

「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発／
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 電子・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	I - 1
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 - 11
2.2 実施の効果（費用対効果）	I - 11

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 - 2
2.1 研究開発の内容及び全体スケジュールと予算	II - 3
2.2 研究開発の実施体制	II - 4
2.3 研究開発の運営管理	II - 5
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 - 6
3.知的財産権等に関する戦略（知財戦略、知財委員会）	II - 7
4.情勢変化への対応	II - 7
5.評価に関する事項	II - 8

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 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」	III-2.1-1
2.2 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」	III-2.2-1

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 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」	IV-2.1-1
2.2 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」	

V. 成果資料

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」

1.1 特許	V-1-1
1.2 論文	V-1-1
1.3 その他外部発表	V-1-2
1.4 展示会への出展	V-1-4
1.5 受賞	V-1-4
1.6 フォラーム等	V-1-4
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」	
2.1 特許	V-2-1
2.2 論文	V-2-3
2.3 その他外部発表	V-2-4
2.4 展示会への出展	V-2-8
2.5 受賞	V-2-8
2.6 フォラーム等	V-2-8

VI. 参考文献

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」VI-1-1
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」VI-2-1

(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 27 年 7 月 31 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 27 年 7 月現在） 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 27 年 7 月現在） 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 27 年 7 月現在） 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 27 年 7 月現在）		
0. 事業の概要	<p>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。</p> <p>【研究開発項目】</p> <p>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(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。</p> <p>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、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の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。</p> <p>なお、本中間評価は、委託事業である研究開発項目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を対象とする。</p>		
I. 事業の位置付け・必要性について	<p>【背景】</p> <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 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、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。</p> <p>【目的】</p> <p>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。</p>		
II. 研究開発マネジメントについて			

事業の目標	<p>【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。</p> <p>【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。</p> <p>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。</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>																																															
	<p>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</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>主な実施事項</th> <th>H25fy</th> <th>H26fy</th> <th>H27fy</th> <th>H28fy</th> <th>H29fy</th> <th>H30fy</th> <th>H31fy</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>リグノ CNF 用成分分離技術の開発</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td colspan="2">→</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>リグノ CNF 変性技術の開発</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td colspan="2">→</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの開発</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td colspan="2">→</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td colspan="4">→</td> </tr> </tbody> </table> <p>要素技術の組み合わせ → 一貫製造プロセスの確立</p>									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				→		
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				→																																												
事業の計画内容	<p>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</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>成分分離技術</th> <th>H25fy</th> <th>H26fy</th> <th>H27fy</th> <th>H28fy</th> <th>H29fy</th> <th>H30fy</th> <th>H31fy</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>成分利用技術</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td colspan="2">→</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>セルロース利用 糖利用 リグニン利用 → 実用化技術開発 一貫製造プロセス構築 → スケールアップ</p>									成分分離技術	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy	H30fy	H31fy	成分利用技術				→																										
	成分分離技術	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy	H30fy	H31fy																																								
成分利用技術				→																																												
開発予算 (会計・勘定別) (単位：百万円) 契約種類： ○をつける (委託 ○)	会計・勘定	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy	H30fy	H31fy	総額																																							
	一般会計	477	—	—					477																																							
	特別会計 (需給)	—	1,014	1,187					2,201																																							
	総予算額	477	1,014	1,187					2,678																																							
	(委託)	477	1,014	1,187					2,678																																							

開発体制	経産省担当原課	製造産業局化学課、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
	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、日本化学株式会社、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、三菱化学株式会社
情勢変化への対応	<p>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。</p> <p>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。</p>	
中間評価結果への対応	-	
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年度、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

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

研究開発項目	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。 変性バルブは二軸混練後PA樹脂中でナノ解繊し、均一に分散することを確認。高濃度バルブ溶融押出法、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バルブを用い、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

III. 研究開発成果について

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

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	グループ名	達成度(目標数)			
※詳細は各グループで報告	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

投稿論文	「査読付き」7件、「その他」0件
特許	「出願済」18件、「登録」0件、「実施」0件（うち国際出願1件）
その他の外部発表（プレス発表等）	「新聞・雑誌等への掲載」8件、「展示会への出展」5件、「フォーラム等の開催」2件

IV. 実用化・事業化の見通しについて

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

- ・成分分離はパルプ化設備を利用することで設備投資を抑制
- ・既存のパルプ化設備の改造とリグノCNF製造設備の新設：リグノCNFの一貫製造
- ・製紙工場の利点（原料、立地、水、現有設備）を十分に生かす
- ・紙製造も並行して可能

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力強化を図る。

<製紙工場の強み>

- ・原材料（集荷力、植林技術、社有林）
- ・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）

	<ul style="list-style-type: none"> ・ 現有設備活用可能性 < 化学工場の強み > ・ 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）

プロジェクト用語集

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熔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	$C_{14}H_8O_2$ 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

		<p>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。</p> $\text{Hファクター} = \int_0^t \exp(43.2-16113/T) dt$ <p>(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。
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メ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 $C_6H_{12}O_6$)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 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 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 -ブチロラクトン (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、エンプラ用モノマーの合成原料である。

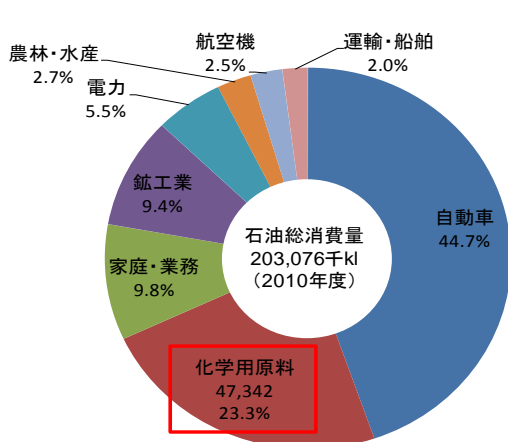
エンブラ用モノマー	Monomer for engineering plastic	エンジニアリングプラスチック（強度や耐熱性に優れたプラスチックの一群、略してエンブラ）の構成成分。
フミン質	Humins	糖類の水熱分解における中間体等が重縮合することで生成する暗色（褐色から黒色）で無定形の有機物。

I. 事業の位置付け・必要性について

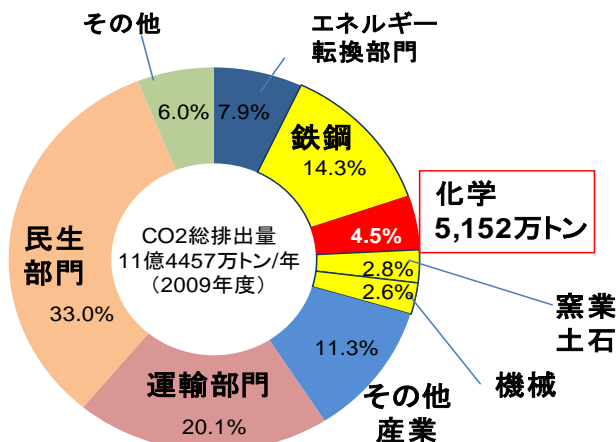
1.事業の背景・目的・位置付け

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 13%、日本全体の約 5%の CO₂ を排出している。



出典:石油連盟「今日の石油産業2012」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。

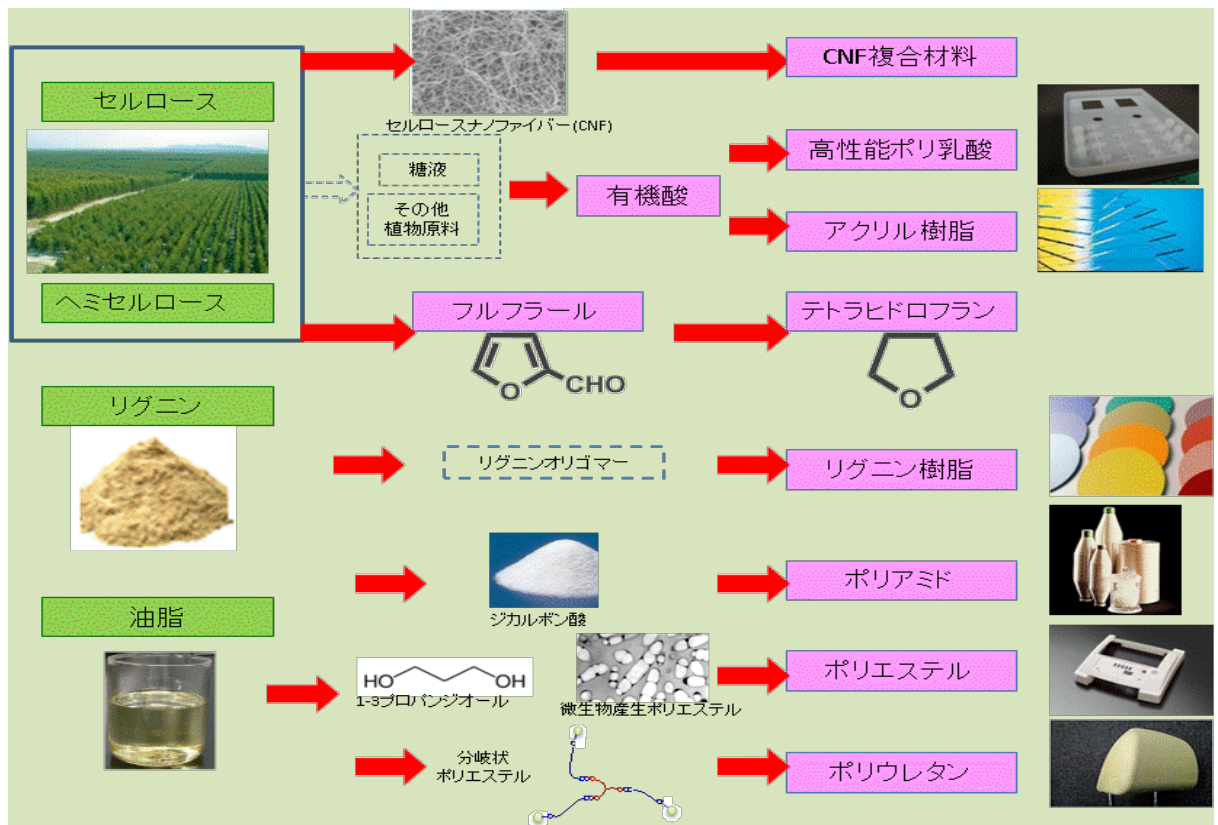


図 I-4 「化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発」全体像

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。

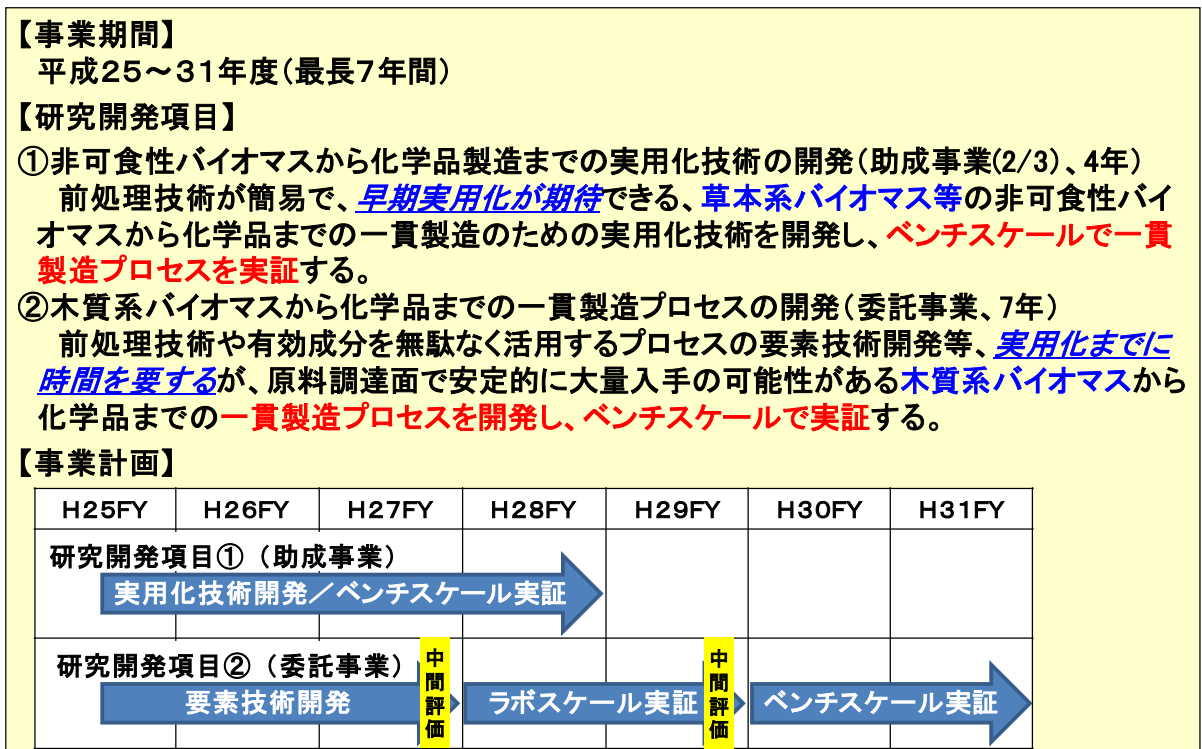


図 I -5 事業の概要 (その 1)

【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
＜日立造船＞
- 助成テーマ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
＜三菱化学、王子ホールディングス＞

研究開発項目②(委託事業)

- 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
＜京都大学、他4機関＞
- 委託テーマ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、他18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

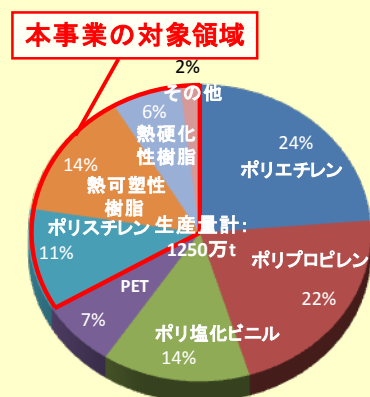
■バイオマス由来成分の分子構造を最大限に活用

- 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

＜化学工業における品種別生産量比率＞



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。

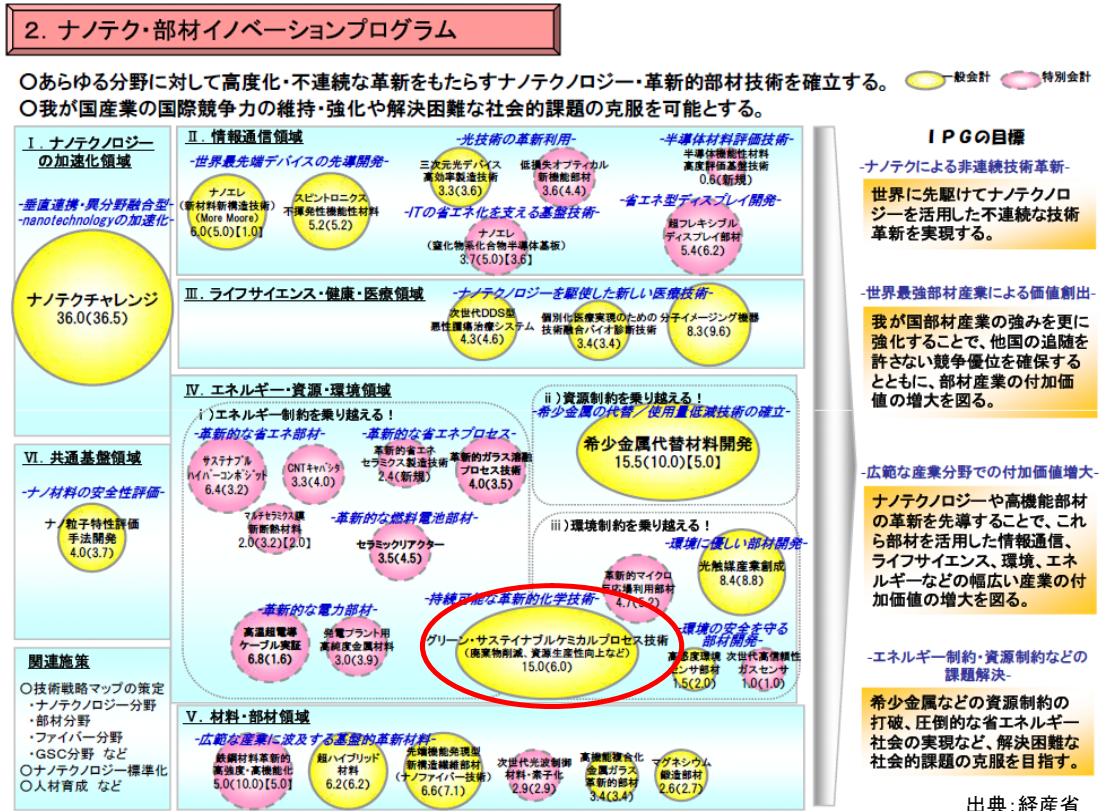


図 I-8 ナノテク・部材イノベーションプログラムの概要

近年では、図 I-9、I-10 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）、第四期科学技術基本計画（平成 23 年 8 月 19 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。

■ **第四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に推進し、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 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				技術の現状	技術的な課題
			現状	5年後	10年後	20年後		
藻類由来液体燃料製造(第3世代)	微細藻類、大型藻類	液体燃料(軽油代替、ジェット燃料等)	研究	研究	実証	実用化	○ 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。	○ 生産性の高い藻類の探索・育種 ○ 自然光での微細藻類の大規模栽培技術の確立 ○ 光エネルギー変換効率が高く安価な培養槽の開発 ○ 藻体残渣の低減・利用技術の開発(飼料・肥料、他) ○ 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リグノセルロース系 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・実証) ② 研究・実証(一部実用化) ③ 研究・実証(一部実用化)	① 実用化(一部研究・実証) ② 研究・実証(一部実用化) ③ 研究・実証(一部実用化)	① 実用化(一部研究・実証) ② 研究・実証(一部実用化) ③ 研究・実証(一部実用化)	① 実用化(一部研究・実証) ② 研究・実証(一部実用化) ③ 研究・実証(一部実用化)	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、トランスコシ等糖質・澱粉質系は実用化(木質等リグノセルロース系は研究・実証段階)。 ② 紙パルプ製造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。	○ 製造コストの削減(化石資源由来プラスチックと競合) ○ 量産化技術の開発 ○ 各種バイオマス由来のリグノ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 ○ 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 ○ 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	実証	実用化		○ 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。 ○ 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)と同等技術が利用可能。	○ 各種バイオマス由来のリグノ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 ○ 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) ○ 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 ○ 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 ○ 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-10 主要なバイオマス利用技術の現状とロードマップ(抜粋)

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)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 Research (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。

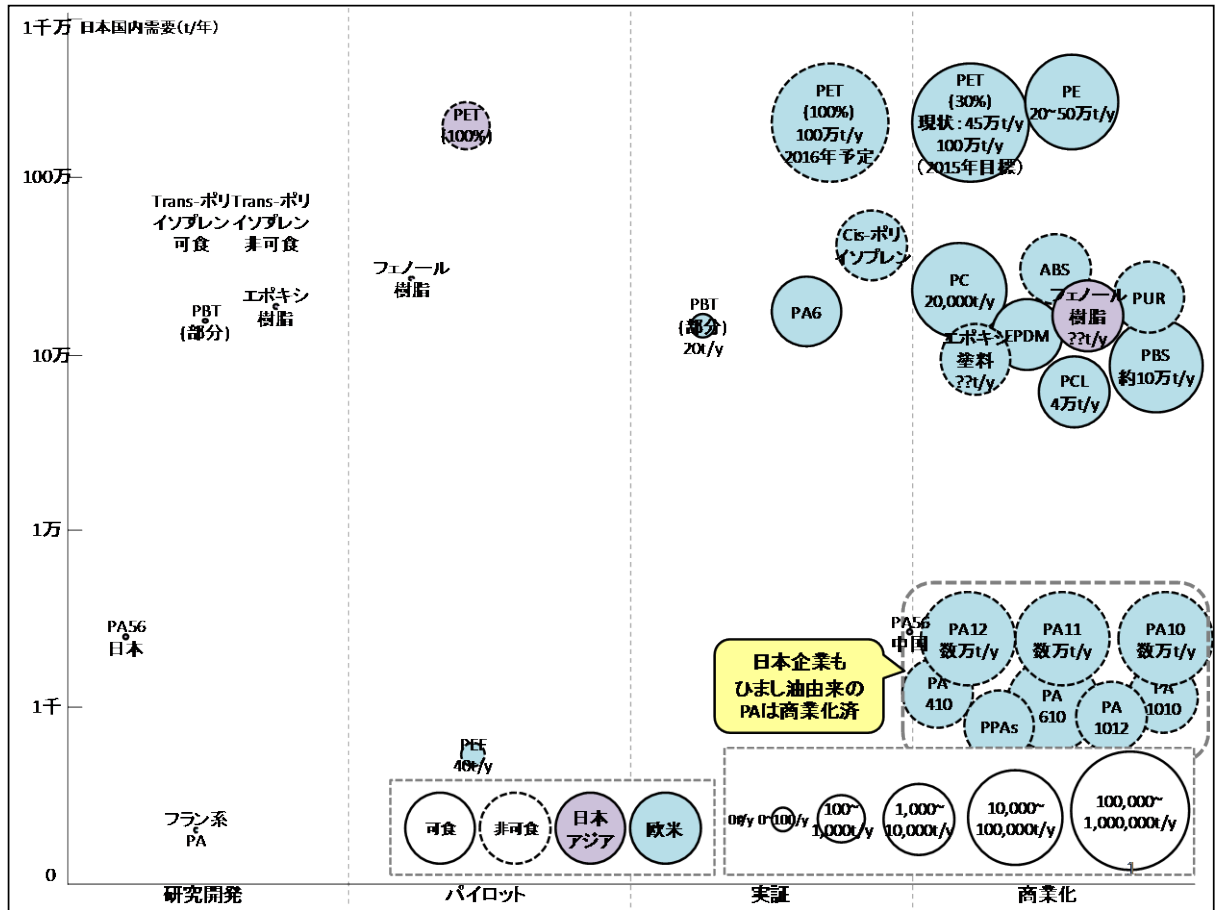


図 I -11 バイオマス由来ポリマーの開発状況概観

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。

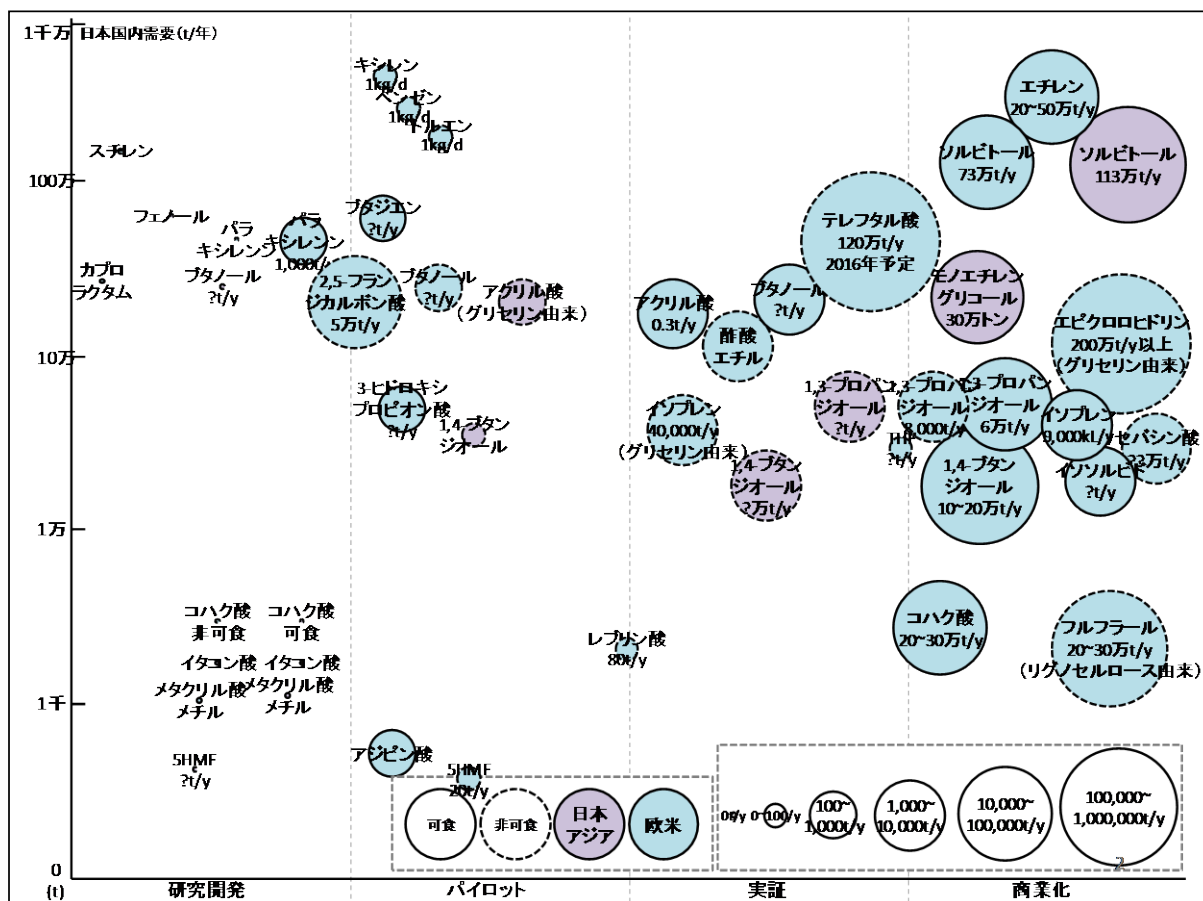


図 I-12 バイオマス由来モノマー／化学品の開発状況概観

(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とする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ことが予想されるため、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



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 NEDO 集計値。

- (1) プロジェクト費用 68 億円（7 年間推定）
- (2) 売上予測 1932 億円/年
- (3) CO₂削減効果 118 万 tCO₂/年 ※製造プロセスと原料転換の合計効果

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

研究開発テーマ	研究開発目標(テーマ全体)	根拠
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	<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、パルクモールド・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>
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	<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

(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」

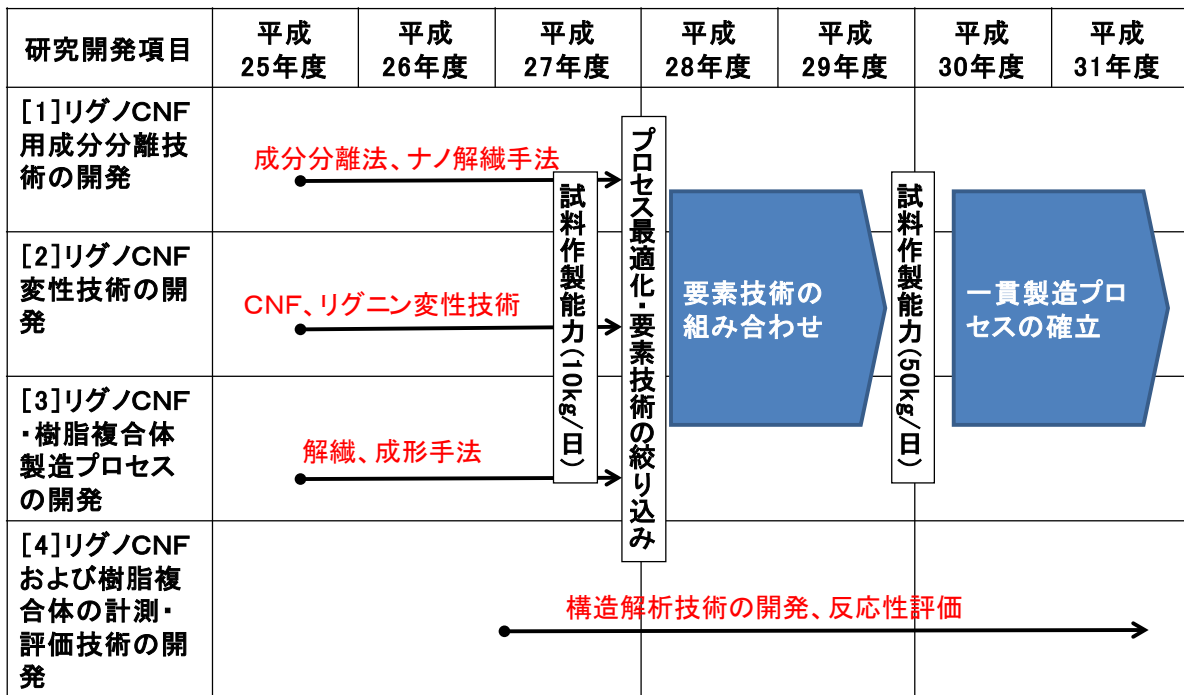


図 II-1 テーマ 1 の研究開発スケジュール

(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」

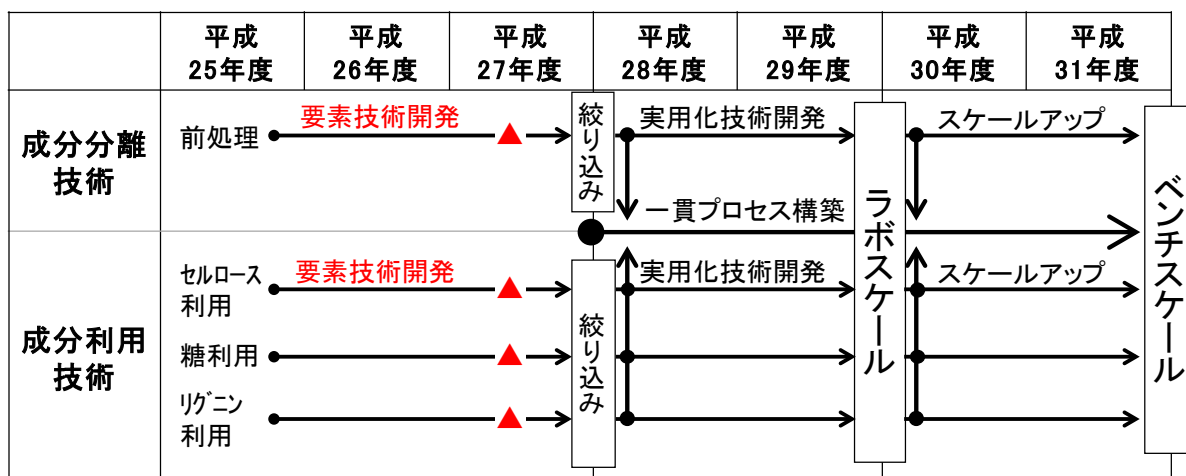


図 II-2 テーマ 2 の研究開発スケジュール

2.1.2 全体スケジュールと予算

表 II-2 に事業全体およびテーマ毎の予算を示す。

表 II-2 プロジェクト費用

(本予算/加速) (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
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	109 (109 /0)	267 (183 /84)	607 (450 /157)	450	450	450	450	2,783 (2,542 /241)
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	368 (368 /0)	747 (656 /91)	580 (580 /0)	580	580	580	580	4,015 (3,924 /91)
合計	477 (477 /0)	1,014 (839 /175)	1,187 (1,030 /157)	1,030	1,030	1,030	1,030	6,798 (6,466 /332)

※平成25、26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 -3～図 II -5 に事業全体および委託テーマの実施体制を示す。

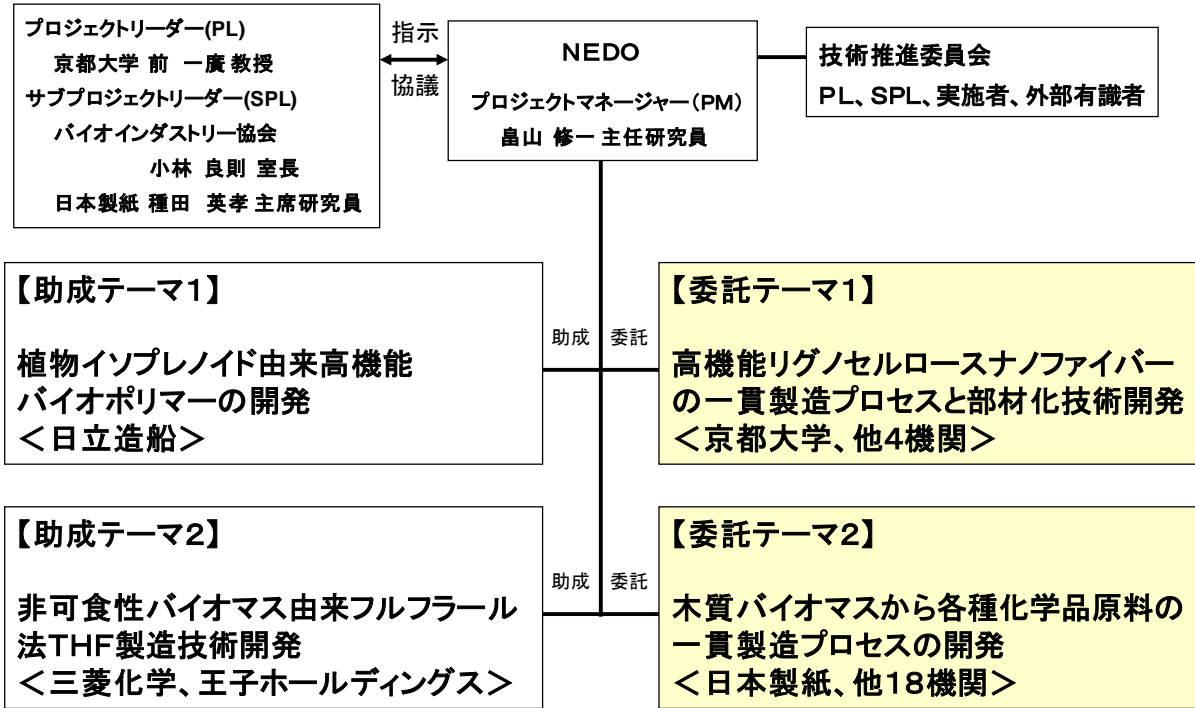


図 II -3 事業全体の実施体制

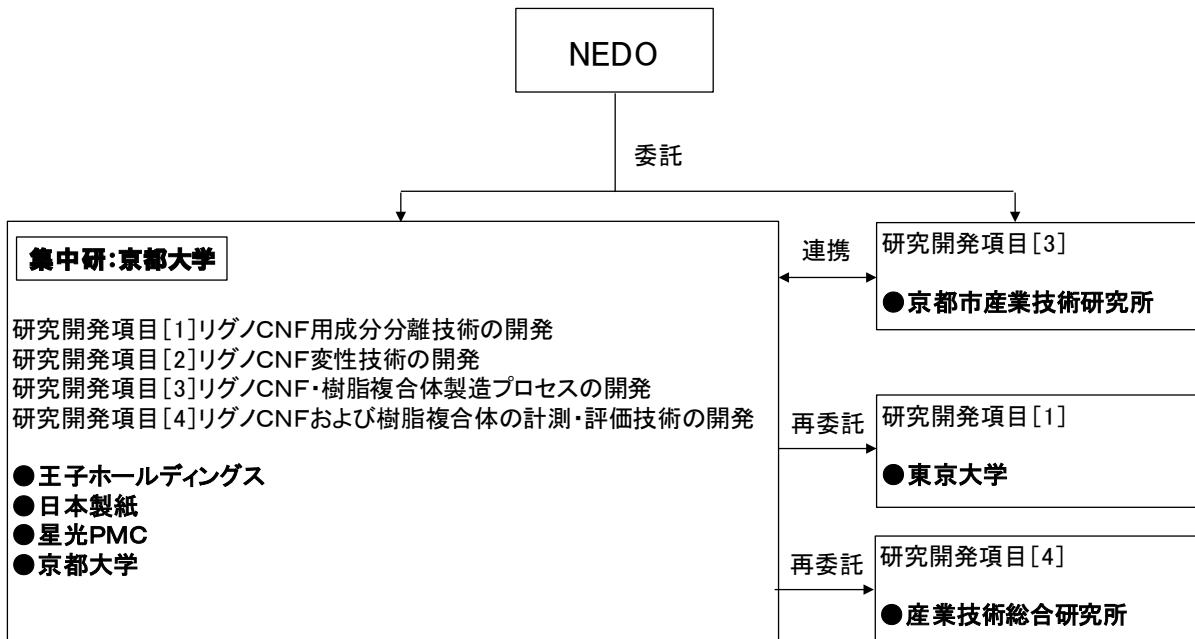


図 II -4 テーマ 1 の実施体制



図 II -5 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) ら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 : 日本製紙株式会社 研究開発本部 主席研究員 種田英孝

PM : NEDO 電子・材料・ナノテクノロジー部 主任研究員 畠山修一

表 II-3 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	2回
テーマ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	3ヶ月に1回	実、N	PJ進捗管理、方針決定	7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	22回
テーマ2	幹事会	月1回	実、P、N	方針決定、グループ間情報共有	20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	18回
	全体会議	年2回	実、P、N	PJ進捗共有、方針確認	4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27年6月30日現在

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 技術推進委員会でのマネジメント反映実績

年度 (月日)	テーマ	研究開発項目 /実施者	主な指摘事項	対応内容/方針
H25FY (2/24)	1	全体	①樹脂コンパウンドメーカーの外部評価が重要。 この役割を誰が果たすのか明示。 ②将来的に用途展開先の絞り込みが必要。 そのスケジュール感を具体化。	①技術、実績のある現行PJメンバーが担当。 一貫製造プロセス開発に研究員を増員。 ②各機関の代表で用途展開先を議論。 スケジュールを提示。
	2	全体	①テーマの規模が大きく、より良い管理のため、 俯瞰的にテーマを見れるPLが必要。 ②目標コストの前提や試算方法を明確にすべき。 ③セルロースをC6糖まで分解しない開発ターゲット追加を検討。	①非可食PJ全体として、 PL、SPLを設置 。 ②実施者内で目標コスト前提や計算方法 (固定費、変動費)を統一し、コスト試算。 ③追加ターゲットを選定。
H26FY (3/2、3)	1	全体	①樹脂メーカー、機械メーカーの知見が有効。 研究体制、スケジュールの前倒しを検討。 ②絞り込んだ要素技術とその生産性・コスト 見直しを明示。	①樹脂メーカーがアドバイザーとして参画。 試料作製プラント増強に 加速財源を投入 。 ②コスト試算を行う体制をプロジェクト内に 作り、コスト計算を開始。
	2	全体	①前処理で得られる3成分について収率、特性、 用途を体系的に明確化 ②前処理で得られる各成分の成分利用適合性 評価の迅速化 ③対石化由来化学品価格優位性を明確化	① マテリアルフローを示し 体系化する ②サンプル提供を加速し評価を進める ③目標値及びコストを化石由来品と比較して 示す

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

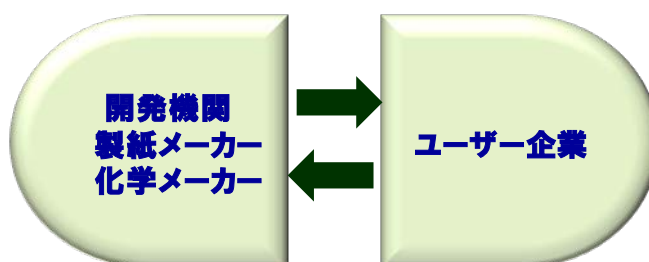
クの早期普及に繋げるべく、開発機関である製紙メーカー、化学メーカーとユーザー企業との連携を促進する計画である。

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-6 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 -5 開発促進財源（加速予算）投入実績

年度	テーマ	実施者	金額 (百万円)	加速内容	目的／効果
H26	1	京都大学、 京都市産 技研	84	成分分離、変性リグノ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	日本製紙、 森林総研、 産総研、 住友ペー 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	1	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 (技術推進委員会指摘事項の対応) ・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) 中間目標の達成度

テーマ毎に第一中間目標と達成度を表Ⅲ-1、Ⅲ-2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-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」の第一中間目標と達成度

研究開発項目	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	○	-

表Ⅲ-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	グループ名	達成度(目標数)			
※詳細は各グループで報告	前処理G	◎	○	△	×
	セルロースG	0	3	12	1
	リグニンG	1	6	2	0
	糖利用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

(2)最終目標の達成可能性

テーマ毎に最終目標の達成可能性を表Ⅲ-3、Ⅲ-4に示す。詳細はテーマ毎に後述する。

表Ⅲ-3 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

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、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バルブ製造条件を明らかにしている。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ラントの製造が可能となった。平成27年度中に当初目標の10倍の生産量(10kg/日)の試料作成プラントを完成させるとともに、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するため、社会実装可能な技術として達成可能。
②リグノCNF変性技術の開発	耐熱性と樹脂中での解繊性に優れたバルブの変性技術を開発。		
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/日の試料作成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中。		

表Ⅲ-4 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

技術開発項目	現状	最終目標 (平成31年度末)	達成見通し
前処理技術開発	川下の各技術に満遍なく可能なサンプルを提供できる技術はなく、どの辺で折を付けるか。	ベンチスケール規模でのコスト目標達成	できるだけフレキシブルな対応をとり、可能なものから実用化レベルに近づける。
ベンチスケールでの生産性検証	H30年に設計・製作予定	一貫生産技術の生産性を実証する	前処理の対応をうまくすれば、達成可能と思われる

(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-5 論文、外部発表等の件数（内訳）

【平成 27 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	8	2	0	0	0	0	1
H26FY	5	0	25	5	0	0	4	1	1
H27FY	1	0	16	1	0	0	1	0	0
合計	7	0	49	8	0	0	5	1	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）

(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-6 特許の件数（内訳）

【平成 27 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	14	0	1
H27FY	3	0	0
合計	17	0	1

※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約

2.テーマ毎の成果

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」

2.1.1 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、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、企業 160 社が参加するナノセルロースフォーラムの創設、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、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、である。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、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、ハウスメーカーの評価を得ながら各要素技術を組み合わせる素材の作り込み、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/日製造する試料作製プラントを製造する。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-2.1.1-1 研究開発目標と根拠

研究開発項目	第一中間目標 (平成 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℃			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、熔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。
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			
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。

(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 樹脂複合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、試料作製プラントの生産能力を 50kg/日（当初計画の 50 倍）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（現在の 4 社から 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/日の試料作製プラントをフル活用し、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)、三菱ケミカルエンジニアリング（株）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

日本製紙（株）研究開発本部

主席研究員 種田英孝

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）

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

外部アドバイザー：

トヨタ車体、デンソー、ミサワホーム、三菱エンジニアリングプラスチック

外部技術アドバイザー：

臼杵有光（豊田中研）
大島一史（バイオインダストリー協会）
佐野博成（三菱化学）

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

(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）：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 30 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ングリスト（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、8-10 名）：上記報告書をベースに、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 30 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

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	28 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 KI/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

2.1.2 研究開発成果

(1)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を概ね達成した。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/日まで平成 27 年度中に引き上げることが可能となり、高性能リグノ 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の、ユーザー評価に基づく部素材の作り込みを加速的に行える体制が整いつつある。

表Ⅲ-2.1.2-1 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	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(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℃	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・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	実用化が容易な変性で CNF 強化 PA6 において衝撃強度を低下させずに、目標値を達成。 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。	◎	—
④リグノ CNF、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

(2)最終目標の達成可能性

第一中間期で、各研究開発項目について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て、化学変性プロセスの開発が進んだ。それにより、平成 27 年度中に当初計画の 10 倍の生産量の試料作製プラントが製造できるようになった。第二中間期でユーザーへのサンプルワークが加速されることから、今後、プロジェクト参加企業と連携してユーザー開拓を進めることで、最終目標は達成可能との見通しを得ている。

表Ⅲ-2.1.2-2 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。	各要素技術のベストマッチングにより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。	第二中間期以降、プロジェクト参加企業と連携してユーザー開拓を進めることで、最終目標は達成可能との見通しを得ている。
②リグノ CNF 変性（化学修飾）技術の開発	耐熱性と樹脂中での解繊性に優れたパルプの変性技術を開発。		
③リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの開発	リグノ CNF・樹脂複合体の目標物性を概ね達成。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中。		

(3)研究開発の成果と意義

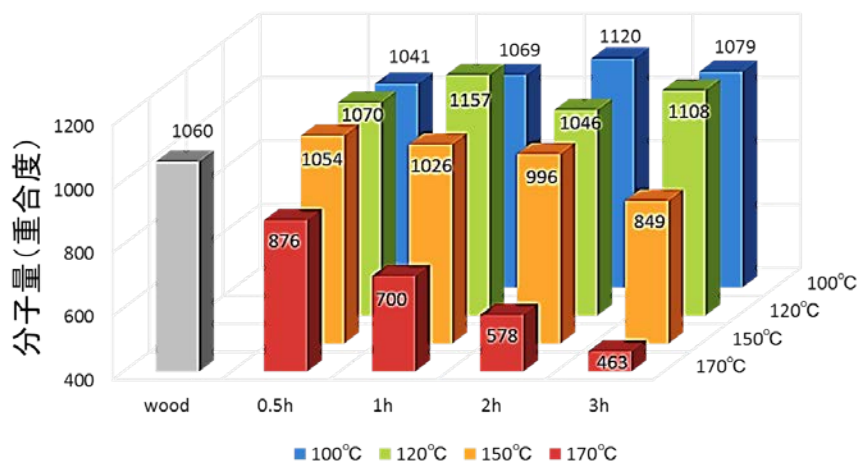
平成 25-26 年度の第一中間期では、木材成分の分離システムを導入し、耐熱性、ナノ解繊性に適したリグノ CNF 製造条件を明らかにするとともに、化学変性および樹脂複合化に関する京都大学保有技術と組み合わせ、高融点の PA6 樹脂を高効率で補強する製造プロセスを開発した。10%の CNF 添加で PA6 樹脂の弾性率は 2.5 倍に、強度は 1.6 倍にまで増大した。また、同じプロセスを用い、PP 樹脂について、高濃度 CNF のマスターバッチを PP 樹脂で 10%CNF 濃度まで希釈後、射出成形し、引張弾性率：4.4GPa、引張強度：65MPa の成形体を得ることに成功した。これは自動車に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リグノパルプを開発し、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を開発した。これにより、平成 27 年度中に、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）の製造が可能になるとともに、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出来るようになった。

研究開発項目[1] リグノ CNF 用成分分離技術の開発：

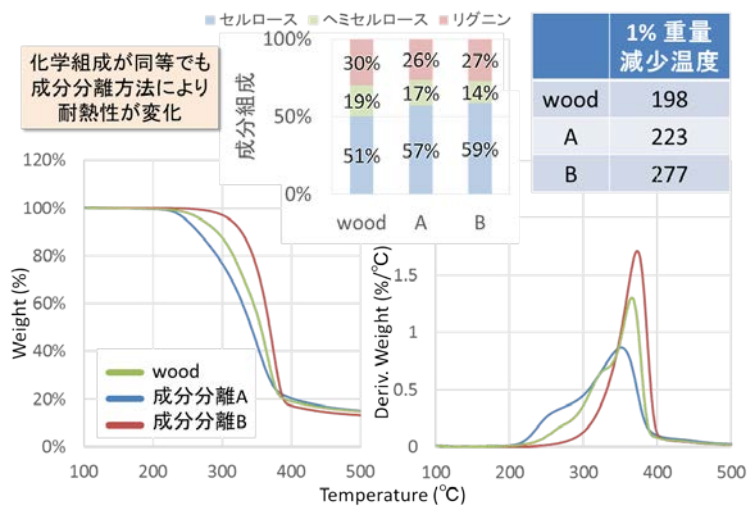
（実施者：京大生存圏研究所、王子ホールディングス（株）、日本製紙（株）、星光 PMC（株）、東京大学（再委託先））

[1]-1 原料・成分分離方法と解繊性の検討

針葉樹を原料とし、各種薬液による蒸解により 3 成分（リグノパルプ、変性の少ないヘミセルロースおよびリグニン）の分離方法を検討した。蒸解条件によるセルロース分子量、耐熱性、成分組成の変化を明らかにするとともに、複合材料中での解繊性を評価した。その結果、蒸解条件が厳しくなると顕著なセルロース分子量低下が起こること、薬液や蒸解条件の選択により分子量低下の抑制や耐熱性の向上を図れることがわかった。さらに、セルロース分子量と耐熱性の両方が高いリグノパルプを用いると、複合材料製造工程において熱やせん断力での分解による短繊維化を抑制できることが明らかになった。解繊性も良好であった。



図Ⅲ-2.1.2-1 蒸解条件とセルロース分子量の関係



図Ⅲ-2.1.2-2 成分分離方法による耐熱性の改善

[1]-2 ナノ解繊手法の検討

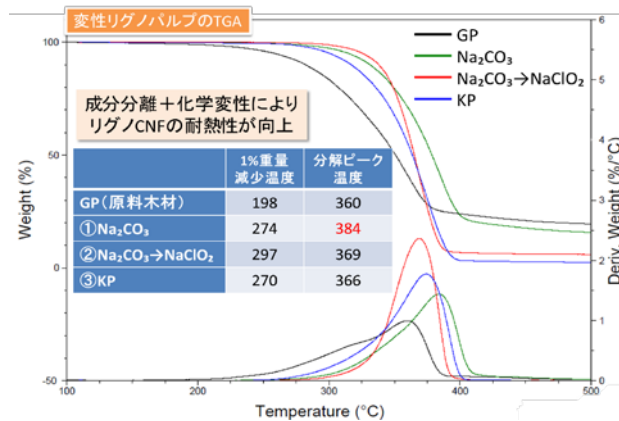
ビーズミルにより、各成分分離法で得たパルプの解繊性を評価し、複合化技術の基礎データとした。

研究開発項目[2] リグノ CNF 変性（化学修飾）技術の開発：

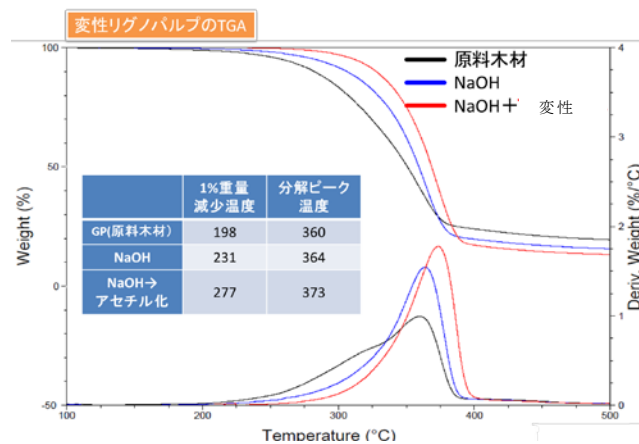
（実施者：京大生存圏研究所、王子ホールディングス（株）、日本製紙(株)、星光 PMC（株））

[2]-1 耐熱性向上技術の検討

リグノパルプ（リグノ CNF 用中間体）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化学修飾を見出した。さらに、前項の成果に基づく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℃（198℃→297℃）、分解ピーク温度を最大で 24℃（360℃→384℃）向上させる技術を開発した。



図Ⅲ-2.1.2-3 成分分離(NaOH)+化学修飾(変性 A)による耐熱性向上



図Ⅲ-2.1.2-4 成分分離+化学修飾(変性 B)による耐熱性向上

[2]-2 熱流動性向上技術の検討

砕木パルプ（GP）を用いてリグノ CNF の熱流動性、成形性を検討した。リグニンの構造変換、セルロース、ヘミセルロースの化学修飾で、未処理 GP と比較して 50℃以上も成形温度を低下できることを見出した。それにより、熱流動性も向上した。

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：

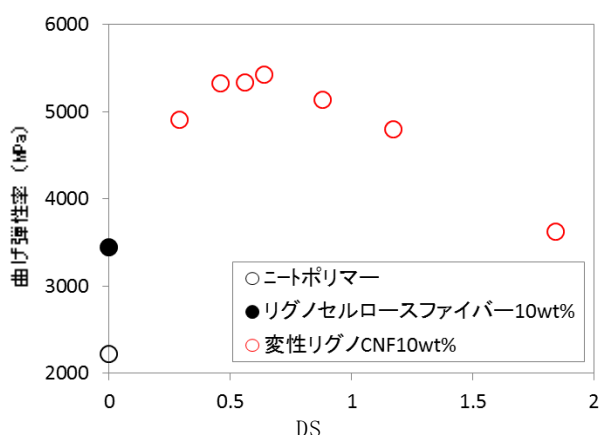
（実施者：京大生存圏研究所、京都市産業技術研究所、
王子ホールディングス（株）、日本製紙（株）、星光 PMC（株））

[3]-1 リグノ CNF・高融点樹脂複合化プロセスの開発

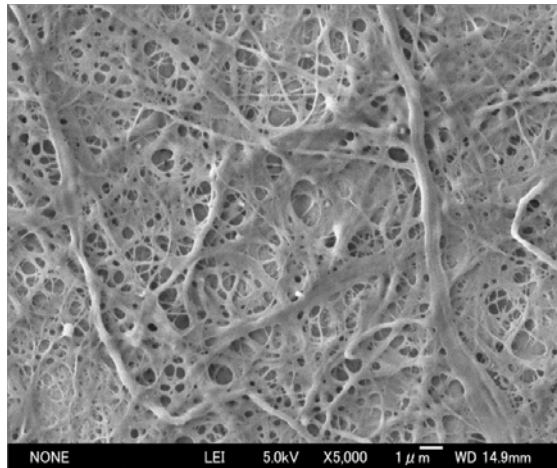
（実施者：京大生存研、京都市産技研）

研究開発項目[2]の成果に基づき、社会実装可能な化学変性を選別し、ポリアミド 6（PA6）、ポリアセタール（POM）、ポリ乳酸(PLA)、ポリプロピレン（PP）およびマレイン酸変性 PP（MAPP）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検討した。複合化は、混練時におけるパルプのナノ解繊と樹脂中への均一ナノ分散の同時達成を目指し、変性パルプと樹脂を二軸押出機内で溶融混練することで行った。

図Ⅲ-2.1.2-5 に変性リグノ CNF10wt%強化 PA6 複合材料の曲げ弾性率と置換度（DS）の関係を示す。DS により曲げ弾性率が大きく変化し、PA6 では DS0.5 付近でピークを示した。曲げ弾性率の最大値は 5430MPa であり、ニート PA6 の 2.5 倍、未処理リグノセルロースの 1.6 倍であった。同様に曲げ強度は 159MPa であり、ニート PA6 の 1.8 倍、未処理リグノセルロースの 1.4 倍の高い補強効果を示した。図Ⅲ-2.1.2-6 に PA6 複合材料から PA6 を抽出し得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡写真を示す。樹脂との溶融混練時に変性パルプがナノ解繊し、最終射出成形体では、サブミクロン以下の CNF により構成されており、それらがネットワークを構成していた。これが複合材料の高い力学的特性を発現させていると考えられる。以上より、220℃以上の高融点材料に対しても高い補強効果を発揮する高耐熱の変性リグノ CNF の開発に成功したといえる。POM, PLA,PP についても各々最適 DS 値が存在し、高い補強効果が得られた。



図Ⅲ-2.1.2-5 曲げ弾性率と置換度（DS）の関係



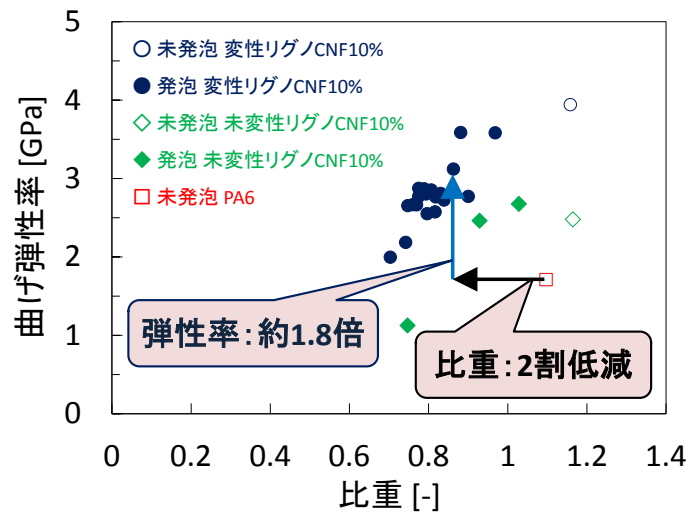
図Ⅲ-2.1.2-6 変性リグノ CNF/PA6 複合材料から得られた
変性リグノ CNF の電子顕微鏡写真

以上の成分分離（蒸解）、化学変性、樹脂複合化に関する成果をもとに、10%CNF 強化樹脂材料を日産 10kg 製造するプロセスの開発に取り組んだ。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、CNF 強化 PA6 樹脂を効率的に製造するプロセスを開発した。さらに、同じプロセスを用い、PP 樹脂について、30%濃度のマスターバッチを PP 樹脂で 3 倍に希釈後、射出成形し、引張弾性率：4.4GPa、引張強度：65MPa の成形体を得ることに成功した。また、解繊性と樹脂との相溶性に優れた、解れやすく切断されにくいリグノパルプの製造技術に関する大きな進歩により、低コストで高強度 CNF を原料から射出成形体ま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った。

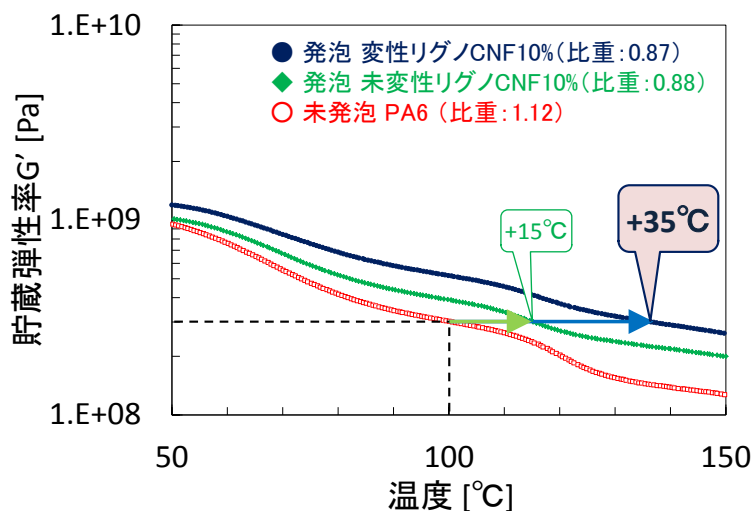
[3]-2 リグノ CNF 樹脂複合材料の発泡技術開発

（実施者：京都大学生存圏研究所、京都市産業技術研究所）

ナイロン樹脂（PA6）及びポリアセタール樹脂（POM）を対象にリグノ CNF/熱可塑性樹脂複合材料の発泡成形について検討した。図Ⅲ-2.1.2-7 に PA6 系の曲げ弾性率を示す。未発泡 PA6 に比べて、変性リグノ CNF を 10%複合化した発泡体は 2 割の比重低下にも関わらず約 1.8 倍の弾性率を示した。変性リグノ CNF が発泡セルを効果的に補強することにより発泡体が高剛性化するといえる。図Ⅲ-2.1.2-8 に PA6 系の動的粘弾性測定による貯蔵弾性率の温度依存性を示す。未発泡 PA6 の 100℃における貯蔵弾性率と同等の値を、変性リグノ CNF を 10%複合化し比重が 2 割低減した発泡体では 35℃高い温度において示した。変性リグノ CNF を複合化することで熱変形しにくくなると言える。以上より、本検討により、軽量性、高剛性、高耐熱性を有する構造部材として利用できる PA6 系発泡材料の開発に成功した。POM 系発泡材料については、変性リグノ CNF を複合化することで気泡径が微細化することや線熱膨張率が低下することを確認しており精密部品用材料への適性が示された。



図Ⅲ-2.1.2-7 変性リグノ CNF/PA6 発泡体の力学特性



図Ⅲ-2.1.2-8 変性リグノ CNF/PA6 発泡体の動的粘弾性測定

[3]-3 高植物度成形体製造・成形プロセスの開発

(実施者：京大生存圏研究所、星光 PMC (株))

[2]-2 において熱流動性を向上させたリグノ 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。リグニンの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 85%の熱圧成形体の製造に成功した。物性値は線熱膨張係数：14.0ppm/K、曲げ弾性率：12.0GPa を達成した。さらに上記変性リグノ CNF を用いて、光を透過する 3 次元成形体の作製に成功した (図Ⅲ-2.1.2-9)。



図Ⅲ-2.1.2-9 リグノ CNF を用いた高植物度・高弾性低熱膨張 3次元成形体

【一貫製造プロセスの検討】

研究開発項目[1]から研究開発項目[3]において開発した各要素技術を、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、極性が大きく異なる様々な樹脂について、高強度 CNF 複合樹脂材料を製造できるようになった。これにより、リグノパルプの製造と化学変性、樹脂複合化からなる試料作製プラントの構成を定めることが出来た。そこで、試料作製プラントの製造に向けて、製造プロセスのスケールアップを図るための、リグノパルプ変性技術の開発に取り組んだ。

開発技術により、乾燥パルプシートから作製した変性パルプが二軸混練工程でナノ化することを確認するとともに、補強効果は、ネバードライパルプ（未乾燥パルプ）の水分を CNF の凝集を防ぎながら溶媒置換し、注意深く変性した場合とほぼ同等であった。

これまでは、ネバードライのパルプ（未乾燥パルプ）を、CNF の乾燥凝集を抑制しながら化学修飾して使うことが、樹脂混練時のパルプのナノ化を促進し、高強度ナノコンポジットの作製に不可欠であると考えられていた。しかし、本成果により、リグノパルプを使えば、変性前に乾燥シート化しても、変性パルプは樹脂との混練時にナノ化し、高強度ナノコンポジットが得られることを新たに見出すことができた。乾燥パルプシートの作製プロセスは、製紙会社において日常的に行われている抄紙工程である。今回の知見は、製紙会社で行われているこのような製紙工程をそのまま活用して、高性能のリグノ CNF 複合樹脂材料を製造できることを示唆するものであり、効率的な一貫製造プロセスの構築に向けての大きな進歩である。今後は、更なる技術の向上と、来年度からのサンプル供給へ向けてスケールアップの検討を行っていく。

研究開発項目④リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発については、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。また、アドバイザー企業へのテストサンプル提供・評価方法システムに関し、コンソーシアム形式のサンプル供給方法に関する調査、ナノセルロース関連特許に関する調査研究、特許調査・整理、国際・国内関連技術に関する調査研究を行った。

(4)成果の普及（論文、外部発表等）

表Ⅲ-2.1.2-1 論文、外部発表等の件数（内訳）

【平成 27 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	5	0	0	0	0	0	1
H26FY	2	0	15	3	0	0	2	0	1
H27FY	0	0	7	0	0	0	0	0	0
合計	3	0	27	3	0	0	2	0	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）

平成 26 年 3 月 25 日に第 250 回生存圏シンポジウムとして、また、平成 27 年 3 月 20 日に第 280 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主催し、本プロジェクト成果を紹介した。それぞれ 532 名および 600 名の参加者があり、いずれも 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。



(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-2.1.2-2 特許の件数（内訳）

【平成 27 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	2	0	0
H27FY	0	0	0
合計	2	0	0

※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約

2.2 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」

2.2.1 テーマ全体の概要及び成果

【テーマ全体の概要】

(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

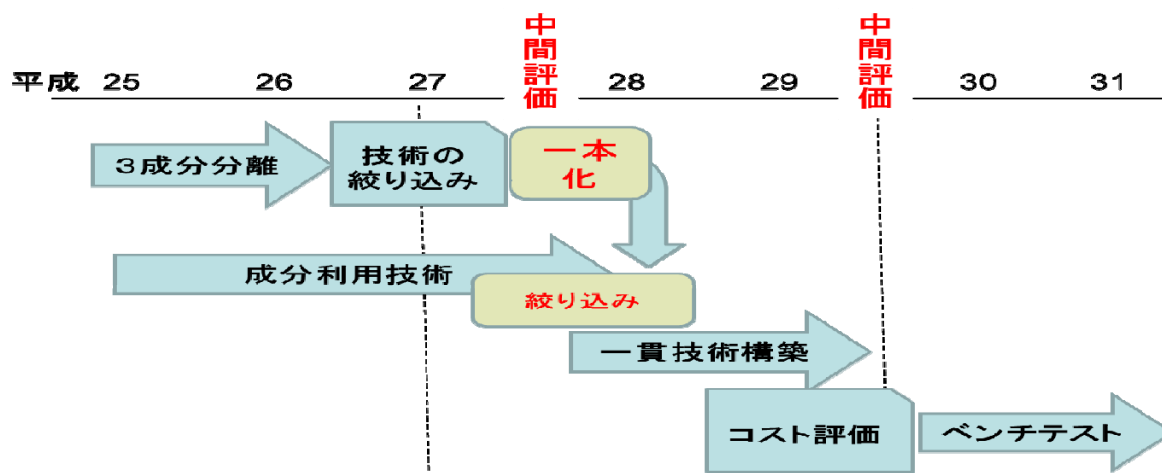
表Ⅲ-2.2.1-1 テーマ全体の研究開発目標と根拠

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
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。	が多様な化学品原料につながる一
ベンチプラント	—	—	経済性評価を実施	貫製造プロ

			する	セスの実証 例なし。
--	--	--	----	---------------

(3)全体計画

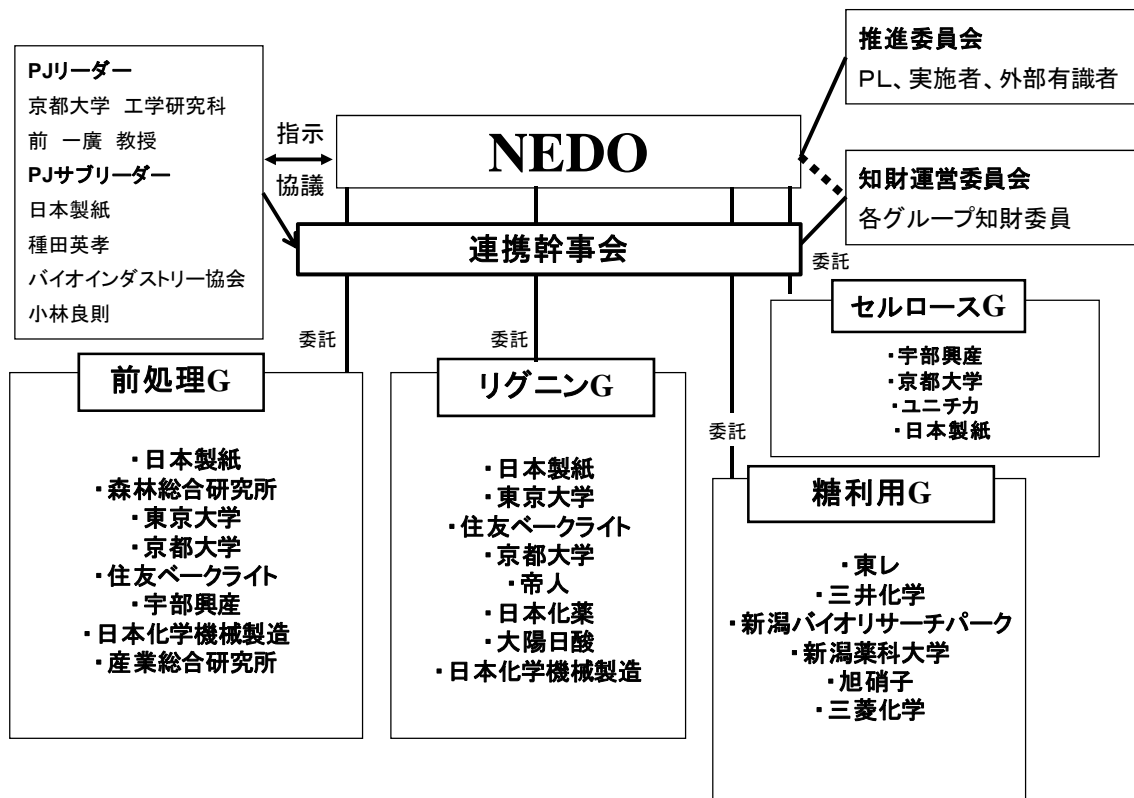
本事業の長期開発計画



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、新規体制を構築する。そこで得られる3成分について連続製造プロセスを構築するためのすり合わせにより、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

下記構成図に示すように、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、それを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。



(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（前処理、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、各グループ幹事が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2011年の紙の消費量は約340万t減っており、原料である木材に換算すると500万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250万tは石油に換算すると3,300千klに相当する。化学品原料には国内石油消費の23%、53,000千klが使用されており、このおおよそ7%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。

【テーマ全体の研究開発成果】

(1)中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.1-2 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	各目標の達成	各 Gr で報告	—	—

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(2)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.1-3 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
前処理技術開発	川下の各技術に満遍なく可能なサンプルを提供できる技術はなく、どの辺で折を付けるか	コスト達成が第一ステップになるので、高付加価値化戦略の更なる推進が必要	できるだけフレキシブルな対応をとり、可能なものから実用化レベルに近づける。
ベンチスケールでの生産性検証	H30 年に設計・製作予定	一貫生産技術の生産性を評価する	前処理の対応をうまくすれば、達成可能と思われる

(3)研究開発の成果と意義

各実施テーマの欄に個別に記載。

(4)成果の普及（論文、外部発表等）

表Ⅲ-2.2.1-4 論文、外部発表等の件数（内訳）

【平成27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	3	2	0	0	0	0	0
H26FY	3	0	10	2	0	0	2	1	0
H27FY	1	0	9	1	0	0	1	0	0
合計	4	0	22	5	0	0	3	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）

(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27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	1
H27FY	3	0	0
合計	15	0	1

※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約

2.2.2 前処理グループの概要及び成果

【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の一つに絞り込む。

【グループの成果】

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。

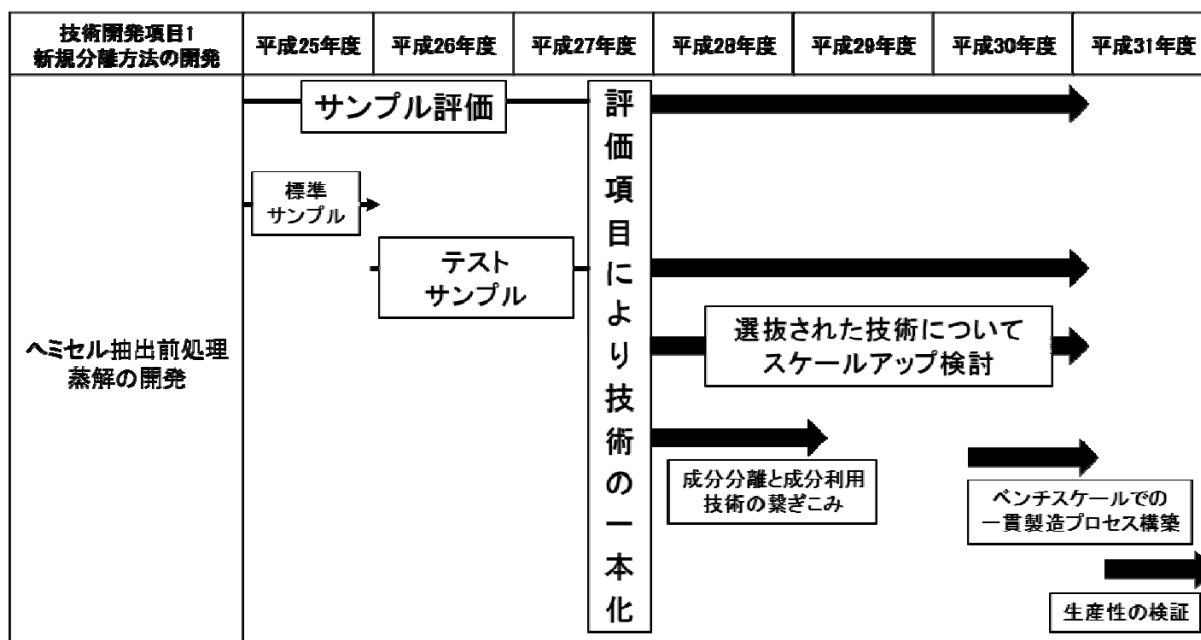
(2)位置付け、目標値

表Ⅲ-2.2.2-1 研究開発目標と根拠

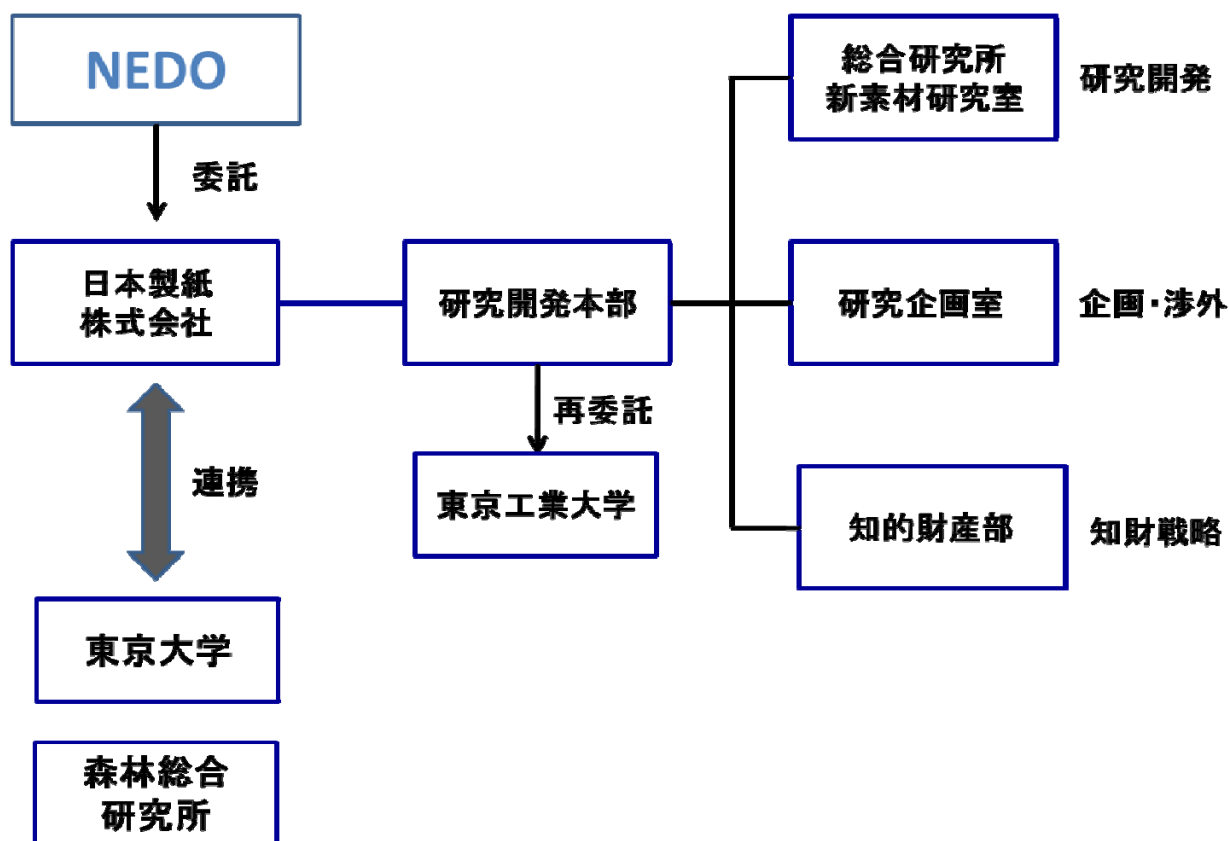
技術開発項目	第一中間目標 (平成27年度末)	第二中間目標 (平成29年度末)	最終目標 (平成31年度末)	根拠
1-1-1 ヘミセル抽出前処理 蒸解の開発	(i) 木材中含まれる ヘミセルロース 50%以上、セル ロースとリグニンは 70%以上の収率 (ii) 分子量1000以 下の低分子リグニ ン比率50%以上	成分分離と成分利用 技術を繋ぎ込みつ つ、スケールアップ を検討する	川下企業のデマン ドに応じた成分分 離を目的にアルカ リ酸素とソーダの スイッチング蒸解 できる一貫プロセ スを構築し、経済 性を評価する	—
2-1-3-1 固体酸触媒による	開発開始時のTiO ₂ 触媒の3倍以上の	—	—	欧米における先行 生産技術でのHMF

HMF 合成	反応速度を達成			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 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-2.2.2-3 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

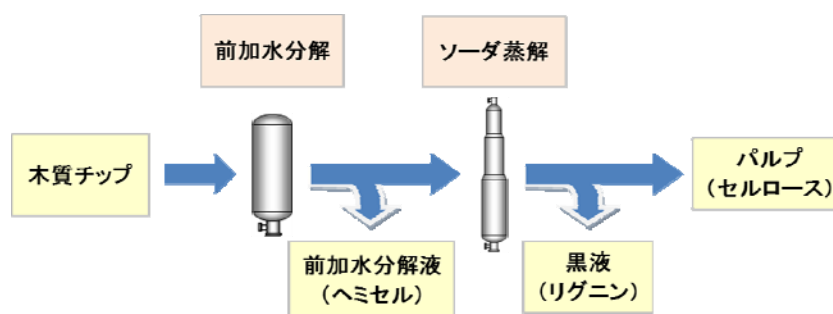
技術開発項目 1-1-1：ヘミセル抽出前処理蒸解の開発

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-2.2.2-1）、収率の目標を満たす3成分分離条件を検討した。



図Ⅲ-2.2.2-1 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-2.2.2-4 前加水分解(塩酸)+ソーダ蒸解による3成分の収率(%)

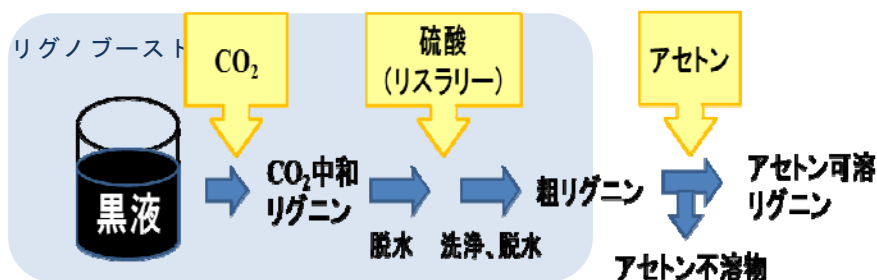
		セルロース	ヘミセルロース	リグニン
目標		70	50	70
塩酸濃度 (mM)	0	79	38	93
	25	77	75	85

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

前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 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-2.2.2-5 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°C→181°C) になったものの、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-2.2.2-6 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°C (目標 120°C 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

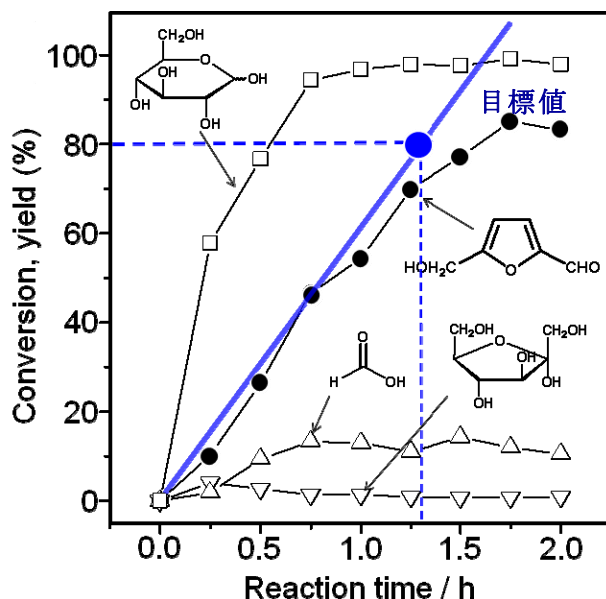
成果：

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-2.2.2-3 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。

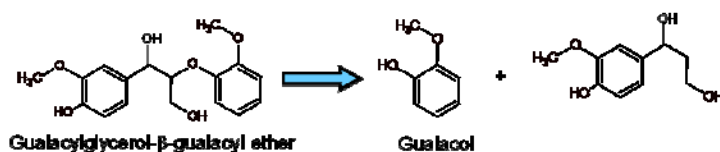
意義：

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-2.2.2-7 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 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も目的とする。

(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-2.2.2-8 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、実験計画的 に決定し、広葉樹 でパルプ収率 50%	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

	<p>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。</p>			<p>データを提供するため、その目標値に準拠</p>
1-1-3 ソーダリグニンの分離精製法の開発	<p>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</p>	参画予定なし	参画予定なし	<p>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。</p>

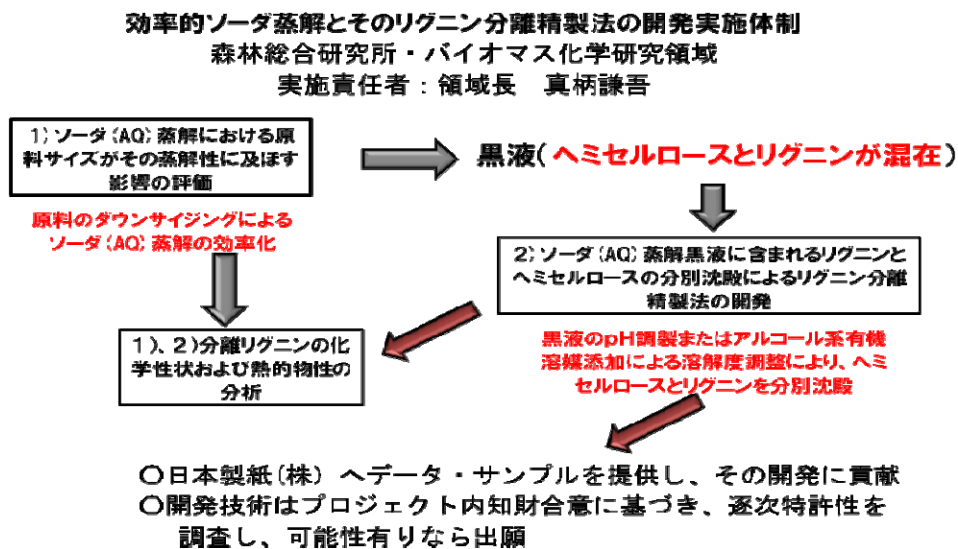
(3)全体計画

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砕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砕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 ヘ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砕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



図Ⅲ-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-2.2.2-9 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。	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-2.2.2-10 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

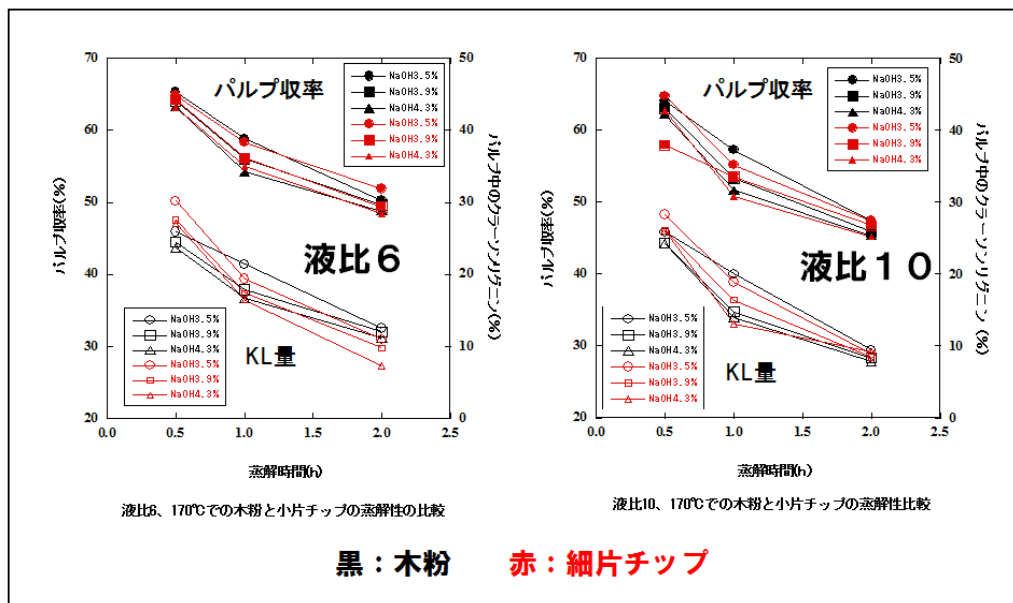
技術開発項目 1-1-2：効率的ソーダ蒸解法の開発

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種類の試料に粉砕し、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クソンリグニン(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、蒸解時間を通常の 1/2 に短縮した 60 分蒸解結果を表Ⅲ-2.2.2-11 に示した。活性アルカリを通常の 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-2.2.2-12 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-2.2.2-11 スギ製紙チップの蒸解性

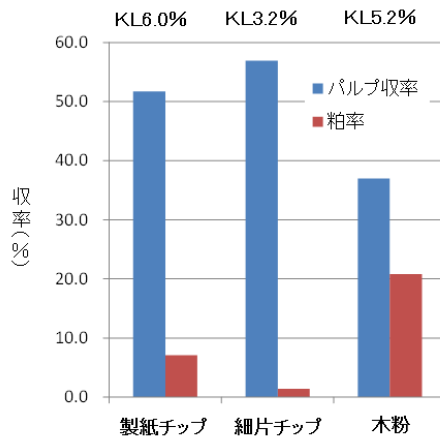
	蒸解時間 (min)	活性アルカリ (%)	蒸解温度 (°C)	粕率 (%)	パルプ収率 (%)	KL (%)	H F
①	60	16	170	8.0	47.7	18.1	1200
②	60	18	170	1.8	49.7	13.1	1200
③	60	28	170	0.5	44.1	8.0	1200

表Ⅲ-2.2.2-12 スギ細片チップの蒸解性

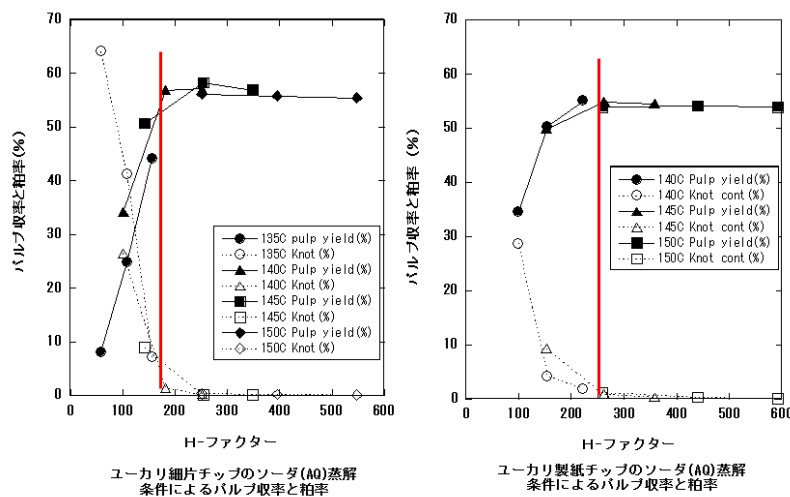
	蒸解時間 (min)	活性アルカリ (%)	蒸解温度 (°C)	粕率 (%)	パルプ収率 (%)	KL (%)	H F
④	60	16	170	2.0	52.5	15.2	1200
⑤	45	18	170	1.0	51.5	14.8	970
⑥	60	18	170	0.2	51.8	11.7	1200
⑦	30	28	170	0.0	48.0	11.7	750
⑧	45	28	170	0.0	46.0	7.5	970
⑨	60	28	170	0.0	44.6	6.3	1200

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-2.2.2-6 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-2.2.2-7 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-2.2.2-6 ユーカリのチップサイズによる蒸解性の差異



図Ⅲ-2.2.2-7 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

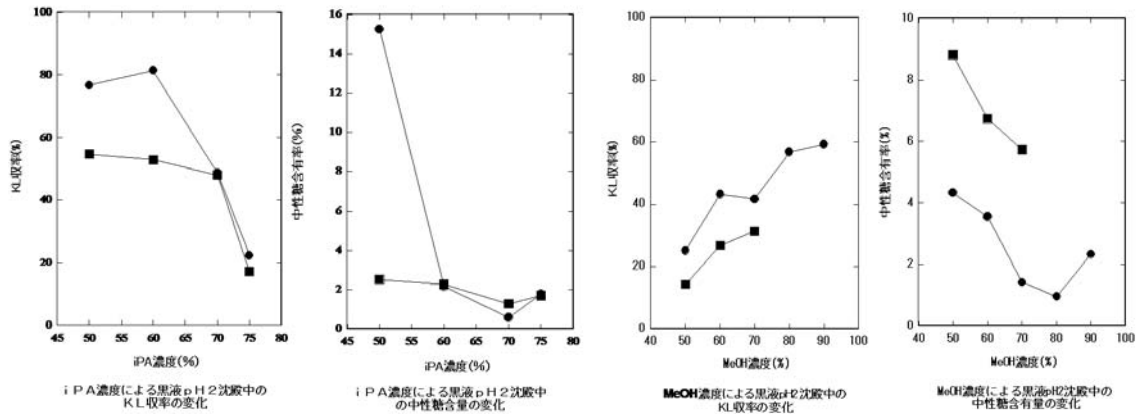
a. 黒液の pH 調整によるヘミセルロースの選択分離

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-2.2.2-8 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ーソンリグニン (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-2.2.2-8 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える。

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-2.2.2-13 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アイナー法を完成させるとともに、バイオリアイナ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の設計に必要な反応諸条件を明らかにする。	バイオリアイナ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アイナ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、バイオリアイナ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-2.2.2-14 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-2.2.2-15 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で、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。

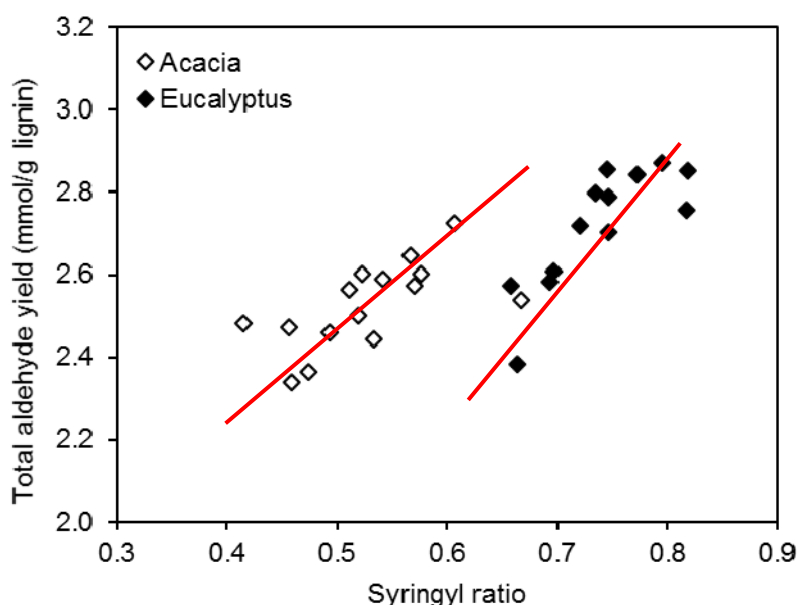
なお、成分分離工程で直接芳香族アルデヒド類を得るメリットは、チップの中に存在する全リグニンを対象として反応を行えるということである。成分分離後に単離したリグニンを対象として反応を行う場合、仮に、その反応収率が高いとしても、その前のリグニンの単離収率が低いと、チップからの収率は低い値にとどまる。このことは、結果の評価法として非常に重要である。

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いうことである。

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。

2.2.2.4 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、高温高圧水処理、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。

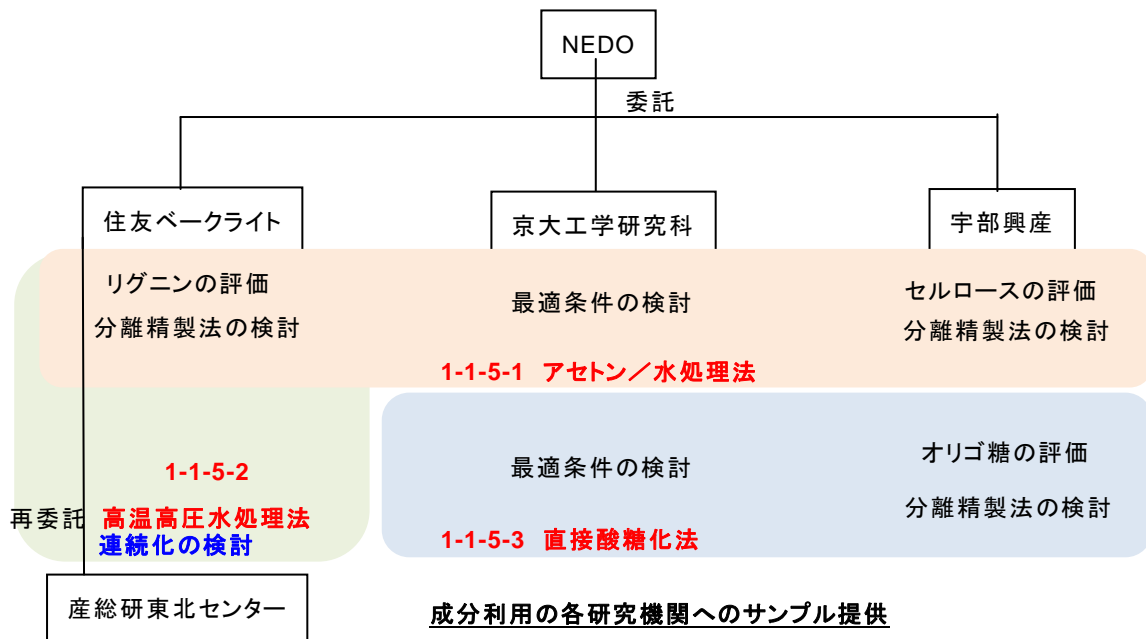
表Ⅲ-2.2.2.-16 研究開発目標と根拠

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	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

する検討（住友ベークライト）				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	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
1-1-5-2(a) 連続プロセスによる高温高压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）	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	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

ゴ糖生成最適条件の検討 (京都大学)				
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-2.2.2-17 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 ローズ収率 40%以上 を達成	△ (H28.3 達 成見込み)	セルローズの高温暴露 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 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。	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 固体セルローズの 品質とプロセス評 価	セルローズ収率 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)	本法由来セルローズか 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 のホロセルローズ 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 ローズ収率増加を確 認	△ (H28.3 達 成見込み)	前加水分解によるヘミ セルローズ除去サンプ 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（住友ペークライト）	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%	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

※◎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	可溶性リグニン収率70%以上（バッチ）。	可溶性リグニン収率以上60%、不純物5%以下。コ	分離精製条件を適正化による不純物量を削減

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）	熱溶融性、反応性良好。	スト¥170/kg	、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压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）	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評価・分離精製に関する検討（宇部興産）	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（残渣リグニンの利用性に課題有り）	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	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-2.2.2-19 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。

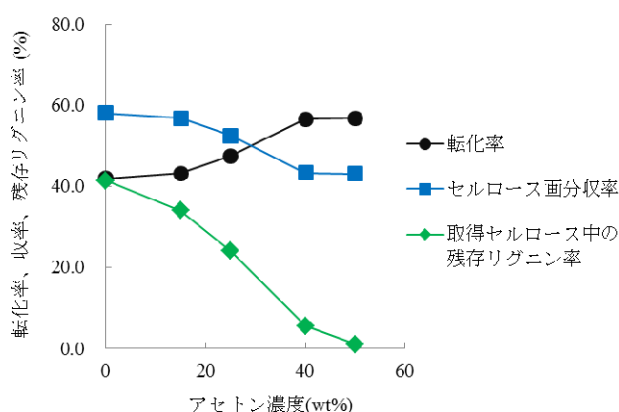
アセトン/水処理法(バッチ処理: 230℃/5MPa/0.5h)により得られた可溶性リグニン(原料樹種: スギ、ユーカリ)について、元素分析、芳香族/脂肪族比率(熱分解 GC-MS 法)、平均分子量(GPC 法)、軟化温度(TMA 法)、水酸基当量(滴定法)、ホルムアルデヒド反応性(ヘキサメチレンテトラミン 15 重量部配合組成物の DSC 分析)について分析評価を行った。得られた可溶性リグニンは、芳香族を主体とした化学構造を有しており、数平均分子量は 700 以下で、軟化温度も 100~110℃と一般的なフェノール樹脂の反応温度域内であり、DSC 法を用いた熱分析にてホルムアルデヒドとの良好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

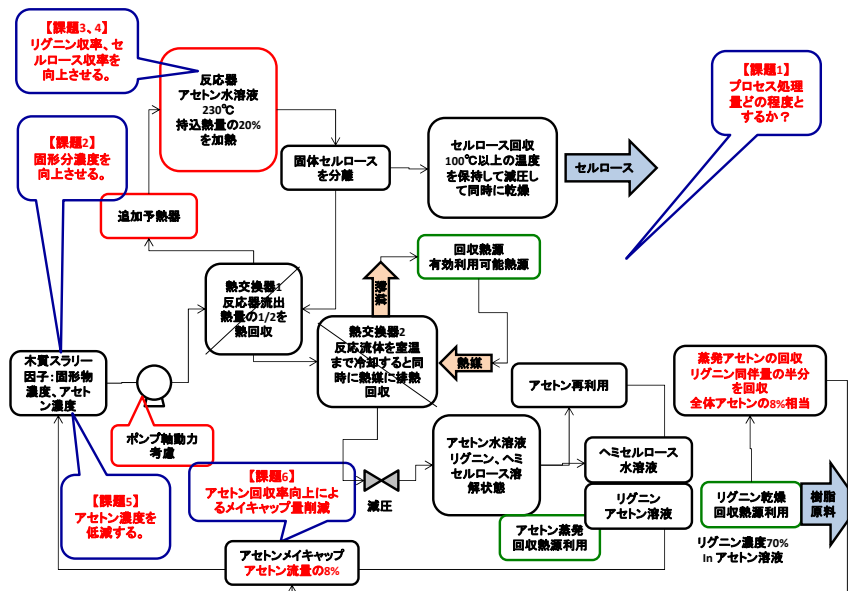
木粉・水スラリーにおいても、木粉の微粉碎加工により長時間安定・均質な木粉-水スラリーが調整可能であり、固形物濃度 23%での連続実験を実施した。その結果、目標としていた 60%以上の樹脂原料収率を達成した。また下表に示す通り、回分式処理の結果と収率がほぼ同じであった。これは回分式処理で起こっている現象を連続処理でも忠実に再現できていることを示唆している。今後は、前加水分解によりヘミセルロースを回収し、ヘミセルロースを除去した木粉を原料としてホロセルロース収率を向上させられる条件の検討を行う。

表Ⅲ-2.2.2-20 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-2.2.2-12 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。

高温高圧水処理においては、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）

本研究項目では、高温高圧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、高温高圧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。

高温高圧水処理法（バッチ処理：300℃/9MPa/1h）により得られたアセトン可溶リグニン（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℃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、高温高圧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。

高温高圧水処理法において、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℃にて高温高圧水処理を実施した。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℃/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℃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、高温高圧水の 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。

2.2.2.5 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-2.2.2-21 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			前 処 理 技 術 の 一 本 化	一貫製造 体制の構築			
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						プラント 実証	
6. ベンチプラント 運転試験							→

(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3mm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-2.2.2-22 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-2.2.2-23 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-2.2.2-24 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°C 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-2.2.2-25 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-2.2.2-26 に示す。

表Ⅲ-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-2.2.2-26）。ユーカリ粉末では 0.7%の含有であったので（表Ⅲ-2.2.2-23）、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-2.2.2-27 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。

2.2.2.6 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-2.2.2-28 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認する。	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、安全性にも優れた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

	<p>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。</p>			<p>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。</p>
--	--	--	--	---------------------------------------

(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。

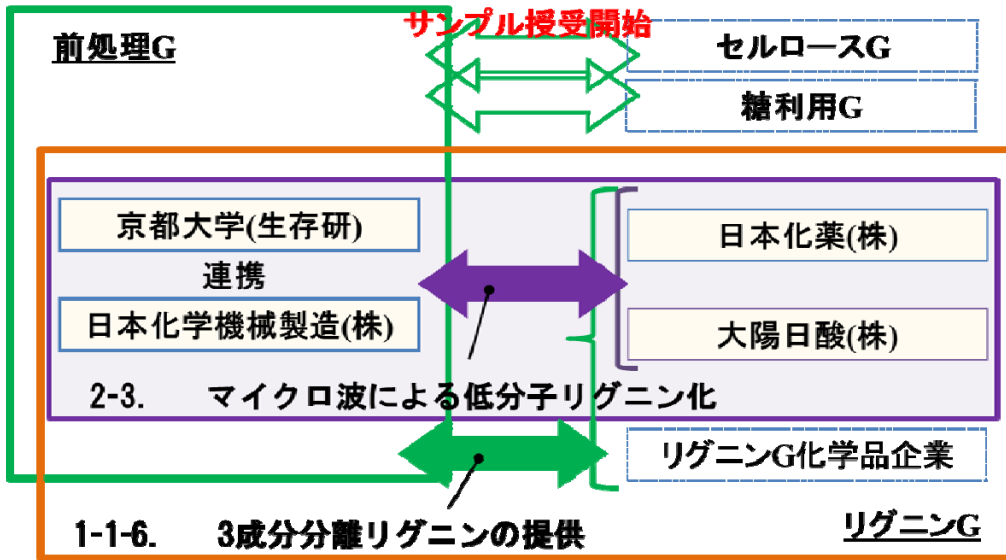
マイクロ波による前処理・リグニンの低分子化により有効的なリグニンサンプル、及び糖液などの副産物複合的に考えて全体で一番効率・コスト・製品面といった総合バランスでよいところを模索する。高付加価値な製品、マイクロ波でないと得られないようなものをターゲットとし特徴のあるものを目指す。

(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。

相互利用検討



図Ⅲ-2.2.2-14 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）
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-2.2.2-29 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	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。	○	

	低分子化物を分離する基本プロセスを確立			
--	---------------------	--	--	--

※◎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-2.2.2-30 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。
低分子リグニン利用技術の開発	※リグニン G 内容のため省略		

(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。

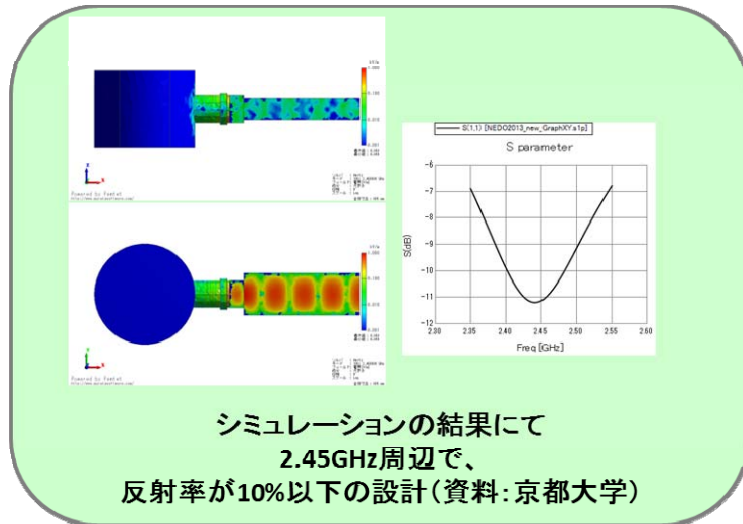
大陽日酸と京大生存圏研究所、化学研究所が共同で研究しているリグニン由来安定同位体原料を得る反応に供したところ、安定同位体原料として有用な複数のリグニンモノマーが得られることを示された。反応収率に与える因子として、触媒、溶媒、温度、反応時間などを詳細に試験し、有用な生成物については、分解物から目的物を単離するとともに、有機合成し、構造を完全に決定することに成功した。

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、通常的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ことを示し、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-2.2.2-16 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。

2.2.2.7 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-2.2.2-31 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-2.2.2-32 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-2.2.2-33 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 3 mm 以下に粉碎し（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（ ϕ 20 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 粉碎処理した。

- ・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-2.2.2-23）も示す。

表Ⅲ-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

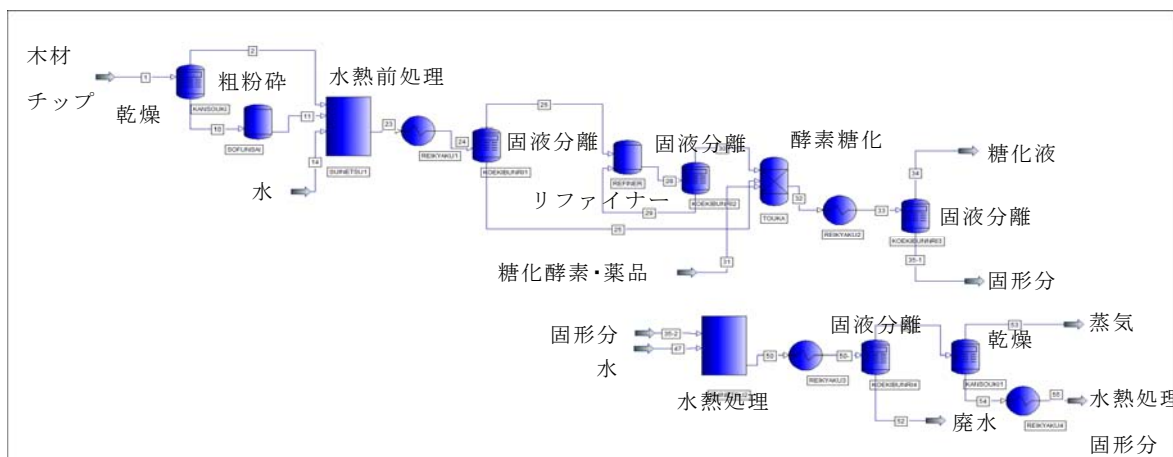
ユーカリを原料とした場合、ボールミル処理、水熱・カッターミル・ディスクミル処理、水熱処理においてグルコースで 460 mg/g-乾燥原料以上の生成量、グルコース構成糖量 540 mg/g-原料と比較すると 85%であった。一方、アルカリ処理、希硫酸処理においてはグルコース生成量が 403 mg/g-乾燥原料以下となり、上記 3 種の前処理に比べて低かった。アルカリ処理に関しては、前処理後に中和したのみで、アルカリ処理によって溶液中に溶解したリグニン等を除去しておらず、酵素糖化の阻害要因になっている可能性がある。

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-2.2.2-17に示す。



図III-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。

2.2.3 セルロースグループ

【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に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。

2.2.3.1 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-2.2.3-1 研究開発目標と根拠

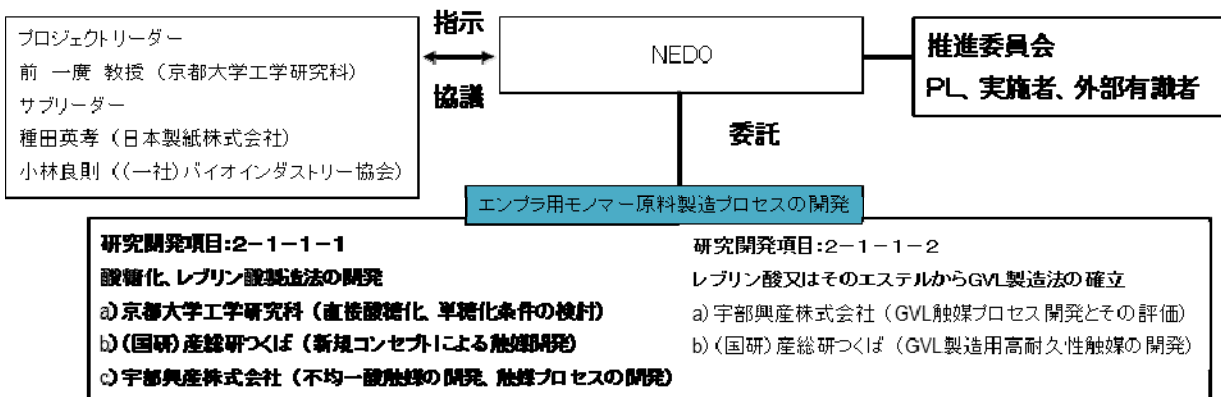
技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
2-1-1-1(a) 酸糖化、レブリン酸製造法の開発 (京都大学)	原料中の αセルロース基準でレブリン酸収率 80 % (原料 (スギ) 基準では 22wt%)	木質バイオマス基準でレブリン酸収率 24wt% (スギ)、26wt% (ユーカリ)	セルロースからレブリン酸 (又はレブリン酸エステル) 目標コスト 100 円/kg を達成	エンブラ用モノマー原料としてのレブリン酸 (又はレブリン酸エステル) の目標コスト (100 円/kg) をもとに算出
2-1-1-1(b) 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 2-1: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	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	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	-----			簡易FS			
品質向上技術							

図Ⅲ-2.2.3-1 全体計画

(4)実施体制



図Ⅲ-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-2.2.3-2 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 / 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-2.2.3-3 第一中間目標と達成度

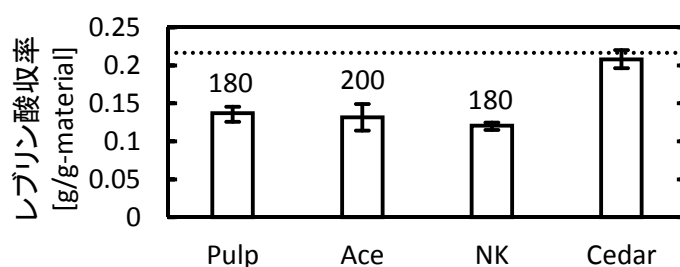
技術開発項目	現状	最終目標 (平成 31 年度末)	達成見通し
2-1-1-1(a) 酸糖化、レブリン酸製造法の開発 (京都大学)	硫酸二段法で中間目標は達成したが、さらなる収率アップにはグルコースからのフミン質生成抑制が必要	セルロースからレブリン酸(又はレブリン酸エステル)目標コスト 100 円/kg を達成	フミン質生成速度を明確にすることで、これを抑制する塩基性触媒と最適条件の組み合わせ

			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 為の触媒及びプロ 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-2.2.3-2）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、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 °C 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-2.2.3-3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-2.2.3-3 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。

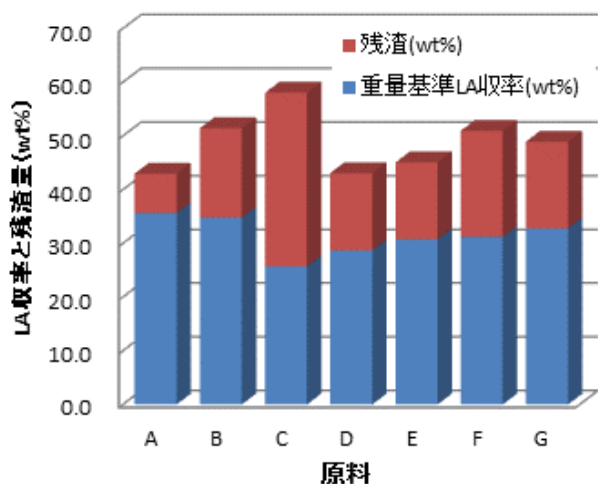
技術開発項目 2-1-1-1(c)：オリゴ糖、各種セルロースからの酸糖化、レブリン酸 又はレブリン酸エステル製造法の確立（宇部興産）

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-2.2.3-4）。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 へ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-2.2.3-4 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-2.2.3-4）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-2.2.3-4 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-2.2.3-4 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。

2.2.3.2 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

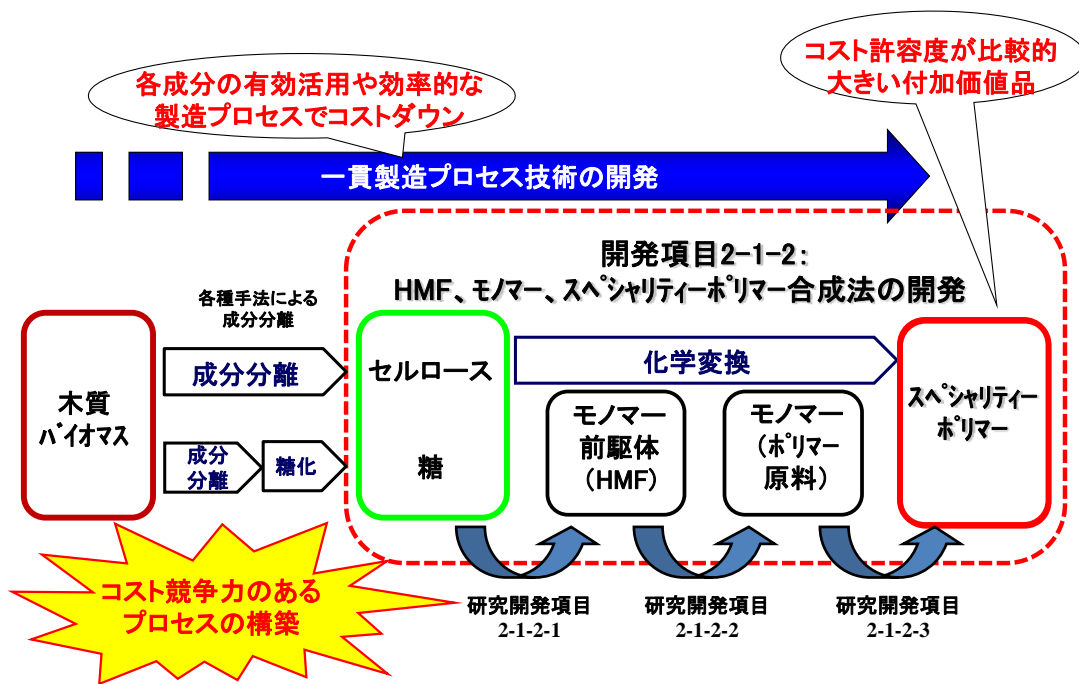
たポリマーの多くは汎用樹脂に分類されるため、特に厳しい価格競争にさらされている。

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-2.2.3-5 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	モノマー収率 70%	セルロース等から目	(案) セルロース等	モノマー原

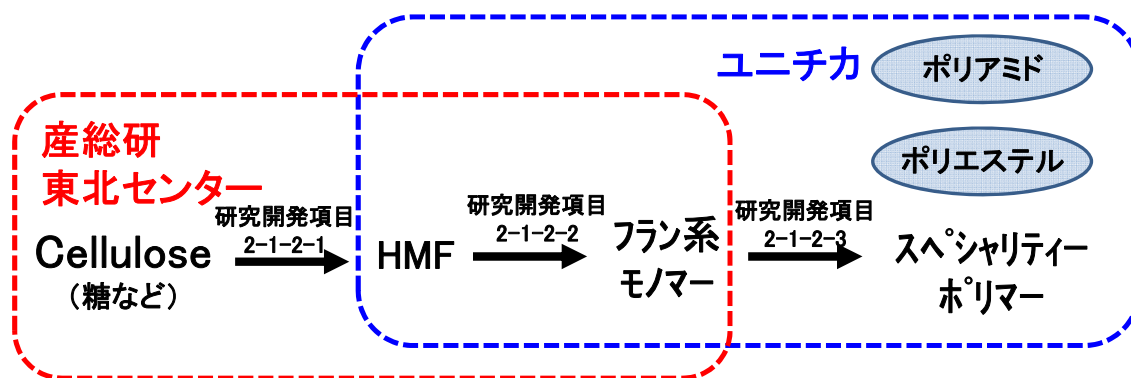
スペシャリティー ポリマー用モノ マー合成法の開発	以上（HMF 基準）	的のモノマー収率 40%以上（セルロー ス基準）	から目的のモノマー 収率 50%以上（セル ローズ基準）	料価格 500 円/kg 以下 を想定して 算出。
2-1-2-3 スペシャリティー ポリマーの合成法 の開発及び評価	収率 85%以上（モ ノマー基準）、分子 量 5k 以上、 Tm200℃または Tg150℃以上	HMF から合成した モノマーを用いて、 分子量 5k 以上、 Tm200℃または Tg150℃以上。	セルローズ由来のモ ノマーを用いて、分 子量 5k 以上、 Tm200℃または Tg150℃以上。	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、セルローズから 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（粗セルローズ）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、セルローズ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

セルローズからスペシャリティーポリマーまでを開発するが、セルローズ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-2.2.3-6 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-2.2.3-7 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furfural 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。

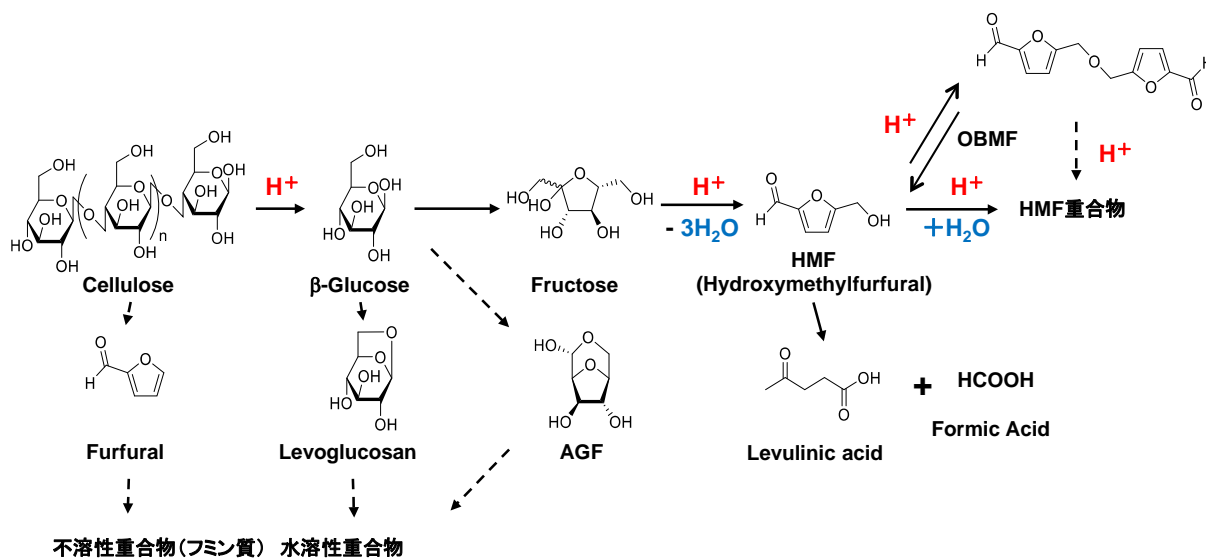


図 III-2.2.3-5 セルロースから HMF への想定変換ルート

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-2.2.3-6 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-2.2.3-7)。



図Ⅲ-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

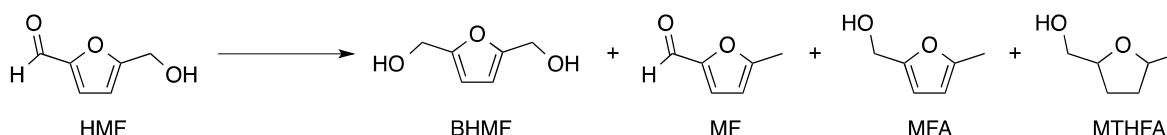
化学変換へと活用できる可能性が示唆された。得られた未精製 HMF は、そのままでも続く反応工程へ適用可能であると考えられるが、収率および選択性といった反応効率をより高めるためには高純度の HMF が不可欠である。早期に HMF の精製方法を確立できるよう検討を継続する。なお不純物は、HMF のオリゴマー、HMF とブタノールとのエーテルなどが主であることが分かっており、今後はこれら不純物生成の抑制を行うとともに、後段で精製する可能性も検討する予定である。

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

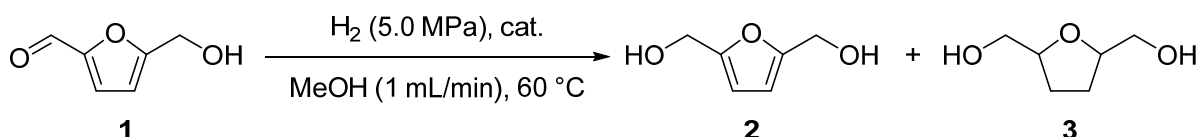
図 III-2.2.3-8 HMF から BHMF への反応条件検討

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-2.2.3-8）。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-2.2.3-8 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. スペシャルティーパーポリマーの開発

c.-1 フランジカルボン酸を用いたスペシャルティーパーポリマーの開発

本開発では、フラン環構造を含む新しいスペシャルティーパーポリマーを、付加価値のある最終製品として設定している。特にスペシャルティーパ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ルティーパ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ともに、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-2.2.3-9)。

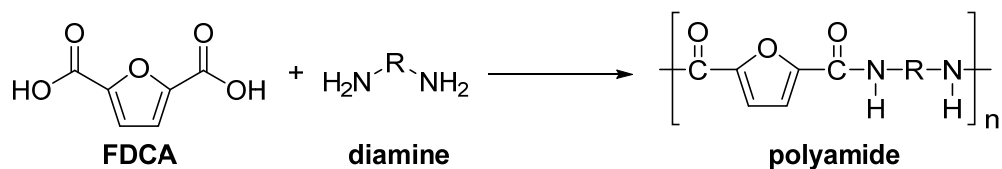
まず、反応に用いるジアミンとして、すでに工業的に広く使用されているジアミン A-D を選択して重合実験をおこなった。これらの結果から、ジアミン A-D と FDCA との重合は、一定の反応が進み、所定の重合度のポリアミドを得られることが確認された。しかし、これらポリアミドについて、熱特性の評価をおこなったところ、融点を観察することができなかった。つまり、FDCA を重合して得られたフラン環含有ポリアミドは、結晶性が不十分であり、結晶性を発現させスペシャルリ

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-2.2.3-9 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

2.2.4 リグニングループの概要及び成果

【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に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-2.2.4-1 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。

2.2.4.1 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-2.2.4-2 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 ≥ 60%	物性指標の検証 処理手法の構築 分子量 300-1,000 収率 ≥ 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

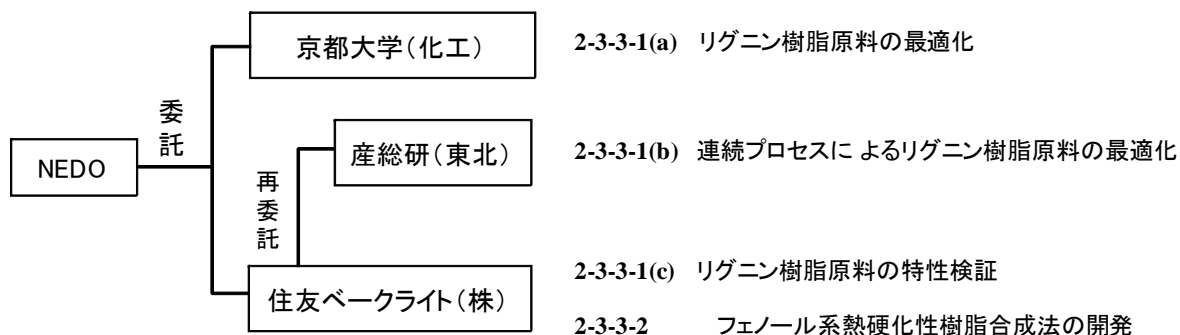
				化が必要。
2-3-3-1(b) 連続プロセスによるリグニン樹脂原料の最適化 (産総研東北)	連続プロセス構築 分子量 $\leq 1,000$ 収率 $\geq 50\%$	連続プロセス処理 分子量 $\leq 1,000$ 収率 $\geq 60\%$	コスト ≤ 170 /kgを 満たす連続プロセスの構築	樹脂原料に必要な熱融反応性とコストを満たす上限分子量、下限収率。
2-3-3-1(c) リグニン樹脂原料の特性検証 (住友ベークライト)	品質評価法確立 スペック化 分子量 $\leq 1,000$ 不純物 $\leq 5\%$ (ホロセルロース)	品質スペックの展開 分子量 $\leq 1,000$ 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 (住友ベークライト)	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 /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-2.2.4-1 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-2.2.4-3 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%	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	△ (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

	(ホロセルロース)	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。		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)	樹脂製法確立 収率 \geq 75% 材料強度 120MPa (フェノール樹脂 30%併用)	水熱処理（バッチ処理）由来の低分子リグニンをを用いてリグニン率 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。	△ (H28.3 達成見込み)	連続処理プロセス由来の低分子リグニンをを用いた樹脂合成、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-2.2.4-4 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 \geq 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 (住友ベークライト)	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 \leq 1,000 不純物 \leq 5% 軟化点 \leq 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 (住友ベークライト)	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: 高温高圧水処理)	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。

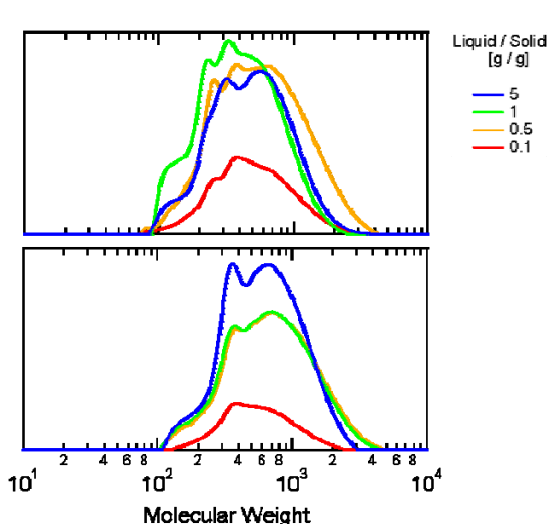
(8)研究開発の成果と意義

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）

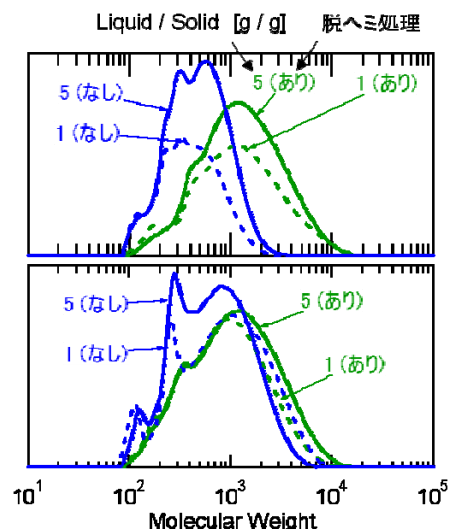
樹脂原料化にはリグニンを低分子化することが非常に重要であり、そのためにはある程度高温でのアセトン/水処理を必要とするが、木質バイオマスの高温での処理はリグニン以外の成分も分解、抽出してしまうためそれらを分離し低分子リグニンのみを樹脂化するのが困難となる。そこでまず、高温でのアセトン/水処理でも低分子化されたリグニンのみを高収率で得るための前処理としてギ酸糖化を試みた。すなわち、ギ酸糖化とアセトン/水処理の2段階処理により得られたリグニンの樹脂原料特性を調べた。

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化しないことが明らかになった。



図III-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-2.2.4-3 前抽出有無の分子量分布への影響（上：ユーカリ、下：スギ）

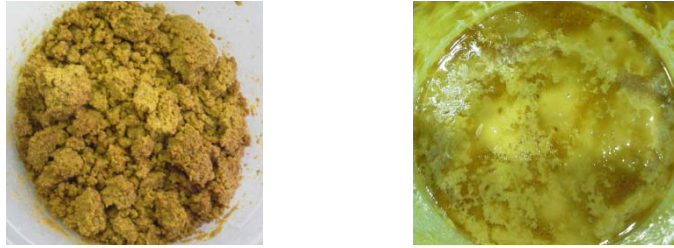
続いて図III-2.2.4-3に、脱ヘミセルロース処理（前抽出）の有無によるアセトン可溶分の分子量分布への影響を示す。ユーカリにおいて、アセトン可溶分は脱ヘミセルロース処理無しのほうが有りより低分子化されていると判断された。これは、ヘミセルロースから生じる有機酸がリグニンの分解、低分子化を促進したと考えられる。

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

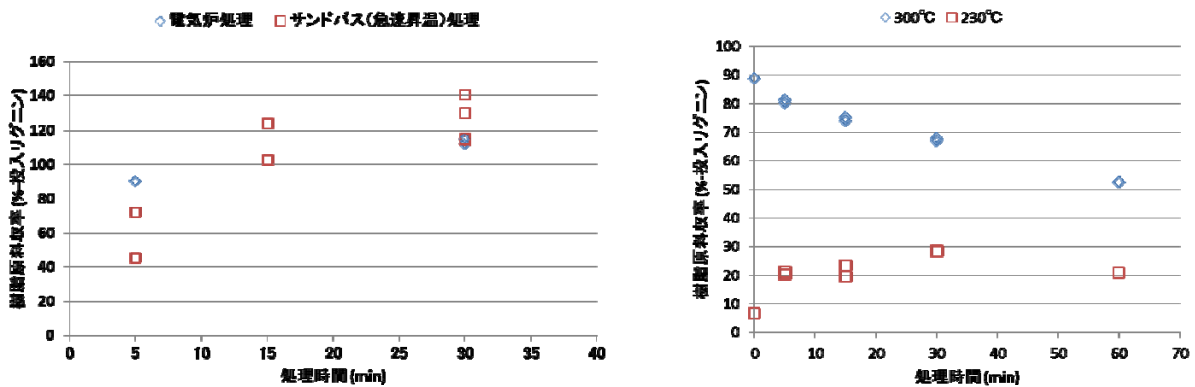
木粉の連続処理において、溶媒/木粉スラリーの長時間安定性、および均質性は送液時の流体性状に影響を与える。カッティングミルで処理した木粉（0.2 mmふるい）では圧搾により吸収された水が先行して押し出され、均質な流体としての送液が不可能であった。本プロジェクトではボールミル粉碎を行い、0.1 mm以下にふるい分けされた木粉を使用することにより水単独、およびアセトン/水溶媒で安定・均質な木質スラリーの調製を実現した（図III-2.2.4-4）。



図Ⅲ-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压水処理（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-2.2.4-5 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-2.2.4-5 各種処理方式による樹脂原料収率

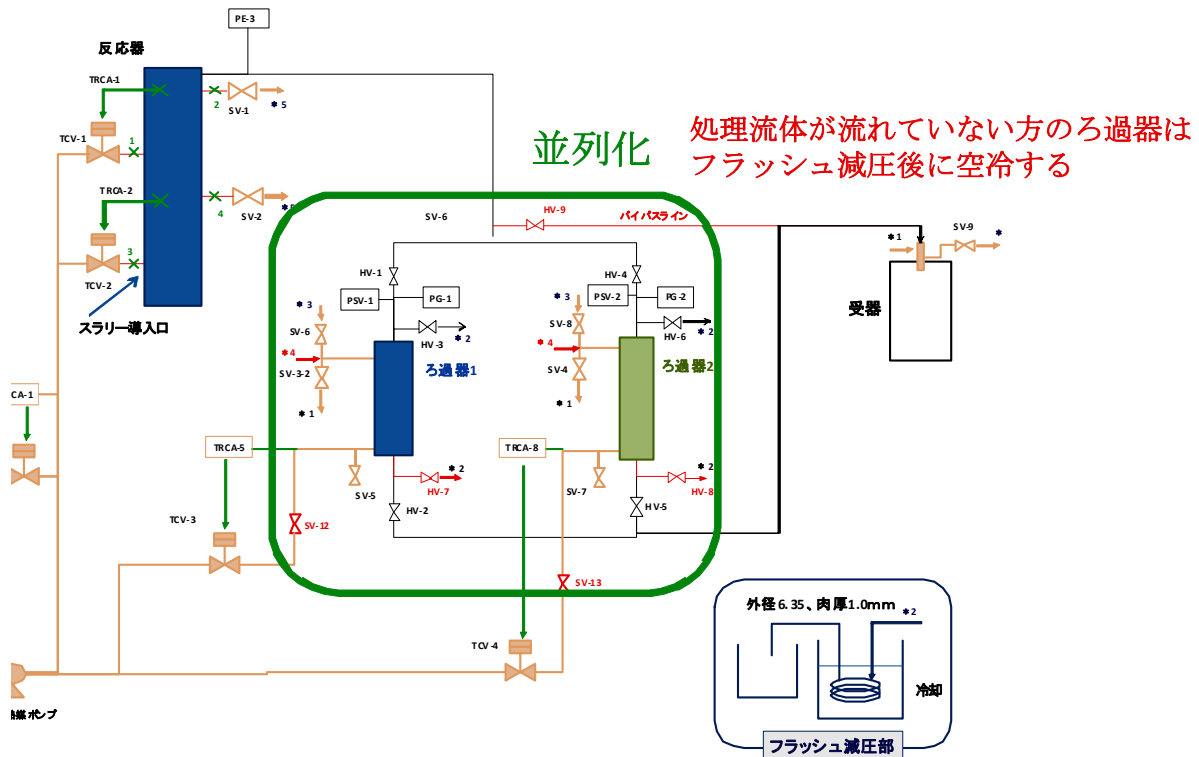
	連続処理 (水単独)	連続処理 (アセトン/水)	回分式 (水単独)	回分式 (アセトン/水)
樹脂原料収率 (%-投入リグニン)	63.0	97.0	67.7	115.0

* 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ですが、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-2.2.4-6 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℃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℃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℃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-2.2.4-6 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 (°C)	95	100	109	99
150°C 熔融粘度 (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 (°C)	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°C で 2 時間反応を行い、加温しながら常圧脱水、最終的に 180°C 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-2.2.4-7)。

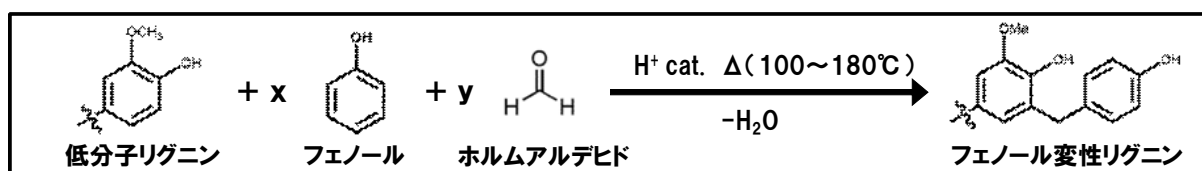


図 III-2.2.4-7 フェノール変性リグニンの合成反応

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 (≧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℃ 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℃程度と成形材料で想定される成形温度（170～180℃）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-2.2.4-7 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 (℃)	95	123	125	120	132
150℃ 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 (℃)	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℃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℃で 5 分間圧縮成形した。成形品をオーブンで 180℃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-2.2.4-8 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 \geq 120MPa）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-2.2.4-8 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。

2.2.4.2 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-2.2.4-9 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。

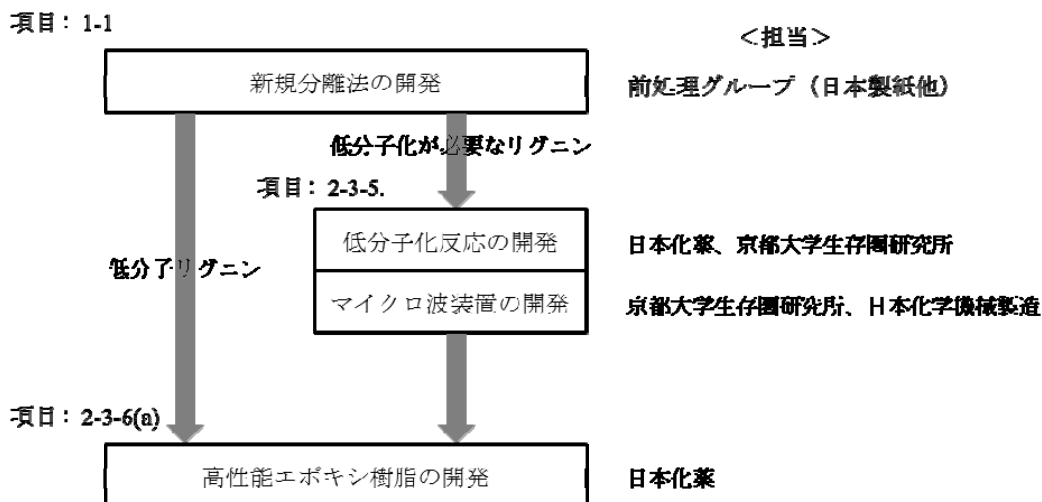
2-3-6(a)では、平成 27 年度末までに、前処理 Gr より提供を受けたリグニン及び 2-3-5 で得られた低分子リグニンをエポキシ樹脂へ変換する製造プロセスの開発を行う。得られたエポキシ樹脂及びその硬化物の特性について評価する。エポキシ樹脂製造プロセスを実験室レベルで確立し、確立したプロセスについてコスト評価を行う。

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-2.2.4-8 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-2.2.4-10 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	高機能エポキシ樹脂収率：85% 樹脂中の全塩素	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	○	

ル・エポキシ樹脂 の製造法の開発	量：1,000 ppm 以下 エポキシ樹脂硬化 物の Tg：150℃以 上	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-2.2.4.-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

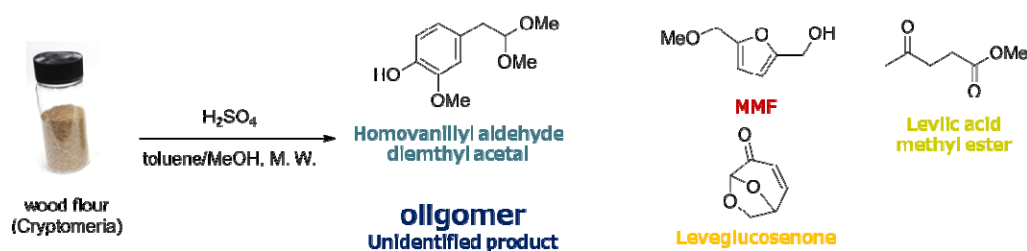
a.リグニン低分子化反応の開発（日本化薬株式会社、国立大学法人京都大学）

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、物理的変化を受けている。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、酵素糖化処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。

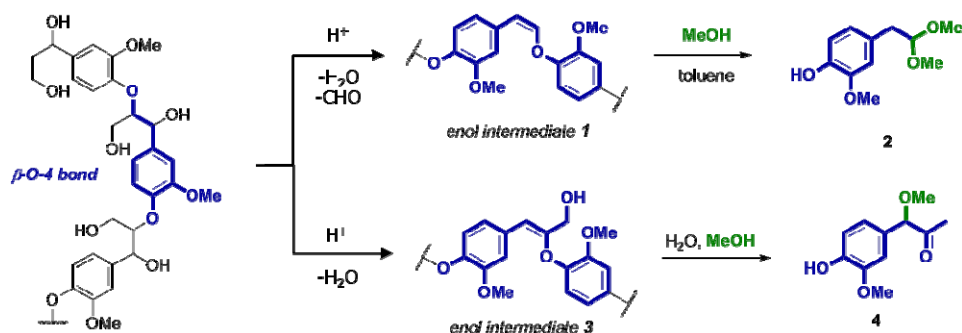
木粉をモデルに有機溶剤系マイクロ波処理によるリグニンの低分子化を行った。

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-2.2.4-9 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-2.2.4-10 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

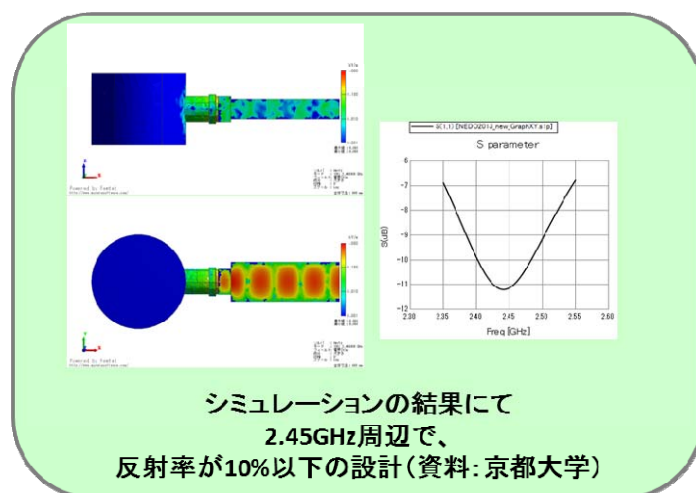
能な低分子リグニンを高選択かつ高収率で与える新規反応系を見出した。また、条件検討と生成物の精密な解析により、副反応をコントロールすることができ、リグニン低分子化プロセスを実験室レベルで確立した。本項目で開発された低分子化法は従来法では得られないモノマーを高選択かつ高収率で得ることができ、学術的にも価値は高い。産業利用の観点からも、有機溶剤の低減・回収再利用等プロセス上の課題は残るが、リグニン利用の新たな可能性を示すものである。

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压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-2.2.4-11 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-2.2.4-12 冷却シャワー

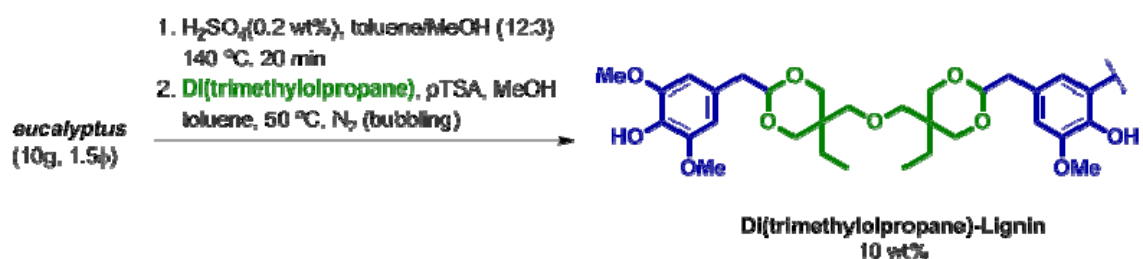
その後、リグニンの低分子化反応で予定されている溶媒の配合で運転を行ったが、問題なく水運転と同様に昇温・冷却ができることを確認した。

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-2.2.4-13）



図Ⅲ-2.2.4-13 DTMP リグニン
Ⅲ-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。

2.2.4.3 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。

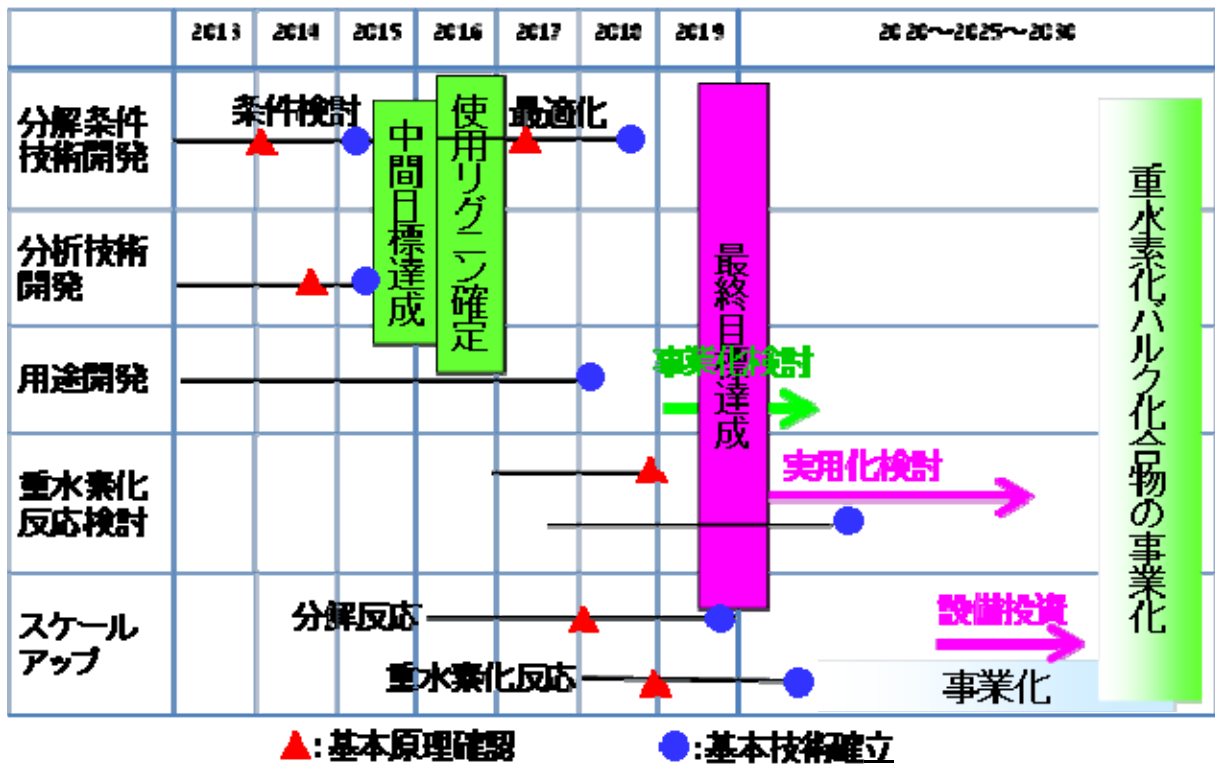
(2)位置付け、目標値

表 III-2.2.4-12 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 ((重水素化化合物原料としての芳香族モノマー確	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

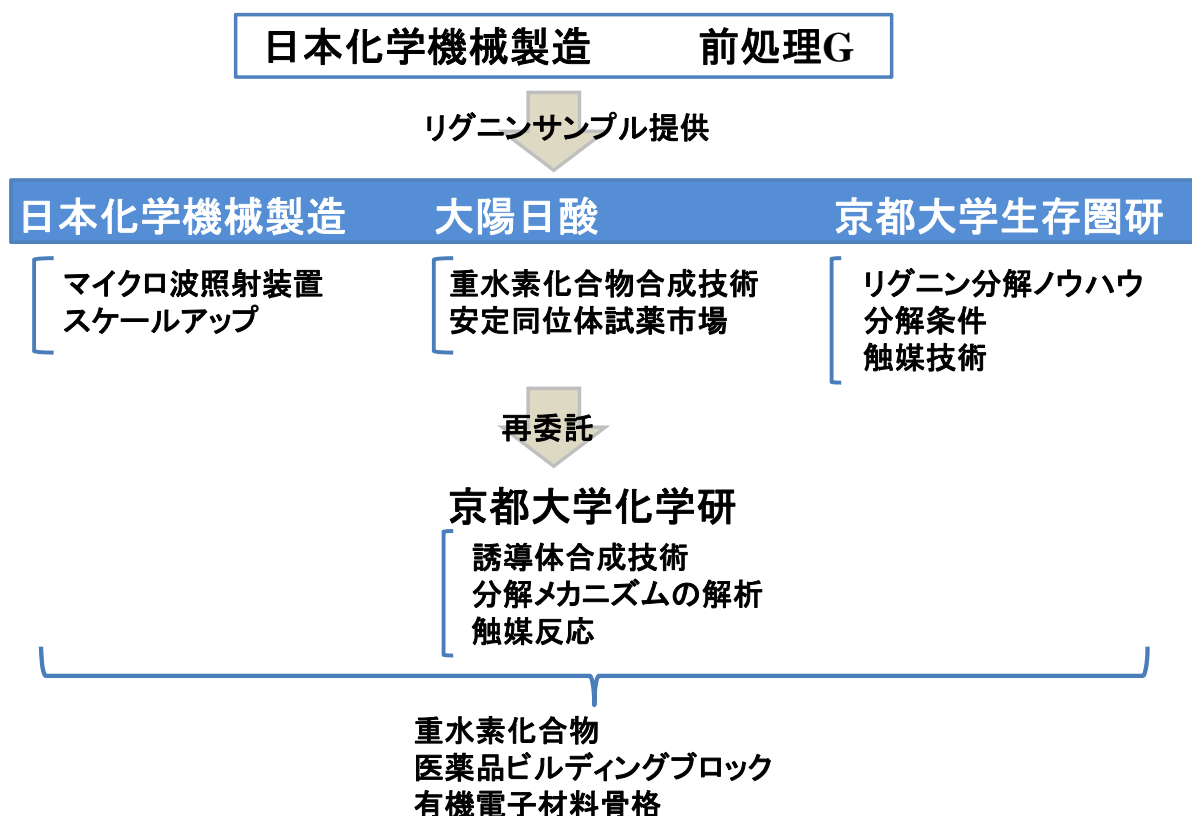
			保)	等にラインナップすることは他メーカーに対してオリジナリティ、アドバンテージ得られる。
分解物・抽出物の分析方法確立	目的とする芳香族モノマーの定性・定量方法を確立する	コスト達成に向け、分解液中に含まれる主要成分以外の成分の同定と有効利用方法の検討を開始する。	リグニン分解液に含まれる主要成分の定量、定性分析方法確立 得られた化合物の重水素化、誘導体化等の利用法確立	選択的な分解を行える系を構築するが、副生成物も余すことなく利用できる抽出方法が必須である。

(3)全体計画



図Ⅲ-2.2.4-14 全体計画

(4)実施体制



図Ⅲ-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-2.2.4-13 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	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	◎	

	きる方法を見つけ、収率 50%で抽出する(H27)	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)	<p>■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。</p> <p>■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</p>	◎	

※◎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-2.2.4-14 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。

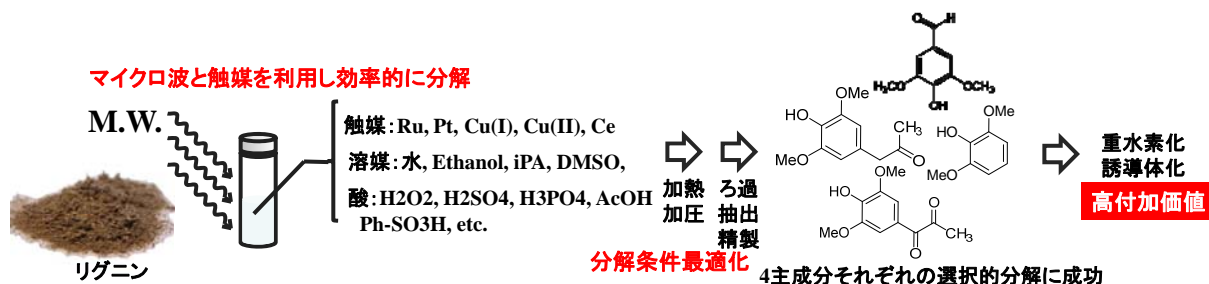


図 III-2.2.4-16 分解条件最適化

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。

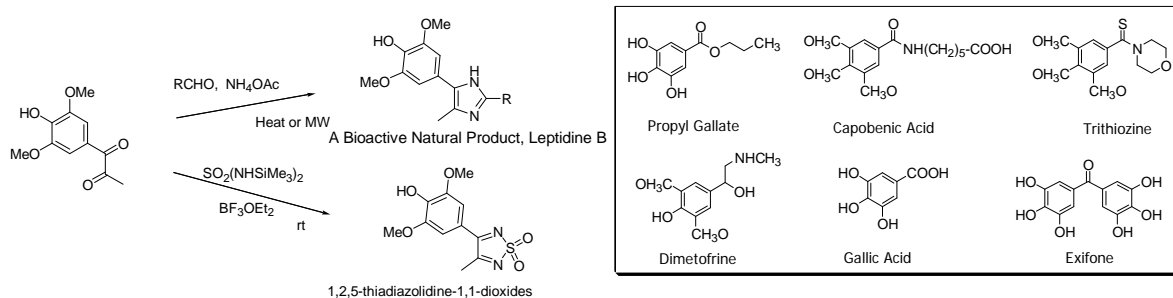
また、日本化薬が必要成分を用いた後の処理残渣を分解処理したところ、ジケトン誘導体が得られ、リグニン Gr 全体としてのリグニン有効利用工程が行える可能性を示した。

表 III-2.2.4-15 リグニン評価

リグニン種	NIC-系	ソーダAQユーカリ	住友ペークライト	産総研BRRC	日本化薬処理残渣
結果	◎	○	ユーカリ○ スギ×	◎	◎

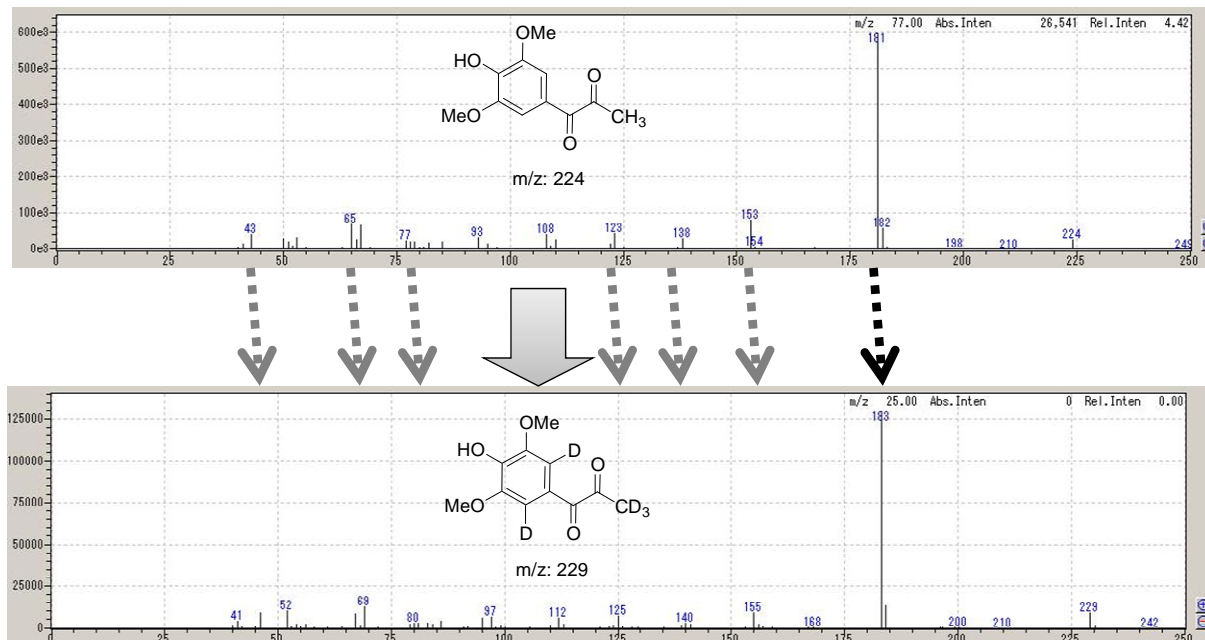
c. 抽出成分の利用

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-2.2.4-17 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-2.2.4-18 GC-MS 分析

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-2.2.4-16 研究開発目標と根拠

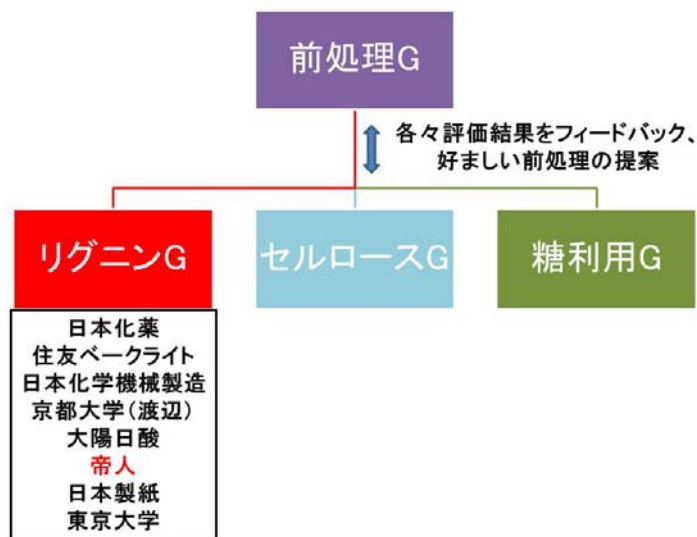
技術開発項目	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
2-3-4-1 : 低分子化技術開発	低分子化技術のパイロットプラント ベースでの技術確立	目的に見合う低分子分解 生成物を得る
2-3-4-2 : 誘導品 MAP 製作	誘導化 MAP 製作完了	リグニン分解物から樹脂 原料として最適なモノ マーを得るルートを確立
2-3-4-3 : 樹脂原料化最適化	ベンチスケールでの技術確立、目標 製造コスト達成	原料製造技術を確立
2-3-4-4 : 樹脂化条件検討	ターゲット樹脂の確定	目的に見合う樹脂種を選 定
2-3-4-5 : 芳香族樹脂製法開発	ベンチスケールでの技術確立、目標 製造コスト達成	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				<div style="border: 1px solid red; padding: 2px; display: inline-block;">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</div> 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 →

(4)実施体制



図Ⅲ-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。

2.2.5 糖利用グループの概要及び成果

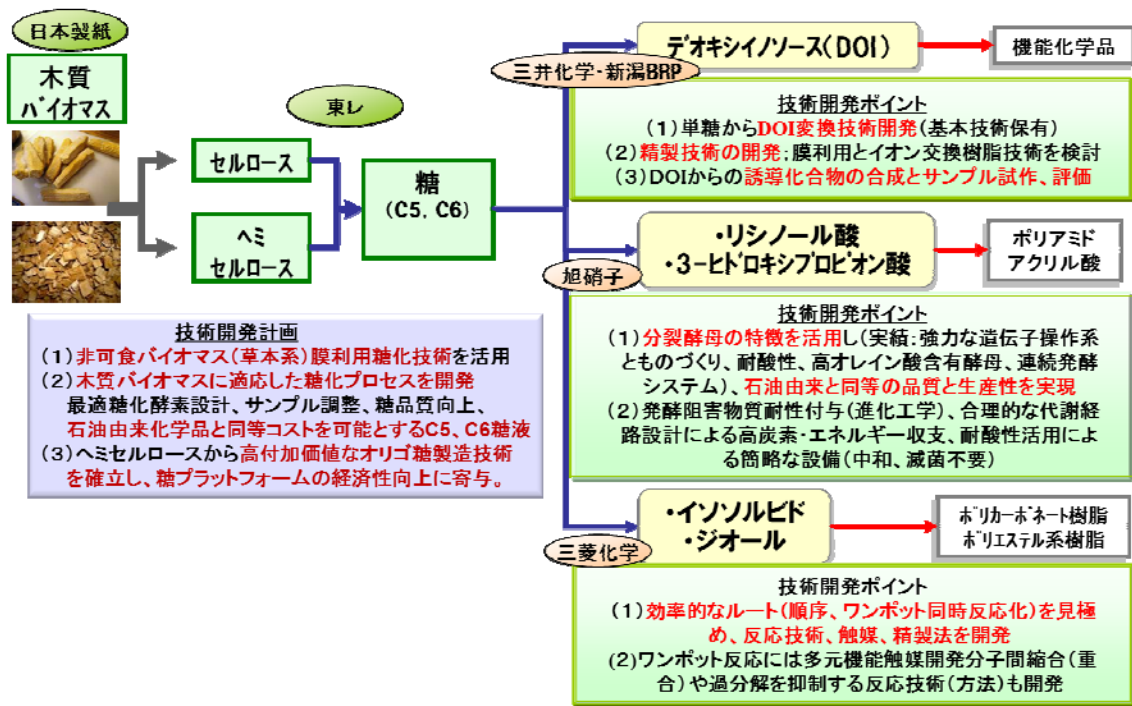
【グループの概要】

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ロース (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-2.2.5-1 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。

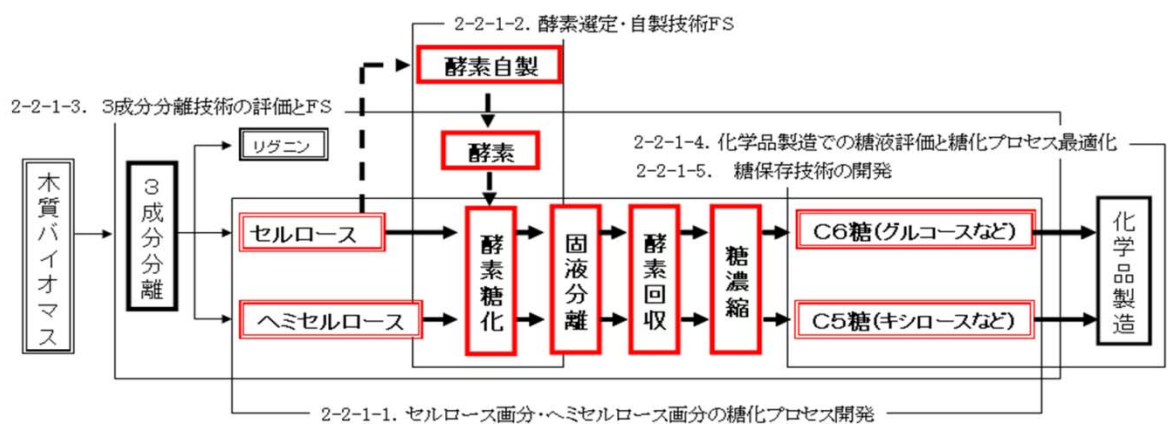
2.2.5.1 C5 糖・C6 糖糖化プロセス開発

(1)背景と目的

本研究開発では日本製紙が主体となっていく 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)



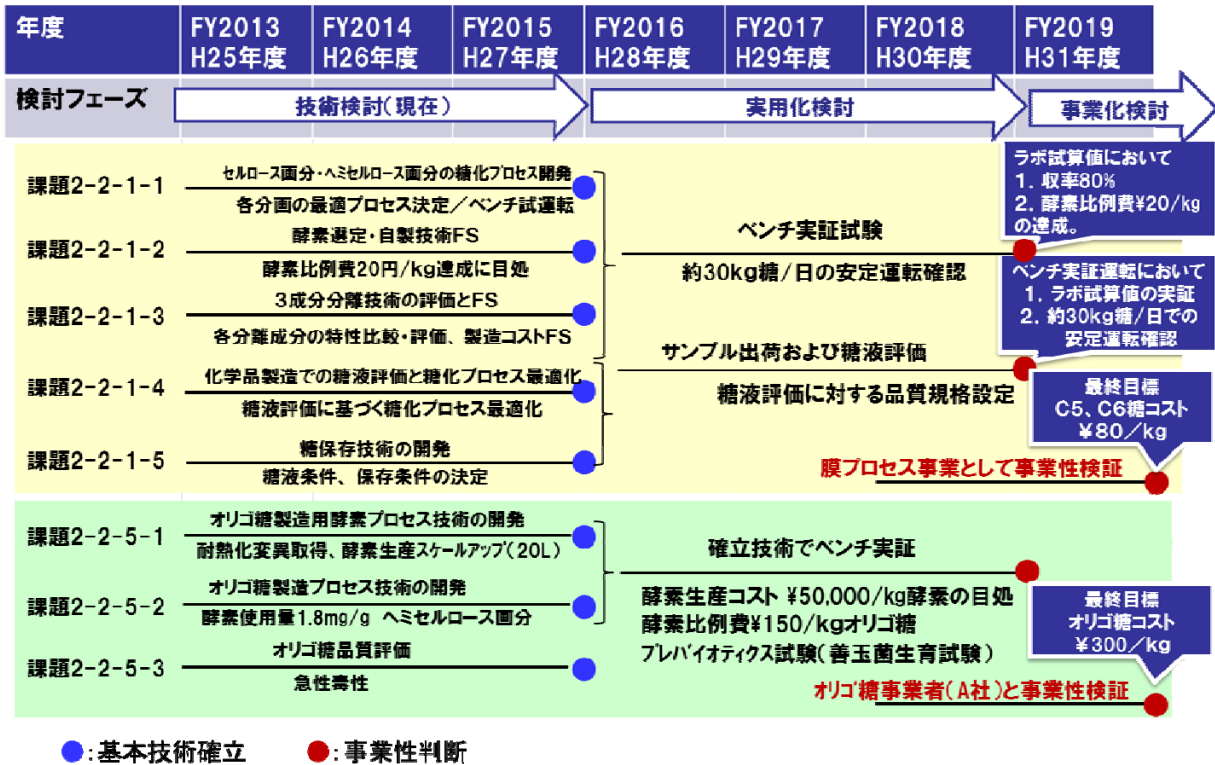
図Ⅲ-2.2.5-2 2.2.5における研究小課題の整理

(2)位置付け、目標値

表Ⅲ-2.2.5-1 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	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
2-2-5-1 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¥50,000/kg酵素		
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-2.2.5-2 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
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 糖に目処。 ・酵素自製法：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

※◎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

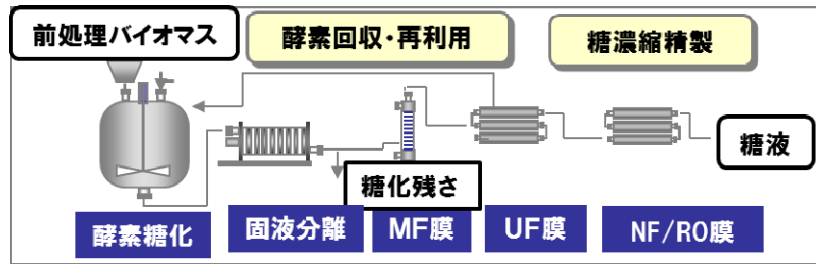
表Ⅲ-2.2.5-3 最終目標の達成可能性

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-2.2.5-3 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没有问题がないことをラボ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-2.2.5-4 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-2.2.5-4 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 <div style="border: 1px dashed blue; padding: 2px; display: inline-block; margin-top: 5px;">固液分離 → MF → UF → RO</div> : 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-2.2.5-5 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	○	88	99
日本製紙様 針葉樹C5	酵素糖化 → 固液分離 → MF → UF → NF	○	88	≦90

 : 膜プロセス

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-2.2.5-6 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
		酸素漂白	C6 画分	前加水液	0.187	0.154	0.341
				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酸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。

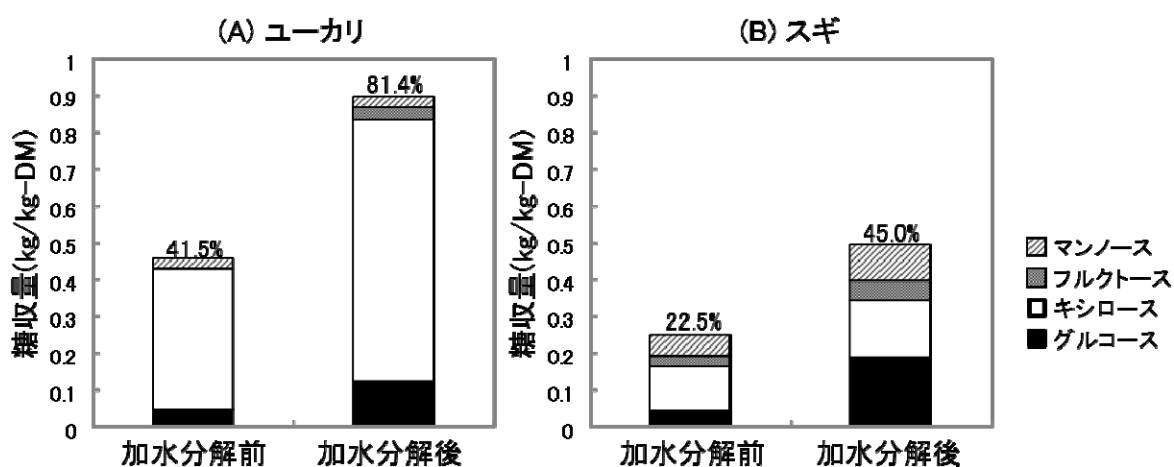
市販セルラーゼ A と市販セルラーゼ B を用いてアルカリ酸素蒸解ユーカリの糖化反応条件を検討したところ、市販セルラーゼ B を用いた場合に酵素量の削減および糖収量の向上が可能となり、固形物からの単糖変換率目標 (85%) を達成した。さらに市販セルラーゼ B を用いて酵素回収検討を実施したところ酵素回収率は 70% 程度が見込まれ、酵素回収・再利用を行った場合の酵素比例費は目標 (¥20/kg 糖) を大幅に下回った。

【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-2.2.5-4)。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ナーゼ活性の強い酵素が求められる。



図Ⅲ-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-2.2.5-7 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-2.2.5-7 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-2.2.5-8 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-2.2.5-8 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-2.2.5-9 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-2.2.5-9 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

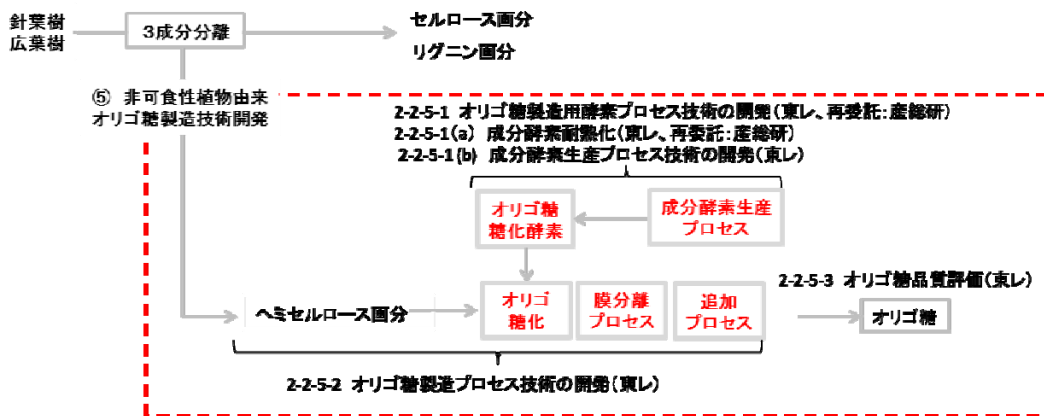
本技術開発では、木質原料から3成分分離されたヘミセルロース画分を出発材料として、安価なオリゴ糖を製造するプロセス技術開発を進める。オリゴ糖は、乳酸菌などの腸内善玉細菌の活性を活発化させることで、腸内環境を改善するプレバイオティクス効果があることが知られている。既にキシロオリゴ糖については、非可食原料であるトウモロコシ芯を酵素で加水分解することで製造されているが、製造コスト、特に酵素コストが高いという課題があった。

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-2.2.5-5 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-2.2.5-10 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。

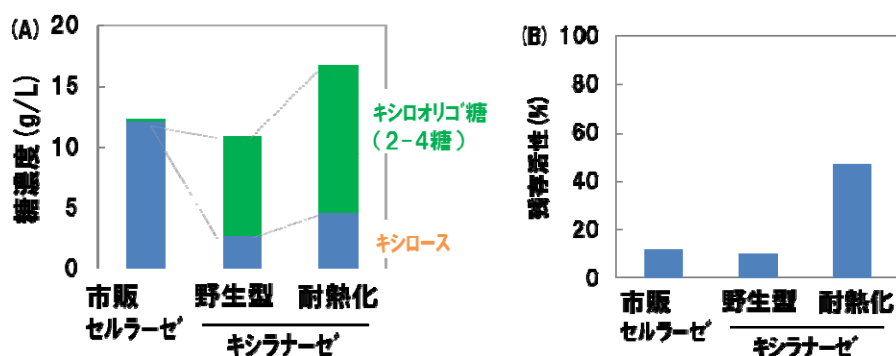


図 III-2.2.5-6 広葉樹 C5 画分の糖化 (A)単糖/オリゴ糖の生成濃度、(B)糖化上清中のキシラナーゼ残存活性

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。

2.2.5.2 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

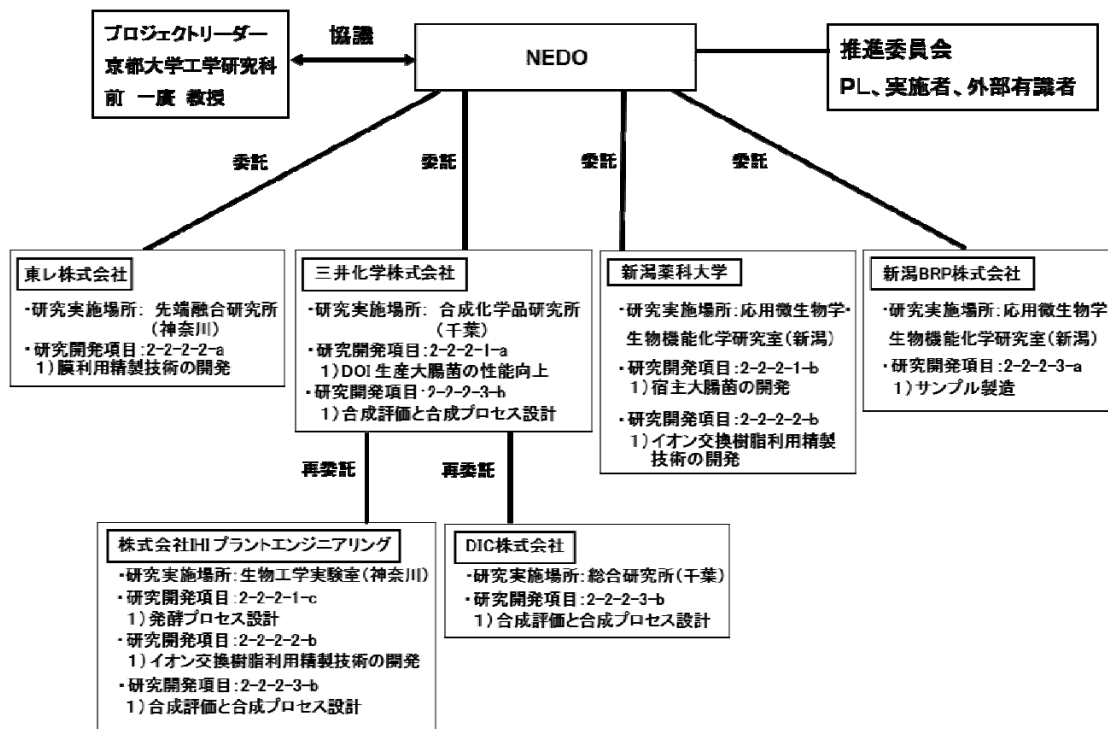
技術開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠
DOI 生産大腸菌の 性能向上 (三井化学)	DOI 生産性 70g/L (48hr) 実験室レベル	DOI 生産性 70g/L (24hr) 実験室レベル	DOI 生産性 70g/L (24hr) ベンチレベル	精製前 DOI の最終目標 製造コスト 300 円/kg

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) 木材由来種からの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-2.2.5-12 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-2.2.5-13 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

ローズ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ズ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ズ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ズ糖化液、針葉樹ヘミセルローズ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ズ糖化液には、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。針葉樹セルローズ糖化液と、追加精製した針葉樹ヘミセルローズ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（ $\Delta argO$, $\Delta thiD$ ）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10Lから数百gのDOIを得ることが出来るため、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ヒ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

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℃、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

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。

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-2.2.5-14 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 を達成することができると考えられる。

表Ⅲ-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-2.2.5-16 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	ホスホリパーゼ A2 (plg7) 遺伝子導	脂質代謝を高め、	脂質代謝のさらな

生産技術開発	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)	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。	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

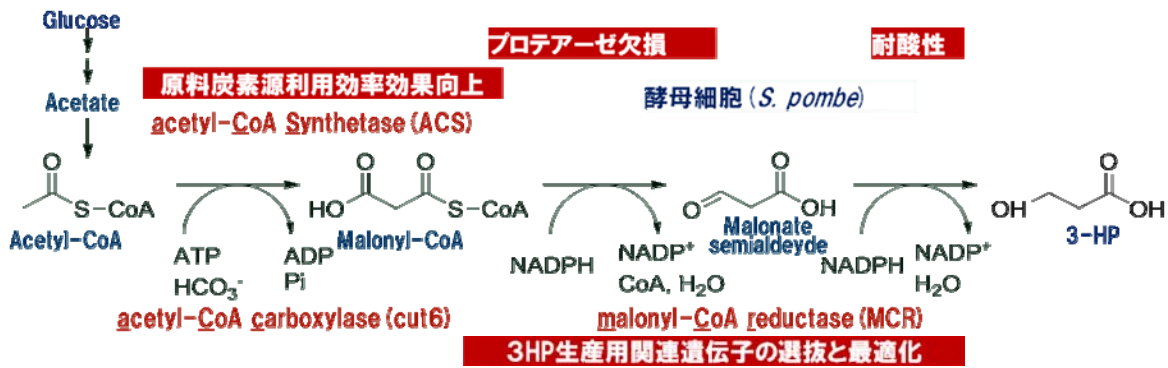
アクリル酸においては、石油化学原料代替のバイオマス由来原料として、カーボンニュートラルが実現できる。このカーボンニュートラル化による CO₂ 削減効果は大きい。また、製造コストの低減の可能性がある。

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 までの反応は多段階必要であり、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)。

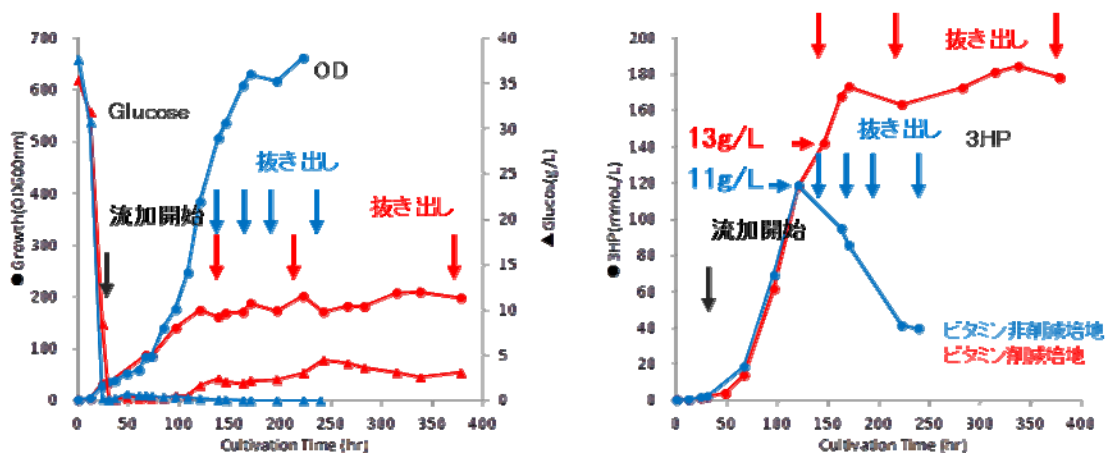


図Ⅲ-2.2.5-7 分裂酵母を用いたマロニル CoA 経路による 3HP 生産

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-2.2.5-8)。



図Ⅲ-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-2.2.5-9)。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-2.2.5-9 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-2.2.5-10)。

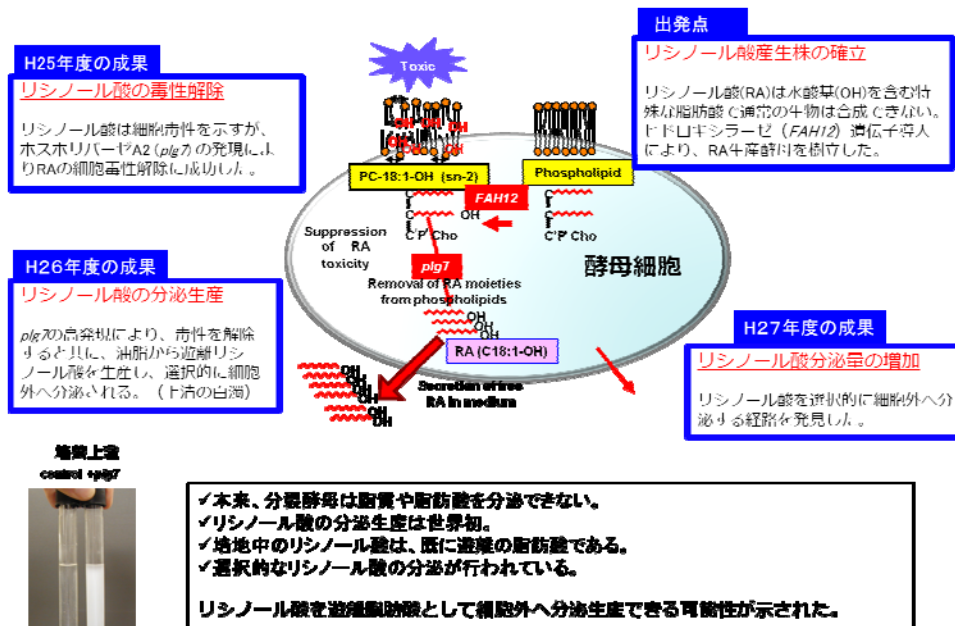


図 III-2.2.5-10 リシノール酸発酵生産のまとめ

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-2.2.5-11）。

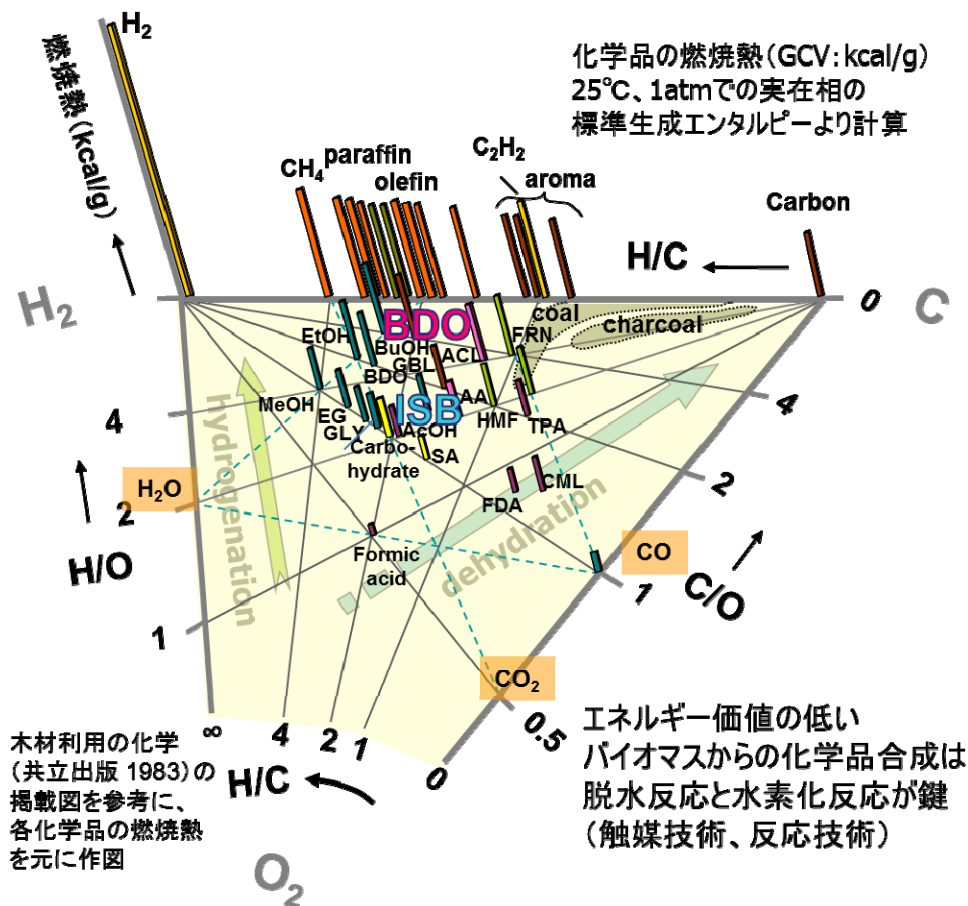


図 III-2.2.5-11 化学品のエネルギー価値と合成ルート

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。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。

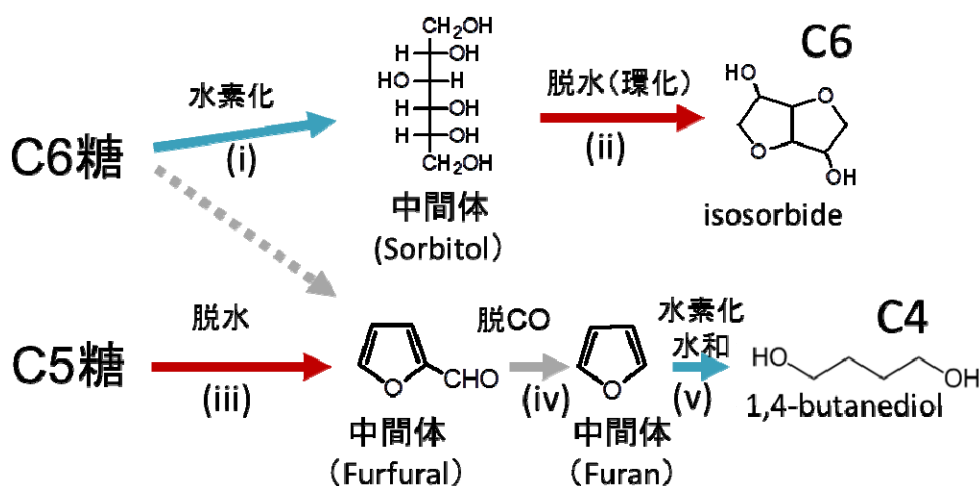


図 III-2.2.5-12 糖類からのジオール製造ルート

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-2.2.5-12、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。

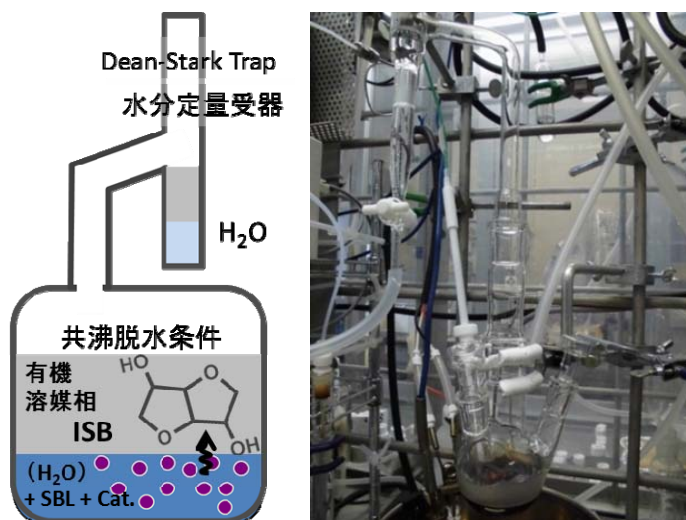
また、脱水反応が平衡反応であることを踏まえ、触媒の存在下、反応蒸留方式による系外への水の除去、ISBの除去を組み合わせ、脱水反応の促進を試みた。し

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。

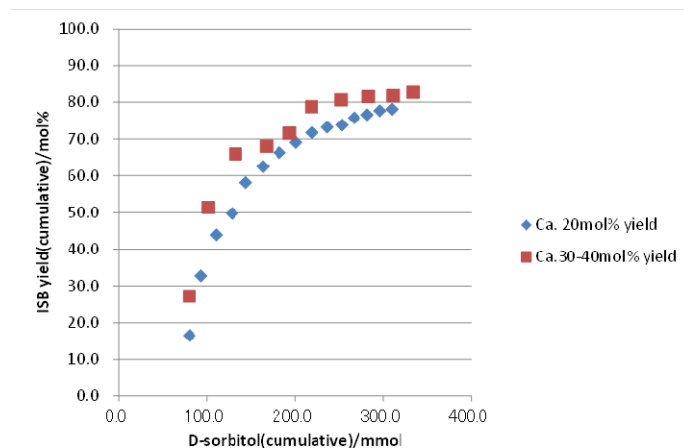
表Ⅲ-2.2.5-17 ソルビトール脱水によるイソソルビド製造反応開発技術まとめ

	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-2.2.5-13）。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-2.2.5-14）、原料の供給と生成物の拔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-2.2.5-13 ソルビトール脱水反応開発法概略図



図Ⅲ-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-2.2.5-15 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-2.2.5-12、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-2.2.5-18 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。

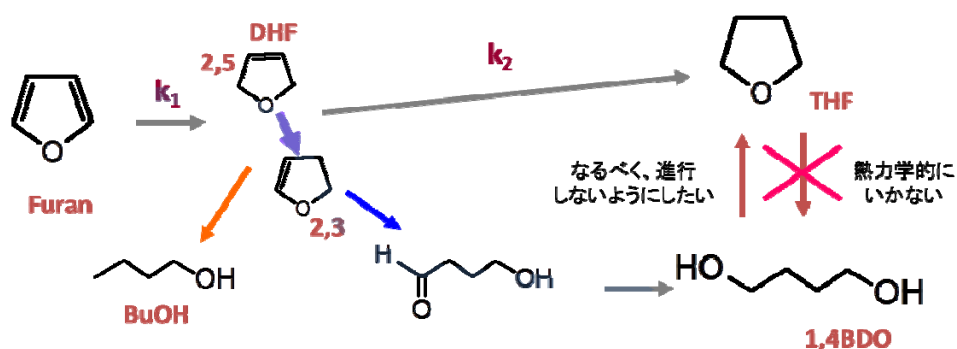
表Ⅲ-2.2.5-19 C6糖からのイソソルビド製造 反応成績まとめ

	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-2.2.5-12、反応(v)）の検討、および基本となる触媒の探索を開始した。

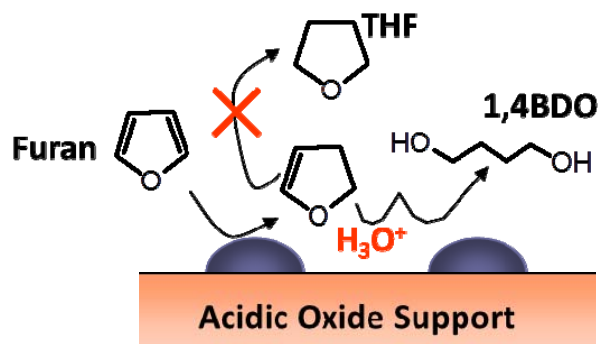


図Ⅲ-2.2.5-16 フラン水素化水和反応の反応ネットワーク

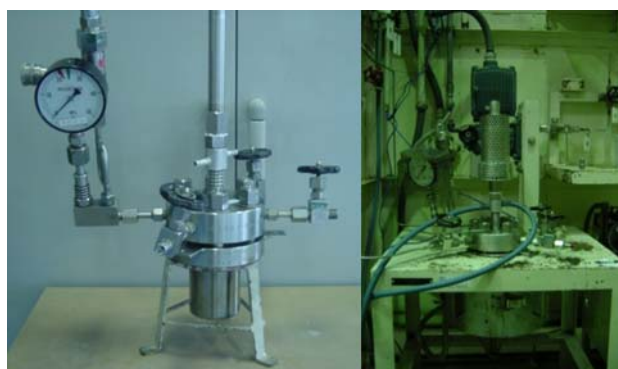
フランの水素化水和反応の反応機構、反応ネットワークを調べたところ（図Ⅲ-2.2.5-16）、フランが1分子の水素と反応した中間体（DHF:ジヒドロフラン）になった段階で、2分子目の水素と反応してTHFになる前に酸触媒反応により水かさ

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-2.2.5-17）。



図III-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-2.2.5-18 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-2.2.5-18)。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°C、4MPa)。

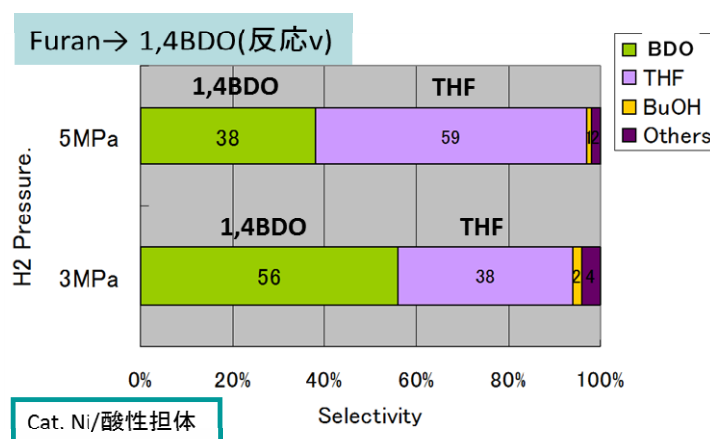


図 III-2.2.5-19 Ni 触媒によるフラン水素化水和反応選択率

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、

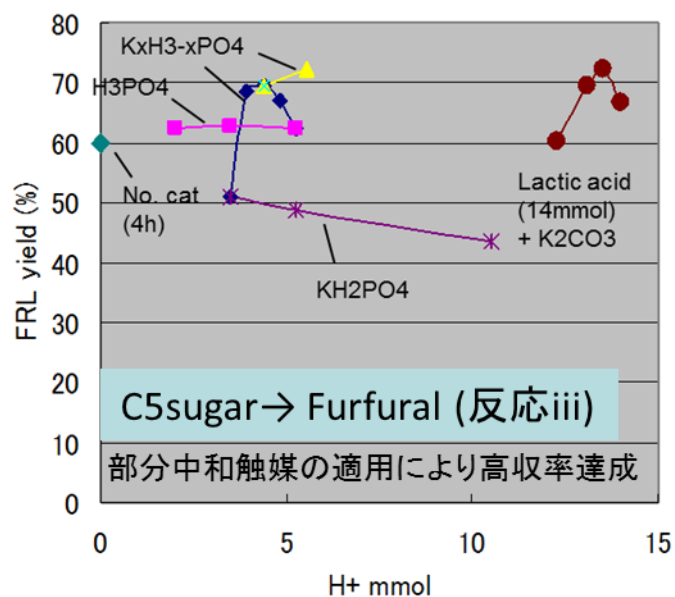


図 III-2.2.5-20 C5 糖脱水反応におけるフルフラール収率

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-2.2.5-20 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/ZrO2	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-2.2.5-12、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。

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」

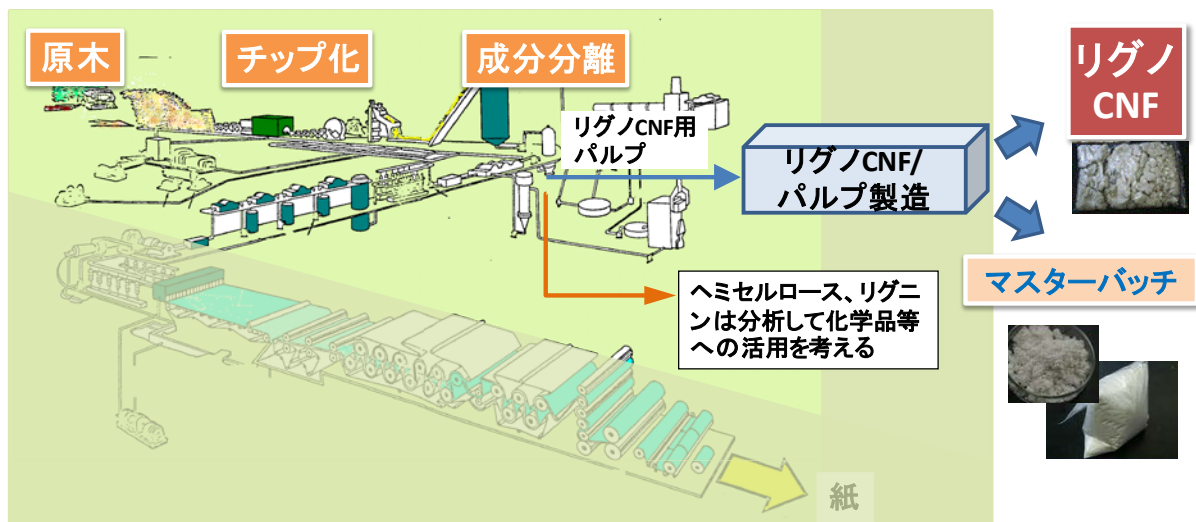
当該研究開発に係る商品、製品、サービス等の販売や利用により、企業活動（売り上げ等）に貢献すること

(2) 事業全体の取り組み及び見通し

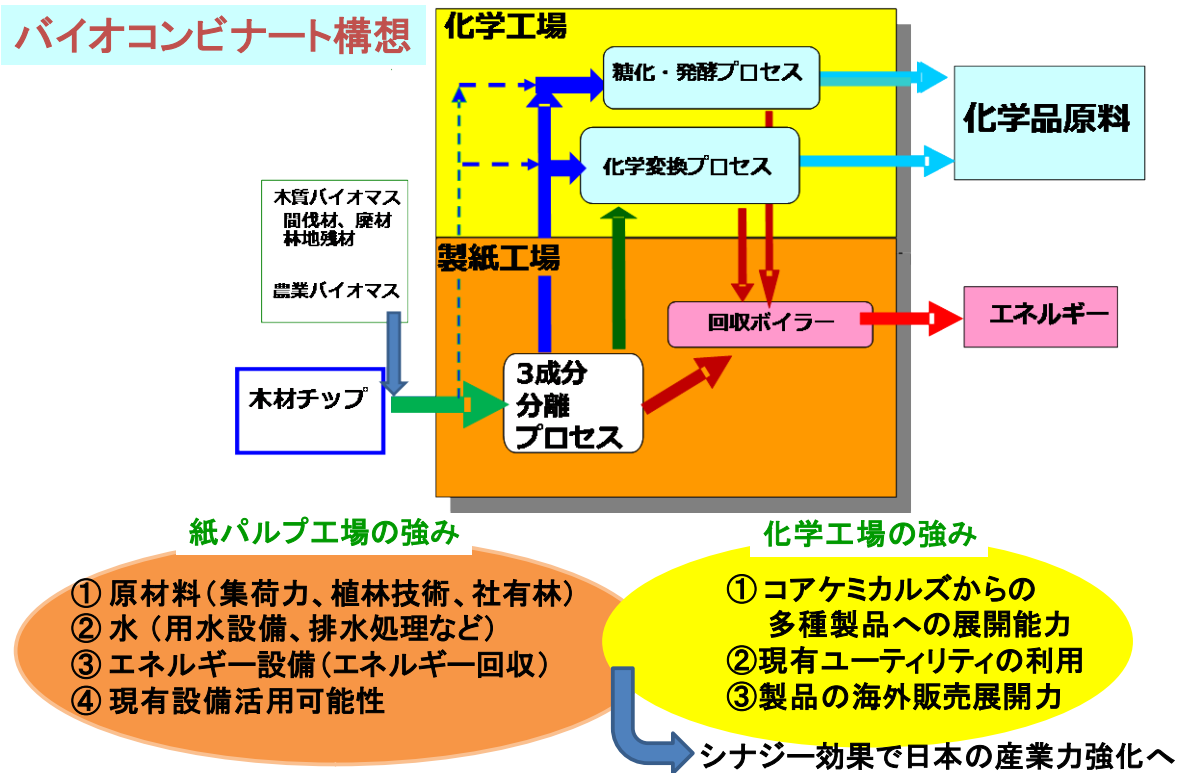
既存の紙パルプ工場及び化学工場の強みを十分に活かして一貫製造プロセスを開発し、実用化・事業化に取り組んでいく。

テーマ毎の実用化・事業化に向けた戦略を図IV-1、IV-2 に示す。詳細は、テーマ毎に後述する。

- 成分分離はパルプ化設備を利用することで設備投資抑制
- 既存のパルプ化設備の改造とリグノCNF製造設備の新設:リグノCNFの一貫製造
- 製紙工場の利点(原料、立地、水、現有設備)を十分に生かす
- 紙製造も並行して可能



図IV-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」の実用化・事業化に向けた戦略



図IV-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 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」

2.1.1 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、家電品・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。
- ・ プロジェクトメンバー企業とは合弁会社の設立も含め事業化を検討。

(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

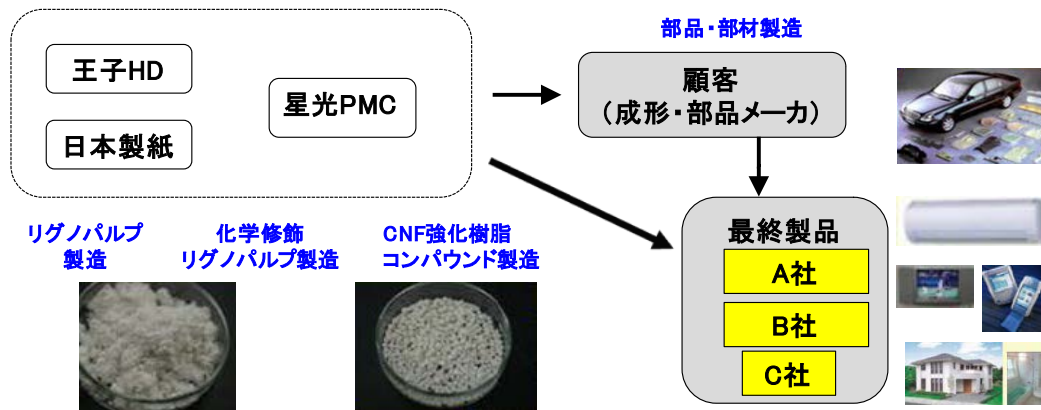
さらに、昨年度創設されたナノセルロースフォーラムにおいて、本 CNF プロジェクト実施者代表が会長に、また、京都市産技研研究員が地域分科会会長にそれぞれ就任するなど、160 を越える企業が参加するナノセルロースフォーラムと連携して CNF 材料の社会実装に取り組む体制が整いつつある。また、産総研プログラム、他によりポストドクを 5 名採用するなど、未来のセルロースナノファイバー産業の担い手となる人材育成にも積極的に取り組んでいる。

2.1.2 各社の取り組み及び見通し

王子ホールディングス、日本製紙、星光PMC

(1) 実用化・事業化に向けた戦略

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、要求スペック・課題の抽出を行い、開発を進める。



・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、要求スペック・課題の抽出を行い、開発を進める。

図IV-2.1.2-1 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

- ・リグノ CNF 複合化樹脂の高機能化
- ・リグノ CNF 複合化樹脂の量産化技術開発
- ・用途開発の促進

(3) 競合する技術・事業との比較（性能面、コスト面での優位性）

- ・リグノ CNF の軽量・高強度の特長を活かした利用
- ・既存の補強材の代替および新たな用途での探索
- ・木材バイオマス由来で国内にも豊富に存在する資源であり、量産化により安価に製造することが可能

表IV-2.1.2-1 競合する補強材との比較

	リグノCNF	ガラス繊維	炭素繊維	無機材料 (タルク等)
強度	○	○	○	△
軽量化 (密度 g/cm ³)	○ (1.5)	× (2.6)	○ (1.8)	× (2.7)
コスト	○～△	○	×	◎
意匠性 (色、表面性)	○	△ (粗い)	△ (黒い、粗い)	○
その他	植物由来でカー ボンニュートラル	補強材としての 広く普及	補強材として実 用化が加速	安価な材料

(4)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
10%リグノ CNF 強化で部材を 25%薄肉化できれば、15 万 t のリグノ CNF 強化樹脂で 20 万 t の樹脂を置換可能となる。樹脂削減量 5 万 t、二酸化炭素削減量 7.4 万 t の効果が期待できる。
- ・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）
自動車 1 台（重量 1500kg）に使用されているフィラー強化樹脂 70kg（タルク 30%強化）をリグノ CNF 強化樹脂（リグノ CNF10%強化）で置換出来れば 23kg の軽量化（燃費 2%の改善）。
- ・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 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」

2.2.1 テーマ全体の取り組み及び見通し

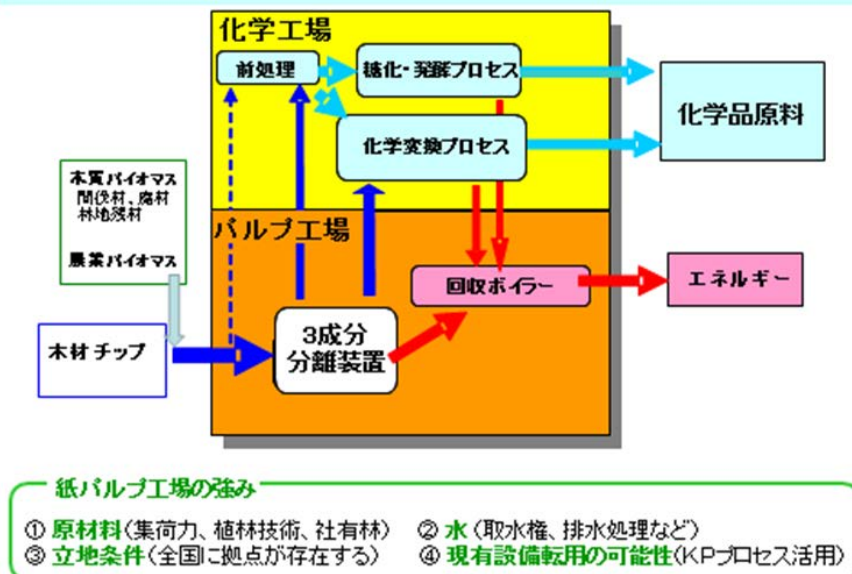
(1) 実用化・事業化に向けた戦略

本技術開発の実用化については、日本製紙が原材料の調達から、3成分への租分離を担当する。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。これらの自社所有林、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、租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。

紙パルプ工場隣接バイオ工場（バイオコンビナート構想）



図IV-2.2.1-1 バイオコンビナート構想

(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 前処理グループ

【前処理技術の開発】

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。

【絞り込み方針】

前処理技術の絞り込みに当たっては、原料、設定規模(設備費)、ユーテリティー価格を統一して試算し、客観的なデータを基礎に行う。技術開発の進捗状況等の技術面での評価、及び、コスト試算、川下原料としての適合性などの実用化面での評価を総合的に勘案して、H27年度末までに、前処理技術を一つに絞り込む。更に客観性を担保するために、候補要素技術について産総研バイオマスリファイナリー研究センターでの技術評価結果を活用する。

プロセス評価は、成分分離に関する既存技術(アルカリ処理、水熱処理、希硫酸処理、水熱・ディスクミル処理)により作成したサンプルの酵素糖化特性評価を行った。また、PJで開発されている3成分分離技術の基礎データを収集し、システムシミュレーションへのアップロード・計算を行い、消費エネルギー量を求めた。

2.2.2.1 ヘミセル抽出前処理蒸解

(1)実用化・事業化に向けた戦略

1つの蒸解釜でソーダ AQ 蒸解とアルカリ酸素蒸解を適宜、スイッチング操業することで、川下企業のニーズに応じて作り分けする。

(2)市場動向と売上損益見通し(市場規模・成長性、経済効果)

ソーダ AQ とアルカリ酸素蒸解法について中間製品と最終製品の価値を比較した。アルカリ酸素については、現状の収率と今後の目標収率で試算した。セルロース、リグニン、バニリンを原料とした最終製品はそれぞれナイロン、フェノール樹脂、スーパーエンブラ樹脂とした。最終製品に至る総収率は提案書やグループ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)

ソーダ AQ 蒸解とアルカリ酸素蒸解の二本立で取り組む。ソーダ AQ 蒸解は現有設備で安定操業する際の課題抽出と対策を講じる。ソーダリグニンの溶媒による分

画で得られた低分子リグニン、実用化に耐え得る溶媒や装置の選定を行う。最初に実用化のハードルが低いソーダ AQ 蒸解で汎用化学品原料の事業を立ち上げる。次に、実用化技術開発に時間を要するアルカリ酸素蒸解由来の芳香族モノマーをコア物質とした高付加価値化学品原料事業を進める。

(4)実用化・事業化に向けた課題と解決方針

アルカリ蒸解を主体とした成分分離で得られるセルロースの糖化・糖液品質、HMF 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。一方、前処理で得られたヘミセルロースは糖液の品質がセルロースに劣る、糖濃度が低すぎるといった課題を指摘された。

公知化されたリグニン分解法を試みたが、低温域の触媒分解法では低分子化が進み難く、触媒表面への吸着等の課題があった。一方、高温域での分解法ではリグニンの不溶化、芳香環の開裂を経たガス化が同時進行し、低分子リグニンの収率は極めて低かった。

(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、北欧で実機設備の立ち上げ中である。

2004年時点でのバニリンの主な用途は食品の香料であり、価格もキロ1000円以上することから樹脂原料として利用が進まないと思われる。

(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）

バニリン製造法はグアイアコール法が主流であり、リグニンを原料とする方法はノルウェーのボレガード1社のみで、生産能力は年間1,500トンと規模は小さい。ローディア社の生産能力は年間9000トンと世界一であるが、食品香料用途の需要量（年間8,600トン）に相当する。このように、バニリンを樹脂利用に展開するには価格のみならず、供給量の面からも制約がある。

(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。

2.2.3 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及びオリゴ糖から、エンプ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フルール（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、エンプラ、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。

2.2.3.1 エンプラ用モノマー

(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

【コモディティー分野】

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（コモディティー分野）。

(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）

レブリン酸製造であれば、Biofine社がパイロットまで、DSM社がヒドロキシメチルフルフラール（HMF）を基幹物質とした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。

2.2.3.2 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リティー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リティー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、スペシャリティー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、スペシャリティー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。

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 27 年度（2015 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 27 年度（2015 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。

2.2.4 リグニングループ

リグニングループでは、木質の非可食性バイオマスの 3 成分分離で得られるリグニン成分を用いて、樹脂原料等として使用するために必要な低分子化リグニン製造技術に関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、上記の低分子化リグニンを原料として、フェノール系熱硬化性樹脂、高性能エポキシ樹脂、重水素化学品、芳香族由来樹脂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。

2.2.4.1 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

水熱処理によるリグニンの分子量、分子量分布の制御技術の確立、最適な原料樹種、精製条件の最適化により樹脂原料としての低分子リグニンの製造条件を絞り込

み、品質と経済性を両立する連続処理プロセスを確立する。低分子リグニンを中間原料としてフェノール類で変性・機能化する樹脂合成基盤技術を確立し、フェノール系熱硬化性樹脂として成形材料への適用性について検証する。さらに、種々の顧客ニーズに合わせて樹脂の機能設計ができる変性技術を開発すると共に、低分子リグニンや変性リグニン樹脂と石油由来フェノール樹脂との併用も含めて、性能、コスト面の技術課題を克服し、植物由来の芳香族系熱硬化性樹脂の実用化を目指す。

(2)市場動向と売上損益見通し（市場規模・成長性、経済効果）

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 t、660 億円、世界市場では 400 万 t、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 t、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ものと予想され、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、フェノール樹脂等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）

京都大学、産業技術総合研究所と共同で、平成 27 年度までに水熱処理を用いたリグニンの分離・低分子化による樹脂原料化基盤技術、量産化を想定した連続プロセス化基盤技術の開発を行い、並行してリグニンを変性・機能化する樹脂合成基盤技術の確立に向けた取り組みを実施している。平成 29 年までに高純度・高収率化やスケールアップ化を行うと共に一貫プロセス対応技術の確立と樹脂の機能向上、平成 31 年度には量産対応技術を確立し、ユーザー評価を行いフィードバックを受けながら適用用途と初期市場の開拓・構築を目指す。

(4)実用化・事業化に向けた課題と解決方針

天然由来のリグニン構造を用いることにより、石油由来のフェノール樹脂に対して熱溶解性、熱硬化性、耐熱安定性等の面で課題があり、原料リグニンをさらに低分子化する技術開発、変性率や分子量分布の適正化等を行い樹脂構造を改良することで課題の解決を目指す。

(5)実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

自動車材料分野では、先進的な環境対応（CO₂ 排出量削減）、石油資源枯渇や原油価格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進んでいる。より高強度・高耐熱・高信頼性が要求される芳香族系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が、特性、コスト、生産性を満たし実用化に至っ

ているものは殆どない現状にある。成形加工性に乏しいリグニンを水熱処理による低分子化や分子量制御により樹脂原料化し、変性反応で樹脂化することにより実用的な熱硬化性樹脂としての利用の可能性も見えてきた。リグニンの特長を生かした機能優位性の創出と低分子リグニンの生産性・コスト面の課題を克服できれば、将来の市場ニーズや市場規模も大きい自動車関連材料を中心に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）

水熱処理により得られる低分子リグニンを原料とする変性リグニン樹脂は、リグニン比率 50%以上の高植物由来比率でも実用的な成形加工が可能であり、他のバイオベース熱硬化性樹脂に比べて同じ植物由来比率で比較すると芳香族比率が高く耐熱特性に優れる。樹脂原料となる低分子リグニンは、木質バイオマスと水等の反応媒体のみのシンプルな水熱処理で得られるため、中和処理等、煩雑な精製処理が不要であり、品質に対してのコスト競争力は高い。無機イオン性不純物も少ないことから、絶縁材料等への適用の可能性も期待できる。

(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大きく貢献し、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。

2.2.4.2 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り、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。同時に低分子化反応等で得られるバニリンなどのモノマーにも着目し石油化学品では得難い高付加価値エポキシ樹脂開発を目指す。

(2)市場動向と売上損益見通し（市場規模・成長性、経済効果）

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）

プロジェクトにおいて、平成 29 年度末までに一貫製造プロセスを確立する。平成 31 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、一本化された前処理法により分離され供給される低分子リグニンについて、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確立し、品質安定化に向けた製造プロセス確立を前処理グループと協力し行う。

樹脂性能は前処理グループより供給される低分子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。改良にあたっては石油由来成分の添加やバニリン等のモノマーの活用も視野に性能的に不足する部分の強化を行う。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。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 3 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。

2.2.4.3 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。

① 医薬品原料

ピロガロール系化合物についてエピガロカテキン等盛んな研究が行われており、ターゲットとしての適正を確認。同グループ会社の製薬メーカーと連携し重水素化効果を示す研究試薬としての開発から進める。

② 有機電子材料

既にラボレベルで重水素化有機電子材料の開発を実施している。抽出される化合物からの合成ルートを検証することによって製品化が可能。デバイスメーカーとの開発を継続し、製品化につなげる。

(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。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。具体的には関係企業の製薬、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、これを活かし、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。

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。

2.2.4.4 芳香族由来樹脂

(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

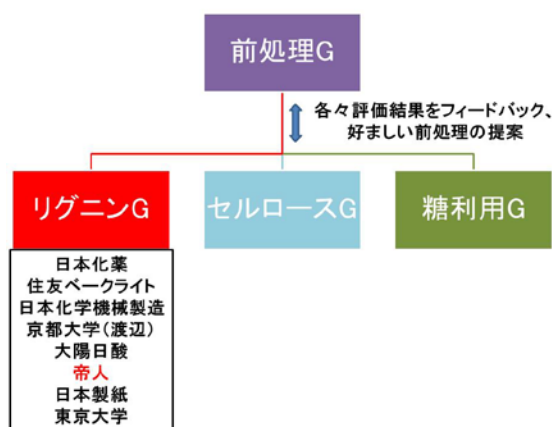
性能が得られないという問題があるため、用途が限定されていた。本プロジェクトを通して、非可食バイオマスであるリグニン由来のバイオプラスチックの開発を行う。

(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2,900万トンと予測されており（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）、本プロジェクトの開発目標であるリグニン由来のバイオプラスチックを通してこの市場を狙う。

(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



図IV-2.2.4-1 実施体制

- ・計画、マイルストーン

各種リグニンサンプルを各種分解技術（酸化分解等）を用いて分解し、得られたモノマーからポリマーを合成することで、リグニン由来のバイオプラスチックを製造する。

(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。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。

(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）

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。

(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。

2.2.5 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

2.2.5.1 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】

非可食性植物を原料から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、化学品製造用原料として、国内において競争力のある糖液を提供するプロセスを提供することを実用化の目標としている。具体的には、以下の戦略で検討を進めている。

- 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)

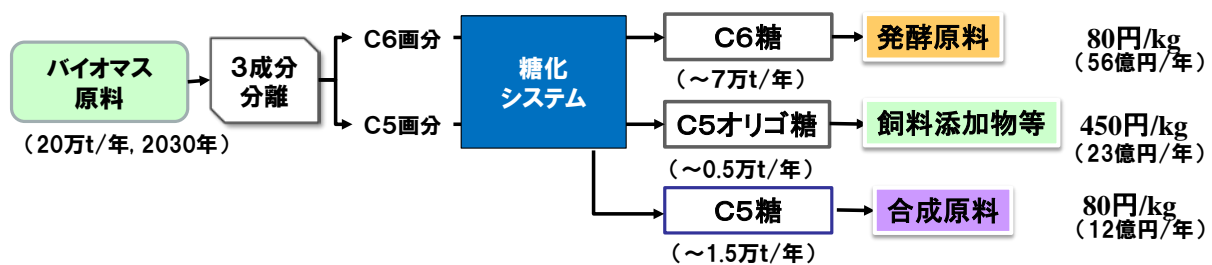
(2)市場動向と売上損益見通し（市場規模・成長性、経済効果）

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が、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。



図IV-2.2.5-1 C5 糖、C5 オリゴ糖、C6 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もので、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。

2.2.5.2 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、以下の A～D の 4 製品を想定している。

▶ 製品 A（医薬品原料）

ラボレベルで DOI から合成できることを確認済み。早期に製造コストの試算を

行い、技術的課題を抽出する。

▶製品 B (医薬品原料)

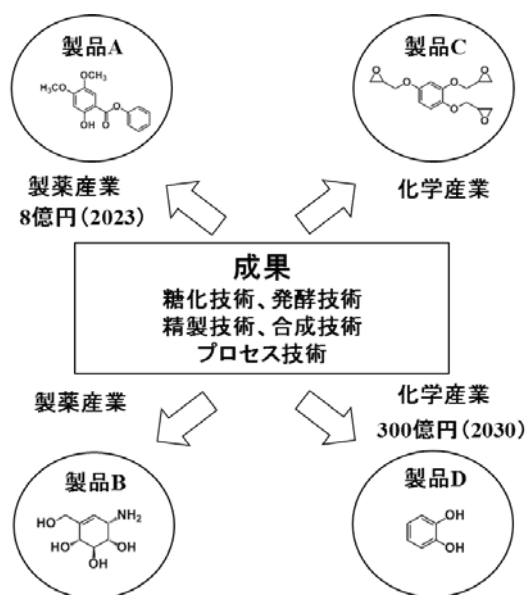
販売メーカーから、価格次第では購入したい旨の情報入手済み。まずはラボレベルで DOI からの合成ルートを検討する。合成可能なことを確認次第、価格や量に関する情報を入手する予定。

▶製品 C (エポキシ樹脂原料)

ラボレベルで DOI からの合成ルートを検討中。合成可能なことを確認次第、製造コストの試算を行い、技術的課題を抽出する。

▶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。早期に製造コストの試算を行い、技術的課題を抽出する。

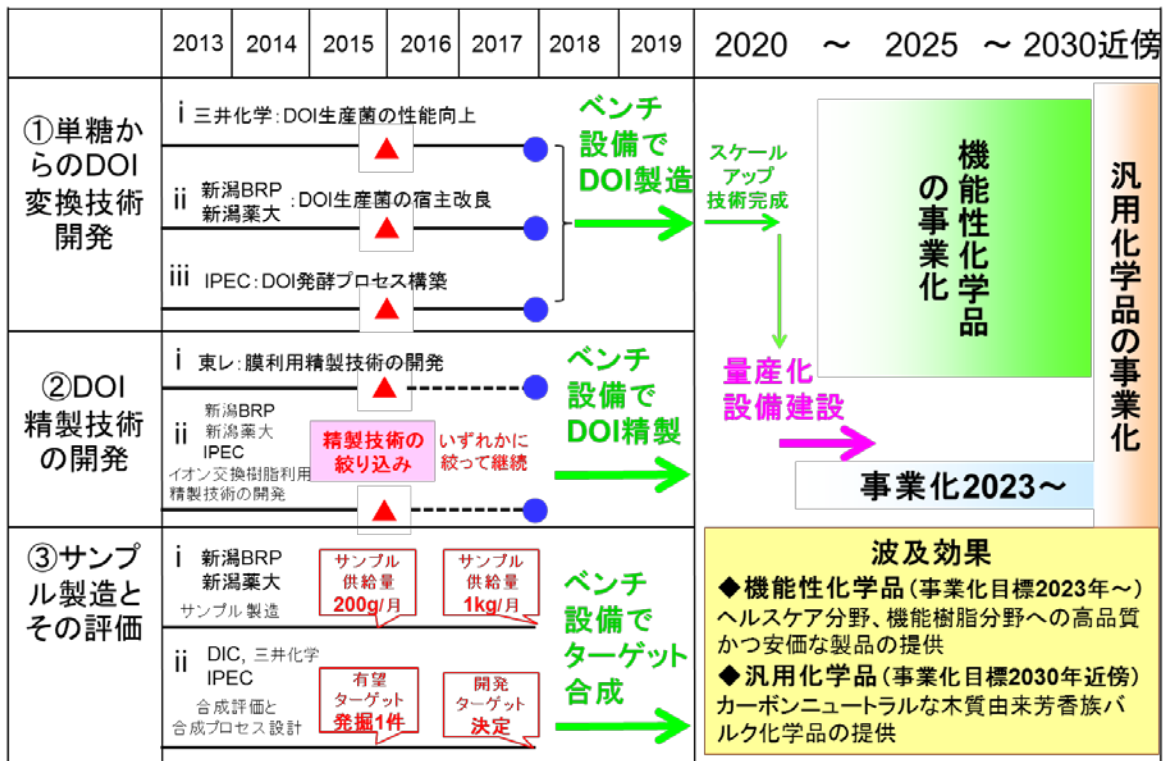


図IV-2.2.5-2 実用化を目指す最終製品

(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 : 公開不可
- ▶製品 B : 市場規模不詳
- ▶製品 C : 市場規模不詳
- ▶製品 D : 製品 D を含む多価フェノール類の市場規模 300 億円 (2030)

(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）



▲: 基本原理確認 ●: 基本技術確立

図IV-2.2.5-3 実用化・事業化に向けた計画

(4)実用化・事業化に向けた課題と解決方針

本研究開発の体制は、事業化を想定して構築したものであり、原料から最終製品に至るまでの製造技術全てを開発課題としている。よって本研究開発の課題そのものが、事業化に向けた課題となっており、計画に沿った開発を行うことで事業化を達成できると考えている。

(5)実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

➤製品 A（医薬品原料）

詳細内容は公開不可

(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）

表IV-2.2.5-1 本研究開発法の優位性

➤ DOIを製造する競合技術として、北興化学工業の発酵法及び旭化成ケミカルズの酵素法が存在

発酵法 VS 発酵法			発酵法 VS 酵素法		
	本研究開発	北興化学工業		本研究開発	旭化成ケミカルズ*
生産様式	発酵法	発酵法	生産様式	発酵法	酵素法
DOI生産宿主	組換え <i>Escherichia coli</i>	<i>Gluconobacter</i> sp.	DOI合成酵素の由来	<i>Bacillus circulans</i>	<i>Paenibacillus</i>
DOI合成酵素遺伝子	同定済み (<i>Bacillus circulans</i> 由来)	未同定	酵素比活性 [μmol/min/mg]	1.1	1.2~1.8
出発原料	グルコース、キシロース (自然界に豊富、低コスト)	ビホーケルシトール (自然界に少ない、超高コスト)	出発原料	グルコース、キシロース(低コスト)	グルコース-6-リン酸 (超高コスト)
生産効率	70 g/L/48h	40 g/L/72h	補酵素添加の有無	不要	必要
最高モル収率	99%	80%	最高モル収率	99%	27%

表に示した通り、本方法は競合となる発酵法・酵素法技術よりも、はるかに低コストで DOI を製造可能である。

(7)波及効果（技術的・経済的・社会的効果、人材育成等）

まずは医薬品原料をターゲットとして、木質原料からの化学品製造プロセスを世界に先駆けて実用化することによって、木質原料からの化学品製造が実現可能であることを内外に広く知らしめることができる。但し、医薬品原料の市場は比較的小さいので、最終的には本技術をバルク品へ適用することを目指す。具体的にはカテコール、ヒドロキノン、レゾルシン等の多価フェノール類をターゲットとして定め、木質原料からの製造プロセスの実用化を行う。その市場は年間 10 万 t と想定している。

2.2.5.3 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。バイオペ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

アクリル酸 3HP 生産について、発酵生産濃度が今期目標が 10g/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。

今期については、アセチル CoA 合成酵素の導入による原料炭素源利用効率を向上させた株を用いて流加培養や 3HP 発酵条件を最適化するため生産条件を検討し、30g/L を目指す。有機酸生合成経路に関わる種々の組換え体を作製し原料炭素源利用効率向上株を取得する。

リシノール酸についてもコスト優位性を有することができるように、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、試験管レベルで 1g/L の生産量を目指す。また、細胞内での脂質生産メタボリズムを高め、ジャーを用いた高密度発酵により、目標である 10g/L を実現させる。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、課題を解決していきける。

(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）

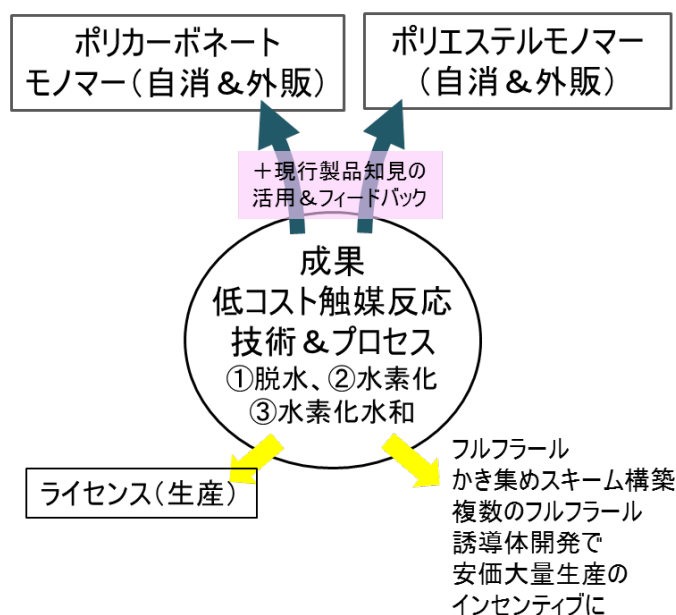
アクリル酸においては、石油化学原料代替のバイオマス由来原料として、カーボンニュートラルが実現できる。また、製造コストの低減の可能性もある。カーボンニュートラル化による CO₂ 削減効果は大きい。リシノール酸においては、不安定な生産量（トウゴマの収穫量）を安定化することができ、製造工程で発生する毒性物質を回避することができるため安全なプロセスを提供することが出来る。

2.2.5.4 ポリカーボネート系樹脂 ポリエステル系樹脂

(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）、ポリエステル系樹脂原料 1,4 ブタンジオール（以下 1,4BDO）は、想定される需要、生産量から考えると、実用化時のインパクトが大きい化学品である。加えて、化学的、論理的に考えて、非可食バイオマス由来で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。製品までの反応ステップ数の少なさ、反応の熱力学的容易度、選択性、（競合方法との対比においた）生産性といった点で優

位であり、大きな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、ターゲット製品はすでに石油化学や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、コストを最重要視せざるを得ない。よって、第1の戦略は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である。ISB、1,4BDOで性格が異なることから、以下に区別して詳細を記す。



図IV-2.2.5-4 実用化・事業化に向けた戦略

ISBについては、現在の製品が可食糖由来のISBであることから、非可食糖由来であることのアピールとともに、中間体以降の製造プロセスを革新し、大量生産において大幅なコスト削減を可能にすることで、実用化に結びつける戦略をとる。本開発により、後段の脱水反応の反応技術において、斬新な方法を見出すことができた。開発法は連続的な生産が可能のため、大量生産時の適用性、コスト削減の上で大きなポテンシャルを有する。また、開発法の適用により、非可食糖由来の不純物を生成物と分離できれば、大きな進歩につながる可能性がある。さらには、反応の低温化で高選択的に製品が得られることから、精製負荷低減の期待がある。シンプルな精製工程の開発はもちろんのことであるが、連続反応工程とのインテグレーションも鍵となるため、溶媒に溶解した形でISBが得られる開発法の特徴を活かし、スムーズかつスマートプロセスを構築し、製造コストの削減をねらう。

一方1,4BDOについては、現在は石油化学法で生産されているが、石炭化学法の製品も流入してくる状況下で、低価格化の圧力はISBよりもはるかに強い。中間体としてフルフラールを経る製造ルートは最もエネルギーロスが少なく、低コストを目指す上では最善と考える。また、自社単独の先行研究開発で蓄積したフルフラールに関する知見や、連続プロセス、インテグレーションにおいて開発済の要素技術もあるため、積極的にこれらを活用してコスト削減を果たしていく。

フルフラールは物性的に蒸留精製可能な稀有なバイオマス由来基幹化学品であり、大量生産によって価格が下がる可能性が高い。したがって、フルフラールを中間体とする生産量の大きな複数の出口製品を明示し、フルフラール大量製造のインセンティブを高めることが必要である。まずは、フランからの水素化水和反応技術を固めて、触媒やプロセスの知財の確保を図ると同時に、マスケミカルである 1,4BDO がバイオマスから製造可能であることのアピールが有効と思われる。

また、両ターゲットともに自社でポリマー製品を製造していることで、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可能である。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サイクルが可能であり、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、既存法の改良検討の経験から、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ユニークな物性を有し注目度が高い。また共重合体のモノマーとしても特徴、ステイタスを有し、すでに数々のポリマーへの適用が提案されている。ポリマー以外においても、可塑剤としての適用が提案されており、今後の需要拡大、市場成長に目が離せない。現在の生産量はまだ数千 t レベルであるため、今後も引き続き、マーケティングと市場開発が必要であるが、2020 年以降には大きな需要が出ると見込みをたてている。その場合の売り上げ規模は約 100 億円である。

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、建設費償却を乗せたものであるため、コスト目標を達成しかつ予定通りの生産量となれば問題にはならない。高機能ポリマーとしての販売にも寄与するため、経済効果は売上規模を超えたものとなると予想される。

ポリエステル系樹脂原料である 1,4BDO は現行の石油化学製品であり、東アジアだけで百万 t レベルの需要、生産量がある。市場も着実に増大しており、本開発で目的としている生産量はインパクトを与えない。しかしながら、非可食バイオマス由来原料からつくられた 1,4BDO には石油化学製品との差異化される潜在的プレミアがあり、これを活かすことで市場にポジションを築くことが可能とみている。

その潜在的プレミアとはバイオ由来であることである。特にポリブチレンサクシネートに代表されるポリエステルにおいては、1,4BDO のバイオ由来化はオールバイオ由来化の達成につながるため、ステイタス向上に寄与する。その他にも、バイオ由来 1,4BDO を用いることでバイオ由来原料度 (%) が大幅に上がるポリマーが複数あり、それらにおいては、バイオ由来化率の向上でイメージや価値の向上が認識される。一旦ステイタスやシェアをとることができれば、時代の流れからしてもバイオ由来 1,4BDO としての市場は着実に伸びていくと予想される。

なお、ISB と同様に、目標製造コストは ISB と同様、現行製品のコストを踏まえ

たものになっており、建設費償却を乗せたものである。実用化時の生産量がさらに多くなれば固定費が減るため、価格競争力が増すと同時に損益見通しも好転する。また、自社で汎用、高機能ポリマーの原料として使用しており、ポリマーとしての販売にも寄与するため、経済効果は売上規模を超えたものとなると予想される。

(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）

社内体制として、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実用化を図ることを計画している。ISB については、ポリマーの事業部門が存在することを積極的に活かすことを予定している。ポリマー検討時の知見蓄積により、要求されるモノマーの特性を把握しており、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、知財やノウハウなども含めて有利なポジションが築ける可能性がある。

H28 年度において、市販で入手可能なソルビトールを用いて後段脱水反応部分の基本プロセスを構築し、副生物パージラインからの触媒回収等、重要な工程のマテリアルバランスをラボで確認する。同時に大型装置での検証が必要な工程を洗い出し、プロセス主要部分において自社あるいは外部の設備で不可能かつ大型装置が必須と判断した場合には、ベンチ設備を設計する。その場合には、H29 年度にベンチ設備を建設し、H30 年度に実証試験を行う。実証試験においては反応選択率 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。精製後の純度として 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、糖液が確定し次第、水素化反応前に精製工程が必要かどうかを判断する。反応評価においては反応阻害影響の小さい触媒を用い、反応速度や選択率を検証する。また、水素化触媒の決定においては、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。さらには、実用化を優先する場合、原料としてあらゆる糖液を使用可能にするとフレキシビリティが高まることから、可食糖はもちろんのこと、木質とは別ソースの非可食糖液の適用も積極的に行っていく。

ISB については、現行のポリマー事業における協業先、提携先を含め、アライアンスやパートナーとの関係をどのように構築していくかの課題がある。原料側については、非可食バイオマス糖液の品質が反応成績に敏感に影響するため、信頼できる製造元から全量仕入れるパターンが望ましい。一方で、将来的に ISB 市場が大きく伸びるにあたっては、自社の想定生産量を超える需要が発生する可能性もある。ISB はその不安定な特質と精製のしにくさから長距離輸送は避けたい化合物であり、場合によっては、技術ライセンスによる多地点での生産体制をとる必要がある。広く積極的に生産可能性を追求していく予定であり、早期にアクションを開始する。

逆に、ポリマーの市場開発が進まずに ISB の需要が伸びないケースも考慮に入れておく必要もある。開発した方法は連続反応が可能であり、大量生産にこそ威力を発揮するものであるため、ある程度の生産量がないと実用化の意義が乏しくなる。その場合のオプションとしては、開発技術を複数製品の製造に適用する、つまりマ

ルチの製品製造があげられる。幸い本開発の脱水反応技術は複数のジオール種において有効であることが判明しており、時期によって製造物を変更する方式によって、固定費負担を分散する方策がとれる可能性がある。

1,4BDO についての社内アクティビティーは高く、石油化学モノマー、ポリマーに関してそれぞれ事業部門、生産部門、開発部門の他、バイオポリマーに関する新規事業担当部門も有している。先行する FRL 法 THF（助成事業）の実施体制を参考とし、まずは、開発部門との共同開発体制をとって工業化検討を進める。

1,4BDO の場合は、現行で石油化学製品を製造している関係で、プロセスシュミレーションなどの技術蓄積が十分にある。本開発の場合、製品を得る最終反応である水素化水和反応は特殊な設備構成となるため、ベンチスケールの設備が必要になる可能性はあるが、副生成物の分離や蒸留精製を含めた精製工程はシュミレーションと外部設備を含めた大型装置試験のみで実証し、実用化にこぎつけられる可能性は十分ある。

H28 年度においては、市販のフルフラール、フランを用いた検討をつめて、基本プロセスの構築を主眼とする。その際には、フルフラール→フランの脱 CO 工程にはすでに開発済の 99% 収率の独自技術を使用し、フラン水素化水和工程は 1,4BDO と THF の併産プロセスとして、1,4BDO 収率 50mol%、合量収率 95mol% とする。

フランの水素化水和工程の検証のため、H29 年度工業触媒試作を行い、繰り返し使用試験等で触媒寿命や活性成分のリーチング有無を確認する。寿命試験が必要な場合には、H30 年度に小型の連続反応装置を制作し、H31 年度に検証する。懸濁床反応器を想定した場合は触媒補給の可能性があるので、触媒の寿命性能確認を後回しにして、プロセス完成を優先することも想定する。

1,4BDO においては対抗する石化製品の価格が安価であるため、生産量、原料費が経済性に大きく影響する。よって中間体であるフルフラールの製造コスト、生産量は重要である。フルフラール製造、あるいは調達のコストの目標を置き、フルフラール化工程については、木質バイオマス利用において経済的に最適な方法、ソースを選ぶ。その際に、開発技術が適用できなければ、再検討や他技術の導入も辞さない。さらには、三成分分離時の副生フルフラールの利用や、農産廃棄物由来フルフラールの購入による調達なども選択肢に入れ、経済的に最適な方法、最適なミックスを採用する。それらを視野に入れたプラン作成やアクションをすでに開始している。

(4) 実用化・事業化に向けた課題と解決方針

- ・ 開発技術における特有の技術課題

（開発法における溶媒の調達、触媒回収、精製工程の確立など）

開発法において使用する溶媒について、現在のところある種類の有機溶媒が最適であることがわかっているが、課題のひとつとして、最も溶媒性能の化合物について、現在の市場が小さいため供給不安があり、高価であることが挙げられる。しかしながら、幸いなことに対応するアルコールの脱水で容易に合成可能であり、さらには、本開発の脱水反応技術の適用により製造できる可能性も高い。積極的に外部

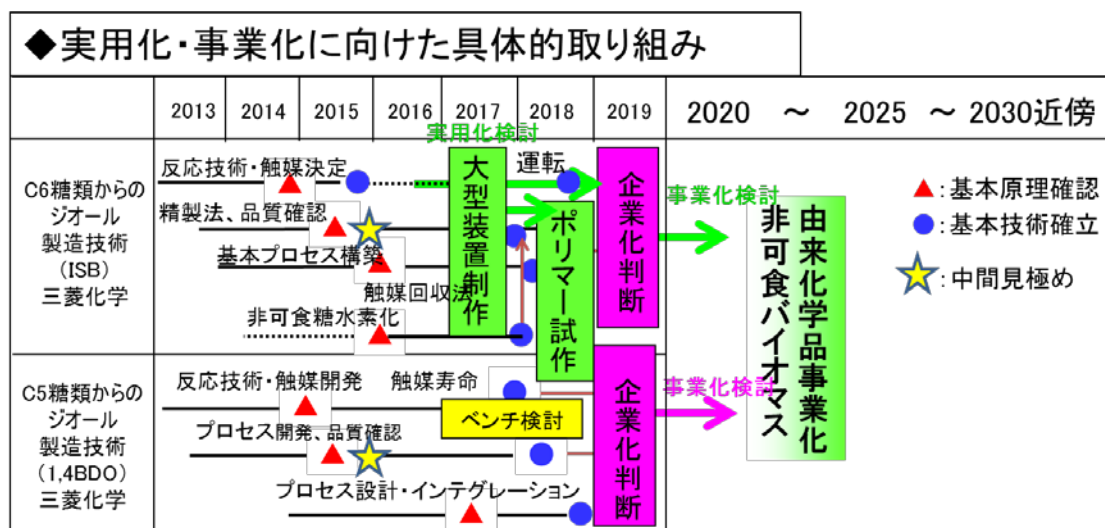
設備を用いた試作などを行い、溶媒調達の目途をつけることを予定している。

触媒回収工程については、開発した触媒の特性を利用し、パージ物から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で、触媒が水分を含んでいても問題にはならないと予想され、連続反応試験による検証は必要ないとみている。したがって、工程を切りだして検証することを予定している。

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を解析済で、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いため、大量に反応液を作成して、各処理の効果を調べることにより、早い段階で必要な精製工程をしぼることが可能とみている。

・木質由来糖液水素化の反応阻害

ISB 合成ルートの前段反応である木質由来糖液の水素化において反応阻害があることは大きな問題である。反応速度が低ければ生産性としても不利であり、木質由来糖液が安価に入手できたとしても、そのメリットが吹き飛んでしまう可能性が高いからである。反応阻害の低減は解決しなければならない課題と認識しているが、やっかいな点は、木質バイオマス由来の糖の場合は阻害物質が多種存在することであり、そうなることをスペック化して管理することは至難の技である。



図IV-2.2.5-5 実用化・事業化に向けた具体的取り組み

この点については、糖化を担当する企業のほうでの阻害物除去や糖液純度向上が難しいとなれば、個別の阻害物ごとにターゲットを絞った処理は困難である。糖液の処理と水素化反応試験をセットにして、全体として阻害低減に取り組むしか方法はないと考えている。高価な処理は難しいため、汎用的な処理の適用で対処することを予定している。また、水素化活性を担う触媒金属の耐性を見極めて、処理と触

媒のベストな組み合わせが得られるように検討を進めていく。その際には、可食糖の精製方法を調査し、場合にはよっては、可食糖精製の経験のある企業への外部委託体制をとって検討を前進させる。

その一方で、やはり糖化を担当する企業と連携し、阻害物質を推定してそれを少なくする方法を協議することも行っていきたい。具体的に阻害物質を低減、除去した糖液の作成と C6 糖純度の向上も要請していく。

・フルフラールの安価大量調達

1,4BDO 合成の中間体として選んだフルフラールを安く大量に製造、あるいは調達することも課題である。現在、開発した製造技術によって、C5 糖のフルフラールへの脱水反応において約 70mol%の収率が得られているが、三成分分離由来の木質糖の価格を 80 円/kg とすると、目標コストで 1,4BDO を得るのはぎりぎりのところであり、このままでは企業化判断は厳しいといわざるをえない。

課題解決策のひとつは、安価な C5 糖ソースの原料の使用と考えている。C5 糖のフルフラールへの転化は水素化反応ではなく脱水反応であるので、触媒は金属ではなく酸である。したがって、触媒活性は C5 糖の純度には比較的影響しない可能性が高く、安価な（不純物の多い）C5 糖ソースを適用できる可能性がある。また、得られたフルフラールは蒸留精製可能であるため、副生物や不純物との分離もその蒸留精製時に比較的容易に行える。これらの特徴を積極的に利用して、フルフラールを得るための原料選択肢を広げることがフルフラールの安価調達につながるとみており、プロジェクトの技術開発項目が木質バイオマス由来糖液に縛られるのであれば、プロジェクトとは別に安価 C5 糖ソースを開拓する体制をとって、可能性を追求することで課題を解決したい。

さらには、フルフラールは構造的にバイオマスから生成しやすい化合物であるため、三成分分離工程や農産廃棄物の処理工程などにおいて、副生したフルフラールを入手できる可能性も残されており、多くのソースからのフルフラールを大量に入手して使いこなすことも視野に入ってくる。フルフラールはその誘導品であるフルフリルアルコールも含めると国内で 2 万 t 近くの需要があり、場合によっては、かき集めたフルフラールの一部をフルフラールとして商品化することも、事業構成としてはありうるオプションである。サステナブルな化学工業全体を俯瞰して事業を考え、最適な仕組み、体制を構築していきたい。

(5)実用化・事業化の見通し（市場ニーズ、ユーザーニーズ）

ISB を用いたポリマーは、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物性、質感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継続して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ことから、要求される製品スペックを把握している点は強みである。その観点からみると、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有望と考えている。

しかしながら、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 の製造コスト目標を達成しないと実用化の芽はない。まずはそれが重要であり、ISB をメジャーにするためにはさらなる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 BPA 代替品としてのポテンシャルが指摘されている (文献*)。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大きい。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 が大きく食い込める可能性は十分にある。

ポリエステル系樹脂原料である 1,4BDO を非可食バイオマス由来で製造することに関しては、バイオマス由来ポリマー達成のニーズが確実にある。特に、コハク酸 (発酵法で生産可能) と 1,4BDO のポリエステルであるポリブチレンサクシネート (PBS) に関しては、オールバイオ由来の原料で製造することにより生分解性ポリマーとしてのステータスが向上するため、1,4BDO のバイオ化は要望が高い。

しかしながら、やはり、石油化学製品市場に食い込むほどの量を生産しないと実用化の意義は薄れてしまう。1,4BDO は、物性的に経由する中間体や製品の時点においての精製が十分可能であるため、非可食バイオマス由来でも石油化学製品と同等のスペックの 1,4BDO が製造できると見込んでおり、当然、バイオマス由来の 1,4BDO をポリマーに用いた場合においても大きな問題は生じないと思われる。石油化学法で 1,4BDO や多くのポリエステル製品を製造していることから、現行製品スペックや規格については熟知している立場にあり、バイオマス由来 1,4BDO のスペック作成についても積極的に関わっていくことで、現行石油化学製品の代替を含めた多くの用途への展開、上市に道筋をつけたい。

(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)

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中である。簡単には、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もにコストメリットを精査する予定である。性能面については、既存法よりも純度の点で優位となる可能性が高く、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。

1,4BDO についてはバイオマス由来で製造する場合のコスト優位性は乏しい。目標が達成できたとして、既存の石油化学法 1,4BDO と同等のレベルである。分子量が減る反応工程が多く、原料費の依存性が高いことから、バイオマスの有効利用や中間体の大量生産等で原料費が下がれば、優位なポジションを築くことができるので、その観点からの取りくみを怠らないことが肝要と思われる。

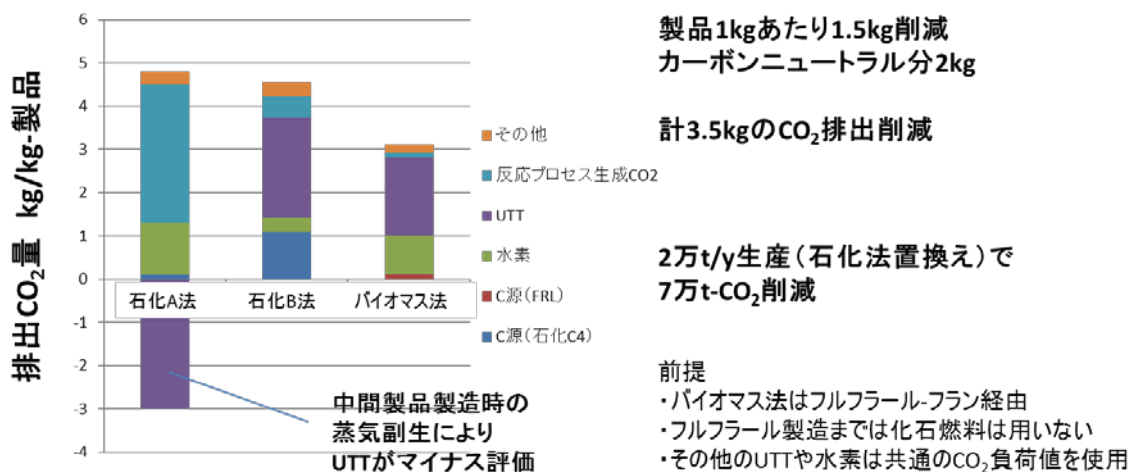
1,4BDO については、同じバイオマス由来法である発酵法の競合もあるが、発酵

法の場合は非可食バイオマスの適用が難しいこと、低生産性、必要となる付帯設備などの点でフルフルール経由法のほうが競争力が高いと考察している。また、発酵コハク酸を水素化して 1,4BDO にする技術も知られているが、4 分子の水素が必要になること、およびカルボン酸水素化反応の熱力学的難度を踏まえると、フルフルール経由法に分がある。

(7)波及効果（技術的・経済的・社会的効果、人材育成等）

本開発は、生産量が比較的大きい生産量のポリマー原料を製品ターゲットとしている点で、先進国で指向される高付加価値製品とは異なるものの、大量の木質バイオマスを使いこなしていくという工業モデルにはマッチしており、生産規模がもたらす経済的な効果もそれなりに大きい。しかしながら、実のところをいえば、単に売上から予想される経済的効果をはじくだけで済ませるような安直な姿勢でとりくむべきではないと考えている。そうであれば、ブームの終焉とともに経済効率優先の波に簡単に流されてしまう。化石資源ではなく非可食バイオマスを原料にしてポリマー化学品を製造する実例を世に示すこと自体に、経済的には量れない本開発の大きな技術的、社会的意義があるのだから、そのベースを常に認識し、プロジェクトを前進させていく必要がある。

1,4BDO製造時の排出CO₂量比較



図IV-2.2.5-6 1,4BDO 製造時の排出 CO₂ 量比較

特に 1,4BDO に代表される C4 化学品は、非可食バイオマス由来化によってプロセスの省エネが可能となる稀有な例であり、この原料転換の成否は試金石となる。1,4BDO 製造の場合でも、現行の石油化学法、石炭化学法、または競合の発酵法に比べ、開発法の CO₂ 排出量は少なく、試算では、石油化学法を開発法に置き換えることによって、カーボンニュートラルも含めて製品 kg あたり 3.5kg の CO₂ 排出を削減できる（図IV-2.2.5-6）。つまり、本開発による化石資源から非可食バイオマス

への原料転換は、製品をサステナブルな社会指向、経済指向に合致させるだけでなく、実際に CO₂ 排出削減を達成する。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 UTT の運用が見つかれば、全体としての CO₂ 排出削減はさらに進むものと思われる。本開発の実用化後に他製品でもこのような実用化が続けば、新時代の化学工業、サステナブルな化学工業実現への大きな潮流となるであろう。

さらには、本開発は多くの社内研究者やエンジニア、大学研究者と共同研究開発体制をとって遂行しており、開発力の維持、工業化経験の社内蓄積のみならず、将来の化学工業を担う人材の育成に大きく寄与しているといえる。本開発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るため、開発技術の実用化や木質バイオマスへの原料転換の達成は、単なる「化学技術の進歩」といった言葉にとどまらない影響を与える。マインド的な要素において、研究者やエンジニアに自信やモチベーションがもたらされれば、化学や化学産業に蔓延する「閉塞感」が打破されるだけでなく、資源、エネルギー、温暖化問題の解決に本格的に切り込む機運も高まっていくものと思われる。

V. 成果資料（共同研究、再委託研究も含む）

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」

表V-1-1 特許、論文、外部発表等の件数（内訳）

【平成27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	2	0	0	2	0	15	3	0	0	2	0	1
H27FY	0	0	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0
合計	2	0	0	3	0	27	3	0	0	2	0	2

※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 特許

番号	出願者	出願番号	国内外 PCT	出願日	状態	名 称	発明者
1	京都大学 星光 PMC 日本製紙 王子ホールディングス	特願 2015- 50351	国内	2015/03/13	出願	(非公開)	山田修平、中坪文明他
2	京都市産業技術研究所 京都大学 星光 PMC 日本製紙 王子ホールディングス	特願 2015- 56278	国内	2015/03/19	出願	(非公開)	仙波健、 矢野浩之 他

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

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

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 フォーラム	2014/6/9
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『進む！セルロースナノファイバープロジェクト』	2015/3/20
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	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を添加した発泡体	プラスチック成形加工学会 発泡・超臨界流体利用成形加工専門委員会 平成 27 年度第 1 回委員会	2015/5/22
24	仙波健	京都市産業技術研究所	解繊性および分散性がセルロースナノファイバー強化熱可塑性樹脂複合材料の物性に及ぼす影響	プラスチック成形加工学会年次大会 2015	2015/6/3
25	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	プラスチック成形加工学会第 26 回年次大会	2015/6/4
26	伊藤彰浩	京都市産業技術研究所	発泡樹脂へのセルロースナノファイバー複合化	京都市産業技術研究所研究成果発表&施設見学会 ～「部素材産業－CNF 研究会」・「京都グリーンケミカル・ネットワーク」連携事業～	2015/6/9
27	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

(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、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
2	京都大学、京都市産業技術研究所、星光 PMC、日	経産省、セルロースナノファイバーの加工性高める新技術を実証－京大	日本経済新聞	2014/8/14

	本製紙、王子ホールディングス	にプラント設置		
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 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

(c)プレス発表

なし

番号	所属	タイトル	発表形式	発表年月
1				

(d)その他

なし

番号				発表年月
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	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

1.5 受賞

なし

番号	所属・氏名	タイトル	受賞名	受賞年月日
1				

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』～日本には資源も智慧もある」	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

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」

表V-2-1 特許、論文、外部発表等の件数（内訳） 【平成27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	3	2	0	0	0	0	0
H26FY	12	0	1	3	0	10	2	0	0	2	1	0
H27FY	3	0	0	1	0	9	1	0	0	1	0	0
合計	15	0	1	4	0	22	5	0	0	3	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）

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)	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	住友ベークライト(株) 京都大学 宇部興産(株)	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	
	リグニン G						
3	住友ベークライト(株)	特願 2014-104583	国内	2014/05/20	出願	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
4	住友ベークライト(株)	PCT/JP2015/059372	PCT	2015/03/26	出願	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
5	日本化薬(株) 京都大学	特願 2014-175464	国内	2014/8/29	出願	低分子リグニンの製造方法	
6	日本化薬(株) 京都大学	特願 2015-036064	国内	2015/2/26	出願	低分子リグニンの製造方法	

7	日本化薬(株)	特願 2015-126306	国内	2015/6/24	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
8	日本化薬(株)	特願 2014-126307	国内	2015/6/24	出願	エポキシ樹脂、およびその組成物	海寶 篤志 他
	セルロース G						
9	(独)産業技術総合研究所	特願 2014-092995	国内	2014/4/28	出願	ヒドロキシメチルフルフラールの合成方法	川波 肇 他
10	(独)産業技術総合研究所 ユニチカ(株)	特願 2014-117020	国内	2014/6/9	出願	ヒドロキシメチルフルフラールの還元方法	川波 肇 他
11	京都大学 宇部興産(株)	特願 2014-162288	国内	2014/8/8	出願	レブリン酸の製造方法	前 一 廣 他
12	宇部興産(株) (独)産業技術総合研究所	特願 2015-026055	国内	2015/2/13	出願	レブリン酸エステルの製造方法	富永 健一 他
13	(国研)産業技術総合研究所 ユニチカ(株)	(平成 27 年 6 月中に出願予定)	国内	(平成 27 年 6 月中に出願予定)	出願	アミン誘導体の製造方法	川波 肇 他
	糖利用 G						
14	東京工業大学	特願 2014-261121	国内	2014/12/24	出願	アンヒドロ糖アルコールの製造方法	
15	旭硝子(株)	特願 2014-238629	国内	2014/11/26	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	
16	東レ(株)	—	—	—	出願	—	—

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
	リグニン G					
1	A. Kaiho ¹ , M. Kogo ¹ , R. Sakai ¹ , K. Saito ² , T. Watanabe ²	¹ Nippon Kayaku Co., Ltd. ² 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
	セルロース G					

2	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, 16,4734-4739 (2014)	有	2014/08/20
3	M. Chatterjee, T. Ishizaka, H. Kawanami	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology	Highly selective amination of furfural into furfurlamine by the combination of amination and hydrogenation under the aqueous conditions.	Green Chemistry, 投稿済み。	有	2015/10
	糖利用 G					
4	H. Yazawa ¹ , M. Ogiso ¹ , H. Kumagai ² , H. Uemura ¹	¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology ² Asahi Glass Co., Ltd.	Suppression of ricinoleic acid toxicity by ptl2 overexpression in fission yeast Schizosaccharomyces pombe.	Appl. Microbiol. Biotech. 98 (No 22): 9325-9337	有	2014/8/15

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	(独)産業技術総合研究所	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
2	村中 陽介、 細川 淳二、 長谷川 功、 前 一廣	京都大学	ギ酸糖化とアセトン処理を組み合わせたリグニン樹脂原料の製造	化学工学会 第 46 回 秋季大会	2014/9/19
	リグニン G				

3	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
4	A. Kaiho ¹ , M. Kogo ¹ , R. Sakai ¹ , K. Saito ² , T. Watanabe ²	¹ Nippon Kayaku Co., Ltd. ² Kyoto 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
5	齋藤 香織 ¹ 、海寶 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
6	A. Kaiho ¹ , M. Kogo ¹ , R. Sakai ¹ , K. Saito ² , T. Watanabe ²	¹ Nippon Kayaku Co., Ltd ² Kyoto 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
7	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
8	A. Kaiho ¹ , M. Kogo ¹ , R. Sakai ¹ , K. Saito ² , T. Watanabe ²	¹ Nippon Kayaku Co., Ltd. ² Kyoto University	Thermodynamic properties of epoxy resins synthesized from selective depolymerized lignin with acidic non-polar solvent	the International Symposium on Wood, Fiber and Pulping Chemistry (18th ISWFPC)	2015/09/09-11

9	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
	セルロース G				
10	川波 肇	(独) 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 46 回秋季大会・九州大学伊都キャンパス	2014/09/19
11	M. Chatterjee	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology	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	2015/05/06
12	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
13	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
	糖利用 G				
14	植村 浩 ¹ 、矢澤 彌 ¹ 、熊谷博道 ²	¹ (独)産業技術総合研究所 ² 旭硝子(株)	分裂酵母 <i>S. pombe</i> でのリシノール酸生産に伴う増殖阻害の <i>plg7</i> による解除とリシノール酸の分泌生産	第 36 回 日本分子生物学会大会	2013/12/5
15	矢澤 彌 ¹ 、植村 浩 ¹ 、熊谷博道 ²	¹ (独)産業技術総合研究所 ² 旭硝子(株)	分裂酵母 <i>S. pombe</i> でのバイオプラスチック原料となるリシノール酸の高効率分泌生産系の開発	第 13 回産総研-産技連 LS-BT (ライフサイエンス分野別融合会議・バイオテクノロジー分科会) 合同研究発表会	2014/2/18

16	植村 浩 ¹ 、矢澤 彌 ¹ 、熊谷 博道 ²	¹ (独)産業技術総合研究所 ² 旭硝子(株)	分裂酵母 <i>S. pombe</i> でのリパーゼの活用によるリシノール酸の分泌生産	日本農芸化学会 2014 年度大会	2014/3/28
17	植村 浩 ¹ 、矢澤 彌 ¹ 、小木 曾真佐代 ¹ 、熊谷 博道 ²	¹ (独)産業技術総合研究所 ² 旭硝子(株)	分裂酵母 <i>S. pombe</i> のリシノール酸生産に伴う増殖阻害の <i>ptl2</i> による抑制	47 回酵母遺伝学フォーラム	2014/9/3
18	植村 浩 ¹ 、矢澤 彌 ¹ 、小木 曾 真佐代 ¹ 、熊谷 博道 ²	¹ (独)産業技術総合研究所 ² 旭硝子(株)	分裂酵母 <i>S. pombe</i> でのリシノール酸生産に伴う増殖阻害は <i>ptl2</i> の強発現により回復する	第 37 回日本分子生物学会大会	2014/11/27
19	陶山 明子 ^{1,2} 、漆原 正浩 ² 、竹川 薫 ¹	¹ 九州大学 ² 旭硝子(株)	分裂酵母プロテアーゼ遺伝子多重破壊株による 3-ヒドロキシプロピオン酸の高生産	日本農芸化学会 2015 年度大会	2015/3/27
20	陶山 明子、竹川 薫	九州大学	代謝経路を改変した分裂酵母による 3-ヒドロキシプロピオン酸の高生産	平成 27 年度日本生化学会九州支部例会	2015/5/16-17
21	A. Suyama, K. Takegawa	Kyushu University	Production of 3-hydroxypropionic acid via malonyl-CoA pathway using recombinant fission yeast strains.	8TH INTERNATIONAL FISSION YEAST MEETING	2015/6/21-26
22	H. Uemura ¹ , H. Yazawa ¹ , M. Ogiso ¹ , H. Kumagai ²	¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology ² Asahi Glass Co., Ltd.	Secretory production of ricinoleic acid in fission yeast <i>Schizosaccharomyces pombe</i> by the combined overexpression of hydroxylase (FAH12) and lipase.	8TH INTERNATIONAL FISSION YEAST MEETING	2015/6/21-26

(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	NEDO	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	NEDO	生物資源から化学品	日経産業新聞	2015/6/26

(c)プレス発表

番号	所属	タイトル	発表形式	発表年月
1				

(d)その他（同様の形式で表を作成する）

番号				発表年月
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	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	日本製紙	4th JACI/GSC Symposium	パネル	2015/7/5～8

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

2.6 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				

VI. 参考文献

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」

なし

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」

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-2.2.3.1-4 : 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 γ -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

電子・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世界の取り組み状況

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

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。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。

(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。

それぞれの研究開発項目の具体的な開発目標は、別紙の研究開発計画の通りとする。

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。

(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

2. 研究開発の実施方式

（1）研究開発の実施体制

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。

本事業に参加する各研究開発グループの有する研究開発ポテンシャルを最大限に活用することにより効率的に研究開発推進を図る観点から、研究開発グループ毎に、必要に応じて研究開発責任者を置く等、効率的な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については、平成 25 年度から最長 7 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。

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、「独立行政法人新エネルギー・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。

(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

本プロジェクトは独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法第十五条第1項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

(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。

2. 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. 研究開発の具体的内容

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、化学的や生物学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。

2. 達成目標

【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。

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