リグニンの有効利用

編者 京都大学工学部 佐田 栄三
(株)日本紙パルプ研究所 浅岡 宏

Effective Utilization of Lignin

Eizo Sada

Department of Chemical Engineering, Kyoto University

Hiroshi Asaoka

Japan Pulp & Paper Research Institute, Inc.

Although lignin in wood materials is to be separated as much as approximately a half of the amount of pulp through pulping processes, currently the chemical value of isolated polymeric lignin has not yet been effectively utilized. It has been desired to develop the processes for utilization of lignin in view of its chemical substance, i.e. highly complex polymer.

In this review, first the outline of the present situation of lignin utilization in pulp and paper industries is presented in Section 1. Afterwards, the following three sections have been devoted from the standpoints of effective and potential utilization of lignin: Present situation of utilization of effective components and possibility or potentiality of utilization of derived components as chemical feedstocks (Section 2) Decomposition processes of lignin (Section 3) Possibility of utilization of decomposed components (Section 4).

In Section 2, two typical reactions of lignin utilized for separation, i.e. acid catalyzed decomposition of ether linkages and reductive decomposition of β -ether have been briefly described and the features of both reaction sequences offered along with practical applications. The necessity to clarify both the decomposition and condensation reactions quantitatively, that is, from the view point of chemical kinetics has been pointed out, because active sites for condensation reaction are apt to be still left after completion of both the reactions. Further, the steam explosion process of lignin, which is a practical process utilizing decomposition reaction of ether linkages is outlined and reactions and separations of derived components are explained to search for a possibility of their effective utilization.

The first part of Section 3 is devoted to introduce several trials to degradate lignin chemically and thermally (pyrolysis) for chemical utilization. Hydrogenated decomposition, oxidative decomposition and production of catechol through a nucleophilic substitution reaction are reviewed as to chemical degradation. In the remaining part of this section, the biodegradation of lignin, i.e. the microbiology of lignin degradation, specifically lignin-degrading microbes and enzyme systems of lignin degradation, is reviewed. The latest trend and problems in the relevant fields are outlined and the long-term goals of biological processing of lignin are presented.

In Section 4, a feasibility study for production of polyoxyphenylene (or polyphenylene oxide, PPO) which is an important engineering plastic is given. The production of PPO is regarded as one of the promising processes for utilization of lignin-derived chemicals when the cost of lignin as well as the market scale of the product is taken into account.

Keywords : Lignin, Hydrogenated decomposition, Oxidative decomposition, Pyrolysis, Steam explosion process, Biodegradation and Polyoxyphenylene

1. はじめに

1.1 リグニン利用研究の方向性

この報告は昭和 61 年から 63 年にわたる化学工学協会の「紙パ産業におけるプロセス工学的問題調査」研究会における検討をまとめたものである。この研究会は昭和 57 年に東京農工大学の乙竹直教授(当時)が日本紙パルプ研究所の浅岡宏社長と諮り設置されたものである。当初は、紙・パルプ製造プロセスにおける化学工学的な諸問題として、(1)パルプスラリーに関連した機械的・力学的諸問題、(2)用水および環境に関する問題および(3)製造プロセスの省エネルギーについて調査検討を行い、既に報告書が与えられている¹⁾。

昭和 61 年から研究会の第 2 期に入り、第 1 期の成果を踏まえて、(1)木材成分の高度利用、(2)パルプ懸濁液の物性および(3)無塩素漂白を中心として調査研究を行った。本報告はこれらの課題中、とくにリグニンの利用に関する調査のまとめである。

既に良く知られているように、樹種にもよるが、木材は 40~50%のセルロース、5~20%のヘミセルロース、20~30%のリグニン、2~5%の樹脂などから構成されている。すなわち、パルプの生産のさいに、パルプ量の約半量のリグニンを木材から分離・除去しなければならない。現在、わが国では約 800 万 t の化学パルプが生産されているが、これに伴い約 400 万 t のリグニンが生じていることとなる。木材中のリグニンは、これまでリグニンの物質を活かした利用は殆ど行われず、主として、パルプとしてセルロースから分離することなく、リグニンを含有したまま抄紙されたり、木材から化学的にリグニンを分離する場合でも蒸解剤の回収のために燃焼して熱エネルギーとして利用されてきている。ほかに、道路舗装用バインダー、コンクリート減水剤、水处理剤、分散剤などとしても利用されているが、その量は極めて少ない。これらはリグニン化合物の粘性性、分散性などを利用しているに過ぎず、リグニンの化学構造に基づいた有機工業薬品の原料としての積極的な利用およびプロセスの開発が望まれる。

最近、フェニルプロパン単量体のエーテル結合で架橋したリグニンの骨格構造が明らかにされ、種々な構造モデルが与えられている²⁾。これらの構造を芳香族核の重縮合に基づく石炭の骨格構造モデルと比較すると、両者の骨格の顕著な類似性および石炭に対してリグニンの水素および酸素含有量の多さを改めて認識さ

せられる。これは、植物が長い年月の間に、その水素および酸素含有量が低下し、石炭化が進むとする石炭の生成過程からは当然のことであろう。リグニンの化学的な分解に基づく有効成分の利用に際して、石炭の同様なプロセスはさまざまな示唆を与えてくれることを示している。石炭に比べて水素および酸素含有量が多い点からも、パルプ製造過程で生じるリグニン化合物は、種々な有機工業製品の有力な原料と考えるべきであろう。石炭に対しては、その高度利用を目指して、既に水素添加分解などに基づく石炭の直接液化により液体燃料の合成、有機工業薬品の製造プロセスの開発が進められている。これに対して、リグニンの水素化分解により、有用な有機工業薬品を製造しようとする試みは、これまでも行われてきたが石炭の場合に比べて少ない。対象とするリグニンの出発物質、水素化分解の条件などにより、フェノール、クレゾール類、カテコール類ならびにそれらの誘導体などを種々な化合物を含む複雑な組成の混合物を生じ、それらの量比も著しく変動する。工業プロセスとして展開するためには、触媒の探索、分解条件の選定などにより、単純な組成の生成物の製造プロセスを開発するか、複雑な組成の混合物から比較的単純な組成の物質を得る分離プロセスを開発するにかかっている。種々な分野の科学者、技術者の協力による現象の解明とそれに基づくプロセスの開発が望まれる。

(京都大学工学部 佐田栄三)

1.2 リグニン利用と紙パルプ産業

木材からパルプそして紙が製られるようになってから 100~150 年の年月がたっている。その間リグニンはいわば邪魔者であり、いかにしてリグニンもしくはその影響を除去するかに技術開発の目的があった。機械パルプは木材を磨砕して木材繊維を分離するが、多量のリグニンが繊維中に残存する。この種のパルプを原料とする新聞用紙などは長期の保存に適さず強度も弱い。木材中のリグニンを溶出分離して製造する化学パルプは極めて用途が広い。反面、単離したリグニンの処分に問題がのこる。化学パルプの現実の製造技術としてサルファイト法 (SP) とクラフト法 (KP) とがある。SP は先行技術であり、ある時期までは優勢であったが、現在では KP が主流を占めている。その原因はいろいろ考えられるが、最大の要因として KP はそのプロセス構成上クローズドシステムをとらざるを得な

い、具体的にはリグニン成分を含むいわゆる黒液が濃縮燃焼されることがあげられる。この過程においてリグニンの処分問題が解決されるわけである。SP は遂にこの問題を技術的に処理できなかった。

リグニンは木材成分のうち 20~30% を占める。これはセルロースに対して半分近くに相当する。もしリグニンが木材繊維中であって、しかもセルロースなみに支障なく挙動してくれれば一番よい。この方向を指向するものとして CTMP から BCTMP が考えられている。高収率パルプの保存漂白といわれるものである。一方、単離されたリグニンが有効に利用され、極言すればセルロース以上の付加価値が期待できるなら、化学パルプとの併産も考えられる。最終的には木材成分の高度利用ということであろう。

リグニンについて系統的な研究がはじまったのは僅か半世紀以前のことであり、それがフェニルプロパン単量体の重合物であるとはっきり認識されたのは大戦終結前後という³⁾。戦後 40 年間、リグニン化学の研究は世界各所で実施され各種の知見が集積されてきた。それにもかかわらずリグニンの構造をはじめその全体像は未だはっきりしていない。ましてその利用の研究は極めて断片的である。構造研究の主たる手法にリグニンを各種の手段で分解し、その生成物を検索することがある。その知見を利用して各種フェノール類を取得する、あるいはそれら化合物を出発原料として有用物質を誘導することはその膨大な潜在生産可能性を考えあわせ企業化につながる可能性は極めて大きいだろう。しかしこれに関し工学的立場からの検討はほとんどなされていない。現在、芳香族系原料は石油系と鉄鋼業のコークス製造副産物としての石炭系がある。もし木質系のリグニンが参入するとすれば、まず経済的優位性が保証されねばならぬだろう。品質性能についても知見は乏しい。

現状ではリグニンについて特別の考慮をしなくてすむ KP プロセスがある以上、リグニンの利用あるいはウッドケミカルスなどは将来の夢としてたてまつっておけばよいのではないかというのが、この業界での大方の本音であろう。しかし日本の紙パルプ産業、あるいは経済全般をとりまく情勢は今後ますますきびしく予断を許さないものと思われる。我々は資源問題、国際競争力、エネルギー事情さらには科学技術の進歩等々による状況の変化がおこり得ることを想定し、考えられる可能性をあくまで追究しておく必要がある。

(株)日本紙パルプ研究所 浅岡 宏)

2. リグニン分離法とその可能性

2.1 成分分離過程でのリグニンの反応

木材は、その主要三成分であるセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンが細胞間あるいは細胞壁内において、化学的または物理的に強固に結びつけられたものである。従って、これらの三成分を分離して、それぞれを別々に有効利用しようとするならば、何らかの化学的処理を施さなければならない。

天然の状態でのリグニンの構造は、不明な点も残されているものの、かなり明らかにされている。しかし問題は成分分離のために施す化学的処理により、どのような構造変化をもたらすかである。分離した後の成分の利用に際して、好ましい構造変化でなければならない。

本来ならば、リグニンの利用を考えた上で、利用上好ましい構造変化をもたらしながら、成分分離を行うのが望ましい。しかしながら、現在のところ定着したリグニンの大量用途が見出されているわけではなく、成分分離とリグニンの用途開発の双方を考えながら模索していくしかないであろう。

ここでは、現在知られているいくつかの代表的成分分離反応について、成分分離過程あるいはその後に残されたリグニンの構造を見てみる。特にリグニンの縮合反応活性点に着眼して気が付いた事を述べ、今後の課題を考えてみることにする。

成分分離のためのリグニンの反応の代表的な例として、まず酸触媒によるエーテル開裂反応が挙げられる。酸触媒によるエーテル開裂反応を利用した成分分離法には、蒸煮・爆砕やオルガノソルブパルプ化などがある。酸性サルファイト法やハイドロトロピック法などでも、一部はこのような反応が起こっているであろう。蒸煮・爆砕法については、エーテル結合のホモリティックな開裂反応が提案されているが別項にゆずる。

図 1 に、エーテル開裂後にリグニン中に残される構造を示した。中間体としてのカルボニウムイオンの安定性から、当然のことながら α -エーテルが先に開裂を受ける。結果として [I] が生成する。これは非常に不安定な構造であり、他のリグニンユニットと縮合反応をするか、あるいはアリアルエーテルを経て β -エーテルの開裂後構造 [II] になる。[II] はさらに種々の反応を経て、いわゆるヒバートのケトン類を与える。これらのカルボニル化合物は、他のリグニンユニットとの酸縮合反応の活性点にもなる。

このように酸触媒によるエーテル開裂反応を用いた場合には、反応後に必ずリグニンの縮合反応活性点を

図1 酸触媒によるエーテル開裂

図2 アルカリ性下での還元的エーテル開裂

残してしまう。

もう一つの代表的成分分離反応の例として、アルカリ性下での還元的 β -エーテル開裂反応を見てみる。これは、クラフト法やアントラキノン蒸解に見られるものである。図2に示すように、反応後のリグニン中には構造[III]が残ることになる。この構造も、[IV]のようなキノンメチド構造をとり縮合反応の活性点となる。

以上の代表的な2例でも分かるように、成分分離にリグニンの分解反応を用いると、反応後に非常に活性な縮合反応点を残してしまうことが多い。反応が複雑であるために、開裂反応と縮合反応を定量的に、すなわち速度論的に扱った報告は見当たらないが、木材成分を有効利用していくための今後の課題の一つであろう。また一般的に成分分離のしにくい針葉樹材についても、このような縮合反応が問題なのか、あるいは最初の開裂反応自体が起こりにくいのか、今後の課題として考えていく必要があると思う。

(農水省森林総合研究所 細谷修二)

2.2 爆砕処理による木材成分の分離とその有効利用

世界的に森林の減少が問題になっている今日、木材資源の効率的利用法の開発は木材研究者に課せられた重要な使命である。未利用木質残渣の有効利用と紙パルプ関連分野における革新的な技術開発がますます要望されている。木材資源を効率的に利用するには化学的性質の異なる成分（セルロース、ヘミセルロース、

リグニン）の分離が不可欠であり、爆砕処理はこのウッドリファイナリーのための有効な前処理法である。ここでは爆砕処理による木材主要成分の反応と分離およびその有効利用の可能性について概説する。

1) 爆砕処理による木材主要成分の反応と分離

爆砕法とは木材を20~40 kg/cm²、200~250℃の飽和水蒸気で数分間処理した後、爆発的に圧力を解放することにより組織を破壊し、解繊または微粉碎する方法であり、いわゆる木材のポン菓子製造法である。この処理によりヘミセルロースは急速に加水分解されて低分子化し、水に可溶となり組織から溶出される⁴⁾。広葉樹の場合、主な分解物はキシロースであり、一部は脱水されてフルフラールに変換される。またヘキソースからは5-ヒドロキシメチルフルフラールが生成する。これらはフラン樹脂等の工業原料として利用法が確立されており、また抗菌作用も強く防腐剤への利用も検討されている。キシロースやキシロオリゴ糖は志水等によって蒸煮・爆砕材からの精製法やその利用法について研究されており、低カロリーの甘味料や食品添加物、医薬用としての応用が期待される⁵⁾。

リグニンはヘミセルロースに比べて反応が遅く、 α -及び β -エーテル結合が徐々に切断されて処理時間の増加とともに低分子化し、メタノールやジオキサン等の有機溶媒やアルカリ水溶液に可溶となる(図3)。こ

図3 爆砕材各成分の分画フローチャート

図4 爆砕処理におけるリグニンの反応機構

のようにして得られた爆砕リグニンの分子量は 28 kg/cm^2 -4 分処理のもので約 2,000 であり、フェノール性水酸基量は $\text{C}_6\text{-C}_3$ 当たり 0.4 と増加している。このリグニンの約 40% はエーテルに可溶の低分子フラクションであり、ここからシリングレジノール、シナップアルデヒド、コニフェリルアルデヒド、シナピールアルコール、コニフェリールアルコール、シリングアルデヒド、バニリンなどが主生成物として得られる。このことから爆砕処理によるリグニンの反応機構はアシドリシスではなく、 β -エーテル結合のホモリティックな開裂反応であり、生成したラジカルはカップリングしてレジノールやフェニルルクマランのような安定な 2 量体に転換されるか、不均化反応によってシナピールアルコールやコニフェリールアルコールとそれらのアルデヒドに変換される(図4)。もとのリグニン中にはレジノール構造はそれほど多く含まれていないが、爆砕処理によって二次的に β -O-4 構造から変化して生成するため、その収率は高く、その分離精製も比較的容易である⁶⁾。またこの化合物は生理活性を有するためにリグニンの有効利用法として将来有望である。

一方、セルロースは結晶性であり、水蒸気とは直接反応しにくく、長時間加熱しないかぎりグルコースまでに分解されるようなことはないが、非晶領域において部分的に加水分解されその分子量を低下する。その

結果、セルロース分子鎖の歪が解除され非晶部が結晶に熱再配列し、セルロースの結晶性を向上する。また高温処理によりセルロースの結晶形態が木材の Ib 型に近い不明瞭な形態から Ia 型の明瞭な結晶に変換される⁷⁾。このように爆砕処理されたセルロースは化学反応性や酵素反応性が改善され、またアルカリによるマーセル化を容易にし⁸⁾、ある条件下では爆砕セルロースはアルカリに可溶となる⁹⁾。従って木材の飼料化や酵素糖化の前処理として爆砕処理は有効であり、またセルロース誘導体の合成原料や食品添加物として爆砕セルロースは有用されるであろう。

以上のように、爆砕処理は木材中の各構成成分に対して非常に効果的に作用し、各成分を低分子化し、水及び有機溶媒による抽出によって木材構成成分を効率よく分離することができる(表1)。

2) 爆砕リグニンの有効利用

爆砕リグニンの利用に関してはまだ研究段階であるが、他の工業リグニンと比較して分離精製が容易であり、反応性が高く、有害な脱リグニン試薬等を含んでいないため種々の分野への利用が考えられる。これまでに研究された爆砕リグニンの応用について概説する。

(1) リグニンの生理活性

爆砕リグニンの有効利用について、特に興味ある研究としてその生理活性に関するものがある。Wayman

表 1 シラカンバ爆砕材の抽出物量および残存リグニン量⁴⁾

処 理 条 件		抽出物量 / 爆砕材			収率/ジオキサン抽出物			ジオキサン抽出残渣中の残存リグニン (%)
圧 力 kg/cm ²	時 間 min	水 EXW (%)	メタノール EXL (%)	ジオキサン EXD (%)	DL (%)	DWL (%)	DW (%)	
20—	1	27.9	8.5	27.1	9.6	1.6	88.8	15.1
24—	1	25.8	10.8	41.2	12.2	1.2	86.6	12.8
28—	1	29.3	13.7	47.1	19.4	1.2	78.4	12.2
28—	2	29.2	18.3	58.7	25.7	1.5	72.8	9.7
28—	4	29.4	23.7	58.1	40.1	1.9	58.0	5.0
28—	8	18.8	29.2	56.0	48.0	1.8	50.2	5.0
28—	16	22.0	26.2	54.8	44.9	1.9	53.2	2.7
未 処 理		—	—	—	—	—	—	22.3

図 5 TA 98 および TA 100 を用いた場合の2-ニトロフルオレンに対する爆砕リグニン（アルカリ抽出物）の抗変異原性

等は飼料中に爆砕リグニンとラクチュロースを混入してハムスターに与えると胆汁酸の分泌が高くなり、血液中のコレステロールが1/3に減少し、胆石もできないことを示した¹⁰⁾。また爆砕リグニンには2-ニトロフルオレンやニトロソグアニジンのような発癌剤によるサルモネラ菌の突然変異を抑制する、かなり強い抗変異原活性があり、一方、リグニン自体は毒性や変異原性がないことが確認されており、将来、抗癌剤としての利用が期待される（図5）。この活性成分としてはフェニールクマラン、レジノールのような環状化合物

が考えられるため、分解生成物とその類似化合物の抗変異原性が調べられ、*p*-ヒドロキシフェニル核をもつクマランやレジノール構造に強い活性が見いだされた¹¹⁾。

(2) リグニンからのケミカルスの単離

爆砕リグニンはその40～50%がエーテル可溶の低分子フラクションであり、主としてモノマーとダイマーから成り、容易に分解生成物を分離することが可能である。広葉樹のこのフェノール性フラクションからはd,1-シリングレジノール、d,1-エビシリングレジノール、デヒドロジコニフェリールアルコール、バニリン、シリングアルデヒド、コニフェリールアルデヒド、シナップアルデヒド、コニフェリールアルコール等が単離された（図4）⁴⁾。これらの生成物中最も多量に得られ、また最も興味がある化合物はシリングレジノールであり、これはリグニンとして広葉樹や草本類中に配糖体あるいはアグリコンとして少量存在している。最近、朝鮮ニンジンと同属の植物であるエゾウコギの根の抽出成分が強壮剤や生態防御作用増強剤として注目されているが、この活性成分中には、シリングレジノールとその配糖体が多く存在することが報告されている¹²⁾。しかしこれらの植物体中にはシリングレジノール誘導体がわずか0.02%程度含まれているのみであり、これを純粋に単離するには高度な分離技術が必要である。広葉樹の爆砕処理によってリグニン中のシリング核をもつβ-エーテル結合がホモリティックに開裂し、シリングレジノールに変換されるため、その収率は木材当たり約1%と高くなり、しかも爆砕材からのリグニンの抽出や、低分子フラクションの分別が容易であることから、シリングレジノールの精製工程は容易であり、その収率はエーテル可溶部の約10%にも及ぶ¹³⁾。シリングレジノールをこのように高

収率で得る方法は今のところ爆砕処理のみであろう。これまで、あまり有効に利用されていなかったリグニンから付加価値の高い生理活性物質への転換利用が可能となった。また爆砕処理におけるリグニンの反応機構が明らかになったことから、反応条件を制御してシナピールアルコールやコニフェリールアルコールを収率よく生成できる可能性もある。コニフェリールアルコールの γ -ベンジルエステルは勝れた香料であり、この合成原料を爆砕リグニンから得ることが期待できる。

(3) リグニン炭素繊維

爆砕リグニンの炭素繊維化に関する研究は須藤等によって行われており、繊維化のために熱に不安定なエーテル結合を取り除き、また剛直な縮合型構造を柔軟化するために水素添加分解が行われ、熱溶融法で繊維化した後、熱安定化処理される。繊維強度はピッチ系炭素繊維程度であるが、今後、高強度化や機能性の付与等の研究に期待が持たれる¹⁴⁾。

(4) リグニンからの接着剤や樹脂の製造

Glasser等はヒドロキシプロピル化した爆砕リグニンを用いて、ジイソシアネートやメラミンとの共重合を行いエンジニアリングプラスチックの製造を試みている¹⁵⁾。また小野等はフェノール化した爆砕リグニンとホルムアルデヒドとのフェノール樹脂型接着剤の合成を試みている¹⁶⁾。これらはリグニンをフェノールの代用としたものであり、強度的にはほぼ同等の接着力を示しているが、溶解性やエマルジョンの形成等に問題があり、これからの研究が期待される。

木材の総合利用に対してはリグニンの有効利用法の開発が最も重要な課題であるが、上述のような付加価値の高い用途に利用される可能性が出てきたことは、爆砕法による木材成分総合利用システムも実現に一步近づいたと言えよう。このように爆砕処理はこれからの省エネルギー、省資源時代に適合した木材前処理法であり、この早期実用化が期待される。

(京都大学木材研究所 棚橋光彦)

3. リグニンの分解

3.1 化学的分解

リグニンを化学的に分解してその生成物を有効利用しようとする試みは古くから行われており、総説も幾つか出ている^{17),18)}。

リグニンの分解反応は本来、その化学構造の研究あるいはパルプ製造過程での反応の研究とともに確立されてきたため、リグニン利用の観点からの効率的な方法は必ずしも多くはない。従って、ほとんどの場合、経済的に有利なプロセスの開発に至っていないのが現

状である。

その理由はリグニンが芳香族系のポリマーであるために、分解生成物の多くは石油製品と競合することが多く、また生成物が多岐にわたるため原料リグニンの違いにより組成の変化が大きいことであろう。

さらに工業原料としてのリグニンは大量に入手できることが条件であるが、その対象をクラフトパルプ化廃液中のリグニンに求めた場合、必ずしも利用可能な原料とは言えない。このように供給される原料が特定されていない点は、リグニン分解物利用の弱点であろう。

これらの問題点を踏まえた上で、現時点で将来工業化の可能性のありそうな分解方法のうち、特に新しい研究成果が得られているものを概説する。

1) 水素化分解

リグニン水素化分解の目的は単環フェノール類の製造にある。

これまでに幾つかのプロセスが提案されパイロットスケールの研究まで至っているが、結局のところ、化石資源からのフェノール類生産と比べて経済的利点が認められないため実用化されていない。

これまでに開発された主なプロセスとしては、有名な野口プロセス¹⁹⁾、Crown Zellerbach社の改良野口プロセス²⁰⁾、HRI (Hydrocarbon REsearch Inc.)社のLignolプロセス²¹⁾などがあげられる。これらはいずれもリグノスルホン酸、KPリグニンを原料としている。化学的分解に限らず、リグニン分解物の利用は原料リグニンの大量供給が可能で、反応性が高いことが必要で、これらの条件を満たす成分分離法との繋がりを求めにくい分解法は現実的でないと言える。

近年、研究開発が盛んに行われるようになったオルガノソルパルプ化法は、上記の観点からパルプ化廃液中のリグニンを化学的に利用しようとするプロセスである。ソルポリシスパルプ化法もその一つで、廃液中のリグニンを水素化分解または熱分解して得られるフェノール類の利用を目指している²²⁾。

表2, 3にこれらの主要プロセスの特徴を示した。それぞれに用いられる原料リグニン、触媒は異なるが、モノフェノール収率はリグニン原料当り30~40%に収束している。またフェノール、クレゾールが主成分であるが分解物はかなり広範囲に渡っている。

水素化分解の場合、リグニンに特徴的な分解物(グアイアコール、シリンゴール系化合物)を高収率で得られる条件を探ることが必要であろう。

2) 酸化分解

酸化分解物の場合、副生成物の利用(変性リグニン

表 2 リグニンの水素化分解

プロセス	原 料	触 媒	溶 媒	水素化条件	生成物 (収率%)
野口プロセス (野口研)	脱スルホン リグニン	Fe-S -Cu-Sn	リグニントール	440°C, 130 atm 2 hr	モノフェノール+中性油 (30%)
改良野口 プロセス (クラウンゼラバック)	同 上	同 上	フェノール+ リグニントール (1:6.4)	450°C, 170 atm 15 min	モノフェノール(21%) 中性油(9%)
Lignol プロセス (HRI)	KP リグニン	20% Fe/アル ミナ	リグニントール	440°C, 70 atm 流通式	フェノール類溜分(38%) 中性油(8%)
ソルボリシス プロセス	ソルボリシス リグニン	硫化鉄	シクロヘキサ ノール	450°C, 100 atm 5 hr	モノフェノール(33%) モノマー合計(50%)

表 3 モノフェノールの組成比*)

構 成 成 分	プ ロ セ ス		
	改良 野口	Lignol	ソルボリシス
フェノール	14.2	7.8	29.8
<i>o</i> -クレゾール	19.0	6.0	37.6
<i>m</i> , <i>p</i> -クレゾール	28.6	24.9	14.2
2,4-キシレノール	6.2	8.9	—
<i>o</i> -エチルフェール	4.8	—	9.2
<i>p</i> -エチルフェノール	15.7	28.8	(含 <i>o</i> , <i>m</i>)
<i>p</i> -プロピルフェノール	9.5	23.6	9.2
その他のフェノール類	2.0	(含 <i>o</i> , <i>m</i>)	

*) モノフェノール総収量に対する重量%

スルホン酸塩)を除いては市場規模の小さいファインケミカルスとしての利用である。従ってリグニン利用の中心にはなり得ていない。

現在のところ、工業的利用の中心はやはりリグノスルホン酸からバニリン製造である。SP 廃液中のリグニンをアルカリ雰囲気下で酸化分解して製造する(収率数%~10 数%)が、限外濾過により廃液中のリグニン含量を高める²³⁾、アルカリ添加の代りに酸化白液を用いる²⁴⁾、またはアントラキノンのような酸化剤存在下で酸化する²⁵⁾などにより収率が高まる。

バニリンは香料としての利用のほかに、メチルドーパ、ドーパなどの医薬品の中間体としても用いられている。広葉樹リグニンから得られるシリングアルデヒドは、各種の医薬品中間体として注目されているトリメトキシベンズアルデヒドの原料となる。合成経路が短い点はリグニンを原料とするメリットがある²⁶⁾と言えるが、最近、電解酸化法によって*p*-クレゾールからトリメトキシベンズアルデヒドを高収率で合成する方法が実用化されつつあり²⁷⁾、これが医薬品としての

利用に止まるのならば、将来的にリグニン利用としての可能性がこの分野で広がるとは考えにくい。

3) 核置換反応によるカテコールの生成

以上はすでに工業化またはパイロットスケールの製造プロセスに到達している例であるが、基礎的研究の段階とは言え、中間体として有用な化合物であるカテコールの製造に関する研究も注目される。

リグニンからカテコールを製造する研究としては、古くは Grangaad²⁸⁾、Nimz²⁹⁾の研究があるが、近年では阿部、船岡によって精力的に研究されている³⁰⁾。この方法は三フッ化ホウ素を触媒としてリグニンにフェノールを反応させ核置換、脱メチル化反応によりカテコールを高収率で生成するものである。

カテコール生成に至る分解反応機構はリグニン側鎖へのフェノール化、フェノールとの核置換によるグアイアコールの生成、そしてその脱メチル化によるカテコール生成と考えられている³¹⁾³²⁾。

この方法の特徴はフェノールの結合によりリグニンにジフェニルメタン構造が形成されれば、比較的高収率で単一物質が製造できる点である。リグニン利用の一つとして潜在的な可能性がある。

4) ま と め

化学的分解に限らず、リグニン分解物の利用は原料リグニンに何を用いるかが重要であり、成分分離法との繋がりを持たせることで現実性が増すと考えられる。

一般にリグニンからの生成物はかなり複雑多岐である。石油資源と抗して行くためには、単純なフェノール類を効率よく製造することも一つの考え方ではあるが、やはりリグニンに特徴的な生成物の収率を向上させることが、現在の困難な状況を打開する道であろう。

技術的には反応性の高いリグニンの分離条件の検討と、リグニン原料に合った触媒の開発が課題となろう。

(日本紙パルプ研究所 荒木 廣)

3.2 熱的分解

リグニンの構造単位としては3種類が考えられるが、フェニル・プロパン構造と総称されている。石炭がベンゼン核の多数が縮合した複雑な構造をしているのに対し、リグニンはこのフェニル・プロパン構造がエーテル結合 (C-O)、C-C 結合で繋がっている。熱分解、水素化分解などを考える上でこの差に留意する必要がある。本項は熱的分解の側面からリグニンの有効利用を考察することを目的としているので、熱分解生成物の収率と反応条件の関係及び速度論に関する知見をまとめてみる。

リグニンの熱分解による生成物はチャー、タール、ガスであるが、それらの相対量は主に昇温速度と最終到達温度に支配される³³⁾。一般に分解速度が遅い場合には主生成物はチャーであり、分解速度が速くなるほど液状成分及びガスの収率が増大する。リグニン転換プロセスを経済的に成り立たせるためにはリグニンを価値の低い燃料にするのではなく、ベンゼン、フェノール類といった中間化成品に転換する必要がある^{34),35)}。有効利用の観点からは、これらの中間化成品の収率の高い熱分解条件を明らかにすることが重要であるが、熱分解過程は燃焼、水素化分解、ガス化、液化といった他の転換過程の初期段階でもあるからこの過程を解明することは重要である。

Iatridis と Gavalas³⁶⁾ はクラフトリグニンの熱分解を試料捕捉法 (Captive sample technique) を用いて 400~700℃ で 10~120 s 間行った。関与する反応の数が多く、反応機構及び速度パラメータの値がはっきりしないから、速度論的記述はメタン以外は行われていない。メタンの生成はメタンの累積体積を V とすると、つぎの1次反応速度式で表すことができた。

$$dv/dt = k (V^* - V) \quad \dots\dots(1)$$

ここで、 V^* は熱分解温度で生成し得るメタンの全量、 k は速度定数、 t は時間である。彼らは分解生成物の収率を 500~650℃ のいくつかの温度で得ているが、反応時間 30 s の結果を示せば図 6 のようである。単環フェノールの収率は温度と共に増大するが、650℃ 以上ではほとんど増大せず最大 3.5% となった。

McDermott と Klein³⁷⁾ はリグニンのモデル化合物の分解の反応経路及び速度論を基に、モンテカルロ法を用いてリグニン分解の数学的モデルを組立てた。

Avni ら³⁸⁾ は 7 種類のリグニンを真空急速分解 (300~1,300℃) 及び常圧定速昇温、急速熱分解 (30℃/min, 150~900℃) を行った。分解生成物の量はリグニンの種類により異なるが、生成速度は種類にはあまり影響されないことが分った (石炭の熱分解の場合にも

図 6 リグニン分解生成物の収率と温度の関係 (反応時間 30 s)³⁶⁾

図 7 Iotech リグニンの急速熱分解によるタール及びチャーの収率と最終到達温度の関係³⁸⁾

炭種、品位には鈍感である³⁹⁾ことが報告されている)。彼らは石炭の熱分解モデルを基に、リグニン熱分解のシミュレーションモデルを与えている。各成分の生成速度は1次反応に従うとされており、速度定数中の頻度因子と活性化エネルギーが決定されている。図 7 には一例として急速熱分解時のタール及びチャーの収率と分解温度の関係を示す。図中の実線はシミュレーション結果を示すが、実験点との一致は良好であ

る。

Nunn ら⁴⁰⁾ は 34 kPa の He 雰囲気中、600~1,400 K の温度範囲で昇温速度 1,000 K/s においてリグニンの熱分解を研究した。800 K 以上ではタールが主分解生成物であり、その収率は 900 K で最大 53 wt% を示した後、さらに温度が上昇すると若干減少し、1,150 K では 47 wt% となった。950 K 以上ではタールが分解し、ガス状成分の収率が增大する。また 800 K を超えると CO がガス状成分のかなりの割合を占め、1,440 K では 19 wt% に達する。タールを除いた主生成物の総合的な生成速度は 1 次反応速度式によって表わされる。

最近、佐田⁴¹⁾ は窒素気流中及び溶融塩中で最終到達温度 400~700°C においてリグニンの熱分解を調べた。窒素気流中、昇温速度 400°C/min、1,000°C/min 及び NaCl-KCl 系溶融塩という順序で液状生成物は単純化され、クレゾール類が主に生成してくる。KCl-ZnCl₂ 系溶融塩ではフェノール類の収率も増加する傾向が見られた。

(京都大学工学部 熊沢英博)

3.3 生 分 解

1975 年に Eriksson 等⁴²⁾ がセルラーゼを欠損した白色腐朽菌 (*Sporotrichum pulverulentum*) の変異株を作出し、バイオパルピングを試行して以来、リグニンの微生物分解の研究は飛躍的に進展した。その間、(1) リグニン分解酵素の発見⁴³⁾⁴⁴⁾、(2) リグニナーゼ(ペルオキシダーゼの一種)の単離と同定、(3) 一電子酸化(ラジカル)機構の解明、(4) 酵素の大量生産法の開発、(5) リグニナーゼ遺伝子のクローニング、および(6) バイオミメティックリグニン分解法の開発へと研究が展開されてきた。しかしこの分野のバイオテクノロジーは長期的展望に立っての話であり、短期的な見通しではまだ産業的に役立つ技術は開発されていないのが現状である。

本項では関係分野の動向と問題点、特に(1)リグニン分解菌と腐朽材リグニンの特徴、(2)リグニン分解酵素系、(3)リグニナーゼによる一電子酸化理論などについて要約した。詳細は最近の総説等を参照されたい⁴²⁻⁵³⁾。

1) リグニン分解菌と腐朽リグニンの特徴

リグニンに作用する主な微生物はシイタケ、エノキタケ等の担子菌(キノコ)類に属する白色腐朽菌である。これらは木材中のリグニンを分解するとき、同時に多糖類をも分解する。これに反し褐色腐朽菌は主に多糖類を分解し、リグニンは部分分解するに過ぎない。担子菌類に属さない軟腐朽菌は多糖類を好むが、リグニンを前二者の中程度に分解する。しかし、土壤細菌

等のバクテリアのリグニン分解力は微小とされている。

現在最も注目を集めているリグニン分解菌は白色腐朽菌の *Phanerochaete chrysosporium* (旧名 *S. pulverulentum*) である。本菌は C, N, および S 栄養素の欠乏下でリグニン分解を開始する。最近、バイオテクノロジーの手法によってリグニナーゼの大量生産が可能となった。

白色腐朽リグニンは Chen 等によって解明され、次のような特徴をもつ。(1) 広葉樹材リグニンの方が針葉樹材リグニンよりも分解され易く、グアイアシルリグニンよりもシリンギルリグニンの方が分解され易い。(2) 腐朽材リグニンの低分子フラクションは C_a=O を含み、芳香族と脂肪族カルボン酸に富む。(3) ①β-O-4 結合の開裂、②側鎖 C_α-C_β 結合の開裂、③C_β-C_γ 結合の開裂、④芳香核の開裂、⑤C_α-C₁ 結合の開裂、⑥メトキシル基の減少等を示す特徴をもつ。興味あることに、芳香族カルボン酸が還元されたベンジルアルコール基も検出され、5-5' 縮合構造は意外に増加していない。

2) リグニン分解酵素系

高分子リグニンに作用する酵素系としてリグニナーゼ、Mn 依存性ペルオキシダーゼおよびラッカーゼが知られている。前二者はプロトポルフィリンを活性中心にもち、H₂O₂ を還元し、二電子欠損型のオキセノイド活性種(複合体 I)を生成する。この活性種がリグニンあるいは Mn(II)を一電子酸化する。H₂O₂ 供給系として、①グルコース-1 および-2 オキシダーゼ、②脂肪酸 CoA 酸化酵素、③メタノール酸化酵素、④ NAD(P)H ペルオキシダーゼ、⑤グリオキザール酸化酵素が知られている。

ラッカーゼは O₂ を利用してフェノールを酸化する銅含有のフェノール酸化酵素である。非フェノール性基質には作用できないことがリグニナーゼと異なる点である。

現在、リグニナーゼ活性は市販のベラトリルアルコールを酸化し、生成するベラトリルアルデヒドを 310 nm の UV 吸収増加によって測定されている。因みにこの化合物は白色腐朽菌の二次代謝物でもある。

3) リグニナーゼによる一電子酸化理論

1985 年、日、米、英、三国からリグニナーゼによって触媒される C_α-C_β 結合開裂とそれに伴う分子状酸素の導入反応を説明する一電子酸化理論が提案された。図 8⁵⁴⁾ に示すように初発反応として β-1 リグニンモデル基質はオキセノイド(原子状酸素型)複合体(Fe^V=O)によって一電子酸化を受け、A 環または B 環に局在するカチオンラジカル中間体を生成する。図示するメカニズムによって C_α-C_β 開裂後、芳香族アル

図 8 β -1 モデル基質(1)の酵素的(b)及びバイオミメティック(a)一電子酸化機構⁵⁴⁾

デヒド(2)とオキシゲネーション後生成したフェニルグリコール体(3)が生成する経路が理解できる。

ペラトリルアルコールや β -O-4型基質のユニークな「直接的」な開環反応や β -エーテル結合の開裂等も一電子酸化機構によって説明される⁵²⁾。

最近, Mn(II) ペルオキシダーゼによって生成する Mn(III) はチオール基の存在下で β -エーテル結合を開裂するが, C α -C β 開裂をしないという新知見が報告された。リグニン分解と関連し, Mnの役割も解明されつつある。

4) 今後の展望と問題点

上記のように, リグニンの特徴を生かした「リグニン化学工業」がないためか, 腐朽材リグニンの利用の研究はほとんどなく, 紙パルプ工業と連繫したリグニン生分解の基礎研究が中心である。

今後とも紙パ産業と関連し, 微生物触媒を活用した省エネルギー, 無公害の技術を開発するための脱リグニン, パルプ漂白および排水処理と浄化の研究が重要であるが, 次の問題点を長期的展望に立ち, 異なった角度からの総合的なアプローチが切望される。

①新しいリグニン分解菌の探索と遺伝子工学の応用。

リグニンだけを食べて生育する菌株を選抜または作

出する。最近, 西田等⁵³⁾は高活性, 高選択的リグニン分解菌 IZU を林地から単離しており注目値する。

②リグニナーゼを用いた試験管内反応だけでは, リグニンを完全分解できず, むしろ高分子化するが, 自然界の生体反応場(木材中)では, リグニンは再重合しないか, しても容易に分解されているようであり, 脱重合ファクターの実体を解明することが重要である。従来, セロビオースキノン酸化還元酵素が重合阻止力があると考えられてきたが, 最近の研究では否定されつつある。

③微生物および酵素分解を受けた残留リグニンの化学構造ならびに物性に関する研究。

腐朽材リグニンは森林土壌の肥沃化に寄与しているが, リグニン化学の立場からのアプローチが望まれる。森林保護と砂漠化防止に大量のリグニンが活用されるような新しい用途開発を考案することが必要である。

④生体反応に学ぶ新しい触媒システムの開発。

ハードなパルプ工業に微生物や酵素のソフトな技術を融合させることは短期的には難しいので, 生体触媒系を模倣する合理的なバイオミメティックシステム系を研究することが重要である。例えば, リグニンの分解に H₂O₂ が必要であることは不都合であり, O₂ を活

用するシステムに変換する方法もしくは、ビタミン B₁₂ 酵素のように O₂ も H₂O₂ を使わないで C-C 結合の組み換えや OH 基の 1,2-シフトを触媒している事実は注目に値する。すなわち主要な β -O-4 構造は C α -または C γ -位の OH 基が C β -位に移動すれば C β -位はヘミケタール構造となり、容易に元のエーテル結合は開裂する。逆に、C β のアリル基が C α または C γ 位に転移しても、難分解性エーテル結合は開裂する。

最近、筆者等はリグニナーゼのモデルとして新しいバイオミメティック触媒 (Mn/過酢酸) 系を開発することに成功し、KP の無塩素漂白にも応用できることを実証した⁵⁵⁾。現在、紙パ研との共同開発研究として進展していることを付記する。

自然界では植物はポルフィリンを使ってリグニンをラジカル重合し、菌類はポルフィリンを使ってリグニンを分解している。実に合理的なリグニンの生合成と生分解の循環系が想像される。今後ますます、森林資源と環境に調和した技術開発研究が重要となることを確信する。(京都大学木材研究所 島田幹夫)

4. 分解物利用の可能性

4.1 はじめに

リグニンはフェニルプロパンを主とするランダムポリマーであり、多くの研究者が種々のモデル構造を提案しているが⁵⁶⁻⁵⁹⁾、いずれも完全なものではないと言われている。またリグニンの利用方法としては、①紙にすきこんでしまう、②燃料として燃やす、③高分子のまま (少し改質して) 利用する、④低分子に分解して利用する、という 4 つの方向が考えられる。

日本のパルプ生産高は表 4⁶⁰⁾ のとおりで約一千万 t である。GP, RGP, TMP, SCP はリグニンをパル

表 4 日本のパルプ生産高 (昭和 62 年)⁶⁰⁾

種 類	生 産 高	割 合
クラフト	7,384,773 t	75.9%
製		
紙		
用		
パ		
ル		
プ		
その他	15,939	0.2
溶解パルプ	175,272	1.8
合 計	9,732,735	100.0

表 5 リグニン製品用途別需要量⁶¹⁾
(昭和 61 年度推定値)

用 途	需要量 (t/Y)*
コンクリート混和剤	100,000
肥料用造粒剤	16,000
染料用分散剤	15,000
鉱業用粘結剤	14,000
農薬用添加剤	4,000
窯業用添加剤	4,000
その他	13,000
合 計	166,000

*50%濃縮液換算

プの中に混ぜる方向での利用であり、KP は燃料としての利用である。SP リグニンの一部は③④の方向で利用されているが、パルプとしては KP におされぎみで生産量は年々下降している。表 5⁶¹⁾ に日本のリグニンの利用について示した。これは殆どが SP リグニンで不足分は輸入している。取りだされるリグニンの形態の相違から、KP リグニンで SP リグニンを代替するということとは行われていない。ここでは KP リグニンの利用という面から考えてみたい。かなり乱暴な推論もあるかと思うが御容赦願いたい。

4.2 リグニンの価格

表 4 に示した通り KP の割合は圧倒的であり、生産されるパルプの約半分がリグニンと考えられるので、年間 360 万 t のリグニンが KP プロセスで燃やされている勘定になる。構造の種々のモデルから分かる通りリグニンはそれなりの化学構造を持っているので何とかそれを生かせないかというのが、積年のテーマである。

図 9 に標準的な KP プロセスの簡略化したフローを示した。LKP 1 t (AD) 生産するために 3.2 t の L 材チップを使用する。チップ中の固形分は 1,930 kg、その内パルプとして 900 kg、パルプに付着して次工程にもちだされる固形分が 19 kg であり、残り 1,011 kg は回収ボイラーに送られて熱源として利用されている。そのうち利用可能なリグニンは 400 kg と仮定して話しを進める。回収ボイラーでは電力および低圧蒸気を生産しているが、蒸解・洗浄等系内で消費するほかに、他の工程に余剰の電力・蒸気を供給している。それらを金額に換算して議論を進める。当然のことながら価格には変動があり、また蒸気、電力単価は各工場で独自に計算しているが、大体妥当な数値を当てはめてみ

図 9 クラフトプロセスのフローバランス (パルプ 1 ADt 当たり)

表 6 リグニンの価格試算

①余剰の蒸気・電力相当のリグニンを利用する場合

	単位当りの 熱量	単 価	余 剰 分	換算熱量	金 額
電 力	860 kcal/kWh	¥ 16/kwh	165 kwh	141,900 kcal	¥ 2,640
蒸 気	670 kcal/kg	¥ 10/kg	1,220 kg	817,400 kcal	¥ 12,200
合 計				959,300 kcal	¥ 14,840

$$959,300 \text{ kcal} \div 6,900 \text{ kcal/kg} = 139.0 \text{ kg}$$

$$¥ 14,840 \div 139.0 \text{ kg} = ¥ 106.8/\text{kg}$$

②リグニンを全量ぬきだし、重油を補う場合

$$(400 \text{ kg} - 139 \text{ kg}) \times 6,900 \text{ kcal/kg} \div 9,900 \text{ kcal/L} = 181.9 \text{ L}$$

$$181.9 \text{ L} \times ¥ 48/\text{L} = ¥ 8,731$$

$$(¥ 8,731 + ¥ 14,840) / 400 \text{ kg} = ¥ 58.9/\text{kg}$$

③リグニンを熱量をもとに重油に換算した場合

$$6,900 \text{ kcal/kg} \div 9,900 \text{ kcal/L} = 0.697 \text{ L/kg}$$

$$¥ 48/\text{L} \times 0.697 \text{ L/kg} = ¥ 33.5/\text{kg}$$

た。低圧蒸気・電力・リグニン・重油を熱量に換算すると、それぞれ、670 kcal/kg, 860 kcal/kwh, 6,900 kcal/kg, 9,900 kcal/L となる。リグニンの利用に当たり、リグニンの価値がどの程度かを熱量を共通の尺度にした計算例を表6に示した。どのような利用の仕方をするかでリグニンの価格が異なる。KPプロセスに組み込んだほうがリグニンの価値が高くなるが、これは翻って言えばKPプロセスがそれだけ完成されたプロセスであることを示している。

4.3 量の持つ意味

リグニンからフェノール類を生産することを考えてみる。Nimzのモデル⁵⁶⁾をもとに、ベンゼン環部分が総てフェノール (C_6H_5OH) になると仮定すると、

$$(25.5 \times C_6H_5OH) / (C_{279.1}H_{301.4}O_{98}) = 0.4593$$

となり、1 kg のリグニンから約 460 g のフェノールがとれる。実際、Lignol 法²⁰⁾⁶²⁾ というプロセスが実験されており、これによるとフェノール類は混合物として 37.5% 生成する。フェノール類の生産高と価格を表7⁶³⁾に示した。現在、フェノールはベンゼンの酸化または石油ピッチの熱分解で得られている (タール酸)。Lignol 法を改良して、全部純粋なフェノールになったとすると 1 kg のリグニンから 0.46 kg のフェノールがとれる。フェノールの価格を 220 円/kg とすると、1 kg のリグニンから 101 円相当の製品が得られることになるが、リグニンの抜き取り、分解のコストを考えると一部のみの利用 (表6①) では引き合わない。リグニンを総てフェノールの生産に振り向けると仮定する (表6②)。KP プラントはだいたい 500t/日=60 万 t/年であり、リグニンの産出量は 30 万 t/年となり、一つのプラントだけで年間 13 万 t (30 万 t×0.46) のフェノールができる。昭和 62 年度の日本のフェノールの生産量は約 30 万 t であり生産過剰は明らかである。

一方、フェノールまで分解してしまったら、植物材料という特徴がなくなるという議論もある。表8⁶³⁾に

表7 フェノール類の生産量と価格⁶³⁾

	生産量 (昭和 62 年)	価格 (昭和 63 年)
フェノール	307,773 t	¥190~250/kg
<i>o</i> -クレゾール	1,713	
<i>m</i> -クレゾール	4,587	¥430~480
<i>p</i> -クレゾール(80%)	7,362	¥800~850
キシレノール酸 (タール系)	1,498	¥250~260
ベンゼン	2,417,662	¥82~87

表8 メトキシル基を持つ化合物の生産量⁶³⁾
(昭和 62 年)と価格(昭和 63 年 7 月)

化合物	価格/製法	需要量/用途
グアヤコール	¥1,500/kg カテコールのメチル化	650 t (300 t 輸出) 香料 医薬品原料
バニリン	¥6,500~7,000/kg 植物から抽出 ¥3,300~3,500/kg リグニンの分解	香料 医薬品原料 470 t
エチルバニリン	¥5,500~6,000/kg シュウ酸から合成	香料
オイゲノール	¥3,700~3,900/kg 植物から抽出	145 t 香料 医薬品原料
イソオイゲノール	¥4,100~4,600/kg 植物から抽出	10 t 香料
アニスアルデヒド	¥3,000~3,500/kg アネトールの酸化 <i>p</i> -クレアゾールから合成	100 t 香料 医薬品原料
アネトール	¥3,000~4,000/kg 植物から抽出	10 t 香料 医薬品原料

メトキシル基をもった化合物の生産量と価格を示した。メトキシル基をもたないフェノール類に比べて 1 桁高価格であるが需要量は少ない。たとえば、バニリンは SP リグニンから 10~15% の収率で得られる。SP の生産高は 28,000 t であり、リグニン産出量は 14,000 t として、10% の収率でバニリンが得られるとすると、1,400 t 生産可能である。ところがバニリンの需要量は 500 t ほどであり、KP リグニンからバニリンをつくる有力な手段を考えたとしても、大量のリグニンを捌けそうにはない。

4.4 エンジニアリングプラスチックをめざして

香料や医薬品原料を目標とする限りは市場規模からの制約を受ける。市場規模の大きなものでは汎用プラスチックということになるが、価格の面で難点がある。そこで、もうすこし高機能性のエンジニアリングプラスチックに目を向けてみる。五大エンブラの一つにポリオキシフェニレン (別名ポリフェニレンオキシド: PPO) があり、これは 2,6-キシレノールを酸化重合して合成され、耐熱性、寸法安定性にすぐれ、これ

図 10 ポリオキシフェニレンの合成

からも需要の伸びが期待される。欠点は成型性が悪く、耐熱性を犠牲にしてポリスチレンと混合して（約1：1）変性PPOとして使用されている。OA機器、自動車、電気・電子部品の需要が多く、これらの分野は今後とも発展することが確実であり、従ってPPOの需要も年10%程度の増加が見込まれている。昭和60年度の使用量は45,000tであったが、日本における現在の生産能力はPPOで85,000tといわれている⁶⁴。変性PPOの価格は650～1,000円/kgで、ポリスチレンが250～300円/kgなのでPPO単独では1,500円/kg位だと思われる。

PPOがエンジニアリングプラスチックとしての地位を獲得するまでに、2,6-キシレノール以外のフェノール類についても多くの研究がなされた。2,6-位に置換基を持つフェノールであればPPOと同系統のポリマーを合成することができて、だいたい似通った性質を持つ。また4位が未置換のフェノールであれば、やはり同系統のポリマーが合成できる（図10）。シリングールからもポリオキシフェニレンが合成されており、TgはPPOと比較すると約35℃下回わるが、それでも150℃以上であり⁶⁵、耐熱性としては十分である。さらに成型性などは若干良いと思われる。今までシリングールにはあまり注意が向けられていないが、その原因はシリングールが原料としては手に入れにくかったためと思われる。また若干の研究結果からは、特に注目すべき性質も見出されていないせいでもある。しかしながら、シリングールから誘導したポリオキシフェニレンはある程度の価格で供給できるならば、機能の面では十分にPPOに対抗できるポリマーだと考えられる⁶⁶。

Nimzのモデル⁵⁶）をもとに、シリングル核は総てシ

リングールになり、グアヤシル核は総てグアヤコールになるとすると、1kgのリグニンから約310gのシリングールがとれ、また約350gのグアヤコールがとれる。グアヤコールはそのままではポリオキシフェニレン型のポリマーにはならないが、オルト位に置換基を導入することにより可能である。酸化重合の収率を90%まで向上可能だとすれば、そしてポリオキシフェニレンの価格を1,500円/kgと見積るとリグニン1kgから400円相当のポリオキシフェニレンができる。60万t/年のプラントで余剰リグニンが8万t（＝600,000t×0.139＝83,400t）でるとして、約2万t（83,400×0.313×0.9＝23,493：約350億円）のポリオキシフェニレンを生産することになる。

4.5 おわりに

リグニンをkg当たりいくらに評価するかは、はじめに述べたように使用量の関数になると思われる。できるだけ多量のリグニンを利用し、不足する熱量は重油で補うほうが経済的に有利である。高付加価値製品といっても、市場規模は無視しえない。リグニンを抜き出して、別の製品にする際の分離・合成のエネルギーをどう見積るかについての検討もしていないが、この程度の価格と市場を持つ製品をめざす必要がある。

（日本紙パルプ研究所 重本匡史）

引用文献

- 1) 小宮山 宏、平塚茂雄（編）：化学工学，49，756（1985）
- 2) Sakakibara, A. : Wood Science & Technology, 14, 89（1980）
- 3) 近藤民雄：「リグニンの化学」（中野準三編，ユニ広報），p.7（1979）

- 4) Tanahashi, M. ; Tamabuchi, K. ; Goto, T. ; Aoki, T. ; Karina, M. ; Higuchi, T. : Wood Research, 75, 1 (1988)
- 5) 志水一允 : 紙パ技協誌, 42, 1114(1988)
- 6) Tanahashi, M. ; Karina, M. ; Tamabuchi, K. ; Higuchi, T. : Mokuzai Gakkaishi, 35, 135 (1989)
- 7) Tanahashi, M. ; Goto, T. ; Horii, F. ; Hirai, A. ; Higuchi, T. : Mokuzai Gakkaishi, to be published.
- 8) Lonikar, S. V. ; Shiraishi, N. ; Yokota, T. ; Tanahashi, M. ; Higuchi, T. : J. Wood Chem. Technol., 4, 483 (1984)
- 9) Okajima, K. ; Kamide, K. : abstracts of CELLUCON 88 JAPAN, p.18 (1988)
- 10) Rotsein, O. D. ; Key, R. M. ; Wayman, M. ; Strasberg, S. M. : Gastroenterology, 81, 1098 (1981)
- 11) 矢澤 到, 野澤美津子, 柿島 博, 西島 靖, 棚橋光彦, 樋口隆昌 : 第31回リグニン討論会(京都)講演要旨集, p.141 (1986)
- 12) Brekhman, I. I. ; Dardymov, I. V. : Lloyia, 32, 46 (1969)
- 13) Tanahashi, M. ; Karina, M. ; Higuchi, T. : Mokuzai Gakkaishi, to be published.
- 14) Sudo, K. ; Shimizu, K. : Fourth ISWPC, Vol 1, 101 (1987)
- 15) 小野弘邦, 須藤賢一, 唐沢仁志, 桃 折 : 第32回リグニン討論会(福岡)講演要旨集, p.147(1987)
- 16) Newman, W. H. ; Glasser, W. G. : Holzfor-schung, 39, 345 (1985)
- 17) 榊原 彰 : 「ウッドケミカルの先端技術と展望」, (シーエムシー), p.182 (1983)
- 18) 山田雅稔, 岡部次郎, 秦 邦男 ; 「木材の化学」(中野準三編, ユニ広報), p.347 (1978)
- 19) 大島ら : 野口研技報, 14号, 26 (1966)
- 20) Goheen, D. G. : "Advanced in Chemistry Series (ACS)", 59, p.205 (1966)
- 21) Hellwig, K. C. ; Alpert, S. B ; Johnson, C. A. ; Schuman, S. C. : "Production of Phenols from Lignin", Tappi Annual Meeting, N.Y. (1969)
- 22) 可知省吾, 土屋 寛 : 紙パ技協誌, 投稿中
- 23) 日本公開特許公報 特開 昭 51-12388
- 24) 日本公開特許公報 特開 昭 52-134147
- 25) 日本公開特許公報 特開 昭 55-35999
- 26) 日本公開特許公報 特開 昭 48-56637
- 27) 現代化学 : 4月号, p.12 (1985)
- 28) Grangaad, H. : Tappi, 44, 433 (1961)
- 29) Nimz, H. and Das, K. : Chem. Ber., 104, 2359 (1971)
- 30) 日本公開特許公報 特開 昭 50-30748
- 31) 船岡正光, 阿部 勲, 木材誌 : 28, 255 (1982)
- 32) 阿部 勲, 船岡正光 : 昭和 60 年度科学研究費補助金(特定研究)研究成果報告書
- 33) Probst, R. F. ; R. E. Hicks : "Synthetic Fuels", Chapter 8, McGraw-Hill (1982)
- 34) Goldstein, I. S. : J. Polym. Sci. (Appl. Polym. Symp.), 28, 259 (1975)
- 35) Drew, S. W. ; Kadam, K. L. ; Shoemaker, S. P. ; Glasser, W. G. ; Hill, P. : AIChE Symp. Ser. No. 181, 74, 21 (1978)
- 36) Iatridis, B. ; Gavalas, G. R. : Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 18, 127 (1979)
- 37) McDermott, J. B. ; Klein, M. T. : Chem. Eng. Sci., 41, 1053 (1986)
- 38) Avni, E. ; Coughlin, R. W. ; Solomon, P. R. ; King, H. H. : Fuel, 64, 1495 (1985)
- 39) Suuberg, E. M. ; Peters, W. A. ; Howard, J. B. : Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17, 37 (1978)
- 40) Nunn, T. R. ; Howard, J. B. ; Longwell, J. P. ; Peters, W. A. : Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 844 (1985)
- 41) 佐田栄三 : 未発表
- 42) Ander, P. ; Eriksson, K. E. : Svensk Papperstidn., 78, 643 (1975)
- 43) Tien, M. ; Kirk, T. K. : Science, 221, 661 (1983)
- 44) Glenn, J. K. ; Morgan, M. A. ; Mayfield, M. B. ; Kuwahara, M. ; Gold, M. H. : Biochem. Biophys. Res. Commun., 114, 1077 (1983)
- 45) Shimada, M. ; Habe, T. ; Umezawa, T. ; Higuchi, T. ; Okamoto, T. : Biochem. Biophys. Res. Commun., 122, 1247 (1984)
- 46) Higuchi, T. : Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components, Academic Press, New York (1985)
- 47) Buswell, J. A. ; Odier, E. : CRC Critical Reviews in Biotechnology, 6, 1 (1987)
- 48) Kirk, T. K. ; Farrell, R. L. : Ann. Rev. Microbiol., 41, 465 (1987)
- 49) Odier, E. : Lignin enzymic and microbial degradation, INRA Publications (1987)
- 50) 桑原正章 : 木材誌, 32, 567 (1986)

- 51) 諸星紀幸：紙パ技協誌, 41, 119 (1987)
 52) Umezawa, T.: Wood Research, No.75, 21 (1988)
 53) Nishida, T.; Kashino, Y.; Katayama, Y.; Mimura, A.; Takahara, Y.: 木材誌 35, 144 (1989)
 54) Shimada, M.; Habe, T.; Higuchi, T.; Okamoto, T.; Panijpan, B.: Holzforschung, 41(5) 277 (1987)
 55) 島田幹夫, 樋口隆昌：第 39 回日本木材学会大会 (沖縄) 研究発表要旨集, p.359 (1989)
 56) Nimtz, H.: Angew. Chem. Int. Edit., 13(5) 313 (1974)
 57) Glasser, W. G.; Glasser, H. R.: Holzforschung, 28(1) 5 (1974)
 58) Freudenberg, K.: Holzforschung, 18(1/2) 3 (1964)
 59) Freudenberg, K.: Science, 148, 595 (1965)
 60) 紙パルプ統計年報, 昭和 62 年, p.24 通産大臣官房調査統計部編
 61) 八巻真覧：紙と周辺技術 3(1) 39 (1988)
 62) C & E News, Nov.3 p.35 (1980).
 63) 「10889 の化学商品」 化学工業日報社 (1988)
 64) 日経ニューマテリアル 36, 60 (1987.11.16)
 65) Jauhiainen, T.: Makromol. Chem., 183, 915 (1982)
 66) 重本匡史, 伊藤和彦：紙パ技協誌, 投稿準備中

製紙内填用軽質炭酸カルシウム

TNC

Toyo Neutral Calcium Carbonate

1. 銘 柄

銘 柄	含有水分(%)	粉 体 性 状
T N C	0.5以下	乾 燥 粉 体 品
TNC-C10	35以下	湿り粉体状品
TNC-C30	35以下	湿り粉体状品

2. 特 徴

- 高不透明性・白色度の付与
- ワイヤーやカッターの低磨耗性
- 高内填時の紙力強度の低下抑制
- 湿り粉体状にて粉塵等の環境改善
- 平滑性の付与

新しいニーズに、新しい時代を創る…

東洋電化工業株式会社

本 社 〒780 高知市萩町 2 丁目 2 番25号

TEL (0888)31-1241(代)

FAX (0888)33-2250

東京支店・大阪支店・名古屋営業所・九州営業所