クラフト蒸解に関する速度論的研究

第2報 有効アルカリの消費速度

山陽国策パルプ^株 久保元伸, 吉岡英敏, 玉生征人, 上埜武夫

Kinetic Studies of Kraft Pulping (Part 2)

Rate of Effective Alkali Consumption during Kraft Cooking

Motonobu Kubo, Hidetoshi Yoshioka, Masato Tamao, Takeo Ueno
Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.

A rate of effective alkali consumption by wood components has been studied in the bulk delignification phase and the final phase of kraft cooking. Experimentally, kraft cooking was carried out on matchstick-like wood chips. Black liquor was titrated potentiometrically with HCl.

It was found that the rate of effective alkali consumption was expressed as

$$-\frac{d[\text{OH}^-]_e}{dt} = \frac{1}{\alpha} \cdot t^{-1}$$

where $[\text{OH}^-]_e$ was effective alkali concentration at cooking time t , $1/\alpha$ was a constant. The apparent activation energy of effective alkali consumption for kraft cooking carried out on wood with 14.0 and 15.8% effective alkali was 41.3 and 35.8 kcal·mol⁻¹ respectively. However, effective alkali was consumed by degradative products from both lignin and carbohydrates in the bulk delignification phase and the final phase, the concentration of residual effective alkali was closely correlated to the extent of delignification. A known kinetic equation for delignification is not applicable to conditions of time-varying liquor concentration. Consequently, the above rate equation for effective alkali consumption is useful to describe the kraft pulping process quantitatively together with a kinetic equation of delignification.

Keywords: Rate of effective alkali · Activation energy ·
Delignification kinetics

1. 緒 言

クラフト蒸解における蒸解薬品の主体は水酸化ナトリウムと硫化ナトリウムであり、これらの濃度はいずれも蒸解の進行に伴い経時的に減少していく。硫化ナトリウムの蒸解中における挙動は、詳細に至るまでは明らかにされておらず、現在なお追究がおこなわれている¹⁾。これに対して、水酸化ナトリウムの場合は蒸解系における酸性成分の中和によって消費され、比較的単純である。蒸解系における酸性成分は木材中に本

来存在していたものと、蒸解の進行によって新たに生成してくるものの2つに大別されよう。前者にはヘミセルロース側鎖のアセチル基、ウロン酸基および各種抽出成分など多種類のものが考えられるが、これら諸成分によるアルカリの消費は蒸解温度が150°C近辺に達するまでの Initial phase においてほとんど完了する²⁾。それ以降の段階におけるアルカリ濃度の減少は、蒸解の進行によって生成したリグニン由来のフェノール性水酸基および炭水化物由来のサッカリン酸類によるものが主体となる。従って、アルカリ濃度の経時変

化は蒸解の進行を忠実に反映したものとなっているはずであり, このような観点からすれば蒸解中のアルカリ濃度を検出することにより蒸解挙動を把握し, 制御の指標とすることは理論的に可能と考えられる。

無論, 過去の研究^{3)~5)}にこのような試みがないわけではないが, 脱リグニン速度の薬液濃度依存性, あるいは蒸解中におけるアルカリ濃度の減少速度などに関する定量的関係を明らかにすることなくおこなわれている例が多い。蒸解中におけるアルカリの消費速度に関する研究は少なく, Christov ら⁶⁾によるクラフト蒸解の有効アルカリ消費に関するもの, および Valcheva ら⁷⁾によるアルカリサルファイト蒸解に関するものがみられる程度である。

このような観点から, ここではクラフト蒸解の Bulk 脱リグニン phase および Final phase における有効アルカリ濃度の経時変化を追求することにより, 有効アルカリの消費速度および脱リグニン挙動との関連を明らかにする目的で検討を加えた。なお, 有効アルカリ濃度の測定は pH 滴定によっておこなったが, 黒液中には pH 依存の解離平衡系が多種類存在し, 測定にさいしてはこれらが重大な影響を及ぼす⁸⁾ので, 前もって測定法に関する若干の検討をおこなった。

2. 試料および実験方法

2.1 材 種

第1報⁹⁾と同じくミズナラ (*Quercus mongolica*) の心材から作製したマッチ棒状 (2×2×30 mm) のチップを用いた。

2.2 蒸解方法

風乾したチップの絶乾重量 20.00 g 相当を 120 ml 容のステンレス製反応管に採り, 所定の薬品添加量と液比となるよう水酸化ナトリウム, 硫化ナトリウムおよび水を加え, 所定温度のポリエチレングリコール浴中に投入して蒸解した。所定時間経過後, 反応管を浴から引上げ, 大量の氷水中に投入, 急冷することによって蒸解を停止させた。反応管の内容物を 300 メッシュの金網上に移して黒液とチップを分離し, 黒液はただちに有効アルカリの測定に供した。チップはミキサーで離解し, プフナー-漏斗を用いて絶乾重量既知の浣布 (金きん製) 上で温水によって洗浄した。吸引脱水後, 浣布ごと 105°C で恒量になるまで乾燥し, 秤量した。浣布はあらかじめ, 5% 水酸化ナトリウム水溶液中で 5 分間煮沸, 充分水洗したものを用いた。

Bulk 脱リグニンは 150°C に達した時点から開始すると仮定し, 反応管内部が 150°C から所定温度に達するまでの昇温プロファイルを求め, この間の時間を所

Fig. 1 Titration curves for black and white liquor

(1) Black liquor (2) White liquor

定温度における保持時間に換算して蒸解時間を表示した。計算は Vroom の H-factor の概念¹⁰⁾に従っておこなった。ただし, 上記の仮定に従い 150°C における相対速度を “1” として計算した。

2.3 残留リグニン量の分析

パルプ中のリグニンの定量は前報⁹⁾と同じ方法でおこなった。

2.4 有効アルカリ濃度の測定

アルカリ濃度の指標として有効アルカリ (=NaOH + 1/2Na₂S) を採用した。Wilson の方法¹¹⁾を参考にした pH 滴定によって測定した。ただし, 滴定曲線において最初に出現する変曲点を終点とした。装置は平沼レポーティングタイトレータ COMTITE-7 を使用し, 電極は銀/塩化銀-ガラス膜電極を用いた。

3. 実験結果

3.1 有効アルカリの滴定曲線

有効アルカリの測定にさいし, 終点の設定については前述のとおりであるが, この点の pH 値は白液の場合, 9 付近であったが, 蒸解の進行とともに 11 付近まで上昇した。滴定曲線の例を図 1 に示した。このような現象は黒液中に存在するフェノール性水酸基の pK_a 値が室温下で 5 程度であることによる⁸⁾。このような点を考慮して Wilson¹¹⁾, LéMon および Teder¹²⁾ は pH 滴定による黒液中の有効アルカリ測定時の終点を pH 11 としているが, 共存するフェノール性水酸基のタイプや, 量によって終点の pH 値は変化し得るから, 滴定曲線上に出現した最初の変曲点を用いるのが妥当と思われる。なお, このようにして得られた値は導電率滴定¹³⁾による結果と良く一致した¹⁴⁾。

3.2 有効アルカリの消費速度

Fig. 2 Plots of reciprocal values of effective alkali concentrations as a function of cooking time for various temperatures
Effective alkali charge : 15.8% on wood as Na₂O
Sulfidity : 25%
Liquor to wood ratio : 4
—○— : 170°C, —△— : 165°C, —□— : 160°C, —●— : 155°C

Christov ら⁶⁾ はクラフト蒸解中におけるアルカリの消費について検討し、その速度は有効アルカリ濃度に関する二次の速度式に従うとしている。蒸解時間に対し、有効アルカリ濃度の逆数をプロットした例を図2に示した。この図より、蒸解の後半においては直線のごとく配が異なることがわかるが、この部分は炭水化物収率と残留リグニン量の関係²⁾から求めたFinal phase とほぼ一致していた。このように、有効アルカリ濃度の減少は必ずしも二次式に従わないことが判明した。しかし、次の式(1)で表される速度式によれば、以下に示すように Bulk 脱リグニン phase と Final phase の両段階における挙動が記述可能である。

$$-\frac{d[\text{OH}^-]_e}{dt} = \frac{1}{\alpha} \cdot t^{-1} \quad (1)$$

すなわち

Fig. 4 Relationship between logarithmic value of $1/\alpha$ and C for various cooking temperatures
—□— : 170°C, —○— : 165°C, —△— : 160°C, —◇— : 155°C

$$[\text{OH}^-]_e = -\frac{1}{\alpha} \cdot \ln t + C \quad (2)$$

(2)式に従い、クラフト黒液の有効アルカリ濃度を蒸解時間の対数に対してプロットした例を図3に示した。この図より、クラフト蒸解の Bulk 脱リグニン phase および Final phase における有効アルカリ濃度の減少速度は(1)式に従うことがわかる。上記と同様の形式の速度式が、Valtcheva ら⁷⁾ によってアルカリサルファイト蒸解における水酸化ナトリウムの対木材当りの消費速度を記述するのに用いられている。Valtcheva ら⁷⁾ は用いた式が、不均一系において観測されるある種の吸着速度式⁶⁾と同じ形式を持つことから、アルカリサルファイト蒸解におけるアルカリは、木材中のリグニンとの表面反応によって消費されるものとして議論を展開している。しかし、強アルカリ性の条件下ではアルカリは不均一系での反応のみならず、たとえば溶出したヘミセルロース¹⁷⁾など、液相における成分との反応によっても消費されるはずであるから、クラフト蒸解のような系においては有効アルカリ消費速度式と吸着式との形式的な類似性のみに基づいて、Valtcheva らのような議論を進めることはさほど意義あることとは思われない。

一連の蒸解条件のもとで得られた(2)式における係数 $1/\alpha$ と定数 C の値を表1に示した。 $1/\alpha$ には明確な温度依存性はないが、定数 C との間には相関性が認められる(図4)。

3.3 活性化エネルギー

(2)式が成立する場合、時刻 t における速度 r の温度依存性は Arrhenius の式で表される¹⁵⁾。

Table 1 Values of $1/\alpha$ and C obtained from regression of rate equation (2) to effective alkali concentration for various cooking conditions

Effective alkali charge % on wood as Na_2O	Cooking temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Liquor to wood ratio ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Sulfidity (%)	$1/\alpha$	(C)
12.3	165	4	25	1.66	9.31
14.0	165	4	25	2.20	13.8
15.8	165	4	25	2.57	18.2
17.5	165	4	25	3.06	23.1
15.8	160	4	25	2.38	18.5
15.8	155	4	25	2.57	20.6
15.8	170	4	25	2.56	16.9
14.0	170	4	25	2.00	12.1
14.0	160	4	25	2.20	14.9
14.0	165	3.2	25	2.53	15.9
12.3	165	3.1	25	2.13	11.4
15.8	165	4	35	2.40	17.2
15.8	165	4	15	2.43	18.0

Fig. 3 Effective alkali concentration as a function of logarithmic value of cooking time for various alkali charges (a) and temperatures (b)

Liquor to wood ratio : 4, Sulfidity : 25%

(a) Effective alkali charge (% on wood) as Na_2O —◇— : 17.5, —○— : 15.8, —△— : 14.0, —□— : 12.3, Cooking temperature : 165°C (b) Cooking temperature ($^{\circ}\text{C}$) —◆— : 155, —●— : 160, —▲— : 165, —■— : 170, Effective alkali charge (% on wood as Na_2O) : 15.8

$$r = -\frac{d[\text{OH}^-]_e}{dt} = (\alpha \cdot t)^{-1} \quad (3)$$

$$(\alpha \cdot t)^{-1} = A \cdot e^{-E/RT} \quad (4)$$

絶対温度の逆数に対して $\ln(\alpha \cdot t)^{-1}$ をプロットした結果を図5に示した。これより求めた見掛の活性化エネルギーは、有効アルカリの対チップ当りの添加率が15.8% (wt. as Na_2O) と14.0% (同) の場合、それ

ぞれ35.8および41.3 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ であった。

3.4 脱リグニン度との関係

対チップ当りの有効アルカリ添加率と液比を同じにとり、蒸解温度を変えて蒸解した場合の黒液の有効アルカリ濃度と残留リグニン量の関係をプロットしたものを図6に示した。いずれの温度において蒸解した結果もほぼ同一の曲線上にあり、有効アルカリ濃度が比

Fig. 5 Energy of activation of effective alkali consumption at $[\text{OH}^-]_e = 10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
Effective alkali charge (% on wood as Na_2O) —○—: 14.0, —△—: 15.8

Fig. 6 Effective alkali concentration versus pulp lignin content
Cooking condition
Effective alkali charge: 15.8% on wood as Na_2O
Sulfidity: 25%, Liquor to wood ratio: 4
Cooking temperature ($^{\circ}\text{C}$)
—○—: 155, —△—: 160, —□—: 165, —●—: 170

較的広範囲にわたって脱リグニン度の指標となり得ることがわかる。ただし、図7に示したようにこのような関係は、有効アルカリの添加率と温度が同一であっても硫化度によって変化するので、有効アルカリ濃度

Fig. 7 Effective alkali concentration versus pulp lignin content
Cooking temperature: 165°C
Liquor to wood ratio: 4
Effective alkali charge: 15.8% on wood as Na_2O
Sulfidity (%),
—○—: 15, —●—: 35

を脱リグニン度に関する、より一般化した指標とするためには脱リグニン挙動の硫化ナトリウム濃度に対する依存性を定量的に求めることが必要であろう。

4. 考 察

上述したように、クラフト蒸解の Bulk 脱リグニン phase および Final phase における有効アルカリ消費速度が、(1)式によって記述し得ることが判明したが、これに関連して黒液中の有効アルカリ濃度と蒸解挙動について若干の考察を加える。

ここではアルカリ濃度の指標として“有効アルカリ”を採用したが、これは硫化物イオン S^{2-} の硫化水素イオン SH^- への完全加水分解を仮定して導かれる値である。一方、次の(5)式で定義される硫化物イオンの解離定数 K_b の値は、 $10 \sim 10^{-1.6}$ と研究者によって相当異なる数値が示されている⁸⁾。さらに、(5)式で示した以外にも炭酸イオンや

$$K_b = \frac{[\text{SH}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} \quad (5)$$

フェノレートイオンなど、クラフト蒸解の系には水酸イオン OH^- の関与する解離平衡系が存在し、それぞれの解離定数および、その温度依存性は必ずしも明らかにされていない⁸⁾。従って、現状では室温下で測定した黒液の有効アルカリ濃度をもとに、ただちに高温

下の蒸解系における水酸イオンの濃度を推定することはできない点に注意を要する。しかしながら、対木材当りの薬品の添加率と得られるパルプの特性の関係においては、活性アルカリよりも有効アルカリの方が比較的広い硫化度の範囲にわたって強い相関を示し¹⁸⁾、また、炭水化物に対する作用も有効アルカリ濃度に強く依存する¹⁹⁾ことが知られている。このような点からすれば、有効アルカリ濃度の推移を知ることによって蒸解挙動を把握することは可能であると考えられるが、その1例は図6に示したとおりである。なお、チップサイズが今回の実験に使用した程度のものであれば、Bulk 脱リグニン phase および Final phase においては脱リグニンおよび脱炭水化物の速度は反応律速とみなすことができ²⁰⁾²¹⁾、さらにこれらの段階ではチップ間の free liquor とチップ内部の液とは有効アルカリ濃度はほぼ等しい²²⁾。従って、このような系では有効アルカリ濃度の分布は均一とみなして取り扱い得ると考えられる。

次に、脱リグニン速度式との関連について述べる。Bulk 脱リグニン phase における脱リグニンの速度は、硫化度あるいは硫化ナトリウム濃度が一定のもとでは、たとえば(6)式のように表される²³⁾。

$$-\frac{dL}{dt} = k[\text{OH}^-]eL \quad (6)$$

ここで L は対木材当りの残留リグニン量で重量分率であり、一方、 $[\text{OH}^-]e$ の単位は $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ または $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ である。さらに、蒸解中における炭水化物の重量損失の速度についても(6)式と同様の式に従う²⁴⁾とされている。一般の蒸解では、有効アルカリは木材成分によって消費されるため、その濃度は時間とともに減少する。このような系における各木材成分の損失量と有効アルカリ消費量の間における化学量論的關係は現状では必ずしも明らかにされておらず、またこれを求めることも容易ではない。したがって、上記のような系に対して(6)式を適用してもそのままでは解析的には無論のこと、数値的にもこれを解くことはできない。つまり脱リグニン速度式をもとにして、任意の蒸解時間における残留リグニン量を知ることが不可能である。このような点を解決するために様々な方法が試みられている。例えば、Carroll²⁴⁾ は蒸解時間の関数である有効アルカリ濃度を“平均濃度”で表して、この項を定数として(6)式から積分形の速度式を得ている。また、Kerr²³⁾ は図6に示したような関係において、Bulk 脱リグニン phase の部分では有効アルカリ濃度と残留リグニン量の間には直線関係が成立するとして、この関係式を求めて(6)式へ代入し、積分形のものを得ている。

このような方法によって得られた結果は、その前提からも容易に理解されるように、一般性を欠き、誤差が大きい。一方、速度式(1)によれば、Bulk 脱リグニン phase および Final phase における有効アルカリの消費挙動を記述することが可能である点、Final phase を無視する Kerr²³⁾ の方法などに比較して有用である。すなわち、(1)式によれば Bulk 脱リグニン開始後のある時点における有効アルカリ濃度さえ既知であれば、蒸解中における有効アルカリの消費挙動が推定可能である。有効アルカリはリグニン以外の成分によっても消費されるが、その濃度の推移は脱リグニン挙動とかなり正確に関連づけられるのは図6および図7にみられるとおりである。従って、有効アルカリの消費挙動に基づいて脱リグニンの挙動を知ることが可能であると考えられる。ただし、これを定量的なものとするためには、脱リグニン速度の蒸解薬品濃度および温度に対する依存性を知ることが必要となるが、これらについては続報²⁵⁾において検討する予定である。

5. 総 括

クラフト蒸解における有効アルカリの消費速度を脱リグニン挙動と関連させて詳細に検討した例は見当たらない。本報ではミズナラを用いたクラフト蒸解をおこない、脱リグニンおよび脱炭水化物の速度が反応律速とみなし得る領域において、有効アルカリの消費速度式の検討を試みた。その結果、クラフト蒸解における Bulk 脱リグニン phase 以降の段階では有効アルカリ濃度の減少は本文中の(1)式で表わされる速度式に従うものであることを見出した。さらに、有効アルカリ濃度とパルプの残留リグニン量との関係についても既往の研究結果も考慮に入れて検討し、脱リグニン挙動の推定にさいし、本報で見出した有効アルカリ消費速度式の有用性を論議した。

記号一覧

- $[\text{OH}^-]e$: 有効アルカリ濃度 ($\text{NaOH} + 1/2 \text{Na}_2\text{S}$) $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ as Na_2O
- L : 残留リグニン量 % on wood
- E : 実験的活性化エネルギー
- R : ガス定数
- T : 絶対温度 $^{\circ}\text{K}$
- t : 蒸解時間
- α, A, C : 定数
- k : 脱リグニン速度定数
- $[\text{SH}^-]$: 硫化水素イオン濃度 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- $[\text{S}^{2-}]$: 硫化物イオン濃度 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- $[\text{OH}^-]$: 水酸イオン濃度 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

K_b : 解離定数

引用文献

- 1) B. I. Fleming et al. : Tappi, **63**(11), 73 (1980)
- 2) L. Om, G. Tistad : Svensk Papperstidn., **82**(15), 458 (1979)
- 3) S. Noreus, et al. : Pulp Paper Mag. Can., **75**(5), T 204 (1974)
- 4) G. Wallin, S. Noréus : Svensk Papperstidn., **76**(9), 329 (1973)
- 5) F. P. Lodzinski, T. Karlsson : Tappi, **59**(9), 88 (1976)
- 6) T. Z. Christov, et al. : Cellulose Chem. Technol., **5**, 93 (1971)
- 7) E. Valtcheva, et al. : *ibid.*, **13**, 785 (1979)
- 8) L. Gustafsson, A. Teder : Svensk Papperstidn., **72**(24), 795 (1969)
- 9) 久保, 吉岡, 玉生, 上埜, 紙パ技協誌, **37**, (7), 639 (1983)
- 10) K. E. Vroom : Pulp Paper Mag. Can., **58**, 228 (1957)
- 11) K. Wilson : Svensk Papperstidn., **71**(11), 446 (1968)
- 12) S. LéMon, A. Teder : *ibid.*, **76**(11), 407 (1973)
- 13) T. R. McElkinney et al. : Paper Trade J., **106**(10), 37 (1938)
- 14) 吉岡, 久保, 玉生, 上埜 : 未発表資料
- 15) J. L. Shereshefsky, E. R. Russell : J. Phys. Chem., **60**, 1164 (1956)
- 16) M. J. D. Low : Chem. Reviews, **60**, 267 (1960)
- 17) R. Simonson : Svensk Papperstidn., **68**(8), 275 (1965)
- 18) S. A. Rydholm : "Pulping Processes" John Wiley & Sons, Inc. New York, p. 624 (1965)
- 19) A. Teder, D. Tormund : Svensk Papperstidn., **76**(6), 607 (1973)
- 20) H. D. Wilder, E. J. Daleski, Jr. : Tappi, **48**(5), 293 (1963)
- 21) 井上博愛ほか4名 : 東京大学工学部総合試験所年報, **39**, 205 (1980)
- 22) L. Olm, A. Teder : Paper presented at the 1980 EUCEPA-symposium in Helsinki
- 23) A. J. Kerr, J. M. Uprichard : Appita, **30**(1), 48 (1976)
- 24) C. W. Carroll : Tappi, **43**(6), 573 (1960)
- 25) 久保, 吉岡, 玉生, 上埜 : 紙パ技協誌投稿予定 (受理. 57. 12. 16)