研 究 報 文

アルカリ・メタノール蒸解に関する研究 (第1報) — リグニンおよび炭水化物の溶出挙動 —

東京大学農学部 中野準三, 高塚千代子, 大間秀紀

Studies on Alkali-Methanol Cooking (Part 1). Behavior of Dissolution of Lignin and Carbohydrate

Junzo Nakano, Chiyoko Takatsuka and Hideki Daima

Department of Forest Products, The University of Tokyo

Alkali-methanol cooking has been studied as one of the pollution free pulping methods. The results obtained are summarized as follows.

(a) Delignification by alkali-methanol cooking is more rapid than that by kraft cooking. Pulp yield by the former is 7~8% higher than that by the latter.

(b) One of the optimum cooking conditions is as follows: cooking liquor (40 g sodium hydroxide and 400 g methanol)/l, max. temperature 160°C, 30~60 min. at 160°C.

(c) The ratio of dissolved lignin/dissolved carbohydrate in alkali-methanol cooking is 3.2~3.5 and is much higher than that in kraft cooking. This means that alkali-methanol cooking results more rapid dissolution of lignin and higher retention of carbohydrate than kraft cooking.

(d) Higher pulp yield by alkali-methanol cooking was discussed from a point of the behavior of lignin and of carbohydrate during cooking. It may be possible that the methylation of benzylalcohol group of lignin with methanol occurs during alkali-methanol cooking and prevents the condensation at α -position of lignin side chain.

1. 結 言

本研究の発想は Kleinert¹⁾ のエタノール蒸解に基づく。同氏はトウヒ、南部マツ、ポプラなどを水・エタノール系（濃度 45% w/v）で 185°C, 30~60 分蒸解し、高収率でシート強度の高いパルプが製造できることを報告した。しかし、著者らが追試した結果によると、通常の静置型オートクレーブでは脱リグニンが極めて不十分であり、この点については Kleinert が指摘したように、反応界面を常に新しい蒸解液と接触させるような置換蒸解法を採用する必要がある。

以上の知見を経て、脱リグニンを促進する観点からカセイソーダ・メタノール蒸解の研究を開始した。本研究はパルプ製造の無公害化に関する研究の一環として、クラフトパルプ工場の不快臭の防止を目的とした

ものであり、メタノールの役割についてはクラフト蒸解における硫化ソーダのように、脱リグニンの促進効果を期待した。なお、メタノールを使用した理由はエタノールよりも安く、将来とも安定したコストが期待されること、更に、少量のメタノールは蒸解中に木材成分、特にヘミセルロースから生成することによる。

2. 実 験

2.1 メタノール・水およびエタノール・水蒸解

アルコール・ベンゼン抽出済トウヒ、ブナ木粉をメタノール/水=1.0/1.0 (vol.), 又はエタノール/水=1.2/1.0 (vol.) で蒸解した。蒸解条件: 液比 1/15, 蒸解温度 170~180°C, 蒸解時間 300 分。蒸解には 100 ml オートクレーブを用い、所定の蒸解温度に保持した油浴中で行なった。蒸解終了後はパルプ収率を測定

Table 1 Cooking results of spruce and beech with aqueous alcohol

Wood species	Alcohol	Max. temp. °C	Cooked yield, %	Lignin in pulp, %	Dissolved lignin, %
Spruce	CH ₃ OH	170	67.1	21.2	49.0
Spruce	CH ₃ OH	180	65.8	20.2	52.3
Beech	CH ₃ OH	170	61.8	14.6	58.0
Beech	CH ₃ OH	180	57.8	12.5	66.4
Spruce	C ₂ H ₅ OH	170	68.8	23.3	42.5
Spruce	C ₂ H ₅ OH	180	65.8	21.2	50.0
Beech	C ₂ H ₅ OH	170	60.9	10.5	70.6
Beech	C ₂ H ₅ OH	180	55.4	8.6	77.9

Wood-to-liquor 1 : 15, time at max. temp. 5.0 hr

CH₃OH/H₂O=1.0/1.0, C₂H₅OH/H₂O=1.2/1.0(vol)

Table 2 Cooking results of beech wood meal with alkali-methanol

Cooking temp., °C	Time, min.	Yield, %	L, %	Dissolved lignin, %	Dissolved L/C
140	60	64.0	8.4	75.4	3.0
140	90	61.2	4.0	88.8	3.5
140	120	60.0	3.7	89.9	3.4
150	30	61.8	7.4	79.1	3.0
150	60	58.6	2.7	92.8	3.4
150	90	57.5	1.7	95.5	3.4
160	30	58.3	3.1	91.8	3.3
160	60	56.2	1.6	95.9	3.2
160	90	56.1	1.2	96.9	3.3

Wood-to-liquor 1 : 15, 160°C,

400 g CH₃OH+40 g NaOH/l cooking liquor

L : lignin, C : carbohydrate

すると共に、パルプ中のリグニンを Klason 法によって定量した。

2.2 カセイソーダ・メタノール蒸解

アルコール・ベンゼン抽出済みトウヒ及びブナ木粉を中心に (カセイソーダ 35~70 g+メタノール 240~640 g)/l 蒸解液で蒸解した。蒸解条件: 液比 1/15, 油浴温度 140~170°C, 蒸解時間 30~240 分。蒸解には 100 ml 容オートクレープを用い, 所定の蒸解温

度に保持した油浴中で行なった。なお, 炭酸ソーダ・メタノール及びカセイソーダ・炭酸ソーダ・メタノール系による蒸解を行ない, 比較のためにクラフト蒸解も行なった。クラフト蒸解は活性アルカリ 27.2 g/l 及び 31.1 g/l, 硫化度 14.3% 及び 25.5% で行なった。蒸解終了後はパルプ収率を測定すると共に, パルプ中のリグニンを Klason 法によって定量した。

Table 3 Effect of sodium hydroxide conc. on delignification of beech wood meal

NaOH g/l	Time at 160°C, min	Yield %	Lignin %	Removal of L., %	Dissolved L/C
35	30	58.8	4.0	89.1	3.2
	60	58.3	1.8	94.6	3.5
	90	57.4	1.1	97.3	3.5
40	30	58.3	3.1	91.8	3.3
	60	56.2	1.6	95.9	3.2
	90	56.1	1.2	96.9	3.3
70	30	50.6	1.0	97.6	2.7
	60	50.4	1.1	97.4	2.7
	90	48.9	1.0	97.7	2.6
Kraft I	120	48.5	1.4	96.9	2.5
Kraft II	120	48.2	1.0	97.8	2.5

Wood to liquor ratio=1:15

Kraft I : Active alkali 27.2 g/l, sulfidity 14.3%

Kraft II : Active alkali 31.1 g/l, sulfidity 25.5%

L : lignin, C : carbohydrate

3. 結果および考察

3.1 メタノール・水およびエタノール・水蒸解

表1にメタノール・水およびエタノール・水系で、トウヒ及びブナ木粉を蒸解した結果を示す。表から明らかなように、蒸解過程における脱リグニンは円滑に進行しない。これは前述したように静置法と置換法の蒸解法による相違であろう。因みに、酸素・アルカリ蒸解において置換蒸解法を採用すると、パルプ化は数分で終了する²⁾。

3.2 アルカリ・メタノール蒸解

蒸解液組成 (40 g カセイソーダ+400 g メタノール)/l を一定とし、蒸解温度および時間を変えて蒸解した結果は表2に示すように、脱リグニンは迅速に進行する。蒸解温度の上昇により、蒸解時間は短縮される。

表3は蒸解液中のメタノール濃度を一定 (400 g メタノール/l) とし、カセイソーダ濃度を 35~70 g/l と変えて蒸解した結果である。アルカリ・メタノール蒸解はクラフト蒸解の結果に比較し、類似の蒸解度におけるパルプ収率は7~8% 高い。また、(溶出リグニン)/(溶出炭水化物) 比は3.2~3.5で、クラフトパ

Fig. 1 Effect of methanol conc. on delignification of beech wood meal
40 g NaOH/l cooking liquor, 160°C, 60 min, wood-to-liquor 1:15

ルの2.5より高いことは興味がある。すなわち、アルカリ・メタノール蒸解による脱リグニンは迅速であり、炭水化物の溶出は少ない。なお、カセイソーダ濃度70 g/lにおける(溶出リグニン)/(溶出炭水化物)比は、クラフト蒸解のそれに近い。

Fig. 2 Alkali-methanol and kraft cooking results of beech wood meal.

AM : 40 g NaOH+400 g $\text{CH}_3\text{OH}/\text{l}$, K : active alkali 31.1 g/l, sulfidity 25.5%

Fig. 3 Alkali-methanol and kraft cooking results of spruce wood meal.

AM : 40 g NaOH+400 g $\text{CH}_3\text{OH}/\text{l}$, K : active alkali 31.1 g/l, sulfidity 25.5%

図1は蒸解液中のメタノール濃度の影響を検討した結果である。メタノール濃度の増加と共に、脱リグニンは進行するが、メタノール濃度40%以上での(溶出リグニン)/(溶出炭水化物)比は約3.3と一定である。これらの結果に基づいて、蒸解液中のメタノールの適当な濃度の一つは、400 g/lと結論した。

図2及び図3はブナ及びトウヒ木粉を用いて、アルカリ・メタノール蒸解とクラフト蒸解を比較した結果である。両図から明らかなように、前者は後者よりも脱リグニンは迅速であり、パルプ収率も高い。

炭酸ソーダ・メタノール及びカセイソーダ・炭酸ソーダ・メタノール系による蒸解結果を表4に示す。炭酸ソーダ・メタノール系における脱リグニンの促進には、カセイソーダ・メタノール系よりも高い蒸解温度(例えば180°C)を必要とする。また、カセイソーダ・

メタノール系に炭酸ソーダを添加した方が、蒸解結果は良好である。炭酸ソーダの使用は黒液から薬品回収する上で、カセイ化が不要であり、有利となる。

3.3 パルプ高収率化の機構

前項で明らかにしたアルカリ・メタノール蒸解によるパルプの高収率化を、蒸解過程におけるリグニン及び炭水化物(主としてヘミセルロース)の挙動から考察する。これらについては現在検討中であり、モデル実験を含めた結果については後日、詳細に報告したい。

3.3.1 リグニンの挙動

本蒸解において認められた迅速な脱リグニン反応の理由としては、(a)側鎖 α 位ベンジルアルコール型水酸基のメチル化、(b)アルカリ共存下でのメタノールの溶剤効果および(c)未知因子の3項を挙げることができよう。(図4)ここでは(a)について考察する。

Table 4 Delignification of beech wood meal with
 $\text{CH}_3\text{OH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ and $\text{CH}_3\text{OH}-\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ liquor

Cooking liq. g/l			Cooking temp, °C	Cooking time, min.	Yield %	Lignin %	Dissolved lignin %	Dissolved L/C
CH_3OH	NaOH	Na_2CO_3						
320	20	20	160	60	58.4	4.2	88.5	3.1
320	20	20	160	120	56.6	1.8	95.3	3.3
360	20	20	160	60	59.4	4.2	88.4	3.2
360	20	20	160	120	57.1	1.6	95.7	3.4
400	10	20	160	60	66.6	9.8	69.6	3.0
400	10	20	160	120	63.0	6.3	81.5	3.3
400	40	0	160	30	56.2	4.0	91.3	3.0
400	40	0	160	60	55.4	1.5	96.1	3.2
320	0	50	160	120	76.1	16.6	41.2	2.2
320	0	50	170	120	61.0	6.4	81.8	3.1
320	0	50	180	120	55.0	1.9	95.3	3.1

L : lignin, C : carbohydrate

現在、クラフト蒸解における硫化ソーダの役割として、活性な側鎖 α 位水酸基に対する保護作用およびフェニルエーテルの解裂促進の二つの考え方が提出されている³⁾。筆者らは後者の考え方が有力と考えるが、アルカリ・メタノール蒸解においては、側鎖 α 位水酸基のメチル化に基づく保護作用を考えることにより、その迅速な脱リグニン反応を好便に説明することができる。反応機構は図4に示すように、キノンメチドを経る側鎖 α 位のメチル化であり、これによって蒸解中のリグニンの縮合が阻止され、脱リグニンは迅速に進行する。この場合、側鎖 α 位のメチル化とメチルエーテルの加水分解は競合反応と考えることができよう。

以上のような推論を前提とした場合の問題点は、カセイソーダ・メタノール系でベンジルアルコール型水酸基がメチル化されるか否かであるが、これはモデル実験によって解明することができる。更に、この考え方を支持する根拠の一つとして、黒液から単離したリグニンのメトキシ基が少量ではあるが、高いことを指摘したい：アルカリ：メタノールリグニン 22.57%，チオリグニン 20.01%，ソーダリグニン 21.49%。

3.3.2 炭水化物の挙動

パルプ中の炭水化物、特にヘミセルロース量が高い理由としては、(a)メタノールによるピーリング反応の阻止、(b)ヘミセルロースの溶出に対してメタノールが

Lignin

(1)Blocking effect at α -OH of side chain

(2)Good solvent (3)Unknown factor

Hemicellulose

(1)Prevention of peeling reaction

(2)Poor solvent (3)Unknown factor

Fig. 4 Behavior of lignin and hemicellulose
 during alkali-methanol cooking

貧溶剤として作用および(c)未知因子の3項目を挙げることができよう (図4)。

キシランアルカリ溶液にメタノールを加えると、キシランが沈殿することは古くから知られている。このことはアルカリ・メタノール蒸解したパルプ中のヘミセルロース含有量が高いことを支持する根拠を与える。(a)については以下の考え方も可能であろう。周知のようにアルカリ性下において炭水化物は β -アルコキシカルボニルの除去反応を経て、還元性末端基から逐次、イソサッカリン酸として脱離するピーリング反応を受ける。一方では $\text{C}_2\sim\text{C}_3$ 位での脱水反応も遅い速度で進んでおり、結果としてメタサッカリン酸基が生成す

ると、ピーリング反応による炭水化物の崩壊は阻止される⁴⁾。因みに、セルロースのピーリング反応においては、70~90個のグルコイソサッカリン酸が生成する間に1個のグルコメタサッカリン酸が生成する⁵⁾。このようなアルカリ・水系における炭水化物の挙動に対し、アルカリ・メタノール系においては $C_2 \sim C_3$ 位での脱水反応、ひいてはメタサッカリン酸の生成が促進されるかもしれない。

4. 総括

パルプ製造の無公害化に関する研究の一環として、アルカリ・メタノール蒸解による化学パルプの製造を検討した。以下に結果を総括する。

(a) アルカリ・メタノール蒸解における脱リグニン反応はクラフト蒸解のそれより速く、パルプ収率は7~8%高い。

(b) アルカリ・メタノール蒸解における適当条件の一つは、次の通りである：蒸解液組成（カセイソーダ 40 g + メタノール 400 g）/L，蒸解温度 160°C，同保持時間 30~60 分。

(c) クラフトパルプの（溶出リグニン）/（溶出炭水

化物）比が約2.5であるのに対し、アルカリ・メタノールパルプのそれは3.2~3.5と高い。

(d) アルカリ・メタノール蒸解によるパルプの高収率化を、蒸解過程におけるリグニン及び炭水化物の挙動から考察した。

（受理 51.6.3）

付記：本研究の開始は日本紙パルプ研究所、浅岡宏所長と「クラフト不快臭の防止」について討論した結果に基づく。

引用文献

- 1) Kleinert, T. and Tayenthal, K. : Z. Angew. Chem., **44** (1931).
Kleinert, T. : Tappi **57**(8), 99 (1974).
- 2) 永野 正 : International Symposium of delignification with oxygen, ozone, and Peroxides 講演集, p. 24 (May, 1975, Raleigh, U. S. A.).
- 3) 中野準三 : 紙パ技協誌, **20**, 167 (1966).
- 4) 中野準三 : 紙パ技協誌, **19**, 521 (1965).
- 5) Albertsson, U. and Samuelson, O. : Svensk Papperstidn, **65**, 1001 (1962).

1977 TAPPI Coating Conference

主催 : Technical Association of the Pulp & Paper Industry

場所 : Peachtree Center Plaza, Atlanta, GA.

期間 : 1977年5月16日~18日

論文提出先 : Technical Program Chairman

Mr. Jon B. Rivlin, Johnson & Johnson,
New Brunswick, N. J., 03903, U. S. A.

詳細問合せ先 : Mr. Bob Laftin, TAPPI.

One Dunwoody Park, Atlanta,
GA. 30341, U. S. A.