

特集

植物原料と化学工学

植物原料は代表的な再生可能資源であり、炭酸ガス排出量からみてカーボンニュートラルと考えられる。現在、石油原料の枯渇問題や代替エネルギーの必要性が注目されている中、持続可能社会の形成を目指した植物原料の活用技術の重要性は一層高まっている。本特集では、産・官・学のそれぞれの立場で取り組んでいる植物原料の活用についてご紹介いただき、今後の展望について述べていただく。内容については、植物原料の動向から、化学品・製品化・エネルギーとしての活用、そして植物の搾油まで幅広い分野で研究と生産技術の観点からご紹介いただく。

(編集担当：西尾 拓)†

化学資源としてのバイオマス

渡辺 隆司

1. はじめに

第一世代バイオ燃料、第二世代バイオ燃料に続き、リグノセルロース系バイオマスから燃料、エネルギーのみでなく化学品を統合的に生産するバイオリファイナリーに関する研究が本格化している^{1,3)}。本総説では、リグノセルロース系バイオリファイナリーの研究動向を筆者らの取り組みを含めて紹介し、化学資源としてのバイオマスの可能性を議論する。

2. 石油リファイナリーからバイオリファイナリーへ

バイオリファイナリーは、地球温暖化ガスの排出抑制、化石資源の枯渇問題の回避の他、新産業の創出、エネルギー安全保障、地方経済の活性化、農林業の活性化、荒廃地の環境修復、等々に貢献する。20世紀は石油化学の時代であり、エチレン、プロピレン、ベンゼンに代表される炭化水素を

コア化学品とする体系的な化学産業が構築された。これに対し、バイオマスの原料である糖、リグニン、油脂は炭素、水素の他に酸素原子を多く含む。原料の構造や化学的性質が全く異なること、発酵が変換の大きなツールとなるから、バイオリファイナリーの化学品生産体系は、石油リファイナリーとは根本的に異なる。このことは、バイオリファイナリーの上流に位置する基本化学品を決め、その基本化学品の生産技術(特許)を握った企業や国家が、バイオリファイナリーという新しい産業体系を主導することを示す。こうした点を背景として、米国エネルギー省(DOE)では、バイオリファイナリーのプラットフォーム化合物を選定し、それから誘導される化学品をいち早く提示した^{2,3,5,6)}。すでに、プラットフォーム化合物の生産には、多くの米国企業が参入しており、競争が激化している。欧州も「ホワイトバイオテクノロジー構想」を打ち出し、バイオリファイナリーに積極的に取り組んでいる。

フィンランドでは、石油ベースの既存産業の枠組ではバイオリファイナリーの構築には対応できず、異業種が連携した新しいバリューチェーンを作る必要があるとの考えに基づき、フィンランド技術庁(TEKES)の主導で、産官学連携の研究開発実施会社組織Forestclusterを設立しウッドバイオリファイナリーの研究をおこなっている。この組織の中核研究機関であるフィンランド技術開発研究センター(VTT)では、バイオマスの構造的特徴を最大限活かした階



Biomass as Chemical Resources
Takashi WATANABE
1984年 京都大学大学院農学研究科修士課程修了
現在 京都大学生存圏研究所バイオマス変換分野 副所長・教授
連絡先：〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄
E-mail twatanab@rish.kyoto-u.ac.jp

2012年5月21日受理

† Nishio, T. 平成23, 24年度化工誌編集委員(8号特集主査)
ライオン(株)プロセス開発研究所

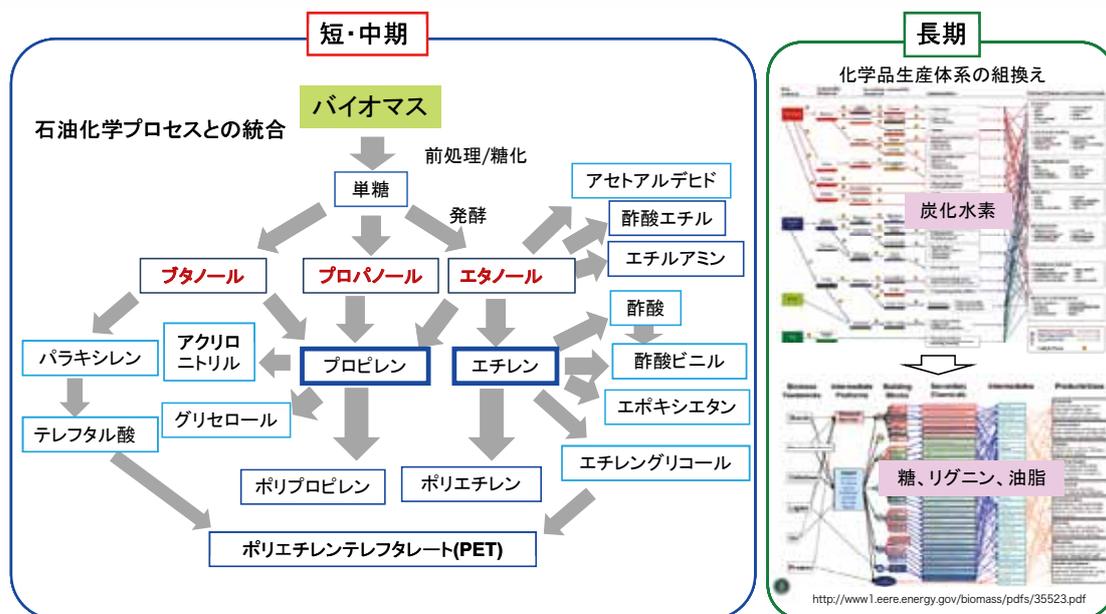


図1 石油リファインリーからバイオリファインリーへの移行

層的な成分利用が重要であるという考えに基づき、植物組織総体を利用した新材料、細胞壁を構成するセルロースマイクロファイブンを分離してナノファイバーとして利用する方法、ヘミセルロースを水ゲルなどの機能性高分子に酵素反応や化学反応により変換して利用する方法、多糖の加水分解により生成した単糖を遺伝子組換え微生物で発酵し有用物質を生産する方法、バイオマスを熱分解により液化やガス化し、有用化学品を生産する方法などの研究を進めている。TEKESは、2007年から6年間、1億4千万ユーロの経費で、バイオリファイン（BioRefine）プログラムを開始した。このプログラムでは、バイオマスリファイニングをベースに、木材、農業バイオマス、工業副生物、ピートなどから、バイオ燃料やエネルギー、バイオケミカル、繊維製品を生産するとともに、バイオリファインプロセスの最適化・シミュレーションサービスなどの産業化を目指している。

長期的視点からは、化学産業は原油ベースの石油化学工業からバイオマスを原料とするバイオリファインリー構築に向けて、プラットフォーム化合物の変更を核とする改革が進行するが、短期的には、石油化学産業の生産プロセスとバイオマス変換が統合した化学品のドロップイン生産プロセスが先行するであろう(図1)。すでに、エタノール、プロパノール、ブタノールから石油リファインリーの基幹物質であるエチレンやプロピレンを作り、既存石油化学プロセスを利用してバイオマスから有用化学品を製造するプロセスの研究が活発化している。ブラジルの大手石油会社であるBraskem社はバイオエタノールからポリエチレンの生産を開始するとともに、ポリプロピレン生産の研究開発を進めている。また、Dow Chemical社と三井物産が出資

するブラジルのSanta Vitória Açúcar e Álcool Ltda (SVAA)社もポリエチレンの生産をおこなう計画を発表している。さらに、ベルギーの最大手化学会社Solvay社は、バイオエタノールから製造したエチレンを原料とし、ポリ塩化ビニル(PVC)を生産する計画である。日本の経済産業省と農林水産省が中心になって設立したバイオ燃料技術革新協議会でも、バイオエタノールをプロピレンへ変換する技術開発のロードマップが示されており、現在NEDOのプロジェクトでバイオプロピレン製造の研究開発を実施中である。

3. バイオリファインリーのためのプラットフォーム化合物の生産と誘導体化

DOEは、バイオリファインリー構築に向けて、300以上の化合物から、市場性、生産コスト、誘導体の用途と市場、既存石油化学品からの代替性を基に、C3-C6をカバーする12種のプラットフォーム化合物を選定した^{2,3,5,6}。その代表的なものの生産と変換を紹介する。

バイオリファインリーのC4プラットフォーム化合物であるコハク酸は、現在、樹脂原料、医療原料、メッキ薬、写真現像薬、調味料などに使用されている。食品用を除いて、その大部分が石油から製造した無水マレイン酸の水素添加により生産されている。バイオリファインリーでは、発酵法によるコハク酸生産を汎用化学品まで拡大することが求められる。オランダのDSM社とフランスのロケット社は、合弁会社リバルディア社を設立し、世界初のバイオコハク酸の商業生産を、年産1万トンで2012年中にイタリアで開始する予定である。また、米国のミリアント社は、メキシコで年産100トンのバイオコハク酸試験生産をおこ

なった後、現在米国ルイジアナ州に年産13,500トンのバイオコハク酸工場を建設中であり、2013年に商用生産する計画である。

バイオリファイナリーにおけるコハク酸誘導体化の基本反応は、1,4-ブタンジオール、テトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトンへの還元である。 γ -ブチロラクトンおよび γ -ブチロラクトンから誘導される2-ピロリジノン、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) は、溶剤として利用される。コハク酸は、バイオリファイナリーにおいて、生分解性プラスチック原料としても利用される。すでに1,4-ブタンジオールとコハク酸のホモポリマー (ポリブチレン・サクシネート, PBS), エチレングリコールとコハク酸のホモポリマー (ポリエチレン・サクシネート), コハク酸, アジピン酸, 1,4-ブタジオールの共重合体 (ポリブチレン・サクシネート・アジペート) が製造されている。TCAサイクルのメンバーであるリンゴ酸やフマル酸もコハク酸と同様TCAサイクルの逆回り反応を利用した発酵で生産でき、代謝工学を用いたこれらの有機酸生産菌の分子育種が進められている。リベルディア社やミリアント社のバイオコハク酸も、1,4-ブタンジオール, ポリブチレン・サクシネート, などへの変換による、市場拡大を想定している。

C6プラットフォーム化合物である2,5-フランジカルボン酸は、ヘキソースの酸化脱水により生産される。ヘキソースの脱水により5-ヒドロキシメチルフルフルール (5-HMF) を生産し、生成した5-HMFを触媒酸化により2,5-フランジカルボン酸に変換する2段階法もある。2,5-フランジカルボン酸は、PET樹脂, 医薬, 農薬, 殺虫剤, 抗菌剤, 香料などの中間体として利用価値が高い。2,5-フランジカルボン酸のカルボキシル基の還元は、2,5-ジヒドロキシメチルフラン, 2,5-フランジカルバルデヒド, 2,5-ジヒドロキシメチルテトラヒドロフラン, コハク酸を与える。また、還元的アミノ化により、2,5-ビス (アミノメチル) テトラヒドロフランを与える。これらは、ポリエステルやナイロンの原料となる。

3-ヒドロキシプロピオン酸 (3-HPA) は、炭素数3のヒドロキシカルボン酸であり、バイオリファイナリーにおいて重要なプラットフォーム化合物になると期待されている。3-HPAは、独立栄養細菌である *Chloroflexus aurantiacus* の菌体外中間代謝産物として見出された。穀物大手のCargill社は、米国エネルギー省の助成を受けて、医薬品開発のための微生物の分子育種を専門とするCodexis社と提携し、3-HPAの発酵生産の研究を実施している。3-HPAからは、アクリルアミド, アクリル酸, アクリル酸メチル, アクリロニトリルなど、工業的に重要な化合物が生産される。Cargill社と大手産業用酵素メーカーNovozymes社は2008年1月、バイオマスから3-HPAを経由してアクリル酸を製

造する共同研究契約を結んでいる。3-ヒドロキシプロピオン酸を還元すると、1,3-プロパンジオールが生成する。Dupont社では、2004年に1,3-プロパンジオールの製造を石油からトモロコシを原料とする発酵法に切り替え、これを用いたポリエステルをソロナという商品名で販売している。

C4プラットフォーム化合物であるアスパラギン酸の生産には、有機合成, タンパク質抽出, 発酵, 酵素合成の4つのルートがあるが、この中で、フマル酸とアンモニアをアスパルターゼの作用で反応させる酵素合成法が副生成物が少ない点から有利とされてきた。アスパラギン酸は、グルコースの直接発酵でも生産されるが、現状では生産性は低い。TCAサイクルで生成するオキサロ酢酸がアスパラギン酸トランスアミナーゼ反応によりアミノ化されると、アスパラギン酸が生成する。

C6プラットフォーム化合物であるグルカル酸は、グルコースの1位と6位の選択的酸化により生産される。デンプンの硝酸による一段階の酸化により製造される。グルカル酸のラクトン類は溶媒として利用される。また、アミドはナイロンの原料となる。

グルタミン酸は、C5プラットフォーム化合物として期待されるが、発酵生産によるコストの削減が課題である。*Corynebacterium glutamicum* を用いるグルコースからのグルタミン酸の生産が商用化されている。

C5プラットフォーム化合物であるイタコン酸は、ラテックス, 水溶性塗料, アクリル繊維改質剤, 紙力増強剤, アクリルエマルジョン, カーペットの裏打糊, 印刷インキ, 接着剤, 樹脂原料等の用途に利用されている。イタコン酸は、クエン酸の175℃以上の熱分解によって生成するが、工業的には *Aspergillus terreus* を用いた発酵により生産されている。イタコン酸は、食品添加物としても認可されており、酸味料やpH調整剤として使用されている。樹脂原料としては、スチレン, 酢酸ビニル, アクリル酸, アクリル酸エステル, ブタジエン, アクリロニトリル樹脂の性質を改変する共重合体原料として利用されている。

レブリン酸は、セルロース, デンプンなどの多糖の酸触媒脱水反応により製造される。酸処理と還元反応を組み合わせると、キシロースやアラビノースなどのペントースからも生産できる。メチルテトラヒドロフランやレブリン酸エステル類は、ガソリンやバイオディーゼルの添加剤として利用される。 δ -アミノレブリン酸は、除草剤として利用される。ジフェノール酸は、ビスフェノールAの代替品としての利用が期待される。

C4プラットフォーム化合物の3-ヒドロキシブチロラクTONは、現在発酵生産法がなく、多段階の合成反応が必要である。汎用化学品よりむしろ機能性化学品としてのマー

ケットが期待される。これに対し、グリセロールは、油脂から安価に製造されるため、汎用のC3プラットフォーム化合物として利用できる。

ソルビトールは、ラネーニッケルを触媒としたグルコースの水素添加により製造される。ソルビトールの水素化分解によりプロピレングリコールが生産されるが、収率が35%程度と低く、製造法の改良が必要である。キシリトールは、キシロースの水素添加により製造される。現在、抗齲蝕性糖質としての用途が拡大しているが、アラビニトールとともに、バイオリファイナリーのC5プラットフォーム化合物となる。キシリトールは、キシロースの代謝中間体であり、発酵法によるコーンコブ、バガスなどのバイオマスからのキシリトール生産も研究され、工業化に近いレベルに達している。

また、近年バイオブタノール生産の研究も活発化している。従来からのアセトン・ブタノール・エタノール (ABE) 発酵による *n*-ブタノール生産に加えて、代謝工学的に *iso*-ブタノールを生産菌を育種して利用する取り組みがおこなわれている。Dupont社とBP社は、合同でButamax社を設立し、小麦、コーン、サトウキビなどの食糧資源からのブタノールの生産研究をおこなっている。すでに英国にデモプラントを建設し、組換え酵母による *iso*-ブタノールの実証生産をおこなっている。また、Butamax社では、ブタノール混合ガソリンの自動車走行試験を世界各国で実施している。米国のGevo社も、食糧資源からの実証プラントを建設し、*iso*-ブタノールを生産する。これらの企業は、食糧系糖質からのブタノール生産から商用化を開始し、技術開発によりセルロース系バイオマスへ原料をシフトするであろう。Gevo社は、米ミネソタ州Luverneにあるバイオエタノール生産施設の改造をおこない、商業規模の *iso*-ブタノールの生産を今年度開始する予定である。米国のCobalt Technologies社は、パルプ・製紙の廃棄物からペントースを抽出してバイオブタノールを生産する研究をおこなっている。さらに、同社は、フランスのRhodia社と提携し、サトウキビバガスを原料としたバイオブタノールを中南米で事業化し市場開発する覚書を結んだ。両社は共同でバイオブタノール生産事業を中南米で展開する。日本の研究機関RITEでも、セルロース系バイオマスからの遺伝子組換え細菌によるブタノール生産研究に取り組んでいる。バイオイソブタノールは、化学品の原料としても魅力的である。Gevo社は、バイオマスから製造したバイオイソブタノールからパラキシレンの合成にも成功している。また、このパラキシレンをテレフタル酸に変換し、バイオエタノール由来のエチレングリコールと反応させると、ポリエチレンテレフタレート (PET) にも変換できることが東レにより示されている。

バイオエタノール生産と石油化学が融合した汎用低分子化学品も、すでに商用生産されている。中国のShandong Haihua社のグループと日本のダイセル化学工業は、バイオエタノールから酢酸エチルを生産している。ダイセル化学工業株式会社は、バイオエタノールからエチルアミンを2007年12月から生産している。石油化学においては、エチレンから酢酸が製造され、酢酸とエチレンからは酢酸ビニルが製造されている。このため、バイオエタノールから酢酸ビニルを製造することも可能である。今後、バイオエタノール経由の汎用化学品生産が、さらに増加していくものと予想される。

4. リグニンと糖の総合利用を目指したバイオリファイナリー

リグノセルロースを原料とするポスト石油化学産業創成のためには、脂肪族化合物の生産とともに、化学産業にとって重要な芳香族化学品を同時生産する技術開発が重要である。バイオ燃料生産では、多くの場合リグニンを糖化発酵の阻害物質と位置づけて、前処理により分離したリグニンはエネルギー源にするか、ガス化によりリグニンの構造を破壊して利用することを想定している。バイオエタノールの製品価格は安く、原料費、生産規模、人件費などで有利な海外と価格面で競争するのは容易ではない。こうしたことから、糖の化学品変換と同時に、リグニンから高付加価値物を同時生産するプロセスの開発は我が国のバイオリファイナリー実現のための要の一つとなる (図2)。リグニンのすべての構成要素を高付加価値物に変換することはできないため、リグニンの変換により得られるファイングレードの原料は高付加価値物に変換し、残渣の部分はバルクの用途やエネルギー源として利用する。また、同時に分離される糖は、発酵原料やナノファイバーとして利用する。このプロセスを実現するためには、植物バイオマスや前処

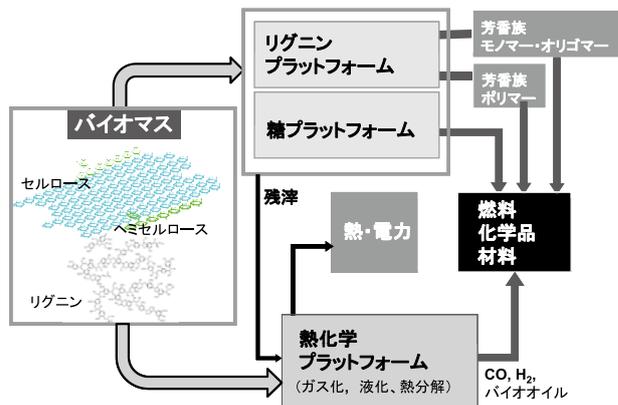


図2 糖とリグニンの総合利用を目指した変換プラットフォーム



図3 植物高分子包括精密構造解析と電磁波応答性触媒反応を介したリグニンからの機能性ポリマーの合成 (CRESTプロジェクト)⁵⁾

理物のリグニン構造を精密に解析するとともに、リグニンの構造に基づいた物質変換の分子設計をすることが必要である。筆者らは、(独)科学技術振興機構(JST)の戦略的創造研究推進事業(CREST)からの助成を受けて、植物体から高分子合成に適したリグニンを高効率で分離して、芳香族機能性高分子を合成する産学連携研究を実施している(図3)⁵⁾。この研究では、リグニンへの親和性と電磁波吸収能を賦与したメタル化ペプチド触媒などを合成し、触媒の電磁波周波数応答性を精密に解析して、高効率・高選択的な新規リグニン分解反応系を開発する。このため、周波数をシームレスに変化できる電磁波反応装置を開発する。また、超高分解能植物体全可溶化定量NMR分析法や、FT-ICR-MSなどによるリグニンの精密構造解析法を開発し、溶媒可溶であり構造制御が容易なリニア型高分子リグニンに富む植物の選抜と電磁波触媒反応による高効率な分離反応系を開発する。分離したリニア型リグニンは、分散性、耐衝撃性および紫外線吸収能に優れたポリマーに変換する。また、リグニンの側鎖開裂を伴う電磁波反応を利用して植物からヒドロキシ芳香族カルボン酸類を生産し、耐熱性や溶媒耐性に優れたポリマーに変換する。リグニン利用と併せて、筆者らは、マイクロ波照射反応等を用いたバイオエタノール生産法を研究している⁶⁻¹¹⁾。NEDO加速先導プロジェクトによるバイオエタノール生産研究では、鳥取大学、日本化学機械製造株式会社、トヨタ自動車株式会社と共同して、マイクロ波照射前処理装置やリグニン分離反応を開発するとともに^{6,7)}、エタノール発酵細菌 *Zymobacter palmae*, *Zymomonas mobilis* をゲノム情報に基づく代謝工学的な手法を用いて育種し、機能強化した組換え菌を用いた高速糖化発酵プロセスの開発研究を実施している。平成22年度、前処理から発酵に至る上記技術を統合した300 L規模の発酵タンクを備えるベンチプラントを建設した。本プロセスは反応触媒を選択することによって、分離されるリグニンの構造を制御することが可能である。 β -O-4など主要な結合は保った天然型に近い構造を保持したリグニンが分離される反応系も見出しており、変性したパルプ黒液由来の

リグニンとは異なる構造変換と用途開発が可能である。様々なリグニンの用途開発のため、共同研究希望者にベンチプラントで分離したリグニンを提供している。

また、リグニンからの機能化学品の一つとして、筆者らは紫外線吸収剤の生産を花王株式会社と共同で研究している。太陽光線に含まれ地表に届く紫外線は、315~400 nmの長波長紫外線(UV-A)と280~315 nmの中波長紫外線(UV-B)に分けられる。UV-Bは短時間で肌に紅斑や浮腫などの炎症を引き起こし、数日後メラニン色素沈着を生じさせる。UV-Aは皮膚の奥まで入り込み、肌の張りや弾力の低下の原因となり老化を促進する。我々は、芳香族系天然高分子であるリグニンの基本骨格を利用した天然型有機系紫外線吸収剤を開発することを目的として、リグニンの酸化分解により、UV-AおよびUV-B領域に吸収をもつリグニン分解物を分離した¹²⁾。

5. おわりに

成分分離をベースとするバイオリファイナリーを構築するためには、既存産業の枠組を超えた連携とバイオマスの精密構造解析が必用である。パルプやセルロース分離工程で、たまたま副生したリグニンを利用するのではなく、リグニンからの機能性物質生産を設計して、糖とリグニンの総合利用を図る変換戦略を構築することが重要である。多様な業種との情報交換により、糖のみでなくリグニンの用途開発が進むことを希望する。

参考文献

- 1) 渡辺隆司: バイオリファイナリーの最近の展開と白色腐朽菌によるリグノセルロースの前処理. 木材学会誌, **53**, 1-13 (2007)
- 2) 渡辺隆司: 産業構造の大転換-バイオリファイナリーの衝撃-. 地球圏・生命圏・人間圏 持続的な生存基盤を求めて, 京都大学学術出版会, pp.281-300 (2010)
- 3) 渡辺隆司: ウッドバイオリファイナリー. 材料, **61**, 印刷中(2012)
- 4) "バイオリファイナリーの研究・技術動向調査" 報告書, (財)バイオインダストリー協会, 東京(2005)
- 5) http://www.plantsci.jst.go.jp/crest/h23_04watanabe.html
- 6) 渡辺隆司, 築瀬英司: マイクロ波ソルボリシスと高速発酵細菌を用いる高効率バイオエタノール生産システム, クリーンエネルギー, **19**, 1-6 (2010)
- 7) 渡辺隆司, 築瀬英司: 担子菌・マイクロ波照射前処理と高速発酵細菌を用いる高効率バイオエタノール生産システム, 次世代バイオエタノール生産の技術革新と事業展開, フロンティア出版, pp.287-294 (2010)
- 8) Verma, P., T. Watanabe, Y. Honda and T. Watanabe: Microwave-assisted pretreatment of woody biomass with ammonium molybdate activated by H₂O₂, *Biores. Technol.*, **102**, 3941-3945 (2011)
- 9) Liu, J., R. Takada, S. Karita, T. Watanabe, Y. Honda, T. Watanabe: Microwave-assisted pretreatment of recalcitrant softwood in aqueous glycerol, *Biores. Technol.*, **101**, 9355-9360 (2010)
- 10) Sasaki, C., R. Takada, T. Watanabe, Y. Honda, S. Karita, Y. Nakamura, and T. Watanabe: Surface carbohydrate analysis and bioethanol production of sugarcane bagasse pretreated with the white rot fungus, *Ceriporiopsis subvermispora* and microwave hydrothermolysis, *Biores. Technol.*, **102**, 9942-9946 (2011)
- 11) Baba, Y., T. Tanabe, N. Shirai, T. Watanabe, Y. Honda and T. Watanabe: Pretreatment of Japanese cedar wood by white rot fungi and ethanolysis for bioethanol production, *Biomass & Bioenergy*, **35**, 320-324 (2011)
- 12) 三亀啓吾, 大橋康典, 片平律子, 小澤佑, 片平正人, 渡邊崇人, 本田与一, 菅原智, 小池謙造, 渡辺隆司: リグニン誘導体を用いた天然型有機系紫外線吸収剤, 第56回リグニン討論会要旨集, pp.142-143 (2011)