

流通系装置によるリグニンの水素化分解

宮崎 信⁽¹⁾・尾田 勝夫⁽²⁾
石原 達夫⁽³⁾・田中 治郎⁽⁴⁾
古屋 信子⁽⁵⁾・山口 彰⁽⁶⁾
高橋 敏⁽⁷⁾・広居 忠量⁽⁸⁾
志水 一允⁽⁹⁾・榊 原 彰⁽¹⁰⁾

目 次

緒 言	58
第 I 章 装置ならびに操作法	60
第 1 節 流通系による連続水素化分解装置	60
第 2 節 流通系装置の運転操作	84
第 II 章 SP 沈殿リグニンの水素化分解	92
第 1 節 SP 沈殿リグニンの製造	92
第 2 節 ペースト油に松根油を使用した場合の運転結果	102
第 3 節 再生重質油をペースト油に使用した場合の運転結果	111
第 4 節 再生重質油くりかえし 2 回の連続運転による成分の変化	122
第 5 節 流通系連続運転と併行しておこなった回分式方法による くりかえし実験の結果	126
第 III 章 加水分解リグニンの水素化分解	129
第 1 節 加水分解リグニンを原料とする連続水素化分解	130
第 IV 章 連続水素化分解に関係する基礎研究	136
第 1 節 鉄カーボニルを触媒とするリグニンスルホン酸の水素化 分解における各要因の検討	136
第 2 節 触媒に還元鉄、鉄カーボニル、また別種のものとしてコ バルト、ニッケルカーボニルを使用した場合の SP 沈殿 リグニンの回分式水素化分解の結果	143
第 3 節 各種フェノール類の水素化分解	147
総 括	155
文 献	156
Résumé	158

⁽¹⁾ 林産化学部林産化学第二科リグニン研究室長・農学博士

^{(2)~(8)} 林産化学部林産化学第二科リグニン研究室, ⁽³⁾ 農学博士

⁽⁹⁾ 林産化学部林産化学第一科ヘミセルロース研究室

⁽¹⁰⁾ 北海道大学農学部・工学博士

緒 言

本研究は木材構成3大成分のうち、とくにリグニンについて一つの新しい利用技術を基礎的な立場から検討したものである。すなわち工業リグニンをを用い、これを高温高圧のもとで水素化分解し、構成単位のフェノール類を量的に製造するもので、リグニンを化学工業原料として効果的に使用する意図をもつものである。

さて、現在の化学工業はきわめて多岐多様にわたっているが、とくに有機部門では石油、石炭が重要な原料資源であることは今や常識になっている。木材も有機資源の意味ではこの2者に劣らないものであり、しかもそれが循環生産される点ですぐれた特色をもつといえるであろう。しかし、木材を原料とする化学的利用技術の開発は、現在までのところきわめて不十分で、見るべきものがいたって少ない実状である。

木材に化学的処理を加え、それを付加価値の高い製品にかえて利用するいわゆる木材化学工業の例としては、パルプ工業をその唯一のものとしてあげることができる。しかしこれとて、他の多くの分野におけるめざましい技術革新のために大きな影響をうけ、従来外からの影響が比較的少ない業種とされていた特質が失われつつある。さらに加えて、原木入手難にともなうパルプ材の質的变化と木材価格の高騰などもあって、なかには企業経営に困難をきたすような場合もみられる。そのためこの業界では、現在新技術の導入と開発による体質改善策を強力に遂行し、近代的企業内容をととのえる必要に迫られていて、これが解決策の一つとして従来どおりのパルプのみの製造に終始する方法から、材の全成分の総合的利用の技術を確立することが考えられ、それについて現在官民にわたる幅広い研究がすすめられている。

上述のように、パルプ工業は一応化学工業の業種に加えられているが、石油・石炭を原料とする工業が、それを低分子化合物に分解して他の工業原料に供するのは本質的に異なっている。すなわち、木材成分のうちセルロースをできるだけ変化しないようにして取り出す必要があり、そのため他の成分を溶解性にして除去する工程をおもな内容とするものである。その場合パルプの歩止りは化学パルプで45~50%であるから、木材成分の半分はすべて廃液中に移行していることがわかる（廃液中のリグニン推定量約140万トン/1954）。廃液中の有機成分については、KP法の場合は他に利用法がないこともあって、大部分を熱源およびソーダ回収に振り向け、SP法の場合はその一部を単離リグニンの製造、あるいは醗酵的利用を行なっているのみで、大部分は補償費を支払って廃棄する実状である。このように後進性の強い工業は他に例をみないのであって、木材の全成分をむだなく合理的に使用する技術の開発が強く要請されるゆえんである。

また木材化学工業の他の例として、いろいろと話題の多い木材加水分解工業がある。これはとくに第2次世界大戦中食糧不足をおぎなう意味で、主として飼料用酵母、アルコールなどを製造したものであるが、単に糖類をとりあつかう工業であるため生産物からの利益が少なく、政府保護のもとで経営がなりたつ性質のものであり、大戦終了とともに各国で閉鎖するものが相つぐ状態になった。しかしわが国では、戦後おかれた特殊事情から必要になった資源開発の意味で、加水分解工業に深い関心が払われるようになった。すなわち、昭和30年木材化学工業を重視する閣議決定がなされて政府の態度が明確になるにょ

研究が活発におこなわれるようになった。一方農林省では、原料面および製造ぶどう糖が所管事項である理由から、昭和35年、甘味資源自給強化総合対策の重要項目にとりあげ、その育成に力を注ぐようになった。このような情勢にあって、静岡県下に日本木材化学 K. K. が設立され、また北海道では道庁の援助で旭川に北海道木材化学工業 K. K. の設立をみ、本格的な加水分解工場の操業がはじまったのである。

ここにいう加水分解工業は、従来の糖製造を目的とする狭義のものではなく、少なくとも木材の3大成分をいずれも有効に利用する発想を当初持つものであったようである。このような背景にあって、林業試験場においてもこの問題を取りあげ、林産化学部木材成分利用研究室では単に加水分解プロセスの検討のみでなく、この工程で多量に副生するリグニンを、積極的に活用する新しい技術開発の研究もふくめた基礎的研究がおこなわれるようになった。本報告でとりあつかう流通系装置によるリグニンの水素化分解の研究は、木材化学工業の近代化に必要である、未利用成分の利用技術を検討するという名目のもとに、当該研究室を中心に、部内各研究室の援助をえて過去4か年にわたって実施してきたものである。

すなわち、10年間にわたり経常研究で実施してきたリグニンの水素化分解に関する基礎的研究を基盤とし、これをさらに流通系に移行した場合の技術的問題点を明らかにする目的で、昭和37年には“リグニンよりフェノール性物質製造に関する研究”に対し、その施設費などに特別の予算措置がなされ、またその後は林業試験場における特別研究項目として継続的な予算措置を受けて研究が推進され、現在に至ったものである。

本研究に使用した流通系装置は、その機構は石炭液化のそれと近似するものであり、またその規模は将来企業規模でおこなう場合に考えられる各種のプロセスを、それぞれ実験室的規模で取りいれた、小規模のテストプラントの性質を持つものである。すなわち、装置そのものはきわめて小型であるが、技術的な実際の問題点のいくつかは、それなりに一応ひろい出せるようになっている。しかし、化学工業でいう一般の企業化試験の装置とは第1にその規模の点でことになっており、基礎的研究の域を出るものではない。すなわちここでは、流通系装置をつかってリグニンを水素化分解する際に現われる問題点を明らかにすることと、さらに進んで、スケールアップした試験に移すようなときに役だつ資料を提供することを主たる目標としている。

また使用した原料は、既述の主旨からわかるように、まず加水分解リグニンをとりあげたが、昭和39年に至って、設立された加水分解工場が相ついで閉鎖になり、そのためこの種のリグニンを対象とする試験の意義の大半が失われる結果となった。したがって、それ以後は SP リグニンについて検討を加えることになった。研究内容からみて、加水分解リグニンを対象とする運転はむしろ運転操作の修得などに重点がおかれているので、本報告の本文では、SP リグニンの水添結果のあとに配置して簡単にとりまとめることにした。

なお研究実施にあたって、とくに装置ならびに運転技術の面で貴重なご援助をいただいた工業技術院資源技術試験所、坂部 孜、小郷良明、左雨六郎の諸氏、ならびに品川涼治氏、さらに鉄カーボニル触媒製造にご協力いただいた東京工業試験所第6部、内田 熙、清水 清両氏に謝意を表する。また装置運転にあたって、積極的に参画していただいた他研究室の加藤昭四郎、高橋利夫、安江保民、宇佐見国典、高野勲、高村憲男、長沢定男、松田敏督、遠藤正男、寺尾安蔵の諸技官に感謝の意を表する。

第 I 章 装置ならびに操作法

本章では第 1 節に、流通系による リグニンの 連続水素化分解の実験でわれわれが使用した 装置の説明を、また第 2 節に運転方法をのべてある。

この種のプラント試験の結果に決定的影響をもつ要因の 1 つに、設置した装置の性能をあげることができる。この場合、実験なかばでの装置変更がほとんど不可能な事情であったため、設計には綿密な検討を要した。

またこのプロセスは、触媒の存在下に高温高压水素ガスをしかも流通系で使用する関係で、高度の専門技術を必要とし、その意味で多くの化学工業のなかでも一般とは区別して取り扱われる分野である。本装置は小型プラントではあるが運転内容は複雑で、その操作技術の確立は常に重要な研究目標の一つであった。

したがって、これらを他の諸問題と切りはなして、本章の中で取り扱うこととした。

第 1 節 流通系による連続水素化分解装置*

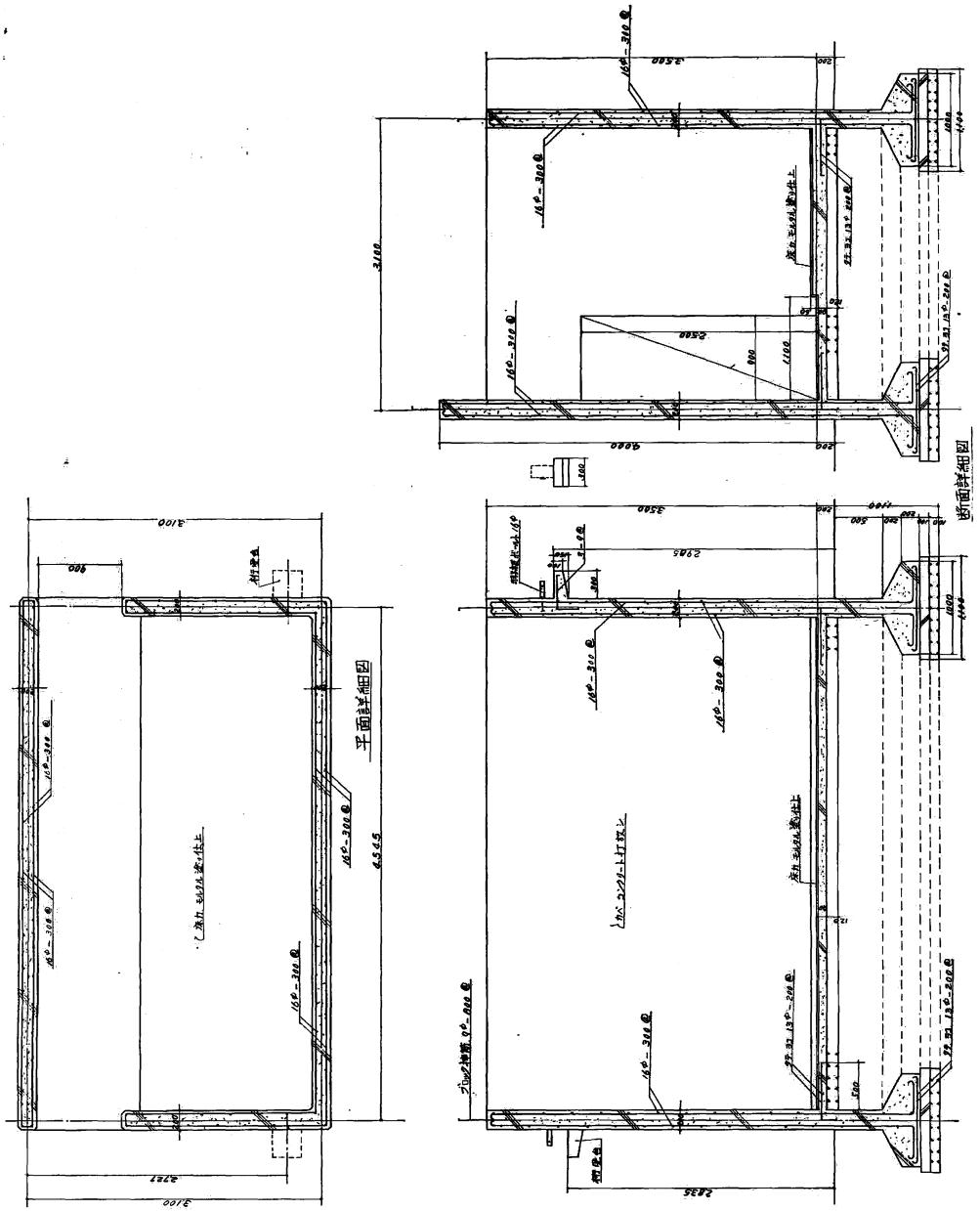
木材の主要成分の一つであるリグニンを、その構成単位の低分子物質にかえてわれわれの生活に役立たせようとする試みは、古くから多数みられる。いまだ企業化される段階にまでは至っていないが、工業リグニンの水素化分解もその一つで、方法も種々のものが提案されており、なかでもリグニンをアルコール中でアルカリと加熱加圧する方法^{1)~7)}、あるいは触媒をつかって水素とともに加熱加圧する方法^{8)~22)}などは代表的なものであろう。いずれも目的とする生成物は、リグニンの分解によって生ずる低分子フェノール類、あるいは低沸点の中性油である。触媒の存在下に水素化処理をおこなう後者の方法は、大別して回分式方法と流通系による方法の 2 とおりをあげることができるが、工業的に副生する多量のリグニンを処理する目的から、その処理量、能率、経済性で後者がはるかにすぐれているとすることができる。これに相当する企業化試験は、今までに 2 つあって、その 1 つはアルカリリグニンを原料とする米国の Madison 法⁹⁾で、他は SP リグニンを対象としたわが国の野口研究所で研究された方法^{17)~20)}である。しかし両者とも開発された技術によって量的製造の状態にあるのかどうか、今までのところつまびらかでない。

さて、われわれがこの研究を開始するにあたって、その装置をどのようなものにするかは、研究の成否を制するうえで直接関係のある重大な問題であり、かなりの時間をかけて検討を加えた。その場合、類似する唯一の既存化学工業である石炭液化工業で採用している装置が参考になり、特に工業技術院資源技術試験所で当時開発中であった流通系石炭高压水素化分解装置^{25)~30)}はわれわれの研究に重要な資料になることを知った。すなわち、その装置を改良することで予想される技術的な問題点の多くを克服できる期待を持つに至ったのである。同試験所は当時なお研究続行中であつたにもかかわらず、資料や貴重な情報の提供を引き受けていただき、ご尽力をえたことは、特筆して感謝するところである。

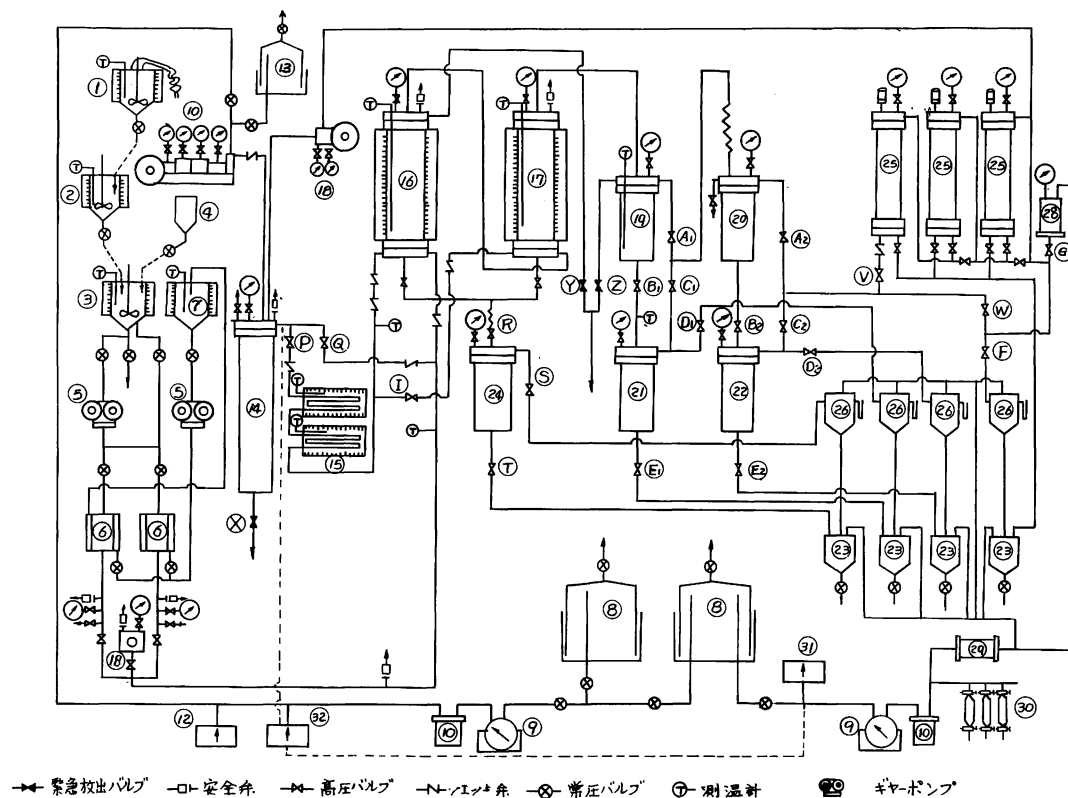
1. 連続試験室の配置

運転装置をおさめる建物は、林業試験場構内西北隅に他研究室建物と分離して設置し、構造は高压ガスの取り扱いに適するように配慮した。

* 第 8 回リグニン化学討論会（昭 38）で一部を講演



第1図 防爆壁



第2図 流通系連続水素化分解装置のフローシート

1	ペースト脱泡槽
2	混合槽
3	計量槽
4	油槽
5	ギヤポンプ
6	ペーストポンプ
7	温油槽
8	水素ガスホルダー
9	流量計
10	フィルター
11	水素圧循環機
12	酸素計量警報計
13	酸素ガスホルダー
14	蓄圧器
15	水素予燃器
16	オI反応筒
17	オII
18	触媒圧送ポンプ
19	高温分離器
20	低温
21	前温受器
22	低温
23	常圧
24	筒内容物抜取り高圧受器
25	油洗滌器
26	サイクロン
27	循環ポンプ
28	圧力調整弁
29	消音装置
30	分析用ガス捕集装置
31	メタン計
32	水素純度計

建物の内の一部 (3.10×4.55 m) を厚さ 20 cm のコンクリート防爆壁で区分し、その中を反応室として連続水素化装置の中心部、すなわち水素予熱器、反応筒、高压分離器、高压受器、油洗浄器など運転中場合によっては危険の予想される部分を他の装置と分離格納した。これら装置に対する運転操作は、すべて防爆壁外側のハンドルによる遠隔操作とした。

反応室の左側はポンプ室とし、水素圧縮機、ペースト圧送ポンプ、廃ガス循環ポンプ、触媒圧送ポンプなどを集め、それぞれはパイプによって反応室内の各装置に連結した。

また右側には、反応によって生ずる廃ガス分析用サンプル捕集装置、生成油の抽出装置などを設置した。

反応室の前面は運転室とし、正面に壁内各装置の圧力をしめす 10 数個の圧力計、ならびに装置相互の連絡、遮断をおこなう開閉バルブのハンドル 20 数個をとりつけた。また背後に計測盤を置き、そこに各部の温度指示計、温度制御装置、酸素計量警報計、メタン計など各種記録計を配置した。

屋外には水素ガスホルダー 2 基、緊急用窒素ガスホルダー 1 基、送入水素および廃ガス用流量計各 1 台を置いた。また隣接する別棟に高压実験室があって、そこではリグニンペースト、触媒の製造、その他運転の基礎として必要な実験がおこなわれた。

2. 流通系連続水素化分解装置のフローシート

この試験のために設置した流通系装置各部分の説明にはいる前に、各部分相互の関係を明らかにする必要がある、これを簡単なフローシートとして第 2 図に示した。まずリグニンとペースト油とを適比に混合したリグニンペーストを、ペースト脱泡槽 ① に移し、加温減圧 (約 20 mm/Hg) のもとに羽根を振動攪拌して水分と気泡を除去する。この試料を混合槽 ② に移して適温に保ち、その際リグニンの沈降を防ぐ目的で十分な攪拌を継続する。必要量のペーストを下部から抜き出して秤量後ペースト計量槽 ③ に移す。ここでも所定温度に保ちながら攪拌を継続、さらにギヤーポンプ ⑤ をつかってペーストポンプ ⑥ に至るペーストライン中を常時強制循環する。この循環経路の途中から、ペーストの一部をペーストポンプによって吸引し、反応筒 ⑩ の下部に連続的に圧送する。またオイル槽 ④ をペースト計量槽の上においてペースト油を貯え、運転初期、運転終了時、あるいは必要になったときに、計量槽のペーストとただちに置き換えるように配慮した。ペーストポンプは 2 台あって、通常の運転では 1 台を交互に稼動する。リグニンペーストは温度によって粘度、安定性がともに敏感に変化するので、ポンプを所定温度に保つ必要があり、そのため温油槽 ⑦ からギヤーポンプでペーストポンプジャケットに適温に保った温油を循環した。

一方、ホルダー ⑧ に貯えた水素は、流量計 ⑨ をへて水素圧縮機に吸引されるが、その途中で酸素計量警報計 ⑫ により含有酸素量が定量される。なお緊急時を想定して、窒素ガスホルダー ⑬ からのパイプを水素圧縮機手前で水素ガスパイプに接続、ガスの切り替えができるようにした。水素圧縮機をへて高压系にはいった水素はまず蓄圧器 ⑭ にたまり、ついで電熱で外熱した水素予熱器 ⑮ を通過、その間加熱されて反応筒 ⑩ の下部にはいる。

また、触媒はペースト中にあらかじめ混合するか、あるいは触媒ポンプ ⑯ でペーストライン中に圧送する方法をとった。

反応筒は第 1 ⑩ と第 2 ⑪ の 2 基からなり、いずれも所定温度に電熱で外熱する。第 1 反応筒下部に圧送されてきたリグニンペースト、水素、触媒の 3 者は、ここではじめて一緒になり、加熱されて分解反応を開始する。筒内のペーストは水素気流でかきまぜられ、分解したリグニンは上部から水素、発生ガスと

もに溢流して第 2 反応筒の下部に移送され、ここでさらに十分な分解反応がおこなわれる。なお、筒内温度が何らかの理由で急上昇し、電熱器の温度をさげるだけでは制御できない場合を考慮し、初期の運転では第 1, 第 2 反応筒ともバルブ操作で圧縮冷水素を送入できるよう配管したが、数回の運転からそのような現象のないことを知り、この配管はとりやめた。また装置内に閉塞現象があらわれたり、異状反応が起きたりして筒内圧力が急上昇する場合を考慮し、バルブ操作で稼動する緊急放出弁〔Y〕を設置した。

さて第 2 反応筒上部から溢流する生成物は高温分離器 ⑬ にはいり、ガスと生成油に分離し、生成油の一部は水冷式冷却管をへてガスとともに低温分離器 ⑭ に移り、ここでガスと分離する。高温分離器で分離した油分は高温受器 ⑮ に移して他の部分から遮断、ガスの一部をサイクロン ⑯ を通して系外に放出する。その際若干の圧を残し、その残圧を利用して油分を常圧受器 ⑰ に移送し系外に抜き出す。また低温分離器で分離した軽質油は、低温受器 ⑱ に貯え、同様差圧を利用して常圧受器に移し系外に抜き出す。

高温分離器、低温分離器で油分と分離した分解ガスと余剰水素は、直列 3 個の油洗浄器 ⑳ を通過後大部分は循環ポンプ㉑で吸引し、蓄圧器 ㉒に移し、ここで新水素と合わせてふたたび装置内を循環する。油洗浄器を出たガスの一部は、装置内を所定反応圧に保つ目的のため、圧力調整弁 ㉓をへて消音器 ㉔の中に放出する。その後その一部を捕集器 ㉕にとり、廃ガス分析用サンプルとし、他の大部分はフィルター ㉖、流量計 ㉗をへて放出する。なお放出ガスの一部について、メタン計 ㉘、水素ガス純度計 ㉙でそれぞれの濃度を検定する。

今までの運転では、油洗浄器を通過した廃ガスおよび余剰水素を循環ポンプで回収使用することをせず、すべて圧力調整弁をへて外に出し、流量計を通して放出する方法をとった。

3. 装置の配置

これら各装置の配置を第 3 図にしめした。

4. 装置各部分の概要

(1) リグニン摩砕用ボールミル

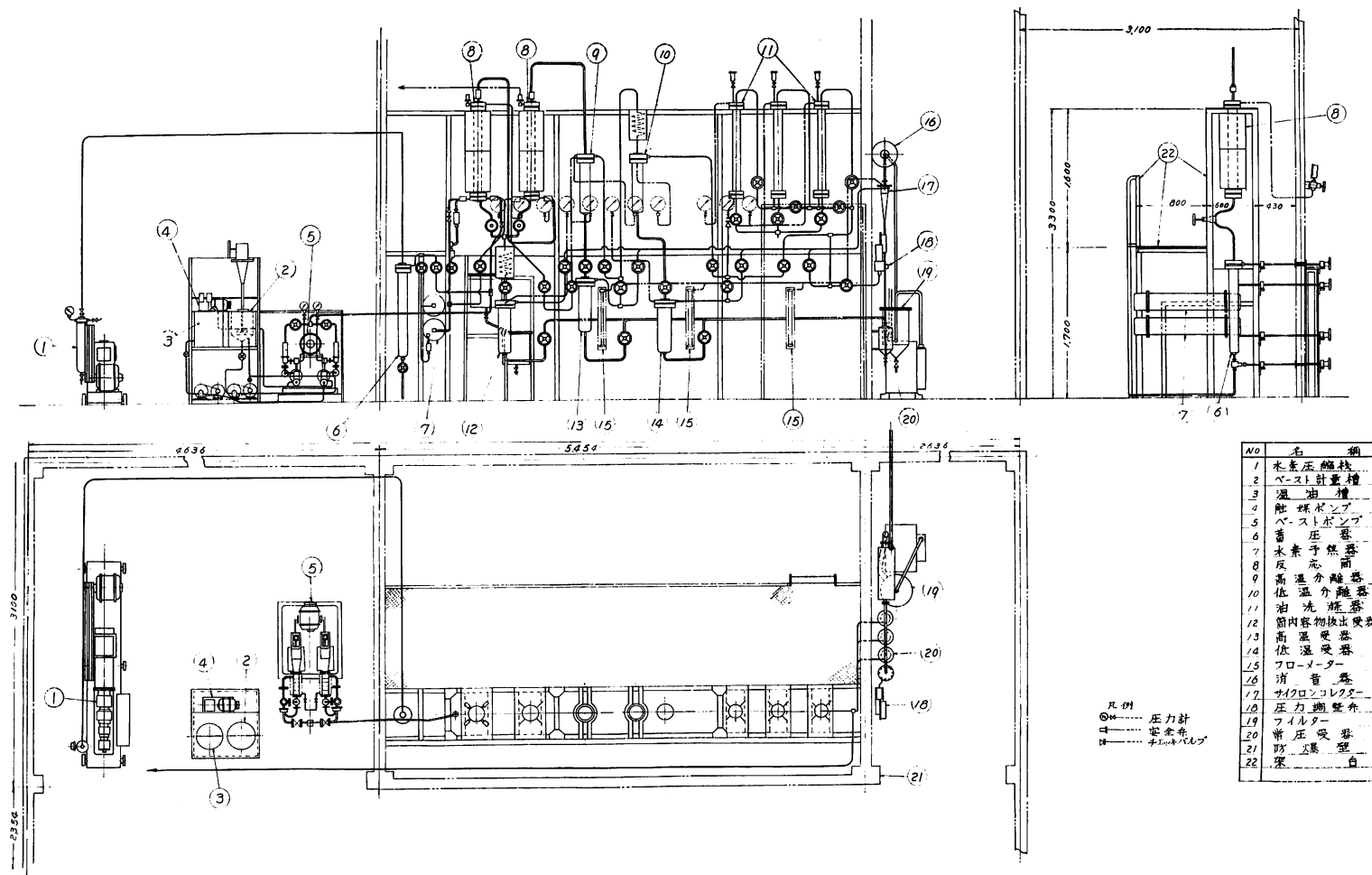
内径 26 cm、深さ 31 cm の円筒形硬質磁製回転ボールミル 2 台を使用した。原料が加水分解リグニンの場合は、水洗乾燥後磁製ボール（径 3 cm）とともに 5 分間回転摩砕することで、大部分が 100 メッシュ以下に粉砕できる。また SP 沈殿リグニンの場合は、オートクレーブから取り出した塊状のリグニンを、水とともに同ボールミルで 5～7 分処理すれば十分に摩砕できる。これを水洗、乾燥して製造した粉末状リグニンを再度 5 分間粉砕すれば、全リグニンを 100 メッシュ以下に摩砕できる。

(2) ペースト脱胞槽

第 4 図にしめすように、粗蒸留装置を改装したものである。P. M. V. 型アジテーター、および振動羽根を 2 段に付属した振動軸を槽内にとりつけたもので、内容 20 l、材質 SUS 27、2 kw 電気炉外熱式、アジテーター動力 1/4 IP、使用減圧常用 ～10 mm/Hg である。とくに減圧時の使用を考慮して、攪拌軸受パッキングはカーボンブラックアスベスト、テフロンシートを交互に重ねたものを使用した。適比に混合したリグニンペーストを入れ 90°C まで加熱、ポンプで減圧にし 2 分ごとに 10 秒間振動攪拌してペーストの空泡を除去、その際水分が留出しなくなるまで操作をつづけた後下部から抜き出した。

(3) ペースト混合槽

後述するペースト計量槽（第 5 図）とほぼ同じ仕様であるが、深さがそれより 5 cm 浅く、また底の中央部にペースト抜き出しバルブのみを取りつけたものである。内容 10 l、本体材質 SNC 2、外側 1.6 鋼板と



第3図 装置配置図

した。佐竹式攪拌機 IP 1/4 をつかって 3 枚羽根攪拌をとりつけ、加熱は 2 kw 電熱で、ペーストの温度調節はトランスの手動でおこなった。

(4) ペースト計量槽

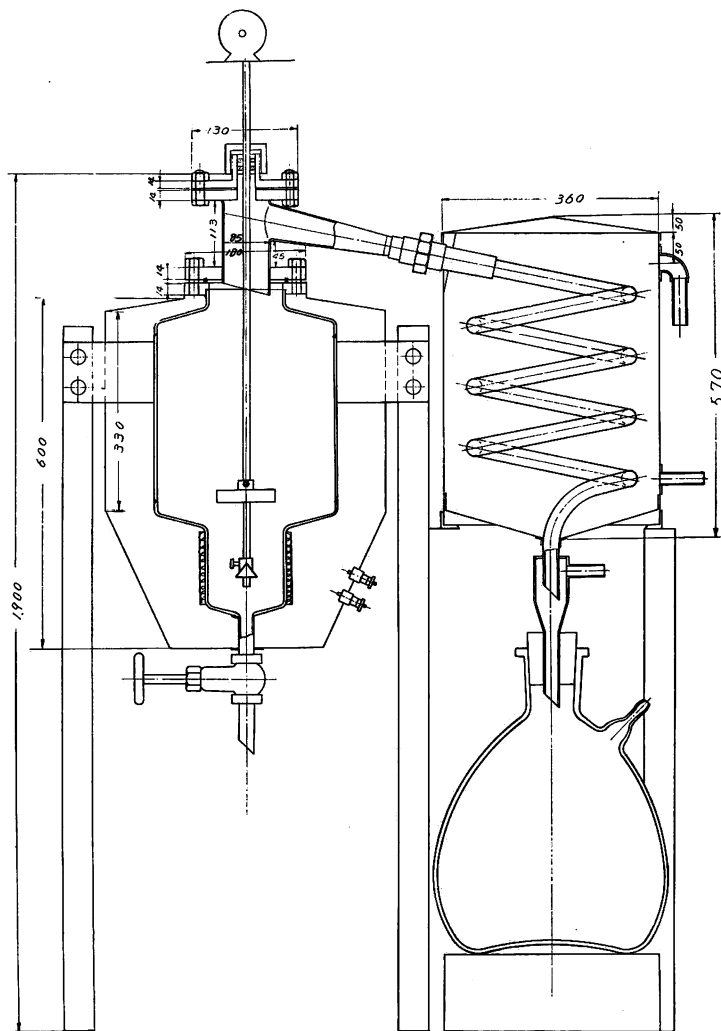
第 5 図に示すとおりである。ペースト中のリグニン沈降を防ぐことと、温度分布を均一にする目的で、常時攪拌するとともに下部 A からギヤーポンプで吸引し、途中ペーストポンプで一部を反応筒内に圧送し残部は B から槽内にかえる強制循環式とした。またペースト液面にコルク製の浮秤を浮かせその沈降距離からペースト圧送量を測定した。温度は温度計による測定としトランスの手動で調節した。なお循環ペーストのラインはすべてアスベスト被覆の上からニクロム線で加熱し、その温度調節は同様トランスの手動でおこなった。

(5) オイル槽

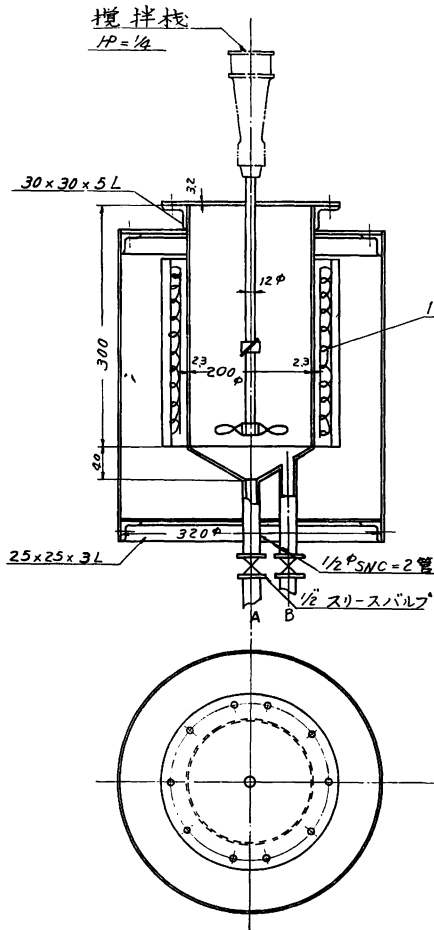
第 6 図にしめすとおりで、ペースト計量槽、温油槽などの取付け架台上部に設置した。運転中軽油を使用する機会なく、試験後半に取り除いたことは前述した。

(6) 温油槽

第 7 図にしめすとおりで、循環油にカネクロールを入れ、2 kw パイプヒーターで内部から加温した。温度測定は温度計でおこない、調節はスライダックの手動でおこなった。ギヤーポンプと連結して下部から吸引、ペーストポンプキャビネットを通過後油槽の上部から槽内に回収する循環式とした。配管部分はすべてアスベストで被覆保温してある。



第4図 ペースト脱泡槽

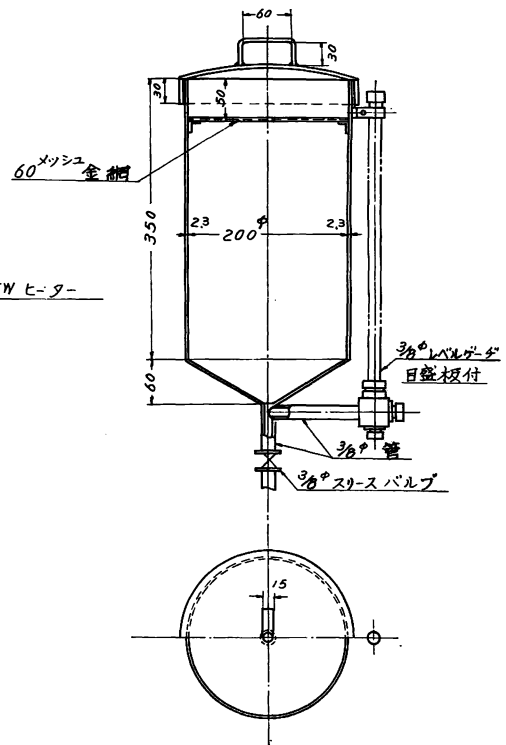


第5図 ペースト計量槽

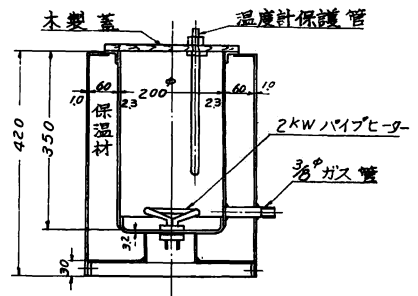
(7) ペーストポンプ

連続水素化分解装置運転の成否をきめる第1の鍵は、高濃度サスペンションの状態にある高粘度のリグニンペーストを、常圧側から高压部に長時間にわたって一定量ずつ送入できるかどうかにあるといっても過言ではない。したがって、ペーストポンプは全装置のなかでも重要な部分で、もっとも検討を要したものの一つである。

リグニンペーストの粘度は、リグニン、ペースト油の混合比と温度によっていちじるしく変化する。リグニンの量的処理および装置の効率をよくする意味から、ペーストのリグニン濃度は高いことが望まれる。この研究では、原料に加水分解リグニン、SP沈殿リグニンを、またペースト油に松根油および水添再生重質油を使用した、その場合リグニン濃度を約30%とすると、すでにこの混合比でペーストは室温で固く、ポンプによる圧送は不可能である。しかし、60~80℃に加熱すれば粘度は5~10ポイズ程度になり、



第6図 オイル槽（軟鋼）



第7図 温油槽

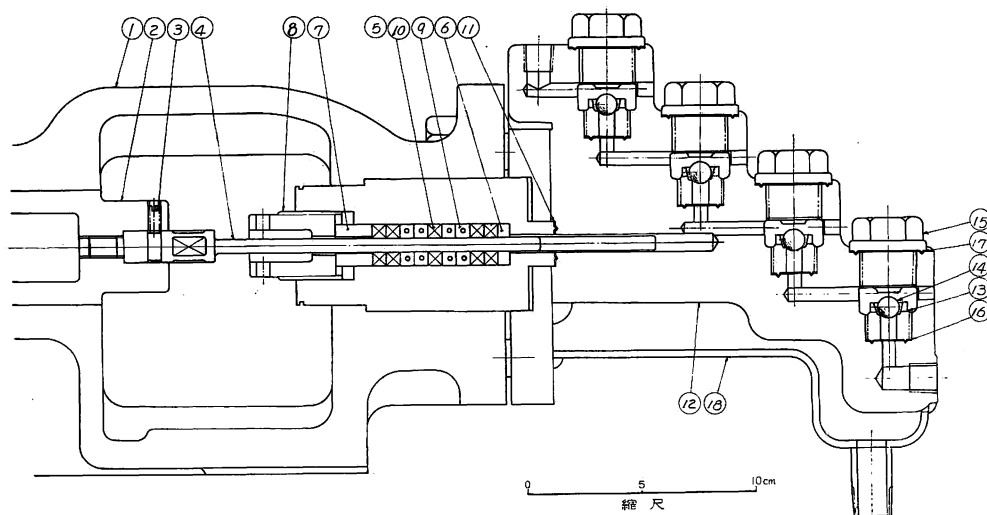
はじめてポンプの能力範囲にはいって圧送できるようになる。このようにペーストは加熱によって粘度が低下するが、一方それにとまって安定性が低下してリグニンが遊離し、配管内あるいはポンプのバルブに沈降付着して機密性を失う懸念を生じる。またペースト中に混在する微細な気泡あるいは微量の水、低沸点物質などが、加熱によって膨張し、ポンプによる送込が不可能になることも考えられる。これらの理由からポンプの温度を必要以上に高くするのはさけるべきで、少なくとも上記温度に長時間保ちうる構造が要求される。

リグニンはその起源および調製法によってかなりの量の無機物質を含み、またその量もことなる。さらに触媒をペーストにまぜて圧送する場合には、無機物含量がさらに高くなる。ペースト中の無機物はものによってはポンプのバルブとバルブシートを長期にわたって摩蝕し、ついには機密保持性を損失する致命的な障害発生が予想される。したがって、ポンプのこの部分の材質はとくに注意を要する点である。

またリグニンは各種の溶媒類に不溶性であり、もしポンプ内にリグニンが沈積するようであればその部分を分解して掃除せねばならず、そのためにも機構、構造が簡単なものであることが要求される。

以上のような種々の条件のうち、1つでも欠ける場合は、長時間にわたる安定した運転を期待するのがむずかしい。

資源技術試験所の流通系による石炭液化試験では、われわれと同じように石炭ペーストを差圧下に連続送入する行程があり、とくにペーストポンプの性能について詳細な検討がなされ、種々の必要条件をみたす新しいポンプの開発をおこなった。われわれはこのポンプについて調査検討を加えた結果、若干の改裝を加えることで上記条件を十分満足しうるものとの判断に立ち、これと同じ型式のものを採用使用することにした。その機構断面図は第8図にしめしたとおりである。もっとも重要な部分であるバルブおよびバ



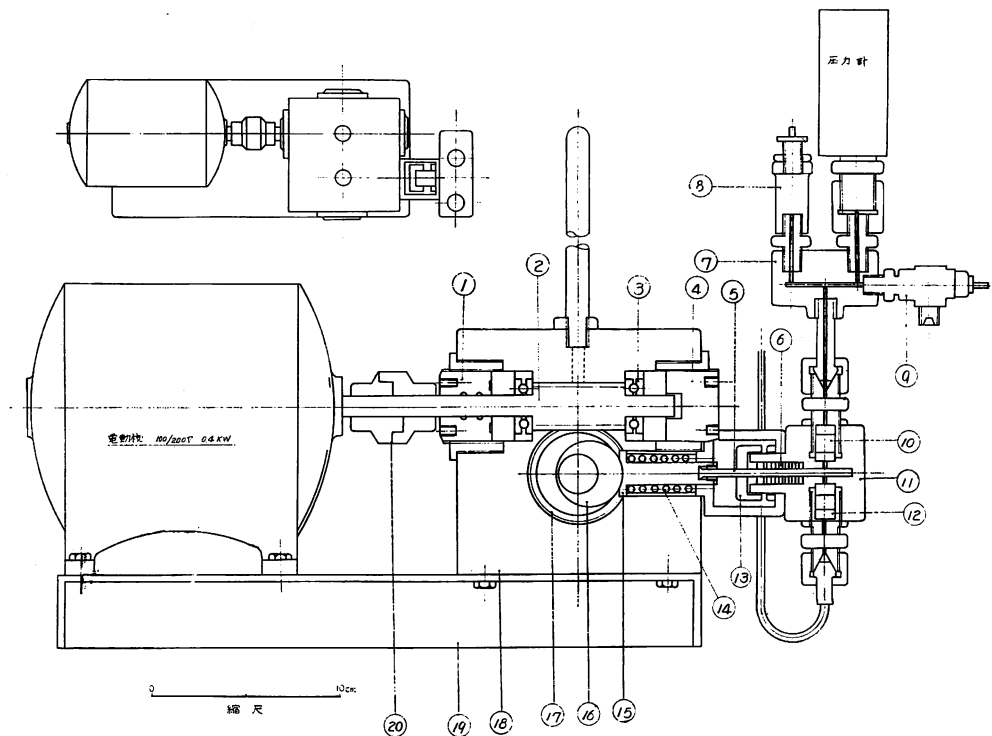
番	品	名	材質	寸法	番	品	名	材質	寸法
9	パッキン	※21375	6-10-6	18	ジャケット板	SS41			
8	パッキン	SUS27		17	ガスケット	鉦鉄	24-32-05		
7	アダプター B	※		16	ガスケット	鉦鉄	10-17-0.5		
6	アダプター A	※		15	バルブ蓋	SUS27			
5	ライナー	SUS27		14	ボールバルブ	WC合金	3/8" d		
4	プランジャー	ステン		13	バルブシート	SUS27			
3	セツスクリュ	SS41		12	バルブ本体	SUS27			
2	クロスヘッド	※21411		11	ガスケット	鉦鉄	8-12-0.5		
1	クロスガイド	FC20		10	パッキン	1/4" R	6-10-6		

第8図 ペーストポンプ

ルブシートは、上述のようにリグニン中にかなりの無機物質が存在すること、およびストロークごとに高い差圧でバルブがシートおよびバルブ蓋を打つなどの理由で、両者とも硬質材が要求される。しかし、リグニンの水素化分解では石炭の場合のような高压を必要とせず、またペースト中の粒子も石炭よりやわらかいと考えられ、この場合ボールバルブに WC 合金、バルブシート、バルブ蓋に SUS 27 を使用して十分であると判断した。なおこれら主要部分はペースト温度保持の必要上温油で加温できるジャケット付とした。またプランジャーは径 6 mm、その材質は石炭のときと同様ステライトである。ストローク 0~50 mm、回転数~45.5 rpm（無段変速）、最高圧力 300 kg/cm²、動力 1/2 HP、2 連式として 2 台のポンプをそなえ、両者の同時運転と一方のみの運転のいずれも可能である。ただし通常運転では 1 台のポンプを稼動し、これが圧送不能になれば他に切り替えて圧送を継続、その間故障部の分解点検、修理ができるように配慮した。

（8） 触媒圧送ポンプ

水素化分解に必要な触媒をあらかじめペーストにまぜてペーストポンプから圧送できる場合は問題ない



触媒送入ポンプ

第9図 触媒送入ポンプ

品名	材質	個数	品名	材質	個数
1 ウォームシャフト押え	B5C2	1	11 シリンダー	SUS27	1
2 ウォームシャフト	FC	1	12 吸入弁	CW	2
3 ベアリング		2	13 シリンダーパッキン押え	SUS27	1
4 シャフトメタル	B5C2	1	14 スプリング	SUP	1
5 プランジャー	SUS27	1	15 スプリングガイド	SNC	1
6 プランジャーパッキン	テフロン	1set	16 クラック	SNC	1
7 ロックジョイント	SUS27	1	17 ウォームギヤ	B5C2	1
8 安全弁	SUS27	1	18 ボデー	FC	1
9 バルブ	SUS27	1	19 ベット	SS	1
10 吐出弁	CW	2	20 カップリング	SNC	1

が、鉄、ニッケルのカーボニル化合物を触媒に使用するとき、ペーストとこれらをあらかじめ混合し加温することが保安上ゆるぎされない。そのようなときは触媒を別途の方法で一定量ずつ反応筒内に圧送する必要があり、この目的のためにペーストポンプと第1反応筒間のペーストラインに、第9図に示すようなプランジャー定量吐出型の小型ポンプを取りつけた。吐き出し圧力 300 kg/cm^2 、吐き出し量 $30 \sim 600 \text{ ml/hr}$ 、可変式プランジャー材質 SUS 27、吐き出し、吸入弁材質 WC である。使用にあたって吸引側にガラス製ビューレットを接続し、触媒を入れ、一定時間ごとに減量を測定して送り量を求めた。

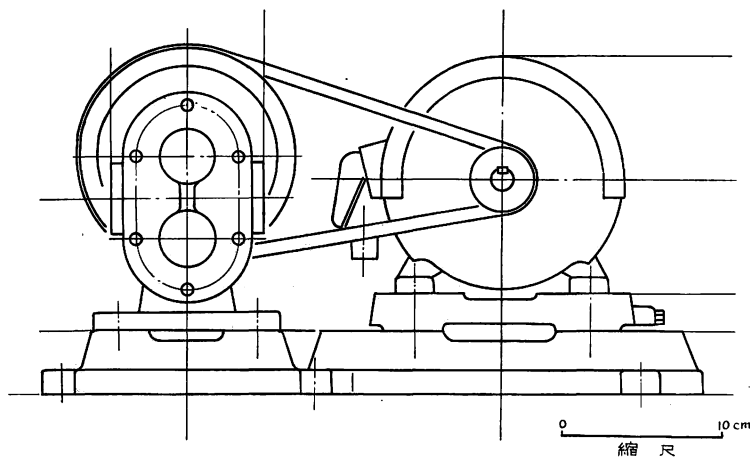
(9) ギャーポンプ

高粘度のリグニンペーストを、計量槽からペーストポンプ入口をへてふたたび計量槽にはやい速度で強制循環させる目的で、計量槽出口とペーストポンプの中間位置にギャーポンプを設置した。したがって高粘度物質の移送に適し、またもしリグニン沈着その他支障を生じても、分解掃除、組み立てが容易であるよう配慮し、これに適合するものとして第10図に示す友野工業製 TB 型を採用した。動力 $1/4 \text{ IP}$ 、揚程 5 m 、吐き出し量 10 l/min である。しかし移送時のペースト温度が既述のように高く、そのため軸受部に膨張による歪を生じやすく、また高粘度のペーストがこの部分に浸透することもある、発熱、グランドパッキングの焼き付きがみられてしばしば移送を停止せざるをえなかった。その場合、分解掃除、軸受けパッキングの取り替えなどおこなったが、その場での完全修復は多くの場合困難であり、常に問題の箇所であった。

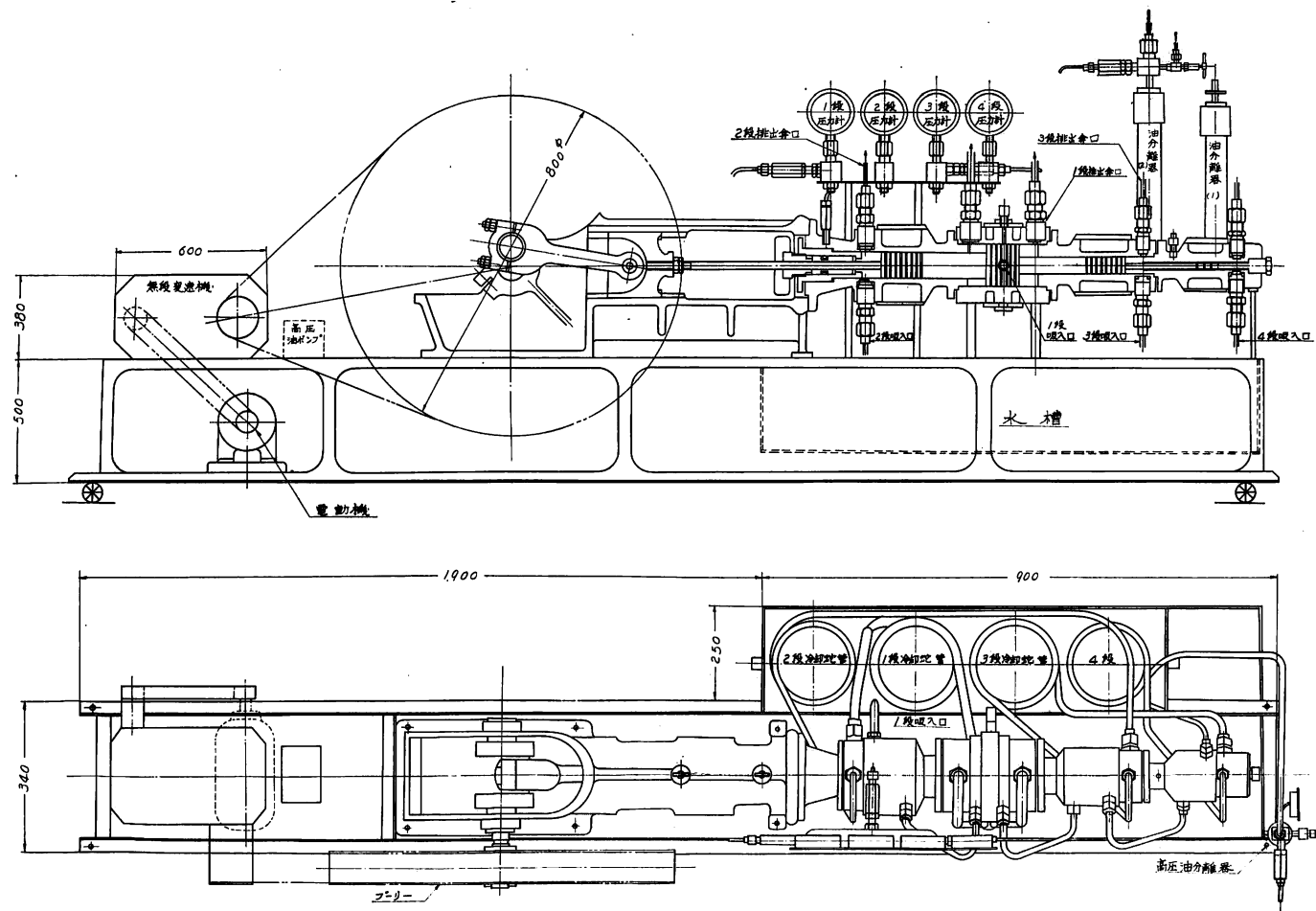
同型ギャーポンプは温油循環にも使用したが、その場合は温油の粘度が低く、含有固形物がないため、回転停止のごとき故障をおこさなかった。

(10) 水素圧縮機

第11図に示すような東洋高圧精機 K. K. 製の横串型4段水冷式圧縮ポンプを使用した。仕様は、材質 S-45C、気筒内径；1段 89 mm 、2段 60 mm 、3段 31 mm 、4段 14 mm 、各段圧力；1段 3 kg/cm^2 、2段 22 kg/cm^2 、3段 97 kg/cm^2 、4段 300 kg/cm^2 、ストローク 70 mm 、回転数 220 rpm 、無段変速、吐き出し容量 $6 \text{ m}^3/\text{hr}$ 、吐き出し圧力 300 kg/cm^2 、所要動力 5 IP である。運転時の水素送量を $2 \sim 6 \text{ m}^3/\text{hr}$ の範囲と想定し、圧力 $80, 120, 160, 200 \text{ kg/cm}^2$ のとき、それぞれについてモーター回転数を5段階にわけ

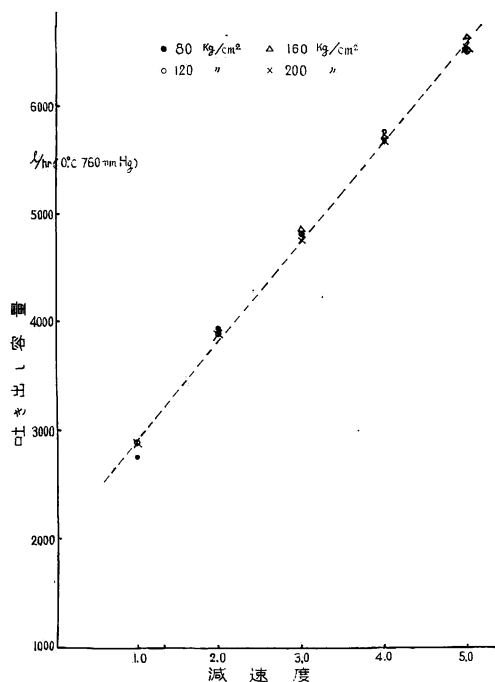


第10図 ギャーポンプ



型式	標準型 4 段
容量	6 m ³ /hr
圧力	300 kg/cm ²
行程	70 mm
回転数	220 rpm
1 段ピストン径	89 mm
2 段・	60
3 段・	31
4 段・	14
所要馬力	5 HP
油分分離器	

第11図 水素圧縮機



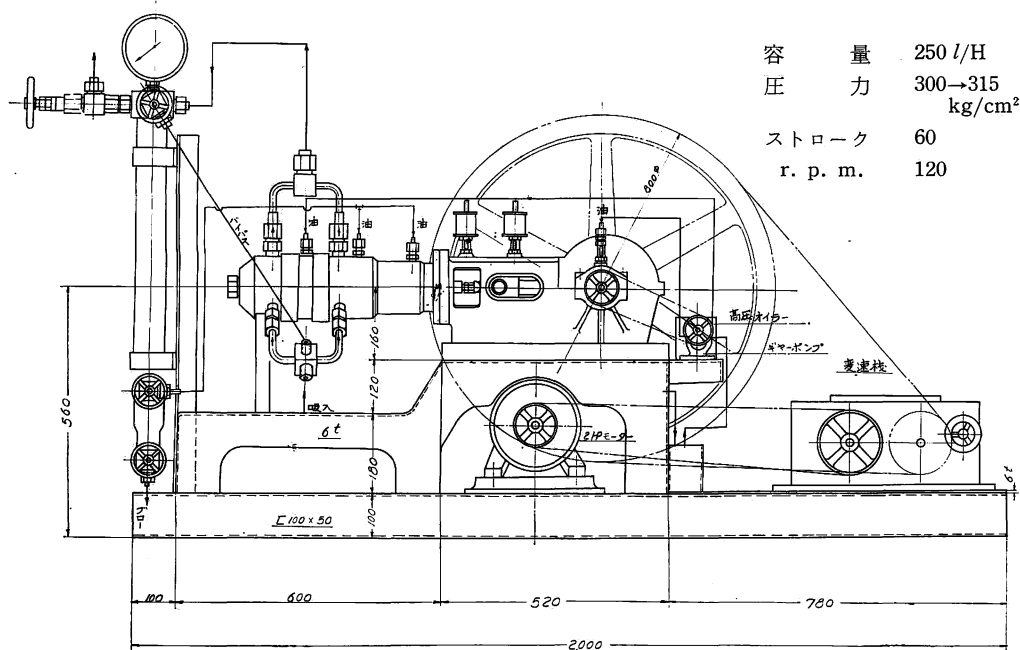
第12図 水素圧縮機のモーター回転と吐き出し容量 (H_2)

て水素ガスの吐き出し容量 (0°C, 1 気圧) を測定した結果は、第 12 図に示したとおりである。試験の範囲内では、圧縮量はモーターの回転数に比例し、また回転数一定ならば吐き出し圧力を変化しても圧縮ガス量は一定をしめし、ほぼ満足する結果である。

また新たに送入したガスに相当する量を装置末端の圧力調整弁をへて放出しながら、装置内の圧力を常時 200 kg/cm² に保つ条件で、生成油の抜き出しにともなう損失圧の回復試験をおこなった結果は、減速度 2.0 のとき内容 3.6 l の高圧受器を常圧から 200 kg/cm² に回復させるのに 15 分をついやせば、装置の他の部分に影響する圧変化がほとんどみとめられなかった。反応圧がこれより低いときは、圧回復の所要時間がさらに短縮されるはずであるから、ポンプの吐き出し容量の点は十分であると判断できる。

(11) ガス循環機

廃ガスの大部分を末端にある圧力調整弁の手前で吸引し、再度蓄圧器に移送するポンプで、廃ガ



第13図 ガス循環ポンプ

ス中の残存水素を有効に使用し、不足する水素のみを新水素で補給することで水素の使用量を節減することを目的としている。その機構は第13図に示すとおりである。吸引ガスの組成として、水素濃度70～80%，メタンガス10～20%，また温度30～50℃の流体性状を想定し、能力は循環ガス量250 l/hr (300 kg/cm²)，吸引圧力300 atm.，吐き出し圧力315 atm.，動力2 HP，無段変速付とした。なお現在までの運転ではこのポンプを使用していない。

(12) 蓄圧器

水素圧縮機および廃ガス循環機をへて圧送されたガスは、まず蓄圧器に貯えられる。その構造は第14図-Aに示すとおりで、片フランジ型、内径90 mm，深さ812 mm，常用圧力300 kg/cm²，内容5 l，材質 SNC 2である。

(13) 反応筒

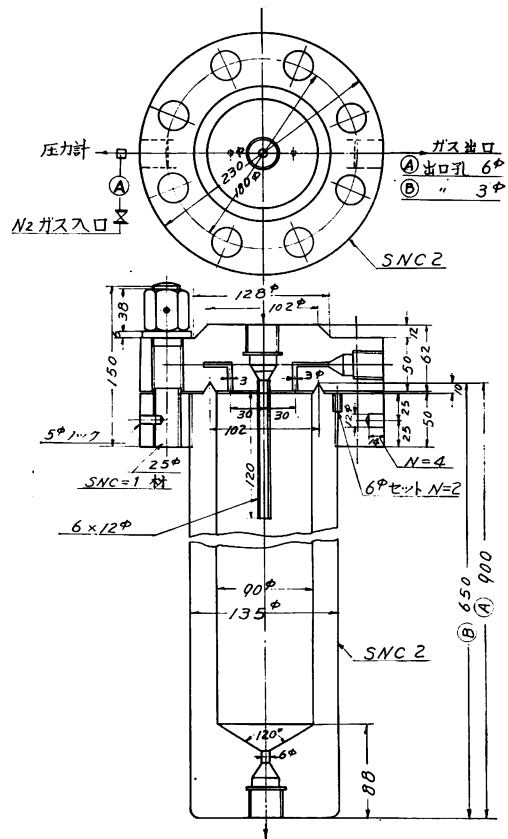
リグニンペースト、水素、触媒がここでまさに所定温度に加熱されて分解がすすむ部分で、全装置の中心部である。反応筒は2基あって、第1反応筒で大部分が分解し、さらに第2反応筒に送られそこで反応が完結する。第1，第2反応筒とも立て型で特別な攪拌装置をもたず、ペーストは筒内の水素気流によりかきまぜられ、分解物はガスとともに上部から溢流する。

両反応筒の本体は同じで、第15図に示すとおりのものである。高さ940 mm，内径60 mm，外径95 mm 円筒両フランジ型で、内容約2.5 l，常用圧力300 kg/cm²，材質 SUS 32，使用最高温度400℃とした。加熱は電気炉による外熱とし、炉は左右にわかれそれぞれがさらに上下に分離でき、つごう4つの部分にわけられている。筒内温度の均一と自動調節しやすいよう、2 kw 継続ヒーター2個を斜め上下にとりつけ、残りに2 kw 断続ヒーターをとりつけた。前者の電源はトランスの手動で調節し、後者は開閉器をつけてトランスに接続した。

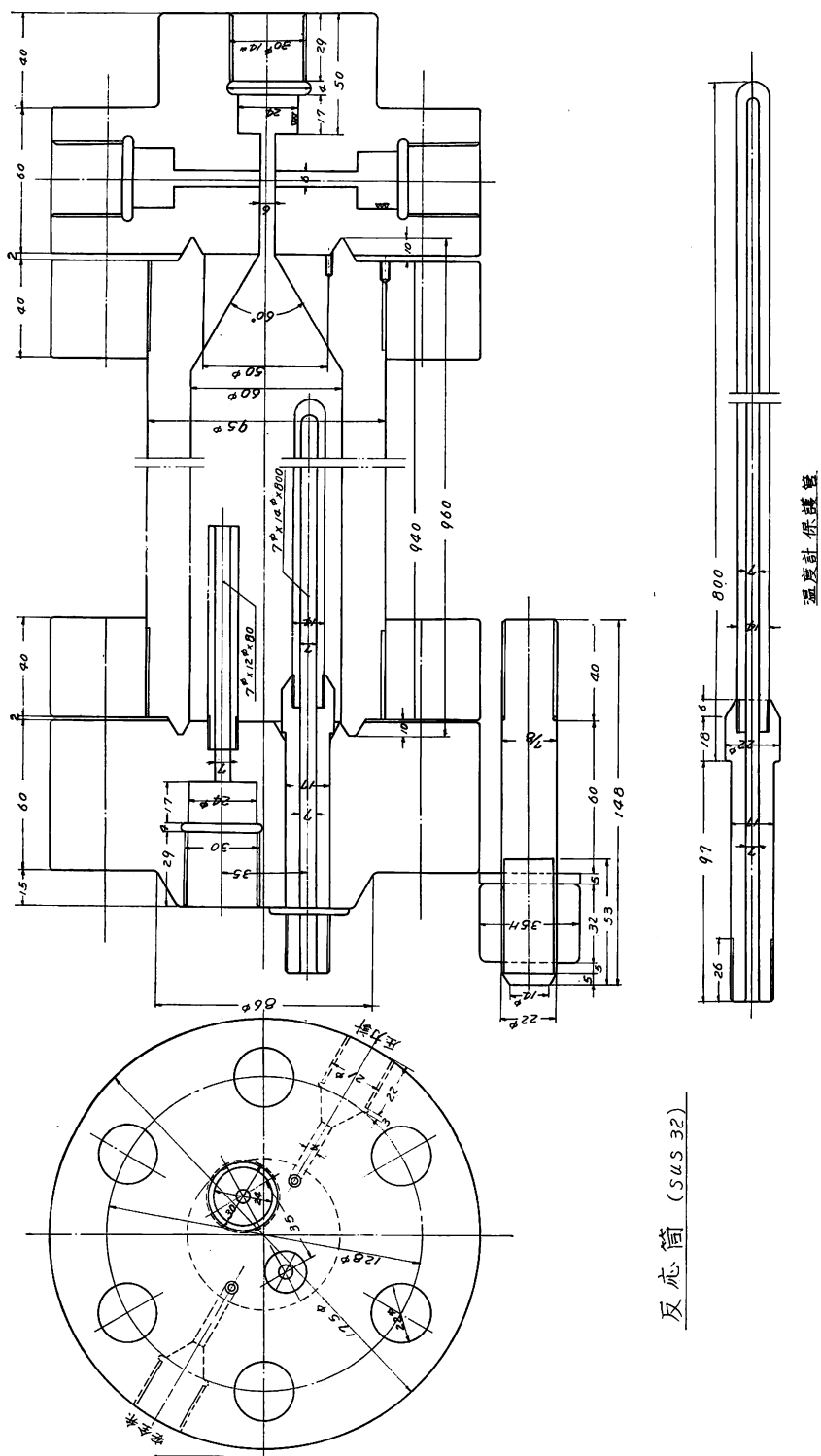
測温管は内径7 mm，外径14 mm，長さ800 mm とし、側壁から13 mm の位置に垂直になるよう上部フランジ蓋の部分にとりつけた。測温点は反応筒内上，中，下の3点とし、熱電式温度計で記録した。

反応筒下部は円錐（頂角60°）とし底に固形物が沈降しないように考慮した。

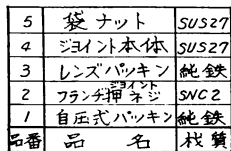
反応筒上下カバー部シールの方法は、銅製リングパッキングをもちいた閉めつけ法である。また反応筒に送入する水素、ペーストパイプのジョイント、両反応筒接続パイプのジョイントおよび第2反応筒上部と高圧分離器の接続パイプのジョイント部は、第16図に示すようにした。この部分は高温物質が通過するほか、装置の熱膨張による歪をもっとも多く受けるため、このようなジョイントが必要である。初期



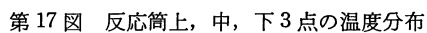
第14図 A 蓄圧器 B 受器



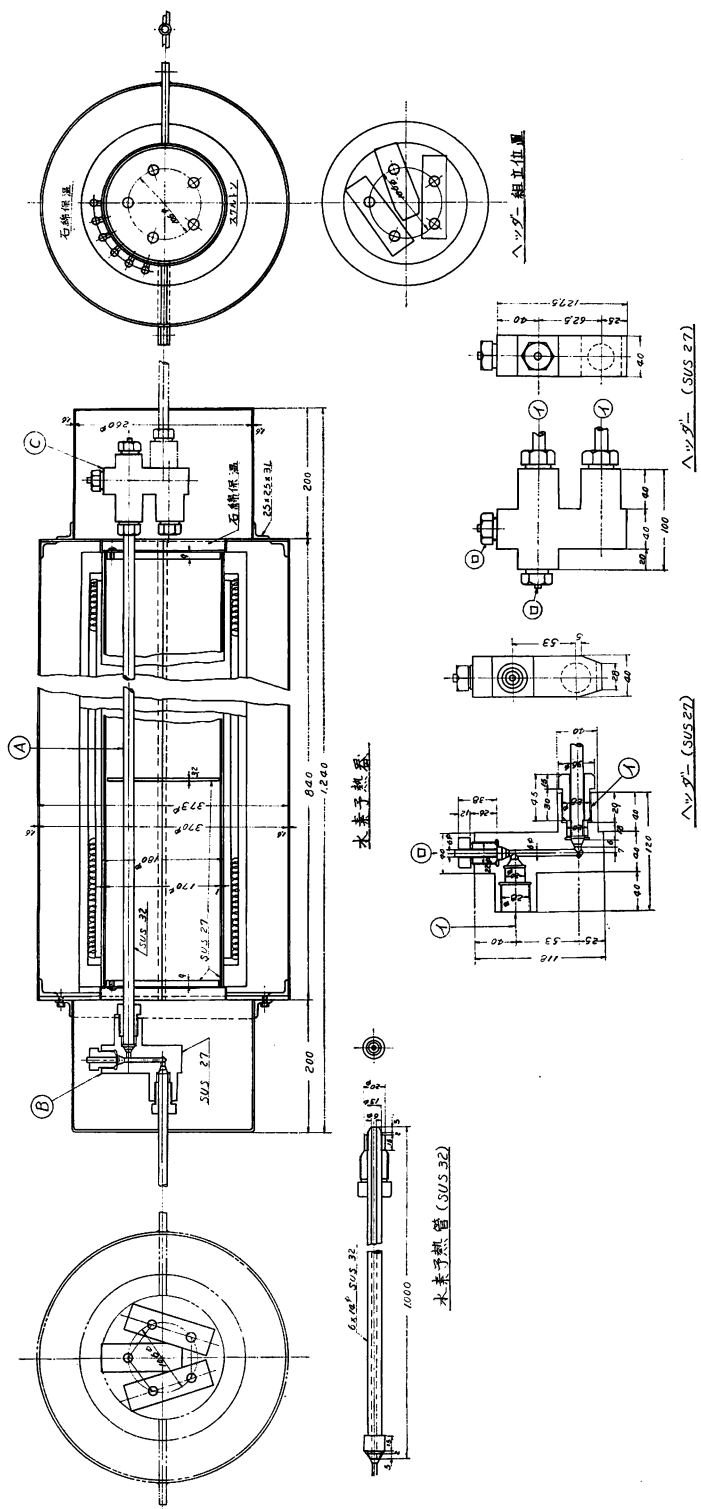
第15圖 反 応 簡



第 16 図 反応筒高熱部ジョイント



運転中の反応筒内部温度の分布の一例を第 17 図にしめた。このときの条件はいわゆる運転の基準条

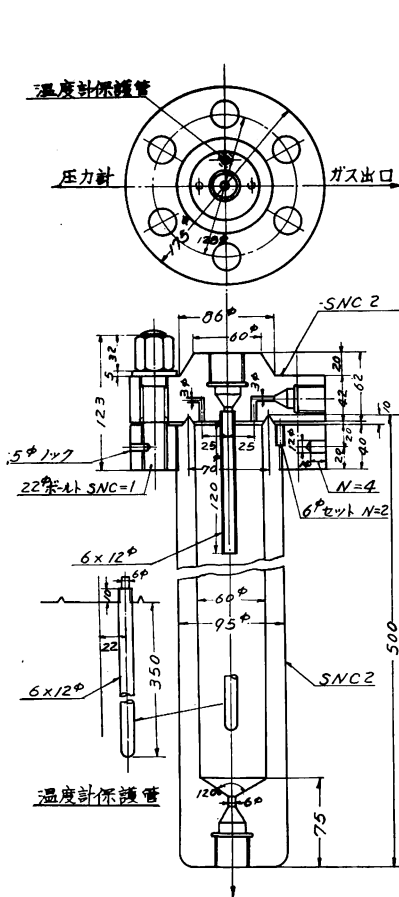


第18図 水素予熱器

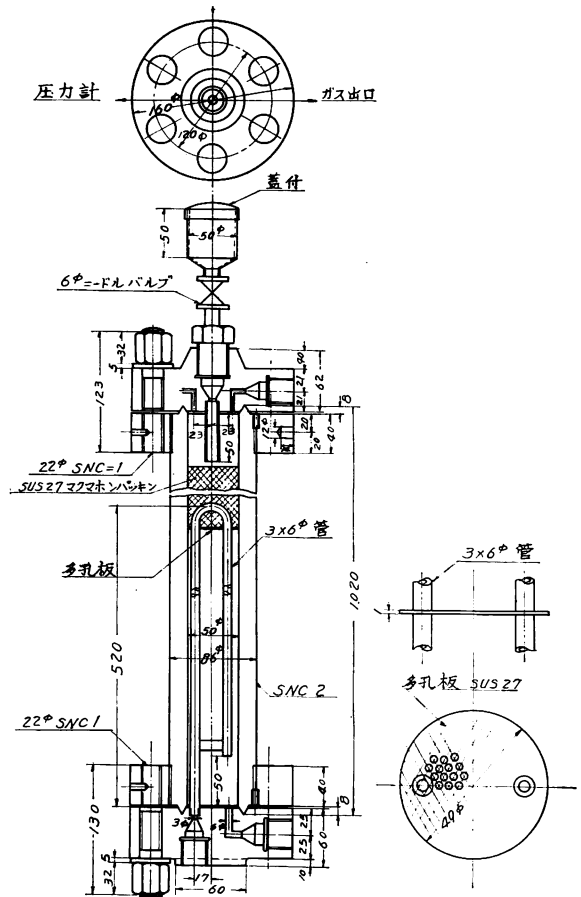
件で、反応温度 380°C (反応筒中部)、水素送り量 $\text{N } 3990 \text{ l/hr}$ 、送入水素温度 195°C 、リグニンペースト送量 2.399 kg/hr 、ペースト温度 52°C である。整定運転 11 時間を通しての温度変動は、両筒ともその中央部がいちばん小さく、第 1 反応筒で $379.5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、第 2 反応筒で $380.2^{\circ} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ である。上部温度はこれについて安定しており、第 1 反応筒で $381.5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、第 2 で $381.2^{\circ} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ である。下部はかなり温度が低く、第 1 反応筒で $369.5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、第 2 で $371 \pm 1^{\circ}\text{C}$ である。この程度の変動は、流通系装置として十分に満足すべきものである。さらに筒の上下 2 点の温度差が 10°C 強にとどまったのは、筒内での水素気流によるかきまぜが予期したより効果的であり、また炉の断続加熱も理想的におこなわれたとすることができる。

(14) 水素予熱器

送入水素のため反応筒内温度が降下するのを防ぐため、あらかじめこれを加熱する装置で、第 18 図に示したとおりのものである。流速 $3 \text{ m}^3/\text{hr}$ で通過する水素温度が $160 \sim 200^{\circ}\text{C}$ に保てるようになっている。そのためには加熱管を包む電気炉内温度が $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$ であることが要求され、それによる予熱器の伸縮歪を消却しやすい構造が必要である。材質 SUS 32、内径 6 mm、外径 14 mm、長さ 1 m のパイプ 5 本



第 19 図 分離器 (SNC 2)



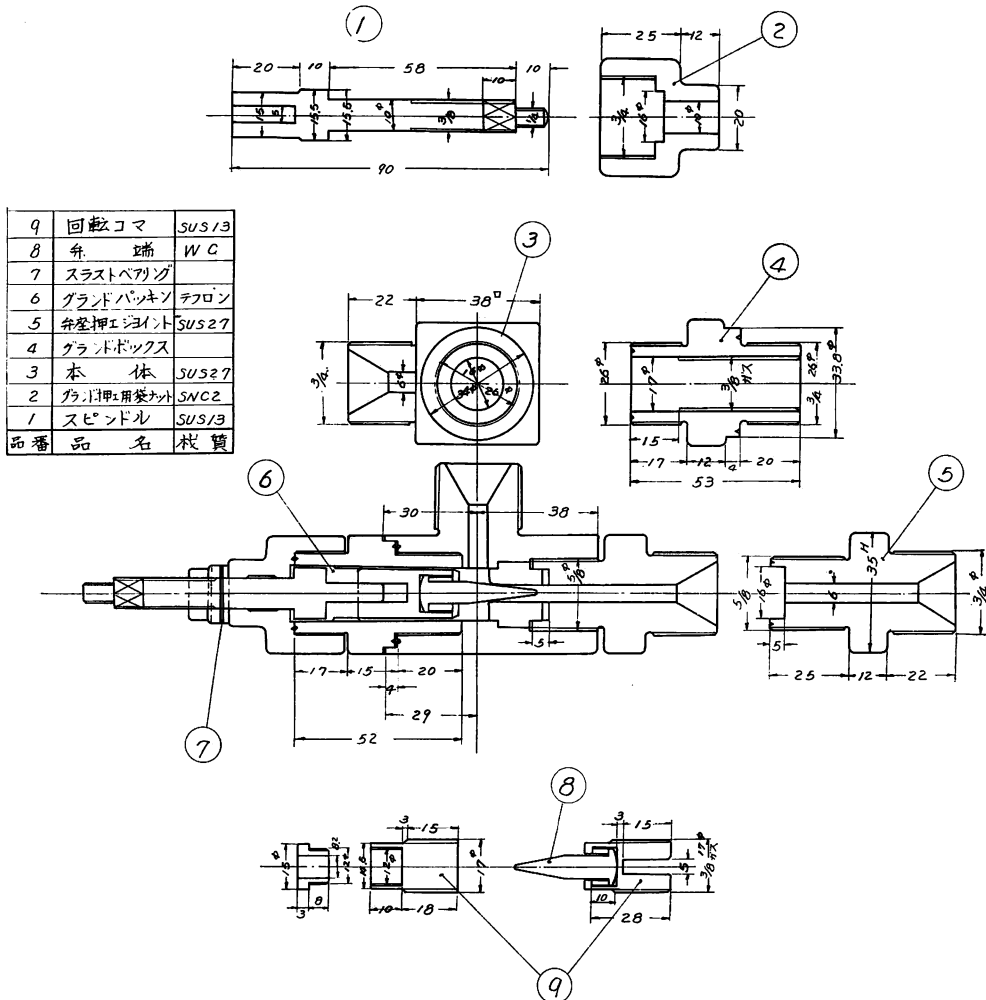
第 20 図 油洗浄器

を、材質 SUS 27, コの字型および L 字型ヘッダーをつかいフランジ 接手で直列に接続したものを加熱管とした。これを 2 kw 電気炉におさめ、同じもの 2 基を上下直列につないで予熱器とした。加熱面積は約 0.3 m² である。測温点は炉内中央と、水素出口の 2 点とした。運転の基準条件における 2 点の経時的温度分布はいずれも安定しており、予熱器として十分満足しうる結果をしめた。

(15) 高温分離器, 低温分離器

反応筒から溢流した生成油とガスはまず高温分離器にはいる。ここでは高温の水素および廃ガスの気流があるので、生成油中の軽質油分はさらに次の低温分離器に移送される。したがって、はじめは 2 つの容器によって生成油は重質油と軽質油にわけられるものと予想したが、実際の運転結果から低温分離器まで送られる油分がきわめて少ないことがわかった。

両器とも第 19 図に示すような円筒片フランジ型で、内径 60 mm, 外径 95 mm, 深さ 425 mm, 内容約 2.2 l, 材質 SNC 2, 常用圧力 300 kg/cm² である。なお高温分離器には測温管を挿入し、中央部の温度



第 21 図 アンゲルバルブ

を測定した。

(16) 受 器

いずれも円筒片フランジ型で第 14 図 B にしめすとおりである。内径 90 mm, 外径 135 mm, 深さ約 560 mm, 内容 3.6 l で, 材質 SNC 2, 常用圧力 300 kg/cm² とした。

(17) 油洗浄器

低温分離器を通過した廃ガスを洗浄するもので 3 基あり, 直列に連結した。いずれも円筒両フランジ型で, 内径 50 mm, 外径 86 mm, 長さ 1020 mm, 材質 SNC 2 である。第 20 図にしめしたように内部に内径 3 mm, SUS 27 U 型細管を立て, その上部に SUS 27 マクマホンパッキングを充てんした。現在までの運転には洗浄油を入れないで使用した。

(18) 高圧バルブ

第 21, 22 図にしめしたようなニードルバルブを使用した。差圧が大きく使用回数の多い部分は, 生成油ミスト, 金属触媒をはじめ無機物の飛末, 過度の閉めつけなどのためにとくに損耗が大きいと予想されるので, 耐摩耗性に留意した。高温物質が通過する部分には高温部用バルブとして, 本体材質 SUS 27, バルブチップ WC 焼結合金, バルブシート SUS 27, ホールダーに WC 焼結合金のリングを焼きばめしすり合わせしたものを使用した。このバルブは装置組み立て当初, 切削くずの微粉などのため損耗がはげしく, また過度のしめつけで WC リングシートに亀裂を生ずることが多かったが, 運転が馴れるにしたがってそのような消耗はなくなり, 長時間の使用に十分たえるものであった。常温用バルブは, バルブチップ, バルブシートの材質 SUS 23, またとくに使用回数の多い部分には WC 焼結合金をつかったものとした。本装置のような高温高圧装置で, 高温物質が高い差圧下に抜き出される部分のバルブは, 運転中洩れその他故障の原因となるが, 後半の運転のように 80 kg/cm² の低圧で, 内容物中の固形分が主としてリグニンである場合は, この種のバルブを使用することで問題は十分解決できると考えられる。

またバルブの開閉はすべて防爆壁外側からハンドルによる遠隔操作によることは前述したが, そのためハンドル軸長約 80 cm となり, 壁に設けた軸受位置の若干のずれがハンドル回転を困難にして過度のしめつけをおこし, 洩れその他故障の原因となった。そこで, バルブ軸とハンドル軸両者の接続には第 22 図のような円盤接手をつかい, ゆるくボルト閉めする必要がある。この方法は回転に起因するバルブの損傷をふせぐのに役だった。

(19) 高圧パイプ

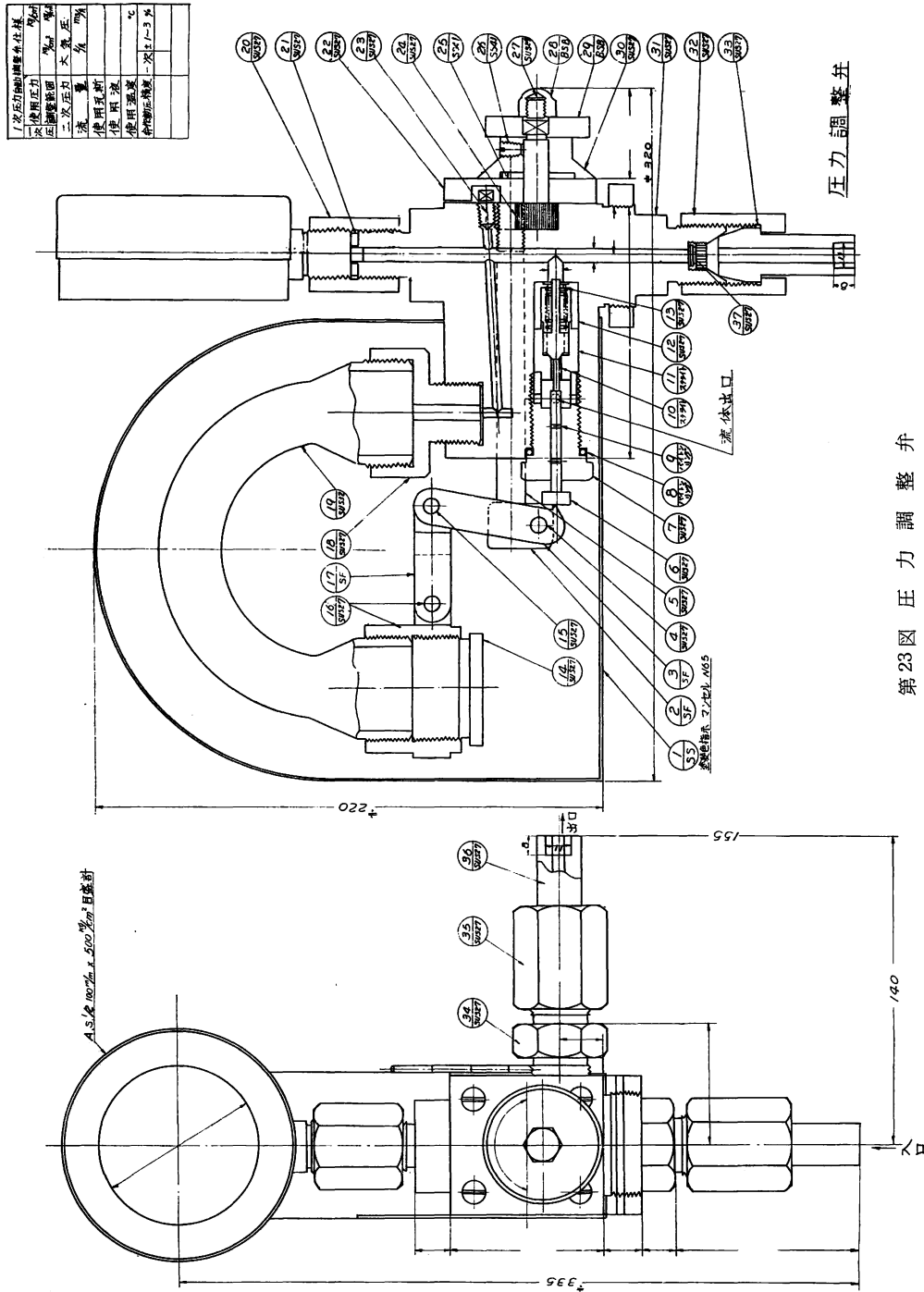
パイプはすべて引き抜きとし, 流体が新水素ガスの部分は内径 9 mm, 肉厚 3 mm, 材質 SUS 27, ベーストの部分は内径 14 mm, 肉厚 3 mm, SUS 27, 液体—気体の部分は内径 9 mm, 肉厚 3 mm, STP とした。配管にあたっての曲率半径はそれぞれ内径の 10 倍を最低限度とした。

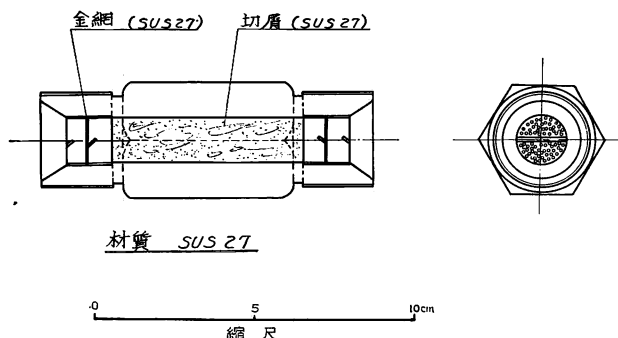
また水素圧縮機の陽圧側, 水素予熱器と反応筒の間, および油洗浄器手前のパイプ部分にそれぞれチェックバルブを入れ, 逆流止めとした。

(20) 圧力調整弁

装置内の圧力を所定どおり保持する目的で, 第 23 図のような調整弁を装置末端部にとりつけた。廃ガス気流中の微細なごみがしばしば故障の原因となったので, その手前に第 24 図のようなフィルター, 材質 SUS 27 をとりつけて障害を除去した。

(21) 常圧容器類





第 24 図 圧力調整弁用フィルター

新水素ガス用フィルター、廃ガス放出口の消音器、同用フィルター、サイクロン、生成油抜き出し受器はやや陽圧のもとで使用するので、特に耐圧性である必要はない。それぞれの構造は第 25 図に示したとおりである。

(22) 分析用ガス捕集装置

圧力調整弁、消音器を通過したあとの廃ガス用配管の途中に、120 mm 間隔に内径 5 mm、長さ 20 mm の細管 10 個を取りつけ、廃ガス分析用サンプル採取口とした。内容 2 l、上下に調節コックのついたガラス製捕集びんの上部を、それぞれの採取口にゴム管で接続した。あらかじめ飽和食塩水をみだし、上下のコックを調節し、1 時間かかって食塩水を廃ガスで置換するようにした。

(23) 計測器類

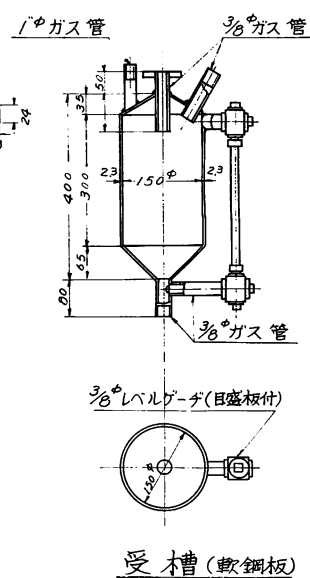
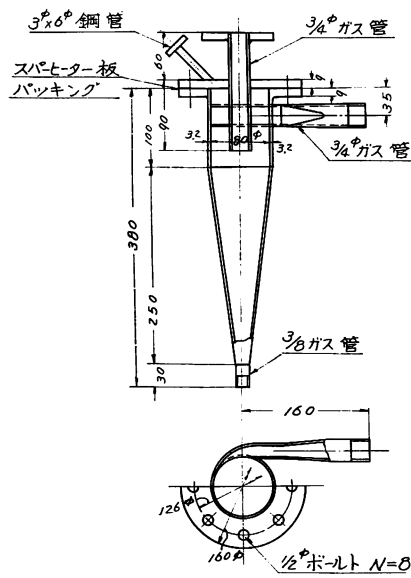
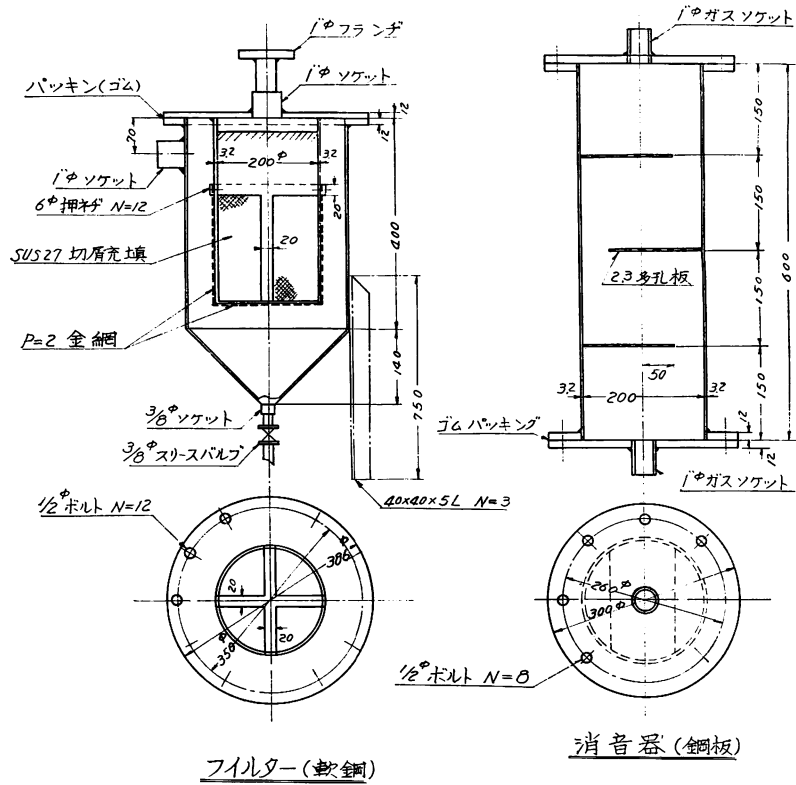
(a) 圧力計：反応圧力常用 300 kg/cm^2 とし、 500 kg/cm^2 ブルドン管式圧力計を使用した。SP 沈殿リゲニンの場合は、分解ガス中に硫化水素をふくみ、また高圧水素の粒間浸透性腐蝕作用のことも考えて、ブルドン管材質に SUS 12 を使用した。そのため運転中の圧力計破損による事故は一度も起きなかった。

圧力計は蓄圧器、第 1、第 2 反応筒、高温、低温分離器、反応筒内容物抜き出し受器、高温、低温受器、3 個の油洗浄器の計 11 か所に接続し、防爆壁外側上部に運転に便利のように横 1 列に配置し、装置各部の圧力を同時に観測しうるようにした。なお圧力計盤の表面は厚さ 10 mm の無色透明アクリル樹脂板でおおって保安に留意した。

(b) 温度計：反応筒内部、反応筒外炉、高温分離器、高温受器、加熱水素、ペーストライン各温度の測定は、すべて熱電式温度計とした。すなわち、両反応筒上、中、下 3 点の温度は富士電機製電子管式自動平衡記録計、KES II-618 (GP) 型、6 打点式、打点間隔 10 秒、周期 60 秒、精度 0.5 % で測定記録した。反応筒外炉、高温分離器、同受器、加熱水素およびペーストライン温度は、富士電機製の電子管式平衡記録計に測定記録した。また反応筒電気炉の断続には同社製 TZ 調節計を、水素予熱器の断続には同じく TZ-1 D/P 型調節計を用いた。

(c) 酸素計量警報計：保安の目的で新水素ガス流路の圧縮機吸引側に、銅製 2 mm パイプを取りつけ、小型ポンプで吸引し、北辰電機製燃焼式微量ガス分析計（酸素目盛り 0~5%，ただし運転中は 1% 濃度で発信するように指針設定）によって酸素濃度を測定した。運転中酸素濃度は常に 0.1% 以下で、配管部の洩れなどで空気を吸引し酸素濃度が上昇するようなことは一度もなかった。

(d) 水素純度計：北辰電機製伝導度型を用い、径路切り替えによって蓄圧器および廃ガスの残存水素



第25図 常圧容器類

を測定した。測定水素濃度 80~100 %, 精度 $\pm 1\%$ の可動コイル式平録形指示計である。なお廃ガス中の残存水素量は正確にはしめされないが、メタン計指針とあわせ読むことでおよその反応状況推定に役だてた。

(e) メタン計：富士電機製メタンガス分析計を使用し、可動コイル式平録形指示計で測定した。メタン濃度 0~20%, 精度 $\pm 1\%$ である。

(b)~(e)の計測器類はすべて防爆壁外側の運転操作室の計測盤にとりつけ、刻々変化する反応状況の一括把握、温度コントロール、操作指示などに役だてた。

(f) 流量計：常圧下の新水素および廃ガス流量の測定には、いずれも品川製作所の流量計を用いた。湿式、1週期廃出量 100 l, 最大流量 15,000 l/hr, 最小流速 400 l/hrで、温度補正計を所有している。

第2節 流通系装置の運転操作

一般に高温高压水素ガスを触媒の存在下に使用する操作は、たとえ回分式方法で1回の取りあつかい水素が少量であっても細心の注意が必要である。まして前節で説明したような流通系連続水素化分解の小プラントを運転する場合、類似する既存の技術は石炭液化工業にみられるのみでほかにはなく、たとえ本装置の全内容が 25 l 程度の小型で、水素圧 300 kg/cm² 以下、温度 380°C 前後の比較的温和な条件下の反応でも、技術上多数の未知の要素が含まれていて、あらかじめ適切に対処するのは容易なことではない。

ただ単に運転操作の点のみをみても、その内容は後述するように異種のものが幅広く導入されており、しかもそれらが常に密接に連携し規則正しく操作されることが必要で、綿密な注意と高度の熟練を要する。たとえば1か所の操作の不注意あるいは誤りは、運転の停止、場合によっては大事故の直接間接の原因につながることもありうる。また運転操作にあやまりがなくとも、予想外の装置の故障、異状反応の発生、流通系内の閉塞、停電、断水その他不測の事態が発生することも十分考えられ、そのとき臨機の措置を即刻適切におこなうだけの平素の訓練が要求される。

そのためわれわれはデーター運転にはいるまえ数か月の間は、要員の技術修得のほか、各種の事故を想定してその対策の検討に力をそそぐことになった。はじめは室温のまま水をつかい、さらには窒素、モビール油をつかって加熱下に運転をくりかえして自信をつける必要があった。したがって本運転にはいってからは、現在までに遭遇したいくつかの危険な事態を、すべて大事故に至る前に未然に防ぐことができた。

1. 要員の運転内容

運転は多くの場合 15~20 時間連続するので、疲労からくる監視の不注意と緊張の劣化を防ぐ目的で、要員を昼間と夜間の2つのグループにわたる交替制とした。

各グループには操作の内容でそれぞれ、(1) 原料ペースト補給、(2) 水素ガス補給およびガス流量記録、(3) 水素圧縮機操作、(4) ペーストポンプ操作、(5) 触媒ポンプ操作、(6) バルブ操作、(7) 生成油抜き出しおよびガスサンプル捕集、(8) 各種計測器監視および電源操作の8つの係りを設け、操作に責任を持つことにした。各係りにはそれぞれ1, 2名を配し、さらに統率の意味から各係りのうに責任者を1名置いた。

係りそれぞれの操作責任の内容は次のようである。

(1) 原料ペースト補給係り

運転前日までに必要量のペースト製造をおこなうほか、当日はペーストを所定温度まで加温しペースト

混合槽に移して攪拌を継続，必要に応じて秤量してペースト計量槽に移す。触媒をあらかじめペーストに入れて使用する際は，その添加混合もこの係りの責任とした。

（2）水素ガス補給およびガス流量記録係り

この運転には，新水素は市販 7000 l 水素ボンベからガスホルダーに移して使用するので，ホルダーの減量を監視して随時水素ガスの補給をおこなう必要がある。また圧縮機に吸引されるガスは途中流量計で計量するが，その量および温度補正計の読み取りを 15 分ごとに記録，また同様の記録を廃ガスについてもおこなった。

緊急時には導入水素を窒素ガスに切りかえる必要も起こりうるので，窒素ガスホルダーの管理もこの係りがおこなう。

（3）水素圧縮機係り

計測器監視係りによって新水素中の酸素濃度が 0.1% 以下であることが確認されてから，指示により水素圧縮機の運転を開始する。30 分ごとにポンプ各段の圧力をゲージで読みとって記録するほか，ポンプ各部の監視たとえば給油，蓄圧器の抜油など随時おこなう。そのほか緊急時に送入水素ガスを窒素ガスに切り替える操作も必要である。なお今までの運転では，廃ガスの循環使用をしていないが，循環ポンプの操作もこの係りがおこなうことになる。

（4）ペーストポンプ係り

計量槽中のペースト攪拌と所定温度の保持，ペースト循環パイプおよびペーストポンプ用循環温油の温度保持のほか，ペーストの送り量を 30 分ごとに浮秤で読みとり，その量と積算量を記録する。ペーストポンプの圧力読みは 15 分ごとに記録する。2 台のギヤーポンプの監視と故障時の分解修理，あるいはペーストポンプの切り替え，変速，故障時の分解修理なども重要な仕事である。

（5）触媒ポンプ係り

触媒に鉄カーボニルをつかう際に必要な係りで，触媒圧送ポンプの運転，送り量の調節ならびに修理のほか，15 分ごとの送り量と積算量を記録する。

（6）バルブ操作係り

運転中所定時間ごとの生成油拔出し操作，反応系各部のゲージ監視による装置内異状の早期発見，緊急時の装置各部の遮断操作，緊急放出バルブの開閉操作などがおもな仕事である。

生成油の拔出し操作には次の継続した 3 種の内容がふくまれている。すなわち，(a) 高温あるいは低温受器を他の系から遮断し，この部分のガスを放出して圧力を低下し，(b) 生成油を常圧受器に移送し，(c) 内圧を回復してふたたび他の系と接続する操作を主要部分とする。反応筒内の圧力は運転中常時設定圧に保つ必要があるため，各所のバルブは順をおって指定したとおり間違いなく操作されなければならない。これを前節のフローシート（第 2 図）にしたがって説明するとつぎのようになる。高温分離器 ①9 で分離した生成油は高温受器 ②⑩に蓄積するが，これを抜くにはまずバルブ [A₁] をひらき，ついで [C₁] をとじてガス流路を ①9 から ②⑩に直結し，[B₁] をとじて ②⑩を上部の ①9 と遮断する。②⑩内のガスをバルブ [D₁] を徐々にひらいてサイクロン中に放出，圧を 30 kg/cm² ぐらいまで低下させて [D₁] をとじ，フローメーターに注意しながら少しずつ [E₁] をひらき，差圧を利用して常圧受器 ②⑩に生成油を移送する。終わってから [E₁] をとじ，[C₁] をわずかにひらいて ②⑩の圧を徐々に回復する。その際反応筒内の圧力をゲージで監視し，②⑩の圧回復のため筒内圧力が影響をうけないよう [C₁] のひらきを調節する。②⑩の圧

が他の部分の圧と同じに回復後、 $[C_1]$ 、 $[B_1]$ を全開し $[A_1]$ をとじる。

受器②で捕集されなかった一部の生成油は、低温分離器⑩をへて低温受器⑫に移行するが、この部分に蓄積する油分は実際にはきわめて少なく、その抜き出し操作は3～4時間ごとの実施ですまされる。すなわちその抜き出し操作は、 $[A_2]$ をひらき $[B_2]$ 、 $[C_2]$ をとじることで⑫を上部の分離器と遮断、ガス流路を $[A_2]$ 、 $[V]$ をへて油洗浄器にむすぶ。ついで $[D_2]$ を徐々にひらき、⑫内のガスをサイクロンに放出して圧を 30 kg/cm^2 に低下、 $[D_2]$ をとじる。以後上述と同じようにして $[E_2]$ をへて常圧受器⑬に移送する。そのご $[E_1]$ をとじ、わずかに $[C_2]$ をひらいて徐々に⑫の圧回復をはかり、回復後は $[C_2]$ を全開し $[B_2]$ をひらき $[A_2]$ をとじる。

生成油の抜き出し操作をおこなう前後の反応系各所の圧力は、サイクロンの水銀圧とともにそれぞれ記録しておく。

反応が終了し反応筒温度が低下してから筒内の残留物を抜き出すには、 $[R]$ をひらき受器⑭にうつして $[R]$ をとじ、 $[S]$ をわずかにひらいて圧を低くし、少しずつ $[T]$ をひらいて内容物を⑭に移送する。

また運転中何かの理由で反応筒内の温度が上昇し、外熱ヒーターの調節や切断だけでは制御できないときは、それぞれの係りに連絡して水素予熱器温度を落として低温度の水素送り量をふやすが、さらに急を要すれば $[Q]$ をひらいて冷水素を直接反応筒に送るよう操作する。しかしその場合の急激な反応筒冷却が筒およびその周辺の熱歪を一気におこし、加熱水素や内容物の洩れを引き起こす原因ともなるので注意が必要である。またそのほか何らかの原因で、ある箇所から水素あるいは内容物の洩れを生じたときは、運転継続のまま故障箇所の部品をとり替えるなどの作業が必要であるが、場所によっては前後のバルブをとじて内圧を低下させたうえで開放修理をおこなうこともある。一般に加熱部付近の水素や油分の洩れは危険で、そのようなときは熱源の切断とともにここを他の部分からバルブ操作で切断して爾後の処理をする必要がある。またそのような余裕がない場合も考えられるので、そのときは前後を遮断したうえで緊急放出バルブ $[Y]$ 、 $[Z]$ をひらくこともありうる。

(7) 生成油抜き出しおよび分析用ガスサンプル捕集係り

バルブ操作係りによって常圧受器に移送された生成油は、この係りが装置外にとり出し計量記録する。また整定運転中は廃ガスを1時間ごとにガスサンプルびんに捕集しておく。

(8) 各種計測計監視および電源係り

定期的な新水素中の酸素濃度の監視とその測定、新水素および廃ガス中の残存水素、廃ガス中のメタン量の測定のほか、水素予熱器、加熱水素および反応筒内部温度を監視してトランス電圧の調節をおこなう。また緊急のときは指示にしたがって所要箇所の電圧調節および切断などもおこなう。

2. 運転準備

前回の運転によって発見された不良箇所、たとえばバルブ、ゲージの不良、接手部の洩れ、チェックバルブの不良、熔接部のピンホールなどは、運転終了し装置を洗浄した後、ただちに修理する。その後全装置を窒素ガスで陽圧にし次の運転にそなえる。運転予定日1週間前には空気または窒素で 300 kg/cm^2 に加圧、すべてのバルブをとじて各部分の相互連絡を切断して孤立し、部分ごとの圧力計指針を記録し圧力の変化を監視する。これによって少しの洩れでも発見したときは、その部分の圧を抜いて解体修理し、再度加圧して監視し異常のないことを確認する。運転前日は装置内のガスを放出、その際サイクロン、常圧受器、常圧配管部、ペーストラインも窒素ガスで洗い空気をのぞいておく。水素中の酸素を定量し安全

を確認の上、圧縮機で水素を送入し全装置を水素ガスで置換、ついで運転圧の1.5倍に加圧する。バルブをとじて各部分を切断、そのまま1夜放置し圧低下のないことを確認する。

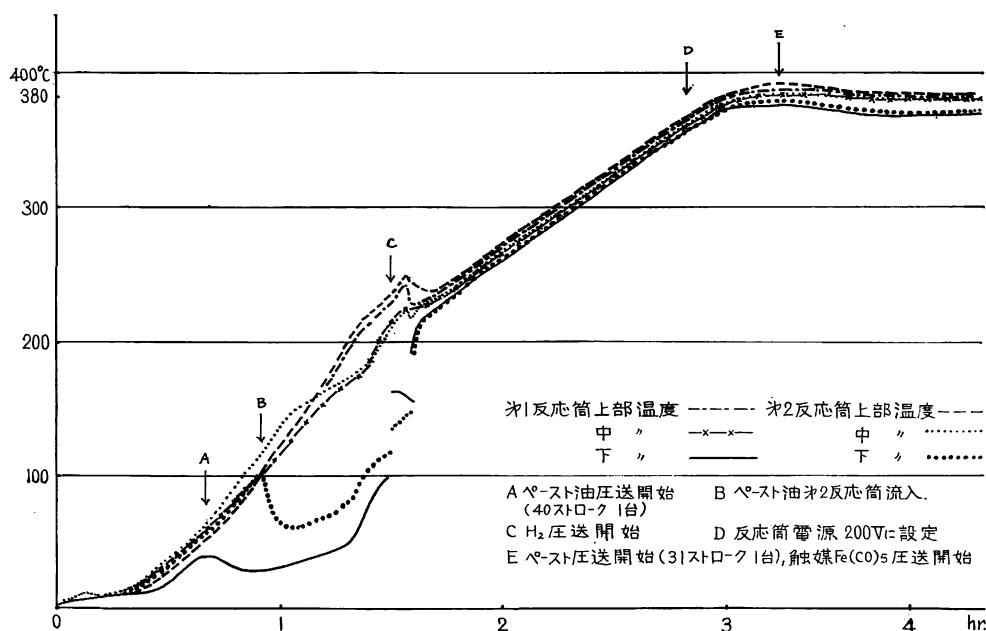
また水素、窒素ガスホルダー、流量計の水位の確認、ガスサンプル捕集準備、各電気系統の導通テストも完了しておく。一方ペースト計量槽にはペースト油をはり、第1反応筒にその1/3容になるまでペースト油を送入しておく。またガス抜き処理をおわったペーストには必要量の触媒を添加する。冬期の運転では夜間の気温が低下するため、製造したペーストの保温、ペーストラインの予熱、水道水の少量流出などをおこたると翌朝からの運転が遅延する原因となった。

3. 運転開始

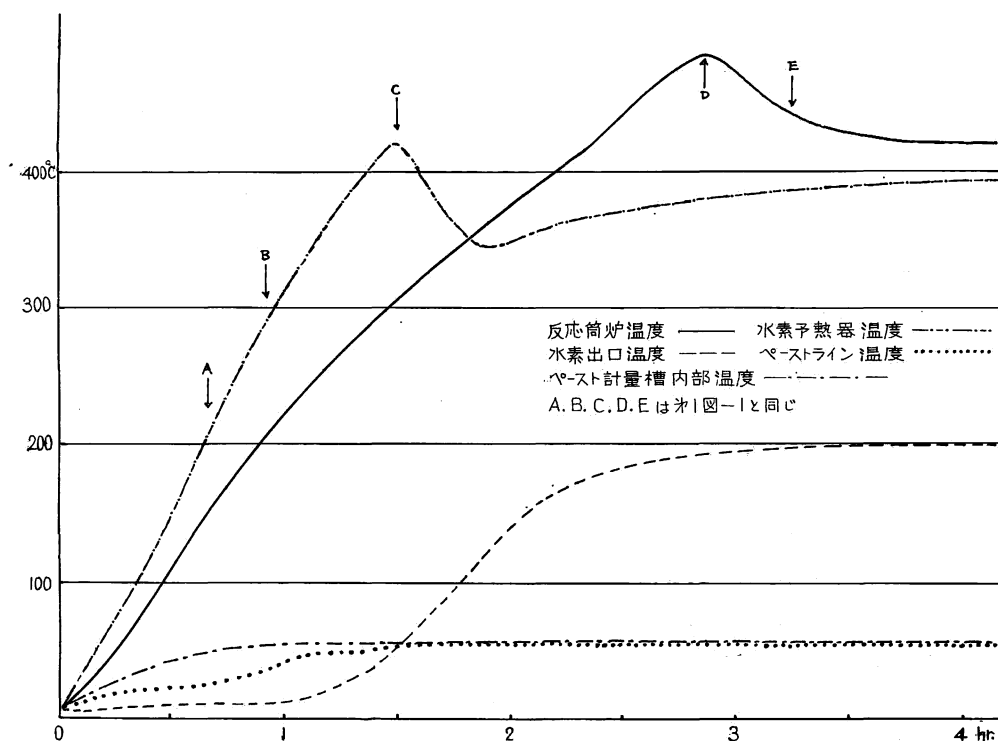
全装置に水素の洩れのないことをたしかめたうえで運転を開始する。

まず運転中の流体系路のバルブ〔B₁〕〔C₁〕〔B₂〕〔C₂〕〔V〕をひらき、〔A₁〕〔D₁〕〔A₂〕〔D₂〕〔W〕のとじを確認してから、末端の圧力調整弁をつかって全装置を所定圧にする。一方酸素計量警報計のスイッチを入れるほか、反応筒、水素予熱器、ペーストライン、温油槽、ペースト混合槽、ペースト計量槽の電源を入れて加熱をはじめ。

反応水素圧 80 kg/cm²、反応温度 380°C、ペースト圧送適正温度 55°C、運転当日の気温 11°C の場合、装置各部分の温度上昇の様子と運転順序の1例をあげれば、第26図-1,2 のようになる。1は第1反応筒、第2反応筒各位置における昇温曲線をしめたものである。両反応筒電気炉の継続および断続ヒーターの電源を220Vに設定すると、40分後に筒中央部温度は約50°Cに達するが、そのときあらかじめペースト計量槽に貯えておいたペースト油を2.13 l/hrの割合で圧送しはじめる（A点）。そのときのペーストライン温度は約30°Cであった。圧送と同時に第1反応筒下部は40°Cに低下するが、中部、上部には温度低下がみられない。ペースト油が第1反応筒にみちて溢流し第2反応筒にはいったのは、これよりさらに15分後



第26-1図 反応筒昇温線



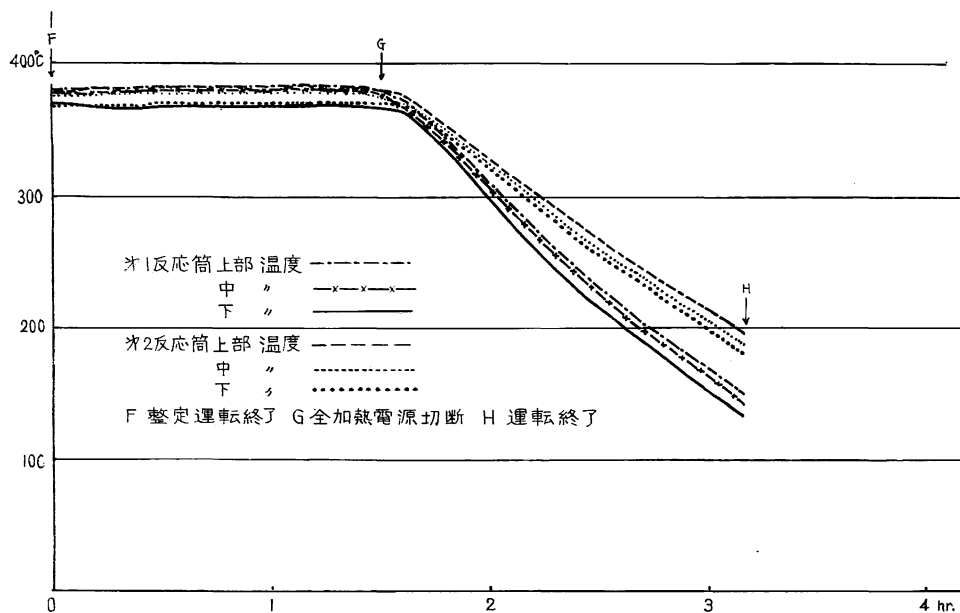
第 26-2 図 反応筒炉，水素予熱器，水素出口，ペーストライン，ペースト計量槽昇温線

で、そのとき溢流ペースト油が配管中で冷却するので第2反応筒の下部は 100°C から 60°C に降下する (B 点)。これよりさらに 30 分経過するころ、第2反応筒内の油分は約 1 l 強になり、また筒中央部温度は両筒とも 210°C に上昇する (C 点)。ここで圧縮機を始動して水素の送入を開始する。送量約 $4\text{ m}^3/\text{hr}$ である。筒内のペースト油は水素気泡でかきまぜられ昇温線がにわかに乱れるが、5～10 分で温度分布は安定し、以後各部位の温度は接近平行して上昇しはじめる。一方第 26 図-2 にしめたように、そのころ水素予熱器温度はすでに 420°C に達するが、開閉スイッチがはたらくので温度は降下し、加熱開始 3.5 時間で 380°C になって一定する。2 つの反応筒の炉温度は運転開始から 3 時間を経過するころ 480°C (D) に達するが、両者とも開閉側電源のみを 200 V に落とせば温度はゆるやかにさがり、3.5 時間で 420°C をたもち一定になる。また両筒中央部温度は 3 時間をすぎると 380°C 線のり一定になる。そのころはすでに予熱器を出る水素温度が約 195°C 、ペーストライン温度は 55°C でともに一定している。

すなわち、この時限ですべての加熱部分は所定温度になって安定している。

そこでペースト計量槽中の松根油を下部から抜き出し、あらかじめ 55°C に加熱保温しておいたリグニンペーストに置きかえて圧送を開始する (E 点)。ペースト中に触媒を添加していなければ、それと同時に所定量の触媒圧送も開始する。

リグニンの分解は事実上このときからはじまるので、筒内は発熱昇温するはずであるが、水素、ペーストの送り量、予熱器、反応筒炉の温度を上記の条件に維持すれば筒内温度は一定に制御され、以後長時間温度を 380°C に保つことができる。



第27図 反応筒降温線

ペースト油をリグニンペーストに切り替えてしばらくの間は、筒の内容物は両者の混合物であり、両者が完全に置きかわるのにかなりの時間をみなければならない。本装置ではこの時間をペースト送入をはじめてから3時間後とし、これより整定運転の開始とした。整定運転の開始時刻に、高温、低温両受器の内容物を抜き出しておくのはもちろんである。

4. 運転停止

整定運転終了とともに計量槽中のペーストをペースト油に置きかえ、他の条件をそのままにしてさらに1.5時間運転を継続する。その後水素予熱器、反応筒、ペースト計量槽、ペーストラインなどの加熱電源を切るとともに、水素の送り量、ペースト油の送り量を倍加して冷却を促す。その間の反応筒内部温度の降下の様子を第27図に示した。(F)は整定運転終了時で、ここでペーストをペースト油に切りかえて送入、(G)で反応筒ははじめ各所の加熱系電源を切った。第2反応筒温度が200°Cに降下してからいっさいの送りを停止し、水素圧を50 kg/cm²におとして半日放置し、自然冷却をまった。その後装置内の残留物を完全に抜き出してから常圧に復し、キシレンを送入して洗浄する。その際装置内の水素を窒素で置換し、洗浄キシレンは窒素圧を利用して抜き出す。

洗浄を終了してから装置各所を開放し、とくに反応筒内壁のコーキングの有無についての点検、ペーストポンプ、ギヤーポンプの解体掃除などをして次の運転に備える。

5. 運転結果の整理

各係りによって記録したデーターは、次の項目にしたがって整理した。

(1) 反応圧

バルブ係りによって整定運転内30分ごとに記録された第1反応筒の平均圧をとった。

(2) 両反応筒上、中、下部3点の温度

整定運転内に自動記録されたそれぞれの温度曲線から平均値を求めた。

(3) ペーストライン温度, 水素予熱器内部温度, 高温分離器内部温度, 高温受器内部温度
いずれも自動記録された各温度曲線から平均値をもとめた。

(4) ペーストおよび温油温度

ペーストポンプ係りによって整定運転内に記録されたデーターの平均値とした。

(5) ペースト圧送量

あらかじめ予備試験でもとめておいた浮秤の読みと圧送量の関係表と, ペーストポンプ係りが記録した
30 分ごとの読みとを対照し, 1 時間あたりのペースト送り容量をもとめた。また計量槽にうつしたペース
ト重量も同時に記録してあるので, これより 1 時間あたりの送りペースト重量をもとめた。

(6) 水素ガス圧送量

記録より整定運転内の流量をもとめ, それに温度および圧補正をして標準状態に換算した。

$$\text{整定時間内総送入力} \times \frac{(100 - \delta)}{100} = V_0$$

V_0 …… 0°C の H_2 量, δ ……補正計読み平均値

また流量計の陽圧が 7 mm あるので, 整定運転中の平均気圧を P (mm/Hg) とすれば実際圧は $P+7$
mm/Hg になる。

これより 760 mm/Hg 時に換算し, さらに 1 時間あたりの送り量 V を求めた。

(7) ガス対ペースト比

上記 V 対送入ペースト重量 (kg) の値とした。

(8) ガス空筒速度

(5) で求めた V を反応圧下の容積 V_{cc} に換算し, これより秒あたり送り容積をもとめ, それを反応筒
断面積 S で割って求めた。ただし, $S = 28.26 \text{ cm}^2$

(9) 見掛け反応筒内滞留時間

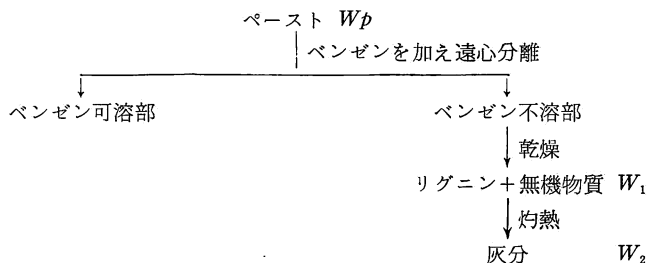
反応筒内実質容積 4.5 l とし, これに対する 1 時間あたりペースト送入力 V_{pl} 比で求めた。

(10) ペースト組成

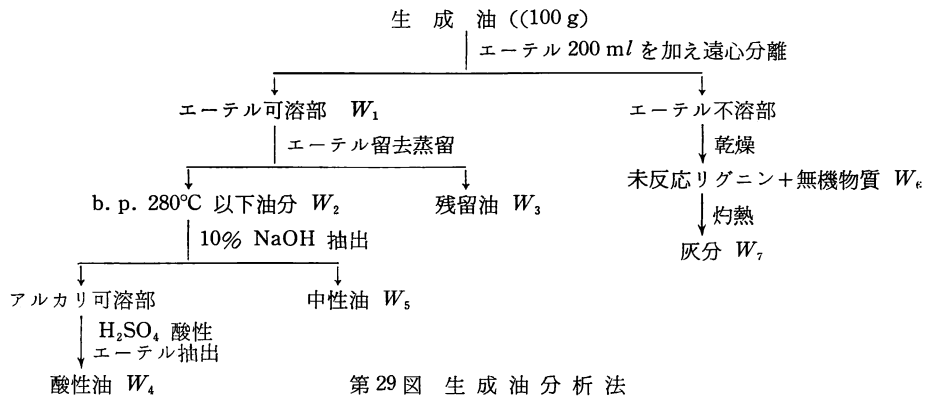
使用したペーストについては, 第 28 図に示す方法で分析し, その組成を求めた。ペースト中のリグ
ニン量は次式

$$\frac{W_1 - W_2}{W_p} \times 100\%$$

から求め, 生成油各成分の生成率計算の基礎とした。



第 28 図 ペースト分析法



(11) 生成油得量

記録から 1 時間あたりの抽出し生成油の平均重量 (kg) を求めた。

(12) 生成油組成

1 時間ごとに採取した生成油 100 g について第 29 図の方法にしたがって分析した。またそれぞれの収率はことわりのないかぎり、ペースト分析の結果でえられた無水無灰リグニンに対する % で求めた。

(13) 反応率

ペースト送り量およびペースト分析値から、1 時間あたり正味リグニンの送り量 a kg をもとめ、また生成油の分析から 1 時間あたりの未反応リグニン b kg をもとめる。

$$\text{反応率} = \frac{a-b}{a}$$

(14) 生成ガス量

1 時間ごとに捕集した廃ガスについてガスクロマト法で分析し、炭酸ガス、メタンガス、一酸化炭素の量をもとめ、それぞれの分析結果を平均して 1 時間あたりの生成量を求めた。

(15) 吸収水素量

廃ガス中の残存水素百分率は、(13) でもとめた生成ガスの和を差し引いて求めた。また、標準状態における廃ガス量は流量読みにも補正計読み記録をつかって温度補正をし、さらにサイクロン圧の記録から圧補正をしてうる値に、抽出し操作、ガスサンプリングなどの誤差項を考慮して $f = 1.043$ を掛けて求めた。この値とさきの水素濃度とから廃ガス中の水素量 $V'H_0$ を求めると、いま送入水素量 0°C 、1 気圧で VH_0 とすれば

$$1 \text{ 時間あたり吸収水素量} = \frac{VH_0 - V'H_0}{hr}$$

であらわすことができる。

それぞれの運転データは上述のようにして一括整理し、次回運転の資料とした。

なお第 2 章以下にもしめされる運転結果は、とくに説明のないかぎりこの方法にしたがって整理されたものである。

6. 装置ならびに運転操作に関する問題点

装置を設置する前に十分な検討をおこなったにもかかわらず、装置、運転操作の個々について若干の問題点が発生するのは、いままでにこの種の研究の細部にわたる研究報告がないため、やむをえなかったと

考えている。これらについては第2章以下で具体的にに取りあげることとした。

今までの運転で大きな事故を一度も起こさずにすまされたのは幸いであるが、そのためにその対処が予定どおり実施できるかどうか未知のまま残された。大きな事故はおそらく、幾つかの小さい事故が同時に、あるいは誘因的に発生して起こる場合が多いであろう。その意味で一か所の装置の故障は特別の指示がないかぎりその係りが全力をあげて対処修復するべきで、他の係りがそこに集まるのは責任の場所を離れることになり、大事故誘引の直接原因となることがあろう。十分注意しなければならない点である。

第II章 SP 沈殿リグニンの水素化分解

本章では、第I章で説明した流通系装置の連続運転による、SP 沈殿リグニンの水素化分解をとりあつかっており、その内容を5つの節にわけて記述している。とくに、ペースト油にはじめ松根油をつかい、爾後順次水添再生重質油に切りかえて運転していく方法は、将来もし工業的規模で運転することがあれば、かならず検討される方法の一つで、その際に重要資料として参考になるものである。

第1節 SP 沈殿リグニンの製造

流通系連続水素化分解装置をつかって、リグニンを量的に処理し、工業原料のフェノール類を製造するにあたって、装置や運転技術上の諸問題のほか、原料リグニンの取得法とえられるリグニンの性質が製造の成否に大きな影響をもつのは当然であろう。

すなわち、原料リグニンの取得法はできるだけ簡便で収率もすぐれ、またえられるリグニンは形態が微粉状で糖、灰分、その他の随伴物がすくなく、かつ製造時に二次的な重縮合による変質が少ないことなどが要求される。

SP 廃液からリグニンを分離回収する一般の方法としては、すでに HOWARD 法あるいは濃縮法スプレードライ法などが工業的に採用されている。HOWARD 法によって製造したリグニスルホン酸は一般にカルシウムを多量にふくみ、実質のリグニン量がすくなく、またかなり綿密に製造しないと糖その他の夾雑物の量が多い欠点があって、水添原料として本質的に効率がわるいきらいがある。加えて流通系装置で水素化分解すると装置内にカルシウムを主体とする灰分の沈着、あるいは反応筒内のコークス化など好ましくない現象の発生も予想される。そのような欠点を避ける一法として、ナトリウムベースまたは遊離スルホン酸の形態で使用するとすれば、カルシウム塩の場合よりはるかに高価なものとなって好ましくない。

しかし、上述のような欠点を一応無視のうえで、リグニスルホン酸を松根油と混合し、鉄触媒をつかって回分式方法で水添した結果では、後述第4章で明らかにするように特筆すべき欠点は見い出されない。しかし流通系装置を使用するときは、まずリグニスルホン酸と松根油を混合したリグニンペーストを、連続的に高圧装置内に圧送する操作があり、その段階に適した性状のペーストをうる ことができない。リグニスルホン酸は強い親水性グループをもつため、ペースト油との親和性がなく、また混合しても安定な高濃度サスペンションにならず、放置することでしだいに分離沈降する。さらにペースト中の水分や気泡をのぞくための加熱処理で、リグニスルホン酸が容易に凝集し塊状になって分離し、ペーストとしての特性を失う。そのためペーストポンプによるテストの結果は、移送が全く不可能であった。

ここでわかるように、リグニンをペースト状にして装置内に圧送する連続運転では、適性なペーストを

うることがまず第1に要求され、そのためわれわれはやむをえずリグニンスルホン酸を変性して安定なペーストを与える方法について検討する必要があった。

1. SP 廃液からリグニンを取得する新しい方法の検討

かつてわれわれは、SP 廃液からリグニンを分離する新しい簡便な方法を提案し³¹⁾³²⁾、またそれによって取得したリグニンが水素化分解原料としても使用しうることを示唆した。

すなわち、SP 廃液を若干の水素圧下に加熱処理するのみでリグニンを沈降させるもので、上記の工業的在来法にくらべるときわめて簡単な方法である。いままでも廃液の加熱のみによる沈殿については2,3の特許³³⁾、報告³⁴⁾³⁵⁾があるがここにえられるリグニンは二次的にはげしい変質をうけておらず、また灰分、その他の随伴物もほとんどないことがたしかめられている。

そこで、もし量的製造に適した装置の設置ができ、また安定したペーストがえられるなら、本研究の原料取得法としてすぐれたものと考えられる。

この方法によるリグニン沈降の原理は、いまだ詳細にはわかっていないが、要は廃液に溶解しているリグニンスルホン酸が加熱処理で大部分のスルホン基を脱離し、その結果親水基をうしないリグニンのみが沈殿するものと考えられる。したがって、沈殿リグニンは前述リグニンスルホン酸とことなり、疎水性の物質である。

一方反応時の溶液の pH が低く、温度が 190～220°C にもおよぶことから、そのまま加熱したのではリグニンの重縮合を主体とする質的变化の懸念があり、それを少しでも防止し、あわせて反応間軽度の水素添加も期待して、初圧 5～10 kg/cm² 程度の水素圧を使用することがのぞましい。L 材の SP 廃液をつかった例によれば、最適条件として 190°C、90 分、水素初圧 5 kg/cm²、pH 2.08 が見い出されており、使用廃液 280 ml（リグニンスルホン酸含有量 18.3 g）をこの条件で処理すると、沈殿リグニンの量は 18.7±1.17 g、灰分 3.5～8% のものがえられている。

この種のリグニン原料をリグニン水添重質油と混合し、コバルトカーボニル、クロームカーボニルを触媒とし、反応水素圧 280 kg/cm²、370°C、120 分の条件で水素化分解した結果は、リグニンの 78% がエーテル可溶性物質になり、そのうち蒸留可能のフェノール類が 45%（対リグニン 35%）にもおよぶことをしめしている。この結果は、従来の水添結果にくらべて優秀で、これをみても沈殿リグニンは水添に適した化学構造を維持していると考えられる。

なお沈殿リグニンはスルホン基含有量が少ないにもかかわらず、形態不明の硫黄がかなり残存している。上の水添例から判断すると、含有硫黄は触媒がコバルト、クロームの場合その活性にあまり影響しないのではないかと考えられる。しかし、一般に水素化反応では、微量の混在硫黄が触媒の活性を低下する例が多く、その際触媒の選択が問題になるが、硫黄にあまり影響されず、また回収の必要もない鉄系触媒はわれわれの場合適切であろう。

実際に、沈殿リグニン—松根油ペーストを鉄カーボニル触媒を使用し回分式方法により水素化分解してみると、オートクレーブ中に固形残渣の沈着が少なく、またリグニンの 70% がエーテル可溶性物質に変化することがわかった。

また沈殿リグニン—松根油 3:7 の組合せでつくったペーストの性状は、先述のリグニンスルホン酸のときはことなり、リグニンは松根油中に安定して分散し、加熱処理あるいは長期放置しても沈降するような現象がみられなかった。さらにペーストポンプをつかったの移送テストの結果は、ギヤーポンプをふく

めてすべて正常に働き技術上の問題点は見い出されなかった。

このような予備試験の結果から、廃液に加熱前処理を加えることで、SP リグニンを流通系連続装置で水素化分解しようとの見とおしをうるにいたった。

2. 1の改良法として濃縮 SP 廃液をつかう沈殿リグニンの製造

(1) 沈殿リグニン製造の予備試験

流通系による連続運転は回分式とことなり、運転1回あたりに使用する原料リグニンの量が多い。リグニン濃度の低い SP 廃液の原液をそのまま使用する上記の方法では、取得しうる沈殿リグニンの量が少なくはなはだ非効率的であり、それをおぎなうためには1回の処理量を多くせねばならず、大きな高压反応容器が必要になる。

この欠点を解決する方法の一つとして、原料に濃縮廃液を使用することがまず考えられる。その場合濃縮液中のリグニン以外の物質、たとえば糖類、灰分などの量も当然多く、それらの反応時における挙動、

さらには生成する沈殿リグニンの性質にあたえる影響などが不明で問題点であろう。このような未知の要素をあきらかにする意味で、濃縮液をつかって大量製造をする前に次のような予備試験をおこなった。

原料は東北パルプ K.K. 秋田工場から提供された SP 廃液原液および糖成分の少ない酵母製造廃液の

第1表 原料 SP 廃液の分析値

	原液濃縮液	酵母製造 原液濃縮液
全固形分	51.88%	52.40%
灰分	5.04%	6.43%
pH	4.2	4.0
d ₄ ¹⁴	1,266	1,368

第2表 予備試験でおこなった沈殿リグニン製造の条件およびその結果

種類	重量 g	前処理法	H ₂ 初圧 kg/cm ²	温度 ℃	時間 hr	収量(無水)g (原料に対する無灰 沈殿リグニン%)	灰分% 対絶乾	
原液濃縮液	150	無処理	5	220	2	40.4 (24.8)	8.09	A
	150	無処理	5	200	2	反応不十分		
	150	AcOH 30ml 添加 pH 2.8	5	220	2	33.6 (21.8)	2.75	B
	450*	AcOH 90ml 添加 pH 2.8	5	220	2	98.2 (21.2)	2.81	
	150	AcOH 30ml 添加 pH 2.8	5	200	2	反応不十分		
	280	AcOH 30ml 添加	2	200	3.5	61.1 (20.9)	4.30	F
	150	SO ₂ 添加 pH 1.8	5	200	2	42.3 (26.2)	7.10	D
	100	H ₂ SO ₄ 添加 pH 1.5	10	200	1.5	27.8 (26.4)	4.92	C
酵母製造 廃液濃縮液	100	無処理	10	200~205	3	29.1 (24.7)	15.00	
	100	無処理	10	200	2	反応不十分		
	100	AcOH 20ml 添加 pH 3.1	5	220	2	24.9 (24.1)	3.26	E
	100	SO ₂ 添加 pH 1.8	5	200	2	41.2 (23.9)	13.08	

* 1/ 振とうオートクレーブを使用。

2種類で、いずれもあらかじめ実験室で減圧濃縮し供試料とした。その性状は第1表のとおりであった。使用したオートクレープは500 ml 電磁攪拌式のもので、反応の条件および結果を第2表に示した。

ここであきらかなことは、原液濃縮液をそのまま水素初圧5 kg/cm²、反応温度220°C、2時間の条件で加圧加熱処理した場合、沈殿リグニンの灰分が多くなることである。これを連続水素化分解の原料に使用すれば、ペーストポンプをはじめ装置各部のバルブの摩耗あるいは配管部分や反応筒内壁面に灰分沈着などの危険が考えられ、原料の灰分許容量を5%以下にとどめたい場合に不適格である。

リグニンと共沈する灰分量を少なくする方法としては、濃縮液に酢酸を添加し pH を低下させるのが効果的で、pH 2.8 とした例では無添加と同じ反応条件で3%以下のものがえられている。またその際の無水無灰沈殿リグニン量は、原料に対して22%弱である。この関係は仕込み原料を3倍とし、1 l 振とう式オートクレープを使用しても同じで変わりがない。しかし、もし条件のうち温度のみを200°Cに低下し他を同じにした場合は、無処理および酢酸で pH 2.8 にした両者とも反応が不十分で、反応後の生成液は黒色、沈殿物も粘稠で吸引濾過が困難であった。したがって、沈殿を生ずる大きな要因の一つに温度が考えられ、200°C では不十分であり、それより高く220°C 付近までは必要であろう。ただし反応時間を3.5時間とれば、200°C でも沈殿はすすみ収率の点でも21%弱となり同じ結果がえられる。

添加する酸として酢酸のほか亜硫酸ガス、硫酸をつかい pH をさらにさげれば、温度200°C、1.5～2時間でもよく沈殿し収率も酢酸を使用したときよりすぐれている。しかし灰分の含有量が高く、そのほか沈殿リグニンの重縮合が極度に進行して変質するおそれと、容器材質を損傷する点で問題が残されている。

以上のことから、SP 廃液原液のかわりにその濃縮液を原料とするときは、あらかじめ酢酸を添加して pH を2.8付近にまで下げ、水素初圧2～5 kg/cm²、反応温度220°C であれば2時間、200°C であれば3.5時間の加熱で、沈殿が十分におこなわれることがあきらかになった。またこの条件でえられる沈殿リグニンは灰分5%以下にとどまり、流通系装置をつかう水添の原料に適している。また表の中の1例Bについての元素分析の結果は、第3表のとおりで、質的にもあまり大きな変化をうけていないとすることができる。

第3表 沈殿リグニンの元素分析

リグニン種類	C	H	OCH ₃	S
B	63.28	7.78	12.32	6.34

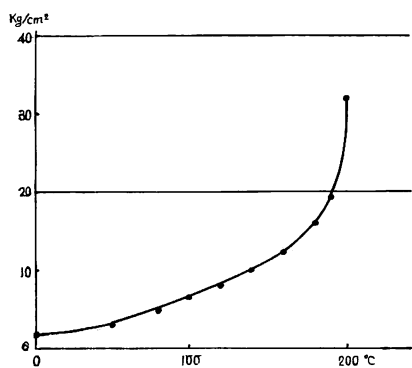
他方、酵母製造後の濃縮液を使用する場合は、そのまま200～205°C、3時間処理でえられるリグニンは灰分が多く、水添原料に使用できない。しかしこれも、酢酸を添加し反応温度を220°C にあげることで、随伴灰分3%強に低下し許容量以下にすることができる。もし添加剤に亜硫酸ガスをつかえば、反応温度200°C でも十分沈降するが、灰分が多くて不適当であった。

以上のことから酵母製造廃液の濃縮液を原料としても、酢酸を添加することで目的のリグニンがえられるといえる。

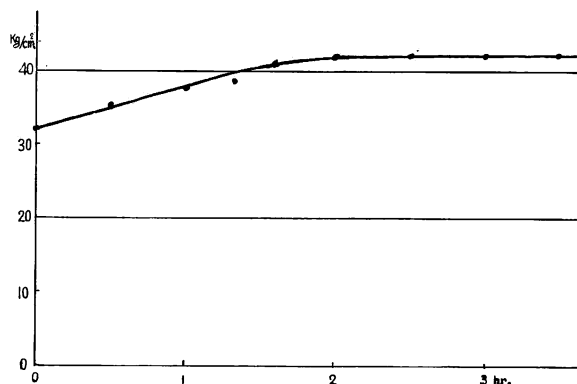
しかし、工場で酵母製造をおこなうときは原液を希釈するので、われわれの使用する濃縮液をつくるためには余分に濃縮する工程が加わることになり、原液の濃縮液を製造するより不利であろう。

（2）沈殿反応における圧力、温度の経時的変化

第2表Fの場合の反応圧と温度および200°C 到達後の経時的な圧変化の実測結果を第30、31図に示した。反応温度180°C をすぎると急激な分解ガスの発生がみられて圧力が急上昇し、200°C で32 kg/cm²



第 30 図 温度と圧力の関係（ただし
200°C 到達までの所要時間 1 hr）



第 31 図 200°C に到達後の圧力の経時的変化

に達する。しかし、そのままこの温度に保つと圧曲線の経時の変化は緩慢になり、約 2 時間後に 42 kg/cm² になってそれ以後は一定になる。しかしこの点で反応を中止するとリグニンの沈降は不十分で、同温度でさらに 1 時間半の加熱継続が必要である。なお空冷後の残圧は 20 kg/cm² であった。

また別法として、分解ガスの発生がはじまって圧力が 32 kg/cm² に達してから、220°C まですこしずつ昇温すれば最高圧は 50 kg/cm² をこえるが、リグニンの沈降ははやく、200°C の加熱例にくらべて 1 時間半の時間短縮が可能である。

なお第 30, 31 図の圧力、時間の関係は、その後新しく大型製造装置を設計した際、およびそれをつかって製造するときに有力な参考資料になった。

（3）水素化分解の結果

このようにして製造した沈殿リグニンの元素分析の結果は、第 3 表にしめすとおりで、廃液原液からつくったものと大差ないといえる。しかしその他の点で、はたして水素化分解に適切な性質を備えているかどうか、とくに触媒に鉄カーボニルをつかった場合の結果が不明であり、これをあきらかにする目的で第 2 表 A, B, C, D, E のリグニンをつかい、回分式方法で水素分解し検討を加えた。第 4 表はいずれも無水無灰のリグニン 18 g に相当する量を松根油と 3:7 の割合に混合して原料とし、触媒に鉄カーボニルを加

第 4 表 回分式方法による水素化分解の結果（沈殿リグニン 18 g）

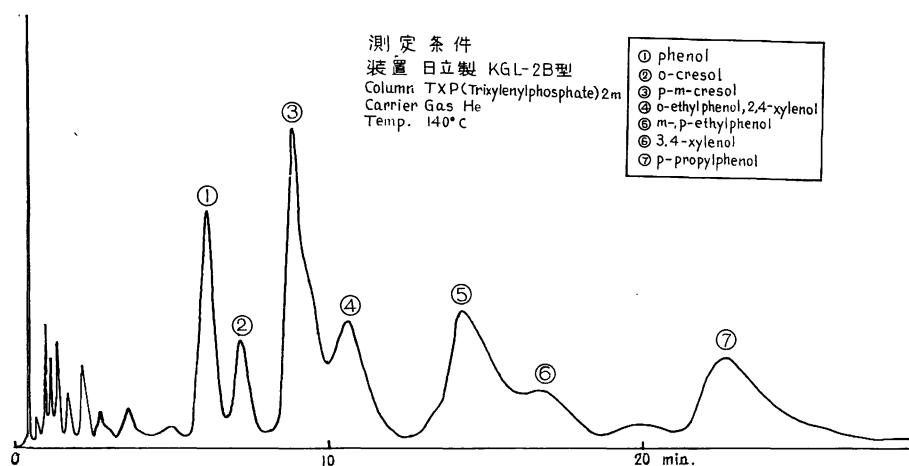
リグニンの 種 類	エーテル可溶部 g	反 応 残 査 g (対リグニン%)	b.p. 280°C 以下 留 分 g	酸 性 油 g (対リグニン%)	中 性 油 g
A	47.56	5.20 (28.9)	14.46	2.22 (12.3)	11.77
B	47.01	5.32 (29.6)	10.08	2.02 (11.2)	7.55
C	46.36	3.62 (20.1)	9.90	1.81 (10.1)	7.62
D	46.95	4.60 (25.6)	8.79	2.06 (11.4)	6.31
E	46.65	4.43 (24.6)	10.00	2.39 (13.3)	7.01
加水分解 リグニン	44.27	4.82 (26.8)	8.35	1.95 (10.8)	6.00

え実験の部に後述する条件で分解した結果である。なおこの場合、反応結果に影響する要因をえらんで統計処理をし、酸性油をあたえる最適条件をもとめるのがのぞましいが、今回はリグニンの性質判定が主目的で、大よその傾向がわかればよいので、ただ1つの標準条件で実験をおこなった。

エーテル可溶部の量はいずれもほぼ同じであるが、エーテル不溶残査量は20~30%の範囲にあって非常に多いのが目につく。しかしその性質は松根油と共存するときは大部分がそれに溶解しており、オートクレーブ壁に付着する固形残査はきわめて少量であった。流通系装置に移行したときに起こりうる閉塞などの有無について、この段階で適確に判断するのはむずかしいが、その資料の一つとして加水分解リグニンの水添結果をあげることができる。第4表にしめすように同一条件で加水分解リグニンを水素化分解した結果は、エーテル不溶部27%弱で沈殿リグニンのそれと全くかわらない。一方後述第3章にのべる加水分解リグニン—松根油ペーストを原料とした流通系装置をつかう延べ100時間近くの運転経験では、反応筒に送入する水素気流による攪拌効果が良好であるためか残査量がいちじるしく減少し、反応率が99%以上(ただし触媒はニッケル素を使用)にも達してなんら運転の障害にならないことが明らかにされている。もちろんこの結果から、沈殿リグニンについて結論づけることはできないが、流通系にうつせば残査量が減少するものと一応の推定をすることはできよう。

酸性油の収量については、いずれも10~12%でほぼ一定していて、加水分解リグニンのそれと大差がない。またガスクロマト法による成分検索の結果は第32図のようで、いずれの場合も同じパターンをしめし、検出した *monophenol* 類は, *phenol*, *o*-*cresol*, *p*-*cresol*, *m*-*cresol*, *o*-*ethylphenol*, 2,4-*xyleneol*, *m*-*ethylphenol*, *p*-*ethylphenol*, 3,4-*xyleneol*, *p*-*propylphenol* などであった。またそれぞれの含有比もA~Eの製造法による差異がみとめられなかった。なおこれを加水分解リグニンの結果に対比しても、成分の種類およびそれぞれの含有割合がともにきわめて近似していた。

以上のような予備試験の結果、沈殿リグニンの量的取得にあたってSP廃液濃縮液を原料につかってさしつかえないものと判断され、これに適した装置の設置をおこなうことになった。

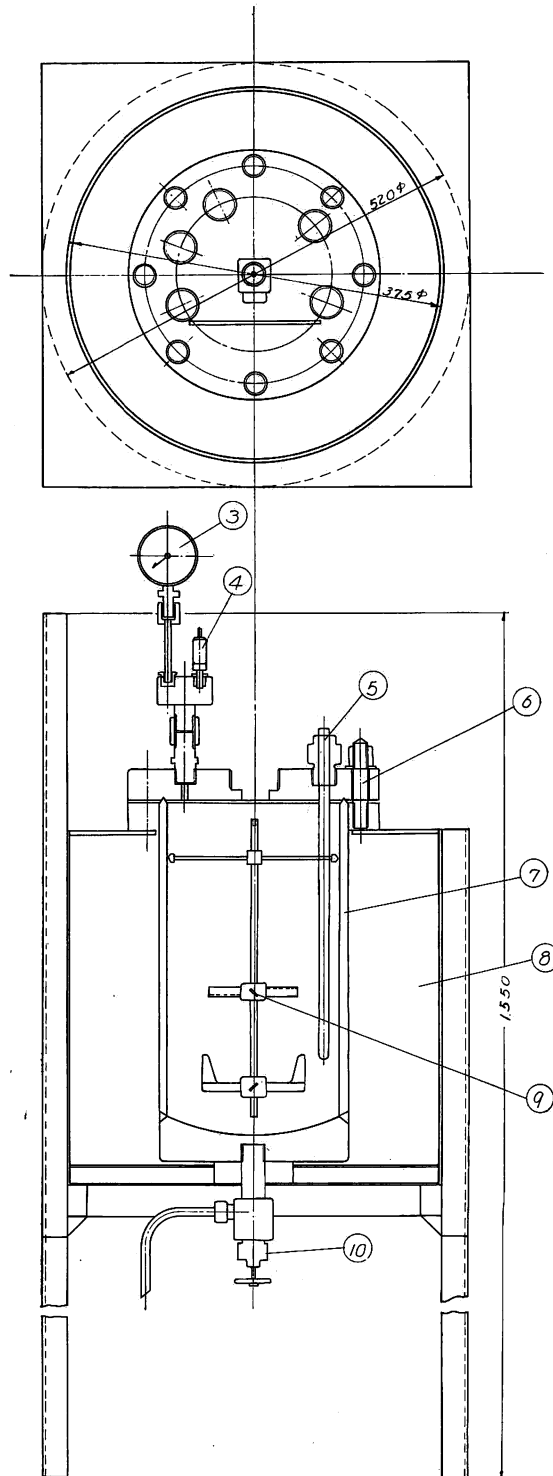
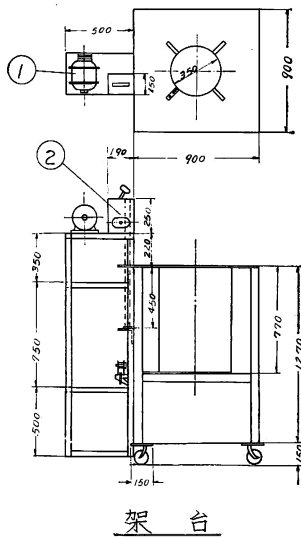


第32図 沈殿リグニンBの水添分解でえられた酸性油のガスクロマトグラム

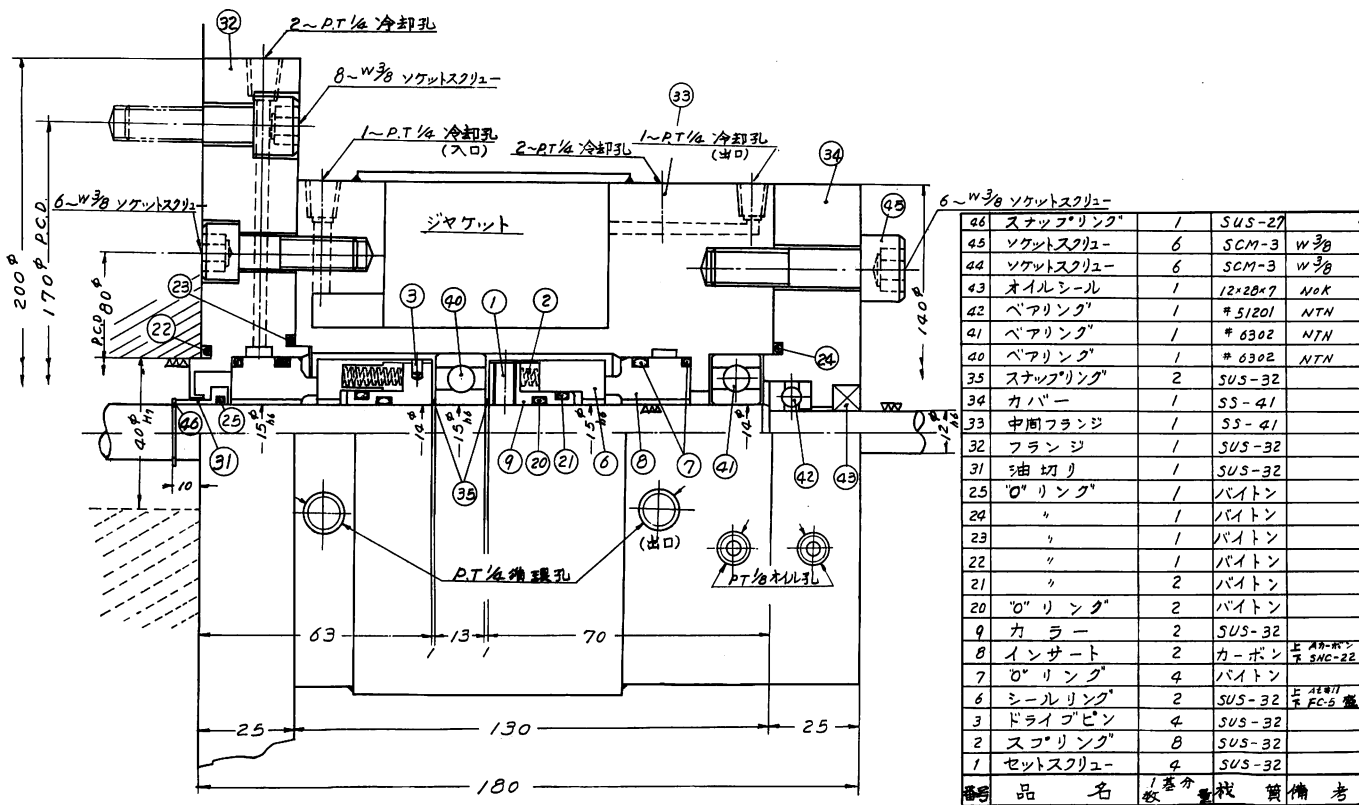
3. 沈殿リグニンの製造装置

本装置は実験室装置としては大型のオートクレーブであるので、われわれの流通系高圧水添装置をつく

10	拔出バルブ	SUS27
9	攪拌羽根	
8	電気炉 200V 8kW	
7	オートレブ本体	SUS27
6	フランジ	"
5	温度計保護管	"
4	安全弁 3φ	"
3	圧力計 150kg/cm ²	SUS27
2	変速機 1-1/2	
1	モーター 100V 3相 150W	
品番	品名	材質



第33図 SP 沈殿リゲニン製造装置



第34図 メカニカル・シール

った経験のある東洋高圧精機 K. K. に製造を依頼した。また攪拌部のメカニカルシール部分は特殊な装置なので、専門メーカーの炭研精工 K. K. に発注した。それぞれの部分図を第33, 34図に示した。本体の仕様は内容 344, 常用温度 250°C, 圧力 50 kg/cm², 片フランジ立型オートクレーブで、材質は耐蝕性を考えて SUS 27, フランジカバーも SUS 27 とした。メカニカルシールは回転数 30~100 rpm, 常用温度

240°C, 耐圧 100 kg/cm², 主要部分の材質 SUS 32 である。これをフランジカバーにとりつけ, 一方オートクレーブ本体壁面に 3 点で錨型攪拌羽根 SUS 27 を支持, その軸とメカニカルシール軸とを使用時にかみ合わせるようにした。また攪拌軸の回転は架台上の無段変速で調節する。上述のように, メカニカルシールをフランジカバーに取りつけたため, カバー部の重量が大きく, とりあつかいが不便のため, この部分をチェンブロックによる釣りあげ式とする必要があった。原料の充てん, 沈殿リグニンのとり出しは, この部分を釣り上げておこなった。

電気炉は左右に分離でき, それぞれはさらに上, 下にわかれ 2 kw ずつ 4 kw, 左右で 8 kw とした。反応温度はカバー部にとりつけた測温管より熱電対で測定した。炉の電気半分を自動断続とし, 残りは手動による継続として反応時の温度調節をおこなった。

4. 製造条件および製造結果

使用した SP 廃液濃縮液は東北パルプ秋田工場で調製したもので, その分析値は第 5 表に示したとおりである。

仕込み量は濃縮液 14.2 l, 酢酸 1.9 l および水 1.1 l とし, まず窒素ガス 50 kg/cm² の加圧下で石鹼水テストをおこない, 水素に置換し, 初圧 1~2 kg/cm² とした。攪拌軸回転数 35 rpm., 電圧 200 V で加熱を開始, 液温 100°C で 150 V に落とした。温度上昇と圧の関係は第 35 図に示したように, はじめの 1 時間で 130°C にのぼり, そのころから圧力も急に上昇しはじめる。容器容量が大きく熱慣性も大きいため温度調節は, はや目におこなう必要があり, 液温 180°C でさらに 100 V に落とした。以後自動開閉スイッチにより温度を 190~200°C に 2 時間保つ。その間圧力は少しずつ上昇して 38 kg/cm² になる。その後電圧を若干上げて徐々に 220°C にし, この温度で 0.5 時間保った。圧力曲線からわかるように, 途中で分解ガスの発生が止まるのがみとめられ, 反応が終了するころは 42 kg/cm² の一定圧をしめしてもはや変動しない。反応後は電気炉をひらいて放冷した。室温における終圧は 20 kg/cm² をしめた。

内部のガスを放出して沈殿物を取り出し, 実験の部に記載する方法でリグニンの調製をおこなった。なお当初はリグニンのとり出しには下部の抜き出しバルブを開き差圧を利用して放出する予定であったが, リグニンが塊状に沈殿するのでそれは不可能であった。

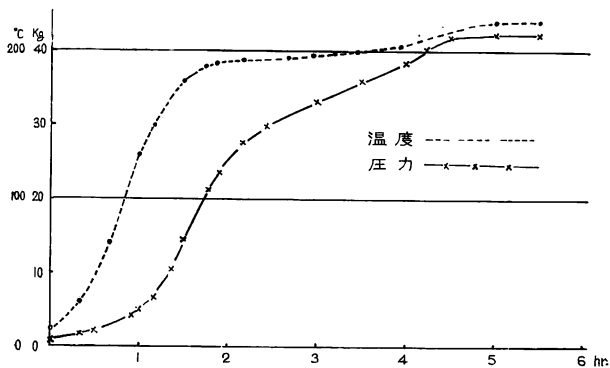
沈殿リグニンの収量および灰分含有率を第 6 表にとりまとめてしめた。原料濃縮液に対する無水無灰

第 5 表 原料 SP 廃液分析値
(東北パルプ K. K. 提供データ)

比 重	d^{20}	1.255
pH		3.75
全 固 形 分*		61.61
リグニンスルホン酸		43.48
還元性物質		12.78
硫酸塩灰分		10.11
Ca 分		2.177
Na 分**		0.728

* 100 ml 中の g 数。

** 濃縮時腐蝕を防ぐ目的で NaOH を加えた。



第 35 図 温度, 圧力の経時的変化

第6表 SP 沈殿リグニン製造結果

製 造 番 号	無水沈殿リグニン kg	灰分（対無水沈殿 リグニン） %	沈殿リグニン収率 （対原料） %
1	3.22	3.33	17.5
2	4.14	3.56	22.4
3	3.79	3.02	20.6
4	3.38	4.55	18.1
5	3.27	3.64	17.7
6	3.35	4.20	18.0
7	3.82	2.80	21.1
8	3.91	4.35	21.0
9	3.96	3.63	21.4

第7表 製造した SP 沈殿リグニンの元素分析の一例

リグニン種類	C	H	OCH ₃	S
2	63.42	5.41	12.02	5.98

リグニンの収率は、平均 20% で、少量をとりあつかった先の試験の結果と比較すればやや劣っているが、これは水洗中の損失に原因があると考えられる。

また第7表は製造番号2でえられた沈殿リグニンの分析結果で前出のものと大差がない。

以上のことから、装置の大型化をおこなっても、製造結果ならびにえられるリグニンの質は、少量でとりあつかった場合と比較してかわりないといふことができる。

なお新たに設置したオートクレーブは、製造延べ50時間のころから反応液に接しない上部壁面、垂直方向に浅い腐蝕性の溝がみられるようになった。おそらく材質が不均一で耐蝕性の小さい部分にこの現象がおきたものと考えられる。150時間をすぎるころは長さ3~5 cm に達するものも一部に散見するようになった。

5. 実 験 の 部

（1） 予備製造試験

いずれも 500 ml 電磁攪拌式オートクレーブを使用し、それぞれの実験条件は第2表に示したとおりである。生成物はとり出して吸引濾過、えられた黒色の沈殿リグニンを乳鉢中で摩砕し、多量の水に入れて放置し、上澄液を傾斜してのぞく。液が着色しなくなるまで水洗をくりかえし、吸引濾取して 105°C で乾燥した。

（2） 沈殿リグニンの水添試験

（1）の方法で製造した沈殿リグニンの水分、灰分を定量後、無水無灰リグニンとして 18.0 g 相当量を秤取、松根油（b. p. 280°C 以下留分を除去した残油と b. p. 280°C 以上の蒸留可能な留出油分 9:1 混合）42.0 g を加え、リグニンに対し鉄が 2% になるように鉄カーボニルを添加した。全体を 330 ml の振とう式オートクレーブに移し、水素初圧 80 kg/cm² に設定、はじめ1時間で 380°C まで加熱、同温度で2時間たもってから熱源を切り、200°C になるまで振とうをつづけて反応を終わった。生成油に約 200 ml のエーテルを加えて取りだし、前章2節に述べた分析法にしたがって分析した。

(3) 大型オートクレーブによる SP 沈殿リグニンの製造

上述 34 l オートクレーブで製造した沈殿リグニンは、ブッフナーロートで吸引濾取し、ついで前章1節水素化分解装置の項で記述した磁製ボールミルに移し、少量の水を加えて7分間摩砕し、ふたたび吸引濾過する。50 l の水槽に移し、水をはって攪拌し、1日間放置して傾斜、上澄液をのぞいた。このようにして4, 5回水洗をくりかえして吸引濾過し、90°C で熱風乾燥後、100メッシュの篩にかけて原料とした。

6. 沈殿リグニン製造にあたっての問題点

(1) SP 沈殿リグニンを量的に製造する目的で、既述のようにメカニカルシールを付属した 34 l のオートクレーブを設置したが、沈殿リグニンは予想に反して、塊状に沈降して攪拌羽根にあたり、その振動がシール部に伝わって故障の原因となることがあった。今後この種のリグニンを製造する必要を生じることがあれば、精巧なメカニカルシールを使用するかわりに、ボールを入れた回転式オートクレーブをつかう方がすぐれているように思われる。今後検討を要する点である。

(2) オートクレーブの材質として SUS 27 は不適當である。既述したように長時間使用すると腐蝕し、長さ 3~5 cm、深さ 0.5 mm 程度のものを散見するようになった。腐蝕は液面下および冷却されるフランジカバー部にはみられなかった。なお、さらに長時間使用すれば腐蝕部からピンホールを生ずる危険があり、オートクレーブ内面の耐蝕処理、あるいは材質について十分な検討が必要と考える。

(3) このようにして製造した沈殿リグニンはきわめて微細な粉末で、乾燥にあたっては注意を要する。110°C 程度の熱風乾燥で発火したことがあった。

第2節 ペースト油に松根油を使用した場合の運転結果

前章でもすでにふれたように、パルプ工業でえられる廃液中のリグニンを有効に利用する方法は、各国での長年にわたる努力にもかかわらず在来の若干の例をのぞいていまだに特筆すべき新しいものが確立していない。

とくに SP 廃液中のリグニンの水素化分解の例をとっても多数の文献があり、なかには、あきらかに利用を目的とする研究も散見されるが、いまだ企業化に結ばれた事例はみられない。この種の研究に関する報告のおもなものをひろくと、およそ次のようなものがある。

木材糖化およびパルプ工業残査リグニンを利用する立場から、K. FREUDENBERG ら一派は早くからこの問題に興味をしめし、W. LAUTSCH¹⁾らは工業的に可能性のある一つの方法として、アルコール—苛性ソーダでパルプ廃液を加圧加熱し、水素化分解することを検討し、また榊原⁵⁾らも SP 廃液および加水分解リグニンをアルコール中アルカリを加えて加熱加圧し、両試料とも 350°C で 82~87% のエーテル可溶性物質を 300°C では前者で 30%、後者で 50% という結果をえている。

また別の方法として LAUTSCH らは一酸化炭素、または一酸化炭素と水素の混合気体を使用すれば、リグニンスルホン酸ソーダの 40% 強がエーテル可溶性に変化することを明らかにした。また、ニッケル、パラジウムなどの触媒を使用する水添分解も研究し¹³⁾、その際エーテル可溶性フェノール 50~60% をえ、pyrocatechol, guaiacol, cresol, その他のフェノール誘導体がえられることも明らかにした。W. STUMPF¹⁶⁾はオートクレーブ内壁を触媒とし、苛性ソーダを加えて SP 廃液を水添し、また A. BJÖRKMAN³⁶⁾は SP 廃液にエタノール、苛性ソーダを加えて脱硫し、クロム、モリブデンの二硫化物を触媒として水添する方法を検討しているが、好ましい結果はえられなかった。

このような例とは別に、水添分解を工業的プロセスでおこなう研究も現在までに2例みられ、その1つは米国 Madison の林産研究所でおこなわれ、他はわが国の野口研究所で検討されたものである。すなわち E. E. HARRIS⁹⁾らは、石炭液化の連続装置をつかってソーダパルプリグニンを大規模に水添し、325°Cの反応温度では銅クロマイトを用い、400°Cでは硫化スズを用いいずれも70%を蒸留可能物質に分解している。これは炭化水素、メタノール、ケトン、環状アルコールおよびフェノール類をふくむものである。325°Cの反応では水14%、メタノール8%、タール酸8%、含酸素化合物13.3%、不飽和炭化水素21.8%、飽和炭化水素2%、ガス4%、重油28%であった。タール酸はその12%が catechol, 4-methylcatechol, 4-ethylcatechol, 4-propylcatechol で、他は phenol, guaiacol, p-cresol, 4-alkyl-2-methoxyphenol および未知 phenol 類であった。

一方鹿島^{17)~20)37)}らは、精製リグニンスルホン酸および SP 廃液濃縮液に硫酸を添加、加熱してリグニンを沈殿し、水酸化鉄、硫黄混合触媒をつかって回分式実験で水添し、phenol, p-cresol, 4-ethylphenol, 4-propylphenol, catechol などをえ、これを基礎にさらに企業化データーをうる目的で、内径10 cm、深さ120 cmの円筒形反応筒をもつ流通系連続水素化分解装置をつかい、200~210 atm. 温度290~340°Cの条件で SP 廃液を分解し、b. p. 280°C以下の生成油40%前後をえている。また同じ装置で200~210 atm. 350~360°Cの条件で沈殿リグニンを水添し、b. p. 260°C以下の生成油を40~50%の収率で得、その60~70%が酸性油で、成分として上述のフェノール類を分離している。

この2例はリグニンを流通系装置での水添分解を取りあつかっていて、興味深いものがあるが、とくに装置、運転技術の問題点など詳細な点が不明であってさらに検討を要するものであろう。

さてわれわれはすでに前節で、SP 廃液を若干の水素圧下に加熱することでリグニンが好収率で沈殿することをのべ、またこれに松根油を分散媒とし、鉄カーボニルを触媒として回分式方法で水添した場合、エーテル可溶部、b. p. 280°C以下油分、酸性油、中性油の生成率および残査リグニン量などが、加水分解リグニンのそれらと大差ないことを明らかにした。またそのほかにも沈殿リグニンと松根油の組合せでつくったリグニンペーストがきわめて安定で、流通系装置のペーストポンプをつかっての送入予備試験も、後述するように良好な結果がえられている。

そこで、われわれはこれらのデーターと、第III章にのべる加水分解リグニンの流通系装置による連続水素化分解運転の経験とから、沈殿リグニンを原料とする場合も、装置に何ら変更を加えなくとも順調に分解できるとの見とおしに立った。

本節では SP 沈殿リグニンと松根油とからなるリグニンペーストをつかっておこなった連続水素化分解についての3例をしめし、その運転方法、運転結果について述べることにする。

1. リグニンペーストおよび触媒

(1) 原料リグニン

前節ですでにのべたように、ブナ材を主体とする SP 廃液濃縮液を原料とし、大型オートクレーブをつ

第8表 原料沈殿リグニンの元素分析

運転番号	C	H	OCH ₃	S
8	63.56	5.34	12.44	6.08
10	63.36	5.46	12.30	6.11
11	60.27	5.22	13.21	4.78

かって製造した沈殿リグニンを使用した。それぞれの運転に供したリグニンの分析値は第 8 表にしめたとおりである。

(2) ペースト油

松根ペースト油は前節実験の部にのべたもの、すなわち後述第 3 章の加水分解リグニンペーストに使用したものと同じである。蒸留器（前章第 1 節でのべたペースト脱泡槽の攪拌部分を撤去して蒸留用側管をとりつけたもの）中 25~30 mm/Hg の減圧で松根原油を蒸留し、b. p. 280°C 以下に相当する油をのぞいた残油（松根タール）と、さらにこれを 250°C/15mm まで蒸留をつづけて留出する油分（松根油）とを、重量比 9:1 に混合したものをペースト油とした。

(3) ペーストの調製

上記ペースト油を大型ステンレス容器にとり、攪拌しながら 60~70°C に保ち、無水無灰リグニン対ペースト油の混合比が 3:7 になるようリグニンを加える。ついでペースト脱泡槽に移し 90°C に加温、15 mm/Hg 減圧下にアジテーターで攪拌して脱泡する。そのさい、リグニン中の含有水分も同時に留去する。えられた残留ペーストは熱いうちに下から抜き出し、100 メッシュ篩を通して夾雑物をのぞき、50~60°C に加温して保存する。

(4) 触媒

第 8 表からもわかるように、SP 沈殿リグニンは硫黄をふくむため、使用する触媒の選択には強い制限を受ける。また具備すべき条件として、運転の目的である酸性油を多量にあたえ、しかも価格のうえでも廉価で回収の必要がないことなどがあげられる。このような条件に見合う触媒として、まず鉄系のものをあげることができる。前節でのべた回分式実験に使用した鉄カーボニル $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は、常温で液体、各種の有機溶剤に易溶性で、もちろん松根油に自由に溶解する特色をもっており、ペーストに加えれば均一に分散するものと期待される。したがって、反応筒内における熱分解の結果、鉄分子が平均して分散し、きわめて効果的な触媒作用を現わすと考えられる。しかし、現在鉄カーボニルの市販品がなく、またこれを実験室内装置をつかって量的に製造するのも現状ではかなり困難な問題であった。

この欠点をおぎなう意味で、鉄カーボニルの代わりに還元鉄を使用することも考えられるが、その場合はあらかじめペースト中にこれを分散させる必要があり、そのさい鉄カーボニルのように分子状に分散することは不可能であり、また活性度についても劣る懸念がある。しかし一方では、製造が容易であり価格の点でも廉価ですぐれた長所をもっている。

(a) 鉄カーボニルの製造

磁鉄鉱を粉碎し 30~100 メッシュに篩別した微粉 150 g を、内径 28 mm、長さ 1 m、材質 SUS 27 の加熱管に入れ、表面が大きくなるように平均してならす。これを電気炉中で 800°C に加熱しながら管内に 70~100 l/hr 流量の水素気流をとおして 8 時間還元、その後水素をとおしたままで放冷する。還元鉄収量 100 g である。これを 1 l 振とう型オートクレーブに入れて約 30 ml の鉄カーボニルでしめらす。

一方あらかじめ木炭と酸素とから純度 99% の一酸化炭素ガスを製造し*、これをオートクレーブに導入して初圧 170~180 kg/cm²、反応温度 160~170°C で 2 時間加熱振とうする。放冷後の残圧 50~60 kg/cm² である。一酸化炭素を再度 170 kg/cm² に圧入して同様反応をくりかえす。残圧は 50~60 kg/cm² であ

* 東京工業試験所第 6 部にある発生炉を借用して製造した。

る。ここで未反応鉄を濾過して除く。鉄カーボニルの収量 220 g（約 150 ml）。ポンベ中一酸化炭素陽圧下に保存する。

この方法にしたがって鉄カーボニルを自家製造するとすれば、そのために必要な一酸化炭素発生炉および洗浄槽、ならびに大型の高圧用オートクレーブを新設する必要がある、これはわれわれの研究室では実行不可能であった。そのため鉄カーボニルを使用する運転は 2 回にとどめ、以後は代わりに還元鉄を使用することにした。

(b) 還元鉄の製造

600 ml の沸騰して酸素を追い出した水に硫酸鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 330 g を溶解し、200 ml の沸騰水に 100 g の苛性ソーダを加えた溶液を攪拌しながら徐々に加える。生成した緑青色の水酸化鉄を遠心分離し、上澄みを除き、酸素を含まない水を加えて攪拌し、ふたたび遠心分離する。このようにして洗浄を数回くりかえして後、1 振とう式オートクレーブに移し、水素初圧 90 kg/cm²、反応温度 170~180°C で 1.5 時間加熱振とうする。反応終了後吸引濾過し、水素気流を送って酸素を除いた蒸留水で十分洗浄する。オートクレーブ中でメタノールを加え、水素陽圧下で保存する。

なお運転にあたっては、脱泡脱水処理をおわったリグニンペーストに計算量の上記還元鉄を加え、十分に攪拌して使用した。

2. 運転方法

SP 沈殿リグニン—松根油組みあわせのペーストをつかう流通系装置の運転条件を第 9 表に示した。

第 9 表 運 転 条 件

運 転 番 号	8	10	11
触 媒 (対リグニン %)	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (2.03)	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (1.95)	Fe (2.00)
反 応 圧 kg/cm ²	80	80	80
第 1 反応筒上部温度 °C	383	375	384
〃 中 〃 〃	380	370	380
〃 下 〃 〃	370	361	374
第 2 反応筒上部温度 〃	382	371	382
〃 中 〃 〃	380	370	380
〃 下 〃 〃	374	365	385
ペーストライン温度 〃	65	70	75
水素予熱器炉内温度 〃	407	368	380
水素予熱器出口水素温度 〃	188	185	195
高温分離器内部温度 〃	104	100	105
〃 受 器 〃 〃	〃	40	70
ペースト計量槽温度 〃	70	75	80
温 油 槽 温 度 〃	70	76	80
ペ ー ス ト 圧 送 量 kg/hr	2.333	2.407	2.350
〃 〃 〃 〃 l/hr	2.118	2.137	2.090
水 素 圧 送 量 N m ³ /hr	3.706	3.416	3.966
ガ ス / ペ ー ス ト 比 m ³ /kg	1.588	1.419	1.688
ガ ス 空 筒 速 度 N m/sec	0.455	0.420	0.439
見掛反応筒内滞留時間 hr	2.12	2.11	2.15
整 定 運 転 時 間 hr	5	8	9

表示のように運転 8, 10 は触媒に鉄カーボニルのベンゼン溶液 (1:1, v/v) をつかい, これを触媒ポンプで圧送したものであり, 還元鉄をつかった 11 にくらべて触媒ポンプ作動の操作が余分に加わっている。また反応温度は 8, 11 で 380°C であるが, 10 ではやや低く 370°C であった。その他の条件は 3 者の間で大きなちがいが無い。

なお運転にあたっての個々の操作は, 既述第 1 章第 2 節にのべた方法にしたがった。

3. 整定運転時間内における諸元変動

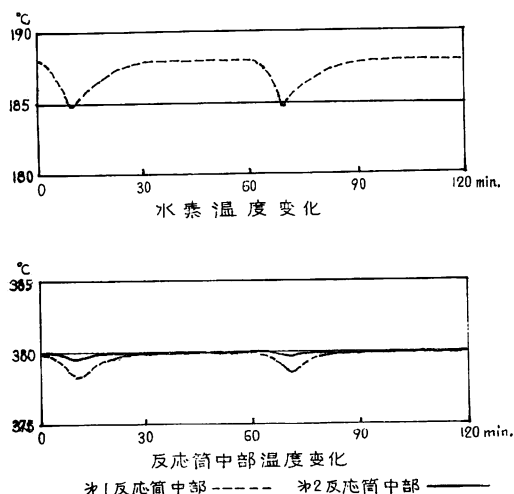
われわれの設置した流通系装置の機能, および運転中の状態を明らかにする意味で, 運転 8 の例をとって整定運転中の諸元の変動を記述する。

(1) 反応圧力と温度の変動

装置末端部に圧力調整弁を設けて 80 kg/cm² の設定圧力の維持をはかっているので, 運転中に大きな圧力変化はみられない。しかし高温受器に集まった生成油を 1 時間ごとに抜き出したあと, その部分に系内高圧ガスを徐々に導入して圧の回復をおこなうさい, 反応筒圧の低下がゲージ上に 1~2 kg/cm² 観測された。それはこの運転では, 圧回復に要した時間が 9 分強であったので, 圧縮機による水素送り量 3.7m³/hr に対してやや早すぎたためと思われる。しかし, この程度の圧低下で反応系に大きな乱れを生ずることは

なかった。

一方, 反応筒内部温度および予熱器出口の水素温度にも, 抜き出し操作の間に多少影響がみられた。すなわち, 受器圧回復のため蓄圧器から反応筒に移動する水素流量が一時的に多くなり, 水素の予熱器内滞留時間が短縮するので, 予熱気を通じた水素温度は第 36 図に示すように -3°C 変動し, またこれが急速に反応筒内にはいること, および一時低沸点生成油の蒸発量が若干増加することなどのため, 反応筒中部の温度は第 1 反応筒で -2°C の変動を生じた。しかし圧の回復にともなって復元の方にむき, 抜油後 15~20 分で 380°C にもどる。なお第 2 反応筒では抜き出しによる顕著な温度変化がみられなかった。

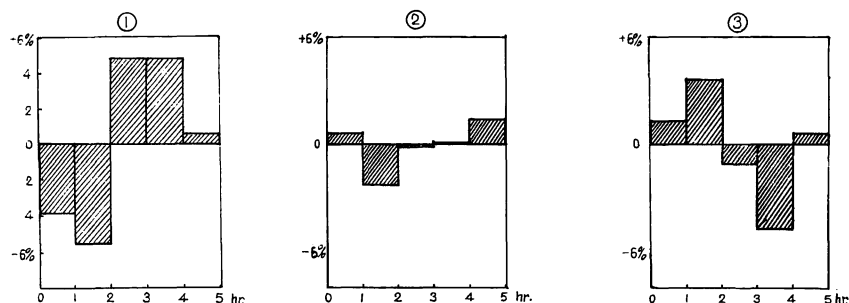


第 36 図 抜油操作による予熱器出口水素温度と反応筒中部の温度変化

第 10 表 整定運転中 1 時間ごとのペースト, 水素, 触媒圧送量生成油収量および廃ガス量

時 間 hr	ペースト圧送量 kg/hr	水 素 圧 送 量 N m ³ /hr	触 媒 圧 送 量* ml/hr	生 成 油 収 量 kg/hr	廃 ガ ス 量 m ³ /hr
0~1	2.24	3.728	68.7	2.084	3.265
1~2	2.20	3.619	70.3	2.132	3.364
2~3	2.44	3.712	67.0	2.083	3.342
3~4	2.44	3.710	64.6	2.128	3.373
4~5	2.34	3.758	68.2	2.117	3.349
平 均	2.33	3.706	67.8	2.109	3.339

* 触媒 Fe(CO)₅ + ベンゼン (1:1, v/v)。

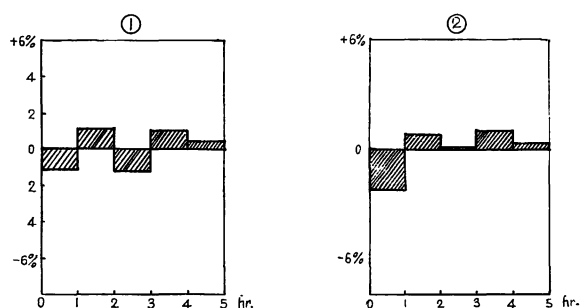


第37図 ① ペースト送り量, ② 水素送り量, ③ 触媒送り量の変動

この点について、本装置では抜き出し操作の便宜上、受器容量が反応筒容量に比較してかなり大型にしてあるが、実際のプラントでははるかに小型となるから、系内の定常状態が乱されることはなと思われる。

(2) ペースト圧送量, 水素圧送量, 触媒圧送量, 生成油および廃ガスの変動

整理運転内1時間ごとのペースト, 水



第38図 ① 生成油収量, ② 廃ガス量の変動

素, 触媒の圧送量および抜き出し生成油と廃ガス量の実測値を第10表にとりまとめてしめた。これより原系すなわちペースト, 水素, 触媒圧送量の経時変動を求めて第37図にしめたが, それぞれの平均値に対して上下変動幅が, $-5.6\sim+4.7\%$, $-2.4\sim+1.4\%$, $-4.7\sim+3.7\%$ の範囲内にあることがわかる。一方生成系については, 第38図にしめたように生成油が $-1.2\sim+1.1\%$, 廃ガスが $-2.2\sim+1.0\%$ の範囲にとどまっている。

原系のペースト送り量の変動に対して生成系の生成油量の変動が小さいことは, とくにペースト送り量の測定法に不安定な要素があったことをしめすものと考えている。ペースト送り量の測定は, 既述のようにペースト面の浮秤の沈降幅を30分ごとに読みとる方法によっているが, これは読み取り誤差が大きいので改善の余地が残されている。それに対し生成油は, 差圧を利用した抜き出し操作が満足におこなわれ, 定量的に抜油できたことをしめすものである。

また触媒送り量の変動もかなり大きい。鉄カーボニルのベンゼン溶液の圧送量は, ポンプ吸引側のビューレット中の減量で測定するので, 読み取り誤差は小さいはずである。したがって変動のおもな原因として触媒が光分解して生成した微量の鉄粉がポンプのバルブに沈着し, 送り量に変化があったことが考えられる。

運転操作がすべて理想的におこなわれ, また装置各所が予期どおりの機能を発揮した場合は, 原系, 生成系の各要因に変動はないはずであるが, 多数の測定計器類の読み取り誤差, 運転とくにバルブ操作の不安定な要素などが加わるため, ある程度の変動はやむをえず, 運転初期の結果としてはこの程度はやむをえないと考える。

(3) 生成油組成の変動

第 11 表 整定運転中 1 時間ごとの生成油の成分

時 間 hr	生 成 油 kg/hr	エーテル可溶部 kg/hr	反 応 残 査 g/hr	b.p. 280°C 以下 油 g/hr	酸 性 油 g/hr	中 性 油 g/hr
0~1	2.084	1.812	70	470	100	364
1~2	2.132	1.829	80	479	/	/
2~3	2.083	1.782	76	469	86	361
3~4	2.128	1.817	86	482	/	/
4~5	2.117	1.785	108	485	83	371
平 均	2.109	1.805	84	477	90	365

運転中 1 時間ごとに抜き出した生成油については、第 I 章第 2 節に別記した分析法で分析し、第 11 表に示すような結果をえた。生成油の組成に変動があらわれるもっとも大きな要因は、反応条件の変化であろう。表からわかるように、エーテル可溶部の変動は +1.3~−1.2% できわめて小さく満足すべきものであるのに対し、反応残査量（エーテル不溶部）の変動は −16.7~+28.6% と非常に大きい。

ペースト中の灰分含量は一定と考えられるが、触媒圧送量は上述のとおりかなりばらつきがあって、エーテル不溶残査量に多少の影響をあたえたと思うが、そのみではこの変動幅を説明することができない。また、反応筒内の条件は見かけ上はあらゆる点でほぼ安定していると判断される。そこで理由の一つとして、可能性は少ないながらも筒内生成物の溢流に若干不均一のあったことがあげられる。溢流型反応筒内のオーバーフローの様子を現在明りょうにする方法がないが、生成油は一部は蒸気、一部はスラリーとして運び出されると推定される。その場合両者の比率はペースト組成、反応温度、反応圧が一定であれば、主としてガス対ペースト比に依存するはずである。本運転の 1 時間ごとのガス対ペースト比は、1.663, 1.645, 1.521, 1.520, 1.605 となっており、運転後半に単位ペーストあたり（すなわち単位リグニンあたり）のガス量が若干減少した傾向がみられる。このことはおそらく、筒内液相物中の固形分濃縮度が変化する原因になり、生成油中のエーテル不溶物が変動する原因になるであろう。しかし、このような関係を積極的に裏付けるためには、さらに多種類の条件運転をくりかえす必要がある。

このように反応条件の変化を明確にすることができないが、残査量の不均一性を生ずるもう一つの主要な原因として装置の機構をあげることができる。たとえば、静止状態において抜き出し用パイプの曲がりなどに残査が沈降することなどで、抜き出し時の差圧や抜き出しバルブ開放の度合によってそれが移送しにくくなるのは当然考えられる。そのようなときは、前回抜き出しの残留分が次回にまとまって抜き出される。

第 12 表 整定運転中 1 時間ごとの廃ガス組成

時 間 hr	H ₂ %	CH ₄ %	CO %	CO ₂ %
0~1	96.2	1.2	1.2	1.4
1~2	95.9	1.3	1.2	1.6
2~3	96.1	1.2	1.1	1.6
3~4	95.9	1.2	1.1	1.8
4~5	96.2	1.2	0.9	1.7

(4) 廃ガス組成の変動

ガスクロマトグラフでメタン、一酸化炭素、二酸化炭素を定量した結果は第12表のとおりで、いずれも安定した値をしめしている。廃ガス中の水素濃度の変動は $-0.16 \sim +0.15\%$ で小さく、反応がきわめて安定してすすんだことをしめしている。

4. 反応結果に影響する運転条件の変化

製造の結果に影響する各種の要因はその種類がきわめて多く、たとえばペースト中のリグニン含量の変化、ペースト送り量、触媒の種類と送り量の変化、水素送り量の変化、反応温度、反応圧力の変化などとはとくに影響の大きな因子と推定できる。

いまかりに、これらのうち温度だけを変化し他を固定する場合を考えても、それによって反応速度が変わり、反応筒から溢流する油蒸気とスラリー比も変化する。この一事から派生する反応筒内の変化が他におよぼす影響は、当然多岐にわたり、生成油の性質はもちろん運転技術そのものにも大きな影響をあたえるものである。一般に一つの条件変化がおよぼす影響を正確に推定し解析しあらかじめ措置するのは困難である。

運転10の条件を8のそれと比較すると、反応温度のみを 10°C 低下して 370°C とし水素送り量をやや少なくしたほかは、とくに目につく差異がない。また11は触媒に鉄カーボニルの代わりに還元鉄をペーストと混合する方法で、他の条件は8と同じである。このように条件の一部がやや異なった3種類の運転結果を第13表にしめた。

運転8と10とでは、 10°C の反応温度差で後者の反応速度がかなり低下すると期待できる。事実生成油中の未反応リグニン量は、2.5% から3% に上昇し、反応率はやや低下している。これをリグニン200gあたりの水素吸収量で比較すると、8 mol から6.8 mol に減少し、また1時間あたりの生成ガス量も5.5 mol から4.5 mol に低下している。これらの結果をあわせ考えると、10の場合リグニンの水添分解が8ほど活発ではなく、しかもクラッキングがやや劣ったとすることができる。これは生成油中の b. p. 280°C 以下油分がわずかではあるが減少している事実とも合致する。

温度を 10°C 低くすることで、この程度の生成油の変化にとどまったのは幸いであった。しかし10の運転後の開放点検では、第1、第2反応筒内部および高温分離器内面に、厚さ0.5 mm 程度白色灰分の沈着が

第13表 運 転 結 果

運 転 番 号	8	10	11
生 成 油 収 量 kg/hr	2.109	2.172	2.067
灰 分 + 触 媒 %	1.48	1.78	1.15
未 反 応 リ グ ニ ン %	2.54	3.01	4.54
b.p. 280°C 以下留分 %	22.63	21.75	19.88
酸 性 油 %	4.29	4.06	3.64
中 性 油 %	17.44	16.63	15.08
反 応 率	92.77	91.74	87.40
廃 ガ ス 量 N m ³ /hr	3.126	2.931	3.571
水 素 吸 収 量 kg/hr	0.0602	0.0541	0.0451
mol/リグニン 200 g	8.065	6.783	5.995
生 成 ガ ス 量 mol/hr	5.498	4.539	5.156

発見されており、この現象は両反応筒接続配管内部にも当然予想されるべきものであって、爾後の運転にはきわめて危険な現象である。そのためこの部分の配管取り替えをおこなう必要があった。運転 10 の条件は運転操作の技術的面からは 8 よりすぐれたものであるが、長時間運転では採用しえない条件である。

他方、運転 8 と 11 の間では明らかに触媒差があらわれているといえる。すなわち、生成油中の未反応リグニン量は 2.5% から 4.5% に増加し、反応率は 92.8 から 87.4 に低下、また b. p. 280°C 以下油分の生成率も 22.6% から 19.9% にさがっている。しかし運転後の開放点検では、10 にみられた装置内面の灰分沈着はまったくみとめられていない。したがって、触媒に還元鉄を使用しても、運転技術のうえからいえば長時間運転してさしつかえないとすることができよう。

われわれが流通系装置を運転する当面の目標は、第 1 に操作上危険をとまなわずに運転を達成する基準条件を見い出すこと、第 2 にその結果から今後の運転に対する種々の情報をえることであった。とくに前者については、第 29 表に示した運転 8 の採用条件で反応がきわめて順調に進行し、操作上もあまり問題がなかったから、これを今後の基準条件としてさしつかえないと考えた。とくに反応圧 80 kg/cm² のような低圧で水素化できることが明らかになったのは特筆すべきで、今後の運転で大きな意義をもつものである。また反応筒内スラリーが途中の配管を閉塞することもなく、さらに運転後の解放点検で筒その他装置内でコークス化や灰分の沈着など、長時間運転に致命的障害となる現象を全く発見できなかったのは、技術的な意味でこの実験が成功であったといえる。またことに運転 11 の場合、固形残渣 5.7% でも運転操作に支障がなかった点は今後の実験に重要な参考となろう。

なお現段階では、最適反応条件を見い出す運転にまでは至っていない。それを設定するためには各種の条件をかえて運転し、それぞれについての物質収支をとって判断する必要があり、長期間にわたる運転が要求されて、今後の課題であろう。

5. 酸性油の成分

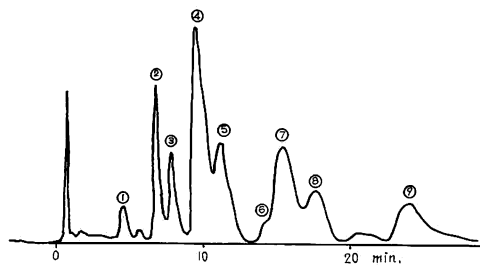
生成油の分析で分離した酸性油について、それぞれガスクロマト法でモノフェノール類を検索したが、結果はいずれも大同小異であるので、ここでは第 39 図に運転 8、整定時間 3～4 時間の 1 時間に採取したもののガスクロマトグラムを示すにとどめる。なおこれらフェノール類の相対量、およびカテコール類な

どについては、本章後節でのべることにする。

6. ペースト油に松根油をつかう場合の運転上の問題点

本節にのべた SP 沈殿リグニン—松根油を原料ペーストとする運転は、工業的規模で将来運転をおこなう場合、本格的運転をはじめるにあたって必要とする量の再生重質油をうるために短期間実施するもので、この方法を恒久的に継続するのではない。その意味で、運転上の問題点はむしろ後節でのべる再生重質油をペースト油に使用する場合の方にあると考えてよい。

しかしこの運転をとおして気付いた諸点に、次のようなものがある。



- | | |
|------------------|----------------------|
| ① guaiacol | ⑥ propylguaiacol |
| ② phenol | ⑦ {m-, p-ethylphenol |
| ③ o-cresol | 3, 5-xenol |
| ④ m-, p-cresol | ⑧ 3, 4-xenol |
| ⑤ {o-ethylphenol | ⑨ propylphenol |
| 2, 4-xenol | |

測定条件: column TXP 5%, 2 m. 5 μ l.
140°C, He

第 39 図 運転 8 生成油 fr. 4 の monophenol 類

触媒の鉄カーボニルを多量に必要とする場合、純一酸化炭素ガスを自家製造する必要がある。そのため発生炉および付随する装置のほか、大型オートクレーブあるいは連続製造装置の設置などを十分検討する必要がある。

また生成油中のエーテル不溶残渣量の変動は、既述したように大きいものがあつた。その理由の一つとして装置とくに抜油部分の構造をあげることができる。松根油にペースト油をつかうときは、残渣量が少ないから問題はないが、さらに余裕をもたせる意味で抜き出し用パイプの径を大きくし、また湾曲部を少なくする必要がある。

この種の運転の最適条件をまだ見出ししていないが、これは運転の目的をどこにおくかによって変わるものである。たとえば酸性油を多量にうる場合、あるいは好性質の再生重質油を量的にうる場合とで運転条件はことなり、またいずれの場合にも今後長期間にわたる各種の条件運転をへて判断する必要があり、今後の問題点である。

第3節 再生重質油をペースト油に使用した場合の運転結果

前節では、SP 沈殿リグニン—松根油からなるペーストをつかった連続水素化分解について述べ、その場合の運転条件として、水素圧 80 kg/cm²、反応温度 380°C、触媒に鉄カーボニルまたは還元鉄を使用すれば、所定の流通系水素化分解装置をつかって長時間の運転が支障なくできる見とおしをえ、これを今後の実験の基準条件とした。しかし目的の酸性油収率の向上とそれに見合う最適条件の検討は、長期間にわたる運転を必要とする関係で後日の課題として残すこととした。

さて原料のペースト油に使用する松根油は、それ自体が各種のモノフェノール類、カテコール類を含んでいるため、使用にあたってあらかじめ蒸留し、それに相当する b. p. 280°C 以下の留分を完全に除去する前処理が必要である。しかしこのようにして調製したペースト油のみを流通系で水添してみると、なおかなりの量のフェノール類をあたえる。

すなわち、第14表に示すような基準条件下で運転した結果、生成油はその15%強が b. p. 280°C 以下の軽質油分となり、またその中には2.3%のフェノール類がふくまれている。このことから、前処理で b. p. 280°C 以下の油分は除去した松根油でも、水素分解の結果ふたたび b. p. 280°C 以下の油分を生じ、

第14表 松根ペースト油の水素化分解の条件と結果

触 媒	Fe(CO) ₅	ペースト計量槽温度 °C	62
反 応 圧 kg/cm ²	80	松 根 油 圧 送 量 kg/hr	2.362
第1反応筒上部温度 °C	382	水 素 ガ ス 圧 送 量 N m ³ /hr	3.267
〃 中 〃 〃	380	ガ ス/松 根 油 比 m ³ /kg	1.383
〃 下 〃 〃	368	ガ ス 空 筒 速 度 m/sec	0.4014
第2反応筒上部温度 〃	382	見掛反応筒内滞留時間 hr	1.978
〃 中 〃 〃	380	整 定 運 転 時 間 hr	5
〃 下 〃 〃	372	生 成 油 収 量 kg/hr	2.114
ペーストライン温度 〃	51	b.p. 280°C 以下留分 %	15.49
水素予熱器内部温度 〃	410	酸 性 油 %	2.30
水素予熱器出口温度 〃	182	生 成 ガ ス 量 mol/hr	4.539
高温分離器内部温度 〃	90	吸 収 水 素 量 kg/hr	0.0172
〃 受 器 〃 〃	45		

かなりの量のフェノール類をあたえることが明らかとなった。したがって、第 2 節でしめした運転 8, 10, 11 の生成油各成分をそのままリグニンに由来するとすることができないのは明白であり、その段階でリグニンを基準とする収支を求めても意味がないといえる。

さて前述の運転 8, 10, 11 の生成油のうち、エーテルに溶解する物質はリグニンのクラッキングと水添によって低分子化した物質を多量に含んでおり、とくに蒸留処理で目的の b. p. 280°C 以下留分をのぞいた残油すなわち重質油は、質的にリグニンの中程度分解した物質を多量含むものと期待される。そしてこれを、もしくりかえし水素化分解に供するならば、さらに低分子化し、いわゆる十分な分解が完了して、b. p. 280°C 以下のフェノール類の収率向上にも役だつと考えられよう。

またこの重質油は、松根油をつかう運転を継続するかぎり、未利用の副産物として蓄積されやがてその処理が大きな課題となるべき性質のものである。そこでこのような重質油の性質をむしろ積極的に利用するのが望ましく、その一つとして松根油をつかうのは初期の段階にとどめ、以後は重質油をこれに代えることを考えた。リグニンの水素化分解を工業的規模で操業する場合を想定しても、重質油を再生してペースト油に循環使用するのが有利であるのはいうまでもない。そこでこのような操業方法を実施する場合を考え、参考資料をととのえる意味で次のような実験をおこなった。

1. 再生重質油を使用した初回の運転（運転 12）

（1）原料リグニン

第 1 節で説明した方法に したがって製造した SP 沈殿リグニンを原料とした。試料の分析値は第 15 表のとおりである。

（2）リグニンペースト

（a）生成油から重質油の再生 前節の運転 8, 10, 11 でえられた 整定運転内の生成油を 合わせ、3 倍容のベンゼンを加えてバスケット型遠心分離機で不溶物を除去した。濾布を通過した油分をペースト脱泡槽で蒸留して、常圧でベンゼンを回収し、引きつづき 20 mm/Hg に減圧して b. p. 280°C（常圧）相当までの油分を留去した。残油すなわち 目的の再生重質油は熱いうちに下部から抜き出した。収率 55% であった。なお、ここにえられた再生重質油は蒸留試験をし、b. p. 280°C 以下油分が全くないことを確認した。

第 15 表 原料リグニンの分析値

運転番号	水分 %	灰分 %	C* %	H* %	OCH ₃ * %	S* %
12	2.54	2.68	61.91	5.77	11.77	6.89
13	2.10	3.26	63.55	5.53	13.15	6.15

* 無水無灰リグニンに対する %。

第 16 表 再生重質油の性質

運 転 番 号	前回運転の生成油 からの再生率 %	比 重	ベンゼン不溶部 %	灰 分 %
12	55.10	d ⁴⁰ 1.032	2.60	0.05
13	57.48	d ⁴⁰ 1.125	2.64	0.11
*	60.62	d ⁶⁵ 1.116	2.79	0.09

* 運転 13 の生成油からの再生重質油で運転番号 14 に使用すべきもの。

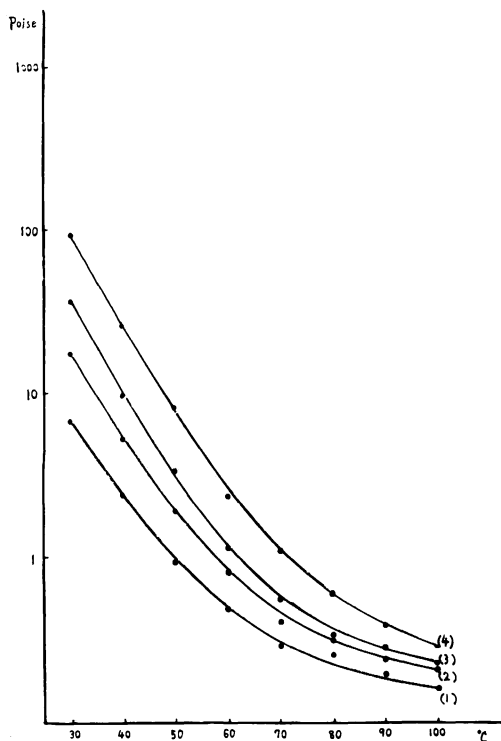
重質油の性状は第 16 表の上段にしめすとおりである。比重はかなり大きな値をしめすが、それはリグニンの中程度分解物をふくむからである。また再生した重質油の灰分は 0.05% で、予想よりはるかに少なく、水添につかうペースト油として満足すべきものである。

また第 40 図に重質油粘度の温度による変化をしめしたが、それによると松根ペースト油 (4) にくらべて (1) はかなり低いことがわかる。

(b) ペーストの性状

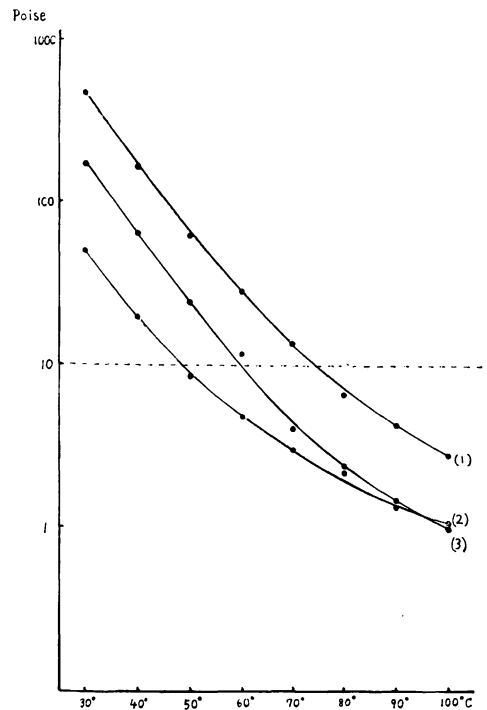
いままでの SP 沈殿リグニン—松根油からなるリグニンペーストは、松根油組成が比較的一定しているので、混合比を定めれば常に一定した粘度と一定した安定性をもつペーストがえられた。しかしこの運転のように、ペースト油に前回の運転でえられる重質油をつかう場合は、重質油の組成が一定になるまで毎回ペーストの性状が変化する。したがって、流通系装置運転の第 1 の関門であるペースト圧送で、場合によっては支障をきたす懸念もあり、その意味でペースト性状にわれわれは大きな関心をもった。

第 41 図に運転 12 につかったペースト粘度と温度との関係を、運転 11 の松根ペーストと対比してしめた。リグニン濃度は両者とも 30% であるが、再生重質油をつかったペーストの方が粘度が低下することがわかる。装置のペーストポンプの圧送能力から、粘度は 10 ポイズ以下の制限があるが、この適性粘



- (1) 運転 12 に使用したペースト油
- (2) // 13 //
- (3) // 13 から再生した重質油
- (4) 重質油を使用しない初期運転で
使用した松根油（第 2 節参照）

第 40 図 重質油の粘度



- (1) 運転 11
- (2) // 12
- (3) // 13

第 41 図 運転 11, 12, 13 に用いたペーストの粘度

度をしめす温度幅は 50°C 以上になっており、運転操作の点からもきわめて取りあつかいやすいといふことができる。もっとも高濃度サスペンションに近い状態にあるリグニンは、温度上昇とともに不安定分散になって沈降をはじめめる心配があり、温度範囲 60~80°C のあたりで使用するのが実用的と判断される。

(3) 触 媒

鉄カーボニルを使うのが理想的であろうが、既述のように量的製造が現状では困難なため、還元鉄を製造しあらかじめペーストに分散させて使用した。

(4) 運転の条件と結果

再生重質油をくりかえしペースト油につかう場合の運転条件は、ペーストの成分組成が毎回変化する間はその設定がむずかしい。しかし加水分解リグニンおよび沈殿リグニン—松根油の運転経験から考えて、従来の条件にしたがっても技術的にはさしつかえないと判断し、さらにその方が得られた結果を今までのものと比較するうえにも便利であるので、第 17 表にあるような従来の基準条件を採用することとした。実際に運転をおこなってみると、後述する生成油抜き出し部分の保温の点をのぞけば、操作をとくに変更する必要もなく、この条件が最適かどうかは別として、少なくとも支障をきたすようなことがなかった。また運転の結果は第 18 表にしめしたとおりである。

(5) 整定運転時間内の諸元の変動

(a) 圧力および温度の変動

1 時間ごとに生成油を抜き出したあとで受器の内部圧を回復するとき、多少の反応圧低下と温度降下が

第 17 表 再生重質油をペースト油につかう運転の条件

運 転 番 号	12	13	運 転 番 号	12	13
触 媒 (対リグニン%)	Fe(2.03)	Fe(2.06)	高 温 受 器 内 部 温 度 °C	65	60
反 応 圧 kg/cm ²	80	80	ペ ー ス ト 計 量 槽 温 度 °	60	65
第 1 反 応 筒 上 部 温 度 °C	383	384	温 油 槽 温 度 °	59	60
〃 中 〃 〃	380	380	ペ ー ス ト 圧 送 量 kg/hr	2.413	2.324
〃 下 〃 〃	370	373	〃 l/hr	2.144	2.083
第 2 反 応 筒 上 部 温 度 °	383	383	ペ ー ス ト 中 の リ グ ニ ン %	29.86	30.52
〃 中 〃 〃	380	380	(無水無灰)		
〃 下 〃 〃	373	375	水 素 圧 送 量 N m ³ /hr	3.992	3.989
ペ ー ス ト ラ イ ン 温 度 °	52	64	ガ ス / ペ ー ス ト 比 m ³ /kg	1.654	1.713
水 素 予 熱 器 炉 内 温 度 °	390	425	ガ ス 空 筒 速 度 N m/sec	0.4905	0.4890
水 素 予 熱 器 出 口 水 素 温 度 °	195	195	見 掛 反 応 筒 内 滞 留 時 間 hr	2.099	2.160
高 温 分 離 器 内 部 温 度 °	101	100	整 定 運 転 時 間 hr	10	3.5

第 18 表 再生重質油をペースト油につかう運転の結果

運 転 番 号	12	13	運 転 番 号	12	13
生 成 油 収 量 kg/hr	2.172	2.129	b.p. 280°C 以上残留分 %	66.07	69.21
灰 分 + 触 媒 %	1.32	1.20	反 応 率	76.74	76.24
未 反 応 リ グ ニ ン %	7.72	7.45	廃 ガ ス 量 N m ³ /hr	3.608	3.566
b.p. 280°C 以下留分 %	15.68	12.48	水 素 吸 収 量 kg/hr	0.0394	0.0437
酸 性 油 %	3.69	3.12	〃 mol/200g ^{リグニン}	5.428	6.105
中 性 油 %	10.99	8.30	生 成 ガ ス 量 mol/hr	2.416	2.229

避けられなかったことは第2節で述べたのと同じである。運転12の場合圧回復の所要時間は平均8分強で、反応筒ゲージにあらわれる圧低下は1～2 kg/cm²、またそれにとまなう反応筒中央部の温度降下は、両方ともほとんど検知できない程度のものであった。しかし一方、予熱器出口の水素温度、高温分離器内部温度には-3°Cの変化があったが、圧回復とともに復元した。この程度の圧と温度の変化は反応の定常性を大きく乱すものではない。

(b) ペーストおよび水素圧送量の変動

運転12の例について、1時間ごとのペーストおよび水素送り量の実測値を第19表にまとめた。また、これより変動値を求めて図示したのが第42図である。ペースト送入量の平均値に対する変動幅が他に比べて大きい値でしめされているが、前節でのべた浮秤読取り誤差のため、実際はこれよりはるかに小さいはずである。

送入水素量の変動は-1.25～+2.43%の幅におさまって、送りが順調であったことをしめしている。しかし、概して運転初期にやや多い目の水素が送られ、後期に若干少な目となっているがその理由は不明である。

(c) 生成油収量の変動

変動幅は第19表および第42図にしめすように-3.91～+5.06%である。運転8の場合は生成油収量の変動が-1.2～+1.1%で理想的であったのにくらべ、今回はかなり上下幅が大きくなっている。その主因として、後述するように生成油中に未反応残査が多かったことをあげなければならない。この場合、静止あるいは冷却後にこれが容器や配管部に沈降し、定量的に抜き出されないことはすでに述べたが、そのほか抜き出し時の生成油粘度がかなり高いことが観測され、運転途中から抜き出し部の配管を外部から60°Cに保温する措置をとる必要があった。これは末端における一種の閉塞であって、装置の問題点として今後検討を要するものであろう。

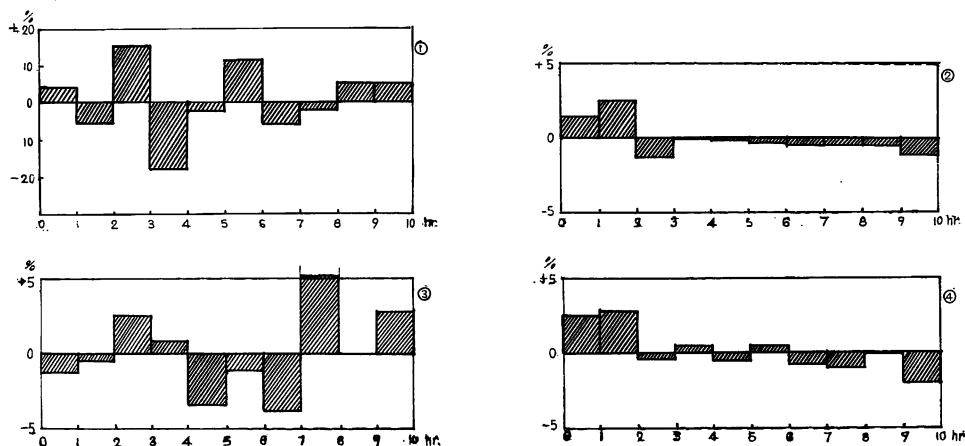
(d) 生成油組成の変動

ペースト油に再生重質油をつかった関係で、生成油成分がいままでのと異なると期待されるが、それについては第4節でのべることにする。

この運転では、反応筒内の条件がおおむね定常で終止したものと考えられるので、生成油組成の変動は

第19表 運転12の1時間ごとのペースト、水素の圧送量および抜き出し生成油の収量

時 間	ペースト圧送量 kg/hr	水 素 圧 送 量 N m ³ /hr	生 成 油 収 量 kg/hr	廃 ガ ス 量 N m ³ /hr
0～1	2.498	4.052	2.142	3.692
1～2	2.287	4.089	2.160	3.703
2～3	2.779	3.942	2.226	3.587
3～4	1.970	3.990	2.185	3.614
4～5	2.357	3.986	2.094	3.581
5～6	2.674	3.980	2.144	3.618
6～7	2.146	3.975	2.087	3.576
7～8	2.357	3.975	2.282	3.571
8～9	2.533	3.975	2.169	3.602
9～10	2.533	3.948	2.228	3.534
平 均	2.413	3.992	2.172	3.608



第 42 図 ① ペースト送り量, ② 水素送り量, ③ 生成油収量, ④ 廃ガス量の変動

少ないと推定できる。したがって、分析は第 20 表に示すように採油の 1 つおきについて実施した。この表から求めた各成分の変動についてはおよそ次のようになるであった。すなわちエーテル可溶部の変動は $-1.4 \sim +2.7\%$ の範囲にとどまり一定しているが、エーテル不溶の未反応残渣の変動は $-11.5 \sim +12.5\%$ と相変わらず大きい。またその絶対量もリグニン—松根油のときより 2 倍以上多く、しかも傾向として運転後期に増加する様子がみえる。前者については未反応物質が定量的に抜き出せなかったのが理由であるが、後者すなわち絶対量が多い点についてはあとで検討することにする。しかし運転終了後、反応筒内を開放点検して、残渣の沈積あるいはコークス化の現象を認めなかった。

b. p. 280°C 以下留分の変動は $-1.9 \sim +1.5\%$ であり、またこの中の酸性油、中性油の変動も $-2.7 \sim +2.8\%$, $-6.8 \sim +2.8\%$ にとどまって小さく、これより運転中の反応が定常であったと考えることができる。

また反応の様子を反応率の点から考察するため、残渣中の未反応リグニンと灰分を測定したが、その結果は第 21 表に示したようになった。これらの値から求めた反応率についての変動幅は $-3.7 \sim +6.2\%$ となってやや大きいのは、上述のように未反応残渣の変動が大きかったのでやむをえない。またその平均値は 75.80 となり、前節運転 11 の 87.40 にくらべて非常に低いのが目だつ。その理由として、松根油をペースト油とした場合は、(1) 松根油中に hydroaromatic 部分が多く、その脱水素によってリグニン水素化が促進されたこと、(2) 分解困難な高分子部分は主としてリグニンのみであって、未反応残渣はそれに由

第 20 表 運転 12 の生成油成分の分析値

時 間	生 成 油 kg/hr	エーテル可溶部 kg/hr	未 反 応 残 査 g/hr	b.p. 280°C 以下 留 分 g/hr	酸 性 油 g/hr	中 性 油 g/hr
1~2	2.160	1.824	189.0	349.2	82.9	246.7
3~4	2.185	1.826	177.0	350.0	79.5	241.9
5~6	2.144	1.804	186.7	342.2	83.4	225.1
7~8	2.282	1.879	217.5	343.9	80.6	248.1
9~10	2.228	1.811	223.9	338.0	78.9	245.4
平 均	2.172	1.829	198.8	344.7	81.1	241.4

第21表 運転12の生成油中エーテル不溶部の灰分と未反応リグニンの分析値

時 間	灰 分		未 反 応 リ グ ニ ン		反 応 率
	エーテル不溶部 中の %	g/hr	エーテル不溶部 中の %	g/hr	
1～2	12.85	24.3	87.15	164.7	75.88
3～4	16.50	29.2	83.50	147.8	74.87
5～6	16.65	31.1	83.35	155.6	80.51
7～8	12.40	27.0	87.60	190.5	72.93
9～10	15.17	34.0	84.83	189.9	74.83
平 均	14.71	29.1	85.29	167.7	75.80

第22表 運転12の廃ガス組成

時 間	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂
0～1	98.4	0.8	0.2	0.6
1～2	98.5	0.8	0.2	0.5
2～3	98.5	0.8	0.2	0.5
3～4	98.5	0.8	0.2	0.5
4～5	98.5	0.8	0.2	0.5
5～6	98.4	0.8	0.2	0.6
6～7	98.5	0.8	0.2	0.5
7～8	98.5	0.8	0.2	0.5
8～9	98.4	0.8	0.2	0.6
9～10	98.5	0.8	0.2	0.5
平 均	98.5	0.8	0.2	0.5

来するが、リグニン重質油使用の場合その部分にかなりリグニンの中間分解物が存在し、リグニン量が見かけより多かったことの2点が考えられる。

(e) 廃ガスの変動

廃ガス量は第19表および第42図に示めたようにその変動は生成油量のそれに比べて小さく、 $-2.1 \sim +2.6$ におさまっている。また組成についての測定値を第22表に示めたが、いずれも終始一定していて、上述の酸性油、中性油収率が安定していたことをあわせて、運転中の安定性を支持するものである。

2. 運転12からえられる再生重質油を使用した2回目の運転（運転13）

運転12でえられる生成油にはなお松根油に由来する成分が残在し、成分組成が一定に達していない可能性が残されている。そこで、さらに前述同様の方法によって重質油を再生し、これをペースト油につかって水添分解をくりかえす必要があった。

しかし重質油の再生率は第16表に示めたように、前回よりやや増加するが、生成油に対しては約57%強にとどまり、また運転12ではできるだけ長時間の運転を心がけたにもかかわらず、整定運転は10時間であって、1回の連続運転に必要とする十分な重質油量をうるのが困難であった。そのため運転13の整定時間は3.5時間の短時間にとどまざるをえなかった。しかしこの種の運転法をくりかえし進めていく上で必要となる問題点をひろく資料はえられたものと考ええる。

(1) 原料リグニン

使用した SP 沈殿リグニンでの分析値は第 15 表のとおりである。

(2) リグニンペースト

(a) 重質油の再生

運転 12 の整定運転中の生成油を合わせ、既述した方法によって重質油を再生した。その性質は第 16 表のとおりである。前回のものより比重がやや増加しており、リグニン分解物の量が増加したことをしめすと思われる。また粘度については第 40 図 (2) にしめすとおりでやはり (1) よりは高粘性である。

(b) ペーストの性状

この再生重質油をつかって既述の方法にしたがいペーストを調製した。その粘度と温度の関係は第 41 図にしめしたとおりである。前回のものよりやや高粘性であるが、10 ボイズ以下を保つ最低温度が 60°C であって、ペーストポンプの使用に十分耐えるものであった。

(3) 運転条件ならびに結果

(a) 運転条件

運転の条件は第 17 表にしめすとおりで、整定時間がみじかいことと、常圧受器部分も加温して生成油の粘度低下をはかった点をのぞけば、運転 12 の条件とほぼ同じである。またその結果は第 18 表のとおりである。

(b) 整定運転内の諸元の変動

運転中 1 時間ごとのペースト圧送量、水素圧送量、生成油収量、エーテル可溶部、反応残査、b. p. 280°C 以下油分および酸性油、中性油測定 of 各実測値を第 23 表にしめた。

ここでも生成油中のエーテル不溶残査の量がかんばらついていて、12 の場合と似ている。一方 b. p. 280°C 以下油分およびその中の酸性油、中性油の平均値に対する変動は $-4.5 \sim +4.3\%$ 、 $-6.0 \sim +9.0\%$ 、 $-5.6 \sim +4.6\%$ にとどまっております、廃ガス組成も第 24 表にしめたとおり終始すこしも変動がみられず、運転はつねに安定した状態で進行したことをしめしている。反応率の平均は 76.24 で、運転 12 の 76.74 と同じ値をしめしている。

なお運転終了後の各部分の開放点検で、反応筒内に残査物質および灰分の沈着がみられないのはいまままでとおりであった。しかし、高温分離器と高温受器内に未反応物質がかなり蓄積していることが発見された。この部分の点検は運転 11 以後はじめてであり、どの運転による蓄積物質であるか不明である。しかし、おそらく今回までの累積と考えられ、もし多量蓄積されたままで長時間運転すれば閉塞の原因になることも十分考えられて、重大な問題点であろう。なお、この残留物質はコークス化が全くなく、洗浄ブラッシで軽く洗う程度で簡単に除くことができた。

第 23 表 運転 13 の 1 時間

時 間	ペースト圧送量 kg/hr	水素送入量 N m ³ /hr	廃 ガ ス 量 N m ³ /hr	生 成 油 kg/hr	エーテル可溶部 kg/hr	未 反 応 残 査 g/hr
0~1	2.301	3.925	3.517	2.069	1.768	130.6
1~2	2.336	3.965	3.513	2.162	1.780	239.3
2~3	2.325	3.980	3.561	2.130	1.794	167.4
3~3.5	1.173	2.092	1.889	1.090	0.887	104.0
平 均	2.324	3.989	3.566	2.129	1.780	183.2

第 24 表 運転 13 の廃ガス組成

時 間	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂
0～1	98.6	0.7	0.2	0.5
1～2	98.6	0.7	0.2	0.5
2～3	98.6	0.7	0.2	0.5
3～3.5	98.6	0.7	0.2	0.5
平 均	98.6	0.7	0.2	0.5

3. 運転 13 の再生重質油をつかったペーストの性状

運転 13 は整定時間が短かったため、えられた生成油が少なく、これから再生しうる重質油量は次回運転の必要量をみたすことができない。しかし、後節でのべる回分式くり返し水素化分解の供試料とする必要もあって、従来の方法にしたがって再生をおこなった。

この重質油は運転 12 から再生したものに くらべて、質的にはリグニン分解油にかなりの部分置きかえられたものと見なされ、また現在われわれが入手しうるもののなかでもっとも松根油の影響が少ないはずである。その性状は第 16 表に示したようで、比重は 13 のそれに近い。また粘度は第 40 図のとおりで松根油よりまだ低い、13 より高粘性である。なお再生率は 60% をこえた。

またこれをつかって 30% 濃度のリグニンペーストを製造すると、その粘度と温度の関係は第 43 図 (2) のようになり、十分に実用性をそなえたものであることが示されている。

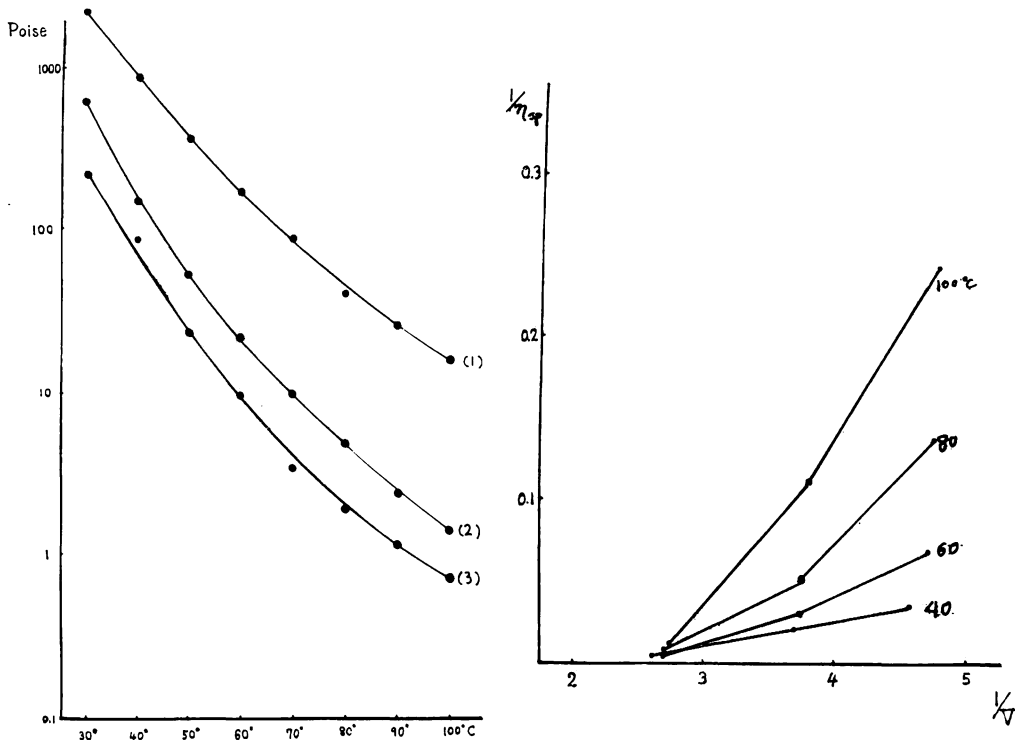
一方装置の効率からリグニン量を検討すれば、当然ペースト中のリグニン含有量が大きであることが望ましい。しかしその場合リグニン量の増加にともなって粘度が高くなる欠点があられる。この関係を明らかにする目的で、運転 13 の生成油から再生した重質油をつかいリグニン含有量を変化した場合の粘度と温度との関係を測定したが、その結果は同じく第 43 図に示すとおりであった。すなわち、適切な温度で 10 ポイズ以下の粘度をしめすものは、リグニン含有率 25%, 30% で、これよりも高濃度すなわち 40% のときの粘度はいちじるしく高く、100°C に加熱してもなお 10 ポイズを超過しており、われわれの装置に不適当で実用価値のないものであった。したがって、リグニン含量 30% のペーストはこの意味からも妥当であるといえることができる。

さて、このような分散質の濃度にとまなう粘度の変化は、もしリグニン—重質油ペーストが理想的高濃度サスペンションであれば、両者の関係を理論的に取りあつかうことが可能であろう。

粘度の濃度依存性を明らかにした ROBINSON の関係式

ごとの各要因実測値

未反応リグニン g/hr	b.p. 280°C 以下 留 分 g/hr	酸 性 油 g/hr	中 性 油 g/hr	b.p. 280°C 以上 残 留 分 kg/hr	反 応 率
110.5	277.2	65.0	184.8	1.448	84.27
214.1	260.7	72.4	176.4	1.487	69.97
141.3	265.2	62.4	174.0	1.493	80.09
89.6	126.9	32.6	83.4	0.741	70.64
158.7	265.7	66.4	176.7	1.477	76.24



リグニン：ペースト油 (1)4:6,
(2) 3:7, (3) 1:3

第 43 図 運転 13 の生成油からの再生重質油をペースト油とするリグニン各種濃度のペースト粘度

第 44 図 運転 13 の生成油からえられた再生重質油をペースト油とする各種濃度リグニンペーストの $1/\eta_{sp}$, $1/V$ の関係

$$\eta_{sp} = K \frac{V}{1 - S'V}$$

ただし, $\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$ 比粘度

$$V = \frac{Vp}{V_{liq} + Vp} \quad \text{容積分率}$$

にあてはめた場合の $1/\eta_{sp}$, $1/V$ の関係を求め、その結果を第 44 図にしめた。もしリグニンペーストが理想的な高濃度サスペンションであれば、それぞれは直線になるはずであるから、リグニン—重質油の系は理想的なサスペンションではないことがわかる。その理由として、リグニン粒子の大きさならびに形状の不均一性、およびリグニンの分散媒の吸着と膨潤が考えられる。

なお 30% 濃度のペーストについて、実際にポンプによる圧送試験をおこなってみたが、なんら支障となる現象がみられず、運転に十分使用しうることが明らかであった。

4. 運転 12, 13 の収支

両運転の 1 時間あたりの原系および生成系の収支を第 25 表にとりまとめた。

(1) 再生重質油の再生率

重質油をくりかえし使用して工業的規模で連続水素化分解する場合、その再生率は重要な問題である。

その場合、生成油中の b. p. 280°C 以上の残留油が次回運転にまわす重質油に相当するので、再生重質油が使用した原系のペースト中にふくまれる重質油に対する割合を、重質油の再生率としてさしつかえない。すなわちこの値が1であれば、事実上連続運転は単にリグニンを新たに補給することで順調にくりかえすことができるはずである。第24表から運転12の場合は86.7%、13の場合は93.1%となり、いずれも100%の再生率になっていない。また12の方が再生率が低い、これは12のペースト油に使用した重質油はまだ松根油に由来する因子が残っていて、リグニン重質油に完全に置きかわっていないためである。運転回数をかさねると重質油の再生率も上昇する傾向にある。実際上のプロセスとしては、この再生率がほぼバランスがとれるように運転条件、とくに反応温度、ペースト中のリグニン濃度、水素送分量、触媒量などを酸性油、中性油の収率に配慮しながら総合的にきめる必要がある。そのような運転条件の設定は今後の課題である。

（2）酸性油の生成率

いままでの運転では酸性油の収率向上に主目的を置いていないので、現段階ではこの点についての決定的な結論がえられない。しかしここで採用した基準条件では反応筒容積 4.5 l とみる場合、装置効率の点で運転12で 0.018 kg/l/hr. 13で 0.015 kg/l/hr. となっていることがわかる。製造の能率をどの程度にすればよいかは、いままでのデータから決めることはできない。

（3）生成水および廃ガス収支

生成系では生成油、廃ガスのほかリグニンの分解で生成する水分がかなりの量に達する。われわれの使用した装置では生成水は低沸点油分とともに低温分離器に集まり、さらに低温受器をへて抜き出されるように考慮してあるが、実際にはここに集まる生成物はほとんどない。その理由の一つとしてこの程度の小規模なものでは、高温分離器の温度があまり上昇しないこと、あるいは廃ガス気流によって油洗浄器に遠く移送されたことをあげることができる。なお生成油とともに抜き出された水の分離は、実際上かなりむずかしいので定量をおこなわなかった。

廃ガスについての分析はメタン、一酸化炭素、二酸化炭素および硫化水素についておこなったが、硫化水素の発生量は廃ガス中わずかに 0.05% で、収支の上からは問題にならなかった。しかしこれは装置の腐蝕の主要な原因となる点で注意が必要である。

第25表 運転12, 13の収支

運 転 番 号	12	13
原 系		
ベ ー ス ト	(2413)	(2324)
無 水 無 灰 リ グ ニ ン	721	709
灰 分 + 触 媒	37	29
重 質 油	1655	1586
水 素	359	359
合 計	2772	2683
生 成 系		
生 成 油*	(2172)	(2129)
未 反 応 リ グ ニ ン	168	159
灰 分 + 触 媒	29	26
エ ー テ ル 可 溶 部	(1807)	(1780)
b.p. 280°C 以下 留 分	(341)	(266)
酸 性 油	80	66
中 性 油	238	177
b.p. 280°C 以上 残 留 分	1435	1477
炭 化 水 素 ガ ス*	21	18
CO*	9	9
CO ₂ *	35	35
水素*	320	343
合 計	2557	2534
損 失	215	149

合計は生成系成分のうち*を付したものの計である。

(4) 装置の収支にあたる影響

両運転の生成系のうち、とくに抜き出し生成油と廃ガスの合計を求めると、第 25 表からわかるように、運転 12 で 2557 g, 13 で 2534 g となっていて、それより原系に対する損失はそれぞれ 215 g, 149 g である。上述のように、これらの運転では生成水の捕集が十分でなかった懸念があること、および運転時に油洗浄器に油を充填していないので、低沸点油分や水が装置外に移送された可能性があることを考えると、この程度の損失はやむをえないと考えられる。今後装置を整備して運転をおこなえば、損失はさらに小さくなると推定できる。

なお生成油の分析の段階における損失がかなり大きくなっているが、これは装置に原因する上記損失の部類にはいらない。

5. 再生重質油を使用する運転の問題点

重質油を再生してくりかえし次の運転に使用していけば、やがて生成系のあらゆる要因が一定になる時点があるであろう。そしてそこに到達するのにあと何回の運転が必要であるかは現段階では不明のまま残されている。この点については後にのべるように回分式方法で追究することで、ある程度の情報がえられている。しかし定常に達してからの流通系装置をつかう運転は実施しえず、したがってその結果を明らかにすることはできない。

そのほか 2 回の運転でとくに指摘できた技術的な問題点は次のようである。

(1) 再生重質油製造にあたってベンゼンを加え不溶物を遠心分離で除く操作があるが、その際不溶物が布目をふさいで濾過性が悪くなり、能率が落ちる。そのために、あらかじめベンゼンを加えて長く放置するか、軽く通常の遠心分離をしてからカゴ型遠心分離器にかけるとよいと思われる。

(2) 生成油中に未反応残査が多く、また粘度もかなり高くなってくるため、生成油の定量的抜き出しができず、したがってそのための末端閉塞も考えられる。これを避けるために、常圧受器部をすくなくとも 100°C 前後まで加温できるようにすることが望ましい。

(3) 高温分離器、高温受器に残査が累積する傾向がみられるので、運転終了ごとにこの部分の点検を確実に実施しなければならない。長時間の運転をおこなうためには、装置機構の改善が望ましい。

この運転では一応基準条件を採用しており、重質油の再生率を配慮していない。また目的の酸性油および中性油を多量に求めるための最適条件の設定は今後の課題である。しかし、この課題を解くためにおこなう条件運転に参考となる資料は得られており、その点で大きな収穫があったとすることができる。

第 4 節 再生重質油くりかえし 2 回の連続運転による成分の変化

ペースト油に再生重質油を循環使用していく場合は、はじめの松根油に由来する影響が消失するまで生成系各成分の組成に変化がみられるはずである。くりかえし 2 回の運転における量的変化の一部については、すでに第 3 節に記載した。ここでは主として b. p. 280°C 以下の油分とくに低分子フェノール類の組成変化について検討を加えることとする。

1. 分析方法

(1) 分析試料

運転によってえられた生成油の分析は、これまで整理運転内 1 時間ごとの採取油の一部をとっておこなってきたが、本節の試料はそれとは別で、下記のごとく調製したものである。

すなわち、前節であきらかにしたように、抜き出した生成油は運転ごとにあつめて一括し、これより次回に必要な再生重質油の製造をおこなうが、その際目的の酸性油を多量にふくむ b. p. 280°C 以下の留出油を量的に取得することができる。これを再度クライゼンフラスコを用いて常圧蒸留し、b. p. 280°C までの油分を集め、分析の試料とした。

（2）分析方法

（a）酸性油

（1）でえられた留出油 50 g について、第 1 章第 2 節でのべた方法で酸性油と中性油に分別定量した。

（b）catechol 類の定量

酸性油 1 g を秤取し、4 ml のエチルアルコールに溶解、湯煎上に加温して 10% 酢酸鉛水溶液 20 ml を滴下し、2 時間振とう後沈殿を吸引濾過する。水、アセトン、エーテルの順で洗い、残った赤褐色沈殿を catechol 類鉛塩として乾燥秤量した。つぎにこれを水に懸濁し、希塩酸を加えて振とう分解後エーテルで抽出、エーテル層は水洗後芒硝で乾燥しエーテルを留去。残油を catechol 類として秤量した。

（c）catechol 類以外の酸性油定量

（b）の鉛塩の吸引濾過でえられる濾液に、多量の水を加えてエーテル抽出し、エーテル層を水洗後芒硝で乾燥しエーテルを留去した。えられる残油を catechol をふくまない酸性油とした。

（3）ペーパークロマトグラフ

（d）catechol 類以外の酸性油

上記 2-(c) でえられた酸性油については、ジメチルフォルムアミド前処理をした東洋濾紙 No. 50 を使用し、Gem. III（ジメチルフォルムアミド：リグロイン，1：1,000）を展開剤とし下降法で展開した³⁸⁾。発色にはジアゾスルファニール酸を使用した。

（e）catechol 類

（b）でえられた catechol 類についてジメチルフォルムアミド前処理をした東洋濾紙 No. 50 をつかい、Gem. I（ジメチルフォルムアミド：キシレン，2：9）を用い下降法で展開した。発色にはジアゾスルファニール酸を使用した。

（4）ガスクロマトグラフ

catechol 類をふくまない酸性油について、日立製 KGL-2 B 型恒温用ガスクロマト装置で分析した。充填剤にはトリキシレニルフォスフェイトーセライトを用いた。また定量は guaiacol を内部基準としておこなった。

2. 分析結果

（1）catechol 類以外の酸性油、主として monophenol 類の組成

酸性油から catechol 類を鉛塩としてのぞいた残油の、原料酸性油に対する含有率を第 26 表にしめした。運転 8～11 はペースト油に松根油を、12, 13 は再生重質油をつかっている。表からあきらかなように、ペースト中に松根油の影響が少なくなるにしたがって、その含有率が顕著に減少する傾向がみえる。

一方 PPC による組成成分の検討結果は、3 者間にいちじるしい差異がなく、運転を重ねるにともなうて期待される質的および量的変化を明らかにすることができなかった。なお定性的にはすくなくとも 18 種類以上の phenol 類がみとめられたが、なかでも標品との比較で、3 回の運転とも phenol, o-, m-,

p-cresol, o-, m-ethylphenol, p-propylphenol, 3, 4-xyleneol などの 8 種の monophenol 類の存在が推定できた。第 27 表に、運転 12 の例をとり、o-ethylphenol の展開距離を 1.00 としたときの各 phenol 類の Rf 値と、ジアゾスルファニール酸による色調をまとめてしめた。

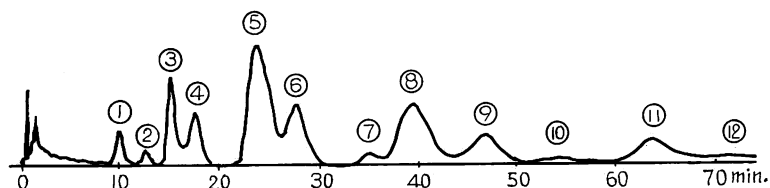
第 26 表 酸性油中の catechol 類以外の
の酸性物質 (monophenol 類)
の含有率

運 転 番 号	catechol 類 以 外 の 酸 性 物 質 %
8+10+11	96.25
12	92.10
13	84.32

一方、併行しておこなったガスクロマトによる分析結果では、いずれの場合もピークの数に変化ないが、量的変化はかなり明りょうにあらわれた。クロマトグラムの一例として運転 12 でえられた monophenol 類のチャートを第 45 図にしめた。これより guaiacol, phenol, o-, m-, p-cresol, o-, m-, p-ethylphenol, p-propylguaiaicol, p-propylphenol, 2, 4-xyleneol, 3, 4-xyleneol

第 27 表 運転 12 で生成した monophenol 類のペーパークロマト

Spot 記 号	確 認 phenol	色 調	Rf
A		中心 brown 周囲 yellow	0
B		yellow-pink	0.12
C		pink	0.22
D		pink	0.26
E	phenol	yellow	0.32
F	{p-cresol m-cresol	pink-orange	0.49
G	3, 4-xyleneol	pink	0.62
H	o-cresol	yellow-orange	0.67
I		purple-orange	0.72
J	m-ethyl phenol	yellow-orange	0.76
K		orange	0.80
L		purple-orange	0.87
M	p-n-propyl phenol	pink	0.93
N	o-ethylphenol	orange	1.00
O		pink	
P		orange	
Q		pink	



① guaiacol, ② ?, ③ phenol, ④ o-cresol, ⑤ m-,p-cresol,
⑥ o-ethylphenol, 2, 4-xyleneol, ⑦ propylguaiaicol, ⑧ m-, p-ethylphenol, ⑨ 3, 4-xyleneol, ⑩ ?, ⑪ p-propylphenol ⑫ ?

測定条件 日立 KGL-2 B 型恒温用ガスクロマト装置, 140°C,
He 60 ml/min, 試料 5 μ l,

第 45 図 運転 12 で生成した monophenol 類のガスクロマトグラム

第 28 表 酸性油中の monophenol 類含有率（％）

運 転 番 号	8+10+11	12	13
guaiacol	3.3	1.6	1.9
phenol	9.6	6.3	4.1
o-cresol	8.6	5.0	4.4
m-, p-cresol	26.0	20.0	12.9
{o-ethyl phenol 2, 4-xyleneol	10.6	9.3	6.3
propyl guaiacol	1.4	1.5	0.9
m-, p-ethyl phenol	12.6	14.3	8.0
3, 4-xyleneol	4.1	5.8	3.2
p-propyl phenol	3.9	5.8	5.6
合 計	80.1	69.6	47.3

など 12 種の phenol 類の存在が既知物質との対比であきらかになった。

また guaiacol を内部基準とした場合の試料に対するこれら phenol 類の含有率は第 28 表にしめすようになった。ガスクロマトグラム上で確認しうる monophenol 類の含有率の総計は、松根油をペースト油につかった運転 8+10+11 の場合は約 80% におよぶが、再生重質油をくりかえし使用する運転 12, 13 では順次減少し、69%, 47% と著しく低下する。この値は、混在する少量の中性油および実験誤差は考慮しても予想外のものである。おそらくこの方法では検出不可能な酸性物質が共存し、しかもその量が再生重質油におきかわるにつれて増加する傾向にあるといえる。また量的にみてこの物質が運転の収支にあたえる影響の大きいことも推測される。

また個々の phenol 類の含有率が運転 13 で一定になったかどうかはこの段階で不明であるが、傾向としては phenol, cresol 類などがあきらかに減少し、propylphenol は増加するといえそうである。

（2） catechol 類の組成

各運転でえられる酸性油中の catechol 類の含有率を第 29 表にしめた。これによれば、ペースト油が松根油であれば catechol 類の生成がきわめてわずかであるが、重質油におきかわるにしたがってその量が著しく増加する傾向が目につく。すなわち、初回の水添ではリグニンの低分子化分解、とくに catechol 類までの分解が不十分でいわゆる中程度の分解にとどまっております、生成油を蒸留するときこれが b. p. 280°C 以上の再生重質油の中に残存し、次回に使用するペーストの中にくり越されるのであろう。換言すればこの重質油をつかう運転 12 では、新しく加わったリグニンとともにそれが水素化をうけて catechol 類にまで分解がすすみ、生成率が高くなったと考えるこ

とができよう。もちろんこの際にもなお分解せずに次回にくりこされるものがあるであろうから 13 ではさらに catechol 類の量が増加したのであろう。なお、PPC による検索の結果では catechol, methylcatechol, ethylcatechol, propylcatechol が検出された。第 30 表にこれらの Rf 値をしめしてある。

第 29 表 酸性油中の catechol 類含有率（％）

運 転 番 号	catechol 類の含有率
8+10+11	1.65
12	5.58
13	13.59

第 30 表 運転 12 で生成した
catechol 類の Rf 値

catechol 類	Rf 値
catechol	0.51
methyl catechol	0.57
ethyl catechol	0.63
propyl catechol	0.67

3. この実験であきらかになった問題点

以上のべたように、酸性油成分として guaiacol, phenol, o-, m-, p-cresol, o-, m-, p-ethylphenol, p-propylguaiacol, p-propylphenol, 2,4-xyleneol, 3,4-xyleneol, catechol, methylcatechol, ethylcatechol, propylcatechol などがペーパークロマトグラフ、ガスクロマトグラフで検出された。

とくに monophenol 類にはこれら以外の未確認成分が数種類あるほか、採用したクロマトの測定条件では検出できないものが量的に半分以上をしめることがわかった。われわれの運転ではこの未確認成分をふくめて非常に多くの monophenol 類の混合物がえられるわけである。できるだけ少ない種類のフェノール類を、しかも収率よくすることが利用の目的から好ましいのはいうまでもないが、そのように好都合な運転条件を見い出すのは現状では困難である。生成油の二次処理による質的改善の問題もふくめて、必要があれば検討すべき課題となるであろう。

また catechol 類は今までのところ 4 種類が確認されていて monophenol 類に比較して単純である。重質油を循環使用する運転で catechol 類が量的にもっと多くえられるようであれば、利用面から好都合であるのはいうまでもない。

なお重質油を使用する 2 回の運転では、酸性油組成成分の相対含有率がまだ流動的であるが、この点については第 5 節で述べることにする。

第 5 節 流通系連続運転と併行しておこなった回分式方法による くりかえし実験の結果

これまでの第 3, 4 節で、水添重質油を再生してペースト油につかうくりかえし 2 回の連続運転について、その技術的な面のほかに生成系各成分の質的ならびに量的変化の様子を検討した。その場合、初回の松根油の影響が順次希薄になるにしたがって、生成油の変化にも特色があらわれ、(1) 各 phenol 類の量的増減がまだ一定にならない、(2) monophenol 類がいちじるしく減少して未確認 phenol 類が順次増加し、(3) catechol 類がしだいに増加するなどの傾向がみられたが、2 回の運転ではなおこれら成分の関係が流動的であった。したがって、生成油の質的ならびに量的変化の幅が小さくなって一定値に近づくのに、あと何回のくりかえし運転が必要であるか、また窮極的に組成がどのようになるかを次の段階で求めなければならない。

しかしわれわれの運転では、重質油の再生率が既述のようにやや低くおさえられた条件を採用していることと、整定運転にはいる前も 3 時間ほどペーストを送入したことなどの理由で、回を重ねるにしたがって重質油量が不足する結果となり、引きつづき 3 回以降の運転をすることが不可能となった。そこでやむをえず流通系運転によると同時に、原料が少なくすむオートクレーブによる回分式水添実験をそれぞれ併行しておこない、それより生成油の変化の様子を追究することとした。

1. 回分式実験の条件ならびに分析法

流通系と回分式とは、(1) 水素分圧、(2) 攪拌方式、が全くことなるから、流通系と同じ条件で回分式実験を実施できないのはもちろんである。したがってえられた結果をそのまま一方にあてはめることは

できないが、両者を対比させることでかなりの消息をうることはできよう。

（１）実験条件

実験番号 11, 12, 13 は流通系運転の それに相当する 回分式実験の番号で、 それぞれに使用したペーストは実際に流通系運転のために調製したものを一部とりわけたものである。14 以降の分については最終運転 13 の生成油からえられた再生重質油をつかって、 オートクレープ実験をくりかえし、 その生成油から次回実験 14 に必要な量の再生油をえ、 さらに実験 15 に必要な重質油は実験 14 の生成油から製造する方法をとっている。

採用した実験の条件は、いずれの場合も 330 ml, 振とう式オートクレープを用い、充てんするペースト量 60 g, 触媒は還元鉄を無水無灰リグニンに対し 2%, 水素初圧 80 kg/cm², 反応温度 380°C, 反応時間 2 時間とした。加熱ははじめの 40 分で所定温度 380°C まで昇温し、 反応後は 200°C になるまで空冷しながら振とうをつづける方法をとった。

（２）分析方法

原料ペーストの分析は、第 I 章第 2 節でのべた方法にしたがったが、 この場合はエーテルの代わりにベンゼンを使用している。

また生成油の分析は同じく第 I 章第 2 節でのべた分析方法にしたがっておこなった。

2. 実験結果

（１）未反応残査、エーテル可溶部、b. p. 280°C 以下留分、b. p. 280°C 以上残留油の生成率

上記のような条件でおこなった実験の測定値を第 31 表にしめた。いずれの場合も無灰原料ペーストの重量に大差ないが、 使用したペースト油の質的差異は当然ははじめの方で大きく、 実験がすすむにしたがって近似する。

さて、生成物の生成率を求める基準として、 1 つには原料リグニン量（ペースト中の無水無灰ベンゼン不溶部）を、他に無灰ペーストの量をとる 2 とおりが考えられる。前者はペースト油が松根油である場合に従来用いた基準であるが、 再生重質油をつかう場合は、 その中に前回までの水添でリグニンが中程度分

第 31 表 回分式方法によるくりかえし実験の結果

実 験 番 号	11	12	13	14	15
ペ ー ス ト	60.00	60.01	60.00	59.05	60.00
触 媒 (対リグニン) %	2.00	2.03	2.06	2.03	2.00
無 灰 ペ ー ス ト g	59.25	59.08	59.24	58.40	59.68
無 灰 リ グ ニ ン g	19.06	17.92	18.31	22.54	20.74
ペ ー ス ト 油 種 類	松根油	11の再生 重 質 油	12の再生 重 質 油	13の再生 重 質 油	14の再生 重 質 油
生 成 油	3.88	3.88	4.19	7.74	4.66
無水無灰未反応物質 g	3.06	2.73	3.14	5.50	3.65
エ ー テ ル 可 溶 部 g	43.74	48.55	47.95	44.68	48.08
b.p. 280°C 以下留分 g	12.18	7.26	6.25	6.95	6.96
酸 性 油 g	2.05	1.35	1.42	1.66	1.26
中 性 油 g	9.56	4.91	4.28	4.96	5.36
b.p. 280°C 以上の残油 g	30.37	39.79	40.24	36.13	39.84
反 応 率	84.0	84.8	82.9	76.0	82.40

第 32 表 無灰ペーストに対する各成分の生成率 (%)

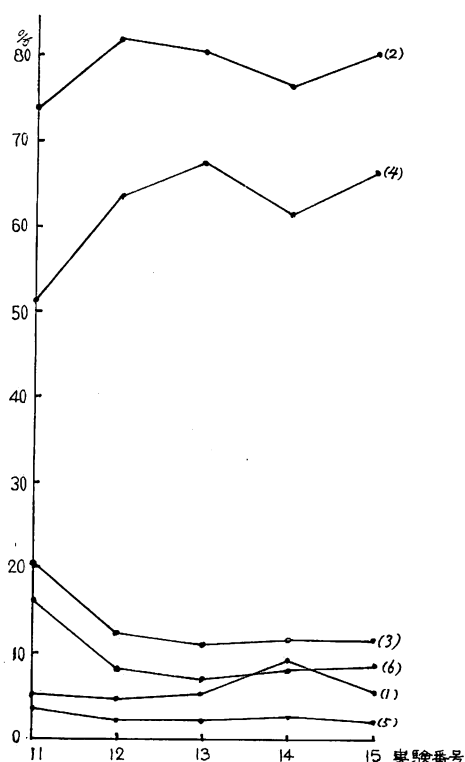
実 験 番 号	11	12	13	14	15
無水無灰未反応物質	5.16	4.62	5.30	9.42	5.97
エーテル可溶部	73.82	82.18	80.94	76.51	80.56
b.p. 280°C 以下油分	20.56	12.29	11.04	11.90	11.66
b.p. 280°C 以上油分	51.26	63.96	67.93	61.87	66.76
酸性油	3.46	2.29	2.40	2.84	2.11
中性油	16.14	8.31	7.22	8.49	8.98

解した油分がふくまれ、再水添により分解して b. p. 280°C 以下の低分子油をあたえたと想定できる。したがって基準として前者をとり生成率をもとめるのは不適当であるが、これに対し後者はそのような予循がなく、生成率算出の基準に適當であろう。

このようにして各成分の生成率をもとめた結果は第 32 表のようであった。また第 46 図は第 32 表の結果を図示したものである。ここで、実験 14 の結果が、他のものに比べて大きく変動しているのに気づくが、これは重質油再生処理の蒸留段階で、実験誤差がふくまれたためで、後日それが判明したので一応参考データにとどめることとする。無水無灰の未反応残渣は、12 以降まだ若干増加する傾向がみられる。しかしエーテル可溶部は、13、15 はともに 81% で同じである。またその中の b. p. 280°C 以下の軽質油の生成率は、両者のそれぞれ 12%, 11% ではほぼ等しい。一方、b. p. 280°C 以上の残留油（再生重質油に相当）は、68%, 67% と同じ値になっている。以上のべた 4 成分に関しては、実験誤差を考慮すれば、13 と 15 の間に有意な差がないとすることができよう。一方第 46 図からもわかるように、松根油をペースト油につかった実験 11 の成分は、とくにエーテル可溶部、b. p. 280°C 以下油分、b. p. 280°C 以上の残留間の生成率が他のものから大きくはなれた値となっている。こ

これらの生成率の変化は 11, 12 の間でとくに著しく、12, 13 の間でもなおかなり残っているが、実験 14 が既述のように信頼しうる値でないことを考慮すれば、13 以降の分についてはほとんどみられない。換言すれば、実験 13 に使用したペーストの成分組成は、それまでのくりかえし実験でかなり安定化していて流動性がほとんど失われているとすることができよう。

(2) 酸性油と中性油の生成率



- (1) 無水無灰未反応物質
- (2) エーテル可溶部
- (3) b. p. 280°C 以下油分
- (4) b. p. 280°C 以上油分
- (5) 酸性油
- (6) 中性油

第 46 図 無灰ペーストに対する各成分の生成率

第 33 表 酸性油中の monophenol 類の含有率（％）

実 験 番 号	11	12	13	14	15
鉛塩をあたえない酸性油 ٪ (monophenol 類)	95.4	86.1	85.5	65.2	79.2

第 34 表 ガスクロマトグラフによる monophenol 類
組成と各成分相対含有率

種 類	実 験 15 (回 分 式) ٪	運 転 13 (流 通 系) ٪
guaiacol	trace	1.9
phenol	6.5	4.1
o-cresol	3.9	4.4
m-, p-cresol	16.7	12.9
o-ethyl phenol } 2, 4-xlenol }	5.4	6.3
propyl guaiacol	1.0	0.9
m-, p-ethyl phenol	8.9	8.0
p-propyl phenol	3.3	5.6
3, 4-xlenol	3.2	3.2
合 計	48.9	47.3

第 31 表でしめしたように、それぞれの実験でえられる b. p. 280°C 以下の留出油の量は 6~7 g で少なく、常法で酸性油、中性油を分割する際の誤差はかなり大きいものと思われる。しかし第 46 図にしめしたように、この 2 者も実験 13 と 15 の間に大きな差はみとめられない。また、分割した酸性油 1 g について、前節でのべた方法にしたがい、酢酸鉛沈殿法で catechol 類を分離した残油の量を測定した結果は第 33 表にしめすようであった。この部分は主として monophenol 類からなっていて、とくに実験 15 の monophenol 類についてのガスクロマトグラフによる分析の結果は、第 34 表にしめすとおりである。対照のためにしめした流通系運転最終回の 13 の monophenol 類の組成とよく近似している。

3. 回分式実験からみた流通系最終回運転 13 の結果

先述したように回分式と流通系とは反応条件が異なるが、ここにしめした回分式の結果から推定すれば、第 3 節にのべた運転 13 の段階で初回につかった松根油の影響はかなり希薄になっており、さらにそのあと運転 14, 15 と回を重ねて行なったとしても、その間に大きな差異が現われる可能性は少なく、もし差異があってもそれはかなり小さなもののものである。また、あと何回のくりかえし運転で松根油に由来する影響が完全に消滅するかは残された問題であるが、現段階では運転 13 以降、あまり回数を重ねなくともよいとすることができる。その意味は、再生重質油をペースト油につかう運転の終局の結果は、運転 13 のそれと大きく異なることはないであろうということで、正しくは実際に運転を実施して結論をうるのが望ましいのはもちろんである。

第 III 章 加水分解リグニンの水素化分解

われわれは第 2 章で、SP 沈殿リグニンをつかっての流通系装置による連続水素化分解の結果を検討し

た。ひきつづき本章では、加水分解リグニンを原料とした場合の運転について取り扱うことにする。

この研究は SP 沈殿リグニンをつかう運転よりまえに実施したもので、装置をつかう一連の研究のなかでは初期に属し、運転の回数もそれほど多くなく、形をととのえるまでに至っていない。したがって、えられた記録を簡単にとりまとめ、後日必要な場合の資料に供しうればさいわいと考える。

われわれがこの流通系装置の設置をはじめたころは、木材化学工業の新しい分野をになうものとして、木材加水分解の企業が軌道にのり、その 1 つとして北海道に結晶ブドウ糖をはじめ糖の誘導体を主要な最終製品とする工場が設立され、操業を開始していた。しかし、この工業は木材成分のセルロース、ヘミセルロースを対象とし、これを強酸で分解し利用するものであって、材の 25% 前後をしめるリグニンは全く生産の対象とはならず、未利用のまま廃棄される性質のものであった。したがって、新しい企業を健全に育成する必要条件の 1 つとして、廃棄リグニンの利用技術の開発が強い要望となってきた。

この水素化分解の研究が林業試験場で開始されるようになったのも、そのような社会的要請があったことは否定できず、したがって、試験開始の段階では原料に加水分解リグニンを使用することになっており、装置の設計はそれに適するよう配慮された。

なおこの加水分解工場は完全操業に至る前、まさしく試験場で研究が初期運転の段階にはいったときに、種々の理由から操業中止になり、われわれの試験も大きな影響をうけるにいたった。すなわち、加水分解工場で廃棄されるリグニンを原料とする、水添分解の企業化基礎データーをうるという直接の目標を失うこととなり、それを理由に加水分解リグニンを水素化分解する試験を中止することが大局的立場から決定されるに至った。そうしてその肩代わりに、いまだに抜本的利用技術のないままになっている SP 廃液中のリグニンの利用法を開発する研究として、既存の装置をつかつての連続水素化分解試験が要請された。したがって、実際に加水分解リグニンを使用する運転は短期間にとどまっており、はじめの計画に対してわずか数分の 1 をおこないえたにすぎず、有意な結論を引き出すまでにはとうていいたっていない。

すなわちこの運転でえられた水素化分解の結果よりも、その収穫はむしろ実際に装置を運転した体験からえられる技術の修得であったとすることができる。その後ひきつづきおこなった SP リグニンの水添分解の実施に、きわめて重要な役割りを果たす結果となり、その意味からもわれわれは加水分解リグニンの水素化分解を、一連の仕事のなかに加えるべきものと考え、とくに章をもうけて記載しておくこととした。

第 1 節 加水分解リグニンを原料とする連続水素化分解

加水分解リグニンを流通系装置をつかつて連続水素化分解し、低沸点フェノール類をうる試験は、今までになされた例を見ない。しかしわれわれは、先にオートクレーブを使用する回分式方法で水添実験をおこなっていた²³⁾。すなわち、その基礎研究の段階では溶媒にシクロヘキサノールをもちい、触媒にコバルト—モリブデン—珪藻土あるいはニッケルカーボニルを使用して、反応に影響する要因の効果を直交配列表を適用してしらべ、水素化分解の条件を検討した。なおその際、生成するフェノール類として、phenol, guaiacol, o-, m-, p-cresol, 3,4-xyleneol, m-, p-ethylphenol, propylcatechol, ethylcatechol, methylcatechol, catechol などが PPC によって検出された。

1. はじめて流通系装置をつかう場合の問題点

第 I 章で述べた流通系装置をつかつてはじめて運転をおこなう際に、回分式実験の結果が参考になる場合は少なかった。わずかに反応温度、使用しうる触媒の種類とその量などが参考になる程度で、その他の

反応条件，たとえば水素圧，水素送り量，ペースト送り量などは，条件設定にあたって未知の要素であり，運転に必要な技術に関するもので参考とすべきものもいっさいない状態であった。さらに装置の機構，性能に関するもので，たとえば設置したペーストポンプで，はたして長時間定量的にペーストを高圧部の装置内に圧送できるかどうか，反応筒に圧送したリグニンペースト，水素，触媒のかきまぜが予想どおり効率よくおこなわれるかどうか，ペーストや生成物が反応筒内でコークス化することが起こりはしないか，配管部にリグニンその他の固型物質が沈降し閉塞を起こすことがないか，またそのようなときに予定どおり措置して事故を防止しうるかどうか，さらに各要員間の連携動作が訓練どおりおこなわれるかどうかなど，枚挙にいとまない数々の未知要素があった。しかも，これらのうち1つでも満足におこなわれなければ，きわめて危険な事態の発生も考えられた。

そのためわれわれは，最初リグニンペースト，水素を使用する代わりに，まず水—空気，水—窒素，モビール油—窒素，松根油—窒素，松根油—水素の順で何回もモデル運転をおこない，その間実際に予想されるよりも過酷な条件をえらんで検討し，あるいは装置改善などをおこなった。このようなことで，装置の安全を確認するとともに，各種の緊急事態の想定下で対処訓練などもおこない，運転技術の習得とともに装置の特性にも修熟するよう心がけた。

しかし不明のまま残される諸点は，実際の運転によって体得し，その場で究明するよりほかに方法がなかった。

2. リグニンペースト

SP 沈殿リグニンの水素化分解ですでに記述したように，大きな差圧のある装置内にリグニンをどのようにして連続的にしかも長時間圧送するかは，まず第1に解決しなければならない問題である。第1章でのべたようにわれわれの装置はリグニン圧送のために，燃料技術試験所で開発した石炭粉末ペースト用圧送ポンプの改良型をそなえており，したがって，そのポンプの性態に適合する性質のリグニンペーストがえられるかどうかが重大な関心事であった。技術的にみてここに使用するペーストが備えるべき条件として，少なくとも次の6点が要求された。すなわち，(1) 加水分解リグニン粒子が微細（100 メッシュ以下）であること，(2) 硬い随伴物がなく，とくに無機物質の含量が少ないこと，(3) ペースト油中に分散したリグニンが凝集沈殿せず安定な高濃度サスペンションの状態を保つこと，(4) ペースト粘度が 80°C で 10 ポイズ以下であること，(5) ペースト油の蒸気圧が高いこと，(6) ペースト油の反応生成物に対する溶解性がよいこと，である。既述の基礎実験のときに使用したシクロヘキサノールは，(3)，(4)，(5) の条件に欠けていて不適当であり，代わるものとしてわれわれは松根油高沸点部，クレオソート油，重油などを考えた。なかでも松根油を少量使用して調製したリグニンペーストの性状は良好で，上の必要条件をすべて具備するものと考えられ，初回の運転にはリグニン—松根油ペーストを使用することに踏み切った。

(1) リグニンペーストの調製

試料リグリンは日本木材化学工業 K. K. から供与されたもので，針葉樹リグニンである。濃硫酸法で加水分解した残査リグニンを水槽中に貯え，上澄液を傾斜する方法で十分洗浄し硫酸をのぞいた。吸引濾過

第 35 表 原料加水分解リグニンの元素分析値

C	H	OCH ₃	S
58.23	5.24	10.57	0.41

後乾し、さらに 80°C で熱風乾燥し、ボールミルで摩砕後篩で 100 メッシュ以下の部分を集めた。その分析値は第 35 表のとおりである。

また松根油は第 II 章で述べたものと全く同じものを使用した。

後述する方法でリグニンまたは ペースト油に 触媒を 分散添着後、両者を適比（リグニン：ペースト油 3:7）に混合してペースト脱泡槽に入れ、既述の方法でペーストを調製した。

(2) 触媒の添着

(a) 硝酸ニッケルを使用する場合

炭酸アンモン 0.704 kg を水 11 kg に溶解した溶液にリグニン 3 kg（水分 10%）を加えて混合し、これに硝酸ニッケル $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.2 kg を水 1.32 kg に溶解した溶液を攪拌しながら少量ずつ加える。30～60 分放置し発泡がなくなってから吸引濾過し、減圧にして 80°C で乾燥するか、あるいは 60～65°C で熱風乾燥する。ついでボールミルで摩砕後、リグニン含有量が 30% になるよう必要量のペースト油を加えて混合する。また一方では触媒未添着リグニンをつかって同様にペーストを製造し、所定の触媒含有率になるように、先の触媒添加を終わったペーストとよく混合し、運転の原料とする。

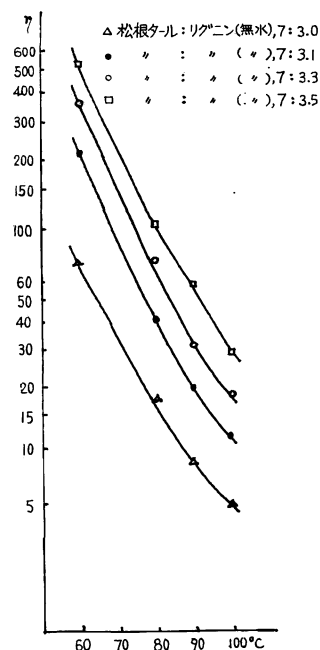
(3) ニッケルカーボニルを使用する場合

ニッケルカーボニル $\text{Ni}(\text{CO})_4$ は b. p. 約 40°C の液体で、有機溶剤類に易溶性であり、また加熱によって分解し金属ニッケルを遊離する。したがってリグニンペーストに必要量を均一にあらかじめ溶解させておけば、反応筒内で熱分解し、その結果ニッケルが均一に分散する。しかし一方ではきわめて微量でも人体に極度に有害であり、その上沸点も低いので、保安上取扱いに注意を要するのが不便である。そのため、ペーストにあらかじめこれを添加することを避け、別に小型ポンプで反応筒に圧送することを考えていたが、加水分解リグニンを使用する運転中にはその取りつけが間に合わなかった。そこでやむをえず、密閉式の分解炉を調製し、その中に松根油とニッケルカーボニルを入れて加熱し、ニッケルを分散した松根油をつくってペースト油に使用する方法をとった。

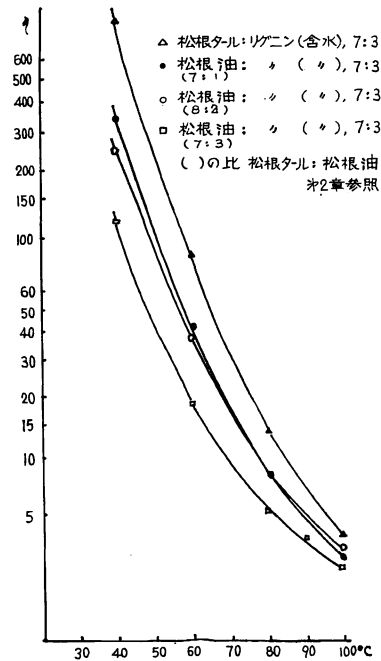
分解炉は材質 SUS 27、円筒両フランジ型オートクレーブで、内径 90 mm、長さ 900 mm の筒型である。加熱は外部から 3 kw の電気炉でおこなった。使用にあたってはオートクレーブを垂直にし、松根油を充填して内部温度 180°C に加熱し、上部から若干吸引して減圧にし、同時に下部の毛細管から一定量のニッケルカーボニルと窒素気流を導入した。このようにしてニッケル量既知のペースト油を製造し、別に製造したリグニンペーストのなかに加えて、所定触媒量を含む適正濃度のリグニンペーストを製造した。

(4) リグニンペーストの粘度

運転を開始する前に、各種濃度のリグニンペーストを調製し、それぞれの粘度と温度との関係を求めた。第 47 図に示めたように、ペースト油に松根タール（b. p. 280°C 以下油分をのぞいた残留油）を用いた場合、リグニン含有量の変化が粘度にあたえる影響は顕著で、含有量のわずかの増加でいちじるしい粘度上昇をとまう。ポンプ適性粘度 10 ポイズ以下であることを考慮すると、100°C 以下でこの範囲にはいる混合比は、リグニン 3、松根タール 7 であることがわかる。なおこの傾向から推定してリグニン含有量がさらに低ければ、粘度は低下するであろうが、装置効率からなるべく高濃度のものが当然要求され、その意味でも装置の能力に合った最高の混合比が 3:7 のあたりであるとなることができよう。しかし、それでも 10 ポイズ以下になるのは温度 88°C 以上が必要であって、ペーストライン、ペーストポンプの加熱装置や運転操作の容易という実用性からみて、もう少し低温で 10 ポイズ以下であることが望ましい。第 47



第47図 ペースト粘度



第48図 ペースト粘度

図は、リグニン量を30%としペースト油の組成を変化した場合の粘度をしめしたものである。松根タールに b. p. 280°C 以上の留出油を 10, 20, 30% 添加すると、粘度は順次低下しいずれも 80°C 以下で 10 ポイズ以下をしめす。しかしペースト中のリグニン分散の安定性の点では、粘度が下がるほど不安定になると考えられる。したがって、これらのデーターを総合して、運転に使用するリグニンペーストの組成は、リグニン:ペースト油 3:7 とし、ペースト油組成に松根タール:松根油 9:1 が適切であると判断した。

3. 流通系装置による運転

(1) 初回の運転条件の設定と結果

既述したように、流通系装置をはじめて運転するにあたって技術の面で参考になるものが少なく、条件設定はきわめて困難な問題であった。しかし、今までの回分式実験結果を検討し、初回運転の反応条件としては、触媒にニッケルを用い、反応温度を 380°C、水素圧 200 kg/cm²、みかけ反応筒内滞留時間 2.5 時間となるようにペーストの送り量を調節すれば、他の運転技術面で問題がなければ支障なく分解がおこなわれるものと推定した。これによって一応運転を実施し、以降はその結果をみてあらためて考える方法をとった。

第36表に、前後4回にわたる加水分解リグニンを使用した運転の条件の例をあげた。そのうち運転1は初回のものである。

また第37表にそれぞれの運転結果をしめした。運転1では予想どおりリグニンの分解が十分におこなわれ、はじめ懸念した生成油中に残存する未反応リグニンがほとんどなく、反応率は 99.6% にものぼった。また反応生成物の松根油に対する溶解性は良好で、これが分離して装置内に沈着するようなことがなく、高压受器から常圧受器への生成油抜き出しに困難をとまったり、定量的に抜油できないような現象もな

第36表 運 転 条 件

運 転 番 号	1	2	3	4
触 媒 (対リグニン %)	NiCO ₃ (2.6)	NiCO ₃ (2.0)	NiCO ₃ (2.0)	Ni(CO) ₄ (2.0)
反 応 圧	200	160	80	80
第1反応筒上部温度 °C	385	385	383	383
〃 中 〃 〃	380	380	377	380
〃 下 〃 〃	370	370	370	370
第2反応筒上部温度 〃	380	400	400	380
〃 中 〃 〃	380	400	400	380
〃 下 〃 〃	370	390	390	373
ペーストライン温度 〃	60	80	75	90
水素予熱器内部温度 〃	390	400	400	390
水素予熱器出口ガス温度 〃	165	180	180	165
高温分離器内部温度 〃	105	100	120	85
〃 受器 〃 〃	45	55	55	30
ペースト計量槽内部温度 〃	78-83	88- 97	90-95	90-95
温 油 槽 内 部 温 度 〃	77-83	95-104	91-95	90-95
ペ ー ス ト 圧 送 量 kg/hr	2.160	2.380	2.476	2.092
水 素 ガ ス 圧 送 量 N m ³ /hr	3.120	4.682	4.712	2.998
ガ ス ペ ー ス ト 比 m ³ /hr	1.44	1.97	1.90	1.43
ガ ス 空 筒 速 度 N cm/sec	0.15	0.29	0.58	0.37
見掛け反応筒内滞留時間 hr	2.38	2.11	2.03	2.31
整 定 運 転 時 間 hr	6.5	6.0	6.5	8.5
ペ ー ス ト 組 成				
灰 分 + 触 媒 %	1.53	1.30	1.23	1.38
リ グ ニ ン %	27.32	30.50	28.90	29.14
松 根 油 %	21.03	6.73	6.99	6.28
松 根 タ ー ル %	49.32	60.54	62.88	63.16

第37表 運 転 結 果

運 転 番 号	1	2	3	4
生 成 油 収 量 kg/hr	2.020	2.170	2.340	1.960
灰 分 + 触 媒 %	1.20	1.12	1.05	1.26
未 反 応 リ グ ニ ン %	0.11	0.16	0.45	0.36
生 成 水	7.59*			
b.p. 280°C 以下油分 %	14.61	23.63	18.85	27.92
b.p. 280°C 以下酸性油 %	4.25	5.27	4.22	5.13
反 応 率	99.6	99.5	98.5	98.8
生 成 ガ ス 量 kg/hr	0.1005	0.1585	0.1286	0.09611
炭 化 水 素 l g/hr	0.0291	0.043	0.0336	0.0187
吸 収 水 素 量 l g/hr	0.0648	0.0798	0.0435	0.0554

* 生成油の蒸留によって留出した量から求めた。

かった。ただ運転操作上問題となった点は、ペーストギヤーポンプの軸受部にリグニンが浸透して過熱し、運転開始後3時間で回転が停止しペーストの強制循環が不能になったことである。しかしペーストが予期以上に安定であったので、ペーストポンプの吸引による移動量のみでペーストパイプ中のリグニン沈降をふせぎえたのは幸いであった。なお運転終了後の装置開放点検でも、反応筒内のコークス化、灰分沈着、配管湾曲部に未反応残渣の沈積など今後問題になる箇所は発見されなかった。

他方収支のうえでも、ペースト送り量 2.16 kg/hr、水素送り量 0.280 kg/hr の原系に対して、生成油 2.02 kg/hr、生成ガス量 0.1005 kg/hr の生成系をあたえ、油洗浄器に洗浄油を充てんしなかった点を考慮すれば損失は少なく、この種の装置をつかって運転した初回の結果として満足しうるものであった。なお生成油中の酸性油は 4.25% であったが、その中にはペースト油につかった松根油に由来するものも含まれており、この段階でリグニンに対する生成率を推定することはできない。

以上の結果から、加水分解リグニンを原料とし流通系の本装置をつかって水素化分解する場合の条件として、触媒にニッケルをつかい、380°C、水素圧 200 kg/cm²、水素送り量 3 m³/hr 強、ペースト送り量 2 kg/hr 強で支障ないことがあきらかとなった。

(2) 2 回目以降の運転の条件と結果

そこでさらに運転を技術的に容易にする意味で、上の条件のうち反応圧を 160 kg/cm² に低下し、また装置効率を考慮してペースト送り量を 2.38 kg/hr に増加し、その際水素添加が不十分になって未反応リグニン量が増加するのを防ぐ目的で、第2反応筒のみを 20°C 上昇し 400°C に設定、また水素送り量を 1.5 倍にして運転したのが第 36 表、第 37 表の運転 2 である。その場合も運転は順調におこなわれ、問題は提起されなかった。反応率も運転 1 とかわらず 99% をしめし、また酸性油の量は少し増加した様子がみえる。

したがって反応圧をこの程度低下しても、この条件であればリグニンの分解は十分おこなわれ、運転に支障ないことが明らかになった。

そこでさらに圧を半分に減らし、80 kg/cm² とし、ペースト送り量、水素送り量などはあまり変化しないような条件で運転をこころみた。すなわち運転 3 がそれで、運転は順調におこなわれ、反応率は 98% をしめし、物質収支の点でもほぼ満足できるものであった。

以上 3 回の運転から、反応圧は当初の予想よりはるかに低圧でよく、80 kg/cm² のように低い場合でも水素化分解は十分進行し、運転が可能であることがあきらかとなり、技術上および保安上にもきわめて大きな収穫をうることができた。

運転 4 は、いままでのものとはことなり、触媒にニッケルカーボニルを用い、これを既述の方法によってあらかじめ松根油に分散添着する方法でつくったペーストを原料としている。第 36 表にしめすように、反応条件として水素圧は運転 3 と同じ 80 kg/cm² であり、しかも第 2 反応筒温度はそれより 20°C 低い 380°C を採用した。運転の結果は第 37 表でもわかるように反応率 98.8%、酸性油 5.13% であって、今までのものにそん色がない。すなわちこの運転で、反応圧 80 kg/cm² の場合、反応温度を 380°C にしてもさしつかえないことがわかり、いちだんと装置の取り扱いが容易になったわけである。

以上 4 回にわたる運転で、われわれは運転技術になれるとともに、今後の運転に対する条件として、反応圧 80 kg/cm²、反応筒温度 380°C、ペースト送り量 2 kg/hr 強、水素送り量 3 m³/hr を設定し、これを基準と定めることとした。すなわち、これによって今後種々の運転を実施し、大規模運転を想定した再生重質油をペースト油に循環使用する運転法の検討、酸性油を目的とする最適運転条件の検索などをおこな

う見とおしをうることができた。

しかしわれわれの運転がこの段階に到達した時期に、冒頭に述べたような別の理由から加水分解リグニンを原料とする水素化分解の研究を継続しなくなり、中止のやむなきに至ったのは残念である。

第IV章 連続水素化分解に関する基礎研究

今までの3章に、SP沈殿リグニンと加水分解リグニンの流通系装置による連続水素化分解の運転について記述した。それは将来工業リグニンを量的に水素化分解する問題が提起されるとき、それに必要な資料を提供する目的をもって、なかでも装置の検討とその運転技術の確立に主目的をおいたものであった。したがって、その内容は実験室内の実験とはおもむきをまったく異にしている、運転に必要な作業に連日忙殺される結果となり、並行して実施する必要があった基礎的研究ですらも、しばしば寸断のやむなき状態であった。

それでもその間、内容の異なった3種類の基礎研究で若干の知見をうることができたのはさいわいであった。それらは、連続運転を実施するのに重要な指針をあてえ、またその結果の検討とも切りはなすことのできない関係にあるので、この章に一括して報告することとした。

第1節 鉄カーボニルを触媒とするリグニンスルホン酸の水素化分解における各要因の検討*

第II章でのべたように、リグニンスルホン酸を原料とする流通系の水素化分解では、松根油を組み合わせ、ペーストを製造する段階で、そのペーストが適切な高濃度サスペンションの状態を保持できず、ペーストポンプによる圧送ができないうえにその運転を断念せざるをえなかった。

しかしそのころ、なんとかしてこの運転を実行に移すべくいろいろの努力が払われており、そのなかの1つに、リグニンスルホン酸を使用する場合の運転条件をうる目的の基礎研究がおこなわれていた。すなわちこれは、われわれがもしリグニンスルホン酸をつかって運転することができれば、その基礎データとしてきわめて重要な役割をはたすべき性質のものであった。

その意味から、この基礎研究がさしそめた目的に沿うことができなかったのであるが、いままでにリグニンスルホン酸の水素化分解に関して、少なくともこのような取扱いをした報告はなく、全く新しい研究結果であるので報告することとした。

上述のように、この研究はスルホン酸連続水添の予備的条件を検討するためのものであるから、その目標は、留出フェノール類 (b. p. 280°C 以下) の収量に関する最適条件の選定、および連続装置運転の支障となる残査量を低減するための条件の検討にあった。

この場合原料リグニンに硫黄が多量に含まれるから、ニッケル系触媒は適当でなく、硫黄に対して抵抗性のある鉄系のものが好ましい。そして触媒の分散性、活性などを考慮すれば、鉄カーボニルがいちばん妥当であると考えられる。この場合触媒の作用形態は硫化鉄と考えられるので、むしろ硫黄添加の効果も考え、3元配置による実験計画にしたがって研究をおこなった。

* 第9回リグニン化学討論会で発表 (1964), 木材学会誌に投稿中。

1. 実験方法

(1) 装置および実験方法

装置は内容積 330 ml のふりまぜ式オートクレーブを使用。リグニン試料は風乾物 19.3 g (リグニンスルホン酸として 15 g), 溶媒として第 II, III 章でのべた流通系連続運転のペースト油と同じ松根油 42 g をとった。これは連続装置における使用条件と同様である。その他の条件は後記のとおりである。

(2) 試料

東北パルプ K. K. 提供の秋田工場における回収リグニンスルホン酸で、原木はブナ材を主体とする L 材である。大略の分析値はつぎのとおりである。

水分	7.0%
灰分	4.9%
還元性物質	1.4%
リグノスルホン酸	約 83 %
スルホン基あたりのリグニン分子量	390

(3) 触媒

第 II 章でのべた方法にしたがって鉄カーボニル $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を製造し、これを (5) にのべる条件で使用した。

(4) 反応生成油の分析

第 I 章にのべた生成油分析法にしたがった。

(5) 3 元配置法による実験計画

従来の水素化分解の知見により³⁹⁾, 380°C が適当と判断しているので、反応温度は 380°C に固定した。また水素初圧はあまり大きな影響を与えないので 80 kg/cm^2 とした。したがって、要因としては反応時間、触媒量、添加硫黄量の 3 つをとり、各水準をつぎのごとくえらび実験をおこなった。

実験条件

反応時間 A: A_1 40 分, A_2 80 分, A_3 120 分

触媒量 B: B_1 1.5% Fe, B_2 3.0% Fe

硫黄量 C: C_1 0%, C_2 2.5%, C_3 5%

(触媒量, 硫黄量は対リグニンスルホン酸パーセント)

2. 実験結果

実験結果については第 38 表のとおりである。まずフェノール類, 残査量のそれぞれについて解析をする。

(1) フェノール類

えられたフェノール類収量について第 39 表のごとく整理し, 3 元配置法によりデータの解析をする。

第 39 表の各データから 12 をひき, 10 倍して補助表をつくり, 定法により修正項, 各変動を求めて第 40 表の分散分析表をえた。

この表により V_E で検定すると, BXC の場合 F_0 の値は 1 以下となるから, これを誤差項にプールして再検定したものが F_0' である。その結果, 反応時間 (A), 触媒量 (B), および硫黄量と反応時間の交互作用 ($C \times A$) は, とともに 1% 有意水準で有意差がみとめられた。そこで次のごとく種々の推定をおこなった。

第38表 触媒に鉄カーボニルを使用した場合のリグニンスルホン酸の水添結果

実験番号	反応条件	ペースト中の エーテル可溶部 %	エーテル可溶部 の留出部 %	リグニンに 対するフェ ノール類 % <b.p. 280°C	生成物に 対する全残査 %	リグニンに 対する残査 %
1	A ₁ B ₁ C ₂	66.6	26.8	12.6	9.2	20.3
2	A ₁ B ₂ C ₃	70.5	14.6	13.5	6.5	11.7
3	A ₃ B ₁ C ₂	63.8	16.8	9.3	9.6	20.5
4	A ₂ B ₂ C ₃	61.0	28.7	15.4	8.4	15.8
5	A ₃ B ₂ C ₁	68.6	17.8	13.9	7.6	14.5
6	A ₂ B ₂ C ₂	67.7	16.9	12.2	8.8	18.1
7	A ₁ B ₁ C ₃	70.5	12.0	10.4	8.5	19.6
8	A ₂ B ₂ C ₁	64.4	35.2	17.0	12.5	23.3
9	A ₁ B ₂ C ₁	71.8	11.3	9.0	8.5	18.9
10	A ₃ B ₁ C ₃	67.3	16.8	11.3	8.3	17.7
11	A ₃ B ₁ C ₁	65.7	25.7	12.2	9.2	23.5
12	A ₂ B ₁ C ₁	67.2	24.2	13.8	10.4	24.7
13	A ₁ B ₂ C ₂	72.0	20.6	14.0	6.4	11.7
14	A ₃ B ₂ C ₂	71.3	15.8	10.3	5.7	9.0
15	A ₂ B ₁ C ₃	70.1	16.7	12.3	7.6	16.3
16	A ₁ B ₁ C ₁	69.6	11.5	7.9	11.1	28.3
17	A ₂ B ₁ C ₂	69.6	16.0	11.0	9.4	22.2
18	A ₃ B ₂ C ₃	68.9	15.4	10.3	6.3	10.5

第39表 フェノール類の収量

	A ₁		A ₂		A ₃	
	B ₁	B ₂	B ₁	B ₂	B ₁	B ₂
C ₁	7.9	9.0	13.8	17.0	12.2	13.9
C ₂	12.6	14.0	11.0	12.2	9.3	10.3
C ₃	10.4	13.5	12.3	15.4	11.3	10.3

第40表 フェノール類の分散分析表

	S	ϕ	V	V'	F ₀ '
A	2288	2	1144		15.6**
B	1217	1	1217		16.6**
C	190	2	95		1.3
A×B	291	2	146		2.0
B×C	49	2	25	V _E '=73.3	—
C×A	4885	4	1221	$\phi_{E'}=6$	16.7**
E(A×B×C)	391	4	98		.

$$F_{6(0.01)}^2=10.92, F_{6(0.05)}^2=5.14, F_{6(0.01)}^1=13.74, F_{6(0.01)}^4=9.15$$

i) データの推定値

各条件の組合せの母平均の推定は A, B, C×A が有意であるから、次式によって求められる。

$$\begin{aligned}\hat{\mu}_{ijk} &= \widehat{\mu + a_i + b_j + (ca)_{ki}} = \widehat{\mu + b_j} - \widehat{\mu + c_k} + \widehat{\mu + c_k + a_i + (ca)_{ki}} \\ &= a + \left\{ \frac{1}{ln} Y_{.j.} - \frac{1}{lm} Y_{..k} + \frac{1}{m} Y_{i.k} \right\} \frac{1}{h}\end{aligned}$$

a : 数値交換の値 (12), h : 数値交換のファクター (10), l, m, n : A, B, C の各水準数 (3, 2, 3)。

μ : 母平均。

a : 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, $(ca)_{ki}$: C, A の交互作用の $C_k A_i$ 水準の効果, $Y_{.j.}$: B_j のデータと, $Y_{..k}$: C_k のデータと, $Y_{i.k}$: $A_i C_k$ の組合せのデータと。

上式により主要なデータの推定値を求めると,

$$\hat{\mu}_{221}=15.9, \hat{\mu}_{223}=14.6, \hat{\mu}_{122}=14.6, \hat{\mu}_{322}=11.1, \hat{\mu}_{323}=11.5$$

となる。推定の精度は次のごとくなる。

$$\beta_{ijk} = t(\phi'_E, \alpha) \frac{1}{\sqrt{NR}} \sqrt{\frac{V_{E'}}{h^2}}, \quad NR = \frac{\text{実験総数}}{\text{無視しない要因の自由度}+1}$$

95% の信頼限界においては $\beta_{ijk}=1.7$ がえられる。

ii) 触媒量 B についての各水準の母平均の推定

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

により $\hat{\mu}_{.1.}=11.2, \hat{\mu}_{.2.}=12.8$

推定の精度

$$\beta_{.j.} = t(\phi'_E, \alpha) \sqrt{\frac{V'_E}{ln}} \cdot \frac{1}{h}$$

により 95% 信頼度において

$$\beta_{.j.} = 0.7$$

をうる。

これを第 49—(1) に図示した。

iii) 反応時間 A と硫黄量 C の組合せ条件の推定値

C と A の間に交互作用が検出されているので、この組合せの効果として考える必要がある。この推定値は次式によってえられる。

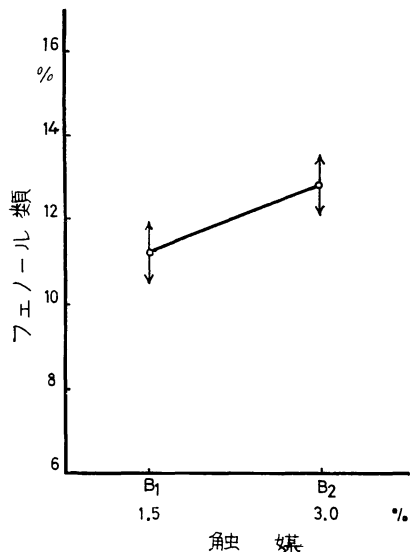
$$\hat{\mu}_{i.k} = \bar{x}_{i.k} = a + \frac{Y_{i.k}}{m} \cdot \frac{1}{h}$$

すなわち

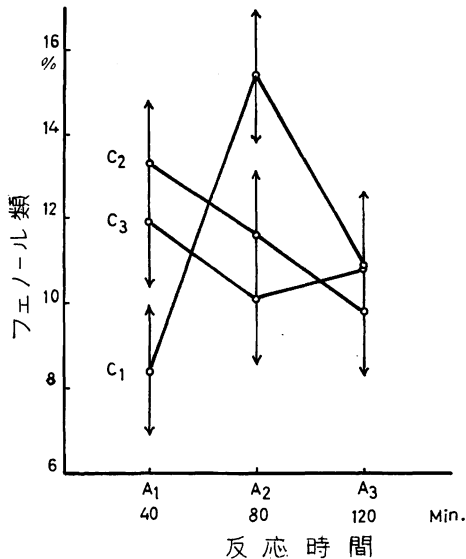
$$\hat{\mu}_{1.1}=8.4, \hat{\mu}_{1.2}=13.3, \hat{\mu}_{1.3}=11.9, \hat{\mu}_{2.1}=15.4, \hat{\mu}_{2.2}=11.6, \hat{\mu}_{2.3}=10.1,$$

$$\hat{\mu}_{3.1}=10.9, \hat{\mu}_{3.2}=9.8, \hat{\mu}_{3.3}=10.8$$

推定の精度



(1) フェノール類収量に対する触媒量の影響



(2) フェノール類収量に対する反応時間と硫黄添加量の影響

第49図 フェノール収量に対する要因の影響

$$\beta_{i \cdot k} = t(\phi'_{E}, \alpha) \sqrt{\frac{V'E}{m}} \cdot \frac{1}{h}$$

より95%信頼度において $\beta_{i \cdot k} = 1.5$ をうる。これを第49図-(2)に示した。

以上の解析の結果、反応時間および触媒量が大きく有意となったことは当然で、触媒量が1.5%より3.0%の方がよく、反応時間は40~80分がフェノール類収量には適当である。添加硫黄量はそれ自体では効果をめさないが、反応時間との組合せによって、いちじるしく効果が異なってくる。すなわち硫黄を加えない場合は、反応時間80分が好結果をあたえ、むしろ加えた場合よりもすぐれている。しかし、硫黄を添加すると40分で収量最大となる効果がある。すなわち、硫黄添加の効果は、この実験範囲内では、反応時間を短縮するものと考えられる。

最高収量は、 $15.9 \pm 1.7\%$ (対リグニンスルホン酸) であり、このときの反応条件は硫黄無添加、温度 380°C 、時間80分、触媒量3.0%である。推定の精度が、あまりよくないのは正確なフェノール類定量法を欠いているためである。また操作上の損失も多いので、この場合、収量の絶対値としてより相対値として意味があると考えるべきであろう。また、条件の決定は最高収量のみで単純にきめるわけにはいかないのであって、未反応残査量を検討する必要があるのはいうまでもない。

(2) 未反応残査

フェノール類収量の場合と同様に下表のデータを解析する。

第41表のデータから18.1をひき、10倍して数値変換を行ない、修正項、各変動を求めて第42表の分散分析表をうる。

$A \times B \times C$ を誤差項として F 検定をすると、反応時間 (A)、触媒量 (B)、硫黄量 (C) および反応時間と触媒量の交互作用 ($A \times B$) が1%有意水準で有意となり、とくに B と C は高度に有意である。

第41表 未反応残査量

	A ₁		A ₂		A ₃	
	B ₁	B ₂	B ₁	B ₂	B ₁	B ₂
C ₁	28.3	18.9	24.7	23.3	23.5	14.5
C ₂	20.3	11.7	22.2	18.1	20.5	9.0
C ₃	19.6	11.7	16.3	15.8	17.7	10.5

第42表 残査の分散分析表

	S	φ	V	F ₀
A	5150	2	2575	40.2**
B	19734	1	19734	308.3**
C	15669	2	7835	122.4**
A×B	4835	2	2418	37.8**
B×C	617	2	309	4.8
C×A	1559	4	390	6.1
E (A×B×C)	256	4	64	—

$$F_{4(0.01)}^1 = 21.20, F_{4(0.01)}^2 = 18.00, F_{4(0.05)}^2 = 6.94, F_{4(0.05)}^4 = 6.39$$

i) データの推定値

A, B, C, A×B が有意であるから, 各データの母平均の推定は次式で与えられる。

$$\hat{\mu}_{ijk} = \widehat{\mu + a_i + b_j + c_k + (ab)_{ij}} = \widehat{\mu + c_k} + \widehat{\mu + a_i + b_j + (ab)_{ij}} - \hat{\mu}$$

$$= a + \left\{ \frac{1}{lm} Y_{..k} + \frac{1}{n} Y_{ij.} - \frac{T}{lmn} \right\} \frac{1}{h}$$

T: データ総和

上式から

$$\hat{\mu}_{323} = 8.4, \hat{\mu}_{322} = 10.1, \hat{\mu}_{122} = 12.9, \hat{\mu}_{223} = 16.2, \hat{\mu}_{221} = 23.1$$

をうる。

推定の精度 $\beta_{ijk} = 2.0$

ii) 添加硫黄量 C についての各水準の母平均の推定

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

上式より, $\hat{\mu}_{..1} = 22.2\%$, $\hat{\mu}_{..2} = 17.0\%$, $\hat{\mu}_{..3} = 15.3\%$ 推定の精度 (95% 信頼度) $\beta_{..k} = 0.9\%$

iii) 反応時間 (A) と触媒量 (B) の組合せ条件の推定値

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

上式より

$$\hat{\mu}_{11.} = 22.7, \hat{\mu}_{12.} = 14.1, \hat{\mu}_{21.} = 21.1, \hat{\mu}_{22.} = 19.1, \hat{\mu}_{31.} = 20.6, \hat{\mu}_{32.} = 11.3$$

推定の精度 (95% 信頼度)

$$\beta_{ij.} = 1.3$$

これらの結果をグラフ化して第 50 図—(1), (2) をうる。

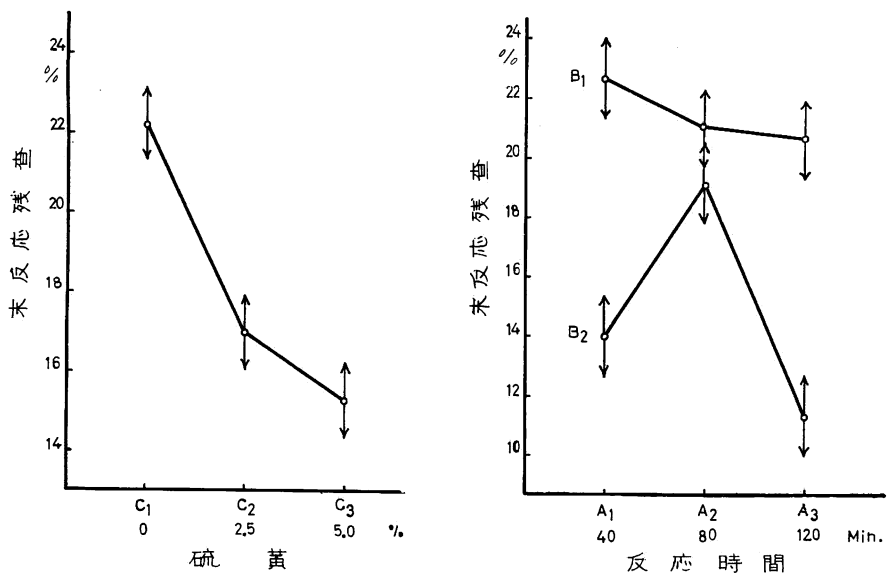
以上の結果は、フェノール類収量の場合と違って、添加硫黄が未反応残査を低下させるのに大きな効果を有していることは第 50 図 (1) で明らかである。しかし、使用添加量の範囲内では大きな差がみられず、少量で十分なことが知られる。第 50 図 (2) で明らかなように触媒量 3% 添加の場合、80 分の反応時間で、残査量が異状に増加しているが、この理由は、説明困難である。一方、触媒量が多い方が残査を少なくしていること、反応時間が長いほど少ないことは自然な結果である。とくに触媒量が少ない場合、組合せ効果よりも時間的な因子がきいてくることは十分肯定される。

3. 考 察

この実験の目的は、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 触媒によって、リグニンスルホン酸からどのような条件下において低沸点フェノール類収量が増加するか、また連続水素化分解装置の運転上の見地から未反応残査あるいは全固形分をどの程度低減できるか、その 2 つの立場から条件を決定することである。

残査量のみを考えると $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3$ の組合せによる $8.4 \pm 2.0\%$ 、 $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_2$ の $10.1 \pm 2.0\%$ が好ましいが、この組合せの条件では、フェノール類の収量は、決してよくないし（それぞれ $11.5 \pm 1.7\%$ 、 $11.1 \pm 1.7\%$ ）、反応条件としてもとくに有利でない。一方、フェノール類収量のみを考えると $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_1$ の $15.9 \pm 1.7\%$ 、 $\text{A}_1\text{B}_2\text{C}_2$ の $14.6 \pm 1.7\%$ および $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_3$ の $14.6 \pm 1.7\%$ が最も多い。しかし、残査量では $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_1$ が $23.1 \pm 2.0\%$ できわめて多く、 $\text{A}_1\text{B}_2\text{C}_2$ が $12.9 \pm 2.0\%$ 、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_3$ が $16.2 \pm 2.0\%$ である。したがって、この場合、 $\text{A}_1\text{B}_2\text{C}_2$ の組合せ、すなわち、反応温度 380°C 、反応時間 40 分、触媒量 3%、硫黄添加量 2.5% の条件をとるのが妥当と考えられる。

連続装置の運転において、未反応残査を含む固形分の量が多くなると、反応物の取出し時において高圧バルブの損耗および高圧管内の閉塞等の障害を起こす。従来経験では反応物中の固形分が 10% 以上に達



(1) 未反応残査に対する添加硫黄量の影響

(2) 未反応残査に対する反応時間と触媒の影響

第 50 図 未反応残査量に対する要因の影響

すると、この種の障害を起こす機会が多くなるといわれている。

$A_1B_2C_2$ の条件では、全固形分の反応物に対する割合は 6.4% であるが、実際の連続装置による場合は、反応混合物が原料ペーストの約 90% であり、換算すると 5.4% 程度となるから、全く障害とはならぬであろう。

一方、 $A_2B_2C_1$ の場合の推定では、約 10% の固形残渣となる。したがって、この場合フェノール類収量は最もよいが、残渣量の点で連続装置の運転には不適当である。

以上の結果から、この一連の実験においては、 $A_1B_2C_2$ の条件を採用するのが妥当であると判断した。

付 記

その後、連続水素化のためのペースト製造の際、リグニンスルホン酸は、そのままでは一部固化が起こり、原料として不適当であることを知った。そこで加熱処理後、沈殿せしめたものを使用することになったが、水素化反応に限っては、ここでえられた結論には、変更ないものと考えている。

第 2 節 触媒に還元鉄、鉄カーボニル、また別種のものとしてコバルト、ニッケル カーボニルを使用した場合の SP 沈殿リグニンの回分式水素化分解の結果

リグニンを触媒の存在下に水素化分解する場合、原料リグニンの性質と、目的とする取得物質によって適切な触媒を選択する必要がある。

とくに今回の水添で使用したリグニンの 1 つは、SP 廃液から製造した沈殿リグニンで、かなりの硫黄をふくみ、この種の反応で一般に使用する触媒類の多くはよい結果をあたえないことがある。またわれわれの場合、リグニンを構成単位まで分解して収率よくフェノール類を取得するのが目的であるから、水素化を徹底的にすすめて中性物質をうるのとことなり、含酸素化合物としていわば中間段階分解物の生成にとどめておくのに好つごうな触媒でなければならない。

このような制約を考慮した結果、われわれは既述のように鉄系触媒をえらんで運転を実施した。しかしもっとも効果的と思われる鉄カーボニルは、実験室規模での量的製造に問題があり、そのため途中から還元鉄の使用に切り換えた。その例は第 II 章の運転 11, 12, 13 にみられるが、目的とする酸性油の収量は決してすぐれたものではなかった。またその理由については、ほかに技術上の未知の諸情報をうる当面の必要があったため、条件運転による細かい検討を加えなかった。

さて生成物の種類、量に大きな影響をあたえる条件のうち、とくに触媒の種類、その量、反応温度、反応筒内滞留時間などは重要なものである。それらのうちあとの 3 者の検討は別におこなうとして、今回は触媒の種類をとりあげ、とくに鉄カーボニル、還元鉄、コバルトカーボニルおよびニッケルカーボニルをつかって回分式方法で実験をし、触媒間の差異を検討するとともに条件運転に必要な資料の 1 つをうることにとした。

1. 実験方法

原料リグニンは第 II 章運転 12 のものと同じで、その組成を第 43 表にしめた。またペースト油には 2 種類をえらび、1 つは第 II 章でのべたのと同じ松根油で、他は 2 回の再生重質油をつかうくりかえし運転 13 でえられた再生重質油で、現在入手しうるもののうちもっとも松根油の影響が希薄とみなされるものである。

ペースト製造にあたって、リグニンをペースト油に対しほぼ 3:7 の割合に加え、そのごリグニンの正確

第43表 原料リグニンの分析値(%)

C	H	OCH ₃	S	灰 分
61.91	5.77	11.77	6.89	2.10

な含有量を既述の分析法にしたがってもとめた。

ペースト油に松根油を使用した場合の触媒には鉄カーボニル、コバルトカーボニルおよびニッケルカーボニルの3者をえらび、また再生重質油を使用した場合には還元鉄、コバルトカーボニルおよびニッケルカーボニルをえらぶ計6種類の実験をおこなった。

内容330 mlの振とう式オートクレーブに上記ペースト60 gをとり、リグニンに対し金属が2%になる量の触媒を添加、水素初圧80 kg/cm²、加熱と同時に振とうをはじめ、40分で380°Cに昇温、以後同温度に2時間振とうして加熱を停止、その後200°Cまで振とうをつづけてから静置放冷した。

また生成油の分析は、既述流通系運転の生成油分析法にしたがった。

2. 実験結果

(1) 水素吸収量

それぞれの場合の最高圧、終圧を第44表にまとめてしめた。触媒にコバルトカーボニル、ニッケルカーボニルを使用したものを、鉄カーボニル、還元鉄を使用したものに比較すると、前者では最高圧と終圧がともに後者よりかなり低くなっていて、水素の見かけ吸収量は前者の方が著しく多いといえる。しかしコバルトおよびニッケルカーボニルの間では目だった差異がないようである。

第44表 圧 力 (kg/cm²)

ペースト油 触 媒	松 根 油			運転13でえられた再生重質油		
	Fe(CO) ₅	Co(CO) ₃	Ni(CO) ₄	Fe	Co(CO) ₃	Ni(CO) ₄
初 圧	80	80	80	80	80	80
最 高 圧	188	174	176	180	162	160
終 圧	70	48	54	62	40	45

この結果を後述する反応残査量や低分子化合物の量などとあわせ考えると、鉄系の場合はクラッキングをおこしても水素吸収がそれにとまわらないのに対し、他の2者は水添が優先して水素吸収がよくおこなわれるように推定される。

ペースト油が松根油から再生重質油に置きかわると、いずれの触媒でも最高圧と終圧が低くなっており、吸収量が増える傾向にある。これは一方の松根油は脱水素によって水素を発生するほか、他方の重質油ではいわゆる中程度分解リグニンがさらに水素を吸収することが原因の1つであらうと考えられる。

(2) 生成油の分析結果

生成油各成分の生成率は無灰ペーストあたりの収率をもって生成率とし、これを第45表にしめた。まずペースト油が松根油のときは、触媒間の差がかなり明りょうにあらわれている。エーテル不溶部の量は、鉄カーボニルでは多量で8%に達しているが、他はコバルトカーボニルで4%、ニッケルカーボニルで2%にすぎず、あとの2者が少ないといえる。これを反応率からみれば、鉄カーボニルは80%強にすぎないのに対し、他の2者はいずれも90%以上で、3者のうちで鉄カーボニルがもっともわるいことがしめされて

いる。なお生成油中のエーテル不溶部の起源に、1つは未反応リグニン、ほかにクラッキングによって生じた低分子物質の再重合物質の2つが考えられ、とくに後者はクラッキング生成物の水素添加が十分おこなわれれば、生成量が少ない性質のものである。実際の反応では両者が同時に起こっていると推定される。

一方エーテル可溶部は、コバルトカーボニルの場合がもっとも多くて80%近いのに対し、鉄カーボニル、ニッケルカーボニルはほぼ同じで70%に達していない。しかし、エーテル可溶部中のb. p. 280°C以下留分は鉄カーボニルがいずれよりもすぐれた結果をあたえ18%であるが、他は12~13%の低い値にとどまっている。この留分中の酸性油、中性油の量も鉄カーボニルが3%、14%で他のものよりすぐれている。

以上のことから、3種の触媒にはそれぞれ特色があり、鉄カーボニルの場合は水素吸収量が少なく多量の残査をあたえるにもかかわらず、分解油中に低分子化合物を多量にふくみ、b. p. 280°C以下の油分をあたえる率は3者のうちで最も大きく、また目的の酸性油収率でもいちばんすぐれていることがわかる。

エーテル可溶部をもっとも多量に生ずる触媒コバルトカーボニルは、b. p. 280°C以下留分がもっとも少なく、そのなかの酸性油、中性油の量も少ない。すなわちこの場合、リグニンをよく分解し残査量が少ないが生成油中に中程度の分解物をあたえる傾向が強いことをしめしている。ニッケルカーボニルではこれら生成油の量的関係がコバルトカーボニルによく似ている。

ペースト油に再生重質油を使用した場合にも、各成分の生成率からみた触媒の特性は上述とおなじ傾向がみられる。鉄系触媒には鉄カーボニルの代わりに還元鉄をつかっているが、他の2者にくらべてエーテル可溶部が少なく、また残査量はいちじるしく多い。しかしb. p. 280°C以下留分およびそのなかの酸性油、中性油の生成率は他のものよりかなりすぐれているといえる。

さて原料が加水分解リグニンの場合は、コバルトカーボニル、ニッケルカーボニルの方が鉄カーボニルにくらべてすぐれた触媒であることがわかっているが、それは原料リグニン中の硫黄量が少ないためであろう。それにくらべてSP沈殿リグニンは硫黄含有量が多く、この種の触媒の活性をおとし、したがって鉄系の方がすぐれた量の酸性油をあたえる結果となったように推定される。流通系装置による連続運転に鉄系触媒をつかったのは、その目的が酸性油を量的にうる点にあった。これを考慮すれば、選んだ触媒が適切であったといえるが、反応残査がいちじるしく多い点でなお問題があるようである。

第45表 生成油の分析結果

ペー ス ト 油	触 媒	松 根 油			運転 ¹³ でえられた再生重質油		
		Fe(CO) ₅	Co(CO) ₃	Ni(CO) ₄	Fe	Co(CO) ₃	Ni(CO) ₄
ペー ス ト(無灰)	g	60.07	59.93	57.58	59.05	58.21	57.92
ペースト中のベンゼン不溶物(無灰)	g	17.15	19.91	19.31	18.58	19.27	19.35
エーテル不溶部(反応残査)	g	8.39	4.27	2.28	13.25	3.45	3.18
エーテル可溶部	%	69.07	78.68	68.20	76.51	88.51	87.66
b.p. 280°C以下留分	%	18.08	11.95	13.39	11.90	8.97	9.96
酸性油	%	3.18	2.10	2.24	2.74	1.86	1.90
中性油	%	13.67	8.49	10.07	8.49	5.62	6.68
b.p. 280°C以上残油	%	49.19	66.04	51.29	61.86	78.29	—
反応率		82.32	92.16	95.48	71.05	93.47	93.99

(3) 酸性油の成分

酸性油の成分検索は第 II 章でのべた分析法にしたがっておこなった。第 46 表に酸性油 1 g に対する鉛塩の生成量と鉛塩をあたえない酸性油すなわち monophenol 類の量をしめした。

松根油をペースト油に使用した場合, catechol 類の生成量は少なく, また 3 種の触媒間による差異が顕著にあらわれない。しかしペースト油が再生重質油におきかると, 鉛塩の生成量はいずれの場合もいちじるしく増加し, さらに触媒間の差異もかなり明りょうのようである。すなわち, 鉄触媒でもっとも多く, ニッケル, コバルトの順に少なくなる。なお PPC による検索の結果いずれの場合にも catechol, methylcatechol, ethylcatechol, propylcatechol が検出された。

第 46 表 酸性油 1 g から生成する鉛塩の量と monophenol の量

ペースト油	松 根 油			運転 13 でえられた重質油		
触 媒	Fe(CO) ₅	Co(CO) ₃	Ni(CO) ₄	Fe	Co(CO) ₃	Ni(CO) ₄
catechol 類 の 鉛 塩 g	0.0521	0.0463	0.0493	0.4724	0.1561	0.3882
catechol 以外の酸性油 g	0.8659	0.8593	0.8776	0.7547	0.7812	0.6573

第 47 表 Co(CO)₃, Ni(CO)₄ 触媒をつかった場合の生成 monophenol 成分の相対含有率 (monophenol 留分に対する %)

ペースト油種類	松 根 油		再 生 重 質 油	
触 媒	Co(CO) ₃	Ni(CO) ₄	Co(CO) ₃	Ni(CO) ₄
フェノール類				
guaiacol	痕 跡	〃	〃	〃
phenol	6.57	5.75	6.31	5.63
o-cresol	4.51	4.00	2.91	2.77
m-, p-cresol	22.18	19.11	16.38	15.98
o-ethyl phenol } 2, 4-xyleneol }	9.46	8.10	4.43	4.20
n-propyl guaiacol	2.13	1.43	1.14	1.33
m-, p-ethyl phenol	14.13	11.68	11.87	10.17
3, 4-xyleneol	5.82	4.88	1.93	2.37
p-, n-propyl phenol	8.17	8.47	9.78	7.17
合 計	72.97	63.42	54.75	50.66

monophenol 類の構成成分およびそれぞれの量についてはガスクロマト法で検索した。コバルトおよびニッケル系触媒をつかった場合の結果を第 47 表にしめした。すでに前章で述べた鉄系触媒の場合と比較して成分の種類およびその相対含有率に, 3 者間の目だった差異はみとめられない。

3. 考 察

同一条件下での回分式方法による 3 種の触媒作用の比較の結果では, 鉄系触媒はコバルト, ニッケル系触媒にくらべて吸収水素量が少なく, エーテル不溶残渣を多量にあたえ, 反応率もかなり低い。しかし目的とする b. p. 280°C 以下の油分と, そのなかの酸性油, 中性油の量は他の 2 者よりいちじるしくすぐれている。その理由として鉄系触媒を使用するときは, クラッキングが旺盛でも水素添加がそれに十分追従しないため重合物を多量にあたえるが, コバルト, ニッケル系では水添が効果的で低分子化は劣り, また重

合も少ないのではないと思われる。また酸性油組成の点では、コバルト、ニッケル系触媒間の差異があまりみられない。

この回分式方法による結果がそのまま流通系においても再現できるかどうかはわからないが、流通系でコバルトカーボニル、ニッケルカーボニルを用いるとして、その結果が鉄系のそれよりすぐれていると考えられる根拠は見い出されない。

第3節 各種フェノール類の水素化分解*

すでに第II章で、SP 沈殿リグニンを原料とする鉄系触媒をつかった流通系連続水素化分解について述べた。その際多種類の monophenol, catechol および未知の phenol 類がえられ、それらの中でペーパークロマトおよびガスクロマトで検出したものだけでも guaiacol, phenol, o-cresol, p-cresol, m-cresol, o-ethylphenol, m-ethylphenol, p-ethylphenol, p-propylphenol, p-propylguaiacol, 2, 4-xyleneol, 3, 4-xyleneol, catechol, methylcatechol, ethylcatechol, propylcatechol などがあったこと、またさらにこのように多種類にわたる phenol 類が量的にさした特徴もなく生成するのは、工業原料としてみた場合に好ましいものではないことにもふれておいた。

このように生成物が複雑である理由として、いままでにもしばしばいわれているように、リグニンの化学構造がきわめて複雑であることがあげられる。しかしわれわれはむしろ主要な理由として、1 つには加熱加圧下にリグニンを分解するときの反応内容が、クラッキングと水添を主体とし、それが予想以上に複雑多岐にわたることと、その他に生成したフェノール類がさらに2次的変化を受ける機会が多いことの2つをあげなければならないと考える。とくにリグニン分解によって生成したフェノールが、長時間同じような分解条件におかれる際の挙動について、いままでに明らかにされたものが少なく、かなり前から興味をひく問題であった。

そこで本節にのべる実験では構造の複雑なリグニンを使用せず、化学構造既知のきわめて簡単なモデルフェノール類、および水添で実際に取得したフェノール類とをとりあげ、水素と触媒の存在下に加熱加圧処理し、その際の生成物の検索により使用モデル化合物がどのように変化するかをしらべることとした。

モデル化合物の水添については、すでに HIBBERT その他⁽¹⁾によっておこなわれたことがある。そのときの温度はわれわれの場合より低温で、かつ触媒も芳香核の水素化が起こる程度のものがつかわれ、結果として水添によりエーテル結合の開裂がおき、核は条件によってそのまま残ったり、あるいは飽和してシクロヘキサノール型になることが明らかにされた。

今回採用した条件は、実験の主旨からも連続水添のそれに近いものが望ましく、反応温度 380°C (場合によっては 420°C)、触媒は同じく鉄カーボニル、溶媒は生成物検索を容易にする意味からシクロヘキサノールをつかった。この条件で小型オートクレーブで水添した場合の結果から、側鎖の脱離や転位、側鎖に酸素や二重結合があるものについてはそれらの挙動、また核にあるメトキシル基、フェノール性水酸基脱離の様子などの情報はかなりえられるものと期待できる。

1. 実験方法

使用したオートクレーブは内容量 30 mL, 振とう式のもので、モデル化合物 0.5~1.0 g, シクロヘキサノール

* 第9回リグニン化学討論会に発表 (1964)。

ル 10 ml, 鉄カーボニル 0.2 ml を, 水素初圧 50 kg/cm², 380°C に 2 時間加熱した。380°C に達するまでの時間は約 30 分で, 反応後は炉からとり出し, 振とうしつつ空冷した。内容物をエーテルで洗い出し, 鉄粉を濾別してから 10% 苛性ソーダで抽出し, 酸性にしてエーテルで抽出し, フェノール類の収量を求めた。またこのフェノール類の分析は, Apiezon および trixylenylphosphate (TXP) のカラムを用いたガスクロマトグラフによりおこない, 標品と比較して同定した (以下ガスクロマトに前者を用いたときは A, 後者のときは T とする)。ガスクロマトグラフの条件は第 48 表のごとくである。

2. 実験結果

(1) モデル化合物 26 種のフェノール収量

第 49 表に使用したモデル化合物の種類と, 水添によって生成したフェノール類の収量をしめした。モデル化合物は C₆-C₃, C₆-C₂, C₆-C₁, C₆, 核置換体, 2 量体の順にならべてあり, 側鎖に二重結合やアルコール, カルボニルをもつものもふくめてある。なお veratrole (21), anisole (22) および veratrylalcohol (15) は中性物質であるが, これらからも phenol 類を生ずるかどうかをしらべるためのものである。温度は既述のように 380°C であるが, 420°C でおこなったものもあり, そのときの収率にはアンダーラインをつけてある。

高温にすると中性油化が進んで phenol 類の収率がとくに激減する現象はみえなかった。収量はまちまちでたとえば eugenol (1) の例でもわかるように, 同一物質の場合の再現性もこの実験ではよくない。し

第 48 表 ガスクロマトグラフの条件

カラム	装 置	検 知 器	温 度 °C	ガ ス	流 量 ml/min	感 度	試 料 μl
A 2 m	大 倉 1700	熱 伝 導	175	He	60	1	5
T 2 m	日 立 KGL-2 B	熱 伝 導	140	He	60	1	5

第 49 表 モデル化合物とその水添によるフェノールの収率

	モ デ ル 化 合 物	フェノール 収 率 %		モ デ ル 化 合 物	フェノール 収 率 %
1	eugenol	36, 30, 34, 12, 21	14	m-cresol	73
2	isoeugenol	27, <u>30</u>	15	veratrylalcohol	22
3	propylguaiaicol	22, <u>33</u>	16	methylcatechol	44
4	p-hydroxypropiofenone	32	17	syringaldehyde	35
5	guaiaicylpropanol -(1)	20	18	phenol	10, 60
6	p-ethylphenol	77	19	guaiaicol	64, 62
7	o-ethylphenol	48	20	catechol	40, 27
8	acetoguaiaicone	46	21	veratrole	14
9	apocynol	38	22	anisole	1
10	vanillin	47	23	s-formylvanillin	34
11	o-vanillin	42	24	dehydrodivanillin	57
12	creosol	48, 50	25	dehydrodiisoeugenol	32
13	p-cresol	68	26	dehydro dehydrodi- isoeugenol	32

— は反応温度 420°C のときの収率

かし p-ethylphenol (6), p-, m-cresol (13), (14), guaiacol (19) など, リグニン水添生成油中に普通みられるものは収量がかなりよい傾向がある。anisole (22) はこの条件では変化しないようである。

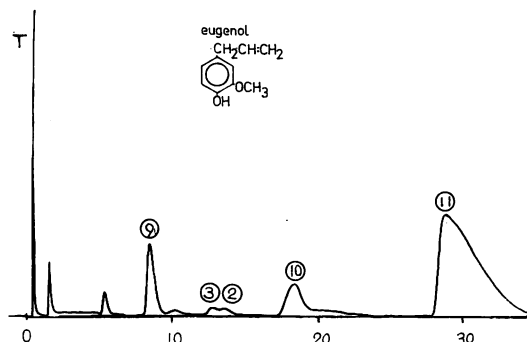
(2) おのおのについての水添結果

第 50 表にガスクロマトグラムの各ピークに付した番号に相当するフェノール類をまとめてしめた。

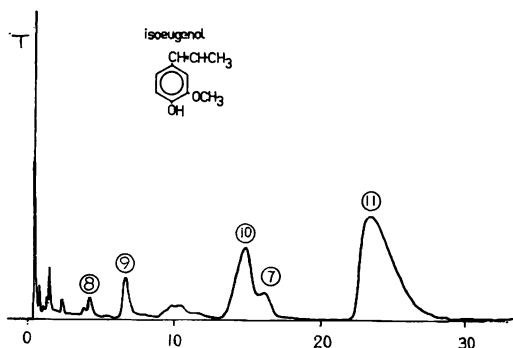
第 51 図 eugenol (1) からは, propylphenol (m-, p- の区別はできない) が主成分で, メトキシル基の残った propylguaiacol も存在する。phenol や cresol は僅少であり, ethylphenol はほとんどみとめない。しかし isoeugenol (2) は第 52 図にしめすように ethylphenol (m-, p- の区別はできない) がみとめられる。一般に水素化においては二重結合は水添されて飽和すると考えられるので, この部分が優先的にクラッキングで切断することはない。isoeugenol (2) を 420°C で水添した場合第 53 図にしめしたようにメトキシル基を失った propylphenol の量が増加し, propylguaiacol が消失している。側鎖の切断についても 380°C の場合より容易で phenol や cresol が増しているが, とくに容易であるとまではいえない。第 54 図ははじめから飽和側鎖をもつ propylguaiacol の場合であるが, 側鎖の切断はもちろん不活発で, その上原料がかなりのこっている。反応温度が 420°C のときは第 55 図にしめすように結果がかなりことなり, メトキシル基は脱離し propylphenol になるが, 側鎖の切断はあまり起きない。第 56 図はこれを Apiezon カラムでしめたものである。

側鎖にアルコールのある guaiacylpropanol-(1), (5) は第 57 図にあるように メトキシルおよびアルコール性 OH が脱離し propylphenol になるが, 側鎖が切れにくいことは同様であって, OH があっても

切れやすい要因にはならない。第 58 図の p-hydroxypropiophenone, (4) は guaiacyl 核をもたないが側鎖にカルボニルをもつのが特徴である。主生成物はカルボニルが還元された propylphenol で, ケトン基はアルコールと同様側鎖の切断に効果的でない。第 59 図はこれを Apiezon カラムで



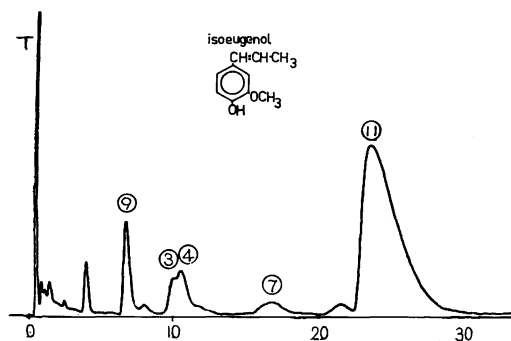
第 51 図



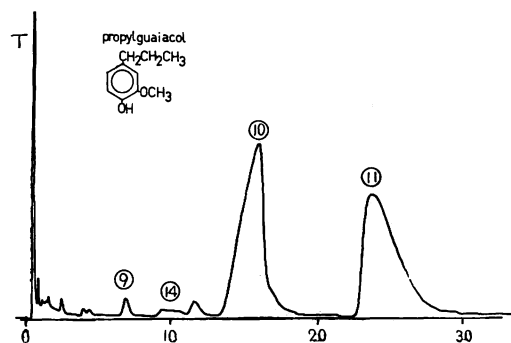
第 52 図

第 50 表 ガスクロマトグラムのピーク番号に相等するフェノール類

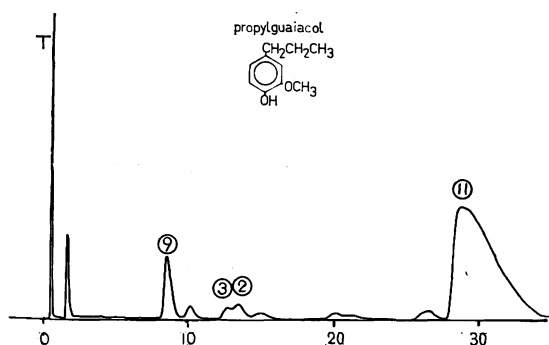
- ① o-cresol
- ② m-cresol
- ③ p-cresol
- ④ o-cresol
- ⑤ creosol
- ⑥ ethyl guaiacol
- ⑦ ethyl phenol
- ⑧ guaiacol
- ⑨ phenol
- ⑩ propyl guaiacol
- ⑪ propyl phenol
- ⑫ 2, 4-xyleneol
- ⑬ 3, 5-xyleneol
- ⑭ cresol (m-, p-分離できないもの)



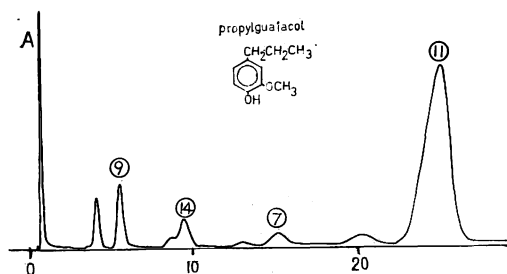
第 53 図



第 54 図



第 55 図



第 56 図

しめしたものである。第 60 図の acetoguaiacone, (8) は、 C_6-C_2 のカルボニル化合物で、水添により ethylphenol と ethylguaiacol を生じ phenol や cresol の生成は僅少である。第 61 図はこれに相当するアルコール apocynol, (9) で、ほとんど同様の結果である。すなわち、ケトンもアルコールも水添で飽和炭化水素になるだけである。

第 62 図の p-cresol (13) は水添によってほとんど変化しない。m-cresol (14) も原物質の回収におわり、o-, m-, p- 間の異性化はおこらない。creosol (12) の場合は第 63 図にしめすように原料が少しのこり大部分が cresol になる。第 64 図の TXP カラムからこの cresol が p- と m- の混合物であることがわかる。creosol から m-cresol ができるためにはメトキシルの脱メチルがおこなわれてフェノールを生じ、もとのフェノールが脱離するかメトキシル基が脱離してメチル基が転位する必要がある。

第 65, 66 図の vanillin (10) も creosol と同じ結果であって、p- と m-cresol を生じる。

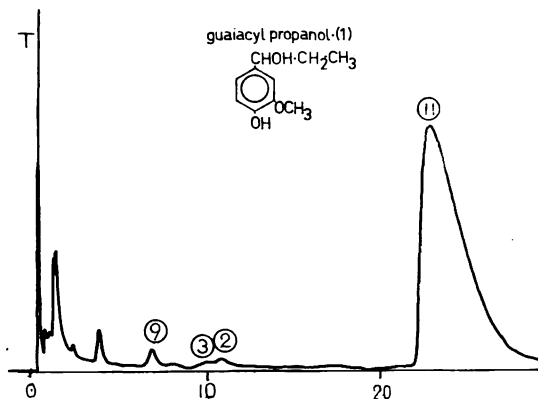
第 67 図の veratryl alcohol (15) の場合も creosol と cresol を生ずる。creosol になるのは側鎖に対して p- 位のメトキシルが先に脱メチルして phenol を生ずるからである。cresol はやはり m-, p- の混合物である。以上のように、creosol, vanillin などから p-, m-cresol を生ずる機構の 1 つとして、いったん catechol を生じ、ついでどちらかの OH が脱離しその結果 m-, p-cresol を生ずるとすることもできるが、モリブデンによる呈色反応⁴²⁾では catechol が検出されない。一方、catechol (20) を水素化分解すると生成物は大部分 phenol で、その場合溶媒がデカリンのときはモリブデン呈色陰性、シクロヘキサ

ノールのときはわずかに陽性であった。したがって、この水添で中間に catechol ができると仮定する場合には、これが直ちに monophenol になると考えなければならない。第 69 図は methylcatechol (16) からやはり m-, p-cresol を生ずることをしめす。

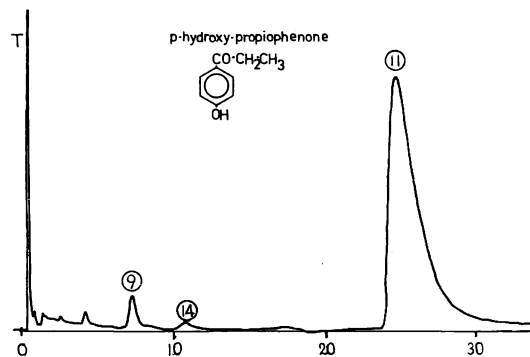
syringaldehyde (17) からは第 70 図にしめすように phenol, m-, p-cresol を生ずるほか、不明のピーク多数を生ずる。vanillin の場合の creosol に相当するものもあると推定するが確認していない。

o-vanillin (11) は第 71, 72 図にしめしたように o-cresol, phenol のほか o-, m-cresol を生ずる。guaiacol (19) は第 73 図のように原料の guaiacol のほか phenol がみとめられる。veratrole (21) は第 74 図のごとく, guaiacol, phenol がみとめられるが原物質のまま残るものが多い。この場合、中性油中に anisole はみとめられない。5-formylvanillin (23) は第 75 図にしめすように側鎖炭素の両方とも脱離した phenol, 一方が脱離した cresol のほか、両方のアルデヒドが還元してメチル基になり phenol が 1 つ残存した 2, 4-xyleneol と 3, 5-xyleneol を生ずる。第 76 図はこれを TXP カラムでしめしたものである。

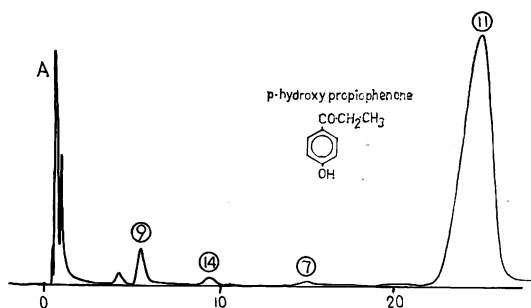
ジフェニール型の dehydrodivanillin (24) は第 77 図にあるように phenol, cresol をわずかにみとめるほかは、大部分はジフェニール型のまま残存するもののごとく、採用した測定条件ではガスクロマトグラフにあらわれなかった。ペーパークロマトグラフでは、dehydrodip-cresol に相当するスポットがみとめられたが、上述のフェノール類の水添例からフェノールとメトキシルの脱離のしかたにいろいろの組合せがあり、種々のジフェニール誘導体の混合物を生ずる ように思われ



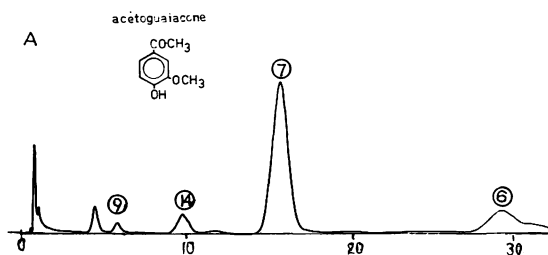
第 57 図



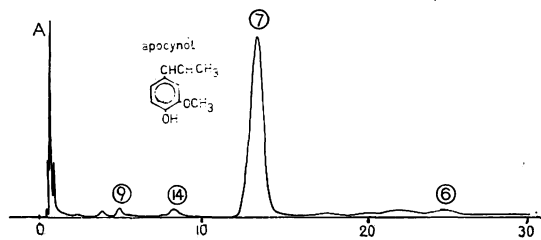
第 58 図



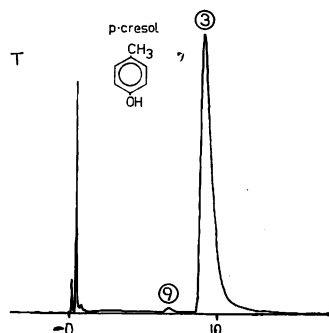
第 59 図



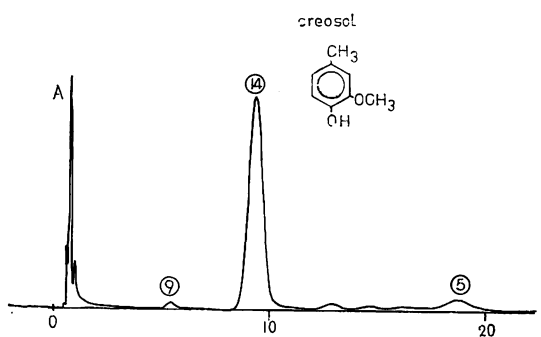
第 60 図



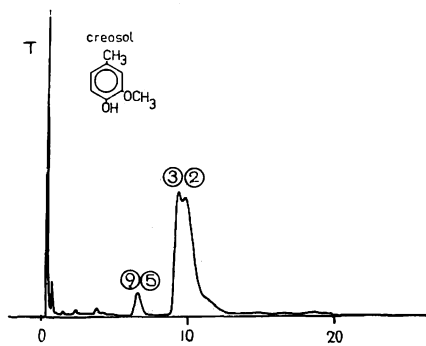
第 61 図



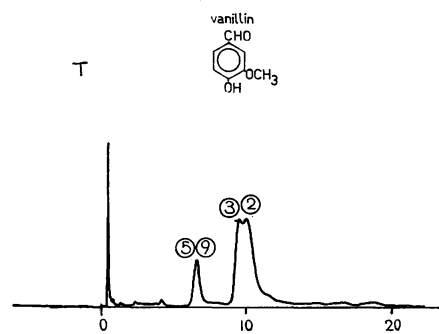
第 62 図



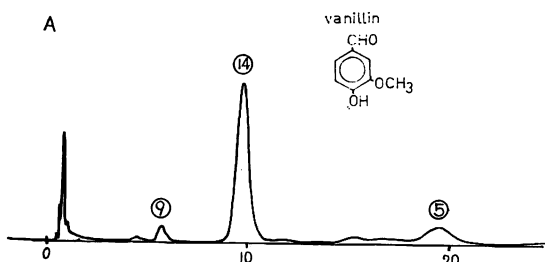
第 63 図



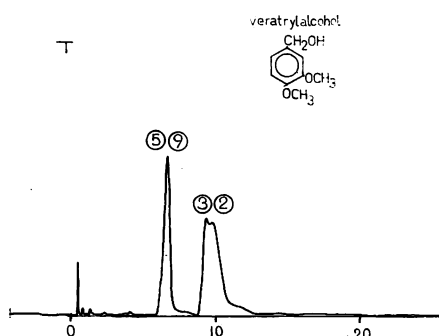
第 64 図



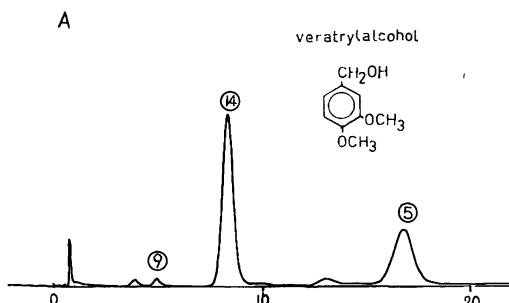
第 65 図



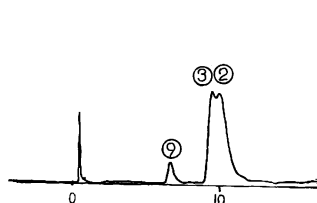
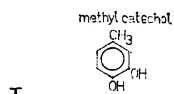
第 66 図



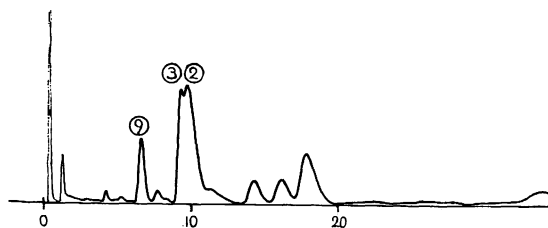
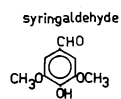
第 67 図



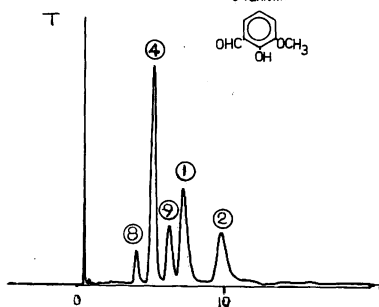
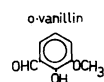
第 68 図



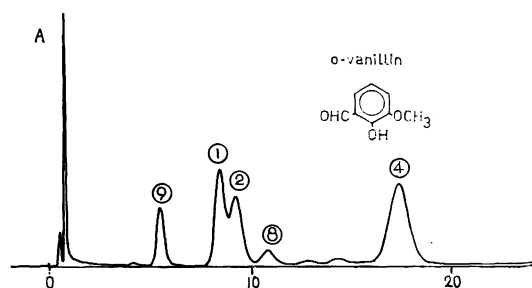
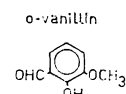
第 69 図



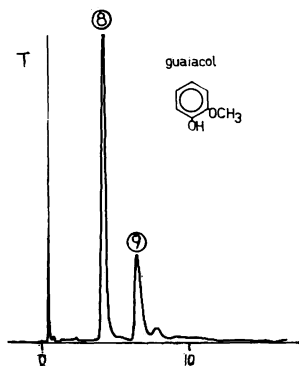
第 70 図



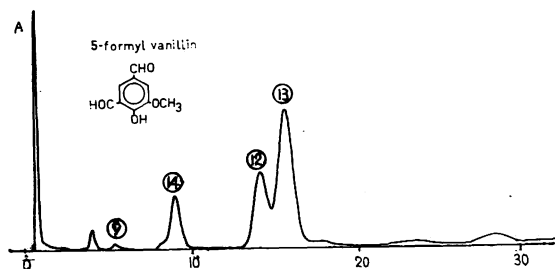
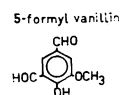
第 71 図



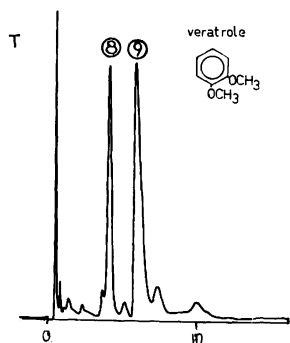
第 72 図



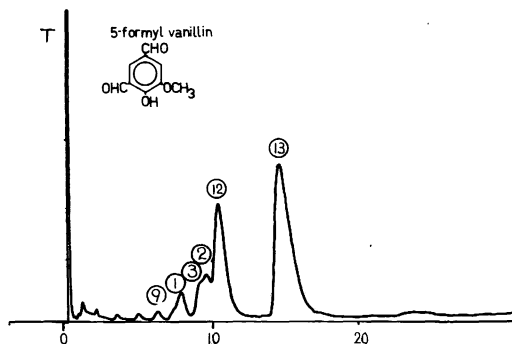
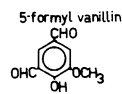
第 73 図



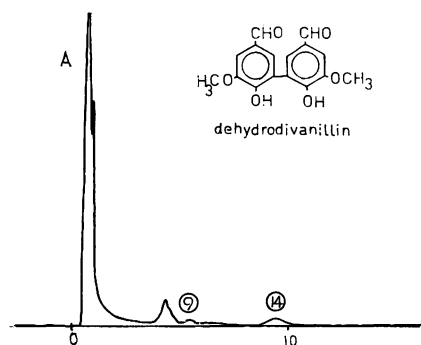
第 75 図



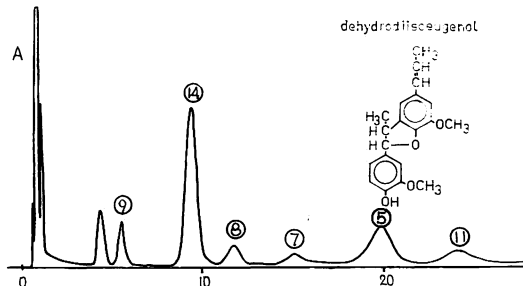
第 74 図



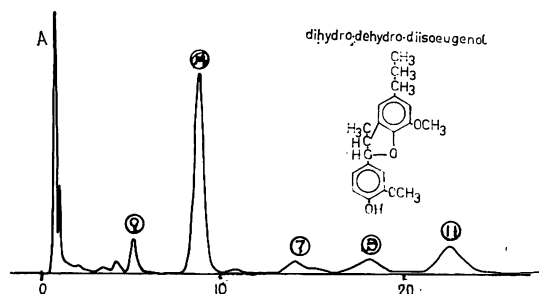
第 76 図



第 77 図



第 78 図



第 79 図

た。dehydrodiisoeugenol (25) と dihydrodehydrodiisoeugenol (26) はそれぞれ第 78, 79 図に示したように、フェニールプロパンにくらべ cresol が多く、かなり側鎖の切断がおこったようである。xylenol に相当するピークは見あたらない。2 量体のままのものもあると考えられるが、それについては確認していない。OLCAY⁽⁴³⁾ は最近この物質を水

添して開環したものをえているが、条件はの場合より弱いものであった。

3. 考 察

以上多種類のフェノール類について水添した結果、つぎのような知見を引き出すことができた。(1) 直鎖状側鎖は水添温度 380°C では切断が困難である。(2) 420°C では 380°C の場合よりやや切れやすくなるようであるが、それでもなお十分ではない。(3) 二重結合、アルコール、カルボニルなどがある場合、これらは直ちに飽和あるいは環元されて、飽和直鎖のものと挙動がほとんどかわらない。(4) メトキシル基は 380°C ではかなり残存する場合があるが、420°C では完全に消失する。(5) dehydrodiisoeugenol およびその dihydro 体では、直鎖のフェニールプロパン体にくらべて側鎖切断がやや容易のようである。(6) creosol から m-, p-cresol を生じ、o-vanillin から o-, m-cresol を生じる場合、5-formylvanillin から 2 種の xylenol を生じる場合など、その機構としていったんメトキシルのメチルがはなれて catechol を生じ、引きつづきいずれか一方の水酸基が脱離して monophenol を生ずると考えるのも一法であるが、中間物の catechol はこの実験条件でほとんど検出されなかった。

この実験では溶媒にシクロヘキサノールを、また特別の場合にはデカリンを使用しており、リグニンの水素化分解のように松根油や再生重質油をつかう場合とことなっている。実際のリグニン分子ではその結合様式が複雑で、したがってクラッキングの仕方も種々あるものと思われ、ここでとりあつたフェノール類以外のものも生成する。水添分解によって生成したフェノール類が、さらに 2 次的に変化し、多種多様のフェノール類をあたえることは十分考えられるところである。

総 括

今までに実施した研究の成果については、4つの章にわけてくわしく述べた。そして研究途上で明らかにされた問題点についても、それぞれ相当する節のおわりにまとめて示した。

ここではえられた結果をふりかえり、総括的な立場からの診断をのべることにする。

装 置：この装置は石炭液化試験装置に類似する小型テストプラントであるが、リグニンを原料とし将来量的に水素化分解する際に、スケールアップの段階で基本となる性質のものである。その意味では、実際の製造装置の1つのタイプとして想定される各プロセスを組み入れたモデル装置ともいえよう。

まずこの装置をつかって、工業リグニンを連続的に水素化分解できるかどうかという当初の疑問に対しては、記載したように大きな技術的ミスもなく実行しえたことで、十分解決があたえられたものと考えている。すなわちこの種の装置をつかう場合は、リグニンをペースト状にし、ポンプをへてあらかじめ加熱した反応筒内に連続圧送し、同時に触媒および水素も送入して筒内で分解、生成油は廃ガスとともに溢流して高压受器に捕集、これを一定時間ごとに差圧を利用して常圧受器に移送し、装置外に抜き出す方法をとるが、このようなプロセス自体に問題がないといえる。しかし個々の段階で若干の改良すべき点がみられ、たとえばペーストラインのギヤーポンプ改良、ペースト計量槽の計量法の改善、高温高压受器に累積する未反応リグニン残渣の除去法の確立、生成油を常圧受器に移送するパイプの保温などその例であるが、それらについては報告のなかでくわしくのべた。

装置の材質については、廃ガス用常圧部配管、廃ガス用流量計を耐蝕性にする必要があり、またバルブ材質に若干の難点があったほかは、問題がなかった。装置各部分の連絡しゃ断をおこなうニードルバルブのうち、とくに高温物質が差圧のため強く打つ部分については、われわれの運転ではあまり問題がなかったが、重要な箇所であるから長期運転に際してはもうひとつ配慮する必要があるように思われた。またペーストポンプのバルブシートの材質は、ペースト中に金属触媒を添加し長期運転する際に欠点があらわれる部分であると考えられるので、さらに硬質のものが望ましいと思われた。

原料リグニン：SP濃縮廃液を加圧加熱する方法で、沈殿リグニンを製造する装置の材質は耐蝕性である必要がある。また反応がまの攪拌装置は、精巧なものより釜自体が回転するボールミル式の方がよいように思われた。これに対してはなお小規模の実験をおこなって結論する必要がある。SP沈殿リグニンは水添用原料として良好な性質のペーストをあたえ、装置内圧送が容易である。しかしペースト油が松根油から再生重質油におきかわるにしたがって、未反応残存量が増加し、長時間運転では問題になる。今後、反応温度、触媒などを変化して条件をかえる運転をおこなうことで、この問題を解決する必要がある。また本質的な解決法がむずかしいときは、装置を改良することで問題はなくなるであろう。

加水分解リグニンが原料の場合は、ペースト油に松根油を使用するかぎり何ら問題がない。再生重質油におきかわった際の問題点は現在不明のまま残されている。

運転条件：われわれが使用した装置で運転する際の基準条件は、一応明らかにされている。これは今後スケールアップなどした場合に重要な参考資料になるであろう。当初採用した圧力 200 kg/cm^2 は、リグニンの水添に必要でなく、 80 kg/cm^2 のような低圧でも支障なく運転できる見とおしをえた。これは今後この種の運転に大きな示唆をあたえるもので、装置の設計および運転方法が、考えられたよりはるかに容

易になったといえる。

工業的規模で製造する際の重質油の再生率について、それをどの程度にするかはまだ十分に調べていないが、これはスケールアップをおこなったテストプラントでぜひあきらかにする必要がある。

生成油：目的とする酸性油の生成量は、現在のところ記述したようにあまりすぐれていない。しかしこの運転では最適条件を使用しているとはいえないので、最終結論を出すことはできない。

また成分組成については、きわめて多種類のモノフェノール類が見い出され、またそれぞれの含有量に特色がみられない。他方カテコール類は、ペースト油が再生重質油におきかわるにしたがって増加することがわかる。リグニンを水素化分解する以上、成分が複雑であることは避けられない問題であるが、触媒をかえることなどで若干の改善策はあると考えている。それについては、生成油の二次的加工をふくめて次の段階で検討する必要がある。

この実験でえられた結果を簡単に総括すれば以上のようなようであるが、スケールアップしたプラントを使用しての結果が、前段階の小型プラントを使用して得たものと異なる場合が多いことに留意する必要がある。なおスケールアップによって生ずる問題点は、今の段階では全く不明であり、大規模に製造する前にかなり大きなテストプラントを使用して検討しなければならない。その際、個々のプロセスについて検討を加えるのは勿論であるが、さらにそれらをつなぎ合わせ、組み合わせた場合に派生する問題点に総合的な診断を誤らないようにしなければならない。

文 献

- 1) LAWTSCH, W. and G. PIAZOLO: Ber., 76, 487, (1943)
- 2) SUIDA, H. and V. PERY: Ber., 74, 1916, (1941)
- 3) Th. KLEINERT: Monatsh. Chem., 83, 623, (1952)
- 4) BRAUNS, F. E. and L. A. PEARL: U. S. P., 2, 417, 346; C. A., 41, 3625, (1947)
- 5) 榊原 彰・荒木 正・高橋 敏: 林試研報, 93, 113, (1957)
- 6) 榊原 彰・荒木 正: 林試研報, 93, 123, (1957)
- 7) 榊原 彰・尾田勝夫・高橋 敏: 林試研報, 163, 129, (1964)
- 8) HARRIS, E. E. and H. ADKINS: Papper Trade J., 107, 58, (1938)
- 9) HARRIS, E. E., J. F. SAEMAN and C. B. BERGSTROM: Ind. Eng. Chem, 41, 2063, (1949)
- 10) LAWTSCH, W.: Cellulosechem., 19, 69, (1941)
- 11) 八浜義和・上代 昌: 工化, 43, 280, (1940); 44, 773, 775 (1941); 46, 132, (1943)
- 12) FREUDENBERG, K., W. LAWTSCH, G. PIAZOLO, and A. SCHEFFER: Ber., 74, B 171 (1941)
- 13) FREUDENBERG, K. and W. LAWTSCH: U. S. P., 2, 390, 063 (1943); Ger. P. 741, 686, (1943); C. A., 40, 2985, (1946); C. A., 39, 2516, (1945)
- 14) SAEMAN, J. F., E. E. PEPPER and H. HIBBERT: J. Am. chem. Soc., 70, 67, (1948)
- 15) STUMPF, W.: Svensk Papperstidn., 50, 164, (1947)
- 16) STUMPF, W.: Angew. Chem., 61, 400, (1949)
- 17) 鹿島 寛・長田 武: 工化, 64, 916, (1960)
- 18) 鹿島 寛・田畑晴朗・渡部 浩: 工化, 64, 919, (1961)
- 19) 鹿島 寛・田畑晴朗・渡部 浩・久保輝雄: 紙パ技協誌, 16, 901, (1962)
- 20) 鹿島 寛・長田 武・田畑晴朗・久保輝雄・渡辺 浩: 紙パ技協誌, 17, 25, (1963)
- 21) 榊原 彰・尾田勝夫: 木材誌, 6, 247, (1960)
- 22) 榊原 彰・荒木 正: 木材誌, 7, 19, (1961)

- 23) 榊原 彰・阿部 勲・荒木 正: 林試研報, 151, 137, (1963)
- 24) 榊原 彰: 特公., 昭 38-26668
- 25) 坂部 孜・小郷良明・左雨六郎・鈴木寸夫・堀江典郎・榊林美男・大久富三郎・高橋正雄・舟木美嗣: 燃料協誌, 40, 535, (1961)
- 26) 坂部 孜・小郷良明・榊林美男・左雨六郎・鈴木守夫・堀江典郎・大久富三郎・舟木美嗣: 工化, 63, 545, (1960)
- 27) 坂部 孜・小郷良明・左雨六郎・鈴木守夫・堀江典郎・榊林美男・大久富三郎・高橋正雄・舟木美嗣: 工化, 65, 297, (1962)
- 28) 坂部 孜・小郷良明: 工化, 66, 1875 (1963)
- 29) 坂部 孜・小郷良明・左雨六郎・堀江典郎・榊林美男・高橋至朗・大久富三郎・高橋正雄・舟木美嗣: 工化, 66, 735, (1963)
- 30) 坂部 孜・小郷良明・左雨六郎・堀江典郎・榊林美男・高橋至朗・鈴木守夫: 資源技試報, (61), 1, (1965)
- 31) 榊原 彰・高橋 敏: 林試研報, 163, 139, (1964)
- 32) 榊原 彰: 特公, 昭 40-16560
- 33) ANDERSON, C. C.: ノルウェー特許 62, 146, (1940); 65, 334, (1942)
- 34) SCHWALBE, C. C. and K. BERLING: Papier-Fabr., 27, 309, (1929)
- 35) STREHLENERT, R. W.: Svensk Kem. Tid., 25, 28, (1913)
- 36) BJÖRKMAN, A.: Chem. ind Met. Ser., 2, No 1, (1950)
- 37) 大島幹義: グリーンエージ, (4), 49, (1956)
- 38) 榊原 彰・尾田勝夫: 木材誌, 6, 247, (1960)
- 39) 榊原 彰・尾田勝夫・久保田実: 林試研報, 166, 159 (1964)
- 40) 内田 潤: 東工試報, (44), 43, (1949)
- 41) BAKER, S. B. and H. HIBBERT: J. Am. Chem. Soc., 70, 63, (1948)
- 42) HALMEKOSKI, J.: Suomen Kemistilehti, B 32, 274, (1959)
- 43) OLCAY, A.: Holz-Forsch., 17, 105 (1963)

Studies on Hydrogenation of Lignin in Continuous Equipment.

Makoto MIYAZAKI, Katsuo ODA, Tatsuo ISHIHARA,
Jiro TANAKA, Nobuko FURUYA, Akira YAMAGUCHI,
Satoshi TAKAHASHI, Tadakazu HIROI, Kazumasa SHIMIZU,
and Akira SAKAKIBARA

(Résumé)

This paper deals with construction of continuous lignin hydrogenation experimental equipment, analytical results of the hydrogenation products, and the related experiments.

The continuous equipment used for this study was a small test plant with a total capacity of approximately 22.5 l, and the design was similar to that of the experimental flow plant for hydrogenation of coal in the Resources Research Institute. The flow diagram and the detailed construction are given in Chapter 1.

Two types of lignin samples, one produced in a commercial softwood saccharification process, and the other prepared as precipitated lignin by heating hardwood sulfite spent liquor up to 220°C in an autoclave, were used. Each sample was previously mixed with destructive distilled pine oil, freed from low boiling fraction (b. p. <280°C), and the resultant lignin paste was subjected to hydrogenation.

Operations were made at 370~400°C under 80~200 kg/cm² hydrogen gas pressure, with 2% Ni, Fe or Fe(CO)₅ as catalyst. After several runs using saccharification waste lignin under various conditions, the following standard operating condition was established.

Operating conditions

catalyst	2% to lignin
pressure	80 kg/cm ²
temperature of converter (1st)	380°C
temperature of converter (2nd)	380°C
temperatere of hydrogen gas preheater	390~400°C
lignin: pasting oil	3: 7
lignin paste feed ratio	2.1~2.5 kg/hr
hydrogen gas feed ratio	3.0~4.7 N m ³ /hr
hydrogen: lignin paste ratio	1.4~1.9

One of the operation results obtained from the run under the above condition was as follows:

Results

yield of hydrogenated product	1.96 kg/hr
(starting lignin paste 2.09 kg/hr)	
liquefaction	98.8%
light oil (b. p. <280°C) in product	27.9%
acidic fraction	5.13%

In the case of hydrogenation of precipitated sulfite lignin, an attempt to carry out successive runs using paste consisting of the lignin and heavy oil (b. p. >280°C) recovered from previous runs products, was made. The operating conditions adopted were almost the same

as those described above. In this process, influence of pasting pine oil used in the first run on the product was practically extinguishable after three successive runs. The final operating conditions and the results thus obtained are shown below.

Operating conditions

catalyst	2.06% Fe to lignin
pressure	80 kg/cm ²
temperature of converter (1st)	380°C
temperature of converter (2nd)	380°C
temperature of hydrogen gas preheater	425°C
lignin: pasting oil	3: 7
lignin paste feed ratio	2.32 kg/hr
hydrogen gas feed ratio	3.99 N m ³ /hr
hydrogen: lignin paste ratio	1.7

Results

yield of hydrogenated products	2.13 kg/hr
recovered lignin	7.45%
light oil (b. p. <280°C)	12.48%
acidic fraction	3.12%
neutral fraction	8.30%
heavy oil (b. p. >280°C)	69.21%
recovered gas	3.57 N m ³ /hr
hydrogen absorbed	44 g/hr

The acidic fraction was treated with lead acetate solution to divide it into two portions, monophenols and catechols. Of the monophenols, guaiacol (2%), phenol (4%), o-cresol (4.5%), m-, p-cresol (13%), o-ethylphenol, 2,4-xyleneol (6%), m-, p-ethylphenol (8%), 3,4-xyleneol (3%), propylguaiacol (1%), propylphenol (6%) were identified by means of paper and gas chromatographic techniques. In the catechols fraction, catechol, methylcatechol, ethylcatechol, and propylcatechol were found by paper chromatography.