

Industrial Catalyst News

触媒学会工業触媒研究会

リグニンから芳香族化合物を製造する触媒に関する研究動向

1. Fe/Mn 修飾 TS-1 触媒によるバニリン製造¹⁾

原料としてアルカリリグニン (Sigma-Aldrich 社) を使用し、チタノシリケート (TS-1) ゼオライトを触媒として酸化的解重合を行うことで、バニリンを高選択的に生成できることが報告されている。TS-1 系は過酸化水素存在下での酸化反応に優れた性質を持ち、遷移金属 (Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+}) による修飾で反応性を調整できる。Fe/Mn 修飾 TS-1 触媒を用い、エタノール/水 = 1:1 (20 mL)、160 °C、4 h、30% H_2O_2 2 mL、NaOH 2.4 g、アルカリリグニン 300 mg、触媒 3 mg の条件で、バニリンが収率 8% で得られている。

2. 硝酸処理活性炭触媒によるバニリン製造²⁾

原料としてソフトウッド由来のクラフトリグニンを使用し、ソーダリグノスルホン酸由来のリグニン系活性炭を硝酸処理して得た触媒が、バニリン生成に有効であることが報告されている。40 g/L NaOH 水溶液 50 mL、200 °C、2 h、 O_2 0.5 MPa、クラフトリグニン 2 g、触媒 30 mg の条件で、バニリンが収率 3.2% で得られている。著者らは、表面のニトロ基がフェノラート中間体を酸化し、バニリン形成を促進すると推測している。

3. Dawson 型ポリオキソメタレート触媒によるバニリン製造³⁾

原料として吉林省産の松のおが粉を使用し、

バナジウム置換 Dawson 型リンモリブデン酸 ($\text{P}_2\text{Mo}_{18-x}\text{V}_x$) を用いた酸化的解重合の機構解析が行われた。その結果、バナジウム置換量の変化により芳香族収率が変化すること、Brønsted 酸点が反応に寄与することが報告されている。特に $\text{H}_8\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$ が最も有望であり、メタノール/水 = 8:2 (10 mL)、150 °C、4 h、 O_2 1.0 MPa、松のおが粉 0.1 g、触媒 0.1 g の条件で、バニリン、バニリン酸メチルエステル、エレミシンなどの芳香族モノマーが収率 24% で得られている。

4. Mo_2C 系触媒によるフェノール類製造⁴⁾

原料としてコーンストローリグニンを使用し、 $\text{NiFe-Mo}_2\text{C}$ /活性炭触媒 (7 wt% Ni、3 wt% Fe、5 wt% Mo) を用いて、メタノール 20 mL、280 °C、7 h、 H_2 3.0 MPa、リグニン 0.5 g、触媒 0.5 g の条件で反応を行った。その結果、グアイアコールやフェノールなどのフェノール類が収率 35% で得られている。

1) Zhouyuanye Wan et. al. *International Journal of Biological Macromolecules* **272** (2024) 132922

2) Miguel García-Rollán et. al. *Energy Fuels* **38** (2024) 7018–7032

3) Tingting Zhou et. al. *International Journal of Biological Macromolecules* **299** (2025) 139644

4) Bochao Yan et. al. *Fuel* **320** (2022) 123732

文責 住友化学 米本 哲郎