

## リグニン由来のバニリン生産

試験研究計画名：地域のリグニン資源が先導するバイオマス利用システムの技術革新

研究代表機関名：国立研究開発法人 森林研究・整備機構

### 背景とわらい：

PEG 改質リグニンの製造過程では、工業製品としての品質基準を満たさない PEG 改質リグニンが副成します。そういった副生成物は、材料としては利用できないものの、化学組成の観点からは PEG 改質リグニンとほとんど同等であるため、化学物質生産のための原料としてのポテンシャルを持っています。さらに、PEG 改質リグニンの原料であるスギ木粉を製造する過程でも、原料として利用困難なスギ木粉が副成し、この廃木粉についても同様のことが言えます。京都府立大学では、そういった廃棄物の有効利用を目的とした研究を行い、PEG 改質リグニンやスギ木粉をテトラブチルアンモニウムヒドロキシド (NBu<sub>4</sub>OH) という新たな反応媒体中で分解することで、現代化学工業における基幹物質の1つであるバニリンを製造するためのプロセス開発を行いました。

### 特長と効果：

表 1 に PEG 改質リグニンやスギ木粉を NBu<sub>4</sub>OH 中で酸素によって酸化分解した際の、バニリンやその関連物質（バニリン酸、アセトグアイアコン）の収率を示します。また、アルカリ性ニトロベンゼン酸化（AN 酸化）という、現時点で世界最高水準のリグニン分解法を同じ試料に行った場合の収率も示しています。これより、NBu<sub>4</sub>OH 中ではバニリンや関連物質が、スギ木粉から 26.1 wt%、PEG 改質リグニンからは 10.1 wt%の

表 1 スギ木粉および PEG 改質リグニンからのバニリンとその関連物質（バニリン酸、アセトグアイアコン）の収率 (wt%)

条件	試料	時間 (h)	バニリン	バニリン酸	アセトグアイアコン	合計
NBu <sub>4</sub> OH/O <sub>2</sub>	スギ木粉	4	23.0	1.2	1.9	26.1
NBu <sub>4</sub> OH/O <sub>2</sub>	PEG 改質リグニン	6	7.4	2.1	0.67	10.1
AN 酸化	スギ木粉	2.5	26.5	1.0	未検出	27.5
AN 酸化	PEG 改質リグニン	2.5	9.9	2.1	0.44	12.4

試料 14 mg を 2.0 mL の反応媒体で処理した際の収率を示している。

スギ木粉からの生成物収率はスギ木粉のリグニン含有率で補正した。

NBu<sub>4</sub>OH 処理では、1.25mol/L NBu<sub>4</sub>OH 水溶液 (2.0 mL) に NaOH 200mg を加えたものを反応媒体とした。

収率で得られており、これらの収率がAN酸化における収率に匹敵するものであることがわかります。AN酸化は、確かに非常に高いリグニン分解効率を示しますが、ニトロベンゼンの毒性などの問題からその食品としての工業化は困難です。一方で、NBu<sub>4</sub>OHはニトロベンゼンよりはるかに安全な薬品で、本プロセスは食品としての工業化に向けた大規模化に向いていると言えます。

これらの結果を踏まえて、大きなスケールで反応を行うことのできる図1に示した反応装置を試作し、2.5 MPa程度の加圧酸素下でのPEG改質リグニンの処理を行いました。その結果、反応スケールの拡大後も、表1の実験室レベルでの反応における収率と変わらないバニリン収率が得られ（6.4 wt%）、本プロセスの実用化への大きな足がかりを得ることができました。

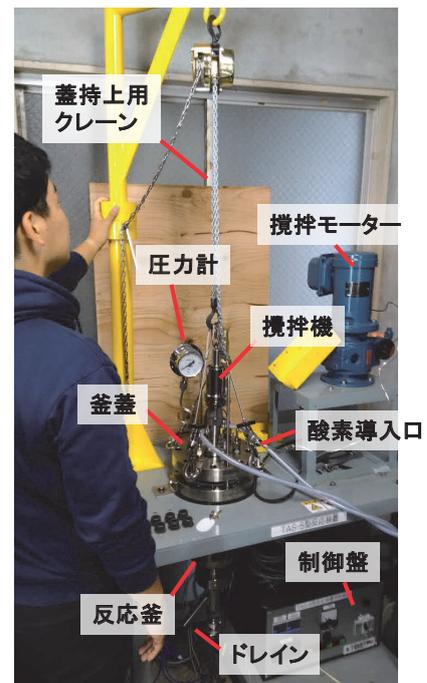


図1 試作した大型反応装置

### 社会実装の対象と可能性:

バニリンは香料や化成品原料として利用される有用な物質で、700億円の市場規模を持っています。また、1600~2100円/kg程度の価格で市場取引されている比較的高価な物質でもあります。現在バニリンの大部分は石油から生産されていますが、本研究の成果は、様々な木質系の廃棄物からバニリンを生産するための新しい技術基盤を提供するものです。このように本技術は、化石資源に依存しない新しい化学工業体制の構築における1つのモデルとして、持続可能な達成目標（SDGs）にも適合します。

### 参考文献:

- ・ Yamamoto, K.; Hosoya, T.; Yoshioka, K.; Miyafuji, H.; Ohno, H.; Yamada, T. Tetrabutylammonium hydroxide 30-hydrate as novel reaction medium for lignin conversion. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 10111-10115.
- ・ Maeda, M.; Hosoya, T.; Yoshioka, K.; Miyafuji, H.; Ohno, H.; Yamada, T. Vanillin production from native soft wood lignin in the presence of tetrabutylammonium ion. *J. Wood Sci.* **2018**, *64*, 810-815.

**研究担当機関名:** 京都府立大学

**研究担当者:** 京都府立大学 宮藤 久士

**問い合わせ先:** 京都府立大学大学院 生命環境科学研究科 森林資源循環学研究室  
電話：075-703-5646 E-mail：miyafuji@kpu.ac.jp

**作成日:** 2019/04