アンモニアベース亜硫酸法における木材成分とアンモニアとの反応*

群馬大学工学部 荻原 允 隆, 荻原 幸 江

Studies of the Reaction between Wood and Ammonia in Ammonium Sulfite Process

Yoshitake Ogiwara and Yukie Ogiwara

(Faculty of Engineering, Gumma University, Tenjincho, Kiryu)

In previous paper the reaction between glucose and ammonia in ammonium sulfite process was reported. Now, it is studied the reaction between wood, which contains hexose, pentose and lignin etc., and ammonia.

In case of cooking of pine with ammonium monosulfite, a appreciable amounts of nitrogen are measured in amphoteric, acidic and alkaline parts as like as in case of cooking of glucose. But, also in a part not absorbable to both cation and anion exchange resins a remarkable amount of nitrogen is observed. It is found that, in the part, there is no neutral substance containing nitrogen, but acids such like that formed in the reactance between glucose and ammonium monosulfite, and ligninsulfonic acid, which is derived from wood and free from nitrogen, are contained there.

The alkaline substances are divided in two parts. The strong alkali is found 4(5)-methylimidazol which is formed from ammonia and the decomposed substances of glucose. It is presumed, weak alkali and weak acid are also formed by the reaction of decomposed substances of glucose with ammonia and sulfur dioxide etc.

Levoglucon-6-sulfonic acid, which does not contain nitrogen atom, is extracted from the strong acidic part. From this fact, it seems many sulfonic acids containing nitrogen are formed, keeping the form of carbon of the original sugar.

1. 結 言

アンモニアベース亜硫酸法においてアンモニアは糖と反応し、種々の含窒素化合物を生成することをグルコースを用いた実験により明らかにし、既に報告¹⁻³⁾したが、種々のヘキソース、ペントース、リグニンなどを含む木材成分との反応による含窒素化合物は一層複雑なものであらうと考えられる。本研究では微アルカリ性領域にて木材の蒸解を行ない、生成窒素化合物に関しグルコース蒸解の場合と対比しつつ検討し、また窒素化合物の構造を追求して、生成の由来について推測した。

2. 実 験 方 法

2.1 試料 グルコース, 市販1級品

木材, 赤松辺材チップ, 水分約12%

2.2 蒸 煮 条 件

(1) グルコースと亜硫酸アンモニア

グルコース 5.00% 100cc オートクレーブ
SO₂ 2.91%
NH₃ 1.73%
pH 8.9
最高温度 175°C

(2) グルコースとアンモニア

グルコース 5.00% 100cc オートクレーブ
NH₃ 3.00%
最高温度 160°C

(3) 赤松辺材と亜硫酸アンモニア

SO₂ 4.0 % 1000cc オートクレーブ
pH 9.7
液 比 6:1
最高温度 180°C

2.3 分析用試薬

陽イオン交換樹脂

Amberlite IR-120 30~80mesh

陰イオン交換樹脂

* 本報告を「亜硫酸アンモニア法によるパルプ製造に関する研究第15報」とする

Amberlite IRA-410 30~80mesh
グリコールキトザン 正晃化学製
1/200N 微醋酸性

2.4 窒素定量

すべてH I還元処理 Micro Kjeldahl 法による。この方法では塩基性成分の窒素定量は完全でないようであるが、便宜上本法に従い、元素分析値は Micro Duma 法により求めた。

2.5 窒素成分の分類

前報³⁾に述べた方法により、イオン交換樹脂を用いて窒素成分を両性、塩基性、中性、弱酸性、強酸性の5成分に分離する。

3. 結果および考察

3.1 グルコースと亜硫酸アンモニアとの反応による有機態窒素の生成量

2.1 (1)の蒸煮条件において蒸煮時間を変えることにより Fig. 1の結果がえられる。このような蒸煮条件は木材を原料としてセミケミカルパルプを製造する場合の薬液組成に相当し、グルコースの濃度は木材の加水分解により生成する単糖の量にほぼ匹敵するように定めた。

蒸煮液中の有機態全窒素量および各成分の窒素量をそれぞれ測定した結果を Fig. 1に示す。

Fig. 1 Combined nitrogen produced by the reaction between glucose and ammonium monosulfite

分離、定量の過程で種々の誤差が入り、各成分の窒素量の和と全窒素量には完全な一致は見られないが、全体的な傾向を窺うことはできる。すなわち図から次のようなことがわかる。

- 1) 全有機態窒素はグルコース 1mol に対して約 1 mol の割合に生ずる。
- 2) 各窒素成分共、蒸煮温度到達点で大体平衡となりその後の増加は小さい。
- 3) 主成分は強酸であり、中性成分はほとんどない。
- 4) 両性成分の主体はアラニンおよびグリシンであるが、蒸煮初期にはアラニンが多く、蒸煮の進行に伴いグリシンの生成が認められ終期にはアラニンとグリシンはほぼ等量になる。

3.2 グルコースとアンモニアの反応による有機態窒素の生成量

蒸煮液はアンモニアのみを含み亜硫酸を含まないから酸性物質の生成量は極めて小さく、大部分は塩基性物質であり両性物質がこれに次いでいる。全結合窒素量はこの場合もグルコース 1mol に対してほぼ 1mol に達する。

Fig. 2 Combined nitrogen produced by the reaction between glucose and ammonia

塩基性成分の生成量は亜硫酸アンモニアを用いた場合に生成する強酸の量よりも大きい値を示し、ペーパークロマトグラフィの上ではほぼ等しい強度のはっきりした点を与える。これらの物質の構造については別項に述べる。両性物質は亜硫酸アンモニアの場合とほとんど同様の生成の時期、量などを示しているところから亜硫酸の有無は両性物質の生成にあまり関与しないものと思われる。中性物質はほとんど認められず、少量生成している含窒素酸はカルボキシルを含む弱酸である。

3.3 赤松辺材の亜硫酸アンモニア蒸解廃液中の有機態窒素の生成量

蒸解中に加水分解により溶出する糖の量は蒸解条件

Fig. 3 Combined nitrogen produced by the cooking of alburnum of red pine by ammonium monosulfite.

により異なるが3~6 g/100ccである。従って窒素成分の量はグルコースを用いた蒸煮の結果と直接比較検討することができる。ただし Fig. 3の横軸は Fig. 1と異り最大520分までとってある。これは多糖類の加水分解に要する時間が含まれるためと考えてよい。

まず全結合窒素生成量は Fig. 3と Fig. 1にてほとんど同様であることが認められる。また両性物質の生成に関しても同様のことが観察される。しかしながら著しい相異点中性物質（正確には陽および陰イオン交換樹脂に共に難吸着性の含窒素物質）および酸性物質の量に見られる。すなわち木材蒸解はグルコースの場合に較べて中性物質の生成量が非常に大きく、強酸、弱酸の量は共に小さいのが特徴的である。

Table 1 The comparison of contents of fractionated nitrogen component produced by three processes

Component Process	Liquor				
	Cation exchange resin				
	Anion exchange resin		Anion exchange resin		
	Amphot- eric (%)	Alkali (%)	Neutral (%)	Weak acid (%)	Strong acid (%)
Glucose and ammonia	23.7	68.0	—	8.3	
Glucose and ammonium mono-sulfite	21.3	6.5	0.5	10.8	60.8
Red pine and monosulfite	23.2	6.6	49.5	1.6	19.1

3.4 各反応系列間の比較

各反応系列における各窒素成分の生成量を Table 1に示す。

a. 全結合窒素および両性物質

グルコースと亜硫酸アンモニア、グルコースとアンモニア、木材と亜硫酸アンモニアの各反応系列を通じて全結合窒素および両性物質の生成量には大きな差異が見られない。このことから糖とアンモニアの間に見掛け上、亜硫酸の作用に無関係の反応が行なわれるように考えられる。

b. 塩基性成分

塩基性成分の生成量は Fig. 4に示すように亜硫酸の有無により著しく異なる。グルコースから生成す塩基性成分の量は亜硫酸が存在すると著しく低下する。赤

Fig. 4 Relationship between amounts of total combined nitrogen and alkali substance

松の亜硫酸アンモニア蒸解の結果もこれとほぼ同等である。ただしグルコースの場合に生成する塩基および酸に含まれる窒素量の和をとるとグルコース・アンモニア系の塩基量にかなり近い値となる。このことは塩基と酸との関係を論ずる手がかりとして興味深く感じられるが、一旦生成した塩基性物質を単離、精製して改めて亜硫酸アンモニアで蒸煮処理しても何ら酸性物質はえられないので酸性物質はこのように塩基性物質のスルホン化という簡単な経過によってできるものでないと思われる。

3.5 木材蒸解廃液中の陽イオンおよび陰イオン交換樹脂難吸着性の

窒素成分

木材蒸解廃液をまず陽イオン交換樹脂で処理し、次いで陰イオン交換樹脂に通じて中性物質を含むと思われるこの部分の pH を測定すると 1~2 と強酸を示し、しかもこの部分には分別した各成分の合計結合窒素量の約 50% が含まれる。流出液の電導度滴定曲線を Fig. 5 に示す。これに含まれる酸は強酸および弱酸であり、

Fig. 5 Conductometric titration of not absorbable fraction to both cation and anion exchange resins

リグニンスルホン酸の滴定曲線⁴⁾に非常に似ている。蒸解時間はこの滴定曲線の形状にほとんど影響を与えないが、酸の量は時間が長いほど大きくなる。このようなことから木材成分に由来するリグニンスルホン酸がその高分子性のため陰イオン交換樹脂に難吸着を呈し⁵⁾、非吸着のまま流出していることが考えられる。流出液に高分子アミンであるグリコールキトザンを添加することにより著量の沈澱物を生ずることから高分子リグニンスルホン酸の存在は明瞭である。

この部分に含まれる有機態窒素はリグニン誘導体として存在するものであるか、あるいは他の物質に由来するものであるかを確かめるために、流出液に 1/200 N グリコールキトザン液を過剰に加えて沈澱物をつくりこれを分析して Table 2 に示した。表中のメトキシ基の測定値が文献⁶⁾値に近い値を示していることから沈澱物はリグニンスルホン酸-グリコールキトザン塩であることは明らかであり、また沈澱中の窒素量はグリコールキトザン中に含まれる量とほぼ一致する点からリグニンスルホン酸が窒素を含有する可能性は甚だ小さいと考えられる。

3.6 陰イオン交換樹脂の吸着能に対するリグニンスルホン酸の影響

Table 2 The methoxyl and nitrogen content in a precipitate of glycolchitosan and components not absorbable to both cation and anion exchange resins

	Glycolchitosan	Precipitate
Weight (mg)	288.0	558.0
Methoxyl (mg)	—	33.5
Methoxyl in lignin sulfonic acid (calc.) (%)	—	12.4
Methoxyl in lignin sulfonic acid (literature) (%)	—	11—13
Nitrogen (%)	5.13	2.56
Nitrogen (mg)	14.8	14.3

イオン交換樹脂に難吸着性の窒素分の由来を明らかにするために陰イオン交換樹脂の性能について検討を加えた。グルコースの亜硫酸アンモニア蒸煮液および赤松辺材の亜硫酸ソーダ蒸解液から陽イオン交換樹脂、炭酸バリウムを用いて陽イオン、亜硫酸、硫酸などを除いた液を用意し、それぞれ G および LSA とする。G は主として含窒素の強酸および弱酸を含み、LSA はリグニンスルホン酸を主体とする。Table 3 に示す

Table 3 The influence of ligninsulfonic acid to the capacity of anion exchange resin for absorbing acid containing nitrogen

Expt. No.	Order of charge to the resin column*	Amount of nitrogen (mg)	
		Used	Effluented
I	1) G	20.4	Trace
	2) LSA**	0.7	Trace
II	1) LSA	0.7	Trace
	2) G	20.4	19.4
III	mix. {G LSA	{20.4 0.7	13.1

Note G; Acid containing acid derived from glucose and ammonium monosulfite.

LSA; Ligninsulfonic acid from red pin by Na-base process.

* Amberlite IRA-410, 20cc.

** Containing 40.2mg methoxyl

よう G および LSA を OH 型の Amberlite IRA-410 に通ずる順序を変えることにより流出液中の窒素量に著しい差異の生ずることが認められ、前項で中性物質と想定されたものは Table 3 の III の場合に相当し、リグニンスルホン酸および含窒素強、弱酸の混合物であろうと推定される。木材蒸解により生成される含窒素酸を正確に定量することは困難であるが、以上の検討

から含窒素酸はリグニンスルホン酸のイオン交換樹脂への影響により大部分樹脂に非吸着の状態で定量されることが明らかで、実際に生成している酸の量はグルコース蒸煮の場合とほぼ同等と推定される。

3.7 グルコース蒸煮液中の塩基性物質

グルコースのアンモニア蒸煮液には2個の塩基性物質

が含まれ、一つは強塩基性であり他は弱塩基性物質である。グルコースの亜硫酸アンモニア蒸煮、木材の亜硫酸アンモニア蒸解の場合にも同様に生成し、強弱塩基の割合はほぼ等しい。分離方法および分析結果について Table 4 に示す。

a. 強塩基性物質

Table 4 The separation and purification of alkaline substances contained in cooked liquor of glucose

弱塩基との分離にアンモニア飽和型陰イオン交換樹脂を用いて吸着部分を流出し、濃縮、減圧蒸溜により精製する。吸湿性の白色物質は元素分析、赤外吸収スペクトルなどにより4(5)-メチルイミダゾールであることが判明した。生成機構はグルコースの分解生成物であるメチルグリオキザール、ホルムアルデヒドとアンモニアとの次の反応によるものと思われる⁷⁾。

b. 弱塩基性物質

極めて吸湿性の高い塩基で、イオン交換樹脂でペーパークロマトグラフィ上モノスポットまで精製した試料について塩化白金酸塩をつくり、これから求めた実験式はほぼ C₈H₁₄N₂O₃ と推定され、1分子当り窒素原子2個を含み、1価の塩基性を呈し、赤外吸収スペ

クトルから —COO⁻、—NH₂、—OH 基等の存在を認めることができるが、構造の確定にはさらに検討を要する。

3.8 強酸性成分

グルコースの亜硫酸アンモニア蒸煮の場合、強酸性成分は分別した各成分の合計結合窒素量の50%以上を占め、木材の場合も実質的にはこれと同等と考えられる。強酸はペーパークロマトグラフィでは多数の酸の混合物であることが示されるが、代表的なスポットに R_f 0.37 (展開溶媒、フェノール:水=4:1 V/V) があり、遊離状の強酸の濃厚水溶液からのアセトンによる抽出を繰り返すことにより R_f 0.37 のモノスポットの酸を分離した。Ba 塩の元素分析、Na 塩の分解点などからこの物質は松井により Na ベース法の場合に報告⁸⁾ されているレボグルコサン-6-スルホン酸であることを確認した。この酸は窒素を含まない強酸で、グルコースの蒸煮により生ずる全強酸に対し滴定値で5~10%に相当している。この酸のグルコースからの

Fig. 6 Purification of strong acid and its paper chromatography

(Developer; phenol, water=4:1)

Strong acid produced from glucose Acid; produced from wood and sodium monosulfite, wood and ammonium monosulfite, glucose and sodium monosulfite

Elementary analysis of Ba salt (%)

	obs.	calc. as $C_6H_{11}O_8SBa\frac{1}{2}$
C	24.07	23.11
H	3.45	3.56
S	10.97	10.28
Ba	22.10	22.02

m.p. of Na salt; 180—185°C

生成機構は松井によれば次式であり、グルコースの脱水、スルホン化の段階を経て生成され炭素骨格には変

化がない。このような方式によりスルホン化、環化の位置の異なる多数の類似化合物が生成されるものと思われる。また類似の経路により含窒素強酸の生成も行なわれ、炭素骨格を保持したままスルホン化、窒素の導入などによって多数の酸を生ずるものと推察されるが構造の確定には含窒素強酸の単離をまたなければならない。

3.9 弱 酸

グルコースの亜硫酸アンモニア蒸着液の酸性部分を Amberlite IRA-410 に吸着させ、2 N 醋酸で流出させるとペーパークロマトグラフィーで 2 物質を含む弱酸を得る。これを醋酸飽和型 Amberlite IRA-410 に通ずると、難吸着性成分としてペーパークロマトグラフィー上モノスポットの弱酸が分離される。これはフェノール、水展開溶媒における低い方の R_f の弱酸に相当している。

Ba 塩として単離し、分析した結果は次のごとくで

ある。

Ba 塩	元素分析値	実験式 $C_8H_{11}O_5N_2SBa\frac{1}{2}$
C	30.77	30.41
H	41.9	3.48
N	8.43	8.87
S	10.44	10.14
Ba	21.12	21.76
O		25.34

MW=315.7

電導度滴定から求めた分子量 309

分子量測定ならびに元素分析から弱酸の 1 分子は炭素 8 個を含み、このような含窒素弱酸の生成にはグルコースの骨格の分解が伴い、これにアンモニア、亜硫酸の反応が加わるものと推察される。イオウはスルホン酸としての解離を示さず、その構造については不明な点が多いが Fig. 7 に示すように赤外吸収スペクトルから分子中カルボキシル基—COO⁻ およびアミノ基—NH₂ を含むことは明らかで弱酸性はこのカルボキシル基に由来するものと思われる。

Fig. 7 IR absorption spectrum of weak acid and weak alkali (KBr)

弱塩基性物質も炭素 8、窒素数 2 でありかつカルボキシル基を含み、赤外吸収スペクトルにおいて弱酸と大きな類似性を示していることから、その生成機構、構造に関して何らかの共通性が考えられ興味深いので今後の研究によりこのような関係を究明したい。

4. 総 括

亜硫酸アンモニアによる木材の蒸解廃液中の含窒素成分について検討した結果をえた。

1) 木材蒸解の結果、両性、塩基性、酸性の各成分が生成し、グルコースの場合と類似した内容を示しているが、一方各成分に分別した合計結合窒素量の 50% ほどの陽および陰イオン交換樹脂に難吸着性の窒素成分が測定された。

2) イオン交換樹脂に難吸着性の含窒素物質は、共存するリグニンスルホン酸による陰イオン交換樹脂の吸着能の低下により流出した含窒素強および弱酸であり、リグニンの窒素誘導体ではないことが判明した。

3) 塩基性物質に2種あり強塩基性物質は糖の分解物とアンモニアとの反応により生ずる4(5)-メチルイミダゾールであり、弱アリカリおよび弱酸も糖の分解物とアンモニア、亜硫酸などとの反応から生成すると推定した。

4) 強酸性物質が含窒素成分の主体をなすが、この中から窒素を含まない酸、レボグルコサン-6-スルホン酸を見出した。これはグルコースの炭素骨格をそのまま保った強酸であり、類似の含窒素強酸が多数生成しているものと考えられる。

本報の一部は日化第18年会(昭和40年4月)において発表した。

文 献

- 1) 荻原, 大谷, 工化 **61**, 737 (1958)
- 2) 荻原, 大谷, 工化 **62**, 101 (1959)
- 3) 荻原, 工化 **64**, 361 (1961)
- 4) J. L. Cardon and S. G. Mason: *Can., J. Chem.* **33**, 1477 (1955)
H. Mikawa, K. Sato, C. Takasaki, K. Ebisawa,
Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 653 (1955)
小島, 林, 東辻, 館, 紙パ技協誌 Vol. 14, 741 (1960)
- 5) Svante Berntsson and Olof Samuelson., *Svensk P. T.* **60**, 388 (1957)
- 6) F. E. Brauns & D. A. Brauns., *The Chemistry of Lignin* ACADEMIC PRESS NEW YORK & LONDON (1960) p. 328
- 7) R. Weidenhagen u. R. Herrman: *Z. Wirtschaft. Zuckerind. Tech.* **85**, 126 (1935)
A. Windaus u. F. Knoop; *Ber.* **38**, 1166 (1905)
- 8) 松井, 工化 **53**, 411 (1950); **53**, 427 (1950)
54, 72 (1951)

(原稿受付 昭和40.8.27)

外国文献抄録

○ 目方変動に影響するウェットエンドの要因

J. Mordon, D. W. Manson, B. I. Howe, J. C. Delisle,
How wet end variables affect basis weight uniformity. ((P.T.J., June, 28, 1965 p. 36~41)

紙の目方変動は、ポンプ、パイプ、バルブ、スクリーン、タンク類の波動などからおきるが、これを最少にする方法は、と説きだし、目方変動は、高速オープンドロマシンの調子を狂わし、ワイワ上の原料流れをくずし、最後に光沢をとりにくくして、終局において、印刷のでき映えまで悪くするといひ、各機械装置ならびに工程について、変動要因のつかみ方など、テストデーターを掲載して、くわしく説明している。たとえば、数表として、

- (1) パイプラインの圧力変動。
- (2) 空気混入量と圧力変動。
- (3) ワイヤピットの深さと空気混入量との関係。
- (4) 系統改善後の圧力変化。
- (5) スクリーンの始動時ならびに停止時の影響。
- (6) スクリーン前後の圧力レコード。

図表には、

- (1) 目方の周期変動。
- (2) 目方変動の頻度分布。
- (3) 圧力変動を検知する工程中の場所。
- (4) フローバルブ通過後の圧力低下と圧力変化の関係。
- (5) プレシャースクリーンローターの圧力変動におよぼす影響。

- (6) アフタースクリーンとヘッドボックス背後の圧力変動。
- (7) マシンの流れ方向の目方変動におよぼす、サージタンクの有無の影響。
- (8) 新しいチェストを設置して工程変更してから目方変動。
- (9) 新聞抄紙機のウェットエンドフローダイアグラム。
- (10) バードスクリーンのレベル変動の目方狂いにおよぼす影響。
- (11) 目方を平均化するための、ワイヤピット安定化の影響。

がある。

最後に、目方変動検知上の要点として、次のことを列記している。

ウェットエンドのフローシステムでは、

- (1) ワイヤピットのレベルの安定。
- (2) マシンに供給される主要原料の安定。
- (3) といやヘッドボックスなどサージタンクの安定。

圧力の変動に対しては、

- (1) ポンプ通過後、フローコントロールバルブ、スクリーン、パイプベンドの圧力波動。
- (2) 原料内に含まれる空気量。

抄紙機上の変動については、

- (1) ドライブ関係の安定。
- (2) ワイヤパートでは、各種ロール類のバランス。

床およびヘッドボックスの振動。

など、マシン特有の要因をつかんで、チェックリストをつくり、より確実に操作する必要がある、と結んでいる。(内 藤)