

戦略的創造研究推進事業(ALCA)  
課題名「非可食バイオマスからカルボン酸およびア  
ルコール類の高効率合成」

終了報告書

研究開発期間 平成27年10月～令和 2年 3月

研究開発代表者: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)

## ○報告書要約 (和文)

研究開発代表研究者：国立大学法人北海道大学 触媒科学研究所 准教授 中島 清隆  
研究開発課題名：非可食バイオマスからカルボン酸およびアルコール類の高効率合成

### 1. 研究開発の目的

本研究開発では、非可食バイオマスから誘導される 1) コスト競争力があり、2) 高強度・高耐熱性を示す、3) 柔軟で加工性に優れた高機能ポリマー原料となるジカルボン酸ならびにジオールの製造プロセスの開発を目的とした。具体的には、“耐熱性と強度”の物性を発現させるモノマーとして剛直な構造を有するフラン類のジカルボン酸やジオールを、一方、“柔軟性”の物性を付与するモノマーとして長鎖ジオールを、反応ステップ数を極力減じる省エネルギープロセスにより高選択的に誘導する、高効率・高生産性変換プロセスの開発を目的とした。

本研究開発のターゲットの一つであるフランジカルボン酸 (FDCA) から誘導されるポリエチレンテレフタレート (PET) は、ポリエチレンテレフタレート (PET) の市場を置き換えるガスバリア性に優れた機能性樹脂として期待されている。現在の PET の全世界需要は 1500 万トン (6.9% の年平均成長率) であり、既存プロセスで製造される PET を本研究開発の想定プロセスで製造する PET へ置き換えると、製品の焼却までの総 CO<sub>2</sub> ガス量として、3 トン-CO<sub>2</sub>/トン-FDCA エステル体の削減が期待される。一方、カルボン酸の直接水素化プロセスにおいては、反応ステップ数の減少により 1 トン-CO<sub>2</sub>/トン-ジオールの削減量が期待される。よって、本研究開発によって導き出される結果の社会的・経済的なインパクトは極めて大きい。

### 2. 研究開発の概要

(1) 内容：北海道大学グループでは、三菱ケミカルグループと連携して、糖類を原料としたフランジカルボン酸やフランジメタノールの環境負荷低減型の高生産性プロセスの開発を行った。一方、三菱ケミカルグループでは、その他、油脂等から誘導される長鎖ジカルボン酸からの直接水素化触媒プロセスの開発を行った。

(2) 成果：糖類を原料としたフランジカルボン酸 (FDCA) やフランジメタノール (FDM) の高生産プロセスの開発においては、木質系バイオマスからヒドロキシメチルフurfural (HMF) を経由して FDCA や FDM へ変換できる固体触媒反応プロセスとして、主に北海道大学にて、HMF アセタール中間体を経由する高生産性の製造プロセスを見出した。北海道大学では、更に、開発した当該プロセスによりバイオマス変換で大きな課題となる副反応を著しく低減させるとともに、高生産性を達成するコスト競争力のある触媒反応プロセスの有効性を検証し、そのプロトタイプを完成させた。

一方、長鎖ジカルボン酸からの直接水素化反応においては、世界唯一の工業触媒となるカルボン酸水素化触媒 (Ru/Pt/Sn/C) と同等の活性を示す触媒として、三菱ケミカルにて、触媒製造コストを著しく低減させる貴金属フリーの新規 Re 触媒を見出した。この新触媒は、既存の実用化触媒に対して同等の触媒活性を示す一方、反応選択性は既存触媒を凌駕する性能を有するとともに、各種有機溶媒中でも高い触媒性能を保持するため、当該水素化反応で最大の課題であった反応器の耐食性向上をも解決することができた。更に、本触媒は、汎用設備での製造が可能な 5 MPa 以下の低圧反応条件下での反応にも有効であり、固定床流通反応により、低圧・低温条件下で触媒劣化もなく高い反応転化率ならびに選択性が発現することを確認した。

### (3) 今後の展開：

糖類を原料としたフランジカルボン酸製造に関しては、既存技術に対して圧倒的に環境負荷優位性示す技術を開発する目的で、分離膜技術と固体触媒技術とを組み合わせた液相系反応分離プロセスに対する技術開発を JST・未来社会創業事業において実施予定である。一方、カルボン酸水素化プロセスについては、三菱ケミカルにおいて、工業新触媒として実用性判断を行う計画である。

## ○Report summary (English)

Principal investigator: Hokkaido University, Associate Professor, Kiyotaka Nakajima  
R & D title: A new route for environmentally benign and highly efficient production of dicarboxylic acids and diols from biomass-derived carbohydrates using heterogeneous catalysts

### 1. Purpose of R & D

The purpose of this project is to develop efficient and scalable processes for the production of dicarboxylic acids and diols that can be used as building blocks for 100% biobased and highly value-added polyesters. The biobased polyesters consisting of a furan-based building block will have “high physical strength and thermal resistance”, while the introduction of aliphatic and long-chained moiety in the biopolyesters will afford unique flexibility. We identified two furan-based derivatives, furan 2,5-dicarboxylic acid (FDCA) and bis(hydroxymethyl)furan (BHMF) as promising building blocks for highly functional biopolyesters. These furans can be synthesized from glucose, most abundant and easily accessible carbohydrate obtained from cellulosic biomass by acid-catalyzed dehydration and subsequent oxidation or hydrogenation. We also investigated direct hydrogenation of aliphatic, long-chained, and biomass-derived dicarboxylic acids for the production of flexible units (diols) in the biopolyesters.

FDCA has been widely recognized as a suitable replacement for petroleum-derived terephthalic acid for polymer applications. FDCA and its methyl ester with bio-based ethylene glycol can be polymerized into poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF) as an alternative to poly(ethylene terephthalate) (PET). Owing to its low permeability for gases compared to PET, PEF is expected to play a key role for the large-scale production of completely bio-based and value-added plastics. If terephthalate-based polyesters (PET and PBT) can be fully replaced with the resulting biopolyesters, the technologies developed in this project contribute greatly to the reduction of CO<sub>2</sub> emission in terms of average production volume of PET (ca. 15 million tons) and its annual growth rate (6.9%).

### 2. Outline of R & D

#### (1) Contents:

Hokkaido University (HU) group studied the conversion of glucose to FDCA and its carboxylates via HMF acetal with 1,3-propanediol. Mitsubishi chemical corporation (MCC) group focused on direct hydrogenation of the HMF acetal and biomass-derived dicarboxylic acids to corresponding diols.

#### (2) Achievements:

HU and MCC revealed that protection of formyl moiety in HMF with six-membered ring acetal using 1,3-propanediol (Propanediol HMF acetal, PD-HMF) suppresses side-reactions observed in pure HMF and concentrated HMF solutions. This improvement is highly beneficial for concentrated reaction system and HU developed new strategies for the conversion of PD-HMF to FDCA and its carboxylates over supported Au catalyst at commercially relevant concentrations (10~20 wt%). MCC developed a novel Re-based catalyst with high selectivity, durability, and wide applicability in various organic solvents for direct hydrogenation of biomass-derived dicarboxylic acids to corresponding diols. This catalyst overcame main issues of current commercialized process using Ru/Pt/Sn/C catalyst: the use of noble metal (Pt) in large quantity and serious damage of the reactor by acidic reactants at high temperatures.

#### (3) Future developments:

HU and MCC will continue developing more environmentally benign and cost-effective processes for FDCA production compared to the current state of the art. The use of highly sophisticated heterogeneous catalysts in all elementary reactions and zeolite membrane-assisted reactive separation technology can lead to the development of industrially relevant reaction systems using concentrated reaction solutions. MCC will continue the feasibility study of the Re catalyst and evaluate its suitability for the hydrogenation of dicarboxylic acids in an industrial scale.