リグニンスルホン酸に関する研究 (X)

亜硫酸パルプ廃液よりリグニンスルホン酸の分離(その3)*

小島義一・林 暁・館 勇**

Studies on Ligninsulfonic Acid (X)

Isolation of Ligninsulfonic Acid from Sulfite Spent Liquor (3)

Yoshikazu Kojima, Akira Hayashi and Isamu Tachi

(Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, University of Kyoto.)

Isolation of ligninsulfonic acid (LSH) with precipitating its dicyclohexylamine (DCHA) salt from sulfite spent liquor (SSL) was studied.

When water solution of mineral acid salt of DCHA was added, SSL was so much diluted that yield of LSH was very low, because solubility of mineral acid salt of DCHA was very poor.

If DCHA was added to SSL directly after removing of calcium sulfate by addition of sulfuric acid, good yield of LSH was obtained. Moreover, concentration of SSL was the higher, yield of LSH was the better.

For example, when 1.5 equivalent DCHA per sulfonic residue of LSH was added to concentrated SSL (LSH content: 31%), yield of LSH was about 80% and fractionation by molecular weight was recognized between precipitated LSH and remaining LSH.

Changing to Na-LS from LSH·DCHA and recovery of DCHA from LSH·DCHA were easily accomplished by steam distilling after addition of equivalent NaOH.

緒 言

筆者等はこの一連の研究の第1報¹⁾において亜硫酸パルプ (SP) 廃液から Dicyclohexylamine (DCHA) と硫酸を併用しリグニンスルホン酸 (LSH) をブタノール抽出することにより単離する方法を報告した。この方法によれば廃液中の LSH の 95% 以上が容易に高純度に得られるがブタノール (或いは更に高級なアルコール) 等極性有機溶剤の使用は溶剤の損失のため、実用的見地からは好ましくない。現在工業的に行われる LSH の単離法としては Howard process²⁾ が知られているが LSH の収率は廃液全 LSH の約 60% 程度と言われ、濾過装置その他特殊の装置を必要とする。また Howard process によれば LSH はカルシウム塩として大過剰のカルシウムと共に得られ、カルシウムの混在を嫌う LSH の用途に対してはベースの交換を必要とし、この際カルシウムの完全な除去は困難な問題を伴う。

本報においては SP 廃液に DCHA を添加し抽出溶剤を用いることなく LSH·DCHA を沈澱分離する方

法につき各種条件の検討を行った。SP 廃液から LSH をアミン³⁾ 或いは高分子沈澱剤⁴⁾ を用いて沈澱させる方法については污水問題に関連しての廃液処理法として研究されているが、本実験は LSH の分離を目的とし、且つ DCHA は常温で液体のアミン (mp 20°) でありベース交換後の濃縮の際、水蒸気蒸溜されて回収されるので興味ある方法と考える。

実験及び結果

1) 試料廃液及び LSH 収量の定量法

実験に用いた SP 廃液は通常の製紙用 SP 廃液 (A 試料)、濃縮廃液 (B 試料)、醗酵後廃液 (C 試料) の

Table I Analysis of sulfite spent liquor

SSL	A	B (concentrated)	C (fermented)
CH ₃ O	1.42%	3.41%	0.526%
LSH	12.9	31.0	3.16
Total S	1.04	2.56	
SO ₃	0.159	0.047	0.142
Loosely combined S	0.264	0.024	
Free SO ₂	0.017		
Sulfone SO ₂	0.601		
CaO	0.821	3.52	0.502
Sp. gr.	1.084	1.261	1.030

* 原稿受付 36. 4. 20

** 京都大学・農学部

3種であり、実験に必要な分析結果は第1表の通りである。分析法は TAPPI 標準法により LSH の定量は LSH 中のメトオキシル基含量を 11.0% と仮定して廃液中のメトオキシル基の含有量から概算した。

また単離実験における LSH 収率の計算は前報に従い¹⁾ 試料廃液中のメトオキシル基の含有量と LSH 沈澱後の母液中の残存メトオキシル基含有量との比率から求めた。

2) DCHA 無機酸塩水溶液の添加による方法

筆者等の先に行った LSH・DCHA のブタノール抽出法においては、硫酸を併用して (1) 式に従い硫酸カルシウムを沈澱させ LSH・DCHA をカルシウムの影響なく抽出することが出来た。

今ブタノールを用いることなく LSH・DCHA のみを沈澱させるには塩酸塩を使用して (2) 式に従って反応を進めれば好都合と思われる。

実験は製紙廃液 (A) を 25 ml とり攪拌しながら DCHA・HCl 水溶液を所定量宛加へ全量が 200 ml になるよう水を加えて一夜放置する。沈澱した LSH・DCHA は濾別 或いは遠心分離により除き母液中のメトオキシル基残量から LSH 収率を定量した。この際 DCHA・HCl の水溶解度は常温で 0.09 M 以下であり、実験には 0.074 M の水溶液を用いたが 25 ml の廃液 (スルホン基含量 0.0050 mol) に対し 100~175 ml (1.48~2.59 mol DCHA/−SO₃H) の DCHA・HCl 水溶液を加えた場合の LSH 収率、及び 250 ml (3.70 mol DCHA/−SO₃H) を加えた場合の収率を第2表に示す。この際、最後の実験では SP 廃液は 11 倍に希釈されているが他は全部 8 倍になっている。この第1表の結果を縦軸に LSH 収量、横軸に添加した DCHA のスルホン基に対する mol 数で示したのが第1図1の曲線である。LSH 収率は極めて低く 2.6mol/−SO₃H の DCHA を加えても約 44% しか沈澱していないこ

Table II Yield of LSH by DCHA・HCl

SSL	Exp. No.	Dilution of SSL	DCHA added (mol/−SO ₃ H)	LSH yield (%)
A	I-1	× 8	1.5	2.3
	I-2	8	2.2	36.7
	I-3	8	2.6	43.7
	I-4	11	3.7	38.9

Fig. 1 Yields of LSH from SSL

とが分る。

またこの系列 (I—系列) の実験では DCHA・HCl 添加後の液は乳濁しており、沈澱の母液との分離は相当困難であった。

次に DCHA・HCl 使用時の反応液の大希釈と液の乳濁を避けるために DCHA・硫酸塩水溶液の添加を試みた。この場合の反応式は (3) 式で示されるように LSH・DCHA は CaSO₄ と同時に沈澱する。

DCHA・H₂SO₄ の常温における溶解度は約 0.8 M であり、実験には 0.40 M 溶液を用い前記実験に従い収量を求めた。この際 DCHA・H₂SO₄ 添加後の液の全量は 100 ml (4 倍に希釈) になっている。その結果を第3表及び Fig. 2 の曲線で示す。

Table III Yield of LSH by DCHA・H₂SO₄

SSL	Exp. No.	Dilution of SSL	DCHA added (mol/−SO ₃ H)	LSH yield (%)
A	II-1	× 4	2.0	48.9
	II-2	4	2.8	56.1
	II-3	4	4.0	60.6

Table IV Yield of LSH by DCHA・H₂SO₄ with warming

SSL	Exp. No.	Dilution of SSL	DCHA added (mol/−SO ₃ H)	LSH yield (%)
A	III-1	× 2	1.0	48.3
	III-2	2	2.0	68.8
	III-3	2	3.0	73.5

また同じ $\text{DCHA} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を廃液 (A) に加えて反応液を $60 \sim 70^\circ$ に 5～6 分間加熱した後、収量を測定した。この際の稀釈率は 2 倍である。その結果を第 4 表, Fig. 3 に示す。

この結果 $\text{DCHA} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ を用いると収量は増加することが分るが、沈澱と母液の分離も容易になる。更に $60 \sim 70^\circ$ の加熱操作を加えると沈澱は直ちに凝集して容易に分離し収量も上り $\text{DCHA } 2\text{mol}/-\text{SO}_3\text{H}$ で 70% に達する。

3) DCHA 及び H_2SO_4 を別々に加える方法

前記実験により $\text{DCHA} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ を用いると $\text{DCHA} \cdot \text{HCl}$ 使用の時より LSH 収率の良いことが分ったがこの方法では (3) 式で示される如く CaSO_4 と LSH・ DCHA が同時に沈澱し、この両者の分離が問題になる。従って (4) 式に従い、まず硫酸を廃液に加えて CaSO_4 の沈澱を除きその後 DCHA を加えて LSH・ DCHA を沈澱させる方法を検討した。

即ち製紙廃液 (A) 及び醗酵廃液 (C) に廃液中のカルシウムに当量の硫酸を加えて生ずる CaSO_4 を遠心分離により除く。その後強く攪拌しながら DCHA を滴下し滴下終了後 70° で 5 分間加熱すると沈澱は容易に分離できる。この時の収量を第 5 表及び第 2 図の曲線 IV, V に示す。

Table V Yield of LSH by H_2SO_4 and DCHA with warming

SSL	Exp. No.	DCHA added (mol/- SO_3H)	LSH yield (%)
A	IV-1	1.1	48.9
	IV-2	1.7	68.9
	IV-3	2.2	77.6
	IV-4	3.3	80.0
C	V-1	1.3	49.4
	V-2	2.1	59.1
	V-3	3.0	63.1

Table VI Yield of LSH by H_2SO_4 and DCHA

SSL	Exp. No.	DCHA added (mol/- SO_3H)	LSH yield (%)
	VI-1	1.1	57.1
	VI-2	2.2	72.3
	VI-3	3.3	76.1
	VII-1	1.3	37.6
	VII-2	2.1	50.4
	VII-3	3.0	53.4

この際 DCHA の添加後の加熱を行わず一夜放置した後 LSH・ DCHA の沈澱を濾過した結果が第 6 表及

Fig. 2 Yields of LSH from SSL

び第 2 図の曲線 VI, VII に示される。

これ等の結果から硫酸と DCHA は別々に加えた方が操作上都合がよく分離も容易で反応液が稀釈されることなく収率もあがることが分る。また DCHA 添加後は 70° 程度まで加熱すると沈澱は直ちに分離し収率もこの方が良く、製紙廃液 (A) では $\text{DCHA } 2.2\text{mol}/-\text{SO}_3\text{H}$ の使用で殆んど 80% の LSH が分離できることが分った。

4) 廃液濃度と LSH 収率

(2)～(3)の実験結果から SP 廃液中のカルシウムを硫酸で除いた後に DCHA をそのまま添加すれば LSH の収率が上がることが分ったが、各実験における廃液中の LSH 濃度は区々であり、LSH 濃度からこの結果を眺めれば LSH 濃度大なる程収率が上っていることが分る。従って廃液中の LSH 濃度と収率の関係を調べるため濃縮廃液 (B) を廃液中のスルホン基に当量の硫酸を加えて CaSO_4 の沈澱を除いて後、順次釈釈してスルホン基に対し 1.5 mol の DCHA を加えて実験を行った。その結果が第 7 表である。

Table VII Yield of LSH from concentrated SSL

SSL	Exp. No.	Dilution of SSL	DCHA added (mol/- SO_3H)	LSH yield (%)
B	VIII-1	$\times 4$	1.5	60.1
	VIII-2	2	1.5	66.6
	VIII-3	1	1.5	78.0

即ち廃液中の LSH 濃度は高い程収率よく LSH の分離が可能であり、LSH 31% の濃縮廃液ではスルホン基に対して 1.5 mol の DCHA で約 80% 程度 LSH が分離できることが明らかになった。

5) LSH・DCHA のベース交換及び DCHA の回収
前記分離法により廃液から分離した LSH・DCHA は DCHA 塩の形でそのまま利用する場合は別として通常はこのベースを Na, NH_4 等の形に変換する必要がある、且つ用いた DCHA の回収を考えねばならない。分離した LSH・DCHA は水に殆んど不溶であるが、アルカリ水溶液、例えば 苛性ソーダ水溶液中に入れるとソーダベースへの交換が起り LS-Na が溶解し DCHA は液面に分離して来る。然し自然放置、或いは単なる加熱だけでは完全に DCHA 層を分離することは不可能である。しかし DCHA は常温で液体のアミンであり、水蒸気蒸溜することにより完全に除くことが出来る。

即ち前述の実験で得られた若干の LSH・DCHA 試料について、前報の LS-Na の分析結果を基としてスルホン基当量 500 と仮定してスルホン基に当量の NaOH 水溶液を加えて水蒸気蒸溜を行い、溜出される DCHA を定量した結果

$$\left[\frac{\text{溜出した DCHA mol 数}}{\text{水蒸気蒸溜に用いた LSH・DCHA 中の } -\text{SO}_3\text{H mol 数}} \right] \times 100$$

を計算すると例えば I—2 (77.8%), II—3 (82.8%) 等の如く各分離 LSH・DCHA 共スルホン基に対して約 80% 程度の DCHA しか回収されない。併し水蒸気蒸溜残渣中の LS-Na を濃縮分離 Lassaigue test⁵⁾ により窒素の定性を行っても、何れもマイナスであり、結合していた DCHA は完全にソーダベースに交換され回収されていることが分る。そして、沈澱 LSH・DCHA はスルホン基の約 80% しか DCHA と結合していなかったことを示している。

このように LSH・DCHA の形に LSH と結合して沈澱して来た DCHA はベース交換後の濃縮操作中に完全に回収されることが分ったが、DCHA の使用量は LSH 中のスルホン基に対して当量以上を必要とし沈澱した LSH・DCHA 中にはスルホン基の約 80% 程度しか結合していない。従って残余の DCHA は当然母液中に存在する筈であり、例えば実験 V—2 (製紙廃液, DCHA 2 mol/ $-\text{SO}_3\text{H}$, 収量約 60%) の場合の DCHA を定量すると

{ LSH・DCHA 沈澱中	43 %
{ 母液中	57 %

の比率に分配されている。このことは沈澱した LSH・DCHA 中の DCHA を回収しただけでは半分以上の DCHA は未回収になることを示しており、この点については更に検討を要する。

6) 分離 LSH の性質

本実験で行った LSH の分離条件範囲内では常に廃液中の LSH の全量の分離は行われず最高 80% 程度である。この際、沈澱した LSH とそのまま母液中に溶存する LSH との間にどの程度の差異があるかを調べるために両 LSH を調製し若干の性質につき比較を行った。

実験は V—2 の試料を用いて行った。即ち試料の調製は第 3 図の如く LSH・DCHA 沈澱及び母液部分のブタノール抽出液を過剰の苛性ソーダ水溶液を加えてベース交換を行い遊離された DCHA をエーテル抽出により除去し、イオン交換樹脂で一旦ナトリウムイオンを除去した後、炭酸バリウムを加えて混在する硫酸根を除き、バリウムイオンをイオン交換後、苛性ソーダで pH=6.5 まで中和して精製 LS-Na を得る。

Fig. 3 Preparation of LSH from precipitate or solution

このようにして得られた沈澱 LSH と母液中に溶解している LSH とにつき、先に報告した⁶⁾ 苛性ソーダとアンモニアによる電導度滴定法により酸根の定量、及び 0.5 N 食塩水中における極限粘度の測定⁷⁾ から分子量を求めた。その結果が第 8 表である。即ち沈澱した LSH 部分の平均分子量は約 15,000 であるが母液中に残留する LSH の平均分子量は 4,100 にすぎず、ある程度の分子量分別が起っていることが分る。

Table VIII Acid residues and molecular weight of LSH

Fraction	Acid residues*			Viscosity in 0.5 NaCl	
	-SO ₃ H	-COOH	-OH	[η]	MW
Precipitate	1	0.36	0.51	0.0305	15,200
Solution	1	0.29	0.29	0.0175	4,100

* Ratio to sulfonic residue

考 察

SP 廃液に DCHA 無機酸塩水溶液を加え LSH・DCHA を沈澱分離させようとする試みは、DCHA・無機酸塩の水溶解性が小であるため、大量の水の使用を要し操作上不利であるのみならず LSH の収率も非常に低くなる。従って当量の硫酸を添加して硫酸カルシウムを除去した後の廃液に DCHA をそのまま滴下攪拌する方法が良く収率も高い。この際 DCHA の添加により廃液粘度が高くなるが 60~70° 程度に加温しながら加えれば直ちに沈澱が分離し操作は容易に行い得る。更に操作を簡易化し DCHA の使用量を減じ収率を高めるためには濃縮後の廃液を使用すれば効果があり、この場合には短時間の加温操作を行わねば操作は行にくい。分離 LSH・DCHA のベース交換はアルカリ水溶液を加えて液表面に分離して来る DCHA の大部分を分液回収後濃縮乾固すればそれでよく、溜出液の初溜部分から残りの DCHA が回収出来る。母液に残留する DCHA 量はこの実験では製紙廃液の場合のデーターしか得られていないが、濃縮廃液を用いれば母液量が減少し使用 DCHA 量も減少でき、更に LSH・DCHA の収率は増加するので損出は遙かに少なく済むと考えられる。また濃縮廃液を用いれば液量は少ないから母液の方から水蒸気蒸溜により回収することも考えられる。

沈澱分離された LSH の分子量は母液中に残存する LSH の分子量よりも遙かに高く明らかに分子量分別が行われており高分子部分が得られる。LSH の用途を考える際、各用途に対する LSH の必要とする物理化学的性質は分子量により相当に開きがあることが予想されるが、その意味から考えて低分子部分がカットされることは都合の良い場合が多い。唯この場合低分子 LSH・DCHA が沈澱されず母液に残るがこれが果して真に溶解されて残存するのか或いは細かく分散されて通常の遠心分離で分離できないのかは疑問である。少なくとも一旦乾燥された低分子 LSH・DCHA の水溶解度は極めて低く、前記各実験における LSH 収率を説明するには不十分である。従ってこの実験の各段階における操作を更に検討改良すれば更に DCHA 量

を減少して効率よく LSH を分離する可能性は十分ある。なお筆者の用いた LSH の収量計算はメトオキシル基よりの換算値であるが、SP 廃液中には LSH 以外にも多少のメトオキシル基の存在は考えられ、その分を考慮に入れるなら実際の LSH 収率はもう少し上るものとする。事実第 1 報のブタノール抽出実験においてもメトオキシル基換算で 95 % の収量の時ブタノール抽出後の水母液は殆んど無色透明になり残存する LSH は殆んど認められなかった。

要 約

SP 廃液から LSH を DCHA 塩として沈澱分離する方法について検討した。

DCHA 無機酸塩を水溶液として添加する方法は DCHA 無機酸塩の水溶解度が低いため廃液の稀釈が起り不利である。SP 廃液にカルシウムに当量の硫酸を加えて硫酸カルシウムを除き DCHA を滴下する方法が最良の結果を与える。また廃液濃度は高い方が収率良く DCHA の使用も少なくて済む。

濃縮廃液 (LSH 約 31%) を用いスルホン基に対し、1.5 当量の DCHA を用いれば約 80 % の収量で LSH が得られ、同時に分子量分別が行われている。DCHA 添加により生ずる粘度の上昇は 60~70° に短時間加温することにより防ぐことが可能であり、この操作により収量の増大も期待できる。得られた LSH・DCHA 塩は当量の苛性ソーダ溶液を加えて水蒸気蒸溜、濃縮乾固すればベースの交換が行われて DCHA の回収も行われる。

文 献

- 1) 館勇, 林暁, 小島義一, 東辻健: 本誌, 14, 459 (1960)
- 2) G. C. Howard: Chem. Met. Eng., 46, 618 (1939)
- 3) 横内弘雄: 本誌, 13, 358 (1959)
- 4) 佐々木壮吉: 第 4 回 リグニン化学討論会 講演要旨集 (1959)
- 5) 京大農芸化学編: 農芸化学実験書, 2, 445 (1957)
- 6) 小島義一, 林暁, 館勇: 本誌, 14, 831 (1960)
- 7) 館勇, 中井章能, 大槻鎮雄, 小島義一: 本誌, 14, 586 (1960)