



Title	前処理加水分解が溶解用硫酸塩パルプの性質に及ぼす影響
Author(s)	戸坂, 隼夫; TOSAKA, Kunio
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 20(1), 315-343
Issue Date	1959-07
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/20780
Type	departmental bulletin paper
File Information	20(1)_P315-343.pdf



前処理加水分解が溶解用硫酸塩 パルプの性質に及ぼす影響

戸坂 罔 夫

Effect of Prehydrolysis on Properties of Dissolving Sulphate Pulp

By

Kunio TOSAKA

目 次

	頁
序 論	316
I. 本実験に供したシラカバの化学的成分	318
II. 本実験で行なつた前処理加水分解	319
i) 加圧水前処理	319
1) 実験方法	319
2) 結果と考察	320
ii) 酢酸前処理法	321
a) 酢酸浸漬後の加圧水前処理法	321
1) 実験方法	321
2) 結果と考察	321
b) 加圧酢酸前処理法	321
1) 実験方法	321
2) 結果と考察	322
iii) 硫酸前処理法	323
a) 常圧前処理法	323
a ₁) 煮沸処理	323
1) 実験方法	323
2) 結果と考察	323
a ₂) 低温処理	324
1) 実験方法	324
2) 結果と考察	325
b) 加圧前処理法	325
1) 実験方法	325
2) 結果と考察	326

III. 前処理液中のフルフラールおよびペントース	326
1) 実験方法	327
2) 結果と考察	327
IV. 各前処理材の硫酸塩法によるパルプ化	329
i) 無処理材のパルプ化	329
1) 実験方法	329
a) パルプ化の方法	329
b) 蒸解液の滴定法	329
c) パルプ中の化学的組成の分析方法	330
d) 平均重合度の測定法	330
e) 銅価測定法	331
f) ローエ価測定法	331
2) 結果と考察	331
ii) 加圧水前処理材のパルプ化	332
1) 前処理材の選択方法	332
2) 実験方法	332
3) 結果と考察	332
iii) 加圧酢酸前処理材のパルプ化	333
1) 前処理材の選択方法	333
2) 実験方法	334
3) 結果と考察	334
iv) 常圧硫酸前処理材のパルプ化	335
1) 前処理材の選択方法	335
2) 実験方法	335
3) 結果と考察	335
v) 加圧硫酸前処理材のパルプ化	337
1) 前処理材の選択方法	337
2) 実験方法	337
3) 結果と考察	337
結 論	337
摘 要	338
参考文献	340
Summary	341

序 論

我が国の木材事情は戦時戦後の乱伐と急激な需要増加によつてひつ迫して来た。周知の通り、パルプは製紙用、溶解用の別を問わず主要原料として針葉樹を使用しているので、この現状を考慮すればこれに代るパルプ原料として広葉樹を本格的に利用しなければならないのも近い将来と考えられる。広葉樹利用の試みはかなり古くから行われ、また最近では広葉樹を主原料にする工場も各所に建設され、積極的に利用しようとする気運もある。

溶解用パルプ製造に広葉樹を利用する場合、その成分として多量に存在しているペントザンが十分に除去されずにパルプ中に残ると、それから出来るビスコースの濾過性は悪くあるいわまた濁りをひき起す等種々の点から障害になる¹⁷⁻¹⁹⁾。しかしこれらのペントザンをパルプ化の際に完全にとり除く場合は非常に重量損失をまねくので、あらかじめ木材を処理してペントザンを除去してからパルプ化した方が有利である。

又広葉樹のパルプ化の方法について考えてみると、ブナ、シラカバ等の極く少数の樹種を除いては単一材種を利用することが出来ない。それゆえ我が国の溶解用パルプ製造の殆んど100%を占める亜硫酸法では1種類の木材に対しては可能であつても、このような雑多の広葉樹を混合蒸解するとなると無理のように思われる。このような場合、硫酸塩法は蒸解を容易に行うことができ、しかも混合比が多少変つてもパルプ品質の変動が少ないものが得られ、さらに晒技術の高度の進歩により、硫酸塩パルプの漂白が容易で、白色度の高いパルプが得られるようになった。

このようなことを考え合せ、全工程にやや長い時間を要すると云う不利な点はあるが、パルプ化する前にペントザンを除去するため加水分解処理を行い、その後硫酸塩法を適応させて、広葉樹から溶解用パルプを製造して行くことが技術的にも経済的にも有利である。

木材を前処理しこれをパルプ化すると云う一連の研究に関する報告はかなり古くからみられる。すなわち、JAYME と SCHONING¹²⁾ は有機酸、酸性塩、磷酸、硫酸、塩酸等の薬品で前処理し、その後硫酸塩法でパルプ化し、その結果他の薬品より硫酸が安価であり、セルロースを犯さずに多量のペントザンを除去することが出来ることを報告している。

竹原¹³⁾⁻¹⁵⁾ は同様に硫酸を使用してシラカバ材を前処理した後、ソーダ蒸解を行つてゐる。SIMMONS とその協同研究者¹⁶⁾⁻¹⁸⁾ は aspen, loblolly pine, sweetgum 等を試料とし、これを水で前処理、ついで硫酸塩法でパルプ化している。RICHTER^{19), 20)} は western hemlock, spruce, white birch, yellow birch, gumwood 等を水、亜硫酸、硫酸、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等で前処理し、その効果を検討している。また JAYME²¹⁾ は水、FAHMY と ASHMAWY²²⁾ は硫酸で、Baggasse を前処理し、また KOČEVAR と KOSLER²³⁾ は地中海に生ずる“arundodonax”という水中植物の一種を硫酸で前処理している。

このような見地において北海道に豊富な蓄積量を有する代表的広葉樹シラカバを対象として溶解用パルプの製造を行い、前処理が溶解用硫酸塩パルプの性質に及ぼす影響を及ぼすかを研究した。

この研究を行うにあつて、終始御懇篤な御指導を賜つた農学部教授理学博士半沢道郎氏、直接実験に御援助をいただいた農学修士池田正宏氏に対し深甚の謝意を表す。

I. 本実験に供したシラカバの化学的組成

本実験に使用したシラカバは十勝国忠類産のもの2種でそれぞれをワイレーミルで粉碎し、それを篩分け、60~100 mesh の部分を使用して分析した。その結果は第1表の通りである。

第1表 本実験に供したシラカバ材の化学的組成 (%)

	灰分	温水抽出物	アルカリ抽出物	アルコール・ベンゼン抽出物	全セルロース	α -セルロース	ペントザン	リグニン
[A]	0.35	2.12	18.49	1.62	60.81	40.52	24.73	19.55
[B]	0.36	2.04	19.57	2.28	65.69	38.40	29.59	16.07

なお、それらの成分は次の方法で分析した。

a) 灰分：絶乾試料 1~2 g を磁製坩堝に採り三角架の上で常法により灰化して測定した。

b) 温水抽出物：絶乾試料約 1 g を三角フラスコに採り、100 cc の蒸留水を加え、冷却器を付け 3 時間加熱後、濾過し、熱水で洗滌してから秤量した。

c) アルコール・ベンゼン抽出物：絶乾試料 1~2 g を円筒濾紙に採り、これをソックスレー抽出器に入れ、アルコール・ベンゼン (1:2) 混合液で 6 時間抽出した後、アルコール・ベンゼンを蒸発し、乾燥後秤量した。

d) 1% 苛性ソーダー抽出物：絶乾試料約 1 g を三角フラスコに採り、1% 苛性ソーダー水溶液 100 cc を加え、冷却器を付けて沸騰湯浴中で 1 時間加熱してから濾過、熱水、20% 酢酸、冷水の順序によく洗滌した後乾燥秤量して測定した。

e) ペントザン：絶乾試料約 1 g を枝付きフラスコに採り、12% 塩酸 100 cc を加えて、10 分間に 30 cc 溜出する速さで、溜出液が 360 cc なるまで蒸溜、その溜出液にフロログルシン塩酸溶液 40 cc を加え、16 時間放置、得たフロログルシッド量より Kröber 表からペントザン量を算定した。

f) Cross-Bevan セルロース (全セルロース)：アルコール・ベンゼン抽出法で脱脂した試料約 1 g をガラスフィルターに採り、水にうるおしてから塩素ガスを通じ塩素化してから 2% 亜硫酸、水の順に洗滌、ガラスフィルターのまま 50 cc 容のピーカーに入れ、3% 亜硫酸ソーダーを加え湯浴上で 45 分間加熱後、熱水、冷水の順に洗滌、同様な操作を繰返し、亜硫酸ソーダーが着色しなくなるまで行う。塩素化時間は 15 分 2 回、10 分 2 回、さらに必要ならば 5 分間の処理を繰返す。以上のようにして得た残渣を熱水、アルコールで洗滌し乾燥秤量した。

g) α -セルロース：塩素化して得た Cross-Bevan セルロース絶乾量約 1 g を 100 cc

容のビーカーに採り、これを 25 cc の 17.5% 苛性ソーダーに均一に膨潤せしめ、苛性ソーダー注入後正確に 30 分経過してから、これに 20°C の蒸溜水 25 cc を加え、正確に 1 分間攪拌、5 分放置後濾過、冷水、10% 酢酸、熱水で順次洗滌し、乾燥秤量する。なお操作を 20°C の恒温槽中で行った。

h) リグニン: 脱脂試料約 1 g に 72% 硫酸 20 cc を加え、よく攪拌してから 4 時間放置、これに水を加えて 3% 硫酸溶液にし、2 時間ゆるやかに煮沸させて炭水化物を完全に加水分解してから濾過、洗滌し乾燥後秤量した。

II. 本実験で行った前処理加水分解

前処理に関するこれまで報告^{12)~23)} からセルロースをあまり変化させないで、ペントザンの溶出が可能であり、しかも安価に処理できるものとして水、酢酸、硫酸の三種を選び、それぞれの溶出能を検討した。

i) 加圧水前処理法

SIMMONS¹⁷⁾ の報告によると sweetgum の場合、水の前処理段階で木材から分解生成する有機酸、とくに酢酸が作用するので木材中のペントザンの約 70% が 170°C の最高温度を 60 分保持することにより除去され、しかもこれを硫酸塩パルプとした時には α -セルロース含有率 88~98%、ペントザン含有率 15~1.5%、収量 41~30% のパルプが得られ、前処理効果が大であると述べている。RICHTER^{19), 20)} および FAHMY²²⁾ も 150~160°C で水前処理すると効果があると報告している。

筆者等はこれらの報告を基礎として前処理を行った。

1) 実験方法

前記 [A] の組成を有するシラカバ材を繊維方向 3~4 cm、厚さ 5~7 mm、幅約 3 cm のチップにして使用した。このチップの絶乾量 100 g に相当する風乾量を 1 l 容オートクレーブに入れ、600 cc 水を加え、次の条件で処理した。

処理温度 (°C)	処理時間 (hr)			
130	—	—	2	4
150	—	—	2	4
160	—	—	2	4
170	0.5	1	2	—

なお、上記の処理時間は最高温度保持時間であり、最高温度を保持するまでに要した時間はいずれも 1 時間である。また以下の各前処理はいずれもこれに準じて行った。

この前処理材を水洗、乾燥、粉碎して分析に供した。分析法は試料分析に同じである。

2) 結果と考察

その結果は第2表の通りである。

第2表 水加圧前処理加水分解試料の化学的組成 (%)

条 件		収 率	最終処理 液の pH	灰 分	ペ ント ザ ン		
温 度 (°C)	時 間 (hr)				対前処理 試 料	対原試料	溶 出 率
原試料	—	100.0	—	0.35	—	24.73	0.00
130	2	98.0	3.4	—	20.25	19.85	19.89
130	4	94.5	3.2	—	17.79	16.81	32.03
150	2	84.0	3.0	0.09	12.44	10.45	57.74
150	4	80.3	2.8	0.16	10.46	8.40	66.03
160	2	74.5	2.8	—	12.04	8.97	63.73
160	4	72.0	2.8	—	8.50	5.76	76.71
170	0.5	76.0	3.0	—	13.61	10.34	58.19
170	1	72.0	2.8	0.19	11.99	8.63	65.10
170	2	65.8	2.8	—	9.90	6.51	73.68

全 セ ル ロ ー ス			α-セ ル ロ ー ス			リ グ ニ ン	
対前処理 試 料	対原試料	残 存 率	対前処理 試 料	対原試料	残 存 率	対前処理 試 料	対原試料
—	60.81	100.00	—	40.52	100.00	—	19.55
60.15	58.95	96.94	41.89	41.05	100.00	18.06	17.70
59.41	56.14	92.32	41.41	39.21	96.77	18.92	17.88
60.74	51.02	83.90	45.11	37.89	93.51	22.15	18.61
60.92	48.92	80.45	44.18	35.48	87.56	23.64	18.99
63.58	47.38	77.91	49.37	36.78	90.77	24.71	18.41
62.71	45.15	74.25	47.47	34.18	84.35	26.29	18.91
63.17	48.01	78.95	52.14	39.63	97.80	25.18	19.14
61.62	44.37	72.96	46.33	33.36	82.33	26.99	19.43
50.17	33.01	54.28	37.80	24.87	61.38	26.94	17.73

これによると木材から生成する有機酸、とくに酢酸により、最終処理液の pH が 3.4~2.8 とかなり低い値を示しているが、しかし蒸解温度と時間の相違による差はあまりないように思われる。収率は 98.0~65.8% であつて処理条件が強くなるほど低くなり、対原試料に換算した成分含有率もペントザンが 19.9~5.8%、全セルロースが 59.0~33.0%、α-セルロースが 41.1~24.9% といずれも減少している。ただリグニンのみはほとんど変化していない。このうちペントザンはとくに溶出されやすく、150°C、2時間の処理ですでに 50% 以上が除去されている。しかし処理条件が 170°C、2時間のように強くなるとペントザン溶出率は 73.7% と高くなるが、一方対原試料に換算した全セルロース含有率も 54% と減少

し、しかも α -セルロースが 61.4% といちじるしく低下して、その崩壊のはなはだしいことを示している。それ故に、170°C、2 時間以上の処理は好ましくない。

ii) 酢酸前処理法

a) 酢酸浸漬後の加圧水前処理法

すでに述べたように、水で加圧前処理したときの最終処理液の pH は 3.4~2.8 と酸性を呈する。これは水前処理中に木材から分解生成する有機酸、とくに酢酸による。それゆえ、あらかじめ酢酸を補助的に木材にしみこませて置く場合、水処理より低い温度でペントザンを有効的に除去出来るように思われるので次の実験を行った。

1) 実験方法

試料 [A] のチップを絶乾重量 100 g に相当する風乾量採り、これを所定濃度の酢酸 1 l に 72 時間浸漬、浸漬後チップを取り出し水洗することなく、1 l 容のオートクレーブに入れ、それに水 600 cc を加え、次の条件で加圧加熱した。

浸漬酢酸濃度 (%)	処理温度 (°C)	処理時間 (hr)
3	130	4
	150	2
5	130	4
	150	2
10	130	4
	150	2

前処理後、チップを釜より取出し水洗、乾燥、一部粉碎し成分分析に供した。分析方法は試料分析と同じである。

2) 結果と考察

この前処理の結果は第 3 表の通りである。

これによると、最終処理液の pH は水処理よりやや低くなり、直接水処理した場合の同じ条件よりわずかに作用が強いように思われた。浸漬に用いた酢酸の濃度の増加と共に収量、ペントザン、全セルロースは減少するが、 α -セルロースは 130°C 処理では減少し、150°C 処理ではあまり差がなかつた。これは 150°C で処理すると 17.5% 苛性ソーダ可溶のペントザンのほとんど全部が溶出されたことを意味するものと思われる。

b) 加圧酢酸前処理法

1) 実験方法

試料 [A] のチップを絶乾重量 100 g に相当する風乾量採り、1 l 容オートクレーブに入れ、これに 1~3% の酢酸を 600 cc 加え、次の条件で前処理した。

第3表 酢酸浸漬後の水加圧前処理加水分解試料の化学的組成 (%)

条 件			収 率	最終処理液の pH	灰 分	ペ ン ト ザ ン		
浸漬酢酸濃度 (%)	温 度 (°C)	時 間 (hr)				対 前 処 理 試 料	対原試料	溶 出 率
原試料	—	—	100.0	—	0.35	—	24.73	0.00
3	130	4	88.0	2.8	—	20.26	17.83	27.90
5	130	4	82.0	2.6	—	16.58	13.60	45.01
10	130	4	70.0	2.8	—	10.81	7.57	69.39
3	150	2	84.0	2.8	0.22	14.27	11.99	51.52
5	150	2	75.5	2.6	0.15	8.36	6.31	74.89
10	150	2	75.0	2.4	0.25	6.98	5.24	78.81

全 セ ル ロ ー ス			α-セ ル ロ ー ス			リ グ ニ ン	
対 前 処 理 試 料	対原試料	残 存 率	対 前 処 理 試 料	対原試料	残 存 率	対 前 処 理 試 料	対原試料
—	60.81	100.00	—	40.52	100.00	—	19.55
59.43	52.30	86.01	41.75	36.74	90.67	20.47	18.01
60.24	49.40	81.24	43.18	35.41	87.39	20.26	16.61
57.24	40.13	65.99	45.97	32.18	79.42	21.18	14.83
58.61	49.23	80.96	40.00	33.60	82.92	22.66	19.03
57.26	43.23	71.09	43.67	32.97	81.37	22.96	17.30
58.49	43.87	72.14	42.97	32.23	79.54	24.13	18.09

酢酸濃度 (%)

処理温度 (°C)

処理時間 (hr)

1

130

4

150

2

2

130

4

150

2

3

130

4

150

2

2) 結果と考察

この前処理結果は第4表の通りである。最終処理液の pH は 2.8~2.6 で水処理よりやや低かった。130°C の処理では酢酸濃度が増加するに従い、収量は 89.7~83.0%、全セルロースは 53.0~49.7%、α-セルロースは 38.0~35.3%、ペントザンは 19.0~15.0% とやや減少するが、150°C の処理では、酢酸濃度の変化による成分の変化はほとんど見られない。しかも同じ条件の水前処理よりペントザン溶出率がやや悪く (水の場合 57.74%、酢酸の場合 50.54~45.45%)、また他の成分の残存率が幾分減少を示している。以上のことから、水処理あるいは酢酸の 150°C の一連の処理において酢酸はペントザンを溶出する作用よりもセルロースを分解する作用の方が大きく前処理条件としては適当と思われない。

第4表 加圧酢酸前処理加水分解試料の化学的組成 (%)

条 件			収 率	最終処理 液の pH	灰 分	ペ ン ト ザ ン		
酢酸濃度 (%)	温 度 (°C)	時 間 (hr)				対 前 処 理 試 料	対原試料	溶 出 率
原試料	—	—	100.0	—	0.35	—	24.73	0.00
1	130	4	89.7	2.8	—	21.17	18.99	23.21
2	130	4	88.0	2.6	—	19.37	17.05	31.06
3	130	4	83.0	2.6	—	18.10	15.02	39.26
1	150	2	78.0	2.8	0.24	17.13	13.36	45.98
2	150	2	76.7	2.8	—	16.08	12.33	50.54
3	150	2	78.0	2.6	0.29	17.29	13.49	45.45

全 セ ル ロ ー ス			α-セ ル ロ ー ス			リ グ ニ ン	
対 前 処 理 試 料	対原試料	残 存 率	対 前 処 理 試 料	対原試料	残 存 率	対 前 処 理 試 料	対原試料
—	60.81	100.00	—	40.52	100.00	—	19.55
59.04	52.96	87.09	42.37	38.00	93.78	22.67	20.33
59.58	52.43	86.22	41.01	36.09	89.07	23.13	20.35
59.88	49.70	81.73	41.57	35.33	87.19	23.31	19.35
60.03	46.87	77.08	44.49	34.70	85.64	24.85	19.38
61.70	47.32	77.82	46.47	35.64	87.96	22.65	17.37
62.01	48.37	79.54	47.30	36.89	91.04	19.59	15.28

iii) 硫酸前処理法

a) 常圧前処理法

a₁) 煮沸処理

1) 実験方法

試料 [A] のチップを絶乾量 100 g に相当する風乾量採り, 2 l 容の三角フラスコに入れ, これに加熱沸騰している 5~20% 濃度の硫酸 600 cc を加え, 逆流冷却器をつけて次の条件で煮沸処理した。

硫酸濃度 (%)	処理時間 (hr)			
	1	2	3	4
5	1	2	3	4
10	1	2	3	4
15	1	2	—	4
20	1	2	—	4

2) 結果と考察

その結果は第5表の通りである。

第5表 常圧硫酸煮沸前処理加水分解試料の化学的組成 (%)

条件		収率	ペントザン			全セルロース			α-セルロース			リグニン	
硫酸濃度 (%)	時間 (hr)		対前処理試料	対原料	溶出率	対前処理試料	対原料	残存率	対前処理試料	対原料	残存率	対前処理試料	対原料
原試料	—	100.0	—	24.73	0.00	—	60.81	100.00	—	40.52	100.00	—	19.55
5	1	84.5	16.10	13.60	45.01	60.25	50.91	83.72	43.14	36.45	89.96	22.69	19.17
5	2	71.5	13.85	9.90	60.00	61.06	43.66	71.80	42.25	30.21	74.56	25.61	18.31
5	3	70.0	11.28	7.89	68.00	61.56	43.09	70.86	31.23	21.86	53.95	24.40	17.08
5	4	73.0	10.35	7.55	69.47	59.19	43.20	71.04	—	—	—	25.84	18.86
10	1	83.5	12.29	10.26	58.51	60.93	50.88	83.67	42.72	35.67	88.03	23.30	19.46
10	2	69.0	8.95	6.18	75.01	62.39	43.05	70.79	42.10	29.04	71.67	25.63	17.68
10	3	64.6	7.34	4.74	80.83	63.55	41.05	67.51	44.31	28.62	70.63	27.14	17.53
10	4	69.0	6.98	4.81	80.55	61.92	42.72	70.25	—	—	—	23.83	16.44
15	1	68.0	6.99	4.75	80.85	61.97	42.14	69.30	46.18	31.40	77.49	28.10	19.11
15	2	66.0	5.04	3.33	86.43	57.55	37.98	62.46	36.39	24.02	59.28	27.19	17.95
15	4	67.0	4.08	2.73	88.96	57.20	38.32	63.10	—	—	—	30.81	20.64
20	1	73.0	8.60	6.28	74.61	56.41	41.18	67.72	40.52	29.58	73.00	25.33	18.49
20	2	68.0	5.04	3.43	86.13	59.15	40.22	66.14	31.82	21.64	53.41	27.79	18.89
20	4	66.0	2.34	1.56	93.69	59.50	39.27	64.58	—	—	—	30.11	20.53

これから考察出来るように、5% 硫酸、2 時間処理でペントザン溶出率 60% となるが、これに対し全セルロース含有率 71.8%、α-セルロース含有率 74.6% と減少し、いずれもかなり分解しているので、どの処理条件も強過ぎたようである。それゆえ、常圧で硫酸前処理を行う場合は 5% 以下の濃度か、または煮沸せず、もつと低温の湯浴中で行うか、あるいは短時間の処理が考えられ、さらに検討する必要があると思われる。そこで著者はまず JAYME と SCHONING¹²⁾ の研究を基礎として、20% H₂SO₄ を使用して 80°C~60°C と処理温度を低くして前処理を行いその結果について考察した。

a₂) 低温処理

1) 実験方法

試料 [B] のチップを絶乾量 100 g に相当する風乾量採り広口壺に入れ、所定温度に保持した恒温槽に 1 時間入れ、ついで所定温度にした 20% H₂SO₄ 600 cc を加え次の条件で前処理した。

処理温度 (°C)	処理時間 (hr)		
80	1	2	3
70	1	2	3
60	1	2	3

処理後直ちに液を除去、チップは木綿袋に入れ、水洗した後 105°C で乾燥、粉碎して分析に供した。

2) 結果と考察

前処理の結果は第6表の通りである。

第6表 20% 硫酸による前処理加水分解試料の化学的組成 (%)

条 件		収 率	ペントザン			全セルロース			α-セルロース		
温 度 °C	時 間 hr		対前処 理試料	対原試料	溶出率	対前処 理試料	対原試料	残存率	対前処 理試料	対原試料	残存率
原試料	—	100.0	—	29.52	0.00	—	65.69	100.00	—	38.40	100.00
80	1	80.0	19.19	15.36	47.97	59.36	47.52	72.34	43.34	34.67	90.28
80	2	75.0	16.28	12.21	58.64	61.76	46.32	70.51	42.77	32.08	83.54
80	3	73.0	14.88	10.88	63.22	62.40	45.55	69.34	36.34	26.53	69.08
70	1	90.7	26.80	24.29	19.72	57.57	52.19	79.45	39.17	35.53	92.52
70	2	84.8	23.36	19.80	32.93	58.97	49.98	76.08	42.63	36.11	94.04
70	3	82.0	20.85	17.10	42.68	60.23	49.39	75.19	43.70	34.67	93.31
60	1	94.4	28.50	26.90	8.88	57.90	54.66	83.21	38.98	36.80	95.83
60	2	92.1	27.98	25.78	12.67	57.42	52.90	80.53	39.98	36.82	95.88
60	3	87.8	24.79	21.77	26.26	58.04	50.69	77.58	40.98	35.98	93.69

この結果から、80°C の処理においてはまだ時間と共に急激に α-セルロースが分解し、全般に良好な前処理条件といわれないが、70°C の前処理ではペントザンの溶出率が約 20~42% で、しかも α-セルロースの分解も少なく、その残存率も 92~94% の高率を示しペントザンが選択的に溶出される。更に 60°C、3 時間の前処理も比較的良好である。しかし時間を短くするとペントザンの溶出能も急激に低くなり、20% H₂SO₄ を使用しての前処理も、あまり低温、短時間では効果がない。

b) 加圧前処理法

1) 実験方法

試料 [A] のチップを絶乾重量 100 g に相当する風乾量採り、1ℓ 容オートクレーブに入れ、0.10~0.50% の硫酸 600 cc 加え、次の条件で加圧前処理した。

硫酸濃度 (%)	処理温度 (°C)	処理時間 (hr)
0.10	120	2 4
	130	2 4
0.25	120	2 4
	130	2 4
0.50	120	2 4
	130	2 4

処理後放冷してからチップを取り出し水洗、105°C で乾燥、一部粉碎して 60~100 mesh の部分を分析に供した。分析方法は試料分析に同じである。

2) 結果と考察

この前処理の結果は第7表の通りである。

第7表 加圧硫酸前処理加水分解試料の化学的組成 (%)

条 件			収 率	ペントザン			全セルロース			α-セルロース		
硫酸濃度 %	温度 °C	時間 hr		対前処理試料	対原料	溶出率	対前処理試料	対原料	残存率	対前処理試料	対原料	残存率
原試料	—	—	100.0	—	24.73	0.00	—	60.81	100.00	—	40.52	100.00
0.10	120	2	93.4	25.21	23.55	5.77	60.93	56.90	93.57	43.62	40.74	100.00
0.10	120	4	91.4	24.91	22.77	7.93	60.80	55.69	91.58	44.69	40.85	100.00
0.10	130	2	86.2	21.66	18.68	24.46	61.89	53.37	87.77	47.14	40.64	100.00
0.10	130	4	79.9	19.67	15.72	36.43	62.61	50.03	82.27	48.00	38.37	94.69
0.25	120	2	78.0	14.19	11.07	55.24	62.19	48.51	79.77	47.97	37.42	91.69
0.25	120	4	74.0	12.23	9.05	63.40	63.15	46.73	76.85	46.55	34.45	85.00
0.25	130	2	72.0	9.94	7.16	71.05	62.71	45.15	74.25	45.48	32.75	80.82
0.25	130	4	70.0	7.73	5.41	78.12	63.15	44.21	72.70	43.19	30.23	74.61
0.50	120	2	72.0	10.13	7.23	70.76	61.89	44.56	73.28	42.06	30.28	74.73
0.50	120	4	68.5	7.23	4.95	80.00	61.56	42.17	69.35	45.76	31.34	77.34
0.50	130	2	68.0	5.76	3.92	84.15	61.76	42.00	69.07	46.49	31.61	78.00
0.50	130	4	66.5	5.00	3.33	86.53	60.55	40.27	66.22	41.90	27.86	68.76

この結果から処理条件が強くなると収量は 93.4~66.5%, 対原試料に換算した成分含有量ではペントザンが 23.6~3.3%, 全セルロースが 56.9~40.3%, α-セルロースが 40.7~27.9%と減少する。しかし 0.1% の硫酸による, いずれの処理条件の場合もペントザン溶出率が 5.7~36.4% と悪く, 条件としては弱いようである。0.25% 硫酸処理になるとペントザン溶出率が急激に高くなり, 55.2~78.1% を示し, しかも α-セルロースの残存率も 91.7~74.6% とかなりの値を示している。0.5% 硫酸の場合は 130°C, 4 時間の処理でやや α-セルロースが分解されるが, その他の条件は 0.25% 硫酸処理と同じように前処理条件として適当であろう。

III. 前処理液中のフルフラールおよびペントース

すでに述べたごとく, 広葉樹を硫酸塩法で溶解用パルプにした場合, 広葉樹に含まれている 20~30% にもおよぶ多量のペントザンは十分に除去されずに残り, パルプの反応性を害し, 化学繊維の品質に悪影響を及ぼす²¹⁾。それゆえ, 本実験で行った前処理加水分解の目的は, このペントザンを選択的に溶出除去することである。ところが, このペントザンをさらに強く酸加水分解するとペントースを経てフルフラールに変化する。このフルフラールは近年ナイロン原料として, またマレイン酸をはじめ多数の誘導体を作り得るものとして注目をあび, またそれに関する報告も多数ある^{24)~26)}。しかもその価格も高いか

らフルフラールを前処理—クラフト溶解用パルプ製造の際の副産物とすることは非常に意味のあることである。これらのことから各前処理液に溶出されたペントースとフルフラール量を測定した。

1) 実験方法

前処理液を No. 5C 濾紙を用いて吸引濾過して、材の細片を除いてから次の方法に従ってフルフラールおよびペントース量を定量した。

イ) フルフラールの定量

200 cc 容の三角コルベンに前処理液 10 cc を採り、苛性ソーダーで中和してから蒸溜水を加えて 100 cc とし、これを滴下ロートを付けた 250 cc 容の蒸溜フラスコに入れ、10 分間に溜出液 30 cc を得るように溜出速度を調節して蒸溜し、30 cc 溜出する毎に滴下ロートより蒸溜水 30 cc を加え、溜出液 180 cc を得たならば蒸溜をとめ、溜出液を濃塩酸で 12% 塩酸溶液にし、予め調製しておいたフロログルシッド塩酸溶液 20 cc を加え、充分に攪拌、16 時間暗所に放置、生成したフルフラールフロログルシッドの沈澱を恒量に達したガラスフィルター (1G4) で濾過、150 cc の蒸溜水で洗滌、105°C で正確に 4 時間乾燥し、次式³²⁾ よりフルフラール量を求めた。

沈澱量が 0.03 g 以下の場合

$$\text{フルフラール (g)} = (a + 0.0026) \times 0.5170^*$$

沈澱量が 0.03~0.30 g の場合

$$\text{フルフラール (g)} = (a + 0.0026) \times 0.5185$$

但し a: フルフラールフロログルシッド量

ロ) ペントースの定量

フルフラールの溜出を終った液に濃塩酸を加え、12% 塩酸溶液とし、以下試料分析法と同じ操作で定量した。

なお処理条件から推察して、処理液中のフルフラール量が非常に少ないと思われたので、この微量を定量する方法として提案された McCANCE³³⁾ のベンチジン試薬、REAVES と MUNRO³⁴⁾ 或いは STILLINGS と BROWNING³⁵⁾ のアニリン試薬を用いて、光電比色計によつて比色定量し、それらを検討した。しかしどの試薬も不安定であり、発色した色も温度、時間によつて変化するので満足な価が得られなかつた。

2) 結果と考察

前記の方法で処理液のフルフラールとペントースを定量した結果は第 8 表と第 9 表の通りである。

* 式中の 0.0026 はフロログルシッドが塩酸 200 cc に溶解される量。

第8表 加圧前処理廃液中のフルフラールおよびペントース量

前処理条件			抽出率	フルフラール		ペントース	
処理液の種類	温度 °C	時間 hr		抽出量 g	抽出率 ^a %	抽出量 g	抽出率 ^b %
H ₂ O	130	2	2.0	0	0	1.73	6.16
H ₂ O	130	4	5.5	0	0	2.07	9.67
H ₂ O	150	2	16.0	0	0	11.97	42.60
H ₂ O	150	4	19.7	0.20	1.36	16.88	60.07
H ₂ O	170	1	28.0	1.13	7.85	17.28	61.49
H ₂ O	170	2	34.2	2.29	15.85	17.67	62.88
1% CH ₃ COOH	130	4	10.3	0	0	6.23	22.17
2% CH ₃ COOH	130	4	12.0	0	0	9.31	33.14
3% CH ₃ COOH	130	4	17.0	0	0	13.60	48.40
1% CH ₃ COOH	150	2	22.0	0	0	14.04	49.96
2% CH ₃ COOH	150	2	23.3	0	0	14.31	50.93
3% CH ₃ COOH	150	2	22.0	0	0	16.22	57.72

$$a) \frac{\text{抽出量}}{\text{供試料より抽出されるフルフラール理論量}} \times 100$$

$$b) \frac{\text{抽出量}}{\text{供試料より抽出されるペントース理論量}} \times 100$$

第9表 常圧前処理廃液中のフルフラールおよびペントース量

前処理条件			抽出率	フルフラール		ペントース	
処理液の種類	時間 hr	抽出率 %		抽出量 g	抽出率 ^a %	抽出量 g	抽出率 ^b %
5% H ₂ SO ₄	1	15.5	0	0	6.83	24.32	
5% H ₂ SO ₄	2	28.5	0	0	8.91	31.70	
5% H ₂ SO ₄	3	30.0	0	0	9.78	34.79	
5% H ₂ SO ₄	4	27.0	0	0	11.13	39.78	
10% H ₂ SO ₄	1	16.5	0	0	9.59	34.15	
10% H ₂ SO ₄	2	31.0	0.25	1.66	11.07	39.38	
10% H ₂ SO ₄	3	35.4	0.45	3.09	13.37	47.57	
10% H ₂ SO ₄	4	31.0	0.33	2.29	11.46	40.80	
15% H ₂ SO ₄	1	32.0	0	0	9.25	32.92	
15% H ₂ SO ₄	2	34.0	0.46	3.11	8.85	31.50	
15% H ₂ SO ₄	4	33.0	0.62	4.29	7.17	24.54	
20% H ₂ SO ₄	1	27.0	0	0	7.72	24.47	
20% H ₂ SO ₄	2	32.0	0.49	3.35	8.35	29.73	
20% H ₂ SO ₄	4	33.0	0.85	6.01	6.35	22.59	

a) 及び b) は第8表の通り。

この結果からわかるように、加圧水前処理では 150°C、4 時間の処理でフルフラールが生成され、ペントースおよび低重合のペントザンは 150°C、2 時間処理で急激に増加している。加圧酢酸前処理ではフルフラールの抽出は認められなかった。ペントースは 130°C 前処理では酢酸濃度と共に増加してくるが 150°C 前処理の場合は酢酸濃度が濃くなってもあまり目立つた増加はない。常圧硫酸処理ははじめ濃度、時間と共にペントース抽出量が多くなるが、10% 濃度、3 時間処理以後は減少してくる。このことは第 5 表から知られるようにペントザンの溶出量が硫酸濃度と、時間の増加に伴なって多くなることと照し合せ、著者³⁶⁾がすでに報告したように、生成したフルフラールが重縮合したり、或いは更に分解したものと考えられる。フルフラールは 10% 濃度、2~4 時間、15% 濃度 2~4 時間、20% 濃度 2~4 時間で抽出されるが量的に非常に少ない。

このようにして溶出されたペントースは更に加水分解されフルフラールとなるが、フルフラールの純液を製造するために、フルフラールに対して溶解度大きく、水には溶解しない低沸点のエステル類、芳香族炭化水素、脂肪族等を溶剤とした抽出法が提案されている³⁷⁾しかしこれらは今後一層の研究が必要であろう。

IV. 各前処理材からの硫酸塩パルプ

すでに述べたように、硫酸塩法による広葉樹のパルプ化は蒸解が容易であり、樹種を選ばず、さらにパルプの漂白も経済的に無理でなくなり、工業的にも将来の発展性が大きいので前処理材のパルプ化に硫酸塩法を使用した。

i) 無処理材のパルプ化

1) 実験方法

a) パルプ化の方法

前処理を行っていない試料 [A] のチップを絶乾量 100 g に相当する風乾量を 1ℓ 容のオートクレーブに採り、第 10 表に示されたような 3 種の蒸解条件で蒸解し、蒸解後自然冷却させてからパルプを取り出し、木綿袋に入れ水洗した。なお分析用としてパルプシートを作成した。

また [B] 組成のシラカバ材も条件 II の方法で同様蒸解した。

b) 蒸解液の滴定法

蒸解液 10 cc を正確に 200 cc 容フラスコに採り 1N-塩酸で最初フェノールフタレンを指示薬として滴定、さらにメチルオレンジを指示薬として滴定、その滴定数を A 及び B とする。次に別に蒸解液 10 cc を同様に採り、これに 20% 塩化バリウム溶液約 20 cc を加え、此の時に生ずる沈澱が完全に沈澱しない前にフェノールフタレンを指示薬とし 1N-塩酸で滴定、それを C とする。これから

第10表 蒸解条件

条 件 別	I	II	II	III
試 料 別	[A]	[A]	[B]	[A]
活性アルカリ対絶乾材 (Na ₂ O として) %	22.5	25.0	25.0	27.5
活性アルカリ濃度 (NaOH+Na ₂ S) g/l	56.3	62.5	62.5	68.8
硫化度 $\frac{Na_2S}{NaOH+Na_2S}$ (Na ₂ O として) %	30	30	30	30
最高温度 °C	170	170	170	170
最高圧力 kg/cm ²	8~9	8~9	8~9	8~9
最高温度保持時間 hr	1.5	1.5	1.5	1.5
全蒸解時間 hr	2.5	2.5	2.5	2.5
液 比	4.0	4.0	4.0	4.0

$$NaOH = 4.0(2A - B) \quad g/l$$

$$Na_2S = 7.8(B + C - 2A) \quad g/l$$

の式を用いて各成分の蒸解液 1 l 中の g 数を求めさらにこれらより計算で活性アルカリ濃度, 硫化度を求めた。

c) パルプ中の化学的成分の分析方法

パルプシートを細かく切り, 試料分析と同じ方法によつて分析した。

d) 平均重合度測定法

溶解用パルプは α -セルロースの含有量が高く, しかも重合度が均一で適当であることが大切である。このことから平均重合度を測定し, 本実験で得たパルプが持っている重合度の概略的なものを考察した。

セルロースのような高分子の重合度測定法は多数提案¹¹⁾されているが, 本実験では平均重合度測定法として広く採用されている粘度法¹¹⁾を用い, 次の方法で行つた。

王研式酸化銅アンモニア調製器中で銅片を蔗糖 20 g/l を含む 20% 以上のアンモニア水に浸し, 低温に保ちつつ空気を通して得た酸化銅アンモニアの溶液 (アンモニア 154.13 g/l, 銅量 14.4 g/l)* を 20°C に調節し, これを 10 cc, 0.05 g の絶乾試料に相当する風乾量の細粉を入れ, 器内の空気を水素で置換した後減圧にした興人型粘度計に加え, 5 分間静置してから 10 分間振り, 試料を完全に溶解させ, 20°C の恒温槽に入れ溶解開始から 30 分後に 1 分間振り, 次に液を毛細管部に押し上げ, 落下秒数を測定, これを

* アンモニア量は試料をメチルオレンジを指示薬として 1N-塩酸で滴定して求め, 又銅量は力価の定まっているシアン化カリウム溶液で滴定して求めた。

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = K_m P \quad \eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{r-1}$$

η_{sp} : セルロース溶媒に溶したために粘度が上昇した割合を示す比粘度

η : 溶液粘度

η_0 : 純溶媒粘度

η_r : 相対粘度

C : 重量濃度

P : 重合度

K_m : 5×10^{-4} (セルロースの酸化銅アンモニア溶液の恒数)

の STAUDINGER の式に入れて平均重合度を求めた。

e) 銅価測定法

パルプの変質の程度を知るため SCHWALBE-HÄGGLUND 法³⁸⁾を用いて銅価を測定した。銅価はセルロースの変質に基づくばかりでなく、パルプ中に含まれるその他の還元性不純物にも影響されることを考慮に入れて、十分に精密でないが迅速で簡単に行えるものとして上記の方法を選んだ。

f) ローエ価測定法

溶解用パルプはその白色度が非常に重要であることから一定の条件の下で塩素ガスをパルプに吸収させてローエ価を測定し漂白する場合の資料とした。ローエ価測定は ROE³⁹⁾の提案せる方法を用いた。

2) 結果と考察

前処理していない材の活性アルカリの変化によつて得た硫酸塩パルプの化学的組成は第 11 表の通りである。活性アルカリ濃度を 22.5~27.5% で蒸解すると活性アルカリ濃度が高くなるに従つて収量は、やや減少して、ペントザン抽出率は高くなる。しかし α -セルロース含有量は活性アルカリ濃度 25% の時が一番多く、残存率が 94.9% である。平均重合度も濃度の増加で減少し、ローエ価もやや低くなる。それに対し銅価が少しずつ増加をみせ、変質セルロースも増加を示している。

以上の結果のみから、前処理を行つた材に対するパルプ化の最適条件を決定することは出来ないが、しかし種々の条件で前処理した試料をその後ある同一の条件でパルプ化して前処理条件がいかにそのパルプに影響をおよぼすかを比較考察することは意味がある。このことから無処理材をパルプ化し、その組成を検討した結果と、さらに前処理材をパルプ化した SIMMONDS とその協同研究者¹⁶⁾⁻¹⁸⁾の報告とから、無処理材・前処理材のどちらにも比較的良好と思われるパルプ化条件 II 即ち活性アルカリ対チップ 25.0%、硫化度 30%、最高温度 170°C、最高温度保持時間 1.5 hr を選び本実験で前処理した試料のパルプ化条件とした。

第11表 無処理材—硫酸塩パルプの化学的性質

試料別		[A]	[A]	[B]	[A]	
パ ル プ 化 条 件	活性アルカリ対チップ %	22.5	25.0	25.0	27.5	
	硫化度 %	30	30	30	30	
	最高温度 °C	170	170	170	170	
	最高温度保持時間 hr	1.5	1.5	1.5	1.5	
収 灰	量 %	42.0	41.0	41.5	40.0	
	分 %	0.49	0.50	—	0.37	
α - セ ル ロ ー ス (%)	原 試 料 中	40.52	40.52	38.40	40.52	
	パ ル プ 中	88.80	90.38	89.49	92.47	
	対 原 試 料	37.30	38.46	37.14	37.00	
	残 存 率	92.05	94.92	96.72	91.31	
ペ ン ト ザ ン (%)	原 試 料 中	24.73	24.73	29.59	24.73	
	パ ル プ 中	20.83	17.98	25.10	17.12	
	対 原 試 料	8.75	7.37	12.92	6.84	
	溶 出 率	64.62	70.20	56.34	72.34	
ロ	エ	価	2.15	1.64	1.86	1.48
銅		価	1.0	1.4	1.5	1.7
平	均	重 合 度	1018	892	1017	711

ii) 加圧水前処理材のパルプ化

1) 前処理材の選択方法

加圧水前処理の考察でも述べたように、150°C、2時間処理で50%以上のペントザンが除去され、一方α-セルロースは97%近く残存している。それゆえ此の前処理と、それと比較する意味で150°C、4時間、160°C、2時間、170°Cで1時間の4条件を選び、前処理後パルプ化した。

2) 実験方法

試料 [A] のチップ絶乾重量 100 g に相当する風乾量を前記の加圧水前処理と同一条件下で処理し、処理後水洗、その後余剰の水分を除き直ちに 1 l 容オートクレーブに入れ、あらかじめ調製してあつた蒸解液を、液比 4 になるように加え定めた条件に従つて蒸解した。蒸解終了後、放冷させてからパルプを取り出し、水洗しその一部はパルプ分析用にシートとした。分析方法は無処理材パルプの分析法と同じである。

3) 結果と考察

この前処理材のパルプ化によつて得た結果は第 12 表の通りである。これによるとパルプ収量は無処理材に比べて 7~8% 低くなつている。パルプ中に含まれているα-セルロ

第12表 加圧水前処理材—硫酸塩パルプの化学的性質

前条 処理件	温 度 (°C)	無 処 理	150	150	160	170
	時 間 (hr)	—	2	4	2	1
前 処 理 の 収 量 (%)		100.0	84.0	80.3	74.5	72.0
前材 処中 理の	全セルロース対原試料 (%)	60.81	51.02	48.92	47.38	44.37
	α -セルロース対原試料 (%)	40.52	37.89	35.48	36.78	33.36
	ペントザン対原試料 (%)	24.73	10.45	8.40	8.97	8.63
パ ル プ 化 の 条 件		II	II	II	II	II
全 収 量 (%)		41.0	33.0	33.0	32.5	31.0
灰 分 (%)		0.50	0.44	0.27	0.36	0.32
α - セル ス (%)	パ ル プ 中	90.38	94.20	92.46	93.87	89.82
	対 原 試 料	38.46	31.09	30.51	30.50	27.84
	残 存 率	94.92	76.73	75.30	75.29	68.71
ペ ン ト ザ ン (%)	パ ル プ 中	17.98	7.98	8.84	8.03	7.21
	対 原 試 料	7.37	2.63	2.92	2.61	2.24
	溶 出 率	70.20	89.37	88.20	89.45	90.96
ロ ー エ 価		1.64	1.38	1.08	1.24	1.36
銅 価		1.4	2.0	2.8	2.7	6.2
平 均 重 合 度		892	826	795	740	710

ースの量は 170°C, 1 時間処理を除いて無処理材よりやや増加し 94.2~92.5% となつて
いるが, 対原試料に換算すると, 無処理材が 38.5% で残存率が 95% であるのに対し, 前処
理材は 31~28% その残存率も 77~69% とかなり減少する。それに対しペントザンは無処
理材のパルプ中に約 18% 含まれているが前処理材のものには 8~7% と 10% 近く減少し
前処理の効果が見られた。銅価は前処理の条件が強くなれば増加するが, 特に 170°C, 1 時
間処理が高い価を示しているので, 他の組成の残存率等を考慮して前処理条件としては適
当でないようである。平均重合度は無処理材パルプが 890 に対し 830~710 といずれもや
や低い。

iii) 加圧酢酸前処理材のパルプ化

1) 前処理材の選択方法

この前処理は水前処理の場合と大差なく, むしろ全般的に悪く, 酢酸を加えた効果は
見当らない。しかしこれらは前処理材の化学組成からの考察においてであつて, この条件
で前処理した材をパルプ化した際に, そのパルプの微細構造あるいは反応性等になんらか
の好結果を及ぼしているのではないかと考えられ, また今後, それらを検討していく手
段として第 13 表に示された条件のものを選びパルプ化した。

第13表 加圧酢酸前処理材—硫酸塩パルプの化学的性質

前 処 理 条 件	酢 酸 濃 度 (%)	無 処 理	2	3	1	3
	温 度 (°C)	—	130	130	150	150
	時 間 (hr)	—	4	4	2	2
前 処 理 収 量 (%)		100.0	88.0	83.0	78.0	78.0
前材 処中 理の	全セルロース対原試料 (%)	60.81	52.43	49.70	46.87	48.37
	α -セルロース対原試料 (%)	40.52	36.09	35.33	34.70	36.89
	ペントザン対原試料 (%)	24.73	17.05	15.02	13.36	13.49
パ ル プ 化 の 条 件		II	II	II	II	II
全 収 量 (%)		41.0	31.0	30.5	30.6	29.0
灰 分 (%)		0.50	0.48	0.33	0.37	0.45
α - セル ス (%)	パ ル プ 中	90.38	94.83	94.52	94.57	95.56
	対 原 試 料	38.46	29.39	28.83	28.94	27.71
	残 存 率	94.96	72.53	71.15	71.42	68.39
ペ ザ ン (%)	パ ル プ 中	17.98	7.81	7.06	6.22	4.05
	対 原 試 料	7.37	2.42	2.15	1.90	1.17
	溶 出 率	70.20	90.21	91.29	92.30	95.25
ロ ー エ 価		1.64	1.59	1.60	1.62	1.26
銅 価		1.4	1.3	2.4	0.8	3.1
平 均 重 合 度		892	721	695	469	634

2) 実験方法

前記の加圧酢酸前処理の方法で処理したチップを水洗し、水洗後余剰の水分を除去し、直ちに1ℓ容のステンレス・オートクレーブにとり、これにあらかじめ調製してあつた蒸解液を液比4の割合で加え、所定の条件で蒸解した。蒸解終了後パルプを取り出し水洗、その一部分を分析用としてシートにした。分析方法は無処理材パルプと同じ操作で行つた。

3) 結果と考察

それらの分析結果は第13表の通りである。これによるとパルプ収量は無処理材よりも10%以上低い。 α -セルロースは水前処理材パルプの結果と同じ傾向を示すが、水前処理の場合よりも残存率が低く、ペントザンは溶出率がやや高くなつている。しかしその割合を見ると α -セルロースの分解が高い。平均重合度は720~470と非常に低下を見せている。銅価のみが水前処理材パルプよりもやや低い。これらは水前処理の際、木材より酢酸が分解生成され、しかもこれがペントザン除去の促進的要素として働いているので、それをあらかじめ附加してやると水前処理よりも低温で短時間に効果的な前処理が行われるとの予想のもと研究を進めたが、この資料だけからの判断ではいずれの点も水前処理パル

ブに劣り、酢酸を使用した効果がなかった。

iv) 常圧硫酸前処理材のパルプ化

1) 前処理材の選択方法

硫酸濃度5~20%を使用して煮沸した前処理は非常に条件が強くパルプ化の対称と考えるのは無理と思われたので20%硫酸を使用して煮沸させず60~80°Cの温度で処理した前処理材からパルプ化に供すべき試料を選んだ。この前処理の条件の内でも最も良好と思われるのは70°C, 2時間処理である。それゆえ、この前処理材と、その比較の意味で60°C, 2時間80°C, 2時間の両前処理を選んでパルプ化した。

2) 実験方法

[B] 組成を有するシラカバ材を前記の前処理方法で処理し、水洗、その後1ℓ容のオートクレーブに入れ、今迄の前処理材のパルプ化と同じ方法で蒸解、蒸解後分析用のパルプシートを作成、無処理材パルプと同じ方法で分析した。

3) 結果と考察

この前処理材をパルプ化しそれらを分析した結果は第14表の通りである。これによ

第14表 常圧硫酸前処理材—硫酸塩パルプの化学的性質

前 処 理 条 件	硫 酸 濃 度 (%)	無処理材	20	20	20
	温 度 (°C)	—	60	70	80
	時 間 (hr)	—	2	2	2
前 処 理 収 量 (%)		100.0	92.1	84.8	75.0
前 材 中 理 の	全セルロース対原試料 (%)	65.69	52.90	49.98	46.32
	α-セルロース対原試料 (%)	38.40	36.82	36.11	32.08
	ペントザン対原試料 (%)	29.59	25.78	19.80	16.28
パ ル プ 化 の 条 件		II	II	II	II
全 収 量 (%)		41.5	39.1	34.6	31.4
灰 分 (%)		0.49	0.38	0.32	0.47
α ロ ー セ ル ス (%)	パ ル プ 中	89.49	88.64	91.07	92.90
	対 原 試 料	37.14	34.66	31.51	29.17
	残 存 率	96.72	90.26	82.06	75.96
ペ ン ト ザ ン (%)	パ ル プ 中	25.10	18.71	7.50	8.39
	対 原 試 料	12.92	7.32	2.60	2.63
	溶 出 率	56.34	75.26	91.21	91.11
ロ ー セ ル ス 平 均 重 合 度	—	2.46	1.68	1.02	1.56
	—	1.5	1.6	2.1	3.9
	—	1017	1192	1019	1355

ると収量は処理温度が高くなるにつれて減少する。パルプ中の α -セルロース含有率は温度が高くなると共に増加するが、対原試料に換算すると減少し従つて残存率も低くなる。ペントザンは 60°C 処理ではまだかなり残存し、パルプ中には18.7%の含有量を示しているが、 70°C では7.5% 80°C では8.4%と急激に減少している。しかし 70°C 処理に較べると 80°C 処理ではペントザンの減少と共に α -セルロースもかなり減少しているの、ペントザン除去に対する選択性が劣る。銅価は温度が高くなるに従つて増加の傾向を示し、分解されたセルロースが多くなる。平均重合度は1000~1350と水及び酢酸の前処理よりは高く、セルロースの重合度が落ちることなく、しかも低重合度のものが除去されていることが推定される。

第15表 加圧硫酸前処理材—硫酸塩パルプの化学的性質

前処理条件	硫酸濃度 (%)	無処理材	0.10	0.10	0.25	0.25	0.50	0.50
	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	—	120	130	120	130	120	130
	時間 (hr)	—	2	2	2	2	2	2
前処理収量 (%)		100.0	93.4	86.2	78.0	72.0	72.0	68.0
前材 処中 理の	全セルロース対原試料 (%)	60.81	56.90	53.37	48.51	45.15	44.56	42.00
	α -セルロース対原試料 (%)	40.52	40.74	40.64	37.42	32.75	30.28	31.61
	ペントザン対原試料 (%)	24.73	23.55	18.68	11.07	7.16	7.23	3.92
パルプ化の条件		II	II	II	II	II	II	II
全収量 (%)		41.0	39.9	40.7	38.0	36.6	34.0	31.1
灰分 (%)		0.50	—	—	0.39	0.34	0.26	0.35
α セル ス (%)	パルプ中	91.05	93.68	93.65	93.13	93.30	94.21	94.14
	対原試料	37.33	37.38	38.12	35.39	34.15	32.03	29.28
	残存率	92.08	92.25	94.08	87.34	84.28	79.05	72.26
ペン ト ザ ン (%)	パルプ中	17.98	15.50	10.93	7.71	6.13	5.09	4.36
	対原試料	7.37	6.18	4.49	2.93	2.24	1.73	1.35
	溶出率	70.20	75.01	81.84	88.15	90.76	93.00	94.54
ロ—エ価		1.64	1.88	1.82	1.30	1.67	1.13	1.26
銅価		1.4	1.2	1.8	0.8	1.0	1.0	1.2
平均重合度		892	—	—	2240	1930	1550	1090

v) 加圧硫酸前処理材のパルプ化

1) 前処理材の選抜方法

12 種の前処理のうち、比較的 α -セルロースの分解が少なく、ペントザン除去が良好に行われている 0.25% 硫酸 120°C, 2 時間および 130°C, 2 時間処理を選び、さらにこれと比較するために第 15 表の前処理条件に示されたものをパルプ化した。

2) 実験方法

[A] の組成を有するシラカバ材を前述の加圧硫酸前処理法で処理し、水洗後余剰の水分を取り除き、1 l 容オートクレーブに入れ、これにあらかじめ調製してあつた蒸解液を液比 4 になるように加え、所定の条件でパルプ化した。蒸解後パルプを洗滌、一部は分析用のシートにした。分析方法は無処理材パルプと同じ方法である。

3) 結果と考察

この前処理材を蒸解して得たパルプ中の成分分析の結果は第 15 表の通りである。収量は前処理条件が強くなれば減少する。パルプ中の α -セルロース含有量は前処理条件が高くなると増加するが対原試料に換算すると減少し残存率も 94~72% と減少する。ペントザンは 0.25% 硫酸, 120°C, 2 時間処理で 88.1% まで急激に溶出され、その後はあまり変化がない。銅価は 0.8~1.2 と非常に低く、且つ処理条件にはあまり関係がない。平均重合度は他の前処理材パルプよりも高く、常圧硫酸前処理と同様に低重合度のセルロースが優先的に除去されたものと推定される。

結 論

此の研究は広葉樹に多量に含まれ、しかもこれを含んでいるパルプから化学繊維を製造した場合、障害となるペントザンを前処理加水分解して除去し、次に硫酸塩法でパルプ化し、前処理条件がその後のパルプ化にどのような影響を及ぼすかを検討した。この実験で行つた各種前処理—硫酸塩パルプの成分分析結果の総括したものを附表 1 に示したが、この結果だけから判断すると水前処理の B, C, 硫酸処理の J, N, O, P が比較的 α -セルロースの分解が少なく、しかもペントザンが多量に抽出され、また重合度が比較的高く、更に他の処理に較べると変質セルロース含有量が少ない。それゆえそれらの前処理は、その後パルプ化して溶解用パルプを作るには良い結果を与えているようである。酢酸の場合はいずれも水の場合の同じ条件のものより悪い結果を得た。またいずれのパルプ分析の結果においても灰分が非常に高いが、これは水洗に使用した水に無機物が多量に含まれていて、これがパルプに附着したものと思われ、今後の研究において更に検討して見る必要がある。またパルプ化の条件の変化、精製漂白処理、等によつても異なつた結果が生ずるであろうし、更に微細構造、反応の均一性等の検討により、分析値から推定して良好と思われ

なかつた前処理条件から好結果が生ずることも考えられ、より一層の研究が必要であり、今後それらの点を究明するつもりである。

摘 要

此の研究は広葉樹に多量に含まれているペントザンを前処理加水分解で除き、その後硫酸塩法でパルプ化して溶解用パルプを作るための基礎実験である。

使用した樹種は北海道の森林に豊富に生育しているシラカバ材である。

まずこれらを水、酢酸および硫酸を用いて常圧或いは加圧で前処理した。

つぎにこれら前処理したものの中で比較的 α -セルロース残存率高く、ペントザン溶出量の多い処理条件17種を選び、これによつて前処理した材を硫酸塩法(活性アルカリ対チップ25%、硫化度30%、最高温度170°C、最高温度保持時間1.5時間)でパルプ化した。又無処理材を比較のために同様にパルプ化した。(表I)

1) 加圧水前処理では処理条件が強くなるにしたがつて収率は98.0~65.8%に、ペントザンは19.9~5.8%に、 α -セルロースは41.0~24.9%にといずれも減少する。このうちペントザンは150°C、2時間の処理で50%以上溶出された。しかし170°C、2時間の処理では α -セルロースの含有率が低く前処理条件としては適当でない。

2) 低い濃度の酢酸を使用した結果は水前処理の結果とあまり相違がなかつた。

3) 5~20%硫酸を用いた煮沸処理ではいずれも条件が強かつたので、20%硫酸を用い60~80°Cで処理を行つた。その結果、70°Cで2時間および3時間処理した場合は α -セルロース残存率が92~94% ペントザン溶出率が33~42%で比較的良好な前処理条件と思われた。

4) 0.1~0.5%硫酸を用いて行つた加圧前処理中で0.25%硫酸の処理がペントザンの溶出量は54~78%、 α -セルロースの残存率は92~74%で良好な結果を得た。

5) 前処理材より作つたパルプ中の α -セルロースは無処理材からのパルプ中に含まれているものよりも高く、ペントザン含有率は前処理材よりのパルプ中のほうが低かつた。

6) これらの中でも、B. C. J. N. O. P(附表参照)が他のものより比較的 α -セルロースの残存率が高く、ペントザンの含有率が低く、また重合度も幾分高い結果を得た。

附表 1. 各種前処理材—硫酸塩パルプの化学的組成

実験番号			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	
前処理条件	処理液	無処理 [A]	無処理 [B]	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	2% CH ₃ - COOH	3% CH ₃ - COOH	1% CH ₃ - COOH	3% CH ₃ - COOH	※ 20% H ₂ SO ₄	※ 20% H ₂ SO ₄	※ 20% H ₂ SO ₄	0.10% H ₂ SO ₄	0.10% H ₂ SO ₄	0.25% H ₂ SO ₄	0.25% H ₂ SO ₄	0.50% H ₂ SO ₄	0.50% H ₂ SO ₄
	温度 (°C)	—	—	150	150	160	170	130	130	150	150	60	70	80	120	130	120	130	120	130
	時間 (hr)	—	—	1+2	1+4	1+2	1+1	1+4	1+4	1+2	1+2	2	2	2	1+2	1+2	1+2	1+2	1+2	1+2
前処理の収量 (%)		100.0	100.0	84.0	80.3	74.5	72.0	88.0	83.0	78.0	78.0	92.1	84.8	75.0	93.4	86.2	78.0	72.0	72.0	68.0
前処理材中の	全セルロース対原試料 (%)	60.81	65.69	51.02	48.92	47.38	44.37	52.43	49.70	46.87	48.37	52.90	49.98	46.32	56.90	53.37	48.51	45.15	44.56	42.00
	α-セルロース対原試料 (%)	40.52	38.40	37.89	35.48	36.78	33.36	36.09	35.33	34.70	36.89	36.82	36.11	32.08	40.74	40.64	37.42	32.75	30.28	31.61
	ペントザン対原試料 (%)	24.73	29.59	10.45	8.40	8.97	8.63	17.05	15.02	13.36	13.49	25.78	19.80	16.28	23.55	18.68	11.07	7.16	7.23	3.92
パルプ化の条件		II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II
全収量 (%)		41.0	41.5	33.0	33.0	32.5	31.0	31.0	30.5	30.6	29.0	39.1	34.6	31.4	39.9	40.7	38.0	36.6	34.0	31.1
灰分 (%)		0.50	0.49	0.44	0.27	0.36	0.32	0.48	0.33	0.37	0.45	0.38	0.32	0.47	—	—	0.39	0.34	0.26	0.35
α-セル (%)	パルプ中	91.05	89.49	94.20	92.46	93.87	89.82	94.83	94.52	94.57	95.56	88.64	91.07	92.90	93.68	93.65	93.13	93.30	94.21	94.14
	対原試料	37.33	37.14	31.09	30.51	30.50	27.84	29.39	28.83	28.94	27.71	34.66	31.51	29.17	37.38	92.25	35.39	34.15	32.03	29.28
	残存率	92.13	96.72	76.73	75.30	75.29	68.71	72.53	71.15	71.42	68.39	90.26	82.06	75.96	92.25	94.08	87.34	84.28	79.05	72.26
ペントザン (%)	パルプ中	17.98	25.10	7.98	8.84	8.03	7.21	7.81	7.06	6.22	4.05	18.71	7.50	8.39	15.15	10.93	7.71	6.13	5.09	4.36
	対原試料	7.37	12.92	2.63	2.92	2.61	2.24	2.42	2.15	1.90	1.17	7.32	2.60	2.63	6.18	4.49	2.93	2.24	1.73	1.35
	溶出率	70.20	56.34	89.37	88.20	89.45	90.96	90.21	91.29	92.30	95.25	75.26	91.21	91.11	75.01	81.84	88.15	90.76	93.00	94.54
ロ—エ価		1.64	2.46	1.38	1.08	1.24	1.36	1.59	1.60	1.62	1.26	1.68	1.02	1.56	1.88	1.82	1.30	1.67	1.13	1.26
銅価		1.4	1.5	2.0	2.8	2.7	6.2	1.3	2.4	0.8	3.1	1.6	2.1	3.9	1.2	1.8	0.8	1.0	0.9	1.2
平均重合度		892	1017	826	795	740	710	721	695	469	634	1192	1019	1355	—	—	2240	1930	1550	1090

※ 試料 [B] を用いた。

前処理加水分解が溶解用硫酸塩パルプの性質に及ぼす影響 (戸坂)

参考文献

- 1) HEUSER, E.: *Cellulosechem.*, **9**, 93 (1928).
- 2) NEALE, M. S.: *J. Text. Inst.*, **20**, 323 (1928).
- 3) 堀尾正雄・福田祐作・小林治男: 工化年会誌 (1947).
- 4) 藤村敏一: 繊維学会誌, **9**, 160 (1953).
- 5) 祖父江寛・藤村敏一: 繊維学会誌, **7**, 154 (1951).
- 6) BARTUNEK, R.: *Cellulosechem.*, **22**, 56 (1944).
- 7) BUDD, B. C.: *Text. Res. J.*, **21**, 174 (1951).
- 8) DÖRR, E.: *Angew. Chem.*, **53**, 292 (1940).
- 9) DAVIS, E. W.: *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 516 (1951).
- 10) 岡叡太郎・宗像英二・和田野基: 化学繊維 (1956).
- 11) 祖父江寛・右田伸彦編: セルロースハンドブック (1958).
- 12) JAYME, G. und SCHONING, P.: *Holz*, **3**, 273 (1940).
- 13) 竹原茂夫: 工化誌, **47**, 71 (1944).
- 14) 竹原茂夫: 工化誌, **47**, 423 (1944).
- 15) 竹原茂夫: 工化誌, **47**, 553 (1944).
- 16) SIMMONDS, F. A., KINGSBURY, M. R., MARTIN, S. J. and MITCHEL, L. R.: *Tappi*, **39**, 641 (1956).
- 17) SIMMONDS, F. A., KINGSBURY, M. R. and MARTIN, S. J.: *Tappi*, **38**, 178 (1955).
- 18) SIMMONDS, F. A., KINGSBURY, M. R. and KELLER, L. E.: *Tappi*, **36**, 103 (1953).
- 19) RICHTER, G. A.: *Tappi*, **39**, 193 (1956).
- 20) RICHTER, G. A.: *Tappi*, **38**, 129 (1955).
- 21) JAYME, G. und ROSENSTOCK, H. K.: *Das Papier*, **11**, 7 (1957).
- 22) FAHMY, Y. and ASHMAWY, E. E.: *Tappi*, **41**, 439 (1958).
- 23) KOČEVAR, VON F. und KOSLER, S. S.: *Das Papier*, **10**, 1 (1956).
- 24) NORTON, J. A.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 236 (1948).
- 25) DUNLOP, P. A.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 239 (1948).
- 26) 八浜義和・井本稔: 工化誌, **46**, 995 (1943).
- 27) NILAS, A. N. and WALSH, L. W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1389 (1935).
- 28) NIELSEN, R. E.: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 365 (1949).
- 29) NILAS, A. N.: *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2005 (1927).
- 30) 神田 孝: 木材工業, **6**, 212 (1951).
- 31) 藪田貞次郎・下瀬林太: 農化誌, **4**, 304 (1928).
- 32) 西田屹二: 木材化学工業, 上巻. (1946).
- 33) MCCANCE, A. R.: *Biochem. J.*, **20**, 1111 (1926).
- 34) REAVES, E. R. and MUNRO, J.: *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.*, **12**, 551 (1940).
- 35) STILLINGS, A. R. und BROWNING, L. B.: *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.*, **12**, 499 (1940).
- 36) 戸坂園夫: 修士論文未発表 (1956).
- 37) 野依源太郎・高松哲也: 野口研究所時報, 第3号 (1953).
- 38) SCHWALBE, G. C. und HÄGGLUND, E.: *Papierfabrikant.*, **33**, 1 (1935).
- 39) ROE, B. R.: *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 808 (1926).

Summary

This study offers fundamental data for producing dissolving pulp from hardwood by prehydrolysis-sulphate process.

The wood used for the work was Shirakaba birch (*Betula platyphylla* SUKATCH.), grown abundantly in Hokkaido. Prehydrolysis was performed with water, acetic acid and sulphuric acid under atmosphere or pressure in order to remove pentosans largely contained in the wood. For the sulphate pulping of the prehydrolyzed chips, the cooking liquor always was made up to 25% active alkaline based on the chips and 30% sulphidity; the liquor-wood ratio was 4 to 1. The temperature was increased to 170°C in 1 hour and maintained there for 1.5 hours.

The composition of the treated chips and the sulphate pulps were subjected to chemical analysis.

The summarized results are as follows.

1) With increasing severity of the water prehydrolysis at temperatures ranged from 130°C to 170°C, the yield of treated chips varied from 98.0% to 65.8%, the contents of alpha-cellulose and pentosan, 41.1% to 24.9% and 19.9% to 5.8%, respectively. More than 50% of pentosan was removed by treatment for 2 hours at 150°C. Treatment for 2 hours at 170°C indicated a remarkable degradation of cellulose as shown by the lower alpha-cellulose contents in the resulting chips.

2) The results of treatment with dilute acetic acid showed little difference from that with water.

3) Though the content of alpha-cellulose was extremely decreased by the treatments with boiling sulphuric acid of 5 to 20%, satisfactory results were obtained with 20% sulphuric acid at lower temperature (60–80°C). On such prehydrolysis for 2 or 3 hours at 70°C, 92 to 94% of alpha-cellulose remained while 33 to 42% of pentosan was removed (on basis of original wood).

4) Sulphuric acid pretreatments were carried out in the various concentrations of 0.1 to 0.5% at 120°C and 130°C. In case of use of 0.25% sulphuric acid, good results were obtained; the removal of pentosan ranged from 54 to 72% and alpha-cellulose remaining in the treated chips, 74 to 92%.

5) The pulp prepared from prehydrolyzed chips was higher in content of alpha-cellulose and lower in of pentosan than that from non-treated chips.

6) It appeared that experiment samples B, C, J, N, O and P (cf. Appendix I.) among those kinds of pulp had good properties in the contents of alpha-cellulose and degree of polymerization.

Appendix I. Chemical properties of

Experi- mental No.	First stage Liquor : wood ratio = 6 : 1						
	Condition of Prehydrolysis			Yield (%)	Ratio of component in prehydrolysis chip to original content		
	Pretreatment liquor	Temp. °C	Time ^(a) hr		Cellulose (%)	α -Cellulose (%)	Pentosan (%)
Without prehydrolysis sample [A]				100.0	60.81	40.52	24.73
Without prehydrolysis sample [B]				100.0	65.69	38.40	29.59
A	H ₂ O	150	1+2	84.0	51.02	37.89	10.45
B	H ₂ O	150	1+4	80.3	48.92	35.48	8.40
C	H ₂ O	160	1+2	74.5	47.38	36.78	8.97
D	H ₂ O	170	1+1	72.0	44.37	33.36	8.63
E	2% CH ₃ COOH	130	1+4	88.0	52.43	36.09	17.05
F	3% CH ₃ COOH	130	1+4	83.0	49.70	35.33	15.02
G	1% CH ₃ COOH	150	1+2	78.0	46.87	34.70	13.36
H	3% CH ₃ COOH	150	1+2	78.0	48.37	36.89	13.49
I ^(c)	20% H ₂ SO ₄	60	2	92.1	52.90	36.82	25.78
J ^(c)	20% H ₂ SO ₄	70	2	84.8	49.98	36.11	19.80
K ^(c)	20% H ₂ SO ₄	80	2	75.0	46.32	32.08	16.28
L	0.10% H ₂ SO ₄	120	1+2	93.4	56.90	40.74	23.55
M	0.10% H ₂ SO ₄	130	1+2	86.2	53.37	40.64	18.68
N	0.25% H ₂ SO ₄	120	1+2	78.0	48.51	37.42	11.07
O	0.25% H ₂ SO ₄	130	1+2	72.0	45.15	32.75	7.16
P	0.50% H ₂ SO ₄	120	1+2	72.0	44.56	30.28	7.28
Q	0.50% H ₂ SO ₄	130	1+2	68.0	42.00	31.61	3.92

a) Digestion time is expressed as hours to reach maximum temperature and hours held

b) Second stage-Sulphate cooks were made with liquor containing 25% active alkali based

c) These pulps were prepared from sample [B]

various prehydrolyzed sulfate pulps.

Second Stage ^(b) Cook liquor : wood ratio = 4 : 1										
Total yield (%)	Ash (%)	α-cellulose (%)			Pentosan (%)			Roe No.	Copper No.	D. P.
		In pulp	Based on original sample	Remaining ratio	In pulp	Based on original sample	Extracted ratio			
41.0	0.50	91.05	37.33	92.13	17.98	7.37	70.20	1.64	1.4	892
41.5	0.49	89.49	37.14	96.72	25.10	12.92	56.34	2.46	1.5	1017
33.0	0.44	94.20	31.09	76.73	7.98	2.63	89.37	1.38	2.0	826
33.0	0.27	92.46	30.51	75.30	8.84	2.92	88.20	1.08	2.8	795
32.5	0.36	93.87	30.50	75.29	8.03	2.61	89.45	1.24	2.7	740
31.0	0.32	89.82	27.84	68.71	7.21	2.24	90.96	1.36	5.2	710
31.0	0.48	94.83	29.39	72.53	7.81	2.42	90.21	1.59	1.3	721
30.5	0.33	94.52	28.83	71.15	7.06	2.15	91.29	1.60	2.4	695
30.6	0.37	94.57	28.94	71.42	6.22	1.90	92.30	1.62	0.8	469
29.0	0.45	95.56	27.71	68.39	4.05	1.17	95.25	1.26	3.1	634
39.1	0.38	88.64	34.66	90.26	18.75	7.32	75.26	1.68	1.6	1192
34.6	0.32	91.07	31.51	82.06	7.50	2.60	91.21	1.02	2.1	1019
31.4	0.47	92.90	29.17	75.96	8.39	2.63	91.11	1.56	3.9	1355
39.9	—	93.68	37.38	92.25	15.15	6.18	75.01	1.88	1.2	—
40.7	—	93.65	38.12	94.08	10.93	4.49	81.84	1.82	1.8	—
38.0	0.39	93.13	35.39	87.34	7.71	2.93	88.15	1.30	0.8	2240
36.6	0.34	93.30	34.15	84.28	6.13	2.24	90.76	1.67	1.0	1930
34.0	0.26	94.21	32.03	79.05	5.09	1.73	93.00	1.13	0.9	1550
31.1	0.35	94.14	29.28	72.26	4.36	1.35	94.54	1.26	1.2	1090

at maximum.

on wood, 30% sulphidity, 170°C, for 1+1.5hr.