

リグニンの高圧還元に関する研究 (第1報)

亜硫酸パルプ廃液および木材糖化リグニンの 酒精, 苛性ソーダによる加圧, 加熱

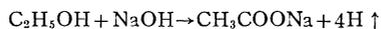
榊 原 彰⁽¹⁾
荒 木 正⁽²⁾
高 橋 敏⁽³⁾

緒 言

リグニン利用の有力な一方法として、水添分解が考えられる。この方法は、従来リグニンの基礎的研究のため、その分解物を調べる目的でしばしば用いられてきたが、同時にその利用のための研究も少くない。しかし、きわめて重要な方法であるにもかかわらず、なお多くの問題を残しているので、著者等はリグニンの利用を目的として水添分解の基礎的実験を行った。

通常の水素ガスによる水添以外に、hydrogen donor を用いる分解は、すでに W. LAUTCH および G. PIAZOLLO¹⁾ 等が行っているところであるが、特にアルコールと苛性ソーダによる加圧, 加熱は反応性が良好で、特に亜硫酸パルプ廃液, 硫酸法による木材糖化リグニンのごとく、硫黄の存在のため触媒に多くの制限を有するものについては有利な点が多いので、まずこの方法で実験を進めた。

酒精および苛性ソーダは 300~330°C において、次のような反応を起して水素を発生することは E. E. REID²⁾ の報告で述べられているところである。



この場合、生ずる発生機の水素が反応に与えるわけであるが、同時にアルカリによるリグニンの加水分解も起る。H. SUIDA および V. PREY³⁾ 等は、リグニンが重縮合によつて生じたものであると考えるならば、加水分解を起させるような溶媒（たとえば水、アルコール等）とともに熱分解することが合理的であるとしているが、この方法は、こうした見地からもきわめて好都合であると思われる。

実 験 の 部

(1) 試 料

亜硫酸パルプ廃液（東洋紡犬山工場）、濃縮して水分 45.99%、固形物 54.01% とする。

試 料 分 析 値

	不揮発性物に 対する %		不揮発性物に 対する %
硫 黄	6.88	有機物質（不揮発性物質より全 灰分を差引いたもの）	80.67
Ca	6.63		
S および Ca 以外の灰分	5.82	リグニン	49.46

木材糖化リグニン (濃硫酸法木材糖化による残渣——教育大学農学部小林研究室)

試料分析値

	%	%
水分	11.86	メトキシル基 8.04
クラートンリグニン	56.84	

(2) 反応装置

振盪式オートクレーブ

内容 1.330cc, 材質 Ni-Cr-Mo 鋼

(3) 実験方法

試料として濃縮亜硫酸パルプ廃液 205g (リグニン 54.9g, 有機物質として 89.5g) または木材糖化残渣 85g (水分 11.86%) を 99.5% 酒精 140cc, 水 540cc, 苛性ソーダ 70g をオートクレーブ中に充填, 振盪しながら加熱し 300, 350°C 反応温度まで約 70 分間で上昇せしめ, 2~10 時間振盪, 加熱を継続し, 反応が終つたならば, 約 200°C ぐらゐまでに温度が低下するまで振盪を続ける。オートクレーブ冷却後, ガス容を測定, ガス分析を行い, 反応生成物を取りだして, エーテル可溶の中性油, 酸性油に分離する。

(4) 反応生成物の処理

反応生成物は二層に分れ, 上層には黒色の比較的流動性のある油, 下層には酸性油がナトリウム塩として溶解し黄色透明である。これを分液漏斗で分離し, 水溶液の部分は充分にエーテル抽出をして, これを上層油に加え, エーテルを留去して中性油とする。抽出後の水溶液は稀硫酸で中和後, エーテル抽出して酸性油とする。

実験結果および考察

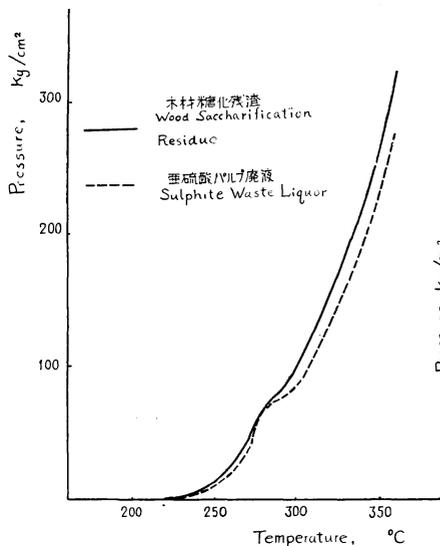


Fig. 1 温度と圧力の関係
Relation between reaction temperature and pressure.

(1) 温度と水素圧の関係

Fig. 1 に明らかなように, 各試料とも 280°C 付近に critical point の存在が観察された。これは以前著者等が, ラネー・ニツケル W-6 を触媒とした水添¹⁾でも明瞭に認めたのであるが, 従来いわれているように, 250

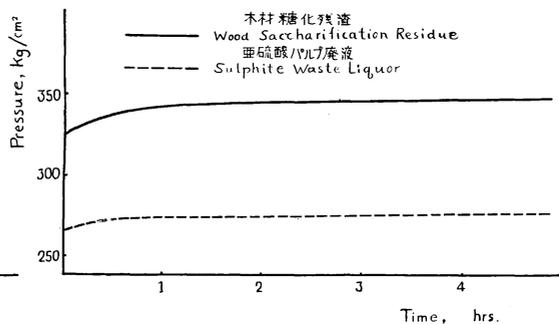


Fig. 2 反応時間と圧力の関係 (350°C)
Relation between reaction time and pressure.

～280°C 付近にリグニンの分解点の存在が裏付けされると思う。

Fig. 2 では 350°C の反応温度に達してから、時間の経過と圧力との関係を示したが、圧力は次第に上昇し、10 時間で 10～20kg/cm² の上昇をみた。通常の水素ガスを用いる水添では次第に圧力の減少を示すのであるが、この場合は水素の吸収量よりも水素の発生量が上まわるためと考えられる。300°C の反応温度ではさらに圧力の上昇が激しく 10 時間で 50～100kg/cm² の増加を示した。

(2) 反応時間と残留ガスの関係

Table 1. 残留ガスの分析
Gas analysis of residual gas.

Exp. No.	試料 Sample	温度 Temp. °C	時間 Time hrs.	全ガス量 Total gas vol. L at 0°C	H ₂ %	CH ₄ %	C _n H _{2n} %	CO %	CO ₂ %	O ₂ %
1	木材糖化リグニン Wood saccharified lignin	350	10	34	56.8	26.4	6.2	1.7	0.2	1.1
2	〃	〃	8	35	62.7	26.0	7.1	1.1	0.0	0.9
3	〃	〃	6	32	69.2	20.1	7.8	1.1	0.0	0.9
4	〃	〃	4	33	69.6	17.8	8.4	2.2	0.0	0.6
5	〃	〃	2	36	70.0	12.6	10.8	3.3	0.0	0.6
6	〃	300	10	42	89.9	9.2	9.6	7.9	0.2	0.5
11	亜硫酸パルプ廃液 Sulfite waste liquor	350	10	17	49.6	45.4	4.4	1.2	0.0	0.6
12	〃	〃	8	18	49.3	36.6	7.1	0.0	0.0	0.7
13	〃	〃	6	18	48.4	38.8	6.4	0.4	0.0	1.0
14	〃	〃	4	17	53.6	32.6	9.4	0.0	0.0	1.3
15	〃	〃	2	25	65.8	22.0	6.0	4.2	0.0	0.6
16	〃	300	10	17	78.4	7.7	6.8	3.4	0.0	0.6

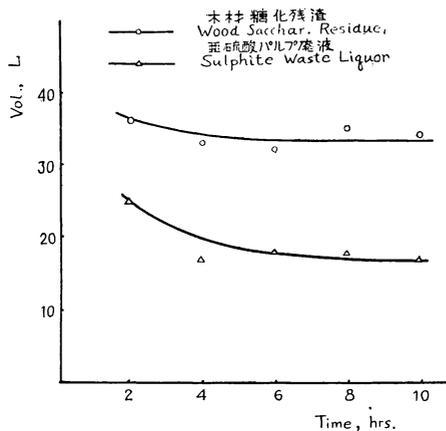


Fig. 3 反応時間と全残留ガスの関係
Relation between reaction time and total residual gas volume.

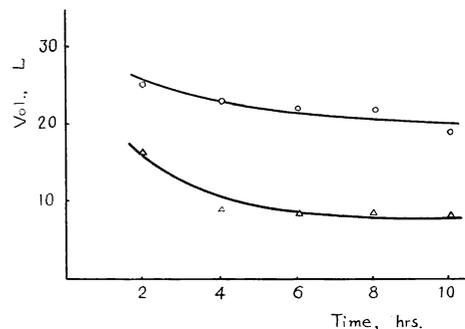


Fig. 4 反応時間と残留水素ガスの関係
Relation between reaction time and residual H₂ gas volume.

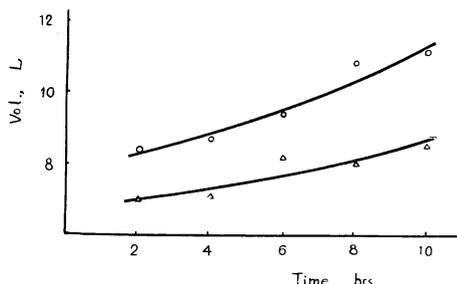


Fig. 5 反応時間と発生炭化水素ガスの関係
Relation between reaction time and evolved hydrocarbon gas volume.

Fig. 4 に見られるごとく、反応時間 2 hrs. ではかなりの水素ガスを残しているが、4 hrs. で急激に減少、10 hrs. まではほとんど変化がない。したがって、ほぼ 4 hrs. ぐらいで水素吸収の主反応がほとんど終わっているものと思われる。しかし、炭化水素ガスについては、時間とともに増加の傾向を示し、側鎖の分解が漸時続行していることを示している。これは反応時間が長くなるとともに、蒸留可能な留分が増大していることから首肯される。したがって、4 hrs. ぐらいで大量の水素を消費するベンゼン核の飽和がほぼ終

り、逐次側鎖の分解が少量ながら生起するのであろう。W. LAUTCH⁵⁾ は、リグニンを小分子に分解するためには、ベンゼン核が飽和される前に側鎖のクラッキングが起らなければならず、さもなければ、高分子の分解生成物が多くなる。したがって、まず側鎖の分解が先行して起ることが好ましいとしている。しかし、この場合の生成油はかなり分子が小さいことから、monomer への分解と同時にベンゼン核の飽和が起るものと考えられ、その後側鎖の分解がきわめて緩慢ではあるが進行するものと思われる。

(3) 酒精と苛性ソーダの反応

水素の吸収モル数を知るために、酒精と苛性ソーダのみの反応をしらべてみた。

Table 2. 酒精と苛性ソーダの反応結果
Results of reaction between ethanol and NaOH.

温度 Temp. °C	時間 Time hrs.	最高圧 Max. press. kg/cm ²	全ガス量 Total gas volume L at 0°C	ガス分析 Gas analysis %					
				CH ₄	H ₂ %	H ₂ Volume. L.	CO ₂	CnH _{2n}	CO
350	2	190	25.9	19.1	73.5	19.0	0	3.3	4.1
"	4	190	26.5	12.8	78.5	19.3	0	3.6	5.0
"	6	195	26.0	12.8	77.4	19.3	0	3.1	6.8
300	6	100	21.0	16.5	71.8	14.2	0.4	4.1	7.2

Reaction mixture... NaOH 23.3g, Ethanol 46.6cc, Water 186.6cc

酒精と苛性ソーダのみの反応状態をしらべるため、反応温度 350°C、反応時間 2, 4, 6 hrs. および 300°C で 6hrs 反応した結果は Table 2 のとおりである。この際、反応圧の関係上、酒精および苛性ソーダの量を 1/3 とし、約 200kg/cm² ぐらいの反応圧に抑えた。

この結果から 350°C においては 4hrs. で、発生水素ガスの量は max. となり、反応時間を長くしても、それ以上あまり影響がないと考えられる。発生水素はこの条件で理論値の 74% ぐらいであつた。300°C では 54.4% でかなり反応性は悪い。

(4) 吸収水素モル数

吸収水素ガスについては、直接に求められないので、反応残留ガスより、同量の酒精と苛性ソーダによる発生水素量を差引いて求め、吸収モル数を計算した。その結果は Table 3 のごとくである。350°C の反応温度においては、試料 100g につき 2.0~2.5 モルの水素吸収があり、反応時間は 4hrs 以上ならば

Table 3 有機物質 100g に対する吸収水素量
Absorbed H₂ mole number per 100 g organic matter.

Ex. No.	試料に対する吸収水素量 Absorbed H ₂ Vol. in L. by sample	有機物質 100g に対する吸収水素量 Absorbed H ₂ mol. number by 100 g. Organic matter	Ex. No.	試料に対する吸収水素量 Absorbed H ₂ Vol. in L. by sample	有機物質 100g に対する吸収水素量 Absorbed H ₂ mol. number by 100 g organic matter
1	38.7	2.5	11	49.5	2.5
2	35.9	2.3	12	49.1	2.5
3	35.7	2.3	13	49.2	2.5
4	34.9	2.2	14	48.8	2.5
5	31.8	2.0	15	41.4	2.1
6	4.9	0.3	16	29.1	1.5

Table 4. 反応時間と分解生成物との関係
Relation of reaction time and products.

Exp. No.	試料 Sample	温度 Temp. °C	時間 Time hrs.	反応生成物 (エーテル可溶) % Reaction products (ether soluble)		
				中性油 Neutral oil	酸性油 Acidic oil	計 Total
1	木材糖化リグニン Wood saccharified residue	350	10	74.2	7.2	81.4
2	"	350	8	72.8	14.3	87.1
3	"	350	6	61.0	20.3	81.3
4	"	350	4	63.6	14.3	77.9
5	"	350	2	57.0	21.6	78.6
6	"	300	10	27.7	51.7	79.4
11	亜硫酸パルプ廃液 Sulfite waste liquor	350	10	61.0	9.1	70.1
12	"	350	8	71.4	11.4	82.8
13	"	350	6	68.5	9.2	77.7
14	"	350	4	54.8	13.0	67.8
15	"	350	2	43.0	15.6	58.6
16	"	300	10	30.3	29.9	60.2
17*	"	350	6	43.9	13.0	56.9

* Organic matter 88.9g (205 g S. W. L.), Ethanol 50 cc, NaOH 50 g, Hydrogen gas 24 kg/cm².

とんど変化はない。概して亜硫酸パルプ廃液の方が水素吸収が多く、時間による変化がなく、糖化リグニンは、反応時間にやや影響されるようである。

(5) 反応時間と分解生成物との関係

水添油について反応時間と収率の関係は Fig. 6, 7, 8 のごとくなる。

中性油は、エーテル抽出後、軽沸点油の損失を防ぐため、精留管を付して、エーテル留分のみを留去後秤量した。酸性油は醋酸の混在が考えられるので、その沸点まで留去秤量した。

水溶性物質の分離は行わなかつたが、エーテル可溶部分のみを考えてもきわめて収量が大なることがわかる。糖化リグニンでは、2 hrs. の反応時間ですら 80% 近くのエーテル可溶分がある。炭化水素ガスの量が非常に少ないことから、ほとんど全部の有機物質は液体物質に変化したと考えてよい。2 試料とも全生成油の収量は 8 hrs. の反応時間で最大値を示した。概して亜硫酸廃液の場合には、糖化リグニンよりも反応時間に鋭敏であり、反応時間による影響が明瞭に現われており、したがって、短時間 (2 時間) の場

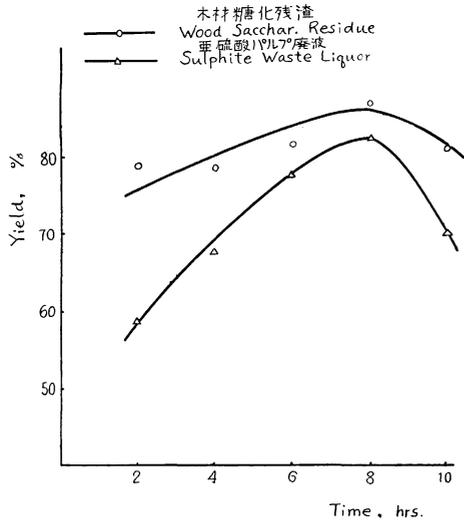


Fig. 6 反応時間と全エーテル可溶油分の関係
Relation between reaction time and total ether soluble oil.

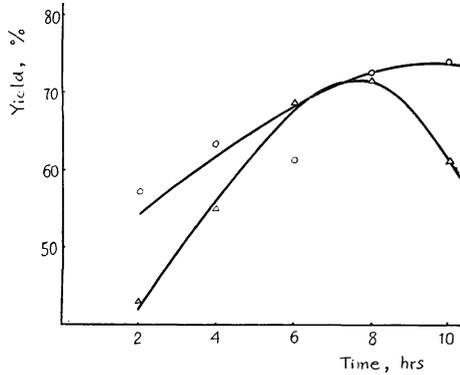


Fig. 7 反応時間と中性油の関係
Relation between reaction time and neutral oil.

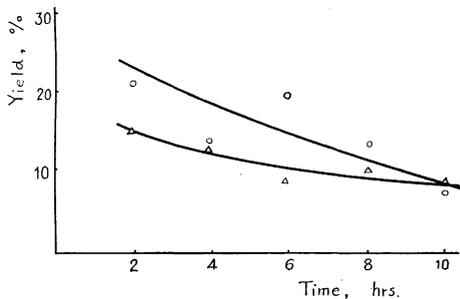


Fig. 8 反応時間と酸性油の関係
Relation between reaction time and acidic oil.

合、その収量に著しい差を生じている。これは中性油についても、同様である。

酸性油に関しては、いずれも時間の経過とともに収量は減少してくるが、これは、芳香環の飽和あるいは脱酸素等を惹起するためで、当然の結果であるが、この場合は糖化リグニンの方が亜硫酸パルプ廃液よりも大きな傾斜をもつて減少している。しかも、反応時間が短い場合には前者の酸性油収量は大である。また、低温度において糖化リグニンが多量の酸性油を生ずることは、300°C、10hrs. の反応においても明らかで 50%以上となつている。

No. 17 の実験は、酒精および苛性ソーダを減じ、不足分を通常の水素ガスで補つて反応を行つたものであるが、この場合、エーテル可溶生成物は、56.9%で、なお、かなりの収量を示している。

(6) 分解生成物

内容物は、取りだすと二層に分離しており、上層の油分は黒色で多少濃緑色の螢光を有している。概して流動性のある比較的軽い油である。下層の水溶液は、当初黄色澄明であるが、放置すれば橙色に変化してくる。分液漏斗で分離した後、水層をよくエーテルで抽出し、抽出液は油分に合して中性油とする。水溶液は、5% 硫酸で中和後、エーテル抽出をし酸性油とする。この際、未反応物および灰分は濾別して除去する。未反応物はきわめて少量で、6~10hrs. の反応時間ではほとんど認められず、2、4hrs. の場合に少量取りだされた。300°C の場合は未反応物は比較的多かつた。また、粘稠度も反応時間の短いもの、温度の低いものは大きくなつている。

(7) 中性油の単一蒸留

Table 5 に中性油の単蒸留の結果を示したが、これは大体の沸点範囲を調べるために行つた。単蒸留であり、減圧の調整も完全にいかないもので、厳密な判断はできないが、ほぼ、傾向は知ることが出来る。

全留出物は、中性油に対して 65~82% となつており、軽沸点のものが多い。減圧度を 4mm Hg 以下に

することはできなかつたが、低圧で行えば相当 distillable のものが増加すると思われる。

Table 5. 中性油の単一蒸留
Simple Distillation of Neutral oil.

試料 Sample	反応時間 Reaction Time at 350°C	留分 Fraction					Total Distillate %
		I ca.40~150°C	II 80~150°C (50mmHg)	III 90~150°C (4mmHg)	IV 15~ca 200°C (4mmHg)	V	
亜硫酸パルプ廃液 Sulfite waste liquor	10	25.2 (~160°C)	8.3 (~120°C)	26.1	17.4	77.0	
〃	8	16.8	37.3	9.9	18.6	82.6	
〃	4	14.8	26.7	17.0	23.4	81.9	
糖化リグニン Wood sacchari- fied residue	10	16.2	19.7	12.4	20.4	68.7	
〃	8	17.5	22.6	10.9	27.5	78.5	
〃	4	5.9	23.7	13.3	22.1	65.0	

全般に亜硫酸パルプ廃液の方が、distillable oil は多いようである。また、反応時間が長くなるにつれて、軽質油が多いこともほわかる。

(8) 中性油の精密分留

糖化リグニンの 350°C, 10 時間, 反応物中 150°C (50mmHg) までの留分を同心円筒型精密分留管 (ca. 80 theoretical plates) によつて精留を行い, 50 の留分を得た。分留条件は, 蒸留速度 24~35 cc/hr, 留出速度 1.2~1.8cc/hr とし, 約 35 時間で charge した量の約 85% を留出した。最初この分留によつて, 単一留分の分離および量的な推定を行うつもりであつたが, Fig.9 のとおり蒸留曲線は緩慢な上昇を示すのみで, きわめて小部分しか一定留分を示さず段階的な曲線はえられなかつた。

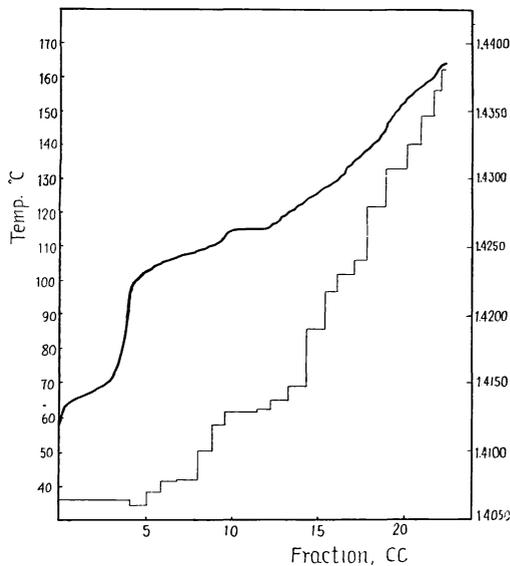


Fig. 9 a) 中性油の常圧精留
Fractional distillation of neutral oil at
normal pressure.

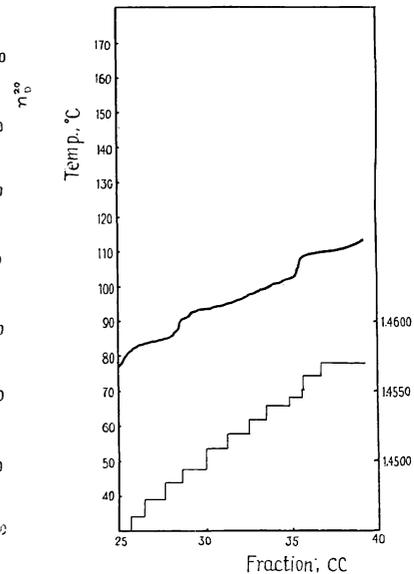


Fig. 9 b) 中性油の減圧精留 (49mmHg)
Fractional distillation of neutral oil at
49 mmHg

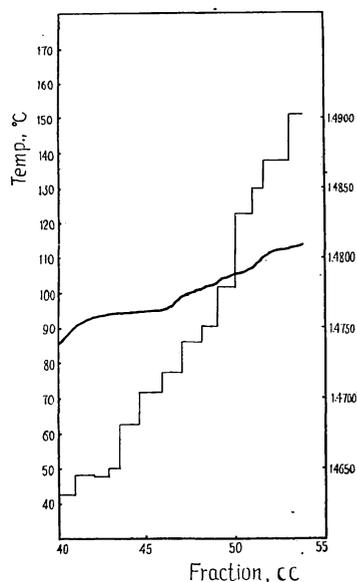


Fig. 9 c) 中性油の減圧精留
(5 mmHg)
Fractional distillation of neutral
oil at 5 mmHg

また、各留分の屈折率は、 n_D^{20} 1.4066~1.4904 までほとんど途中で降下をみることなく上昇している。したがって、この油は沸点の近接した数多くの物質の混合物と考えられ、特定の物質が特に認められる程度含有しているとは思われない。

通常活性の強い触媒を用い、比較的低温で水添を行う場合は、単一物質の分離がかなり容易で、種類も多くないのであるが、著者等の行ったような条件では、このような選択的な分解が起らないようである。この原因は、無触媒であること、アルカリ濃度が高いこと、比較的高温の反応であること等が考えられるが、試料リグニンの性質が大きく影響していることも否定できない（いずれの試料も、特に精製は行わなかつた）。ただ、選択性がないにしても、軽沸点の物質を高収量に生成することは明瞭である。また、沸点と屈折率の関係をみると、Alycyclic の炭化水素とその OH 誘導体の混合物と考えられるが、この関係については次報にゆずることとする。

総 括

亜硫酸パルプ廃液 (A) と、糖化リグニン (B) について、酒精と苛性ソーダによる加圧、加熱を行い、主として発生水素の吸収状態、反応生成物の量的関係、その蒸留性状について調べた結果、大略次のごとくである。

- (1) 一般の水素ガス、触媒を用いる水添分解に比べ、著しく反応性がよく、低反応圧、短時間でかなりの分解生成物を与えた。
- (2) 水素の吸収モル数は、試料 100g につき、2~2.5 モルで、大部分は反応初期に吸収される。
- (3) 350°C の反応温度においては、両試料とも 8hrs. の反応時間で最高収量（エーテル可溶物質 82~87%）を示した。

反応生成物は主として中性油で、43~74% で、8hrs. で最大値を与え、酸性油は約 7~20% で中性油とは逆に、時間とともに減少する。

- (4) 300°C の反応温度においては、全生成物の収量はやや劣るが、酸性油は著しく多くなり、10 時間の反応で A 29.9%、B 51.7% となつた。

- (5) 酒精、苛性ソーダの量を減らし、一部水素ガスを圧入しての反応では、多少収量は劣るが、なお充分な分解を起し、約 57% のエーテル可溶物質を得た。

- (6) 中性油の単蒸留により、65~83% (~200°C 4mmHg) の蒸留可能な油分を得、生成油は比較的軽質であることがわかつた。同心円筒型精密分留管により、単一物質の分離を試みたが、多種類の分解物の混合のため、一定留分のものはいえられなかつた。しかし、蒸留曲線から推定すると、B 試料の方が、複雑な分解物を与えるようである。

本研究にあたり、試料の提供を願つた東洋紡犬山工場および教育大学小林研究室、さらに精密分留による分離に関して労をわずらわした秋田支場の佐藤俊技官に深謝する。

文 献

- 1) LAUTSCH W. und PIAZOLO G.: Ber., 76, 487 (1943)
- 2) REID, E. E. WORTHINGTON H. and LARCHAR A. W.: J. Am. Chem. Soc., 61, 99 (1939)
- 3) SUDA H. und PREY V.: Ber., 74, 1916 (1941)
- 4) 榑原 彰: 硫酸リグニンの水添分解に関する研究 (未発表)
- 5) LAUTSCH W.: Cell. Chem., 19, 69 (1941)

Studies on Pressure Hydrogenolysis of Lignin. (Part 1)
Pressure heating of sulfite waste liquor and wood saccharified lignin by
ethanol and caustic soda.

Akira SAKAKIBARA, Tadashi ARAKI and Satoshi TAKAHASHI

(Résumé)

Sulfite waste liquor (A) and wood saccharified residue (B) undergo very extensive degradation producing a large amount of ether soluble oil, when subjected to the reaction with ethanol and caustic alkali.

We studied absorbed hydrogen gas, yields of reaction products under various conditions, and precise distillation of products. The results can be summarized as follows:

(1) Yields of the ether soluble oil by means of this method was considerably large, as compared with the ordinary hydrogenation using catalyst and hydrogen gas.

(2) Mol. number of the absorbed H_2 by 100 g organic matter was 2~2.5, the greater part of which was consumed during the first stage of the reaction period.

(3) At the reaction temperature 350°C, each sample (A) and (B), indicated maximum yield (82~87%, as ether soluble oil) by 8 hrs.

(4) At 300°C, 10 hrs., yields of ether soluble products decreased to some extent, but the rate of acidic oil increased considerably (A 30%, B 52%).

(5) Distillable part of the neutral oil amounted to 65~83% (~200°C at 4 mmHg).