

|             |  |              |  |
|-------------|--|--------------|--|
| 氏 名         | 仁 志 和 彦                                    |              |  |
| 授 与 学 位     | 博 士 ( 工 学 )                                |              |  |
| 学位授与年月日     | 平成 6 年 3 月 25 日                            |              |  |
| 学位授与の根拠法規   | 学位規則第 5 条第 1 項                             |              |  |
| 研究科, 専攻の名称  | 東北大学大学院工学研究科<br>(博士課程) 化学工学専攻              |              |  |
| 学 位 論 文 題 目 | 超臨界流体中におけるリグニン及びリグニンの<br>構造関連物質の分解反応に関する研究 |              |  |
| 指 導 教 官     | 東北大学教授 高橋 信次                               |              |  |
| 論 文 審 査 委 員 | 東北大学教授 高橋 信次                               | 東北大学教授 斎藤正三郎 |  |
|             | 東北大学教授 新井 邦夫                               | 東北大学教授 小沢泉太郎 |  |

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

近年のエネルギー情勢の安定化に伴い、資源の有効利用の観点からバイオマスを化学原料として用いる試みがなされている。リグニンは植物を構成する主要成分の一つであり、地球上でセルロースに次いで 2 番目に多い再生可能な有機資源である。リグニンはヒドロキシル基 (—OH)、メトキシル基 (—OCH<sub>3</sub>) で修飾されたベンゼン環が炭素—炭素結合、エーテル結合で結びついた構造を持つ高分子であり、分解することで医薬品や香料の中間体となる芳香族化合物を生成する。しかし、これまでのリグニン分解プロセスでは生成物が多成分の混合物になることやチャー化反応により目的生成物の収率が小さいことが問題となり工業的な規模での応用が困難であった。

超臨界流体は物質固有の臨界温度、臨界圧力を越えた状態の流体であり圧力を変化させることにより、密度や種々の物性を連続的に変化させることができる。近年、この超臨界流体の特徴を化学反応に利用する試みがなされている。リグニンの分解反応を超臨界水や超臨界アルコール類の中で行った場合、ラジカル熱分解と加溶媒分解が併発して起こり、分解速度の向上が期待できる。また、圧力による溶媒物性の変化は反応機構の異なる加溶媒分解とラジカル熱分解に対して異なる影響を与え、生成物分布の圧力による制御が可能になると考えられる。さらに、超臨界アルコール類中の反応では、アルコールが水素供与性溶媒として働きラジカル反応において高分子ラジカルの生成を抑え、チャー化を抑制すると期待できる。

本研究は超臨界流体による加溶媒分解、ラジカル熱分解の併発反応を利用したリグニンの分解プ

ロセスの開発を目的とし、超臨界水および超臨界メタノール中におけるリグニン及びリグニン構造関連物質の分解反応について検討した。

## 第2章 既往の研究

リグニンの分解反応に関する研究は比較的古くから行われており、大別してリグニンそのものを分解させ生成物やその生成速度から分解機構、分解速度を議論した研究とリグニン内の構造と類似の構造を分子内に持つ低分子モデル化合物を用いた研究に分けられる。どちらの場合においても不活性ガス雰囲気下や水素供与性溶媒であるテトラリン中の研究が大半を占め、超臨界流体中の反応の特徴である反応の圧力依存性や反応速度と溶媒物性の関係について報告した研究はほとんどない。そこで本研究では超臨界水、超臨界メタノール中におけるリグニンの低分子モデル化合物（ジベンジルエーテル；DBE、ベンジルフェニルエーテル；BPE）の分解反応の圧力依存性について検討した。低分子モデル化合物を用いた研究では分解機構や速度論を厳密に取り扱うことができる一方、そこで得られた知見を実際のリグニンの反応に応用するためには、リグニンをモデル化合物の集合体と考えモデル化合物の分解機構や分解速度定数からリグニンの反応を予測する必要がある。高分子の分解反応を低分子化合物の分解反応から予測する試みはモンテカルロ法を用いたシミュレーションにより行われている。しかし、実験結果との比較検討を行った報告はなく、シミュレーションの妥当性については検討されていない。そこで本研究ではリグニンのモデルポリマーの一つである *p*-キシレングリコール（PXG）の分解反応を行い、さらに DBE の分解速度定数を用いたモンテカルロ・シミュレーションとの比較検討を行った。

## 第3章 超臨界水、超臨界メタノール中におけるリグニンの低分子モデル化合物の分解反応

超臨界水 ( $T_c=647\text{K}$ ,  $P_c=22.1\text{MPa}$ ) 及び超臨界メタノール ( $T_c=513\text{K}$ ,  $P_c=8.09\text{MPa}$ ) 中におけるリグニン分解反応の反応機構、反応速度の圧力依存性を検討するため DBE、BPE をリグニンのモデル化合物とし分解反応を行い反応速度定数を決定した。反応は温度  $593\text{K}$ 、 $648\text{K}$ 、 $693\text{K}$ 、反応時間  $600$  秒から  $2400$  秒の範囲で行った。また反応原液は DBE または BPE のモル分率を  $0.05$  とした。反応器に入れる量を調製することで圧力を  $10\text{MPa}$  から  $50\text{MPa}$  まで変化させて反応を行った。ステンレス製のバッチ反応器を溶融塩恒温槽に浸漬することで反応を開始させ、恒温槽から取り出した反応器を冷水に漬けて反応を停止させた。なお、反応器内の温度は恒温槽に浸漬後約  $20$  秒で所定の反応温度まで上昇し、反応中  $\pm 1\text{K}$  で制御した。生成物の同定はガスクロマトグラフィー—質量分析、定量はキャピラリーカラムを用いたガスクロマトグラフィーで行った。

### DBE 分解反応

長臨界水中の DBE 分解反応では加水分解でベンジルアルコールが、またラジカル熱分解でトルエン、ベンズアルデヒドが生成した。また、ジフェニルメタン、ベンゾフェノン、1,2-ジフェニルエタン等の高分子生成物が微量生成した。水中における反応では圧力を増加させることで DBE の分解が促進されることが分かった。また、分解で消失した DBE のモル数に対する生成物 *i*

のモル数の割合で生成物選択率を定義し、その圧力依存性を調べたところ、圧力の増加によりラジカル熱分解で生成するトルエンの選択率は減少し、加水分解で生成するベンジルアルコールの選択率は増加した。これは圧力により加水分解が促進され、ラジカル熱分解が抑制されたことを示しており、超臨界水中における DBE 分解反応の促進は加水分解が促進されるためであることが分かった。

超臨界メタノール中の DBE 分解反応では加メタノール分解によりベンジルアルコール、ベンジルメチルエーテル、ラジカル熱分解によりトルエン、ベンズアルデヒドが生成した。超臨界メタノール中では反応圧力を増加させると DBE の分解が抑制されることが分かった。トルエン及び加メタノール分解生成物であるベンジルアルコールの選択率の圧力依存性より超臨界メタノール中における DBE 分解反応はラジカル熱分解が支配的な反応であることが分かった。また、圧力の増加によりラジカル熱分解が抑制されるため全体の DBE 分解反応が抑制されることが分かった。

#### BPE 分解反応

BPE の超臨界水、超臨界メタノール中の分解反応でも DBE の反応と同様に圧力によりラジカル熱分解が抑制され、加溶媒分解が促進されることが分かった。また、BPE の分解反応では DBE に比べ高分子生成物の収率が大きいことが分かった。これは BPE のラジカル熱分解では BPE の分解により生成したベンジルラジカル、オキシベンジルラジカル間の水素移動による不均化分解が起きにくいいため、ラジカルによる隣接する BPE 分子からの水素引き抜き反応が起こり、BPE ラジカルのような高分子ラジカルを生成するためと考えられる。高分子生成物の収率は超臨界メタノール中で反応圧力を増加させると減少した。これは超臨界メタノール中で圧力を増加させることでメタノールのメチル基からの水素引き抜き反応が促進され高分子ラジカルの生成が抑制されるためと考えられる。

#### 反応速度定数の圧力依存性

反応の圧力依存性の検討するために反応モデルにより速度定数の決定を行った。DBE 及び BPE の分解反応の素反応をベンゼン環を結ぶ C-O 結合の分解反応、ラジカルによるベンジル水素の引き抜き反応、ラジカル同士の再結合反応、加水分解反応、加メタノール分解反応に区別しそれぞれの速度定数を  $k_1$ 、 $k_H$ 、 $k_T$ 、 $k_w$ 、 $k_M$  とし計 5 つの速度定数を決定した。DBE、BPE どちらの反応においても、反応温度によらず  $k_1$  は圧力により減少し、他の速度定数は増加することが分かった。また、 $k_1$  が圧力により小さくなるのは、圧力の増加によりラジカルの溶媒中への拡散速度が減少するためであることが分かった。また、 $k_w$  が圧力により大きくなるのは、圧力の増加により溶媒の誘電率が増加するためであることが分かった。

### 第 4 章 超臨界水、超臨界メタノール中におけるリグニンモデルポリマーの分解反応

DBE と同じ結合でベンゼン環が結ばれている PXG (ポリパラキシレングリコール) をリグニンモデルポリマーとし、超臨界水、超臨界メタノール中で分解反応を行った。反応は温度 648K、693 K、圧力 10MPa ~ 40MPa の範囲で行った。実験装置は第 3 章と同じものを用い、反応の方法も同

様に行った。反応後の反応液はアセトンで反応器より洗い出し、固体残渣、オイル状生成物、揮発性生成物（*p*-キシレン等の単環芳香族化合物）に分離した。オイル状生成物、揮発性生成物については元素分析、<sup>1</sup>H-NMRを用いた官能基濃度分析を行った。超臨界水中の反応では圧力を増加させると加水分解で生成したと考えられる水酸基の濃度が増加し、ラジカル熱分解で生成したと考えられるメチル基の濃度が減少した。これより高分子化合物であるPXGの分解反応でもDBEの分解と同様に加水分解とラジカル熱分解の併発反応で分解が進行していること。また加水分解が圧力により促進されていることが分かる。超臨界メタノール中のPXGの分解では超臨界水中の反応に比べ生成物中の水酸基の濃度が小さく、メチル基の濃度が大きいことが分かった。これは分解反応がラジカル熱分解支配で進んでいることを示唆しておりDBEの分解反応の場合と同様である。

#### モンテカルロ・シミュレーション

モンテカルロ・シミュレーションではPXG内の反応部位を仮定し、反応部位での反応確率と乱数の大小比較を行うことでシミュレーションを行う。超臨界水、超臨界メタノール中のPXG反応部位をベンゼン環と結ぶC-O結合、分解により生成した水酸基、アルデヒド基、メトキシルメチル基と仮定し、反応確率を対応するDBEの速度定数より決定した。Fig. 1に超臨界水中の温度648 K、反応時間600秒での水酸基及びメチル基の収率のシミュレーションの結果を示した。計算値は実験値をよく再現しており低分子モデル化合物であるDBEの反応速度定数を用いてポリマーの分解のシミュレーションが可能であることが分かった。

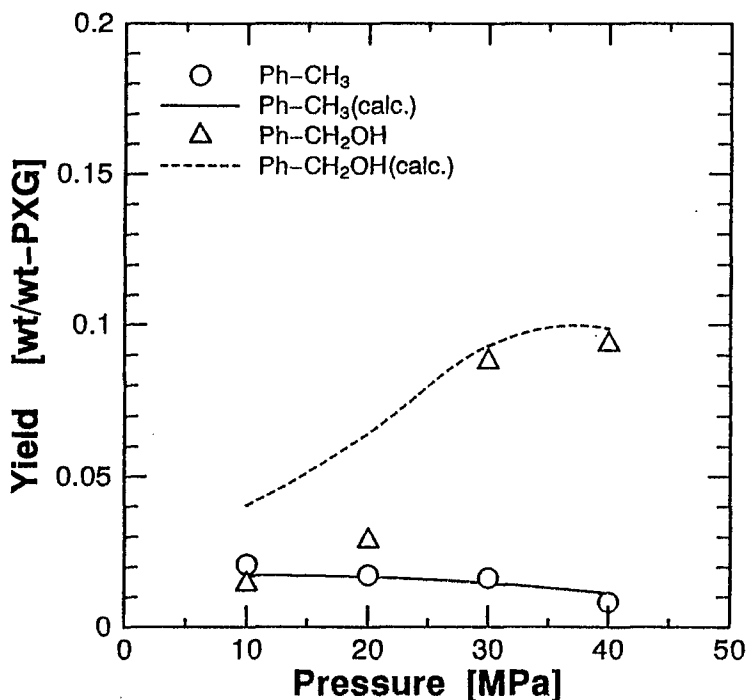


Fig. 1 Comparison of experimental yields and calculated ones of functional group in water at 600sec., 648K.

## 第5章 超臨界水，超臨界メタノール中におけるオルガノソルブ・リグニンの分解反応

木材より単離したリグニンの1種であるオルガノソルブ・リグニンの分解反応を超臨界水，超臨界メタノール中で圧力を変えて行い，分解生成物の官能基分析の結果より分解機構について検討した。反応は温度648K，圧力10MPa～40MPaの範囲で行った。また，溶媒を入れずリグニンだけの反応も行った。実験装置，方法及び反応液の分離方法は第3章，第4章と同様である。どちらの溶媒に置いても分解生成物であるオイル状生成物の収量は反応圧力の増加とともに大きくなり，圧力40MPaでは溶媒のない場合の反応の約5倍の収率となった。また，圧力10MPaの反応では超臨界水中，超臨界メタノール中どちらの場合でも生成物の官能基濃度は溶媒を入れない反応の場合とほぼ同じであった。しかし，超臨界水中では圧力の増加と共に水酸基の濃度が増加し，メチル基の濃度が減少した。これはリグニンの加水分解が圧力により促進され，分解がラジカル熱分解支配の反応から加水分解支配の反応に変化したことを示している。また，メタノール中の分解では水中に比べメチル基の濃度が大きく，反応がラジカル熱分解的に進行していることを示した。これら官能基濃度の圧力依存性はDBEやPXGの分解反応の場合と同様であり，リグニンの反応部位の速度定数を用いることで，リグニンの分解反応のシミュレーションが可能であると考えられる。

## 第6章 総括

本論文の各章の内容を総括した。

## 審査結果の要旨

木材の構成成分であるリグニンは芳香族化合物の原料として有望である。超臨界水、超臨界メタノール中におけるリグニン分解反応では、ラジカル熱分解と加溶媒分解が併発することにより分解速度が増加し、また、圧力による分解速度、生成物選択性の制御が期待される。しかし、超臨界流体中のリグニン分解反応の機構、圧力による溶媒物性の変化と反応の関係はまだ明らかにされていない。本研究は超臨界水、メタノールを溶媒とするリグニン分解プロセスの開発を目的として、リグニン及びその構造関連物質の分解機構と分解速度の圧力依存性について検討した。また、低分子モデル化合物の分解速度定数を用いたリグニン分解のシミュレーションを開発した。本論文は全6章より成る。

第1章は緒論であり本研究の目的と背景について述べた。

第2章では既往の研究について述べた。

第3章ではリグニンの低分子モデル化合物であるジベンジルエーテル、ベンジルフェニルエーテルの超臨界水、メタノール、水-メタノール混合溶媒中における分解反応について述べた。圧力の増加によりラジカル熱分解が抑制され加溶媒分解が促進されることを示し、分解速度定数の圧力依存性と溶媒物性の関係を明らかにした。

第4章ではリグニンのモデルポリマーであるポリ-*p*-キシレングリコールの超臨界水、メタノール中における分解反応について述べた。分解圧力を増加させると加溶媒分解が促進されることを示した。また、分解反応のシミュレーションの方法を開発し、低分子モデル化合物の分解速度定数を用いてポリマーの分解反応を予測できることを示した。

第5章ではオルガノソルブリグニンの超臨界水、メタノール中における分解反応について述べた。分解生成物の官能基濃度分析を行い、超臨界水中における分解反応では圧力の増加により加水分解が促進されること、メタノール中の分解反応がラジカル熱分解で進行することを明らかにし、低分子モデル化合物の分解速度定数を用いたシミュレーションの可能性を示唆した。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は超臨界水、メタノール中におけるリグニン分解反応機構及び分解速度と圧力関係を明確にし、リグニン分解反応をシミュレーションする方法を開発したもので、化学工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。