

リグニンからのモノマー製造 による化学工業原料への展開

京都大学大学院エネルギー科学研究科

教授 河本 晴雄

2023年5月12日



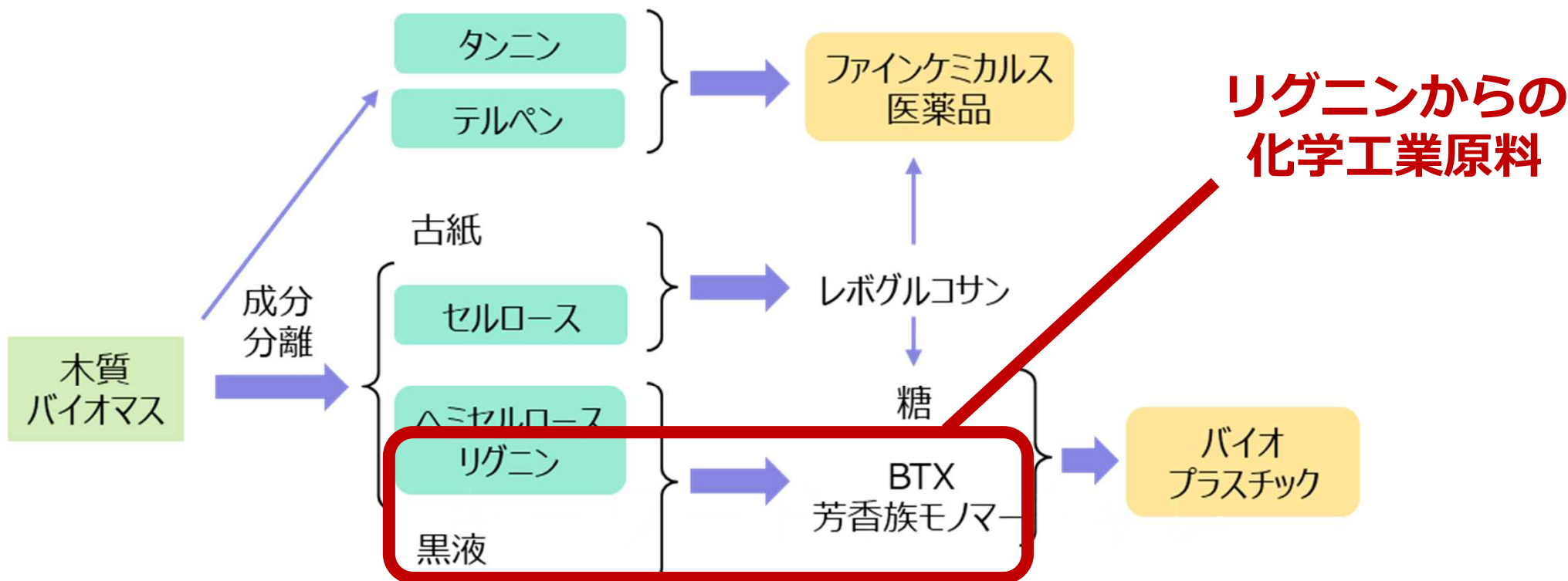
未来社会創造事業

2020年11月～

熱化学反応制御によるバイオマスからの高機能素材合成

分子レベルでの
熱分解反応機構

-----> 熱分解反応制御技術



技術の基盤サイエンス

熱分解のメカニズムを知る
(有機反応機構)

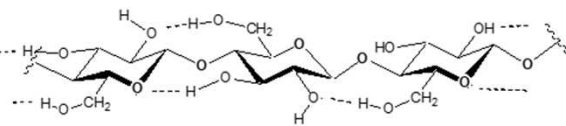
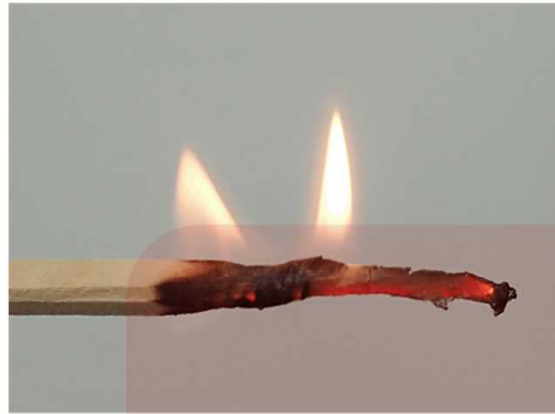
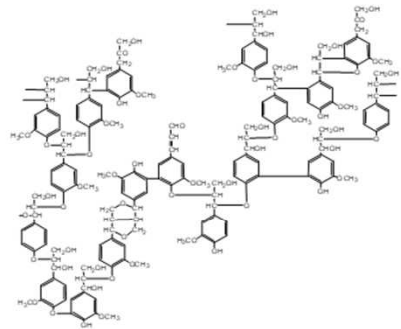
ブラックボックス？

CO₂ H₂O 熱

酸化

気化物
炭

熱分解



木材構成成分

熱分解を改変
する

新規な技術

従来技術とその問題点

- ・ 熱分解技術

芳香族モノマー：低収率、組成が複雑

- ・ 接触水素化分解技術

芳香族モノマー：低収率、生成物が高沸点
最終的な出口（利用）までの絵が描けていない
長い反応時間（固—固の不均質反応が理由）

新技術の特徴・従来技術との比較

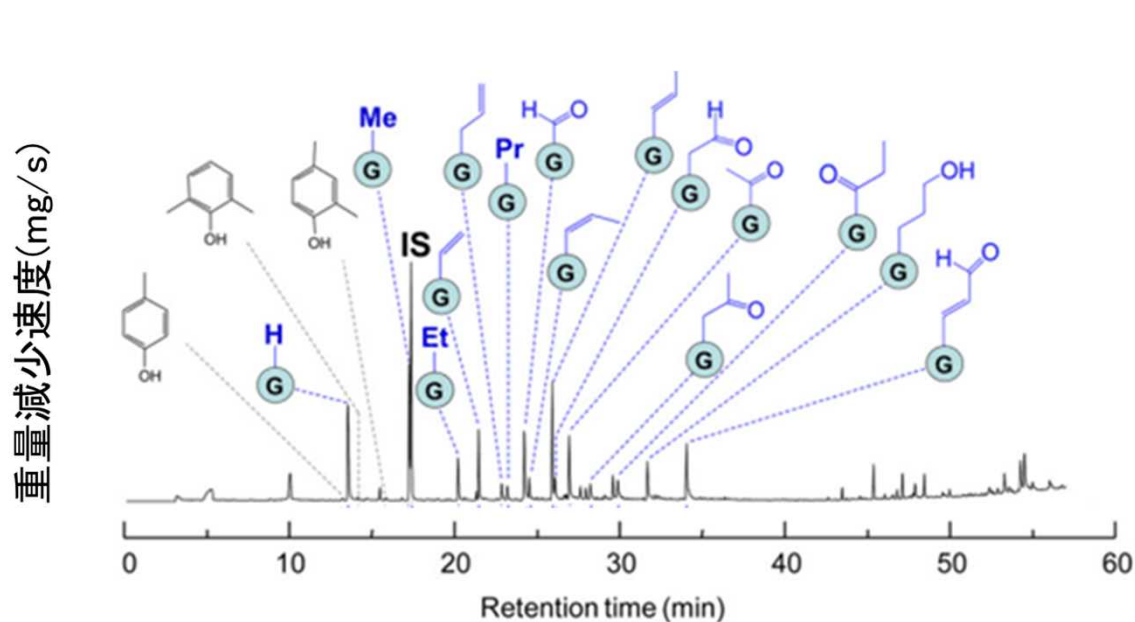
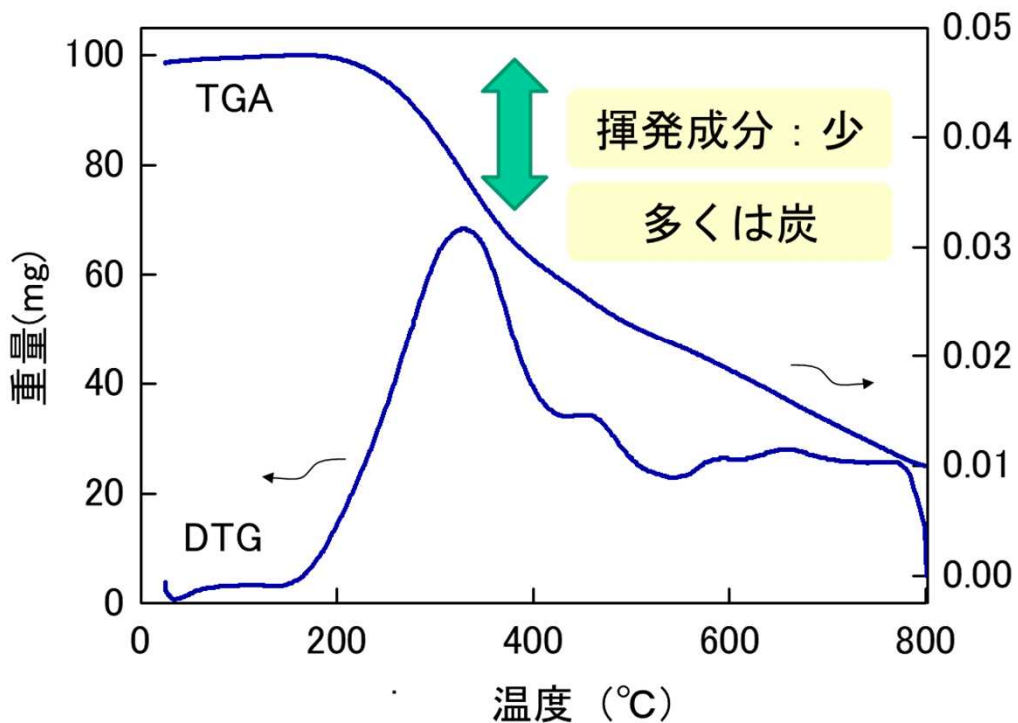
- 高収率、組成が単純、生成物が比較的低温
- 短い処理時間
- 気相での触媒変換が可能
分留しながら、個々の生成物を触媒変換
- 工業リグニン（パルプ・紙産業）への応用
オルガノソルブリグニン、クラフトリグニン
- 最終的な出口（利用）の提案

既往の熱分解技術の特徴と課題

芳香族モノマー

低収率

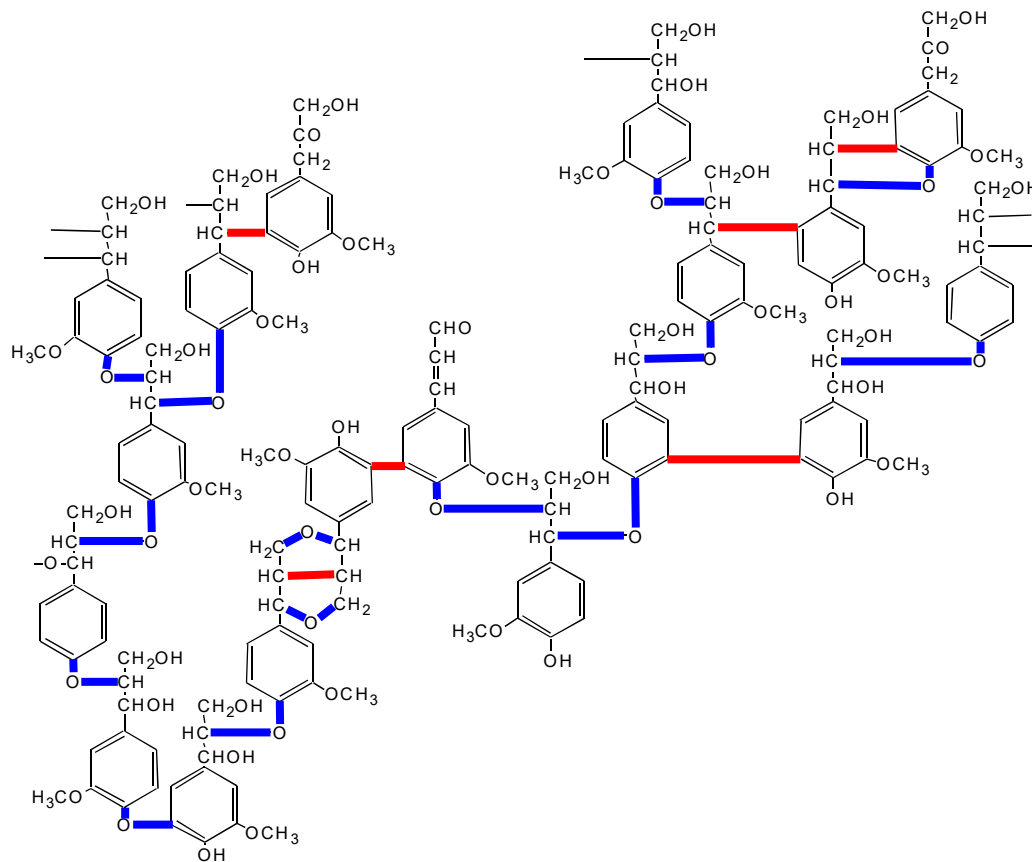
組成が複雑



既往の熱分解技術の特徴と課題

エーテル結合 (60-70%)
開裂して低分子化

縮合型 (C-C) 結合 (30-40%)
開裂しない

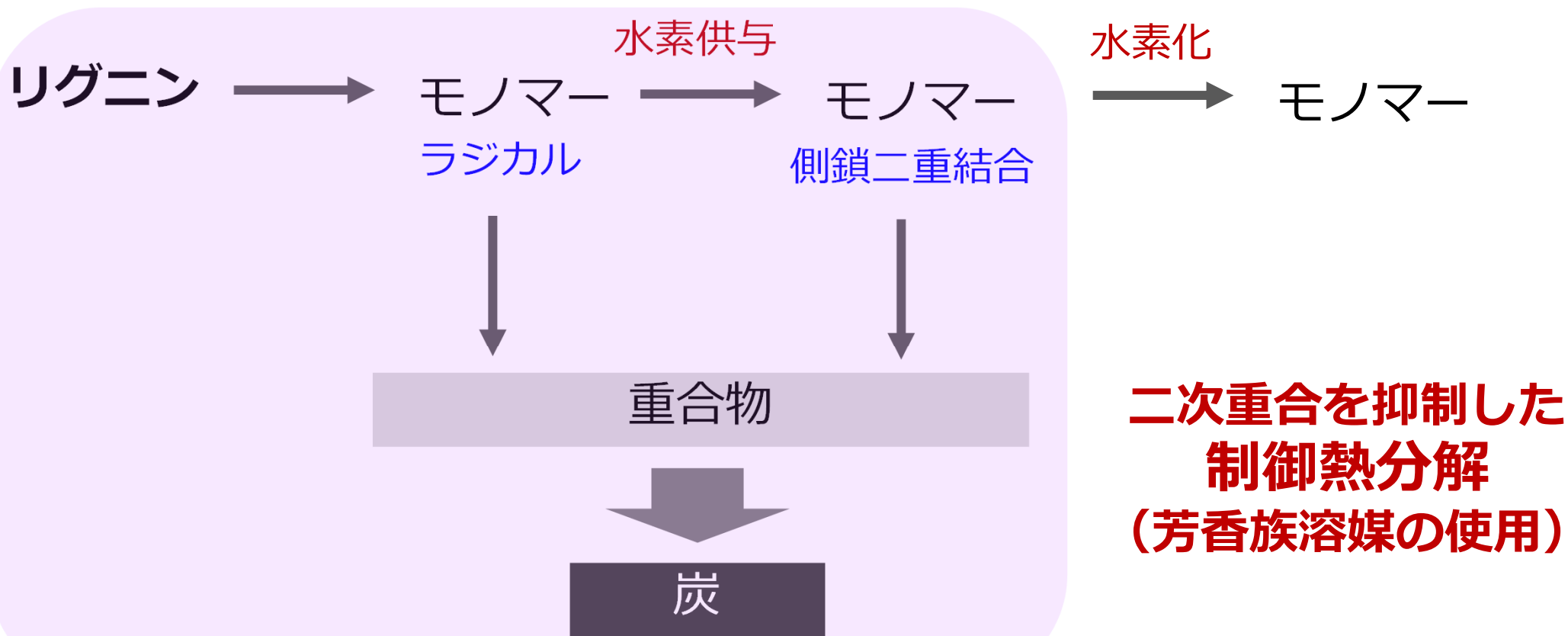


熱分解での
芳香族モノマー生産には
限界

触媒変換の重要性

既往の熱分解技術の課題と解決方法

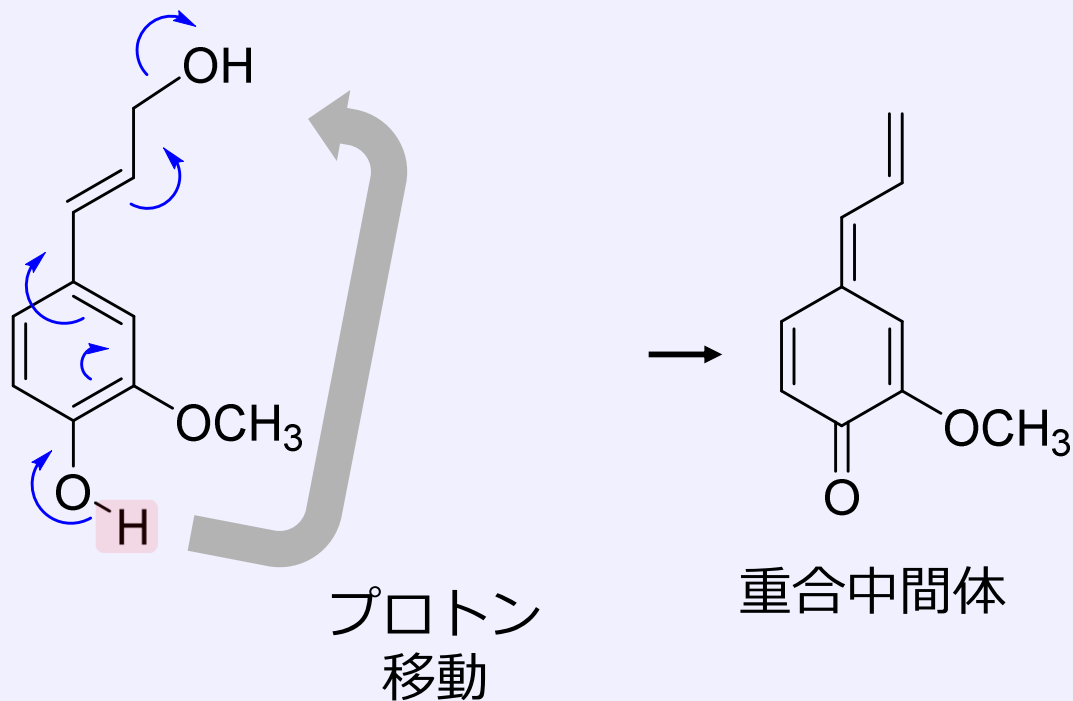
接触水素化分解



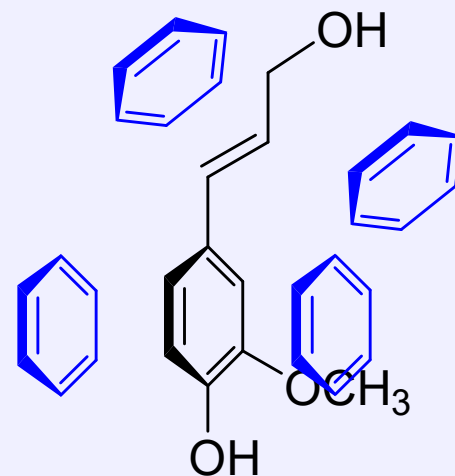
既往の熱分解技術の課題と解決方法

非プロトン性芳香族溶媒中での重合抑制メカニズム

通常熱分解 (溶融物中)



芳香族溶媒中



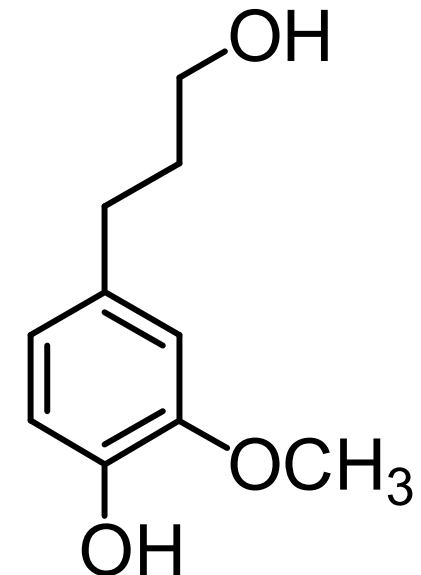
既往の接触水素化分解技術の特徴と課題

反応温度が低い（**200℃以下**）

- ・ 低収率（**10-20%以下**）
- ・ 長い反応時間
- ・ ベンゼン環の水素化を抑制するため

主要生成物：
ジヒドロコニフェリルアルコール

- ・ **高沸点（340℃）** ⇒気相での変換が困難
- ・ 利用の方向性が描けていない



新技術での触媒反応の特徴

高温域での処理 (250°C~350°C)

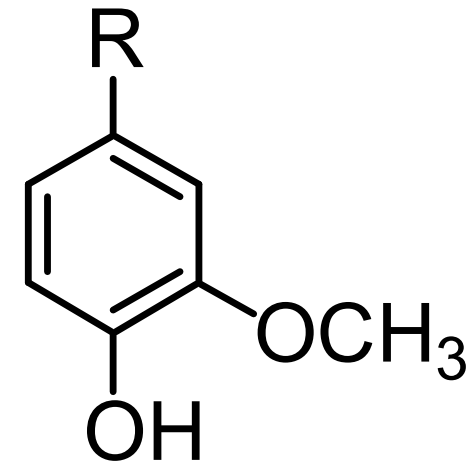
- ・ 高いモノマー収率を達成 (60%以上)
- ・ ベンゼン環の水素化が進行しない

主要生成物：
アルキルグアイアコール類

- ・ **低沸点** ⇒ 気相での変換が可能
- ・ 利用の方向性が描けている

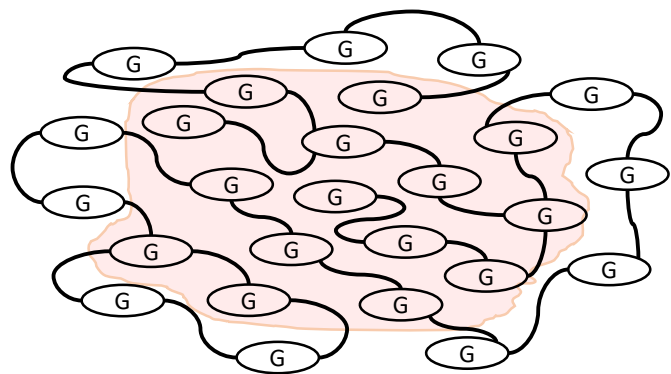
エチルグアイアコール (R: エチル)	沸点 237°C)
グアイアコール (R: H)	沸点 205°C)
メチルグアイアコール (H: メチル)	沸点 221°C)

熱分解ベースの
発想



新技術での触媒反応の特徴

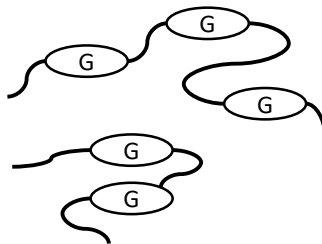
リグニン（高分子）



触媒反応
非効率

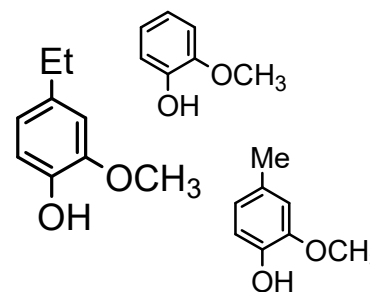


モノマー
2量体、3量体 ..



触媒の
効率的な作用

モノマー



高収率
60%以上

水素化

活性
水素種

触媒

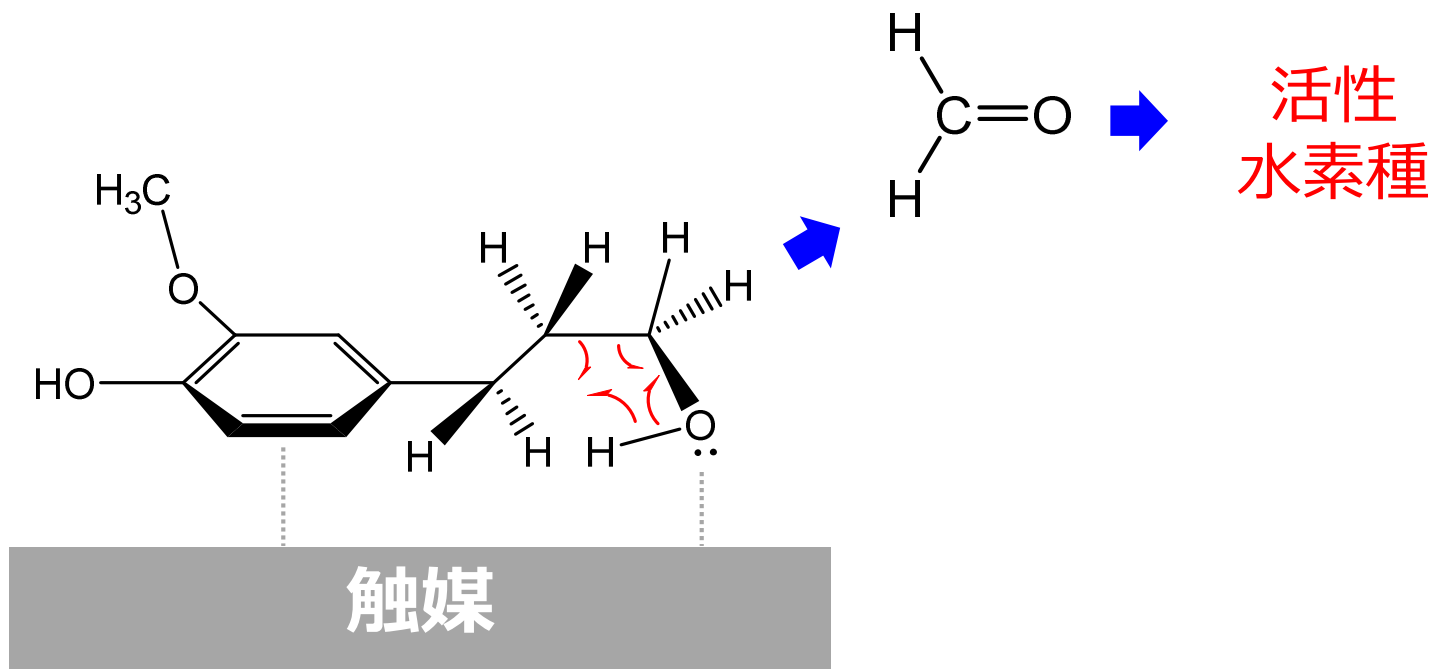
重合の抑制

熱分解で安定な
縮合型 (C-C) 結合が開裂

新技術での触媒反応の特徴

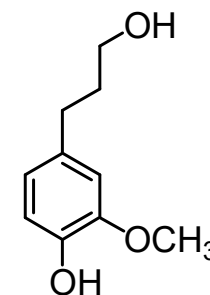
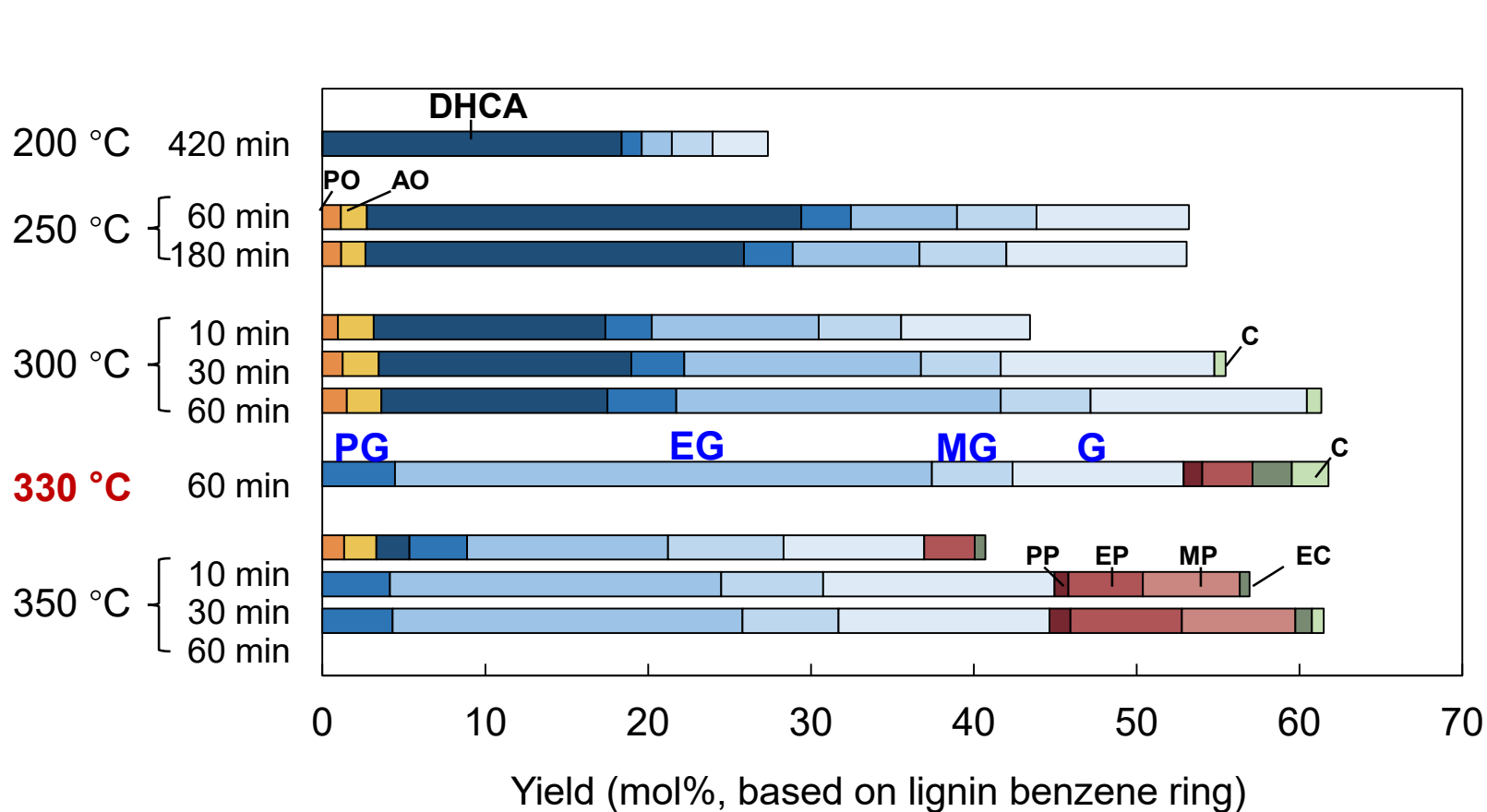
接触水素化分解に水素の使用が不要

リグニンから**活性水素種**が生成

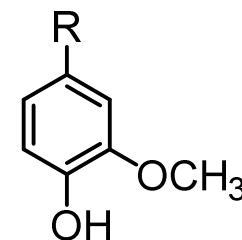


新技術の特徴

スギ（針葉樹）リグニンからのモノマー生産の一例



DHCA



G: guaiacol
MG: methyl guaiacol
EG: ethyl guaiacol
PG: propyl guaiacol

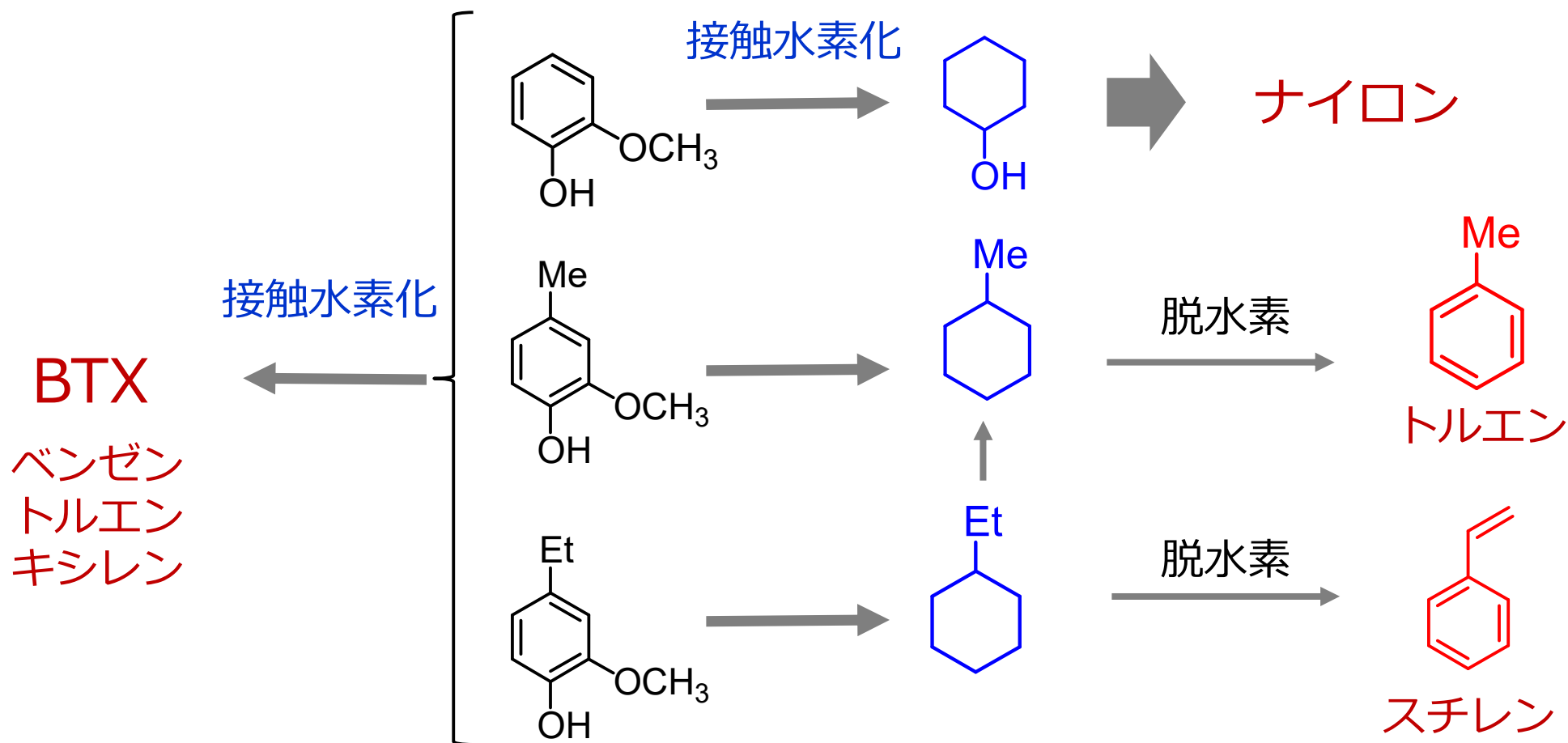
PO: propiovanillone, AO: acetovanillone, DHCA: dihydroconiferyl alcohol,
 PP: propylphenol, EP: ethylphenol, MP: methylphenol EC: ethylcatechol, C: catechol

J. Wang, E. Minami, H. Kawamoto,
Green Chemistry, **15**, 253-255 (2023)

新技術の特徴

得られる芳香族モノマーの**気相での接触水素化**

→ 様々な利用の方向を提案

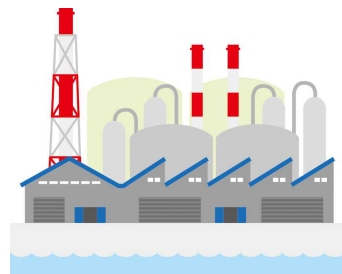


想定される用途

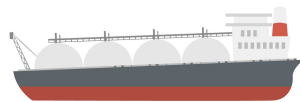
- 石油化学工業で生産されている芳香族ケミカルスのバイオベース化
 ナイロン、BTX（ベンゼン、トルエン、キシレン）、
 スチレン、フェノール他
- グリーン水素（バイオ水素）の貯留・運搬
 とバイオBTX製造
- 2050年カーボンニュートラル目標への貢献、
 炭素クレジットの獲得

想定される用途

石油化学コンビナート



石油精製工場



原油

- ガソリン
- ナフサ**
- 灯油
- 軽油
- 重油など



- エチレン
- プロピレン
- ブタジエン
- ベンゼン**
- トルエン**
- キシレン**

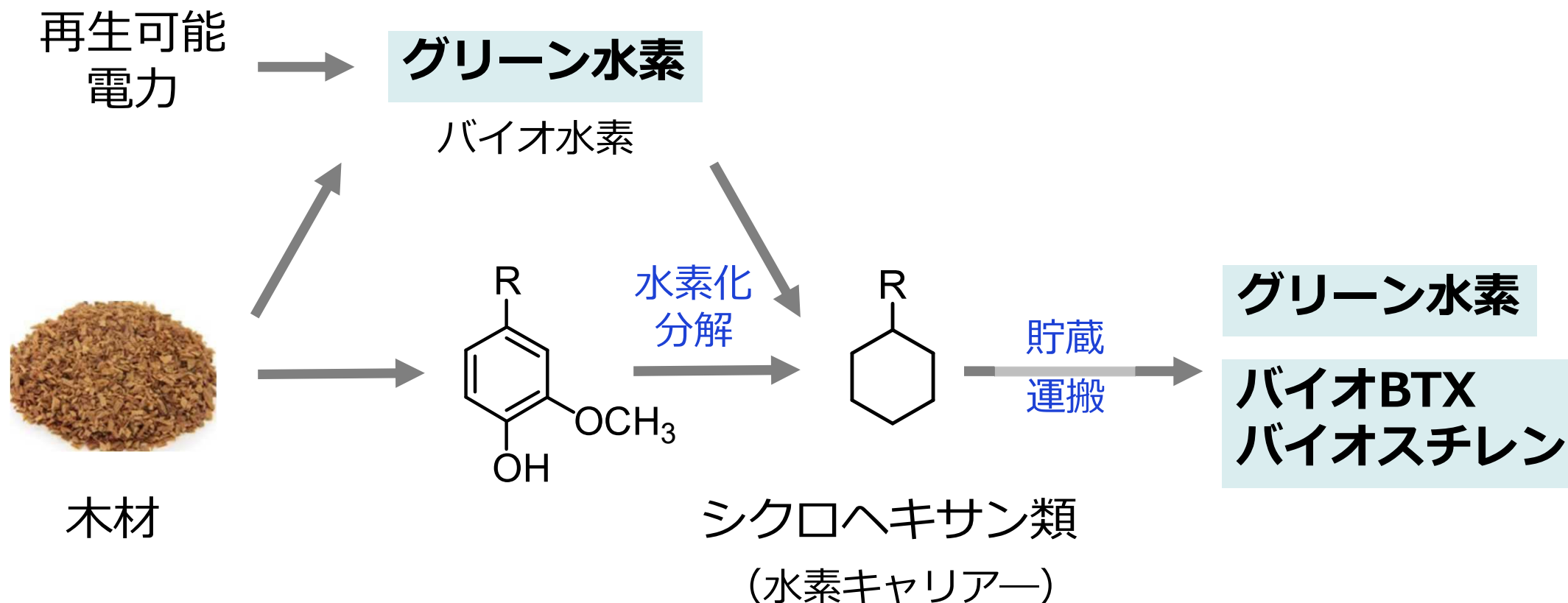


化成品

BTXの
バイオベース化

想定される用途

グリーン水素、バイオ水素の運搬・貯留とバイオBTX生産



実用化に向けた課題

- 基礎技術からの工業化プロセスへの展開
- 高効率化と溶媒を用いないドライプロセスへの挑戦

企業への期待

- 工業化プロセスに向けた共同研究の実施
(企業との連携を模索中)
- 未来社会創造事業の本格研究 (2025~2029年度)
に向けた共同研究
- 中・長期的視野からの世界に先駆けた新技術の
開発

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : リグニン由来モノマーの製造方法およびモノマーの製造方法
- 出願番号 : 特願2022-130041
- 出願人 : 京都大学
- 発明者 : 河本 晴雄、魯 保旺、汪 家琦、南 英治

お問い合わせ先

京都大学産官学連携本部
知的財産部門

T E L 075-753-7570

F A X 075-753-7591

e-mail ip-work@saci.kyoto-u.ac.jp