合成を実施した（図 19）。送液量は常に安定しており、さらなる運転時間の延長も可能であることが分かったが、今回は原料確保の問題で、336時間で一区切りとした。触媒は、初日に充填したまま、一度も交換せずとも約 66g の FDCA を合成することができた。また、1 日ごとに $^1\text{H-NMR}$ で反応追跡を行ったが、原料である HMF や中間体の残存は見られなかった。こちらについても更なる FDCA 合成の余力はあると思われる。今後 HMF を十分の量準備し、触媒寿命の限界値を調査することにする。

図 1 9．連続フローで FDCA の合成



●まとめ

商用化に向けて生産性を上げるためには、検討内容と結果を下記に示す。

・バイオ糖原料のグルコース濃度をなるべく高くすることで、極端に大きな反応設備の使用を回避し、糖原料の希釈工程を削減し、時間単位の HMF 生産量を増加できるように検討した。その結果、原料濃度を 60%まで上げることで、HMF 収量と生産効率が最も高くなる結果が得られた。これにより、高濃度のバイオ糖を希釈することなく、バイオ糖原液のまま反応に用いることができるので生産工程の削減が可能になると考えている。

・触媒を充填する反応カラム管のサイズを上げ、生産効率を維持したまま、HMF 収量を向上できるかを検討した。その結果、カラム管サイズ毎にプロセス条件を

制御することによって、生産効率を維持したまま、HMF 収量を増やすことができることを確認した。生産量を 1t/年以上のスケールで実証する際には、実際の反応管サイズでの条件の最適化は必要になってくると考えている。

・得られた HMF を FDCA へと合成する工程で、連続生産が可能なフロー方式の検討を行った。新規触媒と反応プロセスを種々検討した結果、FDCA を従来のバッチ手法と同等以上の収率と純度で合成することに成功した。触媒寿命についても、長い時間連続使用しても失活しない可能性が高く、今後は 1 年以上の耐久性試験を検討していく予定である。共同研究先と、本手法を用いてスケールアップ実証についての議論を開始している。

以上の検討で、パルプ糖～HMF～FDCA の一貫生産プロセスにおいて、スケールアップ実証ができる体制を整えてきた。今後の事業計画では、パルプ糖由来 FDCA を 1t/年以上のスケールで生産試作を行い、反応条件と反応プロセスのデータ取得を行う予定である。