ソルボリシスパルプ化 (第1報)
クレゾール—水系によるシラカンバ材の
ソルボリシスパルプ化とそのシート特性

北海道大学農学部 榊原 彰, 枝重有祐, 武山浩武

Solvolysis Pulping (Part 1)
**Solvolysis pulping of Birch (*Betula palatyphylla*
var. *japonica*) with cresol-water system, and the
pulp sheet strength**

Akira Sakakibara, Yusuke Edashige and Hirotake Takeyama
Hokkaido University

It was found during the studies on the hydrogenolysis pulping, that solvolysis with the solvent system cresol-water can promote pulping without hydrogen and catalyst. If the proportion of water in the solvent system increases, solvolysis competes with hydrogenolysis, and the solvent mixture containing over 20% water needs not hydrogenolysis for delignification. In this paper, pulping of birch with the cresol-water system of various ratios is reported. The results obtained are as follows:

- 1) The solvolysis pulping has more merits than the hydrogenolysis one. The process without hydrogen and catalyst simplifies the plant and the operation.
- 2) By solvolysis with cresol-water mixture at 180°C, in 60~90min., birch chips are easily pulped, and the strength properties of the pulp sheet are almost the same as those of kraft pulp.
- 3) The ratio of cresol and water is an important factor for solvolysis pulping, and within the results obtained so far, the ratio of 8 : 2 solvent mixture gave the effective delignification and the pulp with the most satisfactory properties.
- 4) Among other solvolysis (organosolv) pulping processes, cresol-water system may be less energy intensive, because the heat of evaporation of cresol is lowest within them.
- 5) The process is advantageous for biomass processing. After cooling, reaction liquor separates into two phases, water and cresol layers. In the former, hemicellulose sugars are dissolved, and over 60% of them are composed of xylose. The latter dissolves slightly degraded lignin. These two wood components can be usable as feedstock for chemical conversions after further processing.
- 6) The solvent, cresol can be supplied from the degradation products of lignin by hydrogenolysis or pyrolysis.

Keywords : Solvolysis Pulping • Delignification • Biomass

1. 結 言

新たなパルプ化プロセスとして以前に水素化によるパルプ化法について報告した¹⁾。それは無公害省エネルギー、全木材成分の利用を目的としたものである。この研究過程において、溶媒としてリグニン分解物であるグレゾール類のような低沸点フェノール類が最も現実的であることから、それらを用いて実験を行った。この場合、少量の水の添加が有効であったが、水の比率がある程度以上になるとソルボリシスおよび加水分解が水素化反応と競争的に進行することを知った。そこでクレゾール-水系の溶媒のみを用い、水素ガス、触媒の非存在下で加熱した所、パルプ化が十分に進行することを知った。既に著者の研究室において永年、ジオキサン-水系溶媒によりプロトリグニンのソルボリシスを行い、リグニンの化学構造に対する多くの知見を得て来た。しかし、脱リグニンを主たる目的とした場合、ジオキサンよりもクレゾール類の方が効果的であり、かつ工業的プロセスとして現実的である。

一方、既往の研究においては、いわゆるオルガノソルブパルプ化と称する有機溶媒によるソルボリシスパルプ化が行われている。例えば Kleinert²⁾ はエタノール-水系によるパルプ化について報告しているが、チップに対して常に新たな溶媒と接触させる必要から多量のエタノールを必要とし、その回収のためのエネ

ルギーが大となること、工程中における損失溶媒の補充、アルコール使用上における安全対策上の問題がある。また、Aronovsky³⁾ は *n*-ブタノールを用いてパルプ化を行っているが、溶媒コストの点で難点がある。Schweers⁴⁾ は古い特許に基づきフェノールに塩酸を加えてパルプ化しているが、このように鉍酸添加をすればパルプ強度を低下させ、また装置的にも問題が生ずる。その他の溶媒についても提案されているが、いずれも難点があり、現実性に欠けるうらみがある。

本研究はシラカンバ材について主としてクレゾール：水の組成を変えてパルプ化を行い、その性質の変化についてしらべた。

2. 実 験

試料はシラカンバの通常のサイズのチップ (150 g) を用い、前報で使用した 1.8 l オートクレーブ¹⁾ 中で煮沸した。溶液はクレゾール：水を 9:1 から 2:8 まで変化させ、チップに対する液比は大部分が 7、一部は 4 とした。煮沸温度は 170 °C, 180 °C とし、時間は 60 ~ 180 分とした。反応温度までの到達時間は 90 分である。煮沸中、搅拌を行ったものもあるがその効果は余り顕著ではなく大部分は無搅拌である。

得られたパルプについては精選収率およびクラウンリグニンを測定し、叩解後シートを作製して密度、白度および各強度を TAPPI 標準法に従って測定し

Table 1 Sheet properties of solvolysis pulp with cresols-water (Birch)

Ex. No.	React. temp. (°C)	React. time, Min.	Liquor ratio	Solvent	Screened yield (%)	Klason lignin (%)	CSF (ml)	Density (g/cm ³)	Bright-ness (%)	Break. length (km)	Tear fact.	Burst fact.	Folding endurance	
0	170	90	4	Kraft pulp	55.6	1.4	389	0.72	14.4	10.9	103.2	7.7	1,471	
19	180	180	7	C: W, 5 : 5	43.0	3.3	402	0.73	25.2	7.6	63.9	5.0	1,104	
21	180	90	7		5 : 5	49.5	—	493	0.71	24.3	8.4	73.3	5.3	1,074
27*	180	60	7		6 : 4	47.3	3.8	335	0.74	23.1	9.2	87.7	7.7	2,781
23*	170	60	7		6 : 4	51.5	7.1	405	0.73	20.5	10.1	90.9	7.5	1,881
22	180	90	7		2 : 8	43.5	9.1	374	0.73	18.1	8.5	70.3	5.0	891
23	180	90	7		3 : 7	49.9	8.6	378	0.72	19.2	7.6	82.7	5.0	791
24	180	90	7		4 : 6	49.6	10.3	418	0.73	20.7	8.1	77.7	5.3	928
20	180	90	7		5 : 5	43.5	6.3	366	0.71	21.5	7.8	87.8	5.1	1,120
25	180	90	7		6 : 4	50.2	7.1	378	0.71	20.2	9.2	71.4	5.9	1,502
26	180	90	7		7 : 3	48.7	4.0	414	0.70	20.5	9.6	82.5	7.0	1,554
29	180	90	7		8 : 2	56.1	4.5	357	0.73	20.3	11.2	87.9	7.6	1,805
30	180	90	7		8 : 2	56.6	5.6	395	0.76	21.0	10.8	79.4	7.6	1,473
40	180	90	4		8 : 2	56.4	3.5	384	0.77	18.7	9.1	74.8	6.4	1,142
31	180	90	7		9 : 1	54.4	9.9	399	0.71	21.8	10.0	69.5	6.6	555

* Preheated at 100 °C in 2 hr.

た。反応後、溶液は水素化パルプ化法の場合と同様、2層に分離するから、水層中のキシロースおよびヘキソース類ならびに有機層中のリグニンについてしらべた。

3. 結果と考察

3.1 ソルボリシスパルプ化とパルプシート特性

種々の条件で行ったパルプ化の結果を表1にまとめた。その結果は水素化パルプに比較して白色度が改善され、また Ex. No. 27~28 にみられるようにシート強度も全般的に向上している。しかし、比引裂強さは最高が90.9でKPに比べて劣っている。水素化パルプと同様、耐折強さが著しく強い。一般に引裂強さは酸性条件下でより、アルカリ条件下の方がすぐれているが、このソルボリシスにおいては反応後の溶液のpHは約3.5である。Ex. No. 27と28は前処理として100°C、2時間加熱したものであるが、この場合、チップ中への浸透、膨潤が進行するため、主蒸煮の条件は低くてもよいことがわかった。表1の中で特に溶液組成の効果をj知るために180°C、90分という条件下にクレゾール：水を2：8から9：1まで変化した場合のパルプ化の結果をわかり易く表示するため、抜き出して図1と2にグラフ化した。精選パルプの収率、クラークソンリグニンの変化は図1のとおりである。パルプ全収率およびリグニンフリーのパルプ収率ではクレゾールの割合が増大するにつれて徐々に増大し、8：2の溶媒組成の時に最大値を示し、9：1では低下した。クラークソンリグニン含量は当然その逆の関係にあり、7：3、8：2で最小値を示した。同様に各パルプシート強度についての傾向を図2に示した。この結果も引裂強さの一部を除き、あらゆる強度がクレゾール含量の増加と共に増大し、8：2の組成の時に最大値を示し、9：1では明瞭な低下を示した。この8：2の Ex. No. 29では精選パルプ収率56.1、クラークソンリグニン4.5%、密度0.73g/cm³、白色度20.3、

Fig. 1 Effect of solvent composition on pulp yield and residual lignin

Fig. 2 Effect of solvent composition on the pulp sheet strength

Table 2 Sheet properties of organosolv and phenol pulps
Organosolv pulps (Ethanol-water)

Species	Temp. (°C)	Time (min)	Yield (%)	Break length (km)	Burst fact.	Tear fact.	Reference
Poplar	185	30	55.8	7.090	3.9	78	(2)
Hardwood mixtuer	182.5	45	53.1	6.990	6.0		(2)
Eucalypt				7.9~9.8	5.4	55~56	(5)
Spruce				10.8	9.8	105	(2)
Southern pine				10.4	10.2	112	(2)
Pine				8.0~8.3	4.9~6	75~111	(5)

Phenol pulps

Beech	145~150	120	42.5	5.1~5.7	3.5~3.7		(3)
Beech			43.0	6.2	2.85		(3)
Pine	160	60	49.9	11.15	6.5		(3)
Pine	160	60	49.3	10.05	6.1		(3)
Pine	170	90	58.9	6.50	5.2		(3)

裂断長 11.2, 比引裂強さ 87.9, 比破裂強さ 7.6, 耐折強さ 1,805 である。この値を Ex. No. 0 の KP に比較するとリグニン含量は多いが収率はほぼ同一, 白色度はかなりよく, 引裂強さ以外は同等または若干上回っている。同一条件で繰返した Ex. No. 30 もほぼ類似した結果となった。Ex.No. 40 は全く同一条件で液比のみ 4 としたものであるが, 強度的性質は若干低下した。Ex. No. 27 は溶液組成 6:4 で前処理後にやや短時間蒸煮したもので, パルプ収率は低下したがシート強度は優れていた。これらの結果は 180°C, 90 分という条件下での比較であるから必ずしも 8:2 の溶液組成が最適条件であるとはいえない。前処理および反応条件の変化により別な溶液組成について詳細な検討が必要である。

比較のため従来知られている, いわゆるオルガノソルブパルプの性質について表 2 に示した。樹種が異なるので単純な比較は適当ではないが, クレゾールソルボリスパルプが最も優れているように思われる。特に Schweers ら⁹⁾によって行われたフェノール-HCl 系によるブナパルプに比較すれば収率, 強度ともに格段に優れており, マツ材を上回っている。

このようにソルボリスパルプはほぼ KP に近いものが得られることがわかった。この蒸煮では反応圧は約 10 kg/cm² であり, 操作上に困難はない。水素化パルプに比較すると水素, 触媒を不必要とし, 反応圧も低く, 操業は容易となるから遥かに有利なプロセスといえる。

3.2 水層中の各単糖類

水層に溶出している糖類の一部はなおオリゴ糖として残っているので酸加水分解によりすべて単糖とし, それをガスクロマトグラフィにより測定した。その 1 例を図 3 に示す水溶液中の全糖類収率は約 17% であり, その中, 約 64% がキシロースである。アラビノース含量が高いのはヘミセルロースあるいはペクチン物質中のフラノース型で存在していたものが最も迅速に加水分解を受けて溶出したためであろう。次いでキシラン, ヘキソサンの順に溶出したもので, アラビノース, キシロース, ヘキソース類の量的関係は全ヘミセルロースの組成を直接反映するものではない。

有機層にはリグニンが溶出しており, 大部分のクレゾールを留去後, エーテルまたはアセトンを加えることにより沈殿して粉末状となる。この脱リグニン機構については後述するが, 一部クレゾールを側鎖 α -位に結合しているのみで, 構造上に本質的な変質はない。また分子量はやや低下し, ほぼブラウズリグニン程度となっている⁶⁾。

従って, これら 2 成分は反応後, 水層と有機層に分離するから糖類とリグニンの分離のための操作は全く不必要で次の利用のための工程に直ちに送ることができる。

3.3 クレゾールによるソルボリス機構

フェノールとリグニンを加熱するとリグニン分子中に一部のフェノールが結合することはよく知られている。とくに鉍酸存在では著しい。しかし, 無触媒で水

の存在下では縮合はかなり抑制される。図4に示したように最も容易に起こりうる反応は側鎖 α -位におけるフェノール類の結合で、 o -位、 p -位ともに起こりうる。この反応により α -O-4 結合の開裂を生じ、リグニンは低分子化して溶出するのであるから β -O-4 結合も同時切断される水素化リグニンに比べると分子量は大であると思われる。また、カルボニル基の一部ともアルドール縮合を生ずる可能性もある。それはソルボリシスリグニンの IR スペクトルにカルボニル基の変化を生ずことから推定される⁹⁾。これらの詳細については別に報告の予定である。

3.4 水-クレゾール系の溶解度

クレゾール類と水の2成分系溶解性は常温においてはきわめて小さく、数%程度である。従って、この実験に用いたような混合比では常温で2層に分離した状態にある。この2成分系の相互溶解度の表を表3⁷⁾に示す。クレゾール-水が自由に溶解し合う臨界温度は o -, m -, p -クレゾールで、それぞれ168.9°C, 148.8°C, 142.6°Cである。従って170°C以上の温度、すなわち煮沸温度では完全な溶液を形成する。この性質はあらゆる点で重要である。すなわち、フェノール類の水溶液は木材に対する膨潤性がきわめて大きいので、パルプ促進に大きな効果を与える。また反応後、2層に分離し、ヘミセルロース分解物およびリグニンが自然に分離された状態で得られ、クレゾールの蒸留による回収も容易であるなどの利点がある。

3.5 クレゾールの蒸留熱

ソルボリシスパルプ化法において最もエネルギーを消費する工程は溶媒回収のための蒸留時である。表4にソルボリシスパルプ化に関係ある溶媒について比熱、蒸発熱、沸点を記載した。クレゾールはメタ型のもの

Fig. 3 Gas chromatogram of monosaccharides obtained from solvolysis pulping (as acetates)

しかデータは得られていないが、これによると沸点は最も高いが蒸発熱は最低の 100.6 cal./g. at b. p. であり、水の 1/5, エタノールの 1/2 である。これらの相違は分子会合の度合によるものであり、ソルボリシスパルプ化に関係のある溶媒の中ではフェノール、クレゾールが最もエネルギー的に有利であることがわかる。特に現行パルプ化法において多量の水溶液の廃液を濃縮する場合に比べると、きわめて省エネルギー的であるといえる。

3.6 パルプの洗浄

Fig. 4 Provable reaction mechanism of lignin molecule and cresols

Table 3 Mutual solubilities of two component system of phenol and cresols

A—B	°C	s ₁	s ₂	A—B	°C	s ₁	s ₂
Phenol-water	20	9.1	80.6	o-Cresol-water	46.2	2.9	—
	40	6.0	78.6		50.5	—	86.2
	60	6.0	76.2		121.0	6.9	—
	80	6.4	72.7		139.2	—	74.8
	100	8.2	66.4		157.9	17.5	—
	120	14.7	52.5		163.7	—	56.5
UCT	124.75	32.4		UCT	168.9	41.0	
m-Cresol-water	50.8	2.7	—	p-Cresol-water	29.5	2.21	—
	82.6	—	80.7		37.1	—	83.7
	121.7	10.8	—		82.1	3.74	—
	140.4	14.0	—		110.8	—	71.3
	141.9	—	59.3		127.9	9.2	—
	148.8	38.0			136.6	—	56.9
UCT				138.0	16.4	—	
				140.7	—	43.7	
				UCT	142.6	36.0	

s₁ : Wt. % or A in the first phases₂ : Wt. % of A in the second phase

UCT : Upper critical temperature

このプロセスにおける重要な技術的課題の一つはパルプの洗浄である。その最も現実的な方法は熱水による洗浄であろう。前述したように 170 °C 以上の温度では水とクレゾールは自由に溶解するから、その温度で水洗すれば効果的であろう。しかし、実際にはこのような高温にする必要はなく、できるだけ低温 (120° ~ 140 °C) でよいと思われる。それは連続装置の中では水により大部分の反応液が押出され、クレゾールの一部のみが溶出、洗浄されればよいからである。高温では洗浄中にヘミセルロースの加水分解を起こすおそれがある。この点について今後、詳細な研究を必要とするが、予備的に行った実験結果では使用クソゾールの約99%が除去されることを知った⁸⁾。しかも洗浄後の水溶液は室温でクレゾールを分離するため、ある程度の反復使用が可能であると思われる。しかしクレゾールの対パルプ残存量は数%であるから、それを除去するためにはアルコール等による第2段の有機溶媒による洗浄、あるいは希アルカリによる洗浄が必要かも知れない。前者ではリグニン分解物からのメタノールの使用、後者ではアルカリ洗浄液の濃縮により接着剤への利用に当てるのが可能である。いずれにしても洗浄の問題は今後の課題である。

3.7 クレゾール類の回収

溶媒としてのクレゾール類はある程度工程中に損失を受けるが、特にリグニンに対する結合量はパルプ化

Table 4 Caloric data of various potential solvents for solvolysis pulping processes

Caloric data

Compound	Specific heat, cal./°C/g	Heat of vaporization, cal./g at b. p.	Boiling point, °C
Water	1.000	540	100
Methanol	0.600	236	67.4
Ethanol	0.581	204.3	78.3
Isopropanol	0.597	159	82.3
n-Propanol	0.586	164.4	97.2
n-Butanol	0.563	141.3	118
Phenol	0.561	122	182
o-Cresol	0.499	—	191
m-Cresol	0.479	100.6	202

条件によって異なるが、*p*-hydroxybenzyl alcohol 基にのみ結合するとすれば、リグニンに対し約5%程度となるはずで、それ程問題になる量ではない。これらの回収法も洗浄同様、技術的課題として最も重要なものである。そのためには理想的にはリグニンのハイドロクラッキングによりモノフェノール類に変換することが望ましい。 α -位に縮合したフェノール類はジフェニールメタン型構造であるから、比較的容易に開裂してモノフェノールを与えるため、その一部を損失分

に当てることができる。残部はハイドロデアルキレーションによりフェノールおよびベンゼンに変換が可能であるから、この方法が理想的である。しかし、最も単純に単なるクレゾール類の補給のみを目的にする場合には熱分解あるいは還元乾留で充分と思われる。

4. 結 論

1) クレゾール水系溶媒を用い、170°~180°Cでソルボリシスを行った結果、充分選択的脱リグニンが起こり、パルプ化が進行することを知った。そのパルプシートの強度を測定し、ほぼクラフトパルプに近い性質を有することがわかった。

2) この場合、クレゾール：水の比がパルプ化に重要な因子となっており、これまでにえられた結果から8：2の溶液組成が最も優れていた。

3) クレゾールはアルコール類、水に比較して、その蒸発熱が著しく低いので溶媒回収のためのエネルギーは最小となり省エネルギー型パルプ化法と考えられる。

4) 反応後、クレゾール、水は2層に分離し、水層にはキシロースを主成分とする単糖類が溶解しており、クレゾール層には変質の少ない、低分子化したリグニンが溶解しているので、それらを改めて分離する操作は必要がなく、以後の利用には好都合である。

5) 溶媒としてのクレゾールはリグニンの乾留またはハイドロクラッキングによって生成するから、工程中の溶媒損失は自給可能である。

6) このプロセスにおけるパルプ洗浄の大部分は熱水により達成できるが、この工程は今後の技術的課題として検討を要するものの一つである。

7) 水素化パルプ化法同様、完全クローズドシステムをとる必要がある。

引用文献

- 1) 榊原 彰, 枝重有祐, 植松敏夫, 武山浩武, 紙パ技協誌, **37**, 343 (1983)
- 2) T. N. Kleinert : Tappi, **57**, 99 (1974)
- 3) S. I. Aronovsky, R. A. Gortner : Ind. Eng. Chem., **23**, 1270 (1936)
- 4) W. H. M. Schweers : Chemtech, Aug. 490(1974)
- 5) J. Nelson : Appita, **31**, 29 (1977)
- 6) 佐野嘉拓, 中本寿宏, 榊原 彰, 第32回日本木材学会大会(福岡)研究発表要旨集, p. 251(1982)
- 7) 日本化学会編, 化学便覧基礎編II, p. 832 (1975)
- 8) 榊原 彰外, 「セルロース残渣の水素化分解による燃料油生産の可能性調査」, p. 00, 1982)

(受理 57. 6. 2)