



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ソルボリシスパルプ化による木材の脱リグニン(第4報) : 針葉樹材と広葉樹材の選択的脱リグニン反応
Author(s)	佐野, 嘉拓; SAN0, Yoshihiro; 齊藤, 直人 他
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 42(4), 1117-1133
Issue Date	1985-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/21167
Type	departmental bulletin paper
File Information	42(4)_P1117-1133.pdf



ソルボリシスパルプ化による 木材の脱リグニン (第4報)*

針葉樹材と広葉樹材の選択的脱リグニン反応

佐野嘉拓** 斉藤直人** 榎原 彰**

Delignification of Woods by Solvolysis (IV)
Selectivity of delignification of softwoods and hardwoods*

By

Yoshihiro SANO**, Naoto SAITO**
and Akira SAKAKIBARA**

目 次

1. 緒 言	1117
2. 実 験	1118
2.1 試 料	1118
2.2 パルプ化方法とパルプの分析	1118
3. 結果と考察	1119
3.1 広葉樹材の脱リグニン	1119
3.2 針葉樹材の脱リグニン	1124
謝 辞	1130
要 約	1130
文 献	1131
Summary	1132

1. 緒 言

紙パルプ、石油化学等7業種6テーマを対象とした通商産業省工業技術院の産業活性化技術開発制度が昭和58年度から発足し、紙パルプ部門のテーマとして社会的ニーズに対応した新しい化学パルプ製造法(ソルボリシスパルプ化法¹⁾)が選ばれ、精力的な研究が行われている。

ソルボリシスパルプ化法はフェノール類と水の混合溶液中で木材チップを180~190°Cに加熱・蒸解し、クローズドシステムにより化学パルプを製造する方法である。この方法は従来

* 1984年8月31日受理 Received August 31, 1984

** 北海道大学農学部林産学科木材化学教室

** Laboratory of wood chemistry, Faculty of Agriculture, Hokkaido University.

のクラフトパルプ化法と異なり、パルプ化工程中に環境汚染物質を副生しないし、多量のエネルギーを消費する複雑な蒸解薬液の回収装置を必要としない。またセルロース（パルプ）以外にヘミセルロースとリグニンの木材成分もあまり変質させずに、容易に分離、回収され、化学原料などに転換可能である等社会的ニーズに応えた多くの利点を有している。さらにまた、蒸解薬液であるフェノール類はパルプ反応液から回収したリグニンの水素化分解等から製造し、自給することが出来る。

ソルボリシスパルプ化に関する一連の研究結果はシラカンバ材、アカエゾマツ材等のパルプ化によりクラフトパルプに近い品質のパルプを製造し得ることを示した^{2,3)}。しかし、パルプ特性に及ぼすプロセス変数などの検討は充分とはいえない。クラフトパルプ化による脱リグニン反応は脱炭水化物の挙動から薬液の拡散律速である Initial phase、脱リグニンの条件の満たされた Bulk phase と Final phase の3段階に分けられ⁴⁾、Final phase が未晒パルプの特性を決定すると報告されている⁵⁾。従って、ソルボリシスパルプ化の脱リグニン反応を詳細に検討することは興味深い。特に、ソルボリシスパルプ化による脱リグニン速度は針葉樹材と広葉樹材で異なり、それぞれの材でも樹種により若干異なるとの結果が得られているから、針葉樹材および広葉樹材に普遍性のあるソルボリシスパルプ化条件の設定のためには、これらの材の脱リグニン反応を詳細に検討する必要があると思われる。

本研究はソルボリシスパルプ化法の研究開発の一環として行われ、種々の材のソルボリシスパルプ化による脱リグニン反応を詳細に検討し、選択的な脱リグニン反応が起きるような蒸解条件の設定を試みた。

2. 実 験

2.1 試 料

針葉樹材にアカエゾマツ、カラマツとトドマツ各材のマッチ棒状小片チップ、広葉樹材にシラカンバとミズナラ各材の小片チップを試料として用いた。シラカンバ、ミズナラ、アカエゾマツ、カラマツおよびトドマツ各材のクラークソンリグニン (KL) 量は各々 20.6, 22.8, 26.8, 31.1 と 30.1% であった。

2.2 パルプ化方法とパルプの分析

2g の風乾試料を精秤し、20 ml のマイクロオートクレーブに詰め、液比7の *p*-クレゾール-水 (7:3) (CW) または *p*-クレゾール-水-酢酸 (7:3:0.5) (CWA) の各蒸解液を加え、所定温度、所定時間で蒸解した。オートクレーブは流水で急冷し、前報⁶⁾に準じてパルプとパルプ反応液に分別した。パルプ収率を測定後、パルプ中の残留リグニン量をクラークソンリグニンとして求めた。パルプの構成糖は糖アルコールのアセテートの GC により分析した⁷⁾。

3. 結果と考察

3.1 広葉樹材の脱リグニン

クレゾールと水の混合比、蒸解温度と時間を変えたシラカンバ材のソルボリシスパルプ化に関する一連の研究結果はクレゾール-水 (8:2), 180°C, 90 分間のパルプ化条件が物理的特性のすぐれたパルプを与え、クレゾール-水 (1:1) による条件がセルロース、ヘミセルロースとリグニンの木材主要成分を定量的に分別することを示した⁹⁾。しかし、広葉樹材リグニンは樹種により含量、化学構造が広く異なり、グァヤシル骨格に対するシリングル骨格の割合も樹種により 26 から 60% に渡っているし⁸⁾、同一樹種の樹幹内でも細胞壁や細胞要素によりリグニン含量や構造が異なると報告されている⁹⁾。従って、出来るだけ選択的な脱リグニン反応により、特性のすぐれたパルプを製造するためには、脱リグニンと脱炭水化物に関する詳細な知見が必要である。

従って、クレゾール-水 (CW) 系のソルボリシスパルプ化による脱リグニン反応を速度論的に考察した。通常のクラフト蒸解やサルファイト蒸解による反応速度論的脱リグニン反応の研究^{5,10)} では、蒸解過程での薬液濃度の変化が無視し得ないから、液比 20 のような非常に大きな薬品添加量を必要とするが、ソルボリシスパルプ化においては、液比 7 のクレゾール-水 (7:3) でパルプ化中にリグニンなどと反応し、消費されるクレゾール量は添加クレゾールの 2~5% に過ぎないから¹¹⁾、実用面も考慮し、液比 7 で脱リグニン反応を検討した。

CW 系、180 と 190°C でパルプ化して得られるパルプ中のチップ当りの残留リグニン量 (RL_t) と蒸解時間 t を半対数方眼紙にプロットし、Fig. 1 に示した。図はソルボリシスパルプ化においてもクラフト蒸解⁴⁾ や中性サルファイト蒸解¹²⁾ と同じように脱リグニン反応が 3 つの段階 (1st, 2nd と 3rd phases) で進むことを示唆した。180 と 190°C の蒸解条件でともに、1st phase は 5 分間で終了し、次の phases に進む。2nd と 3rd phases の各直線の時間ゼロへの外挿値は当然木材のリグニン含量と一致しない。従って各直線の時間ゼロの外挿値を各 phase の初期リグニン含量 (L_2 と L_3) と仮定し、

$$k_{2nd} = \frac{2.303}{t} \log \frac{L_2}{RL_t}$$

$$k_{3rd} = \frac{2.303}{t} \log \frac{L_3}{RL_t}$$

の擬一次反応式から、各 phase の反応速度定数 k_{2nd} と k_{3rd} を計算し、Table 1 に示した。 k_{3rd} を例外にして、ミズナラ材の各蒸解温度における各 phase の速度定数はいずれもシラカンバ材の相当する phases の速度定数よりも僅少なから大きく、両材の脱リグニン速度が若干異なることを示唆した。CW 系、190°C によるアカエゾマツ材の脱リグニン反応も同様に速度論の見地から考察した。アカエゾマツ材の脱リグニン反応は使用した蒸解条件下では 1 つの phase しか示さず、広葉樹材の反応と異なった。しかし、反応の詳細は蒸解時間 60 分以降のより細かな

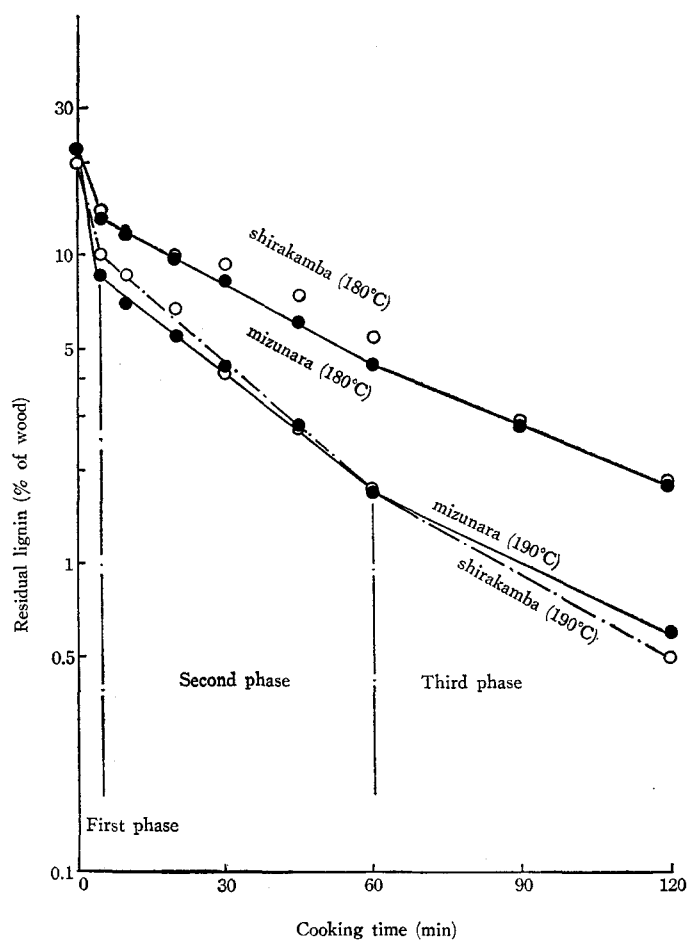


Fig. 1. Kinetics of delignification by solvolysis of hardwoods with CW at 180 or 190°C.

Notes: CW=p-cresol-water (7:3).

Table 1. Pseudo-first-order rate constants and activation energy of lignin removal for 2nd and 3rd phases by solvolysis of hardwoods with CW at 180 and 190°C.

	Mizunara			Shirakamba		
	180°C	190°C	E_a	180°C	190°C	E_a
k_{2nd}	0.0176	0.0295	21.5	0.0141	0.0267	26.6
k_{3rd}	0.0145	0.0173	7.4	0.0124	0.0200	19.9

Notes: k_{2nd} =Rate constant for the second phase of delignification.

k_{3rd} =Rate constant for the third phase of delignification.

E_a =Activation energy (kcal).

CW=p-cresol-water (7:3).

実験を必要とする。この条件下のアカエゾマツ材の反応速度定数は広葉樹の 180°C による k_{2nd} と一致した。

広葉樹材の 180 と 190°C のパルプ化により得られた脱リグニン反応の速度定数を用いて、1°C の温度における速度定数の増加率を示すアレニウスの式から、活性化エネルギー (E_a) を計算し、Table 1 に示した。ミズナラ材とシラカンバ材の 2nd phase の脱リグニン反応における E_a は各々 21.5 と 26.6 kcal, 3rd phase での E_a は各々 7.4 と 19.9 kcal であった。クラフト蒸解における Final phase の E_a は Bulk phase の E_a の 3 分 2 と報告されているが¹³⁾、シラカンバ材の k_{3rd} の見掛上の E_a もやはり 2nd の ΔE のおよそ 3 分の 2 強だった。

ソルボリシスパルプ化による選択的脱リグニン反応を脱リグニン率と脱炭水化物率の経時的变化から検討した。脱炭水化物率は試料量からクラーソンリグニン量を差し引いた全炭水化物物に対して算出した。ミズナラ材とシラカンバ材からの結果を Fig. 2 と Fig. 3 に示した。ミズナラ材の脱リグニン反応は前述のごとく、急速な脱リグニンを示す蒸解初期の 1st phase, 若干緩慢な脱リグニン速度の 2nd phase および非常に脱リグニン速度の遅い 3rd phase に分けられるが、蒸解温度で各 phase で除かれるリグニン量は異なる。1st phase から 2nd への移行蒸解時間 (移行点, T_1) および 3rd への移行点 (T_2) におけるチップ当りの脱リグニン率を各々

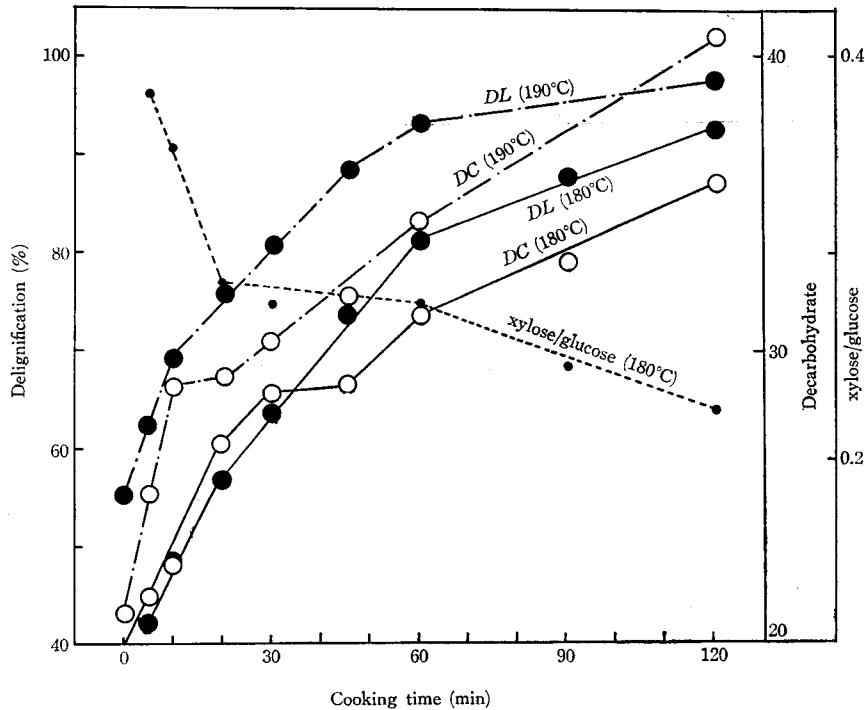


Fig. 2. Dissolution of lignin and carbohydrate by solvolysis of mizunara wood with CW.

Notes: DL=Delignification, DC=Decarbohydrate, xylose/glucose=ratio of xylose and glucose in sugar composition of solvolysis pulp.

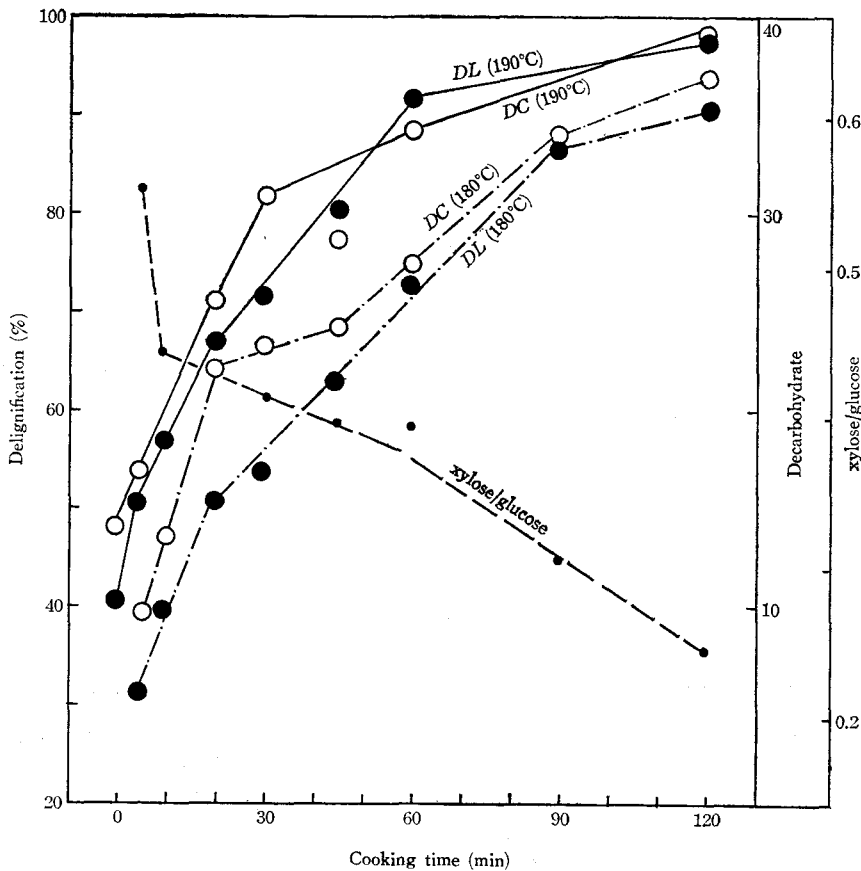


Fig. 3. Dissolution of lignin and carbohydrate by solvolysis of shirakamba wood with CW.

DL_1 と DL_2 とすると、180 と 190°C の蒸解温度で T_1 は各々 20 と 10 分、 T_2 は各々 60 と 55 分、 T_1 の DL_1 は 180 と 190°C で各々 56 と 70%、 T_2 の DL_2 は各々 81 と 92% であった。クラフトや中性サルファイト蒸解の Initial phase に比べて、 DL_1 の高い脱リグニン率は蒸解を室温から開始したためと思われる。炭水化物の除去は脱リグニン反応の 1st phase で同様に急速に起こり、2nd phase で除去速度が遅くなり、3rd phase で再び除去速度が早くなる傾向を示したが、2nd phase における炭水化物の挙動は非常に複雑であった。190°C における 3rd phase での炭水化物の溶出速度は 180°C の相当する速度よりも早く、190°C、3rd phase で脱リグニン反応の選択性が他の phase よりも劣ることを示した。2nd phase の複雑な炭水化物の溶出機構を検討するために、広葉樹材の主要構成糖であるキシロース (X) とグルコース (G) の構成率 (X/G) の蒸解における経時変化を考察した。X/G は脱リグニン反応の 1st phase で急速に低下し、2nd phase で僅少の低下を示し、3rd phase で再び低下速度を早め、この傾向は脱リグニン反応と極めて良い相関性を示した。

Fig. 3 に示したシラカンバ材の結果もミズナラ材の結果と類似し、脱リグニンの 2nd phase における炭水化物の特異な挙動も認められた。シラカンバ材の脱リグニン反応における T_1 は 180°C と 190°C の蒸解温度で各々 20 と 5, T_2 は各々 90 と 60 分であり, DL_1 は各々 67 と 51%, DL_2 は各々 85 と 92% であった。

ソルボリシスパルプ化によるリグニンと炭水化物の溶出量の相関関係を Fig. 4 に示した。相関関係はミズナラ材とシラカンバ材で若干異なった。両材ともに、チップ当り 15~16% のリグニン溶出量 (脱リグニン率 72~76%) が両者の関係の屈折点であったが、ミズナラ材の屈折点までの脱リグニン選択性は 190°C が 180°C のパルプ化のものよりまさり、屈折点以上のリグニンを溶出する段階で両温度における選択性に相違がなくなった。シラカンバ材では屈折点までは選択性に差を示さないが、屈折点以上では高温度側でより高い選択性が認められた。リグニン含量の多いアカエゾマツ材 (KL 26.4%) では、当然のことながら、同一量のリグニンが溶出する段階において広葉樹材に比べて高い選択性があつたが、21% 以上のリグニン溶出の

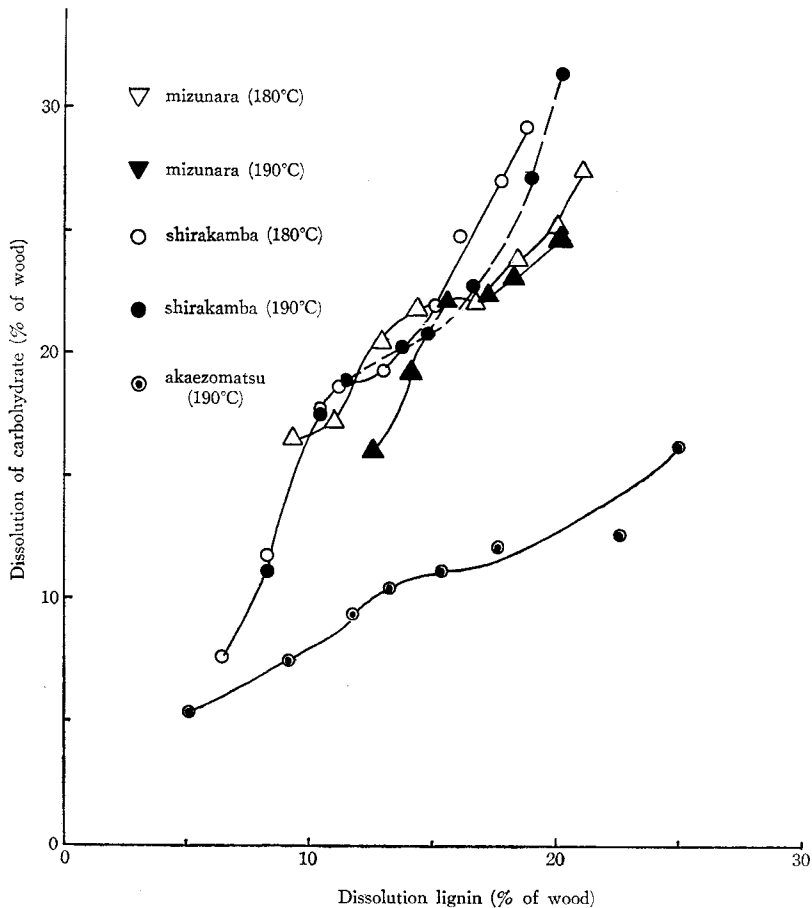


Fig. 4. Relationship between dissolution of lignin and carbohydrate by solvolysis of hardwoods and softwood with CW.

場合にも高い脱リグニン反応の選択性が認められた。

以上の結果、同一脱リグニン率で高い選択性のある脱リグニン反応はその脱リグニン率に達する蒸解時間の短い高温度 (190°C) で顕著であり、パルプ収率の面でも有効と思われる。高温度蒸解では繊維の損耗も著しいと考えられるので、蒸解温度と時間を変数としたソルポリンスパルプの特性に関する詳細な研究が今後の課題である。

3.2 針葉樹材の脱リグニン

代表的道産材であるアカエゾマツ (KL 26.8%), カラマツ (KL 31.1%) とトドマツ (KL 30.1%) の各小片チップを用いて、針葉樹材のソルポリンスパルプ化による脱リグニンと脱炭水化物の反応を検討した。

最初に、CW と CWA 系の蒸解薬液によるアカエゾマツ材の脱リグニン反応を速度論的に考察した。広葉樹材における方法に準じて、外挿時間ゼロでの初期リグニン含量 L_n 、 t 分の蒸解における残留リグニン RL_t から反応定数を計算した。CW 系、190°C のアカエゾマツ材のパルプ化による蒸解時間 t と $\log RL_t$ の関係を Fig. 5 に示した。CW 系の広葉樹材の脱リグニン反応と異なり、1st と 2nd phases のみが認められ、3rd phase は 190°C の温度でも 150 分以後に現われるものと考えられる。2nd phase の直線から外挿した L_2 を用いて、各蒸解時間の速度定数を計算し、平均すると、CW 系アカエゾマツ材の脱リグニン反応の k_{2nd} は 1.56×10^{-2} であった (Table 2)。CWA 系のアカエゾマツ材の脱リグニン反応は 3 phases を示し、蒸解温度 190°C の各 phase の蒸解時ゼロの外挿値 L_2 と L_3 は各々 13.5 と 4.6% であり、同様に算出した k_{2nd} と k_{3rd} は 3.66×10^{-2} と 1.84×10^{-2} であり、CW 系に酢酸を添加することにより、脱リグニン反応速度が大幅に改善されることを示した。190°C、CWA 系によるカラマツとトドマツの各材を同じくパルプ化し、脱リグニン反応を速度論的に考察した。両材とも 3 phases による脱リグニン反応の進行を示唆し、前者の L_2 と L_3 は各々 13.5 と 3.6%、後者の L_2 と L_3 は各々 20.0 と 5.6% であった。3 樹種の脱リグニン速度の比較は k_{2nd} がトドマツ材で若干小さく、 k_{3rd} が 3 樹種で明確な相違のあることを示唆した。

脱リグニン率と脱炭水化物率の経時的变化から、3 樹種の脱リグニン反応の選択性を検討した。CW 系、190°C のアカエゾマツ材の脱リグニン率の経時的变化は速度論的考察による結果と同様に、2 phases のみであり、phases 間の移行蒸解時間 (移行点 T_1) は 90 分で、その時の脱リグニン率 DL_1 は 80% であった (Fig. 6)。炭水化物の溶出挙動は 3 段階に分けられた。初めの段階での除去率が広葉樹材の対応する段階の除去率よりきわだって小さいのは、熱弱酸性溶液に不安定な低分子量区分および水溶性¹⁴⁾のグルクロノキシランが広葉樹に多く含まれることに起因する。150 分間の蒸解で最高の脱リグニン率 (92.9%) を示したが、それ以上の脱リグニンのためにはなお多くの時間を必要とし、リグニン含量の多いトドマツ材などのパルプ化に支障があると思われる。従って、以後の考察はすべて CWA 系の蒸解液で行なった。

CWA 系、180 と 190°C によるアカエゾマツ材の脱リグニン率の経時的变化は CW 系に

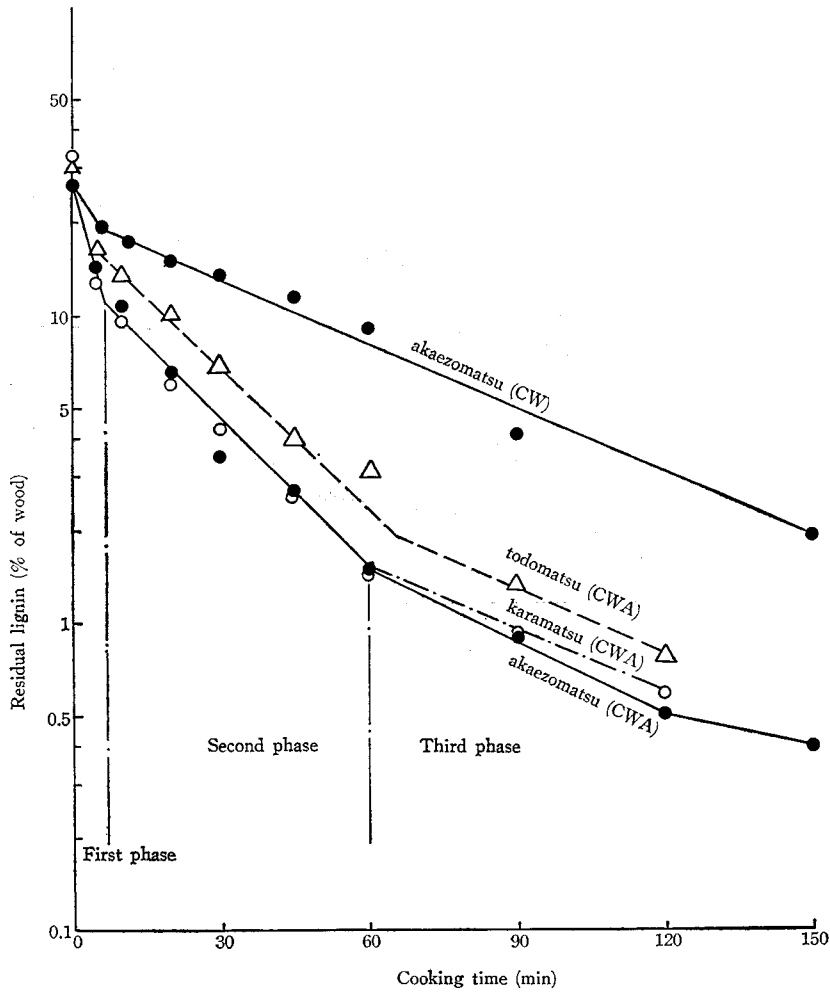


Fig. 5. Kinetics of delignification by solvolysis of softwoods with CW and CWA at 190°C.

Notes: CW = *p*-cresol-water (7 : 3), CWA = *p*-cresol-water-acetic acid (7 : 3 : 0.7).

Table 2. Pseudo-first-order rate constants of lignin removal for 2nd and 3rd phases by solvolysis of softwoods with CW and CW A at 190°C

	Akaezomatsu		Karamatsu	Todomatsu
	CW	CWA	CWA	CWA
k_{2nd}	0.0156	0.0366	0.0344	0.0361
k_{3rd}		0.0184	0.0162	0.0148

Notes: CW = *p*-cresol-water (7 : 3).

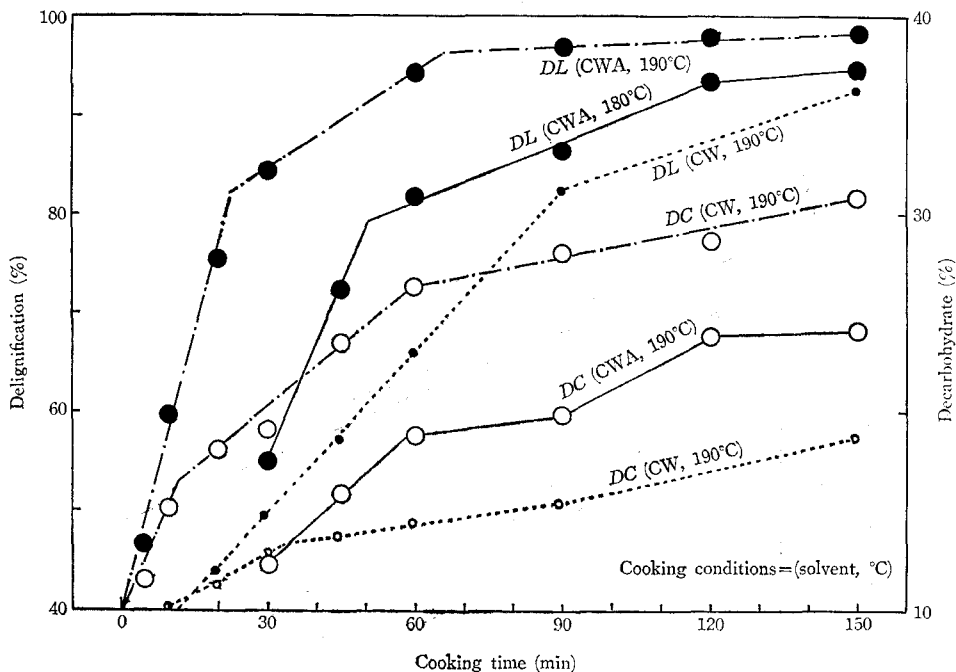


Fig. 6. Dissolution of lignin and carbohydrate by solvolysis of akazomatsu wood with CW and CWA at 180°C and 190°C.

よる広葉樹材の変化と類似し、脱リグニン反応が3つの段階に区分されることを示した。1st phase から 2nd phase への移行点 T_1 と 2nd phase から 3rd phase への移行点 T_2 は 180°C で各々 50 と 120 分間、190°C で各々 25 と 65 分間となり、酢酸添加で各 phase への移行速度が早くなり、特に 190°C でその傾向が顕著であった。また T_1 と T_2 の各移行点における脱リグニン率 DL_1 と DL_2 は 180°C で各々 80 と 93%、190°C で各々 82 と 96% となった。従って、酢酸添加により、移行点の脱リグニン率も高くなる傾向を示した。実用的観点から同一脱リグニン率を示す蒸解時間を Fig. 6 から求めた。80% の脱リグニン率に要する時間は CW 系、190°C で 85 分間、CWA 系、180°C で 55 分間、190°C では 20 分間、90% に達する時間は各々 135、105 および 50 分間であった。

酢酸添加により炭水化物の溶出量も増加した。CWA 系、180°C のパルプ化で、炭水化物の溶出は脱リグニンの進行と併行して進むが、190°C では脱リグニン反応が 3rd phase の段階で非常に緩慢となるが、脱炭水化物反応は脱リグニンの 2nd phase の段階から一定の速度で進み続けた。80% の脱リグニン率を示す蒸解時間の脱炭水化物率は CW 系、190°C で 15%、CWA 系の 180 と 190°C で各々 18 と 19% に対して、90% の脱リグニン率での脱炭水化物率は各 18、22 と 24% であった。CWA 系、190°C の蒸解時間 90 分から 150 分間に進む過程で、1.5% のリグニンが溶出したのに、炭水化物の溶出量は 2.9% であった。

カラマツ材の CWA 系によるパルプ化の結果を Fig. 7 に示した。カラマツ材の脱リグニン反応はアカエゾマツ材の CWA 系の反応と比較的似た傾向で進むが、最初の 5 分間に溶出するリグニン量は 180 と 190°C とともに高く、190°C、5 分間の脱リグニン率はアカエゾマツ材で 46.6%、トドマツ材で 45.5% に対して、カラマツ材では 59.8% であった。各 phase への移行点も他の材より短く、180°C で各々 45 と 100 分間で、その時間の脱リグニン率 DL_1 と DL_2 は各々 77 と 90% であった。190°C における T_1 と T_2 は各々 10 と 35 分間で、それらの DL_1 と DL_2 は各々 70 と 93% であった。各 phase への移行点 T_1 と T_2 はいずれの材よりも短時間であったが、各移行点における脱リグニン率はいずれも他の材の率よりも低く、特異的傾向を示した。カラマツ材の T_2 の脱リグニン率 DL_2 が高いことは脱リグニンされ難いリグニンがカラマツ材に多いことを示唆する。

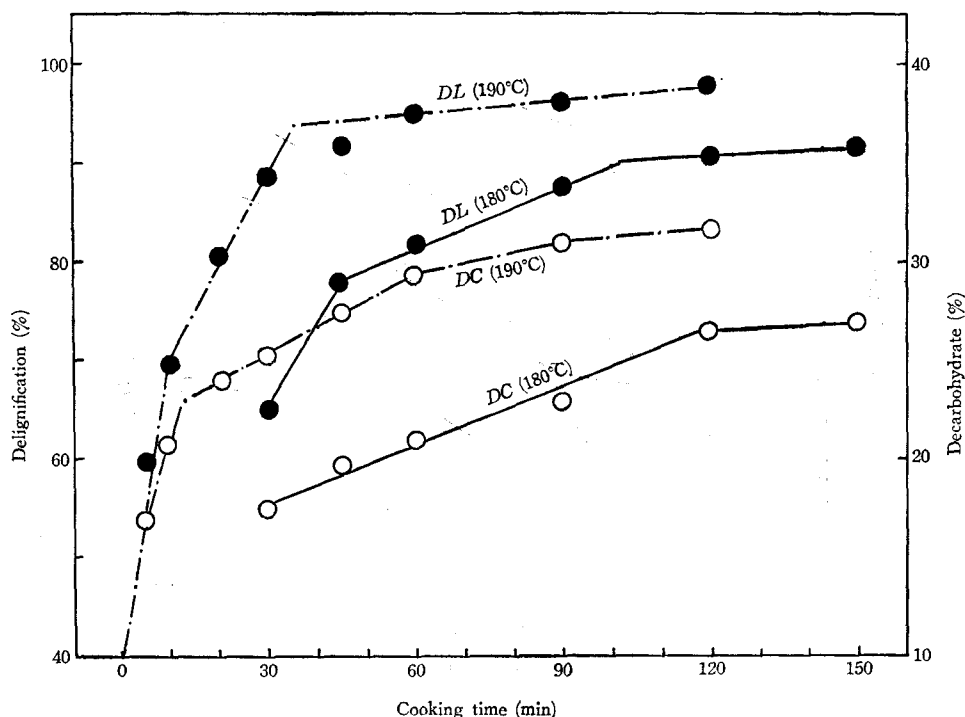


Fig. 7. Dissolution of lignin and carbohydrate by solvolysis of karamatsu wood with CWA at 180 and 190°C.

カラマツ材の炭水化物の溶出挙動は脱リグニン反応の 1st phase の段階で非常に多量の溶出が認められたが、他の phases における挙動はアカエゾマツ材のものに類似していた。初期段階の特異的な溶出傾向は広葉樹材の炭水化物の溶出挙動に相応するが、これは広葉樹に存在する水溶性グルクロノキシランと似た水溶性のアラビノガラクトンがカラマツ材に特異的に多量存在する¹⁵⁾ことに起因すると思われる。

トドマツ材のCWA系によるパルプ化の結果をFig. 8に示した。180°C, 0~120分間の蒸解による脱リグニン反応は2つの phases の段階しか示さなかった。これは3rd phases の段階が120分間以後に現われるためと推定され、190°Cの脱リグニン反応が他の材と同様に3つの phases から成ることからも支持される。180°Cにおける移行点 T_1 は65分間、その時の DL_1 は75%, 190°Cでの T_1 と T_2 は各々35と90分間、それらの蒸解時間の DS_1 と DS_2 は各々85と96%であった。トドマツ材の T_1 と T_2 は他の材の対応する T_1 と T_2 よりもいずれも大きかったが、 DL_1 と DL_2 はアカエゾマツ材の DL_1 と DL_2 に近似した値を示した。これらの結果および90%の脱リグニン率に要する蒸解時間が180°Cと190°Cで各々120と60分間である結果はトドマツ材の脱リグニンが他の材の脱リグニンよりもわずかながら困難であることを示唆する。

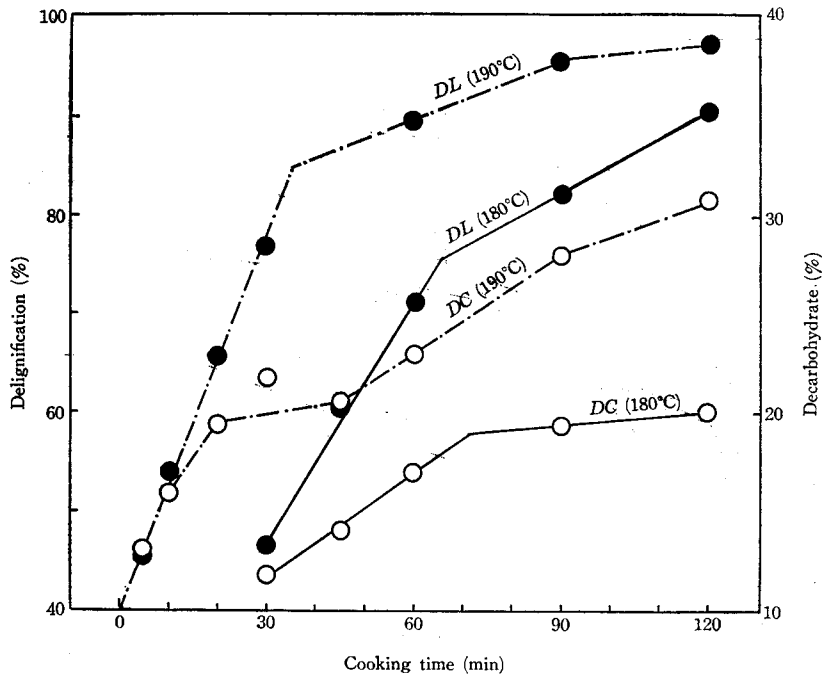


Fig. 8. Dissolution of lignin and carbohydrate by solvolysis of todomatsu wood with CWA at 180 and 190°C.

トドマツ材の炭水化物の溶出挙動は180°Cの蒸解温度で70分間まで炭水化物の溶出が続き、それ以後はあまり溶出が進まない。190°Cでは初めの20分間まで急速な溶出が続いた後、120分間まで緩慢ながら直線的に溶出が持続した。

使用した針葉樹材をリグニン含量から低リグニン量材(アカエゾマツ材, KL 26.8%)と高リグニン量材(カラマツ材 KL 31.1%, トドマツ材 KL 30.1%)に分け、チップ当りのリグニンと炭水化物の溶出量の相関関係から両材のパルプ化条件の検討を試みた(Fig. 9)。低リグニン量材ではチップ当り22%のリグニンが溶出するまでは炭水化物の溶出量はリグニン溶出量と

直線関係を保ちながら増加し、22%以上のリグニン量が溶出し始める時から、炭水化物の溶出量は急激に増加する傾向を示した。高リグニン量材ではその境界となる溶出リグニン量はおよそ26%であった。炭水化物の急激な分解・溶出の始まるこれらのリグニン溶出量は脱リグニン反応の移行点 T_1 の蒸解時間付近で起こり、脱リグニン率84%に相当した。

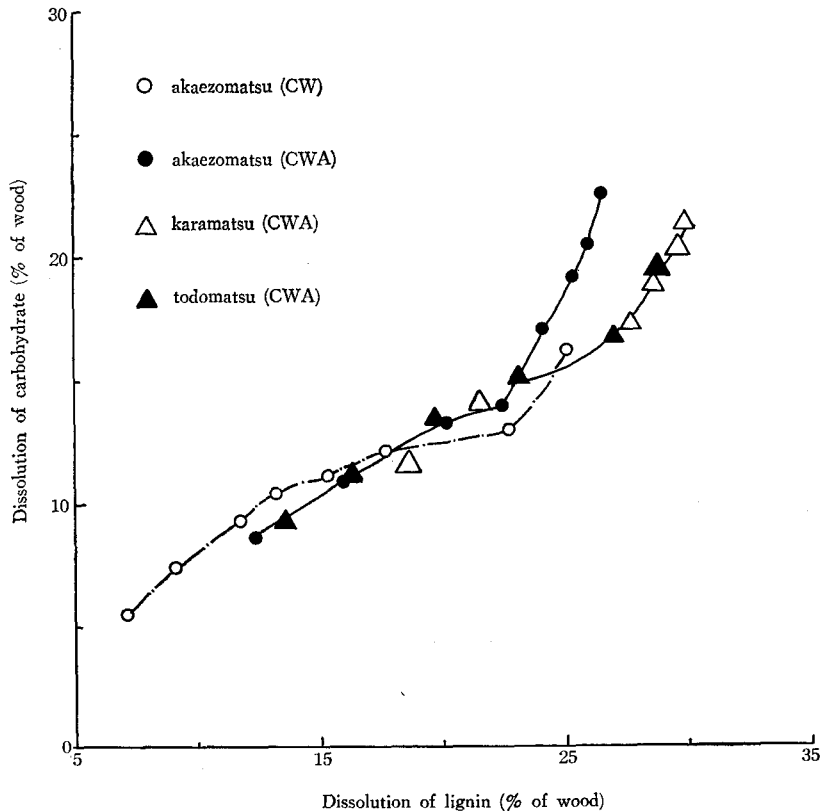


Fig. 9. Relationship between dissolution of lignin and carbohydrate of softwoods with CW and CWA at 190°C.

CWA系、190°Cの蒸解で84%の脱リグニン率を示す蒸解時間はアカエゾマツ材で30分間、カラマツ材で25分間、トドマツ材で40分間であり、平均すると32分間であった。

ソルボリンスパルプ化による炭水化物の溶出挙動を詳細に検討するために、パルプ中の構成糖の組成を分析し、代表的な結果をTable 3に示した。CW系、190°Cのアカエゾマツ材の蒸解では脱リグニン反応の移行点 T_1 までは比較的高いマンナンの保持を示したが、酢酸の添加したCWA系では蒸解初期でマンナンの一部が溶出し始め、 T_2 以後マンナンの溶出が激しく起った。CWA系、190°Cのカラマツ材の蒸解では、蒸解初期から激しいガラクトサンの溶出が起り、 T_1 では大半のガラクトサンが溶出した。しかし、マンナンは他の材のマンナンよりも溶出し難い。CWA系、190°Cのトドマツ材の蒸解においては、脱リグニン反応は困難であったが、炭水化物の構成糖組成の変化はアカエゾマツ材の変化と酷似していた。

Table 3. Sugar compositions and residual lignins of solvolysis pulps

Species	Cooking conditions			Sugar compositions (%)					Residual lignin (% of wood)	
	liquor	°C	min	Ara.	xly.	Man.	Gal.	Glu.		
Akaezomatsu	CW	190	6	1.1	6.8	22.7	5.1	64.6	19.9	
			20	1.1	6.7	19.8	4.2	67.1	15.0	
			30	0.5	6.3	19.8	4.2	69.3	13.5	
			90	0.3	6.0	13.7	3.7	79.6	4.1	
	CWA	190	5	0.3	8.2	15.9	2.1	76.4	14.4	
			20	0.3	6.3	14.7	0.1	79.0	9.9	
			30	0.4	5.6	12.8	2.8	81.2	6.7	
			60	0.3	5.5	8.7	1.8	86.1	2.6	
			90	0.3	5.2	7.8	1.1	80.3	1.6	
			120	1.1	5.6	6.9	1.8	82.1	0.9	
	Karamatsu	CWA	190	5	1.3	6.6	17.4	7.6	67.0	12.5
				30	0.8	3.7	11.4	3.6	80.5	3.5
				45	0.6	6.2	12.7	1.3	79.3	2.6
				60	0.0	4.1	8.9	1.2	85.9	1.5
120				0.0	3.9	10.1	2.3	83.7	0.6	
Todomatsu	CWA	190	5	0.0	4.7	15.3	3.6	76.4	16.4	
			30	0.0	4.1	15.0	4.8	76.1	7.0	
			45	0.0	4.5	13.2	—	82.3	4.0	
			60	0.0	4.0	11.6	—	84.4	3.1	
			90	0.0	4.7	7.9	—	87.4	1.3	
			120	0.0	4.0	6.5	—	89.5	0.8	

Notes: Cooking conditions=liquor ratio 7, CW=*p*-cresol-water (7:3), CWA=*p*-cresol-water-acetic acid (7:3:0.1).

謝 辞

本研究の費用の一部は文部省科学研究費補助金一般研究Aによった。

要 約

ソルボリンスパルプ化による脱リグニン反応の選択性と速度論的考察を針葉樹材としてアカエゾマツ、カラマツとトドマツ各材のマッチ棒状チップ、広葉樹材としてミズナラとシラカンバ各材の小片チップを用いて行なった。チップは*p*-クレゾール-水 (7:3) (CW) または*p*-クレゾール-水-酢酸 (7:3:0.7) (CWA) の混合溶液中、180または190°Cで時間を変えて、蒸解した。液比は7とした。

1. CWによる広葉樹材の脱リグニン反応は3つの phases の段階に区別された。各 phase における脱リグニン反応は擬1次反応であった。180と190°Cによる各 phase の速度恒数から、アレニウスの式を用いて、見掛上の活性化エネルギー (E_a) を計算した。2nd phase における E_a はミズナラとシラカンバ材で各々21.5と26.6 kcal, 3rd phase の E_a は各々7.4と19.9 kcal であった。脱リグニン速度は1st, 2ndと3rdの各 phase に進むにつれて遅くなった。各材で1st phase に溶出するリグニンと炭水化物の量は180°Cで各々約55と24%, 190°Cで各々約70と28%であった。2nd phase は180°Cで約85%, 190°Cで約92%のリグニンが溶出するまで続いた。3rd phase では脱リグニン反応の選択性が損われ、より多量の炭水化物の溶出が始まった。選択性のある脱リグニン反応は2nd phase の最終段階まで認められ、その時の蒸解時間はミズナラ材において180と190°Cで各々60と55分間、シラカンバ材で各々90と60分間であった。

2. アカエゾマツ材をCWで190°C, 0~150分間蒸解した。脱リグニン反応は2 phases のみであり、3rd phase は150分以降の蒸解で現われると思われる。CWによる針葉樹材の脱リグニンが難しかったので、CWAで蒸解を行なった。CWAによる脱リグニン反応は3 phases で進行し、CWによる速度の2倍であった。各 phase は擬1次反応を示した。各針葉樹材の2nd phase における脱リグニン速度恒数はほぼ等しい値を示したが、3rd phase における速度恒数は樹種により明白な相違を示した。一般に、低リグニン含量のアカエゾマツ材は高リグニン含量の他の材よりも脱リグニンされ易い結果を示した。カラマツ材の1st phase によるリグニンと炭水化物の溶出量は他の材に比べて著しく多かった。選択性のあるリグニンの溶出は2nd phase の最終段階までで、CWA, 190°Cにおけるその段階の蒸解時間はアカエゾマツ材で30分間、カラマツ材で25分間、トドマツ材で40分間であった。2nd phase の最終段階の各材の脱リグニン率は約84%であった。

文 献

- 1) 榊原 彰: ソルボリシスパルプ化法. 紙パルプ技術タイムズ, 27(6), 21 (1982).
- 2) 榊原 彰, 枝重有祐, 武山浩武: ソルボリシスパルプ化 (第1報). 紙パルプ技協誌, 37(5), 35 (1983).
- 3) 榊原 彰, 枝重有祐: ソルボリシスパルプ化 (第2報). 紙パルプ技協誌, 38(1), 73 (1984).
- 4) S. NORDEN and A. TEDER: Modified kraft processes for softwood bleachedgrade pulp. *Tappi*, 62(7), 49 (1979).
- 5) 久保元伸, 吉岡英敏, 玉生征人, 上埜武夫: クラフト蒸解に関する速度論的研究. 紙パルプ技協誌, 37(7), 639 (1983).
- 6) 佐野嘉拓, 榊原彰: ソルボリシスパルプ化による脱リグニン (第1報). 木材誌, 30, 569 (1984).
- 7) V. M. EASTERWOOD and B. J.-L. Hutt: Carbohydrate analysis by gas chromatography of acetylated aldonitriles. *Svensk Papperstidn.*, 72, 768 (1969).
- 8) W. G. GLASSER, C. A. BARNETT and Y. SANO: Classification of lignins with different genetic and industrial origins. *Applied polymer Symp.*, 37, 441 (1983).
- 9) B. J. FURGUS and D. A. I. GORING: The distribution of lignin in birch wood as determined by ultraviolet microscopy. *Holzforschung*, 24, 113, 118 (1970).

- 10) B. HAGBERG and N.-H. SCHÖÖN: Kinetic aspects of acid sulfite cooking process. *Svensk Papperstidn.* **76**(15), 561 (1973).
- 11) 佐野嘉拓, 榊原 彰, 笹谷宜志: ソルボリシスバルブ化による木材の脱リグニン(第2報). 木材誌, **30**, 857 (1984).
- 12) E. F. ELTON: Rate phenomena in the neutral sulfite delignification of Loblolly pine. *Tappi*, **46**(7), 404 (1963).
- 13) T. N. KLEINERT: Mechanism of alkaline delignification. *Tappi*, **49**(2), 53 (1966).
- 14) E. SJÖSTRÖM: The behavior of wood polysaccharides during alkaline pulping processes. *Tappi*, **60**(9), 151 (1977).
- 15) B. W. SIMSON, W. A. CÔTÉ, Jr. and T. E. TIMELL: Studies on larch arabinogalactan. *Svensk Papperstidn.*, **71**, 699 (1968).

Summary

The kinetics and selectivity of delignification during solvolysis pulping have been studied with small chips of Mizunara (*Quercus mongolica* var. *grosseserrata* REHD. et WILS.) and Shirakamba (*Betula platyphylla* var. *japonica* HARA) as hardwoods, and Akeazomatsu (*Picea glehnii* MAST.), Karamatsu (*Larix kaempferi* CARR.) and Todomatsu (*Abies sachalinensis* MAST.) as softwoods. The chips were cooked at 180°C (or 190°C) for changing times with *p*-cresol and water (7:3) (CW) or *p*-cresol, acetic acid and water (7:0.7:3) (CWA). The cooking liquor to wood ratio was 7:1.

1. The dissolution of lignin from the hardwoods during the cooks with CW exhibited three phases. The rates of delignification for each phase followed pseudo-first-order kinetics (k) and were accelerated steadily with increased temperature. Based on the experimental data k at 180 and 190°C, the value of apparent activation energy (E_a) was calculated from the Arrhenius equation. Values of E_a for delignification of Mizunara and Shirakamba chips were 21.5 and 26.6 kcal (2nd phase), and 7.4 and 19.9 kcal (3rd phase), respectively. The delignification rate became slower in order of 1st, 2nd and 3rd phases. The degrees of delignification and carbohydrates during each 1st phase were about 55 and 24% at 180°C, and about 70 and 28% at 190°C, respectively. The 2nd phase continued until about 85% at 180°C and 92% at 190°C of lignin have been removed. The rate of delignification at the 3rd phase was slowest and more amounts of the carbohydrates became soluble undesirably. Selective dissolution of lignin appears to finish at the end of the second phase, the cooking periods of which were 60 min at 180°C and 55 min at 190°C for Mizunara chips, and 90 min at 180°C and 60 min at 190°C for Shirakamba chips, respectively.

2. Akeazomatsu chips were cooked with CW at 190°C for 0 to 150 min. The dissolution of lignin exhibited only two phases. The 3rd phase seems to be appeared after 150 min, indicating that the dissolution of lignin for softwoods is more difficult than that for hardwoods. Then, the cooks with CWA were carried out, and the dissolution of lignin showed three phases. Acetic acid accelerated the dissolution rate of lignin and also carbohydrates. The dissolution rate of lignin with CWA was about two times higher than that with CW. Pseudo-first-order kinetics of the delignification rate for the softwoods was obtained. The rate constants (k_{2nd}) of them at the CWA cooking are almost the same, and the ones (k_{3rd}) are different from each other. The delignification rate of Akeazomatsu with lower content of lignin was much higher than those of other softwoods with higher lignin contents. The dissolution rate of

lignin and carbohydrates for Karamatsu at the 1st phase was higher than those for others. In the case of the cooks with CWA at 190°C, the selective delignification finished at the end of the 2nd phase. The cooking periods were 30 min for Ezomatsu, 25 min for Karamatsu and 40 min for Todomatsu. The degree of delignification at the points was about 84% for all the softwoods.