

# カルボニル化合物を助剤とする 亜硫酸ソーダ・キノン蒸解

中野 準 三\*・宮崎 重 和  
隈原文 彦・山田 まゆみ

## Sodium Sulfite-Quinone Cooking by the Use of Carbonyl Compounds

Junzo NAKANO, Sigekazu MIYAZAKI,  
Fumihiko KUMAHARA and Mayumi YAMADA

In 1970, Nakano et al. reported on the high yield pulp making by the use of sodium sulfite and formaldehyde. The delignification by this method is due to the sulfonation at  $\alpha$ -position of lignin side chain and the sulfomethylation at C-5 position of lignin aromatic nucleus.

This paper deals with the delignification using acetaldehyde, propylaldehyde and acetone in addition to formaldehyde as reported previously. Anthraquinone is also used as a cooking additive. The wood meal samples are red pine (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) as softwood and birch (*Betula Maximowicziana* Regel) as hardwood. The results are summarized as follows:

- (1) The delignification with acetaldehyde or propylaldehyde is similar to that with formaldehyde.
- (2) Among the four carbonyl compounds tested here, the delignification with acetone is the lowest.
- (3) The difference of delignification between red pine and birch wood meal is due to the difference of molecular weight (red pine lignin > birch lignin) and of aromatic nuclei, namely the difference of amounts of guaiacyl and syringyl nuclei in lignin.

### 1 緒 言

リグニン化学の研究者にとり、新しいパルプ化薬品（脱リグニン薬品）を開発することは、重要な研究課題の一つである。最近、無公害パルプの製造に関連して微生物を用いるパルプ化（バイオパルプ化）、有機溶剤を用いるパルプ化（オルガノソルブパルプ化）などが新しく提案されているが、これらの工業化が実現するか否かについては、今後とも多くの検討を必要とする<sup>1)</sup>。

\*応用理化学科

亜硫酸ソーダ・ホルムアルデヒド蒸解液を用いる高歩留パルプの製造は、1970年に中野ら<sup>2)</sup>によって初めて報告された。すなわち、亜硫酸ソーダおよびホルムアルデヒド蒸解では Fig.1 に示すように、亜硫酸ソーダによるリグニン側鎖α位でのスルホメチル化に加え、芳香核C<sub>5</sub>位でのスルホメチル化が起こる。この結果、リグニンは親水性化して蒸解液への溶解が促進され、パルプのシート強度の向上も期待できる。さらに、アントラキノン (AQ) も蒸解助剤として有効なことが知られており<sup>1)</sup>、AQの添加によって脱リグニンが促進されるとともに、炭水化物の分解が阻止されてクラフトパルプの収率は1～3%増加する。現在、日本の化学パルプの大部分(700万t/年)を占めるクラフトパルプ工場の90%はAQを使用している。因みに、AQの添加は Fig.2 に示すように、リグニンのβ-エーテル型構造の開裂によって低分子化して溶解が促進され、また炭水化物の末端基はアルドン酸型構造に酸化され、ピーリング反応によるパルプ収率の減少が阻止される。しかも、AQは触媒的挙動を示す。

本研究では、これまでに検討されなかったホルムアルデヒド以外のカルボニル化合物(アセトアルデヒド、プロピルアルデヒドおよびアセトン)を用い、亜硫酸ソーダ・AQ系での脱リグニン反応を比較した。

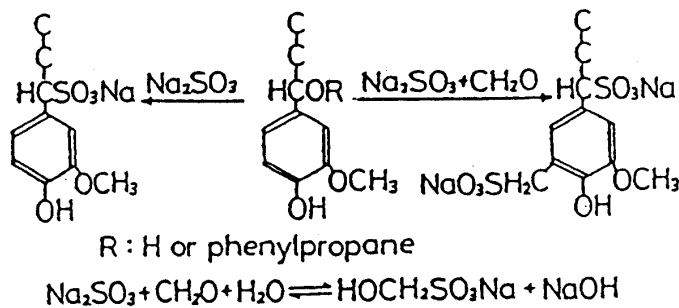


Fig. 1 Sulfonation and sulfomethylation of lignin

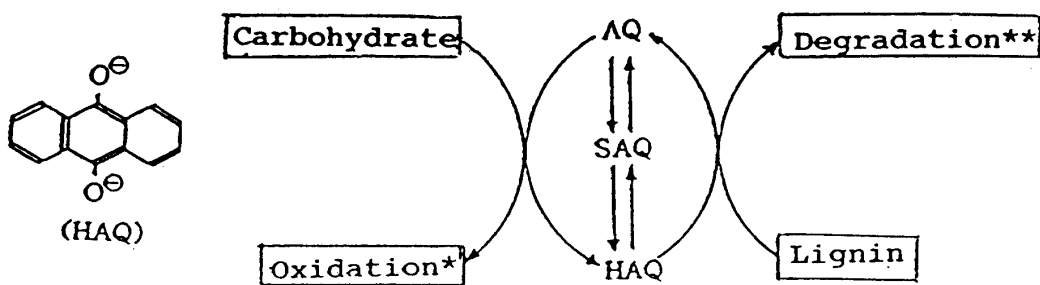


Fig. 2 AQ and HAQ cycle during alkaline cooking  
 AQ: Anthraquinone  
 HAQ: Hydroanthraquinone  
 SAQ: Semianthraquinone  
 \* Prevention of peeling reaction  
 \*\* Cleavage of β-arylether structure

## 2 実験方法

### 2、1 試料

エタノール・ベンゼン（1：2）で抽出したアカマツ（*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.）およびマカンバ（*Betula Miximowicziana* Regel）を用いた。なお、木粉およびパルプ中のリグニンはKlason法（72%硫酸法）で定量した。リグニン量はアカマツ木粉で30.6%、マカンバ木粉で24.8%である。

### 2、2 蒸解条件

亜硫酸ソーダ（0.6モル）およびカルボニル化合物（0.2モル）の混液を蒸解液とした。カルボニル化合物としてはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒドおよびアセトンの4種を選択した。

木粉 1.0g（絶乾）を精秤し、10ml 容ステンレススチール製マイクロポンベに入れ、蒸解液10mlを加えた（液比1：10）。AQ添加率は0.1%（対絶乾木粉）。マイクロポンベを170°Cのシリコン浴中に入れ、45および90分蒸解した。なお、各蒸解液および排液pHを測定した。

### 2、3 パルプ収率

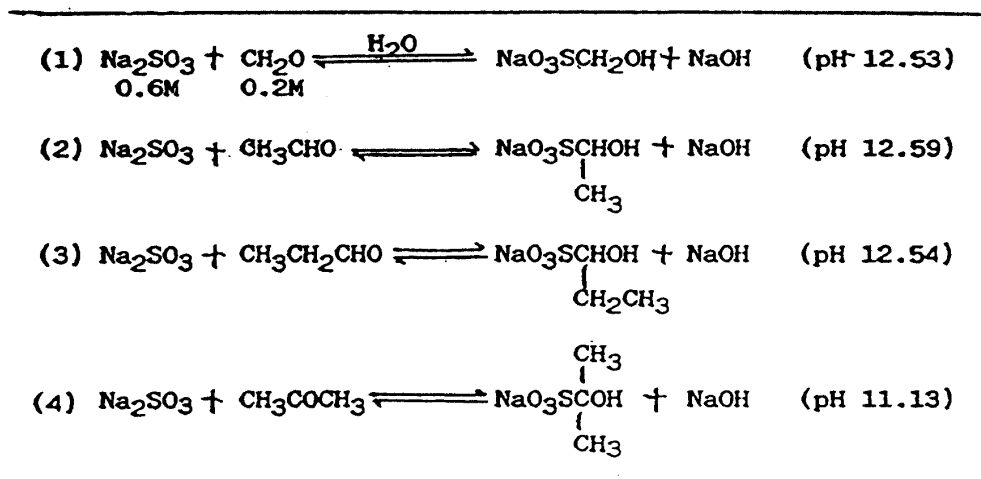
蒸解の終了後、パルプを1G3ガラス・フィルターで濾過し、105°Cで乾燥してパルプ収率を求めた。

$$\text{パルプ収率, \%} = [(\text{蒸解後のパルプ, g}) / (\text{木粉, g})] \times 100$$

### 2、4 蒸解度

パルプ中のリグニンをKlason法で定量し、次式によって蒸解度（脱リグニン度）を求めた。なお、Klason法ではリグニンの一部が酸可溶性になるが、この部分の補正をおこなわなかった。

$$\text{脱リグニン度} = \frac{(\text{木粉リグニン\%}) - [(\text{パルプ・リグニン\%}) \times (\text{パルプ収率\%}) / 100]}{(\text{木粉リグニン\%})}$$



Note: 0.6M  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , pH 9.86

Fig. 3 pH of mixed liquor of 0.6 mol sodium sulfite and 0.2 mol carbonyl compound

### 3 結果および考察

#### 3、1 カルボニル化合物を異にする蒸解液 pH

亜硫酸ソーダとカルボニル化合物からなる蒸解液はFig. 3に示すように、苛性ソーダの生成によってpHはアルカリ性を示す。ただし、カルボニル化合物のすべてが亜硫酸ソーダと反応するわけではなく、この平衡は蒸解中における苛性ソーダの消費とともに、随時スルホネートの生成を伴う。4種のカルボニル化合物はアルキル基の+I効果とアルキル基の立体効果の影響を比較するために選択した。4種の蒸解液のうちホルムアルデヒド、アセトアルデヒドおよびプロピルアルデヒドは、ほぼ類似のpHを示す。一方、アセトンを用いた場合のpHは低く、これは前三者に比較して、より多くのアセトンが亜硫酸ソーダと反応し、ヒドロキシ・スルホネートが生成していることを示す。

#### 3、2 アカマツ木粉の蒸解

Table 1 は種々の蒸解条件下でアカマツ木粉を蒸解した結果である(試料No.1~17)。亜硫酸ソーダ単独(Table 1のNo.1, No.2)に比較して、亜硫酸ソーダおよびホルムアルデヒド(No.3, No.4)の脱リグニン度は増加し、さらにAQ助剤の添加(No.5~8)による脱リグニン度は、No.7およびNo.8では71%~83%に向上する。

ここに用いたカルボニル化合物の脱リグニン効果を比較すると、アセトアルデヒド(No.10, No.11)、プロピルアルデヒド(No.13, No.14)およびホルムアルデヒドは類似の結果を示す。一方、アセトン(No.16, No.17)による脱リグニン度は低い。以上の結果を総合して、脱リグニン反応の効果をアルキル基の+I効果だけで評価できないことは明らかである。したがって、Fig. 4に示すように、リグニン芳香核C<sub>5</sub>位でカルボニル化合物が縮合反応(脱リグニンの障害)に与ることも考えねばならない。すなわち、蒸解によるリグニンの溶出は、スルホン化による親水性基の付与とカルボニル基に基づくC<sub>5</sub>位間の脱水縮合が競合反応する結果と考えることができる。

#### 3、3 マカンバ木粉の蒸解

Table 2 は、マカンバ木粉を種々の条件下で蒸解した結果である(試料No.18~30)。アカマツ木粉の結果と比較して、亜硫酸ソーダ単独(No.18, No.19)の脱リグニン度は約6%も高い。これは広葉樹材リグニンの分子量が針葉材のそれより低分子量であるためと考えられる。一方、亜硫酸ソーダとカルボニル化合物を用いた蒸解において、マカンバ木粉の脱リグニン度(No.20)はアカマツ木粉のそれ(No.3)に類似する。Table 3は中野<sup>3)</sup>が推定するリグニンの芳香核構造量のおお

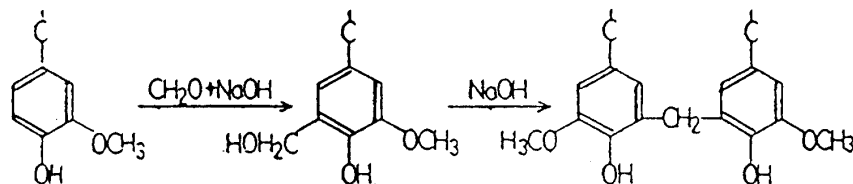


Fig 4 Condensation via methylene bridge during sulfite and CH<sub>2</sub>O cooking

Table 1. Cooking conditions and results of pine wood meal

Sample No.	Cooking liquor		Cooking time, min.	pH of cooking liquor		Pulp yield, %	Lignin in pulp, %	Delignif. %
	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , mol	CH <sub>2</sub> O, mol		before	after			
1	0.6	0	45	9.86	7.94	84.1	24.6	32.6
2	0.6	0	90		7.90	80.3	22.8	40.2
3	0.6	0.2	45	12.53	8.53	80.3	21.9	42.5
4	0.6	0.2	90		8.41	76.9	20.6	48.3
5	0.6	0	45	10.80	8.48	75.8	18.2	54.9
6	0.6	0	90		8.25	68.1	12.7	71.7
7	0.6	0.2	45	12.46	9.26	69.7	12.8	70.9
8	0.6	0.2	90		9.20	60.9	8.1	83.9
		CH <sub>3</sub> CHO mol						
9	0.6	0.2	45	12.59	10.03	78.6	25.1	35.6
10	0.6	0.2	45		10.56	65.0	13.1	72.2
11	0.6	0.2	90		10.22	57.9	9.5	82.0
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO mol						
12	0.6	0.2	45	12.54	9.98	78.9	24.8	36.1
13	0.6	0.2	45		10.23	67.1	13.8	69.7
14	0.6	0.2	90		9.93	60.7	8.0	84.1
		CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> mol						
15	0.6	0.2	45	11.13	9.57	83.6	24.0	34.4
16	0.6	0.2	45		9.84	70.7	13.6	68.6
17	0.6	0.2	90		9.96	65.1	10.3	78.1

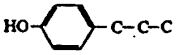
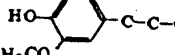
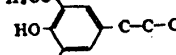
Note: Cooking temp. 170°C, Liquor ratio 1:10, AQ dose 0.1% on wood meal.

Table 2. Cooking conditions and results of birch wood meal

Sample No.	Cooking liquor		Cooking time, min.	pH of cooking liq. before	pH of cooking liq. after	Pulp yield, %	Ligni in pulp, %	Delignif. %
	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , mol	CH <sub>2</sub> O, mol						
18	0.6	0	45	9.86	7.30	77.0	19.8	38.5
19	0.6	0	90		7.35	74.1	18.1	46.2
20	0.6	0.2	45	12.53	8.06	76.3	18.6	42.7
21	0.6	0.2	45	12.50	8.61	70.4	13.7	61.1
22	0.6	0.2	90	8.41		64.3	10.5	72.8
		CH <sub>3</sub> CHO mol						
23	0.6	0.2	45	12.59	8.34	79.2	18.7	40.3
24	0.6	0.2	45	12.58	8.66	74.3	14.5	56.6
25	0.6	0.2	90	7.66		65.6	10.6	72.7
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO mol						
26	0.6	0.2	45	12.54	9.24	76.0	18.8	42.3
27	0.6	0.2	45	9.52		73.4	15.3	54.6
28	0.6	0.2	90	9.41		67.1	10.8	70.8
		CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> mol						
29	0.6	0.2	45	11.13	8.68	75.6	16.3	49.2
30	0.6	0.2	90	8.51		71.8	14.7	57.4

Note: Cooking temp. 170°C, Liq. ratio 1:10, AQ dose 0.1% on wood meal

Table 3 Constitution of aromatic nuclei of softwood and hardwood lignin

Aromatic nucleus Wood species	p-Hydroxyphenylpropane (%) 	Guaiacylpropane (%) 	Syringylpropane (%) 
Softwood	Trace	90 - 95	5 - 10
Hardwood	5	40	55

よその総括である。表に示すように、針葉樹材リグニンの芳香核が主としてグアイアシル核からなるのに対し、広葉樹材リグニンではグアイアシル核およびシリングル核（スルホアルキル化は起こらない）を含むので、この結果は予想外であった。しかし、ここで得られた脱リグニン度は約40%と低い段階なので、両樹種の芳香核の相違に加えて、反応がリグニンの低分子領域に止まったためと考えれば、理解できる。

亜硫酸ソーダとカルボニル化合物にAQを添加すると、マカンバ木粉を90分蒸解した場合 (No. 22, No. 25, No. 28) の脱リグニン度は各72.8, 72.7および70.8%であり、アカマツ木粉 (No. 8, No. 11, No. 14) での脱リグニン度82~84%より低い。これは両樹種の芳香核構造の相違から説明できよう。なお、カルボニル化合物としてアセトンを用いた場合の脱リグニン度は、マカンバ木粉 (No. 16, No. 17) より著しく低いが、これの考察は困難である。

#### 4. 総括

本研究においては、ホルムアルデヒドを基準として3種のカルボニル化合物を用い、亜硫酸ソーダ・アントラキノンを蒸解を行なった。以下に結果を総括する。

(1) カルボニル化合物としてアセトアルデヒドおよびプロピルアルデヒドを用いた場合の脱リグニン度は、ホルムアルデヒドに類似の結果を示す。アセトンによる脱リグニン度は最も低い。

(2) アカマツ（針葉樹）およびマカンバ（広葉樹）木粉の脱リグニン反応の差は、両種リグニンの分子量および芳香核構造の差に基づくと結論できる。

#### 引用文献

- (1) 中野準三：繊維誌、40 (4, 5)、214 (1984)
- (2) J. Nakano, Y. Sumi and Y. Nagata: Ippta, 7(1), 39(1970)
- (3) 榊原 彰：リグニンの化学、増補改訂版（中野準三 編著）、98(1990, ユニ出版)

(平成6年11月3日受理)