



Title	可溶化・接触分解反応プロセスによるリグニンからのフェノール類製造
Author(s)	吉川, 琢也; 八木, 太一; 篠原, 悟志; 福永, 哲也; 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, 2011, 257-258 https://doi.org/10.11523/sekiyu.2011f.0.176.0
Issue Date	2011
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/70855
Type	article
Note	第41回石油・石油化学討論会(山口) セッションID: 2E08
File Information	2E08.pdf



[Instructions for use](#)

可溶化・接触分解反応プロセスによるリグニンからのフェノール類製造

(北海道大*・出光興産**) ○吉川琢也*・八木太一*・篠原悟志*
 ・福永哲也**・中坂佑太*・多湖輝興*・増田隆夫*

1. 緒言

リグニンは、セルロースに次いで植物細胞壁中に多く含まれる未利用バイオマスであり、その化学構造は、アルキルフェノールの重縮合体である。従って、リグニンをその構成単位まで分解できればフェノール類の供給源となりうる。しかしながら、リグニンは、複雑な3次元構造をも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。

これに対し著者らは、リグニンの新規転換法として、2段階の反応からなるプロセスを開発した。本プロセスでは、まずリグニンを低分子化（以下、可溶化）し、次に得られた2量体や単量体を接触分解することによりフェノール類を製造する。これまで1段階においては、リグニンを固体酸触媒存在下、水とアルコールの混合溶媒中で反応させることで、高い可溶化率が得られた。また、2段階については、当研究室で開発した酸化鉄触媒¹⁾がリグニン構成単位中の官能基および単位間の結合を含むモデル物質の分解に有効であることを見出している²⁾。本研究では、可溶化の反応経路の検討を行うとともに、パルプ製造の主流であるクラフト法により副生するクラフトリグニンへの本プロセスの適用可能性について検討した。

2. 実験

2.1 リグニンの可溶化反応（1段階目）

反応条件：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（Aldrich製、以降 OSL-Pr と略記）またはクラフトリグニン（東京化成製、以降 KL と略記）、触媒にはシリカアルミナ(Si/Al=2)、溶媒には水と1-ブタノール(BuOH)、およびその混合溶液を主に用い、比較有機溶媒としてエタノール(EtOH)とベンゼンを使用した。反応条件は、反応温度 200~300°C、触媒：リグニン：溶媒=1:1:30（重量比）、H₂O/BuOH=0~∞（mol比）、反応時間 2~3 h 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、得られた液成分（水相と BuOH 相）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段階目）

触媒試料：ZrO₂、Al₂O₃ を含む酸化鉄触媒を共沈法で調製した（以降、ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x 触媒と略記）。触媒の構造解析は X 線回折法で行った。

接触分解実験：ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x 触媒を充填した常圧固定層流通式反応器に、種々の条件で得られた可溶化液の 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 2h、W/F (W: 触媒量/g, F: 原料供給速度/g h⁻¹) =0, 1h, F_{H₂O}/F (F_{H₂O}: 水蒸気供給速度/g h⁻¹) =1 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段階目）

まず、OSL-Pr を原料に、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時の結果を Fig.1 に示す。水と BuOH をそれぞれ単独で溶媒として用いるより、混合溶液として用いた方が、可溶化液収率が増加し、H₂O/BuOH=4 の時に 96 C-mol%に達した。Fig.1 中の GC 同定成分を Fig.2 に示す。フェノール類の収率は、H₂O/BuOH 溶液を用いた時、0.6~0.8 C-mol%と同程度であった。また、

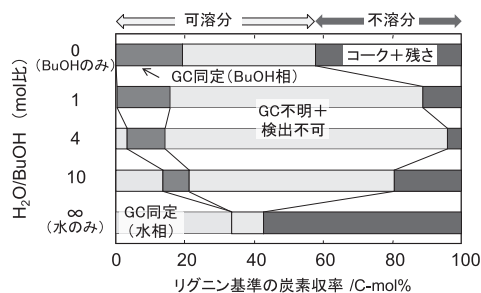


Fig.1 リグニン(OSL-Pr)の可溶化結果 (可溶化条件：200°C, 3h)

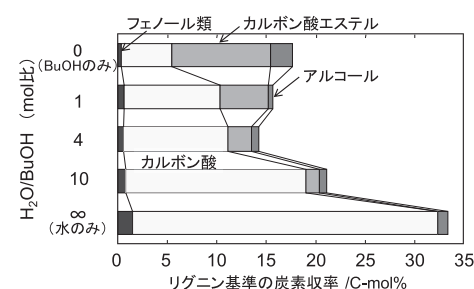


Fig.2 Fig.1 中の GC 同定成分の生成物収率

Table 1 GC 同定成分の水・BuOH 相への分配率

成分名	フェノール類			カルボン酸エステル		
	1	4	10	1	4	10
H ₂ O/BuOH (mol比)	1	4	10	1	4	10
BuOH相 (C-mol%)	99	93	73	100	99	96
水相 (C-mol%)	1.0	7.0	27	0.0	1.0	4.0

成分名	カルボン酸			アルコール		
	1	4	10	1	4	10
H ₂ O/BuOH (mol比)	1	4	10	1	4	10
BuOH相 (C-mol%)	99	74	31	95	46	21
水相 (C-mol%)	1.0	26	69	5.0	54	79

カルボン酸の主成分はプロピオン酸であり、これは OSL-Pr の置換基の加水分解により生成したと考えられる。カルボン酸エステルは、生成したカルボン酸と溶媒中の BuOH との反応により生成したと考えられる。

リグニンの可溶化における H₂O/BuOH 溶液の効果を検討するため、GC 同定成分の各相への分配を調べた。各相に含まれる GC 同定成分の炭素量の割合を Table 1 に示す。表より、フェノール類とカルボン酸エステルは、主に BuOH 相に存在していることが分かった。よって、H₂O/BuOH 溶液中では、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成分が水相から BuOH 相へ抽出されるため、リグニンの分解が促進されたと考えられる。加えて、生成した芳香族成分の重合因子となる可能性があるカルボン酸がエステル化により BuOH 相へ抽出されたため、再重合反応が抑制されたと考えられる。上記2点の効果により、H₂O/BuOH 溶液を用いた場合、高い可溶化液収率が得られたと推察される。以上の考察を基に、本可溶化における反応経路の概略を Fig.4 に示す。

さらにこの反応経路を検討するため、異なる溶媒種による可溶化反応を実施した。水と組合せる有機溶媒として EtOH、ベンゼンを用いて可溶化反応を行った時の結果を Fig.5 に示す。H₂O/EtOH 溶液、H₂O/ベンゼン溶液のどちらにおいても、H₂O/BuOH 溶液の場合と比較して可溶化液収率が減少した。EtOH は、水と任意の割合で混合すること、ベンゼンは、カルボン酸とのエステル化が進行しないため

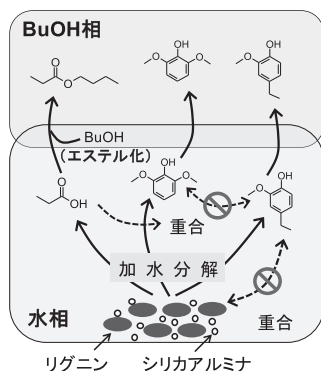


Fig.4 推測される H₂O/BuOH 溶液を用いた可溶化反応経路の概略

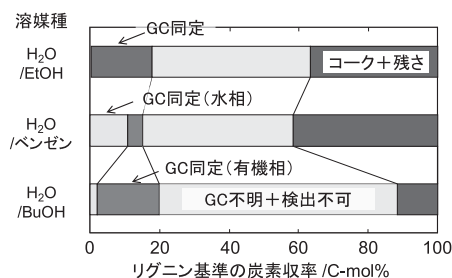


Fig.5 種々の溶媒種による可溶化結果 (可溶化条件: OSL-Pr, H₂O/有機溶媒=4, 300°C, 2h)

に、H₂O/BuOH 溶液中の Fig.4 に示される効果が得られなかったと考えられる。このことが、可溶化液収率が低下した要因の1つと思われる。従って、水と BuOH などの疎水的なアルコールの混合溶液が、可溶化の溶媒として適していることが示唆された。

この可溶化反応を化学パルプ製造の主流であるクラフト法により副生する KL に適用した。H₂O/BuOH の混合比を 0, 4, ∞と変化させて、300°C, 2h の条件で可溶化を実施した時、H₂O/BuOH=4 において可溶化液収率が 85 C-mol%で最大となった。

3.2 可溶化液の接触分解反応 (2 段階目)

OSL-Pr の可溶化液を原料に ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x 触媒を用いて接触分解を行った。尚、可溶化液は、Table1 よりフェノール類が多く含まれる BuOH 相を用いた。可溶化液と生成液に含まれるフェノール類由来芳香環の回収率を Fig.6 に示す。尚、この回収率は、OSL-Pr の構成単位を 2,6-ジメトキシ-4-(1,2-ジヒドロキシ-3-プロピオニルオキシ)-プロピルフェノールと仮定して算出した。無触媒の場合、フェノール類の回収率と組成は、可溶化液と同程度であった。一方、ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x 触媒を用いることによりフェノール類回収率が増加した。これは、可溶化液中のリグニン由来成分が、本触媒によりフェノール類まで分解されたためと考えられる。また、メトキシフェノールが減少し、フェノール・クレゾールの収率が増加した。過去の研究で、グアヤコール (2-メトキシフェノール) を原料に ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x 触媒による接触分解を行った時、フェノールが選択的に得られることを見出している³⁾。従って、可溶化液中のメトキシフェノールもグアヤコールの反応と同様に、メトキシ基が選択的に分解されたと考えられる。

次に、KL の可溶化液 (BuOH 相) を用いて接触分解を行った。OSL-Pr と同様、ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x 触媒を用いることで、フェノール類の回収率が増加し、かつフェノール類をフェノール・クレゾールに集約することができた。

以上の結果、本プロセスは各種リグニンからのフェノール類製造に適していることが分かった。

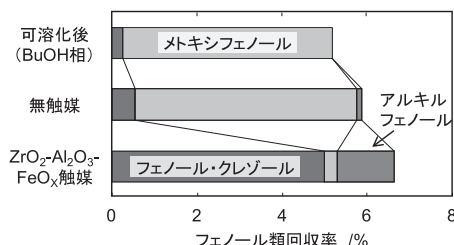


Fig.6 可溶化液の接触分解におけるフェノール類回収率

(可溶化条件: OSL-Pr, H₂O/BuOH=4, 300°C, 2h)

- 1) T. Masuda, *et al.*, *Chem.Eng.Sci.*, 56, 897 (2001)
- 2) D. Na-Ranonga, *et al.*, *Korean J.Chem.Eng.*, 25, 426 (2008)
- 3) T. Yoshikawa, *et al.*, *J.Jpn.Petrol.Inst.*, 53, 178 (2010)