

植物炭素資源を高度に活用するための基盤技術開発調査

早稲田大学 理工学術院 清水 功雄

植物資源は、石油資源に比べ多種多様であり、その化学構造的多様性を活かしてファインケミカルズ工業を確立することが望ましい。ここでは植物炭素資源を活用するための技術開発の現状を調査した。このなかで、特にリグニン、油脂、糖質、精油などを活用するプロセス技術や重要中間体化合物を調査した。また、本調査研究では、植物資源とそれらを化学品に変換するプロセス化学に重点を置き、これまで植物資源の活用では、あまり注目されていなかった触媒反応開発を重点的に調べ、これらをまとめた。さらにこれらの調査研究から導き出される展望やイノベーションに至る問題点をまとめた。以下、これらの研究内容の概要について説明する。

具体的調査実施内容

1 植物資源活用の現状と植物炭素資源由来の基礎化学品およびその活用

まず注目すべきことは、グルコースやマンノースなどの糖質、ひまし油などの天然油、香料のメントールなど植物資源の中ですでに、石油化学原料より安価な植物由来の原料や製品が存在している。また、現状で、石油化学品と競合しても植物資源が有利な化学品として、プロパンジオール、エピクロロヒドリンがあげられた。これらは、既存の高分子合成の需要を十分考慮しながら展開してきていることが注目される。

2 植物資源活用のための化学変換プロセス

植物資源の活用については多岐にわたり、すでいくつかの調査報告も上がっている。特に微生物によるグルコースなどの糖質の変換についてはたくさんの調査例がある。ここでは、まず、これまで調査例がなく植物炭素資源に使える触媒プロセス、すなわち技術シーズとして植物炭素資源を化学変換するための触媒研究を調査した。石油化学の触媒と大きく異なる点は、石油が炭化水素を原料として、その触媒反応が酸化反応や水和反応が主たる触媒技術であるのに対し、植物炭素資源の変換では、原料の有機化合物が酸素を多く含み、その脱水反応と分解が主であり、特に水素化分解などの還元反応が重要であることが明らかとなった。特に水素化反応では、パラジウムやルテニウムなどの触媒が有用であった。また、触媒の開発だけでなく、超臨界水などの流体中で行う反応などが進められており、今後発展が期待される新技術とされる。

つづいて、プロセスに着目した研究例も調査した。この領域では、木質バイオマス（リグニンセルロース）利用のためのプロセス開発を取り上げた。その中でリグニンを活用する新しいプロセスとしてリグノフェノール合成プロセスなど将来有望な研究開発が実施されていた。この研究の実用化には、リグノフェノールを活かす商品開発が必要であることなど、実用化のためのリスクを残していることからさらなる技術

経営上の努力が不可欠である。

3 植物成分を活用したファインケミカルズの合成例調査

本調査では、植物炭素資源を利用してファインケミカルズ合成を調査した。すでに植物ステロイドを原料としたステロイド医薬品開発の例や、ヨーロッパイチから抗がん剤のタキソールが合成され、抗インフルエンザ薬としてタミフルは八角より得られるシキミ酸を原料としている。触媒を利用して石油化学製品から多くのファインケミカルズへの誘導が行われている。循環型生成資源を利用しながら、石油などの枯渇資源を有効に活用しようという本研究調査の観点から、植物化学成分を炭素資源として利用するファインケミカルズ合成戦略が期待される。例えば、デオキシニンビジオールは、抗腫瘍性が確認されており、医薬品開発には重要な化合物である。この化合物の炭素をすべて植物成分から合成するため、ラベンダー精油に多量に含まれるリナロールおよびリグニンから得られるバニリンを炭素源として合成できることも示されている。この合成においては、まず、リナロールを酢酸エステルとし、炭素伸張反応を実施するためにパラジウム触媒を利用してゲラニルスルホンに変換する方法を利用し、すでに、ゲラニルスルホンのようなアリル型スルホンの合成として知られているパラジウム化合物[(1-Me-allyl)PdCl]₂、配位子としてジフェニルホスフィノブタンを用いるパラジウム触媒反応を 85℃のジメチルホルムアミド中で反応を行い、目的とするゲラニルスルホンが 74%の収率で得ている。このパラジウムの反応をホスフィン配位子を用いずに進行させることができれば、余分なリン化合物を使わないですむので、グリーンケミストリー推進の観点からも望ましい。したがって、ホスフィン配位子を用いないパラジウム触媒による酢酸リナリルからの合成も検討され、ジメチルスルオキシド中で反応を行うことにより、68%の高収率でゲラニルスルホンが合成されている。このゲラニルスルホンはビタミンA誘導體などの合成に利用できる。ゲラニルスルホンはさらに植物原料であるバニリンと反応させ、デオキシニンビジオールが合成された。

4 植物資源活用のための技術開発ロードマップ（調査研究の総括）

石油を最大限に活用するために石油コンビナートが形成されているように、植物資源を最大限に活かすためにはバイオマスコンビナートのような形体も将来必要と考えられる。このための石油化学技術基盤は大いに活用されるものと期待される。現在のバイオエタノールのように、糖質をエタノールやプロパノールとし、これから脱水反応を行えば、汎用高分子の原料となるエチレンやプロピレンが合成できる。しかしながら、植物資源獲得の観点から石油化学のようなスケールメリットは少なく、比較的小規模なローカルな施設が有利と考えられる。また、既にバイオリファイナリーの技術開発研究が進行しているが、むしろ構造に多様性があり付加価値の高い植物炭素資源は簡単なオレフィンに戻すことなく、当初はE-ファクターが高い精密化学品を合成する場合に有利であるので石油化学とは競合しない分野を中心に展開すべきである。これらを通じて植物炭素利用技術が次第に高度になっていく過程で徐々に石油を代替する製品に拡大することが望ましい。以上、本研究の総括として植物化学品の利

用には以下に留意した研究開発が重要となろう。

調査研究のまとめ

1 植物炭素資源は、石油とことなり、水酸基などの酸素を含むものが多い。したがってこれらの化合物の変換には、これまでの触媒反応と異なり、脱水素反応や還元反応を開発する必要がある。植物資源も限られており、有効に利用するためにはできるだけ炭素資源の原型（炭素骨格や官能基）を維持したまま利用することが望ましい。つまり、バイオマスに含まれている成分をできる限り分解せずエネルギーとして用いるのではなく、化学品やファインケミカルズ原料として用いることが必要である。

2 植物炭素資源の開発及び実用化には、いくつかのリスクも伴う。これらを考慮しなければ開発が無駄になる。以下のリスクを考慮した開発が必要である。

第一のリスクは、原料調達のリスクである。石油は大量に得ることができ、大きなスケールで化学工業を実施することができた。植物炭素資源を大きなスケールで得ることはやさしいことではない。とくに、バイオエタノールの例では、耕地が食糧生産と競合することが明らかとなり、難しさが指摘されている。食料と競合しない植物炭素資源の獲得が必要である。

第二のリスクは、プロセスのコストのリスクである。価格の面では当面、石油化学品との競合のリスクがある。石油が枯渇していけば、石油製品の価格が上昇するが、それまでの価格競争を乗り切る必要がある。そのため、石油化学では合成できない高付加価値製品の開発から技術導入を考えることが必要である。また、石油との競合品を代替する場合は、リスクを回避するためプロセス開発にかかわる援助など国家的な配慮も不可欠である。

第三のリスクは、商品創出のリスクである。バイオ燃料においては、ガソリン代替という市場が現存しており、問題とならないが、ここで調査したリグノフェノールの例では、得られたリグノフェノールが有効に活用される製品を同時に開発する必要があり、反応ありきでは実用化には至らない。デュポン社のプロパンジオール合成の成功は、同社が新しい繊維製品に結び付けることにより植物炭素資源を活用することに成功した例である。

結論として、資源・環境を重視する生産プロセスの開発は、原材料から最終製品まで上流から下流までトータルな評価が必要である。本調査研究では、おもに要素技術を中心に調査を行ってきたが、実用化を目指すのであれば、当面、目的物を高付加価値化合物に絞って研究を始めることが、今後研究の価値を増大させる上で重要である。技術の実用化においては「技術と用途」を同時に満たすことが不可欠であり、どのような植物化学原料が利用でき、どのような化学プロセスが可能で、そしてどのような製品をどのようなマーケットで展開するかを探る技術経営が不可欠である。