

「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発／
非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発・
木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発」

事業原簿【公開】

担当部	国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 材料・ナノテクノロジー部
-----	---

—目次—

1. 概要	
2. プロジェクト用語集	
I. 事業の位置付け・必要性について	
1.事業の背景・目的・位置付け	
1.1 事業の背景	I -1
1.2 事業の目的及び意義	I -3
1.3 事業の位置付け	I -5
2.NEDOの関与の必要性・制度への適合性	
2.1NEDOが関与することの意義	I -12
2.2 実施の効果（費用対効果）	I -13
II. 研究開発マネジメントについて	
1.事業の目標	II -1
2.事業の計画内容	II -3
2.1 研究開発の内容及び全体スケジュールと予算	II -5
2.2 研究開発の実施体制	II -6
2.3 研究開発の運営管理	II -8
2.4 研究開発成果の実用化・事業化に向けたマネジメントの妥当性	II -9
3.知的財産権等に関する戦略（知財戦略、知財委員会）	II -12
4.情勢変化への対応	II -12
5.評価に関する事項	II -13
III. 研究開発成果について	
1.事業全体の成果	III -1-1
2.テーマ毎の成果	
2.1 研究開発項目①（助成事業）	
2.1.1 植物イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発	III-2.1.1-1
2.1.2 非可食性バイオマス由来フルフラール法THF製造技術開発	
2.1.2.1 ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造	III-2.1.2-1
2.1.2.2 フルフラールからのTHF製造	III-2.1.2-20
2.2 研究開発項目②（委託事業）	
2.2.1 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発	
	III-2.2.1-1
2.2.2 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発	
2.2.2.1 テーマ全体の概要及び成果	III-2.2.2-1

2.2.2.2～2.2.2.6	平成 27 年度までの研究開発成果	Ⅲ-2.2.2-7
2.2.2.7～2.2.2.10	平成 28 年度以降の研究開発成果	Ⅲ-2.2.2-149

IV. 成果の実用化・事業化に向けた取り組み及び見通しについて

1.事業全体の取り組み及び見通し	Ⅳ-1-1
2.テーマ毎の取り組み及び見通し	
2.1 研究開発項目①（助成事業）	
2.1.1 植物イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発	Ⅳ-2.1.1-1
2.1.2 非可食性バイオマス由来フルフラール法 T H F 製造技術開発	Ⅳ-2.1.2-1
2.2 研究開発項目②（委託事業）	
2.2.1 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発	Ⅳ-2.2.1-1
2.2.2 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発	Ⅳ-2.2.2-1

V. 成果資料

1. 研究開発項目①（助成事業）	
1.1 植物イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発-	
1.1.1 特許	V-1.1-1
1.1.2 論文	V-1.1-2
1.1.3 その他外部発表	V-1.1-3
1.1.4 展示会への出展	V-1.1-6
1.1.5 受賞	V-1.1-6
1.1.6 フォーラム等（実施者が主体的に開催するイベント）	V-1.1-6
1.2 非可食性バイオマス由来フルフラール法 T H F 製造技術開発	
1.2.1 特許	V-1.2-1
1.2.2 論文	V-1.2-2
1.2.3 その他外部発表	V-1.2-2
1.2.4 展示会への出展	V-1.2-2
1.2.5 受賞	V-1.2-3
1.2.6 フォーラム等（実施者が主体的に開催するイベント）	V-1.2-3
2. 研究開発項目②（委託事業）	
2.1 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発	
2.1.1 特許	V-2.1-1
2.1.2 論文	V-2.1-2
2.1.3 その他外部発表	V-2.1-3
2.1.4 展示会への出展	V-2.1-13
2.1.5 受賞	V-2.1-14
2.1.6 フォーラム等（実施者が主体的に開催するイベント）	V-2.1-14
2.2 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発	
2.2.1 特許	V-2.2-1

2.2.2 論文	V-2.2-5
2.2.3 その他外部発表	V-2.2-7
2.2.4 展示会への出展	V-2.2-11
2.2.5 受賞	V-2.2-11
2.2.6 フォーラム等（実施者が主体的に開催するイベント）	V-2.2-11

VI. 参考文献	VI-1
----------	------

（添付資料）

- ・プロジェクト基本計画
- ・事前評価関連資料（事前評価書、パブリックコメント募集の結果）

概要

		最終更新日	平成 29 年 9 月 1 日
プログラム（又は施策）名	科学技術・イノベーション		
プロジェクト名	非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発	プロジェクト番号	P13006
担当推進部/ PM、担当者	電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 三宅邦仁（平成 25 年 5 月～平成 26 年 4 月） 電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 森田保弘（平成 25 年 5 月～平成 28 年 3 月） 電子・材料・ナノテクノロジー部 PM 氏名 畠山修一（平成 27 年 1 月～平成 28 年 3 月） 電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 浦野 章（平成 26 年 5 月～平成 28 年 8 月） 電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 河中裕文（平成 26 年 10 月～平成 28 年 9 月） 材料・ナノテクノロジー部 PM 氏名 浜田 耕太郎（平成 28 年 9 月～平成 29 年 9 月現在） 材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 佐々木 健一（平成 28 年 4 月～平成 29 年 9 月現在） 材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 吉井 章（平成 29 年 1 月～平成 29 年 9 月現在） 材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 大谷 薫明（平成 29 年 4 月～平成 29 年 9 月現在）		
0. 事業の概要	エネルギー多消費産業である化学産業の製造プロセスの革新的な省エネ化を目指すため、非可食性バイオマス原料から化学品を製造する一貫製造プロセスを開発する。 【研究開発項目】 ① 非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発（助成事業(2/3)、4 年） 前処理技術が簡易で、早期実用化が期待できる、草本系バイオマス等の非可食性バイオマスから化学品までの一貫製造のための実用化技術を開発し、ベンチスケールで一貫製造プロセスを実証する。 ② 木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発（委託事業、7 年） 前処理技術や有効成分を無駄なく活用するプロセスの要素技術開発等、実用化までに時間を要するが、原料調達面で安定的に大量入手の可能性がある木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスを開発し、ベンチスケールで実証する。		
I. 事業の位置付け・必要性について	【背景】 我が国の化学品の大半は石油由来の原料から製造されており、現状では石油消費量の約 23%を原料として使用するなど化学産業は化石資源を大量に消費している。さらに、我が国の化学品製造では産業部門全体の約 16%、日本全体の約 4%の CO2 を排出している。一方、世界的に石油消費量が拡大する中、石油の価格上昇や枯渇リスク、CO2 排出量の増大に伴う温暖化問題等の課題を乗り越えていくためには、非可食バイオマスの利用等、様々な非石油由来原料への転換が必要である。 【目的】 これまでに、非可食性バイオマスからの化学品製造プロセス基盤技術開発が進められているものの実用化に達しているものは少ない。本事業では、実用化のために重要と考えられる、コスト競争力のある非可食性バイオマスから最終化学品までの一貫製造プロセスを構築し、非可食性バイオマス原料への転換を目指す。また、再生可能な原料である非可食性バイオマスを利用した省エネルギーな化学品製造プロセスの実現による二酸化炭素の排出量削減により、持続可能な低炭素社会を目指す。		
II. 研究開発マネジメントについて			
事業の目標	【アウトプット目標】 非可食性バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスを構築し、石油由来化学品と比較して、性能が同等以上かつコスト競争力のある化学品を開発する。 【アウトカム目標】 非可食性バイオマスへの原料転換による石油枯渇等のリスク低減に資する。 研究開発項目①「非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発」（助成事業）の達成目標は、以下の通り。 【最終目標】 一貫製造するための実用化技術（低コスト化、スケールアップを実現するためのプロセス技術等）を開発する。 その知見を活用し、最終的に、非可食性バイオマスから最終化学品までのベンチスケールでの一貫製造プロセスを実証する。 開発した一貫製造プロセスの収率、性能、設備投資や生産性等の実験結果を踏まえ、一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があることを示す。 研究開発項目②「木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセス開発」（委託事業）の達		

	<p>成目標は、以下の通り。</p> <p>【平成 27 年度末目標】 想定される木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセス構築に向けた実験室レベルの要素技術を開発する。 開発した要素技術から得られる化学品の収率、性能等の実験結果を踏まえ、想定される一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があるとの見通しを得る。</p> <p>【平成 29 年度末目標】 コスト競争力の見通しが得られた要素技術を活用し、木質系バイオマスから最終化学品までの実験室レベルでの一貫製造プロセスを実証する。 開発した一貫製造プロセスから得られる化学品の収率、性能等の実験結果を踏まえ、一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があることを示す。</p> <p>【最終目標】 平成 29 年度までに開発した実験室レベルの一貫製造プロセスの知見を活用し、量産化に向けた技術を開発し、ベンチスケールで一貫製造プロセスを実証する。 開発した一貫製造プロセスから得られる化学品の収率、性能等に加えて、設備投資や生産性等の実験結果を踏まえ、一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があることを示す。</p>							
事業の計画内容	研究開発項目①非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発							
	テーマ 1) 植物性イソプレノイド由来高機能バイオリマーの開発							
	主な実施事項	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy			
	バイオトランスポリイソプレンの高度精製技術開発							
	バイオトランスポリイソプレンの成形加工技術開発と評価							
	耐衝撃性バイオ素材の技術開発							
	炭素繊維強化バイオ素材の技術開発							
	テーマ 2) 非可食性バイオマス由来フルフラール法 THF 製造技術開発							
	ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造							
	フルフラールからの THF 製造							
	研究開発項目②木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発							
	テーマ 1) 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発							
	主な実施事項	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy	H30fy	H31fy
	リグノ CNF 用成分分離技術の開発							
	リグノ CNF 変性技術の開発							
リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの開発								
リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発								
スケールアップ・社会実装化技術の開発								

	テーマ2) 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発										
	主な実施事項	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy	H30fy	H31fy			
	成分分離技術										
	成分利用技術										
開発予算 (会計・勘定別) (単位：百万円)	会計・勘定	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy	H30fy	H31fy	総額		
	一般会計	552	—	—	—	—	—	—	552		
	特別会計 (需給)	—	1,168	1,296	998	1,050	1,050	1,050	6,612		
	総予算額	552	1,168	1,296	998	1,050	1,050	1,050	7,164		
	(委託)	482	1,030	1,222	947	1,050	1,050	1,050	6,831		
(助成)	70	138	74	51				333			
開発体制① 非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発	経産省担当原課	製造産業局素材産業課 (旧化学課)									
	プロジェクトリーダー	【プロジェクトリーダー】 国立大学法人京都大学 工学研究科 教授：前 一廣 【サブプロジェクトリーダー】 一般財団法人バイオインダストリー協会 つくば研究室長：小林良則									
	委託先 (*委託先が管理法人の場合は参加企業数及び参加企業名も記載)	テーマ1) 植物性イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発 日立造船株式会社 テーマ2) 非可食性バイオマス由来フルフラール法 THF 製造技術開発 王子ホールディングス株式会社、三菱ケミカル株式会社									
開発体制② 木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発	経産省担当原課	製造産業局素材産業課 (旧化学課、旧紙業服飾品課)									
	プロジェクトリーダー	【プロジェクトリーダー】 国立大学法人京都大学 工学研究科 教授：前 一廣 【サブプロジェクトリーダー】 一般財団法人バイオインダストリー協会 つくば研究室長：小林良則、 日本製紙株式会社 研究開発本部 主席研究員：種田英孝 (H25～H29/6) 国立大学法人京都大学 生存圏研究所 教授：矢野 浩之 (H29～)									
	委託先 (*委託先が管理法人の場合は参加企業数及び参加企業名も記載)	テーマ1) 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発 国立大学法人京都大学、王子ホールディングス株式会社、日本製紙株式会社、星光PMC株式会社、地方独立行政法人京都市産業技術研究所 テーマ2) 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発 日本製紙株式会社、独立行政法人森林総合研究所、独立行政法人産業技術総合研究所 (バイオマスリファイナリー研究センター)、国立大学法人東京大学、住友ベークライト株式会社、国立大学法人京都大学 (工学研究科)、宇部興産株式会社、ユニチカ株式会社、国立大学法人京都大学 (生存圏研究所)、日本化学機械製造株式会社、日本化薬株式会社、大陽日酸株式会社、東レ株式会社、旭硝子株式会社、三井化学株式会社、新潟バイオリサーチパーク株式会社、学校法人新潟科学技術学園新潟薬科大学、帝人株式会社(平成27年度まで)、三菱化学株式会社									
情勢変化への対応	事業の運営管理として、研究開発の進捗状況や技術推進委員会の結果を踏まえ、優れた技術的成果を上げ、更なる追加予算を行い、加速的に研究を進捗させることにより、当該技術分野における国際競争力の優位性確保が期待されるテーマに関して、開発促進財源 (加速予算) の配分を行った。 また委託テーマ1「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」は、平成26年6月24日閣議決定『日本再興戦略』改訂2014にセルロースナノファイバーの研究開発等によるマテリアル利用の促進が記載されたため、平成27年度予算を重点配分し、研究開発の促進を図った。										
中間評価結果への対応	研究開発項目②については平成27年9月に中間評価を行った。 テーマ1)については、「できるだけ速やかに製造技術を確認し、ユーザー評価を促進することが望まれる」「そのための体制を整備すべき」等の提言があった。指摘事項を反映し、平成28年度からユーザー評価体制の強化等、実施体制の変更を行った。 テーマ2)については、「要素技術の統合による一貫プロセス化を目指すうえで、PLをサポートする推進体制の強化」、「実用化のためには、原料調達から製品製造までの一貫製造プロセスのマスバラ										

	<p>ンス、エネルギーバランス、コストバランス、LCA 等を検討することが重要」等の提言があった。指摘事項を反映するため、平成 28 年度から一貫プロセスの評価として「コスト評価、LCA 解析」を年度計画に追加し情報管理に留意しながら各事業者のプロセス基本情報を一元的に集約しプロセス毎の LCA 解析を行い、一貫プロセスシステム全体の評価へ展開を行った。</p>																																																									
評価に関する事項	事前評価 平成 25 年度実施 (担当部) 電子・材料・ナノテクノロジー部																																																									
	中間評価 【委託】平成 27 年 9 月実施、平成 29 年度 実施予定、【助成】予定無し																																																									
	事後評価 【委託】平成 32 年度 実施予定、【助成】平成 29 年度 実施予定																																																									
Ⅲ. 研究開発成果について	<p>研究開発項目①非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発 テーマ 1) 植物性イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>項目</th> <th>目標</th> <th>成果</th> <th>達成度</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>[1]バイオトランスポリイソプレンの高度精製技術開発</td> <td>基礎物性データの取得</td> <td>分子量150~250万 破断時応力25MPA 破断時伸び350% ムーニー粘度100 MS(3+4)110℃</td> <td>○</td> </tr> <tr> <td>[2]バイオトランスポリイソプレンの成形加工技術開発と評価</td> <td></td> <td>ポリ乳酸とのブレンド技術により、ポリ乳酸の耐衝撃性を向上。動的架橋法においては耐衝撃性を25倍まで向上させた</td> <td>◎</td> </tr> <tr> <td>[3]耐衝撃性バイオ素材の技術開発</td> <td>反発0.798 スカッフ特性5 試作</td> <td>反発0.798 スカッフ特性5 大型混練機(約10kg/バッチ)による試作試験</td> <td>○</td> </tr> <tr> <td>[4]炭素繊維強化バイオ素材の技術開発</td> <td>1バッチ100g~kgの製造方法検討</td> <td>二軸押出装置にて数100g~kg程度の混練を検証し、比重、曲げ弾性率とも達成した</td> <td>○</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達</p> <p>テーマ 2)非可食性バイオマス由来フルフラール法 THF 製造技術開発</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>項目</th> <th>目標</th> <th>成果</th> <th>達成度</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="4">ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造</td> <td>フルフラールの純度 98.5%以上</td> <td>フルフラール純度99.6%</td> <td>○</td> </tr> <tr> <td>フルフラールの製造収率 40%(対原料中のヘミセルロース)</td> <td>フルフラール製造収率52.8%</td> <td>○</td> </tr> <tr> <td>フルフラールを市販価格と同等以下で製造する</td> <td>市販価格の動向次第で達成 * 今後、更なるコスト低減を図る</td> <td>△</td> </tr> <tr> <td>林地残材由来フルフラールのTHF原料としての適性を確認する</td> <td>適性あり</td> <td>○</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>項目</th> <th>目標</th> <th>成果</th> <th>達成度</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>フルフラール脱COベンチ運転 (脱CO~FRN吸収分離) ~フルフラール法THF詳細プロセス設計</td> <td>98.5%フルフラールから 92%の手取りTHF収率 詳細プロセス提案</td> <td>手取り収率目標達成、連続運転実証済 リサイクル物質のフィードも影響無しを確認 詳細プロセス構築済 CO2排出もほぼ想定どおり</td> <td>○</td> </tr> <tr> <td>オリジナル脱CO触媒工業製造確立 (諸条件確定)</td> <td>ラボと同等の性能 製造費目標設定以下</td> <td>・1.5mmφ工業触媒200kgスケールで 委託製造実証済 性能、ライフ問題無し ・担体の複数購買先開拓</td> <td>○</td> </tr> <tr> <td>木質由来FRL適用</td> <td>草本由来と同等の成績 (精製効率、反応成績)</td> <td>樹皮フルフラールからTHFまでの一貫製造実施済 脱CO反応性は草本FRLとほぼ同等、 選択率も問題なし 得られた精製THF純度99.8% 中間体の反応性は問題無し、製品THF純度OK</td> <td>○</td> </tr> <tr> <td>フラン/CO分離(溶媒吸収)工程の大型試験実証</td> <td>基本構成提案&シミュレーションと大型試験による実証</td> <td>FRN吸収(CO分離)基本構成はベンチ運転実証 外部大型試験を表せるシミュレーション構築&検証 さらに高性能の溶媒も見出した</td> <td>○</td> </tr> </tbody> </table>	項目	目標	成果	達成度	[1]バイオトランスポリイソプレンの高度精製技術開発	基礎物性データの取得	分子量150~250万 破断時応力25MPA 破断時伸び350% ムーニー粘度100 MS(3+4)110℃	○	[2]バイオトランスポリイソプレンの成形加工技術開発と評価		ポリ乳酸とのブレンド技術により、ポリ乳酸の耐衝撃性を向上。動的架橋法においては耐衝撃性を25倍まで向上させた	◎	[3]耐衝撃性バイオ素材の技術開発	反発0.798 スカッフ特性5 試作	反発0.798 スカッフ特性5 大型混練機(約10kg/バッチ)による試作試験	○	[4]炭素繊維強化バイオ素材の技術開発	1バッチ100g~kgの製造方法検討	二軸押出装置にて数100g~kg程度の混練を検証し、比重、曲げ弾性率とも達成した	○	項目	目標	成果	達成度	ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造	フルフラールの純度 98.5%以上	フルフラール純度99.6%	○	フルフラールの製造収率 40%(対原料中のヘミセルロース)	フルフラール製造収率52.8%	○	フルフラールを市販価格と同等以下で製造する	市販価格の動向次第で達成 * 今後、更なるコスト低減を図る	△	林地残材由来フルフラールのTHF原料としての適性を確認する	適性あり	○	項目	目標	成果	達成度	フルフラール脱COベンチ運転 (脱CO~FRN吸収分離) ~フルフラール法THF詳細プロセス設計	98.5%フルフラールから 92%の手取りTHF収率 詳細プロセス提案	手取り収率目標達成、連続運転実証済 リサイクル物質のフィードも影響無しを確認 詳細プロセス構築済 CO2排出もほぼ想定どおり	○	オリジナル脱CO触媒工業製造確立 (諸条件確定)	ラボと同等の性能 製造費目標設定以下	・1.5mmφ工業触媒200kgスケールで 委託製造実証済 性能、ライフ問題無し ・担体の複数購買先開拓	○	木質由来FRL適用	草本由来と同等の成績 (精製効率、反応成績)	樹皮フルフラールからTHFまでの一貫製造実施済 脱CO反応性は草本FRLとほぼ同等、 選択率も問題なし 得られた精製THF純度99.8% 中間体の反応性は問題無し、製品THF純度OK	○	フラン/CO分離(溶媒吸収)工程の大型試験実証	基本構成提案&シミュレーションと大型試験による実証	FRN吸収(CO分離)基本構成はベンチ運転実証 外部大型試験を表せるシミュレーション構築&検証 さらに高性能の溶媒も見出した	○
	項目	目標	成果	達成度																																																						
	[1]バイオトランスポリイソプレンの高度精製技術開発	基礎物性データの取得	分子量150~250万 破断時応力25MPA 破断時伸び350% ムーニー粘度100 MS(3+4)110℃	○																																																						
	[2]バイオトランスポリイソプレンの成形加工技術開発と評価		ポリ乳酸とのブレンド技術により、ポリ乳酸の耐衝撃性を向上。動的架橋法においては耐衝撃性を25倍まで向上させた	◎																																																						
	[3]耐衝撃性バイオ素材の技術開発	反発0.798 スカッフ特性5 試作	反発0.798 スカッフ特性5 大型混練機(約10kg/バッチ)による試作試験	○																																																						
	[4]炭素繊維強化バイオ素材の技術開発	1バッチ100g~kgの製造方法検討	二軸押出装置にて数100g~kg程度の混練を検証し、比重、曲げ弾性率とも達成した	○																																																						
	項目	目標	成果	達成度																																																						
	ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造	フルフラールの純度 98.5%以上	フルフラール純度99.6%	○																																																						
		フルフラールの製造収率 40%(対原料中のヘミセルロース)	フルフラール製造収率52.8%	○																																																						
		フルフラールを市販価格と同等以下で製造する	市販価格の動向次第で達成 * 今後、更なるコスト低減を図る	△																																																						
林地残材由来フルフラールのTHF原料としての適性を確認する		適性あり	○																																																							
項目	目標	成果	達成度																																																							
フルフラール脱COベンチ運転 (脱CO~FRN吸収分離) ~フルフラール法THF詳細プロセス設計	98.5%フルフラールから 92%の手取りTHF収率 詳細プロセス提案	手取り収率目標達成、連続運転実証済 リサイクル物質のフィードも影響無しを確認 詳細プロセス構築済 CO2排出もほぼ想定どおり	○																																																							
オリジナル脱CO触媒工業製造確立 (諸条件確定)	ラボと同等の性能 製造費目標設定以下	・1.5mmφ工業触媒200kgスケールで 委託製造実証済 性能、ライフ問題無し ・担体の複数購買先開拓	○																																																							
木質由来FRL適用	草本由来と同等の成績 (精製効率、反応成績)	樹皮フルフラールからTHFまでの一貫製造実施済 脱CO反応性は草本FRLとほぼ同等、 選択率も問題なし 得られた精製THF純度99.8% 中間体の反応性は問題無し、製品THF純度OK	○																																																							
フラン/CO分離(溶媒吸収)工程の大型試験実証	基本構成提案&シミュレーションと大型試験による実証	FRN吸収(CO分離)基本構成はベンチ運転実証 外部大型試験を表せるシミュレーション構築&検証 さらに高性能の溶媒も見出した	○																																																							

◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

研究開発項目②木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発
 テーマ1) 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発
 平成27年度までの成果

技術開発項目	中間目標	成果	達成度	今後の課題と解決方針
①リグノCNF用成分分離技術の開発 ①-1 原料・成分分離方法の開発 ①-2 ナノ解繊手法の検討	熱分解ピーク温度:365℃ 1%重量減少温度:265℃	熱分解ピーク温度: 366℃ 1%重量減少温度: 268℃	○	-
②リグノCNF変性技術の開発 ②-1 耐熱性向上技術の開発 ②-2 熱流動性向上技術の開発	熱分解ピーク温度:385℃ 1%重量減少温度: 300℃	熱分解ピーク温度: 384℃ 1%重量減少温度:成分分離と化学変性の複合処理で、原料GPの193℃から297℃まで100℃も向上	○	-
③リグノCNF成形体製造プロセスの開発 ③-1 リグノCNF・高融点樹脂複合化プロセスの開発 ③-2 高植物度成形体製造・成形プロセスの開発	PA6において 曲げ弾性率:5.0GPa, 曲げ強度:140MPa, 引張弾性率:4.0GPa, 引張強度:90MPa, 線熱膨張係数:30ppm/K 高植物度成形体において 曲げ弾性率:14GPa, 曲げ強度:200MPa, 線熱膨張係数:40ppm/K	実用化が容易な変性でCNF強化PA6において中間目標を達成。 変性パルプは二軸混練後PA樹脂中でナノ解繊し、均一に分散することを確認。高濃度パルプ溶融押出法、微細発泡方法を開発。 高植物度成形体について、熱流動性を向上させたリグノパルプを用い、透明感のある成形体の製造に成功。線熱膨張は目標値を大きく上回る15ppm/Kを達成。曲げ弾性率、強度は目標値に達していないが、動的弾性率で14GPaを達成。 さらに、製造プロセス検討を進め、日産10kgの試料作成プラント製造に着手。	◎	-
④リグノCNFおよび樹脂複合体の計測・評価技術の開発	リグノCNF構造・反応性評価手法の検討	評価手法確立に向けた基礎的検討を実施	○	-

◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

平成29年度までの成果

項目	第二中間目標 (平成29年度末)	成果	達成度	今後の課題と解決方針
高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発	想定される木質系バイオマスから最終化学品までの実験室レベルでの一貫製造プロセスを実証する。	・実験室レベルでの一貫製造プロセスの実証を完了し、テストプラントレベルでの検討に移行。 ・パルプ直接混練法を核とした京都プロセスの改良を進めるとともに21機関へのサンプル提供を通じて様々な樹脂、樹脂部品について実用物性の観点から評価を実施。	◎	最終目標達成に向けた製造技術、サンプル評価の加速。射出成形に加え、押出成形、ブロー成型等、成形法が多様化。樹脂部品用途の拡大。

◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

テーマ2) 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発
 平成27年度までの成果

技術開発項目	中間目標	成果	達成度	今後の課題と解決方針		
前処理技術の一本化	コスト、サンプルの適応状況、更に客観的な評価データに基づき、最適な技術に絞り込む	コストデータの比較、サンプル評価結果を集計中	△ (平成28年3月達成予定)	前提サンプルの変更により、現時点で対応が難しい成分利用技術の加速・推進		
成分利用技術開発 ※詳細は各グループで報告	グループ名		達成度(目標数)			
			◎	○	△	×
	前処理G		0	3	12	1
	セルロースG		1	6	2	0
	リグニンG		3	10	4	0
糖利用G		1	6	15	0	

◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

平成 29 年度までの成果

項目	第二中間目標 (平成29年度末)	成果	達成度	今後の課題と 解決方針
一貫製造プロセス フローの構築	コスト競争力の見通しが得られた要素技術を活用し、木質系バイオマスから最終化学品までの実験室レベルでの一貫製造プロセスを実証する。	プロセス解析、コスト評価を行い、経済的に成立するスギ、ユーカリを原料とする一貫製造フロー確定。	○	H30年度からのサンプル供給スキーム、ベンチ設計、製造を実施者間で協調して進める。

◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

投稿論文	「査読付き」37件、「その他」2件
特許	「出願済」62件、「PCT出願」13件
その他の外部発表 (プレス発表等)	「学会発表・講演」185件、「新聞・雑誌等への掲載」76件、「展示会への出展」26件、「受賞」6件、「フォーラム等の開催」4件

IV. 実用化・事業化の見通しについて

研究開発項目①非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発
原料バイオマスの安定供給体制、実証したプラントの生産設備の強みを十分に活かし開発した一貫製造プロセスでの、実用化・事業化を進めていく。テーマ毎の実用化・事業化に向けた戦略を以下に示す。

テーマ 1) 植物性イソプレノイド由来高機能バイオリマーの開発
・バイオマスの安定供給のため海外に独資法人(中国)を設立して輸出入の事業拠点を創立、同時に200haの自社農園を設立してバイオマスの安定供給を実施。
・社内に機能性材料事業推進室を設立して準事業部体制を取っている。
・自社で精製プラントを設立しパイロット生産装置で年産10トンの供給体制を確立した。量産生産装置の設計等も実施している。

テーマ 2) 非可食性バイオマス由来フルフラール法 THF 製造技術開発
「ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造」
[原料の再調査と市況の注視]
・安価で入手可能な原料について、再調査を実施する。
・フルフラールの市況を注視し、パイロット以降の検討準備を進める。
[パイロットスケールでの検討]
・ベンチスケールでの検討結果をもとに、パイロット設備を設計・製作して、フルフラール製造試験を行い、品質についてはユーザー評価にて確認する。
[事業化]
・パイロットスケールでの検討結果をもとに、実機プラント設備を設計・製作し、フルフラールを量産化する。
「フルフラールからの THF 製造」
[市況の注視]
・石化製 THF 価格下落等のため、市況を注視しつつ、実用化時期を判断
[安価フルフラールの大量入手の検討]
・新規な FRL 製造技術開発を実施中
・農産廃棄物→バイオエタノール等の副生 C5 糖からのフルフラール生産を検討実施

研究開発項目②木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発
既存の紙パルプ工場及び化学工場の強みを十分に活かして一貫製造プロセスを開発し、実用化・事業化に取り組んでいく。テーマ毎の実用化・事業化に向けた戦略を以下に示す。

テーマ 1) 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発
・成分分離は既存のパルプ化設備を極力利用することで設備投資抑制
・製紙工場の利点(原料、立地、水、電力、排水処理設備など)を十分に生かす
・紙製造も並行して可能
・リグノ CNF 及び樹脂コンポジット(マスターバッチ)の製造設備を新設

テーマ 2) 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発
製紙工場、化学工場の強みを生かしたシナジー効果で日本の産業界強化を図る。
<製紙工場の強み>
・原材料(集荷力、植林技術、社有林)

	<ul style="list-style-type: none"> ・水（用水設備、排水処理など） ・エネルギー設備（エネルギー回収） ・現有設備活用可能性 <p><化学工場の強み></p> <ul style="list-style-type: none"> ・コアケミカルズからの多種製品への展開能力 ・現有ユーティリティの利用 ・製品の海外販売展開力 	
V. 基本計画に関する事項	作成時期	平成 25 年 5 月 作成
	変更履歴	平成 26 年 3 月 改訂（根拠法変更に伴う修正） 平成 29 年 2 月 改訂（研究開発項目追加に伴う修正）

プロジェクト用語集

研究開発項目①助成事業

テーマ1 「植物イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発」

用語（日本語）	English	用語の説明
バイオトランスポリイソプレン	Biotranspolyisoprene	トランス型-1.4 ポリイソプレンの別名でトチュウ由来の高分子
トチュウ	Eucommia	中国原産の木本植物、全草にバイオトランスポリイソプレンを含む
反発係数	Coefficient of restitution	ゴルフボール業界で用いる係数値
スカッフ特性	Scuff resistance	ゴルフボール業界で用いるボールの傷付き度を示す数値
スピン数	Spin rotation	ゴルフボールの回転数、飛距離などに関する
炭素繊維強化バイオ素材	Carbon fiber reinforcement of biomass material	Pan 系炭素繊維を焼成しミルドファイバー化した素材とバイオトランスポリイソプレンの混合物
マスターバッチ	Master Badge	最終条件（製品）を作る前の、うすめる前の「かたまり」の事
オープンロール	open roll mixer	ロールをそれぞれ別のモータで駆動する混練機です。ロール間に発生する強力な剪断作用により機能性材料を創造
シーティング	Sheeting apparatus	材料をシート化させる装置
JIS 試験片	JIS standard of sample	JIS 規格に該当する試験サンプル
ムーニー粘度	Mooney viscosity	未加硫ゴムの粘度と加硫特性を測定する装置である

テーマ2 「非可食性バイオマス由来フルフラール法 THF 製造技術開発」

用語（日本語）	English	用語の説明
フルフラール	Furfural	芳香族アルデヒドの一種。ジエン類を抽出する溶媒や合成ゴムの原料などに使用される。
ヘミセルロース	Hemicellulose	植物細胞壁中に含まれる多糖類のうちセルロース、ペクチンを除いた多糖類の総称。
ポリテトラメチレンエーテルグリコール	Poly tetramethylene ether glycol (PTMG)	ポリウレタン樹脂の原料。スパンデックス繊維を始め、人口皮革、エストラマー等を使用される。
林地残材	Forest scraps	樹木を伐採した時に発生する枝、葉、樹皮。
カッターミル	Cutter mill	回転するローターに取り付けられたカッター刃とケーシングに取り付けられた固定刃により、エッジで挟み切るようにして破砕する装置。
THF(テトラヒドフラン)	Tetrahydrofuran	C_4H_8O の化学式で示される飽和環状エーテル構造を有する化学品で延性繊維裁量の原料や溶剤として用いられる。
フラン	Furan	C_4H_4O の化学式で示される不飽和環状エーテル構造を有する化合物でフルフラールから THF への反応ルートの中間体。
担持金属触媒	Supported Metal Catalyst	触媒作用に活性なプラチナなどの貴金属微粒子を活性炭やアルミナなどの担体の表面に高分散化して固定し、効率を高めた固体触媒。実用的にはペレット化して使用される。
固定床気相流通反応器	Gas Phase Continuous Fixed-bed Reactor	固体触媒を管型の反応器に装填し、反応基質を含むガス状の流体を通じて反応を進行させる反応器で出口からは生成物を含むガス状気体が排出される。
連続反応プロセス	Continuous Reaction Process	長時間連続的に原料を反応器に投入して生成物を抜き出すプロセス。
溶媒	Solvent	対象となる化合物を溶解し均一な液体に保つことができる液体。
脱カルボニル（反応）	Decarbonylation	アルデヒド基（-CHO）を有する化合物から一酸化炭素（CO）を取り出す化学反応。
水素化（反応）	Hydrogenation	炭素-炭素の不飽和結合やアルデヒド基、カルボニル基に水素を付加させて、それぞれ飽和結合やOH基（アルコール）に変換する化学反応。

研究開発項目②委託事業

テーマ 1 「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」

用語（日本語）	English	用語の説明
セルロース ナノファイバー	Cellulose nanofiber	植物繊維をナノサイズまでほぐした次世代バイオマス素材。鋼鉄と比較して5分の1の軽さで、その5倍以上の強度、ガラスの50分の1の低線熱膨張性など優れた力学的特性を有している。
リグノセルロース ナノファイバー	Lignocellulose nanofiber	成分分離過程で、セルロース表面にリグニンを残し製造するセルロースナノファイバー。セルロースナノファイバーより耐熱性に優れている。
ポリプロピレン ・ポリエチレン	Polypropylene, Polyethylene	自動車部品や家電部品で多用されている、軽量の熱可塑性樹脂
ナイロン6	Nylon 6 (Polyamide 6)	高耐熱性、高耐衝撃性の熱可塑性樹脂
繊維強化樹脂	Fiber reinforced plastic	強度、衝撃特性などの向上を目的とし、繊維で強化した樹脂材料
二軸押出機	Twin screw extruder	二本のスクリー間で溶融した樹脂などを混練する装置

テーマ 2 : 「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」

用語 (日本語)	English	用語の説明
ソーダ蒸解	Soda process	化学パルプ製造法の一つで、木材およびその他の繊維原料を水酸化ナトリウムを主成分とする蒸解液で蒸解する。アントラキノン化合物を蒸解助剤として使用し、ソーダアントラキノン蒸解と呼ばれる事もある。
クラフト蒸解	Kraft process	木材およびその他の繊維原料を、水酸化ナトリウムと硫化ナトリウムを主成分とする薬液で蒸解するパルプ製造法。ナトリウム分の補充に硫酸ナトリウムを使用し、これは回収工程で還元されて硫化ナトリウムとなる。よって、硫酸塩法とも呼ばれる。
アントラキノン	Anthraquinone	C ₁₄ H ₈ O ₂ カルボニル基の位置により 3 種類の異性体が存在するが、通常 9,10-アントラキノンを指す。製紙関連では、蒸解時の脱リグニン促進剤および収率向上剤として使用される。パルプのアルカリ蒸解助剤としては、アントラキノン(AQ)とジヒドロキシアントラセン(DDA)が有名である。
リグノブースト法	Lignoboost process	二酸化炭素で黒液を中和し、フィルタープレスで固形分を分別後、ろ液を硫酸で酸性化して、リグニン単離とアルカリ回収の両工程を両立させたリグニン回収プロセス。
苛性化	Causticizing	パルプ工業で、クラフト法やソーダ法の回収薬品から調製した緑液に含まれる炭酸ナトリウムを生石灰（酸化カルシウム）と反応させて水酸化ナトリウムに再生するプロセス。生石灰は炭酸ナトリウムとイオン交換して炭酸カルシウム（消石灰）になり、これは石灰キルンで焼成され生石灰に再生される。
H ファクター	H-factor	100℃における脱リグニン反応速度を 1 として他の温度における相対速度をアレニウス式（=43.3-16113/T）より求め、その温度における時間との積を H ファクターとする。 $\text{Hファクター} = \int_0^t \exp(43.2 - 16113/T) dt$ <p style="text-align: center;">(t は時間)</p>
パルプ粘度	Pulp viscosity	パルプを銅エチレンジアミン液に溶かした溶液の粘度。この希釈溶液の粘度からセルロース重合度を計算する（JIS P8101 など）。
黒液	Black liquor	クラフトパルプ法などのアルカリパルプ化法の排液。黒色で、蒸解液に含まれている無機物と植物から溶出したリグニンなどの有機物を含む。大部分は回収され、蒸解液を再生するのに使用される。
地球釜	Digester	木材等や古紙等を蒸煮する釜。大きな球体で、ゆっくり回りながら蒸煮するため、地球釜と一般に言われている
超臨界 CO2	Supercritical CO2	臨界温度 31℃、臨界圧力 7.4MPa 以上の状態の CO2 を超臨界 CO2 と称している。超臨界状態になると、気体と液体の密度が同じ値となるため、気液界面がなくなる。超臨界 CO2 はベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの疎水性有機溶剤と密度、粘度、誘電率が変わらなくなるため、疎水性

		有機溶剤の代替溶剤として期待されている。今回は、バニリンを超臨界 CO ₂ で抽出する。
マイクロ混合器	Micromixer	1mm 以下のマイクロオーダーの流路をもつ複数流体の混合器。低粘度流体は高 Re 数の乱流を用いて迅速、かつ均一に流体を混合できる。また高粘度流体は層流となるため、流路分割により分子拡散を生じる流体界面積を増加させることで迅速、かつ均一に流体を混合できる。
HPLC 法	High performance Liquid Chromatography method	高速液体クロマトグラフ分析：液体を溶離液とするクロマトグラフ分析法であり、液体に含有される有機物混合物を分離するとともに、存在量を分析する手法
溶剤比(S/F)	Solvent feed Ratio	原料 Feed に対して、操作に要した溶媒量の比率で、この値が小さいと少量の溶媒にて目的とする操作が可能ということになり、効率化の指標である
β-O-4 結合	β-O-4 linkage	リグニンの代表的な分子内結合様式でアルカリ蒸解中に分解される。
ライフサイクルアセスメント (LCA)	Life Cycle Assessment	製品やサービスのライフサイクル全体における環境負荷を定量的に評価する手法
温室効果ガス (GHG)	Greenhouse Gas	二酸化炭素やメタンなどの温室効果をもたらす気体の総称
回収ボイラー	Recovery boiler	クラフトパルプ製造時に、蒸解排液（黒液）を濃縮し燃焼してアルカリとイオウをスマルトとして回収すると共に、蒸気と電気をエネルギーとして生産するボイラーを回収ボイラーという。
クラソンリグニン	Klason lignin	リグニンの単離・定量法の一つ。試料を硫酸で加水分解して糖分を除き、得られた残渣をリグニンとする。
直接苛性化	Direct causticizing	ソーダ蒸解の黒液と酸化鉄粉を混合し、高温の流動床で反応させて鉄酸ソーダを生成し、後水蒸気で水酸化ナトリウムを再生する方法。カルシウム化合物によるイオン交換を伴わないので直接苛性化と呼ばれる。イオウ分を含むクラフト法には適用できない。
GC-MS 法	GC-MS method	ガスクロマトグラフ質量分析：ガスクロマトグラフを直結した質量分析計であり、有機物が混合した物質の化学組成を分析する手法。
GPC 法	GPC method	ゲル浸透クロマトグラフィー：分子サイズの違いに基づき分離を行なう液体クロマトグラフィーの一種。物質の平均分子量、分子量分布を測定する分析手法。
TMA 法	TMA method	熱機械分析：温度、荷重に対する材料の機械的特性を評価する分析手法。
DSC 法	DSC method	示差走査熱量測定：測定試料と基準物質との間の熱量の差を計測することで、融点、ガラス転移点、反応熱などを測定する分析手法。
セルロース	Cellulose	β-D-グルコース(分子式 C ₆ H ₁₂ O ₆)が β-1,4 結合により直鎖状に重合した天然高分子であり、分子式 (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n で表される炭水化物（多糖類）のこと。植物中に存在する主成分の一つ。
α-セルロース	α-cellulose	セルロースのうち、17.5%水酸化ナトリウム水溶液に溶解しない部分。

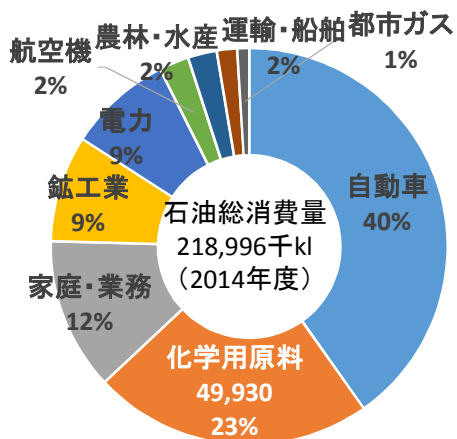
オリゴ糖	Oligosaccharide	数個の単糖（グルコースに代表されるヘキソースやキシロースに代表されるペントース等）が重合した低分子ポリマー。
グルコース	Glucose	分子式 $C_6H_{12}O_6$ で表される単糖の一種。ブドウ糖とも呼ばれる。天然高分子であるセルロースやデンプンの構成成分。
レブリン酸	Levulinic acid	4-オキソペンタン酸とも呼ばれる有機酸。分子式 $C_5H_8O_3$ で表される。本プロジェクト中では GVL の合成原料である。
レブリン酸エステル	Levulinic acid ester	アルコールの水酸基とレブリン酸のカルボキシル基が脱水縮合して得られるエステル化合物。レブリン酸メチルやレブリン酸エチル等がある。本プロジェクト中では 4-MP の合成原料である。
γ -バレロラク톤 (GVL)	γ -Valerolactone	分子式 $C_5H_8O_2$ で表される 5 員環の環状エステル化合物。レブリン酸、又はレブリン酸エステルを還元・環化させることで得られる。本プロジェクト中では 4-MP の合成原料である。
4-メチルペンテン酸 (4-MP)	Methyl 4-Pentenoate	分子内にオレフィン部位とエステル部位を有する二官能化合物。分子式 $C_6H_{10}O_2$ で表される。本プロジェクト中では、エンブラ用モノマーの合成原料である。
エンブラ用モノマー	Monomer for engineering plastic	エンジニアリングプラスチック（強度や耐熱性に優れたプラスチックの一群、略してエンブラ）の構成成分。
フミン質	Humins	糖類の水熱分解における中間体等が重縮合することで生成する暗色（褐色から黒色）で無定形の有機物。
2-デオキシシロイノソース (DOI)	2-Deoxy-scylo-inosose	右図の構造式を持つ化合物。 <i>Bacillus circulans</i> という微生物が抗生物質ブチロシンを生産する際の合成中間体として見出された。
1,2,4-トリヒドロキシベンゼン (THB)	1,2,4-Trihydroxybenzene	右図の構造式を持つ化合物。 DOI から高収率で得られる。 有機合成的手法では、合成が困難と言われている。
2-ヒドロキシ 4,5-ジメトキシ安息香酸フェニル (DBAP)	2-Hydroxy-4,5-dimethoxybenzoic acid phenylester	右図の構造式を持つ化合物。 医薬品原料として有用。 DOI から合成可能。
1,2,4-トリス (グリシジルオキシ) ベンゼン (TGB)	1,2,4-Tris(glycidyl-oxy)benzene	右図の構造式を持つ化合物。 エポキシ樹脂の原料として有用。 DOI から合成可能。

I. 事業の位置付け・必要性について

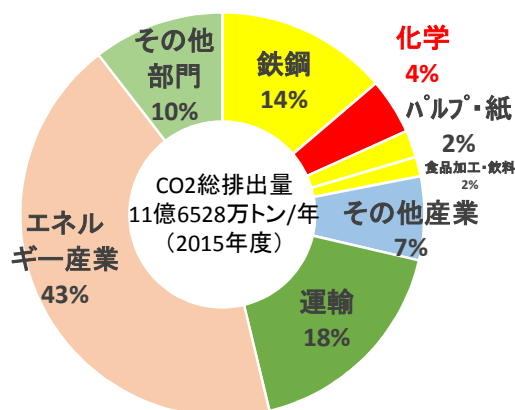
1.事業の背景・目的・位置付け

1.1 事業の背景

我が国の化学品の大半は石油由来の原料から製造されており、現状では石油消費量の約 23%を原料として使用する等、化学産業は化石資源を大量に消費している。さらに、我が国の化学品の製造では、産業部門全体の約 16%、日本全体の約 4%の CO₂を排出している。



出典:石油連盟「今日の石油産業2016」より作成



出典:独立行政法人国立環境研究所 温室効果ガス排出量・吸収量データベース

図 I-1 石油製品の用途別消費量

図 I-2 我が国のエネルギー起源 CO₂ 排出割合

一方、世界的に石油消費量が拡大する中、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスク、CO₂ 排出量の増大に伴う温暖化問題に直面しており、化学品製造の革新的イノベーションの実現により、こうした課題を乗り越えていくことが急務となっている。将来的に石油資源の供給リスクを克服し、かつ、持続可能な低炭素社会を実現していくためには、再生可能な原料である非可食性バイオマスの利用等、様々な非石油由来原料への転換が必要である。

このような背景から、非石油由来原料として、非可食性バイオマスを活用した化学品製造プロセス開発が世界的に活発化してきている。例えば、米国において、平成 12 年頃から木皮由来フェノールからの木材接着剤の開発等の非可食性バイオマス由来の化学品製造が検討されている。またヨーロッパにおいて、平成 20 年頃から木材の前処理技術の開発や、木質系バイオマス複合材の開発等の非可食性バイオマス由来の化学品製造が検討されている。



図 I-3 事業のイメージ

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（以下、「NEDO」という。）では「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発」において平成21年度から平成24年度まで、非可食性バイオマスの利活用による化学品製造プロセスを開発した（プロジェクト名称「化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発」）。このプロジェクトにおいては、例えば、木質系バイオマスから抽出したリグニンを活用したリグニン樹脂の開発等、非可食性バイオマスから得られるセルロース、ヘミセルロース、リグニン等を個別に活用する化学品製造プロセスの基盤技術開発を推進した。

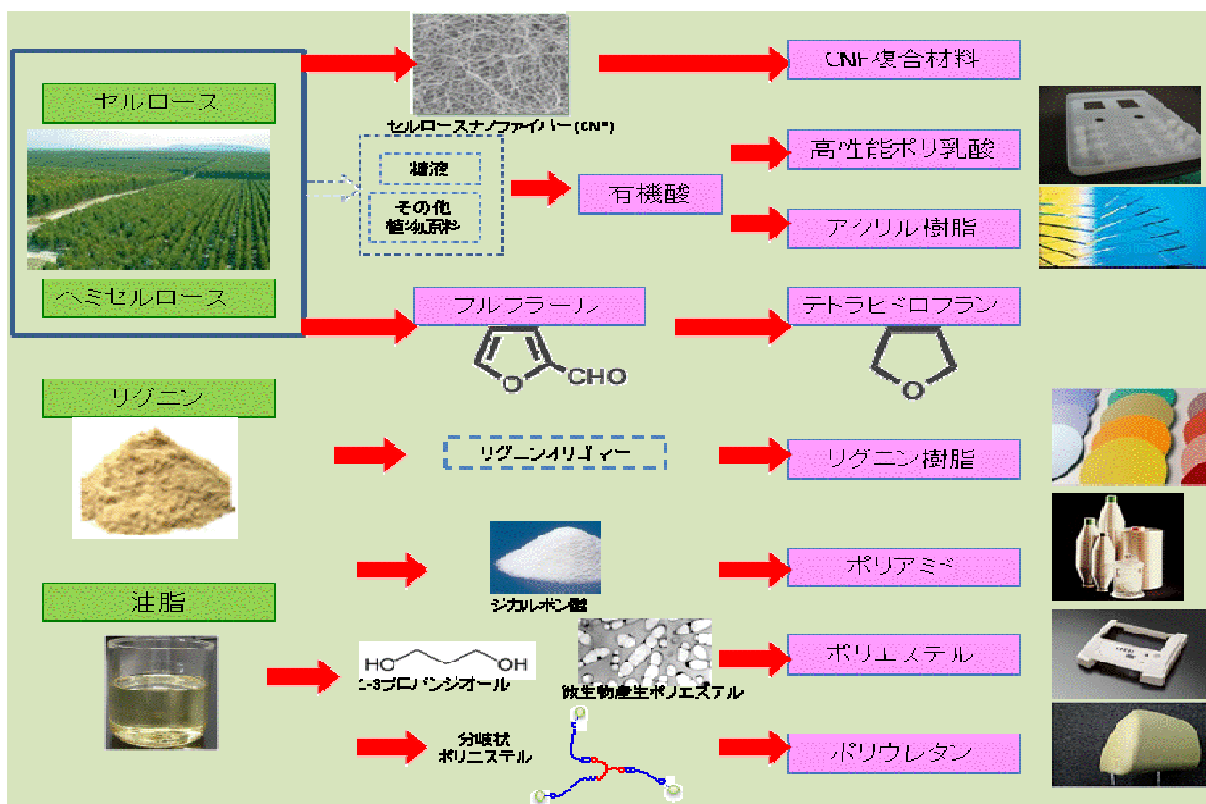


図 I-4 「化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発」全体像

1.2 事業の目的及び意義

国内においては、非可食性バイオマスからの化学品製造プロセス開発は、これまでに、基盤技術開発が進められているものの実用化に達しているものは少ない。

したがって、このような開発を促進し、早期の実用化を加速することは、石油枯渇等の原料リスクを早期に低減するために重要である。

また、再生可能な原料である非可食性バイオマスを利用した省エネルギーな化学品製造プロセスの実現は、二酸化炭素の排出量削減につながり、持続可能な低炭素社会を実現するために、重要である。

そこで、本プロジェクトでは研究開発項目①として、前処理技術が簡易で、早期実用化が期待できる、草本系バイオマス等の非可食性バイオマスから化学品までの一貫製造のための実用化技術の開発を助成事業により実施する。

一方、非可食性バイオマスのうち木質系バイオマスは、原料調達面で安定的に大量入手の可能性があるため、その活用は重要である。しかしながら、その実用化には、石油由来化学品に対してコスト競争力が必要であり、木質系バイオマスから得られるセルロース、ヘミセルロース、リグニンの3成分を無駄なく有効活用できるプロセス等の開発が重要である。また、木質系バイオマスの利用においては前処理技術の難易度が高い等、多くの開発要素が残されている。

そこで、研究開発項目②として、実験室レベルでの前処理技術や有効成分を無駄なく活用するプロセスの要素技術開発、それらの要素技術を活用した一貫製造プロセスの構築、実験室レベルからベンチスケールへのスケールアップ技術の開発等、実用化までに時間を要する木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセス開発を、委託により実施する。

【研究開発項目】

①非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発（助成事業(2/3)、4年）

前処理技術が簡易で、早期実用化が期待できる、草本系バイオマス等の非可食性バイオマスから化学品までの一貫製造のための実用化技術を開発し、**ベンチスケールで一貫製造プロセスを実証**する。

②木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発（委託事業、7年）

前処理技術や有効成分を無駄なく活用するプロセスの要素技術開発等、実用化までに時間を要するが、原料調達面で安定的に大量入手の可能性がある木質系バイオマスから化学品までの**一貫製造プロセスを開発し、ベンチスケールで実証**する。

【事業期間】

- ①平成25～28年度(4年間)
- ②平成25～31年度(最長7年間)

【予算総額】

- ①3億円
- ②68億円(推定) 計71億円(推定)

【事業計画】

	H25FY	H26FY	H27FY	H28FY	H29FY	H30FY	H31FY
研究開発項目① (助成事業)	実用化技術開発／ベンチスケール実証				事後		
研究開発項目② (委託事業)	要素技術開発		中間	ラボスケール実証	中間	ベンチスケール実証	
			(今回評価対象外)		安全性評価手法開発、特性評価		

図 I -5 事業の概要 (その 1)

【研究開発テーマ】

研究開発項目①(助成事業)

- 助成(1)
 - ・植物イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発
 <日立造船>
- 助成(2)
 - ・非可食性バイオマス由来フルフルール法THF製造技術開発
 <王子ホールディングス、三菱ケミカル>

研究開発項目①(助成事業):事後評価
 研究開発項目②(委託事業):中間評価

研究開発項目②(委託事業)

- 委託(1)
 - ・高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発
 <京都大学、他4機関>
 - ・セルロースナノファイバー安全性評価手法の開発 (今回評価対象外)
 <産総研、他4機関>
 - ・木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価 (今回評価対象外)
 <森林総研、他9機関>
- 委託(2)
 - ・木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発
 <日本製紙、他17機関>

図 I -6 事業の概要 (その 2)

本プロジェクトは、非可食性バイオマスの特徴を生かしやすいポリアミドといった高性能プラスチック等の高付加価値品を主なターゲットとし、非可食性バイオマス原料への転換を目指す。

■バイオマス原料調達～化学品までの一貫製造プロセス開発

○製紙メーカーと化学メーカー等が連携して技術開発推進

■バイオマス由来成分の分子構造を最大限に活用 <化学工業における品種別生産量比率>

○C5、C6といった木質成分の特徴的な構造を活用

○主要3成分を無駄なく同時活用
 (セルロース、ヘミセルロース、リグニン)

■高機能化・高付加価値化

○ポリアミドなどの高付加価値品を主なターゲットとする

■信頼性向上、原料供給・品質管理強化 (今回評価対象外)

○セルロースナノファイバー安全性評価手法の開発(平成29年度～)

○木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価(平成29年度～)

品種	比率 (%)
ポリエチレン	24%
ポリプロピレン	22%
ポリ塩化ビニル	14%
PET	7%
ポリスチレン	11%
熱可塑性樹脂	14%
熱硬化性樹脂	6%
その他	2%

生産量計: 1250万t

本事業の対象領域: 熱可塑性樹脂

出典: 化学工業統計年報(2010)より作成

図 I -7 事業の特徴

1.3 事業の位置付け

1.3.1 政策的位置付け

本事業は、経済産業省が推進する 7 つの「イノベーションプログラム」のうち、「ナノテク・部材イノベーションプログラム」の一環として取り組まれた「グリーンサステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発」の 4 テーマのうちの 1 つ「化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発」を継承するものである。

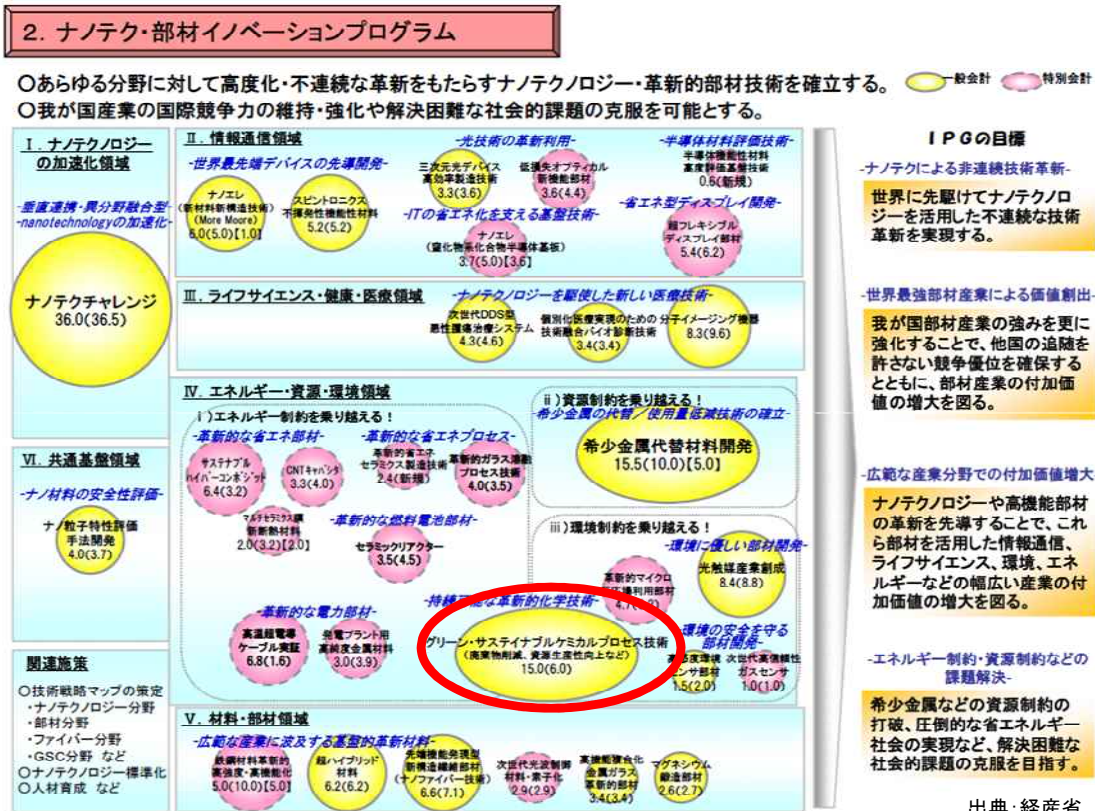


図 I-8 ナノテク・部材イノベーションプログラムの概要

本事業の立上げ時には、図 I-9-1、I-9-2 に示すように、バイオマス活用推進基本計画（平成 22 年 12 月 17 日、閣議決定）、第 4 期科学技術基本計画（平成 23 年 8 月 19 日および平成 28 年 1 月 22 日閣議決定）やバイオマス事業化戦略（平成 24 年 9 月 6 日、バイオマス活用推進会議）などにバイオマスリファイナリーの推進が明記されるとともに、バイオマテリアルに関する研究・実証・実用化に向けたロードマップが示されている。

■ バイオマス活用推進基本計画(平成22年12月17日、閣議決定)

第4 バイオマスの活用に関する技術の研究開発に関する事項 5. 低炭素社会の実現に向けて長期的に取り組むべき技術開発の方向性 ②バイオマス・リファイナリーの構築

バイオマスを汎用性のある化学物質に分解・変換する技術の開発を進めるとともに、バイオマス製品等の用途に応じてこれらの物質から高分子等を再合成する技術の開発を体系的に推進する。

■ 第4期科学技術基本計画(平成23年8月19日、閣議決定)

Ⅱ. 将来にわたる持続的な成長と社会の発展の実現 3. グリーンイノベーションの推進

(1) 目指すべき成長の姿

世界各国が将来の成長の鍵として、脱化石燃料に向けた熾烈な競争を展開する中、これらの技術やシステムの国内外強力で推進し、我が国の持続的な成長を実現する。

(2) 重要課題達成のための施策の推進

製造部門における化石資源の一層の効率的利用を図るため、…グリーンサステナブルケミストリー、バイオリファイナリー、革新的触媒技術に関する研究開発を推進する。

■ バイオマス事業化戦略(平成24年9月6日、バイオマス活用推進会議)

Ⅱ バイオマスを活用した事業化のための戦略 戦略3 出口戦略(需要の創出・拡大)

(6) 付加価値の高い製品の創出による事業化の推進

化学品等の付加価値の高い製品の製造・販売や、糖等の汎用物質を基点に多様な化学品やエネルギーを効率的に併産するバイオリファイナリーの構築による事業化を推進する。

図 I -9-1 バイオマス原料に係る研究開発に関する主要な閣議決定文書等

技術	原料	製造物	技術レベル 電化 → 低炭素 → 脱炭素 → 気候変動	技術の現状	技術的な課題
藻類由来液体燃料製造(第3世代)	無硫黄類、大型藻類	液体燃料(軽油代替、ジェット燃料等)	研究 → 実証 → 実用化	① 油分生産性の高い藻類を大量培養し、油分の抽出・精製等によって軽油代替、ジェット燃料を製造する技術で、技術的には研究段階。	① 生産性の高い藻類の探索・育成 ② 自然光での微細藻類の大規模栽培技術の確立 ③ 光エネルギー変換効率が高く安価な培養槽の開発 ④ 藻体残渣の低減・利用技術の開発(飼料・肥料、他) ⑤ 低コスト化のためのプロセス-貫システム(培養・回収(収集・乾燥)・油分抽出・精製)の確立
バイオマテリアル	①糖質・澱粉質系 ②リグニン/セルロース系 ③セルロースナノファイバー	バイオプラスチック・素材	① 実用化(一部研究段階) ② 研究 → 実証(一部実用化) → 実用化 ③ 研究 → 実証(一部実用化) → 実用化	① 各種バイオマスからポリ乳酸やプラスチック・素材を製造する技術で、とうもろこし等糖質・澱粉質系は実用化(木質等リグニン/セルロース系は研究・実証段階)。 ② 紙パルプ製油工程や木質バイオマス変換工程で発生するリグニンを活用し、付加価値の高い樹脂・化学原料等を製造する技術で、技術的には研究・実証段階。 ③ 木質バイオマスからセルロース繊維を精製し、ポリオレフィン等の樹脂と複合化し、各種部材を製造する技術で、技術的には研究・実証段階。	① 製造コストの削減(化石資源由来プラスチックと競合) ② 量産化技術の開発 ③ 各種バイオマス由来のリグニン/セルロース等を効率的に発酵性糖質に変換する技術の確立 ④ 低コストで高機能のポリ乳酸やプラスチック・素材を製造する技術の確立 ⑤ 新規芳香族化合物の探索(原料バイオマス中のリグニンの有効利用法に資するため)
バイオリファイナリー	糖質・澱粉質系、木質系、草本系等	バイオマス由来物質を基点に多様な化学品、エネルギーを生産	研究 → 実証 → 実用化	① 各種バイオマス由来の発酵性糖質等を基点に多様な化学品・エネルギー物質(アルコール、有機酸、アミノ酸、ポリマー原料、輸送用燃料等)並びに熱・電気などのエネルギーを効率的に併産する総合技術システムで、個々の単位技術の現状と課題は、それぞれの技術によって異なるが、総合的利用技術の開発は研究・実証段階。 ② バイオマス原料の前処理と糖化技術にセルロース系発酵(第2世代)と同等技术が利用可能。	① 各種バイオマス由来のリグニン/セルロースを効率的に発酵性糖質に変換する技術の確立 ② 新規芳香族化合物の探索(原料バイオマス中のリグニンの有効利用法に資するため) ③ 発酵阻害物質を含まない糖質の生産・発酵阻害を起さない発酵技術の開発 ④ バイオマス構成成分、代謝物等を総合的・効率的に既存あるいは新規の有用物質に変換する技術の開発 ⑤ 高付加価値な長炭素鎖を持つモノマー生産のための植物・微生物のバイオプロセス改変技術の確立

出典: バイオマス事業化戦略(平成24年9月6日、バイオマス活用推進会議)

図 I -9-2 主要なバイオマス利用技術の現状とロードマップ(抜粋)

近年では、図 I -10 に示すように、第5期科学技術基本計画(平成28年1月22日、閣議決定)やバイオマス活用推進基本計画(平成28年9月16日閣議決定)などにバイオマスからの化学品等の製造・利用技術に取り組むことが明記されている。

また、セルロースナノファイバーについて、日本再興戦略の各年度版や未来投資戦略2017(平成29年6月9日、閣議決定)などに国際標準化や製品化に向けた研究開発等の推進が明記されるとともに、平成26年6月に産学官コンソーシアムで

ある「ナノセルロースフォーラム」設立や、同年 8 月には「ナノセルロース推進関係省庁連絡会議」が創設されている。

■ **第5期科学技術基本計画(平成28年1月22日、閣議決定)**
 第3章 経済・社会的課題への対応 (1)持続的な成長と地域社会の自律的な発展
 ①エネルギー、資源、食糧の安定的な確保 ii)資源の安定的な確保と循環的な利用
 ・バイオマスや廃棄物からの燃料や化学品等の製造・利用技術(略)の研究開発等にも取り組む。

■ **バイオマス活用推進基本計画(平成28年9月16日、閣議決定)**
 第4 バイオマスの活用に関する技術の研究開発に関する事項 4. バイオマス・リファイナリーを構築する技術の研究開発 (1)バイオマスを効率的に有用物質に変換する技術の開発
 ・セルロースやヘミセルロース等を糖化して化成品を合成する技術、木質バイオマスからリグニンを抽出して高強度・高耐熱性等を有する化成品を合成する技術など、バイオマスのマテリアル利用を進めて行くために必要な変換技術等の研究開発を推進していく。

<CNF(セルロースナノファイバー)>

■ **日本再興戦略 改訂2014(H26.6.24)、改訂2015(H27.6.30)、改訂2016(H28.6.2、閣議決定)**
 ・(略)、セルロースナノファイバー(鋼鉄と同等の強さを持つ一方で、重量は5分の1という特徴を持つ超微細植物結晶繊維)の国際標準化・製品化に向けた研究開発、(略)を進める。※ ※ 改訂2016の記載。

■ **経済財政運営と改革の基本方針2016(骨太方針2016)(平成28年6月2日、閣議決定)**
 ・「森林・林業基本計画」に基づき、豊富な森林資源を循環利用しつつ、地方創生にもつながるCLTやCNF等の新たな木材需要の創出、国産材の安定的・効率的な供給体制の構築等を推進する。

■ **未来投資戦略2017(平成29年6月9日、閣議決定)**
 ・セルロースナノファイバーやリグニン等について、国際標準化や製品化等に向けた研究開発を進める。(P150)

<参考>・平成26年6月1日、「ナノセルロースフォーラム」設立。産学官コンソーシアム。
 ・平成26年8月1日、「ナノセルロース推進関係省庁連絡会議」創設。農水・文科・経産・環境省の政策連携。

図 I - 10 バイオマス原料に係る研究開発に関する主要な閣議決定文書等 (近年)

1.3.2 国内外の研究開発の動向と比較

本事業への活用を目的に NEDO 調査事業「バイオマスを活用した化学品製造プロセス開発に係る最新動向分析」(平成 26 年 6 月)、「非可食性バイオマスを活用するスマート化学生産システムに関する調査」(平成 28 年 3 月)を実施した。同調査結果より、バイオマスを活用した化学品の研究開発動向、バイオマス由来化学品の開発状況、バイオマスの前処理技術の研究開発・実用化の動向等を示す。

(1) 国内外の研究開発動向

バイオマスを活用した化学品の研究開発・実用化事例は、アジア、欧州、北米での事例が多い。国別では、米国と日本が突出しており、ドイツ、中国、フランスが続く。

表 I -1 バイオマスを活用した化学品の研究開発・実用化事例数（地域・国別）

地域	事例数	国別
アジア	123	日本(88)、中国(20)、台湾(5)、その他(10)
欧州	107	独(33)、仏(20)、蘭(17)、伊(12)、英(8)、その他(17)
北米	97	米(91)、加(6)
南米	16	ブラジル(16)
オセアニア	1	オーストラリア(1)
アフリカ	1	南アフリカ(1)
合計	345	

表 I -2 欧米におけるバイオマス由来化学品開発国家プロジェクトの状況

地域・国	主管	分野	プロジェクト数	助成金額	時期
米国	DOE/EERE	糖・炭化水素派生品	3	\$6.6M	2013年1月～
米国	DOE/EERE	統合バイオリファイナリ	6	\$213M	
米国	USDA/NIFA		12	\$12.6M以上	2012年～
米国	USDA/ARS		14	不明	2007年～
欧州	FP7		17	不明	2007年～

DOE Department of Energy (エネルギー省)
 EERE Office of Energy Efficiency & Renewable Energy (エネルギー効率・再生可能エネルギー局)
 USDA United States Department of Agriculture (アメリカ合衆国農務省)
 NIFA National Institute of Food and Agriculture (国立食糧農業研究所)
 ARS Agricultural Research Service
 FP7 Seventh Framework Program for Reserch (第7次研究枠組み計画)

(2) バイオマス由来化学品の開発状況

主要ポリマーの開発状況は図 I -11 の通りである。商業化に至っている化学品でも生産能力の合計は数千～数万 t クラスのものが多い。

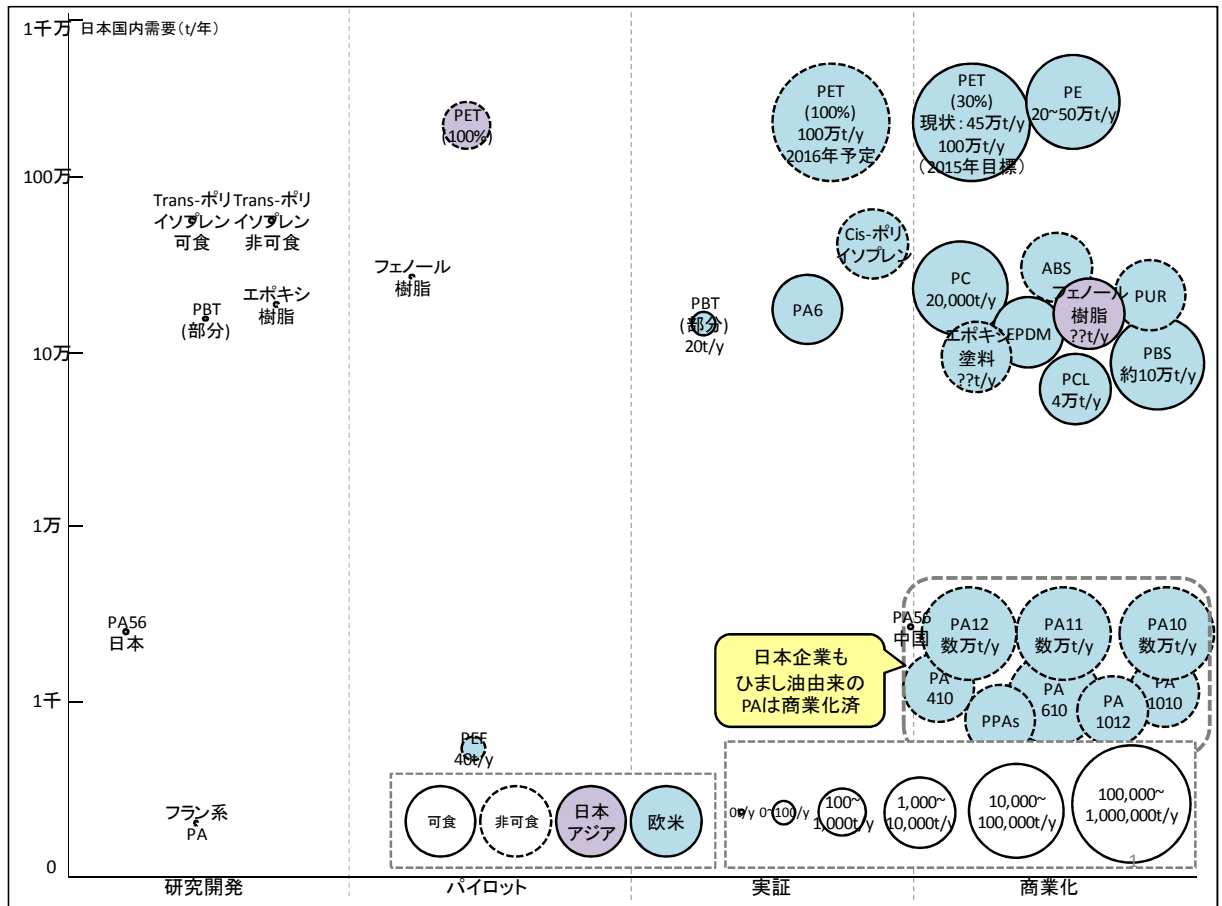


図 I -11 バイオマス由来ポリマーの開発状況概観

モノマーおよび中間体の開発状況をマップ化したものは図 I -12 の通りである。商業化に至っている製品の中には、生産能力の合計が数十～数百万 t クラスのものも複数あり、比較的大規模に生産が始まっている化学品も見受けられる。

非可食性のバイオマスに由来する化学品に目を向けると、商業化しているのはエピクロロヒドリン（グリセリン由来）やセバシン酸（ヒマシ油由来）などの植物油脂に由来する化学品が大半である。

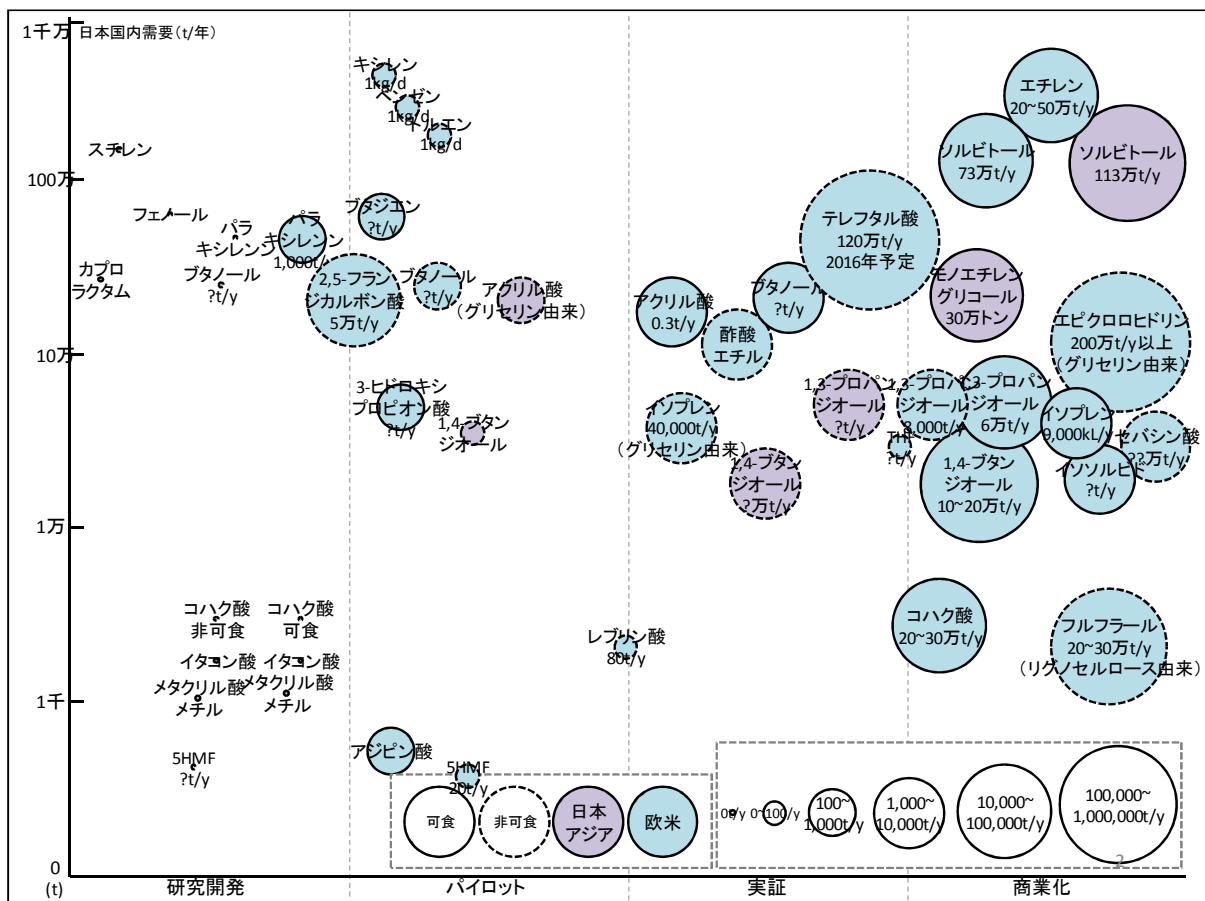


図 I-12 バイオマス由来モノマー/化学品の開発状況概観

(3) バイオマスの前処理技術の研究開発・実用化の動向

表 I-3 にバイオマスの前処理技術に関する研究開発・実用化の動向を示す。

表 I-3 前処理技術関連キープレイヤーの状況

No	社名	国・地域	技術分類	可食/非可食	開発フェーズ	業態
1	Kior	米国	メカノケミカル+触媒処理	非可食	商業化	再生可能燃料製造
2	Direvo Industrial Biotechnology	ドイツ	酵素処理	非可食	商業化	生物化学関連技術開発
3	Qteros	米国	微生物利用 (システム開発)		—	バイオエタノール製造
4	Du Pont	米国	有機溶媒処理	可食	商業化	化学品製造
5	Michigan State University	米国	アンモニア爆砕処理		実証	バイオマス利用技術開発 3成分利用
6	Shell	英/蘭	蒸解処理	可食	実証	石油・天然ガス製品製造
7	Andritz	オーストリア	水蒸気爆砕処理	非可食	商業化	プラント関連サービス
8	Jinan Shengguan Group Share-holding	中国	酸処理	非可食	商業化	農業廃棄物を原料とするファウンドリ材料製造。3成分利用
9	Renmatix	米国	超臨界加水分解処理	非可食	実証	セルロース系糖の製造
10	Beta Renewables	イタリア	水熱処理、水蒸気爆砕処理	非可食	実証	前処理、化学品製造技術開発 3成分利用
11	Aphios	米国	超臨界CO2による爆砕処理	非可食	研究開発	医薬品製造、バイオマス前処理技術開発。3成分利用

3成分を分離する技術において達成すべき主な事項は、次の3点である。

- ▶ ヘミセルロースとリグニンの低分子化あるいは除去
- ▶ セルロースの結晶性を下げる
- ▶ セルロースを多孔性にし、酵素との接近性を高める

ここで、目指す化学品や抽出する成分によって、最も重要な事項が3つのうちいずれであるかは異なる可能性がある。たとえば、後段でリグニンを活用してエポキシ樹脂を製造するようなケースでは、セルロースの結晶性低下や酵素との接近性向上などの目的を達成する重要度が低くなると考えられる。このように、どの成分を抽出し、最終製品として何を旨すかによって最適な前処理は変化すると考えられる。

なお、全成分を有効活用することを目指す場合はこの限りではなく、すべての成分をうまく抽出分離可能な前処理技術を選ぶ必要がある。

(4) まとめ

現在、バイオマス由来化学品の製造技術開発が盛んに行われているが、現在商業化に漕ぎ着けているのは、主として可食性のバイオマスである。非可食性のバイオマスに由来する化学品の製造技術開発は、ようやく実証段階にたどり着こうかという状況であり、特にリグニンを活用した化学品やセルロースナノファイバーなどを製造する設備として、大規模なものはまだ建設されていない。

現時点で比較的研究開発が進んでいる事例では、熱分解技術やガス化技術などのアプローチがとられている。日本として、これらのアプローチといかに差別化を図り（あるいは図らず）どのような点に優位性を見出すかを十分に検討する必要があると考えられる。なお、海外事例において、熱分解やガス化の技術が先行している理由として、セルロース系バイオマスの前処理技術が未確立であることが挙げられる。あるいは、技術的にある程度確立していてもコストが割高であるケースも存在する。こうした状況を打破すべく取り組む企業のうちいくつかは、実証規模の前処理プラントを建設し始めているため、これらの企業の動向が今後注目される。

海外あるいは国内の先行事例を見ると、研究開発の初期段階から、サプライチェーン全体を意識した取り組みが行われていることが明らかになった。また、コストダウン、機能性評価や用途開発、スケールアップなども常に意識して研究開発が実施されていた。このように、化学品の製造プロセスそのものだけにとらわれず、常に商業化までを見据えた幅広い視点が重要であることが示唆されている。

2.NEDO の関与の必要性・制度への適合性

2.1NEDO が関与することの意義

これまで国内におけるバイオプラスチック研究開発では、①原料安定調達源の確保、②製造コストの低減、③バイオ由来化学品の高付加価値化・高機能性付与といった課題が存在した。

こうした課題を克服するため、原材料から中間体を担当する製紙メーカー、中間体から最終化学品を担当する化学メーカー等、業界全体が連携して取り組む必要がある。

更に研究開発の難易度が高く、開発期間も長期にわたること、研究開発投資規模が大きいために、民間企業だけの開発ではリスクが非常に大きい。

また国内外のバイオマス資源の活用あるいは石油枯渇リスクや CO₂ 削減等の環境問題の解決に貢献できることから、民間投資のみに任せるのではなく、産官学の科学的知見、研究開発力を結集して、NEDO がもつ知識、実績を加味した国家プロジェクトとして実施する必要がある。

こうすることで、石油由来化学品と比較して、性能が同等以上かつコスト競争力のある非可食性植物由来化学品の一貫製造プロセスの構築が可能となる。

非可食性バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発



- **業界横断的かつ川上から川下までの垂直連携が必要**
- **研究開発の難易度:高**
- **投資規模:大＝開発リスク:大**
- **内外の資源・環境問題の解決に貢献**
- **前処理が簡易なテーマについては助成事業で実施**



NEDOがもつこれまでの知識、実績を活かして推進すべき事業

図 I -13 NEDO が関与することの意義

2.2 実施の効果（費用対効果）

実施の効果は以下の通りである。なお、売上、効果は平成42年度（2030年度）時点の推定値である。

表 I-4 プロジェクトの費用対効果

項目	総計	研究開発項目	
		①助成事業	②委託事業
プロジェクト費用	71億円(予定)	3億円(実績)	68億円(予定)
売上予測 ※	2,124億円/年	192億円/年	1,932億円/年
CO ₂ 削減効果 ※ (製造プロセス+原料転換の効果)	222万tCO ₂ /年	104万tCO ₂ /年	118万tCO ₂ /年

※売上、効果は平成42年度(2030年度)の推定値

II. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標

【アウトプット目標】

非可食性バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスを構築し、石油由来化学品と比較して、性能が同等以上かつコスト競争力のある化学品を開発する。

【アウトカム目標】

非可食性バイオマスへの原料転換による石油枯渇等のリスク低減に資する。

研究開発項目①「非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発」(助成事業)の達成目標は以下の通り。

【最終目標】

平成 28 年度末に向けて、一貫製造するための実用化技術(低コスト化、スケールアップを実現するためのプロセス技術等)を開発する。

その知見を活用し、最終的に、非可食性バイオマスから最終化学品までのベンチスケールでの一貫製造プロセスを実証する。

開発した一貫製造プロセスの収率、性能、設備投資や生産性等の実験結果を踏まえ、一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があることを示す。

研究開発項目②「木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセス開発」(委託事業)の達成目標は、以下の通り。

【平成 27 年度末目標】

想定される木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセス構築に向けた実験室レベルの要素技術を開発する。

開発した要素技術から得られる化学品の収率、性能等の実験結果を踏まえ、想定される一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があるとの見通しを得る。

【平成 29 年度末目標】

コスト競争力の見通しが得られた要素技術を活用し、木質系バイオマスから最終化学品までの実験室レベルでの一貫製造プロセスを実証する。

開発した一貫製造プロセスから得られる化学品の収率、性能等の実験結果を踏まえ、一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があることを示す。

【最終目標】

平成 29 年度までに開発した実験室レベルの一貫製造プロセスの知見を活用し、量産化に向けた技術を開発し、ベンチスケールで一貫製造プロセスを実証する。

開発した一貫製造プロセスから得られる化学品の収率、性能等に加えて、設備

投資や生産性等の実験結果を踏まえ、一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があることを示す。

非可食性バイオマス原料から機能性を有するバイオマスプラスチック等の化学品製造を目指すには、既存の石油由来化学品と比べ、「性能に優れ（付加価値を付ける）、かつ、コスト競争力がある」または「性能が同等、かつ、コストが同等以下」である必要があり、これを事業の目標とした。

これらの事業目標に従い設定したテーマ毎の研究開発目標と根拠を表 II -1 に示す。テーマ内の更に具体的な研究開発項目および目標は、非公開資料の中で示す。

表 II -1 テーマ毎の研究開発目標と根拠（助成事業）

研究開発テーマ	研究開発目標(テーマ全体)	根拠
研究開発項目①(1) 植物イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発	<ul style="list-style-type: none"> ・バイオトランスポリイソプレンの基礎物性データの取得 ・複合材として、反発係数0.798(耐衝撃性物性)達成 ・複合材として、比重1.0~1.2以下、曲げ弾性率1.5GPa以上を1バッチ100g~Kgで達成 	<ul style="list-style-type: none"> ・競合石油由来トランスポリイソプレンよりも同等コストで力学物性特性に優れること。 ・競合材料よりも反発性能、スピン性能が良く、傷つきにくいこと。 ・競合繊維強化技術よりも同等以下コストで特性に優れるベンチスケールであること。
研究開発項目①(2) 非可食性バイオマスを利用したフルフラールTHF製造技術開発	<p>【フルフラールの製造】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・収率40%以上(対原料中のヘミセルロース量)、純度98.5%以上 <p>【フルフラールからのTHF製造】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ベンチスケールフルフラール脱CO設備を用いたフルフラール経由THF製造の実証(フルフラール→THFの一貫収率92%以上) 	<p>【フルフラールの製造】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・対競合石化法のブタジエン法、ブタン法技術に対して、フルフラール法は同等以下のコストであること。 <p>【フルフラールからのTHF製造】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・対競合バイオマス由来C4製造法(発酵法、エタノール経由法)に対してフルフラール法は同等以下のコストであること。

表 II-2 テーマ毎の研究開発目標と根拠（委託事業）

研究開発テーマ	研究開発目標(テーマ全体)	根拠
研究開発項目②(1) 高機能リグノセル ロースナノファイバー の一貫製造プロセス と部材化技術開発	<p>【第一中間目標(平成27年度)】 試料作製プラント(10kg/日)を製造し、要素技術を開発 PA6の曲げ弾性率5.0GPa、曲げ強度140MPa</p> <p>【第二中間目標(平成29年度)】 試料作製プラントの生産能力を50kg/日に引き上げ 射出成形用リグノCNFを1,300円/kg、バルクモールド・押 出成形用リグノCNFを1,000円/kgを見通す</p> <p>【最終目標(平成31年度)】 一貫製造するプロセスを構築し、平成33年度からのパイ ロットプラント建設および平成36年度からの本プラント建 設の見通しを得る</p>	<p>成形体の強度特性については、現行のガラス 繊維強化材料や植物繊維強化材料に対して、 比重、強度で優位性が明らかになる数値として いる。</p> <p>最終目標は、原料、成分分離、化学変性、複合 化のすべて過程で達成された要素技術をベスト マッチングしたプロセス開発により、社会実装 可能な高性能リグノCNF強化材料製造システ ムが構築されることで達成可能な目標である。</p>
研究開発項目②(2) 木質バイオマスから 各種化学品原料の一 貫製造プロセスの開 発	<p>【第一中間目標(平成27年度)】 並行して開発を進める前処理技術の中から最も効率が高 いものを選定する</p> <p>【第二中間目標(平成29年度)】 前処理と各成分利用技術を結合し、実験室レベルでの一 貫製造プロセスを構築する</p> <p>【最終目標(平成31年度)】 ベンチスケールプラントによる生産性確認、各最終製品 のコスト確認を行う</p>	<p>木質バイオマスの前処理技術の開発は数多く 試みられているが、3成分の一部の利用を目的 としており、化石資源由来製品にコスト面に対 抗できない場合が多かった。</p> <p>本テーマは木質バイオマスを3成分に分離し、 各成分が化学品原料につながるプロセスを開 発し、全体のコストダウンを図ることで、石油由 来に対抗できる化学品一貫製造プロセスの開 発を目標とする。</p>

2.事業の計画内容

2.1 研究開発の内容及び全体スケジュールと予算

2.1.1 研究開発の内容

研究開発項目①

(1)テーマ1

「植物イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発」

項目	平成 25年度	平成 26年度	平成 27年度	平成 28年度
[1]バイオトランスポリイソブ レンの高度精製技術開発	製造法の 基礎検討 ●→	スケールアップ装置 の試運転 【数100gレベル】 ●→	スケールアップ装置 の試運転 【1kg/日レベル】 ●→	スケールアップ装置 の試運転 【連続運転】 ●→
[2]バイオトランスポリイソブ レンの成形加工技術開発と 評価	●→	混練、成形加工技術の開発 物性評価 ●→	●→	項目[3][4]の物性評価 ●→
[3]耐衝撃性バイオ素材の技 術開発	物性評価 ●→	配合・混練条件 の検討 ●→	混練技術開発 【小スケール】 ●→	混練技術開発 【大スケール】 ●→
[4]炭素繊維強化バイオ素材 の技術開発	予備検討 ●→	分散・複合化条件 の検討 ●→	配合条件の見直し ●→	混練技術開発 【大スケール】 ●→

図 II-1 研究開発項目①テーマ1の研究開発スケジュール

(2)テーマ 2

「非可食性バイオマス由来フルフラール法 THF 製造技術開発」

項目	平成 25年度	平成 26年度	平成 27年度	平成 28年度
[1]ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造	ベンチスケール設備の設計・製作	ベンチ設備でのフルフラール製造と課題抽出	課題解決法の検討	残渣の有効利用の検討
[2]フルフラールからのTHF製造	脱CO詳細データ取得 安全性試験	脱COベンチスケール設備設計・建設・試運転	脱COベンチ実証試験 反応成績、触媒寿命、 吸収分離	触媒再生
	フラン高圧水素化モデル構築 寿命試験		フラン水素化実液試験	製品THF物性試験

図 II -2 研究開発項目①テーマ 2 の研究開発スケジュール

研究開発項目②

(1)テーマ 1

「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」

項目	平成 25年度	平成 26年度	平成 27年度	平成 28年度	平成 29年度	平成 30年度	平成 31年度
[1]リグノCNF用成分分離技術の開発	成分分離法、ナノ解繊手法						
[2]リグノCNF変性技術の開発	CNF、リグニン変性技術						
[3]リグノCNF・樹脂複合体製造プロセスの開発	解繊、成形手法						
[4]リグノCNFおよび樹脂複合体の計測・評価技術の開発							
[5]スケールアップ・社会実装化技術の開発							

要素技術の絞り込み

要素の組

技術合せ

試料作製能力 (1トン/年)

試料作製能力 (5トン/年)

プロセス最適化

一貫製造プロセスの確立

図 II -3 研究開発項目②テーマ 1 の研究開発スケジュール

(2)テーマ 2

「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」

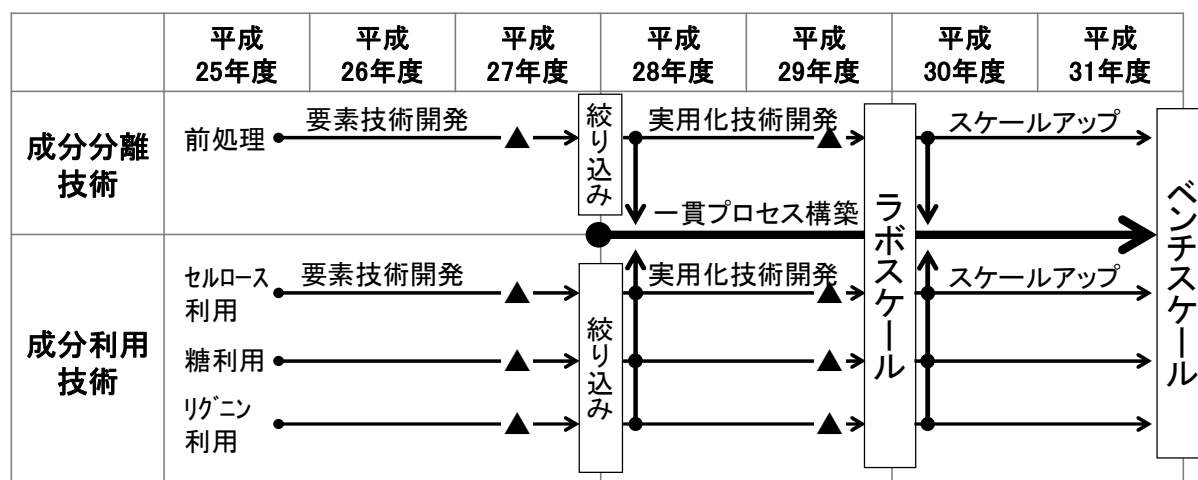


図 II-4 研究開発項目②テーマ 2 の研究開発スケジュール

2.1.2 全体スケジュールと予算

表 II-3 に事業全体およびテーマ毎の予算を示す。

表 II-3 プロジェクト費用

(単位:百万円)

研究開発テーマ	平成 25 年度	平成 26 年度	平成 27 年度	平成 28 年度	平成 29 年度	平成 30 年度	平成 31 年度	合計
研究開発項目①(1) ・植物イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発	39	41	42	21				143
研究開発項目①(2) ・非可食性バイオマスを利用したフラフラールTHF製造技術開発	30	97	32	30				189
研究開発項目②(1) ・高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発	109	267	607	415	325	325	325	3,348
・CNF安全性評価手法の開発 ※					100	100	100	
・木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価 ※					225	225	225	
研究開発項目②(2) ・木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発	373	763	615	532	400	400	400	3,483
合計	552	1,168	1,296	998	1,050	1,050	1,050	7,164

(※ 今回評価対象外)

平成25～28年度は実績

2.2 研究開発の実施体制

本事業は、NEDO が本邦の企業、研究組合、大学、公益法人等の研究機関から公募によって、研究開発実施者を選定した。

図 II -5～図 II -9 に事業全体および委託テーマの実施体制を示す。

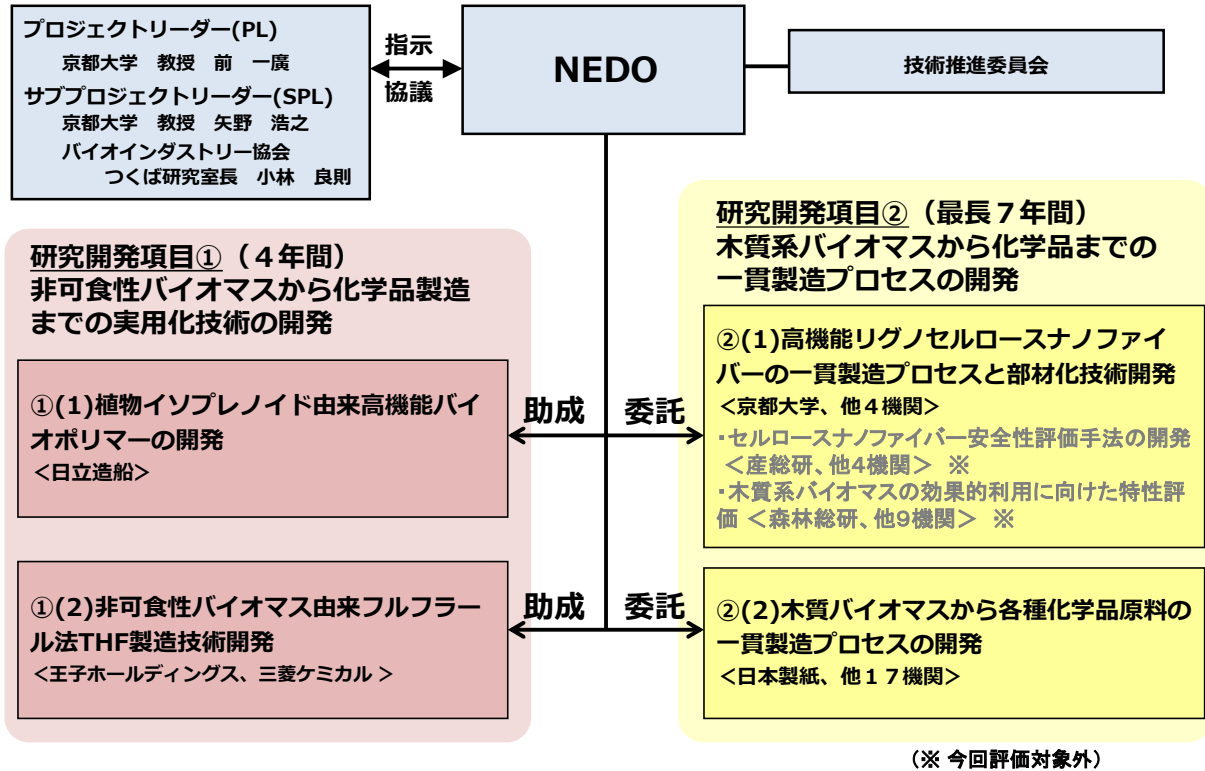


図 II -5 事業全体の実施体制

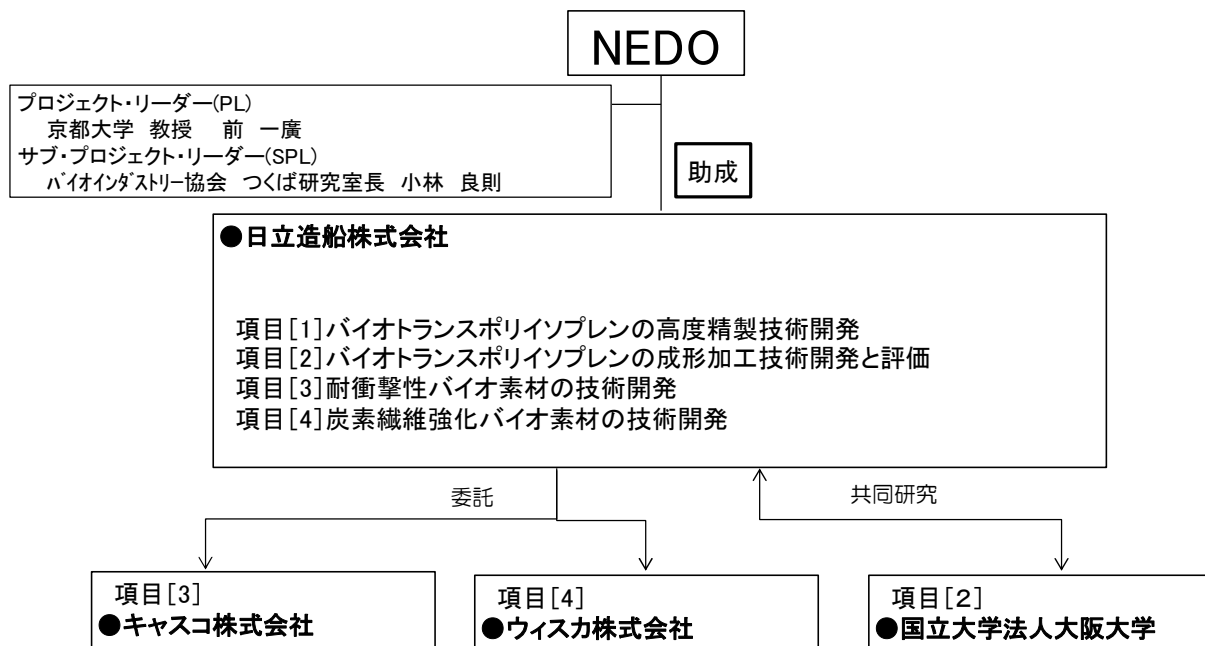


図 II -6 研究開発項目①テーマ1) の実施体制

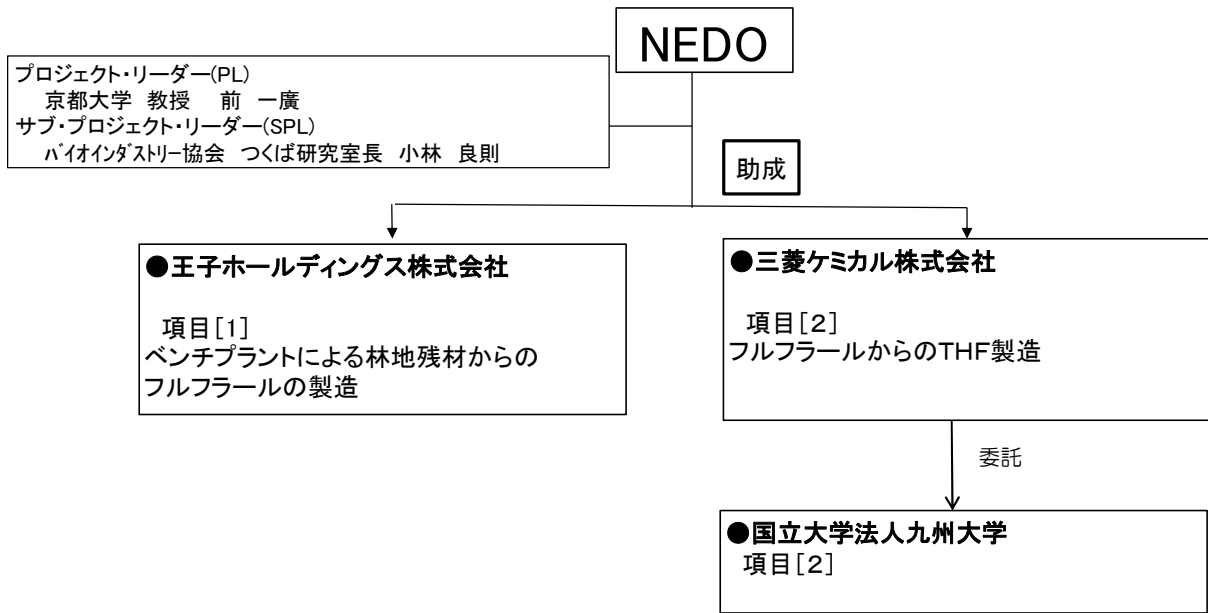


図 II -7 研究開発項目①テーマ 2) の実施体制

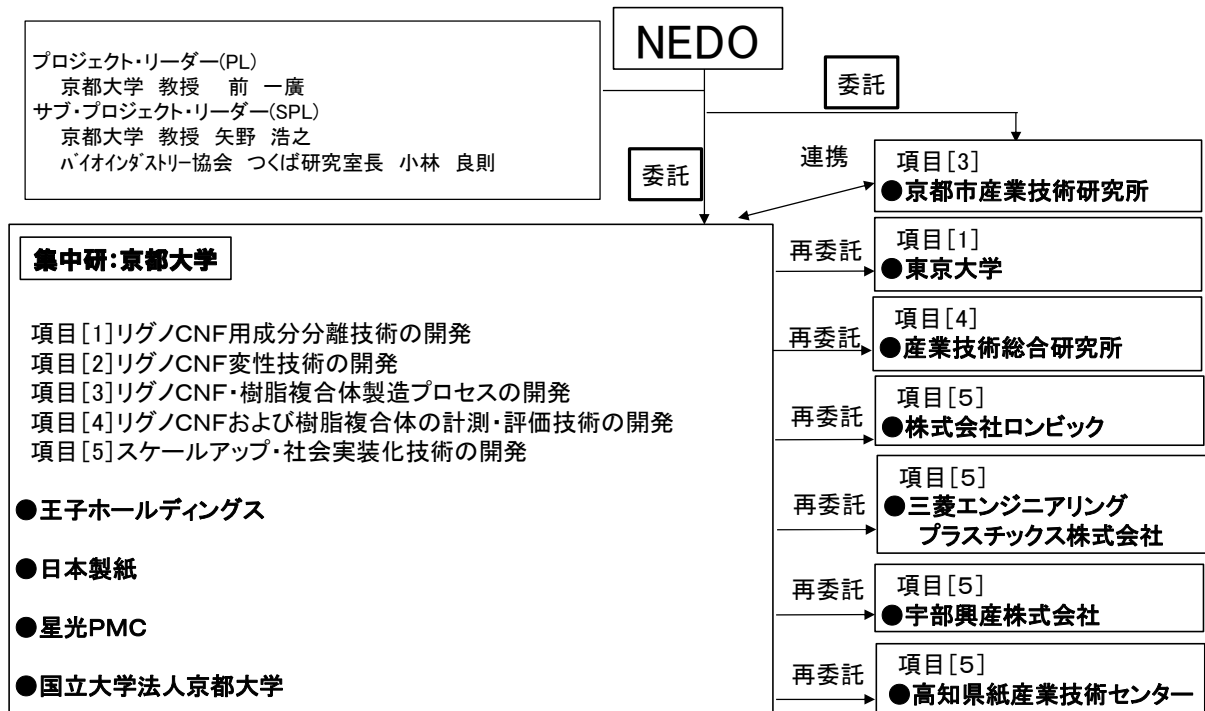


図 II -8 研究開発項目②テーマ 1) の実施体制

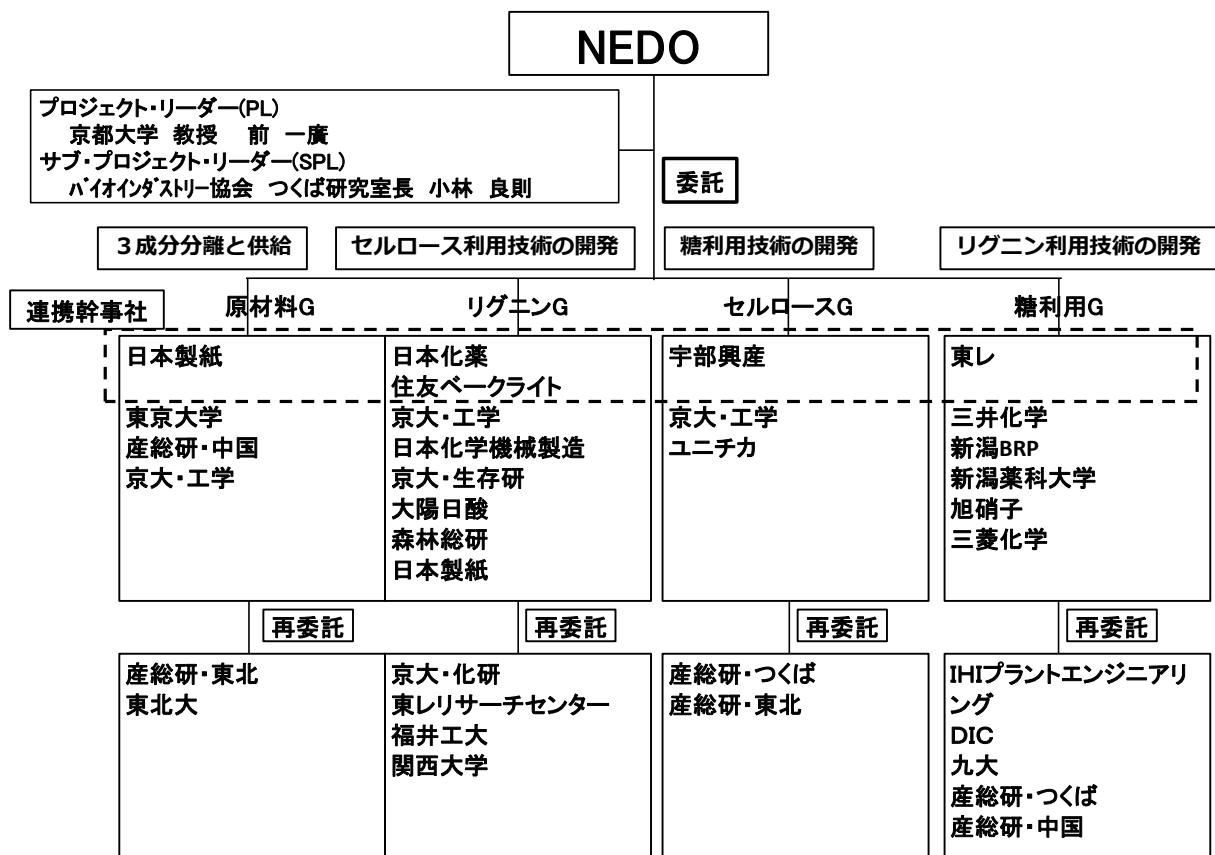


図 II-9 研究開発項目②テーマ 2) の実施体制

2.3 研究開発の運営管理

事業全体の管理・執行に決定権を有する NEDO は、経済産業省及び研究開発実施者と密接な関係を維持しつつ、本事業の目的および目標に照らして適切な運営管理を実施した。また、毎年度 NEDO が実施する技術推進委員会にて、外部有識者の評価を受け、研究開発計画の見直しを行った。

平成 25 年度の技術推進委員会での助言を受け、広範囲にわたる研究開発に対して、俯瞰的な立場で事業全体を指示、指導、調整するためのプロジェクトリーダー (PL)、サブプロジェクトリーダー (SPL) を設置した。

表 II-3 に運営管理に関する会議体等の実績を示す。会議体での進捗確認や成果の評価は勿論だが、プロジェクトリーダーや NEDO プロジェクトマネージャー (PM) による実施者ヒヤリングを適宜行い、個別の実施者に対する進捗確認、技術指導をきめ細かく実施した。

PL : 京都大学工学研究科 教授 前 一廣

SPL : (一財) バイオインダストリー協会 つくば研究室長 小林良則

SPL : 京都大学 生存圏研究所 教授 矢野 浩之

PM : NEDO 材料・ナノテクノロジー部 主査 浜田耕太郎

2.4 研究開発成果の実用化・事業化に向けたマネジメントの妥当性

毎年度 NEDO が主催する技術推進委員会で外部有識者の意見をマネジメントに反映し、目標値の追加・見直しや追加予算（加速予算）の投入を行うことで、研究開発を促進し、実用化・事業化の早期実現に繋げている。

表 II-4 会議体等による運営管理の実績

	主な会議体等	開催頻度	メンバー*	内容	実績*
全体	技術推進委員会	年1回	実、P、委、N	外部委員による進捗	4回
①(1)	実用化に関する報告	随時	実、N	企業の実用化事業化の計画確認	1回
	進捗報告会	年2回	実、P、N	進捗確認、技術指導等	7回
①(2)	実用化に関する報告	随時	実、N	企業の実用化の方針確認	2回
	進捗報告会	年2回	実、P、N	進捗確認、技術指導等	7回
②(1)	全体会議	年1回	実、(P、)N、外	ユーザーを含めたPJ進捗共有	2回
	研究開発推進委員会	2ヶ月に1回	実、N	PJ進捗管理、方針決定	24回
	研究実務者会議	月1回	実、N、外	詳細研究進捗共有、技術議論	46回
②(2)	幹事会	月1回	実、P、N	方針決定、グループ間情報共有	43回
	グループ会議	3ヶ月に1回	実、(P、N)	詳細研究進捗共有、技術議論	42回
	全体会議	年2回	実、P、N	PJ進捗共有、方針確認	8回
他	実施者ヒヤリング	随時	実、P、N	個別の進捗確認、技術指導等	4回

*メンバー 実:実施者、P:PL、SPL、PM、委:外部評価委員、外:外部アドバイザー、N:NEDO
*実績 平成29年6月30日現在

表 II-5 技術推進委員会でのマネジメント反映実績

年度 (月日)	研究開発項目	研究開発項目 /実施者	主な指摘事項	対応内容/方針
H27FY (11/17)	①(1) 助成	全体	①原料からポリマーまでのマテリアルフローを量、収率、コストといった指標をもとに整理し、事業化見通しの明確化を期待。 ②競合技術(特に石油系ポリイソブレン)と比較し、目標を再整理。	①原料からポリマーまでのマテリアルフローに試算評価に取り組む。 ②石油由来のトランス型ポリイソブレンとの比較を示し、開発を継続。
	①(2) 助成	全体	①収率向上および残渣の有効利用について検討を期待。 ②一貫製造の構築に向け、王子ホールディングスと三菱ケミカルの連携の強化を期待。	①収率向上のため、製造条件の最適化を継続。 ②情報共有を密にし、王子ホールディングスからの残渣成分を利用したフルフルール製造の可能性検討を三菱ケミカルで実施する。
	②(1) 委託	全体	①製造規模の大型化に伴い、品質のばらつき等の課題が予測されるので、大型化技術の開発に早期取組を期待。 ②CNF材料の規格化や最終製品に対する明確な目標設定を期待。	①京都プロセスでの製造規模を年間5トンまで増産する計画の中で、大規模での製造技術開発を行う。②サンプル提供、ユーザー評価の拡充を行うなかで検討を行う。
	②(2) 委託	全体	①前処理の絞込については妥当だが、小規模検討や数種技術の組み合わせ検討。 ②リグニンの低分子、高分子の違い明確化	①アルカリ蒸解を主技術とし、一部手法については検討継続とする。 ②リグニンの解析・評価を技術開発項目に設定し実施する。
H28FY (12/20,21)	②(1) 委託	全体	①樹脂加工の専門性導入、製品の特長の明確化を期待。 ②目標の妥当性の再整理。	①樹脂加工技術の向上のために、樹脂メーカーを体制に追加。 ②新たな比較材(中空ガラス等)も含めた、比較材料のコスト再整理を行う。
	②(2) 委託	全体	①リグニン低分子化検討は終了、リグニン評価解析は継続。 ②高分子リグニン利用の多面的評価を継続。	①リグニン低分子化検討は終了、解析を継続。 ②高分子リグニン用途としてポリウレタンへの利用技術開発を継続。

平成 27 年度には研究開発項目②について中間評価を実施し、その結果を以降のプロジェクト運営に反映している。指摘コメントと反映を表 II -6~8 に示す。

表 II -6 平成 27 年中間評価の反映

	指摘コメント	対処方針	実績
総合コメント	<ul style="list-style-type: none"> ●CNFの課題である水による性能低下、熱による着色等に対処し、製品の性能の再現性確保やばらつきの極小化などが確保できるプロセスに仕上げてもらいたい。 ●要素技術の統合による一貫プロセス化を目指すうえで、PLをサポートする推進体制の強化を検討してほしい。 ●実用化のためには、原料調達から製品製造までの一貫製造プロセスのマスバランス、エネルギーバランス、コストバランス、LCA等を検討することが重要である。 	<ul style="list-style-type: none"> ●再現性確保、ばらつき極小化等に関する研究開発を検討する ●PJ関係者と協議して、適宜推進体制の強化・見直しを図ってゆく。具体的には、ユーザーネットワーク、コスト精査、LCA等。 ●PJ内でそれらの評価を行い、専門家等による外部評価についても一部検討する。 	<ul style="list-style-type: none"> ●パルプシートの乾燥条件とヘミセルロースの反応性の解明に関するメカニズム解析を技術開発と併行して実施することとし、開発を推進中。 ●一貫プロセス自体を検討・評価する技術開発項目を設定。アドバイザ企業の拡充。サブPLの拡充(②(1))。 ●平成28年度からエネルギーバランス、コスト、LCAの検討を技術開発項目として設定し、取り組み中(②(2))

⇒図 II -10

⇒図 II -11

	指摘コメント	対処方針	実績
1.事業の位置付け・必要性	—	—	—
2.研究開発マネジメント	<ul style="list-style-type: none"> ●今後、要素技術の統合が課題となるため、②(1)と②(2)の連携、テーマ2内部での連携に関する仕組みを強化することが、より重要になると考え、それに向けた推進体制を構築してほしい。 	<ul style="list-style-type: none"> ●両テーマとも前処理技術を絞り込み今後各種サンプルの提供が可能となるので、それらの評価から連携を考える。②(2)では、絞り込んだ前処理法による一貫プロセス構築にむけ、原材料Gと各利用Gの連携を強化する。 	<ul style="list-style-type: none"> ●物質収支等検討の結果②(1)⇒②(2)の原料供給可能性を判断。今後検討してゆく。 ●②(2)では、原材料GとリグニンGの連携を強化し進捗会議等の議論は一体で実施中。
3.研究開発成果	<ul style="list-style-type: none"> ●海外も含めて、可能な限りより多くの知的財産の権利化が行われることを期待する。 	<ul style="list-style-type: none"> ●各テーマの知財戦略に沿って、特許出願してゆく。 	<ul style="list-style-type: none"> ●H28以降の特許出願17件、PCT出願5件
4.実用化・事業化に向けての見通し及び取り組み	<ul style="list-style-type: none"> ●CNFは、日本再興戦略の重要テーマの一つに選ばれているだけでなく、多くの企業が期待を持ってきている技術であり、できるだけ速やかに製造技術を確立し、ユーザー評価を促進すべきと考える。 ●製紙産業と化学産業の連携という基本構想に沿ってどの様に利益を相互に確保して事業化が行えるか、具体的につめていく試みが重要であり、今後いくつかの具体例の構築が望まれる。 	<ul style="list-style-type: none"> ●既に平成28年度からのサンプル提供先の拡充を計画しているが、製造技術の確立・改善とユーザー評価をリンクさせた体制作りを行ってゆく。 ●委託事業の中では詳細な具体例を提示することは難しいと考えられるが、事業終了時にはモデルケースについて実用化・事業化の枠組み・見通しを示したい 	<ul style="list-style-type: none"> ●PJ内に応用Gを設置し、サンプル提供体制が確立され、サンプル提供先も現在、21社にまで拡充。(②(1)) ●委託事業終了後の事業化構想については議論中。今後の最終2年間で引き続きどのような可能性があるかを議論してゆく。

⇒図 II -10

●対応事例-1

平成27年度 中間評価指摘コメント

●CNFは、日本再興戦略の重要テーマの一つに選ばれているだけでなく、多くの企業が期待を持ってみている技術であり、できるだけ速やかに製造技術を確立し、ユーザー評価を促進すべき。

プロジェクトへの反映

サンプル供給体制の整備(平成28年度から)

- ・CNF製品の実用化を促進するために、異なる製品を製造する多様なアドバイザー企業にサンプル提供(秘密保持契約で実施)
- ・アドバイザー企業: サンプルを用いて部品を試作、性能評価。評価結果をプロジェクトにフィードバック

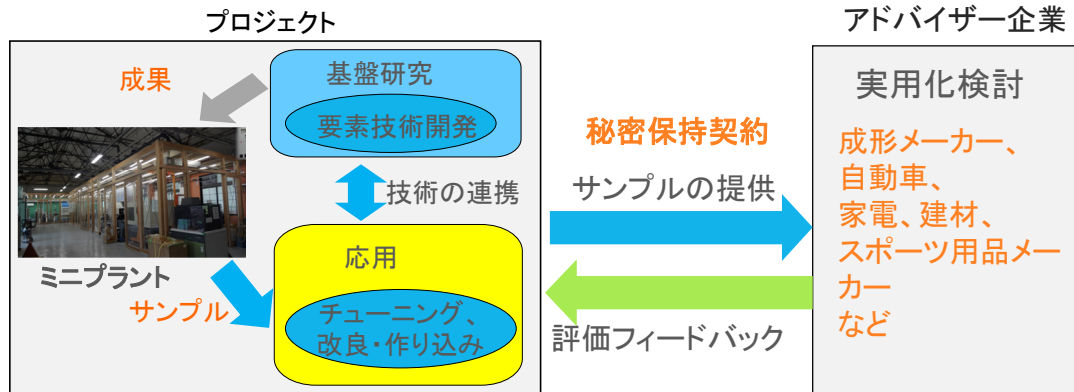


図 II -10 平成 27 年度中間評価の反映 1

●対応事例-2

平成27年度 中間評価指摘コメント

- 要素技術の統合による一貫プロセス化を目指すうえで、PLをサポートする推進体制の強化
- 実用化のためには、原料調達から製品製造までの一貫製造プロセスのマスバランス、エネルギーバランス、コストバランス、LCA等を検討することが重要である。

プロジェクトへの反映

➤ 一貫プロセスシステムの評価を開発項目に設定、推進

- ・H28から一貫プロセスの評価として、コスト評価、LCA解析を年度計画に追加。
- ・情報管理に留意しながら各事業者のプロセス基本情報を一元的に集約。
- ・プロセス毎のLCA解析を行い、一貫プロセスシステム全体の評価へ展開

図 II -11 平成 27 年度中間評価の反映 2

また、III章の「(4) 成果の普及」で述べるように、展示会での展示・発表、シンポジウムの開催や講演会での発表等を通じて、事業と成果のPRを行い、将来のユーザー形成に向けた取り組みを実施している。

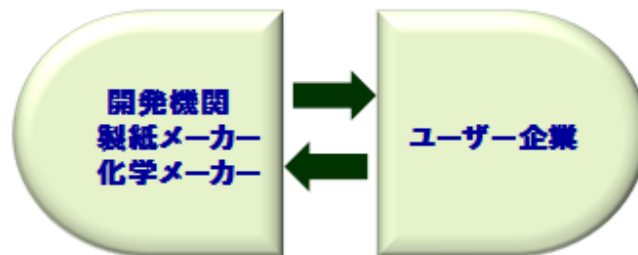
さらに平成28年度にはユーザーネットワークを立ち上げ、バイオマスプラスチックの早期普及に繋げるべく、開発機関である製紙メーカー、化学メーカーとユーザー企業との連携を促進する計画である。

ユーザーネットワークの構築

【ユーザーネットワークの目的】

バイオマスプラスチックの早期普及を図るため、ユーザー企業との連携を促進する

- ▶開発段階からサンプル(中間体、最終化学品)提供
- ▶サンプル仕様、要望、評価結果等のフィードバック



【今後の予定】

- ・展示会等でユーザーネットワーク構想PR、参加企業募集
- ・H28年度 ユーザーネットワークを立ち上げ、分離成分サンプル提供開始
- ・H29年度以降 化学品サンプル提供開始

図 II-12 ユーザーネットワーク構想

3.知的財産権等に関する戦略（知財戦略、知財委員会）

委託事業は、NEDO プロジェクトにおける知財マネジメント基本方針に沿って、委託先からなる「知財委員会（ないしは同機能）」を整備し、知財の取り扱いや方針等を決定するとともに、委託先間の知財の取り扱いに関する合意事項が含まれ文書を作成した。これより、事業実施後の実用化に向けた出口戦略を構築・実現するにあたり、戦略的な取り組みを関係者の合意の下で進めている。

4.情勢変化への対応

事業の運営管理として、研究開発の進捗状況や技術推進委員会の結果を踏まえ、優れた技術的成果を上げ、更なる追加予算を行い、加速的に研究を進捗させることにより、当該技術分野における国際競争力の優位性確保が期待されるテーマに関して、開発促進財源（加速予算）の配分を行った。

また委託テーマ1「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」は、平成26年6月24日閣議決定『日本再興戦略』改訂2014にセルロースナノファイバーの研究開発等によるマテリアル利用の促進が記載されたため、平成27年度予算を重点配分し、研究開発の促進を図った。

表 II-7 開発促進財源（加速予算）投入実績

H25
H26
★ H27
★ H28
H29
H30
H31


年度	研究開発項目	実施者	金額 (百万円)	加速内容	目的/効果
H26	①(1) 助成	日立造船	8	・射出成型装置、試験片作成装置を導入し、精製BTPIの試験片を内製する ・射出成型装置を導入し、樹脂複合化物の試験片を内製する	・現状、外注により対応しているが、期間が短縮 ・目標性能の達成、開発スケジュールの前倒し
	①(2) 助成	三菱ケミカル	26	・ベンチ装置にバージョンアップ設備織り込み設置。 ・フラン吸収試験(外注)前倒し	・技術の経済性の確度があがり、競争力の高いプロセスに寄与。
H26	②(1) 委託	京都大学、京都市産技研	84	成分分離、変性リグ/ CNF強化樹脂の大量製造および化学変性の効率化、最適化を図る ・リファイナー、化学変性装置等の導入 ・外注費、人件費の増額	・平成27年度予定のテストサンプルの本格的供給を前倒し ・原材料から複合材料化、部材化に関する研究開発を促進
	②(2) 委託	日本製紙、森林総研、産総研、住友ベークライト	91	他成分の変質を最小限に抑えつつ、リグニン抽出条件の最適化を図る ・熱処理装置、軟化点測定装置等の導入 ・外注費、人件費の増額	・成分抽出実験の加速及び、抽出物の評価迅速化
H27	②(1) 委託	京都大学、京都市産技研	157	平成27年度に完成させる試料作製プラントに関連して以下を増強する ・プロセスの効率化を図る装置の導入 ・成形加工装置の導入 ・外注費、人件費の増額	・第二中間目標(試料の生産能力向上)の達成に向け、確度の向上や時期の前倒し ・試料作製プラントの安定的生産を実現 ・成形加工技術開発および微細発泡による高機能材料開発により用途開発を促進

5.評価に関する事項

NEDO は、(1) 事業の位置付け・必要性、(2) 研究開発マネジメント、(3) 研究開発成果、(4) 実用化・事業化に向けての見通し及び取り組みの 4 つの評価項目について、外部有識者による中間評価及び事後評価を実施する。

中間評価は、研究開発項目②を評価の対象とし、平成 27 年度及び平成 29 年度に実施する。事後評価は、研究開発項目①及び②を対象とし、研究開発項目①については平成 29 年度に、研究開発項目②については、平成 32 年度に実施する。

なお、中間評価等の結果を踏まえ必要に応じプロジェクトの加速・縮小・中止、及び助成事業への移行等の見直しを迅速に行う。評価の時期については、当該研究開発に係る技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況に応じて、前倒しする等、適宜見直すものとする。

Ⅲ. 研究開発成果について

1.事業全体の成果

(1)研究開発項目①助成事業、最終目標の達成状況

研究開発項目①助成事業の最終目標達成状況を表Ⅲ-1、Ⅲ-2に示す。詳細はテーマ毎に後述する。

表Ⅲ-1 研究開発項目①テーマ1「植物イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発」の最終目標の達成状況

項目	目標	成果	達成度
[1]バイオトランスポリイソプレンの高度精製技術開発	基礎物性データの取得	分子量150~250万 破断時応力25MPA 破断時伸び350% ムーニー粘度100 MS(3+4)110°C	○
[2]バイオトランスポリイソプレンの成形加工技術開発と評価		ポリ乳酸とのブレンド技術により、ポリ乳酸の耐衝撃性を向上。動的架橋法においては耐衝撃性を25倍まで向上させた	◎
[3]耐衝撃性バイオ素材の技術開発	反発0.798 スカッフ特性5 試作	反発0.798 スカッフ特性5 大型混練機(約10kg/バッチ)による試作試験	○
[4]炭素繊維強化バイオ素材の技術開発	1バッチ100g~kgの製造方法検討	二軸押出装置にて数100g~kg程度の混練を検証し、比重、曲げ弾性率とも達成した	○

◎大きく上回って達成、○達成、△一部達成、×未達

表Ⅲ-2 研究開発項目①テーマ2「非可食性バイオマス由来フルフラール法 THF 製造技術開発」の最終目標の達成状況

項目	目標	成果	達成度
ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造	フルフラールの純度 98.5%以上	フルフラール純度99.6%	○
	フルフラールの製造収率 40%(対原料中のヘミセルロース)	フルフラール製造収率52.8%	○
	フルフラールを市販価格 と同等以下で製造する	市販価格の動向次第で達成 * 今後、更なるコスト低減を図る	△
	林地残材由来フルフラールのTHF原料としての適性を確認する	適性あり	○

項目	目標	成果	達成度
フルフラール脱COベンチ運転 (脱CO~FRN吸収分離) ~フルフラール法THF詳細プロセス設計	98.5%フルフラールから 92%の手取りTHF収率 詳細プロセス提案	手取り収率目標達成、連続運転実証済 リサイクル物質のフィードも影響無しを確認 詳細プロセス構築済 CO2排出もほぼ想定どおり	○
オリジナル脱CO触媒工業製造確立 (諸条件確定)	ラボと同等の性能 製造費目標設定以下	・1.5mmφ工業触媒200kgスケールで 委託製造実証済 性能、ライフ問題無し ・担体の複数購買先開拓	○
木質由来FRL適用	草本由来と同等の成績 (精製効率、反応成績)	樹皮フルフラールからTHFまでの一貫製造実施済 脱CO反応性は草本FRLとほぼ同等、 選択率も問題なし 得られた精製THF純度99.8% 中間体の反応性は問題無し、製品THF純度OK	○
フラン/CO分離(溶媒吸収)工程の 大型試験実証	基本構成提案& シミュレーションと 大型試験による実証	FRN吸収(CO分離)基本構成はベンチ運転実証 外部大型試験を表せるシミュレーション構築&検証 さらに高性能の溶媒も見出した	○

◎大きく上回って達成、○達成、△一部達成、×未達

(2)研究開発項目②委託事業、第一中間目標の達成度

研究開発項目②委託事業のテーマ毎に第一中間目標と達成度を表Ⅲ-3、Ⅲ-4 に示す。ほぼ全ての研究開発項目に対して、第一中間目標を達成した。詳細は、テーマ毎に後述する。

表Ⅲ-3 研究開発項目②テーマ1「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」の第一中間目標と達成度

技術開発項目	中間目標	成果	達成度	今後の課題と解決方針
①リグノCNF用成分分離技術の開発 ①-1 原料・成分分離方法の開発 ①-2 ナノ解繊手法の検討	熱分解ピーク温度:365℃ 1%重量減少温度:265℃	熱分解ピーク温度: 366℃ 1%重量減少温度: 268℃	○	-
②リグノCNF変性技術の開発 ②-1 耐熱性向上技術の開発 ②-2 熱流動性向上技術の開発	熱分解ピーク温度:385℃ 1%重量減少温度: 300℃	熱分解ピーク温度: 384℃ 1%重量減少温度:成分分離と化学変性の複合処理で、原料GPの193℃から297℃まで100℃も向上	○	-
③リグノCNF成形体製造プロセスの開発 ③-1 リグノCNF・高融点樹脂複合化プロセスの開発 ③-2 高植物度成形体製造・成形プロセスの開発	PA6Iにおいて 曲げ弾性率: 5.0GPa, 曲げ強度:140MPa, 引張弾性率: 4.0GPa, 引張強度:90MPa, 線熱膨張係数:30ppm/K 高植物度成形体において 曲げ弾性率: 14GPa, 曲げ強度:200MPa, 線熱膨張係数:40ppm/K	実用化が容易な変性でCNF強化PA6Iにおいて中間目標を達成。 変性パルプは二軸混練後PA樹脂中でナノ解繊し、均一に分散することを確認。高濃度パルプ溶融押出法、微細発泡方法を開発。 高植物度成形体について、熱流動性を向上させたリグノパルプを用い、透明感のある成形体の製造に成功。線熱膨張は目標値を大きく上回る15ppm/Kを達成。曲げ弾性率、強度は目標値に達していないが、動的弾性率で14GPaを達成。 さらに、製造プロセス検討を進め、日産10kgの試料作成プラント製造に着手。	◎	-
④リグノCNFおよび樹脂複合体の計測・評価技術の開発	リグノCNF構造・反応性評価手法の検討	評価手法確立に向けた基礎的検討を実施	○	-

表Ⅲ-4 研究開発項目②テーマ2「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」の第一中間目標と達成度

技術開発項目	中間目標	成果	達成度	今後の課題と解決方針		
前処理技術の一本化	コスト、サンプルの適応状況、更に客観的な評価データに基づき、最適な技術に絞り込む	コストデータの比較、サンプル評価結果を集計中	△ (平成28年3月達成予定)	前提サンプルの変更により、現時点で対応が難しい成分利用技術の加速・推進		
成分利用技術開発 ※詳細は各グループで報告	グループ名		達成度(目標数)			
			◎	○	△	×
	前処理G		0	3	12	1
	セルロースG		1	6	2	0
	リグニンG		3	10	4	0
	糖利用G		1	6	15	0

(3)研究開発項目②第二中間目標の達成度

研究開発項目②委託事業のテーマ毎に第二中間目標と達成度を表Ⅲ-5、Ⅲ-6 に示す。ほぼ全ての研究開発項目に対して、第一中間目標を達成した。詳細は、テーマ毎に後述する。

表Ⅲ-5 研究開発項目②テーマ1「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」の第二中間目標と達成度

項目	第二中間目標 (平成29年度末)	成果	達成度	今後の課題と 解決方針
高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発	想定される木質系バイオマスから最終化学品までの実験室レベルでの一貫製造プロセスを実証する。	・実験室レベルでの一貫製造プロセスの実証を完了し、テストプラントレベルでの検討に移行。 ・パルプ直接混練法を核とした京都プロセスの改良を進めるとともに21機関へのサンプル提供を通じて様々な樹脂、樹脂部品について実用物性の観点から評価を実施。	◎	最終目標達成に向けた製造技術、サンプル評価の加速。射出成形に加え、押出成形、ブロー成型等、成形法の多様化。樹脂部品用途の拡大。

◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

表Ⅲ-6 研究開発項目②テーマ2「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」の第二中間目標と達成度

項目	第二中間目標 (平成29年度末)	成果	達成度	今後の課題と 解決方針
一貫製造プロセスフローの構築	コスト競争力の見通しが得られた要素技術を活用し、木質系バイオマスから最終化学品までの実験室レベルでの一貫製造プロセスを実証する。	プロセス解析、コスト評価を行い、経済的に成立するスギ、ユーカリを原料とする一貫製造フロー確定。	○	H30年度からのサンプル供給スキーム、ベンチ設計、製造を実施者間で協調して進める。

◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(4)研究開発項目②最終目標の達成状況（達成可能性）

研究開発項目②委託事業のテーマ毎に最終目標の達成可能性を表Ⅲ-7、Ⅲ-8に示す。

表Ⅲ-7 研究開発項目②テーマ1「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」の最終目標の達成可能性

技術開発項目	現状	最終目標 (平成31年度末)	達成見通し
高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発	京都プロセスの改良は着実に進んでいる。再委託先の補強、アドバイザーの拡大に加え、企業が予定の前倒しで10トン/年のテストプラントを建設。	<ul style="list-style-type: none"> ・コスト競争力の見通しが得られた技術を活用し、木質系バイオマスから最終化学品までのベンチレベルで一貫製造プロセスを実証する。 ・製造コストを1,300円/kgまで低減する。 	リグノCNF材料の社会実装に向けた取り組みは加速しており、最終目標の達成は可能である。

表Ⅲ-8 研究開発項目②テーマ2「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」の最終目標の達成可能性

項目	現状	最終目標 (平成31年度末)	達成見通し
ベンチスケールでの生産性検証	<ul style="list-style-type: none"> ・一貫フローは確定。 ・スケールアップ用データは構築できたので、それをもとに、H30年度から設計、運転 	<ul style="list-style-type: none"> ・平成29年度までに開発した実験室レベルの一貫製造プロセスの知見を活用し、量産化に向けた技術を開発し、ベンチスケールで一貫製造プロセスを実証する。 ・木質バイオマスから抽出する主要3成分の総合収率70%を達成する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・本年度末には実験室レベルでは目標達成見込み。 ・原料品質管理を厳格にすることで達成できる見通し

(3)研究開発の成果と意義

テーマ毎に後述する。

(4)成果の普及（論文、外部発表等）

表Ⅲ-9 論文、外部発表等の件数（内訳）

【平成29年6月末現在】

区分 年度	論文		その他外部発表				展示会 への出 展	受賞	フォー ラム等*
	査読付 き	その他	学会 発表・ 講演	新聞・ 雑誌等 への 掲載	プレス 発表	その他			
H25FY	1	0	6	2	0	0	0	0	1
H26FY	6	0	27	16	1	0	11	2	1
H27FY	8	0	64	22	1	0	5	0	1
H28FY	19	1	73	33	3	0	8	2	1
H29FY	3	0	15	3	2	0	2	2	0
合計	37	1	185	76	7	0	26	6	4

※実施者が主体的に開催するイベント（フォーラム、シンポジウム等）

(5)知的財産権等の確保に向けた取り組み（戦略に沿った取り組み、取得状況）

表Ⅲ-10 特許の件数（内訳）

【平成29年6月末現在】

区分 年度	特許出願		
	国内	外国	PCT 出願*
H25FY	1	0	0
H26FY	16	0	0
H27FY	27	0	7
H28FY	14	0	6
H29FY	4	0	0
合計	62	0	13

※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約

2. テーマ毎の成果

2.1 研究開発項目①助成事業

2.1.1 テーマ1「植物イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発」

2.1.1.1 テーマの概要

(1)背景と目的

近年の環境問題に対する意識への高まりにより、さまざまなバイオプラスチックが開発され工業的に利用されてきており、これまで石油系プラスチックが利用されてきた製品がバイオプラスチックに代替されるようになった。2014年の世界のプラスチック生産量は2億9千万トンであるのに対し、バイオプラスチックの生産量は170万トンと少ないものの、2019年には780万トンと予想され、今後もその生産量は増大していくと予測されている。しかしながら、工業的に利用されているバイオプラスチックはPETやポリエチレン、ポリ乳酸など種類が少なく、多様な機能を求める工業製品の要求を満たすためには、新たな性質のバイオプラスチックが求められる。

これまで非可食性バイオマスである植物由来トランスポリイソプレン（バイオトランスポリイソプレン）の工業利用について約20年にわたり研究開発を実施し、植物組織を原料にバイオポリマーとして生産する技術開発をほぼ終了させ、2012年にはバイオトランスポリイソプレン粗原料の生産子会社を国外に設立し、更には2016年度に自社費用で国内に精製プラントを設立して、粗原料によるサンプルワークを進めている。また、バイオトランスポリイソプレンのさらなる用途拡大を目指し、バイオトランスポリイソプレンをベースとした高強度プラスチックや炭素繊維との複合化材料の開発にも取り組んでいる。残された課題として、高性能樹脂や複合材料に使用するためのバイオトランスポリイソプレンの純度（精製度）向上とバイオトランスポリイソプレンの用途拡大に向けた複合化技術を含めた高性能化が挙げられる。

上記バイオトランスポリイソプレンを非可食性バイオマスであるトチュウ (*Eucommia ulmoides*)から生産する。トランスポリイソプレンはイソプレン (2-メチル-1,3-ブタジエン) がトランス位で重合したポリマーであり、天然ゴムの主成分であるシスポリイソプレンとは構造異性体の関係にある。シスポリイソプレンは主にタイヤ等の製造に使用される一方で、トランスポリイソプレンは熱可塑性エラストマーとして各種ポリマー、機能性樹脂原料として利用される。現在、バイオトランスポリイソプレンを工業的に生産し供給できる、ほぼ唯一の事業者である。

トチュウ由来のバイオトランスポリイソプレンについて、価格競争力のある高純度バイオトランスポリイソプレンの高度精製技術・製造プロセスを確立する。また、バイオトランスポリイソプレンは耐衝撃性を有する素材である特徴を活かして、耐衝撃性が要求されるスポーツ用素材として、実用的な素材の開発を行う。具体的にはゴルフボールの素材として要求される物性を備えた素材の開発を実施する。さらに、炭素繊維等との複合化によって強度、軽量を付与することにより、自動車などの高強度で軽量が求められている部材やディスプレイ等の電子機器部材、筐体等を形成できる機能材料を創製する。これらの開発を通じて少量高額であっても、高機能が要求される製品領域での展開を見据えた素材開発を進める。

(2)位置付け、目標値

表Ⅲ-2.1.1-1 研究開発目標と根拠

研究開発項目	第一中間目標 (平成 25 年度末)	第二中間目標 (平成 26 年度末)	第三中間目標 (平成 27 年度末)	最終目標 (平成 28 年度末)	根拠
①バイオトランスポリイソプレンの高度精製技術開発	収率 60% 数 10g スケール	数 100～kg 収率 60% 分子量 100 万 固形物量 1%以下 破断時伸び 250% 破断時強度 10MPa	分子量 150 万 1 kg/日生産	基礎物性データの取得	トチュウ由来のトランスポリイソブレンは分子量が高いことが特徴であると考えている。
②バイオトランスポリイソブレンの成形加工技術開発と評価	バイオトランスポリイソブレンの混練基礎技術の検討	成形加工技術の検討と物性評価			
③耐衝撃性バイオ素材の技術開発	物性の位置づけ明確化	反発 0.792 スカップ特性 4 スピンの数 9800	反発 0.798 スカップ特性 5	反発 0.798 スカップ特性 5 試作による試験	実用上の耐衝撃性に加え、傷つきにくさ(スカップ)とスピンの数が重要と考えている。
④炭素繊維強化バイオ素材の技術開発	複合作業工程の検証	比重 1.0～1.2 以下 曲げ弾性率 0.9 以上	比重 1.0～1.2 曲げ弾性率 1.5G Pa以上の複合素材の開発成	1 バッチ 100g～ kg の製造方法検討	炭素繊維強化素材として比重と曲げ弾性率が重要と考えている。

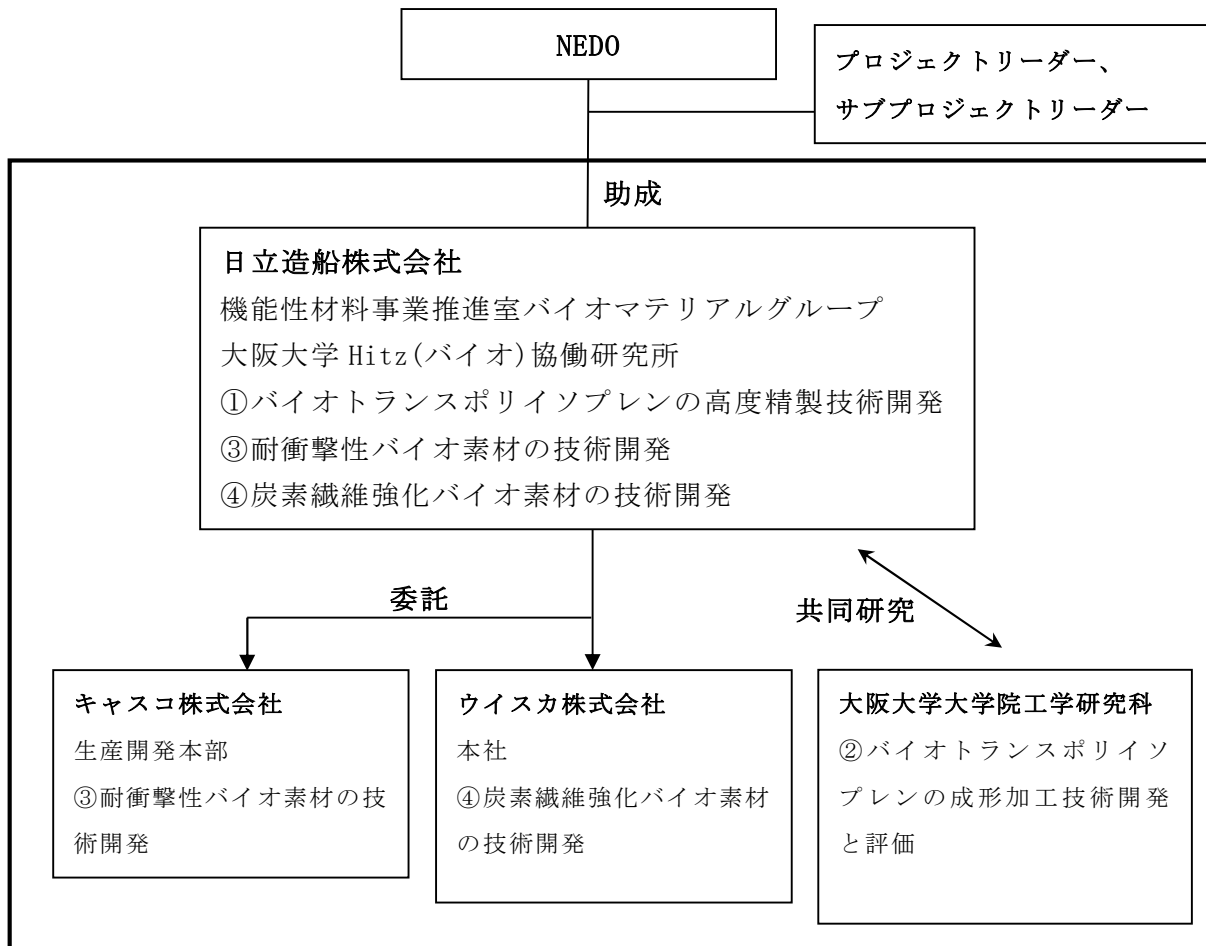
(3)全体計画

粗バイオトランスポリイソブレンから高純度バイオトランスポリイソブレンの製造技術開発として、高分子量と収率を両立させ抽出濾過工程の最適化を行い、ベンチスケール相当程度までの製造技術を開発する。スケールアップによるトランスポリイソブレンの物性変化を検証するため、指標となる物性値測定のための評価技術を開発し、ロット間差と分子量や物性、加工性の変化を検証する。

当該製造技術により得られた精製バイオトランスポリイソブレンと各種添加剤やフィラーさらには化学変性などを用いた混練技術を開発することにより、傷つきにくさを有した耐衝撃性素材を開発し、ゴルフボールカバー材として適用可能性を検証していく。また、炭素短繊維と配合することにより、曲げ弾性率と低比重を料理させた炭素繊維強化素材を開発する。

(4)実施体制

粗バイオトランスポリイソプレンからの精製バイオトランスポリイソプレン製造技術開発は日立造船（株）が担当し、物性測定評価技術は大阪大との共同研究、耐衝撃性バイオ素材の開発はキャスコ（株）、炭素繊維強化素材の開発はウイスカ（株）に委託する。素材開発に係る混練装置ならびに評価装置は大阪大内に設置し、情報共有を図りながら原料から製品要求に即した素材開発を産学連携の体制で進める。



(5)運営管理

a. 会議体等

・技術交流会（毎月、約6名）：委託先研究担当者および管理者（随時）を参集し、技術進捗ならびに管理関係、特許関連を議論し、決定している。

b. 進捗管理

・技術交流会にて研究担当者から発表を行い、研究進捗の管理を行っている。また、同会にて提案された追加実験事項は結果が得られたと同時に参加者にメールで報告している。

(6)実施の効果（費用対効果、費用・売上・CO2削減・省エネルギー等@2030年度）

以下の効果を見込んでいる。

助成事業の総費用	2.2 億円（4年間）
助成金交付申請額の総計	1.4 億円（4年間）
売上予測	30 億円／年
CO ₂ 削減効果	973 トン CO ₂ ／年 （製造プロセス＋原料転換の効果）
省エネルギー効果	340kl／年（原油換算）

2.1.1.1.2 研究開発成果

(1)研究開発目標と目標達成度

第一中間目標の達成度

表Ⅲ-2.1.1-2 第一中間目標と達成度

研究開発項目	第一中間目標 (平成 25 年度末)	研究開発成果	達成 度※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
①バイオトランス ポリイソプレンの 高度精製技術開発	収率 60% 数 10g スケール	収率 65% 39 g /バッチ	○	
②バイオトランス ポリイソプレンの 成形加工技術開発 と評価	バイオトランスポ リイソプレンの混 練基礎技術の検討	トランスポリイソプレン の混練温度等の条件を検 討した。	○	
③耐衝撃性バイオ 素材の技術開発	物性の位置づけ 明確化	反発 0.768 スカッフ特性 2 スピン数 9420	○	
④炭素繊維強化バ イオ素材の技術開 発	複合化作業工程の 検証	作業工程を検討し、炭素 繊維とバイオポリイソプ レンとの複合化により物 性挙動を確認した。	○	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

第二中間目標の達成度

表Ⅲ-2.1.1-3 第二中間目標と達成度

研究開発項目	第二中間目標 (平成 26 年度末)	研究開発成果	達成 度※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
①バイオトランス ポリイソプレンの 高度精製技術開発	数 100～kg 収率 60% 分子量 100 万 固形物量 1%以下 破断時伸び 250% 破断時強度 10MPa	1.1 kg 収率 73%(最大 91%) 分子量 106 万 固形物量 0.44%以下 破断時伸び 500% 破断時強度 33M P a	○	
②バイオトランス ポリイソプレンの 成形加工技術開発 と評価	成形加工技術の検 討と物性評価	物性評価のための試験片 作成条件を検討した。	○	
③耐衝撃性バイオ 素材の技術開発	反発 0.792 スカッフ特性 4 スピン数 9800	反発 0.793 スカッフ特性 4 スピン数 11000	○	
④炭素繊維強化バ イオ素材の技術開 発	比重 1.0～1.2 以下 曲げ弾性率 0.9 以上	マスターバッチ化により 作業効率高め、曲げ弾性 率と比重を両立できた。 比重 0.951 曲げ弾性率 0.91	○	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

第三中間目標の達成度

表Ⅲ-2.1.1-4 第三中間目標と達成度

研究開発項目	第三中間目標 (平成 27 年度末)	研究開発成果	達成 度※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
①バイオトランス ポリイソプレンの 高度精製技術開発	分子量 150 万 1kg/日生産	分子量 150～250 万 弊社独自の取り組みによ り 1 kg/日達成	○	
②バイオトランス ポリイソプレンの 成形加工技術開発 と評価				
③耐衝撃性バイオ 素材の技術開発	反発 0.798 スカッフ特性 5	反発 0.798 スカッフ特性 5	○	
④炭素繊維強化バ イオ素材の技術開 発	比重 1.0～1.2 曲げ 弾性率 1.5G Pa以上 の複合素材の開発 成	繊維素材とのマスター バッチ法により加工性確 認 比重 1.14 曲げ弾性率 3.8G Pa	○	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

最終目標の達成度

表Ⅲ-2.1.1-5 最終目標と達成度

研究開発項目	最終目標 (平成 28 年度末)	研究開発成果	達成 度※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
①バイオトランス ポリイソプレンの 高度精製技術開発	基礎物性データの 取得	分子量 150～250 万 破断時応力 25MPa 破断時伸び 350% ムーニー粘度 100 MS(3+4)110℃	○	
②バイオトランス ポリイソプレンの 成形加工技術開発 と評価				
③耐衝撃性バイオ 素材の技術開発	反発 0.798 スカッフ特性 5 試作	反発 0.798 スカッフ特性 5 大型混練機（約 10 kg/ バッチ）による試作試験	○	
④炭素繊維強化バ イオ素材の技術開 発	1 バッチ 100g～kg の製造方法検討	検討した配合比、混練条 件を基に、二軸押出装置 にて数 100g～kg 程度 の混練を検証した。	○	

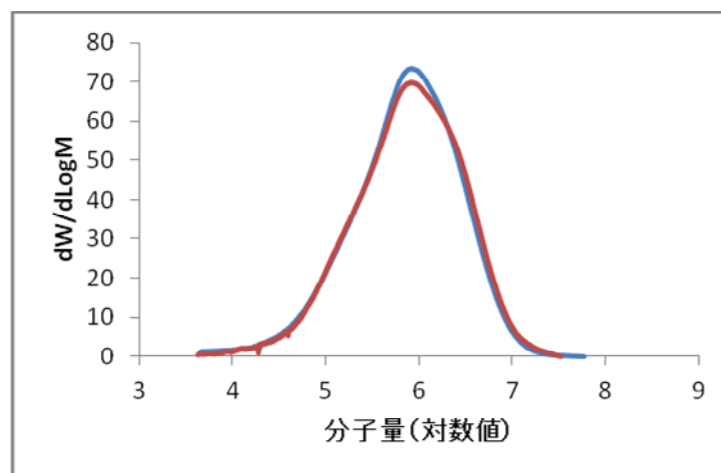
※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(2)研究開発の成果と意義

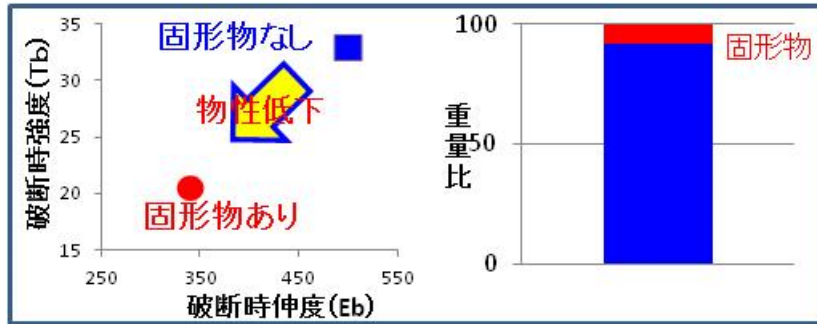
研究開発項目[1] バイオトランスポリイソプレンの高度精製技術開発

(実施者：日立造船（株）)

トチュウはその果皮に高含量、高分子量のトランスポリイソプレン（TPI）を含んでおり（Ⅲ-2.1.1-1）、日立造船株式会社ではこの TPI を洗浄等の操作により調製した粗精製バイオ TPI を生産している。粗精製バイオ TPI はリグニンやセルロースなどを主体とする数%～10%の固形分や TPI のゲル分を含んでいる（Ⅲ-2.1.1-2）。これらの成分は物性を低下させ、成形加工時の異物となるため、バイオ TPI の用途を開拓する上で障害となっていた。本研究開発項目では、粗バイオ TPI からこれら固形物やゲルを除去し、精製バイオ TPI の製造プロセスを検討した。



図Ⅲ-2.1.1-1 トチュウ由来トランスポリイソプレンの分子量分布



図Ⅲ-2.1.1-2 粗バイオトランスポリイソプレンの固形物量

[1]-1 抽出方法と製造プロセスの検討

TPI を各種溶媒に加え、室温及び 60℃加温条件での溶解挙動を目視することで、TPI 良溶媒および貧溶媒のスクリーニングを行った (表Ⅲ-2.1.1-6)。これらの結果から、室温ではトルエンやクロロホルム、テトラヒドロフラン、加温条件ではヘキサン、ジメトキシエタンが TPI 溶解性を有することが明らかとなった。一方でメタノールやエタノールなどのアルコール、アセトンなどのケトンには TPI 溶解性を示さなかった。溶解性ならびにリサイクル性の観点から良溶媒、貧溶媒としてそれぞれトルエン、アセトンを選択した。また、トルエンにおける TPI 溶解濃度を検証したところ、5wt%程度でも攪拌により均一化できるものの、粘度が高くなる過ができないため、1~2wt%で精製法の検討を行うこととした。トルエン溶液の粘度が高くなるのは、トチュウに由来する TPI の分子量が極めて高いためと考えられる。

トルエンとアセトンの回収方法として、減圧法および蒸留法を検討し、純度で評価を行った (表Ⅲ-2.1.1-7)。その結果、蒸留法の方が両溶媒に対し、高い純度で回収できることが明らかとなった。

表Ⅲ-2.1.1-6 TPI 溶解性の検討

分類	代表物質名	溶解性		安定性 (リサイクル性)
		常温	加温	
炭化水素	デカン	×	○	○
鎖式炭化水素	ヘキサン	×	○	○
芳香族炭化水素	トルエン	○	○	○
高級脂肪酸	ステアリン酸	×	○	○
低級アルコール	1-ブタノール	×	×	○
高級アルコール	1-ドデカノール	×	×	○
エステル	酢酸メチル	×	×	○
環状エーテル	テトラヒドロフラン	○	○	×
ジオール	グリセロール	×	×	○
塩素化炭化水素	クロロホルム	○	○	×
グライム	DME	×	○	○

表Ⅲ-2.1.1-7 トルエンとアセトンの回収法の検討

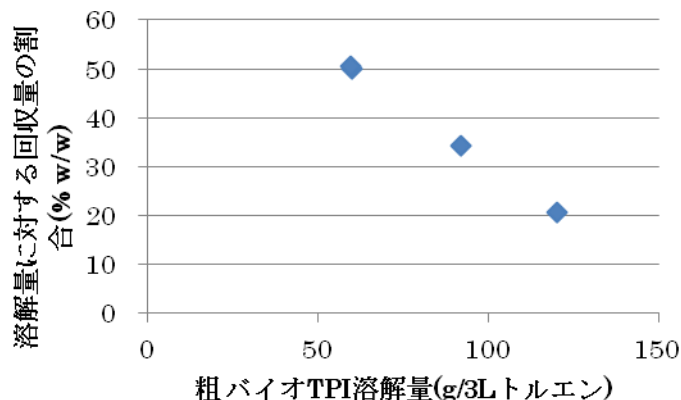
減圧法

減圧度 (KPa)	留分	純度 (vol %)
38-25	アセトン	90.0
17-10	トルエン	99.3

蒸留法

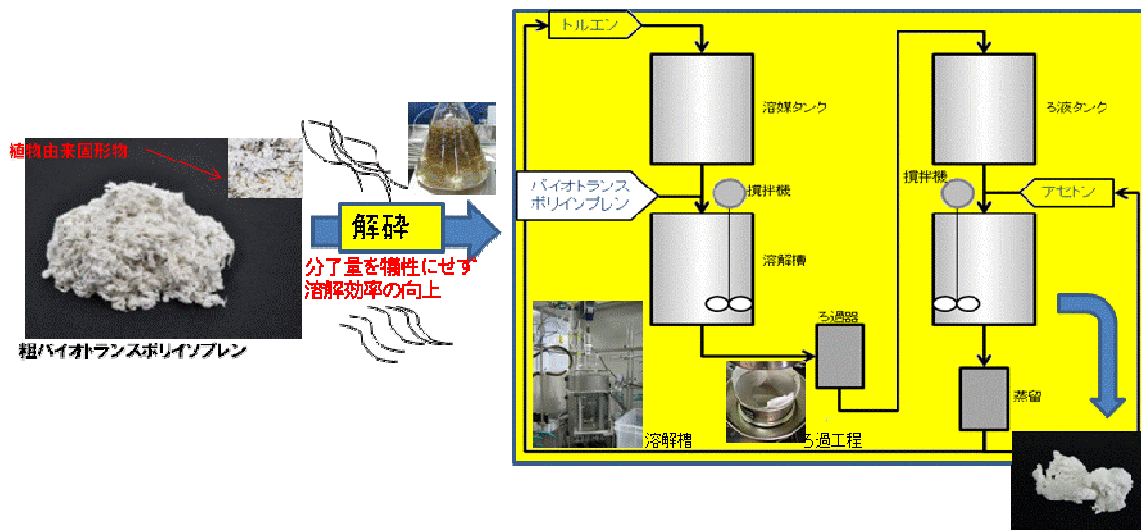
温度 (°C)	留分	純度 (vol %)
55-56	アセトン	99.8
109-110	トルエン	99.9

トルエンに溶解した粗バイオ TPI はゲル分を有するため、完全に溶解したか判別することが難しく、また飽和濃度を計測することも困難である。そのため、トルエンに加えた粗バイオ TPI の量と濾過後の回収物の割合を検証した (図Ⅲ-2.1.1-3) ところ、溶解量と回収量の割合は負の相関を示した。これは、溶解量を増やすことでゲル分に巻き込まれた溶け残りの発生や、粘度が高くなることによる濾過器や容器への残存が原因と考えられた。低溶解量にするほど効率は高くなるものの使用する溶媒量が増大するため、溶解攪拌や濾過での作業性などを勘案し、溶解量を 1~2wt% に設定することとした。



図Ⅲ-2.1.1-3 粗バイオ TPI の溶解量とその回収物の割合

これらの結果をもとに、図Ⅲ-2.1.1-4 のプロセスにより粗バイオ TPI の精製を検証した。数 10g スケールのプロセスから検証し、当該プロセスをスケールアップして数 100g~kg スケールの検討を行った。数 100g スケールでの精製プロセスを検討した結果、粗バイオトランスポリソプレンの溶解状態が回収率に大きく影響を与えることを見出し、粗原料の前処理が必要であることがわかった。そのため、塊化した粗原料を解す処理を加えることにより、溶解性が改善し、数 10g スケールのプロセスと同等の回収率が得られることがわかった。当該プロセスを基に日立造船(株)においてパイロットスケールの生産設備を建設し、連続的に粗バイオ TPI の精製を進めた。



図Ⅲ-2.1.1-4 TPI 精製プロセスの概略

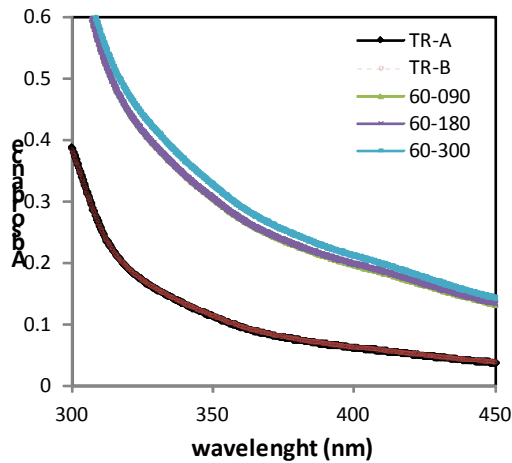
精製により得られたバイオトランスポリイソプレンを導入したオープンロールや熱プレス、試験片打抜き機でシーティング、プレス板加工、試験片制作することで、引張試験、曲げ試験、耐衝撃性試験、ムーニー粘度試験の試験片を得、上記試験を行うことにより、当該精製法によるバイオトランスポリイソプレンの基本物性が得られた。

[1]-2 茶変物質の解析

粗バイオ TPI 精製を室温および 60℃加温でトルエンに溶解させ濾過後、濾液を減圧乾燥することにより精製を試みた。精製物の外観は図Ⅲ-2.1.1-5 に示すように固形物を含まない靱性のある高分子化合物であるが茶変が生じた。60℃加温の方が溶解に要する時間が短くなるが、室温での溶解に比べ、60℃溶解では精製物が茶色に変色していることが分かる。また、室温で溶解させた精製物でも、熱圧縮プレス等の成形加工により著しく茶変することから、トルエン溶解および濾過のプロセスだけでは十分な精製ができなかったと考えられた。さらに、同変色は粗バイオ TPI のトルエン溶解時間によって変色度合いを進むことが明らかとなった (図Ⅲ-2.1.1-6)。

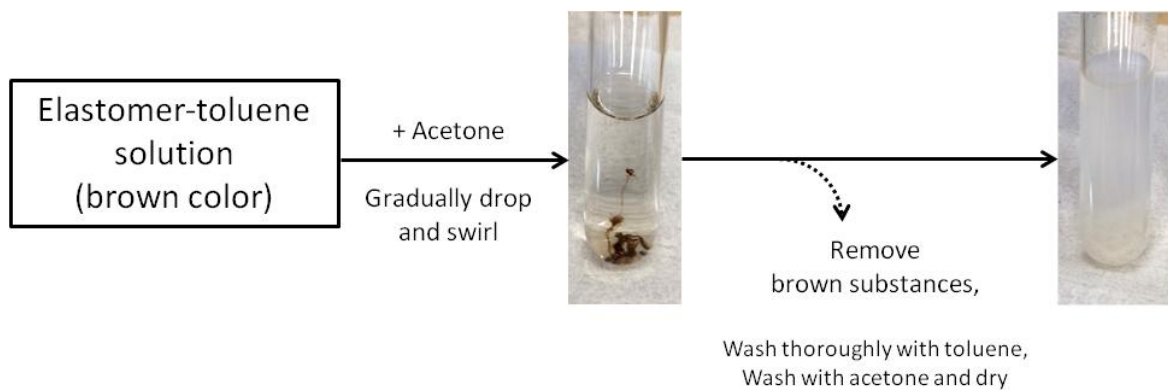


図Ⅲ-2.1.1-5 トルエン溶解のみによる精製



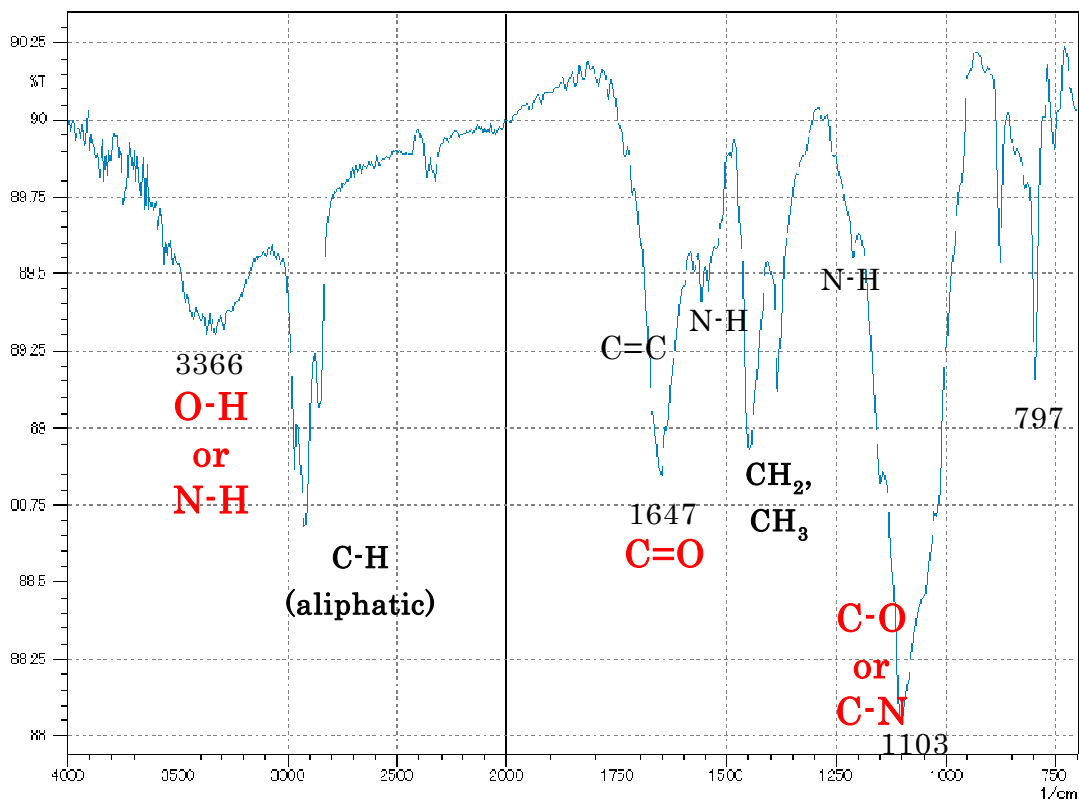
図III-2.1.1-6 トルエン溶解時間による茶色変化

濾過後の TPI トルエン溶液にアセトンを追加し、溶液の極性を変化させたところ、トランスポリイソプレンとは別に、茶色物質が析出する現象を発見した (図III-2.1.1-7)。同方法により茶色物質の特定を試みた。



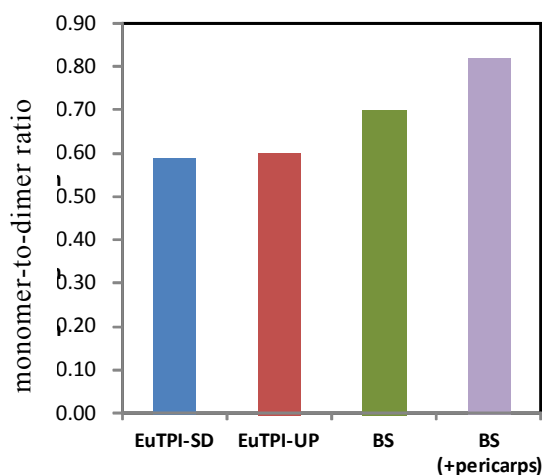
図III-2.1.1-7 粗バイオ TPI トルエン溶液からの茶色物質の分離

同方法により分離した茶色物質を赤外分光分析に供したところ、ポリイソプレンの赤外吸収とは別に、茶色物質に由来すると考えられる水酸基やカルボニル基由来の吸収を確認できた (図III-2.1.1-8)。



図Ⅲ-2.1.1-8 茶色物質の赤外吸収スペクトル

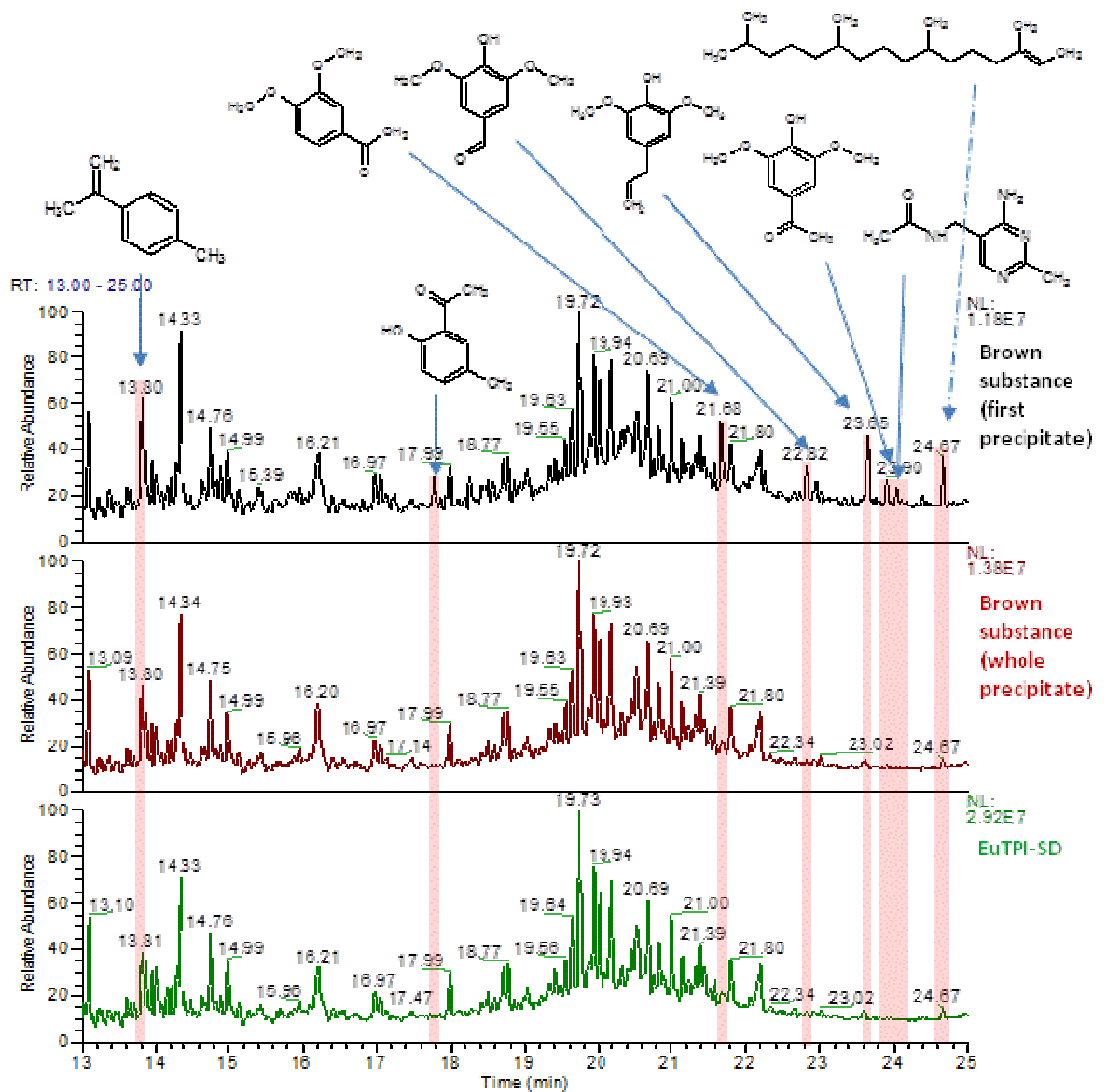
架橋ポリイソプレンの熱分解物はモノマー/ダイマー (M/D) 比が高くなることが知られている。当該茶色物質を熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析器で M/D 比を計測したところ (図Ⅲ-2.1.1-9)、明らかに未架橋ポリイソプレンよりも M/D 比が高いことから茶色物質は架橋ポリイソプレンが含まれていると考えられる。



図Ⅲ-2.1.1-9 茶色物質の M/D 比

さらに、熱分解クロマトグラフィークロマトグラムからはリグニンに由来する熱分解物が検出された (図Ⅲ-2.1.1-10)。これらのことから、粗バイオ TPI に含まれる茶色物質はポリイ

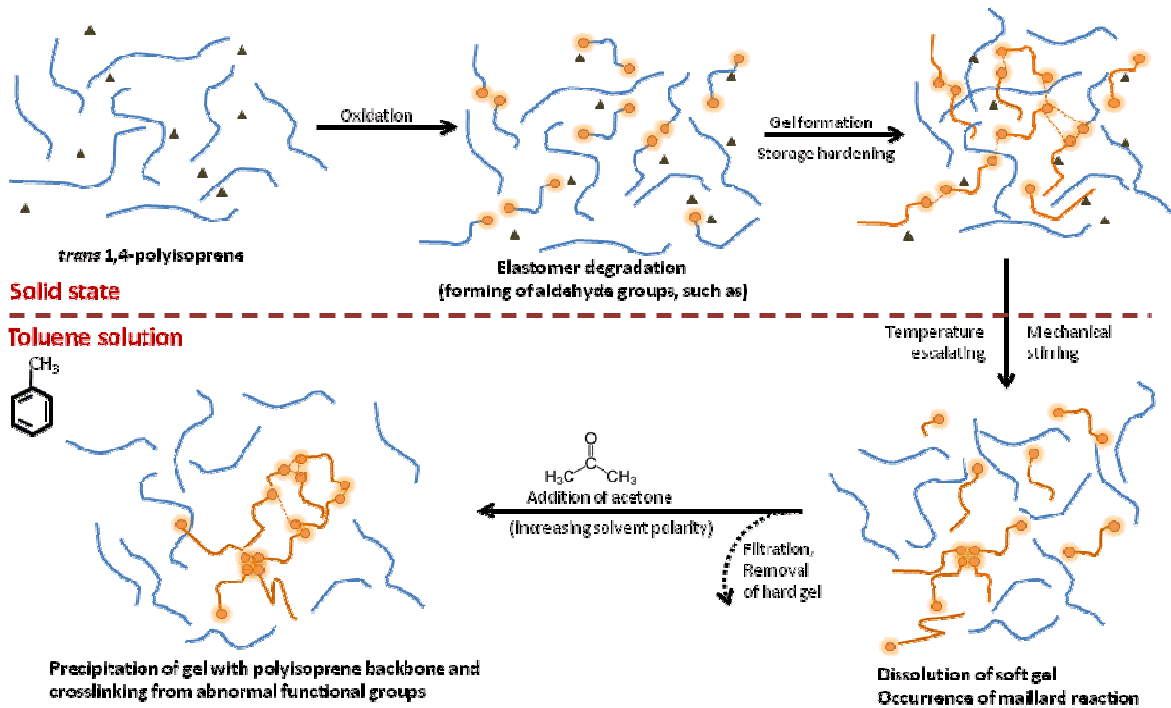
ソプレンのゲルとリグニンの混合物（あるいはこれらが結合したもの）と考えられる。



図Ⅲ-2.1.1-10 茶色物質の熱分解ガスクロマトグラフィッククロマトグラム

これらの結果から、茶色物質発生の推定メカニズムを図Ⅲ-2.1.1-11 に示す。

Formation of soft and hard gel during storage (Storage hardening)



図Ⅲ-2.1.1-11 茶色物質発生の推定メカニズム

研究開発項目② バイオトランスポリイソプレンの成形加工技術と評価

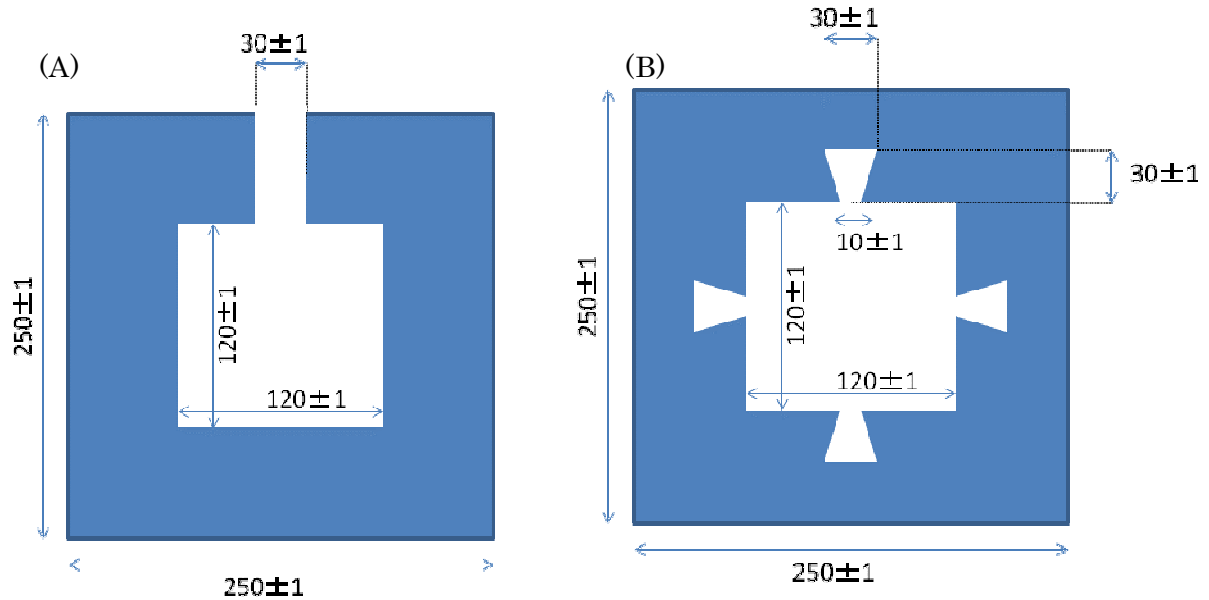
(実施者：日立造船(株)、大阪大学)

[2]-1 引張試験測定法の検討

バイオトランスポリイソプレンは溶解性溶媒による抽出の後、貧溶媒や低温で析出、回収するため、その形態はフロックあるいは粉末状である。融点が 60℃ 近辺であり、分解温度が 200℃ 近くであり、メルトフローレートが低い、所謂流れの悪いポリマーであるため、熱プレスによる成形加工が最適であると考えられた。

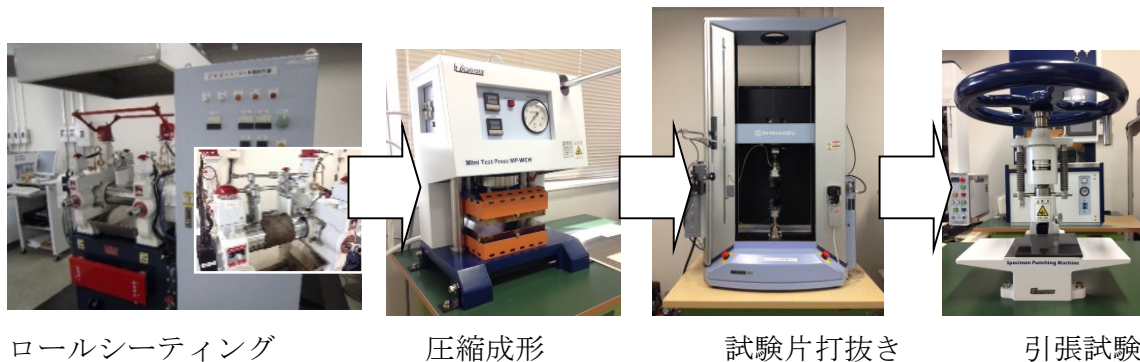
バイオトランスポリイソプレンは析出および回収後の脱溶剤工程によって、形状および嵩比重のバラつき 0.3~0.5 g/cm³ があるため、直接熱プレス成形すると微小気泡の混入があり、引張試験測定後の断面を観察することで初めて成形不良が確認され、N 数を統一した試験を実施することが困難であったため、プレス成形の前処理としてロールシーティングによるシート成形を行うこととした。ロール表面温度を検討したところ、120℃ 以上に容易にバイオトランスポリイソプレンがロールに巻き付くことが分かったため、同温度に設定することとし、2~3 mm 厚のシートを成形した後、ハサミで正方形におおよそ 27~30 g となるように裁断した後、直ちに前段記載の熱プレス成形を行うことと微小な気泡を含まない成形板を得ることができるようになった。東洋精機製作所製ハンドプレス装置を用いて、成形加工温度と時間の検討を行った。成形温度が 100℃ 以下、30MPa では金型全体にバイオトランスポリイソプレンが行き渡らなかったため、成形温度を 120℃、プレス時間を 3 分と設定することとした。熱プレス成形における金型は、流動性の高い樹脂では図Ⅲ-2.1.1-12(A)に示す一部分を開放したゴム溜まりを有した金型で成形が可能であるが、バイオトランスポリイソプ

レンは流動性が低いため、開放した反対側の箇所では金型からポリマーが漏れ、その箇所での成形板が厚くなる問題が生じたため、4か所にゴム溜まりを設けた図III-2.1.1-12(B)に示す金型を設計、製作することで、均一な厚みを有した成形板を得ることができるようになった。



図III-2.1.1-12 樹脂用金型 (A) バイオTPI用金型 (B)

得られた成形板から、ショッパー打抜き機（東洋精機製作所製）により JIS K6251 ダンベル状 3号形試験片を打ち抜き、試験片を 3~4 本作製し、同規格の引張速度 500 mm/min により測定を行った。

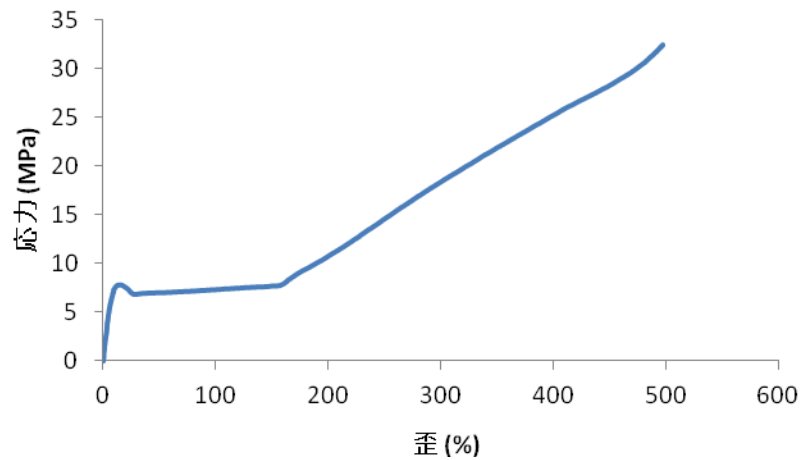


図III-2.1.1-13 引張試験片成形の手順

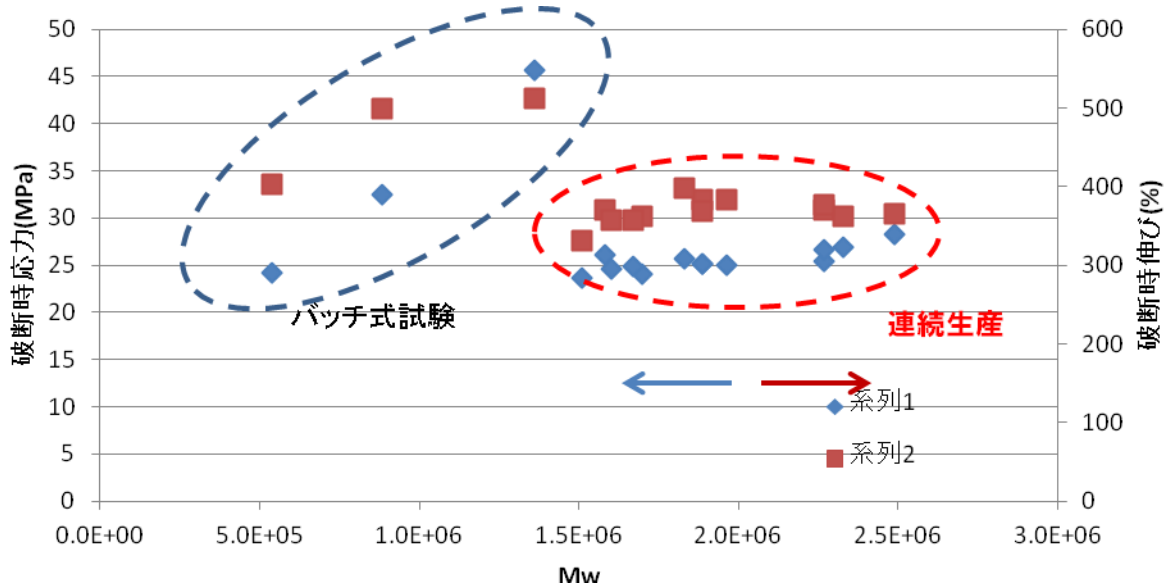
同手順により作成した精製 TPI の引張試験応力ひずみ曲線を図III-2.1.1-14 に示す。精製 TPI の破断時伸びは 400~500%、破断時応力は 25~30MPa であった。

バッチ式精製法および連続生産により精製した TPI の引張試験の結果を精製 TPI の分子量と対比させて図III-2.1.1-15 に示した。バッチ式試験で得られた分子量の低い精製 TPI では分子量と破断時応力、破断時伸びは正の相関を示したが、連続生産により精製した分子量 150 万以上の TPI では、分子量との相関性は低い傾向を示した。分子量 150 万以上 250

万以内では少なくとも引張特性への分子量依存性は小さいことから、精製による分子量の範囲が 150 万以上 250 万以内がポリマー物性を管理する上での指標となると考えられる。



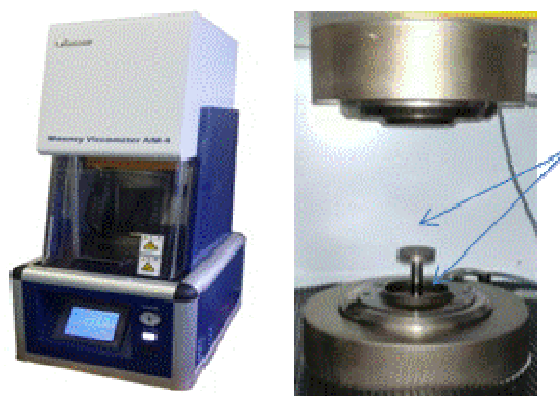
図III-2.1.1-14 精製 TPI の応力ひずみ曲線



図III-2.1.1-15 精製 TPI の引張特性と分子量の関係

[2]-1 ムーニー粘度測定法の検討

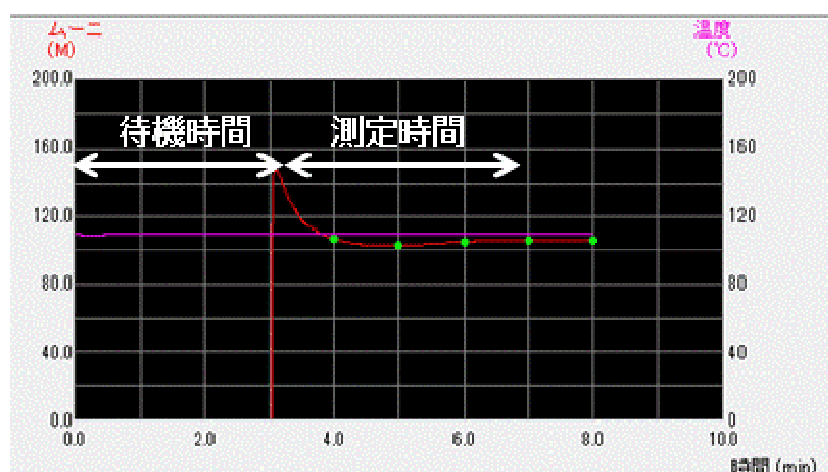
ムーニー粘度測定とは、図III-2.1.1-16 に示すようなロータの上下（矢印）にポリマーをセットし、上下から密封されると同時に中心のロータが回転し、そのトルクを計測する装置である。単位はロータの規格および、測定温度、測定時間が含まれた固有の表記で表される。ムーニー粘度測定は JIS K6300 に規格化されており、L 形ロータ、試験温度 100℃、試験時間はロータを回転させてから 4 分とするのが一般的である。しかしながら、バイオトランスポリイソプレンはゴムよりも硬い素材であるため、上記条件ではトルクオーバーとなり、新たな測定条件の検討が必要であった。



図Ⅲ-2.1.1-16 ムーニー粘度測定器

バイオトランスポリイソプレンは析出により回収され、形状はブロックあるいは粉末であるため、加工することなくムーニー粘度測定に供すると気泡の混入やサンプル不足などが懸念された。また、十分にバイオトランスポリイソプレンを加温しておかなければ、樹脂用の硬さがあるため、測定は不可能である。そのため、試料調製としてオープンロールによる均一化、気泡の除去を行った。サンプル量 20 g、ロール表面温度 120 °C、ロール通し回数は 2 分間として素練りを行い、最後に 5 cm x 10 cm 程度のシートを成形した後、直ちに 5 x 5 cm に二分割し、中心にロータを通すための穴を開け、測定に供した。

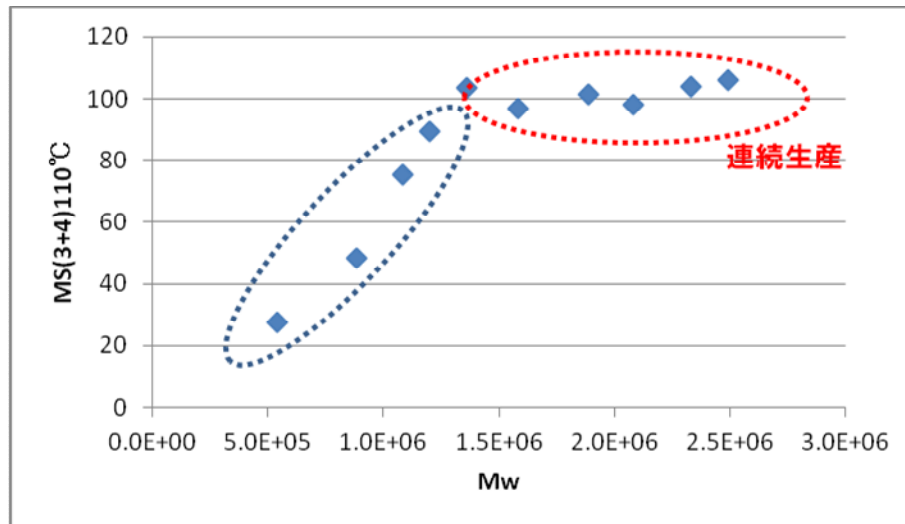
ロータの回転開始時間は、結果の再現性から 3 分後とした。図Ⅲ-2.1.1-17 にムーニー粘度測定データを示す。ロータ回転直後は粘度が大きく上昇し、その後、下降して一定の粘度となる。測定時間は粘度が一定となる時間であるロータ回転開始後 4 分とした。測定温度は 110°Cしたが、これは測定温度が 125°C以上となると、粘度が一定した後、再度上昇する傾向を示したためである。おそらく、高温であるためバイオトランスポリイソプレンの分子鎖間に架橋が生じ、ゲル化したためと考えられる。



図Ⅲ-2.1.1-17 ムーニー粘度測定データ

バッチ式精製法および連続生産により精製した TPI のムーニー粘度結果を精製 TPI の分子量と対比させて図Ⅲ-2.1.1-18 に示した。バッチ式試験で得られた分子量の低い精製 TPI

では分子量とムーニー粘度は正の相関を示したが、連続生産により精製した分子量 150 万以上の TPI では、分子量との相関性は低い傾向を示した。分子量 150 万以上 250 万以内では少なくともムーニー粘度への分子量依存性は小さいことから、精製による分子量の範囲において 150 万以上 250 万以内がポリマー物性を管理する上での指標となると考えられる。



図Ⅲ-2.1.1-18 ムーニー粘度と分子量の関係

研究開発項目③ 耐衝撃性バイオ素材の開発

(実施者：キャスコ (株)、日立造船 (株))

[3]-1 ゴルフボールカバー材としての検討

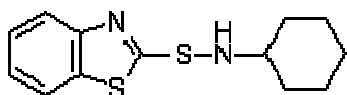
基礎配合系及び応用配合系にてゴルフボールカバー材を作製し、基礎特性試験、ゴルフボールカバー材としての特性試験を行った。硫黄加硫及びシランカップリング剤配合でのカップリング効果により柔軟で丈夫なカバー材となることを見出した。また、表Ⅲ-2.1.1-8 及び表Ⅲ-2.1.1-9 より架橋形態・架橋点数を変えることで物性に変わることが確認でき、表Ⅲ-2.1.1-10 及び表Ⅲ-2.1.1-11 より硫黄配合部数が 4 部(架橋形態ポリスルフィド)が耐スカッフ特性が向上することを見出した。図Ⅲ-2.1.1-19 に示した硫黄配合部数変量での引張試験の結果からも引張特性が向上していることが確認出来る。

表Ⅲ-2.1.1-8 架橋形態違いでの試験配合表

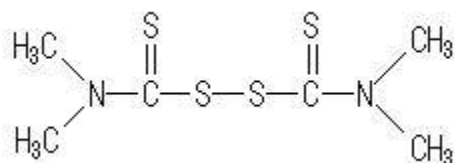
	# 1	# 2	# 3	# 4	# 5
トチュウエラストマー	100	100	100	100	100
硫黄	2	2	2	1	0.5
加硫促進剤*3	1		1.5	1.5	1.5
加硫促進剤*6		2			
加硫促進剤*7		1			
硫黄化合物*8					1

*3 スルフェンアミド系加硫促進剤

化学名：N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

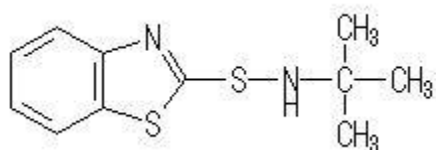


*6 チウラム系加硫促進剤 化学名；テトラメチルチウラムジスルフィド

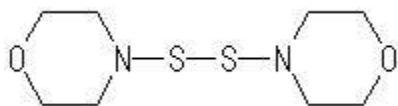


*7 スルフェンアミド系加硫促進剤

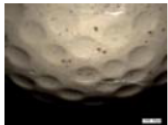
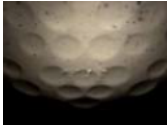



化学名；N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド



*8 加硫剤/硫黄化合物 化学名；4, 4'-ジチオジモルホリン



表Ⅲ-2.1.1-9 架橋形態違いでの各配合における物性表

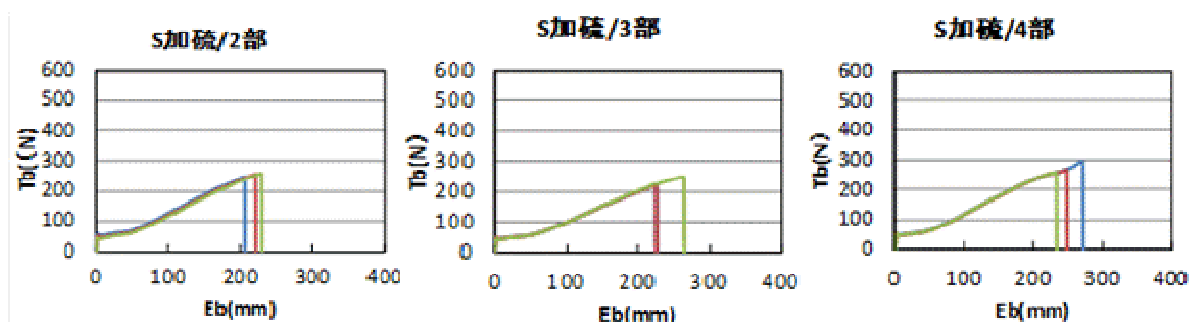
	#1	#2	#3	#4	#5
架橋形態*(4)	ポリスル フィド	ポリスル フィド	ポリスル フィド	モノスル フィド	モノスル フィド
加硫時間(t90)	10 (9)	15 (14)	20 (22)	30 (39)	35 (37)
材料硬度*(5) (ショア D 硬 度)	37	32	27	33	38
反発*(1) at 130ft/sec	0.758	0.747	0.742	0.752	0.758
スピン数*(2) (rpm)	9520	9740	9970	9700	9480
スカッフ特性 *(3)	 3	 3.5	 5	 4	 2.5

表Ⅲ-2.1.1-10 硫黄配合部数変量試験 配合表

	# 6	# 7	# 8
トチュウエラストマー	100	100	100
硫黄	2	3	4
加硫促進剤*3	1.5	1.5	1.5
架橋形態*(4)	ポリスルフィド	ポリスルフィド	ポリスルフィド

表Ⅲ-2.1.1-11 硫黄配合部数変量試験 物性表

	# 6	# 7	# 8
材料硬度*(5) (ショア D 硬度)	50	47	44
反発*(1) at 130ft/sec	0.781	0.780	0.784
引張破壊応力	20.5MPa	16.2MPa	21.9MPa
引張破壊時呼びひずみ	413%	390%	430%
スカッフ特性*(3)	3.5	3	4



図Ⅲ-2.1.1-19 硫黄配合部数変量試験 各配合部数における引張特性

[3]-2 異素材複合化の検討

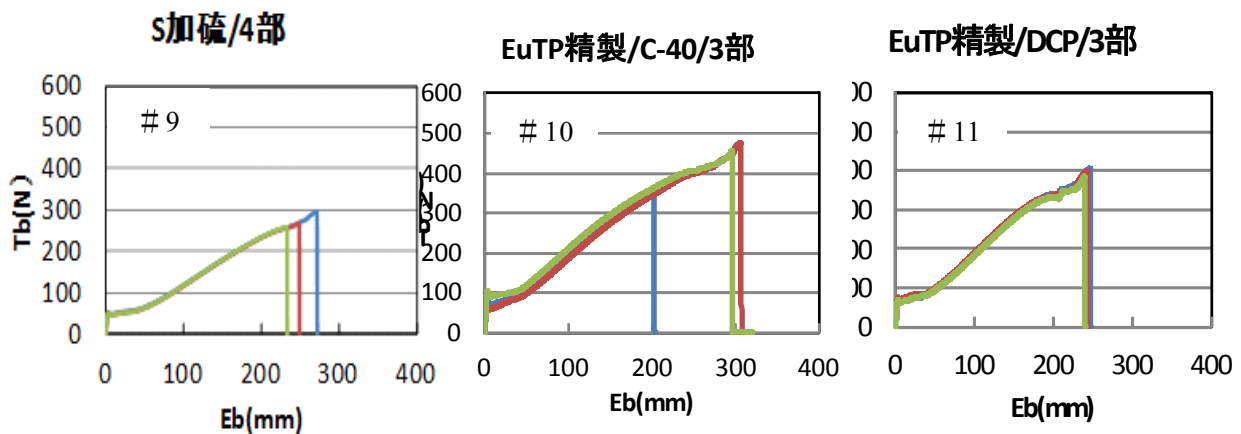
カバー材料において、トチュウエラストマーを主材、硫黄系材料を使用しての加硫で柔軟で伸びのあるカバー材料を開発する事が出来たが、ゴルフボール本体で評価を実施した時に、トチュウエラストマー自体の低温特性、又は反発特性が十分でないこともあり、目標とする反発特性を達成する為に、ゴルフボールの芯材として使用されているブタジエンゴムを混合することで低温特性の向上、反発特性の向上が達成できるか検討を実施した。表Ⅲ-2.1.1-12 に示す過酸化合物架橋配合で試験を実施した。図Ⅲ-2.1.1-20 の各配合における引張特性の結果が示すように、パーヘキサ C-40 が硫黄 S やパークミル D よりも引張強度(Tb)も破断時伸び(Eb)が高くなっている。

次にブタジエンゴムを混合し、引張強度(Tb)及び破断時伸び(Eb)について確認を行ったが(表Ⅲ-2.1.1-13、図Ⅲ-2.1.1-21)、トチュウエラストマー100%品よりも Tb も

Eb も低下したので、架橋系の配合の再検討を行った。再検討を行った配合表を表Ⅲ-2.1.1-14 に示す。その配合表での引張強度(Tb)及び破断時伸び(Eb)を表Ⅲ-2.1.1-15 に示す通り、硫黄又は硫黄系加硫剤を添加することで伸びが向上することを見出した。

表Ⅲ-2.1.1-12 過酸化物架橋試験 配合表

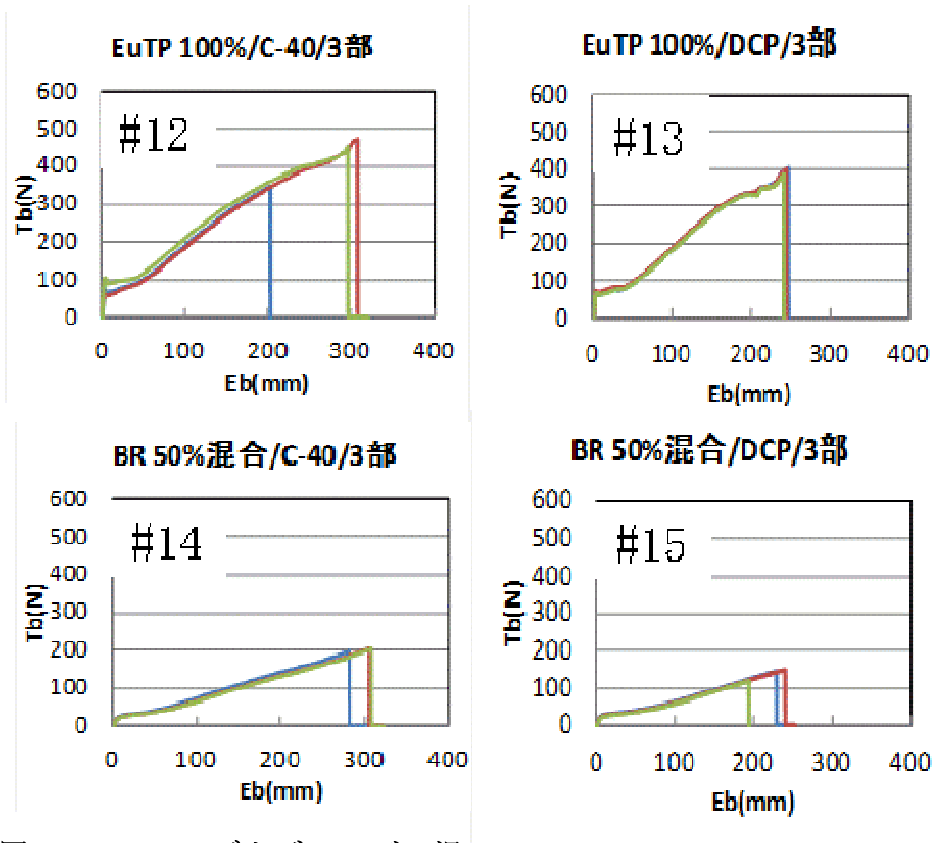
	# 9	# 10	# 11
トチュウエラストマー	100	100	100
硫黄	4		
加硫促進剤*3	1.5		
パーヘキサ C-40		3	
パークミル D			3



図Ⅲ-2.1.1-20 過酸化物架橋試験 各配合部数における引張特性

表Ⅲ-2.1.1-13 ブタジエンゴム混合試験 配合表

	# 12	# 13	# 14	# 15
トチュウエラストマー	100	50	100	50
ブタジエンゴム		50		50
Co 触媒/多分岐 BR				
パーヘキサ C-40	3	3		
パークミル D			3	3



図Ⅲ-2.1.1-21 ブタジエンゴム混合試験 引張特性試験

表Ⅲ-2.1.1-14 ブタジエンゴム混合試験 再検討 配合表

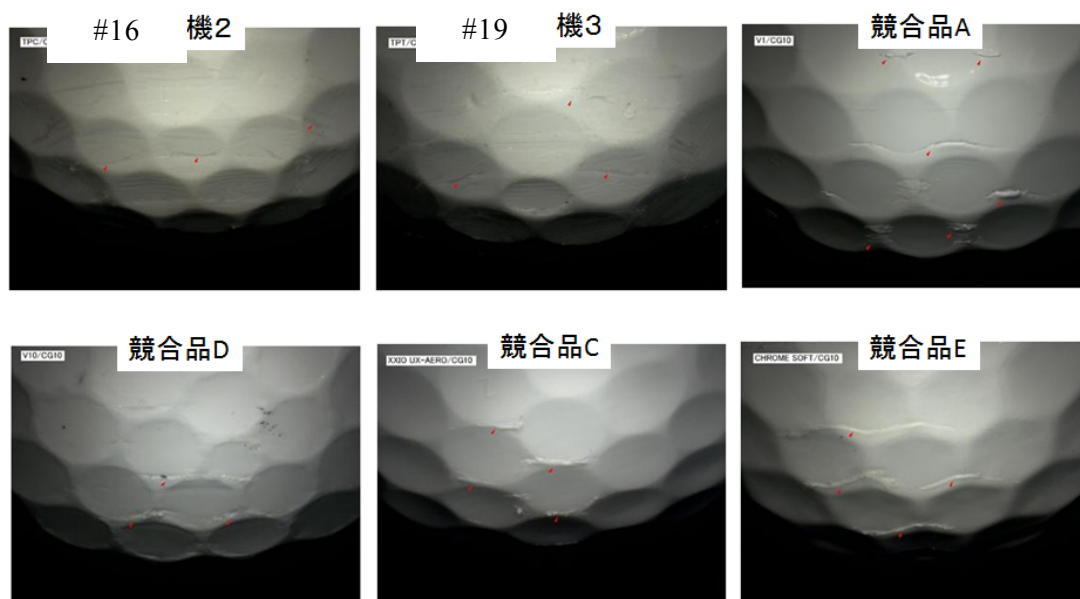
	# 16	# 17	# 18	# 19
トチュウエラストマー	50	50	100	50
ブタジエンゴム	50	50		50
Co 触媒/多分岐 BR				
パーヘキサ C-40	3	3	3	3
硫黄 S		1	2	
加硫促進剤 CZ		1.5	1.5	
加硫剤 R				1

表Ⅲ-2.1.1-15 ブタジエンゴム混合試験 再検討 引張特性

	# 16	# 17	# 18	# 19
引張強度(Mpa)	15.2	15.6	7.5	16.0
破断時伸び(%)	300.3	390.2	200.5	386.7

上記表Ⅲ-2.1.1-15 内の#16 及び#19 のカバー材をゴルフボールカバーに成型を行い、アイアンクラブ(ウェッジ)により実際に表面を打撃し、傷の付き具合(耐スカッフ特

性)を確認し、下記図Ⅲ-2.1.1-22 に示す様にポリウレタンカバーボールよりも耐スカッフ特性が良い事が確認できた。



図Ⅲ-2.1.1-22 アイアンクラブ打撃後ボール表面(耐スカッフ特性試験)

バイオマスポリマーである「トチュウエラストマー」を使用し、架橋形態の検討、異素材との複合化の検討を実施し、素材自身を持つ耐衝撃性を損なうことなく、ゴルフボール用カバー材としても、近年使用されているウレタンカバーよりも耐衝撃性・耐スカッフ特性において優位性のあるカバー材を開発することが可能である。それに加えて、ゴルフボールとしても十分な特長（高スピン性能）を持つものである。

ゴルフボールカバー材としての量産化プログラムに向け、スケールアップの検討を行う中で、研究レベルに近い状況で加工を行うことが確認でき、実機レベル迄スケールアップをしても十分可能である。加工された材料（カバー材料）も十分な物性を確保出来ており、今後製品化に向けて推進できる状況である。開発過程での当初と最終の結果を下記表Ⅲ-2.2.1.2-14 に示す。

表Ⅲ-2.1.1-16 特性表

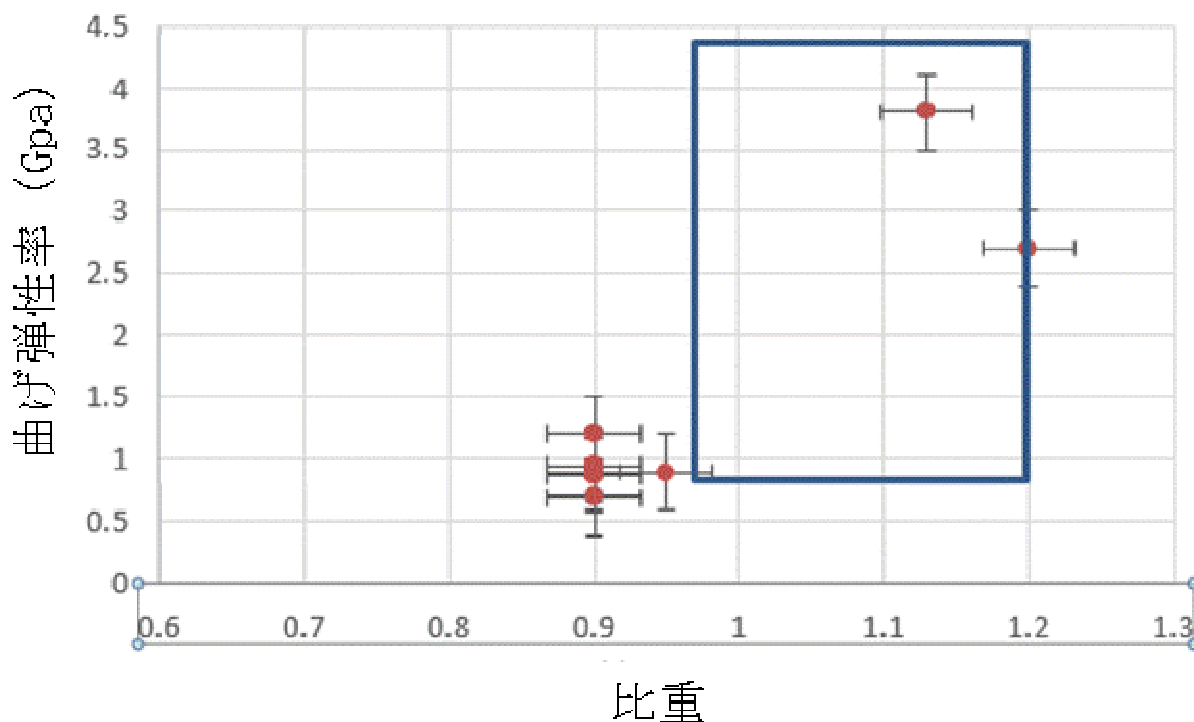
	代用特性項目	当初	最終
強度	耐スカッフ特性	×	◎
高速滑り抵抗	スピン数(30yd時)	△	◎
	スピン数(90yd時)	○	◎
識別光量	白色度L値	×	○
反発	低速域 130ft/s	×	○
	高速域 160ft/s	×	△

研究開発項目④ 炭素繊維強化バイオ素材の技術開発

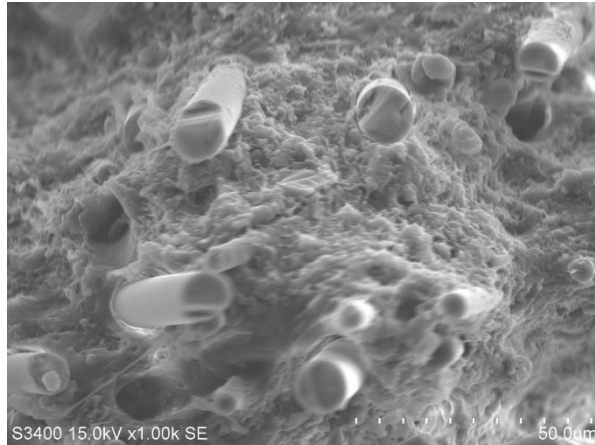
(実施者：ウイスカ（株）、日立造船（株）)

本開発で使用した炭素短繊維は、ウイスカ株式会社が製造する Σ RF006 を主体に使用した。この炭素繊維の出発材料は炭素繊維強化複合材料の成形品端材やプリプレ材であり、これらを粉砕し、常圧過熱水蒸気と接触下、分解ガスが充満する雰囲気中で、前記複合材料中のマトリックス樹脂を 300℃～600℃で加熱分解することによって、炭素短繊維を得、さらに重量平均繊維長 60 μ m に調整したものである。これらの処理により、マトリックス樹脂や自燃雰囲気、乾燥した常圧過熱水蒸気、分解ガスに含まれる原子によって炭素短繊維の表面が化学修飾され、炭素－水素結合、炭素－窒素結合、炭素－酸素結合が炭素短繊維表面に導入されている。

当該炭素短繊維をバイオトランスイソプレン（EUTPI）にオープンロールで混練シートティングした後、これを粉砕してペレット化した組成物と炭素短繊維、無機繊維のマスターバッチを二軸押出機により混練し、曲げ弾性率および比重測定を行ったところ、曲げ弾性率 2.6～3.7GPa、比重 1.12～1.20 の炭素短繊維組成物が得られた（**図Ⅲ-2.1.1-23**）。また、当該組成物の SEM 写真を**図Ⅲ-2.1.1-24** に示す。



図Ⅲ-2.1.1-23 炭素繊維強化素材の曲げ弾性率と比重



図Ⅲ-2.1.1-24 炭素繊維強化素材の SEM 画像

この用途としては、軽量化で生産のリードタイムを短縮化するための CF RTP 材として自動車、スポーツ用品に用いられるプリプレグ材のマトリクス添加材、特にヘルメットやプロテクター、サポーター、義足防具関連・福祉用具関連には優れた材料として期待される。

(3)成果の普及（論文、外部発表等）

表Ⅲ-2.1.1-17 論文、外部発表等の件数（内訳） 【平成 29 年 6 月末現在】

区分 年度	論文		その他外部発表				展示会 への出 展	受賞	フォー ラム等 ※
	査読 付き	その 他	学会 発表・ 講演	新聞・ 雑誌等 への 掲載	プレ ス発 表	その他			
H25FY	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H26FY	1	0	1	10	1	0	6	1	0
H27FY	0	0	10	11	1	0	2	0	0
H28FY	2	0	10	4	0	0	3	0	0
H29FY	0	0	2	1	0	0	2	0	0
合計	3	0	23	26	2	0	13	1	0

※実施者が主体的に開催するイベント（フォーラム、シンポジウム等）

(4)知的財産権等の確保に向けた取り組み（戦略に沿った取り組み、取得状況）

表Ⅲ-2.1.1-18 特許の件数（内訳） 【平成29年6月末現在】

区分 年度	特許出願		
	国内	外国	PCT出願 [※]
H25FY	0	0	0
H26FY	1	0	0
H27FY	4	0	0
H28FY	0	0	1
H29FY	1	0	0
合計	6	0	1

※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約

2.1.2 テーマ 2「非可食性バイオマス由来フルフラール法 THF 製造技術開発」

2.1.2.1 ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造

2.1.2.1.1 テーマの概要

(1)背景と目的

フルフラールの生産量は、世界で 30 万 t/年であり、内 20 万 t/年が中国で生産されているため、市場セグメントとしては、バルク化学品に相当すると考えられる。フルフラールの用途としては、フルフラールをフルフリルアルコールに水素還元後、フラン樹脂としての利用が最も多い。国内では、フルフラールは主に中国から 2,500t/年輸入されており、フルフリルアルコールとしても約 25,000 t/年輸入されている。今後、フルフラールを THF 用途等の化成品原料として利用する場合には、数万 t/年規模の新規需要が発生することが考えられるが、現在のフルフラール供給量で、新規需要を賄うことは難しい。現在、フルフラールの原料はコーンコブ（トウモロコシの芯）であるが、トウモロコシは一年生の植物であるため、収穫量の年・季節変動がある。また、中国に生産が集中していることから、中国の社会情勢に応じて価格が大きく変動するという問題点もある。

王子ホールディングス㈱が検討を進めてきている木質バイオマスからのフルフラールの製造では、多年生の木質バイオマスをフルフラールの原料とするため、安定的な原料供給が可能である。また、将来的には、THF 用途として数万 t/年規模にまで市場拡大が予想されるが、新規に木質バイオマスからフルフラールを製造することにより、こうした新規需要に対応可能となる。

THF (PTMG) の市場セグメントは、主な最終製品でいえば民生品の延伸性繊維であり、衣服などの人が直接触れる材料に使われる。市場環境としては、主にアジアで需要は拡大中であり（現在約 50 万 t）、特に中国で石炭化学に基づく増産が検討されている。フルフラール法は唯一、石油化学法や石炭化学法に対抗できる競争力を有し、将来の化石原料値上げ、カーボンフットプリントプレミア発生などで優位性が際立つ可能性を秘めている。三菱ケミカル㈱は、C4 化学品の大手メーカーとして、日本はもちろんのことアジアでもプレゼンスがあり、また、C4 化学品原料のサステナブルリソースへの転換を目指している。少々、高価でもバイオマス由来製品を導入したいという顧客もあり、技術の完成とその実用化を急ぐことにより有利なポジションを得ることができる。

これらの背景から、石油由来（ブタジエン）から製造されている THF を、非可食性バイオマス由来のフルフラール経由で製造する技術を開発する。王子ホールディングス㈱においては、木質バイオマス（林地残材）のヘミセルロース由来でフルフラールを製造する技術のベンチスケール検討を行い、三菱ケミカル㈱においては、フルフラールから THF を製造するプロセスについて主要部分のベンチスケールでの実証試験を行い、原料から THF を一貫製造する技術を確立する。最終的には本ルートを採用によって、石油化学法 THF と同等の製造コストで非可食バイオマス由来の THF が製造可能なことを示す。

(2)位置付け、目標値

THF は数々の製造ルートが競合しており、植物由来ルートも複数研究されているが、本テーマ（フルフラール法）はコスト競争力（製造コスト/kg;本テーマ：石化法と同等以下、競合石油法：約 300 円、競合発酵法：約 350 円）、製造時 CO2 削減（製造時 CO2 排出量；本テーマ：2kg/kg-THF、競合石油法：5kg/kg-THF、競合発酵法：>6kg/kg-THF）にメリットがある。王子ホールディングス(株)では、THF の原料となるフルフラールを製造を木質バイオマスのヘミセルロース由来で製造する技術の検討を行う。

本テーマでは、木質系バイオマスである林地残材を原料として用い、平成 23 年度～平成 24 年度に NEDO プロジェクト「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発/研究開発項目④化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発/バイオマスからのフルフラール経由化学品製造プロセスの研究開発」において実施した「林地残材からのフルフラールの製造」において得られた研究成果を活用してベンチスケールへスケールアップしてフルフラールを製造し、フルフラールを純度 98.5%以上、収率 40%（対原料中のヘミセルロース）、市販価格と同等以下で供給可能とし、THF 原料としての適性を確認することを目標とする。

上記の目標を達成するための、第一中間目標（平成 25 年度末）、第二中間目標（平成 26 年度末）、第三中間目標（平成 27 年度末）、最終目標（平成 28 年度末）の目標は以下の通りである。

【第一中間目標】

平成 23 年度～平成 24 年度に実施した NEDO プロジェクトで得られた成果をもとに、ベンチスケール（フルフラール 1kg 製造スケール）設備を設計・製作し、研究の実施場所に設置を行う。

【第二中間目標】

ベンチスケール設備を使用して林地残材からフルフラールを製造し、三菱化学に提供して THF 原料としての適性を把握すると共に、課題の抽出を行う。

【第三中間目標】

前年度に抽出された課題に対する対応を検討すると共に、フルフラール製造後の残渣の利用方法についても検討する。

【最終目標】

市販フルフラールと同等スペックのフルフラール（純度 98.5%以上）を、収率 40%（対原料中のヘミセルロース）、市販価格と同等以下で木質バイオマス（林地残材）から製造し、THF 原料としての適性を確認する。

表Ⅲ-2.1.2-1 研究開発目標と根拠

研究開発項目	第一中間目標 (平成 25 年度末)	第二中間目標 (平成 26 年度末)	第三中間目標 (平成 27 年度末)	最終目標 (平成 28 年度末)	根拠
ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造	林地残材からのフルフラールの製造するためのベンチスケール設備の設計・製作	ベンチスケール設備を用いた林地残材からのフルフラール製造方法の検討と、課題抽出の実施を行う。	<ul style="list-style-type: none"> 平成 26 年度に抽出された課題（不純物、コスト）に対する対応を検討する。 フルフラール製造後の残渣の利用方法について検討する。 	フルフラールの純度 98.5%以上	市販品並み
				フルフラールの製造収率 40% (対原料中のヘミセルロース)	ラボスケールでの実績
				フルフラールを市販価格と同等以下で製造する。	事業化には必須。
				林地残材由来フルフラールの THF 原料としての適性を確認する。	市販フルフラール（コーンコブ由来）からは THF の製造が可能。

(3)全体計画

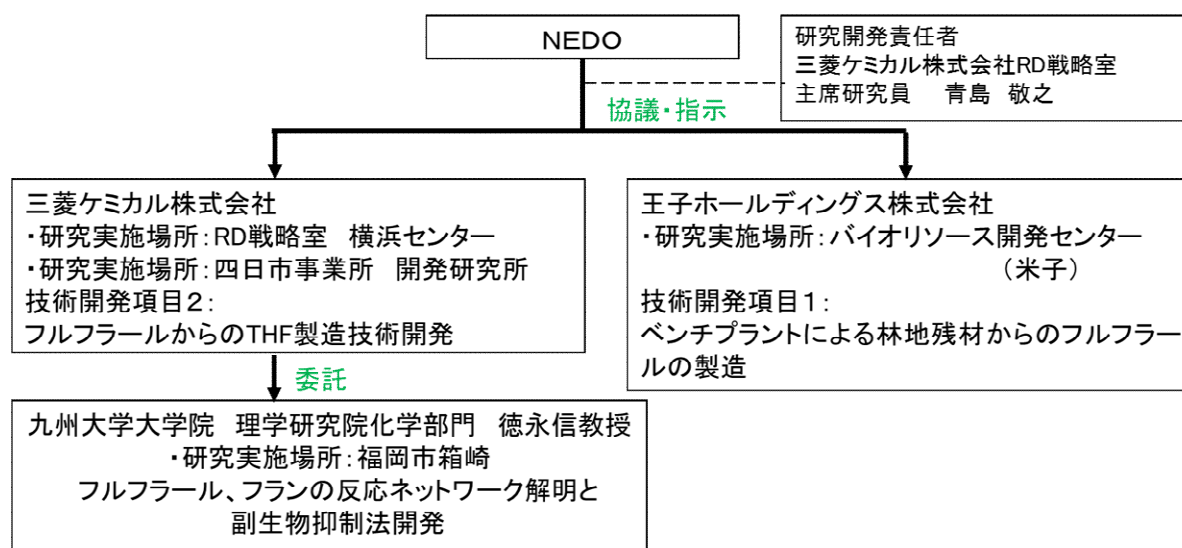
平成 25 年度は、ベンチスケール設備の設計、製作を行う。

平成 26 年度は、ベンチスケール設備を用いて林地残材からのフルフラールの製造と課題抽出を行う。フルフラールの精製は、ラボの蒸留試験器と外部機関の蒸留設備を併用して行い、三菱化学㈱に提供し、THF 原料としての適性を把握する。

平成 27 年度は、ベンチスケール設備を用いて林地残材からのフルフラールの製造と課題抽出を引き続き行うと共に、フルフラール製造後の残渣利活用について、焼却による熱回収や、化学品原料としての利用について検討する。

平成 28 年度は、ベンチスケール設備を用いたフルフラール製造時の課題について解決法の検討を継続して実施する。残渣の利活用についても、焼却による熱回収や、化学品原料としての利用について引き続き検討する。ベンチスケールにおける林地残材からのフルフラールの製造プロセスにおける最終目標としては、収率 40%（対原料中のヘミセルロース量）でフルフラール純度 98.5%以上、製造コストを市販価格と同等以下とし、THF 原料としての適性を確認する。

(4)実施体制



(5)運営管理

- ・共同研究を行っている三菱ケミカルとは必要に応じて随時連絡を取る。
- ・研究方針は主任研究者と研究担当で議論し、決定する。
- ・進捗状況は少人数のため研究担当者間で随時確認し、研究結果を主任研究者に報告し、議論して方針修正等を行う。
- ・実用化・事業化に向けた戦略については、随時議論を実施する。

(6)実施の効果（費用対効果、費用・売上・CO₂削減・省エネルギー等@2030年度）

以下の実施の効果を見込んでいる。

プロジェクト費用	1.02 億円（うち助成額 0.68 億円）
売上予測	1,200 百万円/年（フルフラール、1 万 t/年として）
CO ₂ 削減効果	30 万 tCO ₂ /y（製造プロセス）、24 万 tCO ₂ /y（原料転換） （THFを5万t製造として）
省エネルギー効果	11 万 kL/y（製造プロセス）、9 万 kL/y（原料転換） （THFを5万t製造として）

2.1.2.2 研究開発成果

(1)研究開発目標と目標達成度

従来は石油由来から製造されているテトラヒドロフラン（THF）を非可食バイオマス由来のフルフラール経由で製造する技術開発を目的として、平成 25 年度より、ベンチスケールにて林地残材からのフルフラール製造の技術開発を行ってきた。

フルフラール純度 98.5%以上、収率 40%（対原料中のヘミセルロース）、製造コストを市販価格と同等以下とし、THF 原料としての適性を確認することを目標として検討を実施した結果、フルフラール純度と収率は目標を達成することができ、市販品と

同等の THF 適性を有するフルフラールを製造できる技術を確立できたが、製造コストについては製造残渣の有効利用や製造収率の向上の検討を行ったものの、現在の市販価格に見合うところまでは到達していない。ただし、将来的には市販価格と同等以下になる可能性はある。

第一中間目標の達成度

表Ⅲ-2.1.2-2 第一中間目標と達成度

研究開発項目	第一中間目標 (平成 25 年度末)	研究開発成果	達成度※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造	林地残材からのフルフラールの製造するためのベンチスケール設備の設計・製作	ベンチスケール設備の設計・製作を行い、設置を完了した。	○	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

第二中間目標の達成度

表Ⅲ-2.1.2-3 第二中間目標と達成度

研究開発項目	第二中間目標 (平成 26 年度末)	研究開発成果	達成度※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造	ベンチスケール設備を用いた林地残材からのフルフラール製造方法の検討と、課題抽出の実施を行う。	ベンチスケール設備を使用してフルフラールの製造方法を検討し、課題の抽出を行った。 フルフラールを純度 99.6%で製造することができた。	○	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

第三中間目標の達成度

表Ⅲ-2.1.2-4 第三中間目標と達成度

研究開発項目	第三中間目標 (平成 27 年度末)	研究開発成果	達成度※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造	<ul style="list-style-type: none"> 平成 26 年度に抽出された課題（不純物、コスト）に対する対応を検討する。 フルフラール製造後の残渣の利用方法について検討する。 	フルフラールに含まれる不純物は許容範囲内であることを確認し、コストダウンを目的とした製造収率向上検討を進めた。 フルフラール製造残渣については、その発熱量から石炭と同様に扱えることを確認した。	○	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

最終目標の達成度

表Ⅲ-2.1.2-5 最終目標と達成度

研究開発項目	最終目標 (平成 28 年度末)	研究開発成果	達成度※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造	フルフラールの純度 98.5%以上	フルフラール純度 99.6%	○	
	フルフラールの製造収率 40% (対原料中のヘミセルロース)	フルフラール製造収率 52.8%	○	
	フルフラールを市販価格と同等以下で製造する	市販価格の動向次第で達成 *今後、更なる原料コストと蒸気のコストの低減を図る。	△	更なるコスト低減
	林地残材由来フルフラールの THF 原料としての適性を確認する	適性あり	○	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(2)研究開発の成果と意義

研究開発項目[1] ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造

[1]-1 背景

王子ホールディングス㈱では、従来は石油由来から製造されているテトラヒドロフラン (THF) を非可食バイオマスからフルフラール経由で製造する技術開発について三菱ケミカル㈱と共同で行っており、非可食バイオマスからフルフラールを製造する研究を担当している。

平成 23 年度から平成 24 年度にかけての委託事業においては、テーブルスケールにて自社植林地の林地残材を原料にフルフラール製造技術の開発を行い、平成 25 年度からは助成事業として、ベンチスケールでの製造研究に移行している。

ベンチスケール (フルフラール 1kg 製造スケール、**図Ⅲ-2.1.2-1**) 設備は、平成 25 年度に設計、製作を行い、平成 26 年 3 月に設置を完了した。



図Ⅲ-2.1.2-1 ベンチスケール設備 (200 L 加熱酸処理装置)

[1]-2 原料

フルフラール製造の原料としては、自社植林地の林地残材（**図Ⅲ-2.1.2-2**、樹種：ユーカリグロブラス、フレコンバッグ入りで入手）を使用した。

林地残材は、葉、枝、樹皮の混合物であり、カッターミル(オリエント社製)によって粗粉碎した後、4.5cmのスクリーンを通過させたものをフルフラール製造実験の原料として使用した。

表Ⅲ-2.1.2-6には、林地残材の枝、葉、樹皮の比率を示しているが、収集した年度によるバラツキが見られる。



表Ⅲ-2.1.2-6 枝、葉、樹皮の比

	枝	葉	樹皮
平成26年度	16	3	81
平成27年度	23	5	72
平成28年度	32	7	61

図Ⅲ-2.1.2-2 林地残材（ユーカリグロブラス）

表Ⅲ-2.1.2-7と**表Ⅲ-2.1.2-8**には、年度別、収集したフレコンバッグ別（平成28年度）の林地残材中の成分と林地残材中の糖組成を示しているが、同様にバラツキが見られる。

供試サンプル中の葉、枝、樹皮混合割合のバラツキが大きかったことから、各種検討によるフルフラール収率への影響については、常にブランク試験を行い、その相対値で評価した。

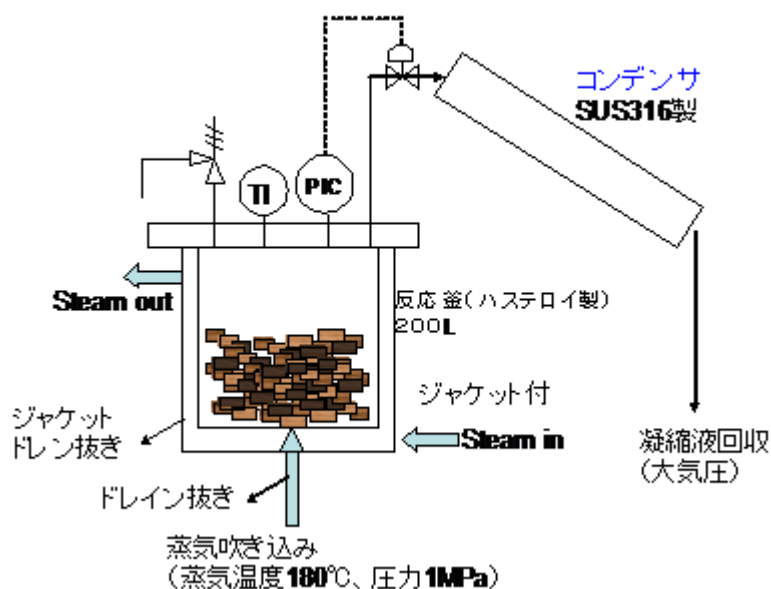
表Ⅲ-2.1.2-7 林地残材中の成分

試料中の成分	平成26年度	平成27年度	平成28年度					
			フレコンバッグ1	フレコンバッグ2	フレコンバッグ3	フレコンバッグ4	フレコンバッグ5	フレコンバッグ6
灰分(%)	2.0	6.9	3.0	2.8	2.7	4.1	3.4	3.4
アルコール・ベンゼン可溶分(%)	3.8	3.5	2.4	1.7	4.0	3.2	1.8	3.6
α-セルロース(%)	43.0	48.6	53.1	55.9	47.5	49.4	59.6	47.6
ヘミセルロース(%)	26.4	19.4	21.6	20.1	22.1	22.0	16.2	22.1
酸不溶性リグニン(%)	20.0	22.5	19.5	18.3	19.8	18.9	18.0	20.4
酸可溶性リグニン(%)	4.6	3.4	3.7	3.7	3.6	3.6	3.9	3.2

表Ⅲ-2.1.2-8 林地残材中の糖組成

試料中の成分	平成26年度	平成27年度	平成28年度					
			フレコンバッグ1	フレコンバッグ2	フレコンバッグ3	フレコンバッグ4	フレコンバッグ5	フレコンバッグ6
キシロース(%)	17.7	12.6	13.9	14.5	13.3	13.7	15.1	13.1
アラビノース(%)	1.3	1.3	1.3	1.0	1.6	1.4	1.4	1.6
フルクトース(%)	2.1	1.8	2.1	3.5	2.4	2.6	2.3	1.9
マンノース(%)	1.1	0.8	0.9	1.0	1.1	1.1	1.0	0.9
グルコース(%)	44.4	38.4	45.0	51.8	44.0	47.1	46.6	42.4
ガラクトース(%)	2.1	1.9	2.4	2.1	1.9	2.0	2.5	2.2
ヘミセルロース計(%)	19.0	13.9	15.2	15.5	14.9	15.1	16.5	14.7

[1]-3 フルフラール製造方法（蒸気回収法）



図Ⅲ-2.1.2-3 蒸気回収法によるフルフラール製造

ベンチスケール設備として 200 L加熱酸処理装置を用い、上記（図Ⅲ-2.1.2-3）の蒸気回収法によってフルフラール製造実験を実施した。まず、原料である粗粉碎後の林地残材 16kg（絶乾重量）を 0.5%硫酸水溶液に一晩浸漬させた後、材に対して硫酸添加率が 1%になるように余剰分を除去し、200 L加熱酸処理装置内へ充填した。原料を充填した後、ジャケット部に蒸気を流して 160℃まで昇温した後、加熱酸処理装置内部にも蒸気を流して 180℃まで昇温させ、昇温後、加熱酸処理装置内部に蒸気を流し入れながら加熱酸処理装置上部のコントロールバルブを介して生成したフルフラールを含有する蒸気を排出させ、コンデンサで冷却した凝縮液を 80ml/分で 6 時間かけて回収した（図Ⅲ-2.1.2-3 を参照）。

[1]-4 分析装置および分析条件

フルフラール、5-メチルフルフラール、メタノール、有機酸の分析には、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用い、フルフラール純度の分析には、ガスクロマトグラフィー（GC）を用いた。

HPLC 分析条件

本体：Waters e2695、検出波長：280nm（Waters 2998 PDA Detector）、410nm（Waters 2414 RI Detector）、カラム：Aminex HPX-87H、300mm×7.8mm（バイオラッド製）、溶離液：5mmol/L 硫酸水溶液、流速：0.6ml/min、温度：60℃、サンプル注入量：20 μ l、分析時間：90min

GC 分析条件

本体：島津 2025、カラム：DB-1（Ajilent Technorogies）長さ 60m×内径 0.25mm、膜厚 1.0 μ m、カラム温度：40℃（10 分間保持）→10℃/分→260℃（5 分間保持）、キャリアーガス：ヘリウム、注入口温度：200℃、カラムガス流量：1.0ml/分、検出器：FID

[1]-5 純度目標（フルフラール純度 98.5%以上）の検討

ラボスケールでの蒸気回収法によるフルフラール製造ではフルフラール純度 98.5%以上が達成できていたが、ベンチスケール設備（図 III-2.1.2-1）を使用して、ベンチスケールへスケールアップしても純度 98.5%以上が達成できるかどうかを確認した。

200 L 加熱酸処理装置を使用して蒸気回収法にてフルフラールの製造実験を行い、得られた粗フルフラール溶液を蒸留で精製することにより純度 99.6%のフルフラールを製造することができた。

[1]-6 収率目標（フルフラール製造収率 40%（対原料中のヘミセルロース））の検討

ラボスケールからベンチスケールへの単純なスケールアップではフルフラール製造収率が目標 40%に対して 33.7%で未達だった。そこで、フルフラール収率を向上させるため、反応温度見直し、蒸気回収速度の見直し、材の粉碎サイズの見直し、の検討を実施した。

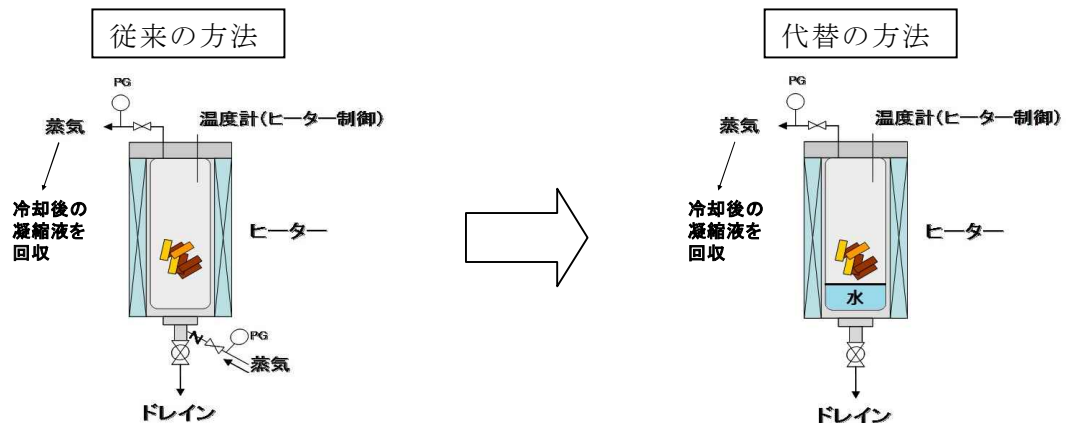
[1]-6-1 反応温度見直しの検討

林地残材を原料として蒸気回収法にてフルフラールを製造する場合、これまでは実験用ボイラからの蒸気温度が制限因子となり、反応温度は実験用ボイラの上限の 180℃で行ってきた。文献（the chemistry and technology of furfural and its many by-products, p. 55 10.7.2）には、バガス为原料として 230℃で反応させれば、フルフラールを収率 66%で製造できるとの記載があり、反応温度を 180℃から上げた場合の収率への影響を検討した。反応温度を 230℃まで上げると、生成したフルフラールによる副反応が起こり、逆に収率が低下することも推測されるが、本研究で取り組んでいる蒸気回収法では生成したフルフラールはすぐに反応装置外へ排出されるため、影響は少ないと考えた。

実験装置については、**図Ⅲ-2.1.2-1**のベンチスケール設備の最高使用圧力は1.19MPaであり230℃まで上げられないため、本検討には最高設計圧力4.0MPa、最高温度280℃まで耐えられ、ベンチスケール設備と同様に蒸気回収法が可能な5L加熱酸処理装置（**図Ⅲ-2.1.2-4**、（株）東洋高圧製）を使用することとし、既存の配管類を230℃まで対応可能な配管類への交換を行い、実験を行った。ただし、蒸気については、230℃の蒸気を発生させられる実験用ボイラーは高額であり、230℃の蒸気ではなく、あらかじめ加熱酸処理装置の釜底に水を入れておき、装置を230℃まで加熱して蒸気を発生させる代替法（**図Ⅲ-2.1.2-5**）で実験を行った。



図Ⅲ-2.1.2-4 5L加熱酸処理装置

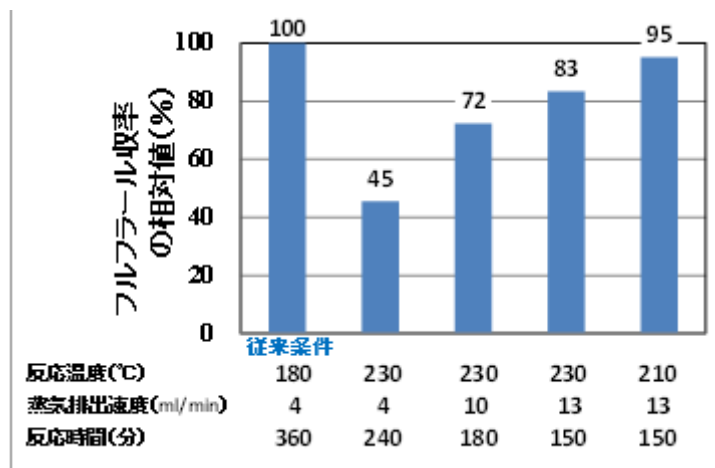


図Ⅲ-2.1.2-5 従来の方法と代替の方法

代替方法で行ったためか、フルフラール製造収率は全体的に低くなったが（**表Ⅲ-2.1.2-9**）、反応温度を230℃まで上げた場合、従来の180℃での収率に対し半分以下となり、収率向上効果は見られなかった。これは、温度を上げたことで副反応の反応速度が増し、生成したフルフラールを副反応が起こる前に十分に回収できていないことが原因であると考えられた。そこで、蒸気回収速度を速くしたところ、収率が上がる傾向が見られたが、180℃の時に比べて収率を向上させることはできなかった。反応温度210℃の場合も同様で、従来の180℃での収率を超えることはできなかった。（**図Ⅲ-2.1.2-6**）

表Ⅲ-2.1.2-9 加熱酸処理装置（5L）を使用した反応温度変更によるフルフラール収率

	原料	反応温度 (°C)	硫酸濃度 (対原料%)	採取速度 (ml/h)	反応時間 (分)	FRL濃度 (%)	FRL収率(対 ヘミセル%)	従来条件
①	林地残材	180	1	240	360	0.63	31.7	
②	林地残材	230	1	240	240	0.39	14.4	
③	林地残材	230	1	600	180	0.35	22.9	
④	林地残材	230	1	780	150	0.39	26.4	
⑤	林地残材	210	1	780	150	0.44	30.2	

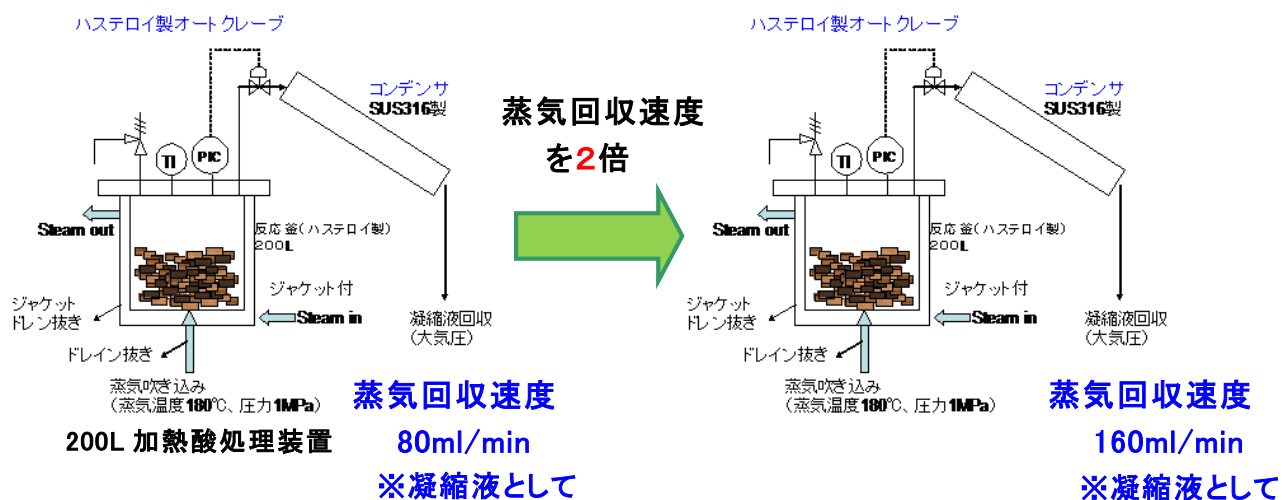


図Ⅲ-2.1.2-6 反応温度変更によるフルフラール収率の相対値

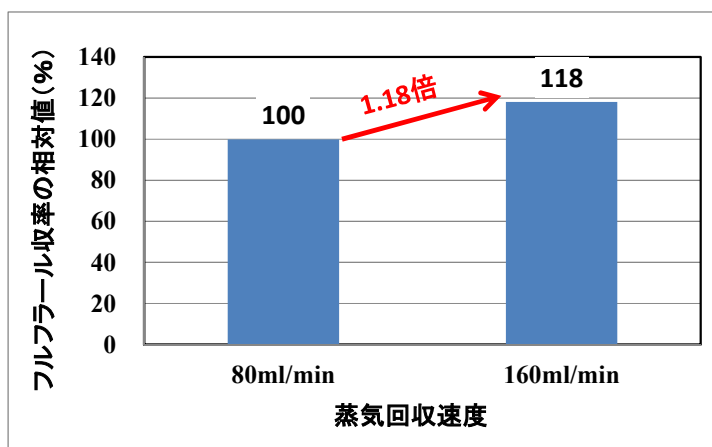
[1]-6-2 蒸気回収速度の見直しによる検討

フルフラール製造では、生成したフルフラールによる副反応が起りやすく、収率が上がりにくい大きな要因となっている。蒸気回収法では、生成したフルフラールをすぐに反応系外に排出することで副反応を抑制しているが、これまでの条件では不十分だったと考え、蒸気回収速度を上げて副反応を抑制することによる収率向上の検討を実施した。

従来、フルフラール製造時の蒸気回収速度を 80ml/min で行っていたが、2 倍の 160ml/min に上げて行った（図Ⅲ-2.1.2-7）。その結果、フルフラール収率は 1.18 倍に向上した（図Ⅲ-2.1.2-8）。さらに、蒸気回収速度を上げれば、更なる収率向上が期待されたが、凝縮液量が増えるとともに液中のフルフラール濃度が低下することから、その後の蒸留精製時の処理負荷が大幅に上がることが予想された。そこで蒸気回収速度については 2 倍を上限とした。



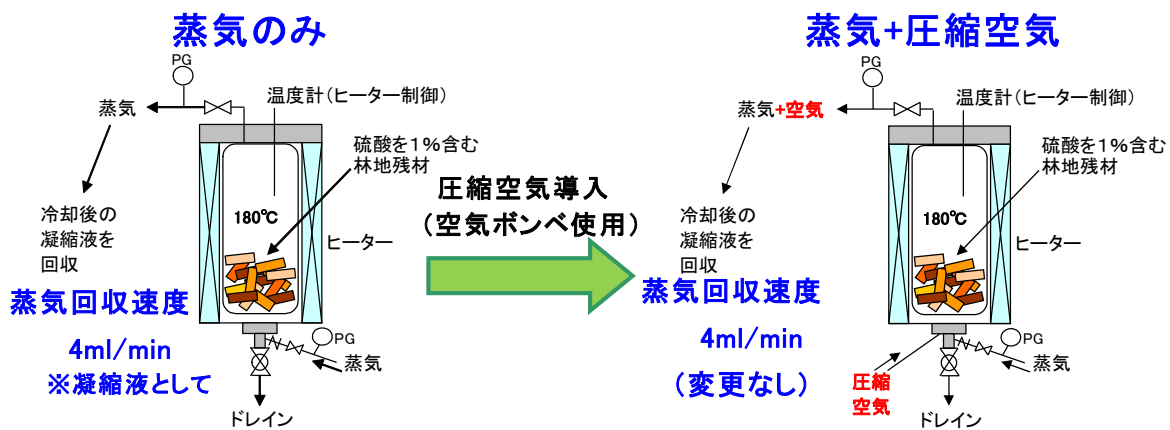
図Ⅲ-2.1.2-7 蒸気回収速度を2倍



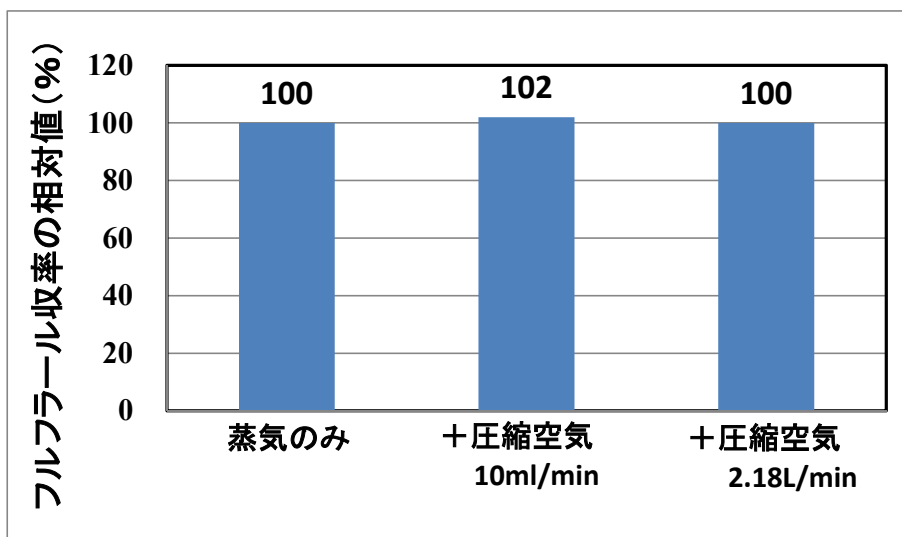
図Ⅲ-2.1.2-8 蒸気回収速度UPによるフルフラール収率の相対値

前述のように、蒸気回収法では、蒸気回収速度を上げることでフルフラール製造収率を上げることができるが、半面、凝縮液量が増え、液中のフルフラール濃度も低くなることから、その後の蒸留精製時の処理負荷が上がるというデメリットが生じる。このデメリットを解消するため、蒸気量を増加させることなく蒸気回収速度を上げることを目的に、圧縮空気の併用を検討した（図Ⅲ-2.1.2-9）。この方法では、加熱酸処理装置内上部の気相に漂っている生成フルフラールを圧縮空気により蒸気に溶解させ、回収液中のフルフラール濃度の向上効果も期待される。実験装置としては、5L加熱酸処理装置（図Ⅲ-2.1.2-4）を使用し、圧縮空気は蒸気回収速度 4ml/min に対して 10ml/min、さらに 2.18L/min で導入した。圧縮空気を加えることにより懸念された装置内温度の低下は起こらなかったが、収率は圧縮空気を導入しても圧縮空気無しの場合に対して、フルフラール製造収率はほとんど変わらなかった（図Ⅲ-2.1.2-10）。

これは、生成したフルフラールを圧縮空気によって蒸気に溶解させる効果があったとしても、蒸気回収速度を変えていないことにより製造実験全体で回収される凝縮液に含まれるフルフラールの量は変わらないからと考えられる。



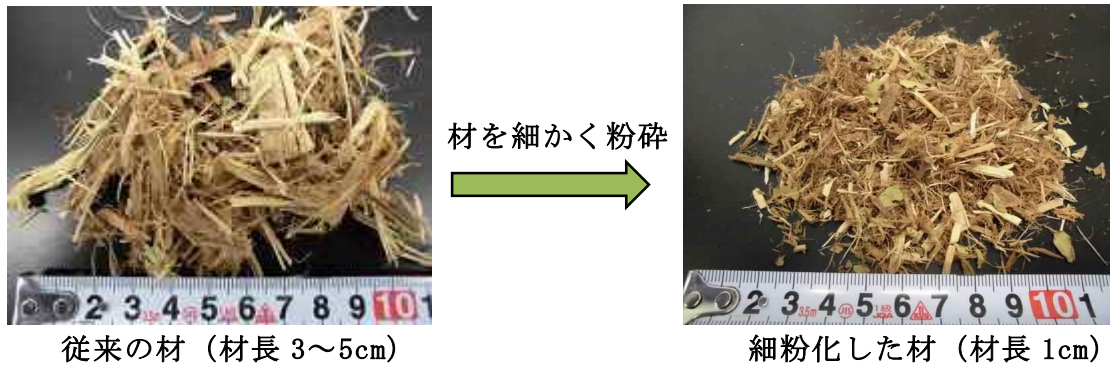
図Ⅲ-2.1.2-9 蒸気に加えて圧縮空気を導入



図Ⅲ-2.1.2-10 圧縮空気導入によるフルフラール収率の相対値

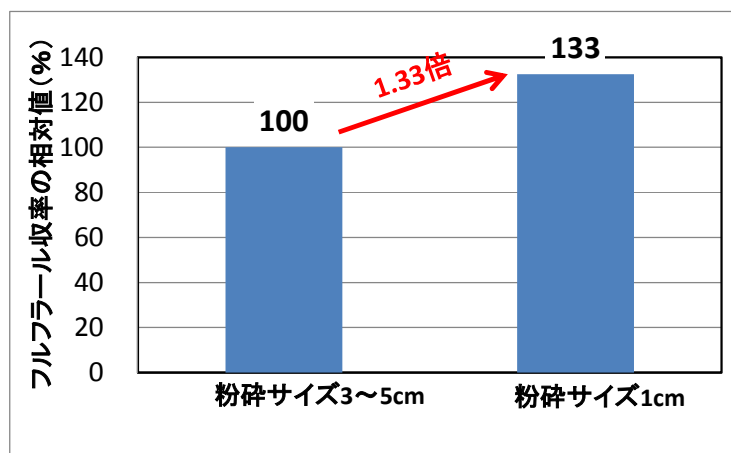
[1]-6-3 林地残材の粉碎サイズ見直しの検討

前述のように、フルフラール製造収率を上げるには、生成したフルフラールの副反応を抑制することがポイントであるが、副反応に対しフルフラールの生成速度を上げることも有効と考えられる。林地残材と蒸気の接触頻度が上げれば、フルフラール生成速度が上がり、結果として収率を向上できると考え、林地残材の細粉化を検討した。従来の材長 3~5cm に対して、2 軸破砕機を使用して粉碎することにより材長 1cm へ細粉化（図Ⅲ-2.1.2-11）させた原料を使用し、フルフラール製造収率への影響を調査した。



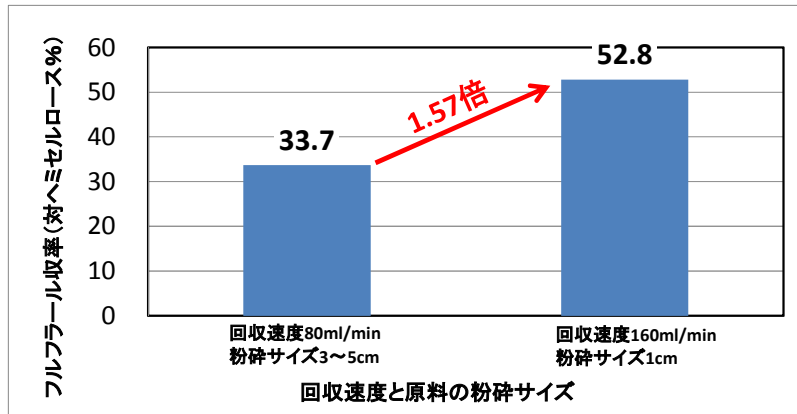
図Ⅲ-2.1.2-11 材の粉砕サイズ変更（細粉化）

その結果、細粉化の林地残材を用いた場合、従来の材長のものを使用した場合に比べて、収率は 1.33 倍に向上した（図Ⅲ-2.1.2-12）。さらに細粉化した場合には、さらに収率が向上する可能性もあるが、粉状にまで細粉化した場合には原料中への蒸気の通りが悪くなり収率が逆に低下するため、最適な粉砕サイズの検討が必要である。



図Ⅲ-2.1.2-12 材の粉砕サイズ変更（細粉化）によるフルフラール収率の相対値

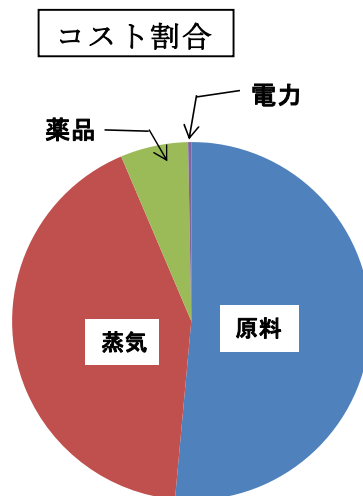
蒸気回収速度を 2 倍に上げたことにより 1.18 倍の収率向上が見られ、材の粉砕サイズ変更（細粉化）により 1.33 倍の収率向上が見られたことから、双方を組み合わせることでフルフラール製造収率は 1.57 倍（収率 52.8%）になると試算された（図Ⅲ-2.1.2-13）。



図Ⅲ-2.1.2-13 収率向上検討による結果

[1]-7 コスト目標（フルフラール製造コストを市販価格と同等以下）の検討

自社植林地の林地残材を原料として、前述の方法でフルフラールを製造し、その残渣は石炭代替の燃料として有効活用することを前提として試算した結果、製造コストは2017年3月現在のフルフラール市販価格を上回っていることが判明した。フルフラールの製造コストは、原料費と蒸気費が主である（図Ⅲ-2.1.2-14）ことから、低減対策として、安価原料の再調査、断熱対策等による蒸気の削減検討を進める一方、市販価格の動向（図Ⅲ-2.1.2-15）も注視し、目標達成を目指す。

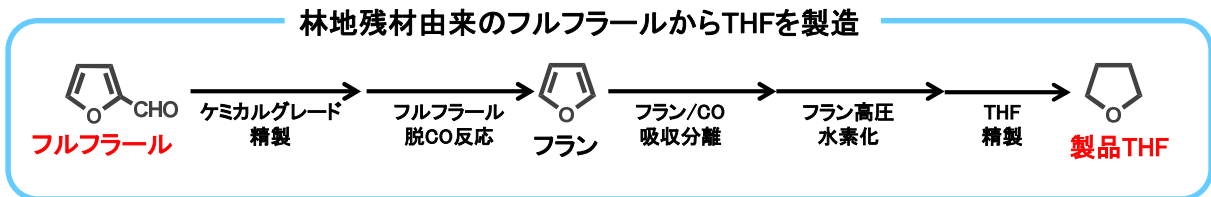


図Ⅲ-2.1.2-14 フルフラール製造コスト変動費中のコスト割合



図Ⅲ-2.1.2-15 フルフラールの市販価格動向

[1]-8 THF 適性目標（林地残材由来フルフラールの THF 原料としての適性を確認）



図Ⅲ-2.1.2-16 林地残材由来フルフラールから THF 製造

林地残材由来のフルフラールを三菱化学に提供し、フルフラールから THF の製造（図Ⅲ-2.1.2-16 を参照）を実施した。その結果、コーンコブ由来のフルフラールから製造した THF とほぼ同等の品質の THF を製造することができた。このことにより、林地残材由来のフルフラールには THF 原料としての適性があることを確認できた。

[1]-9 フルフラール製造残渣の燃料以外への利用の検討(技術推進委員会からの要望)

平成 27 年度はフルフラール製造残渣(以後、「残渣」と略す)の有効利用法として、燃料利用について検討したが、平成 28 年度は物質利用について検討した。残渣の化学分析を再度行った結果、残渣にはホロセルロースが約 50%含まれ、そのホロセルロースのほとんどがセルロース系多糖であることが再確認された（表Ⅲ-2.1.2-10、表Ⅲ-2.1.2-11）ことから、残渣よりセルロースを抽出し、セルロースとして有効利用する方法について検討した。

表Ⅲ-2.1.2-10 製造残渣中の成分

製造時間(分)	60	180	360
灰分(%)	5.8	8.9	6.5
アルコール・ベンゼン可溶分(%)	23.1	18.6	14.6
ホロセルロース	49.6	47.8	49.9
酸不溶性リグニン(%)	25.9	28.9	30.8
酸可溶性リグニン(%)	0.5	0.4	0.4

表Ⅲ-2.1.2-11 製造残渣中のホロセルロースの糖組成

製造時間(分)	60	180	360
キシロース(%)	1.9	0.5	0.3
アラビノース(%)	0.2	0.0	0.0
フルクトース(%)	2.1	1.2	1.2
マンノース(%)	0.5	0.2	0.1
グルコース(%)	48.8	48.9	51.6
ガラクトース(%)	0.8	0.2	0.2

林地残材を原料として、蒸気回収法により 360 分間フルフラールを製造した後の残渣を用い、クラフト蒸解法によりパルプ化した後、二酸化塩素、苛性ソーダ、過酸化水素を用いて漂白処理を行い、セルロースパルプを製造した（図Ⅲ-2.1.2-17）。残渣からのセルロースパルプの収率は 18%であり、林地残材からの収率は 13.6%であった。

共同研究相手の三菱化学（株）では、セルロースを原料にフルフラールの製造技術を開発中であり、上記の残渣からのセルロースパルプを提供し、フルフラール製造実験を依頼した。実験の結果、残渣由来のセルロースパルプから収率 17.8%でフルフラールが生成することが判明した。この収率は、試薬セルロースを原料に用いた場合と同程度であり、ほぼ同等の反応性を示すことが確認された。なお、林地残材あたりのフルフラール収率は、2.4%と算出された。

製造残渣はフルフラール原料をして使用可能であることを確認できたが、収率が低く、使用する溶媒のコストも高いため、実用化にはもう少し時間が掛かると見込まれる。



図Ⅲ-2.1.2-17 フルフラール製造残渣からセルロースの精製

[1]-10 まとめ

従来は石油由来から製造されているテトラヒドロフラン（THF）を非可食バイオマス由来のフルフラール経由で製造する技術開発を目的として、平成 25 年度より、ベンチスケールにて林地残材からのフルフラール製造の技術開発を行ってきた。

フルフラール純度 98.5%以上、収率 40%（対原料中のヘミセルロース）、を目標として検討を実施した結果、フルフラール純度と収率は目標を達成することができ、市販品と同等の THF 適性を有するフルフラールを製造できる技術を確立できたが、製造コストについては製造残渣の有効利用や製造収率向上の検討を行ったものの、現在の市販価格に見合うところまでは到達していない。フルフラールの製造コストは、原料費と蒸気費が主であることから、低減対策として安価原料の再調査、蒸気の削減検討を進める一方、市販価格の動向にも注視し、目標達成を目指す。

(3)成果の普及（論文、外部発表等）

表Ⅲ-2.1.2-12 論文、外部発表等の件数（内訳）

【平成 29 年 6 月末現

区分 年度	論文		その他外部発表				展示会 への出 展	受賞	フォー ラム等 ※
	査読 付き	その 他	学会 発表・ 講演	新聞・ 雑誌等 への 掲載	プレ ス発 表	その 他			
H25FY	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H26FY	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H27FY	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H28FY	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H29FY	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合計	0	0	0	0	0	0	0	0	0

※実施者が主体的に開催するイベント（フォーラム、シンポジウム等）

(4)知的財産権等の確保に向けた取り組み（戦略に沿った取り組み、取得状況）

表Ⅲ-2.1.2-13 特許の件数（内訳） 【平成29年6月末現在】

区分 年度	特許出願		
	国内	外国	PCT出願※
H25FY	0	0	0
H26FY	0	0	0
H27FY	0	0	0
H28FY	0	0	0
H29FY	0	0	0
合計	0	0	0

※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約

2.1.2.2 フルフラールからの THF 製造

2.1.2.2.1 テーマの概要

(1)背景と目的

将来の化学品原料のカーボンリソースをどこに求めるかという問いに対し、「究極的には二酸化炭素、その中間的位置づけでバイオマスである」との答えは誰も否定しないだろう。日本においてナフサクラッカーが少なくなっていく現状、さらには石油が枯渇していく将来において、炭素 4 つの有機化学品 (C4 化学品) の原料リソースは乏しくなっていく流れの中にあり、その代替資源としてバイオマスにかかる期待は大きい。

一方で、忘れてならないのは、製造するにあたってのエネルギー (熱力学) や効率 (工程数、選択率) である。特に石油化学品と競合するターゲットの場合には、それらを見捨ててまでバイオマスにリソースを求めるのには無理がある。その点で C4-C6 の非芳香族の含酸素化合物は石油化学法でもつくりにくい (製造の効率が悪い) 化合物であり、バイオマスリソースに原料を転換するターゲットとしては適している。

弾性繊維原料として非常に大きなマーケットがある C4 化学品、THF はその代表例である。現在は、ブタジエンやブタンを原料とする石油化学法、石炭や天然ガス由来のアセチレンを原料とする方法などいろいろな製造法で製造されているが、いずれも原料の酸化等の単純な反応で製造することは不可能であり、酸化に続いて還元を行うなど、複雑かつ熱力学的にも不利なルートで製造されている。それ故、保有エネルギー的に不利な (水酸基を数多く含む) 糖系のバイオマス原料から誘導する製造ルートを採用しても、石油化学品に対してコスト的に対抗できる余地があるのではないかと考えた。つまり、コストフィジブルな製造技術を開発することによって、バイオマス由来のプレミアム価格を期待することなく、実用化を図ることが可能である。さらには、エネルギーミニマムな方法で製造されたジオール化合物がポリマー原料として大量に使用されれば、CO₂ 排出量の大幅削減やカーボンクレジットの創出にも貢献できる。

このような背景から、本助成事業において、三菱化学(株) (平成 29 年 4 月に三菱ケミカルに社名変更) は、王子 HD(株)とともに木質バイオマスからフルフラールを経由して THF を製造するプロセスの開発を行った。三菱化学(株)はフルフラールから THF までの製造工程の技術開発を担当し、石油化学法の THF に製造コストで対抗できる、化学変換プロセスの構築と提案を目的とした。開発期間の初期にプロセスの基本構成を提案し、H27 年度には、開発したプロセスの主要部分についてベンチ設備を建設した。その後の長時間のベンチ運転で提案プロセスの性能を実証した。その他の部分についても、外部の大型設備を用いた実験やシミュレーションモデルを用いて、詳細なプロセスを構築した。

(2)位置付け、目標値

バイオマスから C4 化学品を得る試みは古くから行われてきたが、THF やその前駆体である 1,4 ブタンジオールは、構造的につくりにくく、発酵で得られやすいカルボン酸から合成しようとする、大量の水素を用いて水素化 (還元) する必要がある等の効率的な問題もあった。

一方で、フルフラールを経由する化学変換ルートは、有機化学反応論的にはフルフラールから 2 段階の反応で THF に誘導可能で、水素化のため水素の使用量も少ないなど

の利点から注目されていたが、フラン環構造を有するフルフラールが極度に不安定であることから、化学的変換にあたって反応性を制御する手法が開拓されておらず、工業規模での実用化は成功していなかった。

本研究開発では、これらの過去の検討や現状の解析を踏まえ、石油化学で培った本格的な触媒科学、プロセス化学工学をフラン環化合物の変換に応用し、さらには、フラン環化合物の不安定要因の考察とそれを克服する新しいアイデアの適用により、工業的製造法実現への壁を打開しようとした。通常石油化学で行われるのと同様な連続反応プロセスの導入により生産性を上げ、石油化学法で製造される THF にコスト的にも対抗できる、バイオマス由来の化学品製造プロセスの確立を目指した。

本研究開発項目では、フルフラールから THF を製造する一貫製造プロセスを構築し、主要部分については、ベンチスケールの設備を建設、長時間の運転を行って実証することを目指した。ベンチ設備の範囲以外についても、可能な場合は外部の大型設備を用いて実験を行いプロセスの主要条件を決定することを目指した。その他にも、プロセスに用いる触媒の工業的製造法の確立や、分離、精製、リサイクルといった各種工程の詳細条件の決定など、実質的にも工業化、実用化に相当する検討に注力した。

一貫収率としては、手取り収率として 93%以上を目指した。必須となる触媒、添加成分、UTT などのコストを無視することなく、それらの濃度や使用量、使用条件についても工業的に満足できる目標値を設定した。それらが達成できれば、原料となる粗フルフラールを 120 円/kg で引き継いだ場合に THF の製造コストとして 300 円/kg は達成可能と試算した。

それらの主要プロセス詳細を決めた後、それらに沿って木質バイオマス由来のフルフラールに適用し、フルフラールからの THF の一貫製造を行った。木質バイオマス由来のフルフラールとして、王子 HD から提供されるユーカリ樹皮からつくられるフルフラールを用いた。

また、本研究開発項目のフルフラールからの THF 製造技術開発を通じて、バイオマスからの化学品を製造するうえで広く適用可能な方法、技術の創出への貢献することに努めた。特に、糖の脱水で生じるフラン環化合物の変換技術は、将来の化石資源からバイオマス資源への原料転換において鍵となるため、不安定なフラン環化合物の取り扱い技術は非常に価値がある。アルデヒド基や水酸基の反応性制御や、分解、過分解の防止といった有機化学的テクニックを含め、目的物を効率よく得る上での、反応ルートの選択や触媒、溶媒を含めた反応系のデザイン、生成物の抽出法など、バイオマスの化学品への転換において核となる知見が得られることが予想された。さらには、石油化学で培った触媒技術、有機溶媒系の反応技術を、バイオマス系化学に本格的に適用するとともに、石油化学では通常行われる連続プロセス化を視点に入れた技術を開発することを通じて、有意義な知見や共通的技術に到達することが期待された。

表Ⅲ-2.1.2-14 研究開発目標と根拠

研究開発項目	第一中間目標 (平成 25 年度 末)	第二中間目標 (平成 26 年度 末)	第三中間目標 (平成 27 年度 末)	最終目標 (平成 28 年度 末)	根拠
フルフラールから THF を得る工業プロセス開発	反応ルート確認および基本プロセスと安全性確認	<ul style="list-style-type: none"> ベンチ設計と建設 吸収分離法の大型設備使用試験 	<ul style="list-style-type: none"> ベンチ運転で性能確認 ベンチ触媒製造 	<ul style="list-style-type: none"> 一貫（手取り）THF 収率 93%以上 工業触媒製造法確立 	300 円/kg のコストの前提
木質バイオマス由来フルフラールから THF の一貫製造	樹皮由来フルフラールの不純物確認	樹皮由来フルフラールの高度精製と脱 CO 触媒寿命	脱 CO 触媒寿命の再確認	樹皮由来フルフラールから THF までの一貫製造（各工程掛掛け合わせ収率 93%以上）	提案する工業プロセスとほぼ同じ工程で実施

(3)全体計画

開発初期に反応ルートと基本プロセスの安全性の確認、およびベンチ設備の範囲を決定した。H26 年度にベンチを建設し、H27 年度以降その運転を行った。ベンチ運転に用いる原料フルフラールの精製や触媒の準備は、工業的な製造法、精製法確立を兼ねて、外部委託や外部設備を用いた検討を行いつつ進めた。その他、各工程でのリサイクル物の影響や、触媒の再生方法、および再生触媒の性能確認などを確認した。

主要工程である中間体（フラン）と CO の分離には、新しく溶媒吸収法を用いることを提案し、その性能については、ベンチ設備と外部設備を用いた大型試験を行って実証した。

一方で、平行して、プロセスの詳細を決める各工程の条件について、各工程を切りだしてラボで条件検討を行った。引継ぎ中間体やリサイクル物のスペックを決定するとともに、各物質のマスバランス、流量や温度のデータを積み上げていった。反応や分解の暴走等が懸念される部分について、その条件検討とリスク評価を行って安全性を確保するとともに、重合物などの汚れが懸念される点についても、長期の観察により問題の有無を確認した。

開発の後半では、王子 HD から提供される木質由来のフルフラールについて、それを同じ工程に適用して問題が生じないかどうかを確認した。原料の量的な制約から、大部分の工程がラボスケールでの実施となったが、実機想定とほぼ同じ反応条件で行い、最終的には、木質由来フルフラールから THF まで一貫で製造した。得られた THF を精製して、石油化学法 THF との差異を確かめた。

(4)実施体制

フルフラール法 THF 製造技術開発テーマの実施体制として、木質バイオマスからのフルフラール製造の技術開発を王子 HD が担当し、フルフラール以降、製品 THF までの製造（引継ぎするクルードフルフラールの精製も含む）の技術開発を三菱化学（株）（H29 年 4 月に三菱ケミカル(株)に社名変更）が担当した。三菱化学内の体制と

しては、RD 戦略室横浜センターと四日市事業所開発研究所に研究員を置き、前者は主に触媒開発、後者はプロセス開発の役割を担った。

触媒評価やプロセス開発においては、大量に入手できる草本系バイオマス由来のフルフラールをモデル原料として利用した。検討の後半において、王子 HD から提供される木質（ユーカリ樹皮）由来フルフラールを用いる検討を行った。

(5) 運営管理

実質的な運営においては 本社の技術開発室や事業部と連携し、月例報告会などを利用して進捗管理やとり進めの決定を行った。その他に、関係会社内の分析センターや社外の触媒メーカー、試作会社とも（必要な場合は NDA を結んで）協業した。

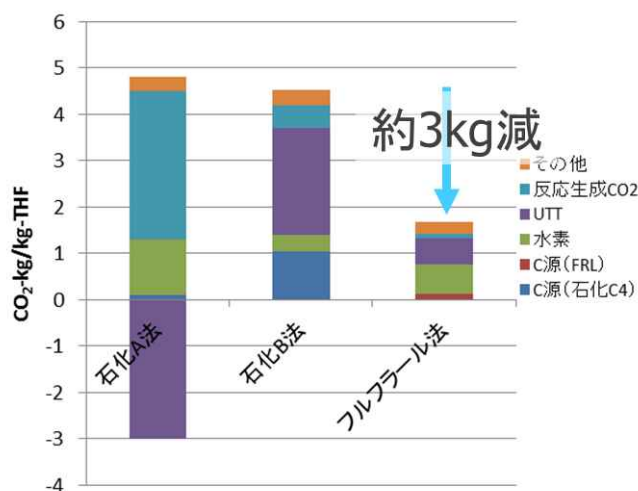
王子 HD(株)とは NDA を結び、情報交換やサンプルの授受を行った。公式な会議体は設けなかったが、年に数回の打ち合わせとサンプルに関する情報交換を行った。

(6) 実施の効果（費用対効果、費用・売上・CO2 削減・省エネルギー等@2030 年度）

フルフラール法 THF については、2020 年度以降の国内立地の実用化において、2 万 t/y の製造を想定した場合、売上は年間 60 億円と試算される。実際には、大部分は自社で製造するポリマーの原料として自消されるため、想定どおりの製造が達成できれば、ポリマーとしての売上はこの金額を上回るものとなると予想される。

なお、CO₂ 排出の削減に関しては、現在の石油化学法 THF 製造を置き換えるとする計算しやすい。石油化学法で製造される 1kg の THF をフルフラール法で置き換えると、プロセスの CO₂ 排出（製造時の CO₂ 排出）量で約 3kg が削減できる（図 2,2,2-18）。このような大きな削減量となる理由は、対象の現行石油化学法が、酸化に引き続いて還元を行うといったエネルギー的には効率の悪いルートで製造されていること、および、その反応選択率が悪いことに起因する。フルフラール法 THF のフルフラール以降 THF までの 2 段階の反応の選択率はいずれも 99% 以上であり、カーボンや水素に関して非常に無駄がない（副生する CO も燃焼による熱回収や他化学品原料として利用可能である）。

石油化学法 THF のフルフラール法への置き換えで削減される CO₂ 排出量は、カーボンニュートラル分の CO₂ を含めると 1kg 製品あたり約 5kg となり、フルフラール法で THF を 2 万 t/y 生産（置き換え）した時の CO₂ 削減効果は約 10 万 t/y と試算される。



図Ⅲ-2,1,2-18 THF 製造プロセスの CO₂ 排出量見積もり

2.1.2.2.2 研究開発成果

(1)研究開発目標と目標達成度

第一中間目標の達成度

表Ⅲ-2.1.2-15 第一中間目標と達成度

研究開発項目	第一中間目標 (平成 25 年度末)	研究開発成果	達成度※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
フルフラールから THF を得る工業プロセス開発	反応ルート確認および基本プロセスと安全性確認	反応ルートや基本的な方式について選択した案が最も適していること、および安全性の観点から問題になる部分を抽出	○	
木質バイオマス由来フルフラールから THF の一貫製造	樹皮由来フルフラールの不純物確認	樹皮由来フルフラール独特の成分を特定も、クルード品の純度は問題無し	○	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

第二中間目標の達成度

表Ⅲ-2.1.2-16 第二中間目標と達成度

研究開発項目	第二中間目標 (平成 26 年度末)	研究開発成果	達成度※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
フルフラールから THF を得る工業プロセス開発	・ベンチ設計と建設 ・吸収分離法の大型設備使用試験	・実機条件可能かつ 10kg/d 生産レベルのベンチを建設 ・外部設備使用で吸収分離法を試験	△	吸収分離の実験結果は事前のシミュレーションと合わず、物性値とモデルを見直した
木質バイオマス由来フルフラールから THF の一貫製造	樹皮由来フルフラールの高度精製と脱 CO 触媒寿命	・高度精製で目標どおりの純度となったが脱 CO の触媒劣化は若干激しい	△	指標を別途定めて精製強化

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

第三中間目標の達成度

表Ⅲ-2.1.2-17 第三中間目標と達成度

研究開発項目	第三中間目標 (平成 27 年度末)	研究開発成果	達成度※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
フルフラールから THF を得る工業プロセス開発	・ベンチ運転で性能確認 ・ベンチ触媒製造	・閉塞等のいろいろなトラブルが発生 ・触媒ペレット径がマッチせず	△	ペレット径を見直して触媒再試作
木質バイオマス由来フルフラールから THF の一貫製造	脱 CO 触媒寿命の再確認	脱 CO 触媒寿命の再確認	△	寿命の確認に手間取り、中間体の量的な確保ができず、仕切り直し

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

最終目標の達成度

表Ⅲ-2.1.2-18 最終目標と達成度

研究開発項目	最終目標 (平成 28 年度末)	研究開発成果	達成度※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
フルフラールから THF を得る工業プロセス開発	<ul style="list-style-type: none"> ・一貫（手取り）THF 収率 93%以上 ・工業触媒製造法確立 	<ul style="list-style-type: none"> ・改造や調整を繰り返し、安定運転可能に。分離、精製も含め手取り 93%確認 ・ペレット径見直し、工業触媒約 200kg 試作 	△	フラン水素化工程の検証が一部遅れた
木質バイオマス由来フルフラールから THF の一貫製造	樹皮由来フルフラールから THF までの一貫製造 （各工程掛掛け合わせ収率 93%以上）	THF までの製造を貫徹。反応収率、純度等は問題無し	○	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

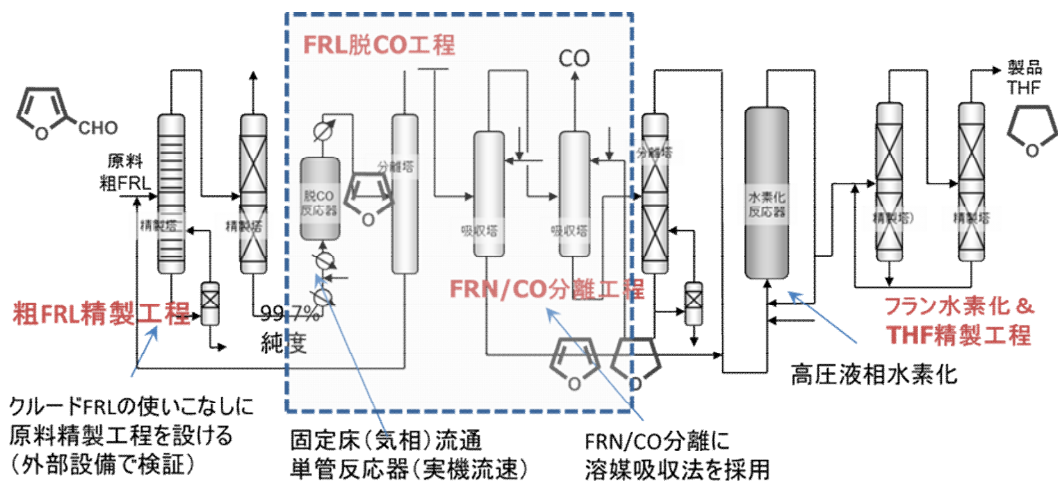
(2)研究開発の成果と意義

<基本工程>

フルフラールと THF は同じ 5 員環環状エーテル構造を有し、フルフラールから THF を得るためには、有機反応論的には 2 段階の反応（前段脱カルボニル、後段水素化）で済む（図Ⅲ-2.1.2-19）。両反応ともに担持貴金属触媒を用いれば進行するが、脱カルボニルで生じる CO は貴金属の被毒成分となるため、1 つの触媒（1 工程）で THF を得るのではなく、前段と後段に反応工程を分け、後段水素化の前で中間体フランと CO をきっちり分離することを基本とした。フルフラールから THF を製造する目的で開発した連続プロセス（図Ⅲ-2.1.2-20）の概要を以下に述べる。



図Ⅲ-2.1.2.-19 フルフラールから THF への反応スキーム



図Ⅲ-2.1.2-20 フルフラールから THF を製造するための連続プロセス概要

前段であるフルフラールの脱カルボニル (CO) 反応は、過去の検討では、触媒の活性が急激に低下することが問題であると報告されていた。開発したプロセスの第一の特徴は、鍵となる脱 CO 工程に貴金属である Pd を活性成分とする触媒を用いる前提で、その安定したパフォーマンスを得るために、反応前にフルフラールを精製する工程を設けたことである。精製は複数の連続蒸留で構成され、フルフラールを回収する工程も備えている。

脱 CO 工程は触媒固定床の気相流通方式で、後述するように触媒にはオリジナルの担持 Pd 触媒を用いる。未反応のフルフラールを回収する分離工程を経た後、脱 CO で等モル生成するフランと CO を分離し、フランを次の高圧水素化工程に送って水素化し、得られた THF を精製して製品を得るという基本設計になっている。

フランの水素化については、反応が高難度ではなく、新しく開発が必要な要素はほとんど無いと判断して、市販触媒を用いることとした。最終部分である THF 製品化のための精製工程は、現行の石油化学 THF の実機プロセスの知見を活かせるため、主にシミュレーションと現有の検討用設備を用いて詳細を決めた。



<ベンチ設備>

本プロセスの主要部分 (フルフラール気化～フラン分離) について H26 年度にベンチ設備 (～500cc/h、年産トンレベル) を建設した (図Ⅲ-2.1.2-21)。脱 CO 単管反应器には数百 cc の触媒を装填可能で、基質濃度はもちろんのこと、実機と同等の線速 (数 10cm/s) を達成できるように設計した。ベンチの運転は、前述の開発触媒のパフォーマンスを確認することを主要目的に行われ、実機を想定した条件で長時間 (数百～数千時間) の昼夜連続でテストされ、目標の転化率、選択率 (収率)、触媒劣化度で反応が継続できることを確認し

図Ⅲ-2.1.2-21 フルフラール脱カルボニルベンチ設備

た。

その他、不安定なフルフラーールの分解により汚れが蓄積しやすい部分（フルフラーールの気化工程や未反応フルフラーールの分離工程など）について、長時間運転時の経過を観察し、不具合点については方式の変更や改造、調整を施した。プロセスの経済性において、フルフラーールの気化からフランの分離までを高濃度で実施することが重要であったが、目標としていた高濃度フルフラーールでの脱 CO 工程運転が問題なく実施できたことは大きな成果といえる。

<フルフラーール精製工程>

前記のベンチ運転用の原料には、社外設備を利用して設計プロセスと同じ条件で連続蒸留精製して得られた精製フルフラーールを使用した。長時間のベンチ運転を可能にするために毎回トンレベルの精製フルフラーールを準備した。

当該精製条件については、触媒を劣化させる成分の除去を目的として、ラボで精製条件検討を繰り返した後、複数の化合物を標的不純物としてマークし、それらを一定量以下にする処方、操作、条件としてまとめ、さらには、実際に大型の社外設備において連続運転を実施して検証し確立した。外部での検証においては、ノズルの閉塞有無や塔内部および充填物の汚れ、およびパージ物の安定性などの安全面にも配慮した（図Ⅲ-2.1.2-22）。実際に得られた精製フルフラーールの純度は 99.7%以上であった。



図Ⅲ-2.1.2-22 粗フルフラーール精製時の塔内部の確認例

<脱カルボニル（CO）触媒>

前段のフルフラーール脱カルボニル（CO）反応の課題として、従来の触媒では触媒劣化（経時的活性低下）が激しいことが報告されており、優れたパフォーマンス（長寿命）を示す触媒の開発が、本法成功の鍵と認識していた。幸いにも、前身の NEDO グリーンサステナブルケミカルプロセス開発プロジェクトにおいて、有望な触媒としてジルコニアを担体とした Pd 触媒を見出していたため、本助成事業では、当該触媒の実機条件での触媒寿命の確認と、工業的な触媒製造法の確立を目標として取り組んだ。

固定床気相流通反応の工業触媒としては、強度の高いペレットタイプの触媒が求められるため、担体メーカーのジルコニアペレットの生産能力調査やスペックの選定から開始し、断面が特殊な形状の柱状ペレット（市販品）に決定した。工業スケールでの触媒が製造できることを確認するために、最終的には数百 kg の当該ジルコニア担体を購入し、それをもとに調合や乾燥、焼成、さらには水素還元条件をつめた。最終的には外部に委託して工業的なバッチスケールで調合から水素還元までを行い、できあがった触媒の性能が問題ないことをベンチ運転で確認した。

なお、外部委託による触媒製造は、製造設備の制約から、調合、乾燥焼成、水素還元が2社にまたがったが、いずれも工業的に実績のある方法、条件、スケールで製造することができた(図Ⅲ-2.1.2-23 参照)。担体については、高純度、高表面積で強度的に問題のないジルコニアペレットを購入可能な状況である。

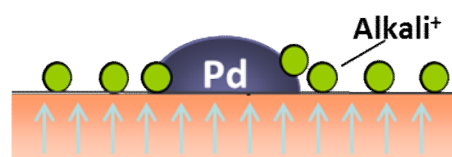


図Ⅲ-2.1.2-23 工業的製法で製造した触媒

また、劣化した脱CO触媒の再生については、活性金属や担体に付着した炭素質を取り除くことによって触媒活性が復活することを確認した。具体的には、酸素を含むガスで高温で処理することにより、炭素質を二酸化炭素として除去する。開発触媒の担体は酸化物であり、そのような酸化処理においても強い耐性がある。加えて、好都合なことに、修飾助剤であるアルカリの効果で、比較的マイルドな条件で炭素質が除去可能であることがわかった。

開発した脱CO触媒(ジルコニア担持Pd触媒)については、フルフラールの脱CO反応に対して、低水素比条件においても特異的に耐性を示すことが確認されたため、工業触媒製造検討に平行して、この触媒が耐性に優れる要因を探った。各種の反応解析や触媒解析の結果、ジルコニア担持Pd触媒では、脱CO反応中のPdの電子状態が安定化されること、特に修飾助剤としてアルカリを添加した場合に、Pdの電子リッチな状態が安定化されることがわかった。これが、 π 電子過剰なフラン環を有するフルフラールがPd表面上に吸着蓄積することを妨げ、触媒活性の経時的低下を防いでいると結論した。

担体としてジルコニアが適している理由については、ジルコニアが比較的高い誘電率を有しかつ難還元性であることが功を奏したものと考えている。特に修飾助剤としてアルカリを添加した場合、アルカリによる分極が高誘電率担体を介して担持されているPdに作用し、Pdの電子状態が安定化するものと考えられる(図Ⅲ-2.1.2-24)。実際に、その効果が触媒の耐酸化性などに現れることをモデル的な実験で明らかにした。



図Ⅲ-2.1.2-24 開発脱CO触媒のPd安定化

<中間体フラン分離工程>

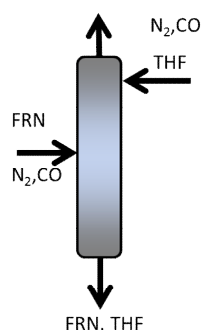
フルフラールからのTHF製造プロセスの高効率化のもうひとつのポイントは、脱COで生成するフラン(中間製品)と触媒の被毒成分になりうる一酸化炭素(CO)の分離をどのように行うかであった。この点に関して、当初は極低温まで冷却してフラン(沸点31°C)を十分に液化してCOと分離する方法を候補としていたが、極低温に冷やすために必要なエネルギーは莫大で、この分離工程を省エネルギーの方式にしなければ本法の競争力はないことがわかった。

そこで、本研究開発項目では、新しくフランと CO の分離にフランを吸収する溶媒を用いる省エネルギーな方法を考案し、それを具体的に連続プロセスとして具現化した。吸収溶媒には製品となる THF を用いた。別途準備する溶媒を必要としない利点があるとともに、フランを吸収した THF をそのまま水素化工程に導入することができる。

フランの吸収分離の基本プロセスは、建設したベンチ設備にも導入した。具体的には、

脱カルボニル反応器から出る反応混合物は、未反応フルフラール等の高沸点物を蒸留塔タイプの分離器で分離した後に、溶媒による吸収工程に導入される。ベンチ設備で長時間の運転を行い、その性能を実証した。

さらには、プロセス設計データを得るために、社外の大型の吸収塔（図Ⅲ-2.1.2-25）を用いた実験も数回行った。当初は大型設備の実験結果とプロセスシミュレーションの結果は、物質収支や熱収支等の点で合わないケースが多かったが、モデルや物性値を再検討し、速度論ベースのモデル式の導入により、実験結果をほぼ再現するシミュレーションモデルを構築することができた。シミュレーションで実験結果を補完、外挿するデータを得た上で、プロセスの詳細設計を行った。



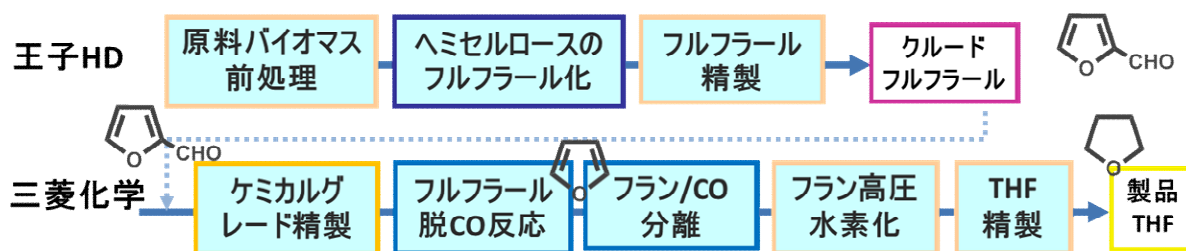
図Ⅲ-2.1.2-25 溶媒吸収分離試験（装置）

<木質バイオマスからの一貫製造>

本研究開発の主旨である木質バイオマスから化学品の一貫製造に関しては、開発期間の前半に木質バイオマス由来フルフラールの物性調査と使いこなしに注力し、THF までの一貫製造については開発期間の後半にとりくんだ。具体的には、王子 HD から提供されたヘミセルロース（C5 糖成分）由来のフルフラールについて、それを原料にして THF を得る検討を行った。

王子 HD 製のフルフラールは、新規な取り組みでユーカリの樹皮部分を直接硫酸処理して得られるものであったため、その特徴として、とうもろこし芯などの草本系原料由来のフルフラールには含まれないテルペン成分を含んでいた。しかし、それらは極微量で、王子 HD からの引継ぎいだクルード品（粗フルフラール）のフルフラール含有量は 99%を超えており、硫黄の含有量もさほど高くなく、市況で得られる草本系フルフラール（とうもろこし芯より製造される）より高い純度を有していることがわかった。

これを原料とした THF の製造は、1 回 3~5L の樹皮由来の粗フルフラールを用いて前記の開発プロセス（工程）に沿って順次実施した（図Ⅲ-2.1.2-26）。脱 CO 工程前の精製工程に関しては、バッチ処理的な蒸留で対応することになったが、開発プロセスとほぼ同等の条件で、草本系フルフラールと同様に高度精製することができた。



図Ⅲ-2.1.2-26 木質バイオマスからの THF 製造のブロックフロー

脱 CO 工程に関しては、原料 30cc/h のスケールのラボ流通反応装置を用いて、触媒や反応温度、圧力は実機想定と同じ条件にして反応を行った。最終的には触媒劣化度は草本系フルフラールを使用した場合とほぼ同等にまでになり、想定どおりの収率で中間体フランを得た。

後半の検討では、木質バイオマスからの一貫製造として、上記のような工程で得られたフランをバッチ反応器で高圧水素化を行って THF を得た。高圧水素化の収率は 99% を超え、草本系フルフラール由来のフランと同等の反応性が得られることを確認した。ラボで単蒸留精製して製品 THF を手取りし、純度も問題ないことを確認し、これら一連のプロセス条件（操作）で木質バイオマス（樹皮）由来の THF を滞りなく生産できることを示した。

木質バイオマス由来フルフラールを用いた実験では、少量バッチ工程や流通反応が混在するため、手取りの一貫収率を求めることはできなかったが、精製時の挙動や脱カルボニル、高圧水素化の反応収率はほぼ草本系フルフラールと同等であり、各工程の収率の掛け合わせでは目標収率を達成できている。

以上に述べたとおり、フルフラールから THF を製造する方法として、脱 CO 工程に新触媒、および分離や精製工程に新技術を導入した連続製造プロセスを提案した。一部をベンチスケールの運転で実証するとともに、実機建設に向けた詳細なプロセス設計データを取得することができた。また、フルフラールから THF までの精製工程を含めた一貫製造を行い、フルフラール法 THF の純度が石油化学法 THF と遜色ないことを確認した。開発した製造技術は、過去に提案された技術に比べて、触媒や分離工程の成績が大幅に向上している。それによって、より高効率で CO₂ 排出量の少ないプロセスとなった。ほぼ想定どおりのコスト試算結果が得られており、コスト的にも石油化学法に十分対抗可能なものとなった。

本開発項目の成果として、従来、安定的な転換が難しいとされていたフルフラールから、連続的にケミカル（ポリマー）グレードの化学品（THF）が製造できることを示した意義は大きい。バイオマスを利用する化学技術が成立するためには、ターゲットがマッチしていることはもちろんのこと、高効率、高選択性の転換技術（触媒反応技術）と分離、精製技術が達成できるかどうかを鍵を握っていることを再認識させられた。加えて、技術開発を通して得たのは、バイオマス特有の官能基（フラン環やアルデヒド基）の化学を十分理解した上で、方式や条件を選択する必要があるということであり、逆にいえば、それらの点に、次のターゲットや新しいアイデアや技術が生まれる余地があると思われる。

(3)成果の普及（論文、外部発表等）

表Ⅲ-2.1.2-19 論文、外部発表等の件数（内訳） 【平成29年2月末現在】

区分 年度	論文		その他外部発表				展示会 への出 展	受賞	フォー ラム等 ※
	査読 付き	その 他	学会 発表・ 講演	新聞・ 雑誌等 への 掲載	プレ ス発 表	その他			
H25FY	0	0	1	0	0	0	0	0	0
H26FY	0	0	2	1	0	0	1	0	0
H27FY	0	0	1	1	0	0	1	0	0
H28FY	1	0	0	0	0	0	0	0	0
合計	1	0	4	2	0	0	2	0	0

※実施者が主体的に開催するイベント（フォーラム、シンポジウム等）

(4)知的財産権等の確保に向けた取り組み（戦略に沿った取り組み、取得状況）

表Ⅲ-2.1.2-20 特許の件数（内訳） 【平成29年2月末現在】

区分 年度	特許出願		
	国内	外国	PCT 出願※
H25FY	1	0	0
H26FY	3	0	0
H27FY	2	0	1
H28FY	0	0	0
合計	6	0	1

※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約

2.2 研究開発項目②委託事業

2.2.1 テーマ1「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」

2.2.1.1 テーマの概要

(1)背景と目的

セルロースナノファイバー（CNF、幅 10-50nm）は、すべての植物細胞の基本骨格成分で、木質系バイオマスの約半分を占める持続型資源である。軽量（密度：1.6g/cm³は鋼鉄の 1/5）、高強度（弾性率：140GPa は鋼鉄の 2/3、強度：3GPa は鋼鉄の 7-8 倍）、低熱膨張（線熱膨張係数：0.2ppm/k はガラスの 1/40 倍）の特徴を有するナノ繊維であることから、補強用繊維としての利用が期待されている。

「日本再興戦略」改訂 2014 にセルロースナノファイバーの研究開発等によるマテリアル利用の促進に向けた取組を推進することが明記され（改訂 2015、改訂 2016、未来投資戦略 2017 にも記載）、我が国では CNF に関する社会的な関心が急速に高まっている。例えば、平成 26 年に創設されたナノセルロースフォーラムに参加する企業は現在 214 社に達している。さらには、政策連携のためのガバニングボードとしてのセルロースナノファイバー関連省庁連絡会議の発足、セルロースナノファイバー活用推進議員連盟の発足、県あるいは地域経済産業局のリードによる公設試を拠点とした地域 CNF 材料開発の促進など、様々な取り組みが始まり、活発化している。その状況は北欧、北米、中国も同様であり、CNF 強化樹脂材料の開発において、日本の優位性が確保されているうちに、いち早く、高性能 CNF および高性能 CNF 樹脂複合材料を安定的に製造できる装置・プロセスの開発、ユーザーの求める機能の開発という高いハードルを越え、他国が追いつけない状況まで引き離すことが重要である。

本研究開発では、原料の木質資源から最終成形品までを俯瞰し、原料選択、成分分離技術、化学変性技術、樹脂複合化・成形技術といった各要素技術の開発に取り組み、自動車メーカー、ハウスメーカー等の評価を得て、要素技術のベストマッチングにより、高性能で社会実装可能な CNF 強化樹脂材料の一貫製造プロセスを早期に開発することを目的とする。

(2)位置付け、目標値

高性能 CNF 強化樹脂材料の実現には、パルプの解繊および CNF の均一分散を様々な樹脂中で実現するための“ナノ分散性”と、多様な樹脂との複合化を CNF の強度的ポテンシャルを損なわずに実現するための“耐熱性の向上”が必須である。このため、耐熱性に優れたリグニン被覆 CNF（リグノ CNF）をベースとし、原料選択、成分分離技術、化学変性技術、樹脂複合化・成形技術といった要素技術の開発を進める。並行して、開発品について自動車メーカー、ハウスメーカー等の評価を得ながら各要素技術を組み合わせた素材の作り込み、プロセス開発を進め、自動車分野や家電、建築分野で占める割合が大きく、今後大きな市場の伸びが期待される高機能樹脂製品を対象とする高性能リグノ CNF およびリグノ CNF 強化樹脂材料の製造プロセスを構築する。

上記の目標を達成するための、第一中間目標（平成 27 年度末）、第二中間目標（平成 29 年度末）、最終目標（平成 31 年度末）の目標は以下の通りである。

【第一中間目標】

平成 27 年度までに、リグノ CNF、リグニン、ヘミセルロースの 3 成分分離や、リグノ CNF に関する化学修飾（リグニンおよびセルロースの化学修飾）、添加剤、パルプ解繊および構造化に関する要素技術を開発し、それらを組み合わせ、セルロースナノファイバーの実用加工温度を現行の 200℃より 30℃向上させる。また、10wt%の変性リグノ CNF 添加で融点 230℃の PA6 の曲げ弾性率（全乾状態）：2GPa を 2.5 倍 up の 5GPa に、曲げ強度（全乾状態）：90MPa を 1.5 倍 up の 140MPa にする。リグノ CNF と PP 樹脂との複合化においても、これまでの化学変性 CNF 以上の補強効果を達成する技術を開発し、それらに基づき、リグノ CNF 強化熱可塑性樹脂材料を 10kg/日製造（当初計画の 10 倍規模に修正）する試料作製プラント製造する。並行して、高植物度でバルクモールド、押出成形が可能な熱流動性リグノ CNF を開発する。また、プロセス開発に向けて、リグノパルプ、リグノ CNF および分離成分の構造解析、リグノ CNF の化学変性における各種成分の反応性評価を進める。

【第二中間目標】

平成 29 年度までに、試料作製プラントを用い、リグノ CNF 強化樹脂材料のユーザー評価を求めながら、一貫製造プロセスの構築に向けて、第一中間目標で確立した要素技術やその組み合わせについて研究開発を進め、射出成形用リグノ CNF を 1,300 円/kg、バルクモールド・押出成形用リグノ CNF を 1,000 円/kg で製造することが見通せる一貫製造プロセスを確立する。

【最終目標】

平成 31 年度までに、試料作製プラントを用い、第二中間目標で得られた技術を活用し、想定される実生産設備での適用可能なリグノ CNF 強化樹脂材料を一貫製造するプロセスを構築し、平成 33 年度からのパイロットプラント建設および平成 36 年度からの本プラント建設の見通しを得る。

表Ⅲ-2.2.1-1 研究開発目標と根拠

研究開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年 度末)	最終目標 (平成 31 年度 末)	根拠
①リグノ CNF 用成分 分離技術の開 発	熱分解ピーク温度: 365℃ 1%重量減少温度: 265℃	第一中間目標 で確立した要 素技術を組み 合わせ、原料 から最終成形 品までの製造 プロセス開発 を進め、射出 成形用リグノ CNF を 1,300 円/kg、バルク モールド・押 出成形用リグ ノ CNF を 1,000 円/kg で 製造すること が見通せる一 貫製造プロセ スを確立。	試料作製プラ ントを用い、 第二中間目標 で得られた技 術を活用し、 想定される実 生産設備での 適用可能なリ グノ CNF 強化 熱可塑性樹脂 材料を一貫製 造するプロセ スを構築し、 平成 33 年度か らのパイロッ トプラント建 設および平成 36 年度からの 本プラント建 設の見通しを 得る。	汎用プラスチックおよびエ ンジニアリングプラスチ ックの加工に必要な温度。特 に実用加工温度としては 1%重量減少温度が重要と 考えている。
②リグノ CNF 変性 (化学修飾) 技術の開発	熱分解ピーク温度: 385℃ 1%重量減少温度: 300℃			
③リグノ CNF・樹脂複 合体製造プロ セスの開発	PA6 において 曲げ弾性率: 5.0GPa、 曲げ強度: 140MPa、 引張弾性率: 4.0GPa、 引張強度: 90MPa、線熱 膨張係数: 30ppm/K 高植物度成形体におい て曲げ弾性率: 14GPa、 曲げ強度: 200MPa、線 熱膨張係数: 40ppm/K			パルプの変性技術による解 繊性促進とマスターバッチ 製造技術の開発により、溶 融混練時にパルプのナノ化 と均一分散を同時に行うこ とで、低コストで高物性の 樹脂複合材料を得ることが できる。高植物成形体は、 細胞壁のナノ構造を活かし た次世代ナノ材料の位置づ け。
④リグノ CNF および 樹脂複合体の 計測・評価技 術の開発	プロセス開発に向けて 蒸解液の分析、リグノ パルプの反応性評価、 リグノ CNF の形状評 価を行う。			蒸解液の成分分析法、リグ ノ CNF 形状評価手法の検 討を進めるとともに、リグ ノ CNF の化学反応性につ いて解析を進めている。
⑤スケール アップ・社会 実装化技術の 開発	第二期から追加。			日産 10kg/日の試料作成プ ラントを完成。大型射出成 型機を用い樹脂温度 280℃ で CNF 強化 PA 6 製エンジ ンカバーの試作に成功。ア ドバイザー 2 1 機関にサン プル提供。プロジェクト独 自の原料による変性パルプ の大量製造 (200kg/回)

(3)全体計画

第一中間期の平成 27 年度末までに、原料からスタートしリグノ CNF およびリグノ CNF 樹脂強化材料を一貫製造する試料作製プラント（生産能力：10kg/日@10%CNF 複合樹脂材料。当初計画の 10 倍規模に修正）を製造し、アドバイザーとして参加する複数のユーザーにサンプルを提供する。また、平成 27 年度より新たに研究開発項目[4] リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発を追加し、事業化をより確かなものとする。

第二中間期である平成 28-29 年度では、研究開発項目[5] スケールアップ・社会実装化技術の開発を追加し、試料作製プラントの生産能力を 50kg/日（当初計画の 50 倍規模）にまで引き上げ、随時、サンプル評価のアドバイザーを増やし（20-30 社程度を予定）、評価を受け、プロセス開発にフィードバックし、高性能で社会実装可能な CNF 強化樹脂材料の一貫製造プロセスを確立する。

最終期間である平成 30-31 年度では、生産能力を 50kg/日にまで拡充した試料作製プラントを最大限活用し、ユーザーへのサンプル供給を拡大し評価を受けながら、想定される実生産設備に適用可能なレベルでの一貫製造プロセスを確立し、平成 33 年度からのパイロットプラント建設および平成 36 年度からの本プラント建設の見通しを得る。

(4)実施体制

京都大学、王子ホールディングス(株)、日本製紙(株)、星光 PMC(株)、京都市産業技術研究所が、京都大学に「集中研」を置き、一部、東京大学および産業技術総合研究所に再委託して、リグノ CNF の木質系バイオマスからの分離、化学修飾に関する基礎研究を共同で行う。また、構造化・部材化に関するプロセス技術研究を京都大学集中研および京都市産業技術研究所において、一部、高知県紙産業技術センター、宇部興産(株)、三菱ケミカルエンジニアリング(株)、(株)ロンビックに再委託して行う。さらに、外部アドバイザーとして、トヨタ車体(株)、(株)デンソー、ミサワホーム(株)など 21 社が参画し、リグノ CNF 材料・化成品の評価を行う。その評価結果を研究開発にフィードバックすることで、出口のニーズ、用途に応じたリグノ CNF の材料設計を異分野垂直連携の体制で進める。

研究開発責任者：
京都大学生存圏研究所
教授 矢野 浩之
研究開発副責任者：
王子ホールディングス（株）
上級研究員 河向 隆

N E D O

委託

プロジェクトリーダー：
京都大学工学研究科
教授 前 一廣
サブプロジェクトリーダー：
（一財）バイオインダストリー協会
つくば研究室長
小林 良則

委託先：京都大学、王子ホールディングス（株）、日本製紙（株）、
星光 PMC（株）、京都市産業技術研究所

京都大学 生存圏研究所(集中研)／工学研究科

【共同研究】（京都府宇治市／京都府京都市）
研究開発項目[1] リグノ CNF 用成分分離技術の開発
[1]-1：原料・成分分離方法の検討
（京都大学生存研、王子ホールディングス、日本製紙）
[1]-2：ナノ解繊手法の検討（京都大学生存研）
研究開発項目[2] リグノ CNF 変性技術の開発
[2]-1：耐熱性向上技術の検討
（京都大学生存研、王子ホールディングス、星光 PMC）
[2]-2：熱流動性向上技術の検討
（京都大学生存研、日本製紙、星光 PMC）
研究開発項目[3] リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの開発
[3]-1：リグノ CNF・高融点樹脂複合化プロセスの開発
（京都大学生存研、京都大学工学研究科、星光 PMC）
[3]-2：高植物度成形体製造・成形プロセスの開発
（京都大学生存研、王子ホールディングス、日本製紙）
研究開発項目[4] リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発
（京都大学生存研）
研究開発項目[5] スケールアップ・社会実装化技術の開発
（京都大学生存研、王子ホールディングス、日本製紙、星光 PMC）
[5]-1:部材製造プロセスのスケールアップ技術の開発
[5]-2:リグノ CNF 部材の社会実装化技術開発
[5]-3:部材化プロセスのコスト削減技術の開発

京都市産業技術研究所

京都市産技研・有機系材料チーム
（京都府京都市）
研究開発項目[3] リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの開発
[3]-1：リグノ CNF・高融点樹脂複合化プロセスの開発
[3]-2：高植物度成形体製造・成形プロセスの開発
研究開発項目[5] スケールアップ・社会実装化技術の開発
[5]-1:部材製造プロセスのスケールアップ技術の開発
[5]-2:リグノ CNF 部材の社会実装化技術開発
[5]-3:部材化プロセスのコスト削減技術の開発

外部アドバイザー：
トヨタ車体、デンソー、ミサワホーム、他。計21社
外部技術アドバイザー 3名

再委託

東京大学大学院
農学生命科学研究科

研究開発項目[1]リグノ CNF
用成分分離技術の開発

産業技術総合研究所
バイオリファイナリー研究センター

研究開発項目[4]リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発

高知県紙産業技術センター、宇部興産、
三菱エンブラ、ロンビック

研究開発項目[5] スケールアップ・社会実装化技術の開発

(5)運営管理

a. 会議体等

- ・研究開発推進委員会（2～3 ヶ月に1度/随時、7名。平成28年度からはほぼ毎月開催）：委託先の管理メンバーで構成。研究戦略、方針決定、管理関係の議論事項を議論し、決定している。
- ・研究実務者会議（月1回、約40名）：委託先の研究担当および外部技術アドバイザーで構成。研究進捗の全体管理を行っている。
- ・全体会議（年2回/半期、約40名）：外部アドバイザー（技術およびサンプル評価）も含めた研究担当者で構成。研究進捗の全体管理、情報共有、および議論を行っている。
- ・知財/契約WG（随時）：委託先の知財メンバーもしくは管理メンバーで構成：出願した特許の出願実務、契約締結実務を行っている。

b. 進捗管理

- ・研究担当者週報メールリスト（週1回/週末期限）：研究担当者全員。A4で2-4ページ程度の各報告書により、週単位の進捗管理、情報共有を行っている。
- ・研究担当者打合せ（週1回/月曜、12-15名）：上記報告書をベースに、毎週月曜日午前に週単位の調整および打合せを行っている。
- ・研究実務者会議（月1回/月末、約40名）：全体の情報共有、議論および研究進捗管理を行っている。
- ・全体会議（年2回/半期、約40名）：サンプル評価アドバイザーも含めた情報共有、議論、及び進捗管理を行ってきたが、平成28年度以降は秘密保持のためサンプル評価アドバイザーとの個別面談に変更している。

c. 情報共有の管理

- ・議論項目によって、情報共有者の個人名を定め、秘密情報管理を行っている。

(6)実施の効果（費用対効果、費用・売上・CO₂削減・省エネルギー等@2030年度）

以下の実施の効果を見込んでいる。

プロジェクト費用の総額	24億円（7年間推定）
売上予測	260億円/年
CO ₂ 削減効果	29.9万t CO ₂ /年（製造プロセス+原料転換の効果）
省エネルギー効果	3.6万Kl/年（製造プロセスの効果のみ）

※売上、効果は平成42年度（2030年度）の推定値
前提：複合用変性パルプ単体、事業開始当初の試算

2.2.1.2 研究開発成果

(1)第一中間目標の達成度

原料選択、成分分離技術、化学変性技術、樹脂複合化・成形技術といった各要素技術に関する第一中間目標は概ね達成した。さらに、これらの技術を組み合わせた生産プロセスの検討を進め、高効率で高性能リグノ CNF 強化樹脂材料を生産するプロセス:京都プロセスを開発した。それにより、試料作製プラントの生産能力を当初目標の1kg/日から10倍の10kg/日まで引き上げることが可能となり、平成27年度末には年間1トンのCNF強化樹脂材料を製造する試料作製プラントを京都大学生存圏研究所に建設した。この様に、第一中間期では当初目標を上回り、ユーザー評価に基づく部素材の作り込みを加速的に行う体制が整った。

表Ⅲ-2.2.1-2 第一中間目標と達成度

研究開発項目	第一中間目標 (平成27年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題 と解決方針 ※未達の場合のみ
①リグノ CNF 用成分分離技術の開発 ①-1 原料・成分分離方法の開発 ①-2 ナノ解繊手法の検討	熱分解ピーク温度:365℃, 1%重量減少温度:265℃	熱分解ピーク温度:366℃ 1%重量減少温度:268℃	○	—
②リグノ CNF 変性技術の開発 ②-1 耐熱性向上技術の開発 ②-2 熱流動性向上技術の開発	熱分解ピーク温度:385℃, 1%重量減少温度:300℃	熱分解ピーク温度:384℃ 1%重量減少温度:成分分離と化学変性の複合処理で、原料 GP の193℃から297℃まで100℃も向上	○	—
③リグノ CNF 成形体製造プロセスの開発 ③-1 リグノ CNF・高融点樹脂複合化プロセスの開発 ③-2 高植物度成形体製造・成形プロセスの開発	PA6において、曲げ弾性率:5.0GPa, 曲げ強度:140MPa, 引張弾性率:4.0GPa, 引張強度:90MPa, 線熱膨張係数:30ppm/K 高植物度成形体において、曲げ弾性率:14GPa, 曲げ強度:200MPa, 線熱膨張係数:40ppm/K	・実用化が容易な変性で CNF 強化 PA6 において中間目標を達成。変性パルプは二軸混練後 PA 樹脂中でナノ解繊し、均一に分散することを確認。高濃度パルプ溶融押出法、微細発泡方法を開発。 ・高植物度成形体について、熱流動性を向上させたリグノパルプを用い、透明感のある成形体の製造に成功。線熱膨張は目標値を大きく上回る15ppm/Kを達成。曲げ弾性率、強度は目標値に達していないが動的弾性率で14GPaを達成。 ・さらに、製造プロセス検討を進め、日産10kgの試料作成プラントを建設。	◎	—
④リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発	リグノ CNF 構造・反応性評価手法の検討	評価手法確立に向けた基礎的検討を実施	○	—

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、X未達

(2)第二中間目標の達成度

第一中間期で達成した小スケールでの性能を概ね5トン/年スケールで達成するとともに、新たに参画した高知県紙産業技術センターや化学・樹脂メーカーとの共同実施などにより CNF 強化樹脂材料のさらなる作り込みと大量製造が進み、並行して進んでいる環境省 NCV プロジェクト参画機関（NCV:Nano Cellulose Vehicle, 2020 年までに CNF 材料を多用した低炭素車を製造し性能を評価）を含むアドバイザー21 機関にサンプルを提供するまでになった。また、本プロジェクト参画の製紙メーカーが当初予定を前倒しして平成 29 年 6 月に、自社静岡工場にて本リグノ CNF 一貫製造プロセスの実証設備を設置し、実用化生産に向けた検討を開始した。以上により第二中間目標は達成したといえる。その成果をさらに発展させるために、平成 30 - 31 年度の最終期間では、京都プロセスで製造する変性パルプの更なる高性能化、ユーザーの評価を反映した材料の作り込みなど、社会実装の加速に向けた一層の技術開発が必要である。

表Ⅲ-2.2.1-3 第二中間目標と達成度

研究開発項目	第二中間目標 (平成 29 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と 解決方針 ※未達の場合のみ
①リグノ CNF 用成分分離技術の開発 ①-1 原料・成分分離方法の開発、①-2 ナノ解繊手法の検討	小スケールでの性能を維持し現テストプラントで樹脂複合材料（リグノ CNF10%含有）を年間 5 トン製造にスケールアップ	小スケールでの性能を概ね 5 トン/年スケールで達成	○	—
②リグノ CNF 変性技術の開発 ②-1 耐熱性向上技術の開発、②-2 熱流動性向上技術の開発	小スケールでの性能を維持し現テストプラントで樹脂複合材料（リグノ CNF10%含有）を年間 5 トン製造にスケールアップ	小スケールでの性能を概ね 5 トン/年スケールで達成	○	—
③リグノ CNF 成形体製造プロセスの開発 ③-1 リグノ CNF・高融点樹脂複合化プロセスの開発、③-2 高植物度成形体製造・成形プロセスの開発	5 つ以上の樹脂・ブレンド物において、10% リグノ CNF 添加で 2 倍以上の補強率を得るリグノ CNF/樹脂複合化技術を開発。高植物成形体の開発	PA6, PA12, POM, PLA, PC/ABS, PET, PBT,HDPE において 2 倍の弾性率向上を達成。PP は 1.8 倍。高植物度成形体：線熱膨張 15ppm/K、曲げ強度 200MPa を達成。	○	—
④リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発	リグノ CNF 構造・反応性評価手法の検討	評価手法確立に向けた基礎的検討を実施、論文掲載。	○	—
⑤スケールアップ・社会実装化技術の開発 ⑤-1 部材製造プロセスのスケールアップ技術の開発、⑤-2 リグノ CNF 部材の社会実装化技術開発、⑤-3 部材化プロセスのコスト削減技術の開発	リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスのスケールアップ、リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの社会実装化技術の開発、コスト精査、削減。	日産 10kg/日の試料作成プラントを完成。大型射出成型機を用い樹脂温度 280℃で CNF 強化 PA 6 製エンジンカバーの試作に成功。アドバイザー 21 機関にサンプル提供。プロジェクト独自の原料による変性パルプの大量製造（200kg/回）	◎	社会実装の加速

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、X未達

(3)最終目標の達成可能性

第一中間期で、各研究開発項目の目標を達成するとともに、各研究開発項目の成果を組み合わせ、原料から最終部材までの製造プロセスを俯瞰しながら化学変性プロセス開発を集中的に進め、平成 27 年度末に当初計画の 10 倍の生産量の試料作製プラントを製造した。さらに、第二中間期で化学・樹脂メーカーとの共同実施で CNF 強化樹脂材料の大量製造、ユーザーへのサンプルワークが加速している。変性パルプの更なる高性能化とプロジェクトアドバイザー企業と連携による CNF 材料の一層の作り込みやユーザー開拓を進めて行くことで、最終目標は達成可能との見通しを得ている。

表Ⅲ-2.2.1-4 最終目標の達成可能性

研究開発項目	現状	最終目標 (平成 31 年度末)	達成見通し
①リグノ CNF 用成分分離技術の開発	ナイロン 6 などの高融点樹脂の加工に必要な耐熱性を達成。	想定される実生産設備での適用可能なリグノ CNF 強化熱可塑性樹脂材料を一貫製造するプロセスを構築し、平成 33 年度からのパイロットプラント建設および平成 36 年度からの本プラント建設の見通しを得る。	第一中間期において、製造プロセス全体を俯瞰し各要素技術を最適化、組み合わせることで、様々な CNF 強化樹脂成形体を原料から射出品まで高効率で連続的に製造する試料作製プラントの製造が可能となり、平成 27 年度に当初目標の 10 倍の生産量(10kg/日)のテストプラントを京都大学に完成させた。第二中間期では、そのテストプラントを生産量 50kg/日にまで補強した。化学・樹脂会社、3 社を共同実施先に追加し、体制の補強を図るとともに、サンプル評価を行うアドバイザーの数も 21 社にまで増やし、そのフィードバックを得て、様々な樹脂、樹脂部品について実用物性の観点から性能評価を進めている。日本製紙は予定の前倒して 10 トン/年のテストプラントを富士市に建設した。以上から、リグノ CNF 材料の社会実装に向けた取り組みは加速しており、最終目標の達成は可能である。
②リグノ CNF 変性技術の開発	耐熱性と樹脂中での繊維性に優れたパルプの変性技術を開発。		
③リグノ CNF 成形体製造プロセスの開発	リグノ CNF・樹脂複合体の目標物性値を概ね達成。それを踏まえ、製造プロセス検討を、原料選択、成分分離、化学変性、複合体製造を含む範囲にまで拡大し、プロセス全体を俯瞰した各要素技術の改良、融合を行い、生産能力：10kg/日の試料作製プラントの製造を可能にした。		
④リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発 (H27 より新規追加)	リグノ CNF 構造・反応性評価手法の確立に向けた検討を実施し終了した。		
⑤スケールアップ・社会実装化技術の開発 (H28 より新規追加)	化学・樹脂会社 3 社を再委託先に追加。社会実装に向けた体制の補強を図っている。アドバイザー 21 社にサンプル提供。		

(4)研究開発の成果と意義

高機能リグノ CNF およびヘミセルロース、リグニンの一貫製造プロセス開発における重要な基盤技術は、i) 原料・成分分離技術、ii) 化学変性技術である。また、その要素技術の組み合わせには最終部材の性能まで含めた評価が不可欠であることから、iii) 構造化技術の開発も並行して進めなければならない。このことから、本研究開発では、リグノ CNF 用 3 成分分離技術の開発（研究開発項目[1]）、リグノ CNF 変性（化学修飾）技術の開発（研究開発項目[2]）、リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの開発（研究開発項目[3]）、リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発（研究開発項目[4]）およびスケールアップ・社会実装化技術の開発（研究開発項目[5]）を進めている。

平成 25-27 年度の第一中間期では、木材成分の分離システムを導入し、耐熱性、ナノ解繊性に適したリグノ CNF 製造条件を明らかにするとともに、化学変性および樹脂複合化に関する京都大学保有技術と組み合わせ、高融点の PA6 樹脂を補強するリグノパルプの製造・変性技術、樹脂複合化プロセスを開発した。アセチル化変性した CNF（10wt%）の添加で PA6 樹脂の弾性率は 2.5 倍に、強度は 1.6 倍にまで増大した。また、同じプロセスを用い、最初に高濃度 CNF のマスターバッチを作製し、それを PP 樹脂で 10%CNF 濃度まで希釈後、射出成形することで、引張弾性率：4GPa、引張強度：65MPa の成形体を得ることに成功した。これは自動車において広く用いられているタルク 20%添加 PP 品の 2 倍の強度である。

さらに、成分分離（蒸解）、化学変性、樹脂複合化に関する各要素技術を、製造プロセス全体を俯瞰し最適化し組み合わせることで、解繊性と樹脂との相溶性に優れた変性リグノパルプ（アセチル化処理）を高効率で製造する技術を開発した。この変性パルプをベースとして様々な CNF 強化樹脂成形体を、原料から射出品まで高効率で連続的に製造する一貫製造プロセスが構築できたことで、平成 27 年度に、事業化をより確かなものとするための試料作製プラント（当初計画の 10 倍の生産量：10kg/日）を製造するとともに、50kg/日までの生産性拡大が可能なシステム補強を行い、アドバイザーへのサンプル供給を加速した。

平成 28-29 年度の第二中間期では試料作製プラントにおける CNF 樹脂材料製造の技術改良を進め、第一中間期で達成した小スケールでの性能が概ね 5 トン/年スケール（50kg/日）で得られる様にシステム補強を行うとともに、新たに参画した化学・樹脂メーカーとの共同実施などにより CNF 強化樹脂材料のさらなる作り込みと大量製造を進め、アドバイザー 21 機関にサンプルを提供するまでになった。また、本プロジェクト参画の製紙メーカーが当初予定を前倒しして平成 29 年 6 月に、自社静岡工場にて本リグノ CNF 一貫製造プロセスの実証設備を設置し、実用化生産に向けた検討を開始した。これにより第二中間目標は達成したといえる。平成 30 - 31 年度の最終期間では、京都プロセスで製造する変性パルプの更なる高性能化、ユーザーの評価を反映した材料の作り込みなど、社会実装の加速に向けた一層の技術開発が必要である。

研究開発項目[1] リグノ CNF 用成分分離技術の開発

(実施者：京都大学生存研、王子ホールディングス（株）、日本製紙（株）、星光 PMC（株）、東京大学（再委託先））

[1]-1 検討原料の選定

平成 27 年度に解繊性、耐熱性に優れたセルロースナノファイバーを効率よく製造するのに適した原料について検討した。検討した原料は針葉樹、広葉樹、草本のそれぞれから、国内材で積極的な利用が期待されているもの、海外で経済植林が行われており大量に入手できることが見込まれているものなどを勘案し、以下の 9 種類を選定した。

針葉樹：スギ、ヒノキ、アカマツ、トドマツ

広葉樹：ユーカリ・グロブラス、アカシア・マンギューム、ヤナギ

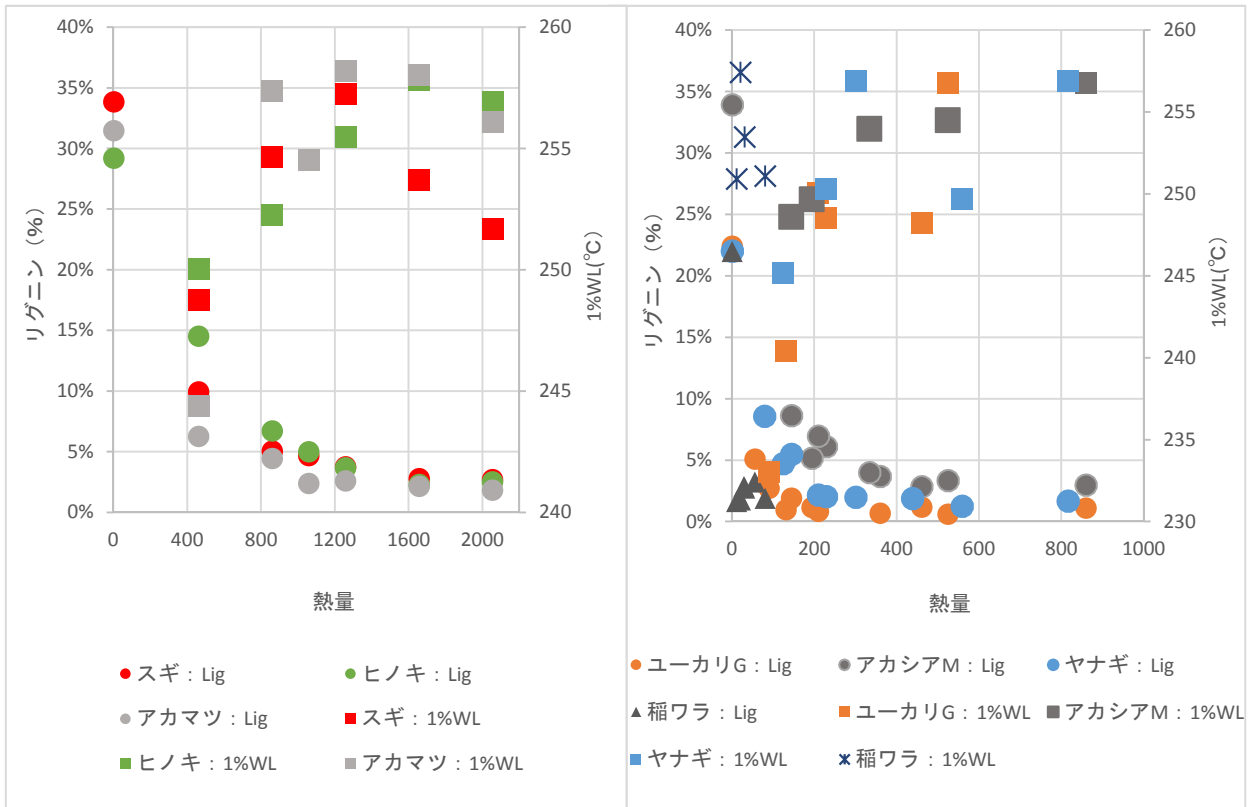
草本：イナワラ、タケ

まず、各原料の脱リグニン性を評価した。クラフト蒸解において薬液濃度、液比を一定にして、蒸解温度、蒸解時間により蒸解時に加える熱量に対するパルプ中のリグニン量への影響を検討した。熱量の指標としては以下の式で定義される蒸解温度 (T) を時間積分して求められる H を用いた。結果をエラー! 参照元が見つかりません。に示す。

蒸解中に加えた熱量 (H) : $H = \int \exp(A - B/T) dt$ A、B: 係数 蒸解温度 T(K)

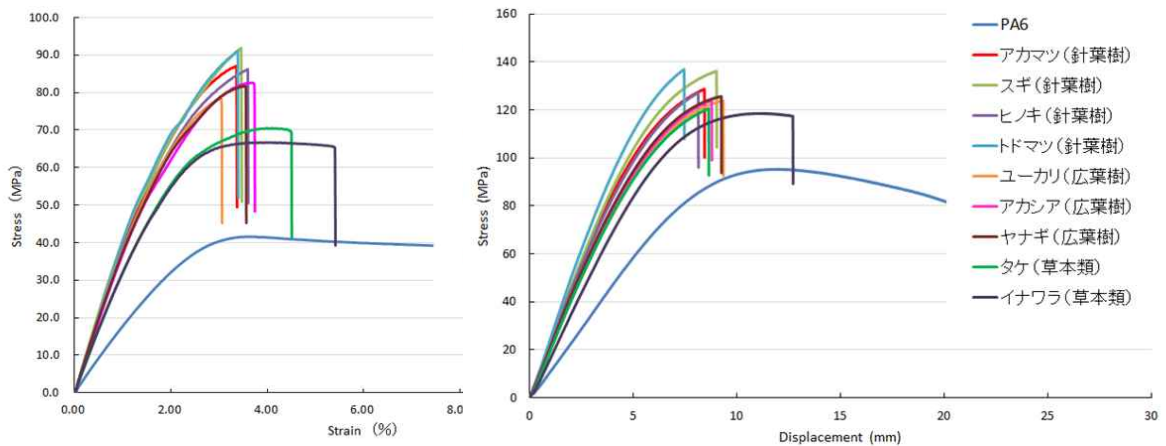
針葉樹、広葉樹ともに加える熱量が増加するにつれてリグニン量が急激に減少した。その後、加えた熱量に対するリグニン減少は緩やかになった。一方、イナワラは非常に低い熱量で脱リグニンが進行した。減少が緩やかになる変曲点の熱量は針葉樹が高く、スギ、ヒノキ、アカマツはそれぞれ約 1000 ポイントであり、ほぼ同じ値であった。一方、広葉樹は針葉樹より低熱量で脱リグニンが進行し、脱リグニン性に優れていた。ユーカリ・グロブラス、アカシア・マンギューム、ヤナギの減少が緩やかになる変曲点の熱量はそれぞれ約 200 ポイント、400 ポイント、200 ポイントであり、アカシア・マンギュームはユーカリ・グロブラス、ヤナギの 2 倍であり、同じ広葉樹の中でも脱リグニン性が異なることが明らかになった。稲ワラは非常に低い熱量で脱リグニンが進行した。理由としてリグニンの組成の違いもあるが、稲ワラの組織が木質原料と比較して非常に薄く、薬品の浸透性が良いことも考えられる。本実験では比較のため薬液濃度、液比を木質原料と同一にしたが、稲ワラについては加える熱量を含め温和な蒸解条件で脱リグニンする必要がある。

耐熱性の指標である 1%重量減少温度はリグニン量との間に負の相関関係があることが判明した。比較的低熱量域でリグニン量が急減する領域において 1%重量減少温度は急上昇した。その後リグニン量の減少が緩やかになる領域では 1%重量減少温度の上昇も緩やかになった。この傾向は脱リグニン性の異なる針葉樹と広葉樹においても共通の挙動であった。



図Ⅲ-2.2.1-1 脱リグニン性の比較

平成 28 年度は、以上の樹種より得たパルプについて化学変性、ポリアミド樹脂との複合化（ナノ解繊）を行い、強度特性における補強性の評価を進めた。評価は、アセチル化パルプを 10 重量%になるようにポリアミド（PA）6 樹脂と複合化して、引張強度試験、曲げ強度試験により行った。結果を図Ⅲ-2.2.1-2 および表Ⅲ-2.2.1-5 に示す。引張試験、曲げ試験、いずれにおいても同じ傾向がみられた。即ち、針葉樹が最も強度が高く、続いて広葉樹、草本類の順であった。針葉樹については、その中でも強度の高いものと低いものがあつた。



図Ⅲ-2.2.1-2 引張試験結果（左） および曲げ試験結果（右）

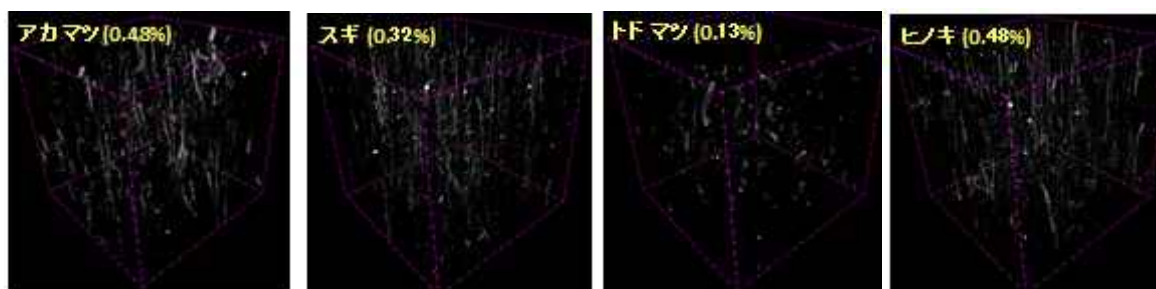
表Ⅲ-2.2.1-5 PA6 補強性の原料依存性

		針葉樹				広葉樹			草本類	
引張特性	PA6	アカマツ	スギ	ヒノキ	トドマツ	ユーカリ	アカシア	ヤナギ	タケ	イナワラ
弾性率(GPa)	1.70	4.26	4.44	3.84	4.22	3.88	3.71	3.82	3.12	3.11
強度(MPa)	41.6	86.7	91.6	86.6	88.9	77.7	82.5	81.7	70.3	66.6
伸び率(%)	>100	3.34	3.33	3.54	3.11	3.14	3.72	7.04	4.40	5.51
繊維率(%)		8.3	9.9	9.4	8.8	9.9	10.1	9.6	10.4	9.9

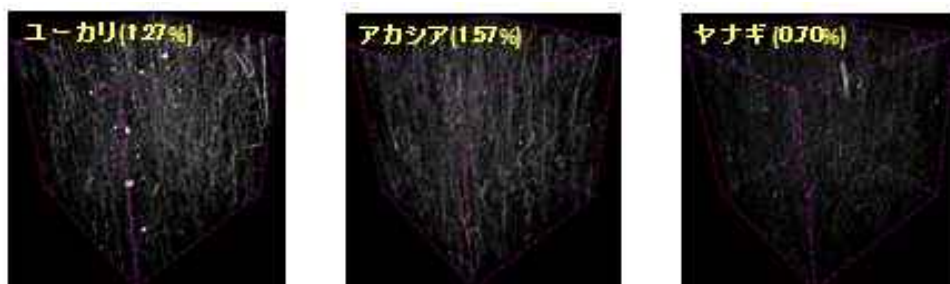
		針葉樹				広葉樹			草本類	
曲げ特性	PA6	アカマツ	スギ	ヒノキ	トドマツ	ユーカリ	アカシア	ヤナギ	タケ	イナワラ
弾性率(GPa)	2.08	3.96	4.09	3.90	4.31	3.59	3.65	3.72	3.62	3.14
強度(MPa)	95.2	129.0	135.1	126.9	136.8	123.1	122.8	125.8	121.8	118.5
伸び率(%)	>30	8.49	8.61	8.27	7.60	9.06	8.82	9.19	8.54	12.25
繊維率(%)		8.3	9.9	9.4	8.8	9.9	10.1	9.6	10.4	9.9

さらに、コンポジットの X 線 CT 分析を行い、解繊性を検討した（図Ⅲ-2.2.1-3）。その結果、解繊性においても強度試験と同様、針葉樹が最も高く、続いて広葉樹、草本類の順になった。

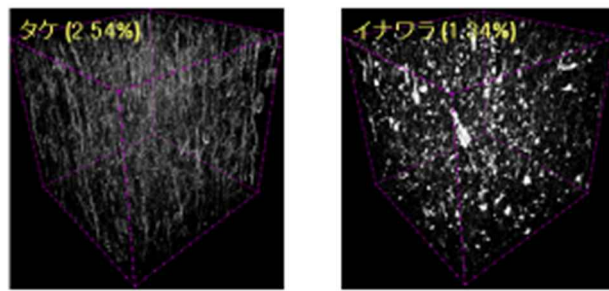
- ・ 針葉樹（カッコ内白点率、解像度 1.45 μ m）



- ・ 広葉樹（カッコ内白点率、解像度 1.45 μ m）

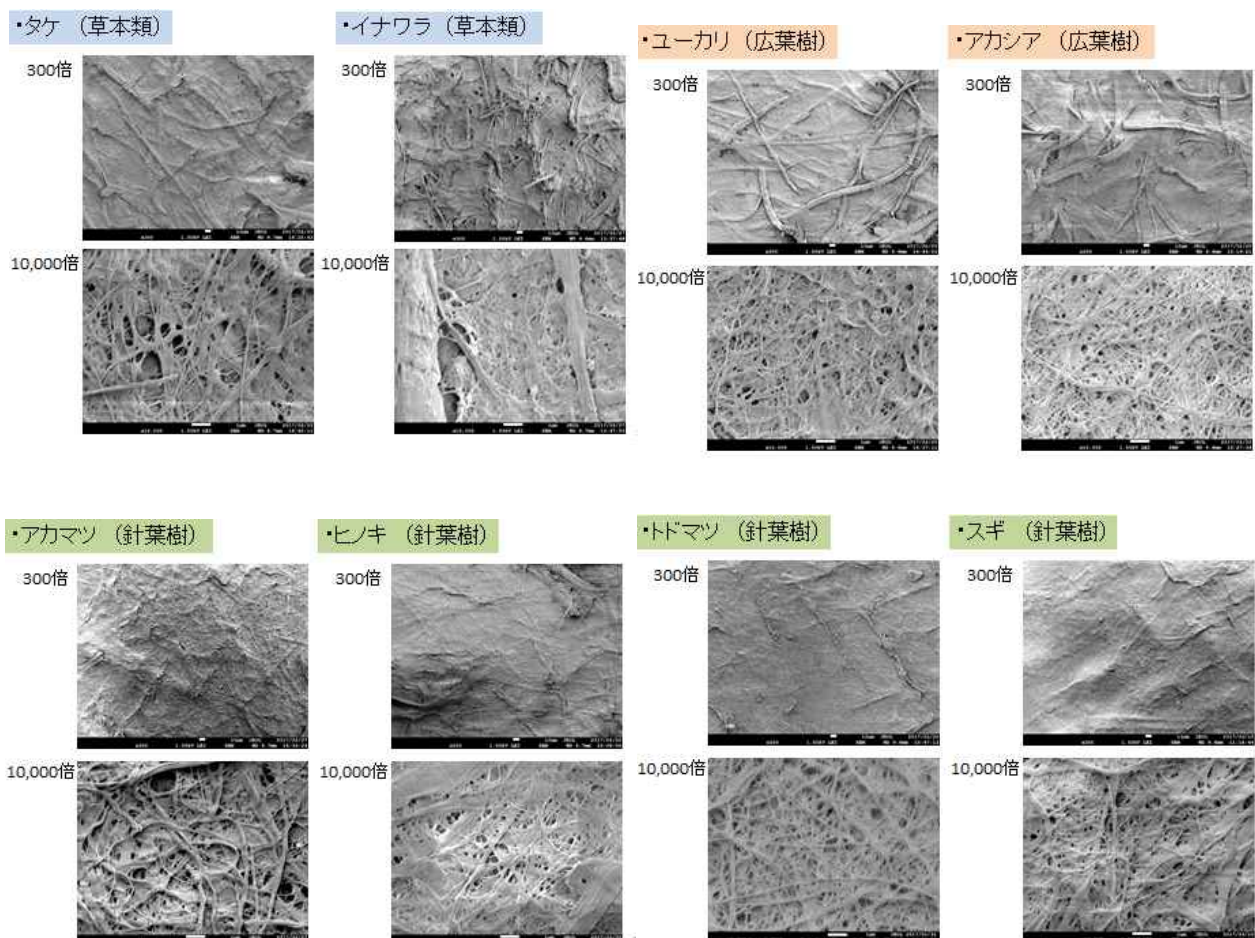


- ・草本類（カッコ内白点率、解像度 1.45μm）



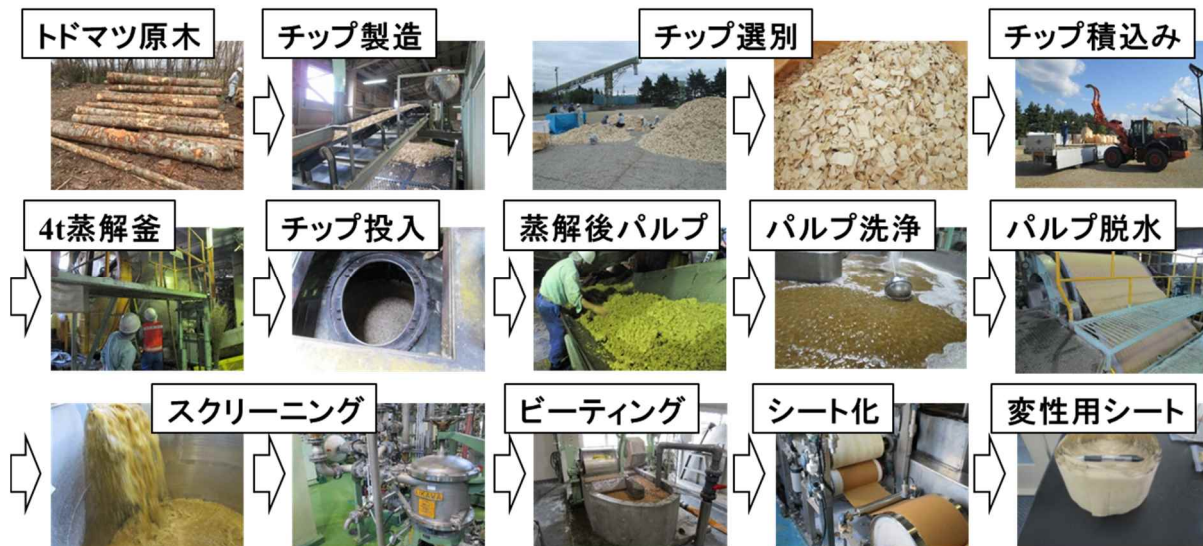
図Ⅲ-2.2.1-3 樹脂中での変性パルプの解繊状態

更に詳細な分析を行うために、ポリアミド樹脂を溶媒で溶解除去して、繊維のSEM 観察を行った（図Ⅲ-2.2.1-1）。その結果、強度の低い広葉樹や草本類では解繊が不十分な太い繊維が多く見られたが、針葉樹は未解繊繊維が少なく、良好な解繊性であった。



図Ⅲ-2.2.1-1 樹脂を除去して観察した変性パルプの解繊性

以上の成果を踏まえ、トドマツが京都プロセスに好適な樹種と判断し、京都プロセスに適したトドマツパルプを大量に製造し、樹脂複合化に供するために、原木の調達から変性用パルプシート製造までを乾燥パルプ重量換算で200-500kgのスケールで行うシステムを構築した。図Ⅲ-2.2.1-2 にそのフローを示す。今後はこのシステムにおいて大量に製造されるパルプシートをアセチル化処理に供する。



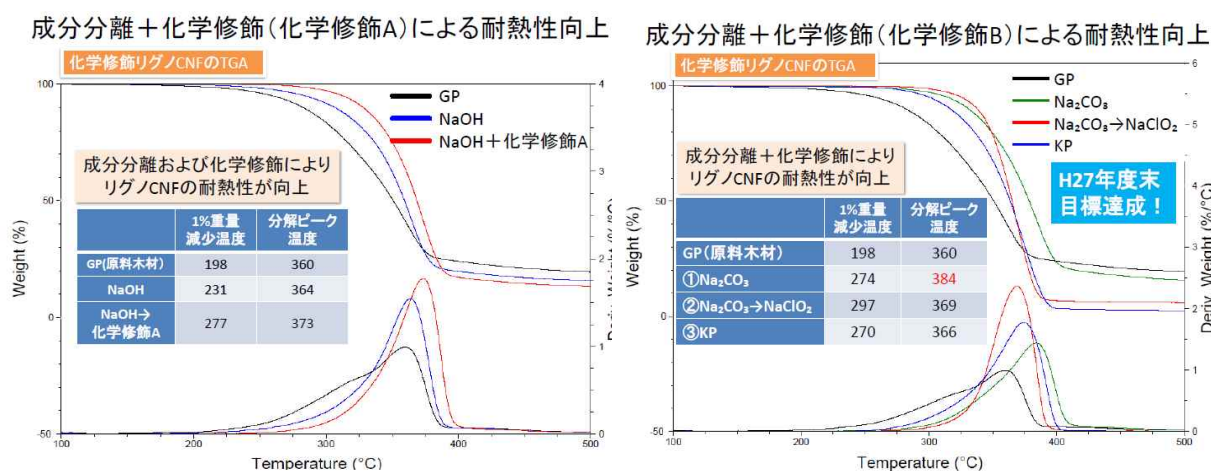
図Ⅲ-2.2.1-2 トドマツパルプ変性用シート大量製造のフロー

研究開発項目[2] リグノ CNF 変性（化学修飾）技術の開発

（実施者：京大生存研、王子ホールディングス（株）、日本製紙(株)、星光PMC（株））

[2]-1 耐熱性向上技術の検討

平成 27 年度までにリグノ CNF について、化学修飾による耐熱性の向上を熱重量分析（TGA）により検討し、耐熱性を向上させる複数のリグノ CNF 用化学修飾を見出した。さらに、耐熱性に優れたパルピング（成分分離）と化学修飾の組み合わせについて検討し、原料の GP（原料木材）と比較して、1%重量減少温度を最大で 99°C（198°C→297°C）、分解ピーク温度を最大で 24°C（360°C→384°C）向上させる方法を見出した。



図Ⅲ-2.2.1-6 成分分離 + 化学修飾 (化学修飾 A) による耐熱性向上

図Ⅲ-2.2.1-7 成分分離 + 化学修飾 (化学修飾 B) による耐熱性向上

第二中間期では、これらを踏まえリグノパルプの実用的化学修飾法をアセチル化処理に固定して検討を行った。

表Ⅲ-2.2.1-6 アセチル化処理における触媒の効果

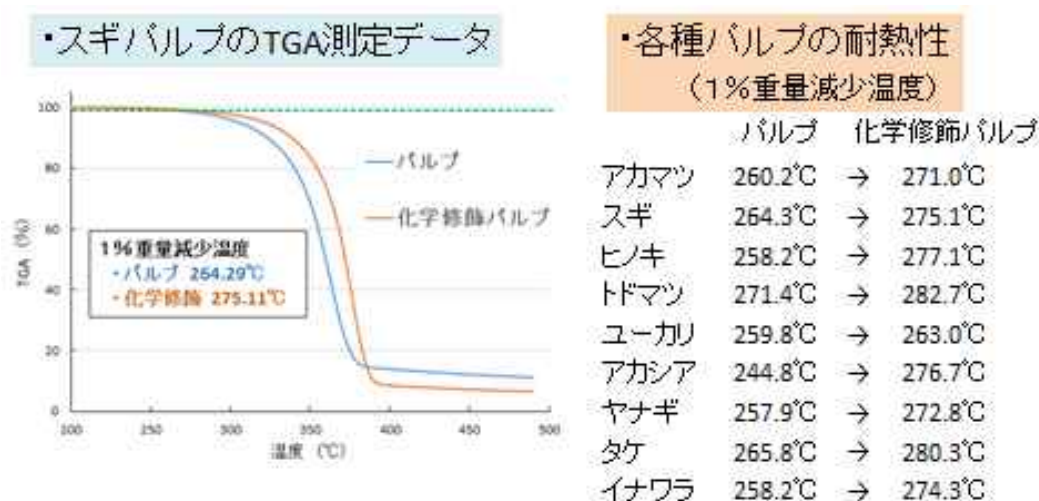
	1% WL(°C)	Peak top (°C)	DP	DP:重合度
NBKP	263.5	354.7	944	
H2SO4	259.0	359.4	776	50°C, 44h DS=1.00
AcCl	259.7	357.5	871	25°C, 22h DS=0.74
K2CO3	286.2	363.7	934	100°C, 2.5h DS=0.73

アセチル化方法の検討と並行して、原料依存性の検討も行った。実験には、研究開発項目[1]に用いた以下の9種類を選定した。

針葉樹：スギ、ヒノキ、アカマツ、トドマツ

広葉樹：ユーカリ・グロブラス、アカシア・マンギューム、ヤナギ

草本：イナワラ、タケ



図Ⅲ-2.2.1-4 耐熱性の樹種依存性

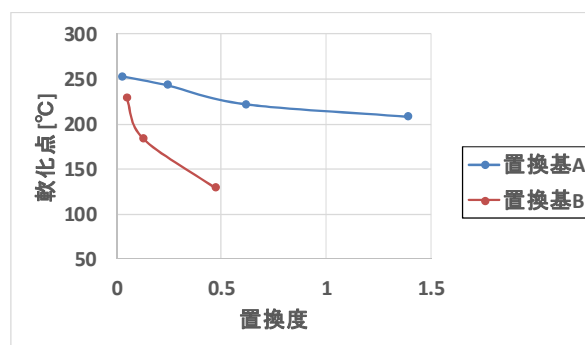
図Ⅲ-2.2.1-4 に示すように、これらの原料の異なるパルプを化学修飾することによって耐熱性（1%重量減少温度）を約10~20℃向上させることに成功した。最も高いものでは、280℃以上になった。このようにパルプの耐熱性が向上したことで、高温での混練にも使用可能となった。

[2]-2 熱流動性向上技術の検討

ケミ・サーモ・メカニカル・パルプ

(CTMP) にビーズミル処理を行ったリグノCNFを用いて、熱流動性を向上させる変性方法（官能基、変性率）を検討した。その結果、軟化温度を250℃から130℃の広い範囲で調整できることがわかった（図Ⅲ-2.2.1-5）。

特に官能基Aは、変性率の向上により耐熱性が向上する。繊維劣化を抑制しつつ熱流動させる方法を見出すことに成功したと言える。



図Ⅲ-2.2.1-5 置換度による軟化点の低下

研究開発項目[3] リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの開発

(実施者：京都大学生存研、京都市、王子ホールディングス（株）、日本製紙（株）、星光 PMC（株））

[3]-1 リグノ CNF・高融点樹脂複合化プロセスの開発：

(実施者：京都大学生存研、京都市)

様々な熱可塑性樹脂をマトリックスとした変性リグノ CNF/熱可塑性樹脂複合材料を作製、評価した。平成 27 年度までにポリアミド（PA）6、PA12、ポリ乳酸、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ABS 樹脂、ポリスチレン（PS）、マレイン酸変性ポリプロピレン（MAPP）、PP、ポリエチレンなどの評価を実施した。平成 28 年度は、さらに図Ⅲ-2.2.1-7 および図-2.2.1-8 に示す材料について評価を実施した。図-2.2.1-7 はエンジニアリングプラスチックに分類されるポリマーであり、ポリカーボネート（PC）とそのアロイ材料である PC/ABS アロイ、PA66、変性ポリフェニレンエーテル（mPPE:PPE と PS のアロイ）、ポリエチレンテレフタレート（PET）である。CNF 添加量はホロセルロースが 10wt%となるように調整した。

表Ⅲ-2.2.1-7 平成 28 年度に CNF と複合化したエンジニアリングプラスチックマトリックス材料

ポリマー名称 ポリマー略称	ポリカーボネート PC	PC/ABSアロイ PC/ABS	ポリアミド66 PA66
構造			
融点(°C)	なし:加工設定温度280°C以上	なし:加工設定温度210~240°C以上	265

ポリマー名称 ポリマー略称	変性ポリフェニレンエーテル mPPE	ポリエチレンテレフタレート PET
構造		
融点(°C)	なし:加工設定温度 220~350°C	260

表Ⅲ-2.2.1-8 平成 28 年度に CNF と複合化したポリアミドマトリックス材料（PA6 は再掲）

ポリマー名称 ポリマー略称	ポリアミドXD10 XD10	ポリアミド612 PA612	ポリアミド610 PA610
構造			
融点(°C)	190	218	223

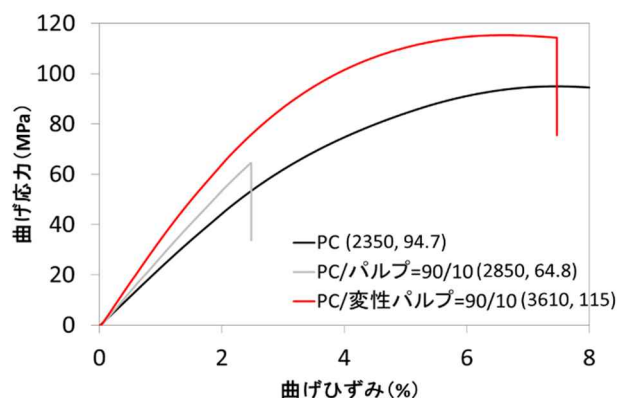
ポリマー名称 ポリマー略称	ポリアミド6 PA6	ポリアミドMXD6 PAMXD6	ポリアミド66 PA66
構造			
融点(°C)	225	237	265

図Ⅲ-2.2.1-6 に CNF/PC の射出成形品の外観を示す。その色味は非強化 PC では透明、未変性パルプ/PC では黒褐色、変性パルプ/PC では茶色であった。パルプを変性することにより劣化による着色が大きく低減された。



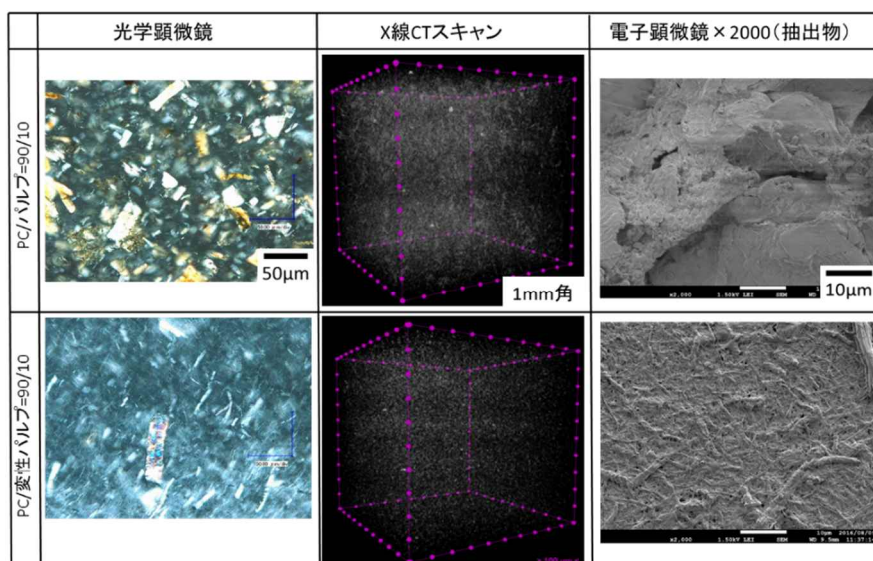
図Ⅲ-2.2.1-6 CNF/PC の射出成形品の外観

図Ⅲ-2.2.1-7 に CNF/PC の曲げ応力-ひずみ線図を示す。図中 () 内は、曲げ弾性率および曲げ強度 (単位は MPa) である。非強化ポリマーに対して未変性パルプ添加材料では、弾性率は高くなったものの破断ひずみおよび強度が著しく低下した。それに対して変性パルプは、弾性率が高まるとともに破断ひずみが増大し強度が向上した。これはセルロースの耐熱性および樹脂との相容性が向上したためであると考えられる。曲げ弾性率は、非強化に対して+54%、強度は+21%であり、高い補強効果を得ることができた。



図Ⅲ-2.2.1-7 CNF/PC の曲げ応力-ひずみ線図

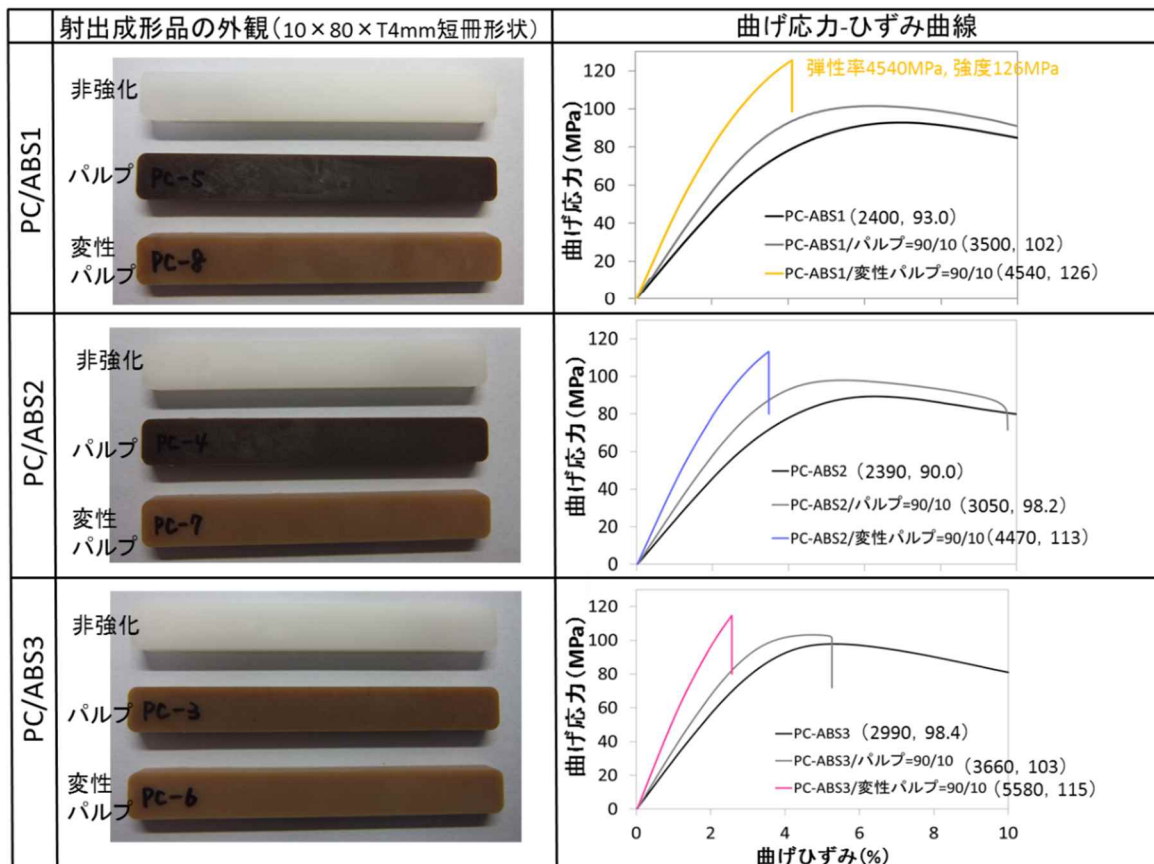
図Ⅲ-2.2.1-8 に CNF/PC の CNF 分残状態の観察像 (光学顕微鏡、X-CT スキャン、抽出セルロース繊維の電子顕微鏡像) を示す。光学顕微鏡像では、未処理パルプでは直径数十 μm の原料パルプと同径サイズでそ



図Ⅲ-2.2.1-8 CNF/PC の CNF 分残状態の観察像 (光学顕微鏡, X-CT スキャン, 抽出セルロース繊維の電子顕微鏡像)

のまま千切れているのに対し変性パルプでは解繊が進んでいる。X-CT スキャンでは、未処理パルプでは繊維形状が見えたが、変性パルプではそれが見えなくなった。さらに電子顕微鏡観察写真では、未処理パルプでは粗大な塊が存在するのにに対し変性パルプではナノ解繊が進んでいた。つまり PC マトリックスでは、未変性パルプはナノファイバー化せず短繊維化しているだけなのに対し、変性パルプについては解繊が進み補強効果を発揮したと考えられる。ただしこれまで最も高い補強効果が得られている変性パルプ/PA6 と比較するとセルロースの短繊維化が進んでいるように見える。これには PC の高い加工温度が影響している可能性があると考え、PC に ABS をアロイ化した PC/ABS アロイの適用を試みた。PC に ABS をアロイ化することにより流動性の向上が図られ、混練時のせん断発熱の低減、そして加工温度を下げる事が可能となる。ここでは PC と ABS の混合組成などの異なる 3 種類の PC/ABS アロイをマトリックスとし CNF を熔融混練した。

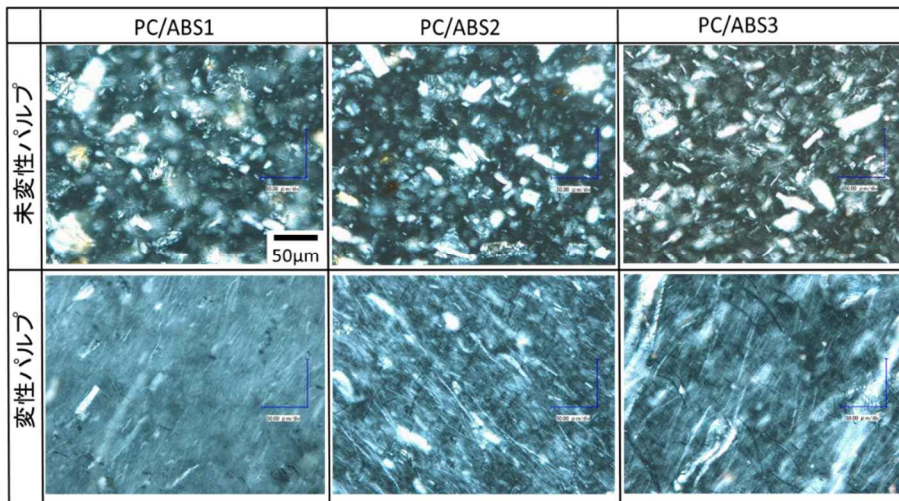
図Ⅲ-2.2.1-9 に 3 種の PC/ABS1、2 および 3 と未変性、変性パルプとの複合材料の成形品外観および曲げ応力ひずみ線図を示す。PC/ABS1、2 では未変性パルプ材料は濃く着色したが、変性を行うことにより着色が大きく低減した。一方 PC/ABS3 では、未変性パルプ添加材料の着色は PC/ABS1 および 2 の未変性パルプ添加材料よりも低減され、変性パルプでは最も着色が低減された。これらはセルロースの耐熱性の向



図Ⅲ-2.2.1-9PC/ABS1,2 および 3 と未変性・変性パルプとの複合材料の成形品外観および曲げ応力ひずみ線図

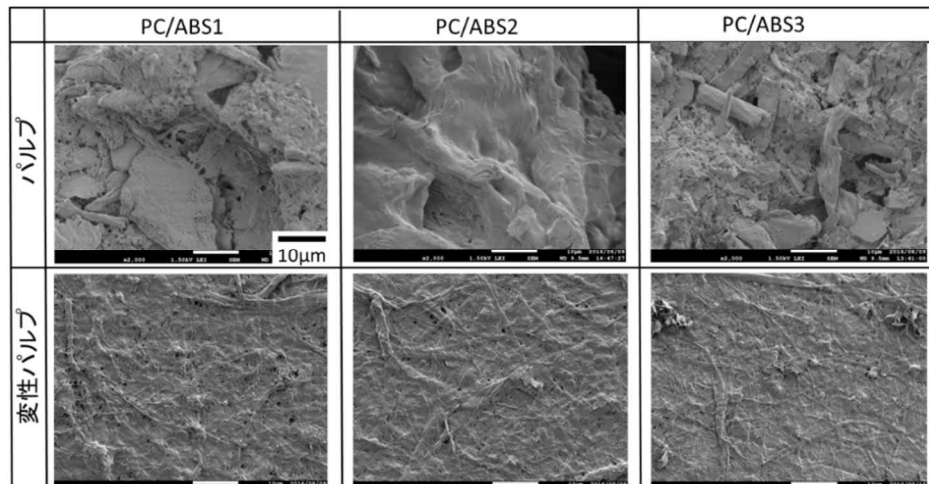
上と PC/ABS アロイによる加工性向上の両方がもたらした結果と考えられる。マトリックスの強度特性が低い PC/ABS1 および 2 では、曲げ弾性率が 90%、強度が 30% 程度以上向上するなど高い補強率が発現し、マトリックス物性の高い PC/ABS3 の複合材料では弾性率 5.6GPa、強度 115MPa の高い絶対値を得ることができた。

図Ⅲ-2.2.1-10 に PC/ABS 複合材料の光学顕微鏡写真を示す。未変性パルプは、いずれの PC/ABS とも、PC のみのマトリックスと同様に解繊が進まず千切れている様子が見られた。それに対して変性パルプでは劇的に解繊が進んでいた。成形品の着色が強めのポリカ/ABS1、2 では、繊維が短くなり、着色の少なかった PC/ABS3 では、繊維長が維持されているように観察された。



図Ⅲ-2.2.1-10 PC/ABS1,2 および 3 と未変性・変性パルプとの複合材料の光学顕微鏡

図Ⅲ-2.2.1-11 に樹脂成形体から抽出した繊維の電子顕微鏡写真を示す。PC/ABS のタイプにより繊維の解繊度合いが異なるものの、いずれも変性により劇的に解繊が進んでいた。以上のように、PC 系の材料への CNF の適用においては、PC 単体マトリックスでも補強効果を得ることができるが、PC/ABS アロイを使用することにより、劣化を抑えて着色の低減および物性のさらなる向上が可能である。



図Ⅲ-2-2.1-11 PC/ABS1,2および3と未変性・変性パルプとの複合材料の抽出セルロースの電子顕微鏡像

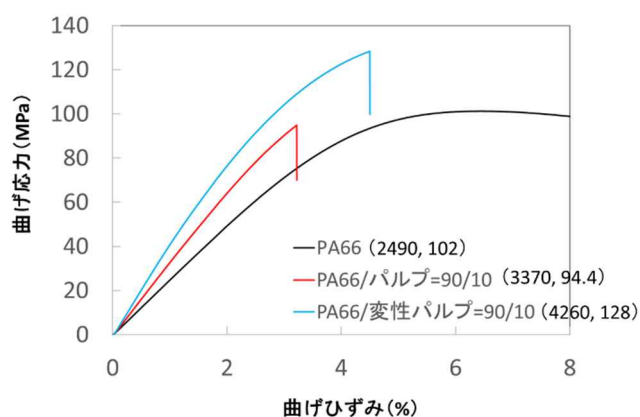
図Ⅲ-2.2.1-12に CNF/PA66 の射出成形品の外観を示す。

その色味は、非強化 PA66 では乳白色、未変性パルプ/PC では黒褐色（シルバー発生）、変性パルプ/PC では濃茶色（シルバーなし）であった。パルプを変性することにより劣化による着色および分解ガスによると思われるシルバが低減された。



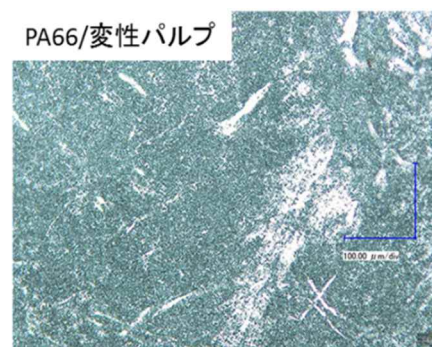
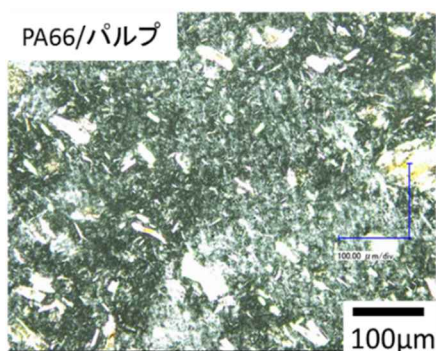
図Ⅲ-2.2.1-12 CNF/PA66 の射出成形品の外観

図Ⅲ-2.2.1-13に CNF/PA66 の曲げ応力-ひずみ線図を示す。非強化ポリマーに対して未変性パルプ添加材料では、弾性率は高くなったものの破断ひずみおよび強度が著しく低下した。それに対して変性パルプは、弾性率が高まるとともに破断ひずみが増大し強度が向上した。これはセルロースの耐熱性および樹脂との相容性が向上したためと考えられる。曲げ弾性率は、非強化に対して+71%、強度は+25%であり、高い補強効果を得ることができた。



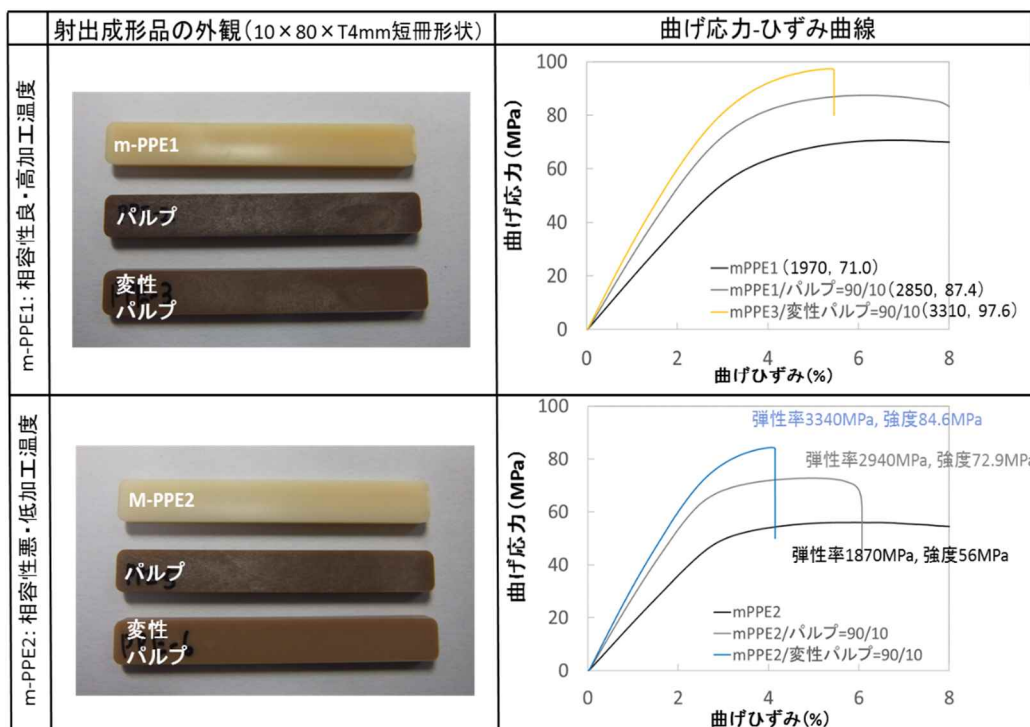
図Ⅲ-2.2.1-13 CNF/PA66 の曲げ応力-ひずみ線図

図Ⅲ-2.2.1-14に CNF/PA66 の CNF 分散状態に関する光学顕微鏡像を示す。変性によりセルロースの解繊性・分散性は大きく向上しているが、短繊維化も進んでおり、これには PA66 の高い加工温度が影響していると考えられる。



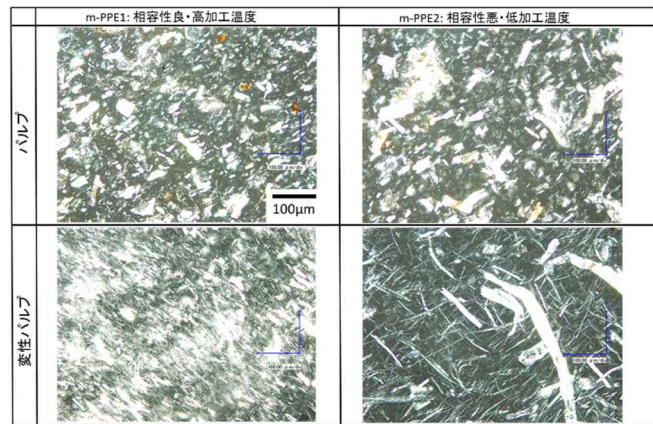
図Ⅲ-2.2.1-14 CNF/PA66 の CNF 分散状態の光学顕微鏡像

図Ⅲ-2.2.1-15に2種の mPPE1 および 2 と未変性、変性パルプとの複合材料の成形品外観および曲げ応力ひずみ線図を示す。mPPEは、PPEとポリスチレン(PS)の完全相容系アロイであり、ベース材料の PPE に対して PS の混合比率を変えることにより、用途に応じた加工性、融点の調整が行われる。成形品の着色については、mPPE2の方が小さくなったが、曲げ強度は着色の強い mPPE1の方が相当高く「着色が少ない方が劣化が抑えられ良物性となる」という PC 系材料における結果とは逆の結果となった。加工温度は PS の混合比率が多いほど低くなり CNF にとっては有利となるが、昨年度までの検討において PS と CNF は相容性が良くないことがわかっている。つまり mPPE2では、mPPEの PS 比率が多くなることにより加工温度が抑えられ着色が抑えられるが、PS 比率が増えたことにより CNF との相容性が悪くなり曲げ強度の向上が小さい。それに対して mPPE1 では、mPPEの PS 比率が少なく加工温度が高くなり着色が大きいですが、PS が少ない分 CNF との相容性が良く曲げ強度が高くなったと考えられる。



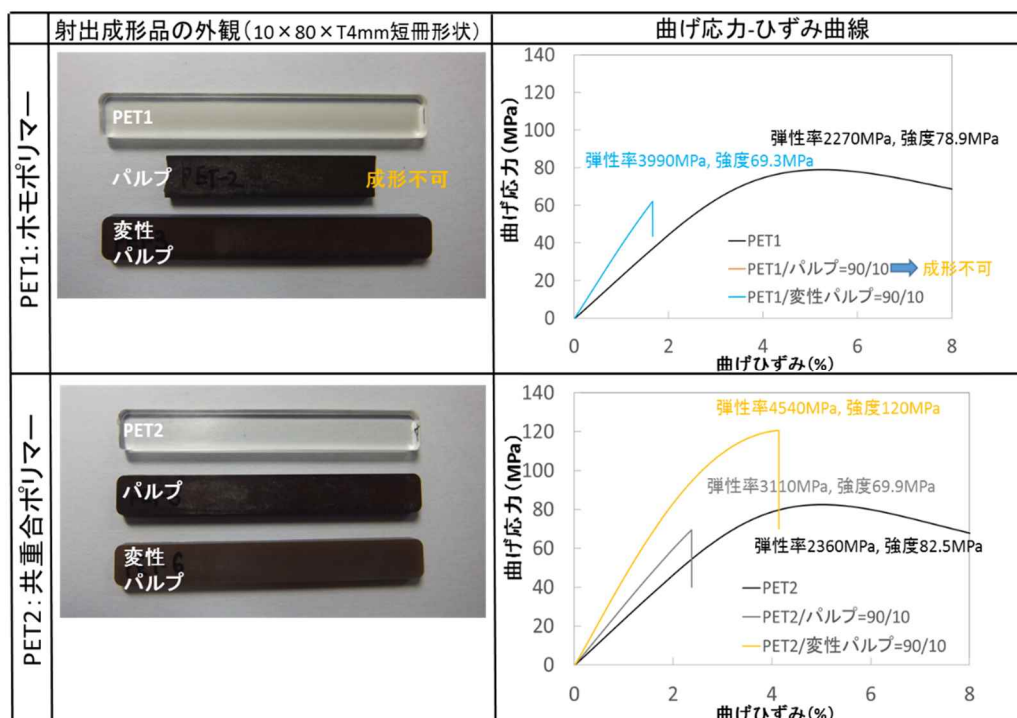
図Ⅲ-2.2.1-15 mPPE/1 および 2 と未変性、変性パルプとの複合材料の成形品外観および曲げ応力ひずみ線図

図Ⅲ-2.2.1-16に mPPE1 および 2 と未変性、変性パルプとの複合材料の光学顕微鏡像を示す。各々の変性パルプを見ると相容性の良い mPPE1 では、繊維が解繊されているが繊維長が短い様子が見られる。それに対して相容性が悪く加工温度の低い mPPE2 では、解繊は進んでいないが、繊維長が長くなっていた。



図Ⅲ-2.2.1-16 mPPE1 および 2 と未変性・変性パルプとの複合材料の光学顕微鏡像

図Ⅲ-2.2.1-17に PET1:PET ホモポリマーおよび PET2:共重合 PET (PET ホモポリマーよりも低加工温度) と未変性、変性パルプとの複合材料の成形品外観および曲げ応力ひずみ線図を示す。ホモポリマーについては、未処理パルプは着色が激しいうえ脆くなり、金型からの取り出し時に割れてしまい曲げ試験ができなかった。それに対して変性パルプは、成形はできるものの物性は向上しなかったこと。このことから、PET ホモポリマーへの CNF の適用は厳しいと言える。今後は変性度合いを変えることにより、さらに耐熱性を向上させた変性パルプを用



図Ⅲ-2.2.1-17 PET1 および 2 と未変性、変性パルプとの複合材料の成形品外観および曲げ応力ひずみ線図

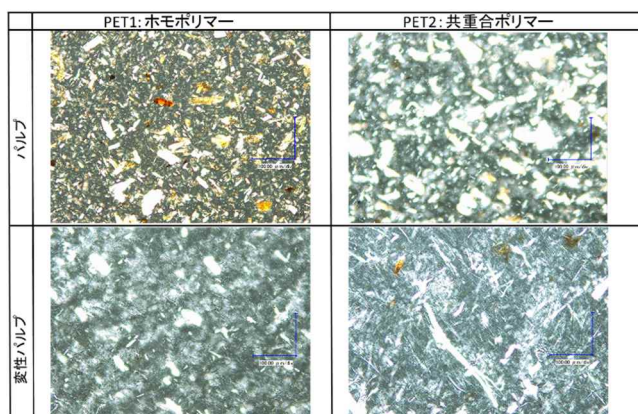
いるなどの必要があると考えられる。一方共重合 PET では、変性パルプを使用する

ことにより着色低減と大きな補強効果（曲げ弾性率+92%、曲げ強度+45%）を得ることができた。

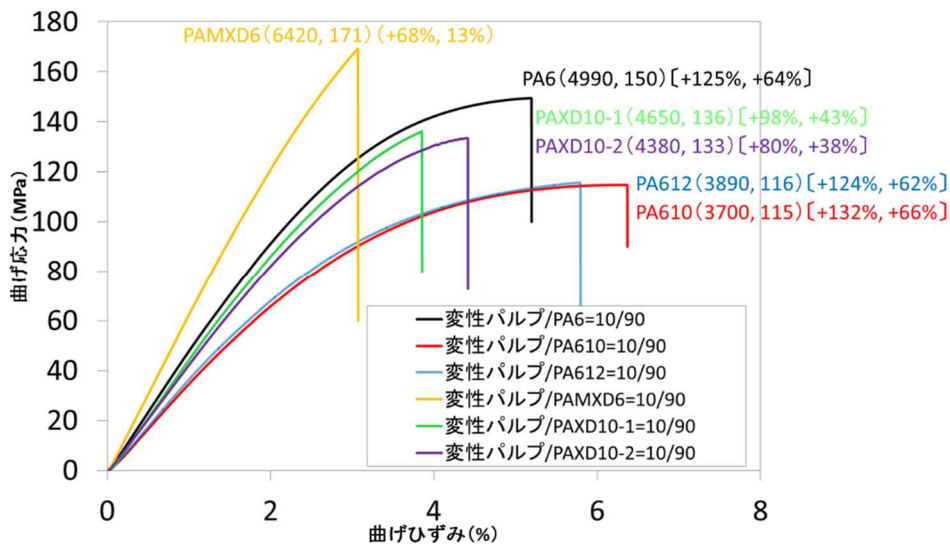
図Ⅲ-2.2.1-18にPET1および2と未変性、変性パルプとの複合材料の光学顕微鏡像を示す。PETホモポリマーでは未処理・変性パルプとも短繊維化が起り、共重合PETでは未変性パルプは短繊維化、変性パルプは解繊し繊維長が維持されている様子が見られた。

表Ⅲ-2.2.1-8は、実験に供した様々なポリアミド樹脂材料である（PA6は昨年度までに実施済み、比較材料として掲載）。いずれもリファイナー処理リグノパルプをアセチル化処理して樹脂と二軸溶融混練を行った。CNF添加量はホロセルロースが10wt%となるように調整した。図Ⅲ-2.2.1-19にCNFを複合化した様々なPA樹脂の曲げ応力-ひずみ線図を示す。（ ）内は、上述と同様に曲げ弾性率および曲げ強度値を示し、[]内は各々のニート（非強化）材料に対する向上率を示している。

ニート材料の曲げ弾性率および強度が低いPA612、PA610では、曲げ弾性率+130%程度、曲げ強度+60%以上の高い補強効果が得られた。ニート材料の曲げ弾性率および強度が高いPAXD10-1およびPAXD10-2は、補強効果は曲げ弾性率+100%、曲げ強度40%程度であり十分な補強効果が得られた。そしてPAMXD6については、ニート材料が高物性である上にCNFの補強が加算されることにより、曲げ弾性率6420MPa、曲げ強度171MPaの高い絶対値を達成することができた。

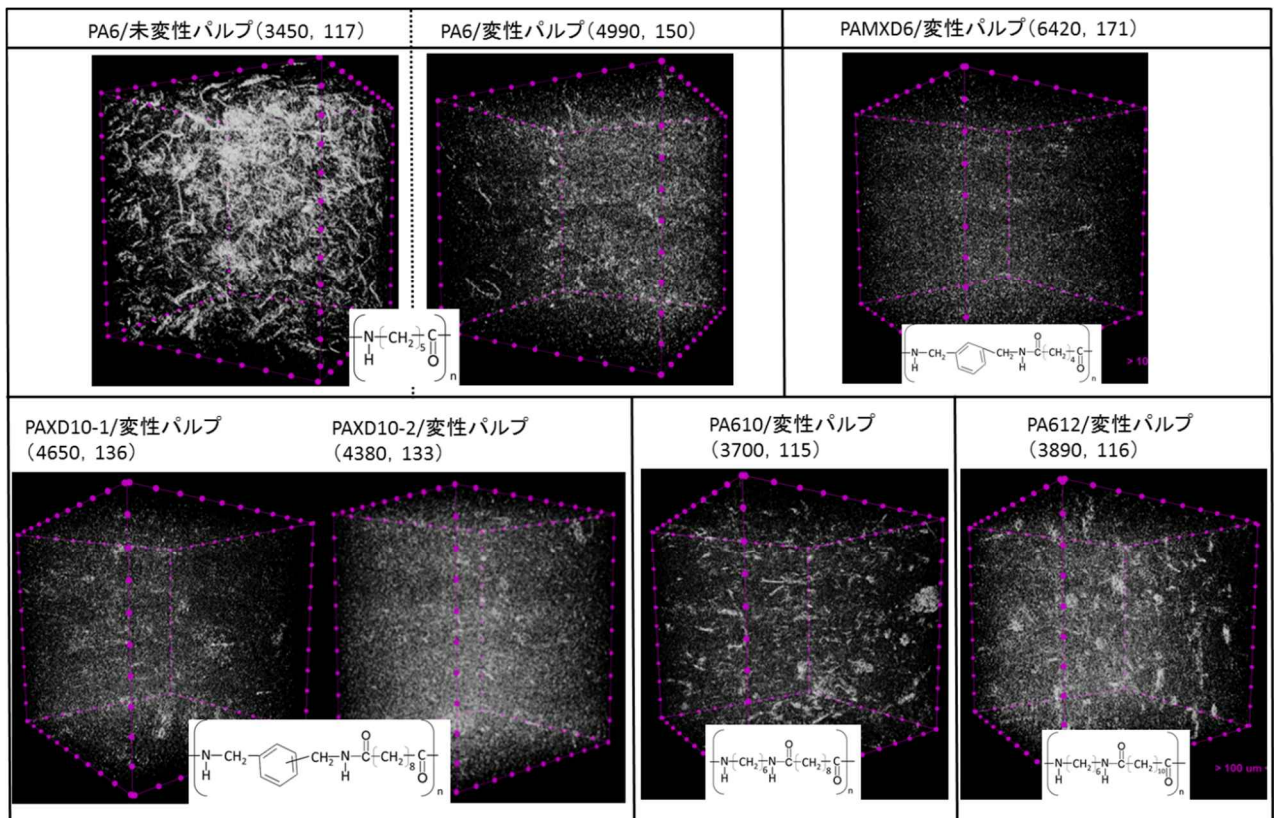


図Ⅲ-2.2.1-18 PET1および2と未変性、変性パルプとの複合材料の光学顕微鏡像



図Ⅲ-2.2.1-19 CNF/様々な PA 樹脂の曲げ応力-ひずみ線図

図Ⅲ-2.2.1-20 に CNF と様々な PA 樹脂 (PA6 を含む) の CNF 分残状態の X-CT スキャン像を示す。未変性パルプ/PA6 複合材料は繊維が数十 μm の直径で分散していた。それに対して変性パルプ/PA6 複合材料は分散が進み、繊維が見えなくなった。



図Ⅲ-2.2.1-20 CNF と様々な PA 樹脂 (PA6 を含む) の CNF 分残状態の X-CT スキャン像

他の PA マトリック材料についても変性パルプを添加することにより分散は良好となったが、分散の優劣は PA6 > PAMXD6 > PAXD10-1 > PAXD10-2 > PA610 > PA612 の順であった。分散状態と分子構造とを照らし合わせると、アミド結合間の短い PA ほど分散が良いことが明らかとなった。アミド結合は極性が強いことから、PA の 1 分子内にアミド結合の繰り返しが多い材料ほど極性の高い変性 CNF との相容性が良くなり、分散性が向上したものと考えられる。

図 III-2.2.1-21 に今年度報告材料と比較材料として PA6 マトリックス材料について、曲げ強度と曲げ弾性率の関係をプロットした。これまでに高い補強効果が得られていた CNF/PA6 材料と比較して、今年度報告材料はそれに劣らない曲げ特性を發揮している。耐熱性、相容性を兼ね備えた開発変性 CNF は、ほとんどのエンジニアリングプラスチックやポリアミド材料への適合性があることが明らかとなった。

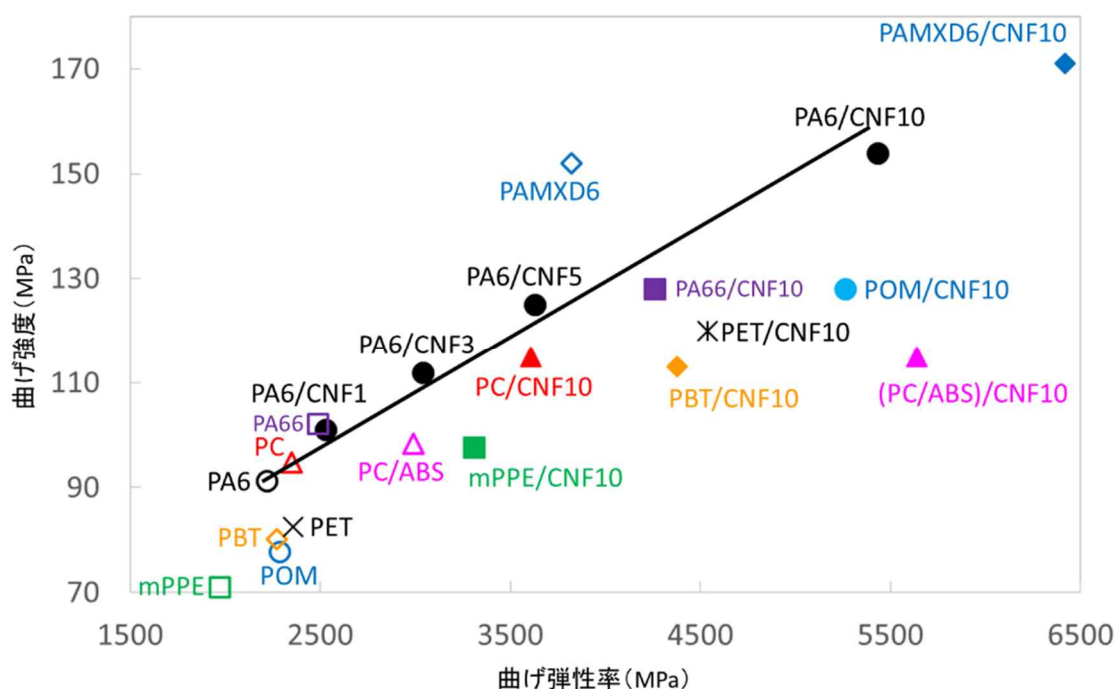


図 III-2.2.1-21 まとめ:高加工温度樹脂, 様々な PA 樹脂の強度 vs. 弾性率

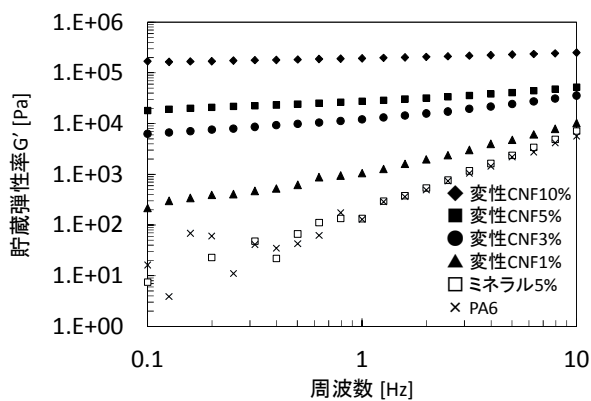
[3]-2 リグノ CNF 樹脂複合材料の発泡技術開発

(実施者：京都大学生存研、京都大学工学研究科、京都市産技研)

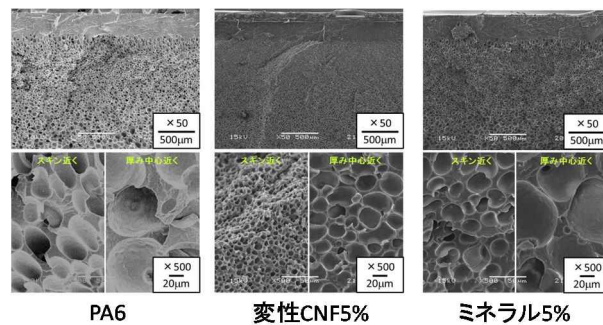
平成 27 年度にポリアミド樹脂 (PA6) を対象とした変性 CNF/熱可塑性樹脂複合材料の窒素ガスによる発泡射出成形について検討した。粒子状のミネラルに対して、アスペクト比の高い繊維状で PA6 との相溶性を示す変性 CNF は熔融状態の弾性率が PA6 やミネラル複合化品に比べて大幅に上昇し (図Ⅲ-2.2.1-22)、その結果、同一条件で成形した PA6 系材料発泡体の断面気泡構造 (図Ⅲ-2.2.1-23) に示されるように、スキン (未発泡層) 近くおよび厚み中心部分いずれも、PA6 単体とミネラル 5%複合化品の気泡径が同程度であるのに対して、変性 CNF5%複合化品は、気泡成長が抑制され気泡径が大幅に微細化した。

図Ⅲ-2.2.1-24 に異なる比重の PA6 系材料発泡体の曲げ試験における比弾性率を示す。いずれの材料も比重 0.7 程度以上の範囲については、比重の低下とともに比弾性率が未発泡体と比べて上昇したが、特に CNF 強化品についてこの傾向が顕著であった。

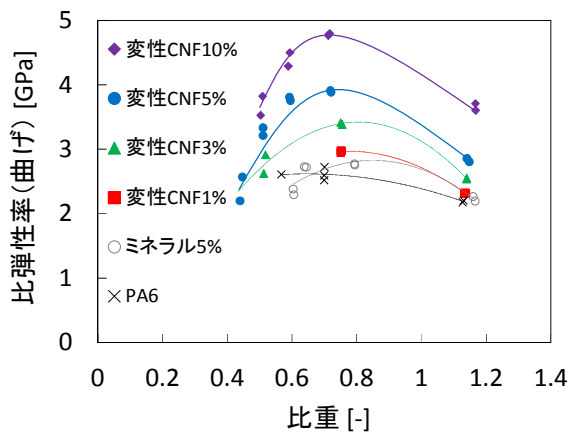
このように変性 CNF を複合化することでミネラルに比べて少量で効果的に気泡の微細化や発泡体の強化を行うことに成功したことから、平成 28 年度は、スケールアップ成形品の検討として昨年度の十数 g の小型試験片の重量 5 倍成形品 (トレイ。図Ⅲ-2.2.1-25 参照)、およびアドバイザーの協力を得て重量 50 倍成形品 (エンジンカバー) の試作、解析を行った。結果、スケールアップ成形品に関しても小型試験片と同様に微細で均一な気泡、高弾性率および高強度、平滑表面を有する成形品を得ることができた。一方で、特定の製法の材料や特定の成形機においては、成形不良が発生したことから、材料および成形両面から原因追及および改善の検討を引き続き実施していく予定である。



図Ⅲ-2.2.1-22 変性 CNF 強化 PA6 の貯蔵弾性率の周波数分散 (250°C)



図Ⅲ-2.2.1-23 変性 CNF 強化 PA6 発泡体の断面気泡構造



図Ⅲ-2.2.1-24 変性 CNF 強化 PA6 発泡体の曲げ試験における比弾性率と比重の関係



図Ⅲ-2.2.1-25 スケールアップ成形品 (トレイ) の外観及び断面

[3]-3 京都プロセス

(実施者：京都大学生存研、京都市、王子ホールディングス（株）、日本製紙（株）、星光 PMC（株）)

第一中間期で開発した一貫製造プロセス（京都プロセス）について説明する。原料バイオマスとして木材チップ（広葉樹、針葉樹）、草本類等を用い、蒸解釜で脱リグニンを行いリグノパルプを製造する。次にリファイナーによる予備解繊を行い、パルプの外部フィブリル化、内部フィブリル化を行う。このようにして得られたナノファイバーに適したパルプを、シート化して乾燥後に化学変性を行う。乾燥シートを化学変性することにより、製紙工程への適用の可能性や、使用溶媒量の削減等のメリットが得られる。得られた変性パルプ（シート）を、粉碎、樹脂とブレンドし、マスターバッチ混練する。この時点で、パルプと樹脂を複合化すると同時に、パルプのナノファイバー化を進める。引き続き、ペレット製造、射出成形によって、ナノファイバー強化樹脂成形体を得る。

第二中間期では、京都プロセスで製造したサンプルの評価アドバイザーへの提供を開始した。現在、アドバイザーは 21 の機関に上っている。提供サンプルは粉碎変性パルプ、粉碎変性パルプと樹脂のブレンド品、マスターバッチ、ペレットである。



図Ⅲ-2.2.1-26 本研究で開発した一貫製造プロセス：京都プロセス

[3]-4 マスターバッチ法による PP 樹脂の補強

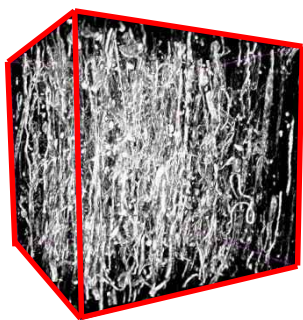
(実施者：京都大学生存研、京都市、王子ホールディングス（株）、日本製紙（株）、星光 PMC（株）)

ポリプロピレン（PP）は他の樹脂に比べてアセチル化パルプとの親和性が低く、変性パルプを PP 中で熔融混練しても十分に解繊・分散させることができない。そこでアセチル化パルプとその解繊性に優れた樹脂（解繊用樹脂）をあらかじめ混練し、変性 CNF を高濃度に含有したマスターバッチ（MB）を作製した。さらに得られた MB を PP と混ぜて希釈混練を行うことで、変性 CNF/PP 複合体を作製した（マスターバッチ法）。

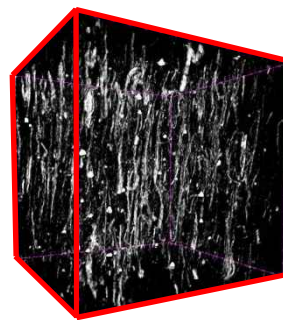
このように作製した繊維率 10wt%の複合体の X 線 CT 像を図Ⅲ-2.2.1-27 および図Ⅲ-2.2.1-28 に示す。この X 線 CT 像は一辺 800 μm の領域を撮像しており、分解能は 1.5 μm である。これらの X 線 CT 像より、解繊用樹脂を用いて作製した複合体は、解繊用樹

脂を用いずに作製した複合体と比較し、複合体中でのパルプの解繊性が優れることがわかった。また図Ⅲ-2.2.1-29 および図Ⅲ-2.2.1-30 に、繊維率 10wt%の複合体の引張・曲げ特性を示す。これらより解繊用樹脂を用いて作製した複合体は、用いずに作製した複合体と比較し、引張・曲げ特性等の力学特性が優れることがわかった。

これを踏まえ、アドバイザーへのサンプル提供に向け、上記サンプルの製造スケールアップの検討を行った。混練プロセスの簡略化に関する検討や、大型混練装置での大量混練に関する検討を行った結果、小スケールでの製造に比べ生産性を大幅に向上させ、サンプル提供に対応できるようになった。しかしながら、現時点では、大スケールで製造したサンプルは小スケールのものに比べて力学特性や解繊性が劣る結果となっている。今後、京都プロセス全体を俯瞰した変性パルプの改良、コンパウンディング方法の改良など、更なる技術開発が必要である。



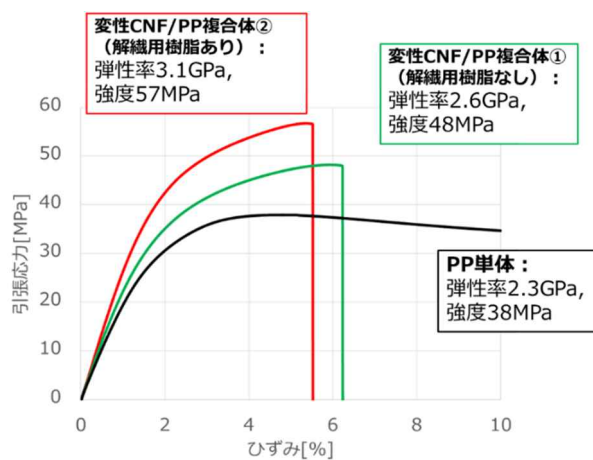
変性 CNF/PP 複合体①（解繊用樹脂なし）



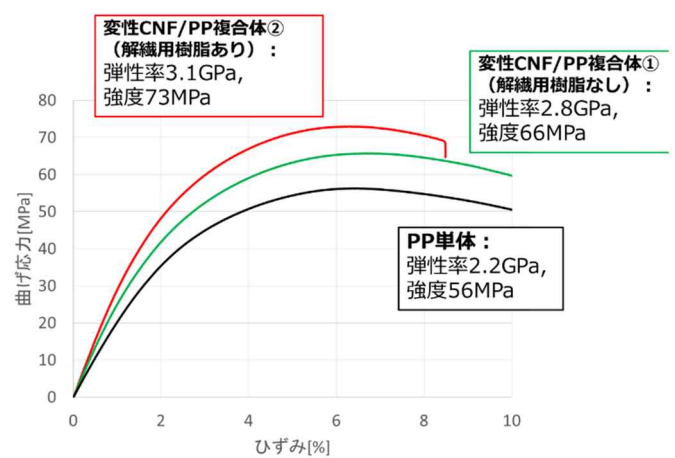
変性 CNF/PP 複合体②（解繊用樹脂あり）

図Ⅲ-2.2.1-27 複合体の X 線 CT 像 1

図Ⅲ-2.2.1-28 複合体の X 線 CT 像 2



図Ⅲ-2.2.1-29 引張特性



図Ⅲ-2.2.1-30 曲げ特性

[3]-5 高植物度成形体製造・成形プロセスの開発

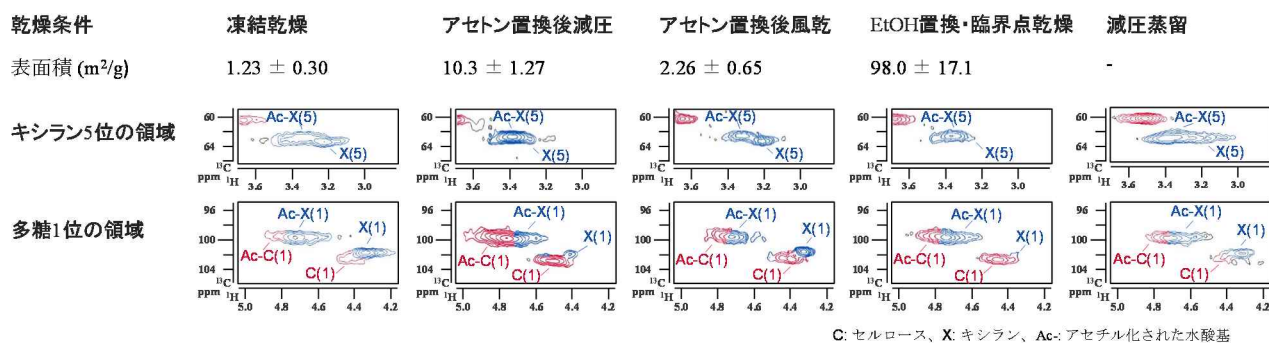
(実施者：京都大学生存研、京都市、王子ホールディングス（株）、日本製紙（株）、星光 PMC（株））

[2]-2 において熱流動性・耐熱性を向上させた変性リグノ CNF を用いて熱圧成形体の製造・成形プロセス技術の検討を行った。平成 27 年度にはリグニンの特異的構造変換およびリグニン、ヘミセルロースの水酸基への化学修飾を行った変性リグノ CNF において、植物度約 80%の熱圧成形体の製造に成功した。物性値は線熱膨張係数：9.1ppm/K（ガラス相当）、荷重たわみ温度(1.8MPa)：161℃（フェノール樹脂相当の曲げ弾性率：14.6GPa 曲げ強度 184MPa を達成した。それを踏まえて、第二中間期では、リグノ CNF の変性方法の検討だけでなく、原料とするリグノ CNF の形状やリグニン量、変性リグノ CNF に適した成形方法、成形条件を探索した。その結果、より簡便な成形方法で、植物度 98%、曲げ強さ 217MPa、曲げ弾性率 10.7GPa を達成した。

研究開発項目[4] リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発：

(実施者：京都大学生存研、産業技術総合研究所)

飽水状態のヤナギ由来クラフトパルプを、凍結乾燥、アセトン置換後減圧乾燥、アセトン置換後風乾、エタノール置換後臨界点乾燥、減圧蒸留の 5 つの方法で乾燥し、アセチル化時にヘミセルロースの反応性に及ぼす影響について検討した。BET 測定結果から、乾燥パルプの表面積は臨界点乾燥、アセトン置換後減圧乾燥、アセトン置換後風乾、凍結乾燥の順に高かった（図Ⅲ-2.2.1-31）。置換度 1 以上のアセチル化物の HSQC-NMR スペクトルにおけるキシラン C1 位、5 位のピーク面積比較（図Ⅲ-2.2.1-31）より、乾燥後の表面積が大きいパルプほど未置換のキシラン由来のピーク面積が小さく、キシランの反応が進行していることが判明した。最も表面積の大きい臨界点乾燥パルプでは、ほぼ全てのキシランの少なくとも 1 つの水酸基がアセチル化されていた。これらの結果から、乾燥時に生じるパルプ繊維の凝集がヘミセルロースのアセチル化を阻害している一因であること、および、乾燥方法の検討によりヘミセルロースの反応性を向上させられることが示唆された。



図Ⅲ-2.2.1-31 各乾燥条件のヤナギパルプの表面積とアセチル化物（置換度 1 以上）の HSQC-NMR スペクトル

研究開発項目[5] スケールアップ・社会実装化技術の開発

(実施者：京都大学生存研、京都市、王子ホールディングス（株）、日本製紙（株）、星光 PMC（株）、高知県紙産業技術センター、宇部興産（株）、三菱エンジニアリングプラスチック（株）、（株）ロンビック）

第一中間期に、木材成分の分離システムを導入し、耐熱性、ナノ解繊性に適したリグノパルプ製造条件を明らかにした。さらに、各要素技術を製造プロセス全体を俯瞰し最適化し組み合わせることで、様々な CNF 強化樹脂成形体を、原料から射出品まで高効率で連続的に製造する試料作製プロセスを開発した。これらを踏まえ、当初目標の 10 倍の生産量(10kg/日) にスケールアップした試料作製プラントを完成させた。

第二中間期では、アドバイザーへのサンプル供給を加速させ、リグノ CNF 強化樹脂材料の社会実装をより確かなものとするために、試料作製プラントを活用し部材製造プロセスのスケールアップを図るとともに、リグノ CNF 部材の社会実装において重要な加工技術の開発を進めた。並行して、部材化プロセスの効率化、コスト削減技術の開発に取り組んだ。試料作製プラントについては、第二中間期において 50kg/日までの生産性が可能なシステム補強を行った。

[5]-1 部材製造プロセスのスケールアップ技術の開発：

研究開発項目[3] において開発したリグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスについて、平成 27 年度に完成させた試料作製プラントを用いて、リグノ CNF を 10%含有した樹脂複合材料を年間 1 トン製造するリグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスについて検討した。

[5]-2 リグノ CNF 部材の社会実装化技術開発：

試料作製プラントを用いて、リグノ CNF 樹脂複合化材料（ナイロン 6、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリブチレンサクシネート）をこれまでの数 kg から多いもので数 100kg 製造し、10 以上のアドバイザー企業にペレット又は必要に応じて成形試験片として提供し、その射出成形性、射出発泡成形性、実用性能等の評価を得た。アドバイザー企業としては、自動車車体メーカー、自動車部品メーカー、自動車メーカー、容器包装品メーカー、樹脂メーカー、空調機器メーカー等が参画している。

[5]-3 部材化プロセスのコスト削減技術の開発：

[5]-1 および[5]-2 において開発したスケールアップ技術および社会実装化技術について、プロセスの改良でコストの削減を図ることを目的とし、第二中間期は、成分分離、化学変性および部材化までの一貫製造プロセスを精査し、変性パルプやパルプシートの直接投入法、変性パルプの乾燥とマスターバッチ化を一度に行う手法等、プロセスの簡略化によるコスト削減技術について検討した。

(5)成果の普及（論文、外部発表等）

平成 28 年 3 月 22 日および平成 29 年 3 月 13 日に第 310 回生存権シンポジウム、第 337 回生存圏シンポジウムとしてセルロースナノファイバーに関するシンポジウムを京都テルサにおいて開催し、その中で、本プロジェクト成果の一部を紹介した。それぞれ 618 名、676 名の参加者があり、その内、8 割以上が製紙産業、化学産業、木材・木質材料産業、繊維産業、エレクトロニクス産業、自動車産業、家電産業、住宅産業、高分子成形加工業、食品産業、等々の産業界からの参加であった。セルロースナノファイバー材料がバイオマス由来の大型産業資材として、様々な分野から注目されていることがわかる。



第 337 回ナノセルロースシンポジウム（京都テルサ）

表Ⅲ-2.3-5 論文、外部発表等の件数（内訳）

【平成 29 年 6 月末現在】

区分 年度	論文		その他外部発表				展示会 への出 展	受賞	フォー ラム等※
	査読付 き	その他	学会 発表・ 講演	新聞・ 雑誌等 への 掲載	プレス 発表	その他			
H25FY	1		5						1
H26FY	2		17	3			2		1
H27FY	1		34	10	2		1		1
H28FY	5		49	28	2		4	1	1
H29FY	2		9	2				2	
合計	11		114	43	4		7	3	4

※実施者が主体的に開催するイベント（フォーラム、シンポジウム等）

(6)知的財産権等の確保に向けた取り組み（戦略に沿った取り組み、取得状況）

表Ⅲ-2.3-6 特許の件数（内訳） 【平成29年6月末現在】

区分 年度	特許出願		
	国内	外国	PCT出願※
H25FY			
H26FY			
H27FY	3		1
H28FY	3		1
H29FY	1		
合計	7	0	2

※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約

その他特記事項：

- ・伊勢志摩サミットにおける CNF 自動車部品の展示



- ・第 37 回本田賞受賞（2016/11/17, 矢野浩之）
「セルロース・ナノファイバー（CNF）の高効率な製造法の考案、製品への応用、将来の可能性拡大に対しての貢献」に対して授与。



- ・北米紙パルプ協会(TAPPI) Nanotechnology Technical Award 受賞
(2017/06/04, 矢野浩之)
「パルプ直接混練法“京都プロセス”の開発」に対して授与。



2.2.2 「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」

2.2.2.1 テーマ全体の概要及び成果

(1)背景と目的

世界的人口増加、食糧、水不足、輸入に頼る化石資源のリスクといった長期的環境制約に対し持続的な低炭素社会を実現していくためには、非可食性バイオマスの活用等、非石油由来原料への転換が必要である。非可食性バイオマスとして資源として安定し、供給体制が整っているのは木材資源であるが、国産資源の使用量は減少してきており、価格も低下傾向である。また国内製紙各社は資源確保のために海外植林を進めてきたが、最近の国内紙消費量の減少を受けて、生産設備や資源の余剰が見られるようになった。一方で石油価格は上昇傾向が続き、資源安全保障の観点からも、石油資源に依存する化学品、プラスチックという状況を変える必要に迫られている。

国内産業という点からは、前述のとおり製紙産業は国内需要の低迷を受けて、生産設備の余剰が発生している。また化学産業では安価な資源の確保のために、工場が資源産出国に移転しており、天然ガスのあるサウジアラビアやシェールガスのある米国に化学工場が建設されている。化石資源を持たない日本としては、日本独自の資源を使った高機能性化学品の開発は今後の国内産業の育成からも重要である。さらに国際的な競争力を保っている素材産業が新しい道を開くことで、部品産業を通して、自動車、家電に波及する効果も大きいと期待される。

本プロジェクトでは、非可食性バイオマスである国内森林資源あるいは国内製紙会社が保有する海外資源(準国産資源)を活用して、化学産業が木材中の3成分をそれぞれ原料とした垂直連携の下で、新規技術と製造プロセスを開発する。1成分につき数社が複数の化学品原料開発することで、開発のリスクを分散し、事業化の際に大規模化が可能となり、既存の石油由来製品に対抗できるコストを実現しやすくなる。

(2)位置付け、目標値

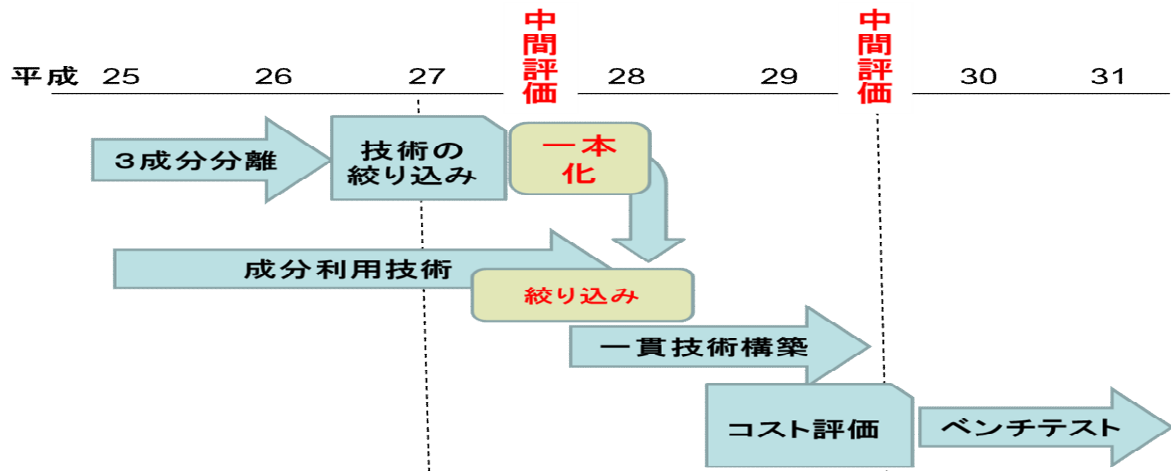
各技術の詳細な目標などは以下の各グループ毎に報告し、ここではプロジェクト全体を通しての目標を記載した。

表Ⅲ-2.2.2.1-1 テーマ全体の研究開発目標と根拠

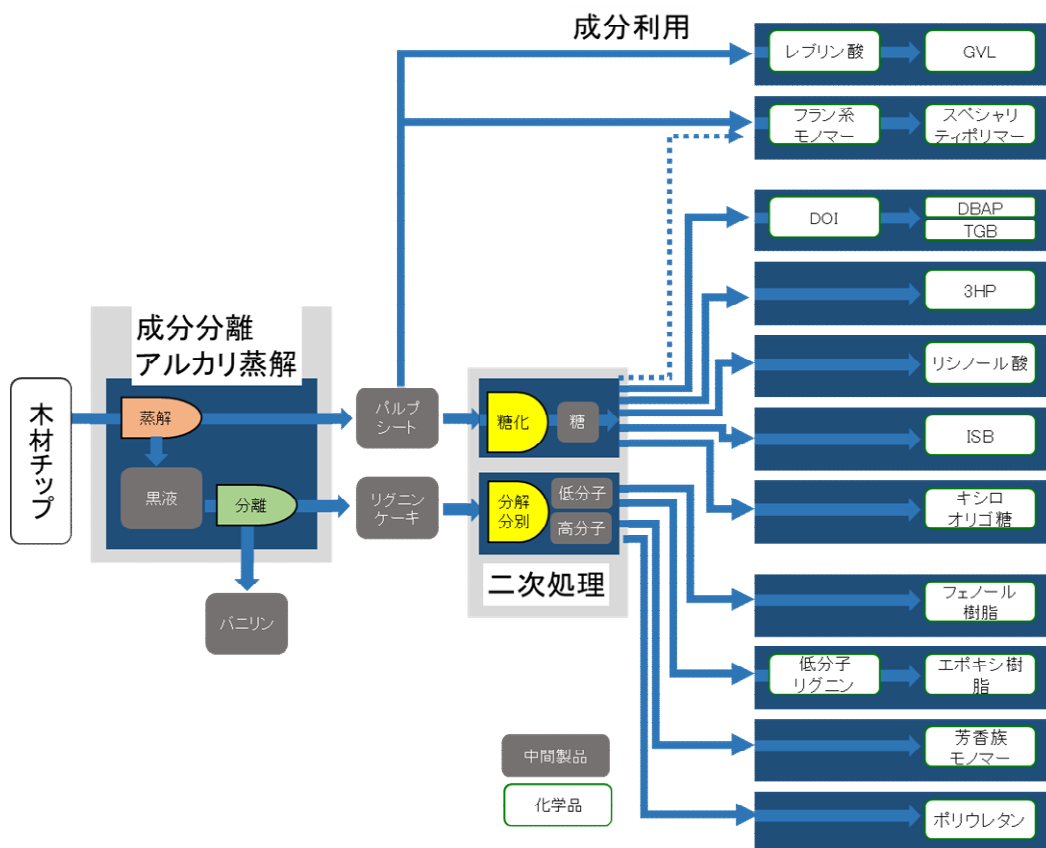
技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
3成分分離技術の確立	コスト、サンプル汎用性の面で最も優れた技術を選択する	実験室レベルでの一貫製造プロセスを実証する。	ベンチスケールで一貫製造プロセスを実証する。	木質バイオマスを3成分に分離し、各成分が多様な化学品原料につながる一貫製造プロセスの実証例なし。
成分利用技術の開発	各要素技術目標の達成	実験室レベルでの一貫製造プロセスを実証する。	ベンチスケールで一貫製造プロセスを実証する。	
ベンチプラント			経済性評価を実施する	

(3)全体計画

本事業の長期開発計画

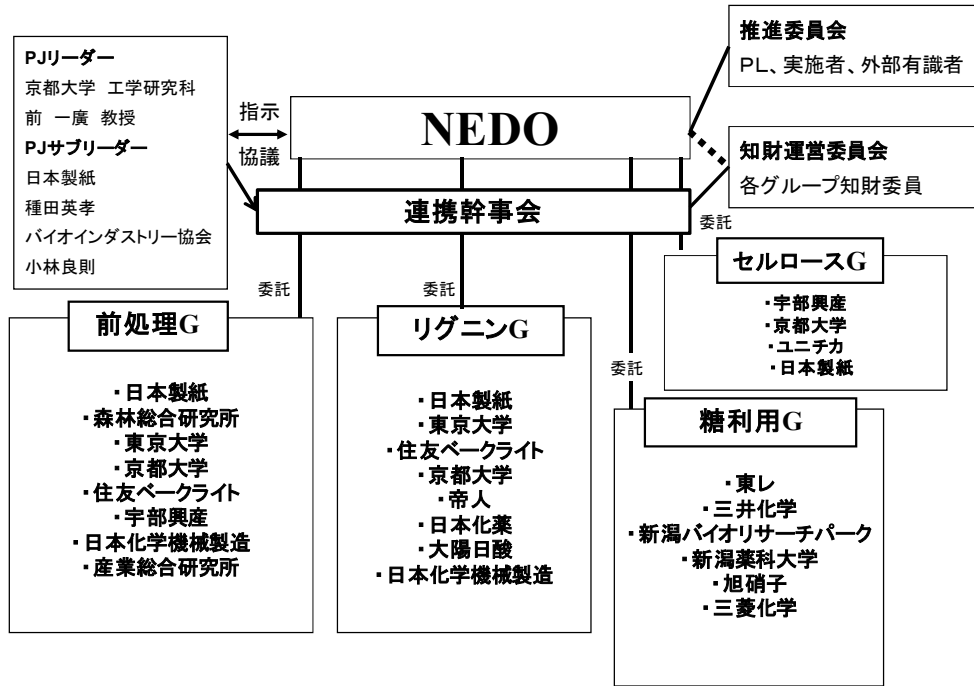


初期3年間では、既存、新規開発技術の中から最も適した3成分分離法を選択すると共に各成分利用要素技術を開発する。27年度には、コスト、実現可能性、成分利用技術とのマッチング性により、成分分離技術を絞り込み、新規体制を構築した。その結果、これに基づき、H28,29年度は、以下の図に示すスキームで川上川下連携しながら、3成分について連続製造プロセスを構築するための一貫技術を構築する。H30年度には製造コストを含むコスト評価を行うためにベンチプラントを建設し、実用化に向けての経済評価を完了する。

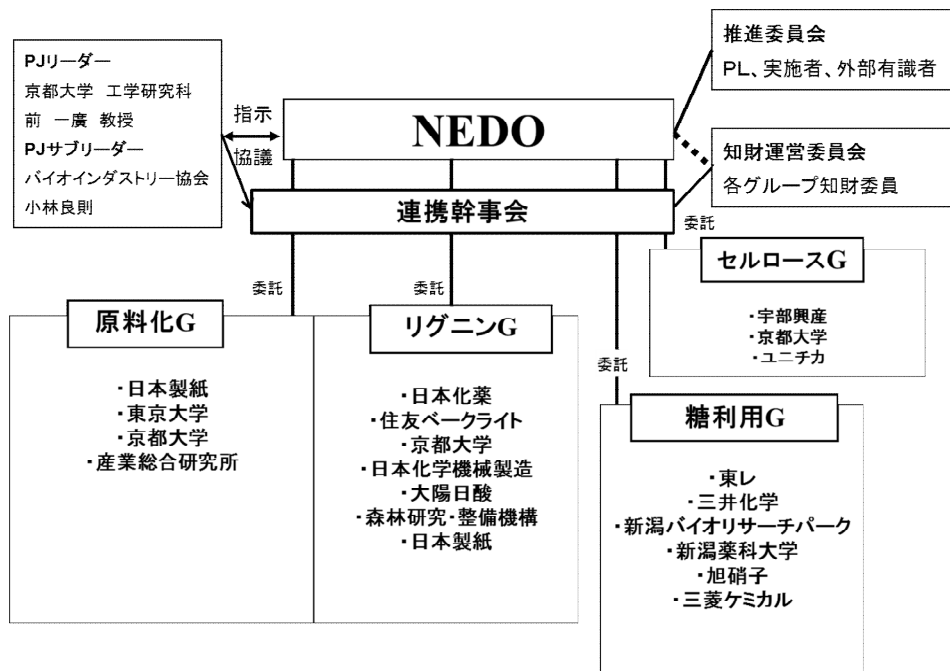


(4)実施体制

初期3年間は下記構成図Ⅱ-2.2.2.1-1に示すように、同一サンプルを用いて開発を行う4グループ（前処理、セルロース、リグニン、糖利用）を中心に活動した。前処理が一本化したH28,29年度は、下記構成図Ⅱ-2.2.2.1-2に示すように、前処理Grを解消し、リグニン利用率を向上するための原料化Grを立ち上げた。一方、サポートする仕組みとして、連携幹事会、知財委員会を設置した。またNEDOが設置した組織として、PL並びにSPL、推進委員会がある。



図Ⅱ-2.2.2.1-1 初期3年間の実施体制



図Ⅱ-2.2.2.1-2 H29年度（現在）の実施体制

(5) 運営管理

技術開発の進捗・管理は同一サンプルを用いて開発を行う4グループ（原料化、セルロース、リグニン、糖利用）を基本単位として行う。各グループは定期的なグループ会議を開催し、情報の共有と進捗管理、推進に必要な事項を検討している。更に半年に1回、プロジェクトメンバー全員で全体会議を実施し、プロジェクト全体の進捗状況・情報の共有と運営方針の決定を行っている。

PL、SPL、NEDO 担当者、各 G 幹事出席して幹事会を毎月開催しており、具体的な運営方針、プロジェクト運営管理を議論している。

(6) 実施の効果（費用対効果、売上・CO₂削減・省エネルギー等@2030年度）

2000年のピークに比べて2016年の紙の消費量は約520万t減っており、原料である木材に換算すると760万tになる。本提案技術により、この原料を化学品原料に変換した場合の規模を試算すると、木材（C：50%）の純炭素として380万tは石油に換算すると5,000千klに相当する。化学品原料には国内石油消費の23%、50,000千klが使用されており、このおおよそ10%が置換可能である。更に積極的に森林資源を活用することで、化学品向け石油使用量の10%、国内石油使用量の2%を削減することも視野に入る。

2.2.2.1.2 テーマ全体の研究開発成果

(1) 中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.1-2 第一中間目標と達成度

技術開発項目	第一中間目標 (平成27年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
前処理技術の一本化	コスト、サンプルの適応状況、更に客観的な評価データに基づき、最適な技術に絞り込む	コストデータの比較、サンプル評価結果を集計、評価し、改良アルカリ蒸解に一本化。	○	
成分利用技術開発	各目標の達成	各Gで報告		

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(2)第二中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.1-3 第二中間目標と達成度

技術開発項目	第二中間目標	成果	達成度	今後の課題と解決方針
一貫製造プロセスフローの構築	想定される木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセス構築に向けた実験室レベルの要素技術を開発する	プロセス解析、コスト評価を行い、経済的に成立するスギ、ユーカリを原料とする一貫製造フロー確定	○	H30年度からのサンプル供給スキーム、ベンチ設計、製造を実施者間で協調して進める。

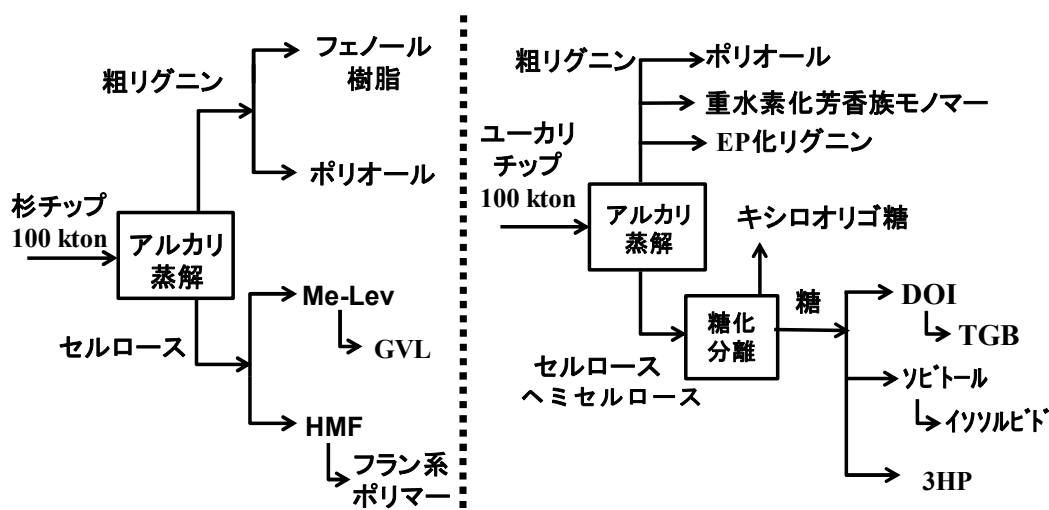
(3)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.2.1-4 最終目標の達成可能性

技術開発項目	現状	最終目標 (平成31年度末)	達成見通し
ベンチスケールでの生産性検証	一貫フローは確定。スケールアップ用データは構築できたので、それをもとに、H30年度から設計、運転	・コスト競争力の見通しが得られた要素技術を活用し、木質系バイオマスから最終化学品までのベンチレベルでの一貫製造プロセスを実証する。木質バイオマス原料の70%以上を利用	本年度末には実験室レベルでは目標達成見込み。原料品質管理を厳格にすることで達成できる見通し

(3)研究開発の成果と意義

各要素技術は個別テーマ毎に記載。また、経済的に成立する一貫プロセスフロー候補として、スギ、ユーカリそれぞれで下記のフローを構築した。



(4)成果の普及（論文、外部発表等）

表Ⅲ-2.2.2.1-5 論文、外部発表等の件数（内訳）

【平成29年6月末現在】

区分 年度	論文		その他外部発表				展示会 への出 展	受賞	フォー ラム等*
	査読付 き	その他	学会 発表・ 講演	新聞・ 雑誌等 への 掲載	プレス 発表	その他			
H25FY	0	0	0	2	0	0	0	0	0
H26FY	3	0	7	2	0	0	2	1	0
H27FY	7	0	19	0	0	0	1	0	0
H28FY	11	1	14	1	1	0	1	1	0
H29FY	1	0	4	0	0	0	0	0	0
合計	22	1	44	5	1	0	4	2	0

※実施者が主体的に開催するイベント（フォーラム、シンポジウム等）

(5)知的財産権等の確保に向けた取り組み（戦略に沿った取り組み、取得状況）

表Ⅲ-2.2.1-5 特許の件数（内訳）

【平成29年6月末現在】

区分 年度	特許出願		
	国内	外国	PCT出願*
H25FY	0	0	0
H26FY	12	0	0
H27FY	18	0	5
H28FY	11	0	4
H29FY	2	0	0
合計	43	0	9

※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約

平成 27 年度末にテーマの絞り込み、体制の再編を実施した。事業原簿においては、2.2.2.2～2.2.2.6 に平成 27 年度までの成果を記載し、2.2.2.7～2.2.2.10 に平成 28 年度以降の成果を記載した。

2.2.2.2 前処理グループの概要及び成果（平成 27 年度まで）

【グループの概要】

木質系バイオマスからセルロース、ヘミセルロース、リグニンの 3 成分を分離する前処理の要素技術を開発する。具体的には、ソーダ AQ 蒸解、アルカリ酸素蒸解、アセトン水処理、高温高圧水処理、マイクロ波処理、水熱・メカノケミカル処理の前処理技術を検討する。これらの前処理技術により得られるセルロース、ヘミセルロース、リグニンの 3 成分を川下の化学品製造プロセスの原料として評価を進める。また産総研バイオマスリファイナリーセンターが行う技術評価結果および川下技術との整合性、トータルコストを踏まえた点で実用化に適した技術を一つに絞り込む。

【グループの成果】

2.2.2.2.1 ヘミセル抽出前処理蒸解

(1)背景と目的

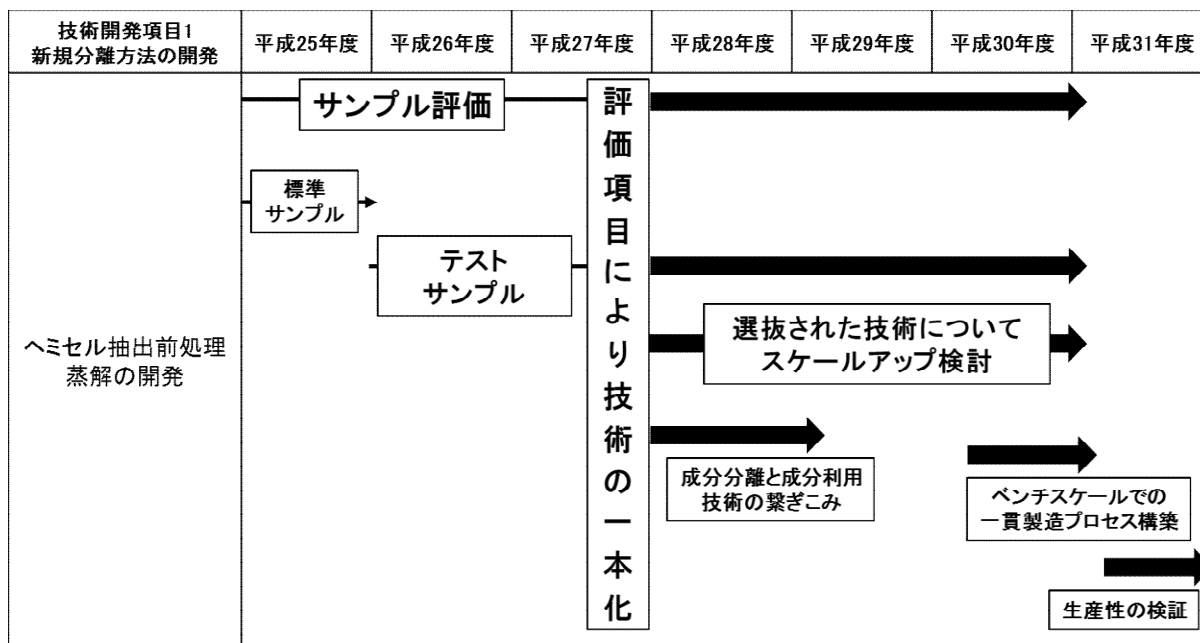
木質バイオマスの主要 3 成分（セルロース、ヘミセルロース、リグニン）をバイオプラスチック等の化学品製造に不可欠な基幹化学品の原料として利用可能な形態で分離することを目的に、ソーダ蒸解を主体とした成分分離技術の開発を行う。黒液に含まれるリグニン（以下、ソーダリグニンと標記する）の高付加価値化には分子量 1000 以下のオリゴマーおよびモノマーレベルまで低分子化することが必須となるため、低分子化が容易なソーダリグニンを製造できる 3 成分分離技術の開発を目指す。この際、プロセス全体のコストダウンを図るため、リグニンの一部を付加価値用途（エポキシ・フェノール樹脂やバニリン酸など）に利用し、残渣からエネルギーを回収するシステムを構築する。これにより、各成分の純度は低いですが、化学品原料として産業利用が可能な 3 成分を目標収率とコストで製造できるプロセス基盤を確立する。

(2)位置付け、目標値

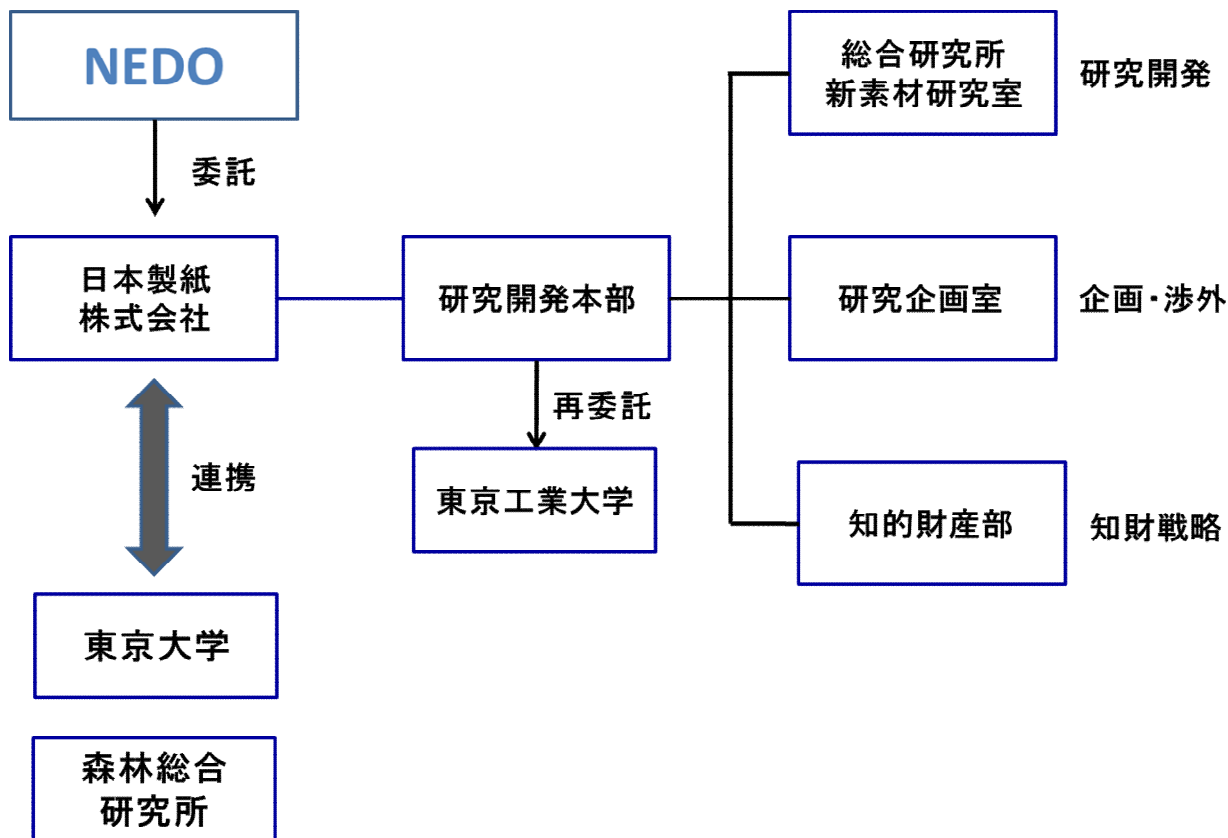
表Ⅲ-2.2.2.2-1 研究開発目標と根拠

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
1-1-1 ヘミセル抽出前処理蒸解の開発	(i) 木材中含まれるヘミセルロース 50%以上、セルロースとリグニンは 70%以上の収率 (ii) 分子量 1000 以下の低分子リグニン比率 50%以上	成分分離と成分利用技術を繋ぎ込みつつ、スケールアップを検討する	川下企業のデマンドに応じた成分分離を目的にアルカリ酸素とソーダのスイッチング蒸解できる一貫プロセスを構築し、経済性を評価する	—
2-1-3-1 固体酸触媒による HMF 合成	開発開始時の TiO ₂ 触媒の 3 倍以上の反応速度を達成	—	—	欧米における先行生産技術での HMF 製造コストは 500 円/kg を上回る
2-1-3-2 固体酸-希硫酸ハイブリッド糖化法の開発	硫酸濃度、固体酸量、反応温度等の各パラメータを最適化し、セルロースにおける糖収率を改善する	目標糖収率は 80% 以上。	—	現在の糖化コストと同等
2-3-1 ソーダリグニン低分子化技術開発	リグニンモデル化合物を対象として、触媒活性サイトの構造・状態（密度、陽電荷等）を総合的に評価し、調製条件の最適化によって触媒高性能化の指針を見出す	得られたソーダリグニンを用いて触媒性能を評価し、実用化における課題を抽出する	分子量 1000 以下の低分子リグニン比率 50%以上を達成する触媒プロセスを実現	—

(3)全体計画



(4)実施体制



(5)中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.2-2 第一中間目標と達成度

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
1-1-1 ヘミセル抽出前処理 蒸解の開発	(i) 木材に含まれるヘミセルロース 50%以上、セルロースとリグニンは 70%以上の収率 (ii) 分子量 1000 以下の低分子リグニン比率 50%以上	各成分の目標収率は達成できた。 分子量 1000 以下の低分子リグニン比率 40%を確認済み	△ (平成 28 年 3 月達成予定)	樹脂利用できるリグニンを溶剤抽出で分画する。ソーダリグニンの低分子化は難しいので、高付加価値のモノマーを製造できるアルカリ酸素蒸解法を検討する。
2-1-3-1 固体酸触媒による HMF 合成	開発開始時の TiO ₂ 触媒の 3 倍以上の反応速度を達成	開始時の TiO ₂ 触媒の 3 倍以上の反応速度を達成。収率は 50%を達成	○	
2-1-3-2 固体酸-希硫酸ハイブリッド糖化法 の開発	硫酸濃度、固体酸量、反応温度等の各パラメータを最適化し、セルロースにおける糖収率を改善する	新たな糖化法を開発	○	
2-3-1 ソーダリグニン低分子化技術開発	リグニンモデル化合物を用いて、触媒活性サイトの構造・状態(密度、陽電荷等)を総合的に評価し、調製条件の最適化によって触媒高性能化の指針を見出す	TiO ₂ をベースにした触媒により、活性・選択性の高い触媒プロセスの構築に成功した	○	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(6)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.2.2-3 最終目標の達成可能性

技術開発項目	現状	最終目標 (平成31年度末)	達成見通し
1-1-1：ヘミセル抽出前 処理蒸解の開発	糖成分の利用に大きな課題はないものの、リグニンの低分子化は困難で、樹脂に利用できない。	川下企業のデマンドに応じた成分分離を目的にアルカリ酸素とソーダのスイッチング蒸解できる一貫プロセスを構築し、経済性を評価する	アルカリ酸素蒸解の装置開発、黒液からの芳香族モノマー抽出の基盤技術を確立できれば、目標達成できる
2-1-3-1 固体酸触媒による HMF合成	開始時のTiO ₂ 触媒の3倍以上の反応速度を達成。収率は50%を達成	最終目標コスト達成可能性の確認。	達成の見通しが高い
2-1-3-2 固体酸-希硫酸ハイブリッド糖化法の開発	新たな糖化法を開発	現在の糖化コストと同等。	3成分分離によって得られたセルロースを検討する必要あり
2-3-1 ソーダリグニン低分子化技術開発	TiO ₂ をベースにした触媒により、リグニンモデル化合物に対して活性・選択性の高い触媒プロセスの構築に成功した	黒液中に含まれるリグニンの50%を低分子化	実際のソーダリグニンに対して検討する必要あり

(7)研究開発の成果と意義

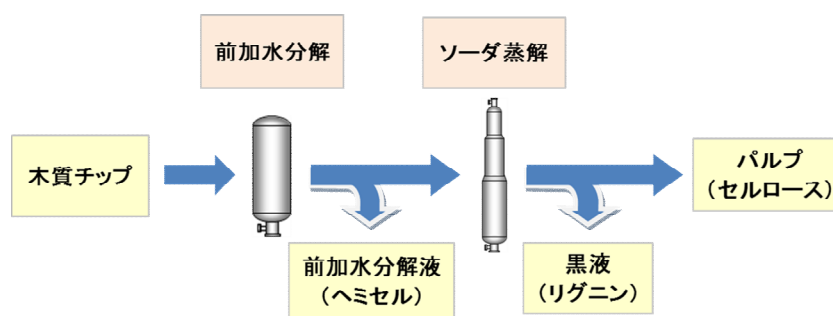
技術開発項目 1-1-1：ヘミセル抽出前処理蒸解の開発

a. 前加水分解とソーダ蒸解による三成分の分離

成果：スギとユーカリでは蒸解性が大きく異なるため、個別に成果を述べる。

スギ

前加水分解（ヘミセル抽出前処理）とソーダ AQ（0.1%対木材チップ）蒸解を組み合わせ（図Ⅲ-2.2.2.2-1）、収率の目標を満たす3成分分離条件を検討した。



図Ⅲ-2.2.2.2-1 前加水分解+ソーダ蒸解プロセス

水のみで処理した前加水分解(表Ⅲ-2.2.2.4)において、ヘミセルロースは目標未達だったが、塩酸を加えると3成分すべてで目標の収率をクリアすることができた。

表Ⅲ-2.2.2.2-4 前加水分解(塩酸)+ソーダ蒸解による3成分の収率(%)

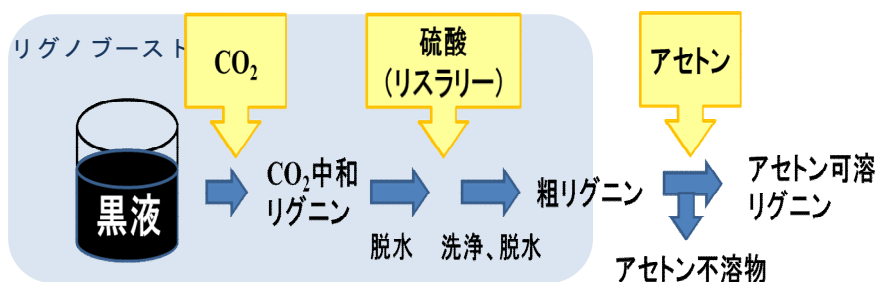
		セルロース	ヘミセルロース	リグニン
目標		70	50	70
塩酸濃度 (mM)	0	79	38	93
	25	77	75	85

さらに、塩酸を加えなくても、液比を上げる(2→7.5)ことで、前加水分解でのヘミセルロース収率が向上(41→52%)することを確認した。

b. 前加水分解のリグニン分子量への影響の検討

緬加水分解でリグニンの縮合が起こることを示唆する文献 (Joege L, Colodette *et al.*, Puipability and Bleachability of Xylan-Depleted Eucalyptus Wood Chip, Industrial & Engineering Chemistry Research 50: 1847-1852 (2011)) などの情報から、前加水分解によりリグニンの高分子化や軟化点の上昇が懸念されたため、その影響を調べた。

黒液からリグニンを単離する方法として、クラフトリグニンの単離・精製で実用化されているバルメット社のリグノブーストを用い、得られた粗リグニンをアセトン抽出し、アセトン可溶リグニンを得た(図Ⅲ-2.2.2.2)。



図Ⅲ-2.2.2.2-2 リグノブーストとアセトン抽出によるリグニン精製のフロー(スギ)

リグニンの分子量を GPC 測定したところ、前加水分解(塩酸無添加)により、各精製段階のリグニンの分子量が大きくなり、アセトン可溶リグニンの軟化点は高くなった。

以上の結果より、当初想定していたヘミセルロース分離方法である前加水分解が、リグニンの樹脂利用を一層難しくすると考え、蒸解によってパルプ(セルロース+ヘミセルロース)と黒液(リグニン)として成分を二つに分ける方向で検討を進めることとした。また、前加水分解処理を行わないソーダ AQ 蒸解黒液の低分子化適性を評価するため、黒液をアルカリ酸素処理した。UF 膜 1,000(分子量 1,000 以上カット)を通過する画分の割合を GPC の面積比(280nm 吸光度)から求めたところ、もとの黒液では 15%だったのに対し、アルカリ酸素処理後は 41%となり、目標(30%)をクリアした。

表Ⅲ-2.2.2.2-5 前加水分解の有無がリグニンに及ぼす影響（スギ）

	黒液リグニン	粗リグニン※	アセトン可溶リグニン	
	分子量	分子量	分子量	軟化点(°C) 目標:120
なし	2800	4500	2400	152
あり	3700	6800	3800	195

※リグノブースト処理のリスラリーはpH5で実施した。

c. リグノブースト条件の検討

粗リグニン、アセトン可溶リグニンの収率を上げるべく、リグノブーストの条件を検討し、リスラリーの pH を変更(pH5→pH2)することにより、粗リグニンの収率が上がり（55%→66%：木粉中のリグニンに対する粗リグニン中のリグニン）、アセトン可溶率が向上した（75%→90%）。同時に、アセトン可溶リグニンの分子量は大きく（2600→2800）、軟化点は高く（154℃→181℃）なったものの、製造コスト（リスラリーで損失したリグニンは燃料として回収不可、排水処理の対象となる）やリグノブースト操業性（リグニンの洗浄・脱水性の悪化）を考えると pH2 の操業が好ましく、以後のリグノブースト処理はリスラリーを pH2 で行うこととした。

d. ソーダ AQ 蒸解による 2 成分分離条件の検討

前加水分解を行わないスギのソーダ蒸解（AQ 添加率 0.1%）において、ヘミセルロースはパルプとして分離されるが依然として収率が課題であった。そこで、ヘミセルロースの収率向上とリグニン分子量の低下を目的に、ソーダ蒸解における AQ 増添の影響を調べた。AQ 添加率を 0.1%から 5%に増加すると、パルプ収率は向上し、カップー価（パルプの残留リグニン量の指標）は低減したことから、AQ2%、5%添加で、各成分の収率は、目標を達成した(表Ⅲ-2.2.2-6)。さらに黒液中のリグニンの分子量が低減し、この効果は、粗リグニン（リグノブースト精製）や精製(アセトン抽出)リグニンまで保持されることを確認した。

表Ⅲ-2.2.2.2-6 AQ 添加率と 3 成分収率、リグニン分子量

AQ 添加率 (%)	チップ中の各成分に対する収率(%)			リグニンの分子量		
	セルロース	ヘミセルロース	リグニン	黒液	粗リグニン	アセトン可溶
0.1	84	45	91	2520	3330	3470
2.0	83	55	96	2230	2890	3240
5.0	59	59	96	1800	2300	2800

意義：

以上より、収率の目標を満たしながら、リグニンを低分子化できるソーダ AQ 蒸解の条件を見出せたと考えた。そこで、AQ5%添加ソーダ蒸解黒液から得られ

た粗リグニンの樹脂用途での適性を化学メーカーで評価した。その結果、樹脂用途での指標となる軟化点が 150～180℃(目標 120℃以下)と高く、フェノール樹脂及びエポキシ樹脂用途では利用できないとの評価だった。

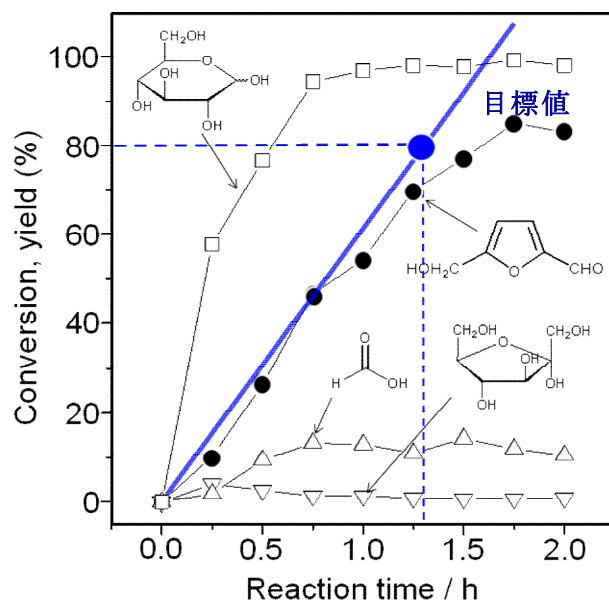
技術開発項目 2-1-3-1：固体酸触媒による HMF 合成

成果：

TiO₂ 粒子触媒の調製条件、種々の反応に対する性能、活性サイトの構造・状態（密度、陽電荷等）、反応制御分子（リン酸エステル）の固定化量を総合的に評価することによって活性サイトの構造・状態・反応性の相関を解明した。これらの知見に基づき構造を最適化し、目標を達成した。

上記研究により、TiO₂ 粒子触媒において、Sc(OTf)₃ のルイス酸強度に匹敵する水中機能ルイス酸サイト TiO₄ とリン酸エステル基 (-O-P(OH)₂O) が表面に共存するとき、高い HMF 収率・選択率を実現できることが明らかになった。この表面リン酸エステルは糖類のカルボニル基と水素結合をつくることによって分子間の副反応を抑制していることが赤外分光法から示唆された。上記の結果から、高密度の TiO₄ サイトと固定化リン酸エステル基をもつリン酸エステル固定化 TiO₂ 触媒(P-TiO₂)の構築を目標達成のために推進した。この過程で、最適な触媒を構築する重要なファクターは TiO₂ 粒子触媒の調製条件（オルトチタン酸テトライソプロピルの加水分解温度）、及びリン酸エステル固定化に際してのリン酸濃度、温度、反応時間であることが見出された。図Ⅲ-2.2.2-3 にバッチ式反応器で最適 P-TiO₂ 触媒を使用した場合の HMF 生成を示す。最適触媒は目標を達成する高効率触媒として機能することが確認された。

また、P-TiO₂ により高濃度のグルコース水溶液から選択的に HMF を合成するアプローチの一つとして、HMF の表面濃度の低減を試みた。最も簡単な方法として、HMF を溶解する疎水性有機溶媒と高濃度グルコース水溶液の 2 相からなる 2 相反応系を採用した。この場合、水相（高濃度グルコース水溶液）で生成した HMF は速やかに疎水性有機溶媒相に移動するため、水相の HMF 濃度が低減する。これは触媒表面の HMF 濃度を直接低下させる。



図Ⅲ-2.2.2.2-3 P-TiO₂による HMF 合成

TiO₄ サイト : 0.2 mmol g⁻¹, リン酸エステル : 1.0 mmol g⁻¹,
 反応温度: 393 K, 触媒重量: 5 g, グルコース: 2 g,
 水溶液 200 ml:THF180 ml + 水 20 ml

技術開発項目 : 2-3-1 ソーダリグニン低分子化技術開発

成果 :

従来のリグニン分解活性を有する触媒は安価な酸素や過酸化水素を酸化剤として利用できる酸化還元型の遷移金属 (Mn、Fe、Co、Cu、V など) を活性サイトに有することが多い。しかし、酸化反応で分解の対象となるリグニン構造は限られており、不均一構造を有するリグニンの低分子化には限界がある。リグニン低分子化を更に進めるには従来型の触媒と異なる反応部位を攻撃し、従来型触媒との併用でリグニン分解のシナジー効果を期待できる新しい触媒の開発が必要である。本開発ではリグニン分解活性のある固体ルイス酸触媒の高機能化は 4 族(Ti、Zr)、5 族(Nb、Ta)遷移金属酸化物が希土類ルイス酸触媒と同様に水中でもルイス酸触媒として機能するだけでなく、リグニンのエーテル結合開裂反応を効率的に進められる可能性が高い。

今回はリグニンのモデル化合物 Guaiacylglycerol-β-guaiacyl ether の分解を各種酸触媒で検討した。表Ⅲ-2.2.2-7 が示すように、硫酸、Sc(OTf)₃ は Guaiacol の選択性が低い、水中で機能するルイス酸を持つ 4 族(TiO₂)、5 族(Nb₂O₅)遷移金属酸化物は 70% 程度の高い選択率で Guaiacol を生成した。この結果は当該触媒が選択的にリグニンを分解する触媒能を持つことを意味している。

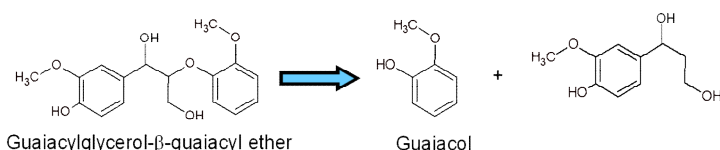
意義 :

水中機能固体ルイス酸がリグニンのモデル化合物を選択的に分解できたことは、リグニンの有効利用に展開できることを意味している。

表Ⅲ-2.2.2.2-7 リグニンモデル化合物の分解 2 相反応系における HMF 生成

触媒：0.05 g, 基質量：0.05 g, 水量：10 mL

ガラス製耐圧容器に導入し、150 °C, 2 h の加熱攪拌



触媒	ブレンステッド酸 / mmol g ⁻¹	ルイス酸 / mmol g ⁻¹	転化率 (%)	収率 (%)	選択率 (%)
H ₂ SO ₄	22.4	-	97.0	28.6	29.4
Sc(OTf) ₃	-	2.0	97.3	46.1	47.3
TiO ₂	-	0.25	76.7	58.5	76.2
Nb ₂ O ₅	0.13	0.03	82.0	53.6	65.3

技術開発項目：2-1-3-2 固体酸－希硫酸ハイブリッド糖化法の開発

成果：

当該開発の推進中、より高性能な糖化法を見出した。結晶性セルロースと固体酸触媒を水中に分散し、170°Cで加熱した。反応時間を最適化することによってセルロースの全てを可溶化することに成功し、その一部（約 10%）はグルコースまで加水分解していた。

意義：

上記成果は全く新しい効率的なセルロースバイオマス糖化法に繋がる。実バイオマスを使用した場合、リグニンとオリゴ糖-単糖水溶液を効率的に分離生産できることが予想される。

2.2.2.2.2 ソーダ（AQ）蒸解

(1)背景と目的

ソーダ蒸解はアントラキノン触媒として添加するが、その脱リグニン効率はクラフト蒸解に及ばない¹⁾。特に針葉樹では高い温度と長い時間を必要とするので、パルプ粘度が低下して製紙用パルプには使用できない。しかし、イオウ系薬剤を使わないためリグニンは分離が容易で、化成品原料としてもクラフトリグニンより使いやすい。そこで、本項目では、ソーダ（AQ）蒸解について、チップサイズの小型化または木粉化によりその低い蒸解効率を向上させ、クラフト蒸解なみに改善することを目的とする。また、ソーダ（AQ）蒸解排液（黒液）を酸性にして沈殿させたリグニン中には針葉樹で 2%以上、広葉樹で 10%以上のヘミセルロースが含まれている。このヘミセルロースはリグニンを化成品原料として利用する場合の阻害要因となるので、黒液の pH 調整や有機溶媒添加により分別沈殿させて取り除き、

ヘミセルロース含有量の少ないリグニンの調製法を開発することを目的とする。

(2)位置付け、目標値

ソーダ（AQ）蒸解は、既存のクラフト蒸解によるパルプ製造プラントを転用できるので、パルプ工場での実施に適している。これらクラフトおよびソーダ

（AQ）蒸解などのアルカリ蒸解法によるパルプ製造工程（製紙工程は除く）の特徴として、リグニンからのエネルギー回収により消費エネルギーの全量を賄って尚エネルギー余剰となるので、その分に相当する黒液を化成品原料へと転用することができる。ソーダ（AQ）蒸解の場合、イオウを回収する必要がなくなるので、間接苛性化を直接苛性化に変更すれば石灰キルンに使用する重油（CaO 1t あたり 140L）を削減することも可能となり、さらなる二酸化炭素排出を削減できる。ここで得られた成果は同じソーダ（AQ）蒸解を基本としてヘミセルロース前抽出を加えた3成分分離法を開発する日本製紙株式会社（2.2.2.1）に提供し、効率的なソーダ（AQ）蒸解としてそのコスト削減に貢献することで、実用化に寄与する。また、2.2.2.1ではセルロースを前抽出するため、蒸解黒液中に含まれるヘミセルロースは極めて少量であるが、その前抽出は蒸解とほぼ同量のエネルギーを消費し、かつ特に針葉樹でその蒸解性を悪化させることが知られており、川下の技術開発によってはヘミセルロース利用に対する費用対効果の再検討が必要となる。リグニンを回収する場合、Lignoboost²⁾などの既存のリグニン分離プラントを導入することになると推定するが、前抽出を行わない場合にはヘミセルロースの混入したリグニンが製造されるので、そのヘミセルロースを除去する技術も必要となる。

表Ⅲ-2.2.2.2-8 研究開発目標と根拠

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
1-1-2 効率的ソーダ蒸解 法の開発	木粉および小型化チップによるソーダ蒸解最適条件を、実験計画法的に決定し、広葉樹でパルプ収率 50%以上、リグニン 18%（対木材、黒液有機分として）以上、ヘミセルロース 10%以上、針葉樹でパルプ収率 45%以上、リグニン 20%以上、ヘミセルロース 7%以上の収率の達成と Hファクター 10%以上の削減を行う。	参画予定なし	参画予定なし	2.2.2.1 ヘミセル抽出前処理蒸解（日本製紙株式会社）プロセスにデータを提供するため、その目標値に準拠

1-1-3 ソーダリグニンの 分離精製法の開発	ヘミセルロースを 除いたリグニンを 精製する手順・方 法を開発し、ヘミ セルロース分 2%以 下のリグニンの回 収率を 40%以上と する	参画予定なし	参画予定なし	スギソーダ (AQ) リグ ニンから界 面活性剤を 製造する場 合に、許容 されるヘミ セルロース 量は 2%で あった。
-------------------------------	--	--------	--------	--

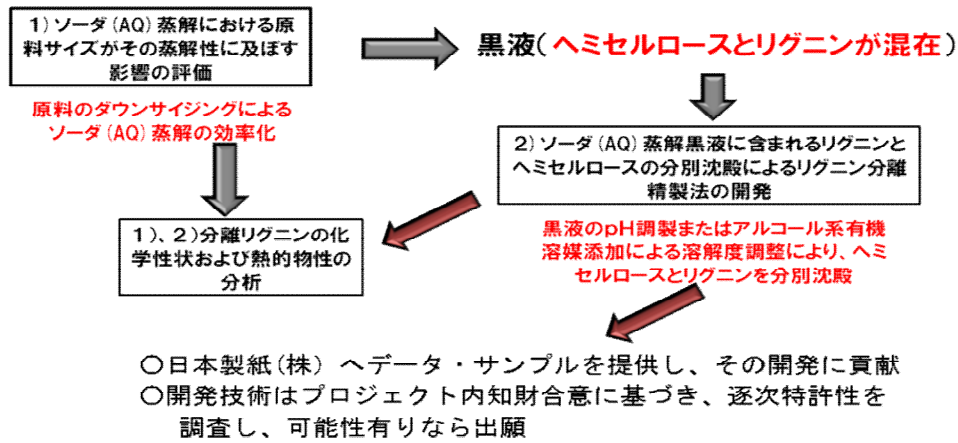
(3)全体計画

本プロジェクトではパルプ（セルロース）は製紙用ではなく糖化原料となるため、繊維長やパルプ粘度を考慮する必要はない。そこで、チップサイズを小さくする又は粉碎木粉とすることにより、従来法と比較して蒸解性を改善し、H ファクターを低減して蒸解の効率化を図る。これを達成するためには、各々の原料サイズに関する蒸解条件を実験計画的に見直す必要がある。そこで日本製紙（株）より供給される製紙用チップから粉碎チップや木粉を調製し、ソーダ（AQ）蒸解によりセルロースおよびリグニンの目標回収率、広葉樹でパルプ収率 50%以上（セルロース収率 40%対木材以上）、リグニン 18%（対木材、黒液有機分として）以上、針葉樹でパルプ収率 45%以上（セルロース収率 37%対木材以上）、リグニン 20%以上（対木材、黒液有機分として）および H ファクター 10%以上軽減を達成できる条件を探索し、成果を 2.2.2.1 へフィードバックする。さらに、ヘミセルロースについても粉碎チップや木粉で前抽出条件の検討を行い、針葉樹で 7%以上および広葉樹で 10%以上（対木材）の回収目標を達成できる条件を決定する。

一方、リグニン精製であるが、黒液中に残留する広葉樹の高分子ヘミセルロースはリグニンよりも高い pH で不溶性になるので、黒液を酸性にしてリグニンを沈殿させる従来の方法では分離できない。そこで、まずソーダ蒸解黒液から分離したリグニンと市販のヘミセルロース（キシラン）それぞれを溶解したアルカリ水溶液に炭酸ガスや硫酸等を添加して沈殿し始める pH を精査する。或いは、メタノールや 2-プロパノールなどの安価で低沸点の有機溶媒を添加し分別沈殿させ、純度の高いリグニンを調製する方法を開発する。さらにヘミセルロースを除いたリグニンをろ過、遠心分離および自然沈降とデカンテーション等により脱塩・精製する手順・方法を開発する。

(4)実施体制

効率的ソーダ蒸解とそのリグニン分離精製法の開発実施体制
森林総合研究所・バイオマス化学研究領域
実施責任者：領域長 真柄謙吾



図Ⅲ-2.2.2.2-4 効率的ソーダ蒸解法およびソーダリグニン生成法の開発に関する実施体制

実施体制は、上図に示すように、日本製紙(株) が検討するヘミセルロース前抽出蒸解にチップサイズを変えたソーダ(AQ)蒸解の基礎データを提供し、そのプロセス開発に貢献することを目的に、緊密に連絡・情報交換を行い課題検討を進める。

(5)実施の効果（費用対効果、売上・CO₂削減・省エネルギー等@2030年度）

ソーダ(AQ)蒸解法でセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンを分離する場合、木材処理量を250t/日とし年間280日稼働と仮定すると、チップ製造、前抽出、蒸解、酸素処理、黒液濃縮、回収ボイラー運転、直接苛性化および排水処理を含めた一連の過程での消費蒸気は325.3t/日、電気は57.6MWh/日と推定される³⁾。これに対して黒液から回収されるエネルギーは蒸気551.1t/日と電気94.8MWh/日となり、蒸気、電気とも約40%が余剰となる。この余剰分に値する黒液はリグニン回収原料として用いることができる。このように、プロセスで消費されるエネルギーはバイオマス起源となるので、その分がCO₂削減にカウントされ、ボイラー効率69%でA重油から蒸気を発生させたと仮定すると、蒸気分がCO₂換算24528t/年、電気分が6244t/年となり、30772t/年の削減となる。

(6)中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.2-9 第一中間目標と達成度

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
1-1-2 効率的ソーダ蒸解法の開発	木粉および小型化チップによるソーダ蒸解最適条件を、実験計画的に決定し、広葉樹でパルプ収率 50%以上、リグニン 18%（対木材、黒液有機分として）以上、ヘミセルロース 10%以上、針葉樹でパルプ収率 45%以上、リグニン 20%以上、ヘミセルロース 7%以上の収率の達成と H ファクター 10%以上の削減を行う。	広葉樹パルプ収率 53%、リグニン 23%、ヘミセルロース 12%、針葉樹パルプ収率 46%、リグニン 27%、ヘミセルロース 8%、および両者ともチップの小型化により H ファクター 20%以上減	△	
1-1-3 ソーダリグニンの分離精製法の開発	ヘミセルロースを除いたリグニンを精製する手順・方法を開発し、ヘミセルロース分 2%以下のリグニンの回収率を 40%以上とする。	イソプロパノール 70%水溶液で分別し、リグニン中のヘミセルロースを広葉樹で 1.3%、針葉樹で 0.6%まで削減。精製リグニン収率 50%を達成。	△	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.2.2-10 最終目標の達成可能性

技術開発項目	現状	最終目標 (平成 31 年度末)	達成見通し
1-1-2 効率的ソーダ蒸解法の開発	収率目標は達成し、効率化の基礎となるエネルギー収支を算定中。	次年度以降参画の予定はない。	
1-1-3 ソーダリグニンの分離精製法の開発	収率目標は達成し、さらに基材や薬剤のコストダウンを行うための検討を継続中。	次年度以降参画の予定はない。	

(8)研究開発の成果と意義

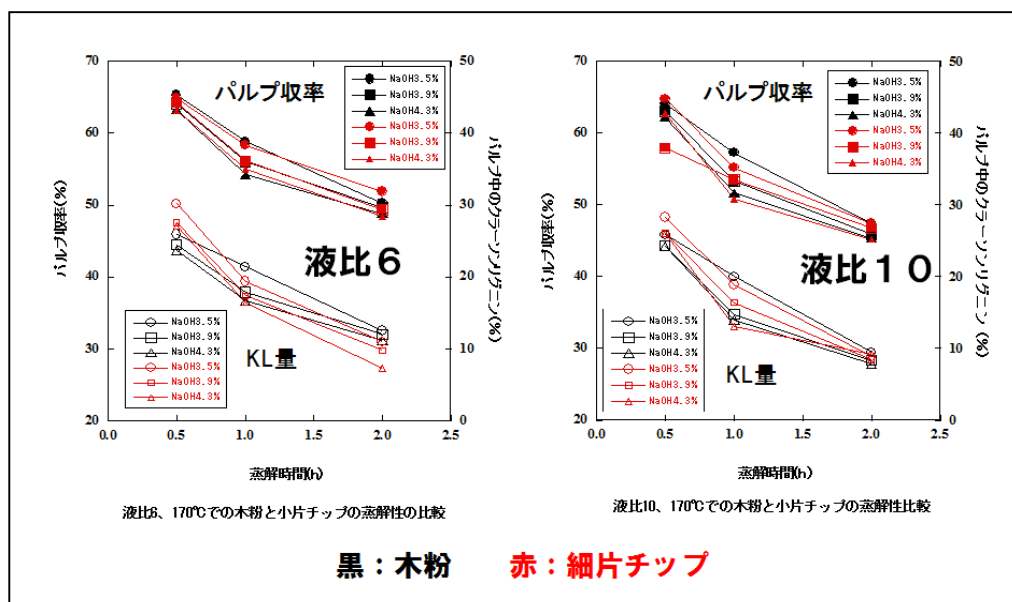
技術開発項目 1-1-2：効率的ソーダ蒸解法の開発

日本製紙(株)より供給されたスギおよびユーカリの製紙用チップを、以下に示す 2 種類の試料に粉碎し、本課題の検討に供した。

- ① 木粉：1.5mm 以下 ② 細片チップ：3～8 メッシュ (8-3mm)

a. 静置オートクレーブによるスギ木粉および細片チップのソーダ(AQ)蒸解効率の比較

スギのソーダ(AQ)蒸解は、ユーカリに比較して高い温度と長い蒸解時間を必要とするので、原料サイズの変更による蒸解の効率化はスギを中心に行った。まず、150ml のオートクレーブを用いて木粉と細片チップを蒸解し、得られたパルプの収率とクラースンリグニン(KL)量を図Ⅲ-2.2.2-5 に示した。蒸解条件は、製紙チップの蒸解条件を参考に液比を 6 と 10 の 2 種類、蒸解時間を 0.5, 1.0 及び 2.0 時間の 3 種類、アルカリ濃度を 3.5、3.9 及び 4.3% の 3 種類設定し L18 直交表を用いて実験計画法的に検討した。脱リグニンを指標とした蒸解性において木粉と細片チップの差は小さく、同じアルカリ濃度では細片チップの蒸解性が若干良好であった。分散分析では、蒸解時間の寄与率が 90%以上と高く、蒸解結果を左右する主要因であった。



図Ⅲ-2.2.2-5 スギ木粉および細片チップの静置蒸解による蒸解性の差異

b. 静置オートクレーブによるスギ製紙チップおよび細片チップのソーダ(AQ)蒸解効率の比較

上記検討において、スギの場合木粉より細片チップの蒸解性が若干良いとの結果を得たので、次に製紙チップと細片チップの蒸解性を比較した。まず製紙チップについて、製紙用ではなく化成品原料としてパルプ物性より生産効率を重視し、蒸解時間を通常^③の 1/2 に短縮した 60 分蒸解結果を表Ⅲ-2.2.2.2-11 に示した。活性アルカリを通常^③の 16 および 18% に対して 28% まで増加させると、未蒸解残渣（粕率）および KL 量も低下した。次に、表Ⅲ-2.2.2.2-12 に細片チップの蒸解結果を示した。製紙チップの^③と細片チップの^⑧はほぼ同じ KL 量であるが、細片化することにより、蒸解時間は 15 分短縮され、パルプ収率は 44% から 46% へ 2 ポイント向上した。また^⑧の KL は対木材換算で 3.5% となり 26 ポイント以上のリグニンが黒液へ溶出

した。結果として H ファクターは約 20% 効率化され、(2)位置付け、目標値に示した針葉樹に関する収率目標を達成した。

表Ⅲ-2.2.2.2-11 スギ製紙チップの蒸解性

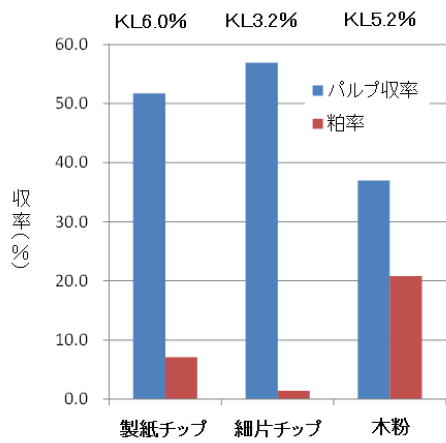
蒸解時間 (min)	活性アルカリ (%)	蒸解温度 (°C)	粕率 (%)	パルプ収率 (%)	KL (%)	H F
① 60	16	170	8.0	47.7	18.1	1200
② 60	18	170	1.8	49.7	13.1	1200
③ 60	28	170	0.5	44.1	8.0	1200

表Ⅲ-2.2.2.2-12 スギ細片チップの蒸解性

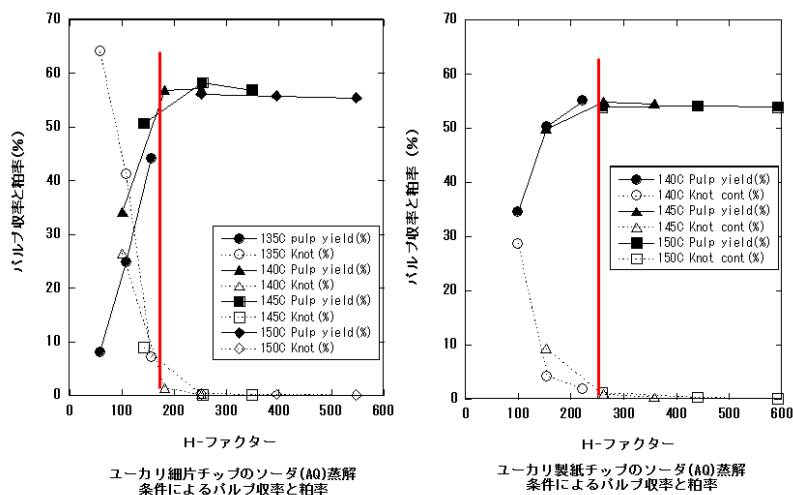
蒸解時間 (min)	活性アルカリ (%)	蒸解温度 (°C)	粕率 (%)	パルプ収率 (%)	KL (%)	H F
④ 60	16	170	2.0	52.5	15.2	1200
⑤ 45	18	170	1.0	51.5	14.8	970
⑥ 60	18	170	0.2	51.8	11.7	1200
⑦ 30	28	170	0.0	48.0	11.7	750
⑧ 45	28	170	0.0	46.0	7.5	970
⑨ 60	28	170	0.0	44.6	6.3	1200

c. ユーカリのチップサイズによるソーダ(AQ)蒸解効率の比較

スギと同様にユーカリも製紙チップ、細片チップおよび木粉の3種類の原料サイズについてその蒸解効率を検討した。まず、蒸解温度 140°C、活性アルカリ 15.5%、蒸解時間 2 時間の蒸解について比較し、図Ⅲ-2.2.2.2-6 に結果を示した。スギと同様に、パルプ収率と粕率および欄外に示した KL 量から判断した木粉の蒸解性は最も低く、細片チップの蒸解性が高いことが明らかとなった。木粉の蒸解性の悪さは、静置型オートクレーブのため蒸解液の対流によるアルカリ濃度の均一化に難があるからと推定する。次に、ユーカリ製紙チップと細片チップについてその蒸解結果から、限界蒸解条件と H ファクターを求め、図Ⅲ-2.2.2.2-7 に示した。製紙チップでは、H-ファクター250 が蒸解の限界点であったが、細片チップでは H-ファクター 160 が蒸解の限界点となり、チップの小型化により例えば 140°C で 3.5 時間が 2 時間、145°C で 2 時間が 1.2 時間、150°C で 1 時間が 0.5 時間へと蒸解時間の短縮が可能であった。



図Ⅲ-2.2.2.2-6 ユーカリのチップサイズによる蒸解性の差異



図Ⅲ-2.2.2.2-7 ユーカリの細片チップと製紙チップにおける蒸解効率 (限界 H ファクター) の差異

d. チップサイズの小型化によるヘミセルロース前抽出の効率化

スギおよびユーカリ木粉を用いて、温度、時間、液比の3条件を設定しL27直交表を用いて実験計画法的に各因子の検討を行った。その結果、スギでは170℃、30分で8%、ユーカリでは12%の中性糖を抽出可能なことが判った。また、これらの分散分析から、スギでは結果に対する温度の寄与率が77.2%であったが、ユーカリは67.2%と少し低く、代わりに時間因子との間の交互作用が25.0%となり、時間因子も無視できないことが明らかとなった。次に、スギおよびユーカリの細片チップについてそれぞれL9直交表を用いて170℃で前抽出を行った。木粉の場合と比較すると、抽出される中性糖量はかなり低下し、試料粒度が大きな影響を与えている事が解る。これらデータの分散分析では、スギの場合液比の寄与率が40.9%、抽出時間が15.3%であったのに対し、ユーカリでは19.1%と55.6%になり寄与する主因子が異なっていることが明らかとなった。これらの結果より、スギでは液比15、90分の処理で8% (対乾燥チップ)、ユーカリでは液比15、60分処理で10%の中性糖

が回収可能であり、ともに収率目標を達成した。

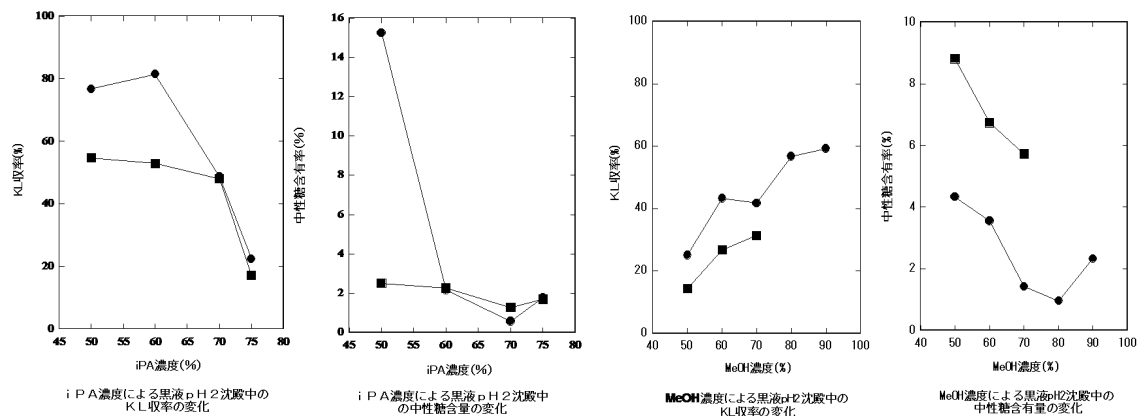
技術開発項目 1-1-3：ソーダリグニンの分離精製法の開発

a. 黒液の pH 調製によるヘミセルロースの選択分離

スギでは 17.3%、ユーカリでは 20%のヘミセルロースが含まれている。ソーダ(AQ)蒸解中、その大部分はアルカリにより分解されるが、一部は黒液中に残留する。この黒液を限外濾過膜により $4\mu\text{S}^{-1}$ まで脱塩した固形分中にはスギで 2~8%、ユーカリで約 10%のヘミセルロース性糖分が含まれていた。そこで、まず最初にヘミセルロースとリグニンそれぞれの沈殿する pH を、スギ黒液から回収したリグニンの 5%水酸化ナトリウム水溶液と、ブナから抽出したヘミセルロースを 5%水酸化ナトリウム中 155°C で 1 時間加熱処理した溶液それぞれの pH を調整することで検討した。この時、キシランは pH12.8 で明確な沈殿を示したが、リグニンは pH8.5 でも明確な沈殿は生じなかった。そこで、ユーカリのソーダ(AQ)蒸解黒液を pH 調整してヘミセルロースの沈殿を確認したところ、先のヘミセルロース蒸解液とは異なり、pH9.5 で沈殿が完了した。しかし、この pH でも黒液固形分中には依然として約 7%の糖分が残留しているため、次に、より分別できるアルコール系有機溶媒による分別沈殿を検討した。

b. アルコール系有機溶媒の添加によるヘミセルロースの分別沈殿

分別沈殿は、ガラスカラム（ジューエルサイエンス GT クロマト管 2cm×30cm）の 1/4 長まで XAD16 樹脂を充填し、3/4 長まで 50~75%の 2-プロパノール水溶液を貯留し、そこへ黒液 25ml（固形分 15%）を添加し、同じ濃度の 2-プロパノール水溶液で溶出させる方法を用いた。この操作で樹脂のヘッド部分に残留した沈殿は溶離液を水に代えて洗い出し、その後も残留する沈殿は 100%の 2-プロパノールで洗浄し、三画分を採取した。それぞれは、酸不溶性分と糖分を分析し、分別による糖の除去効果を確認した。結果は図 III-2.2.2.2-8 に示すように、スギ (●) ユーカリ (■) とも 2-プロパノール濃度 70 容量%において溶出分中のクラウンリグニン (KL) 量が黒液中の全 KL 量の 50%、その糖含量は 2%以下となり、スギ、ユーカリとも目標値を達成した。また、2-プロパノールに代えてより安価なメタノールを使用し同様の検討を行った。スギに関して同図にあるように、メタノール濃度 70~80%でリグニン収率が 40%を超え、同時に糖含有率が 2%以下となったが、ユーカリはメタノール濃度が 70%を超えると黒液固形分が樹脂に固着し、溶出が困難となった。これを防いで、リグニンの回収率を向上させるため及びコストダウンのために、XAD16 樹脂からポリエチレン粒（ビーズ）に代えて現在検討を進めている。



図III-2.2.2.2-8 スギ (●) およびユーカリ (■) 黒液の2-プロパノール(iPA)及びメタノール溶液によるリグニンとヘミセルロースの分離

成果の意義：

本課題は(2)位置付けに記述したように、ヘミセルロース前抽出の後ソーダ(AQ)蒸解を行い3成分を分離するプロセスを開発中の日本製紙(株)にデータを提供して、その開発を支援する目的を持つ。チップサイズを変更して蒸解を効率化する検討では、木粉までの粉砕よりチップ形状を残した原料のほうが蒸解性が良いとの結果を得た。現行のパルプ製造プラントを流用してバイオリファイナリーを行うことを考えると、木粉ではストレーナー目開きや可動部のギャップサイズの見直しなど実用化へのハードルがかなり高くなるので、粉砕の必要はあるがチップ形状を維持すべきとの結果は重要であると考えられる。

技術開発項目：2.2.2.3 アルカリ酸素蒸解

(1)背景と目的

リグニンの酸化分解は、成分分離(バイオリファイナリー)技術として、また、リグニンを有用物質へと導く技術として有望であるが、現状では化学パルプの漂白技術として実用化されているだけであり、今後、木材成分の総合的利用を支える技術として、大いに発展させられるべきものである。そこで、本項目では、酸化剤の中でも最も安価な酸素を用いて、チップ状の形態の木材試料から脱リグニンを効率的に行うための諸条件を検討し、成分分離法として完成させることを目標とした。その後研究を進める中で、リグニン利用研究の主要な目標化合物の一つである芳香族アルデヒド類が、酸素・アルカリ脱リグニン法を用いた成分分離過程で直接生産できる可能性が示唆されたので、成分分離と有用芳香族化合物の生産を両立させるシステムとしての構築を目指すこととした。

(2)位置付け、目標値

表Ⅲ-2.2.2.2-13 研究開発目標と根拠

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
1-1-4 酸素アルカリ蒸解 による分離	酸素-アルカリ脱リグニン法を基礎とした木質バイオリファイナリー法を完成させるとともに、バイオリファイナリー過程そのもので直接、有用な低分子芳香族化合物を得る。酸性基に富む排液中のリグニン・ヘミセルロース分解物を効果的に分離する手法を開発する。	ベンチスケールでのシステム的设计に必要な反応諸条件を明らかにする。	バイオリファイナリー過程と一体化した芳香族アルデヒド・カルボン酸の生産法としてベンチスケールでのシステムを構築する。	酸素 - アルカリによるバイオリファイナリー過程で比較的高収率でバニリンが得られることが確かめられたため、バイオリファイナリーと有用低分子芳香族化合物の生産を一体化したシステムの構築を、目標の重要な柱として定めた。

(3)全体計画

H27 年度末までに、酸素・アルカリ脱リグニン法を、木質バイオマスの成分分離法として、また、有用芳香族化合物の直接生産のプロセスとして完成させるための要素技術を構築する。H28～29 年にかけてベンチスケールでの実験にスケールアップさせるための諸条件を明らかにするとともに、化成品原料にいたる一貫プロセスとしての経済性を検討する。その後 H31 までの 2 年間で、スケールアップしたベンチスケールでの技術的・経済的な総合評価を行う。

(4)実施体制

他のアルカリ系蒸解を担当している森林総合研究所、日本製紙(株)と密接に連絡を取り合い、得られた実験結果を直ちに共有し必要な場合は追試を行うなどにより、効率的に研究を進めて来た。3 者が保有している反応装置は異なっているので、普遍的な反応条件を確立していく上で、このような協力体制は非常に有効であった。今後も、この体制を堅持して開発に臨みたい。

(5)中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.2-14 第一中間目標と達成度

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
1-1-4 酸素アルカリ蒸解 による分離	酸素-アルカリ脱リグニン法を基礎とした木質バイオリファイナリー法を完成させるとともに、バイオリファイナリー過程そのもので直接、有用な低分子芳香族化合物を得る。酸性基に富む排液中のリグニン・ヘミセルロース分解物を効果的に分離する手法を開発する。	バイオリファイナリー法としての評価では、パルプ収率・脱リグニン度ともに化学パルプ化法にひけを取らないものであった。	△ (H27 年 10 月達成 予定)	排液中の有機物は、有機炭素量による評価で、40%が酸沈殿可能であり、溶解部分の94%（排液全体の47%）が分子量1000以下のものであった。この低分子溶解部分について、効果的に脱塩する手法を検討中である。

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(6)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.2.2-15 最終目標の達成可能性

技術開発項目	現状	最終目標 (平成 31 年度末)	達成見通し
1-1-4 酸素アルカリ蒸解 による分離	現在、収率のさらなる向上、および、バイリファイナリー法としての確立のための酸化・脱リグニン助剤の検討を進めている。	バイオリファイナリー過程と一体化した芳香族アルデヒド・カルボン酸の生産法としてベンチスケールでのシステムを構築する。	基本的な手法である酸素・アルカリ脱リグニン法に、適切な酸化・脱リグニン助剤を組み合わせることにより、目標が達成されると考えている。

(7)研究開発の成果と意義

○バイオリファイナリー法としての完成

前項に記した反応ルートの考察にしたがって、酸素・アルカリ脱リグニン法を成分分離法として完成させるために、これまで、次のステップで実験を進めてきている。

- (a) アルカリ-酸素・アルカリ 2 段蒸解
- (b) 酸素・アルカリ 1 段蒸解
- (c) 助剤添加酸素・アルカリ 1 段蒸解

これらについて、今まで得られた実験結果を説明する。

最初に(a) アルカリ-酸素・アルカリ 2 段蒸解を検討したが、脱リグニンが効果的に進行せず、成分分離法としては不十分であった。

ついで、(b)酸素・アルカリ 1 段蒸解、および、(c)助剤添加酸素・アルカリ 1 段蒸解を日本製紙及び森林総研との綿密な情報共有のもとに試みた。

スギ材を用いた実験結果から次のことの比較が可能となった。酸素が存在すると、芳香族アルデヒド類の生成に対する効果は顕著であるが、単純アルカリ脱リグニンに比べて、脱リグニンを少し抑制する。この傾向は、助剤添加アルカリ蒸解に酸素を加えた場合も同様であった。

しかし、酸素による脱リグニンの抑制は、助剤を添加することによって改善され、他の条件が同一であれば、パルプ収率の増大にも寄与している。

酸素が脱リグニンを阻害するのかと言うと、必ずしもそうではなく、助剤添加酸素-アルカリの系では、酸素圧を 0.3、0.5、0.7MPa とあげていくと、脱リグニンは促進され、パルプ収率は増大した。つまり、助剤の添加効果が酸素の添加によって増大したことになる。芳香族アルデヒド類の収率も酸素圧の増大とともに高くなった。東大で現在所有している反応装置を用いた範囲での最良の成分分離結果では、パルプ収率および脱リグニン度は化学パルプ化の結果に匹敵しており、成分分離法として完成していると言える。

このように、助剤を用いることにより、酸素・アルカリ脱リグニン法が成分分離法として成立することが確かめられ、また、芳香族アルデヒド類の生産と両立しえることも確かめられた。これらは、現象としては非常にクリアに観測されたが、合理的に理解するためには、基礎研究の進展が必要である。

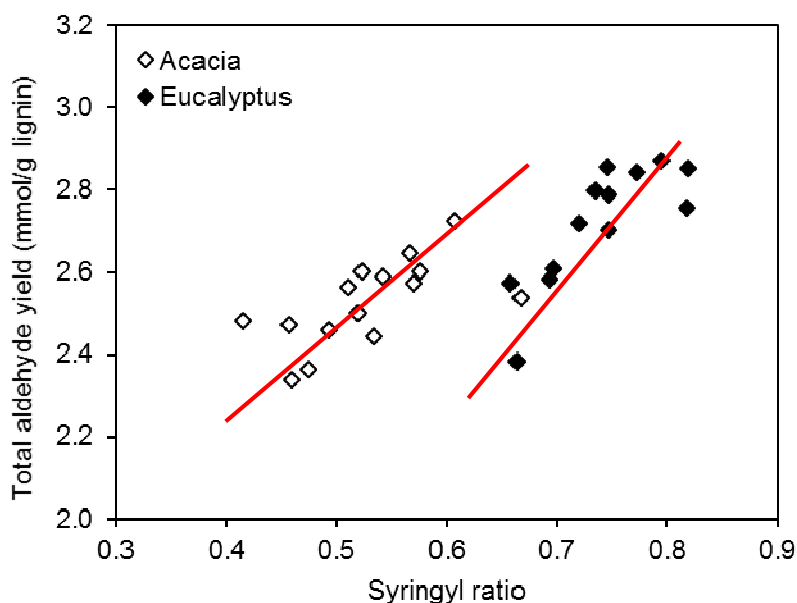
なお、成分分離工程で直接芳香族アルデヒド類を得るメリットは、チップの中に存在する全リグニンを対象として反応を行えるということである。成分分離後に単離したリグニンを対象として反応を行う場合、仮に、その反応収率が高いとしても、その前のリグニンの単離収率が低いと、チップからの収率は低い値にとどまる。このことは、結果の評価法として非常に重要である。

一方、ユーカリ材を用いて酸素・アルカリ脱リグニンによる成分分離を行った場合は、助剤添加を行わなくても、化学パルプ化に匹敵する優れた成分分離結果を与えている。また、芳香族アルデヒド類の収率もスギ材に比べて高いものであった。

○いくつかの基礎的な検討

本プロジェクトを進める上で重要と考えられた基礎的な検討をいくつか行っている。一つは、樹種によるリグニンの原材料としてのポテンシャルの違いである。もう一つは、リグニンの酸化反応のうち、非フェノール性のユニットの酸化（先の図のルート iii）をいかに効率的に進めるかと言うことである。

このうち、樹種によるリグニンのポテンシャルの違いについては、次図に一例を示す。



図Ⅲ-2.2.2-9 リグニン芳香各構造の割合と芳香族アルデヒドの原料としてのポテンシャル

これは、アカシア属およびユーカリ属に属する多数の樹種のリグニン構造の分析結果である。同じ属であっても、芳香核に占めるシリングル核の割合（Syringyl 比）は大きく異なっており、この値に対応して、ニトロベンゼン酸化によって得られる芳香族アルデヒドの収率が大きく異なっていることがこの図からわかる。ニトロベンゼン酸化によって得られる芳香族アルデヒド収率は、リグニンの有用芳香族化合物の原料としてのポテンシャルを示すので、この図から、樹種の選択の重要性が理解できる。また、広葉樹材の場合、芳香核構造としてシリングル型とグアイアシル型の両方があり、得られる芳香族アルデヒド類も、この二つの違いを反映している。生成物の分離・生成という観点からは、芳香核構造はどちらかに偏っていることが望ましい。この点から見て、Syringyl ratio が高いリグニンは、芳香核構造がシリングル型に偏っているので、原材料として有利である。

すなわち、横軸に示す Syringyl ratio の高いリグニンの方が高い方が、期待される有用性生物の収率と言う面からも、生成物の単純性という点からも有利である。

本研究の成分分離試験に用いたユーカリ材は *E. Eurograndis* であり、Syringyl ratio は約0.75と言う高いものであった。Syringyl ratioの高い樹種はアルカリ系の脱リグニンも容易であることがすでに分かっているので、*E. Eurograndis*と言う樹種の選択

が、前項の良好な実験結果につながったのは間違いない。今後さらにSyringyl ratioの高い樹種を選択することにより、いっそう良好な結果が期待できる。

2.2.2.2.4 水熱処理

(1)背景と目的

木質バイオマスの主成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンは細胞壁を構成し複雑に絡み合っているため、それらをバイオマス中に存在する形のままで完全に3成分に分離することは非常に困難であり、その技術は確立されていない。ここで開発する分離技術とは、ある成分を何らかの溶液に溶かすことができるように変換し、固体と分ける技術を意味する。ここでは、水熱条件下（加圧された熱水）で3成分のうちのある成分を分解物の形で溶液側に分離するプロセスの開発を目的とする。

(2)位置付け、目標値

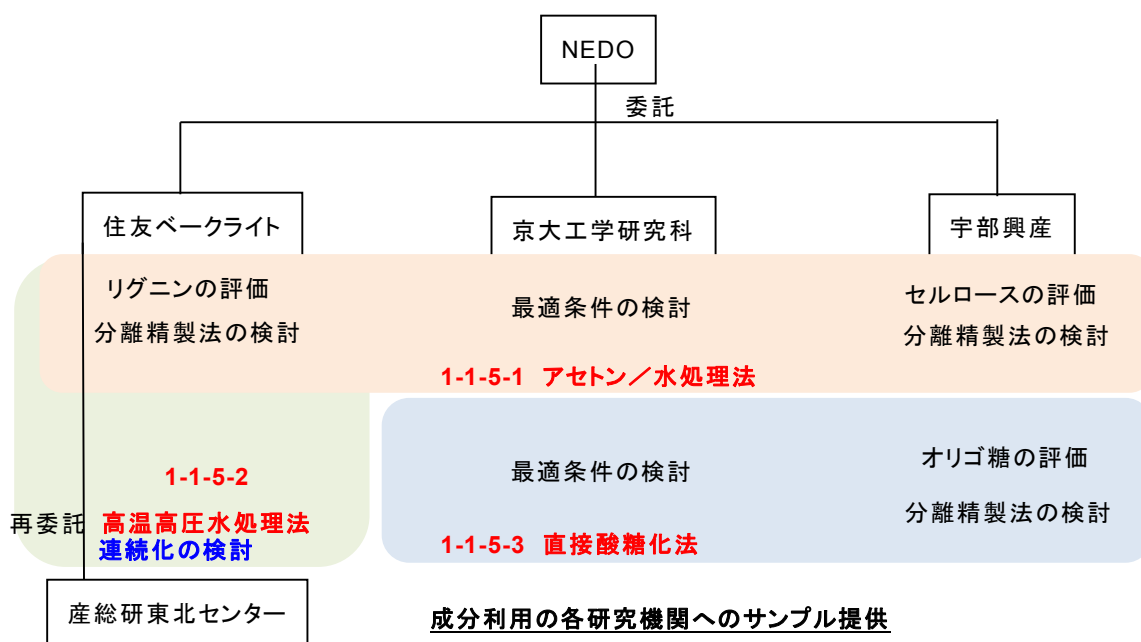
プロセスとしてアセトン/水処理、高温高压水処理、直接酸糖化の3つを提案する。それぞれ、用いる溶媒とそれに溶ける成分が異なる。下表に研究開発目標と根拠を示す。

表Ⅲ-2.2.2.2-16 研究開発目標と根拠

技術開発項目	第一中間目標 (平成27年度末)	第二中間目標 (平成29年度末)	最終目標 (平成31年度末)	根拠
1-1-5-1(a) アセトン/水処理法による成分分離最適条件の検討 (京都大学)	原料固体濃度 15wt%、アセトン/ 水=2:3で可溶化リ グニン収率70%	原料固体濃度 18wt%、アセトン/ 水=1:2で可溶化リ グニン収率70%	原料固体濃度 50wt%で低分子リグ ニン収率70%以上	コストに大きな影響を及ぼす使用アセトン削減量とリグニン生産量とのバランスによる
1-1-5-1(b) 連続プロセスによるアセトン/水処理法を用いた成分分離の検討(産総研東北)	濃度10%で樹脂原料収率50%、セルロース収率50%を満足するアセトン水溶液濃度を決定。	濃度15%で樹脂原料収率50%、セルロース収率50%	連続処理においてリグニン収率:60%以上	・エンジニアリング検討により実現可能で既往の結果を上回る固形物濃度と収率。 ・コストを考慮した時の下限収率。
1-1-5-1(c) アセトン/水処理法のリグニンの評価・分離精製法に関する検討(住友バークライト)	リグニンの制御方法、品質スペック決定。リグニン収率60%以上、不純物5%以下。	リグニン収率60%以上、不純物5%以下	可溶性リグニン収率60%以上、不純物5%以下。コスト¥170/kg	熱硬化性樹脂原料(低分子リグニン)のコスト目標を満たすための下限リグニン収率、熱硬化性樹脂原料として樹脂化・樹脂特性に影響を及ぼさない不純物量上限値。
1-1-5-1(d) アセトン/水処理法の固体セ	レブリン酸原料としてリグニン残存固体セルロースの	スケールアップ検討、成分利用技術との繋ぎこみ	セルロース45円/kg(低分子リグニン170円/kg)以下で	後段のレブリン酸原料価格から算出した下限価

ルロースの評価・分離精製法に関する検討 (宇部興産)	品質とプロセス評価		提供するプロセス構築、成分利用技術と合わせた一貫製造プロセス構築	格
1-1-5-2(a) 連続プロセスによる高温高圧水処理法を用いた成分分離の検討(産総研東北)	固形物 20%で樹脂原料収率 60%、糖などのホロセルロース由来有価物収率向上の条件決定。	固形物 25%で樹脂原料収率 60%	濃度 25%の連続処理 ホロセルロース収率に影響を与える条件の明確化	・エンジニアリング検討により実現可能で既往の結果を上回る固形物濃度と収率。またホロセルロース収率が最終的なコストに与える影響が大きいため処理条件を検討
1-1-5-2(b) 高温高圧水処理法にて分離されたリグニンの評価、応用プロセスの検討(住友ベークライト)	リグニンの制御方法、品質スペック決定。リグニン収率 60%以上、不純物 5%以下。	リグニン収率 60%以上、不純物 5%以下	可溶性リグニン収率以上 60%、不純物 5%以下。コスト ¥170/kg	熱硬化性樹脂原料(低分子リグニン)のコスト目標を満たすための下限リグニン収率、熱硬化性樹脂原料として樹脂化・樹脂特性に影響を及ぼさない不純物量上限値。
1-1-5-3(a) 直接酸糖化法の確立とオリゴ糖生成最適条件の検討(京都大学)	多糖類基準でオリゴ糖収率 80%	多糖類基準でオリゴ糖収率 90%	オリゴ糖 45 円/kg 以下のプロセス構築	レブリン酸収率からみた収率下限値
1-1-5-3(b) 直接酸糖化法の最適プロセスの開発と生成オリゴ糖の評価・分離精製に関する検討(宇部興産)	オリゴ糖成分の有効利用率評価、多糖類基準でオリゴ糖収率 80%	スケールアップ検討、成分利用技術との繋ぎこみ	オリゴ糖 45 円/kg (低分子リグニン 170 円/kg) 以下で提供するプロセス構築、成分利用技術と合わせた一貫製造プロセス構築	後段のレブリン酸原料価格から算出した下限価格

(3)全体計画



第 1 中間目標のある平成 27 年度までは、回分式あるいは連続式の最適反応条件の検討を実施し、テストサンプルを水熱チーム内で評価するとともに、成分利用 Gr にも評価していただく。絞込み後は、共通コスト目標を達成すべくスケールアップやエンジニアリング検討を行う。

(4)実施体制

下図に示すとおり、4 機関が連携して 3 成分分離法の開発を進める。

(5)実施の効果（費用対効果、売上・CO₂削減・省エネルギー等@2030 年度）

現時点でのコスト試算は前処理 Gr としてまとめているのでここでは省略する。

(6)中間目標の達成度

平成 27 年度までの目標と達成度を下表に示す。

表Ⅲ-2.2.2.2-17 第一中間目標と達成度

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	研究開発成果	達成度※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
1-1-5-1(a) アセトン/水処理 法による成分分離 最適条件の検討 (京都大学)	原料固体濃度 15wt%、アセトン/ 水=2:3 で可溶化リ グニン収率 70%	回分式原料固体濃度 30wt%で樹脂原料リ グニン収率 80%	○	
1-1-5-1(b) 連続プロセスによ るアセトン/水処 理法を用いた成分 分離の検討 (産総 研東北)	濃度 10%で樹脂原 料収率 50%、セル ロース収率 50%を 満足するアセトン 水溶液濃度を決 定。	濃度 27%の連続処理 において、樹脂原料 収率 50%以上、セル ロース収率 40%以上 を達成	△ (H28.3 達 成見込み)	セルロースの高温暴露 時間を短縮させた検討 により収率の向上を目 指す
1-1-5-1(c) アセトン/水処理 法のリグニンの評 価・分離精製法に 関する検討 (住友 ベークライト)	リグニンの制御方 法、品質スペック決 定。リグニン収率 60%以上、不純物 5%以下。	固液-液液分離の 2 段精製で、収率 70% 以上で可溶性リグニ ンを分離。可溶率、 軟化点、ホルムアル デヒド反応性の品質 評価手法を検討。	△ (H28.3 達 成見込み)	連続プロセスでの適用 検証、不純物含有率の 定量。精製条件を最適 化し、品質評価法確立 とスペック設定を行 う。
1-1-5-1(d) アセトン/水処理 法の固体セルロ ースの評価・分離精 製法に関する検討 (宇部興産)	レブリン酸原料と してリグニン残存 固体セルロースの 品質とプロセス評 価	セルロース収率 40% (原料基準) 達成、 レブリン酸合成原料 として使用可 (残存 リグニンの影響・小 を確認)	△ (H28 年 3 月達成見 込み)	本法由来セルロースか ら合成したレブリン酸 (又はそのエステル) の GVL 原料としての 品質評価の実施
1-1-5-2(a) 連続プロセスによ る高温高圧水処理 法を用いた成分分 離の検討 (産総研 東北)	固形物 20%で樹脂 原料収率 60%、糖 などのホロセル ロース由来有価物 収率向上の条件決 定。	・濃度 23%の連続処 理において、樹脂原 料収率 60%以上を達 成 ・急速昇温、および 反応時間短縮により 樹脂原料、ホロセル ロース収率増加を確 認	△ (H28.3 達 成見込み)	前加水分解によるヘミ セルロース除去サンプ ルの高温高圧水処理の 追加検討
1-1-5-2(b) 高温高圧水処理法 にて分離されたリ グニンの評価、応 用プロセスの検討 (住友ベークライ ト)	リグニンの制御方 法、品質スペック決 定。リグニン収率 60%以上、不純物 5%以下。	連続処理プロセス (産総研東北)で可溶 性リグニン収率 60% 以上を達成。軟化 点、ホルムアルデヒ ド反応性の観点から 樹脂原料に最適。	△ (H28.3 達 成見込み)	不純物含有率の定量。 収率と樹脂特性から品 質スペック設定を行 う。副産物 (糖液、不 溶残渣) の利活用方法 を探索。
1-1-5-3(a) 直接酸糖化法の確 立とオリゴ糖生成 最適条件の検討 (京都大学)	多糖類基準でオリ ゴ糖収率 80%	2 段処理を実施する ことでオリゴ糖収率 80%を確保。	△ (H28.3 達 成見込み)	原料固体濃度増大の検 討
1-1-5-3(b) 直接酸糖化法の最 適プロセスの開発 と生成オリゴ糖の 評価・分離精製に	オリゴ糖成分の有 効利用率評価、多 糖類基準でオリゴ 糖収率 80%	オリゴ糖収率 80% (セルロース基準) を達成、レブリン酸 合成原料として使用 可	△ (H28 年 3 月達成見 込み)	酸使用量の削減・回 収・再利用性の検討、 残渣リグニンの利用性 評価の実施

関する検討（宇部興産）				
-------------	--	--	--	--

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7)最終目標の達成可能性

絞込みにおいて採用された場合の最終目標と達成可能性を下表に示す。

表Ⅲ-2.2.2-18 最終目標の達成可能性

技術開発項目	現状	最終目標 (平成 31 年度末)	達成見通し
1-1-5-1(a) アセトン/水処理法による成分分離最適条件の検討 (京都大学)	回分式原料固体濃度 30wt%で低分子リグニン収率 80%	原料固体濃度 50wt%で低分子リグニン収率 70%以上	リグニン生産量を維持しつつ、アセトンのリサイクルにより達成の見込み
1-1-5-1(b) 連続プロセスによるアセトン/水処理法を用いた成分分離の検討（産総研東北）	濃度 27%の連続処理において、樹脂原料収率 50%以上、セルロース収率共に 40%以上を達成	連続処理においてリグニン収率：60%以上	反応時間、アセトン濃度等の条件を検討することにより達成見込み
1-1-5-1(c) アセトン/水処理法のリグニンの評価・分離精製法に関する検討（住友ベークライト）	可溶性リグニン収率 70%以上（バッチ）。熱溶融性、反応性良好。	可溶性リグニン収率以上 60%、不純物 5%以下。コスト¥170/kg	分離精製条件を適正化による不純物量を削減、プロセスに用いるアセトンの再利用技術が確立できれば達成可能と見込まれる。
1-1-5-1(d) アセトン/水処理法の固体セルロースの評価・分離精製法に関する検討 (宇部興産)	セルロース収率 40%（原料基準）達成、レブリン酸合成原料として使用可（残存リグニンの影響・小を確認）	セルロース 45 円/kg（低分子リグニン 170 円/kg）以下で提供するプロセス構築、成分利用技術と合わせた一貫製造プロセス構築	アセトンの使用量低減、回収率向上、回収アセトンの再利用性が最終目標達成に不可欠
1-1-5-2(a) 連続プロセスによる高温高圧水処理法を用いた成分分離の検討（産総研東北）	・濃度 23%の連続処理において、樹脂原料収率 60%以上を達成 ・急速昇温、および反応時間短縮により樹脂原料、ホロセルロース収率増加を確認	濃度 25%の連続処理ホロセルロース収率に影響を与える条件の明確化	前加水分解によるヘミセルロース除去、スラリー化検討、反応時間等の検討により達成見込み
1-1-5-2(b) 高温高圧水処理法にて分離されたリグニンの評価、応用プロセスの検討 (住友ベークライト)	可溶性リグニン収率 60%以上（連続）。熱溶融性、反応性良好。	可溶性リグニン収率以上 60%、不純物 5%以下。コスト¥170/kg	処理プロセスで併産される糖液、不溶残渣の有価物利用技術が確立できれば達成可能と見込まれる。
1-1-5-3(a) 直接酸糖化法の確立とオリゴ糖生成最適条件の検討 (京都大学)	2 段処理を実施することでオリゴ糖収率 80%を確保。	オリゴ糖 45 円/kg 以下のプロセス構築	リグニンの高品位化と酸溶媒量の削減、リサイクルが必要
1-1-5-3(b) 直接酸糖化法の最適プロセスの開発と生成オリゴ糖の	オリゴ糖収率 80%（セルロース基準）を達成、レブリン酸合成原料として使用可（残渣リグニンの	オリゴ糖 45 円/kg（低分子リグニン 170 円/kg）以下で提供するプロセス構築、成分利用技術と合	残渣リグニンの利用性、酸の使用量低減、回収率向上、回収した酸の再利用性が最終目

評価・分離精製に関する検討（宇部興産）	利用性に課題有り）	わせた一貫製造プロセス構築	標達成に不可欠
---------------------	-----------	---------------	---------

(8)研究開発の成果と意義

技術開発項目 1-1-5-1(a)：アセトン/水処理法による成分分離最適条件の検討 (京都大学)

リグニンの樹脂原料化のためには、できるだけ不活性な変質を避けながら脱リグニンを行わなければならない。それに対して我々は 200℃以上のアセトン水溶液で処理する手法を提案してきた。これまでの、アセトン/水処理法の標準条件は 220℃、1 時間、アセトン濃度 50 wt%水溶液、原料固体濃度 10 wt%である。一方、経済的な観点からは本プロセスで使用する溶剂量を削減することが望ましく、これには固体原料濃度の増大がキーポイントとなる。そこで、固体原料濃度を 30 wt%まで増大させたときの生成物分布を調べた。反応温度は 220℃、反応時間は 1 時間である。反応後、固体残渣、アセトン可溶分および水可溶分に分け、各画分の重量を測定した後、残りは揮発分とした。ユーカリの原料基準のアセトン可溶分収率は 28%、固体収率は 42%、スギのアセトン可溶分収率は 32%、固体収率は 48%であった。ユーカリの固体収率は、ほぼセルロース含有率に等しく、元素分析値もセルロースのそれと同等であったので、アセトン/水処理によりほぼセルロースが固体として残っていると考えられる。一方、スギについては、成分利用のセルロース評価においてクラソンリグニンが 2 割程度残存していることが判明している。セルロースの脱水も一部進行していることを考え合わせると、アセトン可溶リグニンは 80%以上の収率で回収できたことになる。よって、第一中間目標は完全に達成された。

次に、前抽出による脱ヘミセルロースの影響を調べた。180℃、1 時間の水熱処理でヘミセルロースはほぼ水溶性成分に分解されることがわかっている。この処理の有無によるアセトン可溶分収率は、脱ヘミセルロース処理有りと比べ、処理無し（直接アセトン/水処理）は固体残渣収率が小さく、アセトン可溶分収率が数%大きくなった。これは、脱ヘミセルロース処理をしない条件では、ヘミセルロースから生じる有機酸等がリグニン抽出処理において共存しており、リグニンの分解が促進されたためと考えられる。したがって、ヘミセルロースの前抽出は、アセトン/水処理によるリグニン可溶化のためには不要であることが明らかになった。今後は、最終目標達成のため、さらなる溶剤使用量の削減について検討していく予定である。

技術開発項目 1-1-5-1(b)：連続プロセスによるアセトン/水処理法を用いた成分分離の検討（産業技術総合研究所 東北センター）

a. 木質スラリーの連続処理

従来のカッティングミルではなくボールミルで微粉碎した木粉とアセトン水溶液とを混合することで、長時間安定で均質なスラリーを調整できた。本方式で調整し

た 27%木粉スラリー（50%アセトン水溶液）を用いて水熱処理を実施した。反応条件は 230℃、9MPa、30 分、スラリー流量 20g/min とした。その結果、樹脂原料収率 50%以上、セルロース収率 40%以上を達成した。以下に、連続処理、回分式処理の固形物分析の結果を記す。

表Ⅲ-2.2.2.2-19 連続処理と回分式処理の比較

	連続処理	回分式（電気炉）	回分式（サンドバス）
固形物残存率（%-投入固形物）	52.9	42.2	41.1
樹脂原料収率（%-投入リグニン）	97.0	111.7	115.0
セルロース収率（%-投入セルロース）	43.5	63.2	67.2

連続処理では回分式処理にくらべて樹脂原料、セルロース共に収率が低下している。樹脂原料に関しては可溶化の抑制と考えられるがセルロースに関しては原因不明である。今後は再現性も含めて、温度、サンプル回収方法等の条件を精査していく予定である。

技術開発項目 1-1-5-1(c)：アセトン/水処理法により分離されたリグニンの評価・分離精製法に関する検討（住友ベークライト）

本研究項目では、アセトン/水処理法により木質バイオマス原料から分離されるリグニンに関して、効率的なリグニンの分離精製法の確立および樹脂原料への適用性の検証を目的とした。

リグニンを分離精製する基本プロセスとしては、濾過による固液分離にて固形セルロースを除去、リグニン含有アセトン水溶液からアセトンを留去し、貧溶媒化した液相中で相分離した有機相（リグニン含有）を水相（ヘミセルロース等の水溶性分解成分を含有）を液液分離して回収することで、収率 52%で可溶性リグニンを単離できることを明らかにした。さらに、分離された固形セルロース中に残存する可溶性リグニンをアセトン水（50/50wt%）を用いて室温で洗浄抽出し、同様に分離回収することで、トータルの可溶性リグニン収率 74%を達成した。

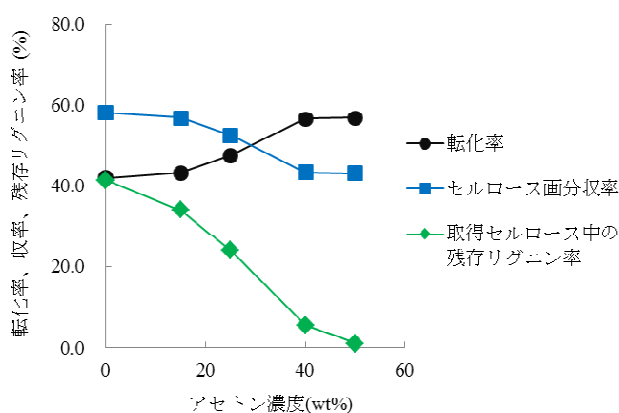
アセトン/水処理法（バッチ処理：230℃/5MPa/0.5h）により得られた可溶性リグニン（原料樹種：スギ、ユーカリ）について、元素分析、芳香族/脂肪族比率（熱分解 GC-MS 法）、平均分子量（GPC 法）、軟化温度（TMA 法）、水酸基当量（滴定法）、ホルムアルデヒド反応性（ヘキサメチレンテトラミン 15 重量部配合組成物の DSC 分析）について分析評価を行った。得られた可溶性リグニンは、芳香族を主体とした化学構造を有しており、数平均分子量は 700 以下で、軟化温度も 100～110℃と一般的なフェノール樹脂の反応温度域内であり、DSC 法を用いた熱分析にてホルムアルデヒドとの良好な反応活性も確認された。これら結果から、アセトン/水処理法に

より得られたリグニンは、樹脂合成反応に適用可能な特性を有することが検証された。

技術開発項目 1-1-5-1(d)：アセトン/水処理法により分離された固体セルロースの評価・分離精製法に関する検討（宇部興産）

本項目では、アセトン/水処理法の分離条件とセルロース収率や取得セルロース中の残存リグニン量との関係を調査し、得られた固体セルロースをレブリン酸合成反応に供することで、レブリン酸製造原料としての品質を評価した。図Ⅲ-2.2.2-11 に示す通り、アセトン/水処理時（220℃、1 時間）のアセトン濃度を調整することで残存リグニンの少ないセルロースを収率 43%（残存リグニン率< 1%）で取得できた。また、取得セルロースをレブリン酸合成反応に供したところ、原料がグルコースの場合のレブリン酸収率と同程度の値を示した。以上の結果から、本法によりレブリン酸製造原料として十分使用可能な固体セルロースを収率 40%以上で分離できることが明らかとなった。

今後は本法由来セルロースから合成したレブリン酸（又はそのエステル）の GVL 製造原料としての品質評価を実施することで、第一中間目標（平成 27 年度末）を達成見込みである。最終目標（平成 31 年度末）達成の為には、使用アセトンのコスト削減が不可欠であり、アセトンの使用量低減、回収率向上、回収アセトンの再利用性に関する検討を進める予定である。



図Ⅲ-2.2.2-11 アセトン/水処理法におけるアセトン濃度の影響
（原料ユーカリ）

技術開発項目 1-1-5-2(a)：連続プロセスによる高温高圧水処理法を用いた成分分離の検討（産業技術総合研究所 東北センター）

a. 連続処理

木粉・水スラリーにおいても、木粉の微粉碎加工により長時間安定・均質な木粉-水スラリーが調整可能であり、固形物濃度 23%での連続実験を実施した。その結果、目標としていた 60%以上の樹脂原料収率を達成した。また下表に示す通り、回分式処理の結果と収率がほぼ同じであった。これは回分式処理で起こっている現象を連

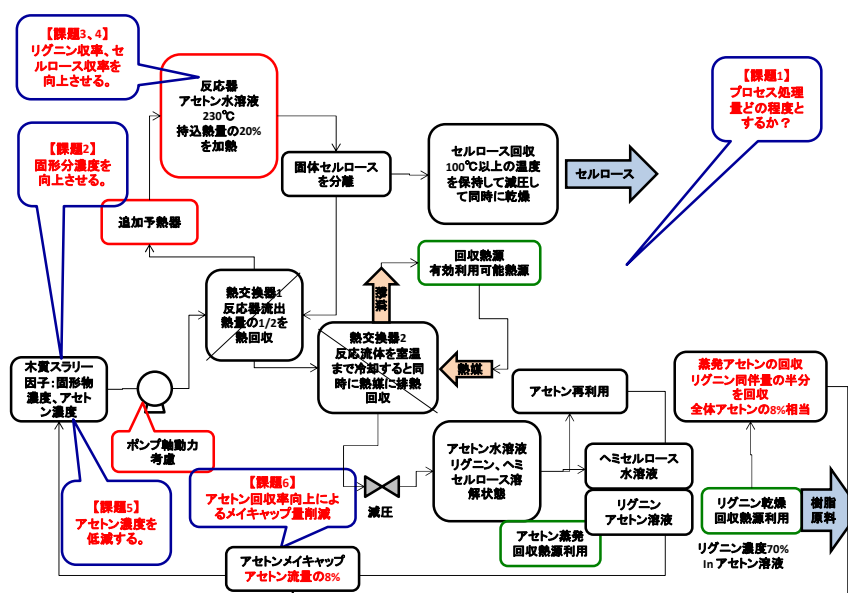
続処理でも忠実に再現できていることを示唆している。今後は、前加水分解によりヘミセルロースを回収し、ヘミセルロースを除去した木粉を原料としてホロセルロース収率を向上させられる条件の検討を行う。

表Ⅲ-2.2.2.2-20 連続処理と回分式処理の比較

	連続処理	回分式 (電気炉)	回分式 (サンドバス)
固形物残存率 (%-投入固形物)	46.5	50.1	46.6
樹脂原料収率 (%-投入リグニン)	63.0	67.7	67.7

b. 経済性試算

本プロセスの実用性を評価する上で非常に重要となる経済性試算を実施した。ここでは、リグニンとセルロースの両方を回収することができるアセトン水溶液処理について記載する。基準は回分式試験の結果（樹脂原料収率：117%（対投入リグニン）、セルロース収率：70%（対投入セルロース））に基づいて検討を行った。なお木材中の50%がセルロース、20%がヘミセルロース、30%がリグニンと仮定した。試算は、スラリー濃度を25%、アセトン水溶液のアセトン濃度は50%、木材チップ処理量10万t/年のプラントとした。コスト試算を行ったフローを下図に示す。



図Ⅲ-2.2.2.2-12 コスト試算フロー（アセトン水処理）

なお、設備費は既知の下水汚泥処理プラント（処理量 5t/day）の装置費用を 0.7 乗則で推算し、ランニングコストは上図に記載の電気、加熱用重油、初期アセトン、メイキャップアセトン（年 12 回全交換+リグニン回収時の排出アセトン）、人件

費を考慮した。その結果、木材処理コストは¥71/kg となり、セルロースを¥45/kg とした際のリグニンコストは¥184/kg となった。木粉濃度、アセトン濃度、樹脂原料収率、セルロース収率、アセトンメイキャップ量をパラメーターとしてコストへの影響を検討した。木材濃度は、試算時が 25%であったが、現在スラリー化検討で 30%程度の安定スラリー化に目処を付けた。今後実験を行い収率などの評価を行うことで、処理コストをアップデートしたいと考えている。同じ収率を得られると仮定した場合、木粉濃度、樹脂原料収率、セルロース収率が上がると、コストは下がる。一方、アセトン濃度を変化させてもアセトンは 92%を回収再利用する前提であるため、それほどコストに影響はない。むしろメイキャップ量が微増するだけでコストは高くなる。アセトン水溶液処理において、アセトン再利用性を確認し、アセトン再利用率がプロセス全体の実現性を左右することが改めて再確認された。

高温高压水処理においては、樹脂原料収率は目標である 60%を満足したが、ホロセルロース収率は低く、過分解されることが分かった。コスト試算を行ったものの、ホロセルロース分解物の有効利用がなされない限り、目標のコストには程遠い結果となった。

技術開発項目 1-1-5-2(b)：高温高压水処理法にて分離されたリグニンの評価・ 応用プロセスの検討（住友ベークライト）

本研究項目では、高温高压水処理法により分離されるリグニンの樹脂原料への適用性の検証を目的とした。また水熱処理温度の低温化、リグニン収率向上を目的に、高温高压水処理におけるフェノールの添加効果を明らかにすることを目的とした。

高温高压水処理法（バッチ処理：300°C/9MPa/1h）により得られたアセトン可溶性リグニン（原料樹種：スギ、ユーカリ）について、技術開発項目 1-1-5-1-(c)と同様の分析評価を行った。得られた低分子リグニンは、芳香族を主体とした化学構造を有しており、数平均分子量は 500 以下で、軟化温度も 90~100°Cと一般的なフェノール樹脂の反応温度域内であり、DSC 法を用いた熱分析にてホルムアルデヒドとの良好な反応活性も確認された。これら結果から、高温高压水処理法により得られたリグニンは、樹脂合成反応に適用可能な特性を有することが検証された。

高温高压水処理法において、原料のスギ木粉に対して 10 重量%相当のフェノールを添加し、230°Cにて高温高压水処理を実施した。分離回収した可溶性リグニンの収率は、フェノール未添加の従来条件（300°C/9MPa 処理）の系に比べて 3%向上し、反応温度をアセトン/水処理法と同じ 230°Cにまで低温化して同等以上の収率が得られることを明らかにした。

技術開発項目 1-1-5-3(a)：直接酸糖化法の確立とオリゴ糖生成最適条件の検討 （京都大学）

アセトン/水処理では脱リグニンをしたのち各成分の転換という一般的な従来型の手順を踏んでいるが、ここでは発想を転換して、木質バイオマスのセルロースを直接オリゴ糖へ加水分解する直接酸糖化法を提案する。ギ酸などの有機酸であれば、高濃度の無機酸を使用しないため廃酸は生じない点にメリットがある。セルロース

固体の反応性の高い非晶部分からオリゴ糖を選択的に取り出しながら分離する。この提案法のポイントは、高温高压水の pKa 値を温度と添加したギ酸によって調節し、リグニンの溶解を極力抑えた雰囲気中でプロトン供与能を高めオリゴ糖化を促進する点にある。また、使用するギ酸はレブリン酸製造時に同時に生成されるため、それをリサイクルできる点でも無駄がない。以上の観点から、初年度である平成 25 年度では種々の反応条件で糖化を試みたが、目標収率 80%のところ、60%程度に留まった。溶剤流通式では収率が増加する知見を有していたため、平成 26 年度には多段処理を試みた。このコンセプトの意義は 1 段目において高濃度のギ酸により 140℃付近で処理することでセルロースの結晶構造を膨潤させ、2 段目は高温の水熱処理によってオリゴ糖化しようとするところである。2 段目を 200℃の水熱処理、それぞれの反応時間を 2 時間としたとき、ユーカリ、スギからそれぞれ原料基準のオリゴ糖収率について 1 段目と 2 段目の和は 67%と 56%となり、多糖類基準では 80%以上と目標値を達成した。同時に、リグニンは平均分子量から低分子化しておらず、樹脂原料としては不適であった。ギ酸使用量もコストに大きな影響を与えるため、原料固体濃度の増大とリグニン利用法について今後の課題としてあげられる。

技術開発項目 1-1-5-3(b)：直接酸糖化法の最適プロセスの開発と生成オリゴ糖の評価・分離精製に関する検討（宇部興産）

本項目では、酸（ギ酸や硫酸）のセルロース溶解力とブレンステッド酸としての特性を利用して、効率的にセルロースの加水分解反応を進行させ、溶解性の高いオリゴ糖を合成する技術開発（ギ酸糖化法、硫酸糖化法）を実施した。得られたオリゴ糖はレブリン酸製造原料としての品質を評価した。

ギ酸糖化法では、セルロース溶解に高濃度ギ酸や高い反応温度が必要である為、生成オリゴ糖の過分解やフミン質生成によりオリゴ糖収率が低い事、ギ酸の溶剤コストが高い事、残渣リグニンの利用性、反応器への耐食性材質使用の必要性等の課題が明らかとなった。硫酸糖化法では、原料がユーカリの場合にオリゴ糖収率 81.5%（セルロース基準）を示し、目標収率を達成した。使用した硫酸はレブリン酸製造の触媒として使用可能な為、酸を含むオリゴ糖液をレブリン酸合成反応に供したところ、原料がグルコースの場合のレブリン酸収率と同程度の成績を示した。以上の結果から、本法によりレブリン酸製造原料として使用可能なオリゴ糖を収率 80%以上で分離できることが明らかとなった。残渣リグニンについては低分子化技術開発や利用性評価を進めることで、第一中間目標（平成 27 年度末）を達成見込みである。最終目標（平成 31 年度末）達成の為には、酸のコスト削減が不可欠であり、酸の使用量低減、回収率向上、再利用性に関する検討を進める予定である。

2.2.2.2.5 水熱・メカノケミカル処理

(1)背景と目的

再生可能資源である木質系資源を、従来の石油資源由来の化学品原料を代替すべく利用するため、木質資源の主成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンを分離し、それぞれの成分を有効利用する技術に適した原料に変換する技術を開発

する必要がある。

これまで木質資源の一部、特に糖の利用のみの有効利用が進められてきた。しかしながら、従来の石油資源からの化学品にコストの面で劣り、普及に至っていないのが現状である。

本開発項目では、バイオエタノール製造で実証試験が行われている、水熱処理技術と粉碎技術を組み合わせた水熱・メカノケミカル処理を酵素糖化の前処理技術として用いることにより、木質資源の3成分分離を達成することが目的である。従来の水熱・メカノケミカル処理においては、水熱時にアルカリを添加してリグニンの分離・分解を行い、他の技術と同様にリグニンは熱回収され、それ以上の有効利用が検討されてこなかった。本プロジェクトでは、アルカリ等化学品を使わずに処理することにより、他の技術とは異なった特性のリグニン成分を分離し、その有効利用を検討する。

(2)位置付け、目標値

表Ⅲ-2.2.2.2-21 研究開発目標と根拠

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
1-1-7. 水熱・メカノケミカル・ 酵素処理法	生産物単価（セル ロース・ヘミセル ロースで 45 円 /kg、粗リグニン 70 円/kg）に耐えうる 処理技術の開発	スケールアップ検討 ならびに分離された 成分のそれぞれの利 用技術への繋ぎこみ	各成分を化学品原 料として利用した 化学品一貫製造プ ロセスの開発。	海外の競合 する技術 (例えば Lignol 社) での生産物 単価（単糖 で 40～50 円 /kg）と同レ ベルである こと。ま た、製紙産 業のクラフ トパルプ法 と同程度の トータルな 経済性（60 円/kg-パルプ に基づい て、粗リグ ニン 70 円/kg を算出）を 有するこ と。

(3)全体計画

	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
1. 既存プラントでの 運転データ取得	→						
2. 省エネ化・ロス 低減	→						
3. 生成物利用技術 との整合性検討	→						
4. 一貫プロセス 開発							
5. ベンチプラント 設計・建設							
6. ベンチプラント 運転試験							

前処理技術の一本化 (2015年)

一貫製造体制の構築 (2016年)

プラント実証 (2018年)

(4)実施体制

本開発項目は、国立研究開発法人産業技術総合研究所が研究開発を実施し、分離した成分を逐次成分利用グループ（糖利用グループ、リグニングループ、セルロースグループ）にサンプル提供して各利用技術の原料としての妥当性を評価してもらい、その結果に基づいて処理技術の改良を行う体制となっている。また、日本製紙株式会社より提供されたプロジェクト共通原料であるスギチップならびにユーカリチップを 3 mm 以下に粉砕し、各前処理技術を担当する機関に提供する。

(5)中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.2-22 第一中間目標と達成度

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
1-1-7. 水熱・メカニカル・ 酵素処理法	糖収率 0.5（セルロース、ヘミセルロース換算）。生産物単価（セルロース・ヘミセルロースで 45 円/kg、粗リグニン 70 円/kg）に耐えうる処理技術の開発	糖生成物収率は目標達成（0.58）。生成した糖の価格を 45 円/kg とすると、処理コストをペイするためには粗リグニンが 110 円/kg 以上であることが必要。	×	消費電力の減少と熱回収による生産コストの低減ならびに生成物の高付加価値化（各成分利用技術に適した原料に変換）が課題。消費電力に関しては、水熱処理温度を高くすることで粉砕に係わる消費電力の低減が可能。生成物の高付加価値化に関しては、現在利用技術担当機関にサンプルを提供し、評価依頼中。

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(6)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.2.2-23 最終目標の達成可能性

技術開発項目	現状	最終目標 (平成31年度末)	達成見通し
1-1-7. 水熱・メカニカル・酵 素処理法	処理コストの低減、特に消費電力 の低減ならびに生成物の高付加価 値化が必要	各成分を化学品原 料として利用した 化学品一貫製造プ ロセスの開発。	水熱処理条件の最 適化（条件を厳し くする）により消 費電力量（粉砕動 力）の低減が可 能。熱回収の検 討。低分子リグニ ンの製造が可能で あり、現在リグニ ンGで評価中。以 上の点をクリアで きれば達成が可 能。

(7)研究開発の成果と意義

a. プロジェクト標準試料の乾燥・粉砕と分析

・乾燥と粉砕

プロジェクトで使用する標準試料として、日本製紙(株)より供されたスギおよびユーカリ製紙用チップ（含水率約45%）を、含水率が約10%になるまで天日乾燥した。天日乾燥したチップを、増幸産業（株）製カッターミル（MKCM-5）を使用して3mm以下に粉砕し、各前処理技術を担当する機関に送付した。

・試料の分析

スギチップ、ユーカリチップのカッターミル粉砕物（<3mm、以後スギ粉末、ユーカリ粉末と言う）について、成分分析を行った。結果を表Ⅲ-2.2.2-24にまとめて示す。含水率はハロゲン水分計（メトラー・トレド社、HB43-S）にて測定した。それ以外の項目は、木質科学実験マニュアル（日本木材学会編、文永堂出版（2010年））に従って測定を行った。

表Ⅲ-2.2.2.2-24 スギならびにユーカリカッターミル粉末の成分分析結果

項目		スギ	ユーカリ
含水率		7.5%	5.7%
灰分		0.3%	0.4%
ソックスレー抽出物		2.9%	0.7%
Klason リグニン		32.1%	26.1%
ホロセルロース		80.0%	84.5%
α セルロース		43.6%	44.7%
ヘミセルロース (計算値)		36.4%	39.8%
構成単糖 mg/g-dry	Glucose	558	540
	Xylose	61	183
	Galactose	16	29
	Arabinose	<10	<10
	Mannose	101	<10

b. 既存施設によるユーカリ糖化液の製造

水熱・メカノケミカル・酵素処理法は、水熱処理と湿式粉碎処理（例えばカッターミル、ディスクミル、リファイナー等）を組み合わせ、その処理物を酵素糖化して糖化液（単糖、グルコースやキシロース等）と糖化残渣（リグニン主体）に分離する技術である。既存施設によりユーカリ粉末、スギ粉末を成分分離した結果を以下に述べる。

・水熱処理

内容積 1.70 m³ の地球釜（(株) ヤエス）にユーカリ粉末 15.96 kg（15 kg 乾燥重量）、水 80 kg を加え、2 rpm で回転させながら 150℃（480 kPa）で 4 時間水熱処理を行った。水熱処理後、冷却した。水熱処理物の全量は、261.48 kg、pH は 3.21 であった。

・湿式微粉碎

水熱処理試料を湿式高速カッターミル（増幸産業（株）製 3M7-40）により、固定刃 L100（クリアランス 0.8 mm）、回転数 9,000 rpm の条件下で湿式微粉碎を行った。カッターミル処理物は水を加えて固形分濃度を 5% に調節した。

・磨砕処理（ディスクミル）

湿式微粉碎処理物をディスクミル（増幸産業（株）、MKZA15-40J）を用いて磨砕処理を行った。ディスク回転数 1,800 rpm で 10 パス処理した。回収した処理物の全量は 272.42 kg（固形分：4.85%）、pH は 3.30 であった。

・酵素糖化

ディスクミルで処理したスラリー試料 240.48 kg（固形分：4.85%）を糖化タンク（容量：400 L）に投入し、2N-硫酸と 2N-水酸化ナトリウムを用いて pH5.0 に自動的に調整し、アクレモニウムセルラーゼ酵素（明治製菓（株））を 20 FPU/g-dry

サンプル、Optimash BG（ジェネンコア社）を 50 mL 添加した。タンク内の攪拌速度を 200 rpm に、温度を 50℃に設定して、92 時間糖化反応を行った。糖化反応後、糖化試料として 238.02 kg 回収した。試料の pH は 5.05 であった。

- 固液分離

酵素糖化で得られた糖化試料は、フィルタープレス（藪田産業（株）製、50D-16）を用いて速やかに固液分離を行った。回収した液相は 219.6 kg、固相は 8.6 kg（固形分：45%）であった。

- ユーカリ糖化液の組成分析

ユーカリを原料とした糖化液の糖ならびに有機酸等の定量分析結果を表に示す。また、同様に処理したスギ粉末からの生成物も合わせて表Ⅲ-2.2.2-25 に示す。

表Ⅲ-2.2.2.2-25 ユーカリ糖化液ならびにスギ糖化液中の成分濃度

成分	ユーカリ g/l	スギ g/l
グルコース	22.69	10.49
キシロース	7.81	1.84
ガラクトース	1.10	1.29
アラビノース	0.43	0.49
マンノース	0.39	3.98
ギ酸	0.34	0.28
酢酸	2.78	0.84
5-HMF	0.03	0.06
フルフラール	0.18	0.08

糖化タンクへのユーカリディスクミル処理物の投入量は 11.7 kg-dry、糖化後のグルコース、キシロース生成量はそれぞれ 5.7 kg、2.0 kg であるので、それぞれの収率は 0.48 kg/kg-原料、0.17 kg/kg-原料であった。一方、スギを原料として同様に処理した場合、糖化液中のグルコースの濃度はユーカリの場合の半分以下であり、スギを原料とした場合には酵素糖化性が悪いことが分かった。

c. 既存施設による糖化液製造後に生成した糖化残渣の分析

- ユーカリ、スギ酵素糖化残渣の組成分析

上述の既存施設において酵素糖化後の処理物を固液分離後に得られた糖化残渣の組成分析を表Ⅲ-2.2.2.2-26 に示す。

表Ⅲ-2.2.2.2-26 糖化残渣の組成分析（乾燥重量当たりの割合）

項目		ユーカリ	スギ
灰分		0.54%	0.30%
ソックスレー抽出物		19.41%	3.92%
Klason リグニン		83.01%	49.93%
ホロセルロース		1.70%	42.26%
αセルロース		測定できず	14.20%
ヘミセルロース		測定できず	28.05%
構成糖 mg/g-dry	グルコース	50	393
	キシロース	<10	23
	ガラクトース	<10	<10
	アラビノース	<10	<10
	マンノース	<10	51

ユーカリを原料とした糖化残渣では、リグニンの含有率が 83%以上と高く、構成糖としてグルコースが検出されたため、セルロースが含まれているもののその含有率は低い。一方、スギを原料とした糖化残渣では、酵素糖化性が悪かったため、構成糖としてグルコースやキシロース、マンノースが検出されていることから、セルロースやヘミセルロースが残存しており、そのためリグニン含有率も約 50%と低かった。

ユーカリを原料とした糖化残渣中にも糖が確認されていることから、糖を除去してリグニン含有率をさらに上げるため、糖化残渣中の糖を加水分解するために水熱処理を行った。得られたリグニンがリグニン Gr で利用されるためには、有機溶媒へ溶解することが求められている。そのため、水熱処理条件と処理後の固形分からの有機溶媒への溶解率を検討した。その結果、糖化残渣を 190℃、1 h で処理することによりテトラヒドロフラン中にユーカリ粉末中のリグニンの約 40%が溶解することが分かった。このテトラヒドロフラン溶解サンプルをリグニン Gr の住友ベークライト(株)（フェノール樹脂）ならびに日本化薬(株)（エポキシ樹脂）に提供し、評価を依頼した結果、フェノール樹脂原料としては硬化せず不適、エポキシ樹脂原料としては硬化が認められたものの収率が 50%と低いことが指摘された。その原因として、分子量が高い（Mn: 998、Mw: 2,334）ことが考えられた。抽出溶媒をアセトンに変えることにより、分子量の低下（Mn: 817、Mw: 1506）が認められたが、糖化残渣の水熱処理は水熱処理液中に約 15%のリグニン成分が溶解しており、その回収や加水分解によって生じた糖成分を含んだ水熱処理溶液の処理について実用化の面から困難が予想される。

一方、ユーカリを原料とした糖化残渣では、ソックスレー抽出物が 19.4%と非常に高い値であった（表Ⅲ-2.2.2.2-26）。ユーカリ粉末では 0.7%の含有であったので（表Ⅲ-2.2.2.2-23）、28 倍に増えたことになる。ソックスレー抽出物中の成分を調べるため、ソックスレー抽出物を乾燥後、適量をアセトンに溶解させて GC-MS 分析

をおこなったところ、ソックスレー抽出物にはリグニン由来の芳香族化合物であるシリングアルデヒドのピークが顕著に表れた。また、他のリグニン由来の芳香族化合物も検出されていた。このことから、水熱・メカノケミカル・酵素処理法で得られた糖化残渣から、リグニン成分が抽出しやすいことが考えられる。

d. 実用化に向けたシステムの構築

本技術を用い、10万t/年処理規模でのコスト試算を行った結果を表Ⅲ-2.2.2-27に示す。ただし、高速湿式カッターミルならびにディスクミルは大規模化が困難であるため、製紙産業で用いられているリファイナーを用いて試算を行っている。

表Ⅲ-2.2.2.2-27 水熱・メカノケミカル・酵素処理法のコスト試算

項目		単位	
設備費	設備費	億円	56
	初期費用	億円	0
固定費	労務費	人	28
	保守費	億円	2
	保険など	円	
比例費	電力費	億円	12
	燃料費	億円	8
	原料（木材）	億円	22
	他	億円	24
生産物	リグニン	万トン	1.1
	糖類	万トン	6.5
	燃料化	万トン	2.4
木材処理コスト		円/kg 木材	75
生産物の価格		円/kg 木材	41

項目比例費の他は市販酵素ならびに薬品類である。また、生産物の価格は糖類を45円/kg、糖化残渣の水熱処理物のアセトン可溶分を粗リグニンとして70円/kg、燃料化を15円/kgとして計算したものである。現状では、木材処理コストが高く、処理コストの低減と生産物の高価値化が必要である。

2.2.2.2.6 マイクロ波利用

(1)背景と目的

本事業では、木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発を目的とする。

本研究は、木質バイオマスからリグニン由来芳香族オリゴマーおよびモノマーの原料をマイクロ波反応で生産し、高機能フェノール・エポキシ樹脂、機能性芳香族モノマーを開発することを目的とする。

水系マイクロ波反応では、前処理物を酵素加水分解して、発酵原料となる糖を得るとともに、残滓としてリグニンを分離する。この成分分離法は、酵素糖化性が高く、分離したリグニンは変性が少ない特徴がある。そこで、このリグニンを標準リグニン試料として提供するとともに、反応条件を最適化し、プロセスの改良を進める。

また、バイオマスからの化学品原料生産にとって有用な有機溶媒反応に対応できる大型マイクロ波反応装置を設計開発し、リグニン分解反応を実施する。大型のマイクロ波反応装置は市販されておらず、国際的に優位性がある工業規模でのマイクロ波プロセスを我が国で実現するため、早期の大型装置の開発が必要である。水系での現装置までの実績を基に、早期に有機溶媒対応への改良型装置に移行することによって、試料提供が容易になることと、試料の評価結果を基によりプロセスを最適化させることができる。装置開発にあたっては、防爆等の安全性も考慮し、消防法・労働基準法等の法規に適する設計を行う。反応開発と装置開発を一体的に行うことにより、目的生産物の生産性を高めるだけでなく、安全性にも優れたプロセスを開発する。

(2)位置付け、目標値

表Ⅲ-2.2.2.2-28 研究開発目標と根拠

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
1-1-6 水系等のマイクロ波処理による3成分分離	総合的なコスト面と機能面などの最適化を目指す →各企業の目的生産物をマイクロ波装置で生産するプロセスを固める	マイクロ波装置の前後工程・付帯設備も含めての連続化と課題の洗い出し。	ベンチスケールでの連続化の検討・実証を行い、基本的技術の確立。	ラボスケールでは様々な実験・仮定がされているが、前後工程を含めた連続化実証はほとんどされていない。
2-3-5 有機溶媒系マイクロ波処理によるリグニンの低分子化技術の開発	各種三成分分離法により得られた単離リグニンや原料木材を、有機溶媒中でのマイクロ波反応により低分子化するプロセスについて検討し要素技術を確立する。 応用として、この有機溶媒系で三成分分離を行い、直接低分子リグニンを得る方法の適用性も検討する。	有機溶媒系設備としては、各企業の要望を基に改造を行う。プロセス全体を考えた上での最適化を図る。法規の基準を満たし、安全性にも優れる緩やかなプロセスを目指す。	有機溶媒系のラボで見出された有望な条件の実証を重ね、実用化への問題点を洗い出す。	技術的には、水系装置での実績をもとに、実用化の課題を明確化できると考えられる。法律面や低コストな安全対策開発の課題は継続的に検討を進める必要がある。

(3)全体計画

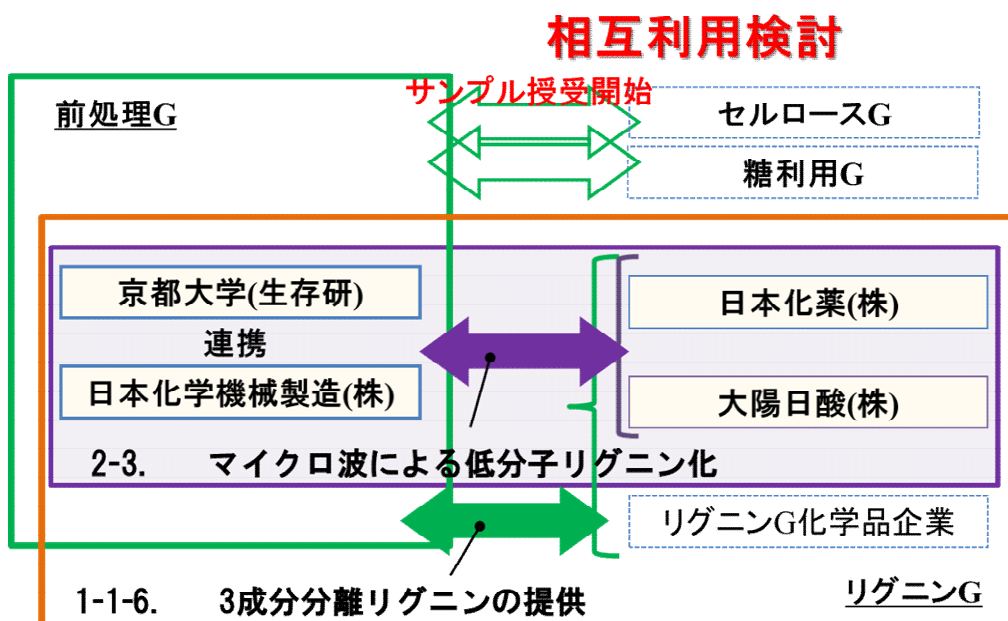
水系でマイクロ波設備の全体・付帯設備を含めた連続化の実証・改善を行う。水系を基に基礎技術を確立した後、さらに安全性を高めた有機溶媒系への応用と設備の検討をしていく。水系反応では、触媒回収を必要としない低濃度有機酸触媒を用いて前処理を行う。また、フルフラールや酢酸の回収工程を組み込む検討をする。有機溶媒系前処理では、ベンチスケールのマイクロ波装置を開発して、有用リグニン分解物を分離する反応をラボスケールとベンチスケールで実施し、バイオマス全体利用の基礎的データを得る。

マイクロ波による前処理・リグニンの低分子化により有効的なリグニンサンプル、及び糖液などの副産物複合的に考えて全体で一番効率・コスト・製品面といった総合バランスでよいところを模索する。高付加価値な製品、マイクロ波でないと得られないようなものをターゲットとし特徴のあるものを目指す。

(4)実施体制

木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発を図るため、改良蒸解 Gr、水熱 Gr、糖化 Gr、マイクロ波 Gr が連携し実施する。

マイクロ波 Gr は、国立大学法人京大生存圏研究所、日本化学機械製造株式会社、日本化薬株式会社、大陽日酸株式会社及び大陽日酸株式会社の再委託先である国立大学法人京都大学化学研究所が密に連携する。また、リグニン Gr の他化学品企業へリグニンサンプル授受を行ったり、副生成する糖やフルフラールといった有効成分を糖 Gr などに授受するなど、他チームとも様々な連携を行っている。



(5)実施の効果（費用対効果、売上・CO₂削減・省エネルギー等@2030年度）

リグニン Gr としての事業原簿を参照とし、ここでは省略する。

(6)中間目標の達成度

表 III-2.2.2.2-29 第一中間目標と達成度

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
1-1-6 水系等のマイクロ波処理による3成分分離	総合的なコスト面と機能面などの最適化を目指す →各企業の目的生産物をマイクロ波装置で生産するプロセスを固める	リグニンのみならず、糖液の評価も得た。	○	
2-3-5 有機溶媒系マイクロ波処理によるリグニンの低分子化技術の開発	(日本化薬・京大) リグニン低分子化プロセスを実験室レベルで確立 (日化機・京大) フィードバック情報やサンプルの評価結果を基に、リグニン低分子化物を分離する基本プロセスを確立	ベンチプラントを完成させ、より実機での挙動を明らかにすることができた。	○	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7)最終目標の達成可能性

図III-2.2.2.2-30 最終目標の達成可能性

技術開発項目	現状	最終目標 (平成 31 年度末)	達成見通し
1-1-6 水系等のマイクロ波処理による3成分分離	現在のベンチプラントはバッチ装置での実証である。	ベンチスケールでの連続化の検討・実証を行い、大規模処理プロセスの基本的技術を確立する。	改造の予算面次第であり、まずは水系にて問題点を詰めていく見通し。
2-3-5 有機溶媒系マイクロ波処理によるリグニンの低分子化技術の開発	ベンチスケールでは水系での実証がメインであり、有機溶媒系はバッチ法の装置開発から始め、装置開発に成功した状況である。	有機溶媒系のラボで見出された有望な条件の実証を重ね、実用化への問題点を洗い出す	技術的には、水系装置での実績をもとに、実用化の課題を明確化できると考えられる。法律面や低コストな安全対策開発の課題は継続的に検討を進める必要がある。

(8)研究開発の成果と意義

本研究では、誘電加熱法であるマイクロ波反応の特徴を活かした成分分離法を開発するとともに、工業化の基盤となる装置開発を行い、ベンチスケールの実証運転に成功した。マイクロ波反応は、水系反応と有機溶媒反応を実施した。

水系反応では、触媒回収を必要としない低濃度有機酸触媒マイクロ波前処理で、酵素使用量を抑えつつ高い酵素糖化率と変性の少ないリグニン残滓を分離することに成功した。また、ベンチプラントにフラッシュ回収装置をつけることにより、リグニン、還元糖の他、酢酸とフルフラールを高収率で回収できることを示した。糖化によって得た還元糖は、化学品生産のための発酵原料として利用できる。このように、本法では、多糖の糖化プロセスを後段に入れることなく、糖とリグニンが分離される。

リグニンの分解利用においては、リグニンの主要結合である β -O-4 結合に由来する生成物を得るプロセスが多い。こうした反応により目的物を高収率で得るためには、リグニンを分離する際に、 β -O-4 結合を残存させること、芳香環の縮合反応を抑制することが必要である。水系マイクロ波反応の生成物を、チオアシドリシスや二次元 NMR 法などで解析した結果、分離したリグニンには、 β -O-4 結合が残存し、変性が少ないことが示された。実際、水系マイクロ波反応で分離したリグニンは、リグニン Gr 各社に試料を提供し、いくつかの Gr によりリグニン原料としての有用性が示された。

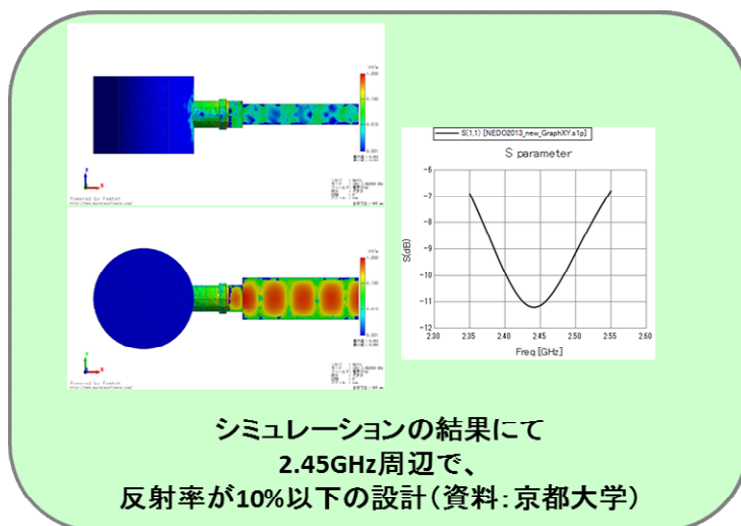
大陽日酸と京大生存圏研究所、化学研究所が共同で研究しているリグニン由来安定同位体原料を得る反応に供したところ、安定同位体原料として有用な複数のリグニンモノマーが得られることを示された。反応収率に与える因子として、触媒、溶媒、温度、反応時間などを詳細に試験し、有用な生成物については、分解物から目的物を単離するとともに、有機合成し、構造を完全に決定することに成功した。

一方、有機溶媒系成分分離反応では、エポキシ樹脂原料となる低分子リグニンを、得る反応を日本化薬と京大生存圏研究所が開発し、特許を出願するとともに、国際誌 *Green Chemistry* に論文発表した。また、国内外の国際学会で成果を発表した。この反応では、マイクロ波加熱が、通常の外部加熱より優位に高い収率で目的物を生産することを示した。

反応は、ラボスケールのみでなく、新規開発した有機溶媒対応ベンチスケールマイクロ波反応装置で実施した。この反応では、水系前処理などで分離したリグニンの他、木材を原料として反応を実施し、リグニンモノマーが得られることを示した。木材を原料として反応させた場合、低分子化学品原料は有機溶媒可溶の形で分離される。残滓については、京都大学工学研究科に委託し、レブリン酸への変換を試験した。その結果、高収率でレブリン酸が得られることが明らかとなった。さらに、安定同位体の原料生産に使える可能性を、大陽日酸と京都大学の共同研究により明らかにした。また、酵素糖化実験を京大生存圏研究所で行い、ユーカリについては、酵素糖化により還元糖を得ることができると示し、木材の全体利用の可能性を示した。有機溶媒可溶性リグニンと残滓については、チオアシドリシスや二次元 NMR などで、構造を詳細に解析し、反応の特性が明らかとなった。

設備面として現状において、有機溶媒を扱える高温高压対応の大型バイオマス処理マイクロ波反応装置はない。早期の樹脂サンプル試作用原料作製と大型設備における問題の洗い出しが必要と考え、有機溶媒対応大型装置の設計・試作を行った。

装置の設計は、マイクロ波の反射率が10%以下になる条件でシミュレーションを行った。その結果を基に装置は、マイクロ波出力が1.5kW 4台で、運転容量が20Lスケールのテスト機とした。溶剤に対する安全性の考慮としては、防爆仕様の攪拌機や換気ブースを設けた。また、種々の溶媒テストにも対応できるようにアイソレーター・パワーモニター・チューナーも備えた汎用型とした。



図Ⅲ-2.2.2-15 溶剤型マイクロ波設備

この設備を完成するにあたり、設備の大型化には安全性確保の方法とその法規の壁や、部品の問題があることに直面した。

例えば現在、防爆タイプのマグネトロンが販売されていない。そのため法律的な制限で現状では図のようにマグネトロン等を換気ブースの外に出した構造をとっている。



図Ⅲ-2.2.2.2-16 マイクロ波発振部分

ただし、将来の商業化を目指した低コストな大型装置を検討すると、1つの条件に特化した廉価なタワー型マイクロ波装置が考えられる。高価な導波管やチューナーなどの部品を省略することは、低コストで省スペースな設備につながるためである。そしてそのためには直接取り付けることが可能な、低コストな防爆タイプのマグネトロンが必要である。そのため電源メーカーを巻き込み、防爆対応を検討していく予定である。展開ができれば、防爆タイプのマグネトロンを電源メーカーから売り出していただく事が可能となり、他のマイクロ波応用分野にも大きな革新をもたらす。

また、大型設備に向けての検討案としては、周波数帯が違う 915MHz 帯のマイクロ波を検討することも考えられる。今現状の 2450MHz 帯よりも深くマイクロ波が浸透する事が知られている周波数帯であり、こちらを利用する事ができれば高出力で大型な設備の可能性が広がる。ただし現在はまだ日本ではほとんど普及しておらず、大型装置はない。他にも連続化を考えた場合など、実用化プロセスには様々な分野の機械設備メーカーとの協力・連携が必要な面がある。設備開発には他分野にも促進効果があり、設備の進歩によって様々な産業面で大きな波及効果が期待できる。このベンチプラント実証研究のもう一つの成果は、日本化薬株式会社と共同で実験を実施したことである。その結果、大型装置を用いてリグニンモノマーを生産することを示したが、ラボ実験より収率が低下した。この原因としては、実験室と比較して昇温時間が異なることや、操作法の違いが影響した可能性がある。

このような取り組みは、反応開発を行う化学企業と直接意見を聞きながらの研究開発によってのみなされるものであり、今後の設備改造の重要な情報となる。

一方、反応面としては、水系前処理プロセスを開発した。処理温度や触媒量、また糖化工程での酵素の検討を行い、品質とコスト面のバランスを検討した。他チームとの連携としてリグニンサンプルや糖サンプルのサンプル授受も行った。

プロセス条件としては、190℃30分で保持する処理とし、触媒回収不要なプロセスを考案した。これにより触媒コストの低減と触媒回収設備が不要になった。更に電力費を抑えるために170℃までは熱媒ボイラーで昇温させ、170℃から190℃の区間のみマイクロ波処理を行うことや、前処理以外の全体的なプロセスを視野に置いて熱回収を行うプロセスを考えた。

反応面の応用としては、有機溶媒系の木材の相互利用プロセスも検討した。2社以上の化学企業のリグニン材料としての可能性とセルロースの利用も可能性があることを確認し、さらなる応用が期待できることを見出した。

コスト面は実際の装置を想定して、より具体的な検討を行うことができた。ベンチプラントによる実証研究データを基に、フローシートや機器リストを作成し、より正確な設備費試算と実際の設備イメージを検証した。

2014年12月時点での試算としては、設備費74.45億円である(ドライベースで年間10万tの木材処理)。ただし、この設備試算には酵素糖化によるリグニン分離工程などが含まれているため単純な前処理工程設備だけではない。生産物としてリグニン2.4万t、糖5.28tを製品とした場合、木材処理コストは74.34円/kgである(実験結果から試算)。コストの大きな割合のひとつには、酵素の価格が大きいため、酵素産業のブレイクスルーも必要と考えられるが、現在考えているプロセスでは酢酸(約※4000t)フルフラール(約※2100t)も同時に生成されるため、これらも製品とすることによりコスト低減を図ることができる。

※2015年5月現在、実証設備の改良により酢酸とフルフラールの収量が増加することを確認した。

今後はより化学企業と連携を重ね、リグニンの高付加価値利用を含めて総合的なプロセスの最適化を進める。これにより、他の前処理ではできないような製品や高付加価値な製品をカスケード的に生産する特徴的なプロセスを目指す。

2.2.2.2.7 プロセスシミュレーション

(1)背景と目的

本プロジェクトでは、複数の木材成分分離技術を開発し、それぞれの成分を化学品原料に変換する技術開発を行っている。そして、研究開発3年目である平成27年度に、成分分離を行う前処理技術の一本化を予定している。

それぞれの技術開発においては、各機関で規模の異なった機器での試験、また異なったパラメーターを用いて物質・エネルギー収支を算出しており、そのままでは横並びに評価するのは難しい。そのため、本研究項目では同一プラットフォーム上でそれぞれの技術の詳細を検討することを目的とする。

それぞれの技術の詳細データを検討するため、定常システムシミュレータを用いて各技術の個々の処理条件を理論的に解析し、消費エネルギーならびに物質収支データを明示、本プロジェクトで開発された分離技術の絞り込みのためのデータとして提供する。

また、バイオエタノール製造分野において既に研究開発が進んでいたり、実証段

階にある既存技術について、原料や処理規模、用いる糖化酵素等を同一の条件下においた場合の酵素糖化性の検討を合わせて行う。

(2)位置付け、目標値

表Ⅲ-2.2.2.2-31 研究開発目標と根拠

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
1-2 既存技術の比較評価	既存技術ならびに本プロジェクトで開発された分離技術の評価を行い、3成分分離技術の絞り込みのための評価データの提供を行う。	3成分分離技術と各成分利用技術との整合性のための理論解析評価	本PJで開発する化学品一貫製造技術と競合する技術との比較評価	研究開始3年目での3成分分離前処理技術の一本化のための評価を行い、成分利用技術との統合、実証プラントの検討、競合技術との比較を行う。

(3)全体計画

H27年度に前処理技術の一本化を行うため、システムシミュレーションによる各前処理要素技術の理論的データを分析・評価してデータを提供する。平成25年度から、各前処理技術の基礎データを収集し、各前処理技術の基本フローを作成してそれ以降の逐次改良されたシステムに対応できる体制を整える。それとともに、既存の開発中・実証中の前処理技術による同一条件での酵素糖化性の評価試験も行う。

(4)実施体制

本プロジェクトにおける前処理技術のシステムシミュレーションならびに既存の前処理技術の酵素糖化性試験に関する研究については国立研究開発法人産業技術総合研究所が行う。それぞれの前処理技術を担当する機関と連携してシステムシミュレーションに必要なデータを提供してもらい、検討を行う。また、得られた結果については、技術開発項目1-1-5-3(c)を担当する国立大学法人京都大学と共有し、化学品製造最適バリューチェーン構築のための基礎データとして利用する。

(5)中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.2-32 第一中間目標と達成度

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
1-2 既存技術の比較評価	既存技術ならびに本プロジェクトで開発された分離技術の評価を行い、3成分分離技術の絞り込みのための評価データの提供を行う。	既存技術の酵素糖化性試験は終了。H27年3月時点での本PJ前処理技術のシステムシミュレーションを行い、理論消費エネルギーを算出した。	△	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(6)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.2.2-33 最終目標の達成可能性

技術開発項目	現状	最終目標 (平成 31 年度末)	達成見通し
1-2 既存技術の比較評価	H27年3月時点での各前処理技術のシミュレーションは終了。各前処理技術において、成分利用技術での評価に基づいた最終的な技術の構築を加味していく状況。	本PJで開発する化学品一貫製造技術と競合する技術との比較評価	本PJで開発する成分分離前処理技術の理論的検討は既に確立されており、各成分利用技術を統合し、競合する技術の調査等を行うことにより達成が可能。

(7)研究開発の成果と意義

これまで、バイオ燃料生産として木質バイオマスからのエタノール生産が行われてきた。木質バイオマスを直接糖に分解（濃硫酸加水分解法等）、または前処理を行って酵素糖化、エタノール発酵を行う方法が検討されてきた。しかしながら、用いるバイオマス原料や規模、糖化酵素が異なり、各技術の横並びでの比較ができていない。一方、本プロジェクトにおいて開発している技術は、糖利用を行う場合、上述の前処理・酵素糖化と基本的には同じ工程であり、従来技術との対比の観点から、本プロジェクトで検討されている技術と従来技術との同一条件下における酵素糖化性の比較検討を行った。

用いたサンプルは、プロジェクトで共通して用いている日本製紙(株)から提供されたスギとユーカリの製紙用チップである。これらのチップはカッターミル（増幸産業（株）製、MKCM-5）にて3mm以下に粉砕し（以下、スギ粉末、ユーカリ粉末とする）、それぞれの実験に供した。

検討した技術は以下の通りである。

- ・ボールミル処理

ユーカリ粉末 20 g、ジルコニア製ボール（φ20 mm）25 個を遊星型ボールミル（フリッチェ（株）、P-5）の 500 ml ジルコニア製容器に入れ、250 rpm、4 h 粉砕

処理した。

- 水熱・カッターミル・ディスクミル処理

スギ粉末、ユーカリ粉末を固形分濃度 5%で高圧蒸気滅菌器（ALP 社）により水熱処理（150°C、2 h）。その後に湿式高速カッターミル（増幸産業（株）製 3M7-40）処理（9,000 rpm）し、ディスクミル（増幸産業（株）製 MKZA1540J）処理を行っている間に任意のパス数でサンプリングした。ディスクミルの最低処理量をクリアするため、ディスクミル処理量は 5 L 以上（固形分濃度 5%以上）とした。

- 水熱処理

スギ粉末、ユーカリ粉末の固形分濃度 10%、10 ml を密閉容器中、高温砂空気流動型サンドバス（エイクラフト社）で 200°C、任意の処理時間で水熱処理を行った。

- アルカリ処理

スギ粉末、ユーカリ粉末の固形分濃度 5%または 10%、NaOH 濃度を 0.39 M~1 M とした反応液 10 ml を密閉容器中で、処理温度 160°Cまたは 200°Cで任意の処理時間で処理（高温砂空気流動型サンドバス）を行った。反応後、処理液を硫酸で pH5.0 に調整した。

- 希硫酸処理

スギ粉末、ユーカリ粉末の固形分濃度 1%、硫酸濃度 1%の処理液 10 ml を 180°C、5 min、高温砂空気流動型サンドバスで処理を行った。

- 酵素糖化

それぞれのサンプルは、固形分濃度 5%、10 FPU/g-サンプルのアクレモニウムセルラーゼ（明治製菓（株））、ならびにスギの場合は 0.008 g/g-サンプルのセルロシン（HBI 社）、ユーカリの場合は 0.02 ml/g-サンプルのオプティマッシュ BG（ジェネンコア社）を 50 mM 酢酸緩衝液に添加し、反応液量 40~50 ml で酵素糖化を行った。酵素糖化後、各サンプルはフィルター濾過し、上澄を HPLC（島津社）で糖分析（グルコース、キシロース、マンノース、アラビノース、ガラクトース）を行った。また、マイクロ波処理に関しては、前処理後に固液分離した上澄も同様に HPLC で糖分析ならびに過分解物量測定（5-HMF、フルフラール、レブリン酸）を行った。各処理技術の代表的なサンプルについて、酵素糖化後の糖生成量を表 III-2.2.2-33 にまとめる。また、合わせてユーカリ粉末、スギ粉末の硫酸加水分解で得られた構成糖量（表 III-2.2.2.2-23）も示す。

表Ⅲ-2.2.2.2-33 ユーカリ粉末、スギ粉末における各処理法、処理条件毎の酵素糖化による糖生成量

樹種	処理法	処理条件	糖生成量 / mg/g-乾燥原料		
			グルコース	キシロース	マンノース
ユーカリ	ボールミル処理	250 rpm,、 4 h	468.2	148.1	4.8
	水熱・カッターミル・ディスクミル処理	水熱 (150℃、 2 h)、 ディスクミル (4 パス)	508.2	116.2	-
		水熱 (150℃、 2 h)、 ディスクミル (10 パス)	492.1	159.3	-
	水熱処理	200℃、 12 min	350.0	178.4	-
		200℃、 35 min	476.7	71.8	-
	アルカリ処理	0.39 M NaOH、 200℃、 35 min	384.0	102.9	-
		1 M NaOH、 200℃、 19 min	336.1	49.1	-
		1 M NaOH、 160℃、 120 min	344.2	63.1	-
	希硫酸処理	1% H ₂ SO ₄ 、 180℃、 5 min	402.8	70.9	-
	硫酸加水分解	表Ⅲ-2.2.2.5-1	540	183	<10
スギ	水熱・カッターミル・ディスクミル処理	水熱 (150℃、 2 h)、 ディスクミル (10 パス)	270.6	34.4	65.4
	水熱処理	200℃、 19 min	58.2	29.2	75.2
		230℃、 15 min	92.3	4.2	-
	アルカリ処理	1 M NaOH、 200℃、 57 min	272.1	50.6	21.4
		1 M NaOH、 160℃、 120 min	56.6	9.8	5.6
	希硫酸処理	1% H ₂ SO ₄ 、 180℃、 5 min	152.3	20.8	47.5
	硫酸加水分解	表Ⅲ-2.2.2.5-1	558	61	101

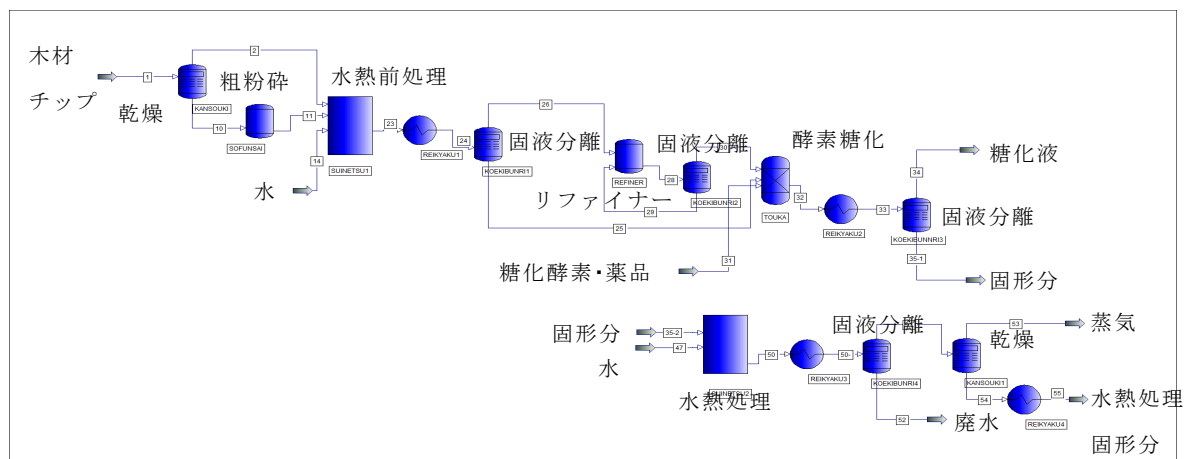
ユーカリを原料とした場合、ボールミル処理、水熱・カッターミル・ディスクミル処理、水熱処理においてグルコースで 460 mg/g-乾燥原料以上の生成量、グルコース構成糖量 540 mg/g-原料と比較すると 85%であった。一方、アルカリ処理、希硫酸処理においてはグルコース生成量が 403 mg/g-乾燥原料以下となり、上記 3 種の前処理に比べて低かった。アルカリ処理に関しては、前処理後に中和したのみで、アルカリ処理によって溶液中に溶解したリグニン等を除去しておらず、酵素糖化の阻害要因になっている可能性がある。

また、スギを原料とした場合、ユーカリを原料とした場合に比べて著しく糖生成量が低下した。アルカリ処理に関しては、200℃、57 min の処理で試した処理方法、

処理条件のうち最大のグルコース生成量が得られ、また処理温度を 160℃から 200℃に増加させると、グルコース、キシロース、マンノースともに生成量が増加していることから、より処理条件を厳しくするとさらに糖生成量が増加すると推測される。

次に、システムシミュレーションにより各前処理技術の理論的な物質収支、反応熱等を求めた。システムシミュレーションには定常システムシミュレーションソフト PRO/II（エレクトリックシュナイダー社）を用いた。

まず始めに、各前処理技術を担当する機関より、それぞれの前処理技術の基礎データの提供を依頼し、各プロセスのデータを収集した。そのデータに基づき、それぞれのデータを定常システムシミュレーションソフト PRO/II にアップロードし、フローシートを作成した。例として、水熱・メカノケミカル・酵素糖化法のフローシートを図Ⅲ-2.2.2.2-17に示す。



図Ⅲ-2.2.2.2-17 水熱・メカノケミカル・酵素糖化法のフローシート

このフローシートに基づいて、各プロセスの消費熱エネルギーならびに物質収支を計算した。

2.2.2.3 セルロースグループ（平成 27 年度まで）

【グループの概要】

前処理技術から得られる安価なセルロースを原料とする、化学品の一貫製造プロセスを開発する。対象とする化学品製造プロセスを以下に示す。

- ・セルロース等からレブリン酸又はそのエステルを経て、 γ -バレロラクトン(GVL)に至るまでの一貫製造プロセス確立のための要素技術の検討、及び、4-ペンテン酸メチル(4-MP)までの簡易評価を行い、各工程の収率等からコスト評価を行う。
- ・セルロース等からヒドロキシメチルフルフラール (HMF)、スペシャリティーポリマー用モノマー、スペシャリティーポリマーまでの一貫製造プロセスのための要素技術を検討し、各工程の収率等からコスト評価を行う。得られたポリマーについては物性評価を行い、有用性を検証する。

本プロジェクトの前処理技術から得られるセルロースの品質（純度）が、上記の化学品製造プロセスに与える影響についても検討し、結果を前処理技術開発 Gr にフィードバックする等、グループ間の連携を密に研究開発を推進する。

このようにして得られた結果から、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があるとの見通しがあるものの開発候補を絞り込むための検証を行う。

【グループの成果】

a. レブリン酸からの GVL 合成

木質バイオマスのスギを硫酸二段法で処理することにより本年度の目標であるスギ中の α -セルロース基準で 80%のレブリン酸収率を達成した。また、硫酸二段法が様々な試料から安定してレブリン酸を製造できる手法であることを確認した。加えて、レブリン酸収率低下の原因となるフミン質が主にグルコースからレブリン酸のパスで生成することを明らかにし、低温反応によりその生成を抑制可能であることを見出した。今後、更なる収率の向上を図るとともに、コスト面から原料の更なる高濃度化と原料に対する硫酸、触媒量削減に取り組み、反応条件最適化を検討する。

メタノールを反応溶媒としたレブリン酸メチル合成プロセスは、メタノールを循環再利用する必要があるが、(1)少ない酸量でセルロースからレブリン酸メチルを合成することが可能であり、(2)装置に対する負荷が小さく、(3)生成したレブリン酸メチルの沸点がレブリン酸より低いために蒸留エネルギーを低減でき、(4)廃水が生じないため、廃棄物コストを低減できるというメリットがある。なお、本プロセスではレブリン酸メチルの生成に伴い、ギ酸メチルが副生するので、これを後段のエンブラモノマー合成プロセスの増炭反応に用いることにより、理論上セルロース中の炭素を 100%利用することが可能になる。

メタノール中で各種前処理原料よりレブリン酸メチルを合成するための触媒を検討した。従来ハイブリッド酸触媒のルイス酸成分として用いていたインジ

ウムトリフラート錯体は高負荷な触媒コストの主要原因であったが、これに代わる安価なアルミニウム系のルイス酸触媒を見いだすことができた。本触媒は従来触媒と同等の活性を有しており、木粉より収率 86%、アセ水処理原料より収率 75%、アルカリ蒸解パルプ原料より収率 85%でレブリン酸メチルが生成することを確認した。レブリン酸メチル 1kg を製造するために必要なアルミニウム化合物を試算すると、¥0.6/kg となり、ルイス酸成分については循環再利用を考慮しなくてもよいレベルであることが分かった。ブレンステッド酸成分の循環再利用およびメタノールの循環再利用が本プロセス実現の鍵であり、今後はその点に注力する。

次にレブリン酸又はそのエステルを GVL に変換するため、選択的還元触媒の開発を実施した。開発した還元触媒は、レブリン酸やギ酸存在下でも優れた耐酸性と活性を有することを確認した。本触媒はレブリン酸のみならず、そのエステルの還元でも従来触媒以上の活性を示した。バイオマスからレブリン酸メチルまで変換し、化学純度等を評価した。今後これから GVL を合成し、一貫製造プロセス評価をおこなっていく。

b. HMF からのモノマー合成

セルロース（試薬ベース）のスラリーを用いた流通式による HMF 合成を検討し、収率 40%を達成した。HMF からのモノマー合成は、反応スキームの探索や触媒検討をおこない、収率 70%以上となるスキームを開拓するとともに、その条件検討を実施した。特に、多様なフラン系モノマーを合成していく上で、重要な中間物質と位置付けられる酸化体を合成するための有望な酸化触媒を選定することができた。前処理技術より得られたパルプ（粗セルロース）から合成された HMF の検討を開始するとともに、更なる効率的な合成方法の開発を進めていく。

フラン系モノマーを用いた重合の開発では、新しいスペシャリティーポリマーとしての組成検討をおこなうとともに重合条件の最適化をおこない、融点が 200℃以上となること、適切な組成を選定することで 250℃以上も可能であることを確認した。今後は、さらに重合性等の改良をおこなうとともに、物性評価をおこなっていく。

セルロースからの効率的な HMF の合成触媒に関する検討を実施した。安価なチタニアをベースにした固体酸を触媒とした水-有機溶媒二相反応系の開発によって 200 円/kg 未満の HMF 製造ランニングコストを達成した。さらに高性能な新糖化法の開発に着手した。セルロースとテレフタル酸（触媒）を水中に分散し加熱するとセルロースはすべてセロオリゴ糖として可溶化し、溶液を室温まで冷却すると 99.7%以上のテレフタル酸が固体として析出した。

2.2.2.3.1 エンプラ用モノマー

(1)背景と目的

非可食性バイオマスの成分分離とその利用は試みられているが、リグニン、ヘミ

セルロース、セルロースの一部利用を目的としており、石油由来原料製品にコスト面で対抗できない場合が多い。そのため、各成分が化学品原料につながる要素技術を開発し、全体コストダウンを図ることが重要である。

本項では、前処理技術から得られる安価なセルロースを原料とする、化学品一貫製造プロセスを開発する。具体的には、セルロース等からレブリン酸又はそのエステルを経て、 γ -バレロラクトン(GVL)に至るまでの一貫製造プロセス確立のための要素技術の開発、及び、4-ペンテン酸メチル(4-MP)までの簡易評価を行い、各工程の収率等からコスト評価を行う。これにより石油由来原料と同等以上の性能でコスト競争力が可能なプロセスを目指す。

(2)位置付け、目標値

非可食性バイオマスの主成分であるセルロースからレブリン酸又はそのエステル変換触媒プロセス及びそれらから GVL 変換触媒プロセスを提案し、下表に研究開発目標と根拠を示す。

表Ⅲ-2.2.2.3-1 研究開発目標と根拠

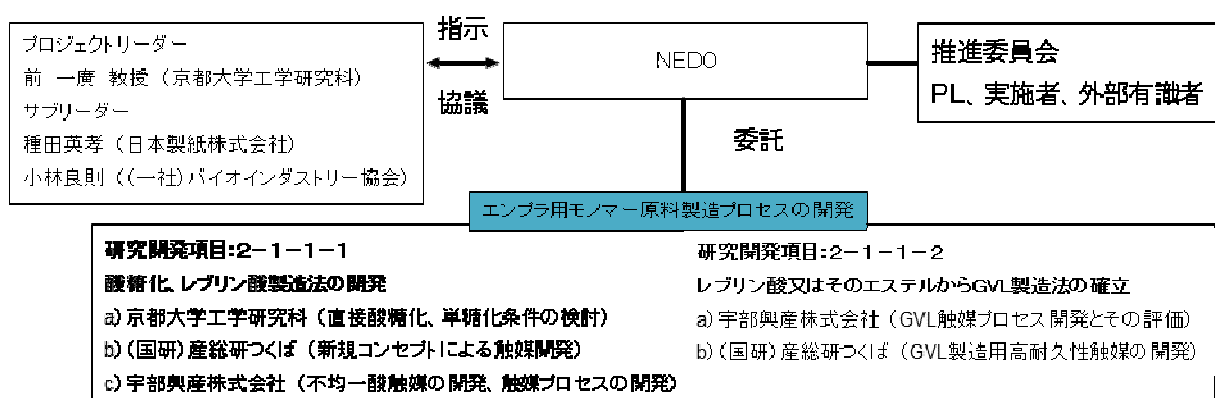
技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
2-1-1-1(a) 酸糖化、レブリン酸製造法の開発 (京都大学)	原料中の α セルロース基準でレブリン酸収率 80% (原料(スギ)基準では 22wt%)	木質バイオマス基準でレブリン酸収率 24wt% (スギ)、26wt% (ユーカリ)	セルロースからレブリン酸 (又はレブリン酸エステル) 目標コスト 100 円/kg を達成	エンブラ用モノマー原料としてのレブリン酸 (又はレブリン酸エステル) の目標コスト (100 円/kg) をもとに算出
2-1-1-1(b) レブリン酸合成用触媒の開発 (産総研つくば)	同上	同上	同上	同上
2-1-1-1(c) 固体酸触媒の開発 (宇部興産)	同上及びレブリン酸製造プロセスに関する簡易評価 (設備・コスト等)	木質バイオマス基準でレブリン酸収率 24wt% (スギ)、26wt% (ユーカリ)	レブリン酸コスト 100 円/kg 以下で製造するプロセス開発	同上
2-1-1-2(a) レブリン酸還元触媒の開発 (宇部興産)	木質系バイオマスから想定される一貫製造プロセスによるエンブラ用モノマー、GVL 収率 70% (レブリン酸基準で 80%)	レブリン酸基準で GVL 収率 90%	GVL コスト以下で製造するプロセス開発	GVL の目標コストをもとに算出
2-1-1-2(b) GVL 製造用高耐久性触媒の開発 (産総研つくば)	同上	同上	同上	同上

(3)全体計画

技術開発項目2 2-1:セルロース利用	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度	平成29年度	平成30年度	平成31年度
エンブラ用モノマー原料製造プロセスの開発			第一中間目標の達成	触媒絞込み、分離回収	第二中間目標の達成	実用化検討	最終目標コスト達成 可能性の確認
レブリン酸製造技術	触媒開発、条件検討			触媒ライフ評価		モノマー誘導評価	
GVL製造技術	触媒開発、条件検討			簡易FS			
品質向上技術	----->						

図Ⅲ-2.2.2.3-1 全体計画

(4)実施体制



図Ⅲ-2.2.2.3-2 実施体制

(5)実施の効果 (費用対効果、売上・CO₂削減・省エネルギー等@2030年度)

GVL から誘導されるエンブラ用モノマー10万t/年規模にて算出。

ベンゼン削減量：8万t/年 (原料転換)

(6)中間目標の達成度

平成 27 年度までの目標と達成度を下表に示す。

表Ⅲ-2.2.2.3-2 中間目標の達成度

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
2-1-1-1(a) 酸糖化、レブリン 酸製造法の開発 (京都大学)	原料中の α セル ロース基準でレブ リン酸収率 80% (原料(スギ)基 準では 22wt%)	高濃度硫酸で可溶化後 希硫酸処理する方法 (硫酸二段法)で、原 料(スギ)基準で 22wt%を達成。塩化物 の添加による収率向上 効果(22wt%以上達 成)も確認	○	
2-1-1-1(b) レブリン酸合成用 触媒の開発 (産総研つくば)	同上	新開発の Al-スルホン酸 系触媒により前処理原 料中のセルロース成分 からレブリン酸メチル を収率 84%を達成	◎ (従来 より触 媒コス トを大 幅に削 減)	
2-1-1-1(c) 固体酸触媒の開発 (宇部興産)	同上及びレブリン 酸製造プロセスに 関する簡易評価 (設備・コスト 等)	前処理サンプル評価・ 結果フィードバック、 提案プロセスの技術課 題の明確化、酸触媒の 使用量削減・回収・再 利用検討、反応条件の 最適化検討	△ (H28 年 3 月 達成見 込み)	原料高濃度化、酸触媒 コスト低減化(使用量 削減・回収・再利 用)、レブリン酸(又 はレブリン酸エステ ル)収率改善の為の触 媒及びプロセス改良
2-1-1-2(a) レブリン酸還元触 媒の開発 (宇部興産)	木質系バイオマス から想定される一 貫製造プロセスに よるエンプラ用モ ノマー、GVL 収率 70% (レブリン酸基 準で 80%)	レブリン酸 / エステル の選択還元触媒を見出 す、STY >200 達成 セルロースからレブリ ン酸経由 GVL 評価	○	
2-1-1-2(b) GVL 製造用高耐久 性触媒の開発 (産総研つくば)	同上	Cu 系触媒により高選択 的に GVL を合成。活性 点金属の作用状態や活 性劣化の主要因を解明	△ (H28 年 3 月 達成見 込み)	活性点金属の作用状態 や活性点被毒作用原因 の知見に基づく触媒成 分の複合化・調製法の 最適化による収率の向 上

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7)最終目標の達成可能性

最終目標と達成可能性を下表に示す。

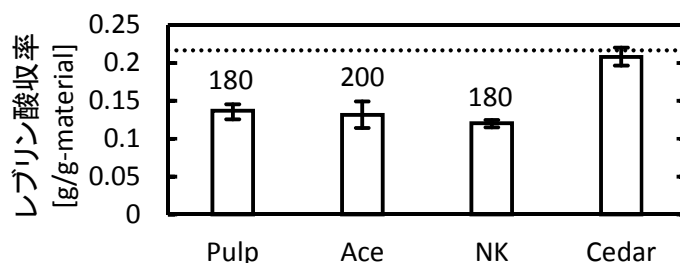
表Ⅲ-2.2.2.3-3 第一中間目標と達成度

技術開発項目	現状	最終目標 (平成31年度末)	達成見通し
2-1-1-1(a) 酸糖化、レブリン酸製造法の開発 (京都大学)	硫酸二段法で中間目標は達成したが、さらなる収率アップにはグルコースからのフミン質生成抑制が必要	セルロースからレブリン酸（又はレブリン酸エステル）目標コスト100円/kgを達成	フミン質生成速度を明確にすることで、これを抑制する塩基性触媒と最適条件の組み合わせにより達成可能
2-1-1-1(b) レブリン酸合成用触媒の開発 (産総研つくば)	Al/スルホン酸系触媒により25g/Lのパルプ系原料から収率85%でレブリン酸メチルを合成	同上	同上
2-1-1-1(c) 固体酸触媒の開発 (宇部興産)	原料がスギ漂白パルプ（アルカリ酸素蒸解）の場合に、レブリン酸収率68mol%（硫酸二段法）、低原料濃度、酸触媒や溶媒（メタノール）のコストに課題有り	レブリン酸コスト100円/kg以下で製造するプロセス開発	原料高濃度化、酸触媒コスト低減化（使用量削減・回収・再利用）、レブリン酸（又はエステル）収率改善のための触媒及びプロセス改良が目標達成に不可欠
2-1-1-2(a) レブリン酸還元触媒の開発 (宇部興産)	Ru系耐酸性触媒を開発し、簡易寿命評価を行った。誘導されたGVLの品質評価を行い、簡易プロセス評価中	GVLコスト以下で製造するプロセス開発	レブリン酸又はエステルによる分離・精製と触媒特性改良によりプロセス開発可能
2-1-1-2(b) GVL製造用高耐久性触媒の開発 (産総研つくば)	Cu系触媒により高選択的にGVLを合成。活性点金属の作用状態や活性劣化の主要因を解明	同上	活性点金属の作用状態や活性点被毒作用原因の知見に基づく触媒成分の複合化・調製法の最適化により達成可能

(8)研究開発の成果と意義

技術開発項目2-1-1-1(a)（酸糖化、レブリン酸製造法の開発）に関しては（表Ⅲ-2.2.2.3-2）に示すように、目標値を上回って達成している。セルロースからの高効率レブリン酸製造法として、結晶セルロースに一旦高濃度硫酸(70 wt%)を用いた常温処理を24時間施すことにより膨潤・加水分解させ、続いて酸濃度を5 wt%まで下げてより高温での水熱処理を施す硫酸二段処理法がセルロースからのレブリン酸製造に有効であることを見出した。水熱処理時の反応温度を140～180℃と変化させた際、全ての条件で、一旦セルロースが全量グルコースへと分解された後、レブリン酸が生成した。本手法を適用することでセルロース→グルコースのパスは100%進行し、セルロースからのレブリン酸製造の際に最大の問題となるフミン質の生成を抑制することが可能であったため最終的なレブリン酸収率の向上に繋がったと考えられる。また、より低温での反応でレブリン酸収率、グルコース残存率はともに向上し、フミン質抑制には低温での反応が鍵であることが示唆された。次に、本手

法を種々の前処理を経た試料（Pulp：アルカリパルプ、Ace：アセトン処理によるリグニン抽出後残渣、NK：ユーカリ加溶媒添加マイクロ波分解後残渣）へと適用した際の原料基準でのレブリン酸収率をスギの結果と共に図Ⅲ-2.2.2.3-3に示す。ここで、NKとは技術開発項目1-1-6で実施されたユーカリをトルエン/メタノール添加してマイクロ波で加溶媒分解前処理して残存した固体試料（日本化薬(株)提供）を示す。前処理を経た試料では全て目標収率には到達していないことがわかるが、全て前処理時の残渣収率が低いことが大きく影響するため（Pulp、Ace、NK順に45、64、34%）、前処理でのセルロース分離及びセルロースからのレブリン酸製造共に更なる収率増加を図ることが今後要される。スギを原料とした際は前処理によりレブリン酸のリソースとなる六炭糖が除去されずに全て残存しているため高収率が達成できたと考えられる。また、レブリン酸生成時に同時に生成されるギ酸の存在の影響を検討するため、水熱処理の際にギ酸を様々な濃度に調整して添加し処理を行い、結果、ギ酸の存在はレブリン酸収率に影響を及ぼさないことも確認した。



図Ⅲ-2.2.2.3-3 硫酸二段法による各種前処理残渣からのレブリン酸収率
(Pulp：アルカリ処理、Ace：アセトン処理、NK：加溶媒分解処理、……：目標値、
図中数値：反応温度[°C]、1 h)

以上、検討した硫酸二段法で中間目標は達成されたが、同時に、最終目標を達成するための課題も明らかになってきた。最も大きな課題は、フミン質生成の抑制である。上記の結果からフミン質はグルコース生成後に生成しており、これを抑制する手段は低温化が最も合理的な方法であるため、フミン質成分の生成挙動の詳細な解析を実施するとともに、その速度解析結果をもとに、溶解塩基性触媒の併用（効果実証済）などによって、レブリン酸収率をさらに向上させる技術の開発を進める。

技術開発項目 2-1-1-1(b)：オリゴ糖、各種セルロースからの酸糖化、レブリン酸製造法の確立（産総研つくば）

本項目では、触媒反応によるオリゴ糖、各種セルロースからの酸糖化、レブリン酸製造法の開発を行なった。

セルロースはグルコースが重合したものであるが、その結晶構造は非常に特徴的である。X線結晶構造解析の結果によれば、セルロース分子内あるいは平面上に隣接する分子間には水素結合により結合しているが、垂直方向に水素結合は存在せず、分子間力により結合している。従って、セルロース結晶を分解して、糖さらにはレブリン酸へと変換するには水素結合と分子間力という異なる種類の結合を解離させ

る必要がある。

この点で、メタノールは理想的な反応溶媒である。プロトン親和力が水に比べて弱く（水(1648kcal/mol) >> メタノール(182kcal/mol)）、セルロースへの吸着性が圧倒的に低い。また、メチル基の存在により分子間力の解離に有利と考えられる。

メタノールを反応溶媒とした場合、セルロースより生成するのはレブリン酸メチルとギ酸メチルである。いずれもカルボン酸よりも沸点が低く（沸点：レブリン酸=245℃ >> レブリン酸メチル=193℃、ギ酸=101℃ >> ギ酸メチル=32℃）、分離精製のエネルギーが低くなる。また、メタノールは水に比べて廃棄のための処理が容易であり、コスト的・エネルギー的に有利といえる。

メタノール中でのセルロースからのレブリン酸メチル合成用触媒として、産総研ではルイス酸とブレンステッド酸を組み合わせたハイブリッド酸触媒を開発しているが、ルイス酸として使用する金属トリフラート化合物のコストが高く、実用的ではなかった。

そこで、金属トリフラート化合物に代わる、安価なルイス酸触媒の探索を行った。その結果、金属トリフラート化合物の代わりに安価なアルミニウム化合物を用いることで、微結晶セルロースから最大収率 74%でレブリン酸メチルが生成することを見出した。この結果は金属トリフラート化合物を用いた場合とほぼ同等の収率である。

本触媒系を用いて、各種木質バイオマス原料を用いたレブリン酸メチル合成を検討した。各種木質バイオマスを原料とした場合でも反応は効率よく進行し、特にパルプを原理用とした場合、最大収率 85%以上でレブリン酸メチルが生成することを確認した。さらにより安価な水酸化アルミニウムをルイス酸とした場合でも反応は同様に進行し、スギ木粉から収率 86%、パルプから収率 84%でレブリン酸メチルが生成した。これは第一中間目標の収率 80%を大幅に超える成果である。この場合のレブリン酸メチル 1kg あたりの水酸化アルミニウム価格は約¥0.6 程度と推算され、実用化に十分のコストと考えられる。今後は、原料の高濃度化による生産性の向上やスルホン酸のリサイクル等により、コスト目標達成のための技術開発を行なう。

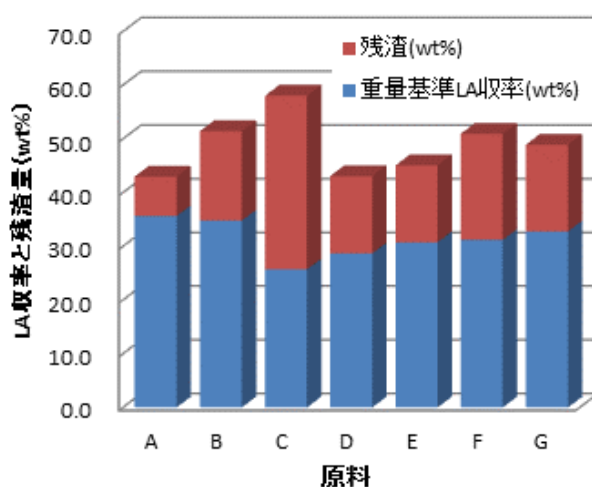
技術開発項目 2-1-1-1(c)：オリゴ糖、各種セルロースからの酸糖化、レブリン酸 又はレブリン酸エステル製造法の確立（宇部興産）

本項目では、各種木質バイオマス成分分離技術開発で得られた固体セルロース又はオリゴ糖を原料とするレブリン酸又はレブリン酸エステルの製造技術開発を行った。

オリゴ糖を原料とするプロセス開発に関しては、触媒の分離・回収が容易な固体酸触媒（メソポーラスシリカ系）の適用を検討してきたが、触媒劣化が著しく、本プロセスへの適用の可能性を見極めた。

一方、固体セルロースを原料とするプロセス開発に関しては、主に硫酸二段法の適用を検討し、本法により前処理 Gr から提供された各種セルロース原料の評価を行った（図Ⅲ-2.2.2.3-4）。前処理法の違いで各種セルロース原料からの重量基準のレブリン酸収率がサンプル間で顕著に異なる結果となった。サンプル評価に関して

は多角的視点から総合的に評価を行い、評価結果は前処理 Gr ヘフィードバックすることで、一貫製造プロセス構築に向けた技術開発に努めていく。



A, グルコース; B, アセトン水処理ユーカリ; C, アセトン水処理スギ; D, 蒸解パルプ(針葉樹); E, 脱ヘミセルロース後蒸解パルプ(針葉樹); F, スギ漂白パルプ(アルカリ酸素蒸解); G, ユーカリ未晒パルプ(アルカリ酸素蒸解)

図Ⅲ-2.2.2.3-4 各前処理原料からの硫酸二段法によるレブリン酸合成

技術開発項目 2-1-1-2(a)：レブリン酸又はレブリン酸エステルから GVL 製造法の確立とエンプラ用モノマー原料への展開（宇部興産）

本項目では、木質バイオマスの前処理より得られたセルロースから合成されるレブリン酸又はレブリン酸エステルを原料とするエンプラ用モノマー製造プロセス開発に取り組んだ。具体的にはレブリン酸又はレブリン酸エステルをエンプラ用モノマー原料である GVL に変換する為に、選択的還元触媒の開発を実施した。

レブリン酸とともに生成するギ酸を水素源として利用してレブリン酸を還元する触媒開発を実施した。ギ酸を水素源とする場合、水素の循環再利用ができず、水素源はレブリン酸に対して 1.5 倍モル当量以下に抑えなければコストが合わない。公知触媒（参考文献 表Ⅲ-2.2.2.3-4）ではレブリン酸に対して 1.5 倍モル当量のギ酸ではレブリン酸を完全に GVL に変換できなかったが、開発した貴金属担持活性炭触媒（A）では定量的にレブリン酸を GVL へと変換した。本触媒の開発における重要課題は、原料中の酸（レブリン酸・ギ酸）成分により触媒が劣化する点である。表Ⅲ-2.2.2.3-4 に開発した触媒の寿命評価結果を示す。開発した触媒は高濃度のギ酸に曝しても触媒劣化することなく、極めて高い耐酸性を有していることを確認した。

表Ⅲ-2.2.2.3-4 宇部開発触媒の寿命評価

反応時間(h)	反応温度(°C)	原料	FA転化率 (%)	溶出金属(ppm)*		
		供給速度(mg/min)		Ru	Pt	Bi
0~100	170	20wt%LA・16wt%FA aq. 35	100	0	0	0
100~200	170	20wt%LA・16wt%FA aq. 80	70~95	0	0	0
200~270	200	20wt%LA・48wt%FA aq. 100	100	0	0	0
270~430	200	20wt%LA・48wt%FA aq. 220	90~95	0	0	0

反応条件: 触媒 2 mL、温度 200 °C、N₂ 5.0 mL/min *ICPで反応液への金属溶出を確認

また、ギ酸ではなく水素を用いてレブリン酸還元を実施することも考えられることから、水素を用いたレブリン酸還元触媒の開発も実施した。市販のルテニウム担持活性炭触媒では還元活性は示すものの経時的な活性低下が著しい一方、開発した貴金属担持活性炭触媒（B）では経時的な触媒失活はほとんどみられず、高いレブリン酸転化率と GVL 収率を示し（目標収率 70%を達成）、STY も 200 以上と高い活性を維持していた。本触媒はレブリン酸のみならず、レブリン酸エステルの還元においても従来触媒以上の性能を示した。

木質バイオマスの前処理より得られたセルロースから合成したレブリン酸メチルは、分離・精製後に化学純度 99.9%のスペックを示しており、今後はこれらを原料として GVL 合成を行い、一貫製造プロセス評価を実施していく。

技術開発項目 2-1-1-2(b)：レブリン酸又はレブリン酸エステルからの GVL 製造用高耐久性触媒の開発（産総研つくば）

本項目は「開発成果創出促進制度」により、H26 年度後期から追加された。木質バイオマスの前処理より得られたセルロースから合成されるレブリン酸又はレブリン酸エステルを原料として耐久性の高い GVL 合成用触媒を開発することを目的としている。

これまで、還元触媒上の活性点金属を作用状態や活性点被毒作用原因を解明し、候補となる金属種の抽出を行った。レブリン酸の水素化触媒としては Ru 等の貴金属を触媒としたものがほとんどであるが、特に第 4 周期金属の触媒で高い GVL 選択性を発現することを見出した。

今後は、調製法の最適化や触媒成分の複合化により触媒の高性能化を実現する。さらに、開発した触媒の長期寿命評価およびプロセス設計に必要な動力学的基礎データを取得し、レブリン酸エステルから GVL 経由した 4-MP 合成の高効率一貫製造プロセスの開発に繋げる。

2.2.2.3.2 スペシャルティモノマー

(1)背景と目的

バイオマス由来モノマーは、多くの研究機関で開発が進められているが、まだ種類が限られているのが現実である。一般的に、バイオマス由来モノマーから得られ

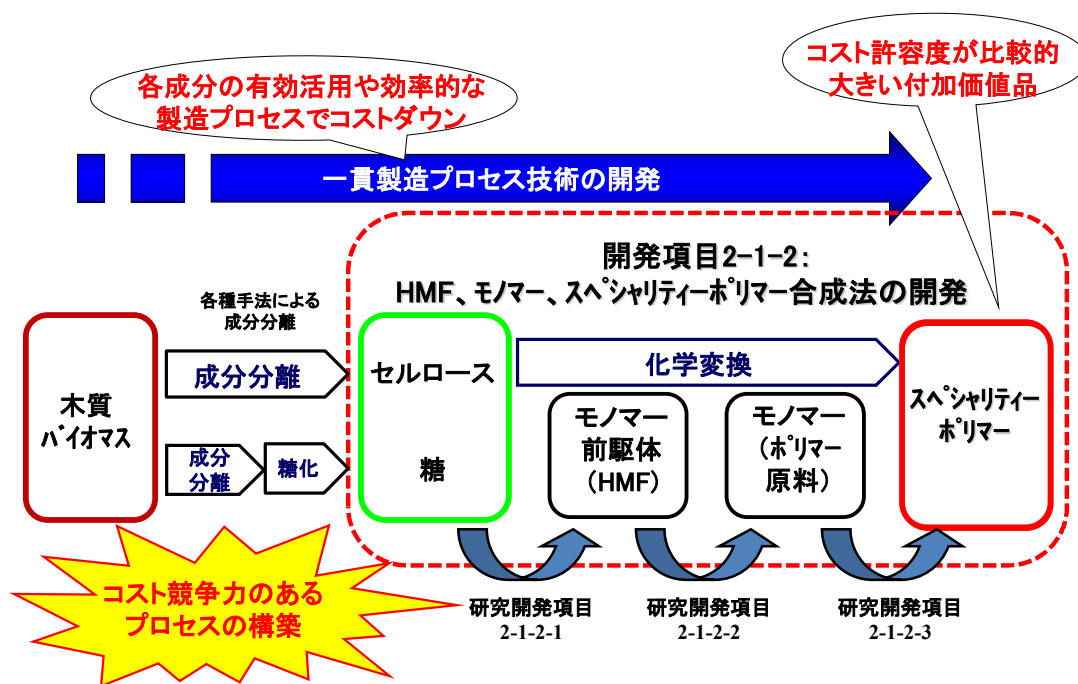
たポリマーの多くは汎用樹脂に分類されるため、特に厳しい価格競争にさらされている。

環境問題の点から考えると、バイオマスプラスチックは、大量生産により低コスト化をおこない、汎用ポリマーとして大量に広く普及させることが必要であるが、現実的にはまだ時間がかかると考えられる。バイオマスポリマーを着実に展開していくには、まずは多くのバイオマス資源からバイオマス由来ポリマーの多様性を引き出し、付加価値のある機能を見出し、高機能性プラスチックとして展開していくことも重要である。

本技術開発項目は、セルロースから、現在上市されていない新たなバイオマス由来モノマーとともに、最終製品として付加価値が期待できるスペシャリティーポリマーを開発するものである。スペシャリティーポリマーとしては、例えばポリアミドなどを候補としており、その構造中に存在するアミド結合に起因して、付加価値の出せる優れたポリマー特性が期待される。

(2)位置付け、目標値

本研究開発の位置付けと目標を、以下に示す。



表Ⅲ-2.2.2.3-5 研究開発目標と根拠

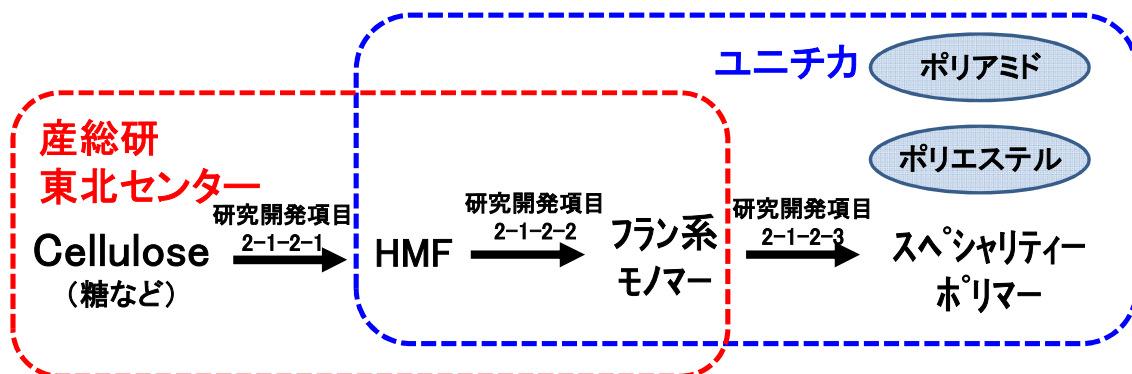
技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
2-1-2-1 セルロース等からの C6 化合物合成法の開発	HMF 合成にむけたプロセス技術の開発。 HMF を収率 40% 以上で得る (セルロース基準)。	セルロース等から目的のモノマー収率 30% 以上 (セルロース基準)	セルロース等から目的のモノマー収率 70% 以上 (セルロース基準)	モノマー原料価格 500 円/kg 以下を想定して算出。
2-1-2-2 スペシャリティーポリマー用モノマー合成法の開発	モノマー収率 70% 以上 (HMF 基準)	セルロース等から目的のモノマー収率 40% 以上 (セルロース基準)	(案) セルロース等から目的のモノマー収率 50% 以上 (セルロース基準)	モノマー原料価格 500 円/kg 以下を想定して算出。
2-1-2-3 スペシャリティーポリマーの合成法の開発及び評価	収率 85% 以上 (モノマー基準)、分子量 5k 以上、 Tm200℃または Tg150℃以上	HMF から合成したモノマーを用いて、分子量 5k 以上、 Tm200℃または Tg150℃以上。	セルロース由来のモノマーを用いて、分子量 5k 以上、 Tm200℃または Tg150℃以上。	コンパウンドベースでの樹脂価格 800 円/kg 以下を想定して算出。

(3)全体計画

平成 27 年度までは、セルロースから HMF、HMF からモノマー合成、モノマーから重合など、ラボレベルでの各プロセスにおける要素技術の開発をおこなう。そして、平成 29 年度までに、ラボレベルにて、各製造プロセスの最適化やポリマーの評価をおこなうとともに、木質バイオマス (粗セルロース) 由来の HMF からモノマーまでの開発をおこなう。その後、平成 31 年度までに、セルロースからスペシャリティーポリマーまでの一貫製造プロセスの開発をおこなう。

(4)実施体制

セルロースからスペシャリティーポリマーまでを開発するが、セルロースからフラン系モノマーまでの一部は、産業技術総合研究所東北センターに再委託して実施する。



(5)実施の効果 (費用対効果、売上・CO₂削減・省エネルギー等@2030 年度)

原料転換による CO₂削減量は検討中だが、およそ 1 万 tCO₂/y@2030 年度を見込む。

(6)中間目標の達成度

中間目標の達成度は、下表の通り。

表Ⅲ-2.2.2.3-6 第一中間目標と達成度

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	研究開発成果	達成度※	原因・課題と 解決方針 ※未達の場合 のみ
2-1-2-1 セルロース等 からの C6 化合 物合成法の開 発	HMF 合成にむけたプ ロセス技術の開発。 HMF を収率 40%以上 で得る (セルロース基 準)。	セルロース (試薬ベー ス) のスラリーを用いた 流通式による HMF 合成 の検討。収率 40%を達 成。	○	
2-1-2-2 スペシャリ ティーポリ マー用モノ マー合成法の 開発	フラン系モノマー収率 70%以上 (HMF 基 準)	試薬 HMF を出発原料と したジオール合成は、収 率 99%以上を達成。 (HMF 基準)	○	
2-1-2-3 スペシャリ ティーポリ マーの合成法 の開発及び評 価	収率 85%以上 (モノ マー基準)、分子量 5k 以上、Tm200℃または Tg150℃以上	FDCA 等を用いてポリア ミドの重合を検討、 Tm200℃以上を達成、組 成選択で融点 250℃以上 も可能	○	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7)最終目標の達成可能性

最終目標の達成可能性の見通しは、下表の通り。

表Ⅲ-2.2.2.3-7 最終目標の達成可能性

技術開発項目	現状	最終目標 (平成 31 年度末)	達成見通し
2-1-2-1 セルロース等から の C6 化合物合成法 の開発	セルロース (試薬ベース) のスラリーを用いた流通式 による HMF 合成の検討。収 率 40%を達成。	粗セルロースから目 的のモノマー収率 70%以上 (セルロー ス基準)	粗セルロースや木粉等 をボールミル等を用い て細粉化、木の組織の 破壊等の処理を行うこ とで化学反応処理を容 易にさせることで達成 可能
2-1-2-2 スペシャリティー ポリマー用モノ マー合成法の開発	試薬 HMF を出発原料とした ジオール合成は、収率 99% 以上を達成。(HMF 基準)	セルロース等から目 的のモノマー収率 50%以上 (セルロー ス基準)	不純物含有の課題は予 想されるが、精製技術 の開発により、達成の 見通しはある。
2-1-2-3 スペシャリティー ポリマーの合成法 の開発及び評価	試薬 FDCA 等を用いてポリ アミドの重合を検討、 Tm200℃以上を達成、組成 選択で融点 250℃以上も可 能	セルロース由来のモノ マーを用いて、分 子量 5k 以上、 Tm200℃または Tg150℃以上。	不純物含有の課題は予 想されるが、精製技術 の開発により、達成の 見通しはある。

(8)研究開発の成果と意義

a. セルロースから 5-ヒドロキシメチルフurfural の合成

本プロジェクトにおける木質バイオマス材料から機能性化学品を一環製造するという取り組みにおいて、我々は木質バイオマスを成分分離して獲得したセルロースから多段階の化学反応によって機能性化学品であるスペシャリティーポリマーを合成することを課題としている。本開発に着手するにあたり、我々はセルロースを含む成分や糖化处理で得られたグルコース等からモノマー前駆体となる C6 化合物 (5-ヒドロキシメチルフurfural : HMF を主に想定) への化学変換を、マイクロリアクター等を駆使した流通式高温高压水反応場を利用して行った。

まず、試薬としてのセルロースを用いて反応条件の検討を行った。セルロースを出発原料とした場合、HMF が生成される過程として、一般的にセルロース→グルコース→フルクトース→HMF が知られている (図 III-2.2.3-5)。その中で、セルロース→グルコースの解糖過程においては、目的とするグルコースだけでなくオリゴ糖やフルフルールの生成が考えられる。セルロースの解糖は一般的に水熱法が知られている。我々は、ギ酸をブレンステッド酸としてセルロースの糖化を促進させると同時に、ギ酸が分解されることで得られる二酸化炭素と水素を活用し、還元的雰囲気下での効率的なセルロースの解糖法を検討した。

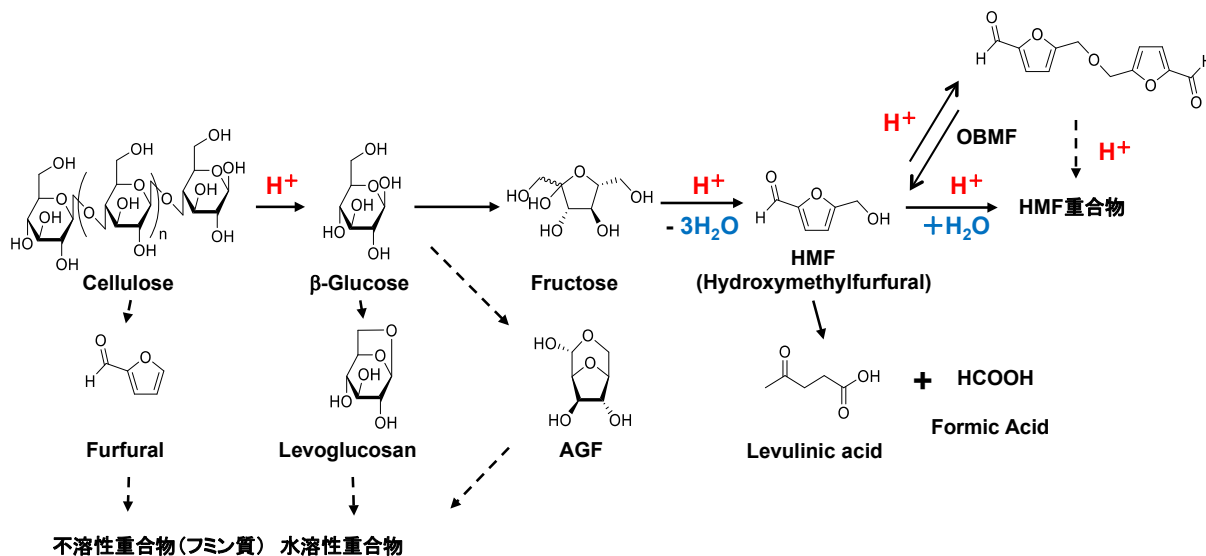


図 III-2.2.2.3-5 セルロースから HMF への想定変換ルート

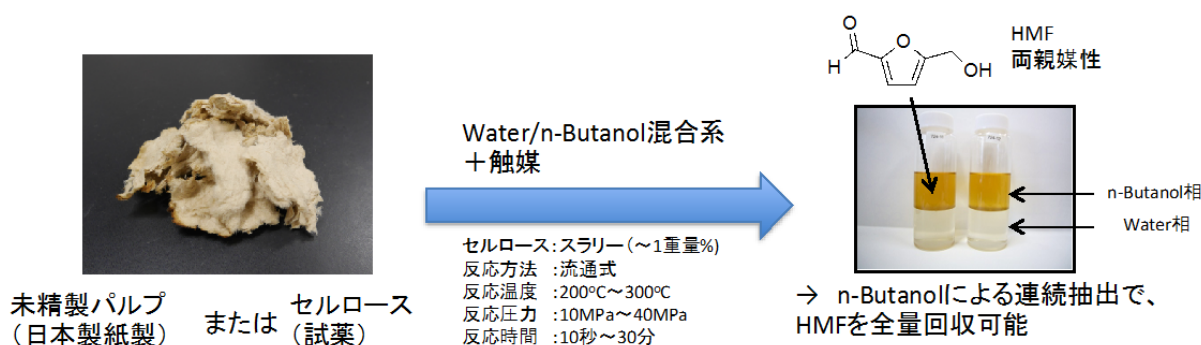
当初、実験手法は、パーコレート式を採用した。日本製紙 (株) から提供された未漂白クラフトパルプを反応管に充填し、所定の温度で反応させた。その結果、まず温度を 230 °C として解糖と抽出を繰り返しながら反応を行い、その後温度を 280 °C に設定することにより、最高収率 72% で HMF を得ることに成功した。全滞在時間は、2.5~5 分程度であった。反応によりほぼ全ての出発原料が消費されており、ごく僅かに炭化した残渣が残るのみであった (図 III-2.2.3-6)。しかしながら一方で、得られた HMF の濃度は 0.5% 以下であり、実用に耐えるためには、より高い濃度で HMF を得ることのできる手法の開発が求められた。

そこで、次に反応形式をパーコレート式から流通式へ変更して検討を行った。流通式の反応を行うために、十分なトルクを有し、3000回転/分以上で攪拌可能な耐高圧攪拌機を新たに開発し、既存の高圧ポンプに設置することでセルロース粉末を水に分散させたスラリー状態で送液することを可能にした。



図Ⅲ-2.2.2.3-6 未精製パルプから HMF への変換反応

本反応において目的物である HMF は水溶液として得られる。しかしながら次工程以降で HMF からスペシャリティーポリマーの原料へと変換する場合、現時点では有機溶媒を用いる手法が有力であるため、そのまま反応に供することは難しい。そこで反応進行と同時に生成物を有機溶媒で抽出する手法を検討した(図Ⅲ-2.2.2.3-7)。



図Ⅲ-2.2.2.3-7 未精製パルプから HMF の連続合成

抽出に用いる有機溶媒にはブタノールを選択した。ブタノールは、高温高圧条件下で水と均一相を形成する一方、常温常圧に戻すことで二相へと相分離する。実験の結果、1~5%程度のセルロースを送液した場合、目的物の収率は40%であった。これにより、固体セルロースを送液しながら HMF を連続的に得られることが示された。なお、HMF は両親媒性であるため、ブタノール相と水相の両方に分配される。そこでメチルイソブチルケトン (MIBK) による抽出を併用することで、より効率よく HMF を獲得できることを見出した。

本検討によって、未精製パルプを用いたセルロースの HMF への連続的な変換方法を開発することが出来た。実際の未精製パルプを用いて、HMF を40%含有する反応生成物を得られたことで、スペシャリティーポリマーの原料合成を含む更なる

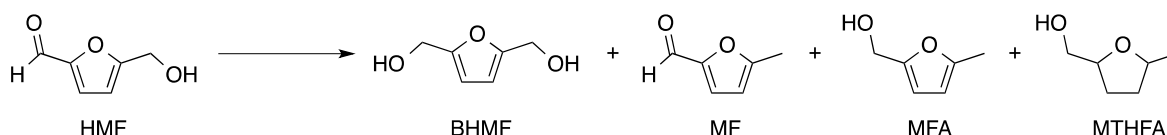
化学変換へと活用できる可能性が示唆された。得られた未精製 HMF は、そのままでも続く反応工程へ適用可能であると考えられるが、収率および選択性といった反応効率をより高めるためには高純度の HMF が不可欠である。早期に HMF の精製方法を確立できるよう検討を継続する。なお不純物は、HMF のオリゴマー、HMF とブタノールとのエーテルなどが主であることが分かっており、今後はこれら不純物生成の抑制を行うとともに、後段で精製する可能性も検討する予定である。

b. HMF からモノマーの合成

b.-1 ジオール合成（バッチ式）の検討

HMF 由来のスペシャリティーポリマーを製造するにあたり、モノマー候補として 2,5-ビス（ヒドロキシメチル）フラン（BHMF）、フランジカルボン酸（FDCA）などが挙げられる。その中で FDCA は、既に多くの研究機関や企業で開発が進められていることもあり、我々は BHMF などを主な開発ターゲットとすることで差別化を図った。

ここでは、BHMF の合成を検討した。既に我々の過去の知見から、白金/MCM-41 触媒が有用であることが示唆されており、実際にこの触媒を用いたところ、35 °C、2 時間という温和な条件でありながら、BHMF を 99%の収率で得ることに成功した（図 III-2.2.3-8）。一方で、BHMF の水素化分解により 5-メチルフルフルールがわずかに副生することが分かった。また反応性および選択性は溶媒の極性に応じて変化する、水を媒体とした場合に、最も良好な結果を示すことを確認した。



Entry	Cat.	Conv. %	BHMF %	MF %	MFA %	ROP %	Unknown %
1	Pt/MCM-41	100	99	1	0	0	0
2	Pt/MCM-41	75	0	0	73	0	0

Reaction condition: catalyst: substrate= 1:5; **Temperature= 35 °C; reaction time= 2h; water= 2 ml**; P_{H_2} = 0.8 MPa; BHMF= 2, 5- Bis- (hydroxymethyl)-furan, MF= 5-methylfurfural; MFA= 5-methylfurfuryl alcohol, ROP= ring opening products are 1, 2-hexanediol, 1,2-hexanedione and 4-hydroxypentanoic acid

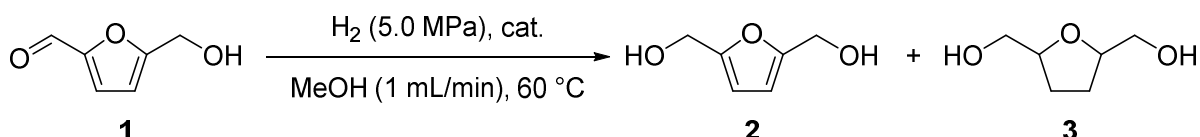
図 III-2.2.2.3-8 HMF から BHMF への反応条件検討

b.-2 ジオール合成（フロー式）の検討

フロー水素化装置を用いて HMF のホルミル基を水素化するため、同一条件で触媒をスクリーニングした（表 III-2.2.2.3-8）。Raney Ni を用いて水素化した場合、原料は完全に消失したが、過大な触媒能によってフラン環の水素化が起こったために目的物の収率は 10%であった。そこで、フラン環の水素化を防ぐために一般に二重結合との反応性が低いことで知られるリンドラー触媒を用いたところ、フラン環の

水素化が抑えられたものの、同時にホルミル基の水素化の収率も大幅に低下した。一方、白金とルテニウムを使用した場合には、中程度の収率ながら高い選択性で対応する水素化生成物を得ることが出来た。実用化の際はこれら二つの触媒とバッチ法で良い結果が得られた MCM-41 を中心に検討する予定である。ただし、Raney Ni は最も安価であるため、条件の最適化や実験装置の改造などの措置をとればコスト面で有利になる可能性がある。

表Ⅲ-2.2.2.3-8 フロー水素化装置による HMF の触媒的水素化反応



entry	cat.	%yield		
		2	3	1
1	Raney Ni	10 ^a	90 ^a	0 ^a
2	Pd/CaCO ₃ /Pb	5	0	91
3	Pt/Al ₂ O ₃	47	0	53
4	Ru/C	56	2	43

^a NMR area ratio

c. スペシャリティーポリマーの開発

c.-1 フランジカルボン酸を用いたスペシャリティーポリマーの開発

本開発では、フラン環構造を含む新しいスペシャリティーポリマーを、付加価値のある最終製品として設定している。特にスペシャリティーポリマーとしては、機能性を出しやすいと考えられるポリアミドを有力な候補として取り組んでいる。ポリアミドをスペシャリティーポリマーとして展開していくには、耐熱性や強度の観点から、結晶性ポリマーであることが大きな切り口であるため、ここでは、フラン環含有モノマーの重合性ととも、得られたフラン環含有ポリマーの結晶性を評価した。

フラン環含有モノマーとして知られているフランジカルボン酸 (FDCA) を用い、分子構造の異なる各種ジアミン (ジアミン A-E) を反応させて、ポリアミドの重合を検討した (表Ⅲ-2.2.2.3-9)。

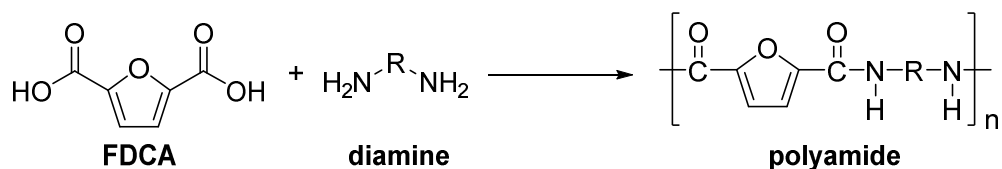
まず、反応に用いるジアミンとして、すでに工業的に広く使用されているジアミン A-D を選択して重合実験をおこなった。これらの結果から、ジアミン A-D と FDCA との重合は、一定の反応が進み、所定の重合度のポリアミドを得られることが確認された。しかし、これらポリアミドについて、熱特性の評価をおこなったところ、融点を観察することができなかった。つまり、FDCA を重合して得られたフラン環含有ポリアミドは、結晶性が不十分であり、結晶性を発現させスペシャリ

ティーポリマーとしての展開を目指していくためには、なんらかの工夫が必要である結果となった。

一方、ジアミン A-D ほど広くは普及していないものの、比較的入手しやすいジアミン E を用いての検討もおこなった。ジアミン A-D と同条件で反応をおこなったところ、ジアミン E の重合性はジアミン A-D と同等以上の結果となった。また、熱特性を評価したところ、融点が観察され、上記のジアミン A-D と異なり、結晶性の発現することが分かった。

これらのことより、適当なジアミンを選択することにより、結晶性の発現するフラン環含有ポリアミドを得られることが分かった。また、ジアミン E のような結晶性ポリマーとなる他のジアミンの存在も期待され、今後も各種ジアミンの探索をおこなっていくとともに、得られた各種ポリアミドの特性調査を進めていく計画である。

表Ⅲ-2.2.2.3-9 FDCA とジアミンとのポリアミド重合



entry	diamine	T _m (°C)	M _n	M _w
1	A	nd	2.9k	8.7k
2	B	nd	3.0k	9.7k
3	C	nd	2.4k	7.2k
4	D	nd	5.8k	17.9k
5	E	281	6.3k	11.5k

2.2.2.4 リグニングループの概要及び成果（平成 27 年度まで）

【グループの概要】

本プロジェクトにおいて、リグニングループは木質 3 成分の効率的利用による高付加価値化及びコスト競争力強化を目的に、リグニンから各化学品までの一貫製造プロセスの開発を行っている。各テーマはフェノール系熱硬化樹脂、高性能エポキシ樹脂、重水素化学品、芳香族由来樹脂をターゲットとしている。

平成 25 年度から平成 27 年度までは、前処理技術から得られるリグニンから、各化学品までの一貫製造プロセスの為の要素技術開発を目的として検討を行った。一貫製造プロセス各工程の要素技術を検討し、各工程の収率等からコスト評価を行った。また、各化学品の物性評価を行い、有用性を検証した。

【グループの成果】

リグニングループの成果を総合的に見ると、各種前処理により得られた各種リグニンから各化学品への変換について要素技術を検討しラボレベルで確立した。コスト評価、物性評価を行い有用性を検討した。

前処理グループから提供されたリグニンの評価結果を表Ⅲ-2.2.4-1 にまとめる。

表Ⅲ-2.2.2.4-1 研究開発目標と根拠

前処理技術	フェノール樹脂	エポキシ樹脂	重水素化学品	芳香族由来樹脂
1-1-2 ソーダ蒸解	○	○	○	×
1-1-4 酸素アルカリ蒸解	○	×	未評価	未評価
1-1-5 水熱処理	○	○	ユーカリ○ スギ×	×
1-1-5 アセトン水処理	○	○	ユーカリ○ スギ×	○
1-1-6 水系等マイクロ波処理	×	○	◎	×
1-1-7 水熱・メカノケミカル・酵素糖化处理	×	○	○	○

<評価基準>

- ◎ 利用可能（現状のままで利用できる、スペックを満たしている）
 - 可能性有り（現状では不十分であるが、改良により利用できる可能性がある）
 - ×
- 利用不可（現状で利用できず、改良の余地なし）

以下にリグニングループで実施した研究開発 4 テーマの成果概略をまとめる。なお、各テーマの詳細な成果については、2.2.4.1～2.2.4.4 において説明する。

フェノール系熱硬化樹脂のテーマは、水熱処理条件の影響を明確化し、リグニン

分離精製法基盤を確立した。熱溶解性が良好な低分子リグニンを良好な収率で得る水熱処理・連続プロセス化に成功した。また、前処理法、樹種、軟化温度、反応性の相関を明確化した。得られた低分子リグニンの変性法を確立し、実用的な熱溶解性/熱硬化性を有することを確認した。開発したフェノール系熱硬化樹脂成形物の強度は最終目標を満たした。

高性能エポキシ樹脂のテーマは、エポキシ樹脂原料として利用可能な低分子化リグニンを高収率で得る新規低分子化技術を実験室レベルで確立した。また、有機溶媒対応型装置を設計試作し、分解反応を行う事で実機での挙動を明らかにし、スケールアップにおける課題を抽出した。前処理グループから提供された低分子リグニン及び分解反応により得られたリグニンを必要に応じて変性しエポキシ樹脂化を検討した結果、高収率でエポキシ樹脂を得る事ができた。

重水素化化学品のテーマは、各種リグニンを用いて分解反応を実施し、5%の収率で目的化合物が生成する条件を確立した。4種類以上の化合物を選択的に得られる分解条件を確立し、60%の収率で単離する手法を確立した。NMR、GC-MS等を用いて、分解物の定量法を確立した。得られた化合物は、ピロガロール系医薬品及び有機二次電池材料の重水素化合物として用途開発を開始した。

芳香族由来樹脂のテーマは、工業プロセスを見据えて種々酸化分解法を検討した結果、酸素-アルカリ等の条件で、前処理法と同時に芳香族アルデヒド、芳香族カルボン酸を高収率で生産できることを見出した。分解により生成する複数のバニリン類の誘導体化によりビフェニル化合物を得るMAPを作成し、ビフェニル化合物の製造についてラボレベルで最適化を行った。得られたビフェニル化合物と各種ジオールの重縮合条件を見出し、ポリマーの熱物性及び重合度の評価を行った。

2.2.2.4.1 フェノール系熱硬化性樹脂

(1)背景と目的

これまでの検討で、高温高圧の水熱処理を用いて木質バイオマスからリグニンを低分子化して分離する技術を開発し、難溶解性で成形加工性に乏しいリグニン成分を低分子化することにより、熱硬化性樹脂原料として適用できる可能性が見出された。

本研究では、各種水熱処理法やバイオマス種の違いによるリグニンの構造や特性に及ぼす影響を明らかにし、分離された各種リグニンの樹脂原料としての適用性の検証を行うことを目的とした。また、水熱処理の連続プロセス化を検討し、樹脂原料特性に優れた低分子リグニンを工業的に生産するための基盤プロセス構築を目的とした。さらに、低分子リグニンをフェノール類で変性・樹脂化することにより、工業利用が可能なフェノール系熱硬化性樹脂の製法開発を目的とした。

(2)位置付け、目標値

水熱処理を基本としたリグニンの低分子化手法を用いて、フェノール系熱硬化性樹脂の原料化技術の開発、各種リグニンの原料適用性検証、低分子化プロセスの連続化および低分子リグニンを樹脂原料に用いたフェノール系熱硬化性樹脂の製法検

討、樹脂材料の特性検証に関する研究開発を下記の目標のもと3機関で分担実施する。

表Ⅲ-2.2.2.4-2 研究開発目標と根拠

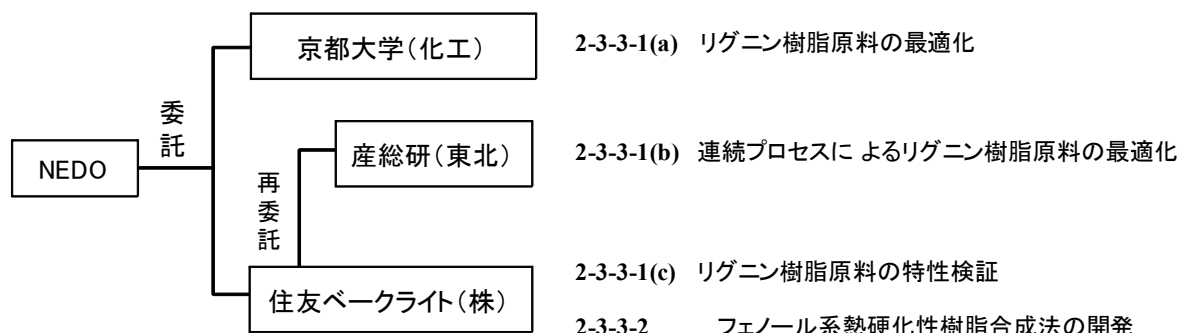
技術開発項目	第一中間目標 (平成27年度末)	第二中間目標 (平成29年度末)	最終目標 (平成31年度末)	根拠
2-3-3-1(a) リグニン樹脂原料の最適化 (京大化工)	樹脂原料としての物性指標構築 分子量300-1,000 収率 $\geq 60\%$	物性指標の検証 処理手法の構築 分子量300-1,000 収率 $\geq 80\%$	物性指標の確立 処理手法の最適化	原料樹種、処理条件等によるリグニン特性への影響明確化が必要。
2-3-3-1(b) 連続プロセスによるリグニン樹脂原料の最適化 (産総研東北)	連続プロセス構築 分子量 $\leq 1,000$ 収率 $\geq 50\%$	連続プロセス処理 分子量 $\leq 1,000$ 収率 $\geq 60\%$	コスト ≤ 170 円/kgを満たす連続プロセスの構築	樹脂原料に必要な熱熔融反応性とコストを満たす上限分子量、下限収率。
2-3-3-1(c) リグニン樹脂原料の特性検証 (住友ペーカイト)	品質評価法確立 スペック化 分子量 $\leq 1,000$ 不純物 $\leq 5\%$ (ホロセルロース)	品質スペックの展開 分子量 $\leq 1,000$ 不純物 $\leq 5\%$ (ホロセルロース) 軟化点 $\leq 130^\circ\text{C}$	分子量 $\leq 1,000$ 不純物 $\leq 5\%$ (ホロセルロース) 軟化点 $\leq 120^\circ\text{C}$	樹脂特性に悪影響与えない上限分子量・軟化点・不純物量、最終樹脂に対する上限原料コスト
2-3-3-2 リグニン樹脂原料からのフェノール系熱硬化性樹脂合成法の開発 (住友ペーカイト)	樹脂合成法確立 収率75% 成形材料強度120MPa (フェノール樹脂30%併用)	収率85% 材料強度120MPa (フェノール樹脂30%併用)	材料強度 ≥ 120 MPa (フェノール樹脂非併用) コスト ≤ 250 円/kg	汎用フェノール樹脂同等のコスト、材料特性同等以上

(3)全体計画

平成27年度までに目標を満たす水熱処理法、原料樹種の見通しをつけ、原料評価方法を確立して各種水熱処理リグニンの品質確認を行い、連続プロセス検討にフィードバックする。また他機関からのサンプル評価、他機関へのサンプル提供を行い水熱処理法によるリグニンの特徴、優位性を確認する。有望なリグニン原料候補を用いてフェノール系熱硬化性樹脂の合成法を確立し、目標特性の達成の可能性を見極める。平成28年度以降は、有望なリグニン分離法を絞り込み、連続プロセスの条件最適化、エンジニアリング検討を行う。樹脂合成のスケールアップを行い、目標特性以外の樹脂材料の諸特性を取得し、実用化に向けた樹脂設計および製法の改良を行う。

(4)実施体制

本技術開発項目は下記の実施体制のもと、京都大学、産総研東北センター、住友ベークライトの3機関でフェノール系熱硬化性樹脂に関する研究開発を進める。



図Ⅲ-2.2.2.4-1 フェノール系熱硬化性樹脂に関する研究実施体制

(5)実施の効果（費用対効果、売上・CO₂削減・省エネルギー等@2030年度）

売上予測： 年間売上額 450 億円

CO₂削減効果 9 万 tCO₂/年（製造プロセス+原料転換の効果）

(6)中間目標の達成度

平成 27 年度までの目標と達成度を下記に示す。

表Ⅲ-2.2.2.4-3 第一中間目標と達成度

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
2-3-3-1(a) リグニン樹脂原料の最適化 (京大化工)	分離リグニンの樹脂原料として適切な物性指標の構築 分子量 300-1,000 収率 ≥ 60%	アセトン水処理により、平均分子量 1,000 以下、ホルムアルデヒド類との反応活性が良好な低分子リグニンを 80%以上の高収率で樹脂原料化を達成。樹種、固形分濃度の樹脂特性への影響を明確化した。	○	
2-3-3-1(b) 連続プロセスによるリグニン樹脂原料の最適化 (産総研東北)	連続プロセス構築 分子量 ≤ 1,000 収率 ≥ 50%	固形分濃度 23%以上の木粉スラリーを用いた連続プロセスを構築。分子量 1,000 以下の可溶性リグニン収率 60%以上を達成した。	△ (H28.3 達成見込み)	連続プロセス実用化のためのアセトン再利用性の確認を実施する。
2-3-3-1(c) リグニン樹脂原料の特性検証 (住友ベークライト)	品質評価法確立 スペック化 分子量 ≤ 1,000 不純物 ≤ 5% (ホロセルロース)	熱溶解性、ホルムアルデヒド反応性についての評価法を確立。水熱処理由来の低分子リグニンが熱溶解性・反応性に最も優れ、バッチプロセス品では中間目標を満たすことを確認した。	△ (H28.3 達成見込み)	最適化した連続プロセス由来の低分子リグニンの特性確認。収率と樹脂特性から必要となる原料スペック値を決定する。
2-3-3-2 リグニン樹脂原料	樹脂製法確立 収率 ≥ 75%	水熱処理（バッチ処理）由来の低分子リグニンを	△ (H28.3)	連続処理プロセス由来の低分子リグニンを

料からのフェノール系熱硬化性樹脂合成法の開発 (住友ペーカイト)	材料強度 120MPa (フェノール樹脂 30%併用)	用いてリグニン率 50～80%のフェノール変性リグニン樹脂の合成を確立(収率 78% 達成)。成形材料化が可能であり、材料強度目標値を満たすことを確認した。	達成見込み)	いた樹脂合成、成形材料特性を確認する。
-------------------------------------	--------------------------------	--	--------	---------------------

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7)最終目標の達成可能性

現時点までの進捗をもとに最終目標の達成可能性について下記に示す。

表Ⅲ-2.2.2.4-4 最終目標の達成可能性

技術開発項目	現状	最終目標 (平成 31 年度末)	達成見通し
2-3-3-1(a) リグニン樹脂原料の最適化 (京大化工)	高温高压下のアセトン水処理により平均分子量 1000 以下、高活性の樹脂原料化を高収率で達成。	物性指標の確立 処理手法の最適化	水熱処理をベースに反応条件を適正化して低分子化することにより、分子量や軟化点の制御が可能と見込まれる。
2-3-3-1(b) 連続プロセスによるリグニン樹脂原料の最適化 (産総研東北)	固形分濃度 23%以上の木粉スラリーを用いた連続プロセスを構築。分子量 1000 以下の可溶性リグニン収率 60%以上。	¥170/kg を満たす連続プロセス構築	連続プロセスにおけるアセトン再利用技術(再利用率 ≥ 90%)が確立できれば達成可能と見込まれる。
2-3-3-1(c) リグニン樹脂原料の特性検証 (住友ペーカイト)	分子量 1000 以下 軟化点 100～120℃ ホルムアルデヒド反応活性良好 (アセトン水処理、高温高压水処理リグニン)	分子量 ≤ 1,000 不純物 ≤ 5% 軟化点 ≤ 120℃	水熱処理品では分子量、軟化点、反応性は達成済み。分離精製条件の適正化により不純物量を削減することで達成可能と見込まれる。
2-3-3-2 リグニン樹脂原料からのフェノール系熱硬化性樹脂合成法の開発 (住友ペーカイト)	樹脂収率 78% (リグニン比率 75%) 成形材料強度 125MPa (原料リグニン：高温高压水処理)	樹脂収率 85% 材料強度 120MPa (フェノール樹脂非併用) コスト ¥250/kg	水熱処理由来のリグニン原料を用いることで樹脂材料特性は達成済み。反応条件の適正化により達成可能と見込まれる。

(8)研究開発の成果と意義

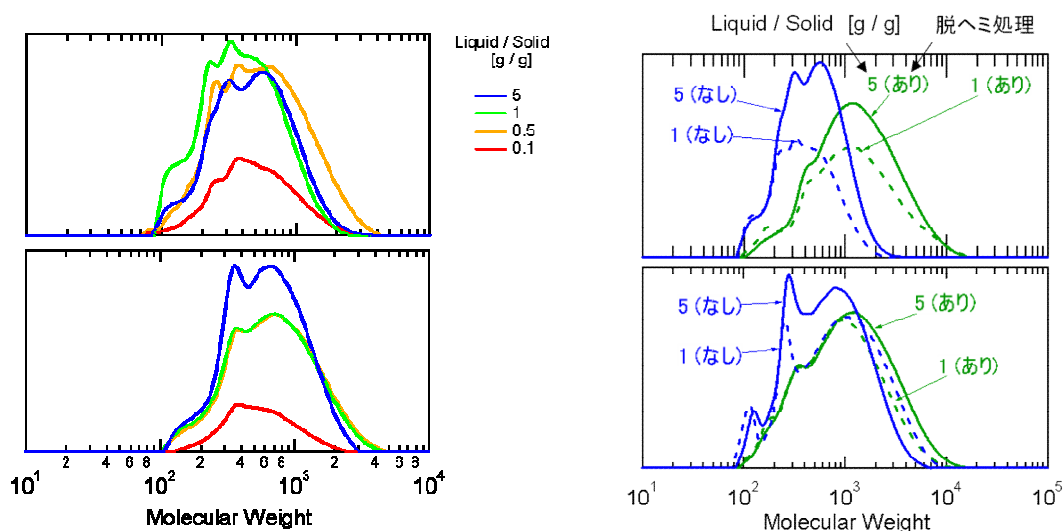
技術開発項目 2-3-3-1(a)：リグニン樹脂原料の最適化（京都大学）

樹脂原料化にはリグニンを低分子化することが非常に重要であり、そのためにはある程度高温でのアセトン/水処理を必要とするが、木質バイオマスの高温での処理はリグニン以外の成分も分解、抽出してしまうためそれらを分離し低分子リグニンのみを樹脂化するのが困難となる。そこでまず、高温でのアセトン/水処理でも低分子化されたリグニンのみを高収率で得るための前処理としてギ酸糖化を試みた。すなわち、ギ酸糖化とアセトン/水処理の2段階処理により得られたリグニンの樹脂原

料特性を調べた。

得られたリグニンの収率（アセトン/水処理温度は 290℃）を調べたところ 50wt% と 75wt%のギ酸で糖化した場合はスギから糖類を抽出し、その後の残渣からリグニンを高収率で得ることができていることがわかった。一方、90wt%のギ酸糖化ではスギから糖類だけではなく、リグニンも抽出していた。またアセトンの量を減らせばリグニンの収率が低くなる傾向があったことから、抽出されるリグニンに選択性があることが推察される。さらに、アセトン濃度を 50wt%に固定してアセトン/水処理温度を変化させると、高温になるほどピークの分子量が著しく低分子側にシフトしていることがわかった。これよりリグニンの低分子化には処理温度の影響が大きいと判断される。

次に、アセトン/水処理での固体原料濃度の影響を調べた。少ない溶剂量でリグニンの収率と品質が変わらないなら、コスト削減のキーポイントとなる。図III-2.2.4-2にユーカリの有機溶媒可溶分の分子量分布を示す。比較のためメタノール/水処理のメタノール可溶分を下に示す。その結果、固体原料濃度により分子量分布はほぼ変



図III-2.2.2.4-2 液固比の分子量分布への影響（上：アセトン、下：メタノール） 図III-2.2.2.4-3 前抽出有無の分子量分布への影響（上：ユーカリ、下：スギ）
化しないことが明らかになった。

続いて図III-2.2.2.4-3に、脱ヘミセルロース処理（前抽出）の有無によるアセトン可溶分の分子量分布への影響を示す。ユーカリにおいて、アセトン可溶分は脱ヘミセルロース処理無しのほうが有りより低分子化されていると判断された。これは、ヘミセルロースから生じる有機酸がリグニンの分解、低分子化を促進したと考えられる。

以上、液固比により分子量分布はほぼ変化せず、硬化反応性もスギでは同じであった。種々の反応条件のなかで分子量分布に大きな影響を与えるものは処理温度であり、300℃付近まで高温にすると分子量 1,000 以下まで低分子化された。これによる意義としては、標準的な 220℃のアセトン/水処理でも液固比によらず平均分子

量 1,000 以下の樹脂原料が高収率で得られることがあげられ、目標は十分に達成された。

技術開発項目 2-3-3-1(b)：連続プロセスによるリグニン樹脂原料の最適化検討 (産総研東北センター)

a. スラリー化検討

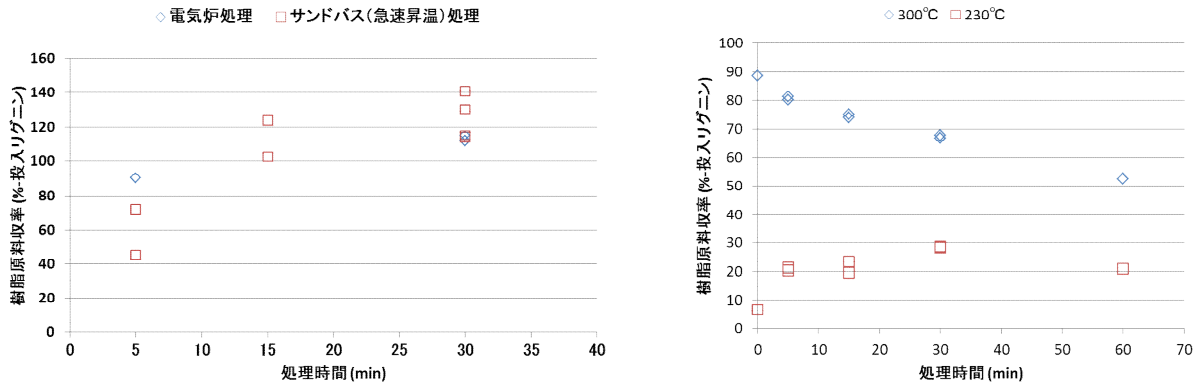
木粉の連続処理において、溶媒/木粉スラリーの長時間安定性、および均質性は送液時の流体性状に影響を与える。カッティングミルで処理した木粉（0.2 mmふるい）では圧搾により吸収された水が先行して押し出され、均質な流体としての送液が不可能であった。本プロジェクトではボールミル粉砕を行い、0.1 mm以下にふるい分けされた木粉を使用することにより水単独、およびアセトン/水溶媒で安定・均質な木質スラリーの調製を実現した（図Ⅲ-2.2.2.4-4）。



図Ⅲ-2.2.2.4-4 アセトン/水-木粉スラリー（固形物：20%）
左：カッティングミル（0.2 mmふるい）、右：ボールミル処理（0.1 mm）

b. 条件検討

急速昇温が可能なサンドバス方式の回分式装置を用いて、反応時間が有価物収率に与える影響を検討した。以下に樹脂原料収率に対する処理時間の効果を示す（図Ⅲ-2.2.4-5）。リグニンを可溶化して回収するアセトン/水処理（図左）では処理時間 30 分と比較して 5 分では収率が低下した。また収率低下はサンドバス方式の方が顕著であった。急速昇温により処理時間の影響が明確化されたことを示唆している。樹脂原料を固形物として回収する高温高圧水処理（図右）では 300℃処理では処理時間が長くなると収率が減少し、230℃では増加した。亜臨界水単独処理の 300℃処理では処理時間を短くすることによって樹脂原料の副反応が抑制されていると考えられる。



図Ⅲ-2.2.2.4-5 処理時間が樹脂原料収率に与える影響
左：アセトン/水処理 右：高温高压水処理

c. 連続処理検討

c.-1 高濃度スラリーの連続処理

上記の方法で均質化された木粉-溶媒（水単独、あるいはアセトン/水）スラリーの連続処理を実施した。その結果、水単独では 23%、アセトン/水では 27%という高濃度固形物スラリーの連続処理を達成した。表Ⅲ-2.2.4-5 に高温高压水単独、およびアセトン/水連続処理、参考として回分式処理（サンドバス）の樹脂原料収率を示す。

表Ⅲ-2.2.2.4-5 各種処理方式による樹脂原料収率

	連続処理 (水単独)	連続処理 (アセトン/水)	回分式 (水単独)	回分式 (アセトン/水)
樹脂原料収率 (%-投入リグニン)	63.0	97.0	67.7	115.0

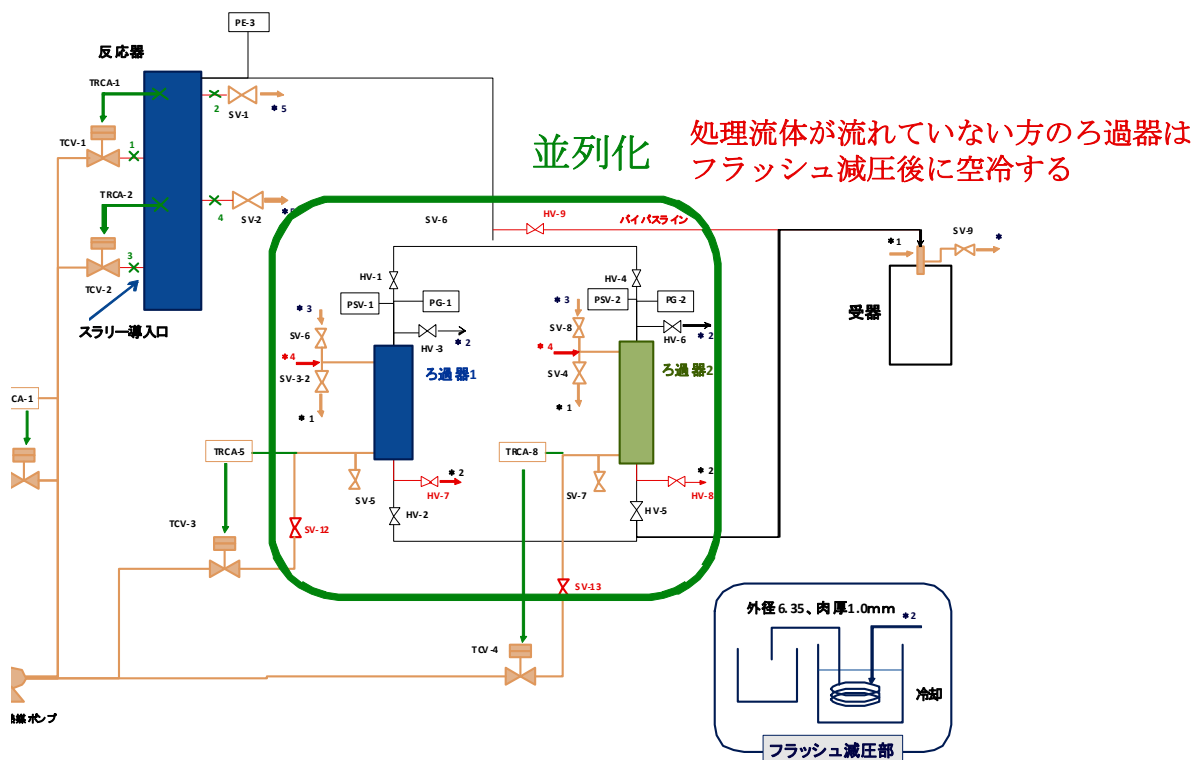
* 投入木粉中の 30%がリグニンとして収率を算出

若干、連続処理の収率が回分式処理に比べて低いのが、概ね近い結果となった。樹脂原料収率は高温高压水単独、アセトン/水処理共に目標としていた 50%を超える値となった。今後はさらに高濃度化を進めると共に分子量分析を行い、樹脂原料となる低分子リグニン分離の最適化を検討する予定である。

c.-2 ろ過器並列システムの構築

本プロジェクトでは固形物産物の加熱履歴を制御するために高温ろ過器を並列で設置した。アセトン/水の連続処理において、セルロースが固形物となるため、ろ過回収される。その際、ろ過器でトラップされたセルロースは被加熱時間が長くなる。有価物を極力回収するためにはセルロースの過分解抑制の検討は必須である。亜臨界水単独処理においては、高分子リグニンが高温ろ過器により回収される。ろ過器の並列設置による被加熱時間の違いによる影響を調べる。図Ⅲ-2.2.4-6 に設置した

並列高温ろ過システムの概要を記載する。



図Ⅲ-2.2.2.4-6 並列高温ろ過システム

技術開発項目 2-3-3-1(c) : リグニン樹脂原料の特性検証 (住友ベークライト)

本研究項目では、水熱処理法により得られた低分子化リグニンの特性評価を行い、フェノール系熱硬化性樹脂原料としての評価法確立および各種リグニンの樹脂原料としての適用性を検証することを目的とした。

a. 低分子リグニンの熱溶解性評価

技術開発項目 1-1-5-1 で検討のアセトン/水処理法、1-1-5-2 で検討の高温高压水処理法により分離した低分子リグニンの樹脂原料としての各種特性評価を行った結果を表Ⅲ-2.2.4-5 に示す。軟化温度 (TMA 法) および 150°C における熔融粘度を評価した結果、水熱処理由来の低分子リグニン 4 種ともに 110°C 以下で熱溶解し、熔融粘度も工業用フェノール樹脂に近い水準であり、樹脂合成時に最低限必要となる原料としての熱溶解性は確保できると見込まれる。高温高压水処理由来のリグニンでは分子量 1000 以下を達成しており、樹脂原料としてより有利と考えられる。

b. 低分子リグニンのホルムアルデヒド反応性評価

フェノール系熱硬化性樹脂の合成時に必要となる低分子リグニンとホルムアルデヒドとの反応活性を評価するために、分解してホルムアルデヒドを発生するヘキサメチレンテトラミン (以下、ヘキサミン) と各種リグニンを混合した組成物の熱分析にて反応活性および熱硬化性の評価を行った。DSC 評価において、いずれのリグニン種でも 100~180°C の範囲に明瞭な反応による発熱ピークがみられ、ピーク温度

は 140～150℃程度と工業用フェノール樹脂とほぼ同水準の反応性を有することが明らかになった。これら検討の結果からアセトン/水処理法、高温高压水処理法により得られる低分子リグニンは、フェノール系熱硬化性樹脂の樹脂原料として適用可能であり、高温高压水処理由来のリグニンの方が、より低分子量で熱溶解性の高く、反応活性に優れる面において樹脂原料には有利と考えられる。原料樹種に関しては、水熱処理由来の低分子リグニンでは反応活性面には明確な違いはみられず、より低分子量のリグニンほど高活性の傾向となっている。最終樹脂における材料物性面の検証が必要と考えられる。

表Ⅲ-2.2.2.4-6 水熱処理法により得られた可溶性リグニン成分の評価結果

	低分子リグニン			
	SB_C02	SB_E02	SB_C03	SB_E03
リグニン分離法	高温高压水処理法 水 300℃/9MPa アセトン可溶分		アセトン/水処理法 アセトン/水=50/50wt% 230℃/0.5h アセトン可溶分	
原料樹種	スギ	ユーカリ	スギ	ユーカリ
リグニン単独系				
分子量 (Mn/Mw)	420/770	410/780	670/2,180	540/1,270
軟化温度 (℃)	95	100	109	99
150℃溶解粘度 (Pa・s)	5.0	9.8	33.4	15.0
リグニン/ヘキサメチレンテトラミン (15 重量部) 配合系				
DSC 反応ピーク温度 (℃)	143	141	151	149

技術開発項目 2-3-3-2 リグニン樹脂原料からのフェノール系熱硬化性樹脂合成法の開発 (住友ベークライト)

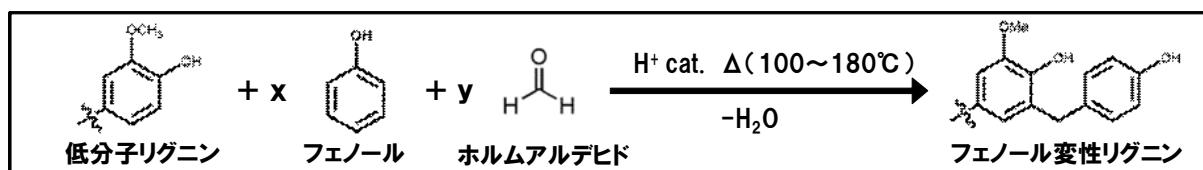
本研究項目では、樹脂原料の低分子リグニンに架橋部位を有する基を導入する樹脂化反応を検討し、より均質で密な架橋構造の形成により実用的な熱硬化性樹脂として工業利用できる性能を有する熱硬化性樹脂の製法開発を行うことを目的とした。

具体的な架橋反応基の導入手法としては、樹脂の工業生産の観点から現在のフェノール樹脂製造プロセスに適用が可能な、フェノールとホルムアルデヒドを併用してリグニンと共縮合する変性反応について検討を行った。

a. フェノール変性リグニンの合成検討

原料の低分子リグニンとしては、2-3-3-1(c)の検討において熱溶解性や反応活性面で優れた特性を有する高温高压水処理法で得られた低分子リグニン (樹種: スギ) を樹脂合成原料として選定した。低分子リグニンとフェノールを酸触媒と共にフラスコ内で 100～120 で均一溶解し、ホルマリン (37%ホルムアルデヒド水溶液) を滴下しながら 100℃で 2 時間反応を行い、加温しながら常圧脱水、最終的に 180℃で

真空脱水するプロセスにてフェノール変性リグニンの合成検討を行った（図Ⅲ-2.2.2.4-7）。



図Ⅲ-2.2.2.4-7 フェノール変性リグニンの合成反応

合成反応時のリグニン、フェノール、ホルムアルデヒドの比率を変えて、リグニン比率 50~80%の各種フェノール変性リグニン樹脂を合成した。結果を表Ⅲ-2.2.4-7に示す。樹脂収率は全ての合成反応で 78%以上となり収率目標値（ $\geq 75\%$ ）を達成し、リグニン比率の目標（75%）の達成目処が得られた。樹脂の軟化温度や熔融粘度は高分子量の工業用フェノール樹脂と同程度の水準であったが、ハンドリング性や成形加工性を考慮すると、さらなる低軟化温度および低粘度化が望まれる。

b. フェノール変性リグニンの硬化反応性の評価

フェノール変性リグニン樹脂の熱硬化性樹脂としての硬化反応性を評価するために、硬化剤であるヘキサミンを樹脂に対して 15 重量部混合し、樹脂組成物の DSC 測定を行った。合成した PML-1~PML-4 のいずれの樹脂系においても 120~200°C の範囲に明瞭な硬化発熱ピークがみられた。硬化発熱ピーク温度は 150~160°C 程度と成形材料で想定される成形温度（170~180°C）より低温であり、リグニン比率 53~74%のフェノール変性リグニン樹脂は実用的な熱硬化特性を有することが確認された。リグニン比率の最も高い PML-4 は、樹脂の熔融粘度が極めて高いため、硬化反応の高温化、や硬化の不均一化が起こる傾向がみられた。フェノール変性リグニン樹脂は、剛直なリグニン骨格の影響により熱溶解性が低下する傾向があり、低分子リグニン原料の低分子化やリグニン比率、反応条件の適正化により、より熱溶解性を高めて均質な硬化構造を形成することが重要であると考えられる。

表Ⅲ-2.2.2.4-7 フェノール変性リグニン樹脂の合成、樹脂硬化性評価結果

	原料 リグニン	フェノール変性リグニン樹脂			
		PML-1	PML-2	PML-3	PML-4
リグニン含有率 (%)	100	53	62	74	80
樹脂収率 (%) ※	—	85	85	78	89
リグニン単独系					
分子量 (Mn/Mw)	420/770	530/2,070	630/2,060	620/1,930	560/1,840
水酸基当量 (g/eq.)	235	157	165	162	196
軟化温度 (°C)	95	123	125	120	132
150°C 熔融粘度 (Pa·s)	5.0	38.1	28.3	14.1	108.8
フェノール変性リグニン樹脂／ヘキサメチレンテトラミン (15 重量部) 配合系					
DSC 反応ピーク温度 (°C)	143	154	153	151	158

※ 樹脂収率(%) = [フェノール変性リグニン樹脂の収量/(原料リグニン+ホルムアルデヒド+反応可能なフェノール)]×100

c. フェノール変性リグニンの成形材料化評価

フェノール変性リグニン樹脂を用いて成形材料硬化物を作製し、材料特性を評価した。フェノール変性リグニン樹脂 (34 重量部) に、ヘキサミン (15 重量部)、ガラス繊維 (57 重量部)、各種添加剤 (3 重量部) を配合して混合した後、ラボプラストミルにて 90~110°C で 3 分間加熱混練を行った。混練物を冷却した後、粉碎した材料粉末を金型に充填し、20MPa の成形圧にて 175°C で 5 分間圧縮成形した。成形品をオーブンで 180°C で 8 時間後硬化処理を行い成形材料硬化物を得た。

成形材料の特性評価結果を表Ⅲ-2.2.2.4-8 に示す。フェノール変性リグニン樹脂のうち、リグニン含有比率が 53~74% の PML-1~PML-3 を用いた成形材料は、外観良好な成形品硬化物が得られ、目標特性 (曲げ強度 ≥ 120 MPa) を達成した。最もリグニン含有率の高い PML-4 や樹脂原料の低分子リグニンを用いた成形材料は内部にボイドを含み、成形品表面にフクレが発生して材料特性は大きく低下した。これらの結果から、フェノール変性リグニン樹脂のリグニン含有率を 50~75% の範囲内で分子量や変性樹脂構造を適正化すれば、フェノール系熱硬化性樹脂として成形材料等の樹脂材料に適用できる可能性が見出せた。

表Ⅲ-2.2.2.4-8 フェノール変性リグニン樹脂系成形材料の特性評価結果

	フェノール変性リグニン樹脂				低分子リグニン (樹脂原料)
	PML-1	PML-2	PML-3	PML-4	
リグニン含有率 (%)	53	62	74	80	100
フェノール変性リグニン樹脂系成形材料 (硬化物)					
成形物外観	良好	良好	良好	不良	不良
曲げ強度 (室温, MPa)	136	125	125	33	—
曲げ弾性率 (室温, GPa)	16.5	17.1	15.3	—	—
破断歪み (%)	0.86	0.76	0.84	0.42	—

成果の意義：

水熱処理により低分子化したリグニンをフェノールで変性改質することにより、工業用フェノール樹脂と同水準の熱溶解性、熱硬化特性、実用的な材料特性を発現し、成形材料をはじめとする各種熱硬化性樹脂材料へ適用の可能性が開かれた。非石油由来材料への置き換えニーズの高い自動車関連部材への適用が早期実用化することで、国内外で石油由来の芳香族系熱硬化性樹脂の代替樹脂として幅広く産業利用が波及し、世界規模での石油資源の供給リスクの克服と二酸化炭素の排出抑制に大きく貢献することが期待される。

2.2.2.4.2 高性能エポキシ樹脂

(1)背景と目的

本テーマは、3成分分離により得られたリグニンをマイクロ波反応により低分子化、分離精製、変性を行い、石油由来化学品と比較し同等以上の性能とコスト競争力を有する、高性能エポキシ樹脂を一貫製造するプロセスを開発することを目的とする。

(2)位置付け、目標値

天然のリグニンは未変化のまま単離されることは無く、単離方法により何らかの化学的、物理的な変性を受けている。前処理グループより提供されるリグニンは3成分分離の方法毎に、分子量分布や変性度合が異なっている。

技術開発項目 2-3-5 有機溶剤系マイクロ波処理によるリグニンの低分子化技術の開発では、分子量が高すぎる等の理由からそのままではエポキシ樹脂原料として不適切なリグニンを、有機溶媒中で触媒存在下マイクロ波処理により分解しエポキシ樹脂として好適な低分子リグニンを得るプロセスを開発する。

技術開発項目 2-3-6(a)低分子リグニンから高機能フェノール・エポキシ樹脂の製造法の開発では、前処理グループより提供される低分子リグニン及び 2-3-5 で得られた低分子リグニンをエポキシ樹脂化し一貫製造プロセスを確立する。

表Ⅲ-2.2.2.4-9 研究開発目標と根拠

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
2-3-5. 有機溶剤系マイクロ波処理によるリグニンの低分子化技術の開発	低分子リグニン収率：15% 有機溶媒対応型装置の試作、運転による課題抽出	一貫製造プロセスの確立 低分子リグニン収率：20% 製造コスト：400 円/kg	キログラム規模のベンチプラントでの生産性確認、コストの確認	エポキシ樹脂原料として許容できるコストと原料リグニンの目標コストより試算
2-3-6.(a) 低分子リグニンから高機能フェノール・エポキシ樹脂の製造法の開発	高機能エポキシ樹脂収率：85% 樹脂中の全塩素量：1,000 ppm 以下 エポキシ樹脂硬化物の Tg：150℃以上	一貫製造プロセスの確立 高機能エポキシ樹脂収率：90% 製造コスト：800 円/kg	キログラム規模のベンチプラントでの生産性確認、コストの確認	現在の高性能エポキシ樹脂の市場価格より逆算

(3)全体計画

技術開発項目 2-3-5 では、平成 27 年度末までに、前処理 Gr より提供を受けたリグニン及び木材を原料としてリグニンの低分子化技術の要素技術を開発する。具体的には有機溶媒中で触媒を用いた低分子化反応を行い、原料リグニン及び反応物を分析することで、原料リグニンと低分子化反応の適合性を見極める。各種反応条件を検討し高性能エポキシ樹脂原料として適切な反応系をラボスケールで確立する。同時に低分子化反応に合わせた新規の有機溶媒対応大型マイクロ波装置の設計・試作を行う。ラボスケールでの反応結果を基に問題点の抽出、条件最適化を行う。

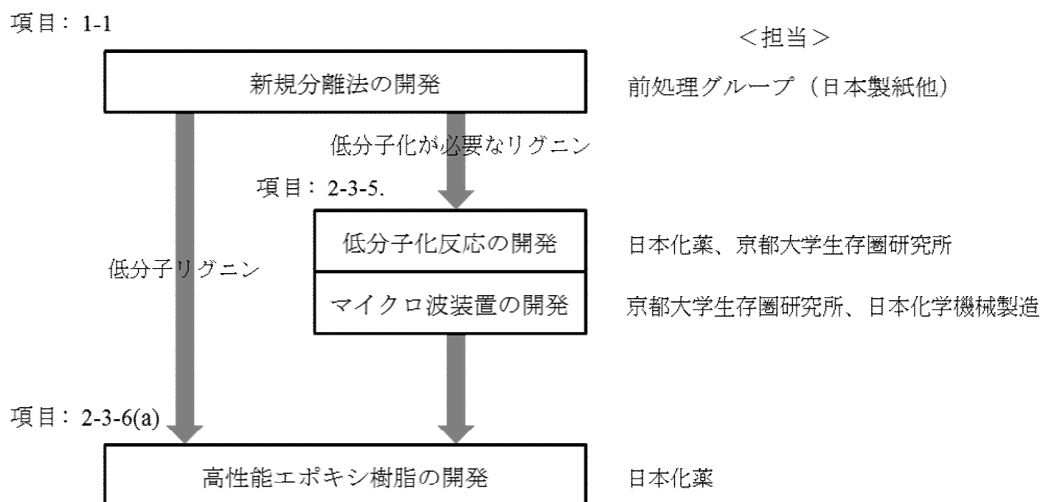
平成 29 年度末までに、一貫製造プロセスの確立を目指した詳細なプロセスの検討を行う。最終年度までに、キログラム規模のベンチプラントでの生産性確認及びコストの確認を行いリグニンの低分子化技術を確立する。

2-3-6(a)では、平成 27 年度末までに、前処理 Gr より提供を受けたリグニン及び 2-3-5 で得られた低分子リグニンをエポキシ樹脂へ変換する製造プロセスの開発を行う。得られたエポキシ樹脂及びその硬化物の特性について評価する。エポキシ樹脂製造プロセスを実験室レベルで確立し、確立したプロセスについてコスト評価を行う。

平成 29 年度末までに、前処理方法の絞り込みを受け提供されるリグニンを必要に応じて 2-3-5 の方法により低分子化し、エポキシ樹脂化する事で一貫製造プロセスを確立する。最終年度までにキログラム規模のベンチプラントでの生産性確認及びコストの確認を行いエポキシ樹脂の製造技術を確立する。

(4)実施体制

本テーマはリグニングループに属している。テーマ内の共同実施者の役割を図Ⅲ-2.2.4-8に示す。



図Ⅲ-2.2.2.4-8 テーマ内実施体制

(5)実施の効果(費用対効果、費用・売上・CO₂削減・省エネルギー等@2030年度)

本開発項目において、新規プロセスによる原料転換により、年間 3500t の二酸化炭素削減を見込んでいる。

(6)中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.4-10 第一中間目標と達成度

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
2-3-5 有機溶剤系マイクロ波処理によるリグニンの低分子化技術の開発	低分子リグニン収率：15%	新規有機溶媒中の触媒分解反応を開発し、高機能エポキシ樹脂原料として利用可能な低分子リグニンを収率 38wt%* (ユーカリ)、21wt%* (スギ) で得た。 *リグニンに対する収率	○	
2-3-6(a) 低分子リグニンから高機能フェノール・エポキシ樹脂の製造法の開発	高機能エポキシ樹脂収率：85% 樹脂中の全塩素量：1,000 ppm 以下 エポキシ樹脂硬化物の Tg：150℃以上	2-3-5 で得られた低分子リグニンを変性しエポキシ化を行い、85%以上の収率で目的の樹脂を得た。 汎用品と同等の Tg (164℃) を示した。	○	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.2.4.-11 最終目標の達成可能性

技術開発項目	現状	最終目標 (平成31年度末)	達成見通し
2-3-5. 有機溶剤系マイクロ波処理によるリグニンの低分子化技術の開発	特徴ある分解法をラボレベルで確立し、工業化に向けた課題を明確にした。 有機溶媒使用量の低減などコスト削減の検討が必要である。	製造コスト 400 円 キログラム規模の ベンチプラントでの 生産性確認、コストの 確認	一本化される前処理技術に 適応可能か判断する。
2-3-6.(a) 低分子リグニンから高機能フェノール・エポキシ樹脂の製造法の開発	低分子リグニンとして求められる性質を明確化した。	製造コスト 800 円 キログラム規模の ベンチプラントでの 生産性確認、コストの 確認	既存のエポキシ化反応が 適応できれば達成可能。

(8)研究開発の成果と意義

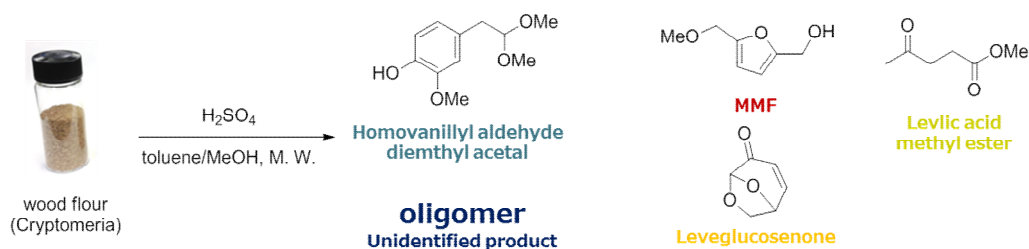
技術開発項目 2-3-5. : 有機溶剤系マイクロ波処理によるリグニンの低分子化技術の開発

a. リグニン低分子化反応の開発 (日本化薬株式会社、国立大学法人京都大学)

通常、天然のリグニンは未変化のまま単離されることは無く、他成分からの分離方法により何らかの化学的、物理的变化を受けている。前処理 Gr から提供されたリグニンの中には分子量が高すぎる等の理由からそのままではエポキシ樹脂原料として利用できない場合があり、エポキシ樹脂原料として適切な低分子リグニンを得るため、リグニンの低分子化技術の開発が必要である。本項目では、リグニンを構成する単位間の結合様式の中で天然リグニン中に多く存在している β -O-4 結合に着目しその選択的分解法の開発に着手した。

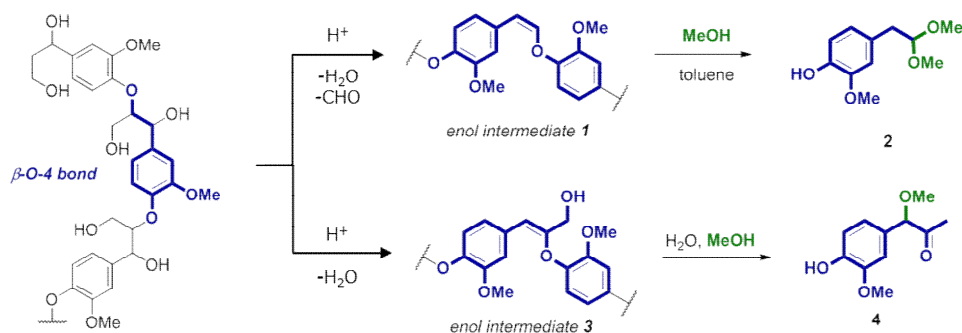
前処理 Gr より提供されるリグニン中にどの程度 β -O-4 結合が存在しているか調べるため、各リグニンのチオアシドリシス法による分析を行った。チオアシドリシス法はリグニンに特徴的な β -O-4 結合由来の分解生成物を与える分析手法であり、前処理前の木粉等を処理し得られる分解物の生成量と比較する事でリグニン中に残存する β -O-4 結合の残存率を推測できる。ソーダ蒸解、水熱処理ではリグニン中の β -O-4 結合はほとんど残っておらず、酵素糖化处理後の残渣リグニンの場合は β -O-4 結合は残っているものの減少していた。

木粉をモデルに有機溶剤系マイクロ波処理によるリグニンの低分子化を行った。なお、本検討では標準のウッドチップを粉砕した木粉を使用している。種々の有機溶媒及び酸触媒を検討した結果、トルエン・メタノール混合溶媒中で硫酸触媒下マイクロ波処理する事で β -O-4 結合が高選択的に分解され、対応するモノマー (ホモバニルアルデヒドジメチルアセタール) を含む低分子リグニンが良好な収率で得られた。また、本反応の溶媒比、温度等の反応条件を検討し、低分子リグニンの高収率化を達成すると共に、不純物を与える副反応のセルロース成分の分解抑制に成功した。(図Ⅲ-2.2.4-9)



図Ⅲ-2.2.2.4-9 トルエン/メタノール溶媒におけるリグニンの酸分解

推定される反応機構は、まず酸触媒により α 位水酸基が脱離して生じるキノンメチドより γ 位炭素がホルムアルデヒドとして脱離しエノール中間体 1 が生成する。通常良く行われる水中の反応では、エノール中間体 1 は加水分解し、ホモバニルアルデヒドが生成するが、大変不安定であり、アルドール反応等の縮合反応により高分子化してしまう。一方本反応では非極性溶媒中メタノール存在下反応を行うことでエノール中間体は安定なアセタール体 2 へと変換されリグニンは効率的に低分子化される。



図Ⅲ-2.2.2.4-10 分解反応の推定反応機構

エポキシ樹脂原料としての適性を調べることを目的として、低分子化反応で得られた低分子リグニンのオリゴマー成分の解析を行った。木粉を分解して得られた低分子リグニンのモノマー画分をリサイクル分取 GPC 装置により除去し、チオアシドリシス処理を行った後、2D-NMR 及び GC-MS で分析した。ユーカリでは β - β 結合が、スギでは β - β 結合に加えて β -5 結合が木粉と比較して増加している事が分かった。

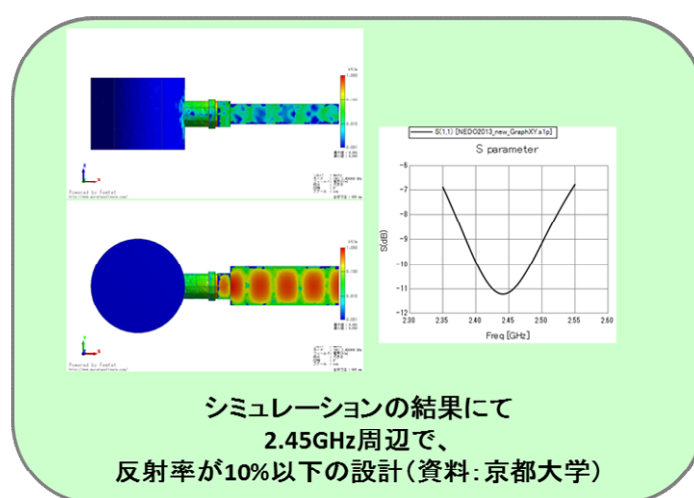
上述した通り、有機溶媒中の触媒反応で、高性能エポキシ樹脂原料として利用可能な低分子リグニンを高選択かつ高収率で与える新規反応系を見出した。また、条件検討と生成物の精密な解析により、副反応をコントロールすることができ、リグニン低分子化プロセスを実験室レベルで確立した。本項目で開発された低分子化法は従来法では得られないモノマーを高選択かつ高収率で得ることができ、学術的にも価値は高い。産業利用の観点からも、有機溶剤の低減・回収再利用等プロセス上の課題は残るが、リグニン利用の新たな可能性を示すものである。

b.機溶媒対応大型装置の開発

(京都大学生存圏研究所、日本化学機械製造株式会社)

現状、有機溶媒を扱える高温高圧のマイクロ波反応装置は少ない。さらに大型装置はなおさらである。早期の樹脂サンプル試作用原料作製と大型設備における問題の洗い出しが必要と考え、有機溶媒対応大型装置の設計・試作を行った。

装置の設計は、マイクロ波の反射率が10%以下になる条件でシミュレーションを行った。その結果を基に装置は、マイクロ波出力が1.5kW 4台で、運転容量が20Lスケールのテスト機とした。溶剤に対する安全性の考慮としては、防爆仕様の攪拌機や換気ブースを設けた。また、種々の溶媒テストにも対応できるようにアイソレーター・パワーモニター・チューナーも備えた汎用型とした。



図Ⅲ-2.2.2.4-11 設計シミュレーション

その他、これまでは複数の導波管の取り付けのため、ジャケットが付けられずに冷却は自然放冷のみだけであったが、今回は冷却シャワーを取り付けた。これにより冷却時間が短時間で済み、反応後の余熱による副反応を抑えることが期待できる。装置は平成26年10月に完成し、最初に水での試運転を行った。昇温、及び運転後の冷却シャワー効果について試し、冷却時間が短時間で済むことを確認した(無しでは約190℃から100℃まで1時間以上かかるところが、20分程度で冷却可能であった)。



図Ⅲ-2.2.2.4-12 冷却シャワー

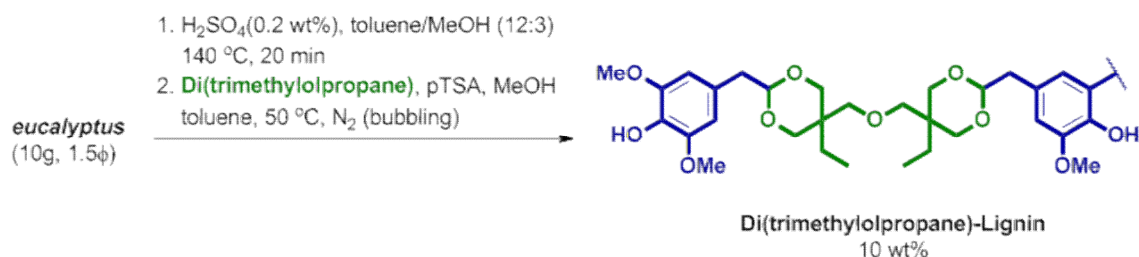
その後、リグニンの低分子化反応で予定されている溶媒の配合で運転を行ったが、問題なく水運転と同様に昇温・冷却ができることを確認した。

試作機を用いて、リグニンの低分子化反応を行った。実験室結果と比較し収率が低い結果となった。これは実験室と比較して昇温時間が長くかかった等の影響と考えられる。また、操作上の問題点も抽出された。現在、要因解析及び対策を進めている。

技術開発項目 2-3-6.(a)：低分子リグニンから高機能フェノール・エポキシ樹脂の製造法の開発（日本化薬株式会社）

本項目では前処理 Gr から提供されたリグニン及び 2-3-5 の低分子化プロセスにより得られたリグニンのエポキシ樹脂化の検討及び樹脂硬化物の評価を行った。

2-3-5 で得られた低分子リグニンは分子内にフェノール性水酸基を 1 つしか持たないモノマー（ホモバニルアルデヒドジメチルアセタール等）が多く含まれる。このようなモノマーはエポキシ樹脂として硬化させると、反応して硬化物中に取り込まれるが、架橋密度が下がるため、硬化物の性能を損なう。そこで、多価アルコールで変性することでモノマーを架橋し多官能化を行った。多価アルコールとしてジトリメチロールプロパンを用いて酸触媒中アセタール交換反応により架橋し対応するジトリメチロールプロパン変性リグニン（以下 DTMP リグニン）を高収率で得た。（図Ⅲ-2.2.2.4-13）



図Ⅲ-2.2.2.4-13 DTMP リグニン
Ⅲ-2.2.2-96

前処理 Gr より提供されたリグニン及び DTMP リグニンを用いて工業的に用いられている種々の条件でエポキシ樹脂化を行った。原料の分子量が高いとエポキシ樹脂化反応において、リグニンの反応溶媒に対する溶解性が悪く極端に収率が低下する事が分かった。有機溶剤を用いて抽出された低分子リグニンを用いる事で高収率でエポキシ樹脂化できる事が分かった。また、DTMP リグニンは高収率でエポキシ樹脂化できた。

得られた各種エポキシ化リグニンの硬化物性及び硬化物のガラス転移点 (Tg) を測定した。各種エポキシ化リグニンを硬化剤のフェノールノボラック樹脂と混合しトリフェニルホスフィン存在下硬化させた。エポキシ化リグニンはビスフェノール A 型エポキシ樹脂と同等のガラス転移温度を示した。

上述した通り、本項目では前処理 Gr より提供及び 2-3-5 で分解したリグニンを用いてエポキシ樹脂化を行い、エポキシ当量 400 g/eq 程度のエポキシ樹脂を得ることに成功し、各種リグニンがエポキシ樹脂として利用可能であることを示した。なお、得られたエポキシ樹脂は、市販のビスフェノール A 型エポキシ樹脂と同等の性能を示すことが分かった。今後は変性、精製による高性能化を進めると共に、リグニンエポキシ樹脂の市場性について確認していく。

なお、高性能エポキシ樹脂のテーマで特許出願 4 件、論文 (査読付き) 1 報、学会発表 7 件 (予定含む) を行った。

2.2.2.4.3 重水素化学品

(1)背景と目的

重水素置換された安定同位体標識化合物による高活性化、効率化された医薬品や有機電子材料が近年注目を集めている。

本研究では、石油原料からでは得ることが困難、あるいは優位なコストで、これら原料となりうる有用骨格分子 (芳香族モノマー) を分離抽出する技術を開発する。

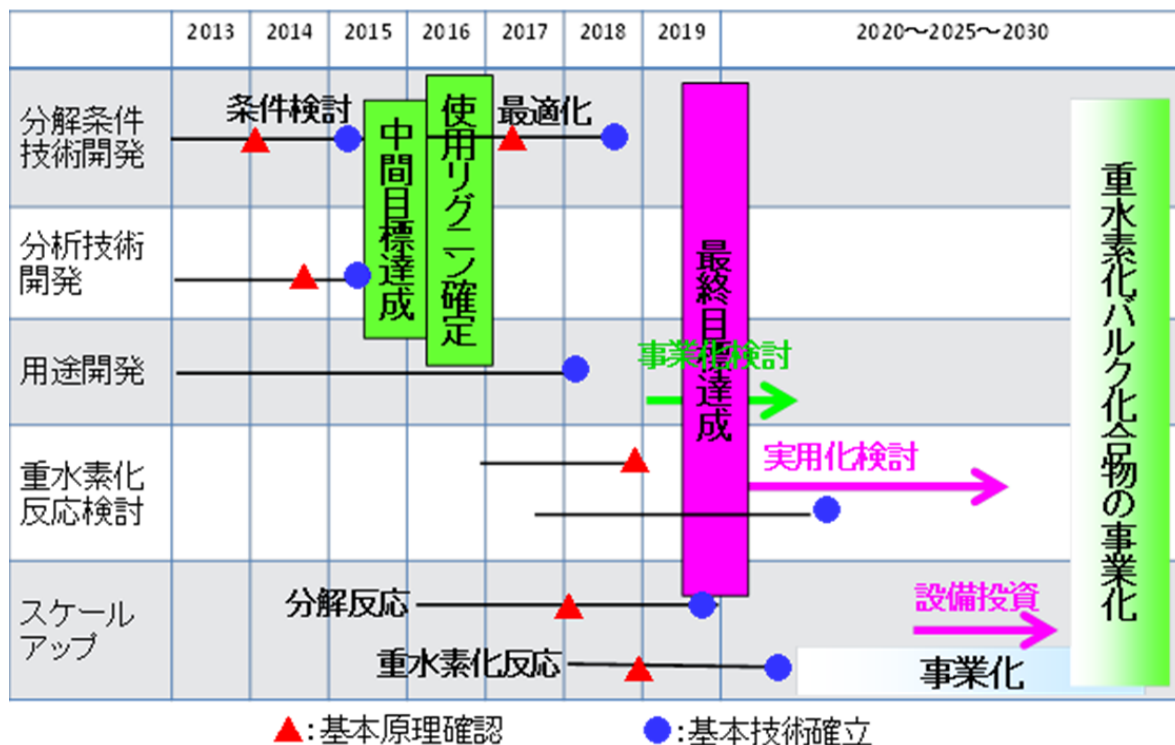
自社で持つ重水素化技術により得られた有用骨格分子を重水素化し、重水素化原料の安定確保、および重水素化材料を販売することを目標とする。

(2)位置付け、目標値

表Ⅲ-2.2.2.4-12 研究開発目標と根拠

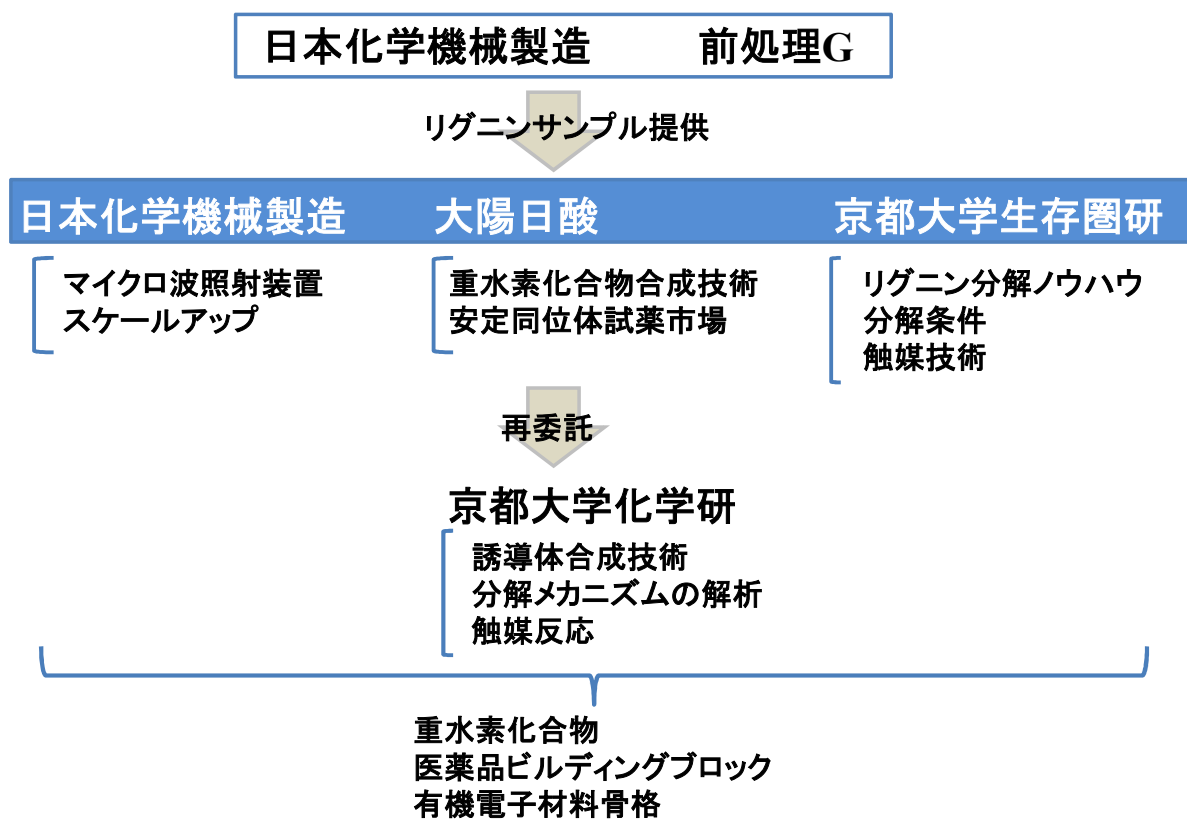
技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
リグニン分解 方法の検討	目的とする芳香族モノマーを少なくとも一つ抽出できる方法を見つけ、収率 50%で抽出する	年産 500 kg に向けたスケールアップ方法の目処がつき、コスト試算が可能となること。	製造コスト 19,000 円/kg で年産 500 kg の芳香族モノマーの製造 ((重水素化合物原料としての芳香族モノマー確保)	安定同位体化合物として木質バイオマス由来芳香族モノマーを一連で医薬品原料等にラインナップすることは他メーカーに対してオリジナリティ、アドバンテージ得られる。
分解物・抽出物の分析方法確立	目的とする芳香族モノマーの定性・定量方法を確立する	コスト達成に向け、分解液中に含まれる主要成分以外の成分の同定と有効利用方法の検討を開始する。	リグニン分解液に含まれる主要成分の定量、定性分析方法確立 得られた化合物の重水素化、誘導體化等の利用法確立	選択的な分解を行える系を構築するが、副生成物も余すことなく利用できる抽出方法が必須である。

(3)全体計画



図Ⅲ-2.2.2.4-14 全体計画

(4)実施体制



図Ⅲ-2.2.2.4-15 実施体制

(5)実施の効果（費用対効果、売上・CO₂削減・省エネルギー等@2030年度）

- 売上予測
年間売上額：5億円
 - CO₂削減効果：2 tCO₂/年（製造プロセス+原料転換の効果）
 - 省エネルギー効果：0.738 kL/年（製造プロセスの効果のみ）
- ※売上、効果は全て平成42年度（2030年度）の推定値

(6)中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.4-13 第一中間目標と達成度

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
リグニン分解方法 の検討	■芳香族モノマー混 合物の含有量：5% 以上(H26)	分解反応液中に化合物 の精製を確認。 収率 5%を達成	○	
	■目的とする芳香族 モノマーを少なく とも一つ抽出でき る方法を見つけ、 収率 50%で抽出す る(H27)	4 種化合物の選択的 分解条件を確立した。 反応溶液含有化合物を 抽出およびクロマト分 離により収率 60%で単 離した。	◎	
分解物・抽出物の 分析方法確立	■リグニン分解物中 の成分の定性・定 量(H26)	GC-MS を用い分解反応 液中の成分を分離でき た	○	
	■目的とする芳香族 モノマーの定性・ 定量方法を確立す る(H27)	■分解液の GC-MS およ び単離精製後の NMR により 4 種化合物を同 定、定量した。 ■得られた化合物をピロ ガロール系医薬品、有 機二次電池材料の重水 素化合物への用途開発 を開始	◎	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.2.4-14 最終目標の達成可能性

技術開発項目	現状	最終目標 (平成 31 年度末)	達成見通し
リグニン分解方法 の検討	分解反応スケール 3g/ バッチ 現状の製造コスト試算 45,000 円/kg	製造コスト 19,000 円/kg で 年産 500 kg の芳香族モノ マーの製造 (重水素化合物原料としての 芳香族モノマー確保)	前処理工程確定後の分 解条件最適化、スケール アップにより十分達 成可能
分解物・抽出物の 分析方法確立	現状単離される成分に ついては分析法の確立 完了。	リグニン分解液に含まれる 主要成分の定量、定性分析 方法確立 得られた化合物の重水素 化、誘導体化等の利用法確 立	LC-MS 等も利用し効 率的な分析方法を確立 可能。 また得られた成分につ いては既に重水素化、 ピロガロール系医薬 品、有機半導体材料へ の合成検討を開始して いるため、達成可能

(8)研究開発の成果と意義

a. リグニンの利用手法開発

リグニンにマイクロ波を照射することでエネルギー効率の良い分解方法の開発を実施した。溶媒、触媒、添加剤を種々検討し、2,4-ジメトキシフェノール、およびそのケトン誘導体2種(モノケトン、ジケトン)、シリングアルデヒドの4種類それぞれを選択的に得ることができる分解条件を見出した。



図Ⅲ-2.2.2.4-16 分解条件最適化

b. 各前処理方法によるリグニン評価

基本的な分解条件の検討を日本化学機械製造の処理したリグニン(NIC系)で実施し、その条件を用い他のリグニンの分解試験を実施した。その結果、ユーカリ由来のリグニンであれば、上記4種の化合物を得られることが判明した。選択性、収量についてはそれぞれのリグニンに対して最適化が必要で、今後前処理条件が確定した後、最適化試験を実施し、収量を上げ、コストの算出を行う。

また、日本化薬が必要成分を用いた後の処理残渣を分解処理したところ、ジケトン誘導体を得られ、リグニン Gr 全体としてのリグニン有効利用工程が行える可能性を示した。

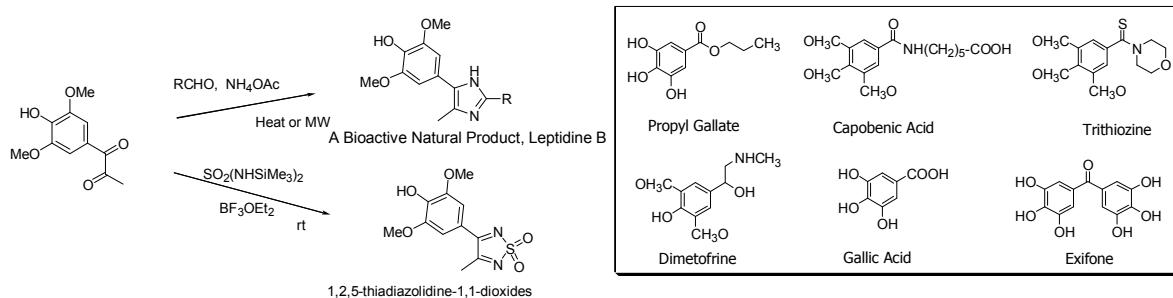
表Ⅲ-2.2.2.4-15 リグニン評価

リグニン種	NIC系	ソーダAQユーカリ	住友ベークライト	産総研BRRC	日本化薬処理残渣
結果	◎	○	ユーカリ○ スギ×	◎	◎

◎：非常に良好 ○：良好 △：可 ×：不可

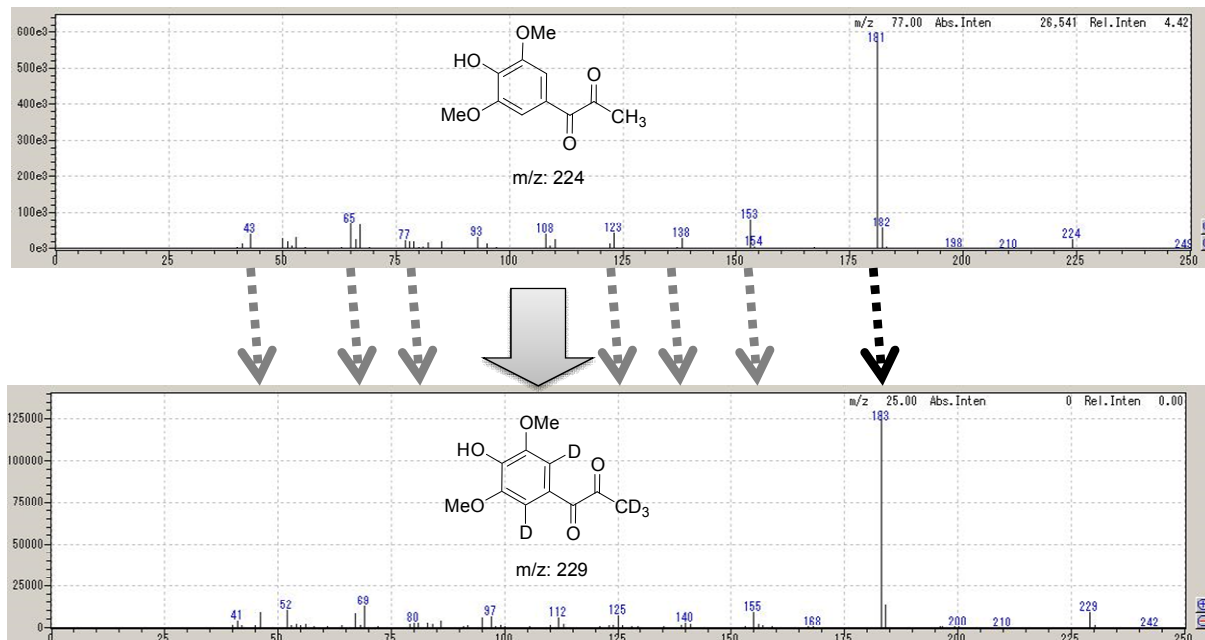
c. 抽出成分の利用

2,4-ジメトキシフェノール及びその誘導体はピロガロール系医薬品、エピガロカテキン誘導体等の有用物質の原料、ビルディングブロックとして用いることが可能であり、誘導体化の検討を開始した。



図Ⅲ-2.2.2.4-17 抽出成分利用

また、事業化ステージで実施予定であった、得られる化合物の重水素化について一部実験を前倒しで実施した。重水素化溶媒を分解溶媒として用い、マイクロ波処理を行い、得られるジケトン誘導体についてどの程度重水素化されるかの実験を行った。その結果、GC-MS 分析により、ジケトン体に含まれる水素原子のうち4つの水素がほぼ完全に重水素に置換された化合物が得られることが判明した。元来リグニンに含まれる水素による重水素濃度の希釈が発生せず、化合物単離後に別途重水素化工程が不要で、また、分解反応系内に白金等の効果な重水素化触媒を用いることなく、重水素化が行えることは、今後、本化合物を製品化する上でコストダウンに繋がる非常に重要な成果となった。



図Ⅲ-2.2.2.4-18 GC-MS 分析

2.2.2.4.4 芳香族由来樹脂

(1) 背景と目的

ユーザー評価の結果、「バイオマス由来」であることは価値の一つとして評価されるが、依然「性能・コスト」が第一であり、「バイオマス由来」であることは付

加価値の一つであるとの考えが非常に強い。そのため、従来の化石資源由来の材料対比、性能が同一であるならばバイオマス由来だからといって高く売れる、ということはない。リグニン原料を用いた事業展開を行う場合、低価格帯の汎用品を石油原料代替としての利用では事業として成立する可能性は低く、ターゲットとしては、価格の柔軟性が高い高付加価値品をターゲットとした開発を狙う。本プロジェクトを通して、従来の石油由来、バイオマス由来のプラスチック対比、コスト・性能のバランスに優れ、環境負荷の小さいプラスチックを開発できる期待がある。

(2)位置付け、目標値

表Ⅲ-2.2.2.4-16 研究開発目標と根拠

技術開発項目	最終目標 (平成31年度末)	根拠
2-3-4-1 : 低分子化技術開発	低分子化技術のパイロットプラントベースでの技術確立	目的に見合う低分子分解生成物を得る
2-3-4-2 : 誘導品 MAP 製作	誘導化 MAP 製作完了	リグニン分解物から樹脂原料として最適なモノマーを得るルートを確立
2-3-4-3 : 樹脂原料化最適化	ベンチスケールでの技術確立、目標製造コスト達成	原料製造技術を確立
2-3-4-4 : 樹脂化条件検討	ターゲット樹脂の確定	目的に見合う樹脂種を選定
2-3-4-5 : 芳香族樹脂製法開発	ベンチスケールでの技術確立、目標製造コスト達成	樹脂製造技術を確立

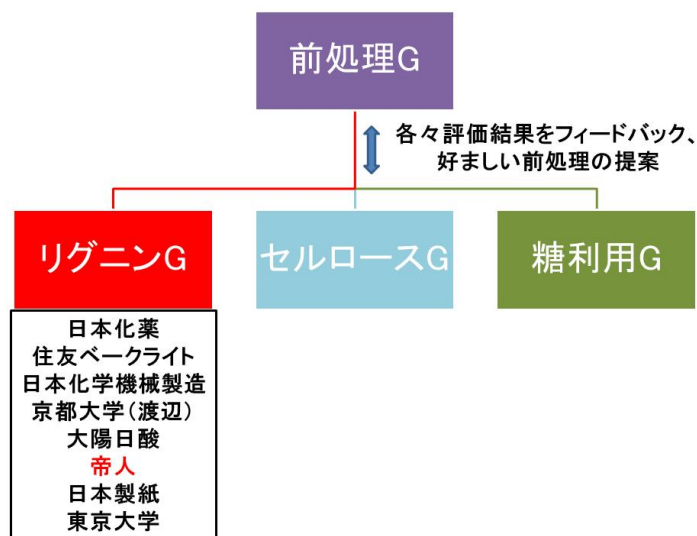
(3)全体計画

表Ⅲ-2.2.4-17 全体計画

項目	H25年度	H26年度	H27年度	H28年度～H42年度
ラボ基礎検討	→ 低分子化技術、樹脂化条件検討等実施			
中量試作・パイロット検討			→ スケールアップ・操業化技術検討	
サンプルワーク・マーケティング				→ 事業性 見極め実施
ポリマーチップ製造				開発研究 → 生産 →
高次成型加工品製造				基礎研究 → 開発研究 → 生産 →

樹脂売りから高次成型加工品
(川下分野)へ製品拡大を狙う

(4)実施体制



図Ⅲ-2.2.2.4-19 実施体制

(5)実施の効果（費用対効果、売上・CO₂削減・省エネルギー等@2030年度）

売上予測：売上>100億円/年

CO₂削減効果：>10万tCO₂/年（原料転換の効果のみ）

省エネルギー効果：なし（製造プロセスの効果のみ）

※売上、効果は全て2030年度の推定値

(6)研究開発の意義

本技術を確認・事業化することで、これまでプラスチック原料として十分に活用できていなかったリグニンを活用することができ、従来の化石資源から再生可能な木質系資源への原料転換を実現することができれば、エネルギー戦略やコスト競争力における対外的な位置関係を変革し、より有利な条件での経済関係を構築することも期待される。より長期的には、このような再生可能なファインケミカル技術を核とした非石油依存型の化学産業パラダイムシフトに貢献する期待もある。

2.2.2.5 糖利用グループの概要及び成果（平成 27 年度まで）

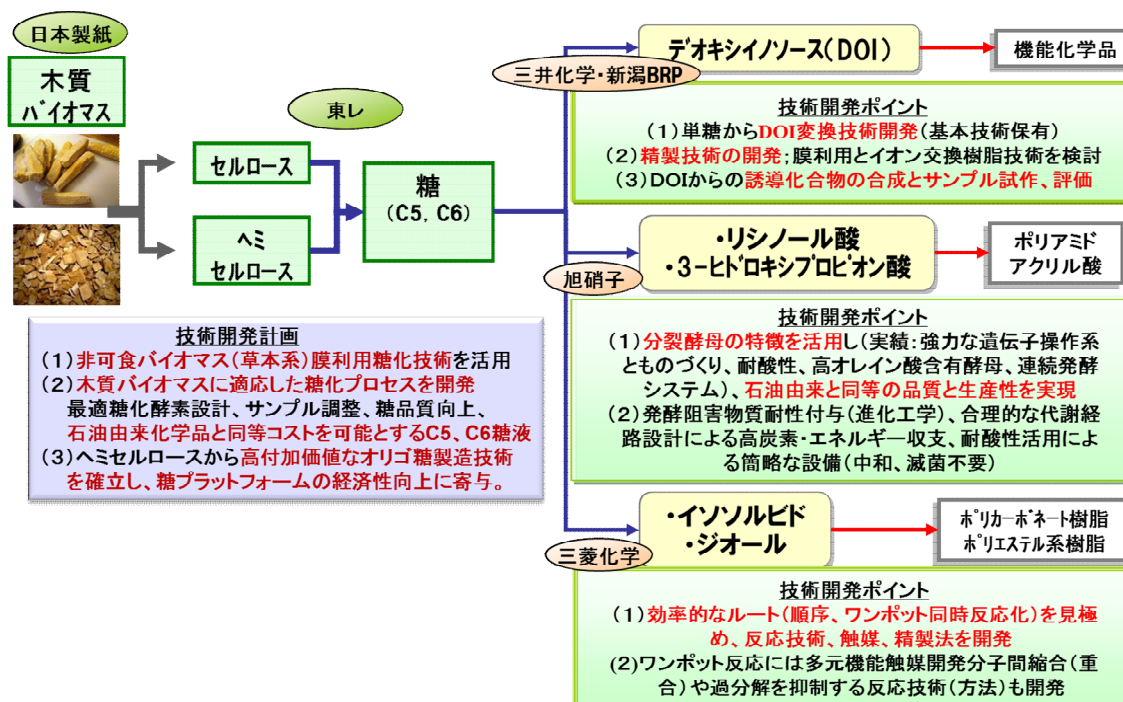
【グループの概要】

前処理技術等から得られるセルロース、ヘミセルロースから低コストな C5・C6 糖の製造プロセスの要素技術の開発を行い、各工程の収率等からコスト評価を行う。

また、糖利用技術として、以下の化学品までの一貫製造プロセスのための要素技術を開発する。

- 糖からデオキシイソコース（DOI）、トリヒドロキシベンゼン（THB）等の機能化学品までの一貫製造プロセスのための要素技術を検討し、各工程の収率等からコスト評価を行う。
- 糖から 3-ヒドロキシプロピオン酸（3-HP）までの一貫製造プロセスの要素技術を検討し、各工程の収率等からコスト評価を行う。
- 糖からリシノール酸までの一貫製造プロセスの要素技術を検討し、各工程の収率等からコスト評価を行う。
- 糖からイソソルビドまでの一貫製造プロセスの要素技術を検討し、各工程の収率等からコスト評価を行う。
- 糖から 1,4-ブタンジオールまでの一貫製造プロセスの要素技術を検討し、各工程の収率等からコスト評価を行う。
- ヘミセルロースからオリゴ糖までの一貫製造プロセスのための要素技術を検討し、各工程の収率等からコスト評価を行う。

これらの結果から、代替する石油由来化学品或いは既存の非可食バイオマス由来品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があるとの見通しがあるものに、開発候補を絞り込む。



図Ⅲ-2.2.2.5-1 糖利用グループの概要

【グループの成果（全体）】

木質バイオマス由来の C5 画分および C6 画分からの糖液調製を実施し（東レ）、各社が開発を進めた糖変換プロセス技術により、デオキシイノソース等、各種化学品が製造可能であることを確認した。

2.2.2.5.1 C5 糖・C6 糖糖化プロセス開発

(1)背景と目的

本研究開発では日本製紙が主体となっを行なう 3 成分分離により得られる各種セルロース画分（C6 画分）・ヘミセルロース画分（C5 画分）を出発原料に糖化し、グルコースなどの C6 糖、キシロースなどの C5 糖を製造するプロセス技術を開発する。特に膜分離技術を活用したプロセス技術を開発することで、酵素比例費を削減するとともに、化学品製造に適した高品質な糖液製造を目指す。糖製造コストは、3 成分分離で得られた C6 画分・C5 画分の原料単価が 45 円/kg を前提として、C5 糖・C6 糖の製造コスト目標（最終目標）を 80 円/kg と設定して技術開発を進める。加えて開発プロセスで得られた C5 糖・C6 糖液のサンプル提供を行い、各種化学品製造（デオキシイノソース、リシノール酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、イソソルビド、ジオール）への適性を評価する。前記最終目標をクリアするために下記小課題を設定してプロセス技術開発を実施する。また平成 25 年 11 月 14 日付け変更契約に基づき、非可食性植物由来オリゴ糖製造プロセス技術開発についても追加課題として検討を行なうこととした。

2-2-1-1. セルロース画分・ヘミセルロース画分の糖化プロセス開発

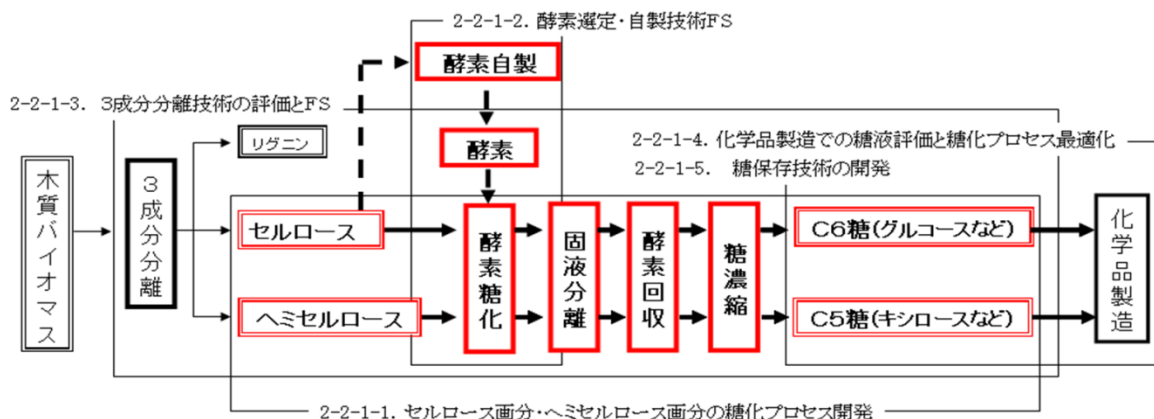
2-2-1-2. 酵素選定・自製技術 FS

2-2-1-3. 3 成分分離技術の評価と FS

2-2-1-4. 化学品製造での糖液評価とプロセス最適化

2-2-1-5. 糖保存技術の開発

(2-2-5. 非可食性植物由来オリゴ糖製造プロセス技術開発：H25 年 11 月開始)



図Ⅲ-2.2.2.5-2 2.2.5 における研究小課題の整理

(2)位置付け、目標値

表Ⅲ-2.2.2.5-1 研究開発目標と根拠

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
2-2-1-1 セルロース画分・ヘミセルロース画分の糖化プロセス開発	各 C5/C6 画分に対して最適フローを絞り込み	糖原価：¥80/kg 絞り込まれた 3 成分分離技術で得られた C6、C5 画分の糖化をベンチ設備で技術実証 (約 30kg 糖/日)	国内流通糖同等価格 (¥80~90/kg)。
2-2-1-2 酵素選定・自製酵素 FS	糖化率 85%以上 酵素コスト¥20/kg 糖以下		
2-2-1-3 3 成分分離技術評価/FS	膜プロセス検証 コスト FS		
2-2-1-4 化学品製造での糖液評価プロセス最適化	糖化サンプル提供、発酵結果に応じた膜プロセスの修正	1.化学品製造に適した品質規格の決定 2.上記品質規格を達成可能な糖化プロセス条件の決定	国内流通糖同等品質。
2-2-1-5 糖液保存技術の開発	常温保存のための水分低下条件確立		
2-2-5-1 オリゴ糖製造用酵素プロセス技術の開発 (再委託産総研)	1. 耐熱化変異取得 2. 酵素生産スケールアップ (20L) 3. 生産コスト¥50,000kg 酵素	オリゴ糖 300 円/kg	他オリゴ糖に対して競争力のあるコスト
2-2-5-2 オリゴ糖製造プロセス技術の開発	1. 酵素使用量 1.8mg/g ヘミセルロース画分 (酵素比例費¥150kg オリゴ糖)		
2-2-5-3 オリゴ糖品質評価	・急性毒性 ・プレバイオティクス試験 (善玉菌生育試験)	基本的な安全性と機能性を確認すること。	競合品と同等

(3)全体計画



(4)実施体制

東レ株式会社(2-2-1-1～2-2-1-5, 2-2-5)、再委託：産業技術総合研究所(2-2-5-1-(a))

(5)実施の効果(費用対効果、費用・売上・CO₂削減・省エネルギー等@2030年度)

企業名	製品名	売上 (億円/kg)	CO ₂ 排出削減効果 (t/年)	備考
東レ	糖製造設備・膜モジュール	60(2020)	59,000	10万 t/年
	オリゴ糖製造設備・膜モジュール・酵素・ライセンス	10(2020)	6,000	1万 t年

(6)中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.5-2 第一中間目標と達成度

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

技術開発項目	第一中間目標 (平成27年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
2-2-1-1 セルロース画分・ヘミセルロース画分の糖化プロセス開発	各 C5/C6 画分に対して最適フローを絞り込み	1. 日本製紙針葉樹 C6・C5 実液のプロセスを決定。 2. C5 画分のオリゴ糖成分の詳細分析から糖化反応を解析。C5 画分への追加膜利用によるオリゴ糖/単糖分離法を検証 3. 各画分のマテバラを検証。膜収率 97% 以上達成。	C6：○ C5：△ (H28年3月達成予定)	C6・C5 混合ケースの利用性およびコスト面両面を含めた精査
2-2-1-2 酵素選定・自製酵素 FS	糖化率 85%以上 酵素コスト ¥20/kg 糖以下	・針葉樹・広葉樹の各 C5/C6 画分に対して、酵素選定・酵素回収条件の最適化により、収率 80%以上、酵素費 20 円以下に目処。 ・C6 画分について市販酵素で糖化率 85% 以上、酵素回収により酵素比例費 ¥10/kg 糖に目途。 ・酵素自製化：C6 画分で酵素生産を確認	C6：○ C5：△ (H28年3月達成予定)	平成 28 年度 3 月達成予定
2-2-1-3 3成分分離技術評価/FS	膜プロセス検証コスト FS	・各種 C5/C6 画分について糖化評価を実施し、糖化性の優れる技術の評価中。 ・針葉樹・広葉樹の各 C5/C6 画分に対して、設備費、膜保守費を含む製造トータルコスト概算を実施。	△	平成 28 年度 3 月達成予定
2-2-1-4 化学品製造での糖液評価プロセス最適化	糖化サンプル提供、発酵結果に応じた膜プロセスの修正	1. 連続膜処理設備の導入/安定運転確認。同装置を用いた糖液作製 2. 糖液サンプル提供/発酵評価針葉樹 C6/C5 画分、広葉樹未晒しパルプの糖化、自製酵素糖化物、濃縮糖液サンプルの提供	△ (H28年3月達成予定)	C5 画分・触媒阻害 (C6 画分) の原因究明と対策
2-2-1-5 糖液保存技術の開発	常温補材のための水準低下条件確立	1. C6・C5 実液の蒸発濃縮条件決定 2. 冷蔵保存時の保存性確認実証 3. 常温保存時の保存性検証データ取得	○	常温保存条件の継続検討。

2-2-5-1 オリゴ糖製造用酵素プロセス技術の開発 (再委託産総研)	1. 耐熱化変異取得 2. 酵素生産スケールアップ(20L) 3. 生産コスト ¥50,000kg 酵素	1.キシラナーゼ選定と耐熱化変異体の取得完了。 2.キシラナーゼのピキア分泌発現株取得	△ (H28年3月達成予定)	・酵素生産条件の最適化 ・耐熱化酵素の組換え糸状菌による酵素生産検討
2-2-5-2 オリゴ糖製造プロセス技術の開発	1. 酵素使用量 1.8mg/g ヘミセルロース画分(酵素比例費 ¥150kg オリゴ糖)	・耐熱化キシラナーゼの広葉樹ヘミセルロース画分への適用にて、オリゴ糖生成量、酵素回収率の向上を確認	△ (H28年3月達成予定)	・糖化条件の最適化
2-2-5-3 オリゴ糖品質評価	・急性毒性 ・プレバイオティクス試験(善玉菌生育試験)	・試験方法準備中	△ (H28年3月達成予定)	・急性毒性評価 ・プレバイオティクス評価系構築

(7)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.5-3 最終目標の達成可能性

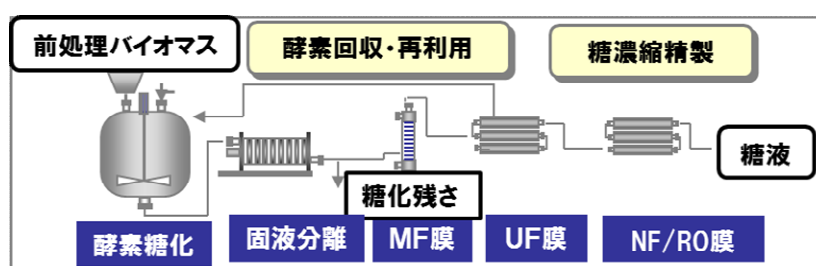
技術開発項目	現状	最終目標 (平成31年度末)	達成見通し
2-2-1-1 セルロース画分・ヘミセルロース画分の糖化プロセス開発	モデル C6 画分(針葉樹パルプ)およびモデル C5 画分(針葉樹)について基本プロセスを開発。	絞り込まれた3成分分離技術で得られた C6、C5 画分の糖化をベンチ設備で技術実証(約 30kg 糖/日)	C6 画分: 達成の見込み C5 画分: オリゴ糖製造による高付加価値化に方針見直し(予定)
2-2-1-2 酵素選定・自製酵素 FS	1. C6 画分: 市販酵素で目標達成 2. C5 画分: 追加酵素の必要性確認		
2-2-1-3 3成分分離技術評価/FS	各分離技術から得られた C5/C6 画分の糖化評価終了。結果フィードバック完了。		
2-2-1-4 化学品製造での糖液評価プロセス最適化	糖化サンプル提供、発酵結果に応じた膜プロセスの修正を実施。	1.化学品製造に適した品質規格の決定 2.上記品質規格を達成可能な糖化プロセス条件の決定	計画通り進んでおり、達成の見込み
2-2-1-5 糖液保存技術の開発	糖液の蒸発濃縮を実施し、常温保存性の確認を完了。		
2-2-5-1 オリゴ糖製造用酵素プロセス技術の開発 (再委託産総研)	1.酵素耐熱化を実施。	-	計画通り進んでおり、達成の見込み
2-2-5-2 オリゴ糖製造プロセス技術の開発	1. オリゴ糖、単糖の分離条件を決定 2.耐熱化キシラナーゼによるオリゴ糖生成を確認。	オリゴ糖 300 円/kg	計画通り進んでおり、達成の見込み
2-2-5-3 オリゴ糖品質評価	1. 評価用乳酸菌の入手 2. 培養評価法検討中。	基本的な安全性と機能性を確認すること。	計画通り進んでおり、達成の見込み

(8)研究開発の成果と意義

技術開発項目 2-2-1-1：セルロース(C6)画分・ヘミセルロース(C5)画分の

糖化プロセス開発

東レでは、草本系のバイオマスを用いた非可食バイオマス由来の糖液製造プロセス（以下、膜利用糖化プロセスと呼ぶ）として図Ⅲ-2.2.5-3 に示すプロセスを NEDO バイオマスエネルギー先導技術研究開発事業（平成 20 年度～21 年度）および NEDO セルロース系エタノール革新的生産システム開発事業（平成 21 年度～25 年度）にて確立してきた。すなわち、当初固形分濃度が 10～20wt%程度で酵素により加水分解（以後、酵素糖化と言う）を行い、得られたスラリー状の糖化液を固液分離装置で固形分を分離した後、精密ろ過膜（MF）膜で微細固形分を除去し、UF 膜で酵素と糖に分離し、酵素は酵素糖化工程に再利用する。一方、膜で酵素を除去された糖は NF 膜や RO 膜で糖濃度約 20wt%まで濃縮する技術である。



図Ⅲ-2.2.2.5-3 草本系バイオマスで開発済みの膜利用糖化プロセスフロー

今回、当該技術を元に、木質系バイオマスに合わせた新規糖製造プロセス技術の開発検討を実施した。プロセス技術の開発に際して、日本製紙(株)釧路工場から提供を受けた針葉樹由来の C6 画分および C5 画分を用いた。以下に検討結果の概略をまとめる。

【検討①】 C6 画分の糖化プロセス検討

C6 画分については、酵素糖化工程において草本系バイオマスとの違いが見られた。すなわち、草本系バイオマス検討時においては 10wt%の当初固形分濃度で酵素糖化反応が可能であったが、本 C6 画分においては、10wt%では糖化槽での攪拌が行えず結果的に酵素糖化速度が遅くなるという課題が見られた。そこで、当初固形分濃度を 5wt%まで低下させた後、糖化反応開始から約 2 時間後に、前処理バイオマスの追加を行うことで当初固形分濃度換算で 10wt%まで濃度を高める方法を用いることとした。以降の固液分離～RO 膜処理工程においては、技術確立した膜利用糖化プロセスの処方箋で問題がないことをラゴ運転検討により確認した。本結果を踏まえ、酵素糖化条件として、市販酵素使用、pH5.0、50℃前提として、①プロセスとしての運転②酵素反応による糖化率 80%以上③膜プロセス後の糖回収率 95%以上を目標に運転条件検討を行った。結果を表Ⅲ-2.2.2.5-4 に示す。運転、糖化率、糖回収率全てにおいて目標を上回るプロセスフロー、運転条件を確立した。

表Ⅲ-2.2.2.5-4 C6 画分の確立プロセスフロー

原料	プロセスフロー	運転	糖化率 (%)	糖回収率 (膜プロセス) (%)
日本製紙様 針葉樹C6	酵素糖化 → 固液分離 → MF → UF → RO : 膜プロセス	○	90	97

【検討②】 C5 画分の糖化プロセス検討

日本製紙(株)釧路工場から提供を受けた針葉樹 C5 画分は、ヘミセルロース成分由来のオリゴ糖が MF 膜および UF 膜をファウリングさせることが分かった。糖化条件を種々検討した結果、膜ファウリングを低減できる条件を見出した。その結果、C6 画分の糖化プロセスと同様の膜構成で C5 糖液を製造できることが確認できた。本結果を踏まえ、C6 画分検討同様、酵素糖化条件として、市販酵素使用、pH5.0、50℃前提で、①プロセスとしての運転②酵素反応による糖化率 80%以上③膜プロセス後の糖回収率 95%以上を目標に運転条件検討を行った。結果を表Ⅲ-2.2.5-5 に示す。運転、糖化率（キシロース、アラビノース、グルコースの単糖糖化率）、糖回収率全てにおいて目標を上回るプロセスフロー、運転条件を確立した。ただし、表Ⅲ-2.2.5-5 のとおり、プロセスフローにおいて、糖濃縮に NF 膜を使用する場合は、膜プロセスでの糖回収率 95%を下回る結果となった。技術開発項目 2-2-1-4 において後述するが、原料として使用する C5 画分によっては、RO 膜を用いた濃縮液では後工程の発酵において発酵阻害が発生する可能性があるが、この場合に NF 膜で糖液濃縮をすると発酵阻害物除去が可能となり良好な発酵結果が得られた。

表Ⅲ-2.2.2.5-5 C5 画分の確立プロセスフロー

原料	プロセスフロー	運転	糖化率 (%)	糖回収率 (膜プロセス) (%)
日本製紙様 針葉樹C5	酵素糖化 → 固液分離 → MF → UF → RO : 膜プロセス	○	88	99
日本製紙様 針葉樹C5	酵素糖化 → 固液分離 → MF → UF → NF : 膜プロセス	○	88	≤90

技術開発項目 2-2-1-2 : 酵素選定・酵素自製 FS

【検討①】 酵素選定

市販セルラーゼを用いた各種 3 成分分離物に対する糖化試験を行い、3 成分分離技術の評価と糖化率 85%を達成する市販酵素の選定を進めた。成果は次項、技術開発項目 2-2-1-3 成果に詳述する。

【検討②】酵素自製検討

酵素コスト低減を目的に、3成分分離により得られたC6画分をセルラーゼ誘導物質として利用した酵素自製化検討を行った。セルラーゼ生産菌としてトリコデルマ・リーセイを利用した。

C6画分をセルラーゼ誘導物質とした5Lジャーを用いた酵素生産検討を進めところ、従来用いていたセルラーゼ誘導物質と同等のセルラーゼ生産を可能とした。得られた酵素液を用いて糖化試験を行った。

C6画分を用いて生産した自製酵素の製造コストを試算し、自製化酵素使用による糖製造コスト低減について試算しコストFSを行った。

技術開発項目 2-2-1-3 : 3成分分離技術評価/FS

前処理 Gr より受領したサンプル（C6画分、C5画分）について、C6画分のモデルを用いた事前検討によって設定した反応条件で糖化反応を実施し、糖利用の観点から3成分分離技術を評価した。各サンプルの糖収量を表Ⅲ-2.2.5-6に示す。

表Ⅲ-2.2.2.5-6 サンプル評価結果まとめ

	原料	検討項目	種別	サンプル名	糖収量 (kg/kg-DM)		
					グルコース	キシロース	計
ソーダAQ蒸解	ユーカリ	前加水分解	C6画分	前加水なし	0.755	0.137	0.892
				前加水あり	0.946	0.0288	0.974
		溶媒抽出(黒液)	C5画分	前加水液	0.123	0.710	0.833
				アセトン残渣	0.0179	0.427	0.444
	スギ	前加水分解	C6画分	前加水なし①	0.354	0.0365	0.391
				前加水なし②	0.422	0.0316	0.453
				前加水あり	0.471	0.00789	0.479
		酵素漂白	C6画分	酸脱前①	0.344	0.00928	0.353
				酸脱前②	0.506	0.00886	0.515
				酸脱後①	0.776	0.0167	0.792
酸脱後②	0.902	0.0125	0.914				
アルカリ酸素蒸解	ユーカリ	-	C6画分	未晒	0.784	0.130	0.914
	スギ	過酸化水素漂白	C6画分	未晒	0.251	0.0308	0.282
			C6画分	漂白	0.539	0.0438	0.583
水熱処理	ユーカリ	-	C6画分	SBC_E01	0.369	0.00877	0.378
	スギ	-	C6画分	SBC_C01	0.0380	0.00283	0.0408
		-	?	SBS_C01	0.215	0.00544	0.221
		-	?	SBS_C02	0.0664	0.00182	0.0682

【検討①】C6画分

評価を行ったC6画分の中で最も糖収量が高かったのはソーダAQ蒸解ユーカリ（前加水あり）であった。しかしながら、リグニン利用の観点から前加水分解は行

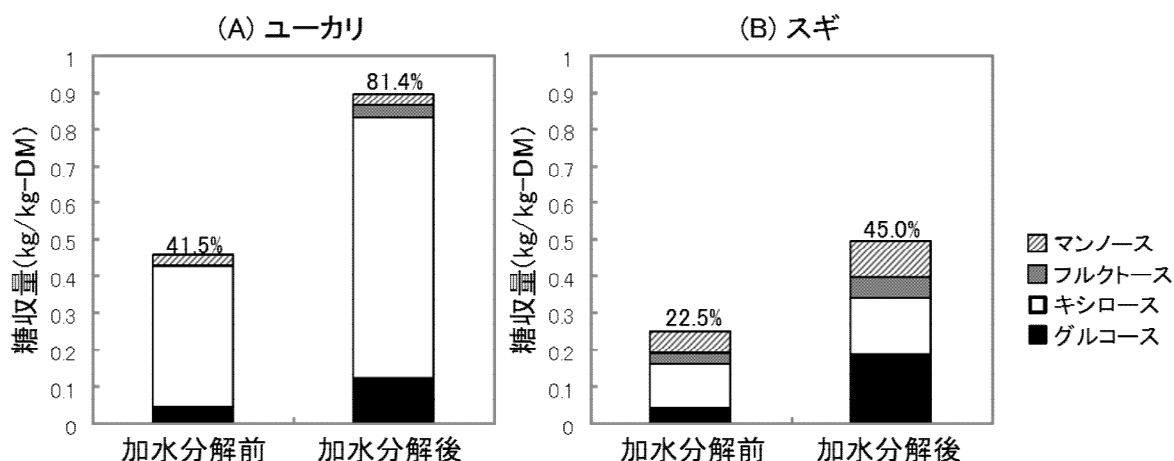
わないほうが好ましいことから、次に糖収量が高く、漂白処理が不要なアルカリ酵素蒸解ユーカリについてさらに詳細に検討を進めることにした。

市販セルラーゼ A と市販セルラーゼ B を用いてアルカリ酵素蒸解ユーカリの糖化反応条件を検討したところ、市販セルラーゼ B を用いた場合に酵素量の削減および糖収量の向上が可能となり、固形物からの単糖変換率目標（85%）を達成した。さらに市販セルラーゼ B を用いて酵素回収検討を実施したところ酵素回収率は 70%程度が見込まれ、酵素回収・再利用を行った場合の酵素比例費は目標（¥20/kg 糖）を大幅に下回った。

【検討②】C5 画分

表Ⅲ-2.2.5-6 の通り、ユーカリ前加水液では糖収量 0.833 kg/kg-DM と良好な結果を得、単糖変換率は 81.4%と目標をほぼ達成した（図Ⅲ-2.2.2.5-4）。ユーカリから得られる C5 画分はキシランを主成分とするため、キシラン分解酵素であるキシラナーゼを用いることで目標達成可能と考えられる。

一方、スギの前加水液にはマンノースやフルクトースも多く含まれるが、これらを含めても単糖変換率は 45%に留まった。広葉樹ヘミセルロースの 80~90%がグルクロノキシランであるのに対し針葉樹ヘミセルロースの 60~70%はグルコマンナンであり、今回検討したスギ前加水液においても加水分解後にグルコースとマンノースが主に増加していることから本サンプルはグルコマンナンを豊富に含むと予想される。スギ C5 画分の効率的な分解のためには、グルコマンナン分解酵素であるマンナーゼ活性の強い酵素が求められる。



図Ⅲ-2.2.2.5-4 前加水液（C5 画分）の糖化
（グラフ中のパーセンテージは固形物からの単糖変換率を示す）

技術開発項目 2-2-1-4 化学品製造での糖液評価とプロセス最適化

本項では、連続膜処理設備の導入及び安定運転確認と、本装置も使用した糖利用 Gr 内での糖液の提供および検討結果について以下に記す。

a. 連続膜処理設備の導入と安定運転確認

糖液評価用の糖液製造としては、NEDO セルロース系エタノール革新的生産システム開発事業にて導入したセルロース糖化実証ベンチプラントを活用して糖液作製を行っている。さらに、平成 26 年 9 月に連続膜処理設備を導入し、UF 膜工程における糖液ロスの削減と回収酵素液の高濃度濃縮（濃縮倍率 20 倍以上）および UF 膜の多段構成の技術実証ができるように設備改善を実施し、これら改善項目の性能が目標どおり発揮されることを確認した。

b.糖液の提供とプロセス最適化

技術開発項目 2-2-1-1 で確立したプロセスフローを基に、連続膜処理装置も使用しながら表Ⅲ-2.2.2.5-7 に記すとおり、三井化学(株)、旭硝子(株)、三菱化学(株)に糖液の提供を行った。各社における検討の結果、糖液種によっては発酵や触媒反応の阻害が発生することが判明した。

表Ⅲ-2.2.2.5-7 糖液の提供状況

原料	時期	提供先	内容	サンプル量
針葉樹C5画分	2014.1.	三井化学	テストサンプル	20L
針葉樹C6画分	2014.3.	三井化学・旭硝子	テストサンプル	5kg
広葉樹未晒し	2014.5.	三井化学	テストサンプル	20kg
針葉樹C5画分	2014.9	三井化学	精製度 4種	25L
広葉樹未晒し	2014.10	三井化学	蒸発濃縮液	60kg
針葉樹C6画分	2014.10	三井化学	蒸発濃縮液	60kg
針葉樹C6画分	2014.11	三井化学・旭硝子 三菱化学	自製酵素使用	5kg

糖液提供後のフィードバックとして、三井化学から針葉樹 C5 画分の糖液（RO 膜にて糖を濃縮）において DOI 発酵性が顕著に低下する事が分かり、NF 膜を用い、さらに運転条件を変えることで発酵阻害物の濃度を低減した液を 4 種類提供し DOI 発酵について検討を行った。濃度の差異について表Ⅲ-2.2.2.5-8 に示す。記載の条件「NF3」および「NF4」において DOI 発酵特性が改善され、特に「NF4」が発酵特性が向上した。

表Ⅲ-2.2.2.5-8 針葉樹 C5 画分糖液の NF 処理条件差による各成分濃度の差異

成分	NF1	NF2	NF3	NF4
グルコース	38.8	38.8	42.0	42.7
キシロース	27.5	26.1	27.4	27.0
マンノース	64.2	62.5	67.1	69.4
HMF	1.13	0.61	0.34	0.19
フルフラール	0.73	0.33	0.15	≒0
バニリン	0.098	0.067	0.046	≒0
酢酸	4.84	2.66	1.39	0.61
蟻酸	2.74	1.60	0.85	0.36
乳酸	1.68	1.54	1.56	1.49

技術開発項目 2-2-1-5：糖液保存技術の開発

糖液は膜処理後は約 20wt%であるが、長期保管時に雑菌などが繁殖するなど糖の品質劣化が課題であった。そこで、蒸発濃縮により糖液の水分率を減らすことによって糖液の保存性および流通性を高めることを目的として本検討を行った。

保存性試験は技術開発項目 2-2-1-4 で作製した糖液の一部を蒸発濃縮し、冷蔵 10℃、常温 25℃の 2 条件により 1 年間の保存性試験を行った。1 ヶ月ごとに糖濃度分析および糖の結晶化の有無を観察した。結果を表Ⅲ-2.2.2.5-9 にまとめる。表のとおり、針葉樹 C6 と広葉樹パルプ(C6)は同様の結果を得た。すなわち冷蔵であれば糖濃度 50wt%程度が糖濃度低下なく糖の結晶化がおきずにハンドリング性もよい。一方で常温保存においては、結晶化が起きない 70wt%まで濃縮せず 60wt%までの濃縮が好ましいことが分かった。一方、50wt%では保存中の糖濃度低下が見られ、60wt%であれば糖濃度低下も結晶化もなく良好に保存が可能であった。針葉樹 C5 由来の糖液については、発酵阻害物を多く含んでいるため、冷蔵保管では 15wt%程度の低濃度でも糖濃度低下は見られなかった。一方、常温保管では、糖濃度 50wt%にて糖濃度低下が見られず結晶化もなかった。

表Ⅲ-2.2.2.5-9 各糖液の糖液保存性試験

糖液の由来	糖濃度	冷蔵保存		常温保存	
		糖濃度低下	結晶化	糖濃度低下	結晶化
針葉樹C6	20wt%	×	○	×	○
	50wt%	○	○	×	○
	60wt%	○	×	○	○
	70wt%	○	×	○	×
針葉樹C5	15wt%	○	○	×	○
	50wt%	○	○	○	○
	60wt%	粘度高く、抽出不可能			
広葉樹ハルブ*	20wt%	×	○	×	○
	50wt%	○	○	×	○
	60wt%	○	×	○	○
	70wt%	○	×	○	×

○:課題なし ×:課題あるため適用不可

技術開発項目 2-2-5：非可食性植物由来オリゴ糖製造技術開発

(1)背景と目的

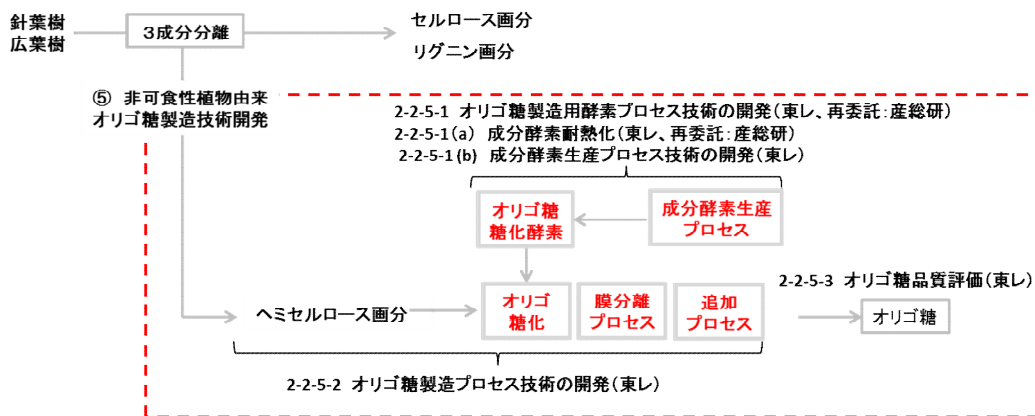
本技術開発では、木質原料から3成分分離されたヘミセルロース画分を出発材料として、安価なオリゴ糖を製造するプロセス技術開発を進める。オリゴ糖は、乳酸菌などの腸内善玉細菌の活性を活発化させることで、腸内環境を改善するプレバイオティクス効果があることが知られている。既にキシロオリゴ糖については、非可食原料であるトウモロコシ芯を酵素で加水分解することで製造されているが、製造コスト、特に酵素コストが高いという課題があった。

そこで本技術開発では、高い熱安定性を有するオリゴ糖用酵素を設計し安価に製造すること、また、糖製造プロセスでは、膜分離技術で酵素を繰り返し再利用可能することで、オリゴ糖製造にかかる酵素比例費の削減を図る。また膜分離工程を組み合わせることにより、オリゴ糖の濃縮精製を抑え、高品質かつ安価なオリゴ糖製造プロセス技術の開発を行う。本研究開発では、C5画分の原料単価¥45/kgを前提として、オリゴ糖の製造コスト目標（最終目標）を¥300/kgと設定して技術開発を進める。前記最終目標をクリアするために下記小課題を設定してプロセス技術開発を実施する。

2-2-5-1 (a) 成分酵素耐熱化（東レ、再委託：産総研）

2-2-5-1 (b) 成分酵素生産プロセス開発（東レ）

2-2-5-2 オリゴ糖製造プロセス技術開発（東レ）



図Ⅲ-2.2.2.5-5 非可食性植物由来オリゴ糖製造技術の概略図

技術開発項目2-2-5-1 (a)：成分酵素耐熱化（東レ、再委託：産総研）

【検討①】市販酵素によるC5画分の糖化反応

前処理グループより受領したサンプル（広葉樹 C5 画分）について糖化反応を実施し、オリゴ糖生成に適用可能かどうか検討を行った。まず市販セルラーゼ C および市販キシラナーゼを用いて糖化反応を行った結果を表Ⅲ-2.2.5-10 に示す。

表Ⅲ-2.2.2.5-10 市販酵素による C5 画分糖化結果

酵素	キシロース (g/L)	キシロオリゴ糖 (g/L)	オリゴ糖収率 (%)	オリゴ糖収量 (mg/g-DM)	酵素比例費 (¥/kg-オリゴ糖)
市販セルラーゼC	12	0.21	1	4	-
市販キシラナーゼ	1.2	14.0	43	272	412

市販セルラーゼでは糖が単糖まで分解されるためオリゴ糖がほとんど得られず、一方、市販キシラナーゼでオリゴ糖製造は可能であることが判明した。但し、酵素価格が高くコスト的に成り立たないため、C5画分に対して、安価・高活性なオリゴ糖製造用酵素、及び酵素使用量を削減する製造プロセスが必要となることが分かった。針葉樹C5画分、広葉樹C5画分の成分分析の結果、針葉樹C5画分にはマンノースが多く含まれ、一方広葉樹C5画分にはキシロースが多く含まれることを確認した。そこで、針葉樹C5画分からはマンノオリゴ糖（低分子グルコマンナン）、広葉樹C5画分からはキシロオリゴ糖を製造することが望ましく、それぞれマンナーゼ、キシラナーゼが必要である。

さらに針葉樹C5画分についてMALDI-TOF/MSでの分析を行ったところ、アセチル基を持つオリゴ糖が複数種検出され、効率的なオリゴ糖生産には前記2酵素に加え、アセチルエステラーゼが必要である可能性が示唆された。

以上のことより各C5画分からのオリゴ糖を作るために、必要な酵素3成分（キシラナーゼ、マンナーゼ、アセチルキシランエステラーゼ）に標的を決めて開発を

進めた。

【検討②】耐熱化キシラナーゼ開発（再委託先：産総研）

広葉樹 C5 画分の効率的な加水分解に必要な酵素成分として、アクレモニウム属菌由来のキシラナーゼを選定し、酵素の構造情報を元に耐熱化酵素の設計を進めた。その結果、従来と比較し至適温度が 15℃ 向上した耐熱化キシラナーゼを取得した。

【検討③】耐熱化酵素の広葉樹 C5 画分糖化反応への適用

市販セルラーゼ C、野生型キシラナーゼ、耐熱化キシラナーゼの 3 酵素を広葉樹 C5 画分の糖化反応に適用したところ、耐熱化キシラナーゼではオリゴ糖生成量が増大することを確認した。また、糖化反応後の酵素回収率も 10% から 50% まで上昇した。（図 III-2.2.5-6）但し、耐熱化キシラナーゼによるオリゴ糖収率は 34% に留まっており、今後糖化条件の最適化を行い、対理論オリゴ糖変換率 80% の達成を目指す。

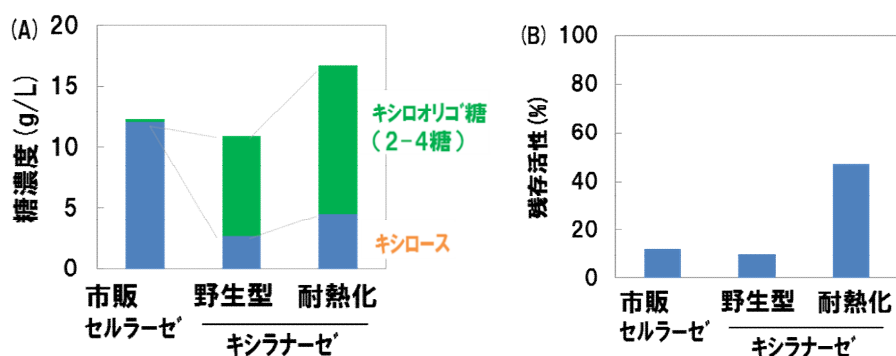


図 III-2.2.5-6 広葉樹 C5 画分の糖化 (A)単糖/オリゴ糖の生成濃度、(B)糖化上清中のキシラナーゼ残存活性

針葉樹 C5 画分の効率的な加水分解に必要な酵素成分として、アクレモニウム属菌由来のマンナーゼ及びアセチルエステラーゼを選定した。まずアクレモニウム属菌由来マンナーゼと市販マンナーゼを用いて糖化反応を行ったところ、市販マンナーゼはマンノースが多く生成する一方、アクレモニウム属菌由来マンナーゼについては、マンノオリゴ糖の収量が向上することを確認した。さらにマンナーゼと同等量のアセチルエステラーゼを添加したところ、液中の酢酸量及びマンノピオースの生成量が増加し、アセチルエステラーゼもオリゴ糖生産に効果的であることを確認した。今後両酵素について変異導入による耐熱化の検討を進める。

技術開発項目 2-2-5-1 (b) : 成分酵素生産プロセス開発

オリゴ糖用酵素の異種組換え生産技術の開発について、a)オリゴ糖の安全性の観点、および b)酵素生産コストの観点から、成分酵素を生産する宿主発現系としてピキア酵母を選定した。

【検討④】ピキア酵母による酵素生産の検討状況

上記3種の酵素（キシラナーゼ、マンナーゼ、アセチルエステラーゼ）について、ピキア酵母株での生産を目的に組換え株の作製を試みた。その結果、キシラナーゼについては野生型、変異型のいずれも分泌発現可能であることを確認した。今後、マンナーゼとアセチルエステラーゼがピキアで発現可能か検討を進める。

前記耐熱化キシラナーゼ発現ピキア酵母株をジャーで培養したところ、最終的に0.2 g/Lの酵素を得た。酵素の生産性が低いことが課題として残っており、今後酵素生産条件の最適化（培地検討、培養方法：フェド・連続培養の比較）について検討を進める。

技術開発項目 2-2-5-2：オリゴ糖製造プロセス技術開発

前述項目で述べた成分酵素について開発途中であるため、市販キシラナーゼおよび市販マンナーゼをそれぞれ用いて、針葉樹 C5 画分および広葉樹 C5 画分からのオリゴ糖の試作を進めた。それぞれ酵素糖化後に固液分離、酵素回収（UC 処理）、オリゴ糖膜濃縮を行なうことで、試作品が得られている。今後、試作品を使用して、急性毒性、善玉菌生育試験など生理活性評価を進める予定である。

2.2.2.5.2 機能化学品

(1)背景と目的

化石燃料の消費に伴う空気中二酸化炭素濃度の上昇によって、地球温暖化が進んでいる。この問題は地球規模の喫緊課題であり、人類が英知を絞ってその克服に努めなければならない。その解決策の一つとして、ナフサ原料代替として木質原料を活用する技術開発が挙げられる。即ち、現在ナフサから製造されている化学品を、木質資源から製造しようというものである。三井化学、新潟薬科大学、新潟バイオリサーチパークは、これまでにラボレベルで試薬糖からデオキシシロイノソース（DOI）を製造する技術、およびその精製技術の開発を行ってきており、基盤となる特許を有している。この技術をベースとして、木質原料に対応可能な DOI 発酵・精製技術を開発することを本研究の目的とする。更に、DOI から誘導可能な種々の化合物の中から、実際に顧客が必要とする有用化学品を選定し、その実用化を可能とする用途開発・製造技術開発を行うことも本研究の目的とする。

(2)位置付け、目標値

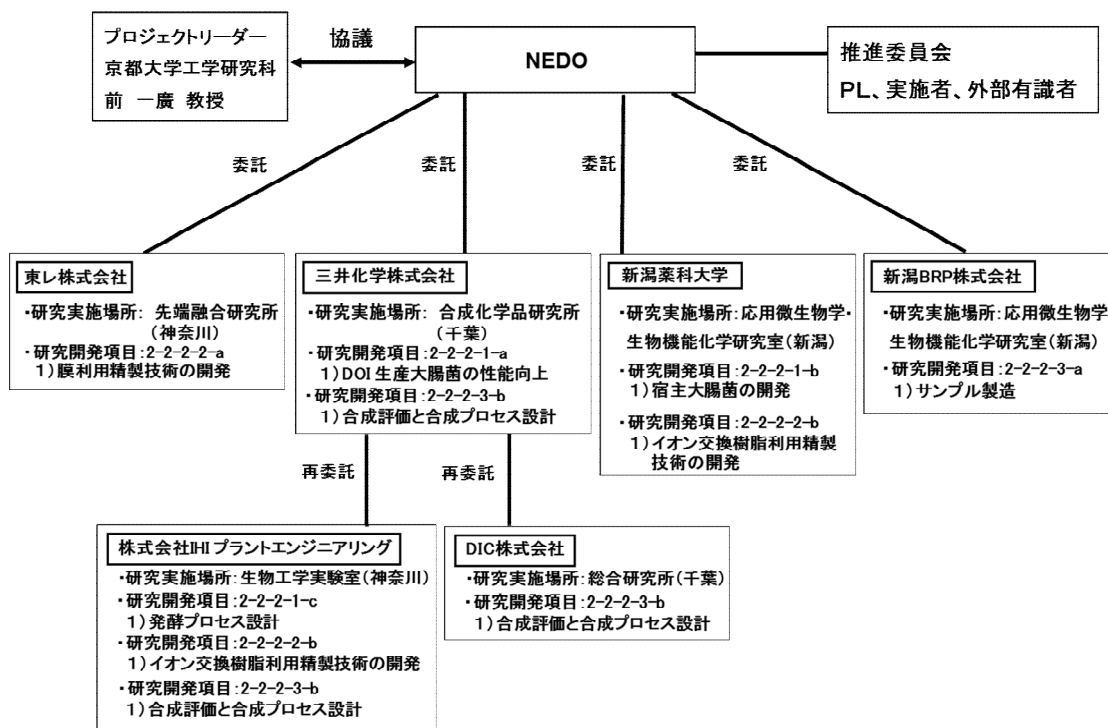
表Ⅲ-2.2..5-11 研究開発目標と根拠

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
DOI 生産大腸菌の性能向上 (三井化学)	DOI 生産性 70g/L (48hr) 実験室レベル	DOI 生産性 70g/L (24hr) 実験室レベル	DOI 生産性 70g/L (24hr) ベンチレベル	精製前 DOI の最終目標 製造コスト 300 円/kg
宿主大腸菌の開発 (新潟薬大)	DOI 耐性菌取得 1 株、 酸耐性菌取得 1 株	DOI 排出系強化株取 得 1 株、補酵素供給 系強化株取得 1 株	平成 29 末で終了	改良菌を三 井化学へ提 供
発酵プロセス設計 (IPEC)	発酵プロセスモデ ル立案 1 件	発酵プロセス構築 (ベンチレベル) 1 件	ベンチ設備運転最 適化	H29 までに ベンチレ ベルプロセ スを構築
膜利用精製技術の 開発 (東レ)	DOI 回収率 80%、 DOI 純度 99%	スケールアップ技術 完成	ベンチ設備運転最 適化	精製コスト 目標 300 円 /kg
イオン交換樹脂利 用精製技術の開発 (新潟薬大、 IPEC)	DOI 回収率 80%、 DOI 純度 99%	スケールアップ技術 完成	ベンチ設備運転最 適化	精製コスト 目標 300 円 /kg
サンプル製造 (新潟 BRP)	サンプル供給量 200g/月	サンプル供給量 1kg/月	平成 29 末で終了	H29 までに 1kg/月達成
合成評価と合成プ ロセス設計 (DIC、IPEC、三 井化学)	有望ターゲット発 掘 1 件	開発ターゲット決定	ベンチ設備運転最 適化	H29 までに 開発ター ゲット決定

(3)全体計画

	H25年度	H26年度	H27年度	H28年度	H29年度	H30年度	H31年度
三井化学	DOI大腸菌の性能向上(I) 木材由来糖からのDOI生産性70g/L(48hr)▲			DOI大腸菌の性能向上(II) DOI生産性70g/L(24hr)▲ 実験室レベル		ベンチ設備運転 DOI生産性70g/L(24hr)▲ ベンチレベル	
新潟薬大 (高久)	宿主大腸菌の開発(I) DOI耐性菌取得1株、酸耐性菌取得1株▲			宿主大腸菌の開発(II) DOI排出系強化株取得1株▲ 補酵素供給系強化株取得1株			
東レ	膜利用精製技術の開発 DOI回収率80%、純度99%▲			精製スケールアップ ベンチレベルプロセス構築▲		ベンチ設備運転 ベンチ設備運転最適化▲	
新潟薬大 (宮崎)	イオン交換樹脂利用精製技術の開発 DOI回収率80%、純度99%▲			精製スケールアップ ベンチレベルプロセス構築▲			
新潟BRP	サンプル製造(I) サンプル供給量200g/月▲			サンプル製造(II) サンプル供給量1kg/月▲			
DIC	合成評価(I) 有望ターゲット発掘1件▲			合成評価(II) 開発ターゲット決定▲		ベンチ設備運転 ベンチ設備運転最適化▲	
IPEC	発酵プロセス設計 発酵プロセスモデル立案1件▲			スケールアップ ベンチレベルプロセス構築▲		ベンチ設備運転 ベンチ設備運転最適化▲	

(4)実施体制



(5)実施の効果（費用対効果、売上・CO₂削減・省エネルギー等@2030年度）

- ▶売上予測 年間売上額：308 億円
- ▶CO₂削減効果：24 万 tCO₂/年（製造プロセス+原料転換の効果）
- ▶省エネルギー効果：なし（製造プロセスの効果のみ）

※売上、効果は全て平成 42 年度（2030 年度）の推定値

(6)中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.5-12 第一中間目標と達成度

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
DOI 生産大腸菌の性能向上 (三井化学)	DOI 生産性 70g/L (48hr) 実験室レベル	53g/L (48hr) 実験室レベル	△	
宿主大腸菌の開発 (新潟薬大)	DOI 耐性菌取得 1 株、 酸耐性菌取得 1 株	DOI 及び酸に抵抗性の強い大腸菌 W 株を取得。DOI 耐性に関与する遺伝子を 2 種取得	△	
発酵プロセス設計 (IPEC)	発酵プロセスモデル立案 1 件	発酵プロセスモデルのドラフト版構築	△	
膜利用精製技術の開発 (東レ)	DOI 回収率 80%、 DOI 純度 99%	NF 膜工程による純度向上、晶析回収率向上効果を確認	△	
イオン交換樹脂利用精製技術の開発 (新潟薬大、IPEC)	DOI 回収率 80%、 DOI 純度 99%	C6,C5 糖化液 (84%) を炭素源として生産された発酵液から、DOI 回収率 72%、純度 96% 達成	△	
サンプル製造 (新潟 BRP)	サンプル供給量 200g/月	2015 年 4 月に 200gDOI サンプルを供給	○	
合成評価と合成プロセス設計 (DIC、IPEC、三井化学)	有望ターゲット発掘 1 件	医薬用途 2 件、樹脂用途 1 件発掘	○	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.2.5-13 最終目標の達成可能性

技術開発項目	現状	最終目標 (平成 31 年度末)	達成見通し
DOI 生産大腸菌の性能向上 (三井化学)	53g/L (48hr) 実験室レベル	DOI 生産性 70g/L (24hr) ベンチレベル	計画通り進んでおり、達成の見込み
発酵プロセス設計 (IPEC)	発酵プロセスモデルのドラフト版構築	ベンチ設備運転最適化	計画通り進んでおり、達成の見込み
膜利用精製技術の開発 (東レ)	膜工程における基礎データ取得完了	ベンチ設備運転最適化	計画通り進んでおり、達成の見込み
イオン交換樹脂利用精製技術の開発 (新潟薬大、IPEC)	DOI 回収率 72% 純度 96%	ベンチ設備運転最適化	計画通り進んでおり、達成の見込み
合成評価と合成プロセス設計 (DIC、IPEC、三井化学)	医薬用途 2 件、 樹脂用途 1 件発掘	ベンチ設備運転最適化	計画通り進んでおり、達成の見込み

(8)研究開発の成果と意義

a.DOI 生産大腸菌の性能向上（三井化学）

木材チップ由来のセルロースとヘミセルロースを糖化して得られる単糖を使用して DOI を生産する。セルロース由来単糖は DOI へと変換し、ヘミセルロース由来単糖は大腸菌が増殖するためのエネルギー源とする。広葉樹と針葉樹ではヘミセルロース由来の単糖の組成が異なるために、それぞれに対応した DOI 生産大腸菌を開発した。

◆広葉樹原料対応 DOI 生産大腸菌の開発

広葉樹ヘミセルロースからはキシロースが得られるので、効率よくキシロースをエネルギー源とできるように大腸菌の代謝を強化した。さらに培養条件の最適化を行い、試薬のグルコースとキシロースを原料として、48 時間の培養で 70g/L DOI の発酵液を製造できた。開発前は 48g/L であったので、DOI の蓄積濃度を 1.5 倍引き上げた。グルコースに対する DOI（異性体含む）のモル収率は、52%から 88%へ向上した。

東レで製造した広葉樹未晒しパルプ糖化液と試薬キシロースを原料としたところ、48 時間で 63g/L DOI の発酵液を製造できた。

◆針葉樹原料対応 DOI 生産大腸菌の開発

針葉樹ヘミセルロースからはキシロースとマンノースが得られるので、効率よくキシロースとマンノースをエネルギー源とできるように大腸菌の代謝を強化した。さらに培養条件の最適化を行い、試薬のグルコース、キシロース、マンノースを原料として、48 時間の培養で 70g/L DOI の発酵液を製造できた。開発前は 48g/L であったので、DOI の蓄積濃度を 1.5 倍引き上げた。グルコースに対する DOI（異性体含む）のモル収率は、54%から 92%へ向上した。

東レで製造した針葉樹セルロース糖化液、針葉樹ヘミセルロース糖化液を原料として、DOI 生産の検討を行った。検討の中で、針葉樹ヘミセルロース糖化液には、大腸菌の生育阻害物質が含まれていることと、追加の精製処理することで阻害作用の低減が可能であることが明らかになった。針葉樹セルロース糖化液と、追加精製した針葉樹ヘミセルロース糖化液に試薬糖を混合した原料から、48 時間の培養で 54g/L DOI の発酵液を製造できた。

◆まとめ

2 種の DOI 生産大腸菌を開発したことにより、原料が広葉樹、針葉樹のどちらであっても DOI を生産可能となった。また、これらの大腸菌は木材チップ由来の糖化液から DOI 生産可能であることが確認された。

b. 宿主大腸菌の開発（新潟薬科大学）

DOI 生産組換え大腸菌 GI724 Δ pgi Δ zwf Δ pgm/btrC 株は、2%DOI 存在下培養において生育が半分程度阻害され、4%DOI 存在下培養において生育がほぼ阻害される。この宿主の DOI 感受性の性質は、DOI の高発酵生産に向け、欠点となり得る。そこで、できる限り高濃度、少なくとも 10%程度の DOI 発酵液を生産する必要があると考え、DOI 耐性が向上した宿主の開発を目指した。

また、DOI は低温・酸性条件下で安定な物質であり、高温・中性又はアルカリ性条件下では分解される。すなわち、可能な限り低温・酸性条件下で DOI の発酵生産を行う必要があるが、DOI 生産宿主である大腸菌の生育至適条件（至適温度 37℃、至適 pH 6.5-7.0）と DOI 安定条件は異なる。DOI の安定性条件を大腸菌生育至適条件に近づけることは困難であるため、DOI 生産宿主大腸菌による DOI 発酵生産をできる限り DOI 安定条件下で行うことが必要である。また、セルラーゼ、キシラナーゼの糖化は、pH5.0 付近の条件下で実施することが多いことから、pH5.0 付近で旺盛に生育可能な大腸菌宿主の開発を目指した。

①DOI 耐性、②弱酸性条件下における生育に加え、③糖化液中に含まれる生育阻害物質への適応を考慮し、本研究室が所有する大腸菌 36 株について、DOI 耐性能（0, 1, 2, 4, 6%DOI）、弱酸性条件下(pH4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.8)における生育、糖化液への適応性（針葉樹 C6, C5 糖化液）について、生育を経時的に測定し、評価した。DOI に対する感受性が低い 5 株（GM124, MC1061, MC4100, BW25113, W）、弱酸性条件下（pH 5.0, 5.5）で生育が良好な 5 株（GM124, BW19094, GI724, BW25113, W）、糖化液への適応性が高い 1 株（W）を選抜した。上記 3 つの条件に適応する大腸菌株として W 株を選抜し、DOI 生産宿主としての第一候補株とした。

弱酸性条件下における DOI 発酵生産を実施する宿主として、上記した潜在的な能力を有する大腸菌株で十分に適応可能だが、DOI に対する耐性能については、さらに獲得する必要性が考えられた。そこで大腸菌の DOI に関する感受性に関与する遺伝子を見出すため、多数の大腸菌遺伝子破壊株の DOI に対する感受性試験を実施し、遺伝子を欠失することにより DOI 耐性能が向上する株（ Δ argO, Δ thiD）を見出した。これらの遺伝子欠失を上記大腸菌株に反映させることにより、有望な DOI 生産宿主が獲得できると考えられる。

c. 発酵プロセス設計（IHI プラントエンジニアリング（IPEC））

実用的な商用生産プロセスを構築する為には、開発段階からエンジニアリング技術の利用が必要不可欠と考えられる。また、プロセスのスケールアップでは、利用する生物、遺伝子組換え等 を利用することにより生産設備に要求される適用法規への対応など、技術とコストの両面から総合的なプロセスの最適化を図る必要がある。

以下、エンジニアリング手法に基づく、発酵槽のスケールアップ、最適化検討、発酵プロセスモデルの構築、フィージビリティスタディ(FS)を実施する。

◆大型発酵槽のスケールアップ・最適化検討

発酵槽のスケールアップに関わる設計影響因子を検討、スケールアップ設計手法を確立して、設計の最適化を図った。更に、コンピュータシミュレーション(CFD)の精度向上を図り、設計検証に利用可能なレベルとした。(実施中)

上記の結果、DOI 商用生産用の大型発酵槽の設計が可能であることが判った。今後、大型発酵槽の試設計を実施、コスト試算を実施しての実用性評価を実施する。

◆発酵プロセスのフィージビリティスタディ(FS)の実施

実用的な商用プロセスモデルを構築(ドラフト版)、想定プロセスモデルの MFS (マスターフローシート)を作成した。

今後、DOI 生産量 100t/年間をベースの装置プロセスについて、技術(操作性含む)とコストの観点から FS を実施する。また、プロセスの実用性評価を実施して、商用生産プロセスとしての課題を抽出する。

d.膜利用精製技術の開発 (東レ)

DOI を原料として化学変換により機能性化学品を合成するには、発酵液中に含まれる DOI を精製する必要がある。しかしながら DOI は、①水への溶解度が高い、②沸点が高い、という特性を持つことから有機溶媒抽出や蒸留等の一般の分離精製方法が適用出来ない。さらに、微生物発酵培地由来の糖類、無機塩等の不純物やタンパク質、有機酸などといった発酵生産特有の副産物が含まれるため、低コストで DOI を分離精製するのが困難という課題がある。そこで、「分子ふるい」効果を活用した膜分離法による DOI の精製検討を行っている。

◆成果

これまでの検討 (ラボスケール) により、下記の成果を得ている。

- ・各種分離膜検討の結果、限外濾過膜およびナノ濾過膜を組み合わせた精製プロセスが DOI の精製に適していることが分かった。
- ・ナノ濾過膜により、1 価イオン (カチオン、アニオン) が高効率で除去され、後段の晶析工程において DOI の純度および回収率が向上することを確認した。
- ・膜分離工程のスケールアップ設計に向けた基礎データ (DOI と不純物の分配、膜透過流束など) 取得が完了した。

◆意義

前記成果により、下記の意義が示されたことから、膜分離法が高純度化およびコスト低減の観点から DOI 精製プロセスに有利であると言える。

- ・イオン交換樹脂では除去効率が悪い 1 価イオンを、ナノ濾過膜により高効率で除去可能なことから、イオン交換工程のコスト (樹脂および再生薬液、設備縮小) 削減に貢献できる。
- ・ナノ濾過膜により低エネルギーで DOI を濃縮 (水除去) 出来ることから、蒸発コスト削減に貢献できる。

e.イオン交換樹脂利用精製技術の開発（新潟薬科大学、IPEC）

我々のグループは、本プロジェクトがスタートする以前から、発酵液中に高濃度で含まれる DOI の精製法を検討しており、①セライトとメンブレンフィルターによる大腸菌の除去、②イオン交換樹脂による脱塩処理、③メタノールとエタノールの混合溶媒による晶析の3工程から成る簡便な DOI 精製法を確立している。この精製法は、比較的簡単な操作にて発酵液 10 L から数百 g の DOI を得ることができるため、ラボスケールでは非常に有用であった。しかしながら、本手法をプラントスケールに利用するには、精製コストが高く、また各段階の操作が煩雑であった。そこで、工業化を念頭に置き、従来の DOI 精製法を基として、低コストで高品質の DOI を効率良く精製する手法の確立を目指し検討を進めた。

従来法で発酵液の脱塩処理に使用しているイオン交換樹脂よりも安価でかつバルクで購入可能な樹脂の選定を試みた。その結果、強酸性陽イオン交換樹脂である Amberlite 200CT (¥2,040 / kg) の代わりに Amberex 100 (¥1,000 / kg)、また弱塩基性陰イオン交換樹脂 Amberlite IRA96SB (¥2,870 / kg) の代わりに Amberlite XE583 (¥1,800 / kg) が脱塩性能を低下させることなく使用できることがわかった。樹脂の総イオン交換容量を考慮すると、樹脂の使用量も抑えられ、樹脂購入コストを 55%削減することができた。次いで、弱塩基性イオン交換樹脂の再生法を検討した。従来法では、樹脂量に対して①3 倍量の 1N NaOH 溶液、②15 倍量の蒸留水、③3 倍量の 1N AcOH、④9 倍量の蒸留水による 4 段階の洗浄を経て樹脂を再生していた。しかしながら、弱塩基性の陰イオン交換樹脂はイオンとのアフィニティーが弱いと考えうるので、①10 倍量の 1N AcOH、②9 倍量の蒸留水による 2 段階の洗浄から成る再生法を検討した。新たな手法で再生した陰イオン交換樹脂を使用しても問題なく脱塩処理ができることが確認された。これにより、再生に掛かる時間を大幅に短縮することに成功し、かつ劇物である NaOH を使用する必要がなくなった。また、従来法では、10 L の発酵液を脱塩するのに、5 L の陽イオン交換樹脂と 7.5 L の陰イオン交換樹脂を使用していた。この量比が妥当であるかを確認するために、その 1/175 スケールのイオン交換樹脂カラムを作成し、単位培養液当たりに必要なイオン交換樹脂量を検討した。その結果、これまでの樹脂量に対して 2 倍量の発酵液をアプライしても問題なく脱塩可能であることが判明した。

これまでは、試薬のグルコースとマンニトールを原料に得られた DOI 発酵液を用いて DOI の精製を検討していた。しかしながら、本プロジェクトでは、最終的に広葉樹もしくは針葉樹由来の糖化液（グルコース、キシロース、マンノースなどを含む）を原料として発酵液を調製することとなる。そこで、種々の炭素源で生産した DOI 発酵液（約 460 mL スケール）からの DOI 精製を試みた。その結果、試薬のキシロースを炭素源とした発酵液より、純度 98% (w/w)、回収率 83%、試薬のキシロースとマンノースを炭素源とした発酵液より、純度 93% (w/w)、回収率 72%、広葉樹パルプ（55%）と試薬のキシロースを炭素源とした発酵液より、DOI 純度 93% (w/w)、回収率 71%にて DOI を精製できた。また、最終的な原料に

最も近い広葉樹パルプ（84%）と試薬のキシロースを炭素源とした発酵液からの DOI 精製では、DOI 純度 96%、回収率 72%を達成した。

f. サンプル製造（新潟 BRP）

DOI は炭素六員環構造を持つ化合物であり、2 価フェノールのカテコールやハイドロキノンへ容易に化学変換可能な有用化合物である。その非常に魅力的な炭素六員環構造を有するため、DOI 誘導化合物の様々な有用化成品原料としての活用が期待されているが、DOI を大量生産する技術が確立されていなかったため、DOI 誘導化合物の開発も進んでいなかった。しかしながら、新潟バイオリサーチパークと新潟薬科大学が共同開発した組換え大腸菌による DOI 高発酵生産・精製システムを活用することにより、研究開発に要する DOI の提供も可能となり、本プロジェクトの目的の一つである DOI 誘導体の用途開発も可能となる。そこで新潟バイオリサーチパークは、有機合成技術による DOI 誘導化合物の合成とその有用性検討を実施する DIC、IPEC、三井化学のグループへ精製 DOI を供給することを目的とした。

組換え大腸菌による DOI 発酵生産において、本研究開始当初、約 60 時間で 40 g/L 程度の DOI 発酵培養液を生産を可能としていた。しかしながら、DOI 精製段階で精製 DOI の純度を低下させる原因となるグルコースなどが発酵培養液中に残存することもあった。そこで、温度、pH だけでなく、通気量、攪拌速度、培地成分中の窒素濃度を検討することにより、約 48 時間で 40 g/L 程度の DOI 発酵培養液を生産を可能とした。また、培養槽の増設により、1 週間で約 22L の DOI 発酵培養液（880 g DOI 含有）を発酵生産するシステムを確立した。

得られた DOI 発酵液は、本プロジェクトが始まる以前に既に新潟薬科大学にて確立していた従来法により精製し、DOI の用途開発を担当する合成評価グループに提供した。プロジェクト開始から 2015 年 6 月迄に、約 10~20 L の発酵液（平均 DOI 含有量 33.9 g/L）を計 10 回（炭素源：マンニトール 9 回、グリセロール 1 回）、トータル 168 L を精製し、結晶画分を約 2.8 kg 得ることができた。10 回の平均 DOI 純度は 93.4%、また平均 DOI 回収率は 48.2%であった。これまでに、計 1.1 kg の DOI サンプルを DIC(株)に供給した。

また、従来法による発酵液からの DOI 精製の作業効率を向上させるために、20 L スケールの発酵液に対応した半自動 DOI 精製システムの構築を検討した。改良点を以下に述べる。大流量ポンプ（400 mL/min）を備える中圧分取システムによりイオン交換樹脂カラムへの送液をプログラム制御し、溶出液をフラクションコレクターで分画（1 フラクション：2 L）することで脱塩処理を半自動化することができた。また、両イオン交換樹脂の再生作業についても、送液をプログラム制御することで、大幅に効率を向上させることができた。また、従来法による脱塩処理は、発酵液を陽イオン交換樹脂カラムにアプライし、その溶出液の DOI 含有画分のみを陰イオン交換樹脂カラムにアプライしていた（並列法）。そのため、分画操作が 2 回必要であった。しかしながら、DOI は両イオン交換樹脂とほとんどアフィニティーを有さないため、陽イオン交換樹脂カラム後の分画操作は省ける可能性が高かった。そこで、両イオン交換樹脂カラムを直列に繋ぎ、陰イオン交換樹脂カラムからの溶

出液のみを分画する脱塩法を検討した。その結果、直列法でも従来の並列法と同等の脱塩効率が維持されることが確認できた。これにより、脱塩処理時間が大幅に短縮され、発酵液 20 L 程度を約 2 週間で精製できるようになった。

DOI 発酵 [22 L (880 g DOI 含有) / 一週間] と DOI 精製 [約 20 L / 2 週間 (平均 DOI 回収率 48.2%)] を組み合わせると、論理的に考えると 424 g / 3 週間の DOI 製造システムが確立できたこととなる。

g. 合成評価と合成プロセス設計 (DIC、三井化学、IPEC)

◆医薬原料用途ターゲットの発掘

DOI は種々の化合物へ誘導可能とは言え、当プロジェクトにおいて何を最終製品と定めるのかを早急に決定する必要がある。医薬情報検索データベースを用いて、DOI から誘導可能な化合物の構造を基に検索を行った結果、フェーズⅢ以降のものとして 9 種の化合物がヒットした。その結果を基に製薬会社へのヒアリングを実施した結果、2 件のニーズを確認することができた。

◆DOI からの THB 合成

現在 DIC がターゲット候補として挙げている化合物は、後述の 1,2,4-トリヒドロキシベンゼン (THB) トリグリシジルエーテルであることから、その中間原料となる THB を DOI から効率的に製造する技術につき、三井化学の以前の成果 (WO2010/125807) を基に検討を進めた。

その結果、脱気水に溶解した DOI を 170°C、2 時間の水熱反応に供することで 80%以上 (高いときには 90%以上) の変換効率で THB が得られることが確認された。DOI の仕込み濃度は少なくとも 20w/w%まで上昇させても問題ないことが分かっており、今後更に濃度を高めた際、変換効率がどう変動するか検証する予定である。また回収方法として、簡便な酢酸エチル抽出を試みており、未反応 DOI の混入なしにほぼ定量的に THB を回収できたことから、該方法は有効な回収プロセスになり得ると判断した。

以上の成果は、DOI から THB を効率よく製造する、即ち低コスト生産に貢献する技術として大きな意義を有する。その一方で、該開発は未だ発展途上であり、最終目標である汎用化学品ターゲットの原料として見合うコストに落とし込むべく、引き続き検討を要する。

◆THB のトリグリシジルエーテル化

近年、航空機の素材として炭素繊維強化樹脂 (CFRP) が採用され、そのマトリックス樹脂としてグリシジルアミン型エポキシ化合物が用いられているが、発がん性や製造過程での暴走反応など危険性が指摘されていることから代替物が求められている。この問題を受け、DOI から製造する汎用化学品ターゲットとして、グリシジルアミンに替わるエポキシ化合物 (THB トリグリシジルエーテル) を発掘、提

案した。

現在、THB のトリグリシジルエーテル化反応につき鋭意検討中であり、該化合物が要求物性を満たし、安全性の向上が確認されれば、将来的に航空機や自動車の新しい素材として採用される可能性がある。

2.2.2.5.3 ポリアミド アクリル酸

(1)背景と目的

本技術開発の目的は、非可食性バイオマスに由来する基幹化合物より化学品、特にポリマー原料として有用な有機酸ならびに不飽和脂肪酸類を生産する微生物の作出、それを用いた生産プロセス技術の開発、さらにベンチスケールでの一貫製造技術開発による、石油由来品と比較して性能が同等以上かつコスト競争力のある化学品を開発することである。

具体的には、優れた耐酸性を持つ分裂酵母の遺伝子改変を行い、中央代謝系を含めた代謝パスウェイを最適化することによって、リグノセルロースに由来する低分子化糖源（単糖ならびにオリゴ糖）から高効率に 3-ヒドロキシプロピオン酸（以下、3HP）を生産する株を作出し、また、他の出芽酵母に比べて高濃度で菌体内に保持する内在性のオレイン酸を高効率でリシノール酸に変換する株を作出することによって、石油資源に依存しない高分子吸水性樹脂原料（アクリル酸由来樹脂）として注目されている 3HP や、ポリアミド・ポリウレタン原料（セバシン酸由来樹脂）として注目されているリシノール酸を、菌体外に高効率に分泌生産する株を作出する。加えて、炭素数 18 のリシノール酸を、生物が利用できる炭素数 6 の糖類から選択的に合成できることは学術的にも意義が高い。

(2)位置付け、目標値

上記で得られた株を用いた生産プロセス技術の開発を行い、平成 27 年度までに、モデル原料糖源であるグルコースから 10g/L の生産性を示し、リグノセルロースに由来する実バイオマス糖液（主として C6 糖を対象）への展開を目指す。さらに生産プロセス技術開発・ベンチスケール一貫製造技術開発を重ね、3HP において 200 円/kg の、リシノール酸において 200-300 円/kg のコスト目標を目指す。

表Ⅲ-2.2.2.5-14 研究開発目標と根拠

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
有機酸発酵生産技術開発	原料の炭素利用率を向上させ、10 g/L の 3HP 生産性を目指す。	実験室レベルで、木材チップから一貫製造を行い、30 g/L の生産性を目指す。	木質由来糖液を用いた効率的生産プロセスを確立しベンチスケールでさらなる高生産を狙う。	原材料コスト、炭素利用率と目的物の目標価格より算出した。
不飽和脂肪酸発酵生産技術開発	耐性遺伝子の導入と、分泌系を構築し 10g/L のリシノール酸生産系を構築する。	実験室レベルで木材チップからの一環製造を行い、10 g/L の生産性を目指す。	脂質代謝を高め、高密度発酵と組み合わせることで 10 g/L 以上の生産を目指す。	目標価格に加えて、学術的意義を加味して設定した。

(3)全体計画

本技術開発における第一期（平成 25 年度から平成 27 年度）要素技術開発で作出された 3HP ならびにリシノール酸生産株を用いて、第二期（平成 28 年度から平成 29 年度）一貫製造技術開発にて生産プロセス技術開発を行う。さらに第三期（平成 30 年度から平成 31 年度）ベンチスケール技術開発においてスケールアップと生産性向上を検討し、実用に資する製造プロセスを確立する。第一期・第二期は旭硝子および産業技術総合研究所、九州大学が連携して、それら生産株の作出ならびに生産プロセス技術開発を行う。コストにおいても優位性を有する生産株の構築を目指す。第三期には導出先企業である樹脂メーカーと共同して、スケールアップ検討を行う。

(4)実施体制

本技術開発における目的化合物が 2 つ（3HP 及びリシノール酸）あることから、開発体制は、二つに分類される。3HP に関する技術開発は、旭硝子及び再委託先である九州大学にて実施している。旭硝子においては 3HP 生産株の構築を担当、九州大学において発酵生産に資する分裂酵母の分子・進化育種を担当する。

リシノール酸に関する技術開発は、再委託先である産業技術総合研究所にて実施しており、耐性遺伝子の作用機構、リシノール酸分泌に及ぼす影響を解明し、モデル糖原からのリシノール酸生産系の構築を行う。

(5)実施の効果（費用対効果、売上・CO₂削減・省エネルギー等@2030 年度）

3HP はアクリル酸の原料として用いられ、そのアクリル酸は高分子吸水性樹脂（SAP : Super Absorbent Polymer）の原料として生産量が急増している。その需要は 590 万 t（2017 年）、年成長率 6%と予測されている。SAP の需要は 200 万 t（2014 年）、年成長率 5-7%程度と予測されている。今後さらなる伸びが期待されている。

バイオでの技術が確立したとしても、現在主流の石油化学原料がすべてバイオマス原料に置き換わることは考え難い。そのため、事業化時には、3HP として 3 万 t 程度の生産量が見込まれる（2030 年）。

ポリアミド向けに利用されているリシノール酸は 8-9 万 t 程度である。生産の安定化により伸びが期待される。リシノール酸は植物由来で生産されるため、バイオプレミアムは存在しない。生産安定性という観点で、事業化時は 1 万 t 程度の生産量を見込む (2030 年)。

CO₂削減量は、3 万 t の 3HP として石油換算でおおよそ 7 万 kL となり、18 万 t 程度となる。リシノール酸は元来植物由来であるため、原料転換による CO₂削減量ないと考えている。

一方で学術的には、酵母を用いて C6 の糖から炭素数を増やして C18 のリシノール酸を発酵生産し、さらに分泌させることは世界初であり、成功すればバイオリファイナリーの新たな潮流となる可能性がある。

(6)中間目標の達成度

3HP においては、10g/L の中間目標に対して 5L 発酵槽を用いた高密度発酵で 13g/L の生産能を達成することができた。今回見直した第一中間目標を達成しただけでなく、第二中間目標である 30g/L に大きく近づけることができた。

リシノール酸においては、10g/L の中間目標に対して試験管レベルで 0.5g/L の生産能を確認した。これは中間目標に対しては未達であるが、代謝の改善と分泌経路の特定により生産能を増し、かつ高密度発酵技術を用いることにより、目標である 10g/L を達成できると考えられる。

表Ⅲ-2.2.2.5-15 第一中間目標と達成度

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
有機酸発酵生産技術開発	原料の炭素利用効率を向上させ、10 g/L の 3HP 生産性を目指す。	培養槽を用いた 1 次設計株で増殖と生産の調整し高密度培養することで 13 g/L の生産能を確認した。	◎	
不飽和脂肪酸発酵生産技術開発	耐性遺伝子の導入と、分泌系を構築し 10 g/L のリシノール酸生産系を構築する。	リシノール酸の細胞毒性を解除し、さらに分泌させることにより、0.5 g/L の生産能を確認した。酵母によるリシノール酸の分泌は世界初。	△	分泌機構の解明等により、試験管レベルで 1 g/L の生産量を目指し、高密度発酵により、目標である 10 g/L を実現させる。

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7)最終目標の達成可能性

3HP に対しては、炭素利用効率のさらなる向上により試験管レベルで 10g/L の生産能を目指すことが可能と見込まれる。高密度発酵と菌体の有効利用によりさらなる高生産が達成できると考えている。

リシノール酸においては、脂肪代謝のさらなる向上により試験管レベルで 1g/L 以上の生産能を達成し、高密度発酵技術とスケールアップにより、ベンチスケールでの 10g/L 以上の生産を達成できる見込みである。

表Ⅲ-2.2.2.5-16 最終目標の達成可能性

技術開発項目	現状	最終目標 (平成31年度末)	達成見通し
有機酸発酵生産技術開発	代謝経路の構築と改良により、試験管レベルで4 g/Lの生産能を達成し、培養槽を用いた1次設計株で増殖と生産の調整し高密度培養することで13 g/Lの生産能を確認した。	木質由来糖液を用いた効率的生産プロセスを確立しベンチスケールでさらなる高生産を狙う。	炭素利用効率の向上で30 g/Lが見込まれ、菌体の利用効率向上により目標の達成見通しあり。
不飽和脂肪酸発酵生産技術開発	ホスホリパーゼ A2 (plg7) 遺伝子導入により遊離リシノール酸の分泌生産を実現、遊離リシノール酸は選択的に細胞外へ分泌された。(世界初)	脂質代謝を高め、高密度発酵と組み合わせることで10 g/L以上の生産を目指す。	脂質代謝のさらなる向上と、分泌増強、高密度発酵により、目標の達成見通しあり。

(8)研究開発の成果と意義

アクリル酸においては、石油化学原料代替のバイオマス由来原料として、カーボンニュートラルが実現できる。このカーボンニュートラル化によるCO₂削減効果は大きい。また、製造コストの低減の可能性がある。

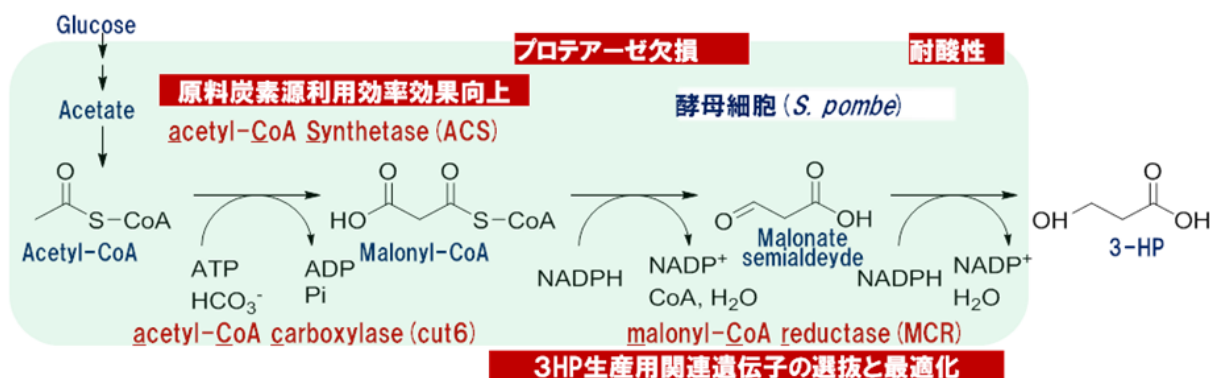
リシノール酸においては、不安定な生産量（トウゴマの収穫量）を工業的に安定化することができ、製造工程で発生する毒性物質を回避することができるため安全なプロセスを提供することが出来る。また、発酵生産によりリシノール酸を分泌生産する世界初の技術を目指す。

a.有機酸発酵生産技術開発 (アクリル酸)

3-ヒドロキシプロピオン酸(3HP)の発酵生産には、グリセリン経由の方法(WO2001/015346)、β-アラニン経由の方法(WO2008/027742)等、いくつかの生成方法が提案・報告されているが、いずれの方法においても原料から3HPまでの反応は多段数必要であり、複数の遺伝子を導入すること、複数の遺伝子の発現を3HP発酵生産に適した形態で制御すること、および高い発酵収率を得ることは困難であった。緑色非硫黄細菌 *Chloroflexus auratiacus* は3HPサイクルと呼称される炭素固定回路を有しており、この中間代謝物として3HPを生産する。この反応はマロニル CoAを基質とし、マロニル CoA レダクターゼ(MCR)またはマロン酸セミアルデヒドデヒドロゲナーゼ(MSDH)および3-ヒドロキシプロピオン酸デヒドロゲナーゼによって3HPが生産される。マロニル CoAの生合成量を増加させる効果を有するアセチル CoA カルボキシラーゼと組み合わせて使用することによって、脂肪酸合成の重要な前駆物質であり、ほとんどの生物が合成可能な代謝産物であるアセチル CoA から2段(*Chloroflexus auratiacus* 由来 MCR はマロニル CoA から3HPまで2段の反応を触媒)または3段の酵素反応により、3HPの効率的な生産が期待できる。

同様の技術開発は大腸菌を用いてすでに検討がなされている(Rathnasingh, 2012, 特開 2012-85635)。しかしながら、生成される3HPが示す強い酸性によって、菌株自体の増殖・発酵性能が阻害されるため、効率的な生産例を示すには至っていない。分裂酵母は耐酸性発酵が可能であるため、有機酸生産プロセスに用いるのに適した

微生物である(図Ⅲ-2.2.5-7)。

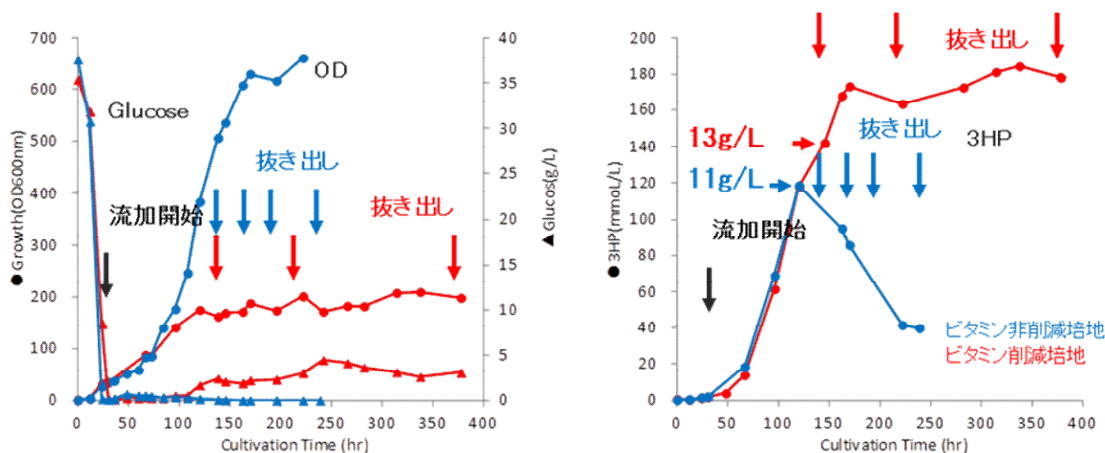


図Ⅲ-2.2.2.5-7 分裂酵母を用いたマロニル CoA 経路による 3HP 生産

酵素活性が報告されている好熱菌由来 MCR 及び MSDH 及び相同性配列を有する遺伝子の分裂酵母 *Schizosaccharomyces pombe* 内での発現を広く調べた結果、緑色非硫黄細菌 *Chloroflexus auratiacus* 由来 MCR(CaMCR)をアセチル CoA カルボキシラーゼ(cut6: *S. pombe* の cut6⁺はアセチル CoA をマロニル CoA へと代謝するアセチル CoA/ビオチンカルボキシラーゼをコード)と共発現させることで、0.70 g/L (7.8 mM) の 3HP を培地中へ分泌生産する株を作製できた。CaMCR と cut6 の共発現させることで高濃度(90g/L)3HP 存在下で増殖する *S. pombe* を用いた効率的な生産プロセスを構築できる可能性を見出した。

しかしながら野生株を宿主としたところ、ほとんどの形質転換体が 3HP を生産しなかった。CaMCR と cut6 の発現を解析したところ酵母菌体内での分解が示唆されたため、プロテアーゼ多重破壊株を宿主に用いることで 3HP 分泌生産株の取得率が向上した。次に生産量の向上を目指し、マロニル CoA の前駆体であるアセチル CoA 量の増加を検討した。アセチル CoA の基質となる酢酸塩を添加した培地を選択培地として使用し 3HP 高生産株の選抜を試みた。その結果、酢酸カリウム添加培地を使用することで今まで得られた株よりも 3HP 生産量が高い株を取得できた (2.85 g/L)。

5L 培養槽を用いた流加培養で 3HP 生産株を評価した。グルコースが枯渇した時点から流加培地を添加し高密度培養を行った。培地からビタミンを削減することで細胞の増殖を抑えた結果、3HP 濃度は 13g/L に達した。この結果は増殖と生産を調節することでさらに生産量を高められる可能性を示している。また培地を抜き出しながら流加培養を続けることも可能であり、酵母細胞の耐酸性を活かした効率的な生産プロセスが期待できる(図Ⅲ-2.2.2.5-8)。



図Ⅲ-2.2.2.5-8 5L 培養槽を用いた流加培養による 3HP 生産

フラスコ培養ではアセチル CoA 合成酵素の導入により 3HP 生産量が倍加した株が得られており、原料炭素源利用率を向上させた 2 次設計株を用いて高密度培養を行う。

b.不飽和脂肪酸発酵生産技術開発 (ポリアミド)

リシノール酸(RA, C18:1-OH)は水酸基を含む非常に特殊な脂肪酸であるため、通常の生物では毒性を示し発酵生産できない。分裂酵母も野生型ではRAの生産能力は無く、現在RAを生産できる生物はトウゴマ以外にはアブラナ科の植物である *Lesquerella fendleri* と麦に感染する麦角菌くらいしか知られていない。

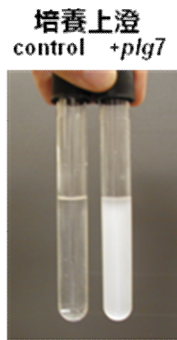
このような背景から RA の異種生物での生産は難しく、今回の分裂酵母以前はトウゴマに代わる生産の試みは成功していない。植物ではモデル植物であるシロイヌナズナ(*Arabidopsis*)での生産の試みがなされたが、種子で総脂肪酸の 20%弱の RA の生産に留まり、トウゴマの約 90%に比べると格段に低い値であった。また微生物では出芽酵母で RA 生産が試みられたが、単なる RA 合成酵素(Fah12)の導入では総脂肪酸の約 1%程度と非常に低い値の RA しか生産されず、更に生産量を上げるために培地中に基質であるオレイン酸を加えて培養した場合でも総脂肪酸の 19%の RA の生産に留まった。

そこで、分裂酵母では RA の前駆体であるオレイン酸の含量が 80%以上と他の生物と比べて格段に高い点に着目し、分裂酵母を選定した。しかし、異種生物の RA 合成酵素(Fah12)を分裂酵母で発現させるだけでは、やはり RA が細胞膜の成分であるリン脂質に影響をあたえることで宿主に毒性を示し、RA 生産株の増殖が著しく阻害された。

検討の中で、温度制御により Fah12 リシノール酸合成酵素の活性をコントロールし、分裂酵母での全脂肪酸の 50%超の RA を生産させることに成功した。

一方で、RA による細胞の増殖阻害は解決しておらず、この増殖阻害は RA 生産の大きな障害となる。宿主の増殖阻害の改善を目的に分裂酵母 cDNA ライブラリー

の形質転換体を大量にスクリーニングして、RA 生産量は減少せずに増殖を回復させる遺伝子として *plg7* 遺伝子を見いだした。さらにある条件下では、*plg7* を強発現させると遊離型の RA が選択的に高効率で細胞外へ分泌される事を見いだした。*plg7* を強発現させていない場合に比べて全体の RA 生産量も上がり、その約半分量の RA の分泌に成功した。且つ細胞外では遊離 RA が全分泌脂肪酸の 80%を超える純度で分泌されていることを確認した（図Ⅲ-2.2.2.5-9）。分裂酵母は本来脂肪酸や脂質を分泌せず、リシノール酸の分裂酵母での分泌生産は世界初である。

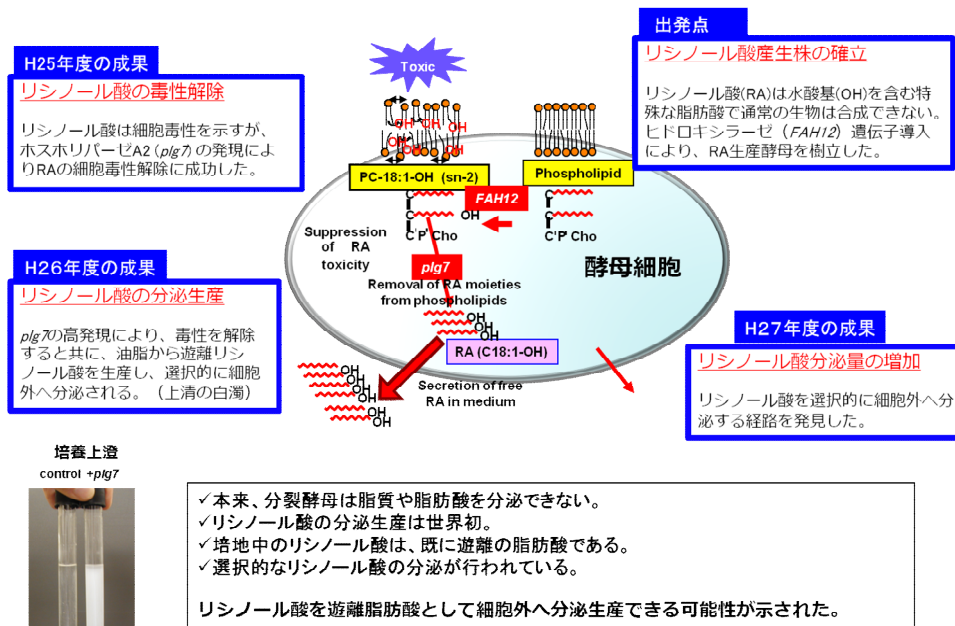


図Ⅲ-2.2.2.5-9 分裂酵母によるリシノール酸の分泌生産

この耐性遺伝子の活用により、通常脂質として細胞内から分離する代わりに、脂肪から脂肪酸を切り出すプロセスも微生物細胞内で行わせるため、製造工程の短縮、コスト削減に繋がると考えられる。更に遊離脂肪酸として細胞外へ高純度で分泌できることも精製のコスト削減に繋がる。これにより、リシノール酸を遊離脂肪酸として細胞外へ分泌生産できる可能性が示された。

plg7 (ホスホリパーゼ A2)の活用で全 RA の約半分を分泌させられたが、まだ約半分の RA が細胞内に残留している。そこで更なる分泌向上のため、細胞内での RA の分布を調べ、排出経路を増強することにより、リシノール酸の生産量、分泌量共に増加させる事ができた。

以上、菌株の遺伝子操作での改良により、水酸基を含有する特殊な脂肪酸であるため宿主の増殖を阻害し、異種生物での合成が難しい RA の分裂酵母での合成に成功し、さらに RA に対して耐性を示す遺伝子を見いだす事により、菌体の全脂肪酸の 50%超が RA である分裂酵母株の構築に成功した。更に本遺伝子は RA を細胞外へ分泌させる事によって耐性を獲得している可能性が示唆され、現在全 RA 生産量の細胞内の半分以上の RA が分泌され、かつ細胞外では RA が 80%を超える純度で遊離脂肪酸として分泌されていることを確認した。分裂酵母は本来脂肪酸や脂質を細胞外へ分泌できないため、分泌生産の発想は今までに全く無く、世界初の技術である。これらの遺伝子の発見により、分泌生産という新たな RA の効率的な分泌生産系を開発できる可能性が見いだされた（図Ⅲ-2.2.2.5-10）。



図Ⅲ-2.2.2.5-10 リシノール酸発酵生産のまとめ

2.2.2.5.4 ポリカーボネート系樹脂 ポリエステル系樹脂

(1)背景と目的

本実施項目では、汎用ポリマー、特殊ポリマーの原料として現時点でも需要のあるジオール化合物を出口ターゲット化学品とし、木質バイオマスから得られる糖類を原料として、触媒を用いた化学的変換によってそれらを製造する技術の開発を行った。具体的には、イソソルビド、1,4-ブタンジオールをターゲット化合物とし、それぞれ C6 糖、C5 糖から誘導するルートに関して、反応技術および触媒を開発した。石油化学品と競合するターゲットの場合には、石油化学品と同等のコストで製造することを目的として明確化し、それから逆算される収率目標、および現実的な製造プロセス技術を念頭に開発を行った。

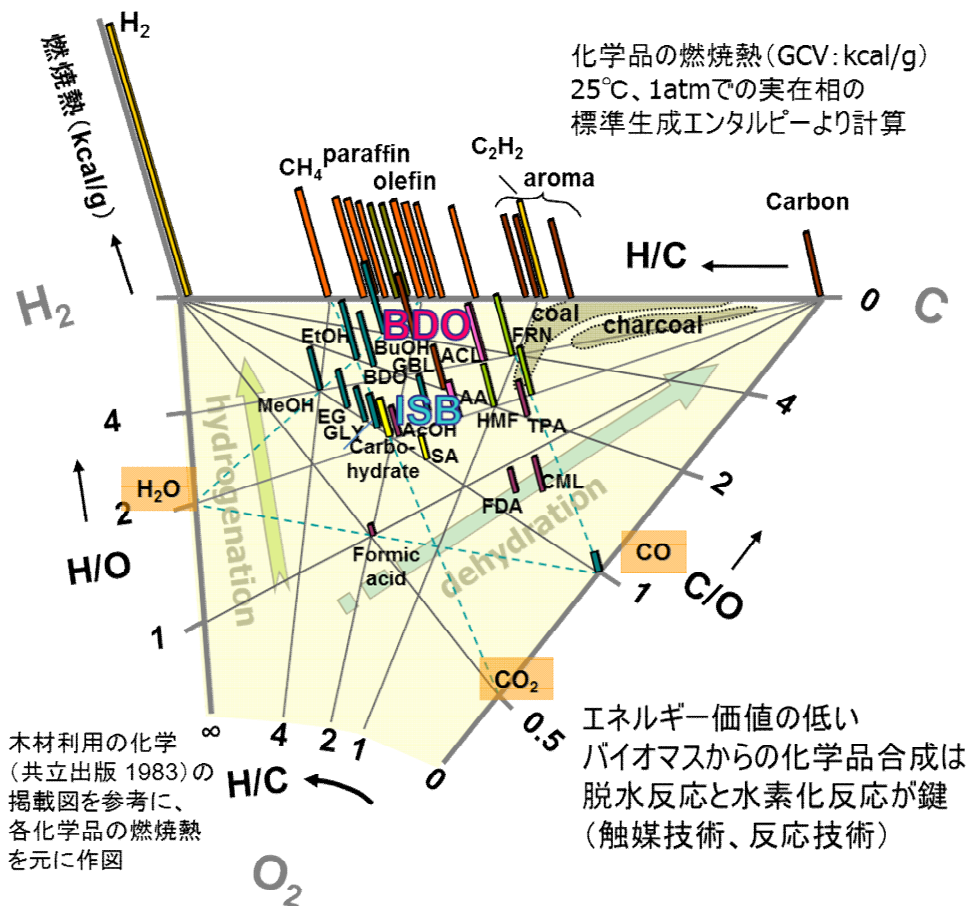
ジオール化合物は石油化学原料から合成・製造しにくい構造であるため、エネルギー的に不利（水酸基を沢山含んでいる）な糖系のバイオマス原料、バイオマス由来中間原料から誘導する製造ルートを採用するにあたって、石油化学品に対してコスト的に対抗できる余地がある。また、現実ニーズのある最終ターゲットまでの、コストフィジブルな製造技術を開発することによって、バイオマス由来のプレミアム価格を期待することなく、実用化を図ることが可能である。さらには、ポリマー原料として大量に使われる化合物を石油化学法より省エネルギーの方法で製造することによって、二酸化炭素排出量の大幅削減やカーボンクレジットの創出にも貢献できる。

(2)位置付け、目標値

多くの水酸基を含む原料からジオールを製造するにあたって、鍵となる反応は脱水と水素化である。本実施項目では、それらの反応工程に対して、新規な反応技術、触媒を開発、適用し、連続プロセス化も念頭においた実用的な技術を提案すること

を目標とした。触媒に関しては、汎用ポリマーの原料を製造することを前提に安価で高性能な触媒を開発し、木質バイオマス由来の糖類を原料とした場合にも適用できる技術の提案を目指した。最終的な技術開発目標は、C6 糖類からのイソソルビドのモル収率 70%、C5 糖類からの 1,4-ブタンジオールのモル収率 60%とし、製造コストの最終目標も設定した。

将来の化学品原料のカーボンリソースをどこに求めるかという問いに対し、「究極的には二酸化炭素、その中間的位置づけでバイオマスである」との答えは誰も否定しない。しかしながら、忘れてならないのは、製造するにあたってのエネルギー（熱力学）や効率（工程数、選択率）であり、特に石油化学品と競合するターゲットを選ぶ場合には、それを無視してまでリソースをバイオマスに求めるのには無理がある。その点で C4-C6 の非芳香族の含酸素化合物は石油化学法ではつくりにくく、バイオマスリソースに原料転換するターゲットとして適している。その中でもジオール化合物は石油化学原料からは酸化等の単純な反応では製造不可能であり、酸化還元をくりかえす複雑で熱力学的にも不利なルートで製造されているため、バイオマスから製造する化学品としてもっとも競争力のあるターゲットとなりえる（図 III-2.2.2.5-11）。



図III-2.2.2.5-11 化学品のエネルギー価値と合成ルート

本実施項目でターゲットとするイソソルビドは新規ポリカーボネートの原料として、現在でも用途があり、特別な物性、機能を付与することができるため、将来的な需要の増大がみこまれる。また、低コストの大量生産技術が開発されれば、類似構造のビスフェノール A（フェノールポリカのモノマー）を置き換えることが可能であり、バイオマス由来原料を含むポリカーボネートとして大きな市場を創出できる魅力がある。

現時点では、イソソルビドの生産規模は小さく、硫酸触媒を用いる方法で製造されているが、効率的で環境負荷も低い技術を開発するとともに、木質バイオマス由来の原料からの製造を可能にすることによって、大きな展開が期待できるターゲット化合物である。

一方で、1,4-ブタンジオールに代表される直鎖ジオールはポリエステル原料として、非常に莫大なマーケットがあり、現在でもいくつかのルートの石油化学法、石炭原料法といったいろいろな製造法で製造されている。しかしながら、日本においてナフサクラッカーが少なくなっていく現状、さらには石油が枯渇していく将来において、C4、C5 の直鎖系有機化合物の化石原料リソースは乏しくなっていく流れの中にあり、C4、C5 のリソースとしてバイオマスにかかる期待は大きい。

さらには、本実施項目のジオール化合物の製造技術開発を通じて、バイオマスからの化学品を製造するうえで広く適用可能な方法、技術の創出への貢献が期待された。特に、石油化学で培った触媒技術、有機溶媒系の反応技術を、バイオマスに適した水系の反応に本格的に適用することは今まで行われてこなかったため、本実施項目で、石油化学系の固体触媒や、連続プロセス技術を視点に入れた技術を開発することを通じて、有意義な知見や共通的な技術に到達することは十分に予想された。また、アルデヒド基や水酸基の反応性制御や、分解、過分解の防止といった有機化学的テクニックを含め、目的物を効率よく得る上での、反応ルートの選択や触媒、溶媒を含めた反応系のデザイン、生成物の抽出法など、バイオマスの化学品への転換において核となる知見が得られものと期待された。

(3)全体計画

両ターゲットともに、開発初期に反応ルート、反応技術の有望性、発展性を見極めて選択し、H27 年度末において開発技術における目標反応収率の達成をラボレベルで確認するとともに、基本プロセスの提案が可能なレベルまでに、技術の構築を進めることとした。H27 年度末のターゲットや原料ソースの絞り込みの後、H28 年度以降に詳細プロセスの決定、大型試験や触媒寿命等の試験、決定原材料からの一貫試作を進め、実用化の確度を上げる計画とした。

(4)実施体制

実施体制としては、C6 糖からのジオール製造技術開発を三菱化学(株)と東京工業大学資源研で行った。イソソルビドを得る反応に関して固体触媒の開発と反応評価を三菱化学(株)から東京工業大学資源研へ再委託し、C6 糖から中間体への反応は三菱化学(株)が担当した。C6 糖から中間体への反応は高圧水素化反応となる可能性が

あったため、高圧法対応設備を有する三菱化学㈱で行ったほうが望ましいとの判断である。

C5 糖からのジオール製造技術開発については、三菱化学(株)単独で行った。フルフラールを中間体として選定した場合は、先行して単独で実施済のフルフラールに関する知見が適用可能であったためである。化学量論的にジオールを製造するためにはどこかの段階で水素化が必要と考えられたため、高圧法対応設備を有する三菱化学㈱で実施する体制は、結果としてはよい判断であった。

なお、出発物質として用いる糖液については、開発初期は試薬から調製されるメイクアップ糖液を用い、その後、東レ㈱から提供される木質由来糖液を用いた反応評価を実施した。事前の情報交換において、東レ㈱から成分分析の結果等の開示を受けた上で、実験を行った。

(5)実施の効果（費用対効果、売上・CO₂削減・省エネルギー等 @2030 年度）

C6 糖からのジオール製造については、2020 年度以降のイソソルビド製造の国内実用化において、最大 2 万 t/y の製造を想定しており、その際の売上は年間 100 億円と試算される。実際には、大部分は自社で製造するポリマーの原料として自消されるが、想定どおりの製造が達成できれば、ポリマーとしての売上はこの金額を上回るものとなる。

なお、CO₂ 排出の削減に関しては、これから市場が伸びていくポリマーに使われる原料であるため、計算の前提をどう置くかが難しい。石油化学法で製造されるビスフェノール A をイソソルビドが置き換えると仮定し、1mol のビスフェノールを製造する場合の CO₂ 排出量と 1mol のイソソルビドを製造する場合の CO₂ 排出量を比べ、1kg あたりビスフェノール A 製造を相当する mol 数のイソソルビドを製造で置き換えることで、削減される CO₂ 排出量、及び、カーボンニュートラル分の CO₂ を概算した。結果としては、ビスフェノール A の 1kg あたり 3.3kg の CO₂ 削減となり、イソソルビド 1 万 t/y 生産時に 1.5 万 t/y のビスフェノール A 置き換えが可能とすると、その CO₂ 削減効果は約 5 万 t/y と試算された。

C5 糖からのジオール製造においては、2025 年度以降の 1,4 ブタンジオール製造の国内実用化において、最大数万 t/y の製造を想定しており、その際の売上は年間約 60 億円と試算される。これも、大部分は自社で製造するポリマーの原料として自消されるが、想定どおりの製造が達成できれば、ポリマーとしての売上はこの金額を上回るものとなる。

CO₂ 排出の削減に関しては、石油化学法による 1,4 ブタンジオールを置き換えていく想定で試算が可能である。フルフラールを経由する製造ルートは石油化学法より選択率が高く、省エネルギーであるため、カーボンニュートラルの分も含むと製品 1kg あたり 3.5kg の CO₂ が削減可能と試算された。単純に計算すれば、1 万 t/y の製造時の CO₂ 削減効果は 3.5 万 t/y となる。

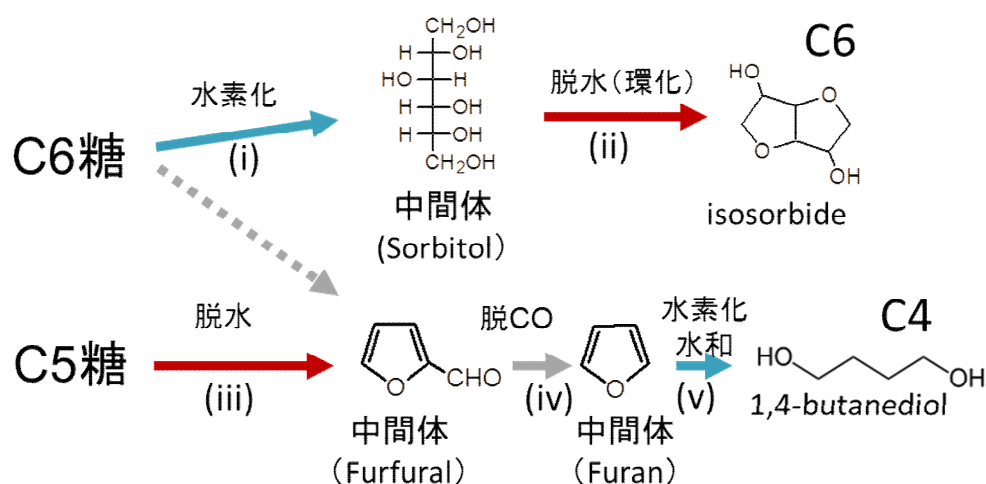
(6)中間目標の達成度

C6 糖類からのイソソルビド製造、個別の反応収率、および掛け合わせの一貫反応収率においては目標を達成している。一部、反応収率では表せない生産性という観点で、課題が発生した部分があるものの、基本プロセスの提案までは達成できる見込みである。

C5 糖類からの 1,4 ブタンジオール製造については、最終反応の反応機構的に単独での収率目標達成が難しいと判断した。有効成分（併産して販売可能）であるテトラヒドロフラン（THF）との含量収率での目標達成（1,4BDO の割合 50%以上）を目指すこととし、その点では、個別の反応収率、および掛け合わせの一貫反応収率においては目標を達成する見込みである。

(7)最終目標の達成可能性

C6糖類からのジオール製造技術開発に関しては、現在得られている個別の反応の収率を掛け合わせれば、C6糖からイソソルビドへの一貫反応収率は約77mol%となり、反応収率としては最終目標としていた70mol%以上の収率を達成見込みである。



図Ⅲ-2.2.2.5-12 糖類からのジオール製造ルート

る。今後、精製時のロス等を精査していく必要があるが、精製収率こみで70mol%を得ることは可能とみている。

コスト試算については、触媒の寿命、プロセスロスが不明なこと、および基本プロセスの構成が未定なために、仮定をおいて計算せざるをえない部分があるが、原単位から導かれる原料部分の変動費は糖価格を80円/kgとおけば142円/kgとなり、建設費込での製造コスト目標の達成は可能とみている

C5糖類からのジオール製造技術開発に関しては、現在得られている各反応の収率をあてはめれば、C5糖からターゲット化合物（1,4ブタンジオール、THF含量）への収率は一貫で65mol%となり、原単位から導かれる原料部分の変動費は、糖価格を80円/kgとおけば205円/kgとなる。建設費込での製造コスト目標は、1プラントあたりの生産量を大きとれば達成可能とみている。

(8)研究開発の成果と意義

技術開発項目2-2-4-1：C6糖類からのジオール製造技術開発

C6糖類からイソソルビド（以下ISB）を製造するための、反応ルートを検討し、C6糖の水素化によってソルビトールを中間体として得て、それを脱水環化してISBにする二つの反応ステップからなる合成ルートを選択した。二つの反応に適した触媒の開発、反応方式をターゲットとし、基礎検討を行った。

ISBを製造するための後段反応は脱水（環化）反応（図-2.2.2.5-12、反応(ii)）となるため、脱水（環化）反応に適した高性能触媒の開発を行った。公知例では、この反応には硫酸が触媒として用いられているが、硫酸触媒では反応選択率が低い（収率約70mol%）こと、および、ISBが物性的に硫酸と分離できない（硫酸触媒の場合はバッチ反応を採用して、その都度、触媒を中和した後にISBを減圧蒸留して分離する）ことを踏まえ、高選択率で連続的な反応を可能とする触媒系や反応方式の実現を念頭において開発を進めた。

ISBへの選択率を高めるためには、いかに分子間脱水を抑制して分子内脱水を促進するかにかかっている。その点に着目し、実施計画では①空間制御能を有するゼオライト等の固体酸触媒や②部分的に中和して酸性度を落とした触媒を設計し、その性能を調べた。加えて、これまでに報告例がない③塩基触媒的な脱水反応の適用も試みた。

その結果、①に関しては、反応条件の制約はあるものの、酸性ゼオライトが有望な触媒となることがわかった。その中でも、高Si/Al比のBEA型プロトンタイプゼオライトが高収率を与えることを見出した。反応速度が遅いため、高温で長時間の反応時間を要するものの、75mol%を超える収率でISBが得られることがわかった。しかしながら、大量の触媒が必要になること、および、懸濁床連続反応を想定した場合、反応後の触媒分離工程において、固体触媒とISBを効率良く分離する技術の開発が必要であることがわかった。

②の部分中和型触媒を検討したところ、部分中和を行わない酸触媒（硫酸）に比べて反応速度は遅くなり、収率は向上しないことが明らかとなった。同じ酸触媒系の反応条件検討から、反応温度が高くなるほど、副生成物への反応が多くなり、目的の反応に不利になること、および、同時に重合物が多くなり、製品の着色が増し、分離、精製工程の負荷が高まることがわかった。

重合物生成を回避する目的で塩基触媒を用いて塩基触媒型の脱水反応を適用した結果、ソルビトールの脱水反応が進行することがわかった（塩基触媒の適用は前例がない）。しかしながら、反応温度を非常に高く（200℃以上）しないと、脱水反応が十分な速度で進行しなかった。当初期待していた分子間反応の抑制は塩基触媒型脱水反応においても達成できず、むしろ高温反応となったことから重合物は増加した。塩基触媒を使用する場合は、（酸性触媒では変質が懸念される）溶媒が使用できる可能性があったため、溶媒使用の検討を行ったが、高温で安定性がある高沸点溶媒として適した化合物が見つからず断念した。

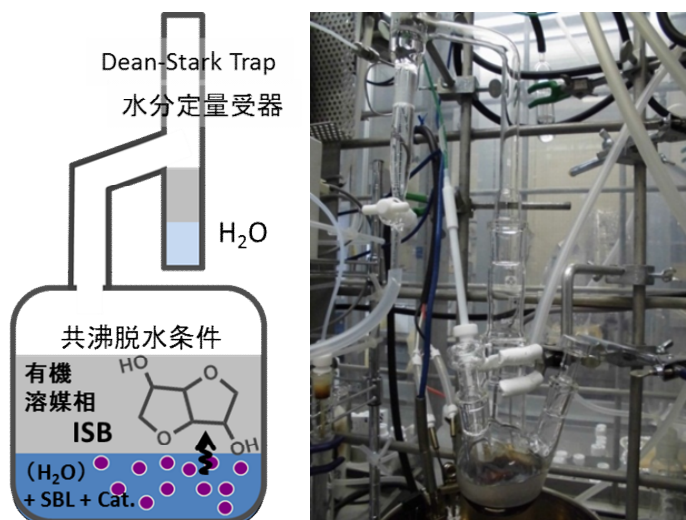
また、脱水反応が平衡反応であることを踏まえ、触媒の存在下、反応蒸留方式

による系外への水の除去、ISBの除去を組み合わせ、脱水反応の促進を試みた。しかしながら、ISBの蒸気圧を高めるための高温条件と反応器内の濃縮が分子間脱水を促進し、分子内生成物（ISB）収率が伸び悩む傾向がみられ、反応蒸留方式もデメリットがあることが確認された。

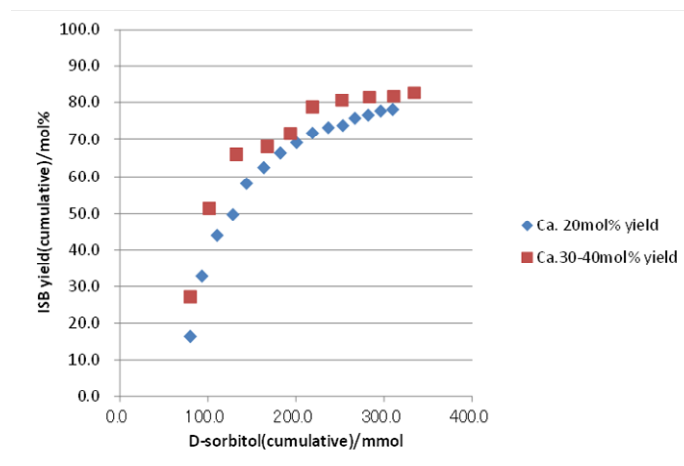
表Ⅲ-2.2.2.5-17 ソルビトール脱水によるイソソルビド製造反応開発技術まとめ

	反応方式	反応条件	反応収率	触媒分離 操作性	備考
固体酸触媒法	オートクレーブ (自圧)	△ 200℃	○ 77mol%	△	触媒：HBEA ゼオライト
部分中和酸 触媒法	反応蒸留	○ 130℃	○ 73mol%	△	触媒： 部分中和酸
塩基触媒法	溶媒使用 反応蒸留	× 250℃	× 42mol%	×	触媒： 塩基
開発法	溶媒使用 (常圧)	◎ 90-100℃	◎ 82mol%	◎	触媒： 無機酸

上記の検討から、脱水反応の低温化と、低沸点溶媒を利用した共沸脱水による水の系外への除去の方式が望ましいと判断し、低温で脱水反応が進行可能な酸触媒の開発と、酸に安定な溶媒の選定を進めた。その結果、無機酸触媒と有機溶媒の組み合わせがソルビトール→ISBの脱水反応に適していることを見出した（図Ⅲ-2.2.2.5-13）。無機酸（触媒相）はソルビトールの融点以上ではソルビトールと液相を形成し、有機溶媒相とは混じり合わずに2相になることから、有機溶媒相にISBだけが抽出され、ISBを有機溶媒相ごと取り出して分離した後に有機溶媒を戻すことにより、連続的な反応が可能になる。さらには、特定の有機溶媒では共沸脱水された水との混合物が2相分離することを利用し、脱水反応後の水分離のエネルギーを少なくできることがわかった。現在のところ、ソルビトールからのISB収率として82mol%が得られており（図Ⅲ-2.2.2.5-14）、原料の供給と生成物の抽出を連続的に行う反応の工夫により、さらに高い収率の達成が期待できる。



図Ⅲ-2.2.2.5-13 ソルビトール脱水反応開発法概略図



図Ⅲ-2.2.2.5-14 開発法セミバッチ反応による累積収率

以上に示した開発法の有利な特徴を踏まえ、ソルビトールからISBへの脱水反応については、注力対象をこの方法に決定し、触媒や反応条件、精製法の検討に移行した。生成したISBは選択的に有機溶媒相に移相することから、有機溶媒相からISBを得ることで精製工程の簡略化が期待できる。仮に、反応で生成したISBを有機溶媒相に溶けた状態で取り出し、有機溶媒相を留去後にISBを蒸留精製する構成を基本として精製ISBの物性を確認したところ、純度は既存硫酸法とほぼ同等ながら、既存硫酸法より優れた色調のISBが得られることがわかった（図Ⅲ-2.2.5-15）。



図Ⅲ-2.2.2.5-15 開発法で得られたクルード品の色調

一方、前段のC6糖→ソルビトール（図Ⅲ-2.2.2.5-12、反応(i)）については、東レ(株)から提供された木質由来C6糖液（NP-S-TR-26#5）をモデルとし、オートクレーブ反応器を用いて水素化反応検討を行った。その結果、5%Ru/C触媒によって収率95mol%以上でソルビトールに転化できることがわかった。しかしながら、120°C、3MPa水素圧での反応速度は、同じC6糖濃度のグルコース水溶液を用いた場合と比較して約1/10であることが判明し、モデルとして用いた木質由来C6糖液にはなんらかの触媒反応を阻害する物質が含まれているものと推定した。また、このことから、固定床反応器、あるいは懸濁床反応器を用いた連続反応を想定した場合、触媒が経時的に劣化する恐れがあることが示唆された。

表Ⅲ-2.2.2.5-18 C6糖液水素化成績まとめ（22g/L濃度糖水溶液 10g使用）

	触媒	触媒量	反応温度	水素圧力	反応時間	反応収率
可食C6糖液	5%Ru/C	0.2g	120°C	3MPa	2h	95mol%
木質C6糖液	5%Ru/C	0.6g	120°C	3MPa	6h	95mol%

一般に、貴金属触媒を被毒する物質として硫黄化合物や酸類、フラン系化合物系の重合体などが考えられるため、反応速度を向上させるにはこれらを除去した原料を触媒と接触させることが必要と考えられる。簡便な処理でこれらの化合物が除去できるかどうかを検討した。また、貴金属触媒より耐性に優れると予想されるNi系触媒の適用も図った。

C6糖類からのソルビトールを中間体としたISBの一貫製造については、前段反応の触媒に固体触媒を用いる場合において、その濾過またはフィルター分離による触媒分離水溶液を一部濃縮した後かあるいは直接に後段の反応器に導入することで達成可能である。これまでに得られた個別の反応の収率を掛け合わせれば、C6糖からISBへの一貫収率は約77mol%となり、目標としていた70mol%以上の収率を達成見込みである。

コスト試算については、触媒の寿命、プロセスロスが不明なこと、および基本プロセスの構成が未定なために、仮定をおいて計算せざるをえない部分があるが、原単位から導かれる原料部分の変動費は糖価格を80円/kgとおけば142円/kgとなり、建設費込での製造コスト目標の達成は可能とみている。

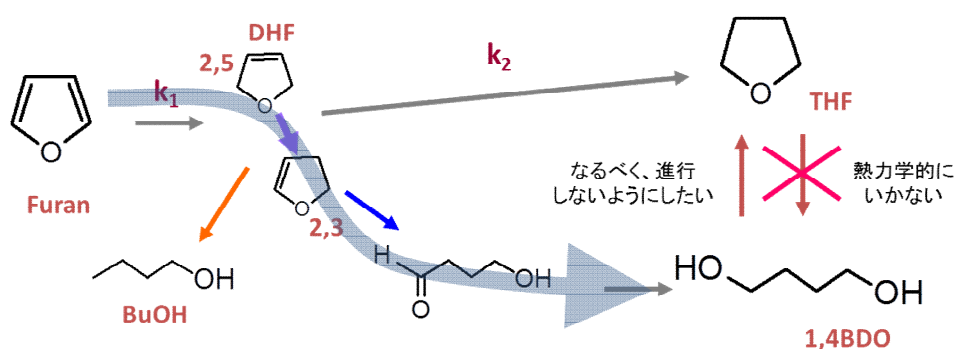
表Ⅲ-2.2.2.5-19 C6糖からのイソソルビド製造 反応成績まとめ

	反応ステップ	理論原単位	反応種類	反応方式	触媒	反応条件	反応収率 (実績値)
(i)	C6糖 → ソルビトール	1.011	水素化	液相懸濁床 or 液相固定床	Ru/C	120℃ 3MPa	95mol%
(ii)	ソルビトール →イソソルビド	1.247	脱水 (環化)	開発新法	無機酸	90-100℃ 常圧	82mol%

技術開発項目2-2-4-2：C5糖類からのジオール製造技術開発

開始にあたり、C5糖類から高収率でジオール化合物を得るためのルート探索を行い、効率的な反応ルートを見極めることを主眼においた基礎的な検討を行った。C5糖を直接水素化分解、あるいはキシリトールを経由してジオールにするルートも考えられたが、反応選択性や副生物、混合物からの分離の困難さを踏まえ、C5糖を脱水し、脱水中間体であるフルフラール（-フラン）経由で製造するルートが効率的と判断した。

フルフラール、フラン、それぞれから水素化水和同時反応を行うことにより、前者からは1,5-ペンタンジオール、後者からは1,4-ブタンジオール（以下1,4BDO）が得られる。1,4BDOはポリエステル等の各種ポリマーのモノマーとして需要があることから、後者を優先ターゲットとし、フラン水素化水和反応（図Ⅲ-2.2.2.5-12、反応(v)）の検討、および基本となる触媒の探索を開始した。

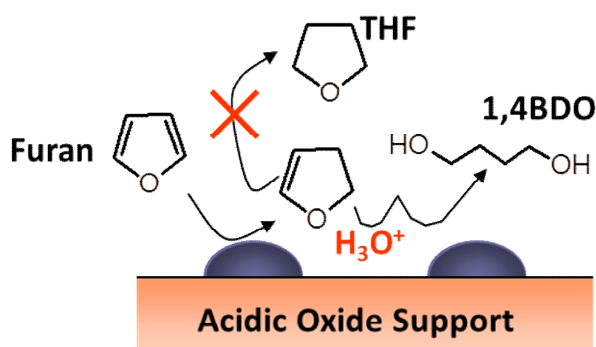


図Ⅲ-2.2.2.5-16 フラン水素化水和反応の反応ネットワーク

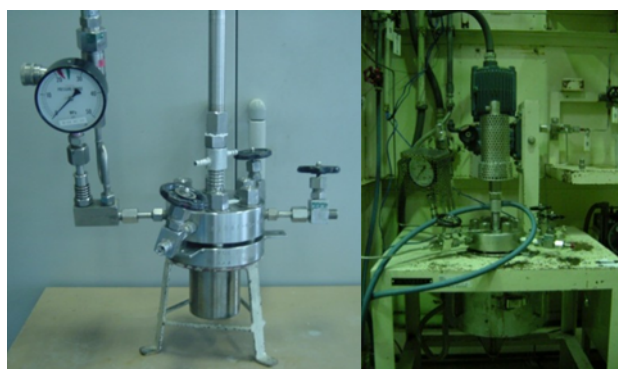
フランの水素化水和反応の反応機構、反応ネットワークを調べたところ（図Ⅲ-2.2.2.5-16）、フランが1分子の水素と反応した中間体（DHF:ジヒドロフラン）になった段階で、2分子目の水素と反応してTHFになる前に酸触媒反応により水かさ

れるとフラン環が開き、次いで2分子目の水素と反応すると1,4BDOが生成することがわかった。水和開環せずにフラン環を維持したまま2分子目の水素化反応が起こって（THFが生成して）しまうと、熱力学的に環は開かず1,4BDOは生成しない。つまり、THFと1,4BDOは同じ中間体から併発反应的に生成しており、それぞれを単独に生成させることは非常に困難であることがわかった。よって、THFも有効成分とみなし、THF+1,4BDO含量での収率目標（C5糖からの一貫60mol%）を掲げた。

1,4BDO生成を促進するには、2分子目の水素と反応しないように水素化速度を抑制し、逆に酸触媒的水和反応を促進する触媒設計が必要である。一般に、共役安定化しているフランに比べて1分子分水素化された中間体は不安定であり、水素化反応は、1分子目の水素との反応（ k_1 ）より2分子目の水素との反応（ k_2 ）のほうが速くなる。1分子目の水素との反応と2分子目の水素との反応の間に水和反応を進行させるためには、水素化活性点を有する触媒と水和反応活性点を有する触媒の2種を導入するのではなく、なるべくひとつの触媒上で水素化活性点と酸触媒活性点を近接させて配置させた、いわゆる2元機能触媒が好ましいと考えた（図III-2.2.2.5-17）。



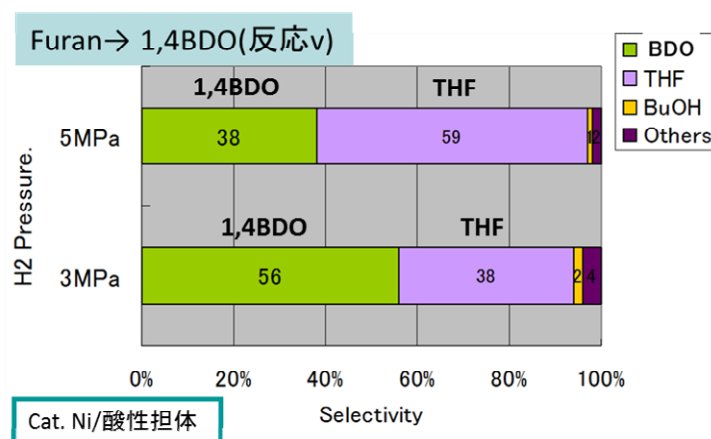
図III-2.2.2.5-17 フラン水素化水和反応の触媒設計コンセプト



図III-2.2.2.5-18 水素化水和反応に用いた高圧オートクレーブ

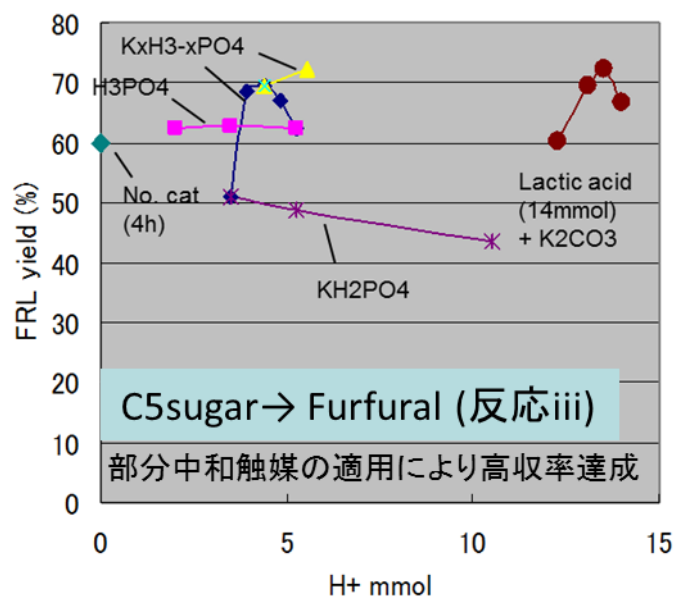
そこで、Ru、Pd、Niを水素化活性金属として酸性担体に担持した触媒を設計、調製し、そのフラン水素化水和反応特性を調べた。触媒の評価は、200ccのSUS製

高圧オートクレーブを用いたバッチ反応で行った（図Ⅲ-2.2.2.5-18）。結果として、水素化水和触媒を構成する水素化金属としては、Niがもっとも優れていることがわかった。Ruは少なからず水素化分解が起こり、フラン環のC-O結合が切断されることによりn-ブタノールが多く生成した。また、Pdは、アルデヒドに代表されるカルボニル化合物の水素化能に乏しい。よって、Pdでは、1分子目の水素と反応した後に水和を受けて環を開いた化合物が、互変異性化を起こしてアルデヒドとなってしまうと、2分子目の水素化が起こりにくくなり、望ましくない反応が起こって副生物が増大する欠点がみられた。中間体のジヒドロフランの水素化分解が起こらないNiを採用することでn-ブタノールの副生が極僅かとなり、95mol%の高い選択率でTHF+1,4BDOが生成することがわかった（150-165℃、4MPa）。



図Ⅲ-2.2.2.5-19 Ni触媒によるフラン水素化水和反応選択率

さらには、水素化活性金属の担体に酸性担体を用いることで、1,4BDO/THF比を高めることに成功した（現在のところ50/50）。さらには、反応条件依存性を調べ、



図Ⅲ-2.2.2.5-20 C5糖脱水反応におけるフルフラール収率

本反応条件下では、ターゲット化合物の収率低下を来す逐次反応やTHF→1,4BDOや1,4BDO→THFが進行しないことを確認。選択率を維持したまま、原料フランの転化率を高められることがわかった。

中間体を得る反応については、C5糖からフルフラールの脱水反応（図Ⅲ-2.2.5-12、反応(iii)）を検討し、有機溶媒と部分中和酸触媒を用いた反応方式、および高沸点極性溶媒を媒体として、生成フルフラールを反応蒸留で水とともに抜き出す反応方式を開発した。前者では、酸強度のチューニングとフルフラールの有機溶媒への塩析効果を担う部分中和酸触媒としては、部分中和リン酸や部分中和乳酸を提案し、モデルとなるキシロース水溶液では72mol%の反応収率でフルフラールを得ることに成功した（図Ⅲ-2.2.5-20、170-180℃、オートクレーブ使用バッチ反応、自圧2MPa）。

表Ⅲ-2.2.2.5-20 C5糖からの1,4BDO製造 反応成績まとめ

	反応ステップ	理論 原単位	反応 種類	反応方式	触媒	反応条件	反応収率 (実績値)
(iii)	C5糖 → フルフラール	1.563	脱水	トルエン溶媒 液相	部分中和 リン酸	170-180℃	72mol%
				極性溶媒 反応蒸留	硫酸塩	175℃	63mol%
(iv)	フルフラール → フラン	1.412	脱CO	固定床 気相流通	Pd/ZrO ₂	230-300℃ 0.4MPa	99mol%
(v)	フラン → 1,4BDO	0.708	水素化 -水和	液相 懸濁床	Ni/酸性担体 (開発新触媒)	150-165℃ 4MPa	95mol% (BDO+THF) 45mol%(BDO)

また、フルフラールからフランへの脱カルボニル反応（図Ⅲ-2.2.2.5-12、反応(iv)）については、本委託事業とは別の開発事業で検討実績を重ねており、99mol%の反応収率、93mol%の手取り収率が安定して得られる固定床気相流通プロセス（230-300℃、0.4MPa）を開発済である。その技術を用いれば、高効率でフランを得ることができる。

以上に記した結果より、それぞれの反応の収率をあてはめれば、C5糖からターゲット化合物（1,4BDO、THF含量）への収率は一貫で65mol%となり、原単位から導かれる原料部分の変動費は、糖価格を80円/kgとおけば205円/kgとなる。建設費込での製造コスト目標の達成は、1プラントあたりの生産量を大きくとれば可能とみている。

2.2.2.7 原材料グループ、平成 28 年度以降の概要及び成果

(1) グループの概要

第一期の課題であった前処理技術の絞り込みについては、設備費用、比例費などと共に成分利用ユーザーの意見も反映させた比較により、改良アルカリ蒸解法が実用化に近いことが判明し、絞り込まれた。第二期以降は前処理として改良アルカリ蒸解によりサンプルを提供することとなった。しかし、リグニンの利用と言う観点では、分離されるリグニンが他の方法によるリグニンと性状が異なることから、その差異を埋めることが可能かを期間限定で検討することとした。利用に影響を与える要素として熱溶解性が重要であり、それを左右する要素としてリグニンの分子量を低くすることが有効であると示唆された。そこで参画機関にリグニンを低分子化する方法の提案を募集し、いくつかの機関が実行した。それについては以下の成果の項で記述した。

また前処理がアルカリ改良蒸解に決まったことで、テーブルテストに使用するサンプルの提供、そしてより使いやすい成分を提供するためのすり合わせが行われた。さらにアルカリ蒸解の改良により一層付加価値が高いバニリンを製造し単離する件も検討した。それらは担当の日本製紙の成果で記載した。

原材料 G の中には一貫プロセスとしての特徴を分析するために、物質・エネルギーバランスの最適化を図る検討とその際の LCA を分析する機関があるが、この成果については一貫プロセスの特徴の説明の項で報告するので、ここでは記述しない。

(2) グループの成果

2.2.2.7.1 アルカリ酵素蒸解

(1) 背景と目的

1-1-4-2 酸素アルカリ蒸解による分離

アルカリ酸素蒸解による木質バイオマスの成分分離では、セルロースとヘミセルロースから成る未晒しパルプ、および、リグニン、芳香族モノマー（スギではバニリン、バニリン酸）が併産される。今までの検討から、①蒸解時の液比を高くする（3→10）と、スギではモノマー収率が向上する（4.3→7.6%）が、ユーカリでは大差ない（7.6→7.3%）、②スギで液比を 30 まで上げるとモノマー収率は 13.5% にまで達する、③高分子リグニンの低分子画分は過度の酸化のため、樹脂利用できないことが分かっている。①と②の結果から、スギの蒸解時にアルカリ濃度を低めに保持しながら、リグニンを適度に酸化できれば、バニリン収率を向上できることが示唆される。また、このアクションは課題である上記③の克服に繋がる。

1-1-4-3 ソーダ AQ 蒸解由来のサンプル調製

ソーダ AQ 蒸解工程は実用化済みの技術であるが、パルプ（セルロース、ヘミセルロースから構成）は主に製紙、リグニンは燃料として利用できるようなプロセス条件を最適化しているため、化学品に適合するよう品質設計を一部変更する必要がある。そこで、化学品利用に適した 3 成分の品質基準を把握するため、川下企業に kg オーダーのサンプル提供を進める。

1-1-8 バニリンの超臨界抽出技術の開発

アルカリ酸素蒸解処理により得られる黒液を、リグノブースト法で処理（CO₂でアルカリを中和、以下リグノブースト処理と表記）してリグニンを析出させ、フィルタープレスにより固液分離を行う。そのろ液中のバニリンを超臨界 CO₂により効率的に抽出する技術開発を行う。

1-1-9 酸素・アルカリ蒸解の工学的検討

バイオマスの前処理を効率的に行うためには、速度データに基づいた装置の設計が不可欠である。しかし、これまでに検討されてきた前処理法は主に成分分離収率が重視されており、速度データが乏しいのが現状である。そこで、本研究項目では、アルカリ蒸解や酸素添加など行った改良アルカリ蒸解について速度データを収集し、反応モデルを構築する。構築した反応モデルに基づいて、触媒の利用や有機溶媒の添加を行うなど、より効果的なアルカリ蒸解法を開発する。これらの検討を通じて、従来と同等の成分分離収率が得られる処理時間を短縮することを目標とする。

1-1-10 ソーダ AQ 蒸解黒液の低分子リグニン分離技術の開発

ソーダ AQ 蒸解で得られた木質バイオマスの 3 成分（セルロース、ヘミセルロース、リグニン）をサンプル評価した結果、糖類の品質は化学品利用に実用化を阻む大きな課題はないものの、リグノブースト処理で得られた粗リグニンは分子量が高く、樹脂利用が難しいことが分かった。

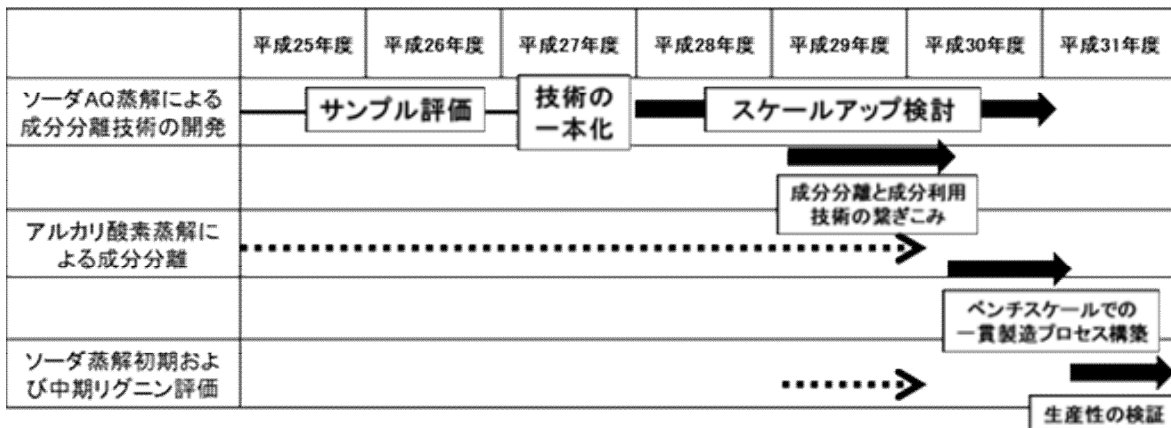
リグノブースト処理は、黒液から高分子量タイプのリグニンを効率よく単離する技術であり、低分子分子リグニンは濾過操作時のろ液側に無機塩や有機酸類と共に移行するため、薬品回収工程に持ち込まれ、燃料として利用される。この低分子リグニンは木材チップ中のリグニンに対して約 30%を占めており、これが樹脂用途で利用できれば、リグノブーストリグニンに含まれる低分子リグニン（対リグニン 10%程度）と合わせると化学メーカーの需要を満たせる可能性がある。そこで、リグノブースト工程で発生するろ液から低分子リグニンを高効率・低コストで単離できる分離技術を開発する。

(2)位置付け、目標値

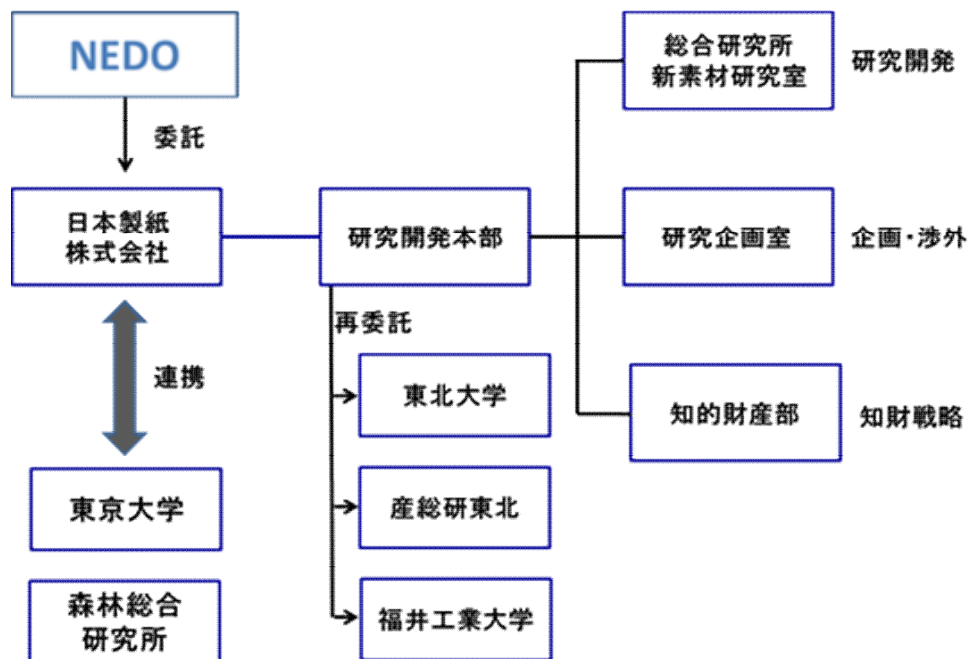
表Ⅲ-2.2.2.7-1 研究開発目標と根拠

研究開発項目	第一中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
1-1-4-2 酸素アルカリ蒸解による分離	バニリン収率 10%、バルブ収率 35%以上、リグニン収率 40%以上を達成。	蒸解の検討は 28 年度で終了。	液比 10 におけるニトロベンゼン酸化のバニリン生成率は 12%であることから、目標値はほぼ上限に達しており、これ以上の生成率アップは困難と判断。
1-1-4-3 ソーダ AQ 蒸解由来のサンプル調製	キログラム規模でサンプル提供する。	リグニンを粉体でサンプル提供できる仕組みを構築する。	
1-1-8 バニリンの超臨界抽出技術の開発 (東北大学)	半回分型超臨界 CO ₂ 抽出装置を用いて、温度・圧力を変化させてバニリン収率 (抽出率) と選択率の時間依存性データを測定する。バニリン抽出率 80%。		バニリン価格 700 円/kg と想定して算出。
1-1-8 バニリンの超臨界抽出技術の開発 (産総研東北)	超臨界 CO ₂ を用いたモデル溶液 (バニリン、バニリン酸を含むバニリン含有溶液) からバニリンの連続抽出技術の原理確認を行う。被抽出原液 (アルカリ酸素蒸解黒ろ液) を用いて、多量のアルカリ塩を含んだ溶液からのバニリン抽出技術を行い、バニリンの抽出率の目標値は 80%。		バニリン価格 700 円/kg と想定して算出。
研究開発項目 1-1-9: 酸素・アルカリ蒸解の工学的検討 (京都大学)	アルカリ蒸解処理の速度解析に基づく反応条件の最適化・前処理時間の 30%短縮	参画予定なし	速度解析を通して成分分離に必要な温度、所要時間を効率化しエネルギー削減を図るため。
1-1-10 ソーダ AQ 蒸解黒液の低分子リグニン分離技術の開発	リグノブースト処理で発生したろ液に含まれるリグニンの性状を調査する。	28 年度で検討を終了した。	

(3)全体計画



(4)実施体制



(5)実施の効果（費用対効果、費用・売上・CO2削減・省エネルギー等 @2030年度）

2.2.2.1 テーマ全体の成果に含む。

(6)中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.7-2 第一中間目標と達成度

研究開発項目	第一中間目標 (平成 29 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
1-1-4-2 酸素アルカリ蒸解による分離	バニリン収率 10%、パルプ収率 35%以上、リグニン収率 40%以上。	バニリン収率 10%、パルプ収率 35%以上、リグニン収率 40%以上を達成。	○	
1-1-4-3 ソーダ AQ 蒸解由来のサンプル調製	キログラム規模でサンプル提供する。	リグニン 18.7kg パルプ 91kg を提供した。	○	
1-1-8 バニリンの超臨界抽出技術の開発 (東北大学)	半回分型超臨界 CO2 抽出装置を用いて、温度・圧力を変化させてバニリン収率 (抽出率) と選択率の時間依存性データを測定する。バニリン抽出率 80%。	半回分式超抽出装置を用いて、40℃、25MPa の条件でバニリン抽出率 80% を達成。	○	
1-1-8 バニリンの超臨界抽出技術の開発 (産総研東北)	被抽出原液 (アルカリ酸素蒸解黒液ろ液) を用いて、多量のアルカリ塩を含んだ溶液からのバニリン抽出技術を行い、バニリンの抽出率の目標値は 80%。	40℃、20MPa、黒液ろ液 10g/min、CO2 60g/min の条件で、混合滞留時間 10s で 81.3% の抽出率を定常的に達成。	○	
1-1-9 酸素・アルカリ蒸解の工学的検討 (京都大学)	アルカリ蒸解処理の速度解析に基づく反応条件の最適化・前処理時間の 30%短縮	アルカリ濃度増加とキノン化合物添加による脱リグニン速度・脱リグニン率の向上、回分反応における酸素の影響の明確化	○	
1-1-10 ソーダ AQ 蒸解黒液の低分子リグニン分離技術の開発	リグノブースト処理で発生したろ液に含まれるリグニンの性状を調査する。	ろ液に移行するリグニンはカルボキシル基リッチで樹脂利用に不向きであることが分かった。	○	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.2.7-3 最終目標の達成可能性

研究開発項目	現状	最終目標 (平成 31 年度 末)	達成見通し
1-1-4-2 酸素アルカリ蒸解による分離	バニリン収率 10%、パルプ収率 35%以上、リグニン収率 40%以上の目標を達成。	蒸解の検討は 28 年度で終了。	
1-1-4-3 ソーダ AQ 蒸解由来のサンプル調製	キロオーダーでサンプル提供できる体制を構築済み。リグニンはウエットケーキ、パルプはウエット若しくは乾燥シートの形態で出荷。	リグニンを粉体でサンプル提供できる仕組みを構築する。	80℃で品質が劣化しない乾燥条件を見出せば、実用化も視野に入れたサンプル供給が可能となる。
1-1-9 酸素・アルカリ蒸解の工学的検討 (京都大学)	酸素・アルカリ蒸解の詳細な速度解析に向けた成分同定法を確立し、解析用プログラムを作成した。	平成 28 年度で終了。	平成 28 年度で終了。
1-1-10 ソーダ AQ 蒸解黒液の低分子リグニン分離技術の開発	リグノブースト法では、カルボキシル基量の多少でリグニンが分画されており、樹脂用途に不向きな酸化リグニンを除去するうえで有用である。	28 年度で検討を終了した。	

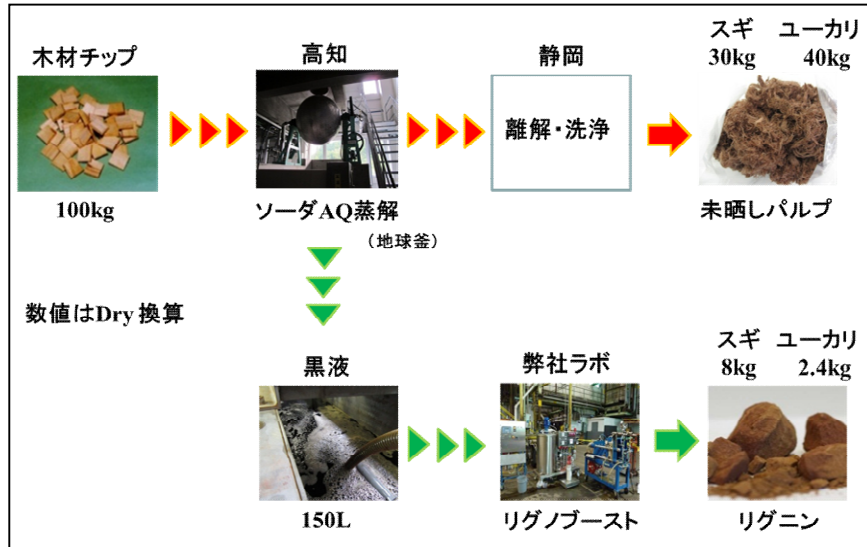
(8)研究開発の成果と意義

1-1-4 酸素アルカリ蒸解による分離

酸素添加蒸解・サンプル調製・提供

1-1-4-3 ソーダ AQ 蒸解由来のサンプル調製

川下各社に kg オーダーでサンプル提供するための体制を構築した。高知県立紙産業技術センターの地球釜（容量 1 m³）にて、とユーカリチップ各 100 BDkg を用いてソーダ AQ 蒸解を行い、ブローパルプと黒液を得た。ブローパルプは、全量をラボで遠心脱水により黒液採取した後、相川鉄工社（静岡県）に送り、解繊・洗浄・脱水を行った。また、黒液は必要量のみをラボにてリグノブースト処理した（図Ⅲ-2.2.2.7-1）。



図Ⅲ-2.2.2.7-1 サンプル調製の流れ

各社へ提供した実績を表Ⅲ-2.2.2.7-4に、得られたサンプルの性状をラボ蒸解サンプルと比較した結果を表Ⅲ-2.2.2.7-5に示す。

表Ⅲ-2.2.2.7-4 提供サンプルの品質

	スギ		ユーカリ	
	地球釜 100kg	ラボ 0.2kg	地球釜 100kg	ラボ 0.3kg
分子量	3200	2800-3800	2800	2800-2900
アセトン可溶率 [%]	74 フィルタープレス	71-84 吸引ろ過	94	69-80
リグニン				
Na [%]	N.D.	1.2	-	-
H ₂ SO ₄ 由来 S [%]	0.04	0.64	-	-
芳香族モノマー [%]	0.4	0.9	-	-
Glucose	80.5	75.8	73.7	81.2
Xylose	4.6	6.2	19.1	14.3
未晒しパルプ				
Mannose [%]	8.1	6.6	0.3	0.3
Galactose	0.3	0.4	0.1	0.2
Arabinose	0.2	0.3	N.D.	0.1
Lignin	5.2	7.2	2.2	2.4

表Ⅲ-2.2.2.7-5 サンプル提供量 (H28～H29)

リグニン				パルプ			
提供先	用途	スギ	ユーカリ	提供先		スギ	ユーカリ
住友ベークライト	フェノール樹脂	14.1	-	東レ	単糖、オリゴ糖	16	26
福井工大	ポリウレタン	0.8	-	宇部興産	レブリン酸	19	3
東大	低分子化検討	0.8	-	京大		5	5
京大		1.6	-	産総研つくば		3	3
関西大		0.8	0.8	産総研東北	HMF誘導体	8	3
日本化薬	エポキシ樹脂	-	2.9	合計		51	40
大陽日酸	重水素化合物	-	-				
合計		18.1	3.7				

単位 :

意義

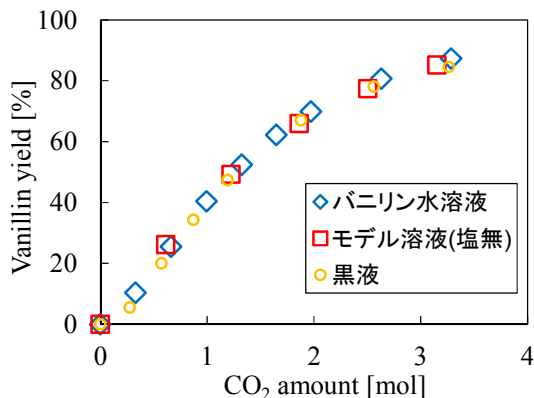
川下各社に必要な量のサンプルを提供することができた

1-1-8 バニリンの超臨界抽出技術の開発 (東北大学、産総研東北)

【東北大学】

① バニリンの抽出条件の決定

抽出実験には、半回分式抽出装置を用いた。50 cm³ の抽出容器にサンプル溶液を約 20 g を充填し、所定温度に制御した空気恒温槽内に設置した。その後、冷却器により液化された CO₂ を送液し、予熱コイルにより所定温度まで昇温した後、バブリングできるように SUS 管が挿入された抽出容器に流通させた。背圧弁により所定圧力まで圧入し、所定圧力に達したところを抽出開始とした。流量は乾式ガスメータで測定し、入口 CO₂ 流量をポンプで調節することで一定流量になるように制御した。抽出液は HPLC の Mobile Phase (0.1%ギ酸水溶液 : アセトニトリル=9 : 1) を抽出器出口より背圧部に流通させて抽出物を完全に溶解させ回収した。トラップには氷水を入れた真空断熱容器に浸した冷却機構を用いた。実験サンプルには、黒液に加え、黒液の HPLC 分析の結果から 表Ⅲ-2.2.2.7.1-6 に示す 3 種のモデル溶液も用いた。抽出条件としては、予備実験の結果から温度 40℃、圧力 25 MPa とし、昇圧後に 180 min 程度静置して飽和溶解と考えられる時点を抽出開始とし CO₂ 流量は 0.007 ~ 0.023 mol/min と変化させた。



図Ⅲ-2.2.2.7-2

バニリンの抽出結果

表Ⅲ-2.2.2.7-6 モデル溶液組成

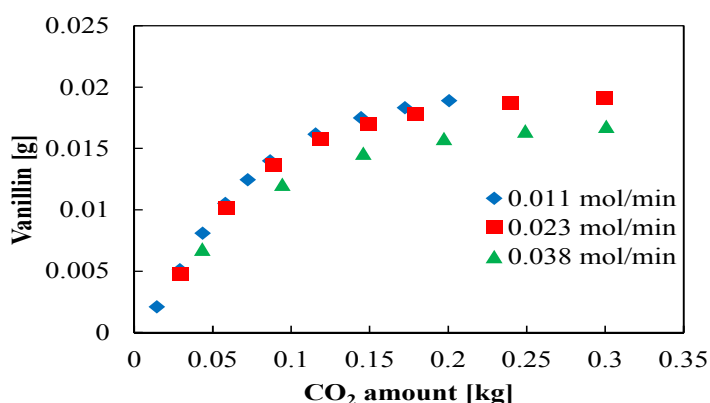
	バニリン	モデル溶液	モデル溶液
	水溶液	(塩無)	(塩有)
Vanillin	0.1 wt%	0.1 wt%	0.1 wt%
Vanillic acid	-	0.03 wt%	0.03 wt%
Apocynin	-	0.02 wt%	0.02 wt%
Guaiacol	-	0.01 wt%	0.01 wt%
solvent	蒸留水	蒸留水	NaHCO ₃ aq.

②抽出実験によるバニリン回収率の検討

黒液とモデル溶液からのバニリン抽出結果を図Ⅲ-2.2.2.7-2 に示す。バニリンの半回分式抽出において黒液含有成分の影響が小さいことが分かる。また、溶媒である CO₂ を 3mol 流通させた時点で、目標とする 80%回収率に達することがわかった。溶剤比という観点では、S/F[wt]~6 にて 80%回収が可能という結果である。

流量依存性の検討のため、CO₂ 流量を 0.011, 0.023, 0.038 mol/min と変化させ 180 min 抽出した。その結果を図 2 に示すが、CO₂ 流量依存性は顕著でないが、流量が大きいと抽出中後期における傾きが低下する。これは、抽出容器内のバニリン濃度が希薄になると CO₂ の抽出容器内の線速度が速い条件では (0.038 mol/min のとき 0.97 mm/min) 水溶液との接触時間が短く十分な抽出が難しいと考えられる。このことから、接触効率の向上が効率的抽出の鍵であることが確認できた。

図Ⅲ-2.2.2.7-3 の抽出率時間 (流量) 曲線を利用して、気液分配係数 K を一定、CO₂ は液相に溶解しないと仮定し K の算出を試みた。仮定から主に抽出初期データにフィッティングして求めたところ、1.5~2.0 程度となり、文献値(2.8) よりやや低くなったが、サンプル濃度が異なるため、詳細なる検討が必要である。また、塩の存在により、K が低下する傾向も確認された。



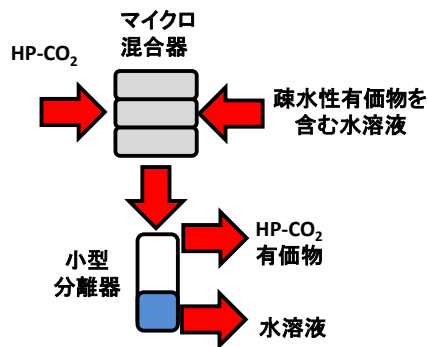
図Ⅲ-2.2.2.7-3 バニリン回収率の流量依存性

【産総研東北】

① マイクロ混合器を用いた超臨界 CO₂ による連続液液抽出技術

図 1 に産総研が開発した超臨界 CO₂ を用いた高速液液抽出プロセスの概略を示す。図より、疎水性有価物を含む水溶液、超臨界 CO₂ をそれぞれ連続的に高圧供給し、マイクロ混合器を用いて迅速、かつ均一に混合する。相溶しない流体同士をマイクロ混合器で疑似均一相を形成させ、滞留時間 10s 程度で直ちに抽出平衡に到達させて、その後小型分離器に流入した疑似均一相を瞬時に分離させる機構を有している。分離器上部からは被抽出物を溶解した超臨界 CO₂ が、分離器下部からは抽出後の原料水溶液が排出される連続プロセスを構築した。

本装置を用いてバニリンの抽出実験を実施するにあたり、東北大学が収集したモデル溶液及び被抽出原液の抽出実験結果を参考にして抽出温度、圧力を決定した。



図Ⅲ-2.2.2.7-4 高速液液抽出プロセス

② モデル溶液を用いた液液抽出技術の原理確認

被抽出原液を模擬したモデル溶液を用いて液液抽出技術の原理確認実験を行った。用いたモデル溶液を表Ⅲ-2.2.2.7-7 に示す。

表Ⅲ-2.2.2.7-7 モデル溶液組成

塩	バニリン	バニリン酸	アセトバニロン	グアヤコール
なし	1.0g/L	0.3g/L	0.15g/L	0.15g/L

初めに塩を添加していないモデル溶液を用いて温度 40℃で、圧力を 10、15、20MPa、モデル溶液 : CO2 流量を 10g/min : 20g/min、10 : 40、20 : 40 など変化させて抽出実験を行った。

以降、40℃、15MPa、モデル溶液 : CO2 流量が 10 : 40 の詳細な結果を示す。サンプリングは 10min 間処理水を定常処理液として一括採取し、3 検体連続採取したうえで、平均化して用いた。また 3 検体の濃度差はほぼなかったため連続操作として定常に到達していると判断した。収率について表Ⅲ-2.2.2.7-8 に示した。

表Ⅲ-2.2.2.7-8 収率

温度	圧力	水流量	CO2流量	液側収率				CO2側収率				
				バニリン	バニリン酸	アセトバニロン	グアヤコール	バニリン	バニリン酸	アセトバニロン	グアヤコール	
°C	MPa	g/min	g/min	%	%	%	%	%	%	%	%	%
5	40	15	9.8	40	30.1	95.8	25.1	6.1	69.9	3.8	74.1	87.9

次にバニリンの分配係数について表Ⅲ-2.2.2.7-9 に示す。

表Ⅲ-2.2.2.7-9 分配係数

					分配係数 (mol/mol)	分配係数 再計算 (mol/mol)	
	温度	圧力	水流量	CO ₂ 流量	バニリン	バニリン	文献値 ¹⁾ (1.0g/Lバニリン 水溶液)
	°C	MPa	g/min	g/min	-	-	
5	40	15	9.8	40	1.391	1.425	1.41

気液平衡データより水へのCO₂溶解を考慮 40°C, 20MPa... $x_{CO_2}=0.0243, y_{CO_2}=0.99420$
 15MPa... $x_{CO_2}=0.0232, y_{CO_2}=0.99493$
 10MPa... $x_{CO_2}=0.0220, y_{CO_2}=0.99572$

1) Karlheinz Brudi, et al., *J. of Sup. Flu.*, 146-151, 9, (1996)

表Ⅲ-2.2.2.7-9 に分配係数を示した。ここでは、気液平衡データより水への CO₂ 溶解を考慮した分配係数は 1.425 となり、文献値の 1.41 とほぼ同値を得た。この文献値はバッチ容器で数時間かけて気相、液相のバニリン濃度を精密測定して得られるのに対して、我々のプロセスは連続的に、かつ混合器から分離器までの配管内容積から得られる二流体の平均滞留時間は 10s 程度で同様の分配係数が得られた。マイクロ混合器で瞬時に抽出平衡に達していることが推察される。併せて、疑似均一相を瞬時に分離する分離器、圧力、レベルの一定制御技術が、本プロセスの安定性、抽出性能を高めていると考えられる。

③ 被抽出原液を用いた液液抽出実験

被抽出原液に、試薬のバニリンを添加して原液中のバニリン濃度を、0.1wt%に調整して実験に用いた。被抽出原液中の有機物 4 成分と塩濃度を表Ⅲ-2.2.2.7.1-10 に示した。

表Ⅲ-2.2.2.7-10 被抽出原液中の目的物質濃度

バニリン	バニリン酸	アセトバニロン	グアヤコール	塩
0.092wt%	0.0028wt%	0.0018wt%	0.0013wt%	7.6wt%

実験条件は 40°C、10、20MPa、原液流量 10.6g/min、CO₂ 流量 40、60g/min である。被抽出原液はアルカリ酸素蒸解を経た黒液であり、中和してリグニンを固液分離したろ液であるとはいえ、多種多様な有機物が混在しており、被抽出原液をボトルに入れて振とうさせただけでも界面活性効果を有する有機物が存在しているのか、図Ⅲ-2.2.2.7-5 に示すように発泡を生じる。被抽出原液の実験では、バニリン変性抑制のため抽出前溶液は窒素雰囲気溶液タンクを用いてバニリン変性を抑制させ、抽出後の被抽出原液は、バニリン変性と発泡抑制のため、50%エタノール水溶液にギ酸を 1mol/kg 添加した溶液を回収ボトルに半量充填して、抽出

後の原液のサンプリングを行った。ギ酸は pH を下げることでバニリン安定性を向上させ、エタノールは界面張力を低下させることで発泡を抑制した。原液流量:CO2 流量の比が 1:4 の場合の結果を表Ⅲ-2.2.2.7-11 に示す。



図Ⅲ-2.2.2.7-5 被抽出原液の発泡

表Ⅲ-2.2.2.7-11 被抽出原液の抽出結果（流量比 1:4）

	バニリン抽出率[%]	バニリン分配係数[-]	バニリン酸分配係数[-]	アセトバニロン分配係数[-]	グアヤコール分配係数[-]
黒液-a	77.0	0.81	0.01	1.42	2.26
黒液-b	74.0	0.77	0.00	1.25	1.15
モデル溶液(塩無)	75.4	0.74	0.01	0.95	3.73
モデル溶液(塩有)	-	-	0.00	1.55	6.62

表より、モデル溶液(塩なし)のバニリン抽出率をほぼ同じ 74~77%の抽出率を得て、かつ分配係数も同様の値となった。アセトバニロン、グアヤコールの分配係数がモデル溶液と被抽出原液で異なるのは、被抽出原液にはその他の有機物が高濃度で存在するため、なんらかの影響があつて分配係数が変化したと考えられる。

次に、原液：CO2 流量を 1:6 として行った実験の結果を表Ⅲ-2.2.2.7-12 に示す。表より、CO2 流量を多くして実験を行った結果、ほぼ同等の分配係数を得たため、バニリンの抽出率が目標の 80%以上である 81%を達成することができた。

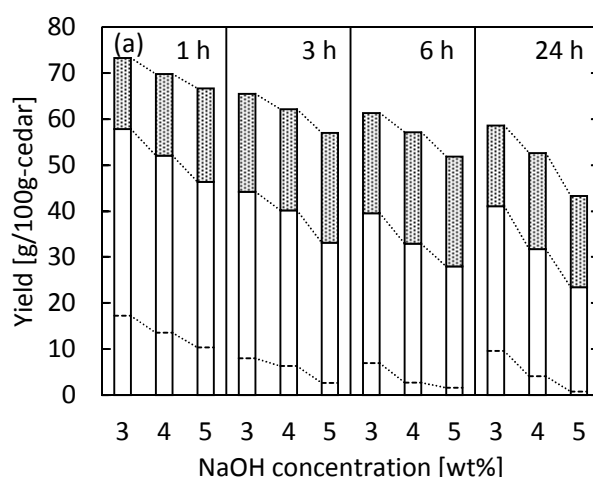
表Ⅲ-2.2.2.7-12 被抽出原液の抽出結果（流量比 1:6）

	バニリン抽出率[%]	バニリン分配係数[-]	バニリン酸分配係数[-]	アセトバニロン分配係数[-]	グアヤコール分配係数[-]
黒液-c 流量比1:6	81.3	0.77	0.00	1.29	0.77

1-1-9：酸素・アルカリ蒸解の工学的検討（京都大学）

平成 28 年度は酸素・アルカリ蒸解処理におけるアルカリ濃度の脱リグニン率への影響、酸素圧の影響などを検討した。本年度は主に原料としてスギを使用した。NaOH 水溶液の濃度を変更し、各反応時間で得られたパルプ収率、パルプ中リグニン

含有率、単離リグニン収率を図III-2.2.2.7-6に示す。アルカリ濃度の増加によりパルプ中リグニン残率が大幅に減少した。一方で、パルプ中リグニン減少量以上にパルプ収率が減少していることから、セルロース及びヘミセルロースの一部もアルカリ濃度の増加により溶出することがわかる。反応時間についても同様に、時間が長くなるにつれてパルプ収率及びパルプ中のリグニン残率が減少した。反応時間は1 h から3 h に変更した際の収率変化が顕著であり、以降は大きな変化は見られない。さらに、原料スギ中のリグニン含有率は30 wt%程度であるにも関わらず、固体リグニンの収率はいずれのアルカリ濃度においても反応時間を長くしてもほぼ同様の20 wt%程度であり、パルプから溶出するリグニンは固体リグニンとして回収不可能な低分子成分として溶出する、あるいはパルプからのリグニン溶出速度と固体リグニン成分の分解速度が同等であることがうかがえる。続いて、反応器内に仕込む酸素圧の影響を検討した。結果、酸素圧による影響はほぼ見られなかった。試料に酸素が効果的に作用しなかった可能性も考慮し、常圧で酸素を気泡として連続供給することも試みたが、酸素添加による効果は得られなかった。以上のように検討段階での酸素・アルカリ蒸解においては酸素の添加以上にアルカリ濃度の影響が大きいことが明らかとなった。



図III-2.2.2.7-6 酸素・アルカリ蒸解時のアルカリ濃度の影響

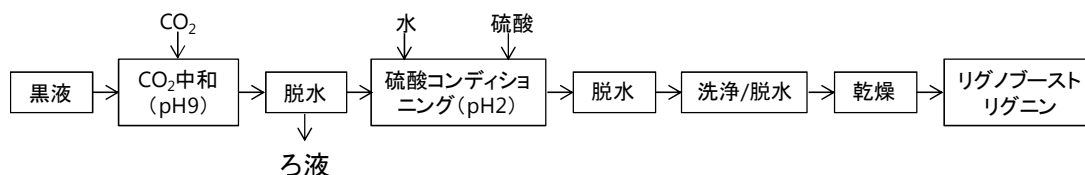
白 - パルプ、黒 - 固体リグニン、破線 - パルプ中リグニン

(170 °C、スギ：1.5 g、アントラキノン：0.5 mg、NaOH aq：15 g、O₂：8 bar)

酸素・アルカリ蒸解によるパルプ製造における選択的な脱リグニン率及び脱リグニン速度の向上にはアルカリの濃度が重要なファクターであり、パルプ収率を30 wt%以上に保ちパルプ基準でのリグニン含有率を10 wt%以下に抑えるには、アルカリ溶液濃度を4 wt%から5 wt%に変更することで6時間から半分の3時間に短縮可能であることを明らかにした。各種溶出成分や固体リグニンの性状など、詳細な反応速度解析に向けて必要な情報を分析する手法は確立しており、以降は酸素を効果的に作用させる手法を検討し、より詳細な各種生成物の生成・分解速度を検討することにより酸素・アルカリ蒸解によるパルプ製造効率の向上が見込まれる。

1-1-10 ソーダ AQ 蒸解の低分子リグニン分離技術の開発：日本製紙

黒液のリグノブーストプロセス（図Ⅲ-2.2.2.7-7）において、初段の CO₂ 中和処理では、比較的分子量が小さい、あるいは親水性が高く凝集しにくい構造をもつリグニンが、溶解したまま、ろ液として系外に回収されていることが予想される。そこで、CO₂ 中和ろ液から低分子リグニンを分離する可能性について検討した。



図Ⅲ-2.2.2.7-7 リグノブーストプロセス

スギ・ユーカリそれぞれの CO₂ 中和ろ液（pH8 程度）を硫酸で pH2 に調整してろ液中のリグニン（以下、ろ液リグニンと表記）を分離し、リグノブースト処理で得られたリグニン（以下、リグノブーストリグニンと表記）と比較した。分析内容と結果を表Ⅲ-2.2.2.7-13 に示す。

表Ⅲ-2.2.2.7-13 ソーダ AQ リグニンの物性

	スギ		ユーカリ	
	ろ液	リグノブースト	ろ液	リグノブースト
平均分子量	3640	4290	3100	2760
FT-IR 1700cm ⁻¹ /1500cm ⁻¹	0.62	0.18	0.47	0.13
軟化温度(°C)	軟化せず	軟化せず	軟化せず	190

・スギ・ユーカリ共にろ液リグニンはホットプレートで加熱（Max200°C）しても軟化しなかった。スギ・ユーカリ共にろ液リグニンはホットプレートで加熱（Max200°C）しても軟化しなかった。

・FT-IR でカルボニル由来の 1700cm⁻¹ 付近と芳香核由来の 1500cm⁻¹ 付近のピークの高さの比を比べた結果、スギ・ユーカリ共にろ液リグニンの方がリグノブーストリグニンよりも大きかった。

以上の結果から、スギ・ユーカリいずれのろ液リグニンも十分に分子量が低いわけではなく、軟化温度も高かった。さらにカルボニル基に富むことから樹脂利用には適さないと考えられた。

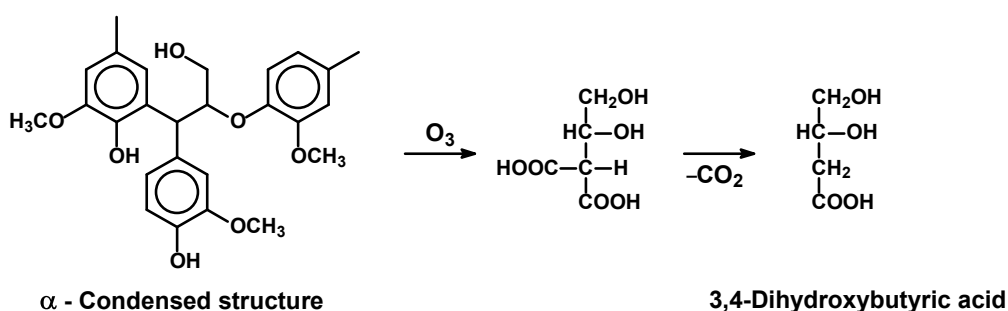
意義

ろ液を直接 GPC 分析すると、比較的分子量が小さいものの（データ不掲載）酸性で沈殿させて得られるリグニンの分子量は、リグノブーストリグニンに近づき、低分

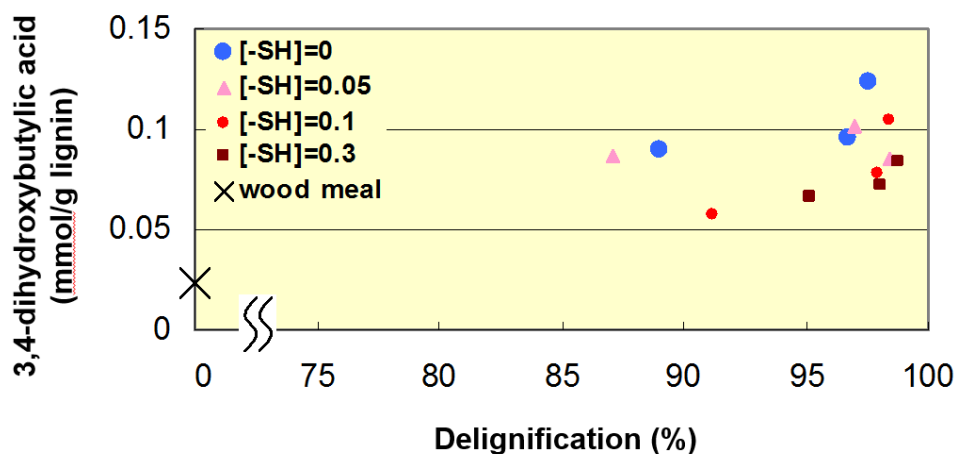
子リグニンの分離方法としては適さないことが分かった。また、CO₂ 中和処理後のろ過によって、樹脂利用に適する比較的カルボニル基の少ないリグニンが選択的に得られていることが確認できた。

1-1-11 蒸解における縮合防止法検討：東京大学

アルカリ蒸解過程で、リグニンの縮合がどのように進行するか、求核試薬の添加は縮合をどのように抑えるか、を定量的に評価するために、オゾン分解法という手法を用いて、求核試薬であるスルフィドイオンの濃度が様々に異なる（0, 0.05, 0.1, 0.3mol/L）蒸解過程の分析を行った。縮合型構造のオゾン分解法による解析で、縮合型構造の指標となる化合物は、次図に示す 3,4-dihydroxybutyric acid (3,4-dihydroxybutanoic acid)である。

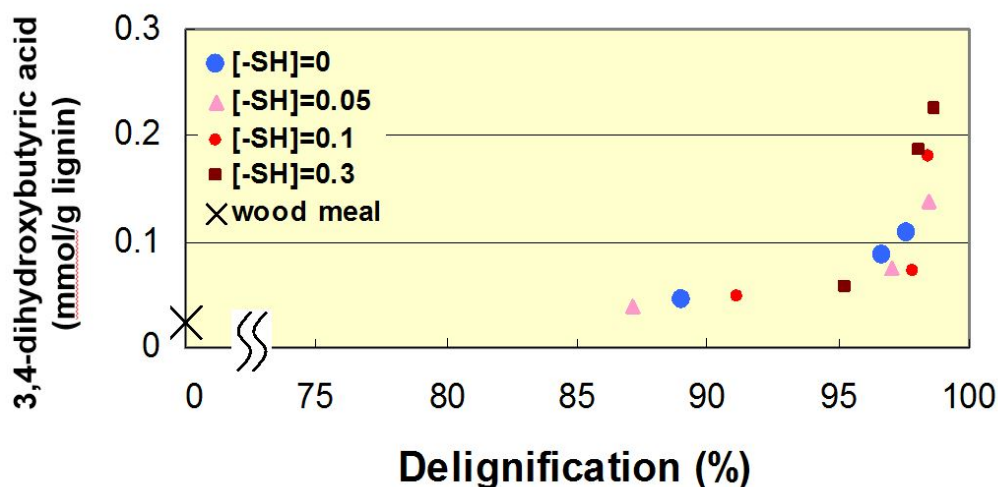


次図に 3,4-dihydroxybutyric acid の生成挙動を、脱リグニン度との関係でプロットした。脱リグニン度は、蒸解排液中のリグニン濃度に比例するから、この図は、蒸解液中のリグニン濃度が高くなる蒸解後期に目立つようになること、その場合も、求核試薬 (HS⁻) の添加によって抑制されることなどが分かった。



一方、パルプ中に残存するリグニン中で縮合型構造の生成がどのように進行するかを見たのが次図である。蒸解後期で縮合型構造の生成が進行している点は、蒸解排液中のリグニンの場合と同様であるが、求核試薬の影響は受けていない。

このことをどう解釈するかは、現在のところ不明である。



リグニン利用の対象となるのは、蒸解排液中のリグニンであるから、蒸解排液中の縮合構造を抑えるためには、排液中のリグニン濃度を低く保つこと、また、求核試薬の添加が効果的であることが、裏付けられた。

他方、リグニンとリグニン以外の成分の縮合も、リグニン利用を妨げている可能性があるため、バニリンをモデル化合物として用いて、木粉あるいは多糖成分とともにアルカリ蒸解に供し蒸解中の濃度がバニリンの残存率にどう影響するかを調べた。バニリンの残存率には蒸解液中の有機物濃度が極めて強く影響し、多糖成分が共存するだけで、高濃度の場合はバニリンの残存率が著しく低下することが分かった。

2.2.2.7.2 リグニン低分子化法の検討

(1)背景と目的

1-3-2 リグニンの低分子化性状評価分：森林研究・整備機構

ソーダアントラキノン（ソーダ AQ）蒸解を成分分離法として、リグニンをその蒸解中または蒸解後に低分子化するためには、蒸解中に溶出するリグニンの蒸解進行に伴う性状変化を解明し、蒸解のどの時期でリグニンを蒸解液から回収すれば低分子化の容易なリグニンが得られるかの目途を付けることが重要である。クラフト蒸解、ソーダ蒸解などのアルカリ蒸解中に木材から溶出するリグニンの性状は、これまで幾度となく分析され、蒸解が進むほどリグニンの縮合が進むことが解明されている。その指標とされているのは、回収したリグニンのニトロベンゼン酸化によるバニリン等のモノマー収率である。一般に、リグニンが縮合して低分子化が困難になるほどバニリン収率は減るとされている。

上記ニトロベンゼン酸化は、一度黒液から回収したリグニンを試料とするが、本課題の前身課題である研究開発項目 1-1-3：ソーダリグニンの分離精製法の開発で検討した酸素添加ソーダ AQ

蒸解（酸素アルカリ蒸解）は、蒸解中に酸素を添加することにより、黒液に溶出したリグニンを直ちに酸素酸化し、バニリン等モノマーを生成せしめる。よって、蒸解後の黒液中のバニリン等モノマー量を分析すればバニリンを生成しやすい、すなわち低分子化しやすいリグニンを回収できる蒸解条件を決定することが可能となる。

本課題では、酸素アルカリ蒸解において、バニリン等モノマー生成に有利な蒸解条件を決定し、その条件を既存のソーダ AQ 蒸解に適用することにより低分子化しやすいリグニンを製造する手法を開発することを目的とする。

1-3-3 リグニンの高温高压処理による低分子化

アルカリ蒸解から得られた粗リグニンは低分子化することにより樹脂原料をはじめとした化学原料へ転換可能であるが、現状その収率は著しく低い。したがって、粗リグニンを効率よく低分子化して利用する技術が必要である。そこで、高温高压下において過酸化水素などの酸化剤を用いて酸化分解して化学原料化を試みる。あるいは有機溶媒と AlCl_3 などのルイス酸触媒の併用による化学原料化を試みる。低分子化したリグニンについては分子量分布、軟化点、硬化温度などを測定して樹脂原料としての可能性を検証し、最終的に粗リグニンを効率よく有価物へと変換する手法を開発する。

有価物を併せて粗リグニンの 30% を化学原料に転換することを目標とする。

(2)位置付け、目標値

2.2.2.9.1 フェノール系熱硬化性樹脂開発課題では、これまで使用していた水／アセトン処理リグニンおよび水熱処理リグニンにおける経験から、熱溶解性を得るためにリグニンの分子量が M_w1000 程度を望ましいとしている。この分子量を達成するためには、ソーダ AQ 蒸解黒液から回収したリグニンに対して何らかの低分子化処理を行う必要がある。しかし、蒸解中に縮合したり低分子化反応点を失ったようなリグニンに対してそのような化学処理を行っても、低分子化は達成されない。そこで、本課題は、蒸解条件を精査してそこから得られるリグニンの低分子化の可否を評価するという、低分子化処理のための条件を整える課題と位置付ける。

その目標値として、ソーダ AQ 蒸解中に流通式に空気酸化を行い、黒液中の UV 吸収物質の M_w を 3000 以下(ポリスチレンスルホン酸 Na,PSSA を標品、ポリスチレン,PS では 1500)、バニリン等モノマー量 6% (対チップ) 以上となる蒸解条件を探索する。その条件を酸素を加えないソーダ AQ 蒸解に適用して、黒液からリグニンを回収しその性状を評価する。

表Ⅲ-2.2.2.7-14 研究開発目標と根拠

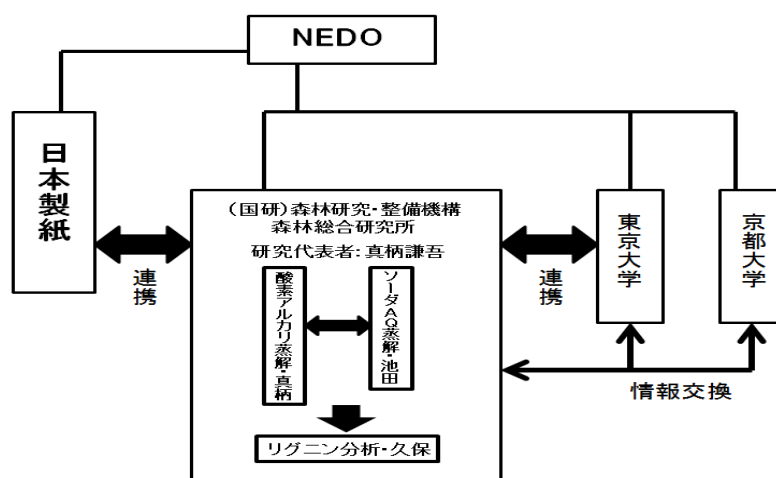
研究開発項目	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
1-3-2 リグニンの低分子化 性状評価	ソーダ AQ 蒸解において、低分子化しやすいリグニンを取り出す条件を設定する。	H28 年度で開発項目終了	2.2.2.9.1 フェノール系熱硬化性樹脂開発項目より出された原料化リグニンとして必要な分子量の値を根拠とする。
1-3-3-1 粗リグニンの過酸化水素化改質による化学原料化（関西大学）	リグニンの 30%を有価物へと変換	参画予定なし	現状価値の低い粗リグニンを 30%有価物に変換できれば、プロセス全体の経済性に大きく貢献できるため
1-3-3-2 有機溶媒を利用した粗リグニンの化学原料化（京都大学）	同上	同上	同上

(3)全体計画

主としてスギ材を用い、そのソーダ AQ 蒸解の進行とともに溶出されるリグニンの性状を、収量、相対分子量、各種官能基分析等により解明する。第一期での酸素アルカリ蒸解に関する検討から、バニリン等モノマー生成には高液比および高 NaOH 濃度の適していることがわかっているため、主にこれらの蒸解条件でソーダ AQ 蒸解を行い、溶出リグニンの性状を検討する。また、リグニンが低分子化に適しているかどうかの判断は、ニトロベンゼン酸化によるバニリン等モノマー収率の増減によって判断されることが多いので、本開発項目でもそれを踏襲する。加えて、上記した酸素アルカリ蒸解のバニリン収率においても同様のことが考えられるので、酸素アルカリ蒸解で高バニリン収率を得られる蒸解条件をソーダ AQ 蒸解に適用し、その時の黒液または回収リグニンの性状を評価して、低分子化の適否を判断する。

また、これまでに得られた知見もあわせて、高温高压下における過酸化水素などの酸化剤を用いたリグニンの酸化分解、あるいは有機溶媒または有機溶媒/水混合溶媒による高温高压処理を試みる。有機溶媒の使用についてはこれまでに検討したアセトン水の利用に限らず、メタノールなどより安価な種々の有機溶媒の利用及び原料濃度の向上を検討する。加えて、効果の大きい溶媒を用いてバイオマスを含浸膨潤し、AlCl₃などのルイス酸触媒を効果的に活性点に作用させての低分子化を検討する。低分子化したリグニンについては分子量分布、軟化点、硬化温度などを測定して樹脂原料としての可能性を検証し、有価物を併せて粗リグニンの 30%を化学原料に転換することを目標とする。

(4)実施体制



研究開発項目 1-3-2 リグニンの低分子化性状評価実施体制

研究開発項目 1-3-2 リグニンの低分子化性状評価は、左図に示すように、リグニン原材料項目の中に、1-3-1 東京大学、1-3-2 森林総研、1-3-3 京都大学の3開発項目があり、検討課題に共通部分がある東京大学および日本製紙と連携して、課題実施にあたった。また、京都大学とも適宜情報交換し、課題の推進に努めた。一方、森林総研内の課題推進に当たっては、酸素アルカリ蒸解による低分子化に適したリグニンを回収できる蒸解条件の検討と、その条件のソーダAQ蒸解への適用および回収リグニンの分析をそれぞれ分離し、各検討が同時に行える体制とした。また、他に非常勤補助一名をデータ整理に加えて実施体制を構築し、課題の推進に努めた。

研究開発項目 1-3-3 リグニンの高温高压処理による低分子化は、日本製紙より提供される粗リグニンをサンプルとして用いて、NEDOによる委託先である東京大学、森林総合研究所、京都大学に加え、京都大学の再委託先である関西大学を含めた計4機関で課題解決に取り組む。

(5)実施の効果（費用対効果、費用・売上・CO₂削減・省エネルギー等 @2030年度）

ソーダ(AQ)蒸解法でセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンを分離する場合、木材処理量を250t/日とし年間280日稼働と仮定すると、チップ製造、前抽出、蒸解、酸素処理、黒液濃縮、回収ボイラー運転、直接苛性化および排水処理を含めた一連の過程での消費蒸気は325.3t/日、電気は57.6MWh/日と推定される。これに対して黒液から回収されるエネルギーは蒸気551.1t/日と電気94.8MWh/日となり、蒸気、電気とも約40%が余剰となる。この余剰分に値する黒液はリグニン回収原料として用いることができるので、その範囲内で高液比によるソーダAQ蒸解を行って低分子化可能なリグニンを回収することで、プロセス全体に重大な影響を与えることなく、フェノール樹脂化原料等を生産できるものとする。

検討中のアルカリ蒸解処理プロセスでは回収する粗リグニンを燃料として利用した上で各回収成分の付加価値化により採算を合わせる提案がなされている。一方、木質バイオマスの大よそ 25～35% で含有されるリグニン成分を価値の低い燃料として利用するのではなく、その一部でも高付加価値物質へと変換可能な手法を考案することは、プロセス全体での売上に大幅に貢献することが予想される。リグニンの 3 割を化学原料へと変換できれば、原料基準で約 10% が高付加価値成分として回収されることとなる。

(6) 中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.7-15 第一中間目標と達成度

研究開発項目	第二中間目標 (平成 29 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
1-3-2 リグニンの低分子化性状評価	ソーダ AQ 蒸解において、低分子化しやすいリグニンを取り出す条件を設定する。	酸素アルカリ蒸解によるバニリン生成およびソーダ AQ 蒸解回収リグニンのニトロベンゼン酸化によるバニリン生成を指標として低分子化しやすいリグニンを取り出す条件を検討したところ、蒸解時の液比を高くする（液比 34 程度）ことにより蒸解中のリグニンの高分子化を防止できることが明らかとなった。	○	
1-3-3-1 粗リグニンの過酸化水素化改質による化学原料化（関西大学）	リグニンの 30% を有価物へと変換	アルカリ条件下、100℃、60 min の酸化分解により 63% の収率でアセトン可溶で樹脂化可能な低分子リグニン回収を達成	○	
1-3-3-2 有機溶媒を利用した粗リグニンの化学原料化（京都大学）	同上	エタノールを溶媒とし、触媒として AlCl ₃ を添加することで粗リグニンの 38% を樹脂原料として利用可能な低分子リグニンとして得ることに成功した	◎	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、X未達

(7)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.2.7-16 最終目標の達成可能性

研究開発項目	現状	最終目標 (平成 31 年度 末)	達成見通し
1-3-2 リグニン低分子化性状評価	初期の目標である「低分子化しやすいリグニンをソーダ AQ 蒸解から取り出す」ことを、高液比の適用により達成した。では、液比を上げるとなぜリグニンが高分子化しないのか、は今後解明する必要がある。しかし、低分子化しても反応活性点が増えないことも明確になったので、課題実施を H28 年度で終了する。	H28 年度で開発項目終了	H28 年度で初期の目標は達成済み
1-3-3-1 粗リグニンの過酸化水素化改質による化学原料化（関西大学）	アルカリ条件下、100℃、60 min の酸化分解により 63%の収率でアセトン可溶で樹脂化可能な低分子リグニン回収を達成	平成 28 年度で終了。	平成 28 年度で終了。
1-3-3-2 有機溶媒を利用した粗リグニンの化学原料化（京都大学）	エタノールを溶媒とし、触媒として AlCl ₃ を添加することで粗リグニンの 38%を樹脂原料として利用可能な低分子リグニンとして得ることに成功した	同上	同上

(8)研究開発の成果と意義

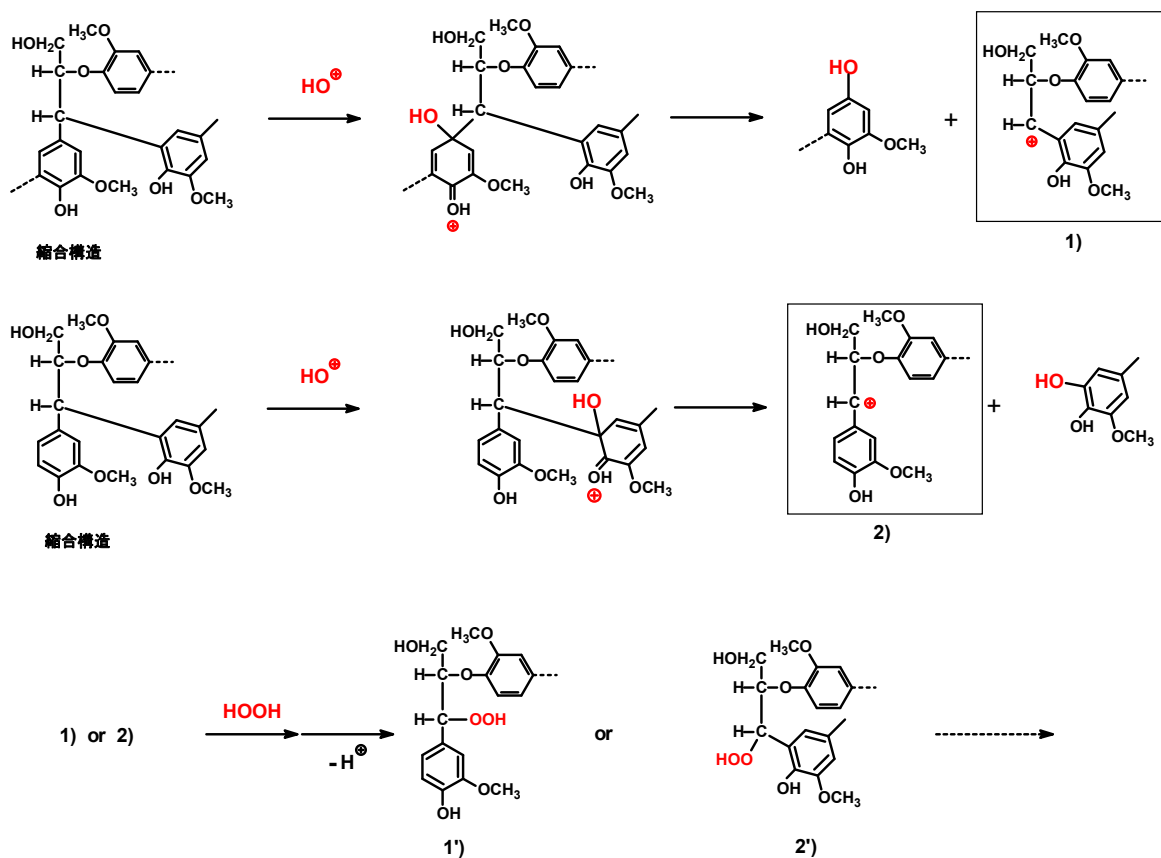
1-3-1 ソーダリグニン低分子化法検討：東京大学

ソーダ・キノン蒸解リグニンをポリマー原料として活性化するために、酸化的方法によって軽度の低分子化を行うことを試みた。(1) 硫酸-過酸化水素による処理、(2) 二酸化マンガンによる処理、(3) アルカリ性過酸化水素処理、の三通りの方法を試み、低分子化の程度を GPC により測定した。

(1) 硫酸-過酸化水素による処理

日本製紙より提供されたスギリグノブーストリグニンの硫酸-過酸化水素処理を行い、リグニンの分子量分布の変化を GPC 測定することで調べた。

硫酸過酸化水素処理の狙いは、次図に示すように、硫酸過酸化水素系に存在し得るプロトン (H⁺) あるいは HO⁺による芳香核への求電子反応によって縮合型構造を開裂し、その際生じるベンジルカチオン中間体を、過酸化水素の求核付加で安定化することである。次図は HO⁺による縮合構造の開裂を示している。



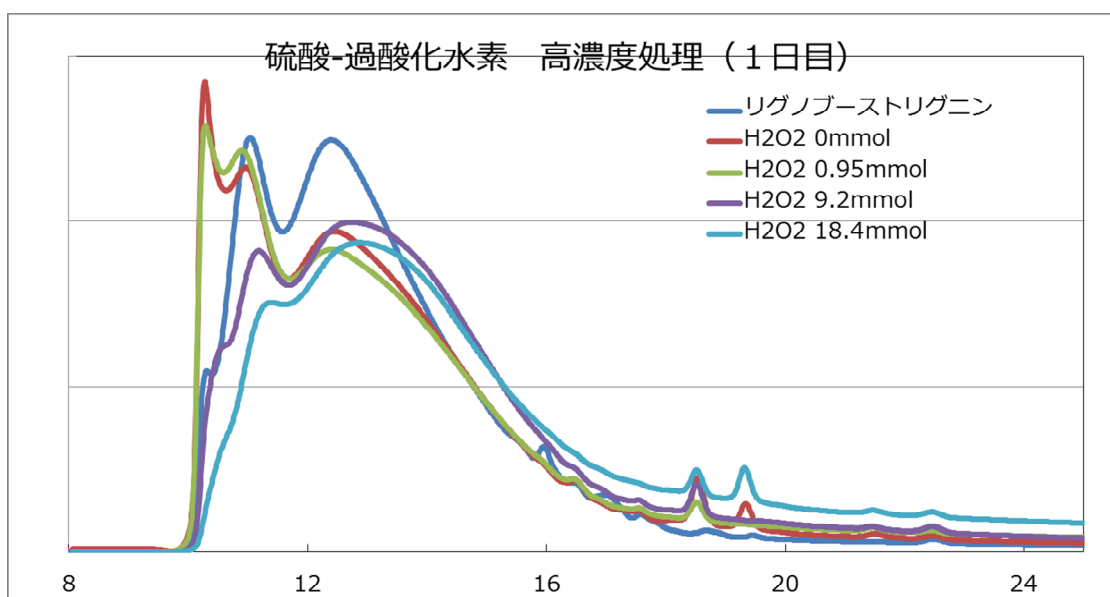
リグノブーストリグニンをアルカリにいったん溶かし、硫酸一過酸化水素の混合液を滴下し、70°Cで反応させる方法では、過酸化水素を加えない場合に分子量が増加し、過酸化水素を添加することで分子量が低下することが分かったが、その分子量の減少の程度はわずかであった。

また、リグニンを高濃度の硫酸一過酸化水素混合液で氷冷下で 30 分間攪拌した後、希釈して 70°C 2 時間反応させる方法だと、もともとのリグノブーストリグニンと比較すると分子量が増加する傾向にあることが分かった。

一方で、リグニンに高濃度の硫酸一過酸化水素を加えて、70°C、30 分間攪拌させた場合には、分子量の明瞭な低下が観測された。この時、リグニン 1g(5mmol)に対し、硫酸 13.07g、過酸化水素 9.2mmol を水で希釈して液量 10mL となるように加えていた。そこで、同様の条件で、過酸化水素の量を変えた場合に、分子量分布がどのように変化するか調べた。その結果を次図に示す。

リグニン 1g(5mmol)に対し、硫酸 13.07g、過酸化水素 0、9.2、18.4 mmol を水で希釈して液量 10mL となるように加え、70°C、30 分間処理を行った。沈殿部分を回収、アセチル化し、GPC 分析を行った。

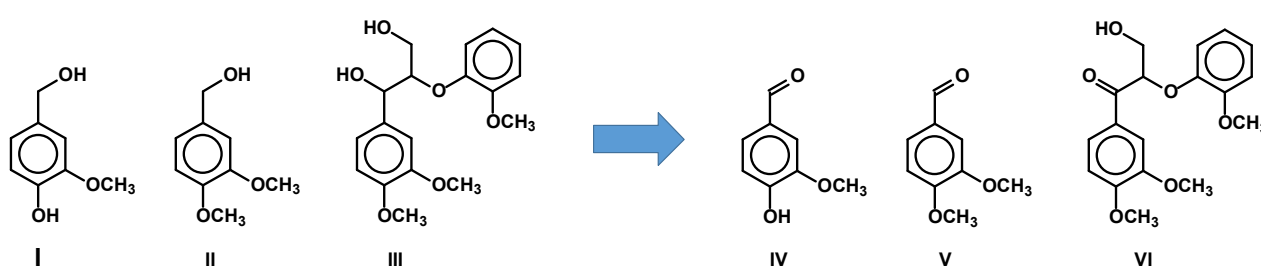
その結果、過酸化水素 0mL では原料であるリグノブーストリグニンより高分子部分が増加すること、過酸化水素を加える量が増えるに従って低分子化し、原料リグニンより分子量が明瞭に小さくなることが分かった。一方で、過酸化水素 18.4 mmol という条件では、最も大きな低分子化が観測されたが、リグニンの回収量が減少し、回収したもののアセチル化物も一部 THF に不溶となった。



(2) 二酸化マンガンによる処理

二酸化マンガンによる処理では、リグニンの芳香環開裂反応を抑えつつ、側鎖部分の酸化反応による低分子化を起こすことを狙いとしている。二酸化マンガンは、塩基性下で酸素により Mn^{2+} から再生させることができるので、循環型の酸化剤として有望であるため、再生二酸化マンガンによる酸化反応も詳細に検討した。

まず、次図に示すようなモデル化合物 I, II, III を用いて、フェノール性であろうと非フェノール性であろうと、ベンジル位の酸化反応が進行し、化合物 IV, V, VI が高効率で生成する反応条件を確認した。

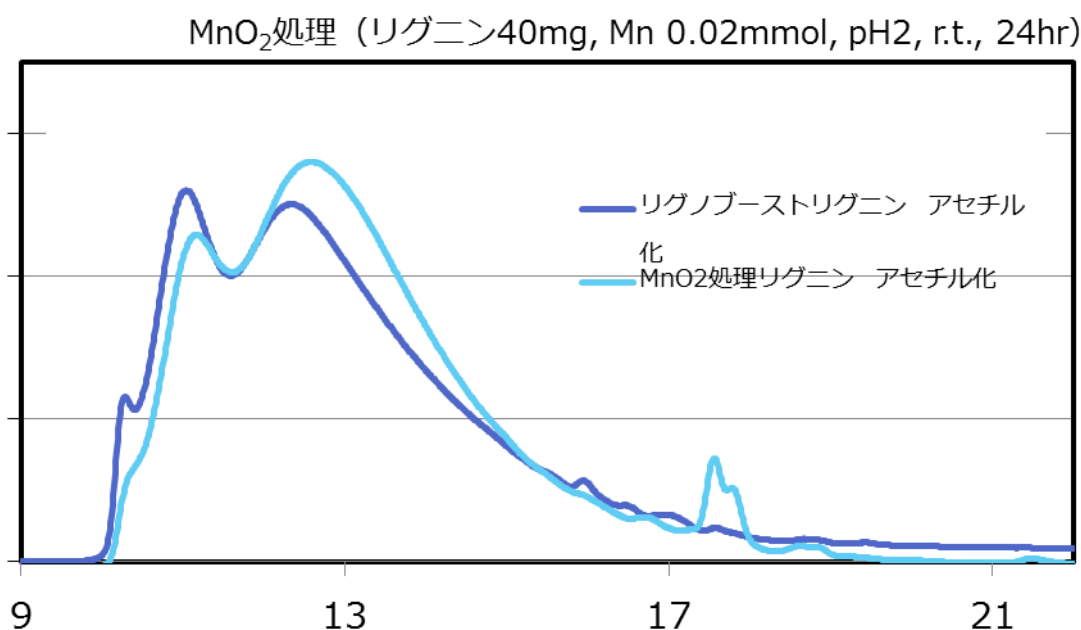


次いで、その反応条件をリグノブーストリグニンに適用し、マンガン添加量を抑えた室温下での反応を行った。具体的には、リグノブーストリグニン 40mg を 1M NaOH 100mL に溶解させた。これに、 $MnSO_4$ 水溶液 2mmol/20mL を加えた。(用いた水は予め、窒素で脱気した。混合時 pH13.3) この溶液を攪拌しながら 30 分間酸素を通し、 MnO_2 を生成させた。希硫酸を用いて溶液の pH を 2.0 に合わせ、水を加えて容量を 200mL とし、24 時間室温で攪拌しながら反応させた。反応後、pH を 6M NaOH 溶液で pH13 に合わせ、再び酸素を通し、反応に使われた Mn を酸化させ、ろ過して、リ

グニンを分けた。硫酸で中和し、エバポレートで乾固させた。

処理したリグニンと塩の混合物に無水酢酸：ピリジン（1:1）を加え、室温、24時間でアセチル化した。これを THF に溶解し、一晚室温で静置した。上澄み液をエキクロディスク CR(0.45 μ m)でろ過し、GPC 測定を行った。また、上澄み液にはほとんど試料が溶解しなかったため、残りの試料にピリジン（沸点 115 $^{\circ}$ C）20mL を加え、2時間還流し膨潤させたのち、無水酢酸 5mL を加え、1時間還流させ、再度アセチル化を行った。突沸により飛び散った分をピリジンで回収し、ピリジン-無水酢酸溶液の状態をろ過し、リグニンと塩を分離した。再アセチル化した試料を THF で還流させ（1時間半）、溶解した部分について GPC 測定を行った。

その結果、酸性下で二酸化マンガンを用いた室温での温和な処理により、重量平均分子量が 20%ほど減少することを見出した。

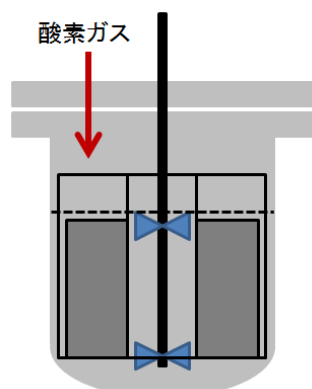


1-3-2 リグニン低分子化性状評価

1.酸素アルカリ蒸解条件によるバニリン生成量の検討

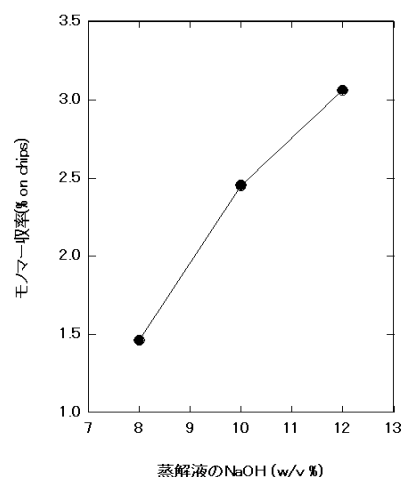
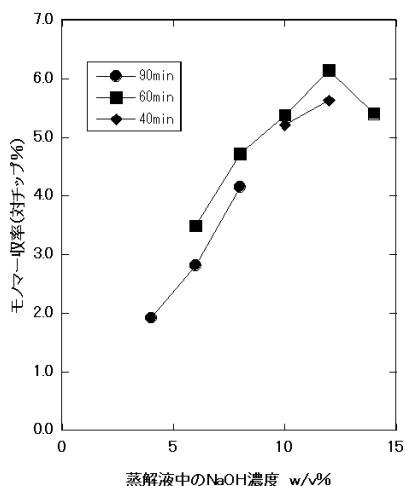
アルカリ蒸解中に木材から溶出するリグニンの性状は、これまで幾度となく分析され、蒸解が進むほどリグニンの縮合が進むとされている。その指標とされているのは、回収したリグニンのニトロベンゼン酸化によるバニリン等のモノマー収率である。一般に、リグニンが縮合して低分子化が困難になるほどバニリン収率は減るとされている。よって、蒸解後の黒液中のバニリン等モノマー量を分析すればバニリンを生成しやすい、すなわち低分子化しやすいリグニンを生成する蒸解条件を決定することが可能となる。本課題では、酸素アルカリ蒸解においてバニリン等モノマー生成に有利な蒸解条件を決定し、その条件を既存のソーダ AQ 蒸解に適用することにより低分子化しやすいリグニンを製造する手法を開発することを目的とする。

1.1 定圧酸素アルカリ蒸解によるバニリンの生成

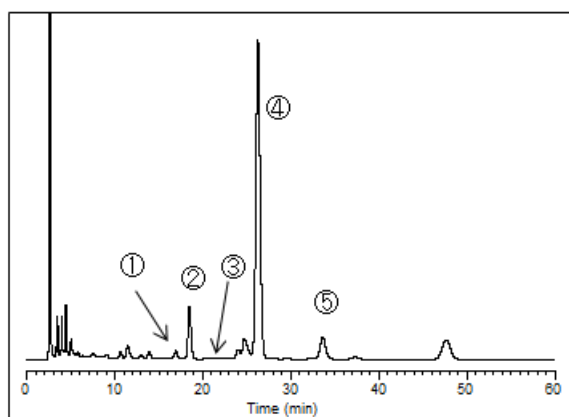


図Ⅲ-2.2.2.7-8 酸素アルカリ蒸解用オートクレーブ（左：断面図、右：外観写真）

OM ラボテック製 10L 攪拌機付きオートクレーブを用い(図Ⅲ-2.2.2.7-8)、定圧酸素アルカリ蒸解を行った。スギチップ 150-550 g (液比による) をステンレス製網カゴに充填し、オートクレーブ内での攪拌スペースを確保し、蒸解液 5L、アントラキノン対チップ当り 0.2%を添加した。オートクレーブを密閉したのち、0.1MPa で 2 分間酸素を通気して内部を酸素雰囲気とし、加熱を開始した。加熱は、400rpm で攪拌しながら 170℃まで 90 分で昇温し、その後オートクレーブのヘッドスペース 4415cm³ に酸素を所定圧力まで加えたのち 170℃一定で蒸解を行い、終了後は酸素圧を開放して風冷した。蒸解中の酸素圧は、逆止弁を介して一定とした。



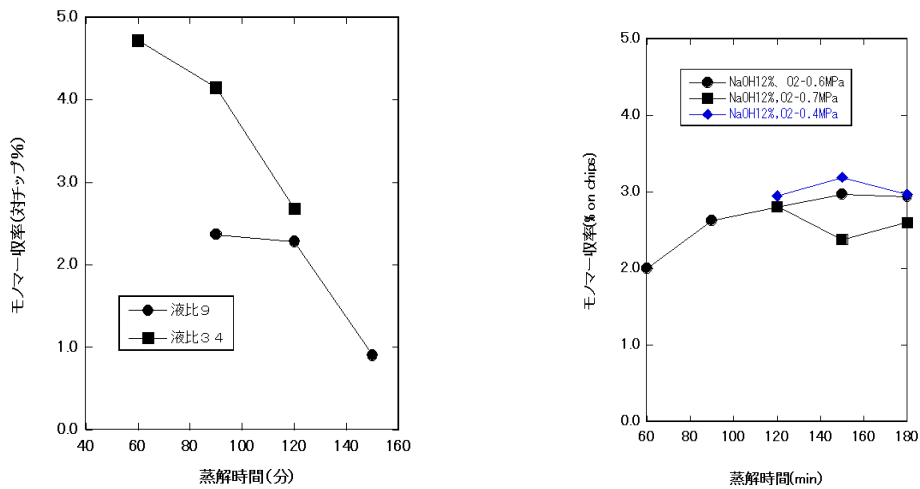
図III-2.2.2.7-9 スギ定圧酸素アルカリ蒸解におけるアルカリ濃度の影響（左：170°C、液比 34、酸素 0.6MPa、右：160°C、液比 10、酸素 0.6MPa、蒸解時間 60 分）



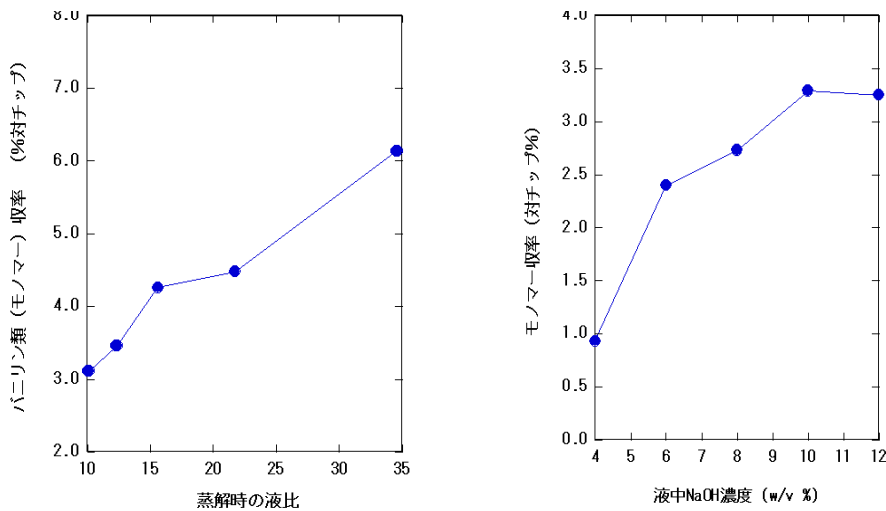
HPLCクロマト分析条件
 カラム ZORBAX SB-phenyl
 3.5 μ 、3.0mmID \times 150mm
 0.1%ギ酸水溶液 90%
 MeCN 10%
 UV 280nm/Rf360nm
 ①：バニリン酸
 ②：p-ヒドロキシベンズアルデヒド
 ③：グアイアコール
 ④：バニリン
 ⑤：アセトグアイアコン

蒸解後、冷却した蒸解用オートクレーブドレンバルブから自然落下で黒液を回収し (3.0-4.5L)、さらに蒸解チップを約 50°Cの温水 1.5L で洗浄した。黒液と洗浄液を合わせて容量を定量し、その一部を 5%リン酸水溶液で pH5-6 に中和したあと、液体クロマトグラフを用いてバニリン、バニリン酸、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、グアイアコール、アセトグアイアコンを定量した (図III-2.2.2.7-9)。これらモノマー類は合わせて対チップ重量による収率で示した。

まず、蒸解液中のアルカリ濃度によるバニリン等モノマー生成量への影響を検討した。図Ⅲ-2.2.2.7.2-3 に、二種類の条件下での酸素アルカリ蒸解におけるバニリン等モノマー収率を示した。双方の条件において、アルカリ濃度 12%まではバニリン等モノマー収率が増加した。また、液比 34 の蒸解のモノマー収率（左図）が、液比 10（右図）の 2 倍程度まで増加することが判った。



図Ⅲ-2.2.2.7-10 スギ定圧酸素アルカリ蒸解における蒸解時間の影響（左：170℃、



図Ⅲ-2.2.2.7-11 酸素アルカリ蒸解におけるモノマー収率に対する攪拌速度の影響（左：400rpm、170℃、NaOH12%、蒸解時間 60 分、右：1200rpm、170℃、液比 10、蒸解時

図Ⅲ-2.2.2.7-12 に、各種蒸解条件下での蒸解時間のモノマー収率への影響を示した。蒸解液中のアルカリ濃度を一定にして液比を変えると、対チップ当りのアルカリ添加量に変化するため、同一条件での比較はできないが、蒸解時間の経過とともにその収量が最大となる点が存在することが明らかとなった。これは、酸素添加条件下でモノ

マー生成と分解が同時に起こるためと推定する。また、右の図で、酸素圧 0.4MPa が他の 0.6 や 0.7MPa より高いモノマー収率を与えたことから、必ずしも高圧で多量の酸素を送り込む必要がないことも明らかとなった。以上の結果を総括すると、液比とアルカリ濃度の高い蒸解条件では、バニリン収率が高くなるので、低分子化しやすいリグニンがスギチップから溶出していると考えられる。この原因は不明であるが、装置の構造上、液比が低くなると攪拌が困難になることも考えられるので、次に攪拌速度を 400rpm から 1200rpm に上げてモノマー収率への影響を検討した。

図 III-2.2.2.7-11 の左に示したように、400rpm の攪拌速度で液比 10 ではモノマー収率は対チップ当り 3.1%程度となるが、液比 34 では 6.1%となる。一方、同じ液比 10 で 1200rpm まで攪拌速度を上げた蒸解からのモノマー収率を右に示したが、左図と同

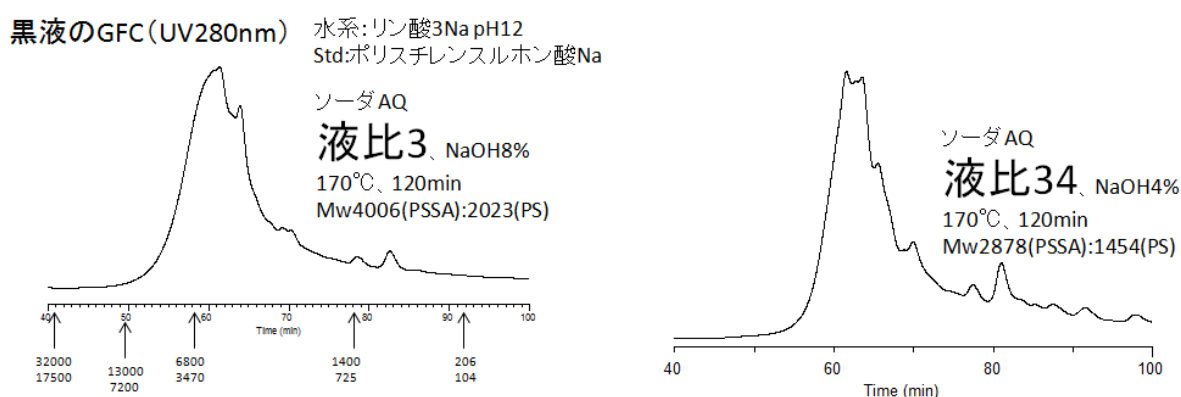


図 III-2.2.2.7-12 液比によるソーダ AQ 蒸解黒液の平均分子量比較 (左:液比 3、右:液比 34) じ NaOH 濃度 12%でモノマー収率は 3.2%とほとんど変化はなかった。よって、低液比によるモノマー収率への影響は、攪拌などの物理的な作用によるものではなく、何らかの副反応によってモノマーが生成しにくい条件になっていると推定する。

1.2 酸素アルカリ蒸解条件のソーダ AQ 蒸解への適用

酸素アルカリ蒸解では、高液比で蒸解を行うことがバニリン等モノマー収率を増加させるために効果的であった。これは、低分子化しやすいリグニンが溶出しているためと推定するので、高液比でソーダ AQ 蒸解を行った。蒸解後に得られた黒液の GFC (水系 GPC) クロマトグラムを図 III-2.2.2.7.2-6 に示した。液比 34 の場合、平均分子量 Mw は 2878 (PSSA 換算、PS 換算では 1454)であり、液比 3 の 4006 (PS 換算で 2023)と比較すると明らかに平均分子量が低くなっていた。ここから単離したリグニンの GFC(図 III-2.2.2.7.2-7)から推定したリグニンの平均分子量は、170°C、2h 蒸解で 2317 (PS 換算 1170)、160°C、180 分の蒸解で 2381 (PS 換算で 1203)となり目標分子量 1000 (PS 換算) に大きく近づいた。よって、高液比でソーダ AQ 蒸解を行うことは、低分子量または低分子化しやすいリグニンを得る上で非常に重要であると考えられる。

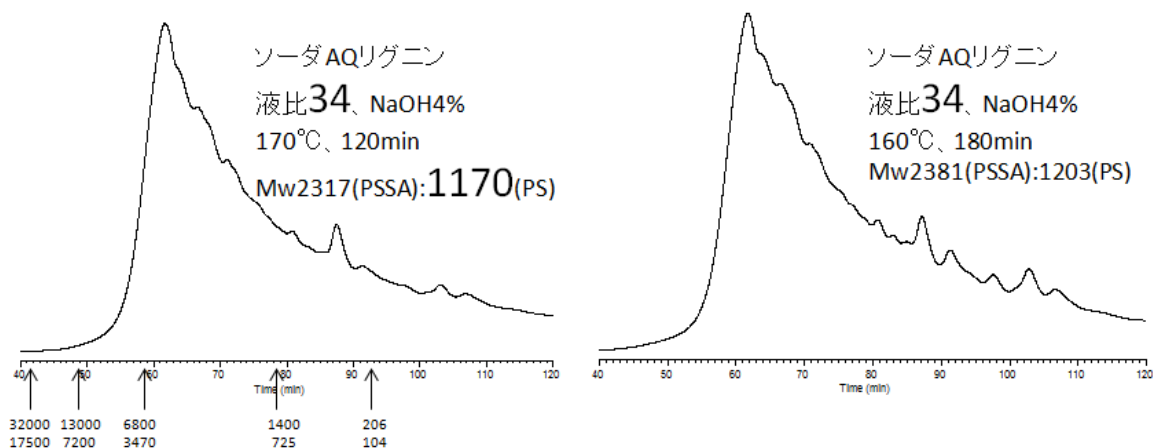


図 III-2.2.2.7-13 高液比（液比 34）蒸解より回収したリグニンの平均分子量（左：170°C、120分、右：160°C、180分）

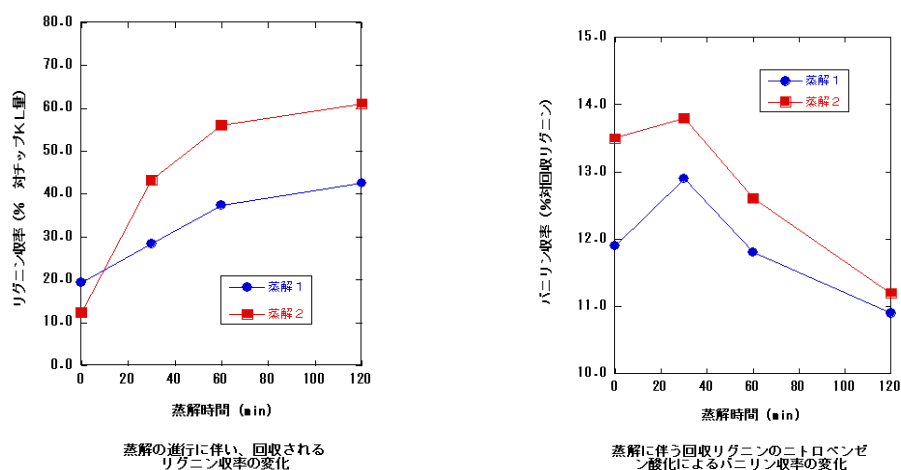


図 III-2.2.2.7-14 ソーダ AQ 蒸解における蒸解時間と回収リグニン収率およびそのニトロベンゼン酸化によるバニリン収率（左：回収リグニン収率、右：回収リグニンのニ

次に、より実機での蒸解条件に近いソーダ AQ 蒸解条件を用い、蒸解時間と回収リグニン収率およびそのニトロベンゼン酸化によるバニリン収率について検討した。蒸解条件は、170°C、液比 5、NaOH40%対チップ、AQ0.1%の蒸解 1 と、170°C、液比 10、NaOH120%対チップ、AQ0.1%の蒸解 2 の二種類とした。図 8 に示すように、蒸解 1 では回収リグニン収率は 42%であったが、蒸解 2 では 60%まで上昇した。ニトロベンゼン酸化後のバニリン収率は、蒸解 1、2 とともに蒸解時間 30 分で最高値を示し、それ以降では低下した。従って、低分子化しやすいリグニンを得るためには蒸解時間 30 分前後で黒液からリグニンを回収することが重要であると考えられる。

1.3 ソーダ AQ 蒸解黒液からの pH によるリグニン分画と回収リグニンの分子量

表Ⅲ-2.2.2.7-15 pH 分画リグニン（蒸解 1）の収率（上表）と分子量（下表）

リグニン フラクション	クラートンリグニン量 (wt%)	リグニン収率 (wt%)
pH11	37.4	1.2
pH10	83.3	21.6
pH9	86.2	10.2
pH7	87.4	10.6
pH5	82.5	7.5
pH2	80.9	0.6
		計 51.8% ¹

*1 スギチップに含まれたクラートンリグニンに対する収率

リグニン フラクション	Mn	Mw
pH11	1,222	2,263
pH10	1,840	3,227
pH9	1,695	3,013
pH7	1,610	2,850
pH5	1,538	2,706
pH2	1,120	1,801

蒸解 1 の条件でソーダ AQ 蒸解を行い、得られた黒液の pH を段階的に下げながらリグニンを沈殿物として逐次回収した（表Ⅲ-2.2.2.7-15 上図）。pH11 フラクションは炭水化物類が多く含まれていたために、沈殿物中のクラートンリグニン(KL)量は 37.4%と低い値であった。これ以外のフラクションは、KL 量が 80%以上のリグニンを主体とするフラクションであった。リグニン収率は、pH5 の 7.5%に対し pH2 では 0.6%であったことから、黒液の pH 調整によりリグニンを沈殿物として回収する場合には、pH5 以降の酸性化は効率的ではないと考える。尚、本手法により回収されたりグニンの全収率は、スギチップ中に含まれる KL の約半分である 51.8%であった。

ソーダ AQ 蒸解（蒸解 1、120 分蒸解）黒液から pH 調整により逐次回収されたリグニンフラクション（表Ⅲ-2.2.2.7.2-1 上）は、pH が低い画分から回収されたリグニンほど低分子量であった。pH5 フラクションの平均分子量は、pH10 フラクションの約 8 割であった。しかし、液比 5 の蒸解 1 は先に示した液比 34 でのソーダ AQ 蒸解における黒液回収リグニンの平均分子量と比較してかなり高く、pH 分画しても低分子リグニンを得ることは困難であった（表Ⅲ-2.2.2.7-15 下図）。

成果の意義

ソーダ AQ 蒸解中の酸素酸化によるバニリン生成、または回収リグニンのニトロベンゼン酸化によるバニリン生成量を評価指標として、低分子化されやすいリグニンを得る手法の探索を行った。アルカリ酸素酸化中のバニリン生成量から、極めて高い液

比（例えば液比 34）での蒸解において、低分子化に適すると推定されるリグニンを得られることが判った。この高液比を既存のソーダ AQ 蒸解に適用したところ、黒液回収リグニンの GFC 分析により推定した平均分子量で 2317(PSSA 換算、PS 換算で 1170)を得た。さらに、液比 5,10 およびアルカリ添加量 40,120%（対チップ）といった製紙用実機設備で対応できる範囲の蒸解条件での検討も行ったが、液比 34 を超える低分子化は得られなかった。以上のことより、製紙プロセスのクラフト蒸解に準じた通常のソーダ AQ 蒸解条件での成分分離の一部を液比 34 のような高液比プロセスに移し、低分子化用リグニンを別途製造するプロセスの検討が必要と思われる。

1-3-3 リグニンの高温高圧処理による低分子化（京都大学）

研究開発項目 1-3-3-1：粗リグニンの過酸化水素化改質による化学原料化（関西大学）

本研究開発項目においては、アルカリ蒸解から得られた粗リグニンを低分子化することにより樹脂原料をはじめとした化学原料へ転換可能することを目的とした。既往の研究により、高温高圧条件下において希薄過酸化水素水を用いリグニンスルホン酸から数分の反応時間で有機酸を多量回収することが可能であることがわかっている。そのメカニズムとして、リグニンの脂肪族側鎖からはギ酸や酢酸を、芳香環は一部が開環されながらコハク酸へ酸化分解されると推定している。このように、過酸化水素による低分子化自体は確実に進行するものと考えられる。キーポイントは過酸化水素の濃度と反応温度および反応時間を緻密にコントロールすることである。リグニンを脂肪酸まで分解するのではなく、芳香環を残したまま低分子化を達成することが望まれる。そこで、実験条件としてアルカリ性と中性の液性のもと過酸化水素濃度と温度を変化させながら、リグニンの低分子化を試みた。

まず、アルカリリグニンに含まれるアセトン不溶分を低分子化してアセトン可溶分に転換できるかについて調べた。リグニン 1 g に対して 30 wt%過酸化水素水を 0.5 ml 添加すると、リグニンの炭素原子約 10 mol に対して過酸化水素が放出する酸素原子 1 mol を反応させることに相当する。この結果、過酸化水素添加量の増加に伴い、酸化処理固体が減少した。これは、過酸化水素量が増えることでリグニンの分解を促進させる活性酸素種の発生も増加し、リグニンの酸化分解が進んだためと考えられる。また、酸化改質によりアセトン不溶分から可溶分へ最大 24.6 %の収率で転換できており、このことから低分子化が確認できる。実際にこのアセトン可溶分を GPC により分子量分布を測定した。また、平均分子量も算出した。その結果、過酸化水素添加量の増加に伴い、低分子化が進行した。このように中性での過酸化水素による酸化分解は、酸性物質が生成し 24 h の反応時間において比較的ゆっくりとした反応速度で分解が進行した。同じ温度域でアルカリ条件下で実施したところ、収率と分子量に同様の傾向がみられたが、過酸化水素が速く消費され長時間の反応は必要ないので 100 °C 以上のより高温域で短時間の酸化分解を試みた。

アルカリリグニン約 1 g と、アルカリ条件下、30 wt%過酸化水素水 0.5~5 ml を加えた。反応後の溶液を中和し、析出した酸化処理固体のろ過を行った。得られた酸化処理固体を常温のアセトン抽出操作を行い、アセトンを留去しアセトン可溶分を得た。

結果の中で最も収率よく低分子化できた条件では、100 °C程度の温度域で収率約 60%であった。未処理からのアセトン可溶分収率は 52%であったことを考慮すると、アセトン可溶分収率が増加することがわかる。一方で、分子量分布に関しては、未処理のピークトップが分子量 5000 付近から、どちらの温度の処理リグニンも分子量 2000 から 2500 付近に低分子側へシフトした。また、これらの低分子リグニンの樹脂化反応性を調べたところ、問題なく硬化反応熱が確認できた。よって、アルカリ条件下の酸化分解により、目標とした 30%以上の収率で樹脂化可能な低分子リグニンの回収を達成した。

研究開発項目 1-3-3-2：有機溶媒を利用した粗リグニンの化学原料化（京都大学）

本研究開発項目に関しては目標値を大きく上回って達成している。粗リグニンの低分子化に際して、有機溶媒のリグニン溶解力とルイス酸触媒 AlCl_3 のリグニン分解力の相乗効果を期待して併用を検討した。有機溶媒として 50 wt%のアセトン、メタノール、エタノールを選定し 180 °C、60 min で反応を実施した。その際触媒である $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の添加量を試料である粗リグニン重量に対して 0（無添加）、20, 60, 100 g/100g-sample（以降 wt%と表記）と変更した。結果、全般的に触媒の利用による可溶リグニン収率の急激な変化は見られず、添加量増加に伴いメタノールを用いた場合は減少、エタノールを用いた場合は増加、アセトンを用いた場合は変化なしという結果であった。目標収率の 30 wt%については、エタノールでは触媒 60 or 100 wt%添加時（それぞれ 31.0, 38.1 wt%）、アセトンでは全ての条件において(全て 80 wt%以上)達成した。

得られた有機溶媒可溶リグニンの数平均分子量を表 III-2.2.2.7-17 に纏める。リグニンを樹脂の原料として利用する場合は主に数平均分子量が 1,000 程度あるいはそれ以下の成分から成ることが望ましいとされる。全ての有機溶媒に関して触媒の添加量を増加するにつれて得られる可溶リグニンの分子量が減少する傾向にあると判断できる。アルコールを用いて触媒を加えた場合、アセトンと比較して可溶リグニン収率は十分であるとは言い難いが、得られた成分は総じてより低分子の成分であった。この要因の一つとして、アルコールとアセトンの溶解度の違いが挙げられる。50 wt%アセトンを使用した場合は常温においても粗リグニンの 85 wt%以上を可溶化したため、加熱や触媒添加により得られる可溶リグニンに関しても高分子の成分を多く可溶化した一方、アルコールを用いた際は低分子の成分を選択的に可溶化したと考えられる。加えて、アルコールを溶媒とした際は一部リグニンの加熱縮合に関与するエノール中間体をトラップし、縮合が防止されたことも原因であると考えられる。

表Ⅲ-2.2.2.7-17 各有機溶媒可溶分の数平均分子量

AlCl ₃ 添加量 [g/100g-sample]	Methanol	Ethanol	Acetone
0	1,207	1,289	2,248
20	1,119	1,356	2,212
60	1,061	1,036	2,142
100	895	1,009	1,891

以上、検討した条件において 50 wt%エタノールを用いて 180 °C、60 min で粗リグニンと 1:1 の重量比で触媒 AlCl₃・6H₂O を添加した際に、数平均分子量が 1,000 程度の低分子リグニンを目標値 30 wt%を上回る 38.1 wt%の収率で得ることに成功した。

2.2.2.7.3 一貫プロセスシステム評価と LCA 解析

(1)背景と目的

本 PJ では、H30 年度からベンチスケールでの一貫プロセスの実証試験を行う。そのため、H29 年度までに実証試験に移行する一貫プロセスを構築する必要があるが、各成分技術の現状の成果に基づいて一貫プロセスの最適化を本グループで行う。現状のラボスケールの結果に基づいて、システムシミュレーションによって実用化レベルでの物質収支、エネルギー収支を試算し、経済性を評価する。システムシミュレーションで得られた物質収支、エネルギー収支から、各工程の CO₂ 排出量等の試算を行うとともに、本一貫プロセスが市場に導入された場合の他産業への波及効果を分析する。

(2)位置付け、目標値

表Ⅲ-2.2.2.7-18 研究開発目標と根拠

研究開発項目	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
1-4-1 一貫プロセスシステム評価	15 種類の要素技術に関して、コストの設備容量依存性を考慮した詳細な入出力モデルを構築する。 複数の最適解候補を導出できるプロセス合成法を提案し、様々な条件下での最適解の候補を提示する。	システム構築のボトルネックとなっている要素技術を導出し、今後必要となる要素技術あるいは要素技術の改良方向を提示できるシステムを構築する。	—
1-4-2 LCA 解析	想定される一貫プロセスの各工程の CO ₂ 排出量を求めるとともに、産業評価用データベースを用いて一貫プロセスの産業構造解析を試みる。	一貫プロセスの実証試験によって得られたデータを基に、産業構造評価も含めた LCA 分析を行う。	—

(3)全体計画

H30 年度からのベンチスケールでの一貫プロセス実証試験を行うため、経済的、環境的な観点から一貫プロセスを構築する必要がある。そのため、現在開発中の各成分利用技術の基礎データに基づいて、商業レベルを想定した一貫プロセスのシステムシ

ミュレーションを行い、成分利用技術の経済的な評価を行う。また、システムシミュレーションで得られたデータに基づいて LCA 分析を行い、温暖化ガス排出削減量の試算等を実施する。これらの LCA データから産業評価用のデータベースを作成し、産業構造解析を試みる。

(4)実施体制

本プロジェクトにおける一貫プロセス各工程の基礎データに基づいて、商業規模での一貫プロセスのプラントを建築した場合の、一貫プロセス全体の物質収支、熱エネルギー収支に関するシステムシミュレーションならびに最適な物質フローの構築に関する研究を国立大学法人京都大学が行う。また、国立研究開発法人産業技術総合研究所において、一貫プロセスシステム評価から得られた一貫プロセスの物質収支ならびに熱エネルギー収支のデータを用いて、本一貫プロセスによる温暖化ガス排出削減量等の LCA 分析を行うとともに、産業評価用データベースを構築することにより、産業構造解析を行う。

(5)実施の効果（費用対効果、費用・売上・CO₂削減・省エネルギー等 @2030年度） 特になし。

(6)中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.7-19 第一中間目標と達成度

研究開発項目	第二中間目標 (平成 29 年度末)	研究開発成果	達成度※	原因・課題 と解決方針 ※未達の場合のみ
1-4-1 一貫プロセスシステム評価	15 種類の要素技術に関して、コストの設備容量依存性を考慮した詳細な入出力モデルを構築する。 複数の最適候補を導出できるプロセス合成法を提案し、様々な条件下での最適解の候補を提示する。	現在検討対象となっている 16 種類(中間製品を含む)に対して、詳細な入出力バランスを考慮したモデルを構築した。 また、最適構造を提示できる合成法を提示した。	△ (H30.3 達成見込み)	
1-4-2 LCA 解析	想定される一貫プロセスの各工程の CO ₂ 排出量を求めるとともに、産業評価用データベースを用いた一貫プロセスの産業構造解析を試みる。	一貫製造プロセスシステム評価から提供された物質・エネルギー収支に基づいて主要工程の GHG 排出量を推計した。産業評価用データベースの整備を行い、石油由来の樹脂製品の減産による産業影響を検討した。	△ (H30.3 達成見込み)	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.2.7-20 最終目標の達成可能性

研究開発項目	現状	最終目標 (平成 31 年度 末)	達成見通し
1-4-1 一貫プロセスシステム評価	現在検討対象となっている 16 種類 (中間製品を含む) に対して、詳細な入出力バランスを考慮したモデルが構築できている。今後、各モデルに対して鍵となるパラメータを設定し、それを変数として扱えるようにモデルを改良する。	システム構築のボトルネックとなっている要素技術を導出し、今後必要となる要素技術あるいは要素技術の改良方向を提示できるシステムを構築する。	「現状」で述べたモデルの改良を行っていくことにより、どこを改良することが効果的かを明確にすることができ、最終目標を満たすシステム構築が可能となる。
1-4-2 LCA 解析	一貫製造プロセスシステム評価から提供された物質・エネルギー収支に基づいて主要工程の GHG 排出量を試算するとともに、産業評価用データベースの整備を行い、産業影響評価を実施。	一貫プロセスの実証試験によって得られたデータを基に、産業構造評価も含めた LCA 分析を行う。	産業評価用データベースとして、物量連関表及び経済連関表を整備することにより、目標を達成できる見込。

(8)研究開発の成果と意義

1-4-1：一貫プロセスシステム評価

本研究開発項目では、まず要素技術担当各社に調査票を送付し、現状でのプロセス構成案をベースに物質収支、熱収支をについてについて調査した。調査対象は以下のプロセス(サブプロセス)である

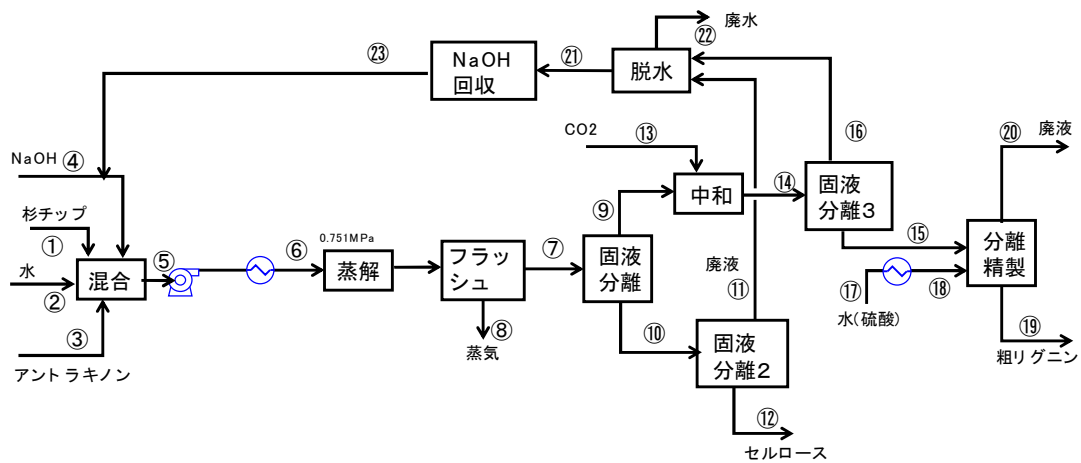
- ・アルカリ AQ 蒸解プロセス(杉)(ユーカリ)
- ・フェノール樹脂製造プロセス
- ・ポリオール製造プロセス (杉) (ユーカリ) (簡易モデル)
- ・レブリン酸メチル製造プロセス、およびそれからの γ -バレロラクトン(GVL)製造プロセス
- ・ヒドロキシメチルフルフラール (HMF)製造プロセス、およびそれからのスペシャリティポリマー製造プロセス
- ・エポキシ化リグニン製造プロセス
- ・オリゴ糖・セルロース糖併産プロセス
- ・デオキシシロイノソース (DOI)製造プロセス、およびそれからの 1,3,4-tris(glycidyl-oxy)benzene (TGB)製造プロセス
- ・ソルビトール製造プロセス、およびそれからのイソソルビド製造プロセス
- ・3 ヒドロキシプロピオン酸 (3 HP)製造プロセス

調査用紙の一部を、**図Ⅲ-2.2.2.7-15**に示す。図では連続用のシートを示したが、これ以外に、バッチ用のシートも準備し、連続、バッチ双方のプロセスに対応できるようにした。

一貫プロセス評価のためのプロセス情報シート(1:連続モジュール用)	
	コメント
モジュール名: 1) 溶解	メインシートのモジュールに対応
操作内容: 原料にアセトンを加え攪拌しながら溶解させる。	簡単に説明
操作温度: 300 [K]	単位を付ける
操作圧力: 100 [kPa]	説明がなければ絶対圧。単位を付ける
想定する装置形状: 攪拌翼、ジャケット付き連続槽型装置	
モジュールの主製品名: *** (下記流れ③)	
モジュールの主製品年間生産量: 10,000 [ton③/y]	
モジュールの主製品生産能力P: 1250 [kg③/h]	年間生産量を年間生産時間で割った値となる
モジュール内平均滞留時間: 1.5 [h]	生産能力に滞留時間をかけた値が装置容量
原料、あるいは製品単位あたりの発熱量: 100 [kJ/kg①]	基準を決め、発熱量を記す。
断熱時の想定温度変化:	前項目が不明なとき、こちらで示す。
必要ユーティリティ: 電力 * * * kW (攪拌モーター用)	設定処理能力での値。原料、製品の温度、圧力調整以外の必要ユーティリティを記入
設定生産能力での設備コストA: 10000 [万円]	上位サブプロセスで設備コストが与えられていれば不要
単位能力増に対する設備コストの増加B: 0.5 [万円/(kg製品③)/h]	上位サブプロセスで設備コストが与えられていれば不要
関与流れ数: 4	
流れ①	
名称: 原料粗リグニン	
形態: 固液混相	
流量: 2000 [kg/h]	前に与えたモジュールの生産能力での流量
温度: 300 [K]	モジュールの操作温度と差があれば、加熱、冷却を、情報整理側で付加
圧力: 100 [kPa]	モジュールの操作圧力と差があれば、昇圧、減圧を、情報整理側で付加
制約条件: 杉由来であること。	利用可能制約があれば記述
価格: *** [円/kg]	外部からの流れ、外部への流れに対して記入
成分流量 [kg/h]	
1-1) 粗リグニン: 10000	
1-2) 水: 10000	

図Ⅲ-2.2.2.7-15 一貫プロセス評価のためのプロセス情報シート（連続用一部）

図Ⅲ-2.2.2.7-16 は、杉チップからのアルカリ AQ 蒸解の工程図の例である。このような工程図と各企業提供の情報シートのデータをもとに、各工程について、物質収支、熱収支、必要設備規模を考え、基準となる生産量に対してプロセス全体の物質収支、熱収支、経済収支を導出した。



図Ⅲ-2.2.2.7-16 アルカリ AQ 蒸解(杉) のプロセスフロー例

検討の結果、多くのプロセスで副原料である薬品や熱の再利用が不可欠であるとの結果が得られ、それらを追加することで最終フローとした。例えば、**図 III-2.2.2.7-16**のプロセスでは、**図中②**の流れへの NaOH の回収と再利用が収益に大きく影響しており、**⑩**への流れへの NaOH 混入量を減らすことが重要である。また、**⑧**のフラッシュにより回収された熱を有効利用することも重要となる。

このような各工程での検討後、杉、ユーカリについて一貫プロセスを構築した。検討したプロセスを**図 III-2.2.2.7-17**に示す。

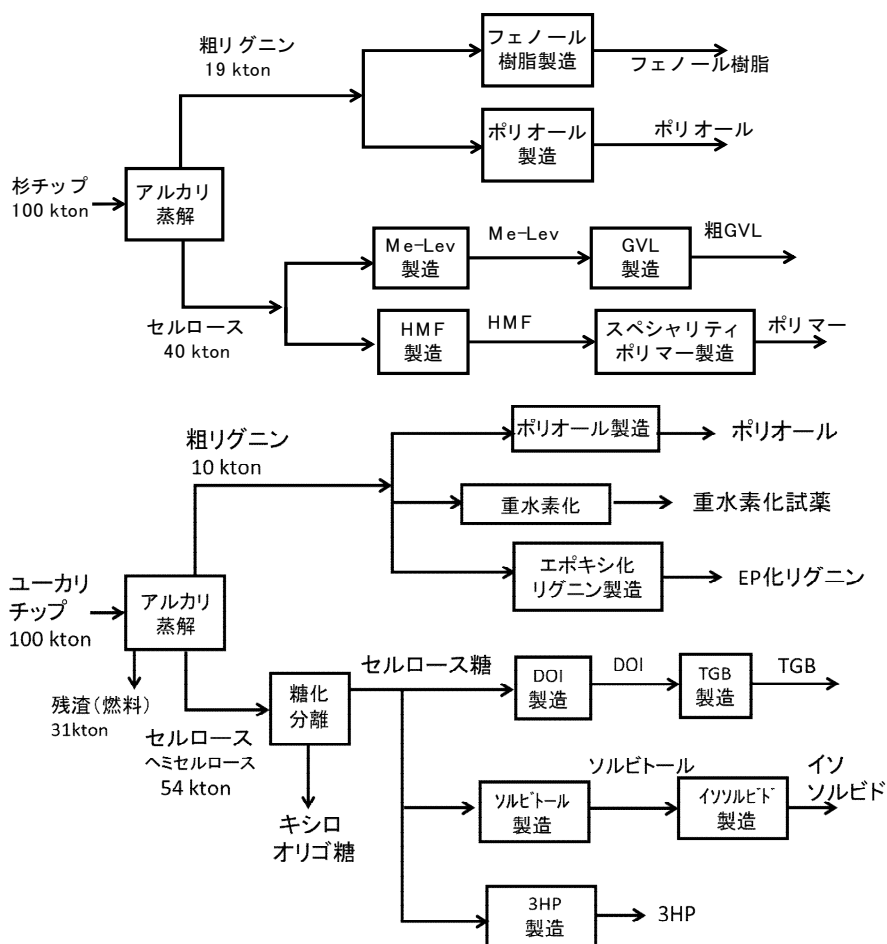


図 III-2.2.2.7-17 一貫プロセスの候補（上：原料杉チップ、下：原料ユーカリチップ）

なお、重水素化試薬製造に関しては、想定処理量が少ないため、一貫プロセスとして評価からは省いた。**図 III-2.2.2.7-17**からわかるように、今回対象とした一貫プロセスは構造が簡単で有り、またプロセス間での薬品等の授受の可能性もない（廃液中の利用可能な薬品は、自プロセスで再利用可能）ため、スーパーストラクチャーを用いた解析を行うことなく、最適なプロセス構造を導出できる。すなわち、各プロセスに対して生産量の上限制約を満たす範囲で、単位原料あたりの利益を最も大きくするプロセスを採用すれば良いという結果になった。

現時点では、設備コストや製品収率の不確実性が大きい。そこで、各プロセスに対して使用原料量を定め一貫プロセス全体としての収支を求めた。その結果を以下の表

III-2.2.2.7-21、-22 にまとめる。杉を原料とした場合、簡略計算ではあるが、10 万トン/年（ドライベース）の原料に対し、27.8 億円の利益が得られるという計算になった。またその際の単純回収期間は、3.9 年であった。ユーカリを原料とした場合、簡略計算ではあるが、10 万トン/年（ドライベース）の原料に対し、32.9 億円の利益が得られるという計算になった。またその際の単純回収期間は、4.4 年であった。

データをより詳細化していく必要があるが、一貫プロセスとして利益が出るプロセス構築が可能であると考えられる。今後、設備コスト等がより高額となった場合に備え、ボトルネックになっている項目を指摘し、改善を促せるようなサポートシステムを今後構築をしていく予定である。

表 III-2.2.2.7-21 一貫プロセスの評価(杉)

プロセス(杉)	杉チップ (ton/y)	粗リグニン (ton/y)	セルロース (ton/y)	利益 (M ¥/y)
アルカリ蒸解	-100,000	19,000	40,000	2,780
フェノール樹脂製造		-7,000		
ポリオール製造		-12,000		
Me-Lev經由GVL製造			-38,000	
HMF經由スペシャリティポリマー製造			-2,000	

表 III-2.2.2.7-22 一貫プロセスの評価(ユーカリ)

プロセス(ユーカリ)	ユーカリチップ (ton/y)	粗リグニン (ton/y)	セルロース (ton/y)	セルロース糖	利益 (M ¥/y)
アルカリ蒸解	-100,000	10,000	54,000		4,186
エポキシ化リグニン製造		-1,500			
ポリオール製造		-8,500			
糖化分離			-54,000	34,560	
TGB製造				-10,000	
イソソルビド製造				-22,560	
3HP製造				-2,000	

1-4-2 : LCA 解析

一貫プロセスシステム評価から提供された、各工程での物質収支やエネルギー収支等のデータに基づき、一貫プロセスの主要工程にかかわる各種生産物の製造で生じる温暖化ガス排出量を試算した（一部プロセスは年度末までに推計見込）。さらに、年度末までのプロセス変更等に応じて、計算済みの GHG 排出量の推計値を更新し、精度を高めていく予定である。また、既存の競合化学品の製造プロセスの基礎データを収集し、それぞれの投入エネルギー・原料、副生産物等のデータを構築した。これにより、一貫プロセスで生産される各種化学品について、競合化学品製造時の温暖化ガス排出と比較し、一貫プロセスによる温暖化ガス排出量の削減効果を推計することが可能となった。加えて、産業間の連携等の産業構造分析が可能な産業評価用データベース（IDEA マトリックス）に一貫プロセスに関わる製品のデータを組み込み、社会影響評価が可能になるように改良した。ケーススタディとして、当該プロセスが導入さ

れることにより、化石資源由来樹脂の生産量が減少した場合の産業影響評価を実施した。

2.2.2.7.4 ソーダ蒸解初期および中期リグニンの性状評価

(1)背景と目的

スギのソーダ AQ 蒸解後期で単離したリグニンは分子量が高く、フェノール樹脂への高配合化が難しい。また、低分子化に寄与する β -エーテル結合に乏しく、縮合型に富む構造であるため、実用化に繋がる有効な低分子化法は未だ見出せていない。さらにアセトン等の有機溶媒抽出に替わる分画方法の開発を目的に黒液からリグニンを分離する炭酸ガス中和プロセスでの分画も試みた。しかしながら、析出したリグニンの分子量に経時で違いがなく、高分子と低分子リグニンが常時、共沈しており、期待した結果は得られなかった。そこで、針葉樹材でソーダ AQ 蒸解し、リグニンの縮合反応が十分に進行していないと考えられる蒸解初期、中期に溶出したリグニンの軟化特性を後期のものと比較する。

(2)位置付け、目標値

表Ⅲ-2.2.2.7-23 研究開発目標と根拠

研究開発項目	第二中間目標	最終目標	根拠
1-5 ソーダ蒸解初期および中期リグニンの性状評価	蒸解初期から中期に得られる黒液から低分子リグニンを取得し、その性状を調査する。	軟化温度 120℃以下、フェノール樹脂化で重合阻害のないリグニンを得る。	

(3)全体計画

2.2.2.7.1 アルカリ酵素蒸解の同項目に記載。

(4)実施体制

2.2.2.7.1 アルカリ酵素蒸解の同項目に記載。

(5)実施の効果（費用対効果、費用・売上・CO₂削減・省エネルギー等 @2030年度）

2.2.2.7.1 アルカリ酵素蒸解の同項目に含まれる。

(6)中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.7-24 第二中間目標と達成度

研究開発項目	第二中間目標 (平成 29 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
1-5 ソーダ蒸解初期および中期リグニンの性状評価	蒸解初期から中期に得られる黒液から低分子リグニンを取得し、その性状を調査する。	蒸解初期リグニンの性状を確認した。	△	目標とする軟化温度を達成するには更なる低分子化を必要とする。

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.2.7-25 最終目標の達成可能性

研究開発項目	現状	最終目標	達成見通し
1-5 ソーダ蒸解初期および中期リグニンの性状評価	蒸解初期び蒸解後期リグニンとは異なる構造的特徴を確認した。	軟化温度 120℃以下、フェノール樹脂化で重合阻害のないリグニンを得る。	構造的特徴に基づき、さらなる低分子化の手法を確立することが必要。

(8)研究開発の成果と意義

ラジアータパインを用い、蒸解温度に到達した直後(H ファクター200)から H ファクターを変えてソーダ AQ 蒸解 (NaOH 対チップ 23%、AQ 0.1%、170℃、液比 3) を行い、得られた黒液、および黒液からリグノブースト処理で得られた粗リグニンとそのアセトン抽出画分について表Ⅲ-2.2.2.7-26 に示す結果を得た。

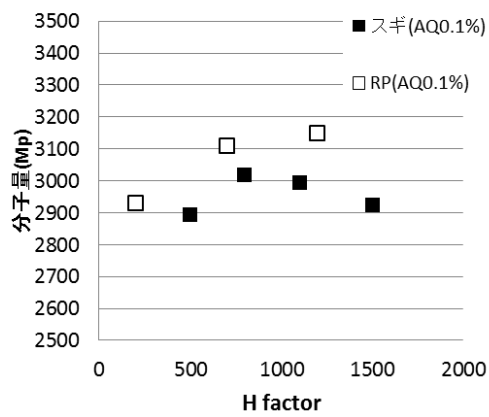
表Ⅲ-2.2.2.7-26 H ファクターとリグニンの性状

Hf	パルプの形状	黒液中のリグニン分子量(Mp)	炭酸処理後吸引ろ過性	粗リグニン分子量(Mp)	アセトン抽出率	アセトン抽出画分
						分子量(Mp)
200	チップのまま	2110	×	2930	54	2700
700	繊維が一部結束	2760	×	3110	60	2700
1200	パルプ化	2500	○	3520	63	3000

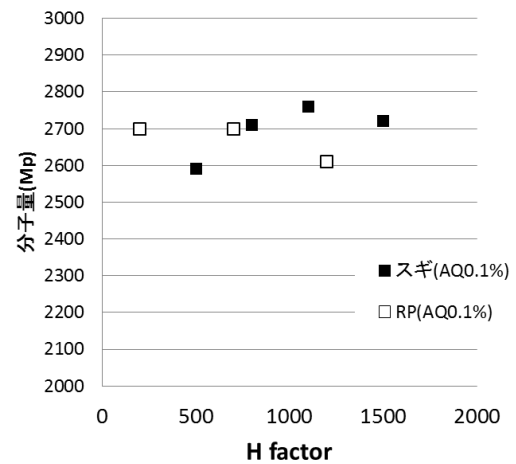
- ・黒液中リグニンの分子量は Hf200 がやや小さかった。
- ・黒液を二酸化炭素処理した後の吸引濾過性が異なり、H ファクター200、700 のリグニンは、H ファクター1200 と凝集状態が異なると考えられた。
- ・粗リグニンの分子量やアセトン抽出率は H ファクターが大きくなるとやや増加したが、顕著な違いはなかった。
- ・アセトン抽出画分の分子量はほぼ同等だった。

さらにスギを用い、ラジアータパイン (RP) と同様の蒸解実験 (NaOH 対チップ 23%、AQ 0.1%、170℃、液比 3) を行い、すべての黒液を硫酸で pH2 に調整してリグニンを分離し、性状を比較した。

- ・黒液を硫酸で pH2 に調整して分離したリグニン (以下、硫酸 pH2 粗リグニン) (図Ⅲ-2.2.2.7-18) や、そのアセトン可溶画分の分子量 (図Ⅲ-2.2.2.7-19) に、明確な H ファクターの影響やラジアータパインとの違いはなかった。



図III-2.2.2.7-18 硫酸 pH2
粗リグニンの分子量



図III-2.2.2.7-19 アセトン可溶画分
リグニンの分子量

続いて、ラジータパインの蒸解（NaOH 対チップ 23%、AQ 0%、170℃、液比 3）初期リグニンの構造的特徴を 2D NMR により調べた（図III-2.2.2.7.4-3）。

- ・ Hf200 の黒液から得られた pH2 粗リグニン（初期リグニン）は、Hf1200 の pH2 粗リグニン（後期リグニン）にはない、 β -O-4 結合のシグナルが検出された。
- ・ 初期リグニンをアセトン抽出したところ、アセトン可溶・不溶の各画分で β -O-4 結合、ビニルエーテル結合のシグナル強度に大きな違いはなかった。

2.2.2.8 セルロースグループ、平成 28 年度以降の概要及び成果

(1) グループの概要

アルカリ蒸解法にて得られる安価なセルロースを原料とする、化学品の一貫製造プロセスを開発する。対象とする化学品製造プロセスを以下に示す。

・セルロース等からレブリン酸又はそのエステルを経て、 γ -バレロラクトン (GVL) に到るまでの一貫製造プロセス確立のための要素技術の検討、及び 4-ペンテン酸メチル(4-MP)までの簡易評価を行い、各工程の収率等からコスト評価を行う。

・セルロース等からヒドロキシメチルフurfural (HMF)、スペシャリティーポリマー用モノマー、スペシャリティーポリマーまでの一貫製造プロセスのための要素技術を検討し、各工程の収率等からコスト評価を行う。得られたポリマーについては物性評価を行い、有用性を検証する。

このようにして得られた結果から、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があるとの見通しがあるものの開発候補を絞り込むための検証を行う。

(2) グループの成果

(京大、産総研つくば、宇部興産)

フミン質抑制がレブリン酸収率向上のポイントであることを踏まえ、金属塩化物を添加した硫酸二段法により原料スギ基準でレブリン酸収率 24.7wt%を達成した。セルロースからのメタノール中でのレブリン酸メチル合成において大きな影響を及ぼすと考えられていた水分子の存在の影響を検討し、原料重量比にして 25%程度の水分添加率では反応成績に影響を与えないことを明らかにした。また 2-1-1-3(b)で開発された反応系について、セルロースからレブリン酸メチルへの各反応経路における反応速度定数を算出し、副生成物を抑制するための温度条件に関する指針を示した。今後は解析結果に基づき、反応成績を向上するための温度・濃度条件や原料の形状の影響などを検討する。

レブリン酸メチル合成において、開発したアルミニウムスルホン酸系触媒の反応活性種に対する検討を行なった。エレクトロスプレーイオン化質量分析計を用いた分析により、反応溶液中でアルミニウムスルホネート錯体が生成し、ルイス酸として作用していることが判明した。本触媒系のセルロースおよび糖に対する反応性を比較した結果、糖を原料とするよりもセルロースを直接原料とした方が高い収率を与えることが分かった。また、触媒系の一部を固定化したパルプ原料用の新規触媒系を開発し、日本製紙より提供されたソーダ AQ 蒸解パルプ (グルコース含有量 83.9%) からレブリン酸メチル収率 81mol%を達成した。

絞り込まれた前処理技術より得られたソーダ AQ パルプから、レブリン酸メチル合成の触媒反応プロセス開発と反応スケールアップに向けた検討を行った。ハンドリング性向上、触媒系の最適化による反応温度の低温化によ

り、レブリン酸メチル収率 90mol%を達成した。ラボスケールにて取得したレブリン酸メチルを分離・精製し GVL 合成反応にてその品質を評価した。粗レブリン酸メチルを原料として GVL 合成触媒の連続評価（空時収率 $>200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cat}\cdot\text{h}^{-1}$ 、1500 時間）を実施し、空時収率・活性低下率等から触媒性能を満足することを確認した。また、一貫製造の実証としてソーダ AQ パルプ由来レブリン酸メチルから合成した GVL を原料に、エンブラ用モノマーを合成し、モノマーの品質を評価できた。今後はスケールアップ検討を行い、ベンチ製造（キログラムスケール）に取り組む予定である。

・（ユニチカ、産総研東北）

各プロセスでの要素技術の開発とともに、各プロセスを連結した一貫合成の開発を実施した。

HMF 合成プロセスの要素技術開発としてアルカリ AQ 蒸解法で得られたパルプを原料とした HMF 合成の開発を行った。その結果、セルロースからの収率が 40%であることが分かった。これより、HMF 合成プロセスとして出発原料としてはパルプと糖液のどちらが望ましいかの比較を行ったところ、パルプからでも糖からでも収率から試算される原料費は同等であるため、より上流側のパルプが有利であることが分かった。今後はパルプから得られたモノマーを、低コストで簡便に単離精製する技術の開発を進める。

HMF からモノマー合成プロセスでの要素技術の開発として、このプロセスに含まれる各段階での反応条件について最適化を行った。その結果、不均一系触媒を用いて酸素を酸化剤とする触媒的酸化反応（収率 98%以上）における触媒リサイクル性改善が達成できたことに加え、還元反応におけるフラン環の副反応を抑制することで収率向上がおこなえ、試薬 HMF からのモノマー収率が 80%以上（HMF 基準）となる条件を見出すことが出来た。

モノマーからポリマー重合プロセスでの要素技術の開発として、各種重合条件の検討を行うことで M_n が 5k 以上、組み合わせる他のモノマー種を選択することで T_m が 200℃以上となるポリマーが得られた。

一貫製造技術の開発として、実験室レベルにて、HMF から合成したモノマーを用いて重合を行い、試薬モノマーと同程度の重合度および耐熱性であることを確認した。また、パルプを出発原料としたポリマーまでの一貫合成も実施しており、HMF 合成とモノマー合成のプロセス連結について改善していく。今後の予定としては、コスト評価を念頭において、パルプ又は糖からポリマーまでの一貫製造プロセスの検証を実施するとともに、ポリマー特性の評価を進めていく。

2.2.2.8.1 エンプラ用モノマー

(1)背景と目的

非可食性バイオマスの成分分離とその利用は試みられているが、リグニン、ヘミセルロース、セルロースの一部利用を目的としており、石油由来原料製品にコスト面で対抗できない場合が多い。そのため、各成分が化学品原料につながる要素技術を開発し、全体コストダウンを図ることが重要である。

本項では、アルカリ蒸解法から得られる安価なセルロースを原料とする、化学品一貫製造プロセスを開発する。具体的には、セルロース等からレブリン酸又はそのエステルを経て、 γ -バレロラクトン(GVL)に至るまでの一貫製造プロセス確立のための要素技術の開発、及び、4-ペンテン酸メチル(4-MP)までの簡易評価を行い、各工程の収率等からコスト評価を行う。これにより石油由来原料と同等以上の性能でコスト競争力が可能なプロセスを目指す。

(2)位置付け、目標値

非可食性バイオマスの主成分であるセルロースからレブリン酸又はそのエステル変換触媒プロセス及びそれらから GVL 変換触媒プロセスを提案し、下表に研究開発目標と根拠を示す。

表Ⅲ-2.2-2.8-1 研究開発目標と根拠

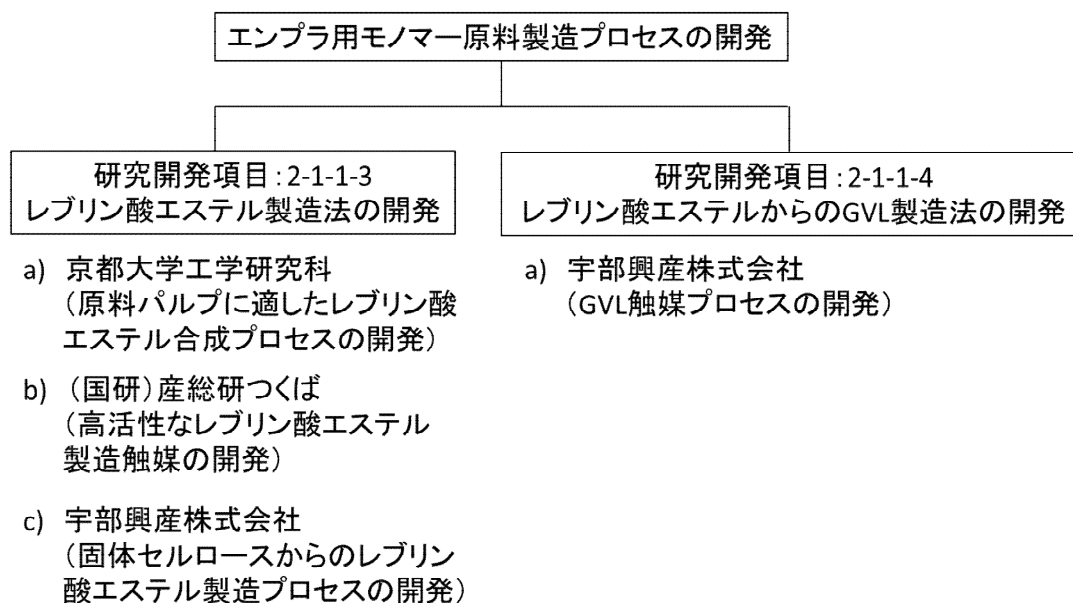
研究開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
2-1-1-3(a) 原料パルプに適したレブリン酸エステル合成プロセスの開発 (京都大学)	原料中の α セルロース基準でレブリン酸収率 80 % (原料(スギ)基準では 22wt%)	木質バイオマス基準でレブリン酸収率 24wt% (スギ)、26wt% (ユーカリ)	セルロースからレブリン酸 (又はレブリン酸エステル) 目標コスト 100 円/kg を達成	エンプラ用モノマー原料としてのレブリン酸 (又はレブリン酸エステル) の目標コスト (100 円/kg) をもとに算出 (セルロースは 45 円/kg と仮定)
2-1-1-3(b) 高活性なレブリン酸エステル製造触媒の開発 (産総研つくば)	同上	同上	同上	同上
2-1-1-3(c) 固体セルロースからのレブリン酸エステル製造プロセスの開発	同上及びレブリン酸製造プロセスに関する簡易評価 (設備・コスト等)	木質バイオマス基準でレブリン酸収率 24wt% (スギ)、26wt% (ユーカリ)	レブリン酸コスト 100 円/kg 以下で製造するプロセス開発	同上

(宇部興産)				
2-1-1-4(a) レブリン酸から GVL 製造法の確立とエンプラ用モノマー原料への展開 (宇部興産)	木質系バイオマスから想定される一貫製造プロセスによるエンプラ用モノマー、GVL 収率 70% (レブリン酸基準で 80%)	セルロース基準で GVL 収率 85%	GVL コスト以下で製造するプロセス開発	GVL の目標コストをもとに算出

(3)全体計画

技術開発項目2 2-1:セルロース利用	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度	平成29年度	平成30年度	平成31年度
エンプラ用モノマー原料製造プロセスの開発 レブリン酸製造技術 GVL製造技術 品質向上技術		触媒開発、条件検討 触媒開発、条件検討	第一中間目標の達成	触媒絞込み、分離回収 触媒ライフ評価 簡易FS	第二中間目標の達成	実用化検討 モノマー誘導評価	最終目標コスト達成 可能性の確認

(4)実施体制



(5)実施の効果 (費用対効果、費用・売上・CO₂削減・省エネルギー等@2030年度)

GVL から誘導されるエンプラ用モノマー10万トン/年規模にて算出。

売上高：210億円

CO₂削減量：7万トン/年 (プロセス転換)

ベンゼン削減量：8万トン/年 (原料転換)

(6)中間目標の達成度

平成 29 年度までの目標と達成度を下表に示す。

表Ⅲ-2.2-2.8-2 第二中間目標と達成度

研究開発項目	第二中間目標 (平成 29 年度 末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方 針 ※未達の場合のみ
2-1-1-3(a) 原料パルプに適 したレブリン酸 エステル合成プ ロセスの開発 (京都大学)	木質バイオマス基 準でレブリン酸収 率 24wt% (ス ギ)、26wt% (ユーカリ)	高濃度硫酸で可溶化後 希硫酸処理する方法 (硫酸二段法)と塩化 物触媒の添加により原 料(スギ)基準で 24.7 wt%を達成	○	
2-1-1-3(b) 高活性なレブリン 酸エステル製 造触媒の開発 (産総研つく ば)	原料中の αセル ロースから 90%の レブリン酸エステル収率 (スギ原料基準で 24wt%)	触媒系の一部を固定化 したパルプ原料用の新 規な触媒系を開発し、 パルプの αセルロース からレブリンメチル収 率 81mol%。	△	触媒およびプロセス の改良により達成見 込み。
2-1-1-3(c) 固体セルロース からのレブリン 酸エステル製造 プロセスの開発 (宇部興産)	原料中の αセル ロースから 90%の レブリン酸エステル収率 及びレブリン酸製 造プロセスに関す る簡易評価(設 備・コスト等)	セルロース可溶化し、 ハンドリング容易且つ 反応温度の低温化によ る収率達成	△	触媒開発による反応 性の向上 レブリン酸エステル の精製検証によるコ スト試算の精度
2-1-1-4(a) レブリン酸から GVL 製造法の確 立とエンプラ用 モノマー原料へ の展開 (宇部興産)	木質系バイオマス から想定される一 貫製造プロセスに よる GVL 収率 85%、品質評価	一貫製造により GVL 収率 85%達成 得られたモノマー原料 の品質評価できた	○	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7)最終目標の達成可能性

最終目標と達成可能性を下表に示す。

表Ⅲ-2.2-2.8-3 最終目標の達成可能性

研究開発項目	現状	最終目標 (平成 31 年度 末)	達成見通し
2-1-1-3(a) 原料パルプに適 したレブリン酸エス テル合成プロセス の開発 (京都大学)	セルロースを原料としたレブリン 酸メチル製造の反応モデルの 構築および反応速度解析の達成	セルロースからレ ブリン酸(又はレ ブリン酸エステ ル)目標コスト 100 円/kg を達成	フミン質生成速度 を明確にすること で、これを抑制す る塩化物触媒と最 適条件の組み合わ せにより達成可能

2-1-1-3(b) 高活性なレブリン酸エステル製造触媒の開発 (産総研つくば)	日本製紙より提供された前処理パルプ(グルコース含有量 83.9wt%)から収率 81%でレブリン酸メチルを合成する新規触媒を開発。触媒系を一部固体触媒化することにも成功。	同上	原料高濃度化、酸触媒コスト低減化(使用量削減・回収・再利用)、レブリン酸(又はエステル)収率改善の為の触媒及びプロセス改良が目標達成に不可欠
2-1-1-3(c) 固体セルロースからのレブリン酸エステル製造プロセスの開発 (宇部興産)	固体シートを可溶化することで、連続取扱可とした固体触媒の適応により、反応性改善、収率 90%達成 精製プロセス改良と評価	レブリン酸コスト 100 円/kg 以下で製造するプロセス開発	固体触媒コスト(再利用)とレブリン酸エステル精製プロセス改良により目標達成の見通しあり
2-1-1-4(a) レブリン酸から GVL 製造法の確立とエンプラ用モノマー原料への展開 (宇部興産)	レブリン酸メチルの選択還元 STY >200 g·L ⁻¹ ·cat·h ⁻¹ 、>1500h 実証 レブリン酸経由 GVL の一貫製造プロセスからモノマーの品質評価できた	GVL コスト以下で製造するプロセス開発	ラボスケールでの触媒性能は満足 自社類似のプロセス適応可能性大

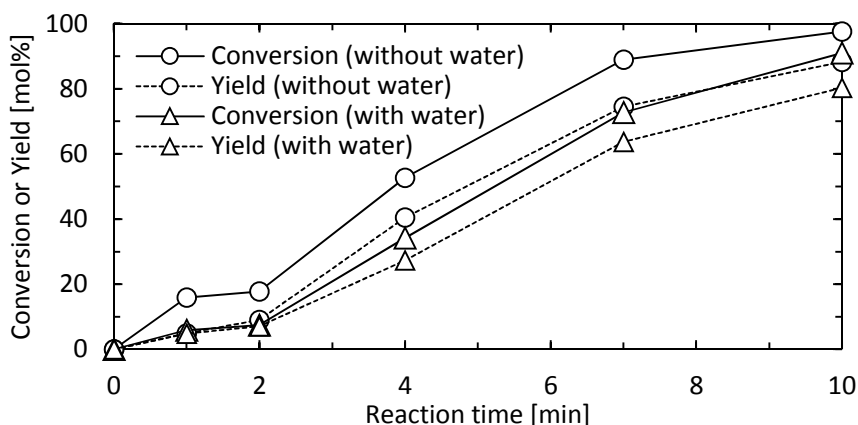
(8)研究開発の成果と意義

項目 2-1-1-3(a) : 原料パルプに適したレブリン酸エステル合成プロセスの開発 (京都大学)

本研究開発項目に関しては第一中間目標値を達成している。以前に本プロジェクトにおいてレブリン酸製造に有効な硫酸二段法を提案すると同時に、フミン質の抑制が収率向上のポイントであると報告した。この点を踏まえ、硫酸二段法に触媒として種々の金属塩化物を添加し副生成物の抑制を図った。触媒を使用しない場合ではスギを原料として 180 °C の処理により 22.0 wt% の収率でレブリン酸が得られたが、塩化アルミニウムを触媒とすることでその収率は 24.7 wt% に向上し、第一中間目標の達成に至った。一方で、研究開発項目 2-1-1-3(b)においてより高い収率でレブリン酸エステルが得られる反応系が開発され、本研究開発項目では平成 27 年度以降そちらの手法を反応速度解析を通して支援することにより更なる高効率製造を試みることにした。

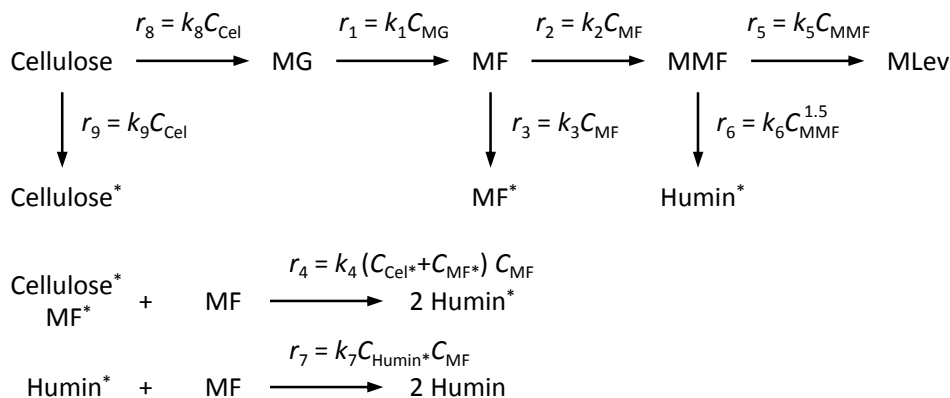
該当の反応系はメタノール中でセルロースを処理することによりレブリン酸メチルを得るものである。この反応系ではセルロースあるいはグルコースの水酸基の一部をメチル化することで保護し、フミンへと重合する反応が抑制可能になると考えられる。水中ではグルコース→フルクトース→HMF→レブリン酸へと反応するが、メタノール中では各化合物が随時メチル化してメチルグルコシド (MG) →メチルフルクトシド (MF) →メトキシメチルフルフラール (MMF) →レブリン酸メチル (Me-Lev.) の反応経路に入り込む形となる。反応経路において MF から MMF への反応の際に脱水を伴い、MMF から Me-Lev.への反応には水和を伴う。しかし、提案法では初期に仕込む溶媒はメタノールのみで、MMF から Me-Lev.への水和反応が律速段階になることが予想される。これに伴い、反応場の水の存在が収率に与える影響を検討した。MMF を反応原料とした場合の水の有無による

Me-Lev.収率の差異を図Ⅲ-2.2-2.8.1-1 に示す。MMF を原料とした場合、水を添加することで反対に Me-Lev.収率が減少した。その他の生成物を同定したところジメチルエーテルの生成が確認され、メタノール二分子の脱水により反応場に水が供給されることが明らかとなった。初期から水を添加した場合はその量が過剰であると MMF が水中に溶け込み、脱メチル化が起こったことで収率が減少したと考えられる。一方、MG を原料とした場合は水の影響は小さく、25 %程度までの水分の存在であれば収率に大きな影響を及ぼさないことが明らかとなった。



図Ⅲ-2.2-2.8.1 水の有無による MMF からの Me-Lev.収率の変化
(180 °C、MMF : 0.2 g、メタノール : 10 mL、水添加時 : 0.05 mL)

以降の実験、速度解析の繰り返しにより本反応系を図Ⅲ-2.2-2.8.1 に示すような反応モデルで表すことにより原料濃度や温度を変更しても解析値と結果が良好に一致することを確認した。結果の一例を図Ⅲ-2.2-2.8.2 に示す。この際の各反応速度定数の頻度因子、活性化エネルギーは表Ⅲ-2.2-2.8.3 のように表される。得られた結果から判断すると、フミンの抑制には前半のセルロースから MG への反応を高温で、後半の MF から MMF への反応を低温で操作することが望ましいことが示唆された。一例として、全て 180~200 °C 程度の一定温度で操作した場合と比較して、初期温度を 220 °C とし、MG の収率が極大となった時点で 180 °C に変更した場合は収率が 1~2 %程度向上した。



図Ⅲ-2.2-2.8.2 セルロースから Me-Lev.への考案反応モデル

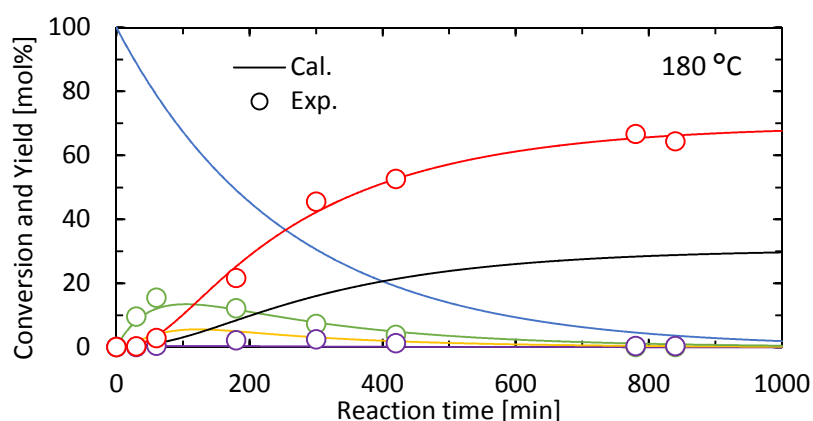


図 III-2.2-2.8-3 Cellulose を原料とした実験結果と解析値の比較 (Cellulose : 0.4 g、メタノール : 20 mL)

(青 - Cellulose、緑 - MG、黄 - MF、紫 - MMF、赤 - Me-Lev.、黒 - Humin)

表 III-2.2-2.8-4 各反応速度定数の頻度因子と活性化エネルギー

頻度因子*	活性化エネルギー	頻度因子*	活性化エネルギー		
k_0	E [kJ mol ⁻¹]	k_0	E [kJ mol ⁻¹]		
k_1	1.35×10^{11}	111.5	k_6	4.78×10^6	59.5
k_2	3.73×10^8	86.9	k_7	4.63×10^9	83.6
k_3	4.55×10^9	103.6	k_8	1.68×10^{13}	134.7
k_4	1.01×10^{10}	87.9	k_9	4.11×10^8	102.4
k_5	3.03×10^5	50.5			

*頻度因子の単位 : $k_1, k_2, k_3, k_5, k_8, k_9$ - min⁻¹, k_4, k_7 - L mol⁻¹ min⁻¹, k_6 - L^{0.5} mol^{-0.5} min⁻¹

以降の課題としては、構築モデルは実験結果を良好に再現できるものの不完全な部分も存在するため、より正確なモデルへと改良することで精度の向上を目指す。加えて、パルプを原料として反応を実施し、構築モデルに基づきどのようなパルプ形状や攪拌状態であれば反応律速条件下で操作可能かを検討する。最終的に反応器形状や温度、濃度などの詳細検討を通して目標値を達成可能な最適な反応プロセスの提案につなげる。

項目 2-1-1-3(b) : 高活性なレブリン酸エステル製造触媒の開発 (産総研つくば)

H27 年度までにルイス酸として一般的なアルミニウム化合物、ブレンステッド酸として有機スルホン酸化合物を組み合わせた触媒系により、各種前処理原料から高収率でレブリン酸メチルを合成できることを見いだした。

本項目では、まず本触媒系の反応機構を解明するため、反応溶液中の触媒活性種の検出に着手した。エレクトロスプレーイオン化型質量分析計を用いた分析により、反応溶液中で $\text{Al}(\text{acac})_3$ と TsOH より $\text{Al}(\text{OTs})_3$ が生成し、ルイス酸として作動していることが示唆された。反応機構としては以下のように考えられる。即ち、セルロースはメタノール中でブレンステッド酸であるスルホン酸化合物により加溶媒分解され、さらに系中でアルミニウム化合物とスルホン酸化合物より生成したアルミニウムスルホネートがルイス酸として作動して、セルロースの加溶媒分解により生成した糖をレブリン酸メチルへと変換する。

これらの成果については、国際学会(International Symposium on Catalytic Conversions of Biomass)の招待講演として発表し、また英国王立化学会の国際誌 RSC Advances 誌にて発表した(RSC Adv., 6, 65119 (2016))。

この触媒系を用いて日本製紙より提供されたソーダ AQ 蒸解パルプ(グルコース含有率 83.9 wt%)を用いて反応を行なったが、収率は 76 mol%であった。そこで、ソーダ AQ 蒸解パルプ用に触媒を改良することに着手した。その結果、ある種の固体触媒を用い、反応温度を 20°C 下げることにより、レブリン酸メチルが収率 81 mol%で生成することを見いだすことができた。

項目 2-1-1-3(c) : 固体セルロースからのレブリン酸エステル製造プロセスの開発 (宇部興産)

本項目では、一本化した前処理技術により生産されるセルロース原料 (ソーダ AQ パルプ) からのレブリン酸エステル製造のプロセス開発を実施した。セルロース原料のレブリン酸エステル変換に関して表 III-2.2-2.8.1-5 にまとめた。

セルロース原料のレブリン酸化合物への変換は、硫酸 (H_2SO_4) で反応が進行することが知られているが、装置腐食性が高く (硫酸使用量多い、反応温度高い)、また収率も中程度に留まる (表 III-2.2-2.8-5, run 1)。これに対して、高収率でレブリン酸メチル (Me-Lev.) に変換可能な、ブレンステッド酸 (B 酸) とルイス酸 (L 酸) の組合せからなるハイブリッド触媒を項目 2-1-1-1 にて開発した (表 III-2.2-2.8-5, run 2)。ハイブリッド触媒は使用量が少なく、装置腐食性も低減している。しかしながら、目標収率 (90%) には未だ到達しておらず、溶媒であるメタノール (MeOH) がエーテル化反応によって大きく消費されており MeOH 回収率が低くコスト面への影響が大きい。そこで、レブリン酸メチル (Me-Lev.) 収率の向上と MeOH 回収率の改善に取り組んだ。検討の結果、反応溶媒を MeOH と有機溶媒の混合溶媒にすることで、より低温で反応が進行することを見出した (表 III-2.2-2.8-5, run 3)。B 酸と固体触媒の組合せを適用することにより、高収率で Me-Lev. が得られ、目標である Me-Lev. 収率 90% も達成した (表 III-2.2-2.8-5, run 4, 5)。また、低温条件下では、エーテル化反応が抑制されて MeOH の消費も大きく低減できていることも確認した。

今後は、Me-Lev. 製造プロセスに関してスケールアップ検討を行い、ベンチ製造

(キログラムスケール) に取り組んでいく予定である。

表 III-2.2-2.8-5 セルロース原料のレブリン酸エステル変換

run	触媒 / 使用量 ¹⁾	溶媒	温度 ℃	時間 h	収率 Me-Lev.	転化率 MeOH	
1	H ₂ SO ₄ 120wt%	水	210	0.35	62% ²⁾	-	WO9640609 A1(Biofine法)
2	B酸(1) L酸 7.6wt% 1.4wt%	MeOH	180	8	84%	37% [1.4%] ³⁾	
3	B酸(1) L酸 7.6wt% 1.4wt%	MeOH	140	8	2.9%	3.6%	
4	B酸(1) L酸 7.6wt% 1.4wt%	MeOH / 有機溶媒 (25 / 75)	140	8	53%	no data	
5	B酸(2) 固体酸 4.3wt% 100wt%	MeOH / 有機溶媒 (25 / 75)	140	8	81%	8.8% [6.1%] ³⁾	
6	B酸(1) 固体酸 7.6wt% 100wt%	MeOH / 有機溶媒 (50 / 50)	140	24	90%	15% [6.8%] ³⁾	

反応条件: 原料濃度 10wt%、仕込み圧力 5.0MPa (N₂)

¹⁾セルロース重量に対して、²⁾生成物はレブリン酸、³⁾Me-Lev.変換で消費されたMeOH

項目 2-1-1-4(a) : レブリン酸から GVL 製造法の確立とエンブラ用モノマー原料への展開 (宇部興産)

本項目では、木質バイオマス (スギ) の成分分離技術により得られたセルロース原料 (ソーダ AQ パルプ) より合成・取得したレブリン酸メチル (Me-Lev.) からのエンブラ用モノマー原料の製造プロセス開発に取り組んだ。具体的には、ソーダ AQ パルプからエンブラ用モノマーを製造するプロセスにおいて、Me-Lev.からの γ -バレロラクトン (GVL) 製造触媒の寿命評価、及びグラムスケールでのソーダ AQ パルプからエンブラ用モノマー原料までの一貫製造、を実施した。

ソーダ AQ パルプからのエンブラ用モノマー原料の製造では、ソーダ AQ パルプより取得した Me-Lev. を GVL に変換する。この変換反応は、市販の汎用触媒で容易に反応は進行し、定量的に GVL を得ることが可能である。しかしながら、実用化に向けては、反応収率のみならず、長時間その活性を維持できるだけの触媒寿命が求められる。この工程で使用するバイオマス由来 Me-Lev. は、蒸留で精製されているものではあるが、原料由来の酸成分 (主としてレブリン酸) を含有していることが考えられる。その場合には酸成分による金属成分の溶出で触媒が劣化することが想定される。そこで、レブリン酸を添加した酸価 (AV 値) を有する Me-Lev.を用いて GVL 製造触媒の寿命を評価した。その結果を図 III-2.2-2.8-4 に示す。

ある程度の AV 値を有する Me-Lev.原料を用いて触媒寿命を評価した結果、1,000 時間を経過しても触媒は高い反応活性を維持していた (図 III-2.2-2.8-4)。ソーダ AQ パルプから合成・精製した Me-Lev. はここで用いた Me-Lev.原料よりも低 AV 値になることを確認しており、GVL 製造触媒の寿命は満足すると判断している。

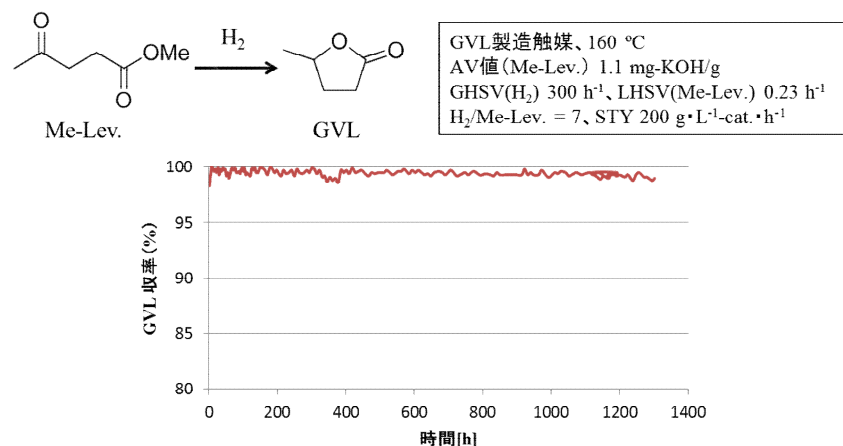


図 III-2.2-2.8-4 GVL 製造触媒の寿命評価

次に、一貫製造の実証としてソーダ AQ パルプからエンプラ用モノマーまでの変換をラボスケールで実施した。その結果、NMR 純度 99%のエンプラ用モノマーを取得することができ、エンプラ用モノマーとしての品質も問題ないことを確認した。また、取得したエンプラ用モノマーのバイオマス度を分析した結果、バイオマス炭素含有率は理論値とほぼ一致しており、セルロースの炭素が全てエンプラ用モノマー原料に組み込まれていることが示唆された。

今後は、スケールアップ検討を行い、ベンチ製造（キログラムスケール）に取り組んでいく予定である。

2.2.2.8.2 スペシャルティモノマー

2-1-2 HMF、C6 化合物の合成技術開発

(1)背景と目的

バイオマス由来モノマーは、多くの研究機関で開発が進められているが、まだ種類が限られているのが現実である。一般的に、バイオマス由来モノマーから得られたポリマーの多くは汎用樹脂に分類されるため、特に厳しい価格競争にさらされている。

環境問題の点から考えると、バイオマスプラスチックは、大量生産により低コスト化をおこない、汎用ポリマーとして大量に広く普及させることが必要であるが、現実的にはまだ時間がかかると考えられる。バイオマスポリマーを着実に展開していくには、まずは多くのバイオマス資源からバイオマス由来ポリマーの多様性を引き出し、付加価値のある機能を見出し、高機能性プラスチックとして展開していくことも重要である。

本研究開発項目は、セルロースから、現在上市されていない新たなバイオマス由来モノマーとともに、最終製品として付加価値が期待できるスペシャルティポリマーを開発するものである。スペシャルティポリマーとしては、例えばポ

リアミドなどを候補としており、その構造中に存在するアミド結合に起因して、付加価値の出せる優れたポリマー特性が期待される。

(2)位置付け、目標値

本研究開発の位置付けと目標を、以下に示す。



図Ⅲ-2.2.2.8.5 研究開発の位置付けと目標

表Ⅲ-2.2.2.8-5 研究開発目標と根拠

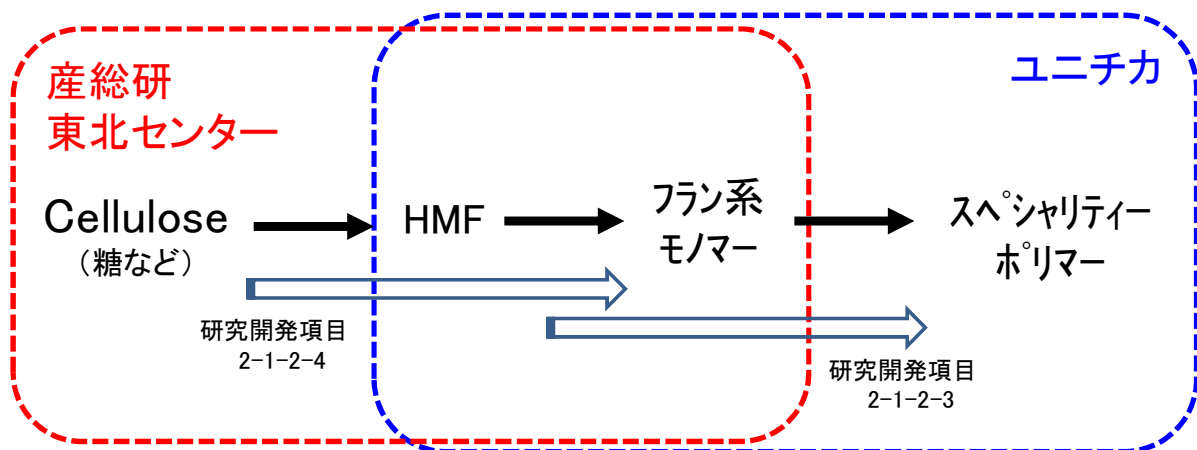
研究開発項目	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
2-1-2-4 セルロース等からのモノマー合成	1 g スケールでモノマー収率 30% (セルロース基準)	100 g スケールでモノマー収率 30% (セルロース基準)	モノマー原料価格 500 円/kg 以下を想定して算出
2-1-2-3 スペシャリティーポリマーの合成法の開発及び評価	HMF からポリマーを重合、分子量 5k 以上、収率 50%以上 (HMF 基準)	セルロース由来のモノマーを用いて、分子量 5k 以上、Tm 200 °C または Tg 150 °C 以上	最終ポリマー価格 800 円/kg 以下を想定して算出

(3)全体計画

平成 27 年度までは、セルロースから HMF、HMF からモノマー合成、モノマーから重合など、ラボレベルでの各プロセスにおける要素技術の開発をおこなう。そして、平成 29 年度までに、ラボレベルにて、各製造プロセスの最適化やポリマーの評価をおこなうとともに、木質バイオマス（粗セルロース）由来の HMF からモノマーまでの開発をおこなう。その後、平成 31 年度までに、セルロースからスペシャリティーポリマーまでの一貫製造プロセスの開発をおこなう。

(4)実施体制

セルロースからスペシャリティーポリマーまでを開発するが、セルロースからフラン系モノマーまでの一部は、産総研東北センターに再委託して、実施する。



図Ⅲ-2.2.2.8-5 実施体制

(5)実施の効果（費用対効果、費用・売上・CO2削減・省エネルギー等@2030年度）

原料転換による CO2 削減量は検討中だが、およそ 5 千 tCO₂/y@2030 年度を見込む。

(6)中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.8-6 第二中間目標と達成度

研究開発項目	第二中間目標 (平成 29 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
2-1-2-4 セルロース等からのモノマー合成	1g スケールでモノマー収率 30% (セルロース基準)	ソーダ AQ 蒸解法から得たパルプを用いた HMF の合成において、フロー式反応法で単離前収率 40% (セルロース基準) を達成。	△ (H30 年 3 月達成見込み)	HMF の収率自体は 40%を達成しているが、HMF の精製方法の改善により全体収率の改善を図る。
2-1-2-3 スペシャリティーポリマーの合成法の開発及び評価	HMF からポリマーを重合、分子量 5k 以上、収率 50%以上 (HMF 基準)	試薬 HMF から良好な収率で誘導されたモノマーを原料とする分子量 10k、Tm 264 °C のポリアミド熔融重合を実現。	△ (H30 年 3 月達成見込み)	セルロースを開始原料とするポリマーまでのラポー貫製造の検討を進め、早期実現を目指す。 効率的な g スケール重合法の確立を図る。

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.2.8-6 最終目標の達成可能性

研究開発項目	現状	最終目標 (平成 31 年度末)	達成見通し
2-1-2-4 セルロース等からのモノマー合成	ソーダ AQ 蒸解法から得たパルプを用いた HMF の合成において、フロー式反応法で単離前収率 40% (セルロース基準) を達成。	100 g スケールでモノマー収率 30% (セルロース基準)	セルロースから HMF の単離収率を上げ、触媒の改善と精製法の改善で達成見込みあり。
2-1-2-3 スペシャリティーポリマーの合成法の開発及び評価	試薬 HMF から良好な収率で誘導されたモノマーを原料とする分子量 10k、Tm 264 °C のポリアミド熔融重合を実現。	セルロース由来のモノマーを用いて重合、分子量 5k 以上、Tm 200 °C または Tg 150 °C 以上	既に試薬 HMF から誘導されたモノマーを用いて目的のポリマーが得られた。今後、本手法をセルロース由来 HMF に適用することで達成可能。

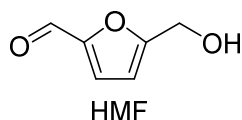
(8)研究開発の成果と意義

2-1-2-4 セルロース等からのモノマー合成

2-1-2-4 (1) 緒言

木質セルロースからスペシャリティーポリマーを合成するにあたり、適切な目的モノマー前駆体の選択が重要である。今回、我々は目的モノマー前駆体として主骨格にフラン環構造を有する 5- (ヒドロキシメチル) フルフルール (HMF、図Ⅲ-2.2.2.8.2-3) を選んだ。HMF を原料として効率的にモノマーを合成するととも

に、フラン環の性質を活用することで、従来のポリマーとは異なる、もしくは従来のポリマーを凌駕する性能の発現を目指した。



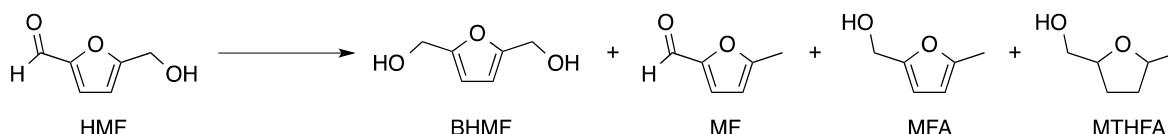
図Ⅲ-2.2.2.8-6 HMF の化学構造

2-1-2-4 (2) ジオール合成（バッチ式）の検討

HMF 由来スペシャリティーポリマーを合成するにあたり、モノマー候補として 2,5-ビス（ヒドロキシメチル）フラン（BHMF）、2,5-フランジカルボン酸（FDCA）などが考えられる。その中で FDCA は、既に多くの研究機関や企業で開発が進められていることもあり、我々は BHMF などを第一の開発ターゲットとすることで差別化を図った。

本項では、BHMF の合成を検討した。我々の過去の知見から、既に白金/MCM-41 触媒の有用性が示唆されており、実際にこの触媒を用いたところ、35 °C、2 時間という温和な条件でありながら、BHMF を 99%の収率で得ることに成功した（表Ⅲ-2.2.2.8.2-4）。一方で、BHMF の水素化分解により 5-メチルフルフラール（MF）がわずかに副生することが分かった。また反応性および選択性は溶媒の極性によって大きく異なり、水を溶媒とした場合に、最も良好な結果が示された。

表Ⅲ-2.2.2.8-7 HMF から BHMF への反応条件



Entry	Cat.	Conv. %	BHMF %	MF %	MFA %	ROP %	Unknown %
1	Pt/MCM-41	100	99	1	0	0	0
2	Pt/MCM-41	75	0	0	73	0	0

Reaction condition: catalyst: substrate= 1:5; **Temperature= 35 °C; reaction time= 2h; water= 2 ml**; P_{H₂}= 0.8 MPa; BHMF= 2, 5- Bis- (hydroxymethyl)-furan, MF= 5-methylfurfural; MFA= 5-methylfurfuryl alcohol, ROP= ring opening products are 1, 2-hexanediol, 1,2-hexanedione and 4-hydroxypentanoic acid

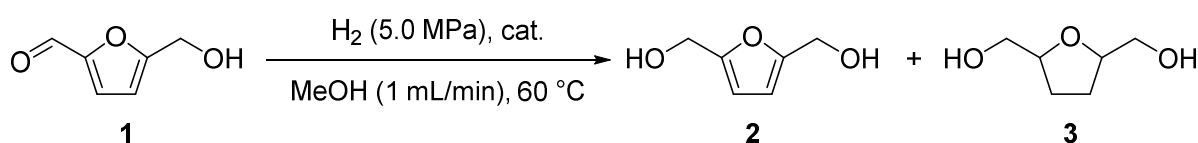
2-1-2-4 (3) ジオール合成（フロー式）の検討

次に、より効率的な合成法の確立を目的として、フロー水素化装置を用いて HMF の水素化触媒をスクリーニングした（表Ⅲ-2.2.2.8.2-5）。検討の結果、Raney Ni を用いて水素化した場合、原料は完全に消失したが、過大な触媒能によってフラン環の水素化が進行し、目的物の収率は 10%に留まった。そこで、フラン環の水素化を防ぐために一般に二重結合との反応性が低いことで知られるリンドラー

触媒を用いたところ、狙い通りフラン環の水素化が抑えられたものの、同時にホルミル基の水素化収率も大幅に低下した。一方、白金とルテニウムを使用した場合には、中程度の収率ながら、高い選択性で対応する水素化生成物を得ることが出来た。

実用化の際はこれら二つの触媒とバッチ法で良い結果が得られた Pt/MCM-41 を中心に検討する予定である。ただし、Raney Ni は最も安価であるため、条件の最適化や実験装置の改造などの措置をとればコスト面で有利になる可能性がある。

表Ⅲ-2.2.2.8-8 フロー水素化装置による HMF の触媒的水素化反応



entry	cat.	%yield		
		2	3	1
1	Raney Ni	10 ^a	90 ^a	0 ^a
2	Pd/CaCO ₃ /Pb	5	0	91
3	Pt/Al ₂ O ₃	47	0	53
4	Ru/C	56	2	43

^a NMR area ratio

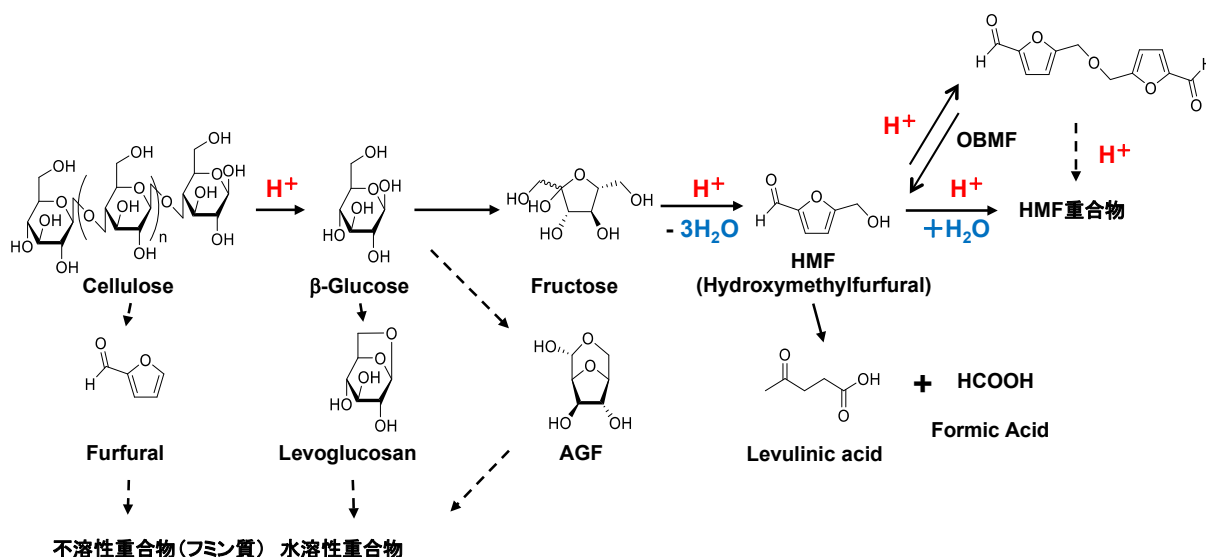
2-1-2-4 (12) セルロース等から C6 化合物合成法の開発

前項までの検討において、試薬 HMF を用いたジアミン合成に関する結果を蓄積することができた。次にこれらの獲得した知見を、本プロジェクトの目的であるセルロース由来モノマーの開発に適用するため開発に着手した。

これまで述べてきたように、本プロジェクトにおける木質バイオマス材料から機能性化学品を一環製造するという取り組みにおいて、我々は木質バイオマスを成分分離して獲得したセルロースから多段階の化学反応によって機能性化学品であるスペシャリティーポリマーを合成することを課題としている。我々はセルロースを含む原料や糖化处理で得られたグルコース等からモノマー前駆体である HMF への化学変換を、マイクロリアクター等を駆使した流通式高温高压水反応場を利用して行った。

まず、試薬セルロースを用いて反応条件の検討を行った。セルロースを出発原料とした場合、一般的にセルロース→グルコース→フルクトース→HMF の経路で HMF へ変換されることが知られている (図Ⅲ-2.2.2.8-9)。その中で、セルロース→グルコースの解糖過程においては、目的とするグルコースだけでなくオリゴ糖やフルフラールの生成が考えられる。セルロースの解糖は一般的に水熱法が知ら

れている。我々は、ギ酸をブレンステッド酸としてセルロースの糖化を促進させると同時に、ギ酸が分解されることで得られる二酸化炭素と水素を活用し、還元的雰囲気下での効率的なセルロースの解糖法を検討した。



図Ⅲ-2.2.2.8-9 セルロースから HMF への変換ルート

当初、実験手法は、パーコレート式を採用した。日本製紙（株）から提供された未漂白クラフトパルプを反応管に充填し、所定の温度で反応させた。その結果、まず温度を 230 °C として解糖と抽出を繰り返しながら反応を行い、その後温度を 280 °C に設定することにより、最高収率 72%で HMF を得ることに成功した。全滞在時間は、2.5~5 分程度であった。反応によりほぼ全ての出発原料が消費されており、ごく僅かに炭化した残渣が残るのみであった（図Ⅲ-2.2.2.8-10）。しかしながら一方で、得られた HMF の濃度は 0.5%以下であり、実用に耐えるためには、より高い濃度で HMF を得ることのできる手法の開発が求められた。

そこで、次に反応形式をパーコレート式から流通式へ変更して検討を行った。流通式の反応を行うために、十分なトルクを有し、3000 回転/分以上で攪拌可能な耐高圧攪拌機を新たに開発し、既存の高圧ポンプに設置することでセルロース粉末を水に分散させたスラリー状態で送液することを可能にした。



図Ⅲ-2.2.2.8-10 未精製パルプから HMF への変換反応

本反応において目的物の HMF は水溶液として得られる。しかしながら次工程以降で HMF からスペシャリティーポリマーの原料へ変換する場合、現時点では有機溶媒を用いる手法が有力であるため、そのまま反応に供することは難しい。そこで反応進行と同時に生成物を有機溶媒で抽出する手法を検討した（図 III-2.2.2.8-11）。

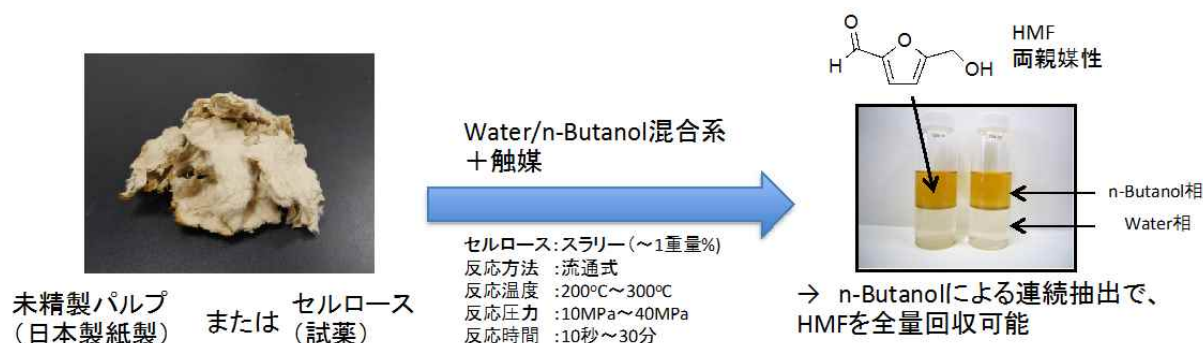


図 III-2.2.2.8-11 未精製パルプから HMF の連続合成

抽出に用いる有機溶媒には *n*-ブタノールを選択した。*n*-ブタノールは、高温高圧条件下で水と均一相を形成する一方、常温常圧に戻すことで二相へと相分離する。実験の結果、1~5%程度のセルロースを送液した場合、目的物の収率は 40%であった。これにより、固体セルロースを送液しながら HMF を連続的に得られることが示された。なお、HMF は両親媒性であるため、*n*-ブタノール相と水相の両方に分配される。そこでメチルイソブチルケトン (MIBK) による抽出を併用することで、より効率よく HMF を獲得できることを見出した。

本検討によって、未精製パルプを用いたセルロースの HMF への連続的な変換方法を開発することが出来た。実際の未精製パルプを用いて、HMF を 40%含有する反応生成物を得られたことで、スペシャリティーポリマーの原料合成を含む更なる化学変換へと活用できる可能性が示唆された。得られた未精製 HMF は、そのままでも続く反応工程へ適用可能であると考えられるが、収率および選択性をより高めるためには、高純度の HMF が必要である。早期に HMF の精製方法を確立できるよう検討を継続する。なお不純物は、HMF のオリゴマー、HMF と *n*-ブタノールとのエーテルなどが主であることが分かっており、今後はこれら不純物生成の抑制を行うとともに、後段で精製する可能性も検討する予定である。

2-1-2-4 (14) 合成原料の選別

HMF 合成の原料には、パルプもしくは糖を利用することになる。日本製紙製ソーダ AQ 蒸解法によって得られたパルプを用いた場合、HMF の収率 40%だった。一方で東レ製糖液 (モデル溶液) を用いた場合の HMF 収率は 30%程度に留まった。この結果から、本合成の原料は日本製紙製ソーダ AQ 蒸解法によって得られたパルプに決定した。今後は、パルプから合成した HMF を用いたモノマー合成

を検討する。特に HMF の効率的な精製方法を確立することで、収率の向上が見込まれる。

2-1-2-4 (15) 結言

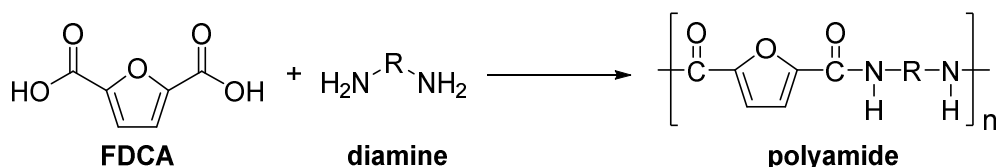
これまで述べてきたように、我々は主骨格にフラン環構造を含む HMF を用いてスペシャリティーポリマーの原料となるモノマーの合成に取り組み、試薬 HMF 換算 70%以上の収率でモノマーを得るという目標を達成することができた。さらにパルプもしくはグルコースを原料とする HMF 合成に着手し、中程度の収率で目的物が得られることを見出した。今後、種々のモノマー合成検討を継続するとともに、得られたモノマーを活用するスペシャリティーポリマーの開発を行い、その性能を評価する予定である。

2-1-2-3 スペシャリティーポリマーの合成法の開発及び評価

2-1-2-3 (2) 試薬 FDCA を用いたスペシャリティーポリマーの開発

試薬 FDCA と構造の異なる五つのジアミン成分（ジアミン A-E）それぞれとのポリアミド溶融重合を検討した（表Ⅲ-2.2.2.8-9）。ジアミン A-D との重合ではポリアミドの生成を確認したものの、結晶性が低く、融点を観察できなかった。一方で、ジアミン E を用いることで得られたポリアミドは結晶性が高く融点の観察に成功した。また分子量測定の結果、数平均分子量 6.3k となり当初設定した目標値を上回ることが確認された。

表Ⅲ-2.2.2.8-9 FDCA とジアミンとのポリアミド溶融重合



entry	diamine	T _m (°C)	M _n	M _w
1	A	nd	2.9k	8.7k
2	B	nd	3.0k	9.7k
3	C	nd	2.4k	7.2k
4	D	nd	5.8k	17.9k
5	E	281	6.3k	11.5k

2.2.2.9 リグニングループ、平成 28 年度以降の概要及び成果

(1) グループの概要

本プロジェクトにおいて、リグニングループは木質 3 成分の効率的利用による高付加価値化及びコスト競争力強化を目的に、リグニンから各化学品までの一貫製造プロセスの開発を行っている。各テーマはフェノール系熱硬化樹脂、高性能エポキシ樹脂、重水素化学品、リグニン品質管理方法の開発、高分子リグニン成分の樹脂化利用開発をターゲットに開発を実施している。平成 28～29 年度はバイオマスから化成品原料に至る一貫プロセスの経済性をラボスケールで検討した。平成 27 年度に実施した中間評価の指摘を踏まえ、化学品のマーケットを意識し海外特許の出願を強化（PCT 出願グループ累計 2 件）した。平成 27 年度までの検討で、絞り込まれたソーダ AQ 蒸解により得られるリグニンのサンプルを用いて化学品原料を製造するプロセスの開発を行った。

(2) グループの成果

以下にリグニングループで実施した研究開発 4 テーマの成果概略をまとめる。

フェノール系熱硬化樹脂のテーマは、ソーダ AQ 蒸解粗リグニンを原料に用いたリグニン成分比率 30～50% のノボラック型変性リグニン樹脂の合成を検討し、原料樹種としてはスギが適切であり、リグニン比率を 30% 程度とすることで、石油由来樹脂と遜色のない熱溶解流動性、熱硬化性が得られることを明らかにした。リグニン樹脂の成形材料化評価を実施し、石油由来樹脂に対して機械強度特性 10% 向上の目標達成の目処が得られた。また、モデル反応系の示差熱分析による原料リグニンの樹脂化活性点数の定量的評価手法を開発した。

高性能エポキシ樹脂のテーマは、高機能化を目指したソーダ AQ リグニンの分画の検討やソーダ AQ リグニンに適した公知的なエポキシ樹脂化法の開発を行った。分画法としては、抽出法を選択し、アセトン、イソプロピルアルコール等の溶剤を使用しエポキシ樹脂化可能なリグニンを分画した。エポキシ樹脂化法は触媒、濃度、温度等種々条件を検討し、エポキシ当量が 300 程度、硬化物ガラス転移点が 150℃ 以上となる樹脂を得る手法をラボレベルで確立した。また、木材原料からのエポキシ樹脂原料の直接製造では、ソーダ AQ リグニンの低分子化等を検討し、水と疎水性有機溶媒による 2 層系のマイクロ波リグニン分解法を開発した。また、工業化に向けた課題抽出を行った。

重水素化化学品のテーマは、材料評価試験の後 1 L チタン製マイクロ波反応装置を設計製作した。アルカリリグニン分解条件最適化を行い、15 mL の小スケール同様 5% の収率で 2,6-DMP が生成する条件を確立した。重水素化溶媒を用いた分解を実施し重水素化 2,6-DMP を得ることができた。また、マイクロ波分解リグニンを用い、分解反応時に特定の基質を添加して分解を行うことで 2,6-DMP への分解と同時にイミダゾール系誘導体化を行うことに成功した。

リグニン品質管理方法の開発テーマは、まず針葉樹リグニンの樹脂化反応点と

なる化学構造を定量するため、リグニンを ^{13}C で位置選択的に標識し、定量 ^{13}C -NMR 測定で樹脂化反応活性点を分離・定量することを可能にした。また、リグニンの熱特性測定法の基準化では、リグニンの種類に依存しない高い再現性を持った分析条件を確立した。更に、従来のリグニンの平均分子量測定方法に見られる結果の不確実性を改善するため、質量分析法で得られるリグニンの絶対分子量に近似できる GPC 汎用分子量測定法を開発した。

高分子リグニン成分の樹脂化利用開発のテーマは、高分子リグニン成分の化学構造に基づくリグニン分子の剛直性を積極的に生かせる樹脂としてポリウレタンを選定した。実験室レベルにおける、リグニンポリオール及びフォーム調製のための最適条件を確立した。すなわち、リグニンポリオールの調製法を確立し、さらにこれを原料として、均一なセル構造から成り、かつ目標値である見かけ密度を有するフォームを得るための調製法を確立した。さらに、示差走査熱量測定、熱重量測定及び圧縮試験によって、熱的及び機械的特性の評価を行い、フォームが目標値である特性を有することを確認した。

2.2.2.9.1 フェノール系熱硬化性樹脂

(1) 背景と目的

平成 25～27 年度の検討では、木質バイオマスの水熱処理により得られた熱溶解性に優れた低分子リグニンを樹脂原料に用い、フェノールおよびホルムアルデヒドの共存下で共縮合・樹脂化することにより、工業利用が可能なフェノール系熱硬化性樹脂の製法開発を実施した。得られた樹脂はリグニン含有率が 50～75% と高いながらも、熱溶解性や熱硬化性が石油由来フェノール樹脂に匹敵し、工業樹脂として産業利用できる可能性が見出された。

平成 28 年度からは、前年度のプロジェクト内の前処理技術一本化により、本研究開発に用いるリグニン原料がソーダ AQ 蒸解法由来のベースのリグニンに統一されることとなった。ソーダ AQ 蒸解法由来のリグニンを樹脂原料とした場合、水熱処理由来リグニンに比べて原料の熱溶解性、反応系への原料溶解性、樹脂化時の化学反応性が大きく低下することが確認されており、得られる樹脂も高軟化点化、硬化性が低下するなど、樹脂合成面や樹脂特性面で多くの課題が想定された。

これら状況を踏まえて、開発するフェノール系熱硬化性樹脂の設計見直しを行い、樹脂中のリグニン成分比率を 30～50% に低減してフェノール成分比率を高めることにより、樹脂製造面のプロセス課題を克服しつつ、剛直で嵩高いリグニン構造を樹脂構造中に均質かつ適量組むことにより、石油由来樹脂より優れた樹脂材料特性を目指し検討を行うこととした。

本研究では、平成 25～27 年度の検討の知見も活用しながら、ソーダ AQ 蒸解リグニンを原料に用いたフェノール化合物を用いた変性反応条件を検討し、工業樹脂として産業利用が可能であり、石油由来樹脂と同等コストで性能優位なフェノール系熱硬化性樹脂の製造プロセスを開発することを目的とした。また、樹脂原料により適したリグニン構造や適切な樹脂合成条件を明らかにし、樹脂化の適

切な反応モデル系を設計しリグニン構造因子の原料特性や反応活性への影響についての基礎検討を行うことを目的とした。

(2)位置付け、目標値

ソーダ AQ 蒸解リグニンを用いたフェノール系熱硬化性樹脂の製法検討、樹脂材料の特性検証、リグニン原料の反応活性定量化法確立に関する研究開発について、下記の目標のもと 2 機関で分担実施する。

表Ⅲ-2.2.2.9-1 テーマ全体の研究開発目標と根拠

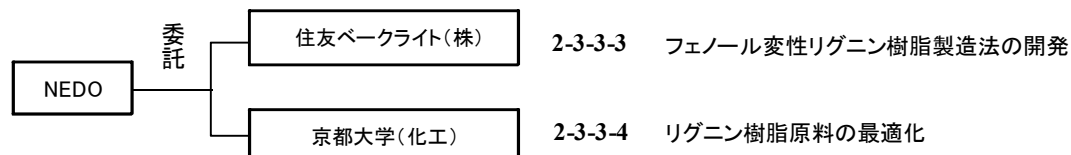
研究開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
2-3-3-3 フェノール変性リグニン樹脂製造法の開発（住友ベークライト）	—	フラスコ製法確立 (5L) リグニン成分比率：30～50% 軟化温度 ≤ 120℃ 樹脂収率 ≥ 75% 材料強度：同等以上 (対石油由来樹脂)	量産対応製法の確立 リグニン成分比率：30～50% 軟化温度 ≤ 120℃ 樹脂収率 ≥ 80% (製造コスト ¥250/kg) 材料強度：10%向上 (対石油由来樹脂)	バイオプラスチック規格適合のバイオマス由来率(25%以上) 石油由来フェノール樹脂に対して、同等想定のコスト、樹脂材料特性が優位
2-3-3-4 リグニン樹脂原料の最適化（京大化工）	—	反応活性定量化手法の確立	リグニンの樹脂化モデルの構築 要求規格を満足するのに必要な活性点/試料重量割合の明確化	樹脂化反応や最終の熱硬化性樹脂としての要求規格を満足するのに必要なリグニン原料特性の評価指標の構築が必要。

(3)全体計画

平成 28 年度は、ソーダ AQ 蒸解リグニンの樹種（スギ、ユーカリ）による樹脂原料特性への影響の明確化と最適な原料樹種の絞込み、ソーダ AQ 蒸解リグニンを樹脂原料として用いたフェノール変性リグニン樹脂の基本合成条件確立、樹脂特性検証および成形材料化評価を行い、適正な最適な樹脂設計を絞り込む。また、樹脂化反応の適切なモデル系を設計して、原料リグニンの反応活性の定量化手法を確立する。平成 29 年度は、フェノール変性リグニン樹脂製法プロセスのスケールアップ検討を行い、5 L スケールでの樹脂合成反応条件を確立し、成形材料化評価にて石油由来フェノール樹脂に対する性能優位性の検証を行う。リグニン原料に関しては、確立したモデル系/定量化法を用いて、前処理法や原料樹種の異なる種々のリグニンについて比較検討を行い、別途研究項目にて検討されるリグニン構造分析情報との相関を多元的に解析して、反応活性に及ぼす構造因子の影響を明確化する。さらに実用化に向けて必要となる評価指標やスペックについての検討を行う。

(4)実施体制

本研究開発項目は下記の実施体制のもと、住友ベークライトおよび京都大学(化工)の2機関にて、フェノール系熱硬化性樹脂に関する研究開発を進める。



図Ⅲ-2.2.2.9-1 フェノール系熱硬化性樹脂に関する研究実施体制 (H28年度以降)

(5)実施の効果 (費用対効果、費用・売上・CO₂削減・省エネルギー等 @ 2030年度)

売上予測： 年間売上額 88 億円

CO₂削減効果 1 万 tCO₂/年 (製造プロセス+原料転換の効果)

(6)中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.9-2 第二中間目標と達成度

研究開発項目	第二中間目標 (平成 29 年度末)	研究開発成果	達成度※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
2-3-3-3 フェノール変性リグニン樹脂製造法の開発(住友ベークライト)	フラスコ製法確立(5L) リグニン成分比率 30~50% 軟化温度 ≤ 120℃ 樹脂収率 ≥ 75% 材料強度：同等以上 (対石油由来樹脂)	5L スケールのフラスコ製法を確立。 リグニン比率：31% 軟化温度：107℃ 樹脂収率：79% 材料強度：10%向上 (対石油由来樹脂)	○	
2-3-3-4 リグニン樹脂原料の最適化(京都大学)	反応活性定量化手法の確立	構造が明確な試薬を試料に対し種々の重量比で反応させ、発熱量から活性点数を算出する手法を確立した	○	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、X未達

(7)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.2.9-3 最終目標の達成可能性

研究開発項目	現状	最終目標 (平成31年度末)	達成見通し
2-3-3-3 フェノール変性 リグニン樹脂製 造法の開発（住 友ベークライ ト）	フェノール変性リグニン樹脂 の5Lフラスコ製法を確立。 リグニン比率：31% 軟化温度：107℃ 樹脂収率：79% 材料強度：10%向上 (対石油由来樹脂)	リグニン成分比率：30～50% 軟化温度 ≤ 120℃ 樹脂収率 ≥ 80% (製造コスト ¥250/kg) 材料強度：10%向上 (対石油由来樹脂)	反応条件の 適正化によ り達成可能 と見込まれ る。
2-3-3-4 リグニン樹脂原 料の最適化 (京都大学)	活性点の個数を実験的に評価 する手法を開発した。 リグニンの低分子成分が高機 能樹脂に寄与するというこれ までの経験的な評価を理論的 に確認した。	リグニンの樹脂化モデルの 構築 要求規格を満足するのに必 要な活性点／試料重量割合 の明確化	分子軌道法 による発熱 量計算を通 して評価手 法を改良す ることで要 求規格を満 足するのに 必要な活 性点／試料 重量割合の 明確化が可 能となる

(8)研究開発の成果と意義

研究開発項目 2-3-3-3：フェノール変性リグニン樹脂製造法の開発（住友ベークライト）

本研究項目では、ソーダAQ蒸解法由来リグニンを原料に用いたノボラック型フェノール変性リグニン樹脂の合成・特性評価を行い、最適な樹脂組成と製法基本プロセスの確立を検討した。また、最適化した樹脂組成のフェノール変性リグニンを用いて成形材料の試作評価を行い、成形硬化後の樹脂材料特性の検証を行った。リグニンの原料樹種としては、これまでの検討から樹脂化時の反応活性により優れると考えられるスギを選択して検討を実施した。

(i)フェノール変性リグニン樹脂の合成条件検討

スギ由来ソーダAQリグニン(NP_SC02)を原料に用いて、1Lラボフラスコスケールにてフェノール変性リグニン樹脂の合成検討を行った。リグニンとフェノールを有機酸触媒と共にフラスコ内で加熱溶解し、ホルマリンを添加して攪拌下、100～180℃で共縮合反応を行い、各種フェノール変性リグニンを合成した（図Ⅲ-2.2.2.9-2）。

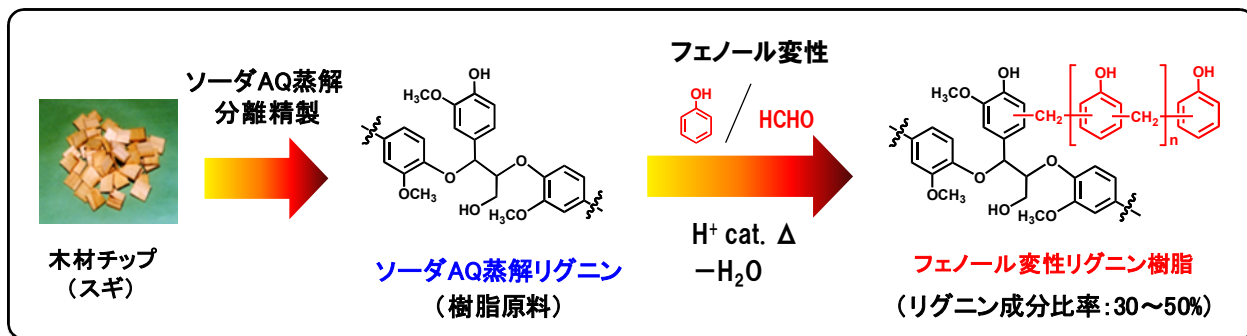


図 III-2.2.2.9-2 フェノール変性リグニン樹脂の合成

反応時のリグニン、フェノール、ホルムアルデヒドの比率、有機酸触媒量、反応プロセス、リグニン種（粗リグニン、アセトン抽出リグニン）を変えて、各種反応条件下で合成した結果を表 III-2.2.2.9-4 に示す。リグニン原料の比較対象として、水熱リグニン(SB_C02：高温高圧水処理法)を用いて合成した結果も併記した。

ソーダ AQ 蒸解リグニンは水熱法リグニンに比べてフェノール／ホルマリン系への相溶性が低い問題がみられたが、反応時に仕込むフェノール成分比率を水熱リグニンベースの反応処方に対して 13～42%高めて反応を行うことで、実用プロセス内での反応が可能であることを確認した。仕込みフェノール比率、リグニン比率、触媒量を変えて各種樹脂合成を検討し、リグニン含有率 31～47%、収率 75～82%、軟化温度 107～119℃の樹脂が得られた。樹脂収率は全ての合成反応で 75%以上と第二中間目標の収率目標（ $\geq 75\%$ ）を達成し、目標とする軟化温度 120℃以下の樹脂を得ることができた。

これら樹脂にフェノール樹脂の一般的な硬化剤であるヘキサミンを 15phr 配合した樹脂組成物の DSC 測定を行い硬化反応性を評価した。いずれも石油由来フェノール樹脂系とほぼ同水準の硬化反応性を有することを確認した。

リグニン含有率に関しては、成形材料へ適用する上での軟化温度や熔融粘度の観点から 30%程度の設定が好ましいと考えられ、樹脂収率や熱溶解性の観点から PhL_NPL02 または PhL_NPL03 の反応処方が適正との結論に至った。

ソーダ AQ リグニンのアセトン可溶分を原料に用いた反応処方(PhL_NPL08)では、低軟化温度、低熔融粘度の特性が得られたが、リグニン含有率 30%の反応設計においては、粗リグニンを用いた処方に対しての収率・コスト面、熔融粘度面での明確なメリットはないものと考えられ、反応原料としてはよりコストメリットの高い粗リグニンを用いることとした。

前述の合成条件検討で絞り込み適正化した反応条件にて、フェノール変性リグニン樹脂のスケールアップ合成検討（5L／2kg スケール）を行い、リグニン含有率、収率、軟化温度、熔融粘度において、ほぼ目標の樹脂特性が得られることを確認した(PhL_NP09)。

表 III-2.2.2.9-4 フェノール変性リグニン樹脂の合成条件検討結果

	PhL SBL01	PhL NPL01	PhL NPL02	PhL NPL03	PhL NPL04	PhL NPL05	PhL NPL06	PhL NPL07	PhL NPL08	PhL NPL09	
原料リグニン	高温高圧 水処理法 (SB_C02)	スギ・ソーダAQ蒸解法 (NP_SC02)									
		粗リグニン								アセトン 可溶分	粗リグニン
反応スケール	3L	1L	1L	1L	1L	1L	1L	1L	1L	5L	
仕込みフェノール量 (相対比)	1.00 (基準)	1.13	1.22	1.31	1.42	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31	
触媒量 (相対比)	1.0 (基準)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	3.0	1.0	1.0	
リグニン含有率 (%)	30	31	32	34	34	41	47	31	33	33	
GPC 平均分子量	(Mn)	700	730	650	580	590	650	600	690	590	590
	(Mw)	27,640	15,610	11,400	20,220	13,220	14,800	24,570	16,050	9,740	9,740
樹脂収率 (%)	84	81	80	77	75	76	76	82	78	78	
TMA軟化温度 (°C)	114	113	108	107	109	113	117	115	99	99	
180°C溶融粘度 (Pa·s)	0.75	2.30	1.12	0.29	0.70	2.62	4.00	1.09	0.52	0.52	
DSC硬化発熱ピーク温度 (°C) (ヘキサメチレンテトラミン 15phr 配合系)	147	146	147	141	143	148	148	144	143	143	

(ii) フェノール変性リグニン樹脂の成形材料化評価

前述のスケールアップ合成検討で得られたフェノール変性リグニン樹脂（リグニン含有率 31%）を用いて成形材料硬化物を作製し、材料硬化物の物性の評価検証を行った。成形材料硬化物は、フェノール変性リグニン樹脂、ヘキサミン、ガラス繊維充填材、着色剤・カップリング剤等の各種添加剤を混合した後、大型ラボロールにて加熱混練し、冷却粉碎した材料粉末を用いて、175°Cでトランスファー成形して作製した。成形後の硬化物はオーブンで 180°Cで後硬化処理を行い成形材料硬化物を得た。成形材料の特性評価結果を表 III-2.2.2.9-5 に示す。

フェノール変性リグニン樹脂系成形材料は、石油由来フェノール樹脂系成形材料とほぼ同等の成形加工性を示し、外観良好な成形品硬化物が得られた。得られた成形材料硬化物の機械物性に関しては、曲げ強度やシャルピー衝撃強度が、石油由来フェノール樹脂系と比べ 10%以上の向上がみられ、目標とする樹脂材料物性（石油由来樹脂に対して 10%向上）を達成した。成形材料硬化物のガラス転移温度や絶縁抵抗値も石油由来樹脂同等以上の値を示し、フェノール系熱硬化性樹脂として成形材料等の樹脂材料に適用できる可能性が見出せた。

表 III-2.2.2.9-5 フェノール変性リグニン樹脂系成形材料の特性評価

		フェノールノボラック 樹脂系成形材料	フェノール変性リグニン 樹脂系成形材料
曲げ強度(室温)	相対比	100 (基準)	110
曲げ弾性率(室温)	相対比	100 (基準)	106
破断歪み(室温)	相対比	100 (基準)	98
シャルピー衝撃強度	相対比	100 (基準)	127
ガラス転移温度(DMA)	℃	257	262
絶縁抵抗(常態)	Ω	2.0E+12	9.6E+12

研究開発項目 2-3-3-4：リグニン樹脂原料の最適化（京都大学）

本研究開発項目では、初めに標準試薬を用いたリグニンの活性点数の評価を実施した。標準試薬として図 III-2.2.2.9-3 に示す 2,6-ビスヒドロキシメチル-*p*-クレゾール(BHMC)を使用した。BHMC は架橋反応に必要なメチロール基を 2 つ有する一方、自身は活性点を有さないために、未知試料と反応させることで未知試料中の活性点数を定量的に評価できると判断した。BHMC とオルガノソルブリグニンを様々な比率で混合し、示差熱分析計を用いて発熱量の測定を行い、発熱量が一定となった点を全ての架橋点が消費された点と判断した。結果、BHMC /リグニン = 0.25 において発熱量がほぼ一定の 46.9 J/g-Lignin となった。BHMC が 2 つのメチロールを有することから、今回使用したオルガノソルブリグニンの活性点数は 2.97×10^{-3} mol/g-Lignin と算出した。次に、構造が明確な数種のフェノール類化合物と BHMC を用いて反応時の発熱量を測定した。表 III-2.2.2.9.1-6 に使用した各種フェノール類化合物と分析時の発熱量の関係を示す。発熱量は各種フェノール類化合物 1 mol 当たりで換算した。これら基本物質の構造を考慮し、フェノール性の樹脂の架橋時に発生する熱量は *o* 位、*p* 位ともに BHMC のメチロール基 1 mol 基準で 15 kJ/mol と判断した。これを先程算出したリグニンの活性点数 2.97×10^{-3} mol/g-Lignin に乗じると 44.6 J/g-Lignin となり、分析値 46.9 J/g-Lignin と良好に一致した。以上より、構造が明確な物質を利用しての分析により活性点数と熱量の相関を明らかにし、熱量による活性点の定量的評価手法を開発した。

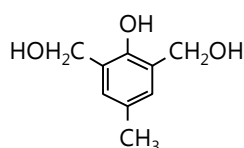


図 III-2.2.2.9-3 2,6-ビスヒドロキシメチル-*p*-クレゾールの分子構

表 III-2.2.2.9-6 各種フェノール類化合物と発熱量及び活

物質名	活性点数 [個]	発熱量 [kJ/mol]
<i>p</i> -クレゾール	2	30.2
<i>o</i> -クレゾール	1	15.3
3,5-キシレノール	3	48.9
フェノール	3	41.3

今後は分子軌道法による発熱量の計算値と実験値との整合性を確認し、より詳細な各種活性点評価手法の開発を通して要求規格を満足するのに必要な活性点/試料重量割合の明確化を図る。

<研究開発の意義>

これまで、溶解性や熱溶融性に乏しくノボラック型のフェノール系熱硬化性樹脂への原料適用は困難と考えられていたソーダ蒸解粗リグニンを用いて、適切な反応処方とプロセスを設計することにより、石油由来フェノール樹脂と遜色のない成形加工性を保持し、かつ成形材料の機械物性面で特性優位なバイオマス由来のフェノール変性リグニン樹脂が得られることが明らかになった。コスト面も含めて成形材料をはじめとする各種熱硬化性樹脂材料へ適用可能性が開かれ、非石油由来材料への置換えニーズの高い自動車関連部材用途への適用が進展することで、国内外で石油由来の芳香族系熱硬化性樹脂の代替樹脂として幅広く産業利用が波及し、世界規模での石油資源の供給リスクの克服と二酸化炭素の排出抑制に大きく貢献することが期待される。

2.2.2.9.2 高性能エポキシ樹脂

(1)背景と目的

本テーマは、三成分分離により得られたリグニンを必要に応じて低分子化、分離精製、変性を行い、石油由来化学品と比較し同等以上の性能とコスト競争力を有する、高性能エポキシ樹脂を一貫製造するプロセスを開発することを目的とする。

(2)位置付け、目標値

表Ⅲ-2.2.2.9-7 研究開発目標と根拠

研究開発項目	中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
2-3-6-1 エポキシ樹脂の開発	ラボレベルでのプロセス確立 製造コスト見込み 800 円/kg 樹脂の硬化物の Tg150℃以上 全塩素量 1000ppm 未満	キログラム規模のベンチプラントでの生産性確認 コストの確認	エポキシ樹脂原料として許容できるコストを市場価格より逆算、原料リグニンの目標コストより試算
2-3-7-1 ソルボリシス分解法によるバイオマスからエポキシ樹脂原料の直接生産	ラボレベルでのプロセス確立 低分子リグニン収率 20%以上 製造コスト見込み 400 円/kg	キログラム規模のベンチプラントでの生産性確認 コストの確認	エポキシ樹脂原料として許容できるコストを市場価格より逆算、原料リグニンの目標コストより試算

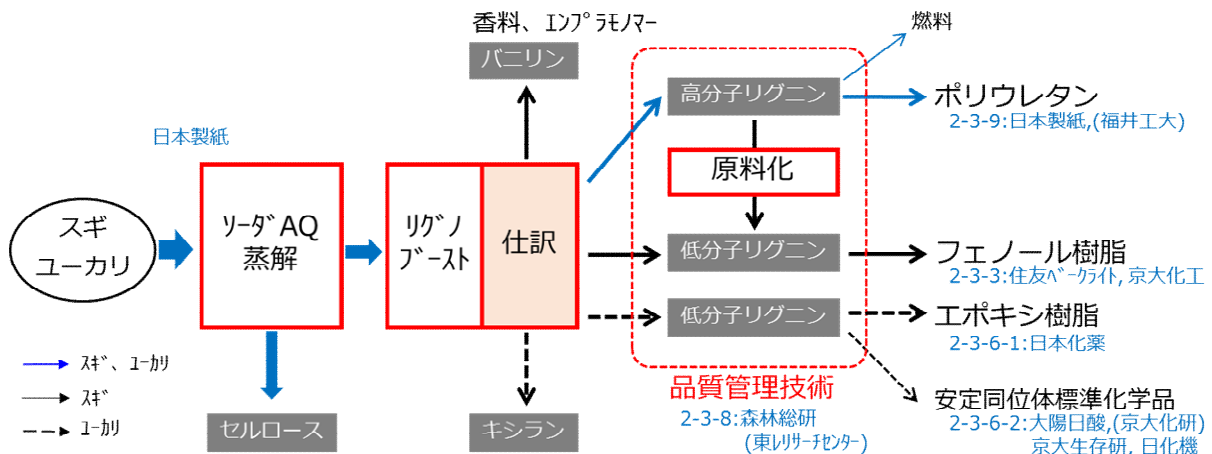
(3)全体計画

平成 27 年度末までに、前処理グループより提供を受けたリグニン及び木材を原料としてリグニンの低分子化技術の要素技術を開発した。プロジェクトとして前処理技術としてソーダ AQ 蒸解法に絞込みを行った。平成 29 年度末までに、ソーダ AQ リグニンを用いて、一貫製造プロセスを確立を目指した詳細なプロセスの検討を行う。最終年度までに、キログラム規模のベンチプラントでの生産性確認及びコストの確認を行いリグニンの低分子化技術を確立する。

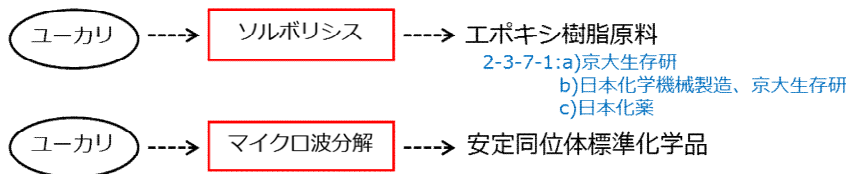
(4)実施体制

本テーマはリグニングループに属している。テーマ内の共同実施者の役割を図Ⅲ-2.2.2.9-4 に示す。

ソーダAQリグニンからの一貫製造



2-3-7: バイオマスからの直接生産技術



図Ⅲ-2.2.2.9-4 実施体制

(5)実施の効果（費用対効果、費用・売上・CO₂削減・省エネルギー等 @ 2030年度）

本開発項目において、2030年度の売上は約15億円を想定している。また新規プロセスによる原料転換により、年間3500tの二酸化炭素削減を見込んでいる。

(6)中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.9-8 第二中間目標と達成度

研究開発項目	中間目標 (平成29年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
2-3-6-1 エポキシ樹脂の開発	ラボレベルでのプロセス確立 製造コスト見込み 800円/kg 樹脂の硬化物の Tg150℃以上 全塩素量 1000ppm 未満 d	エポキシ樹脂として利用可能な製造プロセスをラボレベルで確立した。 硬化物の Tg 204℃	○	
2-3-7-1 ソルボリシス分解法によるバイオマスからエポキシ樹脂原料の直接生産	ラボレベルでのプロセス確立 低分子リグニン収率 20%以上 製造コスト見込み 400円/kg	エポキシ樹脂として利用可能な製造プロセスをラボレベルで確立した。 硬化物の Tg 134℃	○	

(7)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.2.9-9 最終目標の達成可能性

研究開発項目	現状	最終目標 (平成31年度末)	達成見通し
2-3-6-1 エポキシ樹脂の開発	ソーダAQリグニンからエポキシ樹脂を得るプロセスをラボレベルで確立した。 エポキシ樹脂の軟化点が高いのが課題であり、軟化点の低下が必要である。	キログラム規模のベンチプラントでの生産性確認 コストの確認	達成の見込み
2-3-7-1 ソルボリシス分解法によるバイオマスからエポキシ樹脂原料の直接生産	バイオマスからの直接生産プロセスをラボレベルで確立した。 ソーダAQリグニンの利用と合わせ、有効なものを選択する。	キログラム規模のベンチプラントでの生産性確認 コストの確認	達成の見込み

(8)研究開発の成果と意義

2-3-6-1：エポキシ樹脂の開発（日本化薬）

平成28年度以降は前処理技術の絞込を受けてソーダAQリグニンを原料にエポキシ樹脂の高機能化及び樹脂製造プロセスのラボレベルでの確立を目的に検討を行った。

エポキシ樹脂化反応の評価は回収率とエポキシ当量で行っている。回収率は原料リグニンの重量に対する得られたエポキシ樹脂の重量で表しており、エポキシ基が付加する分重量が増加し100%を超える事がある。フェノール性水酸基の正確な定量ができないため、以下収率ではなく回収率で評価を行っている。また、エポキシ当量はエポキシ基当たりの樹脂重量でエポキシ基が増えれば小さくなる。すなわち、多くのエポキシ基が導入されれば値は小さくなる。

まずは樹種の選定として、ユーカリ及びスギのソーダAQリグニンを用いて常法によりエポキシ樹脂化を行った。前処理を行わず樹脂化をする場合とエポキシ樹脂化の前処理としてアセトン抽出を行う場合について検討した。ユーカリ由来のソーダAQリグニンがエポキシ樹脂化できたのに対し、スギ由来のソーダAQリグニンは反応液がゲル化しエポキシ樹脂化が困難であった。また、アセトン抽出することにより、良好な回収率でエポキシ当量の低い樹脂が得られた。なお、これはアセトン抽出を行う事により、不純物として含まれていたキシラン等が取り除かれた為と考えられる。以上よりユーカリ由来のソーダAQリグニンをアセトン抽出する事により利用可能である事がわかった。しかし、滴定による求めた水酸基当量と比較しエポキシ当量が高すぎる為、十分にエポキシ樹脂化されていないか、樹脂化中にエポキシ樹脂が反応し失われている事が示唆される。エポキシ樹脂化は常法がそのまま利用できるわけではなく、ソーダAQリグニンに合わせた製造法の改良が必要である。

表Ⅲ-2.2.2.9-10 樹種の検討

Entry	樹種	前処理	EP 化条件	回収率	EP 当量	反応の状態
1	ユーカリ	無し	常法	41%	780	スカムが発生
2	ユーカリ	アセトン抽出	常法	110%	440	問題なし
3	スギ	無し	常法	72%	ND	ゲル化
4	スギ	アセトン抽出	常法	70%	ND	ゲル化

リグニンは多様な官能基や構造を含んでおり、溶媒により会合状態や反応性が異なる。そこで、エーテル系、エステル系、アルコール系、ケトン系といった種々の反応溶媒を用いてエポキシ樹脂化を行った。エーテル系、ケトン系、アルコール系で中程度の極性溶媒で良好な回収率、エポキシ当量のエポキシ樹脂を得ることができた。また、エポキシ樹脂化はフェノール性水酸基にエピクロールヒドリン（ECH）が付加した後、環化する二段階の反応で進行する。追い打ち処理を行う事で、回収率の低下があるものの、環化を十分に進ませ、エポキシ当量の低い樹脂を得ることができた。品質、コスト、安全性等の観点からアルコール系溶剤を選定した。

常法では触媒は四級アンモニウム塩を用いているが触媒の種類を変更することにより、回収率、エポキシ当量の向上が見られた。

スケールアップ及び反応再現性の確認を行った。種々条件を検討した結果、反応に用いる塩基の当量、反応温度、後処理時の条件を適切に選ぶことで、安定した品質のエポキシ樹脂を得ることができ、ラボレベルでの製造プロセスを確立した。ただし、条件のマージンが狭く、ベンチスケールにスケールアップする時には更なる検討が必要になる。

改良法により得られたエポキシ樹脂硬化物の物性評価を行った。高耐熱エポキシ樹脂と比較しエポキシ樹脂化リグニンの方がエポキシ当量が高いにも関わらず同等の値となった。また、エポキシ樹脂化リグニンは500℃における残存率が高く、難燃性の向上が期待できることが分かった。ただし、軟化点が高く用途に制限がかかる。

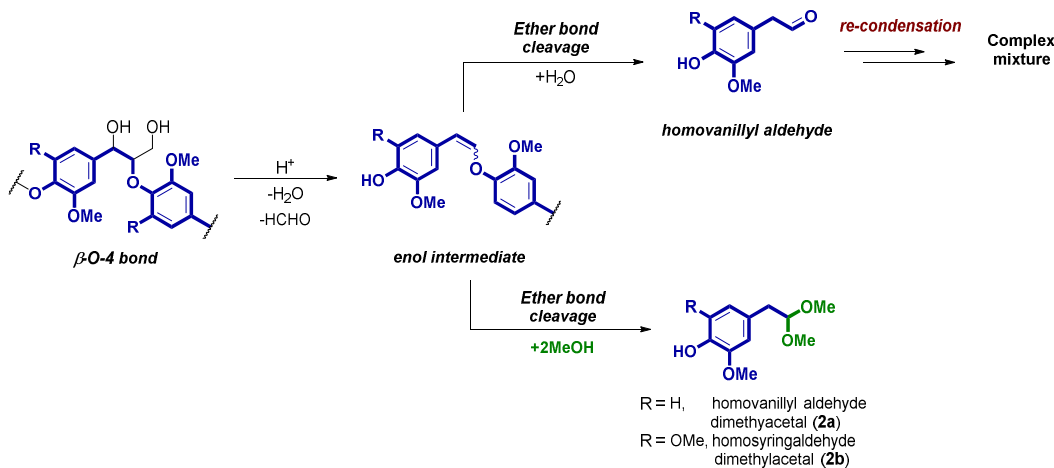
表Ⅲ-2.2.2.9-11 エポキシ樹脂化リグニンの評価

評価項目	エポキシ樹脂化リグニン	高耐熱エポキシ樹脂	
エポキシ当量	330~360	168	
軟化点	116℃	51~57℃	J I S 法
T g (DMA)	204℃	214℃	
T g (DMA)	215℃	214℃	*
5%重量減少温度	316℃	354℃	
500℃残存率	45%	34%	

* 硬化剤にソーダAQリグニンを使用、他は全てフェノールノボラック硬化

2-3-7-1 : ソルボリシス分解法によるバイオマスからエポキシ樹脂原料の直接生産

平成27年度までの委託業務でソルボリシス分解法の開発を行い、リグニン中に最も多く含まれる結合様式であるβ-O-4結合の効率的分解法として、非極性溶媒中、アルコール存在下で酸を作用させる手法を開発した(図Ⅲ-2.2.2.9-5)。一般的に用いられる水系の分解法においては、分解され生成した反応性の高いモノマーは、分解と同一条件で再重合し高分子量化してしまう。本手法においては、分解し生成する反応性の高いモノマーは系内でアルコールと反応し安定化する。結果としてモノマーの再重合が抑制でき、効率的に低分子リグニンを得る手法を開発している。

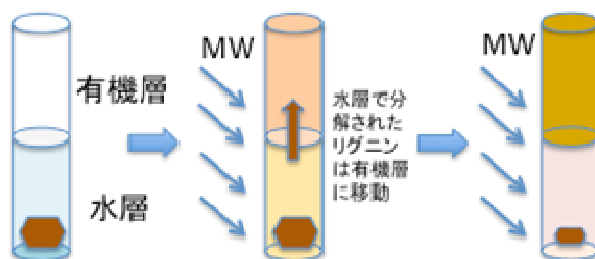


図Ⅲ-2.2.2.9-5 ソルボリシス分解法

本項目では、バイオマスからエポキシ樹脂原料の直接生産を目的として、平成27年まで開発したソルボシシス分解法の工業化に向けた検討を行った。

2-3-7-1(a) : ソーダリグニンおよびその他リグニンの分解法開発 (京大生存研)

高品質なエポキシ樹脂の合成のためには、各種溶媒に難溶性のソーダリグニンを溶媒に可溶な構造まで低分子化する必要がある。このリグニンの低分子化反応では、リグニン分解時に生成するフラグメントが再重合などの副反応を起こすことが問題である。この課題を解決するため、本研究では、水と疎水性有機溶媒による2層系のマイクロ波リグニン分解法を開発した (図Ⅲ-2.2.2.9-6)。



図Ⅲ-2.2.2.9-6 2層系ソルボリシスのフロー

疎水性有機層溶媒としてはトルエンを使用し、極性溶媒として水・エタノール混合液を用い、硫酸触媒中攪拌しながら、スギ由来のソーダリグニンをマイクロ波照射し分解した。その結果、従来の単一層のマイクロ波ソルボリシス法の残渣量40%であるのに対し、本法では、有機溶媒可溶化画分を原料重量当たり97%以上にまで上げることに成功した。再高分子化の進んだと考えられる残渣量は全体の約3%であり、抽出画分の分子量分布のGPCによる解析と合わせて、原料リグニンが低分子化していることを示した。また、チオアシドリシス法により原料中に残存している β -O-4結合が、二層系マイクロ波反応により、ほとんど分解することを明らかにした。また、本法は、木粉中から低分子リグニンを直接分離する反応にも効果的であった。

2-3-7-1(b) : ソルボリシス分解反応システムの開発 (日本化学機械製造、京大生存研)

本項目では、リグニン及び木材のソルボリシス分解によるエポキシ樹脂原料の生産の為の工業化に向けた問題点の抽出と、その解決に向けた実験・検討を行った。

平成27年度まではマイクロ波加熱を行っていたが、マイクロ波装置を早期に商業規模で実施するにあたり、金額面及び法規制も含め現段階での大型化は困難であるため、生産性を考慮し非マイクロ波加熱によるソルボリシス反応の検討を行った。開発したソルボリシス反応ではエーテル結合がイオンの、ラジカル的に開裂するかよる反応選択性が存在する。本反応のスケールアップを行うにあたり、

反応の再現性が得られなければ、得られる低分子リグニンの化学的な変成や樹脂物性に影響を与えてしまう。

まずは、反応選択性が加熱方法に起因するか検討を行った。反応容器としてガラス製耐圧反応管を用いてオイルバスで加熱した。マイクロ波を使わない加熱方法においても、目的の化合物が主成分として得られ、マイクロ波加熱との再現性が得られた。

工業化に向けた課題の一つとして、木粉の取扱いが挙げられる。木粉の粒径のサイズにより木粉の取扱い易さが違い生産性やコストに影響する。また反応性が変わってしまう等の懸念点もあり、木粉の粒径サイズによる生成物の反応選択性を検討した。1mm から 5mm の木粉を用いてソルボリシスを行った。いずれの粒径を用いても、目的の生成物 2 が選択的に得られ、残渣も細かくなっている様子が確認された。収率にばらつきがあるが、粒径サイズとの相関は確認されなかった。また、大型化に伴う昇温スピードによる違いも検討した。

2-3-7-1(c) : ソルボリシス分解法によるエポキシ樹脂原料の生産 (日本化薬)

本項目ではソルボリシス分解法による工業化プロセスについて、ラボレベルでの技術確立を目標に検討を行った。種々反応条件を変えて実験を実施し、スケールアップに必要なデータを収集した。データを基にスケールアップ製造を行い 20% 以上の収率で低分子リグニンが得られた。得られた低分子リグニンを変性後、エポキシ樹脂化し、フェノール樹脂で硬化させ硬化物の物性を測定しエポキシ樹脂原料として利用可能であることを確認した。以上よりエポキシ樹脂原料に使用可能なソルボリシス分解法をラボレベルで確立した。

工業化プロセスに関する検討として、製造効率を向上させることを目的として、木粉の溶媒に対する濃度について検討した。木粉の濃度を 7 ~ 17% まで検討した。木粉の濃度を 17% より高いと、反応初期での攪拌が困難であったため上限は 17% であった。木粉の濃度に応じて触媒を添加しない場合、低分子リグニンの収量およびモノマー収量が下がる傾向が観察され、低分子化反応が良好に進行しなかった。木粉に合わせて触媒量を増加させる事で問題なく進行する事を確認した。ソルボリシス反応のスケールアップ (0.7 kg スケール) を行い、エポキシ樹脂の評価に必要な低分子リグニンを 30% 以上の収率で得ることができた。

得られた低分子リグニンがエポキシ樹脂として利用可能か評価する為に低分子リグニンの変性について検討した。既に開発しているアセタール交換変性に加え、新たに環化変性を開発した。アセタール交換変性は、リグニン中に柔軟な構造が構築できるのに加え。環化反応は、リグニン中にフェニルナフタレンのような剛直な構造が導入できる。

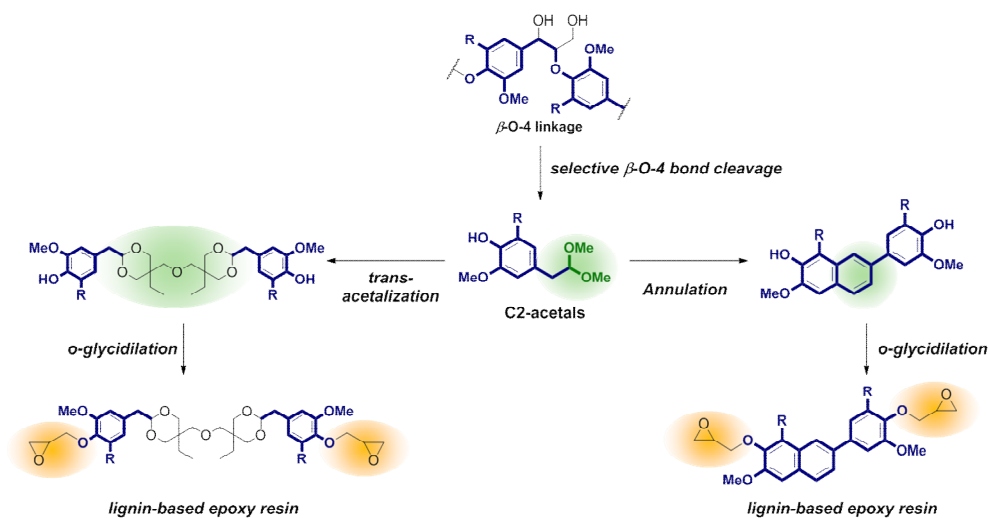


図 III-2.2.2.9-7 低分子リグニンの変性

ソルボリシス分解法により得られた低分子リグニンを塩酸存在下加熱により環化変性リグニンを得た。環化変性リグニン中にフェニルナフタレン構造が含まれている事は GPC、NMR を用いた分析により確認した。

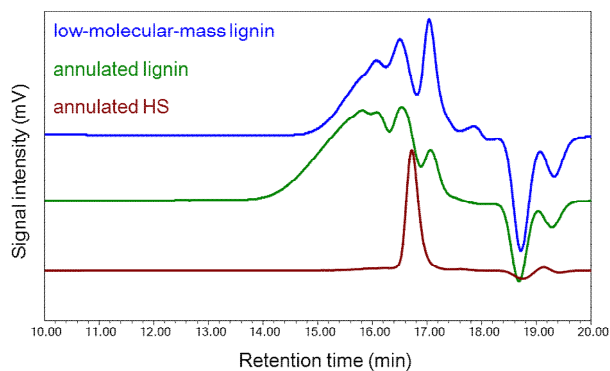
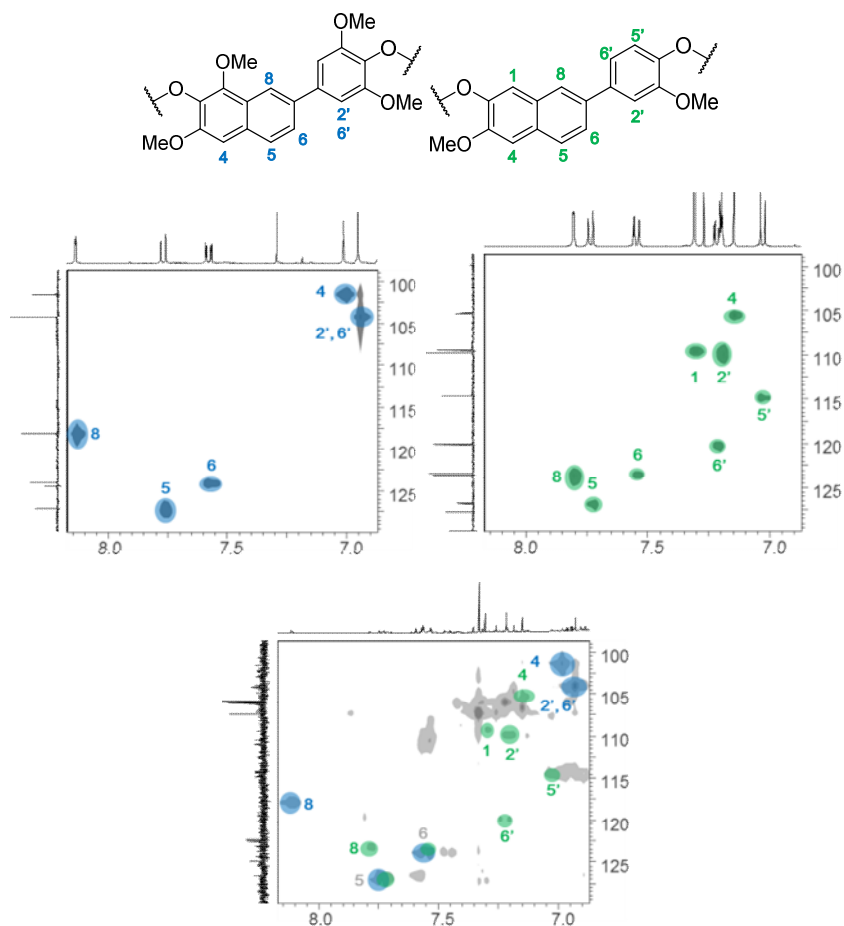
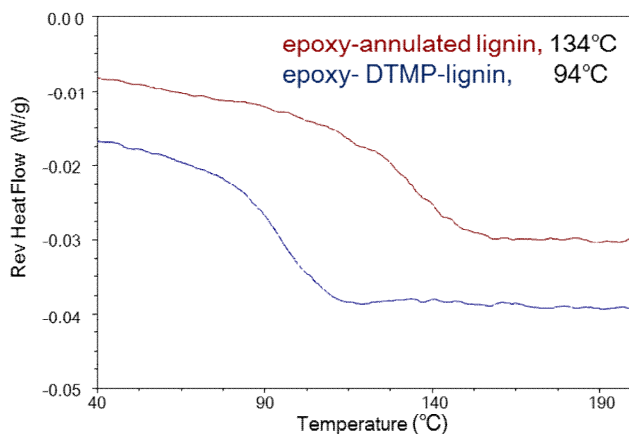


図 III-2.2.2.9-8 環化変性リグニンの GPC チャート



図Ⅲ-2.2.2.9-9 環化変性リグニンの 2D-NMR

変性リグニンをエポキシ樹脂化し、フェノールノボラック樹脂で硬化させ硬化物の物性を確認した。硬化物のガラス転移点は環化変性で134℃、アセタール交換変性で94℃と目的値には達していないが、その他の特性で石油由来エポキシ樹脂と同等でエポキシ樹脂原料として利用可能であることが分かった。特に環化変性リグニンは2量体のモデル化合物でUL94垂直燃焼性試験でV-0となり、難燃性が期待できる。



図Ⅲ-2.2.2.9-10 エポキシ樹脂化変性リグニン硬化物の熱分析

以上より、ソルボリシス分解法の工業プロセスについてラボレベルで確立した。

なお、高性能エポキシ樹脂のテーマでは特許出願4件（内PCT1件）、論文（査読付き）2報、学会発表1件を行った。

2.2.2.9.3 重水素化化学品

(1)背景と目的

重水素置換された安定同位体標識化合物による高活性化、効率化された医薬品や有機電子材料が近年注目を集めている。

2017年にはついに初の重水素医薬品がFDAの認可を受け（ハンチントン病向け Deutrabenzazine）、これを皮切りに増加していくことが予測される。

本研究では、石油原料からでは得ることが困難、あるいは優位なコストで、これら原料のとなりうる有用骨格分子（芳香族モノマー）を分離抽出する技術を開発する。

自社で持つ重水素化技術により得られた有用骨格分子を重水素化し、重水素化原料の安定確保、および重水素化材料を販売することを目標とする。

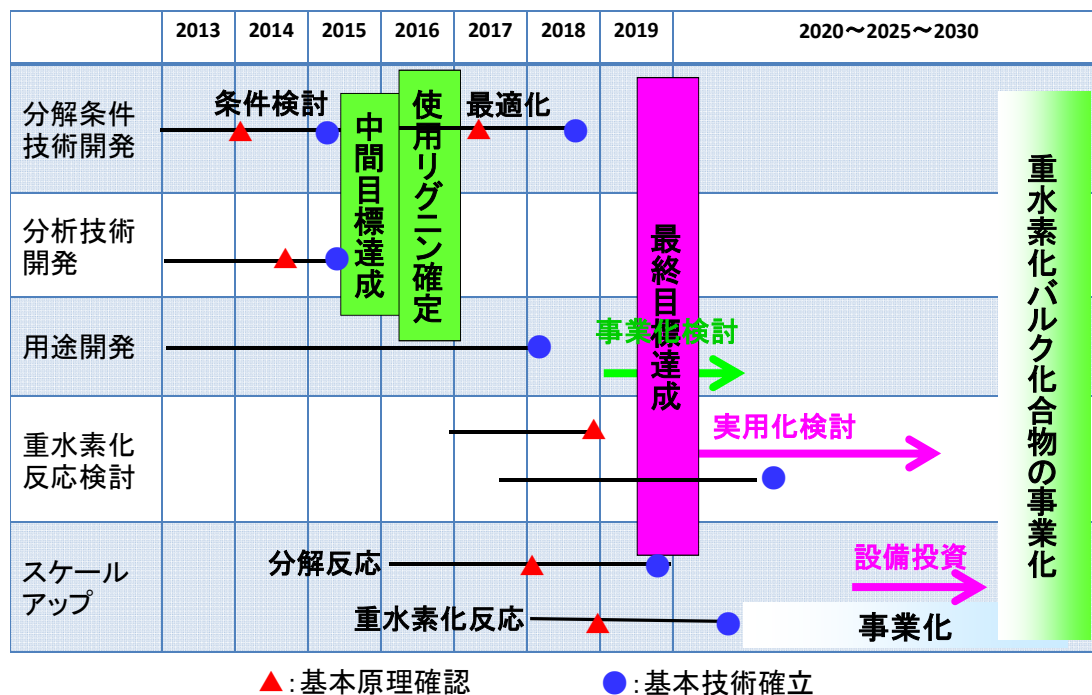
(2)位置付け、目標値

各開発担当での開発内容、及び目標値は下表のとおり。

表Ⅲ-2.2.2.9-12 研究開発項目と根拠

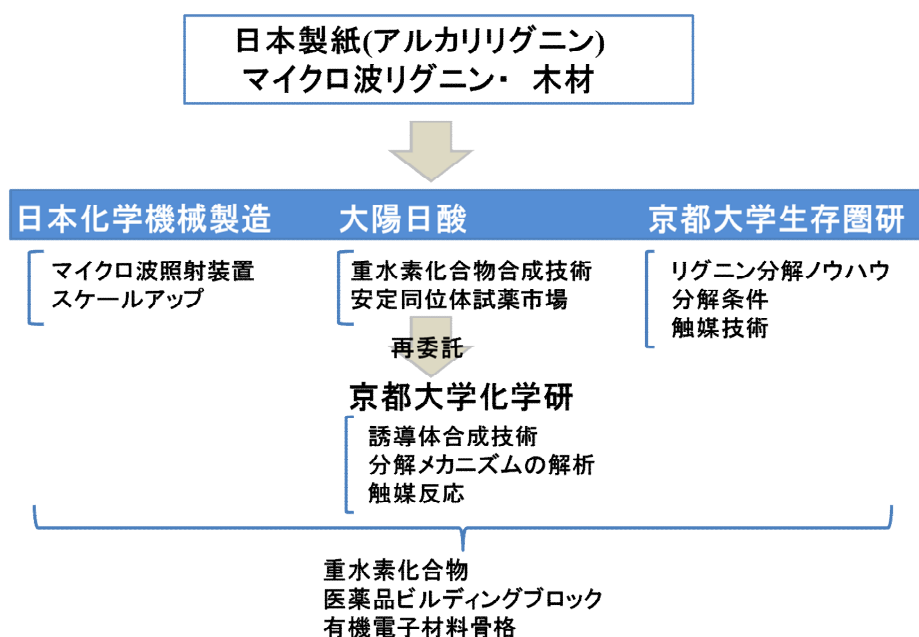
研究開発項目 (担当)	研究内容	目標値	
		平成 28 年度末	平成 29 年度末
2-3-6-2(a) ソーダリグニンからの安定同位体標識化学品生成反応の開発 (京大生存研)	分解技術を更に進め、分解方法の開発、質量分析装置などを用いた分析技術開発を行う。得られた成分の同位体化技術開発を行う	アルカリリグニンから安定同位体標識化学品を生成する反応を開発する。質量分析装置や NMR などを用いて分解物を同定、分解メカニズムの解明を行う	アルカリリグニンの品質安定性を評価する方法を開発する。スケールアップのための基礎検討を行う。
2-3-6-2(b) ソーダリグニンからの安定同位体標識化学品生産技術の開発 (大陽日酸、京大化研)	ソーダリグニンを原料とし得られた成分の同位体化技術開発を行う。スケールアップのための基礎検討を行う	27 年度までに最適化した条件を基本にソーダリグニンの分解条件の最適化を行う(アルカリリグニンからの目標収量 3%)	得られた有用成分の重水素化技術開発、高付加価値化合物への誘導体化など製品化検討技術開発を行う。
2-3-6-2(c) : ソーダリグニンからの安定同位体標識化学品生産装置の開発 (日本化学機械)	アルカリリグニンから直接重水素化合物を得るためのマイクロ波装置のスケールアップのための情報収集	1L ないし 2L バッチ式マイクロ波装置で接液・接ガス部の腐食時用体の確認、分析を行うと共に、最適化された条件での分解反応を行う装置開発の試作	実際に重水を使用し、1 ないし 2L バッチ式マイクロ波装置を用いてリグニンの分解反応を行い、直接重水素化が行えることを検証する。
2-3-7-2-a 木材由来バイオマスのマイクロ波加熱分解による安定同位体標識化学品の直接生成反応の開発 (京大生存研)	木材由来バイオマスから安定同位体標識化学品を生成する反応を開発する。分解物を同定、分解メカニズムの解明を行う	安定同位体標識化学品を生成する反応を開発する。質量分析装置や NMR などを用いて分解物を同定、分解メカニズムの解明を行う。	木材、マイクロ波分解リグニン、他機関処理残渣等の品質安定性を評価する方法を開発する。スケールアップのための基礎検討を行う。
2-3-7-2(b) 木材由来バイオマスのマイクロ波加熱分解による安定同位体標識化学品生産技術の開発 (大陽日酸、京大化研)	バイオマス成分を一斉に安定同位体標識する技術を開発、スケールアップのための基礎検討を行う。	分解条件の検討を行う。木材からは直接重水素化により得られる化合物について、分析方法、および抽出方法を開発・最適化する	木材から直接安定同位体標識した有用化学品の生産技術を開発する。また、スケールアップのための基礎検討を行う。
2-3-7-2(c) 木材由来バイオマスのマイクロ波加熱分解による安定同位体標識化学品生産装置の開発 (日本化学機械)	木材から直接重水素化合物を得るためのマイクロ波装置のスケールアップのための情報収集。	1L ないし 2L バッチ式マイクロ波装置で接液・接ガス部の腐食時用体の確認、分析を行うと共に、最適化された条件での分解反応を行う装置開発の試作。	実際に重水を使用し、1 ないし 2L バッチ式マイクロ波装置を用いて木材由来バイオマスの分解反応を行い、直接重水素化が行えることを検証する。

(3)全体計画



(4)実施体制

本開発項目は京都大学生存圏研究所、日本化学機械製造、および大陽日酸で実施し、京都大学化学研究所に誘導体合成技術、分解メカニズム解析等の知見に関し再委託を行っている。



(5)実施の効果（費用対効果、費用・売上・CO₂削減・省エネルギー等 @ 2030年度）

- 売上予測
年間売上額：5億円
 - CO₂削減効果 2 tCO₂/年（製造プロセス＋原料転換の効果）
 - 省エネルギー効果 0.738 kL/年（製造プロセスの効果のみ）
- ※売上、効果は全て平成42年度（2030年度）の推定値

(6)中間目標の達成度

各研究開発項目についての研究開発成果及び達成度は下表のとおり。

表Ⅲ-2.2.2.9-13 第二中間目標と達成度

研究開発項目	中間目標 (平成29年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
2-3-6-2(a) ソーダリグニンからの安定同位体標識化学品生成反応の開発（京大生存研）	アルカリリグニンの品質安定性を評価する方法を開発する。スケールアップのための基礎検討を行う。	マイクロ波を用いてアルカリリグニン分解を行い、NIK系とは異なるが2,6-DMP、および誘導体の分解条件を決定した。	○	
2-3-6-2(b) ソーダリグニンからの安定同位体標識化学品生産技術の開発（大陽日酸、京大化研）	得られた有用成分の重水素化技術開発、高付加価値化合物への誘導体化など製品化検討技術開発を行う。	2,6-DMP誘導体を用いた誘導体の合成方法を考案した。	△	
2-3-6-2(c)：ソーダリグニンからの安定同位体標識化学品生産装置の開発（日本化学機械）	実際に重水を使用し、1ないし2Lバッチ式マイクロ波装置を用いてリグニンの分解反応を行い、直接重水素化が行えることを検証する。	1Lマイクロ波分解装置をチタンで製作し、照射位置を変更した装置に改良した。	○	
2-3-7-2-a 木材由来バイオマスのマイクロ波加熱分解による安定同位体標識化学品の直接生成反応の開発（京大生存研）	木材、マイクロ波分解リグニン、他機関処理残渣等の品質安定性を評価する方法を開発する。スケールアップのための基礎検討を行う。	15mLから1Lへのスケールアップにあたり、昇温時間、冷却時間が異なる条件での最適化を行った。	○	
2-3-7-2(b) 木材由来バイオマスのマイクロ波加熱分解による安定同位体標識化学品生産技術の開発（大陽日酸、京大化	木材から直接安定同位体標識した有用化学品の生産技術を開発する。また、スケールアップのための基礎検討を行う。	スケールアップを行うための装置に用いる材料の耐食性試験を行い、チタン、及び Hastelloy が最適であることを見出した。	○	

研)				
2-3-7-2(c) 木材由来バイオマスのマイクロ波加熱分解による安定同位体標識化学品生産装置の開発（日本化学機械）	実際に重水を使用し、1ないし2Lバッチ式マイクロ波装置を用いて木材由来バイオマスの分解反応を行い、直接重水素化が行えることを検証する。	1Lマイクロ波分解装置をチタンで製作し、照射位置を変更した装置に改良した。重水素溶媒を用いた実験の準備が完了した。	△	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、X未達

(7)最終目標の達成可能性

各研究開発項目についての最終目標達成の可能性見通しは下表の通り。

表Ⅲ-2.2.2.9-14 最終目標の達成可能性

研究開発項目	現状	最終目標 (平成31年度末)	達成見通し
2-3-6-2(a) ソーダリグニンからの安定同位体標識化学品生成反応の開発（京大生存研）	マイクロ波を用いてアルカリリグニン分解を行い、NIK系とは異なるが2,6-DMP、および誘導体の分解条件を決定した。	製造コスト19,000円/kgで年産500kgの芳香族モノマーの製造 (重水素化合物原料としての芳香族モノマー確保)	目的成分ごとの分解条件の最適化が行えている。1Lスケールでの再現性を確立することで達成可能。
2-3-6-2(b) ソーダリグニンからの安定同位体標識化学品生産技術の開発（大陽日酸、京大化研）	2,6-DMP誘導体を用いた誘導体の合成方法を考案した。	リグニン分解液に含まれる主要成分の定量、定性分析方法確立 得られた化合物の重水素化、誘導体化等の利用法確立	様々な誘導体の抽出、誘導体化の検討が行えており、木質由来化合物のラインナップが拡充できる見通しがある。
2-3-6-2(c)：ソーダリグニンからの安定同位体標識化学品生産装置の開発（日本化学機械）	1Lマイクロ波分解装置をチタンで製作し、照射位置を回転軸方向（下部から）に変更した装置に改良した。	連続式マイクロ波分解装置の設計を完了し、重水素化合物への分解がパイロットプラントレベルで行えている。	バッチ式での分解条件の確立ができつつある。条件確定次第、フロー化の検討を行い、達成のめどをつける。
2-3-7-2-a 木材由来バイオマスのマイクロ波加熱分解による安定同位体標識化学品の直接生成反応の開発（京大生存研）	15mLから1Lへのスケールアップにあたり、昇温時間、冷却時間が異なる条件での最適化を行った。	製造コスト19,000円/kgで年産500kgの芳香族モノマーの製造 (重水素化合物原料としての芳香族モノマー確保)	目的成分ごとの分解条件の最適化が行えている。1Lスケールでの再現性を確立することで達成可能。
2-3-7-2(b) 木材由来バイオマスのマイクロ波加熱分解による安定同位体標識化学品生産技術の開発（大陽日酸、京大化研）	スケールアップを行うための装置に用いる材料の耐食性試験を行い、チタン、及びハステロイが最適であることを見出した。	リグニン分解液に含まれる主要成分の定量、定性分析方法確立 得られた化合物の重水素化、誘導体化等の利用法確立	様々な誘導体の抽出、誘導体化の検討が行えており、木質由来化合物のラインナップが拡充できる見通しがある。

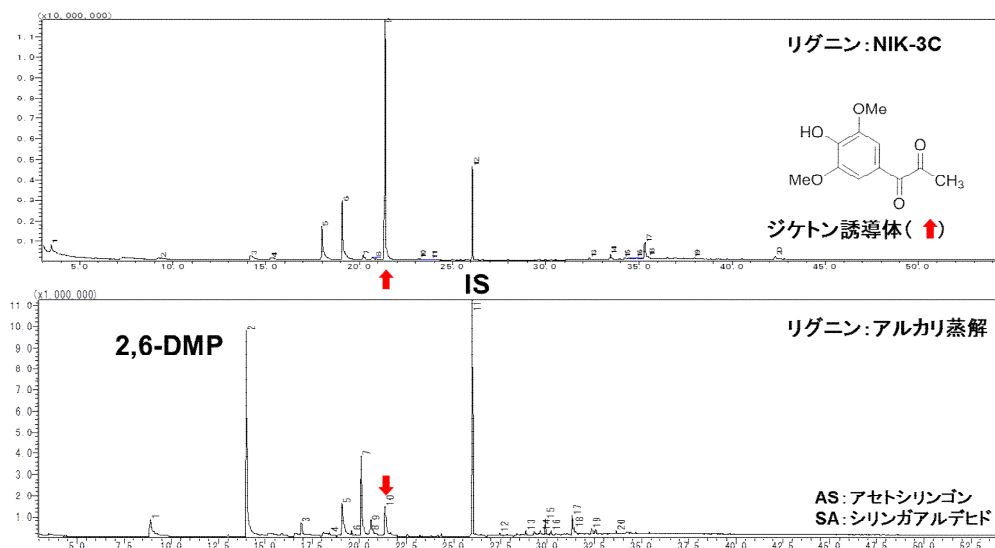
<p>2-3-7-2(c) 木材由来バイオマスのマイクロ波加熱分解による安定同位体標識化学品生産装置の開発 (日本化学機械)</p>	<p>1L マイクロ波分解装置をチタンで製作し、照射位置を回転軸方向(下部から)に変更した装置に改良した。 重水素溶媒を用いた実験の準備が完了した。</p>	<p>連続式マイクロ波分解装置の設計を完了し、重水素化合物への分解がパイロットプラントレベルで行えている。</p>	<p>バッチ式での分解条件の確立ができつつある。条件確定次第、フロー化の検討を行い、達成のめどをつける。</p>
--	--	---	--

(8)研究開発の成果と意義

アルカリリグニンからの重水素化合物抽出

H27年度まではマイクロ波分解リグニン(NIK系)を中心に分解条件の検討、得られる成分の応用・誘導体化、および直重水素化について開発を行って来た。アルカリリグニンに一本化されるにあたり、これまでの分解条件を基本にリグニン分解試験を実施した。

当初は分解生成物のプロファイル(得られる成分、収量、選択性)が大きく異なり、有用な成分を得ることができていなかったが、分解条件(特に温度、時間)を最適化することにより、成分は異なるが(マイクロ波分解リグニンでは2,6-DMP ジケトン誘導体およびモノケトン体が主、アルカリリグニンでは2,6-DMPが主)、対リグニン収率で最大5%と同等の収率で得られる条件を確定することができた。



1L スケールアップに向けた検討試験

マイクロ波照射分解試験を行って来たスケール(ラボスケール)では、得られる2,6-Dimethoxyphenol(以下2,6-DMP)およびその誘導体の分解効率は良いが、15mLバッチ式のため収量が少なく、今後リグニン由来重水素化合物の商品化

にあたっては、製造コストがかかってしまう。従ってスケールアップを行い効率化を図る必要がある。京都大学生存圏研究所保有の 1L マイクロ波テスト装置を用いてスケールアップのための課題抽出を行ったところ、以下の項目について条件検討を行う必要があることが判明した。

①昇温時間

ラボスケールの 15mL の場合目標温度への到達時間は 15 秒程度であったが、1L スケールの場合 20 分かかることが分かった。

②溶出する装置材料成分の影響

ラボスケールではテフロン製容器を用い、分解触媒に鉄系触媒を添加し最適化を行って来た。1L スケールでは攪拌機構を含めすべてテフロンを用いることは困難で、金属を用いた場合後述する通り、材質によっては溶出することが分かった。リグニン分解にあたり目的外の分解を促進してしまう成分を特定する必要がある。

③マイクロ波照射位置

我々はリグニンを酸化的に分解しており、反応装置の上部空間に空気あるいは酸素をパージすることで効率が上がる。現有する 1L スケールテスト装置のマイクロ波照射位置は側面中央部 1 方向からであり、反応にあたりほぼ満量反応液を準備する必要があったため、上部空間を十分確保することができなかった。

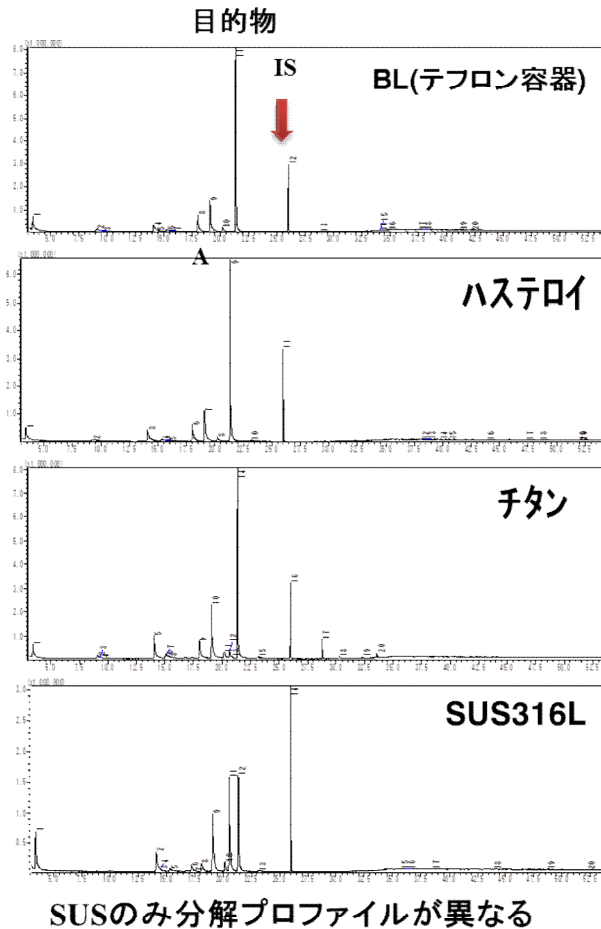
上記 3 項目について検討試験を実施した。結果は次の通り。

①昇温時間

ラボスケール装置を用いて昇温時間 20 分間かけた試験を実施した。当初は目的物を得ることができていなかったが、同様の選択性、収率で 2,6-DMP 誘導体を得られる条件に最適化できた。

②溶出する装置材料成分の影響

ラボスケールの実験で候補材料の金属片を添加してリグニン分解試験を行ったところ、下図の通り SUS316 を用いた試験で、得られる成分の選択性、収量が変化した。そこで、SUS316 成分について単一金属粉を添加して分解試験を行った結果、影響を与える金属が判明した。



③マイクロ波照射位置

後述する改良を日本化学機械製造が実施することで解決した。

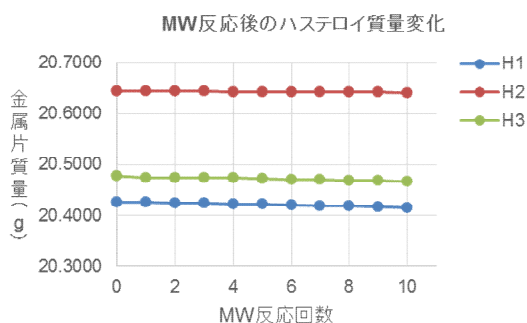
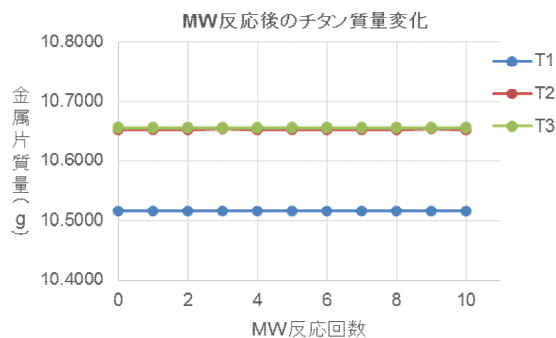
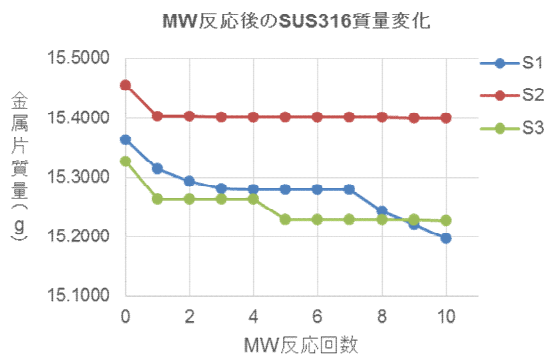
1L マイクロ波分解装置

現有の1リットルマイクロ波テスト装置は、ラボレベルからベンチレベルへスケールアップする際の装置上の違い(容器材質)を確認するのに適している。

今回の実験系では、液量を減らしてガス吹き込みを行うことと、腐食性の溶媒を用いることが課題となった。

液量を減らす件については、現有装置はマイクロ波照射面が容器側面からであり、液量を減らすと装置上好ましくないことが分かった。そこで、照射方向を容器底面からに改造した。その結果、半量の運転が可能となり、それに伴い容器の空気層部分にガス吹き込みによるガス置換も可能となった。

腐食性については、容器材質の腐食確認テストを行った。今回の実験系にてステンレス・チタン・ハステロイで検討した結果、下図の通り、ステンレスでは腐食が進むことが分かった。そこで比較的扱いやすいチタン製の容器に改造を行った。その結果、ステンレス容器の時の様な容器成分の溶出が無くなった。



MW反応10回終了後の総減少量(g)
(反応前質量-10回反応後の質量)

S1	0.1668	T1	0.0004	H1	0.0124
S2	0.0552	T2	0.0004	H2	0.0037
S3	0.0993	T3	0.0004	H3	0.0094



図Ⅲ-2.2.2.9-11-改造後マイクロ波装置

2.2.2.9.4 リグニン品質管理方法の開発

(1)背景と目的

木材から各種方法で単離・製造されるリグニン（単離リグニン）の物理的・化学的特性は、原料樹種、パルプ化など木材から分離される際に使用される方法、および黒液などから精製される際に使用される方法により異なる。単離リグニンの物理的・化学的特性を分析する方法も種々報告されており、分析手法として規格化されている手法も多い。しかしながら、本プロジェクトで対象とする樹脂原

料として必要なリグニンの分析には、標準的な分析方法が定まっていない項目がある。例えば、本プロジェクトで参画各社毎に行ってきた単離リグニンの平均分子量測定では、同じ単離リグニンに対しても分析値が大きく違い横並びで評価することができないなどの問題があった。そこで今後のプロジェクトで製造される単離リグニンの品質管理を行うに当たっては、単離リグニンを製造、利用する機関を問わず、分析値のバラツキを最小とすることが可能な基準分析方法の確立が必要となる。本開研究発項目では、従来法による単離リグニンの分析における問題を明らかにしたうえで、樹脂利用に特に必要となる単離リグニンの反応活性点の定量、平均分子量、熱特性値の決定を必須分析項目とし、それらの基準分析方法の開発と分析条件を確立する。

(2)位置付け、目標値

本プロジェクトで対象とするソーダ AQ 蒸解で得られるリグニンの樹脂化特性を改善するために必要なリグニンの特性解析と製品管理手法を開発する。本開発項目を開始する以前に、樹脂化原料として水熱処理リグニン、高温高圧の有機溶媒で処理したリグニンが樹脂原料として優れた特性を有することが明らかになっている。リグニン製造企業、利用企業の要望により、樹脂原料としての特性に必要な分析項目を設定し、これら項目に対して各種単離リグニンの分析結果を比較することで、ソーダ AQ リグニンの樹脂原料としての改変が必要な特性を明らかにする。そのために、原料リグニンの分析に汎用的に使用することができる分析方法の開発を行う。

表 III-2.2.2.9-15 研究開発目標と根拠

研究開発項目	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
リグニン品質管理手法の開発	原料リグニンの既報分析法の問題点を明らかにし、樹脂化指標となる分析項目の汎用分析法を開発する。	なし (平成 29 年度末で終了予定のため)	樹脂化に好適なリグニンの分析値を指標とすることは適当であると考えられるため。

3)全体計画

試料リグニンは、必要に応じて水洗し不純物をできるだけ取り除いた後に分析に供した。樹脂原料として必要な指標の設定に当たっては、リグニン利用側からの意見を取り入れ、平均分子量、熱特性、官能基量他の樹脂化反応活性点の量を設定した。これら分析項目に対して、既報リグニン分析法による分析を行う。また既報分析法では本プロジェクトで調製される単離リグニンの分析が困難であった場合には、より安定的な結果が得られる汎用分析法の開発と分析条件の確立を行う。

(4)実施体制

リグニン製造企業、リグニン利用グループに参画する企業の開発担当者の参加を得た打ち合わせを、平成 28 年度は 3 回また今年度においては 1 回行うことで連携を計りながら研究を推進している。開発担当機関は森林総合研究所と(株)東レリサーチセンターであり、木材成分の分析を業務の一環として行ってきた森林総研では主とし既法によるリグニン分析の問題点の洗い出しと、化学構造分析を担当している。また精密分析に関するノウハウと各種分析機器を取りそろえている(株)東レリサーチセンターが、単離リグニンの高分子化学特性の評価法の開発と使用機器による分析結果のバラツキを最少とする測定条件の基準化を担当している。

(5)実施の効果（費用対効果、費用・売上・CO₂削減・省エネルギー等 @2030年度）

多種多様な分析機器を必要とする開発項目の推進に当たっては、既に多くの分析機器を常備している(株)東レリサーチセンターに再委託することで新たな分析機器の購入を回避することができた。またプロジェクトで取り扱う原料リグニン等の新規試料の分析では、分析条件の設定には多くの試行が必要となり依頼分析では対応できない可能性もあった。これらの点を含めて、(株)東レリサーチセンターへの再委託が可能になったことにより本研究開発項目に関わる推進費用は大幅に削減できている。

品質管理法の開発を目的とする開発項目であり、費用・売上・CO₂削減・省エネルギー等の効果は算出できない。

(6)中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.9-16 第一中間目標と達成度

研究開発項目	第一中間目標 (平成 28 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
原料リグニンの化学構造分析：樹脂化反応活性点定量法の開発	各種樹脂製造時の反応活性点となる原料リグニンの化学構造を定量する方法を開発する。	原料リグニン中の酸性官能基の ¹³ C-メチル化と定量 ¹³ C-NMR法で分析することで、各樹脂化反応の活性点となる各種官能基他の化学構造を定量する手法を開発した。	△	
原料リグニンの「分子量」の統一的評価手法の開発	樹脂化に際して優劣のある試料に対して、GPC条件を検討した上で詳細な分子量分析を可能とする手法を開発する	GPC-MSを用いることにより、低分子量成分において、PS基準とMSの校正曲線がほぼ一致し	○	

		た。これにより、原料リグニンの低分子量成分に関して正確な分子量を評価できるめどが立った。		
原料リグニンの「熱分析」の統一的評価手法の開発	樹脂化特性に優劣のある試料に対して、TMA、DSC等の熱分析（ガラス転移温度、熱流動開始温度）評価を実施し、各測定から得られる結果のバラつきや信頼性について把握する。また、これまでに各社で実施された熱分析結果との整合性も比較し、熱分析評価の統一的なメソッドを構築する。	バラつきが少なく、試料間比較可能なTMA測定条件を得た。観察型TG-DTAによる外観評価も行い、現象の確認を行った。	△	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、X未達

(7)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.2.9.-17 最終目標の達成可能性

研究開発項目	現状	最終目標 (平成31年度末)	達成見通し
原料リグニンの化学構造分析：樹脂化反応活性点定量法の開発	¹³ C完全メチル化法と定量 ¹³ C-NMR法による樹脂化反応点の定量に成功している。原料リグニンに含まれる糖等の不純物の影響を確認中。	なし (平成29年度末で終了予定のため)	
原料リグニンの「分子量」の汎用的評価手法の開発	低分子量の原料リグニンについては評価可能となった。高分子画分を含む原料リグニンについて、さらに検討中。	なし (平成29年度末で終了予定のため)	
原料リグニンの「熱分析」の統一的評価手法の開発	バラつきの少ないTMA評価法は確立した。本手法が品質管理手法として適しているか、製品性能との相関を確認する。	なし (平成29年度末で終了予定のため)	

(8)研究開発の成果と意義

本研究開発項目では表1に示した原料リグニンを使用し品質管理に必要な各分析技術の開発を行った。試料番号①～④は樹脂原料として好適な特性を有している。試料番号⑤はプロジェクトで成分分離法として1本化されたソーダAQ蒸解で調製されたものである。試料番号⑥、⑦は、原料リグニン⑤を森林総研で溶媒分画し、可溶部と不溶部に分画したものである。試料番号⑥の樹脂原料としての特性は、試料番号⑤に比べて改善されている。樹脂原料となる原料リグニンには、反応活性点の他に、樹脂化反応や樹脂特性に好適な熱軟

化温度、平均分子量を持つことが求められるとされている。これらの事項を踏まえて、本開研究発項目では、特に原料リグニンの反応活性点の定量を含む化学構造分析法の開発、汎用的平均分子量の測定法の開発、および熱分析測定条件の基準化に取り組んでいる。

表Ⅲ-2.2.2.9-18 分析試料一覧

試料番号	原料	単離方法	溶媒分画
①	スギ	水熱処理	あり
②	ユーカリ	高温高压有機溶媒処理	あり
③	スギ	水熱処理	あり
④	ユーカリ	高温高压有機溶媒処理	あり
⑤	スギ	ソーダAQ蒸解	なし
⑥	スギ	ソーダAQ蒸解	あり（可溶部）
⑦	スギ	ソーダAQ蒸解	あり（不溶部）

1. 原料リグニンの化学構造分析：樹脂化反応活性点定量法の開発

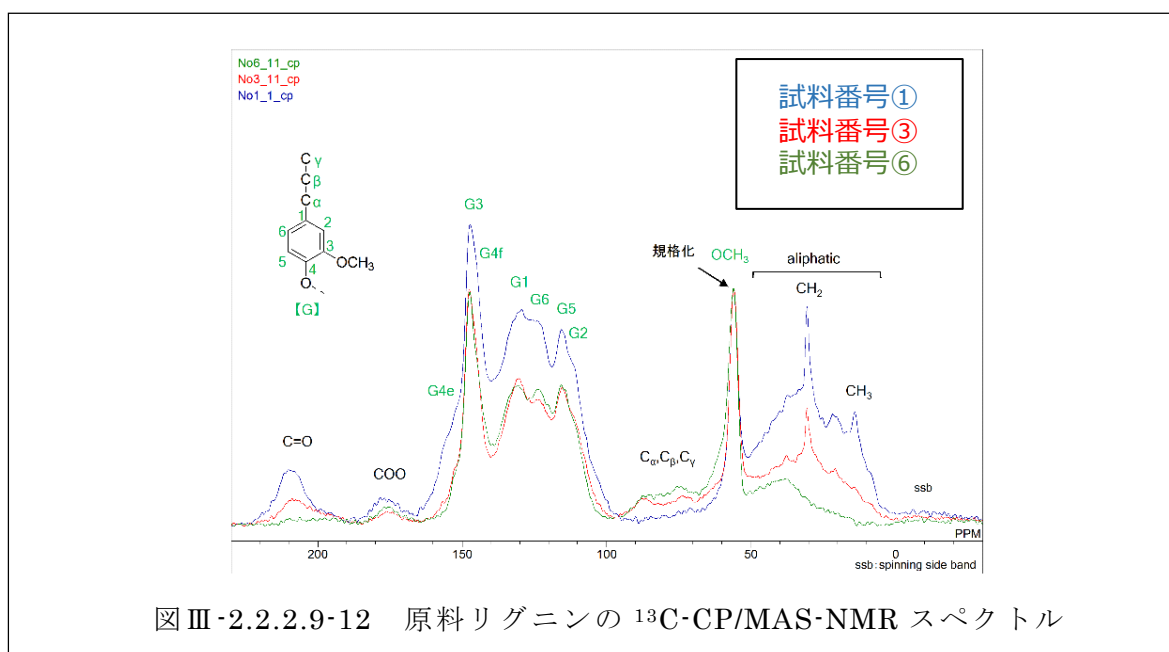
平成 28 年度からの本研究開発項目開始以前に各原料リグニンの化学構造に関する詳細な調査が各社毎に行われている。それらの研究では、樹脂原料として好適であった原料リグニンが飽和炭化水素構造を比較的多く含むことが $^1\text{H-NMR}$ 、熱分解 GC の分析結果から明らかにされている。本研究開発項目では、原料リグニンの製造、利用各社からの要望を踏まえてより詳細な化学構造分析を行うために、今年度は個体核磁気共鳴スペクトル（個体 NMR）による検討を行った。また既報に従った原料リグニンの官能基分析では、分析結果の安定性に問題があることが報告されている。そこで本課題では、安定な定量結果が得られる原料リグニンの官能基分析手法の開発も行った。

1-1. 核磁気共鳴スペクトル（NMR）による評価

原料リグニンの化学構造分析は主として溶液 NMR 法で行われてきた。通常の規則性合成高分子とは異なりリグニン分子は磁気的環境が異なる多種多様な化学構造で構成されている。そのために、リグニンの NMR 分析では、高濃度試料の調製が必要となる。特に ^1H と比べて感度が低い $^{13}\text{C-NMR}$ 測定では、極めて高濃度の試料調製が要求される。ここで注意すべき点は、溶液 NMR 分析では基本的に NMR 測定溶媒に可溶性成分の分析のみが可能という点にある。つまり、リグニンの NMR 分析溶媒に対する溶解性には限りがあるため、高濃度試料の溶液 NMR 分析の場合、試料によっては一部不溶部を含む溶液を測定して評価している可能性も考慮する必要がある。この原料リグニンの NMR 溶媒への溶解性に関する諸問題を解決して各試料間の構造の違いを明らかにするため、試料を溶解

(希釈)することなく試料全体の測定が可能である個体 NMR 測定による構造解析を行った。図 1 に CP/MAS 法で測定した試料番号①、③、および⑥の固体 ^{13}C -NMR スペクトルを示した (メトキシカーボンのシグナル強度で基準化済み)。原料リグニンの CP/MAS 測定では、 ^{13}C に結合した ^1H によりシグナル強度が強調されるために、飽和炭化水素構造の違いを強調した分析が可能であった。分析の結果、樹脂化に好適な原料リグニンほど多くの飽和炭化水素構造を有することが示唆された。また同スペクトルの原料リグニンの側鎖構造が帰属される領域の違いから、樹脂化の好適であった原料リグニンのシグナル強度がより低いという傾向がみられた。

これらの点を確認するために、より定量的な測定が可能な DD/MAS 法による原料リグニンの分析を行った。報告例が多い単離リグニン (代表的パルプ化法であるクラフト法で単離されるリグニンや、リグニンの化学構造研究で利用されてきた摩砕リグニン等) の NMR スペクトルでは、飽和炭化水素構造が帰属される領域に現れるシグナルは限られる。それに対して試料番号⑥では、当該領域に定量的にも明確なシグナルが確認でき、樹脂原料として好適なリグニン (試料番号①、③) と同様の構造的特徴を有していた。しかしながら、積分面積から推定した試料番号⑥の飽和炭化水素構造の量は、CP/MAS 分析の結果と同様に、試料番号①、③との比較では少なかった。また DD/MAS 法による測定は CP/MAS 法に比べて感度が低いために、原料リグニンの側鎖構造の違いは明確にできなかった。



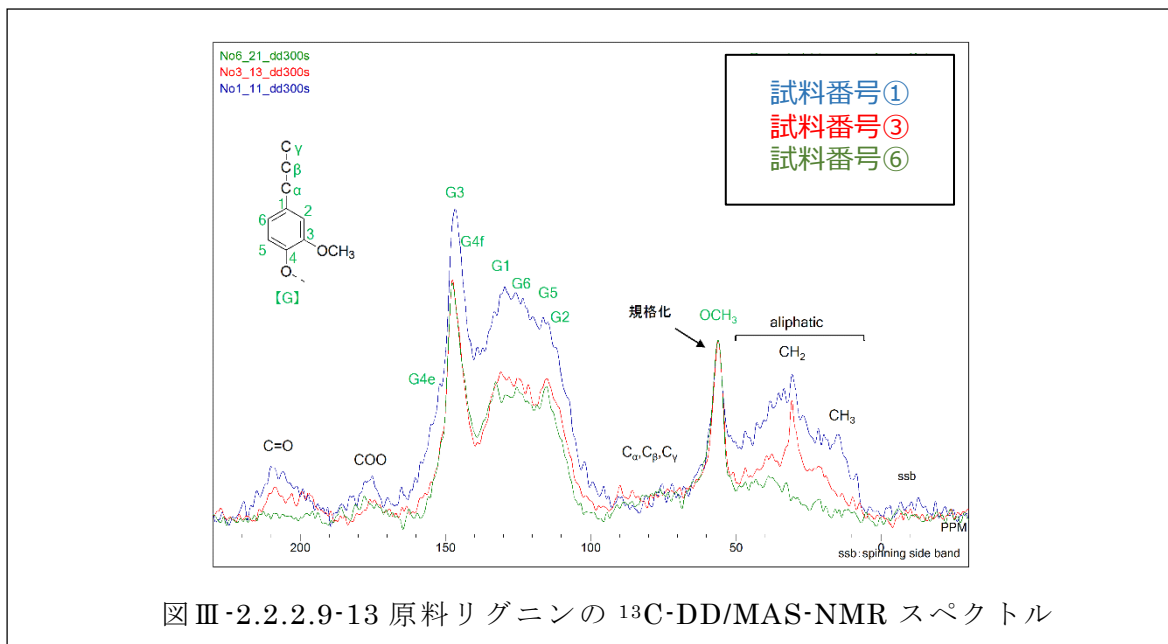


図 III-2.2.2.9-13 原料リグニンの ^{13}C -DD/MAS-NMR スペクトル

1-2. 原料リグニンの官能基分析

原料リグニンの樹脂原料としての適性を明らかにするためには、樹脂化反応性に関わる化学構造の量を明らかにする必要がある。原料リグニンの水酸基の定量法としては幾つかの方法が報告されている。我々はそれら定量法の中で、原料リグニンのアルコール性水酸基とフェノール性水酸基を個別に定量できる、アセチル化試料の ^1H -NMR 法により水酸基の定量を行ってきた。しかしながら、特に試料番号①、③の様に飽和炭化水素構造を多く含む原料リグニンでは、アセトキシプロトンのシグナルが飽和炭化水素のプロトンのシグナルと重なるために、 ^1H -NMR 法では水酸基の定量が困難であった。

^1H -NMR 法に代わる原料リグニンに含まれる官能基を定量法には、 ^{31}P -NMR 法、定量 ^{13}C -NMR 法などがある。近年、 ^{31}P -NMR 法は原料リグニンの定量法として広く使用されているが、カルボキシル基の定量には不安定さがあることが報告されている。また定量 ^{13}C -NMR 法では、上述した測定感度に関する問題として高濃度試料の調製と長時間の積算が必要になる。本研究開発項目では、安定的な誘導体化と高感度測定が可能な方法として、炭素の安定同体である ^{13}C による酸性官能基のメチル化と定量 ^{13}C -NMR 測定を組み合わせる方法による原料リグニンの樹脂化反応活性点の定量法を行った。

定量の結果、試料番号⑥の原料リグニンの水酸基量は、試料番号①、③の原料リグニンに比べて同等あるいはやや多いことが分かったが、オルト位に置換基を持たないフェノール性水酸基量は低い値を示した（表 2）。また試料番号⑥の原料リグニンのカルボキシル基量は、試料番号③に比べて多く、試料番号①の原料リグニンと同等であった。以上の様に、本研究開発項目で開発した ^{13}C メチル化と定量 ^{13}C -NMR 測定を組み合わせる方法で、原料リグニンの樹脂化反応活性点の

安定的な定量が可能となった。

表Ⅲ-2.2.2.9-19 ^{13}C メチル化/定量 ^{13}C -NMR 法による原料リグニンの官能基分析

	①	②	③	⑥	⑦
(1)	1.20	2.37	1.14	1.54	2.01
(2)	0.80	0.49	1.59	1.47	1.11
(3)	2.18	1.40	2.13	1.93	1.30
(4)	0.96	0.89	0.56	0.98	0.64
(1) + (3)	3.38	3.77	3.28	3.47	3.31

表中の数値の単位は、mmol/g

- (1) オルト位に置換基を持つフェノール性水酸基に由来する構造
- (2) 側鎖水酸基に由来する構造
- (3) オルト位に置換基を持たないフェノール性水酸基に由来する構造
- (4) カルボキシル基に由来する構造
- ((1) + (3)) は全フェノール性水酸基量

①～⑦：表 1 の試料番号に対応

2. 原料リグニンの GPC による平均分子量測定

本プロジェクトでは、原料リグニンの樹脂原料としての適合性には、反応活性点の量の他に、平均分子量、熱流動開始温度が重要な指標となるとされている。一般的に、単離リグニンの分子量測定は GPC により行われることが多い。しかし、本プロジェクトで各機関毎に行われてきた GPC 分析では、同じ原料リグニンに対しても異なった分析結果が得られるなどの問題が指摘されている。GPC で計算される平均分子量は分析条件に依存するために、プロジェクトで共用できる原料リグニンの分子量測定法を開発する前に、市販の単離リグニンを使用して既報の GPC 測定の問題を明らかにした。単離リグニンの GPC 測定で汎用される試料調製方法（誘導体化法）、カラム、および溶離液の種類を変えてオルガノソルブリグニン（アルドリッチ社製）の GPC を行いその結果を表に示した。汎用的な分析条件のみでの検討においても分析条件の一部を変更するだけで、GPC による単離リグニンの平均分子量分析値には大きな違いが見られた。本研究開発項目では、これら単離リグニンの GPC 分析にみられる測定結果のバラツキの問題を解決するために原料リグニンの汎用的分析条件の設定を行った。また GPC の測定条件の設定に当たっては、原料リグニンの特性を明確にするために GPC 測定で絶対分子量に近い値を得ることを目指し研究開発を行った。

表 III-2.2.2.9-20 GPC 分析条件の違いによる単離リグニンの平均分子量の違い

誘導体化	溶離液	カラム	数平均分子量	重量平均分子量
誘導体化なし	THF	SDVB	750	1,320
誘導体化なし	THF	PVA	240	300
誘導体化なし	DMF/0.1MLiCl	SDVB	3,150	8,930
誘導体化なし	DMF/0.1MLiCl	PVA	720	3,700
誘導体化なし	DMF/0.1MLiCl	PMMA	820	3,190
アセチル化	THF	SDVB	990	2,190
アセチル化	THF	PVA	540	1,460
アセチル化	DMF/0.1MLiCl	SDVB	4,310	14,100
アセチル化	DMF/0.1MLiCl	PVA	930	3,800
アセチル化	DMF/0.1MLiCl	PMMA	950	4,120
メチル化	THF	SDVB	1,000	2,060
メチル化	THF	PVA	540	2,030
メチル化	DMF/0.1MLiCl	SDVB	5,050	13,800
メチル化	DMF/0.1MLiCl	PVA	1,160	4,220
メチル化	DMF/0.1MLiCl	PMMA	1,070	4,090

THF：テトラヒドロフラン、DMF：ジメチルホルムアミド、LiCl：塩化リチウム、SDVB：スチレンジビニルベンゼン系、PAV：ポリビニルアルコール系、PMMA：ポリヒドロキシメタクリレート系

測定には、波長 280nm の UV 検出器を使用した。また分子量標品には単分散ポリスチレンを使用した。

2-1. GPC-MS による評価

比較的 low molecular weight の原料リグニンを対象として、GPC-MS による平均分子量測定法の開発を行った。GPC による各種分離条件の検討を行った結果、移動相に A-0.1%ギ酸 20mM 酢酸アンモニウム水溶液、B-AcCN を使用することで、GPC の分子量標品であるポリスチレン (PS) による構成曲線と MS による構成曲線がすべての原料リグニンでほぼ直線に乗る溶出条件を見出した (図 3)。このことは、汎用的な GPC 分析で、絶対分子量に近い試料溶出条件が確立できたことを示しており、本研究開発で初めて開発に成功したものである。

2-2. MALDI-MS による評価

更に高分子量領域までスペクトルを得ることで、原料リグニンの平均分子量測定法としての本開発手法の汎用化を図るために、GPC 分取後 (図 III-2.2.2.9-14) に MALDI-MS による分子量測定を行った。原料リグニンの MALDI-MS 測定に際しては、マトリックスや装置条件、装置間差についての予備検討を行い、マトリックス試薬としてジヒドロキシ安息香酸 (DHB) を用いて GPC 分取試料の測定を行った。その結果より高分子量の原料リグニン

の分析が可能となったが（図 III-2.2.2.9-15）、分取幅を更に細分化することで更に高分子量の領域まで検出できる可能性が考えられ今後検討予定である。

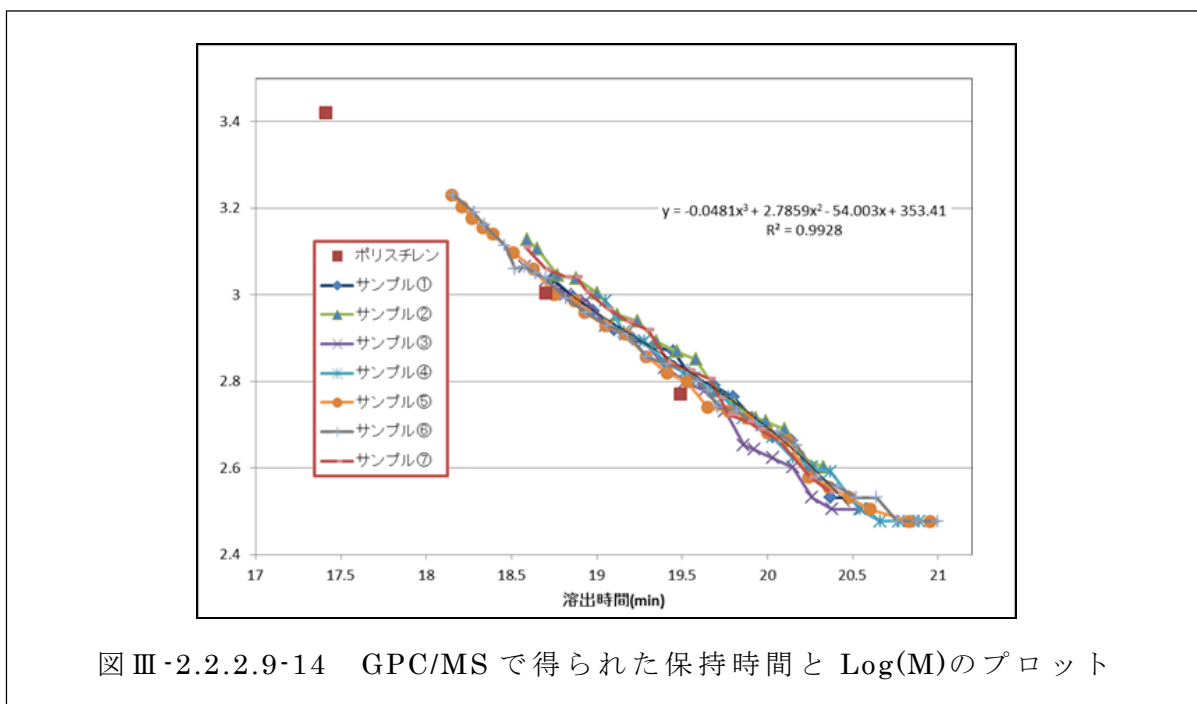


図 III-2.2.2.9-14 GPC/MS で得られた保持時間と Log(M)のプロット

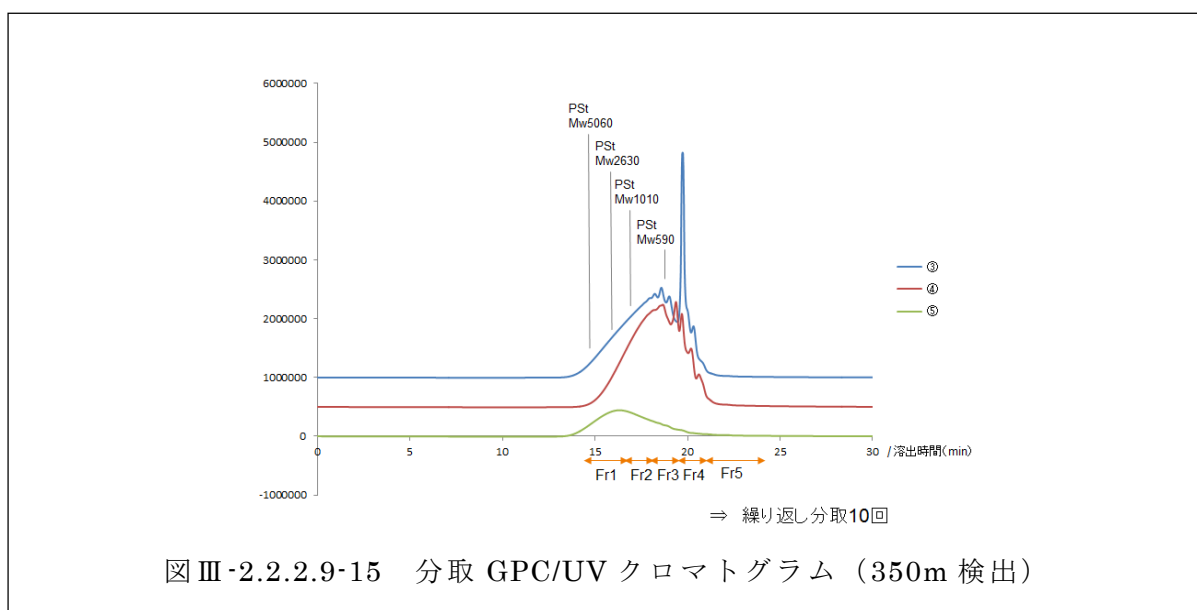
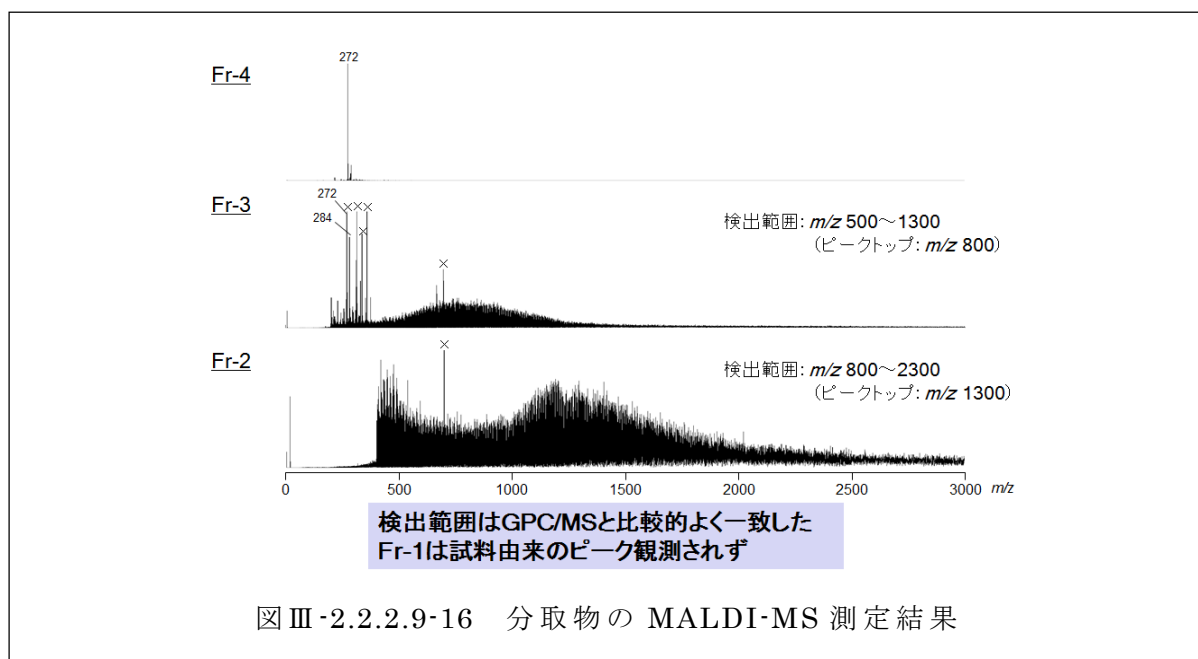


図 III-2.2.2.9-15 分取 GPC/UV クロマトグラム (350m 検出)

3. 原料リグニンの熱特性の統一的評価手法の開発

単離リグニンの熱特性は、主として示差走査熱量計（DSC）による測定で議論されてきた。単離リグニンは非晶性の高分子であり、通常の DSC による分析では、エンタルピー緩和による吸熱ピークを取り除くために、測定の前に DSC 測定温度範囲で予備的に加熱する操作が必要とされる。しかし、単離リグニンは熱可塑性と熱硬化性の両方の特性を兼ね備えた化合物であるため

に、この熱履歴を取り除くための操作中に熱硬化により熱特性の変化が起こる。この予備加熱中に起こる熱硬化は単離リグニンの種類により異なるために、厳密には DSC による分析では単離リグニンは本来持つ熱特性を比較することはできない。熱履歴を取り除く操作を必要としない DSC の測定方法として温度変調 DSC 法がある。温度変調法で繰り返し測定を行った単離リグニンのチャートから、単離リグニンの熱変性の度合いは、予備加熱時（初回昇温時）に最も大きいことが明らかになった（図 7）。このことから、DSC 測定による単離リグニンの熱特性の比較では、予備加熱中に起こる熱特性の変化を避けることができるという点において温度変調 DSC 測定が有利であると考えられる。しかしながら、上述の通りリグニンは高度に非晶性の化合物であるために、DSC ではガラス転移温度は検出できるが、本プロジェクトで評価が必要になる熱流動開始温度は測定できない。そのことから本開発研究では、以下に熱機械分析（TMA）による原料リグニンの熱特性の評価法の開発に取り組んだ。



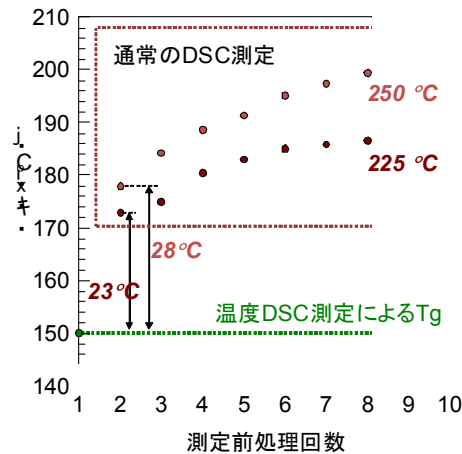


図 III-2.2.2.9-17

DSC で検出されるガラス転移温度に対する予備加熱処理の影響

予備加熱の回数が増えることで、DSC で検出されるガラス転移温度 (T_g) が徐々に高くなった。また、 T_g の増加は予備加熱温度が高いほど大きかった。温度変調法で測定したリグニンのガラス転移温度は 150°C であり、予備加熱を行った後に通常の DSC 測定を行った時の T_g が大きく増加することを明らかにした (予備加熱温度 225°C で T_g の増加は 23°C 、また 250°C での予備加熱では 28°C)。

3-1. TMA による原料リグニンの熱流動開始 (軟化) 温度の評価

表 III-2.2.2.9-21 TMA による軟化温度と TG-DTA 外観変化の比較

試料番号	TMA軟化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	観察型TG-DTAによる外観変化
①	82	120 $^{\circ}\text{C}$ 付近で収縮 →140 $^{\circ}\text{C}$ 付近で液滴状 →200 $^{\circ}\text{C}$ 付近で泡立ち
②	93	
③	97	
④	98	
⑤	155	170 $^{\circ}\text{C}$ 付近から収縮
⑥	163	180 $^{\circ}\text{C}$ 付近から収縮
⑦	検出されず	変化不明瞭
OL	~120	120 $^{\circ}\text{C}$ 付近から収縮

試料番号は表 1 に対応

OL:オルガノソルブリグニン (アルドリッチ社製)

原料リグニンに最適な TMA 測定条件の設定を行うにあたり、試験片作成などにある程度の量が必要であることから市販のオルガノソルブリグニンを使用した。

TMA による原料リグニンの測定では、DSC と異なり加熱を伴う試料の前処理を必要とせずに 1 回の昇温で熱流動開始温度の検出が可能である。本プロジェクトで行ってきた粉体試料の針入法による TMA 測定では、試料の粒径の違い、特に比較的粒径が大きな粉末試料の場合には安定な分析結果が得られないという問題があった。そこで本研究開発項目では、試料の形状による分析結果の変動を回避するために、原料リグニンをあらかじめ加圧成形し測定に供した。成型時の圧力によるデータの見かけ上の違いがあったが、0.3 g の試料を 5 ton/inch に成型し、このペレットから約 2 mm 角の試料片を切り出し測定試料として調製することで安定的な分析結果を得ることができた。原料リグニンの TMA 分析では、単離リグニンの TMA 分析で通常使用される加重範囲（例えば初期の報告にある加重 5 g）では、測定時にわずかではあるが体積膨張が認められた試料があった（例えば試料番号⑤、⑥）。安定的な軟化温度の検出には、軟化点までの温度領域での試料の体積変化が無いことが望ましい。そこで測定加重の検討を行ったところ荷重を 50 g に増やすことで、体積膨張を伴わずに軟化温度を求めることができた。原料リグニンの軟化温度を TMA で評価する場合には、測定荷重を 50g にすることが望ましいと考えられる。

2.2.2.9.5 高分子リグニン成分の樹脂化利用開発

(1)背景と目的

低分子化物を回収した後の高分子残渣の工業原料化の手法として、あるいは、低分子化に馴染まないようなリグニン（例えば、蒸解過程でリグニンの段階抽出を行う場合の後段での抽出物や酸素添加アルカリ系蒸解で得られるリグニンの高分子区分）の工業原料化の手法として、ある程度の分子量を保ったままのリグニンをウレタン樹脂化する研究を行う。この研究については、長い研究歴と実績を有する福井工業大学の廣瀬重雄教授、畠山兵衛元教授の研究グループに再委託して行う。成分分離によって得たリグニンを原料として高分子合成を行うには、廣瀬・畠山によると、基本的に 3 つの戦略が考えられる。すなわち、①リグニンを均一な構造を持つ低分子物に導き、これを原料として熱可塑性の線状ポリマーを得る、②オリゴマーレベルの分子量のリグニンを原料としてその各種官能基を用いて線状高分子を成長させ、熱可塑性の線状ポリマーを得る、③リグニンの分岐構造・多官能基性を積極的に利用し、熱硬化性のネットワークポリマーを得る、の 3 つである。本研究項目で行うのは③の手法である。これによって、リグニンのより全面的な利用を目指す研究体制が構築できる。

この研究は、ウレタンのポリオール開発メーカーとしてバイオマス由来のポリオール製造に強い関心を有している企業と連携をもって進める予定である。

(2)位置付け、目標値

日本製紙からのリグニン試料の提供を受けて、ウレタン樹脂化する研究に取り組み、熱的性質を含めて高分子材料としての詳細な評価を行う。ウレタンフォームの物性は、セル構造の均一性に依存しているので、本年度は、次の二点に取り組む。

1) ポリオール中のリグニン濃度 33%以上を達成しつつ、できる限り均一なセル構造を有するウレタンフォームを製造する

2) これによって、石油由来製品の見かけ密度、圧縮強度、熱伝導率と同等の諸物性を有するウレタンフォームを、石油由来製品よりも安価に製造する。

具体的な数値としては、見かけ密度 0.06~0.16g/cm²、10%圧縮時の圧縮強度 0.5~1.5MPa、熱伝導率 0.035~0.037J/sec・m・K、熱分解温度 290℃以上をめざす。

表Ⅲ-2.2.2.9-22 研究開発目標と根拠

研究開発項目	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
2.2.2.9.5 高分子リグニン成分の樹脂化利用開発	石油由来製品の見かけ密度、圧縮強度、熱伝導率と同等の諸物性を有するウレタンフォームを、石油由来製品よりも安価に製造する	参画企業が求める実用性能を有するフォーム製造方法の確立	

(3)全体計画

平成 25~27 年度に実施した要素技術開発により絞り込んだ前処理技術、及び順位づけを行った成分利用技術を用いて、これらの結果を基に、平成 28 年度にはバイオマスから化成品原料に至る一貫製造プロセスの経済性を検証し、実験室レベルでの実証に向けた見通しを得る。技術的にはリグニン利用拡大を重要課題と位置づけ、前処理で抽出された成分の改質など必要な要素技術の開発を実施する。開発に当たってはリグニンググループとの情報共有など連携を強化して推進する。経済性の検証においては、原料調達から製品製造までの一貫製造プロセスのマスバランス、エネルギーバランス、コストバランス、LCA 等を勘案の上、実施する。平成 29 年度も各成分利用事業者が木質バイオマスから化成品原料に至る製造プロセス技術を実験室レベルで検証し、バイオマス原料による課題を解決する。一貫プロセスとするための各工程を連続にするために接続部分の条件等の詰めを行う。これらを経て、次年度に向けて一貫製造プロセスモデル案を構築し、そこでのベンチスケールでの経済性実証が行える計画案を確立する。リグニンの利用については、高分子のリグニンをそのまま使える工程の開発に注力すると共に工業的原料としてのリグニンの管理すべき性状分析と管理手法の確立を行う。一貫プロセスの構築に当たっては各成分利用グループ間の情報共有など連携を強化して推進する。

(4)実施体制

リグニン G としての事業原簿を参照とし、ここでは省略する。

(5)実施の効果（費用対効果、費用・売上・CO₂削減・省エネルギー等 @ 2030年度）

リグニン G としての事業原簿を参照とし、ここでは省略する。

(6)中間目標の達成度

高分子リグニン成分の樹脂化利用開発のテーマは、高分子リグニン成分の化学構造に基づくリグニン分子の剛直性を積極的に生かせる樹脂としてポリウレタンを選定した。ポリウレタンフォームの調製条件は、リグニンの種類によって異なる。このため、ソーダ蒸解リグニンを原料とした場合について、実験室レベルにおけるリグニンポリオール及びフォーム調製のための最適条件を確立した。すなわち、リグニンポリオールの調製法を確立し、さらにこれを原料として、均一なセル構造から成り、かつ目標値である見かけ密度を有するフォームを得るための調製法を確立した。

表Ⅲ-2.2.2.9-23 第二中間目標と達成度

研究開発項目	第二中間目標 (平成 29 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
2.2.2.9.5 高分子リグニン成分の樹脂化利用開発	実験室レベルにおける、ポリウレタンフォーム調製条件の確立及び諸物性評価	リグニンの分子構造の剛直性を活用して、ソーダリグニンを原料とした場合における均一セルを有する硬質ポリウレタンフォームの調製条件を確立できた。	△	年度末までには達成見込み

(7)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.2.9-24 最終目標の達成可能性

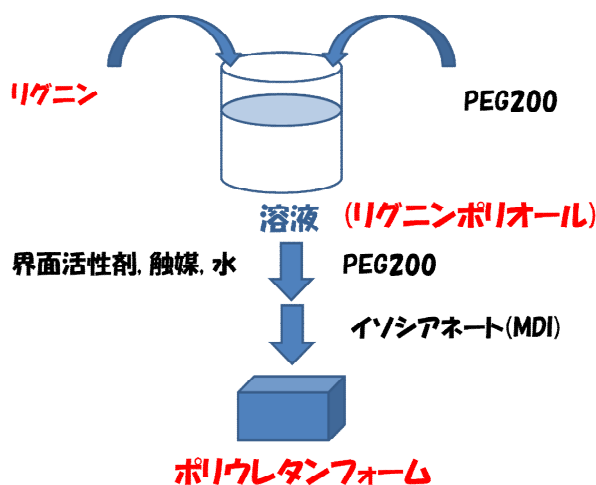
研究開発項目	現状	最終目標 (平成 31 年度末)	達成見通し
2.2.2.9.5 高分子リグニン成分の樹脂化利用開発	参画企業を検討中	リグニンポリオールを、汎用品向けではキロ 180 円以下で、高機能用途向けではキロ 450 円以下で供給できる処方確立を図る	参画企業が決めれば、目標は達成できると期待される。

(8)研究開発の成果と意義

低分子化物を回収した後の高分子残渣の工業原料化の手法として、あるいは、低分子化に馴染まないようなリグニン（例えば、蒸解過程でリグニンの段階抽出を行う場合の後段での抽出物や酸素添加アルカリ系蒸解で得られるリグニンの高分子区分）の工業原料化の手法として、ある程度の分子量を保ったままのリグニンをウレタン樹脂化する研究を行う。これによって、リグニン成分全体の利用が可能になり、本プロジェクトの目的である、すべての成分利用が達成される。

成果：

日本製紙から提供されたソーダ AQ リグニンを原料として、スキーム 1 に示す工程に従ってポリウレタンフォームを調製した。



スキーム1. ポリウレタンフォームの調製スキーム

①リグニンポリオールの調製

ソーダ AQ リグニンを乾燥し、これを PEG200（ポリエチレングリコール、分子量 200）に溶解して、リグニン濃度 33wt%のリグニンポリオールを調製した。

②ポリウレタンフォームの調製

33wt%リグニンポリオールを PEG200 で希釈して、リグニン濃度が、0、6.6、13.2、16.5、19.8、26.4 及び 33.0wt%のポリオールを調製した。これらのポリオールに界面活性剤、触媒及び水を添加して攪拌し、得られた混合物にあらかじめ決められた量のイソシアネート（MDI）を攪拌下に加えて、ポリウレタンフォームを調製した。一般に、原料リグニンの種類によって、界面活性剤、触媒及び水の最適量が異なるため、今回原料として使用したソーダ AQ リグニン系に適した、各成分の添加量を求めた。その結果、見かけの密度が $0.06\sim 0.08\text{ g/cm}^3$ であり、かつ均一なセル構造から成るフォームを調製することができた。

得られたポリウレタンの熱的及び機械的性質を評価するために、示差走査熱量測定（DSC）、熱重量測定（TG）及び圧縮試験を行った。DSC によって求めた

フォームのガラス転移温度は、約 80 ～ 110 ℃ であり、ポリウレタン中のリグニン含有率の増加に伴って増大した。また、TG によって求めた熱分解温度は 約 290 ℃ であり、ポリウレタン中のリグニン含有率値は関係なくほぼ一定であった。さらに、JIS K-7220 に準じて求めた、歪が 10% における圧縮強度は 約 0.2 ～ 0.6 MPa であり、弾性率は 約 10 ～ 16 MPa であった。強度及び弾性率は共にポリウレタン中のリグニン含有率の増加に伴って増大した。上述のガラス転移温度及び圧縮強度がリグニン含有率の増加に伴って増大することは、剛直な化学構造を有するリグニン分子が、ポリウレタン分子鎖において、ハードセグメントとして働いていることを示唆している。

意義： 上記の成果から下記のことが達成された。すなわち、ソーダ AQ リグニンを原料とした場合における、均一なセル構造を有しかつ見かけ密度が 0.06～0.08 g/cm³ である、調製条件が確立された。また、得られたフォームは、ガラス転移温度、熱分解温度、圧縮強度・弾性率において目標である特性値を有しており、当初の目標特性を有するフォームを調製することができた。

2.2.2.10 糖利用グループ、平成 28 年度以降の概要及び成果

(1) グループの概要

前処理技術等から得られるセルロース、ヘミセルロースから低コストな C5・C6 糖の製造プロセスの要素技術の開発を行い、各工程の収率等からコスト評価を行う。また、糖利用技術として、以下の化学品までの一貫製造プロセスのための要素技術を開発する。

- 糖からデオキシイソコース (DOI)、トリヒドロキシベンゼン (THB)、1,2,4-トリス (グリシジルオキシ) ベンゼン (TGB) 等の機能化学品までの一貫製造プロセスのための要素技術を検討し、各工程の収率等からコスト評価を行う。

- 糖から 3-ヒドロキシプロピオン酸 (3-HP) までの一貫製造プロセスの要素技術を検討し、各工程の収率等からコスト評価を行う。

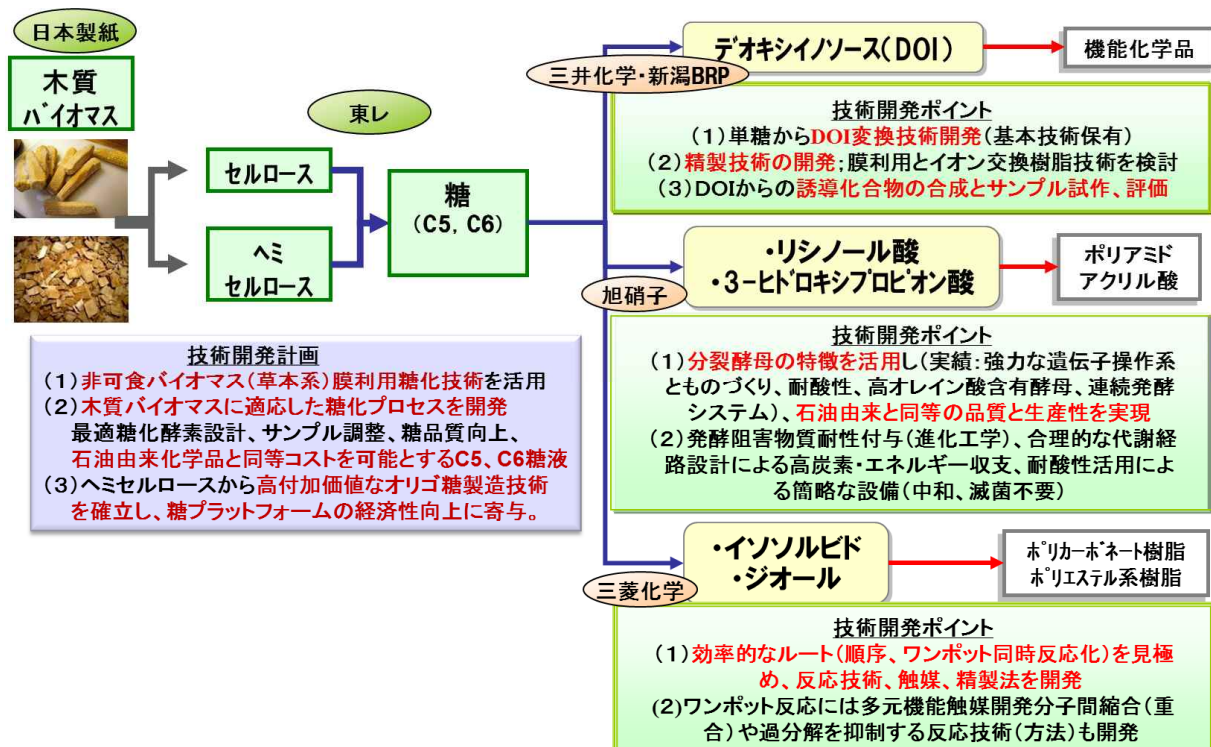
- 糖からリシノール酸までの一貫製造プロセスの要素技術を検討し、各工程の収率等からコスト評価を行う。

- 糖からイソソルビドまでの一貫製造プロセスの要素技術を検討し、各工程の収率等からコスト評価を行う。

- 糖から 1,4-ブタンジオールまでの一貫製造プロセスの要素技術を検討し、各工程の収率等からコスト評価を行う。(H28 年度絞込みにより、この検討は終了した。)

- ヘミセルロースからオリゴ糖までの一貫製造プロセスのための要素技術を検討し、各工程の収率等からコスト評価を行う。

これらの結果から、代替する石油由来化学品或いは既存の非可食バイオマス由来品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があるとの見通しがあるものに、開発候補を絞り込む。



(2)グループの成果

木質バイオマス由来の C5 画分および C6 画分からの糖液調製を実施し（東レ）、各社が開発を進めた糖変換プロセス技術により、デオキシイノソース等、各種化学品が製造可能であることを確認した。（前回）

木質バイオマス由来の C5 画分および C6 画分からのベンチ設備で C6 画分から糖液製造を実施、各種ケミカル生産（DOI、3-HP、ジオール）に適用できることを確認した（糖利用 G 各社）。

DOI 生産では大腸菌の性能向上を検討し、木質原料（広葉樹）から 70g/L(40hr)以上の生産性を達成した。（三井化学、新潟薬科大学）

有機酸（3-HP）では遺伝子組換え菌株を作出し、木質糖では 30g/L の生産性を達成する見込みを得た。（旭硝子）

C6 糖からのジオール製造工程について、木質糖液からの水素化反応収率 95mol%確認し、イソソルビド合成の連続反応によりソルビトール脱水反応収率 75mol%を確認した。（三菱化学）

2.2.2.10.1 C5 糖、C6 糖 オリゴ糖

(1)背景と目的

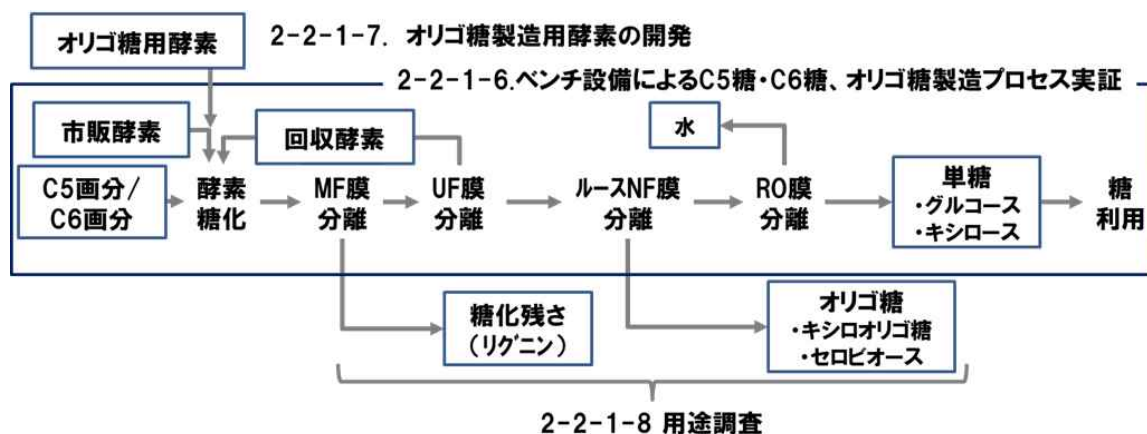
本研究開発では日本製紙が主体となつて行なう 3 成分分離により得られる各種セルロース画分（C6 画分）・ヘミセルロース画分（C5 画分）を出発原料に糖化し、グルコースなどの C6 糖、キシロースなどの C5 糖を製造するプロセス技術を開発する。特に膜分離技術を活用したプロセス技術を開発することで、酵素比例費を削減するとともに、化学品製造に適した高品質な糖液製造を目指す。糖製造コストは、3 成分分離で得られた C6 画分・C5 画分の原料単価が 45 円/kg を前提として、C5 糖・C6 糖の製造コスト目標（最終目標）を 80 円/kg と設定して技術開発を進める。加えて開発プロセスで得られた C5 糖・C6 糖液のサンプル提供を行い、各種化学品製造（デオキシイノソース、リシノール酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、イソソルビド、ジオール）への適性を評価する。前記最終目標をクリアするために下記小課題を設定してプロセス技術開発を実施する。また非可食性植物由来オリゴ糖製造プロセス技術開発についても検討を行なうこととした。

2-2-1. C5・C6 糖化プロセス開発

2-2-1-6. ベンチ設備による C5、C6、オリゴ糖製造プロセス実証

2-2-1-7. オリゴ糖製造用酵素開発

2-2-1-8. 用途調査



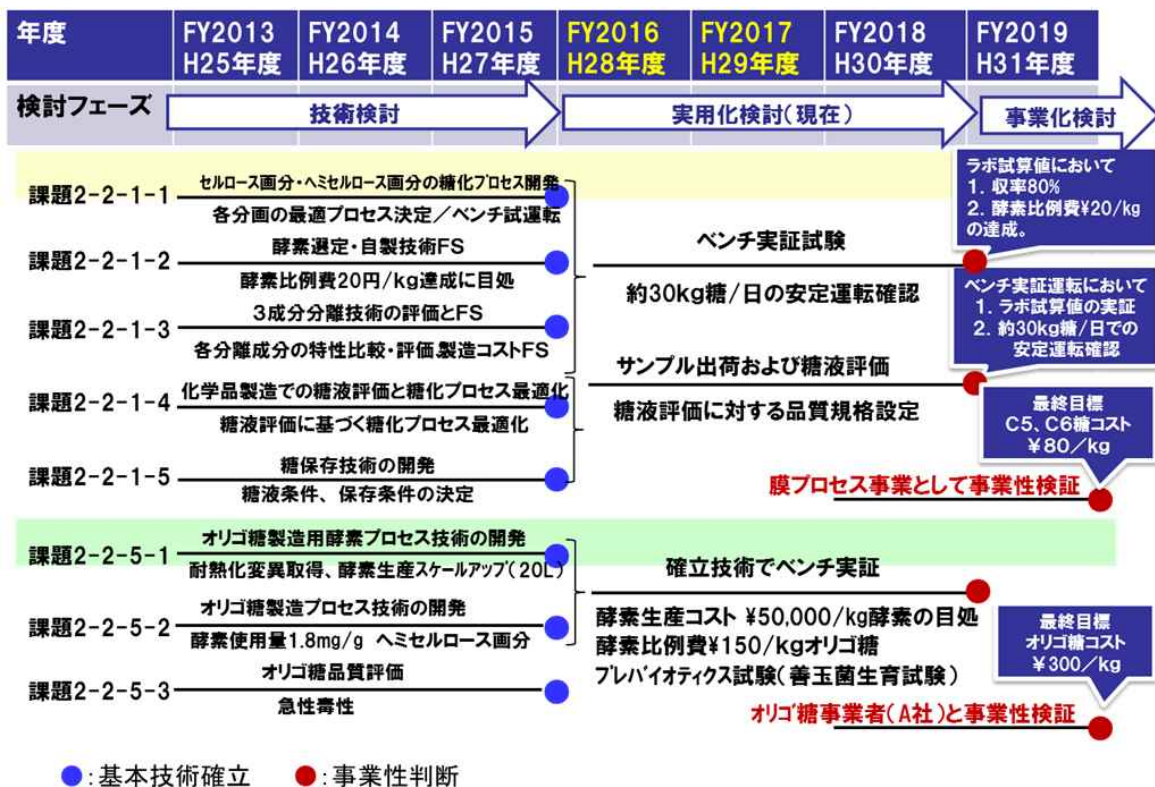
図Ⅲ-2.2.2.10-1 2.2.2.10における研究小課題の整理

(2)位置付け、目標値

表Ⅲ-2.2.2.10-1 研究開発目標と根拠

研究開発項目	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
2-2-1-6 ベンチ設備による C5、C6、 オリゴ糖製造プロセス実証	1. C5・C6 糖製造 (ベンチ設備・15kg 糖/ 月) 2. オリゴ糖膜分離	糖原価：¥80/kg 絞り込まれた 3 成分 分離技術で得られた C6、C5 画分の糖化を ベンチ設備で技術実 証(約 30kg 糖/日)	国内流通糖同等価 格 (¥80~90/kg)。
2-2-1-7 オリゴ糖製造用酵素開発	1. C5 画分からのオリ ゴ糖製造に向けた耐熱化 キシラナーゼ改良・オリ ゴ糖収率向上 2. オリゴ糖製造用酵素 生産：アクレモニウムに よる耐熱化キシラナーゼ 生産 3. オリゴ糖製造用 酵素生産：C6 画分から のオリゴ糖製造に向けた トリコデルマ酵素 4. 酵素費¥100/kg-オリ ゴ糖/オリゴ糖製造コス ト¥300/kg	オリゴ糖製造コスト ¥300 円/kg	他オリゴ糖に対し て競争力のあるコス ト
2-2-1-8 用途調査	1. 糖化残渣およびオリ ゴ糖の成分解析、用途調 査。 2. オリゴ糖/単糖製造比 率を変化させた際の糖製 造コスト FS。 3. 糖化残さ、オリゴ糖 のサンプル求評の実施と 生産物価値見極め。	基本的な安全性と機 能性を確認するこ と。	競合品と同等

(3)全体計画



(4)実施体制

東レ株式会社(2-2-1-6~2-2-1-8)、再委託：産業技術総合研究所(2-2-1-7)

(5)実施の効果(費用対効果、費用・売上・CO₂削減・省エネルギー等@2030年度)

企業名	製品名	売上(億円/kg)	CO ₂ 排出削減効果(t/年)	備考
東レ	糖製造設備・膜モジュール	60(2020)	59,000	10万t/年
	オリゴ糖製造設備・膜モジュール・酵素・ライセンス	10(2020)	6,000	1万t年

(6)中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.10-2 第二中間目標と達成度

研究開発項目	第二中間目標 (平成 29 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決 方針※未達の場合
2-2-1-6 ベンチ設備による C5、 C6、オリゴ糖 製造プロセス 実証	1.C5・C6 糖製造 (ベンチ設備・15kg 糖/月)	・広葉樹・針葉樹ソーダ AQ 蒸解 C6 画分らラボ評 価実施。ベンチ設備での 糖液調製・各社に供給	○	
	2. オリゴ糖膜分離	・C6 画分からの単糖・オリ ゴ製造プロセスを構築	○	
2-2-1-7 オリゴ糖製造 用酵素開発	1. C5 画分からのオリゴ 糖製造に向けた耐熱型キシ ラナーゼ改良・オリゴ 糖収率向上	・3 糖以上のオリゴ糖蓄積 が増大した変異体取得。	○	
	2. オリゴ糖製造用酵素 生産：アクレモニウムに よる耐熱化キシラナーゼ 生産	・組換えアクレモニウム にて目的酵素生産を確認。	△	生産量が少ない点 が課題。量増加に 向けた対策。
	3. オリゴ糖製造用酵素生 産：C6 画分からオリゴ糖 製造に向けたトリコデル マ酵素	オリゴ糖向け酵素生産株 を取得し、その有用性を 確認。	○	
	4. 酵素費¥100/kg-オリゴ 糖/オリゴ糖製造コスト ¥300/kg	・酵素比例費¥100/kg オリ ゴ糖達成へ目処 (C6 画 分)。	○	
2-2-1-8 用途調査	1. 糖化残渣および オリゴ糖の成分解析、用 途調査。	・試作オリゴ糖の安全性 評価で毒性ないこと確 認。	○	
		・糖化残渣は熱源利用	○	
	2. オリゴ糖/単糖製造比 率を変化させた際の糖製 造コスト FS。	・単糖単独とオリゴ糖/単 糖併産の場合の経済性試 算を行った。	○	
3. 糖化残さ、オリゴ糖 のサンプル求評の実施と 価値見極め。	・飼料評価試験へのオリ ゴ糖サンプル調製完了。	△	飼料試験を計画 中。	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7)最終目標の達成可能性

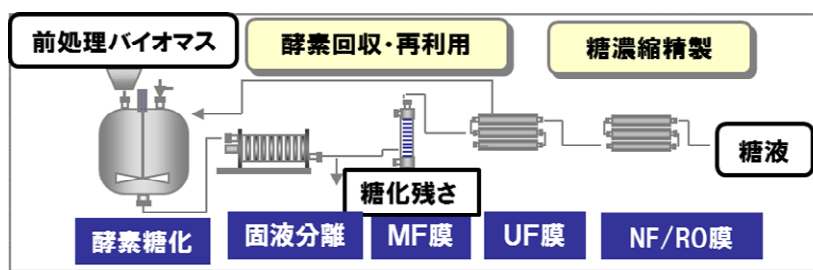
表Ⅲ-2.2.2.10-3 最終目標の達成可能性

研究開発項目	現状	最終目標 (平成 31 年度末)	達成見通し
2-2-1-6 ベンチ設備による C5、C6、オリゴ 糖製造プロセス実 証	広葉樹・実機想定 AQ 蒸解 C6 画分に絞込み、C5、C6 製造プ ロセスをベンチ設備で実証を完 了(約 30kg 糖/回)。糖コスト ¥80/kg 以下達成。C5、C6、オ リゴ糖製造プロセスのラボ検討 完了。	糖コスト：¥80/kg 絞り込まれた 3 成 分分離技術で得ら れた C6、C5 画分の 糖化をベンチ設備 で技術実証 (約 30kg 糖/日)	計画通り進んでお り、達成の見込み
2-2-1-7 オリゴ糖製造用酵 素開発	オリゴ糖製造向け酵素の酵素比 例費¥100/kg オリゴ糖達成へ目 処。	オリゴ糖製造コス ト¥300 円/kg	計画通り進んでお り、達成の見込み
2-2-1-8 用途調査	試作オリゴ糖の安全性評価で毒 性なし確認。	基本的な安全性と 機能性を確認する こと。	計画通り進んでお り、達成の見込み

(8)研究開発の成果と意義

技術開発項目 2-2-1 : C5・C6 糖化プロセス開発

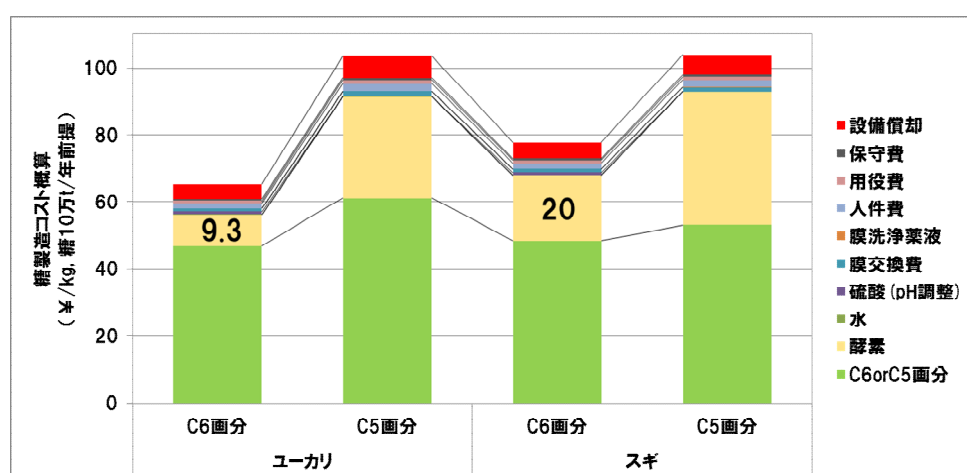
東レでは、草本系のバイオマスを用いた非可食バイオマス由来の糖液製造プロセス（以下、膜利用糖化プロセスと呼ぶ）として図Ⅲ-2.2.2.10-2 に示すプロセスを NEDO バイオマスエネルギー先導技術研究開発事業（平成 20 年度～21 年度）および NEDO セルロース系エタノール革新的生産システム開発事業（平成 21 年度～25 年度）にて確立してきた。すなわち、当初固形分濃度が 10～20wt%程度で酵素により加水分解（以後、酵素糖化と言う）を行い、得られたスラリー状の糖化液を固液分離装置で固形分を分離した後、精密ろ過膜（MF）膜で微細固形分を除去し、UF 膜で酵素と糖に分離し、酵素は酵素糖化工程に再利用する。一方、膜で酵素を除去された糖は NF 膜や RO 膜で糖濃度約 20wt%まで濃縮する技術である。



図Ⅲ-2.2.2.10-2 草本系バイオマスで開発済みの膜利用糖化プロセスフロー

三成分分離により得られるセルロース画分・ヘミセルロース画分を出発原料とし、化学品製造に適した C5 糖（キシロース）、C6 糖（グルコース）の製造を行う。項目 2-2-1-1(H25～H27 年度)での検討において、膜処理により糖収量 80%以上で糖液を精製する技術を開発した。これらにより、セルロース（C6）画分から糖製造コスト 80 円/kg を達成可能な技術に目処を得た（図Ⅲ-2.2.2.10-3）。また、項目 2-2-5-2(H26～H27 年度追加課題)として検討を実施してきたオリゴ糖製造プロセス開発において、針葉樹・広葉樹の各 C5 画分からのオリゴ糖製造の基本技術を構築してきた。

H28、H29 年度においては、ベンチ設備を用いて酵素回収と糖精製とを一貫で行い、化学品製造用の C5、C6 糖を糖利用グループ各社に提供すると共に、ベンチスケールでのプロセス実証を行う。また、同一ベンチ実証において、糖化液からのオリゴ糖分離回収を実施することで、オリゴ糖液の大量調製も実施する。H27 年度までの成果となる、酵素および酵素反応制御技術、およびオリゴ糖膜分離技術をベンチ実証に適用することにより、C5 画分、C6 画分の糖化液からオリゴ糖と単糖（グルコースあるいはキシロース）の分離を行う。また、糖化残渣についても成分解析を実施し、副産物としても利用価値を見極める。



図Ⅲ-2.2.2.10-3 C5 糖・C6 糖の糖製造コスト





技術開発項目 2-2-1-6：ベンチ設備による C5、C6、オリゴ糖製造プロセス実証

【検討①】原料選定

3 成分分離の手法検討にて、ソーダ AQ 蒸解に方針決定されたため、本手法で処理した C6 画分の提供を受け、糖化性のラボ評価を行った。C6 画分は日本製紙（株）より、ベンチ設備（高知）にてソーダ AQ 蒸解処理された針葉樹（スギ）、広葉樹（ユーカリ）由来の C6 画分（ベンチ品）と、実機に近い設備（タイ）にて、ソーダ AQ 蒸解処理されたユーカリ C6 画分（実機品）である。樹種相違による糖製造および糖品質への影響を確認するため、ベンチ品の C6 画分の分析を行った(表Ⅲ-2.2.2.10-4)。構成糖において、ユーカリの方がキシロースの割合が多く、スギの方がマンノースの割合が多いことが確認されたが糖含量には大きな差はないことを

確認した。また、リグニン様物質はスギの方が多くことも確認された。次に受領したサンプルの糖化反応試験を行った(表Ⅲ-2.2.2.10-5)。その結果、ユーカリはスギよりも同一酵素投入量において糖 (C6) 収量が得られた。スギの方がリグニン含量が多いこと、マンナンが多いことが、酵素分解性が低くなったものと推察された。また同一ユーカリでも、ベンチ品と実機品では、実機品の方が高い糖 (C6) 収量が得られた。本ラボでの酵素糖化基本データを下に、以降、ベンチでの糖液製造に際しては、糖収量が最も優れる実機品のユーカリ由来 C6 画分 (ソーダ AQ 蒸解) に限定して検討を行うこととした。

表Ⅲ-2.2.2.10-4 ユーカリ、スギの分析結果

受領日	2016/6		
場所	高知		
原料	ユーカリ	スギ	
処理	ソーダ AQ 蒸解		
サンプル			
糖化液			
糖化液着色(Abs.420nm)	0.420	0.230	
糖(%・dry)	グルコース	83.1	87.9
	キシロース	20.1	4.8
	マンノース	0.5	8.6
リグニン様物質(%・dry)	1.2	4.8	
灰分糖(%・dry)	0.3	0.4	
含水率(%)	84.8	84.9	

表Ⅲ-2.2.2.10-5 受領サンプルの糖化反応結果まとめ

原料	設備	糖収量 (kg/kg-DM)	
		C6	C5
スギ	ベンチ	0.47	0.03
ユーカリ	ベンチ	0.78	0.17
	実機	0.89	0.15

【検討②】 C5、C6 製造プロセス実証

H27年度までの成果により、ラボ検討において、酵素糖化条件として、市販酵素使用、pH5.0、50℃前提として、①プロセスとしての運転②酵素反応による糖化率80%以上③膜プロセス後の糖回収率95%以上の目標を達成した。この運転条件を元に、NEDOセルロース系エタノール革新的生産システム開発事業にて導入したセルロース糖化実証ベンチプラントを活用して糖液作製を行った。原料は、検討①で用いた日本製紙(株)作製のベンチ品(ユーカリ、ソーダAQ蒸解)を約100kgの提供を受け、これをベンチ糖液作製に使用した。

ベンチ設備でのC5、C6一貫製造プロセス図を図Ⅲ-2.2.2.10-4に示す。ベンチ設備を使用した糖液作製により、プロセスとしての運転が可能であること、1回当たり30kg糖を作製できることを確認した。さらにラボ検討での酵素反応による糖化率90%を達成できることを確認した。ベンチ設備を使用して調製した糖液は糖利用G各社(三井化学(株)、旭硝子(株)、三菱化学(株))に提供を行った。

提供した糖液サンプルの組成を表に示す(表Ⅲ-2.2.2.10-6)。糖濃度は、RO膜での濃縮後、さらに蒸発濃縮を行うことで、50wt%以上を品質目標として調製を行った。芳香族化合物としては、フラン類は検出限界以下であった。また有機酸では乳酸が最も多く、約1.5g/L含まれていた。乳酸については、糖化前の原料には含まれないことから、酵素糖化中において乳酸菌等微生物が、生成グルコースを消費、生じたものと推察される。無機塩については、ソーダAQ蒸解に由来するナトリウムと、酵素糖化時に用いる硝酸由来のNO₃⁻が主要な成分として検出された。本組成の糖液は、三井化学、三菱ケミカル、旭硝子の各社に提供し、各社対象とする化学品製造への適用可能性を評価した。詳細結果は、各社検討結果に記載のとおりであるが、木質原料から各社対象する化学品が製造可能であることが確認出来ている。



図Ⅲ-2.2.2.10-4 ベンチ設備でのC5、C6一貫製造プロセス

表Ⅲ-2.2.2.10-6 糖利用 G へ提供した糖液サンプルの組成

	濃度	値
グルコース	g/L	90
キシロース	g/L	547
糖 (グルコース+キシロース)	g/L	637
フラン類	mg/L	0
ピルビン酸	g/L	0.26
乳酸	g/L	1.45
ギ酸	g/L	0.08
酢酸	g/L	0.09
Na ⁺	mg/L	2850
NH ₄ ⁺	mg/L	42.8
K ⁺	mg/L	216
Mg ²⁺	mg/L	115
Ca ²⁺	mg/L	807
Cl ⁻	mg/L	261
NO ₃ ⁻	mg/L	2490
PO ₄ ²⁻	mg/L	0
SO ₄ ²⁻	mg/L	403

【検討③】 C5、C6、オリゴ糖製造プロセス検討

【検討③-1】 C6 画分からの C5、C6、オリゴ糖製造プロセス検討

三成分分離後 C6 画分を原料として、オリゴ糖を製造するプロセスを検討した。通常のバイオマス分解用の市販酵素では、前述のとおり、グルコース・キシロースといった単糖まで分解されてしまう。そこで、オリゴ糖を加水分解で蓄積するようなオリゴ糖向け酵素が必要となる。オリゴ糖向け酵素に関しては詳細は記述しない。本プロセスでは、C6 画分をオリゴ糖向け酵素で糖化した後、生成される単糖 (C5、C6) とオリゴ糖 (2 糖以上) をルース NF 膜により分離することにより、オリゴ糖成分を膜画分として分離、濃縮し、一方で、ろ過液として単糖を除去する。これにより C6 画分より、オリゴ糖比率の高い糖液と、単糖を主成分とする 2 種の糖液を製造することができる。

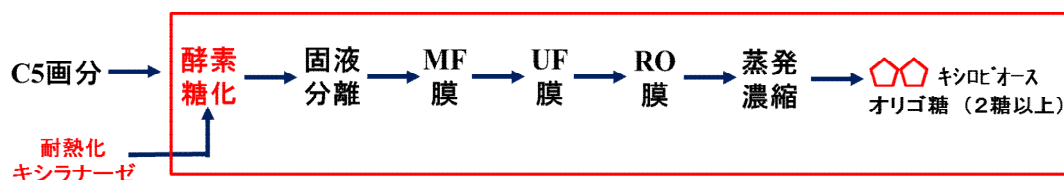
一連の検討においてユーカリ由来 C6 画分 (実機品) を原料として使用した。これはオリゴ糖製造においても、糖化性が優れる原料の方が好適であるためである。実際に C6 画分 (実機品) を用いて、オリゴ糖向け酵素を用いて糖化試験を行った。反応条件は C6 画分 5 wt%、酵素量 10 mg/g-C6 画分で実施した。オリゴ糖向け酵素を用いて得られた糖化液では、2 糖～4 糖までのオリゴ糖比率が全糖比 57%であることが確認された (オリゴ糖収量 0.38 g/g-C6 画分)。その後、糖化液を精密ろ過膜、限外ろ過

膜で分離された液を、ルース NF 膜で分離したところ、濃縮液（オリゴ糖画分）では糖化液に対してオリゴ糖比率が増加（57%→66%）することが確認された。一方、ろ液（単糖画分）ではオリゴ糖比率は逆に減少（57%→18%）した。ろ液は糖濃度が低いため、RO 膜濃縮を実施し、糖濃度を高めることができた。

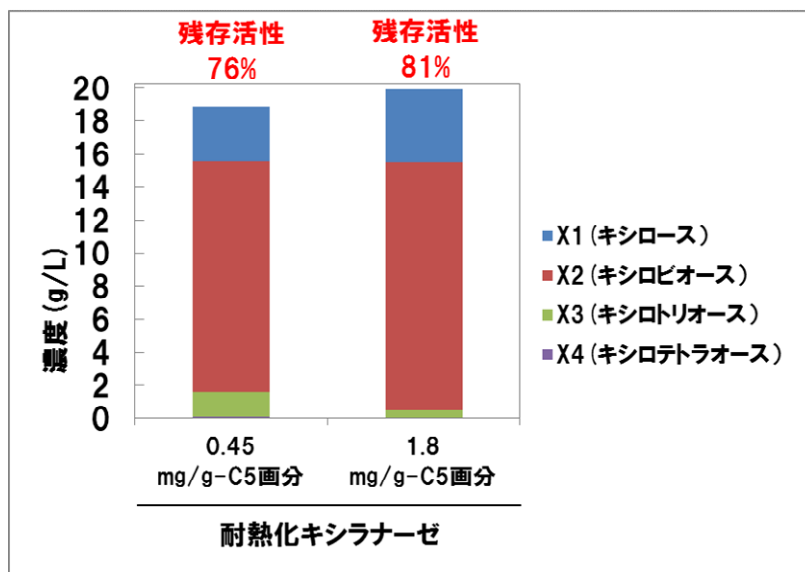
したがって、一連の検討により、C6 画分を原料として、オリゴ糖用酵素とオリゴ糖と単糖を膜分離を含む膜分離プロセスを適用することで、単糖・オリゴ糖製造プロセスを構築できることが確認された。

【検討③-2】 C5 画分からのオリゴ糖製造プロセス検討

三成分分離後 C5 画分を原料として、オリゴ糖を製造するプロセスを検討した。概念図を図Ⅲ-2.2.2.10-5 に示す。キシラナーゼとは C5 画分に含まれるキシランを分解し、キシロオリゴ糖を生成する酵素で、本検討では、アクレモニウム・セルロティカス由来のキシラナーゼを改変した酵素を用いることとした。詳細は、次項、技術開発項目 2-2-1-3 オリゴ糖製造用酵素開発成果に詳述する。通常のキシラナーゼでは、糖化反応時（40~50 度）にオリゴ糖分解活性が低下してしまう。そこで、糖化反応時にもオリゴ糖分解活性が低下しない耐熱性のあるキシラナーゼが必要となる。耐熱化キシラナーゼによる三成分分離後 C5 画分の糖化試験結果を図-2.2.2.10-6 に示す。糖化試験は C5 画分 5 wt%、酵素量 1.8 または 0.45 mg/g-C5 画分で実施した。糖化後の残存活性はキシラナーゼ活性として糖化前の液と比較して算出した。残存活性は酵素回収率の目安となる。その結果、耐熱化キシラナーゼを使用した糖化では 2 糖~4 糖までのオリゴ糖比率が 0.45 mg/g-C5 画分では 90%、1.8 mg/g-C5 画分では 80%となり、ルース NF 膜分離を実施しなくても十分なオリゴ糖比率が得られることが確認された。また、オリゴ糖収量は 0.45、1.8 mg/g-C5 画分共に 0.34 g/g-C5 画分であり、差は無かった。さらに、糖化後の残存活性は 0.45 mg/g-C5 画分では約 75%、1.8 mg/g-C5 画分では約 80%となり、長時間の糖化試験への利用も十分可能であることが確認された。これにより、耐熱化キシラナーゼは 0.45 mg/g-C5 画分の酵素量で十分なオリゴ糖収量、残存活性が得られることが確認された。



図Ⅲ-2.2.2.10-5 C5 画分からのオリゴ糖製造プロセス



図Ⅲ-2.2.2.10-6 耐熱化キシラナーゼによる C5 画分糖化結果

技術開発項目 2-2-1-7：オリゴ糖製造用酵素開発

(1)背景と目的

本技術開発では、木質原料から3成分分離されたC6画分を出発材料として、単糖であるC5、C6と安価なオリゴ糖を製造するプロセス技術開発を進める。オリゴ糖は、乳酸菌などの腸内善玉細菌の活性を活発化させることで、腸内環境を改善するプレバイオティクス効果があることが知られている。既にキシロオリゴ糖については、非可食原料であるトウモロコシ芯を酵素で加水分解することで製造されているが、製造コスト、特に酵素コストが高いという課題があった。

そこで本技術開発では、オリゴ糖用酵素（詳細は記述しない）、または高い熱安定性を有する成分酵素（耐熱化キシラナーゼ）を設計し安価に製造すること、また、糖製造プロセスでは、膜分離技術で酵素を繰り返し再利用可能することで、オリゴ糖製造にかかる酵素比例費の削減を図る。また膜分離工程を組み合わせることにより、オリゴ糖の濃縮精製を抑え、高品質かつ安価なオリゴ糖製造プロセス技術の開発を行う。本研究開発では、C6画分の原料単価¥45/kgを前提として、オリゴ糖の製造コスト目標（最終目標）を¥300/kgと設定して技術開発を進める。

【検討①】オリゴ糖向け酵素生産株の取得、回収率向上検討

オリゴ糖向け酵素生産株（トリコデルマ）を取得し（詳細は記述しない）、技術開発項目 2-2-1-6 の検討③-1 でその有用性が確認された。次に、オリゴ糖向け酵素の酵素回収性を評価した結果、酵素回収率が10%と非常に低いことが判明した。そこで、酵素回収率の向上に向け、糖化残渣の洗浄による吸着酵素の回収条件を検討した。糖化反応条件は、バイオマス(C6画分)を5 wt%仕込み、初期酵素使用量10 mg/g-BMで行った。通常、1回目の糖化反応後に残渣を水で洗浄するが、アルカリを使用して、酵素回収性が向上するか検討を行った。アルカリは水酸化ナトリウム(NaOH)を使用し、洗浄時間は1hとした。その結果、アルカリ洗浄の場合は回収

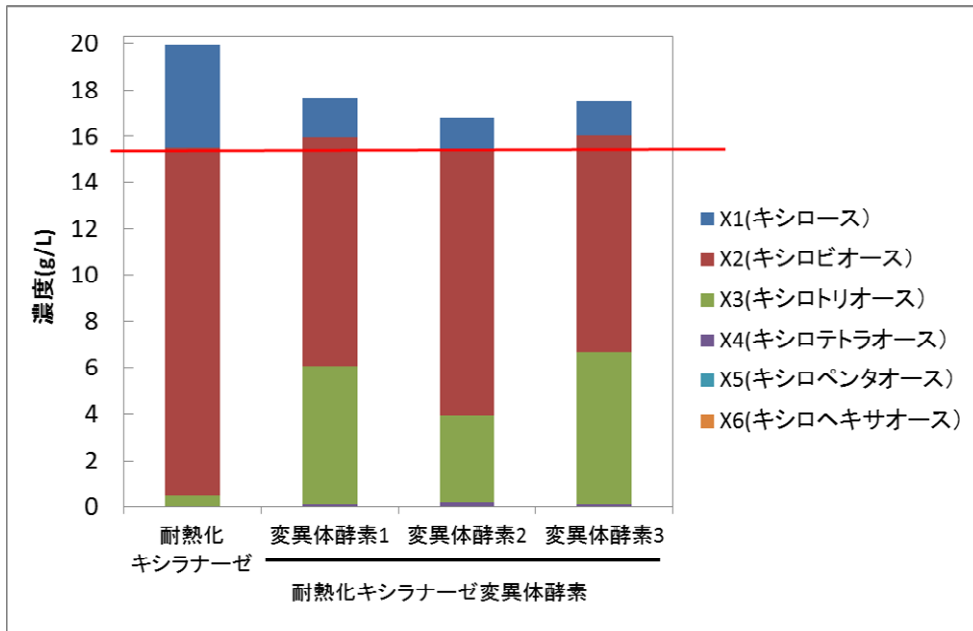
率が 30%まで改善することを確認した(表Ⅲ-2.2.2.10-7)。

表Ⅲ-2.2.2.10-7 残渣洗浄方法による回収率向上検討

	残渣洗浄	新規 酵素使用量 (mg/g-BM)	回収率 (%)	単糖 (%)	オリゴ糖 (%)
1 回目糖化	—	10	—	100	100
2 回目糖化	アルカリ	7	30	97	94
	水	7	30	89	85

【検討②】耐熱化キシラナーゼの改変（再委託：産総研）

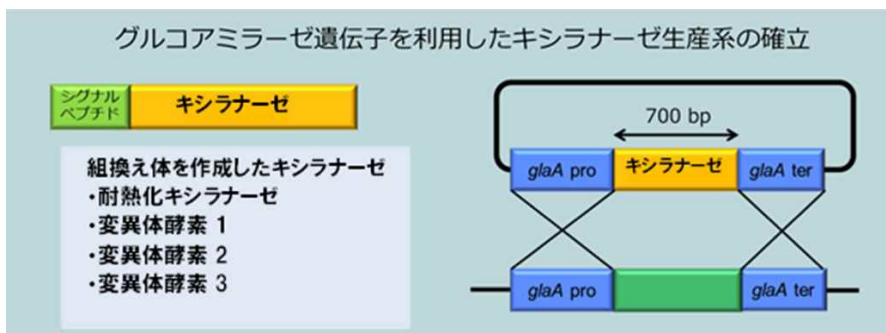
H27 年度に、広葉樹 C5 画分の効率的な加水分解に必要な酵素成分としてアクレモニウム・セルロティカス由来のキシラナーゼ(Xyl11C)を選定した。アクレモニウム・セルロティカスは7つの GH11 に属するキシラナーゼを有しているが、その中で Xyl11C は最も高い比活性を有する。この Xyl11C にさらにアミノ酸変異導入を行い、野生型に対して至適温度が 15℃向上した耐熱化キシラナーゼを取得した(H27 年度成果)。さらに、キシロオリゴ糖の収率向上を目的に、3 糖以上のキシロオリゴ糖の生成量が増加する変異体酵素の作製を試みた。通常キシラナーゼは、キシロトリオース（3 糖）にも作用し、結果として、キシロビオース（2 糖）とキシロース（単糖）を生成するため、2 糖以上のキシロオリゴ糖の収率が低下することが課題であった。耐熱化キシラナーゼに変異を導入し、取得した変異体でキシランの分解反応を行った結果を図Ⅲ-2.2.2.10-7 に示す。キシラン濃度 5wt%、pH 5.0、の反応液に部分精製酵素 1.8 mg/g-BM 分を添加し、50℃で 24 時間反応させた。変異体 1 と変異体 3 では耐熱化キシラナーゼと比較してオリゴ糖収率が向上した。さらに、いずれの変異体でもキシロースの生成が抑制され、特にキシロトリオース(三糖)の収率、割合が向上した。特に変異体 3 では、耐熱化キシラナーゼの全生成糖中のキシロース割合が 20%であるのに対して、10%にまでキシロース割合が低下し、キシロトリオース(三糖)の収率が 10 倍以上に向上した。これにより膜処理後のオリゴ糖純度が向上すると期待される。さらに、作成した変異体酵素は、耐熱キシラナーゼと同程度の熱安定性を保っており（至適温度 70℃）、長時間の糖化試験への利用も十分可能である。



図III-2.2.2.10-7 耐熱化キシラナーゼ変異体によるキシラン糖化結果

【検討③】耐熱化キシラナーゼ生産株の作出（再委託：産総研）

広葉樹 C5 画分の効率的な加水分解に必要な酵素成分としてアクレモニウム菌由来のキシラナーゼを選定し、耐熱キシラナーゼとキシロオリゴ糖蓄積型キシラナーゼの開発に成功したが、酵母を宿主としたタンパク質生産では生産性の向上が課題であった。H28、H29 年度は、タンパク分泌能が高く、オリゴ糖分解活性が元々低い糸状菌であるアクレモニウムを生産菌として両酵素を導入した変異株の作製に着手した。また、産総研ではアクレモニウム由来グルコアミラーゼのプロモーターとターミネーターを利用し、目的遺伝子をその間に導入することによって、タンパク質発現が厳密に制御された発現システムの構築に成功している(図 III-2.2.2.10-8)。これまでに耐熱化した変異型キシラナーゼ、キシロオリゴ糖蓄積型キシラナーゼ 4 種の組換えを実施し、計 5 種類の組換え体を取得、また、目的酵素の生産を確認した。しかし、分泌量が低いため、強力なセルラーゼプロモーターであるセロビオハイドラーゼのプロモーター等に変更することで分泌量の改善を進めている。



図III-2.2.2.10-8 糸状菌アクレモニウムを用いた組換え遺伝子の発現システムの概念図

【検討④】耐熱化キシラナーゼの酵素製造コスト FS（再委託：産総研）

検討③で使用したアクレモニウムをオリゴ糖生産菌とし、耐熱性キシラナーゼを組換えした菌の酵素比例費試算を行った。前提条件として、糖化反応時の初期酵素使用量は 0.45mg/g-BM、酵素回収率は 70%（酵素使用量 0.135mg/g-BM）とし、オリゴ糖収量は 0.34g/g-BM、膜処理での糖回収率 100%とした。これを基に酵素比例費 100 円/kg-オリゴ糖となる酵素製造コストを試算した。その結果、本検討の前提条件においては酵素価格 250000 円/kg であれば酵素比例費 100 円/kg-オリゴ糖を達成可能であると推察された。ただし、現状アクレモニウムでの耐熱性キシラナーゼ生産量では不十分であり、さらなる生産量向上が必要であることが判明した。現在、生産量向上に向け、挿入する遺伝子のイントロン付加、強力なセルラーゼプロモーターへの変更等を行っている。

【検討⑤】オリゴ糖向け酵素の酵素製造コスト FS

オリゴ糖向け酵素の酵素比例費試算を行った。前提条件として、糖化反応時の初期酵素使用量は 10 mg/g-BM、酵素回収率は 30%（酵素使用量 7 mg/g-BM）とし、オリゴ糖収量は 0.38g/g-BM（実験値により算出）、膜処理での糖回収率 85%(実験値)とした。これを基に酵素比例費 100 円/kg-オリゴ糖となる酵素製造コストを試算した。その結果、本検討の前提条件において酵素価格 4600 円/kg であれば酵素比例費 100 円/kg-オリゴ糖を達成可能であることが推察された。次に酵素製造コストの FS を行った。その結果、本検討の FS 前提条件において酵素製造コストは 4600 円/kg を下回ると推察され、C6 画分からのオリゴ糖製造については酵素比例費 100 円/kg 以下を達成する目処を得た。

技術開発項目 2-2-1-8：用途調査

【検討①】試作オリゴ糖の安全性評価

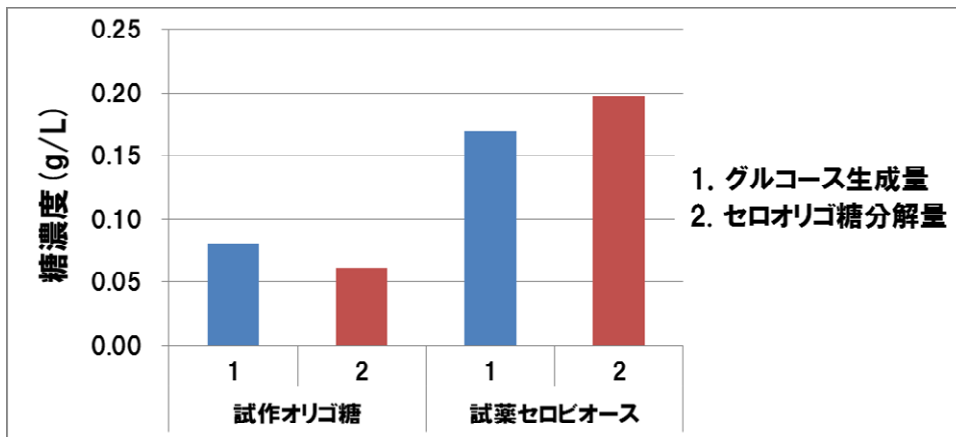
技術開発項目 2-2-1-6 の検討③-1 C5、C6、オリゴ糖製造プロセス検討で得られたオリゴ糖の安全性評価を行った。遺伝毒性試験として、Ames 試験、umu 試験を実施し、急性毒性試験として、ラット単回経口投与毒性試験を行った。Ames 試験はネズミチフス菌 *S.typhimurium* TA100、TA1535、TA98、TA1537 及び大腸菌 *E.coli* WP2uvrA を使用し、被験物質（試作オリゴ糖）の遺伝子突然変異誘発性の有無を検索し、陽性基準となる復帰変異コロニー数の最高値が陰性対照値の 2 倍以上に増加するかを確認した。その結果、2 倍以上に増加しなかったため、被験物質は遺伝子突然変異誘発性を有さない（陰性）であると判断された。umu 試験は、umu テストキットにて試験を行った。結果まとめを表 III-2.2.2.10-8 に示す。その結果、全ての試験において試作オリゴ糖は陰性（毒性なし）であることが確認された。今後は善玉菌生育試験など生理活性評価や飼料向け動物試験を進める予定である。

表Ⅲ-2.2.2.10-8 試作オリゴ糖の安全性評価まとめ

遺伝毒性試験		急性毒性試験
Ames試験	umu試験	ラット単回経口投与毒性試験
陰性	陰性	全例異常なし

【検討②】 試作オリゴ糖の分解性評価

木質原料から調製したオリゴ糖と市販セロビオースを、オリゴ糖濃度 2.5g/L となるよう調製し、ラット小腸酵素による試作オリゴ糖の分解性を比較した。ラット小腸酵素は小腸アセトン粉末酵素(シグマ社)を使用した。結果を図Ⅲ-2.2.2.10-9 に示す。その結果、試作オリゴ糖では試薬セロビオースよりも、グルコース生成量が少なく、セロオリゴ糖分解量も少ないことが確認された。よって、試作オリゴ糖では小腸での酵素分解性を受けることなく、大腸まで届きやすい性質を示すことがわかった。本結果により、大腸内の善玉微生物の増殖促進効果が期待される。今後は、動物飼料試験により、オリゴ糖の基本評価を継続する。



図Ⅲ-2.2.2.10-9 試作オリゴ糖の分解性評価結果

【検討③】 単糖単独、オリゴ糖/単糖併産の場合の経済性試算

市販酵素を使用すると単糖のみが生産され(条件1)、オリゴ糖向け酵素を使用するとオリゴ糖と単糖が併産される(条件2)。それぞれの場合のC6画分からの収率、収量、売上げを試算した。前提条件はC6画分処理量10万t/年、単糖単独とオリゴ糖/単糖併産の場合で使用する設備は同じであり、単糖単価80円/kg、オリゴ糖単価300円/kgとした。条件1では売上げが720百万円であるのに対して、条件2では単糖とオリゴ糖の総売上げが1740百万円となり、これにより単糖価格を80円/kgをオリゴ糖からさらに下げることが十分可能であることが確認された。

2.2.2.10.2 機能化学品

(1)背景と目的

化石燃料の消費に伴う空气中二酸化炭素濃度の上昇によって、地球温暖化が進んでいる。この問題は地球規模の喫緊課題であり、人類が英知を絞ってその克服に努めなければならない。その解決策の一つとして、ナフサ原料代替として木質原料を活用する技術開発が挙げられる。即ち、現在ナフサから製造されている化学品を、木質資源から製造しようというものである。三井化学、新潟薬科大学、新潟バイオリサーチパークは、これまでにラボレベルで試薬糖からデオキシシロイノソース（DOI）を製造する技術、およびその精製技術の開発を行ってきており、基盤となる特許を有している。この技術をベースとして、木質原料に対応可能な DOI 発酵・精製技術を開発することを本研究の目的とする。更に、DOI から誘導可能な種々の化合物の中から、実際に顧客が必要とする有用化学品を選定し、その実用化を可能とする用途開発・製造技術開発を行うことも本研究の目的とする。

(2)位置付け、目標値

H28～29 年度実施計画書において研究体制と目標値を変更したため、表-2.2.2.10-9 に変更する。

表Ⅲ-2.2.2.10-9 研究開発目標と根拠

研究開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
DOI 生産大腸菌 (B 株) の性能向上 (三井化学)	木質原料からの DOI 生産性 ≥70g/L (48hr) 実験室レベル	木質原料からの DOI 生産性 ≥70g/L (32hr) 実験室レベル	ベンチ設備運転最 適化	TGB 目標 製造コスト 2500 円/kg
DOI 生産大腸菌 (W 株) の性能向上 (新潟薬大)	DOI 耐性菌取得 1 株、 酸耐性菌取得 1 株	木質原料からの DOI 生産性 ≥70g/L (32hr) 実験室レベル	平成 29 末で終了	TGB 目標 製造コスト 2500 円/kg
膜利用精製技術の 開発 (東レ)	DOI 回収率 80%、 DOI 純度 99% (原料：試薬糖)	精製コスト ≤300 円 /kg (原料：木質由 来糖化液)	ベンチ設備運転最 適化	TGB 目標 製造コスト 2500 円/kg
イオン交換樹脂利 用精製技術の開発 (新潟薬大)	DOI 回収率 80%、 DOI 純度 99% (原料：試薬糖)	DOI 回収率 80%、 DOI 純度 99% (原料：木質由来糖 化液)	平成 29 末で終了	TGB 目標 製造コスト 2500 円/kg
サンプル製造 (新潟 BRP)	サンプル供給量 200g/月	サンプル供給量 1kg/月	必要量のサンプル 供給	用途開発に 必須
合成技術開発 (医 薬原料) (新潟薬 大、三井化学)	有望ターゲット発 掘 1 件	THB から DBAP へ の各反応収率 ≥90%	なし (H28 年度末で 終了)	DBAP 目標製 造コスト 6000 円/kg
合成技術開発 (機 能樹脂原料) (DIC)	有望ターゲット発 掘 1 件	THB 精製法の確立 TGB 合成法の確立	ベンチ設備運転最 適化	TGB 目標 製造コスト 2500 円/kg
プロセス技術の開 発 (IPEC)	発酵プロセスモデ ル立案 1 件	実証プロセス設備構 築 (ベンチレベル)	ベンチ設備運転最 適化	TGB 目標 製造コスト 2500 円/kg

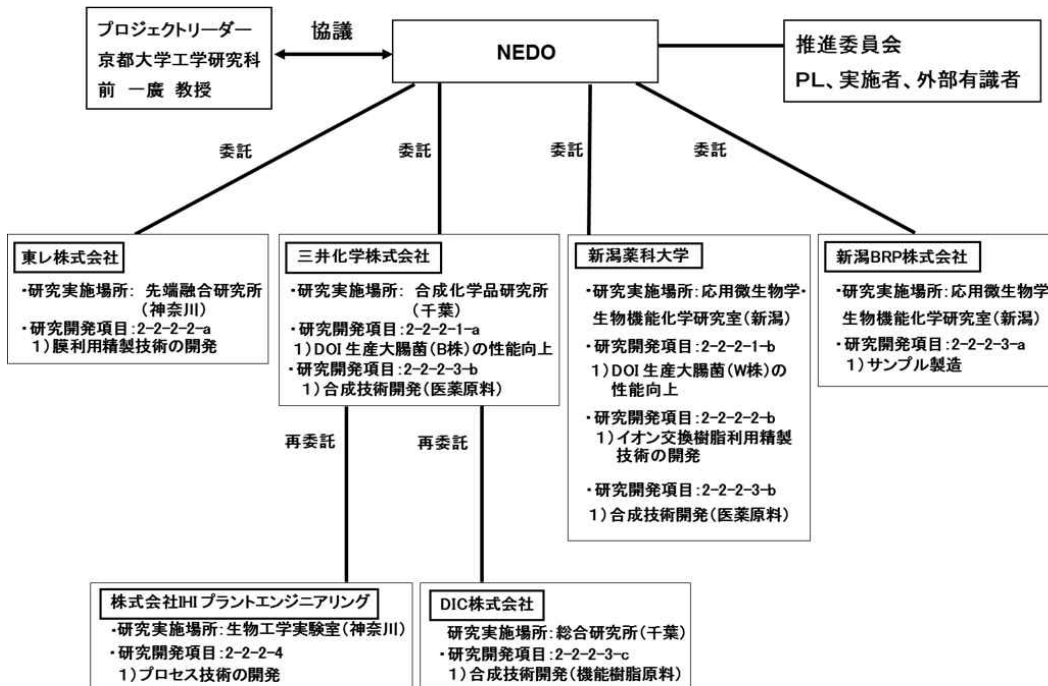
(3)全体計画

H28～29 年度実施計画書において研究体制と目標値を変更したため、下図に変更する。

	H25年度	H26年度	H27年度	H28年度	H29年度	H30年度	H31年度
三井化学	DOI大腸菌の性能向上(Ⅰ) 木材由来糖からのDOI生産性70g/L(48hr)			DOI大腸菌の性能向上(Ⅱ) DOI生産性70g/L(32hr) 実験室レベル		ベンチ設備運転 運転最適化 ▲	
新潟薬大 (高久)	宿主大腸菌の開発(Ⅰ) DOI耐性株の取得、DOI生産への応用			宿主大腸菌の開発(Ⅱ) DOI生産性70g/L(32hr) 実験室レベル			
東レ	膜利用精製技術の開発 DOI回収率80%、純度99% (原料:試薬糖)			精製スケールアップ 精製コスト≤300円/kg (原料:木質由来糖化液)		ベンチ設備運転 運転最適化 ▲	
新潟薬大 (宮崎)	イオン交換樹脂利用精製技術の開発 DOI回収率80%、純度99% (原料:試薬糖)			精製スケールアップ DOI回収率80%、純度99% (原料:木質由来糖化液)			
新潟BRP	サンプル製造(Ⅰ) サンプル供給量200g/月			サンプル製造(Ⅱ) サンプル供給量1kg/月		サンプル供給 必要量のサンプル供給 ▲	
DIC	合成評価(Ⅰ) 有望ターゲット発掘1件			合成評価(Ⅱ) THB精製法の確立、 TGB合成法の確立		ベンチ設備運転 運転最適化 ▲	
IPEC	発酵プロセス設計 発酵プロセスモデル立案1件			発酵スケールアップ 実証プロセス設備構築 (ベンチレベル)		ベンチ設備運転 運転最適化 ▲	

(4)実施体制

H28～29 年度実施計画書において研究体制を変更したため、下図に変更する。



(5)実施の効果（費用対効果、費用・売上・CO2削減・省エネルギー等@2030年度）

H28～29年度実施計画書において研究体制を変更したため、売上予測を変更する

▶売上予測 年間売上額：330億円

(6)中間目標の達成度

第二中間目標と達成度を表-2.2.2.10-10にまとめた。

表Ⅲ-2.2.2.10-10 第二中間目標と達成度

研究開発項目	第二中間目標 (平成29年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
DOI生産大腸菌 (B株)の性能向上 (三井化学)	木質原料からの DOI生産性 ≥70g/L(32hr) 実験室レベル	新潟薬大が作出した DOI合成酵素変異体を 活用し、70g/L(40hr) へと向上	△	更に高活性なDOI合 成酵素変異体を用いた 培養検討
DOI生産大腸菌 (W株)の性能向上 (新潟薬大)	木質原料からの DOI生産性 ≥70g/L(32hr) 実験室レベル	DOI合成酵素が律速点 であることを見出し、 活性向上変異体を作成 した	△	更に高活性なDOI合 成酵素変異体の作出
膜利用精製技術の 開発(東レ)	精製コスト≤300円 /kg(原料:木質由 来糖化液)	DOI濃度20%で回収率 90%達成(原料:モデ ル糖化液)	△	RO膜選定による回収 率の向上検討
イオン交換樹脂利 用精製技術の開発 (新潟薬大)	DOI回収率80%、 DOI純度99% (原料:木質由来 糖化液)	DOI回収率75%、 DOI純度87% (原料:木質由来糖化 液)	△	DOI回収率および純度 の向上検討
サンプル製造 (新潟BRP)	サンプル供給量 1kg/月	サンプル供給量能力が 1.8kg/月に到達	○	需要に応じたDOIサ ンプルの供給
合成技術開発(医 薬原料)(新潟薬 大、三井化学)	THBからDBAPへ の各反応収率≥90%	各反応収率を算出 (H28年度末で中断)	—	優先度の高い機能樹脂 原料へシフト
合成技術開発(機 能樹脂原料) (DIC)	THB精製法の確立 TGB合成法の確立	膜処理の精製度の異な るDOIから定量的に THBが得られることを 実証した	△	THBの実用的な精製方 法の検討、並びにTGB 合成法の検討
プロセス技術の開 発(IPEC)	実証プロセス設備 構築(ベンチレベ ル)	商用生産モデルのF.S. を実施。また気泡塔の 実液培養検証を実施	△	設備コストを最小化す る連続プロセスの可能 性検証

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7)最終目標の達成可能性

各研究開発項目の現状、最終目標、達成見通しを表-2.2.2.10-10 にまとめた。

表Ⅲ-2.2.2.10-11 最終目標の達成可能性

研究開発項目	現状	最終目標 (平成31年度末)	達成見通し
DOI生産大腸菌(B株)の性能向上 (三井化学)	広葉樹由来糖化液を用いて DOI 生産性 70g/L (40hr) を達成	ベンチ設備運転最適化	計画通り進んでおり、達成の見込み
膜利用精製技術の開発 (東レ)	UF膜、NF膜工程を省略できる可能性を見出した。	ベンチ設備運転最適化	計画通り進んでおり、達成の見込み
サンプル製造 (新潟 BRP)	サンプル供給量能力が 1.8kg/月に到達	必要量のサンプル供給	計画通り進んでおり、達成の見込み
合成技術開発(機能樹脂原料) (DIC)	精製度の異なる DOI から定量的に THB が得られることを実証した	ベンチ設備運転最適化	計画通り進んでおり、達成の見込み
プロセス技術の開発 (IPEC)	商用生産モデルの F.S.を実施。また気泡塔の実液培養検証を実施	ベンチ設備運転最適化	計画通り進んでおり、達成の見込み

(8)研究開発の成果と意義

2-2-2 DOIからの機能性化学品の開発

2-2-2-1 単糖からの DOI 変換技術開発

2-2-2-1(a) DOI生産大腸菌(B株)の性能向上(三井化学)

H25～27年度の成果として、針葉樹由来 C6+C5 糖化液から DOI 生産性=54g/L (48時間)を達成した。H28～29年度の成果を以下に記す。

◆異性化した針葉樹由来 C6 糖化液からの DOI 生産性検討

針葉樹由来 C6 糖化液には発酵阻害因子は含まれていないのに対して、針葉樹由来 C5 糖化液には発酵阻害因子が含まれており、それが DOI 生産性低下の原因となっていた。DOI 生産大腸菌はグルコースを全て DOI へ変換し、C5 糖をエネルギー源として利用することから、C6、C5 糖化液の両方の供給が必須である。一方、針葉樹由来 C5 糖化液は発酵阻害因子を含むため、極力使用したくなかった。そこで考案したのが針葉樹由来 C6 糖化液の異性化である。グルコースにグルコースイソメラーゼを作用させると、その半量がフルクトースになる。こうして得られた糖は異性化糖と呼ばれ、工業生産されている。幸いなことに針葉樹由来 C6 糖化液には発酵阻害因子が含まれていないことから、これを異性化して原料にすれば良いと考えた。実際にバッチ法によって異性化を行ったところ、異性化工程で一定量の発酵阻害因子が副生することが判明したが、この副生物は陽イオン交換樹脂で除去できることが判った。結果として異性化した針葉樹由来 C6 糖化液から DOI 生産性=70g/L(48hr)を達成した。

◆活性が向上した変異型 DOI 合成酵素を用いた DOI 生産性検討

DOI 生産性の向上を図るためには、律速点の強化が必要である。新潟薬科大学において DOI 生産律速が DOI 合成酵素であることを突きとめられ、活性が向上した DOI 合成酵素変異体(W293R/H319R)が取得された。三井化学はその遺伝子を発現プラスミドに組み込み、DOI 生産用大腸菌 B 株に導入して発酵実験を行った。なお原料は、異性化した広葉樹由来 C6 糖化液を用いた。その結果、DOI 生産性=70g/L (40hr) となり、発酵時間を 8 時間短縮した。

2-2-2-1(b) DOI 生産大腸菌 (W 株) の性能向上 (新潟薬大)

DOI 生産宿主大腸菌の生産性向上のため、現在の DOI 生産の律速点を明確化すべく実験を行った。DOI 生産宿主大腸菌細胞内のグルコース-6-リン酸、補酵素 NAD⁺の濃度を調べた結果、それぞれの物質は枯渇しておらず、十分に供給されていることが明らかとなった。すなわち、DOI 合成酵素が律速段階であると考えられた。また、DOI 生産大腸菌のタンパク質電気泳動及びウエスタン解析の結果、細胞内ではかなり多くの DOI 合成酵素が生産されていることが明らかとなり、DOI 合成酵素の量を向上させるのではなく、活性を向上させる必要性が考えられた。そこで、DOI 合成酵素活性が向上した変異型 DOI 合成酵素を獲得するために、DOI 合成酵素遺伝子の翻訳領域にランダムに変異を導入したランダム変異 DOI 合成酵素遺伝子ライブラリーを作製し、DOI 生産宿主大腸菌に導入し、DOI 生産性が向上した株のスクリーニングを行った。1107 種類の形質転換株のスクリーニングの結果、DOI 合成酵素の 214、293 番目のアミノ酸残基が置換した変異型 DOI 合成酵素を取得した。*in vitro* DOI 合成酵素活性を測定した結果、それぞれの変異型酵素の DOI 合成酵素活性は野生株よりも向上していた。さらに活性の高かった 293 番目のアミノ酸残基に変異が入った酵素遺伝子を鋳型として、PCR でランダムに変異を導入し、ランダム変異 DOI 合成酵素遺伝子ライブラリーを作製した。この遺伝子ライブラリーを DOI 生産宿主大腸菌に導入し、さらなる DOI 生産性が向上した株のスクリーニングを行った。その結果、293 番目のアミノ酸置換に加え、319 番目のアミノ酸残基が置換した変異型 DOI 合成酵素遺伝子を有する形質転換体のプラスコレベルでの DOI 生産性は、野生株と比較して約 1.5 倍上昇した。また、その変異型 DOI 合成酵素の DOI 合成酵素活性は、野生型と比較して約 1.7 倍上昇していた。この変異型 DOI 合成酵素遺伝子を三井化学へ供試し、三井化学にて発酵実験を行ったところ、広葉樹由来 C6 糖化液を原料として DOI 生産性=70g/L (40hr) を達成した。

2-2-2-2 DOI 精製技術の開発

2-2-2-2(a) 膜利用精製技術の開発 (東レ)

これまでに DOI 発酵液からの DOI 高純度精製を目的に UF 膜および NF 膜による精製検討を実施し、新潟薬科大で最適化したイオン交換樹脂工程と組み合わせることで、試薬糖原料由来 DOI 発酵液から DOI 純度 99%以上で精製することが出来た。H28-H29 年度は、精製コストの低減、中でもコスト寄与率が高い、水除去コスト低減を目的として、従来法である蒸発缶の代替に RO 膜 (逆浸透膜) の適用検討を実施した。操作圧力や膜素材の最適化により、高圧運転用の RO 膜を適用することで、目標の DOI 濃度 20 wt%、回収率 90%以上で運転可能なことを確認できた。RO 膜と蒸発缶の組み合わせにより水除去エネルギーを 3 分の 1 以下に抑制すること可能となり、精製コスト低減かつ CO₂ 排出量削減に貢献出来る。

また、更なる精製コスト低減を目的に、UF 膜工程および NF 膜工程の省略可否検討を実施した。精製 DOI からの THB 合成収率を省略可否の評価指標とし、新潟薬科大および DIC との連携で、UF 膜および NF 膜に加え、蒸発工程の省略可能性を見出し

た（試薬糖由来 DOI 発酵液使用）。即ち、DOI 発酵液→イオン交換→RO 膜濃縮（20wt%）→THB 合成のシンプルなプロセスと成り得る可能性が高い。今後、木質糖化液由来 DOI 発酵液での精製検討を進め、精製コスト低減極大化を目指す。

2-2-2-2(b) イオン交換樹脂利用精製技術の開発（新潟薬大）

H28 年度～H29 年度は、これまでに得られた DOI 精製における知見を基に、最終的な原料である木質由来の糖化液より得られた DOI 発酵液より DOI を低コストで精製する手法を検討した。なお、H29 年度末の目標は、DOI 回収率 80%、DOI 純度 99%である。以下、現在までの進捗状況を簡潔に述べる。

これまでに確立した精製法を用いて、広葉樹由来の糖化液を原料とした DOI 発酵液（500 mL）および針葉樹由来の糖化液を原料とした DOI 発酵液から DOI の生成を検討した。その結果、広葉樹由来の発酵液から、回収率 75%、純度 87%にて DOI を精製することができた。また、針葉樹由来の発酵液からは、回収率 73%、純度 92%で DOI を得ることができた。広葉樹と針葉樹の由来の違いは、DOI の回収率および純度にほぼ影響を及ぼさないことが判明した。含まれる主な不純物は 1-*epi*-DOI である。この副生成物は、DOI と似た構造を示しているため、最終ターゲットの原料と成りえる可能性を秘めている化合物である。また、DOI 純度を向上する目的で、発酵液中に含まれるマイナー成分の分析も試みた。その結果、DOI 発酵液には *scyllo*-クエルシトール、(+)-*vibo*-クエルシトールが含まれていることが確定した。さらに、2-2-2-2(a) の膜利用精製技術と組み合わせた DOI 精製を検討した。得られた DOI 発酵液を UF 膜と NF 膜を透過させ、次いで、イオン交換樹脂による脱塩、得られた DOI 溶出液を RO 膜で処理し、DOI 濃度が 238 g/L の DOI 溶液を調製した。この高濃度で DOI を含む溶液からの DOI 精製を検討した。その結果、DOI を回収率 80%、純度 96%にて得ることができた。この発酵液の原料は木質糖化液ではないが、RO 膜にて DOI を濃縮すると、その後の工程のスケールが小さくなるため作業時間の短縮に繋がることがわかった。H29 年度は、最終ターゲットを与えるのに必要な純度の DOI を安価に供給できる手法を検討する予定である。

2-2-2-3 サンプル製造と合成技術開発

2-2-2-3(a) サンプル製造（新潟 BRP）

H28・29 年度は 1kg/月の DOI サンプル供給体制の構築と運用を目標とした。

◆DOI 発酵液の生産

H28 年度に新潟薬科大学が開発した高活性型 DOI 合成酵素遺伝 *btrC*(W293R/H319R) の導入や、最適な温度、pH、糖濃度の検討を行うことで、新潟 BRP 方式の発酵法で 44 時間で約 50 g/L の DOI 発酵生産が可能となった。また、培養操作を最適化することで、1 週間で約 26 L の DOI 発酵培養液（約 1,300 g DOI 含有）を発酵生産可能なシステムを確立し、運用している。

◆DOI 発酵液からの DOI 精製

これまでに確立した精製技術を用いて、DOI サンプル製造システム（1 kg / 月）の構築を検討した。従来のイオン交換樹脂による脱塩処理システムは 20 L スケールの

発酵液量までしか対応していない。そこで、DOI 発酵液 50 L に対応する脱塩処理システムの構築を試みた。内容量 50 L のガラス製カラムに対し、従来の 5 倍量の陽イオン交換樹脂 (25 L) および陰イオン交換樹脂 (37.5 L) を用いてそれぞれイオン交換樹脂カラムを作成した。この 50 L スケールに対応したイオン交換樹脂カラムを用いて、DOI 発酵液 50 L (DOI 含有量 52 g/L) からの DOI 精製を実施した。常法に従い、遠心分離による沈殿物除去 (9 時間) メンブレンフィルターによる菌体除去後 (3 時間)、イオン交換樹脂による脱塩処理を行った (30 時間)。得られた脱塩処理後溶出液 (115 L) の濃縮および共沸操作後 (142 時間)、粗製 DOI (2963 g) を得た。これに対して晶析操作を行い (149 時間)、1.8kg の結晶 DOI (純度 97%、回収率 70%) を得た。DOI 発酵液 (50 L) からの DOI 精製に要した時間は総工程 333 時間であり、14 日間に相当する。これにより、1.8 kg / 14 日の結晶 DOI 製造システムが確立した。発酵生産の期間と合わせると、1.8 kg/月の DOI 製造システムが確立できたこととなる。

また、現在合成工程の更なるコストダウンのため、粗精製段階の DOI から THB へ変換する研究が行われており、それに対応した様々な精製段階での DOI サンプルを供給している。

2-2-2-3(b) 合成技術開発 (医薬原料) (新潟薬大、三井化学)

新潟薬大は、H28 年度より最終ターゲットの候補化合物である DBAP を DOI から効率的に合成する手法の開発研究に着手した。現行の DBAP 合成法 (4 工程) では、高压反応や高温反応が多いことがコスト高を招いている。そのため、常圧条件下 (3 工程) で合成する新規ルートを立案して検討を試みた。しかしながら、この新規ルートの初発反応の位置選択性が低く、低収率であったため断念した。そのため、従来の合成ルートに立ち戻り、反応収率等の再確認を実施した。その結果、選択的メチル化反応の収率に問題があることがわかった。また、一段階目の DOI から THB への変換反応において、出発原料として脱塩処理した粗製 DOI や DOI 発酵液を用いても、THB を与えることが判明した。さらに、発酵液中に含まれる副生成物である 1-*epi*-DOI からも THB が生成することがわかった。DOI 発酵液から直接 THB へ変換し、その後、THB を簡単に精製する手法が確立できれば、イオン交換樹脂による脱塩処理の工程が省略できることとなり大幅なコストダウンが期待できる。

以上の成果を考慮し、ターゲットの候補化合物であった DBAP (医薬原料) と TGB (機能性樹脂原料) の 2 つについて絞り込みを行い、H28 年度末に最終ターゲットとして TGB が選択された。そのため、H29 年度は、新潟薬科大学も DOI を原料とした TGB 合成の検討を実施することとした。新潟薬科大学では、特にイオン交換樹脂による脱塩処理工程を省略した TGB 合成法を検討する予定である。

2-2-2-3(c) 合成技術開発 (機能樹脂原料) (DIC)

エポキシ樹脂は様々な分野で利用され、電子材料、塗料、接着剤などその用途は多岐にわたっている。例えばクレゾールノボラック型エポキシ樹脂は高耐熱性を生かし電子材料などに用いられている。一方で、耐熱性を有しながらも固形状のものは他成分との混合作業性や用途展開において一部不利となることがあった。こうした課題を

受け、DOI から製造する汎用化学品ターゲットとして、高耐熱かつ液状と期待されるエポキシ樹脂（THB トリグリシジルエーテル）を提案した。現在、合成方法につき検討中であり、今後、該化合物が優れた物性を示すか確認する予定。物性や安全性、経済性において従来より優位となれば、将来的に各分野で採用される可能性がある。

◆THB の合成

TGB の工業的製法の確立には、中間原料となる THB の製法、規格を決めることが先決であるため、DOI から THB を効率的に製造する技術及び精製法につき、H27 年度までの成果を基に検討を進めた。THB は DOI 水溶液を高温で処理する水熱反応によって合成できる。その合成条件を確立するため、反応溶液の DOI 濃度、pH および反応温度等が THB の収率に与える影響を確認し、次の結果が得られた。

UF 膜や NF 膜等の膜精製条件の異なる DOI 水溶液を原料に THB を合成した結果、THB 収率は DOI の膜処理方法の影響を受けないことが分かった。

一方、課題として、DOI の培地成分やロット間によっても反応が異なる挙動もあり、DOI の製造条件を決定後、最適な THB 合成条件を導出する予定である。

精製法については、昨年度の実績から、反応液を酢酸エチルで抽出することによって簡便に THB が単離できることが分かっている。しかしながら、大過剰の酢酸エチルを使用するため、実用化に向けて精製工程の最適化が必須である。そこで、現在、抽出工程で使用する溶媒量を低減すべく検討を実施している。また、溶媒種を見直すことによっても溶媒量の低減が期待でき、今年度中に実用的な THB 精製条件が確立できる見込みである。

◆TGB の合成

TGB は THB とエピクロロヒドリンとの反応によって合成できる。市販 THB を原料とした 500g スケールの試作によって導出された課題は、反応時間の短縮と精製方法の確立であり、今後、反応触媒や反応温度を調整し、反応時間を短縮する計画である。一方、精製は原料 THB の純度等の影響を受けることから、前述の THB の合成・精製条件が確定次第、着手する予定である。

以上の結果より、DOI から THB、THB から TGB の合成には未だ課題が残るものの、概ね製造方法の方向性は定まり、引続き工程の簡略化、低コスト化を検討することで、実用的な製造法が見出せる見込みである。

2-2-2-4 プロセス技術の開発（IPEC）

モデル生産プロセスを試設計した結果、社会実装が可能な商用生産プロセスを構築する為には、更なるプロセスの最適化、運転・設備コストの最小化を図る必要があることが判り、総合的な工程の見直し、スケールアップの最適化による新たなプロセスの検討を実施した。

◆大型発酵槽のスケールアップ・最適化検討

運転・設備コストを最小化する為、運転方案が確立されている通気攪拌槽、気泡塔発酵槽のスケールアップに関わる設計影響因子を検討、スケールアップ設計手法を確立して、発酵槽設計の最適化を検討した。上記の結果、DOI 商用生産用に適用の発酵

槽の選択肢として、気泡塔型の発酵槽の採用が可能であることが判った。今後、大型発酵槽の試設計を実施、コスト試算を実施しての実用性評価を実施する。

◆商用生産モデルのフィージビリティスタディ(FS)の実施

製品候補の TGB 生産量 100ton/年間をベースに、ベンチ設備、商用生産のプロセスモデルを構築(ドラフト版)、想定プロセスモデルの FS を実施した。上記の結果、実用的なプロセス構築には、更なる見直しが必要であることが判り、設備コストの低減、プロセスの最適化を目的とした大胆なプロセス改善案(工程削減)を提案した。今後、プロセス改善案の採用の可能性を検討、最適化した見直し商用生産モデルプロセスでの FS を実施する。

2.2.2.10.3 アクリル酸 ポリアミド

(1)背景と目的

本技術開発の目的は、非可食性バイオマスに由来する基幹化合物より化学品、特にポリマー原料として有用な有機酸ならびに不飽和脂肪酸類を生産する微生物の作出、それを用いた生産プロセス技術の開発、さらにベンチスケールでの一貫製造技術開発による、石油由来品と比較して性能が同等以上かつコスト競争力のある化学品を開発することである。

具体的には、優れた耐酸性を持つ分裂酵母の遺伝子改変を行い、中央代謝系を含めた代謝パスウェイを最適化することによって、リグノセルロースに由来する低分子化糖源(単糖ならびにオリゴ糖)から高効率に3-ヒドロキシプロピオン酸(以下、3HP)を生産する株を作出し、また、他の出芽酵母に比べて高濃度で菌体内に保持する内在性のオレイン酸を高効率でリシノール酸に変換する株を作出することによって、石油資源に依存しない高分子吸水性樹脂原料(アクリル酸由来樹脂)として注目されている3HPや、ポリアミド・ポリウレタン原料(セバシン酸由来樹脂)として注目されているリシノール酸を、菌体外に高効率に分泌生産する株を作出する。加えて、炭素数18のリシノール酸を、生物が利用できる炭素数6の糖類から選択的に合成できることは学術的にも意義が高い。

(2)位置付け、目標値

上記で得られた株を用いた生産プロセス技術の開発を行い、平成27年度までに、モデル原料糖源であるグルコースから10g/Lの生産性を示し、リグノセルロースに由来する実バイオマス糖液(主としてC6糖を対象)への展開を目指す。さらに生産プロセス技術開発・ベンチスケール一貫製造技術開発を重ね、3HPにおいて200円/kgの、リシノール酸において200-300円/kgのコスト目標を目指す。

表Ⅲ-2.2.2.10-11 研究開発目標と根拠

技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
有機酸発酵生産技術開発	原料の炭素利用効率を向上させ、10 g/L の 3HP 生産性を目指す。	実験室レベルで、木材チップから一貫製造を行い、30 g/L の生産性を目指す。	木質由来糖液を用いた効率的生産プロセスを確立しベンチスケールでさらなる高生産を狙う。	原材料コスト、炭素利用率と目的物の目標価格より算出した。
不飽和脂肪酸発酵生産技術開発	耐性遺伝子の導入と、分泌系を構築し 10g/L のリシノール酸生産系を構築する。	実験室レベルで木材チップからの一環製造を行い、10 g/L の生産性を目指す。	脂質代謝を高め、高密度発酵と組み合わせることで 10 g/L 以上の生産を目指す。	目標価格に加えて、学術的意義を加味して設定した。

(3)全体計画

本技術開発における第一期（平成 25 年度から平成 27 年度）要素技術開発で作出された 3HP ならびにリシノール酸生産株を用いて、第二期（平成 28 年度から平成 29 年度）一貫製造技術開発にて生産プロセス技術開発を行う。さらに第三期（平成 30 年度から平成 31 年度）ベンチスケール技術開発においてスケールアップと生産性向上を検討し、実用に資する製造プロセスを確立する。第一期・第二期は旭硝子および産総研、九州大学が連携して、それら生産株の作出ならびに生産プロセス技術開発を行う。コストにおいても優位性を有する生産株の構築を目指す。第三期には導出先企業である樹脂メーカーと共同して、スケールアップ検討を行う。

(4)実施体制

本技術開発における目的化合物が 2 つ（3HP 及びリシノール酸）あることから、開発体制は、二つに分類される。3HP に関する技術開発は、旭硝子及び再委託先である九州大学にて実施している。旭硝子においては 3HP 生産株の構築を担当、九州大学において発酵生産に資する分裂酵母の分子・進化育種を担当する。

リシノール酸に関する技術開発は、再委託先である産業技術総合研究所にて実施しており、耐性遺伝子の作用機構、リシノール酸分泌に及ぼす影響を解明し、モデル糖原からのリシノール酸生産系の構築を行う。

(5)実施の効果（費用対効果、費用・売上・CO₂削減・省エネルギー等@2030 年度）

3HP はアクリル酸の原料として用いられ、そのアクリル酸は高分子吸水性樹脂（SAP : Super Absorbent Polymer）の原料として生産量が急増している。その需要は 590 万 t（2017 年）、年成長率 6%と予測されている。SAP の需要は 200 万 t（2014 年）、年成長率 5-7%程度と予測されている。今後さらなる伸びが期待されている。

バイオでの技術が確立したとしても、現在主流の石油化学原料がすべてバイオマス原料に置き換わることは考え難い。そのため、事業化時には、3HP として 1 万 t 程度の生産量が見込まれる（2030 年）。

ポリアミド向けに利用されているリシノール酸は 8-9 万 t 程度である。生産の安定化により伸びが期待される。リシノール酸は植物由来で生産されるため、バイオプレ

ミアムは存在しない。生産安定性という観点で、事業化時は 1 万 t 程度の生産量を見込む (2030 年)。

CO₂削減量は、1 万 t の 3HP として 1.5 万 t 程度となる。リシノール酸は元来植物由来であるため、原料転換による CO₂削減量はないと考えている。

一方で学術的には、酵母を用いて C6 の糖から炭素数を増やして C18 のリシノール酸を発酵生産し、さらに分泌させることは世界初であり、成功すればバイオリファインリーの新たな潮流となる可能性がある。

(6)中間目標の達成度

3HP においては、5L 発酵槽を用いた高密度発酵で 56g/L の生産能を達成することができた。モデル糖液であるグルコースを用いた結果であり、木質由来糖液を用いると生産量の低下が認められた。この低下は糖液を活性炭処理することでグルコースを用いた場合の 70%程度まで回復することを見出した。よって木材チップから 30g/L の生産性を目指す中間目標は達成できると考えられる。

リシノール酸においては、10g/L の中間目標に対してジャー培養で細胞内 3g/L、細胞外分泌 6g/L、合計 9g/L の生産性を確認した。リシノール酸生産に関わる 2 つの遺伝子発現レベルの最適化によりさらなる生産量の向上が見込まれる。よって木材チップから 10g/L の生産性を目指す中間目標は達成できると考えられる。

表Ⅲ-2.2.2-10-12 第二中間目標と達成度

技術開発項目	第二中間目標 (平成 29 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
有機酸発酵生産 技術開発	実験室レベルで、 木材チップから一貫製造を行い、30 g/L の生産性を目指す。	複数遺伝子導入の効果を 確認、アセチル CoA の 大量生産株の創製により ジャー培養で 56g/L の生 産性を確認した。木質由 来糖液では生産低下が認 められるが、活性炭処理 によって回復する。	△	糖液では 3HP 生産と 競合する菌体増加が促 進されるため、フェド バッチ培養で増殖速度 を制御することで 3HP 生産低下を防ぐ。代謝 系の改変を続け生産条 件の最適化と合わせて 対糖収率と発酵速度の 向上を図る。
不飽和脂肪酸発 酵生産技術開発	実験室レベルで木 材チップからの一 環製造を行い、10 g/L の生産性を目指す。	ジャー培養で細胞内 3g/L、細胞外分泌 6g/L、 合計 9g/L の生産性を確 認した。	△	リシノール酸生産に関 わる 2 つの遺伝子発現 レベルの最適化により さらなる生産量の向上 を目指す。

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7)最終目標の達成可能性

3HP においては、木質由来糖液での生産低下の回復に目処が立ったことから、高密度発酵と菌体の有効利用によりさらなる高生産が達成できると考えている。

リシノール酸においては、脂質生産メタボリズムのさらなる活性化と、分泌経路の特定と増強により、ベンチスケールでの 10g/L 以上の生産を達成できる見込みである。

表Ⅲ-2.2.2.10-13 最終目標の達成可能性

技術開発項目	現状	最終目標 (平成31年度末)	達成見通し
有機酸発酵生産技術開発	複数遺伝子導入の効果を確認、アセチル CoA の大量生産株の創製によりジャー培養で 56g/L の生産性を確認した。木質由来糖液では生産低下が認められるが、活性炭処理によって回復するため 30g/L は達成できる可能性が高い。	木質由来糖液を用いた効率的生産プロセスを確立しベンチスケールでさらなる高生産を狙う。	原料炭素源利用効率の向上で 30g/L が見込まれ、90g/L 3HP 存在下で増殖し得る耐酸性を有することから繰り返し生産で達成見通しあり。
不飽和脂肪酸発酵生産技術開発	ジャー培養で細胞内 3g/L、細胞外分泌 6g/L、合計 9g/L の生産性を確認した。	脂質代謝を高め、高密度発酵と組み合わせることで 10g/L 以上の生産を目指す。	脂質生産メタボリズムのさらなる活性化と、分泌経路の特定と増強により、達成見通しあり。

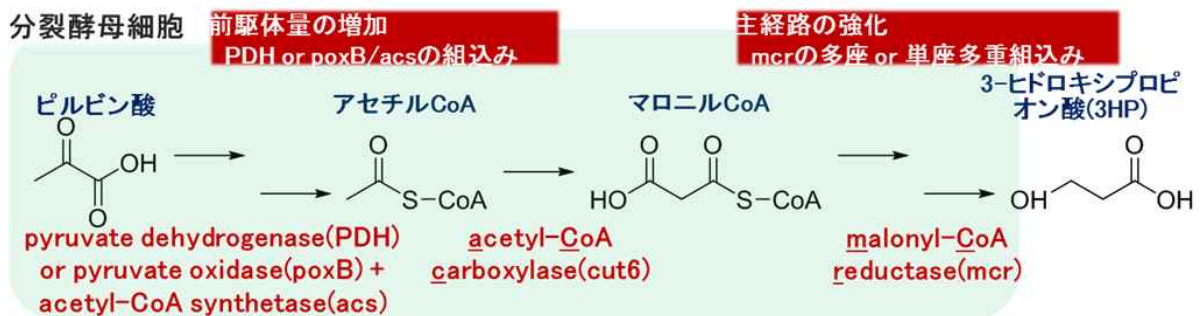
(8)研究開発の成果と意義

アクリル酸においては、石油化学原料代替のバイオマス由来原料として、カーボンニュートラルが実現できる。このカーボンニュートラル化による CO₂ 削減効果は大きい。また、製造コストの低減の可能性がある。

リシノール酸においては、不安定な生産量（トウゴマの収穫量）を工業的に安定化することができ、製造工程で発生する毒性物質を回避することができるため安全なプロセスを提供することが出来る。また、発酵生産によりリシノール酸を分泌生産する世界初の技術を目指す。

a. 有機酸発酵生産技術開発 (アクリル酸)

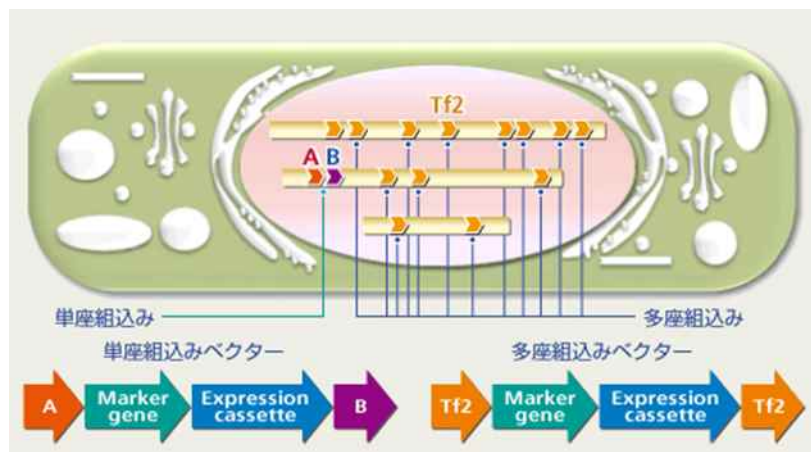
これまでに *Chloroflexus auratiacus* 由来マロニル CoA レダクターゼ(mcr)をアセチル CoA カルボキシラーゼ(cut6: *S. pombe* の cut6+はアセチル CoA をマロニル CoA へと代謝するアセチル CoA/ピオチンカルボキシラーゼをコード)と共発現させたプラスミド型生産株を流加培養することで 3HP 濃度は 13g/L に達していた。今期は生産性向上を狙い、鍵酵素遺伝子を染色体へ複数導入するとともに、前駆体であるアセチル CoA 量を大量に生産する株を創製した(図Ⅲ-2.2.2.10-10)。



図Ⅲ-2.2.2.10-10 mcr と cut6 との共発現株による 3-HP 生産

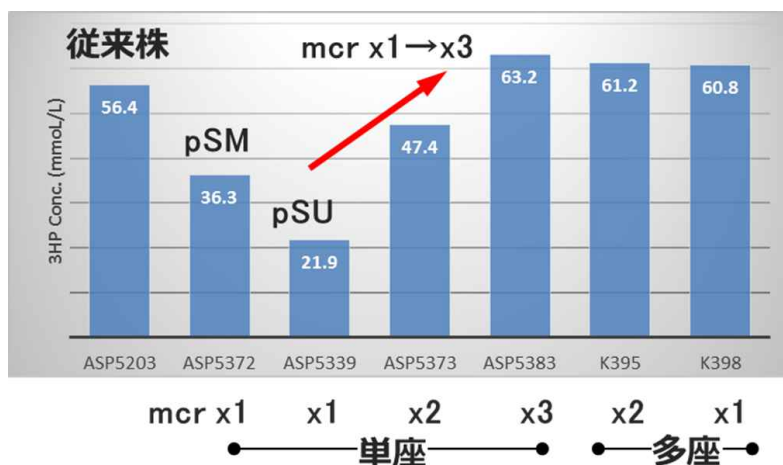
<MCR/cut6 染色体組込型生産株 複数遺伝子導入(多座と単座)>

生産時の安定性を高めるために、これら両遺伝子の染色体への組込みを試みた。分裂酵母が持つ 3 本の染色体上に 13 コピー存在するトランスポゾン様遺伝子 Tf2 を標的にした多コピー遺伝子組込み(多座組込み)技術、及び分裂酵母の染色体上のある特定の一か所を標的にした 1 コピー遺伝子組込み(単座組込み)技術を用いて複数箇所に遺伝子を導入した(図Ⅲ-2.2.2.10-11)。



図Ⅲ-2.2.2.10-11 多座組込み及び単座組込みによる組換え酵母の作製方法

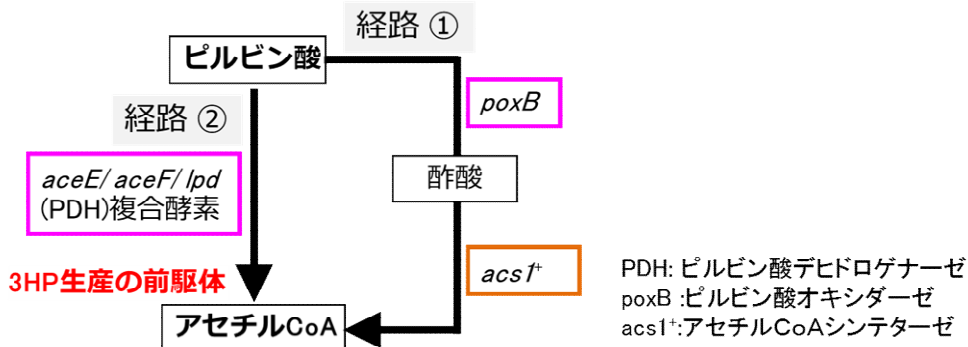
その結果、多座組込みではフラスコ培養で 5g/L の 3HP を生産するプラスミド型生産株と同等レベルの 3HP 生産性を有する染色体組込型生産株を作製することができた。また単座組込みでも mcr 遺伝子の導入数を増やしていくと 3HP 生産量も増加した。いずれの方法でも cut6 遺伝子は 1 コピーしか導入できなかったが、mcr 遺伝子を複数導入することで 3HP の生産性を高められることが分かった (図Ⅲ-2.2.2.10-12)。



図Ⅲ-2.2.2.10.12 多座組込み及び単座組込みによる組換え酵母の 3HP 生産性

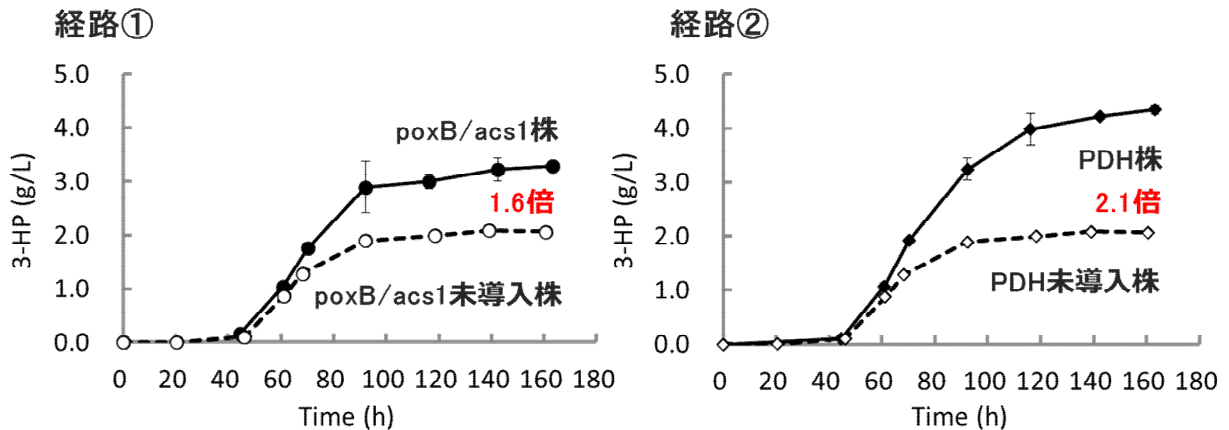
<acetyl-CoA 生成に関与する酵素群の導入効果>

3HP 生産量の増加を目的とし、ピルビン酸から 3HP 生産の前駆体である細胞質アセチル CoA へと変換する経路を強化した(Ⅲ-2.2.2.10-13)。



図Ⅲ-2.2.2.10-13 ピルビン酸からアセチル CoA の生成に関与する酵素遺伝子群

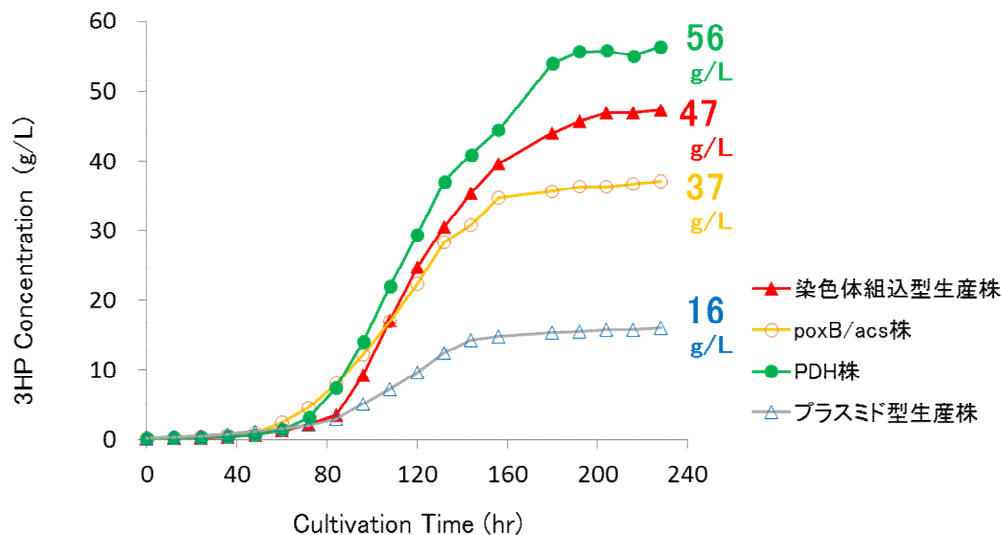
ピルビン酸を酢酸へと変換する大腸菌由来のピルビン酸オキシダーゼ(*poxB*)と酢酸をアセチル CoA へと変換するアセチル CoA シンテターゼ(*acs1*)を共発現させることで 3HP 生産量が導入前の 1.6 倍に増大した。またピルビン酸をアセチル CoA へと変換する大腸菌由来のピルビン酸デヒドロゲナーゼ複合体(PDH)を発現させることでも 3HP 生産量は導入前の 2.1 倍になった(Ⅲ-2.2.2.10-14)。



図Ⅲ-2.2.2.10-14 *poxB/asc1* 及び PDH 導入の 3HP 生産量

<培養槽を用いた 2 次設計株の高密度培養>

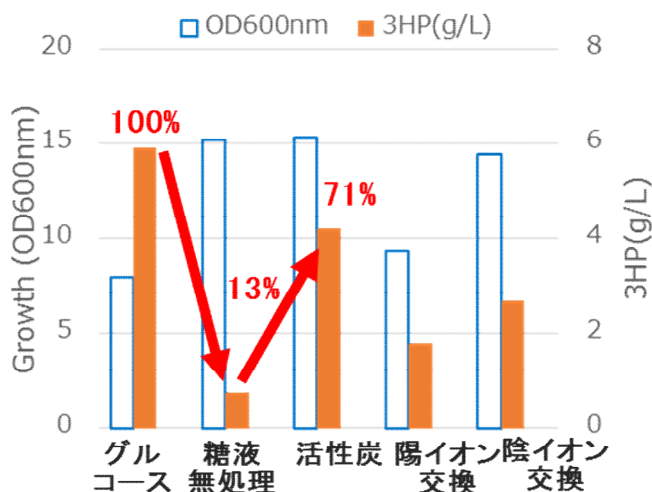
5L 培養槽を用いた流加培養で 3HP 生産株を評価した。グルコースが枯渇した時点から流加培地を添加し高密度培養を行った。染色体組込型生産株の高密度培養により 3HP 濃度はプラスミド型生産株の約 3 倍になった。また PDH 導入株では 3HP 濃度が 56g/L まで達し、ピルビン酸から 3HP 生産の前駆体である細胞質アセチル CoA へと変換する経路の強化が 3HP 生産性に効果的に働いていることが明らかになった(図Ⅲ-2.2.2.10-14)。



図Ⅲ-2.2.2.10-14 培養槽を用いた2次設計株の高密度培養

<木質由来糖液による3HP生産量低下の軽減>

木質由来糖液を用いると3HP生産量はグルコースを用いた場合の10-30%程度まで低下した。この生産量低下の程度は糖液のロットによって異なるが、酵素の発現量は低下していないため、糖液には何らかの反応を阻害する物質が含まれていると考えられる。そこで活性炭やイオン交換樹脂を用いて反応阻害物質の除去を試みた。糖液で13%まで低下した3HP生産量は活性炭処理で71%、陰イオン交換樹脂処理で45%まで回復した(図Ⅲ-2.2.2.10-15)。



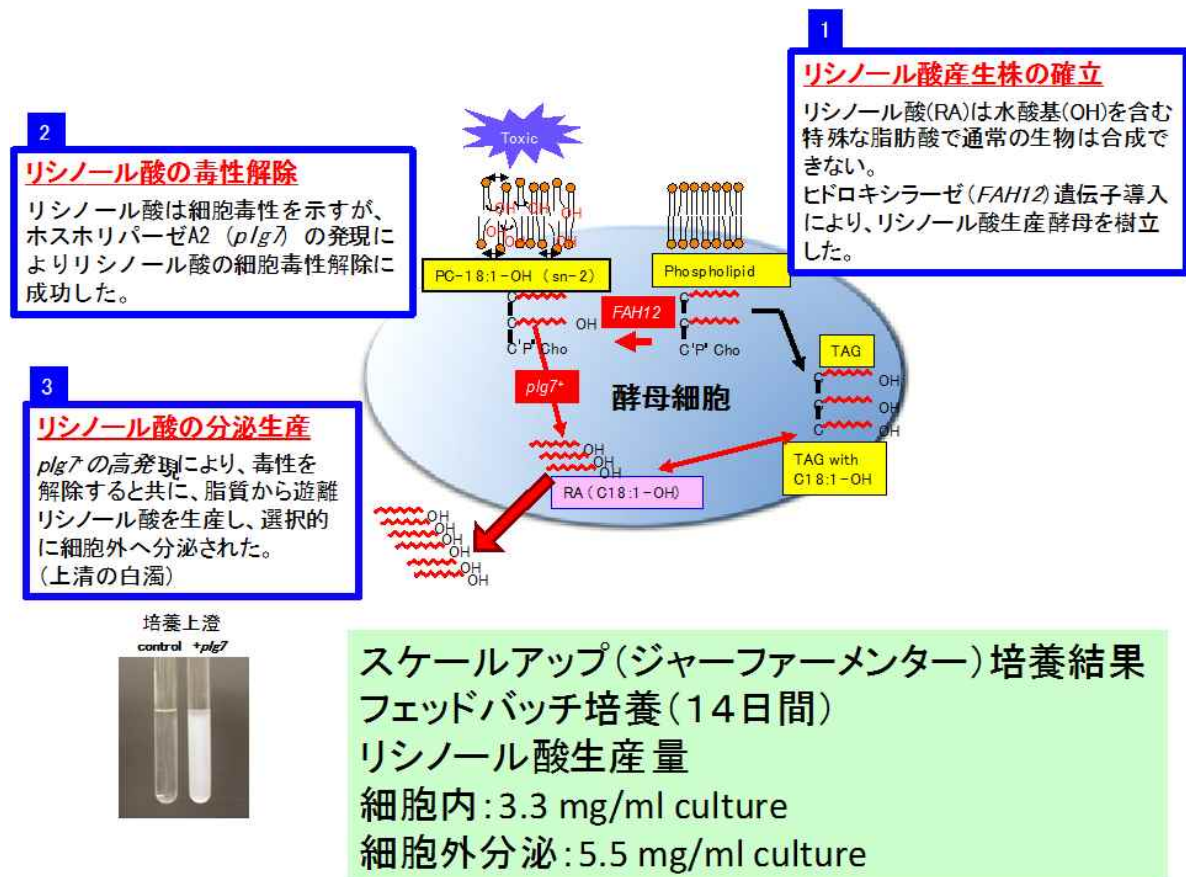
図Ⅲ-2.2.2.10-15 木質由来糖液の前処理の3HP生産量低下軽減効果

b. 不飽和脂肪酸発酵生産技術開発 (ポリアミド)

リシノール酸(RA, C18:1-OH)は水酸基を含む非常に特殊な脂肪酸であるため、通常の生物では毒性を示し発酵生産できない。しかし、これまでの研究において、分裂酵母において異種生物由来のリシノール酸合成酵素(Fah12)を発現させることによってリシノール酸生産が可能であること、また、温度制御によりFah12リシノール酸合成酵

素の活性をコントロールすることでリシノール酸を蓄積させることができることを明らかにした。分裂酵母においてリシノール酸を生産させると、分裂酵母の生育は著しく阻害されるが、分裂酵母cDNAライブラリーから単離した*plg7*⁺遺伝子を強発現させると遊離型のリシノール酸が選択的に細胞外へ分泌される事を見だし、リシノール酸による増殖阻害の軽減とリシノール酸の遊離脂肪酸としての分泌生産系の確立に成功した。

これまでの開発はすべて試験管レベルで行ったものであった。培養のスケールアップのためにはいくつかの課題があった。例えば、これまでは培養温度の制御によってリシノール酸による増殖阻害を回避し、リシノール酸を生産させたが、このような温度制御がスケールアップした際にも可能であり、試験管スケールと同様のリシノール酸生産が可能であるのか、不明であった。そこで、培養のスケールアップを行い、ジャーフェメンターによるリシノール酸の生産試験を行った。本株を複数種類の培地においてバッチ培養およびフェッドバッチ培養で培養し、リシノール酸の生産量を経時的に調べた。その結果、フェッドバッチ培養において良好なリシノール酸の分泌生産が観察され、14日間培養で最大8.8 mg/ml培養液の生産性を示した。



図Ⅲ-2.2.2.10-16 これまでの研究成果と培養スケールアップ検討の結果

リシノール酸を分裂酵母において分泌生産させるために必須な *FAH12* および *plg7*⁺ 遺伝子をこれまではチアミン添加によって抑制される *nmt1* プロモーターおよび *nmt41* プロモーターを使用して発現させた。しかし、*nmt1* プロモーターよりもよりリシノール酸生産に適した発現量のプロモーターがあることが考えられた。そこで、恒常的に

発現していることが知られている様々な種類のプロモーターを使用して *FAH12* および *plg7⁺* 遺伝子を発現させ、リシノール酸の分泌生産を行った。その結果、従来の株 (*nmt1* プロモーターおよび *nmt41* プロモーターによって *FAH12* および *plg7⁺* 遺伝子を発現させた株) と比べてリシノール酸の分泌生産性に有意な向上が見られる株の取得に成功した。

このように、*FAH12* および *plg7⁺* 遺伝子の発現レベルを調整することでより効率的にリシノール酸を分泌生産できることが示唆された。

2.2.2.10.4 ポリカーボネート系樹脂 ポリエステル系樹脂

(1)背景と目的

ジオール化合物はポリマーの原料であり、石油化学原料から合成・製造しにくい構造であるため、エネルギー的に不利な（水酸基を数多く含む）糖系のバイオマス原料から誘導する製造ルートを採用しても、石油化学品に対してコスト的に対抗できる余地がある。逆にいえば、実際にポリマー原料としてニーズがあるジオール化合物について、コストフィジブルな製造技術を開発することによって、バイオマス由来のプレミアム価格を期待することなく、実用化を図ることが可能である。さらにいえば、エネルギーミニマムな方法で製造されたジオール化合物がポリマー原料として大量に使用されれば、CO₂ 排出量の大幅削減やカーボンクレジットの創出にも貢献できる。

本実施項目では、木質バイオマスから得られる糖類を原料として、触媒を用いた化学的変換によってジオール化合物を製造する技術の開発を行った。H28 年度からは、最終ターゲットのジオール化合物を C6 糖から誘導できるイソソルビド（以下 ISB と略）に絞り、独自に見出した新しい反応技術とそのための触媒の開発に注力した。ISB は特殊なポリカーボネートの原料として現時点でも需要があることから、その市場価格を念頭におき、それから逆算される収率を目標とし、かつ工業的に実現性のある製造プロセス技術に落とし込めるように開発を進めた。

(2)位置付け、目標値

多くの水酸基を含む原料からジオールを製造するにあたって、鍵となる反応は脱水と水素化である。本実施項目では、それらに対して、新規な反応技術、触媒を開発、適用し、連続プロセス化を念頭においた実用的な技術を提案することを目標とした。汎用ポリマーの原料を製造することを視野に入れ、安価で高性能な触媒を探索し、木質バイオマス由来の糖類を原料とした場合にも適用できる技術の提案を目指した。最終的な技術開発目標は、C6 糖類からの ISB のモル収率 70%とし、製造コストの目標も設定した。

将来の化学品原料のカーボンリソースをどこに求めるかという問いに対し、「究極的には二酸化炭素、その中間的位置づけでバイオマスである」との答えは誰も否定しないだろうが、忘れてならないのは、製造するにあたってのエネルギー（熱力学）や効率（工程数、選択率）である。特に石油化学品と競合するターゲットを選ぶ場合には、それを無視してまでリソースをバイオマスに求めるのには無理がある。その点で C4-C6 の非芳香族の含酸素化合物は石油化学ではつくりにくく、バイオマスリソー

スに原料転換するターゲットとして適している。その中でもジオール化合物は石油化学原料からは酸化等の単純な反応では製造不可能であり、酸化還元をくりかえす複雑で熱力学的にも不利なルートで製造されているため、バイオマスから製造する化学品としてもっとも競争力のあるターゲットとなりえる。

本実施項目でターゲットとする ISB は、特殊なポリカーボネートの原料として現在でも用途があり、ポリマーに特別な物性、機能を付与することができるため、将来的な需要の増大がみこまれる。また、低コストの大量生産技術が開発されれば、類似構造のビスフェノール A（フェノールポリカのモノマー、以下 BPA と略）を置き換えることが可能であり、バイオマス由来原料を含むポリカーボネートとして大きな市場を創出できる魅力がある。現時点では、ISB の生産規模は小さく、硫酸触媒を用いる方法で製造されているが、効率的で環境負荷も低い技術を開発するとともに、木質バイオマス由来の原料からの製造を可能にすることによって、大きな展開が期待できるターゲットである。

さらには、本実施項目のジオール化合物の製造技術開発を通じて、バイオマスからの化学品を製造するうえで広く適用可能な方法、技術の創出への貢献が期待できる。特に、石油化学で培った触媒技術、有機溶媒系の反応技術をバイオマスに適した水系の反応に本格的に適用することは今まで行われてこなかったため、本実施項目で、石油化学系の固体触媒や、連続プロセス技術を視点に入れた技術を開発することを通じて、有意義な知見や共通的な技術に到達する可能性は高い。また、アルデヒド基や水酸基の反応性制御や、分解、過分解の防止といった有機化学的テクニックを含め、目的物を効率よく得る上での、反応ルートの選択や触媒、溶媒を含めた反応系のデザイン、生成物の抽出法など、バイオマスの化学品への転換において核となる知見が得られると予想された。

表 III-2.2.2-10-14 研究開発目標と根拠

研究開発項目	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
C6 糖からのイソソルビド製造技術開発 (ポリカーボネート樹脂原料)	<ul style="list-style-type: none"> ・ラボ装置制作による連続反応検証（後段 ISB）、製品検証 ・コスト目標（600 円/kg）達成の目途 ・糖引き継ぎを含めた全体プロセス提案 ・木質糖（NP 確定技術）使用の目途と一貫製造 	<ul style="list-style-type: none"> ・大型装置による反応（成績）検証および一貫製造 ・実機設計データ取得（建設費見積もり） ・製品&ポリマー品質確認 ・コスト目標クリア確認 	<ul style="list-style-type: none"> ・収率（70%）& コスト目標はターゲット製品の価格、および石油化学品価格から算出 ・ベンチマークのひとつは可食糖使用の硫酸触媒プロセス

(3)全体計画

開発初期に反応ルート、反応技術の有望性、発展性を見極めてターゲットを選択し、目標反応収率の達成をラボレベルで確認するとともに、基本プロセスの提案が可能なレベルまでに、技術開発を進めることとした。H27 年度末のターゲットや原料ソースの絞り込みの後、H28 年度以降にプロトタイプとなる製造装置を制作して、開発技術

のコンセプトと実現可能性を検証する。その後、H30 年度以降に詳細プロセスの決定、大型試験や触媒寿命等の試験、決定原材料からの一貫試作を進め、実用化の確度を上げる計画とした。

(4)実施体制

H28 年度からの実施体制としては、C6 糖からのジオール製造技術開発を三菱ケミカル㈱（H29 年 4 月に三菱化学(株)から社名変更）で行った。高圧水素化反応となる C6 糖から中間体への反応は三菱ケミカル(株)の高圧法対応設備で行い、**ISB** を得る後段反応のプロトタイプの反応装置の設計および制作も三菱ケミカル(株)で実施した。

なお、出発物質として用いる糖液や中間物質であるソルビトールについては、開発初期は試薬や試薬から調製されるメイクアップ液を用いた。その後、東レ㈱から提供される木質由来糖液を用いた反応評価を実施した。事前の情報交換において、東レ㈱から成分分析の結果等の開示を受けた上で、実験を行った。

(5)実施の効果（費用対効果、費用・売上・CO₂削減・省エネルギー等 @2030 年度）

C6 糖からのジオール製造については、2020 年度以降のイソソルビド製造の国内実用化において、最大 2 万 t/y の製造を想定しており、その際の売上は年間 100 億円と試算される。実際には、大部分は自社で製造するポリマーの原料として自消されるが、想定どおりの製造が達成できれば、ポリマーとしての売上はこの金額を上回るものとなる。

CO₂ 排出の削減に関しては、これから市場が伸びていくポリマーに使われる原料であるため、計算の前提をどう置くかが難しい。石油化学法で製造される BPA を ISB が置き換えると仮定し、1mol の BPA を製造する場合の CO₂ 排出量と 1mol のイソソルビドを製造する場合の CO₂ 排出量を比べ、1kg あたり BPA 製造を相当する mol 数の ISB の製造で置き換えることで、削減される CO₂ 排出量、及び、カーボンニュートラル分の CO₂ を概算した。結果としては、BPA 1kg あたり 3.3kg の CO₂ 削減となり、1 万 t/y の ISB 生産時に 1.5 万 t/y の BPA の置き換えが可能とすると、その CO₂ 削減効果は約 5 万 t/y と試算された。

(6)中間目標の達成度

中間目標については、木質由来糖液の水素化、C6 糖類からの ISB 製造の個別の反応収率、およびそれらを掛け合わせた一貫の反応収率としては目標（70mol%）を達成した。一部、反応収率では表せない生産性等の観点で課題が発生しているが、木質糖液使用の目途、糖アルコール脱水部分の連続反応の実現、基本プロセスの提案までは達成できる見込みである。

表Ⅲ-2.2.2-10-15 第一中間目標と達成度

研究開発項目	第二中間目標 (平成 29 年度末)	研究開発成果	達成度※	原因・課題と解決方針 ※未達の場合のみ
糖液水素化	木質糖液使用目処	収率 95mol%	△	・糖を残さない押し切り条件の探索&決定 ・濃縮&引継ぎ
糖アルコール (ソルビトール)脱水	連続反応の実現	断続的連続反応で一過性 ISB 収率 75mol%	△	・反応条件依存性が複雑 → 割り切った速度(式) ・木質糖アルコールの適用

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7)最終目標の達成可能性

C6糖類からのジオール製造技術開発に関しては、現在得られている個別の反応の最高収率を掛け合わせれば、C6糖からISBへは約77mol%となり、一貫反応収率としては、最終目標としていた70mol%以上を達成可能である。今後、精製時のロス等を精査していく必要があるが、精製後の収率においても、70mol%を得ることは可能とみている。

コスト試算については、触媒の寿命、プロセスロスが不明なこと、および基本プロセスの構成が未定なために、仮定をおいて計算せざるをえない部分があるが、原単位から導かれる原料部分の変動費は、糖価格を80円/kgとおけば約150円/kgとなり、建設費込での製造コスト目標(600円/kg)の達成は可能とみている。

表Ⅲ-2.2.2-10-16 最終目標の達成可能性

研究開発項目	現状	最終目標 (平成 31 年度末)	達成見通し
糖液水素化	ソーダ AQ 蒸解糖液は水素化反応阻害小さく使いこなし可能 確実に押し切れる反応条件を見極める必要あり	バッチ大型装置での反応実証	ラボスケールでは成績は出ており、ブレードスルーは不要とみている
糖アルコール (ソルビトール)脱水	小型装置で連続反応検証中 試薬で目標収率ほぼ達成だが、反応速度の条件依存性は複雑かつ制約も多い 前段と後段のつなぎをどうするか?	糖から 600 円/kg コストでの製造技術構築 (詳細プロセス提案、ベンチスケール実証と一貫製造検証)	反応部分の実証は可能 シュミレーション多用で対処

(8)研究開発の成果と意義

< C6糖類からのジオール製造技術開発 >

過去に実施した検討から、C6糖類からISBを製造するための反応ルートとしては、C6糖の水素化によってソルビトールを中間体として得て、それを脱水環化してISBにする二つの反応ステップからなる合成ルート（図2.2.2.10-17）が望ましいと判断し、

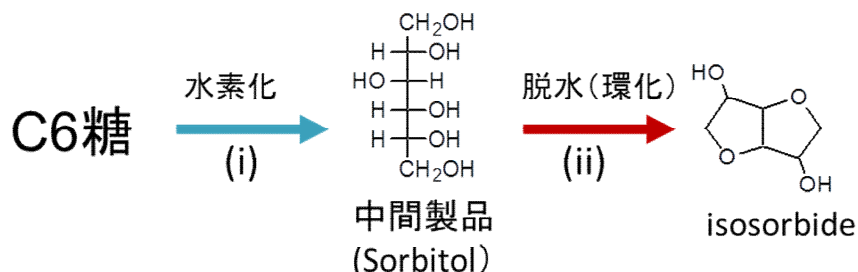


図 2.2.2.10-17 C6糖からのイソソルビド (ISB) 製造の採用 (反応) ルート

二つの反応に適した触媒の開発、反応方式をターゲットとして基礎検討を行った。まず最初に後段反応の技術開発から述べる。

後段のソルビトールからISBへの脱水反応については、脱水反応で生成した水を速やかに取り除くことと、生成物であるISBが酸触媒により逐次的に反応（脱水重合）することを防ぐことが収率向上の鍵であると考えられたため、固体酸触媒、高沸点溶媒の適用やISBと水を速やかに留去する反応蒸留などの方式を検討した。いくつかのアイデアで高収率を得たが、原料や生成物が高沸点化合物であることが災いし、触媒との分離法等を工業的な製造方法へ落とし込むことが難しく、これらの方法を採用するには至らなかった。その中で、環状エーテル溶媒とヘテロポリ酸系触媒を組み合わせ

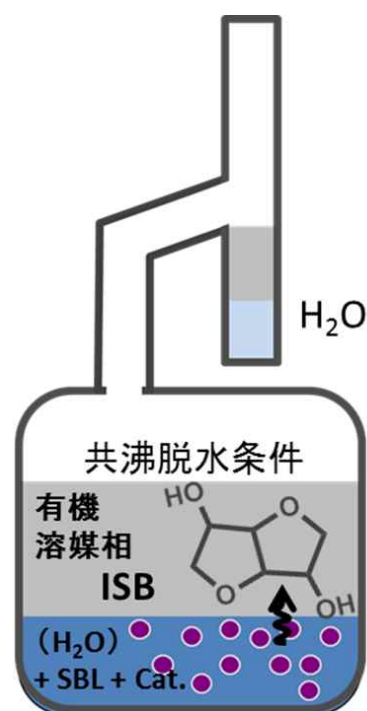


図 III-2.2.2.10-18 2相反応法概念図

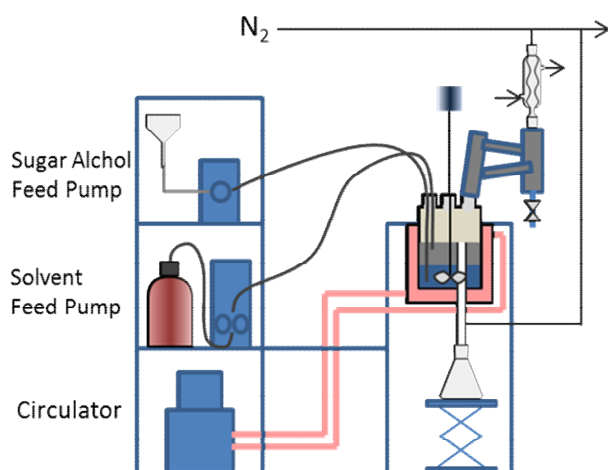
せた2相反応系によりソルビトールから高収率でISBが得られることを見出した。モデル的なバッチ式の反応では目標を超える80mol%以上のISB収率が得られた。

見出した2相反応系は、基本原理として、環状エーテルと水、および少量の水に溶解したヘテロポリ酸 (HPA) が混和溶解しない2相 (前者が上層、後者が下層) を形成することを利用している (図 III-2.2.2.10-18)。脱水反応で生成した水は環状エーテルとの共沸脱水で反応系から取り除くことが可能であり、環状エーテルを溶媒 (溶媒相) として流通させることによりHPA触媒 (触媒相) を反応器内に留めたまま、連続的に反応が行える可能性がある。

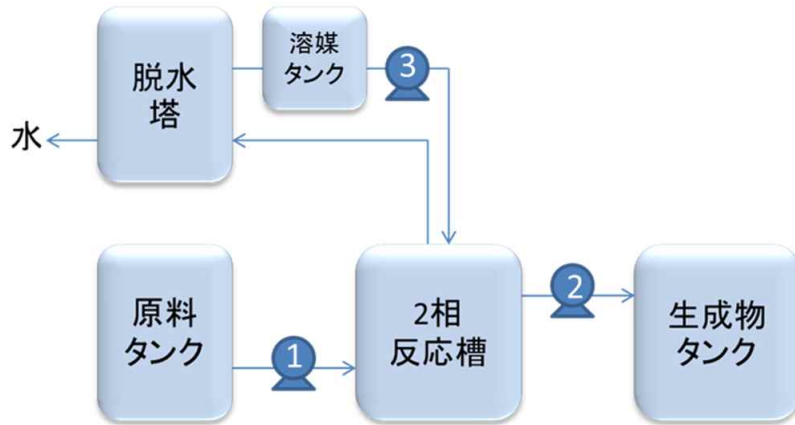
ISBは原料であるソルビトールや中間体等と比較して環状エーテルに溶解しやすい

ことから、生成したISBが過度に酸触媒と接触して逐次的に反応することが避けられる。つまり、2相反応系は、最大限にISBを得ると同時に触媒分離のための機構や工程が必要ない好都合な方式であると考えられた。また、原料であるソルビトールは環状エーテルにほとんど溶解せず、水や触媒相とは混和溶解することから、連続反応では、条件を選ぶことにより溶媒とともに生成物（ISB）だけを反応系から抜き出すのではないかという期待を持った。

H28年度からは、この2相による脱水反応を連続的に行った場合のISB収率を確認するために、300ccの反応器からなる連続反応装置を制作し、その検証を行った。反応装置の概要を図Ⅲ-2.2.2.10-19に示す。原料タンク、溶媒タンク、反応器、生成物タンクから構成され、原料（ソルビトール）や溶媒（環状エーテル）をポンプで連続的に反応器に供給する。各種の原理的制約からプラグフロータイプの反応器の採用は不可能であったため、供給する溶媒量みあい、溶媒に溶解した生成物を溶媒とともに反応器から抽出する方法を採用した。



図Ⅲ-2.2.2.10-19 2相反応法連続反応装置

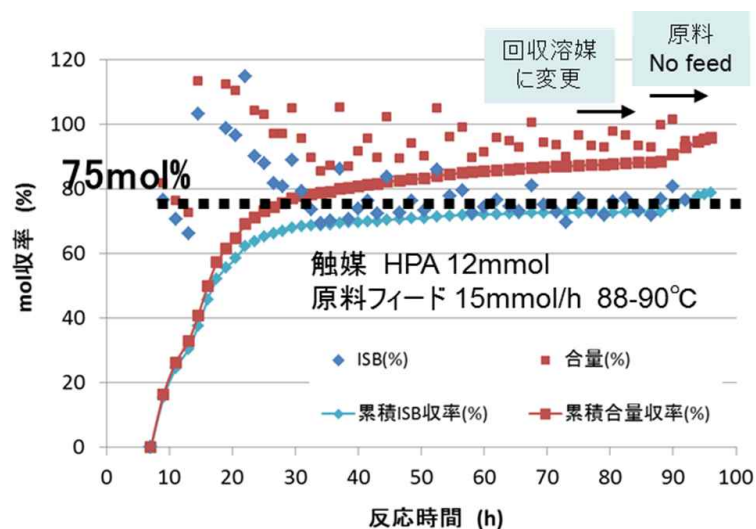


図Ⅲ-2.2.2.10-20 2相反応法連続反応装置概要

幾度かの改造修正と調整の行った後によりやく装置の完成にこぎつけた。反応装置の具体的な構成を図2.2.2.10-20に示す。反応器は内部の攪拌混合等の状態が確認できるように、ガラス製（ジャケット方式）とした。反応器からの生成物の抜き出しについては、試行錯誤の後、運転操作が複雑になることを回避するためにポンプ方式の採用をやめ、溢流方式とした。また、溶媒と共沸脱水した水の分離と回収した溶媒の循環機構についても、別途タンクを設けるのではなく、ディーンシュタルク管タイプの機構で水分離と溶媒循環を行うこととした。



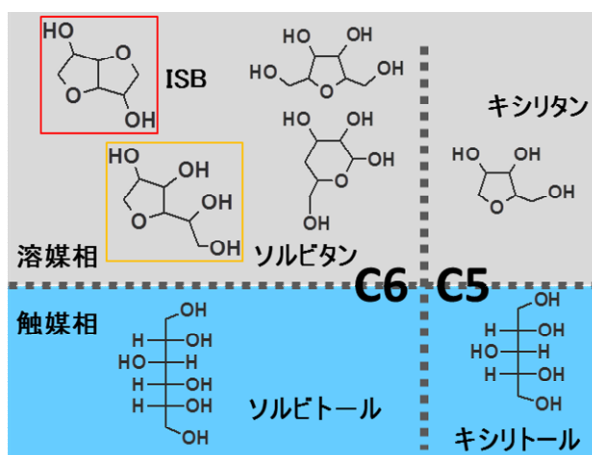
図Ⅲ-2.2.2.10-21には、6-8hの連続反応を断続的に継続した場合の代表的な結果を示す。反応開始から約20h以降で定常的になり、安定して原料ソルビトールがISBに転化した。脱水反応に2相反応を適用し、かつ連続的に行ったのは世界で初めてであると考えられる。



図Ⅲ-2.2.2.10-21 ソルビトール脱水 2 相反応法連続反応結果

定常的な状態に移行した後の一過性のISB収率（単位時間あたりに導入するソルビトールに対する収率）は75mol%を超えており、累積のISB収率も70%mol%を超えた。高収率を得るためには生成物であるISBの逐次反応を防ぐこと、そのために酸触媒とのコンタクトを避けるというコンセプトが間違っていないことが確認された。

一方、重要なポイントとして、ソルビトールの1分子脱水物であるソルビタン類（ソルビトールからISBへの中間体であるソルビタンも含む）が溶媒相に移行すること、すなわち溶媒とともに反応器から抜き出すことが可能であることが判明した（図Ⅲ-2.2.2.10-22参照）。当初、モデル的な分配試験の結果から、ソルビタン類は溶媒（環状エーテル）には溶解せずに触媒相に溜まりこむ（ページが必要になる）のではないかと懸念していたが、実際の反応条件下でのソルビタン類の挙動はモデル試験の結果とは異なった。ソルビタン類が溶媒に溶解することは、触媒相への溜り込みを最小限に留めることにつながり、長時間の連続反応の実現可能性を高める。



図Ⅲ-2.2.2.10-22 反応結果から推察される原料、中間体、生成物の分配挙動

さらには、反応条件によっては、75mol%のISB収率が得られる状況下において、ソルビタン類の内のISBへの中間体ソルビタン（1,4-anhydro-D-glucitol）がかなりの割合で得られることが判明した。つまり、有効中間体のリサイクルや反応器を2段に構える等の工夫で、ISB収率はさらに向上する可能性がある（現在得られている結果でもISBと有効中間体ソルビタンの含量収率は80mol%以上である）。

木質由来糖液から得られる原料を用いるケースについてのモデル的な実験も行った。木質由来糖液はキシロース（C5糖）を含むことが想定されており、その場合、前段水素化の原料に木質由来糖液を適用すれば、前段反応の生成物としてソルビトールとともにキシリトールが同伴してくる。そこで、開発した2相反応系にキシリトールを含むソルビトールを適用する実験を行った。結果として、ソルビトールとともにキシリトールの脱水反応が進行することがわかった。キシリトールは構造的に（多量化しない限りは）1分子の脱水しか起こらない。1分子脱水で生成したキシリタンは環状エーテルに溶解し、ISBやソルビタンとともに反応器から抜き出せることが確認された。キシリタンはソルビタンと同様にISBとは沸点が大きく異なるため、蒸留で分離することが可能であり、キシリトールの同伴は、ソルビトールの連続的な脱水反応に対して、反応速度や副生物分離の点で大きな不利益をもたらさないことがわかった。

一方、生成物分離に関しては、次のようなメリットがあることがわかった。本系では、ソルビトールの脱水反応を連続的に行うことで、溶媒に溶解したISBが連続的に得られるのだが、反応条件の検討において溶媒の循環（供給&排出）量を減じると、冷えた排出液からISBの結晶が析出してくることが見出された（図Ⅲ-2.2.2.10-23）。このことは、排出液（環状エーテル）中のISBが他の成分とかなり異なる溶解度を有すること、および得られるISBが高い純度を有していることを示唆する。本法の特徴（100℃以下の低温でISBを抜き出せること）と関連していると思われるが、精製方法がある程度簡略化しても高純度のISBが得られる可能性がある。



図Ⅲ-2.2.2.10-23 得られた ISB 結晶

その他、溢流する排出液から簡易的に蒸留して溶媒（環状エーテル）を回収し、それを脱水反応に再使用する検討や、含まれる水が反応速度に与える影響を調べる実験を行った。

前段のC6糖→ソルビトール（図Ⅲ-2.2.2.10.4-1の反応(i)）については、東レ㈱から提供された木質由来C6糖液を実液モデルとし、バッチ式オートクレーブ反応器（図2.2.2.10-24）を用いて水素化反応検討を行った。

過去の検討において、KP（蒸解）法木質由来糖液の水素化反応における触媒活性阻害は、特に担持貴金属触媒を用いた場合に大きいことが判明している。例えば、5%Ru/C触媒では同じC6糖濃度の試薬グルコース水溶液を用いた場合と比較して反応速度は約1/10以下に落ちる。KP（蒸解）法で得た木質由来C6糖液にはなんらかの阻

害物質が含まれているものと推定したが、木質由来糖液の不純物は非常に多く、全ての不純物の阻害効果を単独で測ることは困難と判断した。

その後、木質由来糖液のような不純物を多種含む（汚い）糖液に対しては担持貴金属触媒よりもNi系触媒のほうが活性阻害が小さいことやKP法で得た糖液よりもよりソーダ（蒸解）法で糖液のほうが反応阻害が小さいことなどが明らかになり、基本的にはNi系触媒でソーダ（蒸解）糖液を用いるのが好ましいことが判明した。H28年度からは、木質バイオマスの前処理法がソーダAQ（蒸解）法に正式に決定されたため、ソーダAQ（蒸解）法で得られた木質由来糖液を原料として水素化反応検討を継続した。触媒には耐性が高く繰り返し使用も可能なNi系触媒を用いることとした。

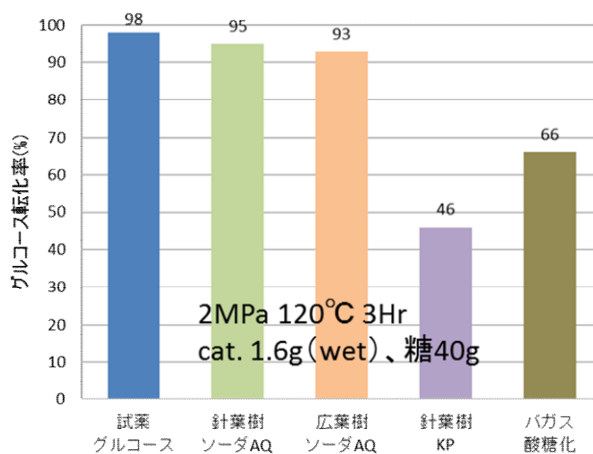
図Ⅲ-2.2.2.10-25に、Ni系触媒で各種原料の水素化反応成績（120℃、2 MPa、3h）を比較した結果を示す。ソーダAQ（蒸解）法で得られた木質由来糖液は、可食糖液と遜色ない反応成績が得られ、初期速度から概算される反応速度も可食糖液の1/2以上であった。反応条件をチューニングすることにより、収率目標である95 mol%が得られた。さらには、水素化反応によって木質由来糖液の着色が薄くなることが確認された。

木質由来糖液はキシロースを含むことが想定されている（実験の原料として使用した東レ製糖液も特に広葉樹原料の場合はキシロースを多く含んでいる）が、キシロースをグルコースから分離せずに水素化反応工程に持ち込んだ場合にどのような影響があるかをモデル液を用いて調べた。その結果、Ni系触媒による高圧水素化反応においては、グルコースがソルビトールに水素化されると同時にキシロースもキシリトールに水素化されることが確認された（原料として各々を単独に用いた時の反応速度差は確認せず）。実際の木質由来糖液では、他にも不純物副生物があるために、LC分析ではキシロースが選択的にキシリトールに変換されたかどうかはわからないが、グルコースやモデル液の反応性から推測すれば、木質由来糖液中のキシロースはキシリトールに変換されると推論される。

また、広葉樹由来と針葉樹由来では木質糖液の反応性が異なる可能性が指摘されたため、同じソーダAQ（蒸解）法によって得た広葉樹（ユーカリ）からの糖液と針葉樹（スギ）からの糖液を用いて両者の反応性を比較した。不純物の組成、量が異なる



図Ⅲ-2.2.2.10-24 高圧水素化反応用バッチ式



図Ⅲ-2.2.2.10-25 糖の水素化反応の糖液間比

るためか両者の反応速度は完全には一致しなかったが、KP（蒸解）法で得られる木質由来糖液と比較すれば、広葉樹、針葉樹の差異は極めて小さい。別の角度からいえば、KP（蒸解）法の反応阻害は異常に大きいといえ、KP法由来糖液には、S（硫黄）などの触媒反応活性点金属を被毒する成分が混入している疑いがある。その第1候補は、KP（蒸解）法で薬剤として使用される無機硫化物と推察された。

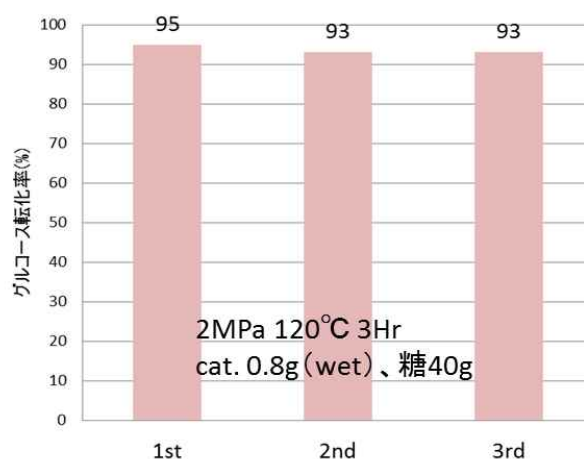
さらには、触媒の繰り返し使用実験を

行った。バッチ反応に使用して分離回収された触媒を再度反応器に装填して反応を繰り返すことを計3回行ったところ、ソーダAQ糖液では繰り返し反応を行っても活性低下は小さかった（図Ⅲ-2.2.2.10-26）。原料となる木質由来糖液を活性炭処理して精製した場合に、この触媒繰り返し使用反応時の触媒活性低下がより小さくなったことから、活性炭処理などによる不純物除去が有効であることが示された。

一方で、木質由来糖液の色は活性炭処理によっても抜ききれなかった。このまま水素化反応に供した場合は水素化反応後も完全には脱色できない。想定では水素化反応後に特別の精製工程を設けずに後段の糖アルコール脱水工程に導入することとしているが、脱水工程の溶媒相に着色物質が混入し、ISBの物性にも影響を及ぼすようであれば、木質由来糖液の段階での精製を強化する必要があると思われる。

以上に述べたとおり、本実施項目で行った研究開発により、ソルビトールの脱水反応に関する新しい反応技術を見出し、ISBを連続的に製造するプロセスの基本技術を提案した。開発技術は、木質バイオマス由来の糖液にも適用可能であり、大量生産時に有利となる特徴も備えている。今後、より長時間の連続反応や、得られた製品の物性などを確認し、製造コストを精査して実用化へ繋げたいと考えている。

本実施項目の成果として、特に、安定性の低いバイオマス化学品の収率向上のためには触媒からすぐに引き離すことが重要であり、そのために2相反応系が効果的で、およびそれを実際に連続的に示したことは価値がある。他にもこの技術が適用可能なバイオマス化学品があり、それらも含めた実例は、不安定なバイオマス化学品の製造技術に大きな指針を与えるものと思われる。



図Ⅲ-2.2.2.10-26 広葉樹ソーダAQ蒸解糖液（活性炭処理）の水素化

IV. 成果の実用化・事業化に向けた取り組み及び見通しについて

1.事業全体の取り組み及び見通し

(1)本事業における「実用化・事業化」の考え方

本事業における「実用化」「事業化」を以下のように定義する。

「実用化」

当該研究開発に係る試作品、サービス等の社会的利用（顧客への提供等）が開始されること

「事業化」

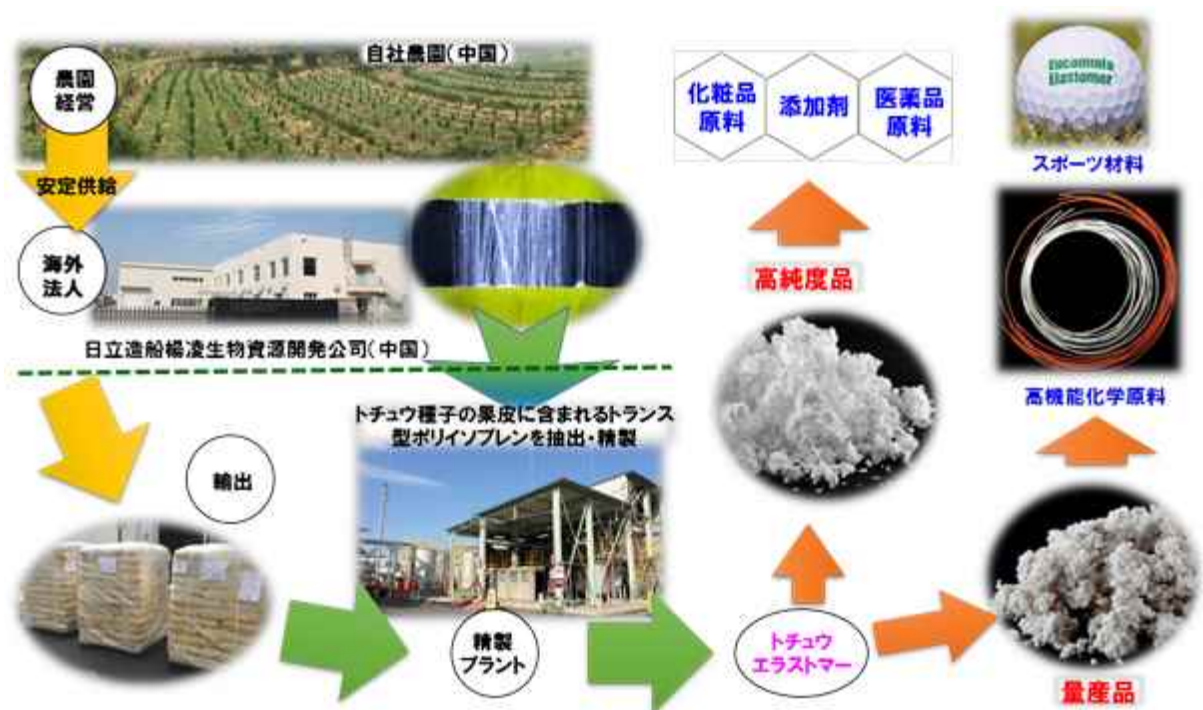
当該研究開発に係る商品、製品、サービス等の販売や利用により、企業活動（売り上げ等）に貢献すること

(2)事業全体の取り組み及び見通し

(2)-1 研究開発項目①助成事業

原料バイオマスの安定供給体制、実証したプラントの生産設備の強みを十分に活かし開発した一貫製造プロセスでの、実用化・事業化を進めていく。

テーマ毎の実用化・事業化に向けた戦略を図IV-1、IV-2 に示す。詳細は、テーマ毎に後述する。



図IV-1 テーマ 1-1「植物イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発」の実用化・事業化に向けた戦略

ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造

◎原料の再調査と市況の注視

- ・安価で入手可能な原料について、再調査を実施する。
- ・フルフラールの市況を注視し、パイロット以降の検討準備を進める。

◎パイロットスケールでの検討

- ・ベンチスケールでの検討結果をもとに、パイロット設備を設計・製作して、フルフラール製造試験を行い、品質についてはユーザー評価にて確認する。

◎事業化

- ・パイロットスケールでの検討結果をもとに、実機プラント設備を設計・製作し、フルフラールを量産化する。

フルフラールからのTHF製造

◎市況の注視

- ・市況を注視しつつ、実用化時期を判断。

◎安価フルフラールの大量入手の検討

- ・新規なフルフラール製造技術開発を実施中。

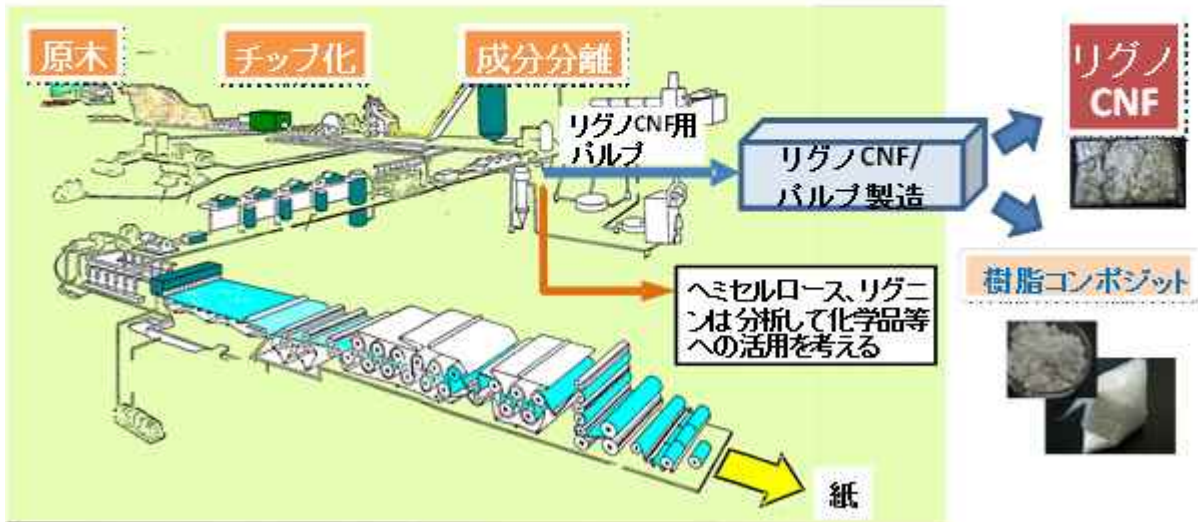
図IV-2 テーマ 1-2「非可食性バイオマス由来フルフラール法THF製造技術開発」の実用化・事業化に向けた戦略

(2)-2 研究開発項目②委託事業

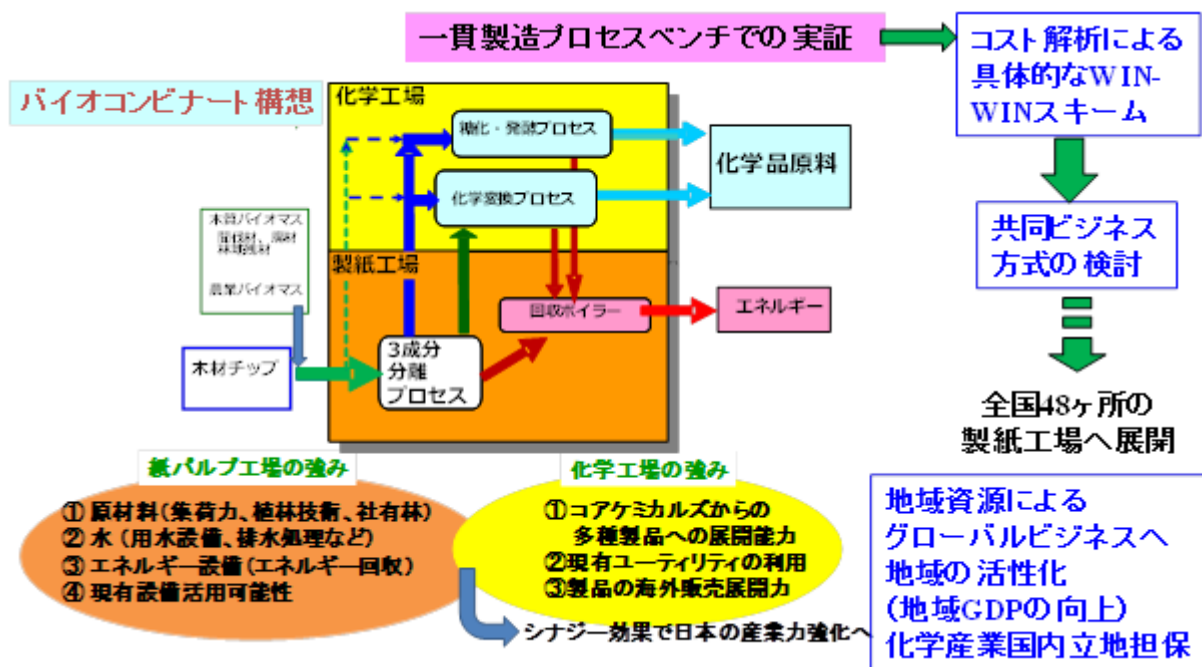
既存の紙パルプ工場及び化学工場の強みを十分に活かして一貫製造プロセスを開発し、実用化・事業化に取り組んでいく。

テーマ毎の実用化・事業化に向けた戦略を図IV-3、IV-4に示す。詳細は、テーマ毎に後述する。

- 成分分離は既存のパルプ化設備を極力利用することで設備投資抑制
- 製紙工場の利点(原料、立地、水、電力、排水処理設備など)を十分に生かす
- 紙製造も並行して可能
- リグノCNF及び樹脂コンポジット(マスターバッチ)の製造設備を新設



図IV-3 テーマ 2-1「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」の実用化・事業化に向けた戦略



図IV-4 テーマ 2-2「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」の実用化・事業化に向けた戦略

2.テーマ毎の取り組み及び見通し

2.1 研究開発項目①助成事業

2.1.1 テーマ1「植物イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発」

(1) 実用化・事業化に向けた戦略

バイオトランスポリイソプレンの事業化に向けて、バイオマスの安定供給のため海外に独資法人（中国）を設立して輸出入の事業拠点を創立、同時に 200ha の自社農園を設立してバイオマスの安定供給を実施している。社内に機能性材料事業推進室を設立して准事業部体制を取っている。また、自社で精製プラントを設立しパイロット生産装置で年産 10 トンの供給体制を確立した。量産生産装置の設計等も実施している。

(2) 市場動向と売上損益見通し（市場規模・成長性、経済効果）

市場代替参入形式でなく、各アライアンス先と用途開発による上市を狙っている。そのため開発スピードは遅いが、確実な商品化を狙える。アライアンス先との NDA 締結数は 67 社となっている。展示会等での啓蒙普及により市場認知が確実に伸びている。

(3) 実用化・事業化に向けた具体的取り組み（実施体制、計画、マイルストーン）

社内資料であるため非公開。なお、計画・マイルストーンについては、全社の中期計画に組み込まれており、取締役会により事業化の承認を受けている。

(4) 実用化・事業化に向けた課題と解決方針

商品化の加速と受注量の増大、原価の CD。

(5) 実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

アライアンス先、3 社で商品化が決定しており段階的に市場ニーズを拡大する策が要求されている。ユーザーニーズとして、疎水系のバイオポリマーで軟性材料は世の中に無く、この領域のユーザーニーズを開拓する。

(6) 競合する技術・事業との比較（性能面、コスト面での優位性）

ナフサ由来のトランス型ポリイソプレンは存在するが、分子量分布、中間体の生成などで差別化が可能である。

2.1.2 テーマ2 「非可食性バイオマス由来フルフラール法THF製造技術開発」

2.1.2.1 ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造

(1) 実用化・事業化に向けた戦略

木質バイオマス（林地残材）を原料に、市販品並みの品質を有するフルフラールの製造技術は確立済みであり、市販価格並で提供できれば、事業化は可能である。現在は、市販価格並で提供できるまで到達していないが、製造コストの低減策を進める一方、市販価格の動向も注視し、パイロット以降の検討準備を進めていく。

(2) 市場動向と売上損益見通し（市場規模・成長性、経済効果）

フルフラールの市場規模は、30万t/年（世界）、内20万t/年（中国）であり、主にジエン類の抽出溶剤、合成ゴムの原料として利用されている。国内ではフルフラールの製造はなされておらず、主に中国からの輸入（2500t/年）に依存している。

今後、THF用途等の化成品原料として新規需要が見込まれるが、現在のフルフラール供給量では賄うことは難しく、林地残材由来のフルフラールを市販品並みの価格で提供できれば、新規需要の一部を賄えると考えている。

(3) 実用化・事業化に向けた具体的取り組み（実施体制、計画、マイルストーン）

今後、安価で入手可能な原料についての再調査、断熱対策等による蒸気の削減検討によるフルフラール製造コストの低減策を進める一方、市販価格の動向にも注視し、パイロット以降の検討準備を行う。パイロットスケールでの検討はベンチスケール設備での検討結果をもとにパイロットスケール設備を設計・製作してフルフラールの製造実験を行い、品質についてはユーザー評価にて確認する。続いて、パイロットスケール設備での検討結果をもとに実機プラント設備を設計・製作し、フルフラールを量産化する。

(4) 実用化・事業化に向けた課題と解決方針

実用化、事業化に向けた課題は製造コストの低減であり、安価で入手可能な原料についての再調査、断熱対策等による蒸気の削減検討、他の製造コスト低減策を進める一方、市販価格の動向も注視し、パイロット以降の検討準備を進める。

(5) 実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

現在、国内で使用されるフルフラールのほとんどは中国からの輸入品である。中国においては、主にコーンコブ（トウモロコシの芯）を原料として製造されているが、原料のトウモロコシは一年生の植物であるため収穫量の年・季節変動がある。木質バイオマスからフルフラールを製造することにより、安定的にフルフラールを提供でき、かつ中国からの輸入によるカントリーリスクを回避でき、さらにトレーサビリティを保証することも可能となるため、ユーザー側のメリットも大きいと考えられる。

(6)競合する技術・事業との比較（性能面、コスト面での優位性）

現在、国内で使用されるフルフラールのほとんどは中国からの輸入品である。品質面では大差なく、同等の価格で提供できれば、前述のように安定的供給、カントリーリスクの回避、トレーサビリティの保証、等の面で優位性はあると考えられる。

(7)波及効果（技術的・経済的・社会的効果、人材育成等）

木質バイオマスは年間を通じて原料の確保ができ、安定的な原料の供給が可能であることから、本プロジェクトによるフルフラールの製造・販売が事業化されることによって、フルフラールを基幹とする産業を活性化させることができる。さらに、石油代替となる非可食性バイオマス由来原料からの化学品製造の一貫プロセスの構築が可能となる。

2.1.2.2 フルフラールからの THF 製造

(1) 実用化・事業化に向けた戦略

THF（テトラヒドロフラン）は石油化学製品であり、現在、弊社はブタジエンを原料に生産している。本助成事業では、その THF の原料の多様化を目的に、非可食のバイオマス由来の原料であるフルフラールから製造するためのプロセス開発を行ってきた。幸い、数種の新規技術を含む特徴ある工業プロセスを提案し、ベンチスケールレベルではあるが、その実証もほぼ終えた。事業開始時に設定した目標の成績が得られ、製造コストもほぼ予定どおりとなることを確認した。しかしながら、化石資源の下落により石油化学 THF の価格も下落したため、提案プロセスの競争力は現時点では十分ではない。早期の実用化に図るには、競争力を高めるためにさらに製造コストを下げなければならないと考えている。

提案する連続プロセスの生産性はスケールが大きいほど高くなることから、製造コスト削減にあたっては、製造スケールを上げることがひとつの戦略である。フルフラール法の場合はフルフラールの入手がネックになる可能性があるため、まずは農産廃棄物由来の市況フルフラールの購入を含め、フルフラールの入手を確実にし、生産規模の拡大が可能になるかどうかを確かめたい。加えて、提案プロセスの過剰スペックや余裕シロ部分を排除し、スリム化によって建設費を削減することにも引き続き取り組む。

自社で石油化学 THF を製造していることで、製品に求められるスペック等を把握している強みを活かすことも可能である。つまり、石油化学 THF と同じ点、異なる点を正確に提示し、石油化学 THF 代替としてフルフラール法 THF をダイレクトにユーザーに提案できるという有利なポジションにいる。さらには THF 開環重合のポリマーを製品として有していることで、フルフラール法 THF を原料にした PTMG を顧客に提案することもできる。これらの立場を利用して、情報をフィードバックして開発に活かすことも可能であり、求められる物性と製造条件を絡めた知財網を構築することができる。

一方で、バイオマス由来のプレミアムをとる戦略も不可能ではない。フルフラール法でつくられた THF は数少ない非可食バイオマス由来の化学ポリマー原料であり、反応ルートがスマートであるために、製造時の排出 CO₂ は石化法製品に比べると断然少ない。カーボンフットプリントが優位であることをアピールし、各ユーザーに価値を納得してもらい、石化製品よりも高価格での販売が可能かどうかを模索したい。

その場合は、ポリマー原料ではなく、溶剤用途のユーザのほうが興味を持つ可能性が高い。溶剤用途のユーザーのほうがカーボンフットプリントを重視する傾向がみられるからである。プレミアム（高価格）が認められれば、まずは少量生産で実用化に踏み切り、市場に認知・浸透させた後に増産するという戦略も有効かもしれない。

この製造プロセスの低 CO₂ 排出性は、非可食バイオマス化学品のなかでも群を抜いており、1kg の化石資源由来 THF を置き換えたときのカーボンニュートラル分も含めた CO₂ 排出削減量 5kg という値は、原料転換の中で最も大きい。サステナブルな化学品製造のモデルとしてもふさわしく、実用化できれば実効性の高い例となるのは確実である。

(2) 市場動向と売上損益見通し（市場規模・成長性、経済効果）

THF の 8 割は延性繊維材料のスパンデックス（PTMG）用途で使用されており、アジアで引き続き需要は伸びている。東アジアで 30 万 t 以上（1kg300 円として 1000 億円以

上)の市場規模であることは確実で、その多くを置き換えることができれば、インパクトは非常に大きい。

逆にいえば、ある程度の生産量を持たないとプレゼンスがないともいえる。幸い、フルフラールは、現在最も流通している農産廃棄物由来の非可食バイオマス化学品（年間30万t）であり、しかも東アジアで生産量が多い。最初は日本でフルフラールから THF を製造することを想定しているが、その後はライセンス等で東アジアでの生産を拡大することも可能である。非可食バイオマス由来の THF のプレゼンスを揺るぎないものにすると同時に、経済効果も大きなものにしたい。

(3) 実用化・事業化に向けた具体的取り組み（実施体制、計画、マイルストーン）

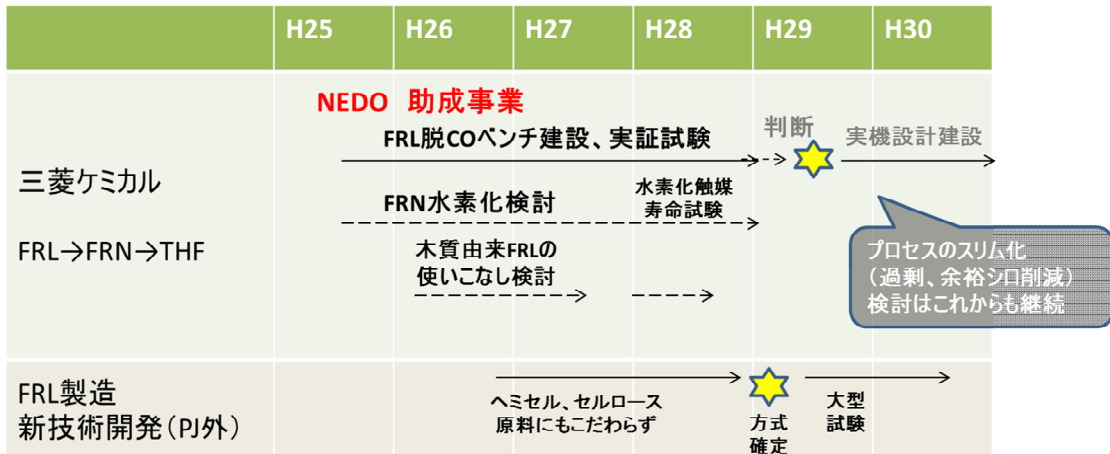
本助成事業開始と前後して事業部が関与した社内開発体制をとり、事業所内開発研究所に工業化検討チームを置いた。現在の開発主体はすでに事業部主導の工業化検討チームに移っている。工業化検討チームは現行石油化学品の製造部にも近い立場にあり、現行製品の精製法や製品スペック、およびポリマー化を熟知している。それらのフィードバックを開発に活かすことで、バイオマス由来モノマーやその製造法に関する知財やノウハウなどのポジションが有利になると予想される。

フルフラール法 THF 製造に関しては、基本となるプロセスを構築し、それに基づいたサンプルも少量ながら得られる状況である。今後は、それらの体制を拡充し、サンプル提供等を加速したいと考えている。

(4) 実用化・事業化に向けた課題と解決方針

先述のとおり、早期に実用化を図るためには、フルフラール法 THF の製造コストをさらに下げる必要があり、現在そのためにいくつかの検討を行っている。製造コストを下げるために最も有効なのは、フルフラールを安価に調達することであるが、既存のフルフラールの製造法は C5 糖部分からのモル収率として 40%以下であり、フルフラール価格が下がらない理由が、既存法の低収率に起因していることは自明である。したがって、フルフラール製造法を改良して収率を上げることが最もインパクトがある。フルフラールの新規な製造方法の開発を進めている。成功すればフルフラール法 THF とともに実用化することができる。弊社はバイオマス資源を有していないため、フルフラール製造については協業となる可能性が高いが、その開発技術をフルフラールの安価調達を担保する協業の材料とすることも可能と考えている。

◆ 実用化・事業化に向けた具体的取り組み



また、フルフラールを安価に調達するために、あらゆるリソースや購入可能性を探索している。本法は、化学的な工程の前処理として高度精製を行う特徴があるが、それが幸いしてか、草本由来フルフラールに加え木質由来フルフラールにも適用可能であることを確認済である。どのようにフルフラールを精製すればよいかなどのノウハウも十分蓄積しており、適用可能かどうかを判断する設備もあるので、受入れ間口を広げて積極的に機会をとらえたいと考えている。

(5) 実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

本研究開発項目でターゲットとした THF は既存の石油化学品であり、すでにその市場もある。残念なことに、約 8 割がポリマー原料用途であるという製品の性格からか、「THF をバイオマス由来でつくってくれ」という市場からの直接的なニーズはない。しかし、もし石油化学品と同じ性能の THF がバイオマス由来で得られれば、ユーザーが環境イメージ向上を目的にバイオマス由来品を選ぶであろうことも容易に推察される。実際、ユーザーにヒアリングを行ってみてもそのような回答が得られる。つまり、同じ純度の THF を非可食のバイオマス由来で、それも同価格程度で提供できることが大事で、そこにバイオマス由来製品の市場性はあるといえる。

そのためには、現在の石油化学品の状況からすると、THF の製造コストとして 300 円/kg を下回る必要がある。まずは目標コストの達成が重要であるが、その後も安価原料調達や触媒コストの削減、およびプロセスのスリム化に取り組む必要がある。加えて、何度も述べることになるが、低 CO₂ 排出で製造できる利点は確実にあるので、将来的にカーボンフットプリント制度が本格化した際には、フルフラール法 THF のニーズは激増する可能性は高いとみている。

一方、バイオマスリファイナリー的な観点で見れば、フルフラールの一部を別の高付加価値品に転換し、トータルとして利益を得る戦略もとれなくはない。高付加価値品のターゲットとしては、米国で研究開発が盛んな代替燃料としてではなく、やはり高機能な化学品に絞るべきであろう。候補としては、2Me-THF やラクトン類の溶剤である。これらについては、機会をとらえて調査等を行い、フルフラールチェーンの化学製品として、

提案していきたいと考えている。

(6)競合する技術・事業との比較（性能面、コスト面での優位性）

開発した製造法と化石資源由来原料を用いる既存製造法（石油化学原料法、石炭化学レップ法）との比較解析は随時実施している。開発法で得られる THF の品質、純度は既存法 THF と比較して遜色はなく、製造プロセスの CO₂ 排出量は最も少なくなることを確認済である。しかし、残念ながら、化石資源が下落している現状では、化石資源原料からつくられる THF（特に石炭化学レップ法）とコストで対抗するには分が悪い。建設費を含めた投資を考慮すると、開発した方法のプラントを新設する場合、最低でも 2-3 万 t/y の生産規模にする必要があり、利益を確実にするためには安価フルフルールを安定的に入手できる体制を確保しなければならない。

(7)波及効果（技術的・経済的・社会的効果、人材育成等）

本研究開発項目で製品ターゲットとした THF は、生産量が大きいいわゆる汎用化学品である。したがって、化石資源から木質バイオマスなどの再生可能な資源に原料を転換する工業モデルとしては、経済的なインパクトや波及効果も大きい。加えて、前述のように製造時の CO₂ 排出量が非常に少ない稀有な例であるため、石油化学品の代替は大きな意味がある。さらには、THF の主要用途である PTMG は延性繊維原料として身近な素材に多く使われているため、原料のバイオマス転換を一般消費者にアピールしやすいという特徴もある。執念深く実用化へのとりくみを続け、チャンスをとらえて上市し、新時代の化学工業、サステナブルな化学工業への潮流を確実なものにしたい。

技術的、学術的にも成果があがっており、それを社会に還元することにも大きな意義があると考えている。本研究開発で取り扱ったフルフルールは、糖の脱水変換で生じるフラン環を骨格に有する代表的な中間体であり、古くから研究が行われてきた。THF への誘導も過去に実用化が何度か模索されたが、フラン環化合物の反応性、不安定性が原因となり成功しなかった。本研究開発では、フルフルールを変換するための石油化学的な連続プロセス開発に本格的に取り組んだのだが、やはり開発の初期には、不安定な性質に起因する変質や分解、汚れや閉塞といったトラブルには悩まされ続けた。何故不安定なのか、フラン環の反応性の根本の考察に立ち返り、触媒や工程を工夫してその壁を乗り越え、フルフルールをケミカル（ポリマー）グレードの化学品に転換する一連の連続プロセスを具現化するに至った功績は大きい。

付随して多くの有意義な新規知見も得られた。フラン環化合物の反応性について、 π 電子過剰なフラン環の性質を見極めることが重要であること示した点は大きな進歩であり、今後のバイオマス化学の前進、発展に大きく寄与するものと思われる。また、触媒化学の分野に限ってみても、フラン環化合物と貴金属表面には特異な相互作用があり、それを制御すれば貴金属触媒が活性化するというブレークスルーを得ることができた。特に、電子リッチな Pd の維持がフラン環化合物の自己被毒を防ぐ点でかせないこと、さらにはその電子リッチな Pd を安定化するために、高誘電率担体との組み合わせが有効であるとの結論に達したことは、学術的にも大きな成果である。これらの点については、今後、学会や学術誌で報告する予定である。

将来の化学品製造で重要となるであろう化石資源から再生可能資源への原料転換において、フラン環化合物の変換反応制御は鍵となる。単なる構想ではなく、実証的な結果を得たことは、資源、エネルギー、温暖化問題に本格的に切り込んだ証として評価できる。本質に切り込んで得た知見や考え方は非常に価値が高く、それらを内外でしっかりと蓄積、伝承していけば、将来の課題解決やサステナブルな化学工業の実現に必ずや役立つと思われる。そのためには、知見のみならず仮説やコンセプトを含め、得られた成果をしっかりと公開、アーカイブすることが重要と考える。

最後に、技術伝承や人材育成の観点から、インプットの効果があったことを付け加えたい。近年の日本の化学産業において、特に大量生産化学品の製造技術開発は、その技術的飽和度が高いこともあって避けられる傾向があり、R&D 費用が十分とはいえない状況が続き、個人的、組織的な技術開発レベルの維持に苦心している現状がある。ふりかえると、本助成事業によって、極めて真っ当な工業化に近い段階の技術開発に、数年もの間、集中して取り組むことができた。細切れで短期的なテーマが増えた昨今においては、それ自体が大きな経験、財産といえるかもしれない。アウトプットのみならずインプットもあったものと認識しており、それを次の課題や将来に活かしたい。

2.2 研究開発項目②委託事業

2.2.1 テーマ1「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」

2.2.1.1 王子ホールディングス

(1) 実用化・事業化に向けた戦略

セルロース複合材を事業化し普及させるためには、曲げ弾性率や強度などの物性のみならず、コストを下げるのが必須であると考えている。そのため当社としてはコストパフォーマンスを追及した開発を基本戦略としている。

(2) 市場動向と売上損益見通し（市場規模・成長性、経済効果）

ガラス繊維（GF）強化樹脂の世界市場は約150万t/年（汎用樹脂、エンブラ含）であり（出展：富士経済「2010コンパウンド市場の展望と世界戦略」）、2020年以降の事業化を計画している。

(3) 実用化・事業化に向けた具体的取り組み（実施体制、計画、マイルストーン）

基礎技術、量産技術の開発を進めながらユーザーにサンプルを提供し、用途に応じて、製造方法及び品質のカスタマイズを行う。

(4) 実用化・事業化に向けた課題と解決方針

コストパフォーマンスのさらなる向上が必要であり、物性を向上させつつコストダウンに注力する。

(5) 実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

競合材であるガラス繊維やタルクなどの複合材は非常に安価ではあるが事業化のハードルは決して低くないが、セルロースの軽量化メリットのみならず、天然素材の活用や、ガラス繊維やタルクの使用制限、リサイクル性などが注目され、セルロース系素材のニーズが高まりつつある。

(6) 競合する技術・事業との比較（性能面、コスト面での優位性）

セルロース素材は代表的な強化繊維の中では比重が1.5と小さく、弾性率は炭素繊維の次に高く、リサイクルしても繊維が切れにくいというメリットがある。

(7) 波及効果（技術的・経済的・社会的効果、人材育成等）

天然素材の活用ニーズが高まるとすれば、ポリプロピレン以外の樹脂、特にバイオプラ系樹脂との複合化で活用の可能性がある。

2.2.1.2 日本製紙

(1) 実用化・事業化に向けた戦略

本プロジェクトで開発する一貫製造プロセスにおいて製造されるリグノ CNF 強化材料は、自動車分野や家電分野で占める割合が大きく、今後大きな市場の伸びが期待される高機能樹脂製品を対象市場としている。また、建築資材・包装容器への展開も視野に入れている。これらの分野を中心に、平成 28 年度以降、拡充したリグノ CNF 強化材料製造プラントを最大限に活用して、多くのユーザーにサンプル供給を行い、共同で用途開発を進める。その中で、実用化可能な部素材を複数見出し、事業化に向けた準備を進める。

(2) 市場動向と売上損益見通し（市場規模・成長性、経済効果）

ガラス繊維（GF）強化樹脂の世界市場は約 150 万 t/年（汎用樹脂、エンブラ含）

【想定条件】

- ・ GF 強化樹脂市場の H34 年：1%、H37 年：3%、H42 年：10%シェア
- ・ Ac セルロース量産プラント：年産 5,000t
(コンパウンド換算で 5 万 t、H32～33 年稼働)
- ・ CNF 複合化樹脂：500 円/kg（目標）
- ・ H42 年度の売上として 750 億円（見込み）

(3) 実用化・事業化に向けた具体的取り組み（実施体制、計画、マイルストーン）

- ・ アドバイザー企業にサンプル提供を行い、一体となった製品開発を進めることで、各用途で求められる品質（強度、成形性など）を把握し、ニーズに合致した材料を開発する。並行して、量産化、効率化、コスト削減に資する製造技術を確立する。
- ・ ナノセルロースフォーラム主催の技術シンポジウム、生存圏研究所主催の生存圏シンポジウムなどで積極的に情報発信を行い、リグノ CNF 材料の利点を広く一般に伝え、ユーザーを開拓する。
- ・ 富士工場に設置した実証設備にて実用化に向けて独自に検証を進める。

(4) 実用化・事業化に向けた課題と解決方針

課題として、リグノ CNF 複合化樹脂の高機能化とリグノ CNF 複合化樹脂の量産化技術開発が挙げられる。これに対し、原料選択および成分分離技術、化学変性技術、樹脂複合化技術等の更なる要素技術改善と製造プロセス全体を俯瞰した各要素技術のベストマッチングにより、コスト/パフォーマンスの点で実用化・事業化可能な材料、プロセスを開発して行く。並行して、アドバイザー企業と連携して用途開発を進める。

(5) 実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

持続型バイオマス資源由来の軽量な部素材に関する市場ニーズは多い。昨年 3 月に発表されたナノセルロースに関するロードマップでは、2030 年のセルロースナノ

ファイバー関連材料の市場創造目標を 1 兆円/年としているが、その中で、本プロジェクトがターゲットとする自動車関連材料、建築資材などの構造用途が占める比率は高い。

(6)競合する技術・事業との比較（性能面、コスト面での優位性）

高効率製造技術として、変性パルプと樹脂との押出混練により、変性パルプのナノ解繊と樹脂中への均一分散を達成する技術を確立出来れば、パルプのコストメリットを活かすことが出来、比較的安価なガラス繊維に対しても十分にコスト面で対抗できる。また、微細発泡による軽量化は、既存のマイクロ繊維による強化材料の発泡よりも緻密性、強度特性において優れていると考えられており、今後、さらなる特性向上を図っていく。

さらに、ガラス繊維（GF）はマテリアルリサイクル、サーマルリサイクル・廃棄に課題がある。特に、国内では埋め立て地に限界がある。また、炭素繊維強化材料はコストに課題があり、マテリアルリサイクルも容易ではない。この点において、セルロースナノファイバー強化樹脂材料は、マテリアルリサイクル、サーマルリサイクルともに容易であることが明らかになっており、持続型社会を支える未来型の産業資材として有望である。

(7)波及効果（技術的・経済的・社会的効果、人材育成等）

主たる波及効果は以下の通り。

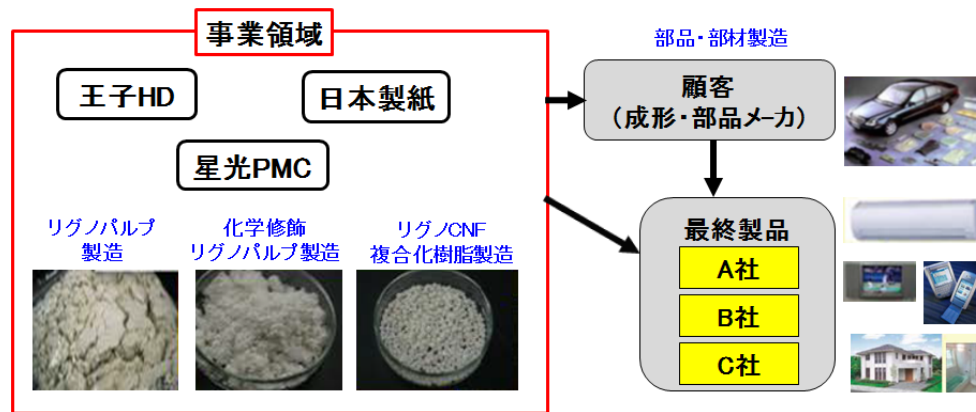
- ・カーボンニュートラルな素材の利用拡大による循環型社会の構築への寄与
- ・構造材料の軽量化による効果（自動車の燃費性能の向上、物流コスト低減など）
- ・国内森林資源の利用拡大による森林産業の復興および二酸化炭素固定化への寄与

また、最近は大学や各自治体での公設試において CNF の研究開発が取り上げられるようになり、今後若手研究者が増えることで基礎研究や応用研究などの研究開発もさらに盛んにおこなわれることが期待される。

2.2.1.3 星光PMC

(1) 実用化・事業化に向けた戦略

一貫製造プロセスで製造したリグノ CNF 用パルプを原料とし、各段階のメーカーと協力・情報交換を密にして、ターゲット市場の選定、製品スペック・課題の抽出を行い、開発を進める。



図IV-2.2.1-1 実用化・事業化に向けた戦略

(2) 実用化・事業化に向けた課題と解決方針

<課題>

- ・リグノ CNF 複合化樹脂の更なる品質向上
- ・実用上必要な他の特性（耐水性、耐候性、耐久性等）のデータ収集
- ・CNF の特徴を活かした用途開発
- ・スケールアップ、コストダウン

<方針>

- ・原料・疎水変性・樹脂混練の最適化
- ・アドバイザーの協力を得て実用物性を取得し、用途開発を進める
- ・実生産を見据えた量産製造設備・プロセス・技術を検討

(3) 実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

<市場ニーズ>

- ・再生可能資源利用による環境負荷低減
- ・自動車の車体軽量化・燃費向上の要求増大

<ユーザーニーズ>

- ・産業界の注目度大：自動車、車両、電気・電子、建材など各分野
- ・NEDO プロジェクト成果に大きな期待、水平展開が迅速に行える環境

(4) 競合する技術・事業との比較（性能面、コスト面での優位性）

- ・軽量・高強度、高意匠性（表面性）などの特徴を持つ。
- ・国内に豊富に存在する木材由来（再生可能、カーボンニュートラル）で、リサイクル（マテリアル／サーマルリサイクル）が容易
- ・既存の材料と比較し性能／価格面で有用であるか早期に見極めを行う

表IV-2.2.1-1 競合する補強材との比較

	リグノCNF	GF	CF	鉄
強度	○	○	○	◎
軽量化(比重)	◎(1.5)	○(1.8)	◎(1.5)	×(7.8)
リサイクル性	○	×	○	◎
CO2削減量	◎植物由来	○	×	×
焼却適性	◎	×	△	×
意匠性(色・表面性)	○	△(粗い)	△黒い・粗い	△
価格	?	○	×	◎

(5)波及効果（技術的・経済的・社会的効果、人材育成等）

- ・カーボンニュートラルな素材の利用拡大による循環型社会の構築への寄与
- ・構造材料の軽量化による効果（自動車の燃費性能の向上、物流コスト低減など）
- ・国内森林資源の利用拡大による森林産業の復興および二酸化炭素固定化への寄与

2.2.2 「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」

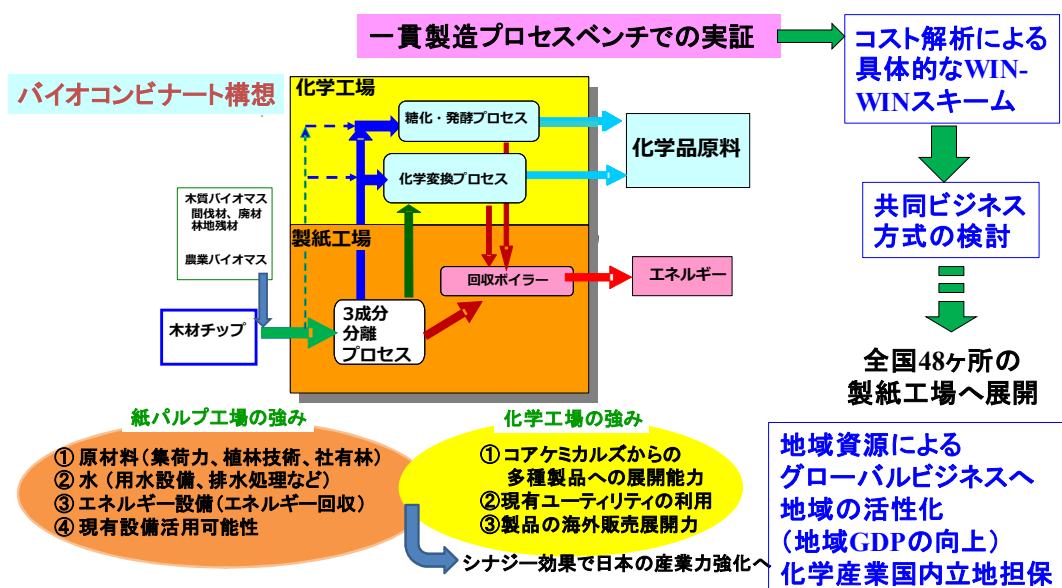
2.2.2.1 テーマ全体の取り組み及び見通し

(1) 実用化・事業化に向けた戦略

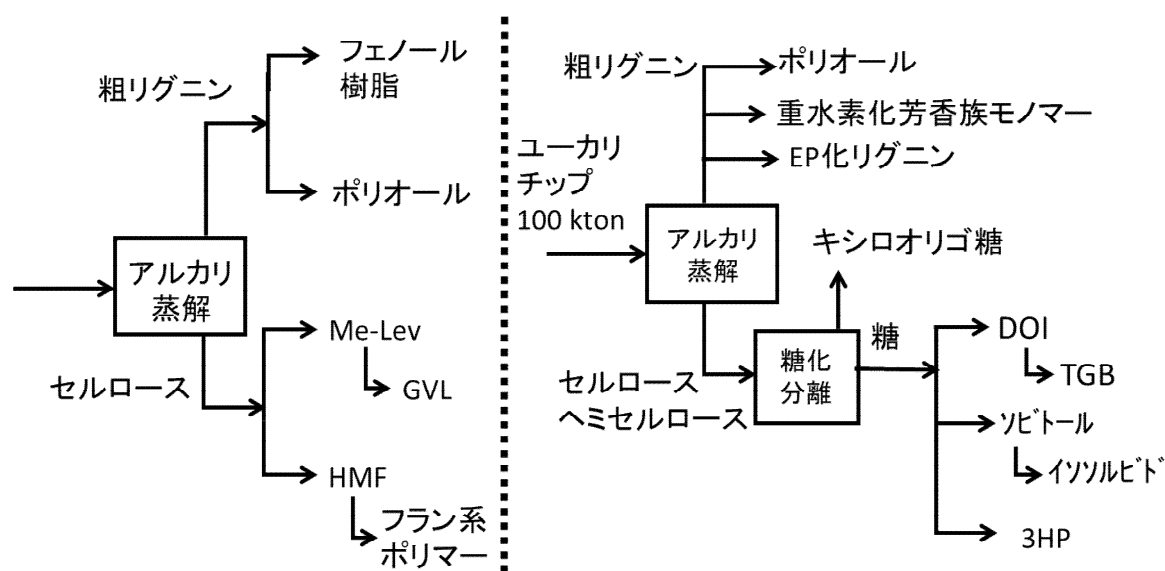
本提案の開発技術の実用化については、日本製紙が原材料の調達から、3成分への粗分離を担当する。まず木材資源の確保については、日本製紙は主力事業である紙の生産に木質資源の確保を進めてきており、国内に9万ヘクタール、海外に13万ヘクタールの植林地を持っている。これらの自社有林、および外部調達した木材資源は年間450万tに及ぶ。更に、国の林業再生政策によれば、森林資源の自給率を50%まで高める方針であり、これにより木材から建築材をとった残りの部分の端材（主として紙の原料となる）の発生が増加する。

一方で国内の紙の消費量は漸減しており、製紙会社が保有する森林資源の需要も減ってきている。製紙会社は森林資源の紙以外への用途展開を模索しており、能力が余剰となるパルプ生産設備の有効利用も視野にいた、バイオリファイナリー事業を検討している。本技術開発の結果、パルプ生産設備を活用した木材3成分の分離工程を導入し、粗分離されたリグニン、セルロース、ヘミセルロースを次工程に供給する事業を予定する。供給を受けた原料は各社が必要とするスペックに精製されて、それぞれの化学品原料工程に供給される。これらの工程で発生する規格外品については回収されて、エネルギー回収工程で発電、蒸気に変換されて各工程に供給される。これが石油コンビナートに代わる下記の図に示すバイオコンビナート構想である。

化学品原料からの川下工程については、生産規模などを勘案して生産地を選択する。生産規模が大きくない場合には、原材料を搬送しても既存の石油からの生産設備の活用が有効であるが、生産規模が大きくなれば、成分分離工程に隣接させた生産地が有利である。



この構想を具現化するために、本年度、製紙工場から川下各化学企業への一貫製造プロセスの検討を実施し、各企業が利潤を分配できる Win-Win の関係を有するフローを提示し、コスト評価によって本プロジェクトの委託企業群間での最適フローは、スギ、ユーカリそれぞれで、以下の図のようになった。今後、各企業でのベンチでの実証データから経済性評価を実施し、一貫製造プロセスの有効性を検証すると同時に、事業化へ向けた戦略、体制を具体的な数値をもとに進める予定である。



(2)市場動向と売上損益見通し（市場規模・成長性、経済効果）

個別の会社から報告。

(3)実用化・事業化に向けた具体的取り組み（実施体制、計画、マイルストーン）

個別会社から報告。

(4)実用化・事業化に向けた課題と解決方針

実用化に当たり、事業化機関の形態（LLP、合弁会社など）や設置場所の研究を行う必要がある。

(5)実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

現時点では原油価格の暴落や新興国経済の不調などから、事業化に厳しい状況であるが、一方でヨーロッパを中心にバイオマス由来製品への切り替え圧力が存在する。それを受けたユーザーニーズは存在するので、如何にニーズにマッチさせ、バイオマス由来を訴求させていくかが重要である。

(6)競合する技術・事業との比較（性能面、コスト面での優位性）

競合製品である石油化学由来製品とは性能・コスト共に同等の製品を目指している。

ただし原料としてバイオマスを使用することにより、原料に由来する二酸化炭素の削減効果が得られる。更にユーザーによっては、グリーン製品としての優位性を訴求できる市場が存在するので、その点をアピールしていきたい。

(7)波及効果（技術的・経済的・社会的効果、人材育成等）

非可食バイオマスである木材からリグニン由来の芳香族化合物を効率的に分離・誘導し、これを原料としたモノマー類を工業的に製造する技術を確立することで、直接的にはバイオマス利活用による高性能バイオポリマーを開発し、従来のバイオポリマーでは代替困難なハイエンドなエンプラ市場への参入と実用化が実現され、2020年には500億円と言われるバイオマスプラスチック市場への競争力を備えた参入、市場形成が期待される。

更に、ひとたびこのような石油系素材不使用でのプラスチック材料サプライチェーンが構築されれば、一次産業である農林業、原素材加工メーカーといった原料サイドの川上企業から、樹脂化成品メーカー、そしてその顧客となるコンバーターや最終製品企業（モビリティ、電子部品、産業用資材等）を巻き込んだ産業構造の再構築と雇用創出、および実経済へのアウトプットが期待される。特に、日本の強みであるハイエンドの電子材料、中間部材、ファインケミカル分野でのバイオマス素材による付加価値創生を実現することで、世界市場におけるこの領域の日本の優位性を将来にわたって維持・発展できる可能性もある。

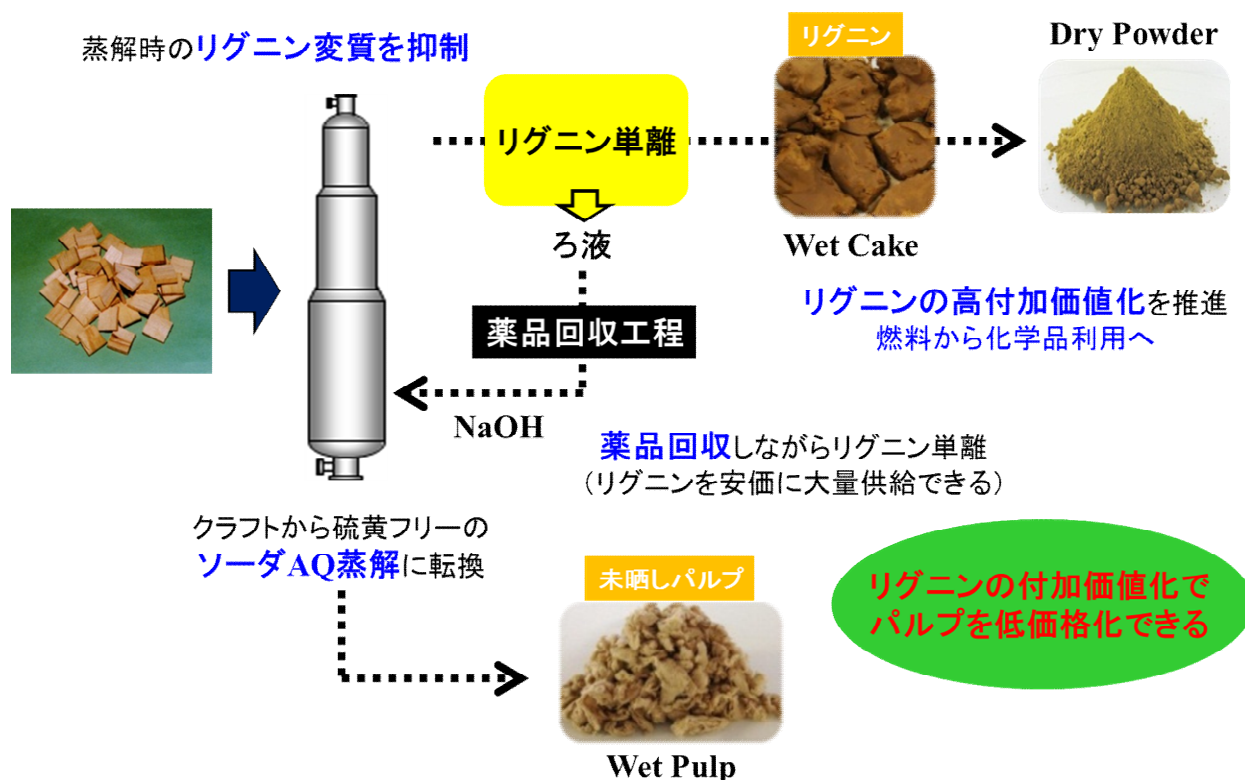
同時に、プラスチック素原料である石油資源等の原産国が偏在する状況で、その殆どを海外からの供給に依存する日本において、再生可能な木質系資源への原料転換を実現することができれば、エネルギー戦略やコスト競争力における対外的な位置関係を変革し、より有利な条件での経済関係を構築することも期待される。より長期的には、このような再生可能なファインケミカル技術を核とした非石油依存型の化学産業パラダイムシフトに貢献する期待もある。

2.2.2.2 原料化グループ

2.2.2.2.1 ソーダ AQ 蒸解

(1) 実用化・事業化に向けた戦略

現行のクラフトからソーダ蒸解に転換し、リグニンの変質を極力抑えながら蒸解することで化学品として利用し易くする。現行プロセス同様、薬品を回収しながらリグニンを単離することで安価なリグニンを大量に供給できるようにする。単離したリグニンは従来の燃料よりも付加価値の高い化学品の原料として利用する。リグニンの付加価値化でセルロースとヘミセルロースからなるパルプの低価格化を実現できる。



図IV-2.2.2-1 ソーダ AQ 蒸解法による成分分離のコンセプト

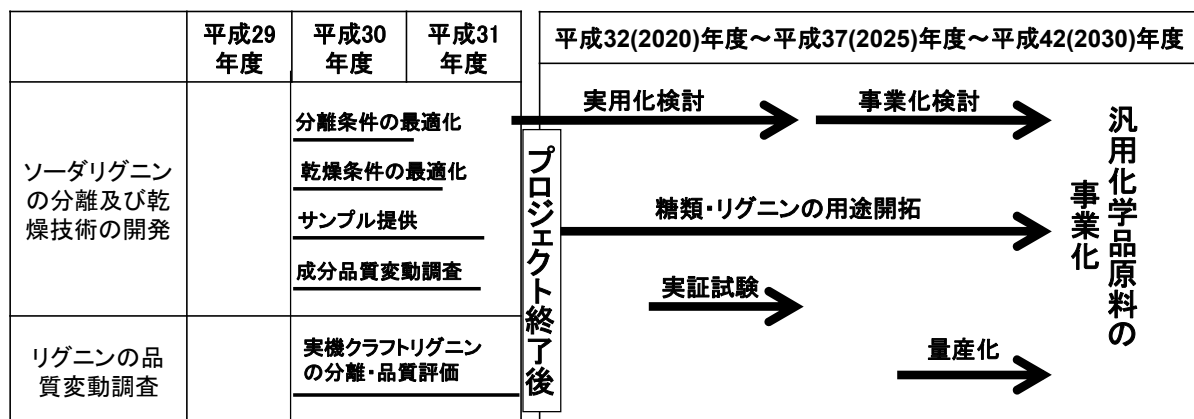
(2) 市場動向と売上損益見通し（市場規模・成長性、経済効果）

ソーダ AQ 蒸解法について中間製品と最終製品の価値を試算した。糖類、リグニンを原料とした最終製品はそれぞれ 4-MP、ウレタン樹脂原料とした。最終製品に至る総収率は提案書や G 会議進捗結果の最新データーを参考にした。

(3) 実用化・事業化に向けた具体的取り組み（実施体制、計画、マイルストーン）

平成 30 年度はポータブル式リグノブースト装置（リアクター容量 200L）を用いたリグニン分離条件の最適化およびリグニンの乾燥装置の選定、乾燥条件の最適化に取

り組む。平成 31 年度は平成 30 年度に取得したデータをもとにプロセスの経済性を評価する。また、川下企業がリグニン製品事業化を考えるうえで判断材料のひとつとなり得るリグニンの品質変動については、クラフトリグニンをモデル（国内に実機ソーダ AQ 蒸解設備がないため）に長期的な品質変動調査を行うことで実工程でのリグニン品質の変動を把握し、ソーダ AQ 蒸解に対する影響度の推定ならびに対策を立案する。PJ 終了後も糖類とリグニンの用途開拓を継続し、有望用途を数多く見出すことで年間数百トン規模の実証機を導入する。パートナー企業の製品開発が順調に進展し、年間数千から数万トンの需要を見込めることを確認後、生産機導入に踏み切り、量産体制を構築する。



図IV-2.2.2-2 ソーダ AQ 蒸解法の開発および実用化・事業化スケジュール

(4)実用化・事業化に向けた課題と解決方針

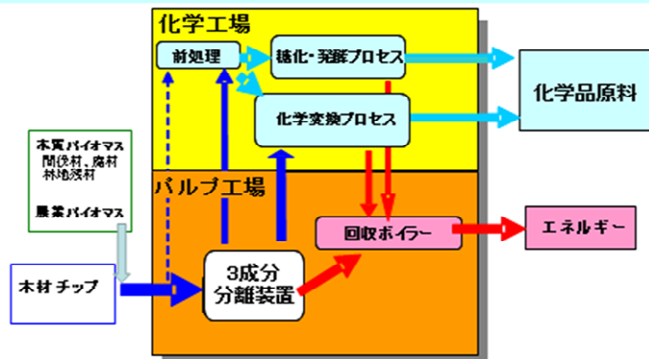
ソーダ AQ 蒸解による成分分離で得られたセルロース・ヘミセルロースの糖化・糖液品質、レブリン酸メチルへの直接化学変換に実用化を阻む大きな課題はなかった。

ソーダリグニンは分子量が大きく、軟化温度の適正範囲外ため樹脂への高配合が難しい課題があったが、配合部数の適正化で粗リグニンのままフェノールやウレタン樹脂で利用できる可能性を見出せた。ウレタン樹脂については事業主を公募し、実用化を目指す。

(5)実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

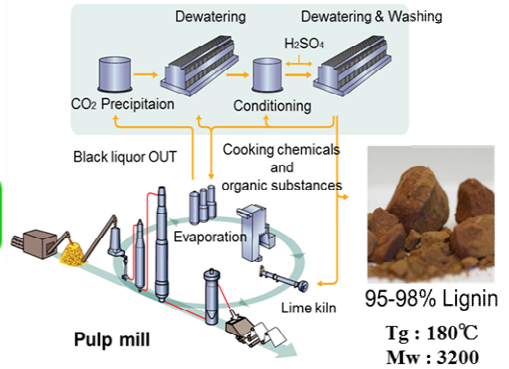
紙パルプ工場の既設設備をフル活用し、最新の実用化装置を組み込むことで 3 成分分離プロセス実用化のハードルを可能な限り低くすることを基本とする。黒液からのクラフトリグニン単離法は北米で実用化されており、クラフトリグニンの乾燥設備も現在、北欧で実機設備が順調に稼働している。

紙パルプ工場隣接バイオ工場（バイオコンビナート構想）



紙パルプ工場の既設設備をフル活用し、最新の実用化装置を組み込むことで3成分分離プロセス実用化のハードルを低くできる。

LignoBoost プロセス



- 紙パルプ工場の強み
- ① 原材料(集荷力、植林技術、社有林)
 - ② 水(取水権、排水処理など)
 - ③ 立地条件(全国に拠点が存在する)
 - ④ 現有設備転用の可能性(KPプロセス活用)

最近、実用化されたリグニンの単離・精製装置(リグノブースト、リグノフォース)の導入により、純度は低いが安価かつ大量にソーダリグニンを供給できる。

図IV-2.2.2-3 蒸解を主体とした木質系バイオリファイナリー工場の将来像

ソーダ AQ 蒸解における生産量を年間 10 万トンで考えると、未晒しパルプ（セルロース・ヘミセルロース）が 4 万トン、粗リグニンが 2 万トンとなる。

(6) 競合する技術・事業との比較（性能面、コスト面での優位性）

前処理法の一本化（2013-2015）で検証済み。

(7) 波及効果（技術的・経済的・社会的効果、人材育成等）

特になし。

2.2.2.3 セルロースグループ

セルロースグループでは、木質の非可食性バイオマスの3成分分離で得られるセルロース成分から、エンブラ用モノマー基幹物質である4-MP（レブリン酸（LA）、 γ -バレロラクトン（GVL）経由）、並びにスペシャリティーポリマー用モノマー前駆体であるヒドロキシメチルフルフラール（HMF）を製造するプロセスの要素技術の開発を行い、そのコスト評価を行う。

また、上記の基幹物質またはモノマー前駆体を原料として、エンブラ、スペシャリティーポリマーまでの一貫製造プロセスのための要素技術を開発する。これらの結果から、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつ地球環境にやさしく、コスト競争力のある化学品の製造プロセスを開発している。

2.2.2.3.1 エンブラ用モノマー

(1) 実用化・事業化に向けた戦略

本事業の最終目標化合物を公知ルートにより弊社事業製品へと誘導化し、化石原料由来製品からの置き換えを基本方針とする戦略により事業化をすすめる。具体的には、製紙メーカーより供給される非可食性植物由来原料の木質バイオマスの効率的な成分分離技術によって得られたセルロースを原料とするLA、GVL（エンブラ用モノマー原料）の効率的な製造技術の開発を目指す。一方でGVLを出発物質とする様々なエンブラ用モノマーの効率的な製造プロセスを開発する事で、非可食植物由来の基幹物質LAやGVLの事業性を評価する。またLA及びGVLは、ナフサから誘導される炭素数が偶数の化学品とは異なり、炭素数が奇数（C5）の化合物である。従って新たな特徴ある基幹物質として川下展開できる可能性も期待できる。そこでまずは、本プロジェクトの最終目標であるGVLのバイオマスからの一貫製造技術を確立し、ベンチスケールでの実証を成功させる事に注力する。並行して、GVLのエンブラ用モノマー原料としてのコストや品質面での評価を進め、その有効性や実用化に向けた課題を明確にし、その課題解決に取り組むとともに、パイロットスケールでの実証を行う。実証や経済性、エンブラ用モノマー原料としての有効性の確認を行うためには、プロジェクト終了から5年程度の期間を要すると考えられる。本事業を実施するための設備投資額は、他のコモディティー製品と同様に非常に多額になる事が想定されるため、当初は既存石油原料製品の一部置き換えを検討する（例えば数千トンから市場投入）。またGVLのエンブラ用モノマー原料としての有効性を実証するためには、最終製品のエンブラとしての品質が現行品と同等以上であることの確認が必要であり、得られたモノマーを重合してエンブラ材料として評価する。

事業化については、まずは比較的付加価値が高く生産規模が小さいファインケミカル分野から最終的にはコモディティー分野まで幅広く展開する。

(2)市場動向と売上損益見通し（市場規模・成長性、経済効果）

【ファインケミカル分野】

市場規模：2025年 10万tを想定

市場規模算出の根拠：成長率2%として計算

【コモディティ分野】

市場規模：2030年 数百万トンを想定

市場規模算出の根拠：成長率1.8%として計算

売上見通しは、数億から数十億円（ファインケミカル分野）、数十億円から数百億円（コモディティ分野）。

(3)実用化・事業化に向けた具体的取り組み（実施体制、計画、マイルストーン）

化石原料由来化学品の置き換えのため、研究開発、製造、販売の役割がそのまま対応できる。エンプラ用モノマー原料としてのコストや品質面での評価を進め、その有効性や実用化に向けた課題抽出とその解決を行い、パイロットスケールでの実証を行う。実証や経済性、エンプラ用モノマー原料としての有効性の確認は、プロジェクト終了から5年程度の期間を要すると考えている。

(4)実用化・事業化に向けた課題と解決方針

本プロジェクトにより確立されたGVLまでの一貫生産技術をもとに、エンプラ用モノマー原料として必要な数千トンレベルの生産技術の確立を行う。委託事業終了後、パイロット設備による実証試験後、設備改良により能力増強からファイン分野原料として実用化。最終的には、汎用モノマー原料を想定しており、継続的な技術開発を進める。

(5)実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

化石原料由来化学品の置き換えである。実用化・事業化検討時の化石原料コストの高騰が前提となる。炭酸ガス削減等の環境面への配慮から、化石原料由来化学品をバイオマス原料へ転換する動向はますます高くなり、例えばコストや品質が同等以上であれば、非化石原料由来化学品は市場に受け入れられると想定している。

(6)競合する技術・事業との比較（性能面、コスト面での優位性）

レブリン酸については GFBiochemicals 社がバイオマスからレブリン酸を直接合成する技術で商業生産を開始している。また DSM 社はバイオマス由来のアジピン酸関連化合物の技術開発をしている。

(7)波及効果（技術的・経済的・社会的効果、人材育成等）

セルロースから誘導されるコアケミカルズ製造及びその展開が実用化・事業化されると、石油価格動向に影響少ない、収益安定性が期待される。

他方、セルロースから誘導されるコアケミカルズは、主に偶数炭素数からなる既

存化石原料由来の化成品と異なるため、計画している化成品以外の用途可能性も期待される。

2.2.2.3.2 スペシャルティモノマー

(1) 実用化・事業化に向けた戦略

バイオマス由来モノマーは、多くの研究機関で開発が進められているが、まだ種類が限られているのが現実である。一般的に、バイオマス由来モノマーから得られたポリマーの多くは汎用樹脂に分類されるため、特に厳しい価格競争にさらされている。

環境問題の点から考えると、バイオマスプラスチックは、大量生産により低コスト化をおこない、汎用ポリマーとして大量に広く普及させることが本来の目的であるが、現実的にはまだ時間がかかると考えられる。バイオマスポリマーを着実に展開していくには、まずはバイオマス資源から得られるバイオマスポリマーの多様性を引き出しながら付加価値のある機能を見出し、高機能性プラスチックとして展開していくことも重要である。

本研究開発項目は、セルロースから、現在上市されていない新たなバイオマス由来モノマーとともに、そのモノマーから重合されて得られるスペシャルティポリマーを開発するものである。スペシャルティポリマーとしては、例えばポリアミドなどを候補としている。本開発では、木質バイオマスより成分分離されて得られる粗セルロースから最終製品までの製造プロセスの開発をおこなうことによりコスト低減を目指し、最終製品として価格許容度の高いスペシャルティポリマーを設定することにより、コスト競争力のあるプロセスの構築を目指す

(2) 市場動向と売上損益見通し（市場規模・成長性、経済効果）

耐熱ポリアミド樹脂として、特殊耐熱用途を想定した場合、110 億円の市場規模、市場成長率は前年比 4.6%と予測される。（市場規模は 2013 年度実績、市場成長率は 2014-2018 の成長見込・予測の平均として算出。富士経済調査）。この市場成長率が、2030 年まで継続されるとすると、2030 年度の市場規模は 230 億円と予測される。本プロジェクトで開発されたスペシャルティポリマーの開発をおこなう中で特性調査を進めていき、その他用途の開拓も進め、市場開拓をおこなっていく。

(3) 実用化・事業化に向けた具体的取り組み（実施体制、計画、マイルストーン）

本開発は、国立研究開発法人産業技術総合研究所（産総研）東北センターと連携しながら、実施していく。平成 27 年度（2015 年度）まではプロセス要素技術の開発をおこなうとともに、スペシャルティポリマーの基礎特性を調べる。平成 29 年度（2017 年度）までは、木質バイオマス原料より得られる粗セルロースからフラン系モノマーの合成をおこなうとともに、スペシャルティポリマーの用途を想定した特性評価をおこない、ターゲット設定をおこなう。平成 31 年度（2019 年度）までに、木質バイオマス原料より得られる粗セルロースからフラン系スペシャルティポリマーまでの一貫製造プロセスの開発をおこなう。

平成 32 年度（2020 年度）以降は、平成 31 年度（2019 年度）までに得られた開発

成果を活用してスケールアップの取り組みをおこなうとともに、コンパウンドなどの高分子加工技術の開発をおこなうことで、実用化・事業化に向けた取り組みを進めていく。

(4)実用化・事業化に向けた課題と解決方針

実用化・事業化に向けた大きな課題としては、各工程での条件最適化と木質バイオマス原料からの一貫製造技術の開発が挙げられる。

各工程の中でも、セルロースの反応性向上が大きな課題である。セルロースの細粉化などでセルロースを反応させやすくすることで、HMFの収率向上をおこなっていく。また、木質バイオマス原料からの一貫製造においては、木質バイオマス原料由来の不純物が各工程に影響を与えるものと予想される。そのため、精製技術の開発をおこない、効率的な精製プロセスを実施することにより、不純物による反応性低下を抑制できる技術開発を実施していく。

(5)実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

平成29年度（2017年度）までの取り組みで、フラン系モノマーの有望な合成ルートの開拓をおこなうとともに、有望なスペシャリティーポリマーの組成を開発できた。フラン系モノマーの展開を探りつつ、耐熱ポリアミドを中心とした各用途での特性を調査していく。

(6)競合する技術・事業との比較（性能面、コスト面での優位性）

平成29年度（2017年度）までの取り組みで、有望なスペシャリティーポリマーの組成を開発できた。重合条件の検討をおこなうとともに、耐熱ポリアミドを中心とした各用途で想定される特性調査をおこない、従来の石油由来プラスチックとの比較をおこない優位性を見出していく。

(7)波及効果（技術的・経済的・社会的効果、人材育成等）

木質バイオマスを原料として化学製品を事業化していくためには、価格許容度が重要なポイントとなる。今回のプロジェクトは、新規開発品となる木質バイオマス由来のフラン系モノマーから製造されるスペシャリティーポリマーを最終製品とすることで、価格許容度を高く設定したものである。

スペシャリティーポリマーが事業化されると、量産化によりフラン系モノマーをコスト低減させることが出来るため、コモディティー化へと繋げていくことが可能となる。このことにより、コモディティーポリマーへの展開も実現しやすくなり、木質バイオマスを原料としたポリマーの幅広い普及が可能となる。

2.2.2.4 リグニングループ

2.2.2.4.1 フェノール系熱硬化性樹脂

(1) 実用化・事業化に向けた戦略

本プロジェクトの検討を通して、原料を供給する製紙企業や各成分利用企業とも相互連携を深めながら、原料の品質・コスト設計、原料供給に関する見通しを明確にしてゆく展開用途としては、市場ニーズの高い自動車部材等への適用を目指す。早期実績化やマスボリュームが期待される適用分野があれば、樹脂設計や事業化戦略も適宜見直して植物由来の芳香族系熱硬化性樹脂の早期実績化を目指す。リグニンのコストメリットを活用しつつ、変性技術をさらに発展させることで機能優位を活かした工業樹脂としての適用用途の一層の拡大を図る。

(2) 市場動向と売上損益見通し（市場規模・成長性、経済効果）

フェノール樹脂は代表的な熱硬化性樹脂として、自動車産業、電子材料産業、工業材料、建設産業などに幅広く利用されており、国内市場規模は約 27 万トン、660 億円、世界市場では 400 万トン、1 兆円を超える規模を有している。自動車用フェノール樹脂は世界需要 40 万トン、1,400 億円を超える市場規模を有しており、新興国における自動車需要増や車体の軽量化・低燃費化促進による樹脂利用が拡大する見通しから、今後も堅調に市場が拡大成長してゆくものと予想される。2020 年代以降、熱硬化性樹脂を用いる部材にも石油外資源を原料としたサステナブル材適用による低環境負荷対応が波及することも期待され、強度や信頼性を中心とした性能とコスト面において競争力の高い植物由来の熱硬化性樹脂が開発できれば、石油由来フェノール樹脂の代替として世界規模で安定した需要と市場成長が見込まれる。

(3) 実用化・事業化に向けた具体的取り組み（実施体制、計画、マイルストーン）

平成 25～29 年度の本プロジェクトの検討を通して、植物由来熱硬化性樹脂として実用化が期待できるリグニン樹脂のラボスケールでの製造基盤技術を構築した。平成 30 年度以降は、量産生産を念頭に想定される製造技術上の課題を抽出し、リグニンを供給する製紙企業と連携しながら、リグニン原料に必要なスペック、ロット管理手法についての詳細な検討を進める。出口用途に関しては 2020 年代の実績化を目指し、現在の顧客ニーズと課題をもとにリグニン樹脂に必要な要素技術を構築し、適宜サンプルワークを行いながら用途適用の可能性と事業性を見定めてゆく。また、本プロジェクトで得られた知見も活かして、未開拓の工業樹脂用途への適用可能性も並行して探索する。

(4) 実用化・事業化に向けた課題と解決方針

リグニン樹脂は石油由来のフェノール樹脂に対して、熱溶融・流動性、耐熱安定性等の面で劣る課題があり、変性反応手法、変性率、分子量分布制御等による樹脂改質で課題の解決を図ると共に、樹脂と併用する基材等の成分との複合化技術も視野に解決を図る。また、リグニン原料に関しては、工業原料としての実績が殆どなく、原料

の安定調達、品質管理、法規対応等の実用化に向けた課題も多い。早期段階からリグニンを供給する製紙企業との連携し、リグニン原料に必要となるスペックの明確化、品質安定化、安定調達に向けた取り組みを行い課題の解決を図る。

(5)実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

自動車材料分野では、先進的な環境対応（CO₂ 排出量削減）、将来的な石油資源の枯渇や高騰等に対する調達保障対策として、バイオプラスチックの導入が着実に進展しており、内装材を中心に植物由来の熱可塑性樹脂製品の実績化が進んでいる。より高強度・高耐熱等のより高度な信頼性が要求される芳香族系の熱硬化性樹脂部材についてもバイオプラスチック化の要望があるものの、性能、コスト、生産性、原料調達等の課題も多く、実用化に至っているものは殆どない現状にある。バイオマス由来の芳香族資源として最も豊富なリグニンの活用は、芳香族系熱硬化性樹脂のバイオプラスチック化において最も実用的な方策であり、本プロジェクトを通じた製紙産業と化学産業と協業を通じた取り組みにより、熱硬化性樹脂としての利用の可能性も見えてきた。芳香族原料としてのリグニンのコストメリットをベースに、変性技術によりリグニンの特長を生かした機能優位性の創出とリグニンの生産、品質管理面の課題を克服できれば、将来の市場ニーズが高い自動車関連材料のみならず、幅広い産業資材への展開、実用化が見込まれる。

(6)競合する技術・事業との比較（性能面、コスト面での優位性）

本検討のソーダ蒸解粗リグニンを原料とする変性リグニン樹脂は、リグニン成分比率は30%程度と高くないものの、石油由来樹脂と同等程度のコスト、成形加工性、かつ機械物性面での性能優位が期待できる。また、特別な生産設備の開発・投資の必要がなく、既存の生産設備での量産生産も十分可能と考えられ、他のバイオベース熱硬化性樹脂に比べて競争力は高いと考えられる。

(7)波及効果（技術的・経済的・社会的効果、人材育成等）

非石油由来材料への置換えニーズの高く、総合産業として関連産業の裾野が広い自動車産業で非石油由来の芳香族系熱硬化性樹脂が早期実用化されることにより、石油由来の芳香族系熱硬化性樹脂の代替樹脂として幅広い産業への利用が波及が期待できる。利用拡大により二酸化炭素の排出抑制と石油資源の供給リスクの克服に貢献し、環境対応技術として国内産業の技術競争力の発展が期待される。

2.2.2.4.2 高性能エポキシ樹脂

(1)実用化・事業化に向けた戦略

バイオマス由来化学品の事業化の課題として、原料調達、コスト低減、高付加価値化が挙げられる。これら課題については、本プロジェクトにて形成されるサプライチェーンを活用し木質バイオマスの調達に長けた製紙メーカーとの垂直連携を図る。かつ、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの各成分を同時に各出口企業が有効活

用する事で生産規模を確保し、原料の安定生産を実現すると共にコスト低減を図る。高付加価値が期待できる高性能エポキシ樹脂をターゲットに開発を行うが、三成分分離の手法により得られるリグニンの品質に幅があるため、品質的にハードルの低い汎用用途も視野に開発技術の適用可能性を探る。

(2)市場動向と売上損益見通し（市場規模・成長性、経済効果）

エポキシ樹脂の市場は電子材料用、構造材料用、接着剤用等各用途共に発展途上国の経済成長に伴い緩やかな成長を続けている。本プロジェクトで開発する品目について、プロジェクト終了2、3年後の上市を想定し下記の収益を見込んでいる。

(3)実用化・事業化に向けた具体的取り組み（実施体制、計画、マイルストーン）

本プロジェクトにて平成31年末までにベンチスケールでの製法を確立する。ベンチスケールで製造した開発品を積極的にサンプルワークし顧客に提供し評価し、フィードバックを受けることで開発品を改良する。顧客評価を通して開発製品の事業性を見極める。

(4)実用化・事業化に向けた課題と解決方針

技術的課題として、エポキシ樹脂原料としてのリグニンの品質の安定化が挙げられる。今後、ソーダAQリグニンについて、製造ロット毎にエポキシ樹脂化し評価する。品質安定化に必要なパラメーター及びその規格試験方法を項目2-3-8リグニン品質管理方法の開発と連携し進め、品質安定化に向けた製造プロセス確立する。

樹脂性能はソーダAQリグニンを用いて顧客要望を満足するよう改良を継続する。顧客対話によりリグニン由来エポキシ樹脂が適する用途を探索する。

(5)実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

自動車等の樹脂化による軽量化に伴い、そこで使用される樹脂も環境に優しい樹脂が求められている。特にフェノール樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂はフェイルセーフの観点から必須の材料であり、バイオマス由来の材料が望まれている。このような市場ニーズは自動車業界を初めとして顕在化しつつあるが、現段階ではバイオマス由来である価値にプレミアムを払う企業は少なく、品質と価格が第一義とされている。化学製品の価格は原料である石油の価格動向と製品の需要の両方に大きく影響を受ける。近年石油価格は低水準となっているが、長期的には石油価格は上昇傾向にあり、また、将来的に枯渇が心配されており、バイオマス由来化学品に置き換わるはずである。具体的なユーザーニーズに対してはサンプルワークを通じた顧客対話から明確にし、擦り合わせを行う事で製品の完成度を上げる。

(6)競合する技術・事業との比較（性能面、コスト面での優位性）

リグニンを原料とするエポキシ樹脂の検討は種々行われているが未だ実用化に至った例は無い。本プロジェクトは三成分総合利用によるコストダウンを目指しており、従来技術よりコスト優位性を有する。

石油由来エポキシ樹脂と比較すると品質の安定性の面で劣っている。品質の安定性が今後の開発でクリアになれば、原料に安価なリグニンを利用する面でコスト的な優位性を確保できる可能性はある。顧客対話によりリグニン由来エポキシ樹脂が適する用途を探索することで、石油由来エポキシ樹脂と差別化を行う必要がある。

(7)波及効果（技術的・経済的・社会的効果、人材育成等）

リグニンのような複雑な混合物を原料とした製品開発はリバースエンジニアリングが難しく、その開発、製造、品質管理で培われた技術は寿命の長いコア技術として競争力の源泉となると期待している。

また、化学産業が製造業として付加価値を産み出し続けるためには、目先の利益も大切であるが、持続可能な社会形成に向けた長期の取り組みを継続する必要がある、本プロジェクトは、企業人としてそのような長期研究開発に資するリーダーや専門家といった人材を育成する場としても有意義である。

2.2.2.4.3 重水素化学品

(1)実用化・事業化に向けた戦略

重水素化合物として今後成長の見込まれる分野は新たな機能を持つ重水素医薬品および更なる高性能化が必須となる有機電子材料分野である。

大陽日酸では安定同位体事業を20年以上に渡り実施してきており、水-18Oによるメカポジション、安定同位体試薬販売網を構築している。

製薬メーカー、大学、国立研究機関等先端研究者への試薬供給、共同研究での実績も多く、実用化に向けての実証研究についての開発体制がある。

(2)市場動向と売上損益見通し（市場規模・成長性、経済効果）

重水素医薬品に関する近年のトピックとして、米製薬大手の GlaxoSmithKline 社が重水素化合物を医薬品に応用する開発を専門にしていたベンチャー企業の Concert Pharmaceuticals を\$1billion で買収（2009）した。2017年にはついに初の重水素医薬品が FDA の認可を受け（ハンチントン病向け Deutrabenzazine）、これを皮切りに増加していくことが予測される。

安定同位体医薬品全体では2017年でアジア圏で1億ドルの市場があり、今後も10—15%の伸び率が期待される市場である。

(3)実用化・事業化に向けた具体的取り組み（実施体制、計画、マイルストーン）

重水素医薬品、重水素化有機電子材料の開発についてはこれまでも産官学を交えた共同研究を実施してきており、重水素化の有効性について示してきた。今後は出口企業との共同研究を中心に進め、実用化、実証を行う。具体的にはグループ企業の製薬メーカー、電子材料メーカーとの共同開発を計画している。

2020年を目処に企業間共同開発体制を整備し、2025年までに具体的成果をあげる。

(4)実用化・事業化に向けた課題と解決方針

医薬品に関しては GMP 対応させることが課題となる。GMP 対応ではこれまで水-18O 等での経験があり、またグループ企業には製薬メーカーがあり安定同位体効果についての共同ワークを実施している。これらを活かし、試薬としての利用、動物試験、臨床と各ステージを順に対応することで解決を図る。

有機電子材料ではコストが最大の課題となる。重水素の回収・再利用をプロセスに組み込みコスト削減を図る。重水素の回収・再利用には当社で実用化してきた同位体分離技術を持って解決する。

(5)実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

重水素医薬品では抗 C 型肝炎ウイルス薬の重水素化テラプレビル VX-950 が安定性、経口吸収性において 13%改善 (J Med Chem. 2009 Dec 24;52(24):7993-8001) し、米国で臨床ステージに入ったり、安定同位体置換された医薬品は他の修飾を施した化合物より安全性等で優れている ("Big interest in heavy drugs", Nature, vol458, 19 Mar, 2009) などの報告があり、重水素化医薬品のニーズは高いことがわかる。

さらに、上記の通り 2017 年にはついに初の重水素医薬品が FDA の認可を受け (ハンチントン病向け Deutrabenzazine)、これを皮切りに増加していくことが予測される。

医薬品開発に向け重水素化合物のラインナップを揃えることは、今後の重水素医薬品市場に参入していくために事業的に重要である。

医薬品には天然化合物の誘導体を利用したものが多くあり、今回リグニン由来成分として得られる骨格はピロガロール系医薬品の原料、ビルディングブロックとして用いることができ、製薬メーカーのニーズに対応することができるようになる。

(6)競合する技術・事業との比較（性能面、コスト面での優位性）

これまでにリグニンから得られている 2,4-ジメトキシフェノールおよびそのケトン誘導体について化学合成法による合成との収量の比較を行った。リグニンからは 1 段階の分解反応で約 5%目的物が得られるのに対し、化学合成では 4 から 5 段階の反応で約 2%とリグニン分解により製造することはコスト(収率、時間共)面で有利である。今後スケールアップやリグニンの前処理に合わせた分解条件の最適化により更に収率向上を見込めるため更に優位なものとなる。

重水素化合物の優位性については前述の通り優位性が確認されてきており、今後多くの化合物が重水素化されていく動向が予測される。

(7)波及効果（技術的・経済的・社会的効果、人材育成等）

重水素化合物の合成は従来より実験室レベルでは実施され、反応機構の解析等に用いられてきたが、実用化に至っている事例は少ない。しかし、現在多くの工業製品が極めて高い材料性能を有しており、大きな性能向上が困難となってきたことから、今後重水素化による性能向上は底上げ手段として広く普及するものと思われる。

今回取り組んでいる木質バイオマス由来成分の重水素化は今後普及が予測される重

水素化合物の実用化の一例となりうるものであり、大きな社会的効果を有するものである。

2.2.2.4.4 芳香族由来樹脂

H28 年度体制見直しにより、終了テーマ。プロジェクトの記録として H27 年度版事業原簿より転記。

(1) 実用化・事業化に向けた戦略

持続可能な社会を目指す中で非可食バイオマス由来のプラスチックは今後期待される材料である。その市場は 2020 年頃までに 500 億円に達すると予想されている。ポリ乳酸などの従来のバイオマス由来のプラスチックは既存のプラスチックほどの性能が得られないという問題があるため、用途が限定されていた。本プロジェクトを通して、非可食バイオマスであるリグニン由来の芳香族化合物を効率的に分離・誘導し、これを原料としたモノマー類を工業的に製造する技術を確立、さらには、そのモノマーを用いた高性能バイオポリマーを開発し、従来のバイオポリマーでは代替困難なハイエンドなエンブラ市場への参入と実用化を狙う。

(2) 市場動向と売上損益見通し（市場規模・成長性、経済効果）

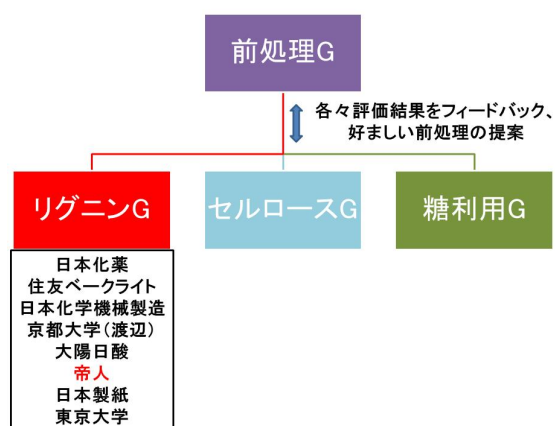
委託事業終了後（2020 年時点）でのエンブラ世界市場は 2,900 万 t と予測されており（Industry Experts 社発行、「世界のエンジニアリングプラスチック市場」引用）、うちハイエンドのスーパーエンブラ市場は約 29 万 t と予想。競合としては主に石油系エンブラ樹脂、および数%のバイオマス系エンブラ樹脂を想定。この予測に従えば、ハイエンド用途エンブラ樹脂単体売り～高次成型加工品の平均価格を 2,500 円/kg と設定し、委託事業終了から立上げ 5 年間で、各分野への用途開発を進めるながら、全体としてスーパーエンブラ市場の約 7%のシェア獲得を狙うと想定。

	販売単価	販売量	売上	製品原価	収益(売上利益)
1 年目（平成 34 年度）	2,200 円/kg	1,000 t	22 億円	2,000 円/kg	2 億円
2 年目（平成 35 年度）	2,300 円/kg	2,000 t	46 億円	2,100 円/kg	4 億円
...					
5 年目（平成 38 年度）	2,800 円/kg	10,000 t	280 億円	2,500 円/kg	30 億円

※1 年目は樹脂売り、2 年目以降加工品の販売をイメージ。

(3) 実用化・事業化に向けた具体的取り組み（実施体制、計画、マイルストーン）

・実施体制



・計画、マイルストーン

【平成 25 年度目標】

各種リグニンサンプルを各種分解技術（酸化分解等）を用いて分解、スクリーニングを実施することで、有用と想定される化合物の選択率が高い原料・分解方法の組み合わせを構築する。

【平成 26 年度目標】

スクリーニング結果を基に、ポリマー原料の誘導品 MAP の検討を進め、ターゲット物質の絞り込みを行う。更にターゲット物質が高収率で得られる技術を開発する。

【平成 27 年度目標】

引き続き、ターゲット物質が高収率で得られる技術を開発する。また、得られたモノマーの重合評価、ポリマー物性評価を行い、結果を低分子技術開発にフィードバックすることで、有用なモノマーの絞り込みを行う。そして、「リグニン低分子化⇒精製（⇒モノマー合成）⇒重合評価」のサイクルを繰り返し、最終的なターゲット、技術開発方向性を確定、ラボスケールでの技術開発を完了させる。

(4) 実用化・事業化に向けた課題と解決方針

主な課題として、複雑で多様な構造を持つリグニンから収率良くポリマー原料として活用しうる化合物を得ること、得られた化合物から目標を達成できるようなポリマーを得ること、が挙げられる。前者については、前処理 Gr と密に情報交換実施し、最適な前処理、分解・精製方法を組み合わせることで解決できる期待がある。後者については、弊社の過去の知見を活かし、多種多様なモノマー変換技術、重合技術を駆使することで達成できる期待がある。

(5) 実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

バイオマスプラスチックは枯渇資源である石油への依存からの脱却や CO₂ 排出量削減などの面からニーズが高まっており、製品投入も活発に行われている（ポリ乳酸やバイオ PE、バイオ PET 等）。一般的にバイオプラスチックは石油由来樹脂に比べて高

価格であることがネックとなっているが、製品開発や生産設備の新增設が活発で供給面も充実してきており、今後も環境意識の高い欧州を中心に市場動向は活発化し、中長期的にも拡大していくと予想される。

(6)競合する技術・事業との比較（性能面、コスト面での優位性）

石油由来のエンブラ PEEK やひまし油由来のポリアミド等が競合として挙げられる。本プロジェクトでの開発目標は、物性（熱的物性）面では、PEEK>開発品>ポリアミド、コスト面では、PEEK>>ポリアミド>開発品、としており、競争力があると考えている。

(7)波及効果（技術的・経済的・社会的効果、人材育成等）

本技術を確立・事業化することで、これまでプラスチック原料として十分に活用できていなかったリグニンを活用することができ、従来の化石資源から再生可能な木質系資源への原料転換を実現することができれば、エネルギー戦略やコスト競争力における対外的な位置関係を変革し、より有利な条件での経済関係を構築することも期待される。より長期的には、このような再生可能なファインケミカル技術を核とした非石油依存型の化学産業パラダイムシフトに貢献する期待もある。

2.2.2.5 糖利用グループ

糖利用グループでは、木質の非可食性バイオマスの3成分分離で得られるC6画分（セルロース画分）、C5画分（ヘミセルロース画分）から、C5糖、C6糖を製造するプロセスの要素技術の開発を行い、そのコスト評価を行う。

また、この糖を原料として、下記に示す化学品までの一貫製造プロセスのための要素技術を開発する。これらの結果から、代替する石油由来化学品或いは既存の可食バイオマス由来品と比較して、性能で同等以上かつ地球環境にやさしく、コスト競争力のある化学品の製造プロセスを開発している。

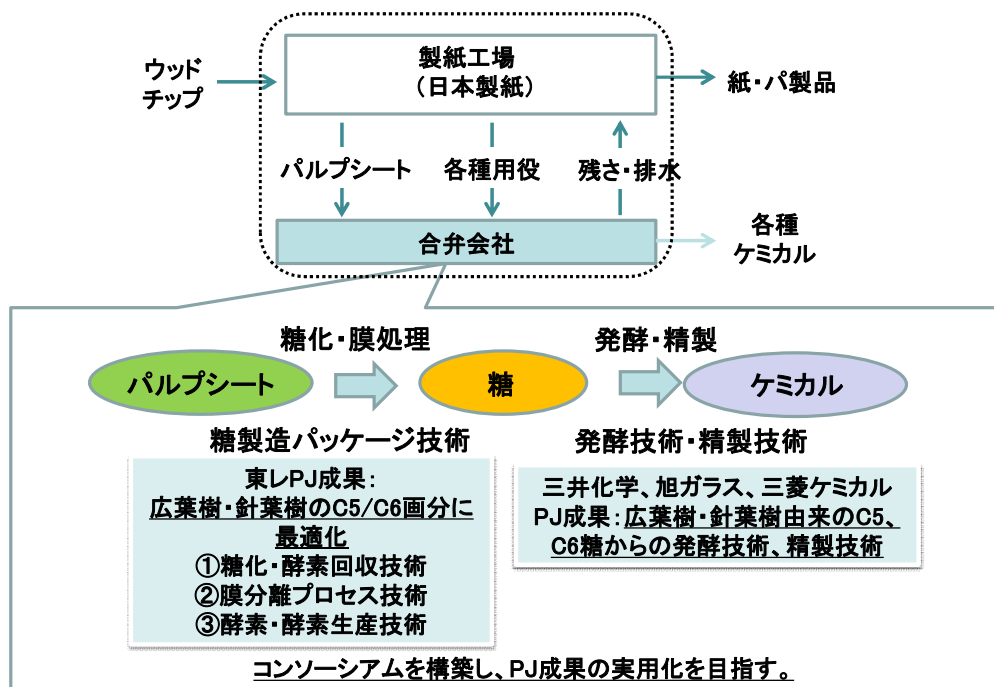
- デオキシシロイノソース（DOI）、トリヒドロキシベンゼン（THB）等の製造技術およびこれらから誘導可能な医薬中間体
- 3-ヒドロキシプロピオン酸(3-HP)：バイオアクリル酸原料
- リシノール酸：ポリアミド原料
- イソソルビド：ポリカーボネート原料
- 1, 4-ブタンジオール：ポリエステル原料
- オリゴ糖：飼料添加物

2.2.2.5.1 C5糖、C6糖 オリゴ糖

(1)実用化・事業化に向けた戦略

【実用化に向けた戦略】

非可食性植物から3成分分離で得られるC6画分（セルロース画分）とC5画分（ヘミセルロース画分）の価格45円/kgを前提として、各種ケミカル製造の原料として使用することが可能なC5糖、C6糖を80円/kg糖（コスト）で製造するプロセス技術を確立する。80円/kg糖は製造コストであり、国内流通糖価格100円/kg前後であることを考慮すると、糖そのものを原料販売する事業でなく、糖から製造される各ケミカルまで含めた事業を想定している。こうした非可食性植物から糖を経由するケミカル事業全体において、今回開発した製造プロセス技術の提供者としての協力、あるいは、各種ケミカルまでの製造事業の主体者としての参画が想定される。



【平成 29 年追記・修正】 図IV-2.2.2-4 事業化に向けた戦略

非可食性植物から糖製造プロセスにおける技術課題としては、以下の3点を設定して、技術開発を進めてきた。③については、現状の単糖製造における変動費（C5・C6糖・酵素比例費）の課題を鑑みて、単糖より付加価値の高いオリゴ糖を副産物として併産することで、単糖製造コストを削減、プロセス技術の競争力を高めることを目的としている。【平成 29 年追記・修正】

- ①糖化酵素の比例費 20 円/kg 糖以下
- ②化学品製造用原料としての純度の達成
- ③糖化工程における C6 糖と C5 画分由来高付加価値製品の併産モデルの確立
(C5 オリゴ糖の併産技術の確立)

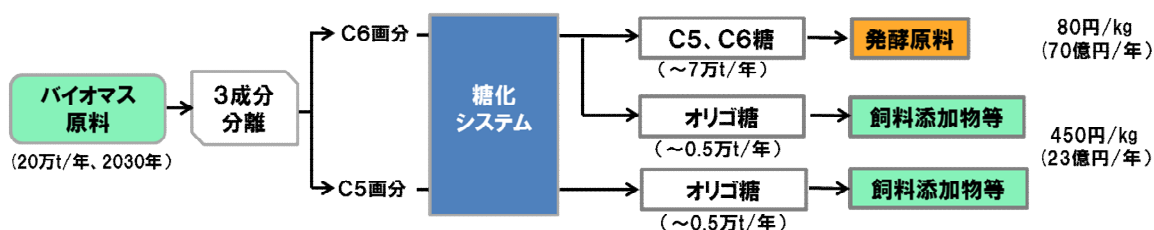
(2)市場動向と売上損益見通し(市場規模・成長性、経済効果)

糖化工程の上流工程である3成分分離技術は、C6画分（セルロース画分）、C5画分（ヘミセルロース画分）の組成に大きな影響があることから、最終的に3成分分離技術が確定した後に考察すべきである。また、本事業原簿においては、以下の前提に立って、糖化システム事業の規模、経済効果を考察する。

- ①C5画分、C6画分とも、化学品原料として利用可能なC5糖、C6糖を与える純度と価格で入手可能
- ②糖生産量 10万t/年
- ③C6画分からグルコースを製造
- ④C5画分からC5オリゴ糖とキシロースを製造

上記前提に基づいた糖化システムと製造されるC5糖、C5オリゴ糖、C6糖の事業規模を下記に示す。

糖生産量 10 万 t/年の規模で生産される糖類は、化学品原料として約 70 億円/年、飼料添加物として約 20 億円/年の経済効果が期待できるものと推定される。



【平成 29 年追記・修正】図IV-2.2.2-5 C5 糖、C6 糖、C6 オリゴ糖、C5 オリゴ糖の事業規模

(3)実用化・事業化に向けた課題と解決方針

本事業の課題は、事業化を想定したものであるため、実施計画に沿って課題を解決し最終目標を達成することで、事業化を達成できると考えている。

ここでは、最終目標に対する現状の認識と課題を下記に整理することにする。

最終的な 3 成分分離技術は未定であるが、C6 画分の糖化については、前加水処理＋クラフト法、アルカリ酸素蒸解、ソーダ AQ 蒸解の各手法で得られた C6 画分は、純度、糖化率、酵素比例費とも目標を達成しており、良好な発酵原料を提供可能である。一方、C5 画分については、C5 糖含量が低い、糖化率、酵素比例費に課題があり、今後、C5 画分調製法に加えて、糖化酵素の開発が必要である。

C5 画分の利用については、オリゴ糖の製造を H26 年度から新たな課題として取り上げて検討している。オリゴ糖は整腸作用を持つ機能性化学品として、食品や飼料添加物として、単糖より高付加価値製品としての展開が可能である。C5 オリゴ糖と C5 糖を併産するプロセスは、C5 糖、C6 糖製造の採算性を向上させるためにも重要な課題であり、併産に適した糖化酵素開発とオリゴ糖と C5 糖の膜分離プロセスの開発を実施している。

(4)実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

C5 画分（ヘミセルロース画分）から得られる C5 糖と C6 画分（セルロース画分）から得られる C6 糖（グルコース）を原料として、医薬中間体（三井化学(株)）、ポリアミド原料（旭硝子(株)）、ポリカーボネート系樹脂およびポリエステル系樹脂原料（三菱化学(株)）の製造に関する基本技術が開発されている。これら化学品の 2030 年近傍における製造規模（計画値）から計算すると、C5 糖および C6 糖の必要生産量は 10 万 t/年と推定される。最終的に決定する 3 成分分離技術によって、現状の C6 画分と同等の価格、品質の C6 画分が得られ、目標どおり C5 画分分離とその糖化用の酵素技術を開発することができれば、最終製品の経済効果として約 500 億円/年、GHG 排出量削減効果として 40 万 t/年が期待できる。

(5)競合する技術・事業との比較（性能面、コスト面での優位性）

本事業の技術開発では、木質の非可食性バイオマスの3成分分離で得られるC5糖、C6糖を原料として、石油由来化学品或いは既存の可食バイオマス由来品と比較して、性能で同等以上かつ地球環境にやさしく、コスト競争力のある化学品までの一貫製造プロセスを開発することを目的としている。

また本事業では、非可食性植物原料から3成分分離で得られるC6画分（セルロース画分）とC5画分（ヘミセルロース画分）の価格45円/kgを前提として、C5糖、C6糖を80円/kgで製造する糖化技術を確立し、これを化学品製造用原料として、競争力のある一貫製造プロセスを開発することを目標としている。糖利用Gで化学品製造プロセス開発を担当する各社と協議し、国内において競争力のあるプロセスが開発できるC5、C6糖製造コストとして80円/kgを設定している。

(6)波及効果（技術的・経済的・社会的効果、人材育成等）

本事業において、卓越した3成分分離技術、糖化技術を開発することは、将来的に、安価な非可食性植物原料を保有する国、政府、企業との連携を可能にする展望を開くことに繋がり、化学品までの一貫製造技術を、まずは国内で展開した後に、広く海外の豊富な非可食性植物バイオマスに適用を進めることで、我が国だけでなく世界の化学品生産に対して大きなインパクトを与えることが可能になると思われる。

2.2.2.5.2 機能化学品

(1)実用化・事業化に向けた戦略

実用化を目指す最終製品として、当初はA～Dの4製品を想定していたが、市場ニーズの確度、ならびに開発技術の実現化ポテンシャルの観点から製品Aを最重点アイテムと設定した。これにより、製品Bについては2016年度末に研究を中断し、これにかかる研究資源をH29年度から製品Aへシフトした。

▶製品A（エポキシ樹脂原料：1,2,4-TGB）

1,2,4-TGB（トリグリシジルオキシベンゼン）は、エポキシ樹脂原料として他の競合品と比較して「超低粘度」という特筆すべき特長を有する。

▶製品B（医薬品原料）

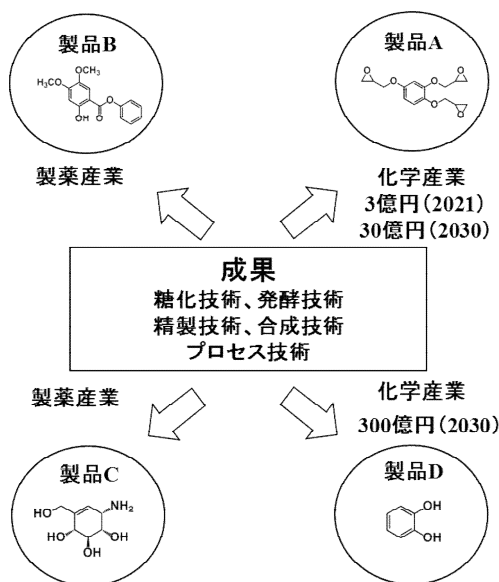
H28年度にDOIから製品Bへの合成反応について検討した結果、実現化ポテンシャルが製品Aよりも劣ることが判明した。よってH28年度末を以て、製品Bの検討はペンディングとした。

▶製品C（医薬品原料）

販売メーカーから、価格次第では購入したい旨の情報入手済み。研究はペンディング中。

▶製品 D（有機合成原料：カテコール等）

ラボレベルで DOI から合成できることを確認済み。まずは製品 A の実用化を優先度 1 番目とし、製品 D は優先度 2 番目の位置付けである。



3

(2)市場動向と売上損益見通し（市場規模・成長性、経済効果）

▶製品 A（エポキシ樹脂原料：TGB）の売上見込み

市場および価格については、下記を想定。

2021年：価格 3,000 円/kg、市場 100 トン/年、売上 3 億円/年

2030年：価格 3,000 円/kg、市場 1,000 トン/年、売上 30 億円/年

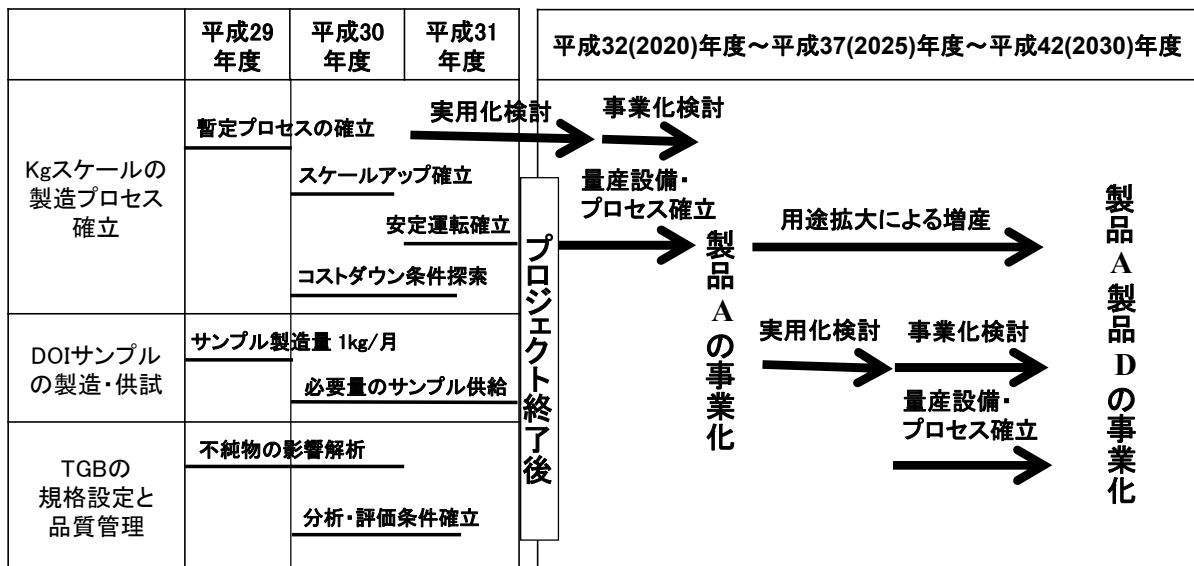
▶製品 D（カテコール等の 2 価フェノール）の売上見込み

- ・ハイドロキノンの世界市場：約 6 万トン/年
- ・レゾルシンの世界市場：約 6 万トン/年
- ・カテコールの世界市場：約 4 万トン/年

上記トータル 16 万トン/年のうち、10 万トン/年をバイオ品に置き換えることを目標とする。2030年：価格 300 円/kg、市場 10 万トン/年、売上 300 億円/年。

よって、製品 A と製品 D を合わせた 2030 年度の売上は 330 億円/年。

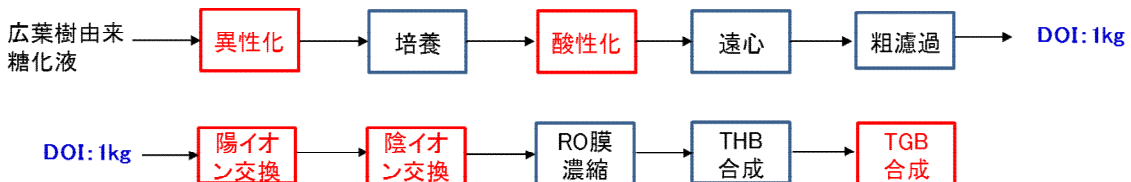
(3) 実用化・事業化に向けた具体的取り組み（実施体制、計画、マイルストーン）



(4) 実用化・事業化に向けた課題と解決方針

▶ 製品A（エポキシ樹脂原料：TGB）について

TGBの暫定製造プロセスを下図に示す。これは、これまでに構築した要素技術を単純に組み合わせただけであり、そのために多工程で高コストである。今後、これを目標製造コスト 2,500 円/kg へ低減すべく、下記の赤色で示した工程を中心に省力化を進める予定である。

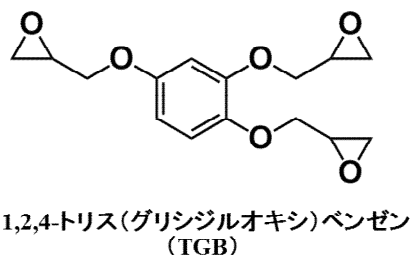


- ・ 異性化：生産性菌の変更により、省略可能。
- ・ 酸性化：クルード DOI を直ちに THB へ変換すれば、省略可能。
- ・ 陽イオン、陰イオン交換：クルード DOI を直ちに THB へ変換すれば、省略可能。
- ・ TGB 合成：反応条件変更により、大幅なコスト削減可能。

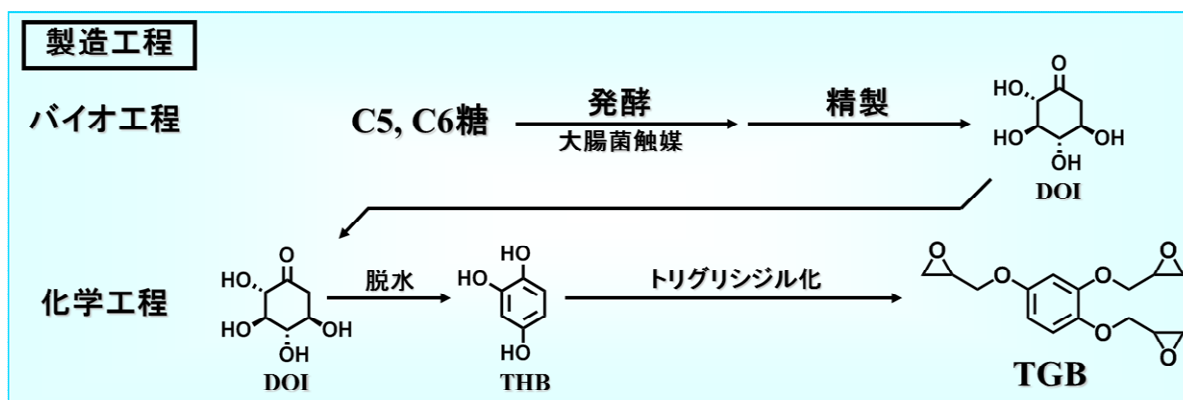
(5) 実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

▶ 製品A（エポキシ樹脂原料：TGB）について

▶ 製品A(エポキシ樹脂原料)の場合



ビジネスイメージ	
TGB製造量	100 t/y (2021年度) 1,000t/y (2030年度)
想定価格	¥3,000/kg
売上	3億円 (2021年度) 30億円 (2030年度)



⇒ 現行の製造プロセスを見直し、究極の省力化工程の実現を目指す

(6) 競合する技術・事業との比較 (性能面、コスト面での優位性)

TGB は「超低粘度」という性能面で差別化された特長を持つ。またこの TGB は、合成前駆体として 1,2,4-THB を用いるが、1,2,4-THB を試薬で購入すると 70 万円/kg となり、高コストとなる。DOI から 1,2,4-THB を経由して TGB を合成すれば、製造コストを 2,500 円/kg にすることが可能となる。

(7) 波及効果 (技術的・経済的・社会的効果、人材育成等)

生産量は少なくとも、単価の高い高機能製品でまず実用化の実績を作り、しかる後に生産量の大きな汎用化学品の実用化を目指す。2030 年にはカーボンニュートラルな木質由来芳香族バルク化学品の商業生産を実現化することにより、温室効果ガス排出量の低減にも貢献可能。

木質原料から多価フェノール類を生産する商業プロセスは、世界的に皆無。もし本技術の実用化が可能となれば、世の中で与える技術的・経済的・社会的なインパクトは極めて大きい。

2.2.2.5.3 アクリル酸 ポリアミド

(1)実用化・事業化に向けた戦略

木質バイオマス由来糖質を原料とし、遺伝子組換えされた酵母を用いて発酵法により生産される 3-ヒドロキシプロピオン酸 (3HP) から、アクリル酸を化学的に合成する。現行生産法は石油化学由来原料であることから、炭素骨格のバイオマス化（カーボンニュートラル化）が期待されている背景がある。バイオプレミアムを狙うと共に、コスト的にも優位な生産プロセスを構築する。また、リシノール酸はトウゴマから生産されることから既に植物原料であるが、生産工程から生じる毒性物質低減や生産安定性を求めるニーズが存在する。トウゴマに変わる新たなリシノール酸供給源として、木質バイオマス由来糖質を用いる新しいプロセスを提案する。3HP 及びリシノール酸について、発酵生産濃度を高くすることで生産性を向上し、生産コストを下げる事が出来るように、酵母及び発酵生産技術の開発を行う。高効率な生産プロセスをそれぞれを製造しているメーカーに提案し、スペックを確認しながら試作プラントを立ち上げ、実生産プロセス開発に繋げていく。

(2)市場動向と売上損益見通し（市場規模・成長性、経済効果）

アクリル酸は高分子吸水性樹脂（SAP：Super Absorbent Polymer）の原料として生産量が急増している。その需要は 590 万 t（2017 年）、年成長率 6%と予測されている。SAP の需要は 200 万 t（2014 年）、年成長率 5-7%程度と予測されている。今後さらなる伸びが期待されている。

ポリアミド向けに利用されているリシノール酸は 8-9 万 t 程度である。生産の安定化により伸びが期待される。

(3)実用化・事業化に向けた具体的取り組み（実施体制、計画、マイルストーン）

本技術開発における第一期（平成 25 年度から平成 27 年度）要素技術開発で作出された 3HP ならびにリシノール酸生産株を用いて、第二期（平成 28 年度から平成 29 年度）一貫製造技術開発にて生産プロセス技術開発を行う。さらに第三期（平成 30 年度から平成 31 年度）ベンチスケール技術開発においてスケールアップと生産性向上を検討し、実用に資する製造プロセスを確立する。第一期・第二期は旭硝子および産業技術総合研究所、九州大学が連携して、それら生産株の作出ならびに生産プロセス技術開発を行う。コストにおいても優位性を有する生産株の構築を目指す。第三期には導出先企業である樹脂メーカーと共同して、スケールアップ検討を行う。

(4)実用化・事業化に向けた課題と解決方針

【平成 29 年追記・修正】

アクリル酸 3HP 生産について、発酵生産濃度が今期目標が 30g/L であるが、この濃度では低コスト実現が難しい。そのため、原料炭素源利用効率を向上させたゲノム構成で染色体組込みを含む安定的な生産株を構築し、木質由来糖液を用いた効率的生産プロセスを確立し、最終的にはより高濃度な発酵を目指す。

複数遺伝子導入の効果を確認、アセチル CoA の大量生産株の創製によりモデル糖液であるグルコースを用いて 56g/L の生産能を達成することができた。木質由来糖液を用いると生産量の低下が認められたが、糖液を活性炭で処理することでこの低下は回復した。実用化・事業化に向けてエタノールの副成を抑制し酸化還元の均衡を保つことで、発酵速度と収率を向上させ装置小型化を図る。

リシノール酸について、細胞内 3g/L、細胞外分泌 6g/L、合計 9g/L の生産性を確認した。リシノール酸生産に関わる 2 つの遺伝子発現レベルの最適化によりさらなる生産量の向上が見込まれる。実用化・事業化に向けて、プロセス変更などでコストダウン手法を取り入れることが必要だが、製法転換による毒性化合物の扱いがなくなること、及び低コストを強みとして協業するパートナーを模索する。

(5)実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

アクリル酸に対するカーボンニュートラルへの要求は高いが、単純にバイオプレミアムのみでは、ユーザーニーズを満たすことは難しい側面も考えられる。コスト面において、石油化学由来である現行生産方法に対する優位性も有する必要がある。リシノール酸は現在植物由来で生産されるが、その生産安定性（安定した収穫量）に対するニーズが存在する。

(6)競合する技術・事業との比較（性能面、コスト面での優位性）

アクリル酸 3HP

- ・ 現行生産方法：プロピレンの直接酸化（現行の生産方法）
- ・ バイオでの競合技術：グリセロールからの発酵生産
 - BASF/Cargill/Novozyme および OPXBio/Dow が *E.Coli* を用いた発酵法を検討中
 - OPXBio/Dow は 80g/L を目指し、2017 年生産を目標としている

200-300円/kgのコスト目標を目指す。対糖収率等も改善することによって、事業化時には、さらに低コストとなる見通しである。

リシノール酸

- ・ トウゴマ由来ひまし油
- ・ 油糧酵母を用いた発酵生産

ひまし油はもともと植物由来原料であるが、原料の収穫量変動が大きいこと、毒性など課題がある。

最終目標であるリシノール酸の製造コスト160-200円/kg（事業化時）の見通しを得ることが可能である。

(7)波及効果（技術的・経済的・社会的効果、人材育成等）

アクリル酸においては、石油化学原料代替のバイオマス由来原料として、カーボンニュートラルが実現できる。また、製造コストの低減の可能性がある。カーボンニュートラル化による CO2 削減効果は大きい。リシノール酸においては、不安定な生産量（トウゴマの収穫量）を安定化することができ、製造工程で発生する毒性物質を回避することができるため安全なプロセスを提供することが出来る。

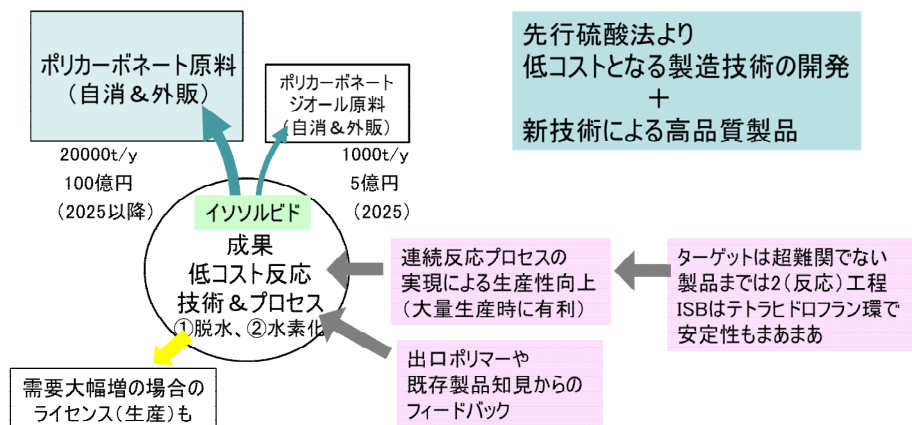
2.2.2.5.4 ポリカーボネート系樹脂

(1)実用化・事業化に向けた戦略

本開発項目でターゲットとしたポリカーボネート系樹脂原料イソソルビド（以下 ISB）は、現時点でも特殊ポリカーボネートの原料として需要があり、今後、ISB を用いるポリカーボネートの市場が順調に拡大すれば、本開発技術の実用化時のインパクトはかなり大きいものになる。

また、ISB は非可食バイオマス由来で大量に生産する上で、最も実用化の可能性が高い化学品のひとつといえる。なぜなら、製品までの反応ステップ数の少なさ、反応の熱力学的難易度、選択性、生産性といった点で優れているからである。糖を経由しなければならぬ点で、非可食バイオマス由来のメリットは薄れるものの、糖からの工程は水素化と後脱水で、経由する中間体は比較的安定であり、フミンなどの取り扱い困難な副生物の発生も避けることができる。ブレークが必要な要素技術の開発はほぼ終わっているため、今後数年の検討で技術の確度はさらに高まると思われる。

一方で、ISB はすでに現時点でも可食バイオマスから生産されていることから、実用化、事業化に向けた戦略においては、現行法を含めた競合法に対してのコスト競争力を最重要視せざるをえない。製造コストを現行製品並みかあるいはそれ以下にすることは必須である。この点に関しては、現行の ISB 製造法（可食糖由来ソルビトールの脱水）が硫酸触媒を用いたバッチ反応式（触媒分離が必要であるため連続反応化困難）であることを踏まえ、まだ誰も実現していない連続（反応）プロセスを実現・採用することにより生産性とコスト競争力を上げる戦略を描いている。幸いにも開発している 2 相反応法は連続反応にも適応可能で、大量生産時のコスト競争力において大きなポテンシャルを有する。精製法を簡略化できる可能性も見出しており、一連の製造プロセスの革新によって、大幅なコスト削減を達成し、実用化に結びつける戦略がとれる。



また、本技術は、低温反応で高選択的に製品が得られる特徴があり、精製負荷の低減が期待される。シンプルな精製工程の開発はもちろんのことであるが、溶媒に溶解した形で ISB が得られる特徴を活かし、他法と差異化できる高品質の ISB を提供するという戦略もとれる。

自社で ISB を使用するポリマー製品を製造しているため、製品に求められるスペックや重合阻害物質を把握している点を強みとして活かすことができる。本項目の開発で得られたサンプルを重合試験に供し、その結果をフィードバックする検討も可能であり、求められる物性と製造条件を絡めた知財網を構築することができる。

さらには、現行法の改良検討を行ったときの経験から、複数の外部委託先を用いて開発を加速することも可能と考えている。試作や大型試験においては、自社設備だけでなく外部設備を活用してスピーディーに行い、プロセスの核となる部分の排他的知財を迅速に得ていく戦略も有効と考える。

(2)市場動向と売上損益見通し（市場規模・成長性、経済効果）

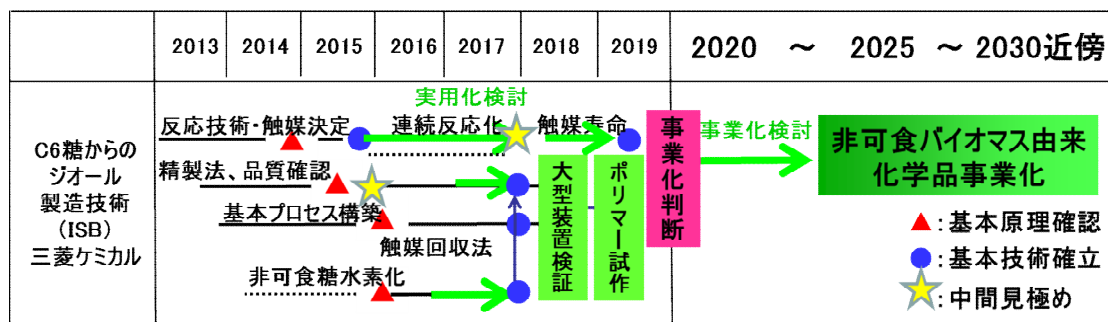
ISB を用いたポリカーボネートは耐候性やひっかき強さなど、通常のポリカーボネートにはないアクリル樹脂のような性質を有し、調色意匠性が高い（塗料と一体成型可能で塗装が不要）なことなどユニークさが際立つポリマーである。また、ISB は共重合体のモノマーとしても構造的な機能を有し、ポリカーボネートジオールなどのポリカーボネート以外のポリマーへの適用が提案されている。ポリマー原料以外の用途としても、可塑剤（現在は石油化学品）に ISB を適用する案が報告されており、ISB 利用の動向や展開から目が離せない状況である。

現在の生産量はまだ数千 t レベルであるが、上記のようなユニークな物性と環境イメージが浸透して市場開発が進めば今後 5 年内には最大で 20000t の需要が出ると見込みをたてている。その場合の市場規模は 500 円/kg として約 100 億円である。高機能ポリマーとして販売される分もあるため、経済効果はそれを超えたものとなると予想される。

なお、損益見通しに関しては、目標製造コストは現行製品のコストを踏まえたものになっており、建設費償却分を含めたものであるため、コスト目標を達成しかつ予定通りの万 t レベルの生産量となれば問題にはならない。

(3) 実用化・事業化に向けた具体的取り組み（実施体制、計画、マイルストーン）

社内体制として、事業所内開発研究所に工業化検討チームを置き、現在の検討主体である研究部門と共同開発体制を敷き、基礎知見を移転しつつ、連携しながら工業化検討を進めることを計画している。工業化検討チームとすでに存在する ISB ポリマーチームと積極的に連携させて、相乗効果を得ることも可能である。ISB ポリマーチームは、ポリマー化検討の知見を蓄積しているため、要求されるモノマーの特性も把握している。ポリ



マー側からのフィードバックを開発に活かすことで、モノマーやモノマー製造に関する知財やノウハウなどのポジションが有利になると予想される。

後段脱水反応部分については、すでに基本となる概念プロセスを構築し、核となる反応部分については、ラボの連続装置を制作して市販ソルビトールを用いて検証した。今後、副生物パージ物からの触媒回収等、重要部分のマテリアルバランスをラボで確認すると同時に、大型装置での検証が必要な工程を洗い出す。プロセスの主要部分について、自社あるいは外部の設備で不可能かつ大型装置による検証が必須と判断した場合には、ベンチ設備の導入を検討する。その場合には、H30年度にベンチ設備を建設し、H31年度に実証試験を行う。実証試験においては反応収率 75mol%以上を目標とする。得られた反応実液を用いて精製工程の検討をラボ設備で行う。精製後の純度 99%以上を目標とし、得られた製品については数 10g スケールの重合評価も行う。

木質由来の C6 糖の水素化工程については、基本的には新たに開発が必要な要素技術は無いと判断しており、新規な触媒や反応技術を木質由来糖液向けに開発することは行わない予定である。基本的には、触媒には可食糖水素化用の触媒が適用可能であり、触媒を供給できるメーカーやエンジニアリング会社も複数ある。今後のマイルストーンとしては、プロセスや詳細条件の決定であり、社内や外部の中型の高圧反応設備を用いたバッチ試験を行い、工業スケール実施時の問題を抽出することから行う。

しかしながら、水素化工程の実用化には技術とは別の課題がある。原料に木質由来糖液を用いる場合、その品質が反応成績に敏感に影響する可能性があるのに対し、品質等が安定した糖液を安定継続的に入手するしくみができていないのである。信頼できる製造元から糖液を全量仕入れるパターンが望ましいが、現在木質由来糖を安定的に提供する事業者はいまだ現れていない。この点については、本プロジェクトの一貫製造の枠組みにおける協業で優位なポジションを築ける可能性があるが、プロジェクト外の糖や糖アルコール関係事業者との関係構築も打開の一手と考える。

(4)実用化・事業化に向けた課題と解決方針

本技術開発項目のターゲットの場合、市場（需要）が予想通り拡大するかどうかを除けば、課題は「開発技術による製造コストが現行製品のそれと比較して十分な競争力を有するかどうか」、それを明確にすることに尽きる。いかにしてそれを明確にするかも重要で、費用をかけないで確度を上げ、事業化への投資判断にまで導かなければならない。開発技術（2相法脱水反応）には、確認すべきポイントが多い（反応速度、触媒や溶媒の使用量、各種の引継ぎ、リサイクル工程の見極め、精製工程の簡略化など）ため、その点では不利だが、可能な限り費用をかけないでそれらを明確にすることが求められる。

例えば、2相反応法において使用する環状エーテル溶媒（最も溶媒性能の高いもの）は、現在の生産量が小さく、課題のひとつとして高価かつ供給不安があることが挙げられる。高価な溶媒を使うとなれば、少しでもロスすると製品価格に跳ね返る。検討の中で、当該環状エーテルが反応条件下等でも安定で回収率も高いことが明らかになり、ランニングとしてはそれほど量は必要ないとみられるが、早期に必要な量や水分を含めたスペックを明らかにする必要がある。反応に用いる溶媒と精製に用いる溶媒を変えろというアイデアも出てきており、早い段階でそれらのアイデアの取り込みを決定しないと検討やプロセス設計が進まない。

また、触媒の必要量も明らかにする必要がある。開発技術（2相法脱水反応）は、懸濁床と類似の方式であるので、触媒は容易にチャージしたり拔出したりできる。つまり触媒は劣化した分だけ抜き出してフレッシュな触媒をチャージすることで反応を止めることなく継続することが可能である。しかし、まずは長時間の連続反応を行って触媒が劣化するかどうかを検証する必要がある。触媒が大きく劣化してしまう場合は、再生処理が必要になる可能性があり、この点については、先を見越して、再生を外部で行えるかどうか、例えば、無機酸化物メーカーに依頼して再生してもらう等が可能かどうかをあたる予定である。

パージ物からの触媒回収については、開発した触媒が水溶液から抽出可能である性質を利用し、パージ物への水導入と抽出によって触媒を回収することを計画している。回収された触媒は、再度ソルビトールの脱水工程で使用するのので、触媒が多少の水分を含んでいても問題にはならないと予想されるが、回収触媒使用の連続反応試験による検証までは行わないまでも、切りだした工程のモデル的な実験を行い、回収触媒の性能を検証していくことは必要かもしれない。

精製工程については、可能な限りシンプルなものを目指す方針であり、ポリマー側から要求される原料スペックを参考にしつつ、大胆に簡略化した工程の検証からはじめる予定である。現行の ISB 製造に用いられている多段階の精製工程は解析済で、各々の処理の目的も考察済である。開発した脱水反応方法は、ISB への反応選択率が高く、特に、溶媒に溶解した状態で ISB が反応器から排出される特徴がある。この特徴を活かすことが可能な晶析などの工程を積極的に採用したい。

このような各種のデータの確度を上げるためには、一般的には各種の精度の高い実験が必要になる。また、経時的な変化を見極めなければならない場合は、長時間の連続的な実験は避けられず、それを安全に行うためには、ある程度の大型装置をつくらなければならない可能性がある（現在はその装置の設計を行うための基礎データを得ている段階と認

識している)。次の、実用化への確度を上げるためのステージでは、今よりも桁違いに大きな研究開発リソースが必要となることは確実で、事業部等の支援を得ることは必至である。逆にいえば、それらが得られなければ次ステージに進むことははばかれる。

一方で、ISB 製造の前段反応である木質由来糖液の水素化においては、原料供給側を含めた検討のバックアップとコミュニケーションの充実が、実用化への課題といえるかもしれない。木質由来糖液は反応阻害により水素化速度が多少遅くなることが避けられないが、少なくとも、安定した反応成績が得られるように、糖液の品質管理を徹底しなければならない。やっかいなことに、木質由来糖液の場合は阻害物質が多種存在する可能性が高く、たとえスペック化してもそれら全てを管理することは困難と思われるが、どのような点を管理すればいいのかを原料供給側に伝え、糖液の品質安定化策を提案するに越したことはない。次のステージで、これらの点を踏まえた検討を行う際には、可食糖の精製方法を調査することはもちろんのこと、場合によっては、可食糖精製の経験のある企業へ外部委託して検討を進めることも一案と考える。

(5)実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

ISB を用いたポリマーの需要が今後大きく伸びるであろうとの予想により、本技術開発において ISB 製造をターゲットにしたわけであるが、残念ながら、現在のところ ISB ポリマーの市場が十分に開発されているとはいえないので、まずはポリマーの市場開発努力が必要である。前述のとおり、ISB を用いたポリマーは機能や物性に特徴があることから、市場は拡大していくと予想されるが、それを加速する手立てを繰り出すことが望まれる。

モノマーとしての ISB のニーズを考えた場合、前述のように、自社でポリマーを製造している強み（要求されるスペックを把握している）は絶大である。ISB はフラン環を有するバイオマス化学品の例外にもれず、安定性が低いことが知られているが、今回開発した方法は、反応温度が低く不純物、着色が少ない ISB が得られることからその点でも有望である。また、自社でポリマーを製造していることで、その取扱いや保管方法について十分な経験を有しており、モノマー製造の開発技術の実用化においてはもっとも有利なポジションにいると判断している。

現在の可食糖由来製品や代替石油化学品の状況からすると、ISB の製造コストとして 600 円/kg を下回らないと実用化の芽はない。まずは目標コストの達成が重要であるが、ISB をメジャーなモノマー化学品にするためにはさらにコスト削減にチャレンジする必要がある。

ISB 価格が格段に低下すれば、ビスフェノール A (BPA) 代替としてのニーズも生じてくる。実際、各種の市場予想レポートでも ISB の BPA 代替品としてのポテンシャルが指摘されている。BPA を使用する汎用ポリカーボネートは身近な材料に大量に使用されるため、代替のインパクトは非常に大きい。BPA にはネガティブな印象もあるため、一部、非可食バイオマス由来モノマーの導入で差異化グレードを設けるなどの方策によって、ISB (ポリマー) が汎用ポリカーボネートに食い込める可能性は十分にあると思われる。

(6)競合する技術・事業との比較（性能面、コスト面での優位性）

ISB に関しては、可食糖由来の既存法（硫酸触媒法）と開発法との比較解析を実施した。簡単に説明すれば、開発法はまず溶媒使用のコストと触媒コストにおいて不利である。しかしながら、触媒活性（反応速度）は遜色なく、連続流通反応が可能な点で生産性が高い。大量生産ではメリットが出る可能性が高いとみており、基本プロセスの構築とともにコスト競争力を精査する予定である。

物性面については、反応温度が既存法よりも低いこと、および溶媒に溶解した形で粗 ISB が得られることから、精製法の工夫によって高純度の ISB が得られる可能性が高いと考えている。早い段階でポリマー試作を行って確認するとともに、その結果をフィードバックして改良に活かすことを計画している。

(7)波及効果（技術的・経済的・社会的効果、人材育成等）

本項目でターゲットとした ISB は高付加価値製品とはいえないものの、生産量が比較的大きいポリマー原料である点で、木質バイオマスを用いる工業モデルにはマッチしており、もたらされる経済的な効果もそれなりに大きい。加えて、石油からつくられるものの代表である「プラスチック」（硬いポリマー）を木質由来でつくることにも大きな意味があり、実例をしっかりと世に示すこと自体にも、経済的には量れない大きな技術的、社会的意義があると考えられる。常にそれらを認識してプロジェクトを前進させていく必要がある。

CO₂ 排出量削減の観点では、ISB を BPA の代替品と考えた場合、製造プロセスに由来する CO₂ 排出量は、BPA（主に酸化工程でつくられ併産物も多い）に比べると ISB のほうが単独では多くなる。しかしながら、木質バイオマスの有効利用を目指した原料、中間体や他製品とのプロセスインテグレーションのなかで、より効率的な技術の適用やエネルギー、UTT の融通が進めば、全体としての CO₂ 排出削減は進む可能性があり、そのインテグレーションの効果はしっかりと確認する必要がある。カーボンニュートラル分も含めて CO₂ 排出量低減が示せれば、新時代の持続可能な化学工業実現への大きな潮流となるであろう。

本項目の技術ターゲットである水素化反応や脱水反応は、今後の化石資源から再生可能資源への原料転換において鍵となる反応工程であり、新しい挑戦で得られた知見や考え方は、たとえそれが成功例とならなくても、資源、エネルギー、温暖化問題に本格的に切り込んだ証としての価値がある。それらを内外でしっかりと蓄積、伝承していけば、将来の課題解決や持続可能な社会の実現に必ずや役立つはずであり、そのためには、知見のみならず仮説やコンセプトを含め、しっかりと成果を公開、アーカイブすることが重要と考える。

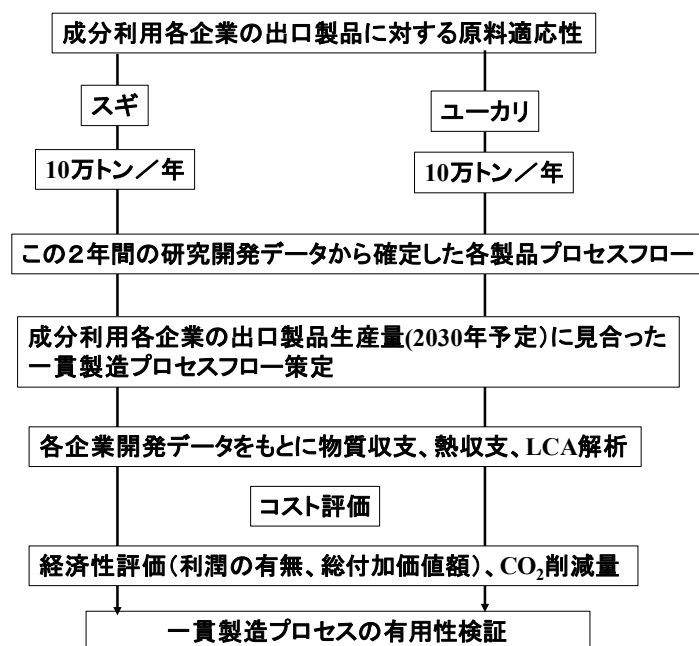
2.2.2.6 一貫製造プロセス構想

(1)概要

本プロジェクトの最終目標達成後、各社が連携して事業化ステップへ進むためには、各社が WIN-WIN で利潤をシェアできるスキームの構築が重要となる。ここでは、各社間の事業化議論が推進できる下地となる一貫プロセスを提案、経済面から評価し、今後 2 年間のベンチ実験に資する最適なフローを構築する。この一貫製造プロセスフローの構築により、今後の事業性評価、事業形態や事業化マイルストーンの検討へと具体化が可能になると考えられる。

(2)一貫プロセス構築の手順

2030 年事業規模を想定し、図IV-2.2.2.6-1 に示す手順で評価を実施した。まず、成分利用各企業の出口製品に対する原料適応性から、スギあるいはユーカリのいずれかを決定する。原料は各製紙工場の現況から、10 万トン/年（固体基準）とした。次に、各製品製造プロセスフローと生産量に基づき、一貫製造プロセスフローを策定した。そして、各プロセスの物質収支、熱収支、LCA 解析を行い、詳細入出力量を確定したのち、コスト評価を行って、経済性評価を実施した。

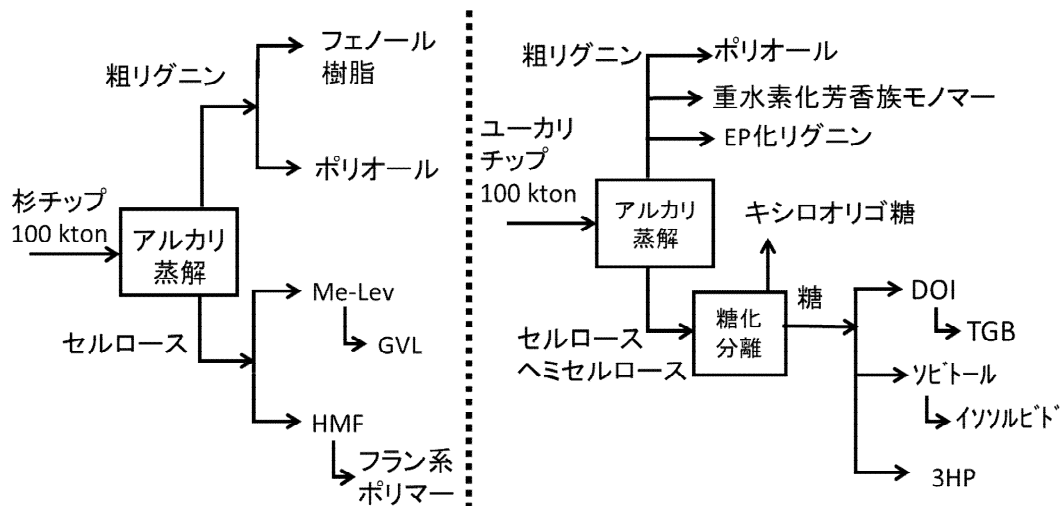


図IV-2.2.2.6-1 一貫製造プロセス評価手順

(3)提案する一貫製造プロセスフロー

上記手順に従って確定した一貫製造プロセスフローを図IV-2.2.2.6-2 に示す。スギを原料とした場合は、アルカリ蒸解プロセスから製造される成分のうち、粗リグニンはフェノール樹脂とポリオールに、セルロースのほとんどは汎用バルクエンブラポリマーの中間原料である GVL に使用し、一部、高付加価値フラン系樹脂原料に供する。

一方、ユーカリを原料とした場合は、粗リグニンのほとんどはポリオールに利用し、一部 EP 化リグニンの原料とする。セルロース、ヘミセルロースは全て糖化プロセスに供給し、キシロオリゴ糖を製造するとともに、C6 糖を製造する。C6 糖は DOI/TGB、イソソルバイド、3HP へとそれぞれ変換生産される。



図IV-2.2.2.6-2 提案した一貫製造フロー

(3)物質収支、熱収支、LCA 解析

上記のように、フローが確定したので、次に、各工程（プロセス）の物質収支、熱収支計算を各社の実験データをもとに以下の手順で行った。

- ①プロセス工程確定（連続、バッチ、反応器形式、分離方法（蒸留、抽出））
- ②フロー確定（リサイクル、熱回収などを含め物質収支と熱収支をとる）
- ③各工程での入出力量から装置サイズ決定
- ④各工程のユーティリティ量（電力、熱、添加溶剤、酸アルカリ、触媒など）

また、①～④で決定された諸量を用いて、⑤LCA 解析を実施し、各プロセスでの CO₂ 排出量を算出した。

(4)コスト評価

(3)で確定したプロセス詳細をもとに、以下の項目に関してコスト計算を実施した。

①原料コスト

②設備コスト 7年償却

<連続モジュール>

年間生産量：単位時間あたりの最大生産量 X 生産時間（=365日×24h×稼働率）

<バッチモジュール>

年間生産量：1バッチの生産量 * (365*24/生産周期) * 稼働率

の2種類で考え、装置体積からコスト算出

③ユーティリティコスト

- ・溶剤、酸アルカリ、触媒
- ・ポンプ、圧縮機、攪拌動力などの動力 13円/kWh

・加熱コスト 0.88 円/MJ

④運転員人件費 700 万円/人年

各項目の総計から原価計算を実施し、製品売上額との比較で各製品製造の利潤を算出するとともに、各製品の付加価値額を算出し原料価値と比較した。いずれのフローでも経済的に成立するという結果となった。今後、本年度末までに、残る 3HP プロセスの評価を実施するとともに、数値の精度を挙げていく予定である。

(5)一貫製造プロセスの優位性

上述のように、一貫プロセスによって川下製品が石油由来のものに競合できる可能性が示されたが、一貫プロセスの効果を検証するために、スギを原料として、粗リグニンを化成品原料とせずに既存の製紙工場のように燃料利用する場合のコスト評価を行い、上記一貫プロセスと比較した結果、セルロース由来の製品は全て赤字となっており、事業が成立しないという結果になった。このように、粗リグニンの化成品利用が大きなポイントであること、一貫プロセスによって、石油製品と十分競合できる可能性が示唆された。

(6)次年度から 2 年間の研究体制

以上、定量的なプロセス解析、コスト評価から、一貫製造プロセスの有効性が確認されたので、H30 年度以降は、上述の一貫製造フローに基づき各製品プロセスのベンチ実験を実施していく。これまで実施してきたグループごとの要素技術開発体制は解消し、委託企業一体となって研究開発を推進する。同時に、評価 Gr を形成して、各社からのデータをベースに一貫プロセスの評価、原料、製品の品質安定性などを並行して評価し最終目標の達成、事業化へのスキームの構築を進める。

V. 成果資料

1.研究開発項目①（助成事業）

1.1 「植物イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発」

表V-2-1 特許、論文、外部発表等の件数（内訳） 【平成29年6月末現在】

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表				展示 会への 出 展	受賞	フォー ラム等 ※2
	国内	外国	PCT 出願 ※1	査読 付き	その 他	学会 発 表・ 講演	新聞・ 雑誌等 への 掲載	プレ ス発 表	その 他			
H25FY	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H26FY	1	0	0	1	0	1	10	1	0	6	1	0
H27FY	4	0	0	0	0	10	12	1	0	2	0	0
H28FY	0	0	1	2	0	10	3	0	0	3	0	0
H29FY	1	0	0	0	0	2	1	0	0	2	0	0
合計	6	0	1	3	0	23	26	2	0	13	1	0

※1：Patent Cooperation Treaty :特許協力条約

※2：実施者が主体的に開催するイベント（フォーラム、シンポジウム等）

1.1.1 特許

番号	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名 称	発明者
1	日立造船	特願 2014-26634	国内	2014.12.26	出願	ポリ乳酸樹脂組成物	山口、武野
2	日立造船	PCT/JP2015/0741792	PTC	PCT/JP2015/074179	出願	ポリ乳酸樹脂組成物	中澤、他
3	日立造船	特願 2015-162945	国内	2015.5.20	出願	イソプレン系バイオ ポリマーに含まれる 不純物含量を推定す るための方法	中澤、他
4	日立造船	特願2015-162946	国内	2015.5.20	公開	ポリイソプレン分解 物の製造方法	中澤、他
5	日立造船	特願2015-177215	国内	2015.9.9	公開	無水マレイン酸変性 ポリイソプレンの変 性率を測定するた めの方法	中澤、他
6	日立造船	特願 2015-252599	国内	2015.8.20	公開	ポリ乳酸樹脂組成物 およびその製造方法	武野、柚木
7	日立造船 キャスコ	特願 2017-044742	国内	2017.3.9		ゴルフボール用ゴム 組成物及びゴルフ ボール	中澤、ほか

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

1.1.2 論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年月
1	Bo-xing Zhang, Jun-ichi Azuma, Shinya Takeno, Nobuaki Suzuki, Yoshihisa Nakazawa, Hiroshi Uyama		Improvement of the rheological properties of trans-1,4-polyisoprene from <i>Eucommia ulmoides</i> Oliver by tri-branched poly(ricinoleic acid)	Polymer Journal ,48, 821-827	有	2016
2	Kanokwan Jumtee Takeno, Shinya Takeno, Isao Yuki, Shuhei Yamaguchi, Nobuaki Suzuki, Yoshihisa Nakazawa*		Rapid Determination of Anhydride Content in trans-Polyisoprene-graft- Maleic Anhydride by Double-Shot Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry	Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 117, (2016), 363–370,	有	2016
3	Takashi Tsujimoto, Kenichi Toshimitsua, Hiroshi Uyama, Shinya Takenob, Yoshihisa Nakazawa,		Maleated trans-1,4-polyisoprene from <i>Eucommia ulmoides</i> Oliver with dynamic network structure and its shape memory property	Polymer 55, 25, 1 (2014), 6488–6493	有	2014

1.1.3 その他外部発表

(a)学会発表・講演

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月
1	中澤慶久, 鈴木伸昭, 武野真也, 奈良敬, 後藤芳一	日立造船 大阪大学 東京大学	一気通貫型イノベーション(国プロ・産学連携による植物バイオポリマーの創生)	研究・技術計画学会 年次学術大会講演要旨集(CD-ROM)	2014/10/18
2	窪田竹善, 庄錦煌, 細田直, 中澤慶久, 宇山浩	日立造船 大阪大学	トチュウエラストマーの添加によるポリオレフィンの耐衝撃性の向上	高分子学会予稿集(CD-ROM)	2015/5/12
3	武野真也, 柚木功, 武野 J カノクワン, 山口修平, 梶浦裕之, 鈴木伸昭, 中澤慶久, 宇山浩	日立造船 大阪大学	バイオトランスポリイソプレン(トチュウエラストマー)の開発	日本ゴム協会研究発表講演会講演要旨	2015/5/21
4	中澤慶久, 鈴木伸昭, 武野真也, 奈良敬, 後藤芳一	日立造船 東京大学	大阪大学産学連携モデル「共同研究講座制度」発足 10 年—Hitz(バイオ)協働研究所が目指す産・産学連携—	産学連携学会大会 講演予稿集	2015/6/25
5	宇山浩, ZHANG Qinghui, 細田直, 庄錦煌, 中澤慶久	日立造船 大阪大学	トチュウエラストマーを基盤とする可逆的ネットワークの構築	高分子学会 予稿集(CD-ROM)	2015/8/25
6	細田直, 窪田竹善, 庄錦煌, 中澤慶久, 宇山浩	日立造船 大阪大学	トチュウエラストマーを利用したポリマーブレンドの調製と耐衝撃性の評価	高分子学会 予稿集(CD-ROM)	2015/8/25
7	山口修平, 武野真也, 柚木功, 武野 J カノクワン, 鈴木伸昭, 細田直, 宇山浩, 中澤慶久,	日立造船 大阪大学	トチュウエラストマーの物性と耐衝撃性向上効果の検証	高分子学会 予稿集(CD-ROM)	2015/8/25
8	中澤慶久, 田中敏嗣, 奈良敬, 後藤芳一	日立造船 大阪大学 東京大学	大阪大学産学連携制度 10 周年の考察(協働研究所運営の成果)Hitz(バイオ)協働研究所	研究・技術計画学会 年次学術大会講演要旨集(CD-ROM)	2015/10/10
9	武野真也, 武野 J.カノクワン, 山口修平, 柚木功, 鈴木伸昭, 中澤慶久	日立造船 大阪大学	熱分解 GC/MS ダブルショット法による無水マレイン酸変性トランス型ポリイソプレンの分析	高分子分析討論会 講演要旨集	2015/10/27
10	細田直, 窪田竹善, 庄錦煌, 中澤慶久, 宇山浩	日立造船 大阪大学	トチュウエラストマーを利用したポリマーブレンドの調製と耐衝撃性の評価	ポリマー材料フォーラム講演予稿集	2015/11/11
11	梶浦裕之, 鈴	日立造船	トチュウ(Eucommia ulmoides)果	日本農芸化学会大会	2016/3/5

	木伸昭, 中澤慶久	大阪大学	実に蓄積する長鎖 trans - ポリイソプレンの局在解析	講演要旨集(Web)	
12	山口修平,武野真也, 武野 J カノクワン, 鈴木伸昭,中澤慶久, 宇山浩	日立造船 大阪大学	PLA へのトチュウ由来トランス型ポリイソブレン添加による耐衝撃性の向上	第 5 回 JACI/GSC シンポジウム	2016/6/2
13	山口修平, 武野真也, 武野カノクワン, 鈴木伸昭, 中澤慶久, 宇山浩	日立造船 大阪大学	動的架橋による耐衝撃性ポリ乳酸/バイオトランスポリイソブレン複合材料の開発	成形加工(年次大会)	2016/6/7
14	中澤慶久	日立造船 大阪大学	トチュウエラストマーの開発	ポリマーフロンティア 21 講演要旨集	2016/6/10
15	中澤慶久 田中敏嗣	日立造船 大阪大学	産学連携によるトチュウエラストマーの開発	産学連携学会年会	2016/6/16
16	中澤慶久	日立造船 大阪大学	「理工系人材育成のための工学教育-大阪大学大学院工学研究科共同研究講座・協働研究所による産学共創-」	第 64 回日本工学教育協会年次大会シンポジウム	2016/9/7
17	中澤慶久, 田中敏嗣, 後藤芳一	日立造船 大阪大学 東京大学	大阪大学差額連携で得た成果トチュウエラストマーの開発	研究イノベーション学会年会	2016/11/6
18	中澤慶久	日立造船 大阪大学	社会との「協創・共創」によるオープンイノベーションへ	第 2 回先進的産学官連携シンポジウム	2016/11/7
19	中澤慶久	日立造船 大阪大学	トチュウエラストマーの開発 (PLA 添加物)	色材協会セミナー	2016/11/28
20	中澤慶久	日立造船 大阪大学	シンポジウムパネラー	第 10 回 大阪大学共同研究講座	2016/12/7
21	中澤慶久	日立造船 大阪大学	「革新的新事業創出 ～今、大学の産学連携は How から What へ」	産学連携学会平成 28 年度秋季シンポジウム	2017/1/17
22	中澤慶久, 田中敏嗣, 後藤芳一	日立造船 大阪大学 東京大学	大阪大学産学連携制度による産業化 (出口) —Hitz 協働研究所の事例—	産学連携学会年会	2017/6/15
23	Yoshihisa Nakazawa, Nobuaki Suzuki, Shinya Takeno, Kinkou Sho, Hiroshi Uyama,	Hitachi Zosen Corporation Osaka University	"JSPS-Core-to-Core Program : Japan-South-East Asia Collaboration Hub of Bioplastics Study"	Eucommia Elastomer, Symposium in Osaka University	2017/7/31

(b)新聞・雑誌等への掲載

番号	所属	タイトル	掲載誌名	発表年月
1	日立造船	トチュウエラストマーの特徴と適応例	プラスチック 6 p122-123	2014/6
2	日立造船	スポーツ用品に新素材	日経新聞	2014/10/8
3	日立造船	衝撃強い植物原料ブラ	日経産業新聞	2014/10/8
4	日立造船	「杜仲」原料バイオ新素材	日刊工業新聞	2014/10/8
5	日立造船	杜仲から生体高分子	電気新聞	2014/10/8
6	日立造船	杜仲の種子から耐衝撃性ポリマー	化学工業日報	2014/10/8
7	日立造船	耐衝撃性 26 倍のバイオ素材開発	日刊建設工業新聞	2014/10/8
8	日立造船	杜仲エラストマー実用化期待	化学工業日報	2014/10/10
9	日立造船	植物由来トランス-1,4-ポリイソプレンであるトチュウエラストマーをつくる	BioPla Journal No.55 p12-15	2014/10
10	日立造船	機能高まり用途広がる	化学工業日報	2014/11/14
11	日立造船	バイオトランスイオブレイン（トチュウエラストマー）の開発	バイオプラスチック 最近の動向 p101-109 CMC	2015
12	日立造船	非可食性バイオマスを利用したトチュウエラストマーの開発	大阪大学工業会誌 No. 569 p7-10	2015/7
13	日立造船	植物の可能性引き出す	日経産業新聞	2015/9/10
14	日立造船	杜仲茶の木でゴム量産	日経新聞	2015/10/14
15	日立造船	日立造船が本格事業化	化学工業新聞	2015/10/14
16	日立造船	植物原料ポリマー商用生産	日刊工業新聞	2015/10/15
17	日立造船	トチュウエラストマーの物性と耐衝撃性向上効果の検証	Hitz 技報 Vol.76 No.1 p43-48	2015/12
18	日立造船	バイオベースエラストマーの新展開	高分子, Vo.64. p776-780	2015/12
19	日立造船	植物由来高分子化合物で複合材	日刊工業新聞	2016/1/22
20	日立造船	架橋で高い耐衝撃性	化学工業日報	2016/1/22
21	日立造船	「トチュウエラストマー」の開発と社会実装	想像技術社会（池道彦、原圭史朗刊） 大阪大学出版会 p165-181	2016/3
22	日立造船	性体情報計測センサー向け布帛電極	日刊工業新聞	2016/3/14
23	日立造船	杜仲由来ブラを量産	化学工業日報	2016/4/26
24	日立造船	トチュウの樹が秘める新たな可能性 -トチュウエラストマー-	BIO-INDUSTRY- Vol.33(5)62-69	2016/5
25	日立造船	植えた杜仲の木{約 9 万 2 千本}	朝日新聞（夕刊）	2016/10/21
26	日立造船	産学連携 学内に企業研究所	朝日新聞	2017/4/11

(c)プレス発表

番号	所属	タイトル	発表形式	発表年月
1	NEDO、日立造船	バイオトランスポリイソプレン	記者会見	2014.10.07
2	NEDO、日立造船	耐衝撃性 PLA	投げ込み	2016.01.16

(d)その他（同様の形式で表を作成する）

特になし。

1.1.4 展示会への出展

番号	所属	展示会名	出展形式	開催年月日
1	日立造船	機能性材料展	パネル, プレゼン	2014/1
2	日立造船	高機能プラスチック展 (東京)	パネル, プレゼン	2014/4
3	日立造船	GSC 展 (東京)	パネル, プレゼン	2014/7
4	日立造船	高機能プラスチック展 (大阪)	パネル, プレゼン	2014/10
5	日立造船	エコプロダクツ展 (東京)	パネル, プレゼン	2014/11
6	日立造船	機能性材料展	パネル, プレゼン	2015/2
7	日立造船	高機能プラスチック展 (東京)	パネル, プレゼン	2015/4
8	日立造船	高機能プラスチック展 (大阪)	パネル, プレゼン	2015/9
9	日立造船	高機能プラスチック展 (東京)	パネル, プレゼン	2016/4
10	日立造船	高機能プラスチック展 (大阪)	パネル, プレゼン	2016/9
11	日立造船	ナノテク展 (東京)	パネル, プレゼン	2017/1
12	日立造船	高機能プラスチック展 (東京)	パネル, プレゼン	2017/4
13	日立造船	GSC 展 (東京)	パネル, プレゼン	2017/7

1.1.5 受賞

番号	所属・氏名	タイトル	受賞名	受賞年月日
1	日立造船	トチュウエラストマー	GSC 展	2014/6

1.1.6 フォーラム等

特になし。

1.2 「非可食性バイオマス由来フルフラール法 T H F 製造技術開発」

表 V-1.2-1 特許、論文、外部発表等の件数（内訳） 【平成 29 年 6 月末現在】

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表				展示 会へ の出 展	受賞	フォー ラム等 ※2
	国内	外国	PCT 出願 ※1	査読 付き	その 他	学会 発 表・ 講演	新聞・ 雑誌等 への 掲載	プレ ス発 表	その 他			
H25FY	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
H26FY	3	0	0	0	0	2	1	0	0	1	0	0
H27FY	2	0	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0
H28FY	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
合計	6	0	1	1	0	4	2	0	0	2	0	0

※1：Patent Cooperation Treaty :特許協力条約

※2：実施者が主体的に開催するイベント（フォーラム、シンポジウム等）

1.2.1 特許

番号	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名 称	発明者
1	三菱化学株式会社	特願 2014-6093	国内	2014/1/16	出願	フラン化合物の製造方法及びテトラヒドロフランの製造方法	小西範和、井澤雄輔、辻秀人
2	三菱化学株式会社	特願 2014-122518	国内	2014/6/13	出願	フラン化合物の製造方法	辻 秀人他
3	三菱化学株式会社	特願 2014-257897	国内	2014/12/19	出願	フラン化合物の製造方法	小西範和他
4	三菱化学株式会社	特願 2015-67199	国内	2015/3/27	出願	フラン化合物の製造方法及びフルフラール組成物	辻 秀人、井澤雄輔、鈴木葉裕
5	三菱化学株式会社	特願 2015-094935	国内	2015/5/7	出願	フルフラールの製造方法及びフランの製造方法	井澤雄輔、小西範和、鈴木葉裕
6	三菱化学株式会社	特願 2015-117643	国内	2015/6/10	出願	フラン化合物の製造方法	辻 秀人他
7	三菱化学株式会社	特願 2016-062093	PCT	2016/3/25	出願	フラン化合物の製造方法及びフルフラール組成物	井澤雄輔、辻秀人、鈴木葉裕

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

1.2.2 論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年月
1	T. Ishida et al.	Kyushu Univ., Mitsubishi Chemical	Efficient Decarbonylation of Furfural to Furan Catalyzed by Zirconia-Supported Palladium Clusters with Low Atomicity	ChemSusChem, 9(2016), pp3441-3447.	有	2016/11/6

1.2.3 その他外部発表

(a)学会発表・講演

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月
1	辻 秀人	三菱化学(株)	フルフラールからの THF (PTMG 原料)の製造技術の開発	高分子学会 エコマテリアル研究会	2014/2/28
2	辻 秀人	三菱化学(株)	フルフラールを経由する化学品製造プロセスの研究開発	第 15 回触媒学会バイオマス変換触媒セミナー	2014/10/29
3	久米くるみら	九州大学、高輝度光科学研究センター、三菱化学(株)	ジルコニアおよびセリア担持パラジウム触媒を用いたフルフラールの脱カルボニル化反応	第 115 回触媒討論会	2015/3/23
4	K. Kume ら	Kyushu Univ. Tokyo Met. Univ. JASRI, Mitsubishi Chemical	Decarbonylation of furfural catalyzed by Zirconia and Ceria supported Pd catalysts	PACIFICHEM2015	2015.12.16

(b)新聞・雑誌等への掲載

番号	所属	タイトル	掲載誌名	発表年月
1	住友ベークライト(株)、三菱化学(株)他	特に無し	日本経済新聞 (記事)	2014/4/22
2	三菱化学(株)	「伸縮性繊維の原料 THF～バイオマスから生産」	化学工業日報 (記事)	2015/9/7

(c)プレス発表

特になし。

(d)その他

特になし。

1.2.4 展示会への出展

番号	所属	展示会名	出展形式	開催年月日
1	王子ホールディングス(株)、三菱化学(株)	第 14 回 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議	パネル、展示物	2015/1/28～30
2	王子ホールディングス(株)、三菱化学(株)	第 15 回 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議	パネル、展示物	2016/1/27～29

1.2.5 受賞

特になし。

1.2.6 フォーラム等

特になし。

2.研究開発項目②（委託事業）

2.1 「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」

表V-2-1 特許、論文、外部発表等の件数（内訳） 【平成29年6月末現在】

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表				展示 会へ の出 展	受賞	フォー ラム等 ※2
	国内	外国	PCT 出願 ※1	査読 付き	その 他	学会 発 表・ 講演	新聞・ 雑誌等 への 掲載	プレ ス発 表	その 他			
H25FY	0	0	0	1	0	5	0	0	0	0	0	1
H26FY	0	0	0	2	0	17	5	0	0	2	0	1
H27FY	3	0	1	1	0	34	8	0	0	1	0	1
H28FY	3	0	1	5	0	49	28	2	0	4	1	1
H29FY	1	0	0	2	0	9	2	2	0	0	2	0
合計	7	0	2	11	0	114	43	4	0	7	3	4

※1：Patent Cooperation Treaty :特許協力条約

※2：実施者が主体的に開催するイベント（フォーラム、シンポジウム等）

2.1.1 特許

番号	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名 称	発明者
1	京都大学 京都市産業技 術研究所 王子ホール ディングス 日本製紙 星光 PMC	特願 2015-240084	国内	2015/12/9	登録	化学修飾セルロースナ ノファイバー及び熱可 塑性樹脂を含有する織 維強化樹脂組成物	仙波健、伊藤 彰浩、他
2	京都大学 星光 PMC 日本製紙 王子ホール ディングス	特願 2016-056300	国内	2016/3/18	出願	(非公開)	矢野浩之、奥 村博昭、他
3	京都大学 星光 PMC 日本製紙 王子ホール ディングス	特願 2016-047572	国内	2016/3/10	公開	リグニンを構成する フェニルプロパン単位 のα位が化学修飾され たリグノセルロース誘 導体、それを含む織 維、繊維集合体、それ らを含有する組成物及 び成形体	山田修平、安 藤大将他
4	京都大学 京都市産業技 術研究所 王子ホール	特願 PCT/JP2016/058481	PCT	2016/3/17	公開	化学修飾セルロースナ ノファイバー及び熱可 塑性樹脂を含有する織 維強化樹脂組成物	仙波健、伊藤 彰浩他

	ディングス 日本製紙 星光 PMC						
5	京都大学 京都市産業技 術研究所 王子ホール ディングス 日本製紙 星光 PMC	特願 2016-208783	国内	2016/10/25	公開	化学修飾セルロースナ ノファイバー及び熱可 塑性樹脂を含有する織 維強化樹脂組成物	仙波健、伊藤 彰他
6	京都大学 日本製紙 王子ホール ディングス 星光 PMC	特願 2017-008379	国内	(非公開)	出願	(非公開)	矢野浩之、中 坪文明他
7	京都大学 日本製紙 王子ホール ディングス 星光 PMC	特願 2017-045853	国内	(非公開)	出願	(非公開)	矢野浩之、関 口尊文、
8	京都大学 星光 PMC 日本製紙 王子ホール ディングス	特願 PCT/JP2017/010638	PCT	(非公開)	出願	(非公開)	矢野浩之、奥 村博昭他
9	京都大学 京都市産業技 術研究所 日本製紙 王子ホール ディングス 星光 PMC	特願 2017-122452	国内	(非公開)	出願	(非公開)	矢野浩之、仙 波健他

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

2.1.2 論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年月
1	矢野浩 之他	京都大 学	Individual cotton cellulose nanofibers: pretreatment and fibrillation technique	Cellulose	有り	2014/1
2	仙波健 他	京都市 産業技 術研究 所	Thermoplastic composites of polyamide-12 reinforced by cellulose nanofibers with cationic surface modification	Journal of applied polymer science	有り	2014/10
3	矢野浩 之他	京都大 学	Nanofibrillation of pulp fibers by twin-screw extrusion	Cellulose	有り	2015/2
4	矢野浩 之他	京都大 学	The thermal stability of nanocellulose and its acetates with different degree of polymerization	Cellulose	有り	2016/2
5	矢野浩 之他	京都大 学	Products of low-temperature pyrolysis of nanocellulose esters and implications for the mechanism of thermal	Cellulose	有り	2016/10

			stabilization			
6	清水美智子他	産業技術総合研究所	Fast and Robust Nanocellulose Width Estimation Using Turbidimetry	MACROMOLECULAR RAPID COMMUNICATIONS	有り	2016/10
7	矢野浩之他	京都大学	Acetylation of Ground Pulp: Monitoring Acetylation via HSQC-NMR Spectroscopy	ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING	有り	2017/2
8	仙波健他	京都市産業技術研究所	Bio-composites composed of polyamide 11 and cellulose nano-fiber with cationic treatments	日本レオロジー学会誌	有り	2017/2
9	大嶋正裕他	京都大学	Unprecedented Development of Ultrahigh Expansion Injection-Molded Polypropylene Foams by Introducing Hydrophobic-Modified Cellulose Nanofibers	ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES	有り	2017/3
10	矢野浩之他	京都大学	Improved resistance of chemically-modified nanocellulose against thermally-induced depolymerization	CARBOHYDRATE POLYMERS	有り	2017/5
11	大嶋正裕他	京都大学	Effects of hydrophobic-modified cellulose nanofibers (CNFs) on cell morphology and mechanical properties of high void fraction polypropylene nanocomposite foams	COMPOSITES PART A-APPLIED SCIENCE AND MANUFACTURING	有り	2017/7

2.1.3 その他外部発表

(a)学会発表・講演

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月
1	矢野浩之	京都大学	未来の車は植物で創るーセルロースナノファイバーで見る夢ー	平成 25 年度バイオマス合同交流会	2013/10/25
2	矢野浩之	京都大学	植物系ナノ繊維：セルロースナノファイバーの製造と利用	第 2 回とやまナノテク国際シンポジウム	2013/10/29
3	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー強化樹脂材料の製造と特性	産業技術連携推進会議ナノテクノロジー部会 第 51 回高分子分科会高分子分科会	2013/11/21
4	矢野浩之	京都大学	植物系ナノ繊維：セルロースナノファイバーの製造と利用	NEDO 技術フォーラム in 四国	2013/11/26
5	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバーの製造と応用	ニューガラスフォーラム第 113 回若手懇談会	2014/2/19
6	矢野浩之	京都大学	ナノセルロースによる樹脂強化のポテンシャルと課題	ナノセルロースフォーラム主催・第 2 回技術フォー	2014/6/9

				ラム	
7	仙波健	京都市産業技術研究所	All Bio-Composites Composed of Polyamide 11 and Cellulose Nano-Fiber	TAPPI International conference on nanotechnology for renewable materials	2014/6/24
8	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー の性能と利用 -日本には資源 も知恵もある-	第 59 回高分子夏 季大学	2014/7/17
9	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー の製造と利用	日本ゾル-ゲル学 会第 12 回討論会	2014/8/7
10	仙波健	京都市産業技術研究所	NeoFiberTec conference 2014	Thermoplastic Polymer Composites Combined with Cellulose Nano- fiber	2014/10/2
11	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー 材料に関する最近の動向	第 34 回岡山バイ オマスプラスチック 研究会	2014/10/22
12	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー (CNF) の製造と利用	平成 26 年度 第 2 回 AMIC セミ ナー 「セルロー スナノファイバー (CNF) の新たな 展開」	2014/11/11
13	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー の製造と自動車用途への 展開 ～日本には資源も知 恵もある～	NEDO フォーラム 2014 in 中国～未 来を拓く技術開発 を支援～	2014/11/20
14	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー の製造と応用	近畿経済産業局主 催・部素材産業－ CNF 研究会キッ クオフセミナー	2014/12/8
15	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー の製造と応用	静岡県富士市 CNF 産業セミナー	2015/1/19
16	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイ バー ～日本には資源も 知恵もある～	静岡県公営企業管 理者企業局主催 CNF 産業振興セ ミナー ～新素材 が拓く未来の産業 ～	2015/1/29
17	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー の製造と応用～日本には資 源も知恵もある～	えひめセルロース ナノファイバー活 用促進セミナー	2015/3/12
18	矢野浩之	京都大学	高耐熱・高分散性リグノ CNF 開発の重要性とプロ ジェクト概要	第 280 回生存圏シ ンポジウム Nanocellulose Symposium2015 『進む！セルロー スナノファイバー プロジェクト』	2015/3/20
19	五十嵐優子	王子ホールディングス	高熱性リグノセルロースナ ノファイバーの開発	第 280 回生存圏シ ンポジウム Nanocellulose Symposium2015	2015/3/20

				『進む！セルロースナノファイバープロジェクト』	
20	仙波健	京都市産業技術研究所	変性リグノセルロースナノファイバー強化熱可塑性樹脂の開発	第 280 回生存圏シンポジウム Nanocellulose Symposium2015 『進む！セルロースナノファイバープロジェクト』	2015/3/20
21	伊藤彰浩	京都市産業技術研究所	セルロースナノファイバー強化樹脂材料の発泡成形	第 280 回生存圏シンポジウム Nanocellulose Symposium2015 『進む！セルロースナノファイバープロジェクト』	2015/3/20
22	山田修平	星光 PMC	高植物度熱可塑性リグノセルロースナノファイバー材料の開発	第 280 回生存圏シンポジウム Nanocellulose Symposium2015 『進む！セルロースナノファイバープロジェクト』	2015/3/20
23	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー材料の開発に向けてー	セルロース学会第 20 回マイクロシンポジウム「セルロースナノファイバー入門講座」ーセルロースの基礎を学ぶー	2015/5/15
24	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー～未来の車は植物で創る～	未来技術交流会未来予想展望セミナー	2015/5/27
25	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー材料の開発に向けて -日本には資源も知恵もある-	日本技術士会化学部会講演会	2015/5/28
26	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバーー日本には自然も知恵もあるー	岩手県林業改良普及協会 60 周年記念大会	2015/6/5
27	矢野浩之	京都大学	北米におけるナノセルロースの研究開発・事業化状況	海外での CNF (セルロースナノファイバー) 実用化動向セミナー	2015/6/29
28	矢野浩之	京都大学	ナノセルロースファイバーの可能性と今後の展開	次代を拓く！産業イノベーションセミナー神戸 VOL.1 炭素繊維の次を担う新素材！ナノセルロースファイバーのこれからの可能性	2015/7/1
29	矢野浩之	京都大学	Transparent and 3D0Mldable Low Thermal Expansion Composites Reinforced with Cellulose Nanofibers (CNFs)	セルロース学会第 22 回年次大会	2015/7/9
30	矢野浩之	京都大学	The thermal syability of	セルロース学会第	2015/7/9

			nanocellulose and its acetates with different degree of polymerization	22 回年次大会	
31	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバーによる熱可塑性樹脂の補強	セルロース学会第22 回年次大会	2015/7/9
32	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバーの製造と利用	ナノセルロースフォーラム地域分科会セミナー	2015/7/29
33	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバーの製造と自動車用途への展開	(一社) 日本自動車部品工業会中部支部環境部会	2015/8/28
34	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバーの製造と利用	新加工技術専門委員会セミナー	2015/8/31
35	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバーの製造と利用	セルロースナノファイバーに関するワークショップ	2015/10/30
36	矢野浩之	京都大学	Research Activities on Nanocellulose in Japan	KTH セミナー	2015/11/2
37	仙波健他	京都大学	セルロースナノファイバー強化ポリアセタール樹脂の力学的特性	プラスチック成形加工学会第23 回秋季大会 成形加工シンポジウム'15	2015/11/2
38	矢野浩之他	京都大学	変性ナノファイバーによる熱可塑性樹脂の補強に関する研究	プラスチック成形加工学会第23 回秋季大会 成形加工シンポジウム'15	2015/11/2
39	矢野浩之他	京都大学	サーモメカニカルパルプのナノ解繊と熱圧成形	プラスチック成形加工学会第23 回秋季大会 成形加工シンポジウム'15	2015/11/2
40	矢野浩之	京都大学	The Future Direction of Bio-based Materials inspired by nano to micro structures in plants	IVA/JSPP 共同セミナー	2015/11/3
41	矢野浩之他	京都大学	碎木パルプのアセチル化ーアセチル基の導入量と導入位置の関係ー	第60 回リグニン討論会	2015/11/5
42	矢野浩之	京都大学	CNF が切り開く、製造業の新たな可能性	四国 CNF 活用セミナー	2015/11/11
43	矢野浩之	京都大学	CNF が切り開く、製造業の新たな可能性	四国 CNF 活用セミナー	2015/11/20
44	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー- 日本には資源も知恵もある-	第136 回本田財団懇談会	2015/12/7
45	矢野浩之	京都大学	日本におけるナノセルロース研究	ナノセルロースフォーラム第6 回技術セミナー	2015/12/16
46	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバーの可能性 未来の車は植物で創る	特別シンポジウム Nanotech Agenda 2020	2016/1/27
47	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー- 未来の車は植物で創る-	第9 回日本電磁波エネルギー応用学会研究会	2016/1/29
48	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバーの製造と利用	高分子表面研究会	2016/1/29
49	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバーの製造と利用 (仮題)	科学技術展望懇談会	2016/2/17

50	矢野浩之	京都大学	植物で車を創る - ナノセルロース材料のポテンシャルと課題 -	日本学術会議公開シンポジウム「森林科学の未来を語る その1 セルロースナノファイバーの可能性を探る」	2016/2/19
51	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー～産業資材は裏山から～	えひめセルロースナノファイバー活用促進セミナー	2016/3/2
52	清水美智子 他	産業技術総合研究所	Estimation of the nanocellulose width from turbidity	251st ACS National Meeting & Exposition	2016/3/14
53	矢野浩之 他	京都大学	Thermal stabilization of nanocellulose by chemical modification	251st ACS National Meeting & Exposition	2016/3/14
54	矢野浩之他	京都大学	Nanocellulose composites projects for structural applications from 2005 in Kyoto	251st ACS National Meeting & Exposition	2016/3/14
55	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバーの構造用途への展開	日本化学会第96春季年会/アドバンスト・テクノロジー・プログラム(ATP)/T2セッション: 話題の技術～実用化のカギを握る新素材～/「セルロースナノファイバーの研究最前線」	2016/3/25
56	安藤大将 他	京都大学	碎木パルプのアセチル化ーアセチル基の導入位置と耐熱性ー	第66回日本木材学会大会	2016/3/27
57	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー～産業資材は裏山から～	四国 CNF プラットフォーム設立記念セミナー	2016/5/10
58	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー-未来の資源は裏山に-	第12回ウッド・グッド・イブニングセミナー	2016/5/13
59	伊藤彰浩	京都市産業技術研究所	変性セルロースナノファイバー強化ナイロン樹脂の発泡性及び発泡体物性	プラスチック成形加工学会第27回年次大会	2016/6/15
60	仙波健	京都市産業技術研究所	セルロースナノファイバー強化熱可塑性樹脂複合材料におけるセルロース化学変性の効果	プラスチック成形加工学会第27回年次大会	2016/6/15
61	仙波健	京都市産業技術研究所	樹脂混練プロセスにおいて解繊されたセルロースナノファイバー/熱可塑性樹脂複合材料の特性	ナノファイバー学会第7回年次大会	2016/7/1
62	矢野浩之他	京都大学	Thermal stabilization of nanocellulose by esterification	ナノファイバー学会第7回年次大会	2016/7/1
63	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー強化樹脂材料の一貫製造プロセス(京都プロセス)について	ナノファイバー学会第7回年次大会	2016/7/1

64	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー - 裏山から来る産業資材 -	第 148 回ポータル 会	2016/7/2
65	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー - 裏山から来る産業資材 -	NPO 法人 ITAC 平 成 28 年度第 3 回定 例会	2016/7/4
66	齋藤康子他	産業技術 総合研究 所	クラフトパルプのアセチル 化における多糖の反応性	セルロース学会第 23 回年次大会	2016/7/14
67	清水美智子 他	産業技術 総合研究 所	濁度測定によるナノセル ロースの幅算出	セルロース学会第 23 回年次大会	2016/7/14
68	矢野浩之他	京都大学	Implications of Low- temperature Pyrolysis for the Thermal Stability Nanocellulose Esters	セルロース学会第 23 回年次大会	2016/7/14
69	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー - 産業資材は裏山から -	蔵前工業会 バイ オマスセミナー	2016/7/15
70	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー の製造と利用～裏山から来 る産業資材～	長野県産業労働部 ナノセルロースセ ミナー	2016/7/25
71	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー - 産業資材は裏山から -	第 99 回ニューフロ ンティア材料部会 例会	2016/7/27
72	矢野浩之	京都大学	未来 を拓くセルロースナノ ファイバー	2016 年度第 4 回 SPEED 研究会	2016/9/23
73	矢野浩之	京都大学	リグノセルロースナノファ イバー強化樹脂材料一貫製 造プロセス “京都プロセ ス” の紹介	SPE 日本支部講演 会	2016/10/13
74	矢野浩之	京都大学	持続型社会に向けたセル ロースナノファイバーの利 用	BioJapan2016	2016/10/13
75	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー - 未来の車は裏山で作る -	三重銀トップセミ ナー	2016/10/17
76	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー 材料の開発	一橋大学「先端科 学技術とイノベーション」授業	2016/10/19
77	矢野 浩之	京都大学	セルロースナノファイバー が拓くモノづくり	モノづくりマッ チング Japan2016 併 催事業「機能材 料・加工技術展」 特別講演	2016/10/19
78	矢野 浩之	京都大学	セルロースナノファイバー - 日本が世界をリードする 次世代産業資材	公益社団法人 日 本経済研究セン ターセミナー	2016/10/20
79	矢野 浩之	京都大学	CNF への期待と将来展望	特別企画フォー ラム「セルロース ナノファイバー in 東 北」	2016/10/26
80	伊藤彰浩	京都市産 業技術研 究所	変性セルロースナノファイ バー強化熱可塑性樹脂の発 泡成形	プラスチック成形 加工学会第 24 回秋 季大会	2016/10/26
81	矢野 浩之	京都大学	「セルロースナノファイ バー」～ 裏山から来る大型 産業資材 ～	福島県中小企業家 同友会 第 2 5 期 同友会大学	2016/10/27
82	安藤大将他	京都大学	天然リグニン中の β - β (レジノール) 構造の結合	第 61 回リグニン討 論会	2016/10/27

			様式		
83	矢野 浩之	京都大学	セルロースナノファイバー ー裏山から来る大型資材ー	平成 28 年度兵庫県 立工業技術セン ター研究成果発表 会 (テクノピア)	2016/11/1
84	仙波 健	京都市産 業技術研 究所	Thermoplastic Composites Reinforced by Cellulose Nano- fiber Induced from Shear Flow in Polymer Compounding Process	International conference on green composites	2016/11/3
85	伊藤彰浩	京都市産 業技術研 究所	IMPROVING CELL MORPHOLOGIES AND MECHANICAL PROPERTIES OF INJECTION MOLDED POLYAMIDE 6 FOAMS BY USING HYDROPHOBIC MODIFIED CELLULOSE NANOFIBER	Asian Workshop on Polymer Processing 2016 (AWPP2016)	2016/11/7
86	仙波 健	京都市産 業技術研 究所	ENGINEERING PLASTIC COMPOSITES REINFORCED BY NOVEL HEATPROOF CELLULOSE NANO-FIBER	Asian Workshop on Polymer Processing 2016 (AWPP2016)	2016/11/7
87	矢野 浩之	京都大学	セルロースナノファイバー の基礎と樹脂強化材料への 応用	「ふじのくに CNF プロジェクト推進 事業 技術講演 会」	2016/11/8
88	矢野 浩之	京都大学	セルロースナノファイバー ー裏山から来る産業資材ー	日本繊維機械学会 第 23 回秋季セミ ナー「ものづくり の潮流～価値創造 の進路を求めて ～」	2016/11/11
89	矢野 浩之	京都大学	「セルロースナノファイ バーの基礎と利用」及び、 「セルロースナノファイ バーの構造用途への展開： 京都プロセスへの道」	ナノテク要素技術 連絡会 2016 年度第 2 回専門自主講座	2016/11/14
90	仙波 健	京都市産 業技術研 究所	ナノセルロースと樹脂との 親和性を高めるセルロース ナノファイバー強化プラス チックー実用化に必要な変 性，混練技術を考えるー	日本化学会 秋季事 業- 第 6 回 CSJ 化 学フェスタ 2016	2016/11/15
91	矢野 浩之	京都大学	植物系ナノ材料の創成	本田賞受賞記念講 演	2016/11/19
92	矢野 浩之	京都大学	白糠町におけるヤナギの可 能性について	セルロースナノ ファイバー講演会	2016/11/30
93	矢野 浩之	京都大学	セルロースナノファイバー ー貫製造プロセス"京都プロ セス"の開発	ナノセルロース サ ミット 2016 in 東 京	2016/12/09
94	伊藤彰浩	京都市産 業技術研 究所	セルロースナノファイバー との 複合化を中心とした プラスチック発泡体の高性 能化技術	高分子学会第 15 回 高分子ナノテクノ ロジー研究会	2017/1/17
95	北川和男	京都市産 業技術研 究所	セルロースナノファイバー の特徴と樹脂複合化技術の 開発	高分子学会第 15 回 高分子ナノテクノ ロジー研究会	2017/1/17
96	矢野 浩之	京都大学	生産技術振興協会アライア	セルロースナノ	2017/2/28

			ンス委員会ナノ技術応用分 科会講演会	ファイバー - 未 来の車は裏山で作 る -	
97	矢野 浩之	京都大学	セルロースナノファイバー 材料一貫製造プロセス”京都 プロセス”への道	CNF 展示会	2017/2/28
98	矢野 浩之	京都大学	セルロースナノファイバー の新展開	日本繊維機械学会 ナノファイバー研 究会公開講演会	2017/3/2
99	矢野 浩之	京都大学	京都プロセスの概要と改善 について	Nanocellulose Symposium 2017	2017/3/13
100	伊達 隆	日本製紙	CNF 強化材料における木質 原料依存性	Nanocellulose Symposium 2017	2017/3/13
101	仙波 健	京都市産 業技術研 究所	京都プロセスによる様々な CNF 強化樹脂の製造	Nanocellulose Symposium 2017	2017/3/13
102	関口 尊文	星光 PMC	高植物度 CNF 材料の開発	Nanocellulose Symposium 2017	2017/3/13
103	矢野 浩之	京都大学	CNF 強化樹脂一貫製造プ ロセス” 京都プロセス” の 特徴と改善	第 67 回日本木材学 会大会	2017/3/17
104	清水美智子 他	産業技術 総合研究 所	濁度法を用いたナノセル ロースの幅評価	第 67 回日本木材学 会大会	2017/3/17
105	矢野 浩之 他	京都大学	高耐熱性セルロースナノ ファイバーの製造と応用ー アセチル化とベンゾイル 化ー	第 67 回日本木材学 会大会	2017/3/18
106	矢野 浩之	京都大学	Development of the continuous production process Kyoto process of CNF reinforced plastics	253rdACS National Meeting & Exposition	2017/4/3
107	矢野 浩之	京都大学	セルロースナノファイバー	自由企業研究会月 例会	2017/4/27
108	矢野浩之	京都大学	Development of the Continuous Production Process "Kyoto Process" of CNF Reinforced Plastics	2017 International Conference on Nanotechnology for renewable Materials	2017/6/5
109	矢野 浩之	京都大学	木の国ニッポンの資源 セル ロースナノファイバー材料 の製造と利用	関西三井物産グ ループフロンティ ア研修	2017/6/13
110	矢野浩之	京都大学	強くて軽くてグリーン セ ルロースナノファイバー材 料の製造と利用	一般社団法人北海 道中小企業家同友 会 産学官連携研究 会 HoPE 6 月例会	2017/6/16
111	矢野浩之	京都大学	セルロースナノファイバー の製造と利用	第 93 回高分子材料 セミナー	2017/6/30
112	矢野浩之他	京都大学	CNF 強化樹脂一貫製造プ ロセス?京都プロセス” の特 徴と改善	セルロース学会第 24 回年次大会	2017/7/14
113	矢野浩之他	京都大学	高耐熱性セルロースナノ ファイバーの製造と応用ー アセチル化とベンゾイル 化ー	セルロース学会第 24 回年次大会	2017/7/13
114	齋藤靖子他	産業技術 総合研究 所	クラフトパルプのアセチル 化における多糖の反応性 (2) -クラフトパルプの	セルロース学会第 24 回年次大会	2017/7/13

		乾燥方法が多糖の反応性に与える影響-		
--	--	--------------------	--	--

(b)新聞・雑誌等への掲載

番号	所属	タイトル	掲載誌名	発表年月
1	京都大学	自然の力を借りて、日本を資源大国に！	TBS「夢の扉+」	2014/04/13
2	京都大学、京都市産業技術研究所、星光PMC、日本製紙、王子ホールディングス	京都大学 CNF 実用化へリグノセルロース利用	化学工業日報	2014/4/25
3	京都大学、京都市産業技術研究所、星光PMC、日本製紙、王子ホールディングス	経産省、セルロースナノファイバーの加工性高める新技术を実証ー京大にプラント設置	日本経済新聞	2014/8/14
4	京都大学、京都市産業技術研究所、星光PMC、日本製紙、王子ホールディングス	経産省 リグノ CNF 複合部材成形 一貫製造技術開発	化学工業日報	2015/2/13
5	京都大学	植物を活用して「万能素材」を開発！	夢の扉プラス あきらめない人が心に刻んだ 24 の言葉 (書籍)	2015/03/02
6	京都大学	セルロースナノファイバーとナノセルロースフォーラム設立	ナノファイバー学会誌	2015/7
7	京都大学	セルロースナノファイバー ー日本には資源も知恵もあるー	WEB Journal	2015/8
8	京都大学	ニッポンの素材力,セルロースナノファイバー	テレビ東京「ワールドビジネスサテライト」	2015/09/14
9	京都大学	驚異の新素材！セルロースナノファイバー	NHK 松山放送局「四国羅針盤」	2015/10/06
10	京都大学	セルロースナノファイバー ー日本には資源も知恵もあるー	山林	2015/10
11	京都大学	矢野浩之：森林が紡ぐナノファイバーで強く軽く地球に優しい材料 by 竹下敦宣 (日本経済新聞)	日経サイエンス 2016 年 3 月号「Front Runner 挑む」	2016/01/
12	京都大学	“未来の紙”が世界を変える！？～日本発・新素材の可能性～	NHK「クローズアップ現代」	2016/01/12
13	京都大学	山林が宝に？！新素材"セルロースナノファイバー"	NHK「サキどり」	2016/02/07
14	京都大学	ナノセルロースシンポジウム 2016～構造用 CNF 材料の社会実装に向けて～	ウッドミック 2016 年 4 月号 p.27	2016/04/10
15	京都大学	New CNF Composite Resins Are Strong Enough to Produce Automobile Exterior Components	Converttech e-Print Vol.6, No.3	2016/05/
16	京都大学	新素材経済性と両立 「裏山の木材」秘めた力	讀賣新聞	2016/05/12
17	京都大学	セルロースナノファイバーの用途に関する報道	テレビ東京「ニュースモーニ	2016/05/25

			ングサテライト」	
18	京都大学	”京都プロセス”の CNF テストプラントが稼働	紙パルプ技術タイムス	2016/05/
19	京都大学	セルロースナノファイバーとその利用	日本画像学会誌	2016/6
20	京都大学	セルロースナノファイバー ～産業資材は裏山から～	STEP ねっとわーく (STEP テクノ情報) Vol.22 No.2 pp.10-14	2016/07/
21	京都大学	「変幻自在」のマルチ素材	日経エコロジー 2016年8月号 p.27-28	2016/07/08
22	京都大学	木からつくった極細繊維セルロースナノファイバー	マナビゲート 2016	2016/08/20
23	京都大学	日本発！夢の新素材”セルロースナノファイバー”	NHK 「サイエンスゼロ」	2016/09/18
24	京都大学	磯貝、矢野両博士に本田賞 CNF の製造法考案、製品への応用	紙之新聞	2016/11/24
25	京都大学	セルロースナノファイバー 車体を 1 割軽く 京大など研究開始	日本経済新聞朝刊	2016/12/05
26	京都大学	CNF 活用し、車 10% 軽量化 環境省プロジェクト	化学工業日報	2016/12/07
27	京都大学	ポスト炭素繊維「CNF」活用 日本製紙が強化樹脂	日本経済新聞	2016/12/15
28	京都大学	2016 年「第 37 回本田賞」授与式を開催しました	日本経済新聞	2016/12/19
29	京都大学	Towards a greener world: plant scientists awarded 2016 Honda Prize	nature vol.540, No. 7634	2016/12/22
30	京都大学	植物由来セルロースナノファイバー	日本経済新聞	2017/01/06
31	京都大学	セルロースナノファイバー - 裏山から来る大型産業資材-	木材工業新聞	2017/1
32	京都大学	第 37 回本田賞受賞者	文藝春秋	2017/02/01
33	京都大学	木の国から生まれた「セルロース・ナノファイバー」鉄より軽く強く、原材料は持続可能な夢の繊維素材	日経サイエンス	2017/02/01
34	京都大学	夢の新素材安く作れ	日経産業新聞	2017/02/02
35	京都大学	セルロースナノファイバー 環境省で実証プロ	日刊工業新聞	2017/02/28
36	京都大学	京大・三菱化学が供与 CNF 関連の共有特許 19 件	日刊工業新聞	2017/02/28
37	京都大学	CNF 特許 一括供与	日経産業新聞	2017/02/28
38	京都大学	CNF 特許を外部提供 京大と三菱化学関連産業底上げ	化学工業日報	2017/02/28
39	京都大学	CNF 展示会、大阪で開催	化学工業日報	2017/03/01
40	京都大学	CNF 展示会 ～セルロースナノファイバーの最前線～	化学工業日報	2017/03/16
41	京都大学	木材生まれ 夢の素材	朝日新聞	2017/03/19
42	京都大学	Nanocellulose Symposium2017 開催「CNF 材料開発は異分野連携で」	プラスチックエージ 5 月号 Vol.63 2017	2017/05/01
43	京都大学	Cellulose Nanofibers and Their Utilization	TOYOTA BOSHOKU	2017/6

			TECHNICAL REVIEW	
--	--	--	---------------------	--

(c)プレス発表

番号	所属	タイトル	発表形式	発表年月
1	京都大学	高性能ナノ繊維で強化した樹脂複合材料と高効率製造プロセスを開発ー京都大学内で一貫製造用テストプラントが稼働開始ー	プレスリリース	2016/4/7
2	日本製紙	富士工場に、CNF強化樹脂の実証生産設備の設置を決定	ニュースリリース	2016/12/15
3	京都大学 他	セルロースナノファイバー関連特許のライセンスプログラムに関するお知らせ	プレスリリース	2017/7/12/2/27
4	日本製紙	富士工場で、CNF強化樹脂の実証生産設備が稼働	ニュースリリース	2017/7/12

(d)その他（同様の形式で表を作成する）

特になし。

2.1.4 展示会への出展

番号	所属	展示会名	出展形式	開催年月日
1	京都大学、京都市産業技術研究所、星光PMC、日本製紙、王子ホールディングス	Nanotech2015	パネル1件、展示品、講演1件	2015/1/29-31
2	京都大学、京都市産業技術研究所、星光PMC、日本製紙、王子ホールディングス	バイオジャパン	パネル1件	2014/10/14-16
3	京都大学、京都市産業技術研究所、星光PMC、日本製紙、王子ホールディングス	Nanotech2016	パネル1件、展示品、講演1件	2016/1/27-29
4	京都大学、京都市産業技術研究所、星光PMC、日本製紙、王子ホールディングス	伊勢志摩サミット国際メディアセンター展示	展示品1件	2016/5/26-27
5	京都大学、京都市産業技術研究所、星光PMC、日本製紙、王子ホールディングス	ふじさんメッセ	パネル1件、展示品	2016/10/17
6	京都大学、京都市産業技術研究所、星光PMC、日本製紙、王子ホールディングス	エコプロ 2016「ナノセルロース展」	パネル1件、展示品、講演1件	2016/12/7-9
7	京都大学、京都市産業技術研究所、星光PMC、日本製紙、王子ホールディングス	Nanotech2017	パネル1件、展示品、講演1件	2017/2/15-17

2.1.5 受賞

番号	所属・氏名	タイトル	受賞名	受賞年月日
1	京都大学・矢野浩之	セルロース・ナノファイバー（CNF）の高効率な製造法の考案、製品への応用、将来の可能性拡大に対して貢献	2016年本田賞	2016/11/17
2	京都市産業技術研究所・仙波健，伊藤彰浩，北川和男	セルロースナノファイバーを用いた高機能複合材料の開発	（一社）型技術協会第27回型技術協会賞「型技術論文賞」	2017/6/19
3	京都大学・矢野浩之	京都プロセスの開発	TAPPI: International Nanotechnology Division Awards and FiberLean Technologies Prize	2017/06/05

2.1.6 フォーラム等

番号	所属	フォーラム等の名称	形式	開催年月日
1	京都大学生存圏研究所	Nanocellulose symposium2014 「『セルロースナノファイバー』～日本には資源も智恵もある」	主催 講演 1 件	2014/03/25
2	京都大学生存圏研究所	Nanocellulose symposium2015 「進む！セルロースナノファイバープロジェクト」	主催 講演 5 件、パネル 1 件	2015/03/20
3	京都大学生存圏研究所	Nanocellulose symposium2016 「構造用セルロースナノファイバー材料の社会実装に向けて」	主催 講演 4 件、パネル 1 件	2016/03/22
4	京都大学生存圏研究所	Nanocellulose Symposium 2017 「CNF 材料開発は異分野連携で」	主催 講演 4 件、パネル 1 件	2017/03/13

2.2 「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」

表V-2.2-1 特許、論文、外部発表等の件数（内訳） 【平成29年6月末現在】

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表				展示 会へ の出 展	受賞	フォー ラム等 ※2
	国内	外国	PCT 出願 ※1	査読 付き	その 他	学会 発 表・ 講演	新聞・ 雑誌等 への 掲載	プレ ス発 表	その 他			
H25FY	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0
H26FY	12	0	0	3	0	7	2	0	0	2	1	0
H27FY	18	0	5	7	0	19	0	0	0	1	0	0
H28FY	11	0	4	11	1	14	1	0	1	1	1	0
H29FY	2	0	0	1	0	4	0	0	0	0	0	0
合計	43	0	9	22	1	44	5	0	1	4	2	0

※1：Patent Cooperation Treaty :特許協力条約

※2：実施者が主体的に開催するイベント（フォーラム、シンポジウム等）

2.2.1 特許

番号	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名 称	発明者
	前処理G						
1	日本製紙株式会社	特願 2015-012791	国内	2015/01/26	出願	キシラン含有物の製造方法	辻 志穂他
2	日本製紙(株)	2015-012791	国内	2015/1/26	出願	キシラン含有物の製造方法	辻志穂 他
3	日本製紙(株)	PCT/JP2016/051868	PCT	2016/1/22	出願	キシラン含有物の製造方法	辻志穂 他
4	日本製紙(株)	2016-523343	国内	2016/1/22	出願	キシラン含有物の製造方法	辻志穂 他
5	日本製紙(株)	2017-034556	国内	2017/2/27	出願	キシラン含有物の製造方法	辻志穂 他
6	日本製紙(株)	2016-040512	国内	2016/3/2	出願	芳香族モノマーの製造方法	塗木豊 他
	リグニンG						
1	住友ベークライト、京都大学、宇部興産	特願 2014-158715	国内	2014/08/01	出願	バイオマス分解方法、糖類およびリグニン誘導体	
2	住友ベークライト(株)	特願 2014-104583	国内	2014/05/20	擬制 取下	フェノール変性リグニン樹脂及びその製造方法	村井 威俊 他
3	住友ベークライト(株)	PCT/JP2015/059372	PCT	2015/03/26	公開	フェノール変性リグニン樹脂及びその製造方法並びに、樹脂組成物、ゴム組成物、及び硬化物	村井 威俊 他

4	京都大学生 存圏研究所 京都大学化学 研究所 大陽日酸 (株)	特願 2017-023577	国内	2017/2/10	出願	フェノール誘導体の 製造方法	渡辺隆司 中村正治 高谷 光 福田健治他
5	京都大学生 存圏研究所 京都大学化学 研究所 大陽日酸 (株)	特願 2017-023576	国内	2017/2/10	出願	フェノール誘導体の 製造方法	渡辺隆司 中村正治 高谷 光 福田健治他
6	京都大学生 存圏研究所 京都大学化学 研究所 大陽日酸 (株)	特願 2016-026230	国内	2016/2/15	国内 優先 主張 による みなし 取下	リグニンからのフェ ノール誘導体の抽出 方法	渡辺隆司 中村正治 高谷 光 福田健治他
7	京都大学生 存圏研究所 京都大学化学 研究所 大陽日酸 (株)	特願 2016-026231	国内	2016/2/15	国内 優先 主張 による みなし 取下	リグニンからのフェ ノール誘導体の抽出 方法	渡辺隆司 中村正治 高谷 光 福田健治他
8	日本化薬 (株) 京都大学	特願 2014-175464	国内	2014/8/29	国内 優先 主張 による みなし 取下	低分子リグニンの製 造方法	海 寶 篤 志 他
9	日本化薬 (株)京都大 学	特願 2015-036064	国内	2015/2/26	公開	低分子リグニンの製 造方法	海 寶 篤 志 他
10	日本化薬 (株)	特願 2015-126306	国内	2015/6/24	公開	変性リグニン、エポ キシ樹脂、およびそ の製造方法	海寶篤志 他
11	日本化薬 (株)	特願 2015-126307	国内	2015/6/24	公開	エポキシ樹脂、およ びその組成物	海寶篤志他
12	日本化薬 (株)、京都大 学	特願 2016-012355	国内	2016/1/26	出願	変性リグニン、エポ キシ樹脂、およびそ の製造方法	海寶篤志他
13	日本化薬 (株)、京都大 学	特願 2016-012356	国内	2016/1/26	出願	変性リグニン、エポ キシ樹脂、およびそ の製造方法	海寶篤志他
14	日本化薬(株)	特願 2016-112352	国内	2016/6/6	出願	エポキシ樹脂、エポ キシ樹脂組成物及び その硬化物	海寶篤志他
15	日本化薬 (株)	PCT/IB2016/000867	PCT	2016/06/22	公開	変性リグニン、エポ キシ樹脂、およびそ の製造方法	海寶篤志他
16	日本化薬(株)	特願 2017-082464	国内	2017/04/19	出願	リグニン由来のエポ キシ樹脂の製造方 法、リグニン由来の エポキシ樹脂、エポ	佐竹正充他

						キシ樹脂組成物及びその硬化物	
17	日本化薬(株)	特願 2017-082465	国内	2017/04/19	出願	リグニン由来のエポキシ樹脂の製造方法、リグニン由来のエポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物	佐竹正充他
	セルロース G						
1	独立行政法人産業技術総合研究所	特願 2014-092995		2014/4/28		ヒドロキシメチルフルフルールの合成方法	
2	独立行政法人産業技術総合研究所、ユニチカ株式会社	特願 2014-117020		2014/6/9		ヒドロキシメチルフルフルールの還元方法	
3	国立大学法人 京都大学、宇部興産株式会社	特願 2014-162288		2014/8/8		レブリン酸の製造方法	
4	宇部興産株式会社、独立行政法人産業技術総合研究所	特願 2015-026055		2015/2/13		レブリン酸エステルの製造方法	
5	国立大学法人 京都大学、宇部興産株式会社、住友ベークライト株式会社	特願 2014-158715	国内	2014/08/04	出願	バイオマス分解方法、糖類およびリグニン誘導体	前 一廣他
6	産業技術総合研究所、ユニチカ株式会社	特願 2015-143385	国内	2015/7/17	公開	メチルアミノ基を有する芳香族化合物又はフラン誘導体の製造法	川波 肇、チャタジーマヤ、石坂孝之、長尾育弘、小川佳代子、秋月 隆昌、伊藤 拓馬、望月学、小林亮介
7	宇部興産株式会社	特願 2015-224093	国内	2015/11/16	出願	γ -バレロラク톤の製造方法	山田敦士、山本祥史
	ユニチカ株式会社	特願 2015-236821	国内	2015/12/3	公開	ポリアミドおよびその成形体	小林 亮介、秋月隆昌、望月学、伊藤拓馬
8	ユニチカ株式会社	特願 2015-236822	国内	2015/12/3	公開	ポリアミドおよびその成形体	小林 亮介、秋月隆昌、望月学、伊藤

							拓馬
9	ユニチカ株式会社 産業技術総合研究所	特願 2015-246219	国内	2015/12/17	公開	フルフラール誘導体の製造方法	伊藤拓馬、 小林亮介、 望月学、秋 月隆昌（ユ ニチカ株式 会社） 川波肇
10	産業技術総合研究所 宇部興産株式会社	特願 2016-003101	国内	2016/1/9	出願	レブリン酸エステルの製造方法	根本耕司、 富永健一、 佐藤一彦、 山田敦士、 山本祥史
11	産業技術総合研究所 宇部興産株式会社	PCT/JP2016/52893	PCT	2016/2/1	出願	レブリン酸エステルの製造方法	根本耕司、 富永健一、 佐藤一彦、 山田敦士、 山本祥史
12	産業技術総合研究所 ユニチカ株式会社	特願 2016-233623	国内	2016/11/30	出願	フラン誘導体の製造方法	川波肇、小 川佳代子、 石坂孝之、 長尾育弘、 伊藤拓馬、 小林亮介、 秋月隆昌
13	産業技術総合研究所 ユニチカ株式会社	特願 2016-230846	国内	2016/11/29	出願	ビスアミノメチルフラン2塩酸塩及びその製造方法並びにビスアミノメチルフランの製造方法	川波肇、小 川佳代子、 石坂孝之、 長尾育弘、 伊藤拓馬、 小林亮介、 秋月隆昌
14	ユニチカ株式会社	特願 2016-237636	国内	2016/12/7	出願	ポリアミド	小林亮介、 秋月隆昌、 望月学、伊 藤拓馬
15	宇部興産株式会社	PCT/JP2016/076137	PCT	2016/9/6	出願	γ -バレロラク톤の製造方法	山田敦士、 山本祥史
	糖利用 G						
1	東京工業大学	特願 2014-261121		2014/12/24		アンヒドロ糖アルコールの製造方法	
2	旭硝子株式会社	特願 2014-238629		2014/11/26		3-ヒドロキシプロピオン酸の製造方法、および形質転換体	
3	東レ株式会社/産総研	PCT/ JP2015/081151	PCT	2015/11/05	出願	エンドキシラナーゼ変異体、バイオマス分解用酵素組成物及び糖液の製造方法	栗原宏征、 石川一彦他
4	旭硝子(株) 九州大学	PCT/ JP2015/083107	PCT	2015/11/25	出願	3-ヒドロキシプロピオン酸の製造方法、および形質転換体	田中崇之 他
5	国立大学法	特願	国内	2015/12/24	出願	アンヒドロ糖アル	横井俊之他

	人 東京工業大学	2015-251476				コールの製造方法	
6	三菱化学株式会社	特願 2016-022061	国内	2016/2/8	出願	アンヒドロ糖アル コールの製造方法	大越 徹他
7	東レ株式会社	特願 2016-070584	国内	2016/3/31	出願	(非表示)	小林 宏治 他
8	東レ株式会社	特願 2016-070690	国内	2016/3/31	出願	(非表示)	小林 宏治 他
9	旭硝子(株) 九州大学	特願 2016-159034	国内	2016/8/12	出願	3-ヒドロキシプロ ピオン酸の製造方 法、および形質転換 体	漆原 正浩 他
10	三菱化学株式会社	特願 2016-205226	国内	2016/10/19	出願	ジオール化合物の製 造方法	辻 秀人
11	東レ株式会社 産総研	特願 2017-032346	国内	2017/2/23	出願	(非表示)	村上 奈津 子、渡邊真 宏他
12	新潟薬科大学 三井化学 (株)	特願 2017-61572	国内	2017/03/27	出願	変異型 2-デオキシ シロ-イノソース合 成酵素	高久 洋 暁 他
13	東レ株式会社	PCT/ JP2017/013377	PCT	2017/3/30	出願	(非表示)	小林 宏治 他
14	東レ株式会社	PCT/ JP2017/013379	PCT	2017/3/30	出願	(非表示)	小林 宏治 他

2.2.2 論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年月
	リゲニン G					
1	A. Kaiho, M. Kogo, R. Sakai, K. Saito, T. Watanabe	Nippon Kayaku Co., Ltd. Kyoto University	In situ trapping of enol intermediates with alcohol during acid-catalysed depolymerisation of lignin in a nonpolar solvent	Green Chemistry (Royal Society of Chemistry) 2015, 17, 2780-2783	有	2015/3/12
2	Atsushi Kaihoa, Daniele Mazzarellaa, Masamitsu Satake, Makiko Kogoa, Ryo Sakaia and Takashi Watanabeb	Nippon Kayaku Co., Ltd. Kyoto University	Construction of the di(trimethylolpropane) cross linkage and the phenylanthralene structure coupled with selective β -O-4 bond cleavage for synthesizing lignin-based epoxy resins with a controlled glass transition temperature	Green Chemistry (Royal Society of Chemistry) 2016, 18, 6526-6535	有	2016/9/16
3	Kaori Saito, Atsushi Kaiho, Ryo Sakai, Hiroshi Nishimura, Hitomi Okada, Takashi Watanabe	Kyoto University Nippon Kayaku Co., Ltd.	Characterization of the Interunit Bonds of Lignin Oligomers Released by Acid-Catalyzed Selective Solvolysis of Cryptomeria japonica and Eucalyptus globulus Woods via Thioacidolysis and 2D-NMR	J. Agric. Food Chem.(ACS), 2016, 64 (48), 9152-9160	有	2016/11/3
	セルロース G					

1	M. Chatterjee, T. Ishizaka, H. Kawanami	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology	Selective hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5- Bis-(hydroxymethyl)-furan using Pt/MCM-41 in aqueous medium: A simple approach	Green Chemistry, 2014 , <i>16</i> , 4734-4739.	有	2014/08/20
2	M. Chatterjee, T. Ishizaka, H. Kawanami	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology	Reductive amination of furfural to furfurylamine using aqueous ammonia solution and molecular hydrogen: an environmentally friendly approach	Green Chemistry, 2016 , <i>18</i> , 487-496.	有	2015/08/24
3	K. Tominaga ¹ , K. Nemoto ¹ , Y. Kamimura ¹ , A. Yamada ² , Y. Yamamoto ² , K. Sato ¹	¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology ² Ube Industries, Ltd.	A practical and efficient synthesis of methyl levulinate from cellulosic biomass catalyzed by an aluminium-based mixed acid catalyst system	RSC Adv., 2016 , <i>6</i> , 65119-65124.	有	2016/07/04
4	Y. Muranaka ¹ , H. Nakagawa ¹ , I. Hasegawa ² , T. Maki ¹ , J. Hosokawa ¹ , J. Ikuta ³ , K. Mae ¹	¹ Kyoto University ² Kansai University ³ Ube Industries, Ltd.	Lignin-based resin production from lignocellulosic biomass combining acidic saccharification and acetone-water treatment	Chem. Eng. J., 2017 , <i>308</i> , 754-759.	有	2016/09/24
5	M. Chatterjee, T. Ishizaka, A. Chatterjee, H. Kawanami	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology	An efficient hydrogenation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in aqueous medium	Green Chemistry, 2017 , <i>19</i> , 1315-1326.	有	2017/01/16
	糖利用 G					
1	R. Otomo et al.	Tokyo Institute of Technology	Synthesis of Isosorbide from Sorbitol in Water over High-Silica Aluminosilicate Zeolites	Appl. Catal. A: Gen., 505(2015), pp28-35.	有	2015/7/26
2	横井俊之ら	東工大	ゼオライトベータを用いた糖類の変換	ゼオライト 33 (2016) pp12-18	無	2016/4/15
3	Masahiro Watanabe, Harumi Fukada, and Kazuhiko Ishikawa	(独)産業技術総合研究所	Construction of Thermophilic Xylanase and Its Structural Analysis	Biochemistry., 55(2016), pp4399-4409.	有	2016/7/13
4	Keiko Uechi, Saori Kamachi, Hironaga Akita, Shouhei Mine, Masahiro Watanabe	(独)産業技術総合研究所	Crystal structure of an acetyl esterase complexed with acetate ion provides insights into the catalytic mechanism	Biochem Biophys Res Commun., 477(2016), pp383-387.	有	2016/8/26
5	Akiko Suyama ¹ , Yujiro Higuchi ¹ , Masahiro	¹ Kyushu University ² Asahi	Journal of Bioscience and Bioengineering	In Press	有	Available online 15 May 2017

	Urushihara ² , Yuka Maeda ¹ , Kaoru Takegawa ¹	Glass Co., Ltd.				

2.2.3 その他外部発表

(a)学会発表・講演

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月
	前処理 G				
1	柳下立夫	産総研（広島）	糖化残渣中のリグニンの特性に及ぼす糖化前処理の影響	第 59 回リグニン討論会・福井	2014/9/11-12
	リグニン G				
1	村井威俊 他	住友ベークライト（株）	高温高圧水処理により得られるリグニンの熱硬化性材料への適用	第 65 回ネットワークポリマー講演討論会	2015/10/08
2	山森義之	住友ベークライト（株）	バイオリファイナリ技術の実用化動向：非可食バイオマスからフェノール系樹脂の開発	BioJapan 2015	2015/10/15
3	真柄謙吾、 久保智史、 池田努	森林総合研究所	ソーダ A Q 蒸解黒液中のヘミセルロースの分離	第 83 回紙パルプ研究発表会講演要旨集、83:139-140	2016.06.23
4	大代正和 他	日本化学機械製造株式会社 他	化学工業生産への適用を目指したマイクロ波化学プロセスの研究	分離技術会年会 2017	2017/5/26・27
5	T. Watanabe	Kyoto University	Biorefinery study to utilize whole cell wall components for 2nd generation biofuels and chemicals using microwave processing	MIE BIOFORUM 2014 – Lignocellulose Degradation and Biorefinery	2014/11/18-21
6	A. Kaiho ¹ , M. Kogo ¹ , R. Sakai ¹ , K. Saito ² , T. Watanabe ²	1Nippon Kayaku Co., Ltd. 2Kyoto University	Acid-catalyzed depolymerization of lignin by in situ trapping strategy of enol intermediates with alcohol in water-immiscible solvent	International Symposium on Wood Science 2015	2015/3/16-17
7	齋藤 香織 1、海賓篤志 2、酒井亮 2、岡田ひとみ 1、西村裕史 1、渡辺隆司 1	1京都大学 2日本化薬（株）	マイクロ波ソルボリシスにおけるリグニン単位間結合の構造解析	第65木材学会大会	2015/3/16-18
8	A. Kaiho ¹ , M. Kogo ¹ , R. Sakai ¹ , K. Saito ² , T. Watanabe ²	1Nippon Kayaku Co., Ltd 2Kyoto University	Acid-catalysed depolymerisation of lignin in a nonpolar solvent and synthesis of lignin-based epoxy resins	7th international conference on green and sustainable chemistry, 4th JACI/GSC symposium	2015/07/05-08
9	T. Watanabe	Kyoto University	Microwave processing of woody biomass for production of 2nd generation bioethanol and chemicals	5th International Conference on Biorefinery (ICBB-2015)	2015/08/10
10	A. Kaiho ¹ , M. Kogo ¹ , R.	1Nippon Kayaku Co.,	Thermodynamic properties of epoxy resins synthesized from	the International Symposium on	2015/09/09-11

	Sakai1, K. Saito2, T. Watanabe2	Ltd. 2Kyoto University	selective depolymerized lignin with acidic non-polar solvent	Wood, Fiber and Pulping Chemistry (18th ISWFPC)	
11	T. Watanabe	Kyoto University	Biorefinery study to utilize whole cell wall components for 2nd generation bioethanol and chemicals using microwave processing	2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)	2015/12/15
12	○齋藤香織 海寶篤志 酒井亮 岡田ひとみ 西村裕志 渡辺隆司	京都大学 日本化薬	マイクロ波ソルボリシスに より得られたリグニンオリ ゴマー中の単位間結合様式 の解析	第 6 6 木材学会大 会	2015/03/27-29
13	Atsushi Kaiho, Daniele Mazzarella, Makiko Kogo, Masamitsu Satake, Ryo Sakai, Takashi Watanabe	1Nippon Kayaku Co., Ltd. 2Kyoto University	CONTROL OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LIGNIN- BASED EPOXY RESIN BY SELECTIVE CHEMICAL MODIFICATION	4th Symposium on Biotechnology applied to Lignocelluloses	2016/6/19-22
	セルロース G				
1	長谷川 功、 澤西 伯幸、 村中 陽介、 前 一廣	京都大学	セルロースの 2 段処理によ るレブリン酸製造	化学工学会第 4 6 回秋季大会・九州 大学伊都キャンパ ス	2014/9/17
2	川波肇	産業技術総 合研究所	高温高压水を用いた木質バ イオマスからの HMF 合成	化学工学会第 4 6 回秋季大会・九州 大学伊都キャンパ ス	2014/9/19
3	Maya Chatterjee	産業技術総 合研究所	Rapid and effective hydrogenation of hydroxymethylfurfural in the presence of Pt/MCM-41 catalyst in an aqueous medium.	ISGC 2015 / International Symposium on Green Chemistry, La Rochelle, FRANCE	2015/5/6
4	川波肇	産業技術総 合研究所	Continuous effective conversion of woody chips to the HMF derivatives by using high-pressure and high- temperature water.	France-Canada- Japan Workshop 2015	2015/7/20
5	K. Tominaga ¹ , K. Nemoto ¹ , Y. Yamamoto ² , A. Yamada ² , K. Sato ¹	¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ² Ube Industries, Ltd.	A practical methyl levulinate synthesis from wood biomass using aluminium-based hybrid acid catalysts	Pacificchem 2015 (Hawaii, USA)	2015/12/15
6	富永 健一	産業技術総	触媒反応を基軸とした木質	15-2 エコマテリア	2015/10/16

		合研究所	バイオマスのリファイナー	ル研究会	
7	伊藤拓馬	ユニチカ株式会社	新規バイオマスポリマー (開発紹介)	高分子学会年次大会 (神戸国際展示場)	2016/5/25~26
8	K. Tominaga ¹ , K. Nemoto ¹ , Y. Kamimura ¹ , A. Yamada ² , Y. Yamamoto ² , K. Sato ¹	¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology ² Ube Industries, Ltd.	Cooperative acid catalyst systems for the efficient synthesis of methyl levulinate from wood biomass	International Symposium on Catalytic Conversions of Biomass(ISCCB 2016)	2016/6/29
9	根元 耕司 ¹ 、 上村 勇介 ¹ 、山本 祥史 ² 、 山田 敦士 ² 、 富永 健一 ¹ 、 佐藤 一彦 ¹	¹ 産業技術総合研究所 ² 宇部興産株式会社	非可食バイオマス資源からのレブリン酸エステル合成触媒の開発と実用化研究	高分子学会・エコマテリアル研究会	2017/3/3
10	Maya Chatterjee	産業技術総合研究所	An efficient hydrogenation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in aqueous medium	化学工学会 第82年会・芝浦工業大学 豊洲キャンパス	2017/3/6
11	川波 肇	産業技術総合研究所	グルコースまたはフルクトースから合成した HMF からビスアミノメチルフランの合成に関する研究	化学工学会 第82年会・芝浦工業大学 豊洲キャンパス	2017/3/6
12	根元 耕司 ¹ 、 上村 勇介 ¹ 、山本 祥史 ² 、 山田 敦士 ² 、 富永 健一 ¹ 、 佐藤 一彦 ¹	¹ 産業技術総合研究所 ² 宇部興産株式会社	非可食バイオマス原料からのレブリン酸エステル合成触媒の開発	石油学会ジュニア・ソサイアティ・第22回若手研究者のためのポスターセッション	2017/5/23
13	根元 耕司 ¹ 、 上村 勇介 ¹ 、山本 祥史 ² 、 山田 敦士 ² 、 富永 健一 ¹ 、 佐藤 一彦 ¹	¹ 産業技術総合研究所 ² 宇部興産株式会社	非可食バイオマスの高効率変換を可能にする革新的触媒の開発と実用化研究への橋渡し	高分子学会・エコマテリアル研究会	2017/7/21
14	富永 健一 ¹ 、 根元 耕司 ¹ 、 上村 勇介	¹ 産業技術総合研究所 ² 宇部興産株式会社	A straightforward synthesis of methyl levulinate from lignocellulose catalyzed by mixed-acid catalyst systems	4 th International Congress on Catalysis for Biorefineries, Catbior 2017, Lyon,	2017/12/11

	1、山本 祥史 ² 、 山田 敦士 ² 、 佐藤 一彦 ¹			France	
	糖利用 G				
1	植村 浩、 小木曾 真佐代、 Roman Holic、 Martina Garaiova	(独)産業技術総合研究所	分裂酵母 <i>S. pombe</i> でのリシノール酸生産に対するアシル-CoA 合成酵素の影響	48 回酵母遺伝学フォーラム	2015/8/31
2	陶山 明子、 竹川 薫	九州大学	代謝を改変した分裂酵母によるグルコースからの 3-ヒドロキシプロピオン酸高生産	48 回酵母遺伝学フォーラム	2015/8/31
3	陶山 明子、 竹川 薫	九州大学	代謝改変分裂酵母によるグルコースを炭素源とした 3-ヒドロキシプロピオン酸高生産	第 67 回日本生物工学会大会	2015/10/26
4	大友亮一ら	東京工業大学	ハイシリカゼオライトを用いたソルビトール脱水反応	2015 ゼオライト学会	2015/11/27
5	植村 浩	(独)産業技術総合研究所	石油資源に依存しない化成品原料としてのリシノール酸の分裂酵母による分泌生産系の開発	酵母細胞研究会	2015/11/27
6	植村 浩、 小木曾 真佐代、 Roman Holic、 Martina Garaiova	(独)産業技術総合研究所	分裂酵母 <i>S. pombe</i> のアシル-CoA 合成酵素 <i>lcf1</i> と <i>lcf2</i> のリシノール酸生産に対する影響の解析	第 38 回日本分子生物学会年会、第 88 回日本生化学会大会合同大会	2015/12/1
7	陶山 明子、 竹川 薫	九州大学	ピルビン酸代謝経路を強化した分裂酵母による 3-ヒドロキシプロピオン酸生産	49 回酵母遺伝学フォーラム	2016/9/9
8	渡邊真宏	(独)産業技術総合研究所	精密構造解析による酵素の高機能化	産総研／ライフサイエンス技術部会・反応分科会共催「産総研技術セミナー」	2016/11/17
9	渡邊真宏、 松沢智彦、 矢追克郎	(独)産業技術総合研究所	酵素改変技術をベースとする機能性糖類の生産ーバイオマス資源から有用な糖類への変換	産総研 材料・化学シンポジウム	2017/2/10

(b)新聞・雑誌等への掲載

番号	所属	タイトル	掲載誌名	発表年月
1		木質バイオマスから一気通貫で生産	化学工業日報	2013/9/17
2	日本製紙など	木材から化学品製造	日刊工業新聞	2014/1/8
3	住友ベークライト、三菱化学	木材から樹脂石油代替に道	日本経済新聞	2014/4/22
4	日本製紙	木質系バイオマス利用化学品生産プロ	化学工業日報	2014/5/12
5	三井化学	新規バイオ触媒の開発：バイオマスから有用化学品へ	触媒	2017/1/31

(c)プレス発表

番号	所属	タイトル	発表形式	発表年月
1	福井工業大学	東京大学が実施している NEDO 研究プロジェクトに本学が参画	大学 HP ニュース	2016/07/22

(d)その他（同様の形式で表を作成する）

特になし。

2.2.4 展示会への出展

番号	所属	展示会名	出展形式	開催年月日
1	三井化学他	バイオジャパン 2014	パネル、プレゼン	2014/10/15～17
2	事業者	国際ナノテクノロジー総合展	パネル、プレゼン	2015/01/28～30
3	日本化学機械製造株式会社	INCHEM TOKYO 2015	パネル、パンフレット	2015/11/25～27
4	三井化学他	Nanotech Japan2017	パネル	2017/2/15～17

2.2.5 受賞

番号	所属・氏名	タイトル	受賞名	受賞年月日
1	プロジェクト		Nano tech 大賞プロジェクト賞（グリーンナノテクノロジー部門）	2015/01/30
2	産業技術総合研究所・根本 耕司	非可食バイオマス資源からのレブリン酸エステル合成触媒の開発と実用化研究	ポスター賞（高分子学会・エコマテリアル研究会）	2017/3/3

2.2.6 フォーラム等

特になし。

VI. 参考文献

1.研究開発項目①（助成事業）

1.1「植物イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発」

なし

1.2「非可食性バイオマス由来フルフラール法 THF 製造技術開発」

1.2.1 ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造

書籍名：Sugar series,13 著者：KARL J. ZEITSCH

the chemistry and technology of furfural and its many by-products,
p. 55 10. 7. 2

1.2.2 フルフラールからの THF 製造

なし

2.研究開発項目②（委託事業）

2.1「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」

なし

2.2「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」

2.2.2.2 ソーダ（AQ）蒸解

1) SVEN A. RYDHOLM、Pulping Processes、INTERSCIENCE PUBLISHERS NEW YORK、1965、P.590

2) PER TOMAN、THE LIGNOBOOST PROCESS、CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY、44(1-3)、53-58(2010)

3) 独立行政法人森林総合研究所、林野庁委託事業 平成 24 年度森林整備効率化支援機械開発事業のうち「木質バイオマスの大規模利用技術の開発」、平成 25 年 3 月
<http://www.ffpri.affrc.go.jp/pubs/various/documents/mokushitsu-biomass.pdf>

2.2.3.1 エンプラ用モノマー

表 III-3.4.2.1-○：Xian-Long Du, Lin He, She Zhao, Yong-Mei Liu, Yong Cao, He-Yong He, Kang-Nian Fan、Hydrogen-Independent Reductive Transformation of Carbohydrate Biomass into g-Valerolactone and Pyrrolidone Derivatives with Supported Gold Catalysts、Angew. Chem. Int. Ed.、2011、50、7815-7819

「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発」基本計画

材料・ナノテクノロジー部

1. 研究開発の目的・目標・内容

(1) 研究開発の目的

①政策的な重要性

我が国の化学品の大半は石油由来の原料から製造されており、現状では石油消費量の約23%を原料として使用する等、化学産業は化石資源を大量に消費している。さらに、我が国の化学品の製造では、産業部門全体の約13%、日本全体の約5%のCO₂を排出している。

一方、世界的に石油消費量が拡大する中、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスク、CO₂排出量の増大に伴う温暖化問題に直面しており、化学品製造の革新的イノベーションの実現により、こうした課題を乗り越えていくことが急務となっている。将来的に石油資源の供給リスクを克服し、かつ、持続可能な低炭素社会を実現していくためには、再生可能な原料である非可食性バイオマスの利用等、様々な非石油由来原料への転換が必要である。

②世界の取組状況

このような背景から、非石油由来原料として、非可食性バイオマスを活用した化学品製造プロセス開発が世界的に活発化してきている。例えば、米国において、平成12年頃から木皮由来フェノールからの木材接着剤の開発等の非可食性バイオマス由来の化学品製造が検討されている。またヨーロッパにおいて、平成20年頃から木材の前処理技術の開発や、木質系バイオマス複合材の開発等の非可食性バイオマス由来の化学品製造が検討されている。

③我が国の状況

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（以下、「NEDO」という。）では「グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発」において平成21年度から平成24年度まで、非可食性バイオマスの利活用による化学品製造プロセスを開発した。このプロジェクトにおいては、例えば、木質系バイオマスから抽出したリグニンを活用したリグニン樹脂の開発等、非可食性バイオマスから得られるセルロース、ヘミセルロース、リグニン等を個別に活用する化学品製造プロセスの基盤技術開発を推進した。

④本事業の狙い

国内においては、非可食性バイオマスからの化学品製造プロセス開発は、これまでに、基盤技術開発が進められているものの実用化に達しているものは少ない。

したがって、このような開発を促進し、早期の実用化を加速することは、石油枯渇等の原料リスクを早期に低減するために重要である。

また、再生可能な原料である非可食性バイオマスを利用した省エネルギーな化学品製造プロセスの実現は、二酸化炭素の排出量削減につながり、持続可能な低炭素社会を実現するために、重要である。

そこで、本プロジェクトでは研究開発項目①として、前処理技術が簡易で、早期実用化が期待できる、草本系バイオマス等の非可食性バイオマスから化学品までの一貫製造のための実用化技術の開発を助成事業により実施する。

一方、非可食性バイオマスのうち木質系バイオマスは、原料調達面で安定的に大量入手の可能性があるため、その活用は重要である。しかしながら、その実用化には、石油由来化学品に対してコスト競争力が必要であり、木質系バイオマスから得られるセルロース、ヘミセルロース、リグニンの三成分を無駄なく有効活用できるプロセス等の開発が重要である。また、木質系バイオマスの利用においては前処理技術の難易度が高い等、多くの開発要素が残されている。

そこで、研究開発項目②として、実験室レベルでの前処理技術や有効成分を無駄なく活用するプロセスの要素技術開発、それらの要素技術を活用した一貫製造プロセスの構築、実験室レベルからベンチスケールへのスケールアップ技術の開発等、実用化までに時間を要する木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセス開発を、委託により実施する。

本プロジェクトは、非可食性バイオマスの特徴を生かしやすいポリアミドといった高性能プラスチック等の高付加価値品を主なターゲットとし、非可食性バイオマス原料への転換を目指す。

また、新しい材料として多様な応用が期待されるセルロースナノファイバー（以下、「CNF」という。）については、実用化や普及を加速し支援するため、信頼性向上や原料供給・品質管理を強化する必要があり、安全性評価手法の開発や木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価を実施する。

（２）研究開発の目標

①アウトプット目標

非可食性バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスを構築し、石油由来化学品と比較して、性能が同等以上かつコスト競争力のある化学品を開発する。

研究開発項目ごとの目標については、別紙にて定める。

②アウトカム目標

上記アウトプット目標を達成することにより、非可食性バイオマスへの原料転換による石油枯渇等のリスク低減に資する。木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセス

を確立し、石油由来化学原料の使用量削減と、化学品製造プロセスでの消費エネルギー削減により、2030年までにCO₂排出量年間118万トンの削減、年間1,932億円の市場獲得を目指す。

(3) 研究開発の内容

上記目標を達成するために以下の研究開発項目について、開発を行う。

それぞれの研究開発項目の具体的な開発内容は、別紙の研究開発計画の通りとする。

【研究開発項目】

[助成事業（助成率：2/3以内）]

① 非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発

[委託事業]

② 木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発

(1) セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発

(1) - 1 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発

(1) - 2 CNF安全性評価手法の開発

(1) - 3 木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価

(2) 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発

2. 研究開発の実施方式

(1) 研究開発の実施体制

プロジェクトマネージャー（PM）にNEDO材料・ナノテクノロジー部 佐々木 健一を任命して、プロジェクトの進行全体を企画・管理や、そのプロジェクトに求められる技術的成果及び政策的効果を最大化させる。

NEDOが、単独ないし複数の原則、本邦の企業、大学等の研究機関（原則、本邦の企業等で日本国内に研究開発拠点を有していること。なお、国外の企業等（大学、研究機関を含む）の特別の研究開発能力、研究施設等の活用または国際標準獲得の観点から国外企業等との連携が必要な部分を、国外企業等との連携により実施することができる。）から公募によって研究開発実施者を選定する。

研究開発項目①については、助成事業として実施し、研究開発項目②については、実用化まで長期間を要するハイリスクな基盤的技術に対して、産学官の複数事業者が互いのノウハウ等を持ちより協調して実施する事業であるため、委託事業として実施する。

なお、各実施者の研究開発資源を最大限に活用し、効率的かつ効果的に研究開発を推進する観点から、NEDOが選定した研究開発責任者（プロジェクトリーダー：PL）とし

て京都大学 教授 前一廣 氏の下で、各実施者が、それぞれの研究テーマについて研究開発を実施する。

(2) 研究開発の運営管理

研究開発全体の管理・執行に責任を有するNEDOは、経済産業省及び研究開発実施者と密接な関係を維持しつつ、本事業の目的及び目標に照らして適切な運営管理を実施する。具体的には、必要に応じて設置されるプロジェクト推進委員会等における外部有識者の意見を運営管理に反映させる他、随時、プロジェクトの進捗について報告を受けること等により進捗の確認及び管理を行うものとする。また、必要に応じて、ユーザーとの連携を促す等、成果の早期達成が可能になるよう努める。早期実用化が可能と認められた研究開発については、期間内であっても研究を完了させ、実用化へ向けた実質的な研究成果の確保と普及に努める。NEDOは、「革新的触媒による化学品製造プロセス技術開発プロジェクト」の下で実施する経済産業省の事業と、進捗状況や課題・成果等について必要に応じて情報共有等を行うなど、連携について検討するものとする。

3. 研究開発の実施期間

本研究開発の期間は、以下の通りとする。なお、社会的な要請、緊急性を勘案して、研究実施期間を変更する場合もある。

研究開発項目①については、平成 25 年度から最長 4 年間、実施する。

研究開発項目② (1) - 1、② (2) については、平成 25 年度から最長 7 年間、実施する。

研究開発項目② (1) - 2、② (1) - 3 については、平成 29 年度から最長 3 年間、実施する。

4. 評価に関する事項

NEDOは、(1) 事業の位置付け・必要性、(2) 研究開発マネジメント、(3) 研究開発成果、(4) 実用化・事業化に向けての見通し及び取り組みの 4 つの評価項目について、外部有識者による中間評価及び事後評価を実施する。

中間評価は、研究開発項目② (1) - 1 及び② (2) を評価の対象とし、平成 27 年度及び平成 29 年度に実施する。事後評価は、研究開発項目①及び②を対象とし、研究開発項目①については平成 29 年度に、研究開発項目②については、平成 32 年度に実施する。

なお、中間評価等の結果を踏まえ必要に応じてプロジェクトの加速・縮小・中止、及び助成事業への移行等の見直しを迅速に行う。評価の時期については、当該研究開発に係る技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況に応じて、前倒しする等、適宜見直すものとする。

5. その他の重要事項

(1) 研究成果の取扱い

①成果の普及

研究開発実施者は、研究成果を広範に導入・普及するように努めるものとする。また、NEDOは、研究開発実施者による研究成果の広範な普及・導入を促進する。

②標準化等との連携

得られた研究開発の成果については、標準化等との連携を図るため、標準案の提案等を必要に応じて実施する。

③知的財産権の帰属

研究開発項目②の委託研究開発の成果に関わる知的財産権については、「国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構新エネルギー・産業技術業務方法書」第25条の規定等に基づき、原則として、すべて委託先に帰属させることとする。

④知財マネジメントに係る運用

「NEDOプロジェクトにおける知財マネジメント基本方針」を適用する。

(2) 基本計画の変更

NEDOは、研究開発内容の妥当性を確保するため、社会・経済的状況、国内外の研究開発動向、政策動向、評価結果、研究開発費の確保状況、当該研究開発の進捗状況等を総合的に勘案し、達成目標、実施期間、研究開発体制、新規テーマの追加等、基本計画の見直しを弾力的に行うものとする。

(3) 根拠法

本プロジェクトは国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法第十五条第一号ニ及び第三号に基づき実施する。

6. 基本計画の改訂履歴

平成25年5月、制定。

平成26年3月、根拠法変更に伴う修正

平成29年2月、研究開発項目②(1)－2及び研究開発項目②(1)－3の追加

(別紙) 研究開発計画

研究開発項目①「非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発」[助成事業
(助成率：2／3以内)]

1. 研究開発の必要性

国内において、非可食性バイオマスからの化学品製造プロセスの開発は、これまでに基盤技術開発が進められているものの、実用化に達しているものは少ない。したがって、このような開発を促進し、早期の実用化を加速することは、石油枯渇等の原料リスクを低減する上で重要である。また、再生可能な原料である非可食性バイオマスを利用した省エネルギーな化学品製造プロセスの実現は、二酸化炭素の排出量削減につながり、持続可能な低炭素社会を実現する上で重要である。

このため、前処理技術が簡易で早期実用化が期待できる草本系バイオマス等については、化学品までの一貫製造のための実用化技術を開発する必要がある。

2. 研究開発の具体的内容

前処理技術が簡易で、早期実用化が期待できる草本系バイオマス等の非可食性バイオマスから高性能プラスチック等の化学品までを一貫製造するための実用化技術（低コスト化、スケールアップを実現するためのプロセス技術等）を開発する。その技術を活用し、ベンチスケール（1バッチで得られる化学品の取得量が1キログラム程度）での非可食性バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスを開発する。

開発する化学品は、主に非可食性バイオマスの特徴を生かしやすいポリアミドといった高性能プラスチック等の高付加価値品とする。

3. 達成目標

【最終目標】

一貫製造するための実用化技術（低コスト化、スケールアップを実現するためのプロセス技術等）を開発する。

その知見を活用し、最終的に、非可食性バイオマスから最終化学品までのベンチスケールでの一貫製造プロセスを実証する。

開発した一貫製造プロセスの収率、性能、設備投資や生産性等の実験結果を踏まえ、一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があることを示す。

研究開発項目②「木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発」[委託事業]

1. 研究開発の必要性

国内において、非可食性バイオマスからの化学品製造プロセスの開発は、これまでに基盤技術開発が進められているものの、実用化に達しているものは少ない。したがって、このような開発を促進し、早期の実用化を加速することは、石油枯渇等の原料リスクを低減する上で重要である。また、再生可能な原料である非可食性バイオマスを利用した省エネルギーな化学品製造プロセスの実現は、二酸化炭素の排出量削減につながり、持続可能な低炭素社会を実現する上で重要である。

非可食性バイオマスのうち木質系バイオマスは、原料調達面で安定的に大量入手の可能性がある点から、その活用は重要である。しかしながら、その実用化にあたっては石油由来化学品に対するコスト競争力が必要であり、木質系バイオマスから得られるセルロース、ヘミセルロース、リグニンの三成分を無駄なく有効活用できるプロセス等の開発が求められている。

さらに、CNFの実用化に向けた信頼性向上や品質管理のために、CNF安全性評価手法の開発や木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価の実施が必要である。

2. 研究開発の具体的内容

(1) セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発

(1) - 1 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発

想定される木質系バイオマスからCNFを活用した化学品までの一貫製造プロセス構築に必要な、木質系バイオマスに含まれる成分分離技術や、化学的変換技術等による成分の有効活用可能な化学品製造プロセス等の主要な要素技術について、技術的実現可能性や、想定される一貫製造プロセスから得られる化学品の目標収率の達成可能性等のコスト競争力を十分調査する。

その上で、有効成分分離技術や化学品製造プロセス等の要素技術について、実験室レベルでの要素技術を開発する。

次に、その要素技術を活用し、現在の石油由来化学品と比較して、コスト競争力がある木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスを実験室レベルで開発する。

最終的に、実験室レベルの一貫製造プロセスの知見を活用し、一貫製造プロセスの量産化に向けた技術を開発し、ベンチスケール（1バッチで得られる化学品の取得量が1キログラム程度）で、現在の石油由来化学品と比較して、コスト競争力があることを実証する。

開発する化学品とは、主に非可食性バイオマスの特徴を生かしたCNF樹脂複合体等とする。

(1) - 2 CNF 安全性評価手法の開発

CNF の分析及び有害性試験手法の開発、CNF の排出・暴露評価手法の開発を実施する。

CNF の分析及び有害性試験手法の開発では、CNF の単糖化等の手法による生体への取り込みの把握に必要なレベルの CNF を検出・定量する手法の確立、気管内投与試験のための CNF 試料調製手法及び投与手法の開発、皮膚細胞モデルを使用した CNF の皮膚透過性試験手法の開発を行う。

CNF の排出・暴露評価手法の開発では、CNF 粉体及び CNF 応用製品の製造・使用・廃棄プロセス等における CNF の排出・暴露可能性を現場調査や模擬試験により評価手法を開発する。

なお、研究開発項目②(1) - 1 とサンプルの提供等を行い連携を図る。

(1) - 3 木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価

木質系バイオマスの特性解析、パルプ特性解析、CNF 特性解析、CNF 用途適正評価、CNF 原料評価手法の開発を実施する。

木質系バイオマスの特性解析では、主要な林業樹種について、CNF 原料である木質系バイオマスの物理特性及び化学特性を解析する。

パルプ特性解析では、主要な林業樹種について、樹種、樹木の部位等の異なるそれぞれの原料について、クラフト法、ソーダ AQ 法によりパルプ化し、パルプ性能評価、解繊性の分析を行う。

CNF 特性解析では、上記で製造したパルプについて、疎水化変性法による CNF 製造及び特性解析、親水性 CNF の製造及び特性解析を行う。

CNF 用途適正評価では、疎水性 CNF 及び親水性 CNF について用途適正評価を行う。具体的には、疎水性 CNF については、樹脂とのコンポジットの物性を評価する。また、親水性 CNF については、増粘性特性、フィルター性等について明らかにする。

CNF 原料評価手法の開発では、上記の主要樹種の樹種別、部位別に得られた木質系バイオマスの材質特性、パルプ特性、CNF 特性、用途適正評価により得られた結果を総合的に解析し、CNF 製造メーカーが用途に応じて効率的に高機能 CNF を製造できるような原料評価手法を開発する。

なお、研究開発項目②(1) - 1 とサンプルの提供等を行い連携を図る。

(2) 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発

想定される木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセス構築に必要な、木質系バイオマスに含まれるセルロース、ヘミセルロース、リグニン等の、加水分解処理、水熱処理、爆砕処理方法等による有効成分分離技術や、化学的や生物的変換技術等による三成分の有効活用可能な化学品製造プロセス等の主要な要素技術について、技術的実現可能性や、想定される一貫製造プロセスから得られる化学品の目標収率の達成可能性等のコスト

競争力を十分調査する。

その上で、有効成分分離技術や化学品製造プロセス等の要素技術について、実験室レベルでの要素技術を開発する。

次に、その要素技術を活用し、現在の石油由来化学品と比較して、コスト競争力がある木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスを実験室レベルで開発する。

最終的に、実験室レベルの一貫製造プロセスの知見を活用し、一貫製造プロセスの量産化に向けた技術を開発し、ベンチスケール（1バッチで得られる化学品の取得量が1キログラム程度）で、現在の石油由来化学品と比較して、コスト競争力があることを実証する。開発する化学品とは、主に非可食性バイオマスの特徴を生かしやすいポリアミドといった高性能プラスチック等の高付加価値品とする。

3. 達成目標

【平成27年度末目標】

(1) セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発

(1) - 1 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発

想定される木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセス構築に向けた実験室レベルの要素技術を開発する。

開発した要素技術から得られる化学品の収率、性能等の実験結果を踏まえ、想定される一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があるとの見通しを得る。

(2) 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発

想定される木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセス構築に向けた実験室レベルの要素技術を開発する。

開発した要素技術から得られる化学品の収率、性能等の実験結果を踏まえ、想定される一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があるとの見通しを得る。

【平成29年度末目標】

(1) セルロースナノファイバーを活用した化学品一貫製造プロセスの開発

(1) - 1 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発

コスト競争力の見通しが得られた要素技術を活用し、木質系バイオマスから最終化学品までの実験室レベルでの一貫製造プロセスを実証する。

開発した一貫製造プロセスから得られる化学品の収率、性能等の実験結果を踏まえ、一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があることを示す。

(2) 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発

コスト競争力の見通しが得られた要素技術を活用し、木質系バイオマスから最終化学品までの実験室レベルでの一貫製造プロセスを実証する。

開発した一貫製造プロセスから得られる化学品の収率、性能等の実験結果を踏まえ、一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があることを示す。

【最終目標】

(1) セルロースナノファイバーを活用した化学品一貫製造プロセスの開発

(1) - 1 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発

平成29年度までに開発した実験室レベルの一貫製造プロセスの知見を活用し、量産化に向けた技術を開発し、ベンチスケールで一貫製造プロセスを実証する。

開発した一貫製造プロセスから得られる化学品の収率、性能等に加えて、設備投資や生産性等の実験結果を踏まえ、一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があることを示す。具体的には、製造コストを1,300円/kgまで低減する。

(1) - 2 CNF 安全性評価手法の開発

CNFの分析及び有害性試験手法の開発では、平成30年度までに開発したCNFの単糖化等の手法による生体への取り込みの把握に必要なレベルのCNFを検出・定量する手法、気管内投与試験のためのCNF試料調製手法及び投与手法、皮膚細胞モデルを使用したCNFの皮膚透過性試験手法について、手法と適用事例をとりまとめた手順書等を策定する。

CNFの排出・暴露評価手法の開発では、CNF粉体及びCNF応用製品の製造・使用・廃棄プロセス等におけるCNFの排出・暴露可能性を現場調査や模擬試験により評価し、確立した計測手法と評価事例をとりまとめた手順書等を策定する。

これら手法について、国際的な機関(OECD、ISO等)の動向を的確に把握し、国際標準化へ向けた取り組みを行っている経済産業省の担当課等、日本の窓口機関と連携し、データ提供等を行う。

(1) - 3 木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価

スギ、ヒノキ、カラマツ、広葉樹、タケ等を対象にした木質系バイオマスを原料として、木質系バイオマスの特性解析、パルプ特性解析、CNF特性解析、CNF用途適正評価により得られた結果を総合的に解析し、CNF製造メーカーが用途に応じて効率的に高性能CNFを製造できるような原料評価手法を確立する。

木質系バイオマスの特性評価の成果はweb等に公開し、展示会・説明会で説明する。

(2) 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発

平成29年度までに開発した実験室レベルの一貫製造プロセスの知見を活用し、量産化に向けた技術を開発し、ベンチスケールで一貫製造プロセスを実証する。

開発した一貫製造プロセスから得られる化学品の収率、性能等に加えて、設備投資や生産性等の実験結果を踏まえ、一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があることを示す。具体的には、木質バイオマスから抽出する主要3成分の総合収率70%を達成する。

事前評価書

	作成日	平成25年4月4日
1. プロジェクト名	非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発	
2. 推進部署名	電子・材料・ナノテクノロジー部	
3. プロジェクト概要（予定）		
(1) 概要		
1) 背景		
<p>我が国の化学品の大半は石油由来の原料から製造されており、現状では石油消費量の約23%を原料として使用する等、化学産業は化石資源を大量に消費している。さらに、我が国の化学品の製造では、産業部門全体の約13%、日本全体の約5%のCO₂を排出している。</p> <p>一方、世界的に石油消費量が拡大する中、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスク、CO₂排出量の増大に伴う温暖化問題に直面しており、化学品製造の革新的イノベーションの実現により、こうした課題を乗り越えていくことが急務となっている。将来的に石油資源の供給リスクを克服し、かつ、持続可能な低炭素社会を実現していくためには、非可食性バイオマスの利用等、様々な非石油由来原料への転換が必要である。</p> <p>このような背景から、非石油由来原料として、非可食性バイオマスを活用した化学品製造プロセス開発が世界的に活発化してきている。例えば、米国において、平成12年頃から木皮由来フェノールからの木材接着剤の開発等の非可食性バイオマス由来の化学品製造が検討されている。またヨーロッパにおいて、平成20年頃から木材の前処理技術の開発や、木質系バイオマス複合材の開発等の非可食性バイオマス由来の化学品製造が検討されている。</p> <p>独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（以下、「NEDO」という。）では「グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発」において平成21年度から平成24年度まで、非可食性バイオマスの利活用による化学品製造プロセスを開発した。このプロジェクトにおいては、例えば、木質系バイオマスから抽出したリグニンを活用したリグニン樹脂の開発等、非可食性バイオマスから得られるセルロース、ヘミセルロース、リグニン等を個別に活用する化学品製造プロセスの基盤技術開発を推進した。</p>		
2) 目的		
<p>国内においては、非可食性バイオマスからの化学品製造プロセス開発は、これまでに基盤技術開発まで進められているものの実用化に達しているものは少ない。したがって、このような開発を促進し、早期の実用化を加速することは、石油枯渇リスクを早期に低減するために重要である。</p> <p>そこで、本プロジェクトでは研究開発項目①として、前処理技術が簡易で、早期実用化が期待できる、草本系バイオマス等の非可食性バイオマスから化学品までの一貫製造のための実用化技術の開発を助成事業により実施する。</p> <p>一方、非可食性バイオマスのうち木質系バイオマスは、原料調達面で安定的に大量入手の可能性があるので、その活用は重要である。しかしながら、その実用化には、石油由来化学品に対してコスト競争力が必要であり、木質系バイオマスから得られるセルロース、ヘミセ</p>		

ルロース、リグニンの三成分を無駄なく有効活用できるプロセス等の開発が重要である。また、木質系バイオマスの利用においては前処理技術の難易度が高い等、多くの開発要素が残されている。

そこで、研究開発項目②として、実験室レベルでの前処理技術や有効成分を無駄なく活用するプロセスの要素技術開発、それらの要素技術を活用した一貫製造プロセスの構築、実験室レベルからベンチスケールへのスケールアップ技術の開発等、実用化までに時間を要する木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセス開発を、委託により実施する。

本プロジェクトは、非可食性バイオマスの特徴を生かしやすいポリアミドといった高性能プラスチック等の高付加価値品を主なターゲットし、非可食性バイオマスへの原料転換を目指す。また、これによる石油枯渇等のリスク低減をアウトカム目標とする。

3) 実施内容

本研究開発では、上記目標を達成するために以下の研究開発項目について、実施する。

【研究開発項目】

[助成事業（助成率：2/3以内）]

①非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発

[委託事業]

②木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発

(2) 規模 平成25年度予算（一般）7.5億円（委託、助成2/3以内）

(3) 期間 平成25年度～31年度（7年間）

研究開発項目① 最長4年、研究開発項目② 最長7年

4. 評価内容

(1) プロジェクトの位置付け・必要性について

1) NEDOプロジェクトとしての妥当性

非可食性バイオマスから化学品を製造するには、全工程をカバーする業界横断的な連携が必要である。また、プロジェクト実施にあたっては、企業だけでは成しえない難易度の高い要素技術の開発等を大学・公的研究機関の協力が必要である。以上のことから、民間企業単独では成しえず、また、中長期的視点において、特に内外の資源・環境問題の解決にも貢献する点から、NEDOが実施することは妥当である。

2) 目的の妥当性

我が国の化学品の大半は石油由来の原料から製造されており、現状では石油消費量の約23%を原料として使用する等、化学産業は化石資源を大量に消費している。さらに、我が国の化学品の製造では、産業部門全体の約13%、日本全体の約5%のCO₂を排出している。

一方、世界的に石油消費量が拡大する中、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスク、CO₂排出量の増大に伴う温暖化問題に直面しており、化学品製造の革新的イノベーションの実

現により、こうした課題を乗り越えていくことが急務となっている。将来的に石油資源の供給リスクを克服し、かつ、持続可能な低炭素社会を実現していくためには、非可食性バイオマスの利用等、様々な非石油由来原料への転換が必要である。

このような状況の中、非可食性バイオマスから化学品までの実用レベルの製造プロセスを開発し、石油枯渇等のリスクを低減するという本プロジェクトの目的は妥当である。

(1) プロジェクトの位置付け・必要性についての総合的評価

川上から川下の業界横断的な連携、及び、技術的な難易度も高く産官学の連携が必要であり、また、我が国の化学品製造に対する将来的な石油枯渇等のリスク低減対策として大きな貢献が期待できるため、NEDOプロジェクトとして妥当である。

(2) プロジェクトの運営マネジメントについて

1) 成果目標の妥当性

非可食性バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスを構築し、石油由来化学品と比較して、性能が同等以上かつコスト競争力のある化学品を開発する。

研究開発項目①では、前処理技術が簡易で、早期実用化が期待できる、草本系バイオマス等の非可食性バイオマスから化学品までの一貫製造のための実用化技術の開発を進める。

研究開発項目②では、前処理技術の難易度が高い等、多くの開発要素が残されており、実用化までに時間を要する木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセス開発を実施する。

石油由来化学品と比較して、性能が同等以上かつコスト競争力のある化学品の開発を目指すことで、非可食性バイオマスへの原料転換による石油枯渇リスク低減が期待できるため、目標として妥当である。

2) 実施計画の想定と妥当性

研究開発項目①の草本系バイオマス等の非可食性バイオマスから化学品までの一貫製造のための実用化技術の開発は、前処理技術が簡易で、早期実用化が期待できるため、最長4年の助成事業として進めることは妥当である。

研究開発項目②の木質系バイオマスから最終化学品までの一貫製造プロセス構築は、前処理技術の難易度が高い等、多くの開発要素が残されており、開発に長時間を有するハイリスクな技術開発であり、最長7年の委託事業として実施することは妥当である。

3) 評価実施の想定と妥当性

研究開発項目①については、4年以内の比較的短期の事業のため、事業開始から4年後に事後評価を行う。

研究開発項目②については、7年間の長期の事業のため、事業開始後3年目および5年目に中間評価、事業終了後に事後評価を行う。

4) 実施体制の想定と妥当性

原料確保や前処理技術に関する知見を豊富に有する川上側の企業と、非可食バイオマスから得られる中間体から最終化学品への誘導に関し豊富な知見を有する川下側の企業との連携による一貫プロセス構築を想定しており、開発見通しは十分ある。また、公的機関の参画も想定しており、実施体制としては、妥当である。

5) 実用化・事業化戦略の想定と妥当性

非可食性バイオマスの特徴を生かしやすいポリアミドといった高性能プラスチック等の高付加価値品を主なターゲットとし、石油由来化学品と比較して、性能が同等以上かつコスト競争力のある化学品の開発を目指す。これにより、早期石油枯渇リスク低減が期待でき、実用化戦略として妥当である。

6) 知財戦略の想定と妥当性

共同実施を行う企業間での合意を想定している。

7) 標準化戦略の想定と妥当性

国際標準化については、プロジェクト内での標準化活動は想定していない。バイオプラスチックの認証等の動向は随時確認する。

(2) プロジェクトの運営マネジメントについての総合的評価

石油由来化学品と比較して、性能が同等以上かつコスト競争力のある化学品の開発を目指すことで、非可食性バイオマスへの原料転換による石油枯渇リスク低減が期待できるため、目標として妥当である。また、川上から川下企業との連携、および、産官学の連携による、開発見通しが十分ある体制を想定しており、妥当である。

(3) 成果の実用化・事業化の見通しについて

1) プロジェクト終了後における成果の実用化・事業化可能性

本プロジェクトで開発する最終化学品として、ポリアミドといった高性能プラスチック等の高付加価値品を想定しており、実用化ターゲットは明確である。プロジェクト終了時には、非可食性バイオマスから最終化学品までの一貫製造プロセス技術が得られ、石油由来化学品と比較して性能やコスト競争力のある化学品開発の目処が得られるため、実用化の可能性は十分ある。

プロジェクト終了後、プロジェクトの知見を生かし、パイロットスケールなどの検討に移行し、3年～5年程度を目処に、実生産の開始を想定している。

2) 成果の波及効果

本分野における主要企業、大学等の技術者の参画による実用レベルの技術開発を通じて、本分野における人材育成が期待できる。

プロジェクトの成果として得られる中間体から誘導される最終化学品として、プラスチック以外の様々な化学品への応用が期待できる。

(3) 成果の実用化・事業化の見通しについての総合的評価

本プロジェクトで開発する最終化学品として、ポリアミドといった高性能プラスチック等の高付加価値品を想定する等、実用化のターゲットは明確である。また、プロジェクト終了時には、原料から最終化学品までの一貫製造プロセス技術が得られ、石油由来化学品と比較して性能やコスト競争力のある化学品開発の目処が得られるため、実用化の可能性は十分ある。

「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発 基本計画（案）」に対するパブリックコメント募集の結果について

平成 25 年 6 月 5 日

NEDO 電子・材料・ナノテクノロジー部

NEDO POST 3 において標記基本計画（案）に対するパブリックコメントの募集を行いました結果をご報告いたします。
みなさまからのご協力を頂き、ありがとうございました。

1. パブリックコメント募集期間

平成 25 年 4 月 8 日～平成 25 年 4 月 22 日

2. パブリックコメント投稿数＜有効のもの＞

計 2 件（以下、項目ごとに分類し記載しております）

3. パブリックコメントの内容とそれに対する考え方

ご意見の概要	ご意見に対する考え方	基本計画への反映
全体について		
[意見 1] 日本の資源の状況を考えれば、化石資源代替技術を保有する意義は大きく、その実用化に向けた取り組みは、国家プロジェクトとして実施すべきである。	[考え方と対応] プロジェクトの目的への賛同のご意見大変ありがとうございました。	[反映の有無と反映内容] 特になし。
[意見 2] バイオマスは石油に比べて精製に手間がかかり、大規模で展開するにも制約が多いなどから、これまで事業化されたものは少ない。これまでの同様の研究開発による成果を生かしたプロジェクトになることを期待する。	[考え方と対応] ご指摘の通り、コストや原料入手が実用化への課題の一つであり、本プロジェクトはその点を考慮し、原料から化学品までの一貫製造プロセスの開発を目標としております。	[反映の有無と反映内容] 特になし。
[意見 3] 将来の環境、そして日本の技術立国としての存在感のためにも本プロジェクトの推進は重要。	[考え方と対応] プロジェクトの推進への賛同のご意見大変ありがとうございました。	[反映の有無と反映内容] 特になし。

その他		
[意見 1]	[考え方と対応]	[反映の有無と反映内容]
バイオマス利用について、技術面以外での国の推進策と歩調を合わせてほしい。	国の取り組みについて、状況を把握しながらプロジェクトを推進したいと考えます。	特になし。

以上