ハイドロトロピック蒸解について (2)

より強力なハイドロトロピック剤

九州大学農学部 山田 洋三, 近藤 民雄

On Hydrotropic Cooking (II)

An Approach to Some Powerfull Hydrotropic Reagents

Yōzō Yamada and Tamio Kondo

Faculty of Agriculture, Kyushu University

Aqueous aminobenzene sulfonate solutions, such as sodium sulfanilate and sodium metanilate, were found to be efficient delignifying agents for beech wood. Factors affecting the degree of delignification, such as liquor concentration and cooking time, were studied. With wood meals, 93—95% of the original wood lignin could be removed after 2 hr at 170°C in 30% aqueous solution of sodium aminobenzene sulfonates at an initial pH of 9.5. It was found that at a pulping yield of 46% the chemical properties of the pulp after new hydrotropic cooking was superior to that of the conventional hydrotropic digestion. A comparison of the analytical figures and the gel-chromatogram of the new hydrotropic lignins with those of the lignins recovered from the usual hydrotropic cooking liquors showed that the occurrence of the bulk delignification reaction followed by a prior extended depolymerisation would also seem probable.

キシレンスルホン酸やカルボン酸のような芳香族酸の塩類の高濃度溶液を使ってパルプを製造しようとする、いわゆるハイドロトロピック蒸解（以下HCと略記）について、前報では主としてチップからリグニンが溶出するさいのリグニン溶出機構を中心として検討した結果を報告した¹⁾。

従来、代表的なハイドロトロピック剤（以下HRと略記）として、キシレンスルホン酸、トルエンスルホン酸、サイメンスルホン酸および安息香酸のそれぞれソーダ塩が使用されており、前報では新しくキシレンカルボン酸ソーダによる蒸解も併せ試みた¹⁾。ハイドロトロピック蒸解に限らず、一般に化学パルプを得ようとするさい、蒸解作業の主な目的は、木材組織からリグニンを除去することによって、繊維細胞の相互離解を容易にすることである。したがって、蒸解のさい、チップからのリグニン溶出率が大きいほど、蒸解後の解繊が手軽となり、リゼクトが少なく、漂白性の向上が期待される。高いリグニン溶出率を持つ薬剤の開発や十分なリグニン溶出率を示し得るような蒸解条件の設定が注目されるのは、このためである。いままでのHCでは、リグニン溶出率が70～80%のHRが多く、蒸解条件を吟味したとしても80%を大きく上回るものは少ない。前報で新しく合成したキシレンカルボン酸ソーダによる蒸解結果をみても、リグニン溶出率は

従来のものより確かに向上したが、依然として84～85%の線を越えることはできなかった¹⁾。

ここではリグニン溶出率に重点を置きながら、より強力なHR、つまりより高いリグニン溶出率を示し得る薬剤を、前報¹⁾で明らかにされたHRとして必要な性格づけを考慮しながら、広い範囲にわたって、より多くの化合物のなかから見出そうと試みた。そのさいに得られたいくつかの知見を報告する。

試料および実験方法

1. 蒸解について

1.1 ハイドロトロピック剤 (HR)

表1に示すように脂肪族化合物2種、芳香族のもの16種を取り上げ、安息香酸アンモニウム以外は全てソーダ塩として使用した。つまり各試薬を水に溶解し、15% NaOH で中和後、減圧濃縮してソーダ塩を得た。

1.2 蒸 解

1.2.1 アンブル蒸解

ブナ木粉(48～100メッシュ)と30% HR溶液とをガラスアンブルに封入し、液比1:8、昇温90分、保持120分、最高温度170°Cとし、1 l オートクレーブ中で処理した。蒸解後パルプを吸引濾過し、1% NaOH ついで水で洗浄し、パルプ収率を求めた。

1.2.2 排液による繰返し蒸解

蒸解後パルプを吸引濾過して得られる排水を pH 9.5 に再調整したのち、前記アンブル蒸解に準じて新しいブナ木粉を蒸解した。得られたパルプについてリグニン量を求め、リグニン溶出率 70% を基準値と仮定し、これを割るに到る繰り返し回数をもって、排水再使用可能の一応の限界値と考えた。

2. 単離リグニン試料に対する溶解力測定

ブナ木粉から抽出したジオキサンリグニンを使用した。各 HR の 30% 溶液を調製し、その 20 cc をとり、ジオキサンリグニンを投入し、攪拌しながら所定温度の恒温槽中に 1 hr. 放置した。濾過し、濾液の 10 cc を水で希釈し、析出したリグニンの重量から溶解力を求めた。

3. パルプ分析

得られた各々のハイドロトロピックパルプ (HP) について、リグニン量は 72% 硫酸法により、ペントザン、 α -セルロース、K 価は TAPPI 標準法によって、それぞれ定量した。なお表 2 のセルロース量はパルプ収量からリグニン及びペントザン量を控除した数字である。

4. ハイドロトロピックリグニン (HL) について

4.1 HL の単離精製

キシレンスルホン酸およびサリチル酸ソーダによる蒸解のさいの排水を水で十分に希釈すると沈殿を析出

する。これを濾過したのち、ジオキサンに溶解、エーテルを注加して析出、この操作を 2 回繰り返したのち、凍結乾燥した。

アミノベンゼンスルホン酸ソーダによる蒸解排水については水で希釈しても沈殿を生じない。しかし塩酸を加え、pH を約 1.0 に調整すると沈殿を生ずる。これを遠心分離したのち、セロファン膜による透析と PEG による濃縮²⁾ とを反復し、凍結乾燥後試料とした。精製のさいの不純物は主として一緒に沈殿したアミノベンゼンスルホン酸である。そこでジアゾ化したのち、 α -ナフチルアミンのアルカリ性アルコール溶液を使用する第一級アミンの呈色反応を利用しながら、赤褐色を示さなくなるまで精製を反復した。

4.2 HL の分析

4.2.1 一般分析

メトキシ基は容量法で、カルボキシ基は N/10- NH_4OH による電導度滴定で、硫黄はマイクロカリウス法によって、それぞれ定量した。IR は KBr 錠剤として、UV はジオキサンリグニンおよび通常のハイドロトロピックリグニンはジオキサンを、アミノベンゼンスルホン酸ソーダによるものは水を、それぞれ溶媒として測定した。またリグニン試料の砂糖の定性反応は J. Saeman らの全加水分解法によった。

4.2.2 ゲル濾過

表 1 溶解および蒸解試験結果

HR (Na 塩)	溶 解 度 (g/100cc)		蒸 解 性 (%)		
	50°C	90°C	パルプ収率	リグニン*	リグニン溶出率
マ レ イ ン 酸	0	—	77.6	23.7	16.4
コ ハ コ 酸	0	—	80.0	22.9	16.7
安 息 香 酸	11.3	23.4	55.9	11.0	72.1
安 息 香 酸**	5.8	—	—	—	—
オルトクロロ安息香酸	0	—	—	—	—
パラニトロ安息香酸	—	15.8	—	—	—
オルトアミノ安息香酸	12.1	21.0	68.6	12.6	60.7
パラオキシ安息香酸	0	—	65.1	14.1	58.3
イソフタル酸	0	—	—	—	—
サリチル酸	12.4	28.5	51.3	5.5	87.1
ベンゼンスルホン酸	2.0	12.7	—	—	—
キシレンスルホン酸	12.0	25.4	46.8	9.6	79.6
スルファニール酸	—	2.8	45.9	3.4	92.9
メタニール酸	0	—	45.9	2.7	94.4
オルトクロトレン- -パラ-スルホン酸	—	24.6	52.8	11.8	71.7
スルホサリチル酸	—	0	—	—	—
パラフェノールスルホン酸	—	0	—	—	—
α -ナフタレンスルホン酸	—	21.0	—	—	—

* 対パルプ百分率

** アンモニウム塩

Sephadex G-50 を用い、ジオキサン：水 (1: 1) の混液で一昼夜膨潤させた後、脱気し、カラムに充填する。さらに一昼夜同一溶媒を流し、ゲルベッドを安定化させる。試料 5 mg/1.0 cc をチャージし、フラクション・コレクターで溶離液 3.7 cc ずつ採取し、溶媒で希釈後、280 m μ の吸収強度を測定した。カラム 2.0 $\times$ 39.0 cm, void volume 44.4 cc (Blue Dextran 2,000)

結果および考察

1. より強力なHR

単離リグニンをより多く溶解し得るHRは一般に蒸解時のリグニン溶出率が高いことが前報で指摘された。そこで溶解力試験の結果をみると標準試薬としてキシレンスルホン酸ソーダを考えた場合、これ以上の溶解力を出すものとしては表1から僅かにサリチル酸ソーダのみで、これについてクロロトルエンスルホン酸塩が比較的高い溶解力を持つことを知った。そこでサリチル酸およびクロロトルエンスルホン酸ソーダはもちろん、それ以外の幾つかの化合物について蒸解試験を行なった。

その結果、キシレンスルホン酸ソーダ (約 80%) 以上のリグニン溶出率を示すものとしては、予想した通りにサリチル酸ソーダ (約 87%) と、そのほかにスルファニール酸 (約 93%)、およびメタニール酸 (約 95%) のようなアミノベンゼンスルホン酸のソーダ塩が見出された (表1参照)。ここで著しい点はアミノベンゼンスルホン酸について、溶解力が小さいにもかかわらず、蒸解力の大きい点である。このことは後述するように、これらの試薬と他のHRとが幾分か違ったリグニン溶出機構をとっていることと関係があるものと思われる。

このようにして標準試薬以上の蒸解力を有するHR

として、サリチル酸ソーダおよびスルファニール酸、メタニール酸のようなアミノベンゼンスルホン酸のソーダ塩を見出すことができた。とくに後者のリグニン溶出率は 93~95% と著しく高く、注目に値する。

新しく見出されたこれら各HRの薬液濃度とリグニン溶出率との関係を図1に示した。標準試薬としてキシレンスルホン酸ソーダと一緒に取り上げられている。リグニン溶出率の順序は各濃度ともメタニール酸 > スルファニール酸 > サリチル酸 > キシレンスルホン酸のそれぞれソーダ塩の順である。とくにアミノベンゼンスルホン酸では濃度 20% ですでに 30% のものと同程度の溶出率を示し、これらのHRでは蒸解濃度として 80% に執着する必要は必ずしもないように思われる。

このように強力な脱リグニン力を持つHRについて、化学構造とリグニン溶出率との関係を示したものが図2である。前報で示したようにHRとしては疎水基と

図1 濃度とリグニン溶出率

HR	xylylene sulfonate	sulfanilate	metanilate	salicylate
化学構造				
リグニン 溶出率(%)	79.8	92.9	94.4	87.1

図2 化学構造とリグニン溶出率 (30%, 170°C)

表 2 未晒 HP の分析値 (%)

HR (Na 塩)	パルプ収率	リグニン	ペントザン	セルロース	α -セルロース	K 価	薬液最終 pH
キシレンスルホン酸	46.8	9.6	2.1	41.3	54.0	17.3	3.3
サリチル酸	51.3	5.5	5.3	45.8	80.6	16.6	6.8
スルファニール酸	45.9	3.3	2.2	43.4	62.8	14.8	4.8
メタニール酸	45.9	2.6	2.3	43.4	68.3	12.1	5.1

注 原木粉: リグニン 22.0%, ペントザン 18.2%

してベンゼン環を持ち、親水基としてはスルホン酸やカルボキシル基を持つことが必須条件であった。今回あらたに、親水基としてアミノ基や水酸基が少なくとも 1 個程度併せ加わったものが、より高いリグニン溶出率を示すことが明らかにされた。

またパルプ収率についてみると、スルホン酸型のものが、カルボン酸型のものよりも低く、これは前報と同様に、蒸解液の pH の低いものほど炭水化物の溶出がより進んだためと推定された。

2. HP について

蒸解によって得られたパルプの分析結果を表 2 に示した。セルロース量は HR の種類によってさほどちがわない。蒸解液の最終 pH の低いものほど低目の数字を与えてはいるが、それほど大きい差ではない。

K 価とリグニン量との関係をみると両者の比がキシレンスルホン酸塩とアミノベンゼンスルホン酸塩とでは著しくちがうことに気付く。多段漂白のさい、HP は KP に較べて漂白しにくいことが報告されている³⁾。しかしアミノベンゼンスルホン酸によるものは、この点若干趣きを異にし、K 価とリグニンとの比が大きいので、かなり漂白性が向上しているものと予想され、事実得られたパルプの白色度も従来の HP と比較して高い。

HC ではペントザン溶出率の高いことが知られてい

図 3 ペントザンおよびリグニン溶出率

る。アミノベンゼンスルホン酸塩によるものも、図 3 からペントザン溶出率がかなり高く、炭水化物保持の点からは好ましくないことがわかる。この点からはサリチル酸塩のようなカルボン酸型のものが望ましく、スルホン酸型のものについては、すでに右田らが指摘しているように⁴⁾、HR の化学構造とは無関係に炭水化物の溶出率はほぼ一定と考えてよいようである。

HC では薬液中のリグニン量が飽和に達したとき、水を加えて希釈し、析出した HL を濾別し、濾液を所定濃度に濃縮したものを再び蒸解薬液として使用し得る。つまり繰り返し蒸解が可能であるとされている⁵⁾。

そこで新しく見出した HR を従来の HR と比較した場合、薬液の繰り返し使用の点でどうであろうか。HR のリグニン溶出力は繰り返し使用すると逐次低下するので、リグニン溶出率が 70% を割る使用回数を一応の目安として検討した。図 4 に結果を示した。

図 4 薬液の繰り返し使用

サリチル酸ソーダではキシレンスルホン酸ソーダ (標準試薬) とほぼ同じで、2 回の使用で、ほぼ 45% に低下し、目安とした 70% を大きく割っている。一方スルファニール酸やメタニール酸のソーダ塩では図から明らかなように 3 回から 4 回に移るところで、70% を割るにとどまっている。このように薬液の繰り返し使用の点からもアミノベンゼンスルホン酸ソーダは優れていると言えよう。

3. HL について

実験の部でも触れたように、スルファニール酸やメタニール酸ソーダによる蒸解では、他のHRによる蒸解の場合とちがって、排水を水で希釈してもリグニンが析出しがない。しかし排水の pH を1前後に調整すると、始めてHLが回収される。そこでここに得られたHLについて各種の分析を行ない、アミノベンゼンスルホン酸塩によるリグニン溶出率が異常に高い原因を明らかにしようと試みた。

パルプに残留するリグニン量から予想される排水中のリグニン量を100とした場合の回収リグニン量はキシレンスルホン酸塩（標準試薬）で76.1%，サリチル酸塩で50.3%，スルファニール酸およびメタニール酸

塩でそれぞれ73.5%および71.9%であり、アミノベンゼンスルホン酸塩だからといって、特別な数字ではなかった。

アミノベンゼンスルホン酸塩蒸解排水からのHLは通常のHC排水からのHLとちがって、ジオキサンなどの高分子溶媒にはほとんど溶けない。しかし水にはよく溶解する点が非常に特徴的であった。IRは 1700 cm^{-1} の吸収がほとんどみられず、 1660 cm^{-1} に弱い吸収がみられる程度で通常のHLとさほどちがわなかった。

元素分析値およびメトキシ基、カルボキシ基の定量結果は表3の通りである。

元素分析値について著しいのは水素や酸素の含有量

表 3 HL の 分 析 値 (%)

HR (Na 塩)	C	H	O	S	N	-OCH ₃	-COOH
キシレンスルホン酸	63.20	5.53	31.27	1.11	—	15.9	4.2
サリチル酸	61.23	5.89	32.88	0.13	—	16.4	3.3
スルファニール酸	54.68	8.33	36.99	0.98	0.46	13.9	0
メタニール酸	54.70	7.89	37.43	1.21	0.86	13.8	0

が大きい点であり、これがカルボキシ基に由来するものでないことは表3から明らかである。そこでHL中かなりの量の砂糖とくにキシロース系ヘミセルロースの存在を予想して、実験の部のように全加水分解を行なって検索したが、アミノベンゼンスルホン酸塩

蒸解のものについては陰性であった。

メトキシ基はやや低目であるが、それほど著しいものではない。硫黄および窒素もいくらかは取り込まれているが著しい量ではなかった（表3参照）。

各HLの紫外吸収をみると、図5のようにキシレンスルホン酸塩およびサリチル酸塩のものは λ_{max} 280 m μ , λ_{min} 260m μ 前後で、リグニン特有の吸収曲線の形状を保持したままである。しかし、アミノベンゼンスルホン酸塩のものは、いずれも280および260m μ の特徴的な極大や極小吸収を全くといってよいほど消失して終い、典型的な末端吸収に移行している。このことは紫外吸収の極大値や極小値の起源構造であったパラ・ハイドロキシフェニール核の構造的優位性が失われて終い、もっと広い範囲に極大値や極小値が分散したかたち、換言すれば種々の極大や極小吸収を持つ雑多な構造型の混合したものと理解されることを示している。そして、このことは通常のHLとちがって、アミノベンゼンスルホン酸塩排水からのHLの特異な水溶性と関係がある筈であり、同時に表3の元素分析値の水素や酸素の高い含有量の説明ともなり得るものと思われる。このような条件を満足し得るものとしてHLの低分子化が予想されるに至った。

すでに前報¹⁾で示したように、通常のHCのさいのリグニン溶出機作については、分解反応がある程度進み、分子量が低下し、これとともにリグニン分子の秩序化の傾向が大きくなり、HR分子が形成するミセル

図 5 HL の 紫 外 吸 収

図 6 H L のゲル濾過

により迎接されやすくなり、このようにして脱リグニンが進むものと解釈された。したがって、このような低分子化がアミノベンゼンスルホン酸塩蒸解のさいに、より一層進行すると考えて良いように思われた。そこで、この点を H L のゲル濾過によって検討した。結果を図 6 に示した。明らかにアミノベンゼンスルホン酸塩によるものは分子量分布がずっと広く、しかも低分子領域が大きく右側に広がっており、予想したように低分子化が強く進行したことを物語っている。

リグニンの分子間エーテル結合がこれらの試薬によって選択的に切断され、水酸基を新生しながら、低分子に移行したものと解釈されよう。このさい表 2 に示した蒸解液の最終 pH の数字から予想されるように、アミノベンゼンスルホン酸塩では、pH 5 前後に保持されており、このために二次的縮合反応が大きく抑制されたことも関係していよう。

いずれにしても、アミノベンゼンスルホン酸塩蒸解では、このような低分子化が非常に都合よく進行し、

このために予想外のリグニン溶出率が得られたものと思われる。

なお蒸解排水を水で希釈しても H L が回収されず、濃縮液を強く酸性にして始めてリグニンが回収され、また回収 H L は親水性が大きい。これらの点は通常の H R とはかなり対照的である。したがって、アミノベンゼンスルホン酸塩が通常の H R と同じようにミセルを形成したとしても、それはかなり様子のちがったミセル形成であろうと推定される。

ま と め

1) 従来知られているハイドロトロピック剤以上の蒸解力(リグニン溶出率)を持つものとして、サリチル酸、スルファニール酸およびメタニール酸のそれぞれソーダ塩を見出すことができた。とくに後二者のアミノベンゼンスルホン酸塩のリグニン溶出率は 93~95% にも達し、注目された。

2) 得られたパルプについて一般分析を行なうとともに、蒸解薬液の繰り返し使用についても実験した。その結果、従来のハイドロトロピック剤と比較して、アミノベンゼンスルホン酸塩はかなり優れていることを知った。

3) アミノベンゼンスルホン酸塩蒸解のさい得られる回収リグニンについて検討を加え、通常ハイドロトロピックリグニンとちがい、親水性の高い点特徴的であり、この親水性にはリグニン分子間の切断反応を伴う低分子化が大きく寄与するものと推定した。

文 献

- 1) 村主, 近藤: 紙パ技協誌 25, 18 (1971)
- 2) 守屋著: ゲル濾過法 p. 42 広川書店 (1964)
- 3) 谷口, 荻山, 椎名: 紙パ技協誌 24, 381 (1970)
- 4) 右田, 中野, 平井, 高塚: 繊維誌 12, 632 (1956)
- 5) 岡島, 右田著: 紙と天然繊維 p. 63 大日本図書 (昭 45)

(原稿受付 昭 46. 6. 9)

The 58th Annual Meeting

主 催: Technical Section, Canadian Pulp and Paper Association

期 日: 1972 年 1 月 25 日—28 日

場 所: Queen Elizabeth Hotel, Montreal, P.Q.

主 題: 紙パルプ産業の利益のための改善のための改善につながる実際的問題

The 14th Annual Products Display

主 催: Technical Section CPPA

期 日: 1972 年 1 月 25 日—27 日

(10:00 a.m.—6:00 p.m.)

場 所: Convention Floor, Queen Elizabeth Hotel, Montreal, Quebec

その他: 58th Annual Meeting と共同で行う。