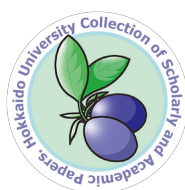




HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	固体酸触媒/水/ブタノール溶媒を反応場とするリグニンの低分子化機構
Author(s)	篠原, 悟志; 吉川, 琢也; 八木, 太一 他
Description	第62回研究発表会 セッションID: A17
Citation	石油学会年会・秋季大会講演要旨集, 2013, 55 https://doi.org/10.11523/sekiyu.2013f.0.24.0
Issue Date	2013
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70854
Type	journal article
File Information	A17.pdf



固体酸触媒/水/ブタノール溶媒を反応場とする リグニンの低分子化機構

(北大院工*・出光興産**) ○篠原 悟志*・吉川 琢也*・八木 太一*
梶谷 智史**・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、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¹⁾。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²⁾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。

2. 実験

可溶化反応条件の検討: 回分式反応器を用い、原料には Aldrich 製のリグニン、触媒にはシリカアルミナ(SA)、溶媒には水(H₂O)、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℃、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-C₂H₄-O-Ph, エーテル結合)と 1,2-Diphenylethane(Ph-C₂H₄-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 H₂O/BuOH=4(mol 比)、反応温度は 350℃、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。

3. 結果と考察

まず、リグニンを原料に用い、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H₂O/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、水相で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℃、反応時間2hが最も適していた。

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Ph-C₂H₄-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Ph-C₂H₄-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、主にフェニ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。

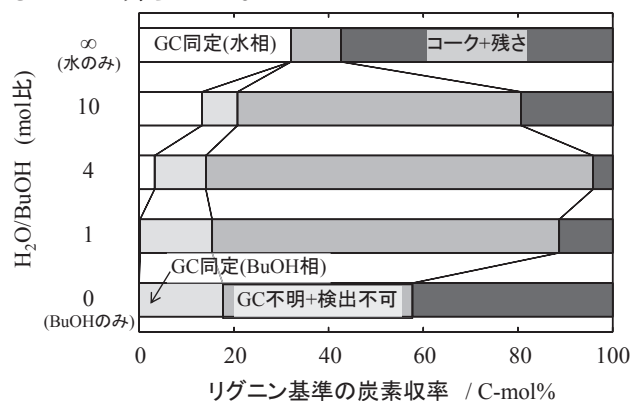


Fig.1 リグニンの可溶化結果

(可溶化条件：反応温度 200℃、反応時間 3h)

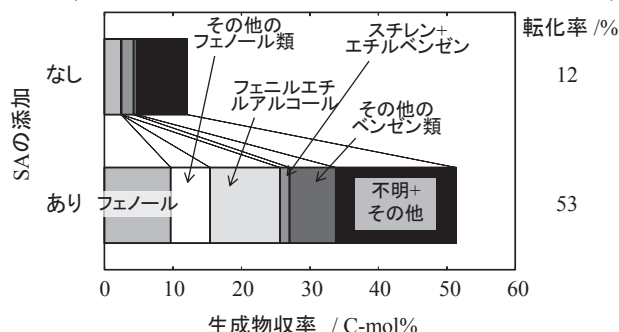


Fig.2 触媒の有無が生成物収率に及ぼす影響

5. 謝辞

本研究の一部は、科学技術振興機構の先端的低炭素化技術開発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