硝 酸 法 パ ル プ*

F. E. Brauns*

八 浜 義 和 (訳)

リグニンは酸化作用に感じやすいものであって、この特性はすでに 1849 年に Payen¹⁾ および Mulder²⁾ によって利用されている。後者は発煙硝酸を用いたが、繊維素は硝化されずにヒドロセルローズに変化することを知った。その後多くの化学者はリグニンの破かい的酸化によって、繊維素を単離せんとした。

1857 年 Schulze³⁾ は比重 1.1 の硝酸で少量の塩素酸カリの存在下に、木材を室温、数日間処理した後、酸化された非繊維素成分を 60°C の稀苛性ソーダで抽出することを試みた。かくて繊維素を単離したが、このものについては深く研究せず、リグニンに興味をもって調べた。このリグニンは大部分強く酸化されて、酢酸、しゅう酸その他確認困難な水溶性物質に変化していた。このアルカリ抽出物中のリグニン分解物の単離については何も報告されていない。

硝酸によるリグニンの酸化されやすさは、また Cross および Bevan⁴⁾ によって利用された。彼等は強い酸が必ずしも必要でないことを知った。植物原料を 10 % 硝酸と 80°C に加熱して次に苛性ソーダで処理したが、この際に青化水素の発生することが分り、この方法は実施困難なものとされた。また適当な耐酸材料のないことも工業的には弱点となることを知った。

硝酸とブナ材リグニンの間の反応は Cross-Bevan 研究室において Baly および Charley⁵⁾ によって研究され、とくに発生するガスに重点がおかれてた。彼等は繊維素 48%, 炭水化物またはリグニンに起因する水溶性物質 26.2%, 主として酢酸から成る酸 15.6%, しゅう酸 3.8 %, ガス状物質 10.2 % を得ている。このガスの組成は N₂ 18.3%, N₂O 9.4 %, NO 9.3%, NO₂ 33.2%, HCN 8.3%, CO₂ 17.2%, CO 4.3% であったが青化水素の生成については何等の説明もない。

これから 30 年おくれて Kraus⁶⁾ はパルプ化薬品としての硝酸の価値を詳細に研究した。彼は原料として藁や芦、または小さく砕き得る木材に対して 3~4 % の硝酸を加え数時間沸騰せしめた。彼は本法について数個の特許をとっている。しかしパルプに対して 50% も硝酸を消費するので、本法は経済的ではなかった。

しかしクルップ社の V2A 耐酸鋼の発明によって、

前に Cross および Bevan が心配したような困難は除去されるようになった。

Routala および Sevon⁷⁾ の研究は、木材チップを 17 % の硝酸カリ溶液に 100°C で 3 時間浸漬して、次に冷却後当量の硫酸の中に加え、再び 90~95°C に徐々に加熱するものである。このように混合物を 6~8 時間蒸解して、木材の約 25% が溶出したのち、残査をアルカリで処理して 45 % の収率でパルプを得た。硫酸中に加えて生じた硝酸の中で、木材に対して約 35 % が消費され、窒素の約 42 % はガス中から回収された。これらのガスは NO 5.5%, N₂ 23.5%, NH₃ 9.35%, HCN 2.92% から成り、残っている 57.8 % の窒素は有機物に結合していた。本法を実用化されにくいものとした青化水素の生成は研究者の注意を集めた。ゾニリンを一種のリグリン模型物質として用い、これを 5 % 硝酸と 80°C に熱すると、3 % までの青化水素が、しゅう酸、炭酸ガス、アンモニアの如き他の酸化生成物と共に生ずる。Routala は青化水素の生成を次の如く説明した。

リグニンによる硝酸の還元によって生じた三酸化窒素がニトロシットを生ぜしめ、これがけん化されてニトロソクトン水和物を生ずる。後者は直ちに水を失って、イソニトロソクトンに変化し、更に分解して青化水素となる。(新良の研究¹³⁾を見よ)

Schaarschmidt および Nowak⁸⁾ の研究はパルプ化過程中的、硝酸とブナの原リグニンとの反応が目標であった。彼等は 7 % 硝酸を 70~80°C でブナ材と処理した。原リグニンの約 1/3 が酢酸やしゅう酸、一酸化炭素、二酸化炭素、青化水素の如き低分子のものに変化し、2/3 は水およびアルカリ可溶の、組成不明の高分子含窒素化合物に変化した。このアルカリ液を熱するとアンモニアが発生した。彼等はまたブナの塩酸リグニンに対する硝酸の作用を研究し、ブナ材からは 0.4~0.7% であるのに、これからは僅か 0.1% の青化水素が生ずるのみであることを知った。硝酸消費量を下げるとの実験で、Schaarschmidt および Nowak は、木材原料を冷 8 % 苛性ソーダ液で前抽出した。これによって木材の 12 % が溶出したけれど、硝酸の消費量は大きく変化がなかった。

下田⁹⁾ らも硝酸法を研究し、日本産松材を二酸化窒

*原稿受付 33. 2. 18

**フルブライト交換教授、大阪大学工学部八浜研究室

素で 66~97°C で、1.5~4 時間処理し、次に稀アルカリ液でこの酸化された木材を抽出した。彼は高い α -繊維素含量のパルプが得られたと主張している。

独逸 Wolfen における I. G. Farbenindustrie 社の工場でも、ブナ材の硝酸法パルプの工業化に、成功した¹⁰⁾。ここでは 1938 年以来 40 トン/日 のパルプを生産している。硝酸は他の化学工業からの廃酸を利用する。装置は耐酸鋼製、内容 180m³ で 38 トンのチップを加え得る。これに 14 %硝酸を加え 2 気圧の加圧下に 50°C で 3 時間処理し、次に過剰酸を除き 80°C の水を加えて 4 %硝酸とし 95°C に 7 時間加熱する。酸を除いた後、4 %苛性ソーダと 2 時間処理し、次にアルカリを除き、水洗、漂白する。収率 42%，硝酸消費量はパルプ 100kg に対して 50kg に達する。パルプは α -繊維素 98%，ペントザン 2 %で銅安法またはアセテート用に用いられる。

硝酸法はロシヤの化学者によっても研究された。Soletschnik¹¹⁾ はポプラ材チップ (20×10×0.3mm) の一部を、15部の 7 %硝酸と 96°C に 1.5~2 時間加熱し、次にこの酸化された木材を熱水で処理して 53~54 %の柔かいパルプを得た。このパルプを 0.05~0.2 %の稀アルカリで処理することは、銅価を下げ、同時にパルプの色を白くした。7 %のかわりに 3 %硝酸を用いると、加熱時間は 8 時間に延ばされた。

彼の研究の中で特に重点と思われるのは、リグニンが酸化されるときにメトキシル基が失われて、アルカリ可溶になると主張している点である。

Nepenin および Starostencho¹²⁾ も最近本法を研究している。すなわち Silver poplar やポプラ材を、段階的に 60°C から 100°C まで温度を上昇せしめながら、減圧下で 4 時間、6~8 %硝酸に浸漬して、次に水洗した木材を 1.5~2 時間 4 %の苛性ソーダと 80~100°C で処理した。

ポプラからは 50 %収率で未晒パルプを得た。

これは α -繊維素 91.2%，Björkman 価 34，粘度 807 Centipoise，銅価 1.3 である。実験室における試験での硝酸消費量は、乾燥木材に対して約 20%である。15~20%の酸は廃ガスの中から回収される。漂白ならびにアルカリ精製後のパルプの品質は、 α -繊維素 98 %，ペントザン 1.7~2.5 %でアセチル化に適している。

八浜¹³⁾もバガス、竹、藁等禾本科植物に対する硝酸法を研究した。特に興味のあるのは、硝酸廃液の中の黄色物質が 3-ニトロ 4-ヒドロキシベンツアルデヒド (I) および 3, 5-ジニトロ 4-ヒドロキシベンツアルデヒド (II) であることを明らかにしたことである。木材を同様に 3~4 %の稀硝酸で処理しても、このよ

うな簡単なニトロフェノール類は得られない。八浜はこれらのニトロフェノールがリグニンから生ずるものであることを証明し、木材のリグニンと禾本科植物のリグニンの間には、その構造上に差のあるものと想像した。この想像は後に彼のリグニンの水素添加分解の実験¹⁴⁾および Hibbert¹⁵⁾のニトロベンゼン酸化の実験によって証明された。

一連の報文において新良¹⁶⁾は硝酸法の研究を発表している。彼はブナ材について、3~7 %硝酸を 1 時間、100°C で作用せしめ、次に 2 %苛性ソーダと 1 時間 100°C に処理するのが最もよい条件であるとした。またアルカリ液中から分離したリグニンはニトロ基を有することを知った。

硝酸はヘミセルローズを加水分解せしめ、また同時にリグニンと炭水化合物間の弱い結合を切るものと信じられている。この結果高い α -繊維素含量を持ち、低ペントザン含量のパルプが得られるものである。故に Haas および Regelin¹⁷⁾ は 0.3~0.5 %の低ペントザン含量の硝酸法パルプを得ている。農産廃物例えば稲藁、バガス等からのパルプは一般に 3~10 %のペントザンを含有している¹⁸⁾¹⁹⁾。また硝酸法は針葉樹に対しては適当でないと考えられている。

今日まで硝酸水溶液の主な反応は、リグニンの酸化、ニトロ化、次にヘミセルローズの加水分解であると信じられている。このリグニンに対する反応は特に硝酸の消費量を著しく高くして、これが硝酸法の工業化を遅らせている一つの原因となっている。そこで約 2 年前に発表された新しい Desforges の連続式硝酸法²⁰⁾について述べることは興味あることと思う。この方法はパルプ工業界にかなりの反響を与えているので詳細に論じたい。

Desforges 法は連続式の作業をするように設計された装置を用いる。均一なサイズの普通の木材チップはホッパーから連続的に漏斗状の室へ供給され、一時的に貯えられる。ここからその底を通して反応器の一つの端ヘスクリューによって一定量づつ送りこまれる。反応器は耐酸鋼製の室で適当な排気管を有し、これはガスの回収を行う吸収塔へ連絡されている。

反応器中で木材チップは稀硝酸と接触する。

この濃度は発表されていないが、ある触媒が含まれていて、これはニトロ化を妨げ酸の回収を容易にする

ものである。稀硝酸と乾燥木材との比は 10 : 1 である。スクリーンの運動は Red cedar 材の場合、反応器中でチップが酸と接触している時間を 100 分とするように調節されている。この反応時間は原料木材の種類によって変えることができる。反応器中でチップが酸と接触すると、温度は 65~70°C に上昇して、その後一定に保持される。木材チップと酸が反応器から出て行くに従って、新しい酸が同じ速さで加えられて、一定のレベルを保っている。

反応器から出て来るチップは、30分間水洗するが、なお元の形を保っている。これは黄色で、指の間で碎ける程柔かである。次にチップは少量の稀苛性ソーダで抽出される。このアルカリ液は沸騰していても冷たくてもよい。前の場合はパルプは色が濃く、後の場合は淡色で半晒しのクラフトパルプ程度である。

次にパルプを濾別し、水洗、スクリーンを通して常法の如くパルプとする。未晒パルプの収率は Western red cedar の場合 55%、過マンガン酸カリ価 19.8 であった。その物理的性質は次の如くである。

Western red cedar 材からの硝酸法パルプ

	A	B
叩 解 時 間 (分)	8	19
濾 水 性 (カナダ式)	500	300
Mullen 試 験 (pts/lb/R)	148	158
引 裂 強 度 (grs/lb/R)	120	102
抗 張 力	10750	11050

反応器中の化学反応については次の如く説明されている。稀硝酸と、その分解を防いで再生を容易にする如き触媒とを含んだ薬液が、リグニンを酸化しアルカリ可溶性のリグニン分解物を生ずる。硝酸のガス状分解物は吸収塔で殆んど定量的に吸収され、次に空気中の酸素によって酸化再生される。硝酸はリグニンのニトロ化に消費されることはない。

酸化された木材チップのアルカリ抽出液を炭酸ガスで中和することによって、黒褐色粉末状のリグニンが約 28% 回収される。このリグニンは窒素を含有せず、従ってリグニンはニトロ化されなかったと主張している点は特に注目すべきである。これは硝酸法パルプに関する初期の凡ての報文や、または単離リグニンと硝酸を反応せしめた報文と全く対称的である。これはまだ発表されていないが、本法の特許中には多分記載されていると思われる特殊な触媒が、リグニンのニトロ化よりもリグニンの酸化を促進するということによって説明することができる。同時にこの酸化作用は、硝酸をしてリグニンのニトロ化を行い得ない状態にするものであろう。

もし本法に関する上記の主張が、中間試験で立証さ

れて正しいということになれば、本法は試験表の示す如く優秀なパルプを与える故に、パルプ工業にとって興味ある方法というべきである。

本法は現行のパルプ製造法と比較して次の長所を有するものであろう。

- (1) 連続式の硝酸との反応は発熱反応であって外部から加熱せずに 65~70°C に保つことが可能である。
- (2) 反応は常圧で進行するので高価な高压蒸解釜を必要としない。
- (3) 反応は原料の種類によって異なるけれども大体 1½~2 時間以下で行われる。
- (4) 触媒および薬品は少なくともその 95% が回収される。
- (5) パルプ収率は高く、悪臭を発生しない。
- (6) リグニンは殆んど定量的に、容易に回収される。従って工場廃水の問題は考える必要がない。
- (7) パルプの漂白は容易である。

引 用 文 献

- 1) Compt. rend. 29, 493 (1849)
- 2) J. prakt. Chem. (1) 39, 152 (1846)
- 3) Jahresber. Chem. 491 (1857)
- 4) British patent 490 (1894)
- 5) Ber. 28, 922 (1895)
- 6) Wochbl. Papierfabrik. 56, 1513 (1925); German patents 391713, 395191, 395192 (1924)
- 7) Cellulosechem. 7, 113 (1926)
- 8) Cellulosechem. 13, 143 (1932); Z. angew. Chem. 42, 618 (1929)
- 9) Cellulose Ind. (Tokyo) 12, 3, 13 (1936); Papier-Fabr. 34, 137 (1936)
- 10) Malcolm, A. M. P. B. 18906, P. B. 52008 41~53 (1940)
- 11) Papierind. (russ.) 4, 30 (1935); Holzchem. Ind. 10, 21 (1936)
- 12) Bull. Leningr. Wood Techn. Acad. 1 (1951)
- 13) J. Soc. Chem. Ind. Japan. 39, 513 (1936)
- 14) J. Soc. Chem. Ind. Japan. 43, 280 (1940); 46, 132 (1943)
- 15) J. Am. Chem. Soc. 66, 32 (1944); 66, 37 (1944)
- 16) J. Chem. Soc. Ind. Japan. 45, 841, 1161 (1942) 46, 293, 936, 1094 (1943); 47, 163, 168, 380, 779 (1944)
- 17) Wochbl. Papierfabr. 75, no. 3, 45 (1947)
- 18) Aronovsky, S. I., and Lynch, D. F. J. Ind. Eng. Chem. 30, 790 (1938)
- 19) Shimoda, I. and Kondo, M. Cellulose Ind. (Tokyo) 17, No. 6, 42 (1941)
- 20) Canadian Pulp Paper Ind. 9, No. 3, 1 (1956)