アミン添加ソルボリシスパルプ化の速度論的研究[†]

土屋 寛^{*}・宮崎敬爾^{**}・岩永雄三・若井 誠

(株) 日本紙パルプ研究所^{††}

本研究は木材チップからパルプを分離する手段として、有機溶剤による抽出を行うオルガノソルボパルプ化の一環としてクレゾール-水混合溶媒を抽剤としたソルボリシスパルプ化に関する研究である。クレゾール-水系が酸性である上に、木質中のリグニンを分解・抽出する過程で酢酸を生成するため、脱リグニン反応と炭水化物崩壊溶出反応との間に選択性が見られない。したがって現行パルプ化の主流であるKP法に比較して収率が低く、得られる紙の引き裂き強度が低い。

酢酸を中和するために数種類のアミンを添加することによって、反応速度を制御することが可能となり、炭水化物崩壊溶出反応に対する脱リグニン反応の選択性を向上させる条件を示した。

緒 言

木材チップからセルロース繊維を主体とするパルプを単離する方法をパルプ化と呼び、現在わが国のパルプ生産の約70%がアルカリとその硫酸塩を使用するクラフト蒸解法によっている。長い歴史と原料資源の多様性から相当数の反応工学的な検討結果が報告されてきており、その操業条件はすでに最適化されていると言って良い³⁾。しかしプロセスのエネルギー効率の観点からクラフト法は決して良好な化学プロセスであるとは言えない⁵⁾。その原因は木材チップからパルプ成分を単離した残りの約50%の有機物質(リグニン、ヘミセルソース、崩壊溶出したセルロース分等)を燃焼させてプロセスのユティリティとしての電力と中・低圧の水蒸気を得てはいるが熱焼という熱損失の大きいプロセスを含んでいることにある。プロセスの入出力と重要な構成が決まってしまうことによるエネルギー効率向上の限界を考慮すると、クラフト法とは概念的に異なった新パルプ化法に省資源・省エネルギーを目指した高効率化プロセスを期待することになる。

現在、有機溶媒により木材チップ中のリグニン分を抽出することでパルプ成分と分離し、リグニン成分を化学工業原料として活用しようというオルガノソルボパルプ化法に関する研究が盛んである¹⁾。このプロセスは有機

溶媒による固液抽出を主体として、相分離・蒸留等による溶媒回収・リグニン分離プロセスを含んだ新パルプ化プロセスである⁵⁾。

フェノール系溶媒を抽出溶剤とするソルボリシスパルプ化法は、分離されたリグニン分を分解することでフェノール系の抽出溶媒を補給できると推定されることから、オルガノソルボパルプ化の一つの理想としてプロセス化のための基礎研究が行われてきた。しかしこのパルプ化反応では木材中のリグニン分を抽出分離するフェノール系溶媒と水との混合物が酸性であることから、パルプの主要成分である炭水化物の崩壊溶出が同時に進行する。したがってリグニンの抽出分離である脱リグニン反応と炭水化物の崩壊溶出反応との間に選択性があるか否かがパルプを利用しようとする立場からは大きな問題となる。

本研究ではまずフェノール系溶媒と水との混合物を脱リグニン反応試薬としたソルボリシスパルプ化に関するこれまでの報告⁶⁾において、炭水化物の崩壊溶出反応との間に反応の選択性があるか否かを調べた。その結果選択性は認められなかったので、反応試薬の化学的挙動を推論した上で脱リグニン反応に選択性を持たせる反応助剤を探索し、速度論的検討を加えた。

1. クレゾールによる脱リグニン反応に関する既往の研究

クレゾールをリグニン抽出溶媒とした反応については、クレゾールと水との混合比、木材チップと抽剤との比(液比)、反応温度および反応時間の関数として得られるパルプの品質、収率を変動要因として、その条件設定が行われてきた。数多くの樹種について蒸解実験と得ら

[†] 1990年11月26日受理; THE THIRD INTERNATIONAL CELLUCON CONFERENCE (京都, 1988年11月) にて発表

^{††} 〒300-26 つくば市東光台5-13-11

^{*} 神崎製紙(株)

^{**} 日立化成工業(株)

Fig. 1 Comparison of time course of carbohydrate degradation with that of delignification

れたパルプの品質試験が行われ、以下の標準条件が決定されている⁶⁾。

抽出溶媒：クレゾール / 水混合比 8/2

液 比：抽出溶媒 / チップ^o比 5.5/1

反应温度：175, 180, 185°C

反応時間：180 min.

蒸解反応には容積 5 l のオートクレーブ中で設定温度に達してから所定の反応時間保持する回分式の方法がとられ、種々の溶媒混合比と液比においてバルブ収率と脱リグニン度との関係が測定された。その結果、反応中の液比は反応速度に影響しないことが確かめられている。

Fig. 1 はブナ材チップについて各温度における残留リグニンおよび残留炭水化物の経時変化すなわち脱リグニン速度と炭水化物の崩壊溶出速度を示す。炭水化物の崩壊溶出を抑え、脱リグニン反応を進行させるには低温側で長時間反応させることが望ましいことを表している。

しかしながらパルプの生産効率を考慮すると、高温側で脱リグニン反応の選択性の高い反応条件を見つけることが望まれる。この場合反応溶媒であるクレゾールは水との混合により弱酸性を示し、さらに広葉樹の場合木質中のアセチルキシランの加水分解により、酢酸が生成して炭水化物の崩壊を促進する要因になっていることに注意する必要がある。なお **Fig. 2** に広葉樹に含まれる *o*-acetyl-4-*o*-methylglucuronoxylan の化学構造を示した。

2. 実 験

Fig. 3 に本研究に用いた反応装置を示した。抽出溶媒は予熱層で所定の温度に達してからポンプにより反応層中を循環させる。反応器は内径 15cm, 内容積 6l のステンレス製オートクレーブであり, 反応層はブナ材チップ 600g を 100 メッシュのステンレス製アミガコにつめて保持したものである。抽出溶媒にはクレゾール (*o*-, *m*-, *p*-等量混合物) と水 8/2 の混合溶媒⁶⁾を用い, 液比は 6.5/1 とした。

Fig. 2 Partial chemical structure of O-acetyl-4-O-methylglucuronoxylan from hardwood

Fig. 3 Schematic diagram of experimental setup for cooking with liquor-circulation

蒸解反応実験の結果得られたパルプの反応度合は、パルプ中に残留するリグニン量を定量することにより決定した。パルプ中の残留リグニン量は通常硫酸性下での過マンガン酸カリ消費量を測定することにより Kappa No. として表示される。標準法である Tappi STD. T 236 m-60 に従い Kappa No. を測定し、Eqs. (1), (2) から残留リグニン量と炭水化物残留量を求めた。

$$T.L. (\% \text{ on wood}) = 0.118 \times (\text{Kappa No.}) - 0.965^{2)} \quad (1)$$

$$CH. (\% \text{ on wood}) = T.Y. - T.L. \quad (2)$$

Table 1 に反応助剤として使用したアミン類を示した。各アミンは各々抽出溶媒に溶解させて蒸解反応液とした。

3. 実験結果および考察

クレゾール/水混合系を反応溶媒とするソルボリシス
バルブ化反応の選択性を上げるため、反応中に生じる酸
性物質をトラップすることにより反応場の雰囲気を変化
させる方法を検討した。すなわち木質中のアセチルキシ
ランの加水分解により生成する酢酸をトラップさせるた
めに、有機アルカリであるアミンを添加することで炭水
化物の崩壊溶出を防ぐことを試みた⁴⁾。

Fig. 4 は各々のアミンを絶乾チップに対して5%添加

Table 1 Amines used as additive

Amine	pkb	bp/°C
① Pyrazine	13.4	115~118(mp54°C)
② Pyrazole	11.5	186~188(mp70°C)
③ Aniline $C_6H_5NH_2$	9.4	184
④ Pyridine	8.6	115~116
⑤ Imidazole	7.0	256(mp91°C)
⑥ Morpholine	5.5	129
⑦ Dabco	5.3	174(mp158°C)
⑧ Benzylamine $C_6H_5CH_2NH_2$	4.7	185
⑨ Piperazine	4.2	146(mp106°C)
⑩ Piperidine	2.8	106

Fig. 4 Relationship between total yield and Kappa number, degree of delignification reaction

して185°C, 180min. 蒸解後の脱リグニン度を反映するKappa No. とパルプ収率の関係を示している。図中の番号はTable 1に示したアミン種に対応する。明らかに反応を遅らせる効果のあるアミン種が存在する。アミンの構造から見て第1, 2アミンが不可逆的に酢酸をトラップし、蒸解反応中に生じる酢酸の反応促進効果を阻害していると考えられる。一方第3アミンのなかにはイミダゾール、ダブコのように見かけ上反応促進効果を示すものもみられる。

Table 2にアミン添加率を変えて、かかる効果をさらに確認した結果を示す。アニリン(An), モルホリン(Mo)の第1, 2アミンは添加率の増加とともに脱リグニン度が低下する傾向にあり反応阻害剤として作用している。イミダゾール(Im)に関してはこの反応条件ではその効果が明確ではない。Table 3に第3アミンであるイミダゾール、ピリジンについて添加率と反応速度とを実験的に

Table 2 Effect of additive concentration on pulp yield and residual lignin

Additive [% on wood]	Total Yd [% on wood]	Rejects [% on wood]	Kappa number
Control	51.8	trace	33.7
An 1.5%	53.4	trace	41.3
3	54.4	2.3	51.1
5	54.7	6.1	52.9
50	59.9	large amount	79.0
Im 1.5%	52.3	none	34.9
3	52.3	none	35.6
5	51.6	none	36.9
10	50.6	none	34.1
Mo 0.5%	53.7	trace	43.0
1.5	55.3	2.0	51.7
3	57.1	11.2	57.4
5	58.0	16.4	53.2

All reactions were conducted under following conditions.

Wood: Beech, Liquor to Wood ratio: 6.5/1, Cresol to Water ratio: 8/2, Temp./Time: 185°C/180min, Amine: % on wood

Table 3 Effect of sort and concentration of tertiary amine on pulp yield and residual lignin

Additive [% on wood]	Temp [°C]	Time [min]	Total Yd [% on wood]	Kappa number
Control	185	180	51.8	33.7
	185	120	57.1	56.7
	185	90	59.7	66.1
5 % Imidazole	185	180	51.6	36.9
	185	120	55.5	53.4
	185	90	56.6	58.5
10 % Imidazole	185	180	50.6	34.1
	185	120	54.3	46.7
	185	90	56.6	58.0
20 % Im Pyridine	185	90	55.5	52.1
	185	180	51.2	30.1
	185	120	55.1	50.3
	185	90	59.1	65.8

調べた結果を示す。反応の初期段階で促進効果のあることがわかる。

実験事実からそのメカニズムを推定するとアセチル基への求核反応はアミンの方が水よりも速く起こり、遊離された酢酸は脱リグニン反応を促進する。ここで第1, 2アミンは第3アミンよりも酢酸との塩としての安定性が高く、酢酸がトラップされた状態になり、一見酢酸が減少した分だけ反応促進効果が低下すると考えられる。

クレゾールを抽出溶媒とするソルボリシスパルプ化反応において、第3アミンは反応促進剤として作用し、第

Table 4 Values of reaction parameters E , A and n calculated by differential method

		Activation energy	Frequency factor	Order(n)
Control	Delig.	$E=111\text{kJ/mol}$	$A=2.41\times10^{10}$	1.21
	CH-deg.	$E'=128$	$A'=6.68\times10^{11}$	1.66
10% Im	Delig.	$E=118\text{kJ/mol}$	$A=7.12\times10^{10}$	1.69
	CH-deg.	$E'=114$	$A'=9.27\times10^9$	1.71
2.5% Mo	Delig.	$E=144\text{kJ/mol}$	$A=7.90\times10^{13}$	1.42
	CH-deg.	$E'=133$	$A'=5.22\times10^{11}$	2.27

Delig. and CH-deg. stand for Delignification and Carbohydrate degradation, respectively.

Fig. 5 Time courses of delignification (·····) and carbohydrate degradation (—) in the cooking with added 10% Im.

1, 2アミンは反応阻害剤として作用することが確認された。これらの効果を定量的に把握するために速度論的解析を行い、反応の選択性向上の手がかりを検討した。

反応促進剤としてイミダゾール(Im)を10wt%対チップ、反応阻害剤としてモルホリン(Mo)を2.5wt%対チップ添加して反応温度3水準について、残量リグニンおよび炭水化物の経時変化、すなわち脱リグニン反応速度および炭水化物崩壊溶出速度を実験的に求めた結果をFigs. 5, 6に示す。Figs. 1, 5, 6に示す残量リグニンおよび炭水化物の経時変化から、微分法によってそれぞれ脱リグニン反応および炭水化物溶出反応の速度を求め、Eq. (3)で表した速度式から反応次数、活性化エネルギー、頻度因子を計算した。具体的には各点における速度数値からEq. (3)に基づき対数をとって三元連立方程式として重相関係数が最も高くなるように n 、 E 、 A を決定した。得られた速度式は容量50lの液循環型中間プラントの反応予測が可能であった。

$$-dX/dt = A \times X^n \exp(-E/RT) \quad (3)$$

ここで

X : T.L. (脱リグニン反応の場合)

X : CH. -40 (Im添加の炭水化物崩壊溶出反応の場合)

X : CH. -45 (Mo添加の炭水化物崩壊溶出反応の場合)

Fig. 6 Time courses of delignification (·····) and carbohydrate degradation (—) in the cooking with added 2.5% Mo.

合)

炭水化物崩壊溶出反応の場合はIm, Mo添加の場合各々40, 45%対チップが未反応となる。結果をTable 4にまとめた。反応量の単位が〈%対チップ〉であることから、得られた活性化エネルギーの値は反応速度論的には厳密性を欠くものであるが、相対的には反応速度を推定比較する根拠になる。これらの速度論的な数値から反応を考察すると、無添加の反応を示すコントロールに較べて脱リグニン反応・炭水化物の崩壊溶出反応とも2.5%モルホリン添加した場合に反応速度が小さくなり、反応阻害効果とみなすことができる。逆に10%イミダゾールの反応促進効果は炭水化物の崩壊溶出反応の方が促進されていると判断される。長時間の反応は得られるパルプの品質面から不利になる。

Fig. 7はイミダゾール、モルホリン添加蒸解の脱リグニン度に対する炭水化物の減少の様子をみた図である。この図から蒸解反応の初期段ではイミダゾールによる反応促進効果を利用し、反応後期段ではモルホリンの反応阻害効果を利用してトータルの反応時間は無添加脱リグニン反応を表すコントロールの180min.程度におさめる

Fig. 7 Relationships between contents of carbohydrate and lignin in the course of cooking with added 10% lm. and 2.5% Mo. and recommended course (→) of cooking

2段蒸解(図中の矢印)という反応経路を, 選択性向上を目的とした反応条件として想定できる。

すなわち反応初期段の条件としてイミダゾールを 10 wt% 対チップ添加して 185°C, 75min. 反応後, 反応温度を 175°C まで下げる。ここで反応系内にモルホリンを 2.5wt% 対チップ添加して反応を続ける。Fig. 8 にモルホリン添加後の反応経過を示した。図中③は 120min. 経過時点であるが予測どおり反応の選択性は向上する。

しかしさらに反応時間を延長すると炭水化物の崩壊溶出が進み, 脱リグニン反応の選択性は無くなってしまう。木質内のリグニン分布や溶媒による抽出に限界があること, 溶媒自身の酸性度をトラップできないことなどいくつかの要因を挙げることができよう。

結 言

1) フェノール系溶媒であるクレゾール(*o*-, *m*-, *p*-等量混合物)を抽出溶媒としたソルボリシスパルプ化反応には脱リグニン反応と炭水化物崩壊溶出反応に選択性が見られなかった。

2) 第 1, 2 アミンは反応促進効果が, 第 3 アミンは反応阻害効果があることが確認された。

3) アミン添加による速度論的検討から脱リグニン反

Fig. 8 Selectivity curve in tandem cooking

応の選択性を向上させる条件を予測して, 実験的に確認した。

4) 本研究で実証された考え方から推して, 抽出溶媒であるクレゾールの酸性度をトラップできれば, パルプ収率はさらに向上する可能性がある。

Nomenclature

A, A'	= frequency factor	[min^{-1}]
CH	= carbohydrate content	[% on wood]
E, E'	= activation energy	[kJ/mol]
n	= order of reaction	[-]
R	= gas constant	[J/mol·K]
T	= temperature	[K]
$T.L.$	= total lignin content	[% on wood]
$T.Y.$	= total yield	[% on wood]
t	= reaction time	[min]

Literature cited

- 1) Araki, H.: *Kamipa Gijutsu Taimusu*, **10**, 1 (1986)
- 2) Inoue, H., H. Komiyama, H. Tsuchiya, J. Aoi and M. Kojima: Annual Report of Eng. Res. Inst. Fac. of Eng. Univ. of Tokyo, **39**, 205 (1980)
- 3) Kojima, M., H. Tsuchiya, H. Komiyama, H. Inoue and N. Ototake: *Kagaku Kougaku*, **45**, 580 (1981)
- 4) Miyazaki, K., Y. Iwanaga and H. Tsuchiya: Preprints of The Third International Cellucon Conference (1988)
- 5) Sakakibara, T., Y. Edashige, Y. Sano and H. Takeyama: *Holzforchung*, **38**, 159 (1984)
- 6) Takagi, H., M. Wakai, H. Araki and H. Kawabata: *Kamipa Gikyoushi*, **43**, 101 (1989)
- 7) Tsuchiya, H. and H. Komiyama: *Kagaku Kougaku*, **49**, 764 (1985)

A Kinetic Study of Cooking in Solvolysis Pulping with Added Amines

Hiroshi Tsuchiya*, Keiji Miyazaki**, Yuzou Iwanaga
and Makoto Wakai

Japan Pulp and Paper Research Institute, Inc., Tsukuba 300-26

Key Words : Solvolysis Pulping, Cooking Kinetics, Delignification, Carbohydrate Degradation, Reaction Selectivity, Amine

Solvolysis pulping, named for the method of extracting lignin from wood chips using a mixture of cresol and water for separating the pulp was studied as an organosolv pulping system. Because no selectivity of delignification relative to carbohydrate degradation reaction has been observed in this system, the yield of pulp and the characteristics of the paper, especially with reference to tear factor, are lower than those of kraft pulping the generally used pulping method in Japan. Acidity of aqueous cresol solution promotes the degradation of carbohydrate and acetic acid decomposed from acetylglucuronoxylan during the delignification reaction, accelerating the degradation of carbohydrate. In this study, amines were added to reduce the formation of acetic acid. As a result, certain amines were recognized as additives leading to alteration of the rates of delignification and carbohydrate degradation. The optimum reaction conditions to suppress carbohydrate degradation were confirmed, using primary and tertiary amine.

* Kanzaki Paper Mfg. Co., Inc.

** Hitachi Chemical Co., Ltd.

~~~~~