



Title	2段階プロセスによるリグニンからのフェノール類製造 : リグニンの低分子化機構の検討
Author(s)	篠原, 悟志; 吉川, 琢也; 八木, 太一; 小山, 啓人; 中坂, 佑太; 多湖, 輝興; 増田, 隆夫
Citation	石油学会年会・秋季大会講演要旨集, 2013, 145-146 <a href="https://doi.org/10.11523/sekiryu.2013f.0.97.0">https://doi.org/10.11523/sekiryu.2013f.0.97.0</a>
Issue Date	2013
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/70853">http://hdl.handle.net/2115/70853</a>
Type	article
Note	第43回石油・石油化学討論会（北九州） セッションID: 1C16
File Information	1C16.pdf



[Instructions for use](#)

## 2 段反応プロセスによるリグニンからのフェノール類製造 ーリグニンの低分子化機構の検討ー

(北大院工\*・出光興産\*\*) ○篠原 悟志\*・吉川 琢也\*・八木 太一\*  
 小山 啓人\*\*・中坂 佑太\*・多湖 輝興\*・増田 隆夫\*

### 1. 緒言

アルキルフェノールの重縮合体から成るリグニンは、低分子化によるフェノール類への転換が期待されている。一方、リグニンは複雑な3次元構造を持つ巨大分子であるため分解が困難であり、直接燃焼の他は工業的利用が限られている。

これに対し当研究室では、リグニンをフェノール類へ転換する新規転換法を開発した<sup>1)</sup>。本プロセスでは、固体酸触媒を用いた水/ブタノール溶媒中でリグニンを低分子化(可溶化)する1段目と、可溶化液に含まれる単環やオリゴマー成分を酸化鉄触媒<sup>2)</sup>によりフェノール類へ転換する2段目で構成される。本プロセスにおいてフェノール類収率を向上させるには、1段目でのリグニンの低分子化が重要である。そこで本研究では、リグニンの可溶化における反応条件の最適化を検討すると共に、可溶化におけるリグニン低分子化機構の解明を目的として、リグニンモデル物質を用いた可溶化反応を実施し、その反応挙動の解析を行った。また、上記検討により最適化した条件で可溶化液を製造し、本法の2段目の原料に用い、高圧の過熱水蒸気雰囲気下で接触分解を実施することで、フェノール類の高収率製造を図った。

### 2. 実験

#### 2.1 リグニンの可溶化反応(1 段目)

**可溶化反応条件の検討:** リグニンの可溶化は回分式反応器を用いて行った。原料には、オルガノソルブリグニンプロピオネート(OSL-Pr, Aldrich 製) またはリグニン(KL, 東京化成製)、触媒にはシリカアルミナ(SA)、溶媒には水(H<sub>2</sub>O)、1-ブタノール(BuOH)、またはその混合溶液を用いた。反応温度は 200-350°C、反応時間は 0.5-8h とした。

**モデル物質による反応挙動の検討:** リグニンを構成するフェノール類は、エーテル結合と炭素-炭素結合で縮合している。そこでモデル物質として、1-Phenoxy-2-phenylethane(Ph-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-Ph, エーテル結合)と 1,2-Diphenylethane(Ph-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Ph, 炭素-炭素結合)を用いた。実験には上記の回分式反応器を用い、溶媒には H<sub>2</sub>O/BuOH=4(mol 比)、反応温度は 350°C、反応時間は 2h とした。

**生成物分析:** ガス成分を回収後、反応器内容物をろ過により固液分離した(液成分を可溶化液とした)。ガス成分および可溶化液は GC, GC-MS で分析し、固体残さに含まれる炭素量は元素分析計で定量した。

#### 2.2 可溶化液の接触分解反応(2 段目)

**触媒:** CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む酸化鉄触媒を共沈法

で調製した。触媒の構造解析はX線回折法で行った。

**分解反応実験:** 触媒を充填した高圧固定床流通式反応器に、可溶化液の BuOH 相を供給し、接触分解反応を行った。反応条件は、反応温度 400°C、反応時間 0~4h、反応圧力 0.1~23.0MPa、 $W/F=0.5h(W$ :触媒量/g,  $F$ :原料供給速度/g h<sup>-1</sup>)、 $F_{H_2O}/F=2.5\sim 7.5(F_{H_2O}$ :水蒸気供給速度/g h<sup>-1</sup>)とした。生成物は GC, GC-MS で分析した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 リグニンの可溶化反応(1 段目)

まず、OSL-Prを原料に用い、可溶化の反応条件を検討した。溶媒である水とBuOHの混合比を変化させた場合のリグニン可溶化実験の結果を Fig.1に示す。可溶化液収率はH<sub>2</sub>O/BuOH=4の場合に最大となり、約96C-mol%に達した。リグニンの分解により生成したフェノール類はBuOH相へ主に分配されたことから、同条件での高い可溶化液収率は、水相中におけるリグニンの加水分解により生成したフェノール類等の芳香族がBuOH相へ効率良く分配され、生成物の再重合反応が抑制されたためと考えられる。また、反応温度・時間について、可溶化液収率とフェノール類収率の観点から検討した結果、反応温度300~350°C、反応時間2hが最も適していた。

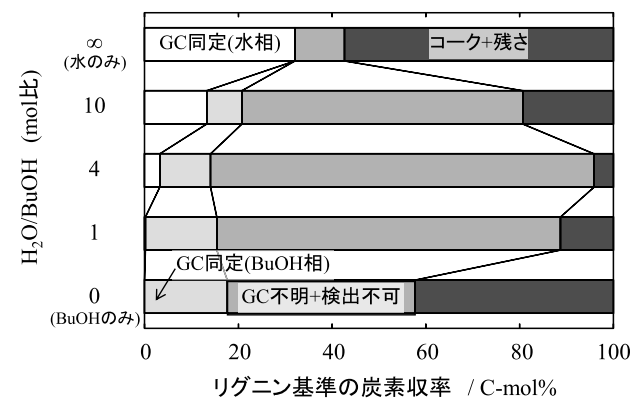


Fig.1 OSL-Pr の可溶化結果

(可溶化条件: 反応温度 200°C, 反応時間 3h)

次にモデル物質を用いて、可溶化の反応挙動を検討した。炭素-炭素結合を有するモデル物質として 1,2-Diphenylethane(Ph-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Ph)を用いた場合では、SAを添加した場合においても単環類の生成は見られなかった。一方、エーテル結合を有する 1-Phenoxy-2-phenylethane(Ph-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-Ph)を用いた場合の生成物収率を Fig.2 に示す。Fig.2 より、SAを添加した場合において、主にフェノールおよび

フェニルエチルアルコールが生成し、無触媒と比較して高い転化率とフェノール類収率が得られた。これより、可溶化におけるリグニンの低分子化は、主にエーテル結合の加水分解により進行することが明らかとなった。以上の結果をリグニンの構造例に適用し、推定される可溶化反応後のリグニン構造をFig.3に示す。Fig.3より、可溶化反応によりリグニン中のフェノール類の約11%が単離されることが分かった。可溶化反応の最適条件においては、フェノール類回収率約12%という結果が得られており、モデル物質によるリグニンの低分子化挙動の検討から得られた結果とほぼ一致した。

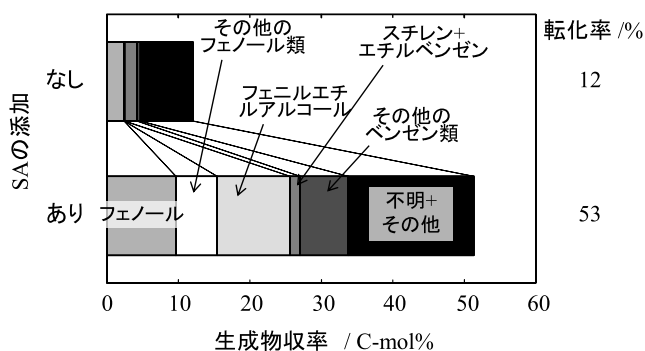


Fig.2 触媒の有無が生成物収率に及ぼす影響

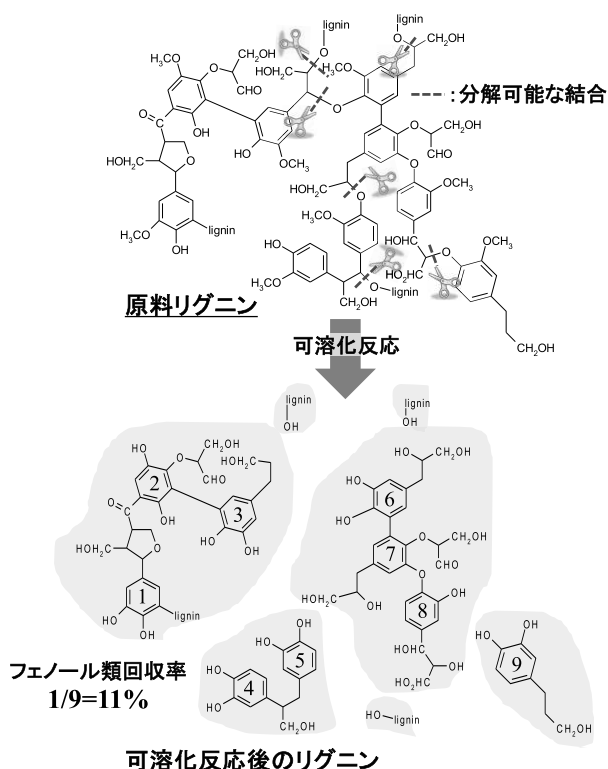


Fig.3 リグニン低分子化機構検討結果のリグニン構造例への適用

### 3.2 可溶化液の接触分解反応(2 段階)

上記検討により、最適化した条件で KL の可溶化液を製造し、フェノール類が多く分配している BuOH 相を原料に用い、接触分解を実施した<sup>3)</sup>。

まず、コークと残さから成る固体成分の析出抑制を目的として、 $F_{H_2O}/F=2.5$ にて反応圧力を変化させて実験を行った。結果、0.1MPa(常圧下)では固体析出物が 39C-mol%生成したが、23MPa では、25C-mol%まで低減された。また、可溶化液の主成分は、メトキシフェノール類、カテコール類であったのに対し、酸化鉄触媒による接触分解後の主成分はフェノール、アルキルフェノールであった(Fig.4 参照)。これより、高压流通条件での接触分解は、固体成分析出の抑制に有効であり、可溶化液からのフェノール類選択的合成に適していることが明らかとなった。

次に、実プロセスでの操作条件を考慮し、反応圧力 15MPa にて、 $F_{H_2O}/F$  値を変化させて実験を行った。フェノール類回収率を Fig.4 に示す。 $F_{H_2O}/F$  値を増加させることで、フェノール類回収率が向上した。触媒の構造解析を行った結果、 $F_{H_2O}/F$  値が 5.0 以上では、反応後の触媒は、反応前と同様にヘマタイト構造を維持していた(Fig.5 参照)。従って、フェノール類回収率の向上は、触媒構造の安定性が向上したことに起因すると考えられる。

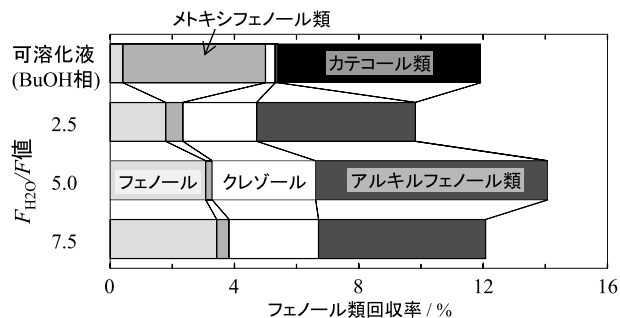


Fig.4  $F_{H_2O}/F$  値のフェノール類回収率への影響

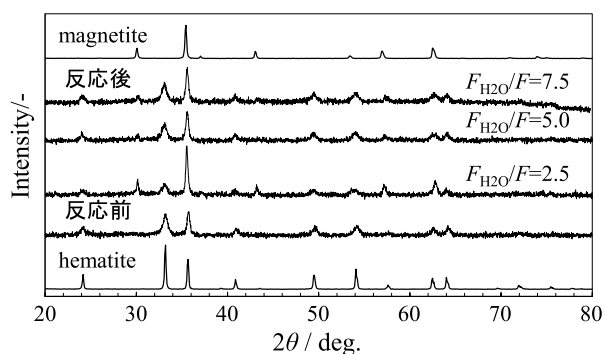


Fig.5 反応前後における触媒の XRD パターン

### 4. 謝辞

本研究の一部は、科学技術振興機構が運営する先端的低炭素化技術開発(ALCA)からの助成によって行われた。

- 1) T. Yoshikawa, et al., *Fuel Process. Technol.*, **108** (2013) 69
- 2) T. Yoshikawa, et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **53** (2010) 178
- 3) T. Yoshikawa, et al., *Appl. Catal. B*, in press