硫酸を含む常圧酢酸パルプ化による広葉樹の蒸解

北海道大学農学部 浦木康光, 佐野嘉拓, 笹谷宜志

Cooking of hardwoods with organosolv pulping in aqueous acetic acid containing sulfuric acid at atmospheric pressure

Yasumitsu Uraki, Yoshihiro Sano and Takashi Sasaya
Faculty of Agriculture, Hokkaido University

Pretreatments for the organosolv pulping process in aqueous acetic acid containing a small amount of sulfuric acid at atmospheric pressure were investigated with six species of hardwoods to improve cooking yield and delignification. Birchwood was cooked effectively by refluxing in 90% aqueous acetic acid for 1 h as pretreatment. The pulp yield and delignification of beechwood were improved by removal of pretreatment liquor which contained extracts, since water soluble extracts from beechwood inhibits the delignification significantly. Facilitation of permeation of pretreatment liquor to woods under reduced pressure indicated the acceleration of pulping for alder and eucalyptus, but it did not affect pulping for acacia. Improved balsam poplar (Hokkai poplar) was readily delignified under the same conditions as for beechwood.

These results suggested that this pulping process could be applied for a wide species of hardwoods and is useful for conventional separation of wood components.

Keywords : aqueous acetic acid pulping, organosolv pulping, hardwood, separation of wood components

1. 緒 言

我々は木質バイオマスの効率的有効利用の観点から、既存のパルプ化法に代わる低コスト、無公害なパルプ化法の開発を行っている¹⁾。近年、木材の全成分を利用するために、木材の簡易成分分離法としてオルガノソルブパルプ化が注目を集めているなかで^{2,3)}、我々は特に、過大な設備を必要としない常圧下で行えるパルプ化について検討している。

常圧下酢酸水溶液による広葉樹のパルプ化は、p-フェノールスルホン酸を温和な触媒として用いることで可能となった⁴⁾。しかし、オルト、パラの異性体の混合物を使用するにしても、また回収し再使用するにしても高価であり、酸性溶媒中で加水分解されるなどの問題点があった。そこで、有機スルホン酸の代わり

に、不揮発性で安価な鉱酸である硫酸を少量添加することを試みたところ、カバでは広範な脱リグニンが可能で効率的に蒸解できることが見出された。さらに、少量のフェノール添加で脱リグニンに要する時間の短縮が可能であった。また、フェノール無添加でも、前処理として酢酸水溶液で1時間還流を行うことで良好な蒸解が可能となることも示唆された⁵⁾。しかし、ブナ材では、同様な前処理では、残存クラフソンリグニン量 (KL) とパルプ粕量 (Reject) が高く、蒸解阻害が起きていることが示唆された。

本研究では、この蒸解法の広範な広葉樹への適用を目的として、6樹種の広葉樹に対し蒸解性を向上させるための前処理方法について検討した。まず、ブナの蒸解阻害の解明と、阻害要因を除去するための前処理について検討した。また、商業用チップの利用のため

ユーカリ、アカシヤとオルダーの広葉樹を用い、さらにバイオマス変換資源として早生広葉樹を利用するため、改良ポプラを用い良好な蒸解性を得るための前処理について調べた。

2. 実 験

2.1 試 料

ブナ (*Fagus crenata* Bl., 北大桧山地方演習林産)、カバ (*Betula platyphylla* var. *japonica* Hara, 同天塩地方演習林産) 及び改良ポプラ (北海ポプラ: improved balsam poplar, 王子製紙栗山林木育種研究所提供) は手製チップ (20~30×10~15×2~5 mm) を、アカシヤ、ユーカリとオルダーの各材は、山陽国策パルプ(株)勇弘工場から提供された商業用チップを選別したものをを用いた。

2.2 蒸 解

蒸解液の浸透性の向上及び木材の抽出成分を分離するため、以下の前処理過程を経て蒸解を行った。

P-1: 90%酢酸水溶液液比5にて1時間還流後、前処理液に所定量の硫酸を添加して蒸解を行った。

P-2: 液比5~7 (材の比重により異なる) の90%酢酸水溶液で1時間還流後、前処理液を濾別除去する過程を2度繰り返し抽出成分を分離後、90%酢酸水溶液と所定量の硫酸を加え蒸解を行った。

P-3: チップを蒸解槽で30分間減圧後、90%酢酸水溶液を注入し、P-2の処理を行った。

蒸解後は、いずれの過程においても硫酸を水酸化ナトリウム水溶液で中和後、蒸解液を濾別除去し、パルプを90%アセトン水溶液、さらに水にて洗浄して酢酸パルプを得た。また、蒸解液とパルプ洗浄液であるアセトン水溶液を混合して濃縮後、パルプ水洗液中に投入して不溶部を濾別し酢酸リグニンを得た。

2.3 前処理液に含まれる抽出成分の分離

前処理液より得られる抽出成分は図1の手順で分別した。まず前処理液を濃縮後、4倍量の水中に投入し、水可溶部と水不溶部に分別した。水可溶部は、ジエチルエーテルと酢酸エチルで順次抽出し、各可溶部と抽出残液の水溶部に分別した。

2.4 ブナ抽出成分による蒸解阻害

ブナの前処理液から分別した各フラクションの抽出物0.9gを250mlの90%酢酸水溶液に溶解し、50gのカバのチップに加え、P-1前処理を行い、0.28%になるよう硫酸を加え3時間煮沸した。精選パルプの収率、KL及びRejectを測定した。

2.5 抄紙及び紙力試験

パルプを所定のカナダ標準濾水度にPFIミルで叩

Fig.1 Fractionation of pretreatment liquor.

解して調整し、JIS法⁹⁾に従い手抄きシートを調製した。紙力試験はJISに従った。

3. 結果と考察

3.1 カバとブナ蒸解性の比較

前報⁹⁾では、常圧下酢酸水溶液によるカバの蒸解において、P-1前処理は蒸解液の浸透性とパルプの膨潤を向上させる効果があると報告した。すなわち、前処理無しで良好な結果を得るのに、硫酸濃度は1.1%(気乾チップ当り5.4%)必要であったが、前処理により0.32%(気乾チップ当り1.6%)にまで減少させても、RejectおよびKLの少ないパルプが得られることを示した。同様な条件で、ブナを蒸解した結果を表1に示す。前処理液の酢酸濃度の比較では、AcOH-H₂O=225-22 (ml)の方がいずれの硫酸濃度においてもKL及びRejectが低く、低い酢酸濃度、すなわち水分量が多い方が蒸解の進行を促進することを示した。しかし、カバでは硫酸濃度0.32%、AcOH-H₂O=225-23.9において、蒸解性の指標としているKLが5.5%、Rejectが1.5%の値を示すのに対し、ブナ材では硫酸濃度を0.38%に増加してもKL7.7%、Reject3.2%とカバより高い値を示し、蒸解があまり進行しなかった。

これらの材の蒸解性における差異は、材に含まれる抽出成分に起因すると考えられるため、前処理液に含まれる成分を分別した(表2)。ブナの全抽出量はカバの2.4倍(対%)と多い、また、ブナの水溶部の含量は全抽出量の1/2を占め、カバの5.4倍と非常に高い

Table 1 Effect of pretreatment-1 on separation of beechwood components with aqueous acetic acid containing sulfuric acid at atmospheric pressure.

Pretreatment AcOH-H ₂ O(ml)	SA* (%)	Reject (%)	Pulp (%)	KL (%)
225-14	0.28	27.0	32.5	—
225-22	0.28	21.0	41.3	—
225-14	0.34	15.5	39.6	10.5
225-22	0.34	8.6	43.7	8.6
225-14	0.38	4.1	47.6	8.0
225-22	0.38	3.2	46.8	7.7

* ; concentration of sulfuric acid. Reject ; % of wood. Pulp ; screened pulp (% of wood). KL ; Klason lignin (% of pulp). Pretreatment -1 : 50 g of chips were pre-refluxed in aqueous acetic acid for 60 min. Pulping ; Pretreated chips were refluxed in 90% of aqueous acetic acid with SA* for 2 h. Liquor to wood=5.

値を示した。このことより、抽出成分量と蒸解性の間に相関があると思われる。

ブナの各成分を蒸解性の良いカバの前処理液に添加して蒸解阻害実験を行い、阻害物質が含まれるフラクションを調べた(表3)。ブナの抽出成分を添加しないカバのみの蒸解結果をブランクとして、また参考のために同条件におけるブナの結果も示した。ブナ抽出物の水不溶部とジエチルエーテル可溶部は、蒸解に影響を与えないか、あるいは多少促進する傾向を示したのに対し、酢酸エチル可溶部は Reject がやや高くなり、水可溶部は KL と Reject が高い値を示し、阻害物質は水可溶部に含まれることが示唆された。蒸解阻害は、水溶性のタンニン系物質がリグニンと縮合して発現すると推察されるが、本研究では物質の単離同定までは至らなかった。

Table 3 Inhibition of birchwood pulping in aqueous acetic acid with sulfuric acid by beechwood-extracts.

Extract	Reject (%)	Pulp (%)	KL (%)
Blank	1.1	55.1	8.0
H ₂ O-ppt	0.4	54.7	8.3
Ether-ex	0.6	54.6	7.6
EtOAc-ex	2.0	56.0	8.5
H ₂ O-sol.	7.0	54.8	10.1
Beech	17.2	46.4	11.2

Birchwood were prerefluxed with 90% of aqueous acetic acid containing beechwood-extracts (1.8% of wood) for 1 h and then SA* (0.28%) was added to the mixture followed by refluxing for 3 h.

Table 4 Effect of pretreatment-1 and -2 on separation of beechwood components with AW-H₂SO₄ at atmospheric pressure.

Pretreatment AcOH-H ₂ O(ml)	SA* (%)	Reject (%)	Pulp (%)	KL (%)
P-1 : 225-22	0.28	21.0	41.3	—
P-2 : 225-22	0.28	3.3	50.0	9.3
P-1 : 225-22	0.34	8.6	43.7	8.6
P-2 : 225-22	0.34	1.8	47.5	5.7
P-1 : 225-22	0.38	3.2	46.8	7.7
P-2 : 225-22	0.38	0.4	47.5	7.2

Pretreatment-2(P-2) ; chips were refluxed with AW (225 : 22) for 1 h, filtered off and further refluxed with another AW (225 : 22) for 1 h.

Pulping ; Pretreated chips were refluxed in 90% of aqueous acetic acid with SA* for 2 h. Liquor to Wood=5.

Table 2 Analyses of compounds extracted with aqueous acetic acid.

	Total	H ₂ O-ppt	Ether-ex	EtOAc-ex	H ₂ O-sol.
Birch	1.44	0.58	0.38	0.15	0.33
Beech	3.49	0.75	0.43	0.53	1.78

Ether-ex ; Diethyl ether extracts from pretreatment liquor.

EtOAc-ex ; Ethyl acetate extracts from pretreatment liquor.

H₂O-sol. ; Water soluble extracts from pretreatment liquor.

H₂O-ppt ; Water insoluble extracts. Values : % of woods.

ブナの蒸解性は抽出成分の除去により向上することが期待される。そこで、P-1 前処理液の濾別除去を行う P-2 処理を行い、結果を表 4 に示した。P-1 で 21%と多量の Reject を生じた 0.28%の硫酸濃度において、P-2 では 3.3%と著しく減少し蒸解性が向上した。さらに、0.38%の硫酸濃度では Reject が 0.4%と非常に少量となり、良好な結果が得られて抽出成分除去の効果が示唆された。

3.2 改良ポプラの蒸解

木質バイオマス資源として、新たに開発された短伐期早生広葉樹である改良ポプラ（北海ポプラ）の蒸解性を種々の前処理により検討した（表 5）。

P-1 では KL, Reject とともに高い値を示し、精選パルプ収率も低かったが、P-2 では KL, Reject が顕著に低下した。硫酸添加量を減少させるため P-3 を行った

Table 5 Pulping of Hokkai poplar (improved Balsam poplar) in 90% of aqueous acetic acid containing sulfuric acid at atmospheric pressure.

PT	SA* (%)	Time (h)	Reject (%)	Pulp (%)	KL (%)	Xyl ¹⁾ (%)	Glc ¹⁾ (%)
P-1	0.28	3	6.0	50.0	8.5	10	84
P-2	0.28	3	0.8	51.0	5.0	8	86
	0.32	3	0.4	52.5	4.4	9	86
P-3	0.24	3	2.0	51.0	6.0	8	83
	0.28	3	2.1	51.0	6.0	9	86

PT ; Pretreatment. Time ; hour. 1) ; ratio of sugar constituents. Poplar ; 5 years old. Liquor to wood=7 or 8.

が、効果は見出されなかった。従って、このパルプ化法では、改良ポプラは P-2 前処理で充分蒸解可能であることが示された。

3.3 カバ、ブナ及び改良ポプラパルプの強度特性

上記 3 樹種のパルプの紙力試験及び構成糖分析の結果を表 6 に示した。カバの裂断長は、ブナのクラフトパルプとほぼ同等の値を示す以外はいずれも物理的強度が低い。パルプの構成糖分析で、カバはキシロース含量が高いのに対し、ポプラでは低いことより、ヘミセルロースの顕著な崩壊が起きていると思われる。

3.4 商業用チップの蒸解及びパルプの性状

常圧酢酸パルプ化法以外の広葉樹に対する適応性を調べるため、商業用チップのアカシヤ、ユーカリとオルダーの 3 樹種について蒸解条件を検討した。

アカシヤは P-2 処理では 0.4%と高い硫酸濃度でも Reject が 8.5%と高く、充分な蒸解結果が得られなかった。そこで、前処理液の浸透をさらに促進するため、前処理液の添加前に蒸解槽を減圧に材中の水分と空気を除去する P-3 による蒸解を試みた（表 7）。0.32%の硫酸濃度で Reject が 12.2%から 7.0%へと顕著に減少し、また KL も 0.36%以上の硫酸濃度で 1%以上減少し、蒸解性の向上が見出された。しかし、0.40%の硫酸濃度でも Reject が 5.8%と高い値のため、さらに蒸解条件の検討が必要と思われる。

オルダーとユーカリの蒸解結果を表 8 に示した。

ユーカリは 0.32%の硫酸濃度で Reject が 2.6%とやや高い値を示したが、アカシヤに比べて蒸解し易い樹種であった。また、硫酸濃度の上昇に従い、KL は減少する傾向を示し、脱リグニンに硫酸濃度に依存する事を示唆した。しかし、Reject はやや増加する傾向を示した。

Table 6 Properties of acetic acid pulping of hardwoods.

Species	SA* (%)	Pulp (%)	KL (%)	Reject (%)	Csf (ml)	Brig (%)	Dens (g/cm ³)	BL (km)	TF	Xyl	Glc
Birch	0.32	51.7	6.2	2.1	350	28.2	0.64	9.63	65	16.2	79.0
	0.40	51.2	5.5	0.2	330	—	0.76	7.10	79		
	0.40 ¹⁾	54.2	8.0	3.6	290	—	0.64	9.80	85		
Beech	0.32	52.1	8.7	6.8	280	20.3	0.51	2.91	28	10.3	85.9
	0.40	49.7	7.1	0.4	280	12.7	—	6.30	44		
Poplar	0.32	52.5	4.4	0.4	280	18.2	0.75	8.66	50	8.9	87.5
Birch ²⁾		48.5	0.3	0.0	270	18.2	0.76	9.50	118	25.2	72.8

Csf ; Canadian standard freeness. Brig ; Brightness. Dens ; Density. BL ; Breaking length. TF ; Tear factor. Pulping condition ; Reflux for 45 min and filtration were carried out two times as P-2. Pulping was treated for 3 h. Liquor to wood=4 (8 for poplar). 1) ; pulping for 2 h. 2) ; Kraft pulp.

Table 7 Delignification of acacia with aqueous acetic acid containing sulfuric acid at atmospheric pressure.

Species	PT	SA* (%)	L/W	Time (h)	Pulp (%)	KL (%)	Reject (%)	DL (%)
Acacia	P-2	0.32	5	3	48.5	10.3	12.2	73.6
	P-2	0.36	5	3	49.9	10.4	11.4	72.6
	P-2	0.40	5	3	51.9	10.2	8.5	72.1
	P-3	0.32	5	3	54.8	11.3	7.0	76.4
	P-3	0.36	5	3	50.8	9.1	8.5	75.8
	P-3	0.40	5	3	53.4	7.9	5.8	77.9

P-3 ; Chips stood *in Vacuo* for 30 min, and then P-2 were carried out followed by pulping in 90% of aqueous acetic acid with SA*.

L/W ; Liquor to wood. DL ; Delignification based on original lignin.

Table 8 Delignification of commercial alder and eucalyptus woods with aqueous acetic acid containing sulfuric acid at atmospheric pressure.

Species	PT	SA* (%)	L/W	Time (h)	Pulp (%)	KL (%)	Reject (%)	DL (%)
Alder	P-3	0.32	5	3	48.5	10.1	0.6	78.0
	P-3	0.36	7	3	46.0	11.3	1.3	76.7
	P-3	0.40	7	3	51.8	7.7	0.5	82.1
	P-3	0.44	7	3	52.3	7.6	0.7	82.1
	P-3	0.40	7	2	50.2	8.8	2.1	80.3
Eucalyptus	P-3	0.32	5	3	50.8	12.0	2.6	74.7
	P-3	0.36	6	3	47.7	9.6	3.6	80.9
	P-3	0.40	6	3	50.3	8.7	9.5	81.7
	P-3	0.47	6	3	45.3	7.9	3.9	85.1
	P-3	0.40	7	2	46.2	10.4	10.3	80.1

See in Table 7.

Table 9 Analyses of compounds extracted with aqueous acetic acid.

	Total	H ₂ O-ppt	Ether-ex	EtOAc-ex	H ₂ O-sol.
Alder	2.52	0.93	0.38	0.25	0.96
Acacia	1.75	0.73	0.23	0.27	0.52
Eucalyptus	1.52	0.47	0.14	0.31	0.60

Ether-ex ; Diethyl ether extracts from pretreatment liquor.

EtOAc-ex ; Ethyl acetate extracts from pretreatment liquor.

H₂O-sol. ; Water solubles extracts. H₂O-ppt. ; Water insoluble extracts.

オルダーは低い硫酸濃度でも, Reject が 1% 以下と低い値を示し, 蒸解が容易な樹種であることが示唆された。

この 3 樹種の抽出成分の分別収量を示したのが表 9

である。アカシヤは表 2 に示したブナの結果に比べ, 抽出成分の全収量および水溶部の収量も低い値を示すが, 良好な蒸解結果は与えていない。この事はアカシヤの蒸解阻害は抽出成分によって生じるのではなく,

Table 10 Sheet properties of pulps obtained by acetic acid-water system.

Species	Pulp (%)	KL (%)	Csf (m)	Dens (g/cm ³)	Br (%)	BL (km)	TF	BF	Xyl	Glc
Alder	54.1	9.5	599	0.66	14.9	5.81	63	2.8	7.9	79.8
			342	0.77	12.4	7.12	55	4.1		
			278	0.76	12.1	7.22	57	4.3		
Acacia	54.7	9.9	645	0.50	20.9	2.71	43	1.2	9.7	86.1
			342	0.52	17.8	4.57	50	2.3		
			321	0.53	18.5	4.42	53	2.2		
Eucalyptus	52.0	10.8	550	0.49	16.2	4.42	42	2.0	5.9	84.5
			326	0.56	14.6	5.76	48	2.7		
			218	0.51	13.9	5.64	47	3.2		

Cooking condition ; Chips were pretreated with P-3 and then were cooked in 90% aqueous acetic acid with SA (0.4%) for 3 h. Csf ; Canadian standard freeness. Dens ; density. Br ; Brightness. BL ; Breaking length. TF ; Tear factor. BF ; Burst factor.

リグニンの構造または難溶解性のフェノール酸などに起因する脱リグニン過程が律速となる障害が起きることを示唆している。現在、脱リグニン促進のため、フェノール類の添加効果やチップの形状と蒸解液の拡散速度との相関について詳細に検討している。

これら3種のパルプの紙力試験結果を表10に示した。ポプラなどと同様にいずれの樹種も紙力強度が多少低く、ヘミセルロースの崩壊も進行している。紙力強度の改善のための蒸解条件の更なる検討が今後必要である。

以上の結果より、常圧下における硫酸を含む酢酸水溶液によるパルプ化が、商業用に流通している広葉樹に対しても適用できることが示された。

4. 結 論

木質バイオマスの全体的利用の観点から、このパルプ化法は木材成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニン及び抽出成分の主成分を簡便で効率的に分離することを目的に研究が進められている。

Worster は成分分離のためのオルガノソルバパルプ化が実用化されるための必要な要因として、8項目を提唱しているが⁷⁾、そのなかで、パルプシート強度はパルプをセルロース原料と考える場合、一概に必要なとはいえないと考えられる。以下にWorsterの項目を基に本研究のまとめと常圧酢酸パルプ化の特徴を列挙する。

- (1) このパルプ化法では高沸点で安価な鉍酸である硫酸を用いるが、SPやKPに用いられるような硫黄化合物は使用せず、硫黄汚染は生じない。

- (2) 用いる溶媒も酢酸と水のみのため環境への影響はないと思われる。

- (3) 樹種に対する選択性については、広範囲な広葉樹に対し前処理の改善により蒸解できることが示唆された。各樹種の詳細は次のように総括できる。

- ①カバはP-1処理で効率的にパルプ化できる。
- ②ブナは抽出成分の水溶部が蒸解阻害の原因となるが、P-2処理でカバと同程度の蒸解が可能である。
- ③改良ポプラはP-2で充分蒸解され、パルプ資源ならびにバイオマス変換資源として有用である。
- ④商業用チップもP-3により蒸解でき、特にオルダーは蒸解が容易な樹種である。

また、得られたパルプはクラフトパルプに比べ紙力は若干弱い、紙力強度が要求されない分野で製紙用パルプとして利用できる。

本研究では広葉樹を対照に検討を行ったが、針葉樹に対しては現在精査中である。

- (4) 使用する溶媒は酢酸、水の他に洗浄用のアセトンのみなので、常圧蒸留の簡単な操作で溶媒が回収できる。
- (5) 各木材成分の回収及び使用溶媒の回収は図2に示す様なシステム化を図ると効率よく行える。抽出成分は前処理段階で、リグニンとヘミセルロースは、蒸解液とパルプ洗浄液の水不溶部と水可溶部からそれぞれ回収できる。
- (6) 図2のシステムでは全て常圧下で処理が行えるため、大規模な設備は必要とせず、低廉な設備投資で充分である。