

論文名：Fast-pyrolysis による Lignin およびモデル化合物の液化反応機構と反応生成物の特性評価（要約）

新潟大学大学院自然科学研究科

氏名 赤澤 みなみ

本研究の目的は、Lignin モデル化合物を用いた Pyrolysis-GC/MS 試験を実施し、lignin の熱分解反応機構を提唱することであった。β-O-4, phenylcoumarane, resinol 型の 3 種の lignin ダイマーモデルの熱分解から一次反応を、また多数のモノマーモデルより二次反応を分類した。さらに、ラボスケールのオーガ炉にて lignin 由来のバイオオイルを製造し、その物性や組成からオーガ炉で生じる熱分解反応を明らかにした。

ベンズアルデヒド類の熱分解反応の検討において、syringaldehyde や vanillin からは側鎖のメトキシル基の脱離やホモリシス (-OCH₃→-OH)、転移 (-OCH₃→CH₃, -OCH₃→-CHO)、によって多様な熱分解生成物が得られたが、非フェノール性の veratrumaldehyde ではアルデヒド基の脱離が優位に起こった。また、フェノール性のベンズアルデヒドは非フェノール性に比べ、高い回収率を示した。フェノール性水酸基の存在がベンズアルデヒドの熱安定性を高めることが示された。

Phenol 類の熱分解生成物からは多環芳香族やヘテロ多環化合物が検出された。特に cyclopentadiene が多環化反応における重要な中間体であり、phenol 及び pyrocatechol の熱分解においてこの中間体を経由した多環化合物の形成が提案された。また *m*-cresol の熱分解では quinone methide ラジカルを中間体とし、dibenzofuran が形成する機構を提案した。

Propenyl 側鎖の C_γ 位構造が熱分解生成物に与える影響は、4 つの lignin モノマーを用いて検証した。出発物質の回収率を C_γ 位の構造で比較すると、-CHO>-CH₃>-CH₂OH>-COOH であった。lignin モノマーの熱分解は C_γ 位-OH からの水素ラジカル脱離によって著しく促進され、水素ラジカルを最も失い易い C_γ-カルボン酸が激しい熱分解を受ける一方、一旦アルコールへの還元を受けた後に熱分解反応へ移行する C_γ-アルデヒドは熱分解において高い安定性を示した。

Phenylpropanol の熱分解に与える、芳香環上メトキシル基及び水酸基の影響は 4 つの phenylpropanol を用いて検証した。芳香環上にそれらの官能基を持たない cinnamylalcohol は高い熱安定性を示し、熱分解生成物として C_γ-OH の水素ラジカルの脱離から生じる vinylphenol が比較的高収率で形成された。一方、フェノール性水酸基を有し、メトキシル基を持たない *p*-coumarylalcohol からはキノンメチドを経由して生成する methylphenol が良く生成し、これは他の 3 種には見られない傾向であった。quinone methide を経由する反応では C_γ-OH のヒドロキシラジカルの脱離が促進される。また、芳香環上にメトキシル基を有する coniferylalcohol (-OCH₃ を 1 つ) と sinapylalcohol (2 つ) では、側鎖の熱分解に大きな違いは認められなかった。

フルストラクチャ (phenylpropanol 2 量体) での β -O-4 型 lignin ダイマーの熱分解から、その 2 つの初期反応を提案した。1 つ目は、 C_{γ} -OH の水素ラジカルの脱離と C_{α} -OH のヒドロキシラジカル脱離によって ethenyl ether を中間体とする反応機構であり、2 つ目は ether の直接開裂によって C_{α} 位に-OH を有する不安定な中間体を与える経路である。前者からは vinylguaiacol が、後者からは guaiacol 及び C_{α} カルボニル化合物が生成し、これらは lignin 熱分解において頻繁に認められる化合物である。

Resinol 型の lignin ダイマーの熱分解は、ether の開裂から始まる反応機構で説明できた。熱分解生成物からは furan 環を側鎖に持つフェノール類が同定された他、ベンズアルデヒドや guaiacol/syringol が豊富に生成された。ベンズアルデヒドは C_{γ} 側の ether 結合の開裂、guaiacol/syringol 構造は C_{α} 側の開裂から始まる開裂反応で生成機構が説明された。また、芳香環上メトキシル基の二次反応についても考察ができ、guaiacyl 核は転移によってメチル基に変化する一方で、syringyl 核ではホモリシスによる水酸基への変化が優勢し、熱分解生成物中に大量の catechol 類を与えることが明らかとなった。

Phenylcoumarane 型の結合を有する lignin ダイマーの熱分解生成物からは、様々な側鎖を有した benzofuran 化合物が同定された。これは coumarane 構造が熱分解に対して比較的安定であることを示している。ether 結合の開裂より先か同時に、 C_{γ} -OH からの水素ラジカルやヒドロキシラジカルの脱離によって benzofuran 化合物を与え、後に σ 位に ethyl 基や isopropyl 基を有する特徴的な熱分解生成物が豊富に形成される。

以上のモデル化合物を用いた熱分解反応機構に基づき、広葉樹由来 kraft lignin の熱分解機構を第 2 章第 2 節にて提案した。kraft lignin の熱分解では、catechol 類が大量に形成された他、syringol や guaiacol とその vinyl 化合物が比較的多く同定された。ダイマーモデルの熱分解で特徴的であった、ethenyl ether 構造 (β -O-4) や furan 環側鎖 (resinol)、benzofuran 化合物 (phenylcoumarane) は検出されなかった。また天然 lignin の熱分解と比較し、 C_3 側鎖を持つ化合物も少ない結果であった。これらのことから、kraft lignin の熱分解を、1) ゼロ次反応: エーテル結合の開裂及びメトキシル基のホモリシス、2) 一次反応: 側鎖アルキル基の低分子化及びメトキシル基の変化、と分類することができた。メトキシル基の反応が早い段階から進行することは、得られるバイオオイルの性状に大きく影響する。オーガ炉にて製造した kraft lignin のバイオオイルはやはり catechol 類で構成されており、木質バイオマスから得られるバイオオイルに比べ粘度や比重の軽いオイル性状を示した。

Lignin 熱分解における一次反応及び二次反応を詳細に提案できた。本提案により、急速熱分解による lignin 由来のバイオオイル製造技術の開発において、熱分解条件設定を始め、原料の選択や処理等の検討など、有用成分の選択的生産条件の設定にも大きく貢献するとともに、オイル性状のコントロールにつながることを期待される。