# リグニンからの均質なポリマー原料生産技術

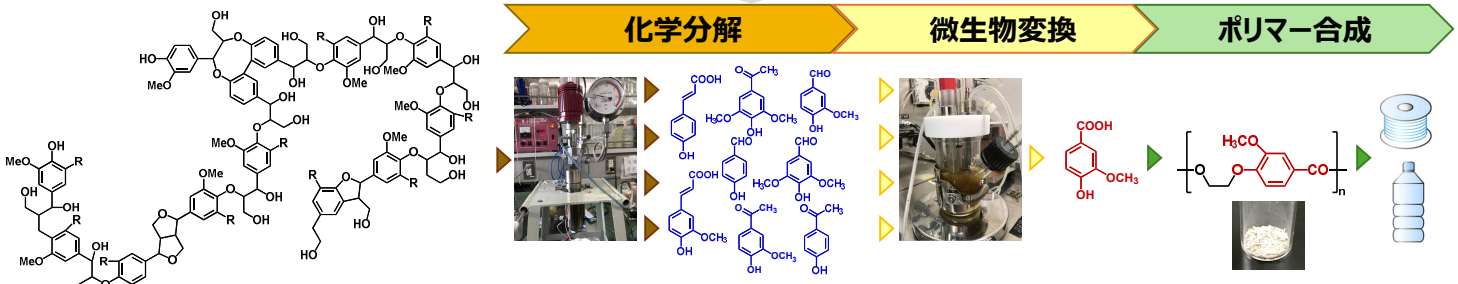
国立大学法人 弘前大学

本研究は，**JST未来社会創造事業“リグニンからの選択的な芳香族ポリマー原料生産（PMJMI19E2）”**，**弘前大学次世代重点研究“農業副産物の脱炭素材料化に向けたリグニンからのポリマー原料生産”** の支援を受けて実施したものです。

**本技術の特徴： 化学分解 × 微生物変換 ＝ 均質な高分子素材化**

**リグニンを素材化に向けた課題**

| 化学構造の**不均一性** | **高分子素材として直接利用が困難** | **着色** |
|---|---|---|
| 芳香環構造の違い<br>多様な結合様式<br>単離の過程での官能基導入 | 分子量分布が小さい<br>[2,000～10,000程度（可溶分のみ）]<br>混錬，化学架橋などの処理が必要 | 単離過程で導入されるPh-OH基と<br>芳香環の共役や芳香環のπ-π相互<br>作用などによる着色 |




バイオマス（リグニン）種，化学分解方法に伴い多様で**不均一な芳香族化合物の混合物**が生成

改変した**微生物代謝を利用して特定の化合物へと変換**

製品の差別化が可能な**均質な高分子素材化**

触媒化学 / 化学工学 / 微生物化学 / 代謝工学 / 高分子化学

**リグニン利用技術創出に向けて学際領域が連携して推進**

- 天然芳香族高分子であるリグニン（100～300億トン／年）は，その化学構造的特徴から，主に燃料としての利用に限られている。
- **脱炭素社会の形成には**，省エネルギー化，蓄電池，再生可能エネルギー製造など，温室効果ガスの主要な排出源である**エネルギーの脱炭素化と並行して**，我々の生活に多用されている**プラスチック等有機性高分子素材の脱炭素化に係る取組みの推進が必要**である。
- **リグニン由来のバイオマスプラスチック製造技術を社会実装させる**ことは，リグニンの特徴を活かした均質な高分子素材の製造を実現するだけでなく，先行展開されているセルロース素材を活用したバイオマスプラスチックの製造と併せて，**木質系・草本系の未利用地上資源の総合活用を実現**する。

## I. 化学分解

弘前大学 HIROSAKI UNIVERSITY　国立大学法人北海道国立大学機構 帯広畜産大学　北海道大学 HOKKAIDO UNIVERSITY

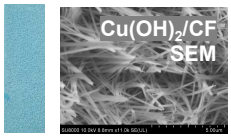
**化学分解の要求性能**

- アルカリ酸化分解
- 安価な酸化剤（$O_2$ など）
- 酸素活性化能を有し，安価な金属触媒
- 回収・再利用が可能な不均一触媒

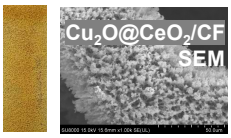
**$Cu(OH)_2$**
(purity >99%)

Higuchi *et al*, *Bioresour Technol*, **2023**.

**第1世代触媒**
$Cu(OH)_2$/Cu foam (CF)

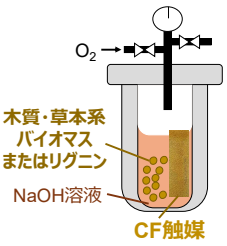



**第2世代触媒**
$Cu_2O@CeO_2$/CF

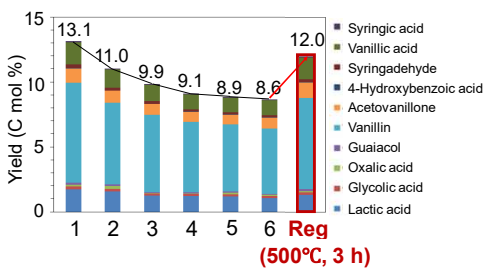



### (i) バッチ式アルカリ酸化分解への適用

バッチ式反応装置の概要



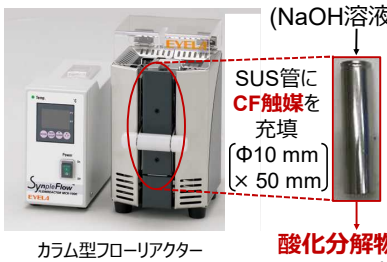

サルファイトリグニン（針葉樹由来）の
アルカリ水酸化銅酸化分解試験（バッチ式）




第二世代CF触媒は，**6回繰り返し使用後も65%の活性を保持**．**焼成により90%以上活性は回復**．**残渣との分離も良好**．

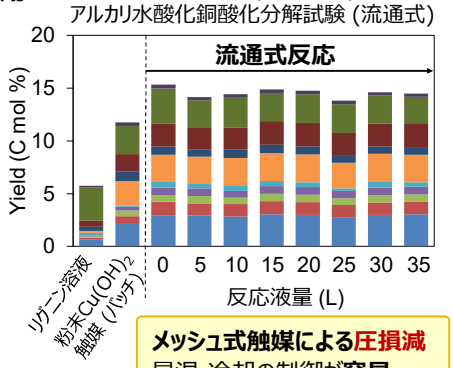
### (ii) 流通式アルカリ酸化分解への適用

流通式反応装置の概要



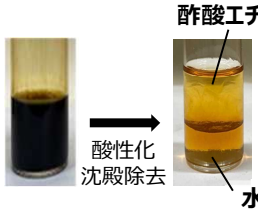

カラム型フローリアクター
MCR-1000型
https://ssl.eyela.co.jp/products/mcr/index.shtml

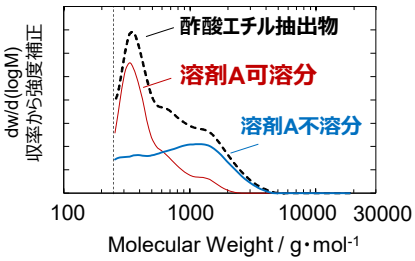
オルガノソルブリグニン（草本由来）の
アルカリ水酸化銅酸化分解試験（流通式）




**メッシュ式触媒による圧損減**
昇温，冷却の制御が**容易**

### (iii) 有機溶剤を用いた分子量分画

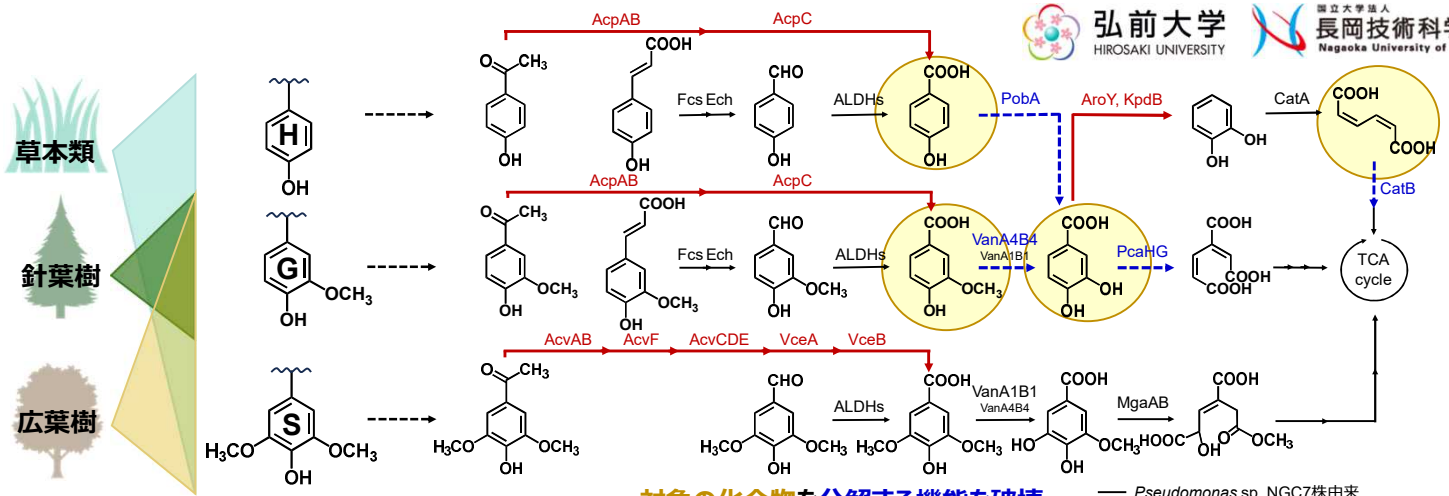



**回収・再利用が可能な有機溶剤による低分子量分画方法を確立**

特願2022-153791, PCT/JP2021/048664.
Yoshida *et al*, *J Biosci Bioeng*, **2024**.

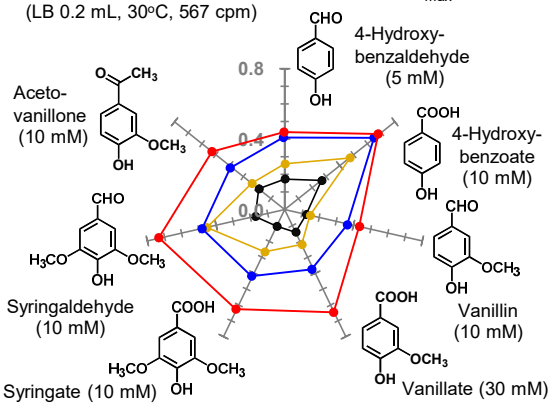
# II. 微生物変換



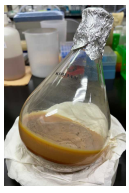

- **対象の化合物を分解する機能を破壊**
- **多様な芳香族化合物の変換機能を導入**

*Pseudomonas* sp. NGC7株由来
*Sphingobium lignivorans* SYK-6株など異種微生物株由来

主な酸化分解物存在下での最大比増殖速度 ($\mu_{max}$) の比較
(LB 0.2 mL, 30°C, 567 cpm)




- *Pseudomonas* sp. NGC7
- *P. putida* KT2440
- *C. glutamicum* NBRC12153
- *E. coli* DH5α



培養上清を酸性化
酢酸エチル抽出
蒸発乾固

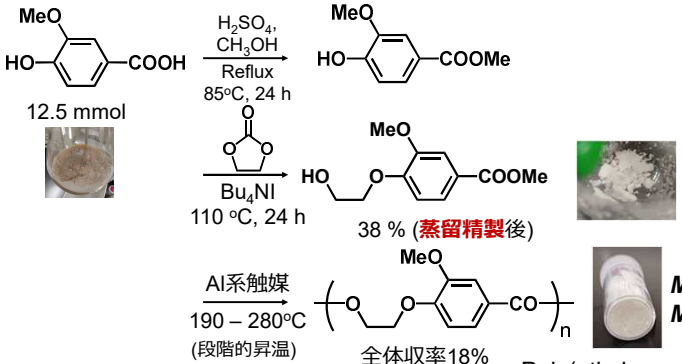
バニリン酸
4-ヒドロキシ安息香酸
プロトカテク酸
*cis,cis*-ムコン酸
などを**選択的に生産可能**

**酸化分解物への耐性が高い*Pseudomonas* sp. NGC7株を改変して，バイオマス種の制約なく，リグニン由来の芳香族化合物から各種ポリマー原料を生産**

特許 第7385870号, 第7083124号, 第7067706号
特願2023-511106, 2024-011624
Akutsu *et al*, *Bioresour Technol*, **2022**.
Higuchi *et al*, *Bioresour Technol*, **2023**.
Kamada *et al*, *Microb Cell Factor*, **2024** ほか.

# III. 均質な高分子素材化

## (i) 芳香族ポリエーテルエステル合成へのリグニン由来バニリン酸の適用




$Bu_4NI$, tetrabutylammonium Iodide
Ti(O*i*Pr), titanium(IV) isopropoxide
L*, lightness, 明度

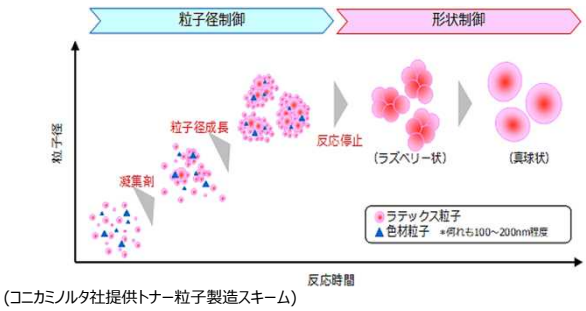
**リグニン由来のバニリン酸からポリエーテルエステルを合成できることを実証**

**蒸留によるモノマー精製**が可能. 2, 3段階目は反応溶媒**不要**
Higuchi *et al*, *Bioresour Technol*, **2023**.

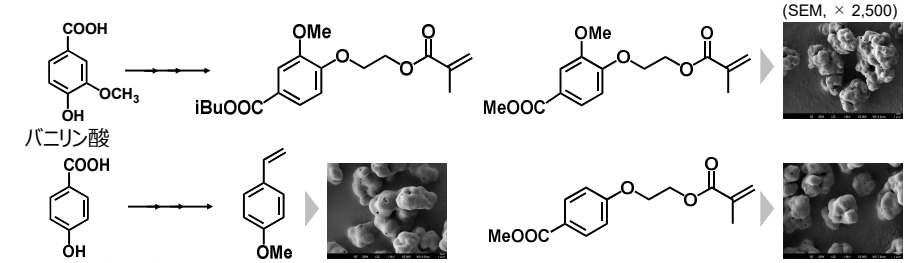
**着色を抑制し，高分子量化を可能にする新たな触媒**を発見
**(特願2024-080107)**

| 従来触媒: $Ti(OiPr)_4$ | 新触媒: Al系触媒 |
|---|---|
| 190 – 230°C ▶ **260°C** | **190 – 280°C** |
| $M_n$ = 6,600 | **L* = 28.2** |
| **高温での反応は着色** | **L* = 79.0** |
| | **高分子量・低着色** |

## (ii) 化学分解×微生物変換から取得可能な芳香族モノマーのトナー適用




(コニカミノルタ社提供トナー粒子製造スキーム)




作製したラテックス粒子の重合性，分子量分布，粘弾性，
そして粒子の凝集性，凝集粒子の電気特性 (帯電量) を評価

**4つのビニルモノマーから**トナーの基本物性を満足できる**
**見通しを得た (特願2023-002423)**
園木，磯部ら，日本画像学会誌，**2025**.

リグニンからの均質な高分子素材製造の実現は，木質・草本系資源の総合利用を可能にします。本技術の詳細や，リグニン分解×微生物変換プロセスのスケールアップに向けた産学官共創に ご関心の皆様のご連絡をお待ちしています。


弘前大学 研究・イノベーション推進機構
産学官連携相談窓口 Tel 0172-39-3176
E-mail ura@hirosaki-u.ac.jp