

K113

機能的リグニン・リグノフェノールの二段階水熱変換

(三重大院生資) ○ (正) 野中 寛*・(正) 船岡正光

[1] 緒言

製紙工場で排出される黒液中に含まれるリグニン(クラフトリグニン)や、濃硫酸法、希硫酸法等で得られる酸加水分解リグニンは、反応中二次的な分解や重合を繰り返し、分子構造制御困難な高分子へと変性しているため、高分子材料としての利用は困難で、熱源として活用される程度にとどまる。一方、相分離系変換システムにより、リグノセルロース原料より高収率で得られるリグノフェノールは、リグニン由来の機能的フェノール系高分子であり、すでに様々な分野への応用が検討されている¹⁾。

筆者らは、リグノフェノールをリサイクル利用、さらには逐次的に活用後、フェノール等の芳香族原料へ転換することを目的として、リグノフェノールの分解特性も検討してきた。リグノフェノールは、1,1-ビスアリアルプロパン構造を主要単位として、分子内に多くのエーテル結合を有するリニア型高分子である(Fig. 1)。これまで、比較的低温の無触媒水熱条件²⁾が、チャー화를抑制したエーテル結合の加水分解に、超臨界水に近い亜臨界条件下における微量の炭酸ナトリウムの添加³⁾が、1,1-ビスアリアル構造の切断に有効であることを報告してきた。本発表では、これら2つの条件を組み合わせ、低温無触媒での水熱処理後、より高温でのアルカリ水熱反応を行う二段階水熱変換を試みたので、その結果を報告する。

[2] 実験

リグノフェノールとして、ベイマツ(針葉樹: softwood)、カバ(広葉樹: hardwood)より、相分離系変換システム2段階 Process II¹⁾により取得したリグノ-*p*-クレゾールを用いた。0.05 gの試料を、MilliQ水1.5 gとともに、SUS316製の回分式小型反応器(容積約3.8 mL)に封入し、300°Cの熔融塩浴に浸すことにより一段目反応を開始した。所定時間処理ののち、反応器を急冷、開封し、内容物に炭酸ナトリウム濃度が0.5wt%になるよう、濃炭酸ナトリウム溶液を50 μL加えて再度蓋をした。これを365°Cの熔融塩浴中に浸して二段目反応を行った。反応後、内容物をアセトンにより洗浄回収し、ろ過により不溶物(Acetone-insoluble)をろ別した。ろ液はアセトン留去後、水、塩酸を加え酸性化、塩析後、エーテル抽出し、エーテル不溶成分(Ether-insoluble)と可溶成分(Ether-soluble)に分画した。後者のGC-FID分析によりモノフェノール類の定量を行った。アセトン不溶、エーテル不溶成分は、105°Cにて恒量に達するまで乾燥させ、その重量から収率を

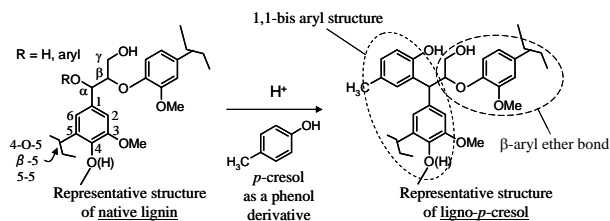


Fig. 1 Major structure of lignophenol through the phase separation system with concentrated acid and *p*-cresol.

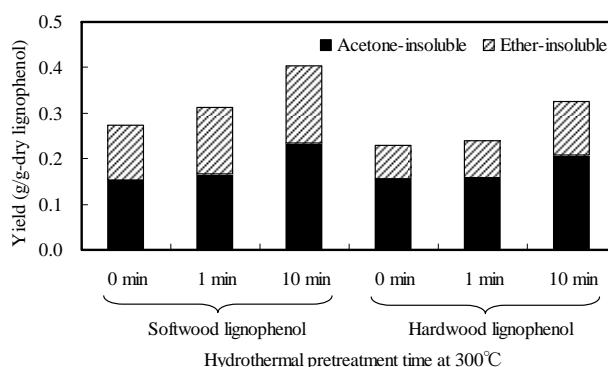


Fig. 2 Effect of hydrothermal pretreatments at 300°C on the hydrothermal conversion of lignophenols at 365°C and 10 min with Na₂CO₃.

算出した。

[3] 結果と考察

ベイマツ・カバ由来リグノフェノールともに、炭酸ナトリウムを添加した365°C、10分の反応において、アセトン不溶成分収率は約15%である。その前段に300°Cにて処理したとき、前処理時間増加とともにアセトン不溶成分は増大した。この収率増加は、300°C、各反応時間において生成するアセトン不溶成分の収率にほぼ対応している。ゆえに、一度チャー化した成分に対しては、より高温でのアルカリ水熱分解も困難であることを示している。*p*-クレゾール収率は、一段目反応時間増加とともに、減少する傾向が認められた。リグノフェノールに導入された*p*-クレゾールもまたチャー化に寄与していることが示唆される。よって、モノフェノールへの高効率転換のためには、チャー化の抑制と1,1-ビスアリアル構造の迅速な開裂を両立する反応系のさらなる探索が必要である。

[4] 参考文献 1) Funaoka, M., *Polymer International*, 47, 277-290 (1998). 2) 化学工学会第40回秋季大会C321(仙台, 2008). 3) 第58回高分子討論会1T2-13(熊本, 2009).

*Tel: 059-231-9520, Email: nonaka@bio.mie-u.ac.jp