

リグニンの水素化分解に関する研究（第5報）

金属カーボニルおよび炭酸ニッケルを 触媒とした場合

榊 原 彰⁽¹⁾
尾 田 勝 夫⁽²⁾
久 保 田 実⁽³⁾

I 緒 言

リグニンの水素化分解によってフェノール類をうるため、反応条件の検討を中心に実験を行なった。

金属カーボニルのうち、ニッケルカーボニルについては前報¹⁾の直交配列表による要因検討により触媒量6%添加の場合がもっとも distillable phenols の収量を増大することを知った。そのほか温度、時間が影響していることはいうまでもなく、1~6%の中間の触媒量の効果をも知りたいので、ここでは反覆ラテン方格法による実験計画法を適用した。水素初圧は 60~100 kg/cm² の範囲ではむしろ低圧の方が好ましいので 60 kg/cm² 一定とした。

一方、配合油として松根油（連続水素化装置運転の際に使用）を用いた場合の効果も検討する目的で最初実験計画法によって実験を進めたが、種々の故障からこのシリーズの実験は中断したままとなったが、とりあえず鉄カーボニル、コバルトカーボニルを触媒とした場合をも含めて結果のみ報告する。なお、ほかに炭酸ニッケルを触媒とした2、3の実験をも付記した。

II 実験方法

II-1 装置および実験方法

装置、実験方法は前報¹⁾と同様であり、主として 330cc のふりませ式オートクレーブを用いたが、一部 500cc, 1000cc 内容のものも併用した。

II-2 試 料

前回¹⁾同様、濃硫酸法木材糖化リグニンを主として使用した。一部は比較のため、亜硫酸パルプ廃液からの沈殿リグニン²⁾をも試料とした。

II-3 溶 剤

実験計画法によるシリーズはシクロヘキサノールを溶剤としたが、他は松根油のうち、b.p. 163°C/25 mmHg 以上のタール（以後松根タールと称す）およびそのタールをさらに蒸留してピッチ分をのぞいた重油（以後松根重油と称す）を適当な割合に混合して用いた。

(1) 元林産化学部林産製造科木材成分利用研究室長（現北海道大学農学部教授）・工学博士

(2) 林産化学部林産製造科木材成分利用研究室員 (3) 北海道立林業指導所研究員

II-4 触媒

金属カーボニルはそのまま溶剤に溶解して使用，または触媒添加後オートクレーブ中であらかじめ 150～180°C，1 時間加熱し， $\text{Ni}(\text{CO})_4$ を分解して CO を除去した後，水素を圧入して使用した。

炭酸ニッケルの場合は 1 例としてつぎのごとくにリグニンに添着して使用した。3%炭酸アンモニウム水溶液 100cc にリグニン 35g を加え，攪拌して漸時放置後，硝酸ニッケル 5g を 8cc の水に溶解して攪拌しながら徐々に加える。約 30 分後に吸引濾過，水洗し，炭酸ニッケルとして添着したリグニンを乾燥後使用する。

II-5 反応物の処理

反応物の処理はほぼ前報¹⁾同様であるが，distillable phenols として b.p. 163°C/25mmHg 以下の留分をとったものもある。これは連続水素化分解装置運転の際，この留分を生成油とし，それ以上の沸点の重油は配合油として再使用する場合を考慮したものである。

II-6 フェノール類のガスクロマトグラフィー

装置は日立製 KGL-2 型を使用，モノフェノール類の分離には固定相担体として煉瓦粒 (30～50 メッシュ)，固定相液体として T.C.P. 5%， H_3PO_4 3%を採用，温度 140°C，圧力 0.7 kg/cm²，キャリアーガスとして He を用い，流速 50cc/min の条件で行なった。

2 価フェノール類の分離には日本クロマト工業の珪藻土煉瓦粒 (S 型，30～50 メッシュ) に 30% マンニトールを添着し，2 m のカラムで 190°C，He 流速 40cc/min の条件で行なった。

II-7 反覆ラテン方格法による反応条件のわりつけ

前報¹⁾の実験結果から $\text{Ni}(\text{CO})_4$ を触媒とした場合，反応圧は 60kg/cm²，反応温度は 380～400°C がよく，触媒は 6% が最適であったから，水準としてその前後をとった。また $\text{Ni}(\text{CO})_4$ の分解によって生ずる CO ガスの影響を知るため，あらかじめ分解して金属ニッケルとし， CO を除去した場合と，そのまま添加した場合を要因にとった。水準のわりつけはつぎのとおりである。

実験条件

反応温度 A : A_1 380°C, A_2 400°C

反応時間 B : B_1 30分, B_2 90分

触媒量 C : C_1 3%, C_2 6%
(リグニンに対する金属 Ni %)

触媒の状態 D : D_1 分解処理, D_2 未処理

反応温度と他の要因との間に交互作用が考えられるから，ラテン方格をつぎのように組んだ。

A_1	D_1	D_2
B_1	C_2	C_1
B_2	C_1	C_2

A_2	D_1	D_2
B_1	C_1	C_2
B_2	C_2	C_1

III 実験結果および考察

III-1 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 触媒によるラテン方格法を用いた実験計画法

III-1-1 データの解析

II-7 のごとくわりつけた条件を用い、ランダムに実験した結果を Table 1 にまとめた。このうち、No. 231, No. 235 はつぎの理由により実験計画から除外した。すなわち、No. 231 は電気炉の故障のため反応温度到達までの時間が 120 分 (通常は約 60 分) を要した。また、No. 235 は温度のコントロールがわるく 445°C にまで上昇した。

Table 1. 触媒 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, 溶剤シクロヘキサノールを用いた加水分解リグニンの水素化分解
Hydrogenolysis of hydrolysis lignin with cyclohexanol as a solvent
in the presence of nickel carbonyl catalyst.

Ex. No.	(231)	232	233	234	(235)	236	237	238	239	241	242
Sample, g	27.7	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
Solvent, g	90	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
Catalyst, %	3*	3*	6	6*	3	3	3*	6	6*	6*	3
React. temp., °C	400	400	380	400	400	400	380	400	380	380	380
React. time, min.	30	30	90	90	90	90	90	30	30	30	30
Max. press., kg/cm ²	292	295	272	300	370	310	243	297	255	216	210
Gas vol. at 0°C, l	10.0	10.7	8.5	10.0	14.9	11.6	7.5	11.1	8.2	7.5	7.5
Gas analysis											
CO ₂ %	8.0	5.7	5.3	6.7	9.1	6.7	6.1	2.7	4.5	7.5	8.6
CnH2n %	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO %	12.7	11.8	15.4	15.4	24.1	21.5	12.6	7.9	9.4	11.2	7.9
CH ₄ %	24.8	24.2	22.9	18.5	23.1	32.0	29.4	21.4	17.2	12.7	13.4
H ₂ %	53.8	56.5	57.1	62.6	41.9	43.0	52.2	68.8	67.8	68.0	71.8
Absorbed H ₂ , mol./200 g lignin	3.2	3.2	3.3	3.4	3.4	3.9	3.6	2.5	2.5	3.2	2.8
Products											
Unreact. resid., %**	0.73	0.90	0.63	0.79	3.21	1.50	1.86	0.72	0.78	1.09	0.53
Water, g	18.0	12.6	16.9	17.6	19.2	19.6	18.3	12.5	7.40	11.0	8.1
Distillate, g	47.5	50.3	45.5	37.8	31.8	35.4	36.7	43.7	47.3	52.9	57.3
Dist. resid., g	13.2	9.9	10.5	10.0	8.0	19.6	10.6	6.4	11.5	14.8	15.3
Phenols, g	6.80	6.35	7.26	8.69	6.68	7.22	6.17	7.89	9.84	9.51	8.97
Phenols, %**	24.6	22.9	26.2	31.4	24.1	26.1	22.3	28.5	35.5	34.3	32.4

* あらかじめ触媒を分解 Catalyst was decomposed before reaction.

** 使用リグニンに対するパーセント Percent on lignin.

() 実験計画から除外 Excluded from the experimental design.

未反応残査は添加触媒量を考慮すると、ほとんど皆無であり、反応率は 100% に近い。反応後の残留ガス中には水素ガスが半量程度しか残っていないことから、充填水素ガスは不十分であるが、フェノール類の収量はむしろ一般に良好である。この事実は水素添加反応そのものはあまり強力でない方がよいことを示している。リグニン 200 g あたりの吸収水素モル数はほぼ 3 ~ 4 mol 程度である。

さて、えられたフェノール類の使用リグニンに対するパーセントをラテン方格にあてはめるとつぎのごとくなる。

A_1	D_1	D_2	A_2	D_1	D_2
B_1	C_2 34.9	C_1 32.4	B_1	C_1 22.9	C_2 28.5
B_2	C_1 22.3	C_2 26.2	B_2	C_2 31.4	C_1 26.1

このうち $A_1B_1C_2D_1$ の数値のみ, No. 239 と No. 241 の平均値である。

原数値より 28.1 (a) をひき, 10 (h) 倍してつぎの補助表をつくる。

A_1	D_1	D_2		A_2	D_1	D_2	
B_1	68	43	111	B_1	-52	4	-48
B_2	-58	-19	-77	B_2	33	-20	13
	10	24	34		-19	-16	-35

補助表から修正項, 各変動を求め分散分析表をつくるとつぎのとおりである。

分散分析表
Analysis of variance

Source of Estimate	S	ϕ		F'_0
A	595.2	1		23.3*
B	2016.2	1		78.8*
C	3741.2	1		146.1**
D ($A \times B \times C$)†	36.2	1	) — $V'_E = 25.6$ $\phi'_E = 2$	—
$A \times B$	7750	1		302.7**
$A \times C$	253	1		9.9
$A \times D$ ($B \times C$)†	15	1		—
計	14406.8	7		

$$F_2'_{(0.05)} = 18.51, F_2'_{(0.01)} = 98.49$$

† D を無視した場合の 3 元配置の要因

分散分析表により, 交互作用の項をすべて誤差項として検定すると有意差のあるものは皆無となる。 $A \times D$ の交互作用は技術的に考えて, 可能性がうすく, D とともに変動が非常に小さいので, D の要因すなわち触媒分解処理の効果はないものと考えれば, A, B, C を要因とする 3 元配置法として解析できる。このようにして変動を求めると $A \times B \times C$ の変動は D と同じく 36.2 となり, $B \times C$ の変動は $A \times D$ と同値の 15 となる。他はすべて同じである。

さてこのように 3 元配置法とし, $A \times B \times C$ を誤差項にとると, $B \times C$ は有意でなく F_0 の値は 1 以下となるから, これをプールして誤差項に入れ, 再検定したものが F'_0 である。すなわち, 反応温度 A , 反応時間 B はともに 5% 有意水準で有意差があり, 触媒量 C および, A, B 間の交互作用は 1% 有意水準で有意となった。この種の反応では温度と時間の交互作用があることは技術的に十分考えられるので, これらの結果は満足すべきものである。

(1) A, B の組合わせ条件の平均値の推定

反応温度 A , 反応時間 B との間の交互作用が有意であるから, 各水準の母平均を推定しても意味がないので組合わせ条件の平均値をつぎのように求める。

$$\hat{\mu}_{ij} = \bar{x}_{ij} = a + \frac{Y_{ij}}{n} \cdot \frac{1}{h}$$

ただし $\hat{\mu}_{ij}$: $A_i B_j$ の組合せ条件の推定平均値
 a, h : 数値変換に用いた値, Y_{ij} : $A_i B_j$
 の組合せ条件のデータと, n : C の水
 準数

上式から $\bar{x}_{A_1 B_1} = 33.7$, $\bar{x}_{A_1 B_2} = 24.2$,

$$\bar{x}_{A_2 B_1} = 25.7, \bar{x}_{A_2 B_2} = 28.8$$

これをグラフ化して Fig. 1 をうる。

(2) C についての各水準の母平均の推定
 C の各水準の母平均はつぎのごとく求める。

$$\hat{\mu}_{..k} = \bar{x}_{..k} = a + \frac{Y_{..k}}{lm} \cdot \frac{1}{h}$$

ただし $\hat{\mu}_{..k}$: C_k の母平均推定値, $Y_{..k}$: C_k の
 データと, l : A の水準数, m : B の水準
 数,

$$\text{すなわち } \hat{\mu}_{c_1} = 25.9, \hat{\mu}_{c_2} = 30.3$$

推定の精度はつぎのごとくなる。

$$\beta = t(\phi'_E, \alpha) \sqrt{\frac{V'_E}{lmh^2}}$$

95%信頼限界では $\beta = 1.09$ となる。

グラフ化したものを Fig. 2 に示す。

(3) 最適条件の推定

さてつぎに最適条件の推定をする。 $A, B, C, A \times B$
 は有意であり, $B \times C$ は無視できるから, ある組合
 わせ条件の推定値はつぎのごとく考えられる。

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_{A_i B_j C_k} &= \overbrace{\mu + a_i + b_j + (ab)_{ij} + c_k} \\ &= \overbrace{\mu + a_i + b_j + (ab)_{ij} + \mu + c_k} - \hat{\mu} \\ &= a + \left\{ \frac{Y_{ij}}{n} + \frac{Y_{..k}}{lm} - \frac{T}{lmn} \right\} \frac{1}{h} \end{aligned}$$

μ : 母平均, a_i : 因子 A の i 水準の効果, b_j : 因子 B の j 水準の効果,

c_k : 因子 C の k 水準の効果, $(ab)_{ij}$: A, B の交互作用の $A_i B_j$ 水準の効果,

T : データ総和

この実験で最大収量を与える条件は $A_1 B_1 C_2$ であるから, 上式からこの条件の母平均の推定値を求め
 と,

$$\hat{\mu}_{A_1 B_1 C_2} = 35.8 \quad \text{となる。}$$

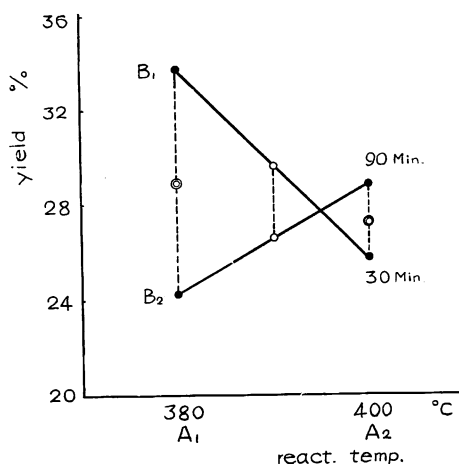


Fig. 1. 収率におよぼす反応温度と反応時間の影響

Influence of reaction temperature and time on the yield of phenols.

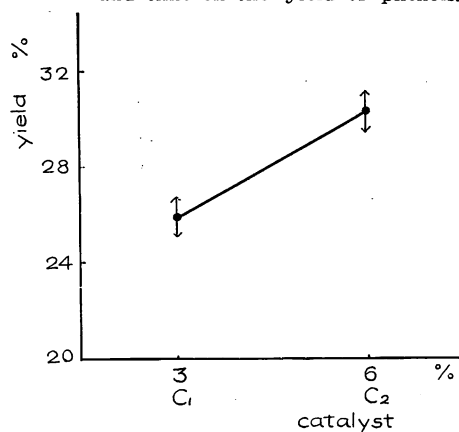


Fig. 2. 収率におよぼす触媒量の影響
 Influence of quantity of catalyst on the yield of phenols.

この推定の精度を求めると

$$\beta = t(\phi'_E, \alpha) \frac{1}{h} \sqrt{\frac{V'_E}{NR}}$$

$$\text{ただし, } NR = \frac{\text{実験総数}}{\text{無視しない要因の自由度} + 1}$$

95%信頼限界においては $\beta = 1.88$ となる。

したがって、上記の条件では $35.8 \pm 1.88\%$ となる。しかし、この場合の最適条件は単に収量のみでなく、その組成も考慮に入れる必要がある。この条件すなわち、 380°C 、30分、触媒量 6% ではフェノール類の中に guaiacol およびその誘導体を含んでいる。このようなメトキシル基を有するフェノール類はわれわれの目的からは好ましくなく、また分離上の障害ともなるのでメトキシル基を有しないフェノール類を与える条件を選定すべきである。そのような制限を入れると $A_2B_2C_2$ (400°C 、90分、触媒 6%) の組合わせがよく、この場合の母平均の推定は

$$\hat{\mu}_{A_2B_2C_2} = 30.9 \pm 1.88\% \quad \text{となる。}$$

No. 231 と 232 および No. 235 と 236 のフェノール類収量を比較してみると、その間の差は 1.7 および 3.6% であり、平均値を考えると、推定の精度内にあり、ほぼこの実験が管理状態でなされたことを知る。

Ⅲ-1-2 CO ガスの影響について

CO ガスの影響をみるために $\text{Ni}(\text{CO})_4$ をあらかじめ分解したものと、そのまま添加したものを比較したのであるが、分散分析の結果は差がないことを示した。一方、残留ガス中の CO 量は 6% 添加のとき触媒の分解、未分解にかかわらずあまり相違が認められない。これは $150 \sim 180^\circ\text{C}$ 、60 分の条件では触媒が十分に分解しなかったためであろう。しかし、反応前の熱処理によってその大半が分解していることは分解後発生した CO ガスの量で知られた。したがって、添加触媒量が少ない場合 (3%) にはその差があらわれている。しかし、いずれにしても分解処理をしたものと、しないものとの間にフェノール類収量の差がないという事実は、CO ガスの存在がこの程度では問題にならないことを示しているわけで、前報りでの推定が正しかったことになる。この結果はかなり重要な意味をもっている。というのは、ある程度 CO の存在が許容できるならば、原料水素を特に精製する必要がなくなり、このプロセスでもっとも難点となっている水素ガスコストの低下を十分期待することが可能となるからである。

Ⅲ-1-3 反応圧

水素初圧 $60 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ の範囲では、むしろ、 60 kg/cm^2 の方がよい結果を示すことは前報でほぼ推察できるが、この実験においてもそれが正しかったことを裏書きしている。それは全般的にフェノール類収量が多くなったことで知られる。したがって、この種の反応ではかなり極端に圧を低下しても支障ないものと考えられる。ただし、回分式実験においては、途中で水素補給は不可能であるから、初圧の低下には限度がある。連続水素化装置のような流通式では、この効果がはっきりすることと思われる。

Ⅲ-1-4 触媒量

前報りでは 1, 6, 10% の触媒添加量のうち 6% が著しい効果を示したが、3% の場合と比較してもやはり効果はより大きい。触媒量減少の立場からなお 4, 5% 添加量との比較も必要と思われる。

Ⅲ-1-5 反応温度と時間

反応温度と時間の間に交互作用が存在することは当然のこと、その組合わせが大きく収量を左右する。380°C と 400°C といずれがよいかは種々の反応時間との組合わせによって、そのうち最大収量を与えるものをとるべきで、厳密な最適条件の決定はなお今後の実験にまたなければならない。

Table 2. 松根油を溶剤とし、Ni(CO)₄を触媒とした場合の水素化分解 (水素初圧 80kg/cm²)
Hydrogenolysis with pine tar as a solvent in the presence
of nickel carbonyl catalyst.

Ex. No.	131	135	132	127	211	212	122	210	128	129	124	130	133
Sample,	Hydrolysis lignin			//	//	//	//	//	//	//	//	//	S.P.*
g	34	34	34	34	76.3	76.3	34	76.3	34	34	34	34	40
Solvent,	Pine tar + pine oil			//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
Ratio	40:40	40:40	0:80	40:40	90:100	90:90	40:40	90:90	40:40	40:40	40:40	40:40	0:80
Catalyst, %	2.0	4.3	2.1	4.3	5.2	5.2	0.9	5.2	2.1	4.3	0.9	2.1	1.9
React. temp., °C	380	380	380	380	380	380	380	380	400	400	400	400	380
React. time, min.	30	30	90	90	90	90	120	120	30	30	60	90	90
Max. press., kg/cm ²	211	183	172	211	286	325	228	210	228	220	—	231	157
Gas vol. at 0°C, l	9.0	6.1	8.2	10.3	53.5	46.3	10.8	48.3	11.1	10.6	11.4	12.6	8.5
Gas analysis													
CO ₂ %	14.8	22.6	13.6	15.8	6.8	6.5	14.9	9.9	15.2	13.0	14.8	11.5	17.5
CnH2n %	0	0	0	0	0	0	0.2	0	0.5	0.8	0	0	0
CO %	5.0	9.6	8.0	7.7	9.2	4.5	11.5	9.9	21.9	7.8	12.9	7.5	3.7
CH ₄ %	38.4	26.0	58.0	55.7	14.8	19.9	27.6	16.6	22.1	64.6	48.1	71.9	64.0
H ₂ %	41.5	41.4	20.4	26.9	73.5	70.7	43.4	61.7	39.6	14.9	26.1	10.9	12.5
Absorbed H ₂ mol./200g lign.	4.3	4.6	4.8	4.5	4.3	4.4	4.0	5.4	4.1	4.8	4.5	4.9	5.0
Products													
Unreact. resid., %**	4.5	5.6	4.4	6.9	5.0	5.6	8.0	5.3	10.4	12.3	9.4	11.1	19.0
Water, g	8.7	—	3.7	6.2	16.2	18.7	2.8	17.2	10.2	10.0	12.5	11.4	10.3
Total oil, g	109.0	109.3	122.0	107.2	239.5	—	108.2	238.9	108.9	106.3	105.1	104.2	104.5
Distillate, g	37.3	42.9	45.4	39.6	106.7	98.7	—	94.8	38.6	44.6	46.4	44.7	42.1
Dist. resid., g	28.8	29.5	17.4	24.1	117.5	—	48.8	—	23.1	20.6	39.3	15.1	14.6
Neutral oil, g	27.3	34.8	36.3	29.2	81.3	70.9	—	73.2	28.5	34.3	38.3	35.2	34.5
Phenols, g	10.0	8.1	9.1	10.4	25.4	27.8	9.1	21.6	10.1	10.3	8.1	9.5	7.6
Phenols, %**	29.4	23.8	26.7	30.6	33.3	36.5	26.8	28.3	29.7	30.3	23.8	29.4	22.3

* 亜硫酸パルプ廃液から加熱によつて沈殿したリグニン

** リグニンに対するパーセント

Lignin precipitated from sulfite waste liquor by heating. (15% ash)

Percent on lignin.

Ⅲ-2 溶剤として松根油を使用した場合

前述のように連続水素化装置によってリグニンを反応する場合、ペースト状で圧入するのであるが、ペースト油として要求される性質は、(1) 適当な粘度を有すること、(2) ペーストとして安定性があること (3) 反応物の溶解性が良好なことの 3 つである。もちろん、工業的にはリグニンの水素化分解重油をペースト油として再循環するわけであるが、最初はこちらにかわるものを使用しなければならない。上記 3 条件を満足するものとして松根油の b.p. 280°C 以上のタールおよび重油が選定された。従来は反応物との分離上の便宜から主としてシクロヘキサノールを溶剤として使用したが、松根油を用いた場合の効果をみるため、つぎの実験が行なわれた。

前述のように最初には実験計画法にもとづいてデザインしたのであるが実験が中断したため、そのままの

Table 3. $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}(\text{CO})_3$ および NiCO_3 を触媒とした場合の水素化分解
Hydrogenolysis with catalysts $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}(\text{CO})_3$ and NiCO_3

Ex. No.	308	310	312	309	313	320	311	160*	161	162	163
Sample,	S.P.	//	Hydrolysis	lignin	//	//	//	//	//	//	//
g	30**	30	32	27.6	32.2	32.2	27.6	30	30	31.4	30.9
Solvent,	Pine tar + pine oil	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
Ratio	30:30	30:30	41:41	30:30	41:41	41:41	30:30	55:25	55:25	55:25	55:25
Catalyst,	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	//	//	//	//	//	$\text{Co}(\text{CO})_3$	NiCO_3	//	//	//
%	1.9	1.1	1.0	2.0	1.0	1.0	0.9	3.9	3.0	3.0	3.0
H_2 init., kg/cm ²	80	70	80	80	80	80	80	60	80	80	80
React. temp., °C	380	400	380	380	380	400	380	380	380	380	380
React. time, min.	90	30	90	90	150	90	120	150	120	90	60
Max. press., kg/cm ²	200	210	259	258	260	284	238	167	189	203	201
Gas vol. at 0°C, l	26.8	28.9	27.3	16.8	32.4	35.5	6.2	9.6	28.3	24.9	28.4
Gas analysis											
CO ₂ %	6.3	7.7	7.2	6.4	8.3	7.0	5.5	27.8	9.5	8.1	10.5
CnH _{2n} %	0	0.6	0	0	0	0	0	0.9	0	0	0
CO %	5.8	8.5	5.6	4.1	7.2	7.0	6.8	7.9	6.2	6.8	6.4
CH ₄ %	33.0	44.5	28.5	35.1	28.2	36.6	19.6	45.5	45.1	38.6	33.2
H ₂ %	54.8	54.5	52.2	39.8	53.0	50.1	67.4	19.0	39.2	44.1	49.4
Absorbed H ₂ mol./200g lignin	8.6	8.2	6.9	10.5	6.1	6.0	11.3	4.4	12.9	12.3	11.7
Products											
Unreact. resid., %	21.0	24.0	36.0	25.5	—	—	24.7	12.7	8.8	10.0	10.0
Water, g	8.6	19.3	14.3	12.4	—	—	13.4	11.8	—	—	7.2
Total oil, g	63.9	59.5	91.0	67.5	86.1	135.1	66.6	107	83.1	83.8	81.6
Distillate, g (<b.p. 163°C/25mm)	26.5	25.7	24.9	24.1	51.1	44.9	28.3	18.1	35.1	34.7	29.6
Neutral oil, g	21.1	20.6	18.8	18.9	46.0	40.0	23.3	13.3	29.7	29.3	24.3
Phenols g	5.4	5.1	6.1	5.2	5.1	4.9	5.0	4.8	5.4	5.4	5.3
Phenols, %	21.0	17.0	19.1	18.8	15.8	15.2	18.1	16.0	18.0	17.2	17.2

* 300cc のオートクレーブで反応 Reacted with 300cc autoclave.

(他は 500cc のオートクレーブ)

** 灰分量 14.3% Ash content: 14.3% on the lignin.

データを並記した。したがって、全体として雑然としているが一応の傾向は知ることができると思う。

結果は Table 2, 3 のとおりである。松根タールと松根重油の混合比は大部分 1:1 をとり、リグニンに対し 2~2.7 倍量加えた。

Ⅲ-2-1 水素吸収量

水素吸収量は一般にシクロヘキサノールを用いた場合に比してやや多く、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ では 4.0~5.4 mol/200g lignin である。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ではそれよりも多く 6.0~10.5 mol となり、さらに $\text{Co}(\text{CO})_8$ では 11.3 mol に達している。同一触媒を用いた場合は当然ながら反応条件が苛酷なほど、また触媒量が多いほど吸収量は増大する。しかし、原料リグニンによる差は小さい。同一触媒を使用した実験範囲内では水素吸収量とフェノール類収量との間に相関関係はないが、異種触媒間では水素吸収量の大きい触媒は一般にフェノール類収量もよい ($\text{Co} > \text{Fe} > \text{Ni}$) ようである。ただし、これは金属カーボニル類の範囲にかぎる。

Ⅲ-2-2 残査量

残査量はシクロヘキサノールを溶剤としたときに比べるとかなり多くなる(3~10 倍)傾向がある。また、大体反応条件が苛酷になるほど増大する。これは未反応残査というよりはむしろ重合反応に関係があると思われる。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Co}(\text{CO})_8$ の場合はいずれも著量の残査を示し、20~36%(対リグニン)におよんでいる。しかし、これらの触媒は場合によってはきわめて少量の残査しか与えないことが他の実験で知られたが、この原因はまだ明らかではない。触媒の保存状態に関係があるかもしれないが、目下検討中である。

亜硫酸パルプ廃液からの沈殿リグニンを用いた場合、残査は $\text{Fe}(\text{CO})_5$ では糖化リグニン程度であるが、あらかじめ存在している灰分を除外して考えるとむしろ少量である。 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ の場合は灰分量を除けば糖化リグニンと同程度となる。

Ⅲ-2-3 フェノール類収量

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ 触媒については約 180°C/4~5mmHg までの留分について、また $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Co}(\text{CO})_8$ 触媒の場合には 163°C/25mmHg までに留出したものについてフェノール類定量を行なった。試料少量のため、蒸留残査から推定すると留出量にかなりの損失があること、常法によるフェノール類の分離法では定量操作が不十分であることなどから、フェノール類収量について正確な値を知ることが困難である。したがって、ある実験範囲内で比較値として考察できるが、溶剤を変えた場合など、相互間の比較は必ずしも単純でない。一般的傾向として松根油を用いた場合、条件の変化がそれほど敏感に収量に影響することはなさそうである。したがって、メトキシ基を残さない程度で温和な条件をえらぶのがまず妥当と考えられる。

大型オートクレーブを使用した場合 (No. 210~212)、フェノール類収量が良いのは操作上の損失が少なくなるためであろう。

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ を触媒とすればかなり低沸点フェノール分を多く与え、全般的に生成油の粘度は低い、残査は前述のとおり著しく増大する。

$\text{Co}(\text{CO})_8$ は実験例がわずか1回であるが、全般的な傾向は $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の場合と類似している。フェノール類収量は $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の最高値より少ないが、生成油中の軽沸点分が多く、反応が進行しすぎたためと考えられる。

亜硫酸廃液からの沈殿リグニンは $\text{Ni}(\text{CO})_4$ の場合は糖化リグニンよりもやや低収量のフェノール類を与えるが、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を使用すると結果は逆である。これは含有硫黄分が Ni には悪影響を与え、Fe には好影響を与えるためである。この実験を通じ、総合的に判断して、触媒は $\text{Fe}(\text{CO})_5$ がよく、添加量 1

% (対リグニン), 380°C, 90 分の条件でフェノール類収量 19.1% を与えた。しかし, 残査量低下のための対策は今後考えられなければならない。

Ⅲ-3 NiCO₃ を触媒とした場合

触媒をリグニンに添着した場合の効果がすぐれていることは石炭の水素化分解でも認められているが³⁾, 分散状態から考えて当然である。ただ添着しうる場合の触媒はその性質上かぎられている。炭酸ニッケルはその製造工程中にリグニン添着が可能であるから, 一応この場合の水素化実験を試みた。

炭酸ニッケルは反応途中に脱炭酸を起こし, ついで一部還元されて Ni になる (NiCO₃→NiO→Ni) と考えられる。実験結果は Table 3 のとおりである (No. 160~163)。

No. 160 のみは 300cc, No. 161~163 は 500cc のオートクレープで反応したものであるから, 直接の比較はできない。

水素吸収量はほぼ 12~13 mol/200g lignin で非常に多量である。これはクラッキングよりも水素添加反応が優先している証拠である。No. 160 のみは水素ガス不足のため 4.4mol と小さい値を示した。

残査量は 9~13% で Ni (CO)₄ の場合よりもやや多く, 触媒量を差引いた未反応残査は 8~10% 程度である。

163°C/25mmHg までのフェノール類は反応時間とともに増加し, 2 時間で 18.0% の最高収量を示した。2.5 時間の場合, 16.0% でやや低くなっているが, これは水素ガス不足のためで, おそらく 2 時間の場合とあまり相違はないと考えられる。

酸性油のペーパークロマトグラフィーの結果では 2 価フェノール類はほとんど存在せず, モノフェノール類にかぎられている。

Ⅲ-4 フェノール類のガスクロマトグラフィー

フェノール類の組成については従来ペーパークロマトグラフィーによって¹⁾, ほぼその種類を知った。ここではガスクロマトグラフィーにより大略の成分比を推定した。

モノフェノール類に対しては代表例として No. 212 (触媒 Ni (CO)₄, 糖化リグニン), No. 313 (触媒 Fe (CO)₅, 糖化リグニン), および No. 310 (触媒 Fe(CO)₅, S.P. 沈殿リグニン) のチャートを Fig. 3-(1)~(3) に示した。

図にみられるようにフェノール類組成はいずれもほとんど同様であるが相互間の量的比率は多少異なっている。フェノールを 10 としたときの他の成分のおおよその割合を記すとつぎのごとくなる。

フェノール類の量的比率

Ex. No.	212	313	310
Phenol	10.0	10.0	10.0
o-cresol	6.3	7.2	5.7
m-cresol	5.3	5.8	11.3
p-cresol	14	11.7	8.7
o-ethylphenol (or+2,4-xyleneol)	12.5	11	7.9
m-, p-ethylphenol	14	11	8.9
3,4-xyleneol	6.3	4	3.2
4 n-propylphenol	9.4	4.2	3.4

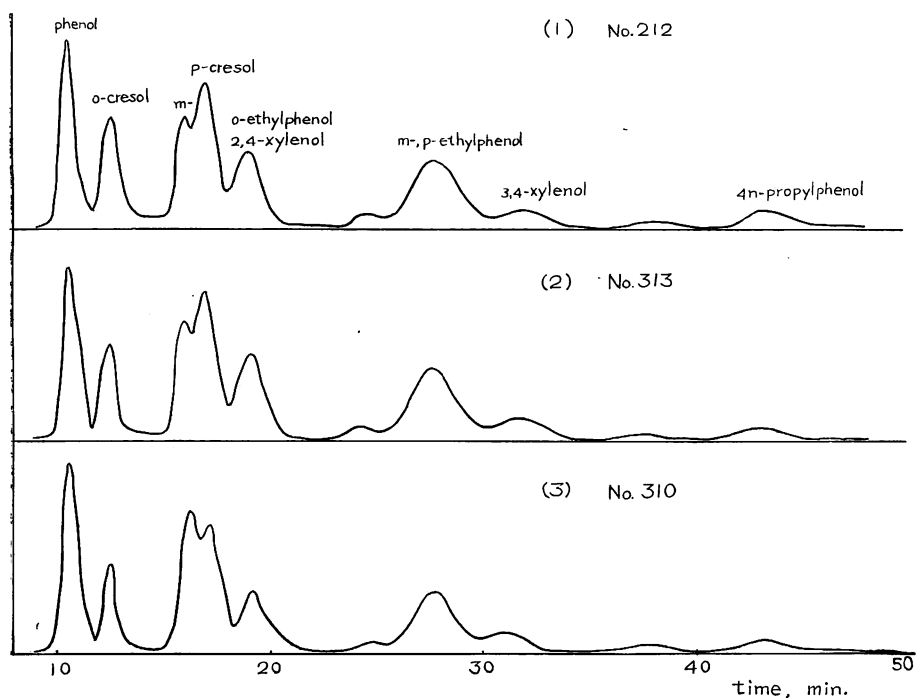


Fig. 3 モノフェノール類のガスクロマトグラフィー
Gaschromatography of monophenols.

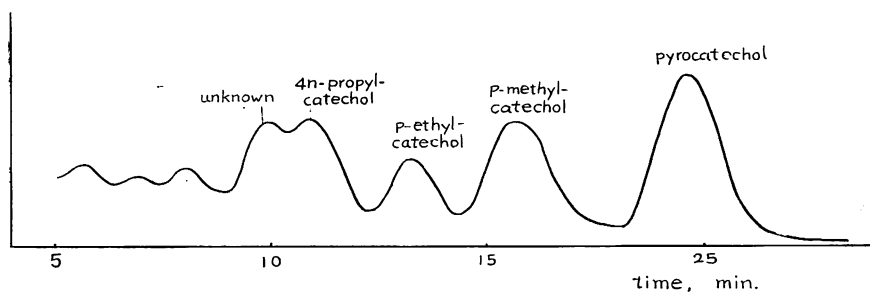


Fig. 4 2価フェノール類のガスクロマトグラフィー
Gaschromatography of catechols.

2価フェノール類については No. 212 の酸性分のチャートを図 4 に示した。その組成は pyrocatechol (10), p-methylcatechol (6.8), p-ethylcatechol (4.3), 4n-propylcatechol (5.4) が主成分であり、その他 2, 3 の不明成分が存在する。

IV 摘 要

$\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}(\text{CO})_3$, NiCO_3 を触媒として、木材糖化リグニン、亜硫酸パルプ廃液からの沈殿リグニンを水素化分解し、つぎの結果をえた。

(1) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ を触媒とし、実験計画法によってリグニンを水素化分解した場合、

a) 反応温度、反応時間、触媒量および温度と時間の間の交互作用が有意となり、触媒量は 6% 添加が

もっともよいことを知った。

b) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ をあらかじめ分解した場合と、そのまま使用した場合では触媒効果に相違がみられなかった。

c) この実験範囲内における最適条件は、水素初圧 60 kg/cm^2 、反応温度 400°C 、反応時間 90 分、触媒添加量 6% の条件で、distillable phenols の収量は $30.9 \pm 1.88\%$ であった。

(2) 溶剤として松根油を使用した場合、反応条件の変化がフェノール類収量にあまり敏感に影響しない。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を触媒とすれば軽質の生成油を多量に与えるが、残査量も多く 20~36% に達した。フェノール類収量としては、水素初圧 80 kg/cm^2 、反応温度 380°C 、反応時間 90 分、触媒添加量 1% の場合で、 $163^\circ\text{C}/25 \text{ mmHg}$ までの留出フェノール分 19.1% であった。 $\text{Co}(\text{CO})_8$ は $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と同様な傾向を有する触媒であるが、より活性がつよいと思われる。

(3) NiCO_3 をリグニンに添着した場合の水素化分解の結果は、水素初圧 80 kg/cm^2 、反応温度 380°C 、反応時間 120 分、触媒添加量 3% の条件で $163^\circ\text{C}/25 \text{ mmHg}$ までに留出するフェノール分 18.0% を与えた。

(4) ガスクロマトグラフィーによるフェノール類の分析結果は、モノフェノールの場合、phenol, p-cresol, o-, m-, p-ethylphenol を主成分とし、ついで m-cresol, o-cresol, 3, 4-xyleneol, 4n-propylphenol が見いだされた。

2 価フェノールでは pyrocatechol, p-methyl-catechol, p-ethylcatechol, 4n-propylcatechol および 2, 3 の不明成分をみとめた。

触媒として使用した $\text{Ni}(\text{CO})_4$ の提供 をいただいた東亜合成化学工業株式会社の 鈴木 重成氏 および $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 製造についてご便宜ならびにご指導をいただいた東京工業試験場第 6 部長内田 照博士、松田 技官に深謝する。

文 献

- 1) 榊原 彰・阿部 勲・荒木 正：林試研報，151，p. 137，(1963)。
- 2) 榊原 彰・高橋 敏：林試研報，163，p. 139，(1964)。
- 3) WELLER, S. et al.: Ind. Eng. Chem., **42**, 330, (1950)。

Hydrogenolysis of Lignin (V).
Hydrogenolysis with the catalysts metal carbonyl and nickel carbonate.

Akira SAKAKIBARA, Katsuo ODA and Minoru KUBOTA

(Résumé)

Hydrolysis lignin and precipitated lignin from sulfite waste liquor were hydrogenated in the presence of catalysts $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}(\text{CO})_3$ and NiCO_3 .

(1) The experiment of hydrogenolysis with the catalyst $\text{Ni}(\text{CO})_4$ was designed by latin squares, and the results are as follows:

(a) Reaction temperature, reaction time, quantity of catalyst and interaction between reaction temperature and reaction time are significant.

(b) Difference between effects of the catalyst decomposed by heating before the reaction and of undecomposed one is not recognized.

(c) The yield of distillable phenols in optimum condition (400°C , 90 min. 6 % catalyst) is $30.9 \pm 1.88\%$ on the lignin used.

(2) The hydrogenolysis with the catalyst $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and pine tar as paste oil gave good yield (19.1%) of low boiling phenols ($< \text{b.p. } 163^\circ\text{C}/25\text{mmHg}$), but large quantity of unreacted residue.

Characteristic of $\text{Co}(\text{CO})_3$ as a catalyst was shown to be almost similar to that of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ but more reactive than the latter.

(3) Optimum condition (380°C , 120 min. 3 % catalyst) of the hydrogenolysis with the catalyst NiCO_3 gave the yield of phenols ($< \text{b.p. } 163^\circ\text{C}/25\text{mmHg}$) 18.0%.

(4) The phenols were analyzed by the method of gaschromatography. Main products are phenol, p-cresol, o-, m-, p-ethylphenol, pyrocatechol, methyl-, ethyl- and 4 n-propylcatechol, and byproducts m-, o-cresol, 3, 4-xyleneol, 4 n-propylphenol.