P 259-60 : U 661.322 : U 661.721 : P 623.1-42 : U 661.721.004.8

アルカリ・メタノール蒸解に関する研究 (第2報)

——シート強度およびメタノールの回収——

東京大学農学部 中 野 準 三, 高 塚 千代子
大 間 秀 紀
日本紙パルプ研究所 小 林 正 明, 佐々木 坤 彪

Studies on Alkali-Methanol Cooking (Part 2). Strength of Pulp Sheet and Recovery of Methanol.

Junzo Nakano, Chiyoko Takatsuka*, Hideki Daima*,
Masaaki Kobayashi** and Nobuaki Sasaki***

* The University of Tokyo ** Japan Pulp and Paper Research Institute

Alkali-methanol cooking has been studied as one of the pollution free pulping methods. This paper deals with the sheet strength of alkali-methanol pulp and the recovery of methanol in black liquor. The results obtained are summarized as follows.

(a) Screened pulp yield by alkali-methanol cooking are 4~5% higher than that by kraft cooking. Active alkali concentration of alkali-methanol cooking liquor should be lower than that of kraft cooking liquor. This is explained by the "Escaping theory" by O. Maass (1941).

(b) Comparing at the same level of lignin content in pulp, there is no difference between the sheet strength of both pulps except tear factor.

(c) The consumption and operation loss of methanol during cooking are assumed to be 13~21 kg on the basis of ton chips. Some portion of methanol, 6~13 kg/ton chips, however, comes from lignin and hemicellulose.

(d) The removal of methanol during washing process of pulp is easier than that of sodium hydroxide. Methanol is recovered easily in the evaporation of black liquor.

1. 結 言

筆者らはパルプ製造の無公害化に関して、一連の研究¹⁾を進めている。周知のように、クラフト法は紙の強度が高く、製造工程のクローズド化も著しく進んだパルプ製造法と言えるが、いわゆるクラフト不快臭があり、その解決が強く要望されてきた。この不快臭は蒸解薬品である硫化ソーダに基づく硫化水素及び硫化ソーダがリグニンと反応して生成するメチルメルカプタン、ジメチルスルフィドなどに由来する。不快臭を防止するための基本的な考え方は前述した硫黄化合物を完全に補集し、処理（無臭化、燃焼など）することであるが、これは Weber-Fechner 則²⁾から考えても極めて困難といえよう。

アルカリ・メタノール蒸解法はクラフト蒸解における硫化ソーダの代りにメタノールを使用するパルプ化法である。前報³⁾においては、本法による脱リグニンがクラフト法のそれよりも迅速であり、パルプ収率も高いことを報告した。これに引き続き、本法はアルカリ・メタノール蒸解の重要課題であるパルプのシート強度及びメタノール回収について検討した結果を取りまとめたものである。

2. 実 験

2.1 蒸 解 法

原料チップとしてブナ、シラカバ及び混合広葉樹材を用いた。蒸解条件は次の通りである。蒸解液組成：1 l 当り 400 g メタノール及び活性アルカリ濃度 23.2

～46.5 g (Na_2O として), 液比: 1/5, チップ仕込量: 250 g (絶乾), 最高温度: 120～160°C, 同到達時間: 60～90 分, 同保持時間 30～120 分。なお, 比較のために行なったクラフト蒸解の条件は次の通りである。蒸解液組成: 活性アルカリ濃度 35.0～40.0 g/l, 硫化度 25%, 液比: 1/5, チップ仕込量: 250 g (絶乾), 最高温度: 160°C, 同到達時間: 60 分, 同保持時間: 30～120 分。

JIS 規格によって精選パルプからシートを調製し, シート強度を Tappi 標準法に準じて測定した。

2.2 メタノールの回収

蒸解中のメタノール消費, パルプ洗浄によるメタノール回収及び黒液濃縮中のメタノール回収を検討した。

(a) 蒸解中のメタノール消費: 混合広葉樹材チップをアルカリ・メタノール蒸解し, 黒液中の残メタノールを定量した。蒸解条件は次の通りである。蒸解液組成: 蒸解液 1 l 当り 400 g メタノール及び活性アルカリ濃度 40.0 g (Na_2O として), 液比: 1/5, チップ仕込量 30 g (絶乾), 最高温度: 160°C, 同到達時間: 60 分, 同保持時間: 0～120 分。

メタノールはガスクロマトグラフィによって定量した。

カラム: ポラパック Q, 80～100 mesh, 2 m×4 φ, カラム温度: 130°C, キャリヤーガス: N_2 , 50 ml/分, インジェクション温度: 200°C, FID: H_2 0.9 kg/cm², 空気 1.4 kg/cm², 試料液を希釈し, メタノール濃度 1,000～5,000 ppm とした後に中和, 沓過し, 定量に供した。内部標準にはエタノールを用いた。

(b) パルプ洗浄によるメタノール回収

蒸解は液比: 1/4, チップ仕込量 850 g (絶乾) で行ない, 他の条件は前項 (a) と同じである。蒸解終了後のパルプ (絶乾 18 g に相当) を黒液と共に離解し, 150 mesh 金網上でパルプ濃度 15% に濃縮する。これに洗浄水 100 ml (20°C) を加え, プフナー漏斗を用いて吸引沓過する操作を繰り返えし, 沓液及び洗液中のメタノールを前項 (a) によって定量した。

Table 1 Properties of beech pulps

Process	NaOH	NaOH- CH_3OH *	NaOH- CH_3OH *	Kraft
Active alkali, g/l as Na_2O	46.5	38.7	46.5	40.0
Sulfidity, %				25.0
Time at max. temp., min.	90	60	40	60
Screened yied, %	42.6	49.3	46.2	46.0
Screenings, %	7.2	2.7	4.4	2.9
Lignin in pulp, %	3.0	2.4	2.3	2.5
CSF, ml	410	440	420	420
Basis wt., g/m ²	65.7	65.5	65.2	64.9
Density, g/cm ³	0.58	0.58	0.57	0.64
Breaking length, km	4.8	5.1	4.6	6.0
Tear factor	84.0	91.0	92.1	97.0

* CH_3OH conc. 400 g/l cooking liquor

Wood-to-liquor 1 : 5, time to max. temp. 90 min., max. temp. 160°C

(c) 黒液濃縮中のメタノール回収

蒸解は前項 (b) に準じて行なった。真空エバポレーターによるメタノール回収を想定し, 濃縮には実験室のロータリー・エバポレーターを用いた。この実験室においては前項 (a) の蒸解黒液 500 ml (固形分濃度 15%) を用いた。なお, メタノールを完全に補集する目的で, 水を入れたガス洗浄ビン 3 本をシリーズに接続し, 非凝縮性ガス中のメタノールを補集した。メタノールの定量は前項 (a) に準じた。

濃縮は 60°C 160 mmHg, 70°C 260 mmHg, 80°C 360 mmHg, 90°C 460 mmHg, 100°C 560 mmHg 及び 110°C 660 mmHg の 6 段階で行ない, 各段の留出液量を 50 ml とした。なお, 最終段階の 110°C 660 mmHg では 100 ml を採取した。

3. 結果及び考察

パルプのシート強度及びメタノール回収の 2 項目に分けて述べる。

3.1 シート強度

Table 1 はブナ材チップの蒸解結果及びシート強度を示す。類似の脱リグニン度において, アルカリ・メタノール法 (活性アルカリ 38.7 g/l) の精選パルプ収率はクラフト法 (活性アルカリ 40.0 g/l) のそれより

Table 2 Properties of white birch pulp prepared by alkali methanol and kraft cookings.

Process	NaOH+CH ₃ OH					Kraft	
	I	II	III	IV	V	I	II
Active alkali, g/l as Na ₂ O	23.2	31.0	31.0	38.7	46.5	35.0	40.0
Sulfidity, %						25.0	25.0
Time at max. temp., min.	90	60	90	90	90	60	60
Screened yield, %	47.3	55.7	54.3	50.4	50.7	50.6	49.4
Screenings, %	9.3	0.8	trace	trace	trace	0.2	trace
Lignin in pulp, %	—	4.8	2.7	—	—	3.9	3.4
CSF, ml	326	345	362	334	350	357	345
Basis wt., g/m ²	70.0	68.4	69.3	69.7	70.0	69.8	68.5
Density, g/m ³	0.83	0.80	0.81	0.82	0.81	0.84	0.84
Breaking length, km	10.5	10.3	9.7	9.6	8.6	10.0	10.1
Burst	8.1	7.9	7.3	7.7	6.8	7.9	7.6
Tear factor	102	108	99	113	125	123	121

CH₃OH 400 g/l, wood-to-liquor 1:5, max. temp. 160°C, time to max. temp. 90 min.

も3.3%高い。しかし、シート強度は裂断長及び比引裂強さとも、前者は後者に比較して劣る。ここに採用した蒸解条件の選定は不十分であるが、Maass⁴⁾の研究から、水・メタノール系におけるカセイソーダの“escaping tendency”, すなわち水・アルコール系でのカセイソーダの活性度は水系のそれよりも大きいことが推定されたので、さらに活性アルカリ濃度を変えて蒸解した。

シラカバ材チップの蒸解結果を **Table 2** に総括する。表から明らかなように、活性アルカリ濃度 31.0 g/l 及び最高温度保持時間 60~90 分のアルカリ・メタノール蒸解においては、クラフト蒸解よりも精選収率が4~5%高く、類似のシート強度を有するパルプが得られた。ただし、比引裂強さは10~20%低い。これらの結果は前述した水・メタノール系におけるカセイソーダの“escaping tendency”を支持する。

アルカリ・メタノールパルプの色はクラフトパルプのそれに比較して多少赤味を帯び、白色度は2~3%低い。この赤変現象については別に報告するが、現在までに得られた結果を総括して、赤変は共存する金属イオンに基づく結論できる。ただし、両種パルプの

Table 3 Consumption of methanol during cooking

Cooking time, min.	CH ₃ OH consumed	
	%	kg/t · wood
0	0.12	2.3
40	0.23	4.7
80	0.45	9.0
120	0.35	7.0

Cooking conditions: chip 30 g, NaOH 16% as Na₂O, CH₃OH 40% (w/v), wood-to-liquor 1:5, max. temp. 160°C, 60 min. to max. temp.

漂白性には差異が認められない。

3.2 メタノールの回収

蒸解間の反応に基づくメタノールの消費、洗浄工程におけるメタノールの除去性及び濃縮工程におけるメタノールの留出性の3項にわけて考察する。因みに、アルカリ・メタノール蒸解においては高価なメタノールを用いるので、その消費及び回収が重要な検討事項

Table 4 Removal of methanol and sodium hydroxide by washing.

Amt. of H ₂ O, ml	Residual chemicals in pulp	
	CH ₃ OH, %	NaOH, %
100	26.4	
200	4.5	11.8
300	0.6	
400	0.1	4.4
500	0.05	
600	0.03	3.3
700	trace	
800		2.3
1,000		2.5
1,200		2.2

であることはいうまでもない。

メタノールの消費 : **Table 3** に示すように, メタノールの消費は蒸解時間の進行と共に増加するが, 全般的にみて僅かである。化学パルプの蒸解度を想定すると, チップ・t 当りのメタノール消費量は, パルプ製造工程での損失を含めて 7.0~9.0 kg と考えられよう。

一方, リグニン及びヘミセルロースはメトキシル基を含み, これの一部又は大部分は蒸解中に脱離する。リグニンのメトキシル基はヘミセルロースのそれよりも安定である⁵⁾。広葉樹のメトキシル基を 6% と仮定し, この 10~20% がヘミセルロースに由来するとすれば, 蒸解中に生成するメタノールはチップ・t 当り, 6~12 kg となる。従って, パルプ製造工程における実際のメタノール消費及び損失はチップ・t 当り 13~21 kg と推定できよう。

蒸解中にメタノールの消費があるとすれば, これはリグニンとの反応に基づくことになる。事実, プナ材の蒸解黒液から常法によって単離したリグニンのメトキシル基は, ソーダリグニン 21.49%, チオリグニン 20.01% であるのに対し, アルカリ・メタノールリグニンは 22.57% と高い。更に, リグニン・モデル化合物のアルカリ・メタノール蒸解の結果から, リグニンの側鎖 α 位がメチル化されて蒸解中の縮合反応が阻止され, 脱リグニンが円滑に進行することについては既に速報により発表した⁶⁾。

洗浄メタノールの除去 : **Table 4** に示すように, パルプの水洗浄によってメタノールは容易に除去され,

Fig. 1 Conc. of methanol in fractionally distilled condensates from black liquor No. 1 : 60°C 160 mmHg, No. 2 : 70°C 260 mmHg, No. 3 : 80°C 360 mmHg, No. 4 : 9°C 460 mmHg. No. 5 : 100°C 560 mmHg, No. 6 : 110°C 660 mmHg, No. 7 : same as No. 6.

その除去効率はカセイソーダよりも高い。すなわち, パルプ洗浄によるメタノールの回収に困難は認められない。

濃縮工程におけるメタノールの留出性 : アルカリ・メタノール蒸解黒液中のメタノール濃度 (w/v) を 10~40% に調製し, メタノールの留出性を検討した。結果は **Fig. 1** に示すように, 黒液濃縮にともなうメタノールの回収は円滑に進む。

4. アルカリ・メタノール及びクラフト蒸解法の得失

前報³⁾ 及び本報の結果を総括して, アルカリ・メタノール及びクラフト蒸解法の得失を整理すると, **Table 5** が得られる。

(a) 脱リグニン反応 : アルカリ・メタノール蒸解の方が迅速である。この理由については前報³⁾ で考察した。

(b) パルプ収率 : 脱リグニン反応が迅速な結果として, アルカリ・メタノール蒸解のパルプ収率はクラフト蒸解のそれよりも 4~5% 高い。なお, 高いパルプ収率に関連して, 蒸解中の多糖の安定化³⁾ も考えられる。この可能性については現在, 検討中である。

(c) パルプの色 : アルカリ・メタノールパルプは

Table 5 Merits and demerits of alkali methanol and kraft processes

Process	Alkali- CH ₃ OH	Kraft
Delignification	Rapid	Slow
Pulp yield	ca. 55%	ca. 50%
Pulp color	< Brighter	
Sheet strength	Similar	
Malodorous gas	No	Yes
Condens. at evap.	Rapid	Slow
Evap. condensate	Reuse	Stripping

多少赤味を帯び、クラフトパルプに比較して白色度は2~3%低い。

(d) シート強度：類似のリグニン量で比較して、両種パルプのシート強度は同程度といえる。ただし、比引裂強さはアルカリ・メタノールパルプの方が約10~20%低い。

(e) 不快臭：硫黄化合物に基づく不快臭はない。

(f) エバポレーターでの濃縮：組成的に考えてもアルカリ・メタノール黒液の濃縮は、クラフト黒液のそれよりも容易である。

(g) エバポレーター凝縮液：アルカリ・メタノール黒液の凝縮液は、メタノールの回収に関連して再使用される。

以上 (a)~(g) の7項目を総括して、アルカリ・メタノール蒸解を企業化する場合の主要な問題点は、パルプの高収率化がメタノールのコスト及び回収性に、どの程度見合うかということにある。

5. 総 括

アルカリ・メタノールパルプのシート強度をクラフトパルプのそれと比較すると共に、蒸解後のメタノールの回収性を検討し、以下の結果を得た。

(a) アルカリ・メタノール蒸解による精選収率はクラフト蒸解のそれよりも4~5%高い。同じレベルのリグニン量で比較して、アルカリ・メタノールパルプのシート強度はクラフトパルプに類似する。ただし、比引裂強さはクラフトパルプよりも10~20%低い。

(b) アルカリ・メタノール蒸解液の活性アルカリ濃度は、クラフト蒸解液のそれよりも低くする必要がある。これは O.Maass らの“escaping tendency”によって説明される。

(c) アルカリ・メタノール蒸解中のメタノールの消費及び損失量はチップ・t 当り 7.0~9.0 kg である。ただし、蒸解中にリグニン及びヘミセルロースから由来するメタノールをチップ・t 当り 6~12 kg とすると、実際の消費及び損失は13~21 kg と推定される。

(d) パルプ洗浄工程におけるメタノールの除去効率はカセイソーダのそれよりも高い。

(e) 黒液濃縮におけるメタノールの回収は容易である。

引 用 文 献

- 1) 中野準三(総説)：木材工業，**26**，481 (1971)．中野準三(総説)：紙パルプ技術タイムス，**16**(11)，1，(1973)．飯山賢治，中野準三：紙パルプ技術協会第31回研究発表会講演集 (1972.11)．徐道太郎，飯塚堯介，中野準三：紙パ技協誌，**28** (12)，34 (1974)，**30** (2)，50 (1976)，**31**(3)，47 (1977)．青柳哲夫，細谷修二，中野準三：木材誌，**21**，532 (1975)
- 2) H.F.J. Wanzel & O.V. Ingruber : P.T.J., **151** (2)，42 (1967)．
- 3) 中野準三，高塚千代子，大間秀紀：紙パ技協誌，**30**，650 (1976)
- 4) G.L.Larocque & O.Maass : Canad. J. Research, **19**, Sec. B. 1 (1941)．
- 5) 右田伸彦，中野準三：繊維誌，**8**，81 (1952)
- 6) 大間秀紀，細谷修二，中野準三：木材誌，**22**，539 (1976)．