常圧下におけるソルベントパルプ化

北海道大学農学部 佐野 嘉拓

Solvent Pulping at Atmospheric Pressure

Yoshihiro Sano

Faculty of Agriculture, Hokkaido University

The kraft process has been the mainstay of the paper industry for than 100 years, but the process is unsatisfactory in regard to environmental protection and a pretreatment method for lignocellulosic biomass. Thus there is growing interest in unconventional solvent pulping methods that are based on the use of organic solvents in pulping liquors. A variety of solvent pulping methods free of sulfur compounds has been explored. This paper deals only with solvent pulping methods at atmospheric pressure among which there are phenol pulping with a small amount of HCl, tetrahydrofurfuryl alcohol pulping with HCl, acetic acid pulping with HCl followed by bleaching with peroxyacetic acid, formic acid-peroxyformic acid pulping, and acetic acid pulping with sulfuric acid.

1. はじめに

環境保全の見地からも熱帯雨林など森林資源を取り巻く環境は極めて厳しく、地球の温暖化、砂漠化、水資源の枯渇などを抑制するための方策の一つとして地球規模の植林の必要性が提言されている。従来の建築材の生産を目的とした針葉樹造林一辺倒から、環境保全能の大きな早生の低質広葉樹植林を含む林業経営の質的変換の要請である。環境保全を優先した植林が発展途上国を含むグローバルな規模で行われるには、低質広葉樹が環境保全対策費を生み出すと共に、計画的伐採により産出された材が薪炭材以上の高度な用途にも利用できることが重要である。

また、1970年代の二度に亘る石油ショック以来、近代社会の担い手の一つである石油資源の有限性が再認識され、エネルギーとケミカルの両面から石油の代替・延命有機資源の開発研究が国の内外で盛んに行われている。エネルギー面では原子力、地熱等多くの提案がなされているが、有機資源としては究極的にはC₁化学がその任を果たすと思われるが、研究途上であり、現状では石炭とバイオマスが石油資源の延命の担い手として挙げられるに過ぎない。特にバイオマスは石炭の様に採掘等による重大な環境破壊が少なく、またケミカル製造の技術的課題も少なく、健全な管理運営により不都合なく再生産できる事から近い将来、

石油代替・延命有機資源としての社会的要請が起ると推定されている。バイオマスの中でも、木材資源に代表されるリグノセルロース系バイオマスはテンブ、農産廃棄物等の様に食糧や飼料との競合が無く、資源埋蔵量も多いことからケミカル原料として特に重要である。木材は概略、45%のセルロース、25%のヘミセルロースと25%のリグニンと5%の抽出成分から構成されているが、セルロースとヘミセルロースの多糖類からのケミカルへの変換技術はほぼ確立され、これらの多糖類からアルコール発酵に続くエチレン、ブタジエンなどへの変換により石油化学製品の95%が製造可能であり¹⁾、アルコール、酢酸など含酸素脂肪族化学製品の製造に関してはペトロケミカルよりも有利に展開できる。従って、リグニンの高度利用法が確立されれば、現時点でもバイオケミカル工業の存立は十分可能であると報告されている。この場合、現行の木化学工業たる紙・パルプ産業との原料の競合が起るが、ケミカル製造に供される原料はパルプ原料よりも品質の要求が少ない。紙・パルプ工場にバイオケミカル工場が併設できれば、原料の質的管理供給の他にパルプ繊維は紙原料に、劣悪古紙や微細繊維および非繊維木材成分はケミカル原料として供給できる。ペトロケミカル工業とバイオケミカル工業の併存は石油延命の課題を満足させる。従って、ケミカル原料の確保と発展途上国や共産圏による将来の

紙の需要の大幅な増加に対する原料供給の面から、先の環境保全に対するインパクトの大きい早生広葉樹が重要な有機資源の役割を果たし、付加価値の高い有効利用の開発に直結する。即ち地球規模による環境保全林の植林意欲を高揚させることが可能である。

木材資源をケミカル原料として利用するには、前処理として木材主要三成分を利用上不都合な変質をさせずに、簡便な方法で分離する必要がある、セルロースは紙・パルプ原料としても利用できることが望まれるが、そのような効果的な分離法は確立されてなく、緊急を要する課題として国の内外で簡易木材成分分離法の研究が精力的に行われている。

現行のクラフトパルプ法も分離法の一つであるが、ヘミセルロースとリグニンは分離に使われる熱アルカリなどのために著しく変質され、利用し難いために木材全成分の高度利用を目指す分離法としては位置づけられない。省エネルギー、省資源、環境保全という時代の要求に適った新パルプ化法がバイオケミカル製造の前処理法としても利用できることが理想的である。この様な視点から、クラフト法に代わる新しいパルプ化法としてオルガノソルパルプ化が注目され、環境基準の厳しい国外で特に積極的に展開され、新パルプ化法に関する多くの提案がなされている。

ここでは、有機溶媒系による常圧パルプ化法に関する最近の報告を私見を含めて総括する。

2. 常圧フェノールパルプ化 (Battelle-Geneva process)

低分子フェノール類は芳香族高分子化合物であるリグニン層を膨潤し、溶解することから、鉍酸を含む含水低分子フェノール類の煮沸溶液が研究用のリグニン試料を調製する溶媒系として古くから用いられている。しかし、フェノール類をパルプ化溶媒に用いる試みは1974年のSchweersの報告²⁾に始まる。Schweersは種々の鉍酸およびしゅう酸を触媒とした90%フェ

ノール水溶液によるパルプ化を160～170℃で検討し、脱リグニンの進んだパルプが得られることを報告している。だが高温による鉍酸の使用は装置の腐食、リグニンの自己縮合、ヘミセルロースの過度の分解を引き起こし、更にフェノール類がリグニンやフルフラールと共縮合し多量に損失することから好ましくない。しかし、フェノール類はリグニンの水素化分解、熱分解などで製造し自給することが可能であるし、水に比べて蒸発熱が小さく、溶媒の回収エネルギーが少ない等の利点を有する。榊原³⁾と日本紙パルプ研究所⁴⁾のグループは針葉樹材と広葉樹材が共に鉍酸無添加でも含水フェノール類により170～190℃の蒸解温度で効率よくパルプ化されることを見出し、触媒無添加によるソルボリシスパルプ化法を提案している。

Battelle-Geneva 研究所も Schweers によるフェノールパルプ化法を発展させ、塩酸を触媒としたフェノール水溶液による常圧フェノールパルプ化法 (少量の HCl を含む 40～70% フェノール水溶液, 90～110℃) を提案している (Battelle-Geneva プロセス)⁵⁾。このプロセスでは大気圧下、フェノール水溶液の沸騰温度という温和な条件で脱リグニンが行われるために、非繊維物質との縮合によるフェノール類の結合・損失が少なく、ヘミセルロースの回収率も高いと報告している。この興味ある常圧フェノールパルプ化法の特徴を概説する。

表 1 リグノセルロースの常圧フェノールパルプ化 (Battelle-Geneva プロセス)

樹 種	蒸解時間	収率 (%)	カップー価
カバ	4	44	11
スプルース	8	58	40
ストロー	1	40	8

注) 1.85%塩酸を含む40%フェノール水溶液で100℃に加熱

図 1 常圧フェノールパルプ化プロセス

表 2 カバ材フェノールパルプ (PP) の特性

(ISO)	未漂白 PP	漂白 PP	未漂白 KP	漂白 KP
カップー価	2.9		22	
白色度 (%)	70	86	35	85
粘度 (cm ³ /g)	840	800	>1,000	>500
アルカリ				
抵抗性 (R ₁₀ %)		87.5		88.5
灰分 (%)		0.03		0.05
抽出物 (%)		0.09		0.06

簡単なプロセスのフローシートを図 1 に、脱リグニンにより分離した成分の分析結果を表 1 と 2 に示した。プロセスは①酸触媒を含むフェノール水溶液を沸騰させ、均一溶液としてチップを煮沸、脱リグニンする反応槽、②パルプ繊維を濾過-洗浄-精選-漂白する漂白パルプ調製部、③反応・洗浄液を冷却・放置し、水層（糖類と少量のフェノールを含む）とフェノール層（フェノールとリグニンを含む）に二層分離する分離部、④糖類の回収と変換をする糖調製部、⑤フェノールの蒸留とリグニンのハイドロクラッキングやピロリシスなどによる脱リグニン溶媒調製部、⑥リグニンの回収と変換するリグニン調製部などから構成される。

カバ、ブナ、スプルスとストローを用いて、実験室規模で行われた常圧フェノールパルプ化による脱リグニンの結果から、①何れの材も脱リグニンが支障なく進行するが、針葉樹材の効果的な脱リグニンにはより長時間の処理が必要である、②パルプの強度は相応するクラフトパルプよりも劣る、③パルプはリグニンとヘミセルロースの含量が低く、 α -セルロースの含量が高く、漂白し易いので高品質の溶解パルプとしての特性を有する、④ヘミセルロース由来の糖類とリグニンの分離が簡単な二層分離で行える、⑤ヘミセルロースからのペントースの回収率（80~90%）は従来の希酸加水分解法（60~70%）よりも高く、ペントースの効率の良い資化が可能である、⑥リグニンは反応性に富むフェノール化リグニンであり、種々のフェノール系高分子原料として有効である、⑦パルプは酵素糖化が容易であり、将来のバイオケミカals原料に使用できるなどの特徴を持つことが示唆された。しかし、①パルプ強度の弱さと共に、②パルプに付着したフェノールの洗浄・回収、③低濃度のフェノールを含む廃液からの薬剤の回収と廃液の毒性、④リグニンからの高収率のフェノール類の調製法などが難点として指摘されている。しかし、難点の大部分はクラフト法を発展させたハイテク技術を以てすれば容易に解決できる

問題であると思われる。パルプの洗浄と低濃度フェノールなどの回収は何れのプロセスに於いても有機溶媒やアルカリの回収など共通する課題である。また、リグニンから脱リグニン溶媒であるフェノール類の調製はフェノール蒸留残さに含まれるリグニンのピロリシスで可能であり、脱リグニン反応で非繊維成分と結合したフェノール類を回収することが主目的であればリグニンの一部を処理する装置で十分である。

Battelle-Geneva 研究所では、各プロセス単位の設備費を 10 万 t/年のパルプ生産規模の設備に対して試算している。10 万 t/年のパルプの生産には凡そ 22 万 t のチップを要し、副産物として 4.4 万 t/年のペントース、0.7 万 t/年のフェノール類と 1.4 万 t/年の液体燃料が得られるとすると、リグニンの分解装置を含めた全設備費は 34 M\$ に過ぎないと試算している。また、年間の生産コスト（原料、薬品、賃金）は 14 M\$、原料と薬品の損失は 50 \$/t であり、液体燃料とフェノール類の製造の際に副生するガスによるプロセスの全エネルギー収支は少量のエネルギーの余剰が生じると推定している。

3. 塩酸触媒による常圧テトラヒドロフルフリールアルコールパルプ化

含水多価アルコールなどの高沸点中性溶媒も良好なリグニン溶媒であり、エチレングリコール、グリセロールなどがパルプ化溶媒として検討されている。テトラヒドロフルフリールアルコール（THFA）も有機酸もしくはアルカリの存在下、150~160℃ の高温蒸解によりカバとパインのオガクズを効率よく脱リグニンすることを Bogomolov らは報告している。

最近、Technical Research Centre of Finland の研究グループはテトラヒドロフルフリールアルコール（THFA）も常圧パルプ化の可能な溶媒であり、広葉樹と針葉樹が共に鉍酸触媒を用いてパルプ化（THFA 法）されることを発表している^{6,7)}。THFA は水に溶解

図 2 常圧 THFA パルプ化プロセス

表 3 THPA パルプ化条件

THFA	: 80~90% 水溶液
HCl	: 0.1~0.4% (w/v)
液化	: 4~5
温度	: 100~115°C
時間	: 4~6 h

し、沸点が176°Cで、低揮発性、低毒性、生分解の可能な液体であり、キシランなどの木材ペントザンからフルフラールを経由し製造されるウッドケミカルであるから、パルプ化溶媒が自給できるパルプ化法として興味深い。THFA法の硫酸触媒としては硫酸よりも塩酸が有効であり、酢酸やギ酸は効果的な触媒ではない。図2と表3の様な条件により広葉樹材のみならず針葉樹材も常圧パルプ化される。カバからは温和なパルプ化条件により脱リグニンの進んだパルプが得られるが、ユーカリとスプリースのパルプ化ではより多くの触媒が必要である。スプリースの脱リグニンプロセスの紫外線顕微分光法による考察は、THFA法での脱リグニンがSP法の様に細胞間層のリグニンから始まり、細胞壁内部に進むことを示している。従って、残存リグニンの多い高収率のパルプを生じる条件でも、結束繊維の少ないパルプ化が可能である。

THFAパルプはPFIミルによる叩解が容易であり、PFIミルの荷重をクラフトパルプの叩解荷重の大きさにすると、短繊維化、繊維の損傷、繊維の微粉末化が起こる。これは、THFAパルプ中に高含量で存在する非晶性ヘミセルロースがパルプの膨潤を促し(表4)、パルプ繊維の機械的処理に対するインパクトを大きくしていることに起因する。従って、THFAパルプの単繊維強度はKPやSPと大差ないにも拘らず、シート強度が劣る(図3)。

パルプ廃液から非繊維成分の分離方法や溶媒の定量的回収法については報告はないが、パルプ廃液からTHFAを減圧留去し、濃縮THFA溶液を水に注ぎ、

表 4 THPA パルプ (THFAP) 化

	THPAP	SP	KP
収 率 (%)	50~52	53	—
K 価	24~48	29	32
K L (%)	5~11	6	5
S R (%)	13~65	53	—

材：スプリース

図 3 スプリースのテトラヒドロフルフリールパルプ (THFAP) の強度特性

リグニンと糖類を分別沈澱し、水溶液中のTHFAは非水溶媒で抽出・回収すると考えられる。

エチレングリコールやグリセロールなどの多価アルコールも同じ目的に使用できるが、これらのビシナルな水酸基を有する溶媒類は水と著しく水和するから、水溶液からの抽出回収が難しく、また酸触媒による脱水反応で損失する恐れが有ることから、溶媒回収の点で好ましくない。常圧THFAパルプ化法の特長については更に詳細な研究が待たれる。

4. 塩酸触媒による常圧酢酸パルプ化

酢酸、ギ酸のような有機酸も有効なリグニン溶媒であり、リグニンの単離や精製に度々用いられている。また、酢酸-水⁹⁾や酢酸-酢酸エチル-水¹⁰⁾の酢酸混合溶媒を用いた高温・高圧蒸解により広葉樹材は容易に脱リグニンされる。蒸解条件を厳しくすることにより針葉樹材も広範に脱リグニンされ、サルファイトパルプ(SP)に相応する強度のパルプが得られる。酢酸-水に少量のフェノール類を加えると、脱リグニン速度が改善され、カラマツ材からできても170°C、2時間の蒸解で92%の脱リグニン率のパルプが51.2%で得られる¹¹⁾。しかし、酢酸溶媒系による高温蒸解はヘミセ

ルコースからの糖回収率が低く¹¹⁾、バイオマス変換を加味した新パルプ化法としては不満足である。

酢酸に少量の鉍酸を加えて脱リグニン温度を大気圧下の沸点で行う常圧酢酸パルプ化の試みが古くから検討されているが¹²⁾、Nimz は最近、塩酸触媒による常圧酢酸パルプ化と過酢酸一段漂白による漂白パルプの製造法を提案している¹³⁾。

塩酸触媒による常圧酢酸パルプ化では図4のような12区画、3領域（パルプ化、漂白、洗浄）からなるメリーゴーランド型抽出機により脱リグニンと漂白が可能であると報告している。チップを含む抽出機は反時計方向に一区画一時間の速度で移動し、溶媒、洗浄液および漂白剤は時計方向に進行する。パルプ化は1～5区画、漂白は6～9区画、洗浄は10～11区画、漂白パルプの搬出とチップの搬入は12区画で行われる。

図4 塩酸触媒による常圧酢酸パルプ化プロセス
(小さい矢印は液の流れ)

パルプ化は0.1%塩酸を含む95%酢酸水溶液で煮沸することにより行われる。パルプ化を効率よく行うために、パルプ化中にリグニンと結合し、失われた塩素イオンの一部を補給し、塩酸を所定濃度に保ちながらパーコレーションにより脱リグニンする必要がある。パルプ化のみで得られた結果を表5に示した。0.1%塩酸の95%酢酸で4時間パルプ化すると、スプルースとストローからはパルプ率が少なく、カップー価(K 価)の低い精選酢酸パルプが46と37%の収率で得られる。パインでは12.5%もの率が生成し、パルプのK 価が61という不満足な結果が得られているが、パインに良好な条件も検討されている(記載なし)。ブナからはスプルースよりも脱リグニンの進んだパルプが得られる。スプルースパルプの強度特性はクラフトパルプに匹敵する。

ブナ酢酸パルプを1～2%過酸化水素を含む70%酢酸水溶液に浸し、80℃、4～8時間加熱・漂白すると、表6の様に85%の白色度の漂白パルプが40%の収率で得られる。研究者らは漂白条件の検討により過酸化水素の使用量の低減が可能としている。しかし、残存

表6 ブナ材の酢酸パルプの過酢酸漂白

パルプ 時間(h)	漂 白 条 件		パルプ (%)	白 色 度 (%ISO)
	H ₂ O ₂ (%)	時間(h)		
3	1	4	42.2	75.8
4	1	4	40.9	79.3
5	1	4	39.1	80.5
4	1	8	41.5	84.0
5	1	8	40.0	85.2
4	2	4	40.2	85.7

漂白条件：H₂O₂存在下の70%酢酸水、80℃。

表5 塩酸による常圧酢酸パルプ化

	スプルース			ブナ	パイン	麦藁
塩酸 (%)	0.05	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
精選収率 (%)	50.5	46.3	43.2	41.3	37.1	36.6
パルプ率 (%)	0.8	0.4	0.9	0.1	12.5	1.1
K 価	38.3	30.2	22.5	7.7	61.0	25.0
DP _w (×100)	25.2	33.1	28.6	32.2	—	24.1
°SR	47.5	30.5	47.0	74.0	52.0	76.5
裂断長 (km)	11.2	9.9	10.3	8.2	8.3	7.2
比引裂強さ	51.2	62.9	67.6	42.5	50.1	37.0
比破裂強さ	69.7	58.2	60.6	53.6	58.6	42.3

パルプ化条件：塩酸存在下の95%酢酸水、110℃、4h。

精選収率：精選パルプ収率。

リグニン量の多いスプルースなどの漂白結果については報告がない。漂白では過酸化水素と酢酸から生成した過酢酸がパルプ中の発色団と反応し、過酸化水素とリグニンの反応については Gierer などが詳述している。

パルプの詳細な性状と副産物の性質については研究者らにより更に検討中であるが、副産物の変質も少なく、バイオマス変換前処理の簡易成分分離法としても効果的である。

Nimz らの塩酸を触媒とした常圧酢酸パルプ化法については島田らが更に詳細に検討し、発展させているので詳細な研究報告が待たれる。

5. 常圧過ギ酸パルプ化法

ギ酸は酢酸よりも 10 倍強い酸性度の有機酸である。また、酢酸は鉍酸の存在下で H_2O_2 と反応し、過酢酸を生成する ($\text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{RCO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$) のに対して、ギ酸は無触媒でも H_2O_2 と容易に反応し過ギ酸を生成する。従って、ギ酸と H_2O_2 の混合物は鉍酸触媒を用いなくとも、効率よくリグニンを酸化分解し可溶する脱リグニン試薬となる。フィンランドの紙・パルプ研究所は常圧下における過ギ酸パルプ化法を研究し、無塩素化合物による漂白ケミカルパルプの製造に関する興味ある提案をしている。研究所は当初、 H_2O_2 の高添加量による「一段パルプ化法」¹⁴⁾を検討し、良好な結果を得たが、 H_2O_2 添加量を低減する方法として「多段パルプ化法」を検討し、低 H_2O_2 添加量による高品質のパルプが製造可能な「三段パルプ化法」¹⁵⁾を提案している。一段パルプ化法と多段パルプ化法で得られるパルプの性質は著しく異なるので各々を概略する。

5.1 一段過ギ酸パルプ化法¹⁴⁾

ギ酸と H_2O_2 から過ギ酸を生成する反応は可逆反応であるから、高濃度のギ酸または H_2O_2 が過ギ酸の生成を促進する。一段法では 4~8 の液比の 70~100% ギ酸水溶液に材の 10~60% の H_2O_2 を加えて、60~90°C で 2~8 時間加熱する条件でパルプ化を行う (図 5)。供試したスプルース、パインとカバ材は何れも十分にパルプ化され、2~35 の K 価、800~1,200 dm³/kg (SCAN-C 16:62) の粘度のパルプを 50% を越える収率で与える。カバの H_2O_2 添加量による K 価および白色度の変化を図 6 に示した。カバは材の 20% の H_2O_2 で十分に脱リグニンされるが、パインでは 60% の H_2O_2 が必要である。得られる過ギ酸パルプは相当する材の KP よりも大きなフリーネス、大きな引張り強度 (BL) と僅かに小さな引裂き強度 (TF) を有するが、叩解によりフリーネスが急激に低下し、BL は若干増加するが TF は低下する。TF の最大値は KP の最

図 5 一段階過ギ酸パルプ化

図 6 カバの一段階過ギ酸パルプ化に使用した過酸化水素添加量に対する銅価および白色度の関係

大値の 50% であった。過ギ酸パルプが KP と著しく異なる特性と叩解挙動を示すのは、セルロースが高添加量の H_2O_2 により酸化反応を受けることに起因する。即ち、パルプのカルボキシル基 (150~200 mmol/kg) が KP (70 mmol/kg) より多く、また非晶性のヘミセルロースが多く残存するために、パルプの水和・膨潤が進み、過ギ酸パルプは叩解による繊維の損傷を受け易くなる。過ギ酸パルプの散乱係数 (20 m²/kg) は KP (同 40 m²/kg) の 50% であり、叩解により更に急激に低下する。印刷用紙としての適性を害なうこの不透明度の低さもパルプの水和と密接に関係する。

5.2 多段過ギ酸パルプ化¹⁵⁾

多段法による最も良好な結果は図 7 の「三段法」で得られている。パルプ化は液比 4~8 の 100~85% ギ酸水溶液を溶媒として行われ、 H_2O_2 は 50% 水溶液として添加される。材は「一段法」と同様に milled wood chips または thin wafers として使用されているが、詳細なサイズは記載されていない。多段法では①一段目

図 7 三段階過ギ酸パルプ化

で過ギ酸によりリグニンを酸化，可溶化，抽出し，②二段目で可溶化したリグニンおよびプロトリグニンを温和な条件で解重合，抽出し，③三段目で残存するリグニンの酸化，可溶化，抽出が行われる。二段目の可溶化リグニンの抽出は，三段目に添加する H₂O₂ が既に溶出したリグニンなどと反応し，消費されるのを軽減するから重要である(図 8)。「二段法」も研究され，後の②と③の抽出段が用いられる。カバの最高脱リグニン率は 85%ギ酸水溶液を用いた一連のパルプ化で得られ，パインでは 98~100%ギ酸水溶液で得られる。「3 段階抽出法」によりカバは材の 1~2%の H₂O₂ により 5~10 の K 値まで，パインは 7%の H₂O₂ により 30 の

K 値まで脱リグニンされ，大幅な H₂O₂ 添加量の低減が可能となり経済的効果が大きい。

多段階で得られるパルプの収率は 40~43%と低く，脱リグニンの選択性が遺憾ながら低い。しかし，パルプの粘度は 1,100~1,300 dm³/kg (SCAN-C 15:62) と高く，セルロースはあまり攻撃されていない。パルプの性質は「二段法」で得られたカバの過ギ酸パルプ(二段パルプ)を用いて図 9 のように詳細に報告されている。二段パルプは「一段法」のパルプに比べてヘミセルロース含量が表 7 のように少なく¹⁶⁾，カルボキシル基含量(50 mmol/kg)も少なく，その物理特性は「一段法」のパルプよりも KP のものに類似する。不透明度も改善され散乱係数は 30 m²/kg である。

また，カバを 85%ギ酸水溶液のみで煮沸することにより 17.2 の K 値のパルプが 43.2%の収率で得ることも出来る。

図 8 三段階過ギ酸パルプ化のギ酸抽出(二段目) 時間と脱リグニンの関係

表 7 カバ材の過ギ酸パルプの構成糖組成

PFAP(H ₂ O ₂)	Glc	Man	Gal	Ara	Xyl
一段階 (45%)	83.0	2.0	0.1	0.8	14.1
二段階 (5%)	94.4	0.2	0.0	1.3	4.1

PFAP は H₂O₂(%) を用いた過ギ酸パルプ化で調製された。

図 9 一段階過ギ酸パルプ(カバ)の叩解性と強度特性

5.3 過ギ酸パルプの酸素化合物による漂白¹⁷⁾

過ギ酸パルプの無塩素漂白は新パルプ化法の主要な目的の一つである。漂白はアルカリ性 H_2O_2 漂白 (P), O_2 漂白 (EO) (80°C), O_2 漂白 (O1) (100°C), O_2 漂白 (O2) (110°C) とオゾン漂白 (Z) の各漂白段を組合せたシーケンスで検討されている。P 段による漂白性は [H_2O_2 添加量をパルプの残存リグニン量, 即ち K 価の 0.2 として, 温度 80°C, パルプ濃度 10%, アルカリ添加量 1.6~2.0% (pH 10)] の条件でパルプを漂白し, 白色度の増加, K 価および H_2O_2 消費量の変化から検討し, KP の結果と比較した。図 10 に示した結果は KP と比較して過ギ酸パルプが著しく漂白性がある, アルコールパルプは KP 程度の漂白性を持つことを示唆した。酸素漂白は通常の中濃度で行った。

前述の各シーケンスによる漂白結果¹⁷⁾を図 11 に示した。カバの過ギ酸パルプはアルカリ性 H_2O_2 のみ

図 10 三段階過ギ酸パルプのアルカリ性過酸化水素漂白性

でも, 4 段漂白 (PPPP) により 90% の ISO 白色度に容易に漂白できる。この場合, 多段パルプ化の最終段階が過ギ酸パルプ化とする必要がある。前処理として酸素漂白またはオゾン (Z) を組み入れると, 過ギ酸パルプは 56~90% 脱リグニンされ (表 8), P 段における H_2O_2 の添加量は著しく低減することが可能である。最短の OZP シークエンスにより 90.2% の ISO 白色度と 850 dm³/kg の粘度を有する漂白過ギ酸パルプが P 段での 0.4% (対パルプ) の H_2O_2 消費量と 0.2% (対パルプ) の O_3 消費量で調製することが可能であり, 漂白パルプの収率は 92% である。

図 11 三段階過ギ酸パルプ (カバ) の多段漂白

表 8 カバ材の過ギ酸パルプの酸素脱リグニン

	PFAP	O ₂ -1	O ₂ -2	EO ₂
K 価	16.9	2.5	1.7	7.4
白色度 (ISO%)	21.7	65.8	71.0	49.6
粘度 (SCAN)	1,160	1,070	1,010	1,040
収 率	100	91.5	91.0	92.5

PFAP: 1% H_2O_2 を用いた三段階過ギ酸パルプ化により 42.7% の収率で得られた。

図 12 アルカリ性過酸化水素漂白で得られる漂白二段階過ギ酸パルプ (カバ) の強度特性と光散乱係数

図 12 の様に漂白過ギ酸パルプは漂白 KP よりも叩解し難く、未叩解では引裂き強さが若干弱い。叩解により引裂き強さは僅かに向上するが、漂白 KP よりも叩解による強度の低下速度は大きい。ゼロスパン強度は漂白により単繊維強度が低下することを示す。漂白パルプ化の光散乱係数は $40 \text{ m}^2/\text{kg}$ でカバ漂白 KP の値よりも僅かに低いが、印刷用紙としての特性を損なう程ではない。

以上の結果、多段法で調製した過ギ酸パルプは無塩素漂白が可能であり、得られる漂白パルプの特性は漂白 KP より若干弱い、十分に製紙原料としての特性を備えている。

5.4 過ギ酸パルプ化法の展望

三段階過ギ酸による常圧パルプ化により広葉樹材と針葉樹材は共に効率よくパルプ化される。過ギ酸パルプは無塩素漂白が可能であり、アルカリ性 H_2O_2 のみの漂白でも 90%以上の白色度と $900 \sim 1,200 \text{ dm}^3/\text{kg}$ SCAN 粘度の晒パルプが得られ、酸素漂白やオゾン漂白を組み入れたシークエンスでは漂白時の H_2O_2 消費量が低減される¹⁸⁾。パルプ化と漂白に要した H_2O_2 の総量(対チップ)はブナ材で 2.5%、パインで 12~13%に過ぎなく、時代の要求に適った新パルプ化法として興味深い。

今後の課題は①パインパルプの K 価を更に低下させる、②パインのパルプ化に要する H_2O_2 量を削減する、③漂白パルプ収率を KP なみにすることである。また、廃液からのギ酸は分別蒸留法で回収するが、ギ酸は水と共沸し、 107°C の沸点で 78%濃度のギ酸水溶液として回収されるが、蒸解液としては低濃度である。また、ギ酸は 150°C 以上に加熱すると、 H_2O と CO に分解し、強酸性のために装置を腐食することがパルプ化溶媒としての適性を害なう。パルプ化溶媒に付帯する回収率などの問題は溶剤パルプ化法に共通する課題である。パルプ化で溶出した非繊維成分の性質と利用は今後の課題である。

6. 硫酸触媒による常圧酢酸パルプ化

我々も時代の要求に応え、バイオマス変換指向の新パルプ化法の開発を目指し、ソルボリシス法、フェノールオルガノソルブ法などの一連の研究を継続している。フェノールオルガノソルブ法はアルコールなどのパルプ化有機溶媒に脱リグニン促進剤としてクレゾールなどのフェノール類を添加するもので、針葉樹材も $160 \sim 190^\circ\text{C}$ の蒸解温度で効率よく脱リグニンされる。脱リグニンを効果的に促進するフェノール類を検討する過程で、フェノールスルホン酸 (PSA) などの有機スル

ホン酸が蒸解温度を著しく低下することを知った。材の 5%の PSA を添加すると、ブナは 130°C 、2 時間で 96%脱リグニン率 (DL) のパルプを 44%の収率で生じる。有機溶媒を 90%酢酸水にすると、煮沸温度で広葉樹材のパルプ化が可能である¹⁹⁾。トルエンスルホン酸も同様にパルプ化試薬として使用できることから、PSA はフェノール類として脱リグニン促進作用を行うのではなく、強酸性のスルホン酸基がヘミセルロースの部分加水分解とリグニンの解重合反応を触媒する。有機スルホン酸はパルプ廃液から Ca 塩などとして沈澱させ回収できるが高価な試薬である。そこで、廉価で不揮発性であり、塩酸の塩素イオンの様な反応性が低く、パルプ化途中で酸濃度の補正を必要としない硫酸を触媒に用いて常圧酢酸パルプ化を検討することにした。その後の調査で、硫酸触媒による常圧酢酸パルプ化法は Wilshire らにより 1944 年にその可能性が示されていることが分ったが、その詳細は不明であり、長い中断状態にあるので検討を開始した。

6.1 常圧酢酸パルプ化

広葉樹材のパルプ化の検討はカバ材の実験室サイズのチップを用いて行われた。液比 4~5, 0.44~0.54%の硫酸を含む 90%酢酸水に 1%のフェノールを加えて、常圧下で 2 時間煮沸する簡単な操作により、5~7%のリグニン含量を含む常圧酢酸パルプ (AP) が 50~53%の収率で得られる。硫酸を添加する前に酢酸水のみでチップを約 1 時間、煮沸する前処理-1 を行くと、表 9

表 9 硫酸触媒による広葉樹材の常圧酢酸パルプ化

樹 類	パルプ化条件		パルプ率 (%)	精選パルプ (%)	KL (%)
	前処理	硫 酸			
カ バ	1	0.28	1.1	55.2	8.0
	2	0.24	0.7	52.2	5.3
	2	0.28	0.0	50.3	5.3
ブ ナ	1	0.28	17.2	46.4	11.2
	2	0.28	3.3	50.0	9.3
	2	0.34	1.8	47.5	5.7
ポ プ ラ	2	0.28	0.8	51.0	5.0
アカシヤ	2	0.32	2.4	53.1	7.7
オルダー	2	0.32	0.3	49.2	8.4
ユーカリ	2	0.32	0.2	51.1	7.9

パルプ化条件：90%酢酸水、4 h、硫酸(%濃度)。前処理-1：90%酢酸水煮沸した後、硫酸添加し、パルプ化。前処理-2：90%酢酸水煮沸—濾過—90%酢酸水と硫酸でパルプ化。KL：精選パルプのリグニン量。

図 13 90% 酢酸水による前処理液の分析

表 10 ブナ材の抽出成分による蒸解阻害

(%)	パルプ滓	精選パルプ	KL
カバのみ	1.1	55.1	8.0
水不溶部	0.4	54.7	8.3
エーテル部	0.6	54.6	7.6
酢エチ部	2.0	56.0	8.5
水可溶部	7.0	54.8	10.1
ブナ	17.2	46.4	11.2

パルプ化：カバ材にブナ材各抽出物を加えて、90% 酢酸水で煮沸し、次いで 0.28% の硫酸を添加し、3 h パルプ化した。

の様にフェノール類を添加しないでも、引き続き 0.28 ~ 0.40% の硫酸濃度の 90% 酢酸水による煮沸で同様なパルプ化が可能である²⁰⁾。ブナを前処理-1 によりパルプ化すると、大量のパルプ滓が生じパルプ化が不十分であった。これはブナ材に含まれる抽出成分に起因する。ブナチップの 90% 酢酸水の前処理液を濾過し、図 13 のように分別した後、材の 1.8% に相当する各部の抽出物をパルプ化溶媒の 90% 酢酸水に溶解し、カバチップをパルプ化した結果を表 10 に示す。ブナの水可溶部（タンニン、炭水化物などを含む）はパルプ滓を大量に生成し、カバ材の AP のリグニン量を増加し、

脱リグニン阻害の主因をなす。即ち、タンニンが酸によりリグニンと共重合し、リグニンの可溶化を妨害すると考えられる。前処理液を濾過し、新たに少量の硫酸を含むパルプ化溶媒を加えて煮沸する（前処理-2）ことにより、ブナ材も支障なくパルプ化される（表 9）²¹⁾。ブナはカバと同じ条件でパルプ化した場合、AP のリグニン量が若干多く、ヘミセルロース量が少なく、リグニン除去精選パルプ収量は低いのが特徴である。他の蒸解法でもブナ材で同様な傾向が認められる。改良ポプラ（北海ポプラ、野幌王子林木育種研究所提供）および工業用サイズのチップ（山陽国策パルプ勇弘工場提供）であるオルダーとユーカリも同様にパルプ化が可能であった（表 9）。しかし、オルダーとユーカリの AP のリグニン量は約 10% と多い。工業用サイズのアカシアチップは若干パルプ化し難く、前処理-2 でも多くの結束繊維を生じる。アカシアチップを実験室サイズの大きさに調整し、パルプ化溶媒の浸透を改善すると滓を 2% 程度に減少することが可能である。全般的に、AP のリグニン量を減少させることが課題であり、この減少をパルプ化段階で行うか、無塩素漂白の段階で行うべきか検討を要する。厳しいパルプ化条件を用いると AP の収率や性質が害なわれるからである。また、広葉樹材の条件をそのままにして針葉樹材をパ

表 11 硫酸触媒による常圧酢酸パルプの性質

樹種	硫酸 (%)	精選パルプ	KL (%)	パルプ滓	Caf (ml)	密度	BL	TF
カバ	0.32	51.7	6.2	2.1	350	0.64	9.63	65
	0.40	51.2	5.5	0.2	330	0.76	7.10	79
	(0.40)	54.2	8.0	3.6	290	0.64	9.80	85
ブナ	0.32	52.1	8.7	6.8	280	0.51	2.91	28
	0.40	49.7	7.1	0.4	280	—	6.30	44
ポプラ	0.32	52.5	4.4	0.4	280	0.75	8.66	50
カバ (KP)		48.5	0.3	0.0	270	0.76	9.50	118

パルプ化：前処理-2 と 0.32-0.40% 硫酸濃度の 90% 酢酸水で 3 h [(0.40) は 2 h] 煮沸。

アカシアの酢酸パルプ

アカシアの酢酸パルプ

アカシアのクラフトパルプ

図 14 アカシア材の硫酸触媒による酢酸パルプとクラフトパルプ

ルプ化することは難しく、針葉樹材のパルプ化条件の検討も課題である。

種々の広葉樹材の AP の強度試験の結果を表 11 に示した。他の有機溶媒パルプ化と同様に、引裂き強さが相当する材の KP より低い。高リグニン含量のアカシアなどの AP の繊維篩分け試験の結果はカバの AP やアカシアの KP に比べて、24 メッシュに止まる繊維成分が多く存在した。精選したアカシア AP の SEM 写真 (図 14) は AP 中に十分に解繊されていない木繊維の固まり (結束繊維) が存在し、道管がその形状をなお保持されているものが有り、これらがパルプシート強度を脆弱にし、リグニン含量を高める原因と思われる。漂白等により脱リグニンが進行することで、これらの要因が除かれ、シート強度の改善が期待できる。

6.2 廃液の分析と分別成分の性質

硫酸触媒による常圧酢酸パルプ化法を全木材成分の高度利用を目指すバイオマス変換指向の新パルプ化法として位置付けるためには、非繊維成分の性状を知る必要がある。パルプ化した後、パルプは酢酸または濾過性が良く、沸点も酢酸と異なるアセトン水などで洗浄し、最後は水で洗浄する。廃液とアセトン洗浄液は一緒にし、分別蒸留し、アセトン、水と酢酸の大部分

を回収し酢酸濃縮液を得る。蒸解に水より沸点の低いアルコールなどの溶媒を用いた場合、廃液からアルコールを留去する過程で、リグニンが沈降し始め、沈降したリグニンが蒸発器に付着し、回収プロセスを煩雑にする。反して、酢酸蒸解の廃液からの濃縮液は酢酸溶液であり、リグニンと糖成分が共に溶解しているために、二次加工の必要な時までこれらの成分を溶液として保管したり輸送することが出来る。酢酸濃縮液を 4～5 倍量のパルプ洗浄水に注入することで、酢酸リグニン (AcL) を沈澱として回収する。水溶液からは低分子リグニン、酢酸および糖成分を分別・回収する。カバ材の分離成分の収量を表 12 に示す。リグニンとヘミセルロース由来の糖成分がほぼ定量的に回収され、糖成分は蒸解に使用した硫酸量により単糖類～オリゴ糖の比率が異なる。

酢酸パルプはセルロースからのアルコール生産コストが合成アルコールに価格的に対抗し得る将来に備えてセルラーゼによる酵素糖化を検討した (表 13)。酢酸パルプの糖化率は低かったが、パルプ化の際に結合したパルプ中のアセチル基を希アルカリでケン化するとパルプは定量的に糖化した。オルガノソルブパルプの希アルカリ処理はパルプシート強度と酢酸の回収率をも改善する。

表 12 硫酸触媒による成分分離 (各部の物質収支)

樹 種	硫 酸 (%)	精選パルプ	KL	パルプ滓	AcL-1	AcL-2	糖 部	合 計
カ バ	0.24	52.2	5.3	0.7	17.7	12.6	26.0	109.2
カ バ	0.28	51.8	5.3	0.5	17.8	11.1	27.5	108.7
ブ ナ	0.28	52.1	7.3	3.8	15.0	8.4	23.7	103.0

パルプ化：前処理-2 と各硫酸濃度の 90% 酢酸水で 3 h 煮沸。KL：精選パルプのリグニン。他の物質収支の％：対木材。AcL-1：高分子酢酸リグニン。AcL-2：低分子酢酸リグニン (クロロホルム抽出リグニン)。

AcLの分析結果は広葉樹材の磨砕リグニンよりも炭素含量が63%と高く、リグニンが脱水反応を受けていることを示唆する。しかし、図15のAcL(アセテート)の ^{13}C -NMRスペクトルは不安定なベンジルアルコール性水酸基がなお残存しており、パルプ化によるリグニンの変質が少ないことを示す。リグニン ^1H -NMRによる分析結果はリグニンの主要な単位間結合である β -エーテル結合の部分的な開裂が起こっていることを示唆する高いフェノール性水酸基含量を示す。AcLアセテートの分子量分布曲線はクレゾールリグニンのものと類似し、80%ジオキサン水によるセファテックス LH-60の排除限界を越える分子サイズの大きな部分が極く僅かしか存在しない。因みに、カバクレゾールリグニンの数平均分子量は2,000である²²⁾。

表 13 硫酸触媒による酢酸パルプの
酵素糖化

樹 種	パルプ (KL)	糖化率
カ バ	51.2 (5.5) NaOH	29.3 90.7
カ バ	54.2 (8.0) NaOH	28.7 86.2
ブ ナ	51.0 (7.8) NaOH	22.0 91.0
ろ 紙	No.2	76.1

NaOH：酢酸パルプを0.1%NaOHで昼夜ケン化。

AcLの反応性を検討するために、カバ材のクレゾールリグニンと同様な処理法²³⁾によりリグニンベースのフェノール樹脂系中温度樹脂接着剤などを製造し、性能を調べ、表14の結果を得た。クレゾールリグニンと同様に、AcL：フェノール(8：2)の樹脂化物とAcL：フェノール：レゾルシノール(8：2：2)の樹脂化物は各々140℃と75～100℃、5～15分の硬化条件により一類耐水性合板接着剤として使用できることを示した。また、リグニンを種々の工業原料に変換する前処理として240～280℃の温和な条件下、カップクロマイトで水素化分解した。240℃の条件でもAcLは数平均分子量450のエーテル可溶性分解物となる。水素化分解物の高度利用法は今後の課題である。

ヘミセルロース由来の溶出糖類は糖成分について従来から報告されている甘味料、フルフラールなどの工業原料、1,4-ブタンジオールやテトラヒドロフルフリールアルコールなどの有機溶媒などの用途に広範に

表 14 酢酸リグニンによる合板接着剤の特性

基質 (g/g/g)	樹脂化		熱 圧		合板の接 着強度	
	℃	h	℃	min	常態	煮沸
AcL-1：P：R						
8：2：0	60	2	140	5	23.3	16.1
8：2：2			100	15	22.4	17.3
8：2：2	80	2	140	5	27.9	20.3
8：2：2			100	15	16.7	11.4

樹脂化：AcLとフェノール(P)をホルマリンーアルカリで樹脂化し、レゾルシノール(R)はこの樹脂化物に加えた。接着強度：フェノール樹脂接着剤のJIS規格による(kgf/cm²)。

図 15 硫酸触媒によるブナ材の酢酸リグニン(アセテート)の ^{13}C -NMRスペクトル

表 15 非繊維成分の燃焼熱 (kcal/kg)

AcL-1.....	6,100
AcL-1 の水素化分解物	8,100~ 8,200
フルフラール*	5,065
キシロース*	3,243
石 炭.....	5,000~ 7,500
コーク.....	6,000~ 7,000
重 油	10,000~11,000

*: Dulong の式を用いて計算。40%AcL-1 のフルフラール溶液の粘度: 284 cP。

利用できる。

非繊維成分はクラフト法の様にプロセスエネルギーとして勿論利用される。リグニンと糖類の燃焼熱を表 15 に示したが、非繊維成分から混合液体燃料を調製し市販することも可能である。即ち、糖類から工業原料として簡便な処理で調製したフルフラールはリグニン溶媒であり、40%の AcL を溶かしたフルフラール溶液は粘度が 3 ポイズの流動性に富む液体であるから、工業原料として利用した残余のフルフラールは熱効率のよい混合燃料として用いられる。リグニンの水素化分解物もメタノールなど多くの有機溶媒に可溶であるから、熱含量の高い混合液体燃料として利用できる。セルロースとヘミセルロース由来の糖類（キシロースからのキシロースを含め）をアルコール発酵し、得られるエタノールを種々の用途に利用するが、エタノールをエネルギー源として利用することに限定するなら

ば、アルコール発酵 ($C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$) で燃料源の炭素を CO_2 として 30% も消失するよりも、糖類の全炭素を熱源として利用できる方が効率的である。

6.3 硫酸による常圧酢酸パルプ化法の展望

この新パルプ化も多くの有機溶媒法と同様に溶媒回収などのテクノロジーによる実現の可能性の是非の検討が必要であるし、パルプ中のリグニン量の減少、パルプの無塩素漂白、針葉樹材のパルプ化、リグニンの高度利用など検討中の課題を持つ。しかし、図 16 のようなプロセスが①廉価な硫酸と汎用溶媒である酢酸により、常圧下で可能であり、②パルプは紙パルプ原料に、③非繊維成分は不都合な変質を受けてなく定量的に回収でき、④環境保全に対するインパクトが少なく、そのための特別な設備が必要でなく小規模装置で採算規模の生産ができるから、山村過疎地や途上国の産業振興に利用でき、⑤硫酸や酢酸の回収法は以前の木材加水分解法で検討され、技術的蓄積が多く、更に⑥開放容器で連続パルプ化も可能であるから、チップを輸送する船内にパルプ化できるなどの特長を有する。

7. 有機酸によるリグニンの解重合反応

鉍酸触媒を含む含水有機酸の煮沸溶液が効果的な脱リグニン溶出剤であることは古くから知られているが、バイオマス指向の常圧パルプ化溶媒としても有効であることを報告した。鉍酸はリグニンのアシドリシスによる解重合反応を触媒すると共に、細胞壁内でリグニ

図 16 硫酸触媒による木質バイオマスの常圧成分分離プロセス (アセトン洗浄は酢酸前処理ろ液と希アルカリ水で代替することも出来る)

図 17 90% ギ酸水および鉍酸触媒を含む 90% 酢酸水によるリグニンの解重合反応

ンの溶出を阻害しているヘミセルロースを加水分解し壁外に溶出する。パルプ化反応に関連したリグニンの解重合反応機構が使用する鉍酸と溶媒により若干異なることは β -エーテル型リグニンモデル化合物を用いた研究²⁴⁾から明らかにされている。フェノール性と非フェノール性構造の酸触媒による反応機構は定性的には同じであり、図 17 の様な反応機構により β -エーテル結合は開裂する。有機酸を溶媒に使用すると、アルコール性水酸基のエステル化が先ず起こるが、ベンジルエステルは酸分解によりベンジルカチオンとなり、リグニンの β -エーテル結合の開裂へと進む。 β 結合の開裂は鉍酸に塩酸を使用すると、 β 位の炭素に結合する水素が塩素イオンにより引き抜かれ、エノールエーテルを経由してヒバートのケトン類を生成する反応経路を辿る²⁴⁾。硫酸を使用すると、逆アルドール反応による γ 位のメチロール基の脱離反応が優先し、ホモバニリンなどのフェニルエタナール構造を有する分解物を生成する反応経路により解重合する。有機酸溶媒を用いると、 γ 位のエステル化による保護反応を受ける

が、エステル化が可逆反応のために逆アルドール反応はパルプ化時間と共に進行する²⁵⁾。ギ酸は酢酸より強酸であるから、鉍酸の触媒が存在しなくとも沸騰温度により解重合反応が起こり²⁶⁾、分子内縮合物の生成が主要な反応となるが、一部の β -エーテル結合は開裂し、フェニルエタナールとヒバートのケトン類を生成する。フェニルエタナール化合物は酸溶液中で不安定で、更に縮合するが、一部は互変異性体であるエノール化合物のアセートとして存在する。硫酸触媒の酢酸パルプ化でも分子内縮合反応によるジヒドロベンゾフラン化合物が少量ながら生成する。 β -エーテルの開裂で生成したグアイアコールの一部は他の分解物などと反応するために定量分析は難しい。

また、リグノセルロースを鉍酸触媒によりパルプ化する場合、鉍酸は脱リグニン反応のみを触媒するのではなく、ヘミセルロースの加水分解をも触媒することを考慮し、リグニンモデル化合物を用いた反応条件を設定する必要がある。脱リグニン反応で起こる有機酸によるアルコール性水酸基のエステル化反応はリグニ

ンの自己縮合による不溶化を抑制または遅延する重要な可逆反応であるから、エステル化を促進する高濃度の有機酸溶液が脱リグニンに有効である。フェノール類やテトラヒドロフルフリールアルコールの場合も、これらの溶媒によるベンジルエーテル中間体の生成を促進する高濃度溶液が良好な脱リグニン溶媒となる。

8. おわりに

現行のクラフトパルプ化法の素晴らしさは等しく認識されるが、残念ながら環境保全の面では不十分である。環境保全、省エネルギー、省資源など時代の要請に応える新しいケミカルパルプ化法として鋭意、研究されている有機溶媒による常圧パルプ化法を概説した。有機溶媒系による常圧パルプ化法が確立されるためには、①樹種による脱リグニンの難易さの解消、②高品質で多目的な用途に使用できるパルプの製造、③溶媒の効率の良い回収、④非繊維成分の有効作用、⑤無塩素漂白法の確立など多くの課題が存在するが、新たに開発される方法も含めて、何れの方法がこれらの要因をより十分に満足させるかはパイロットプラントなどによる生産コストの試算が重要であるのは言を待たない。しかし、何れの常圧パルプ化法も、現行のパルプ化で用いられている多くの装置を継続して利用できるし、環境保全の高価な設備を必要としないから、省エネルギーで小規模な設備による稼働が可能である。新しいパルプ化法のために新たに高価なパルプ化装置を設備するのは無意味である。パルプの品質はクラフトパルプ並みが理想であり、努力目標であるが、全ての経済活動が地球船の健全運航のために努力しているのであれば、僅かの強度の差異に拘泥せず、高速印刷による紙の強度を要求する分野の協力も必要となるかも知れない。パルプの洗浄、溶媒の回収などのパルプ化プロセスの経済的操業は現行のパルプ化プロセスで確立したハイテク技術により十分に可能と思われる。

文 献

- Goldstein, I. S. : Science, **189** (4206), 847, 12 (Sep) (1975)
- Schweers, W. H. M. : Chemtech, **491**, Aug (1974)
- 榊原 彰 : 紙パルプ技術タイムス, **27** (6), 21 (1982)
- 高木 均ら : 紙パ技協誌, **44**, 12 (1990)
- Vanharanta, H. ; Kauppila, J. : SPCI, Stockholm 1984. Proceedings 667-675
- Johansson, A. et al : Paperi ja Puu, **67** (8), 500 (1987)
- Aaltonen, O. et al : Cellucon 88, Japan 1988. Proceedings 63-68
- Bogomolov, B. D. et al : Khim. Drev. (Riga), **4**, 21-24 (1979)
- Raymond, R. A. et al : Holzforschung, **40**, 99-108 (1986)
- Raymond, R. A. ; Baierl, K. W. : ISWPC, Vancouver 1985. Proceedings 169
- 金子尚史, 佐野嘉拓 : 第 37 回日本木材学会大会要旨集, 旭川, 256 (1987)
- Wilshire, W. A. : Pro. Tech. Sect. Paper Makers', Assoc. of Great Brit. & Ireland. **24**, 347-353 (1944)
- Nimz, H. H. ; Casten, R. : Holz als Roh- und Werkstoff, **44**, 207 (1986)
- Poppius, K. et al : Paperi ja Puu, **86** (2), 87-92 (1986)
- Sundquist, J. : Paperi ja Puu, **86** (9), 616-620 (1986)
- Laamanen, L. et al : Paperi ja Puu, **86** (9), 622-628 (1986)
- Sundquist, J. et al : Paperi ja Puu, **88** (2), 143-148 (1988)
- Poppius, K. et al : Cellucon 88, Japan 1988. Proceedings 87-92
- Sano, Y. et al : Mokuzai Gakkaishi, **35**, 991-995 (1989)
- Sano, Y. et al : Mokuzai Gakkaishi, **36**, 207-211 (1990)
- 中村正幸, 佐野嘉拓 : 日本木材学会北海道支部講演集, **21**, 65-69 (1989)
- Sano, Y. et al : Mokuzai Gakkaishi, **35**, 807 (1989)
- 佐野嘉拓ら : 木材学会誌, **32**, 1003 (1987)
- Karlsson, O. et al : Acta Chem. Scand. B **42**, 48-51 (1988)
- 佐野嘉拓, 島本 周 : 第 35 回リグニン討論会要旨集, 東京, 1990
- Ede, R. et al : Nordic Pulp and Paper Res. J., **119-123** (1988)