研 究 報 文

脱シリカを抑制したイネワラの酸素—弱アルカリ系 パルプ化法に関する研究

東京大学大学院 農学生命科学研究科 朴 承榮, 幸田圭一, 松本雄二, 飯塚堯介
東京大学 アジア生物資源環境研究センター 飯山賢治

Oxygen-Weak Base Pulping of Rice Straw with Minimum Silica Removal

*Seung-Young Park,
Keiichi Koda,
Yuji Matsumoto and
Gyosuke Meshitsuka*
Graduate School of Agricultural
and Life Sciences, The University
of Tokyo

Kenji Iiyama
Asian Natural Environmental
Science Center, The University
of Tokyo

朴 承榮

幸田圭一

松本雄二

飯塚堯介

飯山賢治

As we attempt to preserve forests and to decrease impact on environment, the development of novel technologies for the utilization of rice straw, especially to achieve complete delignification with minimum silica removal during its pulping, seems to be important and significant. It was examined whether or not oxygen-weak base pulping is useful for rice straw to control silica removal in this study. Delignification, silica removal and carbohydrate retention of rice straw during oxygen-sodium sulfite pulping and oxygen-ammonia pulping were compared with those during conventional alkaline pulping and oxygen-sodium hydroxide pulping. By an oxygen-sodium sulfite pulping of rice straw, sufficient delignification could be achieved without significant removal of silica into cooking liquor. The carbohydrate yield of oxygen-sodium sulfite pulping method was quite high (more than 80%) even when 95% of delignification was achieved, which is supported by the high retention of both cellulose and hemicellulose. In contrast to this, carbohydrate yield of oxygen-ammonia pulping was found to be rather low, even though high retention of silica was achieved. Low carbohydrate yield by this pulping was attributed to the significant degradation of both cellulose and hemicellulose.

Keywords : Rice straw, Silica removal, Delignification, Carbohydrate yield, Oxygen-weak base pulping

分類 : A. 非木材一般, F, KP 製造一般, H. 茎幹繊維 (竹わら, バガス)

1. 緒 言

イネワラを原料としてパルプ生産を行う上でもっとも大きな問題となるのが、イネワラ中に 15-23% 含まれるシリカである。近年、主なイネワラのパルプ化は水酸化ナトリウム蒸解、水酸化ナトリウム-アントラキノン蒸解とアルカリ性サルファイト蒸解によって行われている。シリカはアルカリ系蒸解の際、蒸解排液中に溶出し蒸解薬品を回収する上で様々な問題を引き起こすため、蒸解排液は環境中へ未処理で排出されており、それによる環境汚染が問題となっている。

FAO データによると全世界の非木材パルプ生産量は 1995 年までは年々増加し 2,500 万トンに達したが、1996 年には 1,500 万トンまで急減した。これは非木材繊維にパルプ原料の多くを依存している中国で環境問題を重視して、所定の廃液処理装置を持たない中小規模のイネワラパルプ工場を閉鎖したことによる。このことは、パルプ原料としての木材への依存度が増大することを意味しており、資源問題を深刻化させる要因となりつつある。

イネ科植物のパルプ化におけるシリカに関する問題を解決するための研究には、排液中のシリカの分離及び除去技術¹⁾⁻⁵⁾、排液の肥料化⁶⁾⁻⁸⁾、シリカをパルプ中に保持する蒸解法^{4), 10)-12)}等がある。イネワラの蒸解過程において、パルプ中にシリカをできる限り保持すべきなのか、あるいは、除くべきなのかは、イネワラパルプから作られる紙の使用目的によると考えられる。パルプにシリカを保持した場合、水浸透性¹⁰⁾、インクジェット記録性¹¹⁾、不透明度¹³⁾、地合い¹³⁾、紙の剛性¹⁴⁾が向上するという報告もある。一方、パルプに含まれる非繊維細胞のうち、シリカに富む表皮細胞は紙の強度を低下させる^{15), 16)}。

Roy ら¹⁷⁾はイネワラのアルカリパルプ化過程におけるシリカの分布及び位置に関する検討を行った結果、蒸解前には表皮組織に存在したシリカが、繊維、導管及び柔組織に転移し、吸着していることを見出した。これは、一度溶解したシリカが蒸解中でのアルカリ濃度の低下、あるいは蒸解液の温度低下などによって、ランダムに再沈着したためと思われる。

前報¹⁸⁾において、イネワラを種々の脱リグニン反応に供した際の脱リグニンと脱シリカの関係を詳しく検討したところ、約 30% までの脱シリカは蒸解液の液性を問わず脱リグニンに伴って進行するが、それ以上

の脱シリカは反応系のアルカリの強さと温度に強く依存していることを明らかにした。また、イネワラのアルカリ蒸解過程における脱シリカと脱リグニン挙動との速度論的比較により¹⁹⁾、イネワラの脱シリカは脱リグニンよりも反応速度が大きく、反応温度の上昇による反応速度の増加も高いことを明らかにした。したがって、水酸化ナトリウムを用いる限りは、脱シリカを抑えて脱リグニンを進行させることはできない。また、脱シリカ反応は、他の細胞壁成分の溶出挙動によってほとんど影響されず、単なるアルカリへの溶解現象であることが示唆された。

イネワラのパルプ化において、シリカを保持しながら、リグニンをほぼ完全に脱離する技術の開発は、イネワラをパルプ原料として利用する可能性を広げるものであると考えられる。そこで、本研究では脱シリカを極力抑制したイネワラパルプ化法として、酸素-弱アルカリ系蒸解法の可能性に注目し、この蒸解法によるイネワラのパルプ化において、脱リグニン、脱シリカ、炭水化物収率などがどのようになるかを詳しく検討した。具体的には、酸素-亜硫酸塩蒸解及び酸素-アンモニア蒸解を行い、その結果を酸素-水酸化ナトリウム蒸解及び単独の水酸化ナトリウム蒸解と比較した。

2. 材料及び方法

2.1 供試試料

1997 年 10 月に収穫 (採取地 : 神奈川県大井町) したイネ (*Oryza sativa* L. cv. *kinuhikari*) を天日乾燥したものを試料とした。イネワラを 2.0-2.5 cm 長に切断したチップと Wiley mill で粉碎した 40-80 mesh 粉末 (穂を除いた部分) の 2 種類を用いた。これらを 80% エタノール (1 時間煮沸×3 回) で抽出し、試料として使用した。本実験で用いたイネワラのシリカ含有量は 18.3% であり、リグニン含有量は 14.1% であった。表 1 に粉末試料の化学組成を示す。

2.2 イネワラの酸素-弱アルカリ蒸解

2.2.1 酸素-亜硫酸塩蒸解

イネワラのチップ 5 g を用いて酸素加圧が可能な反応装置中で、酸素-亜硫酸塩蒸解を行った。蒸解温度 120℃、蒸解温度到達時間 30 分、最高温度保持時間 120 分、液比は 40 : 1、亜硫酸塩濃度は 0.5 M 及び 1.0 M とした。同一の条件で、1.0 M での処理を二度繰り返す蒸解も行った。蒸解前に、酸素の導入と放出を 3

回行って蒸解容器中の空気を酸素に置換した後、酸素圧を1.0 MPaとした。蒸解終了後、反応容器を30–40分間冷水で冷却した。内容物をブフナーロートに移し、パルプを定量的に回収した。パルプは十分に水洗し、最後にアセトン80 mlを用いて洗浄した。気乾後、55℃に保った真空乾燥器で24時間乾燥させて収率を求めた。

2.2.2 酸素—アンモニア蒸解

イネワラチップの酸素—アンモニア蒸解は蒸解温度、蒸解温度への到達時間、最高温度保持時間、液比、酸素圧は前項と同様とした。アンモニア濃度は0.5 M、1.0 M及び1.5 Mとした。マグネシウム添加の効果を調べるために、硫酸マグネシウムを対試料1%、3%及び6%加えた蒸解も行った。

2.2.3 酸素—水酸化ナトリウム蒸解および単独の水酸化ナトリウム蒸解

酸素—弱アルカリ系蒸解と比較するために酸素—水酸化ナトリウム蒸解および単独の水酸化ナトリウム蒸解を行った。酸素—水酸化ナトリウム蒸解は蒸解温度、蒸解温度到達時間、最高温度保持時間、液比、酸素圧は前項と同様とした。水酸化ナトリウム投与量は対試料2%、5%、10%とした。これらは、濃度で示すと0.013 M、0.031 M、0.063 Mに相当する。単独の水酸化ナトリウム蒸解はイネワラのチップ2 gに所定濃度(0.1 M、0.2 M、0.5 M、1.0 M)の水酸化ナトリウム溶液80 mlを加えて100 mlステンレススチール製高圧反応器中に密閉し、シリコンオイルバス中で振とうしながら蒸解した。パルプの回収は前項と同様に行った。

2.3 イネワラの酸素—弱アルカリ系蒸解パルプの分析 (表1)

2.3.1 イネワラの灰分及びシリカ分析

パルプ中の灰分及びシリカの定量は前報¹⁸⁾と同様に

行った。

2.3.2 イネワラパルプ中のリグニンの定量

パルプ中のリグニンの定量にはマイクロカップー価法を用いた²⁰⁾。パルプ中のリグニン相当量はカップー価に0.15を乗じて換算した。

2.3.3 イネワラパルプの炭水化物収率及び中性糖分析

カップー価から換算したリグニン量と灰分量を試料重量から除いたものを炭水化物量とみなして炭水化物収率を計算した。中性糖の分析にはアルジトール・アセテート法を用いた²¹⁾。

3. 結果と考察

3.1 脱リグニンとパルプ収率との関係

前報¹⁸⁾の検討結果から、イネワラ中のシリカをなるべく保持する蒸解法としては、亜硫酸塩蒸解やアンモニア蒸解、あるいは、酸性下での蒸解を挙げることができ、シリカを除去する蒸解法としては、水酸化ナトリウム蒸解と酸素—水酸化ナトリウム蒸解などを挙げ

Fig.1 Relationship between kappa number and pulp yield under various oxygen-alkali cooking conditions

Table 1 Chemical composition of rice straw
(wt % of extract free sample)

Ash (19.1%)	Silica	18.3%
	Others	0.8%
Lignin (Acetyl bromide method)		14.1%
Neutral Sugars (66.1%)	Rhamnose	0.8%
	Arabinose	4.1%
	Xylose	20.8%
	Mannose	0.6%
	Glucose	38.8%
	Galactose	1.0%

ることができる。しかし、亜硫酸塩単独蒸解の場合、蒸解温度 170℃、蒸解時間 2 時間では非常に脱リグニンが進んだが、120℃では、効率的な脱リグニンを達成することはできなかった。また、アンモニア蒸解の場合、試薬濃度、蒸解温度及び時間を増加させても脱リグニン度を 90% 以上にすることはできなかった。そこで、これらの試薬を酸素圧下で用いる酸素-弱アルカリ系蒸解法の可能性に着目して検討を行った。

試料としてチップを用いた酸素-弱アルカリ系蒸解と、酸素圧をかけない水酸化ナトリウム蒸解について、パルプのリグニン量とパルプ収率の関係を図 1 に示した。酸素圧をかけない水酸化ナトリウム蒸解よりも、酸素を用いた各種蒸解系の方が同一リグニン量で比較してパルプ収率が高い。また、イネワラからはほぼ完全に脱リグニンされたカップー価 6-7 でパルプ収率を比

較すると、水酸化ナトリウム蒸解の場合、収率は約 46% であるが、酸素-亜硫酸塩蒸解の収率は約 70% で非常に高いことがわかった。

3.2 脱リグニンと脱シリカとの関係

イネワラの酸素-弱アルカリ系蒸解と単独の水酸化ナトリウム蒸解について、カップー価と脱シリカの関係を図 2 に示した。水酸化ナトリウムを用いた場合は、酸素圧下でもそうでない場合でも、シリカが除去されてしまった。これに対して、酸素-亜硫酸塩蒸解と酸素-アンモニア蒸解では、脱リグニンが約 95% まで進行了場合（それぞれカップー価は 6.9, 6.4）でも、脱シリカは約 30% にとどまっている。すなわち、ほぼ脱リグニンされた場合、これらの蒸解では酸素-水酸化ナトリウム蒸解に比較して脱シリカが抑制されていることがわかった。このように、酸素-亜硫酸塩蒸解や酸素-アンモニア蒸解では、期待したとおり、パルプ中にシリカを保持しながらも、リグニンをほぼ完全に除くことが可能であった。

3.3 蒸解液の pH と脱シリカとの関係

シリカの溶解度の変化は pH に依存していることはよく知られている^{22), 23)}。通常、室温で無定形シリカの飽和濃度は pH 10 以下では約 100-150 ppm であるが、pH 10 以上になると急激に大きくなる。

蒸解後の各蒸解液の pH と脱シリカとの関係を粉末とチップについて、それぞれ図 3 および図 4 にまとめた。粉末については前報¹⁸⁾の結果の一部を蒸解液中に溶出したシリカの濃度に換算した。蒸解前のシリカ含量はイネワラの粉末試料では 22.8% であり、チップでは 18.3% であった。粉末試料（液比 20:1）の場合、イネワラのシリカが全部溶出した段階で蒸解液のシリカの濃度は 11.4 g/l となる。チップの試料（液比 40:1）では、この値は 4.6 g/l である。粉末試料の場合でもチップ場合でも、酸素-水酸化ナトリウム蒸解を除けば、蒸解液中に溶出したシリカの濃度は pH 11 から 12 の範囲で急激に上昇する。試料の形態によらないように見える点は、脱シリカは単なるシリカの溶解現象であるという前報¹⁸⁾での推定に合致する。脱シリカを進行させるには、蒸解後 pH が 11.5 以上の条件で蒸解を行い、シリカを保持するにはそれ以下の pH での蒸解を行えばよいことが示唆される。

この中で特異的なのは、すでに前報¹⁸⁾で述べたように酸素-水酸化ナトリウム蒸解である。つまり、同程度の pH の履歴と比較すると、酸素-水酸化ナトリウム蒸解の方が他の蒸解よりもシリカの脱離が大きくなった。これは蒸解液の pH が蒸解の進行とともに、大きく変化したことによるとと思われる。蒸解の初期には

Fig.2 Relationship between kappa number and silica removal under various oxygen-alkaline cooking conditions

- : 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 M NaOH, 120℃, 2 h
- : 0.05 M NaOH, 120℃, 2 h (repeated runs : 1-4 times)
- ▲ : 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 12.0 M NH₃, 120℃, 2 h
- △ : 2.0, 4.0, 8.0 M NH₃, 120℃, 4 h
- : 0.2, 0.5, 1.0 M Na₂SO₃, 120℃, 2 h
- : 0.2, 0.5, 1.0 M Na₂SO₃, 170℃, 2 h
- ◇ : O₂ : 0.3 MPa, 120℃, 2 h NaOH, 0.036, 0.072, 0.144 M
- × : NaClO₂, 75℃, 1 h, 0.2 M acetate buffer pH 3.5, 1-6 time

Fig.3 Silica concentration in liquor during pulping of rice straw meal (silica content : 22.8%, liquor ratio 1:20)

Fig. 4 Silica concentration in liquor during pulping of rice straw chip (silica content : 18.3%, liquor ratio 1 : 40)

Fig. 5 Relationship between kappa number and carbohydrate yield under various cooking conditions

pH が 12 以上であったために脱シリカが進んだが、蒸解の進行とともに pH が低下しても、そのためだけに溶解したシリカがパルプ表面等に再沈着することがないために、低 pH 領域でも高濃度のシリカが蒸解液中に存在する結果になったと考えられる。なお、酸素-水酸化ナトリウム蒸解の場合でも、pH が 10 以下になるとシリカの濃度が急激に下がっており、さきに述べたシリカの飽和濃度の pH 依存性と符合する。

3.4 脱リグニンと炭水化物収率の関係

酸素-弱アルカリ系蒸解が炭水化物収率にどのように影響するかについて検討した結果を図 5 に示した。炭水化物収率もパルプ収率と同じように、単独の水酸化ナトリウム蒸解よりも酸素-弱アルカリ系での蒸解の方が、比較的高く保たれている。特に、1.0 M 濃度の亜硫酸塩での二度繰り返し蒸解では、カップー価 6.9 まで脱リグニンしても、炭水化物収率が 80% を越えるパルプが得られた。

一方、酸素-アンモニア蒸解で、アンモニア濃度を

Fig. 6 Relationship between kappa number and carbohydrate yield under oxygen-ammonia cooking conditions

1.5 M として蒸解を行った場合、カップー価が 6.4 と非常に高い脱リグニンが可能であった。しかし、酸素-水酸化ナトリウム蒸解に比べて、パルプ収率はほぼ同じであったものの、炭水化物収率は低いという結果が得られた。そこで、1.5 M のアンモニアを用いた酸素-アンモニア蒸解に対して、硫酸マグネシウムを 1% - 6% 添加して炭水化物収率の改善を図った。図 6 に示すように、硫酸マグネシウムを加えた場合、硫酸マグネシウム量の増加に伴って炭水化物収率は増加したものの、リグニン量も増加した。しかし、同一カップー価で比較した場合は、炭水化物収率は高いという結果が示された。酸素-アンモニア系での炭水化物の分解が酸素-水酸化ナトリウム系よりも激しいという結果は興味深く、その原因について更なる検討を行っている。

なお、酸素-弱アルカリ系の蒸解によって得られたパルプについて、銅エチレンジアミン法による粘度の検討を試みたが²⁴⁾、蒸解で得られたパルプは、多量のシリカを含むため、粘度を正確に測定することができないことがわかった。

3.5 イネワラの酸素-弱アルカリ系蒸解が中性糖の成分に及ぼす影響

前節では試料重量からリグニン量と灰分量を引いたものを炭水化物と見なして炭水化物収率を計算した。しかし、イネワラではこれらの成分以外にも、ケイヒ酸類やヘミセルロースに置換したアセチル基の合計が数%に見積られるので、これらを考慮に入れなければ、上記のようにして求めた炭水化物収率が炭水化物の分解の程度を正確に反映した結果を与えよるかどうか疑問が残る。そこで、炭水化物を構成する中性糖を定量することにより、炭水化物の分解について直接的な情報を得ることを試みた。単独水酸化ナトリウム蒸解と

Fig. 7 Neutral sugars retained in oxygen-sulfite pulps (% , on neutral sugars in chip)

Fig. 8 Neutral sugars retained in soda pulps (% , on neutral sugars in chip)

Fig. 9 Neutral sugars retained in oxygen-ammonia pulps (% , on neutral sugars in chip)

Fig. 10 Neutral sugars retained in oxygen-sodium hydroxide pulps (% , on neutral sugars in chip)

酸素-亜硫酸塩蒸解での銅価と中性糖の保持率との関係を図7及び図8に示した。単独水酸化ナトリウム蒸解の場合、脱リグニンに伴ってヘミセルロースに由来する中性糖の保持率が著しく減少することがわかる。一方、酸素-亜硫酸塩蒸解では、脱リグニンが進行しても、グルコースの保持率が非常に高いばかりでなく、ヘミセルロースに由来する中性糖の保持率もあまり減少しないことがわかった。

酸素-アンモニア蒸解と酸素-水酸化ナトリウム蒸解における銅価及び中性糖の保持率との関係を図9及び図10に示した。酸素-アンモニア蒸解の場合、ヘミセルロース由来の中性糖の保持率が低いばかりでなく、グルコースの保持率もあまり高くならないことが明らかになった。また、硫酸マグネシウムを加えた場合、ヘミセルロース由来の中性糖の保持率は若干改善されることがわかった。しかしそれでも、酸素-水酸化ナトリウム蒸解よりも、中性糖の保持率が低く、特に、ヘミセルロース区分の保持率が低くなっている。これらの結果は前節の結果と合致する。

4. 結 論

イネワラの脱シリカを極力抑制したパルプ化法として、酸素-弱アルカリ系蒸解法について詳しく検討した。亜硫酸塩あるいはアンモニアを用いた酸素-弱アルカリ系蒸解によって、シリカを高収率で保持したままイネワラの脱リグニンを進めることができる。このうち、酸素-亜硫酸塩蒸解では炭水化物収率も極めて高い。これはグルコース、ヘミセルロース由来の中性糖成分とともに高収率で保持されていることによる。酸

素-アンモニア蒸解では他の酸素-アルカリ系蒸解に比べ、ヘミセルロース由来の中性糖の保持率が低く、グルコースの保持率も高くならないことが認められたが、その機構は不明である。

引用文献

- 1) Bohmer, V. J. : Tappi Journal 67 (11) 116 (1984).
- 2) Chen Jin-Zong, Yu Jia-Luan and Chen Jia-Xiang : Proc. 6 th International Symp. Wood and Pulping Chem, Appita 2 231-234 (1991).
- 3) Zou Wenzhong, Xie Laisu and Long Yanquan : Proc. 7 th International Symp. Wood and Pulping Chem, Beijing 3 642-648 (1993).
- 4) 中野準三, 津田祐子, 北仲由美子 : 紙パ技協紙 50 (4) 54-58 (1996).
- 5) Hanssan El-Shall and Harrison R. Cooper : TAPPI Proceedings, 1997 Pulping Conference, 39 (1997).
- 6) Zhong Xiang-Ju : TAPPI Proceeding, Pulping Conference, 619-621 (1994).
- 7) Peesama, J., Romanie, W., Decho, S., Jintana, P., Suppranee, L-U., Pairoj, C. : The 4 th International Union of Materials Research Societies (IUMRS-ICA-97), Japan, 6 (1997).
- 8) David C. Drown, Louis L. Edwards, Jill Mays, Matthew W. Miller, and Michael D. Van Patten : TAPPI Proceedings, Pulping Conference, 713-719 (1997).
- 9) 御田昭雄, 種田治, 浜松和隆, 堀内悟, 山本登久男, 勝地光雄, 山崎恒夫, 勝山敦弘, 赤羽利昭,

- 梅木一義, 平井久夫: 紙パ技協誌 33 (12) 55-64 (1979)
- 10) 李兵, 岡山隆之, 大江礼三郎: 木材誌 41 (2) 170-178 (1995)
- 11) 李兵, 岡山隆之, 佐渡 篤: 木材誌 42 (3) 272-278 (1996)
- 12) Pan, X. J., Sano, Y. and Ito, T., *Holzforschung* 53 (1) 49-55 (1999)
- 13) 潘学軍, 佐野嘉拓, 中嶋博, 浦木行康光: 紙パ技協紙 52 (3) 114-121 (1998)
- 14) Richad J.A. and Agostino D.D.: *TAPPI Proceeding, Wood and Pulping Chemistry*, 161-167 (1989).
- 15) 森本正和, 高塚隆治, 大江原壽: 印刷局研究所報告, (1), 1-16 (1969).
- 16) 森本正和: 紙パ技協誌 51 (6) 65-84 (1997)
- 17) Roy, T.K., Pant, R., Panda, A. and Fengel, D.: *Proc. 7 th International Symp. Wood and Pulping Chem, Beijing* 2 455-461 (1993)
- 18) 朴承榮, 松本雄二, 飯山賢治, 飯塚堯介: 紙パ技協誌 53 (2) 214-221 (1999)
- 19) 朴承榮, 幸田圭一, 松本雄二, 飯山賢治, 飯塚堯介: 紙パ技協誌 53 (11) 96-103 (1999)
- 20) *Tappi Standard Method, UM 246*, Tappi (1985).
- 21) Blakeney, A. B., Harris, P. J., Henry, R. T. and Stone, B. A., *Carbohydr. Res.*, 113, 291-299 (1983).
- 22) Alexander, G. B., Heston, W. M., and Iler, H.K.: *J. Phys. Chem.* 58 453-455 (1954)
- 23) Degens, E. T.: *Inorganic Biochemistry* (64 Topics in Current Chemistry), Springer-Verlag, New York press, 20-21 (1976).
- 24) *Tappi Standard Method, T 230 om-94*, Tappi (1994)

(受理: '99. 12. 29)

脱シリカを抑制したイネワラの酸素—弱アルカリ系 パルプ化法に関する研究

東京大学大学院 農学生命科学研究科 朴 承榮, 幸田圭一, 松本雄二, 飯塚堯介
東京大学 アジア生物資源環境研究センター 飯山賢治

イネワラを原料としてパルプ生産を行う上で最も大きな問題となるのが、イネワラ中に多量に含まれるシリカである。イネワラのパルプ化において、シリカを保持しながらも、リグニンをほぼ完全に脱離する技術の開発は、イネワラをパルプ原料として利用する可能性を広げるものであると考えられる。そこで、脱シリカを極力抑制したイネワラのパルプ化法として、酸素—亜硫酸塩蒸解及び酸素—アンモニア蒸解の可能性に着目し、この蒸解法によるイネワラのパルプ化において、脱リグニン、脱シリカ、炭水化物収率などの挙動を詳しく検討した。

水酸化ナトリウムを用いる場合は、酸素圧下でもそうでない場合でも、シリカがほぼ完全に除去された。これに対して、酸素—亜硫酸塩蒸解と酸素—アンモニア蒸解では、脱リグニンが95%まで進行した場合でも、シリカの保持率は非常に高く、約70%程度であった。一方、炭水化物収率については、前者ではカップー価10のパルプで90%と非常に高いが、後者では、74%であり、対照とした酸素—水酸化ナトリウム蒸解の結果よりも低い値であった。

中性糖分析の結果から、酸素—亜硫酸塩蒸解では、グルコースの保持率が非常に高いばかりでなく、脱リグニンが進行しても、ヘミセルロースに由来する中性糖の保持率もあまり減少しないことがわかった。一方、酸素—アンモニア蒸解では他の酸素—アルカリ系蒸解に比べ、ヘミセルロース由来の中性糖の保持率が低いばかりでなく、グルコースの保持率もあまり高くないことが明らかになった。

以上より、酸素—亜硫酸塩蒸解ではシリカの保持率、炭水化物収率ともに高いために、高収率パルプ化が可能であることがわかった。

(本文 81 ページ)

HBS パルプ化(1)—針葉樹材の HBS パルプ化

北海道大学大学院農学研究科 梶本純子, 佐野嘉拓, ワヒュ・エコ・ウイドド,
岸本崇生, 浦木康光

バイオマス総合利用が可能で、無公害、省資源、省エネルギー型新規パルプ製造法を開発するために、高沸点有機溶媒 (HBS) を用いた HBS パルプ化法を検討した。

有機溶媒パルプ化法では、一般に針葉樹のパルプ化は難しいと報告されている。もし、針葉樹のパルプ化が可能であれば、広葉樹、農業廃棄物、草本類などのバイオマスも容易にパルプ化されると考え、先ず、針葉樹 (トドマツ) の HBS パルプ化を行った。HBS として、比較的安定と考えられる 1,4-ブタンジオール (1,3-BDOL), 1,3-ブタンジオール (1,3-BDOL) などを使用した。HBS パルプ化を溶媒の種類と水の比率、パルプ化の温度 (200~220℃) と時間 (1~2 時間)、酢酸触媒の添加量 (溶媒の 0~10%) を変えて検討した。用いた溶媒の間にはパルプ化に大きな差異はなかった。

トドマツは 5% 酢酸, 70% HBS, 220℃, 2 時間のパルプ化条件により脱リグニンの進んだパルプが 50% 前後で得られた。エゾマツ、杉、カラマツについても、トドマツの条件でパルプ化を行った。許容できる範囲でこれらの針葉樹も HBS パルプ化された。HBS に酢酸を加えて、パルプ化温度に加熱すると、溶媒の一部が分解する結果が得られた。パルプ残存リグニンが若干多いが、酢酸無添加でもパルプ化できる結果が得られていること、また、HBS 溶媒系の簡素化も計れることから、酢酸無添加の条件で更に HBS パルプ化を検討した。