アルカリ・メタノール蒸解の経済的評価

（株）日本紙パルプ研究所 小林正明*，佐々木坤彪，郷原弘治*，長沢武夫

Economic Evaluation of Alkali-Methanol Cooking

Masaharu Kobayashi*, Nobutake Sasaki, Koji Gobara* and Takeo Nagasawa

Japan Pulp and Paper Research Institute, Inc.

Alkali-methanol cooking of mixed hardwood chip has been studied and the results were compared with kraft cooking. A recovery process of methanol which was similar to that of conventional kraft cooking was designed, and the economic evaluation was made. The results are summarized as follows.

1) Within the present study, the most adequate condition of cooking was found to be at wood-to-liquor ratio of 1/4, methanol concentration of 40% w/v and active alkali of 16% as Na_2O .

2) Screened pulp yield by alkali-methanol cooking was about 2% higher than that by kraft cooking in the range of kappa number of 20~25.

3) The delignification rate of alkali-methanol cooking was slightly slower than that of kraft cooking, but faster than that of soda cooking.

4) The strength properties of alkali-methanol pulps were nearly same as kraft pulp, except that the tear factor and elongation were slightly less than that of kraft pulp. The beating of the former was easier than that of the latter. The bleaching property of alkali-methanol pulp was not studied.

5) The pulp price of alkali-methanol cooking is 2.5~6.4 yen/kg a. d. pulp higher than that of kraft cooking. The increase of pulp price is mainly due to the steam cost for methanol recovery. In addition to the high cost of methanol recovery, a closed equipment, prevention of explosion and safety counterplot for operator must be sufficiently achieved to carry out alkali-methanol cooking and recovery.

Therefore, the alkali-methanol cooking would not be economically feasible compared with kraft cooking at the present time or even in near future.

1. 緒 言

最近、公害問題からクラフト蒸解にかわる様々のパルプ化法が検討されている¹⁾。無公害化という意味では回収、再利用可能な有機溶剤によるパルプ化もその1つの手段と考えられる。溶剤を用いるパルプ化の基

礎的研究は古くから行われているが、薬品回収を含めた経済性について報告された例は少ない。

アルコール系の研究は、Aronovsky²⁾、Bailey³⁾らにより行われ、*n*-ブチルアルコールとアミルアルコールの蒸解性が良好であること、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリの添加により脱リグニン速

* 現在、日本パルプ工業㈱，Nippon Pulp Industry Co. Ltd.

Fig. 1 Effect of methanol addition on total yield.
Active alkali : 16% as Na_2O

度が増加するなどの結果が得られている。

先頃, Kleinert⁴⁾ がエタノールによるパルプ化実験を行い, 回収並びに経済性についても言及している。これらの報告から実用化する場合の大きな問題点として, 溶媒の価格, 回収率と回収コストが考えられる。

近年, 無公害燃料としてのメタノールが注目されているが, 生産量が増加すれば他の溶媒に比較し相当安価に入手できよう。こうした理由により我々はアルカリ・メタノール系によるパルプ化について検討を進めて来たが⁵⁾⁶⁾, 今回その経済性の評価を行ったので報告する。

2. 実験及び評価方法

蒸解方法及び条件についてはすでに中野ら⁵⁾⁶⁾ が詳細に報告している。ただし, これらの研究は主に木粉あるいはブナ, シラカバによるパルプ化の検討であり, 評価のため別に工業的に広く用いられている広葉樹混合チップによる蒸解を行った。これにより蒸解液中のメタノール濃度と全歩留り, 精選歩留り及び粘度との関係, 蒸解時間と kappa 価との関係などを求め到達すべき品質水準を確保できるパルプ化条件を推定した。これらの結果に基づき, 現在のクラフト蒸解に近いプロセスを設定し, そのメタノール損失量, 蒸気消費量, 木材原単位などを算定しクラフト蒸解と比較した。

3. 実験結果及び考察

3.1 蒸解結果

ブナによる実験からアルカリ・メタノール蒸解（以下 AMP と略す）における適当条件が得られた⁶⁾。これらの条件をもとに通常のパルプ化実験規模での歩留

Fig. 2 Effect of methanol addition on screened yield.

Kappa number : 30, active alkali : 16% as Na_2O

りの確認を行った。しかし, クラフト蒸解（以下 KP と略す）との経済性の比較も考慮したため, 現在の KP と大きく掛け離れたパルプ化条件については未検討である。

全歩留りに対するメタノール濃度の効果を **Fig. 1** に示す。全歩留りは精選歩留りと粕率の合計である。メタノール濃度約 40% w/v のところに歩留りの最大値があり, この両側では低下する。

精選歩留りに対するメタノール濃度の効果を **Fig. 2** に示す。全歩留りと同様にメタノール濃度 40~50% w/v に最大値がある。歩留りはメタノールの高濃度側で急激に低下する傾向がある。

AMP と KP の精選歩留りの比較を **Fig. 3** に示す。蒸解のあまり進んでいない範囲での AMP の蒸解性は KP よりかなり良好である。Kappa 価 30 で約 3.5%, 20~25 で約 2% の歩留りの向上が得られた。

Fig. 4 に AMP と KP の脱リグニン速度を示す。蒸解の初期では AMP が若干はやいが, 蒸解の進行にしたがい逆転する。前処理（脱気）により脱リグニン性はやや改善される。脱リグニン性は KP よりもややおとるが, AM 蒸解液が優れた蒸解性を持つことは明らかであろう。

AMP の特徴の 1 つはメタノール・水溶液でのアルカリの挙動が, 単なる水溶液系と異なる点である。メタノール濃度と得られたパルプの相対粘度との関係を **Fig. 5** に示す。相対粘度はメタノール濃度に逆比例し直線的に低下する。同一のアルカリ添加量にもかかわらず, メタノール濃度 60% w/v でのパルプ粘度は 20% w/v の場合の約半分である。また, 脱リグニンに対する効果は **Fig. 5** にみられるようにメタノール濃度 40% w/v 前後が最も良好である。

Fig. 3 Comparison of screened yield of alkali-methanol cooking and kraft cooking.

Alkali-methanol cooking methanol : 40% w/v, active alkali : 16% as Na_2O , kraft cooking active alkali : 16% as Na_2O , sulfidity : 25%

以上をまとめると、AMP では KP に比較し少なくとも 2% 以上の歩留り向上が得られた。木粉の結果ではこれよりかなり高い⁵⁾。その理由は明らかでないが、液比、薬液の浸透性、樹種による影響などが考えられる。例えば、Kleinert⁴⁾ のエタノール蒸解の結果でも、マツあるいはポプラなどの単一材に比較し混合材の歩留り向上は低い。

3.2 パルプ強度試験結果

広葉樹混合チップを用いた AMP の中から主要なものについて強度試験を行った。結果を **Table 1** に示す。AMP と同一チップを用いた KP の強度は混合材のパルプとしては標準的である。フリーネス 400 で比較すると、AMP は KP に対し、伸び、比引裂強さ及び耐折強さは若干劣るが、裂断長、比破裂強さは同等である。叩解性は KP よりも良い。前処理（脱気）により比引裂強さがやや改善されている。これらの結果から、AMP の強度的品質は工業的にほぼ KP 程度と考えられる。

3.3 メタノール回収と AMP の経済性

3.3.1 プロセス設定

AMP の経済性を現在の KP と比較し評価した。比較のためには、AMP に関し設備費、比例費を含む正確なコストの算出が不可欠であるが、ここではパルプ価格に影響すると考えられる主要な因子（メタノール回収率及び回収時の蒸気消費量）を取り上げ検討を行った。

比較対象としての KP プロセスにはいろいろな設備、

Fig. 4 Delignification rate of alkali-methanol cooking and kraft cooking.

Alkali-methanol cooking methanol : 40% w/v, active alkali : 16% as Na_2O , de-aeration : 10 mmHg, 30 min, kraft cooking active alkali : 16% as Na_2O , sulfidity : 25%

Fig. 5 Effect of methanol addition on relative viscosity and kappa number.

Cooking time : 90 min at 160°
active alkali : 16% as Na_2O

運転条件がありコストも一定しない。また、AMP ではコスト上メタノールの回収利用が前提となるが、パルプ化及び薬品回収プロセスも基本的には KP とかわらないと考えられる。このため現在の平均的な KP に近いプロセス及び条件を設定し、AMP と KP それぞれについて同一機構の装置で操業した場合のコストを算出し比較した。ただし、KP を基準にしているため

Table 1 Properties of alkali-methanol pulps

Cooking	Screened yield	Screenings	Kappa number	Freenes C S F (mL)	P F I Numbers of revolution $\times 10^3$	Density (g/cm ³)	Breaking length (km)	Elongation (%)	Burst factor	Tear factor	Folding endurance (times)
Kraft cooking	49.7	4.5	26.2	600	2.0	0.66	6.8	4.5	4.3	122	70
				500	5.6	0.70	7.4	5.2	5.6	125	235
				400	9.6	0.72	7.8	5.6	6.2	124	440
Alkali-methanol cooking	52.1	2.1	26.8	600	1.6	0.65	6.5	3.0	4.1	96	58
				500	4.0	0.70	7.8	3.9	5.3	97	185
				400	6.9	0.72	8.5	4.4	5.9	94	420
Alkali-methanol cooking ¹⁾ (de-aeration)	52.1	3.5	26.7	600	1.7	0.59	5.6	3.9	4.2	113	48
				500	4.6	0.67	7.6	4.8	5.5	115	125
				400	8.1	0.69	8.0	5.0	6.1	108	325

1) Alkali-methanol cooking (de-aeration) : 10 mmHg, 30 min.

2) Test sheets : Pulps were bleached to brightness of about 80 by NaClO₂ **Fig. 6** Material balance of methanol in recovery process.

Methanol addition 40% w/v, M : methanol, W : water

methanol addition 30% w/v, m : methanol, w : water

Table 2 Concentrations of recovery methanol required for various cooking conditions

(unit : wt %)

NaOH g/l as Na ₂ O NaOH wt %		Steam ¹⁾		0				200			
		Wood-to- liquor		Methanol ²⁾		1 : 3		1 : 4		1 : 3	
						30	40	30	40	30	40
120	(13.5)	—		—		85.7	—	—	—	—	—
140	(15.4)	—		—		77.1	—	—	—	88.4	—
160	(17.3)	—		—		70.6	100	—	—	80.0	—
180	(19.1)	—		—		66.3	93.5	—	—	74.5	—
200	(20.8)	92.3		—		63.2	88.9	—	—	70.6	100
220	(22.7)	85.9		—		60.8	85.4	—	—	68.4	95.6
240	(24.3)	81.2		—		59.0	82.8	99.0	—	65.4	92.3
260	(25.9)	77.6		—		57.6	80.6	93.8	—	63.7	89.6
280	(27.6)	74.6		—		56.4	78.9	89.7	—	62.2	87.5
300	(29.2)	72.5		—		55.4	77.4	86.7	—	61.0	85.7
320	(30.8)	70.6		100		54.5	76.2	83.7	—	60.0	84.2
340	(32.3)	69.0		97.6		53.8	75.1	81.4	—	59.1	82.9
360	(33.8)	67.6		95.5		53.2	74.2	79.6	—	58.4	81.8
380	(35.3)	66.5		93.8		52.6	73.4	78.0	—	57.7	80.8
400	(36.7)	65.4		92.3		52.7	72.7	76.6	—	57.1	80.0

1) Steam addition in steaming vessel kg/t wood

2) Methanol % in cooking liquor (w/v)

3) Moisture in chip 50%

4) No recycling of black liquor

有機溶媒を用いるプロセスとして最適化されているとはいえないが、あくまで主要因子についての相対的な比較を目的とした。

フローの概略を **Fig. 6** に示す。AMP では蒸解釜にチップ持込み水分、スチーミング蒸気、濃縮白液及び回収メタノール溶液が供給されるが、蒸解条件をきめるためにはこれらの相互関係の考慮が必要である。**Table 2** に蒸解液に使用する白液中のアルカリ濃度とメタノール濃度との関係が、液比、スチーミング蒸気凝縮量などでどのように変わるかを示す。

蒸解結果及び **Table 2** の関係から AMP のプロセスとして以下の条件を設定し、工程におけるメタノールの物質収支を検討した。結果を **Fig. 6** に示す。

(1) 蒸解、液比：1/4、活性アルカリ：16% as Na₂O、

メタノール添加量：30% w/v 及び 40% w/v、未晒パルプ歩留り：52%。

(2) 洗浄 希釈係数：2.5、洗浄後の希黒液は全量蒸解釜を通りフラッシュされる。ただし、釜内洗浄を考えない。

(3) フラッシュタンク 希黒液は 130°C、1 段でフラッシュされるものと仮定。フラッシュ時の発生蒸気は全量コンデンセートとし濃縮を行わず再用する。

(4) 濃縮 五重効用缶を使用。給液温度：70°C、加熱蒸気：140°C、全固形分濃度 50 wt % まで濃縮する。排ガス中のメタノールは循環水によるスクラビングで捕集する。

(5) 蒸留 エバポレータ各缶のコンデンセートはメタノール濃度がうすく全量必要濃度まで濃縮する。給

Table 3 Methanol consumption in alkali-methanol recovery process (kg/ADT)

	Methanol addition (wood-to-liquor 1 : 4)	
	2077 (30% w/v)	2769 (40% w/v)
Consumption during cooking	9.3	12.5
Methanol left in washed pulp	7.5	10.0
Methanol left in concentrated black liquor	1.2	1.7
Methanol in waste gas from black liquor evaporator	0.3	0.3
Loss at distilling	0.4 ~ 0.5	0.3 ~ 0.4
Methanol leakage in recovery process	0 ~ 10.4	0 ~ 13.8
Total amounts of consumption	18.7 ~ 29.2	24.8 ~ 38.7
Percent of recovery	98.6 ~ 99.1	

液温度：30°C，缶出液：40°C，缶出液のメタノール濃度：0.01 wt%，還流比：最小還流比の1.5倍。

(6) 白液濃縮 三重効用缶使用。苛性化後の水酸化ナトリウム濃度：130 g/l，給液温度：70°C，**Table 2**の関係から蒸解に必要なアルカリ濃度まで濃縮する。

(7) 各工程のメタノールの物質収支の計算に際しては，損失量は考慮しない。

(8) ろうえい量は0~0.5% 対添加メタノールと仮定した。

KP については次の条件を用いた。

(1) 蒸解 液比：1/3，活性アルカリ：16% as Na₂O，未晒パルプ歩留り：50%。

(2) フラッシュ，洗浄 AMP に同じ。

(3) 濃縮 給液温度：60°C，その他はAMPに同じ。

(4) ストリッピング 五重効用缶のうち最後の2缶のコンデンセートのみをストリッピングする。給液中のメタノール濃度：0.5 wt%，塔頂拔出液のメタノール濃度：40 wt%，その他はAMPに同じ。

(5) 白液濃縮 使用しない。

3.3.2 メタノール回収率

AMP 工程ではメタノールが低沸点のため装置の密閉化が必要となる。こうした条件下でメタノールの主要な損失場所として次のものが考えられる。蒸解釜内での消費，パルプと黒液を分離するときの損失，黒液あるいはコンデンセートからメタノールを分離濃縮するときの損失，工程内でのろうえいなどがあげられる。

それぞれについて **Fig. 6** の物質収支及び実験結果⁶⁾ からメタノールの損失量を求め **Table 3** に示し

た。

メタノールの濃縮黒液への残存量，排気あるいは蒸留塔からの損失はわずかであろう。蒸解時の消費，洗浄パルプ随伴量及び工程でのろうえい量の損失中に占める割合は大きい，後の2者については工程管理により減少させることも可能であろう。メタノール損失量の合計は19~39 kg/ADT となる。回収率は全工程で98.6% から99.1% となる。

3.3.3 メタノール回収時の蒸気消費量

AMP 工程でメタノール回収に必要とする蒸気量を求め，KP 工程のそれと比較した。結果を **Table 4** に示す。

黒液濃縮時の蒸気消費量はAMP とKP では大きな差は生じなかった。前述の如くメタノールを回収再用する場合，アルカリ濃度との相関を考慮する必要がある。回収メタノールの濃度を幾水準か設定し，蒸留時の蒸気消費量及び対応するアルカリ濃度を得るのに必要な白液濃縮時の蒸気量を求めた。両者の比率により蒸気消費量はかわる。蒸気量からはアルカリ濃度をあげる方が有利となる。しかし，白液の高濃度濃縮は材質上の問題から設備費が大幅に増加する欠点があり，今回の計算では省略した。

AMP とKP の蒸気消費量の合計にはかなりの差が生じた。この理由として，KP では白液濃縮を必要としないこと，ストリッピングは脱臭が目的であり，メタノールの除去を考えた場合でも高濃度の濃縮を必要としないことがあげられる。蒸気コストを2,000 円/t と仮定するとKP に比較してコストの増加は3.48 円~6.07 円/kg a. d. pulp となる。

Table 4 Steam requirement in alkali-methanol recovery process (kg/ADT)

	Alkali-methanol recovery process					Kraft recovery process
	Methanol addition (wood-to-liquor 1 : 4)					
	30% w/v			40% w/v		
Black liquor evaporation	1,667	1,667	1,667	1,538	1,538	1,768
Condensate distillation	2,307 (80 wt %)	2,042 (70 wt %)	1,405 (60 wt %)	2,930 (90 wt %)	2,564 (80 wt %)	416
White liquor evaporation	520	680	850	750	930	—
Total steam requirement	4,494	4,389	3,922	5,218	5,032	2,184
Additional steam require- ment compared with kraft recovery process	+2,310	+2,205	+1,738	+3,034	+2,848	—
Additional steam cost	+4.62	+4.41	+3.48	+6.07	+5.70	—

- 1) The figures in parentheses indicate methanol concentrations in distillate.
- 2) Steam cost : 2,000 yen/ton

Table 5 Economics of alkali-methanol cooking compared to kraft cooking (yen/kg a. d. pulp)

	Methanol addition (wood-to liquor 1 : 4)			
	30% w/v		40% w/v	
	min.	max.	min.	max.
Saving due to increased yield	-2.18	-2.18	-2.18	-2.18
Methanol make up (0.9%~1.4%)	+1.22	+1.89	+1.62	+2.52
Additional steam cost for methanol recovery	+3.48	+4.62	+5.70	+6.07
Total balance	+2.52~+4.33		+5.14~+6.41	

- 1) Wood price : 17,000 yen/m³
- 2) Specific gravity of wood : 0.52
- 3) Screened yield alkali-methanol cooking : 52%
kraft cooking : 50%
- 4) Methanol price : 65 yen/kg

3.3.4 AMP の経済性

これまでの結果をもとに AMP の経済性を KP と比較した。結果を **Table 5** に示す。KP に対する AMP の歩留りの増加を 2% と仮定したが、これによる利益はメタノールの補給でほぼ相殺される。メタノール回収のための蒸気費のパルプ価格への影響は非常に大きい。特に蒸解性の良好なメタノール 40% w/v 添加での価格増加は 5.14 円から 6.41 円に達する。こ

うした蒸気消費量の増加に加えて、工程各部での排ガスの冷却を考えた場合は電力費の増加あるいは補充薬品としてボウ硝が使用できないためソーダ蒸解なみの薬品費の増加も考慮する必要がある。

このように AMP ではメタノールの回収に、KP よりもかなりのエネルギーを消費することは避けられず、この点だけをみても AMP が現在あるいは近い将来経済的に成立しにくいことが予想される。

ただし、最適プロセスでの経済性の評価は今後の検討課題であろう。

4. 結 論

広葉樹混合チップによる AM 蒸解実験を行い、歩留り、パルプ品質を検討した。また、AMP の回収プロセスとして現在の KP に近いものを設定、メタノールの回収率及び蒸気消費量を試算し KP との経済性を比較した。結果を以下に述べる。

(1) AMP の適当条件の 1 つとして、液比: 1/4, メタノール添加量: 40% w/v, 活性アルカリ: 16% as Na_2O が得られた。パルプ化条件としての液比については更に検討が必要であるが、メタノールの回収コストを考慮すると工業的意味で 4 以上の蒸解は困難であろう。

(2) 未晒パルプの歩留りの増加は、 κ 価 20~25 で KP に比較し 2% 前後であろう。木粉との差については今後の検討課題である。

(3) 脱リグニン速度は、今回の条件では KP よりもわずかに低下するが、通常のソーダ蒸解に比較すると格段にはよい。

(4) パルプ粘度は KP よりもかなり低くソーダ蒸解パルプの値に近い。パルプ強度は引裂きと伸びが KP よりも若干劣る点を除けば KP とほぼ同程度である。

叩解性は KP よりも良い。漂白性は未検討である。

(5) 設定したプロセスについての試算では、AMP は KP よりもパルプ kg あたり約 2.5~6.4 円割高とな

る。これはメタノール回収時の蒸気消費量の大きいことに起因している。また、設備についても全工程の密閉化、防爆対策あるいは作業員の安全対策など KP 以上のものを必要とするであろう。

こうした理由により、AMP が現在あるいは近い将来 KP に比較して経済的に成立する可能性の少ないことが予想される。ただし、蒸解、回収プロセスの最適化、メタノール価格の相対的低下あるいは回収コストの減少、副生成物リグニンの利用などの新しい技術が開発されれば AMP 再考の可能性が出てくるであろう。

最後に、この研究を行うにあたり御べんたつ頂いた東京大学中野教授に深謝いたします。

(受理 53. 2. 28)

参考文献

- 1) 浅岡 宏, 大竹利則: 紙パ技協誌, **31**, (8), 442 (1977)
- 2) S. I. Aronovsky, R. A. Gortner: Ind. Eng. Chem., **28**, (11), 1270 (1936)
- 3) A. J. Bailey: U. S. Patent, 2,166,540 (July 18, 1939)
- 4) T. N. Kleinert: Tapp, **57**, (8), 99 (1974)
- 5) 中野準三, 高塚千代子, 大間秀紀: 紙パ技協誌, **30**, (12), 650 (1976)
- 6) 中野準三, 高塚千代子, 大間秀紀, 小林正明, 佐々木坤彪: 紙パ技協誌, **31**, (11), 762 (1977)