



Title	ソルポリシスリグニンのハイドロクラッキング(第3報)
Author(s)	武山, 浩武; 笹谷, 宜志
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 45(2), 637-651
Issue Date	1988-02
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/21271">http://hdl.handle.net/2115/21271</a>
Type	bulletin (article)
File Information	45(2)_P637-651.pdf



[Instructions for use](#)

# ソルボリシスリグニンのハイドロ クラッキング(第3報)\*

武山 浩武\*\* 笹谷 宜志\*\*

## Hydrocracking of Solvolysis Lignin III\*

By

Hirotake TAKEYAMA\*\* and Takashi SASAYA\*\*

### 要 旨

ブナ材から調製したソルボリシスリグニンをを用いてハイドロクラッキングを行なった。得られた反応液から低分子量フェノール類を効率よく得るための分離方法について検討した。

用いた分離方法は減圧蒸留法、溶媒抽出法、水蒸気蒸留法の三方法で、反応液から分離された低分子量フェノール類を含む酸性部の収率とその内容物を分析、検討した。その結果、分離の効果は水蒸気蒸留法が最適であった。しかし収量の飛躍的向上とはならなかった。

又、ソルボリシスリグニンの液体燃料への変換のための一つの評価として、ソルボリシスリグニンおよびそのハイドロクラッキング生成物の発熱量も測定した。

キーワード： ソルボリシスリグニン、ハイドロクラッキング、低分子量フェノール類、水蒸気蒸留法、発熱量。

### 目 次

1. 緒 言 .....	638
2. 実 験 .....	639
2-1. ソルボリシスリグニンの調製 .....	639
2-2. 触 媒 .....	639

\* 1987年8月31日受理 Received August 31, 1987.

第II報は文献2である。

本報告の一部は第37回日本木材学会大会(1987年4月, 京都)で発表した。

Report II is the reference 2.

The part of this work was presented at the 37th Annual Meeting of the Japan Wood Research Society, Kyoto, April, 1987.

\*\* 北海道大学農学部林産学科木材化学講座

Laboratory of Wood Chemistry, Faculty of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo 060.

2-3. ハイドロクラッキング .....	639
2-4. 減圧蒸留法による反応液の分別 .....	639
2-5. 溶媒抽出法による反応液の分別 .....	640
2-6-a. 水蒸気蒸留法による反応液の分別 (1) .....	640
2-6-b. 水蒸気蒸留法による反応液の分別 (2) .....	641
2-7. 酸性部の GLC による分析 .....	641
2-8. 発熱量の測定 .....	642
3. 結果と考察 .....	642
3-1. 減圧蒸留法 .....	643
3-2. 溶媒抽出法 .....	644
3-3. 水蒸気蒸留法 .....	644
3-4. 酸性部の GLC による分析 .....	645
3-5. 水蒸気蒸留残渣の検討 .....	648
3-6. 発 熱 量 .....	648
4. 結 論 .....	649
5. 謝 辞 .....	650
6. 文 献 .....	651
Summary .....	651

## 1. 結 言

加溶媒分解 (ソルボリシス) で木材から得られたリグニン (ソルボリシスリグニン) は比較的変質が少なく, その利用の一環として, 低分子量フェノール類の製造は省資源的見地から注目に値する。

著者らは, この目的のために, 水素圧が低く, しかも比較的高温度での熱分解が主体となるような条件で行なうハイドロクラッキングを検討した<sup>1,2)</sup>。即ち, ソルボリシスリグニンのハイドロクラッキングに際し, いくつかの鉄系触媒, 反応溶媒を検討し, 温和な水素化分解を含む二段階のハイドロクラッキングが適した方法である事を提案した<sup>1)</sup>しかし, この方法での低分子量フェノール類の生成は極めて低く, 更に改善する必要を生じた。反応溶媒としてテトラリンおよびシクロヘキサノールを, 触媒として酸化鉄-アルミナおよび酸化鉄-ゼオライトを用いた一段のハイドロクラッキングによって分解率を向上させることが出来た<sup>2)</sup>。その結果, 反応温度 450 °C, 水素初圧 20 kg/cm<sup>2</sup>, 触媒に酸化鉄-アルミナ, 溶媒としてテトラリンを用いた際に, 低分子量フェノール類が当初のソルボリシスリグニンに対して約 15% の収率で得られた<sup>2)</sup>。しかしながら, 低分子量フェノール類の分離には未だ改善すべき点が認められた。

本研究は以上の結果を基にして, 低分子量フェノール類を更に効率良く反応液から分離する方法を検討するために減圧蒸留法, 溶媒抽出法, 水蒸気蒸留法を選定し, それぞれの方法で分離された低分子量フェノール類の収率を求め, 三方法の特徴について検討した。

又, 得られたハイドロクラッキング生成物の燃料としての評価に際し, その一因子として発熱量の測定も行なった。

## 2. 実 験

### 2-1. ソルボリスリグニンの調製

本実験に供した試料にブナ (*Fagus crenata* Blume) 材から調製したソルボリスリグニンをを用いた。4 ℓ 容電気加熱式オートクレーブに 400 g のチップ (1.5 × 3 cm) と 2 ℓ のクレゾール：水(7:3) と試料に対して 10% の酢酸を入れ、170℃, 120 min. で蒸解した。放冷後、パルプをろ過し、パルプはアセトン：水(9:1) で十分洗浄し、洗浄液はろ液と合わせ、ソルボリスパルプ反応液とした。反応液からのリグニンの分離は前報に準じて行なった。

反応液中のアセトンを減圧留去した後、反応液を分液漏斗に移し、室温で有機層と水層とに分離させ、さらに有機層は減圧蒸留で、大部分の水とクレゾールを留去した。得られた残留物を 20 倍量のベンゼン中に攪拌下、滴下した。生じた沈澱物をろ過し、ベンゼン不溶液と可溶部とに分別した。ベンゼン不溶部は、ベンゼン、n-ヘキサンで順次洗浄し、ついで少量の酢酸：水(9:1) に溶かし、これを 10 倍量の水に攪拌下、滴下した。生じた沈澱物を遠心分離し、水分を除くために一度氷結させ、その後解氷してろ過した。再度沈澱物を少量の酢酸：水(9:1) に溶かし、同様な操作を繰り返し、得られた沈澱物を凍結乾燥させ、ソルボリスリグニンを得た。収量は約 72 g で、クラソシリグニンは 86.5% であった。

### 2-2. 触 媒

ハイドロクラッキングに用いた触媒は硫黄を含まない鉄系触媒とし、酸化鉄-アルミナ、酸化鉄-ゼオライトの二種類を選び、前報<sup>2)</sup>と同様に調製した。

### 2-3. ハイドロクラッキング

ハイドロクラッキングは 100 ml 容電磁攪拌式オートクレーブを用い、プログラム温度コントローラーを附したゴールドイメージ炉で加熱して行なった。

試料リグニン 5 g, 触媒 0.2 g (対試料 4%), 溶媒としてテトラリンおよびシクロヘキサノールの各 45 ml を用い、反応温度 420℃ および 450℃, 反応時間 30 min., 水素初圧 20 kg/cm<sup>2</sup> および 30 kg/cm<sup>2</sup>, 500 rpm ~ 800 rpm で攪拌しながら反応させた。反応後は室温まで放冷後、オートクレーブのガス抜きをし、反応液を吸引しながら採り出し、オートクレーブ内をエーテルでよく洗浄した。洗浄後は反応液と合わせた。

### 2-4. 減圧蒸留法による反応液の分別

減圧蒸留法による分別は Fig. 1 に従って行なった。反応液をろ過し、ろ過残渣は乾燥後秤量した。ろ過残渣より使用した触媒重量を差し引いて反応残渣を求め、出発物質のリグニンに対する分解率 (conversion, %) を算出した。反応液は洗浄に用いたエーテルを留去後、減圧蒸留 (13 mmHg ~ 15 mmHg) により 70℃ ~ 90℃, 95℃ ~ 125℃, 130℃ ~ 160℃ までの留分を得た。これら全ての留分を蒸留可能オイル (distillable oil) とし、蒸留フラスコ中に残ったオイルを残渣オイル (residual oil) とした。蒸留可能オイルは、ガスクロマトグラフィーで

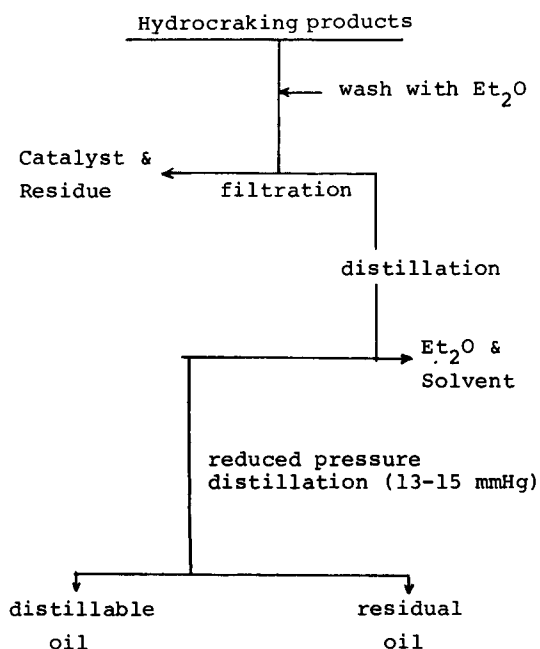


Fig. 1. Fractionation of hydrocracking products.

内容物を分析した。減圧蒸留の際に使用した溶媒は留分  $95^{\circ}\text{C} \sim 125^{\circ}\text{C}$  に殆んどが留出するが、この留出オイル中にまだ残存する溶媒はガスクロマトグラム上で定量した。この値をオイルより差し引き、オイルの量を求めた。その収率は出発物質のリグニンに対する百分率で求めた。又、残渣オイルは蒸留フラスコごと秤量して出発物質のリグニンに対する百分率を求めた。

## 2-5. 溶媒抽出法による反応液の分別

溶媒抽出法による分別は Fig. 2 に従って行なった。反応液をろ過し、残渣を乾燥、秤量した。触媒量を差し引き、2-4. と同様に得られた反応残渣 ( $R_1$ ) の量から分解率を求めた。ろ液は、さらに少量のエーテルを加えたのち、分液漏斗に移し、数回 10% NaOH 水溶液で抽出し、アルカリ可溶部と不溶部とに分けた。アルカリ不溶部は生じた不溶物 ( $R_2$ ) を除き、中性部とした。アルカリ可溶部は塩酸々性 (pH 3) とし、この際に生じた沈澱物 ( $R_3$ ) をろ過した後、ろ液はエーテルで抽出して酸性部を得た。エーテル可溶部は溶媒を留去、秤量した後、ガスクロマトグラフ (GLC) で内容物を分析した。

## 2-6-a. 水蒸気蒸留法による反応液の分別 (1)

水蒸気蒸留法による分別は Fig. 3 に従って行なった。反応液をろ過し、2-4. および 2-5. と同様に得られた残渣 ( $R_1$ ) の量から分解率を求めた。反応液は洗浄に用いたエーテルを留去した後、10% NaOH 水溶液を滴下し、pH 8 に調整し、その後水蒸気蒸留を行なった。得られた留分をエーテル抽出して中性部を得た。この中性部にはハイドロクラッキングに用いた溶媒を含む。蒸留残渣は塩酸々性 (pH 5) とし、生じた沈澱物 ( $R_2$ ) をろ過した後、エーテルで抽出

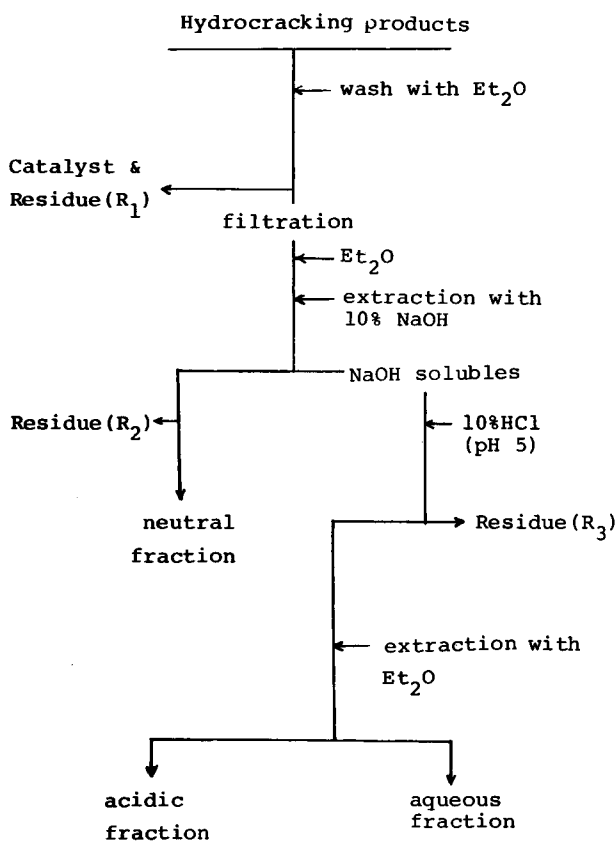


Fig. 2. Fractionation of hydrocracking products.

し、酸性部を得た。エーテル可溶部は溶媒を留去して秤量した後、GLCで内容物を分析した。

#### 2-6-b. 水蒸気蒸留法による反応液の分別(2)

水蒸気蒸留法による分別のもう一つの方法として Fig. 4 に従って反応液を分別した。生じた反応残渣から触媒量を差し引いて得られた残渣 ( $R_1$ ) の量から分解率を求めた。反応液は 2-6-a. と異なり洗浄に用いたエーテルを留去した後、直ちに水蒸気蒸留した。留出液は 10% NaOH 水溶液で pH 8 とした後、エーテルで抽出して中性部を得た。この中性部は 2-6-a. と同様、溶媒を含む。NaOH 可溶部は塩酸々性 (pH 5) とし、この際生ずる沈澱物 ( $R_2$ ) をろ過し、エーテルで酸性部を抽出した。酸性部は秤量後、GLC で内容物を分析した。

#### 2-7. 酸性部の GLC による分析

酸性部は少量のジオキサンに溶かし、ピレンを内部標準として GLC により定量分析を行った。GLC の条件は次の通りである。カラム：SE-30(10%, 2m ガラスカラム), オープン温度：70°C ~ 250°C (5°C/min.),  $N_2$  流速：40 ml/min.。内部標準のピレンの保持時間内 (Rt. 20 min.) に分別されたクロマトグラムを対象とし、それぞれの標品と比較して定性と定量を行った。各成分の定量は、前報<sup>2)</sup>の式により、試料に対する生成低分子量フェノール類の百分

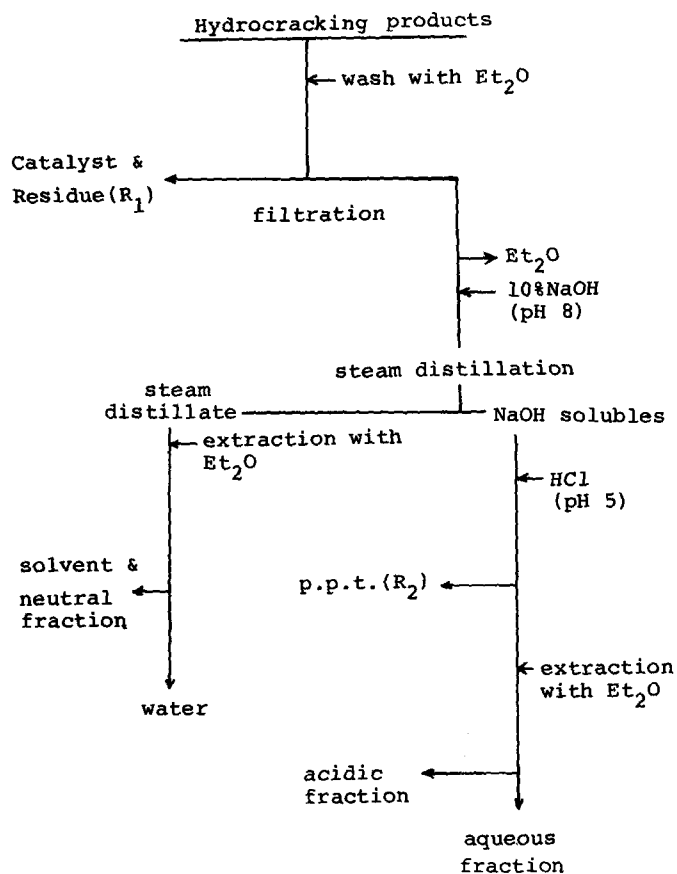


Fig. 3. Fractionation of hydrocracking products.

率として算出した。

### 2-8. 発熱量の測定

発熱量は JIS M 8814 の規格により<sup>3)</sup>, B 型熱量計を用い, 各 0.5~1.0 g の試料についての発熱量を, Kg 当たりの Kcal として算出した。測定した試料は, 各酸性部, 反応液 (liquefied oil), 中性部 (反応溶媒を含む), ブナ木粉, ソルボリスパルプ, ソルボリスリグニン, 市販リグニン, ソルボリスで得られた有機層と水層中の糖成分, 反応溶媒 (テトラリンとシクロヘキサノール), それに参考としてのエタノールとメタノールである。

### 3. 結果と考察

ハイドロクラッキングは, 反応溶媒にシクロヘキサノールおよびテトラリンを用いた。全体を通じて, 分解率 (conversion) は, シクロヘキサノールを用いた場合は 81.7%~95.9%, テトラリンを用いた場合は 95.3%~99.7% の範囲の値となり, 反応溶媒にテトラリンを用いた時に高い値が得られた。又, 触媒では酸化鉄-ゼオライトを用いた時に 81.7% の低い分解率と

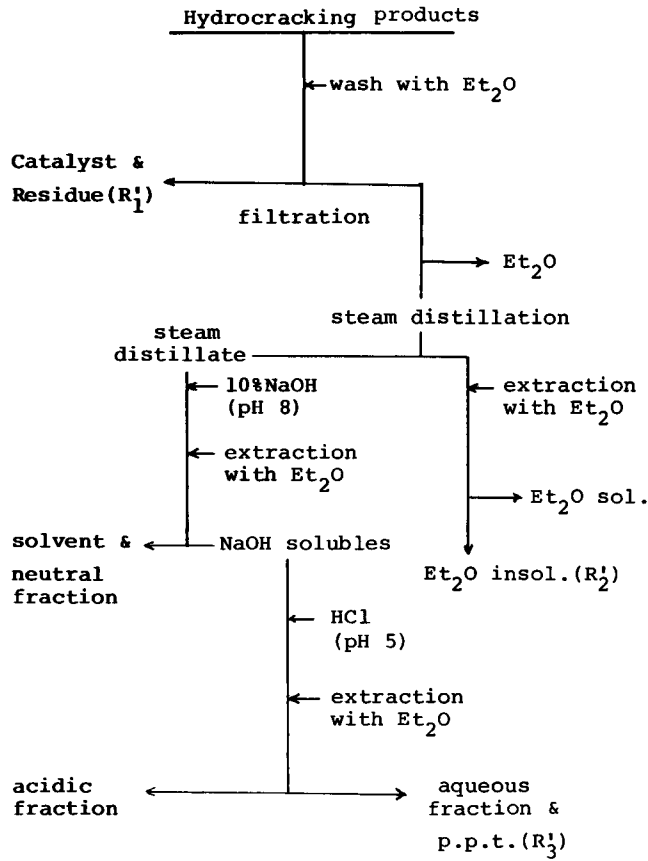


Fig. 4. Fractionation of hydrocracking products.

なった。この事は前報<sup>2)</sup>の結果と良く一致した。

### 3-1. 減圧蒸留法

減圧蒸留法により反応液を分別し、得られた結果を Table 1 に示す。蒸留可能オイル (distillable oil) は実験 D-1 で 19.2%，実験 D-2 で 32.9% を示し、両者に顕著な差が見られた。一方、残渣オイル (residual oil) はそれぞれ 46.1% および 48.1% とあまり差がなかった。反応溶媒にテトラリンを用いた場合は反応生成物としてテトラリンの脱水素化合物であるナフタリンが生ずる<sup>4)</sup>。このナフタリンとテトラリンは Rt. がそれぞれ 12.8 min. と 13.8 min. であり、低分子量フェノール類の 2,4-キシレノール、*p*-エチルフェノール、クレオゾールの Rt. と重なり合うため、この GLC 条件では低分子量フェノール類の正確な定量が出来なかった。従って、

Table 1. Hydrocracking conditions and yields of distillable oil.

No.	Sample (g)	catalyst solvent	temp. (°C)	H <sub>2</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	conversion (%)	distillable oil (%)	residue (%)
D-1	5	FN-A, C	450	20	95.9	19.2	46.1
D-1	5	FN-A, T	450	20	97.4	32.9	48.1

FN-A ; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C ; cyclohexanol, T ; tetralin.



この減圧蒸留法で低分子量フェノール類の値を正確に求めるには、溶媒を効果的に除去する操作が必要となる。

### 3-2. 溶媒抽出法

溶媒抽出法により反応液を処理して得られた結果を Table 2 に示す。低分子量フェノール類を含む酸性部 (acidic fraction) は反応溶媒がテトラリンの場合よりもシクロヘキサノールの場合の方が高い値となった。一方、この溶媒抽出法で分別される残渣 (Fig. 2 中の R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> を加えた値, residue) はシクロヘキサノールを用いた場合の方が高かった。同じ条件で溶媒のみをハイドロクラッキングした時の酸性部はテトラリンの場合、1.8% であり、シクロヘキサノールの場合には 16.5% と高い値となった。その結果、シクロヘキサノールを反応溶媒に用いた場合の酸性部の収率がテトラリンの場合よりも高いのは、溶媒から生成する酸性部も要因になっている事を指摘した<sup>2)</sup>。減圧蒸留法との比較では、反応溶媒が中性部へ分別され、改善が見られる。しかし、分子量の大きなフラグメントも酸性部へ含まれることも十分考えられるので、低分子量フェノール類を分離する目的からすると更なる改善が必要と考えられる。

### 3-3. 水蒸気蒸留法

水蒸気蒸留法で反応液を分別し、得られた結果を Table 3 に示した。Table 中、実験番号 1-A から 5-A は Fig. 3 に従った結果であり、実験番号 6-B および 7-B は Fig. 4 に従った結

Table 2. Hydrocracking conditions and yields of acidic fractions obtained by solvent extraction.

No.	sample (g.)	catalyst solvent	temp. (°C)	H <sub>2</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	conversion (%)	acidic fraction(%)	residue (%)
1	5	FN-Z, T	450	20	99.3	20.5	23.4
2	5	FN-Al, T	450	20	99.2	21.1	20.4
3	5	FN-Z, C	450	20	81.7	48.3	33.3
4	5	FN-Al, C	450	20	92.2	62.5	21.3

FN-Z ; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zeolite, FN-Al ; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T ; tetralin, C ; cyclohexanol.

Table 3. Hydrocracking conditions and yields of acidic fractions.

No.	sample (g.)	catalyst solvent	temp. (°C)	H <sub>2</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	conversion (%)	acidic fraction(%)	residue (%)
1-A	5	FN-Al, C	420	30	91.8	15.1	45.9
2-A	5	FN-Al, C	450	20	93.9	7.7	55.4
3-A	5	FN-Al, T	420	30	95.3	12.2	33.4
4-A	5	FN-Al, T	450	20	99.5	16.9	57.1
5-A	5	FN-Z, T	450	20	99.4	10.5	27.5
6-B	5	FN-Al, T	450	20	99.4	19.4	39.1
7-B	5	FN-Al, T	450	20	99.7	20.2	37.4

FN-Al ; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FN-Z ; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zeolite, C ; cyclohexanol, T ; tetralin, No.7-B ; reaction time is 90 min.

A ; separation procedure by steam distillation (Fig. 3),

B ; separation procedure by steam distillation (Fig. 4).

果である。分解率は反応溶媒がテトラリンの場合が高い結果を示した。又、触媒に酸化鉄-ゼオライトを用いた実験 5-A でも同程度の分解率を示した。酸性部の収率は実験 6-B および 7-B の Fig. 4 に示す方法 (2-6-b), 即ち最初に水蒸気蒸留可能留分を留出させる方法が, Fig. 3 に示す方法 (2-6-a) 即ち中性部を先に留出させ, その後に酸性部を抽出する方法よりも多少良好な結果と成った。一方, 水蒸気蒸留法で分別される残渣 (Fig. 3, 4 中の  $R_{1-3}$  と  $R_{1-3}$  を加えた値, residue) には溶媒, 分別法による明瞭な傾向は見られなかったが, 酸化鉄-ゼオライトを触媒に用いた場合に低い値をしめした。小山らは, 工業リグニンの長時間の水素化分解で 20 数% の単環フェノール類を得た<sup>5)</sup>。本研究において, 反応時間を延長した際, 低分子量フェノール類の収率が改善されるか否かを知るため, 水素初圧, 反応温度, 触媒, 溶媒は実験 6-B と同一で, 反応時間のみを 3 倍の 90 min. としたハイドロクラッキングを行ない, Fig. 4 に従って分別した。その結果, 酸性部収率は 20.2% を示し, 同条件 30 min. のハイドロクラッキングで得られた酸性部の収率 19.4% と比べ, 顕著な改善は見られなかった。

これら三種の分別法を比較すると, 酸性部の収率は溶媒抽出法で一番高い値を示し, 酸性部の分別には良好と考えられる。一方, 溶媒の効率良い除去には溶媒抽出法と水蒸気蒸留法が適していると考えられる。又, 目的とする低分子量フェノール類の効率的な分離という見地からすると, 水蒸気蒸留法が優れている。

### 3-4. 酸性部の GLC による分析

Fig. 5~7 に三分別方法によって得られた酸性部 (減圧蒸留法の場合は蒸留可能オイル) のガスクロマトグラムを示す。Fig. 5 は減圧蒸留法で得られた蒸留可能オイル (実験 D-2) のガスクロマトグラムである。Rt. 12.8 min. と Rt. 13.8 min. の大きなピークはそれぞれ反応溶媒のテトラリンとその脱水素生成物であるナフタリンである。減圧蒸留した各留分中には, これ

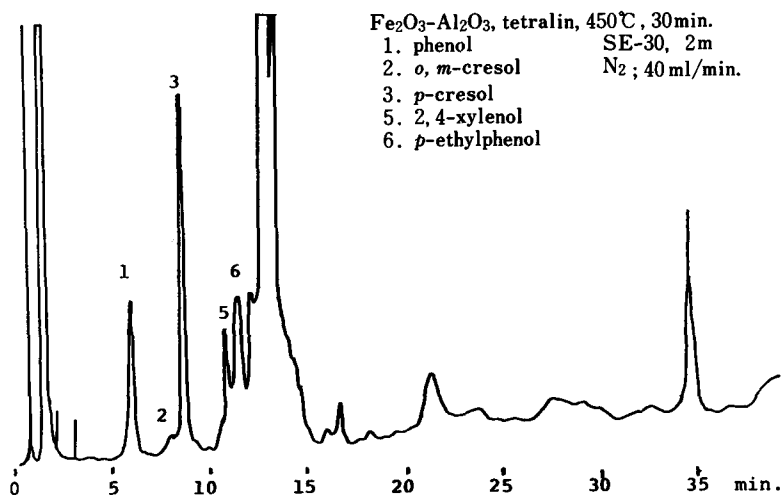


Fig. 5. Gaschromatogram of distilled oil (D-2).

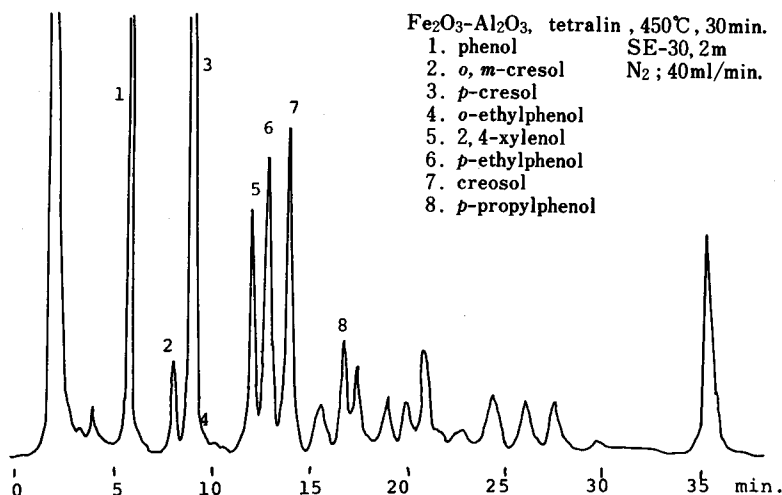


Fig. 6. Gaschromatogram of acidic fraction (No. 2).

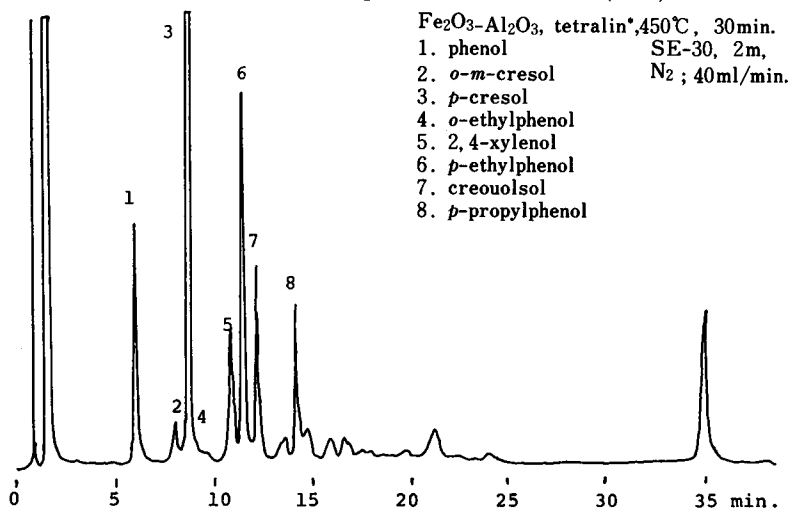


Fig. 7. Gaschromatogram of acidic fraction (No. 6-B).

らが随伴しているので正確な定量が出来ない。しかし、低分子量フェノール類として、フェノール、*p*-クレゾール、2,4-キシレノール、*p*-エチルフェノールが確認された。Fig. 6は溶媒抽出法で反応液を分別して得られた酸性部のクロマトグラム(実験2)である。前法と比較して明らかに反応溶媒が除去されている。標品との比較で同定された低分子量フェノール類は、Fig. 6中に示す様に、フェノール、*o*-, *m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、2,4-キシレノール、*p*-エチルフェノール、クレオゾール、*p*-プロピルフェノールの8種類であるが、未同定の物質もかなり見られた。しかし、減圧蒸留法で得られた蒸留可能オイルよりも各成分のピークが明瞭なクロマトグラムが得られた。これは、このフラクションに反応溶媒およびその変質物質が混在しない事によるものと考えられる。Fig. 7は水蒸気蒸留法で反応液を分別して得られた酸性部のクロマトグラム(実験6-B)である。前述の二方法と比較して、更に明瞭

なクロマトグラムである。反応溶媒は溶媒抽出法と同様に、この酸性部中に全く確認されず、又、溶媒抽出法でかなり存在していた Rt. 15 min. 以降の成分のピークが殆ど見られなかった。従って、水蒸気蒸留法は低分子量フェノール類をかなり選択的に分別した事を示唆する。

Table 4 および 5 は溶媒抽出法と水蒸気蒸留法とで得られた酸性部のクロマトグラムから定量した各低分子量フェノール類の値である。又、定量された低分子量フェノール類の酸性部に対する割合を載せた。Table 2 中、実験 3 および 4 の酸性部はそれぞれ 48.3 % および 62.5 % と高い値を示した。しかし、Table 4 の定量された低分子量フェノール類の総量はそれぞれ 6.22% および 6.42% と低い値と成っており、又、その酸性部に対する割合はそれぞれ 12.9 % および 10.3% であった。従ってこの酸性部は低分子量フェノール類以外の物質がかなり含有されており、その結果、酸性部全体の収率が高くなっていたものと考えられる。Table 5 に示すように、実験 6-B と 7-B において、これらの低分子量フェノール類は、それぞれ 18.1% および 13.5% であり、酸性部に対するその割合は、それぞれ 93.3% および 66.8% と高い値を示した。

以上の結果、本研究で用いた三方法、減圧蒸留法、溶媒抽出法、水蒸気蒸留法のうち、水

**Table 4.** Yields of monophenols in acidic fractions obtained by solvent extraction. (% on lignin)

No.	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	T.	% of T. on a. f.
1	0.74	0.02	3.44	0.03	1.09	0.69	2.48	0.40	8.89	43.4
2	1.26	0.30	4.52	0.38	1.19	1.82	0.43	0.16	10.06	47.7
3	0.99	0.20	2.32	0.12	0.78	0.14	1.58	0.09	6.22	12.9
4	1.55	0.36	2.50	0.06	0.48	0.42	0.19	0.14	6.42	10.3

(1); phenol, (2); *o,m*-cresol, (3); *p*-cresol, (4); *o*-ethylphenol, (5); 2,4-xyleneol, (6); *p*-ethylphenol, (7); creosol, (8); *p*-propyl-phenol, a. f.; acidic fraction, T; total of monophenols.

**Table 5.** Yields of monophenols in acidic fractions obtained by steam distillation. (% on lignin)

No.	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	T.	% of T. on a. f.
1-A	0.52	0.11	1.83	0.46	0.40	0.35	0.79	0.24	4.70	31.1
2-A	0.45	0.00	0.21	0.23	0.00	0.02	0.03	0.02	0.96	12.5
3-A	0.03	0.00	0.12	0.01	0.00	0.02	0.23	0.01	0.42	3.4
4-A	1.29	0.16	4.48	0.02	0.32	1.29	1.12	0.73	9.41	55.7
5-A	0.04	0.00	0.19	0.00	0.03	0.05	0.20	0.04	0.55	5.2
6-B	1.88	0.34	6.91	0.21	1.17	3.78	2.42	1.43	18.1	93.3
7-B	1.42	0.28	4.79	0.33	0.59	3.48	2.20	0.55	13.5	66.8

(1); phenol, (2); *o,m*-cresol, (3); *p*-cresol, (4); *o*-ethylphenol, (5); 2,4-xyleneol, (6); *p*-ethylphenol, (7); creosol, (8); *p*-propylphenol, a. f.; acidic fraction, T; total of monophenols.

蒸気蒸留法が低分子量フェノール類の分離に適した分別法である事を示した。

### 3-5. 水蒸気蒸留残渣の検討

実験 6-B (分別法は Fig. 4) で分別された水蒸気蒸留残渣の性状を検討した。これをエーテルで抽出し、可溶部と不溶部とに分けた。可溶部は低分子量フェノール類を分析したものと同条件で GLC で分析し、Fig. 8 に得られたクロマトグラムを示す。先に、定量された 8 種の低分子量フェノール類はこの条件で Rt. 15 min. 以内に出現するが、このクロマトグラムでは Rt. 15 min. 以内にピークが出現せず、低分子量フェノール類はこの分別で水蒸気蒸留物フラクションへ効率良く分別されたことを示した。又、残留物の GC-MS 分析の結果、Rt. 30 min. 付近のピークは約 250~280 m/z の分子量の物質からなり、Rt. 50 min. 付近のピークでは分子量約 350~400 m/z の成分から成る事を示した。この結果、このフラクションは未だ未分解あるいは用いたハイドロクラッキングの条件下で再縮合したフラグメントと推察されるが、その詳細は今後追及すべき課題の一つである。

更に、このエーテル可溶部とエーテル不溶部(R<sub>2</sub>)を常法により無水酢酸とピリジンで処理し、得られたアセテートの <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを測定し、その結果を Fig. 9 に示す。Fig. 9 中、A はオリジナルのソルボリシスリグニンアセテート (S-lignin-Ac)、B はエーテル可溶部のアセテート (Et<sub>2</sub>O sol.-Ac)、C はエーテル不溶部のアセテート (Et<sub>2</sub>O insol.-Ac) のスペクトルである。これらを比較すると、A で 3.0 ppm~6.0 ppm 付近の領域に見られたメトキシル基や側鎖のエーテル結合等が、B および C で消失していく傾向を示した。一方、1.0 ppm~3.0 ppm 付近の飽和側鎖と、6.5 ppm~8.0 ppm 付近の芳香核、それに 2.2 ppm~2.5 ppm 付近のフェノール性水酸基は、未だ残存していることが明らかである。これら、水蒸気蒸留残渣の化学構造に関する十分な知見を得るための研究は継続中である。

### 3-6. 発熱量

ソルボリシスリグニンの利用の一つに液体燃料への変換が考えられる。液体燃料としての

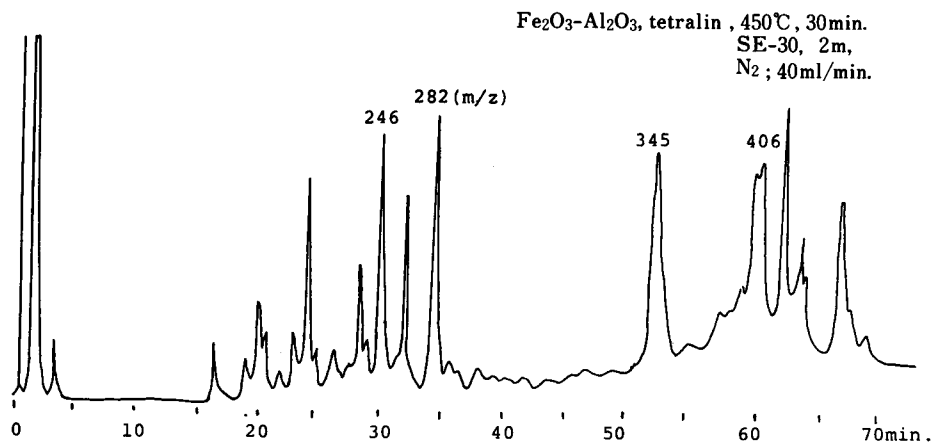


Fig. 8. Gaschromatogram of ether soluble in distillation residue.

評価のうち、発熱量について検討した。

JIS M 8814 の規格に基づき、B型熱量計で測定した。ブナ木粉、そのソルボリシスパルプ、そのソルボリシスリグニン、ハイドロクラッキング各酸性部、反応液、中性部、市販リグニン、ソルボリシスで得られた有機層と水層中の糖成分、反応溶媒の発熱量を Table 6 に示した。又、参考としてエタノールとメタノールを測定した。エタノールとメタノールを測定した。更に石炭、コークス、原油、石炭ガス、水性ガスの文献値<sup>6)</sup>も記載した。ブナソルボリシスリグニンの発熱量は 6310 Kcal/kg であり、トドマツソルボリシスリグニンのそれは 7530 kcal/kg を示した。ブナソルボリシスリグニンのハイドロクラッキングによる改質で得られた生成物中、酸性部の発熱量は 6800 kcal/kg~8000 kcal/kg を示し、高い発熱量の物質に変換された。反応液および中性部は、ソルボリシスリグニンおよび酸性部より高い発熱量 8600 kcal/kg~10120 kcal/kg を示す。

しかし、これらは高い値を示すが、両フラクションとも反応溶媒を含んでいるためである。反応溶媒として用いたテトラリン、シクロヘキサノールの発熱量はそれぞれ 10080 kcal/kg および 8010 kcal/kg である。その他の試料、木粉、糖成分、市販リグニン (SP, 糖を含む) など酸素を含む試料の発熱量は低い値 (3800 kcal/kg~4400 kcal/kg) を示した (Table 6)。従って、ハイドロクラッキングによりリグニン発熱量の改質が行なわれたことが判った。

#### 4. 結 論

変質が極めて少ないソルボリシスリグニンから、リグニン利用の一環として、低分子量フェノール類を製造する目的でハイドロクラッキングを行ない、オリジナルリグニンに対して約 15%~20% の低分子量フェノール類を得た。この低分子量フェノール類を、反応液から効率良

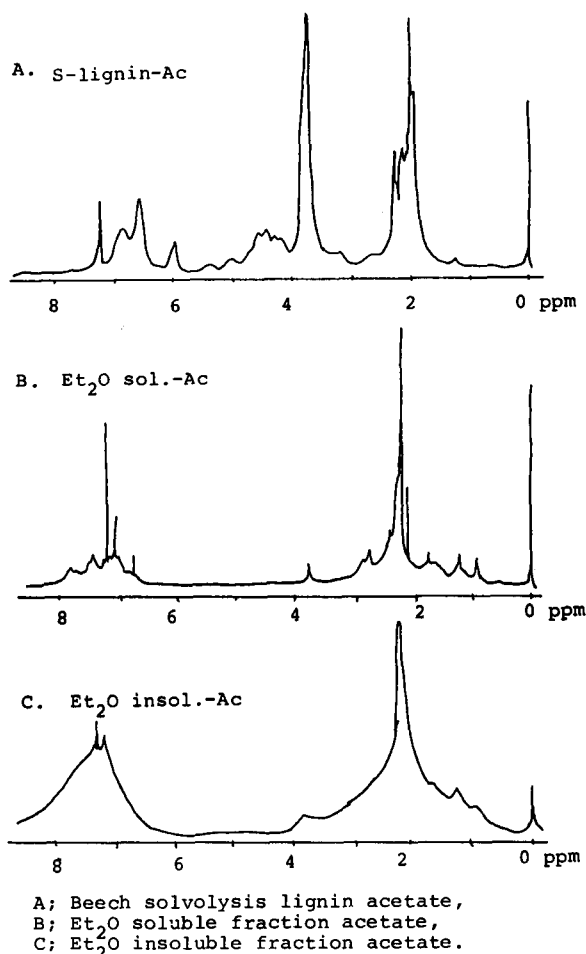


Fig. 9. <sup>1</sup>H-NMR spectra of steam distillation residues and solvolysis lignin.

Table 6. Calorific values of each Fraction (Kcal/Kg)

No.	liquefied oil*	acidic fraction	neutral fraction*
1-A	8,760	7,110	8,740
2-A	8,870	8,000	8,600
3-A	9,860	7,510	10,090
4-A	—	6,850	10,120
5-A	—	7,400	10,120
6-B	—	7,150	10,090

* ; with solvent		
wood powder (Buna)**	4,350	(kcal/kg)
solvolysis pulp (Buna)	4,290	
solvolysis lignin (Buna)	6,310	
solvolysis lignin (Todomatu)	7,530	
commercial lignin (SP)	3,870	
solvolysis sugars (in aq. l.)	4,070	
solvolysis sugars (in org. l.)	4,160	
cyclohexanol	8,910	
tetraline	10,080	
ethanol	6,400	
methanol	4,800	
coal	5,000 ~ 7,500	
coke	6,000 ~ 7,000	
crude oil	10,000 ~ 11,000	
coal gas [ $\text{Nm}^3$ ]	4,800 ~ 6,000	
water gas [ $\text{Nm}^3$ ]	2,500 ~ 3,000	

\*\* ; moisture content (7.2%).

く分離するために、減圧蒸留法、溶媒抽出法、水蒸気蒸留法を選定し、得られた酸性部の収率と内容物を検討した。その結果は低分子量フェノール類を反応液から分別するには、水蒸気蒸留法が適している事を示した。水蒸気蒸留法は、その操作性からも比較的容易に用いることが出来るものと考えられる。

水蒸気蒸留法で生じた蒸留残渣の検討から、得られた低分子量フェノール類よりも更に分子量の大きな成分がかなり含まれていることが判った。これらの物質を、更に分解する条件や分別手法の改善が必要である。又、ハイドロクラッキングはリグニンの利用に有効な手段である事を示唆する。

リグニンの利用方法の一つとして、ハイドロクラッキング生成物(液化油)を、液体燃料として使用することも考えられ、得られた液化油および分別物の発熱量を測定した。その結果、ハイドロクラッキングにより、出発物質のリグニンの発熱量 (6310 kcal/kg) を、高い発熱量(酸性部 6800 kcal/kg~8000 kcal/kg) に改善し得た。

## 5. 謝 辞

本研究を行なうに当たり、真摯に協力された前田英雄氏に深甚の謝意を表すると共に、熱

量計使用の便宜をはかって戴いた北海道大学農学部演習林研究部, 里中聖一教授に感謝する。又, 本研究の一部は文部省科学研究費(課題番号 6004004)に依った事を記し, 併せて謝意を表する次第である。

## 6. 文 献

- 1) Sano, Y.; Sasaya, T.: 木材学会誌, **32**, 713-719 (1986).
- 2) 武山浩武, 笹谷宜志: 木材学会誌, **33**, 212-217 (1987).
- 3) 日本工業標準調査会: JIS M 8814-1985 (1985).
- 4) W. J. Connors, L. N. Johanson, K. V. Sarkanen, P. Winslow: *Holzforschung*, **34**, 29-37 (1980).
- 5) 小山 実, 金沢健治, 山田谷正子, 杉木義一: 第31回リグニン討論会講演要旨集: p 125~128 (1986).
- 6) 共立出版: 化学大辞典 (1963).

## Summary

The solvolysis lignin prepared from beech (*Fagus crenata* Bl.) wood was hydrocracked under various conditions for the production of low molecular weight phenols.<sup>2)</sup>

The simple phenols from the hydrocracking products were separated with several separation procedures. The separation procedures were consisted of the distillation *in vacuo*, the solvent fractionation and the steam distillation. The steam distillation was more appropriate to separate the simple phenols from hydrocracking products than the other two separation procedures. The monophenols in the hydrocracking products can be fractionated up to 20% on a solvolysis lignin by the steam distillation procedure (Table 5). The simple phenols in the acidic fraction were phenol, *o*-, *m*- and *p*-cresols, *o*- and *p*-ethylphenols, 2,4-xyleneol, *p*-creosol and *p*-propylphenol (Fig. 7).

The undistillable fraction deriving from the steam distillation procedure was analyzed by GC and <sup>1</sup>H-NMR procedures. This fraction contained higher molecular weight products than the molecular weight of above simple phenols (Fig. 8).

The solvolysis lignins and the hydrocracking products, as liquid fuel, were evaluated by measuring their calorific values. The calorific values of the solvolysis pulps, the water soluble polysaccharide and the solvolysis lignin were 4290 Kcal/Kg, 4070 Kcal/Kg and 6310 Kcal/Kg, respectively (Table 6). The calorific values of the former two materials were somewhat lower than that of the wood (beech, 4350 Kcal/Kg).

The calorific value of the solvolysis lignin was improved by hydrocracking, because the calorific values of the acidic fraction from the hydrocracking products were in the range of 6800 ~ 8000 Kcal/Kg, which were higher than that of the solvolysis lignin.