

廃材乾溜タール利用の - 可能性 - リグニン水素化分解副原料として -

布 村 昭 夫
阿 部 勲
長 谷 川 勇

当所では、木質廃材利用研究の一つとして、これを炭化して成型木炭を作る試みかなされ
こいる。

我々は、この際副生する乾溜タールを木材加水分解によって排出するリグニン利用の副原料
として使えないかどうかを確かめるため、以下の試験を行った。

即ち、リグニン利用の一方法であるリグニンを水素化分解してその分解生成物を利用する際
の副原料にこのタールを使用せんとするものである。

リグニンの水素化分解そのものはこれまで我が国でもいくつか試みられて来ているが、多く
は最終的な有機ケミカルの取得を目的としたものであり、現在なお企業的に問題となる点
が多い。我々の場合はもっと中間的な分解産物を狙えば手近な木材工業に利用しうるものが求
められないかと考えこの試験を開始することにした。そのためには主反応そのものは基礎的に
解明することが多かったので北大に委託することとし、先ず我々は副原料に安価なものを求
めることを受持った。その一つとして石炭タールが石炭の水素化分解副原料として考えられて
いることから、木材質であるリグニン水素化分解に木タールがどの程度使えるかを確かめるこ
ととした。

以下これに伴って行った試験の一部を木タール利用の可能性の面から概括することとした。

1. 試料及び調製

今回の試験に用いた乾溜タールは当所連続式炭化装
置による鋸屑（針間混合）の低乾溜タール17.5kgを
試料とし、この木タール（粘度45poise / 25 ）を
50～60 の温水中に一夜放置して上層及び下層ター
ルに分離し、この上層タールを試験に用いた。これ
は下層タールが極めて粘調質のものであり今回の試験
に不適と思われたためである。

上層、下層タールの比率は次の通りである。

	全 量	上層タール	下層タール
重 量 kg	17.5	11.3	6.3
" %	100	64.5	35.5

この上層タールの比重は1.235（40 ）であり、可
成り高沸点成分が含むと思われた。尚、比重の測定は
JIS-K2421（芳香族製品及びタール製品の比重測定方
法）により行った。

2. 上層タールの性状

i) 上層タールのJIS分溜試験

先づ上層タールをJISK2421（クレオソート油の
分溜試験方法）により分溜試験を行った。

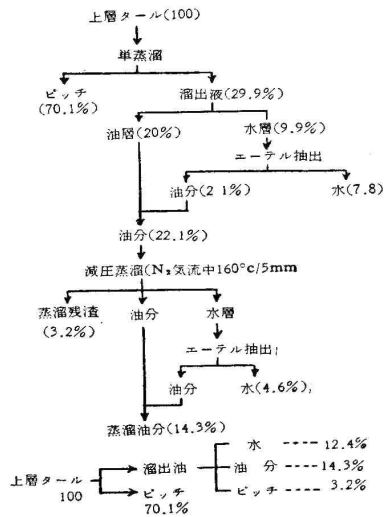
第1表 上層タールJIS分溜結果

温 度 °C	溜出重量 gr	水 重 量 gr	油 重 量 gr	油の%
① ~ 130	9.75	7.4	2.2	8.9
② 130～210	14.15	—	14.2	57.1
③ 210～242	8.30	—	8.3	33.7
④ 242～（ビッチ）	90.35	—	—	—
計	122.55		24.7	99.7

試料量 122.6g
比 重 1.235(40)

この結果上層タールは、水分6.1%、油分20.2%、
ビッチ73.7%のものであることが知られた。

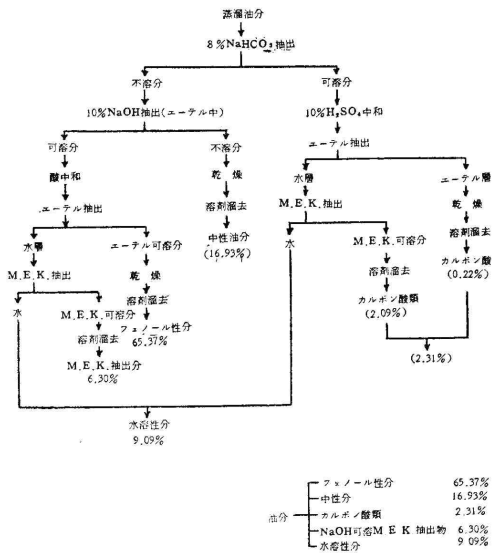
ii) 上層タールの分別試験
 前項溜分 及び の混合油についてJIS油分試験 (K2421酸性油分定量試験方法) を試みたが黄色懸濁状となり測定不能であった。また溜分 のPHが1.8~2.0の可成り酸性を示したので改めて次の方法により蒸溜油分を採り、分別試料とした。



第1図 上層タール蒸溜及び収支

即ち、2,500gの上層タールを蒸溜し、358gの油分を得た。これは上層タールの14.3%でありまた水分12.4%を含むことが認められた。

次に第2図にもとづき油分の分別を行った。



第2図 上層タール油分の分別及び収支

この結果、油分中フェノール性成分は65.4%であり、上層タールに換算して9.4%含むことが知られ、その同族体であるフェニルプロパン基本構造を持つリグニンを可成り溶解すると推測された。

3. リグニンの溶解性とペースト粘度

i) リグニンの溶解度

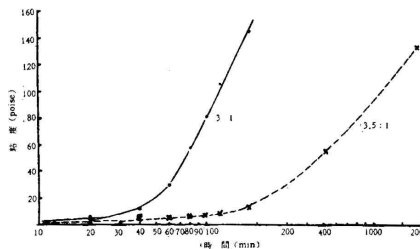
風乾した濃硫酸加水分解リグニン 1g を50c.c. 容三角フラスコに採り、蒸溜油分20c.c. を加え1時間攪拌し、1G4ガラスフィルターにて濾過し、ベンゾールにて洗准後乾燥した残渣重量より溶解量を逆算した値は次の通りである。

温度(°C)	溶解度(%)
25	17.07
50	22.60

この結果、先に同上リグニンについて測定した有機溶解性¹⁾のうち、最も溶解能の高かった精製フェノールでの溶解度35.8%に比し、その約60%に相当する高い溶解能を示した。

ii) リグニンペースト粘度

蒸溜油分とリグニンの混合比3:1及び3.5:1におけるペースト粘度の経時変化は第3図の通りである。



第3図 リグニンペースト粘度経時変化

この値から通常のペーストポンプによる圧送に望ましい粘度を20poise²⁾ とすれば3:1のペーストは調製後1時間位が使用限界となり、3.5:1のペーストでは約4~5時間の連続圧送が可能であると考えられる。

第4図は経時変化を測定した夫々のペーストを20~90 まで加温した際の粘度変化をみたものである。

即ち、13.5~14.5poiseに達したリグニンペーストを50~70 に加温することにより夫々約1/3に低下することが認められるので、このことから3.5:1の

展開溶媒 リグロイン20, ジメチルホルムアミド飽和リグロイン1 展開時間 18時間

以上の結果は、第1表の通りである。

第1表 ペーパークロマト試験結果

確認物質	色	Rf		留分								
		A	B	原	1	2	3	4	5	6	残	
Unkown	Y	0.06		+							+	+
"	P.G	0.26		+								+
Catechol	"	0.35		++								++
Methyl catechol	"	0.44		+								+
1-3-Dimethyl pyrogallol	R	0.58	0.16	+++								+++
Ethyl catechol	P	0.65		++								++
Propyl catechol	"	0.71		++								++
Guaiaol	O	0.77	0.36	++	+	+	++	++	++	++	++	++
Unkown	W		0.25	++				++	++	++	++	++
Phenol	Y		0.27	++				+	+	+	+	++
3-4-Xylenol	S.P		0.50	+								+
m-,p-Cresol	O		0.55	++	+	+	+	+	++	+	+	++
p-Ethyl phenol	"		0.61	++					+	+	+	++
2-4-Xylenol	Y.P		0.76	+								+
p-Propyl phenol	O		0.81	+								+

Y - Yellow P - Purple R - Reddish
 P - Purple O - Orange W - White
 S.P - Salmon Pink Y.P - Yellow Pink

分溜曲線及びパークロ結果が示す如く分溜効果が良くなったのは還流比が大き過ぎたため⁶⁾と理論段数の不足のためと思われる。

然し乍ら、これらの結果から木タール中のフェノール分は1-3 Dimethyl pyrogallol が最も多く、次いで Catechol 類, Cresol, Guaiacol の順に多く これらがフェノール類の主体をなし、更に Phenol, Phenol 誘導体及び Xylenol 類も含まれている。

Catechol 誘導体としては Methyl, Ethyl, Propyl catechol, Cresol 類としては o-, m-, p-Cresol, Xylenol 類としては 3-4及び 2-4 Xylenol の他 Ethyl-, Propyl-phenol を同定したが、その他に 3~4個の不明のスポットが認められた。

5. 総括

以上、狭い実験範囲ではあるが木タールの利用性の検討として行った試験結果から、その13%を占める油分は極めてフェノール成分に富みリグニン質の優れた溶剤であり、配合油であることが認められた。

このことから類推して木タールの64%を占める上層タールはリグニン処理の媒体として価値があると推定される。

尚、本試験は木タールのリグニソペースト配合油と

しての可能性をみるために行なったものであるが、木タールの将来の利用の可能性も含めてその油分の主成分であるフェノール類の検策を行ったのでここに合せて報告した。

6. 文献

- 1) 布村 他; 第7回リグニン討論会発表 (1962)
- 2) 武谷 他; 石炭利用技術会議会誌 (1959)
- 3) 原 他; 燃料協会誌 Vol. 40, 545 (1961)
- 5) 榊原 他; 木材学会誌 Vol. 6, 247 (1960)
- 6) 岸本 他; 同上 Vol. 5, 41 (1959)