白液酸化の研究—新触媒と新プロセスの開発

三菱製紙㈱中央研究所 原 普 一
千代田化工建設㈱総合研究所 小 野 健 雄

The Improved White Liquor Oxidation Process with The New Catalyst

Shinichi Hara

Mitsubishi Paper Mills, Ltd.

Takeo Ono

Chiyoda Chemical Engineering & Construction Co., Ltd.

A new Kraft white liquor oxidation process has been demonstrated. The process using a novel catalyst can effectively produce a polysulfide cooking liquor.

The selected catalyst is a granulated activated carbon, characterized by a large pore volume occupied with pores more than 10 nm diameter. This catalyst has high oxidation activity and selectivity of polysulfidation. The polysulfide yield is higher than the reported value.

One year pilot plant test exhibited steady performance using mill white liquor. The long life of the catalyst was attained by installing a special designed filter to remove suspended solids which would accumulate on the catalyst. The filter, up-flow type, contained sand bed which removed 95% of incoming solids.

The pilot plant data were correlated as an empirical equation for polysulfide production rate with temperature, liquid hourly space velocity, air/liquid ratio, and the catalyst activity.

The first commercial plant was in operation from July '87 at Shirakawa Mill of the Mitsubishi Paper Mills Ltd., without any trouble. The pulp yield is up at least 1% with same or better quality.

Keywords : Kraft white liquor oxidation, Activated carbon catalyst, Polysulfide cooking, Up-flow type filter, Remove suspended solids, Large pore volume, Pulp yield.

1. はじめに

木材資源有効利用の観点からパルプ収率の向上は特に重要なテーマであり、この収率向上に対してポリサルファイド蒸解法が効果があることが古くから知られている¹⁾。

クラフト蒸解白液中の硫化ソーダを酸化してポリサルファイド蒸解液を製造するプロセスを検討し、新しい酸化触媒とそれを用いる酸化プロセスを開発したので、その開発経緯について報告する。

また、開発した本プロセスの実機第1号機が三菱製紙㈱白河工場に導入されたので、その操業状況についても報告する。

2. 硫化ソーダの酸化反応

本開発の触媒酸化プロセスで対象とする白液中の硫化ソーダ酸化反応は基礎実験の結果から、次の逐次反応が主反応であると推定された。

表 1 白液酸化触媒としての性状・適性項目と各種物質の評価結果

物 質	触 媒 性 状			反応試験	工業触媒としての適性		
	表面積	撥水性	導電性	酸化活性	化学安定性	入手容易さ	価 格
粒 状 活 性 炭	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
無 機 酸 化 物	○	×	△	△	×	○	○
金 属 炭 化 物	△	△	○	×	○	○	△
窒 化 物							
多 孔 性 金 属	○	×	◎	×	△	○	△
金 属 錯 体	×	△	—	△	△	×	×
機 能 性 高 分 子	△	○	△	×	○	△	△

3. 酸化触媒のスクリーニング

工業的に用いる白液酸化反応用触媒が備えていなければならない基本的な性状として表 1 に示す項目が考えられる。これらの項目のうち触媒の酸化活性（硫化ソーダの反応量）更に選択性（ポリサルファイド生成量）を中心とした触媒の性能については小型常圧流通式反応装置を用いて評価を行った。更に大量入手の容易さや価格などの工業触媒としての適性を種々の触媒物質について相対的に評価し、結果を表 1 にまとめて示した。

また、これらの結果を総合的に評価し、粒状活性炭が工業触媒としての適性に特に優れているものと判断し、更に詳細な検討を行った。

粒状活性炭については、活性炭の原料物質、表面積、細孔容積、細孔分布等の特性及び触媒金属の添加が触媒活性に与える影響等について調べたが、これらの中で細孔分布が特に重要であることが分かった。図 1 に

図 1 硫化ソーダ酸化活性への 100 Å 以上の細孔容積の寄与

示されるように、100 Å 以上の細孔を多く保有する粒状活性炭は白液酸化反応に対して優れた触媒であることが分かった。これは 100 Å 以上のマクロ細孔が多く存在することにより、酸素や硫化ソーダが容易に細孔表面に拡散し反応するためと考えられた。

4. パイロットプラントテスト

スクリーニングした粒状活性炭酸化触媒を用いる白液酸化プロセスフローを図 2 に示した。

触媒の性能を十分に発揮させるためには触媒の被毒物質になる白液中の SS 分を除去する必要がある。そのため本プロセスでは、酸化反応器の前に新しいタイプの白液ろ過器を設置した。また、粒状活性炭酸化触媒を用いた酸化反応器における白液と空気の接触方式は、気液の接触を効率的に行うため、及び操業の容易さ等の理由で並流トリクルフローを採用した。

本ろ過器の性能確認及び新触媒の酸化反応に対する性能確認と寿命推定等を行うために、図 2 に基づいたパイロットプラントを三菱製紙(株)八戸工場内に設置し、実機白液を使用した長期間テストを行った。

4.1 白液ろ過器の性能

本パイロットプラントに設置した白液ろ過器は、アンスラサイトをろ過材とした加圧式深層ろ過器である。この形のろ過器では流れの方向はアップフローとダウンフローが考えられるが、種々テストでの比較検討の結果、SS 分の除去率などでアップフローが優れていることが分かり、アップフロー方式を選定した。

本アップフロー方式ろ過器の特徴は水力学的にろ材の浮上を防止したところにある。そのため、ろ過持続時間やろ過速度等に優れた点を有し、従来のものより原料液を大量に効率よく処理することができ、また、ろ過液の清澄度も非常に高い。

図 3 は本ろ過器の連続運転結果であるが、安定した除去効果が得られており、本プロセスにおける白液ろ過器として十分に対応できるものと考えられる。

図 2 白液酸化プロセスフロー

図 3 アップフロー型白液ろ過器の連続運転結果

4.2 酸化反応への操作因子の影響

パイロットプラントで行った広い実験条件範囲での反応試験の結果，硫化ソーダの酸化反応量を表わす転化率は液空間速度 (LHSV)，気・液比 (G/L)，及び反応温度 (Temp.) 等の操作因子の影響をうけることが分かり，LHSV, G/L, Temp. の関数として下記の式で表わすことができた。

$$\text{転化率} = K (\text{LHSV})^{-0.5} (\text{G/L})^{0.4} (\text{Temp.})^{1.5} \quad (4)$$

全実験データと上式で求めた転化率の関係を図 4 に示

図 4 転化率の計算値と実験値の比較

すが，(4)式には高い相関があり本式から各操作因子の影響度を容易に推定することができる。

図 5 は上記式で求めた計算値と実験値の関係を示したものであるが，精度よく推算できることを示している。

図 5 転化率に及ぼす LHSV, G/L の影響

① 図中の実線は(4)式による計算値，プロットは実験値

② G/L の単位は (Nl 空気/l 白液)

4.3 ポリサルファイド生成の選択性

ポリサルファイドの生成反応は逐次反応であり，ポリサルファイドの生成量は硫化ソーダの反応割合の増加にともなって増加していくが，途中からはチオ硫酸ソーダへの酸化反応が大きくなり減少していく。この関係は硫化ソーダ転化率（硫化ソーダの反応量）とポリサルファイド選択率（反応した硫化ソーダがポリサルファイドになった割合）の関係として図 6 のように表わされる。

ポリサルファイドの生成量を増加させるには選択率

図 6 硫化ソーダ転化率とポリサルファイド選択率の関係

を高くすることが必要であるが、この選択率は触媒の種類には影響されるものの、LHSV, G/L, 反応温度等の操作因子の影響は小さいことが分かり、また白液中の亜硫酸イオンによって選択率が低下することも実験的に確かめられた。

図 6 に示す選択率が確保できれば、ポリサルファイド蒸解の効果が十分に発揮できるポリサルファイド量を生成することができる。

4.4 触媒の寿命推定

図 7 はパイロットプラント連続運転における触媒活性の経時変化を示したものである。運転過程において、触媒寿命を推定する目的での SS 分を強制的に堆積させた劣化加速試験、及び劣化触媒の性能回復を確認する酸洗浄による触媒再生試験を行った。

これらの試験から触媒の劣化原因は、白液中の SS 分（炭酸カルシウムや鉄の硫化物が主成分）が触媒層で捕捉され、触媒粒子の外側を覆うことによる被毒が支配的であること、及びこれらの被毒物質は酸洗浄に

よって容易に溶解除去されることが確認できた。

触媒活性のレベルが初期の 90% を下回る点を触媒寿命と仮定して劣化加速試験よりこの寿命を推定すると、本パイロットプラントろ過器の性能のもとでは LHSV が 2 の場合約 6,000 時間となった。更に再生操作によって触媒性能が回復することから、工業規模での触媒の総合の寿命（購入・充填から廃棄処分までの期間）は、前述の期間より更に長くなると考えられる。

5. 白液酸化プロセスの特徴

開発した本プロセスの特徴をまとめると次の事項があげられる。

まず酸化触媒として 100 Å 以上の細孔を多く保有する粒状活性炭を用いていることであり、更にこれに金属担持や撥水処理等の特別な処理がほどこされていないことである。そして、この酸化触媒は高活性、高選択性を示し、ポリサルファイド蒸解の効果を十分に発揮させるためのポリサルファイド量を生成させることができるところにある。

また、次の特徴としては新しく開発したアップフロータイプのろ過器を採用したことにある。本ろ過器はろ過効率に優れ、白液中の SS 分の変動に対しても安定したろ過性能を発揮することができる。その結果、酸化触媒の寿命（酸洗浄のサイクル期間）をも長くすることができる。

6. 実機第 1 号機の操業状況

本プロセスの実機第 1 号機は三菱製紙(株)白河工場に導入されたが、その稼動状況と評価について現在（62 年 9 月）までに判明している点について述べる。

6.1 白液酸化設備

本機は本年 7 月下旬に試運転後、そのまま引き続き本運転に入り、現在まで約 2 カ月を経過しているが、設備上の問題はなく順調に稼動している。設備の全景

図 7 触媒の寿命試験・劣化加速試験・再生試験における酸化活性の変化

実機第1号機（三菱製紙(株)白河工場）

を写真に示した。

6.2 白液のろ過効率

本プロセスにとって白液ろ過器性能の良否は非常に重要である。図8はろ過器入口、出口の白液中のSS分推移を示しているが、ろ過液は5 ppm以上で安定しており、触媒の性能を十分に発揮させうる効率が得られている。

図8 ろ過器入口、出口の白液中のSS濃度

6.3 酸化効率

白液の酸化効率を表わす転化率と選択率の関係は図9に示すように、ラボスケール及びパイロットスケールテストと同じ関係を示しており、目標通りの酸化効率が得られている。このような酸化効率のもとでの白液酸化前後の組成実績例を表2に示した。ポリサルファイド濃度は、現時点の硫化度(約25%)では約5.7 g/l as S程度の生成量となっている。これはポリサルファイドのチップ絶乾重量当りの添加率としては約1%程度となっており、ポリサルファイド蒸解を効果的に行うに十分な添加率と考えられる。現在のあまり高

図9 硫化ソーダ転化率とポリサルファイド選択率の関係

い硫化度でない状態でも、このように十分なポリサルファイド量が生成している。

なお、現時点ではまだ触媒活性の低下は認められず、したがって現在までに酸洗浄による触媒再生操作の必要性は生じていない。

6.4 収率向上の確認

本プロセスの経済効果をなす収率向上は種々のテストや操業状況から確認されている。それは、①木釜での吊り下げカプセルテスト(当工場はバッチ釜であるためテスト可能)、②パルプの化学分析、③黒液の分析、④回収ボイラーの操業状況、⑤チップ使用量とパルプ生産量のバランス等であるが、これらの挙動はすべて収率が向上している結果を示している。

その一例として、吊り下げカプセルテストの結果を図10に示したが、この結果からもポリサルファイド蒸解によって収率が向上することが認められる。

収率の向上については、現在のところ1%以上は得られていると推定できるが、まだ試運転以来日が浅く、正確に把握するまでには至っていない。今後引き続き

表2 白液酸化前後の組成

		白 液	酸化白液
NaOH	(g/l as Na ₂ O)	74.3	84.5
Na ₂ S	(g/l as Na ₂ O)	24.4	11.5
活性アルカリ	(g/l as Na ₂ O)	98.7	96.0
有効アルカリ	(g/l as Na ₂ O)	86.5	90.3
poly-S	(g/l as S)	0	5.7

図 10 銅価と収率の関係

検討していく予定である。

6.5 パルプ品質

パルプ品質について従来のクラフト法との比較を表 3 に示したがその差は認められない。これは本ポリサルファイド蒸解によるヘミセルロースの増加がパルプ品質に大きな影響を与えないことを示している。また、本パルプが配合された紙の品質も従来品と大差ないことが確かめられている。

表 3 パルプ品質の比較

試験項目	クラフト法	ポリサルファイド法
比 引 裂 度	93	93
比 破 裂 度	4.8	4.9
裂断長 (km)	6.74	6.92
耐 折 度 (回)	302	346
密 度 (g/cm ³)	0.681	0.687

6.6 黒液特性, その他

表 4 に示したように、ポリサルファイド蒸解によって発熱量の低下や有機分の低下等黒液特性の変化が認

められる。これら特性の変化は特に回収ボイラーの操業に影響を及ぼしているが、これら挙動については現在解析しているところである。

データを省略したが、同じ硫化度で比較した場合、臭気物質の発生が減少することも認められている。したがって、この観点から硫化度を更に上げることが可能であると考えている。しかし現時点では定量的な関係をまだ把握していないので、この問題をも含めて本プロセスでまだ解明しきっていない点について、今後引き続き検討を加えていく予定である。

表 4 黒液特性の比較

	クラフト法	ポリサルファイド法
発 熱 量 cal/g	3231	3147
有機分% 対固形分	52.7	51.3
粘 度 cP (濃度%)	1040 (72.3)	1060 (71.1)

7. おわりに

新しい酸化触媒として粒状活性炭を用いてクラフト蒸解白液を酸化し、ポリサルファイド蒸解液を製造する白液酸化プロセスを開発した。また、本プロセスの実機第 1 号機は現在順調に稼動している。

今後とも省資源の立場からはパルプ収率の向上に対して要望が高まっていくものと想像される。そのような状況下で、ポリサルファイド蒸解液の実用的な製造プロセスである本プロセスにも大きな期待がもたれるであろう。

参 考 文 献

- 1) Hägglund, E., Svensk Papperstidn 49 (9) : 191 (1946)