

リグニンの水素化分解に関する研究* (第4報)

コバルト・モリブデン—珪藻土および ニッケルカーボニルを触媒とした場合

榊 原 彰⁽¹⁾
阿 部 勲⁽²⁾
荒 木 正⁽³⁾

I 緒 言

リグニン利用の一方法とし、水素化分解により低級フェノール類をうるため、従来主として触媒の選択を中心に研究を進めてきた。この種の反応においては、触媒の特性が支配的な因子となつていないことは言をまたない。

ことに、水素化を徹底的に行なつて炭化水素の段階にまで導くのは異なり、含酸素化合物として、いわば中間段階の生成物を目的とする場合、触媒の選定には特に意を用いなければならない。目的物質をフェノール類としたおもな理由は、(1) リグニンの構造からみてその特徴を生かしうること、(2) 製品の付加価値が高いこと、(3) 水素消費量を低減しうることの3つである。

触媒については前報¹⁾に引つづき、マイクロオートクレーブによる予備実験を行なつてきたが、そのうちCo-Mo-珪藻土、Ni(CO)₄ がよい結果を与えた。特に後者はすぐれた性能を有することを知つたので、ややくわしく検討することにした。まず大略の傾向を知る目的で、直交配列表を適用し、各種因子の主効果をしらべ、リグニンの水素化分解における諸条件の役割りを検討した。

II 実 験 方 法

II-1 装置および実験方法

内容 330 ml のふりませ式小型オートクレーブに試料リグニン 30 g、溶剤 90 g を触媒とともに装入し所要圧に水素ガスを圧入、各条件下に加熱、反応させた。反応温度に達するまでの時間は約 40 分である。反応時間は所要温度に達してから加熱を中止するまでとし、加熱中止後、指示温度が 200°C 以下となるまで振盪をつづけた。

II-2 試 料

試料は日本木材化学工業株式会社から供与を受けた濃硫酸法木材糖化残渣リグニンで、糖化後十分水洗乾燥し、100 メッシュ以下のものを使用した。この試料は主としてスギ材を原料としたものであり、少量の広葉樹材を含む。その分析結果は水分 15.25%、灰分 0.55%、アセトン可溶分 6.79%、メトキシル基

* 従来の「リグニンの高圧還元に関する研究」を改題

(1) 林産化学部林産製造科木材成分利用研究室長・工学博士

(2) 北海道立林業指導所研究員

(3) 元林産化学部林産製造科木材成分利用研究室員

含量 11.11%，酸不溶残渣 89.06% である。

II-3 溶 剤

市販のシクロヘキサノールを 10% 苛性ソーダ溶液で振り、含有酸性分を除いた後、無水硫酸ソーダで乾燥して使用した。

溶剤としてシクロヘキサノールを用いたのは、リグニンの中間分解物および最終生成物に対する溶解度が良好なためである。それはリグニンの水素化分解物がフェノール類、または水素化がさらに進んだシクロヘキサノール誘導体の形をとることによる。また、反応物の分析の際、組成の複雑な混合溶剤よりも単一溶剤の方がリグニン分解物からの分離が容易であるという理由にもよる。工業的にはもちろん、クレオソート油、重油、あるいはリグニンより得た水素化重油等をペースト油として使用するのであるが、シクロヘキサノールを用いた場合の結果をそのまま適用しうることが他の実験によつて知られている²⁾。

II-4 触 媒

II-4-1 モリブデン酸コバルトの製法

硝酸コバルト 0.1 mol (Co として 5.89 g) およびモリブデン酸アンモン 0.1 mol (Mo 9.6 g) をそれぞれ 200 ml の蒸留水に溶解し、28% アンモニヤ水でコバルト 塩溶液を pH 1.8~2.0、モリブデン塩は pH 7 に調製する。コバルト塩に珪藻土 100 g を浸漬し、よく攪拌して均一にする。次にモリブデン塩溶液を加えて共沈殿せしめ、水浴上に 90°C に加熱し、攪拌しつつ 1 時間反応させる。反応液の pH は 6.4 となる。共沈殿物をグラスフィルター G-3 で吸引濾過し、500 ml の蒸留水で 4 回洗浄し、水分を除いてから 110°C に 24 時間乾燥する。乾燥物は乳鉢で粉碎し、デシケーター中に保存、使用前にそのつど還元して用いる。

II-4-2 モリブデン酸コバルトの還元

あらかじめ調製した、モリブデン酸コバルト-珪藻土添着物 10~30 g を長さ 130 cm、内径 2.2 cm の石英管中央に充填し、管状炉に入れる。これに KOH および KCl で乾燥した水素ガスを導入、内部の空気を置換した後、所要温度 (400, 450, 500°C) にまで加熱し、3 時間保持する。水素流速は約 400 ml/min である。

II-4-3 添加触媒量

上述のごとく還元した Co-Mo-珪藻土 7.5 g を添加触媒量とした。この中に含まれる Co および Mo

$L_9(3^4)$ 直交配列表
Orthogonal Array $L_9(3^4)$

列番 Levels No.	1	2	3	4
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

の推定量はそれぞれ 0.35 g および 0.57 g であり、使用リグニンに対し約 3.7% となる。

II-4-4 ニッケル・カーボニル

ニッケル・カーボニルの所要量を毒物ピペットで採取し、シクロヘキサノールに溶解し、そのまま用いた。その物理恒数は b.p. 43°C、比重 1.310_{20°}、分解温度 60°C である。

II-5 反応条件

水素化分解の条件は触媒によつて

変化した。Co-Mo-珪藻土の場合にはその還元温度を1因子にとり、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ の場合には触媒量を1因子にとつた。いずれも下記の $L_9(3^4)$ 型直交配列表にわりつけて行なつた。この場合、各因子の主効果のみしか判定できず、各因子間の交互作用については他の実験計画法にまたなければならない。しかし、これによつてもつとも支配的な因子を知り、最適条件の範囲をせばめることができる。

II-5-1 Co-Mo-珪藻土を触媒とした場合の反応条件のわりつけ

因子としては反応温度、反応時間、水素初期圧、触媒の還元温度をとり、下記のごとくわりつけた。

列番1	反 応 温 度	300	340	380°C
列番2	反 応 時 間	0.5	1.0	1.5 hr.
列番3	水 素 初 期 圧	60	80	100 kg/cm ²
列番4	触媒の還元温度	400	450	500°C

II-5-2 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ を触媒とした場合の反応条件のわりつけ

因子は反応温度、反応時間、水素初期圧および触媒添加量(試料に対する金属ニッケル百分率)をとつた。

列番1	触 媒 量	1	6	11%
列番2	反 応 温 度	360	380	400°C
列番3	反 応 時 間	0.5	1.5	2.5 hrs.
列番4	水 素 初 期 圧	60	80	100 kg/cm ²

これらの実験順序は、乱数表によりランダムに行なつた。

II-6 ガ ス 分 析

反応後、オートクレーブを室温に冷却してから残留ガス容を測定し、その一部をとつてヘンペル法によつて CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}$, O_2 , CO , CH_4 , H_2 をそれぞれ分析した。

II-7 反応物の分離

反応物はガス分析後取出し、Fig. 1のごとく処理して未反応残渣、生成水、中性軽質油、中性重油、全酸性油、蒸留可能酸性油、蒸留残渣とした。

II-8 ペーパークロマトグラフィー

蒸留酸性油についてはペーパークロマトグラフィーによつて成分の同定を行なつた。

展開溶剤は前報¹⁾のごとく GII. xylene/methyl ethyl ketone/formamide (25:25:1) および GIII. ligroin/dimethyl formamide (300:1) を用いた。ペーパーは東洋濾紙 No. 50 を使用、下降法によつた。発色はジアゾ化したスルファニル酸を噴霧し、試料は比較のため一定量をスポットして標品と比較した。

III 実験結果および考察

III-1 Co-Mo-珪藻土を触媒とした場合

実験結果を Table 1~3 にまとめた。また、これら各因子の効果は3個のデーターの平均値として Fig. 2-(1)~(9) に示した。この場合、いうまでもなく3個のデーターの平均値であるから、相対値としてのみ意味をもつ。

III-1-1 ガス分析結果

水素吸収量は約 1.0~6.0 l におよぶ大きな幅がある。リグニン構造単位量 200 g に対する吸収モル数

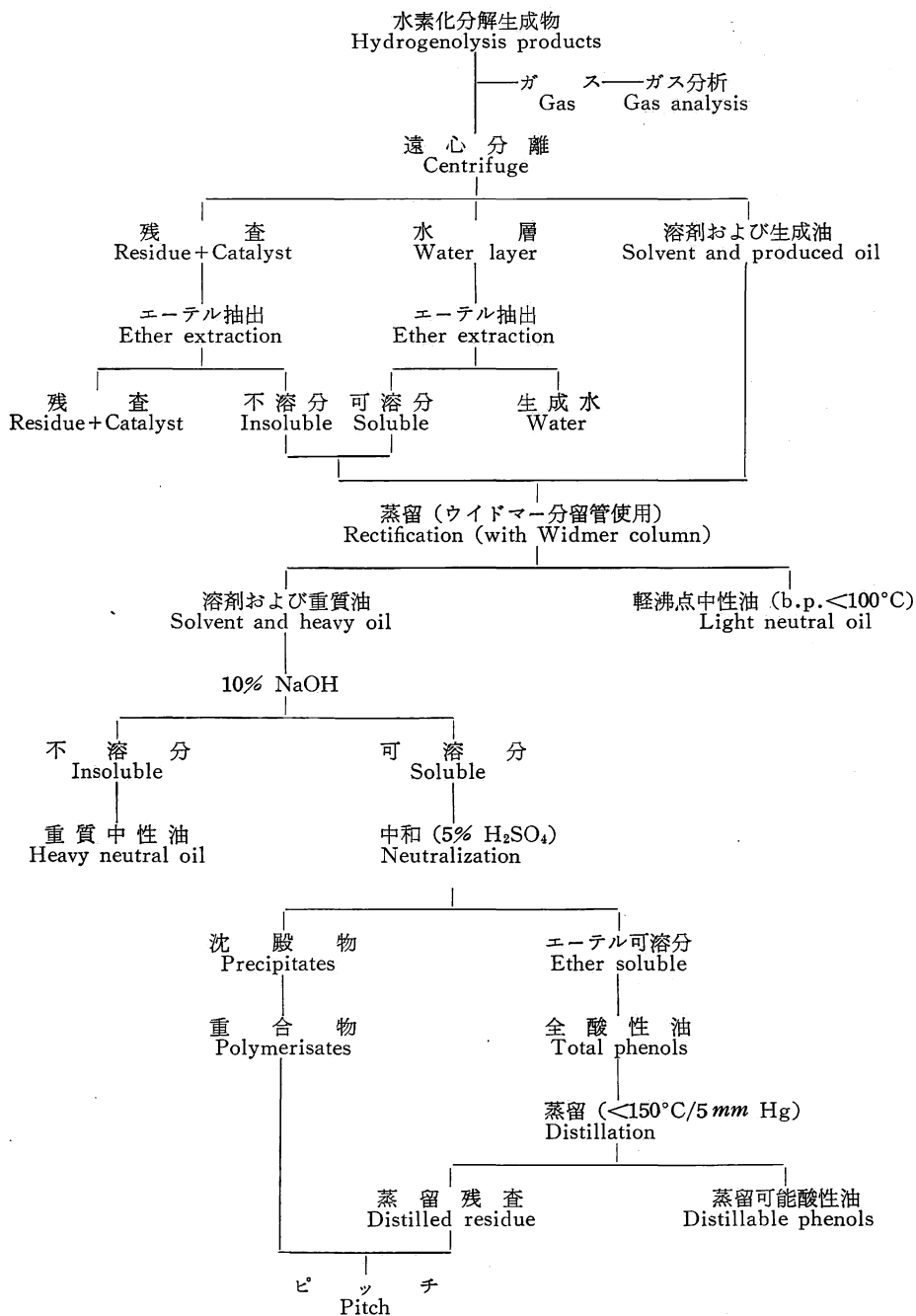


Fig. 1 水素化生成物の分離法
Separation of Hydrogenolysis products.

Table 1. コバルト・モリブデンによる木材加水分解リグニンの水素化分解

反応条件およびガス分析

Hydrogenolysis of wood hydrolysis lignin with Co-Mo catalyst.

Reaction condition and gas analysis.

Lignin (moisture free) 25.43, Co-Mo-kieselguhr 7.5 g.

Ex. No.			51	52	53	54	55	56	57	58	59
React. condition	Temperature, °C		300	300	300	340	340	340	380	380	380
	Time, hrs.		0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5
	H ₂ init. kg/cm ²		60	80	100	80	100	60	100	60	80
	Reduced temp. of catalyst, °C		400	500	450	450	400	500	500	450	400
	H ₂ volume at 0°C, l		10.95	14.34	18.38	13.54	18.17	10.96	18.02	10.94	14.39
Max. pressure, kg/cm ²			160	192	243	249	315	206	318	290	330
Final pressure, kg/cm ²			160	188	241	249	306	206	318	278	304
Fin. pres. at room temp. kg/cm ²			50	77	95	77	84	55	86	55	61
Residual gas volume at 0°C, l			10.28	14.04	18.25	14.26	16.41	10.23	16.24	10.33	11.46
Gas analysis	CO ₂ {	%	2.67	2.62	1.89	3.30	2.81	4.24	4.08	7.55	6.91
		l	0.27	0.34	0.35	0.47	0.46	0.43	0.66	0.78	0.79
	CnH _{2n} {	%	0	0	1.68	0.82	0.40	0.61	0	0.20	0.20
		l	0	0	0.31	0.12	0.07	0.06	0	0.02	0.02
	O ₂ {	%	0.82	1.01	0.84	1.24	0.80	0.81	1.02	0.82	0.81
		l	0.08	0.14	0.15	0.18	0.13	0.08	0.17	0.08	0.09
	CO {	%	0.21	0.60	1.05	1.24	1.00	1.01	2.04	2.24	1.42
		l	0.02	0.08	0.18	0.18	0.16	0.10	0.33	0.23	0.16
	CH ₄ {	%	0.91	0.96	0.95	7.48	4.75	6.67	13.94	16.73	18.14
		l	0.09	0.14	0.17	1.07	0.78	0.68	2.36	1.73	2.08
	H ₂ {	%	95.39	95.04	93.59	85.92	90.24	86.66	78.92	72.46	72.52
		l	9.82	13.40	17.09	12.24	14.81	8.88	12.72	7.47	8.32
Absorbed H ₂ , l			1.13	0.94	1.29	1.30	3.36	2.08	5.30	3.47	6.07

Table 2. コバルト・モリブデンによる木材加水分解リグニンの水素化分解物

Hydrogenolysis products of wood hydrolysis lignin with Co-Mo catalyst.

Ex. No.		51	52	53	54	55	56	57	58	59
Water produced g		trace	trace	17.7	12.2	21.5	11.7	13.1	19.8	12.6
Residue g		3.61	7.92	7.97	8.00	10.64	8.40	9.86	13.80	10.90
Light neutral oil g		4.83	2.49	13.38	21.90	12.62	11.90	18.34	18.57	28.72
Heavy neutral oil g		76.30	81.45	56.58	60.24	39.30	67.84	63.11	48.61	45.51
Polymerized products g		22.74	17.75	10.22	2.00	1.14	trace	—	—	—
Total phenols {	g	2.70	3.44	9.02	12.43	11.65	12.36	9.28	10.92	7.28
	%	10.62	13.53	35.45	48.89	45.81	48.68	36.43	42.90	28.59
Distillable phenols {	g	1.40	1.94	6.32	5.61	3.59	5.00	4.16	6.64	3.15
	%	5.51	7.63	24.81	22.06	14.12	19.66	16.36	26.11	12.39
	%*	8.00	11.0	35.8	31.8	20.4	28.4	23.6	37.6	17.9
Distilled residue {	g	1.30	1.50	2.70	6.82	8.06	7.36	5.12	4.28	4.13
	%	5.12	5.90	10.61	26.80	31.70	28.90	20.10	16.84	16.23

*%: Per cent to pure lignin calculated from methoxyl content.

Table 3. コバルト・モリブデン触媒の水素化分解によつて得られた

フェノール類のペーパークロマトグラフィー

Paperchromatography of phenols obtained by hydrogenolysis with Co-Mo.

Ex. No.		51	52	53	54	55	56	57	58	59
Phenols (Rf value)										
Solvent mixture GIII*	1,3-Dimethyl-pyrogallol(0.19)	—	+	+	++	+	+	—	—	—
	Unknown (0.27)	—	+	+	—	—	—	—	+	+
	Unknown (0.28)	—	—	—	+	+	+	++	+	+
	Unknown (0.34)	—	—	—	++	+	+	+	+	+
	Phenol (0.40)	±	±	++	+++	++	+++	++++	++++	++++
	Guaiacol (0.55)	++	+++	+++	++++	++++	++++	++	++	++
	m-, p-Cresol (0.60)	—	—	—	—	—	—	++++	++++	++++
	3,4-Xylenol (0.72)	—	—	—	+	++	++	++	++	++
	o-Cresol (0.85)	—	—	—	+	+	+	+++	++++	++++
	p-Creosol (0.93)	+	++	++	+++	+++	+	±	±	±
	m-, p-Ethylphenol (1.0)	—	—	—	+	+	±	+++	++	++
Solvent mixture GII**	Unknown (0.15)	—	+	+	—	—	—	—	—	—
	Unknown (0.20)	+	+	+	—	—	—	—	±	—
	Unknown (0.25)	—	—	±	+	+	+	+	—	—
	Pyrocatechol (0.30)	—	—	+	++	++	+++	++++	+	++
	Methylcatechol (0.40)	—	—	±	++	++	+	+++	±	±
	Unknown (0.42)	—	—	±	±	—	—	—	—	—
	Unknown (0.50)	—	—	+	—	—	—	—	—	—
	Ethylcatechol (0.53)	±	++	+	+++	++	+	++	—	±
	Propylcatechol (0.65)	—	—	±	+	+	+	+	—	+

Rf values of GIII were calculated as follows :

$$R_f = \frac{\text{distance of the spot of a substance from the front}}{\text{distance of the spot of n-propyl phenol from front}}$$

* GIII : Half saturated ligroin with dimethyl formamide.

** GII : Xylol/Methyl Ethyl Ketone/Formamide, 25 : 25 : 1

を計算すると3.7~23.9 モルとなるが、実際には溶剤のシクロヘキサノールが還元されてかなりの量のシクロヘキサンを与えていること、試料リグニンの純度が低いことから、リグニンのみに消費された水素量を知ることは困難である。

Fig. 2-(3) によれば反応温度の影響が支配的で、その上昇とともに著しく水素吸収量を増している。また、触媒還元温度 450°C の場合は、特に水素吸収量が少ないのが特徴的である。反応時間および水素初期圧の増加によつても若干影響が認められるが、これは当然であろう。炭化水素ガスの発生量でも反応温度の影響のみが特に大きくあらわれている—Fig. 2-(1)。

III-1-2 中 性 油

中質軽油はその大部分がシクロヘキサンで溶剤シクロヘキサノールの還元生成物である。この場合も反応温度の影響がほとんど直線的にあらわれている—Fig. 2-(4)。触媒の還元温度では、450°C の場合に最も多量の中質軽油を与えることを示している。しかし、時間と初期圧の影響を示す曲線は理解できない結果である。

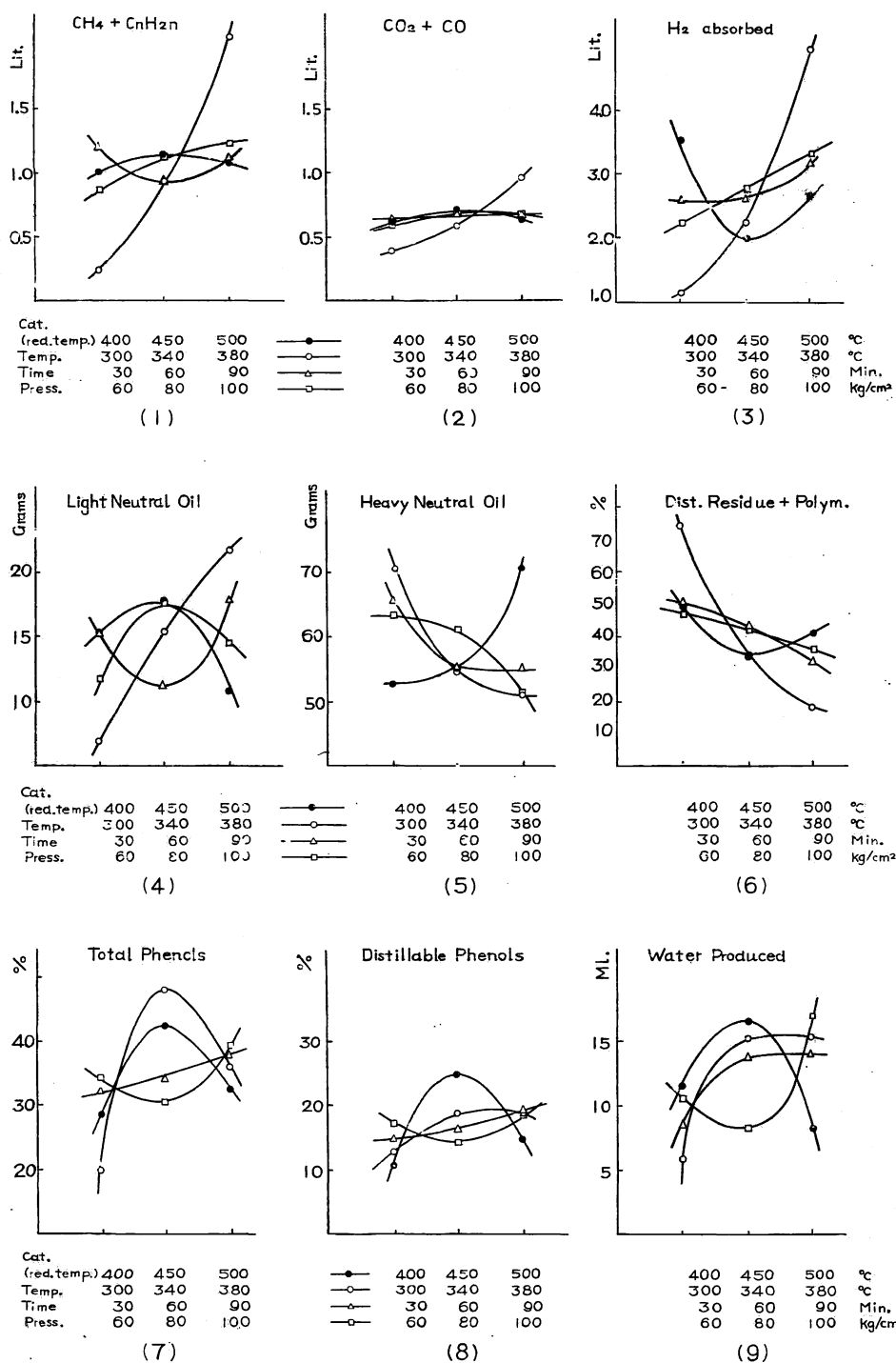


Fig. 2 Co-Mo による水素化分解結果
Results of hydrogenolysis with Co-Mo.

III-1-3 酸性油

全酸性油については、その収量は反応温度および触媒の還元温度の影響が最も大きく、反応温度では 340°C 、触媒還元温度では 450°C において最大値を示している—Fig. 2-(7)。ところが、蒸留可能酸性油においては最も大きい効果を示しているのは触媒の還元温度で、 450°C が最適であることを知る—Fig. 2-(8)。反応温度、時間は、その増大とともに酸性油収量もわずかながら上昇しているが、その効果はきわめて少ないようである。反応圧は、初期圧 80 kg/cm^2 で最も少ない収量を与えているようであるが、一般的にみて 60 kg/cm^2 以上の初期圧ではフェノール類の生成に大きな影響は与えていないと思われる。

実測値で最もよい結果を与えた例では蒸留可能な酸性油収量 26.11% で、純リグニン（メトキシル量から純リグニンは試料の約 70% 程度と推定）37.6% となつている。条件は触媒還元温度 450°C 、反応温度 380°C 、反応時間 1 時間、水素初期圧 60 kg/cm^2 である。

III-1-4 酸性油の組成

ペーパークロマトグラフィーによる結果は、Table 3 に示したとおりである。その組成は条件によつて異なるが、主生成物としては phenol, guaiacol, m-, p-, o-cresol, catechol 類である。その他、3,4-xyleneol, p-cresol, 2,4-xyleneol, dihydroeugenol 等も認められた。

これらのフェノール類の種類は反応温度によつて変化を示し、低温度の場合にはメトキシ誘導体が多く、温度が高くなるにつれて guaiacol 誘導体は減少し、2 価フェノール類が増大する。さらに高温となれば 2 価フェノールが減少し、モノフェノール類が増加するという傾向が明りように現われている。すなわち、 300°C の反応温度では反応時間とともに guaiacol, p-cresol 等が増大してゆくが、phenol の量は小さく、catechol 類もほとんど生成していない。 340°C では guaiacol が最も多く、p-cresol が次いで多量に生成する。catechol 類もこの反応温度では最も多い。phenol も漸次、量的に増加し、xyleneol 類も少量ながら生成しはじめる。 380°C の反応温度では guaiacol, p-cresol はともに減少し、phenol, cresol 類が主成分となつている。catechol 類は反応時間 30 分のときのみ最も大きな収量を示しているが、他は少量である。また、 340°C の反応温度では dihydroeugenol も認められるが、 380° では存在せず、したがつて、catechol、または小分子のモノフェノールへと分解したものであろう。

ペーパークロマトグラムには少量ながら 1,3-dimethylpyrogallol のスポットが認められるが、これはおそらく原料リグニン中に少量の広葉樹材が含まれたためと思われる。

III-2 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ を触媒とした場合

実験結果は Table 4~6 に示した。Ex. No. 41, 42 は、この実験計画法に関係のないデータであるが参考上併記した。また、III-1 の場合と同様、各因子の効果をj知るため、各要因ごとに 3 個のデータを平均値として、Fig. 3-(1)~(9) に図示した。

III-2-1 ガス分析結果

メタンガスの発生は触媒量の影響が大きくており、6% 添加の場合に多量の生成を見ている—Fig. 3-(1)。温度の上昇とともにメタンガス量も増大しているのは Co-Mo-珪藻土触媒の場合と全く同様である。水素初期圧の影響はほとんどない。ただ反応時間 90 分に最低量を示しているのは不可解で、通常は反応時間とともにメタンガスも増大するはずである。しかし、Co-Mo-珪藻土触媒においても中間の反応時間 60 分に谷がでているのは、同じ傾向を示すものであり、必ずしも実験上の誤りとはいえないかもしれない。

Table 4. ニッケル・カーボニルによる加水分解リグニンの水素化分解

反応条件およびガス分析

Hydrogenolysis of wood hydrolysis lignin with $\text{Ni}(\text{CO})_4$ catalyst

Reaction condition and gas analysis.

Ex. No.		111	112	113	114	115	116	117	118	119	41	42*
React. condition	Catalyst, %	1	1	1	6	6	6	11	11	11	1	5
	Temperature, °C	360	380	400	360	380	400	360	380	400	400	400
	Time, hrs.	0.5	1.5	2.5	1.5	2.5	0.5	2.5	0.5	1.5	1.0	1.0
	H ₂ init. kg/cm ²	60	80	100	100	60	80	80	100	60	100	80
	H ₂ volume at 0°C l	11.38	15.67	20.47	19.86	12.00	19.29	15.76	19.64	13.70	19.90	71.04
Max. pressure, kg/cm ²		217	281	339	300	265	320	285	352	335	308	310
Final pressure, kg/cm ²		217	276	330	294	264	320	275	352	335	—	—
Fin. press. at room temp., kg/cm ²		48	54	60	71	38	60	54	83	48	68	53
Reisual gas volume at 0°C, l		9.10	10.58	12.28	14.10	7.60	14.47	10.64	16.30	10.96	13.90	—
Gas analysis	CO ₂ { % l	3.83	3.75	4.42	3.76	7.83	4.25	4.97	2.91	9.84	3.30	—
		0.35	0.40	0.54	0.53	0.60	0.61	0.53	0.47	1.08	0.46	—
	CnH _{2n} { % l	0	0.22	0	0	0	0	0	0	0	0	—
		0	0.02	0	0	0	0	0	0	0	0	—
	O ₂ { % l	1.58	0.66	1.63	1.65	3.09	1.62	0.90	1.35	1.34	2.42	—
		0.14	0.07	0.21	0.23	0.23	0.23	0.10	0.22	0.15	0.34	—
	CO { % l	7.04	12.58	16.37	10.35	28.40	4.45	20.73	16.14	31.26	2.20	—
		0.64	1.33	2.01	1.46	2.16	0.64	2.21	2.63	3.43	0.31	—
	CH ₄ { % l	3.90	0.85	15.52	5.17	12.14	14.26	1.62	3.12	10.69	14.66	—
		0.35	0.09	1.91	0.73	0.94	2.06	0.17	0.51	1.17	2.40	—
	H ₂ { % l	83.65	81.94	62.06	79.07	48.54	73.79	71.78	76.48	46.89	76.98	—
		7.62	8.67	7.61	11.15	3.67	10.68	7.63	12.47	5.13	10.33	—
Absorbed H ₂ , l		3.76	7.00	12.86	8.71	8.33	8.61	8.13	7.17	8.57	8.57	—

* 67.8 g (moisture free) Lignin was used.

一酸化炭素の発生については、Co-Mo-珪藻土の場合とはその意味を異にする。すなわち、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ を用いた場合、その大半は分解して金属NiとCOを与えるからである。したがって、発生COはほとんど触媒の分解によるものと考えてよい。すなわち、触媒量が多くなればCO発生量は大となるし、反応温度、反応時間が大となればやはり増大する。しかし、反応温度380°C以上、または反応時間90分以上ではほとんど一定値を示している—Fig. 3-(2)。これはCO濃度がある値以上になれば、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ とNiの間に平衡関係が成立するためであろう。水素初期圧の影響が著しく大きく、しかも80 kg/cm²で最低値を示している事実は理解できないところであるが、これは触媒量と他の反応条件との組合わせの影響が大きいためと考えられるのであつて、実際にはCOの発生量が初期圧にはあまり影響されることはないであろう。

水素吸収量については、触媒添加量6%の場合に最高値を示すほかは、通常の水素化反応の常識どおり、反応圧、温度、時間の上昇とともに増大している—Fig. 3-(3)。

Table 5. 加水分解リグニンよりの水素化分解物
Hydrogenolysis products from wood hydrolysis lignin.

Ex. No.	111	112	113	114	115	116	117	118	119	41	42*
Water produced, g	8.18	11.43	18.31	10.72	15.41	13.01	12.76	10.83	16.00	10.58	46.14
Residue, g	0.52	0.29	0.68	0.83	1.48	0.52	1.19	1.06	2.12	0.43	3.00
Light neutral oil, g	10.57	11.76	21.64	13.88	14.26	15.20	9.87	6.40	15.76	23.02	84.73
Heavy neutral oil, g	60.35	47.56	36.10	42.67	43.21	48.64	45.78	52.15	38.77	47.20	89.32
Total phenols { g	9.81	7.71	8.10	10.59	13.50	10.11	8.73	6.81	6.07	—	—
{ %	38.58	30.32	31.85	41.64	53.09	39.76	34.33	26.78	23.87	—	—
Distillable phenols, { g	4.13	3.34	4.36	5.38	7.07	6.04	2.57	2.61	2.94	4.80	15.92
{ %	16.24	13.13	17.15	21.16	27.80	23.75	10.11	10.26	11.56	18.80	23.50
{ %**	23.4	18.9	24.7	30.5	40.1	34.2	14.6	14.8	15.2	27.1	33.9
Distilled residue { g	5.68	4.37	3.74	5.21	6.43	4.07	6.16	4.20	3.13	—	—
{ %	22.3	17.2	14.7	20.5	25.3	16.0	24.2	16.5	12.3	—	—

* 67.8 g (moisture free) Lignin was used.

** Per cent to pure lignin calculated from methoxyl content.

Table 6. 水素化分解によつて得られたフェノール類のペーパークロマトグラフィー
Paperchromatography of phenols obtained by hydrogenolysis.

Ex. No.		111	112	113	114	115	116	117	118	119
Phenols (R _f value)										
Solvent mixture GIII	Unknown (0.13)	+	+	±	+	+	+	±	±	+
	Unknown (0.14)	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1,3-Dimethyl-pyrogallol(0.19)	+	—	—	±	—	—	±	—	—
	Unknown (0.30)	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Unknown (0.35)	+	—	+	+	+	+	+	—	+
	Phenol (0.40)	+	+++	++++	++	+++	++	++	+++	+++
	Unknown (0.5)	+	—	+	+	+	+	+	—	+
	Guaiacol (0.55)	++	—	—	+	—	±	+	—	—
	m-,p-Cresol (0.60)	+	+++	++++	++	+++	++	+	++	++
	3,4-Xylenol (0.72)	+	—	+++	±	++	+	+	—	+
	o-Cresol (0.85)	+	+	+++	+	++	+	+	+	++
	p-Cresol (0.93)	++	?	±	+	—	?	+	+	—
	m-,p-Ethylphenol (1.00)	±	?	+++	++	++	?	+	?	++
Solvent mixture GII	Unknown (0.25)	+	±	—	—	—	+	±	±	—
	Pyrocatechol (0.30)	+++	+	+	++	+++	+	+++	+	+
	Unknown (0.37)	—	—	—	—	—	+	—	+	—
	Methylcatechol (0.40)	++	±	±	+	+	+	++	+	++
	Unknown (0.45)	—	—	—	—	—	±	—	—	—
	Ethylcatechol (0.53)	+++	±	±	+	+	+	++	+	±
	Propylcatechol (0.65)	±	+	±	±	+	+	+	±	±

III-2-2 中性油

軽質中性油は Co-Mo 系触媒の場合と同様、その大部分はシクロヘキサンである。反応時間の影響は直線的に上昇の傾向を示し、反応温度は 400°C に至つて急激にシクロヘキサンの増大をみている—Fig.3—

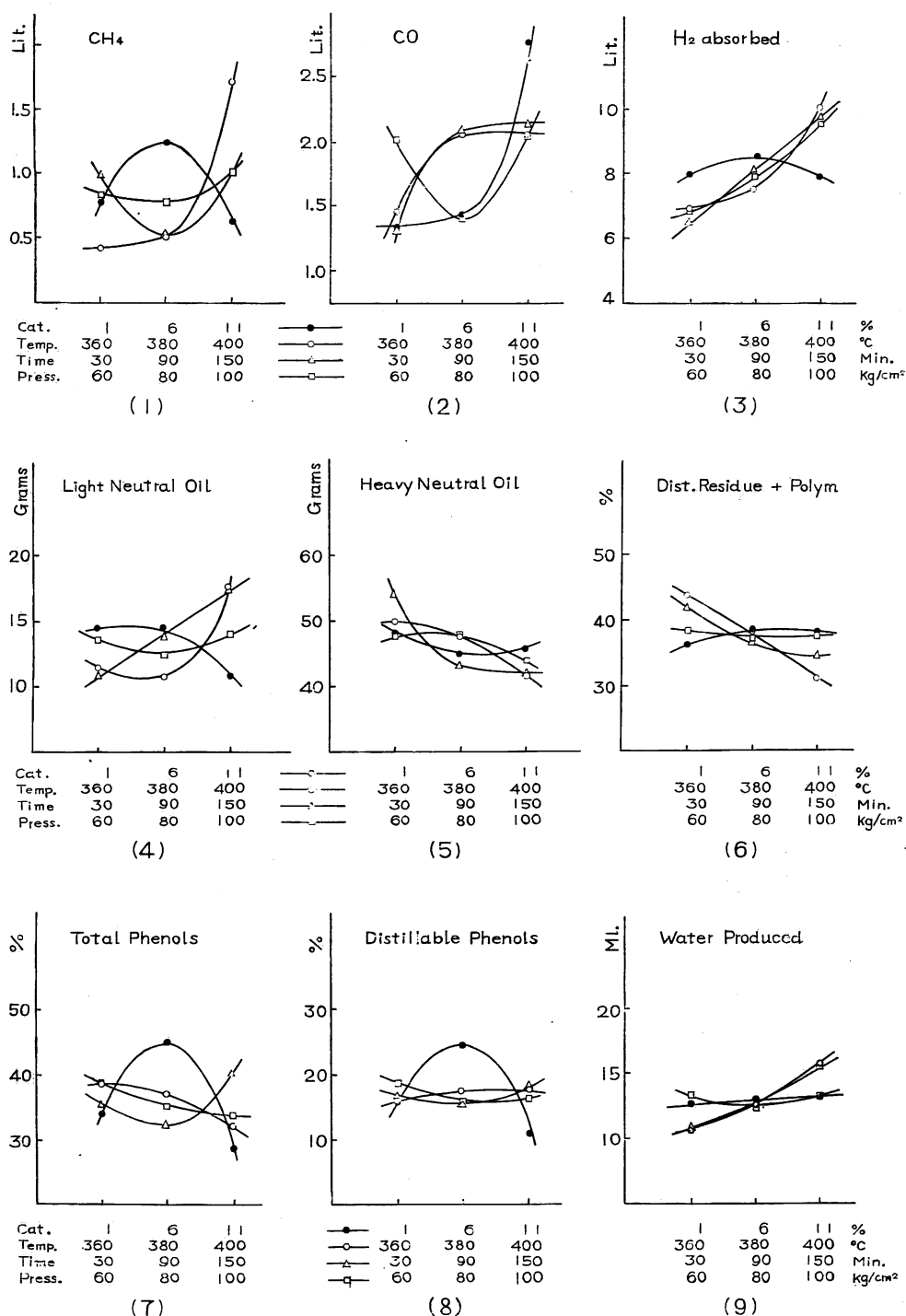


Fig. 3 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ による水素化分解の結果
Results of hydrogenolysis with $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

(4). 反応圧の影響はなく、触媒量は 11% で収量低下を示した。中性重質油についてはほとんど軽質油の場合と逆の関係にある—Fig. 3-(5)。

III-2-3 酸性油

全酸性油の収量においては、触媒量が決定的な影響を与えている。すなわち、6%添加量においてきわめて明りような極大を示している。反応温度、水素初期圧は収量と逆の関係にあるようであるが、これは厳密には判定できない。反応時間は 90 分で収量の最低を示しているが、これは他の要因の著大な効果のため生じたものかもしれない—Fig. 3-(7)。

留出フェノール類収量についても触媒量が他の要因に比較して特に大きな効果を示し、やはり 6%添加量が最大収量を与えている。他の要因の効果は、この実験条件の範囲内ではほとんど問題にならぬくらい小さい—Fig. 3-(8)。

実測値における最適条件は反応温度 380°C, 反応時間 2.5 hr., 水素初期圧 60 kg/cm², 触媒添加量 6%で、蒸留可能フェノール類を試料に対し 27.8% (純リグニン分に対し, 40.1%) を与えた。

併記した Ex. No. 41, 42 はこの実験計画法とは関係なく行なつた実験であるが、その酸性油収量はそれに近い実験条件の場合と大差なく、したがって一連の実験結果には大きな誤差はないと思われる。

III-2-4 発生 CO ガスの影響

Ni(CO)₄ 添加量が増加した場合 (11%), 水素化分解の反応がむしろ阻害される傾向がある。留出酸性油の収量が減少する場合、その理由として考えられることは、反応不十分のため分解物がなお高分子のままである場合と、反応が進行しすぎて、フェノール類が中性油化する場合の 2 つである。11%ニッケルカーボニル添加の場合、酸性油収量が劣化するの前者が原因と思われる。その理由は Fig. 3-(1), (3), (4) から知られるように、メタンガスの発生量が少なく、水素吸収量、軽質中性油収量が低下しているという事実に基づいている。

添加触媒が少量の場合は、大部分が微粉末状に反応物中に分散しているが、多量添加した場合にはオートクレーブ内壁に金属ニッケルがフィルム状に沈着する。この事実からして、一定量以上のニッケルカーボニルの添加は無意味であることがわかる。しかし、実際上はむしろ水素化が阻害されているのであるから、原因は他に存在しなければならない。Ni(CO)₄ は常圧下では 60°C 以上で分解し、金属 Ni と CO ガスを生成することはよく知られている。しかし、水素化分解反応においては反応圧が 200~300 kg/cm² 程度に達するから $\text{Ni(CO)}_4 \rightleftharpoons \text{Ni} + 4\text{CO}$ の反応は反応温度、圧力によつてある平衡を保っているものと考えられ、全カーボニルが分解するわけではない。しかし、ガス分析の結果では、少なからぬ CO 量の発生がみられる。添加触媒より計算される CO 量と、ガス分析結果による CO 量を比較してみると Table 7 のごとくなる。

Table 7. CO の発生量 Volume of produced CO gas.

Catalyst added	1	6	11
Theoretical volume of CO from Ni(CO) ₄ added <i>l</i>	0.39	2.29	4.18
CO in residual gas <i>l</i>	0.6~2.0	1.5~2.2	2.2~3.4
CO per cent to residual gas	1.8~3.0	11.0~18.3	20.5~34.3

一般に残留ガス中に少量の CO が認められることは他の触媒の場合にも知られているが、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ を用いた場合には、それ自体より生じたもの以外でも、かなり多量である。すなわち、1%添加量でも 0.6~2.0 l で、CO の理論発生量 0.39 l に比較してきわめて多い。この場合には、触媒が完全に分解しているものと考えてよい。6%添加量ではその大半が金属ニッケルに分解していると思われるが、反応物中にも $\text{Ni}(\text{CO})_4$ が残存していることが認められた。11% では、添加量の半量以下が分解されているに過ぎないであろう。

従来、石炭の水素化分解における研究で水素ガス中に存在する CO が反応を阻害するといわれており、特にニッケル触媒に対しては強い毒性を示すことが確かめられた³⁾。水素ガス中に 3~5% の CO の存在は、その生成油収量、生成油比重に明らかに悪影響を与えることが報告されている。しかし、使用触媒が金属カーボニルのごとく、あらかじめ CO と結合した形のものであれば、触媒毒としての影響はそれほど問題にならないものと思われる。たとえば、残留ガス中の CO 百分率をみると、すでに 1% 添加量の場合ですら触媒毒としての CO 濃度をもっており、最適添加量である 6% の場合では 11~18.3% の高濃度を示している。したがって、11% 添加量の場合、反応が十分進行しなかつたのは、触媒毒というよりは、むしろ遊離金属ニッケルがフィルム状に析出して液中に分散しなかつたこと、および CO 濃度が 20~34.3% という高濃度で存在するため水素分圧が小となり、水素化が十分進行しなかつたためと思われる。

III-2-5 酸性油の組成

ペーパークロマトグラフィーによつて III-1-4 の場合と同様にフェノール類の同定を行ない、その結果を Table 6 に示した。

Co-Mo-珪藻土の場合との相違は、guaiacol のときメトキシル基を有するフェノール類がきわめて少量なことである。Co-Mo-珪藻土触媒では、380°C の反応温度においてすかなりの guaiacol が認められるにもかかわらず、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ では 360°C の反応温度で少量存在するのみで、380°C 以上では認められない。したがって、ほとんどが 2 価フェノール、phenol, cresols, xylenols まで分解していることになる。このうち主成分は pyrocatechol, phenol, m-, p-cresol であり、条件によつて catechol 誘導体、o-cresol, 3,4-xyleneol 等が増加してくる。フェノール類の組成は Co-Mo-触媒を用いた場合と同様、反応温度の上昇とともに guaiacol 誘導体から catechol 類、さらに monophenol 類へと変化する。

catechol 類の量は、かなり多量である。Ex. No. 111 および 116 の蒸留フェノール分を飽和酢酸鉛で処理して、2 価フェノール類を分別した結果、前者では 44.3% (試料リグニンに対し 7.2%)、後者では 23.8% (試料リグニンに対し 5.7%) がカテコール類であることを知つた。当然ながら、反応条件の苛酷なものほどカテコール類は少ない。その組成は主として pyrocatechol であるが、その他 p-methyl, p-ethyl, p-propyl catechol がペーパークロマトグラフィーによつて同定されている。

IV リグニンの水素化分解機構

リグニン分子は phenylpropane を構造単位とし、それが網状構造をとつて結合していると考えられている。その結合形は複雑であるが、主としてフェノール基と他の構造単位の側鎖がエーテル結合をなしているか、フェニル核同志、または側鎖との間に炭素-炭素結合をもっているものとされている。しかし、木材加水分解リグニンのように強鉱酸で処理されたものは、もとのプロトリグニンとはかなり異なつた形をとつているものと推定される。たとえば、加水分解によつて一部のエーテル結合は切断されるが、

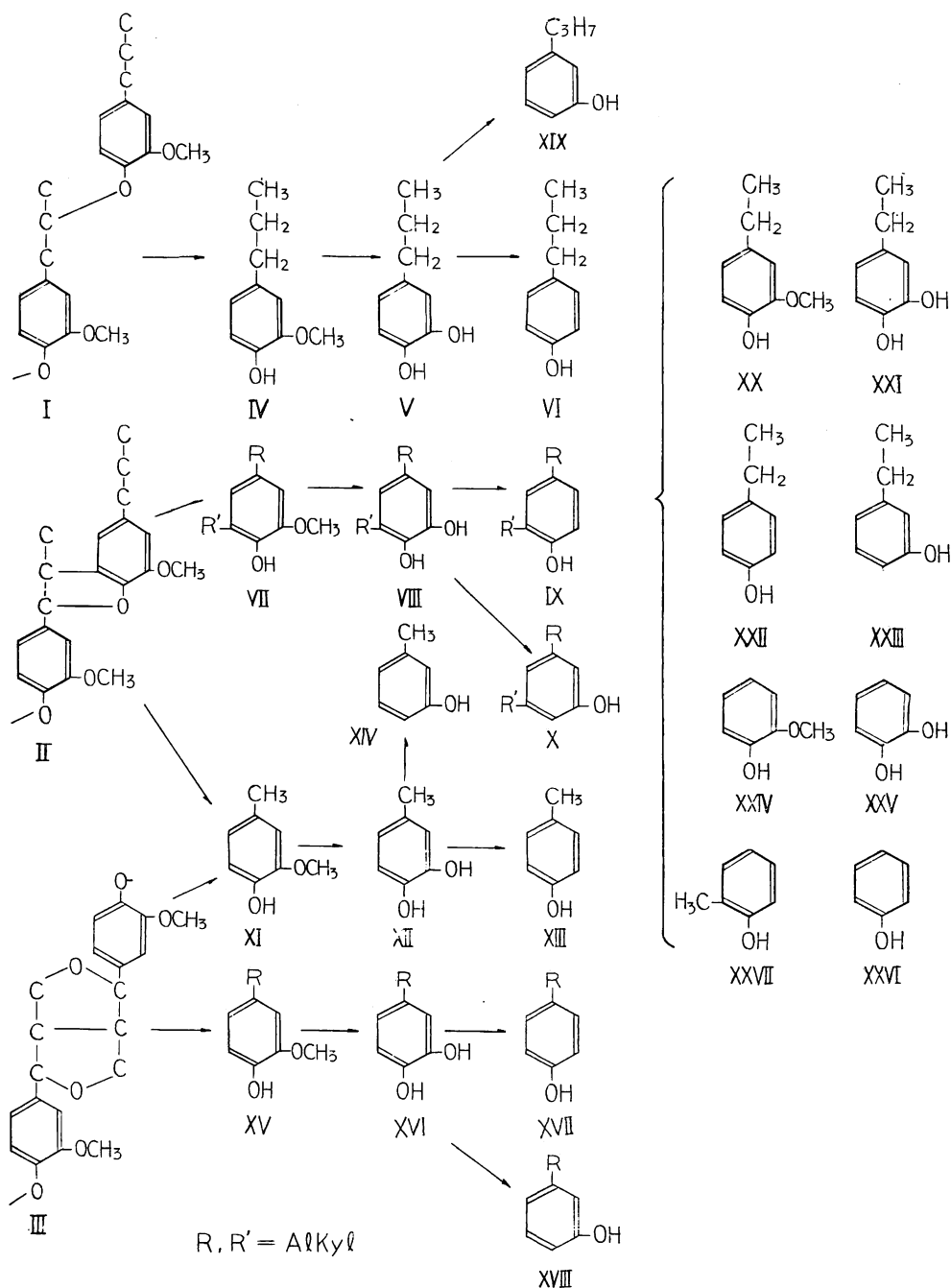


Fig. 4 リグニンの水素化分解機構
Mechanism of hydrogenolysis of lignin.

他方では縮合も生じ、むしろ炭素—炭素結合は増加していることは想像にかたくない。今日考えられているリグニンの代表的な結合型を例にとり、その分解機構を考察すれば Fig. 4 のごとくなるであろう。これは温和な水素化分解³⁾、および本報告のごとき、かなり苛酷な分解の結果から推測されるものである。

I 型の部分から, propyl catechol (V) および n-propyl phenol (VI) を与えることはいうまでもない。II 型からは methyl catechol (XII) をへて p-cresol (XIII) を与えるとともに, phenol の 2, 4-置換体の供給源となる。III 型からは同様に p-cresol が生じ、同時にそれ以外の p-置換体も生成する。このような p-置換体のほかに, V, XII, XVI から m-置換体も生じ得るし, VIII 型化合物からは phenol の 3, 5-置換体も生ずるであろう。しかし、実際の水素化分解物では, p-置換体の方が常に多量に存在する。それは電子論的に考えられるように, p-置換体の方が安定であるからであろう。o-置換体は II 型構造より IX を経て、あるいは直接得られよう。phenol またはその ethyl 誘導体は、直接 lignin skelton から、あるいは VI, VIII, XVI 等がさらに分解して生じたものと考えられる。

以上によりほとんどリグニンの水素化分解物の由来を説明しうるが、このほかにもなお多くの未確認物質がある。その中には diphenyl 核をもつたもの、phenol のポリ置換体、3, 4-置換体などが存在していると思われる。これらは他のリグニン化学構造および酸処理の影響によつて二次的に生じた結合形から推定される。

V 総 括

Co-Mo-珪藻土および $\text{Ni}(\text{CO})_4$ を触媒とし、直交配列表による実験計画法にもとづき、各要因の効果を検討した。この計画法では効力の大きな因子が 1 個入ることにより、または交互作用の大きな効果のため、他因子の影響は小さくなるという欠点があるし、この種の実験では不可避であるところの各因子間の交互作用については解析ができない。しかし、最も支配的な因子および最も効果の少ない因子を検出することにより、次の実験計画を容易にすることができるから、予備的な実験方法としては十分である。

さて実験結果から、Co-Mo、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 両触媒の場合に共通していえることはフェノール類の生成がメタンガスの発生、水素吸収量、あるいは生成水の量など、水素化分解反応の重要な判定基礎となる事項と一義的な関係を有していないことである。これは目的物質であるフェノール類が水素化生成物の中間段階であることによる。すなわち反応は不十分でも、進み過ぎてもいけない。通常、石炭の液化においては水素圧が大なるほど、よい結果を与えるが、本実験では必ずしもそうではなく、むしろ実施した実験条件内では低圧なほど、良好な結果を与えている。これは水素化そのものの進行より、クラッキングの起こりやすい条件の方が低沸点フェノールを与えるには好都合であることの証拠である。したがって、触媒として水素化能力がすぐれていることが、そのままこの研究目的に好ましい触媒とはいえないことになる。すなわちクラッキングを促進し、その結果生じたラジカルを直ちに水素化して安定化するに十分な能力のある触媒で、脱酸素能力が少ないもののが最も理想的である。

Co-Mo 触媒において特徴的なのは、反応温度が比較的低くても著量のフェノール類を与えることである。しかし、その組成は guaiacol 誘導体が多く、 380°C の反応においてもなお残存する。これは化学工業原料として phenol、または catechol を対象とする場合には適当とはいえない。また多量の珪藻土を担体とすることは連続反応装置の運転上好ましくない。

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ を使用した場合、酸性油収量は著しく多量であり、しかも、その組成は phenol, cresol 類、

および catechol 類を主体とすることから、この研究目的には好都合である。Ni(CO)₄ がよい結果を示した理由は、この触媒が溶媒によく溶解するため、反応中分解して生じた金属ニッケルはきわめて微細な粒子として分散するためと推測される。しかし、完全に分解しているのではなく、一部はカーボニルとして残存している。このような Ni(CO)₄ そのものがなんらかの役割をなしているかどうかについては明確でなく、この点の解明は別の実験にまたなければならない。

この一連の実験における最適条件は、Ni(CO)₄ 添加量 6 % (試料に対し)、水素初期圧 60 kg/cm²、反応温度 380°C、反応時間 150 分で、留出酸性油 (150°C/5 mm Hg) 27.8% である。

すでに III-2-4 で述べたように、水素ガス中に多少 CO が存在していても触媒活性にはほとんど影響がみられないことから、CO を含む純度のよくない水成ガス、または発生炉ガスを混用しても差支えないものと考えられ、したがって水素価格が最も大きなキポイントとなつている水素化分解工業においては、すこぶる有利な条件となりうるであろう。

最後に試料リグニンの供与を受けた日本木材化学工業株式会社、工場長 米田隆平氏、ならびにニッケルカーボニルの譲与を載いた東亜合成株式会社研究所の鈴木重成氏に深謝する。

文 献

- 1) 榑原・荒木：木材誌，7，19 (1961)
- 2) 榑原：未公刊
- 3) COSCIA, C.J., SCHUBERT, W.J. and NORD, F.F. : J. Org. Chem., 26, 5085 (1961)
- 4) 三井・山口：触媒化学 (タールの水素添加), VII, (1942) p. 89

Hydrogenolysis of Lignin (IV).

Hydrogenolysis with the catalysts Co-Mo-kieselguhr and Ni-carbonyl.

Akira SAKAKIBARA, Isao ABE and Tadashi ARAKI

(Résumé)

Hydrolysis lignin was hydrogenated with the catalysts Co-Mo-kieselguhr and Ni-carbonyl. The experiments were designed by the orthogonal array L₉(3⁴). Four factors in the case of Co-Mo are : reduction temperature of Co-molybdate, reaction temperature, reaction time, and initial hydrogen pressure.

Level 1. Reaction temperature	300	340	380°C
Level 2. Reaction time	0.5	1.0	1.5 hr.
Level 3. H ₂ initial pressure	60	80	100 kg/cm ²
Level 4. Reduction temperature of catalyst	400	450	500°C

In the case of Ni(CO)₄, reaction conditions were arranged as follows :

Level 1. Per cent of catalyst	1	6	11%
Level 2. Reaction temperature	360	380	400°C
Level 3. Reaction time	0.5	1.5	2.5 hrs.
Level 4. H ₂ initial pressure	60	80	100 kg/cm ²

Thirty grams of hydrolysis lignin (11.1% methoxyl, 15.25% moisture) was reacted in a 330 ml. autoclave with 90 g. of cyclohexanol as a solvent.

Results and Discussion

1. Hydrogenolysis with catalyst Co-Mo-kieselguhr.

Results are shown in Table 1~3 and Fig. 2. It is obvious that the reduction temperature of the catalyst has a predominant effect on the yield of total and distillable phenols (b.p. $<150^{\circ}\text{C}/5\text{ mm Hg}$), and optimum reduction temperature is 450°C . Reaction temperature influences the phenols yield somewhat, but initial hydrogen pressure scarcely. The best result was obtained by the condition with the catalyst reduced at 450°C ., reaction temperature 380°C ., reaction time 1 hr., initial hydrogen pressure 60 kg/cm^2 . Yield of distillable phenols in this condition was 26.11% to the sample lignin.

Constituent of phenols was identified by means of paper chromatographic method. Chromatogram revealed the presence of phenol, cresols, xylenols, catechols, guaiacol, p-cresol and dihydroeugenol. Guaiacyl derivatives were decreased gradually according to elevated reaction temperatures; on the other hand catechols and monophenols were increased.

2. Hydrogenolysis with catalyst Ni-carbonyl.

The results are listed in Table 4~6. Inspection of Fig. 3 indicates that the amount of the catalyst has a significant effect on the yield of phenols. Excess amount of the catalyst retards the hydrogenolysis reaction. This phenomenon is presumably due to CO gas produced from $\text{Ni}(\text{CO})_4$ during high temperature reaction.

The best yield of distillable phenols was obtained with the condition of reaction temperature 380°C ., reaction time 2.5 hrs., initial hydrogen pressure 60 kg/cm^2 and 6 % catalyst.

By means of paper chromatography, pyrocatechol, phenol and m-,p-cresol were identified as main products, and catechol derivatives, o-cresol and xylenols as by-products. Only small amounts of guaiacyl derivatives are recognized.

Conclusion

From this design interactions between each factor are not detected. But they suggest the most significant factors, which make the subsequent experiment design easy. From the series of experiments, it was found that predominate factors are the reduction temperature of the catalyst in the case of Co-Mo, and amount of the catalyst in the case of $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Rather low initial hydrogen pressure (60 kg/cm^2) is favourable, and the reaction temperature 380°C . is presumably the optimum one, considering the yield and constituent of phenols.

Catalyst Co-Mo gave much more guaiacyl derivatives. This characteristic is one of the defects of this catalyst, because phenols with methoxyl are unfavourable as industrial raw materials. Catalyst $\text{Ni}(\text{CO})_4$ is superior in this point compared with Co-Mo. The reason for the excellent result with $\text{Ni}(\text{CO})_4$ is conceivably due to that at first $\text{Ni}(\text{CO})_4$ is dissolved in solvent, and then decomposed to finely dispersed Ni metal during reaction, which reveal catalytic activity.