

含水有機溶媒による木材の脱リグニン

- シナノキ材の脱リグニンに及ぼすルイス酸の効果 -

青山 政和 斉藤 直人
関 一人 吉田 兼之

Delignification with Aqueous Organic Solvents

- Effects of Lewis Acids on Delignification of the Wood of
Japanese Linden , *Tilia japonica* Simonkai -

Masakazu AOYAMA Naoto SAITO
Kazuto SEKI Kaneyuki YOSHIDA

The wood meal of Japanese linden, *Tilia japonica* Simonkai, was cooked for 15 to 60 minutes at a temperature of 180 with aqueous organic solvents in the presence of catalytic amounts of inorganic salts acting as a Lewis acid. The inorganic salts included aluminium chloride, aluminium sulfate, ferric chloride, stannic chloride, stannic sulfate, zinc chloride, and zinc sulfate. Catalytic amounts of aluminium chloride, aluminium sulfate, stannic chloride, and stannic sulfate significantly accelerated delignification in the organic solvent systems. However, excess amounts of those catalysts, .e., more than 0.2mmol to 5 grams of substrate, resulted in extensive decomposition of polysaccharide. On the other hand, ferric chloride, zinc chloride, and zinc sulfate were inefficient in delignification as a Lewis acid-type catalyst.

触媒量のルイス酸の存在下で、含水有機溶媒中、反応温度180、反応時間15~60分の条件でシナノキ木粉を蒸煮した。ルイス酸触媒として塩化アルミニウムなど7種の無機塩を用いた。含水有機溶媒系において、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化第二スズ、硫酸第二スズなどの無機塩は脱リグニンを促進したが、過剰量の触媒（基質5gに対し0.2mmol以上）は広範な多糖類の分解をともなった。塩化第二鉄、塩化亜鉛、硫酸亜鉛などのルイス酸の脱リグニン触媒効果はそれほど大きくなかった。

1. はじめに

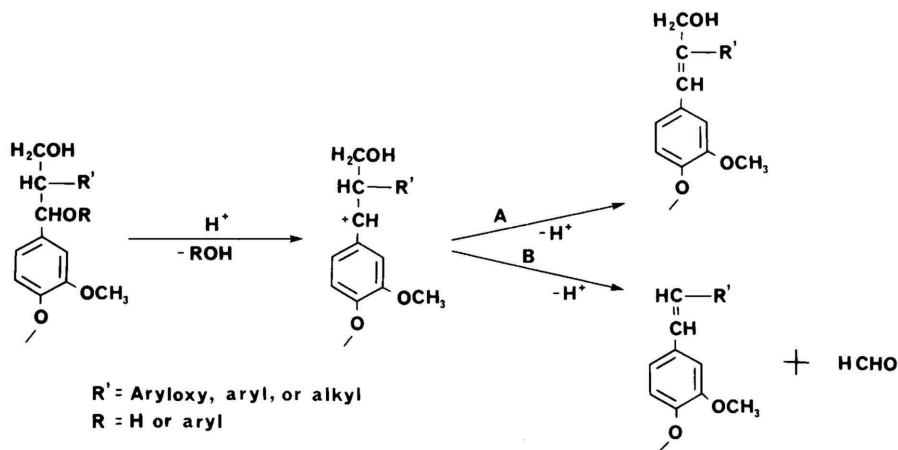
酸加水分解条件下でリグニンモデル化合物は第1図に示す二つの競合反応を受けることが知られている。

経路Aでは, benzyl iumイオン中間体から β -プロトンが脱離し, β -不飽和フェニルプロパン構造が生じる。一方, 経路Bでは, β -水酸基からプロトンの脱離と引き続く α -炭素の脱離により, α -不飽和フェニルエタン構造が生じる。安出ら^{1,2)}は β -0-4型リグニンモデル化合物の含水ジオキサン中でのアシドリシスで, 5%塩酸を触媒とした場合, Hibbertのケトン類がほぼ定量的にあるいは主生成物として得られるのに対し, 5%硫酸を用いた場合, 反応物中に経路Bで遊離するホルムアルデヒドが関与したかなりの縮合物の存在を認めている。これら希塩酸と希硫酸との反応性の違いは, chlorideイオンとそれより立体的にバルキーなhydrogen sulfateイオンによるbenzyl iumイオン中間体からのdeprotonationの相違によるものと推定されている³⁾。最近, Karlssonら⁴⁾は veratrylglycerol- β -guaiacyl etherのジオキサン/水(9:1)でのアシドリシスで, 0.2M塩酸を触媒とした場合, 経路Aにそって加水分解は進行するのに対し, 0.2M硫酸では痕跡程度の1-hydroxy-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-1-propanoneしか検出されなかったことから, 経路Aを経た加水分解には触媒としての酸の強さのみならず, 反応系に存在するアニオ

ンの触媒効果も重要であるとの結論を得ている。

一方, Hooら⁵⁾は β -0-4型リグニンモデルの含水有機溶媒中での加水分解実験から, 反応温度の上昇や有機溶媒濃度の増加は経路Aの反応を促進するが, 有機溶媒の種類によって促進作用に差があり, また経路Bを経てveratrylglycerol- β -guaiacyl etherから生じるC₆-C₂型enol etherが酸加水分解に対し抵抗性を示すことなどを見いだしている。最近, Chenら⁶⁾も β -0-4型-リグニンモデル化合物の含水有機溶媒中での加水分解に及ぼすルイス酸の効果を詳細に検討し, 含水エタノール系での非フェノール性モデルの加水分解の際に副反応としてbenzyl iumイオンへのエタノールの求核置換が広範に起こるが, フェノール性モデルでは加水分解反応はほぼ定量的に進行すること, またルイス酸触媒として塩化第二スズが, 溶媒系として2-ブタノン/水(1:1)が優れていることなどを明らかにしている。

このようにモデル実験の結果から, 含水有機溶媒中でのリグニンの酸加水分解には, 反応温度のみならず触媒としての酸の種類や有機溶媒の種類が大きく影響するものと考えられる。本研究では, 酸触媒としてルイス酸を取り上げ, 各種含水有機溶媒中でのシナノキ木粉の脱リグニンに及ぼすルイス酸添加効果を検討したので報告する。なお, 本報の一部は第2回日本木材学会北海道支部大会(平成2年10月, 札幌市)で発表した。



第1図 リグニン構造単位の酸加水分解における競合する二つの反応経路

2. 実験

2.1 試料調製

旭川林務署米飯事業所管内の道有林より伐採したシナノキ(樹齢28年)を供試木とした。シナノキ材をウイレイミルで粉碎し、粒度42-60メッシュの木粉100gをソックスレー抽出器を用いてエタノール-ベンゼン(1:2)、95%エタノールの順に各々48時間抽出し、脱脂木粉を調製した。なお、脱脂木粉のクラウンリグニン量は20.7%である。

2.2 オルガノソルブ処理

脱脂木粉5gと所定量のルイス酸を含む有機溶媒/水(1:1, v/v)混液50mlを100ml容電熱式オートクレーブ中に加え、窒素置換後、加熱し180℃で所定時間保持した。なお、加熱開始後180℃に到達するのに35~40分要した。反応後得られた残さをアセトン/水(9:1)混液で十分に洗浄した。残さ木粉の収率およびリグニン含量は3回繰り返しの平均値である。

第1表 脱リグニンに及ぼすルイス酸の効果

溶媒	触媒 (0.2mmol)	残さ木粉 収率(%)	残さ木粉中の リグニン(%)	脱リグニ ン率(%)	多糖類の 溶出率(%)
水	-	70.4	19.8	32.6	28.2
エタノール- 水(1:1)	-	86.5	17.1	28.5	9.6
2-ブタノン- 水(1:1)	-	84.7	15.8	35.5	10.0
水	Al ₂ (SO ₄) ₃	59.9	18.4	46.7	43.3
エタノール- 水(1:1)	Al ₂ (SO ₄) ₃	51.3	5.3	86.9	38.7
2-ブタノン- 水(1:1)	Al ₂ (SO ₄) ₃	50.1	5.6	86.4	40.4

反応条件: 液比, 10 (v/w); 180℃: 30分

第2表 脱リグニンに及ぼす各種有機溶媒の効果

溶媒	残さ木粉 収率(%)	残さ木粉中の リグニン(%)	脱リグニ ン率(%)	多糖類の 溶出率(%)
メタノール-水	51.7	6.3	84.3	39.0
エタノール-水	51.3	5.3	86.9	38.7
プロパノール-水	48.9	4.3	89.8	41.0
iso-プロパノール-水	49.3	4.9	88.3	40.9
ブタノール-水	48.8	4.3	89.9	41.1
iso-ブタノール-水	48.6	5.3	87.6	42.0
sec-ブタノール-水	51.2	6.3	84.4	39.5
アセトン-水	50.6	5.7	86.1	39.8
2-ブタノン-水	50.1	5.6	86.4	40.4
メチルiso-ブチルケトン-水	52.5	14.6	63.0	43.5
ギ酸エチル-水	47.2	2.4	95.0	41.9
酢酸エチル-水	46.4	4.4	90.1	44.1
酢酸ブチル-水	51.7	14.4	64.0	44.1
酢酸iso-アミル-水	54.7	17.1	54.8	42.9

反応条件: 有機溶媒-水 (1:1, v/v); 液比, 10 (v/w); 触媒, Al₂(SO₄)₃ (0.2mmol); 180℃: 30分

3. 結果と考察

シナノキ木粉の蒸煮処理における有機溶媒とルイス酸の添加効果を第1表に示した。無触媒, 180℃, 30分の水蒸煮処理で原料木粉に換算して33%のリグニンと29%の多糖類が分解溶出している。これに対して、エタノール/水(1:1)や2-ブタノン/水(1:1)の含水有機溶媒による蒸煮処理では、脱リグニンそのものは水蒸煮処理と同程度であるが、多糖類の分解が原料に対して10%と低く抑えられている。5gの木粉に対し触媒として0.2mmolの硫酸アルミニウムを加えると、いずれの溶媒系においても多糖類の分解率は約40%とほぼ一定の値を示した。しかし、脱リグニン率についてみると含水有機溶媒による蒸煮処理では86%以上に達しているのに対し、水蒸煮処理では47%にとどまっている。したがって、有機溶媒は明らかに脱リグニンに対する選択性を増加させ、またルイス酸は脱リグニンを促進させているといえる。

触媒として0.2mmolの硫酸アルミニウムを用いた含水有機溶媒

系での蒸煮処理で、脱リグニンに及ぼす各種有機溶媒の影響を第2表に示した。含水アルコール系のいわゆるオルガノソルブ処理で、脱リグニン率は84-90%とおおむね一定の値を示した。しかし、プロパノールやブタノールなどの例から明らかなように、直鎖1級アルコールが2級アルコールや *iso*-ブタノールのような分岐鎖を有するアルコールよりも脱リグニン溶媒として優れているといえる。ただ、残さ木粉の収率やリグニン含量に関して、溶媒系の相

違による差は Aronovsky ら⁷⁾が指摘したほど大きなものではない。ケトンやエステル類では、メチル *iso*-ブチルケトン、酢酸ブチルなど炭素数4以上のアルキル基を有する溶媒を除けば、いずれの有機溶媒もアルコール類と同等もしくはそれ以上の脱リグニン効果を示した。したがって、メチル *iso*-ブチルケトンなど数例を除けば、少なくともここで用いた反応条件に限り、木材からの脱リグニンに及ぼす有機溶媒間の効果に大きな相違はないと思われる。

2-ブタノン/水(1:1)を溶媒とした180℃、30分の蒸煮処理で、脱リグニンに及ぼすルイス酸の影響を第3表に示した。供試した7種の酸はいずれも塩化物あるいは硫酸塩であり、5gの木粉に対してそれぞれ0.2mmol添加した。塩化亜鉛や硫酸亜鉛を触媒とした場合、無触媒と比較して脱リグニン率そのものは高い値を示しているが、残さ木粉中のリグニン量から判断して脱リグニンに対する選択性は増加していない。また塩化第二鉄では、亜鉛系ルイス酸より脱リグニンに対する選択性

は増しているが、残さ木粉はなお12%以上のリグニンを含んでいる。これに対し、アルミニウムやスズ系のルイス酸では大幅に脱リグニンが進行しているとともに、脱リグニンに対する選択性の増加も認められた。しかしスズの毒性を考慮すれば、供試したルイス酸の中で塩化アルミニウムと硫酸アルミニウムが最も優れた脱リグニン触媒といえる。

2-ブタノン/水(1:1)を溶媒とした蒸煮処理で、

第3表 脱リグニンに及ぼすルイス酸の影響

触 媒 (0.2mmol)	残さ木粉収率 (%)	残さ木粉中の リグニン(%)	脱リグニン率 (%)	多 糖 類 の 溶 出 率 (%)
-	84.7	15.8	35.5	10.0
AlCl ₃	47.5	5.4	87.6	43.3
Al ₂ (SO ₄) ₃	50.1	5.6	86.4	40.4
FeCl ₃	63.6	12.4	61.9	29.8
SnCl ₄	39.4	4.0	92.3	52.4
Sn(SO ₄) ₂	47.3	5.4	87.1	43.6
ZnCl ₂	74.0	15.4	44.9	21.1
ZnSO ₄	74.2	15.1	46.1	20.6

反応条件：溶媒、2-ブタノン-水(1:1, v:v); 液比, 10(v/w); 180℃; 30分

第4表 脱リグニンに及ぼす触媒量の影響

触 媒 量 (mmol)	残さ木粉収率 (%)	残さ木粉中の リグニン(%)	脱リグニン率 (%)	多 糖 類 の 溶 出 率 (%)
-	84.7	15.8	35.5	10.0
0.05	81.0	16.1	36.9	14.3
0.10	72.1	14.4	49.9	22.2
0.20	50.1	5.6	86.4	40.4
0.40	43.7	3.1	93.4	46.6

反応条件：溶媒、2-ブタノン-水(1:1, v:v); 液比, 10(v/w); 触媒, Al₂(SO₄)₃; 180℃; 30分

第5表 脱リグニンに及ぼす反応時間の影響

時 間 (min)	残さ木粉収率 (%)	残さ木粉中の リグニン(%)	脱リグニン率 (%)	多 糖 類 の 溶 出 率 (%)
15	56.1	9.5	74.3	35.9
30	50.1	5.6	86.4	40.4
60	46.5	4.0	91.0	43.8

反応条件：溶媒、2-ブタノン-水(1:1, v:v); 液比, 10(v/w);
触媒, Al₂(SO₄)₃(0.2mmol); 180℃

脱リグニンに及ぼす触媒量、反応時間の影響を第4、5表に示した。なお、触媒として硫酸アルミニウムを用いた。第4表から、0.05 mmolの硫酸アルミニウムの添加では明らかな脱リグニン触媒効果は認められない。しかし、0.1 mmolの添加によりリグニンの約50%が除去され、ミズナラ木粉のソルボリスパルプ化処理^{8,9)}と同程度の脱リグニン効果が観察された。0.2 mmol以上になると脱リグニンはさらに進行し、残さ木粉のリグニン含量は6%以下にまで低下するが、同時に多糖類の分解溶出も進行している。第5表から、触媒として0.2 mmolの硫酸アルミニウムを用いた場合、反応温度が180℃に到達後15分ですでにリグニンの約3/4が除去されている。さらに反応時間を延長すると残さ木粉中のリグニン量は減少するが、脱リグニンに対する選択性も減少する傾向が認められた。

4. まとめ

各種含水有機溶媒中でのシナノキ木粉の脱リグニンに及ぼすルイス酸添加効果を検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 含水有機溶媒中でのシナノキ木粉の脱リグニン処理で、有機溶媒は明らかに脱リグニンに対する選択性を増加させ、またルイス酸は脱リグニンを促進させる。

(2) メチル iso-ブチルケトンなど数例を除けば、少なくともここで用いた反応条件に限り、木材からの脱リグニンに及ぼす有機溶媒間の効果に大きな相違はない。また、供試した7種のルイス酸の中で塩化アルミニウムと硫酸アルミニウムが最も優れた脱リグニン触媒といえる。

(3) 180℃、30分の反応条件で、硫酸アルミニウム

0.1 mmolの添加によりリグニンの約半量が除去され、ミズナラ木粉のソルボリスパルプ化処理^{8,9)}と同程度の脱リグニン効果が観察された。また、0.2 mmolの硫酸アルミニウムを触媒として用いた場合、180℃、15分の反応条件でリグニンの約3/4が除去された。しかし、0.2 mmol以上の触媒の使用や反応時間が30分を超える条件では、残さ木粉中のリグニン量は減少するが、脱リグニンに対する選択性も減少する傾向が認められた。

文 献

- 1) 伊東健; 寺島典二; 安田征市: 木材学会誌, **27**, 484-490 (1981)
- 2) 安田征市; 寺島典二; 金子寛: 同上, **28**, 570-576 (1982)
- 3) 安田征市; 足立久美子; 寺島典二; 太田勝人: 同上, **31**, 125-131 (1985)
- 4) Karlsson, O.; Lundquist, K.; Meuller, S.; Westlid, K.: *Acta Chem. Scand.*, **B42**, 48-51 (1988)
- 5) Hoo, L.H.; Sarkanen, K.V.; Anderson, C.D.: *J. Wood Chem. Technol.*, **3**, 223-243 (1983)
- 6) Aoyama, M.; Chen, C.-L.; Robert, D.: *J. Chinese Chem. Soc.*, Ser. II, in press.
- 7) Aronovsky, S.I.; Gortner, R.A.: *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1270-1276 (1936)
- 8) 佐野嘉拓; 榊原彰: 木材誌, **30**, 569-579 (1984)
- 9) 佐野嘉拓; 榊原彰: 同上, **31**, 109-118 (1985)

—利用部 成分利用科—
(原稿受理 平2.11.29)