アルカリ・メタノール・アントラキノン蒸解（第2報） アルカリ・メタノール・アントラキノン蒸解廃液と クラフト黒液との比較

宇都宮大学農学部 阿部 善作

アルカリ・メタノール・アントラキノン蒸解について、より詳細な知見を得ることを目的に、広葉樹ブナノキを供試し、AMA 蒸解の廃液（黒液）とクラフト黒液とを比較検討した。次のような結果を得た。

(1) メタノール抽出処理済の木粉の AMA 蒸解におけるシリングールとグアイアコールの収率は原料木材単位重量あたり、それぞれ 0.50%、0.25% であった。一方クラフト蒸解ではそれぞれ 0.18%、0.17% であった。

(2) AMA リグニン は淡黄褐色であり、色彩計による $L^*a^*b^*$ は 48.0, 8.8, 21.0 であった。一方、クラフトリグニンは黒褐色であり、 $L^*a^*b^*$ は 30.6, 3.7, 8.8 であった。

(3) 波長 230-300 nm における AMA リグニンの紫外吸光度 $E (l g^{-1} cm^{-1})$ はクラフトリグニンのそれよりも大きかった。しかし、波長 300-400 nm では AMA リグニンの吸光度 E はクラフトリグニンのそれよりも小さかった。

(4) 波長 250-260 nm における AMA リグニンのイオン化示差スペクトル ΔE_i はクラフトリグニンのその 1.5 倍であった。AMA リグニンには遊離のフェノール性水酸基がクラフトリグニンにおけるよりも多いことを示す。

(5) AMA 蒸解における脱リグニン機構はクラフト蒸解における脱リグニン機構と異なる。

(6) 大気下、一定温度加熱における AMA 黒液の蒸発速度はクラフト黒液のその 2 倍以上であった。

(7) 黒液を初期の体積の 5 分の 1 に濃縮すると、室温で AMA 黒液は溶液であり、クラフト黒液は高粘度の溶液であった。

(本文 86 ページ)

アルカリ・メタノール・アントラキノン蒸解（第2報）
アルカリ・メタノール・アントラキノン蒸解廃液と
クラフト黒液との比較

宇都宮大学農学部 阿 部 善 作

Alkali-Methanol-Anthraquinone Pulping II
Comparison of Spent Liquor of Alkali-Methanol-Anthraquinone
Cooking with Kraft Black Liquor

Zensaku Abe

Faculty of Agriculture, Utsunomiya University

The spent liquor (black liquor) of alkali-methanol-anthraquinone cooking (AMA) of beech (*Fagus crenata*) was compared with beech kraft black liquor to get the better understanding of AMA pulping.

The results are summerized as follows :

(1) The yield of syringol and guaiacol formed in AMA cooking of extractives-free wood meal were 0.50 and 0.25% based on original wood, while in kraft cooking 0.18 and 0.17%.

(2) The color of AMA lignin was light yellow-brown and $L^*a^*b^*$ it by using a colormeter were 48.0, 8.8, and 21.0. The color of kraft lignin was dark brown and $L^*a^*b^*$ of it were 30.6, 3.7, and 8.8.

(3) Ultraviolet absorbance E ($l g^{-1} cm^{-1}$) of AMA lignin at 230—300 nm was a little higher than that of kraft lignin. On the other hand, the E of AMA lignin at 300—400 nm was lower than that of kraft lignin.

(4) The ionization difference spectrum (ΔE_i) of AMA lignin at 250—260 nm was about 1.5 times of that of kraft lignin. AMA lignin has more free phenolic hydroxy group than kraft lignin.

(5) Therefore, the mechanism of delignification in AMA pulping is very different from that of kraft pulping.

(6) The evaporation rate of AMA black liquor on the heating hot plate at 120°C under atmosphere was more than twice of that of kraft black liquor.

(7) The AMA black liquor concentrated to one-fifth of its original volume was liquid at room temperature, while the kraft black liquor concentrated to the same level was high viscous liquid.

Keywords : spent liquor, solvent pulping, syringol, guaiacol, evaporation rate, delignification mechanism

1. 緒 言

パルプ紙製造プロセスを種々 (たとえば原料, エネルギー, 地球環境, 負の経済など) の観点から検討している。その結果, クラフト法に代わりうるパルプ製造法を開発しておく必要があると考える。そのひとつとして, アルカリ・メタノール・アントラキノンパルプ化法 (AMA 法) を提案した。

前報¹⁾において, (1)AMA 蒸解における脱リグニン速度は同一活性アルカリ下でクラフト蒸解における脱リグニン速度の2~3倍である, (2)AMA 蒸解における脱リグニン選択性はクラフト蒸解におけるよりも高い, (3)AMA 法は針葉樹をも容易にパルプ化できる, ことなどを示した。

この研究は AMA 法に関して基礎的知見を得ることを目的に, 広葉樹ブナノキを供試材とし, AMA 蒸解で得られる蒸解廃液 (黒液) とクラフト蒸解で得られる黒液とを比較検討した。

2. 実 験

2.1 供 試 材

ブナノキ (*Fagus crenata*) のチップおよびメタノール抽出処理済木粉を供した。ブナノキチップよりウイリーミルで木粉を調製した。メッシュ24-48の木粉を供して, 浸漬還流抽出法にてメタノール抽出を3回 (8時間/1回) を行なった。

2.2 木粉の蒸解

木粉4g (絶乾重量) を供し, 35ml 容オートクレーブを用い, 所定の蒸解温度に保持した油浴中で蒸解した。オートクレーブの油浴中に入れてから, 所定の蒸解温度に5分以内に到達するように調節した。液比5l/kg。蒸解温度160℃。蒸解時間60分。蒸解後1G2ガラスフィルターでパルプを濾過し, 純水で濾液が着色しなくなるまで洗浄した。AMA 蒸解は活性アルカリ NaOH (Na_2O として) 対木粉15%, メタノール:水=1:1 (V/V) 溶液, アントラキノン0.008gを秤量し, 粉末として添加し, 行なった。クラフト蒸解は活性アルカリ (Na_2O として) 対木粉15%, 硫化度25%で行なった。パルプ収率, 残留リグニン量を測定した。パルプ中の残留リグニン量は亜塩素酸塩法により求めた。

2.3 黒液のジクロロメタン抽出

2.2で得た AMA 黒液とクラフト黒液をそれぞれ, 500ml 容分液ロートに入れ, 3N塩酸で酸性にし, ジクロロメタン3回 (100ml/1回) 抽出した。ジクロロメタン抽出液を減圧下で濃縮し, 各抽出溶液をメ

スフスコで25ml 溶液に調整した。

2.4 ジクロロメタン抽出物のガスクロマトグラフィー

ジクロロメタン抽出物を GLC 分析した。ジクロロメタン抽出物中のシリンゴールおよびグアイアコールを定量した。分析条件: カラム OV-17 (4%), 2m ガラスカラム。カラム温度 50-280℃。昇温速度 10℃/min。キャリアーガス N_2 40 ml/min。検出法: FID。シリンゴールおよびグアイアコールの同定と定量はそれぞれの標品を用い, GLC と GC-MS (島津 QP-1000) により行った。

2.5 リグニンの分離

(1) チップの蒸解と黒液

250ml 容オートクレーブを用いて, チップ35gを蒸解した。薬液の条件は2.2の木粉時と同じである。蒸解最高温度170℃, 蒸解最高温度到達時間90分, 保持時間90分。蒸解終了後希釈することなく, ガラスフィルター25G1でパルプと黒液を分離し, AMA 黒液とクラフト黒液を得た。

(2) AMA リグニンとクラフトリグニンの分離

AMA 黒液20ml にメタノール20ml と水20mlを加え攪拌後3N塩酸5mlで酸性にした。すぐに沈殿物が生じた。この沈殿物をろ紙 (東洋口紙 No.2) で濾過, 濾過物を水で洗浄した。濾過物を AMA リグニンとした。大気下, 室温で乾燥させた。

クラフト黒液20ml にメタノール30ml と水10mlを加え攪拌後3N塩酸5mlで酸性にした。沈殿物が生じた。この沈殿物をろ紙 (東洋口紙 No.2) で濾過, 濾過物を水で洗浄した。濾過物をクラフトリグニンとした。大気下, 室温で乾燥させた。

2.6 リグニンの色

ろ紙上に一様に吸着している各リグニンの色を色彩色差計 (CR-200, MINOLTA) で測定した。

2.7 リグニンの紫外吸光度

AMA リグニンとクラフトリグニンの紫外吸光度をメタノール溶液で測定した。日本分光 UV-320 を用いた。

2.8 黒液の蒸発速度

(1) チップの蒸解と黒液

チップ400gを供し, バッチ式ガス加熱方式4L 容オートクレーブで蒸解した。AMA 蒸解の蒸解最高温度160℃, クラフト蒸解では170℃でそれ以外の蒸解条件は2.5(1)と同一。AMA 黒液とクラフト黒液をそれぞれ得た。

(2) 黒液の蒸発速度測定

ホットプレートスターラーを用いた。ホットプレー

トの温度を 120℃ に制御し、その上に 500 ml 容ビーカーをのせた。大気下で時間経過に伴う、ビーカー中の黒液の残存量を測定した。

3. 結果および考察

3.1 黒液のジクロロメタン抽出物

AMA 黒液とクラフト黒液のジクロロメタン抽出物のガスクロマトグラムを図 1, 2 に示した。これはメタノール抽出処理済木粉 4 g を供し、AMA 蒸解およびクラフト蒸解を行い、その時得られた黒液をそれぞれすべて供してジクロロメタン抽出を行い、ジクロロメタン抽出溶液を減圧下で濃縮し、メスフラスコで各 25 ml 溶液に調整し、各溶液 1 μ l をガスクロマトグラフィーにかけた結果である。

Fig.1 Gas chromatogram of dichloromethane extractives from beech AMA black liquor

Notes : 1 : guaiacol (2-methoxyphenol)
2 : syringol (2,6-dimethoxyphenol)

Fig.2 Gas chromatogram of dichloromethane extractives from beech kraft black liquor

Notes : 1 : guaiacol (2-methoxyphenol)
2 : syringol (2,6-dimethoxyphenol)

図 1, 2 を比較するとわかるように、図 1 には図 2 におけるよりも多くのピークが見られる。すなわちピーク数が多い。これらのピークはメタノール抽出処理済木粉を蒸解していることから、主にリグニンからの分解物と考えられる。したがって、AMA 蒸解における脱リグニンの様子とクラフト蒸解における脱リグニンのそれは異なっていることを示唆する。ピーク 1 はグアイアコール、ピーク 2 はシリンゴールであった。

3.2 シリンゴールとグアイアコールの定量

黒液のジクロロメタン抽出物中のシリンゴールとグアイアコールの収量を GLC により測定した。結果を表 1 に示した。

表 1 に示したように AMA 蒸解とクラフト蒸解における蒸解度 (脱リグニン度) はほぼ同程度であった。このとき得られた黒液中のシリンゴールとグアイアコールを定量した。

AMA 蒸解におけるシリンゴールとグアイアコールの収量は原料木粉単位重量あたり、それぞれ 0.50% と 0.25% であった。一方クラフト蒸解では 0.18%、0.17% であった。このように AMA 蒸解におけるシリンゴールとグアイアコールの合計収量はクラフト蒸解でのその約 2 倍である。これは、AMA 蒸解中でのシリンゴールやグアイアコールの消費反応 (たとえ

Table 1 Results of AMA and Kraft pulping of Beech (*Fagus crenata*)

	Yield, %	
	AMA	Kraft
Pulp	56.1	52.1
Lignin in pulp	2.5	2.2
Black liquor		
Syringol	0.50	0.18
Guaiacol	0.25	0.17

Legend : % : weight percent based on original wood meal

AMA : alkali-methanol-anthraquinone pulping

Kraft : Kraft pulping

Notes : AMA cooking condition : methanol extractives-free beech wood meal (4 g), liquor to wood = 5 l/kg, active alkali (as Na₂O) 15%, anthraquinone 0.2%, methanol : water = 1 : 1 (V/V), cooking temperature 160℃, cooking time 60 min.

Kraft cooking condition : active alkali (Na₂O) 15%, sulfidity 25%, cooking temperature 160℃, cooking time 60 min.

ば縮合反応など)の頻度がクラフト蒸解中のそれと比べて少ないことを示唆する。

また AMA 蒸解ではリグニンの β -O-4 結合の解裂の他に芳香環と α -炭素間結合の解裂 (逆アルドール反応) がクラフト蒸解におけるよりも多く起きているとも考えられる。このことはモデル化合物を用いて定量的に確認する必要がある。

シリンゴールとグアイアコールとの生成比は AMA 蒸解では 2 であり, クラフト蒸解では 1 である。すなわち AMA 蒸解におけるシリンゴールの生成量が極めて多かった。興味深い, その理由については分らなかった。

以上まとめると AMA 蒸解における脱リグニン機構とクラフト蒸解における脱リグニン機構とは異なっていると結論される。

3.3 リグニンの比較

(1) 凝集の様子

黒液を酸性にすると, AMA リグニンは外見上粘性のない粉末として凝集する。一方クラフトリグニンは外見上粘性のあるコロイド状に凝集する。

(2) リグニンの外的性状

AMA リグニンは粉末として得られる。クラフトリグニンは樹脂状固体 (石炭状固形物) として得られる。AMA リグニンの色は淡黄褐色で色彩計による測定値は $L^*=48.0$, $a^*=8.8$, $b^*=21.0$ であり, クラフトリグニンの色は黒褐色で色彩計による測定値は $L^*=30.6$, $a^*=3.7$, $b^*=8.8$ であった (表 2)。このように AMA リグニンが原料木材の色により近いことは AMA 蒸解時におけるリグニンの変質はクラフト蒸解におけるよりも少ないことを示す。

(3) 紫外吸光度

AMA リグニン, クラフトリグニンの紫外吸光度 E

($\text{lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$) の結果を図 3, 4 に示した。波長 230–300 nm では AMA リグニンの吸光度 E はクラフトリグニンのそれよりも大きい。しかし波長 300–400 nm

Fig. 3 Ultraviolet spectrum of beech AMA lignin

Legend : A : acidic methanol solution
B : basic methanol solution
E : absorbance ($\text{lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

Fig. 4 Ultraviolet spectrum of beech kraft lignin

Legend : A : acidic methanol solution
B : basic methanol solution
E : absorbance ($\text{lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

Table 2 $L^*a^*b^*$ of AMA and Kraft lignins in their black liquors

	AMA	Kraft
Pulp yield	47.2	48.0
Kappa number	8.6	18.1
$L^*a^*b^*$ of lignin		
L^*	48.0	30.6
a^*	8.8	3.7
b^*	21.0	8.8

Legend : L^* = Psychrometric lightness

a^* = Psychrometric chroma coordinate

b^* = Psychrometric chroma coordinate

では AMA リグニンの E はクラフトリグニンのそれよりも常に小さい。このことは AMA リグニンにはスチルベン骨格やジフェニール骨格や共役カルボニルなどの共役系骨格がクラフトリグニンと比べて少ないことを示唆する。このことはまた AMA リグニンの外観上の色からも支持される。なお波長 400 から 550 nm でのクラフトリグニンの可視吸光度 E は AMA リグニンのその 1.4~1.7 倍であった。

ΔE_i (イオン化差スペクトル) の結果を図 5 に示した。波長 310—400 nm では AMA リグニンとクラフトリグニンとに差はないが、230—310 nm では大きな違いが見られる。特に 250—260 nm における AMA リグニンの ΔE_i はクラフトリグニンのその約 1.5 倍である。このことは AMA リグニンに遊離のフェノール性水酸基がクラフトリグニン中におけるよりも多く存在することを示す。

以上まとめると AMA リグニンにはクラフトリグニンと比較して共役構造が少なく、遊離のフェノール性水酸基が多いことがわかる。したがって AMA パルプはクラフトパルプよりパルプ漂白や利用において有利であると推定される。すなわち AMA パルプを

漂白するにあたって、従来と違った漂白シーケンスが可能であると思われる。このことについては後ほど発表したい。

3.4 黒液の蒸発速度

表 3 に示す蒸解時に得られた黒液の固形物濃度はほぼ同じであった。ここで得られた各黒液の蒸発速度を図 6 に示した。溶液の蒸気圧は溶液中の物質の種類と濃度によって大きくかわる。したがって蒸発速度もかわる。AMA 黒液はメタノール：水=1：1 (V/V) の溶液である。一方クラフト黒液は水溶液である。よって、AMA 黒液の蒸発速度はクラフト黒液のそれより速いのは当然であるが、どのくらい速いか不明であった。図 6 を見ると、AMA 黒液の蒸発速度はクラフト黒液のその 2 倍以上である。また、いずれも直線であることはそれぞれの蒸発速度は一定であることを示す。AMA 黒液の結果がこのように直線であり、折れ線でないことは興味深い。なぜならば AMA 黒液はメタノール水溶液であるので、水よりもメタノールが先に蒸発すれば、AMA 黒液の組成はだんだんと水溶液に近づき、その時の蒸気圧は水溶液であるクラフ

Table 3 Amounts of solid in AMA and Kraft black liquors

	AMA	Kraft
Pulp yield	56.2%	50.9%
Kappa number	21.6	19.9
Solid in black liquor	125 g/l	125 g/l

Fig.5 Ionization difference spectrum (ΔE_i) of beech AMA and kraft lignins

Legend : AMA : alkali-methanol-anthraquinone lignin
K : kraft lignin
 ΔE_i : ionization difference spectrum ($l g^{-1} cm^{-1}$)

Fig.6 Evaporation ratio of black (spent) liquors of AMA and kraft cooking as a function of evaporating time.

Legend : AMA : spent liquor of alkali-methanol-anthraquinone cooking of beech wood
K : black liquor of kraft cooking of beech wood

Note : Evaporation condition : heating temperature of hot plate 120°C, under atmosphere

ト黒液の蒸気圧に近づいていくと考えられる。すなわち時間経過にともなって AMA 黒液の蒸気圧は小さくなる。よって蒸発速度は小さくなり、AMA 黒液の蒸発速度の結果は図において直線にならないと考えられる。しかし実際は直線であった。したがって AMA 黒液はメタノール水共沸溶液として挙動しているらしい。しかしこの現象を物理化学的に説明できなかった。

黒液 500 ml を 100 ml まで濃縮し、室温に放置するとクラフト黒液は高粘度の樹脂状物であり AMA 黒液は溶液であった。AMA 黒液とクラフト黒液の固形物濃度は同程度であるにもかかわらず、黒液の粘度に大きな違いがあった。興味深い。また黒液の粘度は黒液中の成分組成や化学構造に依存すると考えられるがその詳細について明らかにされていない。濃縮時の AMA 黒液の粘度が小さいことはアルカリの回収のための AMA 黒液のハンドリングはクラフト黒液のそれよりも容易であることを示唆する。

4. ま と め

アルカリ・メタノール・アントラキノン蒸解について、より詳細な知見を得ることを目的に、広葉樹ブナノキを供試し、AMA 蒸解の廃液（黒液）とクラフト黒液とを比較検討した。次のような結果を得た。

(1) メタノール抽出処理済の木粉の AMA 蒸解におけるシリングールとグアイアコールの収率は原料木材単位重量あたり、それぞれ 0.50%、0.25%であった。

一方、クラフト蒸解ではそれぞれ 0.18、0.17%であった。

(2) AMA リグニン は淡黄褐色であり、色彩計による $L^*a^*b^*$ は 48.0, 8.8, 21.0 であった。一方、クラフトリグニンは黒褐色であり、 $L^*a^*b^*$ は 30.6, 3.7, 8.8 であった。

(3) 波長 230—300 nm における AMA リグニンの紫外吸光度 E ($lg^{-1}cm^{-1}$) はクラフトリグニンのそれよりも大きかった。しかし波長 300—400 nm では AMA リグニンの吸光度 E はクラフトリグニンのそれよりも小さかった。

(4) 波長 250—260 nm における AMA リグニンのイオン化示差スペクトル ΔE_i はクラフトリグニンのその 1.5 倍であった。AMA リグニンには遊離のフェノール性水酸基がクラフトリグニンにおけるよりも多いことを示す。

(5) AMA 蒸解における脱リグニン機構はクラフト蒸解における脱リグニン機構と異なる。

(6) 大気下、一定温度加熱における AMA 黒液の蒸発速度はクラフト黒液のその 2 倍以上であった。

(7) 黒液を初期の体積の 5 分の 1 に濃縮すると、室温で AMA 黒液は溶液であり、クラフト黒液は高粘度の溶液であった。

文 献

1) 阿部善作：紙パ技協誌 49(6), 944-950.

(受理：'96.4.15)