

リグニンの高压還元に関する研究 (第2報)

亜硫酸パルプ廃液の中性水添分解油の性状

榊 原 彰⁽¹⁾
荒 木 正⁽²⁾

前報においては反応状態について報告したが、ここでは亜硫酸パルプ廃液を試料とした場合の中性油についてその性状をしらべてみた。精密分留の結果、分解油中から単一成分を取りだすことが、きわめて困難であり、しかも量的に特定の成分が問題になる程度に含有しているとも思われないので、全般的にこの油の性状を知るため、精留、クロマトグラフを用いて各グループに分離、このフラクションについて分子量、OH 測定、元素分析、赤外線分光分析等によつて大略の構成を推定した。

実験の部

(1) 試料

前報にのべたごとく、亜硫酸パルプ廃液濃縮液を約 140g, NaOH 50g, 酒精 100cc, 水 350cc を 350°C, 8 時間で処理, (Pressure Gauge の都合で内容物を 2/3 ぐらいにしたため反応圧は前報実験よりかなり低くなつた), 約 8 回繰り返してエーテル可溶の中性油 (有機物質に対し約 74%) を得, これについて以下実験を行つた。

(2) クロマトグラフによる分離

中性油 254g を init. (約 50°C) ~176°C (I), 90~176°C (50mm Hg), 107~160°C (5mmHg)(II), 160~190°C (5mmHg)(III) の 3 留分に分けた。単蒸留では、沸点範囲がきわめて不明確になるため、以上の留分は精密分留管を用いて沸点範囲の正確を期した。(III) 留分はか

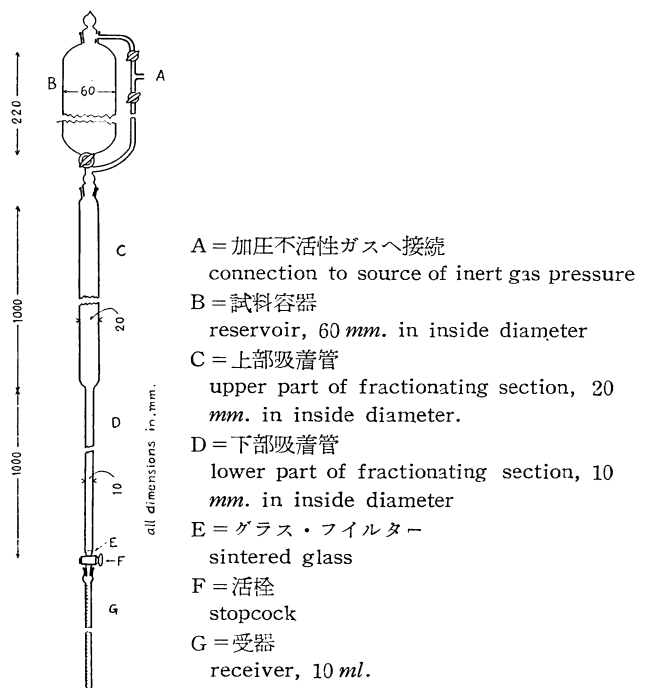


Fig. 1 クロマトグラフ装置
Assembly of a glass adsorption column 2 meters.

(1) 林産化学部木材成分利用研究室長

(2) 林産化学部木材成分利用研究室員

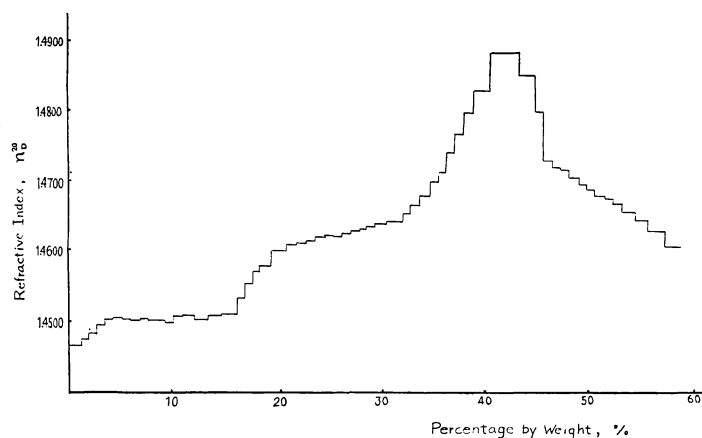


Fig. 2 フラクション I のクロマトグラフ
Results of an adsorption experiment with Fraction I.

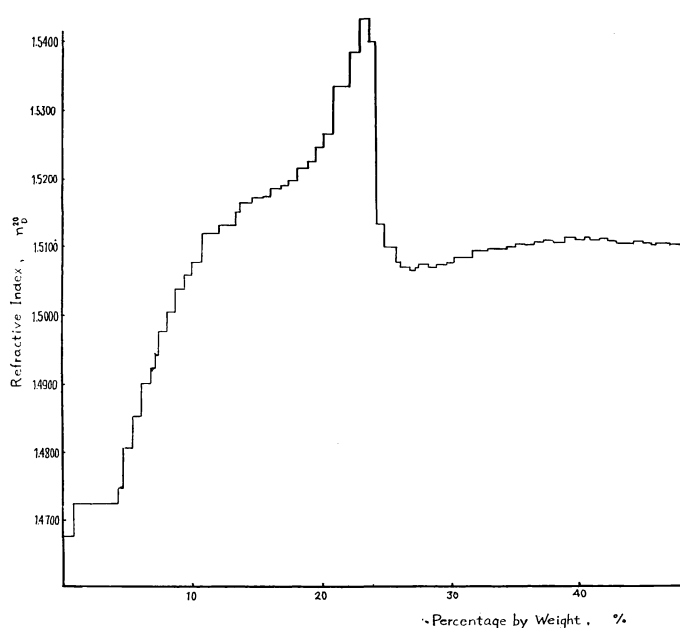


Fig. 3 フラクション II のクロマトグラフ
Results of an adsorption experiment with Fraction II.

螢光を示した。試料が吸着層に完全に移動した後、メタノールで展開、各 Fraction を分取した。Band 3 の後半（約 $n_D^{20} 1.4543$ 付近からメタノールとの混合物となつたので、この部分は水で抽出、試料と分離した。各 Band の収率は、それぞれ 15.7%、17.8%、52.4%、損失 14.1% であつた。損失が多いのは吸着損失よりもむしろ軽沸点のため蒸散によるものと思われる。Fig. 2 で明らかなように各 Band ごとに屈折率の段階が比較的明瞭に現われ、Band 1 では $n_D^{20} 1.4500$ 付近、Band 2 では 1.4625 前後、Band 3 では最高の $n_D^{20} 1.4884$ を頂点として前後に低くなつている。頂点は aromatic のものと思われる。

Fraction II の場合も I と同様に行つたが、Desorbent として n-ブタノールを用い、最後に吸着層に残

なり粘稠で高分子であるためこれを除外し、(I)、

(II) 両留分について、クロマトグラフを適用した。

吸着剤としては市販のシリカゲル（クロマトグラフ用）を用いた。粒子は 50~100 ムツシュ、30%、100~200 ムツシュ 65% 程度である。これを 110°C で 10 時間乾燥し、170g (展開試料 A 50.5g, B 68.7g)

を Fig. 1 のコラムに均一に充填した。展開は上部より窒素ガスで 1.5atm. に加圧、流下を促進した。desorbent として、(I) 留分にメタノール、(II) 留分に n-ブタノールを用いた。流出速度は約 4cc/hr ぐらいであつた。

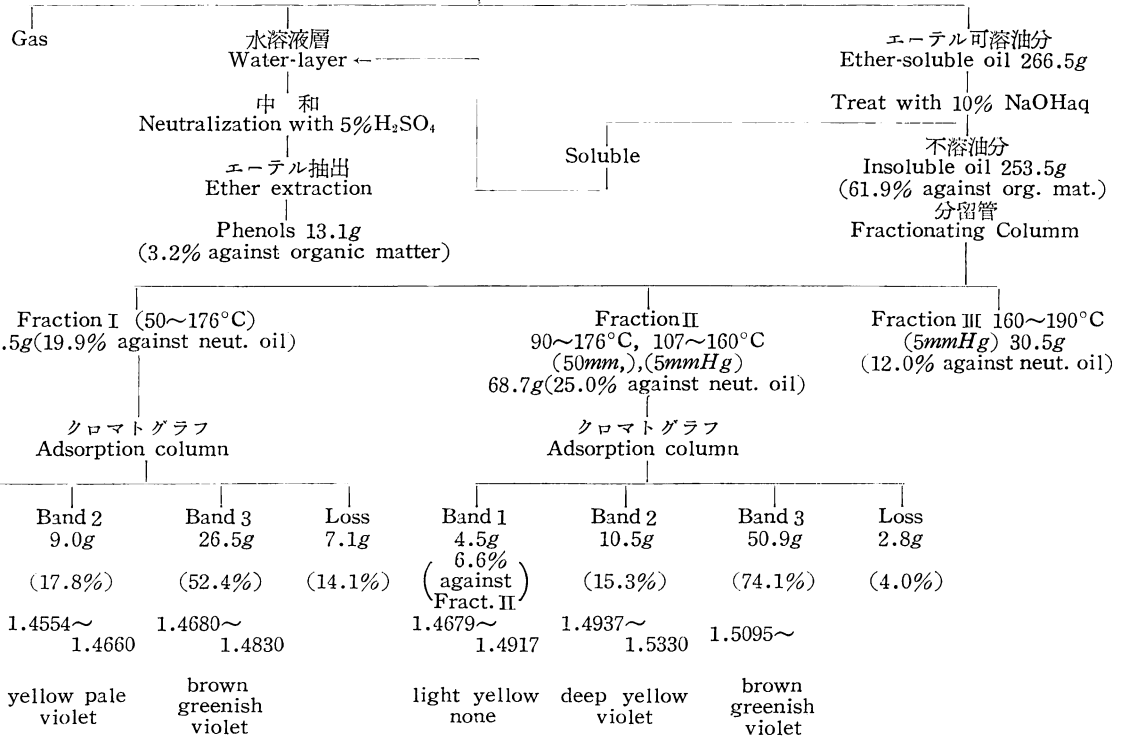
Fraction I の展開では、0.5cc ごとに屈折率を測定、Fig. 2 に容積百分率との関係を示した。展開後はほぼ 3Band に分れ、最初は淡黄色の軽質油状の層 (Band 1)、中間層はやや濃い黄色 (Band 2)、上端は褐色の層 (Band 3) と明瞭に区別できた。紫外線の照射では紫、青紫、帯緑紫の

FLOW SHEET

亜硫酸パルプ廃液水添生成物の分離
SULPHITE WASTE LIQUOR HYDROGENATION "FRACTIONATION PROCEDURE"

(S. W. L. 900g)
(Organic matter 409g)

水添生成物
Hydrogenation product



留している部分はメタノールで溶出した。流下速度はIに比してかなり遅く 2~3cc/hr であつた。この場合の 23.8% の流出で屈折率の頂点 ($n_D^{20}1.5428$) を示し、以下急激に低下、ほぼ $n_D^{20}1.5100$ 付近の一定 Fraction になつた。しかし、Band 1 と Band 2 の屈折率による相違は、Iに比べて明瞭でないが、Band の色相によつて分離した。Band 1は淡黄色、Band 2は黄色、Band 3は褐色、紫外線照射ではそれぞれ無色、紫色、帯緑紫色を示した。おのおのの収率はB試料に対し、6.6%、15.3%、74.1% で損失は4% であつた。この場合、Band 3ではほぼ一定の屈折率を示すフラクションが得られたので、成分的に均一なものが期待されたが、後述のごとくかなりの混合物としてとどまつた。

以下 I, IIの各 Band につき分析を行つたが、各 Band のうち、I Band 1では 1.4469-1.4503, I Band 2は 1.4554-1.4626, I Band 3では 1.4883-1.4729, また II Band 1 では 1.4679-1.4800, II Band 2は 1.5158-1.5220, II Band 3は 1.5088-1.5103 のものについて各測定、分析を行つた。

(3) カルボニール呈色反応

W. LAUTSCH 等が塩酸リグニンについて行つた実験では、酸素化合物としてはほとんどアルコール類であると考えているが、カルボニール化合物の存在も充分考えられるので、その呈色反応を行つてみた。試薬は Sodium-Nitroprusside 0.5% 水溶液、Schiff's reagent および Benzidine 0.5% 氷醋酸溶液の3種を用いた。結果は Table 1 のごとくである。

Table 1. カルボニール呈色反応
Carbonyl Reaction.

試薬 Reagent	留分 Fraction	I			II		
		Band 1	Band 2	Band 3	Band 1	Band 2	Band 3
Sodium Nitroprusside		++	+	-	-	+	+
Schiff's Reagent		+	-	-	+	-	-
Benzidine		++	+	+	+	+	++

この結果ではまず全フラクションについてカルボニールの反応は陽性とみられ、このことは後述の赤外線分光分析の結果によつても充分首肯される。

(4) 水酸基の測定

この測定には DeWalt-Gleun 法¹⁾ に準じ、細部は多少変更して行つた。試料として 0.22~0.35 g をとり、試薬 1cc (無水醋酸 5Vol.+ピリジン 12Vol.) とともに、118~120°C で 45~60 分反応せしめ、冷却後 10cc の蒸留水を加えて過剰の無水醋酸を加水分解し、内容物を移して 1.5N 苛性ソーダで滴定、計算した。

その結果は下記のとおりで、予想した量をはるかに下廻つた。この原因は酸素化合物としてカルボニール類が存在することによると思われる。

	Band 1	Band 2	Band 3
Fract. I	1.9%	1.3%	1.9%
Fract. II	0.3%	0.8%	5.0%

(5) 分子量

氷点降下法による分子量測定の結果、Fraction I では約 137~154, Fract. II では 184~196 で、各

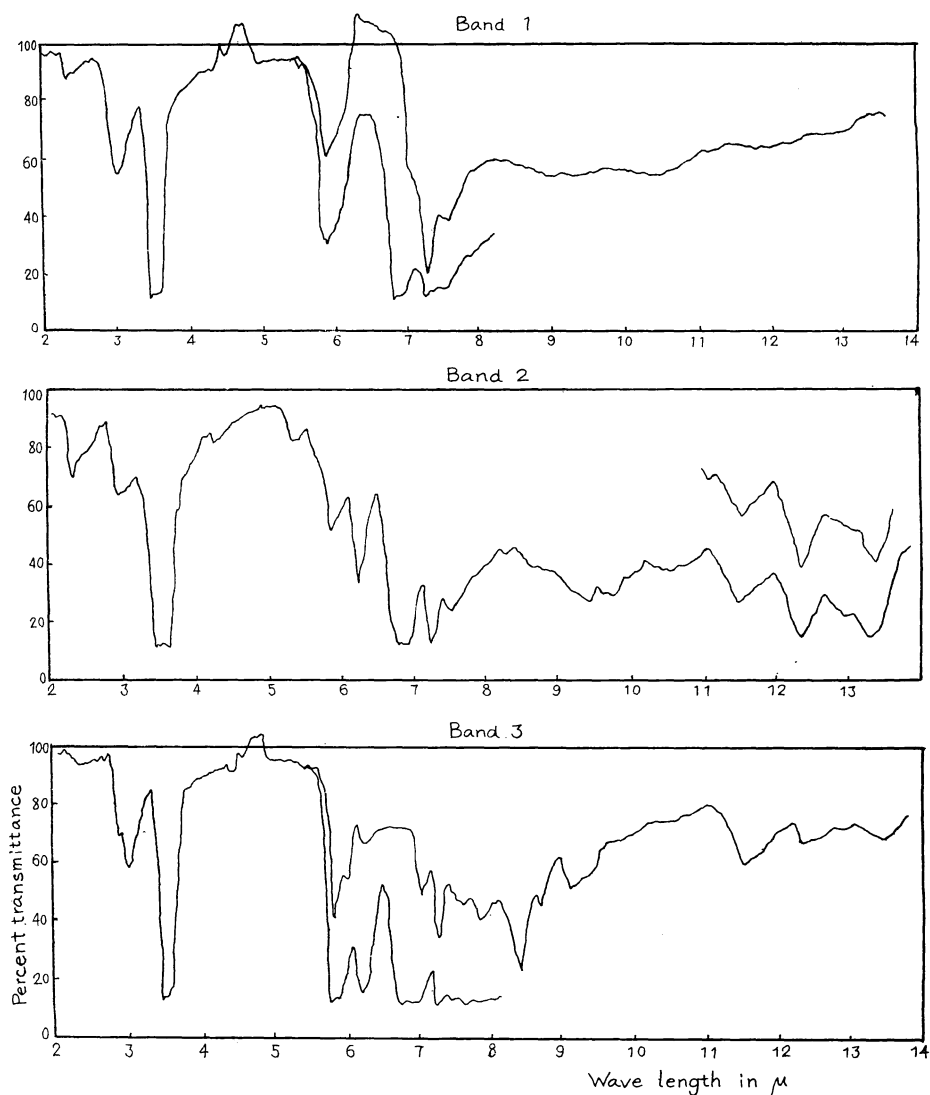


Fig. 4 軽沸点留分 (I) の各クロマトグラフバンドにおける赤外線吸収スペクトル
Infra-red absorption spectra of the three chromatographic bands in light fraction (I).

Fraction 内では大きな差を示さなかつた。

(6) 赤外線分光分析

各 Band の赤外線分光分析については、東京大学総合試験所の田中誠之氏の御厚意によつて測定をお願いした。

この結果によると I Band 3 を除いては、OH の吸収が wave length 3μ 付近にいずれも見出されたが、その吸収はかなり小さく、OH 誘導体の含有率は、LANTSCH²⁾ 等のいうごとく決して多くはない。このことは前記のアセチル化による OH 測定の結果でも明瞭である。この吸収の強さは Band 1, 2, 3 の順序でいずれも弱くなつてはいるが、Fract. II についてはアセチル化の結果とは多少相違している。また Fract. I, Band 1 が最も長大な吸収を示している。むしろカルボニール化合物の存在を示す 5.9μ の吸

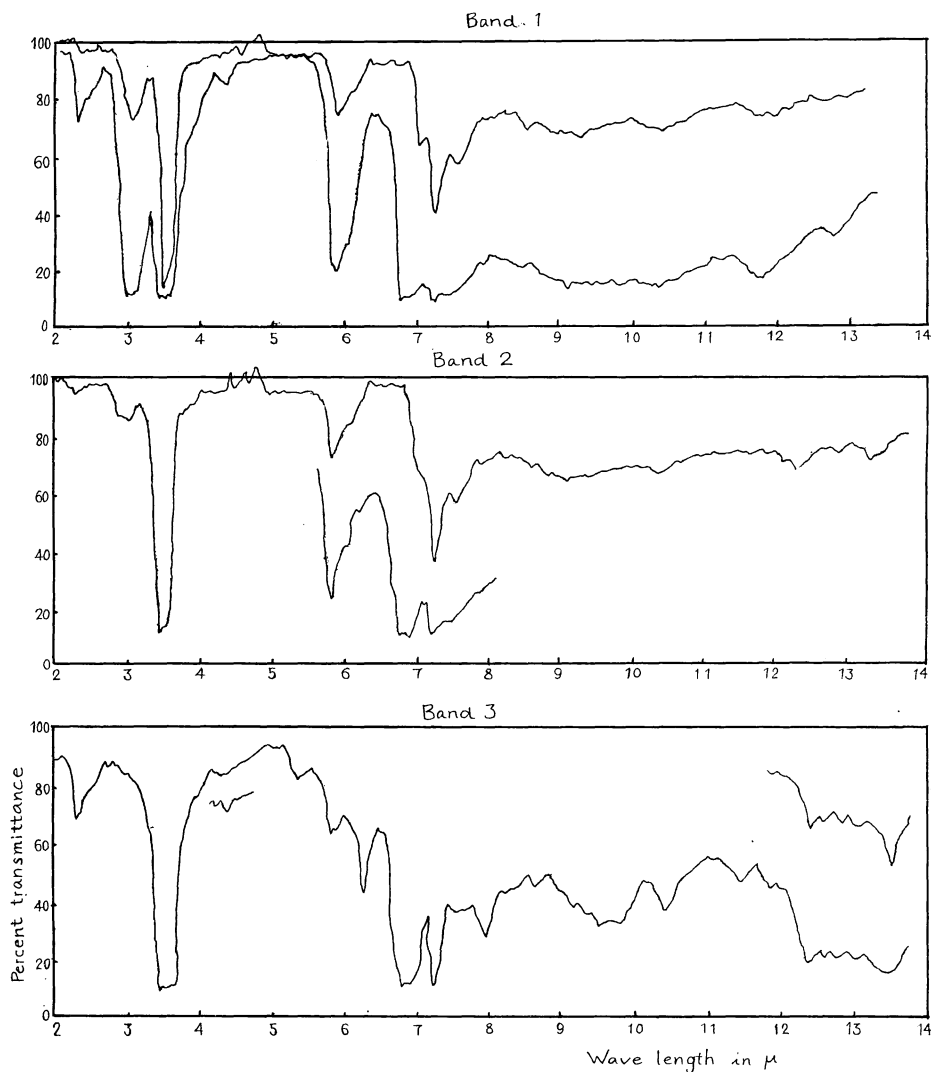


Fig. 5 高沸点留分 (II) の各クロマトグラフ・バンドにおける赤外線吸収スペクトル
Infra-red absorption spectra of the three chromatographic bands in heavy fraction (II).

収がはるかに強大であることから、この形の酸素化合物が主体であると思われる。Fract. I においては、Band 1 がきわめて強い吸収を示し、Band 3 もかなり強いが、Band 2 でははるかに小さい。Fract. II では Band 3, 1 が強く、Band 2 は弱い。

wave length 6.24 付近に吸収が見られるのは芳香環の存在を示している。Fract. I, Band 2 に弱く、I Band 3 および II Band 2, 3 にはかなり明確な吸収が見られ、なお芳香環が残存していることがわかった。メトキシル基の定量も 2, 3 行つてみたが、ほとんど痕跡程度であり、またこの測定は、cyclopentanol, methyl-cyclohexanol 類が疑似的にメトキシル基の存在を示すことがあるので、その結果はとらなかつた。しかし、赤外吸収の結果から見てエーテル結合の存在は否定的である。

側鎖の状態については、混合物のために長波長の部分に明瞭な吸収を示さないので、概略の推定しかで

きなかつた。6.9 μ および 7.26 μ にそれぞれ吸収のあるものは、Fract. I, Band 1, 2, 3 および Fract. II. Band 1, 2 に見られ、したがって methyl 基, ethyl 基の存在がわかる。しかし、長波長 (9.55 μ) における状態が明確でないため、そのいずれかの判定はできない。ただ I Band 3 に 9.5 μ 付近に吸収があり、Ethyl 基が存在すると思われる。II Band 3 にのみ 7.28 μ , 8.42 μ , 8.7 μ に比較的明瞭な吸収があり、iso-propyl 基の存在が推定される。また、13.5 μ に小さな吸収があることから n-propyl 基の存在もうかがわれる。しかし、iso-propyl 基については、これがリグニンから由来したとすることは疑問で、他の混合物から生じたものではないかと思われる。いずれにしても長波長部分は明瞭でないため明確な結論はだし得なかつた。

側鎖の位置については、同様、長波長部分が不明確なため、推定が不可能である。ただ、Fract. I, Band 3 において割合に明瞭であり、オルト, メタ, パラに相当する 13.45 μ , 13 μ , 12.6 μ に吸収がみられ、特にオルトの吸収は強い。

考 察

以上の分析、測定結果を取りまとめて Table 2 を作製した。個々の具体的な化合物についての検索はできなかつたが、全般的な化合物の傾向はほぼ推定できると思う。含有酸素百分率のうち CO としての O の数値は、OH 以外の酸素化合物はカルボニールと考えて算出したものである。赤外線スペクトルの結果からしてもまずエーテル結合は考えられず、カルボニール結合の存在は明らかであるから、大きな誤りはないと思う。また、酸素化合物と炭化水素の割合およびカルボニール類とアルコール類の比較は平均分子量に1個の酸素が存在すると仮定しての見掛上の割合で、実際とは当然いくらかの相違をもっている。しかし、1分子に2個の酸素原子を含むような化合物は、一般に水溶性であり、しかも沸点ははるかに高く (たとえば 3-(4-Hydroxy cyclohexyl)-propanol-1 の場合は約 130°C・1mmHg) なるので、おそらくこのような化合物はないものと考えてよいであろう。

C:H の割合についてみると、Fraction II は I よりも H が少なく不飽和度が大きい。また、各 Band については、吸着力の強いものほど、不飽和度が高くなっている。しかし、一方酸素化合物につい

Table 2. 中性油の性状
Nature of neutral oil.

Fraction	分子量 Molecular Weight	元素分析 Elemental Analysis		C _n H _x n	Oxygen %		Oxygen comp. : Hydrocarbon (appearance)	OH comp. : CO Comp. (appearance)	赤外線分光分析 Infra-red Spectra Anal.			
		C %	H %		as OH	as CO			Aroma- tic ring	OH	CO	
Fraction I	Band 1 15.7%	148	82.16	12.57	C _n H _{1.84} n	1.9	3.4	1 : 1	2 : 3	-	+	+
	Band 2 17.8%	154	82.92	12.23	C _n H _{1.77} n	1.3	3.6	1 : 1	1 : 3	trace	+	+
	Band 3 52.4%	136	80.84	11.15	C _n H _{1.65} n	1.9	6.1	2 : 1	1 : 3	+	-	+
Fraction II	Band 1 6.6%	196	81.61	12.12	C _n H _{1.78} n	0.3	6.0	3 : 1	1 : 20	-	+	+
	Band 2 15.3%	183	84.21	10.09	C _n H _{1.48} n	0.8	4.9	2 : 1	1 : 5	+	+	+
	Band 3 74.1%	186	81.71	10.27	C _n H _{1.51} n	5.0	3.0	{ almost oxygen comp.	5 : 3	+	+	+

てみれば、全般的には後のフラクションほど多くなっている。Fract. I, Band 1を除いては、カルボニール、アルコール類ともに増大の傾向があるのは当然ではあるが、期待したほどクロマトグラフによる炭化水素と酸素化合物の分離はうまくゆかなかつた。これは吸着剤に対する試料の割合が多すぎたこと、吸着剤（シリカゲル）がむしろ不飽和度に鋭敏であつた事などが原因と思われる。しかし芳香環の存在については赤外線吸収によつて、そのほとんどが Fract. I, IIともに Band 3に残つたことからみても炭化水素に関しては、ほぼ満足しうる程度に分離されている。W. LAUTSCH等は、高沸点留分になるにつれて不飽和度が増大する原因を、網状分枝の増大または側鎖の5員環に帰しているが、われわれのえた結果からは、芳香環の混入のための影響もかなりあることがわかつた。

見掛上の酸素化合物と炭化水素の量的関係は、Fraction I では3 : 2, Fraction II では3 : 1ぐらいと推定され、従来考えられている概念に反して、酸素化合物の量がかなり多いことがわかつた。

総 括

前報の条件による亜硫酸パルプ廃液の水添分解の結果得られた中性油に関し、蒸留、クロマトグラフにより、6フラクションを分離、おのおのについて元素分析、OH測定、分子量測定、赤外線分光分析等により大略の性状を知つた。その結果、

(1) 炭化水素、アルコール類のほかにかんがりの量のカルボニール化合物の存在を確めた。

(2) 酸素化合物の占める割合は予想外に大きく Fraction I では約60%, Fraction II では90%以上に達した。

(3) 炭化水素中には、なおかなりの芳香環が存在していた。

本研究の実施にあたり、赤外線吸収スペクトルの測定をわずらわした東京大学宗宮研究室の田中誠之氏および元素分析をお願いした林産化学部の古沢亘江氏に厚く謝意を表します。

文 献

- 1) C. W. DEWALT, JR., and R. A. GLENN: Anal., Chem., 24, 1789 (1952)
- 2) WILLY LAUTSCH und GERTRUD PIAZOLO: Ber., 76, 487 (1943)

Studies on Pressure Hydrogenolysis of Lignin. (Part 2) Composition of neutral oil from sulfite waste liquor by hydrogenolysis.

Akira SAKAKIBARA, Tadashi ARAKI

(Résumé)

Previously we studied the reaction of lignin contained material and ethanol, NaOH aq. mixture under various conditions.

In the present work we are concerned with interpreting the composition of neutral oil, produced from sulfite waste liquor.

Light oil (b. p. initial—176°C) and heavy oil (45—160°C, 5 mm.Hg.) obtained by fractionation were each separated in 3 bands by 2 meters adsorption column, which was packed with silica gel. About each band, molecular weight and OH group were measured; moreover they were subjected to elemental analysis and infra-red absorption spectra analysis. It was found from these results, that the neutral oil consisted of hydrocarbons, alicyclic alcohols and carbonyl compounds. The amount of oxygen compounds was unexpectedly great. Although a main component of hydrocarbons was cyclohexane derivatives, a considerable amount of aromatic compounds remained being unsaturated.

Regarding Fraction I, hydrocarbons : alcohols : carbonyl compounds is 2 : 1 : 2, and as to Fraction II, is 1 : 7 : 6.