

# 水蒸気を用いたセルロースからのヒドロキシメチルフural (HMF) の製造

吉田誠一郎, 松嶋景一郎, 上坊寺 亨\*

## Production of Hydroxymethylfurfural (HMF) from Cellulose by Using Steam

Seiichiro YOSHIDA, Keiichiro MATSUSHIMA, Tohru JOBOJI\*

### 抄 録

北海道は植物由来の種々のバイオマス資源が多く賦存しており、これらの高付加価値化は資源の循環利用の観点から重要である。近年、植物由来のバイオマス資源であるセルロースから合成可能で、医薬品、バイオ燃料、プラスチックなどの原料として有用なヒドロキシメチルフural (HMF) が高付加価値なターゲット物質として注目されている。一方、プロセスの効率化やコストの面から、セルロースからHMFを直接合成する「ワンポット合成」の手法を確立することが望まれているが、これまでの手法は環境負荷が大きいことが問題であった。そこで、本研究では環境負荷の小さな反応媒体として高温の水蒸気に着目した。反応条件を検討した結果、水蒸気を用いたワンポット合成でセルロースから直接、最大で約21%の収率でHMFが得られることを明らかにした。本研究ではセルロースの前処理法や添加する水分量が反応に与える影響などを報告する。

**キーワード：**バイオリファイナリー、ワンポット合成、セルロース、HMF、水蒸気

### Abstract

Development of value-added chemicals from various plant-base biomass is important in a viewpoint of resource recycling because Hokkaido is rich in huge amounts of these biomass. In recent years, hydroxymethylfurfural (HMF), which can be synthesized from cellulose, has been attracted attention as a target because it can be converted to various fine chemical products such as medicines, bio-fuels and polymers. However, from a viewpoint of process efficiency and cost, direct, so to speak “one-pot”, synthesis of HMF from cellulose without using harmful method to environment is still challenging study. Therefore, in this study, we focused on high-temperature steam as a reaction medium with low environmental impact. As results of studying the reaction condition, it was found HMF was obtained in about 21% yield directly from cellulose in “one-pot” by using steam. In this work, we report the effect of pretreatment of cellulose and the amount of added water for the reaction.

**KEY-WORDS :** Bio-refinery, One-pot synthesis, Cellulose, HMF, Steam

### 1. はじめに

現代社会は、多くの化成品が石油から合成されている「オイルリファイナリー」を基盤とする社会である。しかしながら、石油資源の枯渇やそれら資源を取り巻く情勢の不安定さ

などから、石油資源ではなくバイオマス資源から化成品を合成する「バイオリファイナリー」への転換が求められている(図1)。一方、北海道はバイオリファイナリーに転用可能な植物由来のバイオマス資源が多く賦存しており、これらの高付加価値化は資源の循環利用の観点から重要である。

\*イムラ・ジャパン株式会社, \*IMRA JAPAN CO., LTD.

事業名：経常研究

課題名：道産天然物を高機能化する化学変換プロセスの開発

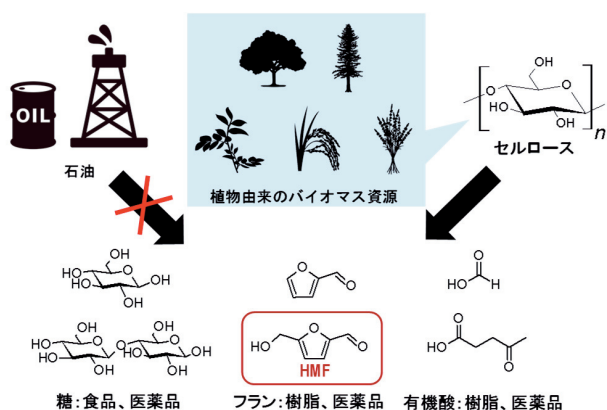


図1 バイオリファインリーの概念図とセルロースから誘導可能な化成品の例

このような背景から、本研究では植物の構成成分の一つであるセルロースから化学的に合成可能なヒドロキシメチルフルフラール (hydroxymethylfurfural, HMF) を高付加価値化が可能なターゲット物質として着目した。HMFは医薬品、バイオ燃料、プラスチックなどの原料となりうる事が報告されており、世界中で関連研究が行われている機能性物質である<sup>1,2)</sup>。また、HMFはポリエチレンテレフタレート (PET) の代替品として期待されるポリエチレンフタレート (PEF) の原料でもあるため、特にマイクロプラスチックの問題や資源循環の観点からも注目を集めている。

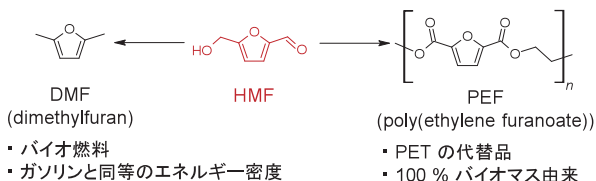


図2 HMFを原料としたバイオ燃料、プラスチックの例

セルロースからHMFが生成する反応は大きく分けてセルロースからグルコースが生成する加水分解反応、グルコースからHMFが生成する脱水反応からなる逐次反応である(図3)。これらの反応をそれぞれに分けて行うことは、プロセスの効率やコストの面から好ましくないため、反応を一つの容器内で完結する「ワンポット合成」の手法を確立することが重要である。一方、これまで報告されているワンポット合成<sup>3-5)</sup>は、いずれも触媒や特殊な溶媒を使用したものであり、近年の持続可能な開発目標 (Sustainable Development Goals, SDGs) に対する意識の高まりから、環境負荷の小さな変換法の確立が求められている。

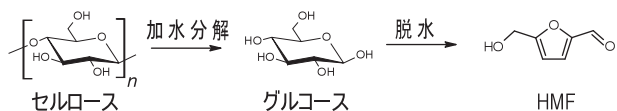


図3 セルロースからHMFが生成する逐次反応

そこで本研究では、水蒸気、すなわち「水」のみを利用した反応によりセルロースからHMFを合成する手法を検討した。これまでの研究から、高温高压状態の水は糖類の加水分解や脱水反応を促進することが明らかとなっている<sup>6)</sup>。よって、水分量などでこれらの反応を適切に制御することで、セルロースからワンポット合成でHMFが得られると考えた。本研究では、水蒸気反応におけるセルロースの前処理法や添加する水分量の影響を評価し、ワンポット合成でセルロースから効率的にHMFを得ることを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2.1 試薬等

微結晶セルロースはMerck株式会社から、グルコースとHMFは富士フィルム和光純株式会社よりそれぞれ入手した。低分子化セルロースは微結晶セルロースを既報<sup>7)</sup>に従って200°C、1,600rpmの条件で6h処理したものをを用いた。それぞれの重合度は微結晶セルロースでは231、低分子化セルロースでは32である。

### 2.2 水蒸気によるセルロースからHMFへの変換

まず所定量のセルロースと脱イオン水をステンレス鋼製の圧力容器 (内容積10cm<sup>3</sup>) に封入し、オイルバスで200°Cまで加熱した。所定時間 (15~240分) 経過後、容器ごと氷浴に浸漬し冷却することで反応を停止した。なお、添加した水分量のパラメータとして、水のモル数(W)に対するセルロース中に含まれるグルコースユニットのモル数(G)の比(W/G)を用いた。

次に容器を開封し内部を所定量の脱イオン水で洗浄し、洗浄液に含まれるグルコースおよびHMFの濃度を高速液体クロマトグラフィー (HPLC, Chromaseter 5210, 株式会社日立ハイテック) で測定した。グルコースのHPLC測定には、カラムにHPX-87P (Bio-Rad Laboratories, Inc.) を用い、検出器には示差屈折率検出器 (RID) を、溶離液には水を用いた。HMFのHPLC測定には、カラムにHPX-87H (Bio-Rad Laboratories, Inc.) を用い、検出器には紫外可視分光光度計 (UV-vis) を、溶離液には5 mmol/Lの硫酸水溶液を用いた。どちらの分析においても、カラム温度は50°C、流速0.6mL/minとした。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 微結晶セルロースを原料とした場合のHMFのワンポット合成

はじめに、市販の微結晶セルロースから、水蒸気を用いてHMFが得られるかを確認した。微結晶セルロースを200°Cの水蒸気中で処理した際の、セルロースの加水分解物である

グルコース及びグルコースが脱水して得られるHMFの収率の時間変化をそれぞれ図4に示した。図4より、グルコースの収率ははじめに増加し、それに追従する形でHMFの収率が増加していることから、セルロースからグルコース、グルコースからHMFへの逐次的な変換反応が系内で起こっていることが確かめられた。一方で、グルコースの収率は120分で約8%、HMFの収率は240分で約8%程度であり、収率がそれほど大きくない。

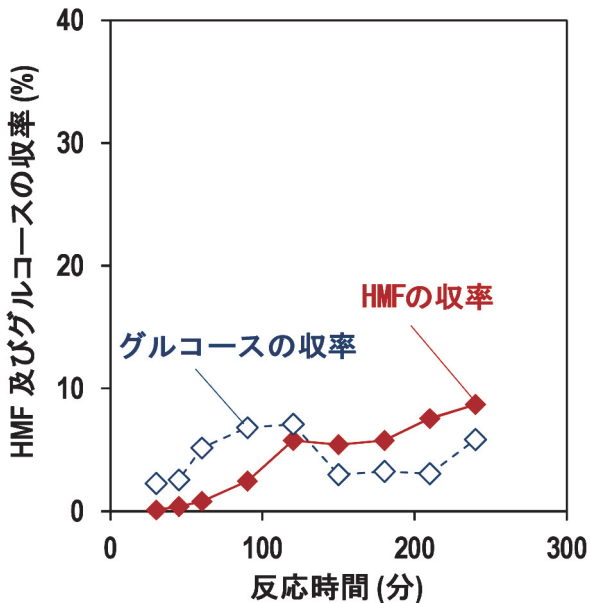


図4 微結晶セルロースを原料とした水蒸気反応におけるグルコースとHMFの収率の時間変化 (200℃, 1.6 MPa, W/G = 123)

### 3.1 セルロースの前処理がHMFの収率に与える影響

続いて、セルロースの前処理によるHMFの収率向上を検討した。低分子化セルロースを原料として、微結晶セルロースと同じ条件で反応を実施した結果、グルコースの収率が30分の時点で約35%、HMFの収率が60分の時点で約19%と微結晶セルロースを原料とした場合に比べて向上する結果が得られた(図5)。微結晶セルロースの重合度は231、低分子化セルロースの重合度は32と、重合度が1/7程度になっており、この分子量の低下が反応効率を向上させていると考えられる。一方、前処理後の低分子化セルロースにはほとんどグルコースが含まれていない(< 1%)ことも確認しており、加水分解と脱水反応の両方が系内で起こっていることも確かめられた。

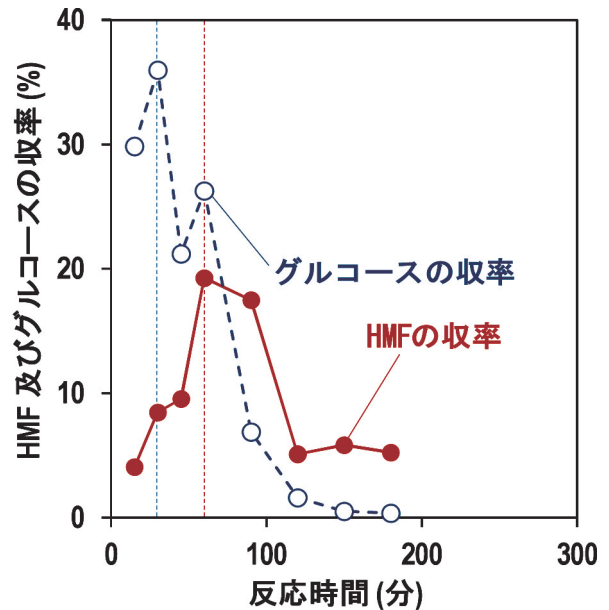


図5 低分子化セルロースを原料とした水蒸気反応におけるグルコースとHMFの収率の時間変化 (200℃, 1.6 MPa, W/G = 123)

### 3.2 水分量がHMFの収率に与える影響

前項で水蒸気が加水分解と脱水反応を促進し、セルロースから直接HMFを生成できることを確認した。一般的に、加水分解や脱水反応は、系内の水分量の影響を受けると考えられるため、セルロースに添加する水分量がグルコースやHMFの収率に与える影響を評価した。原料としては低分子化セルロースを用いた。パラメータW/Gを変えた際のグルコースとHMFの収率の時間変化を図6、7にそれぞれ示した。

W/Gを変えてもグルコースの収率はそれほど大きく変化していないが、HMFの収率は大きく変化していることがわかる。特にW/Gが低い場合にはHMFの収率は最大でも9%程度であるが、W/G=130でHMFの収率は約21%に達し、その後W/G=150では15%まで低下している。W/Gに対して60分におけるHMFの収率をプロットするとW/G=130に頂点を持つグラフが得られた(図8)。これは、水蒸気反応においてセルロースからのHMF生成の収率を最大化するためには、加水分解と脱水反応のバランスを最適化できるような量の水を添加する必要があると考えられる。セルロースから直接HMFを合成した例を表1にいくつか示した。高価で特殊な触媒や溶媒を用いた例(60%)には及ばないものの、水だけで既報に匹敵するHMFの収率が得られていることがわかる。

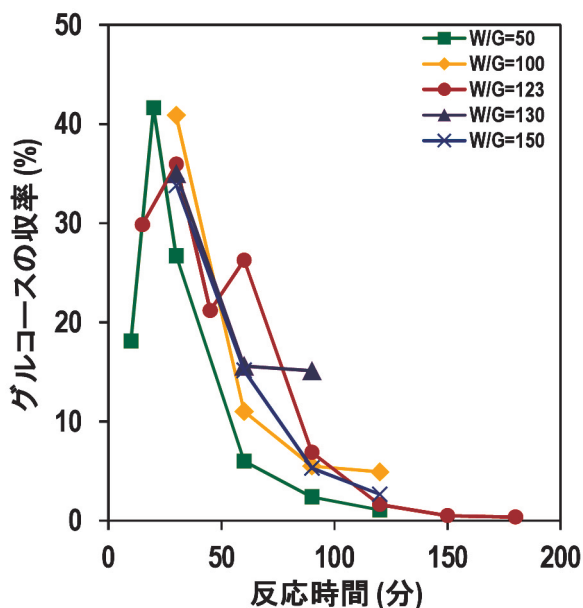


図6 低分子化セルロースを原料とした水蒸気反応におけるグルコースの収率に W/G が与える影響 (200°C, 1.6 MPa)

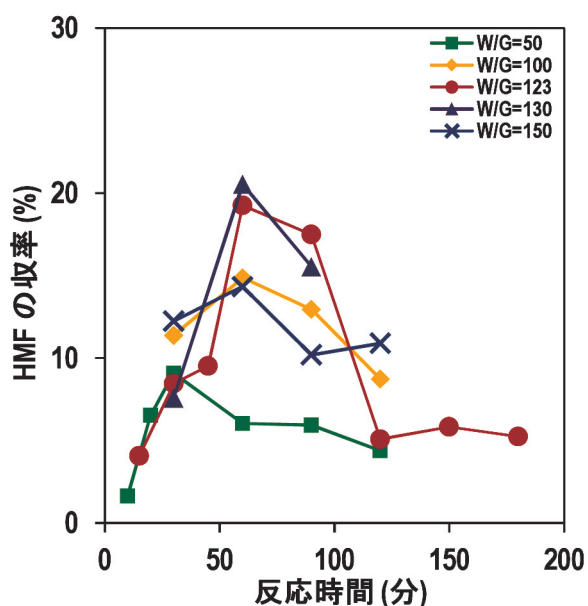


図7 低分子化セルロースを原料とした水蒸気反応における HMF の収率に W/G が与える影響 (200°C, 1.6 MPa)

#### 4. おわりに

- 水蒸気を用いることで、セルロースから効率よく HMF を得る手法を開発した。
- セルロースの前処理と水分量の最適化により、ワンポット合成で最大約21%の収率で HMF が得られることを明らかにした。

にした。

- 本プロセスは原料以外には水しか用いず、SDGs の概念に合致したクリーンかつシンプルなプロセスである。
- 今後は本手法を用いた実バイオマスの変換や他の反応への応用を検討する予定である。

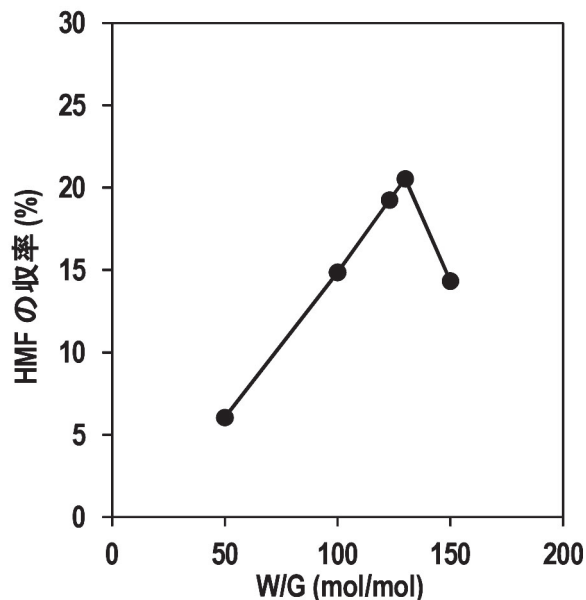


図8 低分子化セルロースを原料とした水蒸気反応における W/G と HMF の収率の関係 (200°C, 1.6 MPa, 60 分)

表1 触媒によるセルロースからの HMF 合成との比較

触媒	収率 / %	文献
CrCl <sub>2</sub> /RuCl <sub>2</sub> + Ionic liquid	60	3
Sulphanilic acid	52	4
Acid/base mesoporous silica	20	5
本報告	21	-

#### 参考文献

- 1) Rosatella, A. A., S. P. Simeonov, R. F. M. Frade and C. A. M. Afonso; "5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications," *Green Chem.*, 13(4), 754-793 (2011)
- 2) Binder, J. B., and R. T. Raines; "Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals," *J. Am. Chem. Soc.*, 131(5), 1979-1985 (2009)
- 3) Kim, B., J. Jeong, D. Lee, S. Kim, H.-J. Yoon, Y. -S. Lee and J. K. Cho; "Direct transformation of cellulose into 5-hydroxymethyl-2-furfural using a combination of metal chlorides in imidazolium ionic

- liquid,” *Green Chem.*, 13(6), 1503-1506 (2011)
- 4) Mirzaeia, H. M., B. Karimi; “Sulphanilic acid as a recyclable bifunctional organocatalyst in the selective conversion of lignocellulosic biomass to 5-HMF,” *Green Chem.*, 18, 2282-2286 (2016)
- 5) Peng, W.H., Y.Y., Lee, C. Wu and K. C. W., Wu; “Acid-base bi-functionalized, large-pored mesoporous silicananoparticles for cooperative catalysis of one-pot cellulose-to-HMF conversion,” *J. Mater. Chem.*, 22, 23181-23185 (2012)
- 6) 松嶋景一郎・吉田誠一郎・水本秀二・山田修平・菅原一幸：高温・高圧水マイクロ化学プロセスによる多糖の高速・高選択低分子化反応，北海道立総合研究機構工業試験場報告，Vol. 317, pp. 65-69(2018)
- 7) Shiraiishi, K., T. Joboji and K. Taneda; “Method for solubilizing cellulose,” US Patent US20140081013A1 (2014)

