

# バイオマス資源からの 有用な低分子化合物の製造

九州大学大学院工学研究院応用化学部門  
准教授 松本崇弘

2023年10月12日

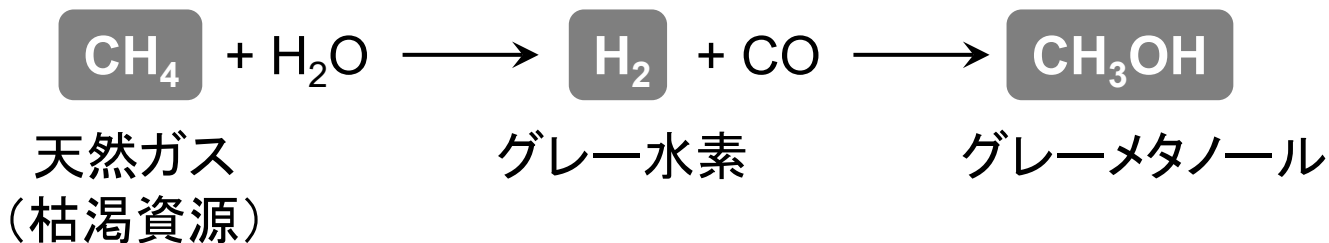
# 技術開発の背景

地下資源を基盤とする産業社会

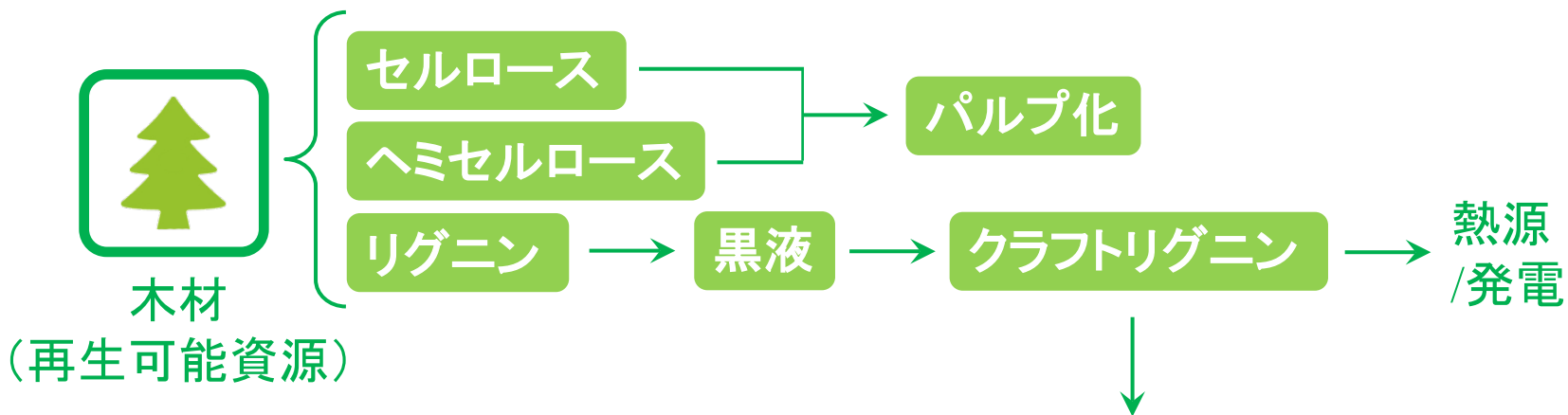
カーボンニュートラル社会の実現に向けた産業構造の転換

地上資源を基盤とする産業社会

## 【オイルリファイナリー】



## 【バイオマスリファイナリー】



基幹化成品の原料(メタノールや水素)として利用が期待される

# 技術開発の背景

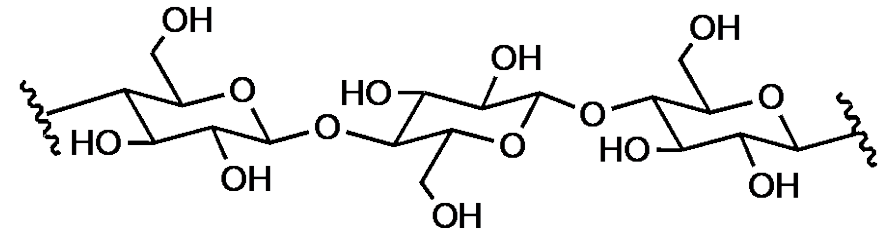


木材  
(再生可能資源)

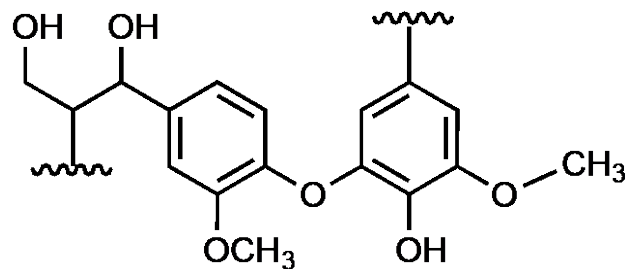
セルロース (40-45%)

ヘミセルロース (20-25%)

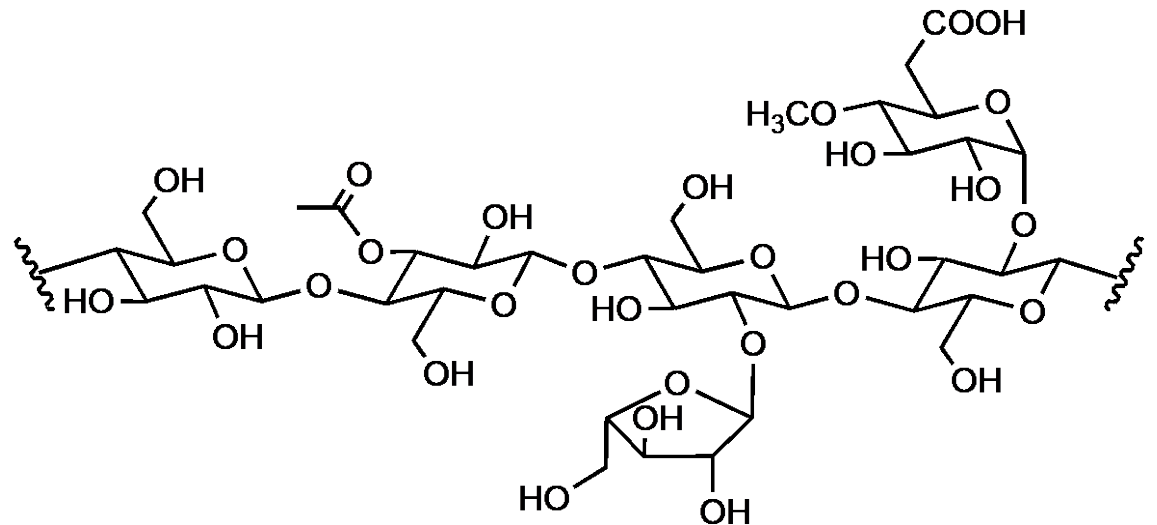
リグニン (25-35%)



セルロース (40-50%)



リグニン (25-35%)

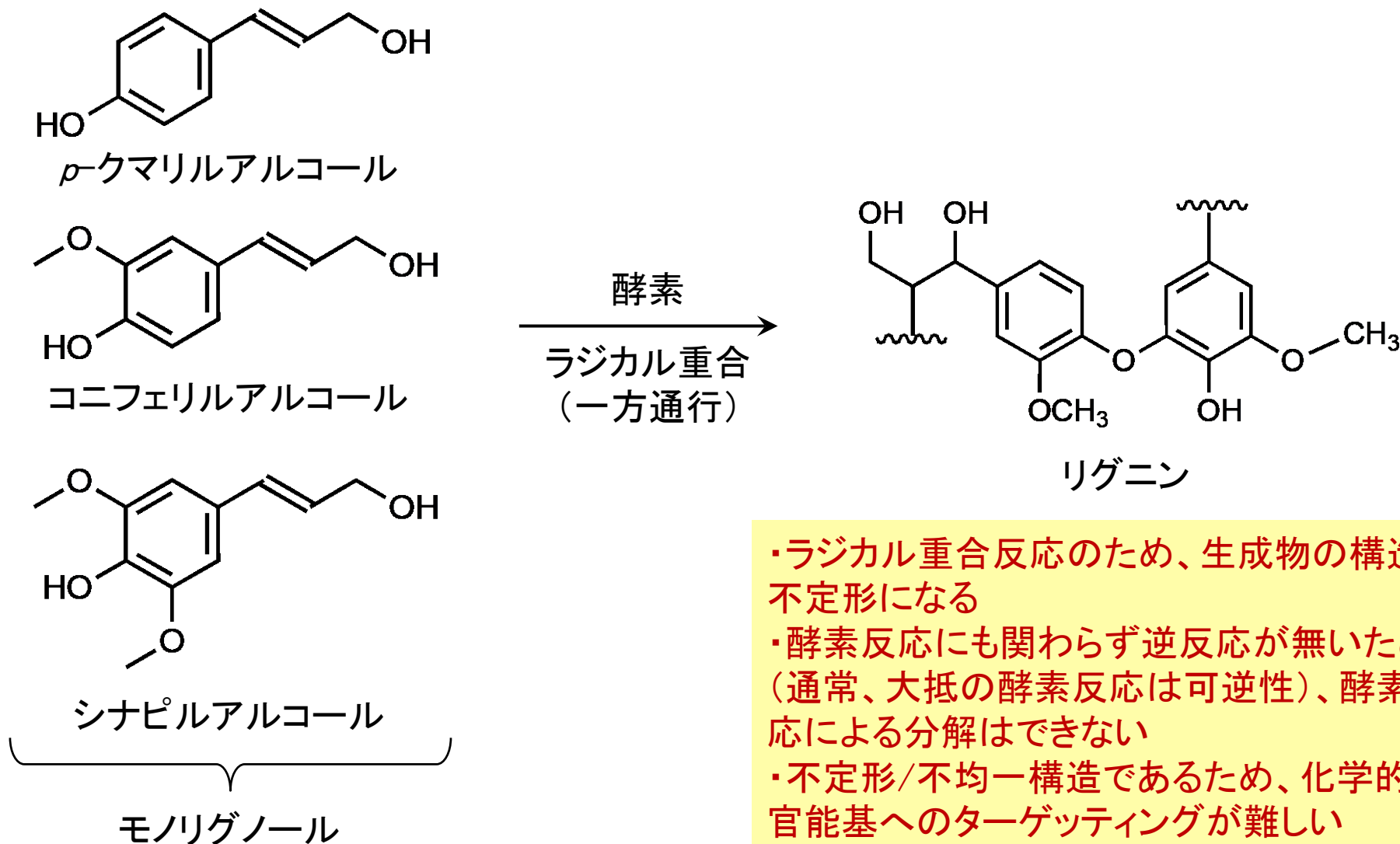


ヘミセルロース (20-25%)

高難分解性  
難溶性  
不定形/不均一構造  
官能基への選択的なターゲティング  
が難しい

# 技術開発の背景

## リグニン生合成過程

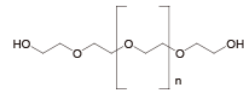


- ・ラジカル重合反応のため、生成物の構造が不定形になる
- ・酵素反応にも関わらず逆反応が無いいため（通常、大抵の酵素反応は可逆性）、酵素反応による分解はできない
- ・不定形/不均一構造であるため、化学的に官能基へのターゲティングが難しい

# 従来技術とその問題点

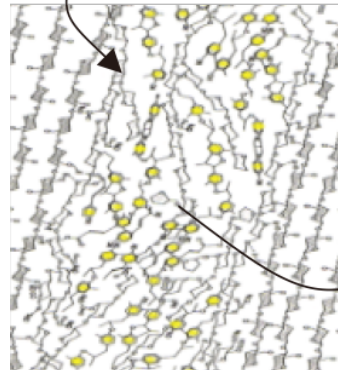
## 最も社会実装に近いリグニン利用法 改質リグニン

ポリエチレングリコール(PEG)



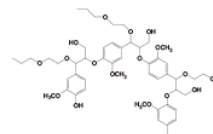
化粧品にも使われる安全性の高い素材で、リグニンとのなじみがよく、相互作用でリグニンの性質を変化させる(改質する)ことができます。

従来技術の問題点  
・リグニンポリマーとしての利用であり、炭素製品の原料としての利用ではない

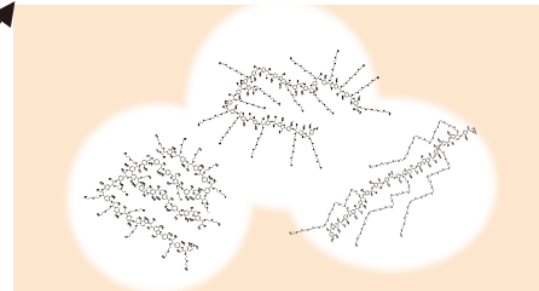


木材の化学構造の  
模式図

PEGでリグニンを取り出すと同時に  
「PEG改質」に成功



改質リグニンの一部分  
化学構造模式図



様々な改質リグニンの模式図

# 従来技術とその問題点

## 最も社会実装に近いリグニン利用法 改質リグニン

従来技術の問題点  
・リグニンポリマーとしての利用であり、炭素製品の原料としての利用ではない



PEG: ポリエチレングリコール

参照: 農林水産省Webマガジンaff(あふ)2022年9月号

# 従来技術とその問題点

学術論文で報告されているリグニン分解反応

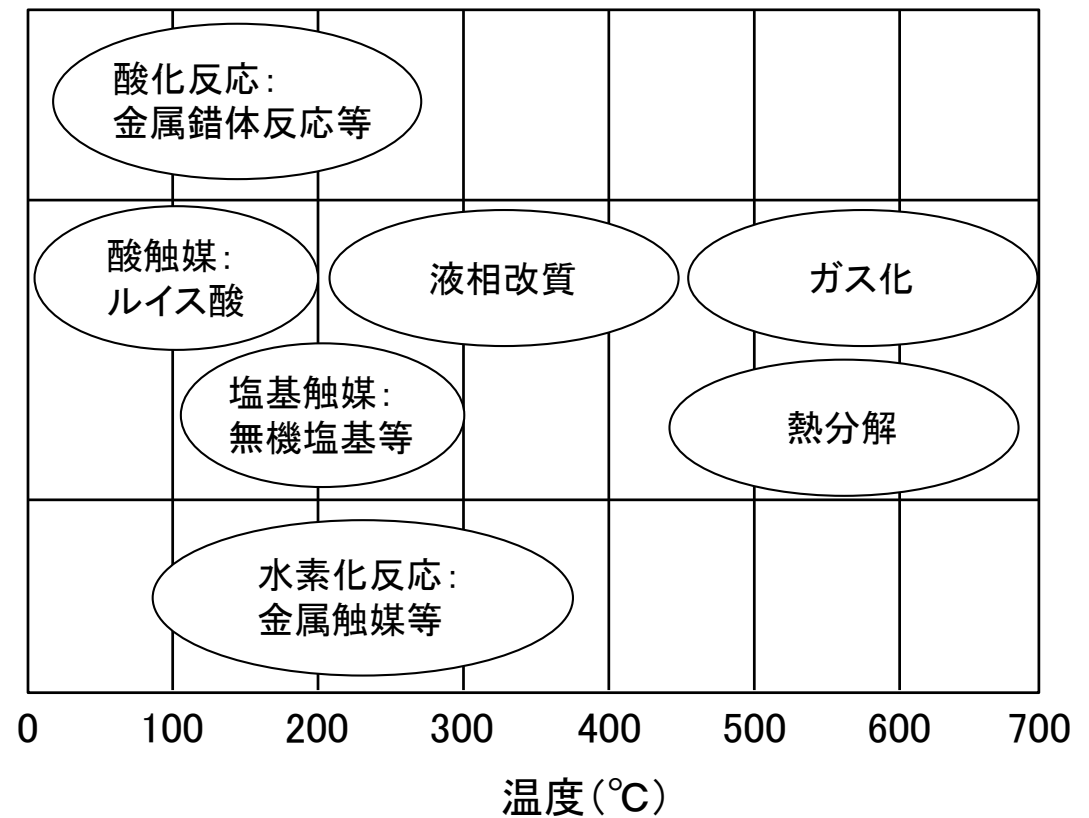
従来技術(リグニンの低分子化反応)の問題点

- ・酸化剤/還元剤の利用
  - ・高温/高圧条件
  - ・複数生成物の生成
- 言い換えると、
- ・高コスト
  - ・高エネルギー負荷
  - ・低選択性

酸化剤:  
酸素、過酸化水素  
過酸化物等

酸化剤/還元剤  
無し

還元剤:  
水素、電子供与体  
等



参照: C. Li, X. Zhao, A. Wang, G. W. Huber, T. Zhang, **Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels**, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11559.

# 新技術の特徴・従来技術との比較

学術論文で報告されているリグニン分解反応

従来技術(リグニンの低分子化反応)の問題点

- ・酸化剤/還元剤の利用
  - ・高温/高圧条件
  - ・複数生成物の生成
- 言い換えると、
- ・高コスト
  - ・高エネルギー負荷
  - ・低選択性

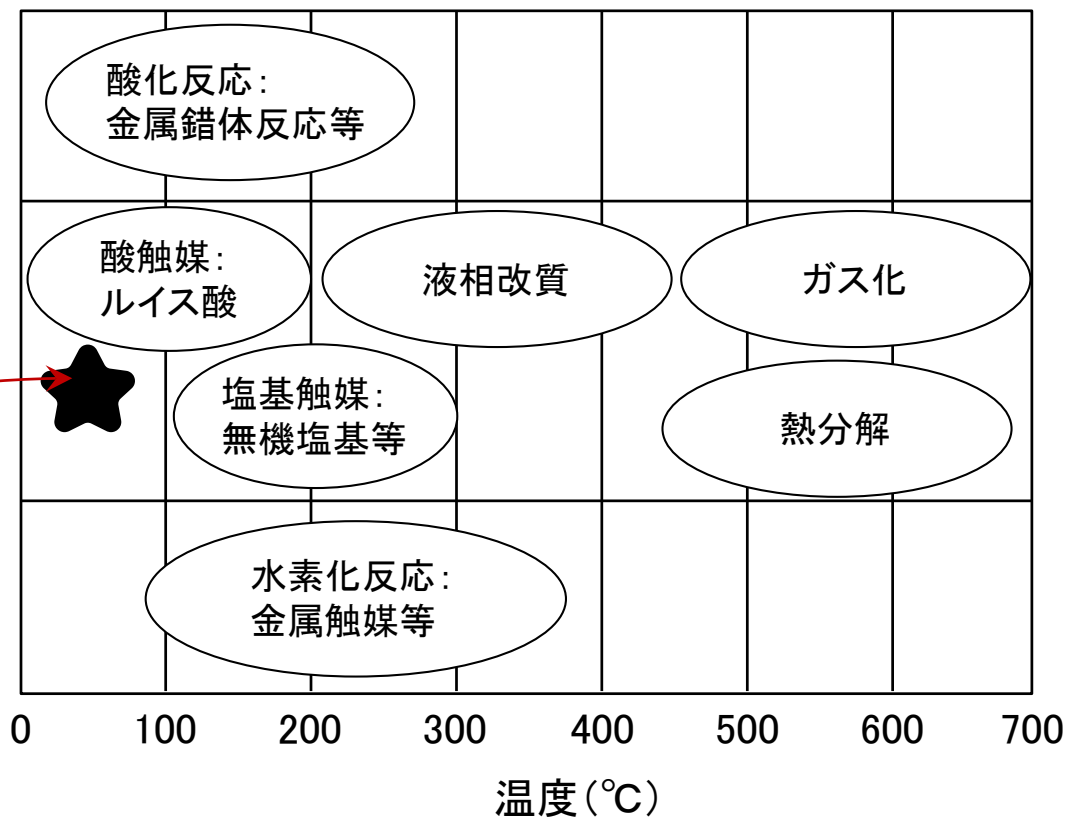
本技術

- ・酸化剤/還元剤無し
- ・酸/塩基無し
- ・室温

酸化剤:  
酸素、過酸化水素  
過酸化物等

酸化剤/還元剤  
無し

還元剤:  
水素、電子供与体  
等



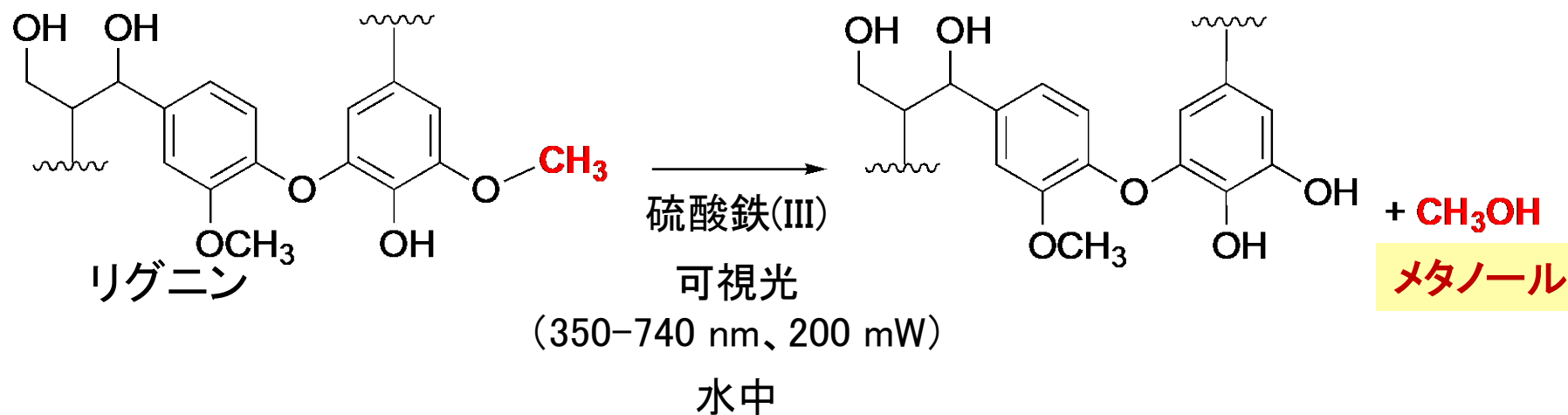
参照: C. Li, X. Zhao, A. Wang, G. W. Huber, T. Zhang, Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels, *Chem. Rev.* 2015, 115, 11559.



# 新技術の特徴・従来技術との比較

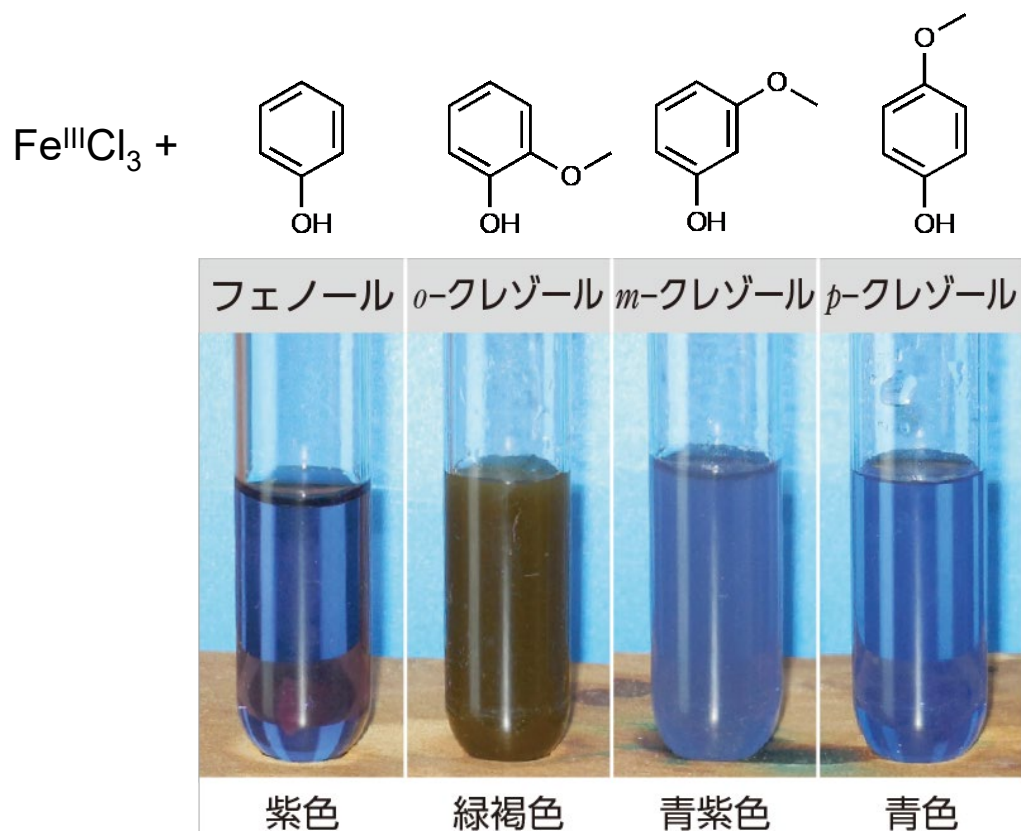
- 従来技術の問題点であった、高コスト・高いエネルギー負荷・低選択性であるリグニンの低分子化反応を改良することに成功した。
- 本技術の適用により、簡便にリグニンからメタノールを高選択性で生成することが可能になった。

酸化剤・還元剤無し、加熱・加圧無し、酸・塩基無し、単一生成物



# 研究戦略

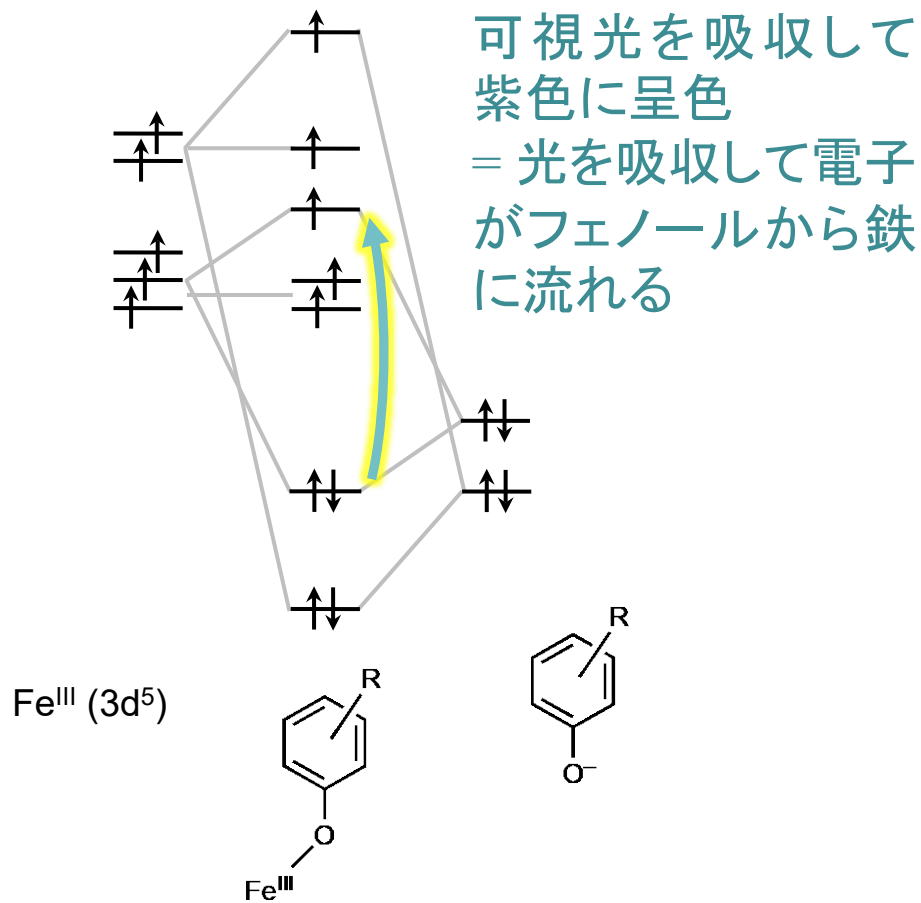
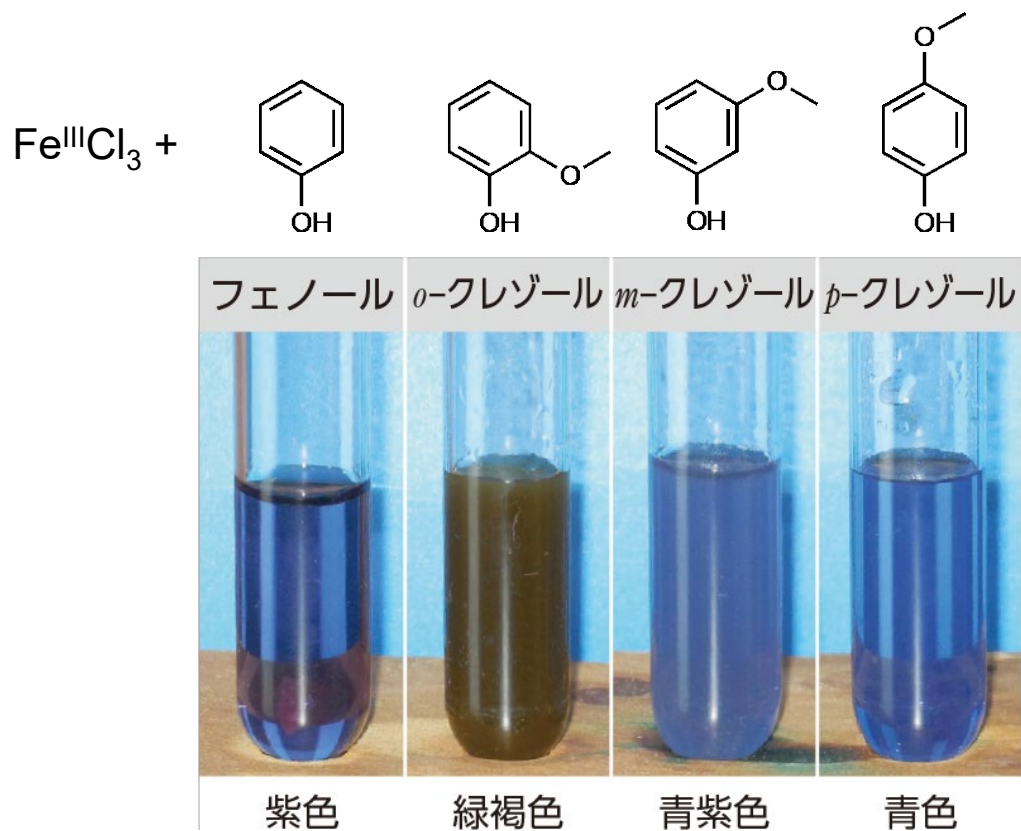
- 鉄イオンを用いるフェノール検出反応で、紫色に呈色すること（高校化学）に着眼。



参照：チャート式の数研出版、第73号2022年5月内容解説資料、芳香族化合物の呈色反応 フェノール類の塩化鉄(III)反応・ニンヒドリン反応を題材として(ト部吉庸)

# 研究戦略

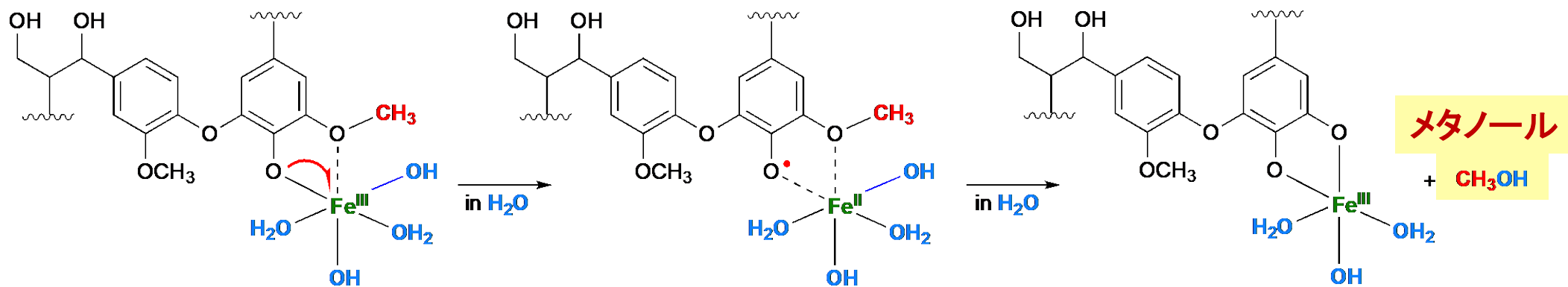
- 鉄イオンを用いるフェノール検出反応で、紫色に呈色すること（高校化学）に着眼。



参照: チャート式の数研出版、第73号2022年5月内容解説資料、芳香族化合物の呈色反応 フェノール類の塩化鉄(III)反応・ニンヒドリン反応を題材として(ト部吉庸)

# 研究戦略

- 鉄イオンを用いるフェノール検出反応で、紫色に呈色すること（高校化学）に着眼。
- 鉄イオンとフェノール類が容易に結合すること、及び、可視光を吸収することで色を持つことを利用して、光誘起加水分解反応を着想。



可視光照射による  
電荷移動遷移

メタノール  
+ CH<sub>3</sub>OH

# 研究戦略

## ● グリーンケミストリー12原則

1. 廃棄物は「出してから処理ではなく」、出さない
2. 原料をなるべく無駄にしない形の合成をする
3. 人体と環境に害の少ない反応物、生成物にする
4. 機能が同じなら、毒性のなるべく小さい物質をつくる
5. 補助物質はなるべく減らし、使うにしても無害なものを
6. 環境と経費への負担を考え、省エネを心がける
7. 原料は枯渇性資源ではなく再生可能な資源から得る
8. 途中の修飾反応はできるだけ避ける
9. できるかぎり触媒反応を目指す
10. 使用後に環境中で分解するような製品を目指す
11. プロセス計測を導入する
12. 化学事故につながりにくい物質を使う

# 研究戦略

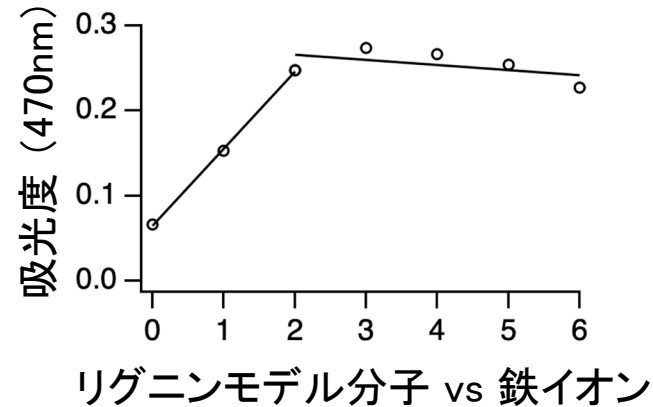
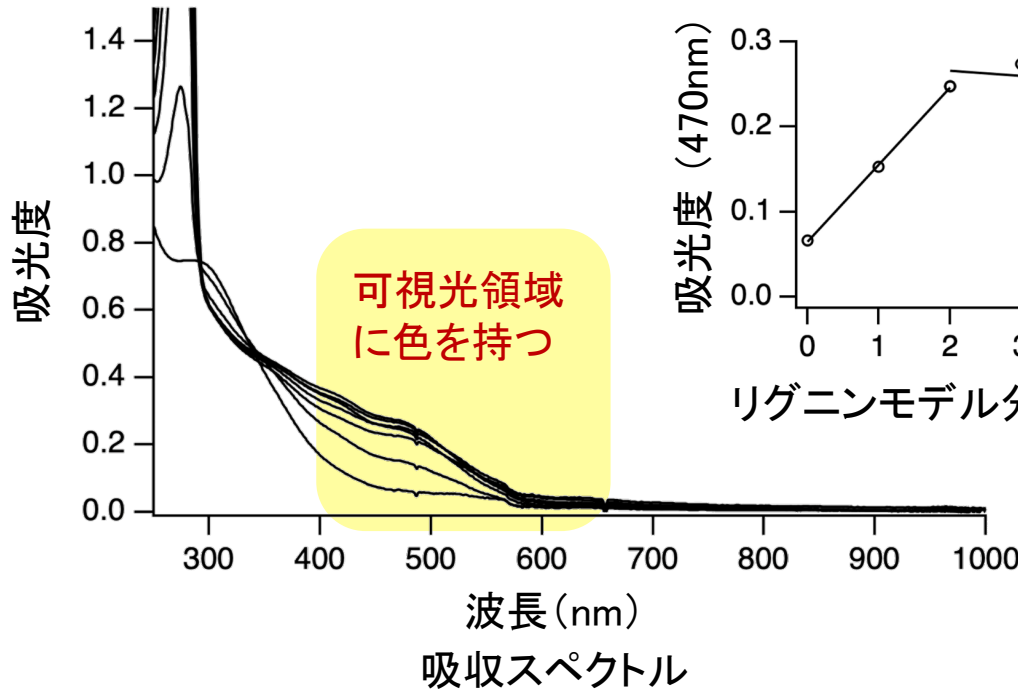
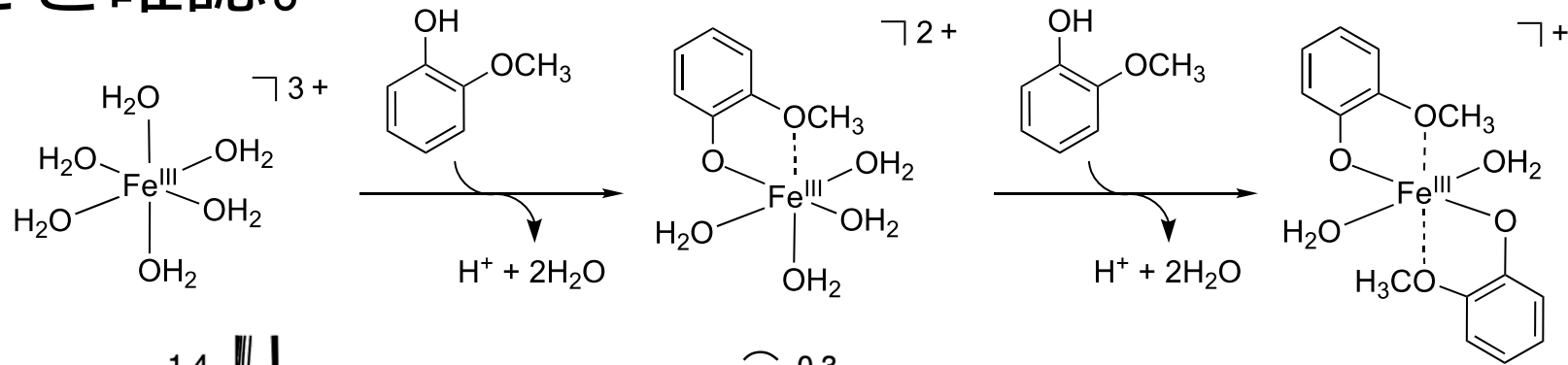
- SDGs : 持続可能社会のための技術開発。

## SUSTAINABLE DEVELOPMENT GOALS



# 実験データ

- リグニンモデル分子が鉄(III)イオンに結合することを確認。

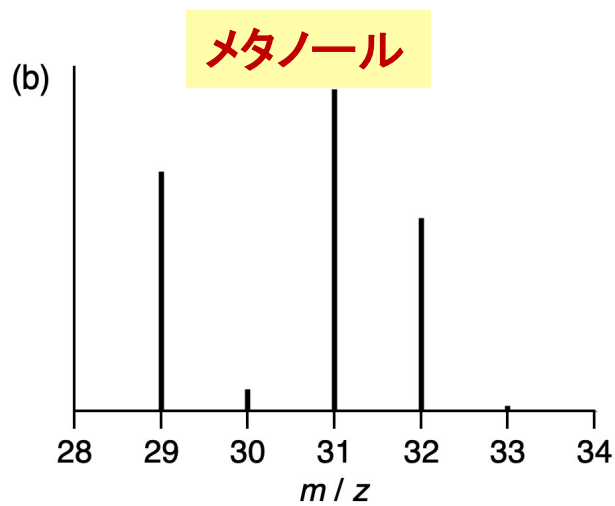
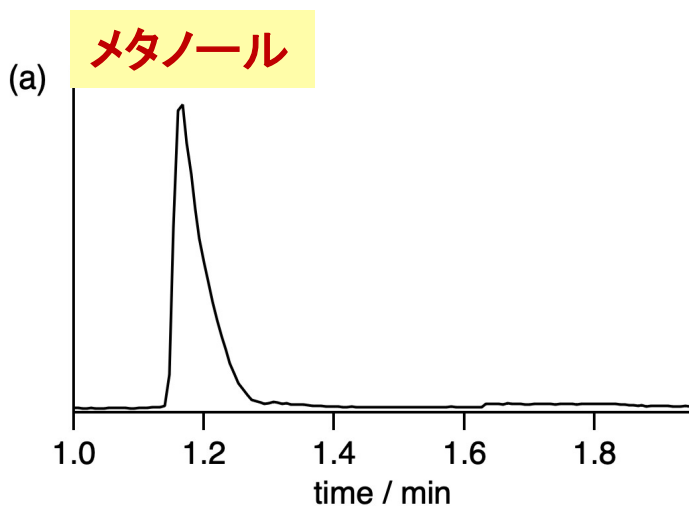


# 実験データ

- リグニンと硫酸鉄(III)と可視光照射で、メタノールの生成を確認した。



リグニン



ガスクロマトグラフィー質量分析



# 実験データ

- メタノール生成の反応条件の検討を行った。

	基質	基質量 (mg)	触媒	触媒モル数 (mmol)	光	光強度 (mW)	反応時間 (h)	メタノール生成量 (mM)		
1	クラフトリグニン	100	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.04	可視光	200	18 h	1.74		
2			$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$					1.85		
3			$\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.02				2.74		
4				0.04				4.16		
5				0.10				7.81		
6		50		0.04				5.35		
7	リグニンスルホン酸ナトリウム	100		$\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$				0.04	1.38	
8	杉木粉	50	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.04						0.138
9	木粉	100	$\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.04						0.363
10	クラフトリグニン	100	$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.04						1.08

## 想定される用途

- 触媒を変えることで、メタノールだけではなく、水素が製造可能なことも実証済み。
- バイオマス活用の新しい選択肢として展開できる。
- カーボンニュートラル社会の実現に重要な役割を果たすメタノールは多種多様な炭素化合物を合成可能なC1化合物であり、多岐に渡る化学分野で利用可能と考えられる。
- 木材の利用は、大規模利用可能な製紙会社だけでなく、地域特性を活かした地産地消・オンデマンド利用にも重要と思われる。

# 実用化に向けた課題

- 現在、小スケール（リグニン100 mgスケール）ではメタノールが単一生成物として生成が可能のところまで開発済み。しかし、スケールアップについては未検討である。
- また、リグニン（パルプ化過程で生成する黒液を中和したもの）では反応の進行を確認できているが、黒液そのものでの反応は現在確認中である。

## 企業への期待

- 前述したスケールアップと黒液については、今後の反応条件の検討で克服できると考えている。
- 木材・木質バイオマスの利用を積極的に考えている企業と共同研究を希望。
- メタノール変換技術を持っている企業と共同研究を希望。
- バイオマスに基づくカーボンニュートラル技術の導入を考えている企業と共同研究を希望。

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : リグニン分解物の製造方法、メタノールの製造方法、及びリグニン系組成物
- 出願番号 : 特願2023-064258
- 出願人 : 国立大学法人 九州大学
- 発明者 : 松本崇弘、梅村侑矢

# 産学連携の経歴

- 2023年9月－ 製紙会社と共同研究開始

# お問い合わせ先

九州大学

オープンイノベーションプラットフォーム  
サイエンスドリブンチーム

T E L 092-400-0494

e-mail [transfer@airimaq.kyushu-u.ac.jp](mailto:transfer@airimaq.kyushu-u.ac.jp)